

陽電子消滅法によるアルミニウム合金中の原子空孔挙動観察

Behavior of vacancies in aluminum alloys observed by positron annihilation spectroscopy

井上耕治, 白井泰治

京都大学大学院工学研究科

K. Inoue and Y. Shirai

Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University

Positron, the anti-particle of electron, is a very sensitive probe for vacancy-type defects in materials. Annealing behavior of vacancies in aluminum alloys was investigated by positron annihilation spectroscopy. Thermal vacancies were introduced by water-quenching and subsequent isochronal annealing was done. By measuring annealing-temperature dependence of mean positron lifetime, it was clearly observed the stability of vacancy-solute complexes.

1. はじめに

アルミニウム (Al) 合金の時効硬化は、原子空孔が過飽和溶質原子を運び、溶質原子クラスターや準安定・安定析出物を形成する現象である。溶質原子 (置換型) の拡散速度は、合金中に存在する原子空孔の量に比例する。したがって、時効現象は溶体化処理後の急冷処理によって材料中に凍結された原子空孔に支配されている。そのため、時効現象のキネティクスを理解するためには、凍結原子空孔の挙動について知ることが重要である。

陽電子は材料中の (サブ) ナノメートルスケールの空孔型格子欠陥 (原子空孔・空孔集合体・ボイド, 転位等) を極めて感度よく検知する。特に、原子空孔の評価技術として陽電子消滅法は独自の高い能力を有している。本稿では、陽電子消滅法で調べたAl合金中の原子空孔挙動について紹介する。

2. 陽電子消滅法

陽電子は電子の反粒子であり、電子と同じ質量、反対符号の電荷を持つ。材料に入射すると材料中の電子の1つと対消滅し γ 線を放出する。この消滅 γ 線を検出することによって、消滅前に陽電子が存在したサイトの電子状態を調べる方法が陽電子消滅法である[1-3]。材料に入射した陽電子は数 ps の短時間で熱化し、消滅までの間 (金属中では数百 ps 程度の平均寿命)、材料中を 100 nm 程度拡散して、陽電子の好きな原子スケールのサイトを探しまわる。陽電子がそのサイトを見つけるとそこに局在して消滅し、そのサイトの情報を持った消滅 γ 線を放出する。

陽電子の好きなサイトの典型的な例が空孔型欠陥である[4]。材料中の陽電子は正の電荷ゆえに原子核からクーロン反発力を受けるため、原子核のない原子空孔やその集合体 (ボイド) では陽電子の感じるポテンシャルが下がり、陽電子がそこに捕獲され、そこで電子と対消滅する。この結果放出される消滅 γ 線が、空孔型欠陥についての情報を与えてくれる。空孔型欠陥の研究手段としての陽電子消滅

滅法は、陽電子が高い確率で欠陥に捕獲されること、そこからの情報が γ 線によって伝えられること、非破壊検査手段であることなど優れた特徴を持つ。

陽電子消滅法には主として陽電子寿命法、陽電子消滅同時計数ドップラー広がり (CDB) 法がある。陽電子寿命法は、陽電子が材料に入射してから電子と対消滅するまでの時間差スペクトルを測定することによって、主として空孔型欠陥の寸法や数密度に関する情報が得られる。CDB 法は陽電子と消滅する相手の内殻電子の運動量分布を測定することによって、陽電子捕獲サイト (空孔型欠陥周囲) の元素分析が可能である。

2.1. 陽電子寿命法

陽電子の平均寿命は、陽電子の位置の電子密度に反比例する。空孔内では消滅相手となる電子の密度が低いので、陽電子がそこに捕獲されるとその寿命は長くなる。図1にAl中の完全結晶と単空孔における陽電子の密度分布を示す[5]。Al中の陽電子は、完全結晶の場合、陽電子はその正電荷のゆえに、図1に示すように格子間位置で存在確率が最も高く、主として結晶格子間にある伝導電子と対消滅し、この場合に観測される陽電子寿命はおおよそ160 psである。一方、原子空孔やその集合体などイオン殻密度が低い部分が存在すると、陽電子はそこに捕獲され、その位置に局在し、その位置で電子と対消滅する。Alの単原子空孔中の陽電子寿命は、おおよそ230 psであり、完全結晶中より約70 ps長い[6]。また、空孔型欠陥の数密度が高くない限り (約100 ppm以下)、陽電子の空孔型欠陥への捕獲とバルクでの消滅は競合するので、空孔型欠陥が多いほど、それに対応する長寿命成分が多くなる。こうして空孔型欠陥の数密度に関する情報が得られる。

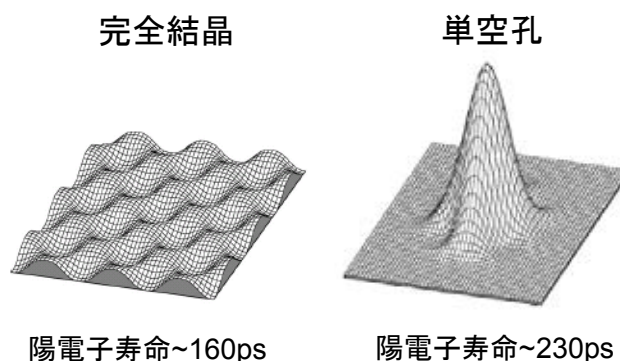


図1 Al中の陽電子の状態 (計算)。完全結晶および単空孔における(100)面上の陽電子の密度分布。

2.2. 陽電子消滅同時計数ドップラー広がり (CDB) 法

陽電子と消滅する電子は運動量を持っているため、消滅 γ 線のエネルギーはドップラー効果によりわずかに変化する。CDB法は、陽電子が電子と対消滅する際に放出される2本の γ 線のエネルギーを同時測定することで陽電子-電子対の運動量分布 (実質的に電子の運動量分布と見なせる) を得る手法である。この手法の特徴は、高運動量領域を測定することが可能なことである。この高運動量領域は主として物質を構成する内殻電子の運動量分布を反映している。(内殻電子は実空間では原子核近傍に局在しているため、不確定性原理により、運動量空間では幅広い分布を持つ)。内殻電子の運動量分布は結晶状態や化学結合にあまり依存せず元素固有であるため、CDB法によって陽電子が消滅するサイトの元素分析が可能になる[7]。

3. 実験装置

高温での熱平衡空孔を材料中に凍結させるためには、速い急冷速度で試料を冷却する必要がある。図2は、AlおよびAl合金中の凍結空孔を研究するために作製した縦型炉である。電気炉の管内部は

真空引きし、マグネットで固定された鉄片からモリブデン細線でつるされた試料は、炉の均熱部にセットされる。溶体化焼なまし後、内部を大気圧のアルゴンガスで満たし、底のゲートバルブを開き、直ちにマグネットをはずす。試料は自由落下し、直下の急冷浴に焼き入れられる。焼入れ浴は、純Alの場合は -20°C に冷却した飽和食塩水を、合金の場合は氷水を用いた。この炉を用いれば、再現性よく高速焼入れ状態を得ることができる。

凍結空孔は低温で回復する場合があるので、試料温度を上げることなく、短時間で試料を測定チャンバーにセットする必要がある。そのために、図3に示すような、ガスフロータイプの液体窒素クライオスタットを作製した。液体窒素はトランスファーチューブによって液体窒素容器から本体に導かれ、熱交換器で気化される。この窒素ガスを電気ヒーターで所定の温度に制御することによって、試料ホルダーと試料を一定の温度に制御した。

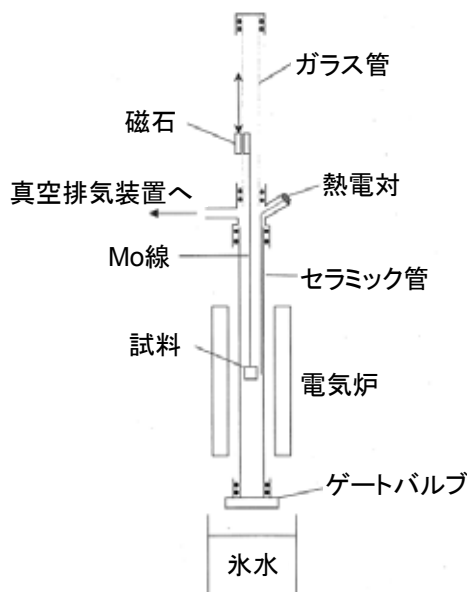


図2 高温での熱平衡空孔を速い急冷速度で材料中に凍結させるための急冷炉。

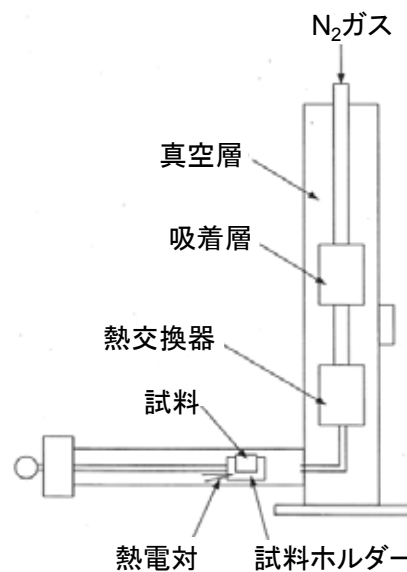


図3 ガスフロータイプの液体窒素クライオスタット。

4. 純Al中の凍結原子空孔

図4に、純Al中の凍結空孔の、等時焼鈍に伴う回復挙動を示す[8]。図4の横軸は焼鈍温度、縦軸は平均陽電子寿命である。5N (99.999%)の純Alを、急冷炉で 658°C から -20°C の食塩水中に焼入れ、 -13°C から 287°C まで 30°C ごとに各15分の焼鈍を施し、陽電子寿命を測定した。陽電子寿命の測定温度は -163°C であり、測定中の試料内部の変化は無視できる。急冷直後の陽電子寿命は約 200 ps でありバルクの 160 ps よりも長く、熱平衡空孔が凍結されていることがわかる。室温以下に見られる平均陽電子寿命の減少は、凍結空孔がこのような低温でも、移動・消滅することを明瞭に示し

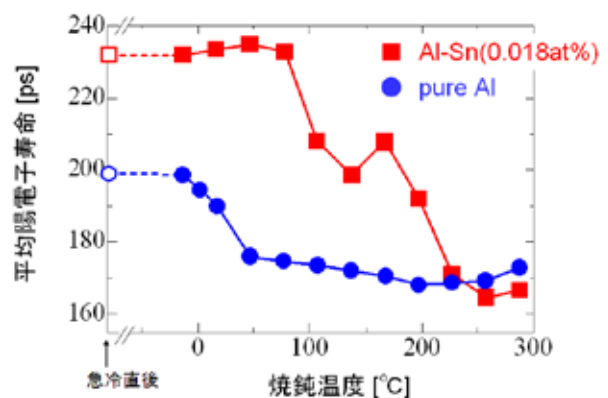


図4 急冷された純AlおよびAl-0.018at%Sn中の平均陽電子寿命の焼鈍温度依存性。

ている。純 Al 中の空孔は室温以下で移動・消滅し、一部は 2 次欠陥として転位ループを形成する。

5. Al 中の空孔挙動に与える溶質原子の効果 (Sn の例)

溶質原子は、原子空孔の移動に極めて大きな影響を与える。ここでは、Al 合金の時効現象に大きな効果を持つ、Sn の例を示す。図 4 に、希薄 Al-Sn 合金 (Al-0.018at%Sn) 中の凍結空孔の等時焼鈍に伴う回復挙動を示す。純 Al の場合と、Sn 添加材の場合を比較して、まず目に付くのは、急冷直後の値が Sn 添加材の場合、約 230 ps と高い点である。この原因は、固溶している Sn 原子と原子空孔の強い相互作用の結果、多量の原子空孔が凍結されたためである。溶体化温度で Al 中に形成された熱平衡原子空孔は、急冷中にシンクに消えようと拡散するが、その途中で固溶 Sn 原子と結合し、足止めされる。そのため、純 Al の場合と比較すると、はるかに多量の原子空孔が材料中に凍結されている。また、ほとんどの凍結空孔が単一空孔-溶質複合体の形で試料中に凍結されているため、陽電子寿命値はほぼ 230 ps に飽和している。Al 中の原子空孔と固溶 Sn 原子との強い相互作用は、その後の回復挙動に更に明確に現れている。まず、図 4 から明らかなように凍結空孔は Sn 原子に捕獲され 80 °C 付近まで移動できない。これは、-20 °C でも空孔が移動する純 Al の場合と大きく異なる。その後も原子空孔と Sn 原子は相互作用を持ち、170 °C 付近で一度平均寿命が上昇したあと、170 °C を越えてからようやく大量の過剰空孔が移動・消滅に向かう。低温時効では時効を遅らせる Sn 原子が、高温時効では析出を促進すると期待されるが、その理由はここにある。わずか 180 at ppm の溶質を添加しただけで、原子空孔の移動温度が 200 °C も上昇する理由は、原子空孔と Sn 原子との直接相互作用以外にあり得ない。(本実験条件では凍結空孔の量は数十 ppm のオーダーであり、180 at ppm の Sn 原子から十分に劇的な影響を受ける。)

6. Al 中の空孔挙動に与える析出の影響 (Cu の例)

析出物がある場合の空孔挙動を見るために、最も基本的な Al-Cu 合金の例 (Al-4mass%Cu 合金) を図 5 に示す。急冷直後の値は完全結晶の陽電子寿命より約 40 ps 高く、過剰空孔が材料中に凍結されていることがわかる。その後の等時焼鈍過程における変化を見ると、まず、室温から 100 °C 付近にかけての平均陽電子寿命の下落は、凍結空孔が移動し、シンクに消滅する過程を見ている。この空孔移動の温度は、室温以下で空孔が移動する純 Al の場合 (図 4) に比べて 100 °C 程度高い。しかし、希薄 Al-Sn 合金の場合 (図 4) に比べると、100 °C 以上低い。つまり、Al 中の Cu 原子も空孔と結合エネルギーを有し、空孔の移動温度を高温側にシフトさせるが、その程度は、Sn 原子の場合ほど大きくはないことを示している。400 °C 以上に見られる平均陽電子寿命の上昇は、各焼鈍温度における熱平衡空孔が、再び材料中に凍結されているためである。その間の温度領域での変化を明らかにするために、図 6 に、260 °C における CDB 法による運動量分布の結果を純 Cu の結果 (25 % に縮小表示) と共に示す。図 6 は、よく焼きなまされた Al の CDB

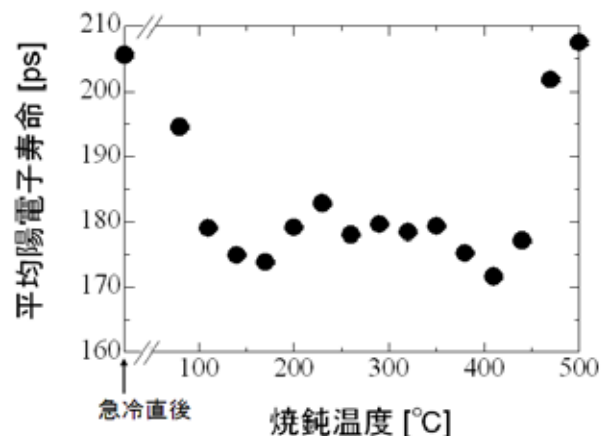


図 5 急冷された Al-4mass%Cu における平均陽電子寿命の焼鈍温度依存性。

スペクトルに対する Al-4mass%Cu 合金 (260 °C 焼鈍試料) での CDB スペクトルの比率曲線である。これは、スペクトルの総カウントで規格化された Al-4mass%Cu 合金における CDB スペクトル $N(p)$ を、基準となる元素固体である Al の CDB スペクトル $N_0(p)$ で割り算したもの、つまり比率曲線 $R(p) = N(p) / N_0(p)$ である。高運動量領域において $R(p)$ が一定であれば、陽電子は基準とした元素と同じ元素の電子のみと消滅していることを示し、一定でなければ、基準とした元素以外の元素の電子と消滅していることを意味する。高運動量領域の比率曲線の形状は元素固有であり、その形状から陽電子が消滅する相手の電子が属する元素の同定が可能となる。そこで比率曲線の形状に注目すると、高運動量部分の比率曲線の形状は純 Cu の形そのものであり、陽電子が Cu の内殻電子と消滅していることを示している。Cu との消滅を定量評価するために、CDB スペクトル全体に対する Cu との消滅に敏感な高運動量領域 ($12 \sim 20 \times 10^{-3} \text{mc}$: 図 6 参照) の割合を表わす W-parameter を図 7 に示す。100 °C までは、空孔-Cu の複合体の数が減少することに対応して、Cu との消滅割合が減少するが、150 °C 以上では、空孔が Cu 原子を運び、Cu の析出物を形成し、そこに陽電子が捕獲されるため、Cu 原子との消滅割合が上昇する。250 °C 以上では析出物の数が減少していくため、Cu 原子との消滅割合が減少し、400 °C 以上から上昇するのは、熱平衡空孔が、再び空孔-Cu の複合体として材料中に凍結されるためである。この変化は陽電子寿命の結果とよく対応している。このように陽電子寿命と CDB 法を併用することで、空孔挙動だけではなく、空孔周囲や析出物に関する情報も得ることが可能である。

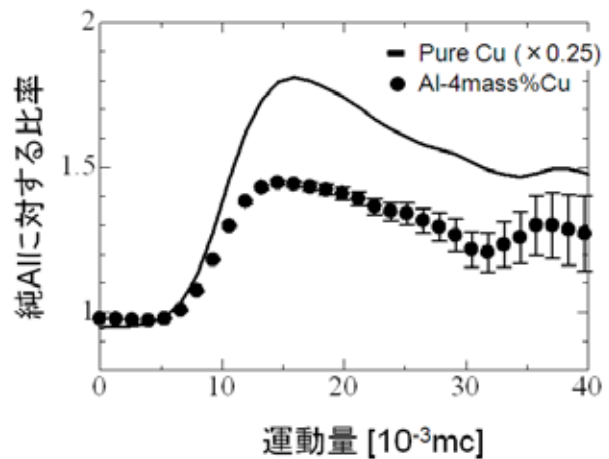


図 6 Al に対する Cu (実線) および Al-4mass%Cu を急冷後 260 °C まで焼鈍後 (黒丸) の CDB 比率曲線. Cu の感度が高いため、比率曲線の振幅を 25 % に縮小表示している。

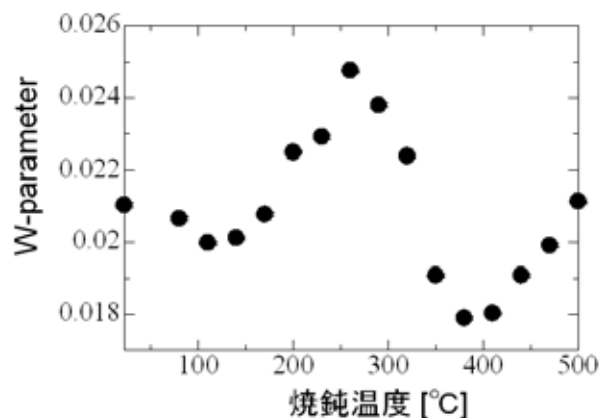


図 7 急冷された Al-4mass%Cu 中における陽電子と Cu の内殻電子との消滅割合を示す W-parameter の焼鈍温度依存性。

7. まとめ

ここでは、アルミニウム合金の空孔挙動を陽電子消滅法で調べた結果について述べた。陽電子消滅法は、金属に限らず、半導体やセラミックスなどの欠陥検出にも適用でき、高感度で非破壊という特徴を持つ。そのため、様々な材料中での欠陥評価に用いられている。また最近では、照射中や変形中の欠陥挙動をその場で評価することも行われている。今後の進展が期待される。

参考文献

- [1] 陽電子計測の科学, 氏平祐輔編 (日本アイソトープ協会) (1993).
- [2] まてりあ, 35, 91(1996).
- [3] Positron Spectroscopy of Solids, Ed. by A. Dupasquier, A. P. Mills jr., (IOP Press) (1995).
- [4] 白井泰治, 軽金属 56, 629 (2006).
- [5] 水野正隆, 未出版.
- [6] W. Eckert and H. E. Schaefer, positron annihilation 8, Ed. by L. Dorikens-Vanpraet, M. Dorikens and D. Segers, 407 (1989).
- [7] P. Asoka-Kumar, M. Alatalo, V. J. Ghosh, et al., Phys. Rev. Lett 77, 2097 (1996).
- [8] 木原照夫, 大阪大学学士論文 (2002).

著者略歴



井上 耕治 (Koji INOUE)
東北大学金属材料研究所 准教授

2002 東京大学大学院修了
2002 東北大学金属材料研究所 助手
2009 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 講師
2012 東北大学金属材料研究所 准教授



白井泰治 (Yasuharu SHIRAI)
京都大学大学院工学研究科 教授

1979年 京都大学大学院工学研究科 博士課程 単位修得退学
1980年 日本学術振興会 奨励研究員
1982年 京都大学工学部 助手
(1985年5月-1986年10月 文部省在外研究員 (西ドイツ マックス・プランク研究所 客員研究員))
1990年 京都大学工学部 助教授
1996年 大阪大学工学部 教授
1998年 大阪大学大学院工学研究科 教授
2004年 大阪大学原子分子イオン制御理工学センター長
2008年 京都大学大学院工学研究科 教授