

X線回折法を用いた Cu-Mn 合金の短距離規則構造と Fe-Pt 合金の長距離規則構造に関する研究

学位論文内容の要旨

合金結晶中の原子配列の状態が物性に大きな影響を与えることから、原子配列の規則性を調べる研究が古くから行われてきた。配列の規則性は短距離規則と長距離規則の2種類に大別される。短距離規則とは、近接する原子間に限定される原子配列の規則であり、長距離規則は結晶全体に及ぶマクロな規則である。これらの規則状態を定量的に扱うために、Bethe (1935) や Bragg and Williams (1935) によって短距離および長距離規則度が定義された。規則度の変化を定性的に観測する実験方法が多い中、X線や中性子線などの回折現象を利用する方法は、規則度を定量的に得ることができる実験方法の代表例である。X線回折において、結晶の平均構造に関する情報は強く鋭い Bragg 反射に現れる。これに対し、平均構造からの局所的なずれは、弱く散漫な散乱として観測される。逆に言えば、散漫散乱の強度を分析すれば、原子レベルの局所的な構造に関する知見が得られる。合金結晶中に生じる短距離規則は、結晶の平均的な構造からのずれの一種であり、散漫散乱の強度から短距離規則度 (Warren-Cowley, 1950) が求められる。このことに基づいて、多くの合金の短距離規則性が調べられている。Gehlen and Cohen (1965) は、測定された短距離規則度を持つ結晶を計算機中に作成する方法を提案した。計算機の進歩に伴い彼らの方法は改良され、合金の局所的な原子配列を評価する方法として応用されている。また、熱力学的観点に立てば、規則状態の原子配列は原子の対交換エネルギーに左右される。このことを利用して、Gerold and Kern (1987) が計算機中に作成した結晶を用いて対交換エネルギーを算出する inverse Monte Carlo 法を考案した。これによって、短距離規則による散漫散乱の研究は熱力学の分野とも結ばれるようになった。一方、長距離規則は規則格子反射として観測される。規則格子反射は長距離規則構造の決定的な証拠であり、合金状態図中の規則相の構造やその存在領域を正確に決定する手段としてしばしば用いられている。

本研究で取り上げる Cu-Mn 合金は、古くは Cu_3Mn 、 Cu_5Mn の組成に長距離規則構造を持つと考えられていた。しかし、X線回折による実験では、長距離規則を持つ構造は確認されていない。その後、 Cu_3Mn 、 Cu_5Mn の組成の合金について散漫散乱強度が測定され、異種原子が隣接する ordering の傾向を持つ短距離規則性があることが示された。しかし、同組成の領域には相分離を示す相境界が状態図中に描かれている。規則化と相分離は相反する現象であり、同じ組成域かつ同じ温度域でこれらが同時に起こることは理解し難い。一方、Fe-Pt 合金は、 Fe_3Pt 付近の組成で $L1_2$ 型規則構造を持ち、規則-不規則相転移を経て高温で不規則 fcc 構造となることが知られている。Kussmann (1950) は電

気抵抗率の測定結果を基に相転移温度を決定したが、この値を否定する結果が Berkowitz (1957) によって示された。両者の結果には 100℃程度の差があり、現在もなお正確な相転移温度は決定されていない。

以上に示したように、Cu-Mn 合金および Fe-Pt 合金の規則構造に関しては、矛盾する点や不明な点が未だに残されている。本研究は、Cu-Mn 合金については短距離規則構造を明らかにし、Fe-Pt 合金については長距離規則構造の存在温度領域を X 線回折法によって解明することを目的とした。

本論文は第 1 章から第 8 章で構成される。

第 1 章では、本研究の背景および目的を述べた。

第 2 章では、短距離および長距離規則を持つ合金による X 線回折の基礎理論を示した。この中では、X 線散漫散乱強度の解析方法や、規則格子反射の強度の特徴を示し、以降の章で示される実験結果を解析するために必要な回折理論を与えた。

第 3 章では、X 線散漫散乱の測定に用いた Cu-Mn 合金単結晶の作製と実験装置について詳細に説明した。一般に X 線散漫散乱の実験は放射光や原子炉などの特殊な実験施設を用いて行うことが多い。本研究では、一般的な実験室規模の設備で X 線散漫散乱の測定を行った。本論文では、実験に際して装置、周辺機器などに施した特別な配慮を示すために、敢えて章を割いた。

第 4 章ではまず、Cu-Mn 合金の X 線散漫散乱の強度分布の測定結果を示し、その特徴を述べた。測定した強度分布には、Bragg 反射の近傍に比較的強い散漫散乱が観測された。次に、第 2 章で示した X 線散漫散乱の強度を表す理論を用いて、合金の短距離規則度を第 17 近接原子対まで算出した。その結果、最近接位置に同種原子が隣接する clustering の傾向を示す短距離規則性があることを明らかにした。このような傾向は、過去に同じ合金で報告された異種原子が隣接する ordering の短距離規則性とは全く異なる結果である。

第 5 章では、第 4 章で得られた短距離規則度を満たす原子配列を Monte Carlo 法を用いて求め、Cu-Mn 合金中の局所的な原子配列を視覚的に示した。次に、得られた原子配列に inverse Monte Carlo 法を適用し、第 9 近接原子までの対交換エネルギーを求めた。その結果、clustering が最近接原子間の対交換エネルギー (-18.5meV) に支配されていることが明らかとなった。

第 6 章では、長距離規則構造を持つ Fe-Pt 合金の粉末 X 線回折プロファイルを変えながらその場観察した結果を示した。Fe-22~36 at.% Pt 合金については、規則-不規則相転移温度と長距離規則構造の組成依存性を明らかにした。この結果、L1₂ 型規則-不規則相転移温度は従来報告されていた値とは大きく異なることが明らかとなった。これに加えて、Fe-34.5 at.% Pt 付近の組成に 2 種類の規則相の共存領域があることを初めて観測した。また、X 線回折による実験と併せて、電気抵抗率および示差熱の測定も行った。これらの結果と X 線回折の結果を比較し、X 線回折法の有用性を示した。

第 7 章では、第 6 章で得られた X 線回折プロファイルの測定結果を用いて、Fe-Pt 合金の長距離規則性を定量的に解析した。最後に、第 6~7 章のまとめとして、新しい Fe-Pt 合金の平衡状態図を提案した。

最後の第 8 章では、本研究で得られた結果をまとめ、Cu-Mn 合金の短距離規則構造と Fe-Pt 合金の長距離規則構造の特徴を述べた。

本研究では、Cu-Mn 合金の散漫散乱の測定からは短距離規則度と対交換エネルギーを求めた。この結果、同合金では同種原子の clustering が生じており、この clustering は最近接原子間の対交換エネルギーに支配されていることが明らかとなった。また、Fe-Pt 合金の高温粉末 X 線回折からは規則-不規則相転移温度と長距離規則構造の組成依存性を

明らかにした。この結果に基づいて、新しい Fe-Pt 合金の平衡状態図を提案した。以上の結果は、合金の短距離および長距離規則の平衡規則状態を理解する上で重要であるばかりでなく、物性を理解するためにも重要な意味を持っている。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 石 政 勉
副 査 教 授 前 晋 爾
副 査 教 授 堤 耀 広
副 査 助 教 授 高 間 俊 彦

学位論文題名

X線回折法を用いた Cu-Mn 合金の短距離規則構造と Fe-Pt 合金の長距離規則構造に関する研究

2 種類の金属の組み合わせにおいて、それらが混じり合って規則合金を形成するか、それとも相分離して 2 相共存状態を形成するかは金属原子間の相互作用に依存している。隣接する 2 原子が異種の場合の相互作用エネルギーと同種の場合のエネルギーの差を対交換エネルギーと呼び、合金の状態は対交換エネルギーの正負に依存することが知られている。さらに、有限温度における合金の相安定性はエントロピーの寄与が加わった自由エネルギーによって理解される。このような考え方に基づいて、Bragg and Williams (1935) と Bethe (1935) は、それぞれ合金の長距離および短距離規則状態を議論した。ここで、長距離規則は結晶全体に及ぶマクロな規則であり、X線や中性子線回折においては規則格子反射として認識される。一方、短距離規則とは、原子配列の近接する原子間の規則状態であり、回折実験においては弱い散漫散乱が生じる。例えば、規則構造が断片的に生じている ordering の短距離規則性をもつ場合もあれば、それとは逆に同種原子が集まる（相分離）傾向である clustering の短距離規則性をもつ場合もある。これらは、短距離規則度の原子間距離依存性の違いとして認識される。Warren-Cowley (1950) は、散漫散乱の強度分布から原子間距離ごとに短距離規則度を決定する方法を提案した。しかし、短距離規則度は 2 原子間の相関を結晶全体にわたって平均的に表したものに過ぎないので、具体的原子配置の特徴が判りにくいという難点をもっている。そこで、測定された短距離規則度を再現できる原子配置をもつモデル結晶を計算機中に作製する方法（モンテカルロ法）が考案された。さらに、Gerold and Kern (1987) は熱平衡条件から原子間距離ごとの対交換エネルギーを算出する方法（逆モンテカルロ法）を考案した。

本研究では、相分離傾向をもつ例として Cu-Mn 合金を、長距離規則が生じる例として Fe-Pt

合金を取り上げて回折学的な研究を行った。前者においては、散漫散乱強度の測定、短距離規則度の決定、モデル結晶の作成、さらには逆モンテカルロ法の応用による対交換エネルギーの決定を通して短距離規則の詳細を明らかにした。後者においては、高温X線回折実験を行って長距離規則形成の詳細を明らかにした。

第1章では、本研究の背景および目的を述べた。

第2章では、短距離および長距離規則を持つ合金によるX線回折の基礎理論を示した。

第3章では、X線散漫散乱の測定に用いる Cu-Mn 合金単結晶の作製とX線散漫散乱の実験装置について詳細に説明した。本研究では、一般的な実験室規模の設備でX線散漫散乱の測定を行ったので、装置、周辺機器などに施した特別な点を説明した。

第4章では、Cu-Mn 合金のX線散漫散乱の強度分布の測定結果を示しその特徴を述べた。Warren-Cowley の理論を用いて、合金の短距離規則度を第17近接原子対まで算出した結果、最近接位置に同種原子が隣接する clustering の傾向を示す短距離規則性があることを明らかにした。

第5章では、得られた短距離規則度を満たすモデル結晶を求め、それを用いて Cu-Mn 合金中の局所的な原子配列を調べた。次に、逆モンテカルロ法を用いて、第9近接原子までの対交換エネルギーを求めた。その結果、最近接原子間の対交換エネルギーが、clustering を強く促すことを明らかにした。

第6章では、Fe-Pt 合金の高温X線回折実験の結果を示した。Fe-22~36 at.% Pt 合金については、規則・不規則相転移温度と長距離規則構造の組成依存性を明らかにした。また、Fe-34.5 at.% Pt 付近の組成に2種類の規則相の共存領域があることを示した。

第7章では、Fe-Pt 合金の長距離規則性を定量的に解析した。また、新しい Fe-Pt 合金の平衡状態図を提案した。

第8章では、本研究で得られた結果をまとめた。

これを要するに著者は、Cu-Mn 合金の散漫散乱から短距離規則度と対交換エネルギーを求め、この散漫散乱が同種原子の clustering によるものであることを明らかにした。また、Fe-Pt 合金においては規則・不規則変態を明らかにし、新しい状態図を提案した。これらの結果は、応用物理学および量子物理工学の進展に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。