

メスbauer-効果による鉄の結晶粒界 に偏析した ^{119m}Sn の状態の解析

Mössbauer Studies on the State of ^{119m}Sn Segregated at Grain Boundaries of Iron

小 沢 孝 好*・石 田 洋 一*

Takayoshi OZAWA and Yoichi ISHIDA

1. 序

金属結晶粒界の脆化はしばしば特定の不純物元素のつよい偏析がその原因となっている。このような偏析がなぜ粒界を脆化するか、偏析原子の結合状態にその手がかりが期待され、メスbauer-効果による直接かつ非破壊的情報が有用である。筆者らは基礎実験としてこれまで亜鉛アルミニウム共析¹⁾および Al-Ti-B²⁾細粒合金に ^{119m}Sn をドープしてこれを調べてきたが、今回ははいよいよ錫の偏析による粒界の脆化が実際に問題となっている鉄の粒界に ^{119m}Sn を偏析させて解析した。

2. 試 料

99.9%電解鉄を1153 Kで2時間焼鈍し、約98%縦、横交互に圧延して厚さ0.2 mmとし、水中で交流電流を印加して瞬間に加熱急冷して再結晶させ、粒径約 $3\mu\text{m}$ の細粒試料を作成した。線源はNEN社製の $^{119m}\text{SnCl}_2$ を含む4 N HCl溶液である。金属試料の表面を腐食させずに ^{119m}Sn をドープする方法としてはTOPO (Tri-n-Octylphosphine Oxide)抽出による方法が開発されているが、¹⁾純鉄の場合、浸炭してしまう可能性があるため試料の表面にNaOH液を塗布した後に線源液を点滴した。次に約 $1.3 \times 10^5 \text{pa}$ の応力をかけ乾燥した水素気流中673 Kで焼鈍を行った。Photo 1はこの方法で240時間焼鈍した試料のオートラジオグラフである。ただし粒界を調べるために粒径が約 $200\mu\text{m}$ の粗粒にしてある。 ^{119m}Sn が粒界に沿って優先しているのが明確である。

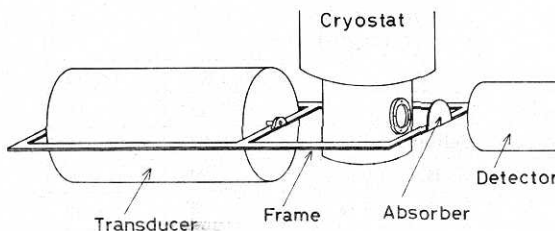


Fig. 1 The Mössbauer spectrometer

* 東京大学生産技術研究所 第4部

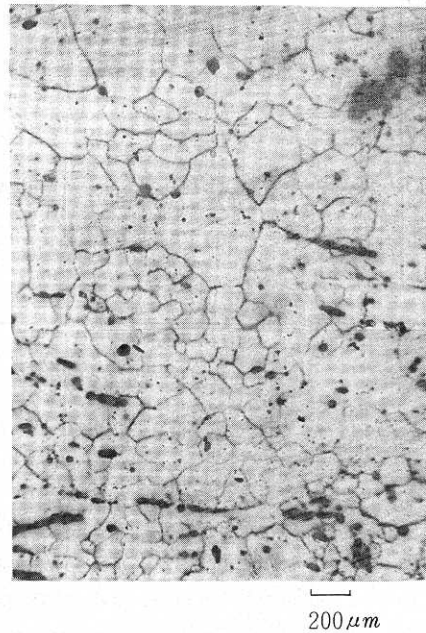


Photo. 1 Autoradiograph of ^{119m}Sn in pure iron

3. 測定と解析

試料はクライオスタット内に固定して所定の温度に保ち吸収体を振動させて透過法で測定を行った。Fig.1にその概略図を示す。装置はエルシントAME 31, 吸収体は ^{119}Sn 濃度 5g/ml の BaSnO_3 で室温に保った。今回は特に吸収体に振動を伝えるフレームを軽くしてトランスデューサーの負担を小さくし測定の精密化を図った。またフレームに速度校正用の $\alpha\text{-}^{57}\text{Fe}$ を取り付け鉄のメスbauer-スペクトルを同時に計測した。検出器はNaIシンチレーションカウンターである。ピークはすべてローレンツ曲線を仮定して本所のFACOM 230-55機により非線形最小自乗法で解析を行った。

4. 結 果

Fig. 2は室温におけるスペクトルの例である。(a)は973 Kで40時間焼鈍してドープしたものである。この条件では錫はほとんど粒内にあり磁気分裂した固溶錫のピーク

研究速報

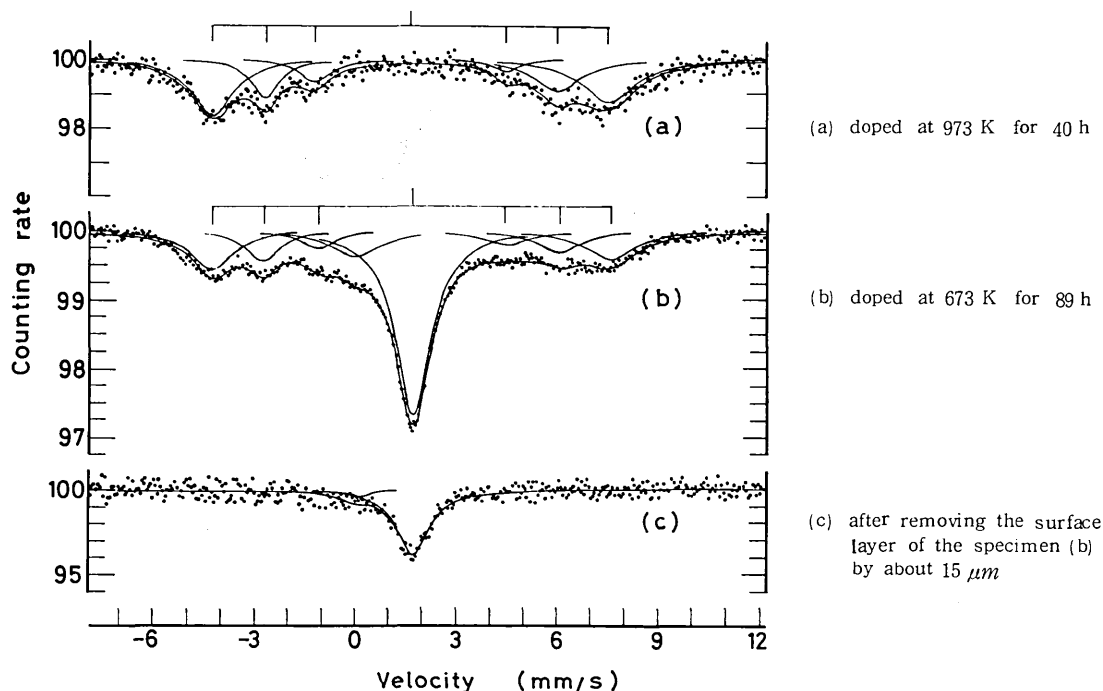


Fig. 2 Mössbauer spectrum of ^{119m}Sn in the fine grained pure iron at room temperature

のみがあらわれる。やや不均一な固溶状態にあり、アイソマーシフトや内部磁場などが僅かに異なる状態が分布しているためピークは幅広くスペクトルは若干非対称である。スペクトルの中心は 1.6 mm/s 、平均の内部磁場は約 -85 KOe で Vincze³⁾ や Price⁴⁾ の値と大体一致する。内部磁場はやや大きい、これは錫濃度が極めて低く互いに孤立しているためと思われる。(b)は 673 K で 89 時間焼鈍してドーブしたものである。この条件では Photo. 1 で明らかなように粒界に ^{119m}Sn がつよく偏析した状態にある。しかしこの温度では錫の固溶度は $10 \text{ wt } \%$ もあるため、⁵⁾ 固溶錫のピークも含まれている。その他の二つのピークが粒界に偏析した錫によるものと考えられる。ピークの位置は 0.0 、 1.7 mm/s である。(c)は(b)の表面を約 $15 \mu\text{m}$ 除去した試料のスペクトルである。体拡散距離は $0.1 \mu\text{m}$ 以下であり、⁶⁾ 固溶錫のピークはもはや全く含まれない。 0.0 mm/s のピークの強度は非常に小さいが Fig. 3 に示すように 80 K ではその存在は明確である。これは錫のほぼ四価の状態に対応しイオン性結合に近い状態にある。ピーク位置は SnO_2 のそれに近いが(a)と(b)は同じ乾水素雰囲気で作成した試料なのに(a)には全く含まれていないことから SnO_2 の可能性は薄い。一方 1.7 mm/s の大きなピークは固溶錫のスペクトルの中心より約 0.1 mm/s 高速側にあり、この差は二次ドップラーシフトの違いだけでは説明できない。明らかにマイソマーシ

フトの大きい、すなわち核位置における s 電子密度の高い状態にありアルミニウム合金系の傾向^{1), 2)} と一致する。これらのピークの固有の半値幅は自然幅 0.31 mm/s の約 2 倍で粒界の非対称性による四重極分裂あるいはアイソマーシフトの僅かに異なる状態の分布が考えられる。

鉄-錫系の錫のメスバウアースペクトルはほとんどが磁気分裂を示すのが大きな特徴であるが、これら粒界中の錫は 80 K においても磁気分裂を示さない。その理由として粒界に沿った局所的な Curie 点の低下が考えられる。

次にこの試料を 80 K と 287 K で測定して無反跳分率の温度変化から Debye 模型を使って解析した結果を Table 1 に示す。固溶錫の力定数については Nandwani⁷⁾ が Mannheim の理論⁸⁾ により詳しい解析を行っているがここでは簡単な Marshall の式⁹⁾ に従って力定数を評価した。

$$\frac{\lambda'}{\lambda} = \frac{M'}{M} \left(\frac{\Theta_D'}{\Theta_D} \right)^2 \quad (1)$$

	Θ_D (K)	λ (ratio)
Fe	420	1.00
Solid Solution	270	0.86
Sn at G. B. (0.0 mm/s)	295	1.03
Sn at G. B. (1.7 mm/s)	257	0.78

Table 1 Debye temperature and force constant

粒界中の錫に対して Debye 模型を適用する場合の

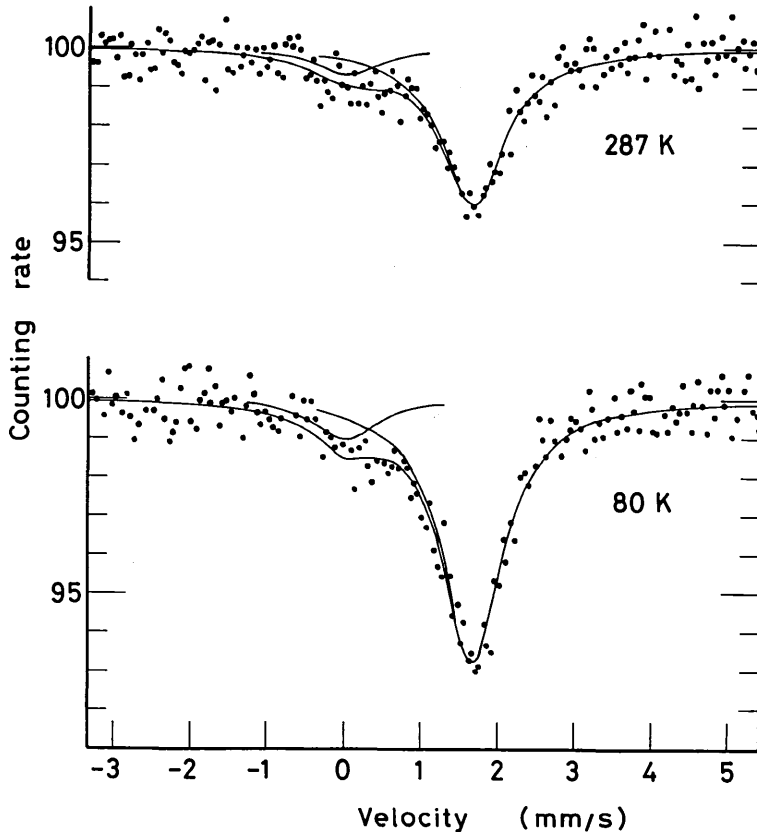


Fig. 3 Mössbauer spectrum of the specimen Fig. 2 (c) at 287 and 80 K

妥当性や固溶錫と同じ模型で論じることの適否が問題となる。しかし低温では粒界中の錫の非調和項はあまり効かないと考えられるし、無反跳分率には波長 10 \AA 以上のフォノンの寄与が大きいので粒界における原子配列の乱れは Debye 模型を適用するのにさほど支障とはならない²⁾。従って無反跳分率の温度変化の相違を結合状態のちがいで解析することは許されると考えられる。

5. 考 察

鉄の粒界に偏析した錫のピーク位置は $\beta\text{-Sn}$ のピーク位置 2.55 mm/s と大きく異なりクラスター状ではないと言える。Seahら¹⁰⁾が報告しているように鉄粒界における錫の偏析が多層偏析であれば磁気分裂やクラスター位置のスペクトル成分を含むはずであるが、それらは含まないことから Fig. 2(c)は粒界に錫が一層に偏析した状態と考えられ Ishidaら¹¹⁾がマイクロオージェ電子分光法で得た結果と一致する。そして粒界中の錫の示すこの二つのピークはその電子状態のちがいで期待されるように格子力学的にもかなり異なる状態にある。小さなピークは固溶錫よりも強く結合した状態、一方大きなピーク

は弱い結合状態にある。このような二種類の結合が混合した状態になることが粒界全体としての靱性を失わせ鉄の粒界脆化をひきおこしている可能性がある。

(1977年5月9日受理)

参 考 文 献

- 1) Y. ISHIDA and T. OZAWA
: Scripta Met., **9**, 1103 (1975)
- 2) 小沢, 屋代, 石田, 加藤: 生産研究, **28**, 37 (1976)
- 3) I. Vincze and A. T. Aldred
: Phys. Rev., **B 9**, 3845 (1974)
- 4) D. C. Price: J. Phys. F, **4**, 639 (1974)
- 5) M. Hansen: Constitution of Binary Alloys,
McGraw-Hill (1958)
- 6) M. M. D. Treheux, D. Marchive, J. Delagrance and
P. Giraldeng: Compt. Rend., **C 274**, 1260 (1972)
- 7) S. S. Nandwani: J. Phys. (Paris), **35**, C6-395 (1974)
- 8) P. D. Mannheim: Phys. Rev. **165**, 1011 (1968)
- 9) P. G. Dawber and R. J. Elliott
: Proc. R. Soc., **A 273**, 222 (1963)
- 10) M. P. Seah and E. D. Hondros
: Proc. R. Soc., **A 335**, 191 (1973)
- 11) Y. Ishida, F. Iida, N. Koyama and H. Shimizu
: Scripta Met., **10**, 1021 (1976)