

# 低濃度 Al-Zn 合金中のクラスターについて

金谷輝人\*, 谷本 雅\*, 太田陸奥雄\*\*

(昭和52年9月16日受理)

## I. 緒 言

Al-Zn 合金の時効現象に関して、これまで数多くの研究がなされている。この合金系は析出型であり、高温の一相領域から二相領域に急冷すると、過飽和固溶体となる。これは、過飽和溶質原子 (Zn)、過飽和空孔、および転位等を含んだ状態であり、平衡状態ではない。そのため低温時効の際、平衡状態へと反応が進行する。しかし、平衡状態で Al 固溶体と共存する相、すなわち Zn 中に Al が固溶した状態に先立って中間生成物を生ずる。これは、熱力学的に準安定な平衡状態である。

一般に、低温時効における時効過程は、つぎのような順序の全部、または一部であるとされている。

固溶体(高温)  $\xrightarrow{\text{急冷}}$  過飽和固溶体  $\xrightarrow{\text{低温時効}}$  固溶体+G. P. ゾーン  $\rightarrow$  固溶体+中間相析出物  $\rightarrow$  固溶体+安定相析出物。

ここで、G. P. ゾーンに関しては、これまで種々の合金系について、その形成の機構、形状、構造、分布状態、形成に伴う性質変化、復元現象等、多くの方向から調べられている。

太田、橋本<sup>1)</sup>は Al-10.0wt. %Zn 合金について、種々の温度 (450°C~200°C) から焼入れした焼入れ直後の電気比抵抗の値 ( $\rho_0$ )、および300°Cから焼入れした試料を、種々の温度 (230°C~90°C) で焼鈍したとき、一定になった比抵抗の値 ( $\rho_E$ ) とから、 $T_Q \approx 250^\circ\text{C}$  で  $\rho_0$  は最小となり、高温側、低温側ともに、しだいに比抵抗値が増大することを見出している。これについて太田等は、高温側の  $T_Q$  について  $\rho_0$  が増加するのは、 $T_Q$  が高くなる程、その温度での空孔の量が指数関数的に増大するので、焼入れの際、G. P. ゾーンの形成可能な温度領域を通過中に形成される G. P. ゾーンの数も増大するためとしている。また、低温側については、析出型の合金であるため、焼入れた温度において溶質原子の濃度は合金中で場所により異なっており、その結果、濃度の高い部分が生じ、抵抗の増加はこれによるものと考えている。Al-Zn 合金の固溶体中での濃度の高い部分は、Rudman 等<sup>2), 3)</sup>が 20~30wt%Zn合金につき、かなり高い温度 (300~500°C) でX線的に見出している。また、Levelut と Guinier<sup>4)</sup>は濃度の低い合金 (0.3~1.78at.%Zn) についてX線的方法により調べ、Zn 原子の濃度の高い部分の存在を示している。太田等<sup>1), 5), 6)</sup>は、Zn 濃度の低い合金についても同様の部分の存在を類推し、Rudman らに従ってクラスターと呼

\* 岡山理科大学理学部機械理学科

\*\* 岡山大学工学部生産機械工学科

んでいる。

本研究においては、上に述べたクラスターについての知見を得るために、Zn濃度の低い数種のAl-Zn合金について、電気比抵抗測定法により、クラスターの形成の際に空孔の果たす役割、焼入れ直後の電気比抵抗と焼入れ温度との関係等について調べた結果を報告する。

## II. 実験方法

### 1. 試料

実験に用いた試料は、配合成分がAl-4.0wt%Zn, Al-2.0wt%Zn, Al-1.0wt%Zn, Al-0.5wt%Zn, Al-0.2wt%Zn, およびAl-0.1wt%Znの各合金と、純度99.996%Alの7種類である。99.999%Znと99.996%Alの両純金属を空气中で高アルミナ製ルツボを用いて溶製した。直径15mmの金型に鑄込んで作ったingotを、空气中で450°Cで約30時間均一化焼鈍を行なった。これを空气中で約350°Cで厚さ約4mmまで熱間鍛造し、その後、約400°Cで中間焼鈍を行ないながら冷間圧延し、厚さ約0.4mmのストリップにした後、電気抵抗測定用の試料を作った。

電気抵抗測定用の試料の形状、寸法等は既報<sup>7)</sup>の通りである。

### 2. 熱処理および測定方法

電気抵抗は、すべての変化を阻止するため試料を液体窒素中に入れ、通常の各種の注意を払って、電位差計法により測定した。

各試料は、焼入れのたびに、500±1°Cで約1時間溶体化処理を行なった後、焼入れ温度まで炉中冷却し、その温度に約1時間保ってから、0°Cの水水中に焼入れた。

焼鈍は、0°Cおよびそれ以下の温度では、電子恒温槽を用いてエチルアルコール中で行なった。また、100°C程度の焼鈍はシリコン油浴中で、±0.5°Cの誤差の範囲で行なった。

## III. 実験結果

Fig. 1は、Al-4.0wt%Zn合金について、焼入れ温度( $T_Q$ )を290°Cから130°Cまで変えて焼入れを行ない、すべて30°Cで焼鈍したときの比抵抗-焼鈍時間曲線(以後、焼鈍曲線と略記する)である。この図から、次の様なことが認められる。

(1) いずれの $T_Q$ に対する焼鈍曲線も、G. P. ゾーンが生成する際に現われる極大を示さず、焼鈍とともにしだいに増加して一定値におちつく。

(2) 焼入れ直後の電気比抵抗の値(以後 $\rho_0$ と略記する)は、各焼入れ温度( $T_Q$ )に対して、それぞれ異なっている。

(3)  $T_Q$ が異なっているにもかかわらず、各 $T_Q$ に対してそれぞれ一定の焼鈍時間後、電気比抵抗の値がほぼ同じ値(以後 $\rho_E$ と略記する)におちつく。

(4)  $\rho_E$ に達するまでの時間は、 $T_Q$ が高いほど短い。

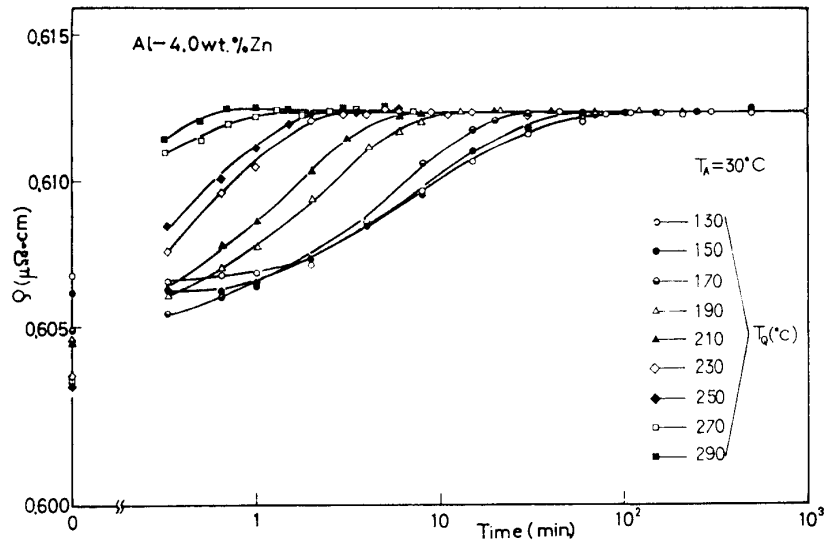


Fig. 1 Isothermal annealing curves at 30°C after quenching from various temperatures.

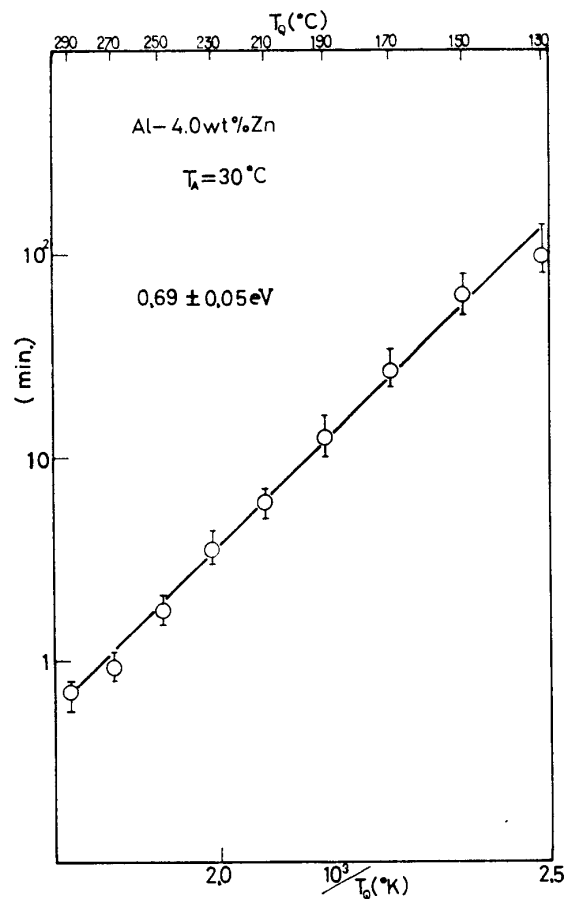


Fig. 2 Logarithmic plot of time  $t_E$  (the time required to reach a saturated value of resistivity) against  $1000/T_Q$  for the Al-4.0wt.%Zn alloy quenched from various temperatures.

Fig. 2 は、Fig. 1 の各焼鈍曲線に達するまでの時間を  $1000/T_Q$  ( $^{\circ}K$ ) に対してプロットしたものであり、これは一本の直線に近似できる。この結果から  $0.69 \pm 0.05 eV$  の活性化エネルギーが得られた。

Fig. 3 は、Al-4.0wt.%Zn 合金を  $T_Q = 170^{\circ}C$  から焼入れし、焼鈍温度 ( $T_A$ ) を  $10^{\circ}C$  から

110°Cまで変えて焼鈍した時の焼鈍曲線である. この図から, 次の様なことが認められる.

- (1) どの焼鈍曲線においても, 比抵抗は焼鈍とともに増加し, ある一定値  $\rho_E$  におちつく.
- (2)  $\rho_E$  の値は各  $T_A$  によりすべて異なっており,  $T_A$  が高いほど低い値となる.
- (3)  $\rho_E$  に達するまでの焼鈍時間は,  $T_A$  が高いほど短い.
- (4)  $T_A$  が10°Cの場合, 他の  $T_A$  の場合と比べて  $\rho_E$  の値が極端に高い.

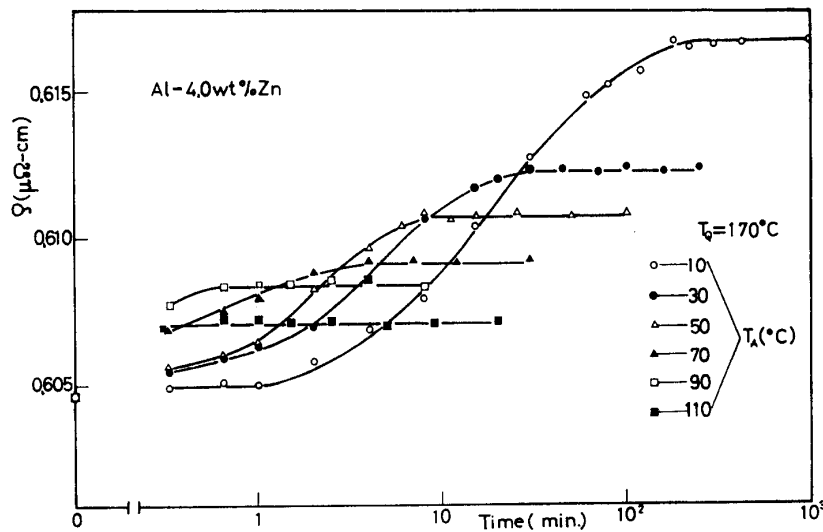


Fig. 3 Isothermal annealing curves of the Al-4.0wt.%Zn alloy at several temperatures after quenching from 170°C.

Fig. 4 は, Al-4.0wt.%Zn 合金を  $T_Q=230^\circ\text{C}$  から焼入れし,  $T_A=35^\circ\text{C}$  で焼鈍した場合の焼鈍曲線 (白丸) と, この焼鈍曲線の近似式<sup>8-10)</sup>として,

$$\Delta\rho = \Delta\rho_e(1 - e^{-at+bt^2})$$

を仮定し, 計算により最も良い近似を与えるように,  $a, b$  を決定し描いた曲線とである. ここで,  $\Delta\rho$  は  $\rho_0$  と  $t=t[\text{sec.}]$  での比抵抗の値  $\rho_t$  との差である.  $\Delta\rho_e$  は,  $\rho_E$  と  $\rho_0$  との差であり, この場合  $\Delta\rho_e = 0.00874 [\mu\Omega\text{-cm}]$  となる. また,  $a = 0.0494 [1/\text{sec.}]$ ,  $b = 0.000122$

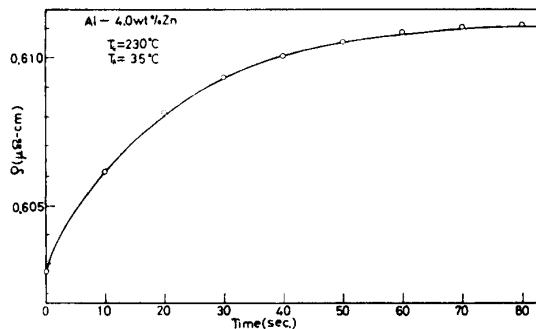


Fig. 4 Comparison of the calculated curve with the experiment. (○; Experiment, —; Calculated)

[1/sec.<sup>2</sup>] である.

Fig. 5 は Fig. 4 と同様にして,  $T_Q=230^\circ\text{C}$  で  $T_A=20^\circ\text{C}, 25^\circ\text{C}, 30^\circ\text{C}, 35^\circ\text{C}$  および

40°Cについて実験し、その結果得られた初期の焼鈍速度、 $\left(\frac{d\rho}{dt}\right)_{t=0}$  [ $\mu\Omega\text{-cm/sec.}$ ]を1000/ $T_A$  [ $^{\circ}\text{K}$ ]に対してプロットしたものであり、一本の直線に近似できる。この結果得られた活性化エネルギーは、 $0.43\pm 0.05\text{eV}$ であった。

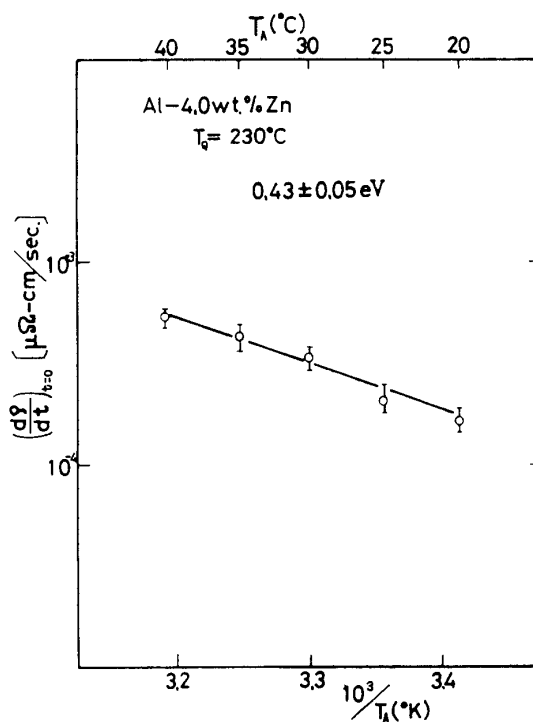


Fig. 5 Logarithmic plot of initial rates of annealing against  $1000/T_A$  for the Al-4.0wt.%Zn alloy quenched from 230°C.

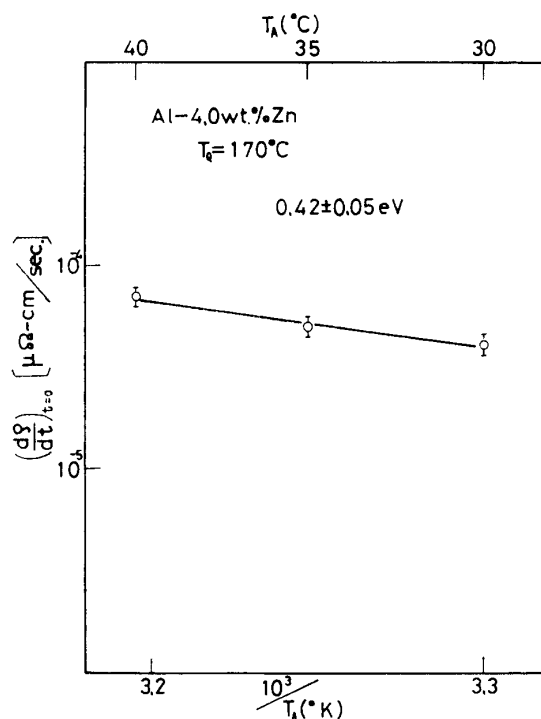


Fig. 6 Logarithmic plot of initial rates of annealing against  $1000/T_A$  for the Al-4.0wt.%Zn alloy quenched from 170°C.

Fig. 6 は焼入れ温度を変え $170^{\circ}\text{C}$ とした場合について, Fig. 4, 5 の場合と同様にして活性化エネルギーを求めたもので,  $0.42 \pm 0.05\text{eV}$  である.

Fig. 7 は, Al-4.0wt%Zn 合金について  $T_Q = 170^{\circ}\text{C}$  で,  $T_A$  を  $25^{\circ}\text{C}$  と  $30^{\circ}\text{C}$  とで交互に変えて焼鈍したものであり, 温度の変わる場所で接線を引いてある. この結果から, 勾配変化法を用いて活性化エネルギーを求めた結果,  $0.45 \pm 0.05\text{eV}$  を得た.

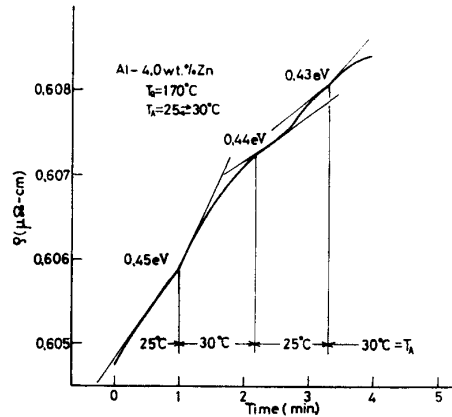


Fig. 7 The determination of the migration energy of Zn atom in Al-4.0wt.%Zn alloy by the ratio of slopes methods.

Fig. 8 は, Al-4.0wt%Zn 合金についての  $\rho_0$  と  $T_Q$  の関係を示す曲線である. ここで,  $T_Q$  は  $350^{\circ}\text{C}$  から  $130^{\circ}\text{C}$  までであり, それ以下の  $T_Q = 110^{\circ}\text{C}$  から  $10^{\circ}\text{C}$  までの比抵抗値は, Fig. 3 における  $\rho_E$  の値を, それぞれの  $T_A$  に対してプロットした値であり, 黒丸で示してある. この黒丸は,  $\rho_0$  に関する曲線を  $T_Q = 130^{\circ}\text{C}$  より低温側へ延長したものの上にはぼのっている. また,  $\rho_0$  は  $T_Q = 260^{\circ}\text{C}$  前後で最小となる.

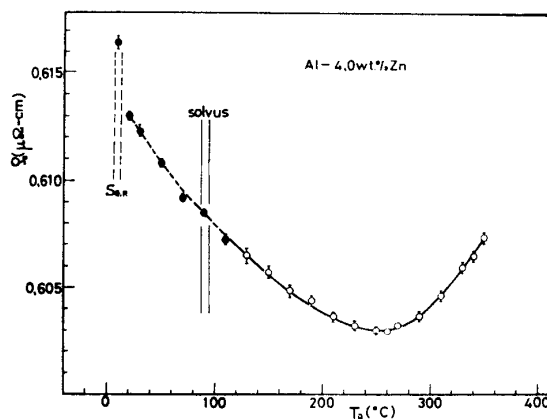


Fig. 8 A plot of the as quenched electrical resistivity  $\rho_0$  against quenching temperature  $T_Q$  for the Al-4.0wt.%Zn alloy.

Fig. 9, 10, 11, 12, 13および14は, それぞれ Al-2.0wt%Zn, Al-1.0wt%Zn, Al-0.5wt%Zn, Al-0.2wt%Zn, Al-0.1wt%Zn の各合金と, 99.996%Al についての  $\rho_0$  と  $T_Q$  の関係を示す曲線である. 濃度が低くなる程,  $\rho_0$  の最小値 ( $\rho_0^{\min}$ ) に相当する  $T_Q$  より低温側の  $\rho_0$  の増加 ( $\rho_0 - \rho_0^{\min}$ ) が小さくなるが, 純 Al を除く全ての合金について, Fig. 8 と同

じ傾向の曲線である.

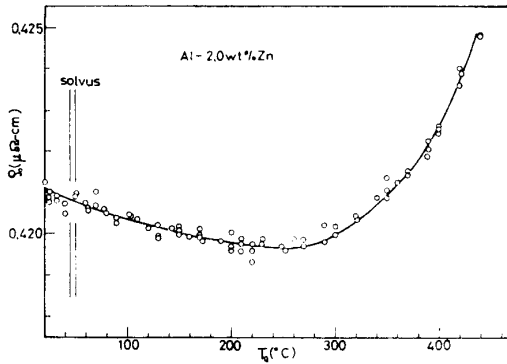


Fig. 9 A plot of  $\rho_0$  against  $T_Q$  for the Al-2.0wt.%Zn alloy.

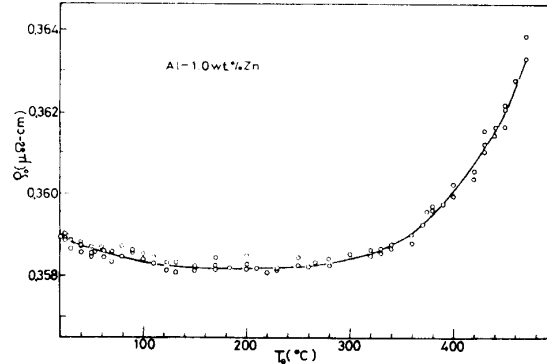


Fig. 10 A plot of  $\rho_0$  against  $T_Q$  for the Al-1.0wt.%Zn alloy.

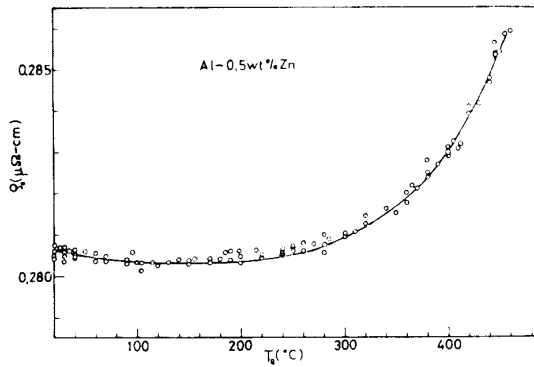


Fig. 11 A plot of  $\rho_0$  against  $T_Q$  for the Al-0.5wt.%Zn alloy.

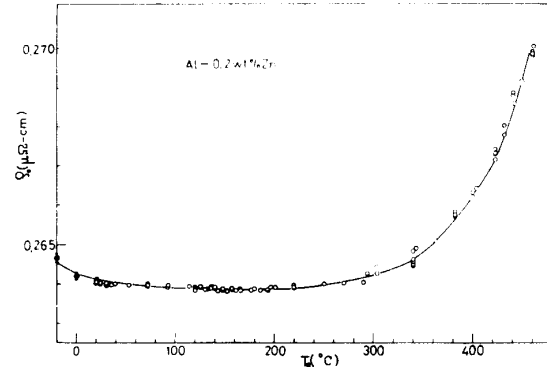


Fig. 12 A plot of  $\rho_0$  against  $T_Q$  for the Al-0.2wt.%Zn alloy.

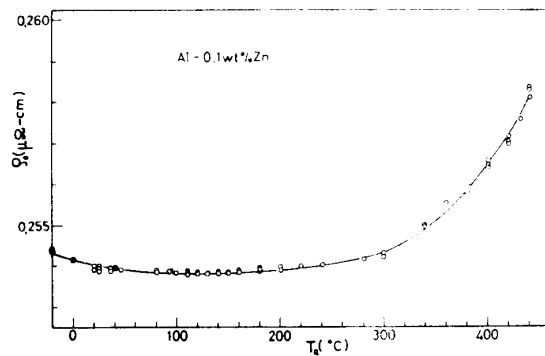


Fig. 13 A plot of  $\rho_0$  against  $T_Q$  for the Al-0.1wt.%Zn alloy.

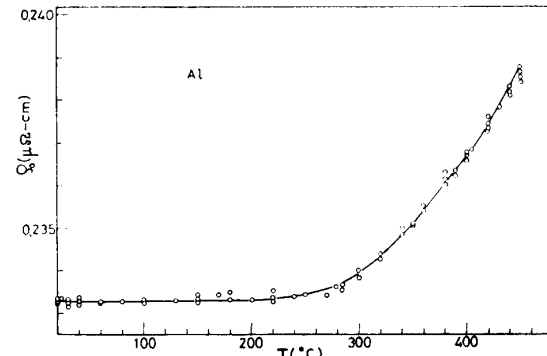


Fig. 14 A plot of  $\rho_0$  against  $T_Q$  for Al.

Fig. 15 は、Fig. 8 から Fig. 14 までの  $\rho_0$ - $T_Q$  曲線における  $\rho_0$  の最小値 ( $\rho_0^{\min}$ ) と、高温側における  $\rho_0$  の値との差を組成に対してプロットしたものであり、 $\rho_0 - \rho_0^{\min}$  は最小値を示している。

Fig. 16 は、Fig. 8 から Fig. 14 までの  $\rho_0$ - $T_Q$  曲線の低温側における  $\rho_0 - \rho_0^{\min}$  を、組成に対してプロットしたものであり、Zn の濃度が低下するにつれて、 $\rho_0 - \rho_0^{\min}$  の値は減少し、純 Al の場合 0 となる。

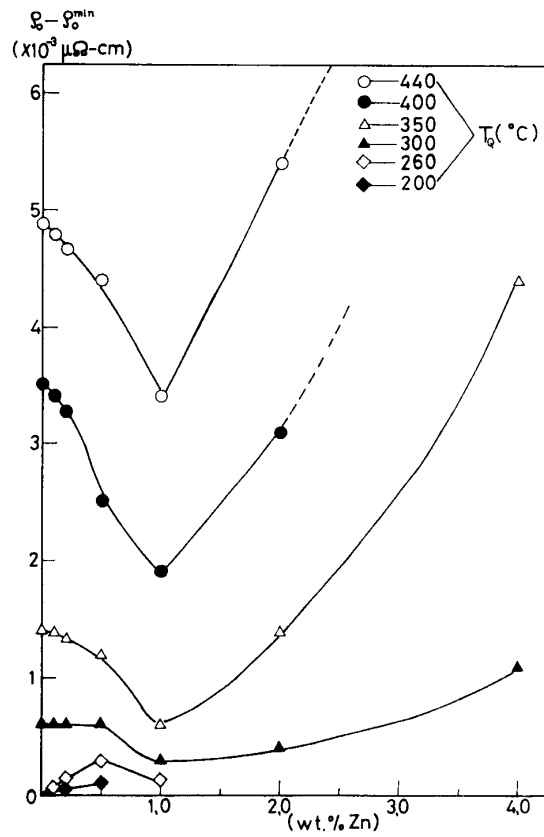


Fig. 15 A plot of  $(\rho_0 - \rho_0^{\min})$  against the concentration of alloys. ( $\rho_0^{\min}$ ; The minimum value of  $\rho_0$  in Figs. 8~14)

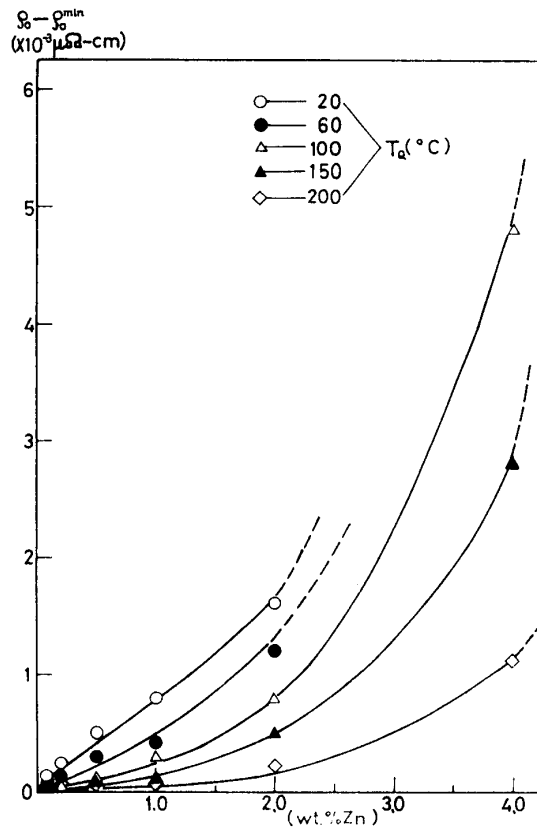


Fig. 16 A plot of  $(\rho_0 - \rho_0^{\min})$  against the concentration of alloys.



## IV. 実験結果の考察

## (1) クラスターの形成と空孔について

太田ら<sup>5)</sup>は、等温時効の際に G. P. ゾーン中にはいる Zn の量は、時効温度で G. P. ゾーンと共存する母体固溶体の濃度と合金の濃度との差によりほぼ決ることを報告している。この母体固溶体の濃度をあらわす曲線は、G. P. ゾーン形成に対する solvus,  $S_{G.P.}$  である。

Fig. 1 における等温焼鈍曲線は、焼鈍とともにすべて一定値  $\rho_E$  に達する。この  $\rho_E$  に達するまでの過程は、次の様に考えられる。焼入れの途中、G. P. ゾーン形成可能な温度領域 (Al-4.0wt%Zn 合金に対しては、約  $10^\circ\text{C}$  から  $-60^\circ\text{C}$  ぐらいまで<sup>5)</sup>) を通過する際、G. P. ゾーンが形成される。また、 $T_Q$  で平衡濃度にあった空孔は、焼入れの途中、多少は消滅するが、 $T_A$  についてはなお相当過剰であろう。この焼入れされた合金を  $30^\circ\text{C}$  で焼鈍すると、この温度は  $S_{G.P.}$  より高いので、G. P. ゾーンは形成されず焼入れの際、形成された G. P. ゾーンは、焼鈍とともに消滅するものと思われる。

次に、 $T_Q$  の如何にかかわらず  $\rho_E$  が一定値をとるのは、太田ら<sup>1)</sup>が述べている様に  $\rho_E$  なる値が、温度によって定まる溶質原子のクラスターが存在する状態であるためと考えられる。従って、Fig. 3 において  $T_A$  が低いほど  $\rho_E$  が大きくなるのは、数多くのクラスターが存在するためと考えられる。また、 $T_A = 10^\circ\text{C}$  での  $\rho_E$  の値が、他の  $T_A$  に対する場合にくらべて異常に大きいのは、 $10^\circ\text{C}$  はこの濃度の合金の  $S_{G.P.}$  にきわめて近いので、焼鈍中にいくらか G. P. ゾーンが形成されるか、または、復元が不完全であることによるものと考えられる。

試料が焼入れされた後、ある温度 ( $T_A > S_{G.P.}$ ) で焼鈍され、 $\rho_E$  なる状態に達する過程を Zn 原子の移動、すなわち拡散によって進行するものと考え、その拡散の速度は、凍結された過剰空孔の濃度と  $T_A$  とによるものと思われる。そこで、Fig. 2 で求めた活性化エネルギーの値は、 $0.69 \pm 0.05\text{eV}$  である。これは空孔の形成エネルギーとして Perry<sup>8)</sup> が Al-Zn 合金中で求めた、 $0.70 \sim 0.71\text{eV}$ 、Panseri ら<sup>11)</sup> が Al-10.0wt%Zn 合金中で求めた、 $0.70 \pm 0.02\text{eV}$ 、および清水ら<sup>12)</sup> が Al-0.25at%Zn 合金中で求めた、 $0.68\text{eV}$  とほぼ一致する。

$T_Q$  一定、すなわち焼入れにより凍結された空孔濃度が一定であるような場合について初期速度による方法と、勾配変化法とからこの過程の活性化エネルギーとして求めた値は、いずれの場合にも、Al に富む Al-Zn 合金中での空孔の移動のための活性化エネルギー ( $E_M$ ) として考えられている値<sup>11)</sup>、 $0.43\text{eV}$  に近い。

従って、 $S_{G.P.}$  より高い温度での焼鈍の際には、低温時効の場合と同様、Zn 原子の移動により  $\rho_E$  なる状態に達する。

(2) 焼入れ直後の比抵抗値 ( $\rho_0$ ) と  $T_Q$  との関係

Fig. 8~14 からわかる様に、純 Al の場合を除いていずれの合金についても、 $\rho_0$  の最小

値が存在する. 高温側の  $\rho_0$  の増加については, 凍結された空孔, および焼入れ中に形成される G. P. ゾーンによるものと考えられる<sup>1)</sup>. しかし Al-0.5wt%Zn 合金以下の Zn 濃度の各合金について,  $T_Q=450^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$  からの焼入れの際, 試料を  $0^\circ\text{C}$  の水中に焼入れ後, ただちに  $-90^\circ\text{C}$  のメチルアルコール中に焼入れし, すみやかに液体窒素中に移す三段焼入れにより, G. P. ゾーンの形成可能な温度範囲での冷却速度を大きくしても,  $\rho_0$  の値は通常の焼入れの場合と誤差の範囲内で一致した. 従って, Al-0.5wt%Zn 合金以下の Zn 濃度の合金において, 焼入れ中に形成される G. P. ゾーンの抵抗への寄与は極めて小さく, 焼入れの際凍結された空孔による寄与が大きい. また, Fig. 15 において, 各  $T_Q$  に関する  $\rho_0-\rho_0^{\min}$  の値がいずれも最小値をとるのは,  $\rho_0^{\min}$  の値がクラスターと G. P. ゾーンの両方または一方の影響を受け, その程度は合金の濃度によって異なるため, 慎重な検討が必要である.

$T_Q$  が低い場合には, 純 Al の場合を除いて, すべての合金について  $\rho_0$  は増加している. また, 各  $T_Q$  に対する  $\rho_E$  が,  $\rho_0-T_Q$  曲線の延長線上にのることから, この低温側の比抵抗の増加は,  $T_Q$  におけるクラスターによるものと考えられる. また Fig. 16 から, Zn の濃度が高いほど  $\rho_0-\rho_0^{\min}$  の値が大きいのは, クラスターの数が多いためと考えられるが,  $\rho_0-\rho_0^{\min}$  と Zn の濃度との関係は linear でないため, クラスターの形状, 濃度等による影響を考慮する必要があると思われる.

## V. 結 論

Al-0.1~4.0wt%Zn の数種の合金および純 Al について, 電気抵抗の測定により調べた結果, 次の結論を得た.

(1)  $T_A > S_{G.P.}$  での焼鈍の際, Zn 原子の移動により,  $T_A$  に相当するクラスターを含む状態に達する.

(2) 本実験で使用した全合金において,  $\rho_0-T_Q$  曲線に最小値 ( $\rho_0^{\min}$ ) が見られる. すなわち, Al-0.1wt%Zn のような希薄な合金中でも, クラスターは形成される. また, クラスターは solvus より高い温度でも形成される.

## VI. 参 考 文 献

- 1) 太田, 橋本: 金属学会誌, **36** (1972) 321.
- 2) P. S. Rudman, P. A. Flinn and B. L. Averbach: J. Appl. Phys., **24** (1953) 365.
- 3) P. S. Rudman and B. L. Averbach: Acta Met., **2** (1954) 576.
- 4) A. M. Levelut and A. Guinier: Small-Angle X-Ray Scattering, Proceedings of the conference held at Syracuse Univ., 1965, Gordon and Breach, Science Publ. N. Y., London, (1967).
- 5) 太田, 橋本, 前田: 金属学会誌, **32** (1968) 1097.
- 6) 太田, 金谷, 前田: 金属学会誌, **40** (1976) 1199.
- 7) 太田: 金属学会誌, **27** (1963) 197.
- 8) A. J. Perry: Acta Met., **14** (1966) 1143.

- 9) W. DeSorbo, H. N. Treafis and D. Turnbull: Acta Met., **6** (1958) 401.
- 10) H. Kimura, A. Kimura and R. R. Hasiguti: Acta Met., **10** (1962) 607.
- 11) C. Panseri and T. Federighi: Acta Met., **8** (1960) 217.
- 12) 清水, 高村: 水曜会誌, **15** (1964) 94.

## Clusters in Low Concentrated Al-Zn Alloys

Teruto KANADANI, Tadashi TANIMOTO and Mutsuo OHTA\*

*(Department of Mechanical Science, Okayama College of Science, Okayama, Japan)*

Several Al-Zn alloys containing 0.1~4.0wt.%Zn and pure Al were studied by means of measurements of electrical resistivity. The results obtained are as follows:

(1) When annealed isothermally at a certain temperature  $T_A$  higher than  $S_{G.P.}$ , the state containing clusters corresponding to  $T_A$  is reached by the migration of zinc atoms.

(2) In all alloys used, each  $\rho_0-T_Q$  curve exhibits a minimum value,  $\rho_0^{\min}$ , that is, clusters are formed in very dilute alloys as Al-0.1wt.%Zn. They are formed also at temperatures higher than solvus.

---

\* School of Engineering, Okayama University, Okayama, Japan