メスバウア効果による格子欠陥と合金元素との相互作用の研究

石 田 洋 一* 小 沢 孝 好**

1. 緒 言

メスバウア効果が格子欠陥という原子的尺度の構造を解析するうえで有用なことは、はやくから意識され、すでにいくつかのレビューが書かれている^{(1)~(5)}。しかし、そこに紹介された研究は金属中の格子間原子、あるいは非晶質状態の研究のように格子欠陥としては典型的とはいえないものの研究が主で、原子空孔、転位、結晶粒界など金属結晶の基本的な格子欠陥を扱った研究はあまりない。この原因はいうまでもなく、これら格子欠陥の結晶中の濃度が一般にひくいためである。ふつう格子欠陥とかかわりをもたないメスバウア核の割合が9割をこえるとスペクトル解析の精度は著しく低下する。メスバウア効果で格子欠陥を解析できるためには、(1)メスバウア核と格子欠陥との相互作用が十分つよいこと、と(2)試料中の平均濃度が ppm の程度でも測定ができること、とが必要条件である。このうち前者はこれを満足する適当な合金系を選択すればよいが、後者はメスバウア同位元素の濃度を自然比よりたかくしたものを用いるくらいでは不十分で、試料に線源元素を含ませる方法(線源実験)や照射欠陥のように試料表面近くに集中する格子欠陥に対しては、メスバウア γ 線のかわりにでてくる内部転換電子を計測する方法(散乱実験)などなんらかの工夫が必要であった。研究が遅々としてはかどらなかったのはやむを得なかったといえよう。しかし最近、これらの工夫が実って、おくればせながら格子欠陥とむすびついたメスバウア原子の状態を調べた研究が学会誌に載るようになった^{(6)~(18)}。ほとんど毎年開催される国際会議^{(19)~(23)}の分科会としても次第に重きをなすようになった。そこで、最近、この分野で私たちの研究室でおこなわれた研究^{(24)~(28)}を例にとって、どのような工夫が

成功をおさめたかを示し、この分野の研究の現状を紹介することにする。

2. メスバウア効果で測定されるもの

研究紹介に先だって、まず、一般的にメスバウア効果でどういう情報が得られるか、まとめてみる。メスバウア効果の基礎的事項については、これまで数多くの集録がなされてきたし^{(5)(29)~(38)}、佐野のよくまとまった教科書⁽³⁹⁾⁽⁴⁰⁾があるので、ここでは簡単に測定される物理量を表示するに止める。メスバウア・スペクトルから得られるパラメーターは、次元的にかんがえて共鳴吸収位置、吸収断面積、スペクトルの半値幅およびスペクトル分裂の4種類に大別できよう。表1はこれらのパラメーターから得られる情報を分類したものである。メスバウア核周囲の電子論的、格子力学的、あるいは原子拡散に関係した情報を得ることができる。

表1 メスバウアスペクトルから得られる情報。

パラメーター	名 称	情 報
共鳴吸収位置	アイソマーシフト	核位置における s 電子密度
	二次ドップラーシフト	核の熱振動平均二乗速度
吸収断面積	無反跳分率	核の熱振動平均二乗変位
スペクトル幅	拡散による幅広がり	核の熱飛跳頻度
スペクトル分裂	四重極子分裂	電荷分布の非対称性
	磁気分裂	核位置における内部磁場

まず、メスバウア共鳴吸収位置であるが、アイソマーシフトは核位置における電子と、原子核とのクローン相互作用によって生ずるから核位置における電子密度 $|\psi(0)|^2$ と原子核の体積(半径 R)とに比例する。したがって核の基底準位および励起準位の半径の差を ΔR とし

* 東京大学助教授；生産技術研究所

** 東京大学研究生；生産技術研究所

Mössbauer Investigation on the Interactions between the Lattice Defects and Alloy Elements; Yoichi Ishida, Takayoshi Ozawa (Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Tokyo)
1978年6月9日受理

て取扱うとアイソマーシフト δ_I は次式で書くことができる。

$$\delta_I = K \cdot \Delta R / R (|\phi(0)|_S^2 - |\phi(0)|_A^2) \quad (1)$$

ただし、 K は定数、 S と A は線源および吸収体を意味する。これから間接的にメスバウア核周囲の結合状態を知ることができる。

次に、2 次ドップラーシフトはメスバウア γ 線の放出・吸収の際に相対論的理由で γ 線のエネルギーに相当する質量の増減があり、これが原子核の熱振動エネルギーを増減させ、この影響でメスバウア γ 線のエネルギーが ΔE_x だけ変化する効果で、次式で記述される。

$$\Delta E_x = -\langle v^2 \rangle / 2c \quad (2)$$

ただし $\langle v^2 \rangle$ は原子核の熱振動の平均自乗速度である。熱膨張などによるアイソマーシフトの温度依存性はこの項とくらべると小さい。

無反跳分率 f はメスバウア共鳴すなわちフォノン励起せずに γ 線を放出・共鳴吸収する確率で X 線回折と同様に次式で表示できる。

$$f = \exp(-4\pi^2 \langle x^2 \rangle / \lambda^2) \quad (3)$$

ここで λ は γ 線の波長、 $\langle x^2 \rangle$ は原子核の熱振動による平均自乗変位である。

一方、スペクトル幅おもに影響するのは原子拡散である。Singwi と Sjölander によれば⁽⁴¹⁾ 高温側でメスバウア原子が 1 つの格子位置にとどまる平均時間 τ が小さくなり、原子核の励起寿命 τ_0 の程度になるとこの核から放出されるメスバウア γ 線に位相の乱れがおこり、スペクトルの半値幅 Γ が不確定性原理から期待される値より $\Delta \Gamma$ だけ増加する。

$$\Delta \Gamma = (2\hbar/\tau)(1-\alpha) \quad (4)$$

ただし、 $\alpha = \int e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} h(\vec{r}) d\vec{r}$ 、 $h(\vec{r})$ は原子が 1 回の飛躍で $\vec{r}=0$ から $\vec{r}=\vec{r}$ に移る確率である。これから熱拡散頻度が測定される。

つぎに、四重極子分裂は原子核位置における電荷分布の球対称からのずれによって生ずる。球対称なとき縮退していた核のエネルギー準位が核スピンとの相互作用の結果 ΔE_Q だけ分裂するもので次式で示される。

$$\Delta E_Q = \frac{1}{4} e Q V_{zz} \left\{ \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right\} \quad (5)$$

ただし V_{zz} は電場勾配 ($\partial^2 V / \partial z^2$)、 θ は電場勾配の主軸と核スピンとのなす角度である。

最後に、磁気分裂はメスバウア核自身のもつ電子による内磁場 B_{INT} により核レベルがゼーマン分裂するためのもので、電子のスピン分布が周囲の原子の磁場により影響されるという間接的原因でこの内部磁場が生じている。

$$\Delta E_M = B_{INT} \mu (I_z / I) \quad (6)$$

ただし、 μ と I はそれぞれ原子核の磁気モーメントとスピン数、 I_z はその z 方向成分である。

測定されるものがスペクトルという 1 次的情報であることをかんがえるとき、このように数多くの物理量が測定されるということは反面、測定したスペクトルの解釈に細心の注意を払う必要のあることを意味している。測定温度をかえるだけでなく、磁場を操作したり、静水圧を加えたり、スペクトルの結晶方位による違いを調べるなど測定条件をかえて比較検討することが対策として重要である。透過電顕など他の手法を併用して解析することも大切なことはいうまでもない。

3. メスバウア効果による微量分析

格子欠陥のように濃度のひくい構造とメスバウア核との相互作用を解析するためには後者の濃度もひくくなくてはならない。格子欠陥研究における最大の問題はここにある。メスバウア効果実験法は表 2 に示すように急速に多彩になっているが、微量分析の面から注目されるのは、(1) 線源実験と、(2) 共鳴散乱内部転換電子測定との 2 つである(図 1)。ここではこの 2 方法に絞って説明する。

表 2 メスバウア効果実験法。

実験法の種類	関連した特殊な実験
透過	吸収体実験 線源実験
散乱	γ 線測定 内部転換電子測定
法	メスバウア回折 エネルギー分離による表層分析

図 1 メスバウア効果実験法。

(1) 線源実験(source experiment)

試料を吸収体とする吸収体実験とメスバウア線源核を直接試料に含ませて、これを線源として測定する方法とは試料が線源になるか吸収体になるかが違うだけで実験装置には大きな違いはない。しかし吸収体実験ではメスバウア核の濃度が低下しても検出器の負担が軽くはならないのに対し、線源実験ではバックグラウンドさえおさえれば S/N 比は保持できるので検出感度がよい。

^{119}mSn や ^{57}Co の場合、試料中の濃度が 10^{-8} 程度あればそのスペクトルを測定できる。これに対し吸収体実験では ^{119}Sn や ^{57}Fe (自然な存在比がそれぞれ 8.58%, 2.19%) を富化して用いても 10^{-4} 程度の濃度が必要である。放射能強度は半減期に反比例するから短半減期の核種を利用すれば線源実験の検出限度はさらによくなる。微量分析という点で他の手法の追従を許さぬ長所がここにある。試料中の格子欠陥の上限濃度は空孔や転位や粒界と直接関係する原子数をそれぞれ 1 原子、1 原子の柱、1 原子の層と仮定するといずれも 10^{-4} の程度であるからメスバウア核が格子欠陥とつよく相互作用するかぎり線源実験で検出することはけっしてむつかしくはない。線源実験は微量の線源を試料に添加するので散失・汚染の防止に一定の注意が必要であるが、いったん試料ができあがると、吸収体実験のように試料をメスバウア γ 線の透過する厚さ(半価層 $\approx 50 \mu\text{m}$)にする苦労はないし、低濃度だから自己共鳴吸収による幅広がりのないスペクトルを測定できる。このことは原子拡散によるスペクトルの幅ひろがりを測定する場合には特に有利である。注意すべきは線源核が変換したことによる後遺効果(ホットアトム効果)であるが、金属結合では電子再分布の緩和時間が $10^{-11} \sim 10^{-12} \text{ s}$ と励起寿命の 10^{-4} 倍短いのでほとんどの現象は収まっていると考えられている。とはいえ、コインシデンスメスバウア効果で無反跳分率の時間依存性が見出されたり⁽⁴²⁾、内部磁場が ^{57}Fe のそれであっても ^{57}Co 線源核の周囲の原子の配列を反映しているなど広い意味の後遺効果はなくなっているわけではない。核変換の際の反跳エネルギーが大きいメスバウア核の場合には反跳効果など問題がある。それ自身各種の興味深い情報を提供しているわけであるがここでは取扱わない。

線源実験では、線源試料をクライオスタットや炉の中にいれるので標準吸収体の方を振動させる。そのために市販の装置に手を加える必要がある。試料からくるメスバウア γ 線の強度が弱いから、検出器としてはバックグラウンドのひくい半導体検出器が有利である。

(2) 共鳴散乱内部転換電子測定法⁽⁴³⁾⁽⁴⁴⁾

透過法ではメスバウア γ 線の共鳴吸収による強度の低下を測定しているが、励起解消の際に放出されるものを測定してもスペクトルを得ることができる。これを共鳴散乱法という。スペクトルは後述する実例で示すように透過法とは逆に共鳴位置に極大が生ずる。透過法と比較して強度は低下するが、検出器の負担が減るから S/N 比はむしろ向上する。測定する放射線としてはメスバウア γ 線のかわりに放出される内部転換電子、あるいはこれ

図2 メスバウア核 ^{119}Sn に γ 線が吸収されて後の崩壊過程。

に伴い2次的に放出されるX線やオージェ電子を測定してもよい。図2は ^{119}Sn につきこれら放射線の放出割合を示したものである。メスバウア共鳴をおこす低エネルギー γ 線遷移は一般に内部転換電子を放出する割合が γ 線のそれより大きいし、試料中の飛程が 300 nm 程度と短いから照射欠陥のように試料表面近くに集中した格子欠陥とメスバウア核との相互作用を調べるうえで有利である。2次電子線源となるメスバウア核が表面近くのものに限られるために、試料内でくりかえし共鳴吸収されるために生ずるスペクトルの幅ひろがりも少ない。エネルギー分析すると試料表面からの深さに応じた濃度分布を非破壊的に測定することも可能である⁽⁴⁵⁾⁽⁴⁶⁾。透過法とちがい薄板試料にする必要がないことも有利である。

この実験のカギは検出器にある。放出される電子の飛

図3 共鳴散乱内部転換電子測定装置。

程が短いので検出器内に試料を入れ γ 線は外から照射するかたちになる⁽⁴⁷⁾⁽⁴⁸⁾(図3)。このため遮蔽がよく、バックグラウンドは入射 γ 線が試料表面にひきおこす光子だけにすることができる。透過法より検出感度がよい。検出器の負担が透過法より小さいので、強い線源を使用して低濃度の試料を測定することができる。問題は現在使用されているガスフロー 2π 比例計数管はその感度に温度依存性があることで、He-10% CH₄ ガスを用いるかぎり液体窒素温度以下では使いにくい。

以下に実例として、これらの手法による、(1)焼入れ空孔およびその集合体、(2)照射欠陥、(3)結晶粒界の3種類の格子欠陥についてメスバウア核との相互作用を調べた実験を紹介する^{(24)~(28)}。いずれも筆者の研究室で最近おこなわれたものに関係している。

4. 焼入れ空孔およびその集合体とメスバウア核との相互作用

焼入れ空孔およびその集合体が、合金の時効挙動を支配する基礎的構造でありその研究が、とくにわが国において格子欠陥研究の主流をなしてきたことは今さら述べるまでもないことであろう。この研究において主要測定手段となっている電気抵抗は、時効初期の変化を敏感に反映する優れた手法であるが、格子欠陥の種類や特定の不純物原子と結合しているか否かに関する情報を提供してはくれなかった。メスバウア効果はこのように従来の手法からはひきだせなかった情報を与えるものとして、その初期から期待されたが、その進展は遅く1973年Janot と Gilbert⁽⁶⁾が急冷時効したアルミニウム中の⁵⁷Fe のスペクトルに333 K 附近で半値幅の増大を見出したのが最初といえよう。彼らはこの幅ひろがりの原因

を⁵⁷Fe の場所に転位ループが核生成するためであるとして説明したが、これはループの生成温度からかんがえて疑問で、実際、市野瀬ら⁽²⁸⁾は焼入れ条件をかえてマトリックス中に転位ループのみ存在する試料と、ポイドのみ生成するものを作成し、どちらにも同様な半値幅の増加がみられることを示した。一方、試料急冷速度を10⁵ K/s まで引き上げたところ空孔にトラップされた鉄のそれとみられるあたらしいスペクトルを見出した。このスペクトルは固溶鉄のそれとくらべ小さいので、時効挙動はともかく熱振動や熱拡散定数を測定するには十分でない。それで佐々らは⁽²⁹⁾、5 $\times$ 10⁻⁸ 程度の⁵⁷Co を含むアルミニウムを作成し線源実験によりこのスペクトルの性質を調べた。図4はこの1例であるがAl-⁵⁷Fe と同じ位置に吸収が生じており、空孔拡散の活発になる233 K 以上の温度での時効で成長し、分解がおけると

図4 ⁵⁷Co を微量添加したアルミニウム薄板の急冷・時効によるメスバウアスペクトル変化。

される 313 K 以上の温度での時効で消滅している。この間ピーク位置が 0.24 mm/s で変化しないことから空孔と ^{57}Co との結合した構造が特定のものであること、またその位置が Al- ^{57}Fe 系のそれと一致することから ^{57}Co の崩壊に由来する種々の後遺効果が無視できることが推論される。いったん、このような状況の試料さえ手に入れることに成功すれば、これを解析することにより空孔に関しこれまで望みうべくもなかった数々の直接的情報、たとえば電子状態、格子振動、原子拡散頻度などが測れると期待される。合金の時効挙動に関しても同様で、たとえば近時論争の種となった Al-Cu 合金の時効遅滞に対する錫の効果が錫原子による焼入空孔のトラップにあるとする説⁽⁴⁹⁾と、この差が単なる銅固溶度の錫濃度依存性にあるとする反論⁽⁵⁰⁾に対してひとつの手がかりを提供した⁽²⁸⁾。すなわち急冷のままでは Al-Sn 合金と全くかわりなかった Al-Cu-Sn 合金の錫のスペクトルが 333 K 時効で全く異なった幅ひろいものに変化し、銅原子と錫原子とが何らかの相互作用をしていることが想定されたからである。そうだとするとこの合金の時効遅滞を単純に錫原子による空孔のトラップだけで説明することは正しくないことになる。ただしこの実験は錫による空孔トラップの不在を言いたてたものでないことはいまでもない。急冷した Al-Sn 合金のスペクトルは時効によりたしかに変化しており錫空孔対の存在を推論させるものである⁽⁵¹⁾。

5. 照射欠陥のメスバウア解析

照射欠陥は原子炉壁材料の基礎的知見として、また半導体デバイス製作上さげられない問題として、最近とくに重視されているもので、活発な研究がなされている分野であることは、あらためて述べるまでもないであろう。メスバウア効果による研究も最近盛んで国際会議における発表もこれが数多い⁽²¹⁾。

実験は 2 種類にわけることができる。(1) メスバウア核を試料に打込んでそれがどういう状態になるかを解析するものと、(2) あらかじめ合金元素としてメスバウア核を試料に入れておき、照射欠陥との相互作用を調べるタイプの実験とである。前者は照射プロセスにより直接に関与する実験といえるが、打込まれた原子の止まるところは格子点位置であることが多く、必ずしも照射欠陥を解析するのに適しているわけではない。両者比較するところにむしろ意義があるといえよう。照射欠陥は電子線、中性子、重イオンなど打込まれるものの種類とエネルギーによって、またそ

のときの温度によって異なったものが生じ、一見結果が複雑である。したがって、空孔の動きが阻止される液体ヘリウム温度で照射する^{(10)~(12)}とか、特定の照射欠陥しか生じないように照射エネルギーを臨界まで下げる、同一合金系で様々な条件で実験して比較する、あるいは照射条件を固定して注入イオンの種類だけを系統的にかえて調べる⁽⁵²⁾など、なんらかの体系的取扱いが不可欠である。欠陥の量は照射の場合、比較的楽にふやすことができるが、重イオンなどは欠陥が試料表面近くにのみ生ずるので上述した内部転換電子測定法が有効である。図 5 はアルミニウムに ^{57}Fe を照射した例であるが、バックグラウンドがひくい透過法にくらべスペクトルの質がよい。1 対のピークは Sawicki らが報告しているもの^{(16)~(18)}と似ているが、その時効挙動は同じでなく Sawicki らの主張する四重極子分裂をもったサイトのランダム分布という単純な説明は Al- ^{57}Fe 系に関しては問題がある。すでになんらかの規則化が生じてしまっている。

照射実験の大部分は、しかし、メスバウア核を含む合金に対する照射である。アルミニウム- ^{57}Co 系では、Vogl らによる中性子と電子線の実験がよく知られているが^{(10)~(12)}、中性子照射直後小さかった右側のスペクトルが格子間原子の移動するといわれている温度 41 K で

図 5 アルミニウムに注入した ^{57}Fe のメスバウアスペクトル。(a)は内部転換電子測定、(b)は同じ材料を 36 枚重ねて透過法で測定したもの。

成長し、空孔が移動する温度 260 K で消滅している。上述した佐々ら⁽²⁹⁾のイオン打込実験と比較してみると興味深い、格子内原子と空孔とのちがいはあるにしても全く相似な過程をたどっていることが示される。Voglらはこのスペクトルの強度の測定温度依存性を固溶した⁵⁷Coのそれと比較し、格子内原子をトラップした⁵⁷Coが大きい振幅で格子振動していることを見出し、これをアルミニウム面心立方晶の中央附近にいる⁵⁷Coが安定な6個のサイトの間をゆれ動いているだけであるとして解釈した⁽¹¹⁾。このような解釈がはたして妥当かどうか、2次ドップラーシフトや単結晶による測定など、これを判定する実験がいろいろ考えられ、今後あきらかにされるであろう。

6. 結晶粒界に偏析したメスバウア核の状態分析

結晶粒界の諸性質は材料に微量に含まれる不純物元素がここに偏析しているか否かで著しく違う。固溶度のひくい不純物元素の場合、ppm 程度の含有でも十分単原子層程度の偏析を粒界にひきおこしうのだから微量でも影響するのはむしろ当然であるが、それだけに偏析元素が如何なる結合状態にあるかは重要な意味をもつ。オージェ分析などで偏析した元素の種類と粒界における濃度が測定されればそれで十分ではないかという立場は、たとえば脆化が粒界に偏析した脆化元素の濃度では、一義的に説明できないという最近の報告⁽⁵³⁾にこたえることができない。オージェのような表面分析手法では解析時に問題の弱い結合鎖が切れてしまっている。この問題はエネルギー分析の精度があがればあがるほど深刻になるであろう。メスバウア効果のように非破壊的に金属試料内部の情報をひきだす手段が必要である。

メスバウア効果による粒界研究は、しかし、筆者のグループのもの^{(24)~(27)}以外にはほとんど見当たらない。Bokshtein ら⁽⁵⁴⁾がニッケル多結晶試料の表面に⁵⁷Feをドープした実験報告が知られている程度である。この実験はドープ温度が 973 K とたく、固溶度が十分大きい合金系であるところからみて粒界近傍の母相にひろく濃度勾配をもって偏析した状態を分析していたと考えられ、粒界にそって配列の著しく乱れた層の結合状態を解析しているものではない。これに対し、筆者のグループはアルミニウム合金に対する¹¹⁹mSn など固溶度がひくい合金系を選び¹¹⁹mSn 濃度が 10^{-8} 程度、粒界を単原子層とかがえキャリア濃度を 10^4 としても粒界濃度が数%の状態では分析している。濃度の問題は粒界構造が偏析元素の濃度で変化するため重大である。通常の試料を吸収体とする実験は富化した¹¹⁹Snを用いてもスペクトルが弱すぎるのか、あるいは粒界が¹¹⁹Snの厚い層

でおおわれた状態にしなければならないのでためである。¹¹⁹mSnは壊変しても化学種をかえないし、一般に粒界拡散定数が母相元素のそれより何ケタも早く、母相に侵入せずに拡散することが、鉄合金などでも知られている⁽⁵⁵⁾。アルミニウムにとっては未来の製錬法とも関係があるし⁽⁵⁶⁾、鉄鋼にとっては焼戻し脆化をひきおこす元素のひとつとして興味をもたれている元素である。ここでは紙面の関係で最近の成果である純鉄粒界に偏析した錫の解析を実例⁽²⁷⁾としてとりあげることにする。

この実験には粒界上に¹¹⁹mSn原子がつよく偏析した試料が得られていることが前提になるが、写真1はこれの証拠の1つとなるものである。純鉄表面に¹¹⁹mSn線源液を滴下し、乾水素気流中 637 K で焼鈍し拡散させた後、電解研磨で表面層を除去し、圧着法で作成したオー

写真1 純鉄の粒界にそって優先拡散した¹¹⁹mSnのオートラジオグラフ。

トラジオグラフである⁽⁵⁷⁾。¹¹⁹mSnからの内部転換電子のエネルギーは約20 keV でフィルム中の飛程が2.5 μmもあるため幅ひろくみえるが、偏析が粒界上数原子層に限られていることが同様な条件で錫をドープしてオージェ分析した結果⁽⁵⁵⁾⁽⁵⁸⁾から結論されている。図6はこのようにして¹¹⁹mSnを表面からドープした電解鉄から得た錫のメスバウアスペクトル(室温)である。試料は厚さ0.2 mmの薄板にしてから水中で通電加熱し1273~1573 Kに急熱・急冷して α - γ 変態により粒径3 μm程度の細粒試料にしてある。図6(a)にみられる磁気分裂は鉄に固溶した錫のそれ⁽⁵⁹⁾⁽⁶⁰⁾と一致している。これに対し673 Kでドープした試料(b)ではほかに中央部につよい吸収がある。この試料の表面を15 μm電解研磨除去したのが(c)で固溶のスペクトルが消失し、中央の吸収だけになった。このドープ条件では体拡散距離は $\sqrt{Dt} \approx 0.1 \mu\text{m}$ だから消失したのは試料表面から体拡散で入った錫によるスペクトルとみられる。残ったスペクトルは液体ヘリウム温度で測定しても磁気分裂を示さず金属間化合物にはなっていないことがわかる⁽⁶¹⁾。固溶錫の内部磁場は錫濃度とともに急激に減少し、外挿すれ

図6 微細粒電解鉄の粒界にドーブした ^{119m}Sn のメスバウアスペクトル。
(a) 973 K で40時間, (b) 673 K で89時間, (c)は(b)の表面を $15\mu\text{m}$
取除いた材料のスペクトルである。

ば20%附近で消滅するから⁽⁵⁹⁾⁽⁶¹⁾, 金属間化合物とちがいが粒界のように規則構造をもたない場所では, 単原子層程度の錫層が形成しはじめると内部磁場が消失するものと考えられる。内部磁場の消失には第3元素が関与しているかもしれない。たとえばGibb⁽⁶²⁾によれば Fe_3Sn と Fe_3C とはいずれも内部磁場をもつのに Fe_3SnC のSnは内部磁場をもたない。吸収位置は固溶錫のそれよりわずかに(0.1 mm/s)高速側で, 核位置におけるs電子の密度は固溶錫のそれよりわずかにたかだけである。共有結合性のつよい状態にあることがわかる。半値幅は0.42 mm/s, 自然幅より40%程度ひろいが, この程度の幅ひろがりアルミニウム合金の粒界にもみられる⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾。その原因は粒界の原子位置によって核位置のs電子密度が異なるためか, 非対称位置にあるために四重極子分裂を示しているためか, はっきりしない。このスペクトルは測定温度をあげると無反跳分率の低下とともに小さくなる。中心位置も2次ドップラーシフトを反映して高温のスペクトルほど低速側に寄ってくる。

これらの熱振動の影響を上述の式(2), (3)にデバイモデルを用いて計算すると吸収断面積の変化からは268 K, 吸収位置シフトからは272 Kというデバイ温度が低温側で得られる。粒界上の錫の熱振動がデバイモデルによくあったスペクトルをもっていること, また鉄中に固溶した錫原子のそれ(305 K)と比較して結合の強

さは力定数にして6%程度弱くなっているにすぎないことが結論された⁽²⁷⁾。この近似は室温以上では非調和振動項の寄与があるため適用できないが, 600 K以上では熱拡散に由来する半値幅の増加がみられた。上述したように線源実験では試料厚さによる半値幅の増加がないため半値幅の測定精度がよい。この勾配から拡散の活性化エネルギーが96.6 kJ/molと求まり熱飛跳頻度のもうひとつの項である活性化エントロピー項 $e\Delta s/k$ がほぼ1の程度であることが結論された。粒界拡散のエントロピー項が実験的に評定できるというのは, この手法の特徴のひとつといえよう。拡散定数自体は測定できないが,

オーグジュ分析の結果を代入する⁽⁵⁵⁾と D_0 は 10^{-2} 程度となる。また活性化エネルギーはオーグジュ分析の結果と一致している。図6には左側に小さな吸収があらわれているが, このスペクトルは600 K以上で出現し, いったん生ずると温度を下けても消失しない。この吸収はその位置からみて4価のイオンになった錫のそれで, 結合の相手は多分酸素イオンであろう。炉の雰囲気は乾燥アルゴンであったために酸化したものと考えられる。この吸収は水素流中で焼鈍すると生じない。純鉄は酸素により脆化することが知られているが, 純鉄の脆化はこのようなイオン結合生成によるものかもしれない。イオン結合のピークはドーブ処理をかえるとときどきあらわれているがFe-Mn, Fe-Ti合金では生じなかったところからみて⁽⁶³⁾鉄鋼の脆化原因ではないと考えられる。粒界理論の側からみると, この試料は細粒でさまざまな粒界を含んでいることが問題である。そこで特定の粒界を含む薄い双結晶を蒸着法で作成しその間に ^{57}Co や ^{119m}Sn をはさみこんだ試料にしてスペクトルの粒界構造依存性を調べる仕事を現在すすめている。

7. おわりに

以上, 格子欠陥と不純物元素との相互作用のメスバウア効果による解析に関し, 筆者の研究室でおこなわれた実験を例にとって紹介した。紙面の関係でテーマを3つに限定したが, この分野はとくに照射欠陥に関し, 盛ん

な研究がすすめられており、注目すべき分野となっているといえよう。多くの研究者の研究への参加が望まれる。

この文で紹介した諸研究を分担した現および元大学院学生、市野瀬 英喜、佐々 紘一、梅山伸二、谷脇雅文、後藤 博の諸氏に感謝する。またこの研究を可能にした加藤正夫名誉教授、利用させていただいた東大アイソトープ総合センター、および共同研究をさせて下さった東大原子核研 金子教授、京大原子炉実験所 吉田博行博士の好意に感謝する。

文 献

- (1) U. Gonser : *Vacancies and Interstitials in Metals*, Ed. by A. Seeger, D. Schumacher, W. Shilling and J. Diehl, North Holland, (1970), p. 649.
- (2) G. K. Wertheim : *The Electronic Structure of Point Defects as Determined by Mössbauer Spectroscopy and Spin Resonance*, Ed. by G. K. Wertheim, A. Hausmann and W. Sander, North Holland, (1971), p. 222.
- (3) G. Vogl : *J. de Physique*, **35**, C-6 (1974), 165.
- (4) F. E. Fujita : *Progress in the Study of Point Defects*, Ed. by M. Doyama and S. Yoshida, Tokyo Univ. Press, (1977), p. 71.
- (5) 井野博満 : 応用物理, **41** (1972), 735.
- (6) C. Janot and H. Gilbert : *Phil. Mag.*, **27** (1973), 545.
- (7) C. Janot and H. Georges-Gilbert : *J. Phys.*, **F7** (1977), 231.
- (8) S. Nasu and Y. Murakami : *Phys. Status Solidi*, (b), **46** (1971), 711.
- (9) W. Mansel, G. Vogl and W. Koch : *Phys. Rev. Lett.*, **31** (1973), 359.
- (10) G. Vogl, W. Mansel and W. Vogl : *J. Phys.*, **F4** (1974), 2321.
- (11) G. Vogl, W. Mansel and P. H. Dederichs : *Phys. Rev. Lett.*, **36** (1976), 1497.
- (12) W. Mansel and G. Vogl : *J. Phys.*, **F7** (1977), 253.
- (13) K. O. Sørensen and R. M. J. Cotterill : *Acta Met.*, **22** (1974), 1331.
- (14) J. Y. Dekhtyar, P. S. Nizin and R. G. Fedchenko : *Fiz. Metal. Metalloved*, **27** (1969), 431.
- (15) J. B. Ward : *Scripta Met.*, **9** (1975), 1211.
- (16) J. Sawicki, B. D. Sawicka, S. Lazarski and E. Maydell-Ondrusz : *Phys. Status Solidi* (b), **57** (1973), K 143.
- (17) J. Sawicki, B. D. Sawicka, J. Stanek and J. Kowalski : *Phys. Status Solidi* (b), **77** (1976), K 1.
- (18) B. D. Sawicka, J. Sawicki and J. Stanek : *Phys. Lett.*, **A 59** (1976), 59.
- (19) J. de Physique, **35**, C-6 (1974), Bendor, 1~704.
- (20) *Proc. Int. Conf. Mössbauer Spectroscopy*, Cracous, (1975).
- (21) J. de Physique, **37**, C-6, (1976), Corfu, 1~952.
- (22) *Proc. Int. Conf. Mössbauer Spectroscopy*, Bucharest, (1977), 1.
- (23) J. de Physique, **39**, Colloque, (1978), Kyoto. 印刷予定.
- (24) Y. Ishida and T. Ozawa : *Scripta Met.*, **9** (1975), 1103.
- (25) 小沢孝好, 石田洋一 : 日本金属学会誌, **40** (1976), 77.
- (26) H. Ichinose, K. Sassa, Y. Ishida and M. Kato : *Scripta Met.*, **11** (1977), 539.
- (27) T. Ozawa and Y. Ishida : *Scripta Met.*, **11** (1977), 835.
- (28) H. Taniwaki, S. Umeyama, Y. Ishida and M. Kato : *Scripta Met.*, **11** (1977), 937.
- (29) 大野和郎 : 日本物理学会誌, **15** (1960), 676.
- (30) 石川義和 : 金属物理, **8** (1962), 21, 65.
- (31) 上坪宏道 : 応用物理, **33** (1964), 862.
- (32) 渡辺 浩, 山本尚夫 : 日本金属学会会報, **3** (1964), 681.
- (33) 伊藤厚子, 大野和郎 : 日本物理学会誌, **22** (1967), 30.
- (34) 伊藤厚子 : 固体物理, **6** (1971), 42.
- (35) 那須三郎, 村上陽太郎 : 日本金属学会会報, **11** (1972), 267.
- (36) 村上陽太郎, 那須三郎 : 日本金属学会会報, **11** (1972), 849.
- (37) 井野博満, 石田洋一 : 金属物理セミナー, **6** (1976), 337.
- (38) 中嶋英雄, 平野賢一 : 材料科学, **13** (1976), 124.
- (39) 佐野博敏 : メスバウアー分光学—その化学への応用, 講談社, (1972).
- (40) 佐野博敏 : メスバウアー分光学概論, 現代の化学シリーズ, 講談社, (1972).
- (41) K. S. Singwi and A. Sjölander : *Phys. Rev.*, **120** (1960), 1093.
- (42) G. H. Hoy : *Mössbauer Effect Methodology*, **6** (1970), 109.
- (43) 遠藤和豊, 佐野博敏 : 表面, **14** (1976), 558.
- (44) 藤岡 学, 山本尚夫 : 核をプローブとする化学物性, 化学同人社, (1977), p. 83.
- (45) T. Toriyawa : *J. Appl. Phys. Suppl.* 2, Part 1, (1974), 733.
- (46) U. Bäverfäst, C. Böhm, T. Ekdahl, D. Liljequist and B. Ringström : *Mössbauer Effect Methodology*, **9** (1974), 259.
- (47) C. M. Yagnik and R. A. Mazak : *Nucl. Inst. & Meth.*, **114** (1974), 1.
- (48) Y. Isozumi, D.-I. Lee and I. Kadar : *Nucl. Inst. & Meth.*, **120** (1974), 23.
- (49) H. Kimura and R. R. Hasiguchi : *Acta Met.*, **9** (1961), 1076.
- (50) 鈴木 寿, 荻野幹宏, 福永和義 : 軽金属, **22** (1972), 576.
- (51) 梅山伸二 : 博士論文, 東大工学部金属材料工学科, (1976).
- (52) G. Weyer, G. Grebe, A. Kettschau, B. I. Deutch, A. N. Larsen and O. Holock : 文献, (21).
- (53) G. C. J. MacMahon, Jr. : *Mater. Sci. Eng.*, **25** (1976), 233.
- (54) B. S. Bokshtein, Y. B. Voitkovskii, A. A. Zhukkovitskii and G. N. Pautkina : *Sov. Phys. Solid State*, **10** (1969), 2948.
- (55) Y. Ishida, F. Iida, N. Koyama and H. Shimizu : *Scripta Met.*, **10** (1976), 1021.
- (56) 増子 昇, 高橋正雄 : 軽金属, **26** (1976), 531.
- (57) 石田洋一, 斎藤秀雄, 森 実, 山本敏行 : 生産研究, **29** (1977), 676.
- (58) M. P. Seal and E. D. Hondros : *Proc. Roy. Soc.*, **A 335** (1973), 191.
- (59) I. Vincze and A. T. Aldred : *Phys. Rev.*, **B9** (1974), 3845.
- (60) D. C. Price : *J. Phys.*, **F4** (1974), 639.
- (61) 小沢孝好 : 博士論文, 東大工学部金属材料工学科, (1978).
- (62) T. Gibb, N. N. Greenwood, B. Mortimer and J. J. McCollm : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33** (1971), 2819.
- (63) 小沢孝好, 小川 進, 石田洋一 : 未発表.