

合金化による格子定数とXRDの変化について

Cu-2at.%Ti 及び Cu-4at.%Ti の X 線回折の結果について、つっこみが不十分と思われるので若干の解説を試みる。実験というものは思う通りにならないもので、均質化熱処理を施したからと言って試料に不均一が完全になくならないし、1.5 時間の時効熱処理で試料が平衡状態図の通りの組成と^{うっしょ}相比に成っているわけでもない(ことも多い)。しかしながら、ここではそうした現世の憂き事どもはひとまず忘れ、理想的な状態を考えよう。

時効熱処理前の試料について考える。高周波溶解の後、850°C で 24 時間の熱処理を施したので、理想的には両組成とも(平衡相の)Cu の固溶体単相になる。これらは純銅と同じ相なので、純銅にチタンを少しずつ添加して Cu-2at.%Ti の合金を作ると、変化は連続的でどこにも飛躍はない。結晶格子の構造は純銅と同じ面心立方格子であり続けるし、格子定数は連続的に変化して行くと考えられる。Cu-2at.%Ti の物性値のうち XRD の回折パターンに一番重要な影響を及ぼすのは格子定数なので、格子定数の変化を考えよう。すぐに手に入るデータは(テキストに書いてある)純銅と金属間化合物 Cu₄Ti の格子定数である。Cu₄Ti は単位格子の体積は $5.84 \times 5.84 \times 3.62 = 123 \text{Å}^3$ であり、この中に 10 個の原子が含まれているので一原子当りの体積は 12.3Å^3 となり、純銅の 11.8Å^3 に比べると 4.1% 体積が大きくなっている。さて 2at.%Ti 合金の平均原子体積を Cu₄Ti と純銅の体積から内挿して予測しよう(この二つは相が異なるので、こんな予測は正しくないかも知れないが何もデータがないよりは良いではないか)。Cu-2at.%Ti の平均原子体積は $11.8 + (12.3 - 11.8) \times (2/20) = 11.85 \text{Å}^3$ となるので、面心立方格子の格子定数は $a = 3.619 \text{Å}$ であると予想できる。つまり純銅に比べて 0.25% だけ原子間距離は伸びている。この差は小さいものであるけれど検出不能ではない。実際に実験結果を詳しく見ると(図 1)、ほんの僅かだがピークがずれているのが判る。少々正確にピーク位置を求めてみよう。

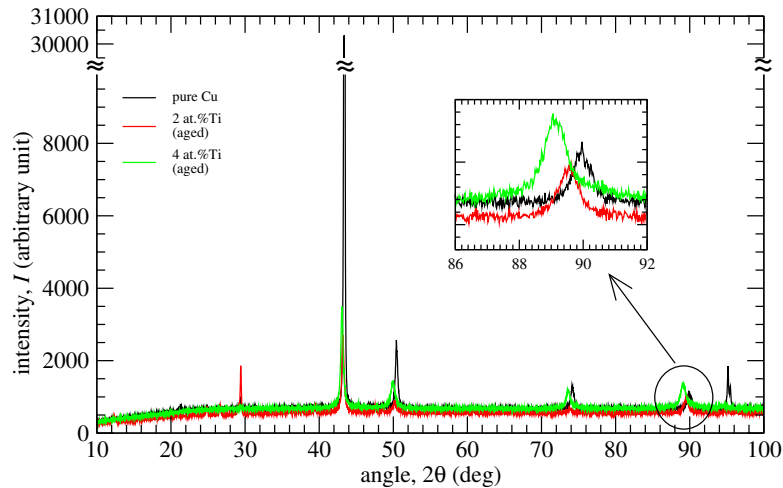


図 1: 時効熱処理を施した各試料の回折図形の比較。黒線が純銅、赤線が Cu-2at.%Ti、緑線が Cu-4at.%Ti の XRD 測定結果である。インセットは $2\theta = 90^\circ$ 付近に現れる (311) 面からの反射の拡大図である。全体図では試料による差は余り目立たないが、拡大図ではピーク位置の系統的なシフトが見られる。

X線の回折ピークはローレンツ関数 ($f(x) = \frac{1}{x^2 + \epsilon^2}$) でフィッティングすることが多いようである。ピークの現われる角度は 0° ではないし、ピークのない位置でもバックグラウンドの反射のために回折強度は 0 にならないので、今の場合関数

$$I(2\theta) = I_0 + \frac{\Delta I}{(2\theta - 2\theta_0)^2 + \epsilon^2}$$

へのフィッティングを考えることになる。ここでパラメータは I_0 がバックグラウンドの強度、 ΔI はピークの高さ、 $2\theta_0$ はピークの現われる角度、 ϵ^2 はピークの幅を表わしている。例として純銅の回折図形で $2\theta = 90^\circ$ 付近に現われる (311) 反射のピークに対してフィッティングをした結果を図 2 に示す。X線の計数は、放射性物質の単位時間当りの崩壊数の分布を記述するボワソン分布と呼ばれる分布を持つと考えられるので、その測定値の誤差 (というか測定値の標準偏差) は計数の平方根で評価することができる。

例えばバックグラウンドの X 線の強度が $I = 670$ であったとすれば、X 線の計数の誤差は $\sigma = \sqrt{670} \sim 26$ 位と見積もられるということである。実際図 2 の下段に示した実験値と回帰曲線の差は、殆どのデータに対して 50 以内であり、これは $2\sigma \sim 52$ のなかに大多数のデータが入るという統計学の知識と矛盾しない。ローレンツ関数へのフィッティングはうまく行っているようである。

他の熱処理条件の試料の実験結果にも同様に最小二乗法でローレンツ関数へのフィッティングをすると、パラメータは表 1 に示したようになる。今回の実験では、ピークの高さや幅には興味はなく、ピークが現れる角度 2θ のみが重要である。面間隔を求める幾何学的な式とブラッグの条件を組み合わせた式

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta = \frac{a \sin \theta}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

を用いて、それぞれの格子定数 a を求めることが出来る。波長としては Cu の K_{α_1} 線の $\lambda = 1.540562 \text{\AA}$ を用いると、格子定数として表 1 の最後の行に示した値が得られる。

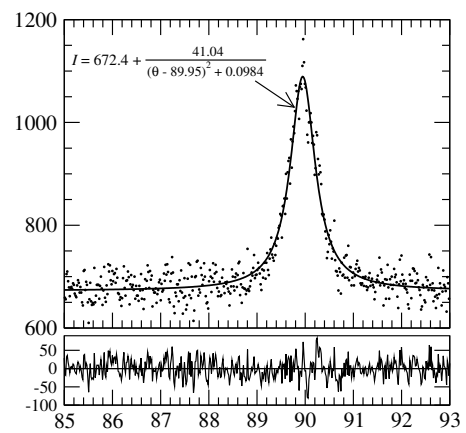


図 2: 純銅の回折図形へのローレンツ関数のフィッティング (上段)。下段に示したのは近似曲線と実験データの差である。殆どのデータは近似曲線の上下 50 以内に入っている。

表 1: 熱処理条件と組成の異なる試料の (311) 反射のピークに対するフィッティングパラメータ。ピークの角度から求めた格子定数も示す。参考までに、金属間化合物 Cu_4Ti の (立方晶に換算した) 文献値も挙げた。

		純銅	Cu-2at.%Ti		Cu-4at.%Ti		Cu_4Ti (文献値)
			時効前	時効後	時効前	時効後	
バックグラウンド	I_0	666	388	551	486	706	
ピーク強度	δI	44.7	72.9	54.4	96.0	118.7	
散乱角	2θ	89.949	89.638	89.554	89.168	89.136	
線幅	ϵ^2	0.1063	0.07458	0.13334	0.0905	0.1854	
格子定数	$a(\text{\AA})$	3.6145	3.6244	3.6271	3.6395	3.6405	3.6689

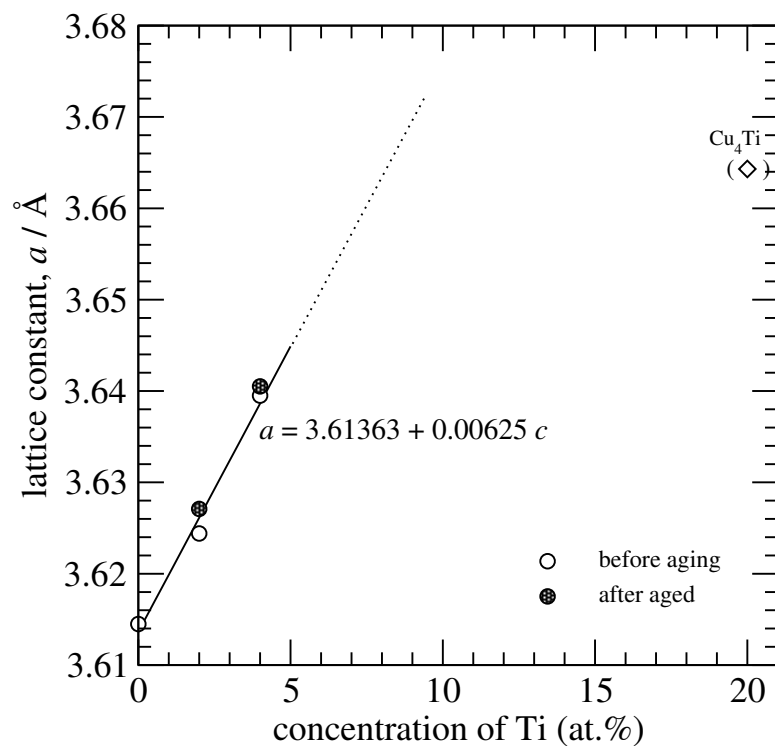


図 3: 格子定数の濃度依存。金属間化合物 Cu_4Ti は立方晶系ではないので、原子一個当りの体積から求めた対応する立方晶の格子定数を図に菱形で示した。

この結果をグラフにしたものを図3に示す。チタンを固溶することにより格子定数はほぼ直線的に増大するが、当初の予測とは異なり、金属間化合物相の Cu_4Ti はこの直線上にはのらない。「相が違うというのはそういうことです。」

以上