

軟 X 線 XAFS 測定による Al-Mg-Si 合金における自然時効中の
ナノクラスタ形成に Ag 添加が及ぼす影響の調査
Investigation of Ag Addition on Clustering Behavior with Natural Aging
in Al-Mg-Si Alloy by XAFS Measurement

田中 芹奈^a, 足立 大樹^b
Serina Tanaka^a, Hiroki Adachi^b

^a 兵庫県立大学大学院生, ^b 兵庫県立大学大学院

^aGraduate student, University of Hyogo, ^bGraduate school, 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 Ag の微量添加が提案されたが、クラスタ 1 とは別の異なるクラスタが形成され、時効硬化量の減少は改善されなかった。本研究では、Si-K, Mg-K 吸収端近傍の XAFS 測定を行うことにより、室温時効中に形成されるクラスタへの Ag 添加の影響を調査した。その結果、時効初期において Si 原子は Ag 原子と結合しやすい一方、Mg 原子は Ag 原子と結合しにくく、さらにクラスタ成長に空孔が大きく関わる事が明らかとなった。

キーワード： Al 合金、自動車用構造材料、クラスタ、軟 X 線 XAFS、蛍光法

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 合金の適用が検討されている。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 β' 相が析出し、硬度が大幅に増加する。しかし、溶体化処理後から焼付塗装熱処理までの間に室温にさらされると、時効硬化量が大きく減少する「二段時効負の効果」が生じる。ボディパネルの製造工程では、アルミニウム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) が施されるが、この間に材料が輸送等で一定期間室温に放置されることは避けられないため、二段時効負の効果は実用上の大きな課題となっている。

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、β' 相は Si 原子と Mg 原子から構成され、さらに DSC 測定結果より、室温付近に β' 相の前駆構造を表す発熱ピークが現れ、クラスタ 1 と呼称した。このクラスタ 1 が、後の 170°C 時効時に β' 相の析出を阻害すると提案されている[1]。

クラスタ 1 の形成を阻害し二段時効負の効果を抑制する方法の一つに、空孔 (Va) 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、Sn や Ag が例として挙げられる[2]。しかし Ag を添加した場合、時効硬化測定結果より二段時効負の効果が助長され、また DSC 測定結果よりクラスタ 1 とは構造の異なる別のクラスタが形成されることが示唆された[3]。クラスタは溶質原子や空孔などによる直径数 nm 以下の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。また、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。よって、本研究では Mg-K, Si-K 吸収端近傍の XAFS 測定を行うことにより、室温時効 (NA) 中に形成されるクラスタへの Ag 添加の影響を解明することを目的とした。

実験：

実験に用いた試料は、Al-0.93Si-0.55Mg-0.38Ag (mass%) 合金である。この試料を圧延や研磨によって厚さ 1 mm, 10 mm 角程度に切り出した。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 BL27SU の試料ステージに取り付け、室温にて時効時間 20 ks まで In-situ XANES 測定を行った。また、時効時間が 20 ~ 5.7×10⁴ ks までは、予め時効を行った試料

を準備し、液体窒素冷却を行いながら XAFS 測定を間歇的に行った。なお、測定領域は Si-K, Mg-K 吸収端近傍、測定方法は蛍光法、検出器は SDD を用いた。Ag 添加合金以外に、参照試料として Ag 無添加合金である Al-1.04Si-0.55Mg (mass%), Al-0.5Si, Al-0.5Mg, 純 Si, 純 Mg を用いた。

結果および考察：

Si K-XANES を Fig.1 に示す。時効時間 0.6 ks 時効材に注目すると、Ag 添加合金のエッジエネルギーは、Ag 無添加 (Ag free) 合金のものに比べて約 1 eV 低エネルギー側に存在した。また、Ag 添加合金のエッジエネルギーは NA 時間 19.8 ks までの時効の進行に伴い高エネルギー側へシフトすることが明らかとなったが、Ag free 0.6 ks 時効材のものよりも高エネルギー側に存在することはなかった。また、前回の XAFS 測定[4]より、Ag 無添加合金の Si, Mg K-XANES は NA の進行に伴い形状は大きく変化しなかったが、一方で Ag 添加合金では、NA の進行に伴いピーク①が減少した。以上より、Ag 添加によって Si 原子は価数が大きく減少し、NA の進行に伴い価数が増加することが明らかとなった。さらに XANES の形状に変化が生じたことから、Ag 添加により Si 原子はクラスター 1 の形成過程とは大きく異なる挙動を有することが示唆された。Fig.2 に Mg K-XANES を示す。時効時間 0.6ks 時効材に注目すると、Ag 添加合金のエッジエネルギーは、Ag free 合金のものに比べて約 1.2eV 高エネルギー側に存在した。(a)より NA が 11ks までは、Ag 添加合金のエッジエネルギーは NA の進行に伴い低エネルギー側へシフトすることが明らかとなったが、Ag free

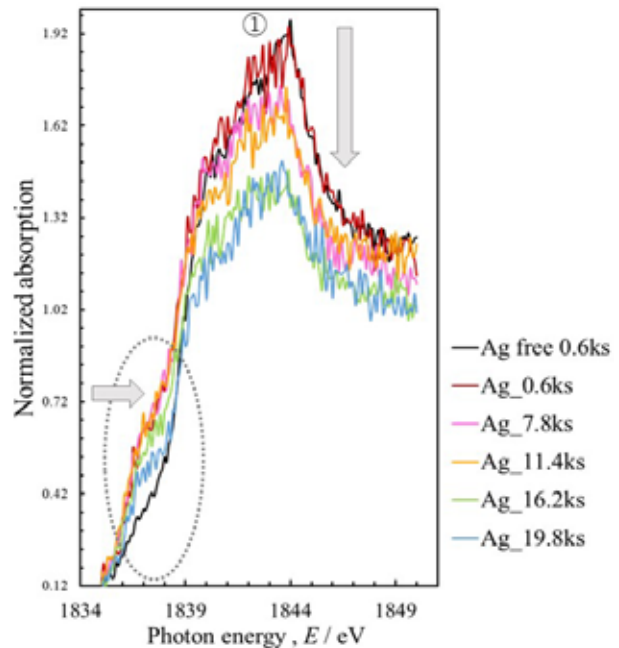


Fig.1 Ag 無添加0.6ks時効材とAg添加合金におけるSi K-XANESの室温時間変化

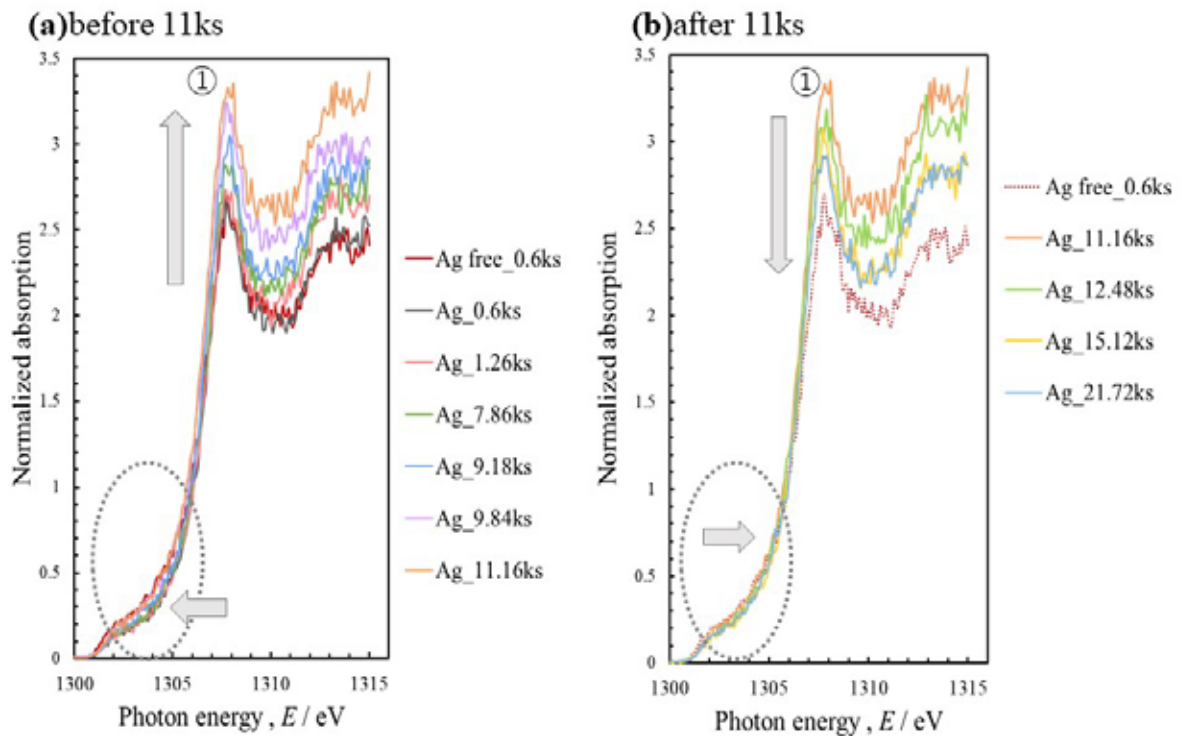


Fig.2 Ag無添加0.6ks時効材とAg添加合金におけるMg K-XANESの室温時間変化, (a)0.6~11ks, (b)11ks以降

0.6ks 時効材のものよりも低エネルギー側に存在することはなかった。また、NA の進行に伴いピーク①が増加した。一方で(b)より NA が 11ks 以降では、NA の進行に伴いエッジエネルギーは高エネルギー側へシフトし、ピーク①が減少した。これより、NA 時間 0.6ks から 21ks 間では、11ks を境にして Mg 原子は価数が減少する Stage1 と増加する Stage2 が存在することが明らかとなった。さらに XANES の形状も同様に、NA 時間 11ks を境にしてピーク①が増加および減少する 2 つのステージに分けられたことから、Ag 添加により Mg 原子もクラスタ 1 の形成過程とは大きく異なる挙動を有することが示唆された。なお、Ag 無添加合金では、時効初期に Si-Va 対および Mg-Va 対が形成されることが報告されており、Fig.1 および Fig.2 の Ag free 0.6ks XANES は、それぞれ Si 原子および Mg 原子に空孔が隣接した際の電子状態を表す[4]。

Fig.3 に、密度汎関数理論による第一原理計算を用いて求めた、Al 母相中の Mg-Ag 対、Mg-Va 対、Si-Va 対、Si-Mg 対、Si-Ag 対それぞれの形成エネルギーの結果を示す[5,6]。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[7]、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。Mg-Ag 対のみ正の値を示すことから、Mg 原子は Ag 原子と結合することは困難であると予想される。また、Si 原子は空孔や Mg 原子よりも Ag 原子と結合しやすい傾向があることが明らかとなった。

さらに吸収端エネルギーシフトの原因を考察するため、Al 母相中に配置された Si 原子および Mg 原子の第一近接原子位置に Al 原子、Si 原子、Mg 原子、Ag 原子、空孔を置換した時の価電子密度変化をそれぞれ計算した。その結果を Fig.4 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 ($X \approx 1.5$) 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 Si 原子および Mg 原子の価電子密度とした。一般的に、価数の増加は価電子密度の減少、価数の減少は価電子密度の増加を意味する。Fig.4 (a)より、Si 原子の第一近接原子が Ag 原子および Mg 原子の場合、空孔との結合時と比較して Si 原子が有する価電子密度が増加した。Fig.3 より Si 原子は Ag 原子と最も結合しやすいことを考慮すると、本合金中の Si 原子は時効初期 (NA 0.6ks) では Ag 原子との結合割合が高く、時効の進行に伴い空孔がクラスタへ参加することが示唆された。Fig.4 (b)より、Mg-Va 対以外に価電子密度が減少する対形成は存在しなかった。よって、時効初期 (NA 0.6ks) では、Mg 原子は Ag 原子と結合することなく、対形成のみならず複数の空孔と結合状態にあり、時効の進行とともに空孔が脱離し、Si 原子と結合することでクラスタを形成することが示唆された。

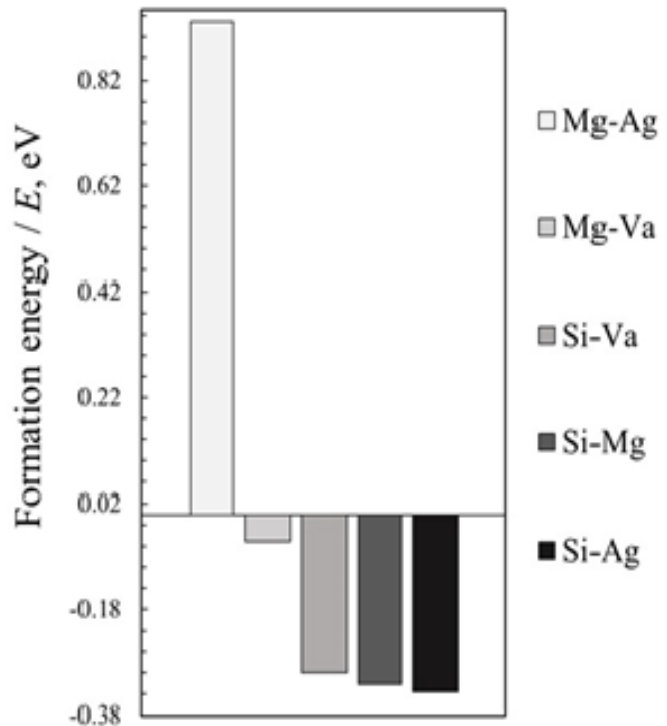


Fig.3 Mg-Ag, Mg-Va, Si-Va, Si-Mg, Si-Ag 対の形成エネルギー

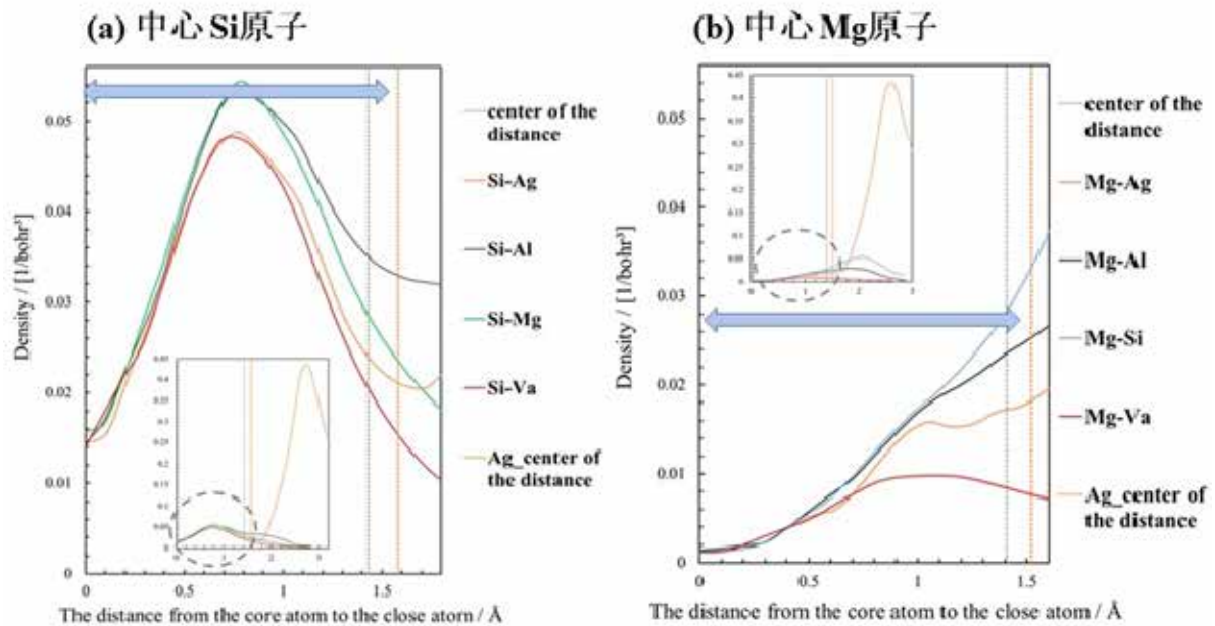


Fig.4 中心原子から第一近接原子までの価電子密度変化:(a) 中心Si原子,(b) 中心Mg原子
 青矢印の範囲は中心原子が有する価電子密度を表し、Al, Si, Mg原子およびVaと比較して、Ag原子が第一近接原子の場合、中心原子との原子間距離が約0.1Å拡大した。

今後の課題

Ag 添加 Al-Mg-Si 合金における Si-K, Mg-K 吸収端近傍の XANES 測定により、NA の進行に伴いエッジエネルギーが高または低エネルギー側へシフトし、XANES 形状も変化することが明らかとなった。Ag 添加により Si 原子も Mg 原子もクラスタ 1 の形成過程とは大きく異なる挙動を示すことが示唆されたが、XANES 形状変化の原因となるクラスタ構造変化の調査は、今後第一原理計算を用いてより大きなクラスタサイズの XANES 計算を行い詳細な考察を進める。また、BL14B2 にて Ag-K 吸収端近傍の XAFS 測定を行い、クラスタ形成過程に伴う Ag の局所構造変化を明らかにする。

参考文献：

- [1] 里 達雄：軽金属, **56**, 592 (2006).
- [2] 廣澤 渉一ら：軽金属, **56**, 621 (2006).
- [3] 前口 貴治ら：日本金属学会誌, **66**, 127 (2002).
- [4] 田中 芹奈ら：軽金属, **71**, 144 (2021). / 課題番号 2019A1613
- [5] C. Wolverton: *Acta Mater.*, **55**, 5867 (2007).
- [6] N. Hirayama et al., : *Sci. Technol. Adv. Mater.* **20**, 161 (2019).
- [7] D. S. ショール, J. A. ステッケル 共著：“密度汎関数理論入門 理論とその応用”, 佐々木泰造, 末原 茂 共訳, 吉岡書店 (2018), 2,7,10 章.