

「軟 X 線 XAFS を用いた Al 合金中のナノクラスター構造解析手法の開発」

兵庫県立大学大学院工学研究科

足立 大樹

## 1 研究の背景と目的

Al-Mg-Si 合金は強度と加工性の良好なバランスを有するアルミニウム合金であるため、鋼板に替わる自動車用外板用の材料(ボディーシート材)として期待されている。Al-Mg-Si 合金は時効硬化型合金であり、溶体化処理を施した後、「直ちに」423~473Kで人工時効を施すことにより、 $\beta$ 相が析出し、最も時効硬化すると言われている。しかしながら、現在、「二段階時効した時の負の効果」が問題となっており、これは、溶体化処理後に室温に保持(自然時効:一段目時効)した後に人工時効(二段目時効)を施した場合、一段階時効の場合よりも最大硬度が大きく減少することを指す。アルミニウムメーカーから自動車メーカーへの輸送時間や、外板形状に加工する工程にかかる時間など、室温に放置する時間が実際にはどうしても存在するため、「二段階時効した時の負の効果」を防ぐことが現状では非常に困難である。現在、「負の効果」が生じる原因として、自然時効中と人工時効初期に形成されるナノクラスターが違うためであると考えられており、それぞれクラスター1、クラスター2と呼ばれている。しかしながら、このようにナノクラスターが Al 合金の時効挙動に大きな影響を与えるにも関わらず、ナノクラスターの構造に関する研究はほとんど進んでおらず、クラスター1 とクラスター2 の違いは何であるのかについてはこれまでに明らかとなっていなかった。それは、ナノクラスターは非常に小さく、明確な長周期構造を有していないため、X線回折法や高分解能電子顕微鏡法では検出が出来ないためである。

本研究では、軟 X 線放射光を用いた X 線吸収微細構造(XAFS)法を用いることで Al-Mg-Si 合金中に形成されるナノクラスターの構造解析を行った。XAFS 法は調べたい元素の吸収端近傍のエネルギーを持つ X 線を入射し、入射光波長の変化によって、X 線吸収がどのように変化するかという X 線吸収スペクトルを測定する方法である。この X 線吸収スペクトルを解析することにより、調べたい元素の環境構造を調べることが出来、XAFS 法は明確な長周期構造を有していない金属ガラスなどでも構造解析が可能であることから、ナノクラスターの構造解析も可能であると予想される。また、本合金系に含まれる元素、Al, Mg, Si の吸収端は非常に低いエネルギーであることから、軟 X 線を用いる必要がある。軟 X 線 XAFS を行うことが出来る施設は非常に少なく、本研究では SPring-8 BL-27SU を用いて行った。そして、Al-Mg-Si 合金の時効条件の違いにより形成されるナノクラスター構造の違いと、時効の進行による構造変化を明らかにし、Al-Mg-Si 合金の「負の効果」の原因について明らかにすることを試みた。

## 2 研究方法・研究内容

5N-Al、99.5%Mg、99.0%Si 地金を使用し、Al-0.57Mg-1.1Si (wt.%) を鑄造した。これを厚さ 1mm まで圧延した後、大気炉で 823K、0.6ks 溶体化処理を行い、水中に急冷した (as-Q 材)。その後、室温で 1728ks 自然時効し、クラスター1 を形成させた試料 (RT 材)、343K で 3.6ks 時効し、クラスター2 を形成させた試料 (343K 材)、443K で 1.2ks 時効し  $\beta$  相を析出させた試料 (443K 材) を用意した。これらの試料について DSC 測定を行い、形成されているクラスターの種類および析出相の種類を調べた。また、引張り試験を行い、機械的性質を確認した。また、Si-K 吸収端と Mg-K 吸収端近傍の XAFS 測定を蛍光法により行った。as-Q 材と 343K 材は測定中にクラスタリングや構造変化が生じる可能性があることから、冷却しながら測定可能なステージを開発し、約 100K まで冷却しながら XAFS 測定を行った。

### 3 研究成果

Fig.1にDSC測定結果を示す。as-Q材では370K付近に発熱ピークが見られ、473K付近に溶解ピークが見られる。これらはそれぞれクラスターの形成と溶解に対応すると言われている。また、530K付近の発熱ピークは”相の析出ピークと報告されている。このことから、as-Q材ではクラスターは形成されていないと考えられる。RT材と343K材ではクラスターの形成ピークが見られず、クラスターの溶解ピークが観察されることから、これらの試料では既にクラスターが形成されていると考えられる。443K材では、クラスターの形成および溶解ピーク、さらに”相の析出ピークが見られないことから、”相が析出していると考えられる。

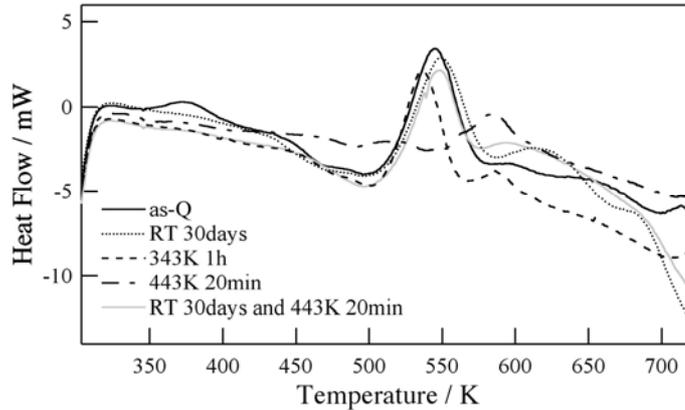


Fig.1 DSC 測定結果

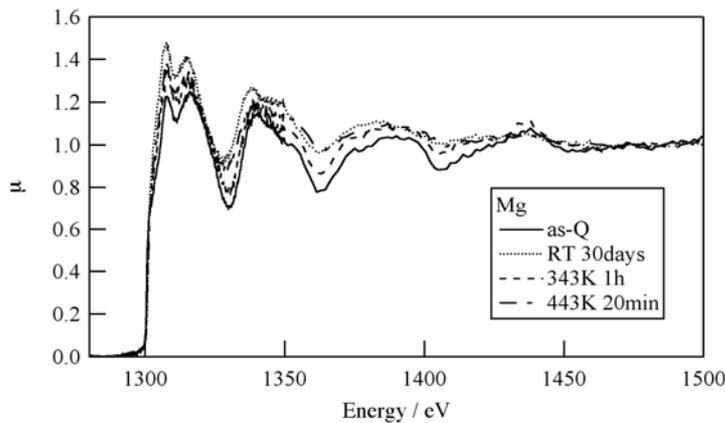


Fig.2 Mg-K 吸収端近傍の吸収係数 ( a.u. ) の変化

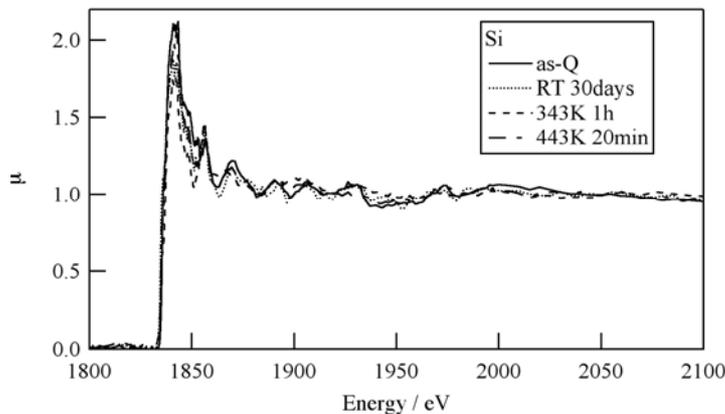


Fig.3 Si-K 吸収端近傍の吸収係数 ( a.u. ) の変化

Fig.2,3 に XAFS 測定により得られたそれぞれ Mg-K 吸収端近傍、Si-K 吸収端近傍における吸収係数のエネルギー変化を示す。当初、as-Q 材、343K 材以外は室温にて XAFS 測定を行ったが、室温では原子振動が大きいいため、弱い EXAFS 振動強度しか得られなかった。よって、全ての試料について 100K まで冷却して測定を行った。その結果、K 吸収端から 150 ~ 200eV 付近までの EXAFS 振動を測定することが出来た。

Mg および Si の EXAFS 振動をフーリエ変換して動径分布関数を求めた結果を Fig.4,5 に示す。Mg 原子周りの動径分布関数では、いずれの試料においても  $r=2.36$  ~  $3.5$  に第一、二ピークがみられ、 $r=4.6 \sim 5$  前後に第三、四ピークが重なって観察された。DSC 測定の結果から、as-Q 材ではクラスターや析出相の形成がないことが確認されており、Mg は FCC 構造のアルミニウム中に置換型原子として固溶している状態である。そのため、as-Q 材では Mg 原子周りの環境は FCC 構造の原子配置をしていると考えられ、概ね組成どおり Al 原子がほとんどを占めていると予想される。FCC 構造のアルミニウムにおける第一近接距離は 2.86 、第二近接距離は 4.05 、第三近接距離は 4.96 であり、今回のようにフーリエ変換範囲が狭い場合には位相ズレが生じ、実際の結合距離よりも 0.2 ~ 0.5

程度小さい位置にピークが観察されることが知られていることから、動径分布関数には FCC 構造の近接距離よりも 0.5 小さい位置にピークが現れると考えると実験結果と良く一致する。このことから、Mg 原子周りの環境は as-Q 材では FCC 構造の原子配置をしており、動径分布関数の形状が大きく変わらない時効材であっても FCC 構造の原子配置と大きく変化していないと予想される。しかしながら、Mg が FCC 構造のアルミニウム中に溶質元素として存在している a-Q 材においてピーク高さがもっとも高く、RT 材や 443K 材ではピーク高さが半分程度になっている。これは、RT 材や 443K 材では Mg 原子周りの原子配置が FCC 構造の原子配置からずれたものが増えていることを示唆している。

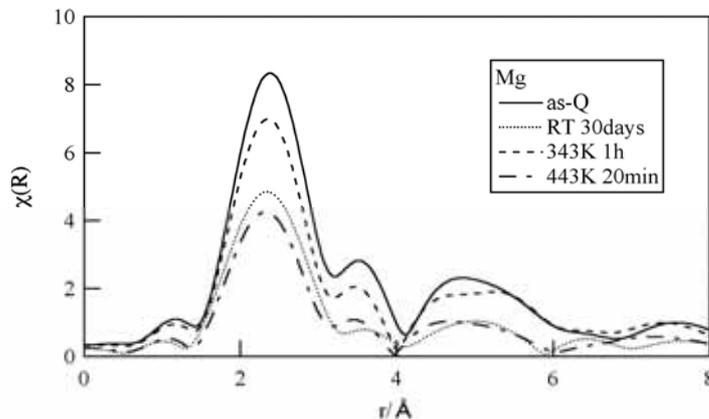


Fig.4 フーリエ変換により得られた Mg 原子周りの動径分布関数

一方、Si 原子に注目すると、時効条件により動径分布関数の形状が変化していることが分かる。as-Q 材と RT 材では動径分布関数の形状が似ており、第一ピークが  $r=2.1 \sim 2.25$  、第二ピークが  $r=3.3 \sim 3.45$  、第三ピークが  $r=4.4 \sim 4.5$  に観察される。これらの値は Mg 原子周りの動径分布関数におけるピーク位置よりも若干小さい位置にあるものの、Mg の原子半径が 1.36 であるのに対し、Si の原子半径が 1.11 と小さいため、近接距離が若干小さくなることを考慮すると、as-Q 材と RT 材では Si 原子周りの環境は FCC 構造の原子配置に近いと考えられる。RT 材ではクラスターが形成されていることが DSC により確認されていることから、クラスター 1 は FCC 構造に近い原子配置をしていると考えられる。

343K 材と 443K 材では似た動径分布関数の形状を示し、as-Q 材と RT 材とは大きく異なることから Si 原子周りの原子配置は FCC 構造とは大きく異なっていることが分かる。第一ピークは  $r=1.5 \sim 1.7$ 、第二ピークは  $r=3.1 \sim 3.25$  に観察される。第一ピーク的位置は FCC 構造の第一近接距離よりかなり小さいことから、このピークがゴーストピークである可能性も考えられるが、このピークがゴーストピークであった場合は第一近接距離が  $r=3.1 \sim 3.25$  のピークに対応することになり、原子間距離がかなり大きく、非常に粗なクラスター / 析出物であることになる。一方、このピークがゴーストピークでないと考えた場合には、Si 原子周りの構造がダイヤモンド構造の Si-Si 共有結合に近いものである可能性が考えられる。ダイヤモンド構造における Si-Si 結合距離は 2.35 であり、FCC 構造アルミニウムの第一近接距離 2.86 よりも 0.51 小さいため、このピークが Si-Si 共有結合に近いものであるとすれば解釈出来る。よって、クラスター 2 は FCC 構造の原子配置とはかなり異なる構造をしたクラスターであり、構造が非常に粗であるか、もしくは Si-Si 共有結合に近い結合をもったクラスターであると考えられる。また、クラスター 2 が形成されている 343K 材と、 $\beta$ 相が析出している 443K 材における動径分布関数が似ていることから、クラスター 2 と  $\beta$ 相中における Si 原子周りの環境は似ていると予想され、それ故にクラスター 2 から  $\beta$ 相への移行が容易であると考えられる。一方、クラスター 1 中における Si 原子周りの環境は  $\beta$ 相のそれとは大きく異なるため、クラスター 1 から  $\beta$ 相への移行が困難であり、二段時効の負の効果が生じると考えられる。

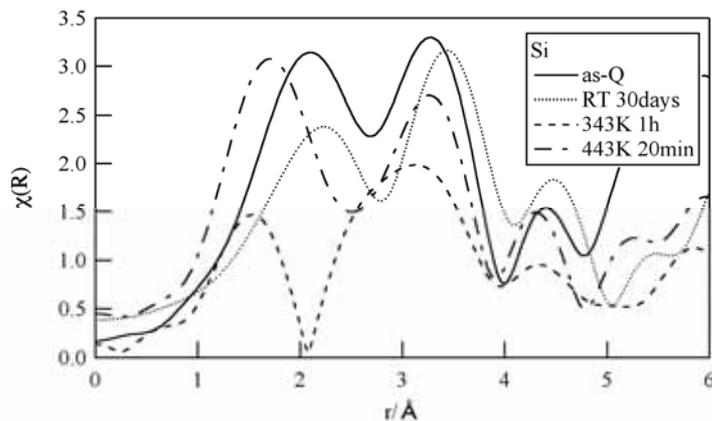


Fig.5 フーリエ変換により得られた Si 原子周りの動径分布関数

#### 4 生活や産業への貢献および波及効果

アルミニウム合金中に形成するナノクラスターはそれにより合金の機械的性質に影響を及ぼし、また、さらなる時効により形成される高次の析出組織にも影響を及ぼすため、形成されるナノクラスターの構造を調べることは実用上、極めて重要である。しかしながら、ナノクラスターは非常に小さく、確たる長周期構造を有しないため、その構造を調べることは困難であった。本研究では、軟 X 線 XAFS を用いた Al 合金中のナノクラスター構造解析手法を開発し、自動車用ボディーシート材として検討されている Al-Mg-Si 合金中に形成されるクラスター 1 とクラスター 2 の構造の違いを調べることが出来、何故、クラスター 2 は、より高次の項へ構造遷移しやすいかを明らかにすることが出来た。本研究の結果を基に、アルミニウム合金におけるクラスターの制御と活用をするための研究が進み、自動車用ボディーシート材の実用をはじめとしたアルミニウム合金の産業利用がさらに進展すると期待される。