Cu-Ti合金の析出強化と電気抵抗変化

1 はじめに

前期の学生実験では、状態図を利用して組織の形成過程を予想することができることや、組織は材料の強度に大きな影響を及ぼすこと、また高温で熱処理を行なうことで原子の拡散現象が起こること等を学んだ。本実験ではこれらの実験の応用として、Tiを少量固溶したCu合金を対象に、時効熱処理がその電気物性と機械的特性にどのような変化をもたらすかを調べる。

言うまでもなく現代の生活に電気は必要不可欠なものである。我々の身の回りで電力を 伝える導線に用いられる材料の殆どは銅である。銅は電気抵抗率が小さく、また加工性に 優れ、線引きが容易であるために導線として理想的な材料である。しかしながらコンセン ト等の接続部分では接触を確実にするために十分な弾性が必要であり、また抜挿時に塑性 変形してしまわないことも重要であるため、純銅の軟らかさが問題となる。

この問題を解決する為に材料の強化法の一つである固溶体硬化を利用すると、伝導電子 が固溶原子により強く散乱されるために電気抵抗率が増加してしまい、銅の電線材料とし ての長所を打ち消してしまう。そこで少量のベリリウムやチタンを添加し、熱処理を施し て析出硬化を起こすことにより、強度の改善を図ることが行なわれている。

今回の実験では実用されている銅合金のうち、取り扱いの容易な Cu-Ti 合金を用いて、 その機械的強度と電気抵抗特性が熱処理によってどのように変化するかを調べる。参考の ために図1にCu-Ti系の状態図を示す。また材料の結晶構造を知ることは、材料の基本的 な特性を理解するための重要な事項の一つである。本実験では結晶構造決定法の一つであ るX線ディフラクトメータ法を用いて、結晶構造の決定と格子定数の測定を行ない、第二 相の析出を確認する過程を通して結晶構造解析の基礎を確認する。



図 1: Cu-Ti 系の状態図。

2 実験操作

実験は六つの班に分れて行ない、それぞれが一つの組成を担当する。実験を行なう組成 は Cu-0, 2, 4, 20 at.%Tiとする¹。2at.%と 4at.%の試料は、二つずつの班が共同で鋳塊 (イ ンゴット)を作製し、熱処理および測定は別々に行なう。

状態図を見ると判るように、純銅と化学量論組成の Cu_4 Tiでは熱処理をしても組織の変化は起きないはずである²。しかしながら、構成相が単独で存在する場合の物性値は、二相合金の物性を予測するために利用することができる。また、2,4at.%合金の測定しか行わなかった場合、物性値が変化することが確認されても、物性の変化が第二相の析出のために起きたのではない可能性もある(例えば熱処理の際の真空度が十分でなく、試料が酸化されたために電気抵抗率や硬さに変化が表れた等)ので、対照サンプルとして利用することもできる。そうした理由で、0 at.%と 20 at.%の試料は、時効熱処理によって物性値に変化がないことが予想されるが、敢えて測定を行なう。0 at.%と 20 at.%を担当する班も、鋳塊の作製までは共同で実験を行なう。

2.1 試料の用意

担当する組成になるように溶解原料の銅およびチタンを秤量する。銅およびチタンの原 子量はそれぞれ63.546、47.867である。試料の質量は概ね100gを目安とし、目標組成に なるように銅、チタンそれぞれの質量を決める。但しCu-20 at.%Tiの試料だけは他の合 金と異なる溶解法を用いるので、30gを目標に秤量を行なう。

試料をアルミナ製の坩堝に入れ、高周波溶解炉で溶解し合金を作る。Cu-20 at.%Tiの試料は、アルミナとチタンの反応を避けるためアーク溶解で合金を作る。いずれも大きな装置を用いるので、操作はスタッフ又はTAが行なう。溶解前後での試料の重量を比較して、きちんと目標通りの組成の合金ができているかを確認する³。

作製した鋳塊はカッターを用いて熱処理用の石英管に入る大きさに裁断する。裁断した 試料は石英管に入れて、ロータリーポンプで真空引きしながら 800 °C で1日間溶体化熱 処理を行なう。熱処理を開始してから24時間経過したら水の中に試料を落とし焼入れる。

問: それぞれの試料はこの溶体化処理によってどのような組織を持つようになる と考えられるか。状態図を見て考えよ。また合金の溶製時にしばしば形成さ れるデンドライト組織は、上記の熱処理条件で均質化されるか。文献を用い てCu中のTi原子の拡散係数を調べ、拡散距離を見積ることで最適な熱処理 時間を考えよ。アームの太さを約 100 µm と仮定する。

2.2 溶体化処理をした試料の物性測定

カッターを用いて、溶体化処理を済ませた試料をそれぞれの測定に適した形状に整形する。電気抵抗率測定用の試料は概ね3×3×40mm³の直方体、X線構造解析には厚さ約3

¹但し本実験を履修するクラスの人数によって適宜班の数や組成を追加することもある。

²規則合金 Cu4Ti については、規則度の変化が何らかの影響を及ぼすかも知れない。

³溶解前後で大きく質量が異なれば、異物が混入したり原料を紛失したなどして目標通りの合金ができて いないことが判る。しかし重量の変化がないからと言って目標通りの試料ができたことが保証されるわけで はないので、ここは正確に言えば「インゴットが目標通りの組成になっていなくはないことを確認する」と いうことである。

mm の板状、Vickers 硬さ試験用にはインゴットの残りを底面が平行になるように切出し て用いる。構造解析用の試験片と硬度測定用の試料は共用すれば整形の手間が省ける。

必要に応じて試料の表面をエメリー紙で研磨し平滑にする。装置の数は限られているの で、グループ同士でぶつかり合わないように上手くローテーションするように。

2.2.1 X線ディフラクトメータによる構造解析

ディフラクトメータに試料を取り付ける。実験装置の制御と結果の収集は全て接続されているコンピュータによる自動制御で行われる。ディフラクトメータの仕組みについては 付録 A.1 に簡単に説明しておく⁴。

本実験で用いる X 線管球のターゲットは銅で、銅の特性 X 線の内、 K_{α} 線を用いて構造 解析を行なう。 $Cu \cap K_{\alpha}$ 線の波長は約 $\lambda = 1.542$ Å である。

2.2.2 電気抵抗率の測定

試料に一定の電流を流し、二点間の電位差を測定 することで、試料の(電位差を測定した二点間の部 分の)電気抵抗を知ることができる(図2を参照)。具 体的な手順は以下の通りである。

- 試料断面の寸法をマイクロメータで計る。縦、横 ともに数点ずつ計り、断面の形状が均一であるか 確認する。
- 試料を、電流が流れるように測定台の電極の上に載せ、電極から出ている導線を鰐ロクリップで挟む。クリップの導線を電源装置につなぐ。
- ジグのネジを締めて探針を試料に押し当て固定 する。二点間の電位差を計れるように電圧計の プローブをつなぐ。

電流計

電源

図 2: 四端子法による電気抵抗率測 定の概念図。

- 固定した探針間の距離をノギスで測定する。
- 0 mA ~ 100 mA までの電流を流し、電流量と探針間の電位差を読み取る。電流量を何 段階か変えて対応する電位差を記録する。0 mA の電流を流した時の電位差も記録する こと。純銅の試料は電気抵抗が小さく電位差が観測しずらいので、1000 mA まで電流 を増やして良い。

測定した電位差Eと電流Iの比から試料の電極間の部分の電気抵抗Rが求まり、断面積 Sと電極間距離lを用いると電気抵抗"率"ρが得られる。すなわち

$$\rho = R \frac{S}{l} \tag{1}$$

である。

実際に測定を行なうと、電圧は不安定に変動するかも知れない。一定の値に収束するま で待っているときりがないので、ランダムに選んだ時点での値を記録する。この時、変動

⁴ディフラクトメータは放射線を発生する装置なので、北海道大学の学内規定により、使用者は放射線取り扱いの講習を事前に受講することが義務付けられている。講習受講前には装置を操作できないので、試料のセット以外の操作はスタッフ又はTA が行なう。

の極値(最大値や最小値)を意図的に選んではいけない。ランダムに読み取った測定値をグ ラフにしたとき、概ね Ohm の法則に従っているならば、良いこととする。

2.2.3 Vickers 硬さ試験

材料工学実験Iの「炭素鋼の熱処理組織」で行ったものと同一手順なので省略する。た だし今回の試料は、鋼に比べて不均一性が大きく、得られる Vickers 硬度のばらつきも大 きい。測定結果を統計的に処理できるように、十分な回数の測定を行なうこと。

2.3 時効熱処理

三種類の測定を終了したら、再び試料を石英管に入れ、400°Cで1.5時間の時効熱処理 を行なう。熱処理炉のコントローラを適切に操作し、次回の学生実験日の早朝に自動的に 予備加熱を開始し、学生実験の作業の始まる時間に1.5時間の熱処理が終るように設定す る⁵。実験開始後時効熱処理時間が1.5時間になるのを待って水中に焼入れる。

問: 再びそれぞれの組成毎に試料の組織を予想せよ。また拡散係数の文献値を用 いて析出する第二相の粒径を予想せよ。

2.4 時効熱処理をした試料の物性測定

時効処理を施した試料は表面の酸化皮膜をエメリー紙を用いて適宜落し、2.2節で行なったものと同じ測定を繰り返す。

3 結果の解析

3.1 電気抵抗率とVickers 硬さの計算

電極の接触不良などの失敗がなければ、電位差と電流はほぼ直線的な関係を持つので、計 測結果に最小二乗法を適用して試料の電気抵抗を求める。電圧計の表示はフラフラと変動 することがあるので、測定値には誤差が含まれている。そのため最小二乗法で求めた抵抗 も誤差を含んだ数値になるので、測定結果は $R = 12.8 \pm 0.88 \text{ m}\Omega$ の様に平均値に標準偏 差を添えた形で表わす。同様に試料の断面積や端子間の距離なども、複数回の測定をして 誤差を推定する (付録 B 参照)。式 (1) で S や l にも誤差があるので、電気抵抗率の (相対) 誤差は

$$\frac{\delta\rho}{\rho} = \frac{\delta R}{R} + \frac{\delta S}{S} + \frac{\delta l}{l} \tag{2}$$

となる(実験Iの「状態図の作成」の付録参照)。

Vickers硬度についても、<u>今回の実験では</u>単に平均値を求めるのではなく、データの分布 を確認して、適切に平均値と標準偏差を求める⁶。

⁵コントローラは熱処理のパターンをプログラミング可能で、「四回目の実験日の午前10時に加熱を開始し、12時に400°Cに到達、そのまま午後1時半まで温度を保持する」と言った設定ができる。勿論焼入れま

で自動でしてくれるわけではなく、炉から試料を取り出し水中に入れる作業は手動でしなければならない。

⁶標本から求める標準偏差なので、ここでは不偏分散を用いるべきであろう。



図 3: α-Cu₄Tiの結晶構造。白丸がTi原子、黒丸がCu原子を表す。太線で示した単位格 子の外にあるCu原子は薄い黒にして区別できるようにしてある。

3.2 X線回折図形の解析

固体の銅は面心立方格子の結晶構造を持ちその格子定数は a = 3.61 Å である。また金 属間化合物 Cu₄Ti では、図 3 のように Cu と Ti の原子が面心立方格子上に規則的に配列 し超格子を形成している。基本格子 (太線) は体心正方晶で、格子の軸が母格子に対して約 18.4° (tan $\theta = 1/3$ となる角度) 傾いており、格子定数は a = 5.84 Å 及び c = 3.62 Å である。単位格子内での原子の位置は Ti 原子が (ξ , η , ζ) = (0, 0, 0)、(1/2, 1/2, 1/2)、の 2ヶ所を、Cu 原子が (ξ , η , ζ) = (2/5, 1/5, 0)、(1/5, 3/5, 0)、(3/5, 4/5, 0)、(4/5, 2/5, 0)、 (9/10, 7/10, 1/2)、(7/10, 1/10, 1/2)、(1/10, 3/10, 1/2)、(3/10, 9/10, 1/2) の8ヶ所を占め ている。純銅と Cu₄Ti それぞれの X 線回折パターンはどのようになるか予想せよ⁷。

予想した回折パターンを参考に実験で得られた回折図形の解析を行ない、時効熱処理に よって試料の相構成が変化したかどうか、すなわち第二相が析出したかを確認する。第二 相が析出する条件の試料では、両相の体積比がどうなるかを状態図で確認し、期待した析 出物が存在するかをチェックする。

各組成について、時効熱処理の前後で電気抵抗率及び硬さがどう変化するかをまとめる。 また、その様な結果が得られる理由を考察する。

4 レポートの書き方及び考察のポイント

前期の材料工学実験Ⅰで注意された点に気をつけること。すなわち、

- o はっきりとした目的を掲げ、それに対応した結論を書く
- o 図や表の書き方は決められた通りにする
- o 得られた結果を図にするだけでなく、文章を用いて説明する
- o 論理的な構造に気を配る
- o Q&A の形式でレポートを書かない

(テキスト中の問いは予習のためのポイントを示したものであり、解答は不要である。) 等々。

⁷金属間化合物相の回折パターンを求めるのは少々難しいかも知れない。

補足説明

A 実験に用いる装置について

今回の実験に用いる装置の仕組みについて簡単に述べる。

A.1 (X線) ディフラクトメータ

X線は $10^{-11} \sim 10^{-7}$ m の波長を持つ電磁 波である。構造解析の実験で用いるX線の波 長は通常 1 Å 程度である。真空中でフィラメ ントを加熱して得られる熱電子を高い電圧で 加速して、金属の陽極 (ターゲット) に衝突 させると、X線が発生する。こうして発生し たX線は広い波長幅に亘って広がっている連 続 X 線と特定の波長のみに強い強度を持つ 特性 X線からなる。ディフラクトメータ法で 用いられるのはこのうち特性 X線の方である。



図 4: X線構造解析装置の模式図。

ディフラクトメータはX線源、ゴニオメータ、X線検出部からなる。実験系の模式図を 図4に示す。解析を行なう試料を実験系の中心部にセットし、X線管球から出た特性X線 を入射する。ゴニオメータによってディフラクトメータ円に沿ってX線検出器を等角速度 で動かして、やって来るX線の強度を記録する。この時試料も検出器の半分の速さで回転 して、X線の入射方向と反射方向の角度が等しくなるように調整する⁸。

測定結果は X線の入射方向と反射方向の角度差 (図4の20)の関数として、回折 X線の 強度を表すチャートとして得られる。検出される X線の強度は、試料の原子の周期的な配 列を反映して、特定の角度の時にのみ強い回折線が得られる (付録 D 参照)。

A.2 高周波溶解炉

コイルに高周波電流を流すとコイルの内に激 しく変動する磁場が生じる。この磁場は電磁誘 導により誘導起電力を発生するので、コイル中 に伝導性の物質を置いておくと渦電流が誘起さ れ、電気抵抗による発熱(ジュール熱)により加 熱される。これが高周波溶解の原理である。

高周波溶解法は伝導性の物質しか直接に加熱 することができないが、非接触で試料自身を直 接加熱することができ、高周波磁場と渦電流の 相互作用による溶湯の攪拌が起るため試料が均 ーに混ざるという利点を持っている。



図 5: 高周波溶解炉の原理

⁸或いは試料は固定して、線源を検出器と同じ速さで逆方向に動かす。

A.3 アーク溶解炉

空気は普通大変良い絶縁体だが、雷のように高い電圧をかけると絶縁が破れ電気が流れ る。一度電気が流れるとその通り道の空気の分子は電離して電気を通し易くなる。更に電 流量を増すと陽極の金属の蒸発や陰極からの熱電子の発生によりますます電流が流れ易い 状態が進み、低い印加電圧でも強い光を発しながら高温を維持するようになる。これをアー ク放電と呼ぶ。このアーク放電を用いて溶解原料を溶かすのがアーク炉である。

実験に用いたアーク溶解炉は、真空ポンプで内部の気圧を調整できるようにしたチェン バーの中に、冷却水を循環させた銅板(銅ハース)とタングステンの電極が置かれている構 造をしている。溶解原料を銅ハースの上に置き、チェンバー内を一度高真空に排気してか ら、不活性なアルゴンガスを(1気圧より減圧した状態で)導入する。用意ができたらタン グステン電極と試料の間にアークを発生させ、その熱で原料を溶解する。

アーク溶解は高温を得ることができるが、水で冷却している銅ハースの上で試料を溶解 するために、全体を均一に高温に保持することができないという欠点を持つ。

B 測定結果の統計的処理

B.1 測定データのばらつき

前期の学生実験では、測定装置の精度が有限であることに伴ない物理量の測定には必ず 測定誤差が発生することと、個々の測定誤差は四則演算などのデータ処理プロセスを経て 最終的な実験結果に伝播することを指摘した。今回実験した Vickers 硬度の測定では、測 定装置の精度の範囲を越えて、得られたデータがばらついている。Vickers 硬度測定の圧痕 の対角線長さにばらつきがあるのは、鋳造欠陥や空洞 (void) を含む様々な種類の格子欠陥 の存在や、微細な酸化物の分散、試料表面の凸凹、圧子の変形、果ては測定者が表面の汚 れを圧痕と間違えたなど様々な原因による。測定時にばらつきが起きるのでなく、そもそ も測定対象自体にばらつきがあるのである。ここではそんな場合の"測定誤差"について考 えてみよう。

Vickers硬度の測定値は本質的にばらつくものなので、普通は複数回の測定をくり返し、 (最大値と最小値を除いて)平均を求めることで試料の硬度を評価する。表1に Cu-4at.%Ti 合金の時効前における試料の硬さ測定結果の一例を示す。測定された Vickers 硬度は 95.4 から 131.6 の範囲に広がっている。こうした表のままでは分布の様子が一目では把握でき ないので、90~100の区間のデータの出現回数は3回、100~110の区間のデータの出現 回数は7回と言う具合に、各階級ごとの測定値の出現回数を柱状グラフにした図(ヒスト グラムと呼ばれる)を描くと良い。

図6に区間の区切り方の異なるグラフを二つあげた。ヒストグラムは区間の区切り方に よって、形状が大きく異なることがあり、また区間が細か過ぎたり粗ら過ぎたりすると意 味のないグラフになってしまうので、上手く分布の特徴を捉えるには少し試行錯誤しなけ ればならない時もある。これらのヒストグラムを見ると、No.4のデータの Hv = 131.6 は 一つだけ離れているので、データから除外した方が良いかも知れないといったことが判断 できる。

No.	対角線長さ1 (µm)	対角線長さ2 (µm)	Vickers 硬度 (Hv)	偏差 (Hv)
1	40.20	39.39	117.1	10.36
2	41.51	41.08	108.7	1.96
3	40.62	40.98	111.4	4.66
4	36.53	38.53	131.6	
5	44.01	44.19	95.4	-11.34
6	42.16	43.76	100.5	-6.24
7	43.43	43.06	99.2	-7.54
8	41.58	40.98	108.8	2.06
9	40.84	41.84	108.5	1.76
10	41.04	41.88	107.9	1.16
11	40.97	40.97	110.5	3.76
12	41.19	40.84	110.2	3.46
13	42.63	42.57	102.2	-4.54
14	39.58	39.10	119.8	13.06
15	42.49	42.15	103.5	-3.24
16	43.17	44.10	97.4	-9.34
平均/二乗和			106.7	681.0

表 1: Vickers 硬度の測定結果例。

さて、Vickers硬さ測定の結果に限らず、一般に実験の測定結果の分布は「真ん中」の平 均値の近くで度数が多く、平均値から外れるに従い度数が減る形状をしている。特に、測 定結果のバラツキを与える原因が多数あり、それぞれが独立に誤差の原因として積み重な って測定値が得られる場合、つまり普通の実験では、測定値は正規分布と呼ばれる分布を することが知られている(中心極限定理)。参考の為、図6には正規分布を表わす関数

$$G(X) = A_0 \exp\left(-\frac{(X-m)^2}{2\sigma^2}\right)$$

でヒストグラムをフィッティングをした式を示してある (フィッティングに際して No. 4の データは除外してある)。データ数が余り多くはないのでピッタリではないが、正規分布に 近い分布になっているのは分かる。区間の取り方によって得られる分布関数が違うように 見えるが、区間の分割幅を半分に変えると、各区間に入る度数は半分になるので、スケー ルを示すパラメータ A₀ はおよそ半分になるのは当然であり、一方区間の幅が大きいと平 均から遠く離れた測定値が存在するように見えるため、測定値の標準偏差を表わすパラメー タσは少し大きくなると考えられる。平均値は区間の取り方に依らずほぼ等しく、標準偏 差が変化する方向も当っている。実験データは正規分布していると考えて良さそうである。

実験データが正規分布をしていることが分かれば、測定値のバラツキの様子は分布の平 均値 mと標準偏差 σ の二つのパラメータで記述できる。例えば正規分布に従うデータは、 測定を繰返した時、m±2σの範囲に入らないデータが得られる確率が約5%しかない事が 知られている。そこで時効熱処理の前後で測定した Vickers 硬さの平均値が2σ以上離れて いたら、時効熱処理をして硬くなったと判断して良さそうである⁹。更に、たとえ硬さの平 均値が同じであったとしても、何らかの処理の前後で標準偏差が大きく変わったとしたら、 試料の持つ性質が変化したという結論が導けるかも知れない。

⁹もっと厳密な議論をすることもできる。'N 個の測定値の平均の分布'を考えて、「帰無仮説:『時効熱処理 で硬化は起らない』は安全率1%で棄却される」等という言葉遣いをするようである。各自統計学の教科書で 勉強して欲しい。



図 6: Cu-4at.%Ti 合金の Vickers 硬さ測定値の分布。区間の幅を変えるとグラフの形状が 大きく違うことがある。またヒストグラムにフィットした正規分布の関数を一点破線で示 した。

最後に標準偏差を求める際の注意を一つしておこう。測定値の分布関数に現われるパラ メータ m や σ は無限回の測定を繰返して得られる、理想化した値である。実際の測定で は、簡単と言われる Vickers 硬さ測定でさえ、10 回測れと言えばみんなから文句が出るわ けで、測定回数は無限回からは程遠い。そこで真の平均値と真の標準偏差を、得られた有 限個の実験データを用いて推定しなければならない。測定回数が N 回だったとすると、分 布の(真の)平均 m は実験データの平均値

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} x_i \tag{3}$$

を用いて推定できる。即ち $m \sim \bar{x}$ 。一方標準偏差の計算には、真の平均値と実験データの 差の二乗を用いて

$$\sigma^{2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} (x_{i} - m)^{2}$$

として求めなければならないのだが、残念ながら真の平均値 m は知らないので、測定値からの推定値 x を m の代りに用いることになる。その為

$$s^{2} = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^{N} (x_{i} - \bar{x})^{2}$$
(4)

という風に、偏差の二乗和をN-1で割って標準偏差の推定値を求める必要がある。N-1で割って求める標準偏差を不偏分散と言う。表1の例では、測定値から平均を引いて求めた偏差の二乗和 681.0 を (No. 4 を除いたデータ数)15 で割るのではなく、14 で割ってから平方根を取って、標準偏差は $\sigma \sim 6.97$ と推定される。どうしてN で割るのではなくN-1で割るのか、その理由は統計学の教科書で勉強して欲しい。

B.2 最小二乗法と誤差の伝播

統計学の復習をしたついでに、もうひとつ勉強をしておこう。図7に、四端子法で試料 の電気抵抗を測定した実験の結果を挙げる。丸で示した電位差の測定値はほぼ直線に乗っ ており、オームの法則 E = RI が良く成り立っていることを示している。最小二乗法を用 いて求めた傾きは、 $R = 0.635 \text{m}\Omega$ であった。この計算により求められた数値の誤差を考え よう。図7に示した実験データは良く直線に乗っているように見えるが、それでも図中に 三角形で示した様に、測定された電位差は厳密には回帰直線上には乗らず、 $0.2 \sim 0.3 \mu V$ の 誤差 (残差) がある。測定された電位差に誤差があるのだから、先程示した $R = 0.635 \text{m}\Omega$ という電気抵抗も幾らかの誤差を含んだ値になっているはずである。誤差はどの位になる だろう。



\mathcal{P}_{\circ}					
	番号	電流 I	電位差 E		
		(mA)	(μV)		
	1	0	1.00		
	2	20	13.90		
	3	40	26.64		
	4	50	32.63		
	5	60	39.06		
	6	80	52.03		
	7	100	64.55		

図 7: 電気抵抗の測定結果。横軸に試料を流れる電流、 縦軸に電極間の電位差を示す。丸印の電位差はほぼ原 点を通る直線に乗っているが、インセットのグラフ (楕 円で囲んだ部分の拡大図)を見れば判るにように、一致 は完全ではない。黒塗りの三角形で測定値と回帰直線 の差を示した。

まず最小二乗法の復習をしておこう。図7の測定データ(表2参照)を $I_i, E_i (i = 1, 2, ...n)$ 、回帰式を $E = RI + E_0$ とすれば、残差の二乗和

$$S = \sum_{i=1}^{n} \left[E_i - (RI_i + E_0) \right]^2$$
(5)

を最小にするパラメータ R、 E0 は

$$R = \frac{n \sum_{i=1}^{n} E_{i} I_{i} - \left(\sum_{i=1}^{n} E_{i}\right) \cdot \left(\sum_{i=1}^{n} I_{i}\right)}{n \sum_{i=1}^{n} I_{i}^{2} - \left(\sum_{i=1}^{n} I_{i}\right)^{2}}$$
(6)

$$E_{0} = \frac{\sum_{i=1}^{n} E_{i} \sum_{i=1}^{n} I_{i}^{2} - \left(\sum_{i=1}^{n} E_{i} I_{i}\right) \cdot \left(\sum_{i=1}^{n} I_{i}\right)}{n \sum_{i=1}^{n} I_{i}^{2} - \left(\sum_{i=1}^{n} I_{i}\right)^{2}}$$
(7)

で与えられる。

さてこの実験では、電流も電位差も共に測定値であり両方とも誤差を含んでいるのだが、 電流の誤差は電位差の誤差に含めて考えてしまおう。すなわち制御されない電流の変動は 沢山ある電位差の誤差の原因の一つに組み入れてしまい、電流の誤差は考えないのである。 この電流測定の不正確さも誤差の原因の一つとして含んだ電位差の測定誤差を δE_i とする。 改めて式(6)を見ると、分母の側には誤差を含む量は現れず、誤差を含む量の現れる分子 にも E_i は線形な形で含まれている。式(6)を

$$R = \sum_{i=1}^{n} \left[\frac{nI_i - \sum_{j=1}^{n} I_j}{n\sum_{j=1}^{n} \left(I_j^2\right) - \left(\sum_{j=1}^{n} I_j\right)^2} \right] \times E_i$$

と書き直せば見やすいだろうか。ややこしい形をした式でも、本質は二つの確率変数Xと Yの線形和Z = aX + bYを求める場合と変わらない。統計学の教えるところによれば、Zの分散は $V(Z) = a^2V(X) + b^2V(Y)$ で与えられる。同様にして、電気抵抗の分散は

$$\langle (\delta R)^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \left[\frac{nI_i - \sum_{j=1}^n I_j}{n\sum_{j=1}^n I_j^2 - \left(\sum_{j=1}^n I_j\right)^2} \right]^2 \langle (\delta E_i)^2 \rangle \tag{8}$$

で与えられる。特に電位差の測定誤差が電流によらない場合 (すなわち δE_i が i によらない時)、

$$\langle (\delta R)^2 \rangle = \frac{n \langle (\delta E^2) \rangle}{n \sum_{j=1}^n I_j^2 - \left(\sum_{j=1}^n I_j\right)^2}$$
(9)

と簡単な式になる。

実験過程の検討をすることで電圧計の表示する値の誤差を見積もることができるならば、 それを式 (8) に代入することで、電気抵抗の誤差を求められる。個々のδE_i が分からない ときには、残差が手がかりになる。図7中に三角形で示した測定値の回帰直線からのずれ を思い出して欲しい。もし電位差の測定に誤差がなければ、こんなばらつきは生じないは ずである。このばらつきから推定される電位差の測定値の分散は

$$\langle (\delta E^2) \rangle = \frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (E_i - RI_i - E_0)^2 = \frac{S}{n-2}$$
 (10)

となる 10 。ここでSは式(5)で定義された残差の二乗和である。式(10)と式(9)を合わせ

 $^{^{10}}$ 標本の平均値を用いて母集団の分散を求める時には、偏差の二乗和を割る除数がn-1になった。今回は $R \ge E_0$ の二つのパラメータを求めているので、自由度はさらに1減ってn-2になるのである。

て、結局電気抵抗の誤差は

$$(\delta R)^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (E_i - RI_i - E_0)^2}{(n-2) \left[\sum_{j=1}^n I_j^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{j=1}^n I_j\right)^2\right]}$$
(11)

で与えられることになる。

C 電気抵抗率について

C.1 基本事項のまとめ

常伝導状態の金属に電圧をかけると電圧に応じて電流が流れる。この時印加した電圧と 誘起される電流の間には比例関係が成り立つ(オームの法則)。この比例係数を(電気)抵抗 と呼ぶ。この電気抵抗は試料の断面積が大きければそれに反比例して小さくなり、また試 料の長さが長ければそれに比例して大きくなるので、試料の形状が変われば同じ材料を用 いても異なる値を持つ。以上の事を数式で表わすと、

$$E = RI \tag{12}$$

及び

$$R = \rho \frac{l}{S} \tag{13}$$

と書くことができる。但しここで、E、I、l、Sはそれぞれ印加した電圧、誘起される電流、 試料の長さ、試料の断面積であり、ここでは試料の断面積は一様であることを仮定してい る。抵抗Rは試料の形状に依存する量であるが、式(13)に表われる比例係数 ρ は試料の形 状に依らず、試料の材質固有の量である。この比例係数 ρ を電気抵抗率と呼ぶ。金属や化 学量論組成の金属間化合物及び多くの合金は共有結合性の固体と異なり、最外殻の電子が 伝導電子として結晶の中を自由に動き回ることができるため、電気抵抗率は共有結合性固 体に比べて何桁も小さい。

さて金属の電気抵抗率は、伝導電子が不純物等の格子欠陥や原子の振動によって散乱される頻度によって決定される。則ち散乱頻度が低く伝導電子が長い距離を邪魔をされずに動くと電気抵抗率は低く、頻繁に散乱されると電気抵抗率は増す。例えば2at.%の合金化元素が純金属に添加されて結晶中に均一に広がった時の散乱確率を考えよう。2at.%の合金化元素が存在すると言うことは、50原子に一つ不純物が存在することになるので、一辺が50^{1/3} ~ 3.7 の立方体の中に一つ不純物原子が存在する計算になる。つまり伝導電子が不純物原子に出会う確率は、3~4原子分の距離を進むと一回の頻度である。格子振動による散乱の強さは融点近傍においては10~20原子に一回の散乱とおおざっぱに見積られているので、不純物の添加による電気抵抗率の変化は大変大きなものとなる。なお希薄な固溶体では、電気抵抗率の増加分は添加元素の濃度に概ね比例することが知られている。

C.2 定量的な取扱い

以下では電磁気学の知識を用いて、球形の析出物がある時の電気抵抗率の変化を求めよう。これらの考察は試料の形状が理想的な直方体ではないときの補正項を考えることにも利用できるだろう。手始めに電気抵抗率 ρを持つ導体中に半径 R の絶縁体の析出物が一つあるとき、その周りの電流密度分布がどうなるか考える。試料に電圧をかけると電場が生じ、この電場に加速されて伝導電子が運動して電流が誘起される。誘起された電流と電場の比が電気抵抗率である。すなわち

$$\vec{E} = \rho \, \vec{i}$$

が成立する。一方磁場が存在しない空間では電場はスカラーポテンシャルで書くことがで き、

$$\vec{E} = -\operatorname{grad}\phi$$

を満す関数φが存在する。また定常な電流分布では電荷がどこかにたまることはないので、 電荷の保存則により

$$\operatorname{div} \vec{i} = 0$$

が成り立つ。以上よりポテンシャル関数のは微分方程式

$$\operatorname{div}\left(\frac{1}{\rho}\operatorname{grad}\phi\right) = 0\tag{14}$$

を満さなくてはならないことがわかる。今考えている問題の境界条件は、無限遠方で一定の電流密度を持ち、析出物の表面で表面に垂直方向の電流成分が0となるというものである。無限遠での電流の方向を z-軸に取ると、この境界条件は、

$$\begin{cases} \vec{i} = \vec{i_0}, & \text{when } r \to \infty \\ i_r = 0, & \text{when } r = R \end{cases}$$
(15)

と書ける11。

この問題は形式的には、一様な電場中に置かれ た導体球の周りの電場を求める問題と同一であ り、析出物の中心を原点に選んだ極座標を採用 すれば、その解は、

$$\phi = -\rho \, i_0 r \cos \theta - \frac{\rho \, i_0 R^3}{2r^2} \cos \theta \qquad (16)$$

で与えられる。これから電流密度の分布を求め ると、

$$i_z = i_r \cos \theta - i_\theta \sin \theta = i_0 \left(1 - \frac{R^3}{r^3} \cos 2\theta \right)$$
$$i_\eta = i_r \sin \theta + i_\theta \cos \theta = -i_0 \frac{R^3}{r^3} \sin 2\theta$$

となる。ただし i_{η} は電流のz-軸に垂直な方向の成分を表わす。



図 8: 絶縁体球周辺の電流密度。破線で囲まれ た部分は絶縁体なので電流密度は0である。球 の「正面」と「裏面」では流れは遅く、その分 側面で流れが速くなっている。

¹¹ \vec{i} をベクトルとした時、その大きさを $i = |\vec{i}|$ 、z-成分を i_z などと表記することにする。極座標表示を用いる時は i_r はベクトル \vec{i} の動径方向の成分を表わす。

次にこうした球状の絶縁体の析出物が結晶中に均一に分布している場合を考える。通常 析出物は大きさも分布もランダムであるが、ここでは簡単化のために大きさはRで一様と し、また析出物間の平均距離をlとしたとき各析出物はそれぞれ長さl、底面積l²の円柱状 の領域に試料を分割し、各円柱の中心に一個ずつ球形の析出物が存在すると近似する。更 に上で求めた電流密度を利用するために、電流密度が無限遠での状態から大きく乱されて いる析出物近傍の領域も重なっていないことも仮定する。さて式(16)によれば各析出物が 占める円柱の底面の電位は一定ではないが、それを平均値で見積ると

$$V\left(-\frac{l}{2}\right) = \frac{\rho i_0 l}{2} - \rho i_0 \frac{1}{l^2} \int_0^{\eta_{\text{max}}} 2\pi \eta \frac{R^3}{(\eta^2 + \left(\frac{l}{2}\right)^2)^{3/2}} \frac{l}{2} d\eta$$
$$= \frac{\rho i_0 l}{2} \left(1 + \frac{\pi^2}{\sqrt{\pi^2 + 2\pi}} \frac{\rho i_0 R^3}{l^2}\right)$$

となる。円柱の両底面間の電位差はこれの2倍であり、距離はl、流れている電流は $I = l^2 i_0$ であることを考慮すると、この試料の平均抵抗率 \bar{p} は、

$$\bar{\rho} = \frac{2V\left(-\frac{l}{2}\right)l^2}{Il} = \rho\left(1 + \frac{\pi^2}{\sqrt{\pi^2 + 2\pi}}\frac{R^3}{l^3}\right)$$
(17)

で与えられる。 $\pi^2/\sqrt{\pi^2 + 2\pi}$ は約1.279と4/3に近い値を持つので、上式の括弧内の第二項目は析出物の体積率に近い。すなわち(絶縁体の)第二相が5%の体積率で析出すると電気抵抗率は約5%上昇する。

問: 今回の実験では析出第二相のCu₄Tiは絶縁体ではない。第二相の電気抵抗率 を ρ' としたとき、上と同様の近似で全抵抗率はどの様な形になるか考えよ。

D X線構造解析

以下では回折パターンを予想するのに必要な知識を復習する。

まず電子が一個だけある所に (偏光した)X 線が入 射した場合に、X 線がどのように散乱されるか考え よう。付録 A.1 で述べたように X 線は電磁波である から、電子は X 線の電場によって揺すられて単振動 を始める。振動の方向は電磁波の中の電場の向きな ので (電子の速度が光速度に比べて小さいなら磁場 の影響は無視できる)、散乱された X 線の強度は方 位依存性を持つことになる。電磁気学の教えるとこ ろによれば、電子の振動の方向と角度 χ をなす方向 に放射される電磁波の強度は、

図 9: 一個の電子による電磁波の散 乱。

$$f \sim \frac{\sin^2 \chi}{r^2}$$

で与えられる。一般にはディフラクトメータ法で用いる X線は偏光していないので、様々 な偏光方向を持つ X線の強度を積分して平均を取らなければならない。X線の入射方向を z軸の方向に取り、y-z面内に散乱されるX線を考える(図9)。電場の振動方向はX線の進 行方向と垂直なので x-y 面内になる。電場の振動方向と x 軸のなす角を d、散乱波が z 軸 となす角を $\Theta = 2\theta$ とすれば、 $\sin^2 \chi = 1 - \sin^2 \Theta \sin^2 \phi$ なので、入射 X 線が偏光していな いならば、 ϕ で積分して平均をとると $\sin^2 \chi = 1 - \frac{1}{2} \sin^2(2\theta)$ という角度依存を持つこと がわかる。

次に原子が一つだけ存在する場合の散乱を考え る。原子核は電子に比べて遥かに質量が大きいの で X 線の電場では殆んど加速されないため、X 線の散乱を議論する際には電子による散乱だけ考 えれば良い。量子力学によれば原子の中の電子は 位置を確定することができず、存在の確率分布の みを知ることができる。そこで電子をその存在確 率に比例した密度分布を持つ連続的な雲のような



存在として取り扱う。図10のようにX線が デだ け離れた二点において散乱される時のことを考え 二点で散乱された X 線は、異なる距離を る。十分遠くで観察すれば散乱角は殆ど同じなの 進むことになるので、観測点において位 で、上で考えた因子(偏り因子)は等しいと置い 相差を生じる。 てよい。入射 X 線の波数ベクトルを ki、散乱 X

図 10: 電子雲による X線の散乱。異なる

線の波数ベクトルを $\vec{k}_{
m d}$ とすれば、二点で散乱されたX線の光路差(光の辿った道程を波長 で割ったもの)は

(光路差) =
$$2\pi \frac{(\vec{e}_{d} \cdot \vec{r} - \vec{e}_{i} \cdot \vec{r})}{\lambda}$$

= $(\vec{k}_{d} - \vec{k}_{i}) \cdot \vec{r}$
= $\Delta \vec{k} \cdot \vec{r}$

と書くことができる。ここで \vec{e}_i 、 \vec{e}_d は入射方向及び散乱方向の単位ベクトル、 $\Delta \vec{k}$ は散乱 による波数ベクトルの変化、 λ は入射 X 線の波長である¹²。なお X 線の散乱角 2 θ は余弦 定理から $|\Delta \vec{k}|^2 = |\vec{k}_i|^2 + |\vec{k}_d|^2 - 2|\vec{k}_i| \cdot |\vec{k}_d| \cos 2\theta$ という具合に $\Delta \vec{k}$ と関係付けられる。こ の光路差が整数ならば二つの光は強め合い、半整数の時は打ち消し合う。

原子による散乱を考える時は二点のみではなく、全空間に広がった電子による散乱を考 えることになるので、e^{iΔk·r}という形の位相因子を全空間で積分することになる。更に、散 乱されるX線の強度は散乱される地点における電子の密度に比例することを考え合せると、 原子核のまわりに分布している電子の密度にこの位相因子を掛けて全空間で積分を行うこ とによって散乱強度は得られることになる。電子濃度の分布関数をρ(r)とすれば一つの原 子によって散乱されるX線の強度(正確に言えば電場の強さ)は

$$f = \int_{\Omega} \rho(\vec{r}) e^{i\Delta \vec{k} \cdot \vec{r}} d^3 r$$
(18)

と書ける。特に電子密度分布が原子核のまわりで球対称であれば上の積分は

¹²Compton 散乱のように波長が散乱の前後で変わってしまうような散乱では、位相についての情報が保存 されないので散乱波同士が干渉を起こさない。今は X 線の回折を考えているので、このような過程は興味が ないので散乱 X線の波長もλとして良い。

$$f = \int_0^\infty r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \ \rho(r) e^{i\Delta k \, r \cos \theta}$$
$$= 2\pi \int_0^\infty r^2 dr \int_{-1}^1 dx \ \rho(r) e^{i\Delta k \, rx}$$
$$= 2\pi \int_0^\infty r^2 dr \ \rho(r) \frac{e^{i\Delta k \, r} - e^{-i\Delta k \, r}}{i\Delta k \, r}$$
$$= \frac{4\pi}{\Delta k} \int_0^\infty r \rho(r) \sin(\Delta k \, r) \, dr$$

と計算される。こうして計算された量を(原子) 形状因子と呼ぶ。

電子の密度分布関数 $\rho(\vec{r})$ をきちんと見積る のは難しいが、ここでは簡単に Thomas-Fermi の原子モデルを用いて原子の電子密度分布を求 めて見よう。モデルの詳細な説明は教科書など で調べてもらうことにして、結果だけ引用する



$$\rho = \begin{cases} \frac{Z^2}{4\pi b^3} \left(\frac{\chi}{x}\right)^{\frac{3}{2}} & (\chi > 0 \ \mathcal{O} \ \mathfrak{H}) \\ 0 & (\chi < 0 \ \mathcal{O} \ \mathfrak{H}) \end{cases}$$

で与えられる。ここで、Z、bはそれぞれ原子番号、Bohr 半径 (b = 0.529Å) であり、xは $r = Z^{1/3}bx$ により無次元化された距離である。 χ は微分方程式

$$\frac{d^2\chi}{dx^2} = \frac{\chi^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{x}}$$

を境界条件 $\chi(0) = 1$ 、 $\chi(\infty) = 0$ のもとで解いて得られた解である。 χ のグラフを図 11 に 示す。この方法は余り優れた近似ではないが、こうして得られた電子密度から原子形状因 子を求めてみるとそれ程ひどい結果にはならない。

最後に原子が周期的に並び格子を組んだ 時を考える。この場合も単一原子による散 乱と同じように、回折波の強度は異なる二 点での電子密度に光路差による位相のずれ を掛け合せて全空間で積分することで評価 できる。結晶中では原子の配列が周期的で あることを利用して、全空間での積分を単 位格子内での積分と単位格子についての和 で置き換えることができるので、

$$\begin{split} F &\sim \int_{\Omega} \rho(\vec{r}) e^{i\Delta \vec{k}\cdot\vec{r}} \, d^3r \\ &= \sum_{L}^{\text{all unitcells}} e^{i\Delta \vec{k}\cdot\vec{R}_L} \int_{\Omega_L} \rho(\vec{r}) e^{i\Delta \vec{k}\cdot\vec{r}} \, d^3r \end{split}$$



図 12: 結晶によるX線の散乱。この模式図で は、原子は周期 *a、b*で規則的に並んでいる。 また単位格子の中に二個の原子が存在し、そ の相対位置ベクトルが*〒*である。



図 11: Thomas-Fermiの関数。これを適当
 にスケールする (定数倍して目盛を読み替える) ことで原子の電荷密度を求めることがで
 きる。

と書ける。ここで Ω_L 、 \vec{R}_L はL番目の単位格子の体積と位置ベクトルである。さらに単位 格子内の積分は、単位格子を構成する原子についての和で表わすことができて、

$$(\widehat{\mathfrak{q}}\,\widehat{\mathcal{P}}) = \int_{\Omega_L} \rho(\vec{r}) e^{i\Delta\vec{k}\cdot\vec{r}} \, d^3r$$
$$= \sum_{j}^{\text{in unitcell}} e^{i\Delta\vec{k}\cdot\tau_j} \int_{\Omega_L} \rho_j(\vec{r}) e^{i\Delta\vec{k}\cdot\vec{r}} \, d^3r$$
$$= \sum_{j} e^{i\Delta\vec{k}\cdot\tau_j} f_j \tag{19}$$

と計算できる。ここで τ_i は単位格子内でのj番目の原子の位置ベクトル、 ρ_i は原子jの電 子密度分布、f_iは式(18)で計算した原子形状因子である。

単位格子についての和は $e^{i\Delta \vec{k}\cdot \vec{R}_L}$ という形の因子の和を取ることになる。基本格子ベク トルを \vec{a} 、 \vec{b} 、 \vec{c} とすれば $\vec{R}_L = l\vec{a} + m\vec{b} + n\vec{c}$ (l, m, n は整数) と書くことができるので、

$$\sum_{L} e^{i\Delta \vec{k}\cdot \vec{R}_{L}} = \sum_{(l,m,n)} e^{il\Delta \vec{k}\cdot \vec{a}} e^{im\Delta \vec{k}\cdot \vec{b}} e^{in\Delta \vec{k}\cdot \vec{c}}$$

となるが、三つの内積 $\Delta \vec{k} \cdot \vec{a}$ 、 $\Delta \vec{k} \cdot \vec{b}$ 、 $\Delta \vec{k} \cdot \vec{c}$ が同時に 2π の整数倍になるならこの和は結 晶内の全原子数 Nのオーダーの大きな値を持ち、一方これらのどれか一つでも2πの整数 倍からずれるなら、和はNに比べて非常に小さくなり、無視することができる。三つの基 本格子ベクトルとの内積が同時に2πの整数倍になるベクトルは、この結晶格子の逆格子 点を与えるベクトルである。すなわち ā、 b、 c に対応する (基本) 逆格子ベクトルを

$$\begin{cases} \vec{\alpha} = \frac{2\pi \vec{b} \times \vec{c}}{(\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}))} \\ \vec{\beta} = \frac{2\pi \vec{c} \times \vec{a}}{(\vec{b} \cdot (\vec{c} \times \vec{a}))} \\ \vec{\gamma} = \frac{2\pi \vec{a} \times \vec{b}}{(\vec{c} \cdot (\vec{a} \times \vec{b}))} \end{cases}$$
(20)

とすれば、散乱ベクトル $\Delta \vec{k}$ が l, m, n を整数として、 $\Delta \vec{k} = l\vec{\alpha} + m\vec{\beta} + n\vec{\gamma}$ を満す時に のみ散乱 X 線が観測される。 $\vec{G}_{lmn} = l\vec{\alpha} + m\vec{\beta} + n\vec{\gamma}$ は Miller 指数 (l, m, n) を持つ原子面 と垂直な方向を向いたベクトルなので、原子面というものは実在の面ではないにも拘わら ず、X線はあたかも原子面によって反射されるように見える。

問: 式(20)の α 、 β 、 γ を用いると Miller 指数(l, m, n)を持つ原子面の面間隔と法 線の方向が $\vec{G}_{lmn} = l\vec{\alpha} + m\vec{\beta} + n\vec{\gamma}$ の大きさ ($|\vec{G}_{lmn}|$) と方向 ($\vec{G}_{lmn}/|\vec{G}_{lmn}|$) で表わされることを証明せよ。

さて原子の位置ベクトルを $\tau_j = \xi_j \vec{a} + \eta_j \vec{b} + \zeta_j \vec{c}$ と書くと、原子は単位格子の内側にあ るので $0 \leq \xi, \eta, \zeta \leq 1$ がなりたつ。これを式(19)に代入すると

$$F \sim \sum_{j}^{\text{in unitcell}} f_j e^{i\Delta \vec{k} \cdot \tau_j}$$

=
$$\sum_{j} f_j e^{2\pi i (l\xi_j + m\eta_j + n\zeta_j)}$$
(21)

(21)

が得られる。この F を (結晶)構造因子と呼ぶ。検出器で計測される X 線の強度はこの F の絶対値の二乗に比例する。

以上に述べたそれぞれの角度依存因子を掛け合せれば、散乱X線の回折強度の角度依存 性を予測することができる。但し実際の回折実験では、原子が振動していることによる効 果 (Debye-Waller 因子) やディフラクトメータのスリットに有限の幅があることによる効 果など、いくつかの補正項を含めなければならないので現実は複雑である。