

Al-Mg-Si 合金における予備時効条件による
ナノクラスター構造変化の X 線 XAFS を用いた測定
Soft X-ray XAFS Measurement of the Change in Nano-Cluster Structure by
Pre-aging Condition in Al-Mg-Si Alloys

足立 大樹^a, 田中 芹奈^a, 野々村 壮紘^a, 中西 英貴^b
Hitoki Adachi^a, Serina Tanaka^a, Takahiro Nonomura^a, Hidetaka Nakanishi^b

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

自動車用ボディーシート材料として検討されている Al-Mg-Si 合金は溶体化急冷後、室温放置中にクラスター1 が形成され、343 K 保持によりクラスター2 が形成されることが知られている。これらのクラスター構造の違いを明らかにするため、BL27SU にて軟 X 線 XAFS 測定を行った。その結果、クラスター1 では Si 原子-空孔対、Mg 原子-空孔対を多く含むクラスターであったのに対し、クラスター2 は Mg の含有量が多く、Mg 原子-空孔対が主体であると予想された。

キーワード： 軟 X 線、XAFS、Al-Mg-Si 合金、自動車外板、クラスター

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鉄鋼材料が使用されているが、車体重量の軽量化を目的としてボディーシート材のアルミニウム合金への置換による CO₂ 排出量削減と燃費向上への検討が行われている。その代替材料の候補として、強度と加工性のバランスにすぐれた Al-Mg-Si 合金が注目されている。Al-Mg-Si 合金は析出強化型合金であり、溶体化水冷後、直ちに 433 K の時効を施すことにより β' 相が析出し、最も硬化する[1]。よって、アルミニウム会社で溶体化処理を施した後に出荷し、加工性が良い状態において自動車会社においてボディーシート形状に成形し、その後、焼き付け塗装に伴う 443 K 付近への温度上昇により人工時効処理が進行し、強度が上昇するという製造工程となっている。

しかしながら、溶体化水冷後から焼き付け塗装(人工時効)までの間に室温にさらされることによって、人工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。これは、室温保持(一段目の時効)時にクラスターが形成され、二段目の 443 K 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。このナノサイズのクラスターはクラスター1 と呼ばれている。一方、溶体化水冷後に直ちに 443 K で予備時効を施すと、室温とは異なるクラスター(クラスター2)が形成され、このクラスター2 は二段時効時に β' 相の優先核生成サイトとなることにより β' 相の析出を促進し「二段時効の正の効果」が発現する[1, 2]。

よって、Al-Mg-Si 合金の実用を推進するためにはクラスター1 とクラスター2 の構造の違いを明らかにし、何らかの手法によって室温保持中のクラスター1 の形成を阻害し、クラスター2 の形成を促進することが重要であるが、構造の調査は X 線回折や高分解能 TEM によって調べることは困難であったため、十分に進展していなかった。その理由として、これらのクラスターは微細であり、かつ明確な長周期構造を有していないこと、また、Al と Mg, Si は原子番号が隣同士の原子であるため母相とナノクラスター間の電子密度差が小さく、小角散乱測定も困難であることが挙げられる。

当研究グループでは前回、クラスター1 の形成過程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[3]。また、フルポテンシャル多重散乱(FPMS)による計算結果と実験結果を比較した結果、クラスター1 は急冷直後ではまず、Si や Mg と空孔(Va)の引力相互作用によって Si-Va, Mg-Va 対がまず形成され、室温時効の進展に伴い空孔を多く含んだ Mg-Si クラスターに発達すると予想された。よって、今回の実験では、各種時間 353 K で時効を行い、クラスター2

が形成された試料について Si-K、Mg-K 吸収端近傍における軟 X 線 XAFS 測定を行うことによって、クラスター2 の形成過程を明らかにし、クラスター1 との違いを明らかにすることを目的とした。

実験：

実験に用いた試料は自動車用ボディーシート材として検討されている Al-0.55mass % Mg-1.04 mass%Si 合金である。この合金試料を 1mm 厚さまで圧延後、10 mm 角に切断し、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 353 K のオイルバスにおいて 0.6ks から最大 3.6 ks まで時効を行った。試料表面をダイヤモンドペーストで研磨することにより表面の酸化膜等を除去し、表面状態確認のため ULVAC-PHI 製 PHI5000 を用いて XPS 測定を行った。

これらの試料を SPring-8 の BL27SU にて蛍光法を用いて Si-K 吸収端近傍、Mg-K 吸収端近傍の XAFS スペクトルを測定した。また、測定中のクラスターリングの進行を防ぐため、Fig.1 に示すように液体窒素冷却が可能なホルダーに試料をカーボン導電性テープで張り付けて測定を行った。冷却温度は約 110 K であった。

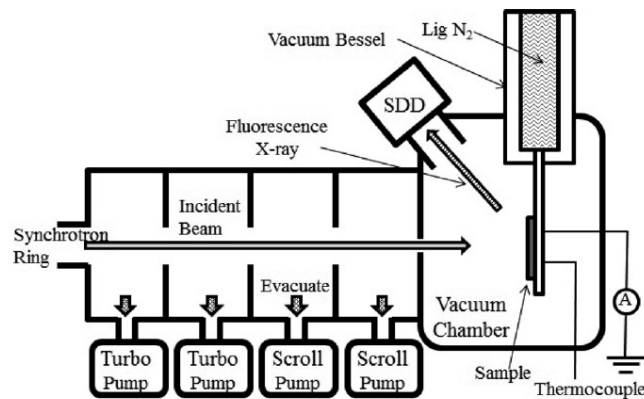


Fig.1 液体窒素冷却下での軟 X 線 XAFS 測定の模式図

結果および考察：

Si-K、Mg-K 吸収端近傍の XANES スペクトルを Fig.2 に示す。先行研究から室温 0.6 ks 時効材ではクラスター1 が、353 K 0.6 ks 時効材ではクラスター2 が形成されていると考えられる[1, 2]。Si-K 吸収端エネルギーはクラスター1 形成時は純 Si のそれよりも数 eV 高エネルギー側にシフトしていたことから、Si 原子に空孔が隣接し、Si の価数が減少していたが、クラスター2 形成時は純 Si 吸収端エネルギーとはほぼ同程度であり、Si 原子周りに空孔はほとんど存在していないことが示唆される。一方、Mg-K 吸収端エネルギーはクラスター1 形成時は純 Mg のそれよりも 5 eV 強高エネルギー側にシフトしていたことから、Mg 原子にも空孔が隣接していたと考えられる。クラスター2 形成時には吸収端エネルギーはクラスター1 形成時とほとんど変化がなく、Mg 原子周りに空孔が存在していることが示唆される。また、1302~1305 eV 存在する肩はクラスター1 形成時よりもクラスター2 形成時の方が顕著である。Al 母相中に Mg-Mg 原子対が多く形成された時に Mg-K 吸収端に肩が顕著に生じることが PPMS 計算から分かっており[3, 4]、クラスター2 は Si 原子よりも Mg 原子の含有量が多く、Mg 原子-空孔対が多いのではないかと予想される。

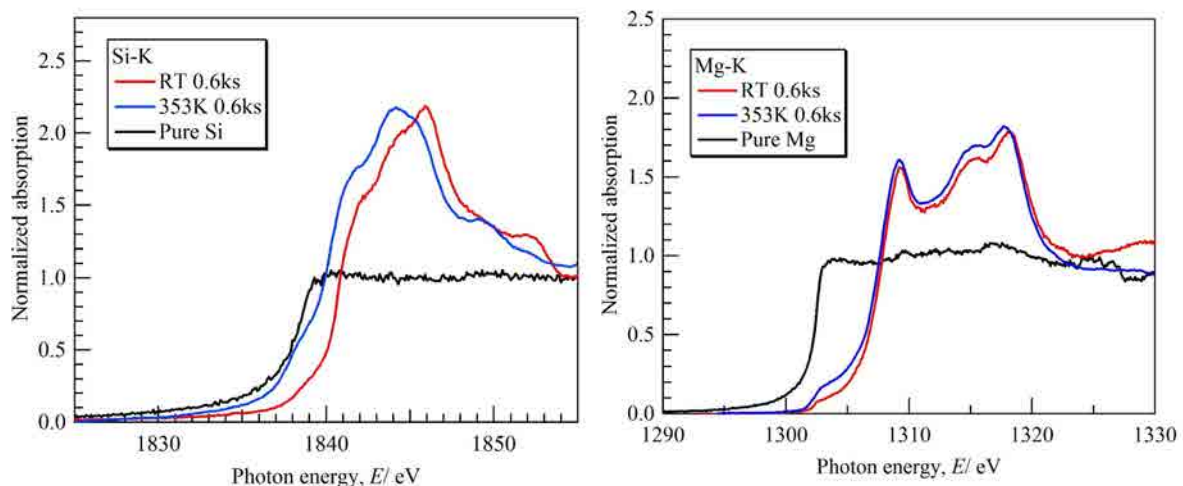


Fig.2 時効条件の違いによる Si-K 吸収端近傍および Mg-K 吸収端近傍の XANES スペクトル変化

参考文献：

- [1] 里達雄、軽金属、**256**, 592(2006).
- [2] S. N. Kim, *Mater. Trans.*, **54**, 297(2013).
- [3] 田中芹奈、軽金属学会第 134 回春期大会講演概要、315(2018).
- [4] 野々村壮紘、軽金属学会第 135 回秋期大会講演概要、363(2018).