

Al-Sn希薄合金急冷・回復過程のメスbauer解析

Mössbauer analysis on the annealing process of a quenched Al-Sn dilute alloy

谷脇雅文*・梅山伸二**・石田洋一**

Masafumi TANIWAKI Shinji UMEYAMA and Yoichi ISHIDA

序

Al中のSn不純物原子は、急冷後の回復を妨げるものとして興味ある元素である。この動きについては多くの研究者によって調べられており^{1)~6)}現在では、Snと空孔の結合エネルギーが大きいとSn-空孔対が形成され回復が遅れるものと説明されている。しかし直接的な証拠はいまだに得られておらず、従来求められてきたSnと空孔の結合エネルギー^{2),4)}は信頼できるものとは言い難い。Snと空孔の集合体に注目したkirchgraberらの最近の報告⁷⁾も多くの仮定がなされており論拠に乏しい。

電気抵抗測定をはじめとする従来の実験方法だけではSnの挙動を直接とらえることが不可能であり、このため回復過程でSnのはたす役割について十分な解明がなされていないものとみられる。メスbauer効果はSn不純物原子の状態を直接測定できるため、これにより、Snの挙動と役割について従来とらえられなかった情報を得ることが期待できる。梅山らはすでにAl-Sn希薄合金に各種の熱処理を行ってAl中のSnの各種状態のメスbauerアスペクトルを測定し、急冷後273Kからの回復過程を調べた^{8),9)}ここでは低温からの回復過程をさらに詳しく調べるために、Al-45ppm Sn合金の213Kからの回復過程をメスbauer解析した結果を報告する。

実 験

99.999% Alと富化した¹¹⁹Snから、Sn濃度45ppm、厚さ175 μ の板状試料をつくった。これを600 $^{\circ}$ Cで2時間溶体化処理した後-40 $^{\circ}$ C CaCl₂水溶液に急冷し、焼鈍を行ってメスbauer測定した。焼鈍は213Kから253Kまでは10Kおきに10分間、273Kから353Kまでは20Kおきに20分間行った。メスbauer測定は試料を79Kに保ったクライオスタットの中に入れ、室温のCa¹¹⁹m Sn O₃を線源として等加速度法で行った。またメスbauer測定用試料と同様の熱処理を293Kまで行った純AlとAl-45ppm Snとを電子顕微鏡観察した。

* 北海道大学工学部

** 東京大学生産技術研究所 第4部

結 果

梅山らによれば急冷したAl-Sn希薄合金のメスbauerアスペクトルは3つのピークの重なりとして解析される⁸⁾液体窒素温度でアイソマーシフト2.16mm/Sのピークは、最近接位置の1個が空孔であるSn原子によるものであり、2.32mm/Sピークは最近接位置がすべてAl原子であるSn原子に、そしてまた2.90mm/Sピークは複数の空孔と集合体を形成しているSn原子によるものである。この実験で得られたスペクトルもまた3つのローレンツ型スペクトルの重ねあわせとして解析しよい結果を得た。図1にスペクトルの例を、図2に各ピーク面積と全スペクトル面積の変化を示す。

各ピークに対応したSn量はピーク面積とその無反跳分率からもとめられる。状態*i*にあるSn原子の濃度を*N_i*、ピーク面積を*S_i*、無反跳分率を*f_i*とすると

$$N_i = c \frac{S_i}{f_i} \quad (1)$$

となる。ここに*C*は測定条件がかわらなければ一定であり、*N_i*の和は試料中の全Sn量である。すでに3つのピークのデバイ温度は、2.16mm/sピークが150K、2.32mm/sピークが173K、2.90mm/sピークが105Kと求められているので^{8),9)}(1)式より各状態のSn量の変化を求めたところ全Sn量は回復過程で保存されないという結果になってしまった。これは明らかに、3つのピークのうちのどれかの無反跳分率が回復中に変化していることを意味している。2.16mm/sピークと2.32mm/sピークについては、その構造が変化することは考えられないから、無反跳分率は変化しないはずである。実際にこれらのピークの無反跳分率がかわるとして解析したところ、空孔の回復過程としては明らかな矛盾が生じた。これに対して2.90mm/sピークはSnのまわりの構造が変化する可能性があり、それによって無反跳分率がかわりうる。全Sn量一定の条件のもとで2.90mm/sピークの無反跳分率の変化を求めると図3のようになる。図4には2.90mm/sピークの無反跳分率のみが変化するとした時の各状態のSn濃度の変化を示した。以上の結果か

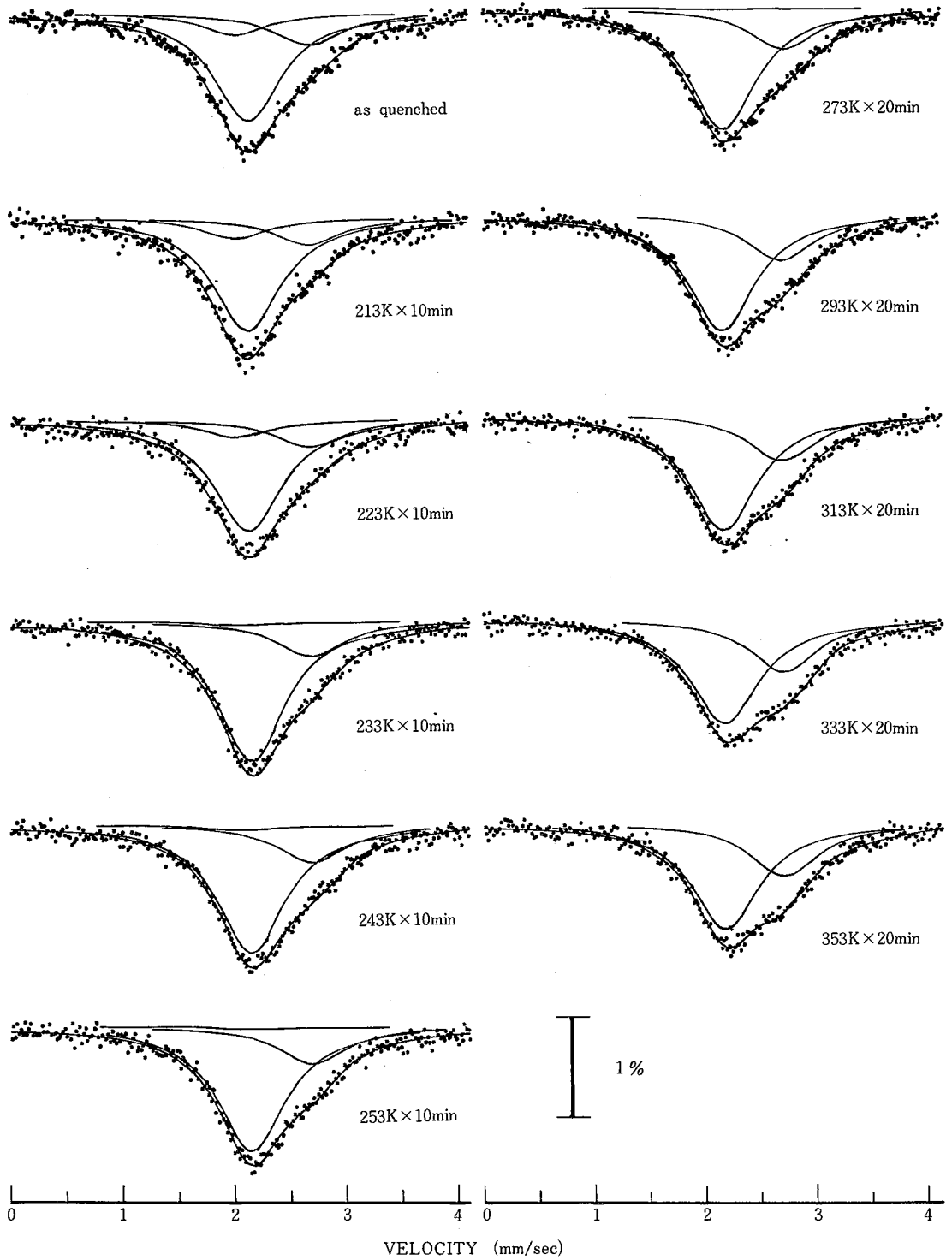


図1 焼鈍によるメスバウエースペクトルの変化

研究速報

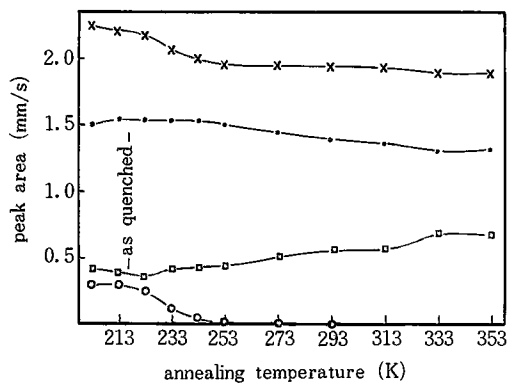


図2 焼鈍による各ピークの面積の変化

- 2.16 mm/s ピーク (空孔と対を形成している Sn)
- 2.32 mm/s ピーク (固溶 Sn)
- 2.90 mm/s ピーク (複数の空孔と集合体を形成している Sn)
- ×—× total ピーク

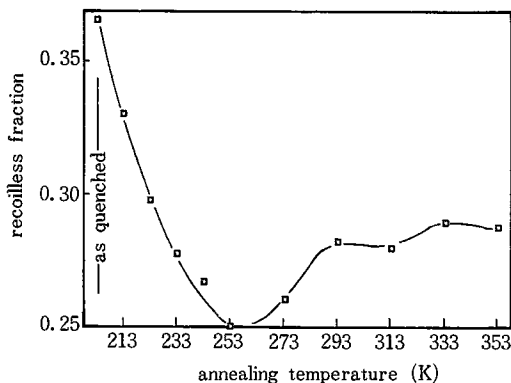


図3 2.9 mm/s ピークの無反跳分率の変化

ら急冷後の回復過程は4つの段階に分けられる。

A) 急冷時 Sn-空孔対が6.4 ppm, 固溶 Sn が26.3 ppm, 集合体を形成する Sn が12.3 ppm 存在する。

B) 213 K~243 K Sn-空孔対が消滅し, ほぼ同量集合体 Sn が増加する。固溶 Sn 量はほぼ一定である。この間に集合体 Sn のピークの無反跳分率は急減している。

C) 253 K~313 K Sn-空孔対がほぼ完全になくなる。固溶 Sn がやや減少し, その分集合体 Sn が増加する。集合体 Sn の無反跳分率は微増している。

D) 333 K~343 K 固溶ピークが減少し集合体 Sn が増加する。

電子顕微鏡観察によれば純 Al の場合には 1000 Å 以上の大きさのループがみられたが, Al-Sn の場合には何もみられなかった。電顕の分解能からみて 50 Å 以上の集合体は形成されていないとみられる。

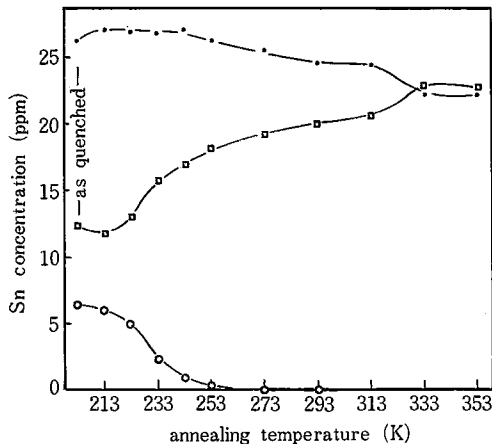


図4 焼鈍による各状態の Sn 量の変化

- 空孔と対を形成している Sn 量
- 固溶した Sn 量
- 複数の空孔と集合体を形成している Sn 量

考 察

1. 回復過程の解釈 この実験で得られた結果とすでに確実なものとして受けいられている Al に関するデータ¹⁰⁾ とから Al-Sn 合金の回復過程を明らかにすることができる。

A) 急冷時 ここで行われたような急冷によって凍結される空孔量は 100 ppm 程度とされている。⁷⁾ 図4に示されているように, 急冷時には Sn-空孔対, Sn-空孔集合体が形成されているが, これら Sn と結合している空孔量は, Sn-空孔集合体中の空孔を Sn1原子あたり3個としてもたかだか 45 ppm 程度であり, 残りの空孔は単独あるいは Sn をふくまない空孔だけの集合体として試料中に存在しよう。急冷時につづく B ステージで諸量が大きく変化することも, これを裏づけている。

B) 213 K~253 K 空孔の移動の活性化 エネルギーの大きさ¹⁰⁾ 電顕観察による研究等¹²⁾ によれば, 純 Al ではこの温度範囲で, 凍結空孔が活発に移動して微小な二次欠陥が形成-成長する。図4にみられる集合体 Sn の増加は, 空孔の移動により Sn を含む空孔集合体も新しく形成されていることを意味している。図3にみられる 2.90 mm/s ピークの無反跳分率の減少は, 集合体 Sn のまわりとの結合が弱くなったことを示しているが, これは凍結空孔が移動し, すでに形成されている Sn-空孔集合体に吸収され, Sn-Al ボンドを断ち切ったためであると考えられる。無反跳分率が最小のとき(253 K), 100 ppm の空孔がすべて Sn に結合しているとしても Sn 原子1個あたりの空孔量は6個であるが, 実際には他に Sn をふくまない空孔集合体も存在するので, ここで形

成される Sn-空孔集合体はきわめて小さいものであろう。これは次のステージでも電子顕微鏡で何も観察されなかった事実とよく符号している。

C) 273K~313K 図4によればここでは固溶 Sn が集合体 Sn にかわっている。焼鈍温度が上昇しても、変化する Sn の割合は増加しないので、固溶 Sn が拡散によって集合体 Sn にかわったとは考えられない。純 Al では大きいループが観察されるから Al-Sn でも小さい二次欠陥は分解しているはずであるが、大きい集合体はみられない。このことから、焼鈍温度の上昇によって分解した空孔は固溶 Sn のサイトで微小な二次欠陥を再形成するため、大きいループが形成されていないと考えられる。Sn と空孔の間に正の結合エネルギーが存在すれば、空孔だけで集合体を形成するよりも Sn-空孔集合体を形成する方がエネルギー的に安定になり、比較的低温では微小なままでいることが可能である。しかしながら図3にみられる無反跳分率の増加は、Sn空孔集合体がいくらか大きくなり構造が緩和していることをも意味している。

D) 333K~353K 梅山等によれば393K時効では β Snが析出をはじめ、333Kにおける固溶 Sn のすこし急激な減少と集合体 Sn の増加、無反跳分率の増加は β Snの析出核形成を示しているとみられる。

Kirchgraber らは Al-Sn の回復過程を電気抵抗測定して、急冷時形成された V_3I (V は空孔, I は Sn), V_2I が焼鈍によって $V_3I \rightarrow VI + V_2$, $V_2I \rightarrow VI + V$ という反応を順次おこし、のこされた VI が 140°C で分解して Sn が析出すると言っている。しかし直接 Sn をとらえた著者らの実験結果によれば VI は 0°C ではほとんどなくなり、Sn 空孔集合体が増加し続けている。この実験事実は彼らの考えを否定するに十分である。

2. 結合エネルギー Al 中の Sn と空孔の結合エネルギーは $0.2\sim 0.4\text{eV}$ の値が報告されている。^{2),4)}しかし、この実験でみられるように Al-Sn 合金では Sn-空孔対の形でよりもずっと多くの空孔が Sn-空孔集合体の形でとらえられており、Sn と空孔が 1対1で結びついているとしてもめられたこれらの値は大きく見積られすぎている。著者らの結果から直接 Sn と空孔の結合エネルギーを求めることはむずかしいが、213K (別の温度でもよい) で固溶 Sn と空孔と Sn-空孔対の間に擬平衡が成立しているとして、次の関係から結合エネルギーを見積ることができる。

$$C_{sn-v} = 12 C_{sn} C_v \exp\left(\frac{4G_B}{kT}\right) \quad (2)$$

ここに $4G_B$ は Sn と空孔の結合エネルギー、 C_{sn-v} , C_{sn} , C_v はそれぞれ Sn-空孔対、固溶 Sn, 空孔の濃度、 k はボルツマン定数、 T は温度である。 C_v は最大に見積って、全凍結空孔量 100×10^{-6} から Sn-V および Sn-空孔集合体 (Sn 1個あたり最低 2 個の空孔) にとらえられている空孔を除いたもので約 70×10^{-6} である。一方 213K から 253K までに増加した集合体 Sn が 7×10^{-6} だから 213K で最小限これだけの自由空孔は存在する。よって C_v は $7 \times 10^{-6} \sim 70 \times 10^{-6}$ と見積られる。(2) 式より結合エネルギーは $0.10 \sim 0.15\text{eV}$ となり、従来求められていた E 値よりはるかに小さい値である。それにもかかわらず Sn が Al 合金の回復や時効を遅らせる効果が大きい原因は、著者らの実験結果が示しているように、1 個の Sn が多くの空孔を補獲し集合体を形成して自由な空孔量を少なくしているためである。

結 論

Al-Sn 希薄合金の急冷後の回復をメスバウアー解析し次の結論を得た。

(1) 急冷時すでに Sn 空孔対、空孔集合体、Sn 空孔集合体が形成されている。213K~253K で空孔が移動して空孔集合体、Sn 空孔集合体が形成・成長する。253K~313K で空孔集合体は解離して、Sn 空孔集合体が増加・成長する。333K で β Sn の析出核が形成される。

(2) Sn と空孔の結合エネルギーは $0.10 \sim 0.15\text{eV}$ であり従来求められた値は大きく見積られすぎている。

(3) Al 合金の時効の抑制には Sn 空孔集合体が大きな役割をはたしている。 (1981年2月9日受理)

参 考 文 献

- 1) A. H. Sully, H. K. Hardy and J. J. Heal; J. Inst. Metals, 76 (1949-50), 269
- 2) H. Kimura and R. R. Hasiguti; Acta Met. 9 (1961), 1076
- 3) H. Kimura and R. R. Hasiguti; J. Phys. Soc. Japan, 18 Suppl (III) (1963), 73
- 4) M. Ohta and F. Hashimoto; Trans. Japan Inst. Metals, 6 (1965), 9
- 5) T. Federighi; "Lattice Defects in Quenched Metals" eds R. M. J. Cotterill, M. Doyama, J. J. Jackson and M. Meshii (1965)
- 6) 鈴木寿, 菅野幹宏, 福永和義; 軽金属, 22 (1972) 576
- 7) G. Kirchgraber, J. E. Epperson and V. Gerold; Z. Metallkunde, 69 (1978), H. 4, 261
- 8) 梅山; 学位論文 (1977) 東京大学
- 9) S. Umeyama, M. Taniwaki, Y. Ishida and M. Kato; J. Physique, Colloque (1979)
- 10) K. Furukawa, J. Takamura, N. Kuwana, R. Tahara and M. Abe; J. Phys. Soc. Japan, 41 (1976) 1584
- 11) M. Kiritani; J. Phys. Soc. Japan, 20, 1934 (1965)