Al-Zn 合金の初期時効研究における 若干の問題について

榊原 精* 太田 陸奥雄**

1. はじめに

Al-Zn 合金の状態図は、準安定の G.P. ゾーンに関して大きく3つの領域に分けられる。準安定溶解度線の外側ではゾーンは形成されず、低温で形成されていたゾーンはここでは復元する。準安定溶解度線の内側ではゾーンが形成されるが、その形成機構には大別して核形成成長過程とスピノーダル分解があり、スピノーダル分解の起る上限がスピノーダル線である。本稿では Al-Zn 合金の場合の、スピノーダル線の実験的決定法、準安定溶解度線の決定法とも関連する X 線小角散乱強度の問題、準安定溶解度線の外側での溶質原子の不均一などについて述べる。

2. Al-Zn のスピノーダル線

この合金のスピノーダル線の決定には、半経験的に求めた自由エネルギー表式から計算する方法⁽¹⁾⁽²⁾と、実験的に直接求める方法とが今まで報告されている。後者には、(i) X 線小角散乱の結果に Cahn の理論⁽³⁾を適用し、振幅拡大係数の臨界波数 β_c 、同係数が最大になる波数 β_m の時効温度依存性を解析する方法⁽⁴⁾⁽⁵⁾、(ii) (質量)磁化率による時効曲線の解析による方法⁽⁶⁾⁽⁷⁾がある。このほかに、比抵抗による時効曲線の極大⁽⁸⁾⁽⁹⁾、X 線小角散乱強度曲線の極大⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾をスピノーダル分解と結びつけた報告もある。実験的に求められたこれらの方法によるスピノーダル温度はほとんどが相互によく一致しているが、計算値よりは高く、山口ら⁽⁵⁾の結果のみ計算値と合っている。

(i) については、村上がすでに指摘しているように⁽¹²⁾、Cahn の理論には近似、適用限界の問題があり、またこ

の方法では核形成成長過程を観測することはできない。(ii) については後述する。比抵抗極大によってスピノーダル温度を決定するのは、初期時効過程における比抵抗の定量的な理論計算ができていない現段階では、十分な根拠をもっているとは言い難い。X 線小角散乱の極大による方法は問題が多い。すなわち、核形成成長過程で形成される G.P. ゾーンは、数が少なく配置もランダムであるために粒子間干渉が小さいことは確かであろうが、小角散乱に極大が生じないと断定する理論的裏付けはなく、実験的にも十分低角度まで測定すれば極大が現われるという中性子散乱の報告もある⁽¹³⁾。これらに反し、(ii) の磁化率による方法は、スピノーダル分解と核形成成長過程の両方を観測、分離できたかなり信頼できる結果と思われるので、以下やや詳しく紹介する。

図1左の曲線は、2~30 質量 % の Al-Zn 合金をミシビリティギャップのやや上の温度から焼入れ、測定した固溶体の(質量)磁化率 χ を Zn 濃度に対してプロットしたもの⁽¹⁴⁾である。 χ は液体窒素温度で測定されてお

図1 (左) 種々の Al-Zn 固溶体について測定した(質量)磁化率 χ の Zn 濃度 C による変化、(右) 核形成成長過程により G.P. ゾーンが形成される時の χ の時間変化を示す模式図⁽⁶⁾。

† 従来単位と SI 単位の換算: $1 \text{ emu} = (4\pi)^2 \times 10^{-10} \text{ H} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}$

* 岡山大学助手; 工学部生産機械工学科
 ** 岡山大学教授; 工学部生産機械工学科
 Some Problems in the Study of the Initial Stage of Ageing in Al-Zn Alloys; Akira Sakakibara and Mutsuo Ohta (School of Eng., Okayama Univ., Okayama)
 1982年5月22日受理

り、イオンによる反磁性項は計算により補正してある。この図の Zn 濃度の代りに原子 1 個当りの平均自由電子数をとると、Al-Zn, Al-Mg, Al-Cu 合金についての曲線は一致する⁽¹⁴⁾。一方、粒子としての実体をもつ G.P. ゾーンを含んだ合金の χ は、母相固溶体の χ にほぼ等しく、G.P. ゾーンの寄与は無視できるほど小さいことが、Al-Cu 合金の時効についての実験結果から導かれている⁽¹⁵⁾。Al-Zn 合金の磁化率の解釈にもこの結果を適用している。

図 1 右の曲線は、核形成成長過程で G.P. ゾーンが形成される際、 χ が時効の進行とともに変化する様子を推定するための模式図である⁽⁶⁾。固溶体の濃度は合金濃度 C_0 から、臨界核生成のための若干の潜伏期間の後、G.P. ゾーンの形成とともに低下し準安定の濃度 C_1 に至る。これに応じて χ は図の曲線のように変化すると予想される。スピノーダル分解の場合の同様の模式図が図 2 で、優先的に成長する 1 つのフーリエ成分のみを取り出してみると、固溶体濃度は C_0 を平均値とした三角関数型のゆらぎとして表わされ、その振幅が潜伏期なしで増大していくと考えられる(図左下)。 χ の変化は各時効時間における濃度波について計算して求められ、概略右図の曲線が予想される⁽⁶⁾。

Al-15 質量 %Zn 合金を 473 K から焼入れ、種々の温度で時効した場合の測定された χ による時効曲線が図 3 である⁽⁶⁾。405 K 以上では核形成成長の予想とよく一致し、360 K 以下ではスピノーダル分解の予想と一致した曲線が得られている。この間の温度では、潜伏期間がないこと、 χ の極小値が 405 K 以上の場合と一致しないことから、スピノーダル分解は起っているが核形成成長過程も比較的速い速度をもち、両方が同時に進行しているのであろうと推定されている。この結果から、Al-15 質量 %Zn 合金のスピノーダル温度として 402 ± 3 K が得られた⁽⁶⁾。

図 2 (左) $\chi(C)$ 曲線, (右) スピノーダル分解で G.P. ゾーンが形成される時の χ の時間変化を示す模式図⁽⁶⁾。 C_0 : 最初の固溶体濃度, $\Delta C_1, \Delta C_2$: 濃度ゆらぎの振幅。

図 3 Al-15 質量 %Zn 合金を焼入れ後、図中の各温度で等温時効した時の(質量)磁化率の時間変化⁽⁶⁾。

3. X線小角散乱とバックグラウンドの問題

X線小角散乱実験は Al-Zn 合金中の G.P. ゾーンの形成過程を調べる有力な手段として従来から多く利用されている。最近の研究については Gerold ら⁽¹⁶⁾、長村⁽¹⁷⁾の報告に詳しい。

G.P. ゾーンを含む Al-Zn 合金の小角領域での X線散乱強度の実測値には、ゾーン粒子による小角散乱(以下これを SAXS と記す)以外に、装置による妨害散乱、熱散乱、コンプトン散乱、ラウエ散乱などが含まれているので、粒子についての正確な知見を得るためにはこれらを差し引いてやらなければならない。妨害散乱および熱散乱、コンプトン散乱はブラッグ測定、純 Al からの散乱測定によりほぼ除去できる。残るラウエ散乱が SAXS と分離されなければならないが、これには(1)SAXS のポロッド近似を使う方法⁽¹⁰⁾⁽²⁷⁾と、(2)散乱強度曲線の角度依存性が認められなくなるところの強度をラウエ散乱強度と考えて分離する方法とが考えられる。

ポロッド近似は界面がはっきりしている粒子について成り立っていることが知られ、点状コリメーションの場合、高角度の SAXS を A/s^4 と表わすことができる⁽¹⁸⁾。ここで A は係数、 $s = 2 \sin \theta / \lambda$ は散乱ベクトルの値である。母相、G.P. ゾーン内がそれぞれ均一な固溶体と仮定すると、ラウエ散乱は角度依存性のない値 B で表わされ、SAXS との合計強度(I_{total} と記す)は $I_{\text{total}} = (A/s^4) + B$ となる。 $s^4 I_{\text{total}}$ を s^4 に対してプロットすると、

図4 焼入れ後 353 K で十分時効した各種 Al-Zn 合金からの散乱 X 線強度(種々の補正をした後の SAXS とラウエ散乱の合計)についての $s^4 I_{\text{total}}$ vs. s^4 プロット⁽¹⁹⁾.

切片より A , 傾きより B が求まり, 分離が可能となる. 測定例⁽¹⁹⁾を図4に示す. 623 K から焼入れ, 353 K で十分時効した数種の Al-Zn 合金を, 二重わん曲 Al 単結晶で単色化した $\text{CuK}\alpha_1$ の点収束入射線により写真法で測定した結果で, 0.1 MPa (1 気圧) の Ar ガスを標準として絶対強度に換算し, 前述の妨害散乱などは除去されている. これらの曲線は $s^4 > 4.0 \text{ nm}^{-4}$ ($2\theta > 12^\circ$ にほぼ相当する) が直線とみなされ, ボロッド近似が成立している.

ボロッド近似を使う方法は, 適当な条件が充たされていれば SAXS を分離する合理的なやり方と考えられるが, 散乱強度が十分高角度まで測定されていないと違った結果を得るおそれがある. かりに図4の $s^4 > 1 \text{ nm}^{-4}$ ($2\theta > 9^\circ$) が測定されていないで, $0.13 \text{ nm}^{-4} < s^4 < 1 \text{ nm}^{-4}$ ($5^\circ < 2\theta < 9^\circ$) でボロッド近似が成り立っているとした場合, 傾きは図の場合より大きく, 切片は小さくなり, ラウエ散乱を過大に, SAXS を過小に評価することになる. この例のような SAXS の過小評価の結果, その影響を受けやすい積分強度は, 図の場合と比べ 20% ほど小さくなる.

(2)の方法もまた同様の注意を要する. 入射線を結晶モノクロメーターで単色化した測定では, 散乱強度曲線はかなり高角度まで角度依存性を示し, SAXS は無視できない強度をもつ. たとえば, 図4の 15 質量%の場合 $2\theta \sim 13^\circ$ でも, SAXS 強度は I_{total} の $1/3$ を占めるので, SAXS を無視するにはもっと高角度の強度測定をしなければならない. 一方, よく行なわれているように Ni フィルターを通した Cu 対陰極からの X 線を入射線とした場合には, 測定精度が十分でない, 比較的低角度で散乱強度の角度依存性がなくなったかのようにみえる. 図5は, 623 K から焼入れ, 313 K で十分時効した Al-15

図5 単結晶モノクロメーターにより単色化した $\text{CuK}\alpha$ 線を入射線とした場合と Cu 対陰極からの X 線を Ni フィルターを通して入射線とした場合の X 線散乱強度の比較⁽¹⁹⁾. フィルター法では, 散乱線に対してフィルターをかけない場合 (□), Cu フィルターをかけた場合 (▼), Ni フィルターをかけた場合 (▲), を示す. 試料は 313 K で十分時効した Al-15 質量%Zn 合金. 散乱強度の検出には, シンチレーション検出器, 波高分析機を使用.

質量%Zn 合金からの散乱を, 単色化した $\text{CuK}\alpha$ 入射線の場合と, Ni フィルターを通した Cu 対陰極からの X 線を入射線とした場合で比較したものである⁽¹⁹⁾. 加速電圧は 40 kV であった. Ni フィルターの場合, 全角度領域にわたってほぼ一定の強度が加わっている. 散乱線に Cu, Ni フィルターをかけた時の吸収のされ方(図参照)から, この付加的強度が入射線中の白色 X 線によって励起され発生した Zn 2 次 X 線であることがわかる. この付加的強度は高角度では SAXS とラウエ散乱の合計 (I_{total}) を上回り, 例えば図5の場合 $s = 0.6 \text{ nm}^{-1}$ ($2\theta \sim 5^\circ$) で入射線のみフィルターをかけた場合 I_{total} の約 2 倍, $s = 1.5 \text{ nm}^{-1}$ ($2\theta \sim 13^\circ$) では入射線のみフィルターをかけた場合で約 15 倍, 散乱線にもフィルターをかけた時でも約 4 倍となる. したがって, 通常の精度で散乱強度を計数したのでは, SAXS の角度依存性は計数の統計的バラツキに隠されてしまう. 比較的低角度で角度依存性がないとしてバックグラウンドを差引くと, SAXS は過小評価され, 前述の場合と同様積分強度などに大きな違いを生む結果となる.

ボロッド近似からボロッド半径 R_p が求まる⁽²⁰⁾が, $(\langle R^8 \rangle / \langle R^6 \rangle)^{1/2}$ で表わされるギニエ半径 R_g が大きな粒子の効果を極端に強調するのに対して $\langle R^3 \rangle / \langle R^2 \rangle$ で表わされる R_p は小さい粒子の存在をも反映している

ことはよく知られている。図 4 の結果から得られる R_G , R_P はたとえば 15 質量 % の場合、それぞれ 1.6 nm, 0.4 nm となる。この程度の R_G の値の場合に従来報告されている R_P にくらべ、この R_P はかなり小さい。これは高角度の SAXS に効いているサイズの小さい G.P. ゾーンを比較的正しく反映しているためと思われる。時効過程のシミュレーション⁽²¹⁾、復元過程の熱測定⁽²²⁾から、時効後の Al-Zn 合金中に多数の小さいゾーンが存在しているとした報告もある。

図 5 では実測値は漸近線に対してすべて下から接近している。単一サイズの球状粒子の集合による SAXS は、ポロッド近似による漸近線に上から接近する⁽²³⁾。Méring らは理論、実験の両方から、角のある粒子(または空隙)の集合による SAXS は下から、角のない粒子の集合では上から漸近線に接近すると報告している⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾。Al-Zn 合金では、Allain ら⁽¹⁰⁾が核形成成長過程で形成されたゾーンからの SAXS で上から接近している例を報告しているが、他はほとんど下から接近する結果であるようにみえる⁽⁴⁾⁽²⁶⁾。Al-Ag 合金では上から接近する場合が多いようである⁽²⁷⁾。このような接近の仕方の違いは興味深い、その理由の解明は今後の課題である。

4. 濃度ゆらぎもしくはクラスター

G.P. ゾーンの準安定溶解度線の外側でも、溶質原子の分布には不均一があることが知られている。Al-Zn 合金では、Perry⁽²⁸⁾、Herman ら⁽²⁹⁾、太田ら⁽³⁰⁾⁽³¹⁾により、この領域では比抵抗値は温度が低いほど大きく、温度変化に対する比抵抗変化は可逆的であること、などが調べられている。特殊なカメラによる X 線小角散乱測定により Levelut ら⁽³²⁾は、数個の Zn 原子より成るクラスターが形成されていることを推定した。最近 Luiggi ら⁽³³⁾が Zn 原子 4 個までのクラスターの平衡を考慮して、各温度での比抵抗値を計算し、実験とのよい一致を見ている。一方 Würz⁽³⁴⁾は、臨界組成の Al-Zn 合金の臨界点直上で X 線小角散乱にサテライトを見出し、寺内ら⁽³⁵⁾はより高い測定精度の実験により、溶質原子の分布に周期的なゆらぎが存在することを示した。

このような溶質濃度が不均一な温度領域から焼入れ、時効挙動を調べれば、不均一の性質についての推定が可能であるかもしれない。図 6⁽³⁶⁾は、2 段焼入れの第 2 焼入れ温度に保持する時間を変えた時、時効曲線が変化する様子を示している。比抵抗の極大値が保持時間とともにいったん低下してから増大する特異な変化を示している。Luiggi ら⁽³³⁾は類似の実験を行い比抵抗極大の単調な変化しか認めていない。測定精度、熱処理条件からみて、彼らの結果は上記の実験結果から説明できる。数個

図 6 Al-10 質量%Zn 合金を 573 K から 403 K に焼入れ、403 K で種々の時間(t)保持した後、再度水中に焼入れ、273 K で時効した場合の比抵抗による時効曲線⁽³⁶⁾。

の Zn 原子から成るクラスターの一様な分布から、上記の結果を説明できるかどうか明らかでない。

準安定溶解度線の外側に存在するものが、クラスターであるか濃度ゆらぎであるか、現在の段階では断定はむずかしい。クラスターの場合でもその分布が均一であるとは必ずしもいえず、不均一であれば濃度ゆらぎとの相違は見出し難いものになるだろう。今後の研究が必要であると思われる。

最後に、本稿の執筆にあたり多大の協力を仰いだ岡山大学 山田益男技官、岡山理科大学 金谷輝人講師に感謝致します。

文 献

- (1) H.Löffler and O.Simmich: Phys. Status Solidi, (a), **30** (1975), 495.
- (2) 里 達雄, 小島 陽: 日本金属学会会報, **18** (1979), 669.
- (3) J.W.Cahn and J.E.Hilliard: J.Chem. Phys., **28** (1958), 258.
- (4) M.Murakami, O.Kawano, Y.Murakami and M.Morinaga: Acta Met., **17** (1969), 1517.
- (5) 山口浩一, 西川精一: 日本金属学会誌, **45** (1981), 675.
- (6) A.Junqua, J.Mimault, J.Delafond and J.Grilhe: Scripta Met., **8** (1974), 317.
- (7) A.Junqua, J.Mimault and J.Delafond: Acta Met., **24** (1976), 779.
- (8) J.Delafond, A.Junqua, J.Mimault and J.P.Riviere: Acta Met., **23** (1975), 405.
- (9) 太田陸奥雄, 金谷輝人, 山田益男, 榊原 精: 軽金属, **29** (1979), 315.
- (10) J.Allain, A.Naudon, J.Delafond, A.Junqua and J.Mimault: Scripta Met., **8** (1974), 831.
- (11) A.Naudon, J.Allain, J.Delafond, A.Junqua and J.Mimault: Scripta Met., **8** (1974), 1105.
- (12) 村上陽太郎: 日本金属学会会報, **16** (1977), 570.
- (13) G.Laslaz, G.Kostorz, M.Roth, P.Guyot and R.J.Stewart: Phys. Status Solidi, (a), **41** (1977), 577.

- (14) J.Mimault, J.Delafond and A.Junqua : Phys. Status Solidi, (a), **20** (1973), 195.
- (15) J.Delafond, A.Junqua and J.Mimault : Phys. Status Solidi, (a), **15** (1973), 553.
- (16) V.Gerold and G.Kostorz : J.Appl. Cryst., **11** (1978), 376.
- (17) 長村光造 : 軽金属, **30** (1980), 278.
- (18) G.Porod : Kolloid Z., **124** (1951), 83.
- (19) 山田益男, 太田陸奥雄, 榊原 精 : 日本金属学会講演概要, (1980・10月), 177.
- (20) V.Gerold : Phys. Status Solidi, **1** (1961), 37.
- (21) K.Binder, M.H.Kalos, J.L.Lebowitz and J.Marro : Adv. Colloid Interface Sci., **10** (1979), 173.
- (22) A.Zahra, C.Y.Zahra and M.Laffitte : Z. Metallk., **70** (1979), 669.
- (23) A.Guinier and G.Fournet : *Small-Angle Scattering of X-rays*, John Wiley & Sons, New York, (1955), 20.
- (24) J.Méring and D.Tchoubar : J.Appl. Cryst., **1** (1968), 153.
- (25) D.Tchoubar and J.Méring : J.Appl. Cryst., **2** (1969), 128.
- (26) V.Gerold : *Small-Angle X-Ray Scattering*, Ed. by H.Brumberger, Gordon and Breach, New York, (1967), 277.
- (27) A.Naudon and J.Caisso : Scripta Met., **6** (1972), 59; J.Appl. Cryst., **7** (1974), 25.
- (28) A.J.Perry : Acta Met., **14** (1966), 1143.
- (29) H.Herman, J.B.Cohen and M.E.Fine : Acta Met., **11** (1963), 43.
- (30) 太田陸奥雄, 橋本文雄 : 日本金属学会誌, **36** (1972), 321.
- (31) 太田陸奥雄, 金谷輝人, 前田裕宜 : 日本金属学会誌, **40** (1976), 1199.
- (32) A.M.Levelut and A.Guinier : *Small-Angle X-Ray Scattering*, Ed. by Brumberger, Gordon and Breach, New York, (1967), 351.
- (33) N.Luigi, J.P.Simon and P.Guyot : Acta Met., **28** (1980), 1115.
- (34) U.Würz : Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem., **76** (1972), 360.
- (35) H.Terauchi, N.Sakamoto, K.Osamura and Y.Murakami : Trans. JIM, **16** (1975), 379.
- (36) 太田陸奥雄, 山田益男, 金谷輝人, 飛田守孝, 榊原 精 : 日本金属学会誌, **42** (1978), 946.

<新刊案内>

試 料 の 作 成 と 加 工

中村輝太郎・中田 一郎 編

材料の研究は試料の作成と加工に負うところが大きいことはここに述べるまでもない。試料をどこからかもらって来たり、買って来たりするのでは、思う研究ができないことは日頃痛感するところである。

この本は、そういう意味において、自分のところで試料を作るために、非常に役立つ本である。単に単結晶のみでなく、アモルファス合金まで包括している。この本の序文にも書かれているように、同じ共立出版から出ている「結晶工学ハンドブック」以後に、非常に発展した半導体、無機化合物の単結晶の作り方、加工方法を重点的に取扱っており、「結晶工学ハンドブック」と相補の関係にあると思われる。

第1編では、すでに結晶作成の高度の技術が、確立したい結晶のいくつかの例につき解説されている。これは新しい結晶の育成法を考えると、これらの典型的諸例の方法論が役立つと考えられるからであろう。

第2編は、各論であるが、新しい方法も含め、種々の実験法に使われる試料の調整方法について述べている。その加工法はイオン切削など最新の加工法についても述べられているハンドブック的参考書である。

この書は実験物理学講座の第13巻である。他にもわれわれ金属屋に関係の深い書がこの講座に多い。ただ物価高を反映して定価13,000円となると、なかなか個人で気楽にホイホイと本も買えなくなって来たものだ。760ページあるからページあたり17円となる。大衆教科書でない特殊な研究分野を考えると、仕方がない定価であろうか。専門書はもともと何百万部と売れるものでなく、定価が高くなり、「ゼロックス公害」は専門書の発行部数に影響を与え、よい専門書は出版しにくい状況になってきている。これは、われわれ研究者が自ら犯した罰の償いであろう。(M.D.)

[A5判 757頁 1981年 13,000円 共立出版]