

Al中の¹¹⁹SnのメスバウワースペクトルMössbauer Spectrum of ¹¹⁹Sn in Al

梅山伸二*・佐々絃一*・石田洋一*・加藤正夫*

Shinji UMEYAMA, Koichi SASSA, Yoichi ISHIDA and Masao KATO

1. 序 論

メスバウワー効果は、金属中の不純物の原子的尺度での挙動を研究するのに有力な実験手段であり、これにより多くの研究がおこなわれている。Al中の⁵⁷Fe (あるいはその母核である⁵⁷Co) に関しては、これまでに、格子振動¹⁾、拡散²⁾、照射損傷³⁾、析出⁴⁾等が研究されているが、Al中の¹¹⁹Snに関してはこのような研究は少ない。村上らはAl-1~5% Sn合金のメスバウワースペクトルを報告している⁵⁾が、Al中に固溶した¹¹⁹Snのスペクトルは得られていない。また、V. V. ChekinはAl中の¹¹⁹Snのスペクトル位置を図中に示している⁶⁾が、くわしい数値やスペクトルは与えられていない。

一方、Al中のSnが空孔とどのような相互作用をするかは、Al合金の時効機構を理解するうえで重要であり、多くの研究がなされてきたが⁷⁾⁸⁾⁹⁾はっきりした結論は得られていない。空孔-不純物相互作用のようなミクロの物性の研究には、これまで用いられてきた電気抵抗測定やX線回折のようなマクロな測定手段には限界があり、メスバウワー効果は有力な研究手段となり得る。また、空孔とSnの相互作用が大きく、空孔-Sn集合体が形成されれば、そのメスバウワースペクトルから、空孔の周囲での電子状態や格子振動などを知ることができ、空孔の研究手段としても期待できる。

このような研究を行うためには、基本となる、Al中に固溶した¹¹⁹Snのメスバウワースペクトルを確立しておかなければならない。そのため、Al-稀薄Sn合金中の¹¹⁹Snのスペクトルを熱処理をかえて測定し、固溶Snのスペクトルの決定および、凍結された空孔による変化の検出を試みた。

2. 実験方法

¹¹⁹Snを90%富化したSnO₂を99.999% Alブロック上で600℃で水素還元し、さらにAlごと高周波誘導加熱により熔解して母合金とし、これを99.999% Alとともに

に再熔解して、Al-0.01at% Sn合金とした。これより、20mm×20mm×1mmの板状試料を作製した。これに、(1)600℃より炉冷、(2)600℃より空冷、(3)580℃より氷水中に焼入れの熱処理を行い、スペクトルを測定した。加熱はすべて空気中で行った。さらに、空冷後、160℃25時間焼鈍した場合のスペクトルも測定した。スペクトルの測定は、エルシントAME-31型ドライブユニットとノーザンNS-700波高分析器を用い、等加速度法で行った。測定温度は液体窒素温度、線源は室温のBaSnO₃中の¹¹⁹Snである。

3. 解析方法

スペクトルの測定値には、放射線測定にともなう統計誤差があり、またスペクトルの変化はピークの幅とくらべて小さいため、データ処理が必要となる。以下に、本実験で用いた解析方法を示す。

スペクトルをローレンツ型ピークの重ね合わせと仮定して(1)式のようにあらわす¹⁰⁾。

$$C(x) = a(x-x_0)^2 + b - \sum_{i=1}^n \frac{(1/4)I_i\Gamma_i^2}{(x-S_i)^2 + (1/4)\Gamma_i^2} \quad (1)$$

x ...チャンネルナンバー

n ...ピーク数

I_i ...ピーク強度Γ_i ...ピーク半値巾S_i ...ピーク位置

$a(x-x_0)^2 + b$ は、バックグラウンドを2次式で近似したものである。C(x)と測定値M(x)とを比較し、(2)式であらわされるχ²を最小にするように各パラメーターを決定する。

$$\chi^2 = \frac{1}{m-p} \sum_{x=1}^m \left(\frac{M(x) - C(x)}{M(x)^{1/2}} \right)^2 \quad (2)$$

m ...チャンネル数

p ...パラメーター数

ピークの半値幅Γは物理的に定まっており、基本的には¹¹⁹Snの励起状態の寿命により決定され、これに試料の有効厚みや線源の不均一などによる増加が加わり

* 東京大学生産技術研究所 4部

近似的に(3式のようにあらわされる)¹⁰⁾

$$\Gamma = \Gamma_a + \Gamma_s + 0.27 \Gamma_a t_a \quad (3)$$

Γ_a …試料の固有幅

Γ_s …線源の固有幅

t_a …試料の有効厚み

今回用いた線源の固有幅は0.43mm/sec. であり、試料の固有幅として寿命から定まる0.31mm/sec. を用いると、 $t \rightarrow 0$ の極限で0.74mm/sec., 有効厚みを考慮すると0.8mm/sec. 程度の半値幅となる。したがって Γ が、誤差を考慮しても0.74mm/sec. 以下の値となった場合は解析の誤まりと考えて除外し、また、0.8mm/sec. 以上のピーク半値幅が得られた場合は2本以上のピークの重なりと考えてピーク数を増加させた。ただし、 β -Snなどのように他の標準試料によりスペクトルがわかっている場合にはこれをそのまま用いて解析した。

4. 結 果

図1に得られたスペクトルを示す。黒点は測定値、実線は解析結果である。炉冷した場合のスペクトルは2本にわかれ、Snは2相に分離している事を示す。空冷した場合、1本のピークとしても半値幅は適当な大きさとなるが、 χ^2 が大きくなり、ピーク数を3本としてよい結果が得られたが、この場合、2本の小さなピークは統計誤差の幅にうずまわっており、位置、幅ともに正確に定まらない。急冷した場合、左側の2本のピーク位置はごく接近しているが、1本のピークとしては、幅が広すぎ、誤差を考慮してもはっきり2本のピークに分けられる。160℃25時間焼鈍後のスペクトルは β -Snのスペクトルとよく一致しており、これに小さなピークが重なっている。表1に解析の結果得られたパラメーターを示す。

5. 考 察

a) Al中に固溶したSnのメスバウワーススペクトル

図2aに、Al-Sn系状態図¹¹⁾を示す。図2bは、Al中のSnの固溶限¹²⁾を拡大してプロットしたものである。用いた試料の組成はAl-0.01at% Snであり、580℃~600℃ではSnは固溶しており、冷却が十分遅い場合には、固溶体+ β -Sn、冷却が速ければ過飽和固溶体を得られる。したがって図1a~cに示したスペクトルには共通して固溶したSnのピークが存在していなければならない。実際、2.3mm/sec. のピークがどのスペクトルにも存在し、これが以下に述べる理由からAl中に固溶したSnのピークと考えられる。

i) Al中に含まれていない可能性：160℃の焼鈍でこのピークが状態図から予想される通り β -Snのピークにかかわることは、これが、Al中に含まれたSnによる

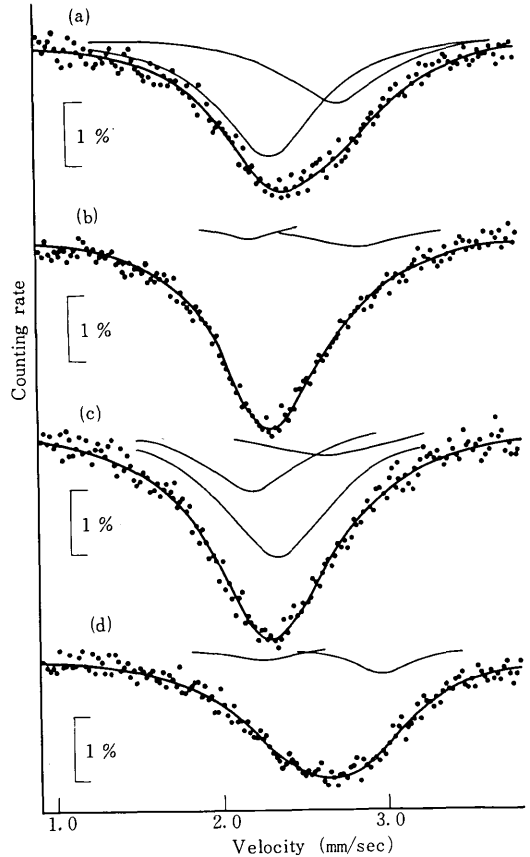


図1 Al-0.01at% Sn中の¹¹⁹Snメスバウワーススペクトル

黒点は測定値・太線は計算値、細線は各ピークを示す。

(b)(d)ではメインピーク省略。

(a) 600℃より炉冷

(b) 600℃より空冷

(c) 580℃より氷水中に焼入れ

(d) 空冷後、160℃25時間焼鈍

ものであって、Al₂O₃などの介在物に含まれたSnによるものではない事を示している。

ii) 偏析の可能性：用いた試料の粒径は約3mm、転位密度は測定していないが、せいぜい10⁶/cm²程度であろう。したがって、粒界、転位に存在し得る原子数は、単原子層または列の偏析を仮定してもそれぞれ、10⁻⁷、10⁻⁹程度であり、Snの濃度10⁻⁴とくらべて無視でき、偏析の可能性は考えられない。

iii) クラスターの可能性：不純物が微小なクラスターを作った場合、Al中の⁵⁷Feでは四重極分裂したピークを示すことが報告されている。¹³⁾ ¹¹⁹Snは⁵⁷Feより核四重極モーメントが小さく、¹⁰⁾ また⁵⁷Feでは3d電子が電場勾配を増幅している事も考えられるので、¹¹⁹Snの場合クラスターを作っても四重極分裂は検出されにくい。

研究速報

表1 解析結果

ピーク位置, 半値幅はnm/sec. 単位
位置は室温のBaSnO₃に対するものである.
ピーク強度は絶対値を任意単位で示す.

試料	ピーク位置	ピーク半値幅	ピーク強度	χ^2
600℃より冷	2.32±0.02	0.77±0.03	1.16±0.11	1.07
	2.72±0.04	0.79±0.05	0.66±0.09	
600℃より空冷	2.15±0.15	0.21±0.58	0.02±0.09	1.03
	2.30±0.02	0.76±0.02	1.81±0.10	
	2.82±0.10	0.60±0.19	0.14±0.05	
580℃より氷水中へ焼入れ	2.20±0.04	0.74±0.06	0.61±0.09	1.12
	2.33±0.02	0.82±0.04	1.37±0.12	
	2.61±0.09	1.00±0.20	0.39±0.14	
空冷後160℃25hr焼鈍	2.20±0.20	0.33±0.48	0.03±0.14	1.04
	2.58±0.03	1.01±0.04	1.53±0.01	
	2.92±0.08	0.38±0.39	0.10±0.18	

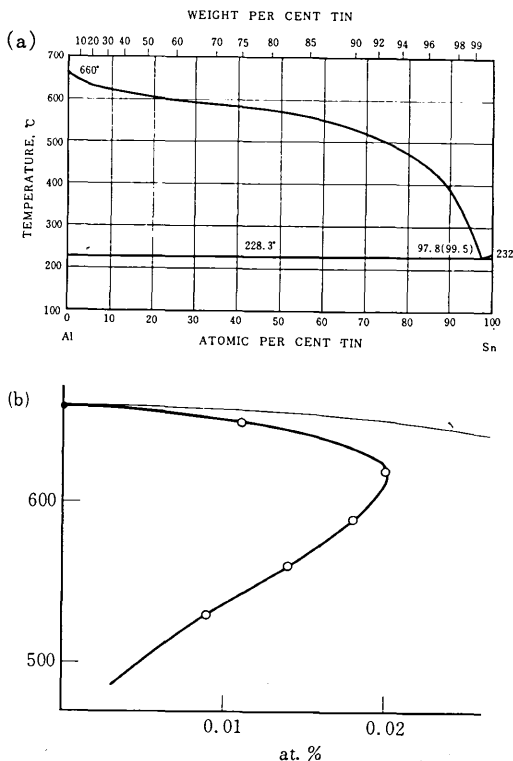


図2 (a) Al-Sn系状態図
(b) Al中のSn固溶限

しかし逆に, ¹¹⁹Snはアイソマーシフトの変化が一般に⁵⁷Feよりも大きいので, Snの状態の変化はピーク位置の変化としてあらわれやすく, クラスター形成により異なる状態のSnができればピークの数が増加する. 空冷試料のスペクトルはほとんどのSnが同一の状態にあ

る事を示しており, クラスターの可能性は少ない.

これらのことから, 2.3mm/sec. のピークは, Al中に固溶した, 自由な, 孤立Sn原子によるものと推定される. このピーク位置は, V. V. Chekinが図中に示したものとほぼ一致している.

b) 凍結空孔の影響

580℃より氷水中に焼入れると, 2.2mm/sec. の位置に新しいピークが生じる. 焼入れによる試料の変化は主に空孔の凍結であるから, このピークは空孔が原因となって生じたものと考えられる. 試料が大きいため, 焼入れ時の冷却速度はあまり大きくないので, 焼入れ中に空孔の移動がかなりおこっていると考えられ, 急冷直後の状態で空孔は不純物と結びついたり, 互に集合して二次欠陥を作っていると思われる. また, 空孔の移動にともないSnクラスターも形成される. これから, 2.2mm/sec. のピークは, 空孔または二次欠陥と結びついたSn, あるいはクラスターを作ったSnのどちらかによると考えられる. ピーク位置の変化は主にアイソマーシフトの変化であるが, これは, 核位置での電子密度によって決まっており,¹⁰⁾ピーク位置が固溶Snよりマイナス側であることは, 電子密度が固溶Snより減少している事を意味する. Al中で近似的にSnは+1価, 空孔は-3価と考えられるから, 空孔の周囲では電子密度が減少し, Snの周囲では増加する. このことから, 2.2mm/sec. のピークは空孔またはその集合体である二次欠陥と結びついたSnによるものと考えられる. 空冷した場合にも2.1mm/sec. の位置にピークを生じている. このピークは非常に小さく, 位置も正確に定められないので, くわしい議論はできないが, 空冷した場合にも, わずかの空孔は凍結される可能性があり, 急冷した場合のピークと同じものと考えられる.

c) その他のピークについて

冷した場合にできる2.7mm/sec. のピークは晶出した相の中のSnによるものと考えられる. 状態図からは, β-Snの晶出が予想されるが, β-Snのピーク位置は2.54mm/sec. であり異なっている. ピーク位置は, β-Snより電子密度の高い相であることを示しており, より稠密な構造を持った準安定相と考えられる.

空冷した場合の2.8mm/sec. のピーク, 急冷した場合の2.6mm/sec. のピークは, いずれも小さく誤差が大きいため, どのようなSnの状態に対応するのか定めることができないが, Snクラスターあるいはβ-Snが考えられる.

村上らは600℃での焼鈍によってSnが酸化した事を報告しているが, 今回の実験ではSnO₂のピークは見られなかった. 村上らの試料は, 状態図より, 600℃では固相と液相にわかれており, 液相中のSnが試料表

研究速報

面で酸化したものと思われる。我々も、よりSn濃度の高い試料ではSnO₂ができることを見出したが、表面の研磨によりSnO₂は減少し、試料表面にのみ存在している事がわかる。

5. 結 論

- i) Al中に固溶したSn原子のメスbauerスペクトルは、室温のB_aS_nO₃に対し、+2.3mm/sec. の位置にある。
- ii) 急冷により+2.2mm/sec. の位置にピークを生じますが、これは空孔または二次欠陥と結びついたSnによるものと考えられる。(1974年11月26日受理)

711

- 2) K. Sørensen, G. Trumpy : Phys. Rev. B 7 (1973) 1791
- 3) W. Mansel et. al. : Phys Rev. Letters 31 (1973) 359
- 4) C. A. Stickel, R. H. Bush : Met. Trans. 2 (1971) 2031
- 5) 村上, 那須, 伊藤 : 日本金属学会70回大会予稿集(1972)29
- 6) V. V. Chekin : Fiz. Met. Metalloved 30 (1970) 1301
- 7) H. Kimura, R. R. Hasiguti : Acta Met. 9 (1961) 1076
- 8) H. Kimura, R. R. Hasiguti : J. Phys. Soc. Japan 18 suppl. 3 (1963) 73
- 9) 鈴木, 菅野, 福永 : 軽金属22 (1972) 576
- 10) 佐野 : メスbauer分光学 (講談社)
- 11) M. Hansen : Constitution of Binary Alloys (McGraw-Hill)
- 12) H. K. Hardy : J. Inst. Metals 80 (1951/52) 431
- 13) S. Nasu et. al. : J. Phys. F 4 (1974) L24

参考文献

1) S. Nasu, Y. Murakami : Phys. Stat. Sol.(b)46(1971)

次 号 予 告 (3月号)

都市における災害・公害の防除に関する研究 小特集(その4)

	巻頭言	所長 武藤義一
特集 1	小特集(その4)の発刊に当って	川井忠彦
特集 2	都市環境の汚染計測防除に関する研究の計画概要	河添邦太郎
" 2.1	大気上の窒素酸化物の濃縮と迅速定量法	早野茂夫
" 2.2	工場廃水中の有機汚染物質の吸着除去	河添邦太郎
" 2.3	河川における汚染物質の拡散の研究	鈴木基之
特集 3	都市情報の総合的収集処理に関する研究概要	尾上守夫
" 3.1	非常災害対策用広域多点情報収集システムに関する研究	安田靖彦
" 3.2	多次元画像情報処理による都市情報の処理に関する研究	尾上守夫 高木幹雄
" 3.2.1	多次元画像情報処理による都市情報の処理	
" 3.2.2	光ヘテロダイン方式による汚染物質分布の測定	藤井陽一
" 3.3	巨大構造物の破壊予知情報の収集と標定に関する研究	山口楠雄
" 3.3.1	多チャンネルA E標定装置の開発	
" 3.3.2	材料のA E特性	鳥飼安生
特集 4	都市災害・公害の最適防護システムに関する研究計画概要	川井忠彦
" 4.1	大震火災時における住民避難の最適化	藤田隆史
" 4.2	大気汚染最適制御の一方	大島康次郎
" 4.2	建物周辺に発生する強風に関する研究	勝田高司 村上周三
" 4.3	災害・公害に対する電力系統の信頼度	
研究室紹介	木内研究室	河村達雄 原島文雄 木内学

正 誤 表 (1月号)

頁	段	行	種 別	正	誤
9	左	5	本 文	名づけたものである,	名づけたものである.
10	"	15	"	Photovoltactor	Photovo tactor