

三元合金の散漫散乱部分強度と原子対相関

東北大・金研 橋本真也, 岩崎博

1. はじめに

ミクロな原子構造あるいはそれを誘導する原子間相互作用に言及しよとする短範囲規則性(SRO)の研究は、ほとんどが二元系で展開され確立されてきたが、三元系では若干の例を除いては未だ見るべきものがない。その第1の原因は、二元系における短範囲規則度の唯一種類のパラメータで表現できるのに対し、三元系では3種類の必要であり、複雑さが飛躍的に増大することにある。最近、わかれは

シンクロトロン放射光を利用し、三元Cu₂NiZn合金のSROを引起す種類(Cu-Ni, Ni-Zn, Zn-Cu)の散漫散乱部分強度を分離して形を得ることに成功した。図1にその結果を示すが、特に注目すべきはCu-Ni原子対に関するものが負の値をとることである。この経験は、わかれはいくつかの結晶学的展開への動機と見通しを与えた。以下では、これに関連する考察の一端を紹介する。

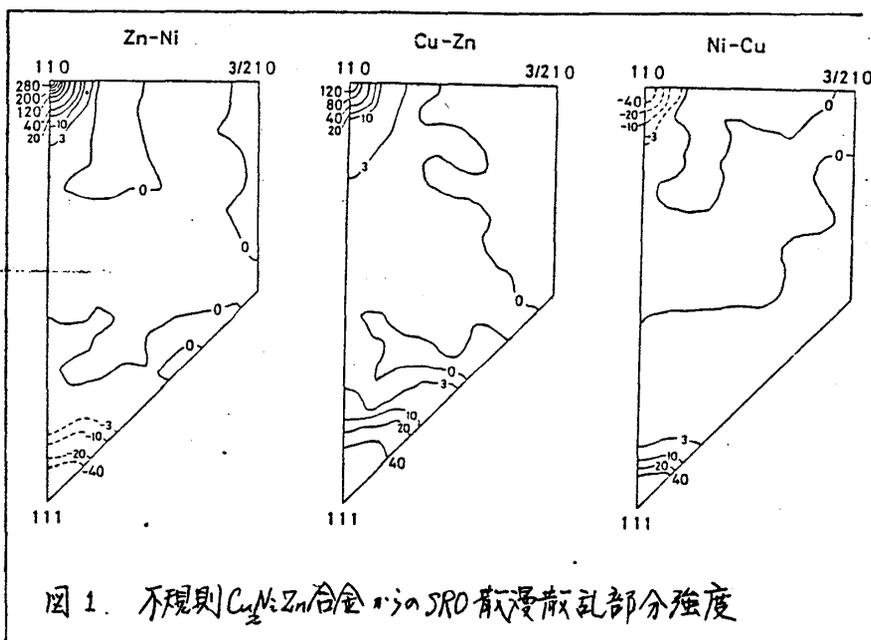


図1. 不規則Cu₂NiZn合金のSRO散漫散乱部分強度

2. 基本強度式

濃度 x_A, x_B, x_C をもつA-B-C合金のX線SRO散漫散乱強度は、それぞれ原子の散乱因子 f_A, f_B, f_C に対して異常散乱を考慮して、それらを複素数としてあつかい、

$$I_{SRO}(\mathbf{q}) = x_B x_C |f_B - f_C|^2 \alpha^{BC}(\mathbf{q}) + x_C x_A |f_C - f_A|^2 \alpha^{CA}(\mathbf{q}) + x_A x_B |f_A - f_B|^2 \alpha^{AB}(\mathbf{q}) \quad (1)$$

と書ける。ただし、原子変位の効果は無視している。この式 $\alpha^{ij}(\mathbf{q})$ を ij 原子対に関する部分強度と呼ぶことにするが、それは結晶内のSROと次のように関係している。

$$\alpha^{ij}(\mathbf{q}) = -\frac{1}{n_A x_i x_j} \sum_m \sum_n \eta_m^i \eta_m^j \exp[-2\pi i \mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)] \quad (2)$$

ここで、 n_A は原子数、 $\mathbf{R}_m, \mathbf{R}_n$ は格子点ベクトルである。 η_m^i は、

$$\eta_m^i = \begin{cases} 1 - x_i & m \text{ 席を } i \text{ 種原子が占めるとき,} \\ -x_i & \text{それ以外するとき,} \end{cases} \quad (3)$$

なるパラメータで各格子点での各種の原子の存在確率の平均濃度からのずれを表わしている。(1)をみると、未知量の $\alpha^{ij}(g)$ の線型結合の形をと、 τ を取り、 f_i を変化させるような3種の入射線を用いて、対応する3点の強度を3種測定すれば、この式を解いて $\alpha^{ij}(g)$ を知ることが出来る。このときX線異常散乱現象が有効となる。

3. SRO 部分強度が負となることの意味

二元合金系の SRO 散漫散乱強度 $\alpha(g)$ は常に正の値をと、ているが、三元合金の場合、部分強度 $\alpha^{ij}(g)$ が負になるのは、いかなる構造が実現したか場合であるかを考える。そのために、原子配列の具体的な描写が可能なマイクロドメイン模型を用いる。この模型は、わかれわかれ二元合金の SRO 構造を論じる際に用いたものである。考察の筋道を明らかにするために、次のような単純化を行う。すなわち、(A) ドメイン内の規則構造の組成は合金全体でのそれと同じであり、(B) 各ドメインは皆同一の形状と大きさをもち、(C) 不規則母格子中に全く無秩序に分布しているとする。この模型から得られる部分強度式は(2)式を用いて展開し、

$$\alpha^{ij}(g) = \frac{n_r}{n_a} + \frac{N_d}{n_a v_0} \sum_{\mathbf{G}} S_{\mathbf{G}}^{ij} \varepsilon^2(\mathbf{g}-\mathbf{G}) + \frac{n_d}{n_a} w_{ij} \quad (4)$$

のようになる。 n_r はドメイン領域外の原子数、 n_d はドメイン領域内の原子数、そして n_a は合金全体での原子数 ($n_a = n_r + n_d$) である。 N_d はドメインの全個数、 v_0 は一原子当りの結晶体積である。第2項はドメイン内の規則構造によるもので、 $\varepsilon(\mathbf{g})$ はドメインの形状因子であり、 $S_{\mathbf{G}}^{ij}$ は、

$$S_{\mathbf{G}}^{ij} = -\frac{1}{x_i x_j} F^i(\mathbf{G}) F^{j*}(\mathbf{G}) \quad (5)$$

を与えられ、規則構造における規則格子反射の部分強度に当るものである。 $F^i(\mathbf{G})$ は、 H_j^i と、J副格子内での η_m^i の平均とすると、散乱点に H_j^i を置いておける規則格子の1原子当りの構造因子として与えられ、逆格子点 \mathbf{G} 上で定義されている。(4)の第3項は副格子が必ずしも単一種類の原子で占められていないことによつて生じる一様強度分布を与える付加項である。 w_{ij} は

$$w_{ij} = \frac{1}{N_s x_i x_j} \sum_J x_i^J x_j^J \quad (6)$$

を与えられる。 N_s は副格子の数、 x_i^J はJ副格子よりのi原子濃度である。

ここで、ひとつの規則配列の例を図2に掲げる。これは面心立方格子 (fcc) を基本として、4種類の副格子を

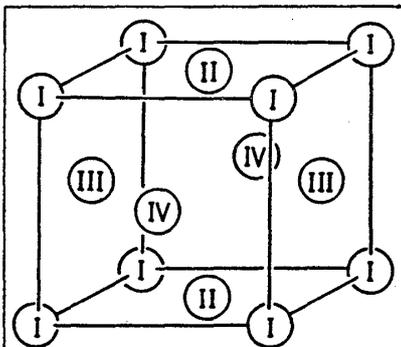


図2. fccを基本とした規則格子の単位胞

と構造である。この場合、 S_{ij}^{ij} は、規則格子反射点 $100, 010, 001$ とそれと等価な点でのみ値をとる。次のように計算される。T: と之は、 100 では、

$$S_{100}^{ij} = -\frac{1}{4x_i x_j} (x_i^I + x_i^{III} - 2x_i)(x_j^I + x_j^{III} - 2x_j) \quad (7)$$

一方、 010 では III と IV に、 001 では III と II に変えT: ものを得られる。実際に測定される強度は、立方晶の不規則相においては、三つの直交する結晶軸は等価な性質をもつなければならないから、部分強度の符号等は $S_{ave}^{ij} = \frac{1}{3}(S_{100}^{ij} + S_{010}^{ij} + S_{001}^{ij})$ の道で決定されることになる。すなわち、

$$S_{ave}^{ij} = \frac{1}{3} \left(1 - \frac{1}{4x_i x_j} \sum_J x_i^J x_j^J \right) \quad (8)$$

となる。負の部分強度が実現可能なのは、この右辺が負である。 (4) 式の第2項が第1項と第3項の和より大きい場合である。 (8) が負になるのは、

$$1 < \frac{1}{4x_i x_j} \sum_J x_i^J x_j^J \equiv w_{ij} \quad (9)$$

が成立する場合である。 w_{ij} が 1 より大きくなることは、副格子が部分的に占められ、その効果が完全不規則の場合のラウエ散乱より大きくなることを意味している。⁺

合金の組成を A_2BC とし、ドメイン内の構造が完全規則を本例として右図のような単位胞を考慮する。もし局所的にこのような完全規則格子が実現したとすると、 $x_B^I = 1$, $x_C^II = 1$, $x_A^III = x_A^{IV} = 1$, 他は 0 となり、 S_{ave}^{ij} は (7) から明らかのように $1/3$ の値 (> 0) をとり、すべての規則格子反射点には、正の部分強度分布があらわれることになる。この規則性を若干くずして、 $x_B^I = 0.81$, $x_C^I = 0.19$, $x_B^{II} = 0.19$, $x_C^{II} = 0.81$ に変更すると、 $S_{ave}^{AB} = 0.333$, $S_{ave}^{BC} = -0.077$, $S_{ave}^{CA} = 0.0$, $w_{AB} = w_{CA} = 0$, $w_{BC} = 1.231$ となる。確かに、(9) は成立し、(4) の負の部分強度をもつ SRO 構造が可能であることを示す。こうして、局所的な規則化と同時に (9) の下と下線に施した部分に述べた不規則化が生じていることにより、正の部分強度が実現する。上の例では、この不規則化の効果は、B-C 対の存在割合を減少させ、代わりに B-B, C-C 対の割合を増加させている。しかし、この同種原子対の増加は基本格子反射点の周りに散漫散乱強度をもたらし得るような効果ではなく、したがって同種原子の集合を意味するものではない。模型の単純化のために用いた (A) の均一組成の条件をはずすことにより、基本格子反射点周りの散漫散乱強度を導くことができる。ここでは、これ以上の議論は省略する。

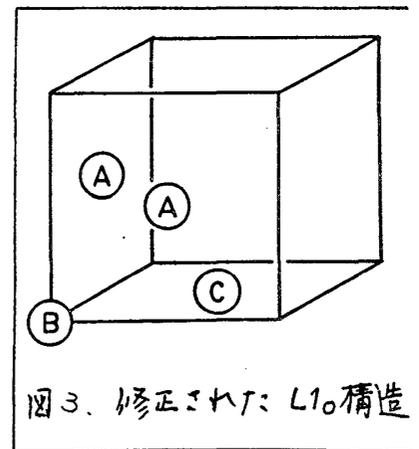


図3. 修正された $L1_0$ 構造

⁺ S_{ij}^{ij} の ($ij = AB, BC, CA$) のうち、1種は負または 0 であることが導かれる。したがって、対称性が低く重なり合いの少ない場合、 $w_{ij} > 1$ であっても負の部分強度が実現可能なかもしれないが、この点に関しては考察中である。

4. 原子間相互作用とSRO散漫散乱部分強度

二元合金とは、Clapp-Mossの式が表題の関係を表現している。すなわち、

$$\alpha(\mathbf{q}) = \frac{C}{1 - 2\alpha_A \alpha_B \beta W_{AB}(\mathbf{q})}, \quad (\beta = \frac{1}{kT}) \quad (10)$$

である。ここで $W_{AB}(\mathbf{q})$ は規則化エネルギー $-W_{\ell}^{AB} = V_{\ell}^{AB} - \frac{1}{2}(V_{\ell}^{AA} + V_{\ell}^{BB})$ のフーリエ変換であり、 C は $\int \alpha(\mathbf{q}) = 1$ とする T の規格化因子である。これに対応する三元系での関係式は de Fontaine による、次のように与えられている。

$$\alpha^{AB}(\mathbf{q}) = \frac{1 - \beta \chi_C (-W_{AB} + W_{BC} + W_{CA})}{1 - 2\beta (\alpha_B \chi_C W_{BC} + \alpha_C \chi_A W_{CA} + \alpha_A \chi_B W_{AB}) + \beta^2 \Omega \alpha_A \alpha_B \alpha_C} \quad (11)$$

$$\Omega = -W_{BC}^2 - W_{CA}^2 - W_{AB}^2 + 2W_{AB}W_{BC} + 2W_{BC}W_{CA} + 2W_{CA}W_{AB}.$$

(11) の分母を 0 と置くことにより、形式的に T_c が決定される。この T_c 以上で、分子が正となるか負となるかにより、部分強度が正または負になる。図4は de Rooy による Cu-Ni-Zn 合金に対して、擬ポテンシャル法で計算した W_{ℓ}^{ij} である。CuNi に関するものは他と逆位相であることを注意。 $\alpha^{CuNi}(\mathbf{q}_{110})$ の T/T_c に対する系の振舞を見ると、高温では無秩序状態に対応して正の値となるが、温度を下げていくにつれてこの値は減少し、 $T/T_c = 1.4$ の温度で負に転換する。一方、 $\alpha^{NiZn}(\mathbf{q}_{110})$ 、 $\alpha^{ZnCu}(\mathbf{q}_{110})$ は、正の値のまま T_c を符号を変えない。

図5に、図1に最も近い強度分布を与える温度での $\alpha^{ij}(\mathbf{q})$ を図示する。このときの T/T_c は 1.006 であり、これは、わたわれの実験での焼入温度 $T/T_c = 1.124$ に比べて、多少小さいが、この点の議論は省略する。

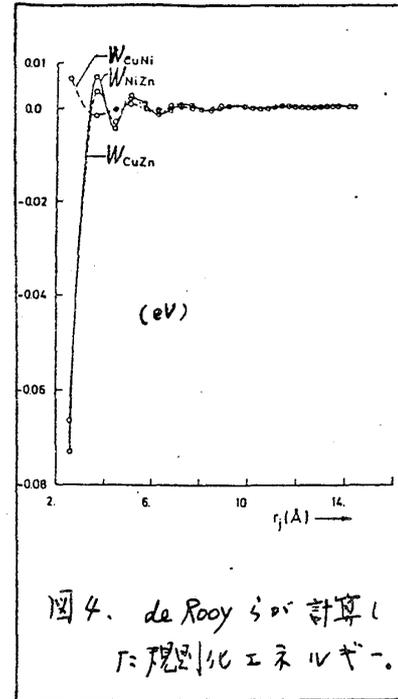


図4. de Rooy による計算した規則化エネルギー。

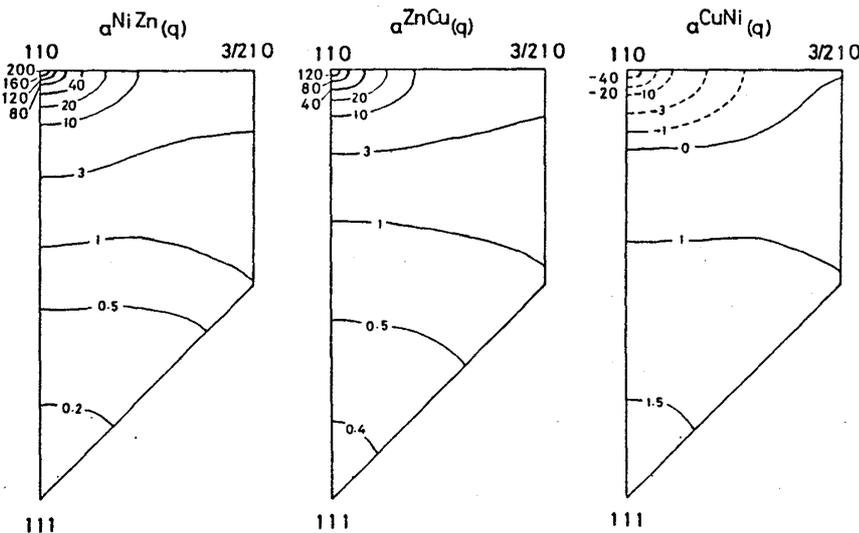


図5. de Rooy による計算した規則化エネルギーを用いた de Fontaine の式 (11) による計算した Cu-Ni-Zn 合金に対する部分強度分布。