⑤ メスバウア分光法を用いた 2 相ステンレス鋼の相分離過程の分析*

切 東 章 浩**, 山 岡 隆**

Analysis of the Phase Decomposition in Duplex Stainless Steels using Mössbauer Spectroscopy*

by Akihiro Kirihigashi** and Takashi Yamaoka**

キーワード: 2 相ステンレス鋼, メスバウア分光法, 相分離, 反射法, 透過法, 内部磁場

1. はじめに^{1,2)}

1958 年 R. L. Mössbauer により無反跳核 γ 線共鳴 (メスバウア効果) が発見されて以来, メスバウア分光法は, 物性評価手法として, 化学, 物性物理等の分野で広く, 応用されている。

メスバウア効果は, γ 線の原子核による共鳴吸収 (共鳴散乱) 現象のことである。原子核の基底状態や励起状態のエネルギー準位は, 核のまわりの電子状態の変化により, わずかながら変化するため, 逆にエネルギー準位の変化から, 核外電子状態についての情報を得ることができる。メスバウア分光法は, 特定原子核のエネルギー準位を測定できる手法であるため, これにより (1) 原子核近傍の電子状態 (酸化物の価数等) (2) 磁気的状態 (強磁性体・反強磁性体の内部磁場等) などの, さまざまな情報を得ることができる。

本稿ではメスバウア分光法の原理, 特徴及び応用例を紹介する。

2. メスバウア効果

図 1 は, ある原子核が励起状態から基底状態に移る際に放出する γ 線を, 同種の原子核が吸収する状態について模式的に示したものである。同種の場合, エネルギー準位は同一であるため, 共鳴吸収が生じると考えられるが, 自由な原子核では γ 線の放出や

図 1 原子核による γ 線の放射と吸収

吸収とともに反跳を受けるため, 共鳴吸収は観測されない。共鳴吸収が観測されるのは, 原子核が固体内で束縛され, 反跳が固体の多くの原子によって受けもたれることで, 反跳エネルギーが零となる場合である。この無反跳での γ 線の共鳴吸収現象をメスバウア効果と呼び, この発見により原子核のエネルギー準位幅を直接測定することが可能となった。

3. 測定方法

メスバウア効果は, 固体中に埋め込まれた励起状態にある核から放射された γ 線を, 試料中の同種の核 (基底状態にある) に吸収させることによって測定される。鉄合金を試料として用いる場合は, γ 線源となる核種として ^{57}Co を用いる。実用的には ^{57}Co を含んだ常磁性体の合金が線源として用いられる。 ^{57}Co の 90% は, 図 2 に示すような段階を経て, ^{57}Fe の励起状態 ($^{57}\text{Fe}^*$) に移る。 $^{57}\text{Fe}^*$ は非常に短い半減期で 14.4 keV の γ 線を放出して基底状態に落ちる。このときの 14.4 keV の γ 線がメスバウア効果に用いられる。すなわち, 鉄合金には基底状態の ^{57}Fe が含まれている。したがって, 試料となる鉄合金に 14.4 keV の γ 線を照射すると, 試料中の基底状態の ^{57}Fe によって吸収され, 励起状態に移る。このとき試料中の励起状態に移った $^{57}\text{Fe}^*$ は γ 線を

*原稿受付 平成 7 年 1 月 9 日

**非会員 三菱重工業㈱ Non-Member Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.

図 2 ^{57}Fe が 14.4 keV γ 線を放射及び吸収する過程のエネルギー図

図 4 メスバウアスペクトル (線源と試料が同じ状態)

手法	配置	特徴
反射法	線源と検出器を試料に対して同じ側に配置 線源: ^{57}Co (S) → γ 線 → 試料 (X) → 検出器 反射電子検出器 ドップラー速度: V スペクトル波形	・非破壊検査向き ・ブロック状試料のままで計測できる。
透過法	線源と検出器を試料に対して反対側に配置 線源 → γ 線 → 試料 → 検出器 ドップラー速度: V スペクトル波形	・非破壊検査向きでない。 ・試料を箔状にする必要がある。

図 3 メスバウア分光法における 2 つの測定方法 (反射法と透過法)

放出して再び基底状態に落ちる。透過法では、試料に吸収されずに透過した γ 線を測定し、反射法では、試料中の ^{57}Fe から放射された γ 線等を測定する (図 3 参照)。線源の ^{57}Fe と試料中の ^{57}Fe の原子配置や電子状態が同じ場合には、マルチチャンネルアナライザにより、 γ 線のエネルギー 14.4 keV に相当する位置に、透過法の場合には吸収ピークが、反射法の場合には放射のピークが観測される (図 4 参照)。ところが、試料中の ^{57}Fe の状態が異なると、 γ 線の吸収あるいは放射のピークに変化が生じる。

まず、試料が鉄合金の強磁性体である場合には、不対 d 電子の存在によって原子の核位置に内部磁場が生じている。この内部磁場によって、 ^{57}Fe の基底準位は 2 個に、励起準位は 4 個に分裂している (ゼーマン分裂)。このため、図 5 に示すように、試料中の ^{57}Fe は、基底状態から励起状態に遷移するときのエネルギー差が 6 通り存在する。逆に、励起状態から基底状態に遷移するときも同様である。したがって、線源から放射された γ 線のエネルギー 14.4

(b) ゼーマン分裂による 6 本の吸収線

図 5 エネルギー準位及びメスバウアスペクトルの分裂

keV を中心に γ 線のエネルギーを変化させて試料に照射すると、基底準位と励起準位間の 6 種類のエネルギーレベルに対応した 6 本のピークが観測される。

具体的には、図 6 の装置構成により測定を行う。線源からの γ 線を、試料に照射する際、線源駆動部により線源を試料に対して、前後に振動させる。これにより試料に入射する γ 線のエネルギーは変化し (ドップラーシフト)、わずかに異なるエネルギー準位間で共鳴吸収が生じることになる。試料を透過した (あるいは試料から放射された) γ 線を、比例計数管により検出し、信号増幅した後マルチチャンネルアナライザに蓄えることで、エネルギースペクトルを得る。得られたスペクトルは、計算機により解析を行う。制御部は線源を駆動させる周期とマルチチャンネルアナライザのメモリを同期させ、等速度

図6 メスバウア測定装置構成図(反射法及び透過法)

で進ませるもので、これにより横軸がドップラー速度、縦軸がカウント数というヒストグラムの形でスペクトルを得ることができる。ドップラー速度と γ 線のエネルギーの間には以下の比例関係があるため、マルチチャンネルアナライザの横軸は γ 線のエネルギーを表わしていることになる。

$$\Delta E = E \times V / C \quad (1)$$

ここで C : 光の速度

E : $V=0$ のときの γ 線エネルギー

ΔE : γ 線エネルギーの変化量

4. メスバウアスペクトルより得られる情報

メスバウアスペクトルは原子核のエネルギー単位差を表わしており、原子核のエネルギー単位は、核のまわりの電子状態によって変化する。したがって、メスバウアスペクトル上に現れるピーク位置のシフトやピークの分裂から、核外電子状態についての情報が得られる。

これをメスバウアスペクトルの超微細構造といい(1)異性体(化学)シフト、(2)四極子分裂及び(3)磁気的分裂の3種類に分類される。

5. 応 用 例

メスバウア分光法の測定例として、2相ステンレス鋼の相分離過程の分析について紹介する。

2相ステンレス鋼は、フェライト相とオーステナイト相の2相より成る合金である。この材料では300°C~450°Cの高温、長時間加熱によりマイクロ組織

が変化し、材質が変化する可能性がある。この現象は、フェライト相の高Fe相と高Cr相への相分離に起因したものであると考えられている。相分離により生成される高Fe相及び高Cr相は、結晶構造や組織形態が相分離前に比べてほとんど変化しないため、X線回折、光学顕微鏡等の手法では捉えることが困難な現象である。

この相分離を検出する手段として、メスバウア効果を用いた方法が有効であるとの報告がなされつつある³⁻⁶⁾。この手法を2相ステンレス鋼に適用する場合、相分離の際生成する高Fe相の影響により、内部磁場が変化することに注目している。

本稿では、メスバウア法の相分離検出の可能性及び非破壊的測定方法としての可能性について、透過法と反射法により調査した結果を述べる。

(1) メスバウア分光法による内部磁場測定原理

核スピン I が $I \geq 1/2$ のとき、原子核は磁気双極子モーメントを持ち、核の位置に磁場 H があれば、両者の間の相互作用によって核のエネルギー単位が分裂する。この核のエネルギー単位 E_{IM} は、次のように表わされる。

$$E_{IM} = -(\mu_N / I) HM$$

μ_N : 核磁気モーメント

H : 核位置の磁場(内部磁場)

M : 磁気量子数

2相ステンレス鋼は ^{57}Fe を含んでおり、 ^{57}Fe の $I=1/2 \rightarrow 3/2$ の遷移(遷移の選択則により $\Delta M=0, \pm 1$ の遷移のみが許容されるため6種類の遷移が可能となる)によりスペクトルは6本に分裂する。このときの分裂幅は $\mu_N H$ に比例するので、磁気分裂の幅から、 H の絶対値を求めることができる。

(2) 測定試料

測定試料として用いた2相ステンレス鋼の化学成分を表1に示す。フェライト量は重量%で23.1%である。加熱条件を表2に示す。400°Cで0~3000時間加熱時効させたものを用意した。

(3) 測定結果

図7及び図8に、それぞれ透過法及び反射法により得られた2相ステンレス鋼のメスバウアスペクトルの1例を示す。横軸は線源速度mm/s(これはエネルギーに比例する量である)、縦軸は放射線の相対カウント数である。透過法では、線源から出た γ 線が試料中の ^{57}Fe 原子核により共鳴吸収した後の透過した γ 線を検出するため、吸収型のピーク(下に凸)となっている。また反射法では、共鳴吸収した後に

表 1 2 相ステンレス鋼の化学成分表

材料	化 学 成 分 (重量%)											フェライト %
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	Nb	O	%
CF8M	0.044	1.16	0.62	0.028	0.003	9.10	20.60	2.24	0.049	0.01	0.0058	23.1

表 2 熱時効条件

加熱温度	400℃			
時効時間	0 (hour)	30 (hours)	300 (hours)	3000 (hours)

図 7 透過法による 2 相ステンレス鋼のメスバウアスペクトル

図 8 反射法による 2 相ステンレス鋼のメスバウアスペクトル

放射される γ 線 (散乱 γ 線) を検出するため、放射型のピーク (上に凸) となる。2 相ステンレス鋼のメスバウアスペクトルは、中央の大きな 1 本のピークとその両側に対称な 4 本の小さなピークからなる。これは、オーステナイト相より得られる常磁性を表す 1 本のピークとフェライト相より得られる強磁性を表す 6 本の分裂したピークが重なったもので、分裂した 6 本のうち 2 本はオーステナイトの大きな

図 9 純鉄箔のメスバウアスペクトル

図 10 内部磁場と時効時間の関係 (時効温度 400℃)

ピークに隠れた形でスペクトルが得られている。強磁性ピークのカウント数が少ないのは、測定に使用した 2 相ステンレス鋼の大部分はオーステナイト相 80% (重量%) であり、フェライト相は 20% (重量%) 程度と少ないことによる。

また、フェライト相の内部磁場の決定は以下のように行った。フェライト相の内部磁場は、図 7 及び図 8 に示したピークの間隔に比例する。これらの間隔と純鉄箔のメスバウアスペクトル (図 9) の対応するピークの間隔から比例計算によりフェライト相の内部磁場を決定した。純鉄の内部磁場は、既知であり 33.3T を用いた。

図 10 に内部磁場測定結果を示す。横軸は加熱時間 (hour)、縦軸は内部磁場値 (T: テスラ) である。○は透過法による測定結果、●は反射法による結果を示している。試料の加熱温度は、400℃である。いずれの結果も試料の加熱時間の増加に伴い内部磁場が増加している。初期材における内部磁場は、約

25Tであるが, 3000 時間加熱した試料は約 30T と増加している。

この結果は, 熱時効によって生成する高 Fe 相中の Fe の濃度が, 時効前のフェライト相の Fe の濃度より高くなったことによるものと考えられる。

時効を行っていない初期状態のフェライト相内では, 鉄原子とクロム原子はほぼランダムに分布していると考えられる。すなわち, ^{57}Fe の隣には, クロム原子がくる確率が比較的高い。この場合, ^{57}Fe の電子状態が影響を受け, 内部磁場は, 周りにクロム原子がない場合に比べて小さくなる。一方, 時効が進行し, フェライト相が相分離すると, 鉄原子とクロム原子の分離が進んで, ^{57}Fe の周りにクロム原子が存在する確率は次第に低くなる。このとき, ^{57}Fe の電子状態は, 次第に鉄の純度が高い状態に近づき, 内部磁場は増加する。

また, 反射法による内部磁場測定結果は, 透過法による結果とほぼ同様の傾向を示しており, 反射法でも相分離過程を捉えることが可能であると考えられる。

このことから, 2 相ステンレス鋼使用部材の健全性評価に, 反射法によるメスバウア分光法を適用できる可能性があるものと考えられる。

6. おわりに

メスバウア分光法の応用として非破壊検査分野への適用が考えられるが, 現状光源として放射性同位元素を用いることからくる法律上の制約, 測定に要する時間の問題等まだまだ課題は多い。構造物の寿命評価技術の確立が叫ばれるなか, メスバウア分光法を応用した新しい非破壊検査技術の発展を期待する。

参考文献

- 1) 佐野博敏: 「メスバウア分光学-その化学への応用」, 講談社 (1972)
- 2) 西大路宏: 「メスバウア分光分析-原理と応用」, 東レリサーチセンター THE TRC NEWS No. 32, PP. 7-10
- 3) H. Kuwano and Y. Morooka, Journal of the Japan Institute of Metals, 44 (1980) P202
- 4) N. Sakamoto, O. Matsumoto, S. Kawaguchi and M. Toyoda "The Phase Decomposition by Thermal Aging in Duplex Stainless Steels", IIW DOC. IX 1747-94, September 1994
- 5) H. Kuwano, Y. Ishikawa, T. Yosimura and Y. Hamaguchi, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 76 (1993) P290
- 6) K. Morimoto, A. Kirihigashi and S. Nasu, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 76 (1993) P295