

亜鉛・アルミニウム共析合金結晶粒界における錫原子 の電子状態と格子振動

On the Electronic and Vibrational State of Tin Atom
in the Grain Boundary of Zn-Al Eutectoid.

小沢孝好*・石田洋一**・加藤正夫**

Takayoshi OZAWA, Yoichi ISHIDA and Masao KATO

1. はじめに

金属の結晶粒界で、原子がどのように配列しているかということについては最近かなりの研究がなされた。しかし、その電子状態や格子振動の具合がどの程度粒内の原子のそれと異なっているかについては、それが粒界の諸性質を考えるうえで基本になる重要な知見であるにもかかわらず、まったく実験的に調べられていない。理論的に、たとえば適当な二体間相互作用力を仮定して、規則構造をもつ粒界について電子計算機で調べた例があるにすぎない⁽¹⁾

メスパワー効果は、個々の原子の電子状態や振動状態に関する情報を与えてくれるから、この種の研究に有用なはずであるが、殆んど報告がない⁽²⁾これは、粒界を構成する原子の数が粒内の原子数に比べてあまりにも少ないため、単結晶のスペクトルと多結晶のそれを比較してみても普通は差がみられない。このように量的に少ないために解析が難しいという事情は、メスパワー効果が格子欠陥を解析する上で共通の難点である。粒界の場合、この難点は次のようにして克服することが可能である。(1)試料にメスパワー線源となる核種を入れて測定する^{119m}Snの場合 10^{-9} 程度を試料に入れば充分メスパワースペクトルを測定できる。

(2)微細結晶粒の試料を解析する。亜鉛・アルミニウム共析合金を調べたのはこのため、焼き入れると0.3 μ 程度の粒径の組織が容易に得られる。粒界の厚みを3Å程度と仮定すると、粒界の原子数は全体のそれに対し0.1%程度にはなる。(3)固溶度の低いメスパワー核種を粒界に偏析させて調べる。亜鉛・アルミニウム共析合金における錫の固溶度は α , β 両相ともに 10^{-4} 程度だから⁽³⁾粒界に単原子層の一割程度錫原子が偏析するだけで、粒内に固溶した錫の量と粒界にあるそれと同程度になる。

本実験は、この3つの条件を満足する系として、亜鉛・アルミニウム共析合金に^{119m}Snを入れておこなったものであるが、この合金に典型的に現われる超塑性変形機構の解析手段としても期待がかけられている。

2. 試料の作成とメスパワー測定

亜鉛-22%アルミニウム合金を340~370℃より氷水中に焼き入れ、粒径約0.3 μ の細粒試料とした。線源液4N-HCl+0.1mCi^{119m}SnCl₂より、有機抽出試薬TOPO (Tri-n-octylphosphine Oxide) で^{119m}Sn⁴⁺を抽出し試料表面に塗布し、40g/mm²の引っぱり応力下で100~250℃で真空中で焼鈍した。TOPOは、200℃以上では蒸発したが、^{119m}Snは試料上に残った。試料は所定時間後取り出して、アルコール20%過塩素酸溶液中、-60℃で約5 μ 表面を研磨してから、密封してクライオスタットに入れ、所定の温度に保持し測定した。メスパワー装置はエルシントAME31である。吸収体はBaSnO₃で、これを振動させ、透過法で測定を行った。計数は2~4日で、数万カウント、このため比較的ノイズが大きい。データ処理は非線形最小自乗法⁽⁴⁾で、本所FACOM230-45/55機でおこなった。

3. 結果および考察

1) メスパワースペクトル

Fig. 1は100, 150, 200℃の各温度でドープした結果である。図の下に示したのはアルミニウム中の錫⁽⁴⁾、亜鉛中の錫、 β -錫のピーク位置で100℃のピークはそのどれにも属していない。(5S)²(5P)¹、すなわちP電子が一つ抜け、しゃへい効果の弱まった状態、あるいは、その他の理由で核位置におけるS電子密度が非常にたかい状態に相当し、いずれにしてもかなり特殊な状態にある。半値幅は0.782mm/secと大きく、単一のものではないことは明らかである。150℃でドープすると、ピークは左側に寄る幅がひろがる。二つのローレンツ曲線を仮定すると、電算機の収束がよい。このうち右側の大きなピークは100℃のものと同じし、

*東京大学大学院

**東京大学生産技術研究所 第4部

Table I 拡散距離(Å) $\delta = \sqrt{Dt}$

室温×30d	Sn in Al (5)	Sn in Zn
100℃×70h	< 1	~10 ²
150℃×70h	5	~10 ³
150℃×70h	30	10 ³ ~10 ⁴
250℃×47h	350	~50

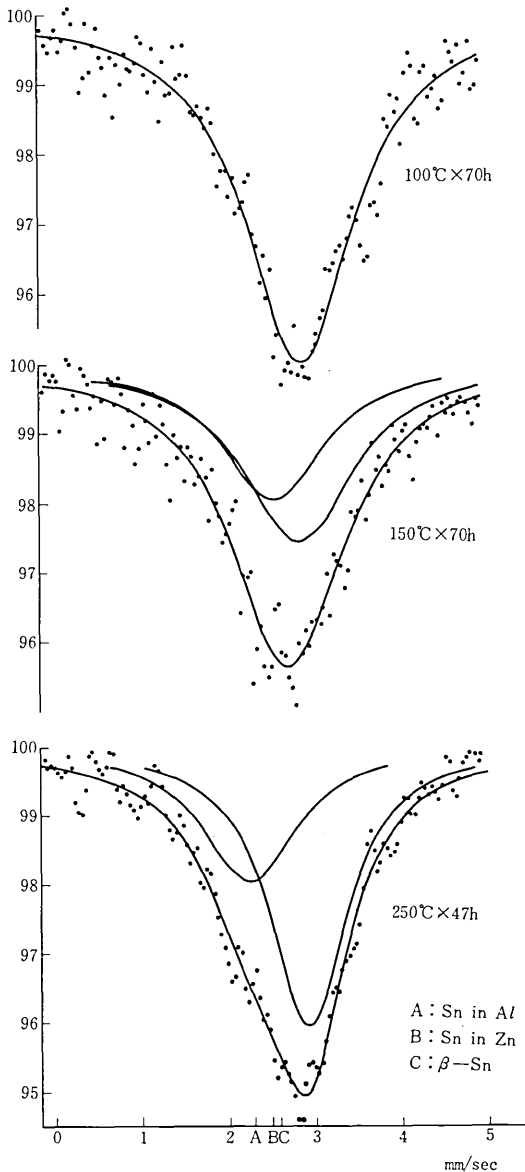


Fig. 1 Mössbauer spectrum of ^{119m}Sn in the specimen doped at various temperatures

左側のもは亜鉛中の錫のものに似ており、β相中に体拡散で入った固溶錫の可能性が大きい。拡散距離はTable I³⁾に示したように、100Å程度と予想されるのでおかしくない。250℃のピークはさらに左側へ寄っており二本のローレンツピークに分離すると、左側のピークの中心はアルミ中に固溶した錫のそれに似ている。この条件では、アルミ中の錫の体拡散距離も350Å程度となり、α相、β相両方に錫原子が固溶しているとみられる。このように100~250℃のちがいが体拡散で矛盾なく説明できることは、100℃の幅ひろいピークが

クが粒界にある錫原子のものであることを暗示する。もしそうだとするとピーク位置からみて、その電子状態が固溶錫や金属錫であるβ-Snのそれと大幅にちがうから粒界の電子状態が粒内とかなり異なったものである可能性がある。

2) 無反跳分率の温度依存性

メソパワースペクトルは同じ状態の試料でも測定温度により変化する。このうちピーク位置の変化は二次ドップラーシフトと呼ばれ原子が熱振動しているために相対論的効果がはたらいてメソパワーγ線のエネルギーをずらすためのもので、^{119m}Snの場合、液体窒素温度から室温の間で0.07mm/sec程度となり測定がむづかしい。これに対し無反跳分率は液体窒素温度と室温で3.3倍と大きく変化し、実験的に容易に測定できる。Fig. 2は測定条件を一定にして83~160°Kで測定した結果をアルミニウム中の錫⁵⁾、亜鉛中の錫の値と比較したものである。減少の割合は両者より大きくデバイ温度Θ_Dや力定数λが小さいことがわかる。次式により求めた値をTable IIに示した。

$$f \approx \exp\left[-\frac{6 E_R}{k_B \Theta_D} T\right] \quad T \ll \Theta_D / 2$$

$$\Theta_D^2 \propto \frac{\lambda}{M}$$

力定数λが小さいことは、このピークが粒界にある錫原子のそれと考えると矛盾しない。ピーク幅が測定温度がたかいほど減少しているのは両側の吸収をひきおこした錫原子は多分四重極分裂が大きい結合状態にある。すなわち、粒界で特殊な配置をしているもので、

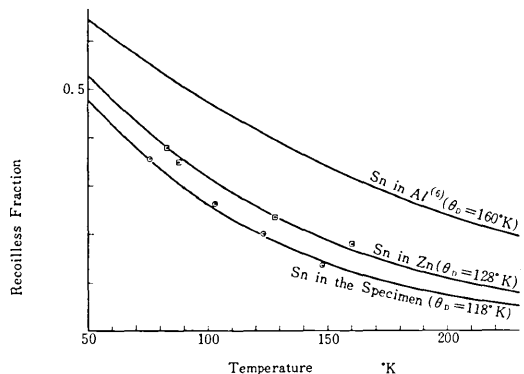


Fig. 2 Recoilless Fraction vs Temperature

研究速報

Table II デバイ温度と力定数

	$\Theta_D (^{\circ}\text{K})$	λ (ratio)
Sn in Al	160 (6)	1.0
Sn in Zn	128	0.62
Sn in G. B.	118	0.54

それだけ不安定なものであることを意味しているように思われる。

3) スペクトルの時効変化

Fig. 3は100°C×70hr. でドープした試料(a)を室温で30日間放置した結果(b)を示したものである。ちがいをきわだたせるためスペクトルを理想幅をもったローレンツピークの分布として分解して示した⁽⁷⁾したがって、縦軸は無反跳分率の違いや、四重極分裂の存在を無視すれば、その吸収を与える錫原子の割合に相当する。明らかに30日の室温放置で右側のピークが弱まり、全体の中心が左側にずれている。30日で亜鉛中の錫原子の体拡散は40Å、アルミニウム中のそれは1Å程度で

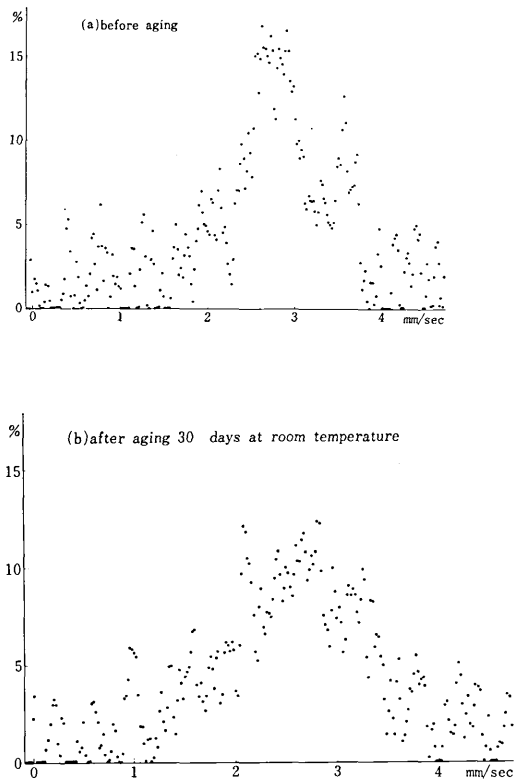


Fig. 3 Changes in the distribution of Lorentzian absorption during aging at room temperature

あるから、この変化は粒界にある錫原子の一部がもっと安定な位置をとるようになったか β 相中に入ったものとして理解できる。後者なら、差は次式で示される。

$$\Delta A \equiv A^{(b)} - A^{(a)} = -C(f_{\beta} - f_{gb})(N_{gb}^{(b)} - N_{gb}^{(a)})$$

Cは定数。Table IIより $f_{\beta} > f_{gb}$ である。 $N_{gb}^{(b)} < N_{gb}^{(a)}$ とすれば $\Delta A > 0$ 実際、吸収面積強度は30日放置により増加している。前節の測定温度をかえた実験は(b)試料についておこなったもの故、 β 相に固溶した錫原子のそれも含まれている。したがって、粒界における錫のデバイ温度は、実は118°Kよりもひくい可能性があることがわかる。このような時効変化は錫原子を表面から拡散させて入れたためにおこったことで、定量的知見のためには、母相と平衡状態にある偏析の解析が望まれることは言うまでもない。とはいえ粒界脆性破断の原因は微量不純物元素の粒界への非平衡偏析であるとされており⁽⁸⁾、工学的には、この種の偏析を理解することがむしろ重要である。

本実験の成功を突破口として、今後種々の合金系につき、粒界における原子の電子状態、格子振動、不純物元素の偏析挙動などを調べてゆきたい。

4. 結 論

亜鉛・アルミニウム共析合金に^{119m}Snを表面から拡散させたところ、粒界につよく偏析した錫原子によるとみられるメスパワースペクトルが得られた。もし、これが正しいなら次の結論が導かれる。

- (1) 粒界にある原子の電子状態は、母相内のそれとかなり異なっている可能性がある。少なくとも固溶度のひくい不純物元素である錫原子の核位置におけるS電子の密度は母相にある錫原子のそれとくらべて著しく大きい。
- (2) 粒界における原子の力定数は母相中の値とくらべて小さい。粒界にある錫原子の力定数は α 相中に固溶した錫原子の力定数の約半分である。

(1975年3月24日受理)

文 献

- (1) R. H. Ewing: Acta Met. 19 (1971) 1359
- (2) B. S. Bokshtein et al: Soviet. Physics, Solid State 10 (1969) 2940
- (3) M. Hansen: Constitution of Binary Alloys. McGraw-Hill. (1950)
- (4) 梅山 他: 生産研究 27 (1975) 76.
- (5) M. S. Anand, R. P. Agarwala: Trans AIME 239(1967) 1848
- (6) 谷脇 他 (未発表)
- (7) 佐々 他: 生産研究 26 (1974) 33
- (8) D. F. Stein: J. Iron & Steel Inst. (1972) 320