

メスバウアー効果による鉄の結晶粒界に偏析した^{119m}Snの状態の解析 (II)

Mössbauer Studies on the State of ^{119m}Sn Segregated at Grain Boundaries of a Pure Iron (II)

小沢 孝好*・石田 洋一*

Takayoshi OZAWA and Yoichi ISHIDA

1. 序

前報¹⁾で細粒化処理した純鉄の結晶粒界に^{119m}Snをドーブし、そのスペクトルが固溶錫のそれと全く異なりキューリー点が液体窒素温度以下の特別な状態にあること、室温のスペクトルと液体窒素温度のそれとを比較してその力定数が固溶錫のそれより弱いことを示した。このときの試料はスペクトルが弱いためにデバイ温度の測定が充分ではなく拡散定数の測定もできなかった。そこで今回は^{119m}Snのドーブ量を増やし、加熱炉を作成して室温以上での測定を試みる一方、クライオスタットを改良して液体ヘリウム温度でスペクトルが磁気分裂を生じるかを調べた、またスペクトルの温度シフトからデバイ温度の詳しい測定を行なった。前報¹⁾と比較して純鉄の粒界における錫の結合状態を調べ、これをもとにして鉄の粒界の結合状態が錫の偏析でどう変化するか考察したのがこの報告の内容である。

2. 試料

試料は前報¹⁾と同じで98%縦、横交互に冷間圧延して厚さ0.2mmにした99.9%電解鉄を水中で交流を印加して瞬間に加熱急冷して再結晶させ粒径3μm程度の細粒試料としたものである。^{119m}Snのドーブ法も前報¹⁾と同様で試料表面にNaOH溶液を塗布した後にNEN社製の^{119m}SnCl₂の4N HCl溶液を点滴して乾固させ約0.13MPaの応力をかけ乾燥した水素気流中において673Kで215時間焼鈍を行なった。使った線源の量は前報より10倍多い 3.7×10^{11} Bq/cm²である。比較のため1123Kで^{119m}Snをドーブした試料も作成し測定を行なった。

3. 測定と解析の方法

装置はエルシントAME 31, 標準吸収体は¹¹⁹Sn濃度5g/cm²のBaSnO₃で室温に保った。低温における測定に

は液体窒素クライオスタットのほかに新たに改良した液体ヘリウムクライオスタットを使い、一方室温以上の温度における測定ではメスバウアー線源実験用に作成した炉を用いた。炉の構造をFig. 1に示す。雰囲気は水、

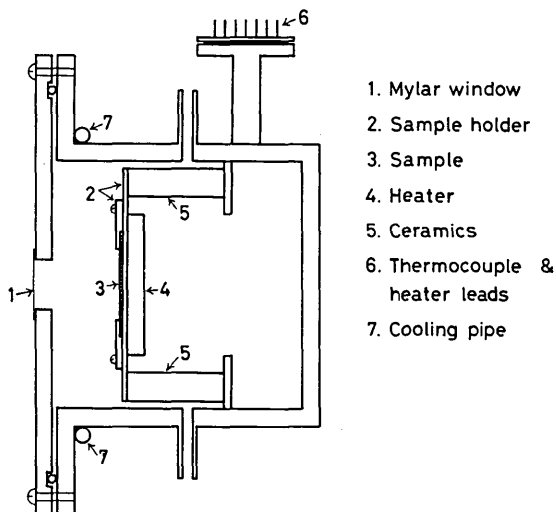


Fig. 1 The furnace for high-temperature Mössbauer source experiment

酸素などの不純物を充分除去したアルゴンガスで試料の温度の誤差は±1Kであった。検出器は比例計数管とNaI蛍光計数管である。ピークはすべてローレンツ曲線を仮定し、本所のFACOM 230-55機により非線形最小自乗法で解析した。

4. 結果

前報¹⁾の試料よりも粒径を均一化させドーブする^{119m}Sn濃度をつよくしたため粒界のみに強く偏析した試料を作成するのに成功した。そのスペクトルは詳しい再測定の結果、室温でピーク位置が1.635mm/sの単一なピークであり、固溶錫のピーク位置1.54mm/sよりやはり約0.10mm/s高速側、つまり核位置におけるs電子密度が高い状

*東京大学生産技術研究所 第4部

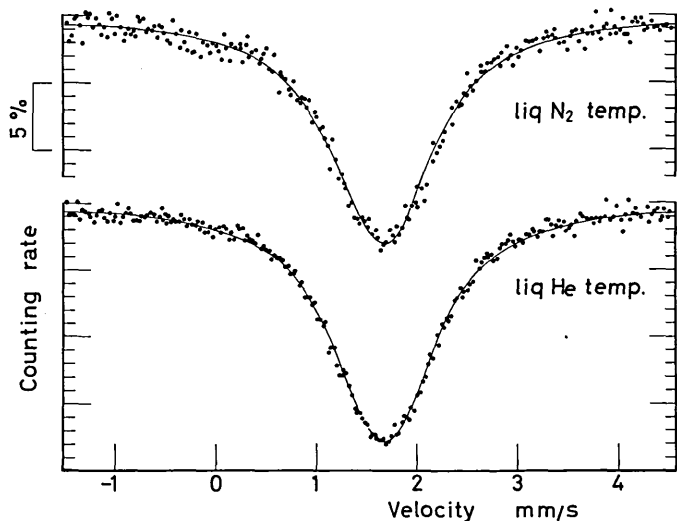


Fig. 2 Mössbauer spectrum of ^{119m}Sn at grain boundaries of a pure iron at low temperatures

態にある。また Fig. 2 に示すように 4.2 K でもなお磁気分裂を示さなかった。Fig. 3 は室温以上の温度におけるスペクトルである。600 K 付近までは主に二次ドップラー・シフトの増加によるピークの位置の低速側へのシフトと無反跳分率の減少によるピーク強度の低下という単調な変化を示すが、630 K 以上で強度が急激に低下し平値幅が増加するとともに 0.0 mm/s 近くに新しいピークが現れ始め 676 K では両者の強度は逆転する。この新しいピークは試料を室温に下げても残っており、その位置から四価に近いイオン性結合状態にあると推定される。スペクトルのピーク強度の温度変化はデバイ模型により(1)式で整理した。ただし k はボルツマン定数、 E_R は錫の反

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

跳エネルギー、 θ_D はデバイ温度である。その結果 Fig. 4 に示すように 170 K 以下では $\theta = 268$ K、170 K 以上では $\theta_D = 280$ K の無反跳分率の変化としてよく説明できる。1123 K でドープした試料は 6 本に磁気分裂した固溶錫特有のスペクトルを示し、その温度変化から $\theta_D = 305$ K を得た。この値は Price²⁾ の結果を解析して得た値¹⁾ よりも 20 K 程高い。620 K 以上における無反跳分率の急激な低下は新しいピークの出現によって、このピークに対応する錫原子の数が減少するためと後述するように錫の粒界拡散が検出され始めたからである。

ピーク位置の温度変化はほとんど二次ドップラー・シフトによる。その高温近似式から得られるピーク位置 δ と温度との関係式(2)を使って解析したのが Fig. 5 である。

ただし m' は錫は質量である。これからデバイ温度 $\theta_D = 272$ K を得たがこれは無反跳分率から得られた値とだいたい一致する。二次

$$\delta + \frac{3kT}{2m'c} = \text{const.} - \frac{3k\theta_D^2}{40m'c} \cdot \frac{1}{T} \quad (2)$$

ドップラー・シフトには 170 K 付近で異常な変化はみられなかったが 170 K 以上では(1)式からの系統的なずれがみられた。粒界中の錫の固有幅は 0.42 mm/s で自然幅 0.31 mm/s より大きい。試料中の ^{119}Sn の自己共鳴吸収による幅広がり、その濃度が極めて低いために無視できるから、その原因として小さな四重極分裂の存在と結合状態の分布が考えられるが両者とも存在するの片方だけなのか明らかでない。いずれにせよ 4.2 K から 500 K の濃度範囲で半値幅は有意な変化は示さないで、四重極分裂があったとしてもその温度依存性は小さい。600 K 以上で半値幅はしだいに増加する。その原因として考えられるのは錫原子の飛跳である。

子の飛跳である。

Singwi ら³⁾ によれば幅広がり $\Delta\Gamma$ と原子が一格子位置に停まる平均時間 τ 及び拡散定数 D との間には次式が成り立つ。ただし a は原子間距離の平均値、 F は相関係数、

$$\Delta\Gamma = \frac{2\hbar}{\tau} = \frac{12\hbar}{Fa^2} D \quad (3)$$

\hbar はディラック定数である。結果は Fig. 6 に示すように(3)式で良く説明できる。この勾配から活性化エネルギー 23 Kcal/mol を得た。この値は鉄の粒界自己拡散⁴⁾ やや体拡散⁵⁾ の活性化エネルギーに対してそれぞれ約 55% 及び 41% と小さい。また拡散定数を概算すると、たとえば 655 K で約 1.7×10^{-14} m²/s となりマイクロオージェ分析法で測定された鉄粒界における錫の拡散定数⁶⁾ とだいたい一致することからこれらの幅広がりが錫の粒界拡散によるものと考えられる。

メスbauer効果で錫の粒界拡散は検出した例はこの報告がはじめてであろう。

5. 考 察

粒界に偏折した錫の核位置における s 電子密度が高いことから、その外殻 5s 電子は固溶錫の場合よりも局在していると考えられる。固溶錫の 5s 電子は鉄の d 電子との s-d 相互作用による偏極などにより核位置に室温で約 -80 KOe の内部磁場を作っている。これに対し粒界中の錫はおそらくほとんど隣接原子のみと相互作用しその 5s 電子は隣接鉄原子の d 単位に入り、その電子状態をかなり特異なものにしていると考えられる。それは

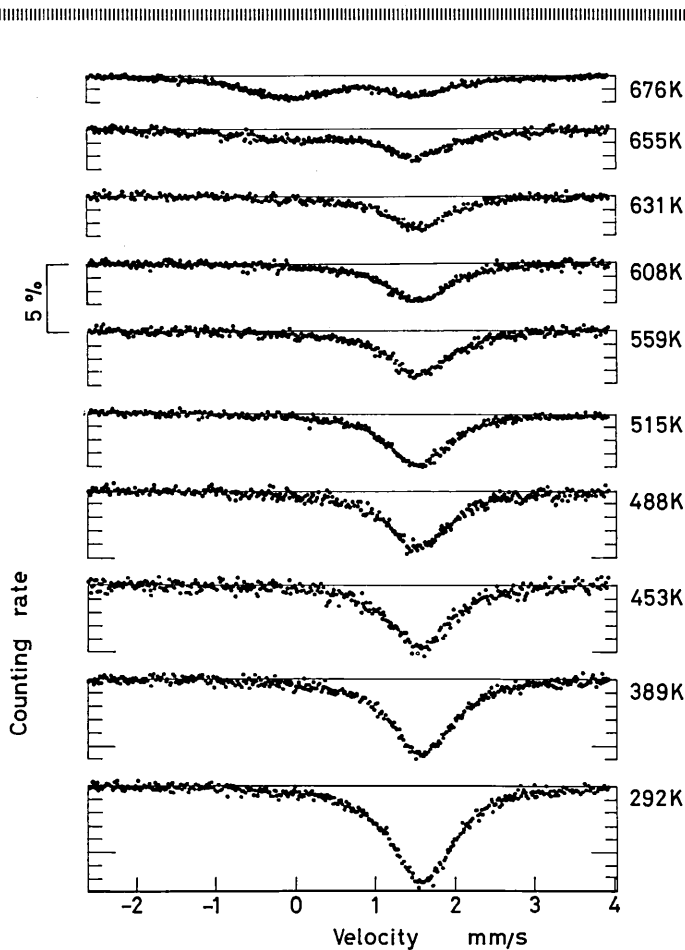


Fig. 3 Mössbauer spectrum of ^{119m}Sn at grain boundaries of a pure iron at high temperatures

粒界中の錫が4.2 Kにおいても磁気分裂を示さず、単に熱的な乱れによるキューリー点の低下というものではないことから推測される。

Price²⁾の報告では固溶錫の無反跳分率は800 K付近でも非調和項の寄与はみられないのに対し、粒界中の錫では既に380 K付近から非調和項の寄与によると思われる系統的なずれがみられる。非調和係数 ϵ を(4)式に従っ

$$-\ln f = \frac{6E_R T}{k\theta_D^2} \cdot (1 + \epsilon T) \quad (4)$$

$$\epsilon = 2r_G \cdot \beta$$

て評価すると389 Kで $\epsilon = 1.2 \times 10^{-4} (\text{K}^{-1})$ であるが631 Kでは $\epsilon = 4.0 \times 10^{-4} (\text{K}^{-1})$ にも達する。この係数がグリュナイゼン定数 γ_0 と体膨張率 β との積で与えられることを考慮すれば ϵ のこのような増加は見かけ上粒界の体膨張率が粒内のそれよりも大きいことを意味し、泡模型⁷⁾で観察された粒界における原子配列の温度変化を反映していると考えられよう。

デバイ温度からの錫の力定数を再評価してTable 1の結果を得た。前報¹⁾ではスペクトルが小さいため誤差が大きかったことと固溶錫のデータとして他の報告²⁾を用いたためである。現在の比較のためには固溶濃度の低い値をとるべきである。粒界中の錫は鉄よりも弱く結合しているとは言え、その力定数の差は10%以下で脆化を説明できるほど著しいものではない。

0.0 mm/s付近のピークに対応する錫はほぼ四価の状態にあり、周囲には陰イオンが存在しなければならず、その相手として最も可能性が高いのが酸素である。そのようなイオン性結合の化合物は塑性変形の際に脆く極めて有害と考えられる。このピークが630 K以上で出現し室温にもどしても大きく残っていることはいわゆる脆化処理に対して純鉄で問題となっていた酸素の役割⁸⁾を改めて浮きぼりにするものである。オージェ分析は酸素の有無に対しては弱いのでこのような効果が見逃されている可能性も再検討されねばならないと考えられる。最近、低炭素Ni-Cr鋼におけるSb偏析のように

Table 1 Debye temperature and force constant

	θ_D (K)	λ (ratio)
Fe	420	1.00
Solid Solution	305	1.10
Sn in G. B.	280	0.93

Ti添加によって脆化遷移温度の上昇が全く変わってしまうという報告⁹⁾があり、その理由としてTiがSbの過剰な電子をそのd単位にとらえ鉄にわたさないことを挙げている。このような考えが正しいかどうかはTiなどの添加元素が錫の粒界における結合状態をどのように変化させるのか調べることによって明らかにできると考えられる。次の課題である。(1977年10月29日受理)

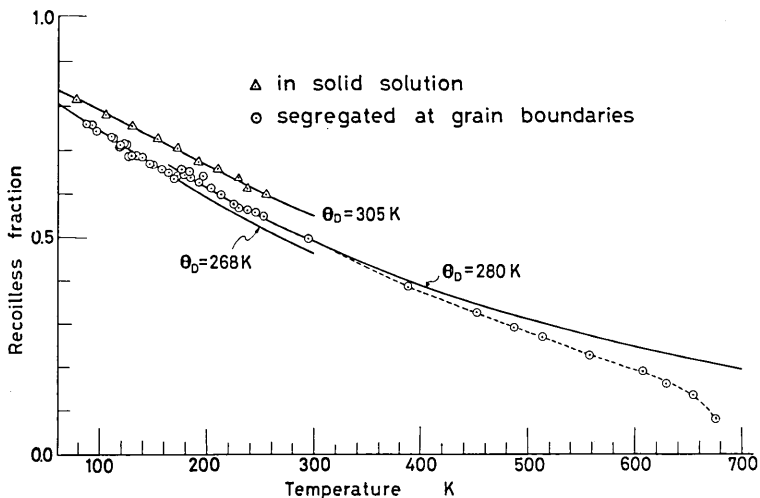


Fig. 4 Recoilless fraction of ^{119m}Sn in a pure iron

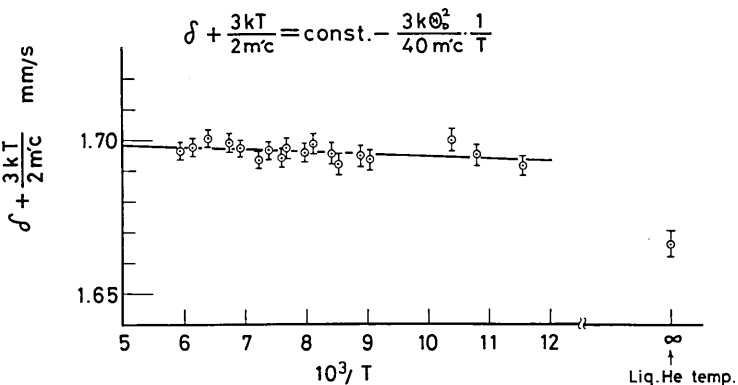


Fig. 5 Second order Doppler shifts of ^{119m}Sn at grain boundaries of a pure iron

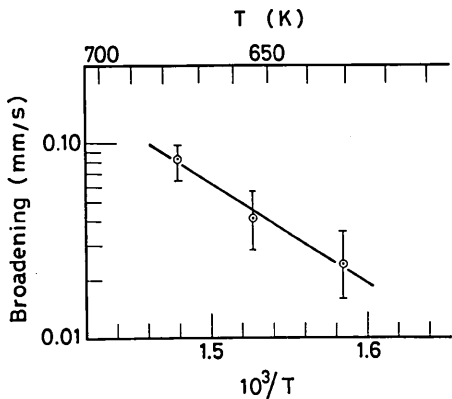


Fig. 6 Line broadening as a function of temperature

参考文献

- 1) 小沢, 石田: 生産研究, 29, 427 (1977)
- 2) D. C. Price: J. Phys. F, 4, 639 (1974)
- 3) K. S. Singwi and A. Sjolander: Phys. Rev., 120, 1093 (1960)
- 4) D. W. James and G. M. Leak: Phil. Mag., 12, 491 (1965)
- 5) D. Treheux, D. Marchive, J. Delagrance and P. Giraldenq: Compt. Rend. C 274, 1260 (1972)
- 6) Y. Ishida, F. Iida, N. Koyama and H. Shimizu: Scripta Met., 10, 1021 (1976)
- 7) Y. Ishida: J. Mater. Sci., 7, 72 (1972)
- 8) W. P. Rees and B. E. Hopkins: JISI, 172, 403 (1952)
- 9) C. J. McMahon: Mater. Sci. Eng., 25, 233 (1976)