Al 中の Fe の固溶度のメスbauer効果による研究*

西尾 通卓** 那須 三郎*** 村上陽太郎****

Michitaka Nishio, Saburo Nasu and Yotaro Murakami : Solid Solubility of Iron in Aluminum by means of the Fe⁵⁷ Mössbauer Effect. Since Fe⁵⁷ Mössbauer spectra of Al-Fe alloys containing a small amount of iron can be separated into two parts, i. e., one arising from the solute iron atoms in the aluminum matrix and the other from the precipitated second phase Al₃Fe, the concentration of iron in the individual phase can be estimated. The values of the solid solubility limit of iron in aluminum at various temperatures were determined from the analysis of the Mössbauer spectra obtained from the specimens annealed at various temperatures for long periods enough to complete the precipitation of the equilibrium phase Al₃Fe. From the obtained solid solubility, the thermodynamic properties associated with the solution of iron in this alloy system were calculated as follows: the intrinsic entropy change, $\Delta S_i/k$, is 1.5, and the partial enthalpy change, $\Delta h/k$, is 9000° K. Using simple models, the vibrational entropy change and the strain energy of solution were estimated and compared with the above results. A method of analysis of Mössbauer spectra is also discussed.

(Received March 28, 1970)

I. 緒 言

Al 中の Fe の固溶度は極めて小さく、種々の温度における固溶度を正確に決定するのは非常に困難であった。今までは電気抵抗の測定⁽¹⁾によって求められた値が一般に用いられている。しかし、溶質原子である Fe⁵⁷ のメスbauer・スペクトルの測定を行えば固溶体中での Fe⁵⁷ と析出相中の Fe⁵⁷ の示すスペクトルはその原子の電子状態の違いから異なって観察されるので、それらが全て重なって得られるスペクトルを個々の相を示すスペクトルに分離することによって容易に両相における Fe の固溶度を求めることができる。

この考え方を利用して求めた種々の温度における Al 中の Fe の固溶度を従来から用いられている値と比較して報告する。さらに Al-Fe 合金のように非常に小さな Fe 固溶度を示す場合には Al 中への Fe の固溶度を正確に求められれば、その値を用いて、Al 中に Fe 原子が固溶することにより生じる熱力学的諸量の変化について評価することができる。したがって Al-Fe 固溶体の Fe⁵⁷ メスbauer効果の実験結果を用いて、エントロピー変化を考察し、エントロピー変化は固溶に伴って生じる歪エネルギーの値と比較した。

本研究に用いたと同じ組成の Al-Fe 合金では 450°C 以上の温度で1ヶ月の長時間焼鈍を行えば平衡相 Al₃Fe が析出していることが明らかになっている⁽²⁾。すなわち、ここに述べる固溶度はいわゆる平衡状態図の固体溶解度曲線上にプロットされるべきものである。

II. メスbauer・スペクトルによる固溶度の測定

Fe⁵⁷ を含み、多くの異なった相が存在した試料によって得られるメスbauer・スペクトルは各々の相の中にある Fe 原子から得られる異なったローレンツ関数の1次結合として求められ、 γ 線のエネルギー変化量 x に対する γ 線の共鳴吸収量を $y(x)$ とすると次式で表示される。

$$y(x) = \sum_i \frac{A_i}{1 + 4(B_i - x)^2/C_i^2} \quad (1)$$

A_i , B_i , C_i は i 番目の相中にある Fe⁵⁷ に対応したスペクトルに固有な定数であって、それぞれ、最大吸収量、吸収最大位置、吸収線の半値巾を与える。したがって、Al-Fe 固溶体マトリックスと Al₃Fe とが平衡状態に達している試料から得られるメスbauer・スペクトルは(1)式から容易に

$$y(x) = \left[\frac{A_0}{1 + 4(B_0 - x)^2/C_0^2} \right]_{\text{Al-Fe}} + \left[\frac{A_1}{1 + 4(B_1 - x)^2/C_1^2} + \frac{A_2}{1 + 4(B_2 - x)^2/C_2^2} \right]_{\text{Al}_3\text{Fe}} \quad (2)$$

** 京都大学大学院, 現在: 新日本製鉄株式会社広畑製鉄所 (Graduate School, Kyoto University, Kyoto. Present address: Nippon Steel Co., Ltd., Hirohata)

*** 京都大学大学院, 現在: 日本学術振興会奨励研究員, 京都大学工学部 (Graduate School, Kyoto University, Kyoto. Present address: Research associate provided by Japan Society for Promotion of Science. Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

**** 京都大学工学部冶金学教室 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

* 1969年10月本会広島大会に発表

(1) J.K. Edgar: Trans. AIME, **180**(1949), 225.

(2) 那須, 西尾, 村上: in preparation.

で与えられる。添字の0はマトリックス固溶体中の Fe^{57} を示し、 Al_3Fe 中では2本にスプリットした吸収線が観察されている⁽³⁾ので、1, 2はそれぞれのローレンツ関数に対応している。すなわち、(2)式の右边第1項が固溶体による1本のスペクトルを示し、第2, 3項が最大吸収量、半値巾を同じくする Al_3Fe を示す2本のスペクトルを示している。

Fig.1にFeを少量含んだAl-Fe合金を450°Cで11日間時効後、メスbauer・スペクトルを観察し、スペクトルを(2)式に最小二乗法で近似し、同時にその結果を計算機で描かせたものである。○印がデータを示し、・印はデータから最小二乗法で求めた(2)式で示される理論曲線であり、●印がこの方法で求めた Al_3Fe を示すパターンとマトリックスに固溶している Fe^{57} を示すパターンの解析曲線である。

Fig.1 Analysed Mössbauer spectrum which was plotted by computer

- : experimental results
- ・ : analysed doublet and single line; doublet indicates the Al_3Fe phase and single line shows the dissolved iron atoms in aluminum matrix
- : superposition of analysed doublet and single line

γ 線の全吸収量 $\int y(x)dx$ は試料中の全 Fe^{57} 量に対応しており、各々の相の中にあるFe原子の個数の比は(2)式において二つの相におけるメスbauer・フラクションの値が等しい。すなわち A_0, A_1, A_2 が単純に Fe^{57} 原子数に比例していると仮定すると、個々のローレンツ型吸収線の面積比で与えられる。また、メスbauer・フラクションの値が違う場合はその値の比の逆数を面積比に乗ずることによって補正すればよい。

今、平衡状態で2相が共存する場合、第1相中のFe原子濃度を C_1 、第2相中のそれを C_2 とし、単位体積当りの第2相中に存在するFe原子と第1相中に存在するFe原子との個数の比を r とすると、合金全体のFe原子濃度 C_0 は簡単な計算によって次式で与えられる。

$$C_0 = C_1(1+r)/(1+C_1/C_2 \times r) \quad (3)$$

合金試料中のFe原子濃度 C_0 がわかった二つの試料を用いて r の値を(2)式で与えられるメスbauer・スペクトルの面積比から求めると、第1相および第2相中のFe濃度を求めることができる。

III. 実験方法および結果

99.999% Alと Fe^{57}O_3 を水素還元することによって得た金属 Fe^{57} 粉末から、組成0.01~0.05 at% FeのAl-Fe合金を高純度アルミナをつぼを使用して溶製し、試料を切り出した。Al板による14.4 keVの γ 線の有効透過強度と Fe^{57} 原子の試料単位面積当り個数との積が最大となる0.5 mm厚の合金試料を、メスbauer効果の吸収体として最も適当な試料厚さとして用いた。

試料を650°Cで溶体化処理後450°C以上の種々の温度で30日間保持し、室温でのメスbauer効果の吸収体として測定した。 γ 線源としては常に純銅薄膜中にドーブされた Co^{57} を用いた。各試料中に含まれる Fe^{57} 量の分析はメスbauer効果測定後JISの吸光分析によって行なわれた。

Fig.2に示すように、組成Al-0.01 at% Fe合金の試料を650°Cで溶体化処理を行なった場合のスペクトルとしてはAl中に固溶したFeの状態を示す1本のピークが観測され、その試料を450°Cで30日間保持した後のスペクトルでは、1本のピークと第2相中のFeの状態を示すパターンが重なって生じることが認められた⁽²⁾⁽⁴⁾。Fig.2における二つのスペクトルの一定測定条件での Fe^{57} による γ 線共鳴吸収率はいずれも $0.3 \pm 0.1\%$ であった。同じ試料を熱処理を変えて一定の条件でメスbauer

Fig.2 Typical Fe^{57} Mössbauer spectra obtained from a Al-0.01 at% Fe
(a) quenched specimen
(b) annealed specimen

(3) V. V. Nemoshkalenko, O. N. Rasumov and V. V. Gorskii : phys. stat. sol., **29** (1968), 45.

(4) R. H. Bush, C. A. Stickels and L. W. Hobbs : Scripta Met., **1** (1967), 75.

アー効果を測定した結果、スペクトルの形は変わっても共鳴吸収量が誤差範囲内で一定であることが認められた。

このことは第1相中および第2相中におけるメスbauer・フラクションの値が変わらないと考えてよいことを意味している。したがって、以下において第1相中と第2相中におけるメスbauer・フラクションの比を1として、種々の試料のスペクトルにおける2種類の吸収線の面積比より、第2相中および第1相中に存在するFe原子の個数の比 r を求めた。0.01~0.04 at% の Fe^{57} を含む種々の試料を450°C以上の温度で30日間保持した後、得られたメスbauer・スペクトルを計算機で(2)式を用いて解析し、析出相を Al_3Fe として(3)式を用いて計算した結果がTable 1に示された。Fig. 3にこのようにして求めた固体溶解度曲線を従来から用いられているEdgarによる結果⁽¹⁾と比較して示した。

Table 1 Solid solubility limits of Fe in Al at various temperatures

Annealing temperature (°C)	Specimen composition(at%)	Value of r	Solubility limit of Fe in Al (at%)
640	0.031±0.001	0.24	0.0250±0.0008
630	0.031±0.001	0.45	0.0214±0.0007
600	0.031±0.001	0.89	0.0164±0.0005
570	0.036±0.001	2.45	0.0102±0.0003
538	0.019±0.001	1.35	0.0081±0.0004
500	0.010±0.001	0.82	0.0055±0.0005
450	0.010±0.001	3.00	0.0025±0.0003

Fig. 3 The solvus curve in Al-Fe alloy system at Al-rich side

IV. 考 察

1. 固体溶解度曲線の測定

Fig. 3に示された今回のメスbauer・スペクトルを解

析することによって得られた固体溶解度曲線がEdgarらの結果と比較して少し異なっている。メスbauer効果を利用して求めた固溶度は、メスbauer・スペクトルは溶質原子の変化を直接、それだけ取り出して観察しているので、いかに溶質原子が希薄な合金系の場合であっても、その溶質濃度に依存せずに、同じ正確さでもって測定することができる。それに対して、Edgarの実験方法は種々の組成のAl-Fe合金を一定温度で5日間保持した後、室温で電気抵抗の値を測定し、固溶体中の溶質濃度が電気抵抗の値に比例すると、電気抵抗の値が一定となるような試料の組成をもって固溶度としている。しかしこの方法は固溶度測定法として一般的な方法の一つであるが、Fig. 4にEdgarのものとは本研究の実験結果の点をそのままプロットして示したように、Edgarらの実験点ではその電気抵抗値にバラツキが見出されるが本研究の結果はバラツキは極めて少ない。非常に希薄に溶質原子を含んだ試料の溶質原子濃度変化による電気抵抗値の変化は非常に小さく、またその変化が直線的に変化するとするのは近似である。しかも第2相の電気抵抗への寄与を0と仮定しているが、一般にAl-Cu合金のような準安定な析出物あるいは溶質原子集合体が出現する場合は、第2相の電気抵抗値の寄与の方が極めて大きく、一般的ではない。

Fig. 4 Comparison of our result with that of Edgar⁽¹⁾. Triangles are shown as results obtained by the present Mössbauer study

したがって、非常に小さな値しか持たないAl中へのFeの固溶度の測定は、溶質原子の変化を直接観察するメスbauer効果による固溶度の値の方が電気抵抗値の変化が溶質濃度に比例するとする方法よりも、より正確であると考えられる。今回、求められたものは、平衡相として Al_3Fe が存在し、 Al_3Fe と固溶体マトリックスの間の平衡を2本の自由エネルギー曲線で考え、その共通接線の接点として求めた、実際の固溶度の値である。メスbauer・スペクトルの解析より求められる固溶度は、準安定な析出相と固溶体マトリックス間の準安定平衡の場合でも、同様に求めることができ、特に今回のように非常に小さな固溶度を

示す溶質原子 Fe の場合には非常に有効な測定方法である。

2. 固溶に伴う熱力学的諸量の変化

メスbauer・スペクトルの解析から求めた固溶度の値を用いて, Fe 原子が固溶することによるエントロピー変化, エンタルピー変化の値を求め, そのエントロピー変化の値は格子振動をアインシュタイン・モデルで近似したときの Fe の固溶による振動エントロピー変化の値と比較し, エンタルピー変化の値は, 固溶に伴う歪エネルギーの値と比較する。

溶質原子が固溶することによって生じる熱力学的諸量の変化と固溶度の間には, 溶質原子濃度が小さいときには近似的に次の関係式が成立する⁽⁵⁾。

$$\ln x_B = \Delta S_i/k - \Delta h/kT \quad (4)$$

ここに, x_B は原子分率で表わした温度 $T^\circ\text{K}$ における溶質原子の固溶限であり, ΔS_i が溶質原子の固溶による溶質原子についての 1 原子当りの部分エントロピー変化から配置エントロピー変化項を除いたものである。また, Δh はその時の部分エンタルピー変化, そして k がボルツマン定数である。(4) 式を用いれば, $\Delta S_i/k$ は $1/T$ を 0 に外挿したときの $\ln x_B$ の値で与えられ, $\Delta h/k$ は $1/T$ に対する $\ln x_B$ の変化率で与えられる。Fig. 5 は今回の実験で求めた固溶度の値を用いて $\ln x_B$ と $1/T$ の関係を示したものである。この図から, $\Delta S_i/k$ の値は 1.5 ± 0.5 であり, $\Delta h/k$ は 9000°K であった。

Fig. 5 Logarithmic representation of X_B vs. $1/T$

(1) エントロピー変化

Al 中に Fe が固溶することによって生じる振動エントロピー変化の値は, 次のような簡単な考えで評価することが出来る。振動数が ν から ν' に変化した時のエントロピー変化はよく知られているように

$$\Delta S_v = -k \ln(\nu'/\nu) \quad (5)$$

で表わされる。今, 格子振動をアインシュタイン・モデルで近似すると, 各原子の振動数は次の式で表わされる。

$$\nu^2 = 1/(4\pi^2 M) \times \lambda \quad (6)$$

ここに, M は原子の質量を示し, λ はその原子と隣接原子

間の力の定数を表わしている。これらの式を使うと, Fe 原子が Al 原子と入れ代って, 固溶体を作ったときに生じる振動エントロピー変化は次式で示される。

$$\Delta S_v = -\frac{3}{2} k \ln\left(\frac{M_{Al}}{M_{Fe}} \times \frac{\lambda'}{\lambda}\right) \quad (7)$$

λ'/λ は Al-Fe 固溶体中の Fe 原子の回りの力の定数と純 Al 中の Al 原子の回りの力の定数の比である。Al-Fe 固溶体のメスbauer効果におけるアイソマー・シフトの温度変化の測定から, λ'/λ の値として, 0.75 が最も適当であると求められており⁽⁶⁾, その値を用いると $\Delta S_v/k$ は 1.6 であり, 固溶度の値から求めた $\Delta S_i/k$ の値と非常に良い一致を示した。このことから, Al 中に Fe が固溶することによって生じる本質的なエントロピー変化としては勿論, 振動エントロピー変化が主であるが, その振動エントロピー変化の値はアインシュタイン・モデルで評価した値と非常に良く一致している。

(2) エンタルピー変化

溶質原子 1 個の固溶に伴うエンタルピー変化 Δh は (4) 式から

$$\Delta h = kT(1.5 - \ln x_B) \quad (8)$$

で表わされる。 x_B は勿論, 温度 T の関数である。

固溶に伴うエンタルピー変化は歪エネルギーの項で解釈することは出来ないと一般に良く知られている⁽⁷⁾が, 比較のためここで歪エネルギーの値を従来の方法で求め, 自由エネルギー変化として評価すると, マトリックスの剛性率の温度に依存しない項 μ_A^0 を用いて,

$$\Delta h = 6 \mu_A^0 V_B \left(1 - \frac{r_B}{r_A}\right)^2 \quad (9)$$

V_B は安定な固溶体での溶質原子の体積であり, r_A^0, r_B は純 Al での Al 原子の半径および Al 中に固溶した状態の Fe 溶質原子の半径である⁽⁸⁾。 $\mu_A^0 \approx \mu_A = 0.271 \times 10^6 \text{ kg/cm}^2$ ⁽⁹⁾, $r_B = 2.6$ 原子単位⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ の値を用いて計算すると $\Delta h/k$ の値は 2200°K であった。この値は実際の固溶度から求めた 9000°K の値の約 $1/4$ であり, Al 中への Fe の溶解熱の中で歪エネルギーの寄与はこの程度にしかすぎないことがわかった。

V. 総 括

非常に少量の Fe を含む合金での Fe の固溶度を測定するには溶質原子である Fe⁵⁷ の示すメスbauer・スペクト

(6) S. Nasu, M. Nishio, Y. Tsuchida, Y. Murakami and T. Shinjo : J. Phys. Soc. Japan, **20** (1969), 1363.

(7) R. A. Oriani : Acta Met., **4** (1956), 15.

(8) J. W. Christian : The Theory of Transformations in Metals and Alloys, Pergamon Press, (1965), 188.

(9) K. A. Gschneidner, Jr. : Solid State Physics, Vol. 16, edited by F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York, (1964), 275.

(10) J. M. Brettell and A. J. Heeger : Phys. Rev., **153** (1967), 319.

(11) G. M. Hood : Phil. Mag., **21** (1970), 305.

(5) J. F. Freedman and A. S. Nowick : Acta Met., **6** (1958), 176.

ルの解析を行なえば、その値は正確に求めることができる。0.01~0.04at% の Fe^{57} を含む Al-Fe 合金試料を用いて、Al 中への Fe の固溶度をメスバウアー・スペクトルを解析する方法で求め、Edgar らの値とも比較して示した。求めた固溶度の値から Al 中に Fe 原子が固溶することによって生じる本質的なエントロピー、エンタルピー変化の値を求め、それぞれ $\Delta S_i/k$ は 1.5 ± 0.5 , $\Delta h/k$ は 9000°K であった。エントロピー変化はアインシュタイン・モデル

を用い、メスバウアー効果の他の結果の値を用いて計算した振動エントロピー変化の値と良い一致を示した。エンタルピー変化は固溶に伴う歪エネルギーの値を計算し、その値との比較を試みたところ、歪エネルギーの寄与は全体の約 $1/4$ となった。

最後に、本研究に使用した計算機は京大計算センター HITAC-5020 であったことを附記します。