

2012B1164

BL27SU

軟 X 線 XAFS を用いた Al-Mg-Si 系合金中に形成される  
ナノクラスタの局所構造解析  
Analysis on Nanocluster Structure of Al-Mg-Si Alloy  
by XAFS Measurement

山本 裕介<sup>a</sup>, 足立 大樹<sup>b</sup>  
Yusuke Yamamoto<sup>a</sup>, Hiroki Adachi<sup>b</sup>

<sup>a</sup>株式会社 UACJ, <sup>b</sup>兵庫県立大学  
<sup>a</sup>UACJ Corporation, <sup>b</sup>University of Hyogo

Al-Mg-Si 系合金では、溶体化処理後にクラスタ 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 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の局所構造の違いを調べることを目的として、Mg, Si の XAFS 測定を行い、Mg の 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。その結果、クラスタ 1 は Mg-Si クラスタであると考えられるのに対し、クラスタ 2 は Si クラスタであると考えられる。

キーワード： Al-Mg-Si 系合金、ナノクラスタ、軟 X 線、XAFS

背景と研究目的：

現在、自動車用ボディーシート材料として主に鉄鋼材料が使用されているが、CO<sub>2</sub>排出量削減に伴う燃費向上の要求により、車体重量の軽量化を目的として Al-Mg-Si 系合金への置換が進んでいる。この合金は析出強化型合金であり、溶体化処理後、直ちに 170°C の時効を施すことにより、β'' 相の析出による硬化が最大となる。しかしながら、製造工程において溶体化処理後から 170°C で時効するまでの間に室温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という「二段時効の負の効果」が生じることが実用上の大きな問題となっている<sup>[1]</sup>。これは、室温保持時にクラスタ 1 が形成され、170°C 時効時に β'' 相が析出しづらくなるためであると考えられている。

一方、溶体化処理後に直ちに 70°C の時効を施すと、前駆体としてクラスタ 2 が形成され、それが核生成サイトとなり β'' 相が析出すると考えられている<sup>[2]</sup>。しかしながら、どの溶質元素から成るクラスタであるのか明確ではなく、クラスタ 1, 2 の構造に至っては全く分かっていない。また、それらが β'' 相の析出をそれぞれ、なぜ阻害もしくは促進するのかについても明らかになっていない。そこで当研究グループでは前回、クラスタ 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 にて行った (課題番号：2012A1137)。しかしながら、統計精度の良い XAFS スペクトルが得られず、局所構造の解明には至らなかった。この原因として、アルミニウム合金は室温では原子振動が大きいことため EXAFS 振動が弱くなることが原因として考えられた。よって、本実験では冷却ステージの使用により改善し、クラスタ 1, 2 と β'' 相との局所構造解析の違い、及び時効に伴う変化を調べることを目的として軟 X 線 XAFS 測定を行った。

実験：

5N-Al、99.5%Mg、99.0%Si 地金を使用し、Al-0.55Mg-1.0Si(wt.%) を鋳造した。これを厚さ 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 1 を形成させた試料 (RT 材)、70°C-1 h 時効によりクラスタ 2 を形成させた試料 (70°C 材)、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により冷却可能な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 1.303 keV と 1.838 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 の蛍光 X 線成分を切り出すことで Mg の XAFS スペクトルを得ることができた。Fig.1 に規格化した XAFS スペクトルを示す。

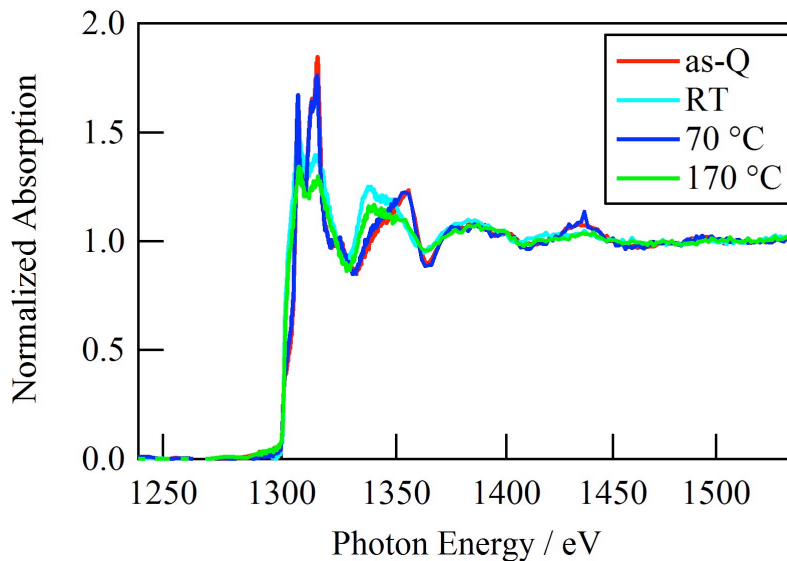


Fig.1. Mg K-edge XAFS spectra of as-Q, RT, 70°C, 170°C aged alloys.

一方、Si の蛍光 X 線成分に別の強い散乱が重なってしまったため、Si の蛍光 X 線成分のみを切り出すことができず、解析可能な Si の XAFS スペクトルを得ることができなかった。この強い散乱は励起光エネルギーの変化によって観察されたエネルギーが変化したことから、特定の元素からの蛍光 X 線ではないと考えられる。また、室温で測定した試料ではこの散乱は全く観察されず、液体窒素で冷却した試料のみで観察されたことから、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による冷却によって試料表面に吸着したことにより発生した散乱ではないかと予想される。Al, Mg, Si 以外に O の蛍光 X 線成分が観察されたこともこの予想を裏付けている。

Fig.2 に Mg の EXAFS  $\chi(k)$  スペクトルを示す。また、 $\chi(k)$  スペクトルの  $k=2\sim 6 \text{ \AA}^{-1}$  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を Fig.3 に示す。as-Q 材と 70°C 材、及び RT 材と 170°C 材の動径構造関数も非常に似通っており、これらの試料における Mg 原子周りの局所構造はそれぞれ似ていると予想される。as-Q 材では添加 Mg 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、fcc 構造をモデルとして第一配位距離を求めたところ、Mg-Al 配位距離は  $2.97 \text{ \AA}$  であった。また、動径構造関数が非常に似ている 70°C 材においても同様のモデルで第一配位距離を求めたところ、 $2.95 \text{ \AA}$  であった。as-Q 材の第一配位距離とほぼ同程度であることから、70°C 材においても Mg 原子の周りにはほとんど Al 原子が配位しており、70°C 時効により形成されたクラスター 2 は Mg が参加したクラスターではない、つまり Si クラスターであると考えられる。

170°C 材で析出している  $\beta''$  相は fcc 構造の Al 格子から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<sup>[3]</sup>。よって、fcc 構造モデルを基に第一配位距離を求めたところ、 $2.84 \text{ \AA}$  であった。また、170°C 材と動径構造関数が似ている RT 材においても同様の構造モデルで解析すると、第一配位距離は  $2.88 \text{ \AA}$  であった。原子半径は Mg が最も大きく、Al, Si の順番に小さくなるため、as-Q 材の Mg-Al 配位距離よりも小さいことから Mg 周りの一部には Al ではなく Si が配位していると考えられる。つまり、RT 時効により形成されるクラスター 1 は Mg-Si クラスターであると考えられる。

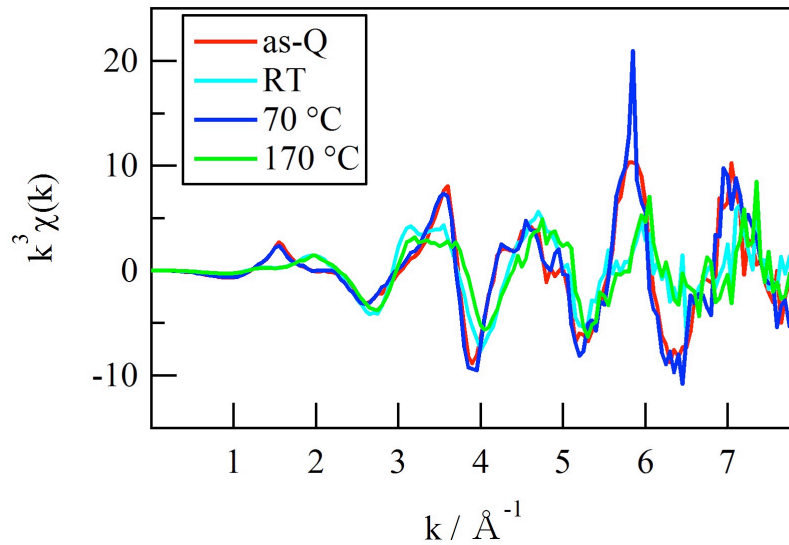
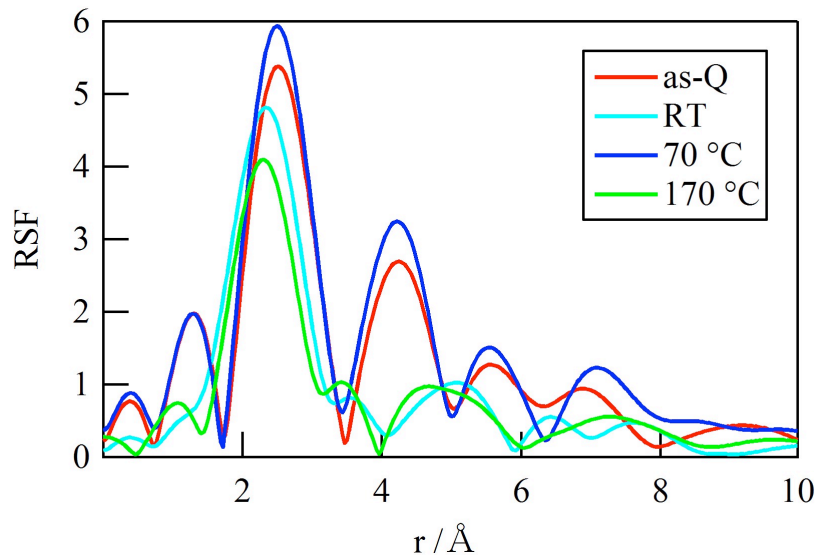
Fig.2. EXAFS  $\chi(k)$  spectra of as-Q, RT, 70°C, 170°C aged alloys.

Fig.3. Radial Structure Function of as-Q, RT, 70°C, 170°C aged alloys.

部分蛍光収量法では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 線スペクトルから該当する元素の蛍光 X 線成分を切り出すことで XAFS スペクトルが得られることが知られている。しかしながら、以下の理由により解析可能な Si の XAFS スペクトルを得ることができなかった。

液体窒素を用いて冷却した as-Q 試料と 70°C 試料では、Si の蛍光 X 線成分に別の強い散乱が重なってしまったため、Si の蛍光 X 線成分のみを切り出すことが不可能であった。この強い散乱は励起光エネルギーが高い時は Si の蛍光 X 線成分よりもやや高エネルギー側で観察されたが、励起光エネルギーが下がるにつれてこの強い散乱のエネルギーも減少し、Si の蛍光 X 線成分と重なりはじめ、Si-K 吸収端近傍では完全に重なっていた。この散乱は励起光エネルギーの変化によって観察されるエネルギーが変化することから、特定の元素からの蛍光 X 線ではないと考えられる。

また、液体窒素で冷却した試料のみで酸素の蛍光 X 線成分が観察された。室温で測定した試料ではこの散乱は全く見られず、液体窒素で冷却した試料のみで観察されること、また真空チャンバー中で測定していることから、測定中に酸化膜が試料表面に形成されたことは考えづらく、この散乱は液体窒素による冷却により真空チャンバー内にわずかに残っていた水分子が試料表面に

吸着したことにより発生した散乱ではないかと予想される。よって、この散乱の影響を取り除くためには、液体窒素で冷却しつつ、ターボ分子ポンプを用いて真空チャンバー内の真空度を上げ、試料表面に水分子は吸着しないようにすることが必要であると考えられる。

また、BL27SU では Si 吸収端近傍の入射フラックスが Mg 吸収端近傍の入射フラックスよりも小さいため、観察される Si の蛍光 X 線強度は Mg の蛍光 X 線強度よりもかなり小さかった。解析可能な強い EXAFS 振動強度を得るためには、Mg の XAFS スペクトルを得る条件よりも測定時間を長くすることが必要であると考えられる。

#### 今後の課題：

今回、2 種類のクラスタに違いがあり、それぞれ Si クラスタと Mg-Si クラスタであろうことが明らかにできたが、より詳細なクラスタの局所構造や、熱処理に伴う構造変化を追うためには、さらなる実験データの質の向上が必要である。そのためには、外乱因子である試料表面に吸着した水分子からの散乱の除去が必要であり、真空チャンバー内の真空度の向上、もしくは、蛍光 X 線検出器に水分子からの散乱が入らないような検出器と試料の配置を検討することが必要であると考えられる。

#### 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**, 127-130(2002).
- [2] 山田健太郎, 里達夫, 神尾彰彦：軽金属, **51**, 215-221(2001).
- [3] C.D. Marioara, S.J. Andersen, J.Jansen and H.W. Zandbergen : *Acta mater.*, **49**, 321-328(2001).

©JASRI

---

(Received: April 18, 2013; Early edition: April 25, 2014; Accepted: July 3, 2014;  
Published: July 10, 2014)