

種々の温度で規則化した Cu-15at%Pd 合金の 昇温過程中的電気抵抗変化と熱的挙動

三井 和博・万代 敏夫・高橋 正雄

Thermal Behavior and Change in Electrical Resistivity
During Continuous Heating in Cu-15at%Pd alloys
Ordered at Various Temperatures

Kazuhiro MITSUI, Toshio BANDAI and Masao TAKAHASHI

Abstract

The thermal behavior during continuous heating in Cu-15at%Pd alloys annealed at various temperatures is investigated by the differential scanning calorimetry (DSC) and the results are compared with the changes in anti-phase domain (APD) morphology and electrical resistivity during continuous heating in these alloys. Direct observation of APDs by electron microscopy shows that the size of APDs of the sample heated at a rate of 1 K/min till the higher temperature near order-disorder transition temperature (T_c) is larger than that heated till the lower temperature but the degree of long-range order near T_c becomes considerably small. The relative magnitude and temperature dependence of electrical resistivity at 328 K is closely related to the order parameter obtained from DSC curve of each sample, depicting the degree of long-range order. The changes in electrical resistivities deduced from the thermal behavior, i.e. calculated from the changes in order parameters during heating, for two samples are in good agreement with the results obtained by the electrical measurement. It is found that the increase of electrical resistivity below T_c is ascribed to the larger thermal component of electrical resistivity at ordered state.

1. 緒 言

一般に、規則合金の電気抵抗はその合金の規則状態によって大きく異なり、規則化が進むにつれて減少することが多い。これは規則化によって成分原子の配列の周期性が増大し、電子のイオンによる散乱が減少することによって、電子の平均自由行程が長くなるためである¹⁾。しかしながら、 Au_3Cu や Pd_3Fe のような合金では、電気抵抗は規則化にともなって増大することが知られている^{2,3)}。この原因は必ずしも十分に理解されているとはいえないが、電子論の立場から見るならば、ブリルアン・ゾーン(B.Z.)効果⁴⁾によるキャリアー

電子濃度の減少に起因しているとも考えられる^{5,6)}。また実験的な立場から見ると、電気抵抗のこのような挙動は、少なくとも電気抵抗の正の温度依存性が不規則状態より規則状態で大きくなる場合には予想されることである⁷⁾。

前報では、室温で L1_2 型の規則構造をとる Cu-15at%Pd 合金の電気抵抗が規則化の進行とともに一旦増加した後、減少することを明らかにした⁸⁾。また、電気抵抗が規則化中に一時的に増加する挙動については、短範囲規則状態に関係するものとして古くから知られているが⁹⁾、この合金の場合は短範囲規則状態よりはむしろ長範囲規則状態の発達に関係したものであると考えられた。このことは、この合金の電気抵抗の増加が先に述べた Au_3Cu や Pd_3Fe 合金の場合と類似したものであることを示すと考えられる。しかしなが

ら、前報ではこのような電気抵抗の変化が長範囲規則度の変化に十分に対応しているものであるか否かについては明らかにできなかった。

そこで本研究では、示差走査熱量計 (DSC) を用いて熱処理温度を系統的に変化させて作った試料の昇温過程での熱量変化を測定し、熱処理温度および昇温による長範囲規則度の変化を推定した。また、推定された長範囲規則度と電気抵抗値との関係を定式化し、この式を用いて試料の長範囲規則度の変化から計算して求めた電気抵抗変化と測定結果とが対応するかどうかを明らかにした。

2. 実験方法

合金試料は原料に純度 99.99% の Cu と純度 99.95% の Pd を用い、非消耗電極式アーク溶解炉によりアルゴン雰囲気中、水冷銅ハース上で溶製した。本研究で溶製した合金の組成は Cu-15at%Pd であるが、その詳細については前報を参照されたい⁸⁾。

示差走査熱量測定用の試料は、直径約 4 mm、高さ約 2 mm 程度の円筒形に成形したもので、電気抵抗測定用の試料ならびに電子顕微鏡観察用の試料は、前報で報告したものと同一である⁸⁾。これらの試料は酸化を防ぐため石英管内に真空封入し、以下に述べる熱処理

を行った。

示差走査熱量測定用の試料については、Fig. 1 に示す前報と同じ 8 種類の熱処理と Fig. 2 の A523 の熱処理、すなわち高い規則状態を得るために段階的に温度を下げ、全体で 71 時間にわたって規則化する熱処理を行った。

電気抵抗測定用の試料については、Fig. 2 に示す 4 種類の熱処理を行った。すなわち、規則-不規則転移温度 (T_c) 直下の 3 種類の温度でわずかに規則化させる熱処理と、高い規則状態を得るための長時間にわたる熱処理である。

電子顕微鏡観察用の試料については、昇温過程での電気抵抗の変化に対応するように熱処理を行った。すなわち、973 K から急冷不規則化した後、1 K/min で昇温し、所定の温度 (616 K, 661 K, 713 K および 768 K) に到達した時点で水中急冷を行った。

熱量測定はセイコー電子工業製示差走査熱量計 SSC-5500, DSC 300 を用い、5 K/min の昇温速度で行った。また測定は試料の酸化を防ぐため、すべて高純度窒素雰囲気中で行った。

低温での電気抵抗の測定は試料の両端に 132 Hz, 5 mA の電流を流し、交流四端子法により、77 K~室温までの範囲で行った。また、高温での電気抵抗の測定および電子顕微鏡による規則状態の観察は前報と同じ

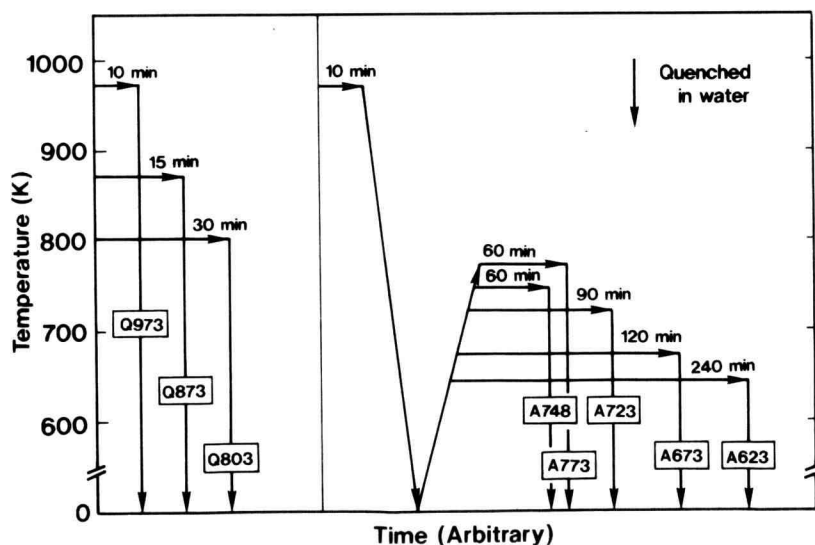


Fig. 1. Schematic illustration of heat treatment for each sample in Cu-15at%Pt alloys. The capital letter in bracket indicates the heat treatment of quenching or annealing and the subsequent number indicates the temperature of the particular heat treatment.

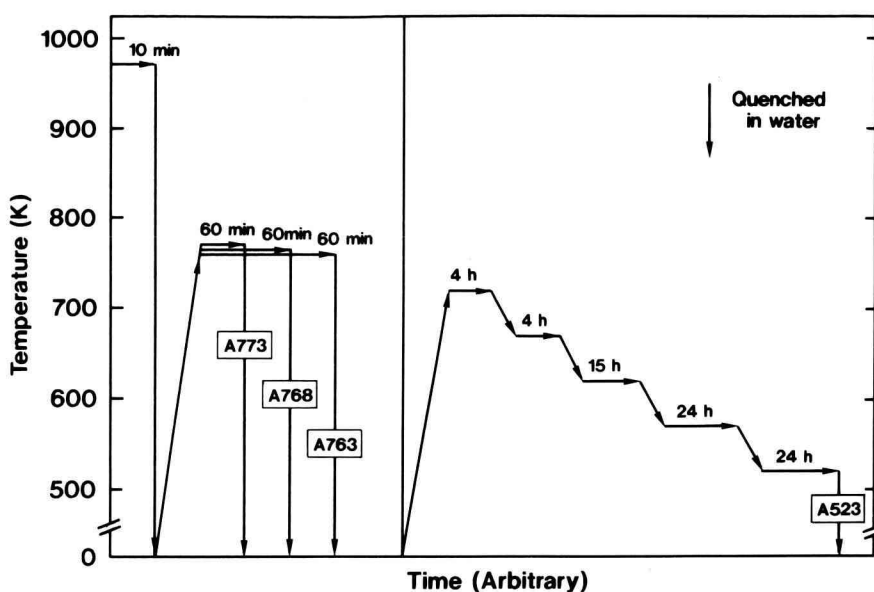


Fig. 2. Schematic illustration of heat treatment for each sample. The notation has the same meaning as in Fig. 1.

手順で行った⁸⁾。

3. 実験結果

3.1 種々の温度で規則化した試料の DSC 曲線

Fig. 3 に 523 K~803 K までの種々の温度で規則化した試料の昇温 DSC 曲線を示す。図中の番号は Fig. 1 および Fig. 2 に示した試料の番号であり、一点鎖線はベースラインである。また矢印 (T_{PI}) は急冷不規則化した試料に見られる 2 段階規則化の高温側の発熱ピークを示す。これらの曲線でベースラインより上側、すなわち発熱側では、温度の上昇とともに試料の規則化が進行していることを、またベースラインより下側、すなわち吸熱側では、試料の不規則化が進行していることを示す。

規則-不規則転移温度 (T_c) 以上の 803 K から急冷不規則化した試料では、発熱面積と吸熱面積がほぼ同じであり、良好な不規則化処理が行われたと考えられる。773 K で規則化した試料 (A773) では、低温側での発熱は見られず、発熱量 (発熱面積) が吸熱量 (吸熱面積) よりやや少ないことから、この試料ではわずかに規則化していることがわかる。また、規則化の温度が低くなると発熱量はさらに減少し、発熱ピークは低温

側へシフトする傾向のあることがわかる。これは規則化の温度が低くなると、平衡状態に到達することができる最大規則度が増大するためである。また 523 K で長時間規則化した試料 (A523) では、発熱ピークはほとんど認められなくなり、温度が上昇すると、不規則化の進行にともなう吸熱ピークのみが現れるようになる。

ところで、試料 (A623) や試料 (A523) では 680 K 付近に小さな吸熱ピークが認められるようになるが、これは本質的には Fe-Co 合金の 550°C 変態として知られているものと同じで¹⁰⁾、不規則化が昇温速度に追従できずに遅れて進行するため現れる現象である。このような現象を除くと、DSC 曲線の全体的な特徴は $L1_2$ 型の規則合金に見られる 1 次の相転移の特徴をよく現している。

3.2 種々の温度で規則化した試料の電気抵抗曲線

Fig. 4 は 523 K~803 K までの種々の温度で規則化した試料の昇温電気抵抗曲線で、図中の番号は Fig. 3 と同様、測定を行った試料の番号である。ただし、この図の縦軸は試料による測定値のばらつきを防ぐため、 T_c での電気抵抗値にたいする比で表してある。また実線は今回測定した結果であり、細線は前報におい

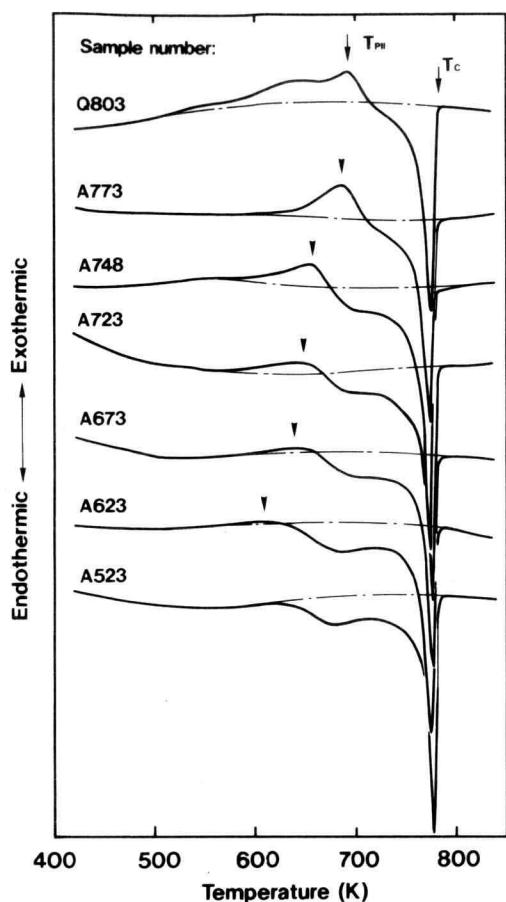


Fig. 3. Heating DSC curves of Cu-15at%Pd alloys ordered at various temperatures, measured at heating rate of 5 K/min. The dotted line is the base line for each sample. T_c is the order-disorder transition temperature in this alloy. T_{PI} is the peak temperature for the stage II on two stage ordering. It is shown here that the exothermic peak decreases with decreasing ordering temperature.

て報告した結果である⁸⁾。

T_c 直下の各温度で規則化した A773, A768 および A763 の 3 つの試料を比較すると、室温付近での電気抵抗変化には大きな違いは認められないが、600~800 K では著しく相違していることがわかる。すなわち、A773 の試料では Q803 の場合と同様に電気抵抗は昇温とともに増加、減少を繰り返し 2 つのピークを形成するのに対し、この試料より 5 K 低い温度で規則化し

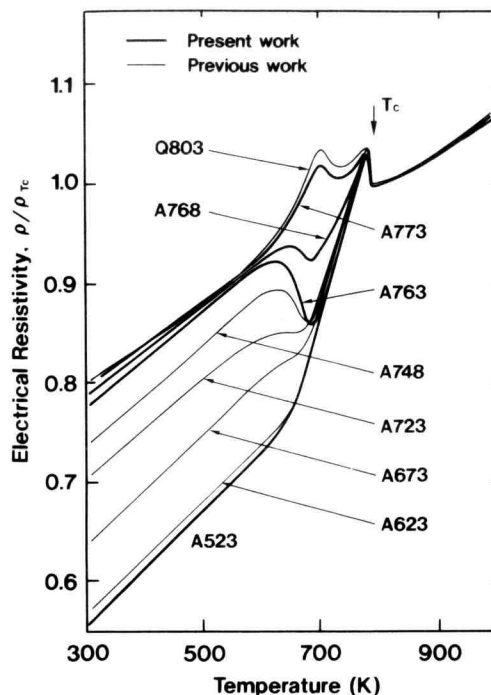


Fig. 4. Electrical resistivity curves of Cu-15at%Pt alloys ordered at various temperatures, obtained by continuous heating of 5 K/min. The numbers are the sample number shown in Figs. 1 and 2. ρ_{Tc} is the electrical resistance at T_c (785 K). It is shown here that the behavior of electrical resistivity during continuous heating depends on the ordering temperature.

た A768 の試料では、700 K 付近での電気抵抗の著しい増加は認められず、さらに規則化温度を低くすると、この温度での電気抵抗の増加は急激な減少に転じていることがわかる。このような挙動は、電気抵抗変化に著しい相違の現れる温度が Fig. 3 の DSC 曲線では発熱ピークが認められる温度と対応していることから、昇温にともなう規則化の進行状態に関係したものであることが予想される。特に、A768 と A763 との相違については核生成と成長に関する速度論的な要請から理解することができる。すなわち、規則化処理によって A763 の試料中に形成された $L1_2$ 相の核の規則度が A768 の試料より高いため、昇温過程での規則化の速度が速く、規則化にともなう電気抵抗の減少も著しくなると考えられる。

その後の電気抵抗の増加はいずれの試料にも認められ、 T_c 直下で最大値をとった後は、すべての試料ではほとんど同じ変化をすることがわかる。これは、温度が T_c に近づくにつれて平衡状態での規則度が小さくなるため、その後の温度の上昇で試料全体が不規則化に転じ、 T_c 直下ではいずれの試料もほぼ同じ規則状態になるためと考えられる。従って、 T_c 直下での電気抵抗の増加は長範囲規則度が極めて小さくなっている場合にのみ生ずると考えられる。

長時間にわたる規則化処理を行った A523 の試料では、かなり発達した規則状態にあたるため、昇温過程にさらに規則化が進行することではなく、電気抵抗は不規則化による急激な増加と T_c 直下での急激な減少のみを示す。また、この試料の全体的な傾向は A623 の試料と同様であるが、室温付近での電気抵抗の値は A623 よりもさらに小さく、この試料の長範囲規則度が A623 よりも発達していることがわかる。このような各試料の電気抵抗の変化は本質的には Fig. 3 に示した DSC 曲線の変化に対応したものであると思われる。

3.3 不規則化した試料の昇温過程における規則状態の変化

前節の Fig. 4 では、A773 の試料の場合、昇温にともなう規則化の進行で電気抵抗が減少せずに増加する挙動を示した。これは完全に不規則化した試料の場合に見られる挙動と同じで、この試料の規則化がわずかしかな進行していないことと考え合わせると、この現象は不規則状態から規則状態へ変化する極めて初期の段階で生じていると考えられる。従って、不規則化した試料の規則化にともなう電気抵抗の増加と T_c 直下での電気抵抗の増加はともに長範囲規則度が非常に小さい領域で生じていると考えられ、両者に共通性のあることが予想される。

そこで、ここでは不規則化した試料の昇温過程における規則状態の変化を調べるために、973 K から急冷不規則化し、所定の温度まで 1 K/min の速度で昇温した後、再び急冷処理をした試料について電子顕微鏡観察を行った。その結果を Fig. 5 に示す。

Fig. 5(a)は、急冷不規則化した試料が規則化を開始する温度付近の 616 K まで昇温を行った試料の電子顕微鏡写真で、(011) 規則格子斑点による暗視野像と写真中央の電子線回折像である。この暗視野像には 2.4~3.6 nm 程度の大きさを持つ白い斑点が認められ

る。またこの試料の電子線回折像では、規則格子斑点の強度が非常に弱く写真には写っていないが、短範囲規則状態の存在を示すと思われる拡散した斑点が認められた。従って、この試料ではまだ核生成も十分に進んでおらず、核の成長はほとんど起こっていないと考えられる。

Fig. 5(b)は、電気抵抗曲線の低温側のピークである 661 K まで昇温を行った試料の電子顕微鏡写真で、(011) 規則格子斑点による暗視野像と写真中央付近の電子線回折像である。ここでは、6~25 nm 程度の大きさを持つ白い斑点が密集して存在することがわかる。またこれらの斑点は一部で接触しているのが認められる。このことは核生成および成長はかなり進んでおり、逆位相領域が形成されていることを示す。電子線回折像では明瞭な規則格子斑点が認められるが、やや拡散しており、(022) などの基本格子斑点に対する強度は弱く、長範囲規則度は十分に発達していないことがわかる。

Fig. 5(c)は、電気抵抗曲線の 2 つのピークの間で最も抵抗値の減少する温度である 713 K まで昇温を行った試料の電子顕微鏡写真で、(110) 規則格子斑点による暗視野像と写真中央付近の電子線回折像である。ここでは大きさが 12~40 nm にまで成長した逆位相領域 (APD) が認められ、すでに APD 同士の食い合いによる粗大化が進行しているものと考えられる。また電子線回折像では規則格子斑点の拡散した部分がなくなっていることから長範囲規則度はかなり発達しているものと思われる。

Fig. 5(d)は、電気抵抗曲線の高温側のピーク温度である 768 K まで昇温を行った試料の電子顕微鏡写真で、(011) 規則格子斑点による暗視野像と写真中央での電子線回折像である。ここでは、かなり成長した swirl-like APD¹¹⁾ が観察され、その大きさはおよそ 50~200 nm 程度である。また電子線回折像では、基本格子斑点に対する規則格子斑点の相対的強度が Fig. 5(b) や (c) の場合よりも弱くなっているが、これは高温側のピークが T_c 直下にあり、この温度での長範囲規則度がかなり小さくなっているためである。しかし斑点には拡散した状態が見られず、一様な規則度を持つ長範囲規則状態になっていることは明らかである。

以上の結果を総合すると、一度形成された APD は温度の上昇にともない常に成長を続けており、APD の大きさは規則化が進行しているのか、不規則化が進行しているのかに無関係であることがわかる。従って、

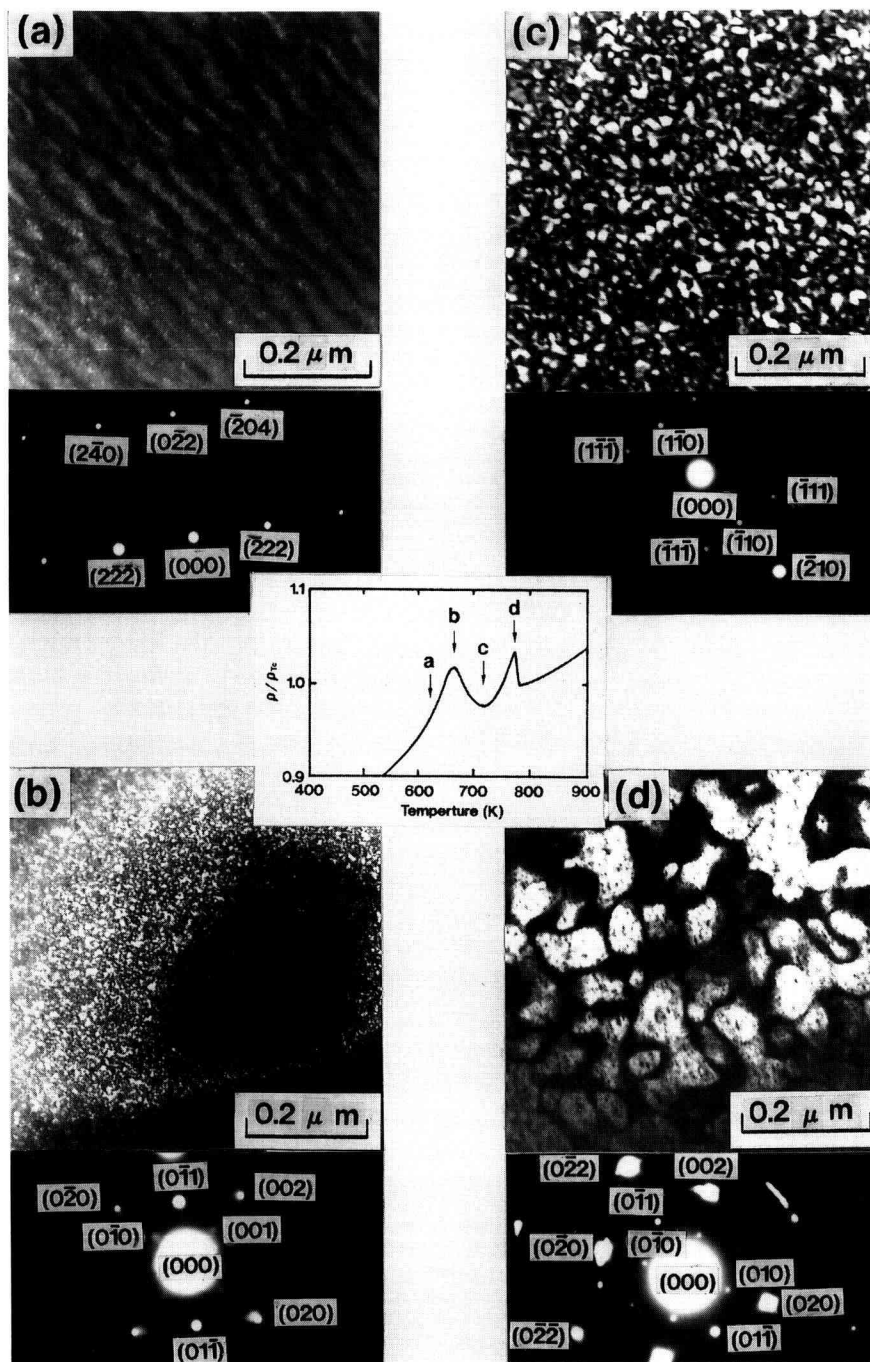


Fig. 5. Dark-field electron micrographs of APDs and selected area diffraction patterns in four samples prepared by heating the disordered sample at a rate of 1 K/min till the temperatures of (a) 616 K, (b) 661 K, (c) 713 K and (d) 768 K and quenching, respectively. Foil normal and diffraction spot used are $[211]$ and $(0\bar{1}1)$ in (a), $[100]$ and (011) in (b), $[110]$ and $(1\bar{1}0)$ in (c) and $[100]$ and (011) in (d).

APD の大きさが昇温過程での電気抵抗増加に対する主要因であるとは思われない。むしろ規則状態での電気抵抗の増加は、Fig. 5(b) および (d) の両者に共通する低い長範囲規則度にあると考えられる。しかし、Fig. 5(b) の微細な APD の存在は、電気抵抗の増加に対する 2 次的な要因となりうるもので、不規則化した試料の電気抵抗曲線で低温側のピークが高温側のピークより大きいのは、このことが原因していると考えられる。

4. 考 察

4.1 金属の電気抵抗と規則化による影響

すでに述べたように本合金の昇温による電気抵抗の変化は、熱測定や電子顕微鏡観察の結果から規則化ならびに不規則化過程に対応したものであると考えられる。従って、DSC によって測定される熱的挙動と電気抵抗変化とが厳密に対応するのであれば、いくつかの基本的なパラメーターを用いて、DSC 曲線から昇温による電気抵抗の変化を再現できるはずである。

一般に金属の電気抵抗 ρ は以下の式により表される¹²⁾。

$$\rho = (mv_F) / (ne^2 \Lambda) \quad (1)$$

ここに、 n ；伝導電子の数、 e ；電子の電荷、 Λ ；電子の平均自由行程、 m ；電子の質量、 v_F ；フェルミ面上にある電子の速さ、である。

この式で、特に電子の平均自由行程 Λ は金属中の不純物濃度や温度に大きく影響されるが、純金属の場合のように不純物の濃度がそれほど高くなく、また温度も著しく低くない場合には、比較的簡単に求めることができ、(1) 式は以下のように書くことができる。

$$\rho = N\sigma_a T(mv_F h q_D) / (ne^2 MK\theta^2) \quad (2)$$

ここに、 N ；不純物原子の数、 σ_a ；不純物原子の散乱定数、 q_D ；デバイ温度でのフォノンの波動ベクトル、 K ；ボルツマン定数、 T ；温度、 M ；イオンの質量、 θ ；デバイ温度、である。

従って、金属の電気抵抗は第 1 次近似としては温度に対して比例関係にあると見ることができる。またこの (2) 式では温度が絶対零度になると、電気抵抗も 0 になるが、実際の金属では種々の原因による残留抵抗が存在するため、0 になることはない。このような残留抵抗の影響は合金ではさらに大きく、実験的に取り扱

う場合は以下のように温度に依存しない残留抵抗 ρ_0 と温度に依存する部分 ξT に分けて表すのが一般的である¹³⁾。

$$\rho = \rho_0 + \xi T \quad (3)$$

また、本合金のような規則合金の場合は、 ρ_0 および ξ はその合金の規則状態に依存して変化する。そこで、規則状態を表すのに下記の式で定義される長範囲規則度 (以後規則度と呼ぶ) S を用いるならば¹⁴⁾、

$$S = \{(\text{正しく配列している原子の数}) - (\text{正しく配列していない原子の数})\} / (\text{全原子の数})$$

(3) 式は以下のように書くことができる。

$$\rho(T) = \rho_0(S) + \xi(S)T \quad (4)$$

この場合、規則度 S は温度に依存するため、 $\rho_0(S)$ および $\xi(S)$ はいずれも温度によって変化するようになる。従って、 $\rho_0(S)$ および $\xi(S)$ の規則度 S に対する関係および各温度での規則度 S を求めることができれば、この式から昇温過程中的電気抵抗変化を推定することができる。

4.2 DSC 曲線からの長範囲規則度の推定

前節で述べたような $\rho_0(S)$ と規則度 S との関係や規則度 S の温度による変化を求めるためには、Fig. 3 に示した DSC 曲線から各試料の規則度 S や昇温過程中的 S の変化を推定できなければならない。

一般に、規則合金の内部エネルギー U は原子の総数を N とすると、前節で定義した規則度 S を用いて以下のように書くことができる¹⁴⁾。

$$U(S) = N(v_{AA} + v_{BB} + v_{AB}) + 2NS^2 v \\ v = v_{AB} - (1/2)(v_{AA} + v_{BB})$$

ここに、 v_{AA} 、 v_{BB} および v_{AB} はそれぞれ AA 原子対、BB 原子対および AB 原子対での相互作用エネルギーである。

従って、規則-不規則転移にともなう吸発熱量 Q 、すなわち DSC 曲線から求められる吸発熱量は、例えば、不規則状態から規則度 S の状態に移ったと仮定すると、

$$Q_{\text{Extho}} = U(S) - U(0) \\ = N(v_{AA} + v_{BB} + v_{AB}) + 2NS^2 v \\ - N(v_{AA} + v_{BB} + v_{AB}) \\ = 2NS^2 v \propto S^2$$

の発熱となって、その発熱量 Q_{Extho} は S^2 に比例することがわかる。そこで、この関係を使って、各温度で規則化した試料の規則度 S を求めると、

$$S = \sqrt{(Q_{\text{Endo}} - Q_{\text{Extho}}) / Q_{\text{Ord}}} \quad (5)$$

となる。ここに、 Q_{Endo} は各試料の DSC 曲線から求めた吸熱量で Q_{Ord} は完全に規則化した試料すなわち、 $S=1$ にある試料の DSC 曲線から求めた吸熱量である。また、この (5) 式から求められる各試料の規則度を S_0 とし、各試料の DSC 曲線からベースラインを差し引いた残りの曲線を $C(T)$ とすると、各試料の昇温過程での規則度の変化は以下の式によって表すことができる。

$$S(T) = S_0 + (\int_0^T C(T) dT) / Q_{\text{Ord}} \quad (6)$$

ただし、本合金では組成が化学量論から外れているため、先に定義した長範囲規則度を求めるには、さらに (5) 式の S にこの合金で理論上得られる最大の規則度を掛け合わせなければならない。しかしながら、本研究の目的には厳密な意味での長範囲規則度は必要ないので、ここでは (5) および (6) 式によって得られる S を規則状態を表す 1 つのパラメーターとして、そのままの形で用いることにする。

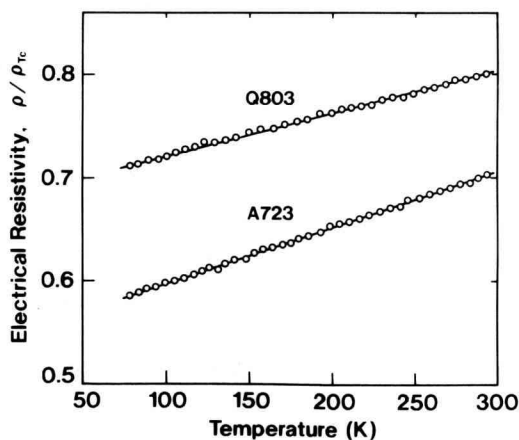


Fig. 6. Change in electrical resistivity of samples of Q803 and A723 at lower temperatures, showing that the electrical resistivity changes proportionally with temperature in both samples.

4.3 (4) 式を実験結果と対応させるために

残留抵抗 ρ_0 は厳密には絶対零度での電気抵抗値であるが、温度に対する電気抵抗変化の直線性が絶対零度付近まで維持されていれば、任意の温度での電気抵抗値とその温度での直線の傾きから ρ_0 を推定することができる。特に本研究では、室温以上での電気抵抗変化を再現できればよいので、低温度での電気抵抗変化の直線性が確認されるならば、(4) 式の $\xi(S)$ および $\rho_0(S)$ は必ずしも絶対零度の値である必要はない。そこで、この合金の Q803 および A723 の試料に対する、低温での電気抵抗変化を交流四端子法により測定した。その結果を Fig. 6 に示す。この図の縦軸は、Fig. 4 と同様に T_c での電気抵抗値に対する比として表してある。明らかにいずれの試料においても、電気抵抗は液体窒素温度の 77 K まで、温度の低下とともに直線的に減少していることがわかる。従って、Fig. 4 の結果と合わせて考えると、この合金の電気抵抗は試料の規則化処理にはよらず、77 K ~ 500 K までは温度に対して直線的に変化すると見ることができる。

そこで測定の際都合上、ここでは絶対零度の代わりに 328 K を基準にすることとし、さらに Fig. 4 の結果と

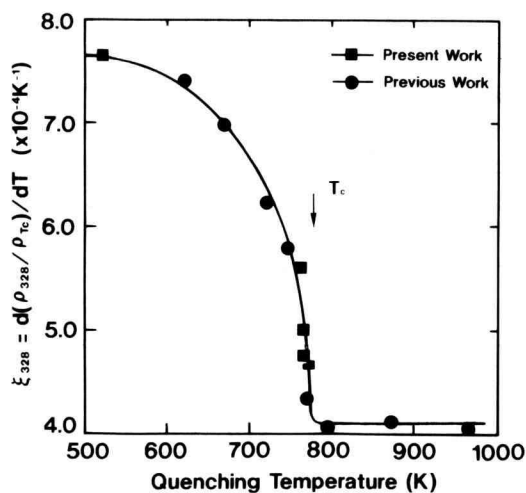


Fig. 7. Relation between $d(\rho_{328}/\rho_{Tc})/dT$ and final quenching temperature, i.e. the temperature of heat treatment in Figs. 1 and 2, suggesting that the $d(\rho_{328}/\rho_{Tc})/dT$ changes depending on the degree of long-range order in the samples. T_c is the same order-disorder transition temperature as shown in Fig. 3.

対応させるため、電気抵抗を T_c での電気抵抗値 ρ_{Tc} の比として表すと、(4) 式は以下になる。

$$\rho(T)/\rho_{Tc} = \rho_{328}(S)/\rho_{Tc} + \xi_{328}(S)(T-328) \quad (7)$$

4.4 $\xi_{328}(S)$ と S との関係

$\xi_{328}(S)$ は 328 K における電気抵抗の温度変化率、すなわち電気抵抗曲線の直線部の傾き $[d(\rho_{328}/\rho_{Tc})/dT]$ である。そこで、 $\xi_{328}(S)$ の規則化温度による影響を調べるため、各試料の 328 K での電気抵抗曲線の傾きを試料の最終急冷温度に対してプロットした。その結果を Fig. 7 に示す。■ は今回測定した結果であり、● は前報において報告した結果である。 $\xi_{328}(S)$ のこのような変化は前報で述べたように、長範囲規則度の変化と極めて類似しており^{8,15)}、電気抵抗の各温度での傾きが最終急冷温度での平衡規則度に対応していることを示すものと思われる。しかし、 $\xi_{328}(S)$ の変化と (5) 式によって求めた規則度 S の変化とが直接的に対応しているか否かを調べるには、以下の式によって $\xi_{328}(S)$ を最大値が 1、最小値が 0 となるように規格化しなければならない。

$$\delta = (\xi - \xi_{\min}) / (\xi_{\max} - \xi_{\min}) \quad (8)$$

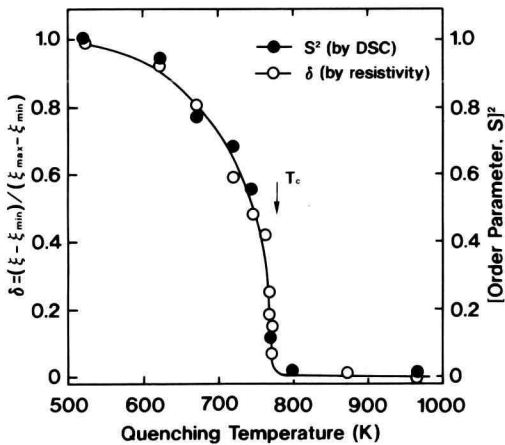


Fig. 8. Comparison between temperature dependence of normalized $d(\rho_{328}/\rho_{Tc})/dT$, δ , and ordered parameter, S , deduced from DSC curves in Fig. 3, showing that the change in δ corresponds to the change in S^2 . ξ , ξ_{\min} and ξ_{\max} are $d(\rho_{328}/\rho_{Tc})/dT$ for each sample, the minimum value and maximum value of $d(\rho_{328}/\rho_{Tc})/dT$ in all samples, respectively.

ここに、 ξ ; 各試料の 328 K での電気抵抗の温度変化率 $\xi_{328}(S)$, ξ_{\min} ; 測定した中での $\xi_{328}(S)$ の最小値, ξ_{\max} ; 測定した中での $\xi_{328}(S)$ の最大値, である。

Fig. 8 は (8) 式によって定義された δ の急冷温度にたいする変化と S^2 の急冷温度にたいする変化を比較したものである。ここでは、 δ の変化と S^2 の変化とが非常によく一致していることがわかる。このことは、少なくともこの合金の $\xi_{328}(S)$ は近似的には規則度 S の 2 乗に比例していることを示している。従って実験的には、 $\xi_{328}(S)$ と S との関係は以下の式で与えることができる。

$$\begin{aligned} \xi_{328}(S) &= \xi_{328}(0) + (\xi_{328}(1) - \xi_{328}(0))S^2 \\ &= (4.08 + 3.6S^2) \times 10^{-4} \end{aligned} \quad (9)$$

電気抵抗の温度変化率については、(2) 式の v_F や q_D が規則状態によって変化するため、規則度 S の関数となることは予想されるが、 S^2 に比例する必然性は明らかではない。またすでに述べたように、この合金の組成は化学量論組成から大きく外れているので、ここではこれ以上、この相関に対する物理的な意味については検討しない。

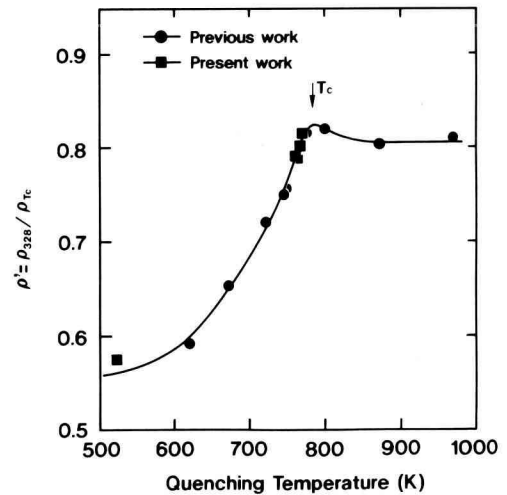


Fig. 9. Relation between ρ_{328}/ρ_{Tc} and final quenching temperature, i.e. the temperature of heat treatment in Figs. 1 and 2, showing that the electrical resistivity in this alloy decreases essentially with ordering.

4.5 $\rho_{328}(S)/\rho_{Tc}$ と S との関係

Fig. 9 は各試料の 328 K での電気抵抗 $\rho_{328}(S)/\rho_{Tc}$ と最終急冷温度との関係を示したもので、■は本実験の結果であり、●は前報の結果である。この図では、 T_c 以上で短範囲規則状態の存在によると思われるゆるやかな電気抵抗の変化が認められるが、電気抵抗の全変化量と比べるとそれほど大きな量でないことがわかる。また T_c 以下では、 $\rho_{328}(S)/\rho_{Tc}$ は急冷温度が低下するにつれて急激に減少しているが、その変化は Fig. 8 の $\xi_{328}(S)$ の変化に比べて緩慢である。しかし、この場合でも $\rho_{328}(S)/\rho_{Tc}$ の変化は低温になるほどゆるやかになっており、規則度 S の変化と相関するものと思われる。そこで、 $\rho_{328}(S)/\rho_{Tc}$ を ρ' と置いたとき、 ρ' と S との間に以下の式で表されるような相関があると仮定し、

$$\begin{aligned}\rho' &= \rho_{Tc}' - bS^n \\ \rho_{Tc}' &= \rho_{328}(0)/\rho_{Tc}\end{aligned}$$

$\log(\rho_{Tc}' - \rho')$ を $\log(S)$ に対してプロットした。その結果を Fig. 10 に示す。ただし、ここで b および n は任意定数である。この図で規則度が非常に小さい場合を

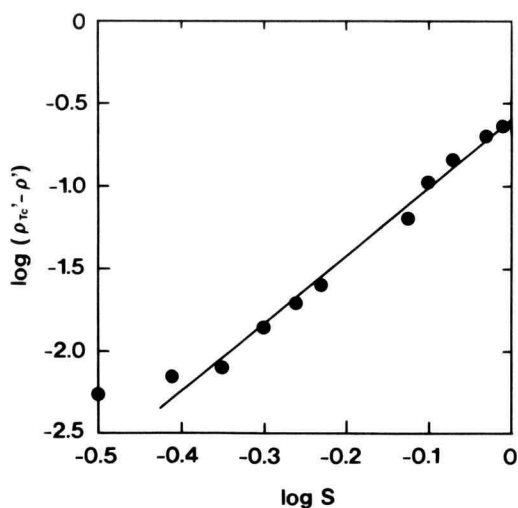


Fig. 10. Relation between $\log(\rho_{Tc}' - \rho')$ and $\log(S)$, showing that there is a proportional relationship between $\log(\rho_{Tc}' - \rho')$ and $\log(S)$. Also, the slope of line in this figure shows that the electrical resistivity in this alloy is proportional to S^4 .

除くと、少なくとも近似的には $\log(\rho_{Tc}' - \rho')$ と $\log(S)$ との間に直線関係のあることがわかる。 T_c 付近の温度では Fig. 8 に示したように規則度 S は急激に減少するので、電気抵抗と規則度との厳密な関係を得ることは難しくなる。そこで、 $\log(S) = -0.5$ のときを除外して得られる直線の傾きから n を求めると、およそ 4 程度になることがわかる。このことは $\rho_{328}(S)/\rho_{Tc}$ が近似的には S^4 に比例することを示す。CuPt 合金では電気抵抗の変化が反応量すなわち S^2 に比例すると受けとれる報告もあるが¹⁶⁾、ここでは厳密な意味での残留抵抗の変化を求めているわけではないので、 S^4 に比例するということが特別な物理的意味を持つとは考えられない。いずれにしてもこの近似的な相関を用いると、(4)式の第1項である $\rho_{328}(S)/\rho_{Tc}$ は以下の式で与えることができる。

$$\begin{aligned}\rho_{328}(S)/\rho_{Tc} &= \rho_{328}(1)/\rho_{Tc} - (\rho_{328}(1)/\rho_{Tc} \\ &\quad - \rho_{328}(0)/\rho_{Tc})S^4 = 0.825 - 0.265S^4\end{aligned}\quad (10)$$

4.6 昇温過程での熱変化から推定される電気抵抗曲線

以上の結果から(4)式の各項は規則度 S と関係づけ

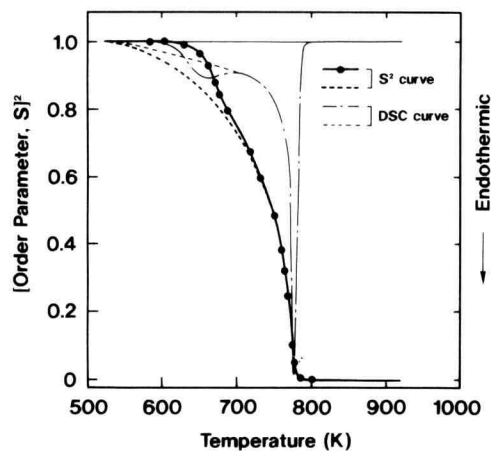


Fig. 11. Change in S^2 during continuous heating for sample A523, obtained from DSC curve in Fig. 3. The broken line indicates the change in S^2 at equilibrium state with temperature, shown in Fig. 8. The dotted line indicates heating DSC curve of this sample. The change in S^2 consists the behavior of S^2 expected from the kinetics of ordering and disordering.

ることができ、第1項は(9)式、第2項は(10)式で表されることがわかった。従って、(4)式に(9)式と(10)式を代入すると、電気抵抗は最終的に以下の式で表されることになる。

$$\rho(T)/\rho_{Tc} = 0.825 - 0.265S^4 + (4.08 + 3.6S^2)(T - 328) \times 10^{-4} \quad (11)$$

次に、この(11)式を用いて具体的に電気抵抗曲線を推定する。そのためには最初に、各試料の昇温過程での規則度 S の変化、すなわち昇温過程中的各温度での S の値を知る必要がある。ここでは A523 と A748 の試料について、この S の変化を(6)式から求めた。

Fig. 11 は A523 の試料、すなわち本実験で最も長い規則化処理を行った試料における昇温過程中的 S^2 の変化を示したものである。図中の点線は平衡状態での規則度の変化を示したもので、一点鎖線はこの試料の DSC 曲線である。すでに述べたように、DSC 曲線の低温側には小さな吸熱ピークが認められるが、このピークが現われる温度は、実線で示した S^2 の変化が点線から大きく外れてくる温度に対応していることがわかる。このような実線と点線との間のずれは、FeCo 合金で報告されているものと類似しているばかりでなく¹⁰⁾、速度論的に予想される結果ともよく一致しており¹⁷⁾、昇温過程での不規則化の遅れに起因したもので

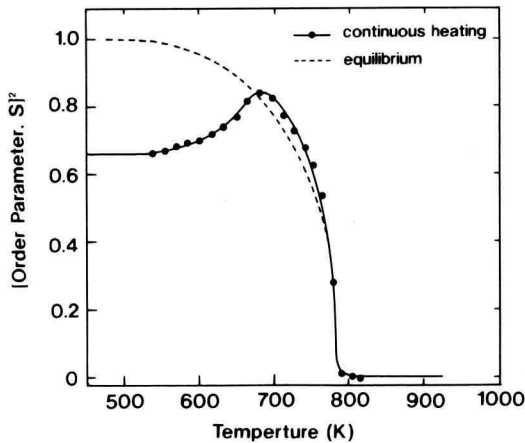


Fig. 12. Change in S^2 during continuous heating for sample A748, obtained from DSC curve in Fig. 3. The broken line indicates the change in S^2 at equilibrium state with temperature, shown in Fig. 8.

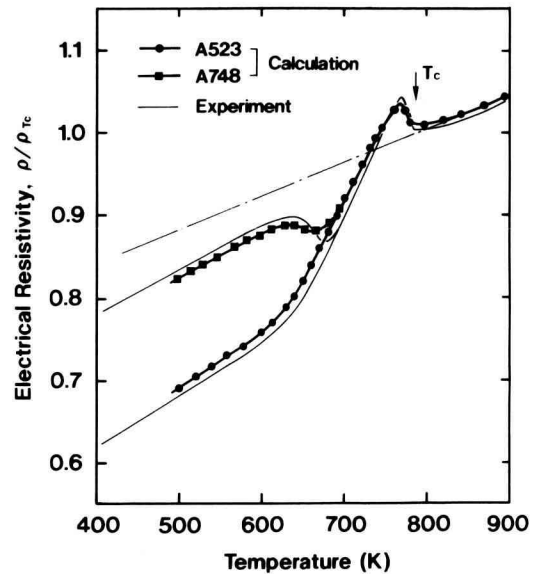


Fig. 13. Comparison between the electrical resistivity curves obtained by the present experiment and those deduced from DSC measurement for samples of A523 and A748. The dotted line indicates the change in ρ/ρ_{Tc} during continuous heating when there is no chance for ordering in disordered sample. It is shown that in both samples the calculated curves are in good agreement with the experimental curves.

あることがわかる。

Fig. 12 は A748 の試料における昇温過程中的 S^2 の変化を示したものである。点線は Fig. 11 の場合と同様、平衡状態での規則度の変化である。この試料は完全に規則化した状態ではなく、 S^2 も最初の状態では 0.63 程度しかないので、温度が 550 K 以上になると規則化を開始し、700 K 付近まで規則化が進行しているのがわかる。その後試料は不規則化に転じ、 S^2 も点線に沿って急激に減少するが、初めのうちは不規則化の遅れのため点線から外れている。

これら 2 つの試料に対する S^2 の変化はいずれも十分納得できるものであり、理論的に予想される結果とも矛盾していない¹⁷⁾。そこでこの Fig. 11 および Fig. 12 を用い、(11)式から試料 A523 および A748 の昇温による電気抵抗の変化を求めた。その結果を Fig. 13 に示す。●は A523 の試料に対するもの、■は A748 の

試料に対するものである。また細線はそれぞれの試料についての実測結果であり、一点鎖線はこの合金が規則化しないと仮定したときに予想される電気抵抗の変化である。

A523の試料については、計算値は730 K付近まで全体的に実測値よりやや高く、 T_c 直下のピーク付近では逆に実測値よりやや低くなっている。しかし、全体の変化の様子は計算結果と実測結果とはよく一致していることがわかる。またA748の試料では、650 Kまでは計算値の方が実測値より低く、それ以上の温度では逆に実測値より高くなっている。しかしこの場合でも、計算結果の全体的な傾向は実測結果とよく一致していることがわかる。従って、少なくとも任意の温度で規則化した試料については、(11)式はかなりよく実測結果を再現できると考えられる。

以上の結果を総合的に判断すると、昇温にともなう試料の熱変化と電気抵抗変化とは互いにほぼ完全に対応し、 T_c 直下で電気抵抗が不規則状態よりも高くなる原因は、規則化による残留抵抗の減少よりも電気抵抗の温度変化率の増加の方が大きくなるためであることがわかる。また、今後解決しなければならない問題点は、実験結果とのよりよい一致を得るために、短範囲規則状態による影響を実験結果から分離して取り扱うようにすることである。

5. 結 言

示差走査熱量測定、電気抵抗測定および電子顕微鏡による規則状態の観察により、種々の温度で規則化したCu-15at%Pd合金の昇温過程での熱変化と電気抵抗変化との間の関係を調べた結果、以下のことが明らかになった。

(1) DSC曲線は、試料の規則化温度が低くなるにつれ発熱量は減少し、発熱ピーク温度は低下する。また十分規則化した試料では、650 K付近にFeCo合金の場合と同様な不規則化の遅れによる小さな吸熱ピークを形成する。

(2) T_c 直下での電気抵抗の増加は逆位相領域の大きさには影響されず、長範囲規則度の大きさのみに依存すると考えられる。

(3) 各試料の328 Kでの電気抵抗の値は、近似的にはDSC曲線から求まる規則パラメーター S の4乗に比例し、またこの温度での電気抵抗の温度変化率は、近似的には S の2乗に比例する。

(4) DSC曲線から求めた昇温過程中の S^2 の変化を用いて計算した各試料の電気抵抗曲線は、定性的には実測された電気抵抗曲線とよく一致する。

(5) 以上のことから、 T_c 直下で電気抵抗が不規則状態よりも高くなる原因は、規則化による残留抵抗の減少よりも電気抵抗の温度変化率の増加の方が大きくなるためと考えられる。

謝 辞

本研究を進めるに当たり、ご便宜を図ってくださった一般科の持田教授ならびに工業化学工学科の宇梶教授に心から感謝するとともに、この研究に協力を惜しまなかった工業化学工学科の川又雅礼君ならびに斉藤友彦君に感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) 例えば、F. Burns and S.L. Quimby, *Phys. Rev.*, **97**, 1567 (1955); 久恒邦博, 太田道雄, 山根正治, *日本金属学会誌*, **43**, 93 (1979).
- 2) M. Hirabayashi and Y. Moto, *Acta Met.*, **9**, 497 (1961).
- 3) 武澤 隆, 横山 亨, *日本金属学会誌*, **39**, 550 (1975).
- 4) J.C. Slater, *Phys. Rev.*, **84**, 179 (1951).
- 5) 武澤 隆, 三輪孝志, 横山 亨, *日本金属学会誌*, **51**, 285 (1987).
- 6) 武澤 隆, 竹林克浩, *日本金属学会誌*, **51**, 791 (1987).
- 7) P. Wright and K.F. Goddard, *Proc. Phys. Soc.*, **71**, 506 (1985).
- 8) 三井和博, 神奈川工科大学研究報告 B, **15**, 289 (1990).
- 9) B.M. Korevaar, *Physica*, **25**, 1021 (1959).
- 10) T. Yokoyama, T. Takezawa and Y. Higashida, *Trans. Japan Inst. Metals*, **12**, 30 (1971).
- 11) P. Coulomb and F. Peynaud, *C.r. hebdom. Seanc. Acad. Sci. Paris*, **268**, 912 (1969).
- 12) 例えば、J.M. Ziman, "Principles of the theory of solids", (London, Cambridge University Press), pp. 203-223 (1972).
- 13) 例えば、平林 真, 岩崎 博, 「規則格子と規則-不規則変態」, *日本金属学会*, p. 79 (1967).
- 14) 例えば、山下次郎, 「合金構造の問題」, *日本金属学*

- 会, pp. 45-49 (1970).
- 15) D.T. Keating and B.E. Warren, J. Appl. Phys., **22**, 286 (1951).
- 16) 久恒邦博, 太田道雄, 山根正治, 日本金属学会誌, **43**, 93 (1979).
- 17) K. Gschwend, H. Sato, R. Kikuchi, H. Iwasaki and H. Maniwa, J. Chem. Phys., **71**, 2844 (1979).