

## Al-Mg-Si 合金におけるナノクラスター形成に及ぼす Sn 微量添加の影響 Effect of Sn Micro-Addition on Cluster Formation Behavior in Al-Mg-Si Alloys.

足立 大樹<sup>a</sup>, 田中 芹奈<sup>a</sup>, 平田 雅裕<sup>a</sup>  
Hiroki Adachi<sup>a</sup>, Serina Tanaka<sup>a</sup>, Masahiro Hirata<sup>a</sup>

<sup>a</sup>兵庫県立大学  
<sup>a</sup>University of Hyogo

Al-Mg-Si 合金は溶体化急冷後、室温保持することによりクラスターが形成され、その後の人工時効時の強化量を低減させる。Sn 添加はこの二段時効の負の効果を抑制できるが、クラスター形成過程や、Sn 添加がクラスター形成にどのような影響を及ぼすのかについては未だ明らかになっていない。本研究では軟 X 線 XAFS 法により Si-K、Mg-K 吸収端近傍の XANES プロファイルを測定し、Si、Mg 原子周りの環境変化を調べることによりクラスター形成過程を評価した。その結果、クラスター形成は四つの段階を経て進行することが明らかとなり、Sn 添加は Mg 原子のクラスタリングに影響を及ぼすことが明らかとなった。

キーワード： Al-Mg-Si 合金、ナノクラスター、Sn、XAFS

### 背景と研究目的：

現在、自動車用外板（ボディシート）材料として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アルミニウム合金への置換が検討されている。中でも強度と加工性のバランスに優れた Al-Mg-Si 合金がその候補として注目されている。Al-Mg-Si 合金は析出強化型合金であり、溶体化処理後、直ちに 170°C 時効を施すことにより β' 相が析出し、最大強度を示す。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、加工性が良い段階で、自動車会社においてボディシート形状に成形し、その後、焼き付け塗装時の温度上昇により強度が上昇するという製造工程となる。

しかしながら、溶体化処理後から 170°C 時効までの間に室温下にあることにより、時効硬化量が大きく減少する“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 Mg 原子や Si 原子を含むクラスター-1 が形成され、二段目の 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。

よって、クラスター-1 の形成を阻害することが必要であるが、クラスター構造は X 線回折や高分解能 TEM、小角散乱測定によって調べることが困難であるため十分に進んでいなかった。著者らは特定の原子周りの局所構造を調べることが出来る XAFS 測定に注目し、Al-Mg-Si 合金における室温保持時間変化を調べ、クラスター形成の進行により、Mg-K、Si-K 吸収端 XANES プロファイルが系統的に変化することを明らかにした[1]。また、この二段時効負の効果は 0.04 mass%Sn 微量添加によって抑制されることが報告されている[2]。本研究では、室温時効中のクラスター形成挙動を明らかにするため、Mg-K 吸収端と Si-K 吸収端の室温保持時間変化の測定と、それに及ぼす Sn 添加の影響を調べた。

### 実験：

鑄造後、圧延により厚さ 1 mm の Al-1.04Si-0.55Mg 合金及び Al-0.95Si-0.56Mg-0.04Sn 合金 (mass%) 板材を作製し、10 mm 角の試料を切り出した。550°C、0.6 ks 溶体化処理後、水焼き入れし、ダイヤモンドペーストを用いて研磨し、アセトンにて洗浄した。SPring-8 BL27SU の試料棒にカーボンテープにより貼り付け、蛍光法にて Si-K 吸収端近傍および Mg-K 吸収端近傍の XANES 測定を室温保持しながら連続的に行った。測定には SSD を使い、測定は焼き入れ後 0.6 ks から開始し、一回目の測定時のみ、入射エネルギー幅を狭くした。また、参照試料として、純 Si、純 Mg を用いた。

### 結果および考察：

Fig.1 に Sn 添加材の Si-K 吸収端近傍 XANES プロファイルの室温保持時間変化を示す。大きく形状は変化しないが、1842 eV 付近のエッジエネルギーと 1840-1841 eV 付近に現れる肩の形状に変化があることが分かる。エッジエネルギーに注目すると、室温保持時間 0.6-1.3 ks においてエッジエネルギーは高エネルギー側にわずかにシフトし、1.3-8.5 ks にかけて低エネルギー側に、8.5-1274.4 ks にかけて高エネルギー側に、その後は低エネルギー側にシフトし、4 Stage が存在することが分かった。

Fig.2 に Mg-K 吸収端近傍 XANES プロファイルの室温保持時間変化を示す。こちらも大きく形状は変化しないが、1307 eV 付近のエッジエネルギーと 1303-1305 eV 付近に現れる肩の形状に変化があることが分かる。エッジエネルギーに注目すると、室温保持時間 0.6-15 ks においてエッジエネルギーは高エネルギー側にわずかにシフトし、15-36 ks にかけて低エネルギー側に、36-86.4ks にかけて高エネルギー側に、その後は低エネルギー側にシフトし、Si-K 吸収端近傍プロファイルと同様に 4 Stage が存在することが分かった。

Al-Mg-Si 合金におけるクラスター形成の進行は原子空孔が大きな役割をすることが示唆されており、Banhart らは陽電子消滅実験から、時効の進展に伴い陽電子寿命が四段階により変化することを報告した[3]。今回 XANES 測定から得られたステージの変化は Banhart らが報告した陽電子寿命時間の変化と概ね対応しており、XANES プロファイルの変化はわずかではあるが、クラスター形成過程の変化を反映したものであると言える。得られた 4 Stage の時間領域が Sn 添加の有無によってどのように変化したかを Fig.3 に示す。Si-K 吸収端の変

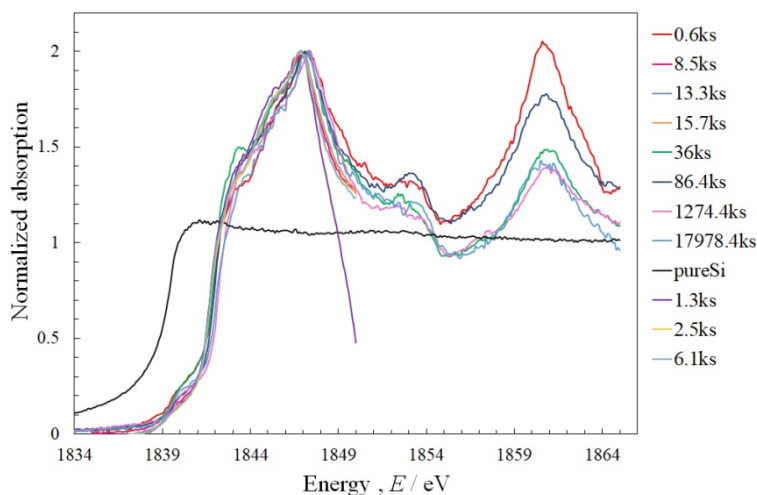


Fig.1 Al-Mg-Si-Sn 合金における Si-K 吸収端近傍の XANES プロファイルの室温保持時間変化

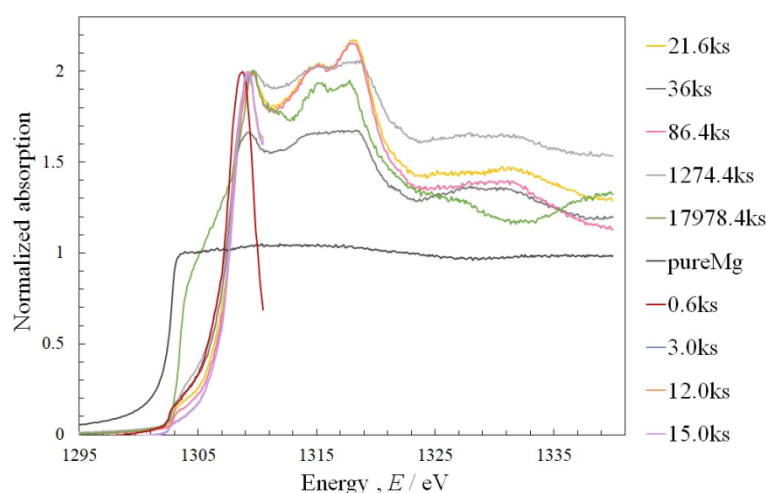


Fig.2 Al-Mg-Si-Sn 合金における Mg-K 吸収端近傍の XANES プロファイルの室温保持時間変化

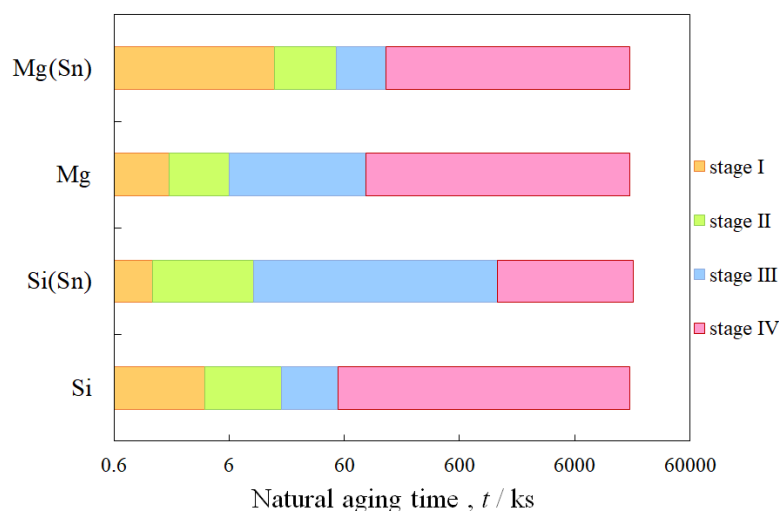


Fig.3 Sn 添加による Si 原子、Mg 原子のクラスタリング Stage 変化

化は Sn 添加により Stage III から Stage IV への移行が大きく遅れ、Mg-K 吸収端の変化は Sn 添加により Stage I から Stage II への移行が大きく遅れていることが分かり、Sn の添加は、Si 原子と Mg 原子のクラスタリングに別の影響を与えることが明らかとなった。

#### 今後の課題：

Al-Mg-Si 合金における Si-K、Mg-K 吸収端近傍の XANES プロファイル測定により、室温保持に伴うクラスタリングは 4 つの Stage が存在し、Sn 添加がどの Stage に影響するかが明らかになった。しかしながら、各 Stage においてどのようなクラスタ構造変化があるのかについては依然として明らかになっていない。多重散乱計算や第一原理計算を用いることによって、各 Stage における変化を調べる必要がある。

#### 参考文献：

- [1] 足立大樹、中西英貴、浅野峰生、軽金属 **65**, 411 (2015).
- [2] M. Werinos et al., *Scripta mater.*, **112**, 148 (2016).
- [3] J. Banhart et al., *Phys. Rev. B*, **83**, 14101 (2011)