M₂X 侵入型化合物における原子列対相互作用と規則構造*

平 賀 賢 二** 平 林 真***

1. は じ め に

合金固溶体に広く存在する規則相とその相変態は、金属学における興味ある対象で、古くから多くの研究が行われてきた。なかでも、多種多様の結晶構造をもつ規則相がどのような条件下で形成され、安定に存在するのかを明らかにすることは、金属の原子間相互作用の本質をさぐる上に非常に重要である。最近、金森⁽²⁾は、原子対相互作用モデルに基づいて、*fcc* 結晶に現れる種々の規則構造の出現条件を総合的に論じ、未知の構造の予言を行っている。しかし、このような研究は、いままで置換型合金に限られ、金属元素と軽元素との侵入型合金についての研究は、理論的にはもちろん、実験的にも非常におくれている。侵入型合金の構造は最近しだいに明らかにされつつあるが、その原子配列については、なお多くの不明な点がある。とくに侵入型規則構造の出現条件や安定性を議論しようとする試みは、2, 3 の報告⁽³⁾⁽⁴⁾のぞくとほとんどなされていないのが現状である。

この研究の目的は、置換型規則合金の議論によく用いられる“原子対相互作用モデル”にならって原子列間の相互作用を考え、定比組成 M₂X (M: 金属原子, X: 侵入原子) の侵入型合金に現れる種々の規則構造の形成条件を考察しようとするものである。このモデルでは、侵入原子間の相互作用の原因については全くふれずに、どのような相互作用エネルギーがあるときに、どのタイプの規則配列が安定化するかについて議論する。

2. M₂X 侵入型化合物の結晶構造

遷移金属の炭化物、窒化物に広く存在する定比組成 M₂X の侵入型化合物は、炭素、窒素原子が *hcp* 金属格

子の八面体位置(図1)を占有した構造をもつ。この化合物は定比組成 MX の *fcc* 化合物(NaCl 型)とならんで、典型的な侵入型化合物、いわゆる Hägg 化合物として知られている。M₂X 化合物においては、侵入原子が占めうる八面体位置が金属1原子あたり1個あるにもかかわらず、侵入原子の最大固溶限は M₂X をこえないという特徴がある⁽⁵⁾。

図1 *hcp* 金属結晶中の八面体格子間位置(黒丸)。

M₂X 侵入型化合物の結晶構造については、現在までに少なくとも5種類の規則構造が知られている。図2と表1に、それらの構造をまとめてある。図2では *hcp* 金属格子は省略し、侵入原子(黒丸)と空の八面体位置(白丸)だけを示してある。5種類の規則構造に共通する重要な特徴は「侵入原子は最隣接八面体位置(*c*₀/2離れた位置)を同時に占有できない、すなわち1つの侵入原子について *c* 軸方向の上下に隣接する2つの八面体位置は常に空孔になっている」ことである。すなわち、*c* 軸に平行な侵入原子列はすべて *vX vX vX*... (*v*: 空の八面体位置) という配列をもち、組成は M₂X になっている。したがって、M₂X 侵入型化合物の構造は、*hcp* 金属格子の *c* 軸に平行な侵入原子列(以後 *v-X* 原子列と呼ぶ)の配置の仕方だけで区別される。図2の下側には、5種類の構造の *c* 軸に垂直な断面を示してある。黒丸と白丸は *c* 軸方向に *c*₀/2 だけずれた *v-X* 原子列に対応する。次節では、通常の原子間相互作用モデルにおける原子間のエネルギーのかわりに *v-X* 原子列間のそれを考え、M₂X 侵入型化合物の規則構造の形成条件を議論する。なお、規則配列による対称性の低下に

** 東北大学助手; 金属材料研究所

*** 東北大学教授; 金属材料研究所

* この研究の一部は、Order and Disorder in Solidsの国際会議(1977年7月, Paris)で発表した⁽¹⁾。

Ordered Structures and Pairwise Interactions between Interstitial Atom Rows in M₂X Interstitial Compounds; Kenji Hiraga, Makoto Hirabayashi(The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

1977年12月6日受理

図2 M_2X 侵入型化合物の結晶構造. 金属原子を省略し, 侵入原子Xを黒丸, 空の八面体位置 v を白丸で示した. (a) CdI_2 , (b) $CaCl_2$, (c) $\epsilon\text{-Fe}_2N$, (d) $\zeta\text{-Fe}_2N$, (e) $\xi\text{-Nb}_2C$

表1 M_2X 侵入型化合物の構造.

	規則構造の型	化 合 物 の 例	同種原子列対の存在確率		
			p_1	p_2	p_3
a	Anti- CdI_2	$Ta_2C^{(6)}$, $Ti_2O^{(7)}$	1	1	1
b	Anti- $CaCl_2$	$Co_2C^{(8)}$, $Co_2N^{(8)}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	1
c	$\epsilon\text{-Fe}_2N$	$V_2N^{(9)}$, $Nb_2N^{(10)}$, $Ta_2N^{(11)}$, $Zr_{2-x}O^{(12)}$, $Fe_{2-x}N^{(13)}$	$\frac{1}{3}$	1	$\frac{1}{3}$
d	$\zeta\text{-Fe}_2N$	$V_2C^{(14)}$, $Mo_2C^{(15)}$, $W_2C^{(16)}$, $Fe_2N^{(13)}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$
e	$\xi\text{-Nb}_2C$	$Nb_2C^{(17)}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$

に伴い, 金属格子が六方晶からわずかに変形する場合があるが, 以下の議論はそれを無視して進める.

侵入原子の規則配列にみられる上記の特徴は, 高温から急冷した試料にも存在することが, 電子回折の散漫散乱によって明らかにされた. すなわち, 高温からの急冷状態でも, 侵入原子の配列は全くでたらめではなく, c 軸に平行な $vX\ vX\ vX\cdots$ 配列はそのまま, $v-X$ 原子列間の相関が不規則になっている. 4 節において, 原子列対相互作用モデルに基づいて散漫散乱を解析した結果を述べる.

3. 原子列対相互作用モデルに基づく M_2X 化合物構造の解析

$v-X$ 原子列間の相互作用を考え, M_2X 侵入型化合物の 5 種類の規則構造の安定領域を導く. いま 1 つの原子列に着目して, その周囲の原子列を中央の原子列からの距離によって, 第 1 近接原子列(距離 a_0), 第 2 近接原子列($\sqrt{3}a_0$), 第 3 近接原子列($2a_0$)...とわかる(図 3). 第 j 近接原子列対が同種の場合の相互作用エネルギーを

V_j^e , 異種の場合のそれを V_j^i とする. 規則化エネルギー v_j を

$$v_j = V_j^e - V_j^i$$

によって定義すると, $v_j < 0$ であれば同種原子列が, また $v_j > 0$ であれば異種原子列がしやすいことになる. ある規則構造に対する配列のエネルギーは,

$$E = \sum_j p_j \cdot Z_j \cdot v_j \quad (1)$$

とあらわすことができる. ここで p_j は, 第 j 近接位置

図3 2種類の $v-X$ 原子列対(a)と近接原子列の位置(b).

に同種原子列がくる確率, Z_j は第 j 近接原子位置の配位数である. 相互作用として, 第 3 近接位置まで考え, それ以上遠い原子列間の相互作用は零とする. この第 3 近接位置は, 侵入原子間距離の第 7 近接位置(約 0.6 nm)に対応する.

規則構造 a, b, c, d, e に対する p_j は表 1 に示してある. p_j の最小値は $1/3$ である. これらの 5 種類の規則構造の配列エネルギーは, 式(1)からそれぞれ次のようになる.

$$\left. \begin{aligned} E_a &= 6v_1 + 6v_2 + 6v_3 \\ E_b &= 2v_1 + 2v_2 + 6v_3 \\ E_c &= 2v_1 + 6v_2 + 2v_3 \\ E_d &= 2v_1 + 4v_2 + 2v_3 \\ E_e &= 4v_1 + 2v_2 + 2v_3 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

これらの関係から, 各規則構造がどの v_1, v_2, v_3 の領域で相対的に安定であるかを定めることができる.

図 4 には, v_3 の零, 正, 負の 3 つにわけて, それぞれの安定領域を v_1, v_2, v_3 の座標で示してある. これからわかるように, M_2X 侵入型化合物の 5 種類の規

則構造の形成条件は, 第 3 近接原子列までの相互作用を考慮することにより記述される. ここで注目すべきことは, V_2C , Mo_2C などの規則構造(d)は, v_3 が正の値をとる時のみ安定化されることである. このことは, 次の節で述べる急冷した V_2C の散漫散乱の結果と良く一致している.

4. 散漫散乱と原子列対相互作用エネルギー

前節で述べた侵入原子の規則配列は, 高温では, 混合エントロピーの大きな不規則配列に変態する. この化合物の規則 - 不規則変態温度は非常に高いので(約 1300 K 以上), 変態機構や不規則相の原子配列は, まだわかっていないが, 高温では侵入原子がすべての八面体位置を無秩序に占有するものと考えられていた.

V_2C および Nb_2C を不規則相の温度⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾ (V_2C -1470 K, Nb_2C -1870 K)から急冷した状態の電子回折写真を徐冷した規則相のそれと並べて写真 1, 2 に示した. 急冷試料では, 徐冷試料に見られる規則格子反射は消えて, 直線状にのびた散漫散乱が現われている. この散漫散乱の

図 4 5 種類の規則構造の安定領域. (A) $v_3=0$, (B) $v_3>0$, (C) $v_3<0$. (B) の○, ●はそれぞれ V_2C , Nb_2C の散漫散乱より求めた $v_1/v_3, v_2/v_3$ の値.

写真 1 徐冷および 1470 K より急冷した V_2C の電子回折像. (A), (B), (C) は, それぞれ $k=0$, $k=h$, $k=2h$ 逆格子面に対応する.

写真2 徐冷および 1870 K より急冷した Nb_2C の電子回折像。方位は写真1と同じ。

特徴は、 c^* 軸に垂直な $l=2n+1$ の逆格子面上のみに分布していることである ($l=2n$ の逆格子面上に見られる弱い反射は二重回折によるものである)。このことは、 c 軸に平行な v -X 原子列の配列 $vX\ vX\ vX\cdots$ はそのまま保たれているが、それらの原子列間の長範囲の規則性が失われていることに対応する。すなわち、この散漫散乱は、 v -X 原子列の短範囲規則配列によって生じたものである。

もしも原子列間の相関がなければ、散漫散乱は $l=2n+1$ の逆格子面上に一樣な強度分布となるはずである。原子列間の相互作用がある場合には、次式で表される強度分布の散漫散乱が生じる⁽²⁰⁾。

$$I(\mathbf{K}) = \frac{c}{1 - \frac{T_e}{T} \left(\frac{V(\mathbf{K})}{V(\mathbf{K}_m)} \right)} \quad (3)$$

ここで c は規格化定数、 $\mathbf{K}_m$ は $V(\mathbf{K})$ の最小値における逆格子ベクトル、そして T_e は規則 - 不規則変態温度である。 $V(\mathbf{K})$ は、規則化エネルギー v_j のフーリエ変換として、次のように与えられる。

$$V(\mathbf{K}) = \sum v_j \exp(2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_j) \quad (4)$$

ここで $\mathbf{R}_j$ は、第 j 近接原子列間の位置ベクトルである。

電子回折では、原点を含む逆格子断面だけしか写真にとることができないため、 $l=2n+1$ の逆格子面上の2次元的な強度分布を直接みることはできない。ここでは、写真1, 2に示した3種類の方位の強度分布、すなわち c^* 軸に垂直な $l=2n+1$ の逆格子面内の $k=0, k=h$ および $k=2h$ 方向の1次元的な強度分布について考察する。これらの3種類の方位に対する $V(\mathbf{K})$ は、原子列間相互作用 v_1, v_2, v_3 を用いて、次のようにかける。

$$\left. \begin{aligned} V(\mathbf{K}) &= 2v_1(1 + 2\cos 2\pi h) + 2v_2(2\cos 2\pi h + \cos 4\pi h) + 2v_3(1 + 2\cos 4\pi h) & \dots k=0 \\ V(\mathbf{K}) &= 2v_1(2\cos 2\pi h + \cos 4\pi h) + 2v_2(1 + 2\cos 6\pi h) + 2v_3(2\cos 4\pi h + \cos 8\pi h) & \dots k=h \\ V(\mathbf{K}) &= 2v_1(\cos 2\pi h + \cos 4\pi h + \cos 6\pi h) + 2v_2(\cos 2\pi h + \cos 8\pi h + \cos 10\pi h) + 2v_3(\cos 4\pi h + \cos 6\pi h + \cos 12\pi h) & \dots k=2h \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

(3)~(5)から計算した3方位の強度分布と、観測した

図5 V_2C の散漫散乱と計算強度(点線)の比較。

図6 Nb₂C の散漫散乱と計算強度(点線)の比較。

散漫散乱強度との比較から、V₂C と Nb₂C の規則化エネルギーを推定することができる。図5には、V₂C の散漫散乱を、 $v_1/v_3=7$, $v_2/v_3=1.5$ ($v_3>0$), $T_c/T=0.95$ としての計算強度分布と比較して示してある。同様に、図6には、 $v_1/v_3=-0.8$, $v_2/v_3=-0.2$ ($v_3>0$), $T_c/T=0.95$ の計算結果を、Nb₂C の散漫散乱像と比べてある。強度分布の極大値とその形は良く一致している。このようにして得た V₂C と Nb₂C の規則化エネルギーは、図4(B)にプロットしたように、それぞれ規則構造(d)と(e)が安定に存在する領域に含まれており、前節の解析と散漫散乱の結果が一致していることを示している。

5. 擬2元系炭化物 V₂C-Nb₂C-Ta₂C の解析

表1に示したように V₂C, Nb₂C, Ta₂C はそれぞれ異なる規則構造(d), (e), (a)をとる。それらの間の擬2元系化合物の規則構造が組成とともにどのように変化するかは興味ある問題である。種々の組成の炭化物の電子回折によって、その結晶構造は次のように変化することがわかった。

擬2元系	規則構造
V ₂ C→Nb ₂ C	d→d+b→e
V ₂ C→Ta ₂ C	d→e→h→a
Nb ₂ C→Ta ₂ C	e→h→a

ここで(e)と(a)の境界に現われた新しい構造(h)は、それらの中間的な配列をとる長周期構造である。この(h)の出現を除くと、以上の結果は、図4(B)から予想されるものと一致している。事実、擬2元系化合物の不規則相の散漫散乱から求めた原子列対相互作用エネルギーの組成依存性もこのことを支持している。たとえば、V₂C に Nb₂C あるいは Ta₂C を加えてゆくと、第1近接原子列間の規則化エネルギー v_1 が正から零をへて負に連続的に移ってゆることが明らかになった⁽²¹⁾。なお、新しい長周期構造(h)は、3節と同様のエネルギー計算を行うと、(e)と(a)の存在領域の境界線上に縮退していることが見いだされ、実験結果と良い一致を示した。

6. むすび

以上述べたように、組成 M₂X の遷移金属炭化物、窒化物における5種類の規則構造の存在は、v-X 原子列対相互作用モデルから導かれること、およびそれらの散漫散乱の解析から求めた原子列対相互作用エネルギーは上記の形成条件と合致することが明らかになった。5種の規則構造は、図2に見るように、実は2次元の三角格子上の白丸と黒丸の配列で表わされる。前述のように、白丸と黒丸は、 $c_0/2$ だけずれた2種の v-X 原子列を意味するとすれば、同種原子列は白-白、または黒-黒の対、また異種原子列は白-黒の対で示される。このような対相互作用モデルは、他の現象に対しても非常に有用な考え方である。たとえば、白丸と黒丸をそれぞれ＋スピンと－スピンとすれば、三角格子上の Ising スピンの配列を示すものである。また、白丸を fcc 結晶の(111)面上の格子点、黒丸をその表面上に分布する気体原子とすれば、図2は結晶表面上の吸着原子の配列を示す。どの場合でも、三角格子上に分布した白丸と黒丸、あるいは黒丸どうしの対相互作用(格子気体モデル)で統一的に扱うことができる。最近、鍋木と金森⁽²²⁾はこの三角格子気体モデルで第3近接相互作用まで考えた理論を展開し、26種の異なった構造が基底状態として存在することを導いた。M₂X 型の構造としては、前述の5種の構造以外に、2つの構造(図7のfとg)の存在が予想された。田中と爪生⁽²³⁾も同じ基底状態を理論的に導いている。この2つの構造は、未だ遷移金属炭化物、窒化物には実際に見出されていないが、もしも存在するとすれば、図7に示した斜線の領域にあることが予想されている。今後の実験によって検証する必要がある。

以上、われわれの研究を紹介した。この研究は未完であるが、一見種々雑多に思える侵入型規則構造が非常に簡単なモデルで統一的に論じられ、またその結果と実験事実が良い一致を示したことはおどろきである。他の多くの侵入型化合物に関しても、今後、個々の化合物の結

図7 2つの予想される構造とその存在領域.

晶構造の解明と同時に、理論的な解析および系統的な実験により、全ての侵入型規則構造が統一的に理解されることを期待したい。

最後に、この研究を進めるにあたり有益な討論をいただいた大阪大学の金森順次郎教授および神戸大学の鍋木誠博士に感謝いたします。

文 献

- (1) K.Hiraga and M.Hirabayashi : *Proc.Int. Sympo.on 'Order and Disorder in Solids'*, 1977, Paris, to be published in *J.de Phys. Suppl.*, (1978).
- (2) 金森順次郎 : 日本金属学会会報, **15** (1976), 35.
- (3) A.G.Khachaturyan : *Order-Disorder Transformations in Alloys*, Ed. H. Warlimont, (Springer-Verlag, 1974), p.114.
- (4) 井野博満, 守野 健 : 日本金属学会講演概要, (1976.10月), 174.
- (5) 平賀賢二, 平林 真 : 金属物理セミナー, **2** (1977), 75.
- (6) A.L.Bowman, T.C.Wallace, J.L.Yarnell, R.G.Wenzel and E.K.Storms : *Acta Cryst.*, **19** (1965), 6.
- (7) S.Andersson, B.Collén, U.Kuylenstierna and A. Magnéli : *Acta Chem. Scand.*, **11** (1957), 1641.
- (8) J.Clark and K.H.Jack : *Chem.Ind.*, **46** (1951), 1004.
- (9) K.Yvon, H.Nowotny and R.Kieffer : *Monatsh.Chem.*, **98** (1967), 34.
- (10) A.N.Christensen : *Acta Chem.Scand.*, **A 30** (1967), 219.
- (11) N.Terao : *Japan J.Appl.Phys.*, **10** (1971), 248.
- (12) S.Hashimoto, H.Iwasaki, S.Ogawa, S.Yamaguchi and M.Hirabayashi : *J.Phys. Soc.Japan*, **32** (1972), 1146.
- (13) K.H.Jack : *Acta Cryst.*, **5** (1952), 404.
- (14) K.Yvon, W.Rieger and H.Nowotny : *Monatsh.Chem.*, **97** (1966), 680.
- (15) E.Parthé and V.Sadagopan : *Acta Cryst.*, **16** (1963), 202.
- (16) E.Rudy and ST.Windisch : *J.Am.Ceram.Soc.*, **50** (1967), 272.
- (17) K.Yvon, H.Nowotny and R.Kieffer : *Monatsh.Chem.*, **98** (1967), 34.
- (18) E.Rudy and C.E.Brukl : *J.Am.Ceram.Soc.*, **50** (1967), 265.
- (19) M.H.Lewis, J.Billingham and P.S.Bell : in *Electron Microscopy and Structure of Materials*, Univ.Calif.Press, (1972), p.1084.
- (20) P.C.Clapp and S.C.Moss : *Phys.Rev.*, **171** (1968), 754, 764.
- (21) 平賀賢二, 平林 真 : 日本金属学会講演概要, (1977.10月), 194.
- (22) M.Kaburagi and J. Kanamori : *J.Phys. Soc.Japan*, **44** (1978), No.3 to be published.
- (23) Y.Tanaka and N.Uryû : *Prog.Theor.Phys.*, **35** (1966), 16.

「ノート」から

衝撃実験によって求められた超高压下
における元素の原子当量当りの体積