

氏 名	仲 田 清 智 なか た きよ とも
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 652 号
学位授与の日付	昭 和 55 年 3 月 24 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	金における点欠陥と溶質原子との相互作用

(主 査)
論文調査委員 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、金属の照射損傷や拡散現象において基本的な役割を演ずる点欠陥と溶質原子との相互作用を知る目的で、系統的に選ばれた特定不純物を含む Au を用いて、電子照射や急冷凍結法により導入された過剰の点欠陥の回復過程の解析を行い、点欠陥と溶質原子の結合エネルギー、格子間原子と溶質原子との安定配位構造、あるいは原子空孔と溶質原子のペアの拡散機構などを明らかにしようとしたもので、6章から成っている。

第1章は緒言で、点欠陥と溶質原子との相互作用に関する従来の研究を概観し、その相互作用を溶質原子の特性と関連させて系統的に調べた研究がほとんどないことを指摘するとともに、本研究の目的とその位置づけを述べている。また、粒子線照射などにおいては極微量の不純物の存在によって損傷量が著しく変化するので、試料として高純度の Au (99.9999%) を用いて、制御された量の特定不純物を導入する必要があることを指摘している。

第2章では、特定不純物の導入法や点欠陥の導入法、およびその他の実験方法が述べられている。特定不純物の導入には、原試料の純度を損なうことのない蒸着・拡散法を採用し、また点欠陥の導入には線型加速器による電子照射と熱平衡にある原子空孔を凍結する急冷法を用いている。とくに電子照射には試片を液体窒素中に浸漬したまま照射しうる独自の装置を考案している。点欠陥の測定には、精密電気抵抗法を主要な手段として、必要に応じて、陽電子消滅法や超高圧電子顕微鏡内照射により形成される点欠陥凝集体を直接観察する方法をも併用した。

第3章では、点欠陥と特定不純物との相互作用について、溶質の電価および原子径に着目して整理を試みた結果が述べられている。高純度 Au の78K電子照射材の回復過程は、 α , β , γ , δ の4つの段階に大別される。段階 α と β は格子間原子の小集合体の崩壊に関連し、 γ と δ は空孔型欠陥の移動消滅する過程であるが、いずれも微量の不純物の存在により顕著な変化をうけることをまず明らかにした。ついで、約20種の特定不純物を導入した電子照射材の損傷量およびその回復段階の大きさを検討し、格子間原子と不純物原子との間では、弾性的相互作用が最も重要であることを結論している。また、Pb や Sn など原子

径の大きい元素を導入した照射材と、Cu や Ni のように小さな原子径をもつ元素を導入したものとは、互いに相異なる特徴的な回復過程を示すが、これは不純物による格子間原子の捕捉形態すなわち安定配位構造の差違に起因することを指摘している。さらに、空孔型欠陥の回復過程である段階 δ は、多価元素の Sn, Pb, Sb や Mn などによって顕著な影響をうけることを見出し、これらの元素は原子空孔と強い相互作用をもつであろうことを予測している。

第4章では、原子径の小さい Cu や Ni の導入材にみられる際立って鋭い回復段階 α と β について詳細に検討し、これらの元素と格子間原子の結合エネルギーおよび安定配位構造を論じている。すなわち、精密な電気抵抗測定による活性化エネルギーの決定とそれから得られるジャンプ数の考察、ならびに超高圧電子顕微鏡内照射により形成される格子間原子型転位ループ密度の照射温度による変化の検討などにより、段階 α は不純物原子と格子間原子とから成る $\langle 100 \rangle$ 亜鉛型欠陥の解離、段階 β はその複合亜鉛型欠陥の解離消滅によるものであることを明らかにした。また、とくに興味ある後者の複合欠陥の解離エネルギーは、Cu の場合 0.57 eV, Ni の場合 0.51 eV と非常に大きいことを指摘し、反応速度論を用いた理論計算によりその解離消滅機構の妥当性を裏付けている。

第5章では、Au-Sn 合金において原子空孔と溶質原子とがペアのまま移動する拡散機構が述べられている。すなわち、理論的にはその可能性が指摘され乍ら、長い間その実験的証拠が得られなかった空孔(V)と溶質原子(S)とのペア運動の存在が、Sn などの多価元素を溶質とする場合に発見された。とくに Au-Sn 合金における凍結空孔の複雑な回復過程を、VS ペアの移動による高次複合体 (VS_2 , V_2S_2 など) の形成およびその分解反応により統一的に説明し、計算機実験による回復曲線の厳密な再現から、VS ペアの移動エネルギー (0.56 eV) およびその結合エネルギー (0.40 eV) を決定した。また、VS ペア移動の機構を溶質拡散とくにその相関因子との関連で考察し、このようなペア運動は、その結合エネルギーが大きく、かつ溶質原子周辺の格子振動数の著しい低下を伴う場合にみられることを指摘している。

第6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

粒子線照射による金属の損傷度は微量の不純物の存在により、また合金における溶質原子の拡散速度は溶質の種類によって著しい影響をうける。前者は主として溶質原子と格子間原子との相互作用、後者は原子空孔との相互作用の大きさに依存する。しかし、このような点欠陥と溶質原子との相互作用が、溶質のいかなる特性に支配されるかの基本的問題は、まだほとんど解明されていない。この論文は、典型的な一価貴金属の Au を用いて、電気抵抗精密測定を主要な手段とし、陽電子消滅法や超高圧電子顕微鏡法などを併用して、電子照射および急冷凍結法により導入された過剰の点欠陥と溶質原子との相互作用を検討したもので、主な結果は下記のとおりである。

1) 電子照射された高純度 Au (99.9999%) における点欠陥の回復過程は、格子間原子小集合体の崩壊に関連する段階 α と β および空孔型欠陥の移動消滅する段階 γ と δ の4つに大別されるが、 α と β はとくに微量の不純物により著しい変化をうける。

2) 約20種類の特定不純物を蒸着・拡散法で導入した電子照射材の損傷量と回復段階の大きさとの検討

から、格子間原子と不純物原子との間では弾性的相互作用が最も重要であることを結論した。また、Pb や Sn などの原子径の大きい元素と、Cu や Ni などの小さい元素とは相異なる特徴的な回復過程を与えるが、これは不純物による格子間原子の捕捉形態すなわち安定配位構造の差違に起因することを指摘している。

3) 原子径の小さい Cu や Ni の導入材にみられる際立って鋭い回復段階 α と β について精密な解析を行い、前者の段階は不純物原子と格子間原子から成る $\langle 100 \rangle$ 亜鉛型欠陥の解離、後者はその複合亜鉛型欠陥の解離によることを明らかにした。また、特に興味ある後者の複合欠陥の解離エネルギーを 0.57 eV (Cu) および 0.51 eV (Ni) と評価し、反応速度論を用いた理論計算によりその解離消滅機構の妥当性を裏付けている。

4) 理論的にはその可能性が指摘されながら長い間その実験的証拠の得られなかった原子空孔 (V) と溶質原子 (S) のペア運動の存在が、Sn などの多価元素を溶質とする場合に発見された。とくに Au-Sn 合金における凍結空孔の複雑な回復過程を、VS ペアの移動による高次複合体 (VS_2 , V_2S_2 など) の形成・解離反応により矛盾なく説明し、計算機実験による回復過程の厳密な再現により VS ペアの移動エネルギー (0.56 eV) およびその結合エネルギー (0.40 eV) を決定し、溶質拡散理論における未解決の相関因子への VS ペア移動の役割を明らかにしている。

以上を要するにこの論文は、金属の照射損傷や拡散現象に基本的役割を果す点格子欠陥と溶質原子との相互作用に関する一般則を知る目的で、典型的な面心立方金属である Au に多数の特定不純物を導入して系統的な研究を行い、相互作用の大きさに及ぼす溶質原子の特性を明らかにしたもので、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。