

陽電子量子ドット現象を利用した銅析出強化型高機能鉄鋼およびリサイクル鋼 における銅ナノ析出挙動の解明と制御

研究代表者 東北大学 金属材料研究 助教授 永井 康介

1. はじめに

銅は鉄中にほとんど固溶できないため容易に析出する。このことを利用して、適当な熱処理や加工等を施すことにより、析出物サイズをナノレベル（数十ナノメートル～サブミクロン）で制御した新しい高機能鉄鋼材料の開発が行われている。例えば、銅析出硬化型ステンレスとして SUS630(17-7PH)等があるが、これをより小さなナノレベル（1ナノメートル程度）で制御することによるさらなる高機能化が期待される。また銅自身は、精錬除去困難な元素であるため、スクラップ鉄中に蓄積・濃化されることから、リサイクル鉄を新たな銅析出強化鋼として開発することが急務である。

しかしながら、この1ナノメートル程度の銅ナノ析出物は、最新の高分解能透過型電子顕微鏡でも観察が困難であることから、機械的特性や電気抵抗等のマクロスコピックな測定に頼らざるを得ないのが現状であり、その形成挙動等は未だよく理解されていない。本研究の目的は、最近我々が発見した「陽電子量子ドット現象」を用いて、銅析出物形成素過程を原子レベルから解明し、機械的特性にどのように反映されるかを明らかにすることである。

「陽電子量子ドット現象」とは、マトリックス元素よりも陽電子親和力が高い元素からなるナノ・サブナノ析出物に陽電子が敏感に捕獲される現象で、従来の方法では検出困難であったナノ・サブナノ析出物を非破壊に容易かつ敏感に検出でき、その構造を原子レベルで直接明らかにできる。鉄中の銅ナノ析出物は当にその例であり、析出物サイズ、析出物中の銅濃度、数密度等の情報が得られる。本研究で我々は、この手法を Fe-Cu モデル合金に応用し、熱時効による銅原子十数個程度のサブナノ析出物（BCC 構造）の形成と、その粗大化に伴う相変態の検出を非破壊的に行い、硬度との対応を明らかにする。特に、時効極初期段階に生成する Cu 析出物中の Cu 濃度を、最新の陽電子消滅時間－運動量相関測定を用いて明らかにする。また、銅析出硬化型ステンレス SUS630 に対しても陽電子消滅測定を行い、硬度との対応を議論する。

2. 実験

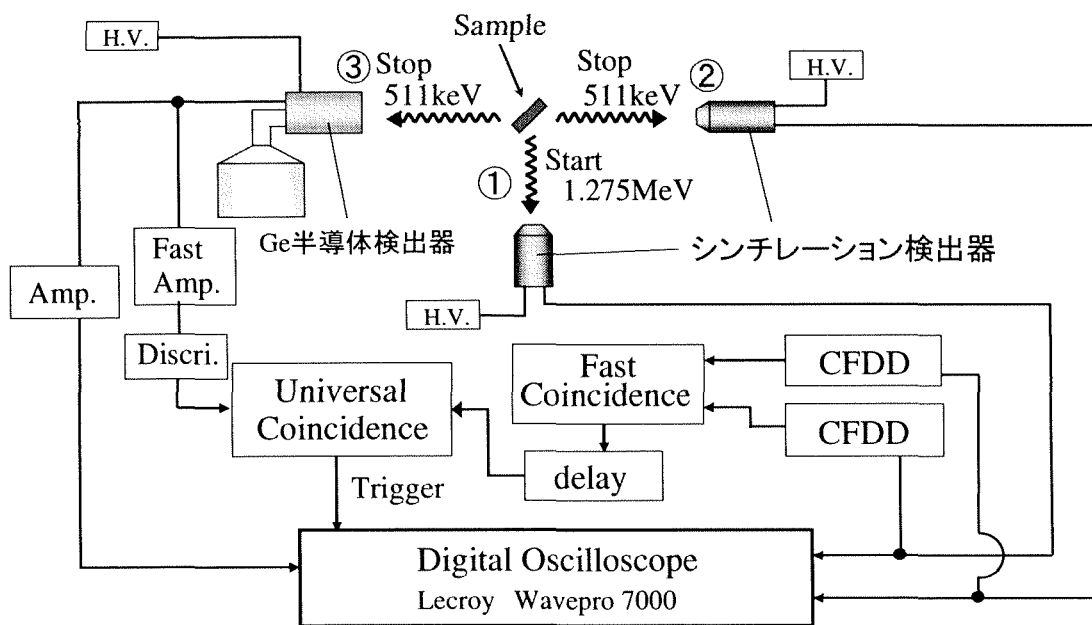
試料として、Fe-1.0wt.%Cu および SUS630 を用いた。Fe-1.0wt.%Cu は 825℃で 4 時間溶体化処理後、氷水焼き入れし、550℃で 0.1~312 時間熱時効した。SUS630 (17wt.%Cr-4wt.%Ni-3.35wt.%Cu-1.0%Nb-0.05wt.%C)は 1050℃で 30 分間の溶体化処理後、氷水焼き入れし、200℃から 700℃まで 30 分の等時焼鈍を行った。

それぞれの試料に対して、陽電子消滅測定（陽電子寿命測定および同時計数ドップラ

一広がり (Coincidence Doppler Broadening: CDB) 測定) およびピッカーズ微小硬さ試験を行った。陽電子寿命測定によって、銅析出物の粗大化に伴う相変態によって生じた欠陥を検出する。また、SUS630 に対しては、焼き入れ空孔が残存しており、その検出にも用いる。同時計数ドップラー広がり測定は、陽電子の消滅相手となった電子の運動量分布を測定することにより、その電子が属する元素を同定する。本研究では、銅の 3d 電子との消滅が主となる高運動量領域の運動量分布を同定し、ナノ・サブナノ寸法の銅析出物への陽電子捕獲を検出する。これらの陽電子消滅結果と硬度との関係を議論する。

Fe-1.0wt%Cu 合金の時効極初期段階 (0.1, 0.2, 2h 時効) に対しては、陽電子消滅時間-運動量相関 (Age-Momentum Correlation : AMOC) 測定を行った。この方法では、運動量分布 (ドップラー広がり) の陽電子消滅時間発展を測定する。本研究では、その結果から析出物中の Cu 濃度を求めた。ナノ析出物中の溶質濃度解析には、3次元アトムプローブ (3DAP) 法がしばしば用いられるが、時効極初期段階のサブナノサイズの銅析出物の場合、3DAP の位置分解能の限界に近く、銅濃度を実際よりも低く見積もる傾向があるため、陽電子量子ドットによる直接的な銅濃度評価は非常に重要である。

図 1 に、本研究で用いた新方式の AMOC 測定装置を示す。陽電子が生じたときに放出される 1.27MeV の γ 線 (①)、および試料中で陽電子が対消滅したときに 2 本放出される 511keV の γ 線のうち一方 (②) をシンチレーション検出器で検出し、両者の時間



CFDD: Constant Fraction Differential Discriminator

図 1 : 新方式の AMOC 測定装置の概略図。

差から陽電子消滅時間を測定する。もう一方の消滅 γ 線 (③) は Ge 検出器によって、エネルギーの 511keV からのずれ (ドップラーシフトによる広がり) を測定する。本研究の AMOC 測定装置では、これら 3 本の γ 線が全て検出されたときのみ、高速デジタルオシロスコープ (LeCroy WavePro 7000) で 2 つのシンチレーション検出器と半導体検出器からの波形を直接記録し、オフラインで陽電子消滅時間とドップラーシフトを計算する。従来の装置 (デジタルオシロスコープではなく、波高弁別器 (Ortec 583) と時間波高変換器 (Ortec 566) を用いて陽電子消滅時間を測定する) では、時間分解能が 230~250ps (半値幅) 程度で不十分であったが、本研究では 170ps 程度に向上し、陽電子寿命の短い銅析出物の解析が可能になった。

3. 結果と考察

図 2 に Fe-1.0wt%Cu 合金の (a) ビッカース微小硬さ、(b) 陽電子平均寿命 (τ)、(c) S パラメータ、(d) W パラメータの時効時間依存性を、図 3 に対応する CDB 比率曲線 (純 Fe を基準) を示す。

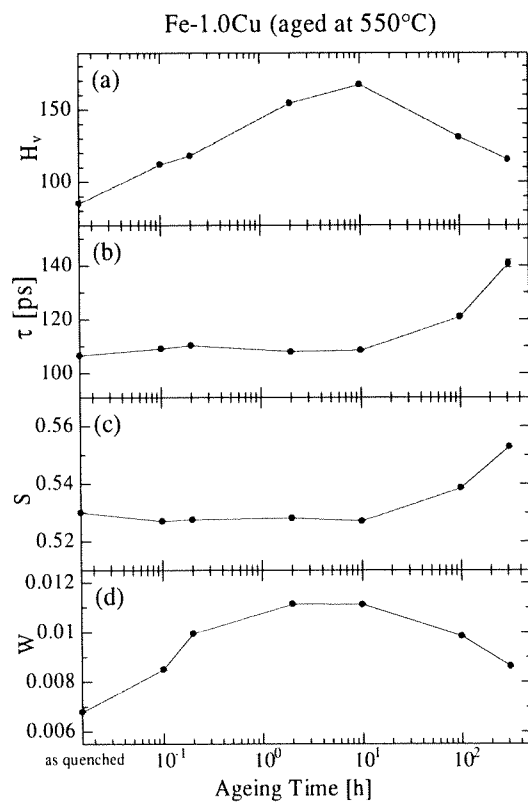


図 2 : Fe-1.0wt%Cu 合金の (a) ビッカース微小硬さ (H_v)、(b) 陽電子平均寿命 (τ)、(c) S パラメータ、(d) W パラメータの時効時間依存性。

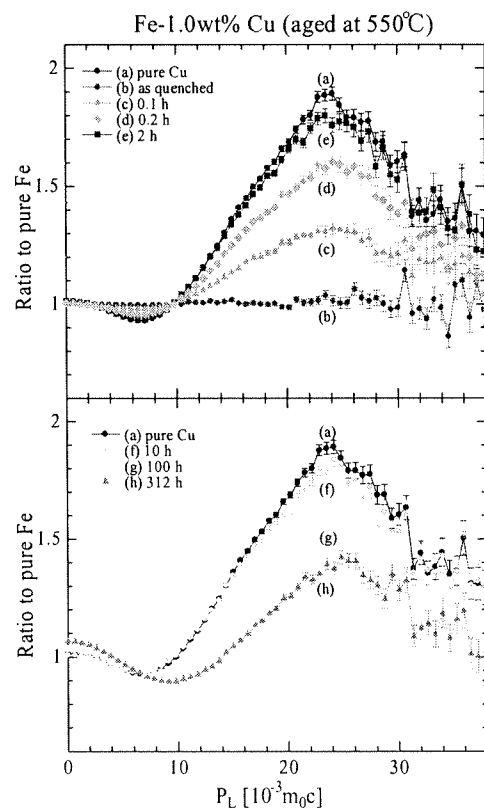


図 3 : Fe-1.0wt%Cu 合金の CDB 比率曲線の時効時間依存性。

CDB 比率曲線とは、総カウントで規格化した CDB スペクトルを基準とする純 Fe の CDB スペクトルで割り算したものである。高運動量領域において比率曲線が一定であれば陽電子が Fe 電子とのみ消滅していることを示すが、陽電子が Cu 電子と消滅するようになると、図 3(a)に示すように $24 \times 10^3 mc$ 付近に幅の広いピーク (Cu の 3d 電子に由来) を持つようになる。

S パラメータ、W パラメータは、それぞれ CDB スペクトルの低運動量領域の割合 ($0 \sim 4 \times 10^3 mc$)、高運動量領域 ($18 \sim 30 \times 10^3 mc$) の割合である。S パラメータは、空孔型欠陥への陽電子捕獲が起こると、幅狭い運動量分布を持つ伝導電子との陽電子消滅の割合が相対的に増大するため、欠陥への捕獲が無いときよりも大きな値となる。Fe-Cu 系では、欠陥の存在を無視して良いような完全性の高い結晶 Fe と Cu の S パラメータの値がほとんど同じであるので、S パラメータの変化は陽電子寿命とほぼ同様の振る舞いをする。一方、W パラメータ (上に述べたように CDB 比率曲線で Cu 電子との消滅成分に見られる $24 \times 10^3 mc$ 付近に幅の広いピークに対応) は、Cu 電子との陽電子消滅割合が増加すると、増大する。また、空孔型欠陥への陽電子捕獲が起こると、S パラメータが増大するのを補うように、W パラメータは減少する。

以上を踏まえると、図 2, 3 の結果は以下のようにまとめることができる。時効時間が長くなるに従って、10 時間時効までは硬化し、それ以降は軟化 (過時効) する。Cu 析出物は、時効初期の微小寸法 (直径数 nm 以下) の場合、Fe マトリックスに整合な BCC 構造をとると考えられているが、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察では観察できない。TEM では、過時効領域で Cu 析出物が観察されているが、この Cu 析出物は既に粗大化し、BCC 構造からマトリックスに非整合な FCC 構造またはその前駆体と考えられる双晶 9R 構造である。

CDB 比率曲線では、TEM では Cu 析出物が観察されていない時効時間領域で、明瞭に Cu 電子の成分が観察された。即ちわずか 0.1 時間時効から $24 \times 10^3 mc$ 付近にピークが現れ、2 時間時効後は純 Cu と同一になる。これは、微小な Cu 析出物が形成され、そこに陽電子が Cu 析出物に閉じ込められているという陽電子量子ドット現象がおこることを示す。2 時間時効後は純 Cu の CDB 比率曲線とほぼ同一であることから、その析出物がほぼ 100% Cu 原子から成ることがわかる。また、この時効時間領域では陽電子寿命 (110ps 程度) や S パラメータはバルクの値のまま変化しない。これは Cu 析出物に欠陥が含まれていないこと、すなわち Fe マトリックスと整合な BCC 構造であることを示す。過時効領域では、陽電子寿命が長くなる (312 時間時効後は 140ps 程度)。また、CDB 比率曲線のピークが再び減少し、同時に低運動領域が増大する。この変化に対応して、W パラメータは減少し、S パラメータは増加する。これは、Cu 析出物が粗大化するのに伴ってマトリックスに整合から非整合へと相変態し、Cu 析出物に欠陥が導入されたことを示す。これらの変化は、硬度の変化に非常によく反映されている。

次に、SUS630 について述べる。図 4 にピッカース微小硬度、陽電子平均寿命、S パ

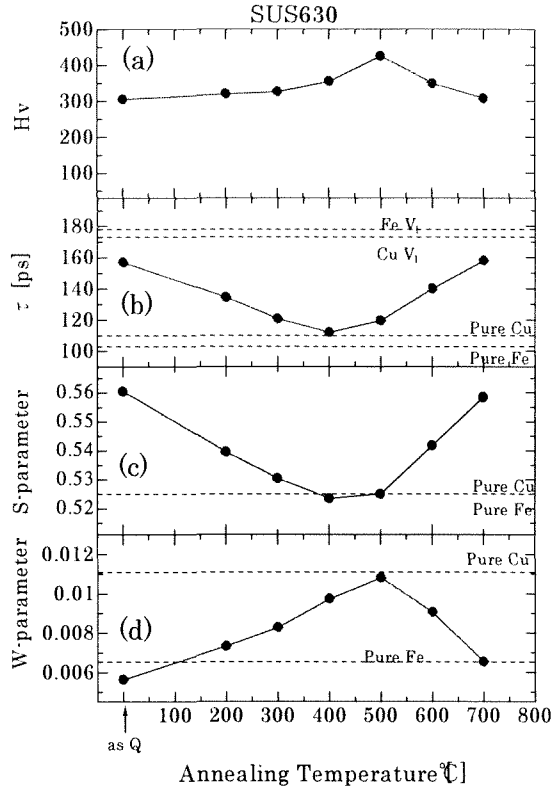


図4 : SUS630 の(a)ピッカース微小硬さ(Hv)、(b)陽電子平均寿命(τ)、(c) S パラメータ、(d) W パラメータの等時焼鈍挙動。

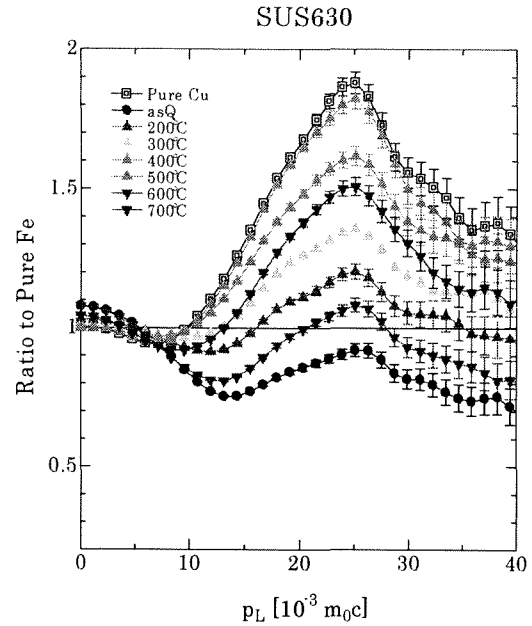


図5 : SUS630 の CDB 比率曲線

ラメータ、W パラメータ、図 5 に CDB 比率曲線の等時焼鈍挙動を示す。焼き入れ直後は、焼き入れ空孔が残っているため、陽電子寿命はバルクの値よりも長く、また CDB 比率曲線においては低運動量領域が増大し、高運動量領域が減少している (S, W パラメータもこのことを反映している)。一方、高運動量領域では Cu 電子に由来するピークも観察されることから、焼き入れ空孔は Cu 原子と複合体を作っていることが示唆される。図 4 (c), (d) からわかるように、400°C までの焼鈍によって、この焼き入れ空孔は回復する。同時に CDB 比率曲線において Cu 電子に由来するピークはさらに増大し、500°C 焼鈍では純 Cu のそれにほぼ等しくなる。このときの陽電子寿命も、ほぼバルクの値に近い。これは、空孔の回復と共に、整合な Cu 析出物が生成したことを示す。さらにより高温の焼鈍では、Fe-Cu 合金の過時効の場合と同様に、S パラメータが増大し、W パラメータが減少する。これは、Cu 析出物が粗大化し、整合から非整合に相変態することによって析出物に欠陥が導入されたことを示す。硬度は、空孔が回復して Cu 析出物が粗大化・相変態する直前の焼鈍温度で最大値をとっている。

最後に、Fe-Cu 合金の時効極初期段階の試料の AMOC 測定の結果をまとめる。図 3

で示したように、時効極初期段階（0.1, 0.2 時間）では、CDB 比率曲線の Cu 電子に由来するピークは純 Cu のそれに比べて低い。ところで、最近の 3次元アトムプローブ観察からは、Cu 析出物に Fe 原子が混入していることが示唆されてはいるが、装置の位置分解能の限界を考慮すると、このことははっきりしている訳ではない。この問題を AMOC 測定によって以下のよう

に明らかにした。
 図6に W パラメータの陽電子消滅時間発展を示す。全体として、消滅時間が経過するにしたがって W パラメータが減少しているが、これは陽電子線源による効果で重要ではない。同じ消滅時刻における純 Fe と純 Cu の W パラメータの違いが本質的で重要である。0.1 時間時効に対する曲線を見ると、消滅時刻が 0ns 付近では、ほぼ純 Fe の W パラメータに近く、消滅時刻が経過するにつれて、純 Cu の W パラメータに近づき、0.5ns 程度以降では、純 Cu の値にほぼ等しくなることがわ

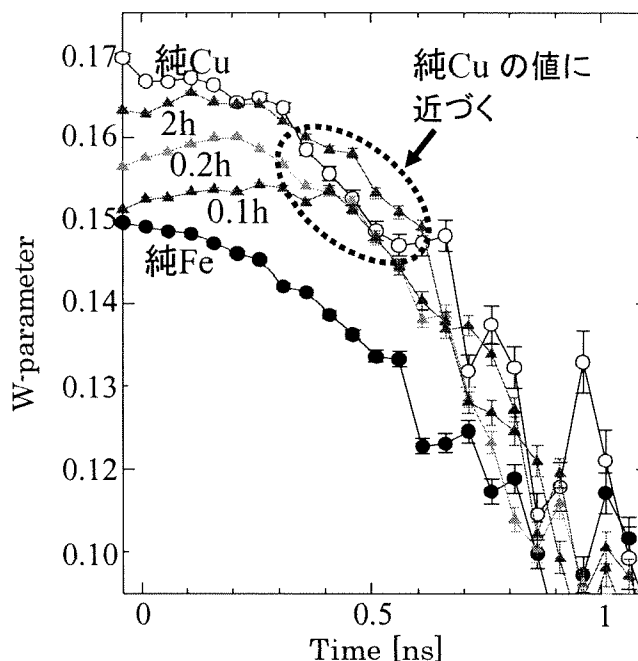


図6：AMOC 測定による W パラメータの陽電子消滅時間発展。

かる。0.2 時間時効に対する曲線も、時刻 0ns 付近で W パラメータの値が純 Fe と純 Cu のその中間であるが、時間発展は同様であり、やはり 0.5ns 程度以降では純 Cu の値にほぼ等しくなる。これらの時間発展は、以下のように解釈される。陽電子が試料に入射した直後は、まだ陽電子はバルク中を拡散しており、Cu 析出物にはまだあまり捕獲されていない。このため、消滅時刻 0ns 付近ではマトリックスの Fe 電子との消滅が主となる。より長生きした陽電子は、Cu 析出物に捕獲され、その後析出物内の Cu 電子と消滅する。0.5ns 程度以上長生きした陽電子はほぼ全て Cu 析出物に捕獲されてから消滅する。そのときの W パラメータの値が純 Cu と同じであるため、Cu 析出物は時効極初期段階であっても 100%に近い Cu 濃度を有することが明らかになった。

4. まとめ

陽電子量子ドット現象を利用することによって、TEM でも観察できない Fe 中の微小な Cu 析出物を観察し、その構造、特に粗大化に伴う相変態を、非破壊的に明らかにすることができた。試料は、Fe-Cu モデル合金のみではなく、SUS630 のような実用鋼

へも適用できることが示された。本報告書では紙面の都合上示していないが、他の Cu 析出強化鋼やリサイクル鋼でも同様に適用できることがわかった。

また、最新の AMOC 測定を行うことにより、時効極初期段階の Cu 析出物に関して、析出物中の Cu 濃度は 100%に近いことが明らかになった。近年、3次元アトムプローブ法によって、本研究と同様の試料について Cu 析出物の解析が行われているが、その結果は Cu 析出物には Fe 原子がかなりの割合で混入していることを示唆している。これは、3次元アトムプローブ法ではその位置分解能の限界により、時効極初期段階の析出物（直径サブナノ nm と考えられる）中 Cu 濃度を実際より低く見積もってしまうことを意味する。

現在開発が進められている、リサイクル鋼等の超微小 Cu 析出物を制御する必要のある鉄鋼材料中の Cu 析出物を、陽電子を用いて非破壊的に調べる方法を確立させたと考えている。