メスバウア分光による高速拡散の研究

吉 田 豊*

1. はじめに

物質中の原子の拡散機構を研究する際、最も重要な情報は、(1)「拡散原子がどこに存在するか?」、(2)「どのようなジャンプ頻度で、どの方向にどれだけの距離(ジャンプベクトル)ジャンプするか?」これらの2点であるといえる。これらのミクロな情報を同時に、しかも原子がジャンプを繰り返しているその温度で与えてくれるのがメスバウア分光である。本稿では格子間原子が重要な役割を演じると考えられる金属中の高速拡散、特にメスバウアプローブであるFeのIVA金属中(Ti, Zr, Hf)での拡散にテーマを絞り、最近メスバウア分光を用いて我々のグループで行なった研究を紹介する。

ところで金属中の高速拡散の典型的な例として、Pt中のAuの拡散があり⁽¹⁾、Au原子はPb原子よりも10⁵倍も速く拡散することが知られている。この系で、放射性同位元素を初めて用いてPbの自己拡散を測定したのは、Hevesy⁽²⁾で、ウィーン大学ラジウム研究所で1920年頃実験が行なわれた。それから約70年経過した現在、奇しくもHevesyが居たその隣の建物で、メスバウア分光を用いて我々は高速拡散の研究を行なっている。

さてトレーサー法による高速拡散の研究に関しては中嶋⁽³⁾による解説がすでにあるので、ここでは具体的な結果の紹介に入る前に、メスバウア分光による拡散の研究に関して述べることにする。

2. メスバウア分光による拡散の研究とは?

メスバウア効果とは「 γ 線の無反跳放射もしくは吸収現象」をいうが、この γ 線が放射されてくる原子核の励起状態の寿命を積極的に利用するのが、メスバウア効果

による拡散の研究に他ならない。つまり原子(⁵⁷Fe)が平均寿命(100 ns)の間にジャンプをするような高温になると、 γ 線の位相がジャンプにより乱され、本来の寿命より短く観測されるようになる。すなわち不確定性原理($\Delta E \cdot \tau \sim \hbar$)からスペクトルの線幅は自然幅よりずっと広がった状態として観測される。逆に線幅増加を測定することからジャンプ頻度が得られるわけである。

メスバウア効果が原子のジャンプ頻度とジャンプベクトルを直接研究する手段として有望であることは、すでにメスバウア効果の発見(1958年)から間もない1960年、SingwiとSjölander⁽⁴⁾により理論的に指摘された。その後60年代後半から70年代にかけて、Mullen⁽⁵⁾やFlinn⁽⁶⁾らにより多結晶を用いて実際に拡散によるスペクトルの線幅増加が観測され、通常のトレーサー法から得られた拡散係数と比較された。メスバウア効果から評価された拡散係数は多くの系でトレーサー法の結果と一致せず、その差をめぐって議論がなされた⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾。その頃我が国においても中嶋と平野⁽⁸⁾によりメスバウア効果の拡散研究への応用に関して解説され、下斗米ら⁽⁹⁾によりFeのSn中の拡散に関する実験がなされた。1970年後半から80年代にかけて、Wolf⁽¹⁰⁾により、モンテカルロ法を用いて、異なるジャンプ機構の下で相関係数がメスバウアスペクトルの線幅にどのように影響されるか検討された。一方実験的には通常の空孔拡散機構が期待される系、たとえばAl中のFe⁽¹¹⁾、Cu中のFe⁽¹²⁾⁽¹³⁾等において、単結晶による線幅増加の結晶方位依存性が測定された。これによりジャンプ頻度のみならず、ジャンプベクトルが決定され、5ジャンプ頻度モデルを用いた解析により、トレーサー法の結果と比較され、良い一致を得た⁽¹³⁾。さらに数々の実験的困難から、従来不可能と考えられていたFe中の自己拡散の研究が、最近 γ , δ 両相において行なわれ、トレーサー法から得られた拡散係数と良い一致が得られた⁽¹⁴⁾。

現在メスバウア分光は、質量輸送のマクロな情報を提供するトレーサー法に対し、これと相補的なミクロの情報、すなわち原子の格子位置、ジャンプ頻度、そしてジャンプベクトルを与える測定手段として、他の核的手法(核磁気共鳴、中性子準弾性散乱等)と共に、その重要性が注目されつつある⁽¹⁵⁾。特に高速拡散のような複雑な系におけるメスバウア分光による研究は、その拡散機構

* ウィーン大学研究員; 固体物理研究所
Mössbauer Study of Fast Diffusion; Yutaka Yoshida (Institut für Festkörperphysik der Universität, Wien, Austria)

Keywords: fast diffusion IVB metal, in-beam Mössbauer spectroscopy, high temperature Mössbauer spectroscopy, interstitial jumps

1989年4月12日受理

の解明に大きな役割を果すものと期待される。

ところでメスバウア分光から得られる情報としては線幅増加($\Delta\Gamma$)以外に、Feの核位置でのs電子密度に依存するアイソマーシフト(δ)、Feのまわりの立方対称からのずれの大きさを示す四重極分裂(ΔE_q)、そして原子の平均2乗変位に依存するデバイ・ワラー因子(f)等がある。これらの詳しい説明および金属学への応用に関しては藤田⁽¹⁶⁾や那須⁽¹⁷⁾による解説がある。従ってここでは原子のジャンプ過程の研究を念頭に置いて、いくつかの具体例をあげながら、メスバウア分光の特徴を浮彫りにしてみたい。

図1(a)の例はもっとも簡単な系で、メスバウアプローブ原子(黒丸)が立方対称の結晶格子に置かれた場合である。Al, Cu, γ -Fe中の ^{57}Fe の状態がこの例で、そのスペクトルが右に示してある。高温においてメスバウアプローブがその寿命の間にジャンプする場合、スペクトルの線幅の増加は一般的に⁽⁴⁾

$$\Delta\Gamma(\theta) = \frac{2\hbar}{\tau} A(\theta) \quad (1)$$

と書ける。ここで $1/\tau$ はジャンプ頻度、 $A(\theta)$ は異方性を表わす関数で、 γ 線の波数ベクトル $\mathbf{k}$ とジャンプベク

トル $\mathbf{R}_n$ の内積に依存している。簡単のために、ランダムジャンプの場合のみを示すと⁽¹⁸⁾,

$$A(\theta) = 1 - \frac{1}{n} \sum_{\mathbf{R}_n} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n) \quad (2)$$

となる。和はすべての可能なジャンプベクトルに対してとる。空孔拡散の場合には $A(\theta)$ はもう少し複雑になるが、これに関しては原論文⁽¹⁰⁾⁽¹³⁾を参照されたい。

さて拡散係数は、アインシュタイン-スモルコフスキーの関係により

$$D = \frac{R^2}{6\tau} f_T \quad (3)$$

と表わせ、式(1)と(3)から

$$D = \frac{R^2}{12\hbar} \frac{f_T}{A(\theta)} \cdot \Delta\Gamma \quad (4)$$

となる。従って線幅増加、 $\Delta\Gamma$ から拡散係数を評価できる。ここで R はジャンプ距離、 f_T は相関因子である。

さてメスバウアプローブ原子の濃度が高くなり、数原子%になると、図1(b)のようなダイマー等のクラスターが系の中に現れる。これらのクラスター成分は異なるスペクトル成分となる。例にあげたスペクトルはAu-5原子%Fe⁽¹⁹⁾のもので、斜線の成分がダイマーに対応する。二つの成分の線幅増加は別々に議論することができるので、孤立したFeのジャンプ頻度に加えて、ダイマーの解離ジャンプ頻度等も調べることが可能である。

図3(c)の例は系が2相状態にある場合で、異なる相は別々のスペクトル成分となるわけで、個々の成分の線幅増加から各々の相の中のFeのジャンプ頻度を議論できる。例にあげたスペクトルはZr-5原子%Feを1073 Kで測定して得られたもので⁽²⁰⁾、 β -Zr中のFeの成分と、 Zr_3Fe の成分(斜線)が両方見られる。明らかに β 相の成分の線幅が Zr_3Fe のものより拡く、Feの β -Zr中での拡散が、 Zr_3Fe 中のものより格段に速いことを示している。

さて、図1(d)と(e)の例が本稿のテーマでZr中のFeの高速拡散に関する例で、高温の β 相では(d)に示したような ω -エンブリオのゆらぎが、低温の α 相では(e)にある格子間Fe原子が重要となる。

3. Zr中のFeの異常高速拡散

図2にトレーサー法によって得られたZrにおけるFeの不純物拡散係数⁽²¹⁾⁽²²⁾、および自己拡散係数⁽²³⁾⁽²⁴⁾をまとめて示す。Zrは1133 K以上で高温 β 相(bcc)、それ以下が α 相(hcp)で、ともにFeは高速拡散する。 β 相でFeの拡散係数は自己拡散係数の約 10^2 倍、 α 相では何と 10^8 倍となっている。 β 相では自己拡散係数が異常な温度依存を示し、 α 相では自己拡散のみならず、Feの不純物拡散までも異常な振舞いを示している。前者に対してはbcc格子のソフトフォノンによる拡散の

図1 メスバウア分光で拡散の研究が可能な系とそのスペクトル。

図2 Zrにおける自己拡散係数⁽²³⁾⁽²⁴⁾と、Feの不純物拡散係数⁽²¹⁾⁽²²⁾のアレニウスプロット。

増大が⁽²³⁾，後者に対しては不純物による影響が⁽²²⁾，これらの異常につながっているものと考えられている。

さて，メスバウア分光でZr中のFeの拡散を研究する場合，Feの固溶度の関係で， α 相と β 相では全く異なる実験技術が要求される． α 相の高温領域(1073 K付近)では， ^{57}Fe の親核， ^{57}Co を直接試料にドーブして行なう線源実験が可能であるが，低温領域では以下に述べる「インビームメスバウア分光」の特別な技術が必要となる．一方， β 相では通常の実験が可能であるが，強力な線源($\sim 3.7 \text{ GBq}$ (100 mCi))と超高真空の測定炉が不可欠である。

(1) インビームメスバウア分光による α -Zr中の格子間Fe原子のジャンプ過程

インビームメスバウア分光とは，高エネルギー重イオンビーム(100 MeV † , ^{40}Ar)によりメスバウアプローブ核(^{57}Fe)をクーロン励起し，その反跳エネルギーを利用して，励起状態にある ^{57}Fe を直接試料に打込み，同時にスペクトル測定を行なう，メスバウア分光の新しい測定法である．重イオン加速器は西ベルリン，ハーンマイトナー研究所のVICKSIを用いている．同じ測定原理はすでに20年以上も前，SprouseとKalvius⁽²⁵⁾により用いられ先駆的研究が成されたが，実験精度に問題があり，固体物理研究への積極的応用には至らなかった．我々はメスバウア γ 線検出器として内部転換電子⁽¹⁷⁾を用いる平行平板アバランチカウンター(PPAC)⁽²⁶⁾を新たに用

い，S/Nを飛躍的に高めることに成功した．現在，数時間の測定で小さなサテライト成分に至るまで議論することが可能で，限られた加速器のマシンタイム(年間10日程度)のなかでも，スペクトルの様々な温度変化を詳細に追跡することができる。

実験の詳細はすでに報告⁽²⁷⁾⁻⁽²⁹⁾されているので，ここではこの手法の特徴のみを挙げる。

(1) メスバウアプローブ(^{57}Fe)を試料に高エネルギー(数 MeV)で深く打込み，同時に測定するので，プローブがほとんど固溶せず，通常の方法では測定不可能であった系，たとえば α -Zr, Pb, Na 等においても，スペクトルの測定が可能である。

(2) プローブを通常の格子位置のみならず，格子間位置にも打込み測定することが可能で，格子間原子の動的振舞いを直接調べることができる。

(3) Ar のパルスビームを用いているので，時間分割測定が比較的容易に行なえ，単一カスケード内での格子間原子と原子空孔の再結合過程を追跡することが可能である⁽²⁹⁾。

図3(a)は ^{57}Fe を24 Kで α -Zrに打込み，同時に測定されたスペクトルである⁽³⁰⁾．主成分Aは，65%の相対強度を持ち，通常の α -Zrの格子位置に止まったFeによる成分である．Feの固溶度が非常に小さく，誤まったデータが報告されていたが，インビーム技術により

図3 (a) クーロン励起された ^{57}Fe を α -Zrに打込み得られたスペクトル(24 Kで測定)。(b)-(g) 24 Kから282 Kで得られたサテライト成分。

$^{\dagger} 1 \text{ eV} \div 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$ 。

初めて α -Zr中のFeのメスバウアパラメーターが明らかになった。成分BとCはいずれも大きな四重極分裂を示すが、全く異なるアイソマーシフトを持つ(Feの核位置でのs-電子密度が成分Bの方がはるかに大きい.)。実は、この成分Bが、本稿の主なテーマである格子間Fe原子によるもので、30%の相対強度を持つ。一方、成分CはFeと原子空孔が結合したものと考えられ、5%の割合を占める。時間分割測定を行なった結果、Zrの自己格子間原子が、Fe打込み後、200 ns ぐらいの間にこの空孔と再結合することが直接観測された⁽²⁹⁾。

図3(b)~(g)にスペクトル成分BとCの温度変化を示す。成分Cは70 K付近で消えてしまう。一方、成分Bの四重極分裂の大きさは温度上昇と共に明らかに小さくなるのがわかる。図4(a)~(c)は成分AとBに対する面積強度、四重極分裂、そしてセンターシフト(アイソマーシフトに2次ドップラーシフトを加えたもの)を温度の関数としてプロットしたものである。成分Aの面積強度はデバイ模型で記述できる通常の温度依存を示し、四重極分裂とセンターシフトにも特別な温度変化はみられない。ところが成分Bにおいては、スペクトルで直接確かめられるように、50 K付近で、四重極分裂の値が急に小さくなる。さらに、成分Bの面積強度

図4 α -Zr中の ^{57}Fe のスペクトルから得られたメスバウアパラメーター、(a)面積強度、(b)四重極分裂、(c)センターシフト(アイソマーシフトと2次ドップラーシフトの和)。

図5 α -Zrにおける八面体格子間位置のまわりのFeの局所ジャンプ(ケージジャンプ)。

は、四重極分裂の減少に伴い急減する。これらの異常な温度変化は、50 K付近になると格子間原子が局所ジャンプ(ケージ・ジャンプ⁽³¹⁾、図5参照)を行なうことによるものと考えられる。このようなジャンプ過程は、すでにVoglら⁽³²⁾によりAl中のFe格子間原子に対して見い出されているが、理論的予測⁽³³⁾に反して、四重極相互作用の緩和は明らかではなかった。ケージジャンプの詳しい議論は原論文⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾を参照されたい。

ところで、ケージジャンプは格子間原子がさらに長距離拡散を始める前の前駆現象と考えられている⁽³¹⁾。Feの高速拡散を理解する為には、さらに高温領域で、この格子間Feによる成分が第2章で述べた線幅増加をする様子を調べる必要がある。しかし図3(g)に見られるように、格子間Feによる成分は室温付近でかなり面積強度が小さく、困難な測定となる。そこで我々はZr同様、高速拡散を示し、格子間Feの相対強度がもっと大きい系を探し、Scにおいて高温領域の実験を最近行なった。結果は、格子間Feによると考えられる成分の線幅が室温以上で温度上昇と共に増加し、650 K以上では格子間Feの成分は余りに大きな線幅の為にスペクトルから実質的に消滅し、格子位置のFeの成分のみが観測された。トレーサー法による拡散係数との比較など今後さらに解析が必要であるが、観測された線幅増加は、格子間Fe原子が「高速拡散機構」により、格子間位置をジャンプする様子を直接捉えたものと考えられる。

(2) α -Zr ^{57}Co による高温線源実験

インビームメスバウア実験では、励起状態にある ^{57}Fe を直接格子間位置に打込み、そのジャンプ過程の研究ができることを示した。しかし、高温領域(1073 K付近)の平衡状態では、Feは格子間位置のみを占めているのか、それとも通常の格子位置にも存在し、格子間原子が熱的に励起されているのか、これを検証することが、Feの α -Zr中の高速拡散を理解するうえに本質的に重要

である。この問題に答えようとするのが ^{57}Co をドーブした $\alpha\text{-Zr}$ を用いる高温における線源実験⁽³⁴⁾である。線源実験での ^{57}Co の濃度は、10原子 ppm 程度で、高温では十分固溶度の範囲内と考えられる。

実験は ^{57}Co を $\alpha\text{-Zr}$ の表面にドーブした後、メスバウア分光用の超高真空高温炉⁽¹⁴⁾で ^{57}Co を試料中に拡散させ、同時にスペクトルの測定を行なった。これにより、拡散の中間過程での $\text{Co}(\text{Fe})$ の存在形態も合わせて調べることができた。さらに、 γ 線の計数率を同時に温度の関数として測定することで、 ^{57}Co の異なる拡散温度での深さ分布も調べた。図6に昇温途中に得られたいくつかのスペクトルを示す。室温から1073 Kまでのスペクトルは複雑であるが、 Co_3Zr の強磁性成分D等が、先ず低温領域で試料表面付近に形成されることがわかる。873 K以上で、 $\alpha\text{-Zr}$ 中の通常格子位置に置換したFeの成分Aが現れる。1073 K以上では、格子間位置と考えられるFeの成分が見られ、計数率からは、 ^{57}Co が試料全体に拡散したことが確かめられた。さらに、1123 Kでは、成分AとBに加え、大きな四重極分裂を持つ新しい成分が出てくる。今のところ、この成分は、Coが何らかの不純物等と結合したクラスターであると考えているが、最終的な同定にはさらに実験が必要である。

ところで、1073 Kのスペクトル成分AとBの線幅か

図6 ^{57}Co を $\alpha\text{-Zr}$ にドーブし、拡散途中の温度で得られたメスバウアスペクトル。

ら拡散係数を評価してみると、いずれもトレーサー法により得られた値⁽²²⁾よりも4ケタも小さい値が得られる。一見すると両者の結果は矛盾するようであるが、実はこれはメスバウア分光によって観測可能なジャンプ頻度上限があることにより生じる。つまり1073 Kという高温では、高速拡散を支配するジャンプ頻度に対応するスペクトル成分は線幅が何ケタも広がって吸収線として観測不可能である。いずれにせよ、メスバウア分光で観測しているジャンプ頻度も自己拡散に比べれば、格段に大きく高速拡散の、あるジャンプ過程には対応しているはずで、我々はこれを「異常高速拡散」と称している。

現在、単結晶 $\alpha\text{-Zr}$ を用いた実験が進行中で、成分AとBに対応する線幅増加の結晶方位依存を調べようとしている。これから、それぞれのジャンプベクトルが決定できると期待される。

(3) $\beta\text{-Zr-Fe}$ および $\beta\text{-Zr}_{80}\text{Nb}_{20}\text{-Fe}$ による高温吸収体実験

Feの不純物拡散は高温 β -相(bcc)でも、自己拡散に比べて約100倍速く、ここでも何らかの格子間拡散機構が働いているものと考えられる。

2~5原子% ^{57}Fe の $\beta\text{-Zr}$ 中でのスペクトルを1073 Kから1273 Kまで測定し⁽²⁰⁾、線幅増加から拡散係数を評価し、トレーサー法の結果⁽²¹⁾と比較した。得られた拡散係数は、トレーサー法のものより約1桁小さく、自己拡散よりは約1桁大きい。やはり前節の例と同様、異常高速拡散を示すことがわかる。中性子準弾性散乱(QNS)を使った $\beta\text{-ZrCo}$ の実験でも全く同じような大きな差が見出されている⁽³⁵⁾。従ってミクロな観測手段で見えるFe(Co)のジャンプ過程は、トレーサー法から得られるマクロな質量輸送を支配しているものとは別の過程であると考えられる。つまり速い方の過程がトレーサー法で主に測定され、遅い方の過程がメスバウア分光で観測されているわけである。

ところで $\beta\text{-Zr}$ にNbを加えてやると、 β 相から α 相への変態温度が893 Kまで低下し、合わせて拡散が遅くなることが知られている。従って上に述べた速い方のジャンプ過程に対応するスペクトル成分が観測される可能性がある。実際に $(\text{Zr}_{80}\text{Nb}_{20})_{98}\text{-Fe}_2$ で得られたスペクトルを図7に示す⁽³⁶⁾。成分Aは $\beta\text{-Zr-Fe}$ で見られたのと同様の β -相の成分であり、新たに線幅のより広がった成分Bが存在する。低温実験⁽³⁷⁾との比較から、この成分Bは図1(d)に示したような ω -エンブリオであると同定される。しかも線幅の温度依存の異常から、この ω -エンブリオが ^{57}Fe の平均寿命(100 ns)の間に、 β 相中で生成消滅する「 ω -ゆらぎ」の状態であると結論される⁽³⁶⁾。さらに議論を進めると、この ω -ゆらぎの状態は、Fe原子の局所ジャンプとして扱え、このジャンプが格子間Fe原子を形成していると考えることができ

図7 β -Zr₈₀Nb₂₀-Fe のスペクトル。

る。これに関しては別に報告したい。

4. ま と め

Zr 中の Fe の高速拡散を中心に、メスバウア分光による最近の拡散の研究を紹介した。全く異なる三種の測定技術(インビーム実験、高温線源実験および高温吸収体実験)を用い、24 K から 1250 K の全温度領域、つまり α 相と β 相の両方にわたって、Fe の Zr 中におけるジャンプ過程を調べることができた。

実際に測定されたメスバウアスペクトルには、高速拡散の理解に本質的に重要な Fe の格子間原子による成分が α -Zr 中で見い出された。一方、 β -ZrNb において ω -エンブリオのゆらぎが直接観測された。今後、単結晶の実験から、多結晶の実験から得られた Fe の格子位置とジャンプ頻度の情報に加え、ジャンプベクトルに関する知見が得られるものと期待される。

最後に、筆者に本研究を始める機会を与え、終始貴重な議論をしてくださったウィーン大学 G. Vogl 教授に深く感謝いたします。また共同研究者であるハーンマイトナー研究所、R. Sielemann 博士、M. Menningen 博士、ウィーン大学 P. Fratzl 博士に感謝します。さらに、終始暖かく激励していただいた大阪大学 藤田英一先生、

那須三郎博士に、そして本稿執筆の機会を与えてくださった京都大学 小岩昌宏教授に厚くお礼申し上げます。なお、高温線源実験は杉本 勝君の博士論文の一部として遂行されていることを付け加え、協力に感謝します。

文 献

- (1) W. K. Warburton and D. Turnbull: *Diffusion and Solids*, Ed. A. S. Nowick and J. J. Burton, Academic Press, New York, (1975), 171.
- (2) J. Górh and G. V. Hevesy: *Ann. d. Phys.*, **65**(1921), 216.
- (3) 中嶋英雄: 日本金属学会会報, **22**(1983), 480; N. Hakajima and M. Koiwa: *Proc. Int. Conf. on Diffusion in Metals and Alloys*, Balatonfüred, Hungary, (1988).
- (4) K. S. Singwi and A. Sjölander: *Phys. Rev.*, **120**(1960), 1093.
- (5) J. G. Mullen: *Proc. Int. Conf. on the Applications of the Mössbauer Effect*, Indian National Science Academy, New Delhi, (1982), 29.
- (6) P. A. Flinn: *Applications of Mössbauer Spectroscopy*, Ed. by R. L. Cohen, Vol. 2, Academic Press, New York, (1980), 393.
- (7) Ch. Janot: *J. de Phys.*, **37**(1976), 253.
- (8) 中嶋英雄, 平野賢一: 材料科学, **13**(1976), 124.
- (9) M. Shimotomai, R. R. Hasiguti and S. Umeyama: *Phys. Rev.*, **B18**(1978), 2097.
- (10) D. Wolf: *Proc. of a NATO Advanced Study Institute on Mass Transport in Solids*, Lannion, (1981), 149.
- (11) S. Mantl, W. Petry, K. Schröder and G. Vogl: *Phys. Rev.*, **B27**(1983), 5313.
- (12) S. Asenov, T. Ruskov, T. Tomov and I. Spirnov: *Phys. Lett.*, **79A**(1980), 349.
- (13) K. H. Steinmetz, G. Vogl, P. Petry and K. Schröder: *Phys. Rev.*, **B34**(1986), 107.
- (14) A. Heiming, K. H. Steinmetz, G. Vogl and Y. Yoshida: *J. Phys. F: Metal Phys.*, **18**(1988), 149.
- (15) W. Petry and G. Vogl: *Materials Science Forum*, **15-18**(1987), 323.
- (16) 藤田英一: 日本金属学会会報, **27**(1988), 351.
- (17) 那須三郎: 日本金属学会会報, **26**(1987), 95.
- (18) C. T. Chudley and R. J. Elliot: *Proc. Phys. Soc. London*, **77**(1961), 353.
- (19) Y. Yoshida, F. Langmayr, P. Fratzl and G. Vogl: *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 6395.
- (20) Y. Yoshida, W. Miekeley, W. Petry, R. Stehr, K. H. Steinmetz and G. Vogl: *Materials Science Forum*, **15-18**(1987), 487.
- (21) C. Herzig, J. Neuhaus, K. Vieregge and L. Manke: *Materials Science Forum*, **15-18**(1987), 481.
- (22) H. Nakajima, G. M. Hood and R. J. Schultz: *Phil. Mag.*, **B58**(1988), 319.
- (23) C. Herzig and U. Köhler: *Materials Science Forum*, **15-18**(1987), 301.
- (24) J. Horvath, F. Dymant and H. Mehrer: *J. Nucl. Mater.*, **126**(1984), 206.
- (25) G. D. Sprouse and K. M. Kalvius: *Mössbauer Effect Methodology*, Ed. by I. J. Gruverman, vol. 4, Plenum Press, New York, (1968), 37.
- (26) G. Weyer: *Mössbauer Effect Methodology*, Ed. by I. J. Gruverman, vol. 10, Plenum Press, New York, (1976), 301.
- (27) M. Menningen, R. Sielemann, G. Vogl, Y. Yoshida, K. Bonde-Nielsen and G. Weyer: *Europhys. Lett.*, **3**(1987), 927.

- (28) M. Menningen, R. Sielemann, G. Vogl, Y. Yoshida, K. Bonde-Nielsen and G. Weyer: Hyp. Int., 35(1987), 807.
- (29) Y. Yoshida: Hyp. Int., 47(1989), 95.
- (30) Y. Yoshida, M. Menningen, R. Sielemann, G. Vogl, G. Weyer and K. Schröder: Phys. Rev. Lett., 61(1988), 195.
- (31) G. Vogl: Phys. Stat. Sol., b144(1987), 259.
- (32) G. Vogl, W. Mansel and P. M. Dederichs: Phys. Rev. Lett., 31(1973), 359.
- (33) S. Dattagupta: Solid State Commun., 24(1977), 19.; F. J. Litterst, V. D. Gorobtschenko and G. M. Kalvius: Hyp. Int., 14(1983), 21.
- (34) Y. Yoshida, M. Sugimoto, D. Tuppinger and G. Vogl: Proc. Int. Conf. on Diffusion in Metals and Alloys, Balatonfüred, Hungary, (1988).
- (35) G. Vogl, W. Miekeley, A. Heidemann and W. Petry: Phys. Rev. Lett., 53(1984), 934; W. Petry, G. Vogl, A. Heidemann and K. H. Steinmetz: Phil. Mag., A55(1987), 183.
- (36) Y. Yoshida, P. Fratzl and G. Vogl: Proc. Int. Conf. on Diffusion in Metals and Alloys, Balatonfüred, Hungary, (1988).
- (37) Y. Yoshida, P. Fratzl and G. Vogl: to be submitted to Int. Conf. on the Applications of the Mössbauer Effect, Budapest, (1989).

日本金属学会会報 第 28 卷 第 8 号予告

[解 説]

薄膜コーティングによる機能材料の開発

.....土居 陽 川合 弘

[最近の研究]

爆発エネルギーを利用した粉末の高密度成形

.....高島和希 頼田英樹

炭素繊維の表面特性とアルミニウム強化用表面処理

.....進藤昭男 本城国明

P/M Cu-Zn-Al 合金の作製と形状記憶特性

.....中西典彦 重松利彦

[技術資料]

鋳造法による太陽電池用シリコンの製造

.....金子恭二郎 増田淳也 田端一喜

[集 録]

チタンの精錬・溶解に関する高温化学反応

.....小野勝敏 植田幸富 鈴木亮輔

[談 話 室]

今こそ、温故而知新.....轟 恒彦

日本金属学会誌 第 53 卷 第 7 号目次

アモルファス合金中の固溶水素の熱放出スペクトル
とその理論的検討

阿部哲朗 荒木 健 田中一英... 635

合金の時効組織に対する自由エネルギー評価

小山敏幸 宮崎 亨... 643

合金の析出過程における組織変化の新しい記述法

小山敏幸 宮崎 亨 土井 稔... 651

パラジウム被覆をした鉄試料の層界面における水素

透過挙動 田原 晃 来間清志 林 安德... 658

急冷 Ti-Nb2 元合金における α' 相の逆変態および β 相の初期分解過程

池田勝彦 小松伸也 杉本隆史 亀井 清... 664

Cu-Zr および Cu-Zr-Si 合金の時効硬化

董 志 力 関谷 篤 藤谷 涉 堀 茂徳... 672

7075-Al 合金の不連続変形に及ぼす試験機剛性低減

効果 齊藤勝男 木原諒二 乙黒清男... 678

イオンプレーティング法により作成した Ti-Al 薄膜

と窒素イオン注入によるその表面改質

松島忠久 斎藤一男 武井 厚 石田 章... 685

Cu-Fe-O 系融体の 1773 K における相図と熱力学

大石敏雄 中川敬太 小野勝敏... 692

CVD 法によるタングステン基板上へのホウ素薄膜

生成速度論 関根敏秋 中西成彦 加藤栄一... 698

硫酸溶液中のニッケルによる電解水素の吸収

藤嶋芳雄... 704

低サージ真空遮断器用 Co-Ag₂Se 電極の電気的特性

渡辺隆二 安藤 寿 岩下喜代次 黒沢幸夫... 711

Fe-Ni-B 母合金粉を用いた液相焼結法による鉄粉焼

結体の緻密化と機械的性質の向上

西田卓彦 山宮昌夫 千田 晋... 716

Fe+Co, Fe+Ni 混合超微粉の加圧焼結と焼結体の

性質 林 宏爾 江藤浩之 木原 宏... 723

NbC 分散 Ni-Cr 肉盛合金の金属組織と硬さ

富田友樹 高谷泰之 橋詰源蔵 原田良夫... 729

Ba₂YCu₃O_{6+x} 超電導テープ材の臨界電流密度にお

よぼす微細組織の影響

高山智生 落合庄治郎 長村光造... 735