

Al Zn 合金における伝導電子の散乱におよぼす G.P.ゾーンの サイズおよび形状の影響

平岡 裕* 長村光造** 村上陽太郎**

Yutaka Hiraoka, Kozo Osamura and Yotaro Murakami: Influence of Size and Shape of G.P.Zones on Scattering of Conduction Electrons in Al-Zn Alloys. It is well known that during a pre-precipitation process in which the formation of Guinier-Preston zones takes place, an increase of resistivity at its early stage, followed by a decrease, occurs in a number of age-hardenable aluminium-base alloys. Recently we have experimentally determined the contribution of the G.P.zones to the electrical resistivity and it has been shown that the scattering power due to a G.P.zone increases with its size.

The object of the present paper is to investigate in detail the influence of size and shape of G.P.zones on the scattering power. The electrical resistivity, the Hall coefficient and X-ray small-angle scattering measurements have been performed for several Al-Zn alloys aged for 1000 min at 20, 60 and 110°C. The values of the electrical resistivity and the Hall coefficient were analyzed in order to obtain the relaxation times due to a G.P.zone scattering by using the two-band model with the aid of the size distribution of the zones.

It is shown that the scattering power of a G.P.zone increases with its size, but this rate changes at the zone size of about 10 Å. The change seems to result from the shape change of the G.P.zone.

(Received March 6, 1974)

I. 緒 言

多くの Al 基 2 元合金では時効初期段階で G.P.ゾーンの析出により電気抵抗が増加し、極大に達した後減少することが知られているが、この電気抵抗極大を示すことが、G.P.ゾーンの存在するはっきりした証拠であると見なされている。このような析出物の電気抵抗への寄与については、Mott⁽¹⁾以来多くの研究者により理論的な研究がなされてきた。

最近我々は G.P.ゾーンの電気抵抗への寄与を実験的に明らかにしてきたが⁽²⁾、それによればゾーン 1 個あたりの電気抵抗への寄与はゾーン・サイズが大きくなるに従って急激に増加する。一方、単位体積あたりの析出物の数はゾーンが大きくなると減少するので、電気抵抗はそれら両者のかね合いにより極大を示すと考えられる。実際には時効にともなる母相中の溶質原子濃度の減少についても考慮する必要があるが、本質的には時効曲線は上述した考え方で説明できることが明らかになった。

さて以前の報告では⁽²⁾、ギニエ半径にして約 30 Å 以下の析出物に対して解析を行ってきたが、本報告ではゾーン・サイズがさらに増大したときに電気抵抗への寄与がどのようになるかを調べた。本研究では Al-Zn 2 元合金を用いて種々の温度で一定時間時効を行ない、比較的大きな G.P.ゾーンが析出するようにした。時効後電気抵抗およびホール係数の測定を行ない、結果を two-band model で

解析して析出物からの電気抵抗への寄与を算出し、一方 X 線小角散乱測定から積分強度、ギニエ半径、ポロッド半径を求め、それらより析出物粒子のサイズ分布を決定した。またそれらをもとに、析出物 1 個あたりの伝導電子の散乱能を決定した。さらに散乱能のゾーン・サイズ依存性について検討を行なったので報告する。

II. 実験方法

試料とその合金組成は既報⁽²⁾の場合と同一で種々異なる Al-Zn 2 元合金 (3.1, 4.9, 5.9, 6.8, 8.5, 10.0 at% Zn) を、X 線および伝導現象の同時測定のため、冷間圧延で約 90 μ の厚さにしたものをを用いた。

熱処理については 450°C で 1 hr 歪とり焼鈍し、300°C で 1 hr 溶体化処理後、0°C の氷水中に焼入れし、直ちに各温度で時効を行なった。20°C 時効の場合はアルコール浴中で、60°C と 110°C 時効の場合はシリコン油浴中でそれぞれ 1000 min 行なった。本実験の時効条件では予め測定した時効曲線からの電気抵抗と積分強度の値が実験精度内でほとんど一定値に達していることがわかっており、各試料は各時効温度に対応した準安定状態に達しているものと思われる。

ホール係数および電気抵抗の測定は、以前に報告したように⁽³⁾直流法により液体窒素温度で行なった。X 線小角散乱の測定には Kratky スリットを用い、使用 X 線は Cu-Kα

* 京都大学大学院 (Graduate School, Kyoto University, Kyoto)

** 京都大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

線で、Ni フィルターを入れて連続 X 線を除いた。測定試料はホール係数と電気抵抗測定に用いたのと同じのものである。散乱強度は $1/8^\circ$ 間隔で約 4° の散乱角までの定時計測を行なった。なお、ここでは標準試料として Al-5.7 at% 合金を完全に時効したものの計数値によって強度補正を行なった。各試料について X 線小角散乱強度曲線より、積分強度、ギニエ半径 R_G 、ポロッド半径 R^* を算出した⁽⁴⁾。

III. 実験結果および考察

各温度で 1000 min 時効した各試料についての測定結果を Table 1 に示した。析出物のサイズについては、合金組成が高い程、また時効温度が高い程大きなサイズとなり、ギニエ半径で約 50 \AA までの析出物が得られた。ホール係数についてはすべて負の符号であり、一般的に各時効温度で合金組成が増加するとはじめ減少するがその後増加し、Al-10.0 at% Zn の場合に最もホール係数の値は大きくなることがわかった。

Table 1 Summary of resistivity, Hall coefficient and X-ray small-angle scattering data for the Al-Zn alloys aged for 1000 min at the temperature of 20°C, 60°C and 110°C.

at% Zn	T_A (°C)	ρ (10^{-6} cm)	R_H ($10^{-5} \text{ cm}^3/\text{C}$)	R_G (\AA)	R^* (\AA)	μ (\AA)	$\ln \sigma$
3.1	20	0.969	-0.887	11.0	5.8	3.7	0.4276
	60	—	—	—	—	—	—
	110	—	—	—	—	—	—
4.9	20	1.636	-0.510	20.0	10.7	6.9	0.4227
	60	1.447	-1.039	18.1	9.2	5.7	0.4397
	110	1.459	-0.519	—	—	—	—
5.9	20	1.774	-0.950	22.2	12.8	8.7	0.3966
	60	1.762	-0.455	18.3	9.8	6.3	0.4224
	110	1.576	-0.440	—	—	—	—
6.8	20	1.715	-1.024	25.7	14.4	9.5	0.4068
	60	1.728	-1.200	25.4	14.4	9.6	0.4027
	110	1.670	-0.883	34.1	18.2	11.8	0.4217
8.5	20	1.832	-1.505	28.0	18.0	13.2	0.3553
	60	1.883	-1.281	41.4	25.5	19.9	0.3552
	110	1.951	-0.925	40.7	23.0	17.2	0.3865
10.0	20	2.040	-1.565	31.6	20.5	15.1	0.3516
	60	2.140	-1.848	37.9	21.2	14.0	0.4074
	110	2.123	-1.151	47.1	30.5	23.8	0.3513

電気抵抗の変化を Fig. 1 に示す。ここで破線は各合金組成に対する焼入れ時における電気抵抗、すなわちほぼ固溶体と考えられる状態に対する電気抵抗の測定値を示した。

電気抵抗とホール係数を two-band model を用いて解析すると、各々のキャリアーに対する有効緩和時間、つまり緩和時間を有効質量で割ったもの、すなわち τ_i/m_i が得られる。ここで添字 i は hole-like carrier, h および electron-like carrier, e を示す。伝導電子の散乱には主として、格子振動、母相内の溶質原子および G.P. ゾーンが寄与する

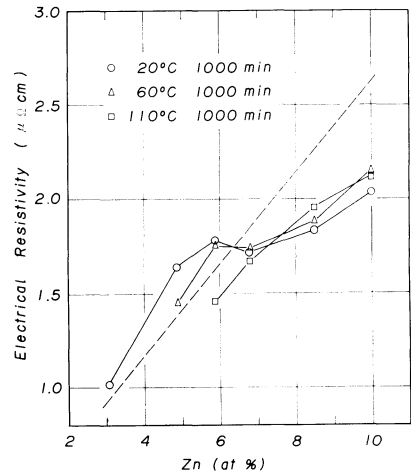


Fig. 1 Electrical resistivity as a function of zinc concentration for some Al-Zn alloys aged at 20, 60 and 110°C for 1000 min, where the broken line shows the value for the solid solution alloys.

ものと考えられるが、77°K の測定温度における格子振動および母相内の溶質原子からの寄与はわかっている⁽³⁾、G.P. ゾーンからの寄与のみを求めることができる。

さて G.P. ゾーンによる有効緩和時間は次のように表わせる。

$$1/\tau_i \tau_{G.P.} = N \cdot G_i(\mu, \sigma) \quad i=h, e \quad (1)$$

ここで N は単位体積中の析出物の数であり、X 線のデータより求めることができる。 $G_i(\mu, \sigma)$ は次のように伝導電子に対する析出物 1 個あたりの平均の散乱能を示すと考えられる。金属結晶中で析出物はある平均値のまわりにサイズ分布をしているが、分布は次式のような対数正規分布に従うものと考えられている⁽⁵⁾。

$$F(r) = (1/\sqrt{2\pi} \cdot \ln \sigma) \exp\left[(-1/2) \cdot ((\ln r - \ln \mu)/\ln \sigma)^2\right] \quad (2)$$

ここで μ はサイズの幾何学的平均、 $\ln \sigma$ はこの分布に対する標準偏差を示す。これら二つのパラメータはよく知られているように X 線的に求められるサイズ・パラメータ R_G と R^* から計算することができる。今半径 r の 1 個の析出物による散乱能を $g_i(r)$ とすれば、式(1)中の平均の散乱能は、

$$G_i(\mu, \sigma) \equiv \int g_i(r) \cdot F(r) dr \quad (3)$$

のように表わすことができる。つまりサイズ分布で平均化された 1 個当りのゾーンによる散乱能と考えることができる。

実際の計算にあたっては結晶中の析出物の総量、つまり体積分率 V_f を求めておかなければならない。各時効温度で 1000 min 時効したときには準安定状態になっていると考えられるので次式が成立する。

$$V_f = (m_A - m_2)/(m_1 - m_2) \quad (4)$$

m_A は合金中の平均溶質溶度であり、 m_1, m_2 は各々ゾー

ン内外の溶質濃度である。20, 60°C に対する m_1, m_2 の値は, Gerold ら⁽⁶⁾ が X 線小角散乱法により実験的に求めた値を用いた。また 110°C に対する値は高温のため実験データがないので, Lažek⁽⁷⁾ が熱力学的データから計算した値を用いた。これらの値を Table 2 に示す。

Table 2 Values of the solute concentration inside and outside the G.P. zone in Al-Zn system⁽⁶⁾⁽⁷⁾.

T_A (°C)	m_1 (at% Zn)	m_2 (at% Zn)
20	71.9	1.75
60	70.8	2.1
110	68.0	4.5

サイズ分布と体積分率がわかれば単位体積あたりの析出物の数を求めることができる。したがって式(1)より G.P. ゾーン 1 個当りの平均の散乱能 G_i を計算することができる。各キャリアーに対する計算結果を平均ゾーン半径 μ の関数として Fig. 2 に示す。図からわかるように合金組成および時効温度にかかわらず平均ゾーン半径に対してほぼ同じ値を示すことが知られる。また以前の報告⁽²⁾の結果を実線で示したが、今回の 1000 min 時効の結果と全くよい一致を示した。ゾーン内の溶質濃度は Table 2 に示すように時効温度と共に、例えば、20°C と 110°C では約 4% 変化する。しかしこの濃度の変化はわずかであるため、時効温度の違いによる差を実験精度内で認めることができなかった。むしろ母相中の溶質濃度の変化の方が大きい。それにもかかわらず $G_i(\mu, \sigma)$ がほぼ同じ値をとるこ

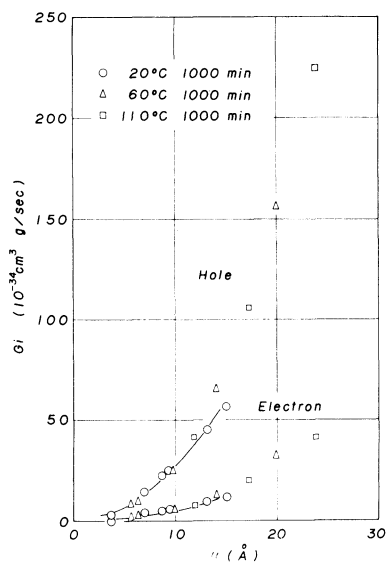


Fig. 2 The averaged scattering power resulting from one G.P. zone as a function of μ for some Al-Zn alloys aged at 20, 60 and 110°C for 1000 min. The solid line shows the value obtained from our previous work⁽²⁾, where $\ln \sigma$ is assumed to be about 0.4450.

とは母相中の溶質濃度の電気抵抗への寄与を正しく差し引き、 $G_i(\mu, \sigma)$ を見積ることができたことを示しているものと考えられる。

次に G.P. ゾーン 1 個あたりの真の散乱能 $g_i(r)$ は、式(3)中に示されている。 $g_i(r)$ がゾーン半径 r の関数として級数展開することができる場合には実測された G_i, μ, σ などのデータから $g_i(r)$ を見積ることができる。今回得られたデータに前のデータを合わせて用いると、Fig. 3 のような結果が得られた。ここで母相中の不純物原子 1 個による散乱能を図の左下に示したが、これは残留抵抗の実測値から計算されたものであり、不純物原子の半径は母格子の最近接格子点の半分の長さとしたものである。また数原子から成るゾーンについては情報が得られていなかったが、G.P. ゾーンによる $g_i(r)$ と不純物 1 個の場合の値を点線のように結ぶことができると考えられる。

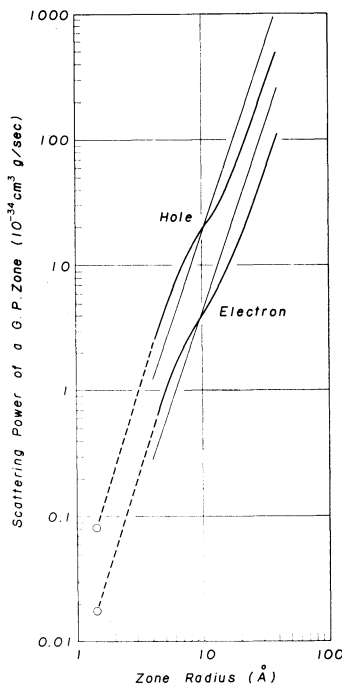


Fig. 3 The scattering power of a G.P. zone as a function of zone radius, where the open circles show the values for the isolated impurity atom obtained from the residual resistivity data, and the thin solid line means the scattering power for the simply gathered cluster as discussed in the text.

さて今回までに実験的に得られたゾーンのサイズはギニエ半径で約 50 Å のものまでであるが、サイズ分布を考慮すれば実際に電気抵抗に寄与するゾーンの大部分は約 40 Å のゾーン半径のものまでであると見積られる。このようなゾーンによる伝導電子の散乱能はゾーンの増加と共に大きくなることが知られる。特に 8~10 Å 付近で変曲点が見われ、15 Å 以上のゾーンでは散乱能はほぼゾーン半径の 3

乗に従って増加することがわかった。前回の報告の解析結果と比較すると 20 \AA までのゾーン半径に対する $g_i(r)$ は全く一致するが、それ以上のゾーン半径に対しては半径の増加と共に散乱能はある一定値に飽和する傾向が見られたが、これは用いたデータが比較的小きなゾーン・サイズのものに限られていたためと考えられる。図中に示した細線は溶質原子が単純に集合して半径 r のゾーンを形成した時に得られた散乱能を示すものである。不純物原子 1 個当りの散乱能は残留抵抗から求められる母相中の 1 個あたりの溶質原子による散乱能に等しいものとし、半径 r のゾーン中の不純物の濃度は Table 2 に与えられるような値をもつものとして計算したものである。ただし半径数 \AA 以下のゾーンではゾーン中の不純物濃度等について明らかでないので近似的に内挿で求めた。したがって二つの曲線を比較することにより、合金中の溶質原子がゾーンを形成した時、半径約 10 \AA 以下の場合には溶質原子はゾーンとして存在した方が孤立溶質原子として存在するより散乱によく効くが、逆にこのゾーン・サイズ以上では散乱能が低下することが明らかとなった。

このように G.P. ゾーンによる伝導電子の散乱能はゾーン・サイズの増加と共に増加するが、その増加の割合はゾーン半径約 10 \AA を境にして変化することが結論できる。このような変化は G.P. ゾーンの構造の変化と対応しているものと考えられるが、本合金系では X 線的研究からギニエ半径で約 35 \AA のところでゾーンは球状から扁平楕円体に変形することが知られている⁽⁶⁾。ギニエ半径が 35 \AA の場合に析出物のサイズ分布の中心は $9 \sim 18 \text{ \AA}$ ($\sigma = 1.6 \sim 1.4$) のところにあると見積られる。したがってサイズ分布を考慮すればゾーンの形状の変わるサイズと散乱能に変曲点が現われるサイズはほぼ対応しているので、両者を結びつけて考えることは可能である。しかしながらゾーンによる伝導電子の散乱機構については未だ不明な点が多く、結論を出すのは容易でないと思われる。

さて上述した考察をもとに Fig. 1 に示した電気抵抗の組成依存性を解釈することができる。5.9 at% Zn 以下の合金組成に対して 20°C あるいは 60°C で 1000 min 時効を行なった場合、測定点は破線の上側に位置する。すなわち

ゾーンを形成した方が焼入れ時における電気抵抗の値より高い値になるという結果が得られた。これらの範囲では Table 1 に示した平均ゾーン半径 μ は 10 \AA より小さい場合に相当している。また 6.8 at% Zn 以上の合金組成では破線より下になるが、平均ゾーン半径は 10 \AA 以上のものに対応していることから、析出物の形状変化により電気抵抗の合金組成依存性を説明できるとと思われる。

IV. 結 論

$20, 60^\circ\text{C}$ および 110°C の各温度で 1000 min 時効した Al-Zn 2 元合金の電気抵抗、ホール係数の同時測定および X 線小角散乱測定を行ない、two-band model を用いて解析を行なって G.P. ゾーン 1 個当りの伝導電子の散乱能を算出した。

半径 r の G.P. ゾーンによる散乱能は、半径の増加と共に増加するが、増加の割合は半径約 10 \AA のところで変化する。それより小さなゾーン・サイズでは、溶質原子は集合してゾーンを形成した方が、電気抵抗への寄与が大きく、 10 \AA より大きなゾーン・サイズの場合には、同数の溶質原子が母相中に分散している方が、電気抵抗への寄与が大きいたことが明らかとなった。散乱能の割合の変化は、G.P. ゾーンの形状変化に起因することが推定された。

このように Fig. 3 で示すような析出物 1 個あたりの伝導電子の散乱能を知ることにより、Al-Zn 2 元合金の時効過程における電気抵抗の変化を定量的に解釈できることが結論された。

文 献

- (1) N.F. Mott : J. Inst. Metals, **60** (1937), 267.
- (2) K. Osamura, Y. Hiraoka and Y. Murakami : Phil. Mag., **28** (1973), 809.
- (3) K. Osamura, Y. Hiraoka and Y. Murakami : Phil. Mag., **28** (1973), 321.
- (4) V. Gerold : Phys. Status Solidi, **1** (1961), 37.
- (5) S.D. Harkness, R.D. Gould and J.J. Hren : Phil. Mag., **19** (1969), 115.
- (6) V. Gerold and W. Merz : Scripta Met., **1** (1967), 33.
- (7) J. Lašek : Czechoslov. J. Phys., **15** (1965), 848.
- (8) W. Merz und V. Gerold : Z. Metallk., **57** (1966), 607.