九州大学学術情報リポジトリ Kyushu University Institutional Repository

変形したFe-Cu合金の陽電子消滅測定

鬼塚, 貴志 九州大学大学院総合理工学研究科先端エネルギー理工学専攻

竹中, 稔 九州大学応用力学研究所

蔵元, 英一 九州大学応用力学研究所

永井, 康介 東北大学金属材料研究所

他

https://doi.org/10.15017/16621

出版情報:九州大学大学院総合理工学報告.23(1), pp.21-24, 2001-06.九州大学大学院総合理工学府 バージョン: 権利関係:

変形した Fe-Cu 合金の陽電子消滅測定

鬼塚貴志¹¹・竹中 稔²¹・蔵元英一²¹

永 井 康 介³⁾・長谷川 雅 幸³⁾

(平成13年2月28日 受理)

Positron Annihilation Study of Deformed Fe-Cu Alloys

Takashi ONITSUKA¹⁾, Minoru TAKENAKA²⁾, Eiichi KURAMOTO²⁾, Yasuyoshi NAGAI³⁾ and Masayuki HASEGAWA³⁾

The precipitation process of Cu atoms in Fe-1.0% Cu alloy quenched and 20% rolled at room temperature was investigated by using the positron annihilation technique. During the isochronal annealing of the specimen above room temperature to 500° , the change of the coincidence Doppler broadening (CDB) ratio curve and S- and W- parameters were observed, showing the nucleation and growth of Cu precipitates in the specimen. This can be interpreted as the result of the enhanced diffusion of Cu atoms by the deformation induced excess vacancies which have the enough mobility in this alloy at room temperature. Microvoids were also observed by Positron Lifetime Measurement, but disappeared until 400°C annealing. The CDB ratio curve almost reached that of the bulk Cu at 500° C annealing, suggesting that Cu precipitates formed during the isochronal annealing are free from Fe atoms and defects, and positrons are trapped in Cu precipitates.

Keywords: Fe-Cu alloy, Cu-precipitates, deformation, vacancies, positron annihilation technique

1. 緒 言

陽電子消滅測定は空孔型欠陥など,陽電子が周囲よ りも低いポテンシャルを感じる消滅サイトを陽電子自 身が探し出して消滅するサイト選択性(site selectivity)というユニークな性質を持つプローブであること から,空孔型欠陥を敏感に検出する方法として広く用 いられてきた¹⁾⁻⁴. その中でも特に同時計数ドップ ラー広がり測定(coincidence Doppler broadening:以 下 CDB 測定と略す)は消滅サイトの周囲の内殻電子 の運動量分布が精度良く得られるために近年注目され ている手法である⁶⁾⁻¹¹⁾. 内殻電子は原子毎に固有であ り荷電子の状態に依らないため, CDB 測定によって 得られる内殻電子の情報を, 消滅サイトの周囲に存在 する元素の同定に役立てることができる.

さて、鉄にわずかに不純物として含まれる銅の析出 物の形成が軽水炉圧力容器鋼の照射脆化と密接に関わ り合っていることが近年明らかになってきている.し かしながら銅析出物に関して、特に析出の初期段階を 観察することは一般に非常に困難である.そこで本研 究では、圧力容器鋼のモデル合金として高純度の Fe-Cu 合金を作成して銅析出物の形成の検出に CDB 測定を用いた.

銅は鉄よりも positron affinity が大きい³⁾⁻⁵⁾ために, 鉄マトリクス中にある大きさ以上の銅析出物が形成さ れると入射した陽電子は鉄マトリクス中より深いポテ ンシャルを感じて銅析出物の内部に捕獲され,析出物 の内部で電子と対消滅する. CDB 測定により陽電子 の消滅相手の原子の内殻電子の情報が得られるため, 消滅サイトに存在する元素を同定することが可能とな る.

熱時効により Fe-Cu 合金中に銅析出物が形成され ることは既に明らかにされている¹²⁾.また照射によっ ても,照射により導入された空孔が照射後の銅析出物 形成を促進させることが明らかとなっている¹³⁾.

材料に変形を加えると空孔が大量に導入されること は良く知られることである¹⁴⁾⁻¹⁵⁾.本研究では試料の変 形が銅析出を促進させる可能性を CDB 測定により明 らかにした.

2. 実 験

高純度水素ガス中ゾーンレベリング法により高純度 の Fe-1.0wt%Cu 合金を作成し,薄板状に圧延して 8 mm×8 mm×0.4 mm のサイズの試料にした.これ を850℃で30分の溶体化処理後氷水で焼き入れした. 更に20%圧延変形を加え,室温から500℃まで50℃刻 みで等時焼鈍を行いその都度 CDB 測定と陽電子寿命

[&]quot;先端エネルギー理工学専攻

[&]quot;九州大学応用力学研究所

³ 東北大学金属材料研究所

測定,及びビッカース硬さ測定を行った.焼鈍時間は 各々20分とした.測定は全て室温で行った.

CDB スペクトルを得るには試料を挟んで 180° 反対 向きに置いた2個の Ge 検出器を用いる. 2本の消滅 γ 線のエネルギー (E_1 , E_2)を2個の Ge 検出器で同 時計測することにより高運動量側のバックグラウンド のみを通常のドップラー広がり測定に比べ約3桁減ら すことができる.

陽電子・電子対が2光子対消滅するとき,消滅前後 のエネルギーと運動量保存則によって2本の消滅 γ 線のなす角とエネルギー (E_1 , E_2)が決まる. ここで は2本の γ 線のなす角が 180°の場合のみ測定するの で,エネルギーの和は, $E_1 + E_2 = 2m_0c^2 - E_B$ に等 しく,束縛エネルギー $E_B^{(0)}$ を除いて一定となる.こ の条件下で2本の消滅 γ 線のエネルギーの差を取る と, $E_1 - E_2 = cp_L$ となり γ 線方向の電子の運動量 p_L を測定できる.

3. 実験結果及び考察

Fig. 1 は水焼き入れ後に20%変形した Fe-1.0wt% Cu 合金の測定により得られた CDB スペクトルの等 時焼鈍回復過程を,純鉄のスペクトルを1としたとき の比率曲線で表したものである.比較のために純銅の CDB 比率曲線と28%変形した純鉄の比率曲線も併せ て示す.

純鉄に対する純銅の CDB 比率曲線は 24 × 10⁻³ mc 付近に特徴的なピークと 6 × 10⁻³ mc の辺りに谷を持 つ. クエンチした Fe-1.0wt%Cu 合金の CDB 比率曲



Fig. 1 Ratio curves of the CDB spectra of the pure Cu, Fe-1.0wt% Cu alloy as-quenched, Fe-1.0wt% Cu alloy 20% rolled after quenching followed by the isochronal annealing until 500°C and the pure Fe 28% rolled to that of the pure Fe.

線はほぼ純鉄の値1に近く,過飽和に固溶した銅原子 が個々に離れて存在するために陽電子はほとんど鉄原 子の電子と対消滅している.一方で28%変形した純鉄 の CDB 曲線は低運動量領域で増加し高運動量領域で は減少している.これは変形によって空孔型欠陥がで きていることを示す.

圧延直後の CDB 比率曲線で既に 24×10⁻³ mc 付近 に銅の特徴的なピークが表れている.これは変形によ り試料中に大量に導入された空孔が移動することによ り,この時点で既に小規模な銅析出物が形成されてい ることを示す.鉄マトリクス中の空孔は室温で十分移 動することができることが知られている.これは低温 電子線照射した鉄の陽電子寿命測定により導かれた 結論と一致する¹⁰¹⁵.また CDB 曲線の銅の特徴的な ピークの値が昇温する毎に単調に増大している. 500℃焼鈍後の CDB 曲線は純銅の CDB 曲線に最も近 づいている.

 銅の positron affinity (-4.81 eV) は鉄のそれ (-3.84
 eV) に比較して 1 eV 程度低い³⁾⁽⁶⁾ために, 陽電子にとって銅析出物は 1 eV 程度の深い井戸型ポテンシャルと同様になる. 仮に析出物が球状であるとすると, 直径が ~0.6 nm より大きければ陽電子の波動関数は 銅析出物内に完全に捕獲される.

Fig. 1 において150℃焼鈍以降で急激に銅のピーク が増大していることから、この温度領域において銅析 出物の直径が 0.6 nm より大きく成長しているのでは ないかと考えられる.仮に10%の銅原子が析出物形成 に寄与したとすると、その濃度はおよそ 10¹⁸/cm³ で



Fig. 2 Result of S- and W- parameter correlation (S-W plot) for the Fe-1.0wt% Cu alloy as-quenched, Fe-1.0wt% Cu alloy 20% rolled after quenching followed by the isochronal annealing to 500°C together with the pure Fe, the pure Fe 28% rolled and the pure Cu.

ある.

Fig. 2 は試料の *S* パラメータと *W* パラメータの 相関関係 (*S*-*W*plot) を図示したものである.参考の ために純鉄及び圧延した純鉄,純銅の点も示す. *S* パ ラメータは CDB スペクトルの低運動量領域 ($|p_L|$ <4×10⁻³*mc*), *W* パラメータは高運動量領域 (18× 10⁻³*mc* < $|p_L|$ <30×10⁻³*mc*)の総カウント数に対 する比で定義している.

クエンチ直後の Fe-1.0wt%Cu 試料の (S, W) 点 は純鉄の (S, W) 点の近傍である. これは同じくク エンチ直後の Fe-1.0wt%Cu 試料の CDB スペクトル がほぼ純鉄と一致していたことに対応する. クエンチ 後に20%圧延した Fe-1.0wt%Cu 試料の (S, W) 点 は28%圧延を加えた純鉄の (S, W) 点の近傍にあり, Wパラメータがやや大きいのは微少な銅の析出物の 形成を示唆しているものと考えられる. 等時焼鈍する ことにより (S, W) 点は昇温毎に右下から左上へ移 動していき, 500℃焼鈍後はほぼ純銅の (S, W) 点近 傍となる. これはこの時点で試料の CDB スペクトル がほぼ純銅の場合とほぼ一致していることに対応する.

等時焼鈍に伴って起こる W パラメータの増加は Fig.1により明らかになった CDB スペクトルの銅の ピークの増加に対応する. S パラメータの減少は空孔 型欠陥の回復を意味するが,200℃までは S パラメー タは減少せずに W パラメータのみ顕著に増加してい る. このことから変形により過飽和に導入された空孔 が銅析出物の急激な成長を促進しているものと思われ る.

空孔型欠陥の情報を得るには陽電子寿命測定が有効 である.本研究でも陽電子寿命測定を行った.クエン チ後に20%変形した試料の陽電子寿命の等時焼鈍回復 過程を Fig. 3 に示す.

Fig. 3 において τ_{av} , τ_1 , τ_2 , I_2 , I_cu , Hv はそれぞれ 試料中の陽電子の平均寿命, 陽電子寿命の短寿命成分 と長寿命成分, 長寿命成分の強度, 銅原子の電子と対 消滅した割合, ビッカース硬さの結果である. ここで I_{cu} は **Fig. 1** より Fe-1.0wt%Cu 試料の CDB スペク トルと純銅の CDB スペクトルの比により求めたもの である.

圧延直後の τ_2 は約 280 psec であった. これは約 5 個の空孔の空孔集合体に相当する¹⁸⁾. 一方で τ_1 は約 150 psec であり,鉄マトリクス中の単空孔の値 (~175 psec)よりやや小さい.鉄マトリクス中の単空 孔は室温で移動できることから,単空孔が銅原子に捕獲されていることが,単空孔の寿命値よりもやや短い 理由として考えられる. I_2 は約12%であり,空孔集合体の割合は単空孔に対してそれほど大きくはない. I_{Cu} が約30%あることからも,銅原子または銅原子の



Fig. 3 Result of the positron annihilation lifetime measurement for Fe-1.0wt%Cu alloy 20% rolled after quenching followed by the isochronal annealing until 500°C together with the result of the hardness measurement. In this figure τ_{av} , τ_1 , τ_2 , I_2 , I_{cu} are the average positron lifetime, 1st component of positron lifetime, 2nd component, the intensity for trapped positrons at Cu precipitates, Hv is Vickers hardness.

微少な集合体に捕獲された単空孔において陽電子が顕 著に消滅していることを示唆しているものと思われる. 焼鈍温度が150℃以上になると Icu が急激に増加しは じめ、焼鈍温度が250℃以上になると Icu はほぼ100% となっている. したがってほとんどの陽電子は銅原子 の電子と対消滅している.これは銅析出物が陽電子を 捕獲するのに十分な大きさにまで成長していることを 示す.これらのことから,空孔および空孔集合体は, 鉄マトリクスと銅析出物の界面ではなく銅析出物内部 に存在していると思われる. 400℃以上で I2 は消滅し 1成分となることから空孔集合体は400℃以上で解離 する事が分かる. 500℃焼鈍後ほとんどの陽電子は銅 析出物内部で消滅する. このとき銅析出物は空孔型欠 陥を含まない. 250℃以上で Hv が増加するのは銅析 出物が成長して硬化に寄与するようになったものと考 えられる.

4.結 論

クエンチにより過飽和に銅を固溶させた Fe-1.0wt%Cu 合金を20%圧延変形した試料の室温から 500℃までの等時焼鈍回復過程を CDB 測定,陽電子 寿命測定及びビッカース硬さ試験により調べた. CDB 測定と陽電子寿命測定を組み合わせることにより 250℃よりも低い温度領域において変形により試料中 に過飽和に導入された空孔が銅析出物の成長に寄与し ていることを示した. 400℃よりも低い温度領域にお いて空孔集合体は成長した銅析出物の内部に存在する ことを示した. 空孔集合体は400℃焼鈍後に消滅し銅 析出物は空孔集合体を含まなくなることを示した. CDB 測定と陽電子寿命測定を組み合わせる測定を positron affinity の異なる元素の二元系の合金に応用 することで,他の合金についても応用が期待される.

謝 辞

試料作製に関して多大なる助言を頂きました応力研 宮本技官に心より感謝します.

References

- 1) Positron in Solids, edited by P. Hautojärvi (Springer-Verlag, Berlin, 1979).
- 2) *Positron Solid-State Physics*, edited by W. Brandt and A. Dupasquier (North-Holland, Amsterdam, 1983).
- M. J. Puska and R. M. Nieminen, Rev. Mod. Phys. 66, 841 (1994).
- 4) Positron Spectroscopy of Solids, edited by A. Dupasquier and A. P. Mills, Jr. (IOS Press, Amsterdam, 1955).
- 5) G. Dlubek, Mater. Sci. Forum **13-14**, 11 (1987); G. Dlubek, R. Krause, and G. Wendrock, in *Positron Annihila*-

tion, edited by L. Dorikens-Vanpraet, M. Dorikens, and D. Segers (World Scientific, Singapore, 1989), p. 76 and references therein.

- K. G. Lynn, J. R. MacDonald, R. A. Boie, L. C. Feldman, J. D. Gabbe, M. F. Robbins, E. Bonderup, and J. Golovchenko, Phys. Rev. Lett. 38, 241 (1977).
- 7) S. Matsui, J. Phys. Soc. Jpn. 61, 187 (1992).
- M. Alatalo, H. Kauppinen, K. Saarinen, M. J. Puska, J. Mäkinen, P. Hautojärvi, and R. M. Nienimen, Phys. Rev., B51, 4176 (1995).
- 9) S. Szpala, P. Asoka-Kumar, B. Nielsen, J. P. Peng,
 S. Hayakawa, K. G. Lynn, and H. J. Gossmann, Phys. Rev. B54, 4722 (1996).
- P. Asoka-Kumar, M. Alatalo, V.J. Ghosh, A.C. Kruseman, B. Nielsen, and K.G. Lynn, Phys. Rev. Lett. 77, 2097 (1996).
- P. E. Mijnarends, A. C. Kruseman, A. van Veen, H. Schut, and A. Bansil, J. Phys.: Condens. Matter 10, 10383 (1998).
- 12) Y. Nagai, M. Hasegawa, Z. Tang, A. Hempel, K. Yubuta, T. Shimamura, Y. Kawazoe, A. Kawai, and F. Kano, Phys. Rev. B61, 6574 (2000).
- 13) F. Hori, Y. Aixin, Y. Aono, M. Takenaka, and E. Kuramoto, Mat. Sci. Forum 175-178, 379 (1995).
- 14) P. Hautojärvi, J. Johansson, T. Judin, P. Moser, M. Puska, A. Vehanen, and J. Yli-Kauppila, Proc. 5th Int. Conf. on Positron Annihilation, Lake Yamanaka, 737 (1979).
- 15) E. Kuramoto, H. Abe, M. Takenaka, F. Hori, Y. Kamimura, M. Kimura, and K. Ueno, J. Nucl. Mat. 239, 54 (1996).
- 16) M. J. Puska, P. Lanki, and R. M. Nieminen, J. Phys.: Condens. Matter 1, 6081 (1989).
- 17) G. Brauer, M. J. Puska, M. Sob, and T. Korhonen, Nucl. Eng. Des. **158**, 149 (1995).
- 18) M. J. Puska and R. M. Nieminen, J. Phys. F13, 333 (1983).