

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 4 月 1 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2012～2014

課題番号：24246105

研究課題名(和文) 相変態誘起空孔 - 新しい原子空孔形成機構の解明とその役割の実証 -

研究課題名(英文) "Transformation - Induced Vacancy" - A New Vacancy Formation Mechanism and Its Function in Materials -

研究代表者

白井 泰治 (Shirai, Yasuharu)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20154354

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 22,200,000円

研究成果の概要(和文)：新しい空孔形成機構“相変態誘起原子空孔”を実証するために、アルミニウム合金の時効過程や銀基希薄合金の内部酸化過程での格子欠陥挙動について陽電子消滅法を用いて調査を行った。アルミニウム合金の時効過程では“相形成時に空孔が新たに導入されていること、銀合金の内部酸化に伴って母相中に空孔と空孔クラスターが形成されることを明らかにした。これらは相変態誘起の原子空孔形成を証明する結果である。

研究成果の概要(英文)：In order to prove the vacancy formation by phase transformation, positron annihilation techniques were applied to detect the vacancy formation for aging of aluminum alloys and for internal oxidation process of silver alloys. It was shown that vacancies are introduced during the precipitation of “phase in aged aluminum alloys, and in case of oxidized silver alloys vacancy and vacancy-clusters are formed during internal oxidation. These results support the new vacancy formation mechanism by phase transformation.

研究分野：材料物性、陽電子消滅、格子欠陥

キーワード：原子空孔 相変態 格子欠陥 陽電子消滅 時効硬化 内部酸化 アルミニウム合金 銀合金

1. 研究開始当初の背景

金属材料中の原子空孔の形成機構として現在までに知られているのは、a. 昇温、b. 塑性変形、c. 粒子線照射、d. 化学量論組成からのズレの4種である。aでは、高温でのエントロピーの寄与によって、bでは、塑性変形中の転位反応によって、cでは高エネルギー粒子による原子のはじき出しによって、dでは不足している元素の副格子点に、原子空孔が形成され、それぞれ原子拡散を著しく促進することが知られている。

我々は、これまでに規則・不規則変態、時効析出、水素化物形成等の各種相変態過程において、陽電子消滅を用いて高濃度の原子空孔が形成される現象を発見し、さらにその原因が“相変態誘起空孔”として統一的に理解される普遍的な空孔形成機構であることを着想した。

規則・不規則変態を起こす最も代表的な合金であるCu<sub>3</sub>Auにおいて見出された。“異常”は、規則不規則変態温度直上から室温に急冷された試料(FCC不規則相)に対して各温度で陽電子寿命を測定した結果、昇温による規則化(FCC L12)の進行に伴い平均陽電子寿命が上昇し、変態温度を超えると熱平衡状態に一致する結果が得られている。陽電子寿命成分を解析すると、陽電子寿命160psの格子欠陥即ち原子空孔が形成されていることが判明した。この異常現象な空孔形成はNi<sub>3</sub>Fe合金の規則・不規則変態、Al-Cu合金の時効析出(GPゾーンの析出)、水素吸蔵合金LaNi<sub>5</sub>の水素化の過程においても我々の陽電子を用いた実験によって実証されている。本研究では自動車用アルミニウム合金として広く利用されている6000系Al合金(Al-Mg-Si合金)の時効過程での空孔形成、Ag基希薄合金の内部酸化過程での空孔形成について陽電子消滅法を用いて調査を行った。

2. 研究の目的

本研究では、これまでその存在と役割が見落とされていた全く新しい空孔形成機構“相変態誘起原子空孔”が存在し、拡散速度ひいては相変態プロセスに大きな影響を与えていることを、世界に先がけて実証することを目的としている。

上記4種の空孔導入法は、格子欠陥研究の黎明期において既に知られていた。それ以来数十年ぶりに、全く新しい空孔形成機構を日本から世界に提唱しようとするものである。

3. 研究の方法

(1) 6000系Al合金の時効過程での空孔形成  
6022合金について550 30分の溶体化処理後に氷水中に焼き入れを行った後に180 (β''相析出温度、実プロセスでのバークハード処理温度に相当)で等温焼鈍を行った。電解研磨後、陽電子消滅法による陽電子寿命測定、陽電子消滅ガンマ線ドップラー幅広がり測定を行った。また、析出物形成の過程での空

孔形成を調査するために、180 で100h焼鈍した試料について318 で時効処理を施し、陽電子消滅法による陽電子寿命測定、陽電子消滅ガンマ線ドップラー幅広がり測定を行った。

(2) Ag基希薄合金の内部酸化過程での空孔形成

真空高周波溶解によって溶製したAg-1at%In、Ag-1at%Alインゴットから放電加工機を用いて試料を切り出し、600 1hの真空中焼鈍により格子欠陥を除去した。その後、大気中で500 から900 の温度範囲で各1hの内部酸化処理を行い、陽電子寿命測定、陽電子消滅ガンマ線ドップラー幅広がり測定を行った。

4. 研究成果

(1) 6000系Al合金の時効過程での空孔形成

図1に180 時効過程での平均陽電子寿命変化を示す。急冷直後は高い平均陽電子寿命を示し、アルミニウム中の単空孔での陽電子寿命値(約230ps)とほぼ等しいことから多量の凍結空孔が試料中に存在していることを示している。180 焼鈍過程で空孔を介して溶質原子が拡散し、β''相が形成されることが知られている。この際に一旦減少した平均陽電子寿命値を増加に転じ、急冷直後よりも高い値を示す。これはβ''相形成時に空孔が導入

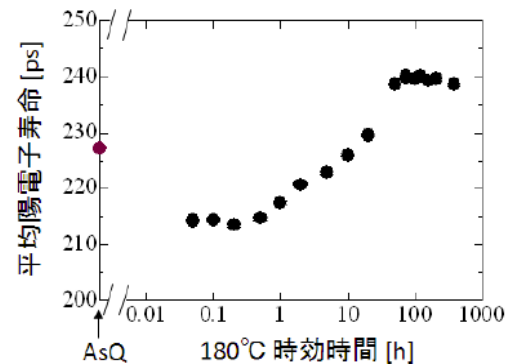


図1 6022系アルミニウム合金の180 時効過程での平均陽電子寿命変化

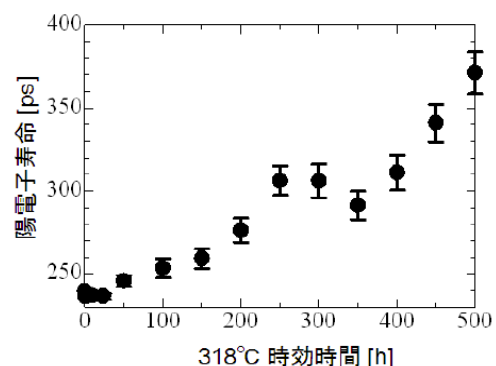


図2 180 100h焼鈍試料を318 で等温焼鈍した時の長寿命成分の陽電子寿命値の変化

されることを示唆している。

180 で 10h 以上焼鈍することにより一部の  $\beta''$ 相は  $\beta'$ 相に変態するが、変態後も空孔が残存していることを示唆している。 $\beta''$ 相形成時に空孔が導入されていることを確認するために 180 で 100h 焼鈍した試料について 318 で等温焼鈍を行い、空孔挙動の変化を調査した。図 2 に 318 で等温焼鈍した時の長寿命成分の陽電子寿命値（実験で得られた陽電子寿命スペクトルの二成分解析することによって得られる、格子欠陥に関連した陽電子寿命値）の変化を示す。318 での時効時間増加とともに欠陥に捕獲された成分の陽電子寿命は長くなり、250h 以上時効することで 300ps 以上の陽電子寿命値を示す。この長い陽電子寿命成分は空孔集合体が形成されたことを示している。この結果は  $\beta''$ 相形成時に空孔が形成されていたことを裏付けるものである。

## (2) Ag 基希薄合金の内部酸化過程での空孔形成

図 3 に 500 から 900 まで 1h の内部酸化処理を行った際の平均陽電子寿命の変化を示す。Ag-1.0at%Al、Ag-0.9at%In 合金ともに平均陽電子寿命が内部酸化前よりも大きく増加する結果が得られたが、Ag-0.9at%In 合金は内部酸化温度が高いほど陽電子寿命が低く、Ag-1.0at%Al 合金は高い傾向が見られている。これは内部酸化に伴って陽電子を捕獲する空孔型欠陥（転位や空孔、空孔集合体）が形成されたことを示唆している。また、陽電子寿命スペクトルの二成分解析の結果、240ps 前後の長寿命成分が得られることから、空孔集合体の形成が示唆される。図 4 に陽電子消滅ガンマ線ドップラー幅がり測定の結果を示す。Ag-1.0at%Al、Ag-0.9at%In 合金とも同様の S-W パラメータ変化を示しており、同種の格子欠陥が形成されていることを示唆している。また、格子欠陥形成に伴う S-W パラメータの変化は圧延材の場合と異なり、W パラメータの変化量が小さいことから、細部酸化過程では、圧延の場合に母相に導入される格子欠陥（転位や単空孔）と比較して空隙サイズが大きい格子欠陥が導入されていることが示唆される。この結果は内部酸化過程での空孔集合体の形成を示唆しており、陽電子寿命測定で得られた結果とよく一致する。

内部酸化材を X 線回折測定した結果、長時間内部酸化処理を行った試料では酸化物の形成が確認された。また Ag(111)面の回折ピークの幅広がりを図 5 に示す。純 Ag の圧延材のように圧延による転位密度の増加によって回折ピーク幅は増大する。一方で内部酸化材ではピーク幅の増大は見られていないことから内部酸化による転位密度の増加は見られないと考えられる。

次に内部酸化過程で形成される溶質原子の酸化粒子中での陽電子消滅について検討

を行った。 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  に対して陽電子寿命値を行った結果、内部酸化材の陽電子寿命値を比較して十分に低く、酸化物中での消滅は内

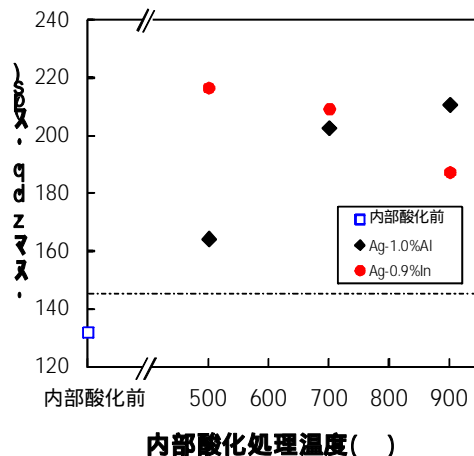


図 3 Ag-1.0at%Al、Ag-0.9at%In 合金の内部酸化に伴う平均陽電子寿命変化

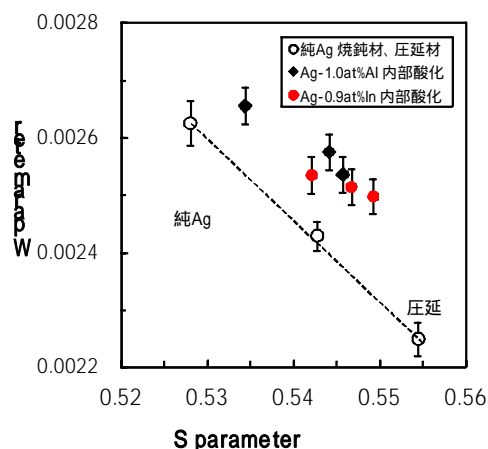


図 4 Ag-1.0at%Al、Ag-0.9at%In 合金の内部酸化に伴う S-W パラメータの変化

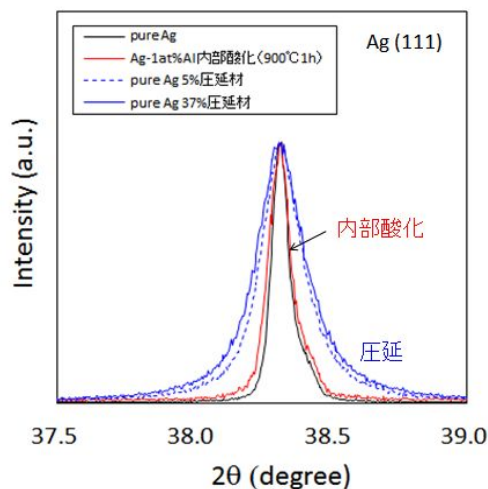


図 5 Ag-1.0at%Al 合金の内部酸化に伴う X 線回折幅の変化

部酸化に伴う平均陽電子寿命の主要因ではないと考えられる。また、酸化物に関連した陽電子消滅割合が高い場合はAg-1.0at%AlとAg-1at%In合金で陽電子消滅ガンマ線ドップラー幅広がり測定の結果得られるS-Wパラメータ変化に影響を与えられられるが、S-Wパラメータの変化はほぼ一致しており、このことから酸化物中での陽電子消滅の影響はほとんどないものと推察される。以上の結果からAg基希薄合金の内部酸化過程での空孔形成が実証された。この内部酸化過程での空孔形成は格子歪みの緩和のために導入されたものと考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

1) 井上耕治, 白井泰治: 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、低温物質科学研究センター誌 : LTMセンター誌 (2012), 20: 1-6.

〔学会発表〕(計 7 件)

1) 井上耕治、肖銀雪、高田健、佐賀誠、一谷幸司、戸次洋一郎、白井泰治: Al-Mg-Si系合金における $\beta''$ 相形成時に導入される空孔挙動観察、京都大学原子炉実験所専門研究会『陽電子科学とその理工学への応用』.

2) K. Inoue, Y. Xiao, K. Kazumi, K. Takata, M. Saga, K. Ichitani, Y. Bekki and Y. Shirai: Numerous vacancies induced by  $\beta''$  phase formation in Al-Mg-Si alloys, The International Workshop on Positron Studies of Defects 2014 (PSD-14) *invited talk*.

3) 富岡亮輔、杉田一樹、白井泰治: Ag基希薄合金の内部酸化に伴う相変態誘起空孔の形成、日本金属学会 2014年秋期講演大会(第155回)

4) 富岡亮輔、杉田一樹、白井泰治: Ag-Al合金の内部酸化に伴う格子欠陥の形成、日本物理学会 第70回年次大会(2015年)

5) R. Tomioka, K. Sugita, Y. Shirai: Lattice defect formation due to internal oxidation in dilute Ag-Al alloy, Kyoto Workshop on Positron Sciences.

6) 富岡亮輔、杉田一樹、白井泰治: Ag基希薄合金の内部酸化に伴う空孔の形成、日本金属学会 2015年秋期講演大会(第157回)

7) Yasuharu Shirai: Phase Transformation Induced Vacancy, 17<sup>th</sup> International Conference on Positron Annihilation *invited talk*.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等 なし

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

白井泰治 (SHIRAI Yasuharu)  
京都大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 20154354

##### (2) 研究分担者

井上耕治 (INOUE Koji)  
京都大学・大学院工学研究科・講師  
研究者番号: 50344718  
杉田一樹 (INOUE Koji)  
京都大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号: 30517470

##### (3) 連携研究者

なし