

Al-22 at% Zn合金の初期時効の研究

UDC 669.715'5.017
621.785.78

Early Stage of Decomposition in Al-22 at% Zn Alloy

山口 浩一*・西川 精一*

Koichi YAMAGUCHI and Seiichi NISHIKAWA

1. はじめに

かつて, Rundman と Hilliard¹⁾ は Al-22 at% Zn 合金は 65°C の時効において Cahn のスピノーダル理論の成立することを実験的に立証する研究結果を示した。しかし, この結果は Gerold と Merz²⁾ によって検討され, G.P. ゾーンの粗大化過程を示したにすぎないことが指摘され, 両者の間で下の(a), (b)に示したようなやりとりがあった。その後, Rundman ら³⁾ は再実験を行い, Gerold らの指摘通りスピノーダル分解過程を捕えたものでなく, 粗大化過程の観察にすぎなかったことを認めた。

我々の実験方法⁴⁾では, この合金がどのような分解過程を示すかを検討するため追実験を行った。本報では, この実験結果を Rundman^{1), 3)}の実験結果との対比して下で述べる。

2 実験方法

試料は前報⁴⁾と同じ方法により得た。すなわち, 99.999% Zn, 99.99% Al 地金をアルゴン気流中で高純度黒鉛ルツボを用い高周波溶解により作成した。X線小角散乱用試料として冷間圧延により30 μ mの厚さの薄片を作成した。350°Cで100分溶体化処理し, -50°CのCaCl₂水溶液中に焼き入れた。前報⁴⁾と同様, 焼き入れた試料は測定装置にとりつける時室温に放置されていない。時効温度は65°C, 25°C, 0°C, -15°C, -30°Cとして温度制御したアルコール浴(65°Cのみアルコールと水の混合)で試料ホルダーと一緒に時効処理した。

(a) Gerold-Merz の指摘²⁾

- (a-1) 試料を焼き入れてから測定を開始するまでの分解は無視できない。
- (a-2) Fig.3¹⁾にみられる変化は析出物の miscibility gap に沿った濃度変化である。
- (a-3) 65°C 時効の変化はオストワルド成長だけで Fig.1に見られる cross-over-point は見られない。
- (a-4) 積分強度は65°Cで1分間時効すると室温で時効した値に比べて5%減少する。その後, 180分まで変化しなかった。

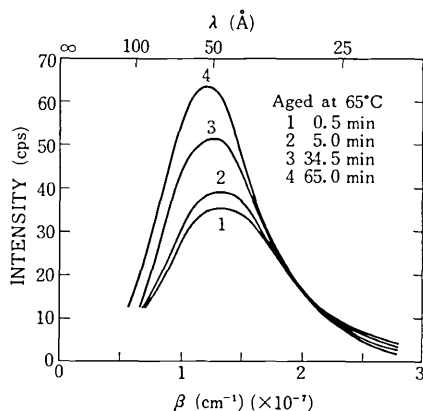
(b) Hilliard-Rundman の反論⁵⁾

- (b-1) 分解が起こるとしたら, ほとんど焼き入れ中に起きたもので室温での分解は無視できる。
- (b-2) Fig.3¹⁾の変化は分解した濃度波のフーリエ成分が複雑に相互作用した結果である。
- (b-3) スピノーダル分解が完了する前に粒界反応が起こり, オストワルド成長を観察することは困難である。
- (b-4) (積分強度の変化は求めていない。)

X線小角散乱の測定は Cu K α 線を用い, fix-time 法により行った。

3. Rundman-Hilliard¹⁾の実験結果の問題点

Rundman ら³⁾は Gerold-Merz の指摘²⁾により再実験を行った。この報告では65°Cより高い時効温度を選んでいるが, 散乱曲線の変化にはその Fig.2³⁾に見られるように cross-over-point は示されなかった。そのピークの時間的变化は $t^{1/3}$ 則に従い, いわゆるオストワルド成長を示していた。また積分強度の変化は Fig.2のように時効初期に減少して一定値を示した。これは測定までに形成を完了した G.P. ゾーンが初期に(a-4)の指摘のように若干復元を示し, 時効温度での飽和強度に落着いたことを示している。

Fig. 1 Change of X-ray spectra (by Rundman¹¹⁾)

* 東京大学生産技術研究所 第4部

研究速報

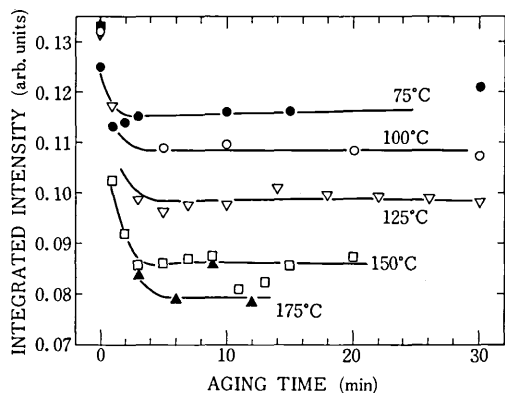


Fig. 2 Integrated intensity vs aging time (by Rundman³⁾)

4. 実験結果および考察

次に著者の実験結果について述べる。65°C時効に伴う散乱曲線の変化を Fig. 3 に示した。2秒でかなり大きく増大し、Fig. 3¹⁾に見られる100°C時効初期のような散乱強度の低下する現象は見られない。さらに50秒時効しても最初の変化と比べると変化量は僅かであった。ピーク位置は図より明らかのように、時効時間と共に徐々に低角度側に移っていく傾向にあることがわかる。この結果は Rundman が出した Fig. 1 にみられるような一つの cross-over-point を示していない。Fig. 4 には 65°C 時効に伴う積分強度およびギニエ半径の変化を示した。積分強度は焼入れ値より急速に増加して一定値となり、Fig. 2 で見られたような復元による減少はなかった。この結果は焼入れ操作から測定するまでの室温時効

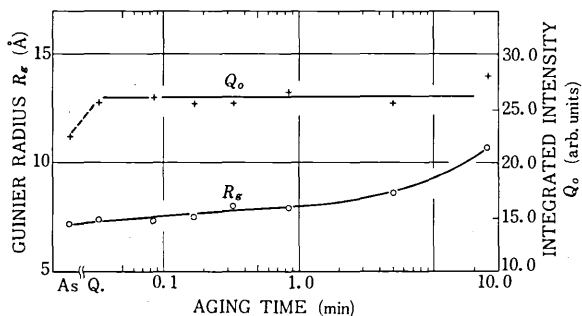


Fig. 4 Changes of integrated intensity Q_0 and Guinier radius R_g for Al-22 at% Zn alloy aged at 65°C

を装置改良⁴⁾により阻止することができた結果と考えられる。また Gerold・Merz の指摘 (a-1) と一致するものである。一方、ギニエ半径の変化をみると、時効前半 (0.5分以前) では曲線はなだらかであるが、時効後半 (0.5分以降) では立ってきている。積分強度が一定でギニエ半径は増大していることより、この段階はオストワルド成長を起していると思われる。したがって、Fig. 5 のように時効時間に対し R_g^3 をプロットした。実線上に時効後半の4点ののっていることより、この段階では $t^{1/3}$ 則が成立していることがわかる。破線は両軸のスケールを拡大した時の実線の延長である。時効前半では実線上にはのらず、オストワルド成長以前の段階と考えられる。しかしその段階は時効初期の極めて短時間範囲にかぎられ、本合金の65°C時効の場合は、積分強度の増加段階を捕えることは極めて困難である。

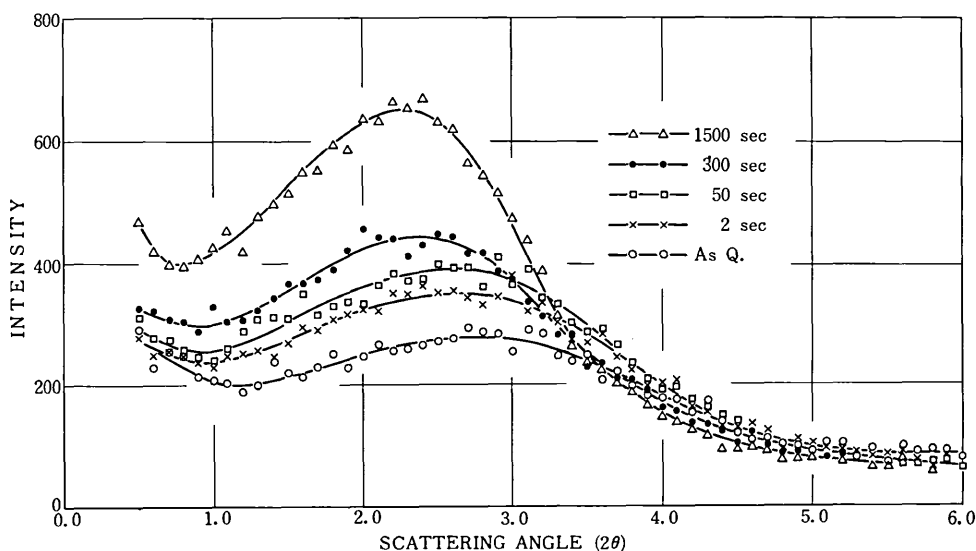


Fig. 3 Small angle X-ray scattering spectra for Al-22 at% Zn alloy aged at 65°C

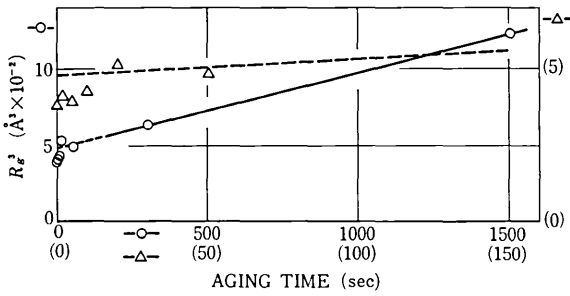


Fig. 5 R_g^3 vs aging time for the Al-22 at % Zn alloy aged at 65°C

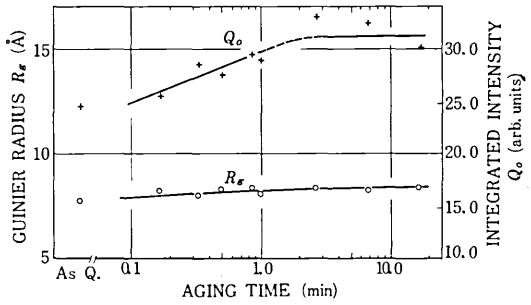


Fig. 7 Changes of integrated intensity Q_0 and Guinier radius R_g for Al-22 at % Zn alloy aged at 25°C

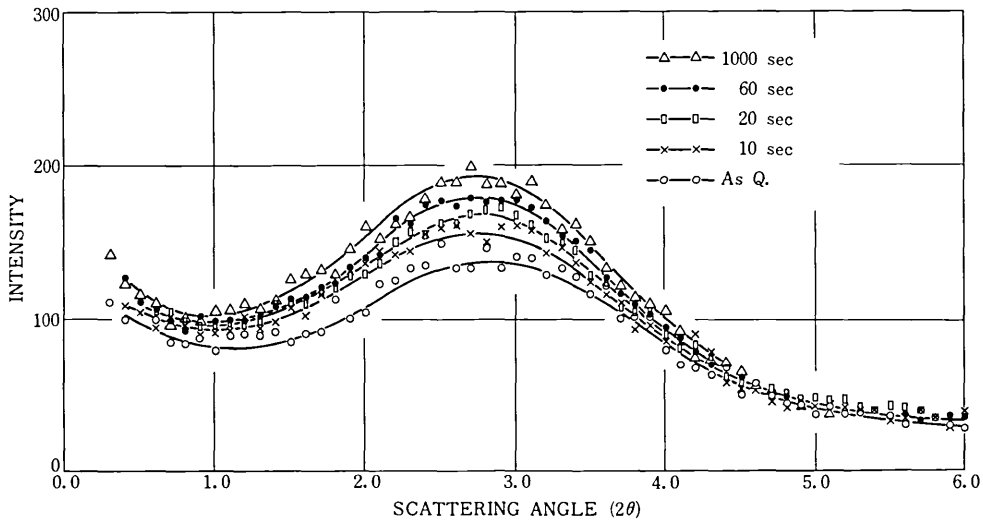


Fig. 6 Small angle X-ray scattering spectra for Al-22 at % Zn alloy aged at 25°C

次に 25°C 時効の結果について述べる。Fig. 6には散乱曲線の変化を示した。ピーク位置は変わらないが、cross-over-point はそれほど明瞭には認められなかった。Fig. 7 にはその積分強度とギニエ半径の時間的变化を示した。この場合には 65°C 時効では捕えられなかった積分強度の増加段階が明瞭に観察される。これに対し、ギニエ半径の増大は極めて小さい。さらに初期を調べやすくするためにより低い時効温度を選んだ。しかし予想に反し、積分強度の増加段階はそれほど長時間側に広がらなかった。その一例をFig. 8 に示した。この点に関しさらに今後検討を必要とする。

さらに Rundman の解析結果¹⁾ について多少の検討を行いたい。Rundman は Cahn のスピノード分解理論より散乱強度と時効時間との間に次のような関係式のあることを導いた。

$$J(\beta, t) = J(\beta, 0) \exp[2R(\beta) \cdot t] \dots (1)$$

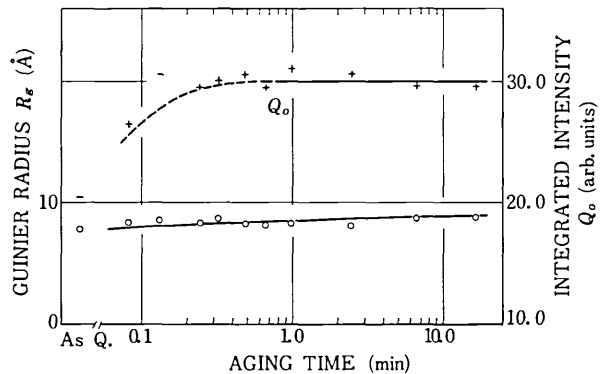


Fig. 8 Changes of integrated intensity Q_0 and Guinier radius R_g for Al-22 at % Zn alloy aged at -30°C

彼は(1)式より振幅拡大係数 $R(\beta)$ を求めた。しかし、彼の結果はオストワルド成長段階にもかかわらず、スピ

研究速報
 ノーダル分解を起こしたという結論を出した。その間違
 いの原因の一つは次のように考えられる。彼らは fix-
 count 法により散乱強度を求めているが、その角度間隔が
 $0.25^\circ (2\theta)$ で極めて粗いため Fig. 1 のような一つの
 cross-over-point を持つ散乱曲線を見掛け上描くこと
 は可能である。したがって、正確には1点で交わらない
 ものを交わったと結論したことによるものと考えられる。

ところで、Cook⁶⁾ や Langer⁷⁾ は Gerold-Merz ら
 の考え方に対して thermal fluctuation の寄与や $\partial f/\partial \omega$ ⁴⁾
 の導入によって Cahn の理論の不備を捕えば、スピノー
 ダル分解の立場から Rundman の結果を説明できると考
 えた。しかし、以上述べたように Gerold ら¹⁾ の結果お
 よび我々の実験結果から Rundman の実験結果はオス
 トワルド成長段階であることは明らかであるから、彼ら
 の補正式を適用するとしてもより初期段階に適用する必
 要があると思われる。

以上 Rundman の実験結果にいろいろ批判を加えた。
 前報⁹⁾ で報告したようにスピノーダル分解を起こしてい
 るかどうかの立証には、(1) 式の成立を調べることと
 同時に積分強度の変化などいろいろの判定方法により総
 合して調べる必要がある。また本合金は溶質濃度がかな
 り高いので分解反応が速く、粒界反応が起こる可能性が
 高い。それ故、時効初期を研究するには問題点が多い。
 最近では、Naudon や Janqua ら⁸⁾⁻¹⁰⁾ は Al-6.8 at% Zn
 合金を用いてかなり詳しく研究している。

5. ま と め

Al-22 at% Zn 合金について Rundman の実験を再実
 験した結果、次のことがわかった。

(1) 65°C 時効では積分強度の変化は極めて初期に
 増加が見られるだけであった。これに対し、ギニエ半径
 は 0.5 分以降 $t^{1/3}$ 則が成立しオストワルド成長をして
 いると考えられる。

(2) 25°C 以下の時効では、積分強度の増加段階が
 65°C の場合より正確に捕えられた。

(3) Gerold-Merz の指摘通り、Rundman の実験は
 スピノーダル分解を捕えたものでなく、オストワルド成
 長だけを観察していた。(1978年3月25日受理)

参 考 文 献

- 1) K. B. Rundman and J. E. Hilliard, Acta Met.,
15 (1967) 1025
- 2) V. Gerold and W. Merz, Scripta Met., 1 (1967) 33
- 3) T. L. Bartel and K. B. Rundman, Met. Trans.,
6A (1975) 1887
- 4) 山口, 長田, 西川 生産速報 5月号 1978年
- 5) J. E. Hilliard and K. B. Rundman, Scripta Met.,
1 (1967) 37
- 6) H. E. Cook, Acta Met., 18 (1970) 297
- 7) J. S. Langer, Acta Met., 21 (1973) 1649
- 8) A. Janqua et al, Scripta Met., 8 (1974) 317
- 9) J. Allain and A. Naudon, Scripta Met.,
8 (1974) 831
- 10) A. Naudon and J. Allain, Scripta Met.,
8 (1974) 1106

東京大学生産技術研究所報告刊行

第27巻 第3号(和文)

佐藤乙丸・加藤正夫著

放射性トレーサー検出法とその流れ測定への応用

トレーサー(追跡子)は被追跡体と同一でしかもそれらから識別できる何等かの目印しを持たねばならない。このト
 レーサーの持つ本質的な矛盾を見事に解決したのが放射性同位元素である。本論文はこの放射性同位元素を利用する流
 れ測定へのトレーサー技術に関するものである。

まず第I部では、放射性トレーサーの測定法を取り上げ、採取した河川水中の²⁴Na, ⁸²Br, ¹³¹Iなどの化学分析法、
 水中にシンチレーションプローブを漬けるガンマ計測法、パイプ中の放射能を外でガンマ計数する方法、平面状に分
 布するガンマ線源の水中検出法、および移動する放射性同位元素の検出特性について述べている。

第II部には著者らが行ってきた放射性トレーサー実験の応用例として、北海道空知川における河川水の流下速度なら
 びに横拡散、水中損失、流量などの測定および、福島県大熊海岸における海底漂砂の追跡実験の三つの野外実験を取
 り上げ、放射性トレーサー実験計画と準備、安全性の解析などを含め、実験の全貌を詳述している。(1978年3月発行)