

氏名(本籍)	飛田守孝(愛知県)
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第243号
学位授与年月日	昭和45年3月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科専門課程	東北大学大学院工学研究科 (博士課程)金属工学専攻
学位論文題目	固溶体 Cu-Ge 合金の焼鈍効果と内部微細構造に関する研究
	(主査)
論文審査委員	教授 幸田 成康 教授 辛島 誠一 教授 木村 宏 教授 和泉 修

論文内容要旨

固溶体 Cu 合金では、焼鈍硬化の原因を究明するために、1950年以来多くの労力が払われた。その過程で固溶体 Cu 合金の熱処理に伴う電気的・機械的および熱的性質の変化の原因を溶質原子の短範囲規則、短範囲凝集、規則格子の形成あるいは積層欠陥への溶質原子の偏析といった内部微細構造に求めるようになった。しかし比較的良好に研究されている固溶体 Cu-Zn および Cu-Ni 合金についてさえ、その内部微細構造の存在の直接的な確認が得られているわけではない。

固溶体 Cu-Ge 合金を急冷してから、低温焼鈍を施すと Ge の低濃度のところでは電気抵抗が増加するのに、Ge の濃度が高くなると低温焼鈍によって電気抵抗が減少するという奇妙な現象が予備的な実験から認められた。電気抵抗に関してだけでなく、単一な相でありながら、奇妙な現象はホール係数の濃度依存性すなわちある組成 (X_c) を境にして低濃度側では、Cu よりもホール係数が低下し電子の寄与が大きいのに、高濃度側では Cu よりもホール係数が大きく、正孔の寄与が増

大するという特徴ある挙動にもすでに認められていたのである。このホール係数の濃度依存性から、固溶体の領域内でありながらある臨界組成 (X_c) を境にして、低濃度側では短範囲凝集が、高濃度側では短範囲規則が形成されることが考えられる。

本研究では、臨界組成 (X_c) が高く、固溶体 Cu 合金のホール係数の組成依存性を典型的に示す固溶体 Cu-Ge 合金を主な対象にして、

- (1) 一次固溶体の中にありながら臨界組成 (X_c) を境にして、内部微細構造の相違が存在するかどうか。
- (2) 短範囲規則および短範囲凝集の形成によって電気抵抗は増加することもあれば減少することもあり得るとされている。この電気抵抗変化とマトリックス中の溶質原子の分布のゆらぎに伴う内部微細構造の変化との関係を明確にできないものか。
- (3) その際、積層欠陥および溶質原子の偏析に伴う積層欠陥の拡張による電気抵抗への寄与はどの程度重視されねばならないか。
- (4) 焼鈍硬化現象の原因は、古くからいろいろと論じられて来たけれども、その原因は何か。また硬化現象と内部微細構造の安定性との関係はどうかなどを究明し、固溶体 Cu 合金の性質を全般的に再検討し、固溶体の内部構造を統一的に把握するための一連の研究結果をまとめたものである。論文は 10 章からなっている。

第 1 章は結論であって、本研究の意義および目的について述べられている。

第 2 章は、内部微細構造と研究方法に対する考察として、まず本研究で論述される内部微細構造は短範囲規則、短範囲凝集の概念が基本をなしているが、これらが成長したもの例えば小領域の規則格子のごときものも含まれることが述べられている。

次に、固溶体 Cu-Ni, Cu-Zn および Cu-Ga 合金はもちろんのこと Cu-Ge 合金でも構成原子の原子散乱因子が接近しているために、X線的方法による研究では内部微細構造の究明は極めて困難であり、このような合金に対しては、急冷とか塑性変形によって格子欠陥(主に空孔)を導入して、固溶体 Cu 合金の内部微細構造を全面的または部分的に崩壊させ、低温焼鈍による再形成の過程を主に電気抵抗の変化として測定することによって、内部構造の成長過程はかなり調べられることが述べられている。

第 3 章では試料と実験方法について述べられている。固溶体 Cu-Ge 合金と比較するために、短範囲規則が形成する傾向があるといわれている固溶体 Cu-Al 合金と短範囲凝集が形成されると云われている Cu-Ni 合金をもとりあげた。熱処理にはチタンによって純化したアルゴンガスを使用し、酸化に伴う電気抵抗の変化を本研究の目的を遂行する上に必要な程度に十分におさえた。電気抵抗の測定は内部微細構造の形成、崩壊の過程を検出するための主な手段としたが、機械的性質や

溶質原子の蒸気圧（溶質原子の活量に比例する）の組成依存性の測定また電子顕微鏡とかX線の（111）と（200）回折線のピークシフトの計測なども併用し、内部微細構造の存在、形成および崩壊に対する情報を得るべく活用した。

第4章では、焼鈍状態におけるCu-Ge合金の2, 3の性質として、Cu-Ge合金の電気抵抗の組成依存性、温度依存性および格子定数の組成依存性を調べた。その結果をまとめると、

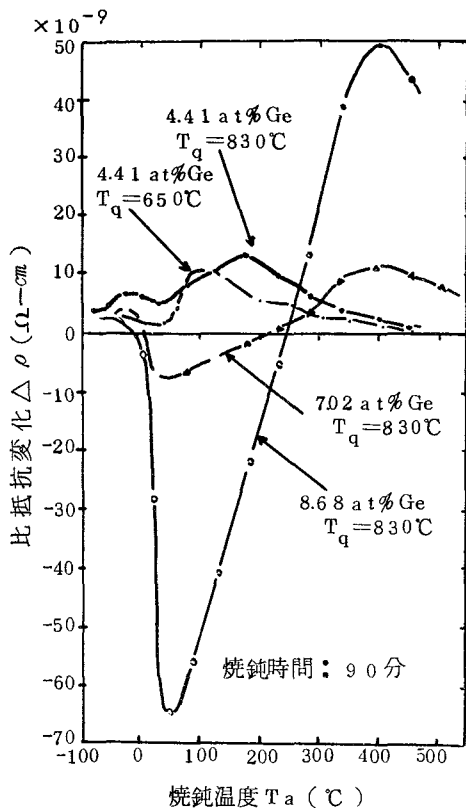
- (1) 4.41 at% Ge以下と7.02 at% Ge以上では、固溶体Cu-Ge合金の比抵抗の組成、温度依存性および格子定数の組成依存性に相違があらわれる。Cu-Ge合金のこの特異な組成依存性は次章で述べる結果にも現われるもので、ホール係数の組成依存性を考慮すると約6 at% Geを境にして内部構造に著しい相違があることになる。
- (2) Cu-Ge合金の比抵抗を注意深く高温から徐冷しながら測定すると、予想以上に高い温度（700℃前後）においてすでに比抵抗の温度係数に変化を示し、内部構造に変化を来たしていることが推測される。

第5章は、固溶体Cu-Ge合金の急冷後の電気抵抗変化に関する研究にあてられており、本研究の中核をなす部分である。

Cu-7.02 at% GeおよびCu-8.68 at% Ge合金とCu-1.037 at% Al合金は急冷後の低温焼鈍による比抵抗の変化が極めて類似した挙動を示す。他方Cu-4.41 at% Ge合金はCu-2.077 at% Ni合金と類似した比抵抗変化を示す。（第1図、第2図参照）このことから固溶体Cu-Ge合金はGeの高濃度側で短範囲規則が形成され、低濃度側で短範囲凝集が形成される傾向にあることが推測されることが述べられている。著者はこのような α 相内を2分するような溶質原子の分布の仕方は電子論的にも暗示されていたことをはじめて指摘した。電子論的にはMattuckによって、短範囲規則度（ α_i ）を導入した場合の固溶体中の伝導電子のエネルギーと状態密度との関係が求められている。それによると溶質原子の濃度が低いときには、溶質原子が短範囲凝集を形成した方が状態密度が高く安定となる。しかしある濃度より高くなると、溶質原子が短範囲規則を形成した方が伝導電子に対する系の状態密度が高くなることが示されている。

溶質原子の不規則な分布状態（そのときの比抵抗 $\rho_{R.D.}$ ）から短範囲規則または短範囲凝集の形成（そのときの比抵抗 $\rho_{S.R.}$ ）はいずれも固溶体の比抵抗を増加させる。しかしこれらの微細構造が大きくなり成長する（そのときの比抵抗を $\rho_{S.L.}$ ）と、不規則な状態の比抵抗（ $\rho_{R.D.}$ ）よりも合金の比抵抗は著しい減少を示す。比抵抗が最も大きくなるときは内部構造が最も伝導電子の散乱に効果的となるときのときである。結局、内部微細構造と合金の比抵抗との関係が

$$\rho_{S.L.} < \rho_{R.D.} < \rho_{S.R.}$$



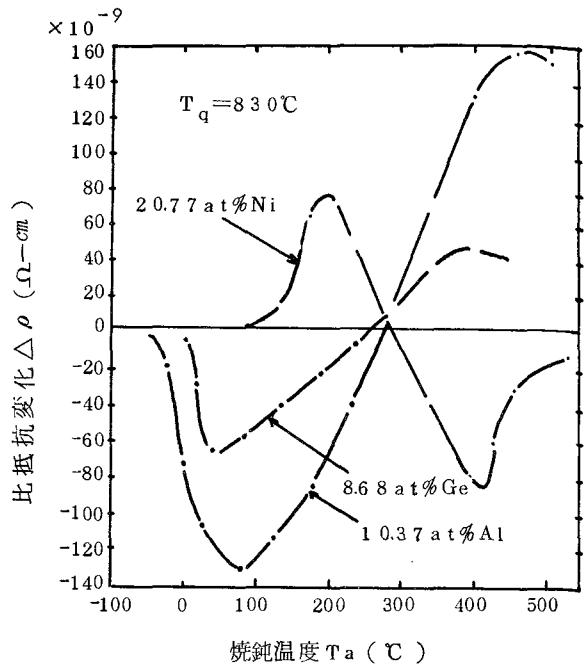
第1図 Cu-Ge合金の急冷後の等時焼鈍曲線

であるとする、矛盾なく実験事実を説明しうることが述べられている。

急冷後の低温焼鈍で比抵抗が著しく減少する温度で長時間焼鈍したCu-1.037 at% Al合金を透過電顕観察すると、制限視野回折図形中に極めて微弱な規則格子斑点が認められた。この実験事実は極めて大きい成果であることが強調されている。そしてCu-Ge合金でもGeの高濃度側では小領域の規則格子の形成があることが電気抵抗の測定から考えられることが述べられている。

第6章では、液体Cu-Ge合金中のGeの活量について検討するために、Cu-Ge合金の蒸気圧の測定を行なった。その結果からも固溶体Cu-Ge合金は、その固溶体中に臨界組成(X_c)があることが暗示され、Geの低濃度側で同種原子の結合が、高濃度側では異種原子同志の結合が強いことが考えられることが述べられている。

第7章は液体窒素中での引張変形による加工硬化と電気抵抗変化の研究にあてられ、第5章で述べられた固溶体Cu-Ge合金の特徴をさらに明らかにするうえで重要な部分をなすと同時に、第9章への契機となるものである。本章の結果をまとめると、



第2図 Cu-Ge, Cu-AlおよびCu-Ni合金の等時焼鈍曲線

(1) 7.02 at% Ge 以上と 4.41 at% Ge 以下の固溶体 Cu-Ge 合金では、応力-歪曲線や引張変形による比抵抗の変化 ($\Delta\rho$) の仕方に明らかな相違が認められる。

(2) 比抵抗-歪の関係から、積層欠陥による比抵抗の寄与 (K) はほぼ $1.2 \times 10^{-11} \Omega\text{-cm}^2$ となり、Ge の高濃度側の合金では、加工による比抵抗変化 ($\Delta\rho$) の 80% は積層欠陥による増加である。

(3) 興味ある現象として、Cu-4.41 at% Ge 合金を液体窒素中で変形した後に室温付近で時効すると、歪量が 13~14% の場合には $\Delta\rho$ は増加し、急冷後の低温焼鈍による比抵抗の増加に対応しているようである。しかし歪量が 9% の場合には、室温付近の時効によって $\Delta\rho$ は減少する。この比抵抗の挙動から、時効中の $\Delta\rho$ の増加を拡張転位間の積層欠陥への溶質原子の偏析による拡張転位間の積層欠陥の拡張によるとするのは妥当ではないようである。

(4) 液体窒素中で固溶体 Cu-Ge, Cu-Al および Cu-Ni 合金に 9% の歪を与えた後に $-78^\circ \sim -400^\circ\text{C}$ の温度範囲で等時焼鈍を行なうと、Cu-Al および Cu-Ni 合金は急冷後の等時焼鈍曲線とその形はほとんど変わらない。ところが、Cu-Ge 合金では、急冷後の等時焼鈍曲線の形は全く認められなくなってしまふ。これは固溶体 Cu-Ge 合金においては、転位や積層欠陥の存在によって内部微細構造の存在が不安定になるためと考えられる。このことから、固溶体 Cu-Ge 合金では、実用上の問題として重要な焼鈍硬化現象は生じないであろうことが予想されることなどが述べられている。焼鈍硬化については第 9 章で述べる。

第 8 章では変形中の溶質原子の挙動を検討するために、Cu-4.41 at% Ge 合金の不連続降伏現象 ($70^\circ \sim 224^\circ\text{C}$) や種々なる温度で変形した場合の比抵抗の変化を調べた。これらの結果をまとめると、

(1) 不連続降伏現象から得られた転位しん近傍での空孔の移動の活性化エネルギーは 0.24 eV であり、 -195°C での変形中においてさえ、マトリックス中の内部微細構造に影響を与えたり、転位への溶質原子の偏析を可能にすることが考えられる。

(2) 変形温度 (歪量 13%) に対する比抵抗の増加比 $\Delta\rho/\rho_0$ (ρ_0 は加工前の比抵抗) の曲線において、 $-100^\circ\text{C} \sim 20^\circ\text{C}$ の間で $\Delta\rho/\rho_0$ の異常なピークが現われることが観察された。ピークを示す温度で変形された Cu-4.41 at% Ge 合金は室温付近の時効で $\Delta\rho/\rho_0$ は加工直後よりも減少する。しかし -195°C で変形した場合には、 $\Delta\rho/\rho_0$ は増加する。このことから積層欠陥への溶質原子の偏析によって積層欠陥の幅が拡張するということはまず期待されなく、内部微細構造の変化が低温焼鈍による電気抵抗の変化に現われているとみなすのが妥当であること等が述べられている。

第 9 章では、固溶体 Cu 合金の塑性変形と焼鈍硬化を検討した。その結果をまとめると、

- (1) 第7章から予想されるように、Cu-Ge合金ではCu-Al合金のような著しい焼鈍硬化現象（比較的狭い温度範囲でおこる）は認められなかった。しかし耐軟化性はCu-Ge, Cu-NiおよびCu-Al合金のいずれにも広い温度範囲で認められた。また焼鈍硬化をおこす固溶体Cu-Al合金は、室温での加工によって電気抵抗の増加比 $(\Delta\rho/\rho_0)$ がCu-GeやCu-Ni合金にくらべてはるかに大きい。焼鈍硬化の主な原因はマトリックス中の内部微細構造の形成によるものであり、耐軟化性は化学的相互作用によるものであると考えられる。
- (2) Cu-10.37 at% Al合金の等温焼鈍によるX線の(111)と(200)回折線のピークシフトの回復は2段に起こり、焼鈍硬化が2段におこることと対応している。Cu-Ge合金では回復によるピークシフトに明瞭な2段階の変化は認められない。
- (3) 溶質原子の電場勾配のまわりにおよぼす範囲の大きさを示す尺度となるwipe-out数(n)は固溶体の性質を考える上で極めて重要な量であることの認識を新たにすべきことを強調した。内部微細構造の安定性にこの概念を適用すれば、次のようになるであろう。Cu中のGeのwipe-out数はAl, ZnおよびNiにくらべればはるかに大きい。そのためにGe原子が相互に接近して内部微細構造（例えば小領域の規則格子）を形成することが、wipe-out数の小さい原子にくらべれば困難となり、それが焼鈍硬化を起こすほどに成長させないであろうことが提唱されている。従来の焼鈍硬化に関する研究をまとめてみると、焼鈍硬化をおこす合金はwipe-out数(n)が30以下となっていることが指摘されること等が述べられている。

第10章は総括にあてられている。本研究で得られた知見は、

- (1) Cu-Ge合金では臨界組成(X_c)が確かに存在すること。そして X_c は

$$4.41\% \text{ Ge} < X_c < 7.02\% \text{ Ge} \text{ の範囲にある。}$$

固溶体Cu-Ge合金の内部構造は

$$X < X_c \text{ なる組成では短範囲凝集}$$

$$X > X_c \text{ なる組成では短範囲規則}$$

が形成されていることが、Cu-Ni合金, Cu-Al合金との比較から推測される。このことは電子論的にも裏づけられることをはじめて指摘した。

- (2) 内部微細構造と比抵抗との関係が

$$\rho_{S.L.} < \rho_{R.D.} < \rho_{S.R.}$$

とすると内部構造の変化による抵抗の変化 $(\Delta\rho)$ をすべて矛盾することなく説明することが可能となること。またこの関係は電気抵抗の理論とも一致している。

電気抵抗が著しく減少する内部構造($\rho_{S.L.}$)を形成するような熱処理を施したCu-10.37 at% Al合金では、小領域の規則格子が形成されていることが透過電顕観察で認められた。

(3) 積層欠陥による比抵抗 ($\rho_{s.t.}$) は、 β を積層欠陥頻度とすると、Cu-Ge 合金では

$$\rho_{s.t.} = 1.2 \times 10^{-11} \beta \Omega\text{-cm}^2$$

であり、積層欠陥エネルギーの低い高濃度側の Cu-Ge 合金では、引張変形による比抵抗の増加 ($\Delta\rho$) の 80% は積層欠陥によるものである。

積層欠陥への溶質原子の偏析に伴う拡張転位間の積層欠陥の幅の拡張は、本研からは否定的であった。

(4) Cu-Ge 合金には焼鈍硬化現象は認められなかった。しかし Cu-Al, Cu-Ni 合金にみられる耐軟化性は認められた。Cu-Al 合金で認められるような顕著な焼鈍硬化の原因は安定な内部微細構造の形成によるものであること。また 3 種類の合金に共通にみとめられた耐軟化性は化学的相互作用によるものであること等を硬度の温度依存性から推測した。

内部微細構造の相対的な安定度の目安になるものとして、wipe-out 数の導入を試みた。焼鈍硬化が認められる Cu 合金の溶質原子の wipe-out 数は 30 以下であることを指摘した。

審査結果の要旨

固溶体銅合金には溶質原子が無秩序に混合しているとしては説明できない現象が観察されており、内部微細構造として溶質原子の凝集あるいは短範囲規則の存在が予想されている。本論文は、内部微細構造として凝集があるという Cu-Ni 合金と、短範囲規則があるという Cu-Al 合金とを比較試料として、研究のほとんどなされていない Cu-Ge 合金の性質変化やその基をなす内部微細構造に対する知見をうることを目的とし、これによって固溶体銅合金の特性を明らかにしようとしたものである。論文は 10 章からなっている。

第 1 章は緒論である。

第 2 章は研究方法に対する検討で、Cu-Ge 合金に対しては、各種処理後の電気抵抗変化の測定が内部微細構造を知る手がかりとして適切であることが述べられている。

第 3 章は試料と具体的な実験方法について述べられている。

第 4 章では、焼鈍状態における Cu-Ge 合金の電気抵抗値と格子定数の測定結果から、6 原子% を境として合金の内部微細構造に差異を生ずることを知った。

第 5 章では、急冷直後の電気抵抗値および昇温加熱によるその変化の測定結果から、6 原子% 以下の低濃度側では凝集、高濃度側では短範囲規則が形成されることを結論した。

第 6 章では、融体の Cu-Ge 合金中のゲルマニウムの活量を蒸気圧の測定から検討し、前章の結論の正当さの裏付けを行なった。

第 7 章では、液体窒素中での引張り変形時あるいは変形後の等時焼鈍等による電気抵抗変化の測定から、Cu-Ge 合金は内部微細構造形成の傾向が他の銅合金より弱く、かつ高濃度の合金では電気抵抗に対して転位の拡張による積層欠陥の寄与が大きいことを知った。

第 8 章では、引張り変形における不連続降伏現象や、種々の温度での変形時の電気抵抗変化の測定から、上記の結果を再確認した。

第 9 章では、以上の結果から Cu-Ge 合金ではいわゆる低温焼鈍硬化が生じにくいことを予想し、実験でそれを確かめ、さらにその根本原因を銅中のゲルマニウム原子の wipe-out 数の大きいことに帰し、低温焼鈍硬化の大きい合金系は溶質原子の wipe-out 数の小さいことが必要であると結論した。

第 10 章は総括である。

以上要するに本論文は、固溶体 Cu-Ge 合金の内部微細構造を主に電気抵抗測定から決定したものであって、低濃度合金で凝集であったものが高濃度合金では短範囲規則になるという結果や、低温焼鈍硬化を示すべき条件の解明などは、ひろく固溶体合金を実用化する場合に有益な知見であり、金属工学に貢献するところすくなくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。