

急冷不規則化した Cu-15at%Pd 合金の昇温による 短範囲規則の発達と電気抵抗の変化

三井和博・高橋正雄

Development of Short-range Order and Electrical Resistivity Change
during Heating in Thermally Disordered Cu-15at%Pd Alloys

Kazuhiro MITSUI and Masao TAKAHASHI

Abstract

The relation between thermal behaviour and change in electrical resistivity during continuous heating in thermally disordered Cu-15at%Pd alloys is investigated. The extra increase of electrical resistivity, caused by development of short-range order is estimated from the thermal change. The electrical resistivity of the disordered sample exhibits an increase and decrease which is repeated as the temperature is raised, showing two peaks on the resistivity curve. Differential scanning calorimetry reveals that the resistivity changes correspond generally to the exothermic and endothermic peaks for ordering and disordering of the samples. However, the increasing of resistivity occurred during heating is too larger than that deduced from the order parameter determined by the thermal measurement. This is ascribed to the development of short-range order at the early stage of ordering. The resistivity estimated here suggests that the existence of the developed short-range order takes place the considerably large increase of resistivity in this alloy.

1. 緒 言

一般に規則合金の電気抵抗は、規則化の進行とともに減少するが¹⁾、室温で L1₂ 型の規則構造が安定となる Cu-15at%Pd 合金の場合、規則化の初期段階で電気抵抗の増加が起こる²⁻⁴⁾。このため十分に規則化した試料では、電気抵抗曲線の規則-不規則転移温度 (T_c) 近傍に1つのピークを形成し、また不規則化した試料では、規則化が開始する温度近傍と T_c 近傍の2ヶ所にピークを形成する³⁾。

前報では、これは規則状態の方が不規則状態よりも電気抵抗の温度係数が大きく、 T_c 近傍の温度では残留抵抗の減少よりも温度係数の増加の影響が強くなるためであることを明らかにした³⁾。また著者らは、十分規則化した試料に関して、規則度パラメーター (S) と残留抵抗との関係、 S と温度係数との関係ならびに不規則化過程

中の熱量変化により算出した電気抵抗曲線が、 T_c 近傍でのピークの形成をよく再現することを示した³⁾。しかしながら、その後不規則化した試料については、このような熱量測定の結果と電気抵抗測定の結果とが必ずしも対応しないことを見いだした。この主要原因としては、急冷不規則化処理によって試料内に凍結された過剰空孔の影響と、規則化初期過程で発達する短範囲規則の影響が考えられる^{3,5)}。

本研究では、過剰空孔の影響がどのような形で現れているかを明らかにするとともに、不規則化した試料について、示差走査熱量測定の結果から推定できる電気抵抗曲線と電気抵抗の測定結果との対応性について検討した。さらに、前報の式に改良を加えた算出式を用いて推定した電気抵抗曲線と、測定結果との差から短範囲規則状態の発達のために生ずる電気抵抗の増加分を推定した。

2. 実験方法

合金試料は純度 99.99% の Cu と純度 99.5% の Pd を原料として用い、アルゴン雰囲気中、非消耗電極式アーク溶解炉により溶製した。本研究で溶製した合金の組成は Cu-15at%Pd である。また、溶製後の重量減少は 0.1% 以下だったので、組成分析は行わなかった。溶製したインゴットは室温でロール圧延した後、1170K で 360 分間、均質化熱処理をほどこした。

示差走査熱量測定 (DSC) 用ならびに電気抵抗測定用試料の形状は前回報告したものと同一である⁵⁾。試料は酸化を防ぐため石英管内に真空封入し、それぞれ 803K, 873K および 973K で不規則化した後、この不規則状態を室温まで持ちきたらすために水中で石英管を破碎し、急速冷却した。また、熱量測定および電気抵抗測定の方法はいずれも前報と同じである⁵⁾。

不規則化した試料の昇温過程に起こる規則化初期段階での反応を調べるため、光学顕微鏡および透過型電子顕微鏡による組織観察を行った。光学顕微鏡観察用の試料は、フェノール樹脂に埋め込んだ試片をダイヤモンド研磨により鏡面にまで仕上げた後、50% 王水で腐食して作成した。また、電子顕微鏡観察用の薄膜試料は円盤状の試片をエメリー紙で 0.1 mm 程度にした後、燐酸水溶液を用い電解研磨を行い、さらに 30 分間程度イオン研磨を行って作成した。

3. 実験結果

3.1 急冷不規則化した試料の電気抵抗曲線と DSC 曲線

Fig. 1 は、Cu-15at%Pd 合金を 897K から急冷した試料の電気抵抗曲線と示差走査熱量 (DSC) 曲線を比較したものである。(a) の DSC 曲線では、500K 付近から発熱が始まり、700K 付近で吸熱に転じているのがわかる。これは、不規則化した試料が温度の上昇とともに規則化を開始し、その後さらに温度が高くなると不規則化に転じるためである。また発熱反応は 2 段階で起こっているように見えるが、低温側の発熱は急冷によって凍結された過剰空孔が移動・消滅する際に規則化が一部進行するためである。

この低温側の発熱ピークを T_{PI} とし、高温側の発熱ピークを T_{PII} とすると、 T_{PII} は (b) の電気抵抗曲線の低温側のピークと対応し、また DSC 曲線の吸熱ピークは電気抵抗曲線の高温側のピークと対応しているこ

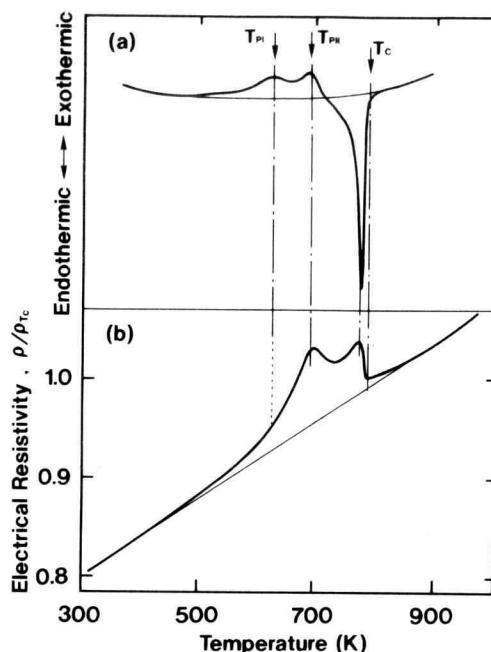


Fig. 1. Comparison between thermal behaviour and electrical resistivity change during continuous heating in thermally disordered Cu-15at%Pd alloy. (a) is heating DSC curve of the sample quenched from 873K and (b) is heating electrical resistivity curve of the same sample. T_{PI} , T_{PII} and T_C are the peak temperature for stages I and II and the order-disorder transition temperature, respectively.

とがわかる。このことは少なくとも電気抵抗の増加が規則度の低い段階で生ずることを示唆している。また電気抵抗曲線では、DSC 曲線の T_{PI} に対応するピークは認められないが、これは試料の形状によって、急冷の際に凍結される過剰空孔の濃度に相違いが生ずるためと考えられる⁵⁾。そこで、 T_{PI} での規則化過程が急冷温度によってどの程度影響されるかを調べた。

Fig. 2 は 973K, 873K および 803K から急冷不規則化した試料の昇温 DSC 曲線を比較したものである。図中の記号 Q は試料の急冷不規則化熱処理を意味し、それに続く数字は急冷温度を意味している。また一点鎖線はベースラインである。いずれも T_{PII} の発熱ピークはほぼ同じ温度であるのに対して、 T_{PI} の発熱ピークは急冷温度が低くなるにつれて、高温側へシフトしているのがわかる。また 2 つの発熱ピークの相対的な

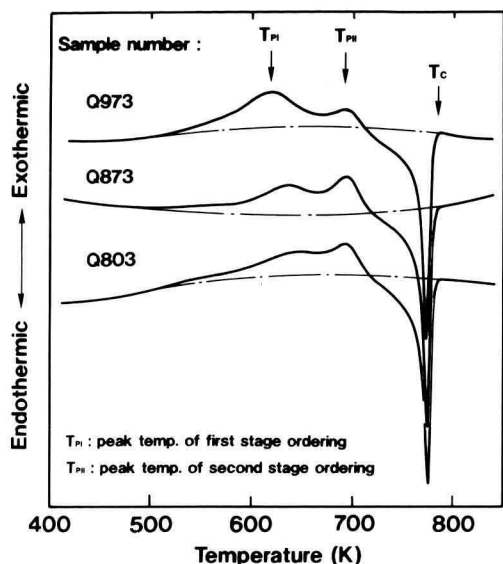


Fig. 2. Heating DSC curves of samples quenched from various temperatures above T_c , measured at heating rate of 5K/min. Dotted lines are base line for each sample. It is shown that the stage I peak becomes larger as the quenching temperature is higher.

大きさは、急冷温度が高いほど低温側の発熱ピークが大きくなり、急冷温度が低いほど、高温側の発熱ピークが大きくなる。これは急冷温度が高いほど低温側での規則化が促進されることを意味するが、この合金の拡散係数から考えて 600K 程度の温度では原子の再配列は容易ではない⁶⁾。従ってこのような規則化の促進は、急冷温度が高いほど凍結された過剰空孔の濃度が高くなったためと考えるのが妥当である。またこのことは、電気抵抗測定用の試料では凍結された空孔の濃度が低かったため、電気抵抗曲線に 2 段階規則化の挙動が現れなかったことを示唆するものである。

ところで、このような低温側で優勢となる規則化としては、粒界反応型の不均一規則化^{7,8)} および長距離拡散を必要としない短範囲規則の発達が考えられる^{9,10)}。特にこの合金では、不均一規則化が起こることについては既に報告されている¹¹⁾。

3.2 低温側の発熱で進行する不均一規則化

原子が十分に拡散できる温度よりもかなり低い温度で不均一規則化が起こることは、既に Ni_2V , $FeCo$ 合金などで知られている^{12,13)}、この場合、粒界の一部が他の結晶粒内へ入り込んだ部分が出現するため、粒界の形がやや複雑になる。

Fig. 3 に 973K から急冷不規則化した後、5K/min で昇温、規則化した試料の光学顕微鏡組織を示す。いずれの組織も同じ試料に対するものであるが、結晶粒の

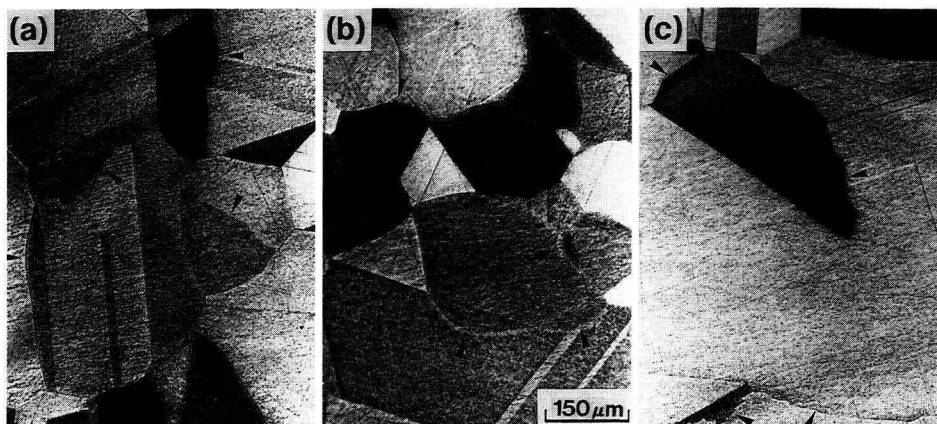


Fig. 3. Micrographs of grain boundaries observed in samples obtained by heating Cu-15at%Pd alloy quenched from 973K. (a), (b) and (c) are for all same sample, showing that grain size is largely different depending on the selected area. Arrows indicate the area where the heterogeneous ordering proceeds.

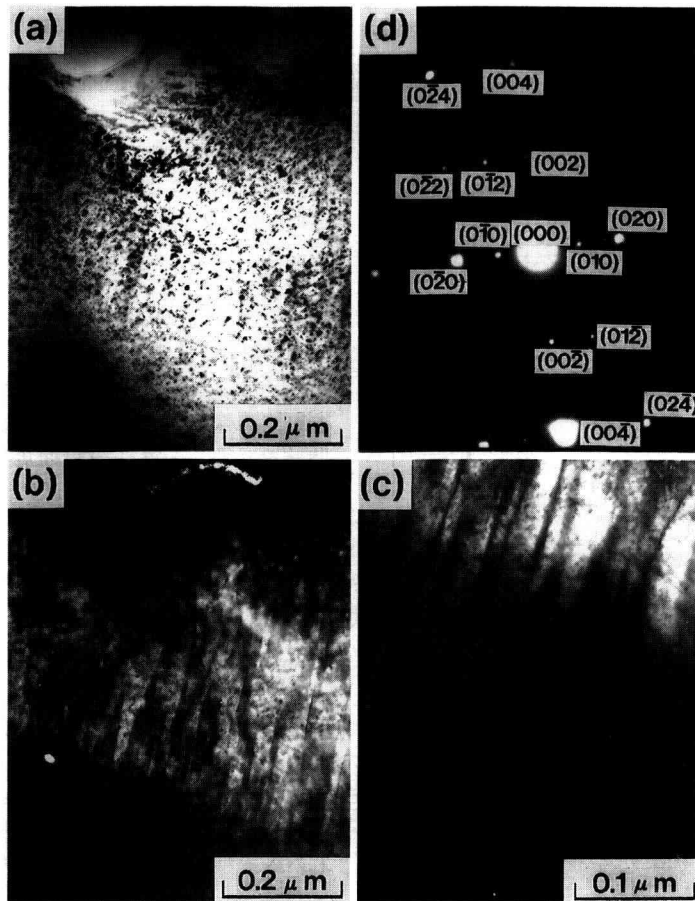


Fig. 4. Electron micrographs of anti-phase domain formed by heterogeneous ordering in samples quenched from 973K. (a) and (b) are the bright field and dark field electron micrographs. (c) is the enlarged micrograph of (b). (d) is the selected area diffraction pattern of (a).

大きさは場所によってかなり異なっていることがわかる。また矢印で記した部分では、明らかに粒界の一部が他の結晶粒内へとせり出しており、不均一規則化が起こっていることを示している。このことをさらに明確にするため、粒界付近での逆位相領域 (APD) の形態を透過電子顕微鏡により調べた。その結果を Fig. 4 に示す。

Fig. 4(a) は明視野像、(b) は $(0\bar{1}2)$ 規則格子斑点による暗視野像、(c) は (b) の拡大像そして (d) は制限視野電子線回折像である。暗視野像では明瞭なスジ状の stripe-like APD が観察できる。この合金では、通常の APD の形態は丸型の swirl-like APD となるが³⁾、ここで見られるような stripe-like APD は、粒界で核

生成した APD が粒内へと成長する過程で形成するものであり、不均一規則化が進行していることを証明するものである。また電子線回折像では、明瞭な $(0\bar{1}2)$ および (010) などの規則格子斑点認められ、基本格子斑点に対する相対的な強度もかなり強くなっていることがわかる。一般に不均一規則化が進行している領域の規則度は、初期段階からかなり発達していることが多く、それ以外の領域ではほとんど不規則状態のままになっている⁵⁾。本合金の場合も同様な状態にあると考えられる。

ところでこの合金の場合、このような不均一規則化が進行していると考えられる領域は、粒界の多くの場所で認められるが、その面積はそれほど多くはなく、必

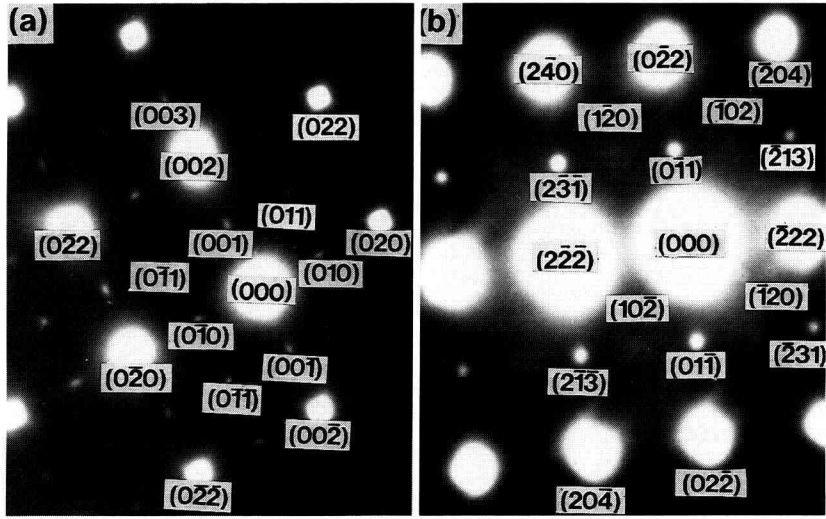


Fig. 5. Selected area diffraction patterns of sample quenched at early stage of ordering. (a) is for the foil normal of $\langle 100 \rangle$, showing that (011) and (001) superlattice spots elongate to directions of $[100]$. (b) is for the foil normal of $\langle 211 \rangle$, showing that $(1\bar{2}0)$ superlattice spots are strongly diffused.

ずしも支配的な規則化過程とはなっていない。しかしながら、Fig. 2 の同じ試料に対する DSC 曲線では、低温側での規則化が支配的であることを示している。これらのことは、低温側での発熱が不均一規則化のみに原因しているのではなく、さらに短範囲規則状態の発達にも依存していることを示唆するものと考えられる。

3.3 低温側で発達する短範囲規則状態

Fig. 5 は、973K から急冷不規則化した後、616K まで 1K/min の速度で昇温を行い、初期段階以上の規則化を阻止するため、再び急冷した試料に対する電子線回折像である。(a) および (b) は試料の異なる領域からのもので、それぞれの電子線に対する方位は (a) が $\langle 100 \rangle$ 、(b) が $\langle 211 \rangle$ である。(a) では (001) 、 (011) などの規則格子斑点の存在を確認できるが、その強度は基本格子斑点と比べて著しく弱く、全体的に拡散していることがわかる。また、 (001) などの規則格子斑点は $\langle 100 \rangle$ 方向に大きく伸びており、この伸びの長さから推定して $\langle 100 \rangle$ 方向の位相が 2~3 nm 程度で変化していると考えられる。(b) では $(2\bar{3}1)$ 、 (011) などの位置に (a) の場合と同様いくぶん拡散しているが、かなり明瞭な規則格子斑点の存在をに確認

できるのに対し、 $(1\bar{2}0)$ 、 $(10\bar{2})$ などの位置では明瞭な規則格子斑点は存在せず、非常に拡散した斑点が認められるだけである。このような結果は、長範囲規則状態がまだ十分に発達しておらず、代わりに短範囲規則状態が残存していることを示すものであり、この合金の不規則状態から規則状態への非平衡転移過程では、その中間過程として短範囲規則状態を経ることが予想される。また、短範囲規則状態から長範囲規則状態が発達する初期過程では、極めて結晶学的な異方性が強く、特定の方向に濃度ゆらぎをもった変調構造を形成すると考えられる。

3.4 熱量測定から推定される昇温電気抵抗曲線

規則合金の各温度での電気抵抗は、残留抵抗と規則度パラメーターおよび電気抵抗の温度係数と規則度パラメーターとの関係が求められるならば、昇温過程の熱量変化から推定することができる^{3,5)}。ここでは、前報で述べたのと同様な方法、すなわち十分規則化した試料の電気抵抗変化に関して提示した下記の式を用いて、熱量測定の結果から昇温過程の電気抵抗の変化を推定する。

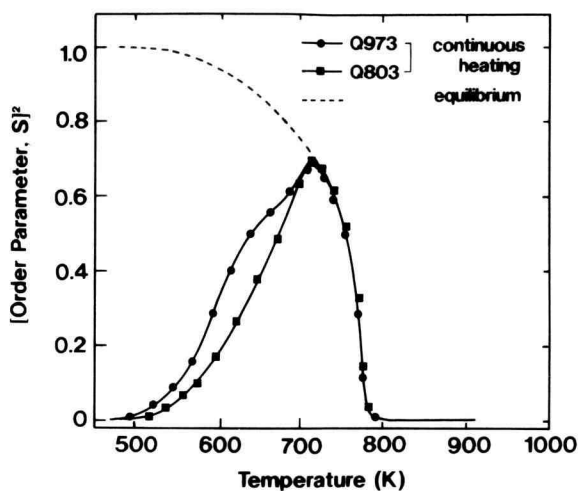


Fig. 6. Change in S^2 during continuous heating for samples quenched from 803K and 973K, obtained from DSC curves in Fig. 2. The broken line indicates the change in S^2 at equilibrium state.

$$\rho(T)/\rho_{Tc} = 0.825 - 0.265S(T)^4 + (4.08 + 3.6S(T)^2)(T - 328) \times 10^{-4} \quad (1)$$

ここに、 $\rho(T)$ は温度 T における電気抵抗、 ρ_{Tc} は T_c での電気抵抗、 $S(T)$ は温度 T での規則度パラメータの値である。また、(1) 式中の $S(T)$ は、不規則化した試料の昇温 DSC 曲線から以下の式によって求めることができる。

$$S(T) = \left(\int_0^T F(T) dT \right) / Q_{ord} \quad (2)$$

ここに、 $F(T)$ は不規則化した試料の DSC 曲線からベースラインを差し引いた残りの曲線を表し、 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を表している。

Fig. 6 は、急冷不規則化した試料の昇温過程中的規則度パラメータの変化を Fig. 2 の DSC 曲線から (2) 式を用いて求めた結果で、図中の●印は試料 Q973 に対するもの、■印は試料 Q803 に対するものである。また、縦軸は S のかわりに S^2 がとっており、平衡状態での S^2 の温度変化を点線で示してある。973K から急冷した試料 Q973 では、 S^2 の値は Fig. 2 から予想されるように、比較的低温から急速に増大し、615K ではすでに 0.4 程度にまで達している。また、680K 付近

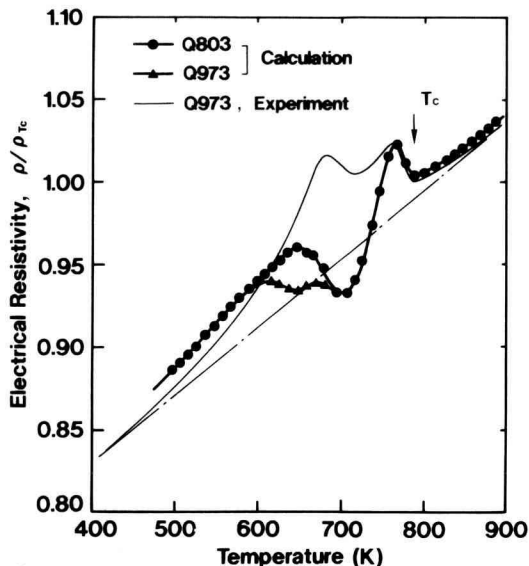


Fig. 7. Comparison between electrical resistivity curve obtained by the present measurement and the curve deduced from DSC curve for samples of Q803 and Q973 using the previous equation. The dotted line indicates the change in electrical resistivity if the disordered sample did not undergo ordering.

で一度飽和してから再び増加し、730K 付近からは平衡 S^2 曲線とほぼ一致することがわかる。803K から急冷した試料 Q803 では、低温側での急激な S^2 の増加は認められず、従ってこの試料の S^2 は 2 段階変化の特徴が不明瞭なまま単調に増加した後、ほぼ 690K 付近で試料 Q973 の場合と一致するようになる。

この 2 つの試料に対する S^2 の変化を基に (1) 式から推定した昇温電気抵抗曲線を Fig. 7 に示す。図中の●印と▲印がそれぞれ試料 Q803 と Q973 に対する計算結果で、細い実線が試料 Q973 に対する実測結果である。 T_c 近傍を除いては、明らかにいずれの計算結果も測定結果とは非常に異なっている。このことは、実測結果で現れる低温側でのピークが、規則化による温度係数の増加だけで形成されるのではないことを示している。また、試料 Q803 では低温側にも小さいながら 1 つのピークを形成するのに対して、試料 Q973 では明瞭なピークを形成せず、実線の測定結果と同じ熱処理の試料であるにもかかわらず、むしろこの試料の方が実測結果とは一致していない。これは、803K から急冷した DSC 用の試料では過剰空孔の移動・消滅に

伴う規則化が支配的であるのに対して、前報と同様に電気抵抗用試料では凍結された空孔濃度が低い⁵⁾ため、主要な規則化が平衡空孔の移動によって促進されることによると考えられる。従って、以後の取扱いでは過剰空孔による影響の少ない Q803 の試料で比較検討を行う。

4. 考 察

4.1 T_c 近傍で存在する短範囲規則を考慮した場合

Fig. 7 の結果は、不規則状態からの非平衡な規則化過程では、Fig. 5 の電子線回折像からも指摘される短範囲規則の影響を考慮しなければ、計算結果と実測結果とのよい一致を得ることができないことを示している。しかしながら、短範囲規則状態の存在による電気抵抗の増加を理論的に求めることは、それが非平衡過程であれ、平衡過程であれ現在のところ困難である。そこで本報告では、規則化過程中に短範囲規則の発達がないと仮定した場合のできるだけ厳密な電気抵抗変化を推定し、その結果と測定結果との差から、逆に短範囲規則状態の発達による電気抵抗の増加分を推算する。この場合、最初に問題にしなければならないことは、Fig. 7 の T_c 近傍で計算結果と実測結果との間に僅かな相違が生ずることである。これは、前報の計算では T_c 以上で平衡に存在している短範囲規則による影響を無視していること、温度係数と S との関係式のパラメーターの選定が不十分であることに原因すると考えられる。そこでまず最初に、Fig. 8 に示すように残留抵抗の変化から短範囲規則による増加分を分離する。すなわち、長範囲規則による残留抵抗の変化は、 T_c 以下では急激に減少し、 T_c 以上では一定となるため、図中の一点鎖線となるはずである。この場合、前報の (10) 式にあたる残留抵抗 $\rho_{328}(S)/\rho_{Tc}$ の変化は以下の式で表される。

$$\rho_{328}(S)/\rho_{Tc} = 0.81 - 0.25S(T)^4 \quad (3)$$

そして、図中の陰をつけた部分、すなわち (3) 式から求まる残留抵抗と実測結果との差を短範囲規則による電気抵抗の増加分とし、 $\rho_{short}(T)$ とする。次に、今回測定した不規則状態の昇温電気抵抗曲線の低温度側での接線から、 $S=1$ での温度係数を評価し直すと、前報の (9) 式にあたる温度係数 $\xi_{328}(S)$ の変化は以下の式で表される。

$$\xi_{328}(S) = (3.92 + 3.76S(T)^2) \times 10^{-4} \quad (4)$$

従って、これらの式によって (1) 式を書き直すと以下のようにになる。

$$\rho(T)/\rho_{Tc} = 0.81 - 0.25S(T)^4 + (3.92 + 3.76S(T)^2)(T - 328) \times 10^{-4} + \rho_{short}(T) \quad (5)$$

4.2 局部的に異なる電気抵抗をもつ領域を考慮した場合

過剰空孔の移動・消滅過程で不均一規則化が進行することについては既に述べたが、この場合、不均一規則化が進行した領域は、他の領域と比べて長範囲規則度の高い状態になる。このため、規則化の初期から中期にかけて、母相と異なる電気抵抗をもつ領域が試料中に分散することになり、試料の平均電気抵抗は複合則から求めなければならない。多くの場合、不均一規則化領域の成長は結晶粒界に垂直に進行するので、この領域の形状を円盤状であるとして仮定すると、複合則は試料全体の平均電気伝導度 σ に対して以下の式を与える¹⁴⁾。

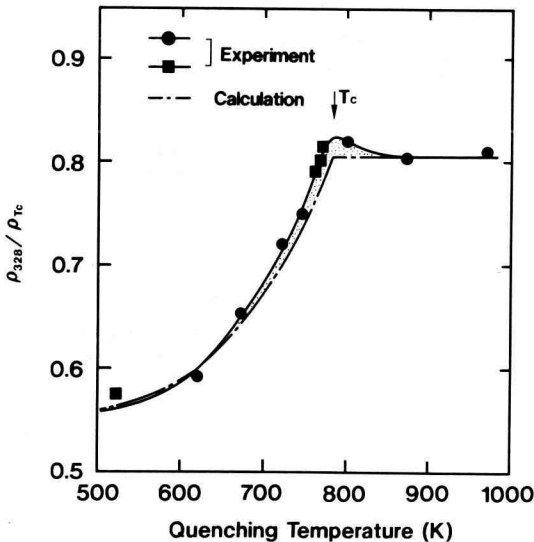


Fig. 8. Comparison between ρ_{328}/ρ_{Tc} curves obtained by the previous measurement and calculation from equation (3). The dotted line indicates the change in ρ_{328}/ρ_{Tc} as the long-range order was only related. The shady area indicates the extra increasing of resistivity, caused by the existence of short-range order at equilibrium.

$$\left. \begin{aligned} \sigma &= \sigma_1 V_1 f_1 + \sigma_2 V_2 f_2 \\ 1 &= \sigma_1 f_1 + \sigma_2 f_2 \\ f_1 &= (\sigma + 3\sigma_1) / 3\sigma_1 \\ f_2 &= (\sigma + 3\sigma_2) / 3\sigma_2 \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

ここに、 f_1, f_2 は各相の平均場、 σ_1 は母相の電気伝導度、 σ_2 は分散相の電気伝導度、また V_1, V_2 は各相の体積比である。そしてこの式を σ に関して解くと以下の式を得る。

$$\left. \begin{aligned} \sigma &= [-(V_1 + V_2) + \sqrt{D}] / 2(V_1/\sigma_1 + V_2/\sigma_2) \\ D &= 2V_1^2 + (2 + 8\sigma_2/\sigma_1 + 8\sigma_1/\sigma_2)V_1V_2 + 9V_2^2 \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

また、電気抵抗は電気伝導度の逆数となるので、試料の平均電気抵抗を求めるには (7) 式の逆数をとればよいことになる。

次に、(7) 式の母相に対する電気伝導度は (5) 式から算出できるので、分散相、すなわち不均一規則化領域の電気伝導度を求める。不均一規則化では、既に述べたように規則化初期の段階から規則度パラメーター S がかなり発達した状態にあり、平衡空孔の移動による規則化が支配的になるまでは、その S の値を維持しているものと考えられる¹⁵⁾。また Fig. 6 からわかるように、低温度側での規則化の進行は $S=0.7$ 程度までである。これは、不均一規則化領域の S の値と母相の S の値とがちょうど等しくなった時であると考えられるならば、不均一規則化領域の S は 0.7 程度であると見ることが出来る。さらに、DSC 曲線の低温度側の発熱ピークの位置から、この不均一規則化が進行するのは 700K 程度までと考えられるので、それ以上の温度では母相の電気抵抗と同じであると仮定する。従って、ここでは分散相の電気伝導度 σ_2 を以下の電気抵抗 ($\rho_2(T)/\rho_{Tc}$) の逆数として求める。

$T < 700\text{K}$ の場合、

$$\begin{aligned} \rho_2(T)/\rho_{Tc} &= \rho_{328}(0.7)/\rho_{Tc} + \xi_{328}(0.7)(T-328) + \rho_{\text{short}}(T) \\ &= 0.75 + 5.76(T-328) \times 10^{-4} + \rho_{\text{short}}(T) \end{aligned} \quad (8)$$

$T > 700\text{K}$ の場合、

$$\rho_2(T)/\rho_{Tc} = \rho_1(T)/\rho_{Tc} \quad (9)$$

最後に、 700K 以下で成長する不均一規則化領域の体積率を推定する。この体積率は Fig. 3 の光学顕微鏡写真から推定すると、最大でも 15% を越えることはないと思われる。また分散相の増加と S^2 の増加とは比例関係にあるので、ここでは分散相の体積率の変化を以

下の式で仮定することにする。

$$V_2 = (0.15/0.7)S^2 = 0.21S^2 \quad (10)$$

従って、これらの式および母相の体積率と分散相の体積率との関係 $V_1 = 1 - V_2$ を (7) 式に代入すると、試料全体の平均電気抵抗は以下の式で表される。

$$\begin{aligned} \rho(T)/\rho_{Tc} &= 1/\sigma(T) \\ &= 2\{[(1-V_2)/\sigma_1(T) + V_2/\sigma_2(T)]/(-1+\sqrt{D})\} \\ D &= [2 + 8\sigma_2(T)/\sigma_1(T) + 8\sigma_1(T)/\sigma_2(T)] \\ &\quad (1-V_2)V_2 + 18V_2 - 18V_2 + 9 \\ \sigma_1(T) &= 1/(\rho_1(T)/\rho_{Tc}) \\ &= 1/[0.81 - 0.25S(T)^2 + (3.92 + 3.76S(T)^2) \\ &\quad (T-328) \times 10^{-4} + \rho_{\text{short}}(T)] \\ \sigma_2(T) &= 1/(\rho_2(T)/\rho_{Tc}) \\ &= 1/[0.75 + 5.76(T-328) \times 10^{-4} + \rho_{\text{short}}(T)] \\ &\quad (T < 700\text{K}) \\ &= 1/(\rho_1(T)/\rho_{Tc}) \quad (T > 700\text{K}) \end{aligned} \quad (11)$$

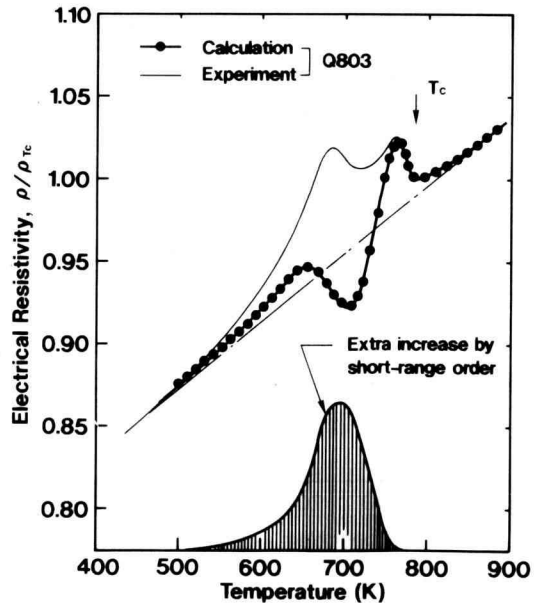


Fig. 9. Extra increase of electrical resistivity by development of short-range order, deduced from the difference between curves obtained by measurement and calculated by equation (11). The dotted line is the same meaning as in Fig. 7.

4.3 短範囲規則の発達による電気抵抗の増加

前節の(11)式により求めた電気抵抗曲線およびこの曲線と測定結果との差から推定した、短範囲規則の発達に原因する電気抵抗の増加を Fig. 9 に示す。500K および T_c 付近では、計算結果と実測結果とが非常によく一致することがわかる。またここでは、Fig. 7 の T_c 以上に現れているような実測結果とのずれも解消されている。しかし、それでもなお計算結果と実測結果との間には大きな相違がある。すなわち、計算結果でも低温側にピークは形成されるが、実測結果ほど著しいものではなく、電気抵抗の値は規則化の進行にともなって少なくとも一度は一点鎖線より低下している。このような電気抵抗の変化は、前回報告した T_c 直下から急冷した試料のものと類似している。確かに、完全に不規則化した試料と僅かに規則化した試料との間で、その電気抵抗の挙動に大きな違いが生ずることは考え難い。おそらく、この相違は短範囲規則の発達状態の違いによるものと考えられる。すなわち、 T_c 直下で僅かに規則化した試料では、その温度で残存する短範囲規則の影響はあるとしても、既に規則化した核が存在するため、規則化の進行中に短範囲規則のみが著しく発達することはないのに対し、完全に不規則化した試料では、安定な規則化した核が存在しないため、昇温に伴って、長範囲規則の発達が進行する前に短範囲規則のみが著しく発達するためではないかと思われる。そこで、この計算結果と実測結果との差を短範囲規則の発達によるものと考え、これによる電気抵抗の増加分を図中の斜線を引いた曲線で推定した。また、この短範囲規則による電気抵抗の増加では、熱的に平衡に存在する短範囲規則の影響は取り除かれている。

通常、電気抵抗の増加が最も大きくなるのは、長範囲規則がほとんど発達せず、短範囲規則のみが発達している場合であると考えられる¹⁶⁾。ここでは、低温側での電気抵抗の増加はほとんど短範囲規則の発達による見られる。また、長範囲規則が発達し始める 650K で短範囲規則による電気抵抗の増加も急速に大きくなり、長範囲規則の発達による電気抵抗の減少が著しくなる温度では短範囲規則による増加はピークに達している。このことは、これ以上の温度では短範囲規則領域の大部分が長範囲規則状態へと移っていくことを示している。

5. 結 論

規則—不規則転移温度以上の高温から急冷し、不規則化した Cu-15at%Pd 合金を加熱、昇温したとき、初期の段階で進行する規則化過程を光学顕微鏡および透過型電子顕微鏡を用いて検討し、さらに昇温過程での電気抵抗変化と熱量測定の結果との比較を行い、昇温中に発達する短範囲規則の影響を推定した結果、以下のことが明らかになった。

(1) 急冷不規則化した合金の規則化過程は、熱量測定では2段階で進行することを示す発熱ピークが認められるのに対し、電気抵抗測定では2段階で進行していることを示す変化は認められない。これは試料形状の違いによる凍結空孔濃度の相違によると考えられる。

(2) 昇温初期の段階では、凍結空孔の移動・消滅の過程で不均一規則化が起こるとともに短範囲規則の発達も競合して進行している。

(3) 実測された昇温電気抵抗曲線と前回報告した式を用いて熱量測定の結果から推定した電気抵抗曲線はあまり一致しない。この最も主要な原因は、昇温過程での短範囲規則の発達にあると考えられる。

(4) 前回報告した式を今回の測定結果を用いて一部修正し、さらに不均一規則化が起こっている場合の試料全体の平均電気抵抗を求めることによって、新たに熱量測定から電気抵抗曲線を推定し、実測結果と比較することによって、短範囲規則の発達による非常に大きな電気抵抗の増加があることが明らかになった。

謝 辞

本研究を進めるのに当たり、ご便宜を図って下さった一般科の持田 隆教授に感謝するとともに、この研究に協力を惜しまなかった工業化学科の川又雅礼君ならびに斎藤友彦君に感謝の意を表す。

参 考 文 献

- 1) 久恒邦博, 太田道雄, 山根正治, 日本金属学会誌, **43**, 93 (1979).
- 2) 三井和博, 神奈川工科大学研究報告 B, **15**, 289 (1990).
- 3) 三井和博, 万代敏夫, 高橋正雄, 神奈川工科大学研究報告 B, **16**, 401 (1991).
- 4) 三井和博, 木村 浩, 横山 亨, 武澤 隆, 日本金

- 属学会昭和60年度秋期講演大会概要集, p. 396 (1985).
- 5) 三井和博, 高橋正雄, 神奈川工科大学研究報告 B, **17**, 279 (1992).
 - 6) K. Mitsui, Y. Mishima and T. Suzuki, *Phil. Mag. B*, **62**, 395 (1990).
 - 7) M. Rajkovic and R.A. Buckley, *Metal Sci. J.*, **15**, 21 (1981).
 - 8) K. Mitsui, Y. Mishima and T. Suzuki, *Phil. Mag. A*, **53**, 357 (1986).
 - 9) H. Sato and R. Kikuchi, *Acta Metall.* **24**, 797 (1979).
 - 10) K. Gschwend, H. Sato, R. Kikuchi, H. Iwasaki and H. Maniwa, *J. Chem. Phys.*, **71**, 2844 (1979).
 - 11) K. Mitsui, Y. Mishima and T. Suzuki, *Phil. Mag. A*, **59**, 123 (1989).
 - 12) L.E. Tanner, *Acta Metall.*, **20**, 119 (1972).
 - 13) D.W. Clegg and R.A. Buckley, *Metal Sci. J.*, **7**, 48 (1973).
 - 14) 小岩昌広, 高田 潤, 日本金属学会会報, **27**, 525 (1988).
 - 15) K. Mitsui, Y. Mishima and T. Suzuki, *Phil. Mag. A*, **53**, 447 (1986).
 - 16) B.M. Korevaar, *Phisica*, **25**, 1021 (1959).