

11) J. T. DAVIES and E. K. RIDEAL: *Interfacial Phenomena*, (1963)

13) J. F. ELLIOTT et al.: *Thermochemistry for Steelmaking*, (1960)

12) 宮崎正蔵: 物理化学概説, 槇書店

メスバウアー効果を用いた鉄炭素マルテンサイト

およびその焼戻過程の研究*

井野博満**・守屋 健***・藤田英一****

Mössbauer Effect Study of the Iron-Carbon Martensite and Its Tempering Process

Hiromitsu INO, Takeshi MORIYA and Eiichi FUJITA

Synopsis:

We have measured the Mössbauer effect of ^{57}Fe in iron-carbon martensite and its change after tempering. The resonant absorption spectrum in martensite was resolved into several components arising from iron atoms, which are the 1st, 2nd, 3, 4th neighbors to the carbon atoms and remnant iron atoms. A carbon atom causes localized changes of electronic states of the surrounding iron atoms, especially affecting the 1st nearest neighboring iron atoms.

The internal magnetic field at nuclei of the 1st neighbors is 265 KOe, which is far less than 330 KOe of pure iron. Variation of the isomer shift and appearance of a large positive quadrupole effect were also observed. It is suggested from the Mössbauer measurement that the bonding between the carbon atoms and the 1st neighboring iron atoms in martensite may be accompanied, possibly, by the covalent admixture of wave functions.

Internal magnetic fields and isomer shifts of the 2nd and 3, 4th neighbors also deviate slightly from those of pure iron, but the sign of the deviation is opposite to those of the 1st neighbors. Their quadrupole effects were nearly zero, which means that the positive charge of the carbon ion is almost screened out within a distance of the order of $2\text{\AA}$ by the additional electron clouds.

The localized nature of the effect of the carbon atom permits a parallel discussion between the iron-carbon martensite and the α -solid solution.

From the changes of the Mössbauer spectrum after tempering of martensite, we have concluded that the bonding between the carbon atoms and the iron atoms in the coherent ϵ -carbide formed at the stage I is essentially the same as the bonding in the martensite or the α -solid solution.

We have also evidence that the χ -carbide is formed at the stage IIIa of tempering, the formation of which has not been fully proved in the previous x-ray or magnetic measurements. The mean internal magnetic fields after the heat treatments change from 194 KOe due to mainly χ -carbide (at 220°C) to 208 KOe due to cementite (at 520°C).

The reduction of the internal field of the 1st neighboring iron atom in various Fe-C systems, irrespective of their crystal structure such as the solid solution, the ϵ -phase, the χ -phase, the θ -phase (cementite), is roughly proportional to the number of their nearest neighboring carbon atoms. Decreases in the internal field of an iron atom per carbon atom are about 60 KOe. These localized and additive behaviors suggest that the bonding nature between the carbon atoms and the neighboring iron atoms in the above structures can be understood on a common ground.

(Received 12 Oct. 1967)

* 昭和42年4月本会講演大会討論会にて講演 昭和42年10月12日受付(依頼論文)

** 大阪大学基礎工学部 工博 *** 大阪大学基礎工学部 **** 大阪大学基礎工学部 理博

1. 序 言

この研究の目的は、メスbauer効果を用いて、

- (1) 鉄炭素マルテンサイトの電子状態を調べること
- (2) 鉄炭素マルテンサイトの焼戻過程を明らかにすること。

(3) 鉄炭素間の結合の性質を、固溶体から化合物にいたる物質について調べること。

の3つに大別される。これらの主題に関して、われわれがどのような問題意識を持っているかを簡単に述べよう。

多くの金属のなかで、遷移金属のみが水素、ボロン、炭素、窒素および酸素の非金属軽元素をかなりの量まで侵入型に固溶させることができる。特に体心立方格子では、後の三者の原子は、すきまの大きさから考えて好都合な格子間四面体位置 (Fig. 1 で T と記した位置) に入らず、より狭い八面体位置 (O と記した位置) に入る。その結果、母格子は侵入原子のまわりで強い一軸性歪を

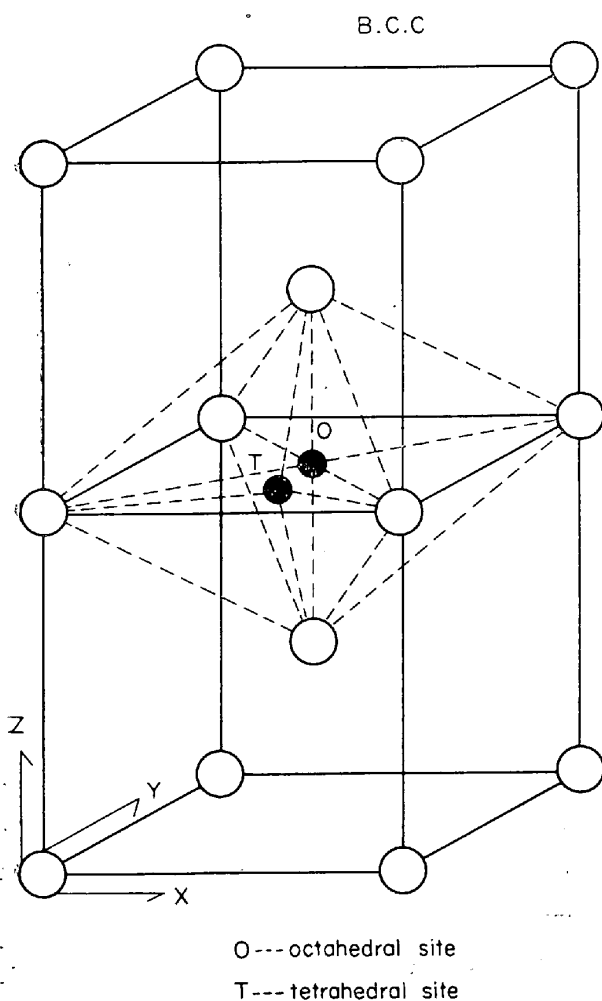
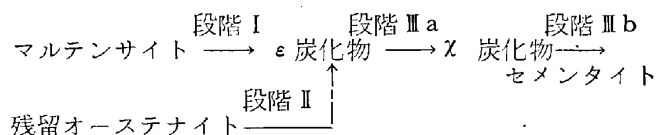


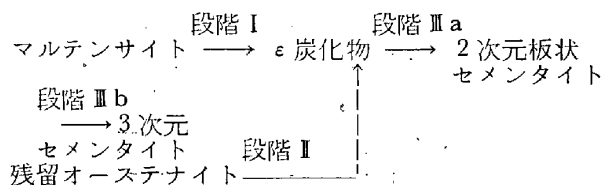
Fig. 1. The possible interstitial sites in b.c.c. iron lattice.

生ずる。以上のような侵入型固溶合金の特徴は、遷移金属を特徴づける電子構造、すなわち、不完全d殻の存在に起因すると考えられるが、その本質はよくわかっていない。それを明らかにするには、結合の本質、すなわち侵入原子のまわりでの電子状態を知らねばならない。侵入原子が狭い八面体位置に入る以上、母金属と侵入原子との間の結合が原子半径という概念だけでは説明しきれない性質のものであることは確かであるが、そのときの母金属のd電子の状態がどうなっているかなどの電子レベルでの情報は実験的に全く得られていない現状である。そこで、われわれはメスbauer効果の測定によって、代表的な侵入型固溶合金である鉄炭素合金について、その電子状態、結合の性質を実験的に追求しようと考えた。ところが、 α 固溶体では、たかだか0.1 at%の炭素を固溶せしめうるにすぎず、 ^{57}Fe 核のメスbauer効果によって炭素原子の効果を検出するのは容易でない。それゆえ、われわれは γ 固溶体 (オーステナイト) を焼入れてマルテンサイト変態によって多量の炭素 (5 at%程度) を強制固溶させメスbauer効果の測定を行なった。鉄炭素マルテンサイト構造においては、炭素原子のまわりの歪場間の相互作用によって、炭素原子は3種の八面体位置の1種にのみ整列し、母格子は体心正方格子となるが、八面体位置に炭素原子が位置する点では α 固溶体と変わらず、炭素原子の近傍での原子状態や結合の性質はほとんど等しいと考えてよいであろう。それゆえ、われわれはマルテンサイトのメスbauer効果測定によって、 α 固溶体の電子状態も推察できると考えた。事実、後述するように、炭素原子の効果は局在していることがわかったので、上述の考えは正しいといえる。

第2の主題である鉄炭素マルテンサイトの焼戻過程については、1950年頃からX線回折、磁気測定、熱測定などにより多くの研究者によって調べられているが、現在のところ確定していない。CRANGLE と SUCKSMITH¹⁾ は飽和磁化の測定結果から、次のようなマルテンサイトの焼戻過程を提案した。



他方、JACK²⁾ はX線回折の実験から、焼戻は次の過程によって進行すると結論した。



すなわち、回折線の強度解析から、 χ 炭化物なる析出相が出現しているというX線的証拠はなく、板状のセメンタイトが形成されていると考えるべきであると主張している。ところが、最近、 χ 炭化物は Fe_3C_2 の組成をもつ単斜構造であり、そのX線回折像は斜方構造のセメンタイト (Fe_3C) の像と非常に近いことが明らかにされた³⁾。このことが、焼戻の段階 III a で形成される析出物が χ 炭化物であるか否かをX線的に確定することを困難にしてきたわけである。われわれはメスバウアー効果の測定によつてこの析出物が χ 炭化物かセメンタイトかを判定しようと考え、たメスバウアー効果から得られる情報量(内部磁場など)は微細粒子の場合を除いて、本質的に析出物の形状や大きさにはよらないから、セメンタイトと異なつたメスバウアー・スペクトルが観測されれば別の相が形成されていることが確認されるわけである。

第3は、鉄炭素間の結合の性質を調べたいということである。鉄炭素固溶体は電気の良導体であるのにセメンタイトのような炭化物は半金属的であるというふうに両者は非常に異なつた電気的性質を示すが、これはフェルミ面近傍での性質のちがいを反映しているのであつて、それに対し、結合の性質は、よりエネルギーの低い電子の状態によつて決まる。それゆゑ、結合にはいわば原子の個性が現われ、鉄炭素系の固溶体であつても化合物であつても共通の性質を持つことが期待される。セメンタイトについては、SHINJO ら⁴⁾のメスバウアー効果測定やほかの電気的磁氣的測定も行なわれており、その電子構造についていろいろ議論がなされている。しかしながら鉄炭素マルテンサイトや α 固溶体についてはそのような研究はほとんどなく、両者を統一して理解しようとする試みは皆無である。メスバウアー効果による研究はその一助になると期待される。

中間的な析出物である ϵ 炭化物の電子状態も興味ある問題である。 ϵ 炭化物はマルテンサイトの焼戻または過飽和 α 固溶体の時効の第一段階で形成される析出物で、その性質や構造は母相と似かよつたものであらうと考えられる。 ϵ 炭化物の構造は JACK²⁾によつて稠密六方格子であることが示されたが、炭素原子の入る位置はわかつていない。これら ϵ 炭化物の構造について、マルテンサイト構造との関連を論ずる。

この研究は、以上に述べたように、鉄炭素合金の諸問題に対して原子的・電子的立場からの解答を得るためにメスバウアー効果を役立てようとするものである。鉄炭素合金の電子論的な研究は、遷移金属の結合の本質を解明するのに役立ち、金属物理学の観点から重要であると思われる。と同時に、鉄鋼の物理的・化学的性質の基礎的

解明を通じて、将来、工業上の応用に役立ちうることを期待している。今後、研究をどの方向へ進めるべきかは検討を要するが、いずれにせよ、物理学上、もしくは、工学上、意味のある研究でなければ研究の名に値しない。われわれは、メスバウアー効果を用いて、以下に述べるようないくつかの新しい研究成果を得たが、最終的に目標とするところには道ほど遠く、今後の発展を期したい。

この論文の内容の一部は、すでに、他に報告済みであり⁵⁾、また、内容のより詳細な報告は他誌に行なう予定⁶⁾なので、それらも参照していただければ幸いである。なお、この論文の準備中に、ほかの著者によつて、鉄炭素合金のメスバウアー効果の研究が発表された⁷⁾ので、本稿の内容の一部(主として(1)の主題に属する部分)はそれらと重複することになった。

2. 測定原理と装置、試料

はじめに、メスバウアー効果の測定原理を鉄や鉄合金の場合に即して、簡単に説明する。電子の量子状態に対応して原子がとびとびのエネルギー準位を持つていように、原子核も核の状態に対応したとびとびのエネルギー準位を持つてい。その準位間のエネルギー差に相当したエネルギーを持つ γ 線を原子核に当てると、核は励起され、上の準位にとび移る。(この状態を核の isomer (核異性体)と呼ぶ。)メスバウアー効果の実験では、この現象を観測する(脚註)。鉄の場合には、 γ 線源として放射性同位元素 ^{57}Co が ^{57}Fe に壊変する途中で放出される 14.4keV の γ 線を利用する。この γ 線が吸収体中の ^{57}Fe 原子核に吸収される。

それでは、このような原子核での現象が、なぜ、物性研究(そこでは主として電子の状態が問題となる)の手段となりうるのであろうか。それは、原子核と電子との間に相互作用があつて、電子状態のちがいが原子核のエネルギー準位に反映するからである。メスバウアー効果によつて、原子核のエネルギー準位の様子を調べれば、電子状態についての知識を得ることができるわけである。

Fig. 2 に示すように、線源 (^{57}Co を常磁性物質中に拡散させたもの)を動かして、ドップラー効果により γ 線のエネルギーを微小変化させる。その変化量は、吸収体

(脚註) メスバウアー効果は、反跳を受けない γ 線による原子核の共鳴吸収現象である。特性 γ 線が原子核から放出もしくは吸収されるとき、原子に運動エネルギーを与えてしまうと、 γ 線のエネルギーが小さくなり共鳴吸収が起こらない。原子に運動エネルギーを与えないためには、原子が十分大きな固体中に強く結合されていれよい。そのような実験条件のもとにメスバウアーは、反跳を受けない γ 線による共鳴吸収を観測した。

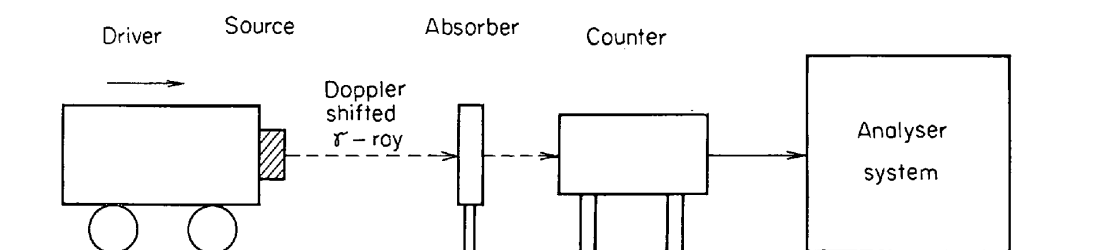
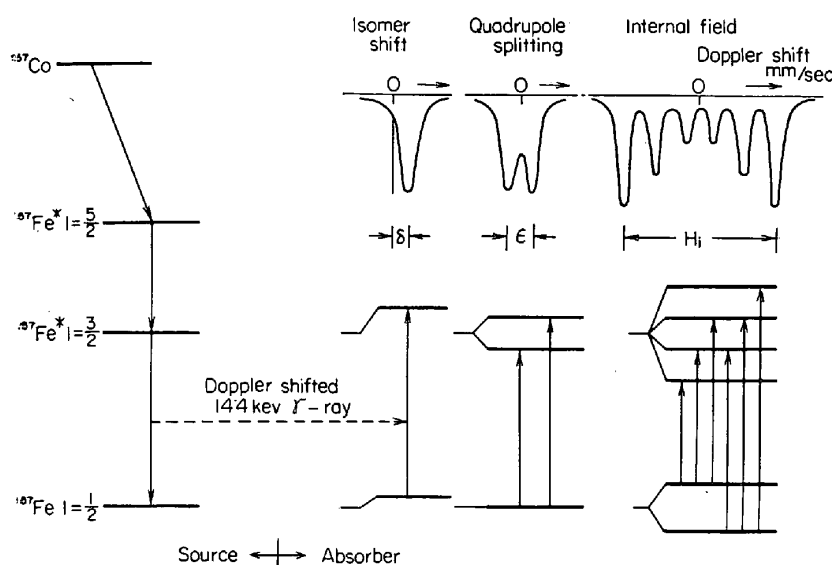


Fig. 2. A schematic diagram of the experimental apparatus.

Fig. 3. Schematic representation of the energy level diagram of ^{57}Co in source and the ground and 14.4 keV excited states of ^{57}Fe in absorber. The corresponding Mössbauer effect spectra are drawn in the upper part of the figure.

(試料)の原子核のエネルギー準位の変化をカバーする範囲内で行なえばよい。この γ 線を吸収体に当てると吸収体のエネルギー準位に相当した γ 線のみが選択的に吸収される。吸収線の位置、深さ、幅から、 ^{57}Fe 原子核の置かれた環境(まわりの電子状態)についての情報を得ることができる。得られる主な物理量は次の3つである。

(i) 内部磁場 H_i — 強磁性の物質では、1つ1つの原子は、不対3d電子による磁気モーメントを持ち、1つの微小な磁石とみなすことができる。その磁石が自分自身の原子核の位置に磁場をつくる。それが内部磁場である。原子核に内部磁場が働くと、核のエネルギー準位の縮退がとれて Fig. 3 に示すようにいくつかの準位に分裂する。(核のゼーマン効果)それをメスbauer効果で観測すると6本の吸収線が得られる。(Fig. 3 参照)。6本の吸収線間の間隔から内部磁場 H_i の大きさがわかり、3d電子の状態を推測することができる。試料が常磁性体ならば、ゼーマン分裂はなく、1本の吸収線しか得られない。

(ii) Isomer shift δ — Fig. 3 に示したように、吸

収線の中心が速度ゼロ(ドップラー効果ゼロ)の位置からずれる現象で(脚註), 核位置でのs電子密度の差に比例する。ただし、符号は逆で、吸収体の電子密度がふえると、 δ は減少する。

(iii) 四重極効果(Quadrupole effect) ϵ — 励起状態にある $^{57}\text{Fe}^*$ 核(核磁気モーメント $I=3/2$) は四重極モーメントを持っていて、原子核の形は楕円体である。このような原子核に、外部から一様でない電場が働くと、核の向きによってエネルギー差が生ずる。そのため、Fig. 3 に示すように、メスbauer効果において、2本の吸収線が観測されることになる。四重極効果 ϵ の大きさと符号から核位置における結晶電場勾配を知ることができる。 $\epsilon = e^2 q Q / 2$ で与えられる。ここに、 e は単位電荷、 q は結晶電場勾配

の値、 Q は核の四重極モーメントの大きさである。結晶電場が立方対称であれば $q=0$ ゆえ $\epsilon=0$ である。強磁性体に四重極効果が加わる場合は、6本の吸収線の間隔が変化する効果となつて現われる。

メスbauerアスペクトルは、縦軸に γ 線のカウント数横軸にドップラー効果による γ 線のエネルギー変化量をとつて表わす。横軸は、便宜上、ドップラー速度、もしくは測定に用いるマルチチャンネル波高分析器のチャンネル数で表わすことが多い。

メスbauer効果によつて得られる情報は、その質が電子レベルのものであることが特徴であり、結合の性質などについて、根源的な知識を得ることができる。またメスbauer効果は、1つ1つの原子核によつて起こされる現象であるから、X線回折などと比較して、ミクロな

(脚註) $\delta \propto (\Delta R/R) [|\phi_A(0)|^2 - |\phi_S(0)|^2]$ である。ここに R は核の半径、 ΔR は核の励起状態と基底状態における半径の差、 $|\phi(0)|^2$ は核位置における電子密度で、 A は吸収体、 S は線源を意味する。 δ は、核の基底状態と励起状態(isomer)との半径が異なることによって、核と電子間のクーロン相互作用の大きさが異なってくるために生ずる項なので、isomer shift と呼ばれている。

観測が可能である。すなわちX線回折では平均量しか得られないものを個々の原子について分離して観測できるし、X線ではかかりにくい粒子の小さい析出相などを把握することも可能である。これらの長所は、次節にみられるごとく、本研究において、遺憾なく十分発揮されている。メスbauer効果単独で、もしくは、ほかの測定手段と併用して、今後、金属学上の新しい研究分野が開かれることが期待される。

われわれは、線源として、Pd金属中に拡散された 1mCi および 30mCi の ^{57}Co を用い、 γ 線の検出はXeガスを封入した比例計数管で行なった。装置の時間変動は非常に少なく、長時間の連続測定が可能であった(脚註)。試料測定の前後に、純鉄標準試料による校正を行ない測定中に時間変動がなかったことを確認して、データとした。本研究の測定はすべて室温で行なった。

試料は、99.9%の電解純鉄を 10 mm ϕ から 30 μ の薄膜に圧延し、 CH_4 と H_2 との混合ガス気流中に 850 $^{\circ}\text{C}$ で 2hr 保持し、氷水中へ焼入れ、さらに、液体窒素温度にサブゼロ処理を行ない、マルテンサイト変態を促進させた。X線回折で大部分がマルテンサイト構造になっていることを確認した。試料の炭素含有量は、X線の反射線の分裂の大きさおよび化学分析によつて求めた。

3. 実験結果およびその検討

3.1 鉄炭素マルテンサイトのメスbauer効果

(脚註) Elron 社製のメスbauer・スペクトロメータと TMC400 チャンネル波高分析器とを用い、マルチスケール方式により、測定を行なった。

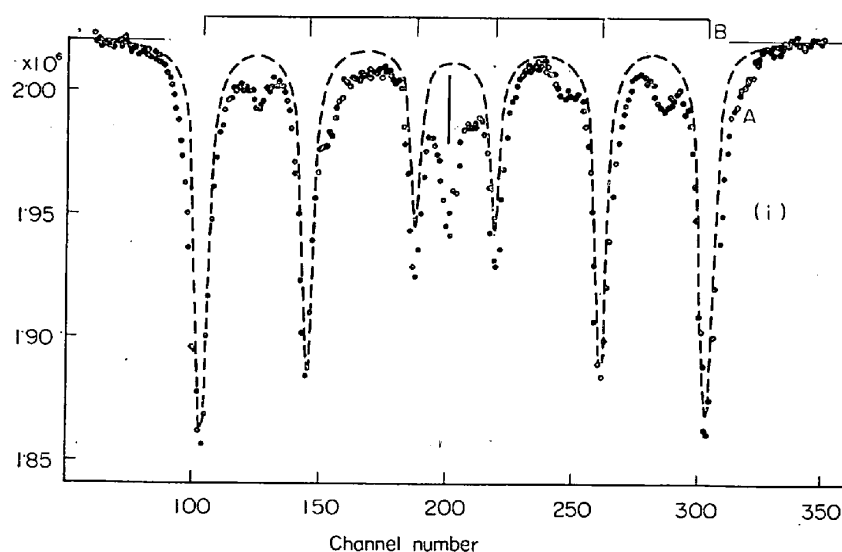


Fig. 4. The Mössbauer spectrum for the iron-4.2 atom.% carbon martensite (heavy dots (A)), after the blank running correction. (The central peak arises from the retained paramagnetic austenite.) Pure α -iron spectrum is shown by the broken line (B), as a reference.

Fig. 4 に鉄炭素マルテンサイトのメスbauer・スペクトルの一例を示す。比較のため、校正に用いた純鉄のスペクトルを破線で示した。縦軸は測定された γ 線のカウンタ数である。横軸はマルチチャンネルパルス波高分析器のチャンネル数で、ドップラー効果による γ 線のエネルギー変化量に対応している。純鉄は強磁性物質なので、核ゼーマン効果による典型的な 6 本の吸収線が観測され、吸収線の間隔から内部磁場の値が求まる。

さて、Fig. 4 に示したスペクトルのうち、中央の(下向きの)ピークは、焼入れた際残留した常磁性のオーステナイトによる吸収線であり、その他がマルテンサイトによる吸収線である。主たる 6 本のピーク位置は、純鉄のピーク位置とほとんど一致している。これはマルテンサイトが正方晶であり、強い一軸的な歪があるにもかかわらず、大部分の鉄原子の状態は、立方晶の α 鉄の状態と本質的に変わらないものであることを示している。すなわち、マルテンサイト中の大部分の鉄原子は、固溶した炭素原子の影響をほとんど受けていない。

それでは、炭素原子の効果は、メスbauer・スペクトル上でどのように現われているであろうか。Fig. 4 のスペクトルには、主たる 6 本のピークの間もしくは肩の位置に小さなピークがあることがみられる。また、主ピークの形も非対称で、外側に尾を引いている。これらが炭素原子の近くに位置し炭素原子の影響を強く受けた鉄原子に起因する吸収である。これらの吸収の強度が、試料の炭素含有量 (0.7~1.1 wt% の範囲で変えた) にほぼ比例すること、焼戻すと消失することの 2 つから、そう結

論できる。さらに、われわれは、このピークの起原をはつきりさせるため、次のような解析を行なった。各炭素原子の第 1 および第 2 隣接鉄原子 (1st nn Fe, 2nd nn Fe) 以外の鉄原子はすべて純鉄と同じ状態にあると仮定し、その純鉄成分に対応する吸収を全体のスペクトルから差引いて、第 1 および第 2 隣接鉄原子による吸収線を得た。Fig. 5 (i) にその結果を示す。この図は、予想通り 6 本のピークの 2 つの組からなり、内部磁場の値の小さい内側の 6 本のピークは第 1 隣接鉄によるもの、外側の 6 本のピークは第 2 隣接鉄によるものと結論された。その根拠は、第 1 隣接鉄のほうが大きな変化を受けているとすべきこと、ピークの強度比が 1st nn Fe と 2nd nn Fe の存在比の 1:2 であることである。炭素原子のま

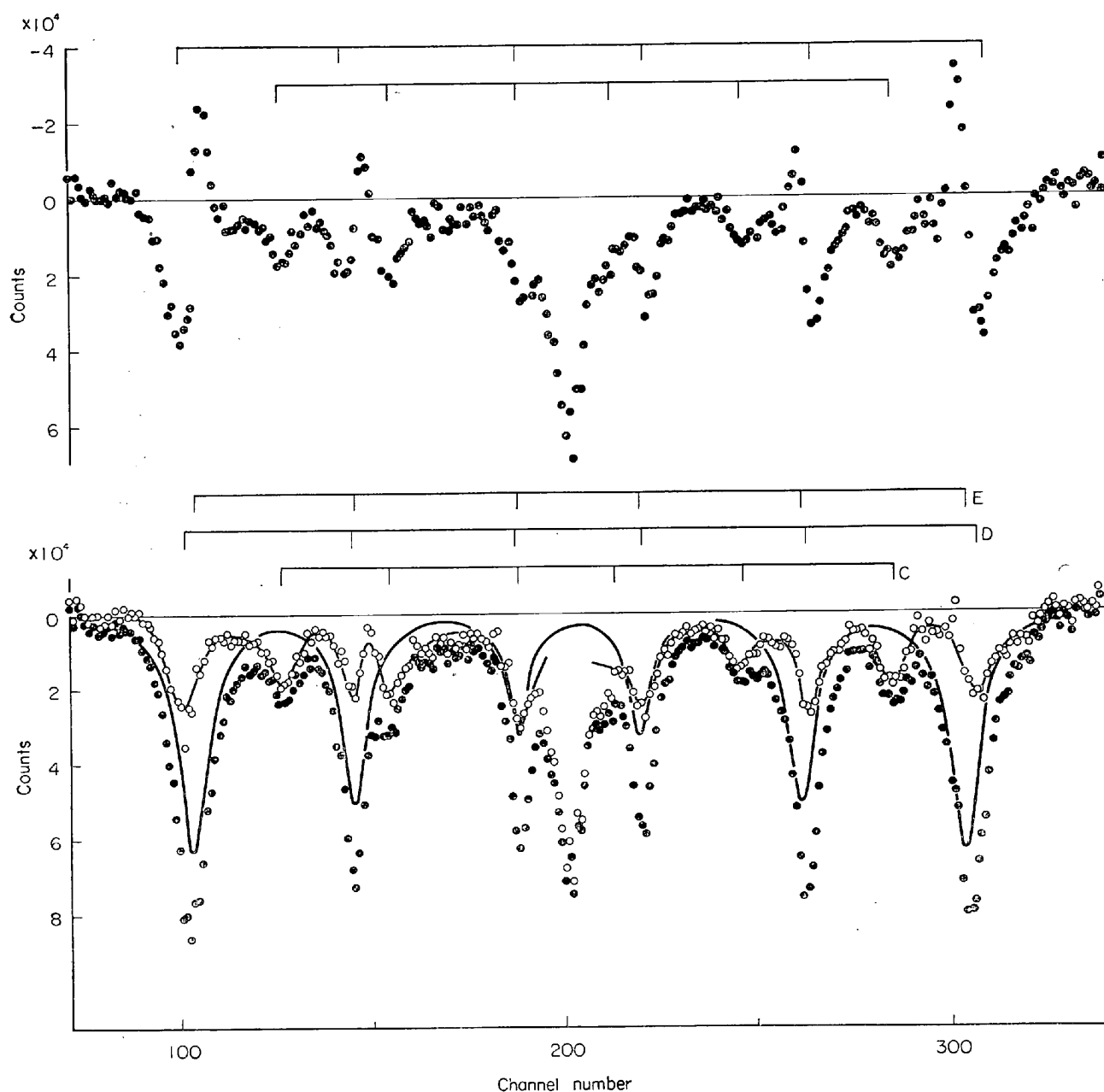


Fig. 5. (i) The Mössbauer spectra of the 1st and 2nd nn Fe, assuming that only these iron atoms are strongly affected by the carbon atoms, while the remnant iron atoms are entirely in the same state as in pure iron. (ii) The finally analyzed Mössbauer spectra, (C), (D), and (E) for the 1st, 2nd and (3,4) th nn Fe's, respectively, assuming that these iron atoms are affected by carbon atoms.

Table 1. The Mössbauer data for the iron-carbon martensite and iron carbides.

	H_i (KOe)	δ (mm/sec)	ϵ (mm/sec)
Martensite 1st nn Fe	265 ± 2	-0.03 ± 0.05	0.13 ± 0.05
2nd nn Fe	342 ± 2	0.02 ± 0.05	-0.02 ± 0.05
3,4th nn Fe	334 ± 2	0.01 ± 0.05	0.01 ± 0.05
Austenite (γ)	—	-0.10 ± 0.05	—
ϵ -carbide	Around 265	—	—
χ -carbide (220°C)	194 ± 5	0.07 ± 0.2	0.05 ± 0.2
Cementite (520°C)	208 ± 2	0.18 ± 0.05	0.01 ± 0.05
Pure iron (reference)	330	0	0

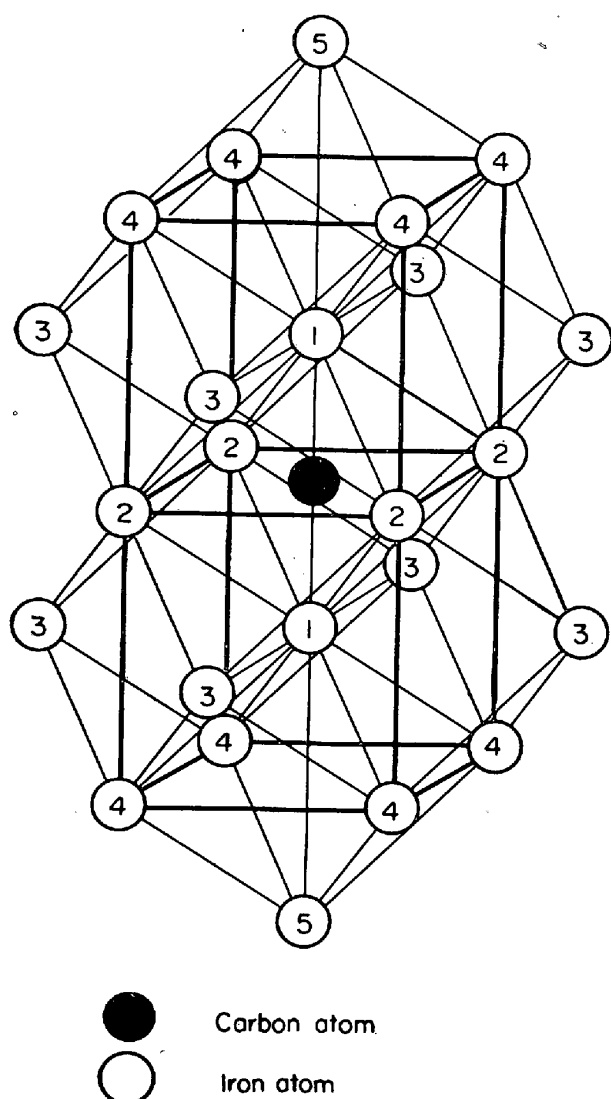


Fig. 6. The crystal structure of b.c.t. iron-carbon martensite. The figures in the iron lattice points represent the order in distance from the central carbon atom.

わりの鉄原子の位置を参考のため Fig. 6 に図示する。

差引いた図, Fig. 5 (i) は, 第2隣接鉄のピークの形が内側でくずれていて, 値が負になっている。これは, 第3隣接鉄以遠の鉄原子も, わずかながら, 炭素原子の影響を受けていることを無視したためで, それを考慮して解析した最終的結果⁶⁾を Fig. 5 (ii) に示した。

Fig. 5 (ii) から得られる各隣接鉄のメスbauer・パラメータ (内部磁場 H_i , isomer shift δ , 四重極効果 ϵ) を Table 1 に示す。(後述する炭化物の結果も合わせてのせてある。)この表からわかるように, 第1隣接鉄は, 内部磁場 H_i , isomer shift δ の変化が, 第2隣接鉄以降とは全く逆方向であり, また, 第1隣接鉄のみが大きな四重極効果 ϵ を生じている。第2隣接鉄と第3, 4隣接鉄のメスbauer・パラメータは同じ傾向であり, その

差異は量的なものでしかない。すなわち, 第1隣接鉄のみが, 炭素原子の影響を, ほかの鉄原子の場合とは全く異なつたふうに受けている。

この事実から何がわかるであろうか。

第1隣接鉄では, 純鉄にくらべて, 内部磁場の値が約20%小さい。このような大きな減少は, 置換型の鉄合金では起こらず, 注目される場所である。第1隣接鉄原子がこのような大きな影響を受ける理由として, 鉄原子の3d軌道と炭素原子のsおよびp軌道との間の共有結合的な結合の形成が考えられる。そのような結合が形成されれば, 鉄の3d電子の軌道やエネルギー状態が大きな変化を受け, それが反映して, 内部磁場の値を大きく減少させると考えられる。

このような炭素原子と第1隣接鉄原子間の共有結合的な強固な結合を想定することは, 合金の際それだけ結合エネルギーの得が大きいことを意味する。そこで次のような推論が可能であろう。侵入型合金における歪エネルギーの大きな不利を, 結合エネルギーの得によつてカバーするために, 炭素原子は, 広い空隙の四面体位置に入らず, 上下の鉄原子に最も近づき, 強固な結合の可能な八面体位置に入る。このように考えれば, 侵入型合金の構造をうまく説明できる。また, 遷移金属のみが非金属軽元素をかなりの量まで侵入型に固溶できるのは, 遷移金属のd電子のみがこの種の共有結合的な結合に関与できるためであると推測される。

エレクトロ・トランスポートの実験¹⁰⁾(電場をかけてイオンの動きを測定し, 金属中のイオンの実効電荷を決定する実験)によつて, α 鉄中の炭素原子はほぼ+4価に帯電していることが最近, 示された¹¹⁾。放出された4個の電子は鉄の3dバンドに入る(ドナー・モデル)と考えられるが, それらは鉄格子中に均等にばらまかれるのではなく, FRIEDEL が初めて指摘したように¹²⁾, 不純物原子(この場合, 炭素原子)のまわりに局在し, 不純物原子の正の電荷を遮蔽していると考えられる。この実験で, 鉄炭素合金について, その事実が確認され, その遮蔽半径の値も得ることができた。Table 1で, 第1隣接鉄には大きな四重極効果があり, 第2隣接鉄にはないことから, それがわかる。すなわち, 第1隣接鉄は, 炭素原子とそのまわりの遮蔽電子に起因する立方対称でない電場を持ち, 電場勾配を感じているのに対し, 第2隣接鉄位置には電場勾配はない。これは, 第2隣接鉄位置では, すでに, 炭素原子の電荷が遮蔽されていて, 効果がおよんでいないことを意味する。それゆえ, 遮蔽半径は, 第1隣接鉄までと第2隣接鉄までの距離の間, $a/2 \sim a/\sqrt{2}$ 程度と考えられる。(aは鉄の格子常数)鉄炭

素合金の場合、遮蔽電子の分布は球対称でなく、前述したように、第1隣接鉄との共有結合的な結合に関与しながら、第2隣接鉄以降の遠方の鉄原子に対し、炭素原子の電荷を遮蔽しているわけである。

第2隣接鉄以降の鉄原子では、Table 1 にみられるように、内部磁場の値が純鉄の場合よりわずかながら大きくなる。その理由として、伝導電子による Friedel 型遮蔽効果のすその影響¹²⁾および結晶格子の歪の効果が考えられる。後者については Eshelby¹³⁾と類似の方法で、弾性論的に各格子位置での歪を求め、高圧下における純鉄のメスバウアー効果の結果¹⁴⁾と比較したが、一致はあまりよくなかった⁶⁾。現在のところ、確定的な結論は得られていない。

今まで、マルテンサイトのメスバウアー効果の結果をもとにして述べてきた議論は、 α 固溶体の場合にも、本質的には変わらない。マルテンサイトと α 固溶体とのちがいは、前者に炭素-炭素間の歪場の相互作用があつて、結晶が正方的に歪んでいることであるが、それは、今までの議論には効いてこない。なぜなら、炭素原子の効果は非常に強いのは第1隣接鉄のみであり、炭素原子の効果は非常に自分自身のまわりに局在しているからである。炭素原子の効果が非常に強いのは、大ざっぱに、その遮蔽半径以内、 $a/\sqrt{2} \approx 2.0 \text{ \AA}$ 以内と考えられる。一方、マルテンサイトにおける炭素原子の間の平均距離は 4.2 at% C の場合、 $\sqrt{0.042/2} \cdot a \approx 2.3 a \approx 6.5 \text{ \AA}$ である。これからみると、マルテンサイト中でも、2つ以上の炭素原子の強い影響下に置かれる鉄原子の数は非常にわずかであるということができる。したがって、マルテンサイトにおいても、 α 固溶体においても、炭素原子のまわりの電子状態や結合の性質は、本質的に変わらないという結論に到達する。炭素-炭素間の相互作用が電子状態に与える影響は、第1近似としては無視できるわけである。

次に、X線回折の結果との関連を述べよう。マルテンサイトが正方晶であることは、X線回折図形の解析からわかるのであるが、回折線の角度位置は、各格子点の変位の平均値を与えるのみであつて、1つ1つの原子の変位や歪がどうなっているかの情報は与えない。それに対して、メスバウアー効果においては、各格子点の鉄原子についての情報が分離して得られるのが特徴である。メスバウアー効果から得られる電子状態についての知識と歪とは、簡単には関連づけられないが、一般的にいつて電子状態が異なれば、歪の状態も異なってくるであろう。それゆえ、メスバウアー効果の結果は、マルテンサイトにおいて、鉄原子の歪や変位が一定でないことを示

唆しており、特に、鉄炭素合金においては、第1隣接鉄原子の変位ないし歪が、ほかの原子にくらべて著しいだろうことを推測せしめる。

なお、マルテンサイト中には、多くの格子欠陥が存在していることが知られている¹⁵⁾が、それらは直接にはメスバウアー効果には効いてこないと考えられる。一例として、われわれは、強加工した純鉄のメスバウアー・スペクトルは、焼鈍した純鉄の場合とちがわないという結果を得ている。通常の量の格子欠陥では、数が少なすぎるのである。

鉄炭素マルテンサイトについての GIELEN and KAPLOW の実験結果⁹⁾とわれわれの結果とは、誤差の範囲内でよく一致している。ただし、彼らは、第2隣接鉄以降は分離して解析していない。なお、彼らは、鉄窒素マルテンサイトについての実験も行なっているが、その解析はわれわれと一致しない。(鉄窒素マルテンサイトについてのわれわれの結果は近日中に公表する¹⁶⁾。)

RON, et al. の炭素鋼についての実験結果⁹⁾は、われわれの結果と一致しない。第1隣接鉄の内部磁場の値はほぼ一致しているが、彼らは四重極効果はないとしている。特に著しいのは、第2隣接鉄の吸収が純鉄のスペクトルより内側に観測されとしていることで、われわれが外側に観測しているのと全く逆である。このような違いの原因については、推測の域を出ないが、彼らは工業用の炭素鋼を試料としており、種々の不純物元素の影響が問題なのではないかと思われる。われわれは、99.9%の電解鉄に、精製した水素、メタンガスを用いて滲炭したので、ほかの不純物元素は問題とならない。

3.2 鉄炭素マルテンサイトの焼戻過程

われわれは電気抵抗変化の測定から、マルテンサイトの焼戻の各段階を決定し、その各段階でメスバウアー効果の測定を行ない、焼戻過程を明らかにした。Fig. 7 は 5.1 at% の炭素を含む試料の等時焼鈍曲線である。黒丸は 10 度ごとに 1hr、白丸は 1min 焼鈍した際の結果である。前者では、100°C 付近、180°C 付近、250°C 付近に3つの焼戻の段階がみられる。白丸の場合も全体として高温側へシフトし、同様な3つの段階がみられる。この結果をX線などの他の手段による測定結果¹⁷⁾と比較することにより、3つの段階は、おおよそ、マルテンサイト $\rightarrow \epsilon$ 炭化物(段階 I)、残留オーステナイト $\rightarrow \epsilon$ 炭化物(段階 II)、 ϵ 炭化物 $\rightarrow \chi$ 炭化物(?)・セメンタイト(段階 III)に対応するものと結論された。段階 III a と III b との分離は明確でない。

焼戻の各段階において、内部摩擦の測定を行なったところ、どの段階でも Snoek ピーク¹⁷⁾はほとんど観測さ

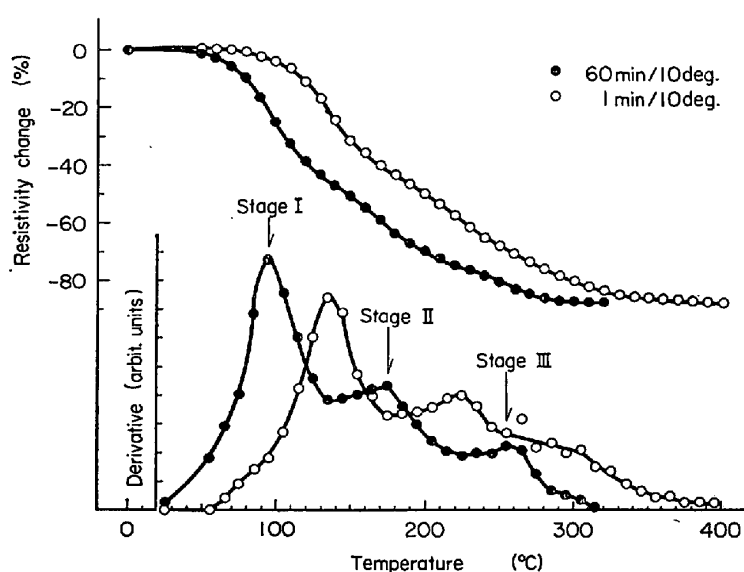


Fig. 7. Isochronal annealing curves of electrical resistivity changes and their derivatives of the quenched iron-5.1 atom.% carbon specimen.

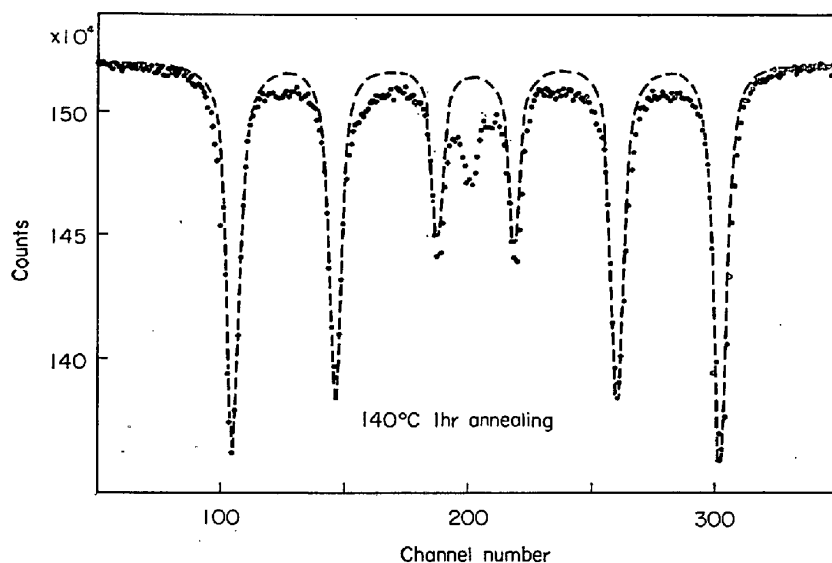


Fig. 8. The Mössbauer spectrum for the iron-5.1 atom.% carbon specimen after tempering for an hour at 140°C.

れず、以下に示すメスbauer・スペクトルを解釈する際に、自由に動きうる炭素原子の存在は無視できることがわかった。

Fig. 8 は、5.1 at% C を含む試料を 140°C で 1hr 焼鈍した後のスペクトルで、破線は校正に用いた純鉄のスペクトルを示す。この温度では、マルテンサイトに特徴的な分裂した X 線回折線も 1 本に合し電気抵抗曲線の段階 I もほぼ終っているので、 ϵ 炭化物が形成されていると考えられる。マルテンサイトのスペクトル Fig. 4 と比較することにより、次のことがわかる。第 1 隣接鉄位置、第 2 隣接鉄位置の吸収線の強度が減少している。第 1 隣接鉄位置の吸収は、著しく幅が広がり、ぼけている

が、純鉄のスペクトル(破線)を差引くことによつて、吸収の存在がはつきりと確認できた。

われわれは、このぼやけた吸収線が ϵ 炭化物によるものであると結論した。吸収位置がマルテンサイトの第 1 隣接鉄位置付近であるため、マルテンサイト構造が残存しているのではないかという疑問も生ずるが、マルテンサイトが完全に分解しているであろう 160°C 1hr 焼鈍後も、このぼやけた吸収は観測された。しかも、この吸収線は、著しく幅が広く、ぼやけているという点で、マルテンサイトに起因する吸収線とは明らかに別物である。 ϵ 炭化物によつてこのような吸収線が生ずる理由については、次節で検討を行なう。

220°C 1hr 焼鈍後には、Fig. 9 に示すように、常磁性の残留オーステナイトの吸収線が消え、 ϵ 炭化物のスペクトルも弱くなり、代わつて、内部磁場の小さい新しい吸収線が出現する。340°C 1hr

焼鈍後の Fig. 10 では、新しい吸収線はより明確になつている。

以上の結果を定量化して示すために、全吸収量を一定値に規格化して、一定の純鉄成分を差引いた図を作成した⁷⁾。各吸収線に対応する面積を求め、焼鈍温度に対する変化をプロットしたのが Fig. 11 である。Fig. 7 の電気抵抗変化の結果と比較して、よく対応がつく。電気抵抗変化の段階 I に対応して、マルテンサイトの第 1、第 2 隣接鉄位置の強度が減少し段階 II のオーステナイト分解の温度も一致する。(Fig. 7 と Fig. 11 とでは、焼鈍総時間が異なるので、分解温度が 10 deg 程度ずれているが、補正すると完全に一致する。)電気抵抗変化の段階 III に対応し

て、新しい吸収線 (Fig. 11 で $\lambda - \theta$ と記した) が出現してくるのがみられる。

この吸収線が、セメンタイトによるものか、あるいは初め λ 炭化物で次にセメンタイトに移行する 2 種の析出相によるものかを検討するために、220°C 以降の吸収線のピーク位置をくわしく調べてみると、Fig. 12 のようになる。実線は、はつきりピーク位置を決定できた吸収線、破線は、鉄の強い吸収線のかげにかくれてピーク位置がはつきり決定できないものを示す。微弱な吸収線を調べているので、1 つ 1 つの吸収線については誤差が大きい、全体の傾向として、明らかにピーク位置が温度とともに変化している。このピーク位置から計算さ

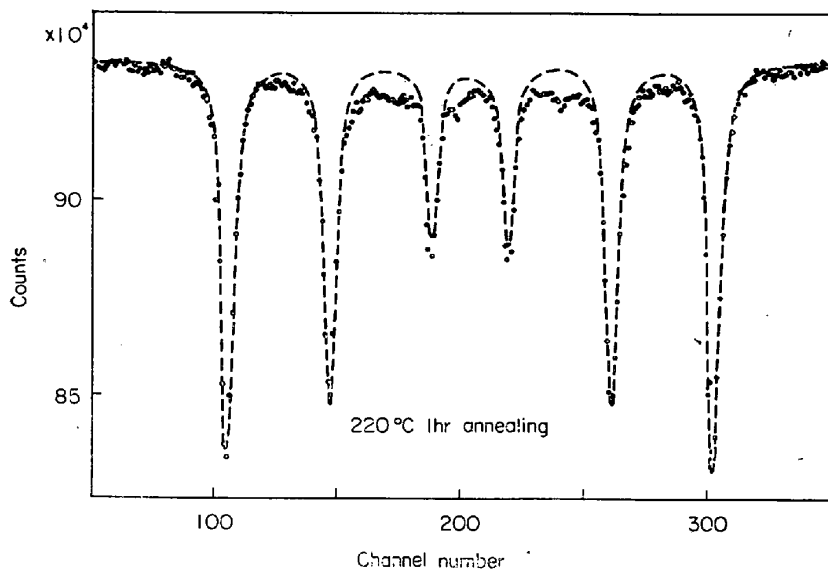


Fig. 9. The Mössbauer spectrum for the iron-5 atom.% carbon specimen after tempering for an hour at 220°C.

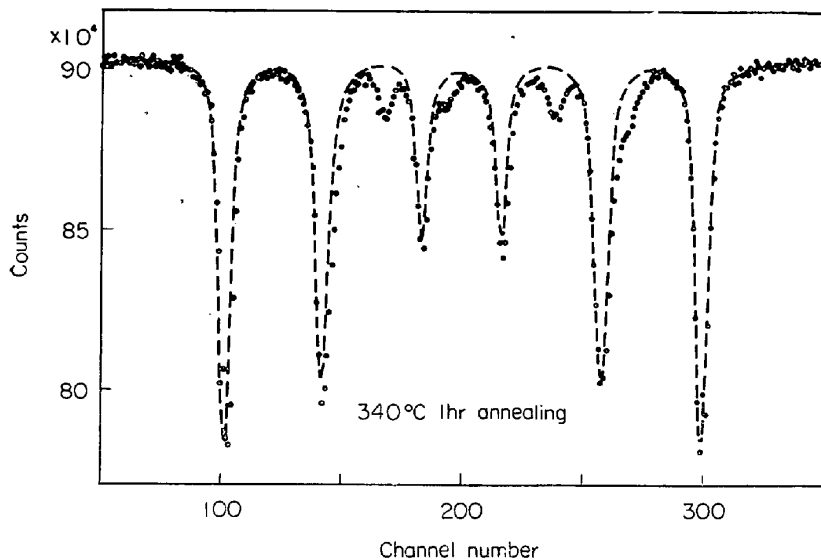


Fig. 10. The Mössbauer spectrum for the iron-5.1 atom.% carbon specimen after tempering for an hour at 340°C.

れた内部磁場の値は、高温領域で 208 KOe であり、SHINJO et al.⁴⁾ がセメンタイトについて測定した値と一致する。それゆえ、Fig. 12 の低温領域では、セメンタイトと異なつた内部磁場のやや小さい他の析出物が存在していると結論される。それは、 ϵ 炭化物であるだろう。

その1つの間接的な証拠は、最近、BERNAS et al.¹⁸⁾ が化学的方法でつくつた ϵ 炭化物 (Fe_5C_2) のメスbauer効果を測定しており、その結果と、Fig. 12 のピーク位置とを比較すると、誤差範囲内でよい一致がみられることである。

Fig. 12 の低温領域での吸収線が JACK のような

2 次元的セメンタイトとは考えられない。析出物の形状によつて内部磁場の値が異なるとするのは、ある大きさ以上の析出物では無理であるから。

以上の考察により、マルテンサイトの焼戻の段階 III において、まず ϵ 炭化物が形成され、しかる後に徐々にセメンタイトが形成されるという説が正しいと考えられる。10 数年来、論争の的であつたマルテンサイトの焼戻過程は、メスbauer効果という新しい測定手段によつて、かくて明らかとなつた。

3.3 マルテンサイトおよび炭化物における結合の性質

遷移金属の結合には、局在した d 電子が関与している。メスbauer効果によつて、内部磁場や isomer shift の値を測定することにより、 s 電子の状態を介して、 d 電子の状態についての知識を得ることができる。それらは結合状態を推察する有力な物理量である。もちろん、メスbauer効果で得られるのは、結合エネルギーのように結合そのものについての物理量ではなく、より一般的、根源的な電子状態についての物理量である。だから、内部磁場の値の大きさや変化から結合の強さやその変化量を直接知ることにはできないが、遷移金属の d 電子状態と結合との間には密接な関係があり、われわれはマルテンサイトや炭化物の結合の性質を論ずることができる。

まず、 ϵ 炭化物の結合状態について論ずる。 ϵ 炭化物は、過飽和 α 固溶体の焼

鈍またはマルテンサイトの焼戻の際の第 I 段階で形成される格子整合をもつ析出相である。Fig. 8 に示したように、 ϵ 炭化物のメスbauer・スペクトルは、マルテンサイトの第 1、第 2 隣接鉄の吸収線のまわりに、幅広いぼやつとした吸収を生ずるようなものであり、吸収線の強度も減少している。これは次のように解釈される。 ϵ 炭化物中の鉄原子は、基本的には、マルテンサイト中の炭素に隣接した鉄原子と同じ電子状態にあるため、スペクトル上で同じ位置に吸収線を生ずる。しかし、 ϵ 炭化物中では、炭素原子の濃度が格段に高いため、2 つ以上の炭素原子の影響を受ける鉄原子が数多く存在し、そのため、電子状態が同一でなくなつて、幅広いぼやけた吸

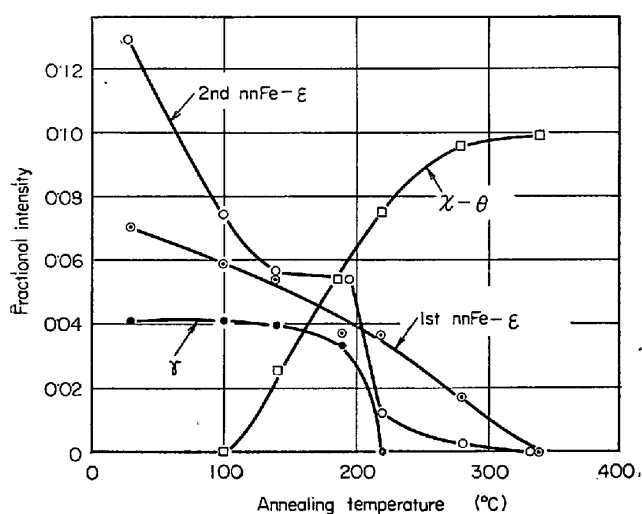


Fig. 11. Absorption intensities for components in the Mössbauer spectra vs. annealing temperature.

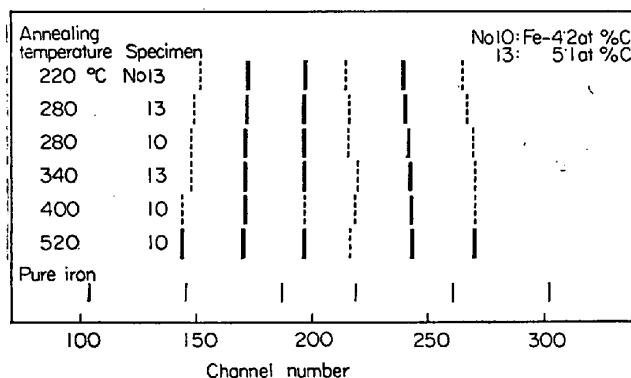


Fig. 12. The variation of the peak positions of the Mössbauer absorptions due to the χ -carbide and/or cementite in the course of successive tempering.

吸収線を生ずるのであろう。また、吸収線の強度が減少するのは、2つ以上の炭素原子の影響を受ける鉄原子が生ずる結果、全体として、炭素原子の影響下にある鉄原子の数が減少するためであろう。

このように、 ϵ 炭化物中の鉄炭素間の結合状態は、マルテンサイト中の鉄炭素間の結合状態と本質的に等しいと考えられるので、マルテンサイトから ϵ 炭化物が形成されることによつての結合エネルギーの得はほとんどないであろう。したがつて、 ϵ 炭化物形成の原動力が、歪エネルギーの解消にあるという考えを支持している(脚註)。 ϵ 炭化物のような、析出の前段階とみられる相の形成が電気化学的な結合エネルギーの得によつてではなく、弾性論的な歪エネルギーの解消によつて遂行されるという

(脚註) 合金によるエネルギーの変化を、隣接原子間の結合状態の変化による結合エネルギーの得と、結晶格子が歪まされることによる全体的な歪エネルギーの損とに大別して考えている。

Zener の考え¹⁹⁾は多く例証されており、 ϵ 炭化物の場合にもその考えが正しいことが実験的に示されたわけである。今、 ϵ 炭化物と α 固溶体とでは、鉄炭素間の結合エネルギーが全く等しいと仮定すると、 ϵ 炭化物の α 固溶体への溶解エネルギー (heat of solution) の値、0.3 ev/atom は、 α 固溶体ないしマルテンサイトにおける炭素原子のまわりの歪エネルギーを与えることとなる。この 0.3ev という値は、マルテンサイトの格子定数変化の大きさから考えて、肯首できる値である²⁰⁾。

ここで、 ϵ 炭化物中の炭素原子の位置について、メスバウアー効果から推測した結果を述べておこう。 ϵ 炭化物の結晶構造は、X線構造解析によつて JACK によつて決定された²¹⁾が、炭素原子の入る位置は明らかにされていない。われわれは、メスバウアー効果の結果が、マルテンサイトと ϵ 炭化物とで類似していることから、炭素原子は、Fig. 13 で、マルテンサイトの Z site から変位した稠密六方 ϵ 炭化物中の O site を占めていると推測している。この考えが正しいかどうかは、より詳細な構造解析の結果を待たねばならないであろう。

セメンタイトや χ 炭化物のメスバウアー・スペクトルは、マルテンサイトや ϵ 炭化物とは全く異なっており、ずっと小さい内部磁場の値を示している。これは、セメンタイトや χ 炭化物が、マルテンサイトとは異なつた電子状態・結合状態にあることを意味しており、これらの析出相形成の原動力は結合エネルギーの得にあることを示唆している。セメンタイトと χ 炭化物とは、結晶構造のみならず²¹⁾、その電子状態・結合状態も類似しており、

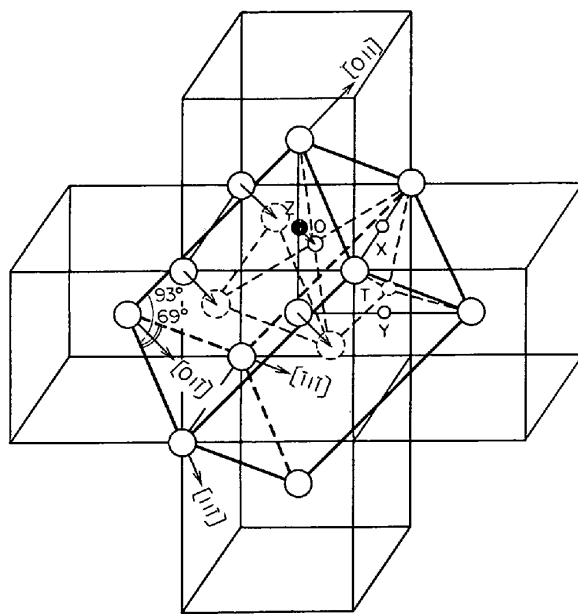


Fig. 13. The structural relation between the martensite and the ϵ -carbide.²²⁾

Table 2. The reduction of the internal magnetic field at 300°K of the iron atoms which are the 1st nearest neighbors to the carbon atoms in Fe-C system. H_i is the internal field and n the number of the nearest neighboring carbon atoms.

Substance	Sites	H_i (KOe)	$H_i(\text{Fe})-H_i$ (KOe)	n	$(H_i(\text{Fe})-H_i)/n$ (KOe)
Fe-C martensite 1st nn Fe		265	65	1	65
ϵ -carbide		~265	~65	1	~65
χ -carbide (Fe_3C_2)	(I), (II)	194	136	2	68
	(I)	184*	146	2	73
	(II)	222*	108	2	54
	(II)	110*	220	4	55
Cementite (Fe_3C)	(I), (II)	210**	120	2	60
	(I), (II)	208	122	2	61
Pure iron		330	0	0	—

* H. BERNAS, I. A. CAMPBELL and R. FRUCHART: J. Phys. Chem. Solids, **28** (1967), p. 17

** T. SHINJO, F. ITOH, H. TAKAKI, Y. NAKAYAMA and N. SHIKAZONO: J. Phys. Soc. Japan, **19** (1964), p. 1252

そのどちらの相がより安定に形成されるかは、高次の微小なエネルギー変化によつて決まると予想され、不純物効果に敏感であること³⁾も肯首される。

マルテンサイトとセメンタイトとは、その電子状態は一見、非常に異なっているのであるが、今、隣接炭素子の数に着目して考えてみると、鉄炭素間の結合の性質を、固溶体からセメンタイトにいたる物質について、総括的に論ずることが可能になる。Table 2は、鉄原子からみた隣接炭素原子の数 n と内部磁場の値 H_i との関係を示したものである。この表で注目されるのは、 $H_i(\text{Fe})-H_i$ を n で割った値、すなわち、隣りに炭素原子が1つきたことによる鉄原子の内部磁場の減少量 $(H_i(\text{Fe})-H_i)/n$ が、物質によらずほぼ一定値をとっていることである。この事実から、鉄原子核の位置での内部磁場は、隣接する炭素原子の数によつて決まり、しかも、炭素原子の効果は加算的であることが結論される。なお、炭素原子1つあたりの内部磁場の減少量が、純鉄の値 330 KOe の約 1/5 であることは、 d 軌道の数5であることと考え合わせて、興味深い。(この電子論的な本当の意味は今のところ不明だが。)

鉄炭素固溶体と、セメンタイトのような金属間化合物とは、電気的性質は非常に異なっている。それにもかかわらず、鉄原子の内部磁場への炭素原子の効果は、物質によらず同一の法則に支配されており、結合状態には鉄原子、炭素原子といういわば原子の個性が現われるといえる。鉄原子と炭素原子とは、共有結合的で、局在し加算的な結合を形成する。BERNAS et al.¹⁵⁾はセメンタイトの炭素の代わりに一部ボロンを置換した化合物 $\text{Fe}_3\text{C}_{1-x}$

B_x についてのメスbauer効果から、侵入型元素の効果が局在していることを示した。これは、われわれの結論と一致している。

遷移金属合金の電子状態を論ずるのに、局在 d 電子模型に立つた理論が、ANDERSON ら²²⁾によつて展開されている。それによれば、遷移金属原子の磁気モーメントは隣りにくる原子の種類および数によつて決まるとされ、その効果は加算的であると取扱われている。内部磁場の値は、磁気モーメントにほぼ比例すると考えられるからわれわれが鉄炭素系について実験的に得た結果は、この局在 d 電子模型による考え方とよく一致している。このことからみると、遷移金属元素同志についての ANDERSON らのモデルは、鉄炭素系にも適用でき、さらに一般的に、遷移金属元素と非金属軽元素との合金や化合物についても適用できるかも知れない。ANDERSON モデルの拡張が、著者らの1人によつて試みられつつある²³⁾。

鉄炭素合金で代表される侵入型固溶合金の電子状態・結合状態に関する研究は、実験的にも理論的にも不十分で、多くを今後に期待しなければならない。鉄炭素系以外に、鉄窒素合金、鉄ボロン合金などのメスbauer効果のデータも必要とされるし、溶解エネルギー、電気抵抗などの他のデータをも包括しうる洞察力ある理論がつけられねばならない。

4. 結 言

鉄炭素マルテンサイトのメスbauer効果およびその焼戻後の変化を測定し、マルテンサイトの電子状態・結合状態やマルテンサイトの焼戻過程を論じた。要旨は次

のごとくである。

(1) 鉄炭素マルテンサイトのメスバウアースペクトルは、炭素原子の第1隣接鉄によるもの、第2隣接鉄によるもの、第3, 4隣接鉄によるものおよび残りの鉄原子によるものに分解することができた。マルテンサイト中の炭素原子の効果は、局在的で、第1隣接鉄へ特に大きな影響を与える。

(2) 第1隣接鉄位置での内部磁場の値は、265 KOeで、純鉄の値 330 KOe よりずっと小さい。isomer shiftの値も変化し、大きな四重極効果の出現も観測された。これらの結果から推して、マルテンサイト中の炭素原子と第1隣接鉄原子との結合は、共有結合的な性質を持っていると考えられる。

(3) 第2, 第3, 4隣接鉄原子の内部磁場と isomer shiftの値は、純鉄の値から少しずれる。しかも、そのずれは、第1隣接鉄の場合とは向きが逆である。第2隣接鉄以降では、四重極効果は観測されない。これは、炭素原子とともに導入された荷電子は、炭素原子のまわりに集まっており、炭素原子の正の電荷を $2\text{\AA}$ 程度以内でほぼ遮蔽していることを意味する。

(4) 炭素原子の効果が著しく局在的であることからマルテンサイト中の炭素原子の電子状態・結合状態と α 固溶体中のそれとは本質的に違わないと結論される。

(5) マルテンサイトの焼戻の段階Iで形成される ϵ -炭化物のメスバウアースペクトルを観測した。その結果、 ϵ -炭化物中の鉄炭素間の結合状態は、マルテンサイト中の結合状態とよく似ていることが結論された。

(6) 焼戻の段階IIIにおいてメスバウアースペクトルの吸収線位置が焼戻温度によつてどう変化するかを測定し、段階IIIaで χ 炭化物と思われる析出相が形成されることを確認した。 χ 炭化物の形成は、今までのX線や磁気測定で、完全には明らかにされていなかったものである。

(7) いろいろな鉄炭素系において、固溶体、析出相という結晶構造の違いにもかかわらず、炭素原子の隣接鉄の内部磁場の減少量は、その隣接炭素原子の数にほぼ比例する。(炭素原子1つあたりの内部磁場の減少量は約 60 KOe である。) この事実は、すべての鉄炭素系において、鉄炭素間の結合の性質が、統一的に理解されることを示唆している。遷移金属元素間の合金に対する局在 d 電子模型の考え方が、鉄炭素合金のような侵入型固溶体にも適用できるかどうか注目される。

この論文において紹介した内容は、京大原子炉実験所

・前田豊氏および川崎製鉄技術研究所・小野寛氏との共同研究によつて得られた成果にもとづいている。両氏に深く感謝の意を表する次第である。

文 献

- 1) J. CRANGLE and W. SUCKSMITH: J. Iron Steel Inst., 168 (1951), p. 141
- 2) K. H. JACK: J. Iron Steel Inst., 169 (1951), p. 26
- 3) K. H. JACK and S. WILD: Nature, 212(1966), p. 248
- 4) T. SHINJO, F. ITOH, H. TAKAKI, Y. NAKAYAMA and N. SHIKAZONO: J. Phys. Soc. Japan, 19 (1964), p. 1252
- 5) H. INO, T. MORIYA, F. E. FUJITA and Y. MAEDA: J. Phys. Soc. Japan, 22 (1967), p. 346
- 6) T. MORIYA, H. INO, F. E. FUJITA and Y. MAEDA: J. Phys. Soc. Japan, 24 (1968) p. 60
- 7) H. INO, T. MORIYA, F. E. FUJITA, Y. MAEDA, Y. ONO and Y. INOKUTI: to be published.
- 8) P. M. GIELEN and R. KAPLOW: Acta Met., 15 (1967), p. 49
- 9) M. RON, H. SCHECHTER, A. KIDRON and S. NIEDZWIEDZ: J. Appl. Phys. 38 (1967), p. 590
- 10) 小岩: 日本金属学会報, 6 (1967), p. 159
- 11) M. J. BIBBY and W. V. YOUDELIS: Can. J. Phys. 44 (1966), p. 2363
- 12) J. FRIEDEL: Nuovo Cimento, Supple. 2 (1958), p. 287
- 13) J. D. ESHELBY: Solid St. Phys., 3 (1956), p. 79 (edited by F. SEITZ and D. TURNBULL).
- 14) D. N. PIPKORN, C. K. EDGE, P. DEBRUNNER, G. DEPASQUALI, H. G. DRICKAMER and H. FRAUENFELDER: Phys. Rev., 135 (1964), p. A1604
- 15) 西山: 日本金属学会報, 6 (1967), p. 497
- 16) 守屋, 住友, 井野, 藤田, 前田: 日本物理学会 1967年秋期分科会にて発表
- 17) D. POLDER: Philips Res. Rep., 1 (1945), p. 5
- 18) H. BERNAS, I. A. CAMPBELL and R. FRUCHART: J. Phys. Chem. Solids, 28 (1967), p. 17
- 19) C. ZENER: Phys. Rev., 74 (1948), p. 639
- 20) 藤田: 日本金属学会報, 6 (1967), p. 647
- 21) R. FRUCHART: Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, 256 (1963), p. 3304
- 22) S. ALEXANDER and P. W. ANDERSON: Phys. Rev., 133 (1964), p. A1594
Toru MORIYA: Progr. Theor. Phys., 33 (1965) p. 157
- 23) 守屋: unpublished