

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 9 月 19 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289260

研究課題名(和文) ミュオンスピン緩和を利用した原子空孔挙動の工業的評価法の開発

研究課題名(英文) Development of an industrial evaluation technique for vacancy behavior using muon spin relaxation method

研究代表者

西村 克彦 (Nishimura, Katsuhiko)

富山大学・大学院理工学研究部(工学)・教授

研究者番号：70218189

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,500,000円

研究成果の概要(和文)：Al-Mg-Si合金の添加元素濃度および熱処理温度を変えた試料で、ミュオンスピン緩和測定を行った。結果、温度20～300K(室温以下)のスピン緩和率、ミュオン捕獲率、ミュオン再拡散率は、試料の熱処理条件や添加元素濃度に依存して温度変化することが分かった。この結果から、ミュオンスピン緩和率の温度変化により、クラスター密度とその温度変化を評価できることを明らかにした。また、室温近傍でスピン緩和率の恒温時間変化を観測し、原子空孔および溶質元素の拡散エネルギーを評価した。

研究成果の概要(英文)：Zero field muon spin relaxation experiments were carried out for Al-Mg-Si, Al-0.5%Mg and Al-0.5%Si alloys under various heat treatments, which have demonstrated that the muon trapping rates (τ) depended on the heat treatment on the sample and solute concentrations: (1) the concentration of dissolved Mg dominates the τ values at lower temperatures below 120 K; (2) the τ values around 200 K reflect a number of clusters; (3) the vacancy trapping is obvious around room temperature; (4) the natural aging effect is clearly observed with Al-0.5%Si. The isothermal time dependence of spin relaxation rates with the sample of Al-1.6%Mg2Si at 280, 290 and 300K showed that the spin relaxation rates at 280 K did not change for the first about 100 minutes after the solution heat treatment and quenching, then decreased with time in the logarithmic scale. Those at 290 and 300 K decreased with time from the beginning. Thus, muons clearly monitored kinetic behavior of vacancies.

研究分野：固体物性工学

キーワード：金属生産工学 アルミニウム合金 原子空孔 ミュオン スピン緩和 クラスター 電子密度計算

1. 研究開始当初の背景

自動車産業においてエネルギー効率を向上させ、かつCO₂等の排気ガスを低減させるため、アルミニウム合金等の軽量素材を利用して車体の軽量化を図る動きがある。特に6000系Al-Mg-Si合金は加工性と比強度が優れており有力な候補である[1,2]。本合金の機械的・物理的性質は原子空孔(V)と溶質原子で構成されるMg-Si-Vクラスターに支配されるが、それらを定量的に解析する有効な手法はない。

また、Al-Mg-Si合金の製造プロセスにおける長年の未解決問題として、焼き入れ後に室温に放置する(自然時効する)と、その後の熱処理で機械的強度が上がらない負の効果が発生することがある。自然時効初期のクラスター形成・構造に起因していると議論されている[3]。

従来の電気抵抗率や熱分析では、原子空孔の挙動に対して間接的・平均的情報しか提供しない。構造を解明すべく行われる電子顕微鏡等による組織の微視的研究も極微細な組織は電子ビームに対して不安定であり、時効過程が進み準安定な析出物が形成された状態で行われており、焼き入れ後の低温から室温にかけての挙動は不明のままである。

2. 研究の目的

本研究では、近年実験精度が飛躍的に向上したミュオン中間子(ミュオン)スピン緩和の研究手法を応用することにより、Al-Mg-Si合金中の原子空孔およびMg-Si-Vクラスターの密度とその挙動を解明して、本装置を工業的に利用可能な実体サンプルでのMg-Si-Vクラスター分布の定量化装置への顕在化に対する基礎研究を構築する。

実験ではAl-Mg-Si合金の添加元素濃度および熱処理温度を変えた試料で、ミュオンスピン緩和測定を行い、スピン緩和率、ミュオン捕獲率、ミュオン再拡散率の温度変化から、クラスター密度やその温度変化を定量的に評価する。また、自然時効におけるスピン緩和率の恒温時間変化をリアルタイムで観測し、原子空孔および溶質元素の拡散エネルギーを評価する。

3. 研究の方法

(1)ミュオンスピン緩和実験は、連合王国ラザフォード・アップルトン研究所のRIKEN-RALミュオン施設で行った。そのため、実験試料Al-Mg-Si合金の溶体化処理装置および測定用試料ホルダーを整備した。実験試料は、溶体化処理(575℃で1時間熱処理)および氷水で焼き入れした状態を共通初期状態と設定した。ミュオンスピン緩和測定は、焼き入れ直後すぐに行ったもの、70℃~350℃で1000分間人工時効してから行ったもの、自然時効を2週間から1年してから行ったもの、など様々な熱処理条件でおこなった。

(2)ミュオン(ここでは正電荷を持った正ミ

ュオンを指す)は半減期2.2マイクロ秒を持ち、物質中で拡散・捕獲・再拡散の課程を経ながら陽電子とニュートリノに崩壊する。実験で利用したミュオンは100%スピン偏極しており、崩壊する際に放出される陽電子はこのスピン方向に対して角度異方性を持つ。よって試料中から放射される陽電子の角度異方性を観測すると、ミュオンと試料中元素および原子空孔との相互作用に関する知見が得られる。ミュオンスピン緩和スペクトルは、RIKEN-RAL施設のARGUS検出器を利用して観測した。試料温度は、10K~300Kの温度範囲にした。

(3)図1は、Al-1.6%Mg2Si試料を焼き入れ直後に測定した緩和スペクトルである。縦軸はスピン偏極率、横軸はミュオンパルスを打ち込んでからの時間、測定温度は20~300Kである。20Kスペクトルは、典型的な久保-鳥谷関数に類似した形をしており、ミュオンがある特定の格子位置に捕獲されていることを示している。120Kと300Kスペクトルは、ミュオンが捕獲と再拡散を繰り返していることを示し、スピン緩和が遅くなっている。

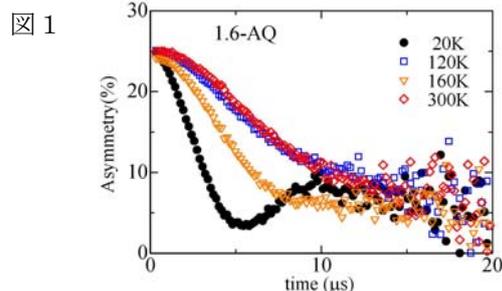
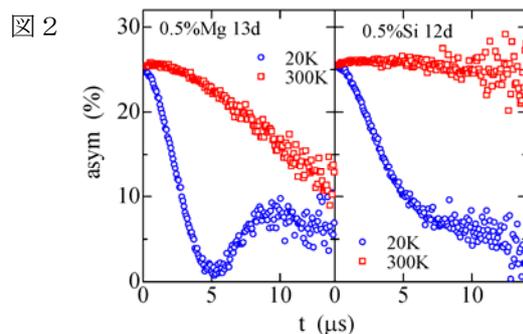


図2は、Al-0.5%MgとAl-0.5%Siを容体化処理後に自然時効した試料の緩和スペクトルである。Al-0.5%Mgの20Kで観測したスペクトルは、ミュオンが特定の格子サイトに捕獲されていることを示している。300Kのスペクトルは、スピン緩和が遅くなっている。一方、Al-0.5%Siの300Kのスペクトルではミュオンスピンがほとんど緩和しておらず、ミュオンがほとんど捕獲されていないことを示している。つまり、ミュオンを捕獲する原子空孔がほとんどないことがわかる。



4. 研究成果

類似のスピン緩和スペクトルを温度領域 20K~300Kで測定した。スペクトル解析は、緩和幅 Δ 、捕獲率 νt 、再拡散率 νd 、初期捕獲率 P_0 の4つをパラメータとしたモンテ・カルロ・ミュレーションで行った。

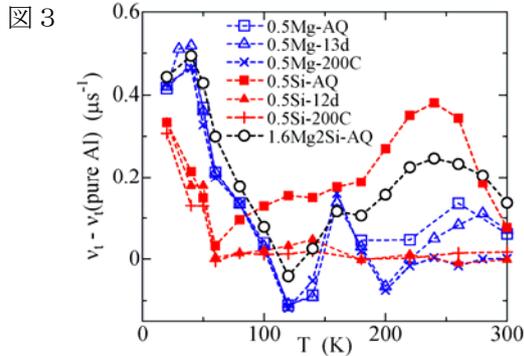


図3は捕獲率の解析結果の一部を示している。この図では、各試料で評価された捕獲率から母材Alの捕獲率を差し引き、溶質元素による寄与を引き出している。データマーク 0.5Mg-AQはAl-0.5Mgを容体化処理直後に20Kまで冷却し、昇温しながら測定した結果である。0.5Mg-13dは、容体化処理後に13日間自然時効した試料の測定結果である。0.5Mg-200Cは、容体化処理後に200°Cで1000分間熱処理した試料の測定結果である。データマーク 0.5Si-AQ, 0.5Si-12d, 0.5Si-200Cは、Al-0.5Siの類似の熱処理試料の結果である。データマーク 1.6Mg2Si-AQは、Al-1.6Mg2Si試料を容体化処理直後に20Kまで冷却し、昇温しながら測定した結果である。

これの結果から、次のことが考察できる。

1) 温度範囲20K~120Kでは、Al-0.5MgとAl-1.6Mg2Siの4つの試料の捕獲率に大きな違いがない。つまり熱処理による差異は小さく、ミュオンは溶解したMg原子が作る浅いポテンシャルに捕獲されている。よってAl-0.5Si試料では低温における捕獲率が小さい。2) Al-0.5Siの急冷試料では、原子空孔密度が高く、捕獲率が高い。3) Al-0.5Siは、12日間の自然時効で原子空孔密度が大きく減少する。

図4

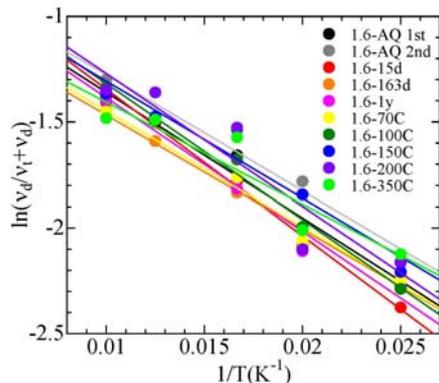


図4は、Al-1.6Mg2Siを様々な条件で熱処理した試料で緩和スペクトルを測定し、20K~120Kの温度範囲で、ミュオン拡散エネルギーを評価した、アレニウス・プロットである。この温度範囲では、ミュオンは溶解したMg元素に捕獲されており、熱処理条件による際はほとんど無い。解析結果から、ミュオンの拡散エネルギーを5.1(+0.2) meVと求めた。

引用文献

- [1] K. Matsuda et al., Effects of Cu and Transition Metals on the Precipitation Behaviors of Metastable Phases at 523 K in Al-Mg-Si Alloys, Mater. Trans. 43, 2002, 2789-2795
- [2] S.N. Kim et al., Formation Behavior of Nanoclusters in AlMgSi Alloys with Different Mg and Si Concentration, Mater. Trans. 54, 2013, 297-303
- [3] 里, ナノクラスタ制御によるアルミニウム合金の高強度・高延性化, 軽金属, 56, 2006, 592-601

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 9件)

1. Sigurd Wenner, Katsuhiko Nishimura, Kenji Matsuda, Teiichiro Matsuzaki, Dai Tomono, Francis L. Pratt, Calin D. Marioara, Randi Holmestad, Muon kinetics in heat treated Al (-Mg) (-Si) alloys, Acta Materialia, 査読有, 61, 2013, 6082-6092
2. 西村克彦、松田健二、小牧亮太、布村紀男、松崎禎市郎、渡邊功雄、里達雄、フランシス プラット、ランディ ホルメシュタット、シグード ウェナー、カリン マリオアラ、ミュオンスピン緩和を利用した6000系Al合金の原子空孔挙動, KURRI-KR-195, 査読無, 2014, 55-58
3. K. Matsuda, K. Nishimura, S. Wenner, R. Holmestad, T. Matsuzaki, F. L. Pratt, and C. D. Marioara, SR study of Al-Mg, Al-Si and Al-Mg-Si alloys, RIKEN Accelerator Progress Report, 査読有, 47, 2014, 5.
4. S. Wenner, K. Nishimura, K. Matsuda, T. Matsuzaki, D. Tomono, F. L. Pratt, C. D. Marioara, R. Holmestad, Clustering and vacancy behavior in high- and low-solute Al-Mg-Si alloys, Metall. Mater. Trans. 査読有, 45A, 2014, 5777-5781
5. K Nishimura, K Matsuda, R Komaki, N Nunomura, S Wenner, R Holmestad, T Matsuzaki, I Watanabe, F L Pratt and C D Marioara, μ SR study of Al-0.67%Mg-0.77%Si alloys, J. Phys. Conf. Ser., 査読有, 551,

2014, 012031-1-6

6. 西村克彦, 櫻井健夫, 松崎禎市郎, 松田健二, ミュオンスピン緩和スペクトル法の応用研究部, 軽金属, 査読無, 64, 2014, 393-395

7. K. Nishimura, K. Matsuda, R. Komaki, N. Nunomura, S. Wenner, R. Holmestad, T. Matsuzaki, I. Watanabe, F.L. Pratt, Solute-Vacancy Clustering In Al-Mg-Si Alloys Studied By Muon Spin Relaxation Technique, Archives of Metallurgy of Materials, 査読有, 60 (2015) 925-929

8. Katsuhiko Nishimura, Kenji Matsuda, Takahiro Namiki, Norio Nunomura, Teiichiro Matsuzaki, Wayne D. Hutchison, Time Dependent Magnetization of an Al-1.6%Mg₂Si Alloy, Mater. Trans., 査読有, 56, 2015, 1307-1309

9. Katsuhiko Nishimura, Kenji Matsuda, Qiankun Lei, Takahiro Namiki, Seungwon Lee, Norio Nunomura, Teiichiro Matsuzaki, Wayne D. Hutchison, Mater. Trans., 査読有, 57, 2016, 627-630

[学会発表] (計 9 件)

① 西村 克彦、松田 健二、小牧 亮太、布村 紀男、松崎 禎市郎、渡邊 功雄、里 達雄、Francis Pratt、Randi Holmestad、Sigurd Wenner, ミュオンスピン緩和を利用した 6000 系 Al 合金の自然時効の研究, 日本金属学会, 東工大, 2014 年 3 月 21 日

②西村克彦、松田健二、小牧亮太、布村紀男、松崎禎市郎、渡邊功雄、里達雄、フランシスプラット、ランディホルメシュタット、シグードウェナー、カリンマリオアラ、ミュオンスピン緩和を利用した 6000 系 Al 合金の原子空孔挙動, 「不安定原子核の理工学と物性応用研究 III」専門研究会, 京都大学原子炉実験所, 2013 年 12 月 19 日

③K Nishimura, K Matsuda, R Komaki, N Nunomura, S Wenner, R Holmestad, T Matsuzaki, I Watanabe, F L Pratt and C D Marioara, μ SR study of Al-0.67%Mg-0.77%Si alloys, The 13th International Conference on Muon Spin Rotation, Relaxation and Resonance, Switzerland, 2014 年 6 月 1 日

④ Katsuhiko Nishimura, Kenji Matsuda, Teiichiro Matsuzaki, Sigurd Wenner, Randi Holmestad, Muon Spin Relaxation Study of Al-Mg-Si alloys, 10th Japanese-Polish Joint Seminar on Micro and Nano Analysis, 札幌, 2014 年 10 月 24 日

⑤ 島山大智, 西村克彦, 並木孝洋, 松田健二, 吉野太規, 布村紀男, 松崎禎市郎, Al-1.5%Mg₂Si の磁化の時間変化, 軽金属学会, 日本大学, 2015 年 11 月 21 日

⑥ 西村克彦, 松田健二, 並木孝洋, 李昇原, 布村紀男, 松崎禎市郎, 渡邊功雄, 里達雄, ミュオンスピン緩和法による Al-Mg-Si 合金の自然時効の研究, 軽金属学会, 日本大学,

2015 年 11 月 21 日

⑦ Katsuhiko Nishimura, Kenji Matsuda, Takahiro Namiki, Seungwon Lee, Norio Nunomura, Teiichiro Matsuzaki, Isao Watababe, Majed Abdel-Jawad, Sungwon Yoon, F. L. Pratt, Kinetics of Natural Aging in Al-1.6%Mg₂Si Alloy Studied by Muon Spin Relaxation, 10th ICPMAT2015, Chiang Mai, 2015 年 11 月 17 日

⑧ 西村克彦, 松田健二, 並木孝洋, 李昇原, 布村紀男, 松崎禎市郎, 渡邊功雄, Majed Abdel-Jawad, Sungwon Yoon, F. L. Pratt, Al-Mg-Si 合金の自然時効とミュオンスピン緩和率・磁化の時間変化, 金属学会, 東京理科大学, 2016 年 3 月 23 日

⑨ 島山大智, 西村克彦, 並木孝洋, 松田健二, 吉野太規, 布村紀男, 松崎禎市郎, Al-Mg-Si 合金の磁化の時間変化, 軽金属学会, 大阪大学, 2016 年 5 月 29 日

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西村 克彦 (NISHIMURA, Katsuhiko)
富山大学・大学院理工学研究部・教授
研究者番号: 70218189

(2) 研究分担者

松田 健二 (MATSUDA, Kenji)
富山大学・大学院理工学研究部・教授
研究者番号: 00209553