

軟 X 線 XAFS を用いた Al-Mg-Si 合金における
Mg/Si 比によるナノクラスター構造変化の測定
Soft X-ray XAFS Measurement of the Change in Nano-cluster Structure
by Mg/Si Ratio in Al-Mg-Si Alloys

山本 裕介^a, 中西 英貴^a, 足立 大樹^b
Yusuke Yamamoto^a, Hidetaka Nakanishi^a, Hiroki Adachi^b

^a(株)UACJ, ^b兵庫県立大学
^aUACJ Corporation, ^bUniversity of Hyogo

Al-Mg-Si 系合金では、溶体化処理後にクラスター1 が形成されると人工時効時の硬化特性に負の効果が生じ、クラスター2 が形成されると正の効果が生じる。これらナノクラスターの局所構造の違いを調べることを目的として、冷却ステージを用いて Mg、Si の軟 X 線 XAFS 測定を行った。EXAFS スペクトルから計算した動径構造関数において、各時効条件の試料を比較した結果、クラスター1 は Mg-Si クラスターであると考えられ、試料の Mg/Si 比変化により第一配位距離が大きく変化することが明らかとなった。

キーワード： Al-Mg-Si 系合金、ナノクラスター、軟 X 線、XAFS

背景と研究目的：

近年、CO₂ 排出量削減に伴う自動車の燃費向上の要求があり、鉄鋼材料から Al 合金への置換による車体重量の軽量化が図られている。Al-Mg-Si 合金は自動車用ボディシート材として検討されているが、二段時効の負の効果が問題となっている。これは、溶体化処理から 170°C 時効までの間に室温下にさらされることによって時効硬化量が大きく減少する現象であり[1]、室温保持により形成されるクラスター1 が 170°C 時効で析出する β'' 強化相の形成を阻害するためであると考えられている。一方、溶体化処理後直ちに 70°C 時効を施すことにより形成されるクラスター2 は β'' 相析出を促進する効果があると考えられている[2]。しかしながら、これらのナノクラスターは電子顕微鏡により観察出来ず、また、Mg、Al、Si の原子番号が連続しているため、小角散乱によっても検知することが出来ない。そのため、ナノクラスターの構造や組成的な違いや、何故、β'' 相の析出を阻害もしくは促進するのかについても十分に明らかになっていない。そこで当研究グループではクラスター1、2 の局所構造の違いを調べることを目的として、軟 X 線 XAFS 測定を BL27SU にて部分蛍光収量法を用いて行ってきた。課題番号 2012A1137 における実験では Al 合金では室温における原子振動幅が大きく、明瞭な EXAFS 振動が得られなかったため、次の実験(課題番号 2012B1164)では液体窒素冷却ステージを用いて原子振動を抑制しながら実験を行った。その結果、Mg-K 吸収端近傍の XAFS スペクトルを得ることが出来たが、真空チャンバー内にわずかに残存していた水分子が液体窒素冷却によって試料表面に吸着したことにより発生した強い散乱が検出器に入り、Si-K 吸収端近傍の XAFS スペクトルは得ることが出来なかった。よって、本実験では引き続き液体窒素冷却ステージを使用し、かつ、表面の水分子からの散乱が入らない角度に検出器を設置することによって、Si-K 吸収端近傍の XAFS スペクトルを得ることを試みた。また、試料の Mg/Si 比の違いによるクラスターの局所構造に変化があるかについても調べた。

実験：

5N-Al、99.5%Mg、99.0%Si 地金を使用し、Al-0.95Mg-0.55Si(wt.%)を鋳造した(bal 材)。また、試料の Mg/Si 比の影響を調べるため、Al-0.75Mg-0.75Si(exSi1 材)、Al-1.0Si-0.6Mg(exSi2 材)、Al-0.3Si-1.1Mg(exMg 材)を作製した。これらを厚さ 1 mm まで圧延した後、大気炉で 550°C-10 min の溶体化処理を行い、水中に急冷した(as-Q 材)。溶体化処理後、室温にて 30 日保持し、クラスター1 を形成させた試料(RT 材)、溶体化処理後、70°C-1h 時効によりクラスター2 を形成させた試料(70°C 材)、溶体化処理後、170°C-20 min 時効により β'' 相を析出させた試料(170°C 材)を測定試料

として用意した。これらの試料について液体窒素冷却ステージを用いて Si と Mg-K 吸収端近傍における XAFS 測定を蛍光法により行った。Si-K 吸収端と Mg-K 吸収端のエネルギーはそれぞれ 1.838 keV と 1.303 keV である。

結果および考察：

部分蛍光収量法により、励起光エネルギーと蛍光 X 線エネルギーの二次元蛍光 X 線スペクトルから Mg、Si の蛍光 X 線成分を切り出すことで Mg、Si の XAFS スペクトルを得ることが出来た。Fig.1、Fig.2 に bal 材(AI-0.95Mg-0.55Si)の規格化した XAFS スペクトルを示す。

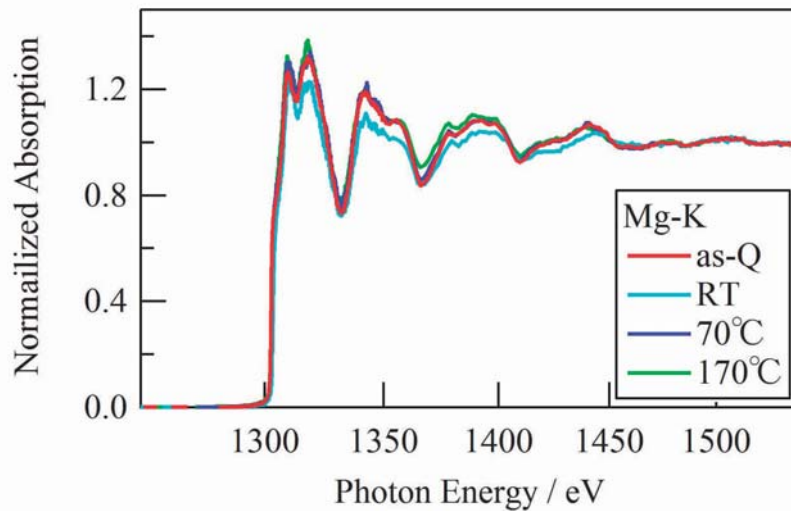


Fig.1. bal 材(AI-0.95Mg-0.55Si)の Mg-K 吸収端近傍における XAFS スペクトル

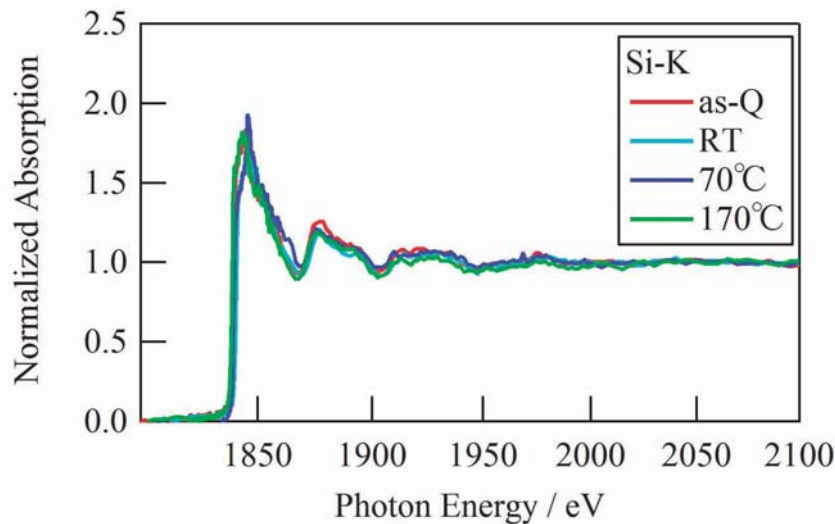


Fig.2. bal 材(AI-0.95Mg-0.55Si)の Si-K 吸収端近傍における XAFS スペクトル

bal 材(AI-0.95Mg-0.55Si)の $k^3\chi(k)$ スペクトルの $k=2\sim 6.3 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲をフーリエ変換することによって得られた動径構造関数(RSF)を Fig.3、Fig.4 に示す。

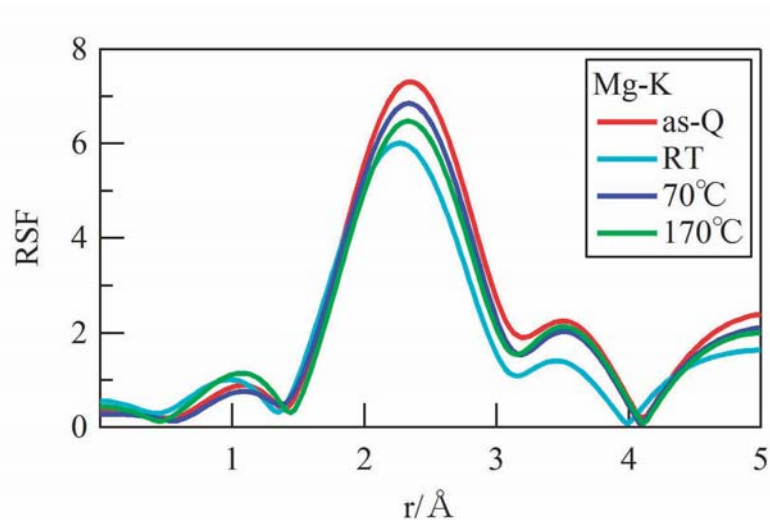


Fig.3. XAFS スペクトルから計算した bal 材(Al-0.95Mg-0.55Si)の Mg 動径分布関数

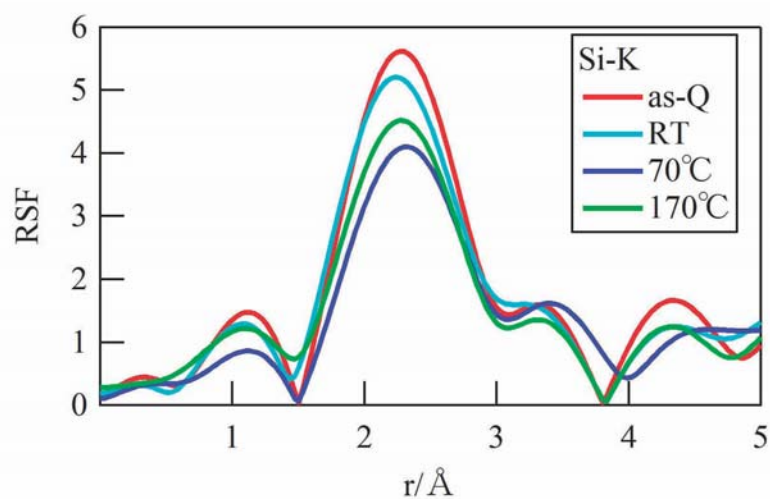


Fig.4. XAFS スペクトルから計算した bal 材(Al-0.95Mg-0.55Si)の Si 動径分布関数

Table 1、Table 2 に Mg 及び Si の動径分布関数から取り出した第一配位距離を示す。as-Q 材では添加 Mg、Si 原子は fcc 構造の Al 合金中に溶質元素として存在し、周囲にはほとんど Al 原子が配位していると考えられる。よって bal 材における、fcc 構造をモデルとして第一配位距離を求めたところ、Mg と Si 原子周りの配位距離はそれぞれ 2.858、2.825 Å であった。RT 材では Mg と Si 原子周りの第一配位距離はそれぞれ 2.802、2.791 Å となったことから、第一配位距離が溶質原子状態の時よりも短くなっており、クラスター1には Si と Mg の両方が含まれていることが分かった。一方、70°C 材、170°C 材ではそれぞれ第一配位距離は 2.857、2.828 Å および 2.852、2.823 Å であり、溶質原子状態と第一配位距離はあまり変わらなかった。170°C 材で析出している β''相において第一配位は fcc 構造の Al 格子から Mg や Si 原子位置がわずかにシフトした構造であると報告されている[3]ことから、170°C 材において第一配位距離があまり変化していないのは妥当であると考えられる。

次に、Si を過剰添加した exSi1 材と exSi2 材では、RT 材における Si 原子の第一配位距離はそれぞれ 2.810、2.805 Å となり、Si は Al や Mg よりも原子半径が小さいにも関わらず、Si の過剰添加により bal 材よりも第一配位距離はやや増加した。また、70°C 材における Si 原子の第一配位距離はそれぞれ 2.815、2.809 Å となり、Mg/Si 比の低下により第一配位距離はやや減少した。一方、Mg を過剰添加した exMg 材では RT 材と 70°C 材における Mg 原子の第一配位距離はそれぞれ 2.877、2.868 Å といずれも増加し、特に RT 材における増加が顕著であった。

Table 1. Mg の動径分布関数から取り出した Mg 原子周りの第一配位距離(Å)

Heat treatment conditions	bal	exMg
	0.95Mg-0.55Si	0.3Si-1.1Mg
as-Q	2.858	-
RT	2.802	2.877
70°C	2.857	2.868
170°C	2.852	-

Table 2. Si の動径分布関数から取り出した Si 原子周りの第一配位距離(Å)

Heat treatment conditions	bal	exSi1	exSi2
	0.95Mg-0.55Si	0.75Mg-0.75Si	1.0Si-0.6Mg
as-Q	2.825	-	-
RT	2.791	2.810	2.805
70°C	2.828	2.815	2.809
170°C	2.823	-	-

今後の課題：

今回、冷却ステージを使用し、検出器の設置場所を検討することにより、Si-K、Mg-K 吸収端近傍の XAFS スペクトルを得ることが出来た。その結果、Al-0.95Mg-0.55Si 合金において、2種類のクラスターの第一配位距離に違いがあり、クラスター1にはMgとSiを両方含むことが分かった。また、クラスターの局所構造は試料のMg/Si比により変化し、特にクラスター1において変化が顕著であることが明らかとなった。また、今後の課題として、Si、Mg添加量の少ない試料ではそれぞれSi-K、Mg-K吸収端近傍におけるXAFSプロファイルの統計精度が悪かったため、測定時間の増加などによる改善が必要である。

参考文献：

- [1] 前口貴治、山田健太郎、里達夫、日本金属学会誌、**66**, pp127-130, (2002).
- [2] 山田健太郎、里達夫、神尾彰彦、軽金属、**51**, pp215-221, (2001).
- [3] C.D. Marioara et al., *Acta mater.*, **49**, pp321-328, (2001).