陽電子プローブマイクロアナライザーによる 塑性変形した純鉄の空孔型欠陥マップ

藤浪 真紀*・河島 祐二*・柳 響介*・神野 智史*・
打越 雅仁*²・一色 実*²・鈴木 茂*²

Two-dimensional Defect Map for the Deformed Pure Iron Samples by Positron Probe Microanalyzer

Masanori FUJINAMI, Yuji Kawashima, Kyoussuke YANAGI, Satoshi JINNO,
Masahito UCHIKOSHI, Minoru ISSHIKI and Shigeru SUZUKI

Synopsis : We have developed positron probe microanalyzer (PPMA) for obtaining two-dimensional map of open-volume type defects. The primary positron beam with 4 mm diameter was guided in a static magnetic field, followed by focusing to the Ni(100) foil with 150 nm thick for the brightness enhancement. The remoderated positron beam re-emitted from the Ni foil was accelerated and focused to the specimen by the magnetic objective lens. The focused beam diameter was estimated to be 14.5 μm . PPMA has been applied to investigate the defect behavior in a plastic deformation for polycrystalline high-purity Fe and Fe-0.5mass%Cu alloy samples, and Doppler broadening of the positron annihilation line has been used to map the defect distribution. The results showed that the defects were heterogeneously introduced by deformation and the concentration of the defects was high in a necking region. This can be attributed to the inhomogeneous deformation in the polycrystalline sample. A formation of vacancy clusters in the vicinity of the fractured point is suggested by a large change in Doppler broadening of the positron annihilation line. It has been, further, proven that Cu precipitation in Fe-0.5Cu alloys by annealing is enhanced by the defects induced by a plastic deformation.

Key words: positron microprobe; defect mapping; pure iron; Fe-Cu alloy; deformation.

1. 緒言

結晶の不完全性の基本要素として原子空孔およびそのクラスターがある。それらの力学的特性や電気的特性などへの影響は認識されているが、観察手段の不足からその挙動は必ずしも明らかになっていない。そのような空孔型欠陥の高感度プローブとして陽電子がある。陽電子の寿命や対消滅 γ 線のエネルギースペクトルを測定する陽電子消滅法は、金属では原子数比で 10^{-7} 以上の濃度があれば原子空孔の直接観測が可能な高感度分析法である。陽電子が固体中に入射され電子と対消滅するまでの時間である陽電子寿命から原子空孔のサイズや濃度が決定でき、その際反平行方向に放出される二本の511 keV消滅 γ 線のエネルギースペクトル形状から原子空孔の半定量的評価や空孔と結合した不純物の同定といった空孔化学状態の情報が得られる¹⁻⁴⁾。一般的には、陽電子の発生源として β^+ 崩壊する放射性同位元素²²Naが利用されるが、その場合数百keVの白色の陽電子が試料に入射される。したがって、観察領域は線源サイズの数mmとなり、陽電子は試料内数百 μm まで侵入することから得られた結果はバルクの平均情報とな

る。一方で単色ビーム化した陽電子を試料に入射することにより μm 以下の表面近傍のみの情報を選択的に検出するエネルギー可変陽電子消滅法が開発されているが、空間分解能は線源の大きさ程度で数mmである^{5,6)}。

力学的性質である変形、破壊、疲労といった現象にみられるように材料の解析ニーズはその局所的な構造変化に帰する 경우가多く、陽電子消滅法の局所観察手法への展開が強く期待されている。そこで筆者らは陽電子をマイクロビーム化して試料に入射・走査することにより空孔型欠陥の二次元分布計測を可能とする陽電子プローブマイクロアナライザー (Positron probe microanalyzer, 以下PPMAと略す)を開発してきた⁷⁻⁹⁾。陽電子と電子との違いは電荷のみであるから、マイクロビーム化のための静電レンズなどの基本構造は電子と同じである。しかしながら、電子源と比較して輝度が $1/10^{16}$ 程度と非常に低いため、陽電子特有の再放出現象を利用した輝度増強法といった電子とはまったく異なる仕組みが必要である。本論文では、そこでの問題点を解決したPPMAの構成および性能を述べ、次に純鉄と鉄-銅合金の塑性変形誘起欠陥の観察結果について報告する。

平成22年11月10日受付 平成22年12月13日受理 (Received on Nov. 10, 2010; Accepted on Dec. 13, 2010)

* 千葉大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Chiba University, 1-33 Yayoi Inage Chiba 263-8522)

*2 東北大学多元物質科学研究所 (Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University)

これまでの金属中の格子欠陥に関する研究から、母相中の格子欠陥と溶質原子（不純物原子）の相互作用が大きい場合、格子欠陥が関係する特性等が溶質原子によって影響されることがわかっている。したがって、空孔型欠陥そのものの挙動を明らかにするには純鉄試料が不可欠である¹⁰⁾。本研究ではまず純鉄の塑性変形誘起の空孔型欠陥の観察を行った。これまでにcmオーダーの大きな試料を塑性変形し、測定位置を変化させて陽電子寿命を測定する試みがなされてきた¹¹⁻¹⁸⁾。これらの研究においては、変形量が増加すると陽電子寿命が長くなり、転位密度が上昇することに対応する結果などが得られている。しかしながら、これらの測定では観察領域が広すぎるため転位形成は検出できても、試料が破断に至るまでの不均一な変形に伴う局所の欠陥挙動の変化は観察することができなかった。

本研究では、純鉄に溶質原子として銅を添加した合金の実験も行った。鉄鋼中の銅は容体化後の焼鈍により析出物を形成し、強度が高くなることが知られており^{19,20)}、焼鈍による鉄中の銅の状態の変化は力学的性質の観点から重要である。陽電子消滅法において対消滅 γ 線エネルギーのドップラー広がりを経る方法により、析出初期におけるBCC型の銅クラスターの形成^{21,22)}や空孔と銅原子の複合欠陥²³⁾が観察されている。また、冷間圧延した鉄-1%銅合金において、銅と空孔型欠陥との相互作用を示唆する結果等も報告されている²⁴⁾。本研究では、それらの結果を踏まえて低濃度の銅を含む純鉄-銅合金を作製し、変形後の焼鈍過程における空孔型欠陥と銅原子の相互作用をPPMAにより調べた。

2. PPMAの構成および性能

PPMAの光学系の概略をFig. 1に示す。装置全体は、ステンレス製真空チャンバー（真空度： 10^{-6} Pa）で構成され、その内部を陽電子ビームが通過するように光学系部品が配置されている。陽電子の発生源として²²Na（放射能は約1 GBq、径は約4 mm）を使用し、その直前に単色化のためのWメッシュと引出電極が設置されている。陽電子の単色化には負の仕事関数による再放出現象を利用する。線源からWメッシュに入射された白色陽電子の一部は熱化

し、メッシュ表面に到達する。陽電子はWに対して -3.0 eVの負の仕事関数をもつため、その絶対値(3 eV)に単色化された陽電子が再放出され単色化する⁵⁾。このWメッシュのように白色陽電子を単色化する物質は減速材と呼ばれる。この再放出効率は約 10^{-4} と見積もられた。減速材から発生した単色陽電子は100 Vで引き出され、60 Gの静磁場中をらせん運動しながら輸送される。このとき、途中で90°に軌道を曲げて減速材を透過した高エネルギーの陽電子を取り除いている。陽電子のエネルギーは陽電子発生部（陽電子源、減速材、引出電極）を高電圧に浮上させ、可変する。このような静磁場輸送型陽電子ビーム形成は容易で、かつその輸送効率は90%以上あるため汎用性が高いが、発生源のビーム径（ここでは4 mm）以下にすることは困難である。したがって、マイクロビーム化するためには単色陽電子ビームを静磁場から切離し、静電レンズや磁界レンズなどの電子と同様の光学系を用いるため静電系に変換して集束する必要がある。

静磁場中を輸送された陽電子ビームは、その径が数mmで陽電子強度は 10^5 e⁺/s (10 fA)であることから輝度が非常に低い。その問題点の克服にも陽電子がある種の物質に対して負の仕事関数をもつという特異的な性質を再び利用する²⁵⁾。まず負の仕事関数をもつ物質（ここでは二度目の単色化であることから再減速材とよぶ）に陽電子を集束して入射する。再減速材に入射された陽電子は、いったん熱化・拡散し、再び表面に到達して再放出される。再放出の際には、陽電子のエネルギーは単一（エネルギー幅は熱エネルギー程度の数10 meV）となるばかりでなく、ビーム径をほぼ維持したまま放出面に対して法線方向に再放出される。よって、エネルギーは単一で、かつ入射時の発散角の広がりが消失することから、輝度としては向上する。これが輝度増強の原理である。このとき問題となるのは陽電子の再放出効率である。陽電子が減速材表面まで拡散し再放出されるためには、減速材内部で欠陥や不純物といった陽電子捕獲サイトを除去し、さらに表面は清浄化され平坦でなければならない。従来は、そのための高温での熱処理がしやすい単結晶ブロック材を再減速材として用い、入射側の面と再放出面が同じとなる反射型配置が用いられてきた。例えば、W単結晶材で陽電子の入射エネルギーが

Fig. 1. Schematic diagram of positron probe microanalyzer (PPMA).

5 keVのときに20%の効率が得られている²⁶⁾。発生源での減速材の効率が 10^{-4} に比較して高いのは、入射エネルギーが低いために表面近傍で熱化し表面に到達する確率が高いことによる。しかしながら反射型配置の欠点として、光学系の複雑さがあり、装置開発に大きな障害となっていた。一方、再減速材として単結晶薄膜を用いて透過型配置をとれば、入射方向と再放出方向が同一方向となり、汎用的電子光学系を利用することができる。そこでの問題は数百 nm厚の単結晶薄膜中の欠陥や不純物除去の熱処理法である。本装置ではその減速材単結晶薄膜として仕事関数が -1.0 eVとその絶対値がWより小さく、熱処理温度も 800°C 程度と比較的低温で可能なNi(100)薄膜(150 nm厚)を用いた²⁷⁾。薄膜は真空蒸着法で作製されるため不純物として炭素や酸素が含まれている。そこで水素気流中 800°C で加熱し、欠陥や不純物を除去した。また、表面に酸化膜などがあると仕事関数の値が異なるため再放出時のエネルギーの単色性が悪くなる。そこで装置内で原子状水素処理を行い、酸化膜を除去し再放出時のエネルギー広がりを抑えた。さらに、再減速材の厚さとそれに適した入射陽電子エネルギーを選定する必要がある。再減速材が薄すぎると入射陽電子が熱化できずに透過してしまうし、厚すぎる再放出面に拡散するまでに電子と対消滅してしまう。数keVの陽電子がほぼ熱化し、また平均の拡散長が100 nmであることから、再減速材の膜厚を150 nmとした。その際の再放出効率の入射陽電子エネルギー依存性を測定した結果、5.5 keVが最適であることがわかった。効率は10%以上と高く、その値は一ヶ月以上安定であった。この効率結果は入射する陽電子の注入分布と、100 nm程度の拡散長を考慮すると妥当な値といえる。

陽電子ビームの磁場からの切離しと静電系への変換は、輸送磁場調整と磁界レンズによる透過型再減速材Ni薄膜への集束によって行われた⁷⁾。あるエネルギー E_0 で静磁場輸送された陽電子ビームは、磁界レンズにより焦点位置に設置されたNi(100)再減速材薄膜($E_0-5.5$ keVの電位に設定)に集束される。輸送用の磁場がビーム下流側に漏洩しないように、輸送磁場発生用の最後のヘルムホルツコイル(Fig. 1の図中のExtraction coil)の電流を調整する。この電流調整のみで集束用の磁界レンズの最適条件を簡便に見出すことができるのが特徴である。本光学系により、磁場から陽電子ビームを切離し、再減速材Ni薄膜位置でのビーム径を $350\text{ }\mu\text{m}$ まで集束することができた。透過型再減速材Ni薄膜に入射された陽電子は反対側の面から再放出され、その後引出電極、集束電極、加速電極により静電輸送系に輸送される。

($E_0-5.5$) keVに加速された陽電子は、二組の集束磁界レンズと $1\text{ mm}\phi$ のアーチャーを通過し、試料表面に磁界対物レンズにより集束される。通常の走査型電子顕微鏡のように試料からみて上流側に対物レンズがあると試料表面

で反射・散乱した陽電子が対物レンズに衝突・対消滅し、そこで発生した対消滅 γ 線がバックグラウンドとなる。そこで試料下流側に対物レンズを設置することとした。また、試料内で発生した消滅 γ 線を高効率で検出するためにはGe半導体検出器をなるべく試料近傍に設置する必要がある。対物レンズのポールピース内径を90 mmになるように設計し、Ge半導体検出器などの γ 線検出器が試料から数mmの距離に設置できるようにした。

ビーム径は、ナイフエッジ法により求めた。タングステン薄膜とけい素基板の境界で陽電子マイクロビームを走査し、 γ 線の計数率の位置依存性を誤差関数を用いてフィッティングして半値幅を求め、それをビーム径として求めた。その結果をFig. 2に示す。試料入射時の陽電子ビームエネルギーを24.5 keVとした場合(発生源の電位: 30 kV, 再減速材の電位: 24.5 kV), 試料表面でのビーム径は直径 $14.5\text{ }\mu\text{m}$ を達成することができた。ビーム形状もほぼ円形を示していた。なお、途中でアーチャーを設置しない場合でも径 $19\text{ }\mu\text{m}$ まで集束できるが、ビーム軌道から外れた軸外陽電子が30%程度試料に入射されてしまうことから、試料測定にはアーチャーの設置は必要である。

試料に入射された陽電子は数 ps以内に熱化し、欠陥に捕獲された後消滅するか格子間(バルク)で自由消滅する。集束されて入射した陽電子は熱化の過程で数 μm の領域に広がり、さらに100 nm程度拡散することから、原理的な空間分解能は数 μm となる。ここで、本PPMAはビーム径 $14.5\text{ }\mu\text{m}$ であることから空間分解能は $20\text{ }\mu\text{m}$ 程度と見積もられる。

本PPMAでは、試料から発生した対消滅 γ 線スペクトルの形状パラメーターの位置依存性を測定する。陽電子は消滅時に反平行方向に二本の511 keVの γ 線が発生するが、その γ 線スペクトル形状は消滅相手の電子の運動量によってドップラー効果を受ける。ここでスペクトル形状をあらわすパラメーターとしてSとWが使われ、Sは全ピーク面積に対する中心2 keV程度の領域の面積比を、Wは高エネ

Fig. 2. Positron beam profile determined by a knife-edge method. Positron beam was scanned on the boundary of W foil and Si substrate and the count rate of γ -rays was measured.

ルギー領域の範囲の面積比と定義される。空孔型欠陥で消滅した陽電子は格子間で消滅した場合と比較して自由電子と消滅する確率が高くなり、線幅が狭くなるため S の値は大きくなり、 W の値は相対的に小さくなる。一方で、空孔型欠陥が不純物と結合すると不純物原子の電子による寄与が高エネルギー成分に現われ、 S と W の相補性が崩れる。その S と W の関係から複合欠陥における原子空孔と結合した不純物元素の同定という空孔化学状態分析が可能となる。なお、PPMAにおける陽電子寿命測定にはパルス化陽電子ビームが必要であり、筆者らは陽電子寿命測定用PPMAを産業技術総合研究所ですでに開発している^{8,9,28)}。加速器により陽電子を発生させるため陽電子強度が2桁から3桁高く、短時間で空孔型欠陥の二次元分布の情報を取得することができる。

3. 純鉄の塑性変形誘起欠陥解析

3.1 供試料

純鉄試料は、最初に塩酸浴中で価数制御陰イオン交換法²⁹⁾により金属不純物を除去した後、加水分解で生成したFeOOHを水素還元して得られた鉄粉末に対して、プラズマアーク加熱を利用した酸化溶融精製によるSiやAlの除去³⁰⁾、水素プラズマアーク溶融によるO、C、Nの除去³¹⁾を施して作製した。グロー放電質量分析法により求めた試料の純度はO、C、Nを除いて99.997 mass%であり、またO、C、Nの濃度はそれぞれ2、4、3 mass ppmであった。純鉄塊からワイヤー放電加工により試験片を切り出し、表面を機械研磨・電解研磨し、10% H_2 -Ar雰囲気下で850°C、1時間焼鈍することにより引張試験片を調製した。Fe-0.5mass%Cu合金はその純鉄試料に高純度銅（公称純度99.9999 mass%）を水素プラズマアーク溶融により添加し、容体化处理したものを用いた。

上記の試料について室温で引張試験を行った。試料形状はダンベル型で、ゲージ部は幅1.2 mm、長さ15 mm、厚0.5 mmであり、歪速度は $1.6 \times 10^{-3} s^{-1}$ とした。純鉄試料は28%歪で破断し、Fe-0.5Cu合金は18%歪で破断した。

3.2 PPMA測定条件

陽電子エネルギーが低い場合には、陽電子が表面に拡散し、表面の影響（表面もある意味で欠陥）を考慮する必要がある。純鉄の表面は数nmのオキシ水酸化鉄が存在している。今回の実験では深さ方向の情報ではなく、横方向の情報が重要であるため、深さ方向には平均情報となるよう入射陽電子エネルギーは24.5 keVに設定した。この場合、鉄中では850 nmを平均として、数百nmの広がりをもつ陽電子注入分布となり、表面から2 μm 程度の平均情報になる。今回の測定では S のエネルギー範囲はバルクの値が0.5となるよう 511 ± 1.1 keVに、 W のエネルギー範囲は銅の内殻電子の成分が最も現れる502~507 keVおよび515~520

keVに設定した。全吸収ピークの総計数は 3×10^5 カウントとした。試料はけい素基板上に取り付け固定した。測定誤差は、 S では ± 0.001 であり、 W では ± 0.0015 である。

陽電子ビームが試料のどの位置を入射しているのかということも確認する必要がある。これは陽電子が入射すると原子番号や試料凹凸によって発生する二次電子、反射陽電子、 γ 線強度が変化するという現象を利用することができる。ここでは新たに電子検出器を設置する必要がないことから、 γ 線計数率により判断した。試料を構成する元素の原子番号により入射陽電子の反射率が異なるため、鉄とけい素で入射陽電子数が変化し、 γ 線計数率も変化することを利用している。また、 γ 線形数率から試料組成や形状を反映した情報を得ることができる。鉄系試料においては酸化膜などのさびの問題があるが、すべての試料において、目視ではさびは認められず、また組成変化による γ 線形数率の変化もなかったことから、本結果には表面層のさびなどによる影響はない。測定においては、陽電子マイクロビームの位置は固定し、試料を走査することにより S あるいは W の位置依存性を測定した。

3.3 結果と考察

3.3.1 変形した多結晶純鉄

Fig. 3(a)は23%歪を付与した純鉄試料を引張試験機から取り外し、 S の一次元測定をした結果である。変形を受けないチャック部での値がバルク値である。歪付与により S が増加するが、これは転位を主成分とした欠陥が導入されるためである。ゲージ部で S が変動しているが、測定誤差は ± 0.001 でデータ点を示した印の大きさ以内であることから、これは空孔型欠陥の不均一形成を示唆している。応力方向に対して結晶粒の方位が異なると結晶の変形挙動が変化することが知られている³²⁾。この試料の結晶粒サイズは数百 μm であり、多結晶では粒界の影響を受けて不均一な変形が生じるため、Fig. 3(a)のように欠陥濃度がゆらいでいると考察される。またゲージ部の中心付近に局所的に S が異常に高い箇所が観測される。その場所の二次元 S マップの測定結果をFig. 3(b)に示す。数百 μm の局所領域で S が他と比較して高いことがわかる。この部分ではくびれ（ネッキング）が生じ、局所的に変形量が増えたため複数のすべり系による転位の切り合いが起りやすくなったと考えられる。このため、くびれ部では空孔型欠陥量が増大し S が極大値を示したものと思われる。このような空孔型欠陥量が局所的に増大すると、それらが連結して延性破壊の原因になることが推測される。このように、上記の結果は本法が破壊箇所の予測などに利用できることを示唆している。

上記試料とは異なる純鉄を破断させた試料の S の一次元測定および破断近傍の S マップ測定の結果をFig. 4に示す。ゲージ部の S は23%歪付与と比較して全体的に若干増加しただけであり、依然として転位が主成分と考えられる。一

方で、破断近傍では S が約10%という大幅な上昇を示し、その上昇領域は数百 μm に広がっていた。この S の大幅な増加や単空孔は室温では不安定であることを考慮すると、破断部近傍では空孔クラスターの形成の可能性が示唆される。延性破壊時には緩やかにくびれが生じ、転位から空孔クラスター、ポイドそして破断といったと考えられるが、本結果はそれの際に形成する原子レベルの空孔クラスターの観察に初めて成功したと考えている。なお、生成した空孔クラスターのサイズについては、陽電子寿命の測定が必要であり、現在測定中である。

3.3.2 変形および焼鈍したFe-Cu合金

鉄中の銅は時効析出による硬化や高温での脆化を引き起

Fig. 3. 23% strained pure iron sample: (a) S parameter line-scan. (b) Two-dimensional S parameter map for the marked region of the sample photo.

Fig. 4. Fractured pure iron sample: (a) S parameter line-scan. (b) Two-dimensional S parameter map for the marked region of the sample photo.

こす元素として知られており、特に鉄中の空孔型欠陥と微量な銅原子の相互作用などについて関心が集まっている²⁴⁾。ここでは、変形破壊時の空孔型欠陥と銅の相互作用を調べるためにFe-0.5Cu合金試料で同様の実験を次に行った。変形や破断した試料において S と W を求めて純鉄のそれと比較をしたが、両者に大きな違いは認められなかった。空孔型欠陥と銅との相互作用があれば、 W に違いがあるはずであるが、変形のみでは特にそのような兆候はなかった。そこで破断試料を真空中で各温度で1時間焼鈍し、欠陥挙動の変化を調べた。試料の各領域での S と W の一次元分布の焼鈍温度依存性をFig. 5に示す。200°C焼鈍までは、 S がバルク値より大きく、 W は小さい値となり両者は相補的であるが、それ以上の温度では W がバルク値よりも大きくなった。これは、陽電子が鉄ではなく銅の電子と対消滅していることを意味している。つまり、空孔型欠陥周囲に銅が偏析する、あるいは銅の析出物が形成していることになる。そこでその詳細を調べるため S と W の相関を試料部位ごとに示す(Fig. 6)。空孔型欠陥と不純物原子が複合欠陥を形成するといった相互作用がなければ、バルクの値と空孔クラスター(V_N)の値を結んだ直線(Fig. 6の破線)上で S と W の値は変化する。(本結果は図示していないが、純鉄試料では焼鈍による空孔型欠陥の消失が観察される。その場合、 S と W の値はFig. 6に示した直線上

Fig. 5. Fractured Fe-0.5Cu alloy sample and after annealing at various temperatures: (a) S parameter line-scan. (b) W parameter line-scan.

Fig. 6. S - W plots for the fractured Fe-0.5Cu alloy sample before and after annealing at various temperatures. (a) chuck region, (b) gauge region, (c) fractured region.

を変化し、焼鈍により空孔クラスターの値からバルクの値に戻る。)

変形がないチャック部では500°Cまでは変化はないが、550°Cで W が増加し始めた。これは銅の析出を示唆しており、従来の知見と同様の結果となった。ゲージ部では変形により形成した転位を主成分とした空孔型欠陥の導入により S の上昇と W の低下が認められるが、250°C焼鈍によりFig. 6に記した直線からはずれ W が増加し始めた。さらに温度上昇につれて S の減少と W の増加がみられる。破断部ではその変化が200°Cとより低い温度で始まった。そしてすべての結果において、 W の値は上昇しているが S は増加しないことから、陽電子は微小な銅の析出物を検出していると考察される。ゲージ部や破断部といった空孔型欠陥がすでに存在する部位では、550°C焼鈍時における W の値の増加量がチャック部より大きく、空孔型欠陥の存在により析出物の形成が促進されていることがわかった。この結果から、変形・破断により形成した空孔型欠陥の量により銅の析出開始温度が低下すること、そして銅析出物の形成も促進されていることが実験的に示された。

焼鈍による合金中の溶出原子の析出過程は、高温での母相中の溶出原子の拡散と比較され議論されることが多い。鉄中の銅の拡散の場合、795°Cから902°Cの高温における鉄中の銅の拡散係数 $D(\text{m}^2/\text{s})$ の温度依存性は、以下の式で表される³³⁾。

$$D = 4.2 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{-244 (\text{kJ/mol})}{RT}\right)$$

ここで T は絶対温度、 R は気体定数である。それらの高温での拡散係数の温度依存性を本実験の焼鈍温度に外挿すると、おおよその拡散距離 $(Dt)^{0.5}$ (t は焼鈍時間)を見積もることができる。250°Cでの銅の拡散距離は約 10^{-12}m 、500°Cでの拡散距離は約 10^{-8}m のオーダーと見積もられた。したがって、一般的な拡散機構では、250°Cでの焼鈍では銅原子は拡散しないのに対し、500°Cでは銅原子が10 nm程度拡散できることになる。実際に、鉄鋼材料中の銅は時効析出により硬化するが、それらの焼鈍温度は約500°C以上であった²⁰⁾。一方、本研究では、それより低温の200から250°C付近において、塑性変形により導入された空孔型欠陥が微量な銅原子と相互作用しているという結果が得られた。このことは、室温付近での塑性変形によって導入される格子欠陥が、溶質原子の析出を促進するなどの影響を与えることを示唆している。

以上の結果は、従来の陽電子消滅法では観察領域が数mmとなり検出が困難であったが、本PPMAによる局所的な観察により初めて明瞭に見出すことができたものといえる。

4. 結言

陽電子発生源の輝度が非常に低いという問題点を、透過型再減速材Ni(100)薄膜を用いた輝度増強法と静磁場輸送陽電子ビームの静電輸送への高効率磁場切離し手法の開発により克服し、陽電子マイクロビームを形成した。本法は、世界に数十台ある静磁場型陽電子ビーム装置や加速器利用による陽電子ビーム装置に適用可能なことから、汎用性が高い手法として位置づけられ、その開発意義は大きい。そして、陽電子マイクロビームを試料表面上で走査することにより消滅 γ 線のエネルギースペクトルの形状パラメーターである S と W の二次元分布として測定し、空孔型欠陥の二次元分布情報を取得可能なPPMAを開発した。その応用として溶質原子の影響を除外した純鉄の塑性変形による空孔型欠陥二次元分布情報を得て、一様に思えるゲージ部での転位を主成分とする欠陥の不均一導入、最終的な破断箇所に進展すると予想される空孔型欠陥の局所的導入を見出すことができた。破断部近傍においては数百 μm の領域で空孔クラスターの形成を示唆する結果を得た。またFe-0.5Cu合金においては、塑性変形のみでは空孔型欠陥と

銅の相互作用はみられなかったが、200~250°Cで銅析出物あるいは空孔-銅複合体の形成が見出され、その温度は変形により導入された欠陥量に強く依存することがわかった。

以上、本開発装置はこれまで困難であった μm オーダーの局所領域の空孔型欠陥の検出を可能とするものであり、材料の力学的性質における空孔挙動の解明に威力を発揮することが大いに期待される。今後、結晶粒内・粒界近傍での空孔型欠陥の形成の不均一性や動的磨耗・静的衝撃による空孔型欠陥形成の違い、水素脆化における脆化機構における空孔挙動の解明、さらには入射エネルギーを可変とすることにより粒界・粒内破断面の空孔型欠陥の深さ方向分析などの測定を進めていく予定である。

本研究は(社)日本鉄鋼協会「第18回鉄鋼研究振興助成」、文部科学省科学研究費基盤研究(B)21350039「原子空孔二次元イメージング計測」、JST先端計測分析技術・機器開発事業「透過型陽電子顕微鏡」の助成により行われたものであり、ここに謝意を表す。

文 献

- 1) M.Fujinami: *Met. Technol. (Jpn.)*, **79** (2009), 769.
- 2) Y.Nagai and M.Hasegawa: *Butsuri*, **60** (2005), 842.
- 3) M.Doyama: *Mater. Chem.*, **50** (1997), 106.
- 4) R.Krause-Rehberg and H.S.Leipner: *Positron Annihilation in Semiconductors—Defect Studies*, Springer-Verlag, Berlin, (1999).
- 5) P.G.Coleman: *Positron Beams and Their Applications*, World Scientific Publishing, Singapore, (2000).
- 6) T.Oka, S.Jinno and M.Fujinami: *Anal. Sci.*, **25**, (2009), 837.
- 7) M.Fujinami, S.Jinno, M.Fukuzumi, T.Kawaguchi, K.Oguma and T.Akahane: *Anal. Sci.*, **24** (2008), 73.
- 8) N.Oshima, R.Suzuki, T.Ohdaira, A.Kinomura, T.Narumi, A.Uedono and M.Fujinami: *J. Appl. Phys.*, **103** (2008), 094916.
- 9) N.Oshima, R.Suzuki, T.Ohdaira, A.Kinomura, T.Narumi, A.Uedono and M.Fujinami: *Appl. Phys. Lett.*, **94** (2009), 194104.
- 10) A.Seeger: *Mater. Sci. Eng. A*, **370** (2004), 50.
- 11) F.Hori, K.Koike and R.Oshima: *Appl. Surf. Sci.*, **242** (2005), 304.
- 12) B.Somieski, R.Krause-Rehberg, H.Salz and N.Meyendorf: *J. de Phys. IV*, **5** (1995), C1-127.
- 13) Y.Kawaguchi and Y.Shirai: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **39** (2002), 1033.
- 14) D.Segers, F.Brabander, L.Dorikens-Vanpraet and M.Dorikens: *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Proc.*, **27** (1982), 129.
- 15) Y.-K.Park, J.T.Waber, M.Meshii, C.L.Snead, Jr. and C.G.Park: *Phys. Rev. B*, **34**, (1986), 823.
- 16) Y.Kamimura, T.Tsutsumi and E.Kuramoto: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **66** (1997), 3090.
- 17) W.Rudzinska, R.Pietrzak, M.Szuszkiewicz, J.Pajak, G.Bujnarowski and A.A.Kluza: *Phys. Scr.*, **71** (2005), 111.
- 18) H.F.M.Mohamed, J.Kwon, Y.-M.Kim and W.Kim: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **258** (2007), 429.
- 19) E.Hornbogen: *Acta Metall.*, **10** (1962), 525.
- 20) K.Osamura, H.Okuda, S.Ochiai, M.Takashima, K.Asano, M.Furushaka, K.Kishida and F.Kurosawa: *ISIJ Int.*, **34** (1994), 359.
- 21) Y.Nagai, T.Toyama, Z.Tang, K.Inoue, T.Chiba, M.Hasegawa, S.Hirosawa and T.Sato: *Phys. Rev. B*, **79** (2009), 201405.
- 22) Y.Nagai, M.Hasegawa, Z.Tang, A.Hempel, K.Yubuta, T.Shimamura, Y.Kawazoe, A.Kawai and F.Kano: *Phys. Rev. B*, **61** (2000), 6574.
- 23) Y.Nagai, Z.Tang, M.Hasegawa, T.Kanai and M.Saneyasu: *Phys. Rev. B*, **63** (2001), 134110.
- 24) T.Onitsuka, M.Takenaka, E.Kuramoto, Y.Nagai and M.Hasegawa: *Phys. Rev. B*, **65** (2001), 012204.
- 25) K.F.Canter and A.P.Mills, Jr.: *Can. J. Phys.*, **60** (1982), 551.
- 26) A.David, G.Kögel, P.Sperr and W.Triftshäuser: *Phys. Rev. Lett.*, **87** (2001), 067402.
- 27) P.J.Schultz, E.M.Gullikson and A.P.Mills, Jr.: *Phys. Rev. B*, **34** (1986), 442.
- 28) N.Oshima, R.Suzuki, T.Ohdaira, A.Kinomura, T.Narumi, A.Uedono and M.Fujinami: *Rad. Phys. Chem.*, **78** (2009), 1096.
- 29) T.Kekeci, K.Mimura and M.Isshiki: *Hydrometallurgy*, **63** (2002), 1.
- 30) M.Uchikoshi, K.Imai, K.Mimura and M.Isshiki: *J. Mater. Sci.*, **43** (2008), 5430.
- 31) K.Mimura, K.Saito and M.Isshiki: *J. Jpn. Inst. Met.*, **63** (1999), 1181.
- 32) J.Kumagai, S.Takaki, S.Suzuki and H.Kimura: *Mater. Sci. Eng. A*, **129** (1990), 207.
- 33) 金属データブック 改訂4版, 日本金属学会, 丸善, 東京, (2004), 20.