

Premartensite相の微視的構造と マルテンサイト変態機構

阪大基礎工学部 山田 安定

§ 1. Introduction

いわゆるHume-Rothery合金とよばれる合金にしばしば見られるbcc(β)相からorthohexagonal相へのマルテンサイト変態には、これに先立って premartensite相とよばれる状態を経過する場合が多いことが知られている。このマルテンサイト相変態の前駆現象としての premartensite相の中に、変態そのものの機構解明の手がかりを求めようと試みるのはきわめて自然の成行きであろう。

この観点から premartensite相をフォノン凍結相と見なす考えや、CDW相(電荷密度波相)とする考え方も提唱されている。以下では最近のTiNiの premartensite相における詳細なX線散乱の実験結果にもとづいて、premartensite相の微視的構造に関する新しいモデルを提出し、これをもとにマルテンサイト相変態の機構について推論する。

§ 2. Premartensite相のフォノン凍結モデルとその破綻

マルテンサイト変態は非拡散変態であり、広い領域におよぶ原子の一斉でコヒーレントな動きによって変態が進行すると考えられるから、転移に際していわゆるフォノンのソフト化とそれにひき続く変位の凍結がおこるといふ描像は、きわめて説得力のある魅力にとんだ相変態のモデルである。マルテンサイト相そのものはともかく、premartensite相こそはフォノン凍結相であるとする見方が提唱されて来た。しかし最近行われたTiNi(Fe)に関する実験は、この見方に基本的な疑問をなげかけるものであった。

TiNiのPremartensite相ではbcc基本反射の他に超格子反射があらわれるが、この超格子反射点が整合値 $1/3 [110]$ からずれており、その意味で不整合(incommensurate)相であると指摘されていた。所が我々の行った詳細なX線散乱の実験結果は¹⁾、このずれについて予想もしなかった異常な性質があることを示した。図1に示したように、ずれを表わす矢印は(i)逆格子の各Brillouin Zoneでくり返していない。(ii)各逆格子点のまわりで中心対称性をもっていない、という点で普通の不整合相とことなり、極めてasymmetricなずれのパターンを示している。超格子反射が結晶中に一樣な振幅で存在する波動によるなら、このようなことは決しておこらず上にあげた対称性を保っている筈であるから、この点でフォノン凍結モデルは成立たない。Premartensite相の理解のためにはこの散乱効果を説明できるモデルが必要なわけである。

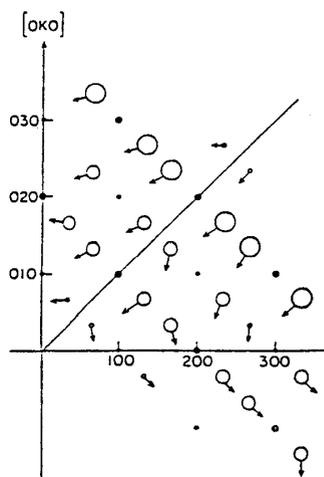


図 1

§ 3. MLRモデル-I: 変調格子緩和

このようなasymmetricなshiftを示す超格子線は過去に ω 相Zr-Nb²⁾と α -U³⁾において観測されている。興味あることはTiNiを含めてこれらの物質について共通していずれもフォノン分散関係に著しいdipが見られることである。従って分散関係のdipの存在が事柄の本質に重要な役割をもつと考えられる。今ひとつの'key quantity'として「欠陥」を想定した。上述のようにasymmetricなずれはいずれにしても一様な格子変調では説明できず、局所的な格子変形の可能性を示唆していると思われたからである。

これらをひとまとめにして、我々は新しいPremartensite相に対する構造モデルとして、「TA分散関係にdipをもったbcc母相+欠陥」を考えるに至り、これを変調格子緩和モデル又はMLR (Modulated lattice Relaxation)モデルとよんだ。normalな(分散関係にdipのない)弾性的性質をもつ物質中に欠陥を導入すればその周辺での格子緩和は単に欠陥からの距離とともに単調に減少するだけであるが、分散関係にdipがある場合はソフトモード(dipの底に相当するモード)で変調された緩和を示すであろう。この欠陥の周辺での局所的な変調された格子緩和をpre-martensite相の本質と考えたものである。

§ 4. MLRモデル-II: モデル計算

以上の考えの妥当性を具体的に検証するために、次のモデル計算を行った。

4-1. 1次元系

1次元原子鎖を考え、この鎖の格子振動の分散関係がTA分枝の $1/3a^*$ にdipを生ずるように力の定数をきめる。次に中心に只ひとつの「欠陥」を導入してMLRをおこさせ、それからの回折図形をしらべる。問題となる「欠陥」を3原子よりなるクラスターの両端原子に働く力対(double force)で表わす。「欠陥」の性質によって格子緩和の性質、従って回折図形はいろいろに変化する。

(i) 鎖方向に沿う力対(elongation, contraction) (図2(a))
LAモード分散関係はnormalであるからMLRは生じない。対応する回折図形には超格子線はあらわれず、基本反射のすそが広がるだけである。

(ii) 鎖方向に垂直な力対(shear) (図2(b))
この場合緩和に関与するモードはTAであり、MLRを生ずる。対応する回折図形には丁度 $q=1/3a^*$ の位置に超格子反射があらわれる。

(iii) shear + elongation (図2(c))
この時の回折図形は(c)に示したように超格子線が $q=1/3a^*$ からすべて逆格子原点に向かってshiftし、その大きさは原点から遠ざかる程大きくなる。即ち、asymmetricなシフトパターンが得られる。

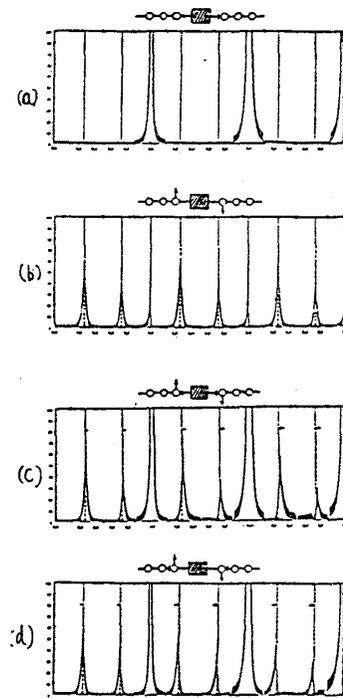


図 2

(iv) shear + contraction (図 2 (d))

この時の回折図形はやはり asymmetric な shift を生ずるがその shift の方向は (iii) と逆になる。

以上のことから、回折図形に asymmetric な shift をおこすには、「欠陥」をなす原子クラスターに shear と、elongation 又は contraction を同時に与える必要があることがわかる。

4-2. 2次元系

前節の手順を2次元に拡張して、2次元正方格子に関して図3のように $1/3 [110]$ に dip をもった TA 分散関係が得られるように力の定数をきめた。次に欠陥として中心の5原子クラスターをとる。1次元の結果を参照しながら次のような2種類の歪みをおこさせる力対を与えた。(図4)

(i) $[1\bar{1}0]$ shear

(ii) $[\bar{1}10]$ elongation, $[110]$ contraction

第1ステップとして $[1\bar{1}0]$ shear のみを与えると $1/3 [110]$ の位置に超格子反射があらわれるが shift はない。これに第2ステップとして (ii) をつけ加えるとはじめて回折点の shift が生ずる。この shift のパターンを図5に示した⁴⁾。このパターンは完全ではないが TiNi で観測されたパターンを本質的な点で再現している。

4-3. 「欠陥」としての embryo

上に見たように観測された asymmetric shift をもった回折パターンは $[110]$ shear + $[\bar{1}10]$ elongation, $[110]$ contraction の歪みをもった原子クラスターがつくる MLR によるものとして説明することができた。この欠陥の性質は、マルテンサイト相の構造を局所的に simulate したものに外ならない。この意味で計算に用いた欠陥をあらわす原子クラスターをマルテンサイト相の 'embryo' と見ることができる。

§ 5. 結論

以上のことから、我々は新しい Premartensite 相の構造モデルとして MLR モデル: 「TA フォノン分散関係に dip をもった bcc 母相中に、MLR を伴った低温相の embryo がランダムに高密度で分布した」を提案した。マルテンサイト相の発現に先立って母相中に embryo が分布している状態があるというのは古くからくり返し提唱されて来た考えでその限りでは何ら新しいものではないと言える。今回の解析の特徴は、考察の対象となった回折パターンの asymmetric shift が非常に複雑微妙であるから、これを説明するモデルにはあいまいさが残される余地がない。「欠陥」の性質について言えば、それは勝手に embryo と仮定したのでなく、「局所的に低温構造を simulate する原子クラスター」としなければ実験結果を説明できない点に、この新しいモデルの提案の意義があると思われる。

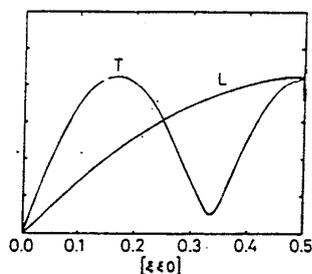


図 3

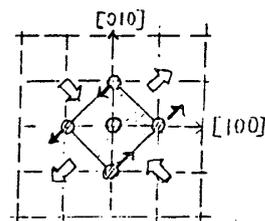


図 4

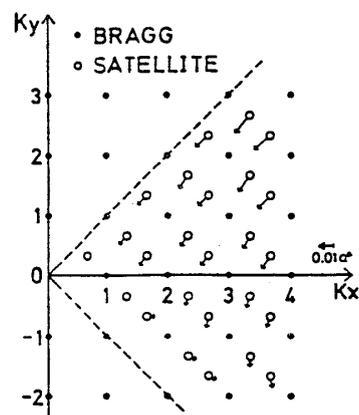


図 5

以上述べたようなPremartensite 相に関する考察から我々はmartensite相変態の機構について次のように考えることができる：

先づ低温相のembryoが欠陥として導入されると、その周辺にMLRが発達する。MLRは遠方まで伝わるから、相当はなれたembryo間にもMLRを介して互いにその向きを揃えようとする相互作用が働く、温度の低下に伴いMLRの振幅が増大し、有効相互作用が大きくなると、すべてのembryoが協力的に一方向に揃い（相転移）マクロなマルテンサイト相が形成される。

この描像はPremartensite 相の構造のように明確な実験的根拠にもとづくものではないから今の所単なる仮説にすぎないが、今後種々の実験を通じてその妥当性を追求する価値はあると思う。

- 1) S.M. Shapiro, Y. Noda, Y. Fujii & Y. Yamada: Phys.Rev. B30 (1984) 4134.
- 2) W. Lin, H. Spalt & B.W. Batterman: Phys. Rev. B13 (1976) 5158.
- 3) H.G. Smith, N. Wakabayashi, W.P. Crumett & R.M. Nicklaw: P.R. Lett. 44 (1980) 1612.
- 4) Y. Yamada, Y. Noda & M. Takimoto: Solid State Commun. 55 (1985) 1003.