固 溶 体 Cu-Ge 合 金 の 低 温 焼 鈍 に つ い て

飛 田 守 孝* 幸 田 成 康**

Moritaka Hida and Shigeyasu Koda : On the Low Temperature Annealing of Cu-Ge Solid Solution Alloys. In a previous paper, the authors have expected from electrical resistivity changes of the deformed or quenched Cu-Ge alloys that anneal-hardening might not occur in Cu-Ge solid solutions.

In this paper, (i) it was ascertained that the anneal-hardening did not occur in the Cu-Ge alloys, but it occurred in Cu-Al alloys. (ii) In order to make clear the origin of anneal-hardening, the flow-stress and the resistivity change by plastic deformation at room temperature are measured for Cu-Ge, Cu-Al and Cu-Ni alloys, and the X-ray (111) and (200) peak shifts by low temperature annealing were investigated in addition to Vickers hardness measurement. (iii) The cause of anneal-hardening introducing wipe-out number was discussed. The results obtained are as follows :

(1) The anneal-hardening does not occur in Cu-Ge and Cu-20.77 at% Ni solid solutions, but it is observed in a Cu-10.37 at% Al alloy.

(2) The specific resistivity change $\Delta\rho/\rho_0$ by cold work and the work hardening of Cu-Al alloys are larger than those of Cu-Ge alloys.

(3) The isothermal annealing curve of the X-ray (111) and (200) peak shift difference of Cu-10.37 at% Al alloy has two steps corresponding to the isothermal anneal hardening.

(4) The smaller the wipe-out number of solute atom, the easier solute atoms may form a kind of fine ordered lattice structure. The anneal-hardening may be attributed to the formation of the ordered lattice structure rather than the segregation of solute atoms at the stacking faults.

(Received October 7, 1968)

I. 緒 言

焼鈍硬化の原因としては、(1) 固溶体のマトリックス中に小領域の規則格子、短範囲規則、あるいは G.P. 帯のごときものの形成、(2) 転位と溶質原子との化学的相互作用、(3) 冷間加工による異方性内部歪の増加などが考えられる。しかし、これらはいずれも焼鈍硬化の一面を捕えているにすぎないといわれている⁽¹⁾。著者らは固溶体 Cu-Ge, Cu-Al および Cu-Ni 合金の急冷後の低温焼鈍と引張変形(液体窒素温度での)後の低温焼鈍による電気抵抗変化⁽²⁾⁽³⁾を測定しその相違を比較した⁽³⁾。そして、(1) 固溶体 Cu-Al および Cu-Ni 合金は急冷しても低温で引張変形しても、その後の等時焼鈍による電気抵抗変化はほぼ同じ傾向を示すこと、(2) 固溶体 Cu-Ge 合金では急冷後の等時焼鈍曲線と引張変形後のそれとは、著しい相違を示すことを報告した。この現象は固溶体 Cu-Ge 合金の内部微細構造が、転位の存在によつて不安定となるためと考えざるをえなかった。このため Cu-Ge 合金では、固溶体 Cu-Al や Cu-Zn 合金などに認められるような、著しい焼鈍硬化は期待できないであろうと推測した。本報では、(1) 固溶体 Cu-4.41, 7.02 および 8.68 at% Ge 合金, Cu-10.37

at% Al 合金および Cu-20.77 at% Ni 合金の焼鈍硬化現象を調べ、Cu-Ge には著しい焼鈍硬化が生じないことを確かめた。(2) 焼鈍硬化を起こす固溶体 Cu 合金と起こさないものとは、硬度以外の性質に相違が認められ、それらを比較検討して原因を明らかにしようとした。そのために室温での引張変形に伴う変形応力、電気抵抗変化の濃度依存性や、低温焼鈍に伴う X 線の (111) と (200) 回折線のピークシフトの変化などを調べた。(3) 最近の NMR の成果を用いて焼鈍硬化機構に考察を加えた。

II. 実 験 方 法

試料は前報で使用したのと同じ化学組成であり、その組成を Table 1 に示す。用いた Cu は古河電工製純度

Table 1 Chemical composition of specimens

Cu-Ge	at% Ge	0.86	2.41	4.41	7.02	8.68
	e/a	1.03	1.07	1.13	1.21	1.26
Cu-Al	at% Al			5.60	10.37	16.42
	e/a			1.12	1.21	1.33
Cu-Ni	at% Ni	5.22		10.79	20.77	
	e/a	1.05		1.11	1.21	

* 東北大学金属材料研究所, 現在: 名古屋大学工学部金属学科 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai. Present address: Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya)

** 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

(1) 篠田: 金属物理, 4 (1958), 186.

(2) 飛田, 幸田: 本誌, 32 (1968), 1057.

(3) 飛田, 幸田: 本誌, 33 (1969), 761.

99.999%である。Table 1 中, e/a は電子数と原子数の比である。Ge, Al, Ni はそれぞれ 4, 3, 2 価として計算した。

試料の形状は、引張変形および線引による塑性変形には 1 mm ϕ の線材を使用した。硬度の測定には 3 mm $\times$ 3 mm の角材を圧減して試料にした。X線 (111) と (200) 回折線のピークシフトの測定には、ヤスリがけした 200 メッシュの粉末を用いた。

塑性変形を与える前に、試料はすべて石英製カプセルに真空 ($\approx 10^{-4}$ mmHg) に封じて、800°C, 1 hr の焼鈍を施した後、炉中冷却を行なった。この焼鈍材の結晶粒度は Ge の濃度の高いものは約 0.06 mm, 純 Cu では約 0.14 mm 前後であった。塑性加工後の低温焼鈍 ($\leq 500^\circ\text{C}$) は 850°C のチタンで純化したアルゴンガス気流中に行なった。

引張試験は室温で歪速度 $1.4 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ で行なった。電気抵抗の測定はダミーの試料とともに液体窒素中に行ない、熱的ゆらぎを補正した。精度は主に寸法測定によるもので $\Delta\rho/\rho_0 = \pm 10^{-3}$ である。ここで $\Delta\rho$ は加工による比抵抗の変化量, ρ_0 は変形前の比抵抗である。硬度測定にはビッカース硬度計を使用し、荷重は 5 kg を用いた。等温焼鈍過程における X 線の (111) と (200) 回折線のピークシフトの測定には、ヤスリ粉試料の作り方によるばらつきをなくするために、同一試料を用いて焼鈍時間を積算する方法をとった。また低温焼鈍はアルゴン雰囲気中に行なった。角度測定精度は繰返しのサンプリングによる誤差を含めて $42(\theta_{200}-\theta_{111}) = \pm 5/1000$ 度であり再現性もよかった。ここで $2(\theta_{200}-\theta_{111})$ は (200) と (111) 回折線の角度差である。測定にはガイガー計数管ディフラクトメーターを用い、X 線はフィルターされた $\text{CuK}\alpha$ であり、スキャンングングル $0.2^\circ 2\theta/\text{min}$, スリットは 3° と 0.1° であった。

III. 実 験 結 果

1. 室温における変形応力の濃度依存性

Fig. 1 は固溶体 Cu-Ge, Cu-Al および Cu-Ni 合金を室温で変形した場合の耐力 ($\epsilon = 0.2\%$) および変形応力 ($\epsilon = 20\%$) の濃度 (e/a) 依存性を示す。 $\epsilon = 20\%$ を選んだのは、 $\epsilon = 15\%$ 以上になると格子歪がほぼ飽和になるという報告⁽⁴⁾があるためである。耐力は e/a に比例して 3 種の合金ともほぼ直線的に増加している。また 3 種の合金の変形応力の濃度依存性を比較すると加工硬化量が最も低いのは Cu-Ge 合金である。 -195°C での引張変形⁽⁵⁾に比べると、Cu-Ge 合金は高濃度側 (7.02, 8.68 at% Ge) において濃度の増加とともに加工硬化量のとくに著しい鈍化を示している。

2. 室温での加工による電気抵抗の変化

焼鈍硬化を起こす固溶体 Cu 合金は変形に伴う電気抵抗増加比 ($\Delta\rho/\rho_0$) が著しいことが知られている⁽⁵⁾。

Fig. 2 は室温で 1 mm ϕ の線材試料を 0.5 mm ϕ に線引した場合の抵抗の増加比 ($\Delta\rho/\rho_0$) と e/a との関係を示す。ここで $\Delta\rho$ は比抵抗の増分, ρ_0 は変形前の比抵抗で、いずれも液体窒素温度で測定したものである。 $\Delta\rho/\rho_0$ は Cu-Ni と Cu-Ge 合金に比べ、Cu-Al 合金はきわめて大きいものとなる。いずれの合金においても低濃度のところでは、純 Cu よりも抵抗増加比 ($\Delta\rho/\rho_0$) は小さい。

Fig. 3 は $e/a = 1.21$ の固溶体 Cu-Ge, Cu-Al および Cu-Ni 合金に線引で種々なる加工度を与えた場合の抵抗増加比を示す。横軸に加工度 $(d_0 - d)/d_0$ を表わす。ここで d_0 と d はそれぞれ加工前および加工後の試料の直径を表わす。Cu-Al と Cu-Ni 合金に比べ Cu-Ge 合金は加工度が高くなると、 $\Delta\rho/\rho_0$ の増加が鈍化する傾向が強く現われる。Cu-

Fig. 1 Concentration dependence of the proof stress and the flow stress at room temperature

Fig. 2 Concentration dependence of the specific resistivity increment by drawing

(4) R.J.Hartmann and E.Macherauch: Phil.Mag., 7 (1962), 1951.

(5) 川崎, 三島: 本誌, 16 (1952), A-61.

Ge 合金におけるこの傾向は液体窒素中で 14% 以上の引張変形を与えた実験⁽³⁾においても明らかに観察された。

Fig. 3 The relationship between the degree of cold work by drawing and the specific resistivity of Cu-Ge, Cu-Al and Cu-Ni alloys of concentration $e/a=1.21$

3. 室温で圧延された固溶体 Cu 合金の低温焼鈍による硬度変化

室温で Cu-4.41 at% と 8.68 at% Ge 合金には 85% または 50%, Cu-Al 合金と Cu-Ni 合金には 50% の圧減率を与え、その後に種々なる温度で 1 hr の焼鈍を施こした場合の硬度変化を Fig. 4 に示す。Cu-Ge 合金においては焼鈍硬化は認められなかった。Cu-20.77 at% Ni 合金にはこの程度の濃度においては、焼鈍硬化は認められない。Cu-10.37 at% Al 合金はピッカース硬度数で約 20 の増加が

Fig. 4 Changes in Vickers hardness upon the isochronal annealing curves

200°C 近くで認められ、従来から知られている焼鈍硬化を起こす。

4. ヤスリがけされた Cu 合金の低温焼鈍による (111) と (200) 回折線のピークシフトの計測

Cu-Ge 合金を室温でヤスリがけして作った 200 メッシュ粉末の (111) と (200) 回折線の角度差 $2(\theta_{200}-\theta_{111})_w$ 、これを 500°C、2 hr 焼鈍した場合の (111) と (200) 回折線の角度差 $2(\theta_{200}-\theta_{111})_A$ および $\Delta 2\theta = \{(\theta_{200}-\theta_{111})_A - 2(\theta_{200}-\theta_{111})_w\}$ の濃度依存性を Fig. 5 に示す。この $\Delta 2\theta$ は積層欠陥頻度 (β) に比例するものである⁽⁶⁾。Cu-7.02 および 8.68 at% Ge 合金では、それよりも濃度の低い Cu-Ge 合金に比べ著しい β の増加が認められ、これは積層欠陥エネルギーの著しい低下によるものである⁽⁷⁾。

Fig. 6 は 500°C、2 hr 焼鈍したヤスリ粉に対する X 線の (111) と (200) 回折線から求めた Cu-Ge 合金の格子定数 (a) を示す。Owen らの測定による格子定数は、ほぼ Vegard の法則にしたがって直線的に濃度とともに増加している⁽⁸⁾⁽⁹⁾。著者らの測定した格子定数は濃度の低いところで

Fig. 5 The difference between (111) and (200) reflection lines $\Delta 2\theta = 2(\theta_{200} - \theta_{111})_A - 2(\theta_{200} - \theta_{111})_w$

- (6) M.S. Paterson : J. Appl. Phys., **23** (1952), 805; B.E. Warren and E.P. Warekois : Acta Met., **3** (1955), 473.
- (7) K. Nomaki and S. Koda : Trans. JIM, **3** (1962), 125.
- (8) E.A. Owen and E.W. Roberts : Phil. Mag., **27** (1939), 294.
- (9) W.B. Pearson : Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals, Pergamon Press, (1958).

は Vegard の法則よりやや大きく、濃度が高くなると Vegard の法則よりもやや小さい格子定数をとる傾向がある。

Fig. 7 は Cu および Cu-Ge 合金を室温でヤスリがけして作った 200 メッシュの粉末を、120°C で等温時効した場合の (111) と (200) 回折線の角度差の変化を示す。図中矢印は 500°C, 2 hr の焼鈍を施したヤスリ粉の $2(\theta_{200}-\theta_{111})$ からヤスリがけしたままの $2(\theta_{200}-\theta_{111})$ までの変化 ($\Delta 2\theta$) を示す。ここで注目すべきことは、純 Cu は $2(\theta_{200}-\theta_{111})$ の著しい上昇を示し、500°C, 2 hr の焼鈍状態よりも一時的に大きくなっていることである。Cu-Ge 合金においても、120°C の焼鈍による積層欠陥の減少 (すなわち $2(\theta_{200}-\theta_{111})$ の増加) が認められるが 500°C, 2 hr の焼鈍よりも $2(\theta_{200}-\theta_{111})$ が増加することはない。また Cu-Ge 合金においては長時間にわたって $2(\theta_{200}-\theta_{111})$ は変動している。その変動の

Fig. 6 The lattice constant of Cu-Ge solid solutions

Fig. 7 Changes in the difference between (111) and (200) reflection lines upon the isothermal annealing (120°C) of Cu and Cu-Ge alloy

様子は Cu-2.41 と 4.41 at% Ge 合金はよく似ており、7.02 および 8.68 at% Ge 合金とは類似した挙動を示している。いずれの試料にもほぼ 1 hr の焼鈍でピークが現われる。

Fig. 8 は室温で作った $e/a=1.21$ の Cu-Ge, Cu-Al および Cu-Ni 合金のヤスリ粉を 200°C で等温時効させたときの (111) と (200) 回折線の角度差 $2(\theta_{200}-\theta_{111})$ の変化を示す。Cu-10.37 at% Al 合金は明瞭な 2 段の時効曲線を示す。第 1 段の変化は最初の 10 分間という短時間で起きる。その後 $2(\theta_{200}-\theta_{111})$ はほとんど変化しない段階があり、その後第 2 段目の急激な $2(\theta_{200}-\theta_{111})$ の増加が生ずる。しかし長時間の時効処理を施しても 500°C での焼鈍のレベルまでには達しない。他方 Cu-7.02 at% Ge 合金は 2 段の時効曲線が不明瞭で、(111) と (200) 回折線の角度差 $2(\theta_{200}-\theta_{111})$ は時効の初期から徐々に増加している。そして長時間の時効によって、500°C での焼鈍状態のレベルにまで達する。Cu-20.77 at% Ni 合金も短時間のうちに焼鈍状態のレベルに達する。

Fig. 8 Changes in the difference between (111) and (200) reflection lines upon the isothermal annealing (200°C) curves of Cu-7.02 at% Ge, 10.37 at% Al and 20.77 at% Ni alloys

IV. 考 察

固溶体 2 元 Cu 合金で焼鈍硬化を示すものに Cu, 固溶体 Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Ni および Cu-Mn 合金などがある。他方 Cu-Ga, Cu-Ge および Cu-Si 合金ではいまだ焼鈍硬化現象が見出されていない。焼鈍硬化を起こす合金では、溶質濃度が高くなるにつれて硬化量が大きくなることが知られている⁽¹⁾⁽⁵⁾。

固溶体 Cu 合金の焼鈍硬化の原因を考えてみよう。

いま γ を積層欠陥エネルギー、 C_0 と C_1 をそれぞれ平均

の溶質濃度、偏析した場所の溶質濃度、 m を積層欠陥に平行で溶質原子との間に同一の相互作用をする面の枚数とすれば、積層欠陥への偏析量 $C_1 - C_0$ は $(V/hm)(\partial\tau/\partial c)$ に比例する⁽¹⁰⁾。ここで V は 1 モルの合金の比体積、 h は最密原子面間距離である。したがって $\partial\tau/\partial c$ の小さいところすなわち溶質濃度が高い Cu 合金では、積層欠陥への溶質原子の偏析の傾向は小さい。高濃度の Cu 合金ほど焼鈍硬化が顕著となることを考慮すると、緒言で述べた (2) の原因よりも、(1) の原因が焼鈍硬化を説明しやすいようである。溶質原子の種類と量による m の変化を無視するなら、化学的相互作用が重視されるのは低濃度の合金の場合である⁽¹¹⁾。しかし (1) の原因としての内部微細構造の存在を確認することは容易ではない。(3) の異方性歪の増加による焼鈍硬化の原因は、たとえば焼鈍硬化の結晶粒度依存性、純金属における焼鈍硬化などの現象を説明しうるが、低温焼鈍を施したときにかえって異方性内部歪が増すような機構は明らかでない。

Fig. 4 に示すように Cu-Ge 合金では、少なくとも Cu-Al 合金にみられるような顕著な焼鈍硬化は認められなかった。これは著者らが期待していたとおりとなつた。また Cu-20.77 at% Ni 合金においては十分な硬化は認められなかった。しかしこの硬度曲線では Cu-Ge および Cu-Ni 合金ともに一定の耐軟化性を示しているの、Cu-Al 合金ほど強くはないにしろ、(1) や (2) の原因が働いていることが考えられる。山田⁽¹²⁾によれば、Cu-Ni 合金では Ni の濃度がほぼ 40% を越えると、焼鈍硬化が起こることが報告されているので、Cu-Ni 合金の焼鈍硬化の原因も (1) の方がより妥当であると考えられる。

焼鈍硬化現象が顕著な Cu-Al 合金は、加工度の増加による比抵抗増加比 (Fig. 3) や加工による抵抗増加比の濃度依存性が、Cu-Ge および Cu-Ni 合金に比べて著しく大きい (Fig. 2)。塑性変形による抵抗の増加の原因としては、(a) 点欠陥の形成、(b) 転位または積層欠陥、(c) 内部微細構造 (規則格子や短範囲の規則度または凝集) の変化などが考えられる。

とくに (c) については、急冷後の低温焼鈍による電気抵抗の変化から、内部微細構造と電気抵抗の変化との間にはつぎのような関係があることを前報で述べた⁽²⁾。焼鈍によってマトリックス中の溶質原子の分布が、完全に不規則な状態 (そのときの試料の比抵抗を $\rho_{R.D.}$ とする) から短範囲の規則度または凝集を形成し (そのときの比抵抗を $\rho_{S.R.}$ とする)、さらに大きく成長して規則格子的なものになる (そのときの試料の比抵抗を $\rho_{S.L.}$ とする) 過程を経ると仮定すると、それらの状態間の比抵抗の大小関係は、 $\rho_{S.L.} < \rho_{R.D.} < \rho_{S.R.}$ と考えると矛盾なく現象が説明できることを述べた。すなわち短範囲の内部微細構造ができるときに最

も伝導電子の散乱が大きいものと推測した。したがって焼鈍状態において溶質原子の分布がどうなっているかによって (a)、(b) の他に原因 (c) によつて、塑性変形による電気抵抗が複雑な変化をとることになる。内部微細構造は溶質原子の濃度が低ければ、内部微細構造は短範囲にとどまり、濃度が大きくなれば規則格子的なものの形成へと進む傾向が強くなることは容易に察することができよう。

Fig. 2 で加工による純 Cu の $\Delta\rho/\rho_0$ が比較的大きいのは、主に (a) や (b) によるのであろうが、溶質原子が添加されると積層欠陥エネルギーが低下し、空孔の形成がそれだけ困難になる上に、さらに加工中に短範囲の内部微細構造の崩壊によつて比抵抗の減少が伴う可能性があるために、抵抗増加比 $\Delta\rho/\rho_0$ は低濃度のところで低下すると思われる。Cu-Ni 合金にみられるように、短範囲の内部微細構造の崩壊による比抵抗の減少が、(a) や (b) による増加よりも効いたために、加工によつて焼鈍状態よりも比抵抗が減少することさえ生ずることも理解できよう。溶質濃度が高くなれば、積層欠陥エネルギーが著しく減少し、積層欠陥による比抵抗の増加が大部分を占めるようになる⁽³⁾ こと、さらに焼鈍状態において規則格子的なものが形成されていれば、塑性変形中にそれらが崩れ、短範囲の内部微細構造となることが重なり、それらが著しい比抵抗の増加の原因となる。したがって Fig. 2 において同じ塑性変形量に対して、Cu-Al 合金が Cu-Ge および Cu-Ni 合金に比べて電気抵抗増加比の濃度依存性が著しいのは、高濃度の Cu-Al 合金では焼鈍状態において規則格子的なものが存在していて、それが加工によつて短範囲の内部微細構造へと変化したためであるものと考えられる。Cu-Ge 合金は内部微細構造の形成する傾向が Cu-Al 合金よりもはるかに弱く、Cu-Al 合金のように加工による比抵抗増加比の著しい増大はなかったものと思われる。したがって著しい焼鈍硬化を示す Cu 合金は塑性変形によつて著しい電気抵抗増加比を示すことが必要条件となることが考えられる。

200°C で等温焼鈍すると、Fig. 8 における Cu-7.02 at% Ge 合金のように、時間とともに単調に積層欠陥頻度の減少 ($2(\theta_{200} - \theta_{111})$ の増加) が起こる。Cu-10.37 at% Al 合金においては、第 1 段目の変化後一旦積層欠陥頻度の見掛上変化しないところが現われる。これは Cu-Al 合金では内部微細構造の形成の傾向が強く、その形成のために空孔の回復への寄与が一時的に弱まり、回復が遅れるためであろう。等温焼鈍硬化は一般に 2 段に起こり、第 1 段目は加工度、低温焼鈍温度にあまり関係なく 10~15 分という初期に起きる。第 2 段目の変化がいわゆる焼鈍硬化で、焼鈍温度が高いと長時間の焼鈍で軟化現象が起こることも知られている⁽¹⁾。Cu-10.37 at% Al 合金の (111) と (200) 回折線のピークシフトは Cu 合金の 2 段の焼鈍硬化現象に対応して起こるようである。

以上述べたように積層欠陥への偏析が焼鈍硬化に有効な

(10) 鈴木：転位論入門，(1967)，315。

(11) P.A. Flinn：Acta Met.，6(1958)，631。

(12) 山田：本誌，6(1942)，161。

因子ではなく、小領域の規則格子や G.P. 帯のごとき内部微細構造の形成こそが、固溶体 Cu 合金の焼鈍硬化の原因である。固溶体合金の内部微細構造を明らかにすることは困難な仕事の一つである。原子のスケールで固溶体の本質を明らかにするため、NMR から得られる電気四重極相互作用が注目されるようになってきた。固溶体 Cu 合金においてどのような溶質原子が内部微細構造を形成しやすいかを、電気四重極相互作用の立場から考えてみよう。

Cu に異種原子を添加すると、Cu の核共鳴吸収線において著しい振巾の減少を伴う。そのときその吸収線の形、巾および位置も相対的に少し変化する。これは定性的には溶質原子による電場勾配の効果によるものであり、溶質原子の電場勾配が周囲にもたらす大きさ (wipe-out 数) は、溶質原子の濃度が小さいところで価数に比例して大きくなることが知られている⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。この wipe-out 数が大きくなると、溶質原子同志がある距離よりも接近すると斥力が働き、内部微細構造を形成することが困難となる。wipe-out 数の高い合金で微細構造が形成されるためには、空孔を介して電場がもたらす強い影響を断ち切り、溶質原子同志の接近を可能にすることが必要となろう。また多数の転位および積層欠陥があれば、溶質原子との強い電氣的相互作用⁽¹⁵⁾が wipe-out 数 n に応じた距離にわたって作用し、転位や積層欠陥への溶質原子が偏析しようとする傾向が強くなるであろう。しかし n の大きい溶質原子はやはり十分に溶質原子同志が接近することはできないので、マトリックス中はもちろんのこと積層欠陥のまわりにも内部微細構造の形成は困難になると思われる。したがって wipe-out 数の大きい溶質原子を含む固溶体 Cu 合金では、焼鈍硬化が起こりにくいことが考えられる。事実価電子数の大きい原子 (Ge, Si および Sn などはいずれも $n > 60$) を溶質とする固溶体合金では、焼鈍硬化は認められていない。固溶体 Cu-Ga 合金については報告がいまだないが、Cu 中の Ga の wipe-out 数 n は 38 であり、Ge の 63 に比べはるかに小さい。また固溶体 Cu-17.2 at% Ga 合金の熱的測定⁽¹⁶⁾によれ

ば、固溶体 Cu-16.8 at% Al 合金と同じように、200°~300°C のところで異常な吸熱が認められている。これは Cu-Ga 合金が Cu-Al 合金と同じように、内部に微細な規則格子を形成していることが考えられ、焼鈍硬化を起こす可能性がある。固溶体 Cu-Si 合金は焼鈍硬化を示さないが、Cu-Si 合金にわずかの遷移金属 Mn を添加して有効な価電子数を減少させると、焼鈍硬化を示すことが認められている⁽¹⁷⁾。

V. 総 括

(1) 固溶体 Cu-Ge 合金および Cu-20.77 at% Ni 合金においては焼鈍硬化が認められないが、Cu-10.37 at% Al 合金では硬化が認められる。

(2) 焼鈍硬化を起こすところの固溶体 Cu-Al 合金は加工による電気抵抗の増加比が大きいこと、さらに加工硬化量も Cu-Ge 合金に比べ大きいことがわかった。

(3) Cu-10.37 at% Al 合金の等温焼鈍による X 線の (111) と (200) 回折線ピークシフトの変化が 2 段階に起こり、焼鈍硬化が 2 段に起こることに対応している。Cu-Ge 合金では、ピークシフトの 2 段階の変化は認められない。

(4) 溶質原子の電場勾配のまわりにおよぼす範囲の大きさの尺度になる wipe-out 数 (n) は、固溶体の性質を考える上にきわめて重要な量である。Cu 中の Ge の wipe-out 数は Al, Zn, Ni に比べはるかに大きい。そのために転位や積層欠陥を多量に含む場合でも、マトリックスはほんのりこと積層欠陥への偏析によつても、Cu-Ge 合金では内部微細構造 (たとえば小領域の規則格子) を形成することは困難となり、焼鈍硬化は起こりにくい。固溶体 Cu 合金で焼鈍硬化を起こすには wipe-out 数が小さく、マトリックス中に内部微細構造が形成されることが必要であろう。事実焼鈍硬化を起こす Cu 合金の溶質原子 Zn, Al および Ni などは $n < 30$ 程度であり、他方 Ge や Si などははるかに大きく $n \approx 65$ である。

(13) T.J. Rowland : Phys. Rev., **119** (1960), 900.

(14) 深井 : 金属学会会報, **5** (1966), 733.

(15) A. Sugiyama : J. Phys. Soc. Japan, **21** (1966), 1873.

(16) C.R. Brooks and E.E. Stansbury : Acta Met., **11** (1963), 1303.

(17) M.S. Wechsler and J.M. Williams : J. Phys. Soc. Japan, **18** Supple. II (1963), 123.