

Mg K 吸収端での Al-Mg 合金の ASAXS 測定 Anomalous SAXS of Al-Mg alloys at K absorption edge of Mg

奥田浩司^{1*}, 浴畑嶺¹, 北島義典², 為則祐輔³
Hiroshi OKUDA^{1*}, Rei SAKOHATA¹, Yoshinori KITAJIMA² and Yusuke TAMENORI³

¹ 京都大学, 〒606-8501 京都市左京区吉田本町

² 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光
〒305-0801 つくば市大穂 1-1

³ 高輝度光科学研究所 JASRI, 〒679-5198 兵庫県佐用郡光都 1-1

¹ Kyoto University, Sakyo-ku Kyoto 606-8501, Japan

² Photon Factory, Institute of Materials Structure Science,
High Energy Accelerator Research Organization,
1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

³ JASRI, Spring8, Sayo 679-5198, Japan

1 はじめに

構造用軽金属合金のうち、時効硬化性合金として広く使用されている Al-Mg-X 合金のうち、Al-Mg₂ 元合金や Al-Mg-Si 合金では母相と析出物の電子密度差が小さいため、ジュラルミンなどの析出過程の研究で使われてきた X 線小角散乱法による評価が困難であった。平均電子密度差の小さい析出物の評価、例えば Fe-Cu 系などでは異常分散を利用した測定 (ASAXS) が用いられるが、Al-Mg 合金では吸収端のエネルギーが約 1.3keV、いわゆる tender X-rays の領域にあるため、技術的な敷居がたかく、これまであまり利用されていなかった。われわれはこのエネルギー領域をつかした軽合金の組織評価を実現するため、蛍光体・FOT/CCD の構成の 2 次元検出器を導入し、Al 合金の析出組織評価に必要な組織の異方性を含めた評価を実現するための基礎検討を進めてきた。その結果まず Al の K 吸収端 (1.5keV) での異常小角散乱測定に成功し[1]、今回さらに低エネルギー側の Mg 吸収端での 2 次元小角散乱測定が半定量的に実現できることが示された[2]。

2. 方法

Al 吸収端と比較して Mg 吸収端では低エネルギーであることから透過小角散乱測定に適した試料厚さはさらに薄くなり、それに伴い標準試料の選定などにも課題があるものの、基本的には Al の吸収端での測定で用いたシステムをそのまま利用した。

実験は BL11A に真空試料チャンバーと CCD 検出器を持ち込んでおこなった。また、同じ装置を用い、SPring8 の BL27SU でも測定をおこなった。BL27SU は入射光の輝度、サイズともに良好なため、特に低角分解能と強度のダイナミックレンジが必要な測定に利用した。透過光強度はフォトダイオード

により検出した。角度校正はベヘン酸銀によっておこなった。試料は Al-9,12,15mass%Mg 合金を用い、固相線直下の温度での長時間熱処理により均質化処理をおこなった後、溶体化処理、氷水焼入れ後 313K での時効処理をおこなった。種々の熱処理時間の試料に対して示差走査熱分析 (DSC) を行い、さらに試料厚さを約 20 μm に研磨して小角散乱測定用試料とした。

3. 結果と考察

313K での熱処理後の試料の DSC 測定より、最も高濃度の 15.8mass%Mg 試料では 313K から約 400K 程度の範囲に準安定相、平衡相の生成溶解とは温度領域が分離した明確な溶解ピークが現れ、その面積は熱処理時間約 1 日で飽和した。その飽和値は従来の報告値と良い対応を示した。この温度での熱処理により L1₂ 構造をもつ GP ゾーンが形成することが報告されており、長時間熱処理した GP ゾーンでは TEM 観察により明確な L1₂ 規則化による規則反射が観察されている[3]。Al-Li 合金でも同様の L1₂ 規則構造を持つ δ' 相が形成することが知られているが、母相との間にほとんど歪を持たない δ' と異なり、Al-Mg 合金では格子定数差のために組織に異方性が現れ、結果として TEM 像に 100 方向に組成変調が現れることが報告されている[3]。しかし従来の報告では歪変調によるコントラストの異方性の観察にとどまり、詳細は不明であった。図 1 は得られた Al-Mg 合金試料の 2 次元小角散乱強度である。なお、この強度分布は入射 X 線エネルギーは 1.298keV であり、Mg の K 吸収端に近く、Al 母相とのあいだの散乱コントラストが強調される条件となっている。短時間熱処理ではほぼ等方的なリング状の散乱が観察されており相分離初期には明確な組織の異方性は

認められていない。一方熱処理時間が 3 日、2 週間の試料についてみると 100 方位に強い相間が見られる特徴的な散乱パターンに変化するとともに、散乱強度が低角側にシフトしている、すなわち組織のスケールが大きくなっていることが分かる。得られた散乱強度の 100 方向ならびに 110 方向(45° 方向)の強度プロファイルと比較すると、2 次元強度分布に明確な異方性が認められる後者 2 つの時効条件でも慣性半径に方位依存性はなく、散乱強度と GP ゾーン間の距離に相当する散乱強度のピーク位置がわずかに変化していることがわかった。2 次元散乱強度の測定により、TEM 観察では異方性の存在だけが報告されていた GP ゾーンの組織情報としてゾーンの形状自体には異方性は認められないが、ゾーンの配置に関して弱い 100 方向への配列相間が現れていることが明らかとなった。

一方、異常分散効果を検討するために Mg 吸収端から離れた低エネルギー側として 1.26keV から吸収端直下の 1.302keV までの数点のエネルギーでの散乱強度の変化を調べたものを図 2 に示す。異常分散効果により Mg リッチな GP ゾーンの前平均散乱因子が減少し、吸収端直下で極小となるのに対応して散乱強度は最低エネルギーで最も弱く、最大(吸収端直下)エネルギーで最大となっていることが分かる。また、2 元系では(2 相モデルの成立する場合は多元系でも)散乱強度は単純に母相と析出物(GP ゾーン)の平均散乱因子密度の差の 2 乗に比例するため、散乱強度はエネルギーの変化に伴って定数倍だけ縦方向に変化する。この強度変化の比を使うと、実験的に本測定での Mg の異常分散項を評価することが出来るため、散乱強度比から計算した Mg の原子散乱因子のエネルギー依存性を CromerLibermann による計算に従った値の公表値[4]と比較したものが図 3 である。図では MgO ナノ粒子の小角散乱強度のエネルギー依存性からの計算値も示している。MgO ナノ粒子による散乱の場合はコントラストが真空と MgO の間の電子密度差であるため、Mg の吸収端に近づくにつれて逆に散乱強度は弱くなる。しかし図に示されるように散乱強度比から計算された Mg の異常分散項は Al-Mg 合金の小角散乱強度から計算した結果と良い一致を示しており、本測定では Mg の K 吸収端での異常小角散乱測定が正しく測定されたことを示している。なお、通常の硬 X 線の小角散乱では困難な Al-Mg の小角散乱が吸収端から最も離れた条件でも観察されているのは、その条件でも図 4 から分かるように原子散乱因子は緩やかに変化し続けているため、硬 X 線と比較するとまだ十分大きいためである、

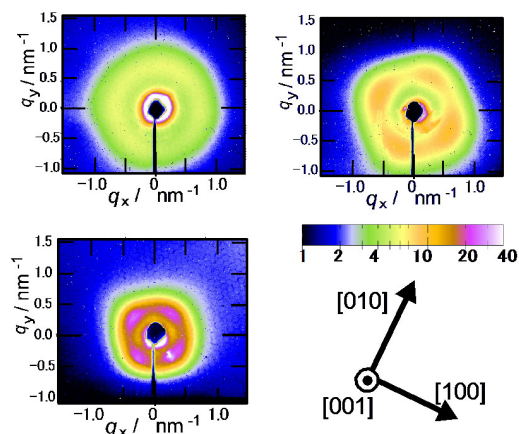


図 1 : Al-Mg 合金の 2 次元散乱強度分布。

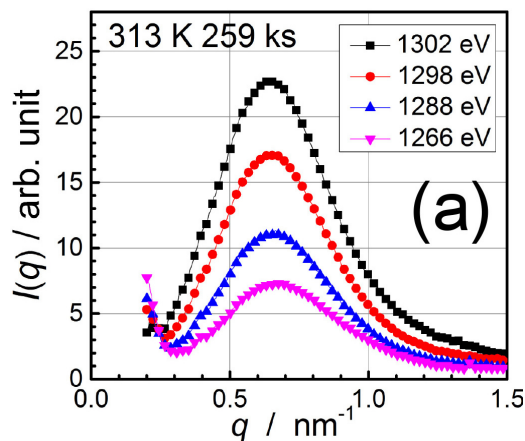


図 2 : Al-15Mg 時効材の ASAXS 強度変化

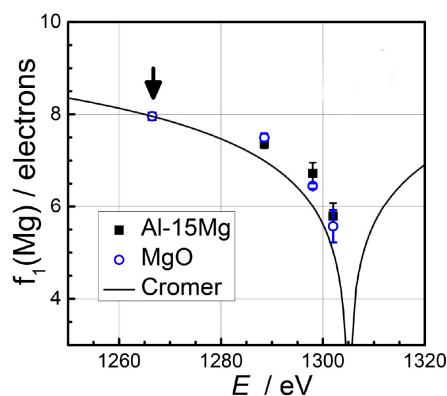


図 3 : ASAXS 強度比から求めた Mg の異常分散効果と文献値の比較

4 まとめ

Mg の K 吸収端における異常分散効果を利用した 2 次元以上小角散乱測定をおこない、高濃度 Al-Mg 合金の低温熱処理に伴い精製する GP ゾーンの組織を評価した。組織の異方性の起源が GP ゾーンの形状異方性によるものではなく、その配列異方性によるものであることを明らかにした。小角散乱強度の波長依存性から計算した異常分散項は Cromer-Libermann による報告値と良い対応を示した。

謝辞

本実験は科研費基盤研究 25286085 の補助を受けて遂行された。

参考文献

- [1] H.Okuda et al., J. Appl. Crystallgr.49,1803(2016)
- [2] H.Okuda et al., Appl. Phys. Express, (2019) accepted, online.<https://doi.org/10.7567/1882-0786/ab2a40>
- [3] T.Sato et al., Metall.Trans. 13A,835(1982)..
- [4]<http://usaxs.xrays.aps.anl.gov/staff/illavsky/atomicformfactor.html>

* okuda.hiroshi.5a@kyoto-u.ac.jp