研究成果報告書 科学研究費助成事業



交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3.300.000円

研究成果の概要(和文):AICu合金を室温でイオン照射することにより短時間で硬度の大きな増加を得た。低温 での照射では硬度が変化しなかったことから、硬度増加は、原子空孔による照射促進拡散でCuナノクラスターが 析出し、転位の動きを阻害したことによると結論した。Cu原子の析出は、EXAFS測定によって確認した。CuTi合 金を260 で電子線照射することにより、Tiリッチナノ析出物が生成し、硬度と導電率が増加した。粒子切断機 構に基づく解析により、硬度増加と伝導率増加の相関を説明した。以上の結果は、従来の高温時効処理と比べ て、低温且つ短時間での硬度、導電率を制御できる荷電粒子照射の優位さを示したものである。

研究成果の学術的意義や社会的意義 アルミ銅合金を軽量構造材・導電性材料として、また、銅チタン合金を電子デバイス基板、リードフレーム材料 として実用に用いる場合、それらを高強度化、高導電率化することが求められる。本研究結果は、従来実施され てきた高温での熱処理に比べて、荷電粒子(イオン、電子)照射は、より低温でしかも短時間でこれら合金の強 度、導電率を制御できることを示したものであり、材料プロセスの新たな方法としての荷電粒子照射法の可能性 を示したことから、その社会的意義は大きい。また、照射促進偏析現象の基礎的過程に関する基礎的知見も得る ことができているため、物質照射効果の基礎研究として、学術的意義も大きいと思われる。

研究成果の概要(英文):A large increase in the hardness of AICu alloy was obtained in a short time by energetic ion irradiation at room temperature. Since the hardness did not change after irradiation at low temperatures, it was concluded that the hardness increase was due to the Cu nano-clusters produced by irradiation-enhanced diffusion of vacancies, which acted as obstacles against the dislocation motions. The Cu atom precipitation was confirmed by EXAFS measurements. In the case of CuTi alloy, the hardness and electrical conductivity increased by energetic electron irradiation. Analysis based on the particle-cutting mechanism explained the correlation between the hardness and conductivity increase. These experimental results demonstrate the superiority of charged particle irradiation for controlling the hardness and electrical conductivity of alloys at relatively low temperatures and in a short time as compared with conventional high-temperature aging treatments.

研究分野: 材料工学

キーワード:荷電粒子ビーム照射 アルミ銅、銅チタン合金 硬度、導電率制御

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等に ついては、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。



1.研究開始当初の背景

アルミニウム合金は、軽量構造材、軽量電線材料として、また、銅チタン合金は、安全性に問題 のある銅ベリリウム合金に代わる電子デバイス基板材料、リードフレーム材料候補として注目 される。これら合金を実用に資するためには、高強度化、高導電率化が必要である。それを行う のに、従来は高温で長時間の熱処理が必要であった。そこで、効率的な方法として、より低温か つ短時間での材料プロセス法の開発が望まれていた。

2.研究の目的

アルミ合金、銅チタン合金の高強度化、高導電率化を実現するため、高エネルギー荷電粒子(イ オン、電子)照射による照射促進拡散現象を利用して、材料中に溶質原子のナノクラスター析出 物を生成し、それによるこれらの合金の高強度化、高導電率化を試みる。また、照射による高強 度化、高導電率化のメカニズムについても考察する。

3.研究の方法

3種類の稀薄合金(AI-4%Cu2元合金、 Cu 溶質原子を主に含むアルミ実用合金 であるジュラルミン、Cu-4%Ti2元合 金)を試料として用いた。これらの試料 は、高温状態から氷水に急冷する、いわ ゆる溶体化処理をおこなったあと、照射 実験や熱処理実験に用いた。高エネルギ ーイオン照射は、日本原子力研究開発機 構(JAEA)・原子力科学研究所のタンデム 加速器、量子科学技術研究開発機構 (QST)・高崎量子応用研究所のタンデム 加速器を用いて、また、高エネルギー電 子線照射は、QST 高崎研のシングルエン ド加速器と1号加速器を用いて行った。 照射中の試料温度は、AICu 2 元合金のイオ ン照射では、室温と160K、ジュラルミンの 電子線照射では、373K、398K、423K であっ た。CuTi2元合金の場合は電子線照射のみ





を行い、照射温度は333K,533Kであった。従来、無機材料の荷電粒子照射は、真空チェンバー 内に置かれた試料に対して行われるのが一般的であったが、CuTi 試料の電子線照射では、主に、 医療機器の滅菌・殺菌や高分子材料改質に用いられる方法、すなわち、水冷板上に試料をならべ、 磁場で広範囲にスキャンした電子ビームを1気圧の大気中、あるいは不活性ガス雰囲気中で照 射する方法を用いた。また、試料温度はビーム加熱と、試料・水冷板の間に低熱伝導のSUS板 を挿入することにより制御した。この方法では、照射試料をわざわざ真空チェンバーに入れて高 真空にする手間が省け、同時に多くの試料が異なった温度で照射できること、さらには、試料加 熱のためのヒーターが不要であるなど、実用的観点から見て優れているといえる。この方法での 電子線照射の様子を図1に示す。比較のため、照射は行わず同じ温度での熱処理だけを行った試 料も用いた。照射試料、および熱処理試料の硬度はマイクロビッカース硬さ試験機(MH101、㈱ 明石製作所)を用いて行った。導電率測定は、マイクロオームメーター(34420A、Agilent 社、 USA)を用いて一般的な4端子法により行った。照射による試料内の微細構造を見るため、Cu原 子および Ti 原子の K 吸収端近傍における EXAFS 測定を、多素子 X 線検出器を用いた蛍光法によ り、高エネルギー加速器研究機構の放射光施設(KEK-PF)の27B ラインにおいて実施した。CuTi 2元合金では、電子顕微鏡観察も実施した。上記稀薄合金の場合と比較するため、ZrNi などの 高濃度合金におけるイオン照射実験、ビッカース硬度測定も実施した。

4.研究成果

図2に、AI-4%Cu2元合金を16MeVのAuイオンで室温照射した場合の硬度をプロセス時間(照 射時間)の関数として示す。図には、453Kで熱処理したときの硬度もプロセス時間(熱処理時 間)の関数として示している。照射時の試料温度は室温だったにもかかわらず、同じプロセス時 間で比較すると、高温での熱処理よりもはるかに高い硬度が短時間で得られることが分かった。 熱処理により最高硬度(120Hv)に達するのに約1日かかっているのに対して、イオン照射では、 同じ硬度に達するのに、10分程度しか要していない。さらに、照射によって得られる硬度は170Hv 近くまでに達する。Auイオン照射した試料と未照射試料のCuk吸収端EXAFSスペクトルを比較 すると、Cu原子最近接に相当するピークは照射により右にシフトし、スペクトル強度は全体的



図 2 Au イオン照射と熱処理した AICu 2 元合金の硬度変化のプロセス時間依存性



図 3 室温および 160K で Au イオン 照射した AICu 2 元合金の硬度変化の 照射量依存性

に低下した。これら照射による変化は、微細な Cu クラスターを含む AI 結晶において EXAFS の シミュレーションコードである FEFF を用いて得られたスペクトル変化と定性的に一致する。こ のことから、イオン照射による照射促進拡散によって Cu 原子が拡散・析出し、微少なクラスタ ーを作り、それが硬度増加の原因であることがわかった。照射促進拡散とは、照射によって生成 した格子欠陥(原子空孔や格子間原子)が溶質原子と結びついて、格子欠陥とともに溶質原子が 拡散する現象である。図3には、AICu2 元合金を、原子空孔も十分拡散できる室温で Au イオン 照射した場合と、原子空孔がほとんど拡散できないが、格子間原子は十分拡散できる低温(160K) で照射した場合の硬度変化を、Au イオン照射量の関数として示す。室温での照射では、硬度は 増加するが、低温における照射では、硬度の増加はごくわずかである。このことは、アルミ合金 における照射促進拡散と、それに伴う硬度変化は、原子空孔によるものであると結論できる。ジ

ュラルミンにおける電子線照射の結果を図4 に示す。電子線照射の場合,373K以下の照射温 度では硬度がほとんど変化せず、それ以上の温 度にしないと硬度増加は得られない。電子線照 射では、格子欠陥(原子空孔)の生成断面積が イオン照射の場合と比べて圧倒的に小さいた め、温度を上げて原子空孔の拡散を高める必要 があったためと思われる。次に、CuTiの電子線 照射の結果について述べる。図5、図6に、試 料温度が533K、333Kで1.5MeVの電子線を照射 したときのビッカース硬度と導電率の変化を 照射量の関数としてプロットしている。また、 図7,8は、CuTi 試料の照射領域と未照射領域 における電子顕微鏡観察の結果を示す。未照射



照射と熱処理による硬度変化



図 4 2MeV 電子線照射によるジュラル ミンの硬度変化



図6 CuTi2元合金の電子線照 射と熱処理による導電率変化

領域では、特に構造変化は見られないが、照射領域では、 Ti 原子の微細クラスターと思われるドットが多く観測さ れる。このことから、図5,6に示した結果は、Ti原子の 析出による微細クラスターが転位の動きを阻害したため の硬度増加、Ti 原子の析出にともない、Cu マトリックス における Ti 原子濃度が減少することによる電気抵抗減 少、すなわち、導電率増加が生じたものと説明できる。図 5,6は、照射温度が高いほど、同じ照射量でも硬度と導 電率の増加が大きいことを示しているが、これは、温度が 高いほど格子欠陥(原子空孔)の拡散が大きくなり、照射 促進拡散が顕著になることを意味している。また、同じ温 度で処理時間が同じでも、熱処理だけでなく電子線照射も 行ったほうが、硬度、導電率も大きく増加している。これ は、CuTi 合金の性能向上に電子線照射が適していることを 明確に示している。図9は、電子線照射による硬度増加ΔH_v と導電率増加Δσとの相関を示す。図が示すように、照射温 度にかかわらず、 ΔH_{ν} は $\Delta \sigma / \sigma$ の平方根に比例する。ここで σ は、導電率の絶対値である。この硬度と導電率の相関関係 は、硬化が析出粒子切断メカニズムによって生じていると 仮定すれば、以下のように説明できる。このメカニズムによ ると、析出物の大きさが析出過程において変化せず一定で あるとすれば、硬度増加ΔH_vは析出物の数密度Nの平方根に 比例する。一方、電気抵抗率の変化(減少)は析出物生成 に伴う Cu マトリックス中の Ti 原子の減少量に比例する。 Ti 原子の減少量は、析出物の大きさが変化しない場合、N に比例するので、電気抵抗率gの変化AgはNに比例する。し たがって、 $\Delta H_{\nu} \propto \sqrt{-\Delta \varrho}$ となる(抵抗率変化は負であるこ とに注意)。 導電率 σ は ρ の逆数であることを用いると、 $\Delta H_{\nu} = \sqrt{\Delta \sigma / \sigma}$ となり、実験結果を説明できる。以上の結果 は、溶質原子が数%含まれる稀薄合金(AICu2元合金、ジ ュラルミン、CuTi2元合金)におけるものであった。これ らの結果と比較するため、溶質原子を高濃度(数10%)含 む合金におけるイオン照射実験も実施した。その結果、高 濃度合金試料では、照射により非晶質化する場合が多く、 硬度は大きく増加した。稀薄合金の場合は、溶体化処理状 態という熱的に準安定な状態が、照射によって熱平衡の方 向に向かったのに対して、高濃度合金の場合は、照射によ って熱平衡状態から非熱平衡状態に移行したものであり、 このことが、照射による結晶構造変化の違いをもたらした ものであると考えられる。本研究の結果は、高エネルギー 荷電粒子照射を用いることにより、アルミ稀薄合金、銅稀 薄合金の硬度や導電率の制御を、従来の熱処理法に比べ て、より低温、より短時間で実現できることを示したもの である。金属材料における新たなプロセス法として、今後 の実用展開が期待される。



図7 CuTi2元合金の電子線 照射領域における電子顕微鏡像



図8 CuTi2元合金の未照射 領域における電子顕微鏡像



図9 CuTi 2元合金における 硬度変化と導電率変化の相関

5.主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件(うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 4件)

1.著者名 Akihiro Iwase, Fuminobu Hori	4 . 巻 39
2.論文標題	5 . 発行年
EXAFS Study of Thermal Aging and Energetic Ion Irradiation Effects on CuTi alloy	2022年
3. 雑誌名	6.最初と最後の頁
Photon Factory Activity Report 2021	1-2
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスとしている(また、その予定である)	-

1.著者名	4.巻
F. Hori, Y. Morikuni, H. Obayashi, A. Iwase, T. Matsui, Y. Kaneno, T. Wada, H. Kato, N.	535
I shi kawa	
2.論文標題	5 . 発行年
Change in local structure and hardness in the amorphization process of Zr45Cu45Al10 alloy by	2023年
heavy ion irradiation	
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B	11-14
掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子)	査読の有無
10.1016/j.nimb.2022.11.007	有
「オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	-

1.著者名	4.巻
堀 史説、岩瀬彰宏	72
2.論文標題	5 . 発行年
金属間化合物への重イオン照射によるアモルファス化	2023年
3. 雑誌名	6.最初と最後の頁
日本材料学会誌【Journal of the Society of Materials Science, Japan】	222-225
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.2472/jsms.72.222	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスとしている(また、その予定である)	-

1.著者名	4.巻
Akihiro Iwase	6
2.論文標題	5 . 発行年
Modifications of Metallic and Inorganic Materials by Using Ion/Electron Beams	2021年
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Quantum Beam Science	1-2
掲載論文のD01(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.3390/qubs6010001	有
	-
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスとしている(また、その予定である)	-

1.著者名	4.巻
Akihiro Iwase, Fuminobu Hori	38
2.論文標題	5 . 発行年
EXAFS study on Cu nano-clusters produced by energetic heavy ion irradiation in AICu binary	2021年
alloys	
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Photon Factory Activity Report 2020	1-2
掲載論文のD01(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
なし	無
オーブンアクセス	国際共著
オープンアクセスとしている(また、その予定である)	-
1.著者名	4.巻
Iwase Akihiro, Fujimura Yuki, Semboshi Satoshi, Saitoh Yuichi, Hori Fuminobu	64

2.論文標題	5 . 発行年
Modification of Hardness and Electrical Conductivity of Copper-Titanium Alloy by Energetic	2023年
Electron Irradiation	
3. 雑誌名	6.最初と最後の頁
MATERIALS TRANSACTIONS	2232 ~ 2236
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.2320/matertrans.MT-M2023061	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	-

1.著者名	4.巻
lwase Akihiro、Fujimura Yuki、Semboshi Satoshi、Saitoh Yuichi、Hori Fuminobu	88
2.論文標題	5.発行年
高エネルギー電子線照射による銅-チタン合金の硬度と導電率の改質	2024年
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Journal of the Japan Institute of Metals and Materials	48 ~ 52
掲載論文のD01(デジタルオプジェクト識別子)	査読の有無
10.2320/jinstmet.J2023024	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	-

1.著者名	4.巻
F.Hori,H.Obayashi,T.Matsui,Y.Kaneno,T.Wada,H.Kato,N.Ishikawa,A.Iwase	40
2.論文標題 Effect of Energetic Ion Irradiation on Lattice Structure and Hardness of Double-Phased Zr-Ni Alloy	5 . 発行年 2023年
3.雑誌名	6 . 最初と最後の頁
Photon Factory Activity Report 2022	-
掲載論文のD0I(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
なし	無
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	

1.著者名 岩瀨彰宏、堀 史説	4.巻 -
2. 論又標題 タンデル加速器の特徴を活かした材料昭射効用研究	5.発行年 2022年
ランプム加速語の存取を治がした物料照射効素加え	20234
3. 雑誌名	6.最初と最後の頁
第35回タンデム加速器及びその周辺技術の研究会報告集	77-80
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
なし	有
	国際世華
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	
〔学会発表〕 計22件(うち招待講演 7件 / うち国際学会 4件)	
1. 発表者名	
F. Hori, Y. Morikuni, H. Obayashi, A. Iwase, I. Matsui, Y. Kaneno, I. Wada, H. Kato, N. Ishikawa	
2. 発表標題	·
Local structure and nardness change in the amorphization process of ZruuAl alloys by heavy ion	Irradiation

3 . 学会等名

29th international conference on atomic collisions in solids & 11th international symposium on swift heavy ions in matter (ICACS & SHIM 2022)(国際学会) 4.発表年

2022年

1.発表者名

H. Obayashi, A. Iwase, Y. Kaneno, T. Matsui, T. Wada, H. Kato, N. Ishikawa, F. Hori

2.発表標題

Changes in microstructure and hardness of Ni-Zr alloy by heavy ion irradiation

3 . 学会等名

The 32nd Annual Meeting of MRS-J; International Symposium " Innovations in Materials Triggered by Recent Advances in Ion Beam Applications"(国際学会) 4.発表年

2022年

1.発表者名 岩瀬彰宏、千星 聡、斎藤勇一、堀 史説

2.発表標題

電子線照射によるCuTi合金の硬度と導電率の改質

3 . 学会等名

日本金属学会2022年秋期(第171回)講演大会

4.発表年 2022年

大林浩也、岩瀬彰宏、金野泰幸、松井利之、和田 武、加藤秀実、石川法人、堀 史説

2.発表標題

Ni-Zr 系金属間化合物への重イオン照射による 結晶相からのアモルファス化制御

3.学会等名
日本金属学会2022年秋期(第171回)講演大会

4.発表年 2022年

1.発表者名 岩瀬彰宏

2.発表標題 イオン加速器を用いた材料改質・材料分析研究

3.学会等名
関西学院大学理工学部講演会(招待講演)

4 . 発表年 2022年

1.発表者名
岩瀬彰宏

2 . 発表標題

Surface modifications of lattice structures and physical properties of inorganic materials induced by energetic ion beam irradiation

3 . 学会等名

第23回「イオンビームによる表面・界面の 解析と改質」特別研究会(招待講演)

4 . 発表年

2022年

1.発表者名
岩瀬彰宏

2.発表標題

量子ビーム複合利用による材料照射効果研究

3 . 学会等名

第658回 QST高崎研 オープンセミナー(招待講演)

4 . 発表年 2023年

岩瀬彰宏、千星 聡、斎藤勇一、 堀 史説

2 . 発表標題

高エネルギー電子線照射したCu-Ti合金の硬度変化と導電率変化の相関

3.学会等名

日本金属学会2023年春期(第172回)講演大会

4.発表年 2023年

1.発表者名

大林浩也,岩瀬彰宏,平山翔太,金野泰幸,松井利之,加藤秀実,和田 武,石川法人,堀 史説

2.発表標題

NiZr金属間化合物の重イオン照射による局所的構造変化とアモルファス化

3 . 学会等名

日本物理学会2023年春季大会

4.発表年 2023年

1.発表者名

F. Hori, A. Iwase, T. Wada, H. Katoh, Y. Saitoh, N. Ishikawa

2.発表標題

Radiation induced hardness change without crystalline of Zr base bulk amorphous alloys by heavy ion irradiation

3 . 学会等名

Materials Research Meeting (MRM2021)(招待講演)(国際学会)

4.発表年 2021年

1.発表者名

岩瀬彰宏、久米 恭、石神龍哉、堀 史説

2.発表標題

アルミ合金の高エネルギーイオンビーム、電子ビームによる硬度制御

3 . 学会等名

日本金属学会2021年秋期講演大会

4.発表年 2021年

大林浩也、堀史説、岩瀬彰宏、金野泰幸、和田武、加藤秀美、前川雅樹、河裾厚男、石川法人

2.発表標題

重イオン照射によるNiZr金属間化合物の微細構造と硬度変化

3.学会等名日本金属学会2021年秋期講演大会

4 . 発表年 2021年

1.発表者名 岩瀬彰宏

2.発表標題 荷電粒子ビームを用いた金属・セラミックス材料の改質

3. 学会等名
第18回放射線プロセスシンポジウム(招待講演)

4.発表年 2021年

1 . 発表者名 松井利之、岩瀬彰宏

2.発表標題 イオンビームによるFeRhの表面磁性、表面硬度改質

3 . 学会等名

第22回「イオンビームによる表面・界面の解析と改質」特別研究会

4.発表年 2021年

1.発表者名 岩瀬彰宏 堀史説

2.発表標題

高エネルギーイオン照射による合金の非晶質化と熱回復の競合

3 . 学会等名

日本金属学会2022年春期講演大会

2022年

盛国佑太、岩瀬彰宏、和田武、加藤秀美、前川雅樹、河裾厚男、石川法人、堀史説

2.発表標題

亜共晶Zr合金への重イオン照射による微細構造と硬度変化

3.学会等名日本金属学会2022年春期講演大会

4 . 発表年 2022年

1.発表者名 岩瀬彰宏

2.発表標題 高エネルギーイオンビームと物質の相互作用

3.学会等名日本物理学会 第75回年次大会(招待講演)

4.発表年 2020年

1.発表者名 岩瀬彰宏

2.発表標題 高エネルギーイオンビーム照射効果研究

3 . 学会等名

第30回 格子欠陥フォーラム(物理学会サテライト)(招待講演)

4.発表年 2020年

1.発表者名

堀史説、鷹野陽弘、岩瀬彰宏、金野泰幸、和田武、加藤秀実、前川雅樹、河裾厚男、石川法人

2.発表標題

金属間化合物への重イオン照射によるアモルファス化と強度変化の合金依存性.

3 . 学会等名

日本金属学会春期大会

4 . 発表年

2021年

A. Iwase, S. Nishio, F. Hori

2 . 発表標題

Two-Dimensional Image for Ion-Irradiation Induced Change in Lattice Structures and Magnetic States by Monte Carlo Simulation

3 . 学会等名

21st International Conference on Radiation Effects in Insulators(国際学会)

4 . 発表年 2023年

1 . 発表者名 岩瀬彰宏、堀 史説

2.発表標題 タンデム加速器の特徴を活かした材料照射効果研究

3 . 学会等名

第35回タンデム加速器及びその周辺技術の研究会

4.発表年 2023年

1.発表者名

森 祐輔、岩瀬彰宏、金野泰幸、松井利之、和田 武、加藤秀実、石川法人、堀 史説

2.発表標題

高速重イオン照射によるNi-Zr金属間化合物の微視的構造変化

3 . 学会等名

日本金属学会2024年春期講演(第174回)大会

4.発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6.研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
	堀史説	大阪公立大学・大学院工学研究科 ・准教授	
研究分担者	(Hori Fuminobu)		
	(20275291)	(24405)	

7.科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8.本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況