

ミュオンスピン緩和スペクトル法による Al-Mg-Si合金の溶質原子-原子空孔クラスタ研究

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***・Francis L. Pratt****

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 67, No. 5 (2017), 151-155
© 2017 The Japan Institute of Light Metals

Solute-vacancy clustering in Al-Mg-Si alloy studied by muon spin relaxation spectroscopy

Katsuhiko NISHIMURA*, Kenji MATSUDA*, Takahiro NAMIKI*
Seungwon LEE*, Norio NUNOMURA**, Teiichiro MATSUZAKI***
Isao WATANABE*** and Francis L. PRATT****

Keywords: Al-Mg-Si alloys; muon spin relaxation; Mg-Si-vacancy cluster

1. はじめに

自動車産業において、燃費効率基準は世界的にますます厳しくなる傾向にあり、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。本合金の機械的・物理的性質は、溶質原子で構成されるナノ析出物に支配されることが電子顕微鏡やアトムプローブ等の最新の分析機器を利用した多くの微視的組織研究から明らかである。一方、Al-Mg-Si合金の工業的製造プロセスにおける長年の問題は、合金を溶体化処理・焼入れ後に室温に放置（自然時効）すると、その後の熱処理（人工時効）で機械的強度が上がらないという負の効果が観測されることである。溶質原子と原子空孔（V）が時効初期に形成するクラスタ構造に起因すると考えられているが、直接観測する実験手段はない。電子顕微鏡等による組織の微視的実験では、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しまう。溶体化処理後の低温から室温にかけての挙動は不明のままである。溶体化処理・焼入れ直後からの原子空孔挙動の研究は、主として陽電子消滅寿命法で行われている。陽電子寿命の変化は原子空孔周りの電子密度変化を反映しており、電子密度計算結果を参照しながら、クラスタ構造を議論している。アルミニウム合金の組織研究に関する詳細な解説が最近公表されている¹⁾。

μ SRはミュオンスピンを利用した実験手段であり、一般にミュオンスピン回転／緩和／共鳴法の3つの手段を表してい

る。 μ SRによる金属中欠陥の研究は1970年代から活発に行われている。特に正ミュオン (μ^+) は、アルミニウム中での拡散速度が速いため、正ミュオンを利用したスピン緩和法は、原子空孔や希薄な不純物元素の研究に利用されている。例えばBrownら²⁾は、高純度アルミニウム中の原子空孔と正ミュオンのスピン緩和率の温度変化から、正ミュオンの捕獲と再拡散エネルギーを評価している。Hartmanら³⁾はアルミニウム中の希薄なマグネシウム、シリコン、ゲルマニウム、ガリウム、マンガン、リチウム、銀元素、Kehrら⁴⁾は希薄な銀、リチウム、マンガン、マグネシウム元素、Hatanoら^{5),6)}は特にマグネシウム元素に注目して、正ミュオンスピン緩和によりスピン緩和率やミュオン捕獲率の温度変化を観測し、不純物元素とミュオンの捕獲や再拡散エネルギーなどを報告している。

本解説では、近年実験精度が飛躍的に向上したミュオンスピン緩和法をアルミニウム合金中の溶質原子-原子空孔クラスタ形成過程の研究に応用した例を紹介する。この研究では、正ミュオンを利用した。正ミュオンの半減期は2.2マイクロ秒であり、陽電子の金属中での平均寿命0.2ナノ秒の約1万倍である。質量 ($m_\mu=1.8835\times 10^{-28}$ kg) は、陽子質量の約10分の1である。スピン1/2で磁気双極子の大きさ ($M_\mu=4.4904\times 10^{-26}$ JT⁻¹) は、陽子の約3倍である。試料がアルミニウム合金の場合には、質量数27のアルミニウム原子核 (²⁷Al: 自然存在率~100%, 核スピン5/2) の核磁気双極子 ($M_N=1.84\times 10^{-26}$ JT⁻¹) とミュオンスピン磁気双極子が相互作用し、スピン緩和が生じる。例えば、²⁷Al核磁気双極子が、それと垂直方向で距離0.1 nmの位置に作る双極子磁場

* 富山大学大学院理工学研究部 (〒930-8555 富山県富山市五福3190) Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama (3190, Gofuku, Toyama-shi, Toyama 930-8555) E-mail: nishi@eng.u-toyama.ac.jp

** 富山大学総合情報基盤センター (富山市) Information Technology Center, University of Toyama (Toyama-shi, Toyama)

*** 理化学研究所仁科加速器センター (和光市) RIKEN Nishina Center for Accelerator Based Science (Wako-shi, Saitama)

**** ISIS Facility, Rutherford Appleton Laboratory (Chilton, UK)

受付日: 平成28年9月29日 受理日: 平成28年11月28日

Al 核磁気双極子の磁場 ミュオンスピン歳差運動

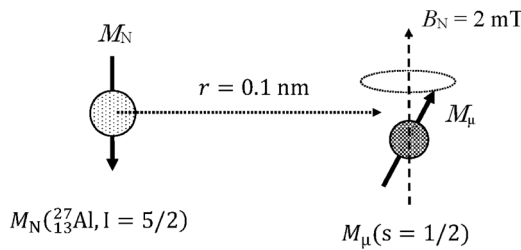


図1 正ミュオンスピン磁気双極子 ($M_\mu=4.4904\times 10^{-26}\text{JT}^{-1}$) と ^{27}Al 原子核磁気双極子 ($M_N=1.84\times 10^{-26}\text{JT}^{-1}$) の磁気相互作用の例示

表1 実験試料の溶質元素組成, 熱処理条件, データ表記記号。RTは室温における自然時効である

溶質元素組成	熱処理条件	データ表記記号
1.07% Mg, 0.53% Si (1.6%Mg ₂ Si)	~15 min RT	1.6Mg ₂ Si-AQ
	15 days RT	1.6Mg ₂ Si-15 d
	1000 min 100°C	1.6Mg ₂ Si-100C
0.5% Mg	~10 min RT	0.5Mg-AQ
	13 days RT	0.5Mg-13 d
0.5%Si	~10 min RT	0.5Si-AQ
	12 days RT	0.5Si-12 d
0.01% 微量不純物	66 days RT	base-Al

は約2mTであり, この磁場が正ミュオンの磁気双極子に作用すると, ミュオンスピンの歳差運動をする。図1に ^{27}Al の核磁気双極子と正ミュオンスピン磁気双極子の相互作用の大きさを例示している。また, ミュオンは電子の約200倍の質量を持つので, 陽電子が捕獲されないような浅い静電ポテンシャルにも捕獲され, 電子密度変化の詳細な調査に適している。

2. 実験方法

すべての実験試料には, 848Kで1時間溶体化処理・氷水に焼入れし, その後種々の条件で自然時効あるいは人工時効処理を行った。表1に実験試料の溶質元素組成, 熱処理条件およびデータ表記記号について記載した。データ表記記号については, 例えば, 1.6Mg₂Si-AQ (組成: Al-1.07%Mg-0.53%Si, またはAl-1.6%Mg₂Si) は, 溶体化処理・氷水急冷後すぐに測定装置に試料をセットし, 20Kに冷却, その後約12時間かけて, 温度を階段状に上昇させながらミュオンスピン緩和スペクトルを測定したデータである。ただし, 試料をホルダーに固定し, 装置にセットする間の約15分間, 試料には自然時効が施されている。1.6Mg₂Si-15 dは, 溶体化処理・氷水急冷後, 室温で15日間自然時効を施した試料のデータである。1.6Mg₂Si-100Cは, 溶体化処理・氷水急冷後, 直ちに373K (100°C) で1000分間人工時効を施した試料のデータである。この研究では, Mg-Si-Vクラスタ形成を調べる目的のため, 参照試料として2元系Al-0.5%Mg (データ表記記号, 0.5Mg-AQ, 0.5Mg-13 d) とAl-0.5%Si (データ表記記号, 0.5Si-AQ, 0.5Si-12 d), さらに合金試料を作製するために利用したアルミニウム金属 (データ表記記号, base-Al, 純度

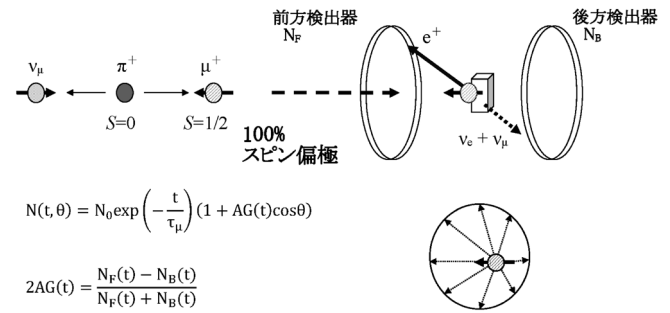


図2 ミュオンスピン緩和測定の原理

99.99%) の測定も行った。

ミュオンスピン緩和測定は, 英国のラザフォード・アップルトン研究所のRIKEN-RALミュオン施設で行った⁷⁾。ミュオンスピン緩和測定の概略を図2に示す。パルス状の陽電子ビームと炭素標的の核反応で生成される π^+ 中間子が崩壊して, パルス状正ミュオンが生成される。その正ミュオンのスピンは, 進行方向とは逆に100%偏極していることが大きな特徴である。ミュオンは, 半減期2.2マイクロ秒で陽電子と2つのニュートリノに崩壊するが, 放出される陽電子の放射確率空間分布は, ミュオンスピン方向に対して異方的である。この異方的放射確率は, ミュオン崩壊が弱い相互作用により起こることに起因している⁸⁾。パルス状ミュオンが試料に入射してから t 時間後の検出器の陽電子計数 $N(t, \theta)$ は, 正ミュオンの崩壊定数 τ_μ , 異方性定数 A , 緩和関数 $G(t)$, ミュオンスピンと陽電子放射角度 θ として, 下記のように表される⁹⁾。

$$N(t, \theta) = N_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_\mu}\right) (1 + AG(t) \cos \theta) \quad (1)$$

ミュオン崩壊による陽電子を試料の前方向と後方の検出器で計測して, その計数の割合から, 緩和関数つまりミュオンスピン偏極度を評価する。

正ミュオンが, 時間変化しない磁界 $H=(H_x, H_y, H_z)$ が作用する格子位置に捕獲されていると仮定する。時刻 $t=0$ でミュオンスピンの z 軸方向を向いていたと仮定すると, スピンの z 軸成分は,

$$\sigma_z = \frac{H_z^2}{H^2} + \frac{H_x^2 + H_y^2}{H^2} \cos(\gamma_\mu H t) = \cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos(\gamma_\mu H t) \quad (2)$$

となる^{9), 10)}。ここで, γ_μ はミュオンの磁気回転比で, ミュオンスピンは歳差運動する。外部磁界をゼロとし, ミュオン双極子に作用する静的な磁界がランダム・等方的で各成分がガウス分布で表されるとする。磁界の分布幅を Δ とし, (2)式に磁界の各成分の期待値を掛けて全空間で積分すると, 緩和関数は, 久保・鳥谷部関数¹¹⁾

$$g(t) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} (1 - \Delta^2 t^2) \exp\left(-\frac{1}{2} \Delta^2 t^2\right) \quad (3)$$

で表されることが知られている。この式の第1項と第2項の最初の係数は, $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$ と $\langle \sin^2 \theta \rangle = 2/3$ に由来する。この関数は, $t = \sqrt{3}/\Delta$ で最小となるが, t が大きくなると $\langle \cos^2 \theta \rangle =$

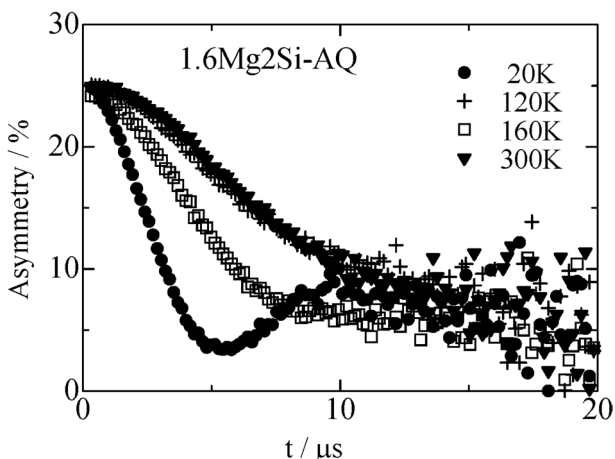


図3 1.6Mg₂Si-AQ (Al-1.07%Mg-0.53%Siの焼入れ直後の試料)のミュオンスピン緩和スペクトル。測定温度を20, 120, 160, 300Kにし、各温度で陽電子総計数が600万になるまで測定を継続した

1/3により3分の1に回復する。ミュオンスピンのz軸成分で緩和が起こらないためである。

3. 実験結果と解析

ミュオンスピン緩和スペクトルは、温度20Kから約20Kごとに温度を上昇させ、それぞれ一定の温度で陽電子計数が200~600万になるまで測定した。図3は、Al-1.07%Mg-0.53%Si試料の溶体化処理直後（データ表記記号、1.6Mg₂Si-AQ）に20Kまで冷却して測定したミュオンスピン緩和スペクトルである。縦軸はスピン偏極度、横軸はミュオンパルスが試料に入ってから時間である。温度20Kのスペクトルは、3分の1の回復が見られ、久保・鳥谷部関数で近似できる。つまり、ミュオンは一定の格子位置に捕獲されてスピン緩和していることを示している。

温度を120Kにするとスピン緩和が遅くなる。これは、ミュオンが熱励起により再拡散をするため磁気相互作用を受ける時間が短くなり、その結果スピン緩和が遅くなっていることを示している。温度が160Kに上昇すると、再びミュオンは捕獲される時間が長くなり、スピン緩和が速くなる。300Kでは、120K同様にスピン緩和が遅くなる。つまり、ミュオンを捕獲するサイトには、ポテンシャルの深さと密度が異なるいくつかの種類があることがわかる。同様の測定を各試料で行った。

観測した緩和スペクトルの解析では、次のような2状態モデルを仮定した。アルミニウム中に打ち込まれたミュオンは数ピコ秒程度で熱平衡状態になり、その後様々な欠陥位置で捕獲と再拡散を繰り返す。その際に、スピン緩和は捕獲されている時間だけ起こり、動いている間には起こらないとする。さらに、欠陥に捕獲される確率が、ミュオンの拡散によって欠陥に出会う確率で決まるとする。このモデルは、アルミニウム中の原子空孔や希薄不純物によるミュオンスピン緩和現象を説明するのに適している¹²⁾。Satoら⁶⁾は、このモデルを基本に、双極子磁場の幅、捕獲率(ν_1)、再拡散率、初期捕獲率の4つをパラメータとした緩和関数を求め、ラプラス変換を利用して、スペクトル解析をしている。我々は、同じパラメータを用い、モンテ・カルロシミュレーションに

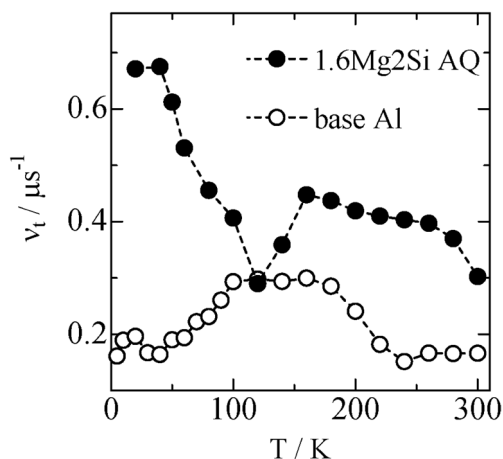


図4 1.6Mg₂Si-AQおよびbase-Alによるミュオン捕獲率の温度依存性

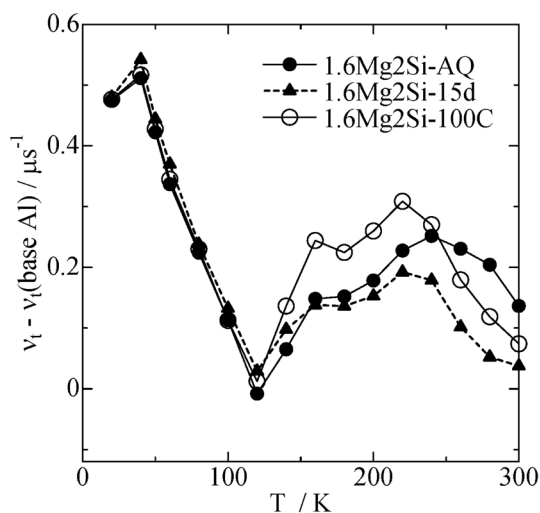


図5 1.6Mg₂Si-AQ, 1.6Mg₂Si-15d, 1.6Mg₂Si-100Cとbase-Alの捕獲率の差分の温度依存性

より緩和関数を作成し、観測したスペクトルと比較した¹³⁾。また、このモデルによれば、スピン緩和率は捕獲率と類似した温度変化を示す。

ここでは、特にミュオン捕獲率に注目して実験結果を解説する。図4は、1.6Mg₂Si-AQとbase-Alのミュオン捕獲率の温度変化を示している。初めに、base-Alの温度変化に注目すると、ミュオンがppmオーダーの不純物により捕獲されていることがわかる。また、明らかに1.6Mg₂Si-AQの捕獲率は大きく、溶質原子、クラスタ、原子空孔に捕獲されていることがわかる。そこで、不純物による捕獲効果を除外し、溶質原子等による捕獲率を評価した。図5は、1.6Mg₂Si-AQ, 1.6Mg₂Si-15d, 1.6Mg₂Si-100Cの捕獲率からbase-Alの捕獲率を差し引いた差分を比較している。

Al-1.07%Mg-0.53%Si試料のミュオン捕獲率の温度変化には、大変興味深い結果が現れている。まず、温度120K以下では、熱処理条件の違いによる捕獲率の変化がほとんど見られない。つまり、固溶している溶質原子にミュオンが捕獲されていると考えられる。後述する図9の2元系Al-0.5%Mgの実験結果との類似性から、120K以下では固溶しているマグネシウムにミュオンが捕獲されていると考えられる。200K付近では、熱処理条件による差異があり、最も機械的強度が

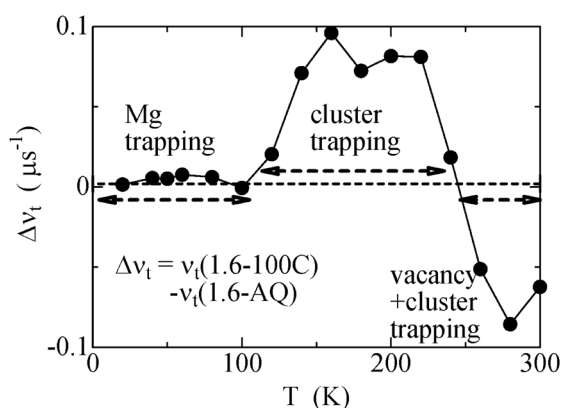


図6 1.6Mg₂Si-100Cと1.6Mg₂Si-AQの捕獲率の差分の温度依存性

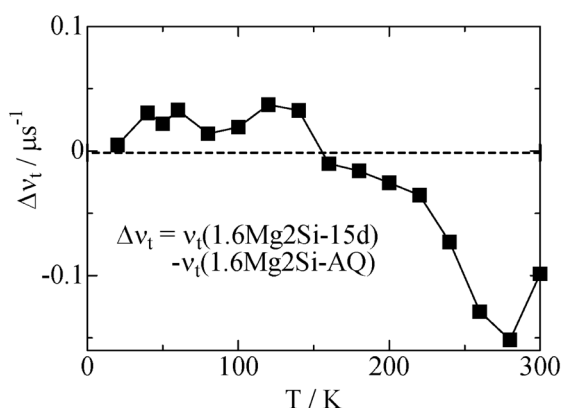


図7 1.6Mg₂Si-15dと1.6Mg₂Si-AQの捕獲率の差分の温度依存性

高い1.6Mg₂Si-100Cで高い捕獲率が観測されている。室温付近では、原子空孔密度が最も大きいと考えられる1.6Mg₂Si-AQで捕獲率が高い。

この変化を明瞭にするために、図6に1.6Mg₂Si-100Cと1.6Mg₂Si-AQの捕獲率の差分 (Δv_t) を示した。ミュオン捕獲サイトには、大別すると3種類あり、高密度で固溶しているマグネシウムによるポテンシャルが浅い捕獲サイト、中密度のクラスタによるポテンシャルが中間深さの捕獲サイト、低密度の原子空孔によるポテンシャルが深いサイトと考えられる。また、図7に1.6Mg₂Si-15dと1.6Mg₂Si-AQの捕獲率の差分を示した。注目すべき点は、200K付近のクラスタによる捕獲率ピークが小さいことである。つまり、人工時効した1.6Mg₂Si-100Cと自然時効した1.6Mg₂Si-15dに形成されているクラスタの構造が異なることを示唆している。Al-Mg-Si系合金の溶質元素濃度や熱処理温度を変化させた詳細なミュオンスピン緩和実験でも、ミュオン捕獲率の温度変化は類似の傾向を示しており、この解釈の根拠となっている^{14)~16)}。この実験結果は、クラスタ構造を解明する上で非常に役立つ。現在、クラスタモデルを仮定しミュオンの拡散バリアエネルギーの計算を行っている。

さらに、2元系Al-0.5%Si試料の捕獲率の温度変化は、アルミニウム中におけるシリコンと原子空孔の結合エネルギーについて、大変興味深い結果を示している。図8は、0.5Si-AQと0.5Si-12dで観測した捕獲率とbase-Alの捕獲率との差分である。0.5Si-AQでは、温度80Kから300Kの広い範囲

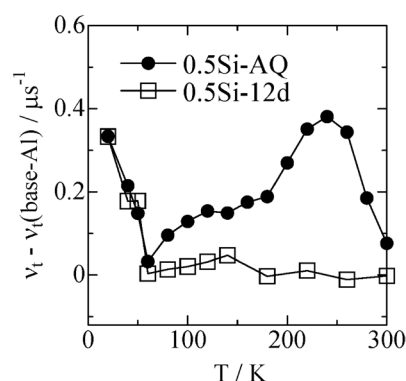


図8 0.5Si-AQ, 0.5Si-12dとbase-Alの捕獲率差分の温度依存性

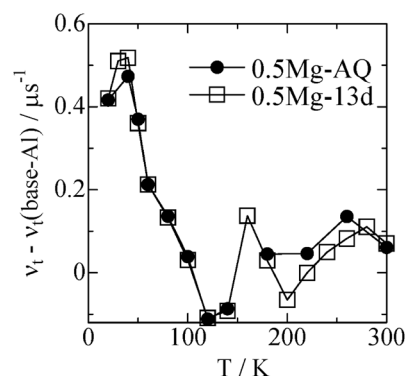


図9 0.5Mg-AQ, 0.5Mg-13dとbase-Alの捕獲率の差分の温度依存性

で、Si-原子空孔クラスタサイトにミュオンが捕獲されていると考えられる。しかし、0.5Si-12dでは、そのような捕獲サイトが消滅している。つまり、シリコンと原子空孔の結合が切れて、過飽和状態の原子空孔が消滅し、原子空孔密度がbase-Alと同じ程度になったことを示している。図9に、2元系0.5Mg-AQと0.5Mg-13dの捕獲率の差分を示している。温度120K以下の低温では、Al-1.07%Mg-0.53%Si試料と類似の温度変化をしており、固溶したマグネシウムがミュオン捕獲サイトを形成していることを明示している。0.5Mg-AQおよび0.5Mg-13dの捕獲率の温度変化は、Hatanoら⁵⁾によるAl-0.047%Mg試料のミュオンスピン緩和実験の緩和率の温度変化に類似している。また、200K付近では捕獲率が小さく、ミュオンを捕獲するようなクラスタ密度が低いことがわかる。

4. まとめ

ミュオンスピン緩和法でAl-1.07%Mg-0.53%Si, Al-0.5%Si, Al-0.5%Mg試料における捕獲率の温度変化を調査した。その結果、Al-1.07%Mg-0.53%Si試料では、ミュオン捕獲サイトが最低3種類存在することが明らかになった。特に200K付近でミュオンを捕獲するサイトは、溶質原子クラスタに起因していると考えられ、熱処理条件に依存して異なるクラスタ構造を形成していることが推察される。

謝辞

本研究は、軽金属学会研究部会「ミュオンスピン緩和スペクトル法の応用研究部会」の支援およびJSPS科研費25289260の助成により実施されている。

参 考 文 献

- 1) 里 達雄：軽金属, **66** (2016), 433–443.
- 2) J. A. Brown, R. H. Heffner, M. Leon, M. E. Schillaci, D. W. Cooke and W. B. Gauster: *Phys. Rev. Lett.*, **43** (1979), 1513–1516.
- 3) O. Hartmann, E. Karlsson, E. Wäckelgrd, R. Wäppling, D. Richter, R. Hempelmann and T. O. Niinikoski: *Phys. Rev. B*, **37** (1988), 4425–4440.
- 4) K. W. Kehr, D. Richter, J.-M. Welter, O. Hartmann, E. Karlsson, L. O. Norlin, T. O. Niinikoski and A. Yaouanc: *Phys. Rev. B*, **26** (1982), 567–589.
- 5) T. Hatano, Y. Suzuki, M. Doyama, Y. J. Uemura, T. Yamazaki and J. H. Brewer: *Hyper. Inter.*, **17–19** (1984), 211–218.
- 6) E. Sato, T. Hatano, Y. Suzuki, M. Imafuku, M. Sunaga, M. Doyama, Y. Morozumi, T. Suzuki and K. Nagamine: *Hyper. Inter.*, **17–19** (1984), 203–210.
- 7) T. Matsuzaki, K. Ishida, K. Nagamine, I. Watanabe, G. H. Eaton and W. G. Williams: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **465** (2001), 365–383.
- 8) 堂山昌男：日本金属学会会報, **25** (1986), 808–815.
- 9) R. S. Hayano, Y. J. Uemura, J. Imazato, N. Nishida, T. Yamazaki and R. Kubo: *Phys. Rev. B*, **20** (1979), 850–859.
- 10) 堂山昌男：固体物理, **26** (1991), 748–755.
- 11) R. Kubo and T. Toyabe: *Magnetic Resonance and Relaxation*, ed. by R. Blinc, North-Holland, Amsterdam, (1967), 810–823.
- 12) 門野良典：固体物理, **26** (1991), 771–786.
- 13) S. Wenner, R. Holmestad, K. Matsuda, K. Nishimura, T. Matsuzaki, D. Tomono, F. L. Pratt and C. D. Marioara: *Phys. Rev. B*, **86** (2012), 104201–1, 104201–104207.
- 14) S. Wenner, K. Nishimura, K. Matsuda, T. Matsuzaki, D. Tomono, F. L. Pratt, C. D. Marioara and R. Holmestad: *Acta Mater.*, **61** (2013), 6082–6092.
- 15) S. Wenner, K. Nishimura, K. Matsuda, T. Matsuzaki, D. Tomono, F. L. Pratt, C. D. Marioara and R. Holmestad: *Metall. Mater. Trans.*, **45A** (2014), 5777–5781.
- 16) K. Nishimura, K. Matsuda, R. Komaki, N. Nunomura, S. Wenner, R. Holmestad, T. Matsuzaki, I. Watanabe, F. L. Pratt and C. D. Marioara: *J. Phys. Conf. Ser.*, **551** (2014), 012031–1–012031–6.