

Al-Zn-Mg 合金において形成されるナノクラスタの軟 X 線 XAFS 測定 Investigation of Nano-cluster Structure in Al-Zn-Mg Alloys by Using Soft X-ray XAFS

足立 大樹^a, 西出 創^a, 田中 芹奈^a
Hiroki Adachi^a, Sou Nishide^a, Serina Tanaka^a

^a兵庫県立大学
^aUniversity of Hyogo

Al-4Zn-1Mg 合金や Al-1Zn-4Mg 合金は溶体化急冷直後に大きな反磁性成分を示し、Al-4Zn-1Mg 合金では室温保持により急速に反磁性成分が消滅する。この反磁性成分を示す原因となる微細構造を調べるため、軟 X 線 XAFS 法により Zn-L, Mg-K XANES スペクトルを測定した。その結果、急冷直後に形成される Mg-rich クラスタが反磁性を示す原因であると推測され、Al-4Zn-1Mg 合金では室温保持によって Zn が多く含まれる GP zone に変化していったため反磁性成分が消失すると考えられる。

キーワード： Al-Zn-Mg 合金、反磁性、クラスタ、GP zone

背景と研究目的：

Al 合金は同素体が存在しないため、鉄鋼のような同素変態を利用した強化が出来ない。そのため、強度が必要な部材を作製するためには析出強化を利用することが多く、析出挙動をよく理解し、制御することが非常に重要である。Al-Zn-Mg 合金は超々ジュラルミンとも呼ばれており、航空機材料として使用されているが、これは溶体化処理後の 373~423K の人工時効によって準安定相である η'相が微細析出することによって高強度化されている。また、この合金は溶体化処理と人工時効の間に室温保持を行うと、人工時効時における強度上昇が顕著となる「室温時効の正の効果」が現れる。これは溶体化処理直後の過飽和固溶体から室温保持によって L1₀ 構造を有する GP zone が形成され、これが人工時効時における η'析出強化相の核生成サイトとなるためであると考えられてきた[1]。しかし、最近、申請者の共同研究者である Nishimura らは Al-Zn-Mg 合金を溶体化急冷した直後、GP zone 形成前に溶質クラスタが形成される可能性を示唆している[2]。

Nishimura らは Al-4%Zn-1%Mg (ZM41) 合金に溶体化処理後、急冷を施すと、大きな反磁性を示し、その反磁性成分は室温保持によって急速に減少することを発見した。一方、Al-1%Zn-4%Mg (ZM14) 合金では溶体化処理急冷後の反磁性成分の大きさは ZM41 合金よりも小さかったが、室温時効によりほとんど減少しなかった。Al と Mg は単体では常磁性、Zn は反磁性であるため、急冷直後に hcp 構造をとった Zn クラスタが形成されている可能性を考え、Al-4Zn 二元合金における磁性測定を行った。しかしながら、急冷直後においても反磁性成分が全く見られなかったため、Zn のみのクラスタではなく、Mg を含むことが反磁性発現の条件であると推測される。

前回 BL19B2 にて行った小角散乱測定 (課題番号 2019A1744) によって、ZM41 合金では急冷直後、室温保持 900 s において既に GP zone からの散乱がわずかにみられ、室温保持の進行に伴い GP zone からの散乱が大きくなることが明らかとなった。一方、ZM14 合金では急冷直後から室温保持を行っても GP zone からの散乱は観察されなかった。このことから、GP zone の形成とともに反磁性成分が減少したと考えられると同時に、反磁性が発現する原因となるクラスタは小角散乱では検出できないことも明らかとなった。以上のことから、本研究では、Spring-8 放射光を用いた軟 X 線 XAFS 測定を Mg-K 吸収端および Zn-L 吸収端において行うことによって、Al-Zn-Mg 合金における急冷直後に形成されるクラスタに関する情報を得ることを目的とした。

実験：

測定用試料である Al-4%Zn-1%Mg (ZM41)、Al-1%Zn-4%Mg (ZM14)、また、比較用として Al-0.5%Zn, Al-5%Zn, Al-0.5%Mg を鋳造した。これらの Al 合金を圧延や研磨によって 1 mm 厚さにした後、大気

炉にて 753 K, 3.6 ks の溶体化処理を行い、水焼き入れを行った。その後、ただちに BL27SU の試料ステージに取り付け、真空排気後、液体窒素で約 110 K まで冷却を行い、時効の進行を抑制しながら Mg-K 吸収端近傍、Zn-L 吸収端近傍の軟 X 線 XAFS 測定を行った。測定はシリコンドリフト検出器を使用し蛍光法にて行った。急冷後から冷却完了までの時間は約 600 s であった。また、室温で 432 ks 保持した試料についても同様に測定を行った。標準試料である純 Zn と純 Mg の測定は電子収量法を用いて行った。

結果および考察：

Fig.1 に Zn-L XANES スペクトルを示す。純 Zn のスペクトルは 1023 eV に鋭いピークが見られ、1027eV 付近にピークが見られる。一方、他の Al 合金ではこれらは見られないことから、Al 合金中には合金組成や室温保持条件に関わらず、hcp 構造をとった Zn の集合体があるわけではないことが明らかとなった。Al-0.5Zn 合金では室温保持によってスペクトルの変化はほとんど見られなかった。Zn の添加量が 0.5% と少ないため、Zn 原子は孤立した固溶原子として存在し続けているためであると考えられる。一方、Al-5Zn 合金のスペクトルは Al-0.5Zn 合金のスペクトルとは 1020-1045eV 付近の吸収量が大きく異なった。小角散乱測定結果から Al-5Zn 合金では急冷直後からスピノーダル分解が生じ、室温保持 900 s 後では GP zone の形成がほぼ終了していることが明らかとなっており、Al-5Zn のスペクトルは GP zone を形成時の Zn の存在形態に対応するスペクトルであると考えられる。ZM14 合金のスペクトルは室温保持時間にかかわらず Al-0.5Zn のスペクトルに近いことから、ZM14 合金において Zn 原子はほぼ孤立して固溶していると予想される。また、432 ks 室温保持を行った ZM41 合金のスペクトルは Al-5Zn のスペクトルに近いことから GP zone の形成が終了していると考えられる。600s 室温保持を行った ZM41 では 1020-1045eV 付近の吸収強度が 432 ks 室温保持材とは異なるため、GP zone 形成初期と後期では Zn 原子周囲の環境が異なることが示唆される。その一方で、Al 合金では Zn-L 吸収端エネルギーにも変化がなく、吸収強度には変化があるものの、全ての条件で 1032 eV 付近にブロードなピークが見られるなど、大まかな傾向には違いがない。これは、Zn 原子が固溶しているにせよ、GP zone 内に含まれるにせよ、前者は fcc 構造、後者は fcc 構造に準ずる規則構造、の一格子点に Zn 原子が存在し、最近接原子位置には Al 原子が多く、原子間距離は大きな変化ないためではないかと推測される。

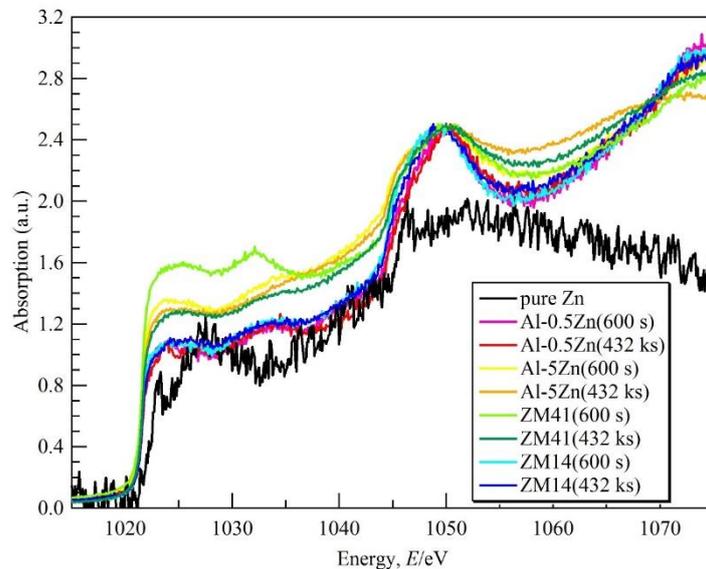


Fig.1 ZM41 合金と ZM14 合金の Zn-L XANES スペクトルと、その室温保持時間変化

Fig.2 に Mg-L XANES スペクトルを示す。純 Mg の吸収端エネルギーよりも他の Al 合金における吸収端エネルギーは 1 eV ほど高く、Mg 原子の存在状態が異なることが示唆される。Mg 原子が固溶していると予想される Al-0.5Mg 合金では、1305 eV 付近に観測される肩部は低く、ZM14 合金では肩が高い。さらに、1325-1340 eV 付近の形状も異なっていることから、ZM14 合金中の Mg 原子は固溶原子として存在しておらず、ZM14 合金では室温保持時間によってスペクトルに大きな変化がないこと

から ZM14 合金における Mg 原子の存在形態は室温保持によって変化しないと考えられる。次に、600 s 室温保持した ZM41 合金では ZM14 合金と比較して 1310 -1320 eV 付近の吸収強度に違いはあるが、吸収端エネルギー、1309, 1315, 1318 eV にピークを示すこと、肩部の高さが同程度であり、1325-1340 eV 付近の形状も近い。このことから ZM41 合金の短時間時効側では Mg 原子の存在状態は ZM14 合金におけるそれと近いのではないかと推測される。432 ks 室温保持を行った ZM41 合金では吸収端エネルギー、1309, 1315, 1318 eV にピークを示すこと、肩部の高さは 600 s 室温保持材と同じであるが、1325-1340 eV 付近の形状が全く異なっている。このことから、Mg 原子の存在形態が室温保持によって変化したと考えられる。

以上のことから、ZM14 合金では室温保持時間に関わらず Zn 原子は固溶原子として存在しており、Mg 原子は固溶原子として存在せず、Mg 原子が主体となって構成された Mg-rich クラスタとして存在しているのではないかと考えられる。Al 原子と Mg 原子の原子番号が隣接しているため、電子密度差によってコントラストが生じる小角散乱法では Mg-rich クラスタは検知できず、課題番号 2019A1744 の測定結果とも整合性がある。また、ZM41 合金では、室温保持 600 s では ZM14 合金において存在した Mg-rich クラスタに近いものが形成されており、室温保持が進行すると、Zn, Mg をともにも含んだ GP zone に変化するのではないかと考えられる。ZM41 合金の急冷直後と ZM14 合金において大きな反磁性成分を示すことから、これらに共通して存在する Mg-rich クラスタが反磁性の起源であることが示唆される。

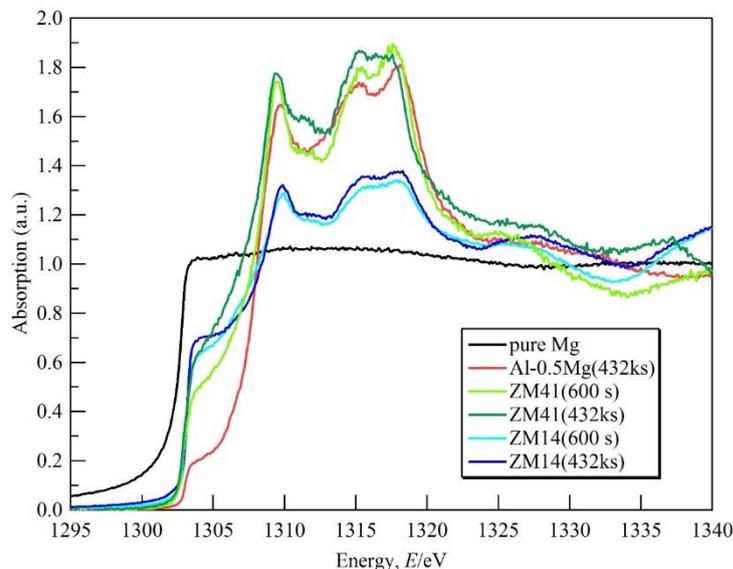


Fig.2 ZM41 合金と ZM14 合金の Mg-L XANES スペクトルと、その室温保持時間変化

今後の課題：

今回の実験から、Al 合金中に形成される Mg-rich クラスタが反磁性の起源ではないかと推測された。合金組成や室温保持条件によって Fig.2 の 1325-1340 eV 付近の形状が異なっていることから、EXAFS 領域において顕著な差が観察され、Mg-rich クラスタの構造が特定できることが期待される。

参考文献：

- [1] N. Ryum, *Z. Metallk.*, **66**, 344(1975).
- [2] K.Nishimura et al., *J. Alloy. Compd.*, **774**, 405 (2019).