

# XAFS 測定を用いた Al-Mg-Si 合金中におけるクラスタ形成挙動に Sn が及ぼす影響の調査

## Investigation into the Effect of Sn Addition on Clustering Behavior in Al-Mg-Si Alloy by XAFS Analysis

田中 芹奈<sup>a</sup>, 足立 大樹<sup>b</sup>  
Serina Tanaka<sup>a</sup>, Hiroki Adachi<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 兵庫県立大学大学院生, <sup>b</sup> 兵庫県立大学  
<sup>a</sup> Graduate student, University of HYOGO, <sup>b</sup> University of HYOGO

Al-Mg-Si 合金は、溶体化処理後の自然時効中にクラスタ 1 が形成され、のちの人工時効で時効硬化量が減少する。この改善策として、Sn の微量添加が提案されているが、クラスタ 1 の形成に伴う Sn の挙動は未解明である。本研究では、Sn K 吸収端近傍の XAFS 測定を行うことにより、クラスタ 1 の形成過程に及ぼす Sn の影響を調査した。その結果、Sn 原子は Mg, Si 原子よりも優先的に空孔と結合し、Mg-空孔対の形成を妨げることで、クラスタ 1 の形成を抑制することが明らかとなった。

キーワード： Al 合金、自動車用構造材料、クラスタ、XAFS

### 背景と研究目的：

近年、省エネルギーの観点から自動車のボディパネルの軽量化が求められており、特に強度と加工性のバランスに優れた Al-Mg-Si 合金の適用が注目されている。本合金は析出強化型合金であり、溶体化処理後、直ちに 170°C 時効を施すと、強化相である  $\beta''$  相が析出し硬度が著しく増大する。しかし、ボディパネルの製造工程では、Al 会社で溶体化処理を施した後、自動車会社でプレス成形および焼付塗装熱処理(170°C)を施すまでに材料が一定期間室温で放置される。この室温放置(NA)により、焼付塗装熱処理時に時効硬化量が著しく減少する「二段時効負の効果」が生じる。一方で、溶体化処理後直ちに 80°C で予備時効(RA)を施すと、後の 170°C 時効で硬度が著しく増大する「二段時効正の効果」が生じる。

過去の 3 次元アトムプローブ(3DAP)測定および TEM 観察の結果より、 $\beta''$  相は Si 原子と Mg 原子から構成され、また NA と RA により、後の 170°C 時効時に形成される  $\beta''$  相の析出量が異なった。さらに DSC 測定結果より、室温および 80°C 付近に  $\beta''$  相の前駆構造を表す 2 つの発熱ピークが現れ、それぞれクラスタ 1, クラスタ 2 と呼称し、クラスタ 1 が  $\beta''$  相の析出を阻害し、一方でクラスタ 2 が  $\beta''$  相の析出を促進することが提案された[1]。

本合金は実用上、輸送等で室温に保管されることは不可避であるため、実用化を推進するためには NA 中でクラスタ 1 の形成を抑制し、クラスタ 2 の形成を促進させることが求められる。しかし、クラスタ 1, 2 の構造の違いやその形成過程、なぜクラスタ 1 が  $\beta''$  相の析出を阻害しクラスタ 2 は促進させるのか未解明である。この理由として、1) クラスタは直径数 nm 以下の溶質原子や空孔による微細な集合体であり、母相とは明確に異なる構造を有さず確たる長距離規則性を有さないため、X 線回折法や TEM 観察による構造解析は不可能であること、2) Al, Si, Mg の原子番号が隣接し母相とクラスタ間の電子密度差が小さいため、小角散乱測定は困難であることが挙げられる。

二段時効負の効果を抑制する方法の一つに、空孔と相互作用が強い元素を微量添加することが提案されており、第一原理計算による計算結果から、Sn と空孔(Va)の引力相互作用が特に強いことが報告されている[2]。そこで著者らは前回、Sn を 0.04 mass% 微量添加した本合金の室温時効に伴うクラスタ構造解析の調査を目的とし、BL27SU にて軟 X 線 XAFS 測定を行った[3]。その結果、室温時効に伴い Mg K, Si K 吸収端の XANES プロファイルが変化することが明らかとなった。しかし、クラスタの成長に伴う Sn 周りの局所構造の変化は明らかになっていない。よって本研究で

は、Sn K 吸収端の XAFS 測定を行い、クラスタ形成に伴う Sn の挙動を明らかにすることを目的とした。

#### 実験：

試料は Al-0.95Si-0.56Mg-0.04Sn (mass%) 合金を用い、圧延や研磨によって厚さ 1 mm, 10 mm 角程度の板状に切り出した。大気炉にて 823 K, 0.6 ks 溶体化処理を行い、水焼入れを行った。その後、直ちに BL14B2 の試料ステージに取り付け、室温にて時効時間 5 時間まで QXAFS 測定を行った。一方で時効時間が 5-10 時間までは、予め時効を行った試料を準備し、室温にて XAFS 測定を間歇的に行った。なお、測定領域は Sn K 吸収端近傍、モノクロ結晶面は Si(311)、測定方法は蛍光法、検出器は Ge-19SSD を用いた。また、参照試料として Sn foil (純 Sn), SnO, SnO<sub>2</sub> を用いた。

#### 結果および考察：

Sn K 吸収端近傍の XANES スペクトルを Fig.1 に示す。Sn foil の吸収端が SnO よりもわずかに高エネルギー側に存在するが、これは測定に用いた Sn foil の表面が酸化していたためと示唆される。参考文献[4]より Sn foil と SnO の吸収端が大きく変化しないことを考慮すると、試料の Sn K 吸収端は Sn foil よりも低エネルギー側に存在すると判断できる。よって、Al-Mg-Si 合金中の Sn は負の価数を有し、純 Sn よりも価電子密度が増加することが明らかとなった。また、室温での時効時間の進行に伴い、試料の XANES スペクトルの形状は大きく変化しなかったが、一方で吸収端は、時効時間 0.6 ks から 36 ks の間に 0.6 eV 低エネルギー側へシフトした。これより、本合金中の Sn 原子は、室温時効時間が 0.6 ks 以降では時効の進行に伴い価電子密度がわずかに増加する傾向が示された。吸収端エネルギーシフトの原因を考察するため、密度汎関数理論による第一原理計算を用いて、Al 母相中に配置された Sn 原子の第一近接原子位置に Al 原子, Si 原子, Mg 原子, 空孔(Va)を置換した時、および純 Sn 中の Sn 原子の価電子密度変化をそれぞれ計算した。その結果を Fig.2 に示す。横軸は中心原子から第一近接原子方向への距離、縦軸は価電子密度変化を表す。また、図中の縦線(X=1.5)は中心原子から第一近接原子間の半分の距離を表し、図中の矢印で示す領域を Sn 原子の価電子密度とした。Fig.2 より、第一近接原子が空孔の場合、他の原子と比較して Sn 原子が有する価電子密度が大幅に増加した。よって、本合金中の Sn は、空孔と結合状態であることが明らかとなり、時効の進行に伴い Sn 原子と空孔との結合割合が増加することが明白となった。

前回の実験結果[5]より、Sn 無添加合金の Si K, Mg K 吸収端エネルギーは NA 時間の進行に伴い高または低エネルギー側へシフトする 4 つのステージが存在したことから、クラスタ 1 の形成過程は 4 段階のステージ (ステージ I, II, III, IV) から成り、XANES 計算結果との比較により、ステージ I では Mg, Si 原子に空孔が結合したクラスタが形成され、ステージ II ではクラスタからの空孔の脱離が生じ、ステージ III では Mg-Va 対がクラスタへ参加し、ステージ IV ではクラスタの粗大化が生じることが明らかとなった。さらに前回の XAFS 測定結果[3]より、Sn の微量添加により Mg-Va 対の形成が遅滞されることでクラスタ 1 の成長が阻害されることが示唆され、この原因として 1)Sn 原子が空孔と結合する、2)Sn 原子が Mg 原子と結合することが考えられた。

Fig.3 に Al 母相中の Si-Mg 対, Mg-Va 対, Sn-Mg 対, Si-Va 対, Sn-Si 対, Sn-Va 対それぞれの形成エネルギーの計算結果を示す[6, 7]。形成エネルギーは各クラスタモデルの構造最適化より得たトータルエネルギーの値から求めた。系のトータルエネルギーは安定化するほど負の値が大きくなることから[8]、形成エネルギーも同様に負の値が大きくなるほどクラスタが安定化すると判断した。Sn-Va 対の形成エネルギーは-0.51 eV と、Si-Va 対 (-0.30 eV) と Mg-Va 対 (-0.05 eV) の形成エネルギーの値と比較して極めて小さいことが明らかとなった。よって、Sn 原子は Mg 原子や Si 原子よりも優先的に空孔と結合し、さらに Mg-Va 対よりも Si-Va 対の方が安定であることから、Sn 原子は Mg 原子と結合した空孔を優先的にトラップすることが明らかとなった。また、Fig.2, 3 より Sn 原子は Mg 原子よりも空孔と結合しやすく、Sn-Mg 対よりも Sn-Va 対の形成割合の方が高いことが明確となった。

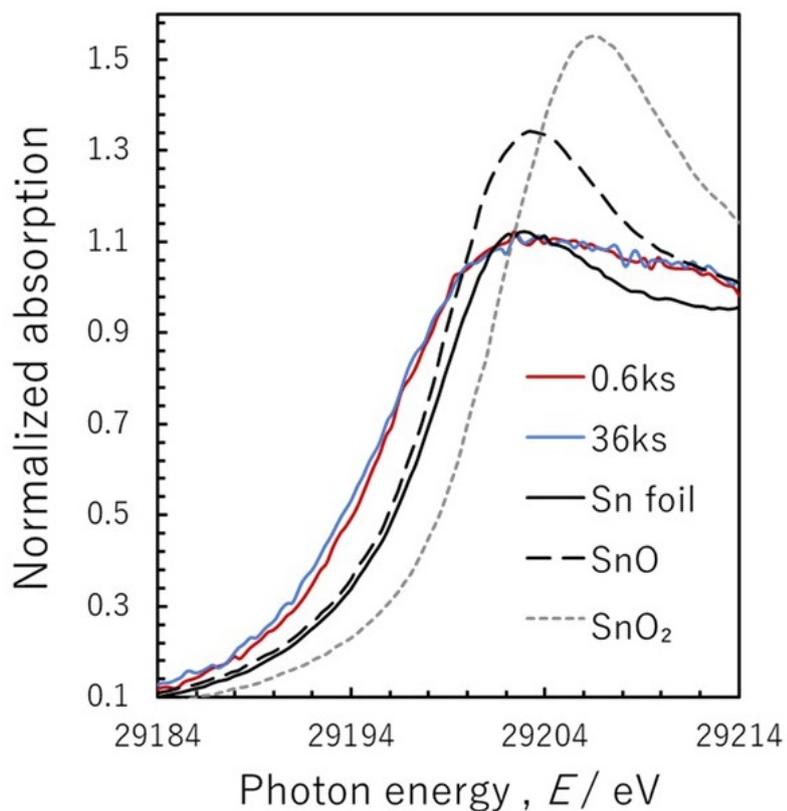


Fig.1 Magnified XANES spectra near Sn-K edge of Sn added Al-Mg-Si alloys and the reference samples for NA times from 0.6ks to 36ks.

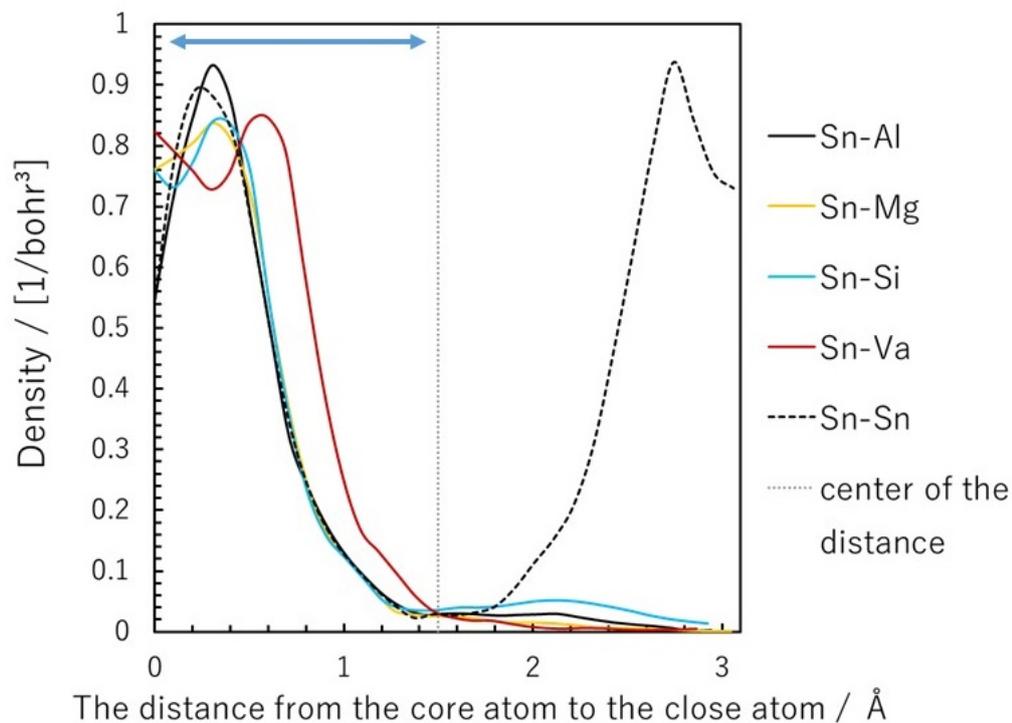


Fig.2 Change in valence electron density from the core atom to the nearest atom for central Sn atom. The area of the blue arrow shows valence electron density that Sn atom has.

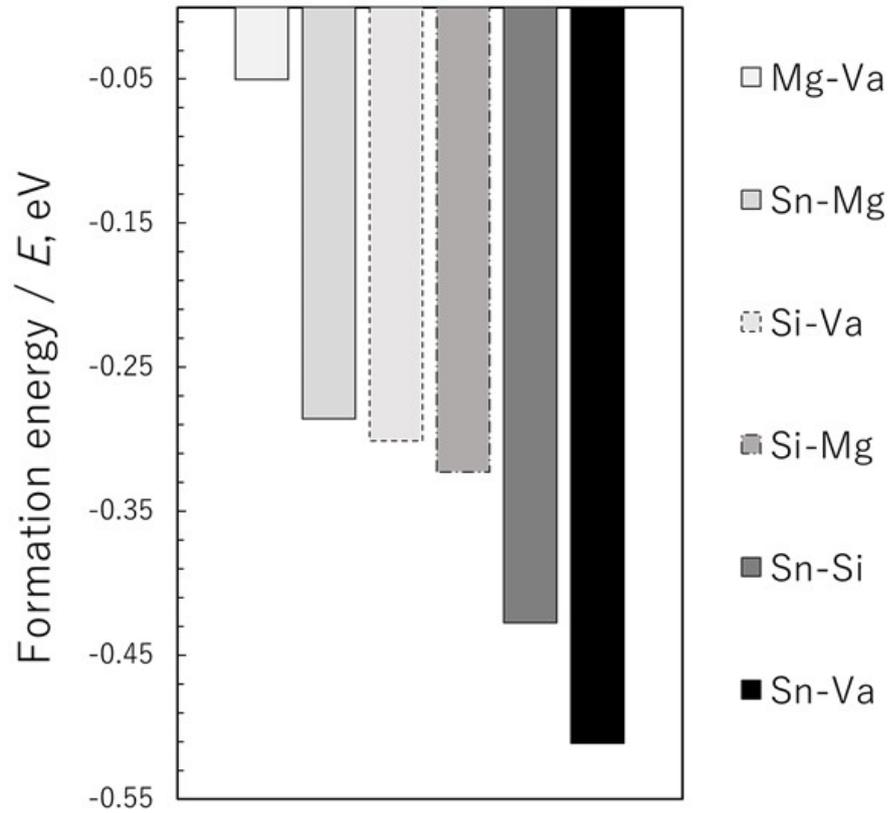


Fig.3 The formation energy of Mg-Va, Sn-Mg, Si-Va, Si-Mg, Sn-Si and Sn-Va pairs.

#### 参考文献

- [1] 里 達雄 : 軽金属, **56**, 592–601 (2006)
- [2] 廣澤 涉一 他、軽金属, **56**, 621–628 (2006)
- [3] 課題番号 2019A1613
- [4] 光ビームプラットフォーム XAFS&HAXPES スペクトルデータ集
- [5] 課題番号 2017B1772, 2018A1539
- [6] C. Wolverton : *Acta Mater.*, **55**, 5867–5872 (2007)
- [7] N. Hirayama et al., : *SCIENCE AND TECHNOLOGY OF ADVANCED MATERIALS*, **20**, 160–172 (2019)
- [8] D. S. ショール, J. A. ステッケル 共著, 佐々木泰造, 末原 茂 共訳 : 密度汎関数理論入門 理論とその応用, (2018)