

入門講座

メスバウアー分光法

Mössbauer Spectroscopy

藤田英一 大阪大学 名誉教授
Francisco Eiichi Fujita

1.1 メスバウアー分光とは？

1.1 分光法の中の異端児

ニュートンがプリズムを使って虹の七色を人工的に再現し(1665年)、フラウンホーファーが太陽光スペクトル中にNaのD線などの特性線を発見し(1814年)、ブンゼンとキルヒホッフがプリズム式分光分析器を作ったことで(1860年)、元素を識別しその量を測る分光法が始まった。ブンゼンは高炉のガス分析を行い炉内の反応過程を論じた最初の人でもある。特性線の発光・吸収の機構が判明したのは、二十世紀の量子論誕生の折で、1913年にボアが水素に属する電子の状態を量子化し、線スペクトルの謎を解いたから、彼の前期量子論が分光法の基本的理解を与えたといえる(逆に分光学が量子力学を産んだともいえる)。

現在、原子核の周りの電子が特定のエネルギー準位を持ち、準位間の遷移に伴う光の出入りが固有のスペクトルを生じることは誰でも知っている。X線から赤外光まで、分光法の大部分はこの電子準位(あるいはより幅広く、物質の電子状態、結合状態)を見るために、遷移に相当する発光や吸収を観測している。赤外やラマン分光のように、量子化された原子・分子の振動であるフォノンが関与する場合や、光でなく電子エネルギーを測る場合もあるが、以上が分光法の大方の原理である。

ところが、分光法の中の新顔であり、鬼っ子であるメスバウアー分光は異なる原理に拠る。光ではなく核の準位間遷移による γ 線を利用し、しかも通常の分光法と同じく、固体物質の電子状態、結合状態を知ろうとするのである。言い換えれば「メスバウアー分光は固体が γ 線の放射と吸収において示す特異な現象を利用して固体を調べる核分光法」である。特異な現象とは後述のメスバウアー効果と超微細相互作用である。装置は比較的簡単で、解析もコンピューター化され、電子状態だけでなく固体の組成や相のデータが得られる

から、有効な分析法である。しかし、メスバウアー効果の発見から半世紀近いのにこの分光法は必ずしも十分利用されてはいない。それは核分光という異端児なので理解し難いと思われ、放射性線源が面倒がられ、基礎科学的に過ぎて応用法が分らないと感じるからでもあろう。この入門解説はメスバウアー分光法が理解しやすく、取り扱いは面倒でなく、固体物質、特に鉄鋼の分野で役に立つことを説くのが目的である。鬼っ子は実は普通の優しい子である。

筆者が1956年に渡米した折には、メスバウアー効果は全く知られていなかった。ドイツで無名の青年、メスバウアー(R. L. Mössbauer)が γ 線の研究に励んでいる最中であった。ところが、1960年に再渡米し、ブルックヘイヴン(Brookhaven)国立原子力研にいた時に、話が急速に広がった。早速、核物理の若い米国の友人に「メスバウアー効果なるものを説明してくれないか? 今日の午後はどうだい?」と頼んだ。彼は一生懸命説明したが、よく分らなかった。恐らく彼にも十分判っていなかったであろう。しかし、今では事情が違う。本文を読んだ方は、核物理も何も知らなくとも、ある程度は分って下さるであろう。以前、本誌で筆者らの「メスバウアー分光入門」¹⁾を紹介して頂いたことがある。有難いことであったが、紹介者による原理の説明が大変難しくして辟易し、これでは誰も手を出さないと心配した。今回はそのようなことがないように願っている。それでもよく判らないという方は上の著作を見て頂きたい。

1.2 核のエネルギー準位と遷移と変換

原子に属する電子が量子化された不連続なエネルギー準位を持つのと似て、陽子と中性子から成る原子核も不連続なエネルギー準位を持ち、準位間の遷移によって原子核に固有のスペクトルを示す。ただし、 γ 線以外に粒子や核電荷の出入りによる核の変換(transmutation)もあって、他の核種や同位体や不安定核が出現する。図1に ^{57}Fe 核に関する壊変

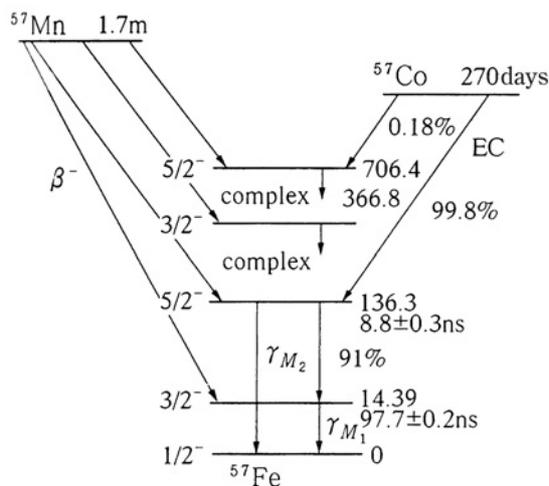


図1 ⁵⁷Fe核に関する壊変図

図 (decay diagram) を示す。中央の⁵⁷Feは励起状態である複数の異性体 (isomer) を持ち、それらはγ線を放射して、0と記した基底状態に落ち着く。この縦の変化を異性体転移 (isomeric transition) とよび、メスbauer分光はこのγ線を利用する。

各異性体レベルの左端に3/2⁻などと核スピンの状態、右端に136.3 (keV)、8.8±0.3nsなどとエネルギー値と寿命を記す。一方、図の左側に放射性の⁵⁷Mnがβ⁻ (電子) 崩壊 (disintegration) により⁵⁷Feの励起状態に移る壊変、右側に放射性の⁵⁷Coが電子捕獲 (electron capture ; ECと書く。核の外側の電子が核に捕えられる現象) により⁵⁷Feに移る壊変を示す。⁵⁷Coの寿命は270daysと長く、壊変の終段にγ_{M1}と記した14.4keVのγ線がFeのメスbauer分光に好都合なので、⁵⁷Coが鉄の線源として使われる。⁵⁷Feは存在比 (natural abundance) 2.17%の安定核で、他の安定な⁵⁴Fe、⁵⁶Fe、⁵⁸Feと一緒に原子量55.85の鉄を形成する。不安定な (放射性) 同位体として、⁵²Fe、⁵³Fe、⁵⁵Fe、⁵⁹Fe、⁶¹Feが知られている。

鉄以外にスズ、金、テルル、サマリウム等、約10種の元素がメスbauer分光に利用される。極く限られた元素しか使えないのでは実用性に乏しいと見ることはない。メスbauer原子を探子 (probe) として、他の金属や合金成分の種々の状態を調べることが出来るからである。

放射線源は加速器や化学処理により自作すると、非常に面倒で専門知識を必要とし、法律的規制も厳しいが、鉄のための⁵⁷Co線源はコイン形の密封線源として、日本アイソトープ協会から市販されていて、放射線管理区域を置き資格者を置けば通常の建物の中でも測定できる。その他の線源でもスズのための^{119m}Snなど密封型が入手できるものがある。



図2 少年が小舟から岸に跳ぶときの反動 (反跳)
(a) 反跳のため少年が跳び損なう場合
(b) 水面が凍結していて反跳が生じない場合

1.3 γ線の放射・吸収における反跳 (recoil)

さて、太陽スペクトルのD吸収線と同じように、特性γ線を同じ種の核に当てれば、吸収される筈である。しかし、エネルギーの高いγ線放射では弾丸の発射と同じく反動があり、γ線のエネルギーは反跳分だけ減少して吸収は起きないかも知れない。図2 (a) の戯画では、小舟 (励起核) から跳んだ少年 (γ線) は舟の反動にエネルギーを取られて棧橋 (目標の核) に届かなくなる (吸収されない)。舟遊びなどで見掛ける光景である。そこで、線源を高速回転のローターに載せ、進行接線方向に出るγ線にドプラー効果でエネルギーを補足する試みもされた。核の質量をM、準位間のエネルギー差をE₀、反跳を受けつつ放射されたγ線のエネルギーをE、反跳速度をv、ドプラー速度をV、光速をcとすれば、放射の前後でのエネルギーと運動量の保存式から、上のエネルギー不足分は、

$$\delta E = E_0 - E = E^2/2Mc^2 - EV/c, \dots\dots\dots (1)$$

右辺第1項は反跳エネルギー、第2項はドプラー効果による。反跳を打ち消しδE=0にするドプラー速度は、V=E/2Mc

であり(吸収でも同じ反跳がある)、 ^{57}Fe では必要なドプラ速度は300km/hと新幹線並みとなる。これでは実験は容易でない。

1956年頃、ドイツ、ハイデルベルク大学の核物理教室で博士課程にいた弱冠26才のメスバウアーは ^{191}Ir の129keVの γ 線について実験していた。反跳エネルギーは0.048eV、必要なドプラ速度は1,000m/sを越す。ところが、驚いたことには、ドプラ速度なしでも、吸収が観測された。彼はその解釈に苦しんだが、“無反跳の γ 線放射と吸収”という論文を米国の一流の物理学会誌、“Physical Review”に投稿した。しかし、ドイツ青年の非常識な論文として、掲載は拒否された。

実験結果を確信していた彼は固体の格子振動について勉強し、線源核は(吸収核も)母体内で周囲と結合状態にあるから、水に浮か小舟ではなく、図2(b)のように凍結した海全体と繋がった大きな質量であり、フォノンの遣り取りをしない限り、反跳はないと結論した。(1)式のMが無限大ならば反跳エネルギーは0になり、 γ 少年は無事に棧橋に着地できる。彼はこれを今度は自国の学会誌、Zeitschrift für Physikに投稿し受理されて(1958年)²⁾、3年後にノーベル物理学賞を受けた。

2 実験法と解析

2.1 実験装置

メスバウアー分光の内容と解析はやや複雑であるが、実験装置と操作はむしろ簡単である。入門的な著書や解説があるので^{1, 3-5)}、要点だけを簡略に述べる。図3(a)のように、駆動装置(transducer)に載せて上述とは異なる極く小さなドプラ速度(その意味は後で説明する)を加えた放射線源からの γ 線を厚さ10~100 μm 程度の薄い試料に入射させ、

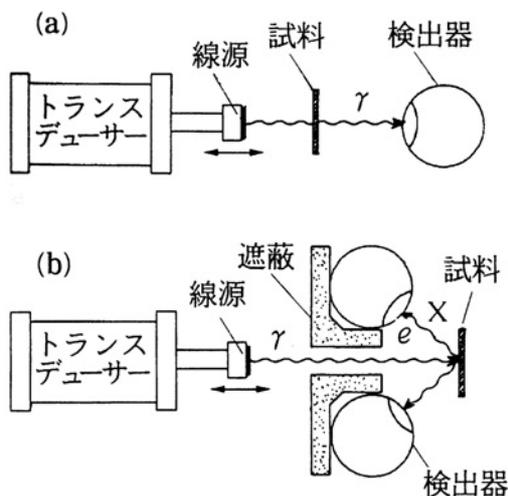


図3 メスバウアー分光装置の簡単なスケッチ (a)透過型、(b)反射型

ドプラ速度を変えて透過光を測ると、吸収スペクトルが得られる。横軸のドプラ速度は γ 線の波長の変化に相当するから、得られたものは通常の光のスペクトルと同じ表現になっている。前述の反跳速度の100m/s程度に対して、スペクトルを得るためのドプラ速度は桁違いに小さく10mm/s($\sim 10^{-7}\text{eV}$)ほどでよい。

図3(b)は透過 γ 線の吸収スペクトルではなく、反射線を検知する実験配置である。反射線は吸収励起された準位から逆に落ちるときの γ 線、それが内部転換(internal conversion)して生じた電子、および周りの電子系に移って発するX線の3種類から成る。それぞれ異なる試料の深さ領域を代表するから、それらを別々に測定すれば、深さによる試料状態の差異が分かる。例えば、表面酸化膜、メッキ層、磁化の配向変化、表面欠陥の分布、吸着状態などを求めるのに役に立つ。

透過型の試料は4.2Kまでの低温クライオスタット中、1,600Kの高温炉中⁶⁾、100GPa(100万気圧)を越すような高圧セル(ダイヤモンド・アンヴィル型)中⁷⁾、あるいは引張試験機に設置することも可能である。透過、反射によらず、粉末、細線、ダスト、凍結試料など異形の材料も測定されている。メスバウアー分光が苦手とするのは液体試料である。反跳が起きてしまうからである。

メスバウアー分光装置では、ドプラ速度を段階的に変えながら、ある速度における一定時間の γ 線の計数を取り、それをチャンネル毎に振り分けてスペクトルを描き出す。そのために周辺に計器と回路を必要とする。図4はそのダイアグラムを簡略に示したもので、左側にドプラ速度の設定・駆動部、右側に計数・増幅・同期・記録部を配置してある。満足できる適当な装置が市販されている。

2.2 解析方法

γ 線スペクトルの解析は、光の場合と同様であるが、各単位成分は後者で通常見られるガウス型分布でなく中央部が

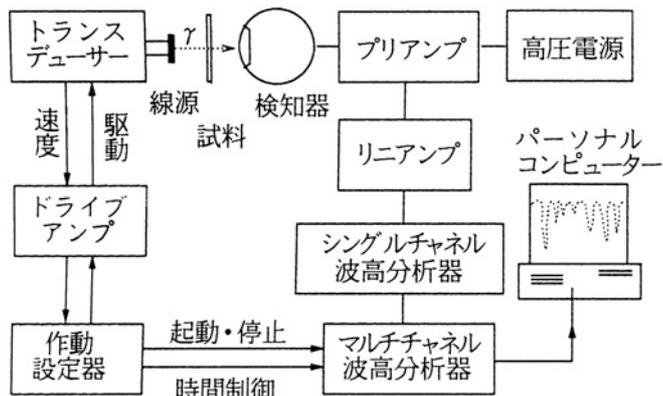


図4 メスバウアー分光装置の周辺配置のダイアグラム

やや尖り、裾がやや広がったローレンツ型曲線で描かれる。重要なのは、核の準位が外側の電子系の影響を受けて移動・分裂し、 $\pm 10\text{mm/s}$ ($\sim 10^{-7}\text{eV}$) 程度に広がる微細な準位構造が形成される点である。この超微細構造 (hyperfine structure) をスペクトル解析から求め、核の周辺環境と物性を求めるのがメスbauer分光の主眼点である。その因子を以下に分類説明し図解する。

(a) 異性体シフト (アイソマー・シフト; isomer shift) :

量子力学によれば、核の周りのs電子は核位置に存在確率を持ち、核と電子のクーロン相互作用の為に、核準位がずれる。基底状態と励起状態では核の大きさが変わるので、図5上段 (a) のようにずれの量も異なり、しかも線源と試料ではs電子状態が異なるので、結果として下段 (a) のようにスペクトルにずれ δ が観測され、それから物質中のs電子の密度、分布、従って結合状態、化合物の種類、結晶の種類等が分かる。通常物質で δ の大きさの違いは 5mm/s に満たない。

(b) 四極子分裂 (quadrupole splitting) :

大きな核は大きな正電荷を持つが複合体なので様々な値と分布を持つ。電荷分布が球状からずれた場合は電気四極子が現れ、試料中に電場勾配があると、相互作用により図5上段 (b) のように準位分裂が生じる。分裂数はスピンの値、分裂量は四極子の強さ (モーメント) と電場勾配の大きさにより、下段 (b) のようなスペクトルの分裂が生じる。分裂量 Δ から結晶の非対称、問題の原子の近傍の欠陥や異原子のあり方が分かる。

(c) 核ゼーマン分裂 (nuclear Zeeman splitting) :

強磁性のように原子が固定した磁気モーメントを持つと、原子

核はそれが作る核位置の磁場 (内部磁場: internal field) によって準位の分裂を起こす。これは電子系のゼーマン分裂と同じく準位のスピン数と内部磁場の大きさで決まる。図5 (c) の ^{57}Fe の場合には下段のように6本の分裂線を生じ、総分裂量から内部磁場 H_i 、従って、磁気モーメント、材料の飽和磁化、磁氣的配向などの磁氣的性質が求められる。

(d) その外に、無反跳率、温度・原子飛躍によるピークの低下、ずれ、線幅の広がり、分裂線の強度差、偏光 γ 線の効果などがあり、スペクトル解析から固体の色々な状態、性質が分かる。

図1と5について注意したいのは基底状態と第1励起状態の間隔は 14.4keV 、超微細構造の分裂量は 10^{-7}eV の桁なので、実に 10^{10} 程度の桁違いがあり、本来は1枚の図に書き入れるのは無理なことである。図5の超微細構造は一種の拡大像で、極く小さなドプラー速度は拡大鏡である。

核準位の超微細構造を利用する別の分光法に核磁気共鳴法 (NMR) がある。ただし、放射線は使わず、外部磁場で基底準位のみを分裂させ、ラジオ波を入れて微細準位間の遷移の共鳴スペクトルを得る。金属学的研究は盛んではないが、化合物、分子構造、溶液などによく利用される。特に、プロトン共鳴はイメージ技術と結んだMRI (magnetic resonance imaging) として医学に活用されている。

核種と以上の各因子の測定値などについては膨大な蓄積データがあり、米国のメスbauer・データ・センターから入手することができる (Mössbauer Effect Data Center, Univ. of North Carolina, Asheville, N. C. 28804-3299, U. S. A.)。

2.3 簡単なスペクトルの例

簡単で基本的なスペクトルの例として、純鉄のスペクトルの温度変化を図6に示す⁸⁾。常温の α 相 (bcc) では図5 (c) に示すように、強磁性のゼーマン分裂により対称的な6本線のスペクトルとなり、その間隔は $1:1:0.747:1:1$ の割合である。bcc構造は等方性であり四極子分裂 Δ はない (四極子と磁気の分裂があれば、図5右最下段のように、間隔が対称からずれる)。各線幅 Γ は純鉄では 0.2mm/s 、高さの比は磁化が平均して等方的ならば、 $3:2:1:1:2:3$ になる (図6では外から2番目の2本が大き目で、薄い試料では磁化方向がやや面内に偏っていることを示す)。高さの比から試料内の磁化方向の分布を知ることができる。全体の広がり幅 10.53mm/s から求めた内部磁場 $H_i = 330\text{kOe}$ (33T [テスラ]) は純鉄の常温の飽和磁化を代表している。昇温により広がり幅は小さくなり、キュリー温度 770°C (1043K) で常磁性の1本になる。これらの挙動は反強磁性、フェリ磁性、超常磁性などで共通であり、温度変化から飽和磁化-温度曲線などの

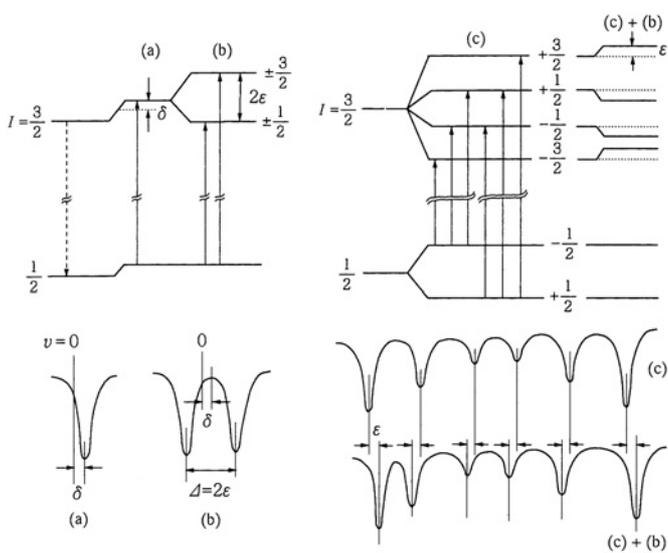


図5 各種の超微細相互作用による核準位の変化とそれによるスペクトルのずれや分裂の例
(a) 異性体シフト、(b) 四極子分裂、(c) 核ゼーマン分裂

磁気特性を知ることができる。

異性体シフト δ は図の上部のスケール (ドプラー速度) で 0mm/s であるが、それは純鉄の δ の値を基準にしたことを意味する。全ての材料について、実際には線源に対して得られた値を α 鉄基準に直すことが行われている (^{119}Sn では SnO_2 を基準とする)。例えば、Cu 中の Fe 原子の δ は +0.215mm/s、Pt 中では +0.347mm/s などとなっている。各種化合物について多数のデータが蓄積されている⁹⁾。

温度を上げると、図6のように、 δ はシフトする。これは s 電子密度の変化でなくて、2次ドプラー・シフトとよばれる格子の熱振動による温度効果であり、鉄では 500 度の上昇で 0.12mm/s シフトする。従って常に温度シフトの補正が必要である。他の顕著な温度効果は吸収率 (無反跳率) f の低下と線幅の増加 $\Delta\Gamma$ である。これらは、図6の縦横のスケールに注意すれば判る。前者からはデバイ温度 θ_D 、後者からは Fe の拡散係数 D が求められる。詳細については、文献 1) を見られたい。

906°C に達すると、bcc (α) \rightarrow fcc (γ) の相転移が起きるから δ は飛びを生じ、1,401°C を越すと、再び元の bcc の δ 相に戻る。温度を下げれば以上の変化は当然、すべて逆

行する。

合金については、固溶状態、微粒子、相分離・析出過程、規則化、アモルファス状態、酸化、濃度変化、拡散等々に対応して、スペクトルは必ず固有の形と変化を示すから、非常に役に立つ。核物理や放射化学に加えて、固体物理や化学構造論を知らなければ扱えないとするのは誤解であり、極端に言えば、上の諸因子や解析方法を会得しなくとも、スペクトルの形と変化を眺め、因子の数値を照合する位でも、問題の材料の状態や変化を察知することが可能な場合が多々ある。

しかし、正直にメスbauer分光があまり役に立たない場合も探すと、例えば、転位が主役を演じる圧延や線引きなどの加工、結晶組織の変化する再結晶などにはこの方法は鈍感である (ただし、電磁鋼板のように磁気に関与する場合は役に立つ)。また、強磁性アモルファス合金のスペクトルは多成分の広がった特異な形を持つので、無秩序な原子配列の中で磁気モーメントの異なる幾つかの成分があるとして、成分解析をすればよいように思えるが、高濃度の結晶合金でも非常によく似た形が現れることがあるから、無秩序構造だけでスペクトルを解釈するわけにはいかない。

一般に分光分析法では、X線回折や電子回折のように結晶構造を知ることは出来ないが、メスbauer分光は構造の中の化学結合、金属の伝導帯 (s や d 電子状態)、イオン価、電場勾配、磁性などを知るのに独特の威力を発揮する。好都合不都合は外にもあるが、話の中でその都度紹介する。メスbauer効果自体は精緻な学問領域を築いたが、物理学としてさらに探求する余地はあまりない。国際会議も応用を主題とした名前 “International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect” (ICAME) になっていて、既に分光法として科学・技術に役立つことを目標としている。

3 応用例

3.1 鉄の酸化物

鉄鋼の分野では鉄の酸化物が資源鉱物、錆、また磁性材料として重要であることは論を俟たない。代表としてマグネタイト (磁鉄鉱; magnetite, Fe_3O_4) を採り上げよう。結晶はスピネル構造で、酸素四面体に囲まれた Fe は単位格子中に 8 個あって 8a (または A) 位置とよばれ、八面体の中心にある Fe は 16 個あって、16d (または B) 位置とよばれる。A 位置に Fe^{2+} (2 価の鉄 Fe(II))、B 位置に Fe^{3+} (3 価の鉄 Fe(III)) が収まれば、全体のイオン価は整合するが、マグネタイトでは Fe イオンのサイズの都合で A 位置に Fe^{3+} 、B 位置に Fe^{2+} と Fe^{3+} が半々に収まり、後者では迅速な電子の移動 (electron hopping) により平均 $\text{Fe}^{2.5+}$ のイオン価状態となっている。(これを逆スピネル [inverse spinel] 構造とよぶ)

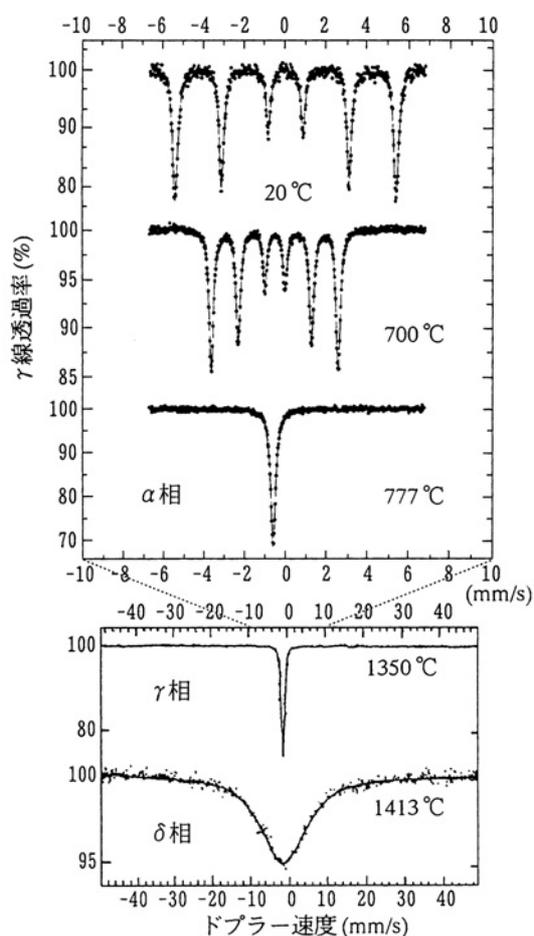


図6 純鉄のスペクトルの温度変化

120K以下では電子移動が止まり、 Fe^{2+} と Fe^{3+} が規則配置をするので、構造に変化と歪みが生じ、特性が変わる。これをフェルヴェイ転移 (Verwey transition) とよんでいる。

以上を念頭に置きながら図7のマグネタイトの ^{57}Fe スペクトルとその解析を眺めてみよう。常温では δ と H_i の異なる2組の大きな強磁性成分が現れ(フェリ磁性)、1:2の強度比から外側の成分がA位置の Fe^{3+} 、内側がB位置の $Fe^{2.5+}$ にあたと結論される。下の図の転移点以下80Kのスペクトルは2成分では解析できない。B位置の価数が2と3に分かれて規則配列をすると、少なくとも3成分になる筈である。しかし、実際には5成分が必要とされ、規則化により格子の対称性が変わり、場所的な歪みが生じ成分が増したことを示している。メスバウアー分光が他の方法による構造解析や電子状態の解明・予測を裏書する結果を示し、さらに新しい情報を与える例といえる。

マグネタイトは鉄酸化物鉱物のウスタイト、マグヘマイト、ヘマタイト等の中の重要な一員であり、構造、酸素欠陥、原子価において繋がりを持つのでメスバウアー分光による研究の格好の対象となっている。さらに、上記のスピネル構造の中にMn、Zn、Ni、Cu、Co等々を入れたフェライト (ferrite) 系電磁材料、磁性材料は新しい分野を拓いているので、メスバウアー分光による研究が盛んである¹⁰⁾。

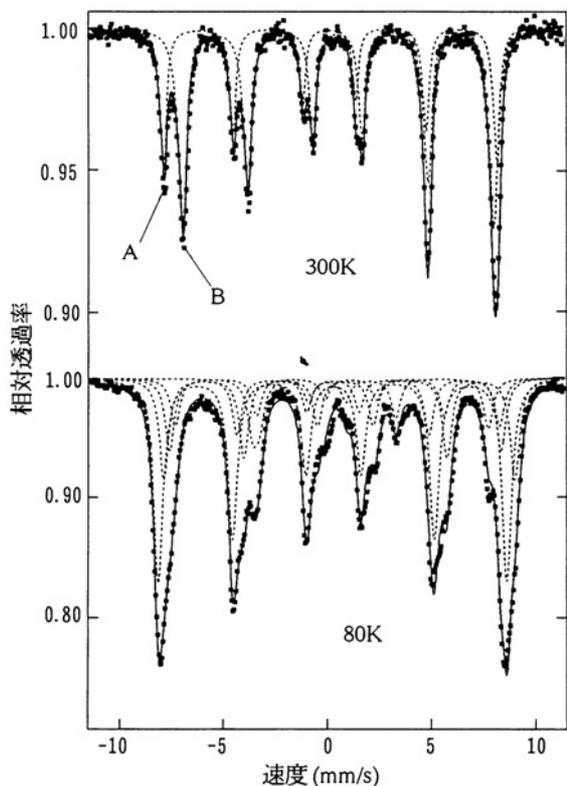


図7 マグネタイトの300Kおよび80Kにおけるメスバウアー・スペクトル

3.2 マルテンサイト

鉄鋼材料の中でマルテンサイトはよく知られた問題であり技術であるから、ここでは鋼の焼入れ、焼戻しの過程や生成物がメスバウアー分光でどのように観察されるか、新たに何が分かるかだけを見てみよう。図8 (a) は1.6wt% C普通炭素鋼を1,100℃の γ 相から水中焼入れした直後のもので、両肩を持つ中央ピークはfcc常磁性の残留オーステナイト (γ)を表し、両肩は八面体格子間C原子に隣接する6個の ^{57}Fe の成分であり、C原子が生じた電場勾配で四極子分裂が起きている。応用としては、このピークの総面積を測れば残留オーステナイト量が求められる。焼戻しによりオーステナイトはbccの α 相と Fe_3C のセメンタイト相 (θ) に分解するので中央ピークは消滅する。

同図の6本組と見られる強磁性ピークは当然マルテンサイトのものであるが、格子間C原子のために甚だしく変形し、広がり、小さな副次ピークを生じている。この影響の解析と説明について多くの報告があるが、大略を述べれば、結晶格子はbct (体心正方 α_m 相) であるが6本の位置はほとんど図6の純鉄と一致し四極子効果はない。その代わりに、格子間C原子の隣接Fe原子は減少した内部磁場と小さな四極子効果の副次ピークを生じ、第2、3隣接のFe原子は主ピークより外側の大きい内部磁場を持つ。こうしてマルテンサイトはX

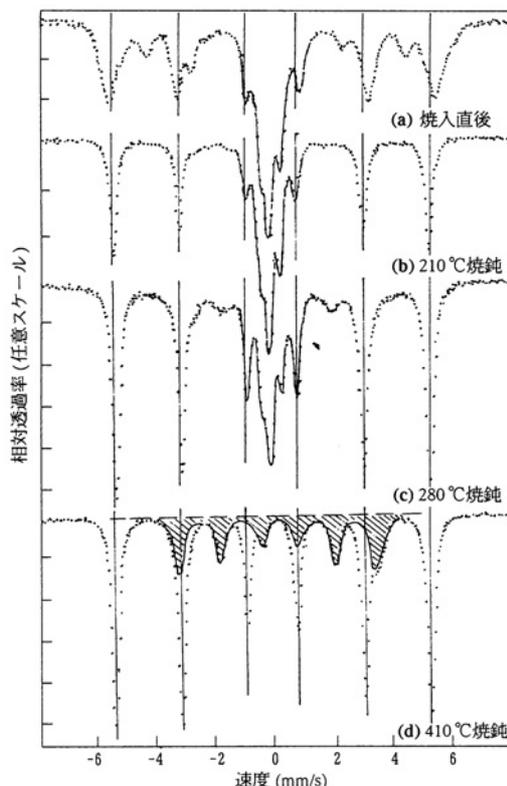


図8 1.6wt% C普通炭素鋼の熱処理によるスペクトル変化 (a) 1,100℃の γ 相から水中焼入れ直後 (b) 230℃、30分焼戻し、(c) さらに280℃、30分焼戻し (d) さらに410℃焼鈍 (測定は常温)

線回折で見た平均的な正方格子ではなく、磁気測定で見た平均的に増加した磁気モーメントを持つでもなく、C原子が局所的な格子歪みと磁気変化を生じていると判る。焼戻すと、この格子はC原子を排出して α -bccと Fe_3C セメンタイト(θ)に分解する。後者は(d)図の斜線部の成分である。より細かい段階で焼戻すと、 Fe_3C の析出に至る詳しい過程を追うことができる。他の合金でも多くの研究があり、技術的に役に立っている¹¹⁾。

3.3 鉄の錆(さび)

鉄鋼のさびは大きな問題であるから、既に多くの研究の蓄積があるが、さびの種類が多く、それらが材料の組成、処理、環境の差異によって出現の仕方を変え、転移・変質するので、様々な分析法を利用しても、なかなか一様一貫には捕らえ難い。しかし、最近では図3(b)の反射型、ことにさびには電子で検出するDSCEMS (Depth Selective Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy)^{12,13)}が有効で、新しい結果が得られている。この方法は100nm程度までの薄い表面膜を見るのに適している。

鉄さびは3.1節に紹介した黒いマグネタイト(Fe_3O_4)に加え、赤いヘマタイト(α - Fe_2O_3 ; hematite)、マグヘマイト(γ - Fe_2O_3 ; maghemite)、各種の水酸化鉄(α - FeOOH ; goethite、 β - FeOOH ; akaganeite、 γ - FeOOH ; lepidocrocite、 δ - FeOOH 、他に非晶の水酸化鉄)があり、温度や水分によって互いに移り変わる。ここでは変幻自在の鉄さびの紹介よりも、純鉄片の3%食塩水中における腐食のCEMSによる基本的測定¹⁴⁾を見て、この種の研究がどのように行われ何が期待できるかを示そう。

図9は上記の塩水に45°Cで(a) 12h、(b) 24h、(c) 48h、(d) 96h浸漬した99.9%鉄を200Kにおいて測定したものである。図(a)では下地の α -Fe上にFe(III)とFe(II)のダブルレットが現れ、 δ と Δ およびピークの変遷から前者は γ - FeOOH 、後者は小さくて中間的生成物の $\text{Fe}(\text{OH})_2$ と推定された。図(c)では β - FeOOH の強磁性相が現れ、図(d)ではそれがさび全量の33%になった。残存酸素量が多くpH値が高いと、 β - FeOOH が抑えられて γ - FeOOH が多くなり、 Fe_3O_4 の析出が観察される。

こうして、溶液中のさび形成のモデル実験が正確精密に行われることが示された。しかし、さびの形成過程と生成物は溶液、雰囲気、乾湿等の環境に非常に支配されるので、メスバウアー分光は優れた方法ではあるが、場所を選んだ長期間実地テストと連携させ、系統的な研究を行う必要がある。このような研究室から実地の応用に進出したメスバウアー分光技術は大いに期待される。

原理と応用に関してメスバウアー分光法の易しい解説を試

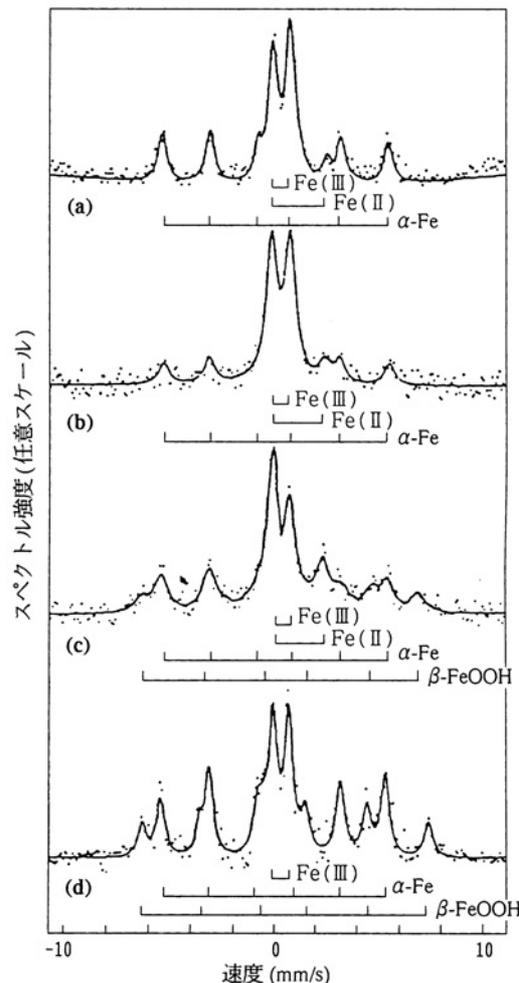


図9 純鉄片の3%食塩水中における腐食のCEMSによる測定¹⁴⁾
(a) 12h、(b) 24h、(c) 48h、(d) 96h浸漬
水温45°C、測定温度200K

みたが、厳密さをかなり犠牲にし、最新の成果を紹介しなかった憾みがある。それらをさらに求める人は専門の入門書を読み、実際の論文や報告を調べることをお薦めする。図面はすべて文献1)から採った。

文献

- 1) 藤田英一編著：メスバウアー分光入門—その原理と応用—，アグネ技術センター，(1999)
- 2) R. L. Mössbauer：Z. Physik, 151 (1958), 124；Naturwissenschaft., 45 (1958), 538；Z. Naturforschung, 14a (1959), 211.
- 3) 佐野博敏，片田元巳：メスバウアー分光—基礎と応用—，学会出版センター，(1996)
- 4) 那須三郎：金属，アグネ技術センター，71 (2001) 10, 6.
- 5) 藤田英一：金属，アグネ技術センター，71 (2001) 11, 75.

- 6, 7, 8, 9) 文献 1) のそれぞれ p.128, p.310, p.148, p.173.
- 10) O. A. Punkhurst and R. J. Pollard : Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Material Science, ed by G. L. Long and F. Grandjean, Plenum, N. Y. & London, 1 (1993), 77.
- 11) 文献 1), p. 69.
- 12) W. Meisel : Spectrochim. Acta, 39B (1984), 1505.
- 13) U. Gonser, P. Schaaf and F. Aubertin : Hyperfine Interact., 66 (1991), 95.
- 14) K. Nomura, M. Tasaka and Y. Ujihira : Corros, 44 (1988), 131.

(2001年10月15日受付)