

## 内部酸化したAu-Sn合金のメスバウアー効果\*

田中 功\*\* 那須三郎\*\*\* 藤田英一\*\*\*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 49, No. 9(1985), pp. 701-706

<sup>119</sup>Sn Mössbauer Study on Internally Oxidized Au-Sn Alloy

Isao Tanaka\*\*, Saburo Nasu\*\*\* and F. Eiichi Fujita\*\*\*

Mössbauer spectra of <sup>119</sup>Sn nuclei have been measured for an Au-2.0 at%Sn alloy annealed in air at temperatures between 673 K and 1073 K. An internally oxidized phase was observed and determined to be SnO<sub>2</sub>. The internal oxidation process was discussed by the changes in Mössbauer spectra and their parameters. The results are summarized as follows:

(1) The oxide phases formed during the internal oxidation process were found to be only SnO<sub>2</sub>, in which the <sup>119</sup>Sn isomer shift  $\Delta S^I = 0.02 \pm 0.04$  mm/s relative to BaSnO<sub>3</sub>, and the magnitude of quadrupole splitting  $\Delta E_Q = 0.49 \pm 0.02$  mm/s.

(2) By annealing in H<sub>2</sub> gas flow for 1.8 ks at 1123 K, the oxide was completely reduced and Sn atoms dissolved into Au matrix.

(3) The oxide phase was localized near the specimen surface within the depth of 0.8 μm. No preferential oxidation along grain boundary was observed.

(4) During a short-period annealing, the formation of oxide proceeded with the internal oxidation, the rate of which was controlled by the diffusion of oxygen in Au matrix. Dependence of the oxidation process on the annealing temperature was of the Arrhenius type, and its activation energy was obtained to be  $0.49 \pm 0.07$  eV. After annealing at 973 K for 0.6 ks, transition from the internal to the external oxidation occurred, and the oxidation rate was sharply diminished.

(5) Using Wagner's theory for the internal oxidation, the sum of  $E_O^S$ , the heat of solution for oxygen in Au and  $E_O^D$ , the activation energy of diffusion for oxygen in Au, were determined. The obtained value of  $E_O^S + E_O^D$ ,  $1.2 \pm 0.1$  eV, suggests that the mechanism of diffusion of oxygen in Au is the same as in Cu and Ag.

(Received April 15, 1985)

**Keywords:** <sup>119</sup>Sn Mössbauer spectroscopy, gold-tin alloy, internal oxidation, external oxidation, oxidation mechanism, tin-oxide, oxygen diffusion

### I. 緒 言

酸化性雰囲気中で合金試片を焼鈍したときに、酸素と溶質原子とが相互作用し、溶質原子が選択的に酸化物を形成する現象は内部酸化と呼ばれ、古くから知られている<sup>(1)(2)</sup>。また、内部酸化現象を利用して金属中の酸素の拡散挙動を知る試みも多くなされている<sup>(3)(4)</sup>。従来の内部酸化の測定方法としては、酸化による試片質量増加の測定と、酸化物層の厚さ測定が主であり、これらの方法は酸化速度の解析にはきわめて有効であるが、酸化現象を巨視的に把握するのみであり、酸素と相互作用している溶質原子が微視的にどのような状態にあるのか直接議論することは困難である。

本研究は <sup>119</sup>Sn メスバウアー効果を用いて、Au-Sn 合金中のメスバウアー原子 Sn の酸化過程を直接、微視的に調べたものである。Au 中の Sn の内部酸化については、大野ら<sup>(5)</sup>が歯科実用材 Au-6Pt-6Pd-1Ag-xFe-(1.5-x)Sn (各質量%)を用いてその形態を報告しているが、本研究では Sn 原子の酸化過程を酸化した Sn 原子と未酸化の固溶 Sn 原子との割合から定量し、同時に酸素と相互作用した Sn 原子の電子配置など微視的な情報を得た。

<sup>119</sup>Sn メスバウアー効果を用いた内部酸化の研究は、Huffman と Podgurski<sup>(6)</sup>が Ag-Sn 合金を用いて行なって以来、<sup>119</sup>Sb イオン打込みによる実験<sup>(7)(8)</sup>など数例見られるが、いずれもその酸化過程の詳細にまで立ち入った議論

\*\* 大阪大学大学院生 (Graduate Student, Osaka University, Toyonaka)

\*\*\* 大阪大学基礎工学部物性理工学科 (Department of Material Physics, Faculty of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka)

\* 1984年10月日本金属学会広島大会に一部発表

を行っていない。本研究に用いた母材 Au は、その酸素固溶度が他の金属に比べてきわめて小さいため特徴的な内部酸化の様相を呈するが、これを取扱った研究は比較的少なく、その機構は未だ詳らかではない。また Au 中の酸素の拡散挙動についての報告は著者らの知る限り全くない。

本研究の結果、Au-2.0 at%Sn 合金中で内部酸化した Sn 原子は焼鈍温度に依らず SnO<sub>2</sub> の形をもち、試料の表面付近に局在すること、酸化物形成量は単一のアレニウス型の温度依存を示し、Au 中の酸素の拡散が律速段階と考えられること、さらにこれら酸化過程の解析の結果、Au 中の酸素の拡散は Cu, Ag 中と同様の機構によると考えられることを明らかにした。II 章で実験方法、III 章で測定結果、IV 章で考察を述べ、V 章を結言とする。

## II. 実験方法

試料はすべて Au-2.0 at%Sn 合金薄片であり、住友金属 鉱山社製高純度 Au (99.999%) と、メスバウアー核である <sup>119</sup>Sn を 84.48% まで富化した ORNL 安定同位元素金属粉末から、アルゴン雰囲気中アーク炉にて溶製し、厚さ 12 μm まで圧延した。これはメスバウアー・スペクトルの最大吸収量を統計誤差で割った信号雑音比が最大になる厚さに近い。所定の空气中焼鈍に先立って、試料はすべて 1123 K の水素気流中で 1.8 ks 焼鈍し、そのまま水素気流中で炉冷した。この水素焼鈍後の試料の粒径は 30 ± 10 μm と、試料の厚さの 3 倍程度であった。

<sup>119</sup>Sn メスバウアー効果の測定は、CaSnO<sub>3</sub> 中の <sup>119m</sup>Sn を線源とし、試料を吸収体として透過法によって行なった。23.9 keV のメスバウアー γ 線の計測の妨げとなる Sn の K-X 線を取り除くために、厚さ 60 μm の Pd 箔をフィルターとして線源と試料との間に置いた。測定温度はすべて室温である。測定温度における試料の有効厚さ  $t_A$  は次式 (1) で与えられる<sup>(9)</sup>。

$$t_A = \sigma_0 f_A n_a a_A d_A \quad (1)$$

ここで、 $\sigma_0$  はメスバウアー核 <sup>119</sup>Sn の最大吸収断面積で、これは核種固有の値をもつ。 $f_A$  は吸収体の測定温度での無反跳分率、 $n_a$  は Sn 原子の単位体積当たりの個数、 $a_A$  は全 Sn 原子に占める <sup>119</sup>Sn の割合、 $d_A$  は試料厚さをそれぞれ示す。Au 中の固溶 Sn の室温での  $f_A$  の値は後述するよう 0.25 であり、本実験の試料の有効厚さは 0.43 となる。得られた吸収スペクトルはローレンツ型吸収線の重ねあわせとして、繰り返し最小自乗法により曲線近似を行ない解析した。

それぞれのスペクトル成分の面積強度は、その状態にあるメスバウアー核の個数に無反跳分率を乗じたものとして測定されるので、形成された酸化物の全 Sn 原子に占める割合は次式より求められる。

$$R_{\text{oxide}} = I_{\text{oxide}} \cdot \Gamma_{\text{oxide}} \cdot f_{\text{oxide}}^{-1} / \sum_i I_i \cdot \Gamma_i \cdot f_i^{-1} \quad (2)$$

ここで、 $I_i$ ,  $\Gamma_i$ ,  $f_i$  はそれぞれスペクトル成分  $i$  のピーク

強度、半値幅および室温での無反跳分率である。室温での  $f_i$  の値としては、Bryukhanov らが Au 中の固溶 Sn について  $0.33 \pm 0.02$ <sup>(10)</sup>, SnO<sub>2</sub> について  $0.44 \pm 0.04$ <sup>(11)</sup> と報告しているが、これらの値は内部電子転換係数  $\alpha$  を 7<sup>(12)</sup> として計算されており<sup>(13)</sup>、本研究ではこれらを最良値として最近報告されている  $\alpha$  の値 5.12<sup>(14)</sup> を用いて再評価した。その結果室温での  $f_i$  の値として、Au 中の固溶 Sn について  $0.25 \pm 0.02$ , SnO<sub>2</sub> については  $0.34 \pm 0.03$  を得、酸化物の割合を求める際にはこれらの値を用いた。

表面層除去は直流グロー放電スパッター法により、200 Pa のヘリウムガス中で、極板間に 780 V の電圧を加え、電流密度  $11 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  で 3.6 ks 行なった。Au のヘリウムイオンによるスパッター率 (1 個のイオンの入射によってスパッターされる Au 原子の数) はこの電圧で 0.2 程度であり<sup>(15)</sup>、均一にスパッターされたと仮定すれば電流量から評価して、断面積が  $11 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$  である試料の表面から  $0.8 \mu\text{m}$  が除去されたことになる。グロー放電中の試料の温度上昇は見られなかった。

## III. 実験結果

1123 K にて 1.8 ks 水素焼鈍後、673 K から 1073 K の各温度で 0.6 ks 空气中で焼鈍したときの <sup>119</sup>Sn メスバウアー・スペクトルを Fig. 1 に示す。図中横軸は線源に与えたドップラー速度を、Rh 中の <sup>57</sup>Co を線源として室温で測定した  $\alpha$ -Fe の吸収スペクトルを基準に較正し、BaSnO<sub>3</sub> の吸収スペクトルのピーク位置からの相対変化として示したものである。また縦軸は <sup>119m</sup>Sn 線源より放射された 23.9 keV のメスバウアー γ 線が試料を透過した割合を示している。スペクトル成分 P<sub>1</sub> は 1 本のローレンツ型の吸収線を仮定し†、スペクトル成分 P<sub>2</sub> は四重極分裂を持つと仮定したときの方が  $\chi^2$  値が有意に小さいので、そのような吸収線の重ねあわせとして解析した。Table 1 にスペクトル成分 P<sub>1</sub> および P<sub>2</sub> について、解析の結果得られたアイソマーシフトの値  $\Delta S^I$  および四重極分裂の大きさ  $\Delta E_Q$  を、同じシステムで室温にて測定した Au-Sn 合金固溶体 (0.3~3.0 at%Sn)<sup>(16)</sup> および SnO<sub>2</sub> 粉末の値と比較して示した。ただし SnO<sub>2</sub> の四重極分裂の大きさについては、Stöckler ら<sup>(17)</sup> によって試料の有効厚さを零に外挿することから求められた値を示した。これは、SnO<sub>2</sub> 四重極分裂の大きさがスペクトルの半値幅と同程度に小さく、また今回測定に供した SnO<sub>2</sub> 粉末試料の有効厚さが内部酸化の結果形成された SnO<sub>2</sub> に比べて 200 倍程度大きいため、薄膜近似による解析からは真の四重極分裂の大きさは求められないからである。この SnO<sub>2</sub> 粉末試料からは、見かけ上の四重極分裂の大きさとして、 $0.69 \pm 0.02 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  という値が得られた。

† 実際は Au 中の固溶 Sn のうち最近接原子位置に他の Sn 原子が存在する Sn-Sn 対の形になっているものがあり、これは四重極分裂を示すことが実験から確認されている<sup>(16)</sup>。

スペクトル成分  $P_1$  はアイソマーシフト  $1.97 \pm 0.02 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  をもち、これが Au 中に固溶した Sn 原子によるスペクトルであることは既に明らかにされている<sup>(16)(18)</sup>。このほかにアイソマーシフト  $0.02 \pm 0.04 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  をもつスペクトル成分  $P_2$  が見られ、焼鈍温度の上昇とともにその面積強度は増加し、アイソマーシフトの値は変化しなかった。この  $P_2$  は、内部酸化の結果形成された  $\text{SnO}_2$  によるスペ

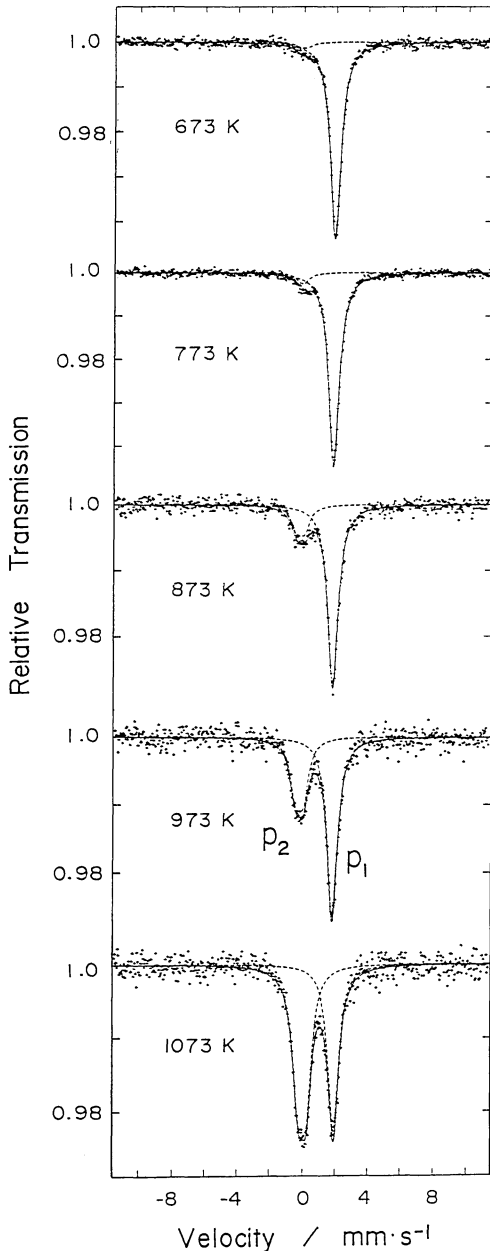


Fig.1  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer spectra obtained from Au-2.0 at% Sn alloy annealed in air at various temperatures for 0.6 ks. The solid curves result from computer fits to the experimental spectra. The dotted curves show the resolved partial spectra. Velocity scale is relative to  $\text{BaSnO}_3$  at room temperature.

Table 1 The value of isomer shift and the magnitude of quadrupole splitting for the partial spectra  $P_1$  and  $P_2$ .

Spectrum	$\Delta S I^*$ ( $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$\Delta E_Q$ ( $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ )
$P_1$	$1.97 \pm 0.02$	—
$P_2$	$0.02 \pm 0.04$	$0.49 \pm 0.02$
Au (Sn)	$1.95 \pm 0.05^{**}$	—
$\text{SnO}_2$	$0.02 \pm 0.02$	$0.49 \pm 0.06^{***}$

\* relative to  $\text{BaSnO}_3$  at room temperature  
 \*\* depends on the Sn concentration in Au  
 \*\*\* after Stöckler *et al.*

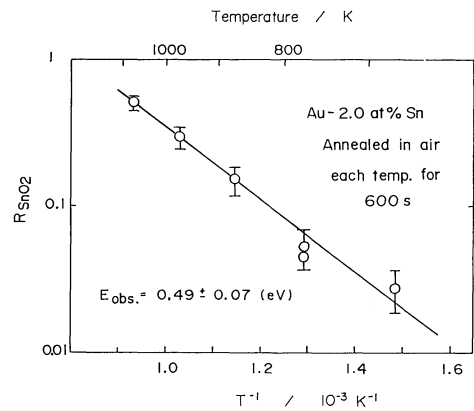


Fig.2 Fraction of  $\text{SnO}_2$  to the total amount of tin atoms,  $R_{\text{SnO}_2}$ , after the annealing at various temperatures.

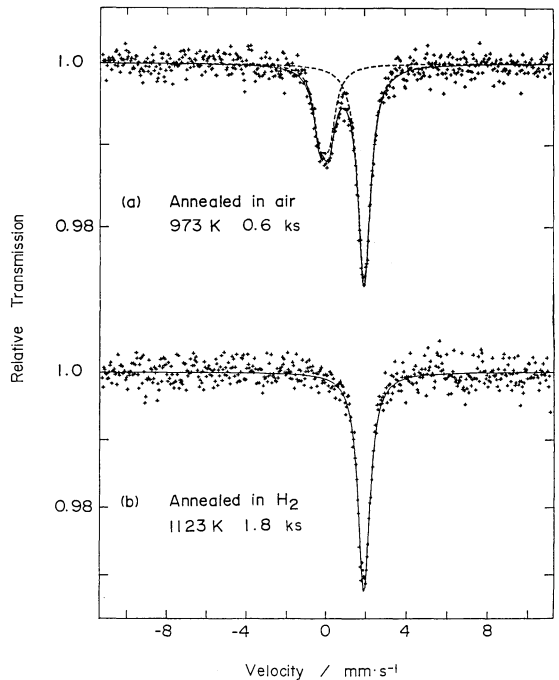


Fig.3 Change in  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer spectra by annealing in  $\text{H}_2$  gas flow. (a) Annealed in air at 973 K for 0.6 ks and (b) annealed in  $\text{H}_2$  at 1123 K for 1.8 ks.

クトルであることが本研究によって明らかにされた。その詳細については次章で述べる。

この  $\text{SnO}_2$  の形成量をアレニウス・プロットして、Fig. 2 に示した。  $\text{SnO}_2$  量の増加は、活性化エネルギー  $0.49 \pm 0.07$  eV をもつ単一のアレニウス型の温度依存を示す。

Fig. 1 に示した 973 K にて 0.6 ks 空气中焼鈍した試料を、試料作成時の還元処理と同様に 1123 K 水素気流中で 1.8 ks 焼鈍し、そのまま水素気流中で炉冷した際のスペクトルの変化を Fig. 3 に示す。水素焼鈍によってスペクトル成分  $P_2$  は完全に消失した。

973 K に試料を等温保持したときの、スペクトルより求められた  $\text{SnO}_2$  の形成量の全 Sn 原子数に占める割合  $R_{\text{SnO}_2}$  の自乗を時間に対してプロットしたのが Fig. 4 である。  $\text{SnO}_2$  の量比の自乗は、焼鈍初期において時間に対し比例しているが、焼鈍時間 0.6 ks あたりよりこの比例関係から大きく偏倚している。

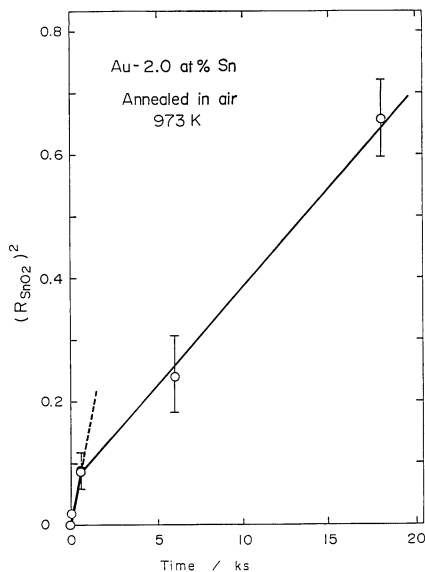


Fig. 4 Square of  $R_{\text{SnO}_2}$  as a function of annealing time at 973 K.

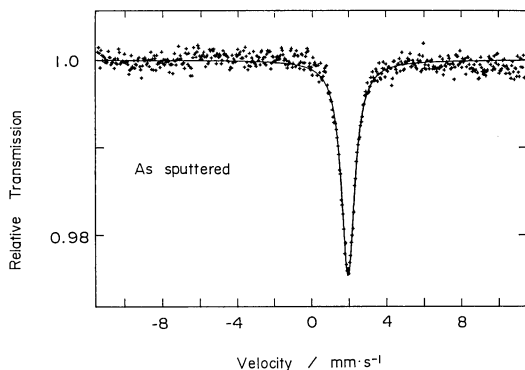


Fig. 5  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer spectrum of the specimen whose surface layer was removed by about  $0.8 \mu\text{m}$  in thickness using the cathode sputtering technique in He gas.

空气中焼鈍を施すことによって、試料表面の着色が観察された。この着色の原因を知るために、973 K にて 0.6 ks 空气中焼鈍した試料の表面層を、室温にて直流グロー放電スパッター法によって除去した後、メスバウアー効果を測定した結果を Fig. 5 に示す。表面層を僅か  $0.8 \mu\text{m}$  程度除去するだけで、スペクトル成分  $P_2$  が完全に消失した。これは内部酸化の結果形成された  $\text{SnO}_2$  が、すべて試料表面付近に局在していることを示している。また Fig. 1 に示した 1073 K にて 0.6 ks 空气中焼鈍した試料について、焼鈍前と焼鈍後に X線解析を行った結果、焼鈍後には  $\text{SnO}_2$  結晶の存在が明らかであった。

## IV. 考 察

### 1. 内部酸化後のメスバウアースペクトル

スペクトル成分  $P_2$  は 673 K 以上の空气中焼鈍によって形成され、1123 K にて 1.8 ks の水素気流中焼鈍によって完全に消失する。従って、これは内部酸化した Sn 原子によるスペクトルと見なすことができる。中性 Sn は  $[\text{Kr}] (4d)^{10} (5s)^2 (5p)^2$  の電子配置をもち、酸化した Sn 原子は 2 価と 4 価の状態をとりうる。スペクトル成分  $P_2$  のアイソマーシフトの値は  $0.02 \pm 0.04 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  であり、これは  $[\text{Kr}] (4d)^{10} (5s)^0 (5p)^0$  の電子配置をもつ  $\text{SnO}_2$  の値に一致する。  $P_2$  と  $\text{SnO}_2$  とは、Table 1 に示したように四重極分裂の大きさも一致し、さらに 1073 K にて 0.6 ks 空气中焼鈍した試料では明らかな  $\text{SnO}_2$  結晶による X線の回折が見られたことから、空气中焼鈍によって形成される酸化物は  $\text{SnO}_2$  であると結論できる。また  $\text{SnO}$  のように Sn が 2 価の状態にある酸化物は、いずれの温度の焼鈍においても測定精度内で全く形成されていない。これは Sn が内部酸化される際に 2 価の Sn の状態を全く経ないか、あるいは酸化反応がきわめて速く進行して最終的な  $\text{SnO}_2$  の形に進み、2 価の Sn の中間状態があるとしてもきわめて短い時間しか存在しないことを示している。従って、次節の酸化過程の速度論においては、中間段階の酸化物の形成過程を考慮せずに議論する。

Huffman らは<sup>(6)</sup> Ag-Sn 合金において、内部酸化の結果形成される Sn の酸化物はすべて 4 価の電子状態をとることを報告している。本実験の結果は、母材が Au の場合でも内部酸化の結果形成される酸化物は、母材が Ag の場合と同様に 4 価の状態のみをとることを示している。

### 2. 内部酸化の速度論

Fig. 5 で試料表面を除去した実験の結果、Sn の酸化物はすべて試料表面から  $0.8 \mu\text{m}$  以内に存在することが明らかにされた。従って、大野ら<sup>(6)</sup> が Au 中の Sn の内部酸化の特徴的な形態として報告している粒界での酸化物形成は無視でき、また Sn 原子、酸素原子の粒界拡散は酸化過程の解析の上で無視できる。

試料表面付近での溶質元素が優先酸化された状態として

は、表面付近の母相中に酸化物が分散して形成される内部酸化と、表面に緻密な酸化物の薄膜が形成される外部酸化とがある。試料表面から内部への酸素の拡散量に比べて、試料内部から表面への溶質原子の拡散量の方が著しく大きいときに、試料表面の酸化物層内に顕著な溶質原子の濃縮が生じる。この濃縮が一定の割合に達すると、酸化物は膜状に試料表面を覆うようになり、これが酸素の拡散に対する障害となって内部酸化が起こらなくなり、外部酸化に遷移すると考えられている<sup>(2)(19)</sup>。

内部酸化、外部酸化、いずれの場合も酸化過程は多くの場合拡散律速で進行し、酸化物形成量の自乗が焼鈍時間に比例するという放物線則に従う<sup>(20)</sup>。Fig.4 は拡散律速による放物線則を仮定し、実験より得られた  $\text{SnO}_2$  形成量の自乗を時間に対してプロットしたものであるが、酸化過程は焼鈍開始後 0.6 ks あたりより、初期の放物線則から明らかに遅い第 2 の段階に移行している。これは内部酸化段階から外部酸化段階への遷移を示すものと考えられる。すなわち、焼鈍初期には Au 中に  $\text{SnO}_2$  が分散した酸化物層が形成され、その中に酸素が拡散することを律速段階として内部酸化が進行する。試料表面に緻密な  $\text{SnO}_2$  の外部酸化層が形成されるに至ると、酸化は  $\text{SnO}_2$  層中の酸素の拡散によって律速されるようになるが、一般に酸化物中の酸素の拡散は金属中に比べて遅く、酸化速度は大きく減少する。Fig.2 のアレニウスプロットは、各温度で 0.6 ks と焼鈍初期にて得られたものであり、従ってこれは少なくとも 973 K までは内部酸化段階での酸化進行の活性化エネルギーを与える。

酸化の初期段階が今考えているような Au 中の酸素の拡散によるのではなく、Sn の拡散によって律速される場合には、酸化物形成の見かけ上の活性化エネルギーは Au 中の Sn の溶質拡散のエネルギー  $E_{\text{Sn}}^{\text{D}} = 1.48 \text{ eV}^{(21)}$  の  $1/2$ 、すなわち 0.74 eV となる。これは Fig.2 で求められた活性化エネルギー  $0.49 \pm 0.07 \text{ eV}$  に比べ大きく、実験と相容れない。従って、酸化の初期段階は Au 中の酸素の拡散によって律速されると考えることは妥当である。

酸化物層中の酸素の拡散が内部酸化過程を律速する機構は他の合金系においても最も一般的に見られるものであり、これに Wagner の理論式<sup>(2)</sup>を適用する。酸化が進行しているときの酸素および Sn の濃度プロファイルの模式図を Fig.6 に示す。  $x = \xi$  が酸化物層の先端であり、  $N_{\text{O}}$ ,  $N_{\text{Sn}}$  はそれぞれ O, Sn の濃度である。  $N_{\text{O}}^{(\text{S})}$  は試料表面での酸素濃度であり、雰囲気中の酸素と平衡していると仮定する。  $N_{\text{Sn}}^{(0)}$  は、酸化前の合金濃度を示す。拡散方程式の解は、Au 中の O, Sn の拡散係数を  $D_{\text{O}}$ ,  $D_{\text{Sn}}$  とすると次式で与えられる。

$$N_{\text{O}} = N_{\text{O}}^{(\text{S})} \{1 - \text{erf}(x/2\sqrt{D_{\text{O}}t}) / \text{erf}(\gamma)\} \quad (3)$$

$$N_{\text{Sn}} = N_{\text{Sn}}^{(0)} \{1 - \text{erfc}(x/2\sqrt{D_{\text{Sn}}t}) / \text{erfc}(\gamma\sqrt{\Phi})\} \quad (4)$$

ここで  $\gamma = \xi/2\sqrt{D_{\text{O}}t}$ ,  $\Phi = D_{\text{O}}/D_{\text{Sn}}$  である。酸化反応は拡

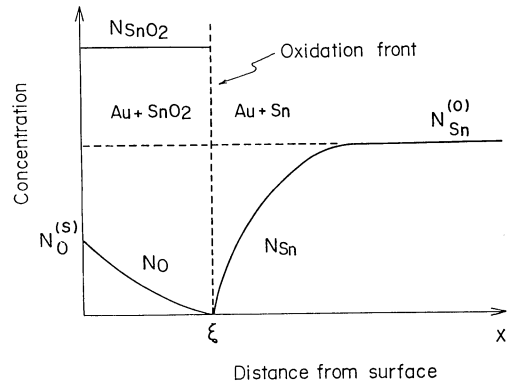


Fig.6 Schematic concentration profile of oxygen, Sn and  $\text{SnO}_2$  as a function of distance from surface during internal oxidation.

散律速で、  $x = \xi$  の酸化物層先端での酸化反応は十分速いと仮定したので、  $x < \xi$  側からの酸素の流量と  $x > \xi$  側からの Sn の流量とは等しくなければならない、従って次式(5)より(6)を得る。

$$D_{\text{O}}(\partial N_{\text{O}}/\partial x)_{x=\xi-\Delta\xi} = -2D_{\text{Sn}}(\partial N_{\text{Sn}}/\partial x)_{x=\xi+\Delta\xi} \quad (5)$$

$$N_{\text{O}}^{(\text{S})}/N_{\text{Sn}}^{(0)} = 2 \text{erf}(\gamma) \exp(\gamma^2)/\sqrt{\Phi} \text{erfc}(\gamma\sqrt{\Phi}) \exp(\gamma^2\Phi) \quad (6)$$

Fig.4 の実験結果は、973 K にて 0.6 ks の焼鈍により、試料表面から  $0.8 \mu\text{m}$  以内に  $\text{SnO}_2$  の形で全 Sn 原子の 31% が存在していることを示しており、この酸化物層内では未酸化の合金部分に比べて Sn 濃度が顕著に増加している。このような顕著な濃縮が生じるための条件およびその時の放物線則は、式(6)を用いて式(7), (8)でそれぞれ表わされる。

$$D_{\text{Sn}} \ll D_{\text{O}} \quad \text{かつ} \quad D_{\text{O}}N_{\text{O}}^{(\text{S})} \ll D_{\text{Sn}}N_{\text{Sn}}^{(0)} \quad (7)$$

$$\xi = \sqrt{\pi} (N_{\text{O}}^{(\text{S})} D_{\text{O}} / 2N_{\text{Sn}}^{(0)} \sqrt{D_{\text{Sn}}}) \cdot \sqrt{t} \quad (8)$$

Au 中の酸素の固溶度は、Eichenauer らがすべての温度において 0.2 at ppm を越えることはないと報告している<sup>(22)</sup>。また Au 中の酸素の拡散については全く報告はないが、973 K での Cu, Ag 中の酸素の拡散係数はそれぞれ  $4.7 \times 10^{-10}$ <sup>(23)</sup>,  $1.2 \times 10^{-9}$ <sup>(24)</sup>  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  と報告されており、同じ一価貴金属である Au 中でも  $10^{-9} \sim 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  程度の値を仮定すると、973 K で  $D_{\text{Sn}} = 8.6 \times 10^{-14}$ ,  $D_{\text{O}} \approx 10^{-9} \sim 10^{-10}$ ,  $D_{\text{Sn}}N_{\text{Sn}}^{(0)} = 1.7 \times 10^{-15}$ ,  $D_{\text{O}}N_{\text{O}}^{(\text{S})} < 10^{-16} \sim 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  と得られ、酸化物層中に顕著な溶質原子の濃縮が生じる条件(7)を確かに充足している。

### 3. Au 中の酸素の拡散について

酸化物の形成量は単一のアレニウス型の温度依存を示し、その見かけ上の活性化エネルギーは  $0.49 \pm 0.07 \text{ eV}$  であった。前節での議論より、式(7)の条件が充足される場合、酸化物の形成量は次式であらわされる。

$$R_{\text{SnO}_2} = k (N_{\text{O}}^{(\text{S})} D_{\text{O}} / N_{\text{Sn}}^{(0)} \sqrt{D_{\text{Sn}}}) \cdot \sqrt{t} \quad (9)$$

$k$  は定数であり、焼鈍時間  $t$  は 0.6 ks と一定にしたので、  $R_{\text{SnO}_2}$  の見かけ上の活性化エネルギー  $E_{\text{obs}}$  は次式(10)で与えられる。

$$E_{\text{obs.}} = E_{\text{O}}^{\text{S}} + E_{\text{O}}^{\text{D}} - E_{\text{Sn}}^{\text{D}}/2 \quad (10)$$

ただし,  $E_{\text{O}}^{\text{S}}$ ,  $E_{\text{O}}^{\text{D}}$ ,  $E_{\text{Sn}}^{\text{D}}$  はそれぞれ  $N_{\text{O}}^{\text{S}}$ ,  $D_{\text{O}}$ ,  $D_{\text{Sn}}$  に対応する活性化エネルギーであり, Au 中の酸素の溶解熱, Au 中での酸素の拡散の活性化エネルギー, Au 中での Sn の拡散の活性化エネルギーを示す. Au の場合  $E_{\text{Sn}}^{\text{D}}$  のみ既知であり, 式 (10) より  $E_{\text{O}}^{\text{S}}$  と  $E_{\text{O}}^{\text{D}}$  の和が評価できる. これは酸素の浸透率 (permeability) <sup>(4)</sup> の活性化エネルギーである.

得られた結果を Cu, Ag と比較して **Table 2** に示す. 本研究で, Au について得られた  $E_{\text{O}}^{\text{S}} + E_{\text{O}}^{\text{D}}$  の値は, Ag で報告されているものに近い値である. また Au 中への酸素の溶解は吸熱反応であるから,  $E_{\text{O}}^{\text{D}}$  の値についても, Au と Ag とは近い値をとる. Cu, Ag 中の酸素は, その拡散の活性化エネルギーが小さいことから, 特徴的な拡散機構をとることが考えられる. Au 中の酸素の場合も, 本研究の結果, Cu, Ag の場合と同じ機構で拡散すると結論される.

Table 2 Heat of solution, energy of diffusion and their sum for oxygen in noble metals.

	Heat of solution $E_{\text{O}}^{\text{S}}$	Energy of diffusion $E_{\text{O}}^{\text{D}}$	$E_{\text{O}}^{\text{S}} + E_{\text{O}}^{\text{D}}$
Cu	-0.44* (eV)	0.69 (eV)	0.25 (eV)
Ag	0.51	0.48	0.99
Au	—	—	1.2±0.1

\* exothermic reaction and form  $\text{Cu}_2\text{O}$

## V. 結 言

本研究では  $^{119}\text{Sn}$  メスバウアー効果を用いて, Au-2.0 at%Sn 合金試料を空気中高温焼鈍した際の内部酸化の様相を議論した. その酸化過程の解析から, Au 中の酸素の拡散挙動を知ることができた. 得られた結果を要約すると次のようになる.

- (1) 内部酸化の結果形成される酸化物はすべて  $\text{SnO}_2$  の形をとり, 中間段階にある酸化物は認められない.
- (2) この酸化物は 1123 K にて 1.8 ks の水素気流中での焼鈍で完全に還元され, Sn 原子はもとの固溶状態に戻る.
- (3) 酸化物  $\text{SnO}_2$  は厚さ 12  $\mu\text{m}$  の試料の表面から 0.8  $\mu\text{m}$  以内のみ存在し, 粒界での優先酸化は認められない. これは粒径に比べ試料厚さが  $1/3$  程度に薄いためである.
- (4) 酸化物の形成は, 焼鈍初期には試料表面付近の母相中に酸化物が分散して形成される内部酸化として進行し, Au 中の酸素の拡散が酸化過程を律速していると考えられる. この酸化機構はいずれの焼鈍温度でも同一で, 見かけ上の活性化エネルギー 0.49±0.07 eV をもつ.
- (5) この内部酸化過程を, 拡散律速を仮定した Wagner の理論に従って解析すると, Au 中への酸素の溶解熱  $E_{\text{O}}^{\text{S}}$  と Au 中での酸素の拡散の活性化エネルギー  $E_{\text{O}}^{\text{D}}$  との和が

1.2±0.1 eV と求められた. これは同じ一価貴金属である Ag の場合と近い値である. この結果より, Au 中の酸素の拡散は, Cu, Ag 中と同一の機構によって行なわれていると結論できる.

最後に, 本研究はその初期において京都大学工学部高村仁一教授 (現, 京都大学名誉教授) と共同で行なったものであることを付記し, 深甚なる謝意を表します. また内部酸化過程の解析にあたり, 貴重な御助言を賜った京都大学工学部 高田 潤博士に深く感謝致します.

## 文 献

- (1) F.N. Rhines : Trans. Met. Soc. AIME, **137** (1940), 246.
- (2) C. Wagner : Z. Elektrochem., **63** (1959), 772.
- (3) J.E. Verfurth and R.A. Rapp : Trans. Met. Soc. AIME, **230** (1964), 1310.
- (4) J.L. Meijering : Adv. Mater. Sci., **5** (1971), 1.
- (5) H. Ohno and Y. Kanazawa : J. Mater. Sci., **18** (1983), 919.
- (6) G.P. Huffman and H.H. Podgurski : Acta Met., **21** (1973), 449.
- (7) L. Niesen and H. De Waard : Hyper. Int., **15/16** (1983), 455.
- (8) H. Andreasen, S. Damgaard, H.L. Nielsen, J.W. Petersen and G. Weyer : Hyper. Int., **15/16** (1983), 459.
- (9) 例えば, U. Gonser : *Mössbauer spectroscopy*, Ed. by U. Gonser, Springer-Verlag, Berlin, (1975), 1.
- (10) V.A. Bryukhanov, N.N. Delyagin and V.S. Shpinel' : Soviet Phys. JETP, **20** (1965), 55.
- (11) V.A. Bryukhanov, N.N. Delyagin, A.A. Opalenko and V.S. Shpinel' : Soviet Phys. JETP, **16** (1963), 310.
- (12) A.J.F. Boyle and H.E. Hall : Rep. Prog. Phys., **25** (1962), 441.
- (13) G. Hembree and D.C. Price : Nucl. Instr. Meth., **108** (1973), 99.
- (14) *Mössbauer effect data index*, Ed. by J.G. Stevens and V.E. Stevens, Plenum Publ. Corp. N.Y., (1974), 152.
- (15) J.L. Vossen and J.J. Cuomo : *Thin film processes*, Ed. by J.L. Vossen and W. Kern, Academic Press, N.Y., (1978), 10.
- (16) 那須三郎, 森 秀夫, 藤田英一, 高村仁一 : 日本金属学会講演概要, (1983・4月), 167.
- (17) H.A. Stöckler, H. Sano and R.H. Herber : J. Chem. Phys., **45** (1966), 1182.
- (18) J.S. Charlton, M. Cordey-Hayes and I.R. Harris : J. Less-Comm. Met., **20** (1970), 105.
- (19) R.A. Rapp : Acta Met., **9** (1961), 730.
- (20) 後藤正治, 幸田成康 : 日本金属学会誌, **34** (1970), 326.
- (21) Chr. Herzig and Th. Heumann : Z. Naturforsch., **27a** (1972), 1109.
- (22) W. Eichenauer and D. Liebscher : Z. Naturforsch., **17a** (1962), 355.
- (23) R.L. Pastorek and R.A. Rapp : Trans. Met. Soc. AIME, **245** (1969), 1711.
- (24) W. Eichenauer and G. Müller : Z. Metallk., **53** (1962), 321, 700.