

氏名	小池通崇
	こいけみつたか
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第555号
学位授与の日付	昭和53年5月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科金属加工学専攻
学位論文題目	STUDY ON THE VACANCY-SOLUTE INTERACTION IN DILUTE ALUMINIUM ALLOYS (稀薄アルミニウム合金における原子空孔と溶質原子の相互作用 に関する研究)
論文調査委員	(主査) 教授 高村仁一 教授 足立正雄 教授 村上陽太郎

論文内容の要旨

この論文は、アルミニウム合金における原子空孔と溶質原子の相互作用を知る目的で、4種の稀薄合金における凍結原子空孔濃度を電気抵抗法により精密測定し、熱平衡に対応する状態での空孔形成の有効エネルギーを知ることにより、原子空孔と溶質原子の結合エネルギーおよび結合エントロピーを系統的に評価し、案出した経験則に理論的裏付けを試みたもので、9章から成っている。

第1章は緒言で、アルミニウム合金における空孔・溶質の相互作用に関する従来の理論的ならびに実験的研究を概説し、本研究の位置づけとその目的とが述べられている。とくに、原子空孔と溶質原子の結合エネルギーの値については、急冷実験と拡散実験の間にみられるように、研究手段により著しい不一致が存在し、測定法自体に検討さるべき問題が残されており、また空孔と溶質の結合に伴う格子振動変化に由来する結合エントロピーに至ってはほとんど知られておらず、これらに対して急冷法による精密実験がその解決に有効であることを述べている。

第2章では、高温からの急冷により実際に凍結される原子空孔濃度を用いて、熱平衡に対応する理想的急冷状態をうるための実験条件、すなわち試片寸法効果を利用する冷却速度の無限大への外挿法、急冷歪による試片寸法の補正、標準状態における溶質の均一分散のための熱処理、および稀薄合金における空孔形成の有効エネルギーを電気抵抗法で求めるために必要な溶質に捕捉された空孔と自由な空孔との濃度比が急冷温度にかかわらず一定となるような急冷材の低温短時間時効処理、などの諸条件を詳細な解析によって策定したことを述べている。さらに、求められた有効エネルギーの溶質濃度による変化を利用して空孔と溶質の結合エネルギー (E_B) と結合エントロピー (S_B) を分離して評価する方法を示している。

第3, 4, 5, 6章はそれぞれ、稀薄 Al-Zn, Al-Si, Al-Mg, および Al-Ag 合金についての実験結果とその解析、ならびにその考察を述べたものである。求められた E_B の値は上記4種の合金についてそれぞれ、0.02, 0.07, 0.04 および 0.01 eV と従来の値に比べてかなり小さく、Peterson らを始めとする拡散実験と多くの急冷実験との間の長年にわたる矛盾を解消したばかりでなく、これらの値は拡散実験を

はじめ現在まで用いられている諸種の測定手段による結果にくらべて極めて高い精度を示している。また S_B の値は上記4種の合金についてそれぞれ、 $-4.0k$ 、 $-1.7k$ 、 $-2.7k$ および $-5.1k$ (k はボルツマン定数)とその絶対値は大きく、高温での結合自由エネルギーへの寄与は非常に重要である。求められた S_B の負号は空孔の溶質への結合に際して原子振動数が減少することを意味するが、第3章では格子振動の立場からその理論的考察を行っている。

第7章では、アルミニウム合金におけるG. P. ゾーンの析出機構における原子空孔の役割が、Girifalcoらの cyclic pump モデルの妥当性をめぐって論じられている。このモデルではゾーンに到達した空孔と溶質との結合の自由エネルギーが無視しうるほど小さいことを先験的に仮定しているが、その根拠としてゾーン周辺の整合歪によって格子振動が変化しそのため S_B が変化して結合の自由エネルギーが減少しうることを指摘し、このモデルに理論的支持を与えた。実際に局所的振動数変化を考え、結合エントロピーの変化する条件をG. P. ゾーン析出型の Al-Zn, Al-Mg および Al-Ag 合金について計算し、整合歪などに妥当な値を得ている。

第8章は、以上において求められた原子空孔と溶質原子の結合に関するエネルギーとエントロピー、ならびに空孔・溶質原子対の電気抵抗率への寄与などについての総合考察である。まず、得られた E_B の値は、その高い精度のゆえに、 E_B の理論計算における擬ポテンシャル法の有用性を支持する結果となっているばかりでなく、その値は溶質原子のイオン芯半径と原子価とにより記述されることを見出し考察を加えている。また原子振動数の減少を意味する S_B の負号は、溶質原子から空孔への局所的な電子移動を示唆することを、Zimanらの方法により Thomas-Fermi の方程式をイオン芯半径のところで境界条件を用いて解くことによって明らかにした。また、この電子移動率は空孔・溶質対の電気抵抗率への寄与とも対応することを指摘した。さらに S_B の値が溶媒と溶質のデバイ温度比に比例する経験則を案出し、その意義づけを行っている。

第9章は総括で、以上の結果を要約したものである。

論文審査の結果の要旨

合金における溶質原子の拡散を律速する原子空孔と溶質原子の結合エネルギーに関しては、研究者間に著しい不一致があり、測定法自体に克服さるべき問題が残されている。また空孔と溶質の結合に伴う格子振動変化に由来する結合エントロピーに至ってはほとんど知られていない。本論文は、4種のアルミニウム稀薄合金における凍結原子空孔濃度を電気抵抗法により精密測定し、熱平衡状態に対応する条件での空孔形成の有効エネルギーを知ることにより、原子空孔と溶質原子の結合エネルギーおよび結合エントロピーを実験的に評価し、案出した経験則に理論的考察を加えたもので、主な結果は下記のとおりである。

1) 高温からの急冷により凍結される原子空孔濃度を用いて、熱平衡に対応する理想的急冷状態をうるために、冷却速度の無限大への外挿法・溶質の均一分散・急冷歪の補正・急冷後の低温短時間時効処理などの実験的諸条件を確立し、稀薄合金における原子空孔形成の有効エネルギーを求め、その溶質濃度による変化を利用して、原子空孔と溶質原子の結合エネルギー (E_B) と結合エントロピー (S_B) を分離して評価することに成功した。

2) 4種の稀薄合金 (Al-Si, -Mg, -Zn, -Ag) で得られた E_B はいずれも 0.1 eV よりかなり小さく, Peterson らを始めとする拡散実験と多くの急冷実験との間の長年にわたる不一致が解消されたばかりでなく, 得られた値の高い精度のゆえに, E_B の理論計算における擬ポテンシャル法の有用性を支持する結果となっている。また, E_B の値を溶質原子のイオン芯半径と原子価とにより記述しうる経験式を見出し考察を加えている。

3) 4種の稀薄合金における S_B の絶対値は大きく, 高温での結合自由エネルギーへの寄与は極めて大きい。また S_B の符号は空孔・溶質の結合による原子振動数の減少を意味する。これは主として溶質原子から空孔への局所的な電子移動率によって支配されることを, Ziman 流に Thomas-Fermi 方程式を解くことによって指摘している。また, この電子移動率は空孔・溶質対の電気抵抗率への寄与とも対応することをも指摘した。さらに S_B の値が溶媒と溶質のデバイ温度比に比例する経験則を見出し, その意義づけを行っている。

4) 合金における G. P. ゾーンの析出機構として広く受け入れられている Girifalco らのモデルにおける先験的仮定の妥当性を, ゾーン周辺の整合歪による格子振動変化のために S_B が変化し空孔・溶質の結合自由エネルギーが減少するためであるとして, その理論的根拠をはじめて明らかにした。

以上を要するにこの論文は, アルミニウム合金における原子空孔と溶質原子の相互作用に関する系統的な研究を行い, 原子空孔と溶質原子の結合エネルギーおよびエントロピーを記述しうる経験則を案出し, その理論的裏付けを試みたもので, 学術上実際上寄与するところが少なくない。

よって, 本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。