

## <報文>発光メスbauer分光による TiNi のマルテンサイト変態の研究

著者	小野寺 秀也, 大川 淳, 山本 尚夫, 本間 敏夫
雑誌名	東北大学選鑛製錬研究所彙報
巻	47
号	1/2
ページ	20-30
発行年	1991-12-27
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/33082">http://hdl.handle.net/10097/33082</a>

# 発光メスバウアー分光による TiNi のマルテンサイト変態の研究

小野寺 秀也\* 大川 淳\*\* 山本 尚夫\*\*\* 本間 敏夫\*\*\*\*

Mössbauer Study on Martensitic Transformation in TiNi Alloys.

By Hideya ONODERA, Atsushi OHKAWA, Hisao YAMAMOTO and Toshio HONMA.

Mössbauer spectroscopic study was performed on the  $^{57}\text{Co}$ -doped  $\text{Ti}_{49.9}\text{Ni}_{50.1}$  and  $\text{Ti}_{48.3}\text{Ni}_{51.7}$  alloys in order to obtain additional informations on the martensitic transformation. The spectra consists of two singlet absorption lines which are due to the Fe(Co) impurities substituted at the Ti and Ni sites, respectively. The temperature variations of isomer shifts and effective halfwidths can be interpreted only by postulating two kinds of premartensitic phase. The one exists together with the martensitic phase in the temperature range between  $A_s$  and  $A_\beta$ , and the other between  $A_f$  and  $A_f + 40$  K.

Thermal scans of the resonant  $\gamma$ -ray transmission rate were measured at the Doppler velocities between  $\pm 1.9\text{mm/sec}$  and the zero-velocity, in order to observe the temperature variation of recoilless fraction. The anomalous decreases of recoilless fraction originated from lattice softening were found around two temperature regions which are  $M_s + 85\text{K} \sim M_s + 135\text{K}$  and  $M_s + 45 \sim M_s + 55\text{K}$ .

The results are discussed by bringing a comparison with the charge-density wave(CDW) model and the modulated lattice relaxation(MLR) model. (Received June 28, 1911)

**Keywords:** *TiNi alloy, martensitic transformation, Mössbauer effect, premartensitic phase, isomer shift, quadrupole splitting, charge-density wave, embryo, lattice softening, soft phonon.*

## 1. 緒 言

等組成比に近い TiNi 合金は、立方晶 (B2 型) の母相 (高温相) から歪んだ単斜晶 (B19 型) のマルテンサイト相 (低温相) への熱弾性型変態に伴って、顕著な形状記憶効果を示すことは良く知られている<sup>1-4)</sup>。母相からマルテンサイト相への移行は、規則的な面間隔のずれによって生じる。積層変換の発生理由としては、二通りの考え方が為されている<sup>5)</sup>。ひとつは、原子面のずれに対応する格子振動が変態温度に近づくにつれて振動数が 0 に近づき、ずれ変位に対して次第に復元力を失うとするソフトフォノンモデルである。もうひとつの考えは、ある特定の原子面がすべり易いのは弾性定数の異方性によっており、母相とマルテンサイト相の界面エネルギーが規則的な面間隔でずれが生じるように作用するとするものである。

近年、Salamon 等はプレマルテンサイト状態と電荷密度波 (Charge Density Wave, CDW) を結びつける興味ある報告をしている<sup>6, 7)</sup>。彼等は、 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{47}\text{Fe}_3$  の中性子回折、比熱測定、電子線回折等によって、 $(h/3\ k/3\ 0)$  に近い波数ベクトルを持つ incommensurate CDW の証拠

選鉱製錬研究所報告 第1863号

\* 東北大学金属材料研究所

\*\* 東北大学選鉱製錬研究所

\*\*\* 元東北大学金属材料研究所

\*\*\*\* 東北大学選鉱製錬研究所 (昭和62年7月16日逝去)

を見出したとして、マルテンサイト変態は B 2 型母相から incommensurate CDW 相へ転移し、さらに incommensurate-commensurate 転移が生じるとした。commensurate CDW 相への転移では結晶構造に菱面体的歪みが伴うことも見出し、いわゆる中間相または中間状態に相当するとした。これが事実とするならば、TiNi 合金は 3 次元物質にもかかわらず CDW の発生するきわめて稀な例となる。

一方、上記の CDW 説に対して、Yamada 等は、X 線回折における超格子反射のずれのパターンの観測に基づいてプレマルテンサイト状態の新しいモデルを提唱している<sup>8)</sup>。つまり、 $1/3$  [110] に dip を持つようなフォノン分散関係を示すフォノンモードが存在するもののソフトモード単独で変態の駆動力とは成り得ないことを前提として、プレマルテンサイト相とはソフトフォノンモードを持つ母相中に低温相（マルテンサイト相）の embryo が発生し、embryo を中心にソフトモードで変調された格子緩和が存在する状態であるとする Modulated Lattice Relaxation (MLR) モデルを提唱した。各 Brillouin zone で繰り返しのない超格子反射の整合値からの不規則なずれは、単純な incommensurate wave では説明できないが、MLR モデルでは少なくとも定性的には説明できるとしている。

本研究では、 $^{57}\text{Co}$  を含む組成の異なった 2 種の TiNi 合金を  $\gamma$  線源試料とする発光法による  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー効果を測定し、アイソマーシフトによる電子状態、四極子分裂による配位の対称性、メスバウアー  $\gamma$  線の無反跳分率による格子の振動状態等に関する微視的知見を通じて、マルテンサイト変態の機構を明らかにすることを目的とする。とくに、各相におけるメスバウアー効果の異同を調べることに留まらず、プレマルテンサイト状態の有無や、そのときの格子振動異常による無反跳分率の変化に注目して実験を進めた。

## 2. 実験方法

公称純度 99.9% の原料を用いてアルゴンアーク溶解で作製したインゴットから薄片を切りだし、研磨によっておよそ  $10 \times 5 \times 0.1 \text{ mm}$  の箔片試料を作製した。2 種類の組成は、化学分析によって  $\text{Ti}_{49.9}\text{Ni}_{50.1}$  ならびに  $\text{Ti}_{48.3}\text{Ni}_{51.7}$  であることを確認した。

試料内部への  $^{57}\text{Co}$  の導入は、次の手順で行った。およそ 7~10 MBq の  $^{57}\text{CoCl}_2$  希塩酸溶液を試料表面に滴下、乾固させた。水素気流中で  $600^\circ\text{C} \times 15 \text{ min}$  の還元処理を行った後で、真空封入して  $950^\circ\text{C} \times 30 \text{ min}$  の熱処理を行い  $^{57}\text{Co}$  を試料中拡散させた。

メスバウアー効果は、TiNi( $^{57}\text{Co}$ ) を高温炉または低温クライオスタットに装着して、標準吸収体を室温で駆動する発光法によって測定した。 $^{57}\text{Co}$  は電子捕獲によって  $^{57\text{m}}\text{Fe}$  に崩壊した後でメスバウアー  $\gamma$  線 (14.4 keV) を放出するので、得られる情報は試料中の Fe 原子に関するものである。標準吸収体として、全 Fe 量のおよそ 70% を  $^{57}\text{Fe}$  で濃縮した 310 ステンレス鋼箔を用いた。測定は、80~500 K の温度範囲で行った。 $^{57}\text{Fe}$  濃縮吸収体を用いると吸収強度は大きくなるが、半値幅も広がる。そのため、吸収スペクトルの半値幅の狭い標準吸収体として  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (PFC) を用いて補完的な測定を行い、スペクトル解析の基準として用いた。

無反跳分率の温度依存性を感度良く検出するために、温度掃引 (thermal scan) 透過計数率測定を行った。これは、メスバウアー  $\gamma$  線の透過計数率を試料温度の関数として測定する方法である。吸収スペクトルが完全に含まれる速度範囲で吸収体を駆動した場合、 $\gamma$  線透過計数率の温度変化はスペクトルの吸収強度、つまりメスバウアー  $\gamma$  線の無反跳分率の温度変化のみに依存する。また、吸収体を静止した状態での透過率の測定も行ったが、これは無反跳分率に加えてアイソマーシフトや四極子分裂の温度変化を同時に反映する。

また、変態温度を決定するために、同一試料を用いて帯磁率の温度依存性を測定した。

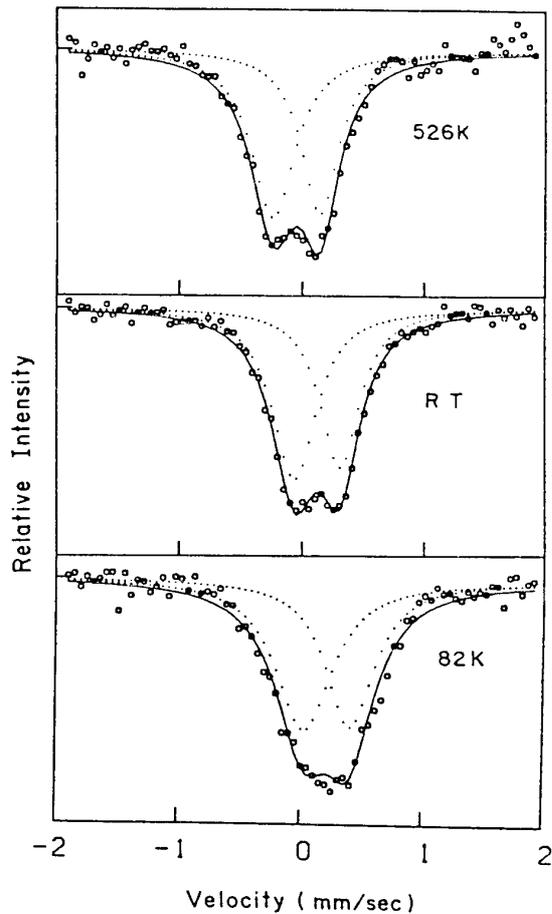


Fig. 1 Mössbauer spectra of  $\text{Ti}_{49.9}\text{Ni}_{50.1}$  ( $^{57}\text{Co}$ ) with  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  absorber.

の値<sup>9)</sup>や, 合金中のアイソマーシフトに関する理論<sup>10)</sup>から, 低速度側の吸収ピークはNiサイトに置換したFe, 高速度側はTiサイトに置換したFeによるものである.

### 3. 実験結果

#### 3.1 帯磁率による変態温度の決定

パウリ常磁性を示すTiNi合金の変態温度は, 帯磁率の温度変化から比較的容易に決定できる. 帯磁率-温度曲線から求めた試料の変態温度は次の通りである.  $\text{Ti}_{49.9}\text{Ni}_{50.1}$ のマルテンサイト変態開始温度 ( $M_s$ )は345K, 同終了温度 ( $M_f$ )は290K, 逆変態開始温度 ( $A_s$ )は326K, 同終了温度 ( $A_f$ )は380Kであった. また,  $\text{Ti}_{48.3}\text{Ni}_{51.7}$ の  $M_s$ は245K,  $M_f$ は218K,  $A_s$ は233K,  $A_f$ は275Kであった.

#### 3.2 メスバウアースペクトル測定

Fig. 1にPFCを標準吸収体とした $\text{Ti}_{49.9}\text{Ni}_{50.1}$  ( $^{57}\text{Co}$ )のメスバウアースペクトルを示す. 526KはCsCl型(B2型)母相, 室温と82Kは単斜晶(不規則B19型)マルテンサイト相に対応する. 図中の実線および点線は, それぞれ最小自乗法解析による最適スペクトルとその分解スペクトルである. 図に明らかなように, 2本の吸収ピークが観測された. CsCl型母相において, Tiサイトに置換したFeの最隣接原子は全てNi原子であり, Niサイトに置換した場合はTi原子に囲まれる. 後述するように, NiおよびTi金属中のFeのアイソマーシフト

Table 1 Isomer shifts,  $\delta_1$  and  $\delta_2$ , and effective half widths,  $\Gamma_1$  and  $\Gamma_2$ , obtained by analyses of Mössbauer spectra.

		(mm/sec)			
	Temp.	$\delta_1$	$\delta_2$	$\Gamma_1$	$\Gamma_2$
$\text{Ti}_{49.9}\text{Ni}_{50.1}$	526 K	-0.253	0.131	0.41	0.40
	R.T.	-0.075	0.297	0.43	0.41
	82 K	0.011	0.392	0.53	0.51
$\text{Ti}_{48.3}\text{Ni}_{51.7}$	538 K	-0.212	0.187	0.46	0.44
	R.T.	-0.046	0.356	0.48	0.47
	82 K	0.043	0.447	0.64	0.63

1) Values of  $\delta_1$  and  $\delta_2$  are relative to  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

2) Errors are estimated to be  $\pm 0.008\text{mm/sec}$  for  $\delta_1$  and  $\delta_2$ , and  $\pm 0.02\text{mm/sec}$   $\Gamma_1$  and  $\Gamma_2$ .

$^{57}\text{Fe}$  濃縮310 SUS を用いたスペクトルの温度依存性の測定は、マルテンサイト相から温度を上昇させながら、逆変態過程を追って行なった。Fig. 2 および Fig. 3 にアイソマーシフト  $\delta_1$ ,  $\delta_2$  の温度依存性を示す。アイソマーシフトは、原子核位置における電子密度による寄与と格子振動による2次のドップラーシフト (second order Doppler shift, SOD) の寄与の和から成る。温度変化を示す SOD による項  $\delta_{\text{sod}}$  は、Debye 近似によれば次式で表される。

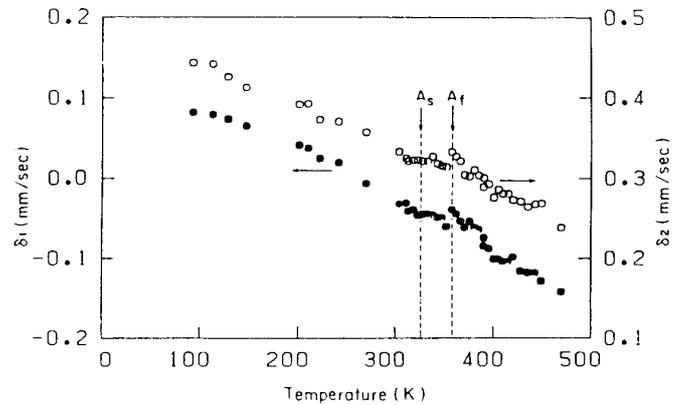
$$\delta_{\text{sod}} = \frac{9}{2} \frac{kT}{Mc} \left[ \frac{1}{8} + \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} \right] \quad (1)$$

ここで、 $k$  は Boltzman 因子、 $T$  は温度、 $M$  はメスbauer原子の質量、 $c$  は光速、 $\theta_D$  は Debye 特性温度である。したがって、相変態などに伴う格子振動や電子状態の異常な変化がない場合、アイソマーシフトは温度上昇とともに単調に減少する。図から、 $A_s$  以下の温度ではほぼ (1) 式を満足する変化を示すものの、 $A_s$  と  $A_f$  の間では変化が小さく、 $A_f$  で不連続的に増加することは明らかである。さらに、 $A_f$  直上の温度領域での急激な変化を (1) 式で説明することは困難である。

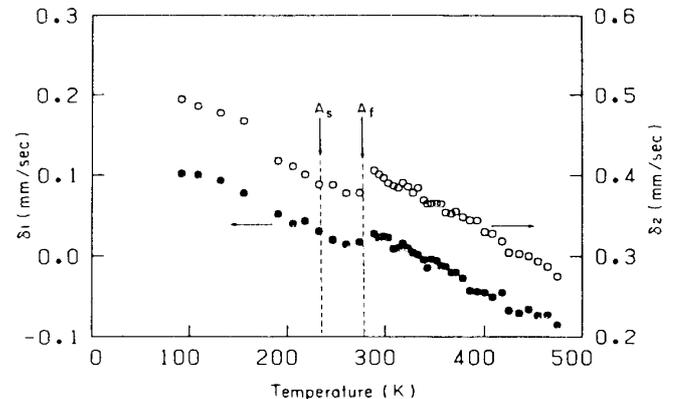
Fig. 4 は、 $\text{Ti}_{48.3}\text{Ni}_{51.7}$  ( $^{57}\text{Co}$ ) における2本の吸収ピークの半値幅  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$  の温度依存性である。 $^{57}\text{Fe}$  濃縮の吸収体を用いているため半値幅は広くなり、データのばらつきは大きいものの、マルテンサイト相で半値幅が温度とともに変化することや、 $A_s$  と  $A_f$  の間の半値幅が  $A_s$  以下や  $A_f$  以上の値よりも小さいことは明らかである。半値幅は、本来核の励起準位の寿命とメスbauer核の密

**Table 2** Characteristic temperatures determined from the present results.  $T_i$ ,  $T_P$  and  $T_1$  defined based on the charge-density wave model (see in text).

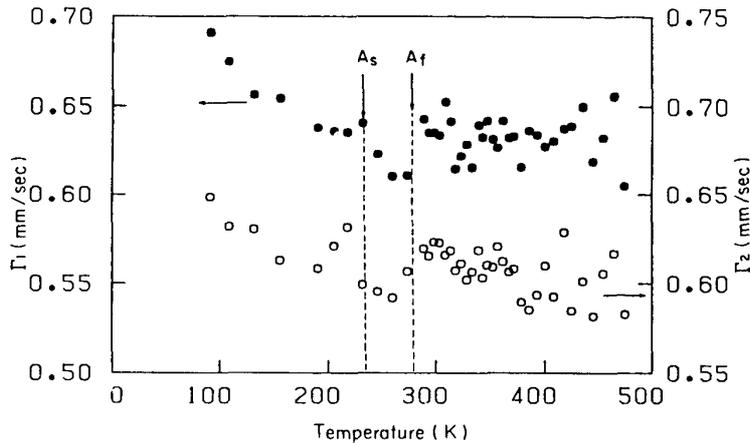
	$\text{Ti}_{49.9}\text{Ni}_{50.1}$	$\text{Ti}_{48.3}\text{Ni}_{51.7}$
$M_s$	345 K	254 K
$M_f$	290 K	218 K
$A_s$	326 K	233 K
$A_f$	380 K	275 K
$T_P$ ( $=M_s=A_f$ ) ( $=M_f=A_s$ )	$\sim 390$ K $\sim 370$ K	$\sim 310$ K $\sim 290$ K
$T_1$ ( $=M_s$ ) ( $=A_f$ )	345 K 380 K	254 K 275 K
$T_i$	$\sim 490$ K	$\sim 390$ K



**Fig. 2** Temperature dependences of the isomer shifts,  $\delta_1$  and  $\delta_2$ , of the two Fe sites in  $\text{Ti}_{49.9}\text{Ni}_{50.1}$  on heating. The values are relative to the isomer shift of 310 stainless steel.



**Fig. 3** Temperature dependences of the isomer shifts,  $\delta_1$  and  $\delta_2$ , in  $\text{Ti}_{48.3}\text{Ni}_{51.7}$  on heating.

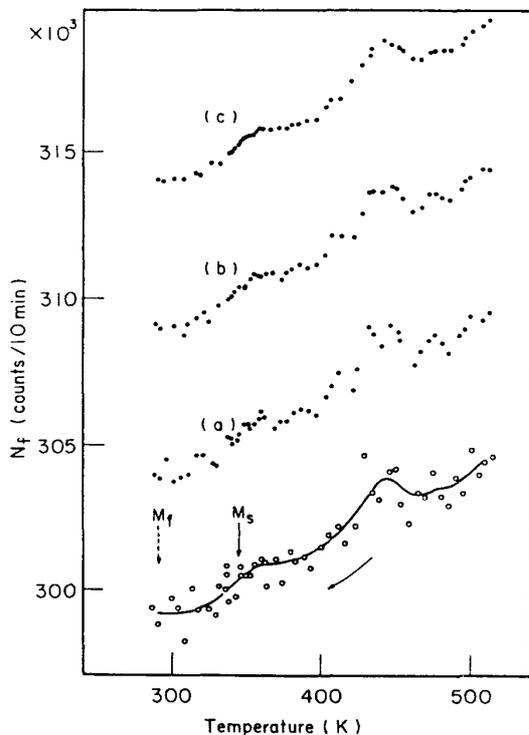


**Fig. 4** Temperature dependences of the effective half widths,  $\Gamma_1$  and  $\Gamma_2$ , of Lorentzian absorption lines in  $\text{Ti}_{48.3}\text{Ni}_{51.7}$  on heating.

純な B 2 型構造ではないことを示唆している。

スペクトル解析から吸収強度の温度変化が得られるが、2種の試料とも無反跳分率  $f$  は次式で表される温度依存性に従うことが観測された。

$$f = \exp \left[ \frac{3 E_R}{2 k \theta_D} \left( 1 + 4 \frac{T^2}{\theta_D^2} \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} \right) \right] \quad (2)$$



**Fig. 5** Temperature variation of the resonant  $\gamma$ -ray transmission rate  $N_f$  of  $\text{Ti}_{49.9}\text{Ni}_{50.1}$  at the Doppler velocity range of  $\pm 1.9 \text{ mm/sec}$  on cooling. The solid line is the curve obtained by smoothing. The plots of (a), (b) and (c) correspond to the various degrees of smoothing.

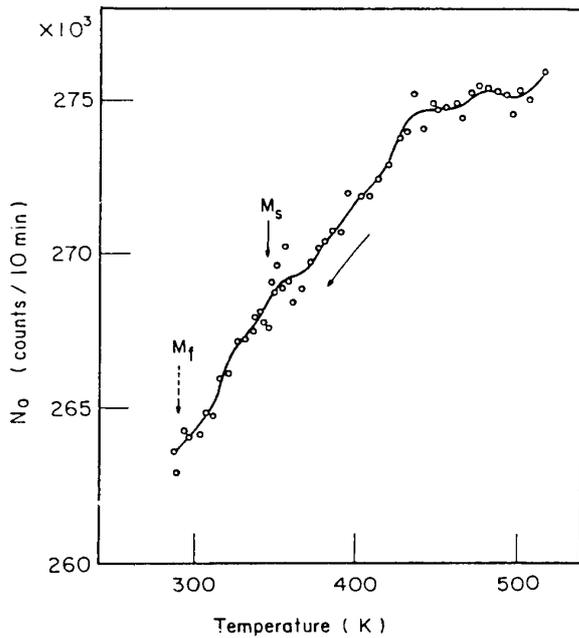
度の関数であるため温度に対して不変である。したがって、半値幅の変化は解析的に分離できないアイソマーシフトの分布や電気四極子分裂を半値幅に取り込んでいることによる。単斜晶のマルテンサイト相では、配位の対称性が低いために生じた核準位の小さな四極子分裂が半値幅を拡げており、四極子分裂の温度依存性を反映して変化していると考えられる。 $A_f$  以上では半値幅がわずかに減少傾向を示すものの、 $A_f$  直上の値が  $A_s$  直下の値とほぼ等しい事実は、 $A_f$  直上では対称性の良い単

ここで、 $E_R = E^2/2Mc$  ( $E$  は  $\gamma$  線エネルギー) である。温度変化は単調で、相変態に伴う異常を検出するに至らなかった。

### 3. 3 透過計数率測定

#### (1) マルテンサイト変態過程

格子振動の異常をより精度良く検出するために  $\gamma$  線の透過計数率の温度依存性を測定した。スペクトルの全体を覆う速度範囲  $\pm 1.9 \text{ mm/sec}$  で標準吸収体を駆動したときの透過計数率  $N_f$  を、 $\text{Ti}_{49.9}\text{Ni}_{50.1}$  の降温過程について Fig. 5 に示す。 $N_f$  は、共鳴吸収がない時の計数率  $N(\infty)$  から (2) 式の無反跳分率  $f$  に比例する単位時間当りの共鳴吸収を引いたものである。図中、(a) ~ (c) は平滑化処理を行ったデータで、実線は (c) に対応する。Fig. 5 には、幾つかの明瞭な異常が見られる。345 K の  $M_s$  より 135 K も高い 480 K 付近から無反跳分率の減少による  $N_f$  の増加が見られ、格子軟化の発生を示している。格子軟化はおよそ 440 K で最大となるものの、その後の増加は見られず、 $M_s$  よりおよそ 40 K 高い温度から再び増加するとい



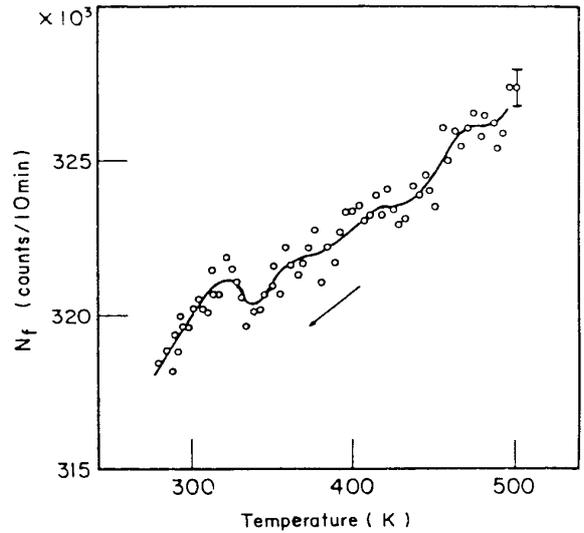
**Fig. 6** Temperature variation of the resonant  $\gamma$ -ray transmission rate  $N_0$  of  $\text{Ti}_{49.9}\text{Ni}_{50.1}$  at the zero Doppler velocity on cooling.

う2段の変化が見られる。Fig. 6は、ドップラー速度を0（線源、吸収体とも静止状態）とした時の透過計数率  $N_0$  の温度変化である。 $N_0$  は無反跳分率の他にアイソマーシフトや四極子分裂の温度変化を含むため、Fig. 5の  $N_f$  ほど明瞭な変化を示さないものの、430~480Kと  $M_s$  に近づく温度領域での明らかな異常を示している。

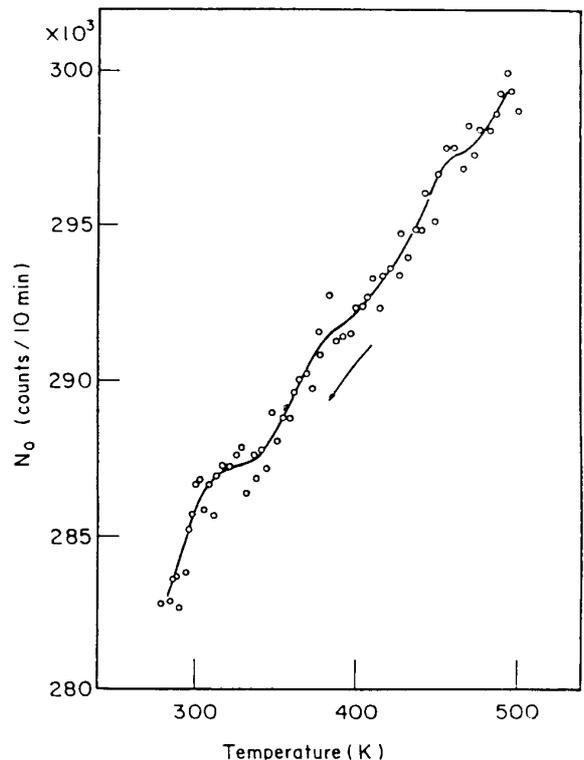
Fig. 7は  $\text{Ti}_{48.3}\text{Ni}_{51.7}$  の降温過程の  $N_f$  の温度依存性である。ここでも、225Kの  $M_s$  よりも85Kも高い340K付近から急激に  $N_f$  は増加し、およそ320Kで最大となる。これは、 $\text{Ti}_{49.9}\text{Ni}_{50.1}$  の440K付近の異常に対応するものと考えられる。Fig. 8は同試料の  $N_0$  の温度依存性で、 $N_f$  と同様の格子軟化異常が見られる。 $\text{Ti}_{48.3}\text{Ni}_{51.7}$  の変態温度は室温以下となっているので、Fig. 9にその温度領域の  $N_f$  と  $N_0$  の温度依存性を示す。 $\text{Ti}_{49.9}\text{Ni}_{50.1}$  の場合と同様に、 $M_s$  よりおよそ55K高い温度でさらに格子軟化異常が加わりマルテンサイト変態が開始することが判る。

## (2) 逆変態過程

昇温過程における  $\text{Ti}_{49.9}\text{Ni}_{50.1}$  の  $N_f$  と  $N_0$  の温度変化を Fig. 10 と Fig. 11 に示す。この測定は一旦試料を液体窒素温度に冷却し、マルテンサイト変態を完了させてから昇温を行っている。

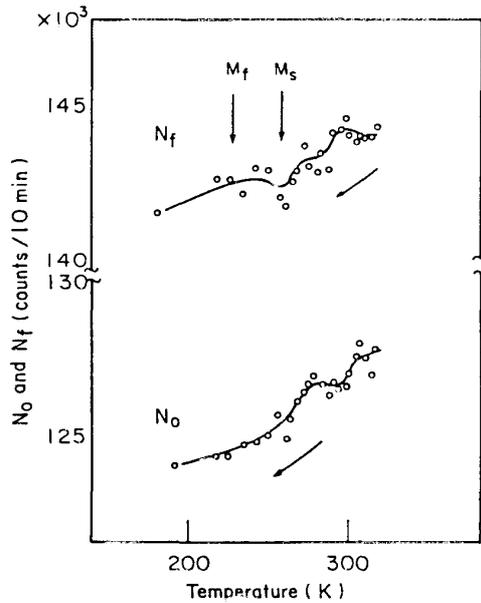


**Fig. 7** Temperature variation of  $N_f$  of  $\text{Ti}_{48.3}\text{Ni}_{51.7}$  on cooling.

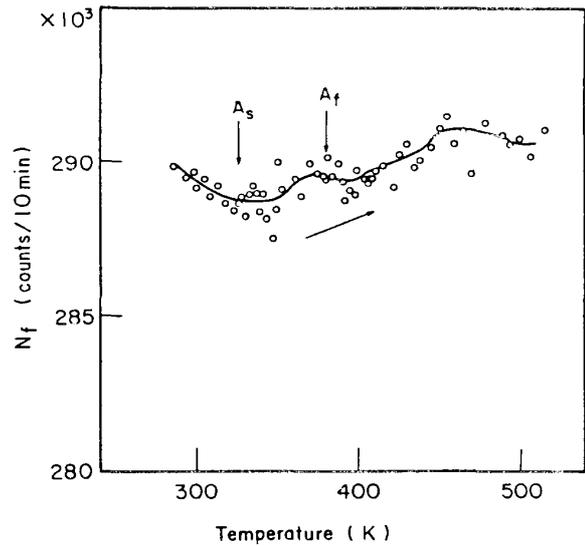


**Fig. 8** Temperature variation of  $N_0$  of  $\text{Ti}_{48.3}\text{Ni}_{51.7}$  on cooling.

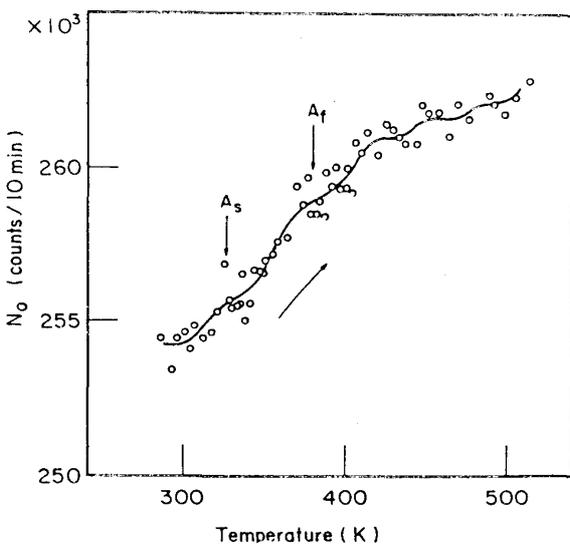
すでに  $A_s$  以下で格子軟化が生じており,  $A_f$  付近でも同様の異常がみられる. この  $A_f$  付近の異常は Fig. 5 に示した  $M_s$  直上での異常に対応するようと思われる. 450K 付近でも異常が観測され, これも降温時の温度領域に一致する. Fig. 12, Fig. 13, Fig. 14 に  $Ti_{48.3}Ni_{51.7}$  の昇温時の結果を示す.  $N_f$  は (2) 式にしたがって温度と共に増加する量であるが, 300K 以下では変化せず,  $A_s$  と  $A_f$  温度の付近での異常を示している. Fig. 13, Fig. 14 で明らかなように, すでに逆変態が終了している温度領域であるが, 室温付近と 360K 付近に異常が見られる. これも  $Ti_{49.9}Ni_{50.1}$  の場合と同様の格子軟化が生じているためと考えられる.



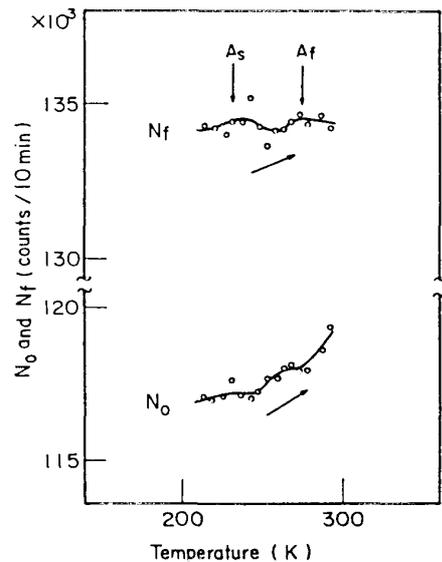
**Fig. 9** Temperature variation of  $N_f$  and  $N_0$  of  $Ti_{48.3}Ni_{51.7}$  below room temperature on cooling.



**Fig. 10** Temperature variation of  $N_f$  of  $Ti_{49.9}Ni_{50.1}$  on heating.



**Fig. 11** Temperature variation of  $N_0$  of  $Ti_{49.9}Ni_{50.1}$  on heating.



**Fig. 12** Temperature variation of  $N_f$  and  $N_0$  of  $Ti_{48.3}Ni_{51.7}$  below room temperature on heating.

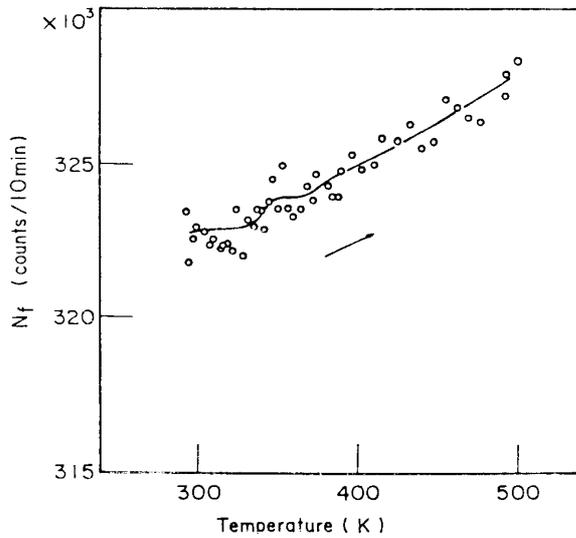


Fig. 13 Temperature variation of  $N_f$  of  $\text{Ti}_{48.3}\text{Ni}_{51.7}$  on heating.

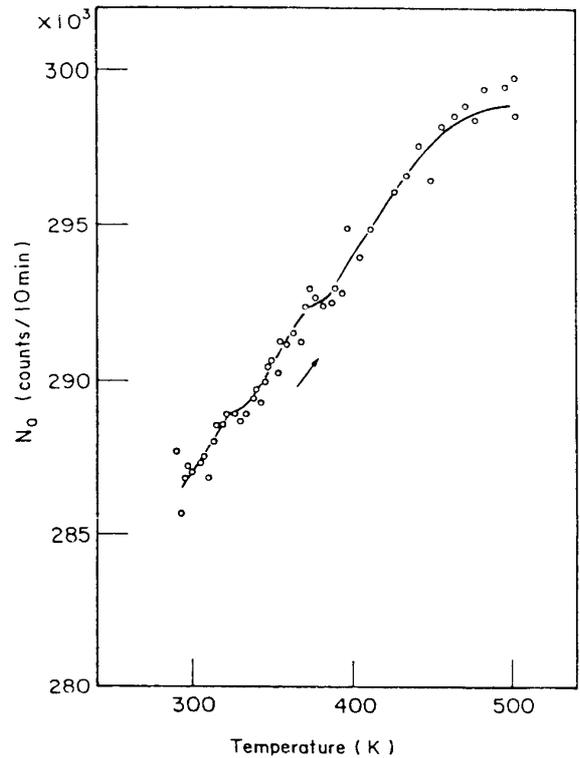


Fig. 14 Temperature variation of  $N_o$  of  $\text{Ti}_{48.3}\text{Ni}_{51.7}$  on heating.

#### 4. 考 察

等組成比 TiNi 合金の母相は CsCl 型体心立方晶で配位の対称性が高いため、Fe 原子が Ti

または Ni サイトに置換しても、原子核レベルの電気的四極子分裂は生じない。Ti サイトの Fe 原子の 8 個の最隣接原子は全て Ni 原子であり、Ni サイトでは全て Ti 原子である。Ni 金属中の Fe 不純物のアイソマーシフトは  $\alpha$ -Fe を基準として  $0.020\text{mm/sec}$ 、Ti 金属中では  $-0.049\text{mm/sec}$  である<sup>9)</sup>。PFC 基準に換算するとそれぞれ  $0.055$ 、 $-0.012\text{mm/sec}$  となり、Table 1 に示した結果とよく対応する。

Fig. 2 および Fig. 3 に示したように、アイソマーシフトは (2) 式の  $\delta_{SOD}$  の温度依存性にしたがって、温度上昇とともに減少するが、 $A_s$  温度と  $A_f$  温度の間ではほぼ一定に見える。これは次のように解釈される。 $A_s$  温度でアイソマーシフトのわずかに大きい中間相が発生しはじめ、単斜晶低温相 (マルテンサイト相) との混在となる。平均のアイソマーシフトは温度とともにわずかに増加することになるが、SOD の減少と相殺するためにアイソマーシフトはほぼ一定となる。また、 $A_f$  温度では不連続で急激な増加が見られる。このことは、 $A_f$  温度で異なった相関の変態が生じることを推定させる。この温度依存性は、 $\text{Ti}_{49.9}\text{Ni}_{50.1}$  と  $\text{Ti}_{48.3}\text{Ni}_{51.7}$  に同じように観測される。

Table 1 に示したように  $\text{Ti}_{48.3}\text{Ni}_{51.7}$  の半値幅は  $\text{Ti}_{49.9}\text{Ni}_{50.1}$  よりも大きい。これは  $\text{Ti}_{48.3}\text{Ni}_{51.7}$  の方が化学量論的組織からのずれが大きいため、規則的な隣接原子配位の乱れが電場勾配やアイソマーシフトの分布の原因になっているためと考えられる。Fig. 4 に示した  $\text{Ti}_{48.3}\text{Ni}_{51.7}$  の半値幅  $\Gamma_1$ 、 $\Gamma_2$  の温度変化は次のことを推定させる。マルテンサイト相の半値幅は温度の低いほど大きい。単一ピークの半値幅は本来温度に依存しない量である。したがって、単斜晶のマルテンサイト相では隣接原子の非対称的配位による小さな四極子分裂が生じ、それが解析上半値幅の拡がりとして取り込まれていることを示唆している。金属中の電場勾配  $eq(T)$  は次式のような温度依存性を示すことが知られている<sup>11)</sup>。

$$eq(T) = eq(0) \cdot (1 - BT^{3/2}) \quad (3)$$

これは、電場勾配と核の電氣的四極子能率の相互作用によって生じる四極子分裂もまた温度とともに減少することを意味している。

温度とともに減少する半値幅は、 $A_s$  温度と  $A_f$  温度の間でさらに小さくなる異常を示す。この温度領域がアイソマーシフトおよび四極子分裂の大きさの異なるマルテンサイト相と母相の単純な2相共存域とするならば、状態の異なるスペクトルの和となって半値幅は必ず大きくなる方へ変化することになる。したがって、アイソマーシフトがマルテンサイト相の値とほぼ等しく、四極子分裂の小さい中間相と、アイソマーシフトが大きく半値幅の拡がりマルテンサイト相と同等の中間相の存在が予想される。さらに、データ点のばらつきは大きいものの  $A_f$  温度以上でも半値幅に温度変化が見られることや、Fig. 2, Fig. 3 に示したアイソマーシフトも  $A_f$  温度直上で大きい温度変化を示すことなども、 $A_f$  温度直上の領域が単純な立方晶母相でないことを示唆している。母相とマルテンサイト相の間で発生する相をプレマルテンサイト相とすれば、マルテンサイト逆変態過程は次のように進行すると考えられる。

(1)マルテンサイト相 $\Rightarrow$ (2)プレマルテンサイト相2 $\Rightarrow$ (3)プレマルテンサイト相1 $\Rightarrow$ (4)母相  
この時のアイソマーシフト $\delta$ と半値幅 $\Gamma$ は次の関係を満たさなければならない。

$$\begin{aligned} \delta(1) &\doteq \delta(2) < \delta(4) < \delta(3) \\ \Gamma(4) &\doteq \Gamma(2) < \Gamma(1) < \Gamma(3) \end{aligned} \quad (4)$$

半値幅の増加の原因としては四極子分裂の他にアイソマーシフトの分布が考えられる。

Salamon 等の主張する incommensurate CDW 相<sup>6,7)</sup>, あるいは Yamada 等のマルテンサイト相の embryo と MLR が存在する状態<sup>8)</sup> がプレマルテンサイト相に相当すると考えられるが、それぞれのマルテンサイト変態過程は次のように考えられている。

マルテンサイト相 $\leftrightarrow$  commensurate CDW 相 $\leftrightarrow$  incommensurate CDW 相 $\leftrightarrow$ 母相  
マルテンサイト相 $\leftrightarrow$  MLR 状態 $\leftrightarrow$ 母相

本実験結果と良い対応を示すのは前者であるが、後者は本来プレマルテンサイト状態の incommensurability を説明するモデルで、commensurate 相には触れていない。プレマルテンサイト状態が原子変位を伴うマルテンサイト相の embryo と modulated lattice relaxation が存在する状態であれば、マルテンサイト相と同じ配位を有し四極子分裂を示す原子などのため明らかに半値幅が拡がることになる。また、母相との間の変態が徐々に生じれば、アイソマーシフトの急激な変化は起きない。プレマルテンサイト状態が CDW 相であっても、各原子位置での電荷密度の差のためアイソマーシフトに分布が生じることと、隣接原子の電荷密度の差による電場勾配によって四極子分裂が生じることによって、半値幅は拡がることになる。分布値を持つアイソマーシフトは、平均すれば急激な温度変化は生じないであろう。したがって、 $A_f$  温度以上のアイソマーシフトと半値幅の温度変化は、どちらのモデルでも解釈し得る。

$A_s$  温度と  $A_f$  温度の間を従来のようにプレマルテンサイト相とマルテンサイト相の共存と考えることは、マルテンサイト相と母相の共存と考える場合と同じく、その温度領域での半値幅の小さい値と  $A_f$  温度でのアイソマーシフトの飛びを説明することはできない。Meichle によれば、

マルテンサイト相との共存と考えられる commensurate CDW 相は $\alpha=89.5^\circ$ の菱面体構造への歪みを伴っている。<sup>7)</sup> この相の四極子分裂は単斜晶のマルテンサイト相より小さいと推測できる。また、原子ごとの電荷状態の分布は、incommensurate CDW 相の方が commensurate CDW 相より大きいものと考えられ、アイソマーシフトの分布の差と電荷密度の非対称性による四極子分裂の大きさを考慮すれば、commensurate CDW 相の実測半値幅は incommensurate CDW 相に比べて小さいものと推測される。さらに、 $A_f$  温度以上のアイソマーシフトの温度変化について先に指摘したように  $\text{Ti}_{49.9}\text{Ni}_{50.1}$  ではおよそ 390 K,  $\text{Ti}_{48.3}\text{Ni}_{51.7}$  ではおよそ 310 K 付近でやや変化が見られ、 $A_f$  温度とそれらの温度の間では高温側と比べて変化がやや急である。このことから、390 K および 310 K はプレマルテンサイト相と母相間の変態温度で、 $A_f$  温度から徐々に変態が生じていると考えれば、Salamon 等の測定した中性子回折の  $(2/3\ 1/3\ 0)$  の超格子反射強度の温度変化とよく対応する。以上のように、CDW 説は本実験のメスbauerスペクトルの測定結果を定性的によく説明するが、MLR モデルもプレマルテンサイト状態に関しては本実験と矛盾しない。

CDW 説では、CDW 相より高温で格子の Peierls 不安定が生じ、ソフトフォノンの振動数が 0 になる温度 (Peierls 温度) で Peierls 転移によって CDW 相が発生することになる。Fig. 5 および Fig. 6 から明らかなように、 $\text{Ti}_{49.9}\text{Ni}_{50.1}$  では  $M_s$  温度より 145 K も高い  $\sim 490$  K から、 $\text{Ti}_{48.3}\text{Ni}_{51.7}$  では 135 K も高い  $\sim 390$  K から透過計数率の異常が観測されている。この計数率の増加は、格子軟化による無反跳分率  $f$  の減少によるもので、Peierls 不安定性によるソフトフォノンの発生を示していると考えられる。さらに、 $M_s$  温度より 30 $\sim$ 40 K 高い温度から始まる格子軟化異常はプレマルテンサイト状態の発生、つまり CDW 説での commensurate CDW 相、MLR モデルでのマルテンサイト embryo と MLR 状態の発生に対応している。マルテンサイト変態の逆過程 (昇温過程) においても同様の格子軟化異常が観測されているので、昇温過程のスペクトル測定の結果は同じ相または状態を逆に経る変態と考えて良い。CDW 説ではさらに lock-in によって commensurate-incommensurate 転移が起きる。これは  $M_s$  温度 (および昇温時の  $A_f$  温度) に対応する。

TiNi 合金のマルテンサイト変態の電気抵抗測定結果に関する Honma のまとめによれば、プレマルテンサイト相で電気抵抗が増加する<sup>12)</sup>。その増加開始温度を  $M_s' (=A_f')$ 、増加終了温度を  $M_f' (=A_s')$  として定義している。これらの特性温度は、本実験では  $M_s$  温度より 50 K ほど高い温度で発生し、30 K ほど高い温度で最大となる格子軟化異常として観測されている。つまり、 $\text{Ti}_{49.9}\text{Ni}_{50.1}$  で  $M_s' (=A_f') \sim 390$  K,  $M_f' (=A_s') \sim 370$  K,  $\text{Ti}_{48.3}\text{Ni}_{51.7}$  で  $M_s' (=A_f') \sim 310$  K,  $M_f' (=A_s') \sim 290$  K, となっている。それぞれの  $M_f' (=A_s')$  温度は Fig. 2 と Fig. 3 に示したアイソマーシフトの変化の異常が生じる温度に対応している。この温度変化はマルテンサイト変態とその逆変態の間にヒステリシスを生じない<sup>12)</sup> ことから、2 次の変態と考えて 1 個の変態温度 (プレマルテンサイト相 $\leftrightarrow$ 母相) で定義されると思われる。CDW 説に立てば、格子の Peierls 不安定が発生する温度 ( $T_i$ )、Peierls 温度 ( $T_p$ )、lock-in 温度 ( $T_1$ ) が特性 (変態) 温度となる。前述したように、本実験の結果と対応させると、 $T_i$  は  $M_s$  温度より  $\sim 140$  K も高い温度で格子軟化異常 (ソフトフォノン) の発生として観測され、 $T_p$  はプレマルテンサイト相と母相間の変態温度、 $T_1$  は  $M_s(A_f)$  温度に対応する。本実験で得られた各特性温度を Table 2 に掲げる。

以上検討してきたように、本実験の結果は Salamon 等の主張する母相、incommensurate CDW 相、commensurate CDW 相、マルテンサイト相と続く変態過程<sup>6,7)</sup> でよく解釈できる。Yamada 等の MLR モデル<sup>8)</sup> も高温側のプレマルテンサイト状態を説明する点で矛盾しないが、

明らかに本実験の結果はそのプレマルテンサイト相とマルテンサイト相の間にもう1種類の相の存在を要請するものとなっている。しかしながら、TiNi合金のマルテンサイト変態は組成、不純物、熱履歴等に極めて敏感で、電気抵抗の温度変化も多様である<sup>12)</sup>。その中でもプレマルテンサイト相に対応する電気抵抗の増加がまったく見られず、CDWの発生そのものが疑われる例がある。したがって、ソフトフォノンモードの発生はあってもマルテンサイト変態の駆動力としては不十分だとするYamada等の指摘<sup>8)</sup>は重要であり、今後の詳細な研究が待たれる。

## 5. 結 論

2種類のTiNi(<sup>57</sup>Co)合金の発光メスbauer分光のスペクトル測定および透過計数率(無反跳分率)測定実験によって以下の結論を得た。

(1) TiNi合金のFe(Co)不純物は、TiサイトとNiサイトにほぼ等分に置換し、2本のメスbauer吸収線として観測される。Ti<sub>48.3</sub>Ni<sub>51.7</sub>の吸収線の半値幅は、非化学量的組成による隣接原子の配位の乱れにより、Ti<sub>49.9</sub>Ni<sub>50.1</sub>のそれよりも大きい。

(2) マルテンサイト相では単斜晶(B19型)構造の低対称性による<sup>57</sup>Fe原子核の電気四極子分裂が半値幅の拡がりとその温度変化として観測された。また、半値幅の拡がり温度変化はA<sub>f</sub>直上のプレマルテンサイト相の温度領域でも見られた。

(3) アイソマーソフトと半値幅の温度依存性から、マルテンサイト変態の逆変態はマルテンサイト相と母相の間にプレマルテンサイト相として2種類の相を通過して進行することが明らかとなった。この変態過程は、commensurate CDW相とincommensurate CDW相が介在するモデルで定性的に良く解釈される。

(4) 透過計数率の測定から、M<sub>s</sub>温度より~140Kも高い温度から格子軟化による無反跳分率の減少が観測され、ソフトフォノンの発生が明らかとなった。さらに、M<sub>s</sub>温度より~40Kほど高い温度からプレマルテンサイト相の発生に伴って格子軟化異常が亢進することが判った。

## 文 献

- 1) Dautovich, D.P. ; Purdy, G.R. : Can. Met. Quart., **4** (1965), 129.
- 2) Otsuka, K. ; Sawamura, T. ; Shimizu, K. : Phys. Stat. Sol., (a) **5** (1971), 457.
- 3) 守護嘉郎, 長谷川文紀, 本間敏夫: 選研彙報, **37** (1981), 79.
- 4) Buehler, W.J. ; Gilfrick, J. V. ; Wiley, R.C. : J. Appl. Phys., **34** (1963), 1467
- 5) 鈴木哲郎: 工業材料, **31** (1983), 36.
- 6) Salamon, M.B. ; Meichle, M. ; Wayman, C.M. ; Hwang, C.M. ; Shapiro, S.M. : AIP Conf. Neutron Scatt., (1979), 223.
- 7) Meichle, M. : Ph. D Thesis, Univ. of Illinois, (1981)
- 8) Yamada, Y.; Noda, Y. ; Takimoto, M. : Solid State Commun., **55** (1985), 1003.
- 9) Quim, S.M.: Proc. Roy. Soc., **90** (1967), 1065.
- 10) Miedema, A.R. : van der Woude, F. : Physica, **100B** (1980), 145.
- 11) Christiansen, J. ; Heubes, P. ; Keitel, R. ; Klinger, W. ; Loeffler, W. ; Sandner, W. ; Witthuhn, W. : Z. Phys., **B24** (1976), 177.
- 12) 本間敏夫: 非化学量論的金属化合物, (1975), 157, 丸善.