

2023.05.13 第144回軽金属学会
軽金属奨学会「特別奨学生セッション」
講演番号110

軟X線XAFS測定を用いたAl-Mg-Si合金中における ナノクラスター形成挙動の解明

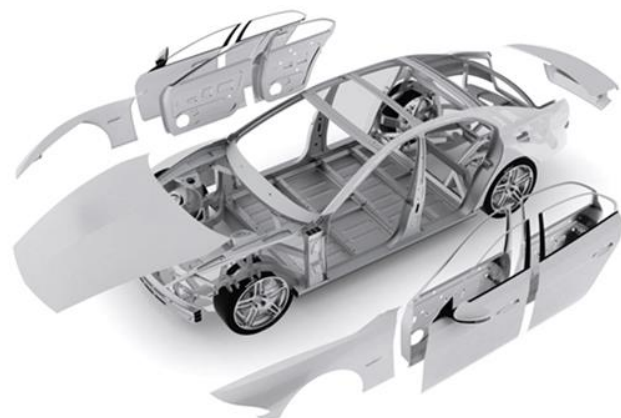


兵庫県立大学 工学研究科 材料組織学研究グループ
D3 田中芹奈・足立大樹

発表の構成

1. 序章
2. 自然時効中に形成されるナノクラスタの形成過程の調査
Materials Transactions, Vol. 62, No. 10 (2021), pp. 1448-1456
3. 353K時効中に形成されるナノクラスタの形成過程の調査
Materials Transactions, Vol. 64, No. 2 (2023), pp. 458-466
4. 自然時効によるクラスタ形成過程に微量添加元素が及ぼす影響の調査
軽金属, Vol. 72, No. 10 (2022), pp. 593-599
5. 自然時効および353K時効を施したAl-Mg-Si合金における二段時効時のクラスタ構造変化の解析
6. 結言

Al-Mg-Si合金



一般社団法人 日本アルミニウム協会
自動車アルミ化委員会

析出強化型合金

近年、自動車の軽量化を目的としてボディパネルへの適用が進む

時効硬化相 β'' による
析出硬化
→ 焼付け塗装硬化

< Al-Mg-Si板材から自動車ボディパネルへの製造工程 >

溶体化
焼入れ

プレス成形

焼付け塗装

(およそ443Kで1.2~3.6ks程度)

室温に放置
(自然時効)

十分な焼付け塗装硬化
生じない

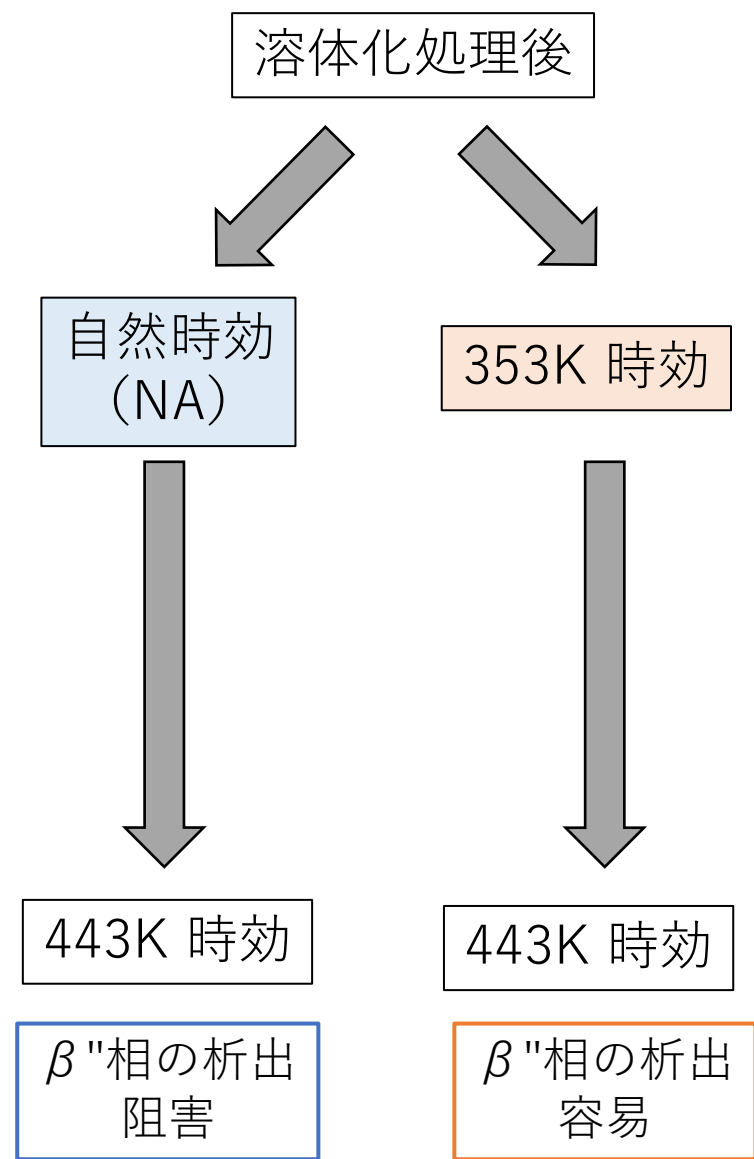
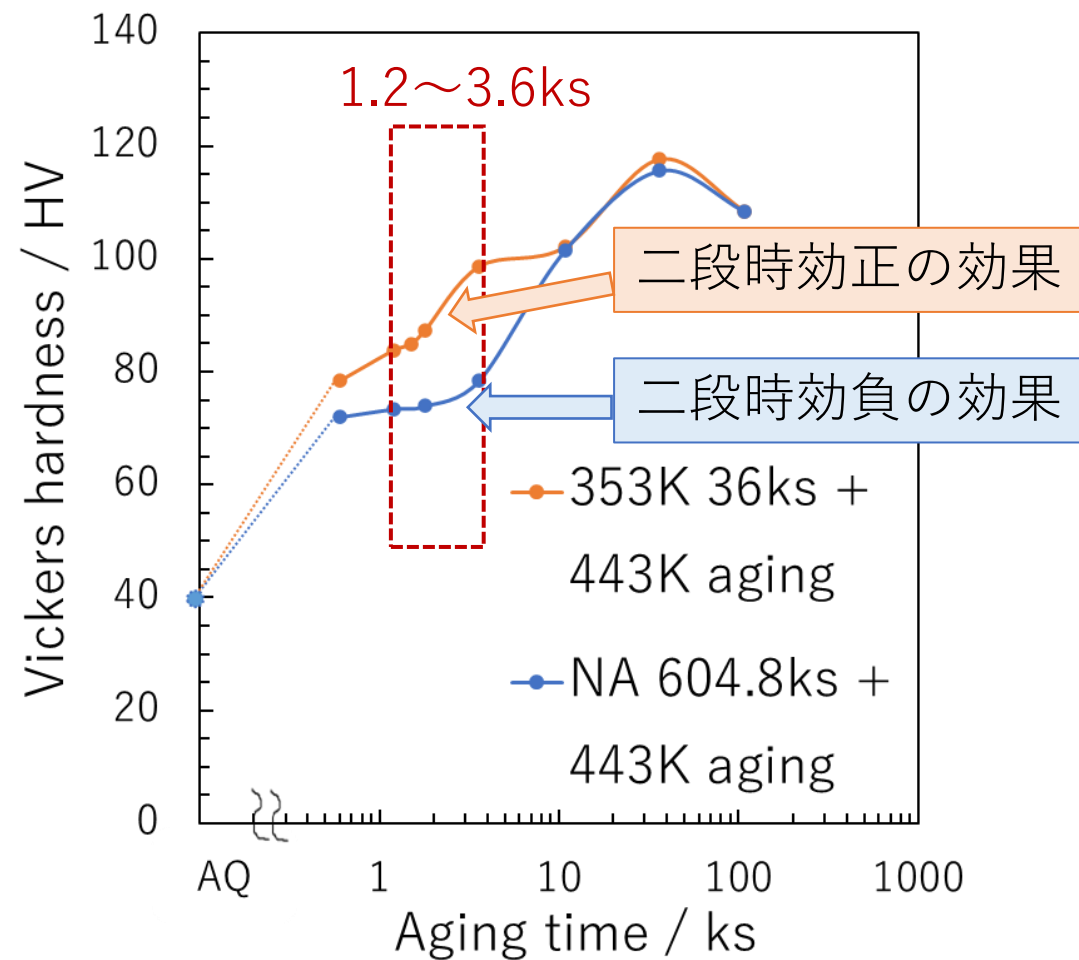


Fig.1 Al-1.04Si-0.55Mg (mass%) 合金における
NA 604.8ks後および353K時効 36ks後の
それぞれ**443K時効中の**ビッカース硬度変化

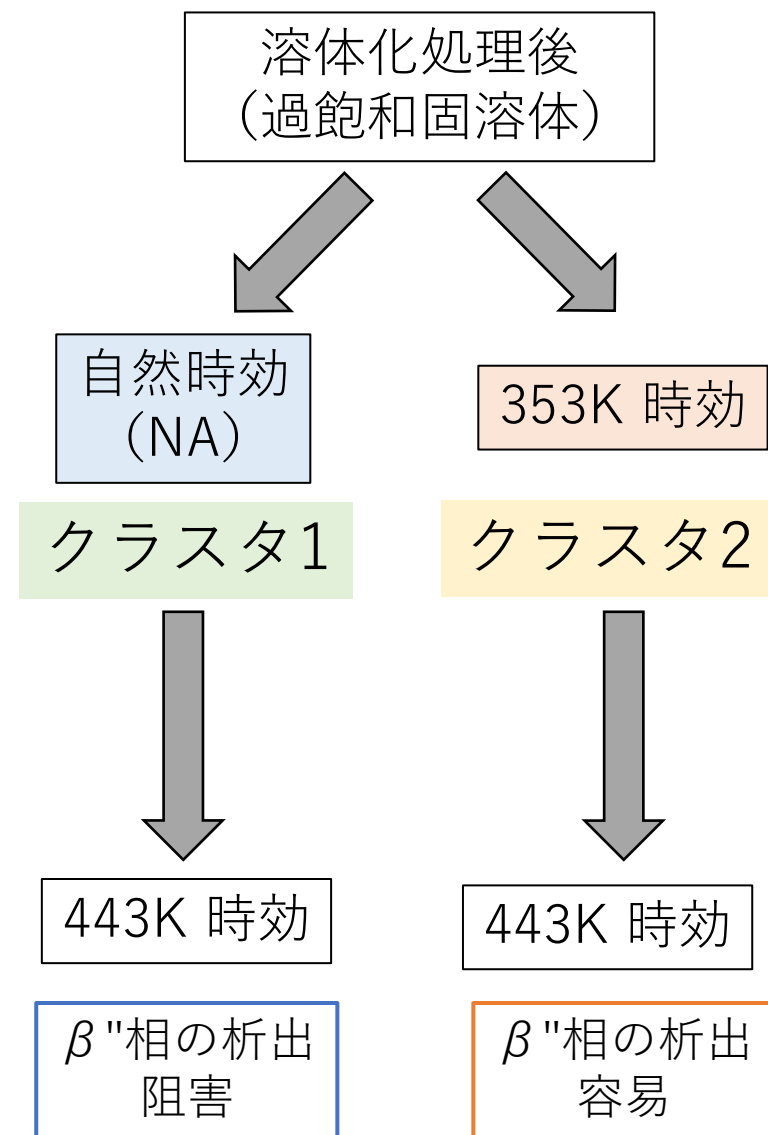
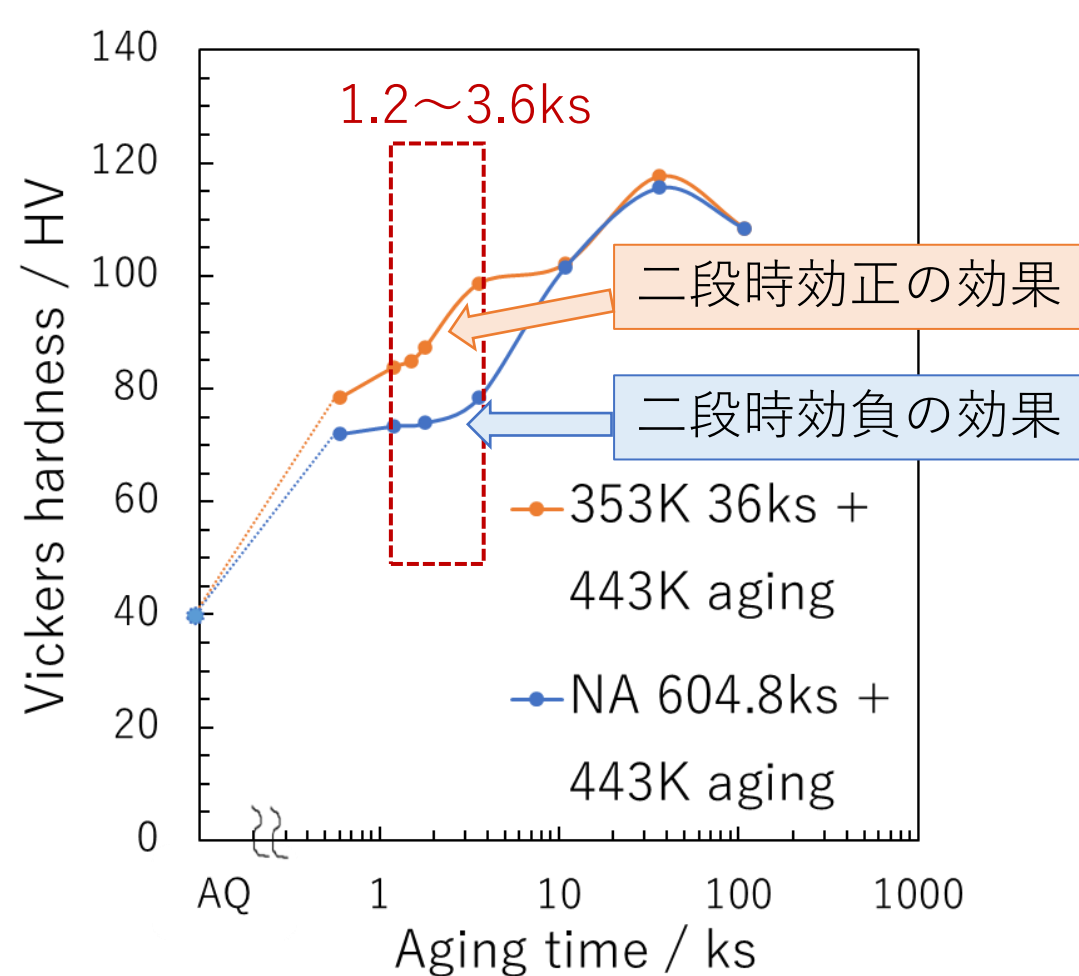


Fig.1 Al-1.04Si-0.55Mg (mass%) 合金における
NA 604.8ks後および353K時効 36ks後の
それぞれ**443K時効中の**ビッカース硬度変化

2種類のクラスタの違いや形成過程などの
詳細は十分に説明されていない

< クラスタの研究手法 >

X線回折手法
TEM観察
X線小角散乱法

…評価困難

クラスタのサイズが極めて微細
Al, Mg, Siの原子番号が近接し、強い散乱強度を得ることができない

電気抵抗, DSC測定

…クラスタの有無のみを評価

クラスタの構造決定, 組成に関する情報は不可

3次元アトムプローブ (3DAP) …材料内部の原子配置を三次元で
イメージできる

< 欠点 >

- ・ 空孔などの格子欠陥の測定が困難
- ・ 試料作製が難しく時間がかかる
(短時間時効材の測定が困難)

陽電子消滅法 (PALS) : 空孔周囲の情報を評価

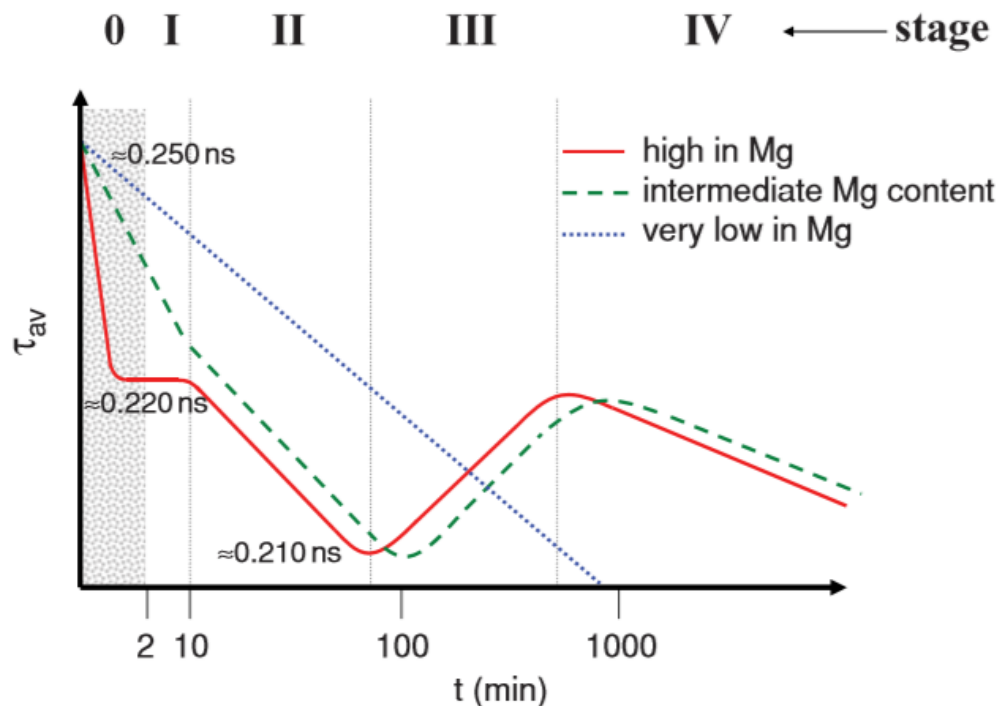


FIG. 2 (Color online) Schematic representation of positron lifetime evolution at room temperature after solutionizing and quenching of purely ternary Al-Mg-Si alloys. The shaded area marks the period in which no data are available. Both axes are not to scale.

* J. Banhart et al., Phys. Rev. B 83, 014101 (2011)

陽電子寿命測定より
クラスタリングにおける
4つのステージの存在
(各ステージの解釈は様々)



空孔周囲の情報を評価
→ 空孔, Mg, Si のデータが混在



ナノクラスタの主成分である
溶質原子の情報を個別に
得ることが困難

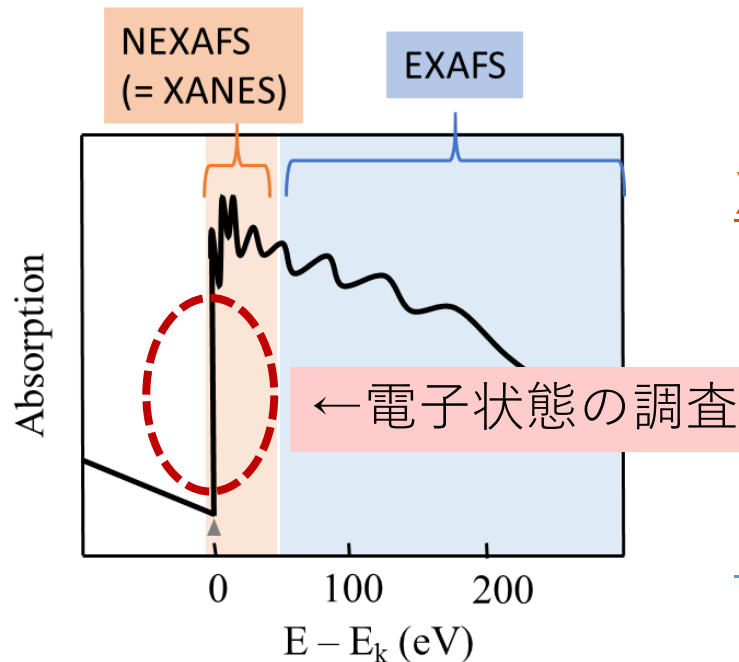
クラスタ形成過程 (特に時効初期) は十分に理解されていないまま

- クラスター … Mg, Si, 空孔から構成される直径数nm程度の原子集合体
- クラスター形成に伴い原子間の結合に変化が生じる
 - Si, Mgの電子状態を調査
 - どのような原子が結合しているを明らかにすることが可能

XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) 測定

… X線吸収微細構造法

特定の原子周りの局所構造や電子状態に関する
情報を得ることが可能



XANES : 吸収端近傍より 50eV 付近まで
→ 注目原子の電子状態や配位数、
対称性の変化を反映

EXAFS : 吸収端近傍より 100 ~ 1000eV付近

Fig.3 XAFSプロファイルの概略図

S の価数
+6

価電子密度
減少

S の価数
-2

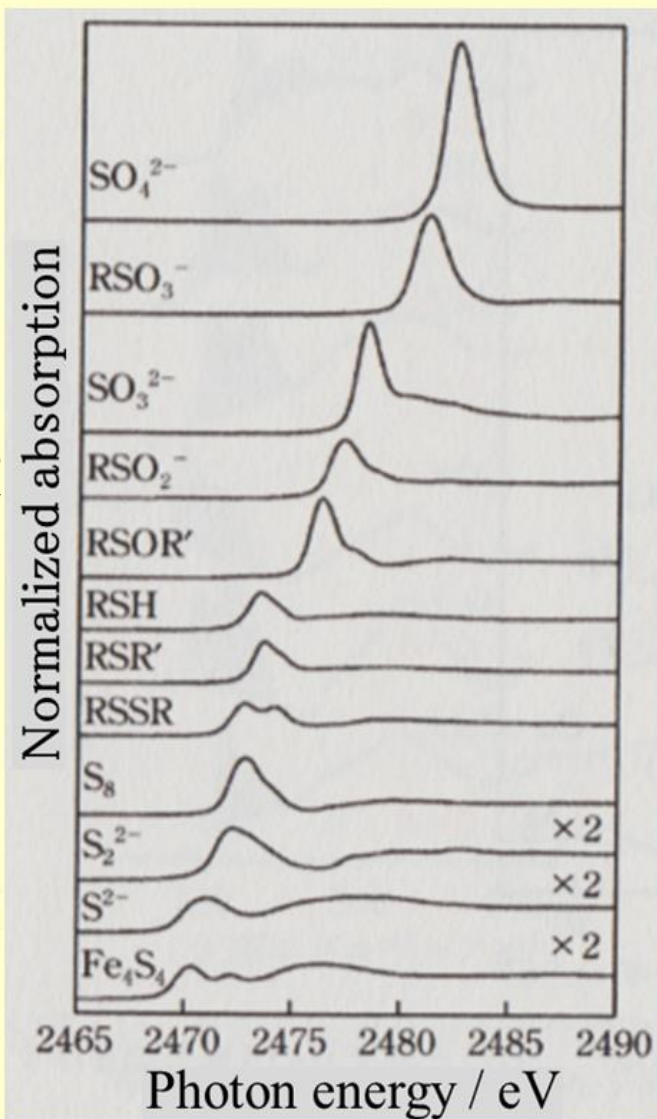


Fig.4 -2 ~ +6までの価数をもつ硫黄化合物のSのK吸収端XANESスペクトル。
Rはアルキル基

表1 XANESのエッジと価電子密度の関係

エッジエネルギーシフト	注目原子の価電子密度
高エネルギー側へ	減少
低エネルギー側へ	増加

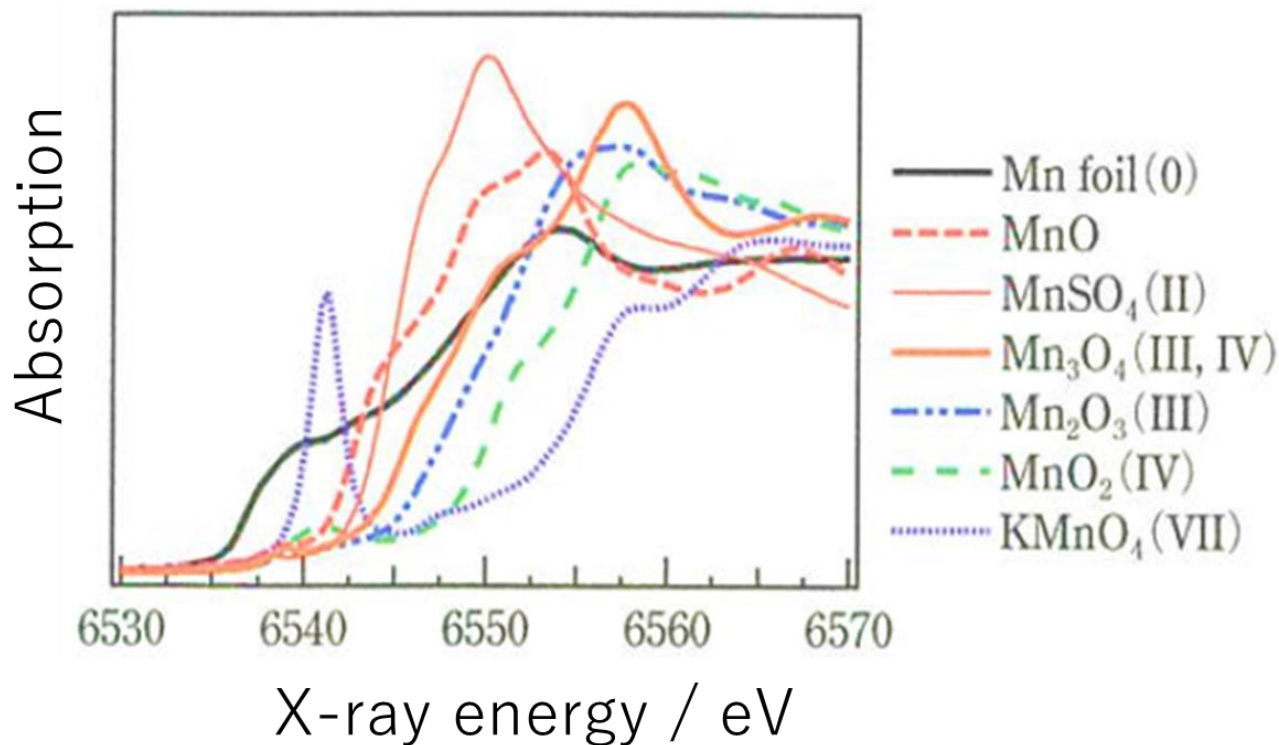


Fig.5 価数の異なるマンガン化合物のMn-K 吸収端 XANESスペクトル *

* Foundations and Applications of XAFS [The Japanese XAFS society]

Mn原子周りの環境の違いによって
XANESスペクトル形状が
大きく異なる

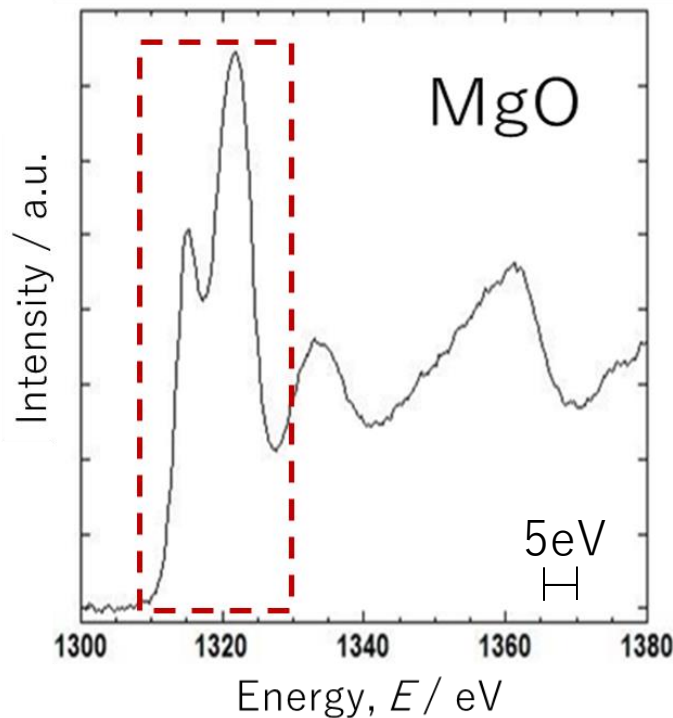


XAFSを用いてMg原子やSi原子
周りの情報を得ることで
クラスターの構造や形成過程を
明らかにできることが期待される

XANESスペクトルのエッジエネルギーシフトや形状変化のみでは
具体的なナノクラスター構造を解明することは困難

◆ 第一原理計算によるXANES測定結果の解析

(a) Exp.



(b) Calc.

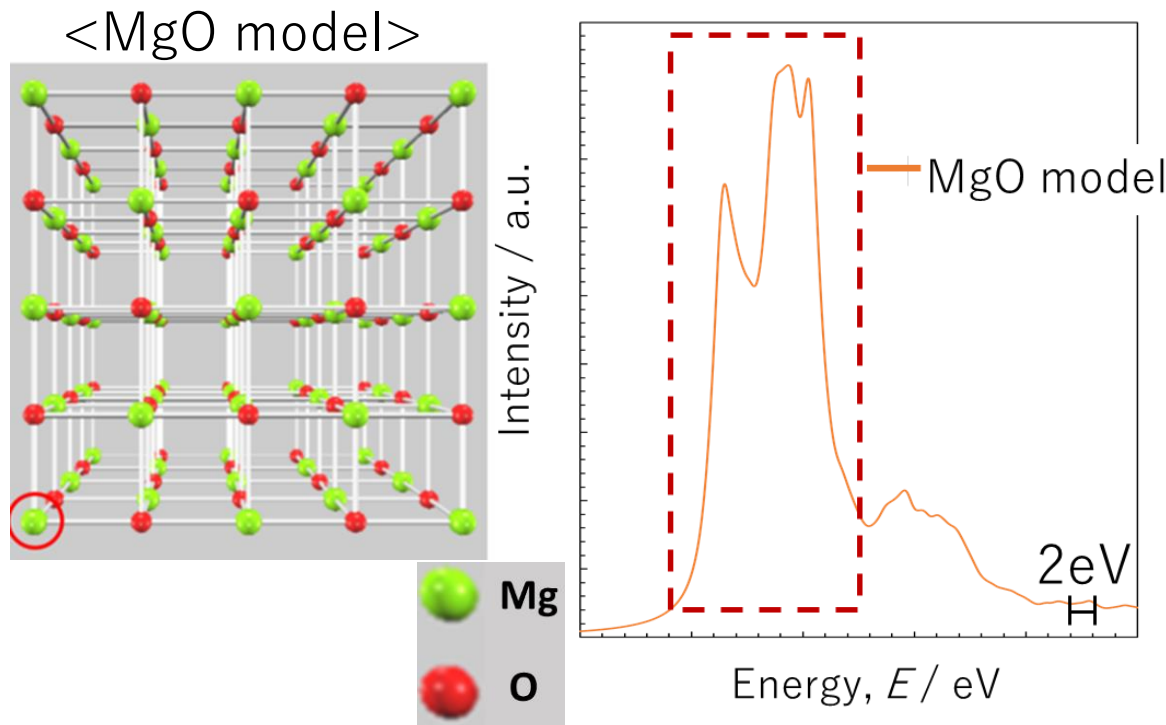


Fig.6 (a) MgOのMg-K XANES測定結果 (Exp.) および(b) MgOモデルのXANES計算結果 (Calc.)

第一原理計算

- クラスタモデルを仮定したときのXANESプロファイルを計算し測定結果と比較
- クラスタの構造を明らかにすることが可能

目的

Al-Mg-Si合金中に形成されるナノクラスタの構造をXAFS測定および第一原理計算を用いて明らかにする

1. 序章
2. 自然時効中に形成されるナノクラスタの形成過程
Materials Transactions, Vol. 62, No. 10 (2021), pp. 1448-1456
3. 353K時効中に形成されるナノクラスタの形成過程
Materials Transactions, Vol. 64, No. 2 (2023), pp. 458-466
4. 自然時効および353K時効を施したAl-Mg-Si合金における二段時効時のクラスタ解析
6. 結言

2. 自然時効 (NA) 中に形成されるナノクラスタの形成過程の調査

○試料作製

過剰Si型合金 / Al-1.04Si-0.55Mg (mass%)

1. 823K, 0.6ks 溶体化処理
2. 水焼き入れ
3. 室温で時効 (自然時効 : NA)

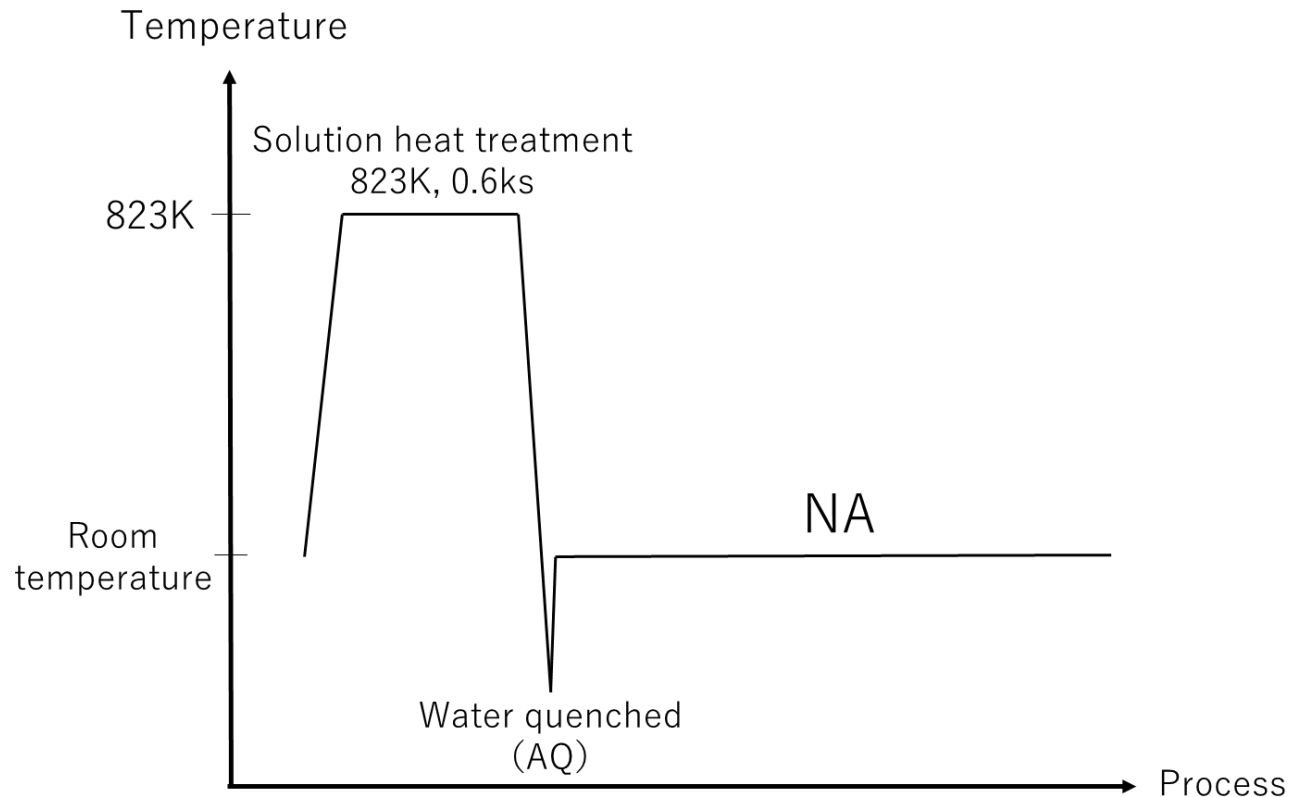
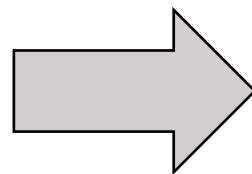


Fig.7 Heat treatment flow charts of natural aging.

軟X線XAFS測定

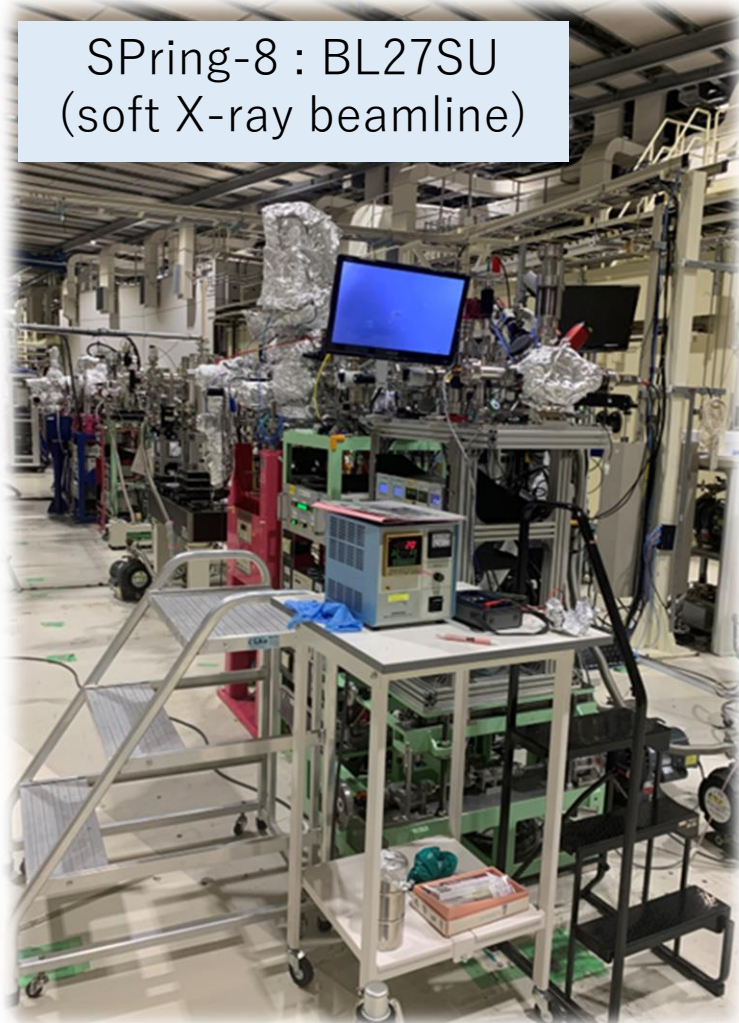
- SPring-8 BL27SU
- Mg-K, Si-K 吸収端近傍 (XANES 領域)



問題点

- 過去にAl合金の時効析出に XAFS測定の適用例なし
- 試料の調整方法
- チャンバーの仕様

SPring-8 : BL27SU
(soft X-ray beamline)



問題①

軟 X 線はエネルギーが低く、
金属試料への透過力が低い

→ Si, Mg の添加量が少なく、
通常の透過法では測定不可

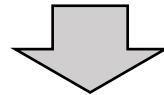
→ 透過率と相関のある
蛍光 X 線強度を測定する **蛍光法**

問題② XAFS 測定用試料の表面研磨方法の確立

- 蛍光 X 線の発生深さ： μm オーダー
- 試料表面研磨に伴う酸化膜や水酸化膜の形成、SiC 研磨剤の埋没により Si, Mg原子の状態変化が観測される恐れ
- XPS 測定による表面分析を実施

問題③ NA初期の吸収端エネルギーの変化量が1.0eV未満と微小

- 時効条件ごとに試料を交換して測定すると、試料の個体差が測定結果に影響を及ぼす
- 同じ試料で測定を行う必要がある



室温保持しながらIn-situ XAFS測定

問題④ NA 極初期の測定

差動排気構成
試料を真空部屋に放置しなくてよいため、測定開始までの時間が大幅に短縮できる

試料保持用 真空チャンバー
試料交換時は大気解放 OK

液体窒素冷却ホルダー
液体窒素により冷却測定
→室温でのクラスタリング・構造変化の進行を抑制

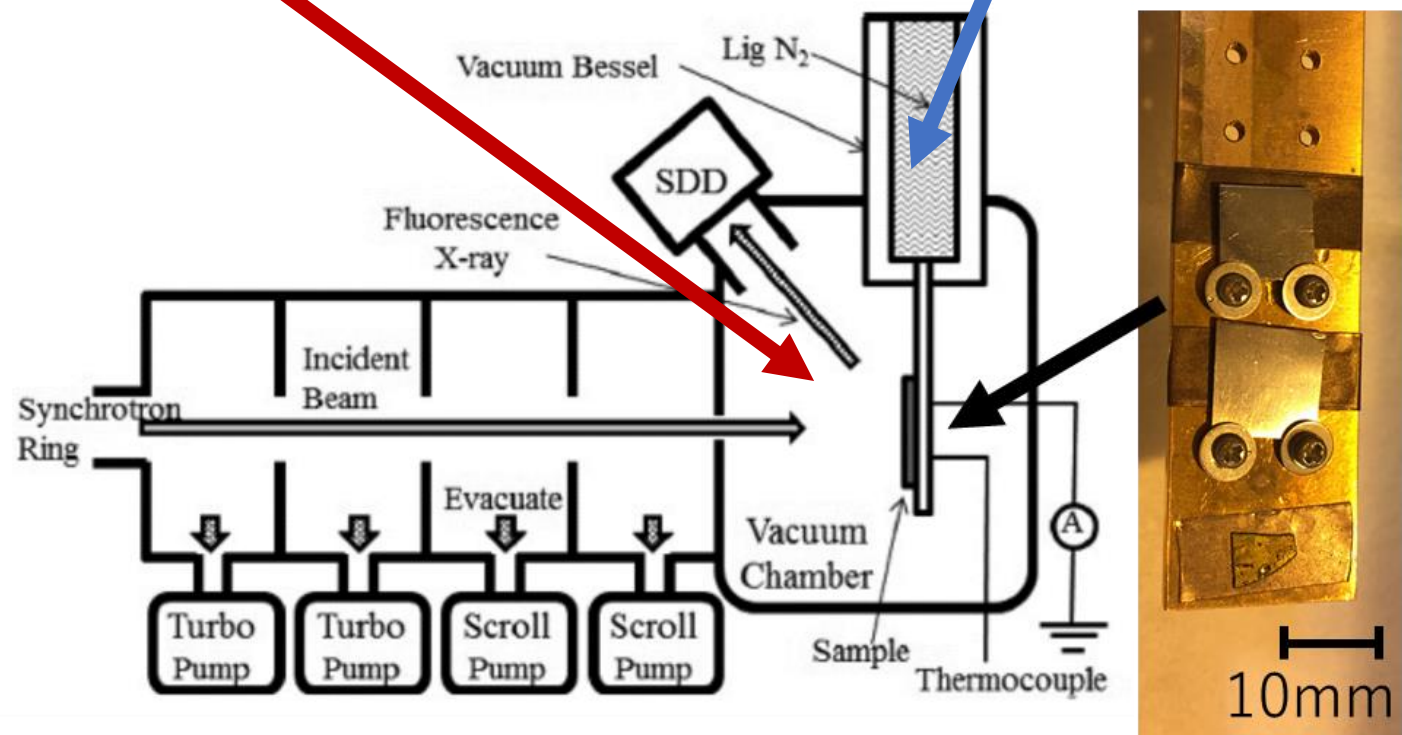


Fig.8 Schematic of the XAFS apparatus at BL27SU beamline at SPring-8.

< 第一原理計算による吸収端近傍の構造解析 >

- 第一原理計算ソフトウェア：Advance/PHASE
(密度汎関数法に基づき、擬ポテンシャル法と平面波基底を用いた第一原理計算ソフトウェア)
- 交換相関ポテンシャル：GGA (PBE)
- クラスタモデル：FCC構造の単位格子を $3 \times 3 \times 3$ 倍した 108 サイトのスーパーセル

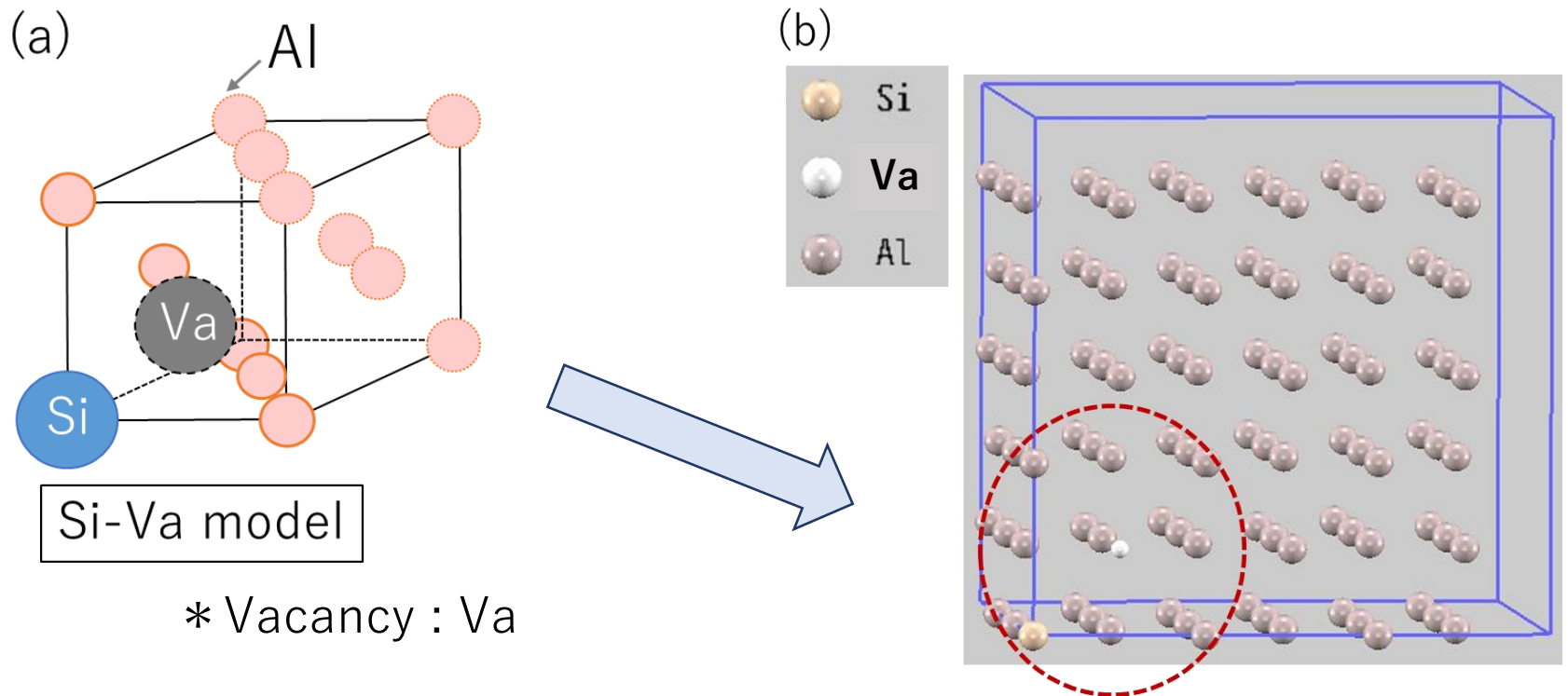


Fig.9 (a) Cluster model of Si-Va (Va represents a vacancy.)


(b) A supercell with 108 Al atom sites set up for the Si-Va model

< 第一原理計算による吸収端近傍の構造解析 >

- 第一原理計算ソフトウェア：Advance/PHASE
(密度汎関数法に基づき、擬ポテンシャル法と平面波基底を用いた第一原理計算ソフトウェア)
- 交換相関ポテンシャル：GGA (PBE)
- クラスタモデル：FCC構造の単位格子を $3 \times 3 \times 3$ 倍した 108 サイトのスーパーセル

Table 1 Optimization conditions

Maximum force per atom	3.0×10^{-4} Hartree
Wavefunction cutoff energy	5 Hartree
Charge-density cutoff energy	20 Hartree
K-point grid	$4 \times 4 \times 4$

 種々のモデルに対して、構造最適化を行い価電子密度分布を求める

結果および考察

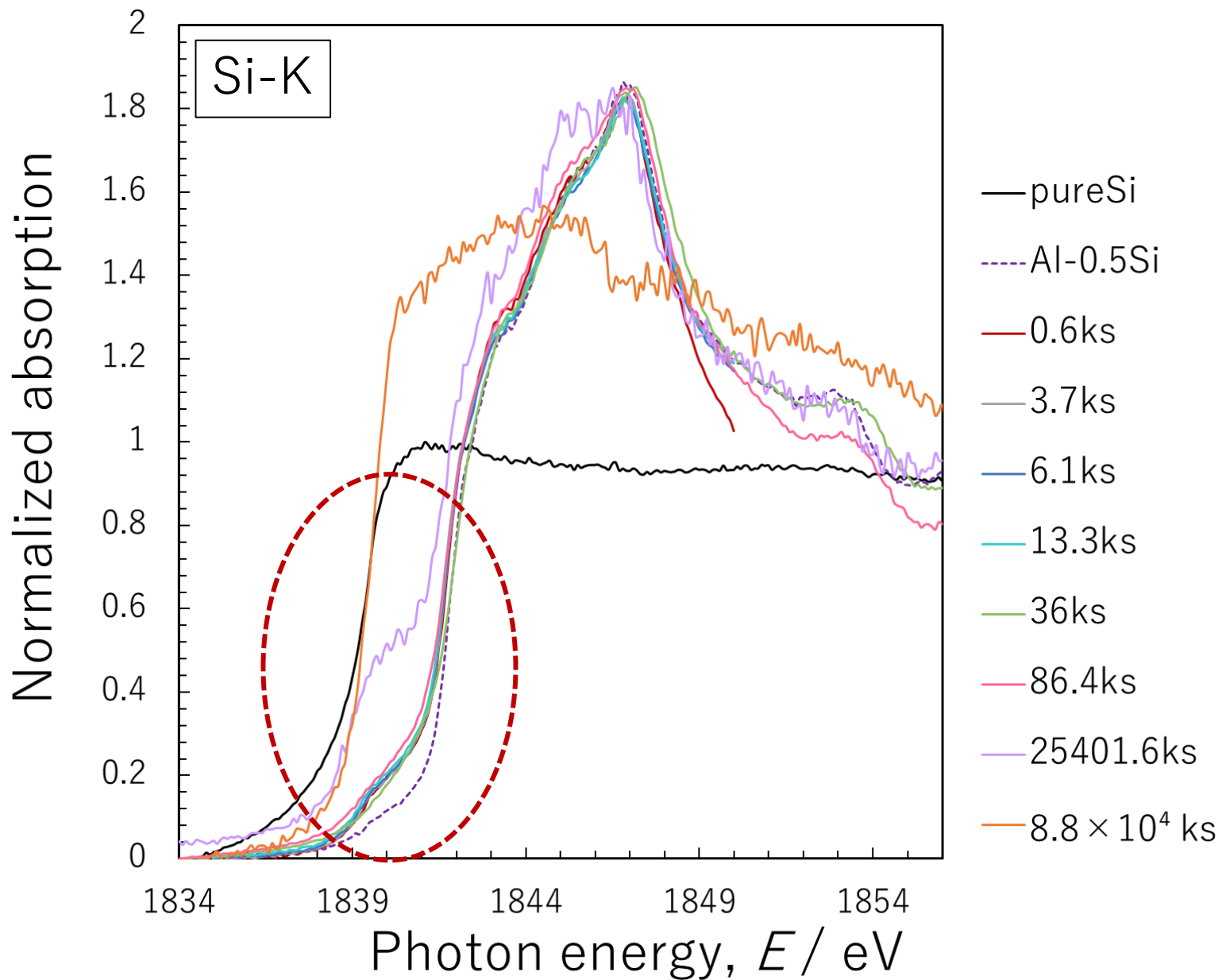


Fig.10 XANES spectra near Si-K edge of Al-Mg-Si alloys and the reference samples. 16

Si-K

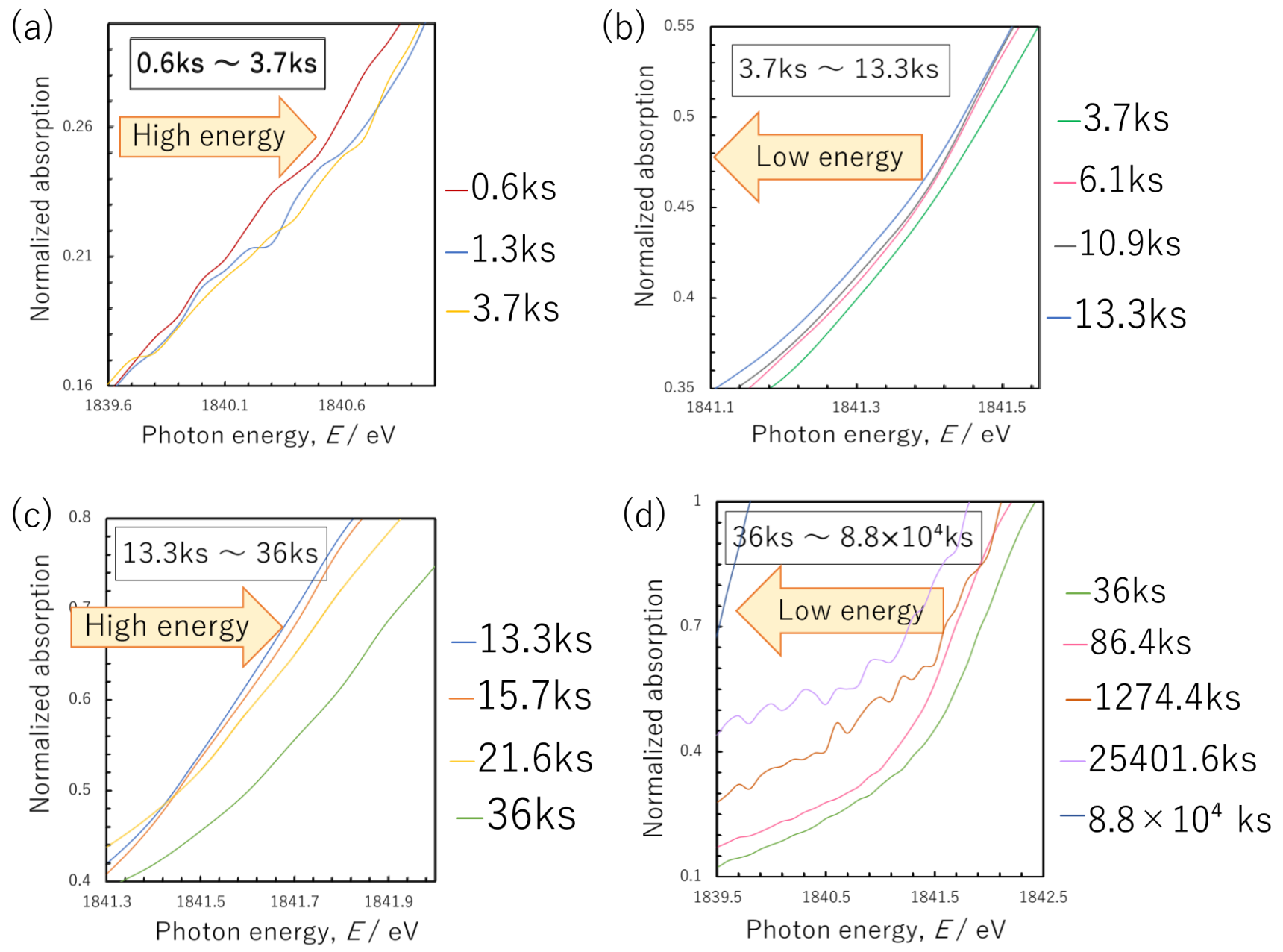


Fig.11 Magnified XANES spectra near Si-K edge of Al-Mg-Si alloys for NA times

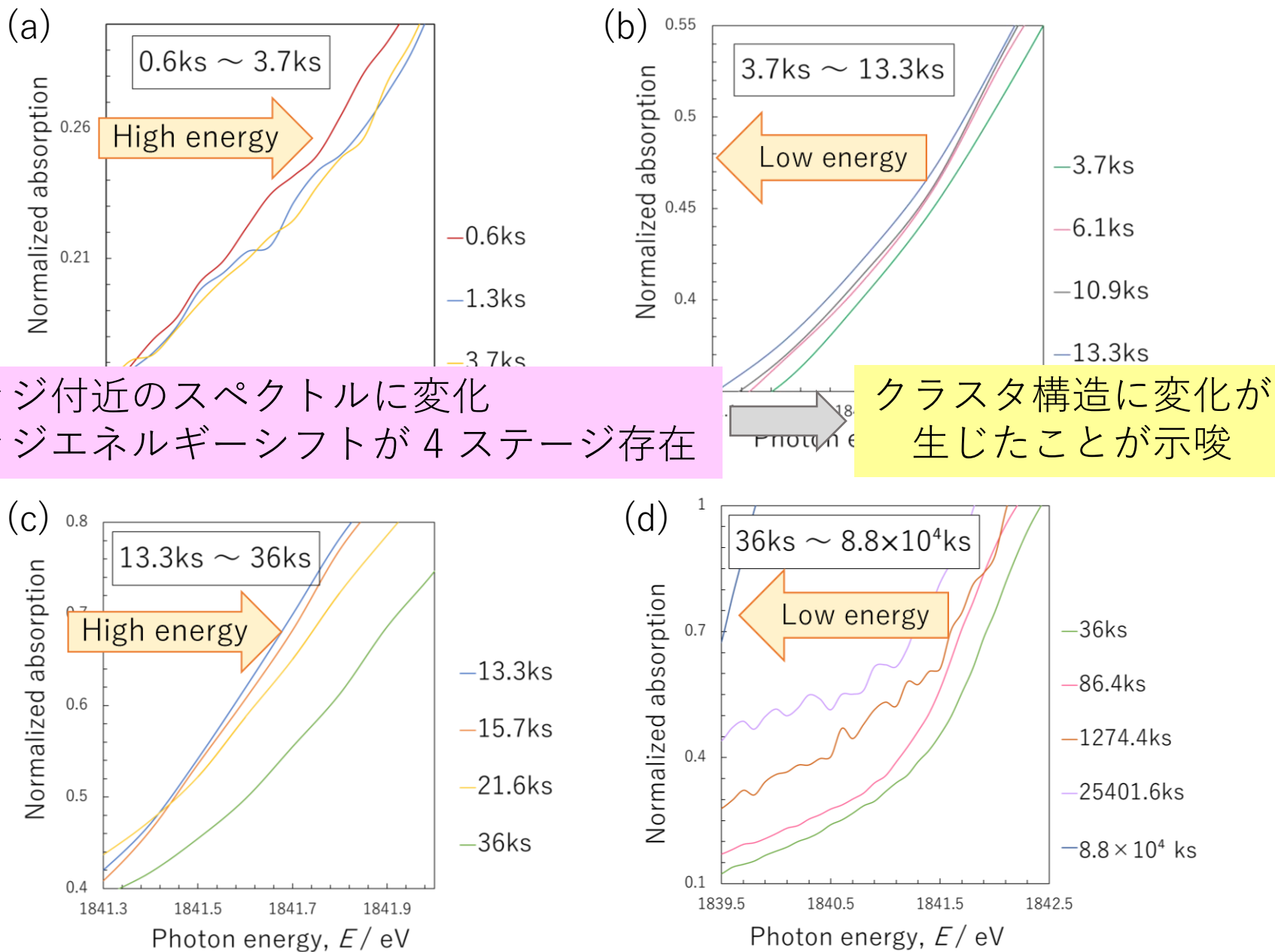


Fig.11 Magnified XANES spectra near Si-K edge of Al-Mg-Si alloys for NA times

Mg-K

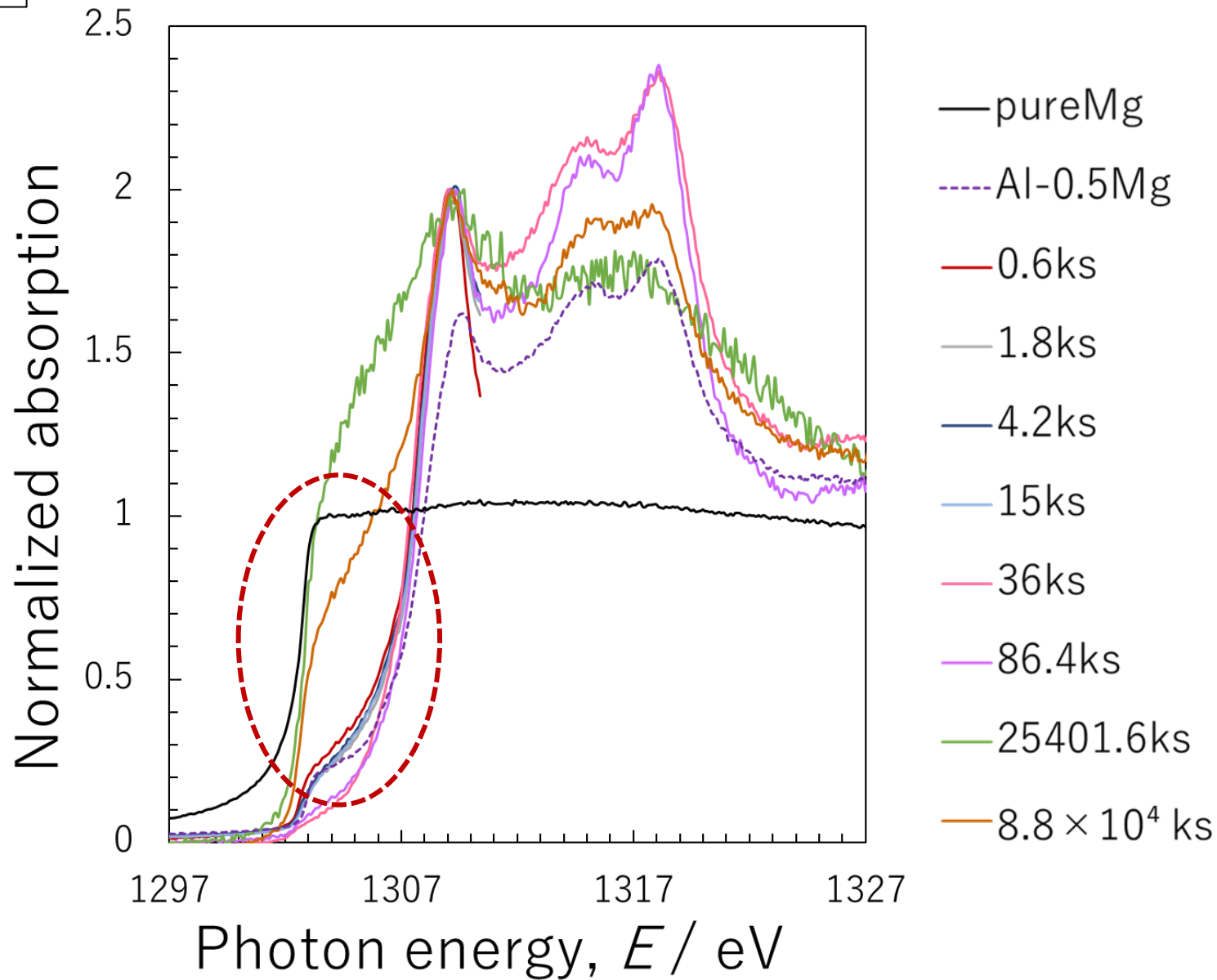


Fig.12 XANES spectra near Mg-K edge of Al-Mg-Si alloys and the reference samples. 18

Mg-K

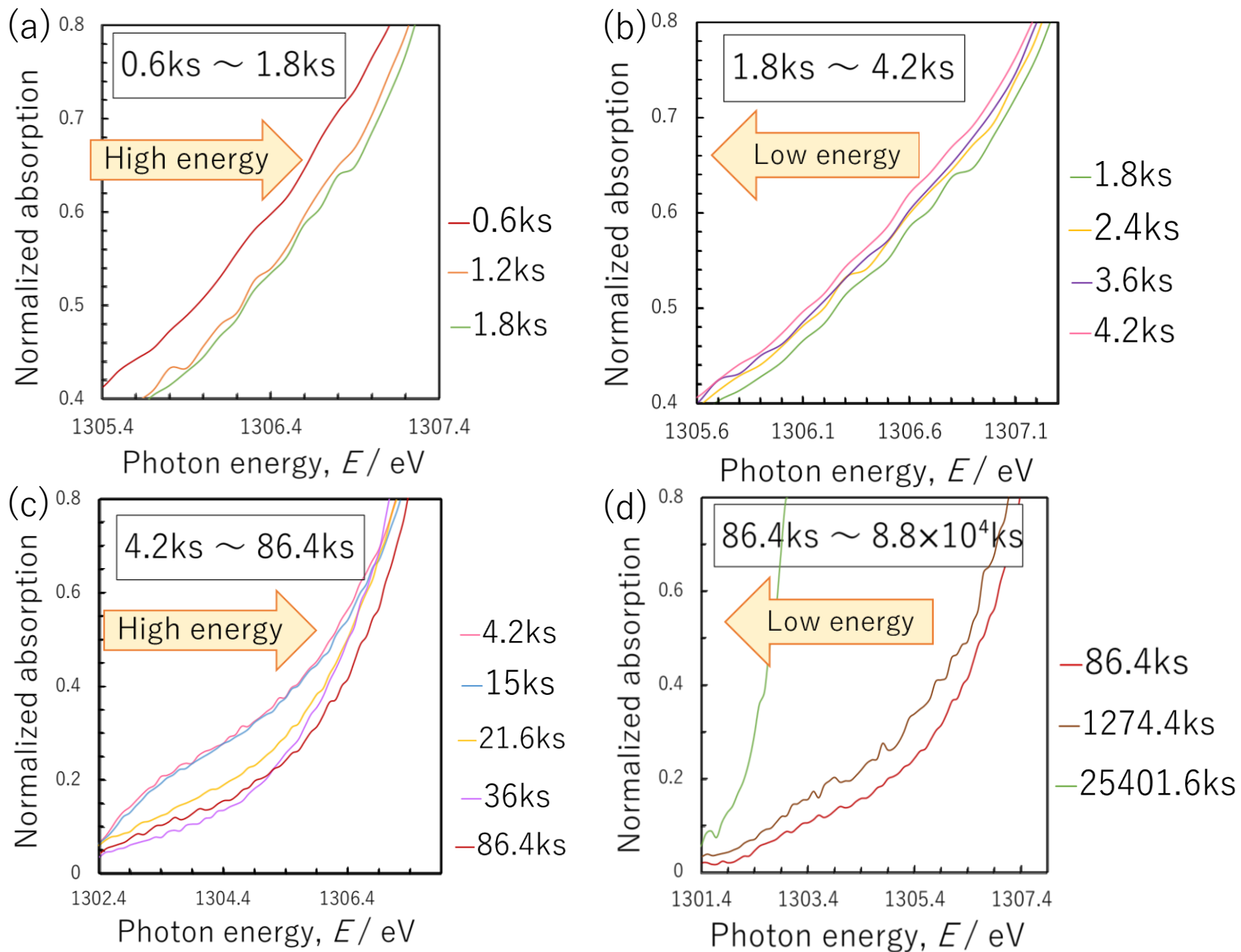


Fig.13 Magnified XANES spectra near Mg-K edge of Al-Mg-Si alloys for NA times from (a) 0.6ks to 1.8ks, (b) 1.8ks to 4.2ks, (c) 4.2ks to 86.4ks and (d) 86.4ks to 8.8×10^4 ks.

Mg-K

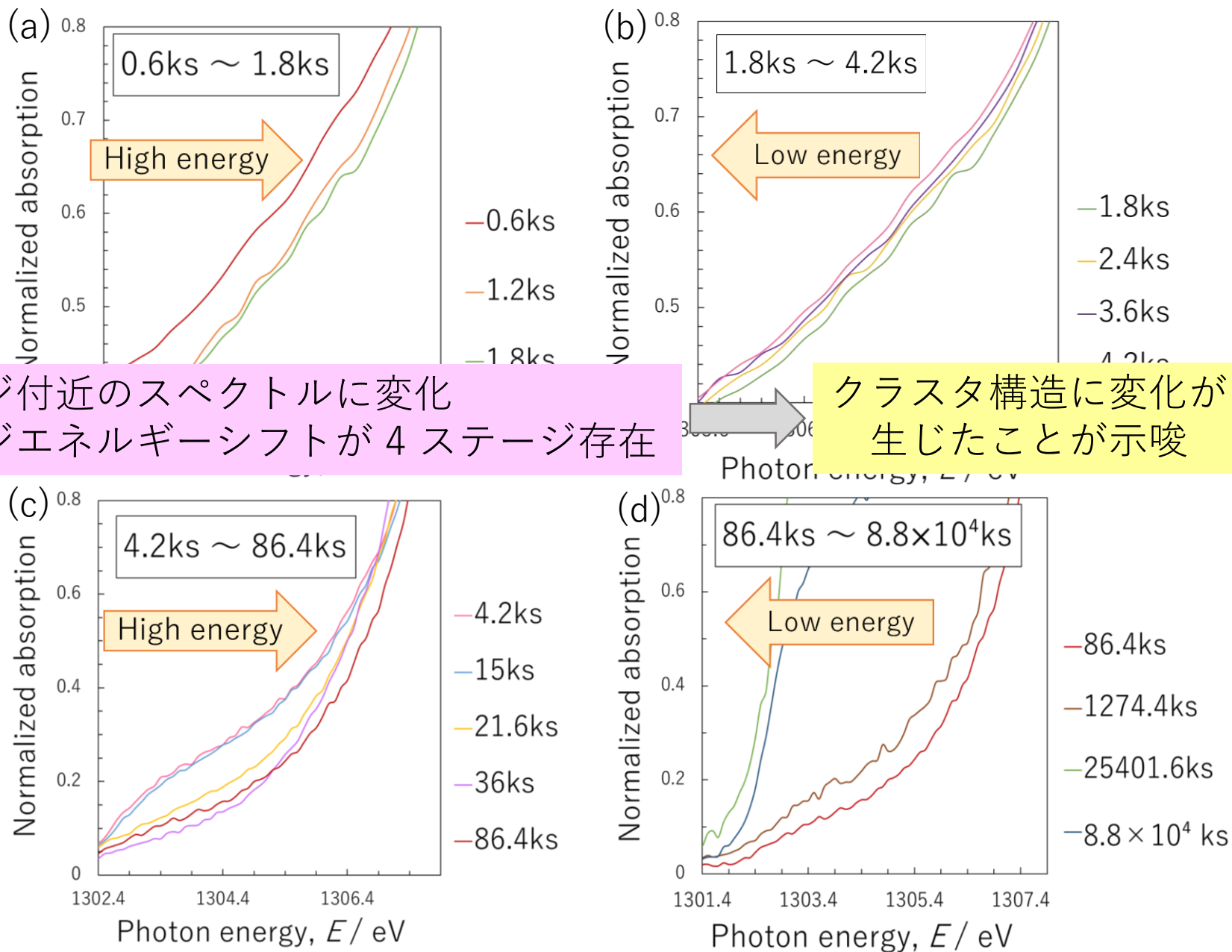


Fig.13 Magnified XANES spectra near Mg-K edge of Al-Mg-Si alloys for NA times from (a) 0.6ks to 1.8ks, (b) 1.8ks to 4.2ks, (c) 4.2ks to 86.4ks and (d) 86.4ks to 8.8×10^4 ks.

<エッジエネルギーシフトと自然時効(NA)時間との関係>

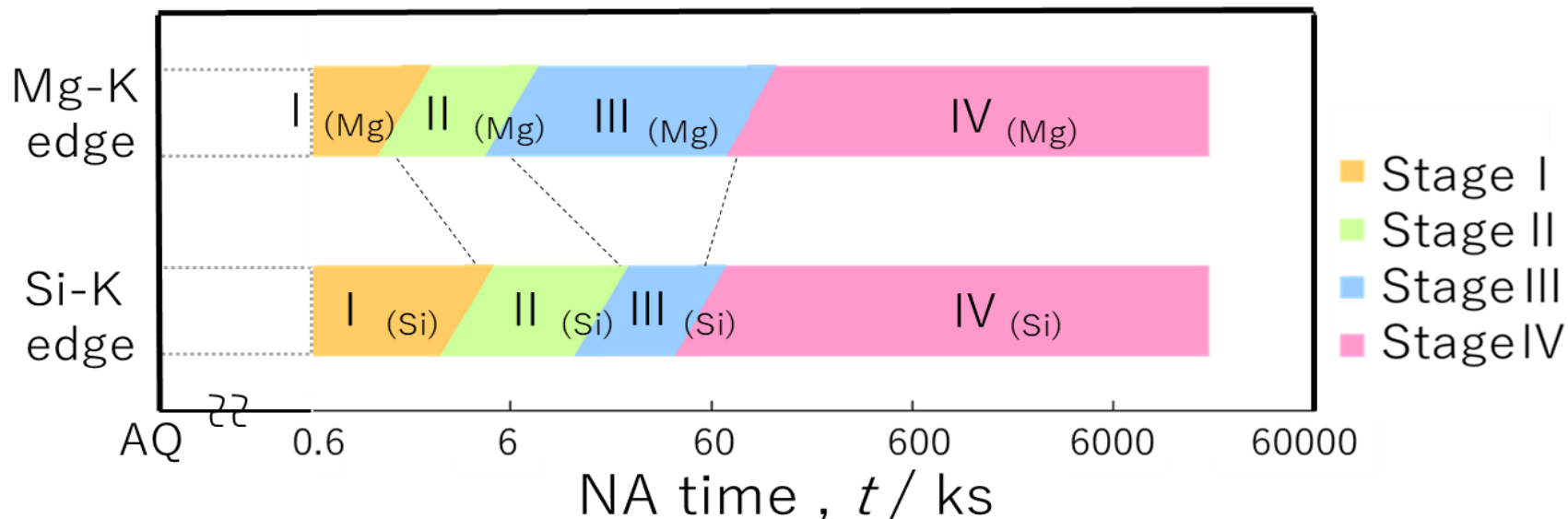
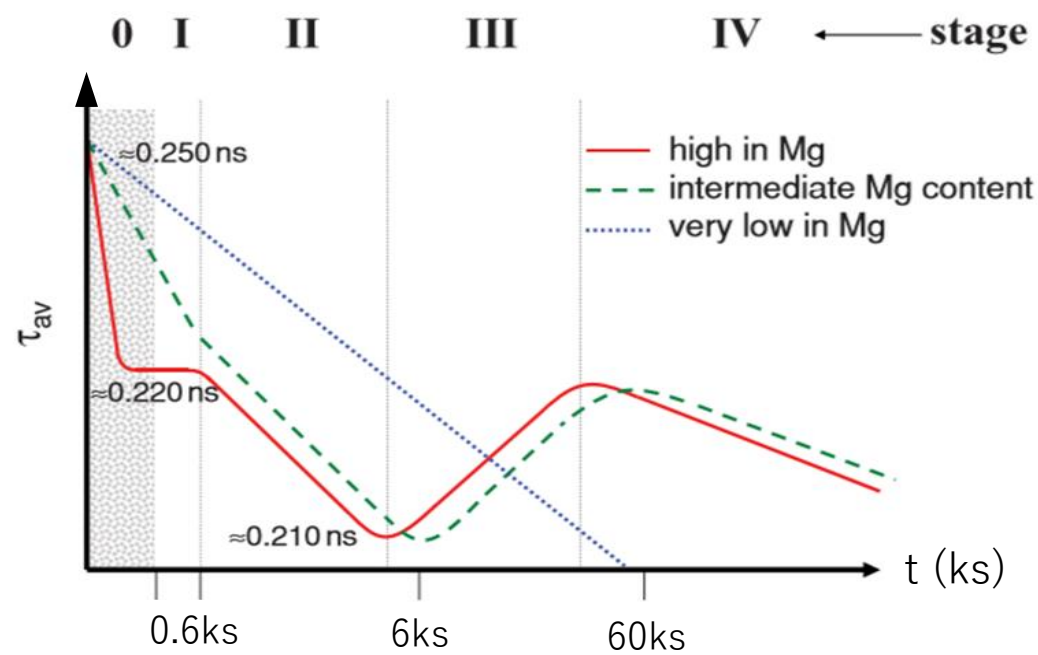


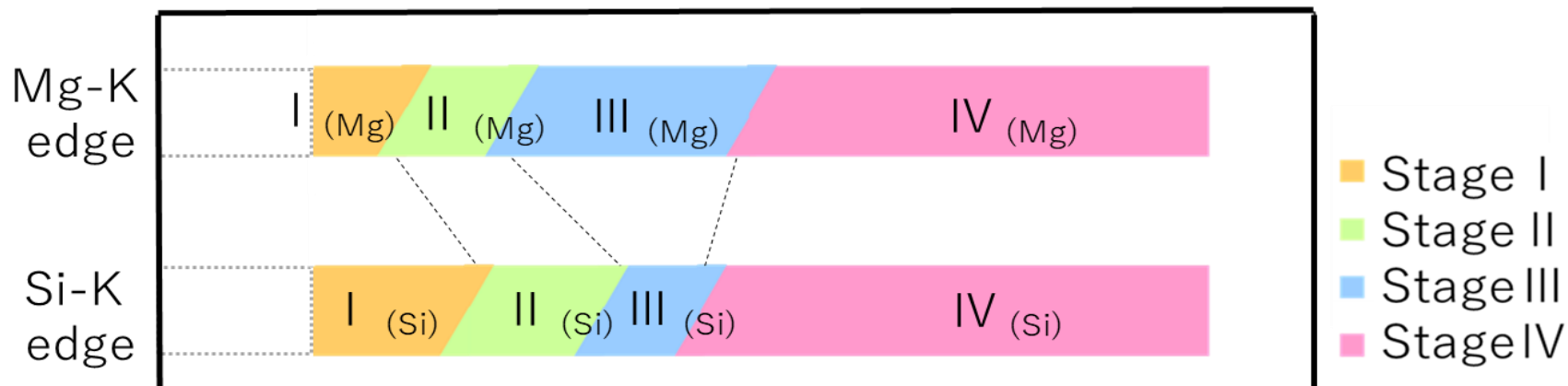
Fig.14 The relationship between stages of edge energy shifts and NA time.

陽電子消滅測定



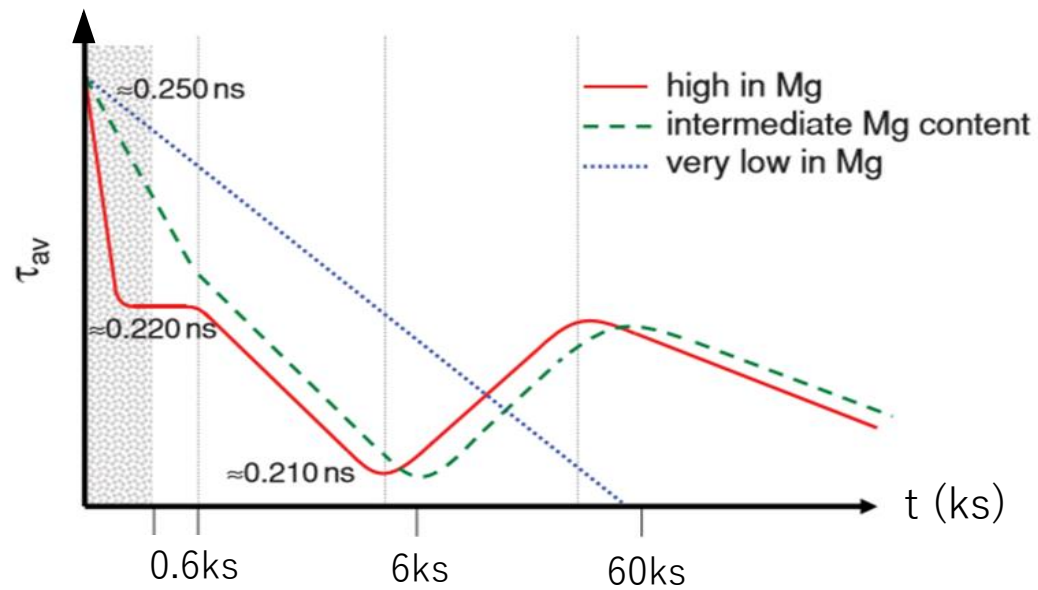
* J. Banhart et al.,
Phys. Rev. B 83,
014101 (2011)

<エッジエネルギーシフトと自然時効(NA)時間との関係>



XAFS測定 of 4つのクラスタリングステージと
 陽電子消滅法の4つのクラスタリングステージ
 概ね対応

陽電子消滅
 測定



* J. Banhart et al.,
 Phys. Rev. B 83,
 014101 (2011)

<エッジエネルギーシフトと自然時効(NA)時間との関係>

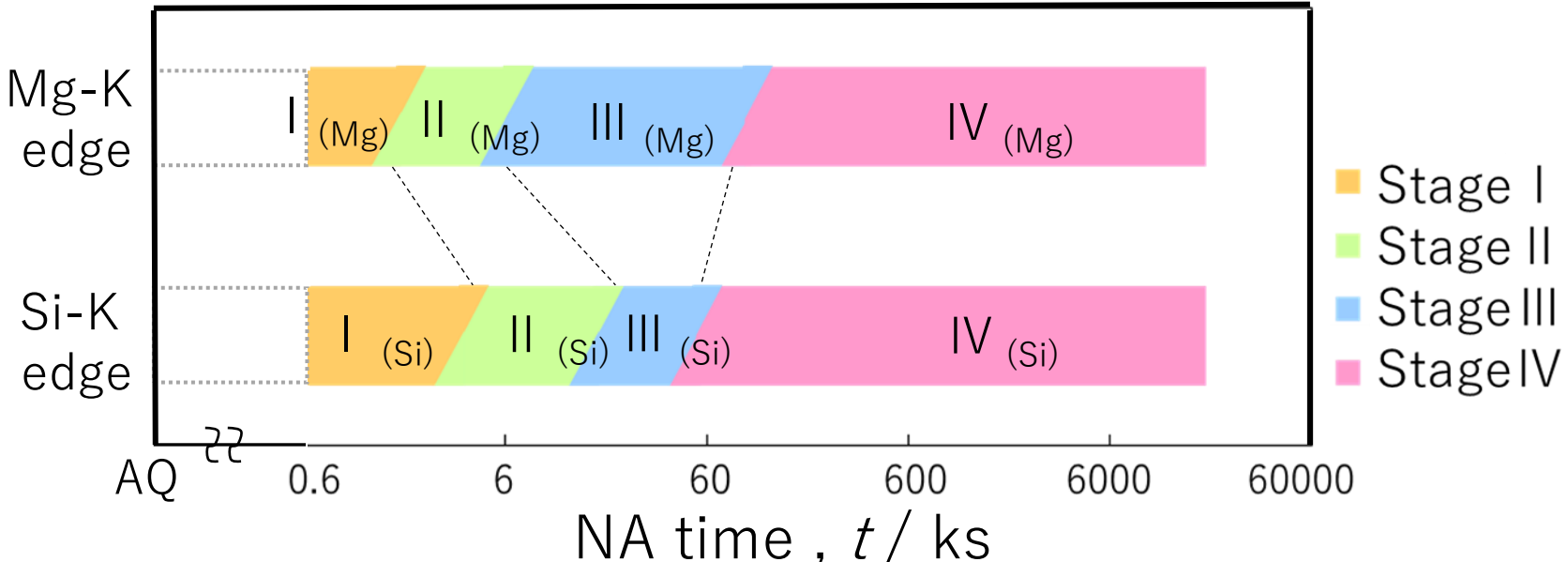
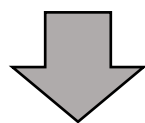


Fig.15 The relationship between stages of edge energy shifts and NA time.



エッジエネルギーシフトの原因を考察する

エッジエネルギーシフト	注目原子の価電子密度
高エネルギー側へ	減少
低エネルギー側へ	増加

< クラスタモデルによる中心原子の価電子密度変化 >

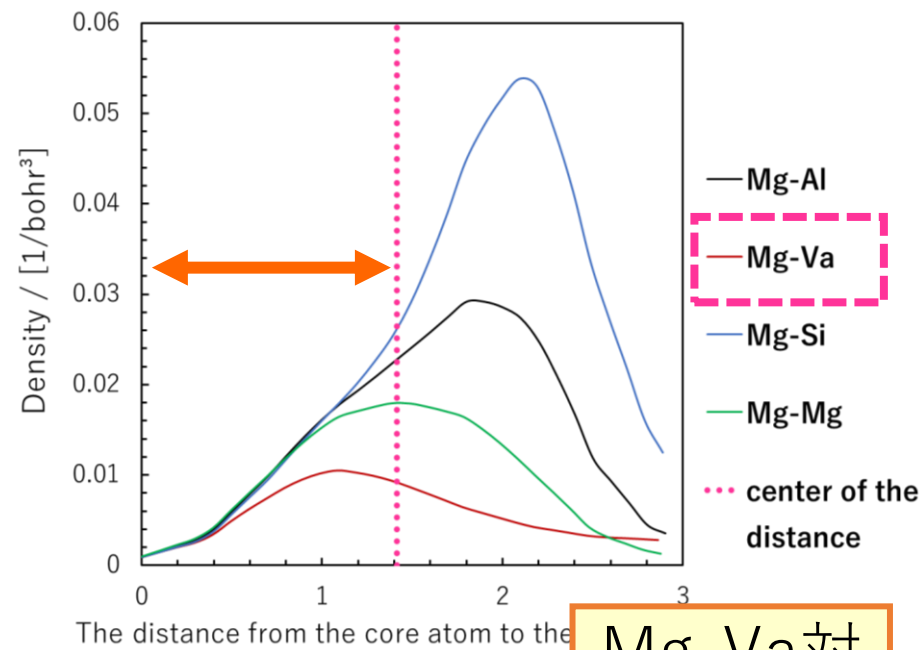
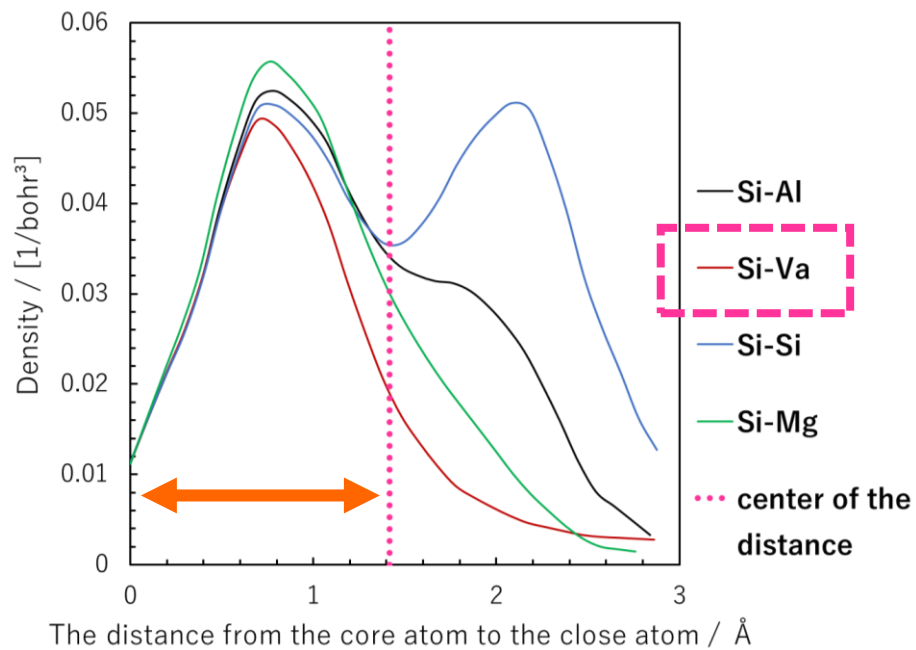
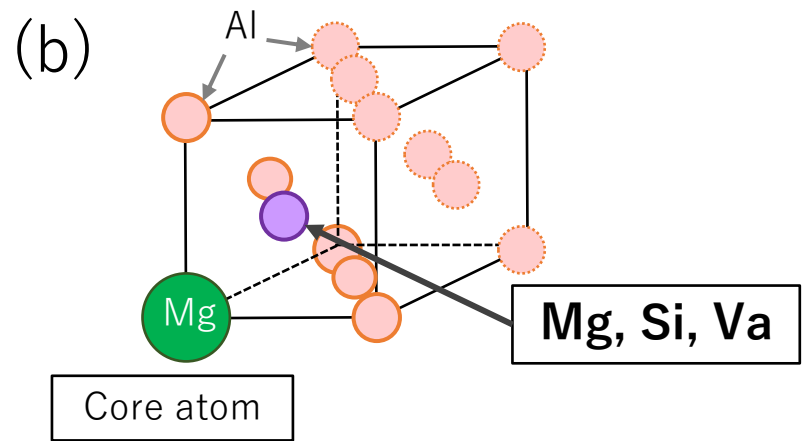
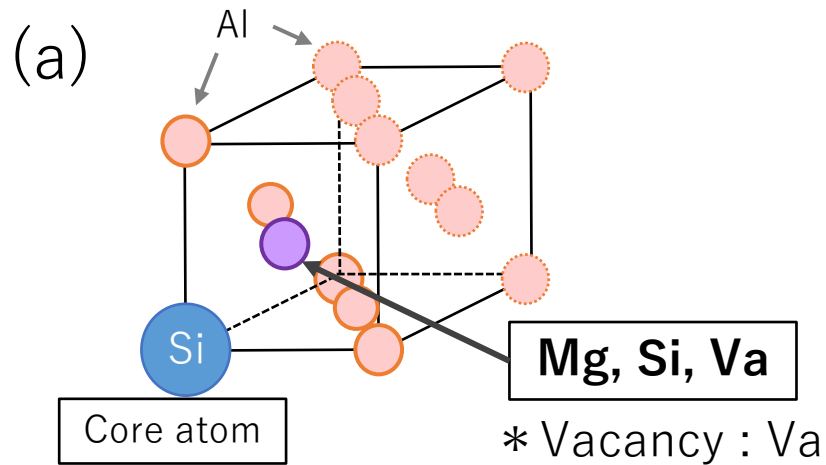
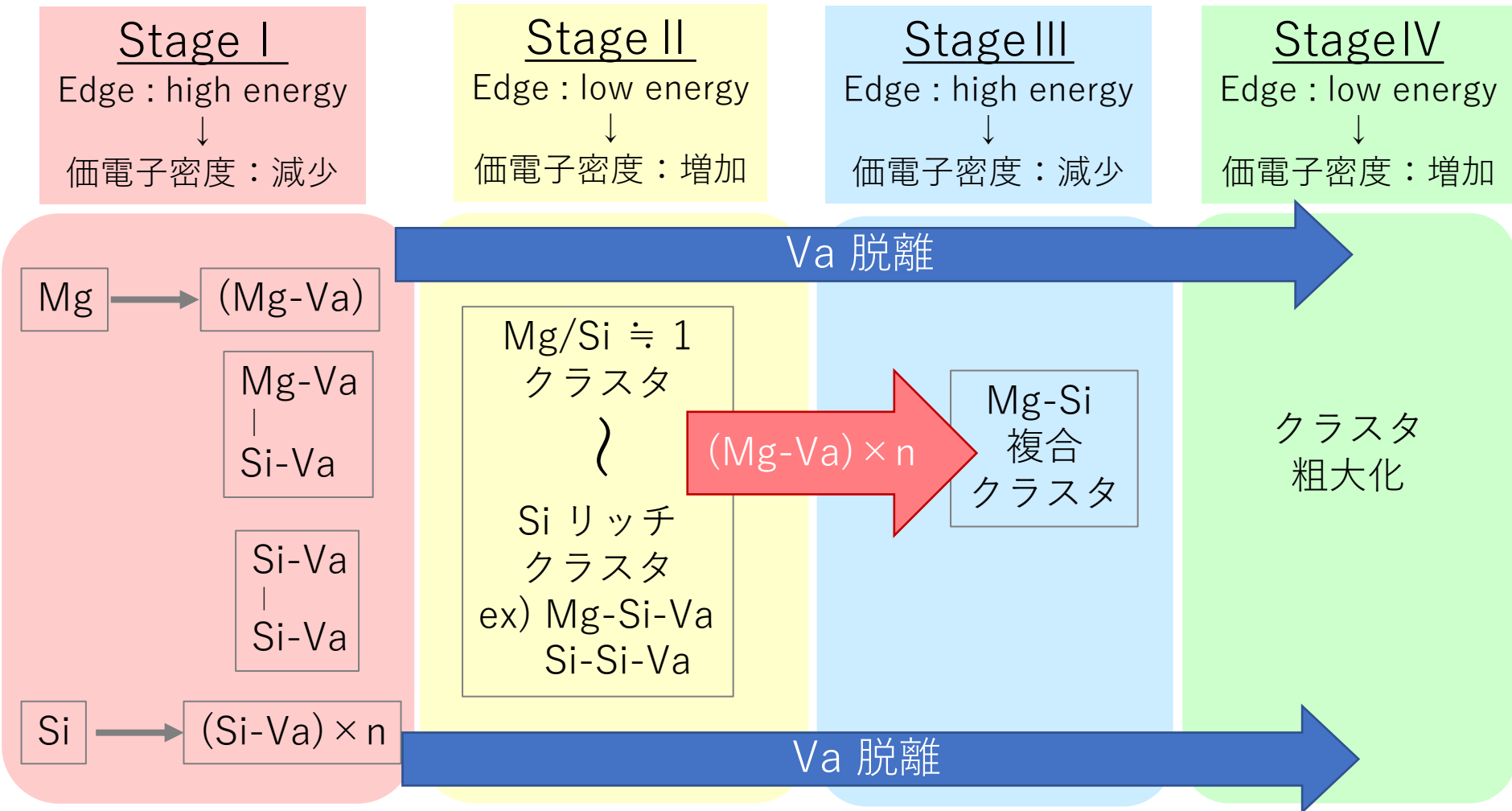


Fig.16 Change in valence electron density from the core atom to the nearest atom for (a) central Si atom and (b) central Mg atom.

< クラスタ形成過程の模式図 >

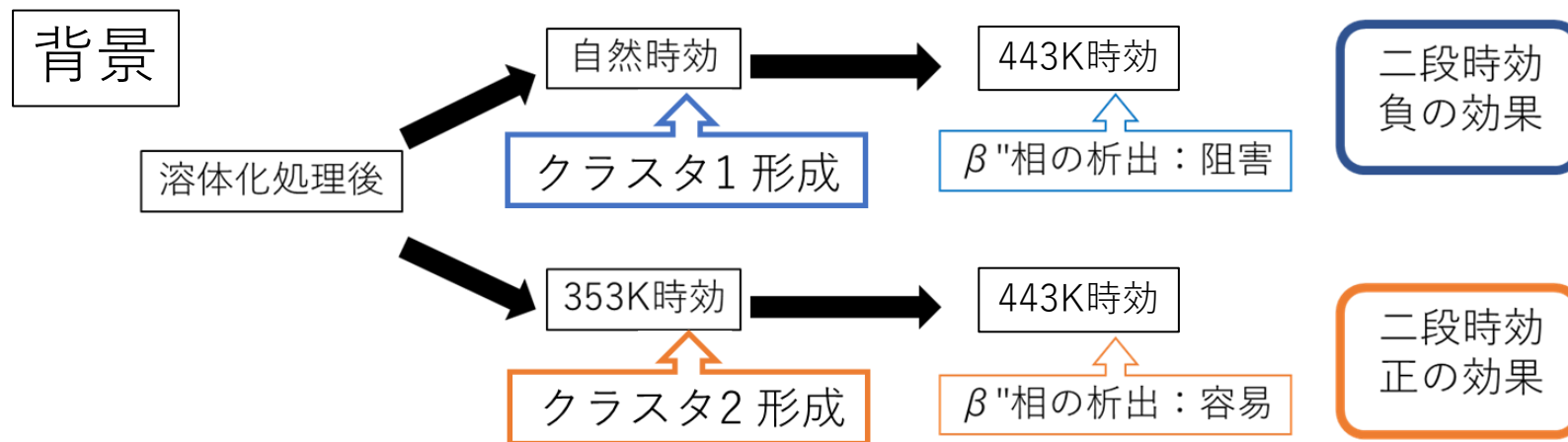
* Vacancy : Va



XAFS測定を用いることにより、Si原子およびMg原子の挙動をそれぞれ個別に評価することが可能であり、クラスタ1の形成過程が定性的に明らかとなった

1. 序章
2. 自然時効中に形成されるナノクラスタの形成過程
Materials Transactions, **62**(2021), 1448-1456
3. 353K時効中に形成されるナノクラスタの形成過程
Materials Transactions, **64**(2023) pp. 458-466
4. 自然時効および353K時効を施したAl-Mg-Si合金における
二段時効時のクラスタ解析
5. 結言

3. 353K時効中に形成されるナノクラスタの形成過程の調査



< 約353K時効およびNA長時間で形成される析出物の過去の報告 >

モデル名	時効条件	測定手法
Mg L1 ₀ ordering ¹⁾	NA, 1~3month	HAADF-STEM
Si pyramid ¹⁾	NA, 1~3month	HAADF-STEM
eye クラスタ ¹⁾	363 K, 86.4ks 時効	HAADF-STEM
Mono-layer G.P. zone, Multi-layer G.P. zone ²⁾	343K, 60ks 時効	HRTEM, エネルギー計算

¹⁾ Marioara et al, ICAA16, 2018, Proceedings

²⁾ 松田ら materica 第60巻 第7号 (2021) 404-409

XAFS法を用いて

353K 時効により形成されるクラスタ2 の初期形成過程を明らかにする

○試料作製

試料：過剰Si型合金 / Al-1.04Si-0.55Mg (mass%)

試料形状：縦65mm, 横20mm, 厚さ1mm

1. 823K, 10min溶体化処理
2. 水焼き入れ
3. 液体窒素に急速冷凍

評価方法

○軟X線XAFS測定 (蛍光法)

SPring-8 BL27SU

Mg-K, Si-K 吸収端近傍 (XANES 領域)

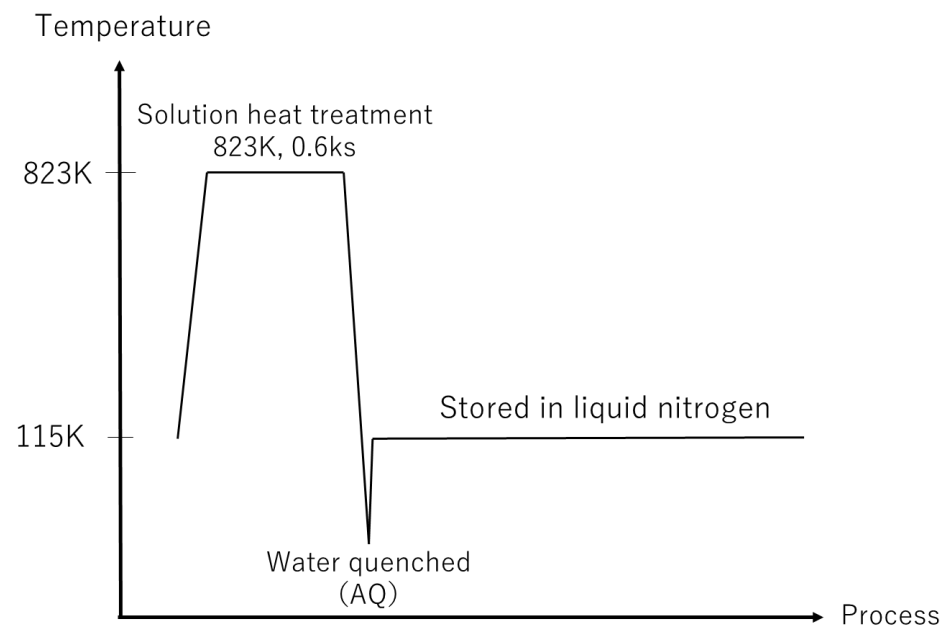


Fig.1 Heat treatment flow charts of two-step aging.

軟X線XAFS測定：試料の353K時効と低温保持の温度変化 概略図

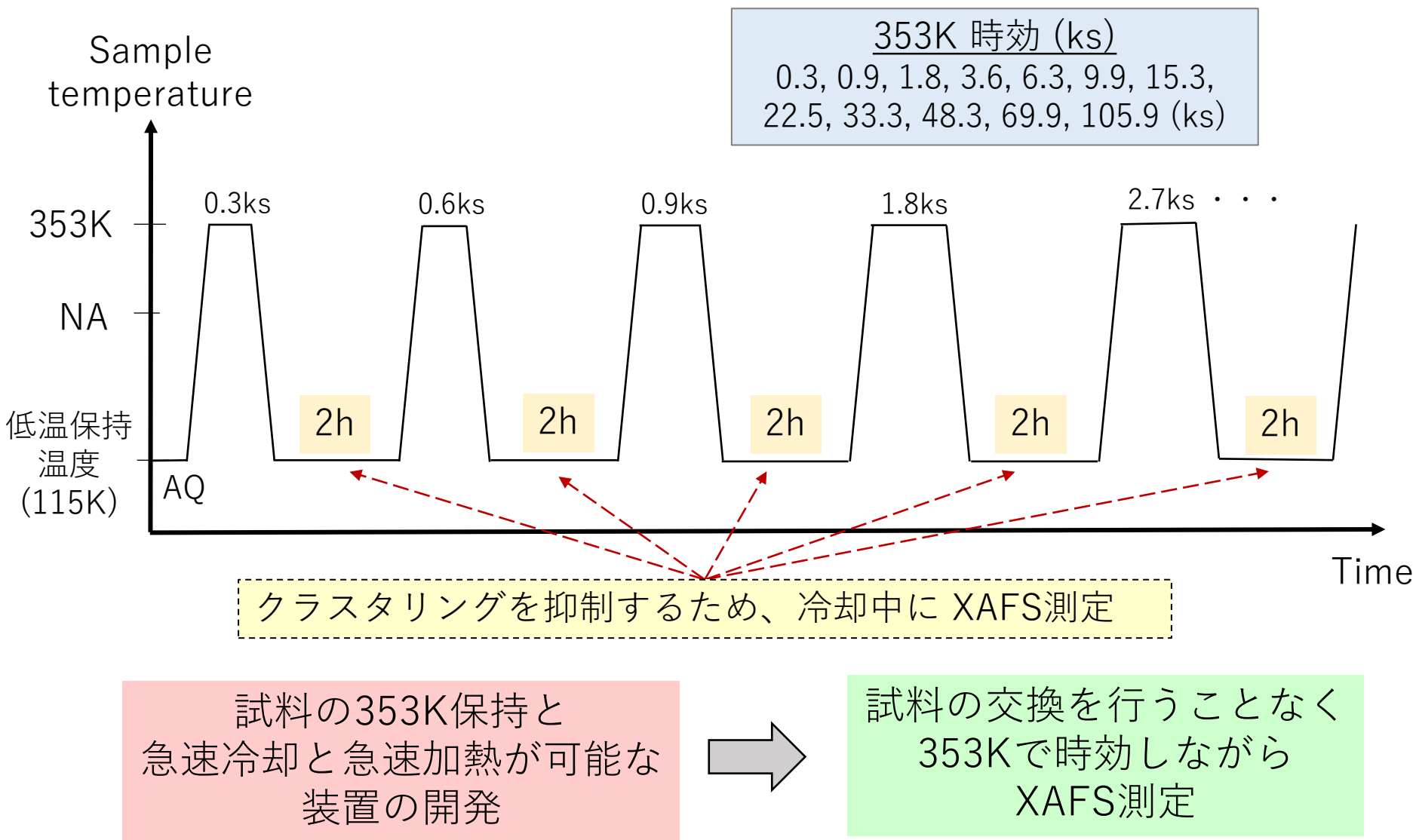


Fig.2 試料の353K保持と急速冷却の温度変化の概略図

軟X線XAFS測定装置の概略図

Liq N₂

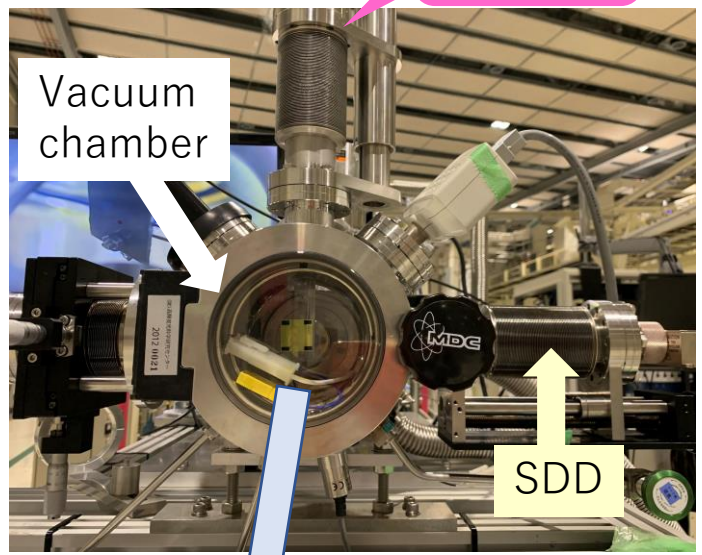
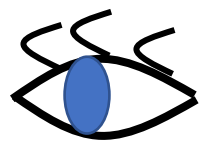
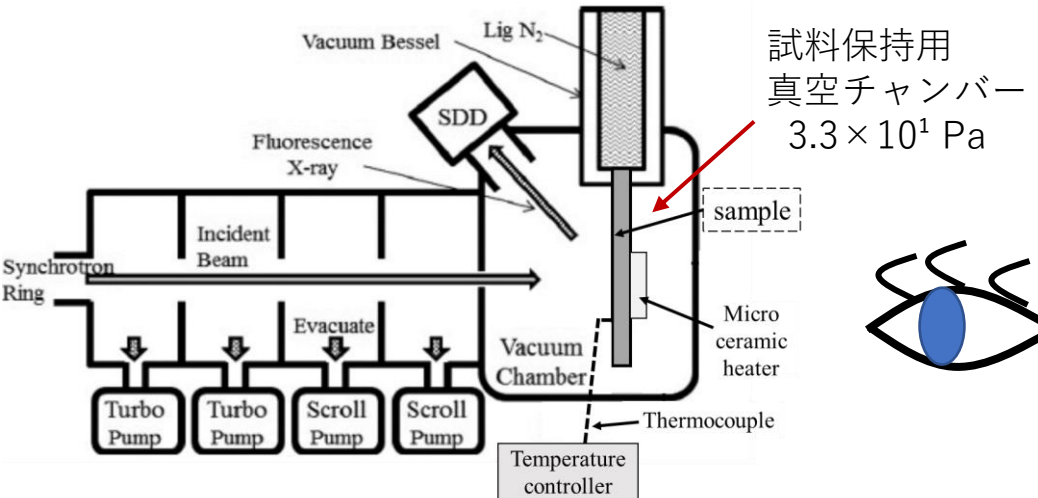
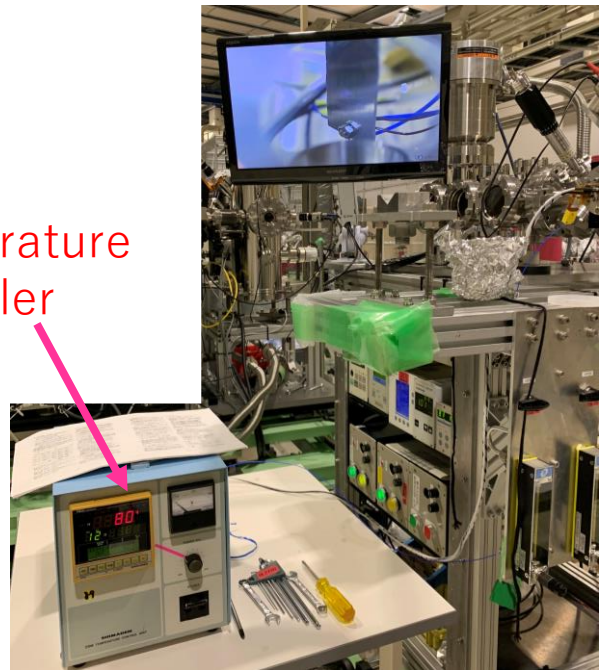


Fig.3 Schematic drawing of the XAFS apparatus at BL27SU in SPring-8.

Temperature controller

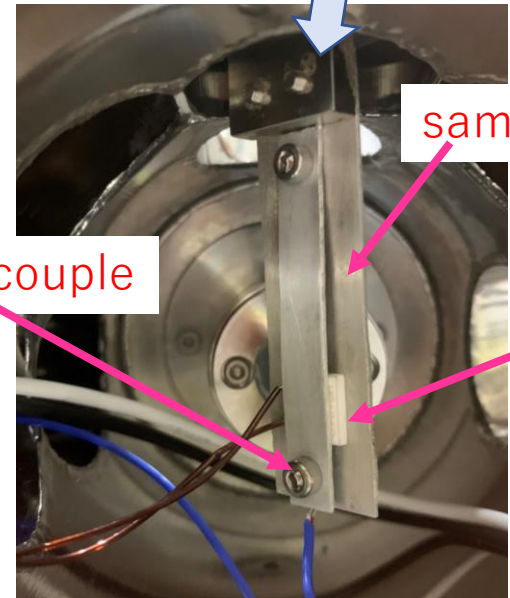


Thermocouple

sample

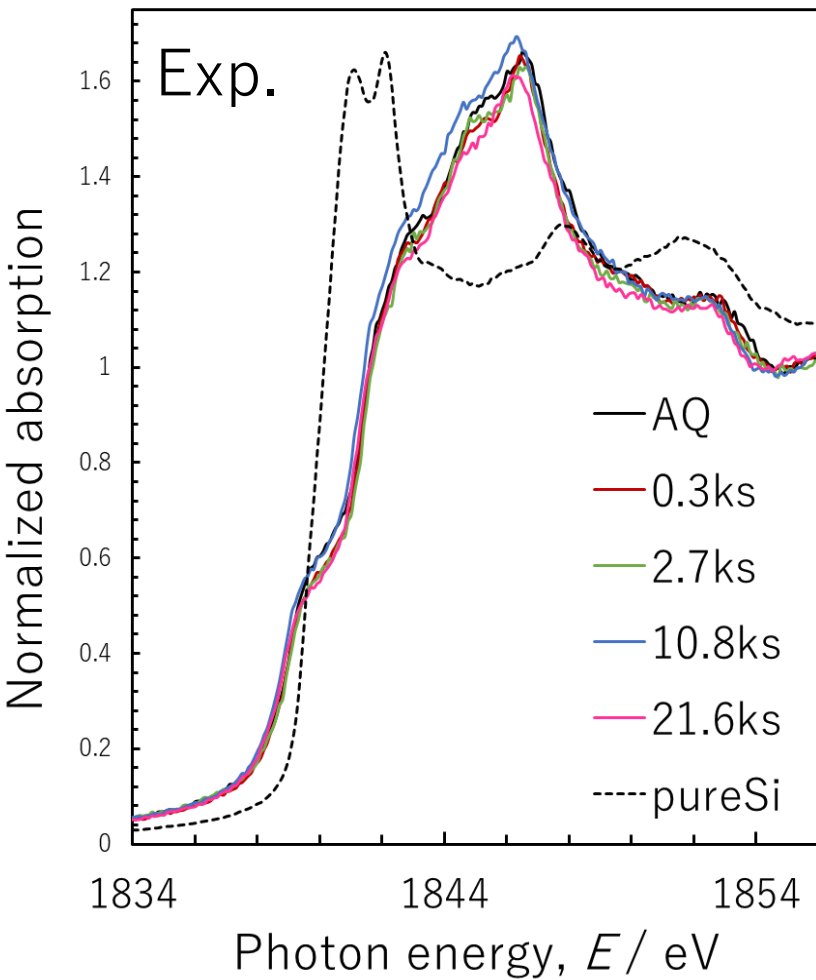
Micro ceramic heater

10mm角,
厚さ1mm



XAFS測定 結果

(a) **Si-K edge**



(b) **Mg-K edge**

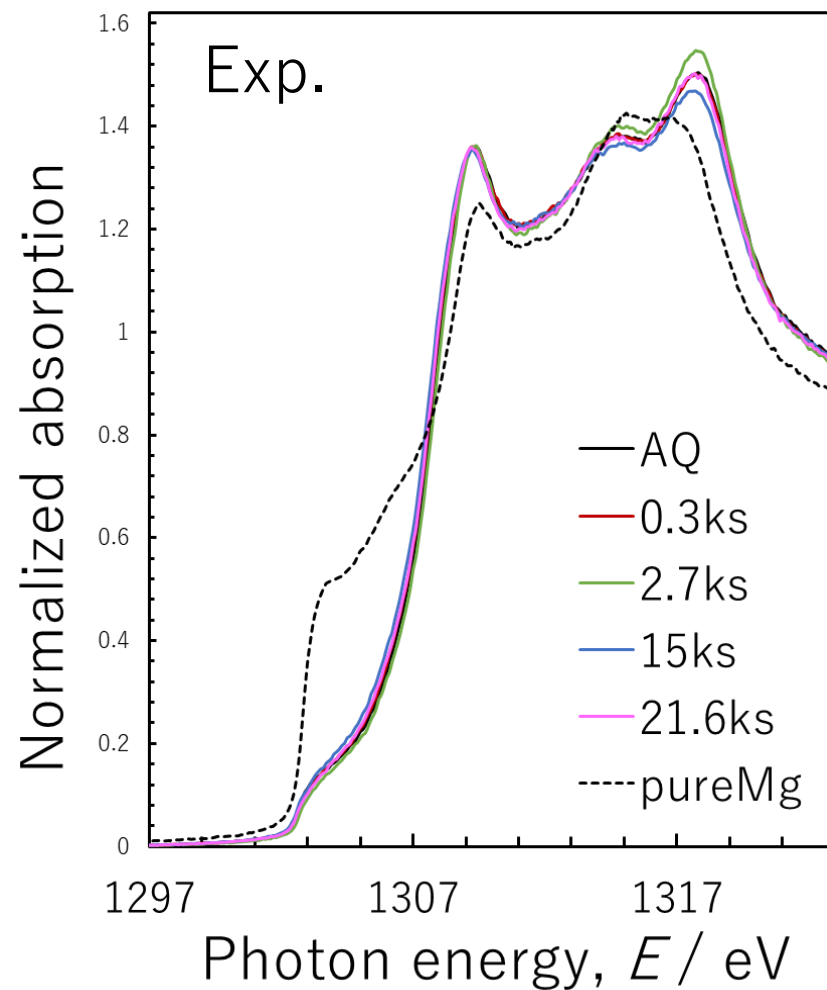
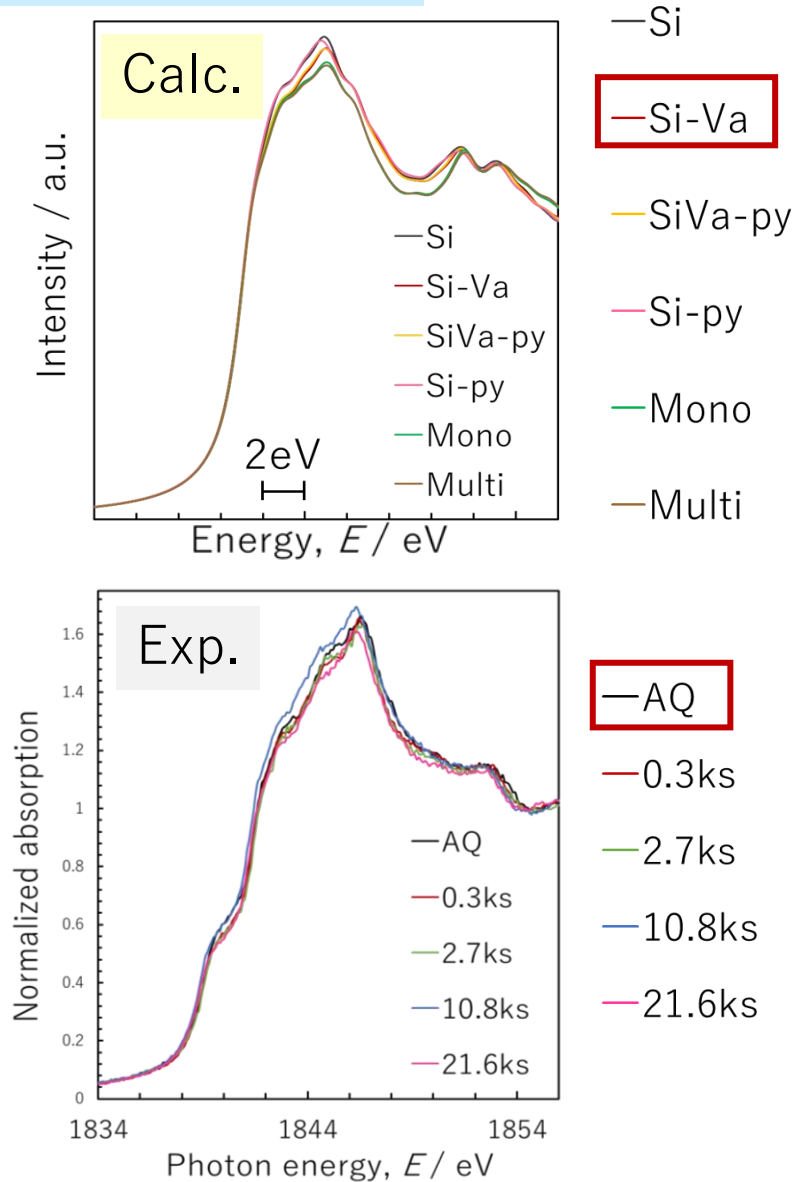


Fig.4 XANES spectra near (a) **Si-K** edge and (b) **Mg-K** edge of Al-Mg-Si alloys and the reference samples.

XANES : 測定結果と計算結果の比較

(a) Si-K edge



(b) Mg-K edge

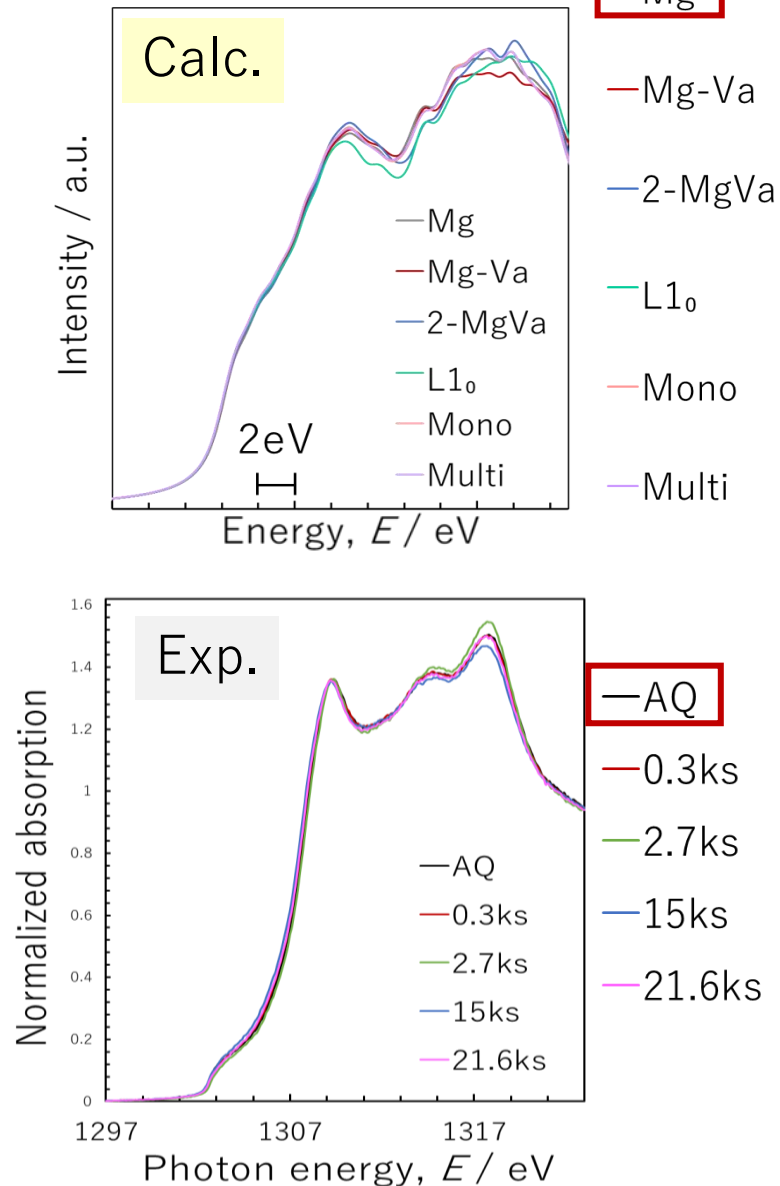
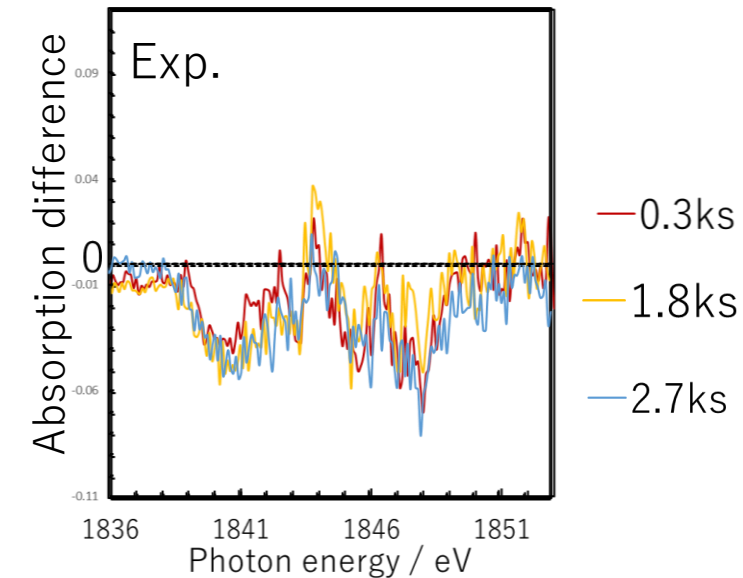
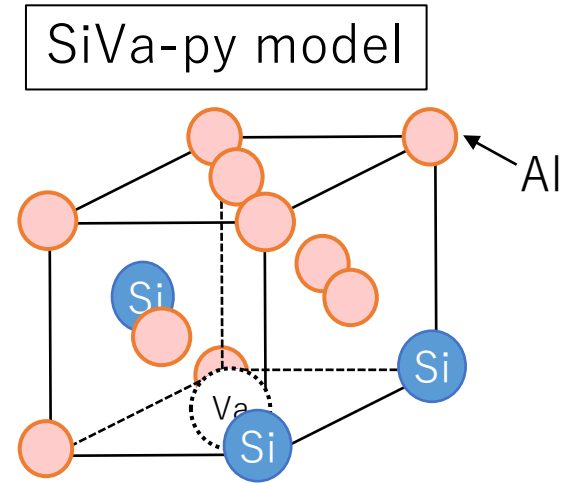
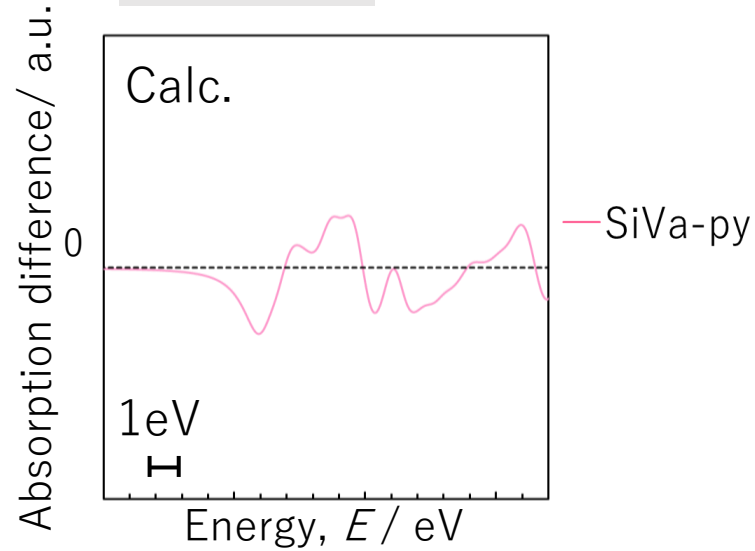


Fig. 5 Relationship between XANES spectra and calculated spectra near (a) **Si-K** and (b) **Mg-K** edge.

Si-K edge 差分スペクトル

(a) 0.3~2.7ks



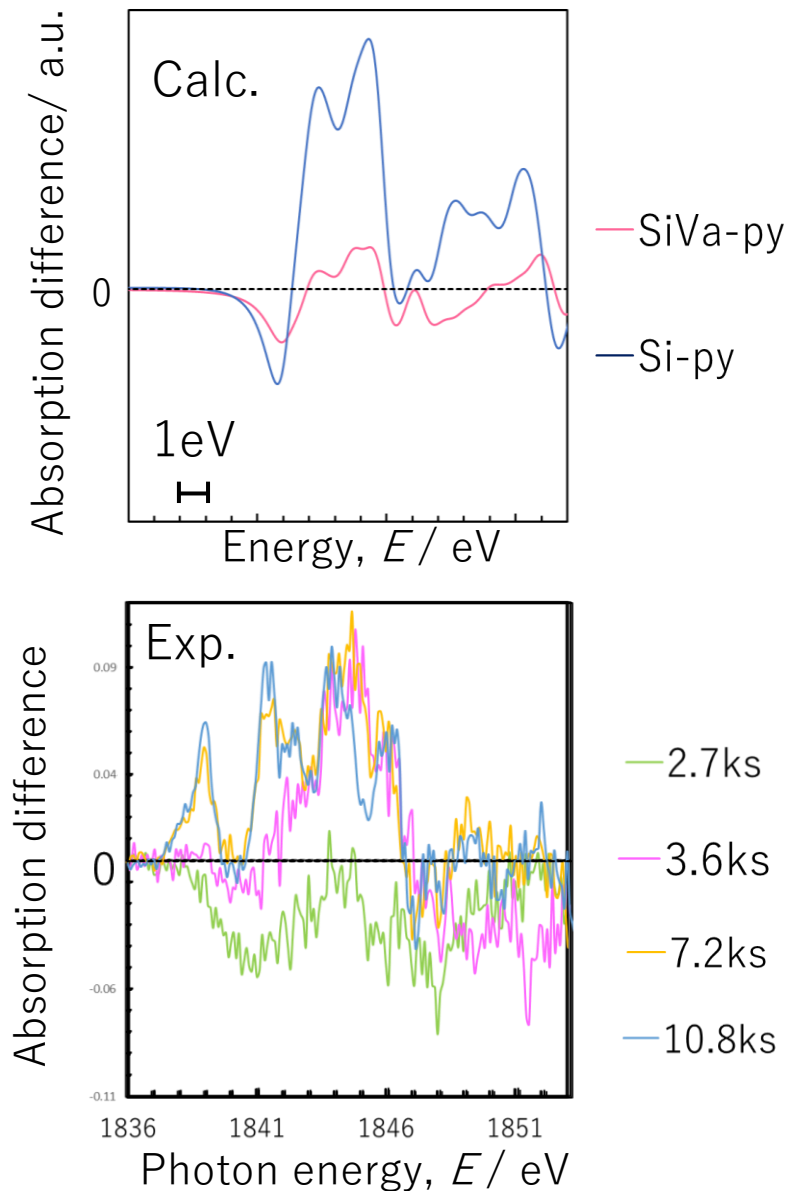
0.3~2.7ks

- Si-Va対すでに形成
- Si-Va複数形成し、Si原子とVaから成る pyramid 形成

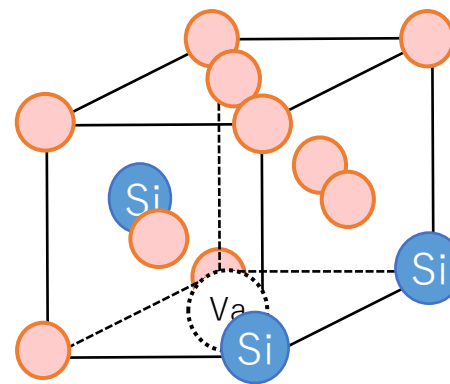
Fig.6 Relationship between XANES subtraction spectra and calculated subtraction spectra near **Si-K** edge, (a) 0.3~2.7ks, (b) 2.7~10.8ks and (c) 10.8~21.6ks aged at 353K.

(b) 2.7~10.8ks

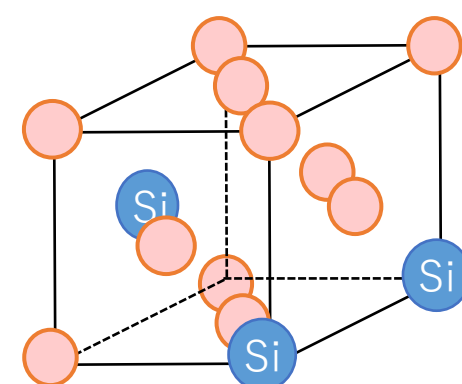
Si-K 差分スペクトル



SiVa-py model



Si-py model



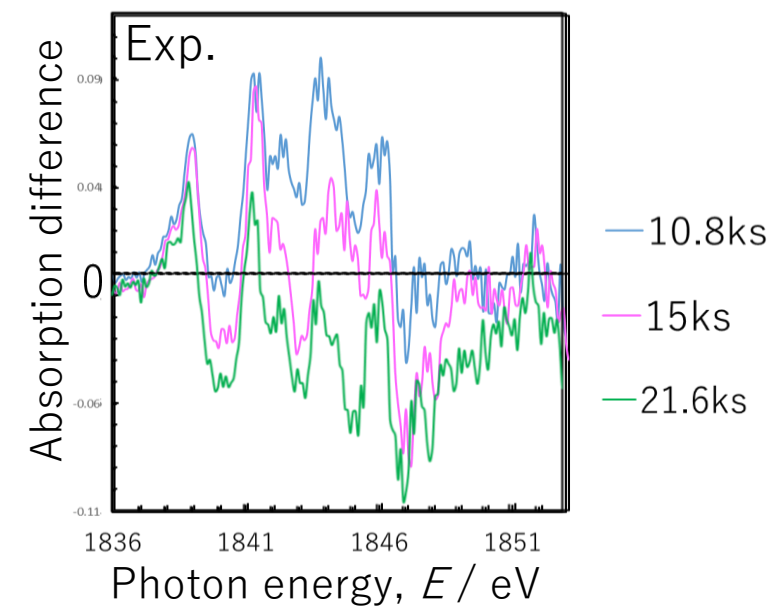
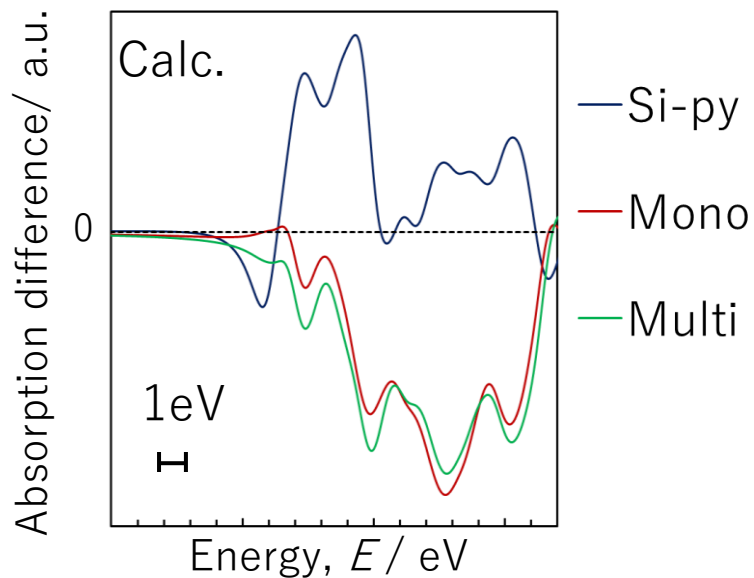
2.7~10.8ks

- SiVa-pyramid 増加
- SiVa-pyramid からVaが脱離し、Si pyramid 形成

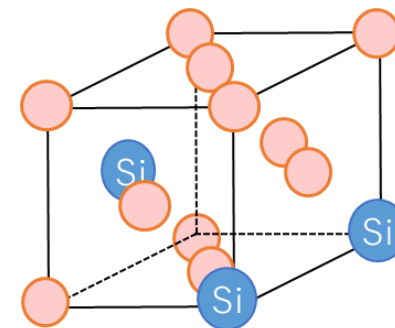
Fig.6 Relationship between XANES subtraction spectra and calculated subtraction spectra near **Si-K** edge, (a) 0.3~2.7ks, (b) 2.7~10.8ks and (c) 10.8~21.6ks aged at 353K.

(c) 10.8~21.6ks

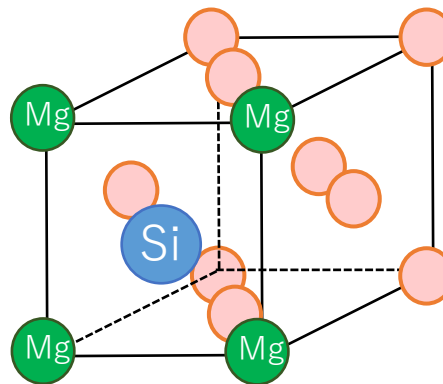
Si-K 差分スペクトル



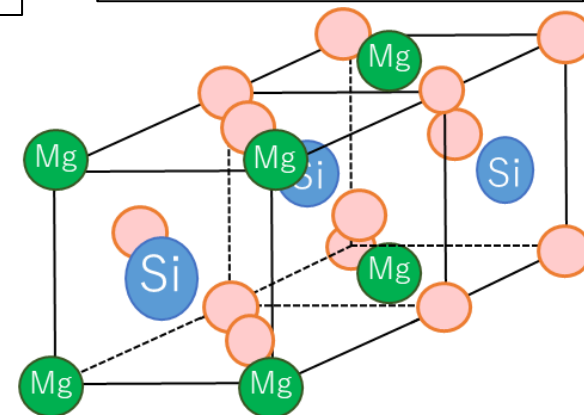
Si-py model



Mono layer model



Multi layer model



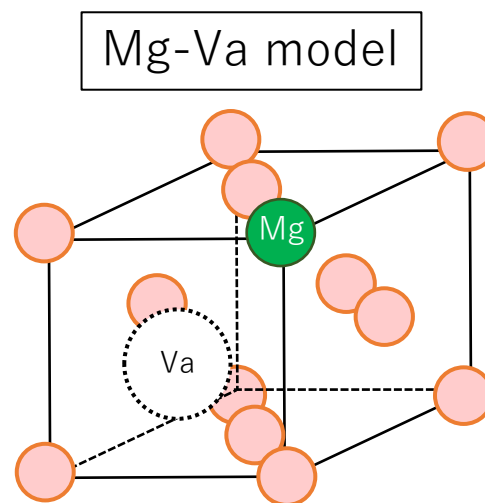
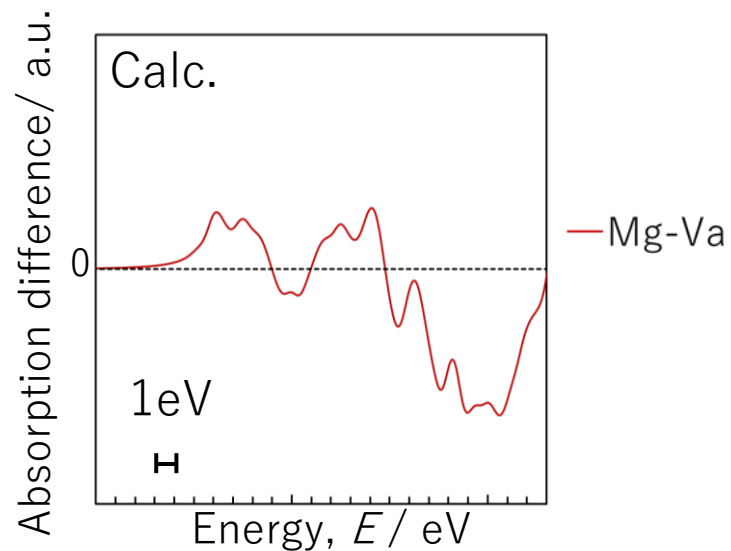
10.8~21.6ks

- SiVa-py, Si-py を形成するSi原子の一部がMg原子と結合し、Mono layer, Multi layerへ発展

Fig.6 Relationship between XANES subtraction spectra and calculated subtraction spectra near **Si-K** edge, (a) 0.3~2.7ks, (b) 2.7~10.8ks and (c) 10.8~21.6ks aged at 353K.

(a) 0.3~0.6ks

Mg-K 差分スペクトル比較



0.3~0.6ks
→ Mg-Va対 形成

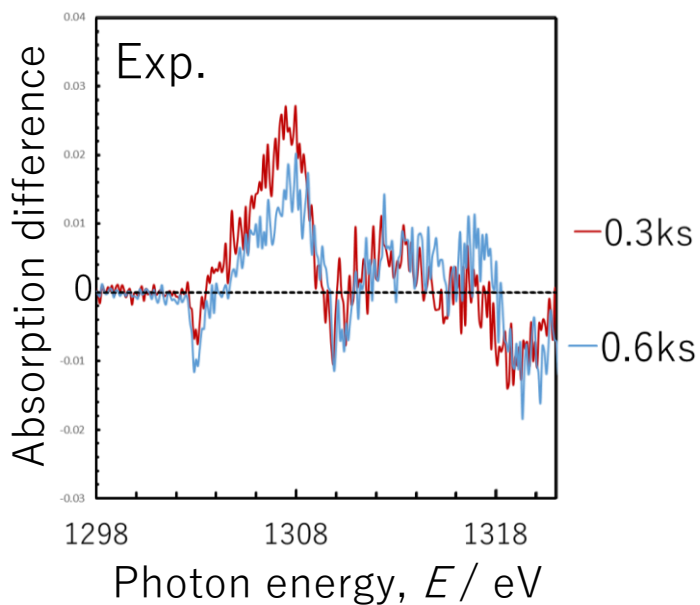
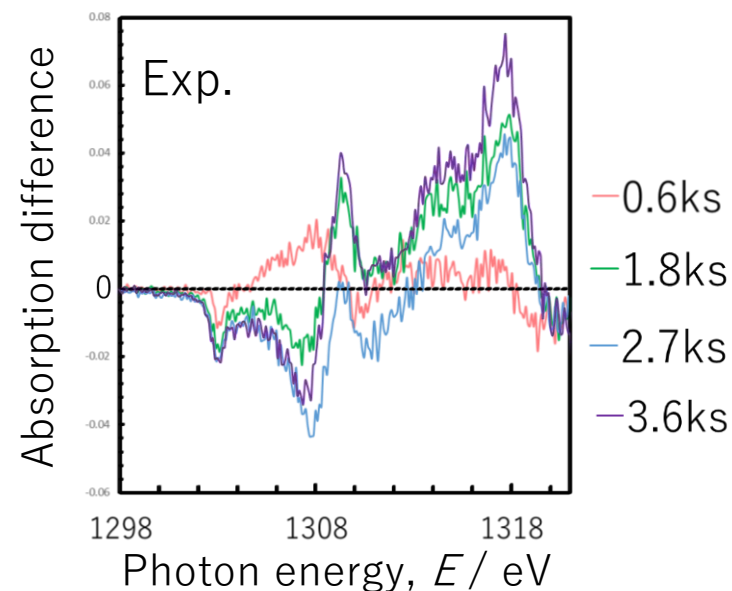
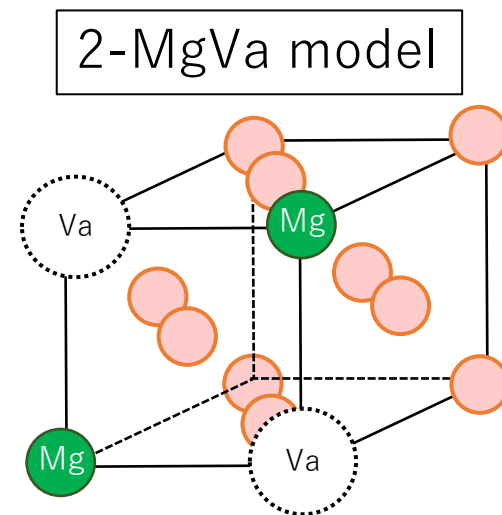
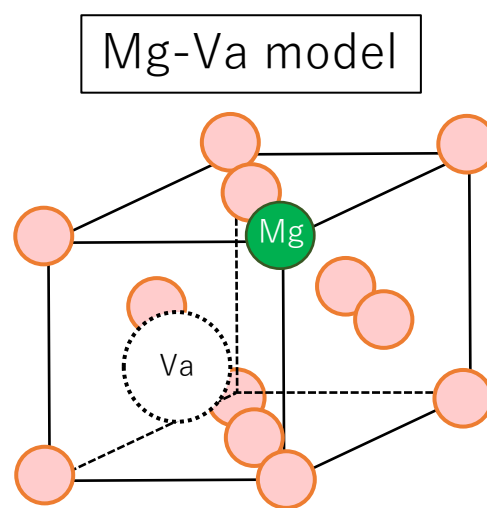
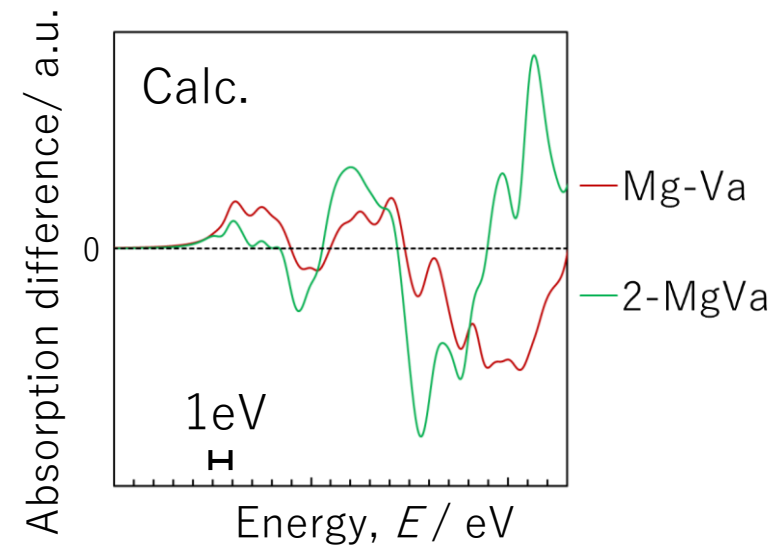


Fig.7 Relationship between XANES subtraction spectra and calculated subtraction spectra near **Mg-K** edge, (a) 0.3~0.6ks, (b) 0.6~3.6ks, (c) 3.6~7.2ks and (d) 7.2~21.6ks aged at 353K.

(b) 0.6~3.6ks

Mg-K 差分スペクトル比較



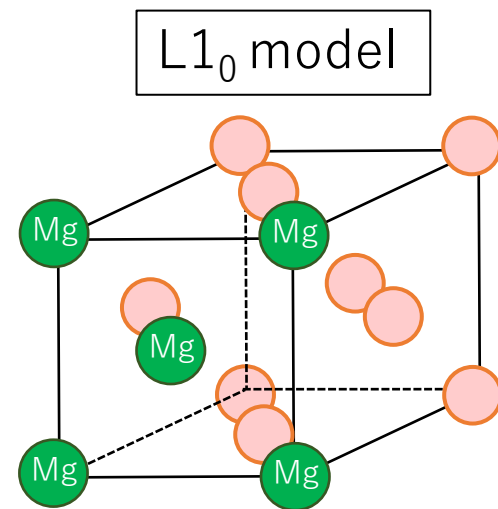
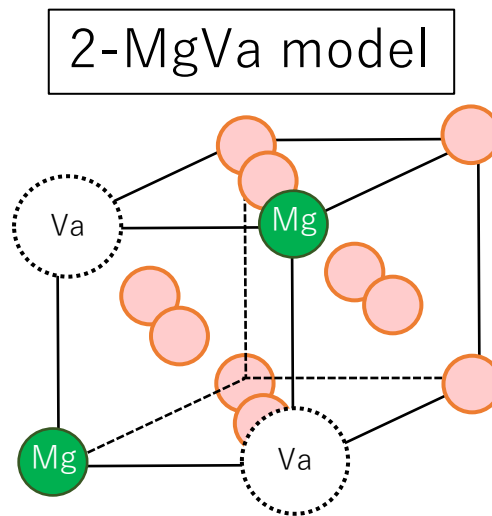
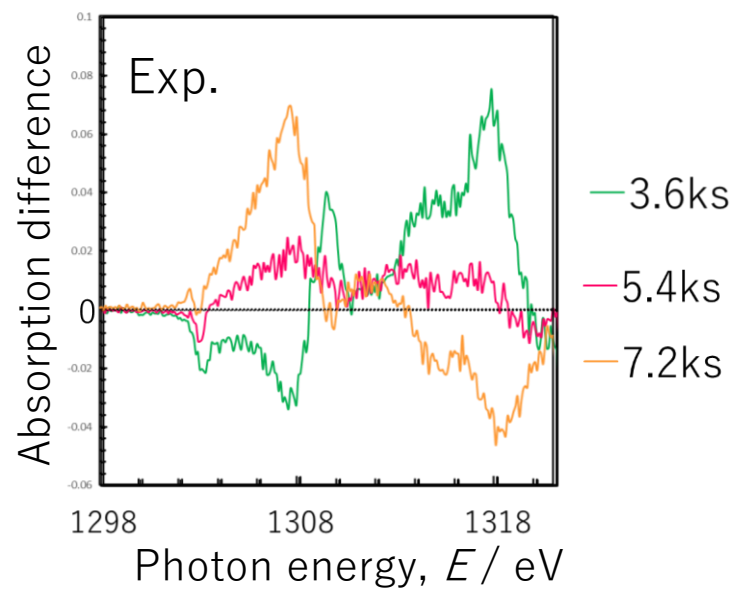
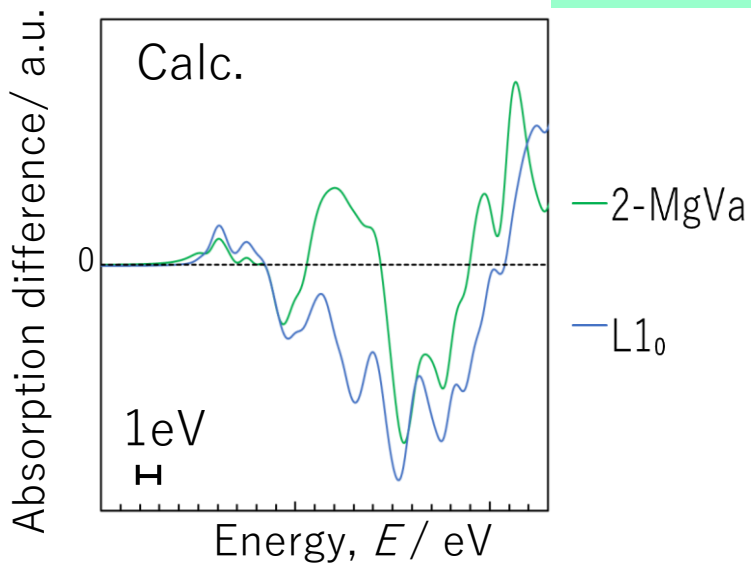
0.6~3.6ks

→Mg-Va対 複数形成
* [100]に規則化

Fig.7 Relationship between XANES subtraction spectra and calculated subtraction spectra near **Mg-K** edge, (a) 0.3~0.6ks, (b) 0.6~3.6ks, (c) 3.6~7.2ks and (d) 7.2~21.6ks aged at 353K.

(c) 3.6~7.2ks

Mg-K 差分スペクトル比較



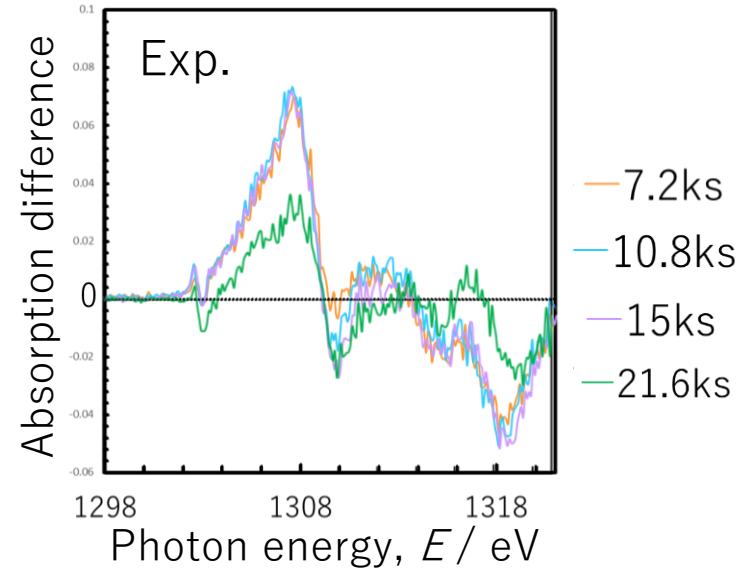
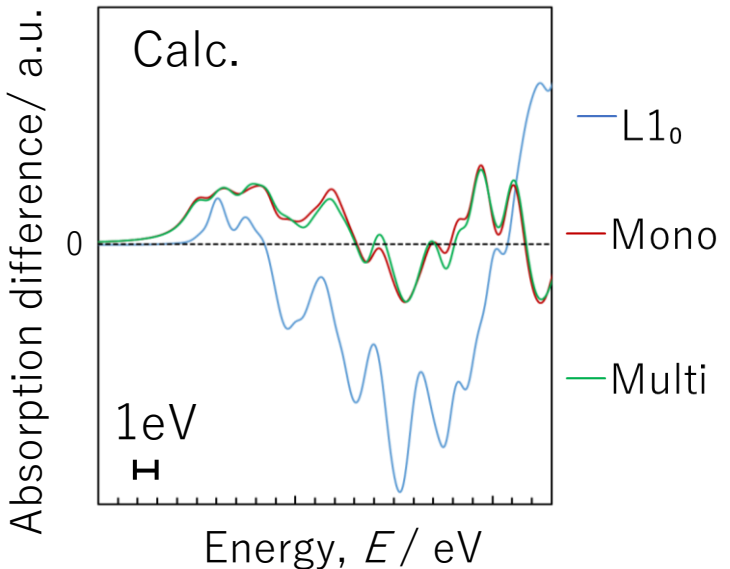
3.6~7.2ks

→ Vaの脱離・Mg原子の結合によりL1₀形成

Fig.7 Relationship between XANES subtraction spectra and calculated subtraction spectra near **Mg-K** edge, (a) 0.3~0.6ks, (b) 0.6~3.6ks, (c) 3.6~7.2ks and (d) 7.2~21.6ks aged at 353K.

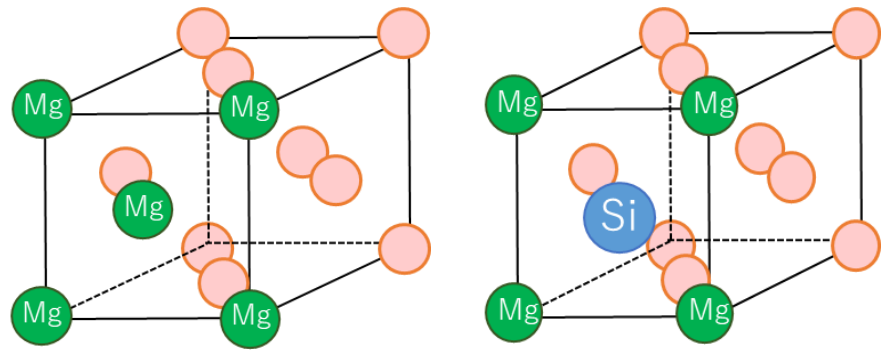
Mg-K 差分スペクトル比較

(d) 7.2~21.6ks

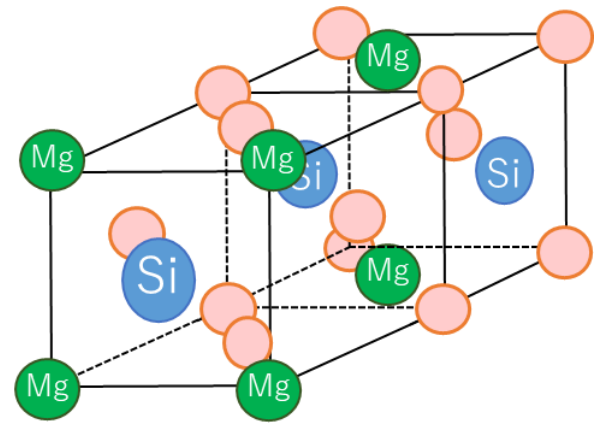


L1₀ model

Mono layer model



Multi layer model

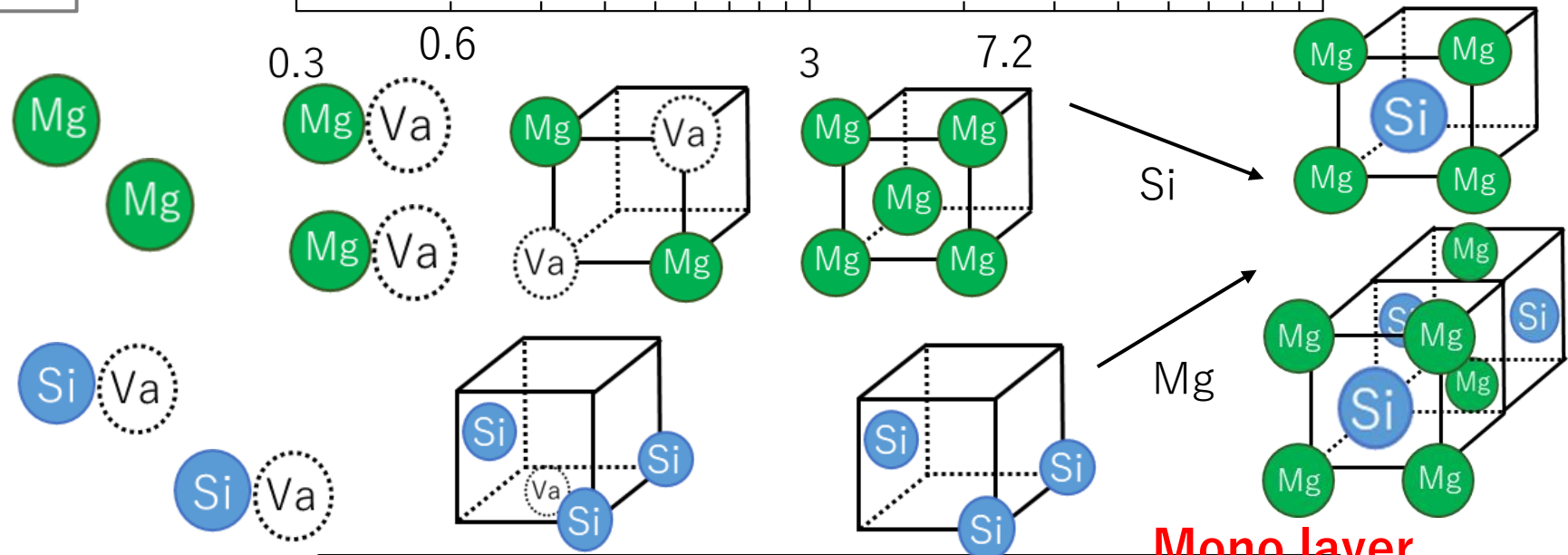
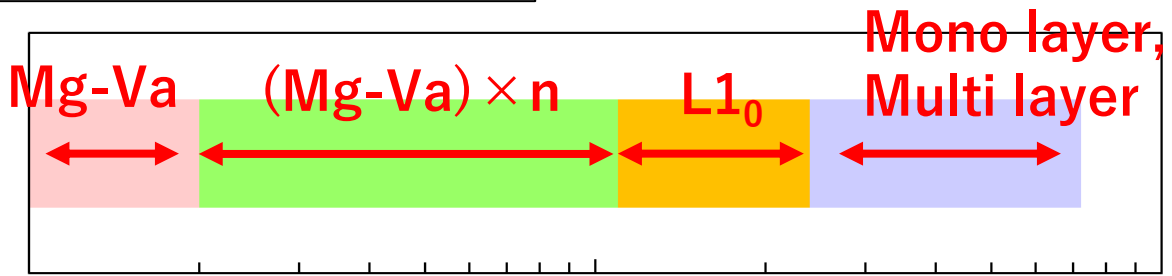


7.2~21.6ks
→ L1₀を形成するMg原子の一部がSi原子と結合し Mono layer やMulti layer へ発展

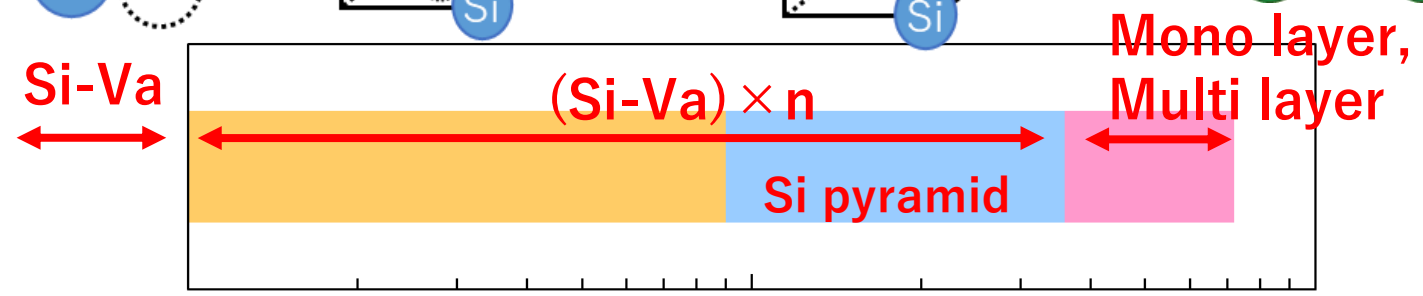
Fig.7 Relationship between XANES subtraction spectra and calculated subtraction spectra near **Mg-K** edge, (a) 0.3~0.6ks, (b) 0.6~3.6ks, (c) 3.6~7.2ks and (d) 7.2~21.6ks aged at 353K.

クラスタ2の主な形成過程の模式図

Mg-K
edge



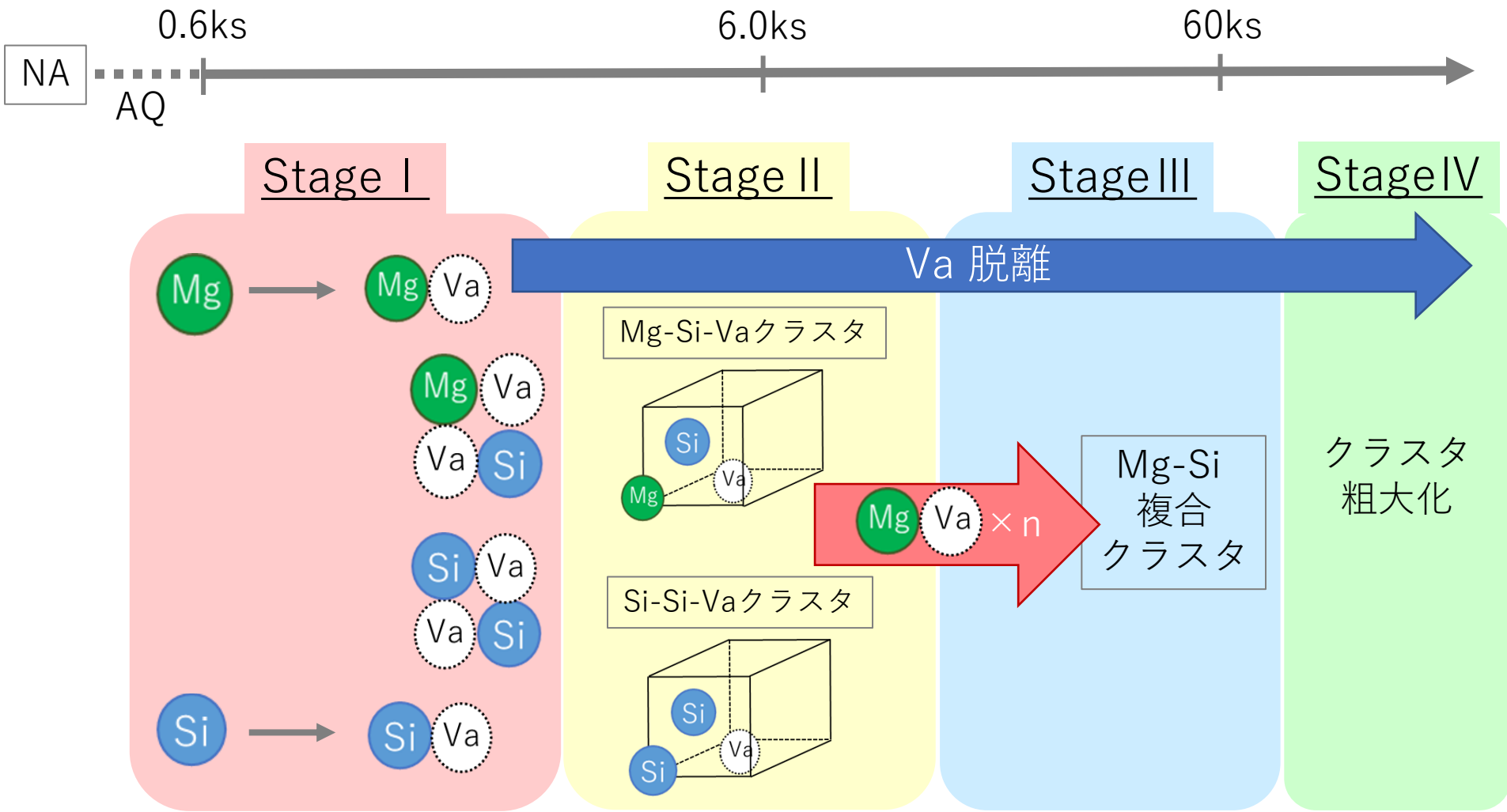
Si-K
edge



0.3 3 10.8 30

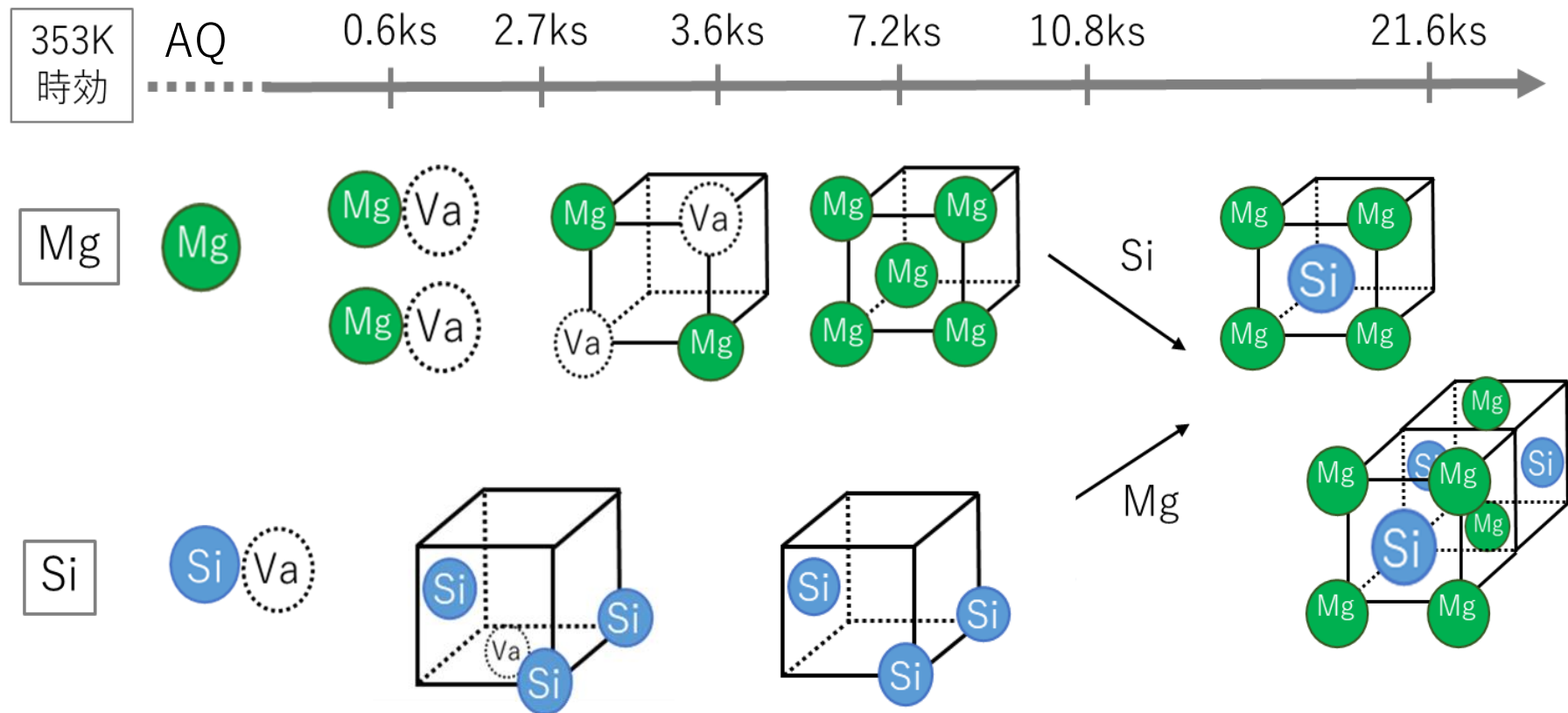
353K aging time / ks

Fig.8 Relationship between AA time and major sequence of the cluster formation.



<新しくわかった点>

NA初期にSi原子とMg原子がSi/Mg \geq 1の割合で結合したクラスタが形成し、その後Mg-Va対が遅れてクラスタへ参加することにより、Mg-Si複合クラスタが成長する。



<新しくわかった点>

Mg原子同士が結合したL1₀構造とSi原子とVaが結合したピラミッド構造が形成し、その後MgとSiが結合したMono-Layer構造やMulti-Layer構造へと発展する。

1. 序章
2. 自然時効中に形成されるナノクラスタの形成過程
Materials Transactions, **62**(2021), 1448-1456
3. 353K時効中に形成されるナノクラスタの形成過程
Materials Transactions, **64**(2023) pp. 458-466
4. 自然時効および353K時効を施したAl-Mg-Si合金における
二段時効時のクラスタ解析
5. 結言

硬度測定結果

Materials Transactions, **62**(2021), 1448-1456.
Materials Transactions, **64**(2023), 458-466.

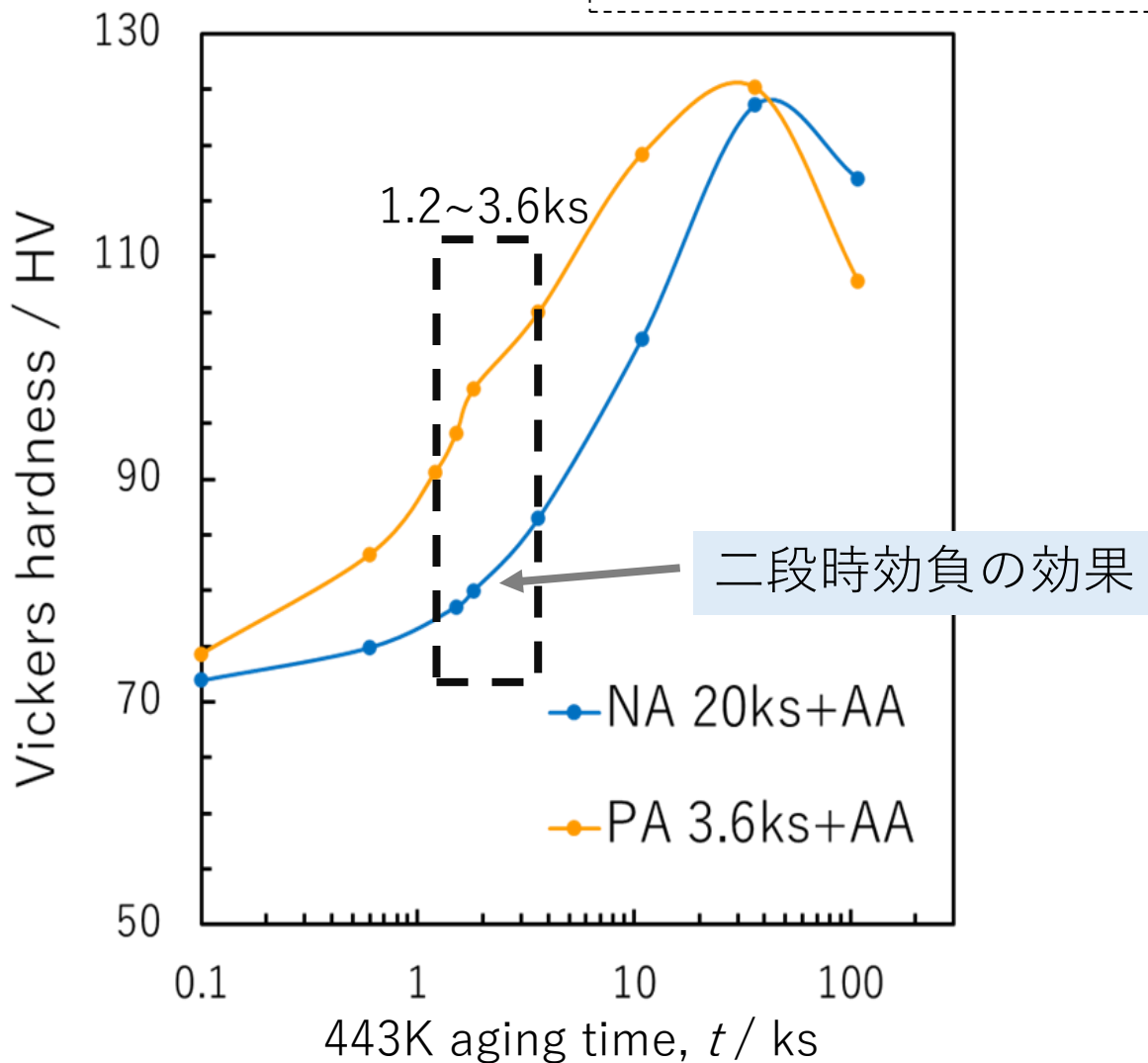
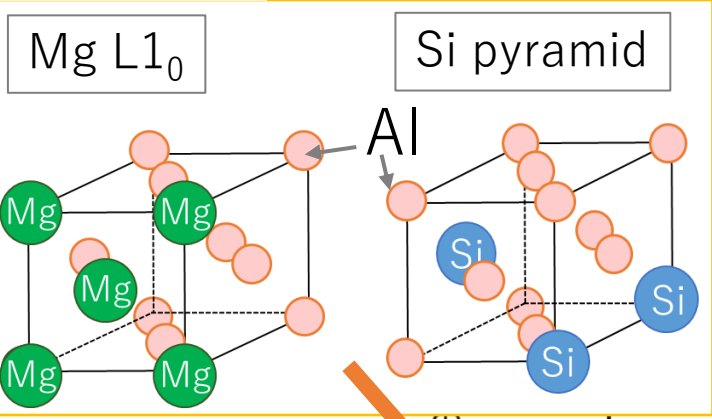


Fig.1 Al-1.04Si-0.55Mg (mass%) 合金におけるNA 20ks後およびPA 36ks後のそれぞれAA中のビッカース硬度変化 42

XAFS測定および第一原理計算による結果

Materials Transactions, **62**(2021), 1448-1456.
 Materials Transactions, **64**(2023), 458-466.

PA 3.6ks



NA 20ks

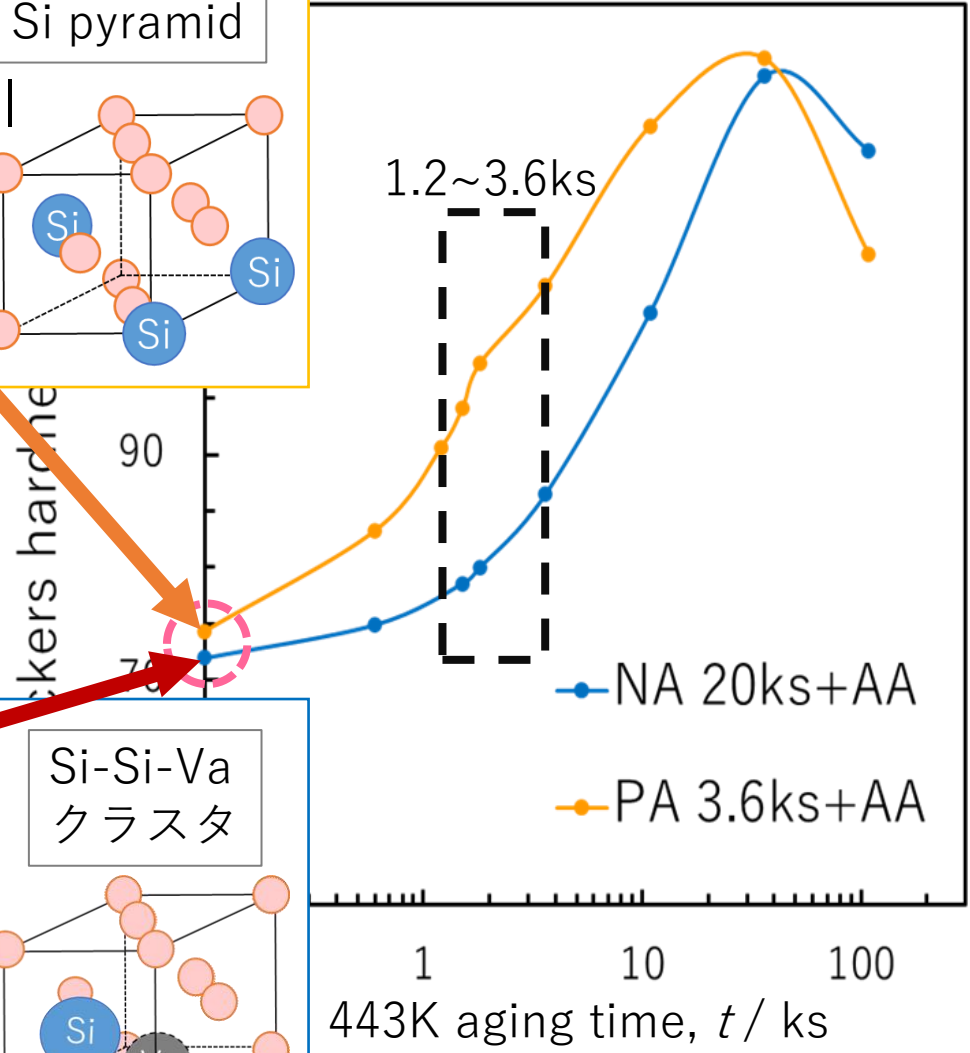
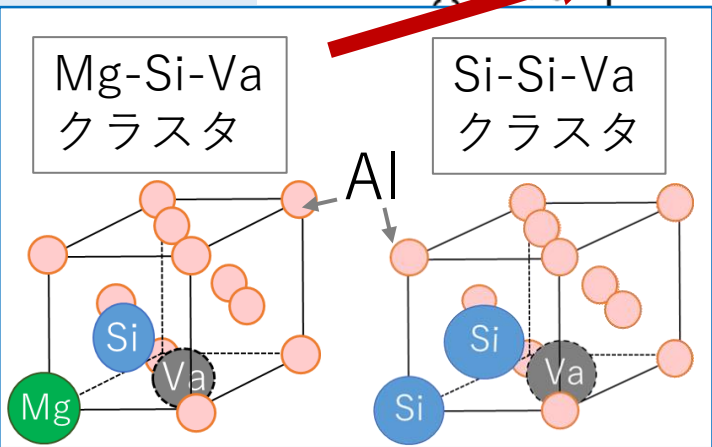
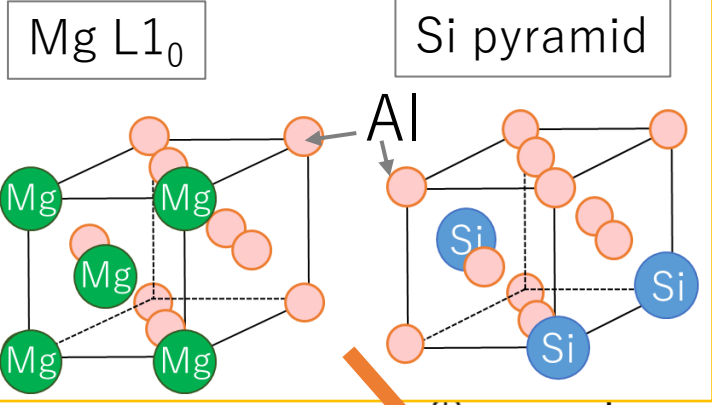


Fig.1 Al-1.04Si-0.55Mg (mass%) 合金におけるNA 20ks後およびPA 36ks後のそれぞれAA中のビッカース硬度変化 43

DSC測定結果

PA 3.6ks

Materials Transactions, **62**(2021), 1448-1456.
Materials Transactions, **64**(2023), 458-466.



NA 20ks

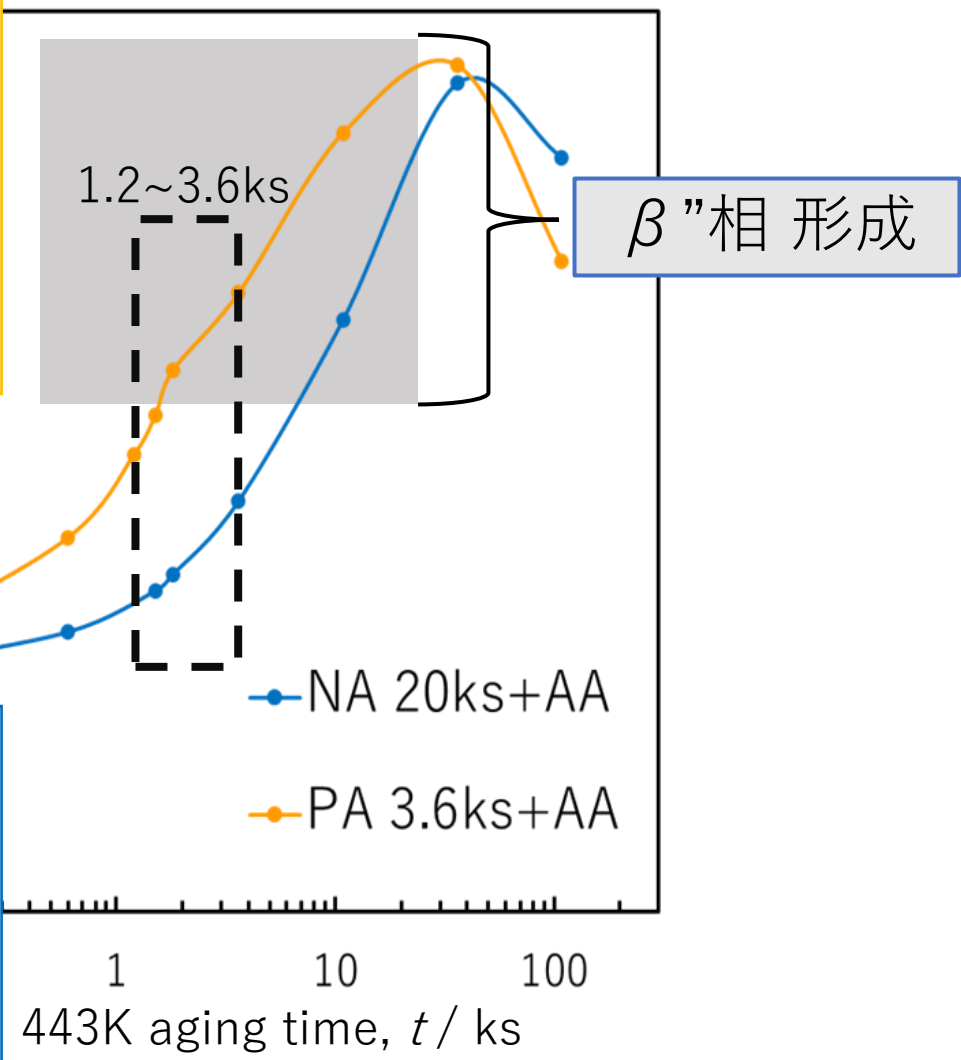
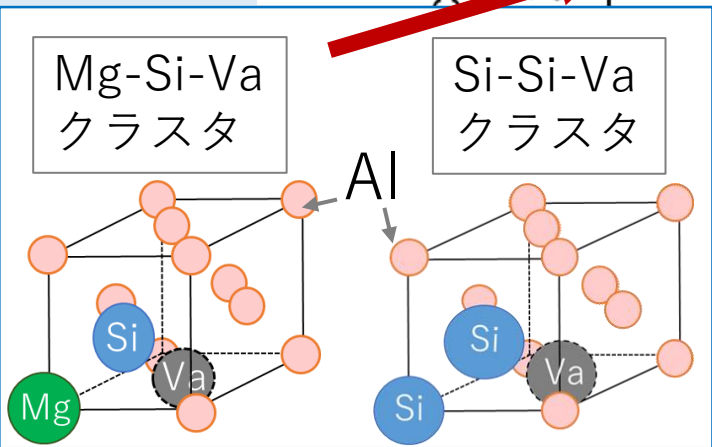
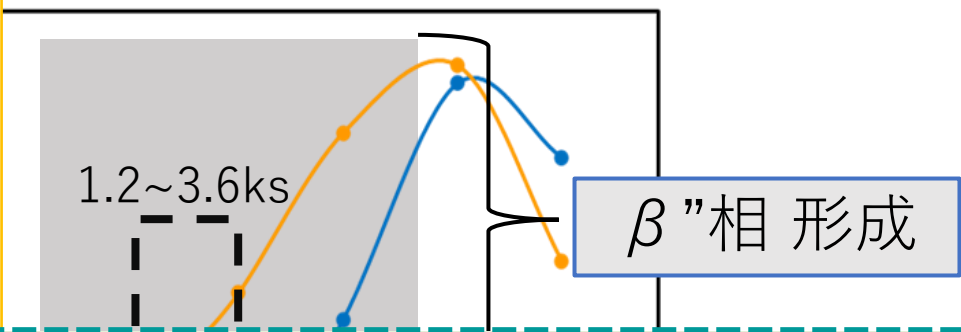
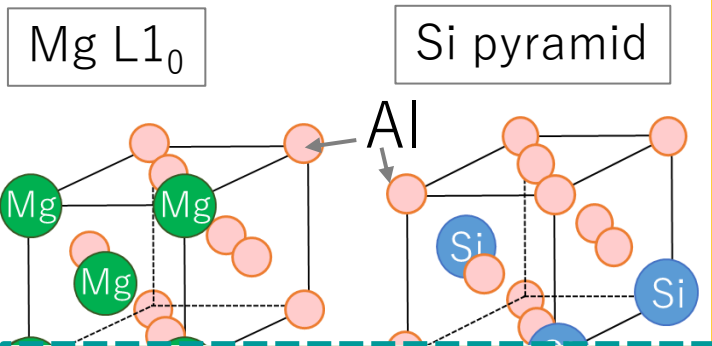


Fig.1 Al-1.04Si-0.55Mg (mass%) 合金におけるNA 20ks後およびPA 36ks後のそれぞれAA中のビッカース硬度変化 44

PA 3.6ks

Materials Transactions, **62**(2021), 1448-1456.
Materials Transactions, **64**(2023), 458-466.



目的

- NA 20ks および PA 3.6ks中に形成されたクラスタが後のAAでどのように変化するのか
- 二段時効負の効果の原因を検討

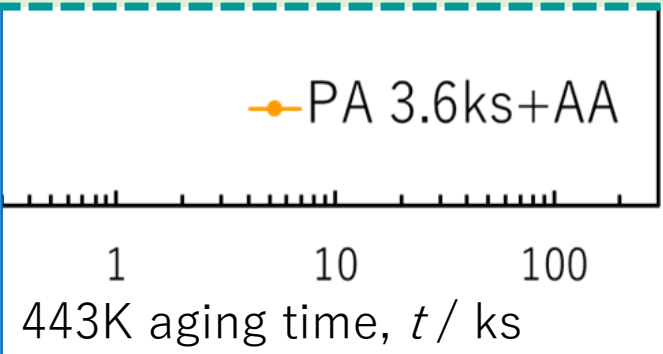
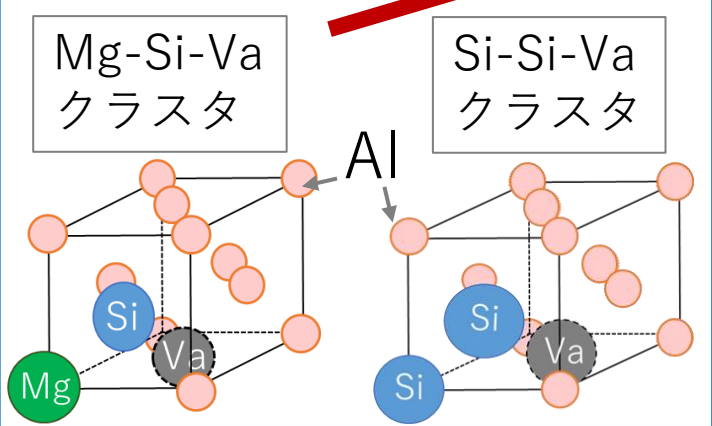


Fig.1 Al-1.04Si-0.55Mg (mass%) 合金におけるNA 20ks後およびPA 36ks後のそれぞれAA中のビッカース硬度変化 45

実験方法 < 試料作製 >

試料 : Al-1.04Si-0.55Mg (mass%)

試料形状 : 縦10mm, 横10mm, 厚さ1mm

1. 823K , 0.6ks 溶体化処理

2. 水焼き入れ

3. NA 20ks+AA (**NA 20ks+AA**) / PA 3.6ks+AA (**PA 3.6ks+AA**)

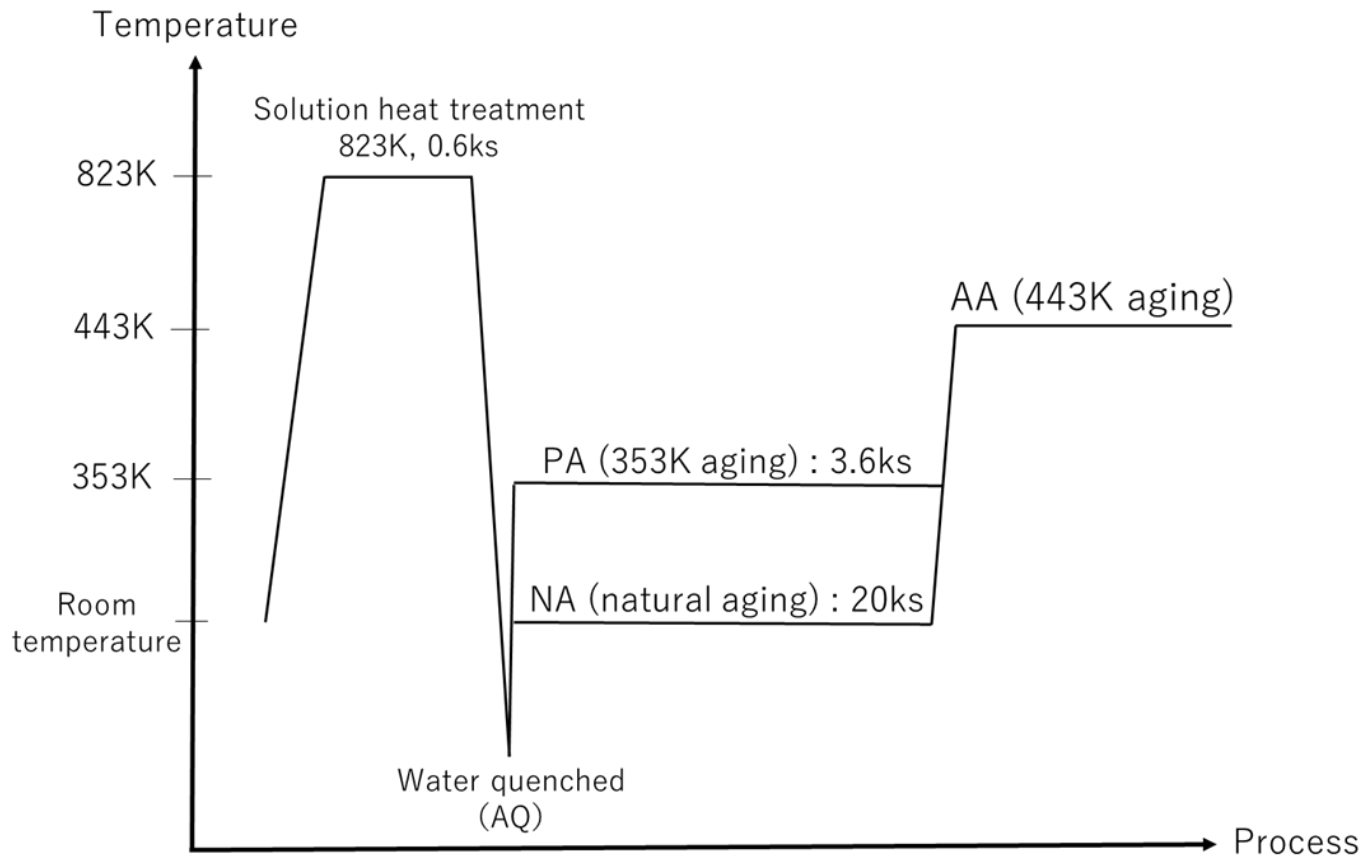


Fig.2 Heat treatment flow charts of two-step aging.

Si-K XANES 差分スペクトル

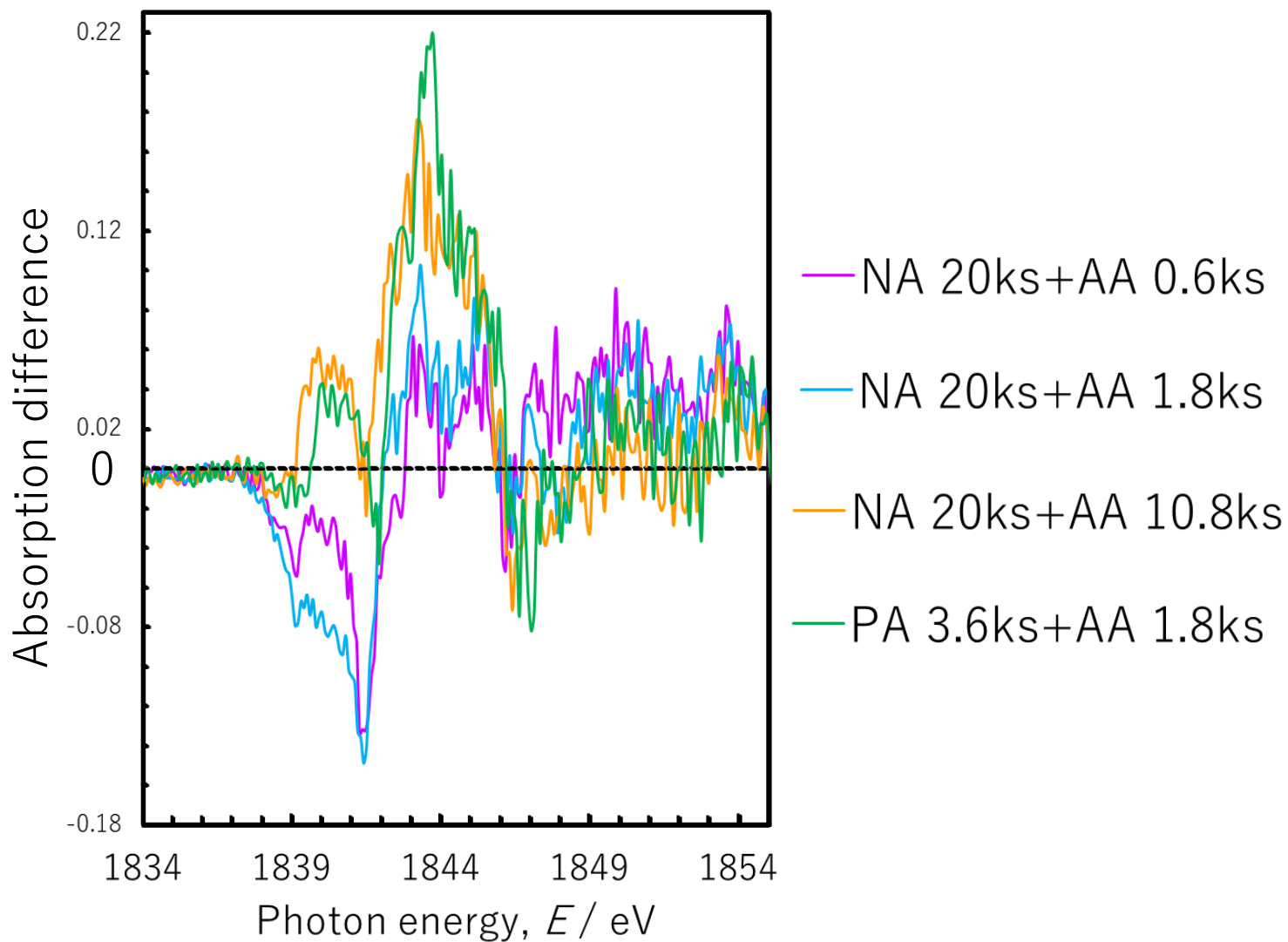
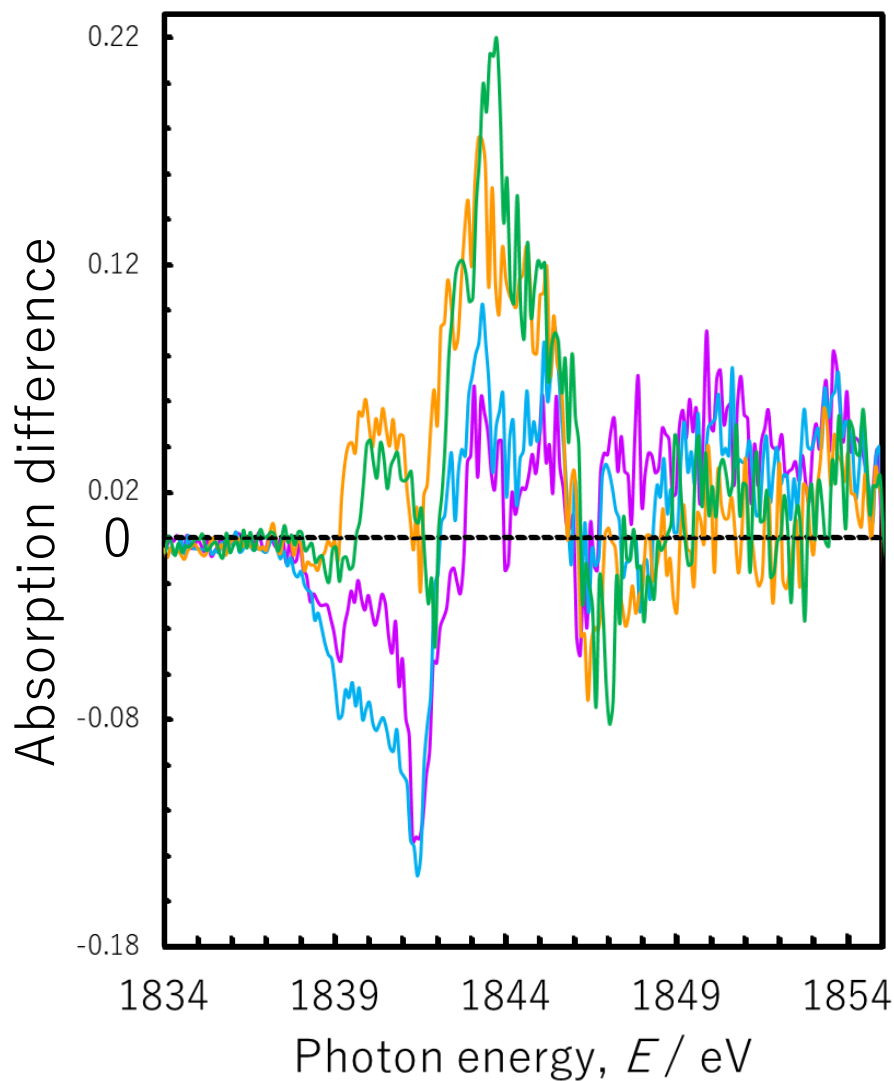


Fig.3 XANES difference absorption edge spectra for **Si-K** edge.

Si-K XANES 差分スペクトル



— NA 20ks+AA 0.6ks

— NA 20ks+AA 1.8ks

— NA 20ks+AA 10.8ks

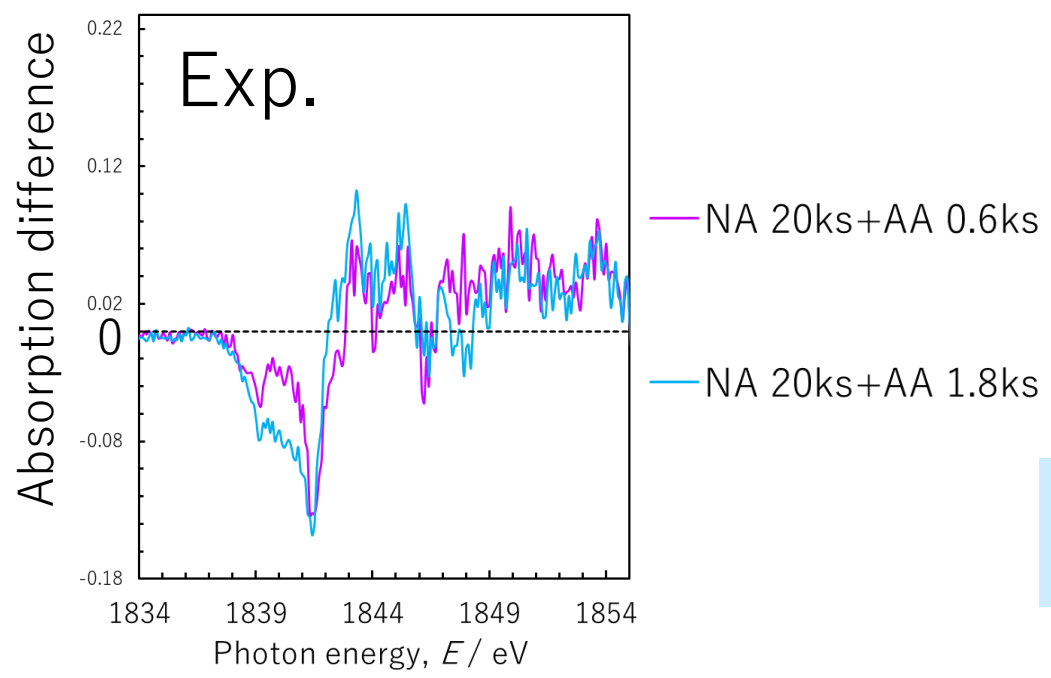
— PA 3.6ks+AA 1.8ks

β'' 相形成

DSC測定結果より
 β'' 相形成時のSi周りの環境を
表している

Fig.3 XANES difference absorption edge spectra for **Si-K** edge.

Si-K XANES測定結果と計算結果の差分スペクトルの比較



NA 20ks+AA 0.6ks, 1.8ks
Si-pyramid の形成割合が多い

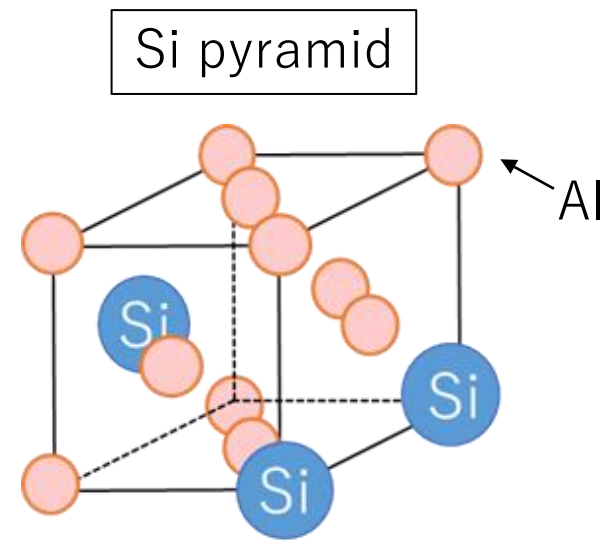
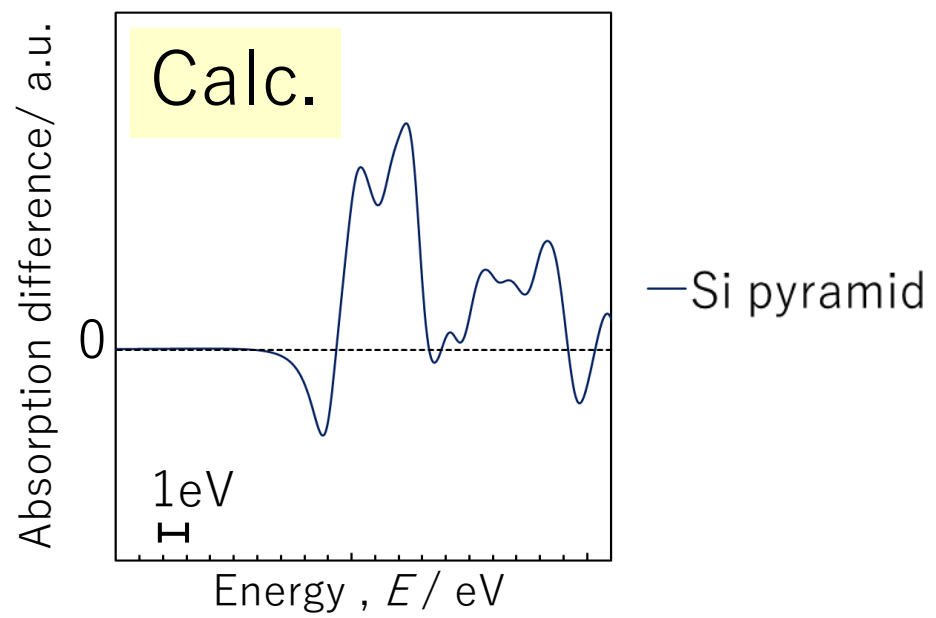
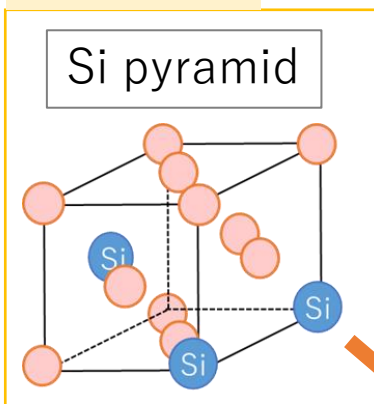


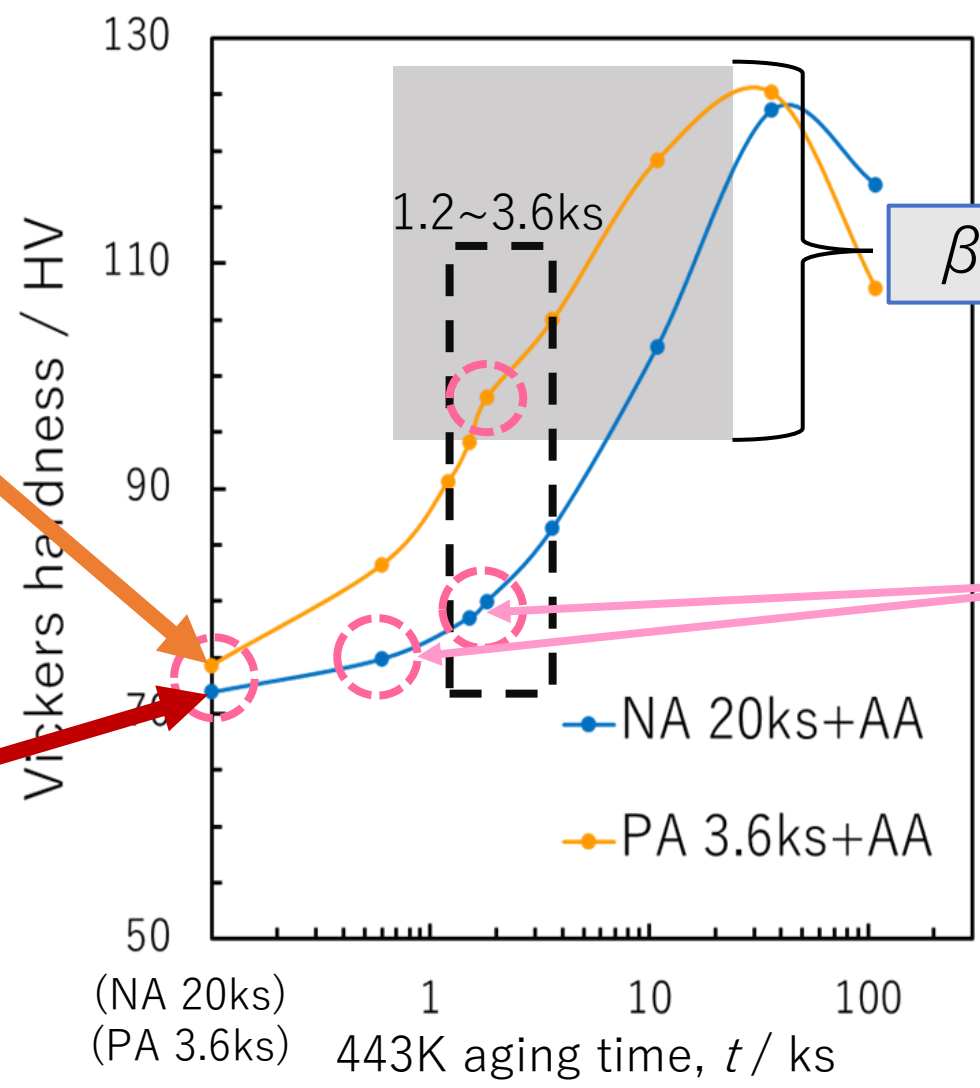
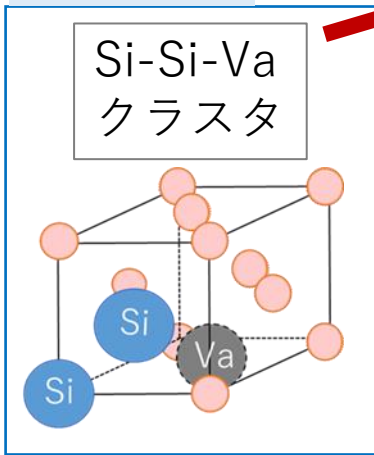
Fig.4 XANES difference absorption edge spectra for **Si-K** edge.

Si原子周りの構造変化

PA 3.6ks



NA 20ks



β'' 相 形成

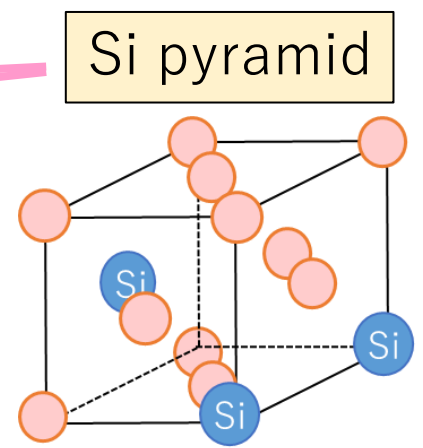


Fig.1 Vickers hardness variation in Al-1.04mass%Si-0.55mass%Mg alloy during 443K aging (AA).

Mg-K XANES 差分スペクトル

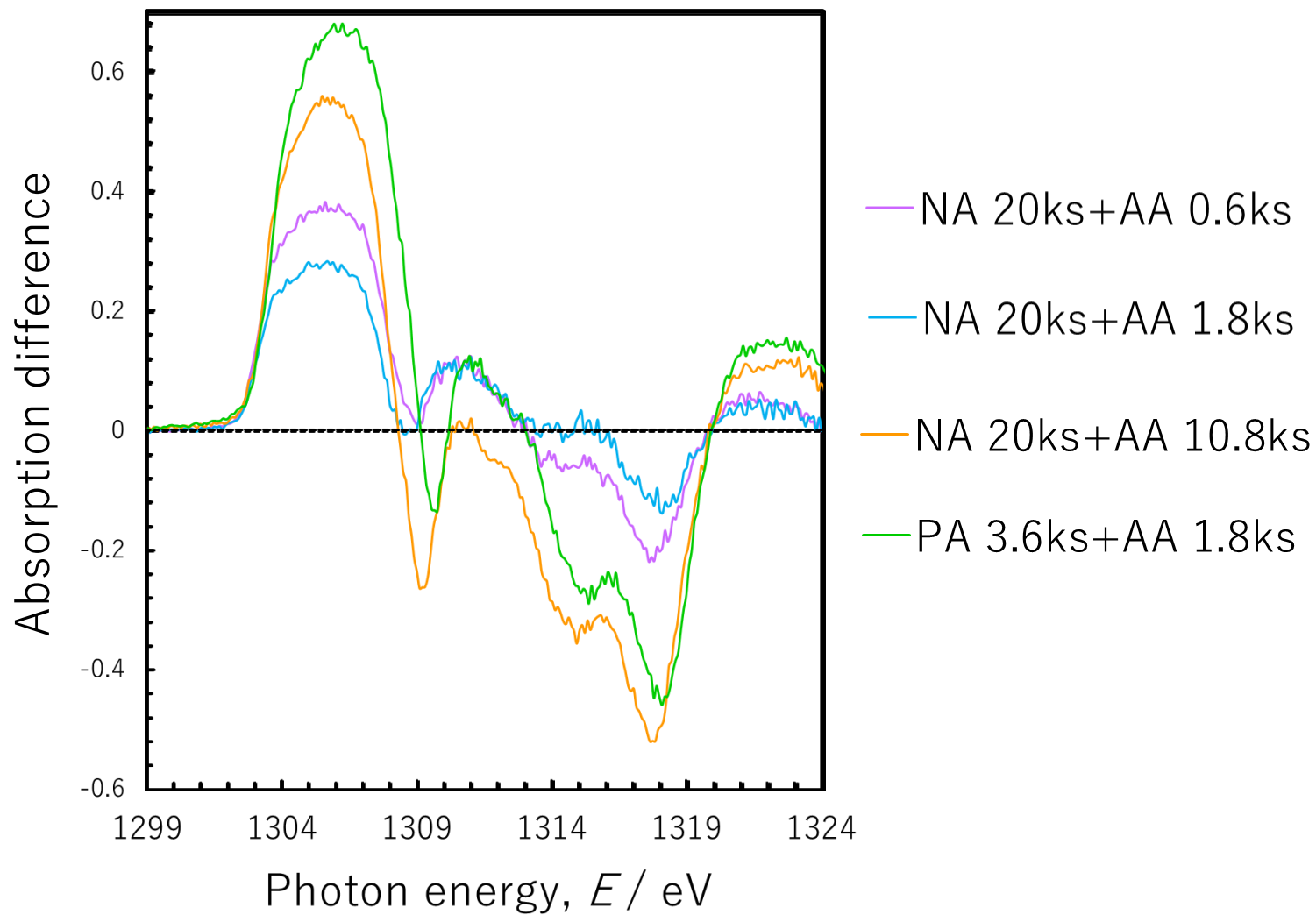


Fig.5 XANES difference absorption edge spectra for **Mg-K** edge.

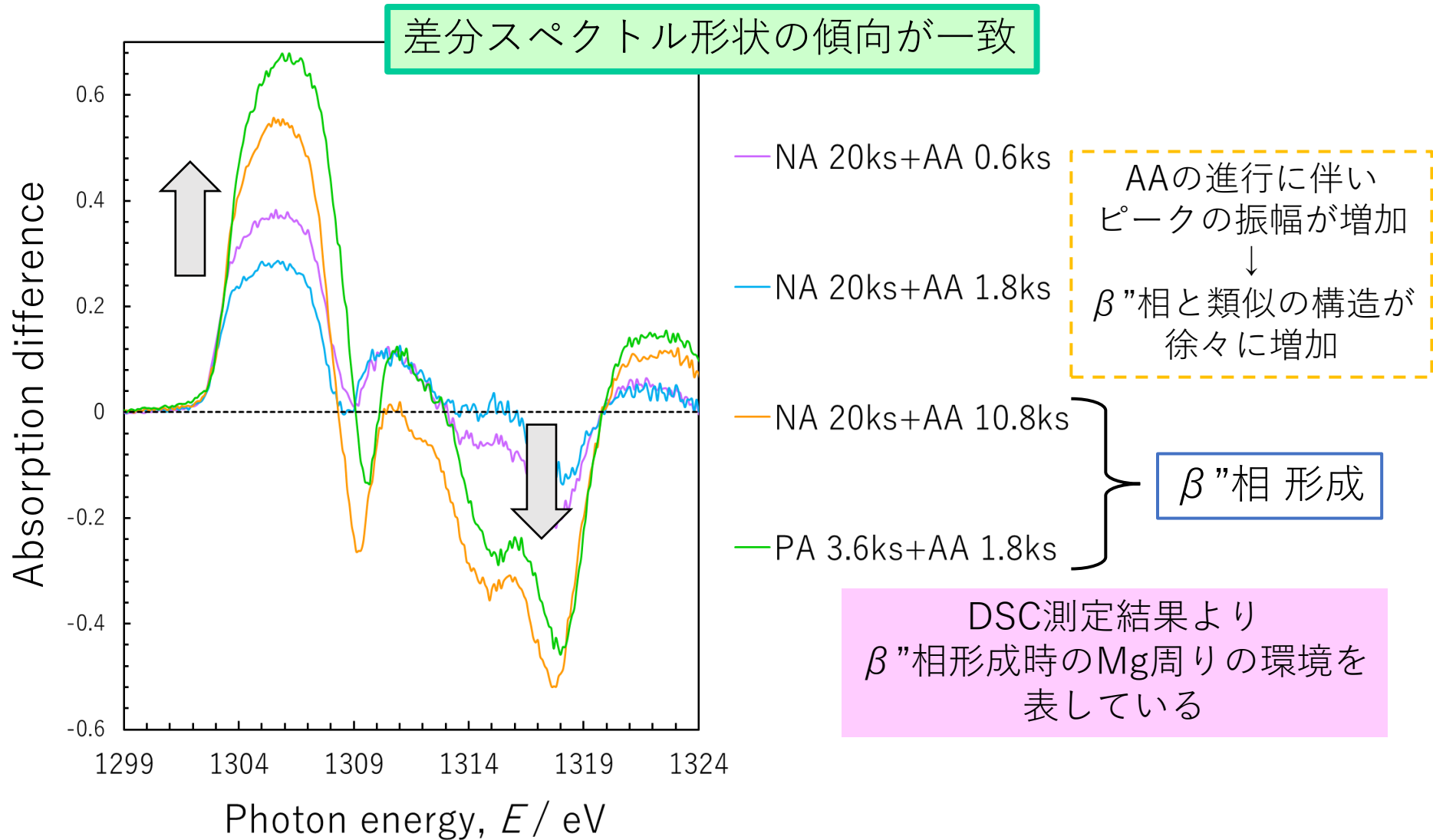
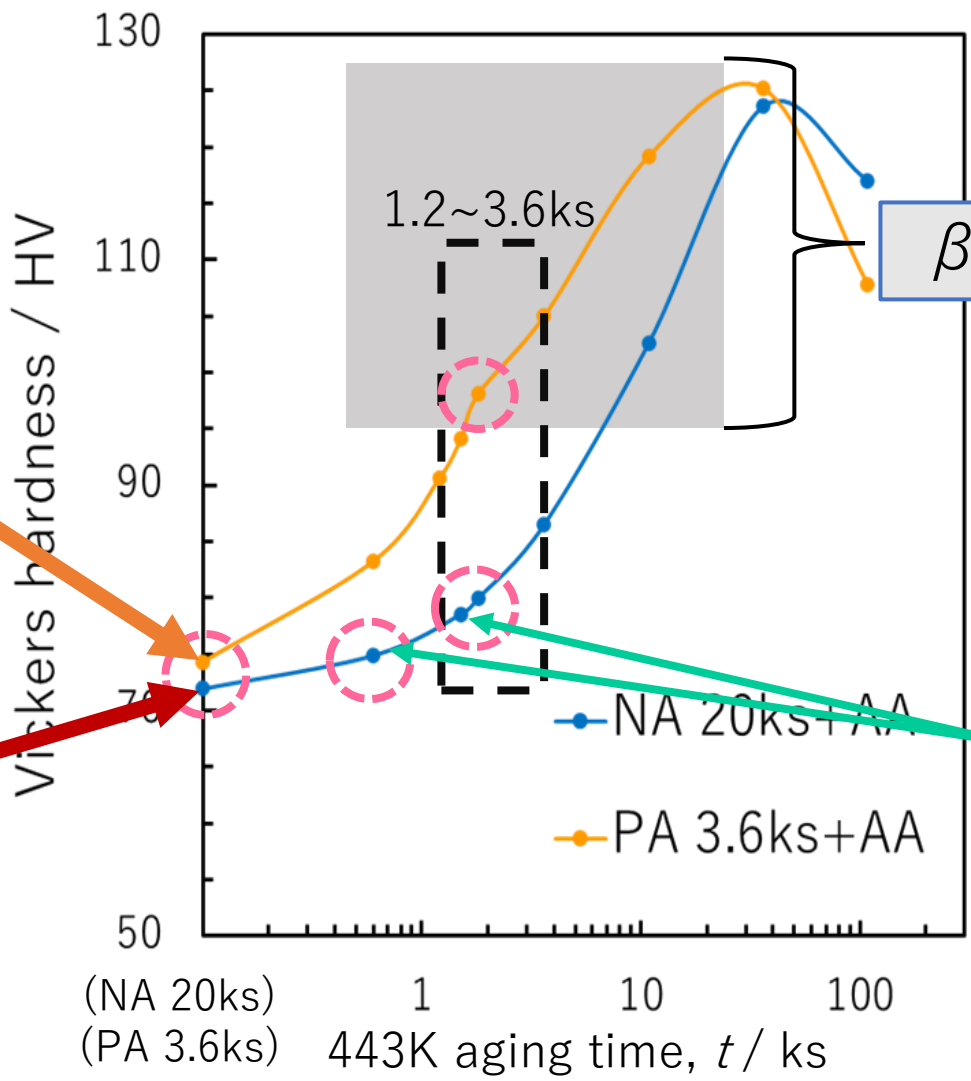
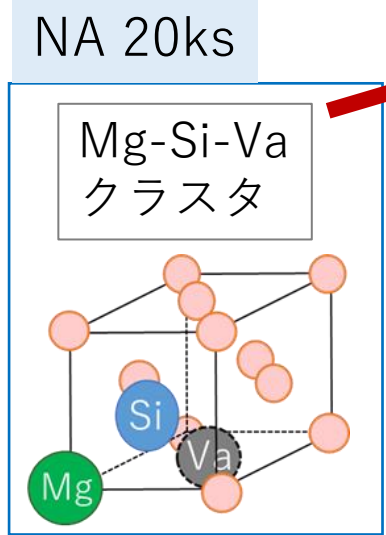
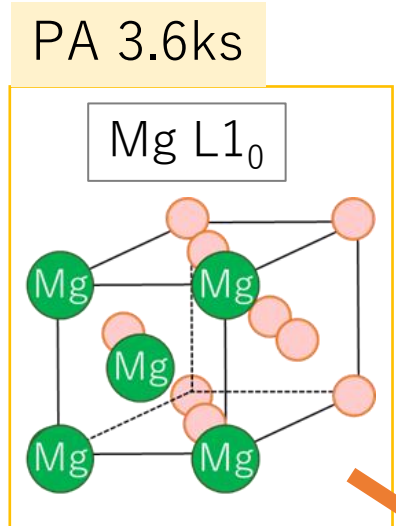


Fig.5 XANES difference absorption edge spectra for **Mg-K** edge.

Mg原子周りの構造変化



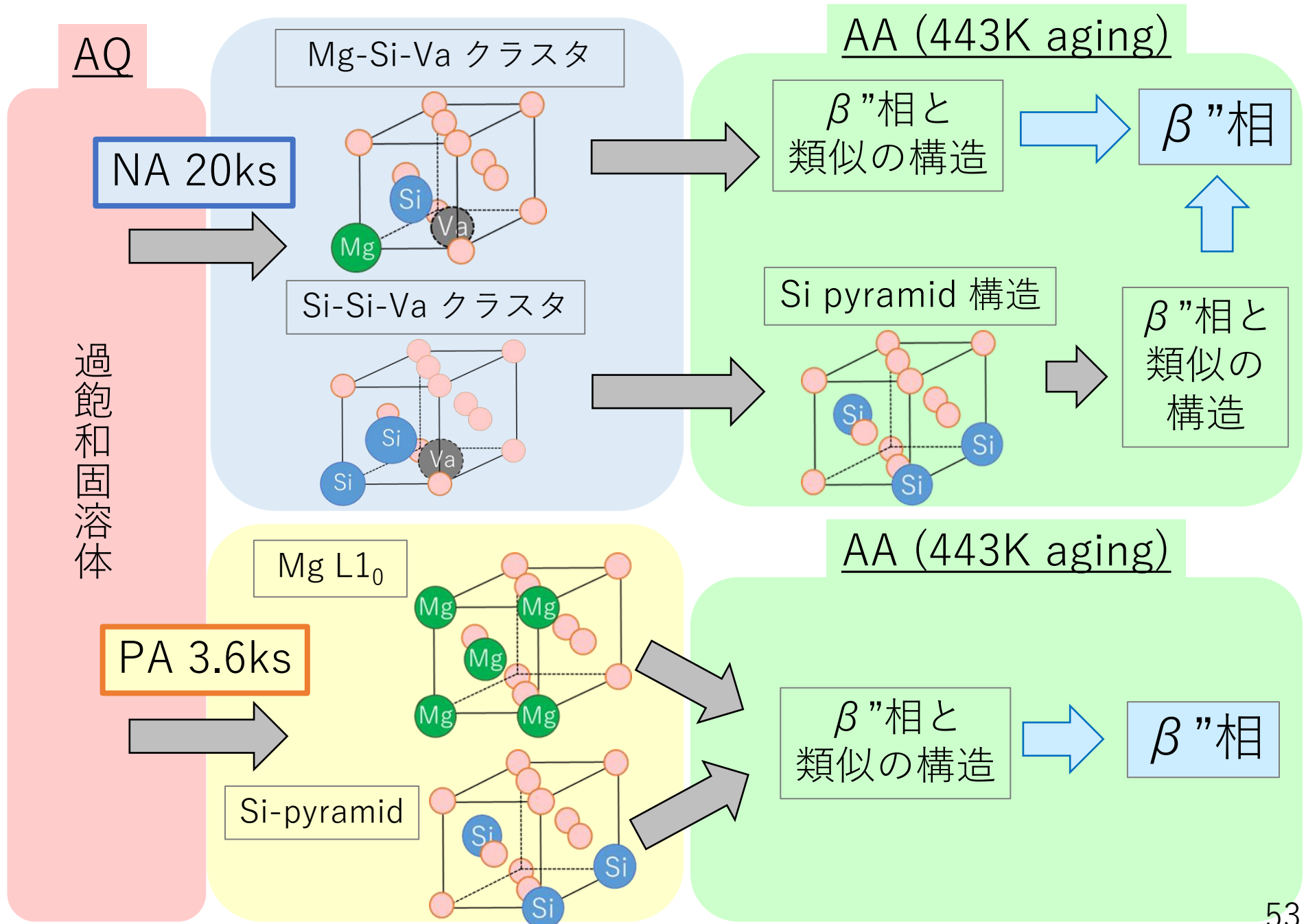
β'' 相 形成

β'' 相と類似の
構造

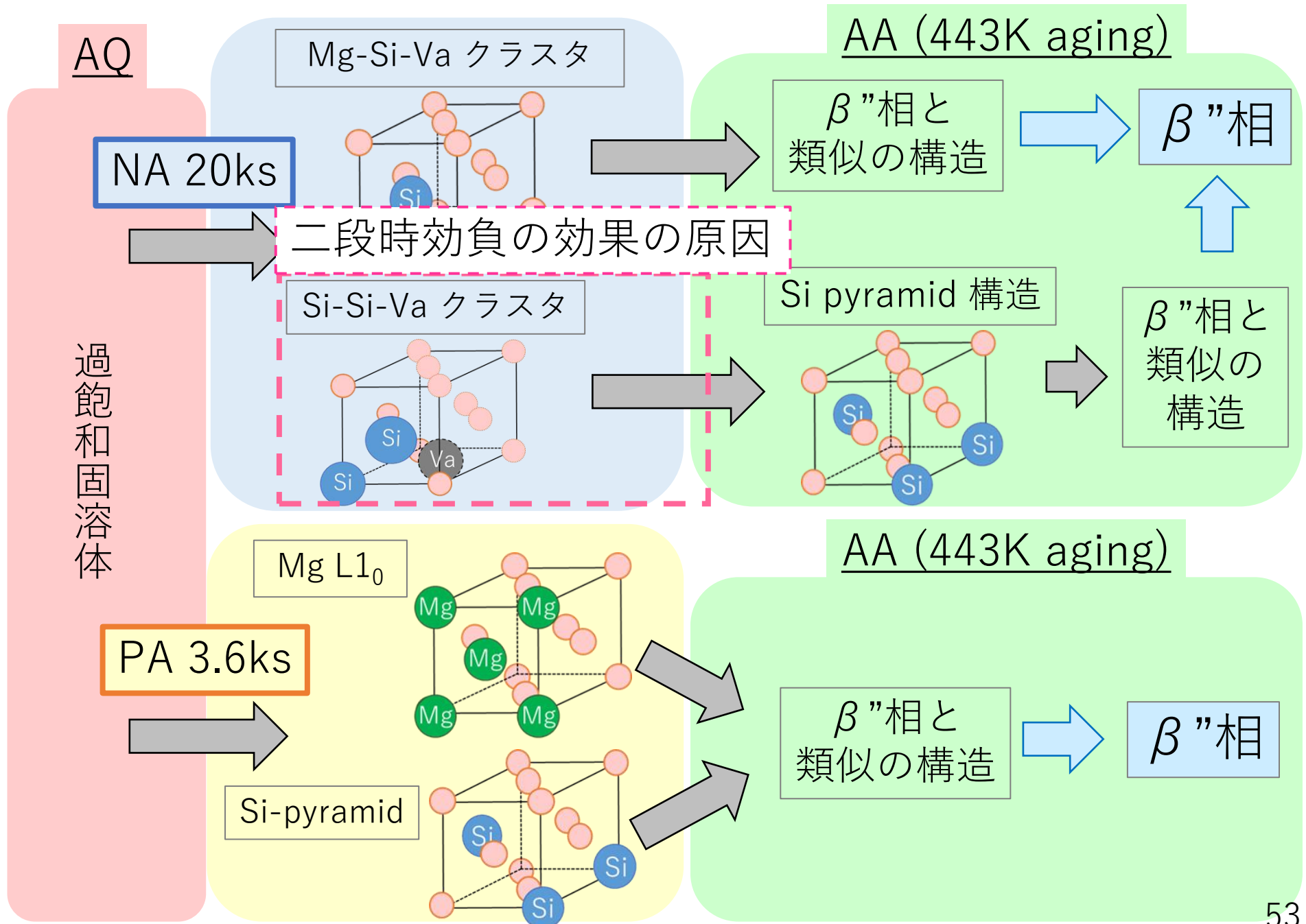
AAの進行に伴い
 β'' 相の形成割合が
徐々に増加

Fig.1 Vickers hardness variation in Al-1.04mass%Si-0.55mass%Mg alloy during 443K aging (AA).

NA 20ksおよびPA 3.6ks中に形成されたクラスタのAAでの変化の模式図



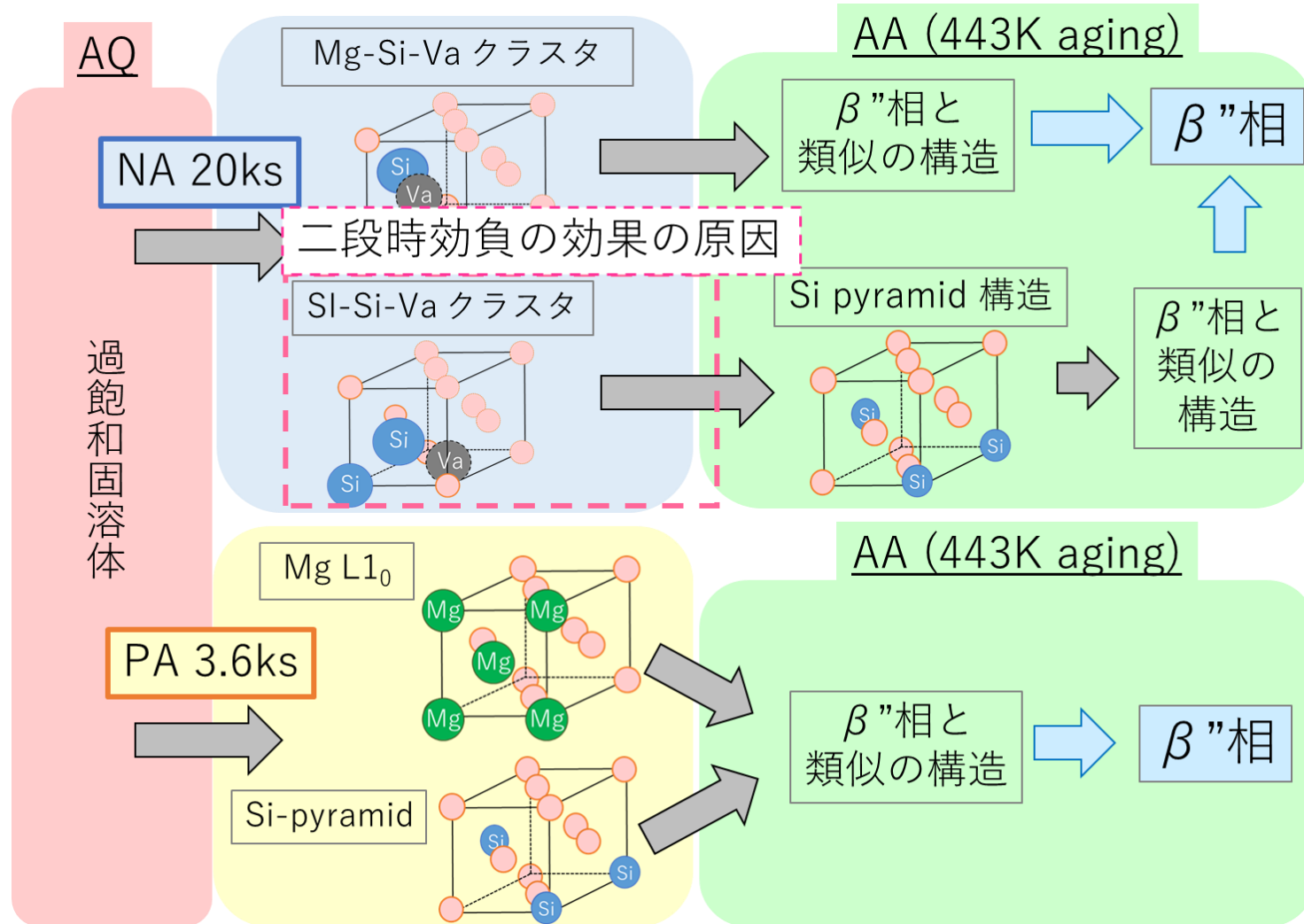
NA 20ksおよびPA 3.6ks中に形成されたクラスタのAAでの変化の模式図



結言

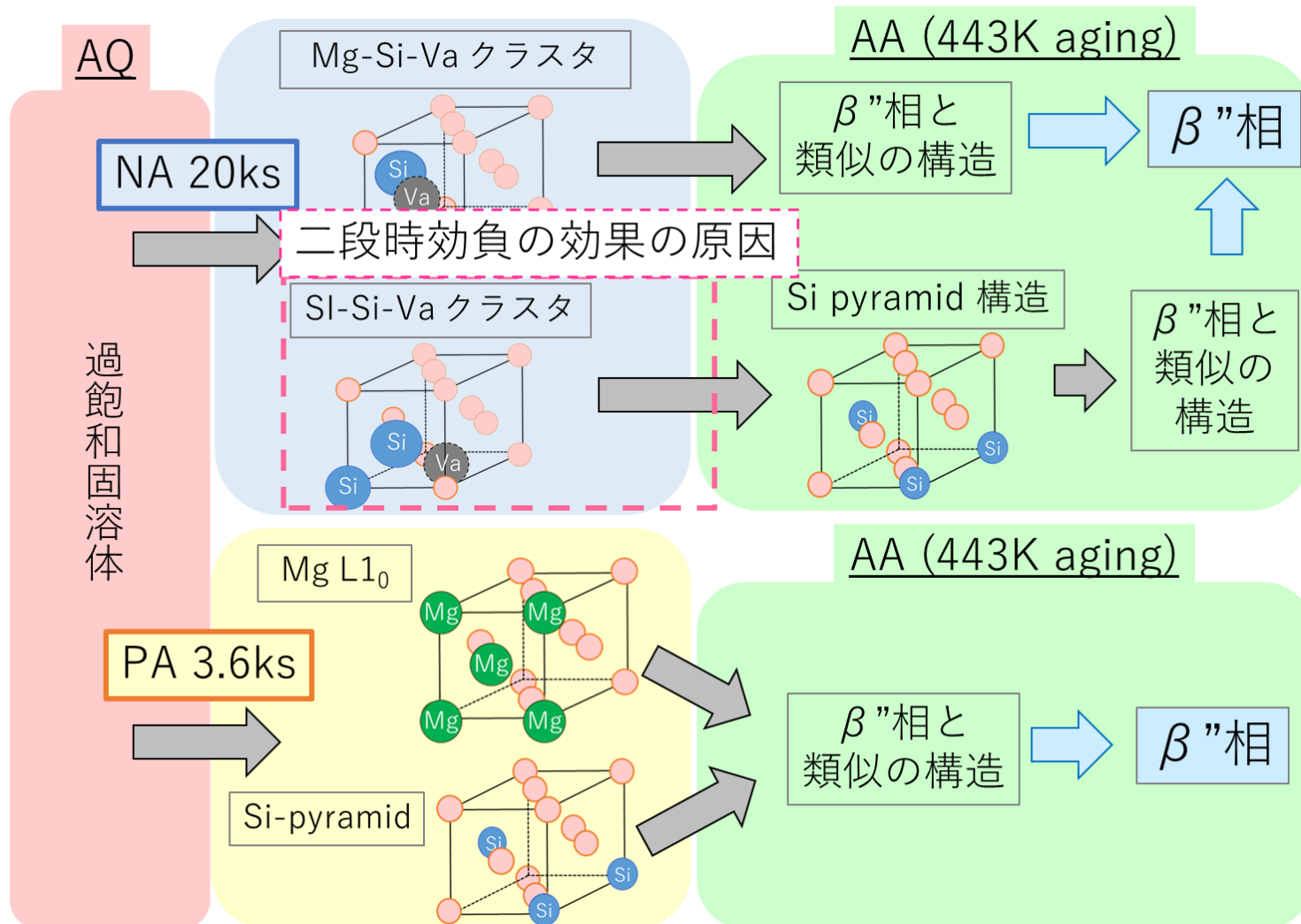
NA 20ksおよびPA 3.6ks中に形成されたクラスタが後のAAでどのように変化するか調査し、二段時効負の効果の原因を考察

NA中に形成されたSi-Si-Vaクラスタは、後のAAで一度Si pyramid構造を経由してから β'' 相へと移行する。正の効果が生じる際と比較して β'' 相への移行が1ステップ多く速やかに移行しないため、二段時効負の効果が生じる



結言

SPring-8を用いたXAFS測定の特徴である元素選択制を有するクラスタ評価によりはじめて得られた研究成果であり、今後のナノクラスタ解析に対し大きく貢献する



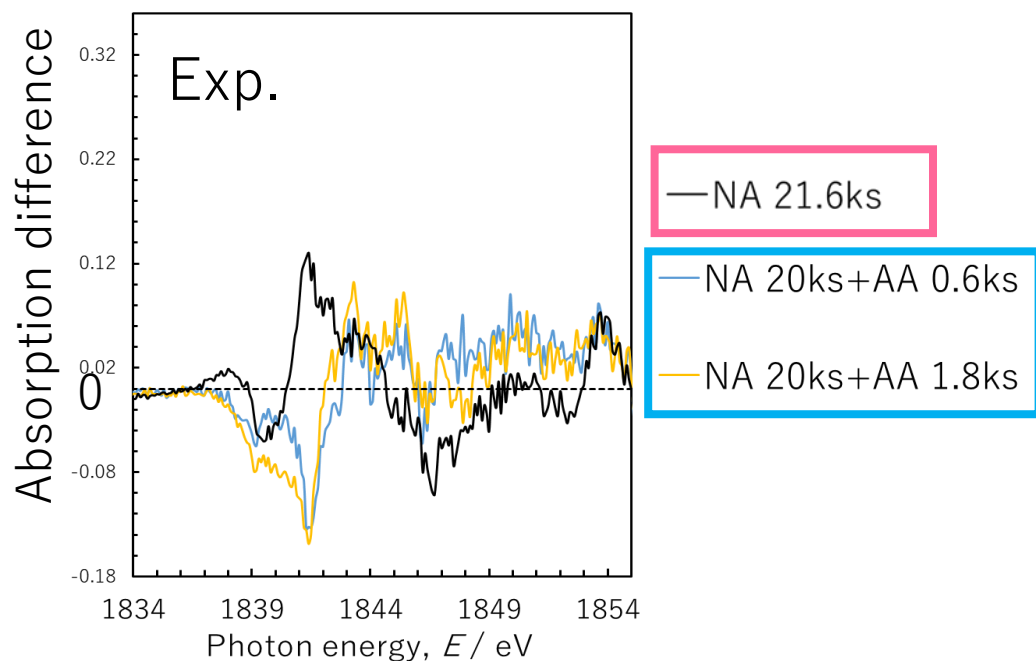
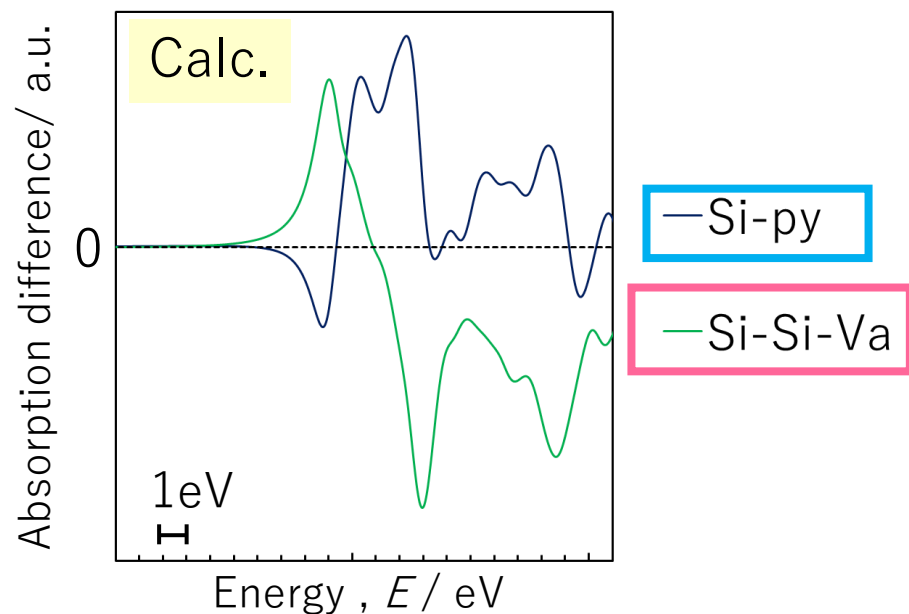
〔謝辞〕

本研究は、公益財団法人 軽金属奨学会・特別奨学生研究費補助による
支援により行われました。記して感謝申し上げます。
また、試料を提供いただいた株式会社UACJに感謝申し上げます。

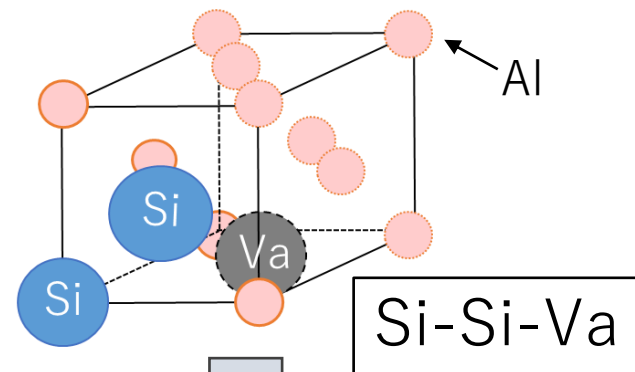
予備スライド

クラスタの溶解について

Si-K XANES 測定結果と計算結果の差分



NA 21.6ks
Si原子とVaから成るSiリッチな
クラスタの形成割合が多い



↓ 溶解しない

NA 20ks+AA 0.6ks, 1.8ks
Si-pyの形成割合が多い

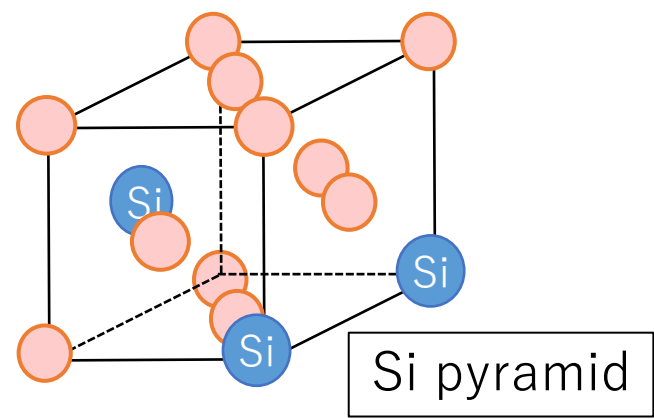


Fig.13 XANES difference absorption edge spectra for **Si-K** edge.

Mg-K XANES 測定結果の差分

NA 21.6ks, NA 20ks+AA

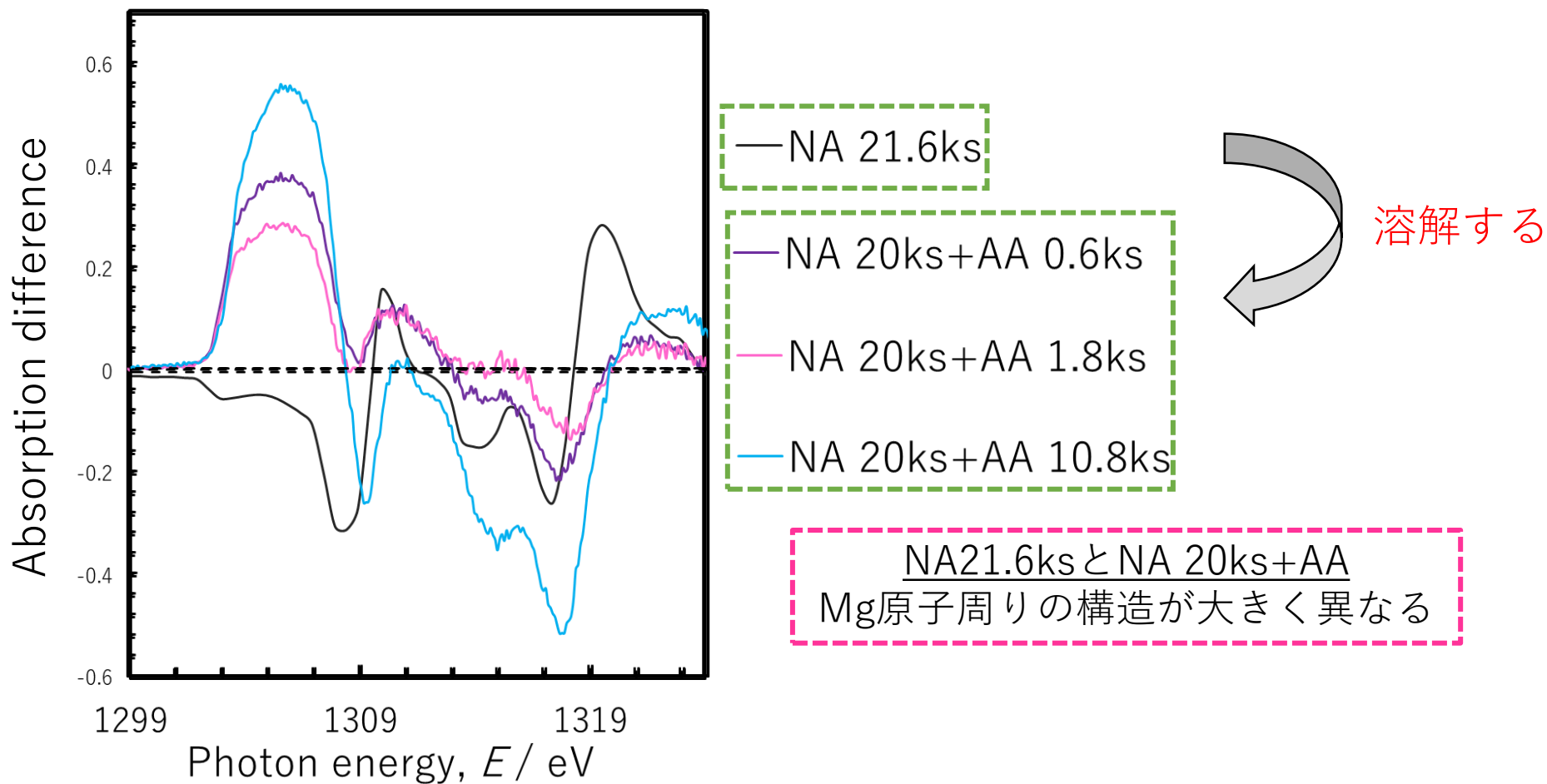
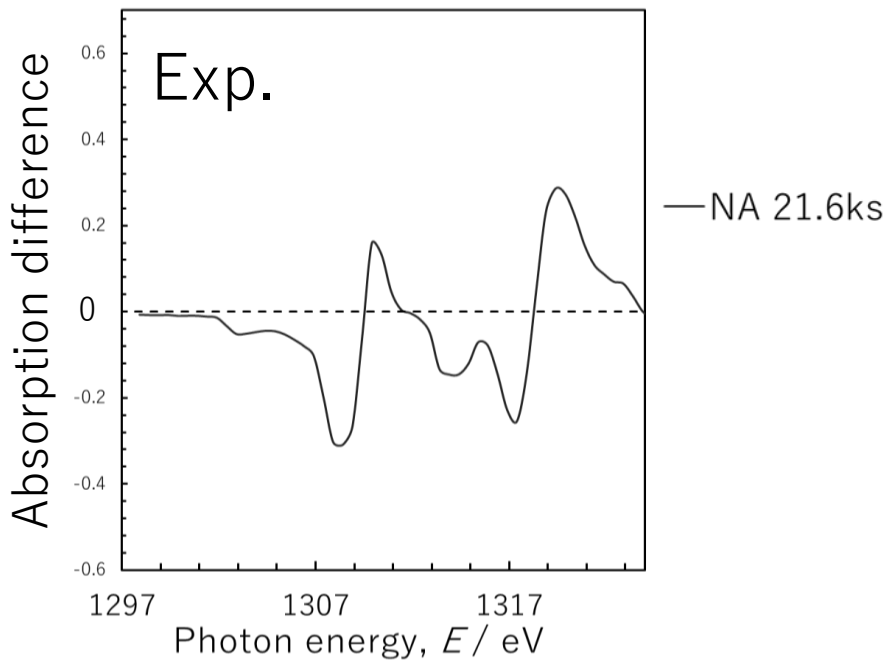
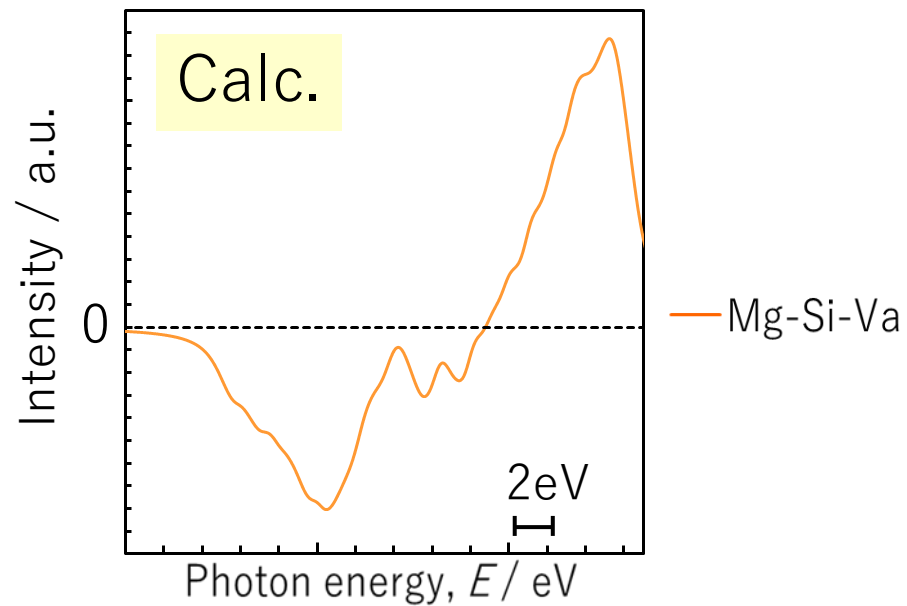


Fig.15(c) XANES difference absorption edge spectra for **Mg-K** edge of NA 20ks + AA.

Mg-K XANES 測定結果と計算結果の差分



NA 21.6ks
Mg-Si-Va クラスタ形成

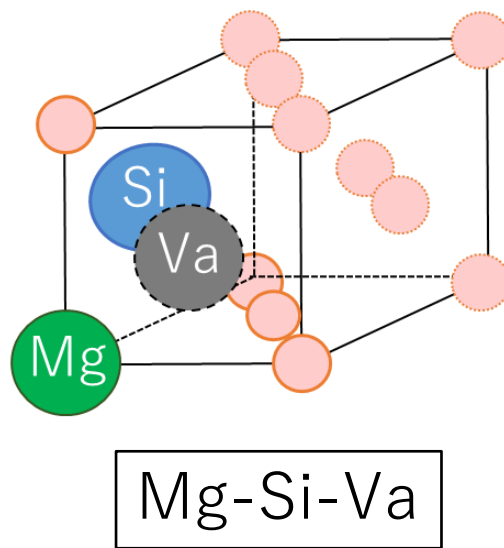
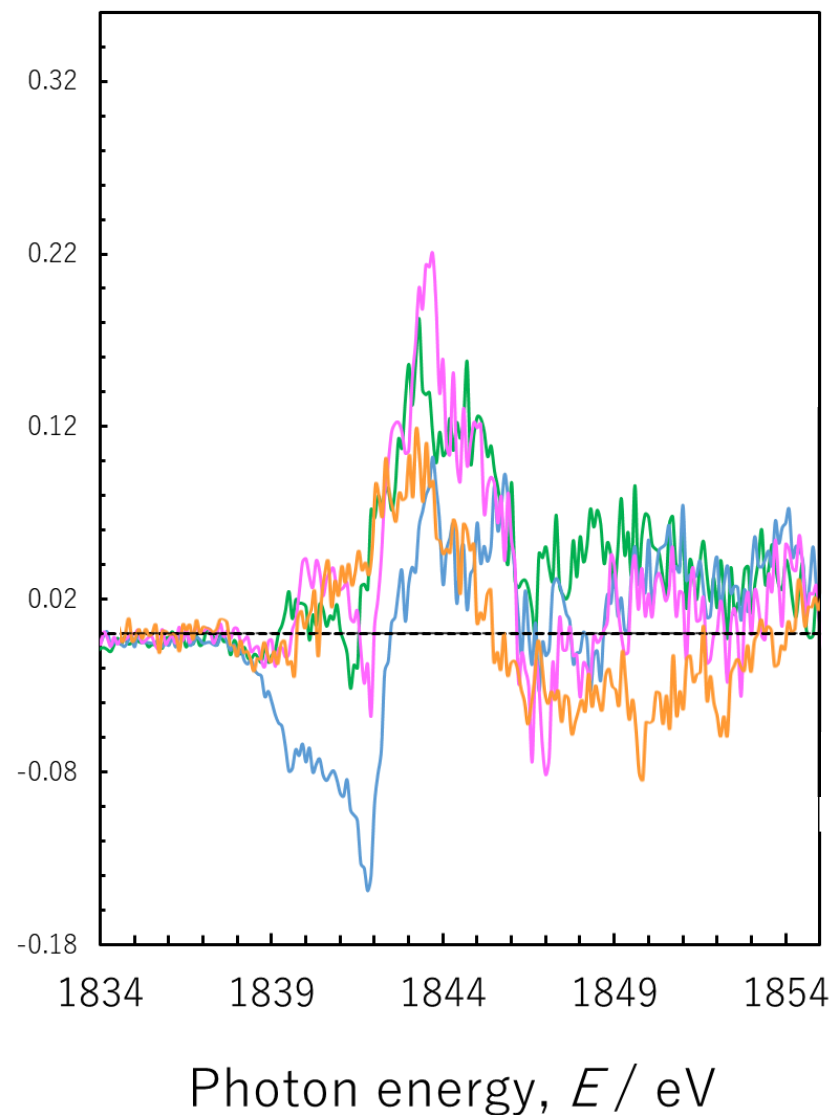


Fig.17 XANES difference absorption edge spectra for **Mg-K** edge.



— AA 1.8ks

— NA20ks+AA 1.8ks

— 353K 3.6ks+AA 1.8ks

— 353K 3.6ks

PAとPA+AA

PA 3.6ksの差分スペクトル形状が
後のAAで高エネルギー側へずれたように見える



PA 3.6ks時に形成されたクラスタが
後のAAで溶解するとは考えにくい。
溶解せずに β'' 相へと移行

硬度測定結果

溶解せず
 β'' 相へと移行

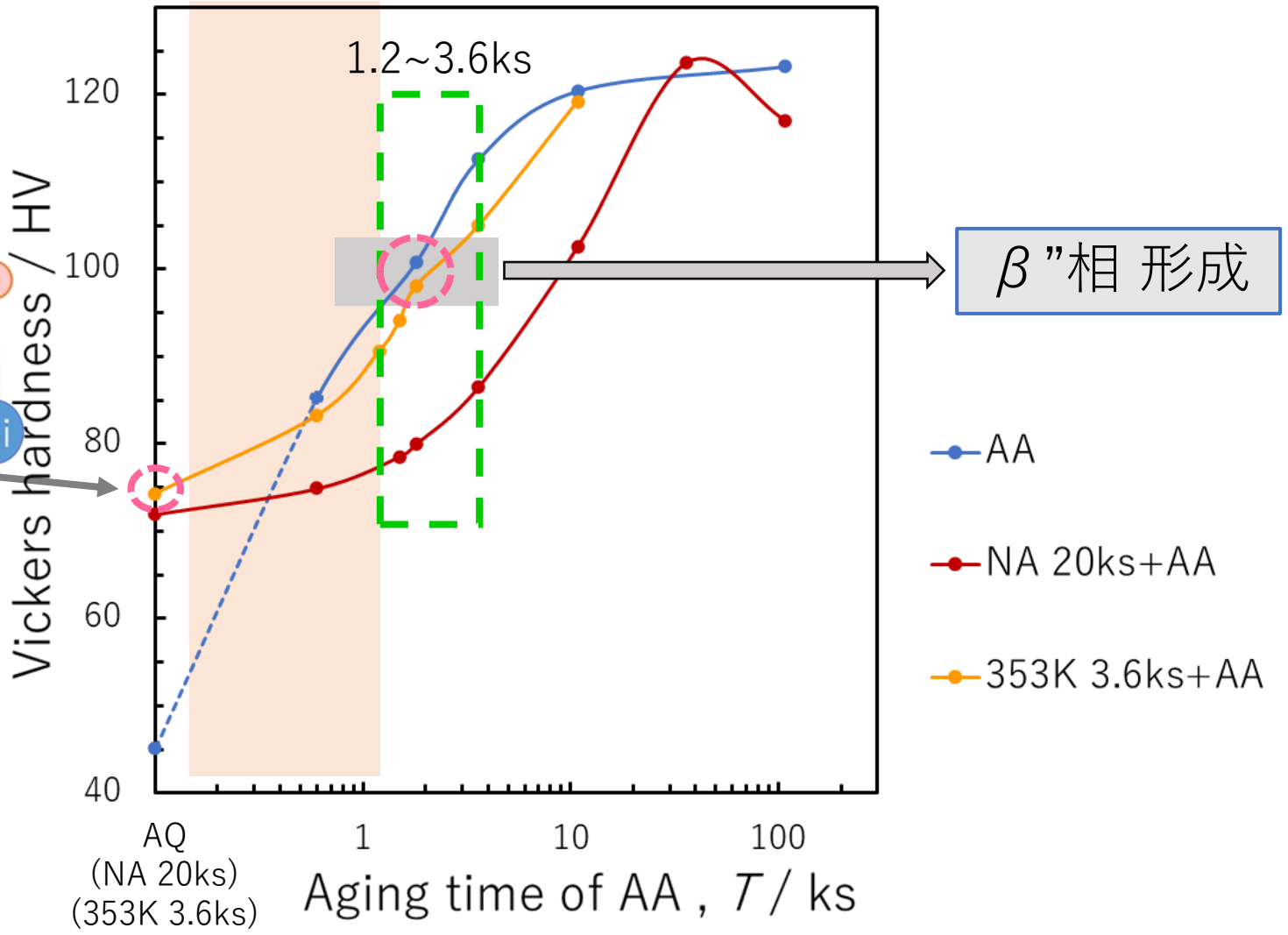
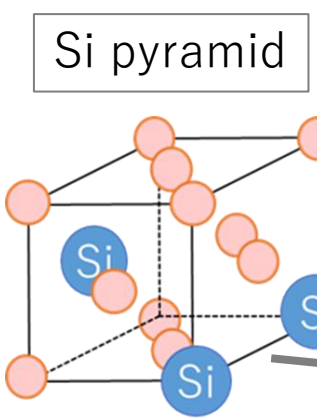
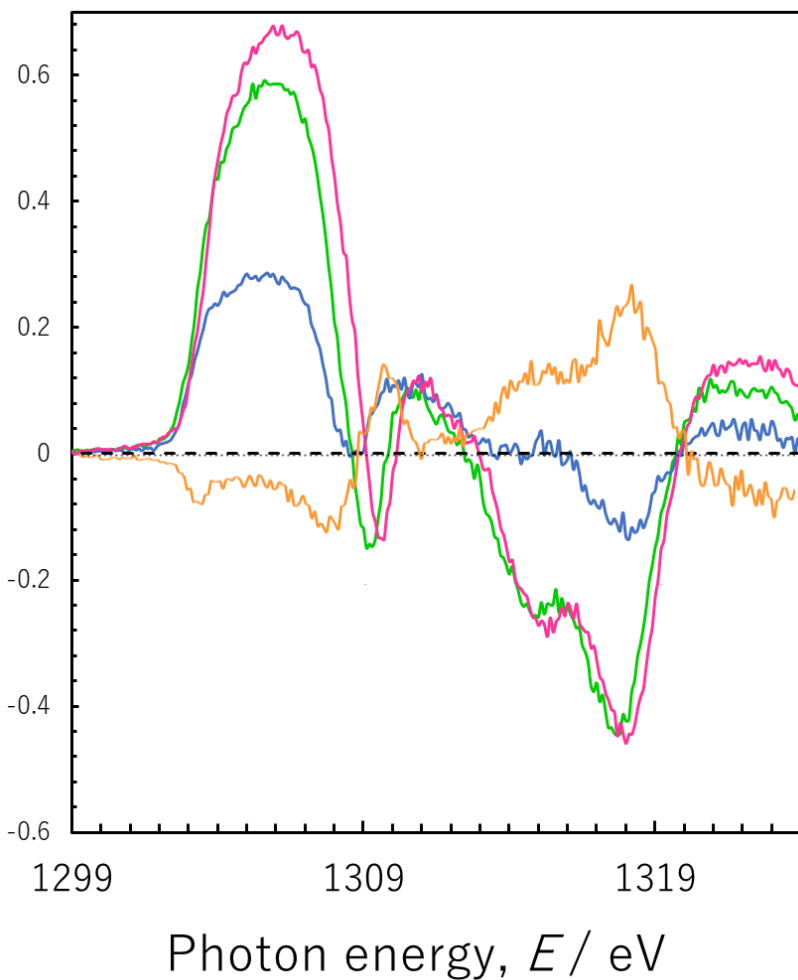


Fig.12 Vickers hardness variation in Al-1.04mass%Si-0.55mass%Mg alloy during 443K aging (AA).

PAとPA+AA
差分スペクトル形状が
大きく異なる



PA 3.6ks時に形成していたクラスタは
後のAAで一度溶解して、
 β'' 相へと移行



— AA 1.8ks

— NA20ks+AA 1.8ks

— 353K 3.6ks+AA 1.8ks

— 353K 3.6ks

Fig.7 XANES difference absorption edge spectra for **Mg-K** edge.

硬度測定結果

溶解して
 β'' 相へと移行

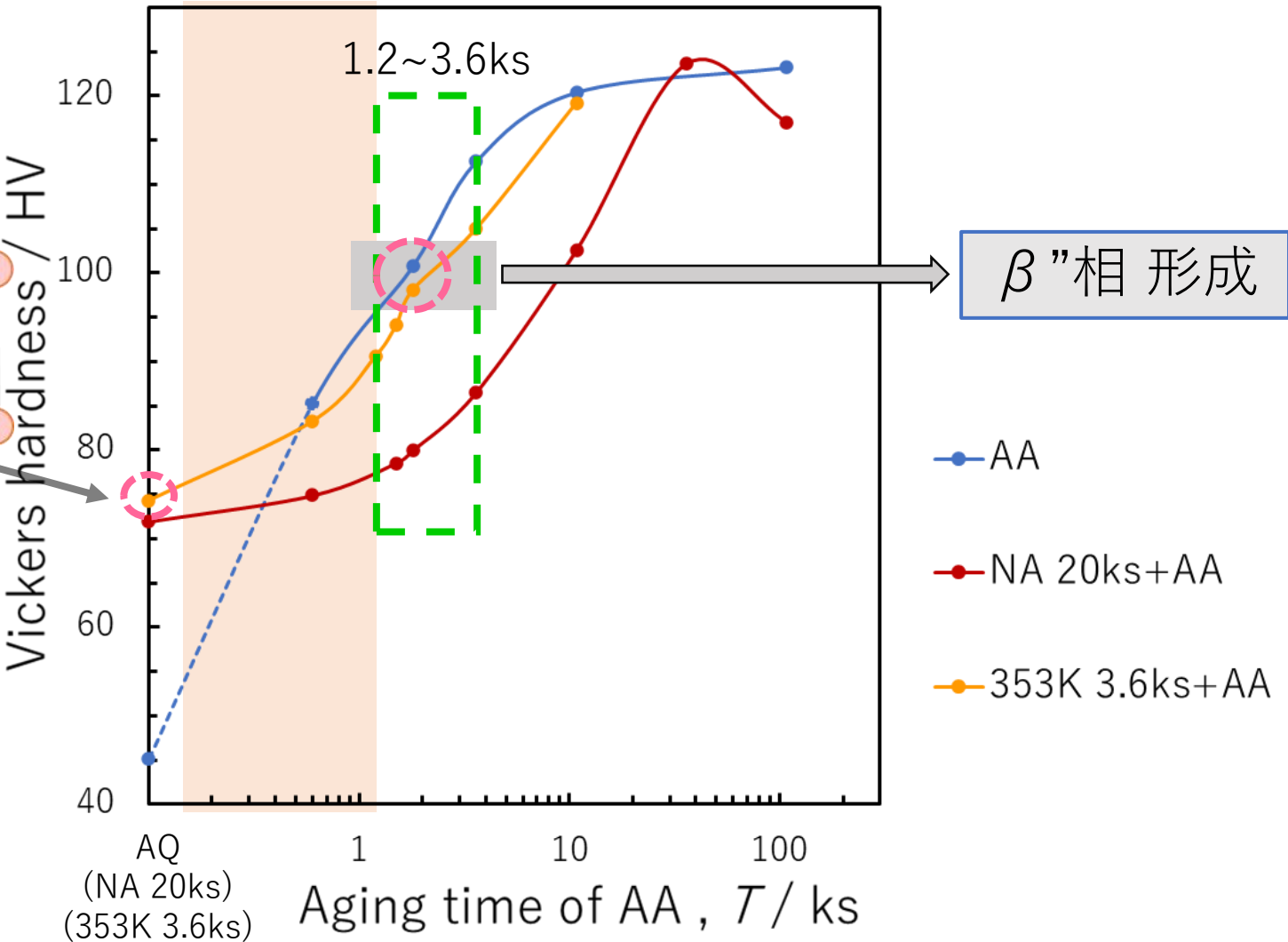
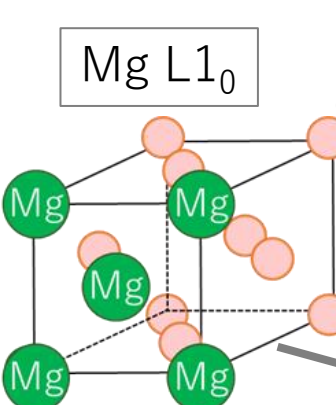
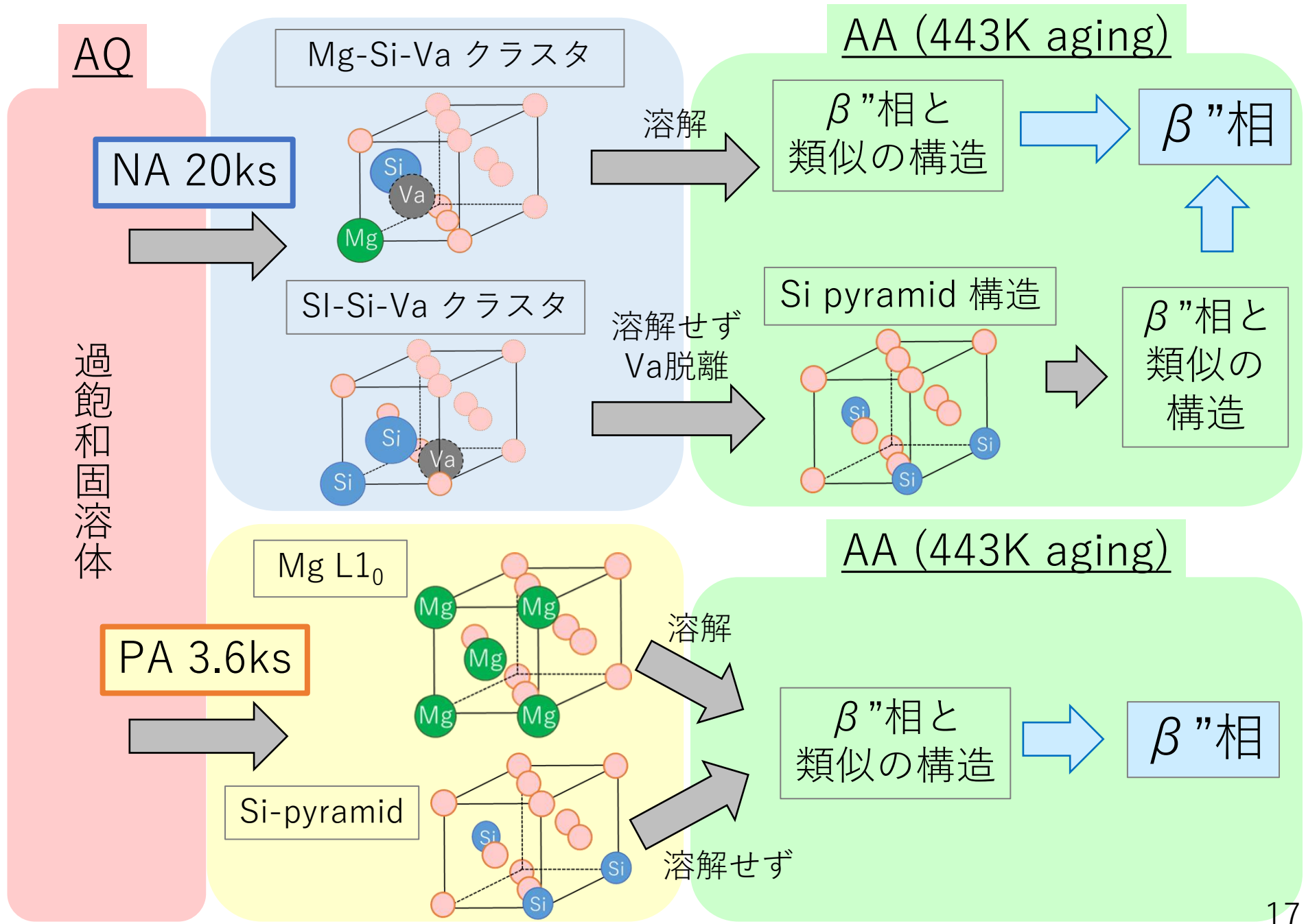
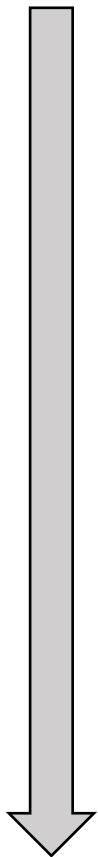


Fig.8 Vickers hardness variation in Al-1.04mass%Si-0.55mass%Mg alloy during 443K aging (AA).

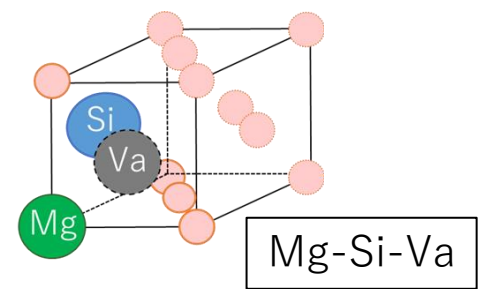
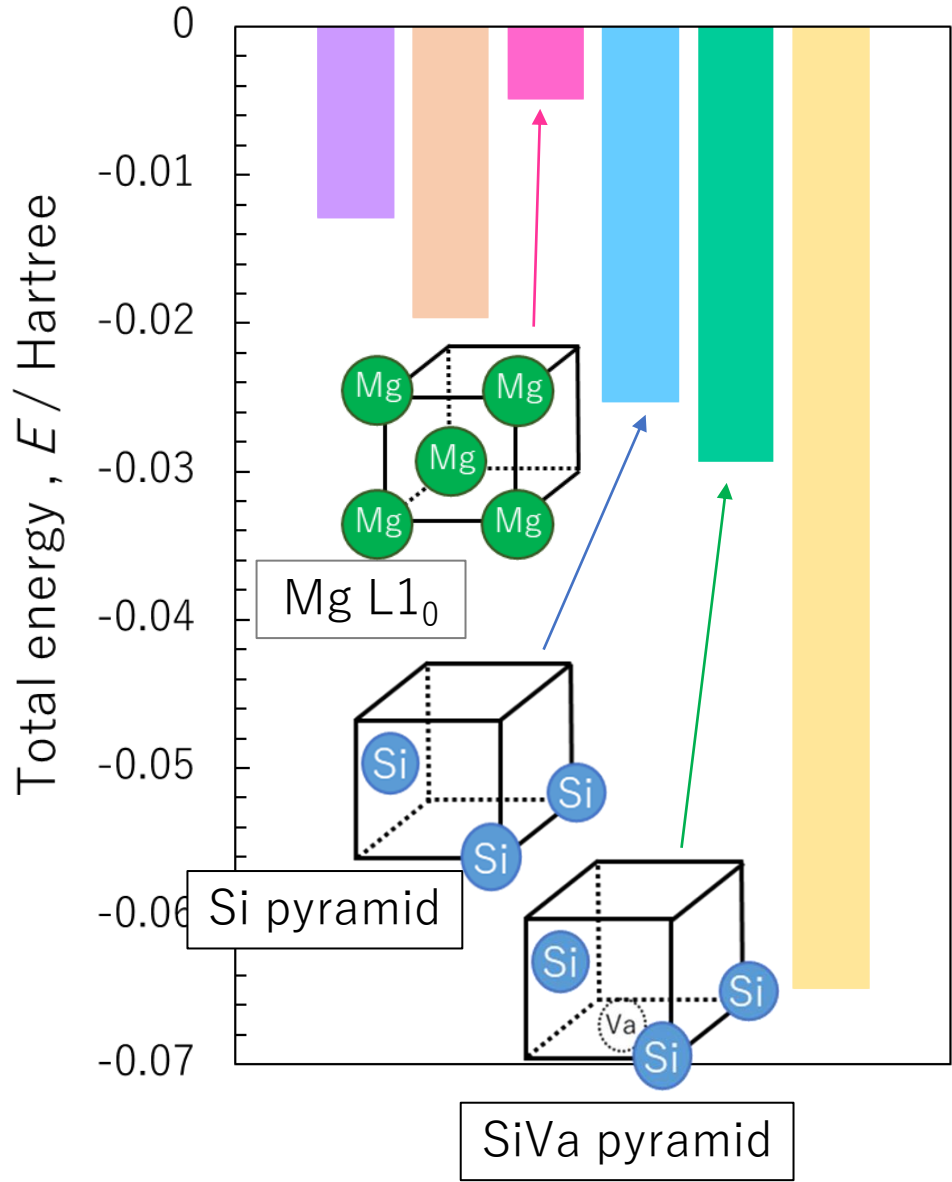
NA 20ksおよびPA 3.6ks中に形成されたクラスタのAAでの変化の模式図



形成エネルギー

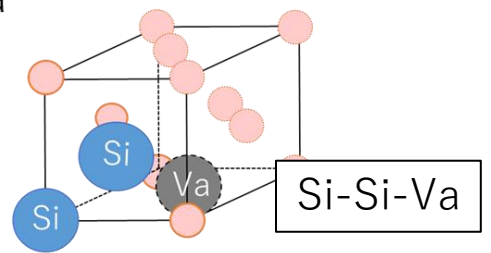


安定



Mg-Si-Va

Si-Si-Va



Mg L1₀

Si pyramid

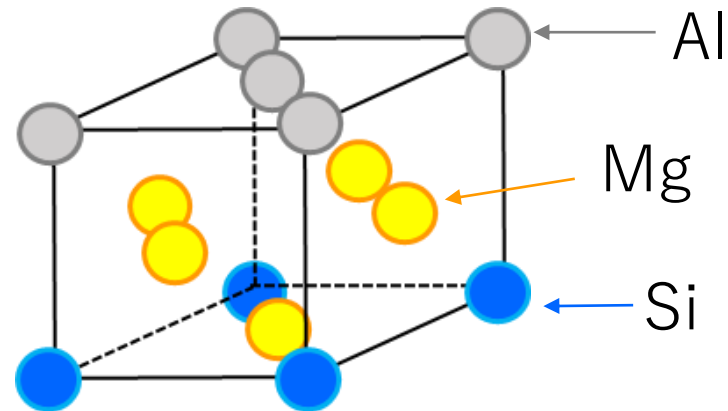
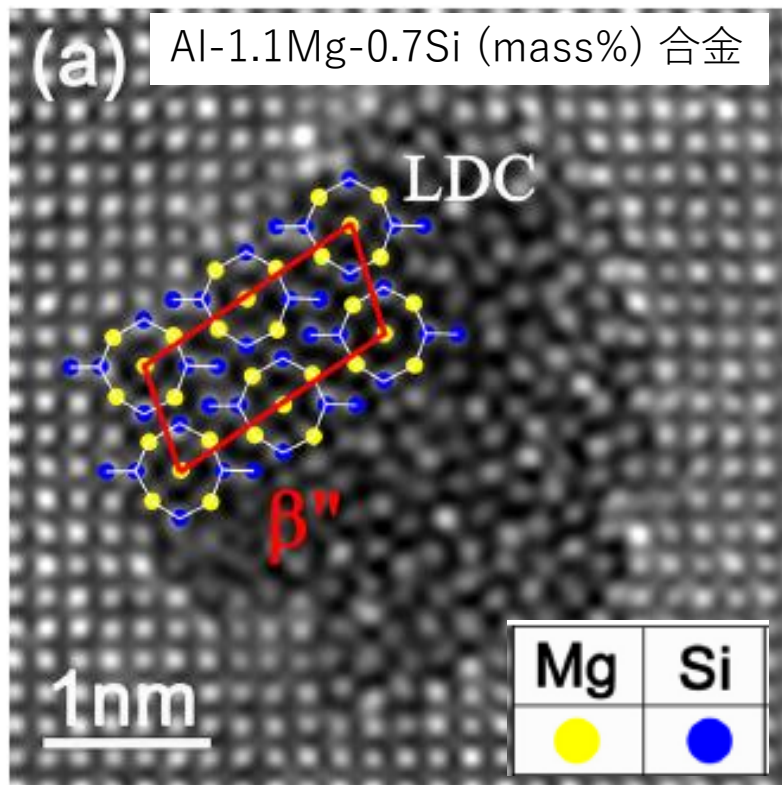
SiVa pyramid

one β'' eye
(β''相の基本格子)

Fig.23 The formation energy of clusters.

β "相について

β'' 相のHAADF-STEM像



Marioara et al., ICAA16, 2018, Proceedings

過去に提案された β'' 相の構造

- Mg_5Si_6
- $Mg_5Al_2Si_4$
- $Mg_4Al_3Si_4$

P. H. Ninive et al.,
Acta Materialia, 69 (2014) 126-134.

Fig.2 HAADF-STEM images of the cross-sections of β'' precipitates after 453K for 1.8ks in the Al-0.7Si-1.1Mg (mass%) alloys. The β'' unit cell is marked by red lines, the low density cylinder (LDC) in β'' is marked by white lines.

Y. Weng et al., Progress in Natural Science: Materials International 28 (2018) 363-370

サイズが極めて微細な
ナノクラスターの解析は困難

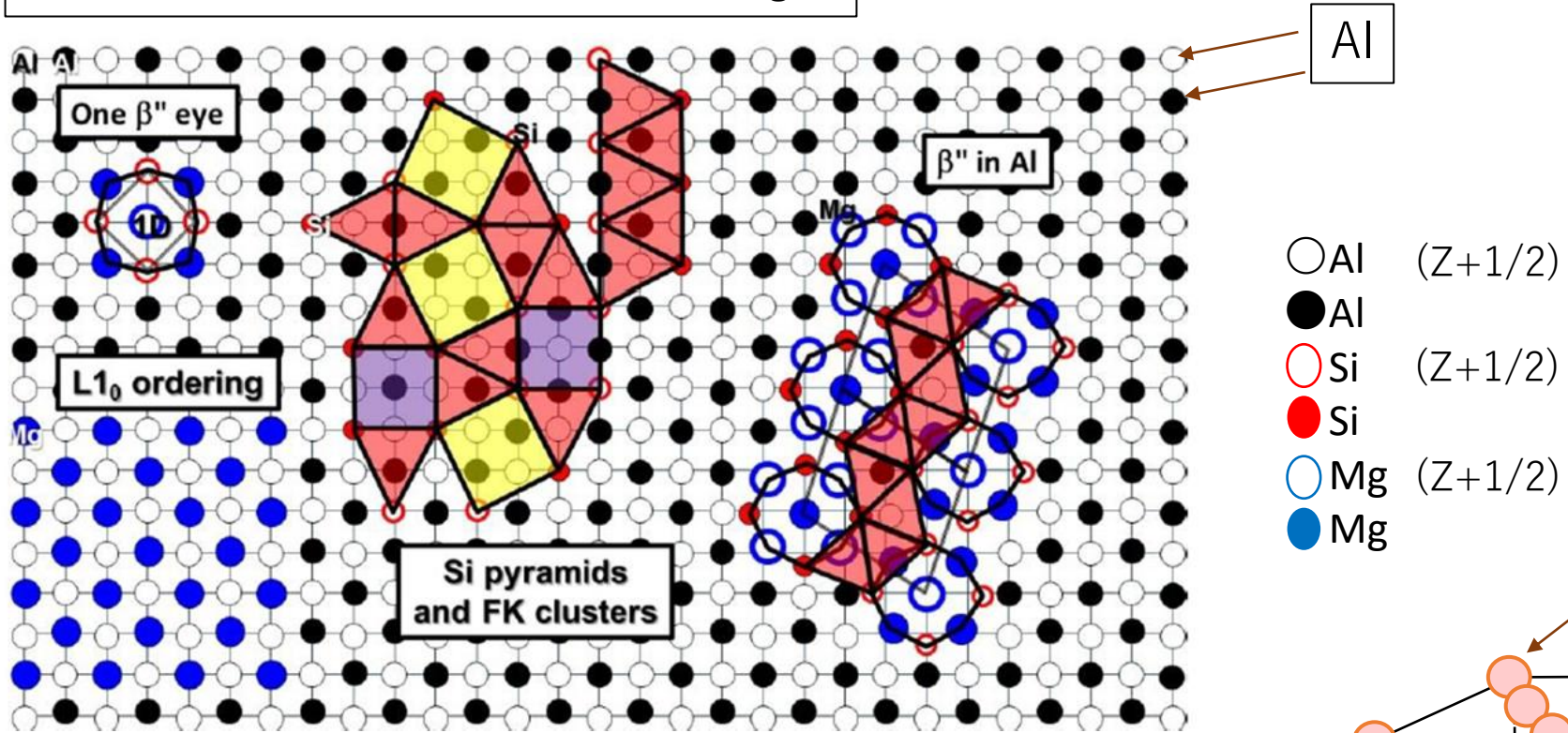
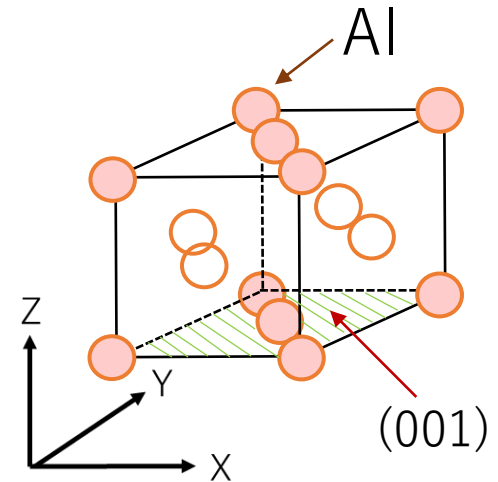


Figure 5. Al FCC lattice as viewed along $[001]_{Al}$, presenting Mg $L1_0$ ordering, Si FK σ -ordering, a β'' eye and a half β'' cell repeated along $\langle 130 \rangle_{Al}$. According to their reported effect on delaying nucleation and growth of β'' needles during AA, the $L1_0$ and FK orderings can be associated with clusters with variable Mg/Si ratio. On the contrary, β'' eyes develop into β'' phase during AA, and can be linked to clusters with Mg/Si ~ 1 . A 1D defect (indicated in the middle of the β'' eye) is needed to break the symmetry of the Al FCC lattice and form one eye.



363 K , 86.4 ks 時効

→ β'' eye 構造の形成

* eye クラスタ : β'' 相の基本格子

室温 , 1~3month 時効

→ Mg原子から構成される $L1_0$

→ Si原子から構成される Si pyramid

サプリメンタルデータ

Si-K XANES 測定結果と計算結果の差分

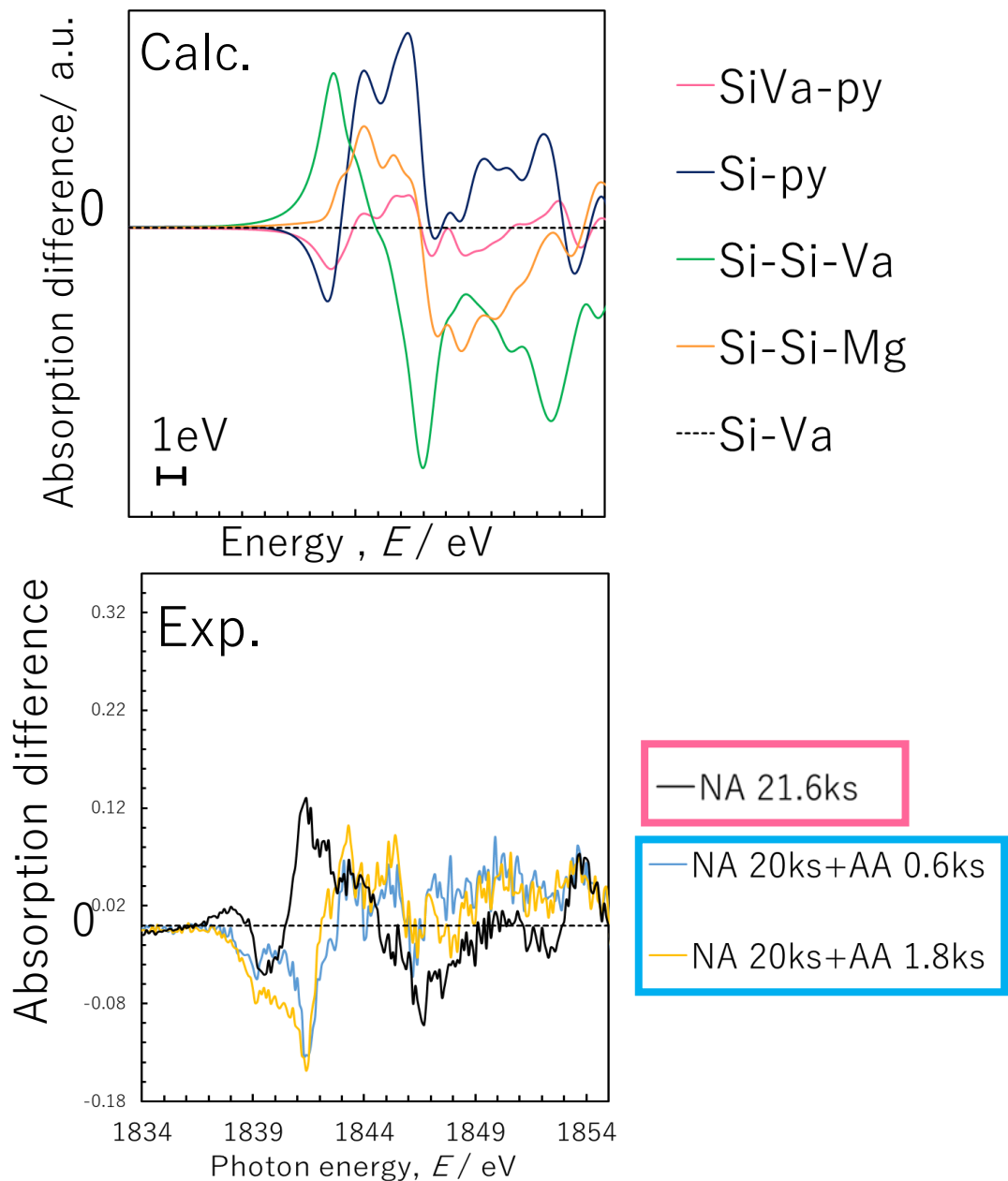


Fig.9 XANES difference absorption edge spectra for **Si-K** edge.

NA中の硬度測定

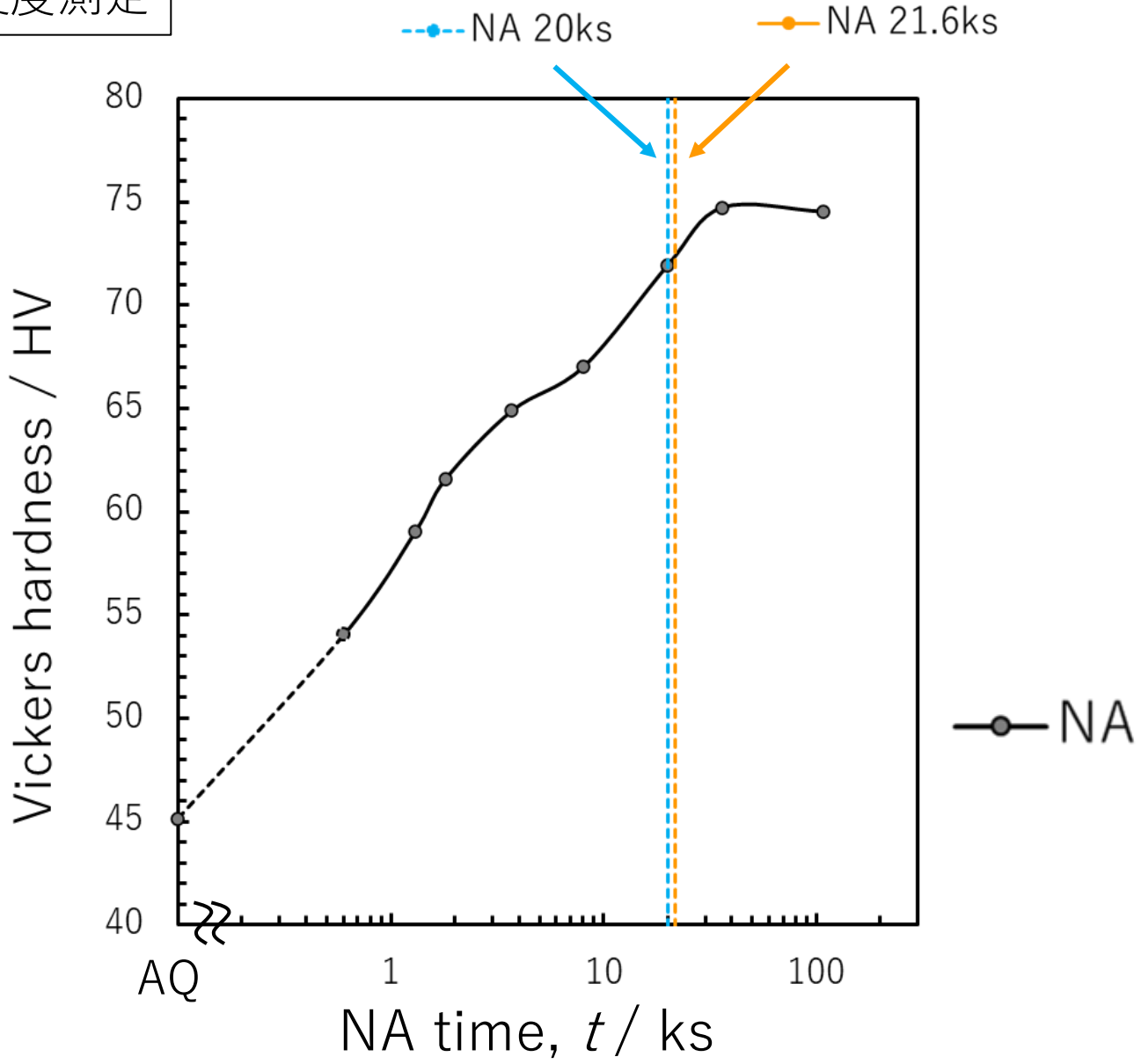


Fig.8 Vickers hardness variation in Al-1.04mass%Si-0.55mass%Mg alloy during NA.

形成エネルギーなど

拡散係数

	298K (RT)	353K (80°C)	443K (170°C)
Al中の Si (m ² /s)	3.28×10^{-26}	5.36×10^{-23}	7.45×10^{-19}
Al中の Mg (m ² /s)	1.20×10^{-26}	2.15×10^{-23}	3.79×10^{-19}

Si原子の方が拡散しやすい

Materials science and technology 2018,
VOL. 34, NO 17, 2136-2144

Vaとの結合エネルギー

溶質原子	Al中での空孔との 結合エネルギー (eV)
Sn	0.25 (calcu.)
Ag	0.07 (calcu.)
Si	0.03 (exp) / 0.08(calcu)
Mg	-0.01 ± 0.04(exp) -0.02(calcu)

焼入れ過剰空孔量
 $C_v(823K) = 0.01$

Vaとの結合エネ：AgはSnの0.28倍
添加量：AgはSnの約10倍

軟X線XAFS測定 : SPring-8 BL27SU

Mg-K, Si-K 吸収端エネルギー : 1.3~1.8keV

軟X線は空気中で吸収されてしまう

放射光・・・入射光フラックスが高い
→ 光子の数。カウント数が多い。

差動排気構成

- 試料を真空部屋に放置しなくてよいため、測定開始までの時間が大幅に短縮できる

試料保持用 真空チャンバー : 3.3×10^1 Pa
試料交換時は、大気解放OK

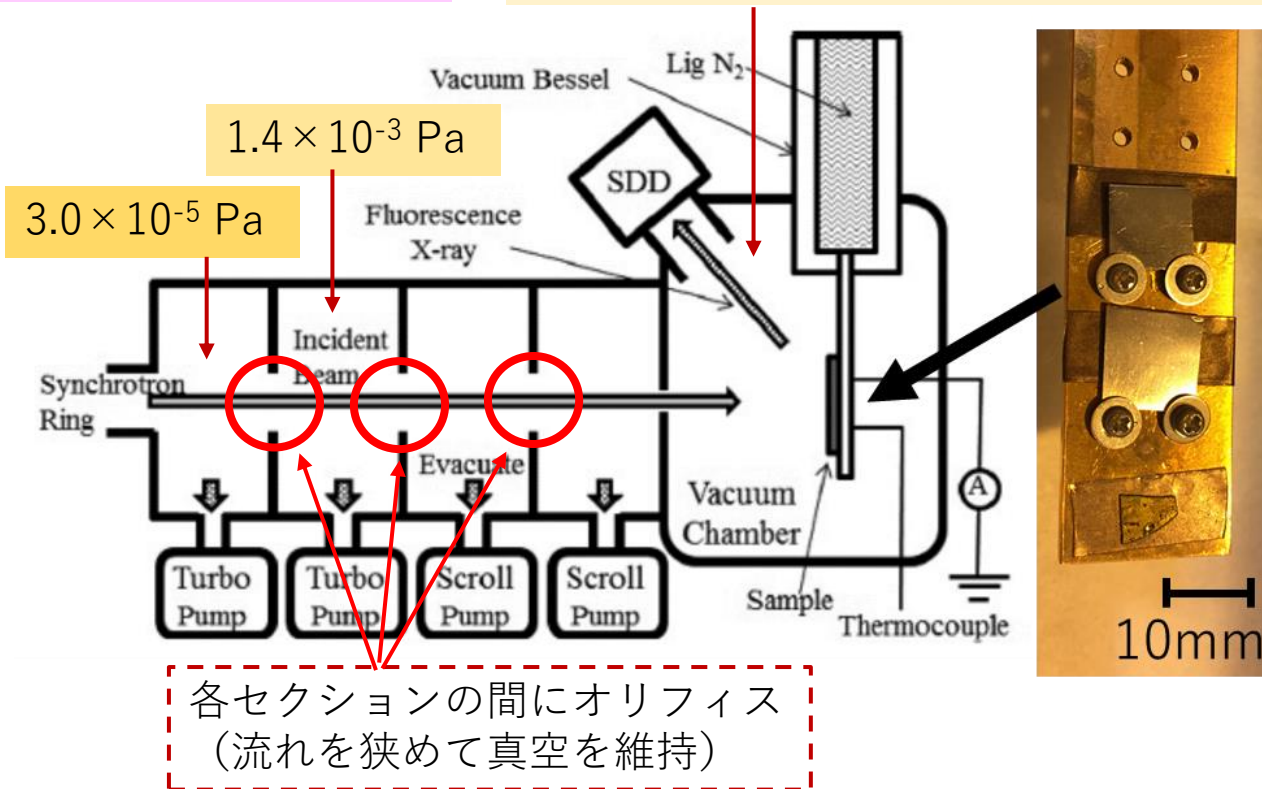
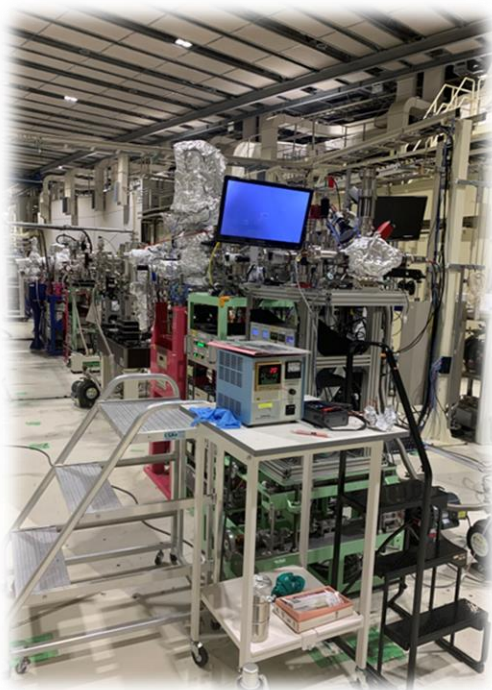
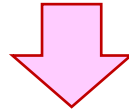


Fig.2 Schematic of the XAFS apparatus at BL27SU beamline at SPring-8.

構造最適化 温度について

構造最適化：指定された初期構造に対して電子状態計算を行ってから原子に働く力を計算して、そして力の方向で原子位置を少し変えて、再度電子状態計算・原子に働く力の計算を行って、力がゼロ（閾値以下）でなければ原子位置を更新し続けるという計算。
温度に関して何の設定もないが、これは絶対零度での計算。



そもそも温度に依存しない。

なぜなら、構造最適化は初期構造に一番近い安定点を探すため、構造最適化の結果は初期構造に依存する。

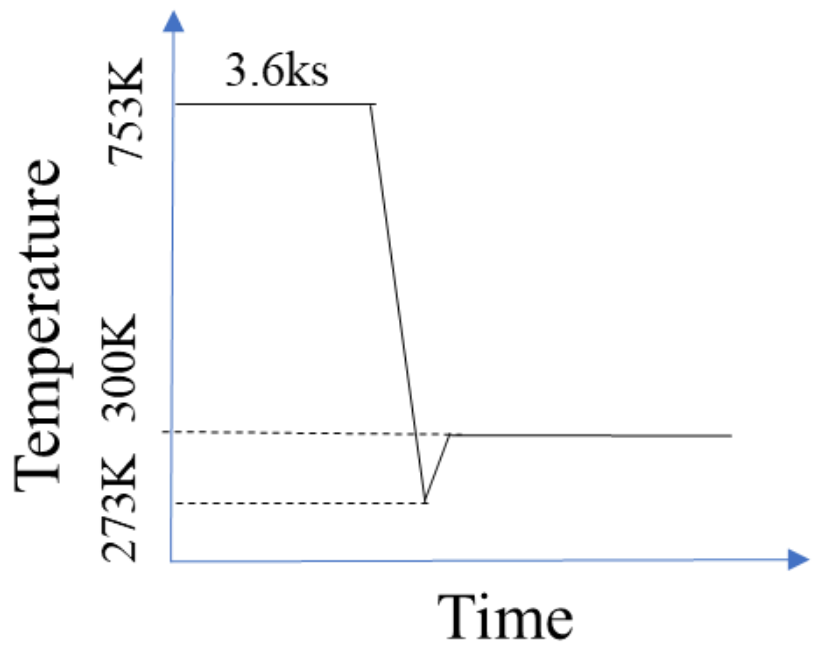
例えば

同じ原子数のC原子系において、初期構造をそれぞれダイヤモンド、グラファイト、ナノチューブに指定すると、構造最適化の結果がそれぞれダイヤモンド、グラファイト、ナノチューブの安定構造になる。

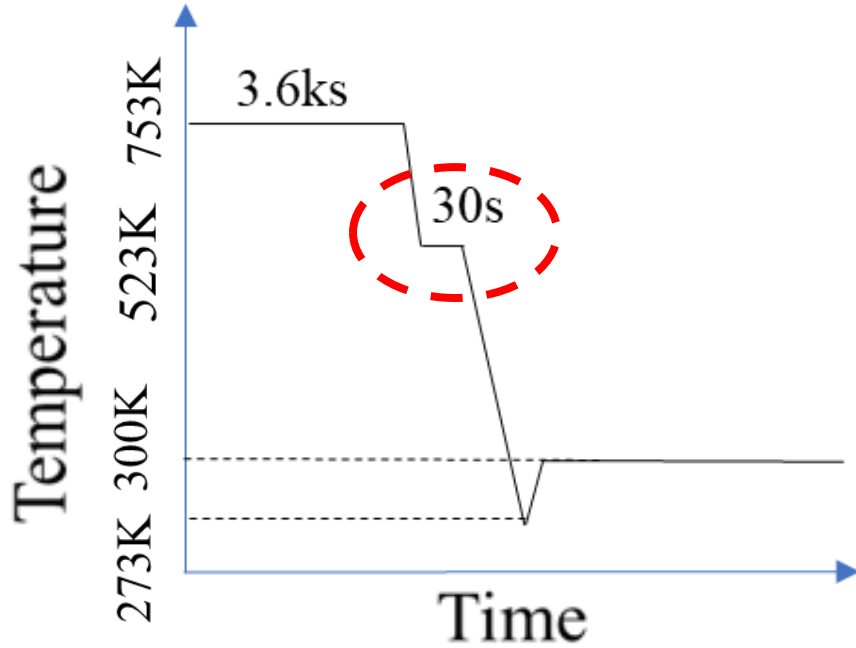
結晶構造に関して、通常は高温相・低温相があるが、初期構造が高温相であれば、構造最適化の結果がその高温相になり、初期構造が低温相であれば、構造最適化の結果もその低温相になる。

焼き入れ過剰空孔量変化

823K : 0.01



空孔濃度 $C_v(753K) = 1.39 \times 10^{-5}$
AQ(通常熱処理)



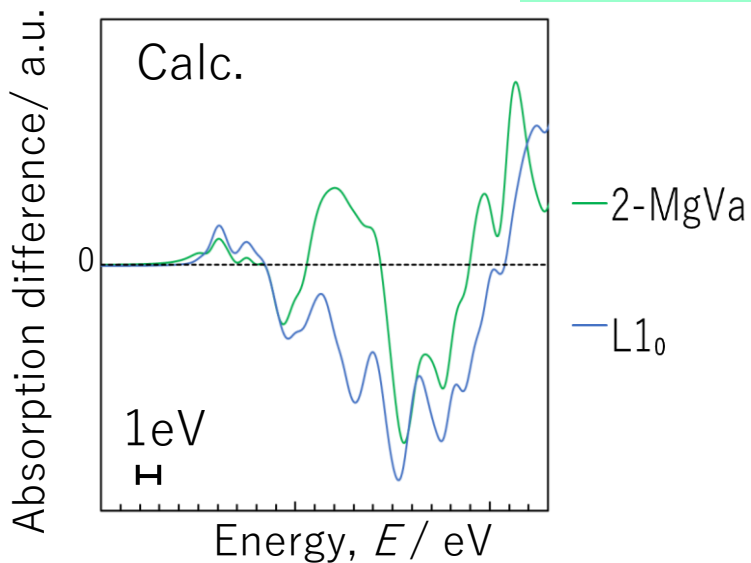
空孔濃度 $C_v(523K) = 8.06 \times 10^{-8}$
SQ(ステップ・クエンチ処理)

図7 熱処理模式図

SQ処理によって空孔濃度を 10^3 程度減少させ磁化測定

(c) 3.6~7.2ks

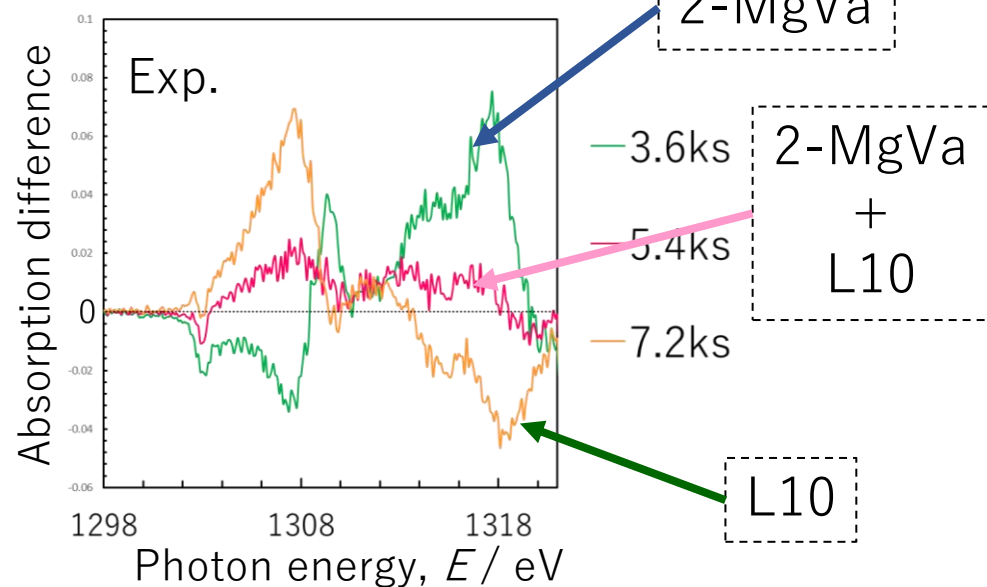
Mg-K 差分スペクトル比較



XAFS測定：クラスタの平均的な構造を評価

↓
形成量が多いクラスタの差分スペクトルと
測定結果の差分スペクトルの形状が一致

↓
XAFS測定はその時々で形成されている
割合の多いクラスタモデルを反映

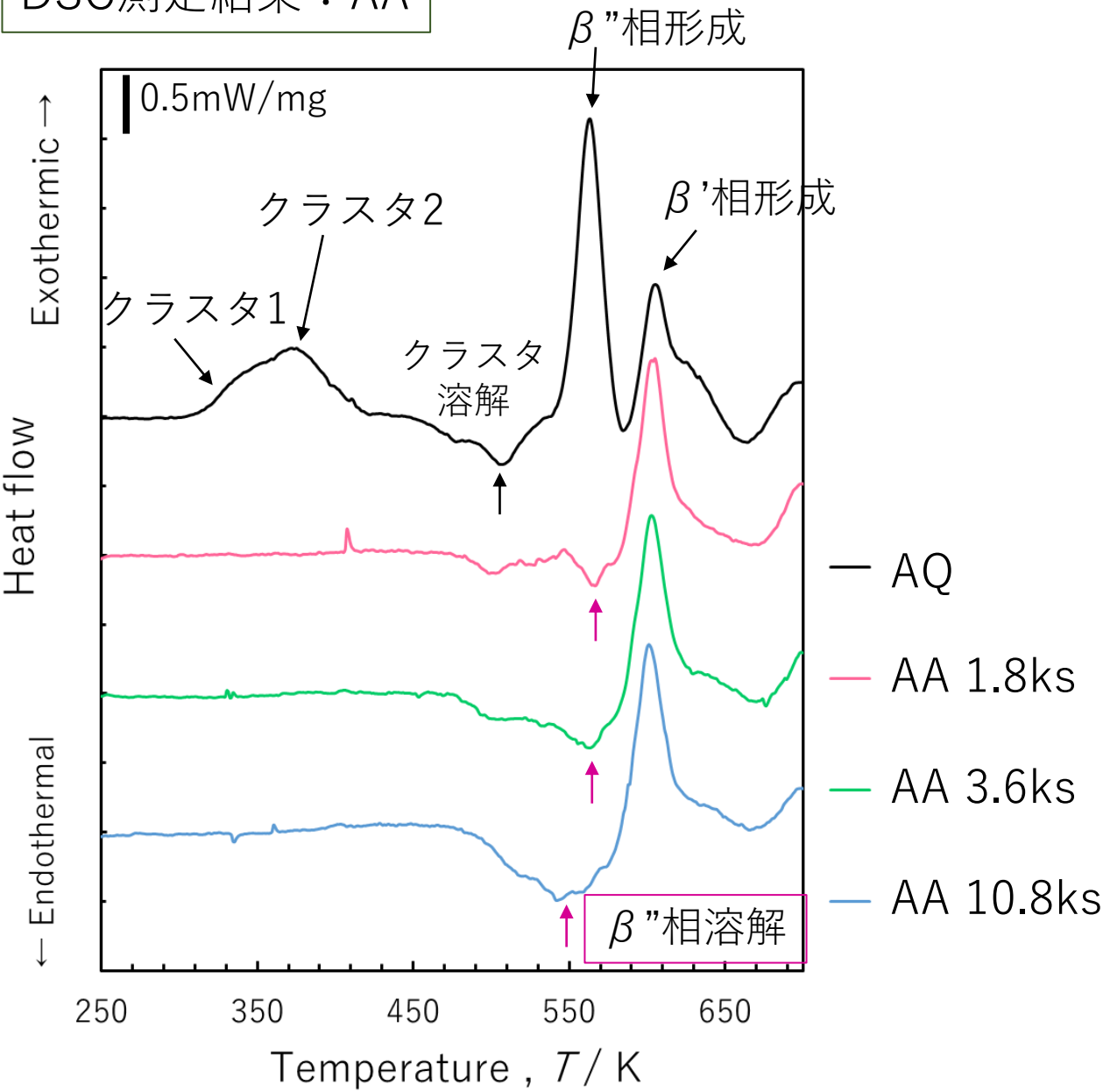


3.6ks : 2-MgVaの形成が支配的
5.4ks : 2-MgVa+ $L1_0$ のクラスタ
2-MgVaから $L1_0$ への移行
7.2ks : $L1_0$ の形成が支配的

Fig.10 Relationship between XANES subtraction spectra and calculated subtraction spectra near **Mg-K** edge, (a) 0.3~0.6ks, (b) 0.6~3.6ks, (c) 3.6~7.2ks and (d) 7.2~21.6ks aged at 353K.

DSC測定結果

DSC測定結果：AA

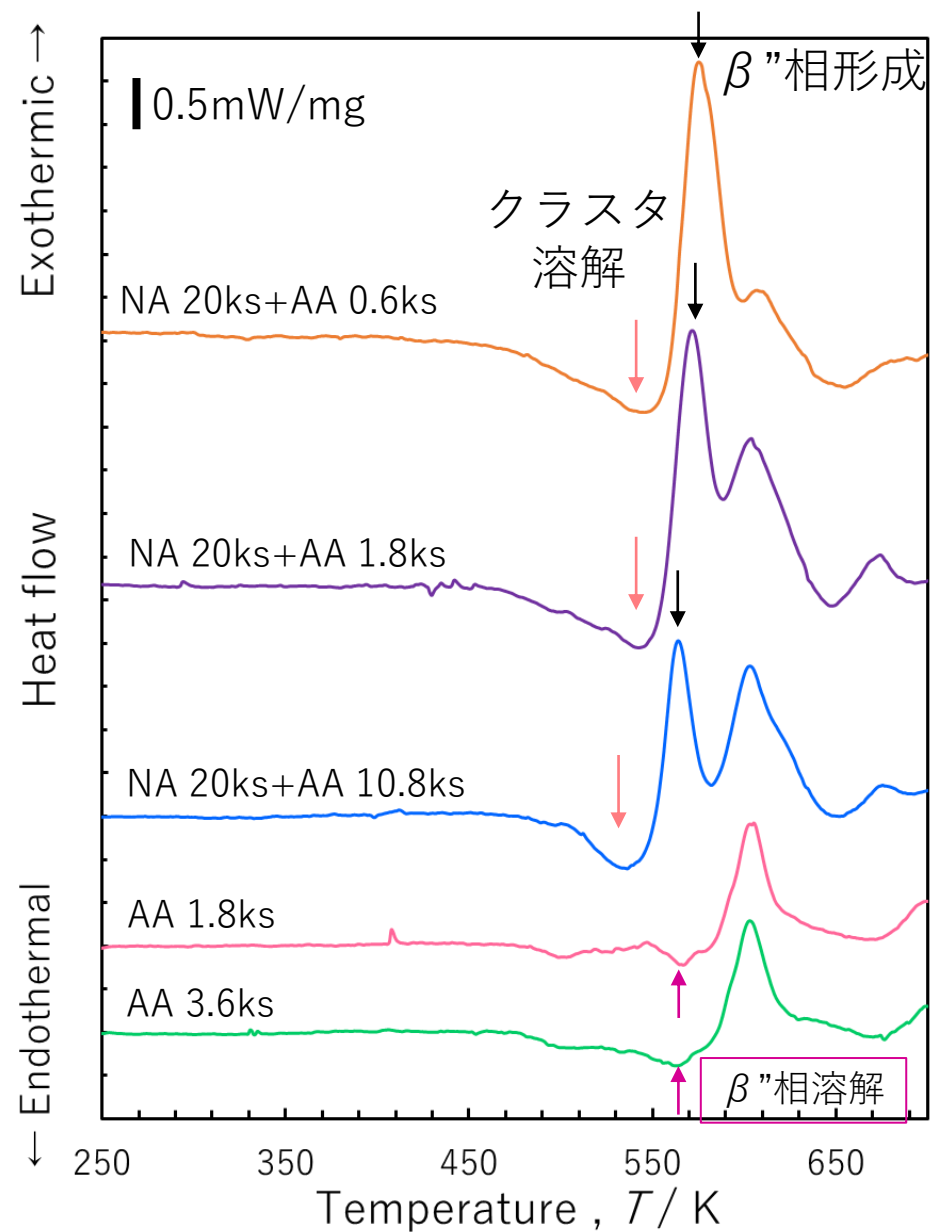


AA 1.8ks
 β'' 相形成ピーク消失
 ↓
 AA 1.8ksで
 β'' 相がすでに析出

AAの進行に伴い
 β'' 相溶解ピーク
 吸熱量が増加
 ↓
 AAの進行に伴い
 β'' 相の形成量が増加

Fig.4 DSC curves of Al-Mg-Si alloys, AQ, aged at 443K for 1.8ks, 3.6ks and 10.8ks, respectively.

DSC測定結果：NA20ks+AA



NA 20ks+AA : クラスタと β'' 相の2種類が形成

- NA 20ks+AA 0.6ks
- NA 20ks+AA 1.8ks
- NA 20ks+AA 10.8ks
- AA 1.8ks
- AA 3.6ks

AA : β'' 相形成

Fig.5 DSC curves of Al-Mg-Si alloys during AA for 1.8ks and 3.6ks without NA and AA for 1.8ks and 3.6ks after NA 20ks respectively.

DSC測定結果

353K+AA

- ・ クラスタ溶解ピーク：2つ
- ・ β'' 相形成ピーク：わずかに形成

↓
 β'' 相と

2種類のクラスタが形成

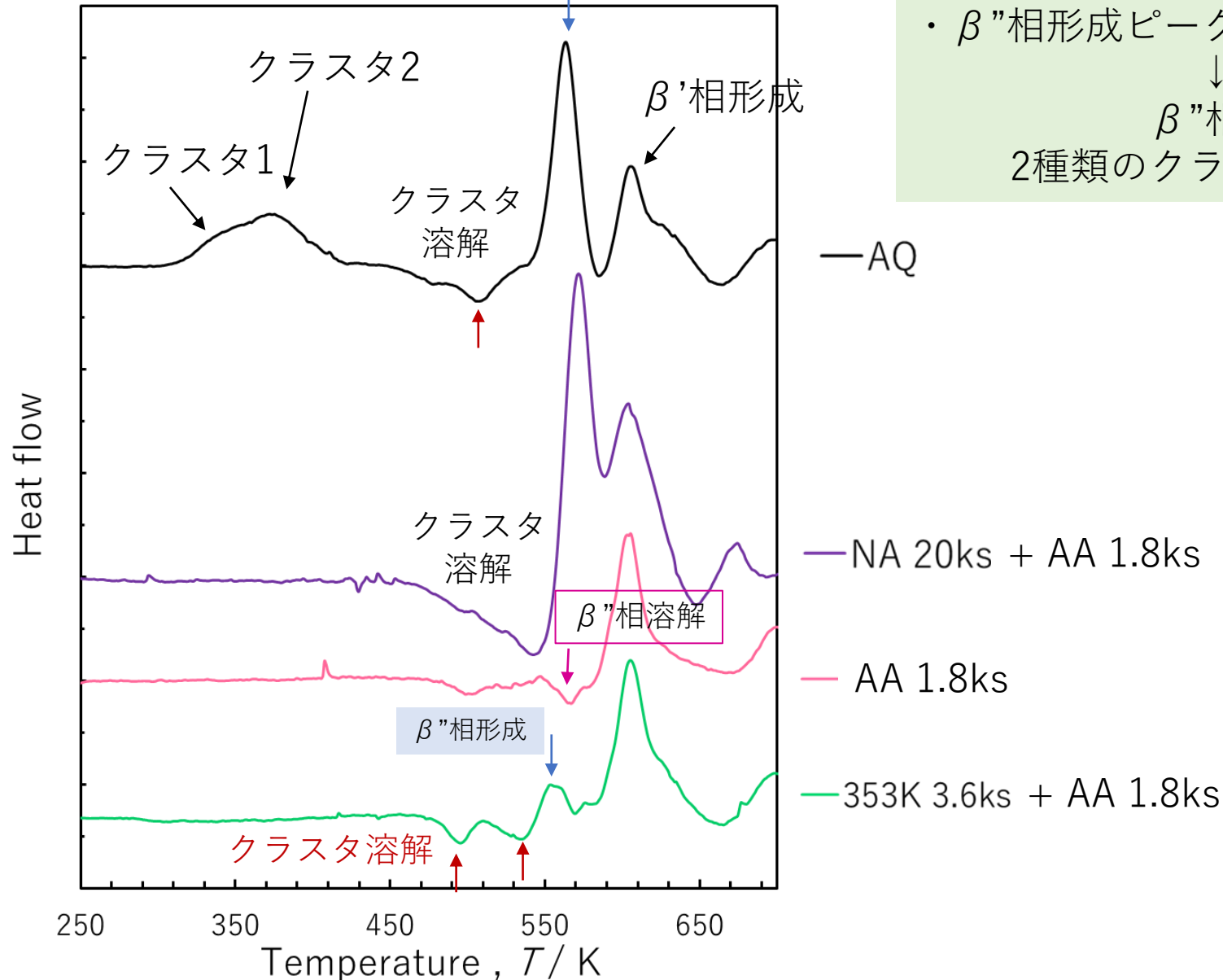
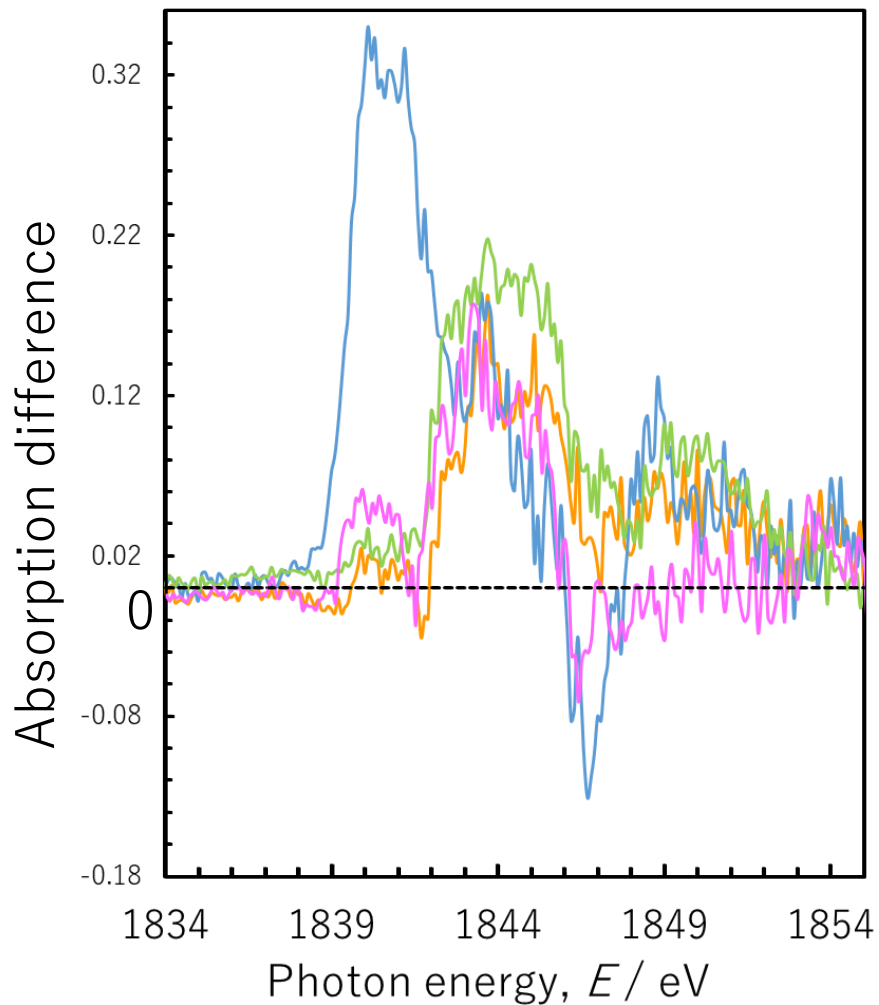


Fig.4 DSC curves of Al-Mg-Si alloys, AQ, aged at 443K for 1.8ks, 3.6ks and 10.8ks, respectively.

XAFS測定 差分スペクトル AAとの比較

Si-K XANES 差分スペクトル



AAとNA 20ks+AA 10.8ks
↓
Si原子周りの環境が類似
↓
DSC測定結果より
 β'' 相形成時のSi周りの環境を表している

— AA 1.8ks

— AA 3.6ks

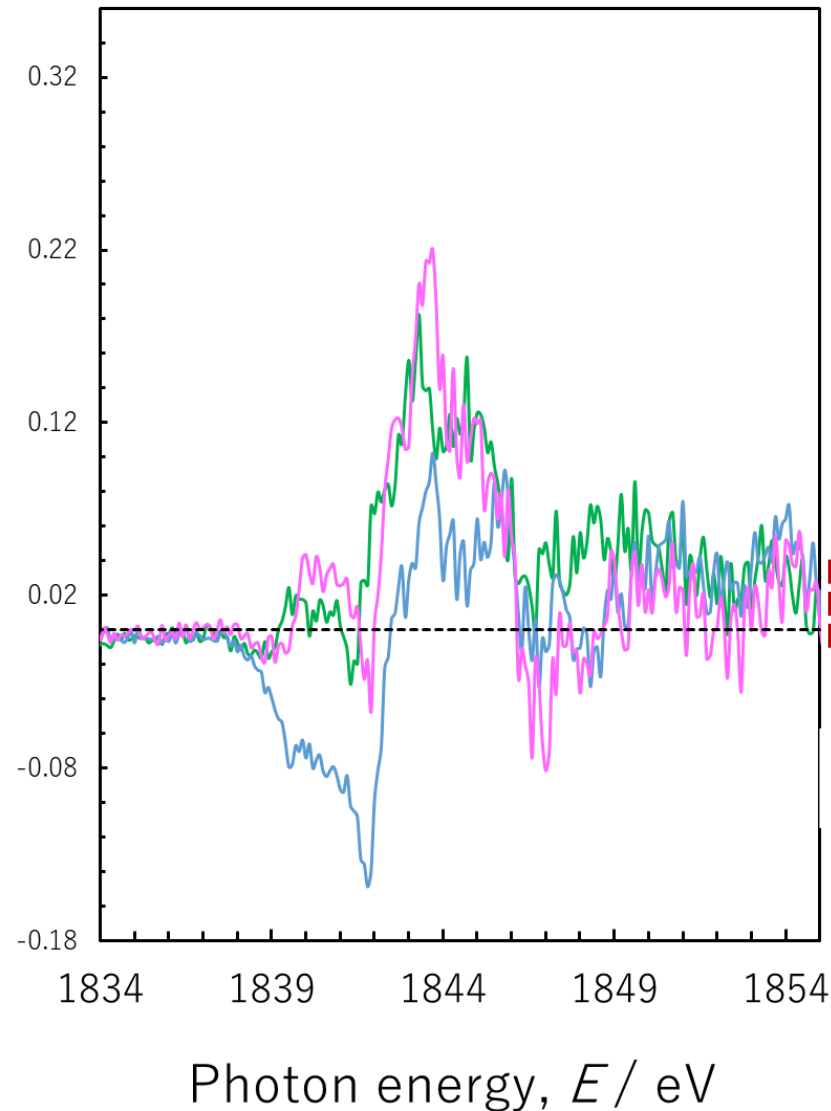
— AA 10.8ks

— NA 20ks+AA 10.8ks

β'' 相形成

Fig.7(b) XANES difference absorption edge spectra for **Si-K** edge of AA and NA 20ks + AA.

Si-K XANES 差分スペクトル



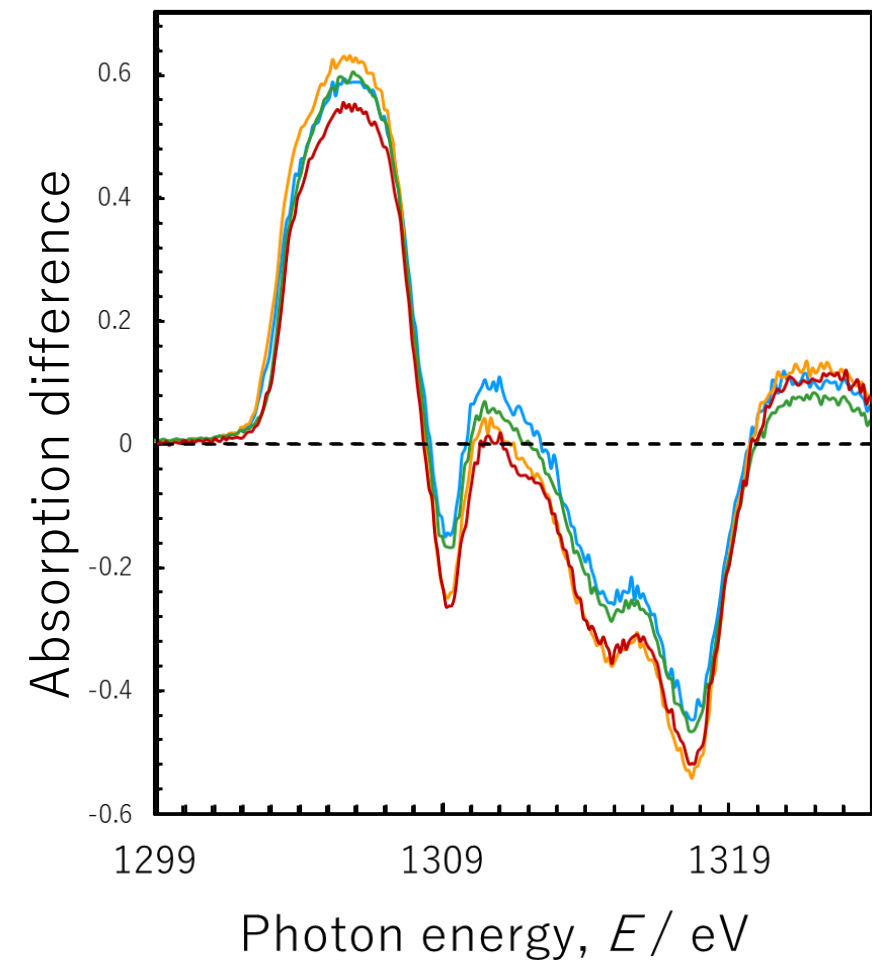
AA 1.8ks (β'' 相形成)

NA20ks+AA 1.8ks

353K 3.6ks+AA 1.8ks

AA 1.8ksと353K+AA
差分スペクトルの形状が一致
↓
Siは β'' 相形成時のSi周りの環境と
類似の構造

Fig.10 XANES difference absorption edge spectra for **Si-K** edge.

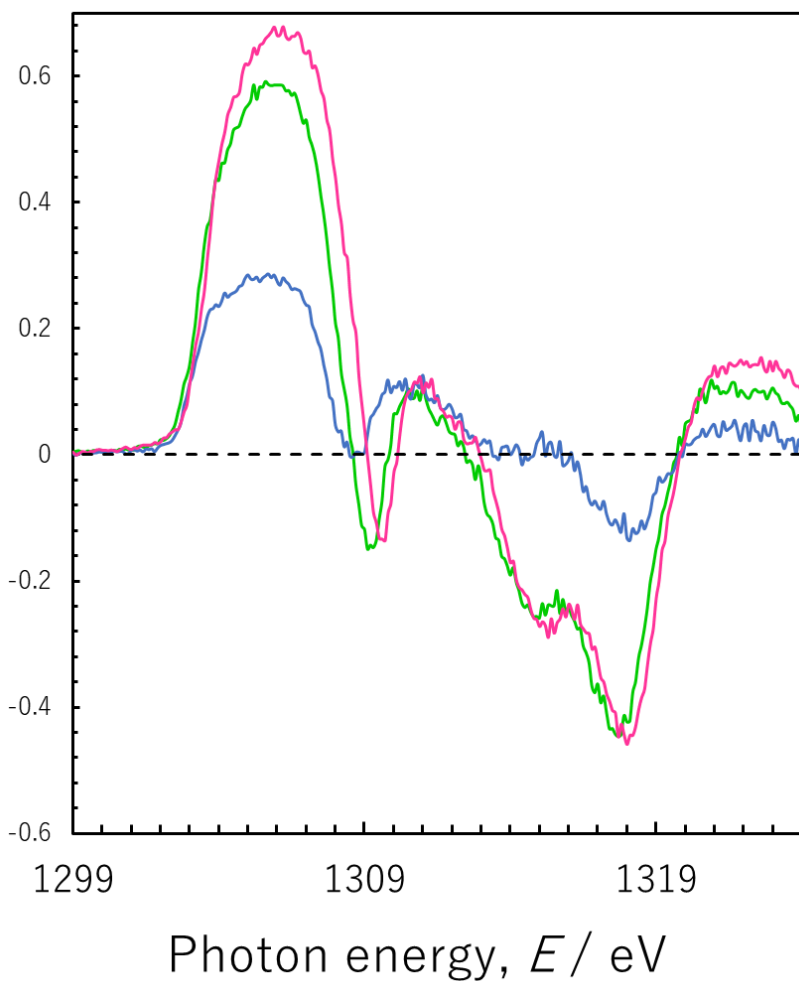


差分スペクトル形状の傾向が一致

- AA 1.8ks
 - AA 3.6ks
 - AA 10.8ks
 - NA 20ks+AA 10.8ks
- β''相 形成

AAとNA 20ks+AA 10.8ks
 ↓
 Mg原子周りの環境が類似
 ↓
 DSC測定結果より
 β''相形成時のMg周りの環境を表している

Mg-K XANES 測定結果の差分



AA 1.8ks と 353K+AA
差分スペクトルの形状が一致
↓
Mgは β'' 相形成時のMg周りの環境と
類似の構造

- AA 1.8ks (β'' 相 形成)
- NA20ks+AA 1.8ks
- 353K 3.6ks+AA 1.8ks

Fig.6 XANES difference absorption edge spectra for **Mg-K** edge.

予備スライド

353K 3.6ks中に形成されたナノクラスタが後のAAでどのように変化するのか

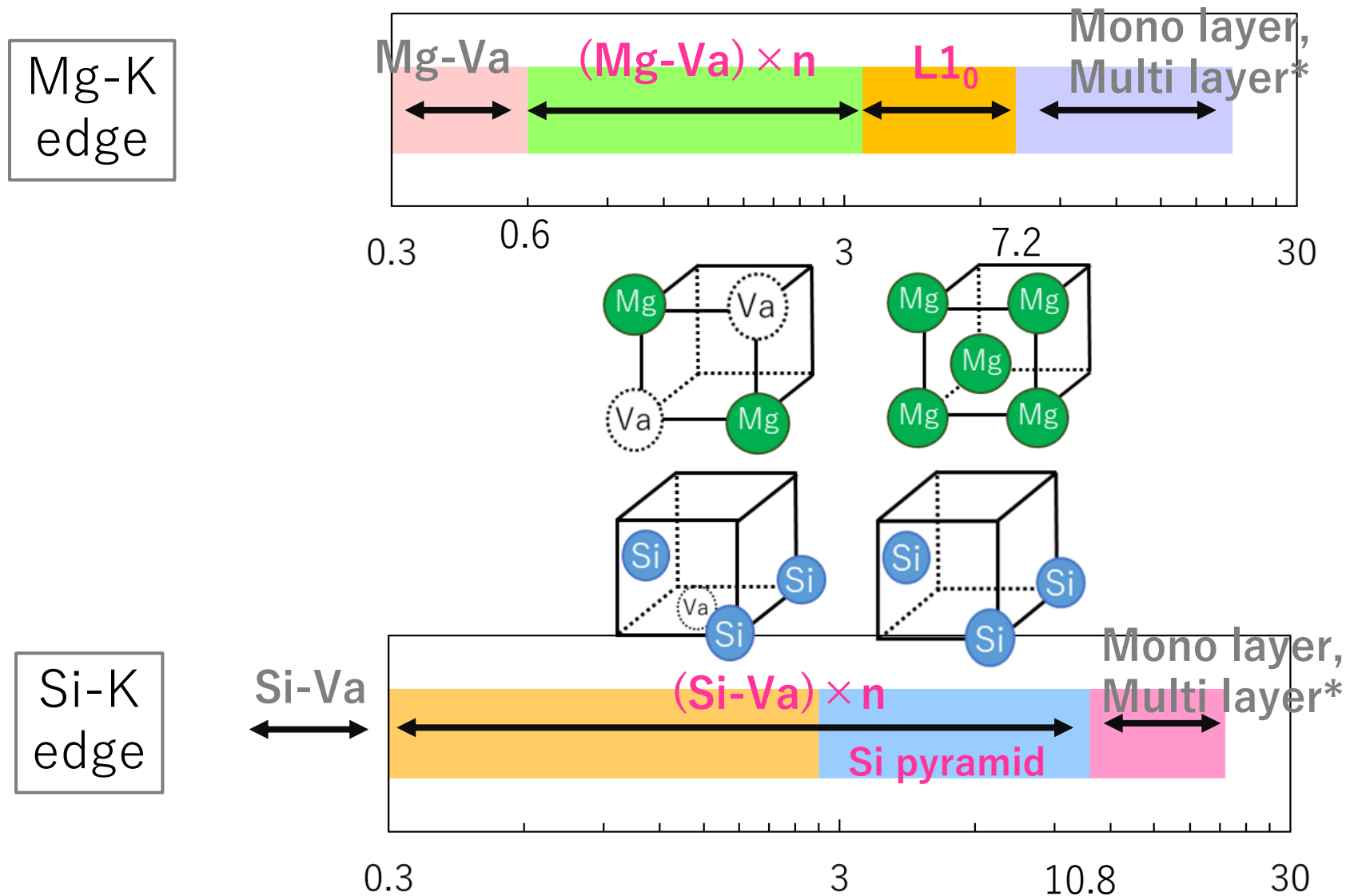


Fig.1 Relationship between 353K aging time and major sequence of the cluster formation. 1

○試料作製

試料：過剰Si型合金 / Al-1.04Si-0.55Mg (mass%)

試料形状：縦10mm, 横10mm, 厚さ1mm

1. 823K, 0.6ks 溶体化処理

2. 水焼き入れ

3. 443K 時効 (**AA**) / NA 20ks+443K時効 (**353K 3.6ks+AA**)

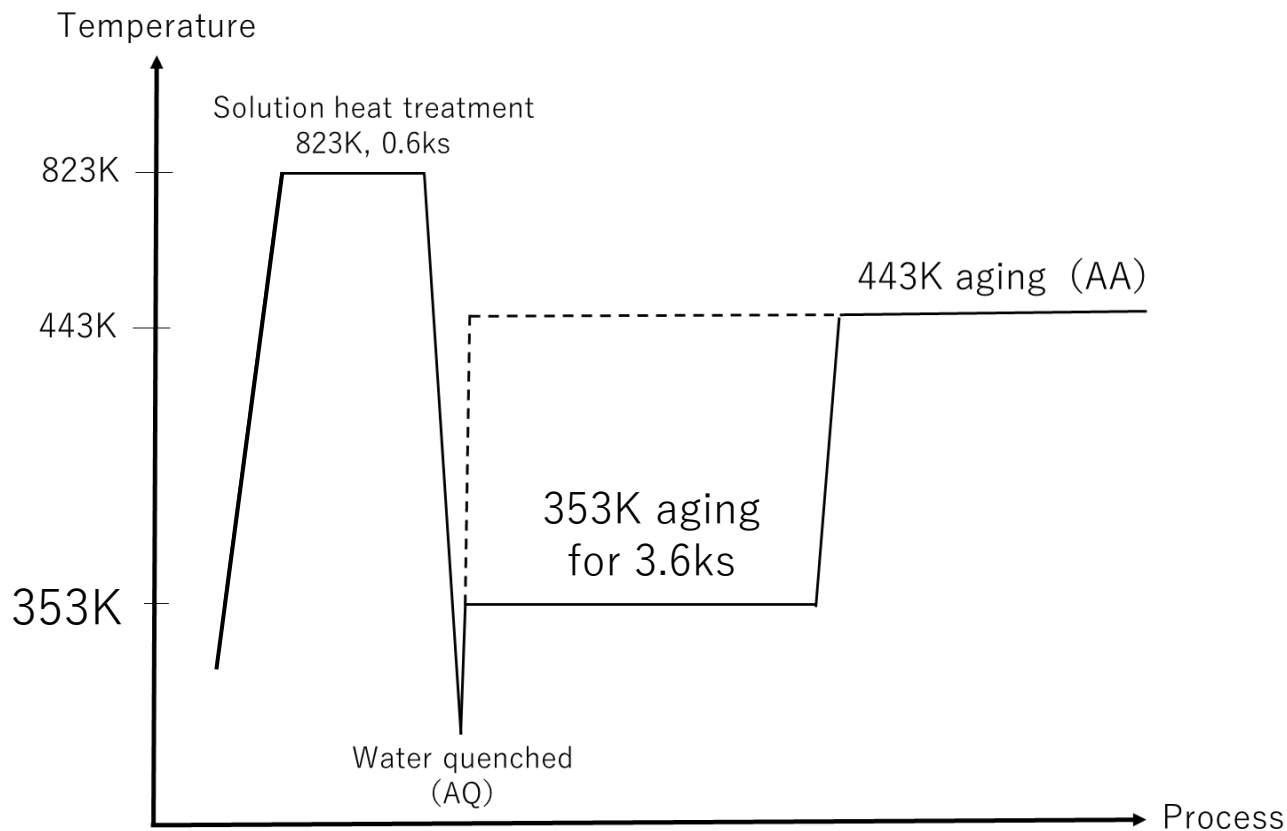


Fig.2 Heat treatment flow charts of two-step aging.

硬度測定結果

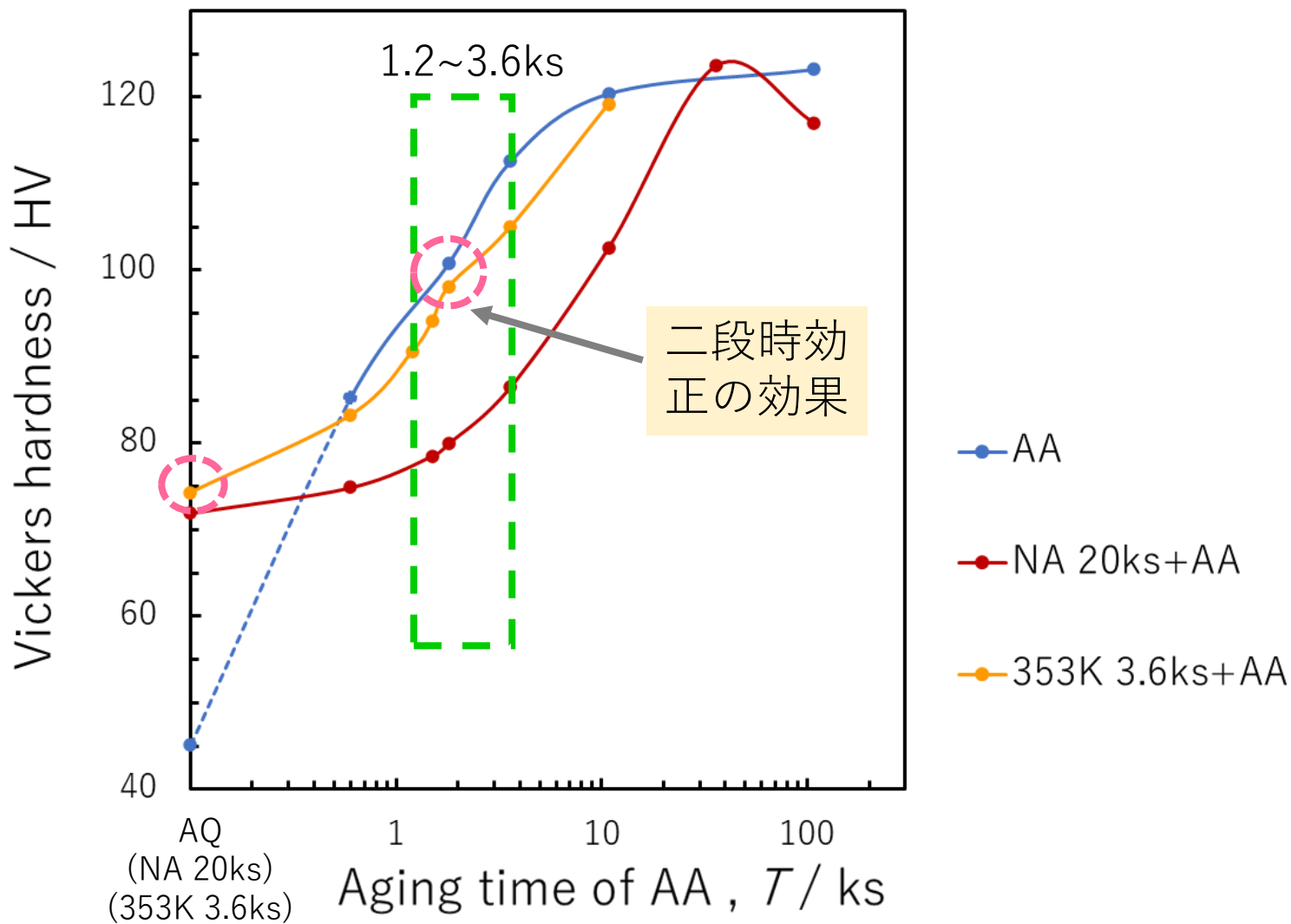


Fig.3 Vickers hardness variation in Al-1.04mass%Si-0.55mass%Mg alloy during 443K aging (AA).

DSC測定結果

353K+AA

- ・ クラスタ溶解ピーク：2つ
- ・ β'' 相形成ピーク：わずかに形成

↓
 β'' 相と

2種類のクラスタが形成

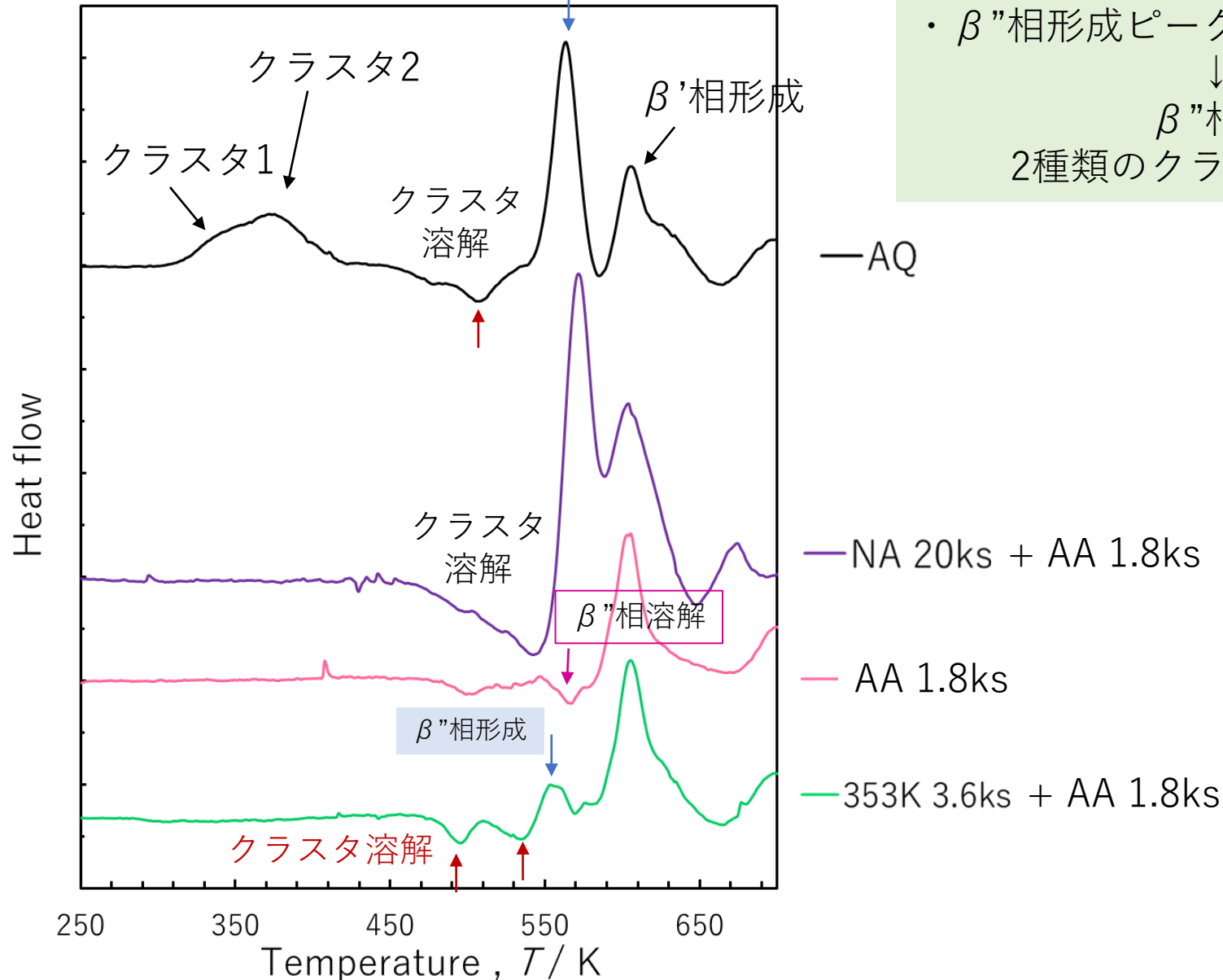


Fig.4 DSC curves of Al-Mg-Si alloys, AQ, aged at 443K for 1.8ks, 3.6ks and 10.8ks, respectively.

Mg-K XANES 測定結果

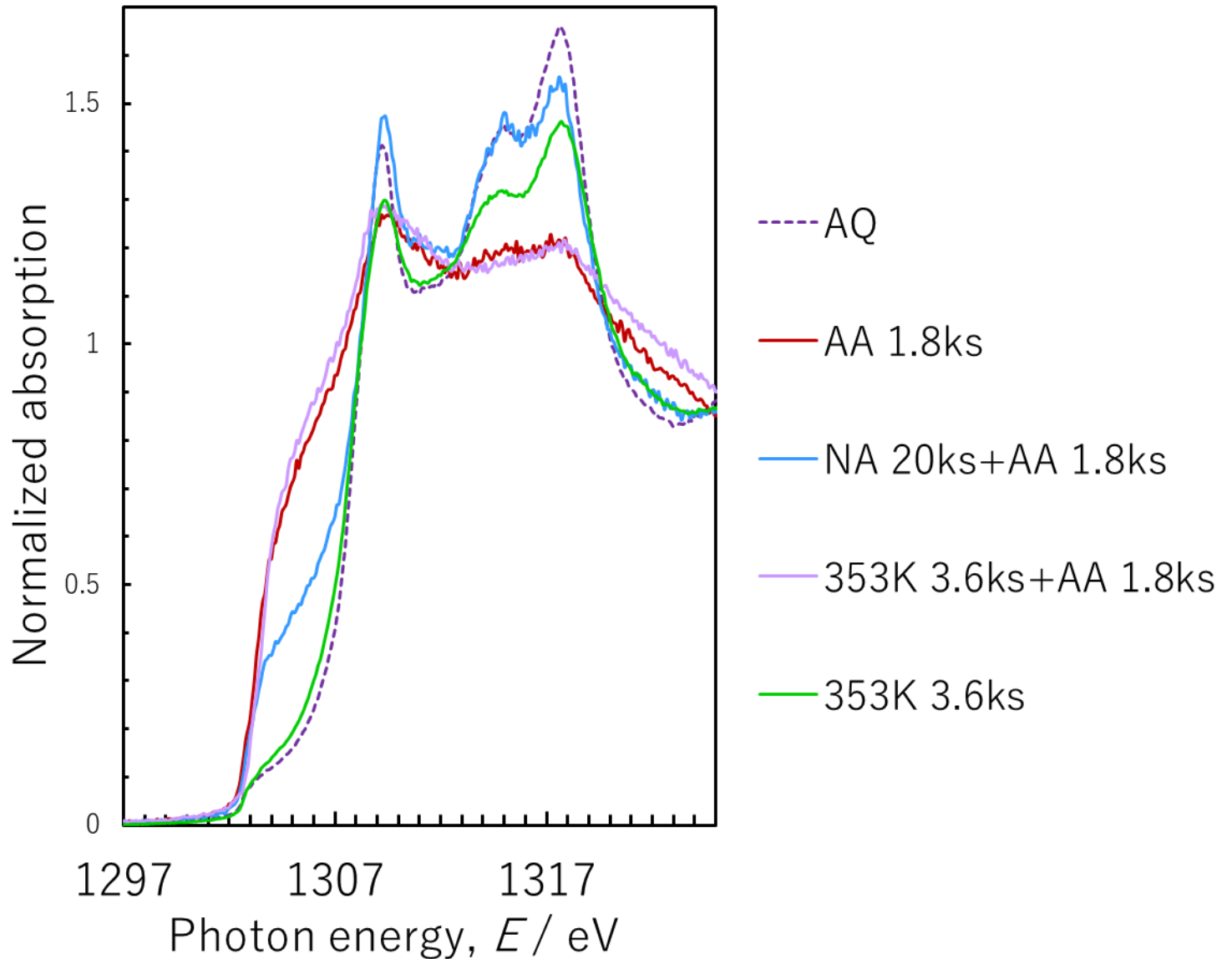
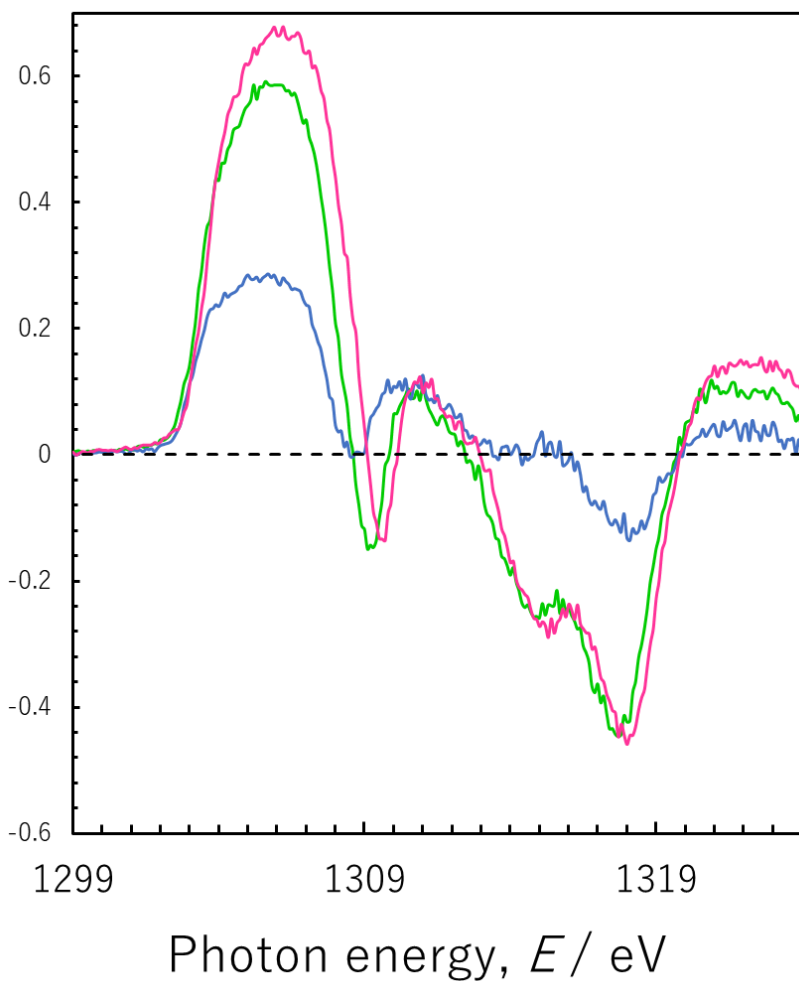


Fig.5 XANES spectra near Mg-K edge of Al-Mg-Si alloys.

Mg-K XANES 測定結果の差分



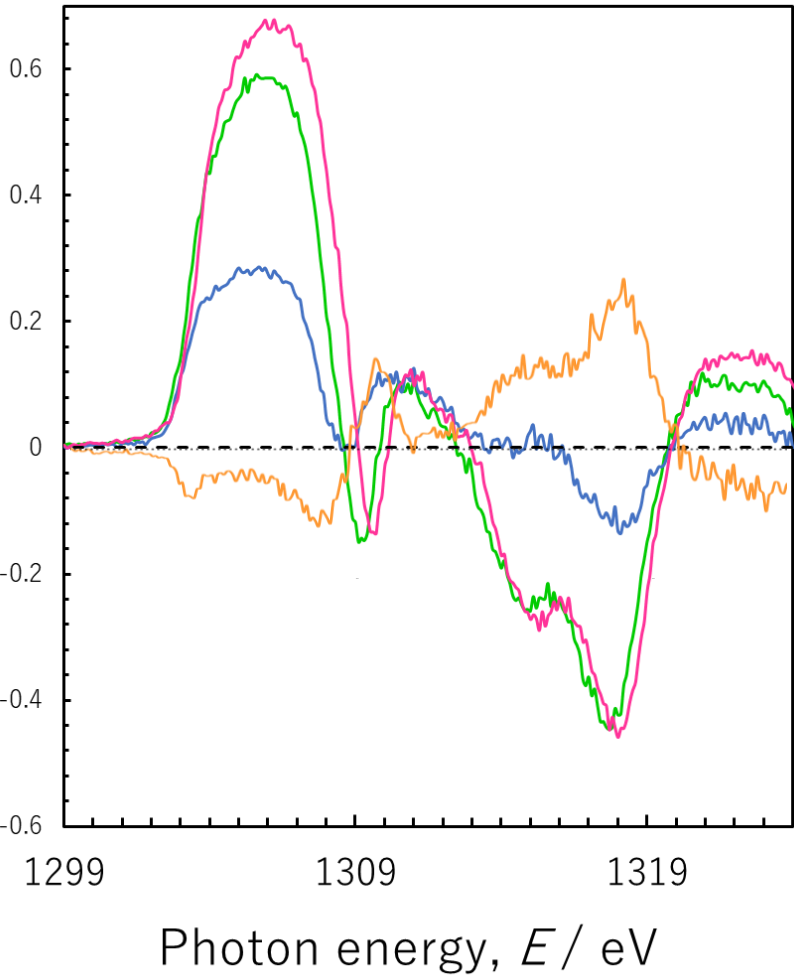
AA 1.8ks と 353K+AA
差分スペクトルの形状が一致
↓
Mgは β'' 相形成時のMg周りの環境と
類似の構造

- AA 1.8ks (β'' 相形成)
- NA20ks+AA 1.8ks
- 353K 3.6ks+AA 1.8ks

Fig.6 XANES difference absorption edge spectra for **Mg-K** edge.

Mg-K XANES 測定結果の差分

353Kと353K+AA
差分スペクトル形状が
大きく異なる
↓
353K 3.6ks時に形成していたクラスタは
後のAAで一度溶解して、
 β'' 相へと移行



- AA 1.8ks
- NA20ks+AA 1.8ks
- 353K 3.6ks+AA 1.8ks
- 353K 3.6ks

Fig.7 XANES difference absorption edge spectra for **Mg-K** edge.

硬度測定結果

溶解して
 β'' 相へと移行

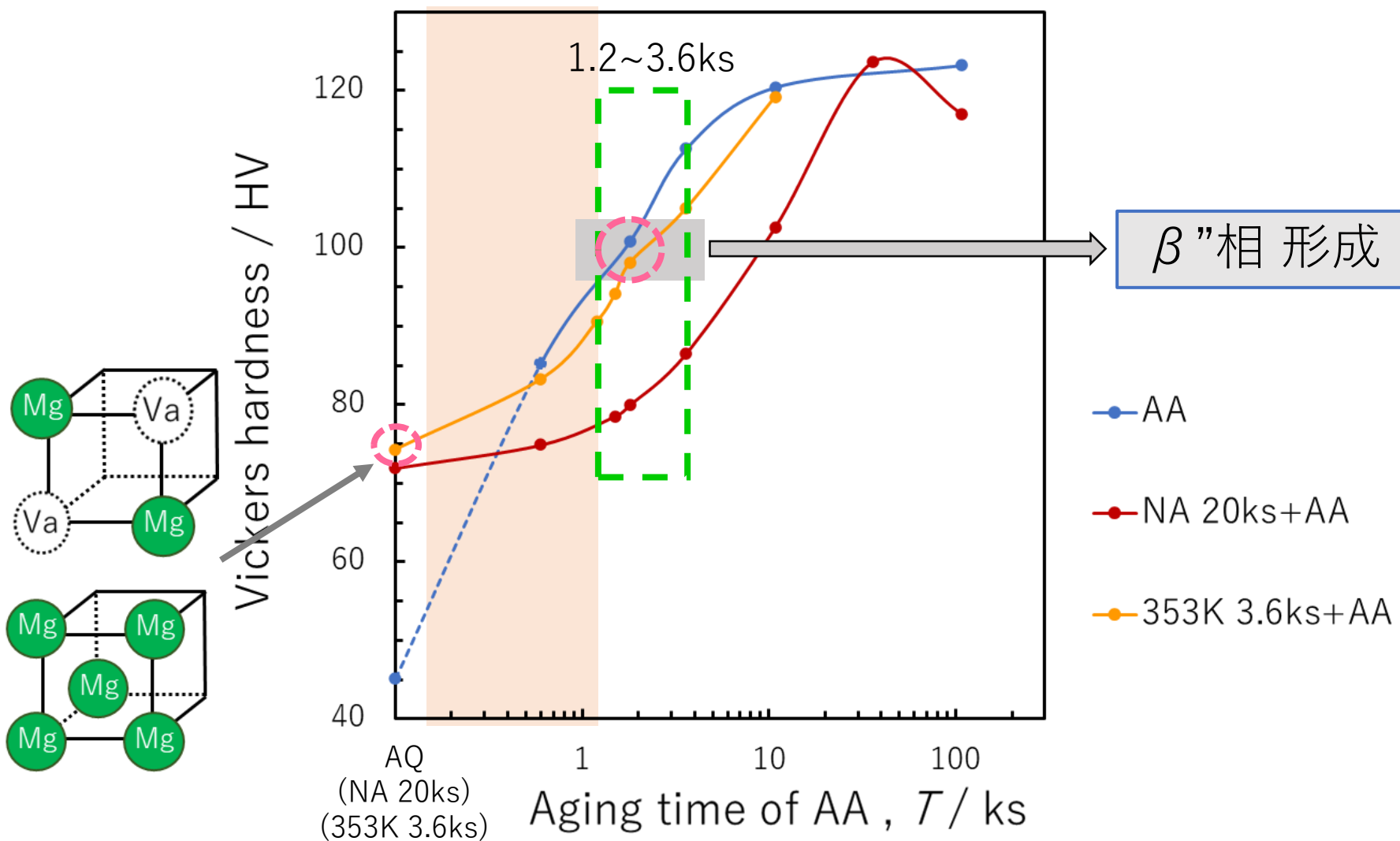


Fig.8 Vickers hardness variation in Al-1.04mass%Si-0.55mass%Mg alloy during 443K aging (AA).

Si-K XANES 測定結果

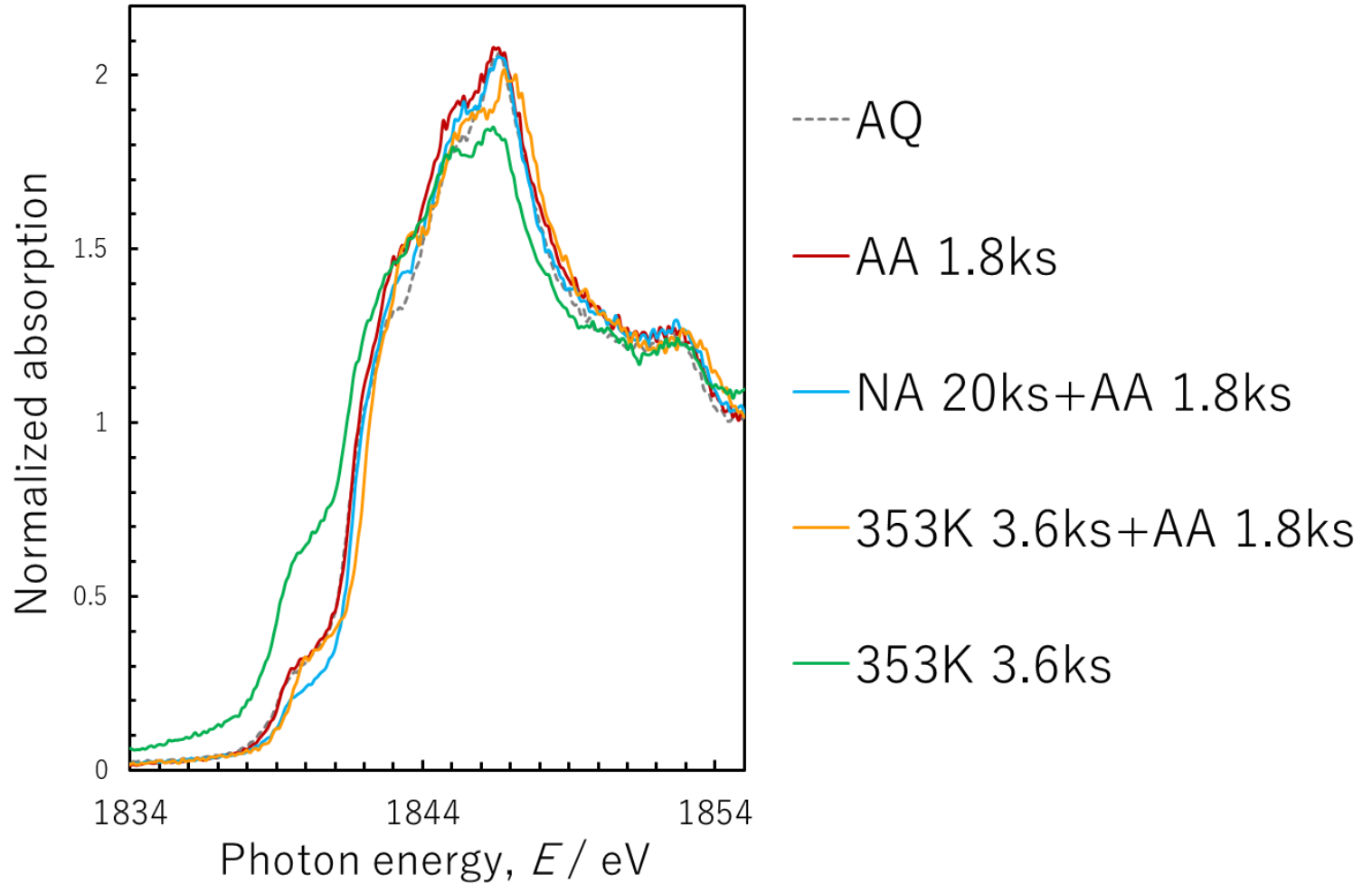
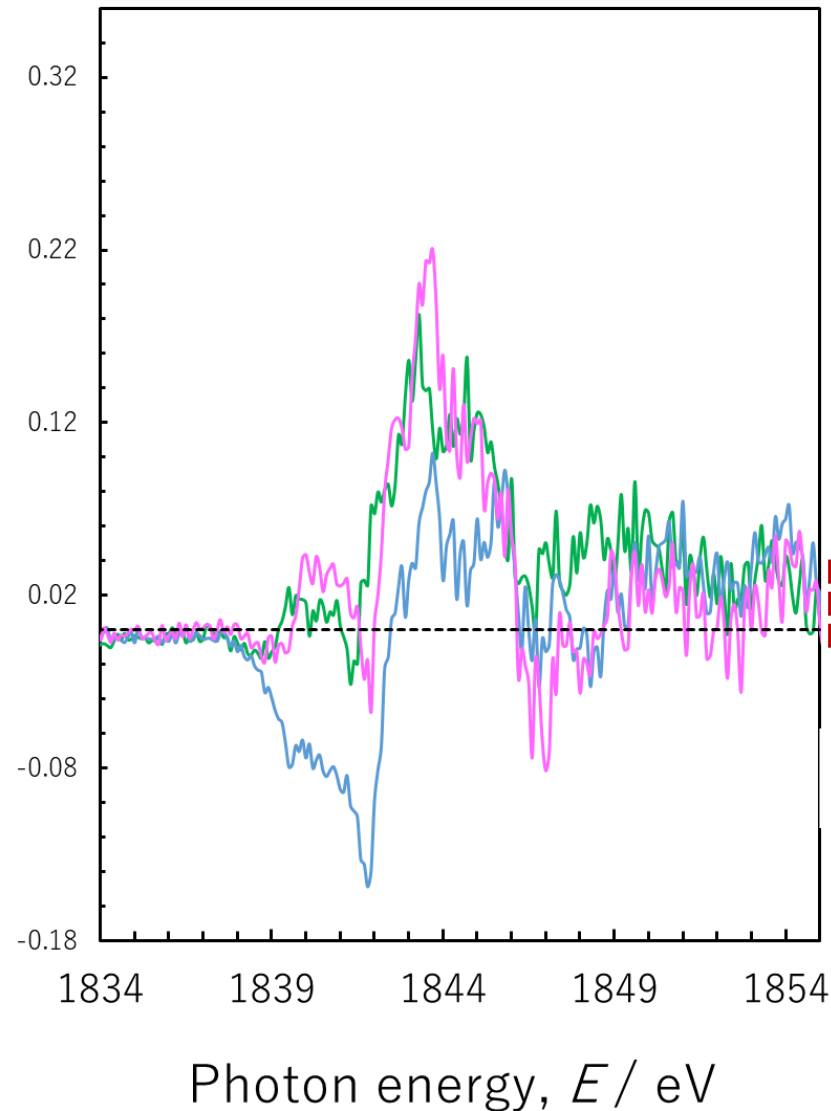


Fig.9 XANES spectra near Si-K edge of Al-Mg-Si alloys.

Si-K XANES 差分スペクトル



AA 1.8ks (β'' 相 形成)

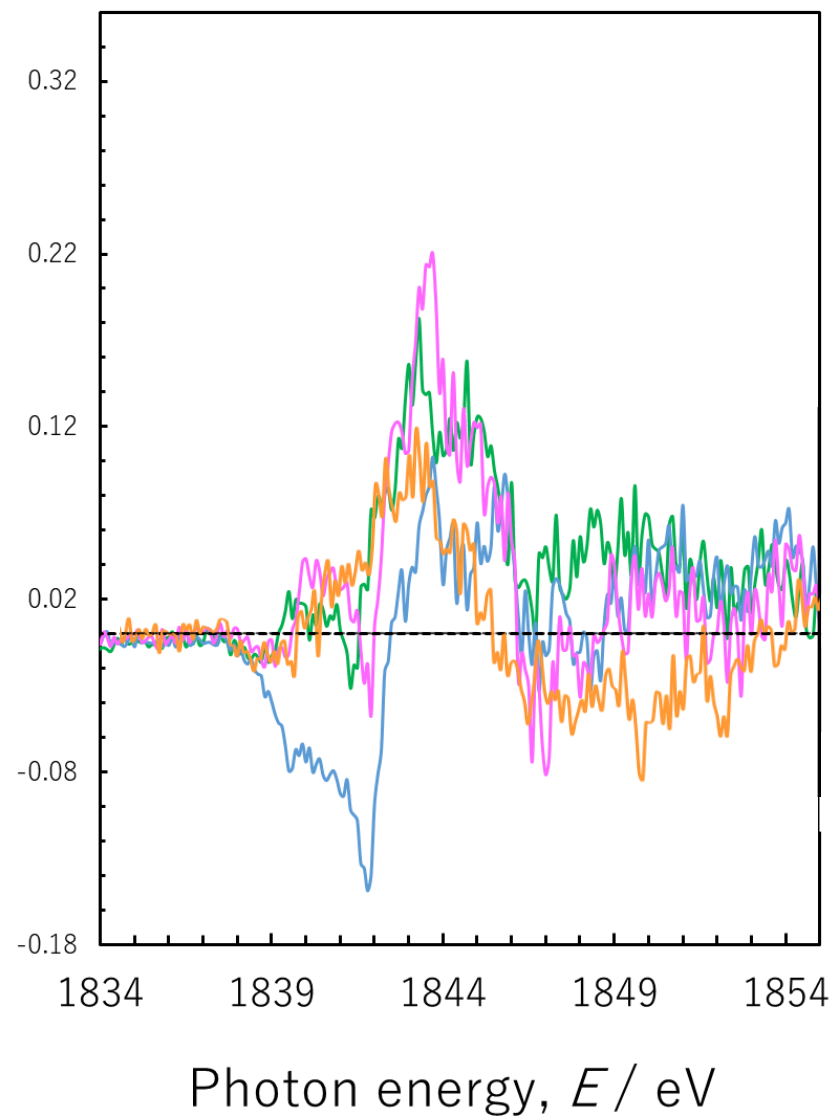
NA20ks+AA 1.8ks

353K 3.6ks+AA 1.8ks

AA 1.8ks と 353K+AA
差分スペクトルの形状が一致
↓
Siは β'' 相形成時のSi周りの環境と
類似の構造

Fig.10 XANES difference absorption edge spectra for **Si-K** edge.

Si-K XANES 差分スペクトル



- AA 1.8ks
- NA20ks+AA 1.8ks
- 353K 3.6ks+AA 1.8ks
- 353K 3.6ks

353Kと353K+AA
353Kの差分スペクトル形状が
後のAAで高エネルギー側へずれたように見える
↓
353K3.6ks時に形成していたクラスターが
後のAAで溶解するとは考えにくい。
溶解せずにβ”相へと移行

Fig.11 XANES difference absorption edge spectra for **Si-K** edge.

硬度測定結果

溶解せず
 β'' 相へと移行

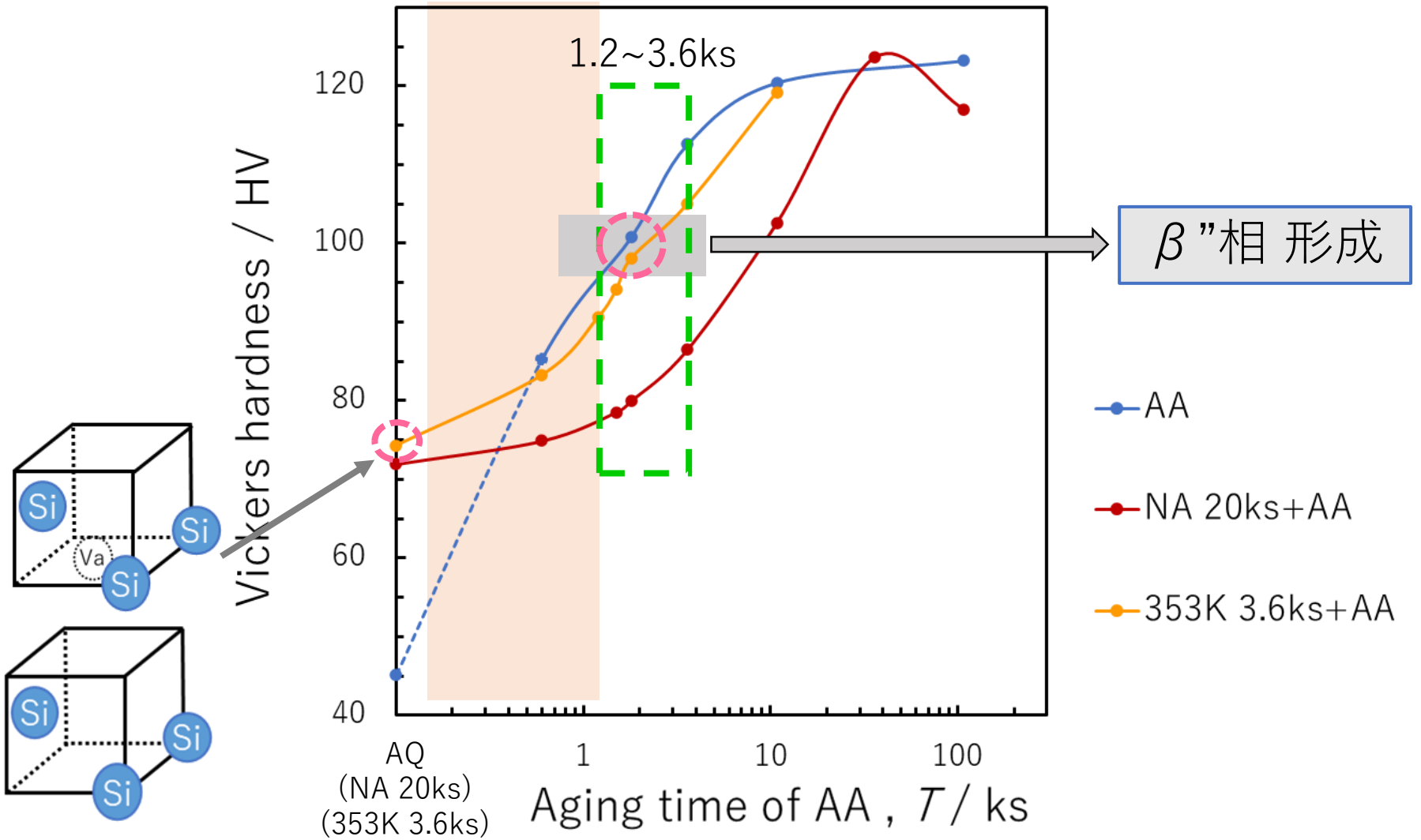


Fig.12 Vickers hardness variation in Al-1.04mass%Si-0.55mass%Mg alloy during 443K aging (AA).

< 353K 3.6ks中に形成されたクラスターのAAでの変化の模式図 >

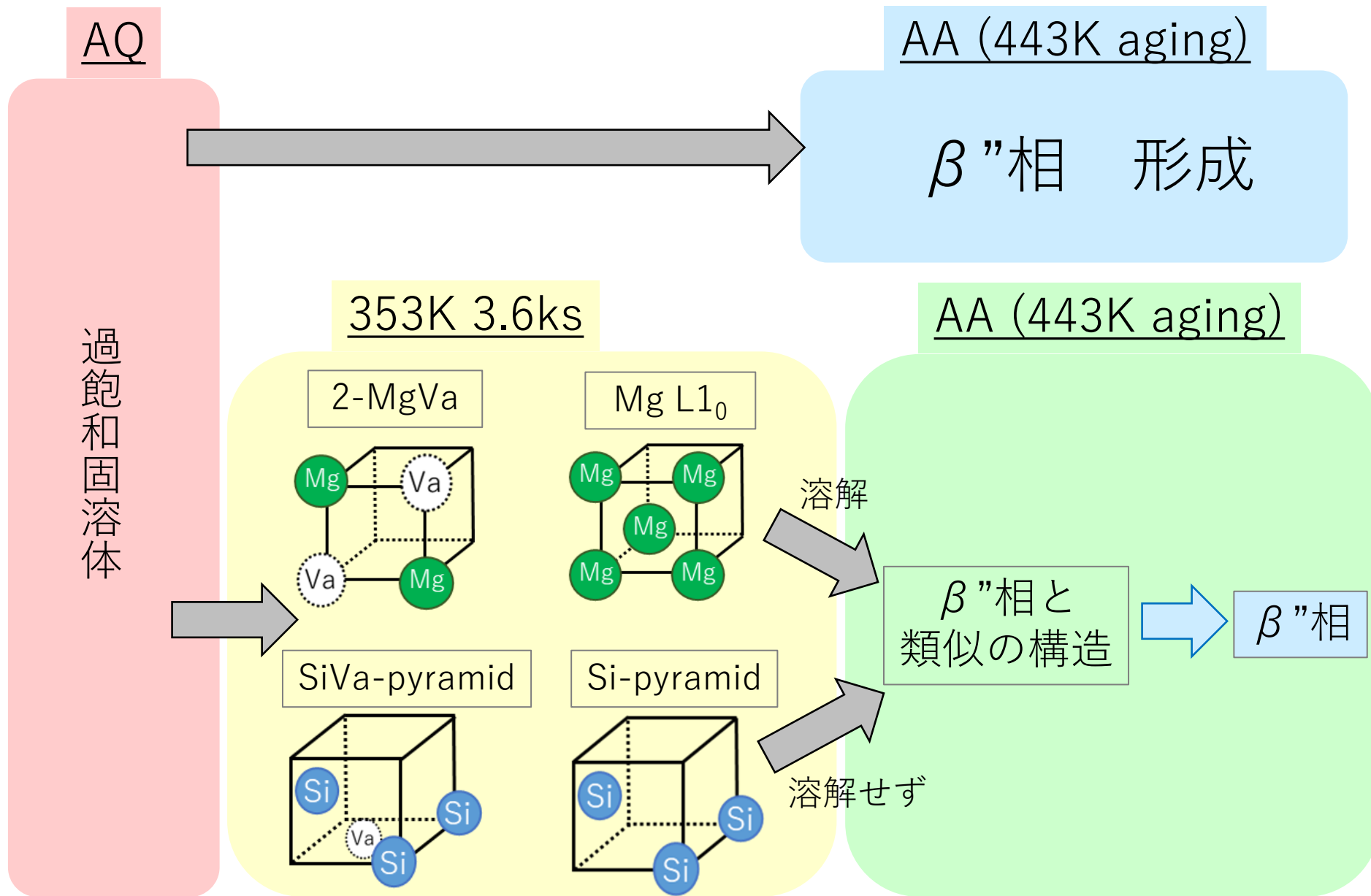
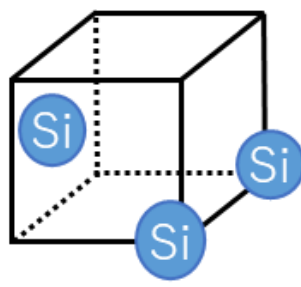
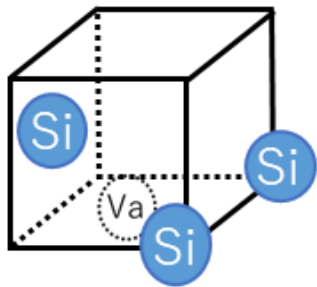


Fig.13 Schematic diagram of cluster changes formed 353K aging during AA.

二段時効負の効果・正の効果が生じる違い

SiVa pyramid

Si pyramid



Mgと結合

β'' 相と類似の構造

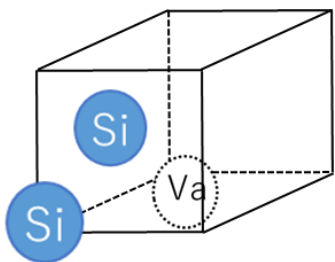
二段時効正の効果



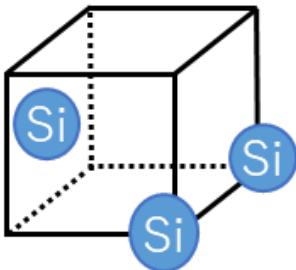
β'' 相

二段時効負の効果の原因

Si-Si-Vaクラスタ



Si pyramid



Mgと結合

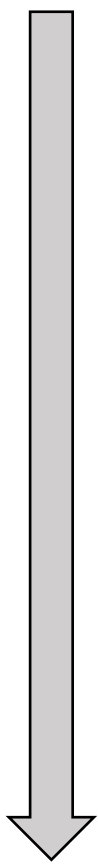
β'' 相と類似の構造



NA中に形成されたSiリッチなクラスタは、後のAAで一度Si pyramid構造を経由してから β'' 相へと移行する。正の効果が生じる際と比較して β'' 相への移行が1ステップ多く速やかに移行しないため、二段時効の負の効果が生じる

形成エネルギーなど

形成エネルギー



安定

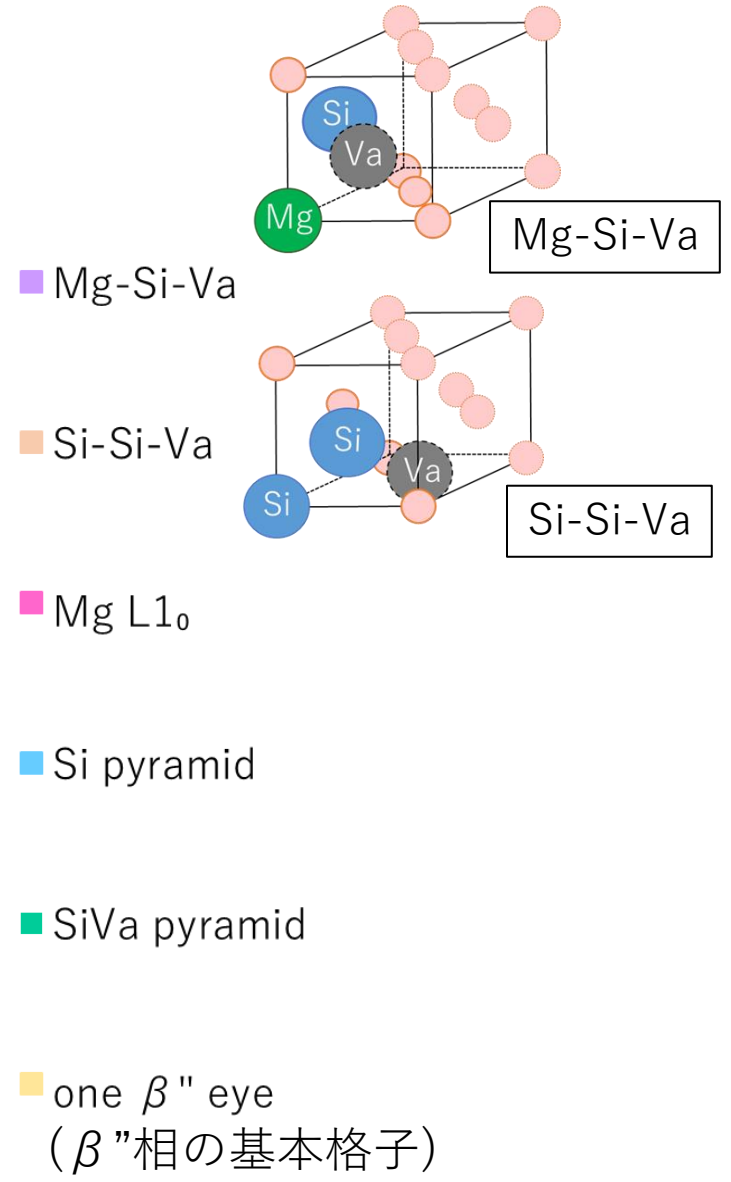
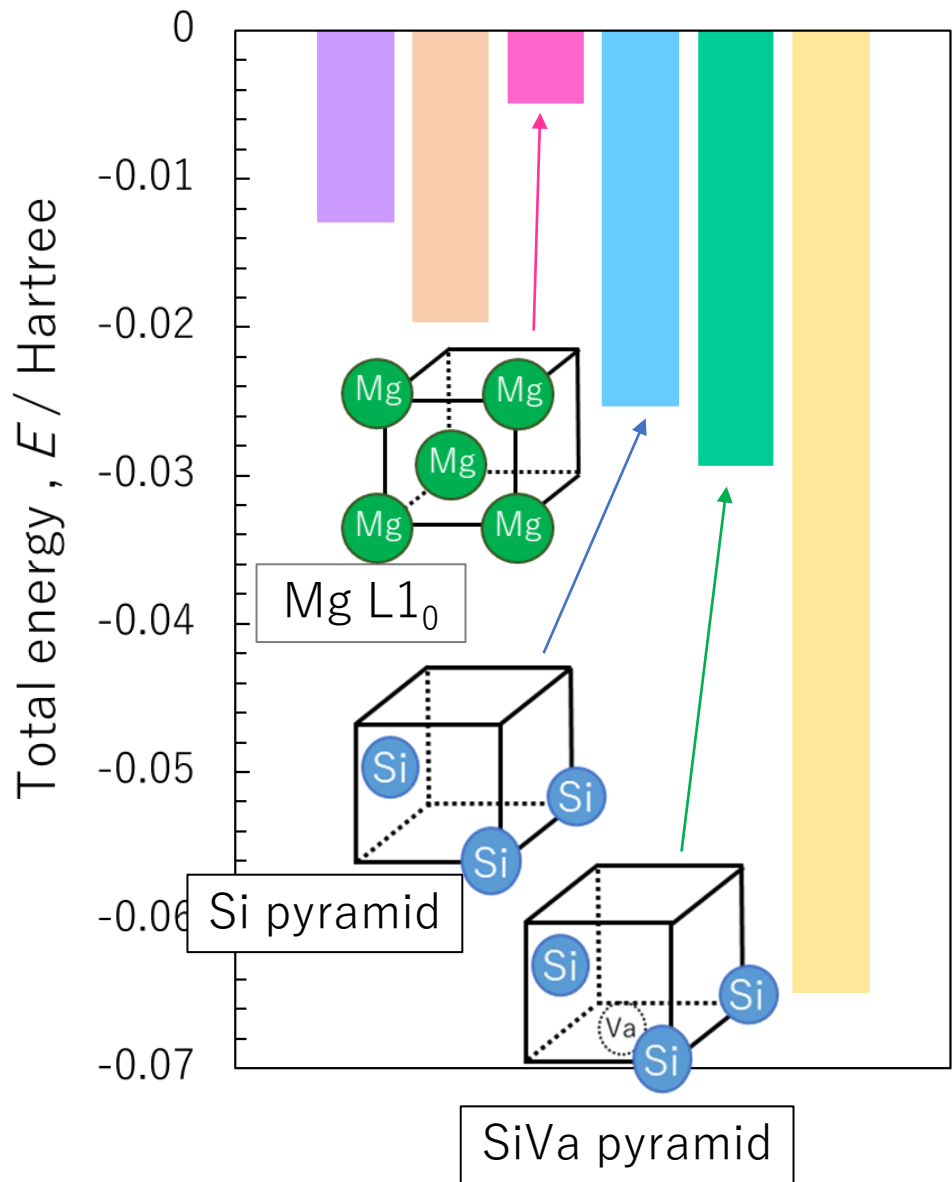


Fig.23 The formation energy of clusters.

拡散係数

	298K (RT)	353K (80°C)	443K (170°C)
Al中の Si (m ² /s)	3.28×10^{-26}	5.36×10^{-23}	7.45×10^{-19}
Al中の Mg (m ² /s)	1.20×10^{-26}	2.15×10^{-23}	3.79×10^{-19}

Si原子の方が拡散しやすい

Materials science and technology 2018,
VOL. 34, NO 17, 2136-2144

Vaとの結合エネルギー

溶質原子	Al中での空孔との 結合エネルギー (eV)
Sn	0.25 (calcu.)
Ag	0.07 (calcu.)
Si	0.03 (exp) / 0.08(calcu)
Mg	-0.01 ± 0.04(exp) -0.02(calcu)

焼入れ過剰空孔量
 $C_v(823K) = 0.01$

Vaとの結合エネ：AgはSnの0.28倍
添加量：AgはSnの約10倍

軟X線XAFS測定 : SPring-8 BL27SU

Mg-K, Si-K 吸収端エネルギー : 1.3~1.8keV

軟X線は空気中で吸収されてしまう

放射光・・・入射光フラックスが高い
→ 光子の数。カウント数が多い。

差動排気構成

- 試料を真空部屋に放置しなくてよいため、測定開始までの時間が大幅に短縮できる

試料保持用 真空チャンバー : 3.3×10^1 Pa
試料交換時は、大気解放OK

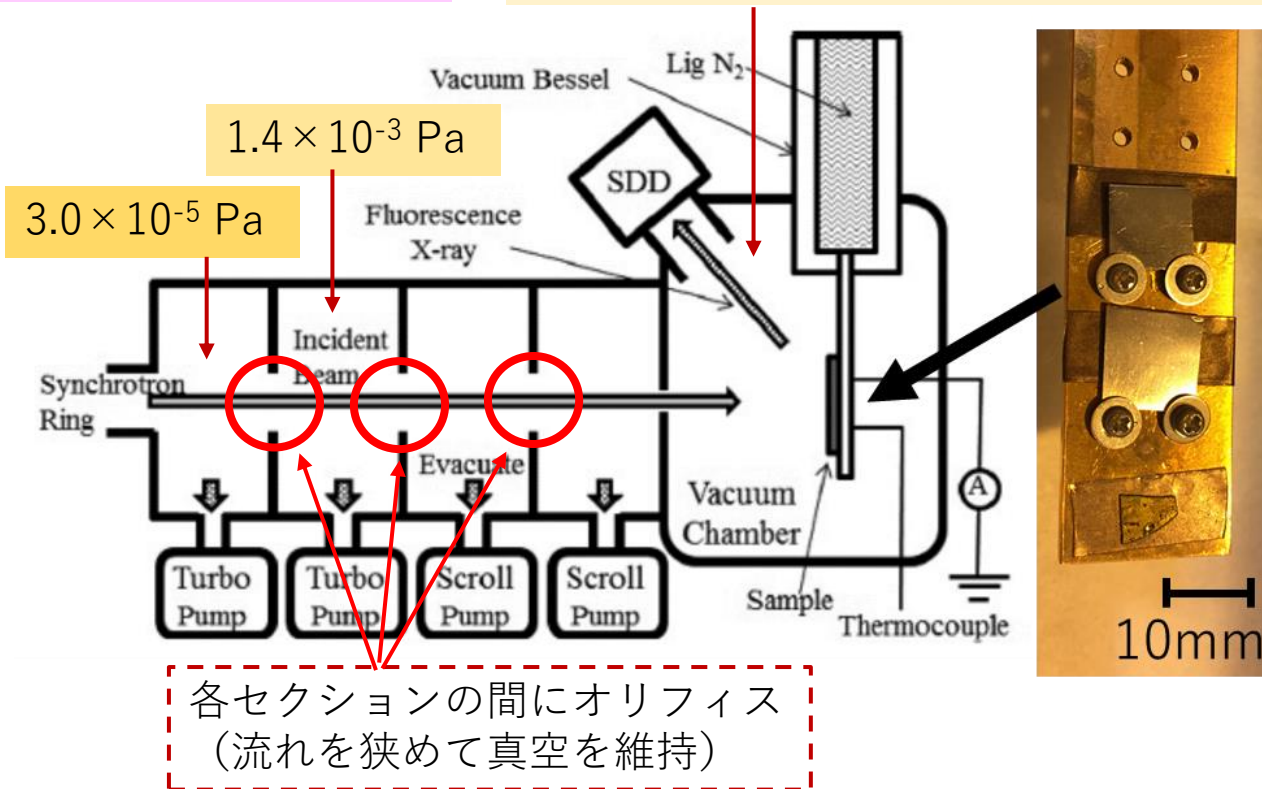
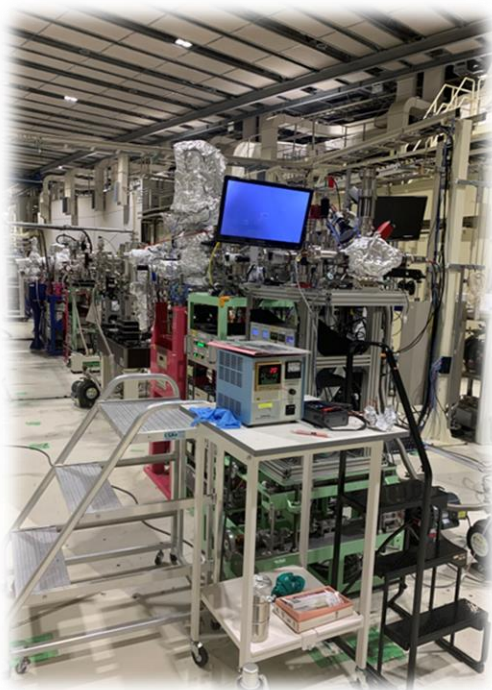
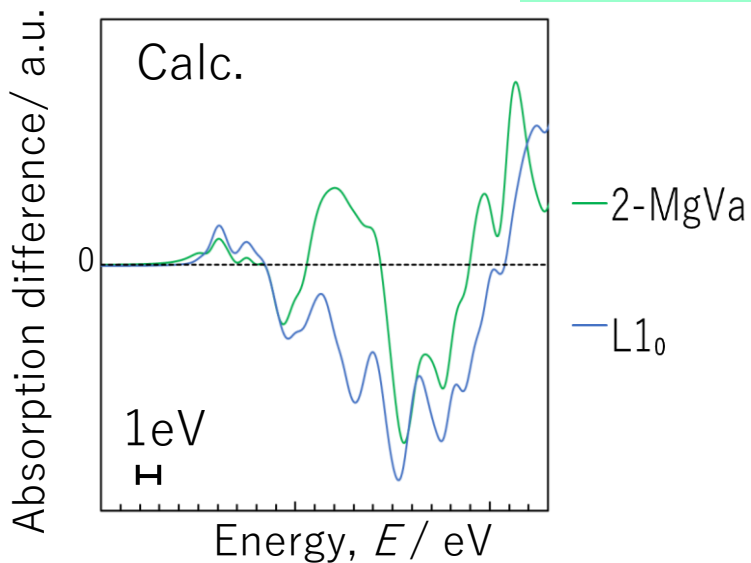


Fig.2 Schematic of the XAFS apparatus at BL27SU beamline at SPring-8.

(c) 3.6~7.2ks

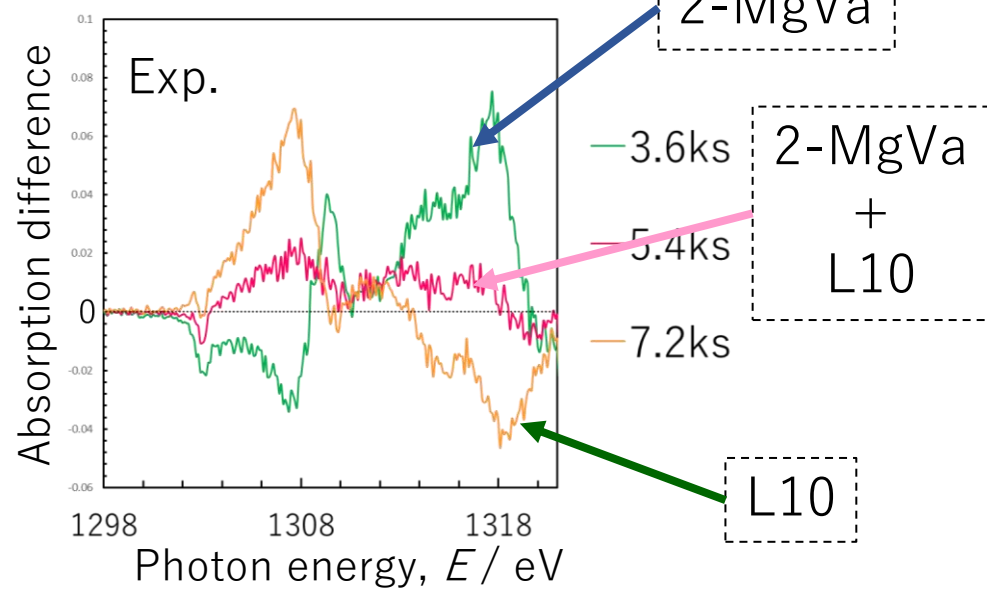
Mg-K 差分スペクトル比較



XAFS測定：クラスターの平均的な構造を評価

↓
形成量が多いクラスターの差分スペクトルと
測定結果の差分スペクトルの形状が一致

↓
XAFS測定はその時々で形成されている
割合の多いクラスターモデルを反映



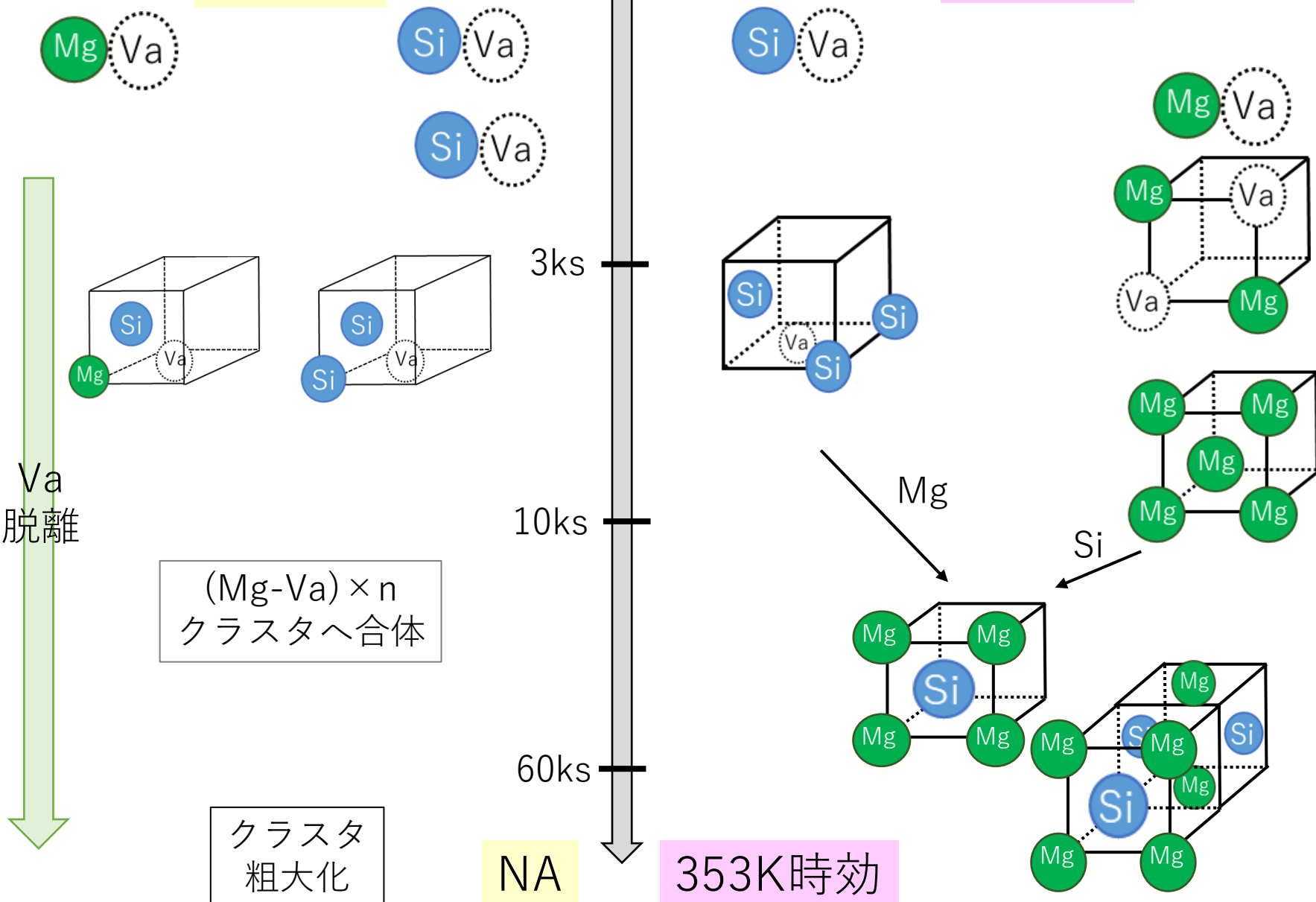
3.6ks : 2-MgVaの形成が支配的
5.4ks : 2-MgVa+L1₀のクラスター
2-MgVaからL1₀への移行
7.2ks : L1₀の形成が支配的

Fig.10 Relationship between XANES subtraction spectra and calculated subtraction spectra near **Mg-K** edge, (a) 0.3~0.6ks, (b) 0.6~3.6ks, (c) 3.6~7.2ks and (d) 7.2~21.6ks aged at 353K.

クラスタ1とクラスタ2の違い

クラスタ1

クラスタ2

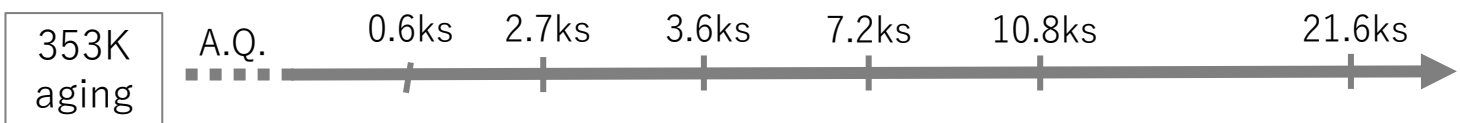
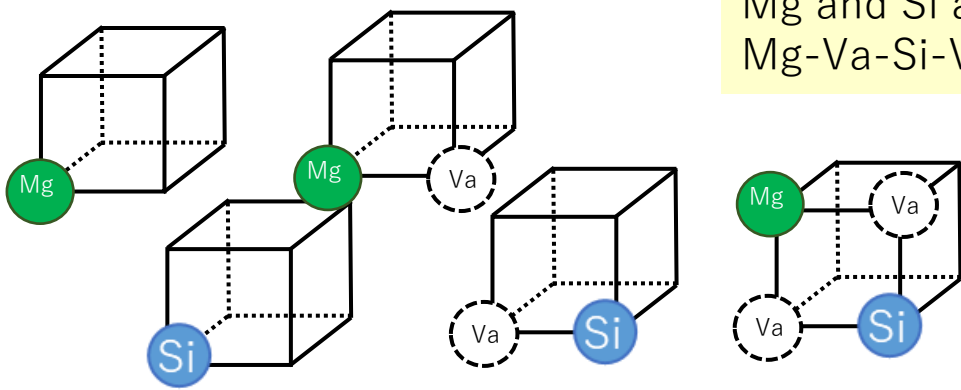


<Major sequence of cluster formation during 353K aging>

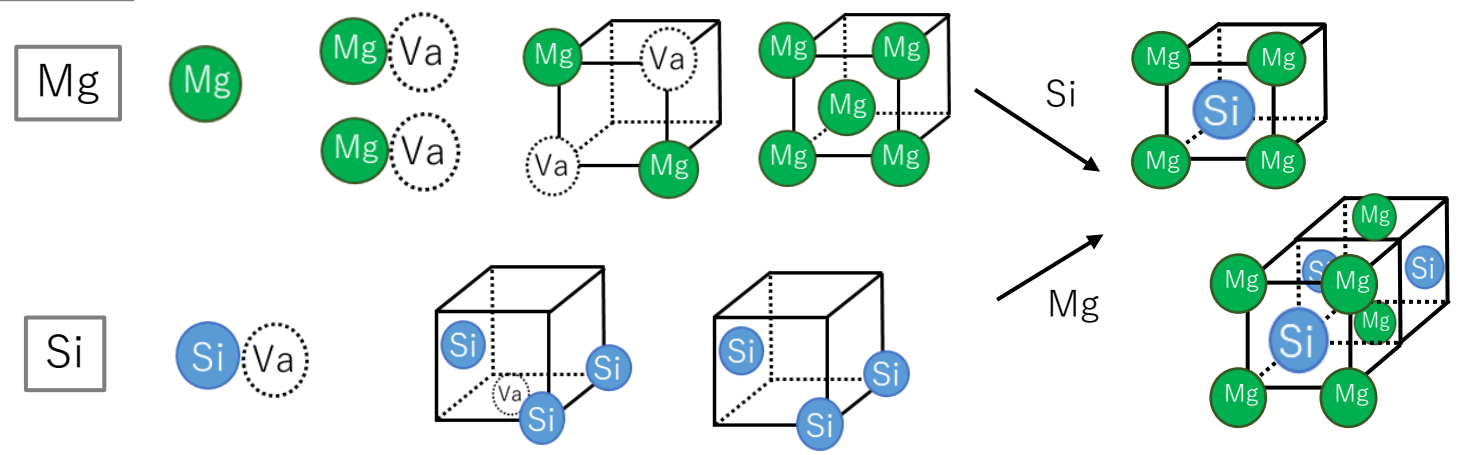
For example,
Mg and Si atoms in solid solution,
Mg and Si atoms still bonded to Va,
Mg-Va-Si-Va clusters, etc.

Minor clusters

Other clusters are formed too.

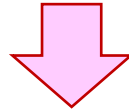


Major sequence



構造最適化 温度について

構造最適化：指定された初期構造に対して電子状態計算を行ってから原子に働く力を計算して、そして力の方向で原子位置を少し変えて、再度電子状態計算・原子に働く力の計算を行って、力がゼロ（閾値以下）でなければ原子位置を更新し続けるという計算。
温度に関して何の設定もないが、これは絶対零度での計算。



そもそも温度に依存しない。

なぜなら、構造最適化は初期構造に一番近い安定点を探すため、構造最適化の結果は初期構造に依存する。

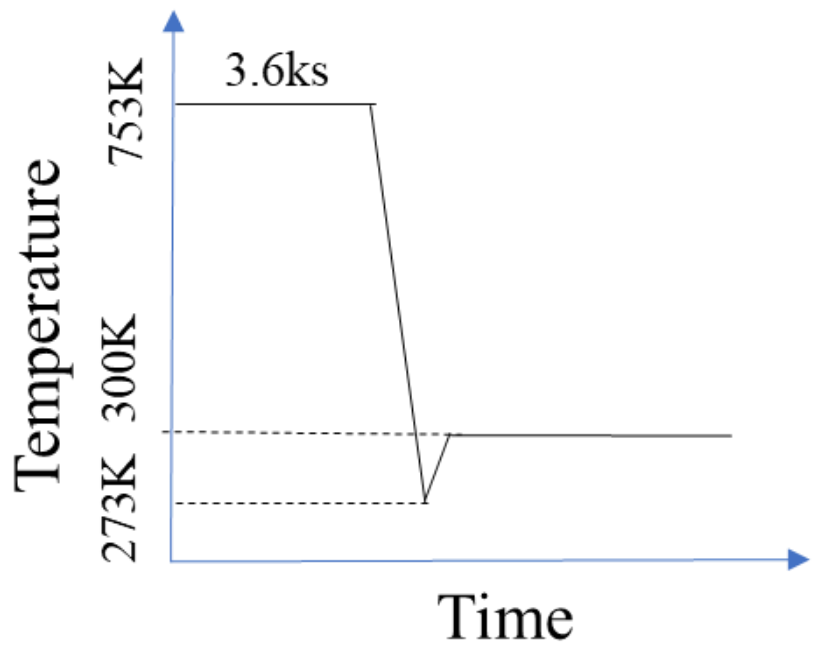
例えば

同じ原子数のC原子系において、初期構造をそれぞれダイヤモンド、グラファイト、ナノチューブに指定すると、構造最適化の結果がそれぞれダイヤモンド、グラファイト、ナノチューブの安定構造になる。

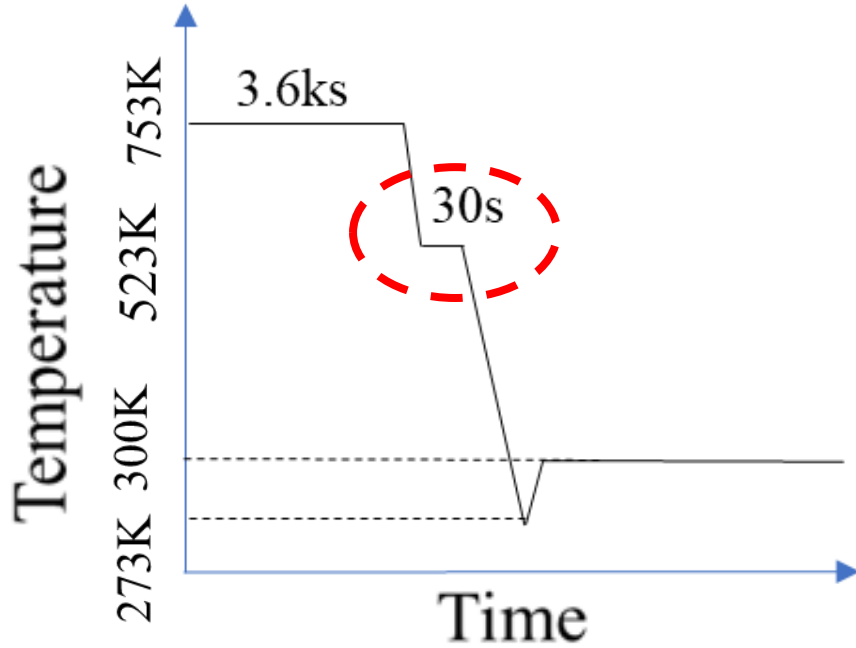
結晶構造に関して、通常は高温相・低温相があるが、初期構造が高温相であれば、構造最適化の結果がその高温相になり、初期構造が低温相であれば、構造最適化の結果もその低温相になる。

焼き入れ過剰空孔量変化

823K : 0.01



空孔濃度 $C_v(753K) = 1.39 \times 10^{-5}$
AQ(通常熱処理)



空孔濃度 $C_v(523K) = 8.06 \times 10^{-8}$
SQ(ステップ・クエンチ処理)

図7 熱処理模式図

SQ処理によって空孔濃度を 10^3 程度減少させ磁化測定

蛍光X線・・・元素に特有の一定以上のエネルギーをもつX線を照射することで、その物質を構成する原子の内殻の電子が励起されて生じた空孔に、外殻の電子が遷移する際に放出される特性X線のこと。

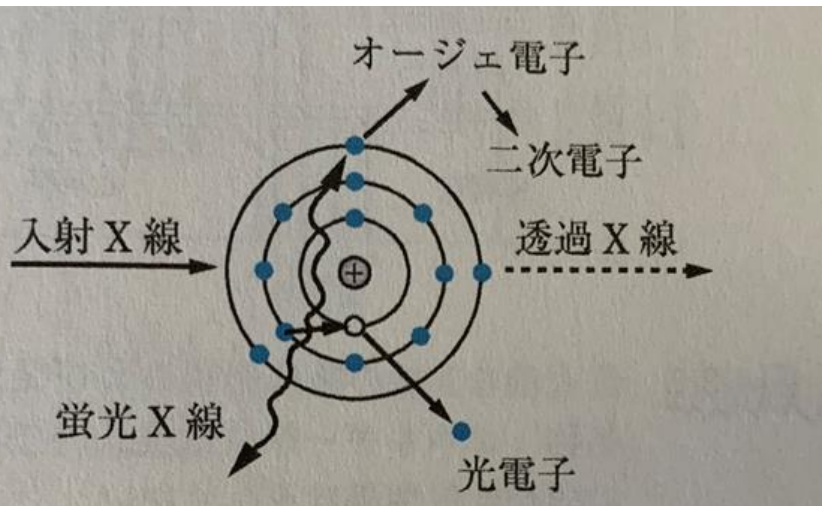
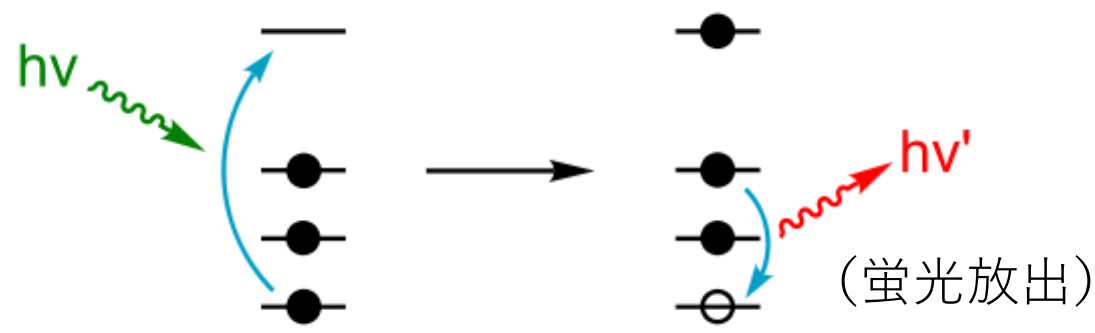
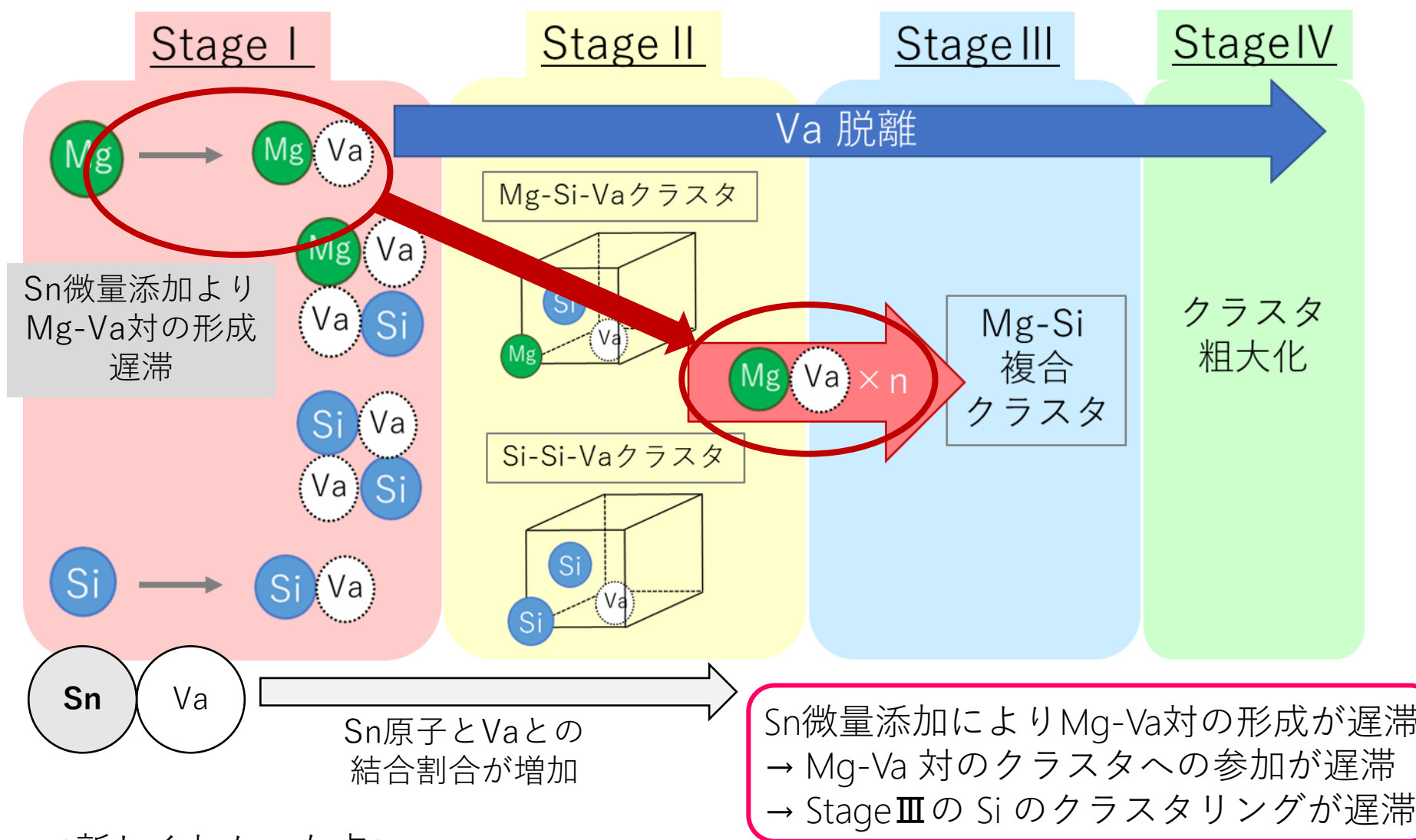


図4.3.4 内殻に生じた空孔が消滅する過程、外殻電子が遷移する際、蛍光X線(特性X線)またはオージェ電子を放出する。

* XAFSの基礎と応用
日本XAFS研究会[編]

Sn添加について

Sn添加の影響



<新しくわかった点>

Snの微量添加によって、Mg-空孔対のクラスタへの参加が遅滞し、その結果クラスタ1の形成が遅滞し、二段時効負の効果抑制されることが明らかとなった。

3. Sn微量添加がNA中に形成されるナノクラスタへ与える影響

背景

Snの微量添加→二段時効負の効果を抑制

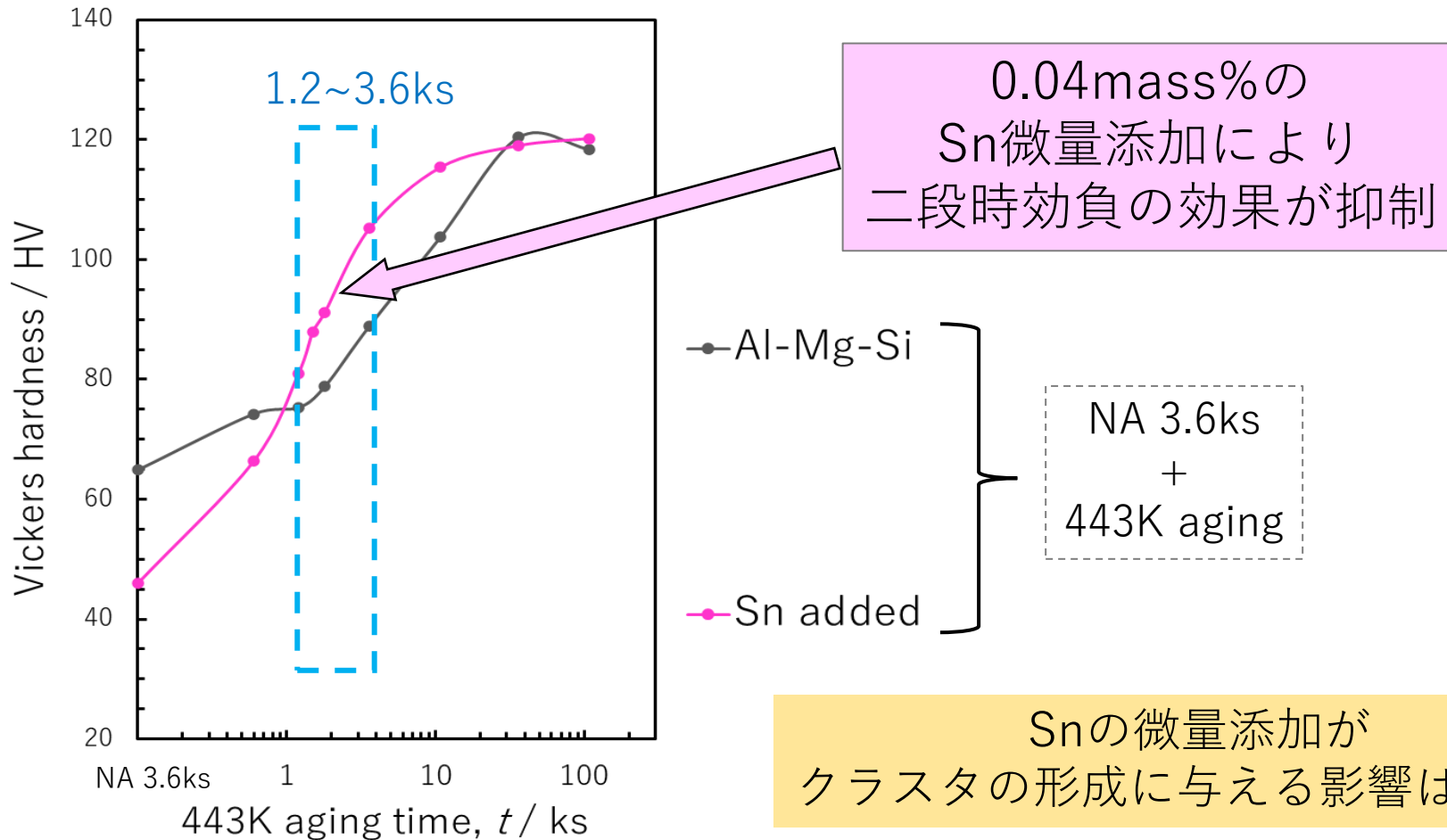


Fig.1 Effect of room temperature aging on vickers hardness changes at 443K, with and without Sn added.

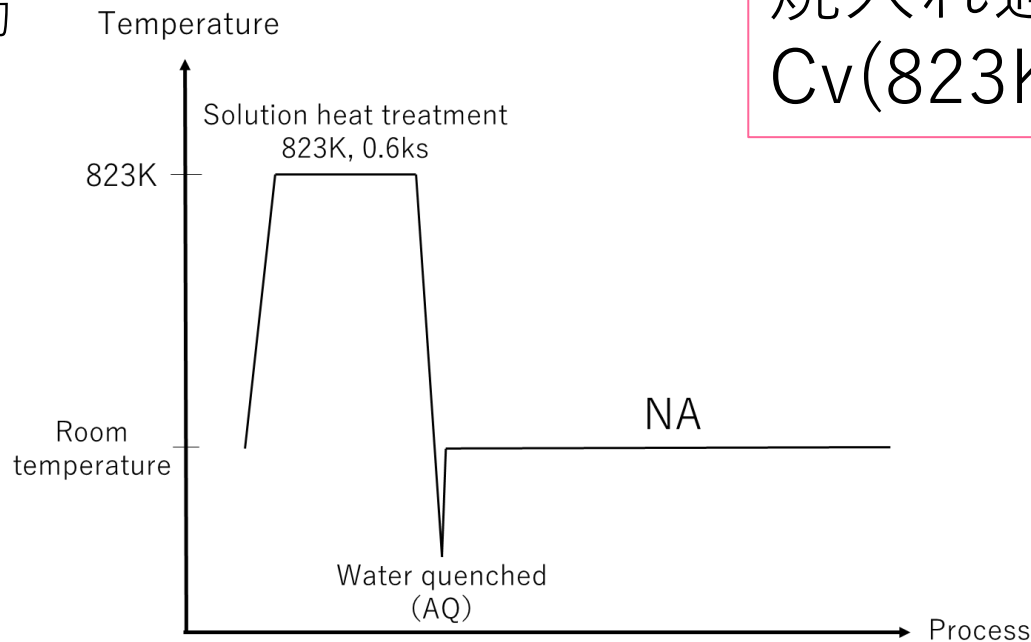
目的

SnがNA中に形成されるナノクラスタへ与える影響の調査

○試料作製

試料：Sn微量添加合金 / Al-0.95Si-0.56Mg-0.04Sn (mass%)
(Al-0.91Si-0.62Mg-0.01Sn (at%))

1. 823K, 10min溶体化処理
2. 水焼き入れ
3. 室温で時効



焼入れ過剰空孔量
 $C_v(823K) = 0.01$

Fig.2 Heat treatment flow charts of NA.

○軟X線XAFS測定 (蛍光法)

SPring-8 BL27SU

Mg-K, Si-K 吸収端近傍 (XANES領域)

- * 自然時効初期 (0.6~15ks) : 室温にてIn-situ XAFS測定
(エッジエネルギー変化を詳細に観察)
- * 自然時効後期 (15ks以降) : 液体窒素により冷却測定
(クラスタリング, 構造変化の進行抑制)

○XAFS測定 (蛍光法 : Snの添加量が少ないため)

SPring-8 BL14B2

Sn-K 吸収端近傍 / 検出器 : Ge-19SSD

- * 自然時効初期 (0.6~18ks) : 室温保持しながら **QXAFS** (quick XAFS : 時分割XAFS) 測定
吸収端から約350eV
エッジエネルギー変化を詳細に観察するため
- * 自然時効後期 (18~36ks) : 室温にて間歇的に測定

QXAFS : 通常のXAFS測定よりも短時間でスペクトルを得ることが可能
XAFS → 40~60min / 1スペクトル
QXAFS → 11min / 1スペクトル

測定したXANESスペクトル変化の原因となるクラスタ構造変化を評価

第一原理計算による構造解析

- 第一原理計算ソフトウェア：Advance/PHASE
- 交換相関ポテンシャル/ GGA (PBE)
- クラスタモデル
→ FCC構造の単位格子 $3 \times 3 \times 3$ 倍した108サイトのスーパーセル

Table 2 Optimization conditions

Maximum force per atom	3.0×10^{-4} Hartree
Wavefunction cutoff energy	5 Hartree
Charge-density cutoff energy	20 Hartree
K-point grid	$4 \times 4 \times 4$



種々のモデルに対して、価電子密度分布

Si <XAFS測定結果 Sn添加合金>

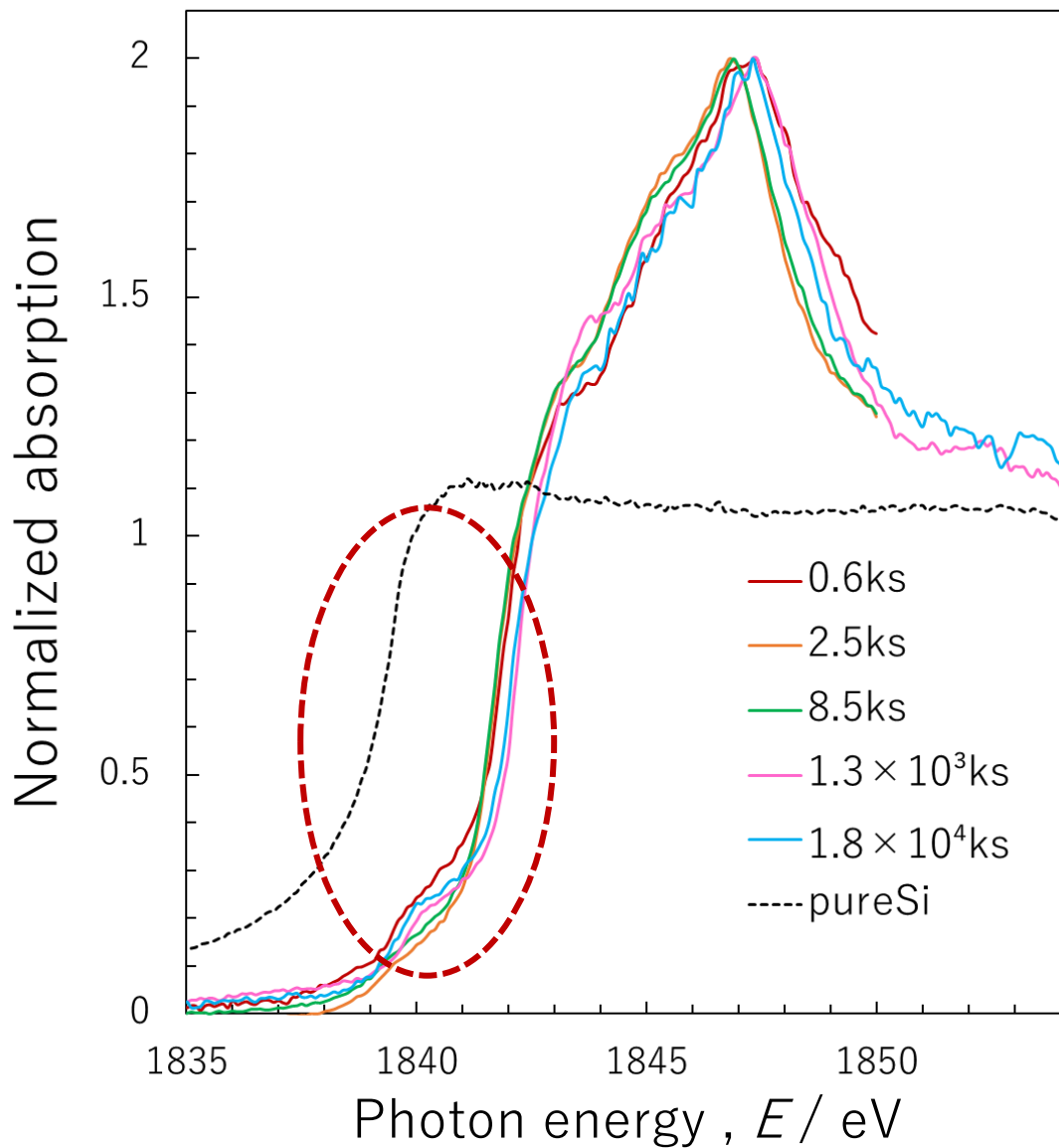


Fig.3 XANES spectra near Si-K edge of Sn added Al-Mg-Si alloys and pure Si.

Si

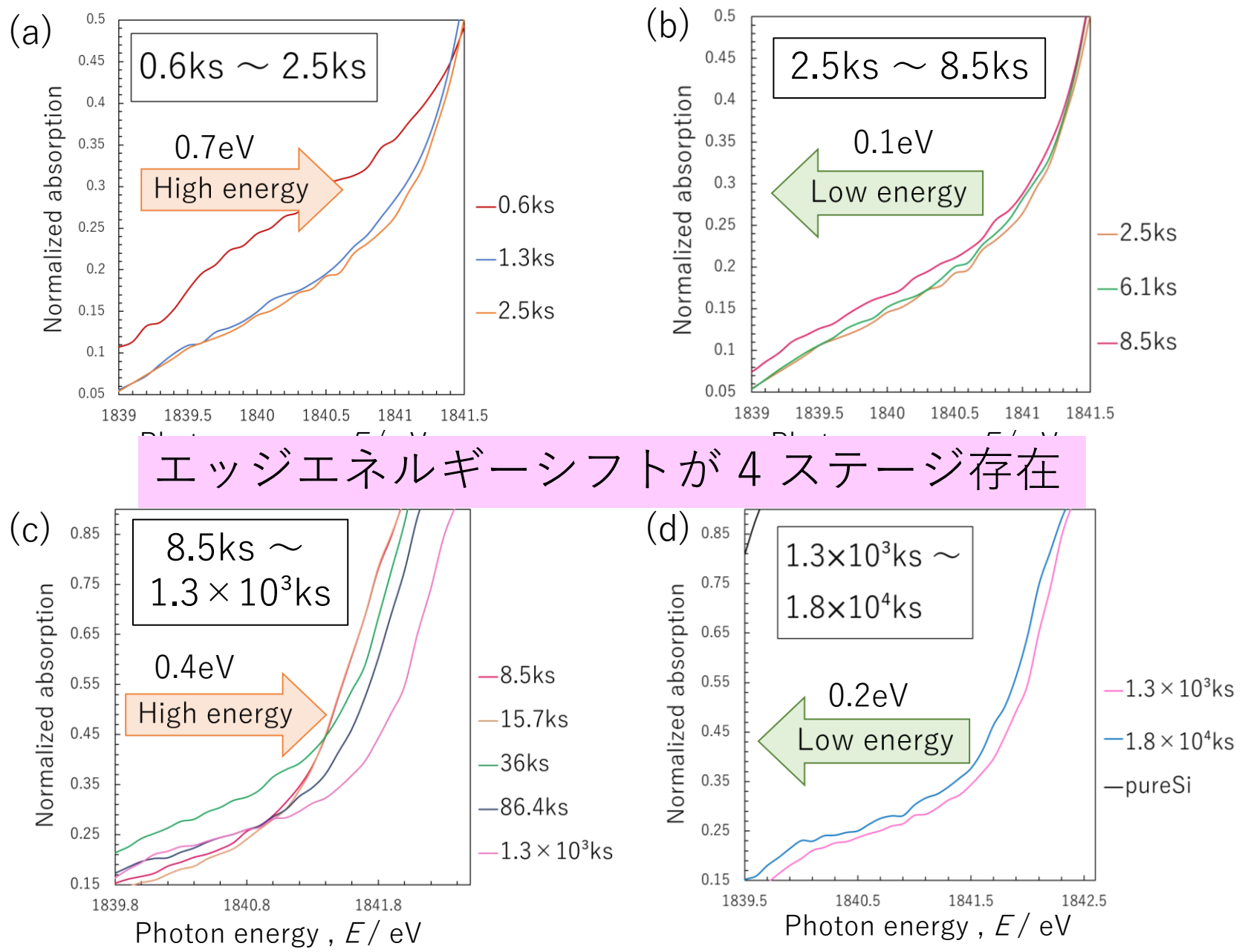


Fig.4 Magnified XANES spectra near Si-K edge of Sn added Al-Mg-Si alloys for NA times from (a) 0.6ks to 2.5ks, (b) 2.5ks to 8.5ks, (c) 8.5ks to 1.3×10^3 ks, and (d) 1.3×10^3 ks to 1.8×10^4 ks.

Mg <XAFS測定結果 Sn添加合金>

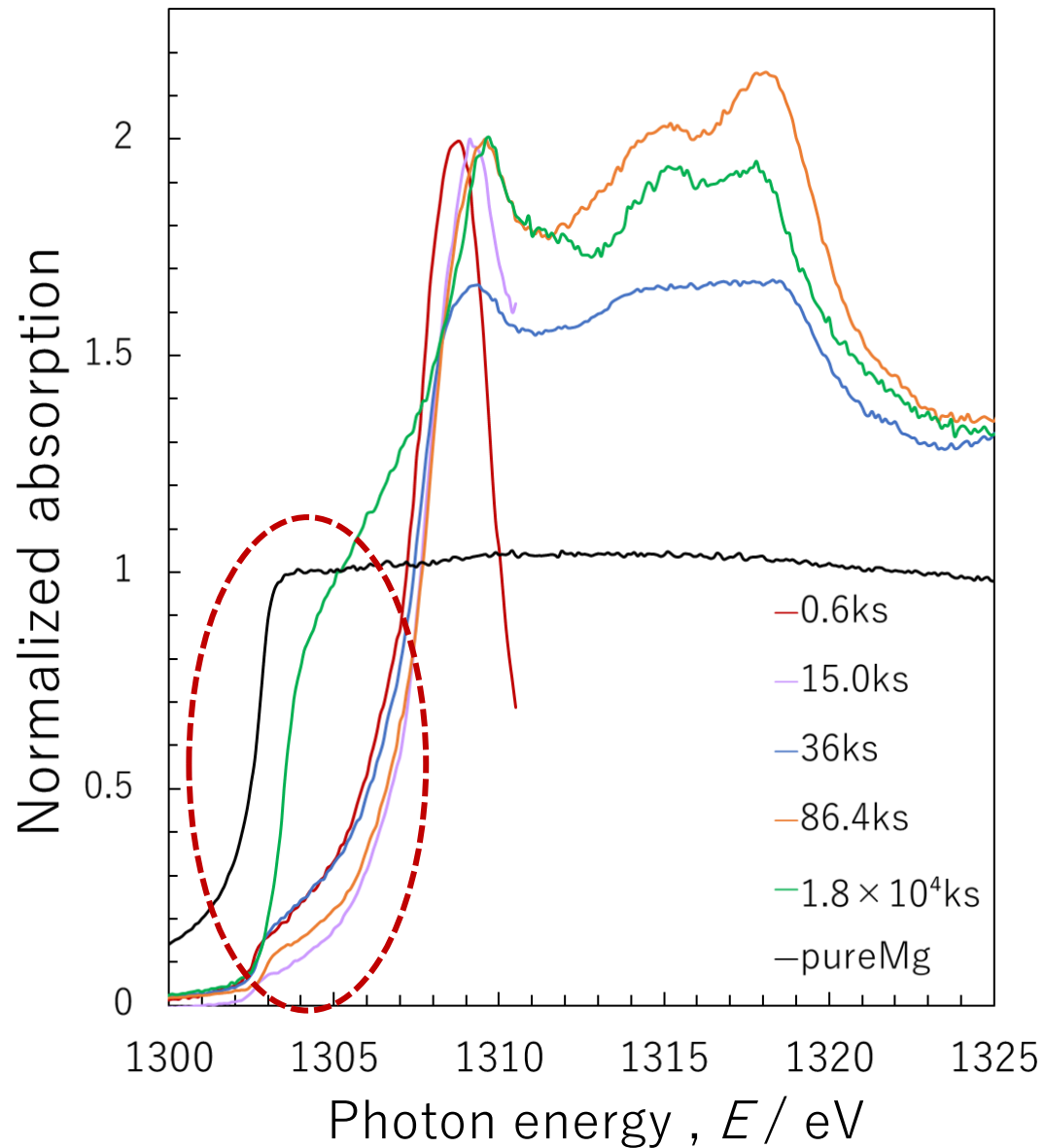


Fig.5 XANES spectra near Mg-K edge of Sn added Al-Mg-Si alloys and pure Mg.

Mg

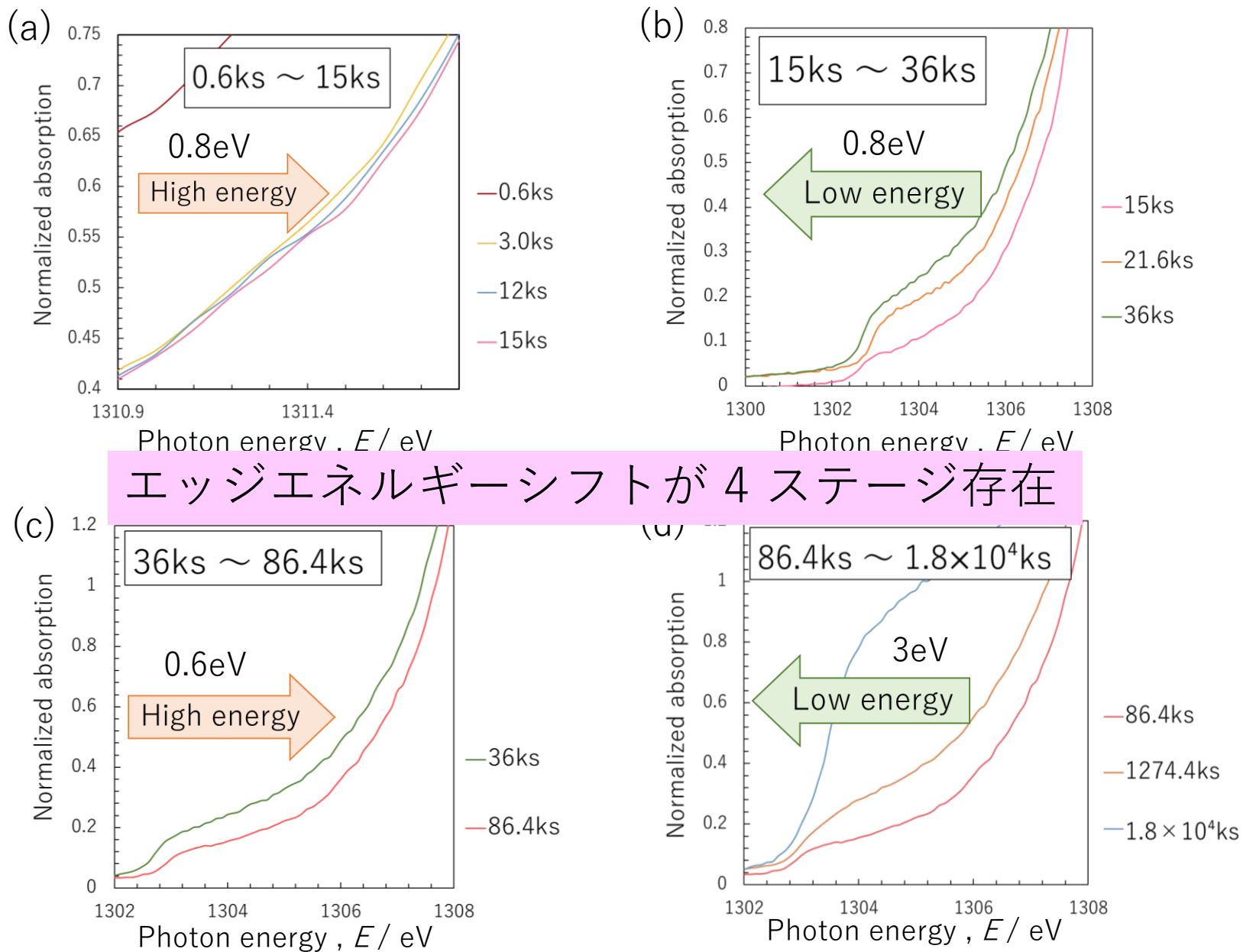


Fig.6 Magnified XANES spectra near Mg-K edge of Sn added Al-Mg-Si alloys for NA times from (a) 0.6ks to 15ks, (b) 15ks to 36ks, (c) 36ks to 86.4ks, and (d) 86.4ks to 1.8×10^4 ks.

Sn-K XAFS測定結果

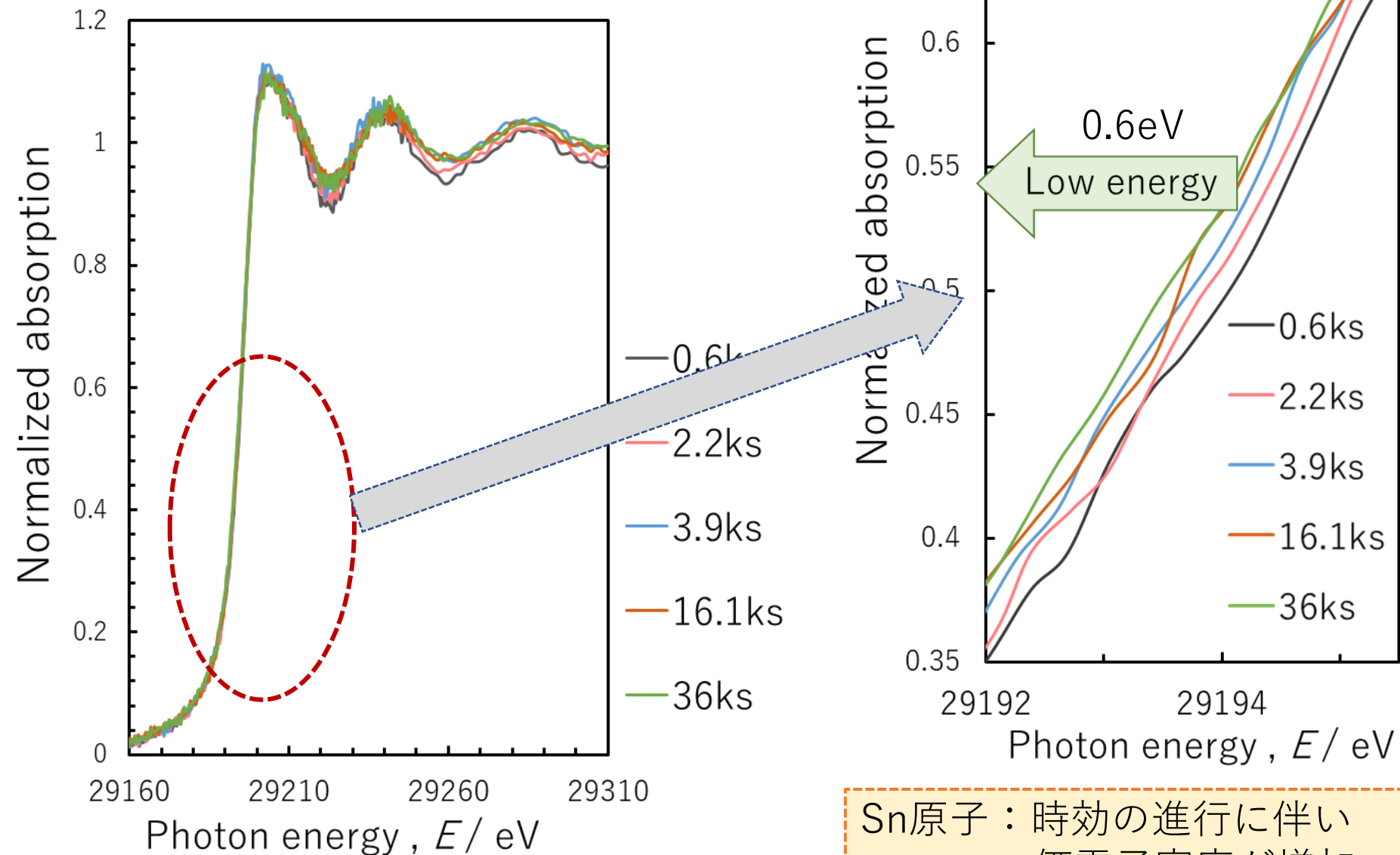
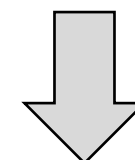


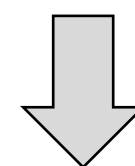
Fig.7 XANES spectra near Sn-K edge of Sn added Al-Mg-Si alloys.

Snのエッジエネルギーシフトの原因の考察
→Sn原子周りの価電子密度変化

XAFS測定結果
Sn原子の価電子密度
わずかに増加



空孔の隣接
Snの原子の価電子密度
大幅に増加



Sn原子
時効の進行に伴い
空孔との結合割合が
増加

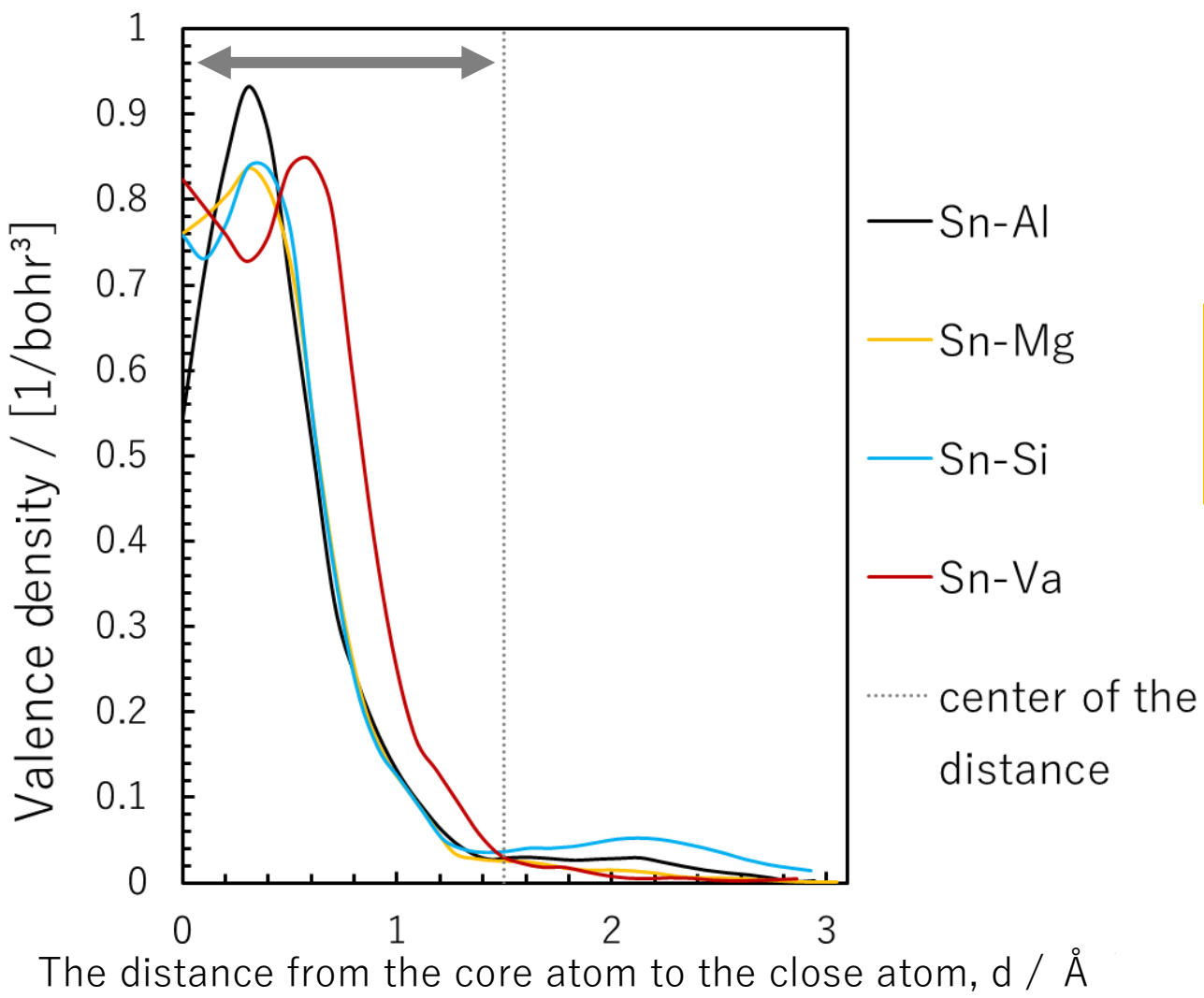


Fig.8 Changes in valence electron density from the core atom to the nearest atom for central Sn atom.

<エッジエネルギーシフトとNA時間との関係>

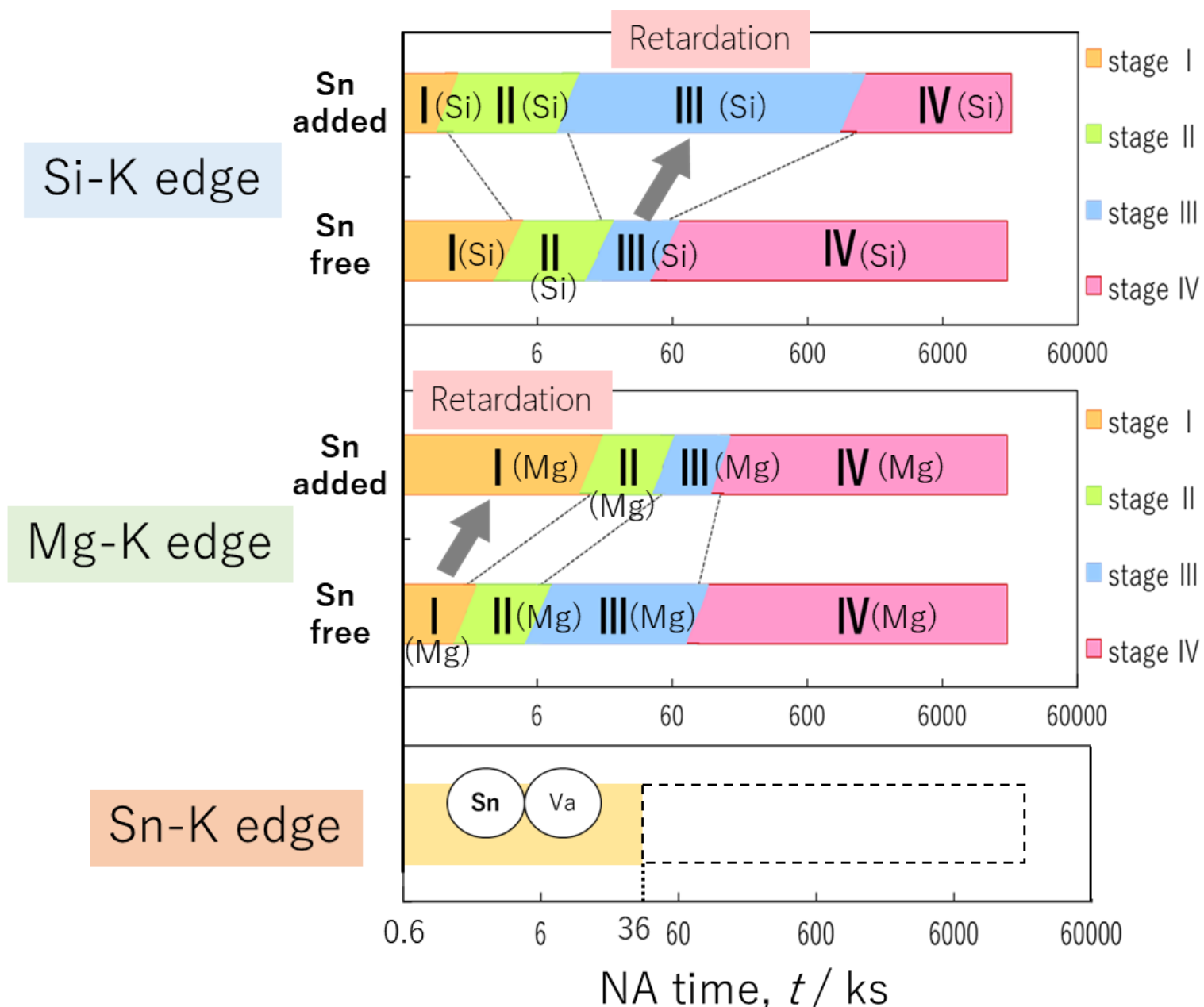
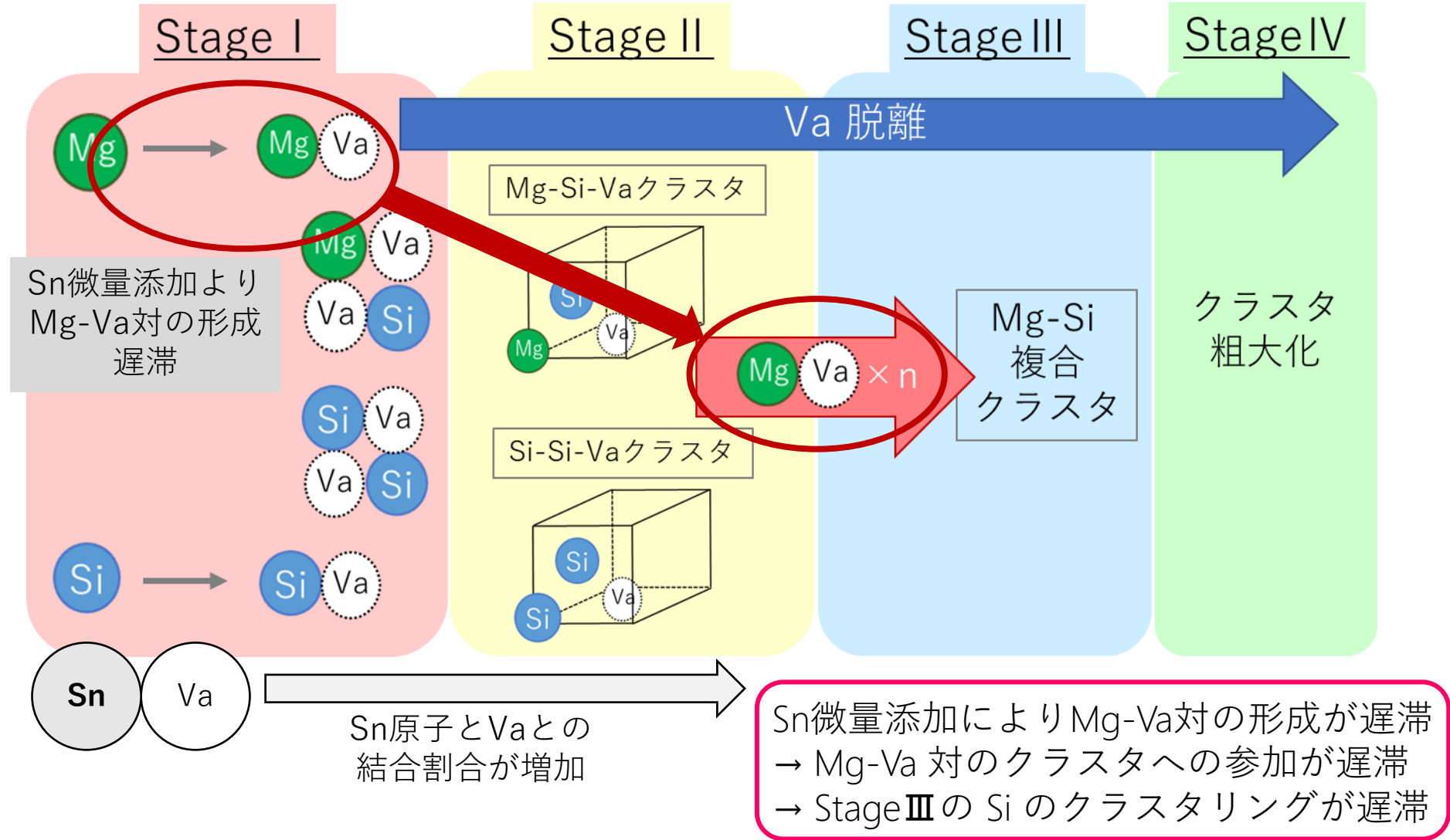


Fig.9 Relationship between stages of edge energy shift and NA time for Sn free and Sn added Al-Mg-Si alloys in XAFS analysis.

<NA中のクラスタ形成過程の模式図>

Mg-K	Stage I の遅滞
Si-K	Stage III の遅滞



<エッジエネルギーシフトとNA時間との関係>

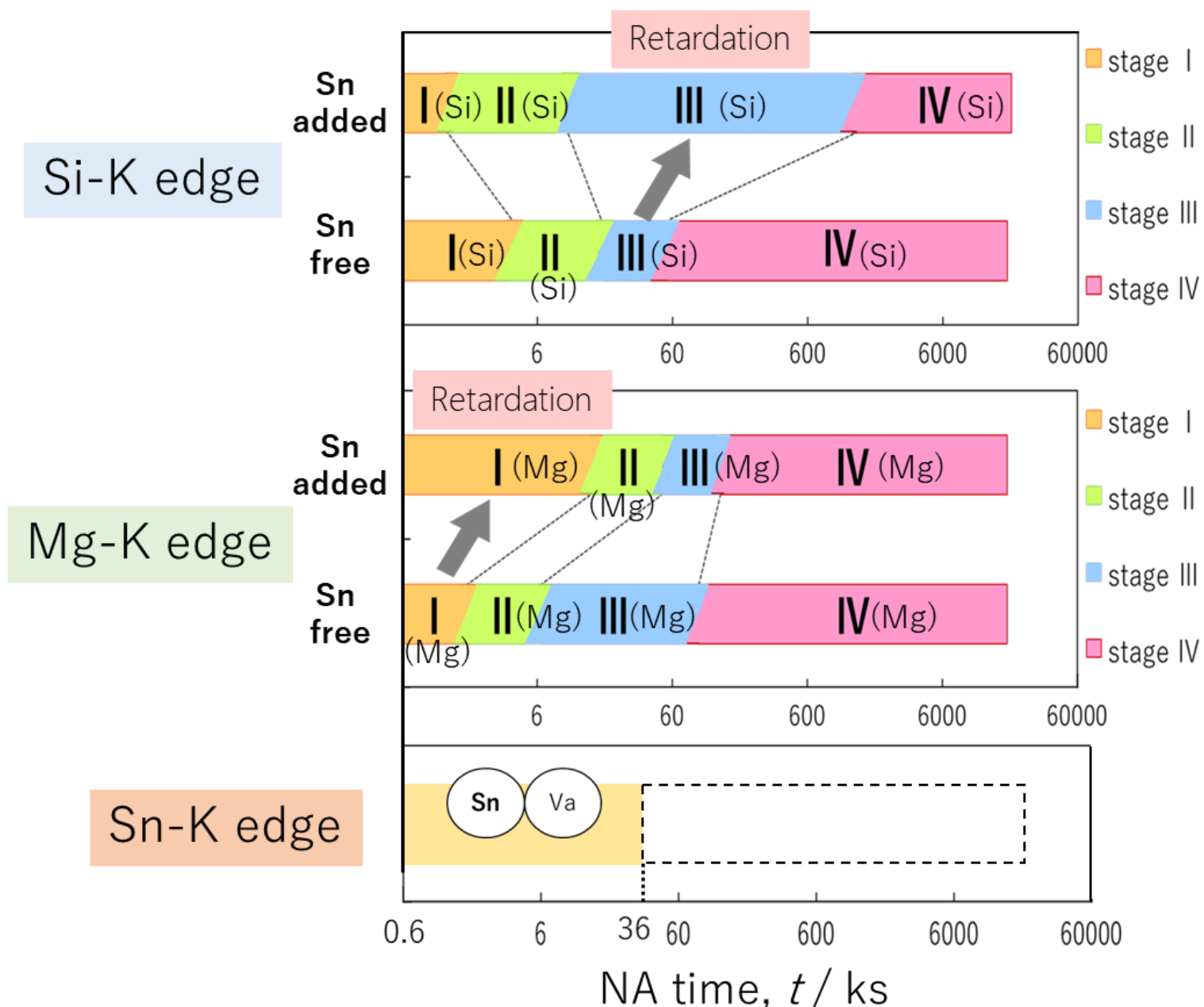


Fig.9 Relationship between stages of edge energy shift and NA time for Sn free and Sn added Al-Mg-Si alloys in XAFS analysis.

サプリメンタルデータ

NA中の硬度測定

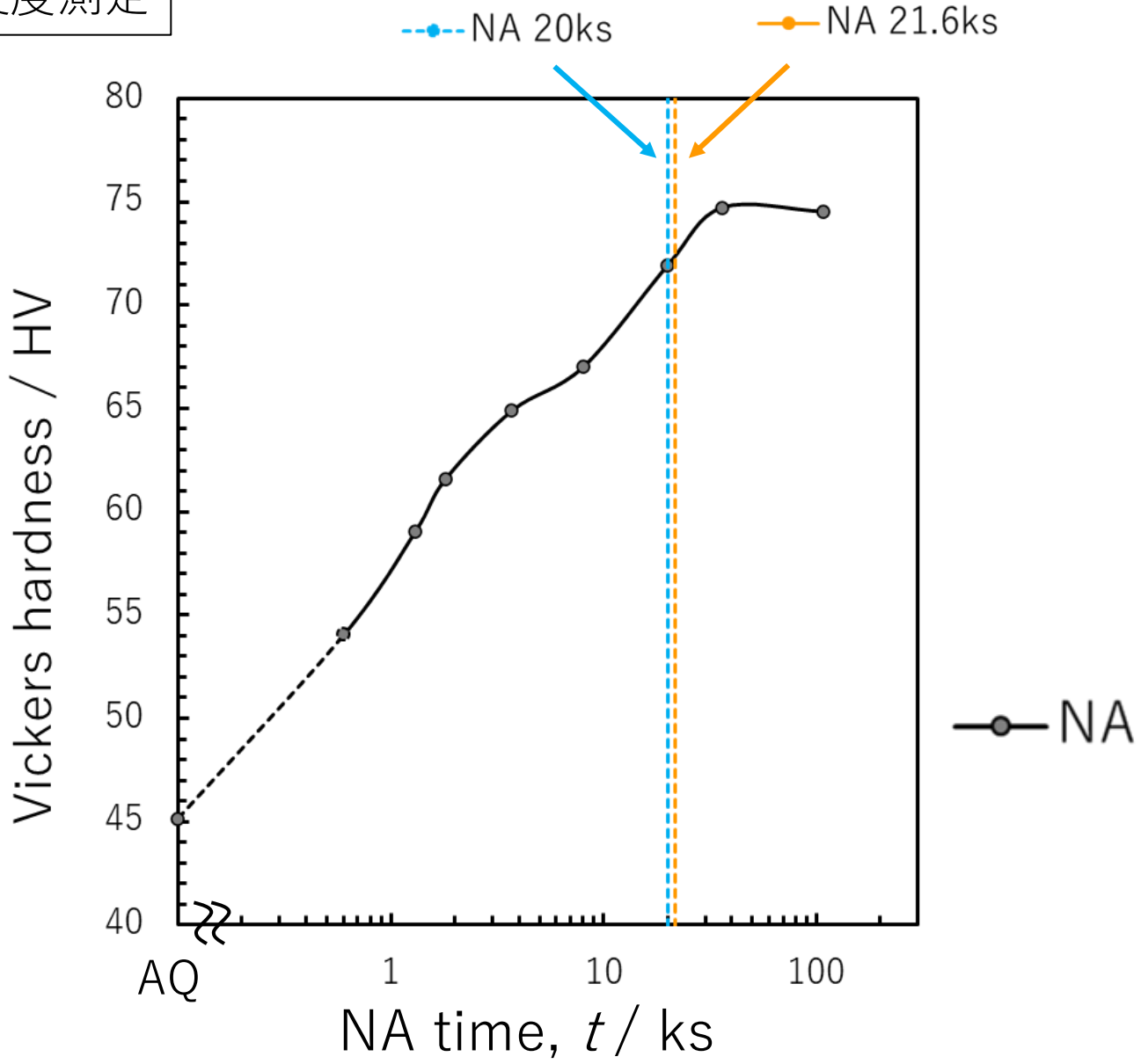


Fig.8 Vickers hardness variation in Al-1.04mass%Si-0.55mass%Mg alloy during NA.

Si-K XANES 測定結果と計算結果の差分

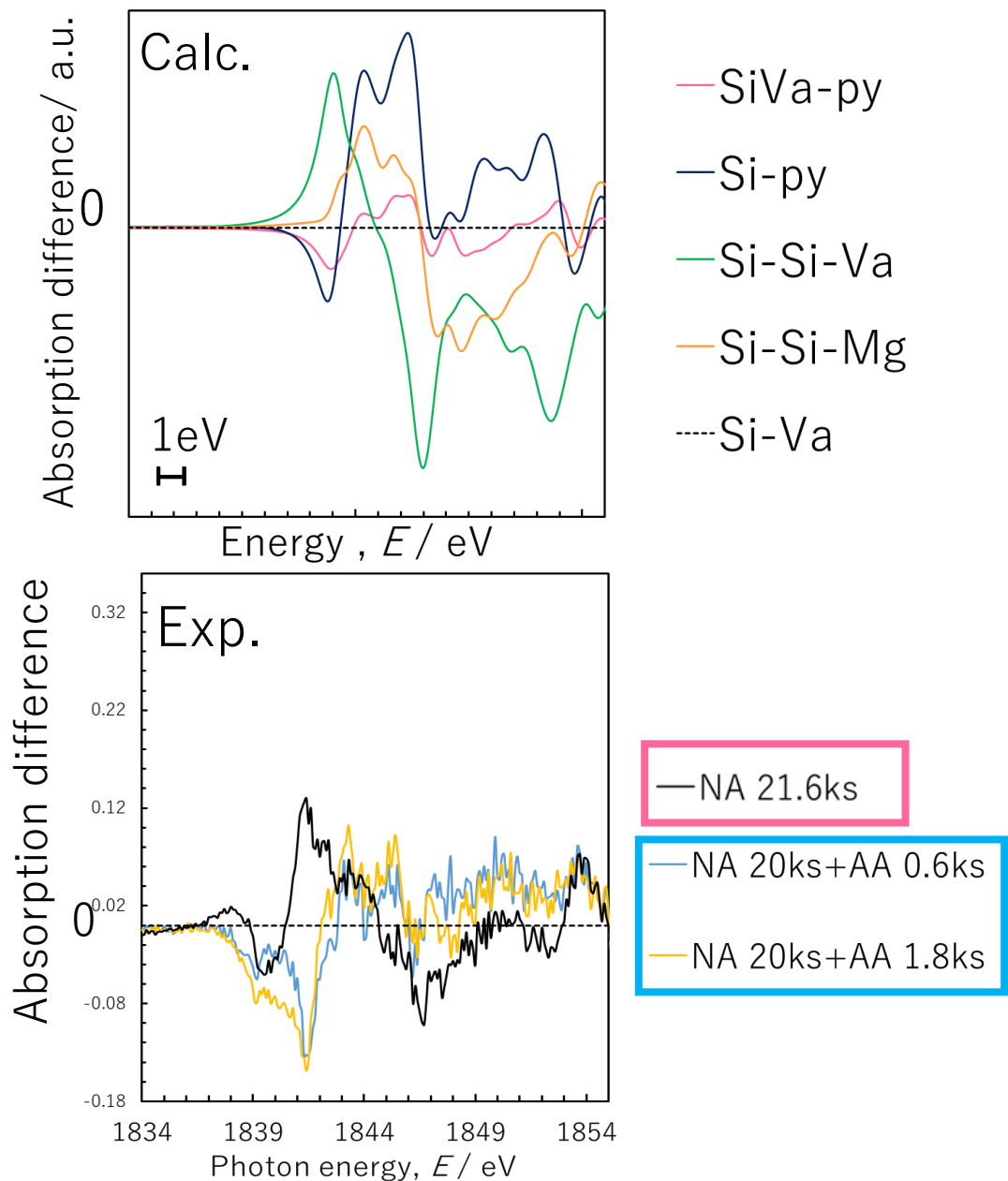
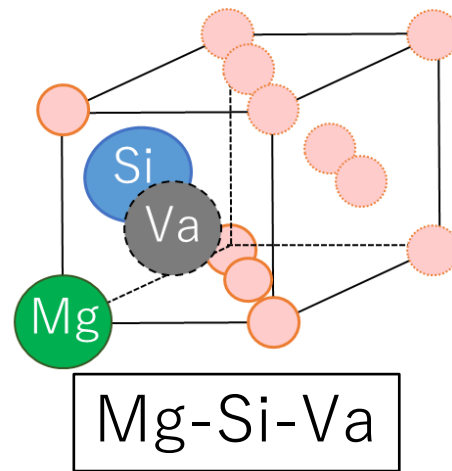
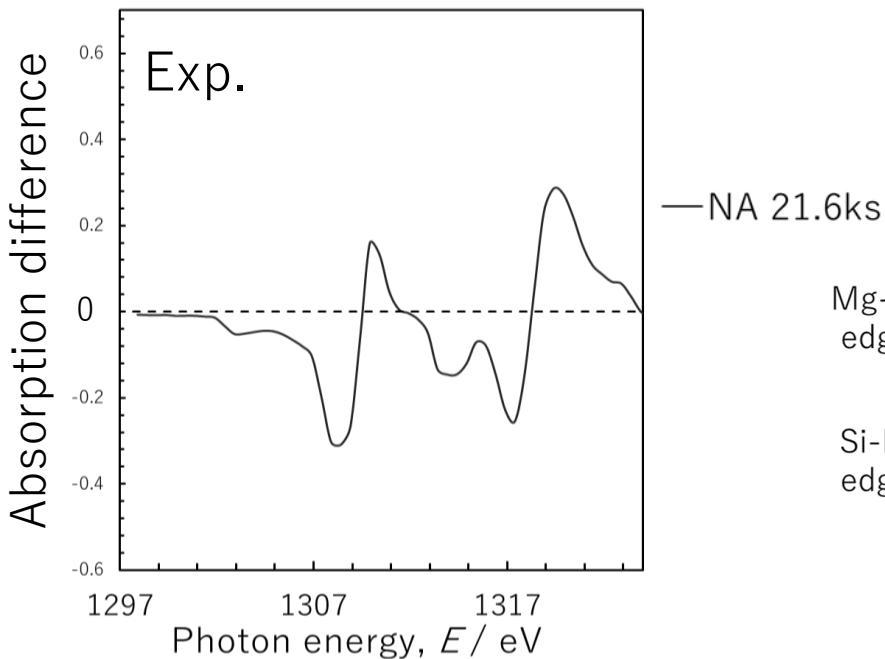
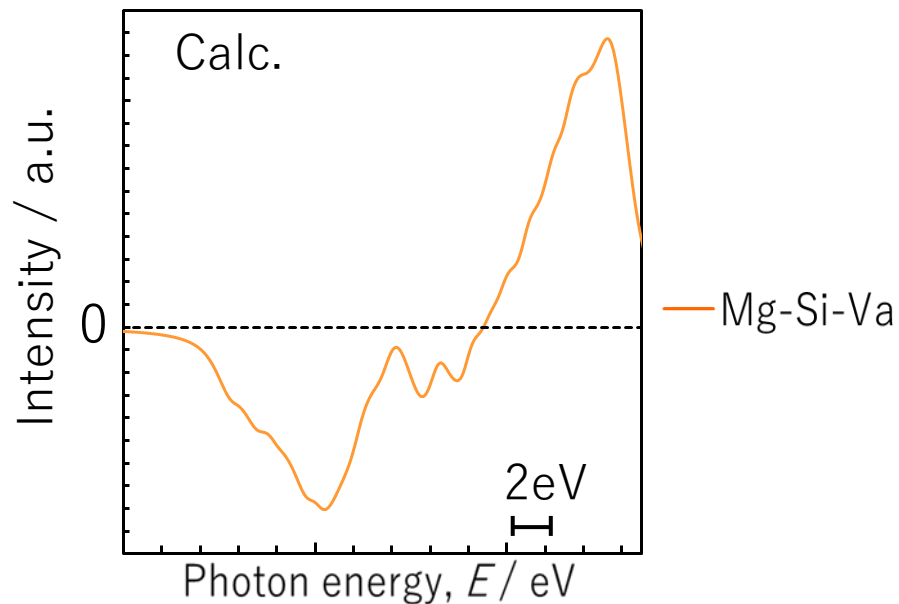


Fig.9 XANES difference absorption edge spectra for **Si-K** edge.

Mg-K XANES 測定結果と計算結果の差分



NA 21.6ks
 ステージIIとステージIIIの移り変わり
 ↓
 Siリッチクラスタ・
 Mg/Si比が様々なクラスタが形成

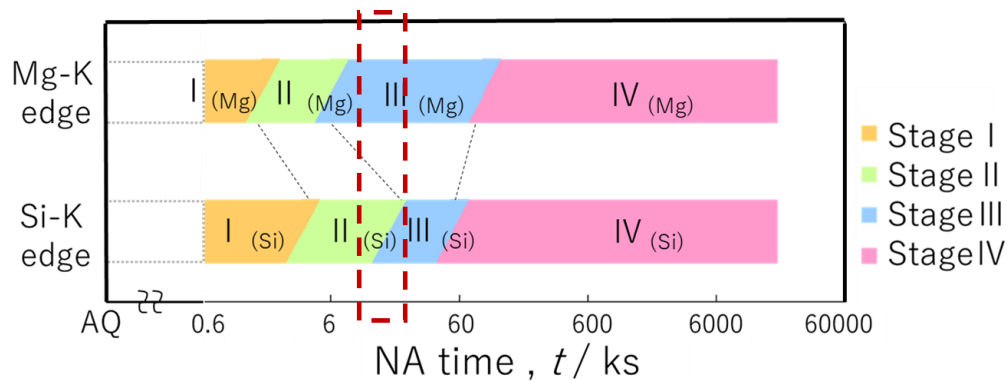


Fig.17 XANES difference absorption edge spectra for **Mg-K** edge.

XAFS 測定について

価電子と自由電子の関係

価電子は自由電子の一種

価電子：「原子核の周囲にある最外殻中に存在する電子」や
「金属中に存在する自由電子」の総称を表す

自由電子：金属結晶において金属原子の間に存在する
電気伝導などにかかわる自由に動くことが可能な電子



XAFS測定

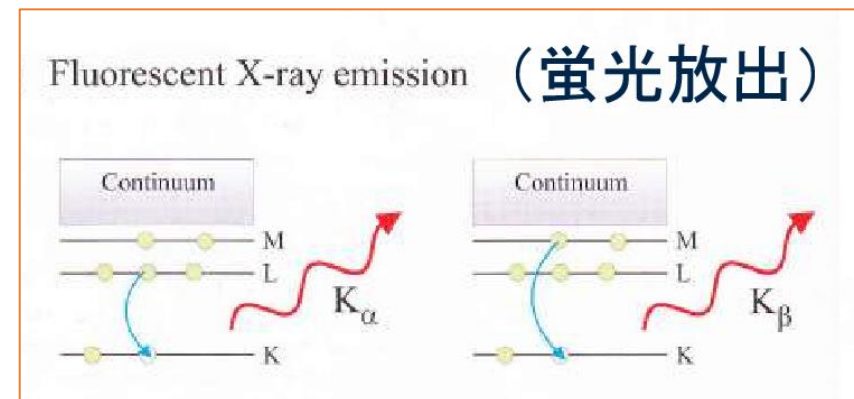
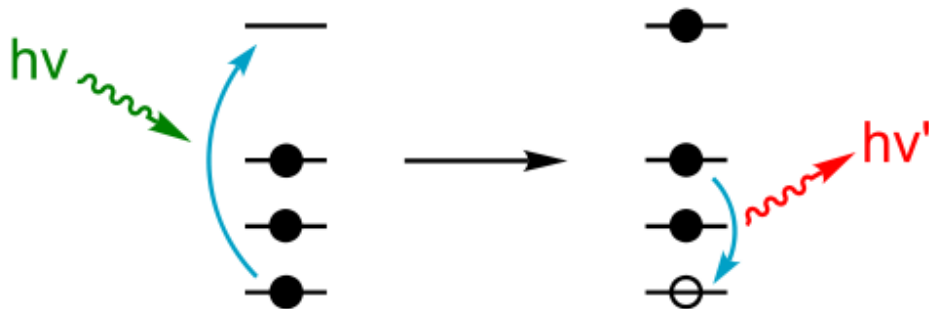
注目した原子周りの環境（価数、配位数、原子間距離）
がわかる

<種類>

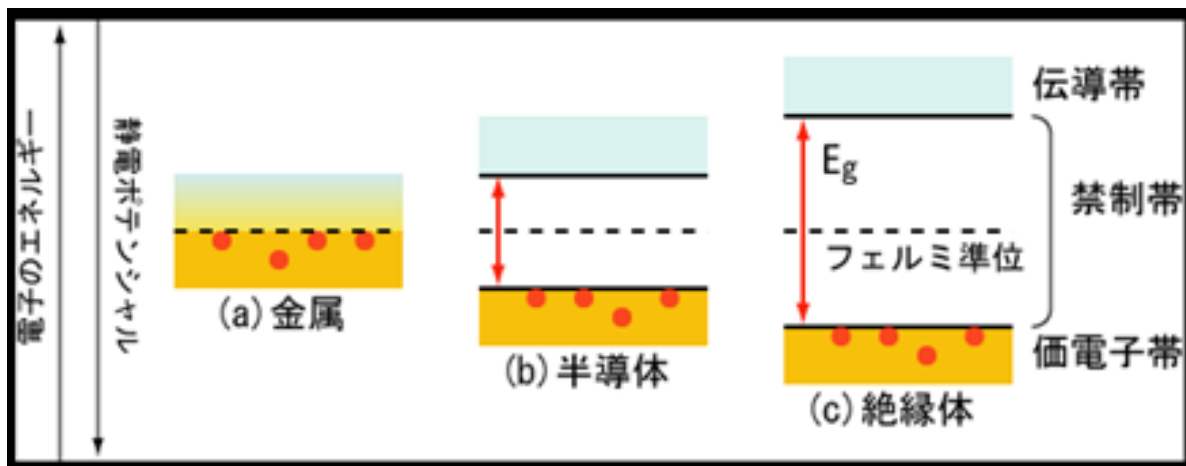
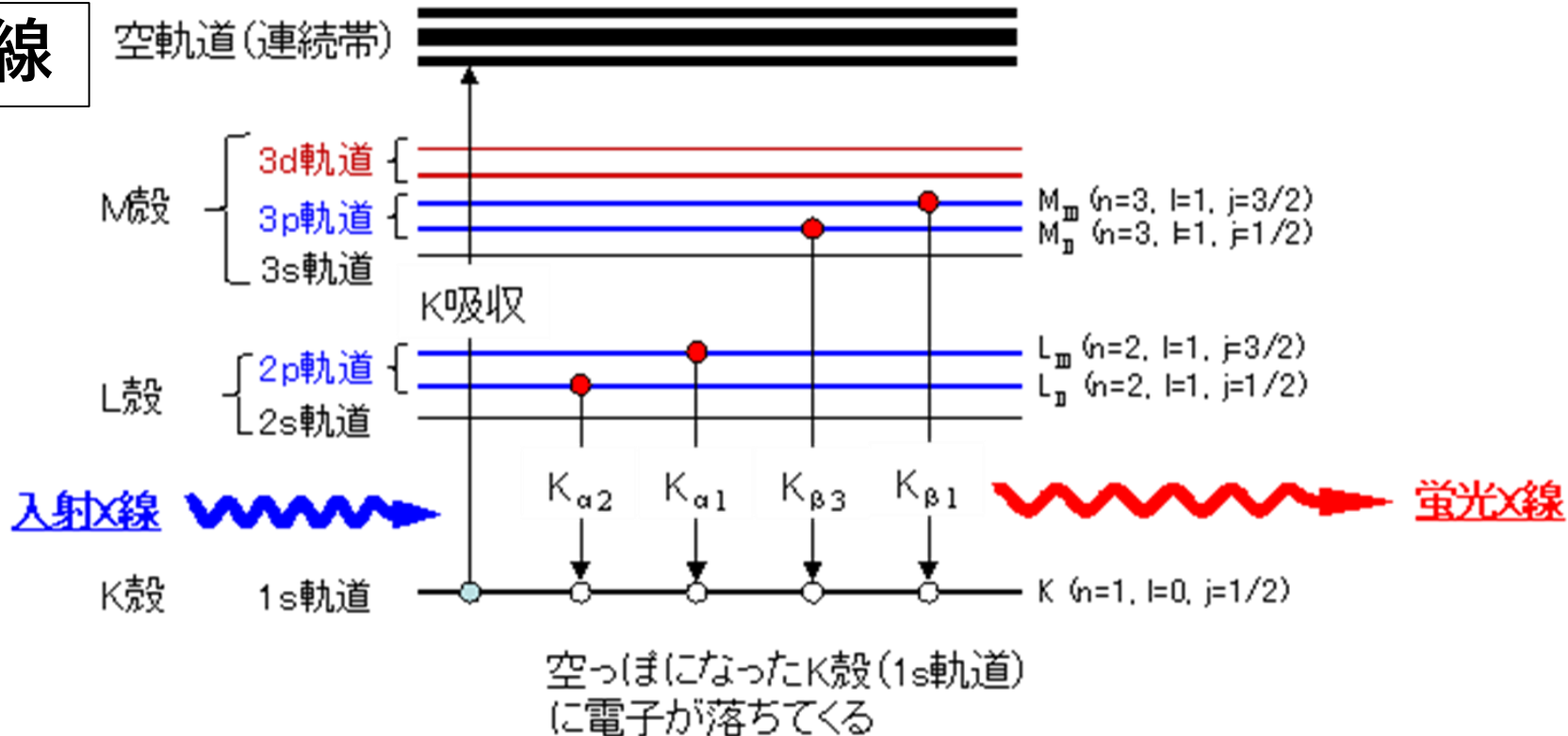
- ・透過法（一般的な方法、高精度の情報、試料の厚さ調整が必要）
- ・**蛍光法**（目的物質が希薄な試料、薄膜材料）
- ・電子収量法（希薄でなく、透過法の適用が難しい試料、表面敏感）

<本実験ではXANES領域を測定>

蛍光X線・・・元素に特有の一定以上のエネルギーをもつX線を照射することで、その物質を構成する原子の内殻の電子が励起されて生じた空孔に、外殻の電子が遷移する際に放出される特性X線のこと。



蛍光X線

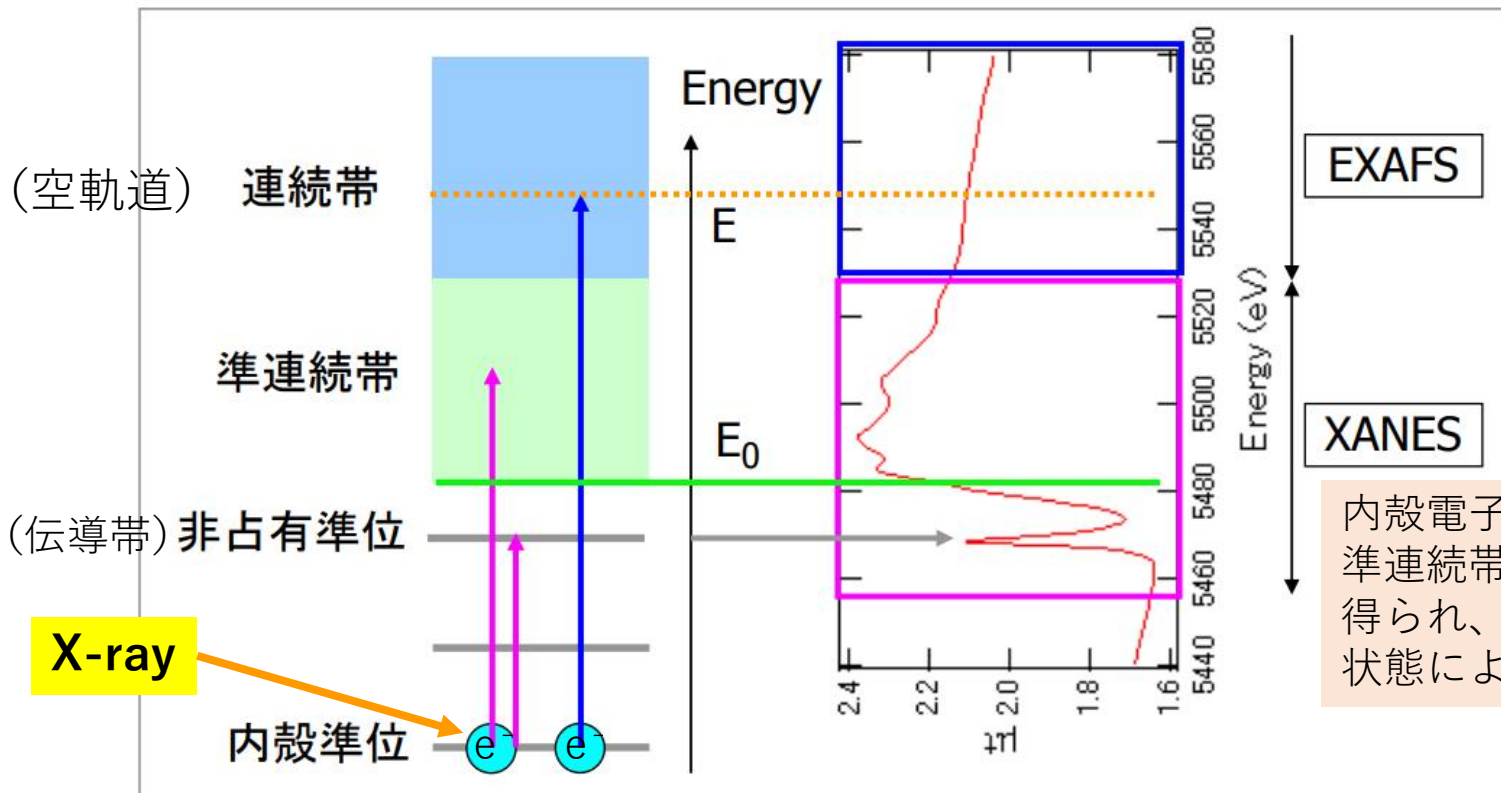


伝導帯	Conduction band
非占有軌道 (反結合状態)	Anti-bonding orbital Empty states
価電子帯	Valence band
占有軌道 (結合状態)	bonding orbital filled states

XANESの起源

■ 励起先

- 内殻電子の非占有準位および準連続準位への励起
- 励起前後のエネルギー差分のエネルギーをもつX線を吸収
→ 吸収スペクトルにピーク



内殻電子の非占有軌道および準連続帯への遷移に基づいて得られ、これは原子の結合状態によって大きく変化する

XAFS測定について

< XAFS 測定 >

- 目的の元素周りの環境を調べる手法
→ **元素選択制**を有する
- 蛍光法：**数10ppm オーダーの感度**
感度が高い！
- 定性分析（試料中の平均的な構造を反映）

< 深さ分析 >

- **蛍光法**：～ **数100nm**
- 電子収量法：～ 数nm
- オージェ電子収量法：表面のみ

< XANES から得られる情報 >

- 配位の対称性に敏感
(→肩の形成：結合の非対称性によるもの)
- 原子価数が多いほど、高エネルギー側へ吸収端がシフト



- 原子の化学状態（電子状態）
 - 配位の対称性
 - 混合物の場合、混合比

< EXAFS から得られる情報 >

- 目的原子の周りの局所構造
 - 原子間距離：～0.01Åの精度
 - 配位数：～±10%
 - 元素種：周期表で一段以上離れているものは区別
 - モデル構造の判定：一意的ではない
- 位置の揺らぎ
 - 熱振動
 - 非対称性

* 多くの場合、第一近接の原子についての情報のみ得られる

放射光 . . . ①フラックス

→ 光子の数。(ex 蛇口から出る水の量)
カウント数が多い。

②エネルギー

→ SPring-8 では、エネルギーを自由に選択できる
(ex 蛇口から出る水の速さ)

中性子回折 . . . 放射光と比較して、透過率が格段に大きい。

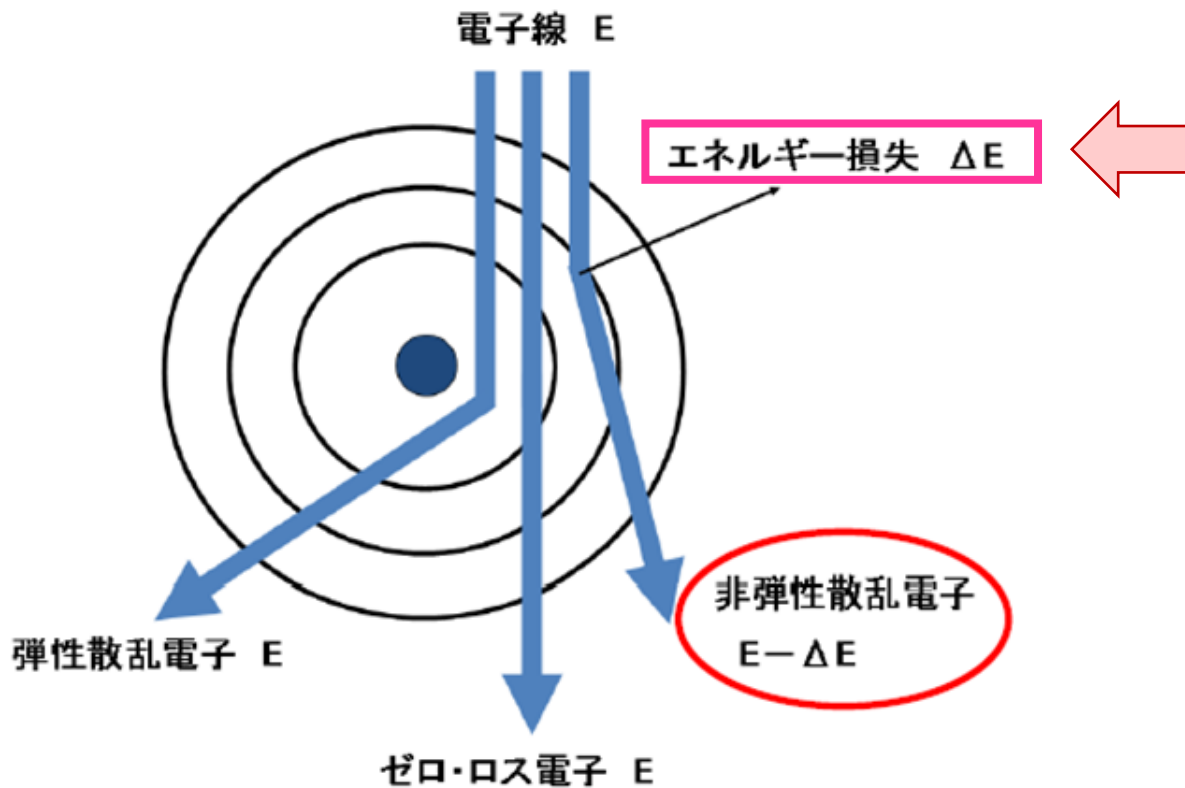
→ 試料を炉に入れたままの測定や、厚みのある試料の測定に
優位性がある。

ただし、フラックスは放射光よりかなり劣る。

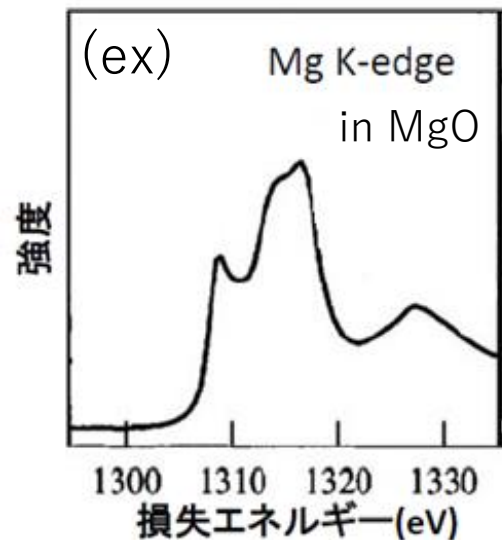
→ 同じ測定でも、放射光と比べて測定時間が長時間になる。
Intensity (縦軸) の値が小さく、log表示する必要がある。
カウント数がとても小さい。

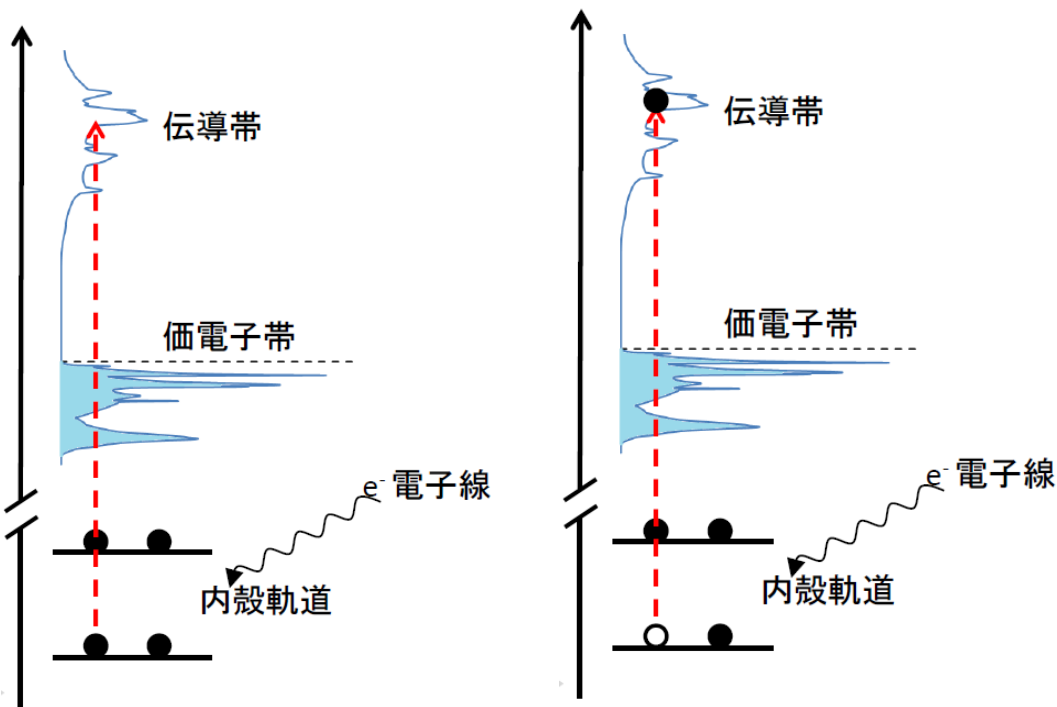
第一原理計算
および
多重散乱理論
について

電子線を試料に照射すると、入射電子は非弾性散乱によりエネルギーの一部を失う。
 この電子エネルギーの損失分に対する散乱強度を第一原理計算により求める



この散乱強度の
 スペクトルを
 第一原理計算により
 求める
 (横軸：エネルギー
 縦軸：散乱強度)





基底状態： E_i

励起状態： E_f
(core hole 状態)

試料へ電子線を入射
↓
内殻電子が励起され、伝導帯に遷移
↓
エネルギー保存則により、
電子線の損失エネルギーは
「基底状態」と「内殻電子が伝導帯に
遷移した状態」のエネルギー差である
 $\Delta E = E_f - E_i$

E_i ：基底状態のエネルギー

E_f ：内殻電子が伝導帯に遷移した状態のエネルギー

各エネルギーを計算

$$\Delta E = E_f - E_i$$

スペクトルの
ピーク位置求まる

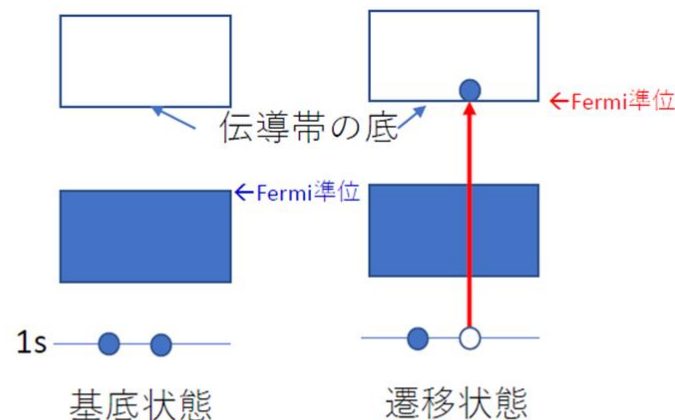
XANES計算

横軸：エネルギー

ピークの立ち上がり：内殻軌道からフェルミエネルギー（伝導帯の底）への励起エネルギー

「伝導帯の底」とは？

- ・基底状態であれば、Fermiエネルギーより上の一番低いバンドのエネルギーは伝導帯の底である。
- ・コア励起遷移状態であれば、DFT計算で電子が下の準位から上の準位に詰まっていくので、**コア電子が「伝導帯の底」にあることとし**、コア励起遷移状態のDFT計算で得られたFermiエネルギーは「伝導帯の底」である。



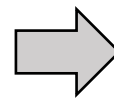
edge onset の絶対値 =

コア励起遷移状態の全エネルギー（全電子） - 基底状態の全エネルギー（全電子）

XANES計算スペクトル

エッジ：内殻軌道からフェルミエネルギーへの励起エネルギー

→ **横軸は定量的に出力されない**
(ピークの立ち上がり：0)



XANES計算スペクトルでは、横軸エネルギーのゼロ点が任意である。よって、形状を比較する際、横軸を手動でシフトする必要がある。

縦軸：散乱強度 I
 →スペクトルの形状に相当

フェルミの黄金律より
 散乱強度 I は

$$I \propto |\langle I | \mathbf{q} \cdot \mathbf{r} | F \rangle|^2$$

と書ける (遷移行列)

q : 電子線の運動量

R : 座標演算子

|i> : 始状態 → 内殻原子軌道に近似

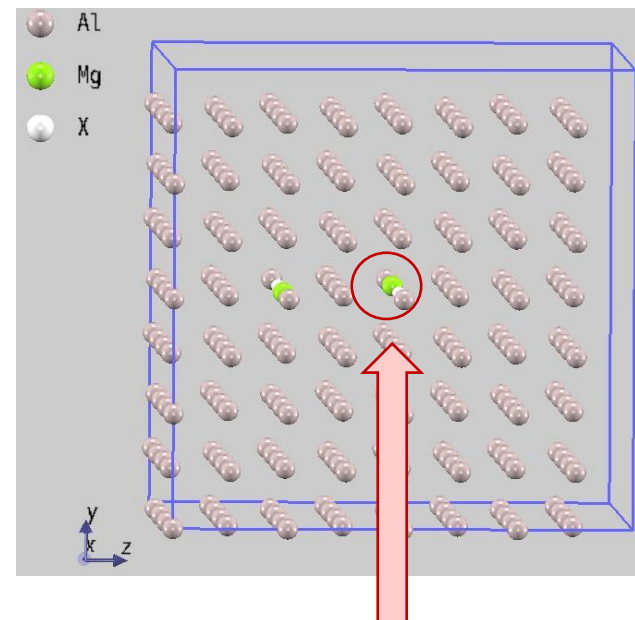
|f> : 終状態 → 伝導帯(励起状態)の
 波動関数



(詳細は割愛)

原子軌道間の遷移行列を計算

<計算モデル：スーパーセル>



注目原子のみ励起状態の
 擬ポテンシャルを割り当てる

XANESの形状：伝導体の電子構造を反映
 XANES：内殻軌道から伝導帯への電子遷移を反映

< XANES計算に必要な情報 >
 ・基底状態の波動関数
 ・励起状態の擬ポテンシャル

Franck-Condonの原理により

吸収 スペクトルの計算には基底状態の安定構造を用いる；

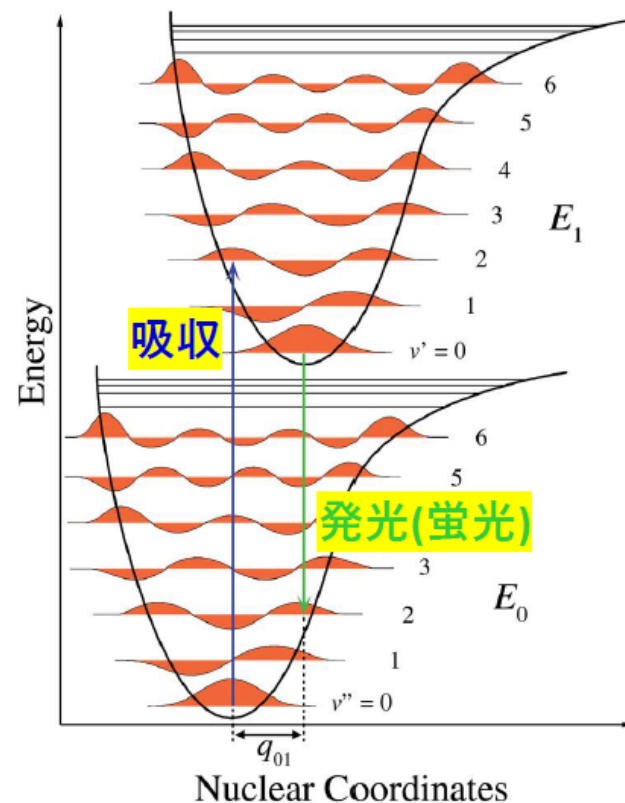
発光（蛍光） スペクトルの計算には励起状態の安定構造を用いる。

✓ スペクトルの強度

$$I \propto |\langle I | \mathbf{q} \cdot \mathbf{r} | F \rangle|^2$$

✓ スペクトルのピーク位置

$$\Delta E = E_f - E_i$$



XANES計算結果と測定結果が合わない理由

計算結果と測定結果は、完全には一致しない

< 計算結果 >

- 差分スペクトルの基準

MgはMg固溶状態、SiはSi-Vaを基準にしているが、材料中では、100% Mgが固溶していたり、Si-Vaを形成しているわけではない。あくまで仮定である。

- モデル計算

計算は、材料中に100%、そのモデル (ex Mg L10, Si pyramid) が形成した時の結果。実際は、クラスタを形成しているMg, Si や、全くクラスタに関与していないMg, Si、Vaと結合したままのMg, Si など様々な構造が混じっている。XANES計算によってクラスタ形成過程を定性的に評価できるが、計算と測定結果が完全に一致することはあり得ない。

<第一原理バンド計算とは>

原子番号以外の経験的なパラメータを用いずに、物理学の第一原理だけに基づいて、物質の性質を電子・原子レベルで理解するための計算方法

(物理学の第一原理・・・古典力学、電磁気学、統計力学、量子力学)

* 1 Hartree = 27.2116eV

第一原理計算には、

①ハートリー・フォック法

②密度汎関数理論

という2種のアプローチがある。これらは簡単に言うと、それぞれの方法での実際上の解くべき方程式が異なる。

密度汎関数理論では、コーン・シャム (Kohn-Sham) 方程式を解く。

(波動関数を密度にも適用し、その密度から全エネルギーを求める際に、軌道についても考慮した理論。)

→ 最も精度の良い計算手法は、

密度汎関数理論の範囲内で、有効ポテンシャルに対する近似なしで、内殻電子まで含めた全電子の状態を計算する方法である。

→ しかし、全電子計算は計算量が多く、対称性の低い複雑な物質への適用は困難を極める。

→ そこで、できるだけ精度を落とさずに、より効率的に物質の性質を予測できる手法がある。これが、**擬ポテンシャル法**である。

< 密度汎関数法とは >

量子力学の基礎方程式はシュレディンガー方程式。

しかし、N電子系のシュレディンガー方程式は空間変数3N次元の関数を決定する方程式であり、多電子系の第一原理計算をシュレディンガー方程式をそのまま解くことは不可能。



量子力学的な計算で最も重要なのは、系の基底状態（エネルギー最安定状態）を知ること。



物質の基底状態の性質だけを知るための、量子力学の定式化が成功
(1960年代に W. Kohnらが証明)



これは、「空間変数3次元の関数である電子密度だけを用いて多電子系の基底状態を厳密に計算することを可能とする」という理論。



これを密度汎関数理論 (DFT = Density Functional Theory) という。

解く方程式は Kohn - Sham 方程式 . . . ①

* すべての物理量は一電子密度の汎関数として与えられる。

$$v_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad \cdot \cdot \cdot \textcircled{1}$$

<スーパーセルとは>

構造単位のこと。

XANES計算では内殻空孔を導入する必要がある。内殻空孔とは内殻電子が伝導体に遷移した際に内殻に生じるホール (空孔) のことである。

結晶基本単位胞 (unit cell) からなる小さなスーパーセルに内殻空孔を導入して計算した場合、内殻空孔を導入した原子間の相互作用が大きくなる。XANESの理論計算を行うためには、その相互作用が小さくなるような、大きなスーパーセルを用いる必要がある。

<擬ポテンシャルとは>

密度汎関数理論の範囲内では、内殻電子まで含めた全電子の状態を計算する方法が最も精度の良い計算手法である。

しかし、全電子計算は計算量が多く、対称性の低い複雑な物質への適用は困難。そこで、できるだけ精度を落とさずに、より効率的に物質の性質を予測できる手法が擬ポテンシャル法である。

< 擬ポテンシャルとは >

密度汎関数理論の範囲内では、内殻電子まで含めた全電子の状態を計算する方法が最も精度の良い計算手法である。

しかし、全電子計算は計算量が多く、対称性の低い複雑な物質への適用は困難。そこで、できるだけ精度を落とさずに、より効率的に物質の性質を予測できる手法が擬ポテンシャル法である。

擬ポテンシャルの利点

- ・ 価電子の状態に関する限り、精度はフルポテンシャルの全電子計算に匹敵する。
 - ・ 内殻電子を取り扱わないので、計算が比較的軽い。
- など

擬ポテンシャルの種類

- ・ 経験的擬ポテンシャル
- ・ 第一原理擬ポテンシャル
 - ノルム保存型擬ポテンシャル
 - ウルトラソフト擬ポテンシャル
- ・ PAW (Projector Augmented Wave) 法
ウルトラソフト擬ポテンシャルと全電子計算の一種である (F)LAPW法を融合させた方法。
内殻電子の情報を含む擬ポテンシャル。

< SCF計算とは >

自己無頓着計算 (Self-Consistent Field : SCF) のことである。

具体的には、

- ① 電子密度 (i) を与える
- ② Kohn-Sham ポテンシャルを求める
(Kohn-Sham ポテンシャル → Kohn-Sham 方程式を解くために電子密度を求める
必要があり、その電子密度を決めるポテンシャルのこと)
- ③ Kohn-Sham 方程式から一電子波動関数 Φ_i を求める
- ④ Φ_i の二乗から電子密度 (i+1) を求める
- ⑤ 電子密度 (i) と電子密度 (i+1) との一致具合を判断する。
一致ならば終了で、不一致ならば改良した電子密度を用いて①からやり直す。

というような反復計算を行う。i は反復の回数を示す。

< EELSの計算手順 >

- (1) 系の構造最適化を行う。
- (2) 注目原子のコア・ホール擬ポテンシャルおよび内殻軌道ファイルを作成する。
- (3) 最適化済の結晶構造のスーパーセルの中に、注目原子のみにコア・ホール擬ポテンシャルを割り当てる。ほかの原子に対して、通常の擬ポテンシャルを使用する。これでSCF計算を行い、後処理としてEELSを計算する。

< EELSとは >

Electron Energy-Loss Spectroscopy (電子エネルギー損失分光法)

→高エネルギーの電子線を試料に入射し、試料との非弾性散乱による電子のエネルギー損失を測定する分析手法

< 非弾性散乱電子とは >

入射電子が試料を構成する原子に衝突するとき、結晶中の電子や結晶格子と相互作用してそのエネルギーを一部失って(速度が遅くなる)散乱される電子のこと。

EELSとは、この電子のエネルギーを分光して、微小領域から元素の定性定量分析や電子状態を解析する手法のことである。

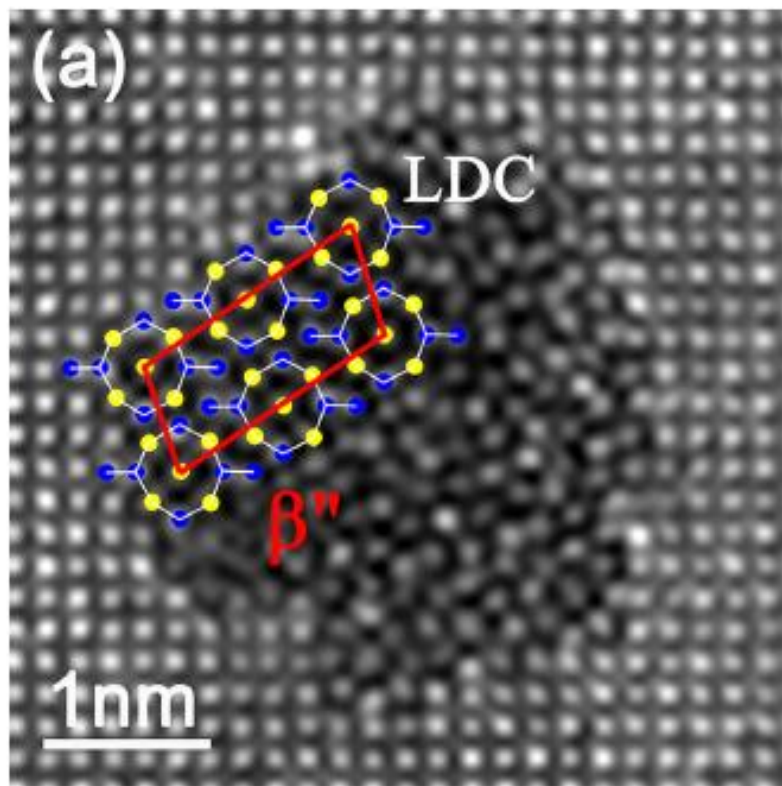
分析対象となる非弾性散乱は、内殻電子励起（(通称コア励起 (50~2000eV))、価電子の励起によるバンド間遷移 (0~10eV)、自由電子の集団振動によるプラズモン励起 (10~50eV)である。

参考

Table 3. The diffusion coefficient of Mg, Si atoms in Al matrix at 170°C, 180°C and 200°C.

	$D_0 \times 10^{-5}$ (m ² /s)	Q(kJ/mol)	$D_{170} \times 10^{-19}$ (m ² /s)	$D_{180} \times 10^{-19}$ (m ² /s)	$D_{200} \times 10^{-19}$ (m ² /s)
Mg	1.49	120.5	3.79	7.34	25.4
Si	1.38	117.6	7.45	14.21	47.80

- [37] Du Y, Chang YA, Huang B, et al. Diffusion coefficients of some solutes in fcc and liquid Al: critical evaluation and correlation. Mater Sci Eng A. 2003;363(1-2): 140–151.



Mg	Si
●	●

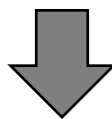
過去に提案された β'' 相の構造

- Mg_5Si_6
- $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$
- $\text{Mg}_4\text{Al}_3\text{Si}_4$

P. H. Ninive et al.,
Acta Materialia, 69 (2014) 126-134.

Fig.2 HAADF-STEM images of the cross-sections of β'' precipitates after 453K for 1.8ks in the Al-0.7Si-1.1Mg (mass%) alloys. The β'' unit cell is marked by red lines, the low density cylinder (LDC) in β'' is marked by white lines.

Y. Weng et al., Progress in Natural Science: Materials International 28 (2018) 363-370



サイズが極めて微細なナノクラスターの解析は困難

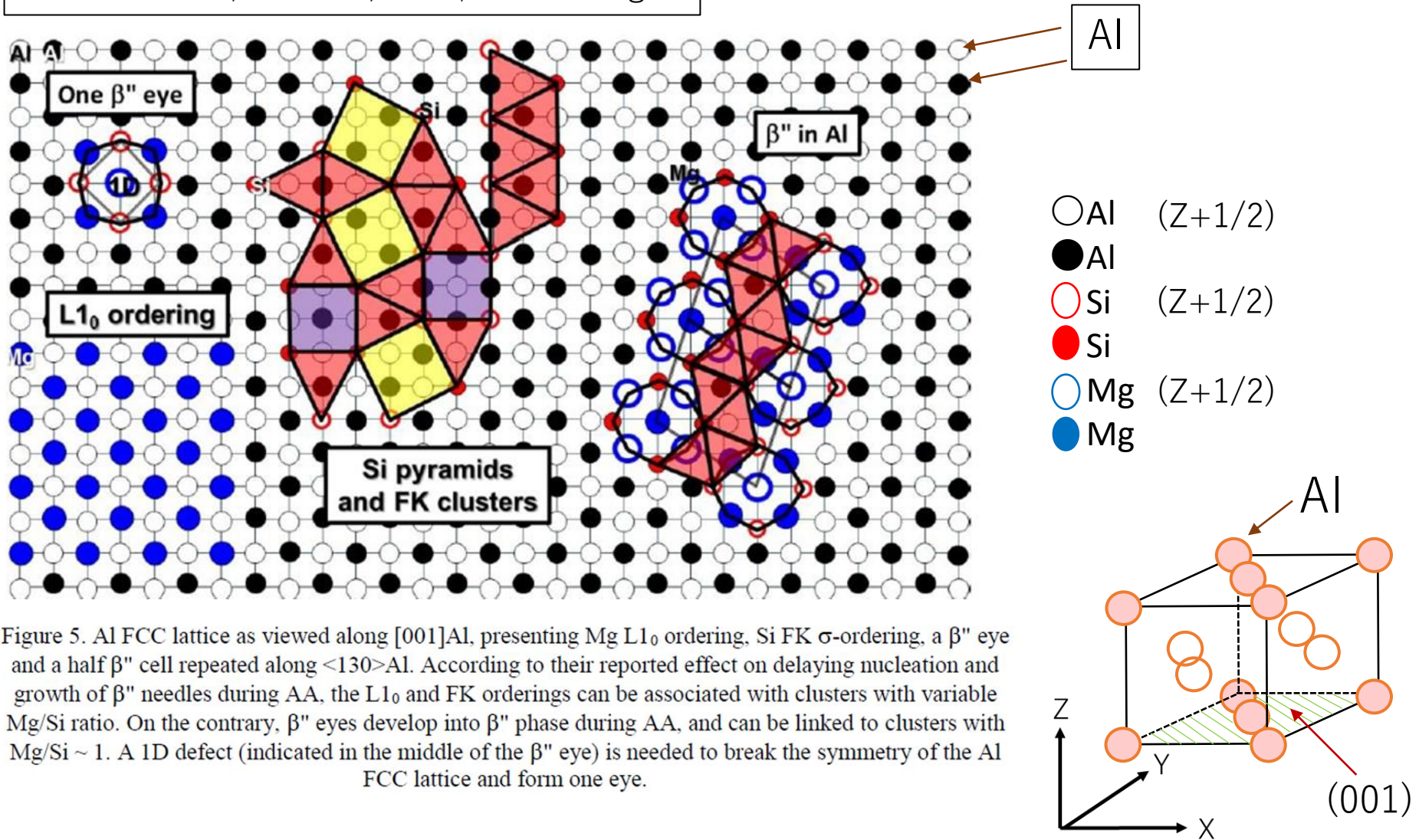


Figure 5. Al FCC lattice as viewed along $[001]_{Al}$, presenting Mg $L1_0$ ordering, Si FK σ -ordering, a β'' eye and a half β'' cell repeated along $\langle 130 \rangle_{Al}$. According to their reported effect on delaying nucleation and growth of β'' needles during AA, the $L1_0$ and FK orderings can be associated with clusters with variable Mg/Si ratio. On the contrary, β'' eyes develop into β'' phase during AA, and can be linked to clusters with Mg/Si ~ 1 . A 1D defect (indicated in the middle of the β'' eye) is needed to break the symmetry of the Al FCC lattice and form one eye.

363 K , 86.4 ks 時効

→ β'' eye 構造の形成

* eye クラスタ : β'' 相の基本格子

室温 , 1~3month 時効

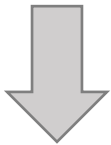
→ Mg原子から構成される $L1_0$

→ Si原子から構成される Si pyramid

4. 自然時効および353K時効を施したAl-Mg-Si合金における二段時効時のクラスタ解析

背景

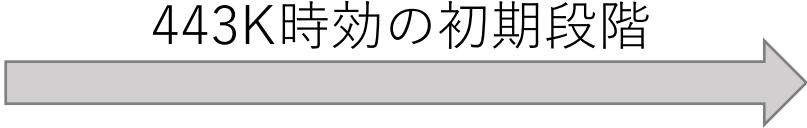
クラスタ1とクラスタ2の形成過程を調査



それぞれのクラスタが後の443K時効に及ぼす直接的な影響は未解明

過去の3次元アトムプローブ測定の結果

NA中に形成されたクラスタ1



Mg, Si原子の挙動の詳細は未解明

クラスタの溶解とβ''相の核形成

M.Y. Song et al., Materials Science & Engineering A 815 (2021) 141301