

微細粒 Al-Ti-B 合金粒界に偏析した

 ^{119m}Sn の結合状態のメスbauer-解析Mössbauer Analysis of ^{119m}Sn Segregated in the Boundary of Fine Grained Al-Ti-B Alloy

小沢孝好*・屋代一史*・石田洋一*・加藤正夫*

Takayoshi OZAWA, Kazushi YASHIRO, Yoichi ISHIDA and Masao KATO

1. 序

金属結晶粒界に偏析した微量不純物元素は、脆性破壊など金属の機械的性質に著しい影響を及ぼすことが知られている。粒界に偏析した不純物原子の電子状態や熱振動特性については、実験的困難さもあってこれまで直接的解析はほとんどなかったが、最近我々はメスbauer-分光法で初めてこの種の解析に成功した⁽¹⁾。これまでメスbauer-効果は個々の原子の状態を検出する力があるとは言っても格子欠陥、特に粒界への応用は困難とされていた。言うまでもないが、これら格子欠陥に関与している原子の割合は一般にごく小さく、これに由来するメスbauer-共鳴吸収を検出することは容易ではない。

これに対し我々は亜鉛・アルミニウム共析合金の細粒試料をつくり、固溶度の低い線源元素 ^{119m}Sn を表面から入れることによってそれを克服した⁽²⁾。この結果、粒界に偏析した固溶度の低い不純物元素は結晶粒内に固溶した原子にくらべて結合の弱い状態にあることがわかった。

ただし、この合金では α - β 異相境界の外に同相境界 α - α 、または β - β が含まれており複雑である。これら粒界の違いを調べるためにはそのうち一種類だけ、たとえば α - α 粒界のみ存在する条件での測定が望ましい。

そこで本実験では試料として Al-5%Ti-1%B 合金を選んだ。この合金は細粒アルミニウム鑄造合金としてよく知られている。細粒化の機構についてはまだ明らかではないが⁽³⁾⁽⁴⁾、Ti や B とアルミニウムとの金属間化合物が凝固の際、核として働くためと言われている。

従って Ti, B はほとんど粒内にある。もともと Al-Ti は包晶反応系だから、その粒界は純アルミニウムのそれに近いと考えられる。一方、錫はアルミニウムへの固溶度が最大で 10^{-4} 程度⁽⁵⁾ であり、十分低い温度で試料表面から拡散させてドーブすれば粒界につよく偏析した状態にすることができる。メスbauer-スペクトルは ^{119m}Sn が試料内に 10^{-9} 程度あれば測定できるから、粒径数 μ の

細粒試料では粒界にある ^{119m}Sn の濃度が PPM の程度の状態にあるときの解析が可能である。

2. 試料の作成とメスbauer-測定

三菱化成社製 Al-5%Ti-1%B 合金を 800°C で溶解し、強く攪拌して銅板上に注ぎ急冷凝固させた。これを厚さ 0.2mm まで冷間圧延した後約1秒間 300°C に急熱して再結晶させてから氷水中に焼き入れ粒径数 μ の細粒試料とした。線源液は NEN 社製の $^{119m}\text{SnCl}_2(4\text{N-HCl}$ 溶液) で有機抽出試薬 TOPO (Tri-n-Octylphosphine Oxide) で錫原子のみを抽出して試料表面に塗布し乾燥させた。次にこれに約 $0.3\text{kg}/\text{mm}^2$ の応力をかけて水素気流中において 250°C で60時間拡散焼鈍を行った。

以上の方法によって作成した試料の表面を -60°C のアルコール20%、過塩素酸80%溶液中で電解研磨法で除去しながらメスbauer-測定を行った。測定装置はエルシント AME 31である。吸収体は BaSnO_3 で室温に保ち、これを振動させた。一方、 ^{119m}Sn を含む試料はクライオスタット内に固定し液体窒素温度から 220°K までの各温度で透過法により測定した。スペクトルの分離は非線形最小自乗法により行った。計算は本所 FACOM 230-55 機を用いた。

3. 結果

1) スペクトル

B は錫と化合物を作らないし、もともと B, Ti はほとんど Ti_3B または TiAl_3 として粒内に析出している。一方錫のアルミニウムへの固溶度は 250°C で 0.02% 以下⁽⁵⁾ であり錫が Ti, B と結合したものによるピークはスペクトルにはあらわれない。Fig 1 に示すように表面を除去していくに従って全体のピーク位置は右側にシフトし、半値幅は小さくなる。解析結果を Fig 2 に示す。このようなスペクトルの変化はアルミニウム中に固溶した錫のピークが $2.3\text{mm}/\text{sec}$ ⁽⁶⁾ の位置に少し含まれ、表面を研磨するに従ってこのピークが減少していくためと説明される。そして約 13μ 除去した試料のスペクトルではほとんどみ

* 東京大学生産技術研究所 第4部

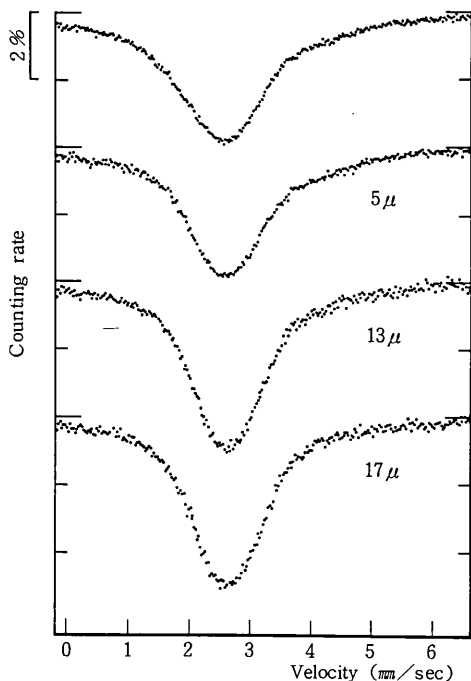


Fig. 1 Changes of Mössbauer spectrum of ^{119m}Sn in the specimen due to removal of the surface

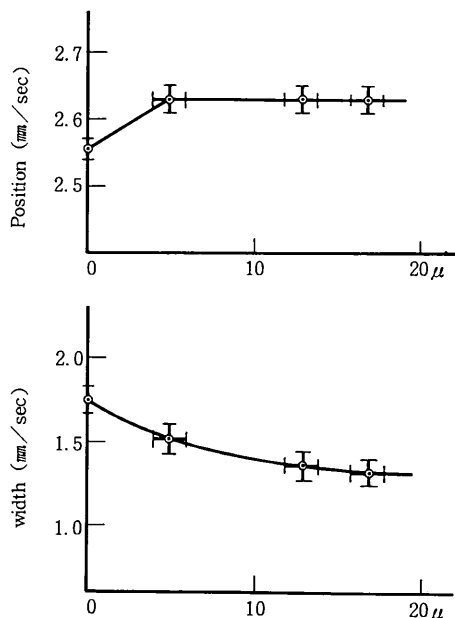


Fig. 2 Position and width of the spectrum in Fig. 1 られない。アルミニウム中への錫の体拡散距離 $\sqrt{D \cdot t}$ が約 3μ ⁽⁷⁾であることから、これはむしろ当然である。

17μ 研磨した試料にみられる大きなピークは位置が 2.63 mm/sec にあって固溶錫 (2.3 mm/sec ⁽⁶⁾) および $\beta\text{-Sn}$ (2.55 mm/sec) のそれと異なり、粒界に偏析した錫によ

るものと考えられる。錫原子核における s 電子密度は固溶錫よりかなり高い状態に対応する。

ピーク位置 (主にアイソマーシフト) の変化に寄与するのは錫の場合、主に外殻 s 電子の挙動であるから、粒界に偏析した錫では外殻 s 電子は核に引き寄せられて固溶錫ほどには金属結合に関与していないと解釈できる。

このスペクトルの半値幅は吸収体によるものを差し引いた固有幅にして 0.63 mm/sec であり自然幅 0.31 mm/sec の約 2 倍である。このような幅広がり理由として、粒界における錫原子が球対称の位置にいないことに起因する四重極分裂や粒界における錫原子の結合状態の多様性によって、アイソマーシフトが僅かに異なるピークが分布していることなどが考えられる。

2) スペクトルの温度による変化

試料の温度を変えると無反跳分率が温度に依存するため、スペクトルが劣化する。測定条件を一定にして $91 \sim 220 \text{ K}$ の温度範囲で測定を行った結果を Fig 3 に示す。

Fig 4 はこれらのスペクトルの面積強度 A およびピーク

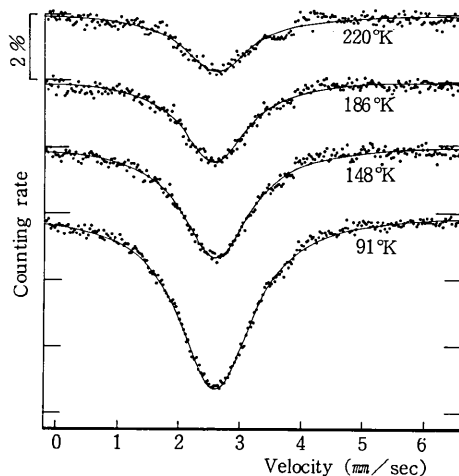


Fig. 3 Mössbauer spectra of ^{119m}Sn segregated at grain boundaries of Al alloy at various temperature

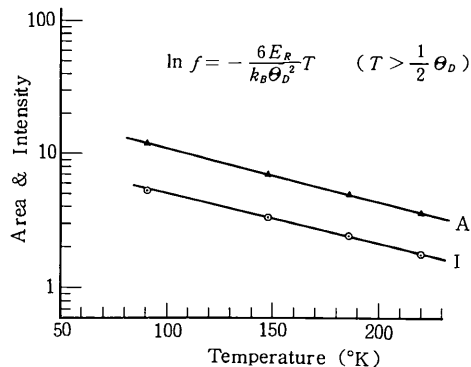


Fig. 4 Area and peak intensity vs temperature

強度 I を温度に対してプロットしたものであるが、両者ともにアレニウス式を満足し、かつ互いにほぼ平行だからスペクトルの半値幅がこの温度範囲では大体一定であることがわかる。デバイ模型に従えば $T > \theta_D/2$ では無反跳分率は次式であらわされる。

$$f \approx \exp \left[-\frac{6E_R}{k_B\theta_D^2} T \right] \quad \dots\dots(1)$$

この式を使って Fig 4 から $\theta_D = 135^\circ\text{K}$ を得た。この値は固溶錫のデバイ温度 160°K ⁽⁸⁾ よりも小さい。

4. 考 察

1) 粒界における錫の濃度

全体に対する ^{119m}Sn の濃度は 3 ppm であり、粒径を数 μ とすれば粒界での濃度は 0.1 % である。ただし粒界の厚みを一原子層と仮定している。固溶度が低い系だから多層偏析はしていないものと考えられる。非常につよく偏析した場合は β -Sn の状態に近いものと予想される。^{119m}Sn をつよく合金させて調べることが必要であり、今後の課題である。

2) 平均二乗変位と力定数

デバイ模型を用いると原子の平均二乗変位 $\langle u^2 \rangle$ および力定数 λ は次式によって評価できる。

$$\langle u^2 \rangle = \frac{3h^2}{4Mk_B\theta_D} \left[1 + 4 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x}{e^x - 1} dx \right] \quad \dots\dots(2)$$

$$\frac{\lambda'}{\lambda} = \frac{M'(\theta_D')^2}{M(\theta_D)^2} \quad \dots\dots(3)$$

ただし M は原子の質量である。計算結果を Table I に示す。Table I Debye temperature, lattice deviation and force constant of tin atoms various matrices

	θ_D (°K)	$\sqrt{\langle u^2 \rangle}$ (ratio)**	λ (ratio)
Sn in Al	160 ⁽⁸⁾	1.00	1.00
β - Sn	142 ⁽¹¹⁾	1.13	0.79
Sn in G. B.*	135	1.18	0.71
Sn in α - β G.B.	118 ⁽¹⁾	1.35	0.54

* this work ** at 200°K

す。これからわかるように粒界に偏析した錫の振動の振幅は固溶錫にくらべて大きく、そして力定数は小さい。すなわち格子力学的にも結合の弱い振動状態にある。

このようにデバイ模型を粒界中の原子に適用するには次のような問題がある。(1)粒界近傍では均質な連続体ではないこと、(2)結合力に異方性があること、(3)格子振動に非調和振動があることなどである。第1の問題に関しては、結果として得られたデバイ温度が母相のそれよりかなり小さく長波長の振動しか寄与していないので連続体近似は適用できよう。また第2の問題は、スペクトルに四重極分裂の可能性があることからわかるように原子配

列の対称性からのずれを反映して振動に異方性が当然考えられる。しかし(2)、(3)式はもともと第一次近似の式だから両者とも平均量であると解釈すれば問題はないと考えられる。ただ、たとえば粒界拡散を扱う場合この異方性が直接影響してくるから注意を要する。第3の非調和振動が効いてくるのはアルミニウムでは大体 400°K 付近からである ⁽⁹⁾。粒界中の錫についてはそれがどの温度から無視できなくなるかは明らかでないが、220°K よりは高温と考えられる。今後の課題である。

3) Zn-Al 共析細粒合金粒界中の錫の状態との比較

Zn-Al 共析細粒合金は α 、 β 二相より成るので粒界は α - α 、 β - β 、および α - β の三種類が含まれる。前報 ⁽¹⁰⁾ で得られた粒界中の錫のスペクトルには β -Sn のそれに近い成分が含まれていたが、これは今回得られた錫のそれに近いので、 α - α 境界中の錫によるピークを含んでいた可能性がある。ただこの合金では α - α 境界の面積が異相境界のそれにくらべて小さく、また粒界拡散定数もちがっていると考えられるので前報の解析は α - β 異相境界中の錫に関するものと考えてよいであろう。 α - β 異相境界にある錫の方が α - α 同相境界にある錫よりも力定数が小さく、約 0.76 倍である。

5. 結 論

1) 本アルミニウム合金の粒界に偏析した錫は固溶錫よりも結合の弱い電子状態にある。また力定数は固溶錫のそれより小さく約 0.7 倍である。純アルミニウムの粒界に低濃度で偏析した錫原子の状態はこれに近いものと考えられる。2) 結合状態は固溶錫のそれより弱いとは言え、Zn-Al 共析合金の α - β 異相境界にある錫のそれほどではない。これが粒界拡散定数の違いを反映し、ひいては超塑性変形機構の起こり易さに関係しているかどうか興味もたれる。(1976年5月15日受理)

参 考 文 献

(1) Y. ISHIDA and T. OZAWA: Scripta Met., 9 (1975), 1103
 (2) 小沢, 石田: 金属学会誌, 40 (1976), 77
 (3) 森, 早瀬, 新宮, 小林, 尾崎: 金属学会講演概要, (1975-10月), 356
 (4) 浅田, 大西, 中谷: 同上
 (5) M. Hansen: Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, (1958), 136
 (6) 梅山, 佐々, 石田, 加藤: 生産研究, 27 (1975), 76
 (7) M. S. Anand and R. P. Agarwala: Trans. AIME, 239 (1967), 1848
 (8) 谷脇, 梅山, 石田, 加藤: 生産研究, 28 (1976), 196
 (9) J. PRAKASH and M. P. HEMKAR: J. Phys. Soc. Jap., 36 (1974), 1608
 (10) 小沢, 石田, 加藤: 生産研究, 27 (1975), 250
 (11) A. J. F. Boyle, D. St. P. Bunbury, C. Edwards and H. E. Hall: Proc. Phys. Soc., 77 (1961), 129