

(討17) メスバウアー効果によるマルテンサイトとその焼戻しの研究

大阪大学基礎工学部

○藤田英一 井野博満
守屋健

多くの金属の中で、遷移金属のみ (Cu, Ag も含む) が, H, B, C, N, および O の非金属軽元素をかなりの量まで, 侵入型に固溶し得る. 特に, b.c.c. 型格子では, 後の三者の原子は, 原子半径から考えて好都合な格子間の四面体位置 (Fig. 1 で T と記した位置) よりも, より狭い八面体位置 (O' と記した位置) をえらぶ. またそのために, 母格子は侵入原子のまわりで強い一軸異方性の歪みを生じている. この様な侵入型固溶合金の特徴は, 遷移金属の特異な電子構造, すなわち不完全 d 殻に起因すると考えられているが, その本質は全く判っていない. これを理解するには, 侵入原子のまわりでの電子状態の変化, 例えば, 侵入原子のイオン化, 準位の変化, そのまわりの伝導電子の遮蔽, 共有結合性の変化, 電子の相関性などの結合の本性を明らかにする必要がある. メスバウアー効果の測定はそのためにも有用な手段であると考えられる. また, 侵入型固溶合金の中でも, 鉄-炭素系は, Fe のメスバウアー効果の測定が容易なことから, かなりの多量に C を含んだ (~6 at% 程度) オーステナイトを焼入れてマルテンサイトを得れば, その構造は α -Fe と殆んど変らぬ b.c.c. 格子の中の八面体位置に C を含んでいるので, 上の研究の目的には好都合である. 殊にマルテンサイトは強磁性なつて, 後で示す様に, 核準位のゼーマン分裂が生じ, メスバウアー効果の精密な観測に適している.

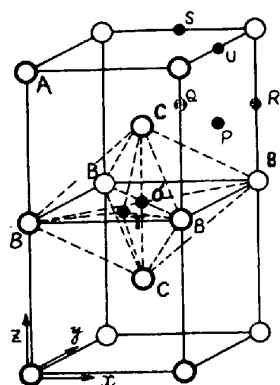


Fig.1 Octahedral and tetrahedral interstitial site in b.c.c. lattice

上の結合の本性的問題の外に, マルテンサイトに固有な問題, 例えば, C の配置の規則化 (Fig. 1 の O', R, 等 z 軸方向だけに強い変位を与える位置だけに入る) とそのまわりの Fe 配置の緩和とが, 格子全体としての正方歪とどう関係しているのか? マルテンサイト中の格子欠陥の状態, 焼戻しにおいて次々に生じる相変化 (析出過程), などの微視的な理解と必要とし乍ら, なおまた実用 (材料強度など) と関係の深い問題がある. これらについても, メスバウアー効果の測定は非常に有効であることが判った (たとし, 転位, 結晶境界, 積層欠陥などとはまだ結びつかない).

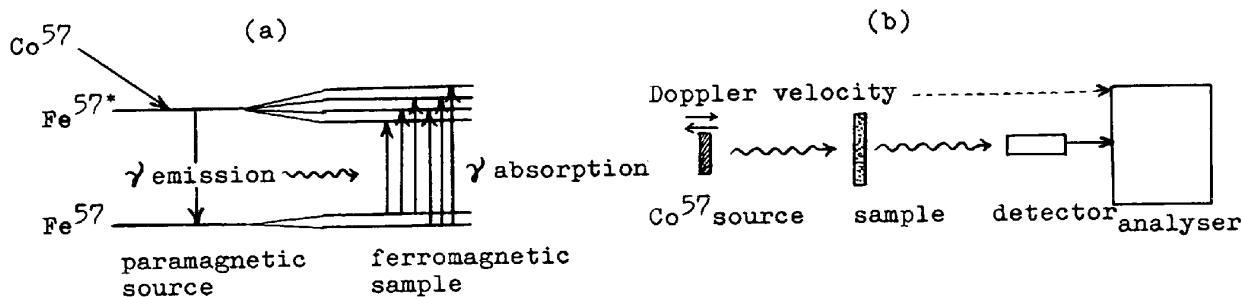


Fig.2 Nuclear levels of Fe^{57*} and Fe^{57} and transitions among them (a), and an arrangement for Mössbauer effect measurement (b).

この研究は、以上の諸問題に対して、全く新しい情報を注入して、原子的・電子的立場からの解答を与えようために、メスバウアー効果を役立てようとするもので、まだ実験は開始されたばかりであるが、将来性の大きいことも判り、またすでにいくつかの新しい結果が得られたので報告する。

最初に、メスバウアー効果の測定原理を鉄や鉄合金の場合について簡単に説明する。同位元素 Co^{57} は崩壊して Fe^{57*} (励起状態) を経て Fe^{57} に変換するが、後者の段階では $14.4 keV$ の γ 線が放出される。これを適当な固体内で行わせると、無反跳の鋭い特性線として観測することができる。Fig. 2 (a) の左側にそれを示す。一方、試料の鉄の中にも Fe^{57} は存在し、特に相が強磁性の時には、その核準位は強い内部磁場によって、(a) 図の右側の様に Fe^{57} 基底状態が2本、 Fe^{57*} 励起準位が4本に、ゼーマン分裂と生じ、それらの間には6本の遷移が可能となる。そこで Fig. 2 (b) のように、 Co^{57} を含む線源からの $14.4 keV$ の γ 線を、線源の移動によって、ドプラー変位させながら (エネルギーの変化量を、例えば6本の遷移をカバーする範囲で変える)、試料にあてると、その中の Fe^{57} の可能な6本の励起に相当して、ドプラー速度の幅にわたって、6本の鋭い吸収線が得られる。試料が常磁性ならばゼーマン効果はなく、1本の吸収線しか現れない。このスペクトルは試料を通過した γ 線を計数管に受け、ドプラー速度変調と同期させたエネルギー解析を行うことにより書き出すことができる。このスペクトルは、吸収体の Fe^{57} が受ける結晶内部磁場、主としてS電子の与える電場、まわりからの電場勾場 (核四重極能率を与える) を忠実に反映しているので、いろいろな電子状態におかれた Fe^{57} 原子を状態に

応じて、分離観測することができる。Fig. 3 の中の大きな6本の吸収ピークとその周囲の多くの変化は、上の説明の好例である。

さて、試料として、0.7~1% にわたるC含有量の鉄とオーステナイト領域から焼入れして、マルテンサイトにした薄い板を使い、常温でメスバウアー効果

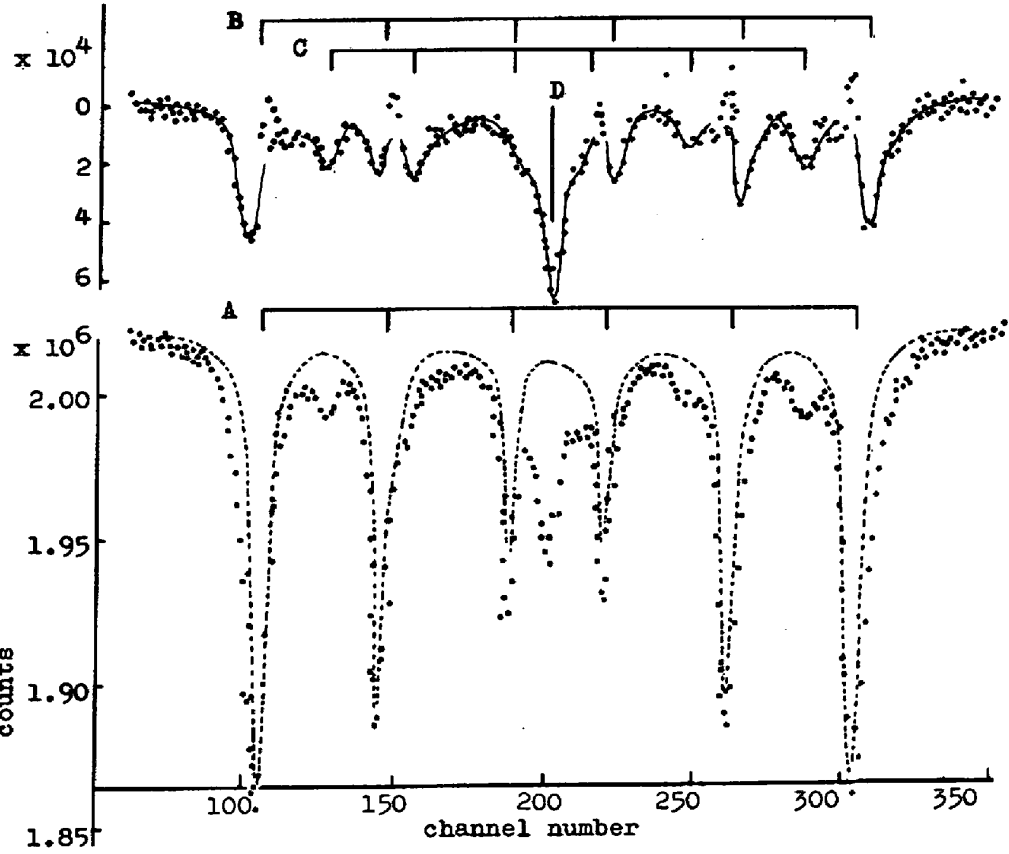


Fig.3 A Mössbauer spectrum of iron-carbon martensite (lower), and its nearest-Fe components (upper part).

を測った一例が Fig. 3 のスペクトル (下の部分の測定値) である。比較のために、真線で純鉄のスペクトルを示してある。マルテンサイトに関して特徴的なことは、主な6本のピークは純鉄のそれと大差はないが、中間にいくつもの小さなピークがあり、また主たるピークは純鉄に較べて、それぞれ外側に大きく裾を引いている。主たるピークをA成分とす、それ以外のもつを解析分離したものを Fig. 3 の上部分に示す。中央のピークは常磁性の残留オーステナイトの吸収なので (これをD成分とする)、別として、その残りは12本のピークから成り、解析により、それらは6本のB成分とC成分に分けることができる。BとCの大きさは炭素量に比例し、しかも全吸収量に対して、炭素原子濃度のそれぞれ4および2倍になっているので、Fig. 1 から判るように、Cは2個の最隣接Fe原子 (侵入原子に対して)、Bは4個のオニ隣接Fe原子、またAはオニ隣接以遠のFe原子 (たゞし、それらの中のFe⁵⁷のみ) による吸収スペクトルと同一してよいであろう。各スペクトル成分から得られた内部磁場(H_i)、アイソマー・シフト(δ)、核四重極能率(ε)等のデータを下の表にまとめた。

これらのから次のようなことが明らかになった。

- i) C原子に対する最隣接Feのみが電子状態を大巾に変えている。特に磁気モーメントの大きな減少は結合 (共有結合性も含む) に最も関与している3d電子がC原子との隣接によって状態を大きく変えていることを示しているので、兩者の間でのなり積極的な結合状態が予想される (例えば hybridization)。
- ii) 距離と内部磁場の大きさとの関係は一見、振動的で、金属結合における不純物置換原子や原子空孔など、真欠陥のまわりの電子遮蔽の Friedel 振動も考えられる。Aスペクトルは純鉄の状態とあまり変らないので、遮蔽は短範囲である。
- iii) 上の最後の事実は格子歪みも極めて局所的で、平均的な正方歪みと云っても、マルテンサイトの中のC原子のまわりのFe原子の変位はα-Fe格子中のC原子のまわりと全く同等と考えることを示している。

	H _i (Koe)	δ (mm/sec)	ε (mm/sec)	intensity	
Fe-C Martensite	A	332 ± 1	.18 ± .03	.00 ± .03	about 74%
	B	342 ± 5	.20 ± .2	.01 ± .2	about 17
	C	265 ± 3	.12 ± .1	.13 ± .1	9 ~ 11
Fe-C Austenite	-	.05 ± .05	-		
Precipitates (160°C)	-	-	-		
Precipitates (280°C)	202 ± 3	.23 ± .2	.05 ± .2		
Fe ₃ C Cementite (520°C)	208 ± 2	.33 ± .05	.01 ± .05		
Pure Fe (reference)	330	.15	0		

以上の他に、表の下半分に示したように焼戻しの実験を行い、最初の六方晶と云われたε析出相はマルテンサイトと極めて類似した電子構造を持ち、(従って格子整合もよい) 次に単斜晶と云われたα相が認められるが、これは後のセメンタイト析出相と殆んど同じ結合状態であることが判った。焼戻し過程は従って明白になった。