

氏 名	岡 崎 謙 二
	おか ざき けん じ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 155 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 42 年 5 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	Study on the vacancy-solute interaction in dilute Al-Mg and Al-Si alloys

(稀薄 Al-Mg および Al-Si 合金における空孔と溶質原子と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、マグネシウムあるいはシリコンを含む稀薄アルミニウム合金を高温から急冷して、熱平衡的に存在する原子空孔を結晶内に凍結し、その凍結空孔の濃度を電気抵抗的に測定して、稀薄合金における原子空孔の形成エネルギーを求め、これに基づいて原子空孔と溶質原子の相互作用、とくにその結合エネルギーとエントロピー変化などの物理量を評価したものであって、6章から成っている。

第Ⅰ章は緒論で、金属結晶における原子空孔に関する従来の理論的ならびに実験的研究を概説し、なかでも原子空孔と溶質原子の結合エネルギーの評価に関する従来の諸方法がいずれも結合エントロピーを無視しており、したがって真の結合エネルギーを原理的に正しく求めるには至っていない点を指摘し、本研究では凍結原子空孔の殆んどすべてが溶質原子に捕捉される“nearly all-bound”の状態を実験的に達成してはじめて、正しい結合エネルギーばかりでなく、結合に際してのエントロピー変化をも電気抵抗測定によって評価しうることを述べている。

第Ⅱ章は、純アルミニウム (99.999%) の凍結原子空孔による電気抵抗増加量から、原子空孔の形成エネルギーおよび原子空孔の電気抵抗への寄与などを求めた結果を述べたものである。この実験において著者は、試片の寸法効果を利用して、実験結果の零寸法への外挿によって理想的急冷の条件に対応する状態を求め、これにより純アルミニウムにおける原子空孔の形成エネルギーとして、0.76 eV の値を得た。また本実験の結果と Simmons らが別の方法で求めた原子空孔の熱平衡濃度とを組み合わせ、単一原子空孔の電気抵抗への寄与として 2.5×10^{-6} ohm. cm/at. % を与えた。

第Ⅲ章は、0.05~0.5 at. % Mg あるいは 0.02~0.1 at. % Si を含む稀薄アルミニウム合金の凍結空孔による電気抵抗増加量の測定結果を述べたものである。稀薄合金では純金属の場合とは異なり、試片内の溶質原子の均質分散にとくに留意する必要があることを指摘し、Al-Mg (>0.2 at. %) 合金の炉冷焼鈍材には GP ゾーン、Al-Si (>0.05 at. %) 合金のそれには Si の偏析のあることを確かめ、このような場合には低温 (<200°C) からの急冷によって均質固溶処理を施して試片の標準抵抗値とすることを提案

した。このようにして凍結空孔による電気抵抗増加量から求められた原子空孔の形成エネルギーは溶質濃度の増加と共に減少する。このことは原子空孔と溶質原子の結合エネルギーが正の値をもつことを意味する。それにもかかわらず稀薄アルミニウム合金の急冷による電気抵抗増加量は純アルミニウムのそれよりも小さい。この事実は、原子空孔が溶質原子に捕捉されると電気抵抗への寄与が小さくなることを意味する。この事実の発見こそ正しい結合エネルギーの評価に不可欠な nearly all-bound の概念の確立の端緒となったものである。

第IV章には、原子空孔と溶質原子の結合エネルギーやエントロピーの評価に必要な nearly all-bound の状態を達成するための低温短時間時効と、それに基づく上記の物理量の計算結果が示されている。すなわち稀薄合金の急冷試片内には、溶質原子に捕捉された原子空孔と捕捉されない自由空孔とが混在するため、電気抵抗的に求められる原子空孔の形成エネルギーの値は、原子空孔濃度そのものと温度との関係から求められる値とは必ずしも一致しない。自由空孔の殆んど全てが溶質原子に捕捉される nearly all-bound の状態を得てはじめて両者の値は一致する。この状態は、低温短時間時効たとえば0.05 at. % Mg および 0.02at. % Si を含む合金では急冷後 -20°C で15秒以内に得られる。このような状態が2種以上の溶質濃度の稀薄合金で得られれば、原子空孔の熱平衡濃度式を用いて、原子空孔と溶質原子の結合エネルギーばかりでなく結合エントロピーをも正しく評価することができる。このようにして得られた結合エネルギーは、Mg原子およびSi原子に対してそれぞれ 0.13 eV および 0.18 eV であり、結合の際のエントロピー変化はそれぞれ $-1.3k$ および $-1.8k$ (k はボルツマン定数) である。また原子空孔と溶質原子の対の電気抵抗への寄与として、Mg 原子あるいは Si 原子と結合した場合、それぞれ 1.5×10^{-6} および 1.6×10^{-6} ohm. cm/at. % が得られた。

第V章では、凍結原子空孔が溶質原子に捕捉される過程を解析し、原子空孔の移動に要するエネルギーを求めた結果が述べられている。すなわち純アルミニウムの場合とは異なり、稀薄合金では原子空孔同志の衝突により形成される複空孔の濃度が少ないため、空孔が溶質原子に捕捉される反応は殆んど単一原子空孔の移動によって律速される。このため稀薄合金では低温時効曲線から原子空孔の移動エネルギーが容易に求められ、その値として 0.62 eV が得られた。この値は電子計算機による反応追跡の結果ともよく一致する。

第VI章は以上の総括である。

論文審査の結果の要旨

この論文は、熱平衡的に存在する多数の原子空孔を高温からの急冷により結晶内に凍結し、その原子空孔濃度を電気抵抗的に精密に測定して、稀薄合金における原子空孔の形成エネルギーを求め、これに基づいて原子空孔と溶質原子の相互作用、とくにその結合エネルギーとエントロピー、その他の基本的性質を明らかにしたものである。

著者はまず純アルミニウムにおける原子空孔の形成エネルギーを知るために、原子空孔の理想的凍結すなわち熱平衡に対応する条件を試片の寸法効果を利用して求め、これにより原子空孔の形成エネルギーとして 0.76 eV の値を得た。この結果と Simmons らが別の方法で求めた原子空孔の熱平衡濃度とを組合

わせて、単一空孔の電気抵抗への寄与として 2.5×10^{-6} ohm.cm/at. % を得た。

次いで著者は、稀薄合金の均質固溶処理に特に留意して、0.05~0.5 at. % Mg および 0.02~0.1 at. % Siを含むアルミニウム合金の凍結原子空孔による電気抵抗増加量を測定し、これらの合金における原子空孔の形成エネルギーが溶質濃度の増加と共に減少すること、および溶質原子に捕捉された原子空孔の電気抵抗への寄与が自由空孔のそれに比べて小さいことを見出した。前者の事実は、原子空孔と溶質原子の結合エネルギーが正の値をもつことを意味する。また後者の事実、すなわち原子空孔が溶質原子に捕捉されると電気抵抗への寄与が小さくなることを利用して、急冷後の短時間時効により原子空孔の殆んどが溶質原子に捕捉されてしまう“nearly all-bound”の状態を達成させ、この場合にはじめて真の空孔形成エネルギーが電気抵抗的に求められることを指摘した。このような短時間時効による nearly all-bound の状態が2種類以上の溶質濃度の稀薄合金で達成されれば、統計熱力学的に求められる原子空孔の濃度式を用いて、原子空孔と溶質原子の結合エネルギーばかりでなくエントロピーをも正しく評価することができる。このようにして得られた原子空孔とMg原子あるいはSi原子との結合エネルギーはそれぞれ 0.13 eV および 0.18 eV であり、結合の際の原子振動の変化によるエントロピー変化量は $-1.3k$ および $-1.8k$ (k はボルツマン定数) である。また原子空孔と溶質原子の対の電気抵抗への寄与として、Mg原子あるいはSi原子と結合した場合、それぞれ 1.5×10^{-6} および 1.6×10^{-6} ohm.cm/at. % が得られた。

最後に著者は、凍結原子空孔が溶質原子に捕捉される過程を検討し、純アルミニウムにおける従来の実験では避けられない複空孔の問題の介入なしに、反応を律速する原子空孔の移動に要するエネルギーが稀薄合金では単純に求められることを見出し、実際に低温時効過程の解析から 0.62 eV の値を得た。この値は計算機による反応追跡の結果ともよく一致する。

これを要するに本論文は、マグネシウムあるいはシリコンを含む稀薄アルミニウム合金における原子空孔と溶質原子の結合エネルギー、とくに結合の際の原子振動の変化にもとづくエントロピー変化を原理的に正しく評価したばかりでなく、稀薄合金を用いれば原子空孔の移動のエネルギーが単純明快に求められることを示したもので、学術上、工学上寄与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価値あるものと認める。