

## 研究部会紹介

# アルミニウム合金の熱処理技術とミュオン測定検討部会

## Heat treatment and muon spin spectroscopy for aluminum alloys

西村 克彦<sup>1\*</sup>・宍戸 久郎<sup>2</sup>・松崎 禎市郎<sup>3</sup>渡邊 功雄<sup>3</sup>・松田 健二<sup>1</sup>Katsuhiko NISHIMURA<sup>1\*</sup>, Hisao SHISHIDO<sup>2</sup>, Teiichiro MATSUZAKI<sup>3</sup>Isao WATANABE<sup>3</sup> and Kenji MATSUDA<sup>1</sup>

アルミニウム合金では適切な条件で熱処理（時効）を行うことにより溶質元素の析出を促進し、力学的特性を向上させている。特に、Al-Mg-Si（6000系）合金の力学的特性は、溶質元素の濃度と溶体化処理後の熱処理方法に大きく依存することは古くから指摘され、室温時効の影響については様々な手法による研究が行われてきた<sup>1),2)</sup>。溶体化処理により導入された原子空孔（v）が関与して溶質原子-vあるいはMg-Si-vクラスタが生成され、その後の時効によりG.P.ゾーン、中間相を経て、安定な析出相へ変化していくと考えられている。溶体化処理直後の原子空孔挙動を解明することが、この合金の特性を向上させるために重要であると認識されている。これまで陽電子消滅寿命測定法（PALS）<sup>3)</sup>、アトムプローブ法（APT）<sup>4)</sup>、示差走査熱量測定法（DSC）<sup>5)</sup>などにより、時効初期の原子空孔挙動に関する多くの研究が行われているが、それぞれの手法には長所・短所があり、相互に補完できる部分とできない部分がある。本部会は、先行した「ミュオンスピン緩和スペクトル法の工業的応用研究部会」（2013～2016年度）の成果を活用して、基礎研究と生産技術をリンクさせるコンセプトの研究部会として発足した。現在部会員は19名で、参画企業は50音順にアイシン軽金属㈱、㈱神戸製鋼所、三協立山㈱、昭和電工㈱、㈱UACJ、YKK AP㈱である（さらに多くの企業のご参加をお待ちしています）。部会活動では、種々のアルミニウム合金に関する熱処理研究や理論計算研究の報告がされている。ここでは、Al-Mg-Si（-Cu）合金の自然時効をミュオンスピン緩和法で調査した結果、およびAl-Zn-Mg合金の自然時効を直流磁化で調査した結果について紹介する。

ミュオン（ここでは正電荷を持った正ミュオン（ $\mu^+$ ）を指す）は、陽子を炭素のターゲットに衝突させて発生したパイオン（ここでは $\pi^+$ ）がさらに崩壊することによって発生し、半減期2.2  $\mu\text{s}$ を持つため、陽電子の0.2 nsに比較して長時間にわたり物質中で拡散・捕獲・再拡散の過程を経ながら、最終的に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、入射されるビーム方向に対して逆方向を向いている。ミュオンの質量は陽子の約10分の1であり、物質中の化学的特性は陽子と類似しているため、アルミニウム中の水素挙動研究に利用できる。また、ミュオン質量は陽子の約200倍あり、陽電子が検知しない浅い静電ポテンシャル

にも反応する。ミュオンスピン緩和法については、参考文献を参照されたい<sup>6),7)</sup>。本部会のミュオン実験は、連合王国オックスフォード郊外のラザフォード・アップルトン研究所（RIKEN-RAL）内にあるISISシンクロトロン（Port-4）および茨城県東海村にある大強度陽子加速器施設（J-PARC）内の物質・生命科学実験施設（MLF）で行われている。

図1(上)は、Al-1.6%Mg<sub>2</sub>Si合金を848 Kで1 hの溶体化処理・焼き入れ後に直ちに373 Kで1000 min人工時効した試料（□）、および溶体化処理・焼き入れだけをした試料（▲）を用いたミュオンスピン緩和測定データから、解析導出したミュオン捕獲率の温度変化である。解析方法については先行した研究部会報告書を参照されたい<sup>8)</sup>。ミュオン捕獲率の温度変化には、大きく3つの温度領域があることが判明した。100 K以下の捕獲率ピークでは熱処理効果が小さく、固溶したMg原子にミュオンが捕獲されていることがわかっている<sup>9)</sup>。図1(下)に、両試料の捕獲率の差をプロットした。温度120～220 Kに現れたピークは人工時効で顕著になっており、人工時効によって形成された溶質原子クラスタにミュオンが捕獲されていることを示している。温度280 K付近にある捕獲率の減少は、人

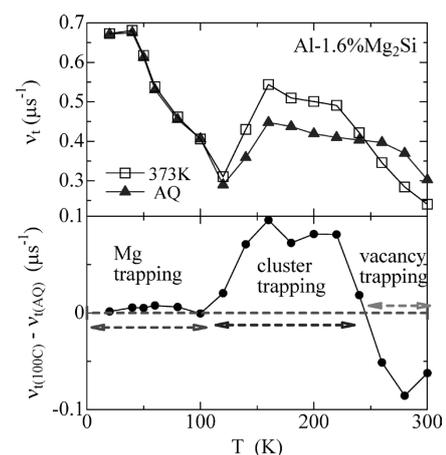


図1 Al-1.6%Mg<sub>2</sub>Si合金のミュオンスピン緩和スペクトルから導出したミュオン捕獲率の温度依存性。(上)溶体化処理・焼き入れ後に373 Kで1000 min人工時効した試料（□）と焼き入れ試料（▲）の結果。(下)2つの試料のミュオン捕獲率の差の温度依存性。

<sup>1</sup> 富山大学都市デザイン学部（〒930-8555 富山県富山市五福3190） Faculty of Sustainable Design（3190 Gofuku, Toyama-shi, Toyama 930-8555）

<sup>2</sup> 株式会社神戸製鋼所（神戸市） Kobe Steel, Ltd. (Kobe-shi, Hyogo)

<sup>3</sup> 理化学研究所 仁科加速器科学研究センター（和光市） Nishina Center, RIKEN（Wako-shi, Saitama）

\* 責任著者 E-mail : nishi@sus.u-toyama.ac.jp

受付日：2020年3月27日

工時効により孤立した原子空孔密度が減少したことに起因している。類似の観測データは、溶質元素濃度や熱処理条件を変えて蓄積されており、このような解釈を支持している。

焼入れにより導入される（過剰）原子空孔挙動を調査するために、温度280 Kでミュオンスピン緩和の等温時間変化を測定した<sup>10)</sup>。図2に示すように、Al-1.6%Mg<sub>2</sub>Si合金、Al-0.5%Si合金および純Al（99.99%純度）では、焼入れ後ミュオン捕獲率は時間経過とともに減少していく。これは、過剰に導入された原子空孔が格子欠陥等に吸収されて濃度が減少することが原因と考えていい。また、Al-1.6%Mg<sub>2</sub>Si合金と純粋なAlを比較すると、溶質元素濃度が高いAl-1.6%Mg<sub>2</sub>Si合金で時間変化が緩やかなのは、自然時効初期における溶質原子-原子空孔の形成が原因と考えられる。一方、微量にCuを添加したAl-1.0%Mg<sub>2</sub>Si-0.2%Cu合金では、ミュオン捕獲率が自然時効時間の経過に伴い増加する現象を観測した。測定温度を変えて行った観測でも同様な現象を観測しており、再現性は高い。Al-Mg-Si合金にCuやSnを添加すると自然時効が遅延することが知られている。この発見は、微量添加元素と原子空孔の優先的相互作用を示唆しており、興味深い。追加研究が必要であり、新規のミュオンスピン緩和実験および海外の研究機関とのPALS共同実験が進行中である。

非常に奇妙なことに、1世紀以上にわたるアルミニウム合金の時効析出現象に関する研究において、磁気特性に関する研究報告がほとんど見当たらない。本研究部会では、Al-Mg-Si合金の自然時効における磁気特性実験が、PALS実験や電気抵抗率実験と同等の自然時効に関する情報を提供することを公表している<sup>11)</sup>。さらに、Al-Zn-Mg合金の磁気特性実験では、自然時効で変化する巨大反磁性を発見した<sup>12)</sup>。図3に、純粋なAl, Mg, Znの磁化（外部磁場7 T）の温度依存性を示す。AlとMgは常磁性を示し、Znは反磁性を示す。これらの磁性は、フェルミレベルにおける電子状態密度に強く依存しており、電子密度計算等で説明できる。一方、Al-4.1%Zn-1.1%Mg合金の磁化は、自然時効で大きく変化する。もし、磁化が合金組成のみに依存するならば、温度50 KにおけるAl-4.1%Zn-1.1%Mg合金の磁化は、約0.046 Am<sup>2</sup>/kgと計算される。しかし、焼入れ試料（●）の50 Kの観測磁化は、0.017 Am<sup>2</sup>/kgであり、-0.029 Am<sup>2</sup>/kgの反磁性を発現する溶質原子の配列があることを示している。このような原子の配列に起因すると考えられる現象は、温度310 Kで9 hの自然時効で大きく消失し、さらに温度423 Kで1000 minの人工時効でも減少する。

図4に、温度280 Kで観測したAl-4.1%Zn-1.1%Mg合金の磁化と硬さの等温時間変化を示した。磁気特性の自然時効による時間変化は、硬さ特性とよく相関しており、溶質元素の析出現象と関連していることがわかる。巨大反磁性を発現している原子配列を解明することは、Al-Zn-Mg合金の初期析出機構を解明するうえで重要である。磁化測定、電気抵抗率測定、ミュオンスピン緩和実験、電子密度計算に合わせて放射光施設および中性子回折施設を利用した研究が進行中であり、時効硬化型アルミニウム合金の時効初期の挙動に関する系統的なデータが整いつつある。

本部会への多くの皆様の参加をお待ちしています。

## 参考文献

1) K. Matsuda et al.: J. Mater. Sci., **35** (2000), 179-189.

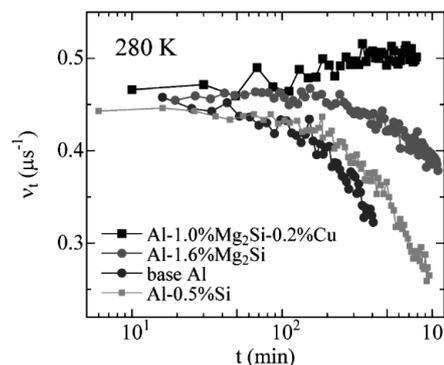


図2 溶体化処理・焼入れしたAl-1.0%Mg<sub>2</sub>Si-0.2%Cu, Al-1.6%Mg<sub>2</sub>Si, Al-0.5%Siの各合金と純Al (base Al) のミュオン捕獲率の(280 K)等温時間変化。

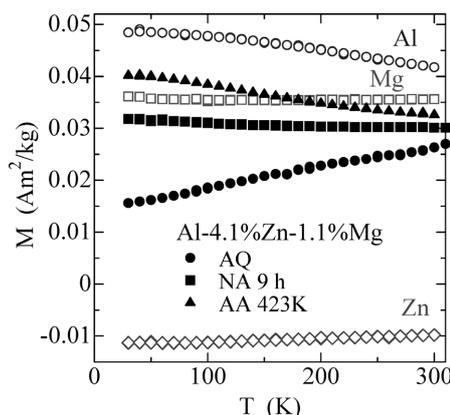


図3 外部磁場7 TにおけるAl (○), Mg (□), Zn (◇) およびAl-4.1%Zn-1.1%Mg合金の磁化の温度変化。溶体化処理・焼入れ直後のAl-4.1%Zn-1.1%Mgの磁化 (●), 自然時効9 h後の磁化 (■), ピーク時効後の磁化 (▲)。

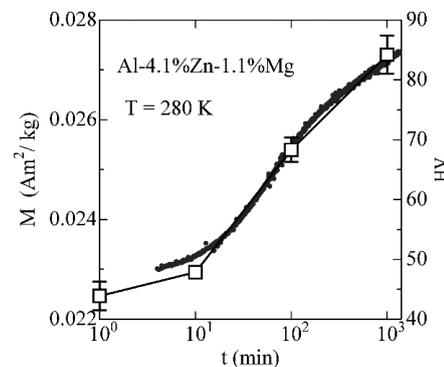


図4 温度280 KにおけるAl-4.1%Zn-1.1%Mg合金の溶体化処理・焼入れ後の磁化 (点) と硬さ (□) の等温時間変化。

- 2) S. Kim et al.: Mater. Trans., **54** (2013), 297-303.
- 3) J. Banhart et al.: Phys. Rev. B, **83** (2011), 014101.
- 4) Y. Aruga et al.: Scr. Mater., **116** (2016), 82.
- 5) L. Ding et al.: J. Alloy. Compd., **688** (2016), 362.
- 6) 堂山昌男: 日本金属学会会報, **25** (1986), 808.
- 7) S. Wenner et al.: Phys. Rev. B, **86** (2012), 104201.
- 8) 研究部会報告書No. 68「熱処理型アルミニウム合金の時効挙動に対するミュオンスピン緩和とスペクトル法の適用」, 軽金属学会, (2018).
- 9) O. Hartmann et al.: Phys. Rev. B, **37** (1988), 4425.
- 10) S. Wenner et al.: Metall. Mater. Trans. A, **50** (2019), 3446.
- 11) K. Nishimura et al.: Mater. Trans., **57** (2016), 627.
- 12) K. Nishimura et al.: J. Alloy. Compd., **774** (2019), 405.