

二元系合金の規則-不規則転移 (2) † — モデルによる侵入型合金のエントロピー評価 —

辻 利秀, 天谷政樹*

(平成8年7月1日受理)

Order-disorder Transition of Binary Alloys — Evaluation of Entropy for Interstitial Alloys by Model —

Toshihide Tsuji and Masaki Amaya

(Received July 1, 1996)

The order-disorder transition of binary interstitial alloys has been reviewed for the IVA transition metals (titanium, zirconium and hafnium)-oxygen solid solutions. The order-disorder transition models for binary interstitial alloys are lacking, compared to binary substitutional alloys as described in the previous paper. The experimental entropy changes due to the order-disorder transition for binary interstitial alloy are compared to the theoretical values calculated by using statistical thermodynamics. In this paper, heat capacity anomaly in non-equilibrium state observed below the order-disorder transition temperature has been also reviewed.

4. 二元系侵入型合金における 規則-不規則転移のモデル計算

置換型合金に比べ、侵入型合金に関するモデル計算は非常に遅れており、その研究例もあまり多くない。金属元素と軽金属との侵入型合金に関する規則相の出現条件や安定性については、平林らのグループ²¹⁾が研究を行っている以外、ほとんどない。

この章では、まず侵入型合金における物性値の測定例をIVA属の酸素固溶体についていくつか示し、それらに対して考えられているモデルの妥当性について検討してみる。

4.1 物性値の変化

IVA属の酸素固溶体については、1970年代に平林らが精力的に研究を行っており、また、最近では、熱容量測定を中心として、当研究室で研究を行っている。

IVA属 (Ti, Zr, Hf) は、いずれの元素も酸素固溶体をつくりやすく、かつその固溶限は30 at %に及ぶ位大きいことが知られている。Ti-O系, Zr-O系, Hf-O系の物性値を酸素固溶量に対してまとめたものが、平林ら²²⁾により作成されている。

4.1.1 Ti-O系

Ti-O系における諸物性の組成依存をまとめたものを

名古屋大学工学部：〒464-01 名古屋市千種区不老町

Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-01, Japan

* 日本核燃料開発株式会社：〒311-13 東茨城郡大洗町成田町2163

Nippon Nuclear Fuel Development Co., Ltd., 2163 Narita-cho, Oarai-machi, Higashi-Ibaraki-gun, Ibaraki-ken 311-13, Japan

† 前掲 熱測定 23, 128 (1996) .

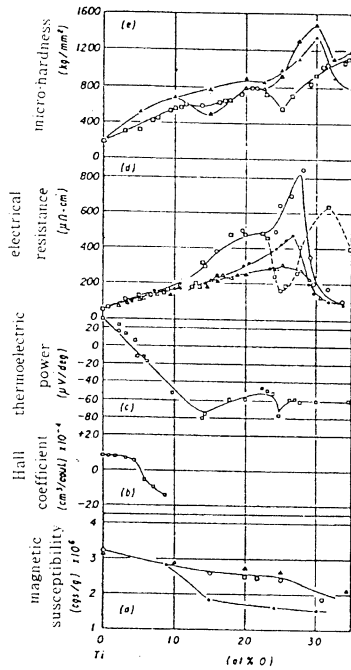


Fig. 18 Physical properties of TiO_x alloys.

- (a) magnetic susceptibility
 - △: Ehrlich, ○: quickly cooled, Wasilewski
 - : slowly cooled, Wasilewski
- (b) Hall coefficient
 - : Kornilov *et al.*
- (c) thermoelectric power □: Kornilov *et al.*
- (d) electrical resistance □: Kornilov *et al.*
 - △: Wasilewski,
 - : quickly cooled, Hirabayashi *et al.*
 - : slowly cooled, Hirabayashi *et al.*
- (e) micro-hardness □: Kornilov *et al.*
 - △: quickly cooled, Dubertret *et al.*
 - ▲: slowly cooled, Dubertret *et al.*

Fig.18に示す²²⁾。この組成依存性の中で注目されるのは、 $TiO_{1/6}$, $TiO_{1/3}$ の規則格子に相当する組成で物性値の谷や山があり、また、その大きさは試料の熱処理条件によることである。物性値のふるまいが異なっているのは、結晶の異方性にも、その原因があるためらしい。

4.1.2 Zr-O系

Zr-O系における諸物性の組成依存性をまとめたものをFig.19に示す²²⁾。この系での研究は、Ti-O系に比べ不十分であるが、Ti-O系でみられたような $ZrO_{1/6}$, $ZrO_{1/3}$ に対応する組成で、極大や極小がみられ、規則格子の存在が予想

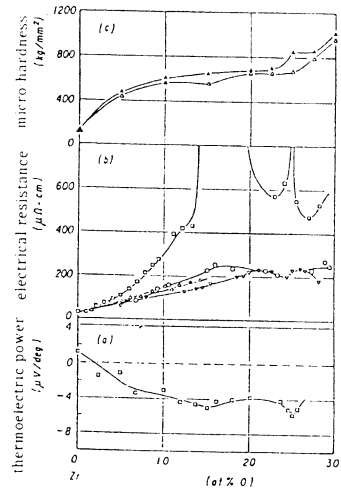


Fig. 19 Physical properties of ZrO_x alloys.

- (a) thermoelectric power
 - : Kornilov *et al.*
- (b) electrical resistance
 - : Kornilov *et al.*
 - △: Gebhardt *et al.*
 - ▽: quickly cooled, Giam *et al.*
 - : Hirabayashi *et al.*
- (c) micro-hardness
 - △: quickly cooled, Dubertret *et al.*
 - ▲: slowly cooled, Dubertret *et al.*

される。

4.1.3 Hf-O系

Hf-O系における諸物性の組成依存性の研究例は、非常に少なく、わずかに硬度と電気抵抗の測定例があるのみである²³⁾。その一例をFig.20に示す。なお、 $HfO_{1/6}$ に相当する組成領域での測定点がないため、この組成で極大や極小が生ずるか否かは不明である。

なお、上述の諸物性以外に、4.1.1~4.1.3の系では、熱容量の測定例がある。平林らは、その結果に基づき各種の熱力学量を計算している。

4.2 モデルによる解釈

4.1で示したように、 $MO_{1/6}$, $MO_{1/3}$ ($M=Ti, Zr, Hf$)に対応する組成で、物性値の変化があり、また、熱処理条件の違いにより、物性値の変化が大きく左右されることから、それぞれの組成において規則格子を形成していることが示唆される。平林らのグループは、中性子回折、電子線回折等により、各酸素固溶体の規則構造について研究を行った²⁴⁾⁻²⁶⁾。このうち、比較的モデル計算がしやすく、かつ実験データと比較的一致しているTi-O系をまず取りあげてみる。

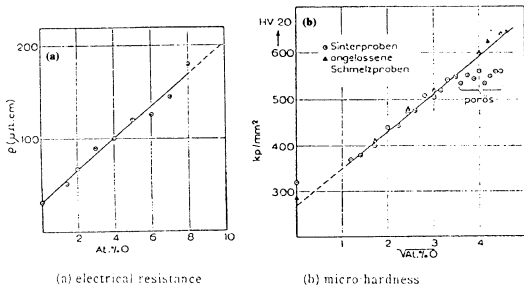


Fig. 20 Physical properties of HfO_x .

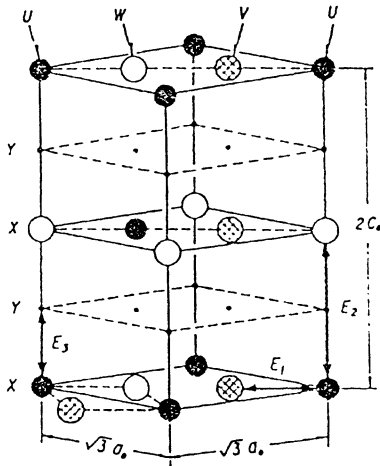


Fig. 21 Oxygen sub-lattice of Ti-O solid solution. Oxygen atoms exist only on the X plane in the completely ordered state. E_1 , E_2 and E_3 are three kinds of the interaction energies between the nearest neighbor oxygen atoms.

4.2.1 Ti-O系

Ti-O系における酸素の固溶限は、 $TiO_{1/2}$ に相当し、この組成では、Fig. 21のX面上のすべての格子間位置に酸素原子が入るが、Y面には存在しない、いわゆるanti- CdI_2 型となる²¹⁾。これより低酸素側の $TiO_{1/3}$ では、Wの位置が空格子である規則構造となり、さらに、低酸素側の $TiO_{1/6}$ では、Uの位置にのみ酸素原子が入る規則構造となることが中性子回折から確認されている²⁴⁾。また、平林らは、中性子回折により、酸素原子の配列の長距離規則度の温度変化を測定している²⁴⁾。その結果をFig. 22に示す。図中に示した温度 T_{C1} 、 T_{C2} で規則度の消滅が観測されている。さらに、彼ら²⁷⁾は断熱型熱量計を使用して、7.5~28.4 at % Oの組成をもつTi-O固溶体の熱容量を測定し、長距離規則度が消滅する温度で熱容量がピークを示すことを観測している。そ

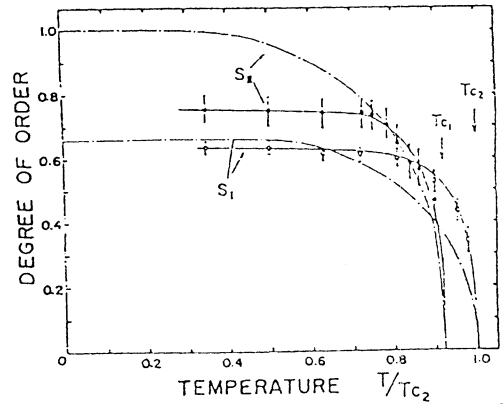


Fig. 22 Temperature dependence of the long-range order parameters S_I and S_{II} of $TiO_{0.32}$. Open and full circles correspond to the observed values of S_I and S_{II} , respectively. The broken curves are the calculated results of the independent treatment for the inter- and intra- plane disordering.

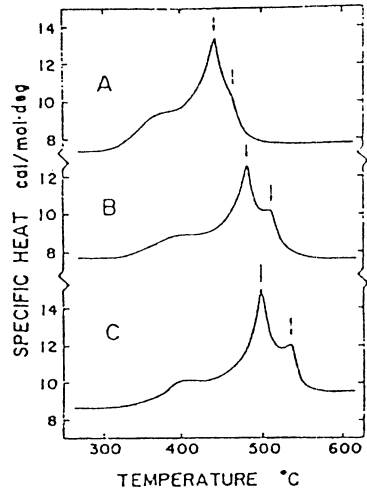


Fig. 23 Specific heat vs. temperature curves for specimens annealed at 250-350 °C. A : $TiO_{0.19}$, B : $TiO_{0.24}$, C : $TiO_{0.27}$.

の結果の一部をFig. 23に示す。彼らは、ピークの前後を直線で結んでベースラインとし、ピークの熱吸収量から転移エンタルピー、転移エントロピーの組成依存を求めている。その結果をFig. 24に示す。彼らは、ブラッガー-ウィリアムズ・モデルを利用して転移温度を理論的に導出し²⁸⁾、状態図を作成している。また、転移エントロピー、転移エンタルピーについても理論式を提案している²⁸⁾。

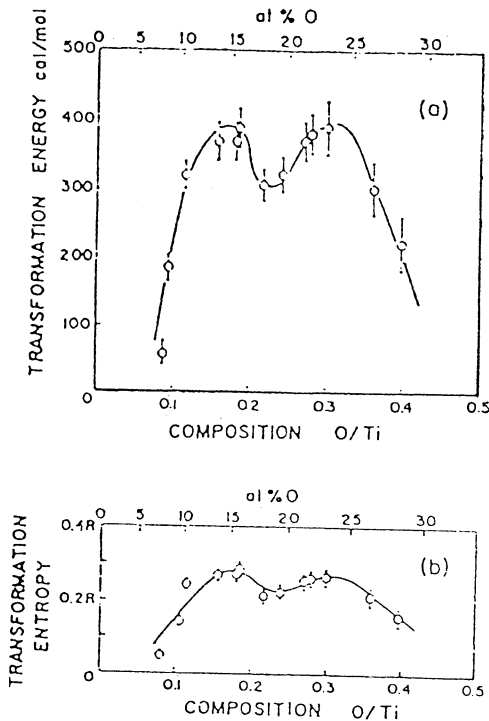


Fig. 24 Composition dependence of the transformation energy (a) and entropy (b), determined from the heat absorption curves.

(a) 転移温度

まず、配列のエネルギー E についてであるが、Fig.21 に示すように、Ti-O 固溶体では、酸素副格子は X、Y 面に分けられ、X 面はさらに U、V、W サイトに分けられるので、各面、各サイトの占有率を x, y, u, v, w とし、O/Ti = C とすると、次式

$$\begin{aligned} (1/3)(u+v+w) &= x \\ x+y &= 2C \end{aligned} \quad (42)$$

が成立する。Fig.21 に示すように原子間に働く相互作用のエネルギーを E_1, E_2, E_3 とすれば、この系の全エネルギーは、次式となる。

$$\begin{aligned} E &= \sum_{i=1}^3 E_i \\ &= (N/12) \left[\left\{ 6(uv+vw+wu) + 18y^2 \right\} E_1 \right. \\ &\quad \left. + \left\{ 2(v^2+2vw) + 6y^2 \right\} E_2 + 12xy E_3 \right] \end{aligned} \quad (43)$$

配列のエントロピー S は、 $Nu/6, Nv/6, Nw/6, Ny/2$ 個の

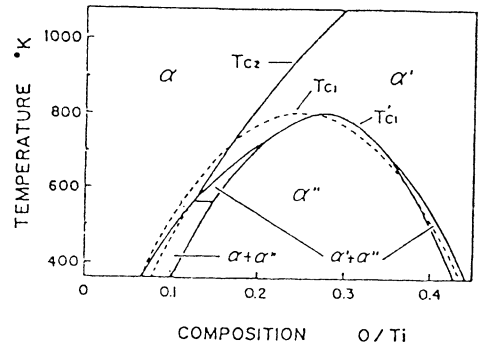


Fig. 25 Phase diagram of the Ti-O solid solution, determined from the numerical calculation. Broken lines correspond to the critical-temperature curves. T_{C1}, T_{C2} : Bragg-Williams model T'_{C1} : Calculated value from the minimum condition of free energy by computer.

酸素原子を $N/6, N/6, N/6, N/2$ 個のサイトに分配させることに対応するので

$$\begin{aligned} S &= k \ln W \\ &= -(R/6) \left[\sum_{u,v,w} \{ u \ln u + (1-u) \ln (1-u) \} \right. \\ &\quad \left. + 3 \{ y \ln y + (1-y) \ln (1-y) \} \right] \end{aligned} \quad (44)$$

となる。

まず面間の転移温度 (T_{C2}) については、 $u=v=w=x, x=y=C$ となることから、自由エネルギーは次式で表される。

$$\begin{aligned} F &= E - TS \\ &= (N/2) \left[(3E_1 + E_2)(x^2 + y^2) + 2E_3xy \right. \\ &\quad \left. + kT \sum \{ x \ln x + (1-x) \ln (1-x) \} \right] \end{aligned} \quad (45)$$

ただし、 $x+y=2C$ である。転移温度では $\partial F / \partial x = 0$ より、結局

$$\begin{aligned} T &= 4 \left\{ (E_3 - 3E_1 - E_2) / k \right\} \\ &\quad \times \left[(x-C) / \ln \left\{ x(1-2C+x) / (1-x)(2C-x) \right\} \right] \end{aligned} \quad (46)$$

$$T_{C2}(x \rightarrow C) = 2(E_3 - 3E_1 - E_2) / \{ k \cdot C(1-C) \} \quad (47)$$

となる。また、面内の転移温度についても同様な考え方により

$$T_{C1} = \{ (3E_1 + 2E_2) / k \} \cdot 2C(1-2C) \quad (48)$$

を得る。

絶対値を合わせるように、 E_1, E_2, E_3 を各々8.4, 0.84, 47.4 kJ mol⁻¹とにおいて、Fig. 25のような状態図を作成している²²⁾。モデル計算による転移温度の理論値と実験値とは比較的良い一致を示していることがわかる。

(b) 転移エントロピー (ΔS)

転移エントロピーは、完全な規則相から完全な不規則へ転移するとして理論的な計算をしている²⁸⁾。また、酸素量により構造が変化するため、組成領域によって式が異なる。

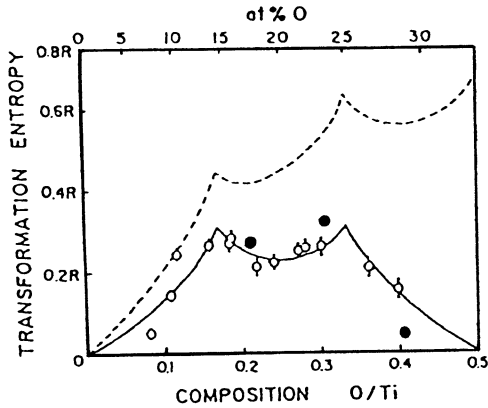


Fig. 26 Transformation entropy-composition curves. Solid line shows the theoretical curve for the intra-plane disordering, and dotted line for the sum of the intra- and inter-plane disordering. Open²⁸⁾ and full²⁹⁾ circles are the experimental data.

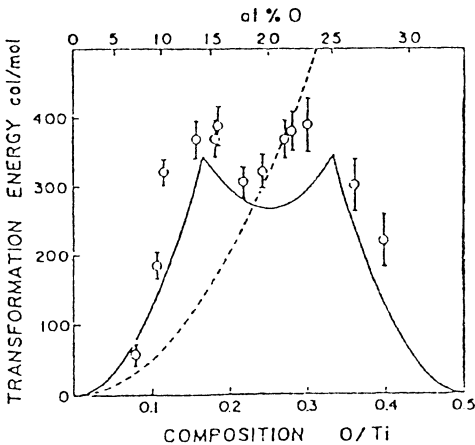


Fig. 27 Transformation energy-composition curves. Solid and dotted lines are the energy U_1 and U_2 for the intra- and inter-plane disordering, respectively. Open circles are the experimental data.

Ti-O系の場合には、面間転移と面内転移とに区別できるため、各々に対するエントロピー変化が計算できる。例えば、 $C (=O/Ti)$ が1/6以下ならば、Uサイトにしか酸素原子が入らないために、面内転移については、次式が成立する。

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= S_{dis} - S_{ord} = k \ln W_{dis} - k \ln W_{ord} \\ &= k \{ \ln(N/2 C_{NC}) - \ln(N/6 C_{NC}) \} \\ &= -(Nk/6) \{ -6C \ln 3 + 3(1-2C) \ln(1-2C) - (1-6C) \ln(1-6C) \} \end{aligned} \quad (49)$$

ここで、 N は酸素が入りうる全サイト数である。面間転移についても同様に

$$\begin{aligned} \Delta S_2 &= S'_{dis} - S'_{ord} = k \ln W'_{dis} - k \ln W'_{ord} \\ &= k \{ \ln(N C_{NC}) - \ln(N/2 C_{NC}) \} \\ &= -(Nk/2) \{ (1-2C) \ln(1-2C) - 2(1-C) \ln(1-C) + 2C \ln 2 \} \end{aligned} \quad (50)$$

を得る。したがって、転移エントロピーは (49) 式と (50) 式を加え合わせればよい。

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 \quad (51)$$

他の組成に関しても、同様に考えると (実際は、 ΔS_1 のみ組成に依存する) Fig. 26のような転移エントロピーの組成依存性が得られる²⁸⁾。平林らの実験結果 (白丸) が、 ΔS_1 の理論曲線上にのることから、転移温度において、完全な不規則状態にならないことを示している。当研究室の中村²⁹⁾が、最近、高温熱容量測定から求めたエントロピーの実測値は平林らの実測値 (黒丸) より高いが、理論値より低い値をとる結果を得ている。

(c) 転移エンタルピー (ΔH)

転移エンタルピーを理論的に見積もることは難しいため、平林らは、これを内部エネルギーの変化分に等しいと近似している。原子対のペアを数えることで、容易に求まるので、ここでは、その結果を Fig. 27 に示すにとどめる。転移エンタルピーは、Fig. 26の転移エントロピーと同様な傾向を示している。

4.2.2 Hf-O系

Hf-O, Zr-OはTi-Oに比べ、研究が立ち遅れており、わずかに転移エントロピーの計算が行われているにすぎない。平林らはHf-O 固溶体に対して中性子回折を行い、HfO_{1/6}近傍で Fig. 28 に示すような規則構造が存在することを確認している²⁶⁾。最近、我々の研究室で、断熱走査型熱量計による熱容量測定を行い、転移温度、転移エネルギー、転移エントロピーを求めた³⁰⁾。その結果を、平林ら²⁶⁾の実験結果とともに Fig. 29 に示す。図において、点線は、平林ら²⁶⁾により、以下のようにして求められたエントロピーの理論値である。平林らは、Hf-Oの場合には、Ti-Oのような二段階の転移ではなく、規則相から不規則相へ直接転移すると考え、理論式をたてた。HfO_{1/6}を境にして、亜定比側と過定比側とでその結晶構造が異なっていることに注目し、Fig. 28

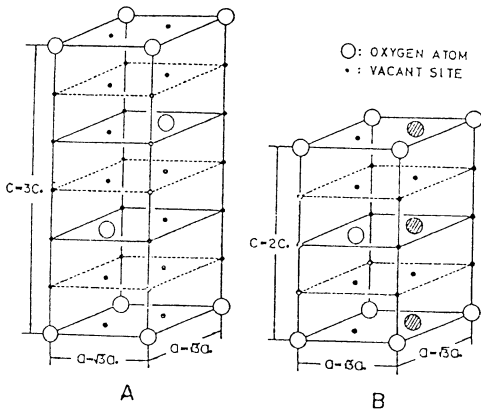


Fig. 28 Ordered arrangement of oxygen atoms in the superstructures $\text{HfO}_{1/6}$ - (A) and $\text{HfO}_{1/6}$ - (B). Dots indicate vacant octahedral sites. Metal atoms are omitted.

の斜線で示したサイトに確率的に分布するとして、以下のように入エントロピーを計算する。

(1) 亜定比例

$$S_{\text{ord}} = k \ln W_{\text{ord}} = k \ln \binom{N/6}{C_{N_x}} \\ = -Nk \left[\left\{ \left(\frac{1}{6} \right) - x \right\} \ln \left\{ \left(\frac{1}{6} \right) - x \right\} + x \ln x \right. \\ \left. - \left(\frac{1}{6} \right) \ln \left(\frac{1}{6} \right) \right] \quad (0 \leq x \leq 1/6)$$

(2) 過定比例

$$S_{\text{ord}} = k \ln W_{\text{ord}} = k \ln \binom{N/6}{C_{(N_x/N/6)}} \\ = -Nk \left[\left\{ x - \left(\frac{1}{6} \right) \right\} \ln \left\{ x - \left(\frac{1}{6} \right) \right\} + \left\{ \left(\frac{1}{3} \right) - x \right\} \ln \left\{ \left(\frac{1}{3} \right) - x \right\} \right. \\ \left. + \left(\frac{1}{6} \right) \ln \left(\frac{1}{6} \right) \right] \quad (1/6 \leq x \leq 1/4)$$

(53)

$$S_{\text{dis}} = k \ln W_{\text{dis}} = k \ln \binom{N}{C_{N_x}}$$

(54)

$$\therefore \Delta S = S_{\text{dis}} - S_{\text{ord}} \quad (55)$$

しかし、一般に、 M_2X 侵入型化合物では、「侵入 (酸素) 原子は、最近接八面体位置 ($C_0/2$ 離れた位置) を同時に占有できない。すなわち、一つの侵入原子からみれば、 C 軸方向に隣接した2個の八面体位置は常に空格子となっている」ことが知られており、このことは長距離規則が消滅した状態でも成立すると言われている²¹⁾ので、これを考慮したモデルを Hf-O 系では提案している。これに基づくと、 S_{dis} の表式に若干変更があり、

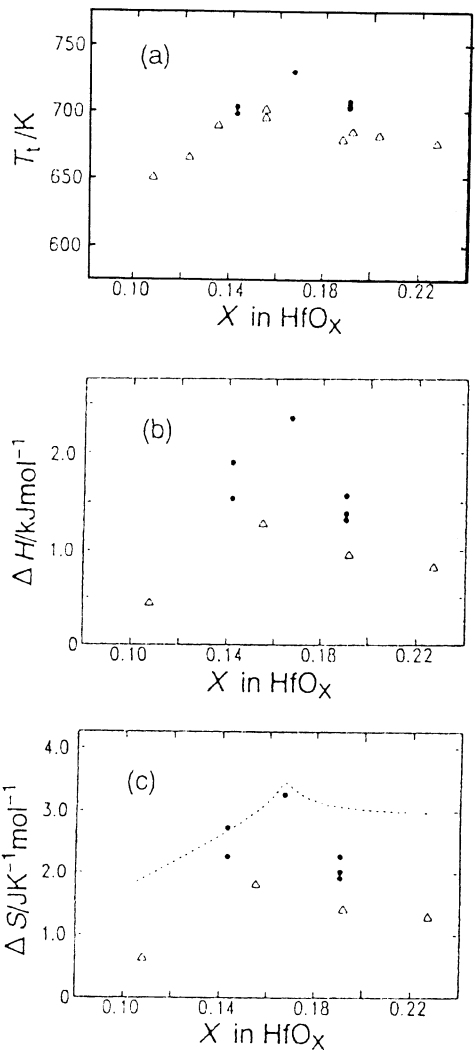


Fig. 29 Composition dependence of (a) transition temperatures (T_t), (b) transition enthalpy changes (ΔH) and (c) transition entropy changes (ΔS). ●, T_t , ΔH and ΔS in this work. △, T_t , ΔH and ΔS by Hirabayashi *et al.*²⁶⁾ -----, theoretical transition entropy change.

$$S_{\text{dis}} = k \ln W_{\text{dis}} = k \ln \binom{N}{(N-N_x)C_{N_x}} \\ = -Nk \left[x \ln x + (1-2x) \ln (1-2x) - (1-x) \ln (1-x) \right] \quad (56)$$

となる。この (56) 式と (52) または (53) 式とから (55) 式を用いた ΔS の値が、**Fig. 29** (c) 中の破線である。我々の実験結果は、 $x = 1/6$ では、理論値と良く一致しているが、この組成からずれると、平林らの実験値よりは高いが、理論値より低い値を示している。これは低温では、この結晶

構造より酸素の規則性がより低い相が存在するためであろう。

4.2.3 Zr-O系

Zr-O系では、平林ら³¹⁾は実験によって得た熱容量のデータを基にエントロピー変化を求めているが、これに関するモデル計算値との比較は行われていない。転移エントロピーをFig. 30に示すが、Ti-O系とHf-O系の中間的な値と

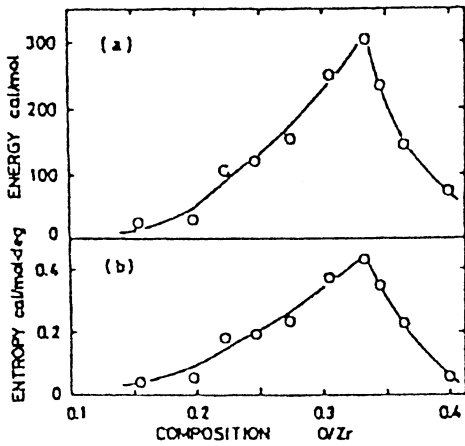


Fig. 30 Transformation energy (A) and transformation entropy (B) of Zr-O solid solution.

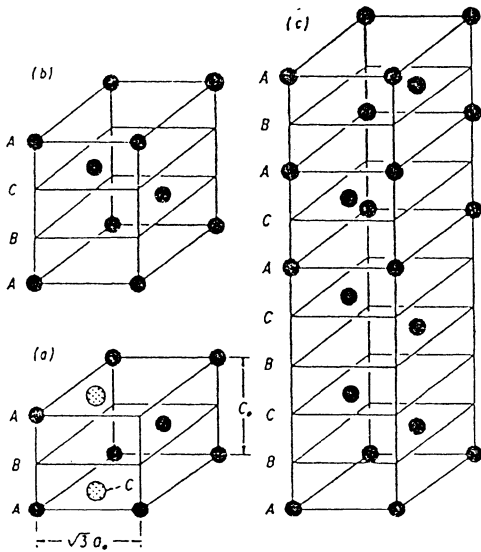


Fig. 31 Ordered crystal structures of (a) $ZrO_{1/3+x}$, (b) $ZrO_{1/3-x}$ and (c) $ZrO_{1/3}$. Metal atoms are omitted.

なっている。また、 $ZrO_{1/6}$ に相当する転移エントロピーのピークが見られないのは、他の2つの系と比較して興味深い。

なお、Zr-O系のモデル計算が行われていない理由としては、この系での結晶構造が他の2つの系のように単純な組成依存性をもたないために、モデルをたてるのが困難であるためであろうと考えられる。Zr-O系での各組成での結晶構造をFig. 31に示す。これは、Arai³¹⁾らが中性子回折により推定しているものである。

4.3 非平衡系へのモデルの応用

物性値を温度の関数として測定することは、合金の規則-不規則転移を研究するうえで、非常に有効である。このために用いられる物性値としては、熱容量、電気伝導率、熱膨張率等があるが、特に興味深い振る舞いをするものとして、熱容量が挙げられる。ここでは、熱容量を中心にモデルの応用例を見てみる。なお、ここで言う“非平衡”とは、測定しようとしている系が、その環境と平衡状態にないことを意味する。

4.3.1 非平衡系での熱容量の振る舞い

高温では互によく固溶するが、低温ではその中間に規則合金を形成する二元系置換型合金(A-B)として、Cu-Au系、Cu-Pd系、Cu-Pt系、Mg-Cd系、Fe-Co系、Cu-Zn系(特に β -CuZn)等がある。これらの系では、FeCo³²⁾、 Cu_3Au ³³⁾、 Cu_3Pd ³⁴⁾、 Mg_3Cd ³⁵⁾等の各規則合金の熱容量測定において、本来あらわれるべき規則-不規則転移以外に、別のピーク(これを一般に“サブピーク”と呼んでいる)が現れることが知られている。その一例としてFig. 32

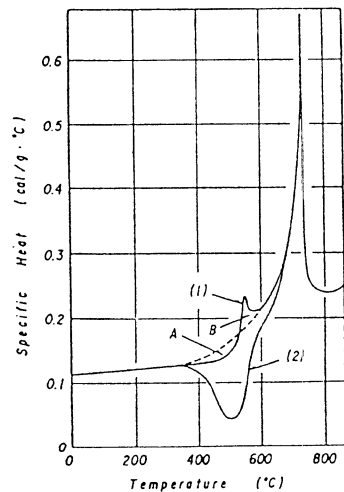


Fig. 32 Specific heat of FeCo alloy as a function of temperature.

- (1) heating from ordered state,
- (2) heating from disordered state

に、断熱法で測定された FeCo 合金³²⁾ の熱容量データを示す。他方、Fig.33 に示す β -CuZn 合金³⁶⁾ の熱容量測定結果には、このサブピークが現れず、他の化合物の場合と著しい対比を示している。このサブピークは、熱容量を有限の昇温速度で測定した場合に出現し、たとえ試料がよくアニールされていたとしても現れる場合が多い。また、このサ

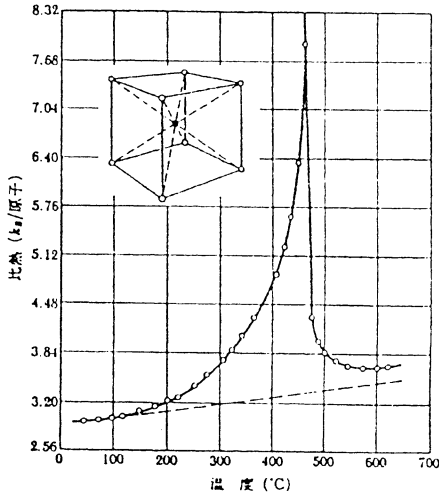


Fig. 33 Specific heat of CuZn (β -brass) as a function of temperature.

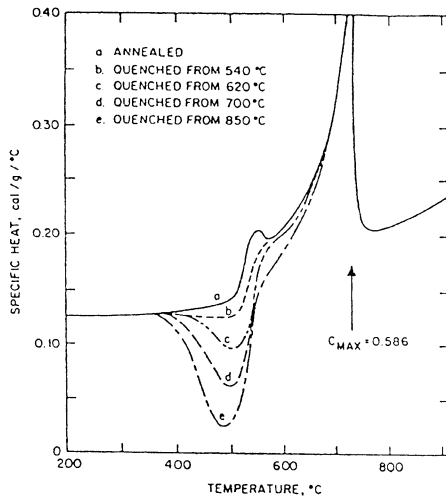


Fig. 34 Specific heat vs. temperature upon constant heating rate ($2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) of variously heat-treated FeCo alloys (50 at% Co). The critical temperature of the order-disorder transition of the alloy is around 735°C .

ブピークは、本来の規則-不規則転移のピークよりも低温側に現れ、昇温速度、アニール条件等の測定条件の違いにより、ピークの大きさや位置が変化する。その様子を Fig.34 に示す^{32), 37)}。

サブピークが出現する理由としては、少なくとも相転移によるものではないということが X 線回折等で確認されている^{38), 39)}。現在のところ、その原因は、系が非平衡状態から平衡状態へ緩和するためであろうと考えられている¹⁵⁾。すなわち、原子が合金中を移動するためには、必ずある時間を要するため、すぐには平衡に達することができないので、有限の昇温速度で測定する場合、系が常に外界と平衡にあるとは限らないことになる。もし系が平衡になれば、その平衡状態からのずれに相当する分だけ熱容量に異常を示すことになる。

4.3.2 モデルによる解釈

4.3.1 で述べたように、本来のピーク以外に低温で現れるサブピークは、系の熱的な非平衡状態からの緩和が原因であると言われているが、これについて、Sato ら^{15), 40), 41)} は体心立方格子型合金に関し、Bethe 近似法を用いて理論的な解釈を行っている。彼らは主として緩和現象としてこれを取り扱い、拡散現象に類似した方程式を立てている。

2.1 ~ 2.5 で述べたモデルは、平衡状態における系の自由エネルギー ($F = E - TS$) を求めるために使われており、自由エネルギーは次の形をしている¹⁵⁾。

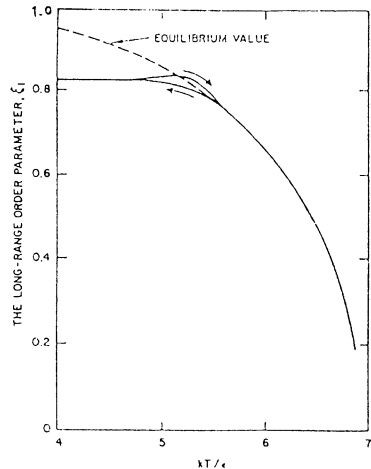


Fig. 35 Calculated temperature dependence of the degree of long range order when the system is cooled down and then heated up with a constant rate of temperature change ($7^{\circ}\text{C}/2.7\text{h}$).

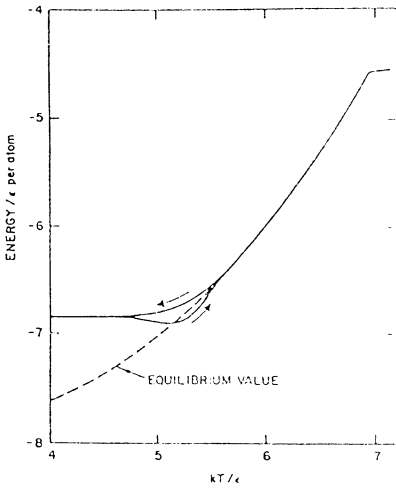


Fig. 36 Calculated temperature dependence of the energy per atom under the same condition as in Fig. 35.

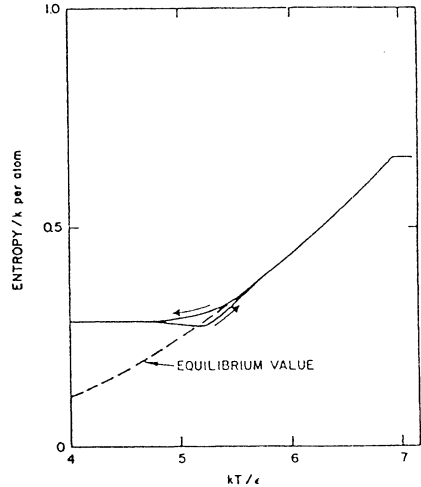


Fig. 38 Calculated temperature dependence of the entropy per atom under the same condition as in Fig. 35.

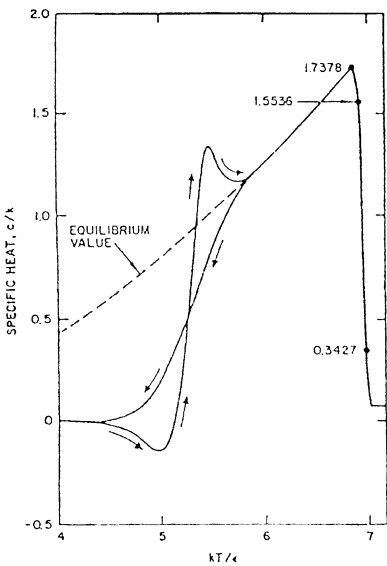


Fig. 37 Calculated temperature dependence of the specific heat per atom under the same condition as in Fig. 35.

$$\begin{aligned}
 F &= E - TS \\
 &= -8N \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \epsilon_{ij} y_{ij} - N \left\{ 7 \sum_{i=1}^3 L(x_i) + 7 \sum_{j=1}^3 L(u_j) - 8 \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 L(y_{ij}) + 6 \right\}
 \end{aligned}
 \tag{57}$$

ここで、 i, j の範囲が $1 \sim 3$ となっているのは、彼らが A, B 原子の他に第三成分として空格子を考えているためである。また、 $L(x) = x \ln x - x$ である。

Sato らは、系の時間変化に関するモデル化については、Path Probability Method と呼ばれる方法により近似しているが、ここでは割愛する。要約すれば、体心立方格子型合金をモデル化し、系の状態を記述する 4 つの秩序度因子の、温度変化に対する時間依存の方程式をたてて解くということになる。一定速度で降温、升温した場合の長距離規則度パラメータ、内部エネルギー、熱容量、エントロピーの温度変化を計算から求めているが、その結果を Fig. 35 ~ 38 に示す¹⁵⁾。Sato らの理論値 (Fig. 37) と FeCo 合金に関する熱容量の実測値 (Fig. 32) とを比較すると、升温時の実験結果が定性的に説明できていることがわかる。また、横山ら⁴²⁾ は、FeCo の電気抵抗を注意深く温度の関数として測定し、Sato らの計算結果と類似した実験結果を得ている。

5. おわりに

これまで比較的良く研究されている二元系置換型合金の規則-不規則転移に関する初等的なモデルを中心に述べてきた。さらに、これらのモデルを二元系体心立方格子型合金や面心立方格子型合金に応用し、得られたエントロピーの理論値と実験値との比較を行った。まだ、改良の余地はあるが、Kikuchi のクラスター変分法を利用することで、置換型合金の規則-不規則転移を半定量的に理解できるようになってきた。他方、二元系置換型合金に比べ、二元系侵入

型合金に関するモデルは、まだ発展段階にあると思われる。これは、母体を構成する原子と比較し、侵入原子の半径が小さく、かつその原子番号が小さいため、原子散乱因子が小さくなり、X線回折から侵入原子の位置を正確に決定することが困難であること、高温熱容量の正確な測定データがまだ少ない点にあると思われる。今後、中性子回折による構造解析データ、高温熱容量データのさらなる蓄積により、二元系侵入型合金に関する正確な実験データが集積され、これらのデータをもとに規則-不規則転移モデルがさらなる発展をすることを切望する。

終わりに、熱容量測定に筆者らの目を開かせ、種々の貴重な議論を頂いた名古屋大学 名誉教授 内藤奎爾先生に深く感謝致します。また、二元系侵入型合金のTi-O系、Zr-O系、Hf-O系の高温熱容量に関する共同研究を行っていた研究室の皆様にも感謝します。

文 献

- 21) 平賀賢二, 平林 真, 日本金属学会会報 **17**, 111 (1978) .
- 22) 平林 真, 山口貞衛, 日本金属学会会報 **10**, 591 (1971) .
- 23) E. Ruddy and P. Stechev, *J. Less-Common Met.* **5**, 78 (1963) .
- 24) S. Yamaguchi, K. Hiraga and M. Hirabayashi, *J. Phys. Soc. Japan* **28**, 1014 (1970) .
- 25) M. Hirabayashi, S. Yamaguchi, T. Arai, H. Asano and S. Hashimoto, *Phys. Status Solidi A* **23**, 33 (1974) .
- 26) M. Hirabayashi, S. Yamaguchi and T. Arai, *J. Phys. Soc. Japan* **35**, 473 (1973) .
- 27) M. Koiwa and M. Hirabayashi, *J. Phys. Soc. Japan* **27**, 801 (1969) .
- 28) M. Koiwa and M. Hirabayashi, *J. Phys. Soc. Japan* **27**, 807 (1969) .
- 29) 中村幸典, 名古屋大学工学部原子核工学科卒業論文 (1996年3月) .
- 30) T. Kato and T. Tsuji, *Thermochimica Acta* **267**, 397 (1995) .
- 31) T. Arai and M. Hirabayashi, *J. Less-Common Met.* **44**, 291 (1976) .
- 32) S. Kaya and H. Sato, *Proc. Phys. Math. Soc. Japan* **25**, 261 (1943) .

- 33) C. Sykes and F. W. Jones, *Proc. Roy. Soc. London A* **157**, 213 (1936) .
- 34) F. W. Jones and C. Sykes, *J. Inst. Metals* **65**, 419 (1939) .
- 35) S. Nagasaki, M. Hirabayashi and H. Nagasu, *Nippon Kinzoku Gakkai Shi* **13**, 1 (1949) .
- 36) C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics" (6th Edition) John Wiley & Sons Inc. (1986) .
- 37) W. V. Jonston, K. F. Sterrett, R. S. Craig and W. E. Wallance, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 3633 (1957) .
- 38) T. Yokoyama, *Nippon Kinzoku Gakkaishi* **20**, 644 (1956) .
- 39) T. Yokoyama, *Nippon Kinzoku Gakkaishi* **21**, 321 (1957) .
- 40) K. Schwend, H. Sato and R. Kikuchi, *J. Chem. Phys.* **69**, 5006 (1978) .
- 41) K. Schwend, H. Sato, H. Iwasaki and H. Maniura, *J. Chem. Phys.* **71**, 2884 (1979) .
- 42) 横山 亨, 武沢 隆, 東田喜輔, 日本金属学会誌 **33**, 541 (1969) .

要 旨

二元系置換型合金の規則-不規則転移挙動を理解するためにこれまで提案された種々の初等的モデルについてまとめた。これらのモデルから求めた二元系体心立方格子型合金と面心立方格子型合金のエントロピーの計算値と実測値を比較し、各モデルの評価を行った。その結果、これらのモデルのうち、Kikuchiにより提案されたクラスター変分法が、二元系置換型合金の規則-不規則転移を説明するのに優れた方法であることが判った。

二元系侵入型合金における規則-不規則転移の応用例として、IVA 金属 (チタン, ジルコニウム, ハフニウム) の酸素固溶体を取りあげ、これらについて解説した。前報で解説した二元系置換型合金と比べ、侵入型合金に関する秩序-無秩序相転移モデルは未発達である。二元侵入型合金で観測された秩序-無秩序相転移の転移エントロピーの実測値を統計力学を用いて計算された値と比較検討した。本解説では、秩序-無秩序相転移温度以下で観測された非平衡状態における熱容量異常についても議論した。