

X線吸収分光法による LPSO 型マグネシウム合金中溶質原子の

局所構造変化の追跡

西堀 麻衣子^{1,2}、板本 航輝²、二宮 翔¹

¹ 東北大学国際放射光イノベーション・スマート研究センター、² 九州大学大学院総合理工学府

長周期積層型マグネシウム (LPSO-Mg) 合金は、遷移金属元素 (TM) と希土類元素 (RE) を含み、原子配列の構造変調 (積層欠陥) と濃度変調 (溶質原子濃化層) が長周期に同期した構造を持つ。溶質原子濃化層は TM_6RE_8 組成をもつ L_{12} クラスタから構成されており、このクラスタが面内・面外方向で規則配列することが報告されている[1]。LPSO 構造を形成する L_{12} クラスタは、TM と RE で構成されるとともに構造緩和と原子の侵入が生じることから、溶質原子間の相互作用が LPSO 構造形成における重要な因子であると考えられる。そこで本研究では、 $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Gd}_2$ 合金にする XAFS スペクトル測定とスペクトルシミュレーションにより、LPSO 構造形成過程における Zn と Gd の相互作用を検討した。

溶体化処理した $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Gd}_2$ 合金を 673 K で最大 10 時間熱処理し、厚さ 300 μm に成形して XAS 測定に用いた。XAFS スペクトルは、SAGA-LS BL11 において透過法で測定した。構造最適化計算は密度汎関数理論に基づく Quantum Espresso[2] を、X 線吸収スペクトルシミュレーションは全多重散乱法に基づく FEFF[3] を用いて行った。

XAFS 測定の結果、673 K で熱処理した $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Gd}_2$ 合金の Zn-K XAFS スペクトル形状は熱処理時間に依存して変化しており、ホワイトライン強度の減少やピークの分裂をとまなうことを確認した。LPSO 構造形成と関わる種々のモデル構造に対してスペクトルシミュレーションを実施し測定スペクトルと比較すると、熱処理 3 時間後のスペクトルは L_{12} クラスタおよび LPSO 構造モデルと良く一致し、熱処理前のスペクトルは Mg_3Gd 中に Zn が固溶したモデルと類似することがわかった。このことから、673 K での熱処理開始後に Mg_3Gd が分解し、加熱後 1 時間で L_{12} クラスタが形成され、その後 3-10 時間かけて規則配列したことが示唆された。

Zn および Gd の l-projected Density of States (LDOS) を求めた結果、Zn 近傍に存在する Gd 原子の増加にともない Gd-f 軌道のエネルギー準位で Zn-p 軌道の LDOS が増加することがわかった。したがって、Zn 近傍に Gd が存在することで Zn-p 軌道と Gd-f 軌道の共有結合的相互作用が強くなることが示唆された。さらに、Zn-p LDOS は L_{12} クラスタが構造緩和することでエネルギー利得をとまなう変化を生じたことから、Zn-p 軌道と Gd-f 軌道との相互作用が、 L_{12} クラスタの構造緩和の駆動力として働くことが示唆された。

$\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Gd}_2$ 合金は、熊本大学先進マグネシウム国際研究センター山崎倫昭教授にご提供いただいた。本研究は JSPS 科研費 19H05130 の助成を受けて実施した。

[1] 阿部英司, まてりあ, 54, 2 (2015), 50.

[2] P. Giannozzi, et al., J. Phys. Condens. Matter., 2009, 21, 395502.

[3] J. J. Rehr, et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 2010, 12, 5503.

X線吸収分光法によるLPSO型マグネシウム合金中 溶質原子の局所構造変化の追跡

西堀 麻衣子

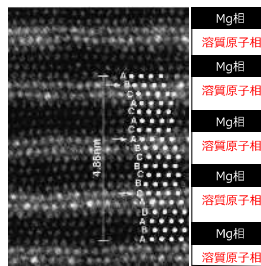
東北大学 国際放射光イノベーション・スマート研究センター



LPSO (Long Period Stacking Ordered structure) 型Mg合金

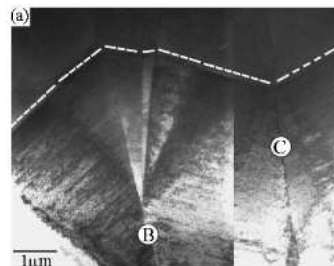
- 溶質原子の濃度変調と構造変調(積層欠陥の周期)が同期
- 高強度、難燃性、耐腐食性
- キンク帯強化により著しい高強度化

LPSO構造のTEM像



E. Abe, *Materia Japan*, **54**, 2 (2015), 50.

圧縮変形により導入されたキンクの様子



K. Hagihara, *Materia Japan*, **54**, 2 (2015), 60.

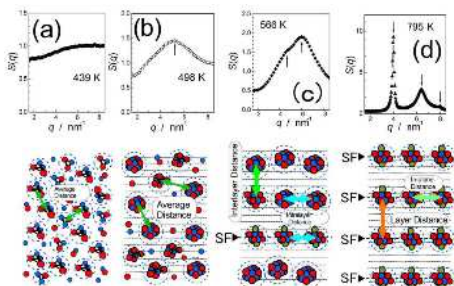
①LPSO構造形成過程、②キンク変形機構、③キンク強化機構の理解が必要

LPSO構造形成過程のその場観察：放射光X線散乱

2

Mg₈₅Zn₁₅Y₀合金

H. Okuda, et al., *Sci. Rep.*, **5** (2015), 14186.



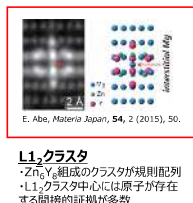
Mg₈₅Zn₁₅Y₀合金で提案されているLPSO構造形成機構
スピノーダル分解→クラスタ形成→長周期積層欠陥の導入→L₁2クラスタへの転移
→L₁2クラスタの規則的な長周期配列

LPSO構造形成過程：疑問・課題

3

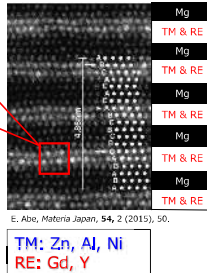
LPSO構造のTEM像

E. Abe, *Materia Japan*, **54**, 2 (2015), 50.

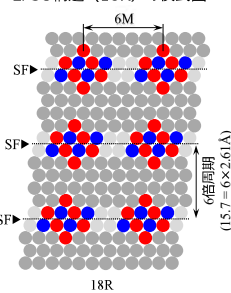


L₁2クラスタ

Zn₁₅Y₀組成のクラスタが規則配列
・L₁2クラスタ中心には原子が存在
する間接的証拠が多数



LPSO構造 (18R) の模式図



疑問・課題

1) 遷移金属と希土類元素の相互作用

(なぜ希土類元素が必要なのか？希土類元素の何がクラスタ形成に寄与するのか？)

2) クラスタ同士の相互作用はどうなっているのか？

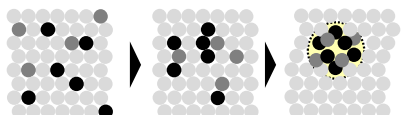
(クラスタの規則配列は何に支配されるのか？)

金属材料に対するX線吸収分光法の利点

4

電子顕微鏡法：

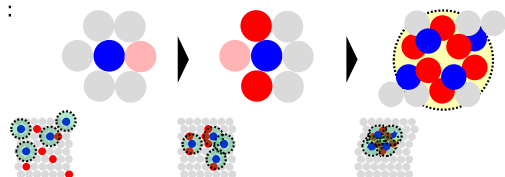
- 構造
- 形態
- 組織



金属中の微量合金原子の経時変化を追跡することはできるが、
高い技術と運が必要

X線吸収分光法：

- 元素選択性
- 局所構造
- 電子状態

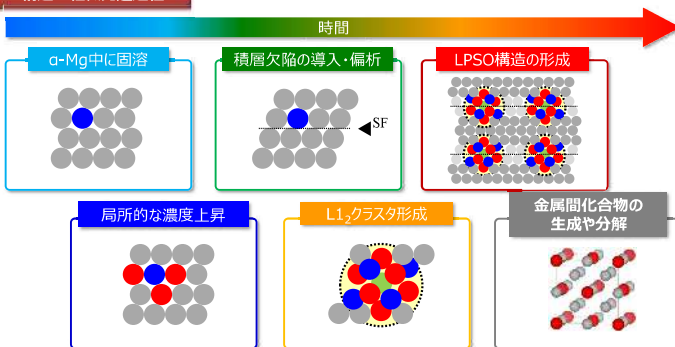


合金原子に着目したクラスタ形成過程を捉えることが可能

LPSO-Mg合金の形成素過程

5

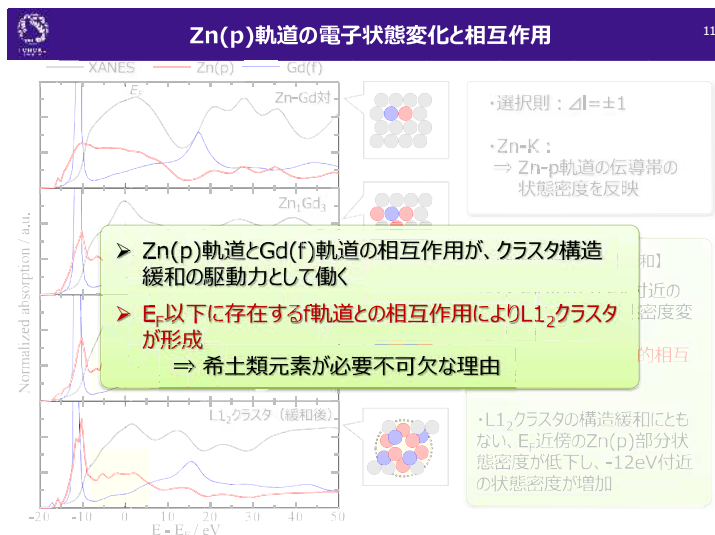
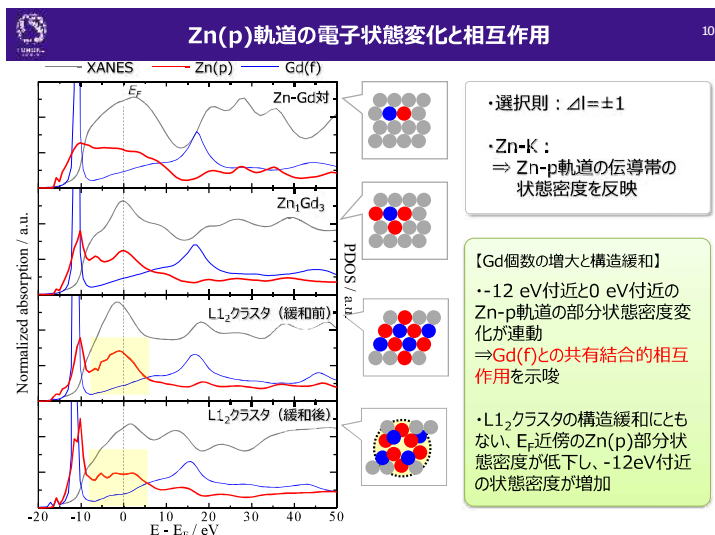
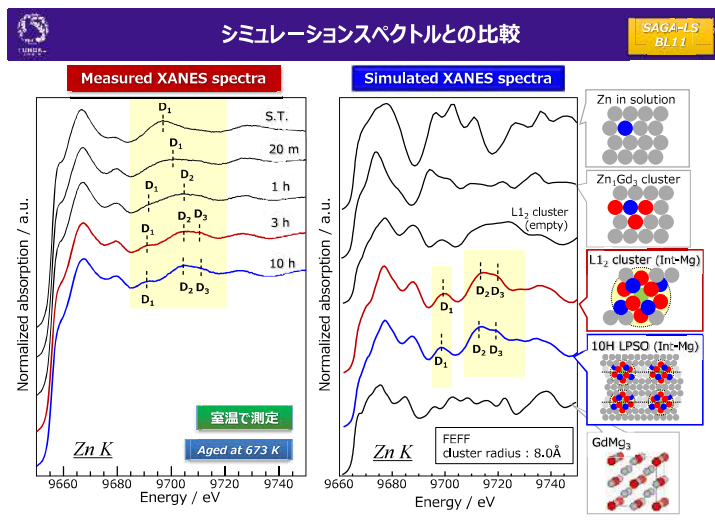
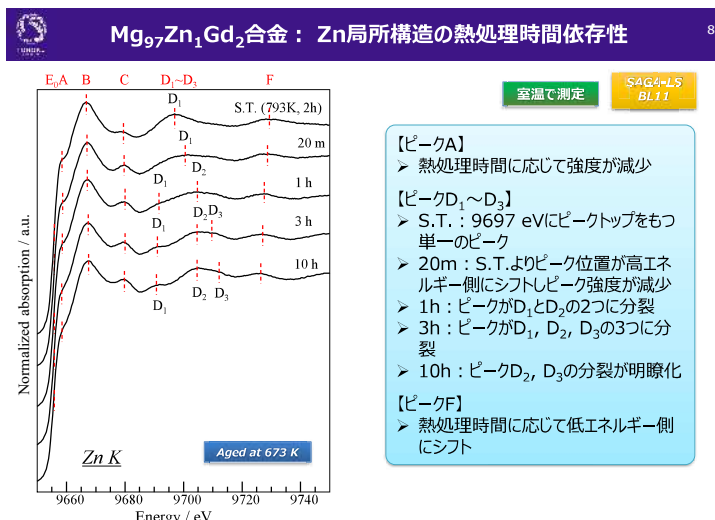
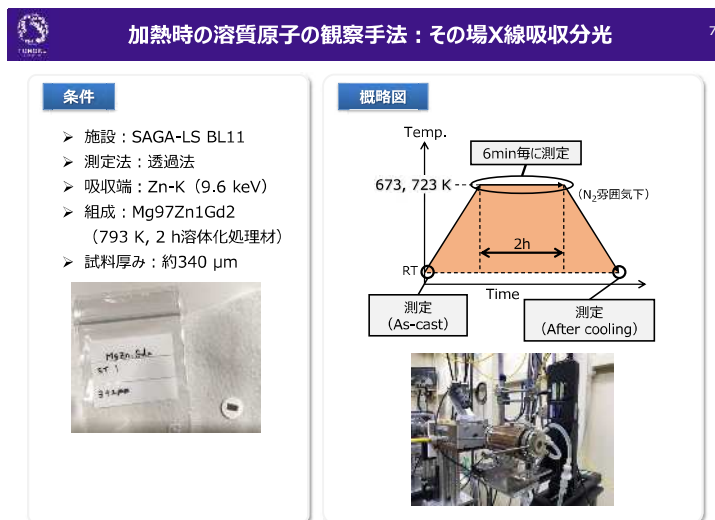
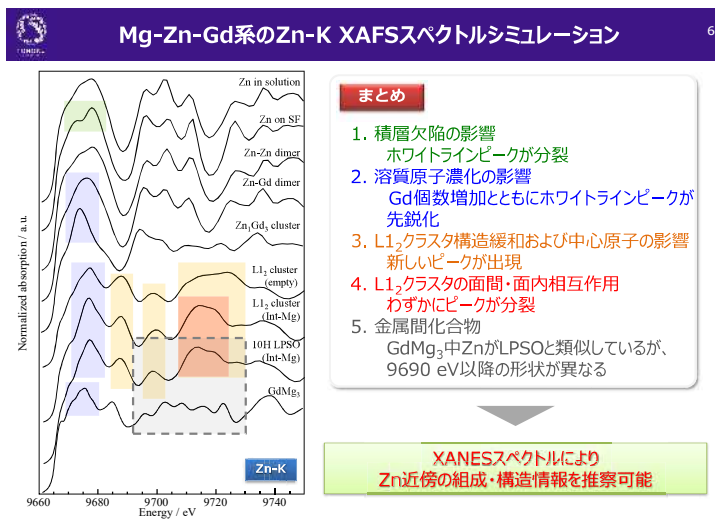
構造・組織発達過程

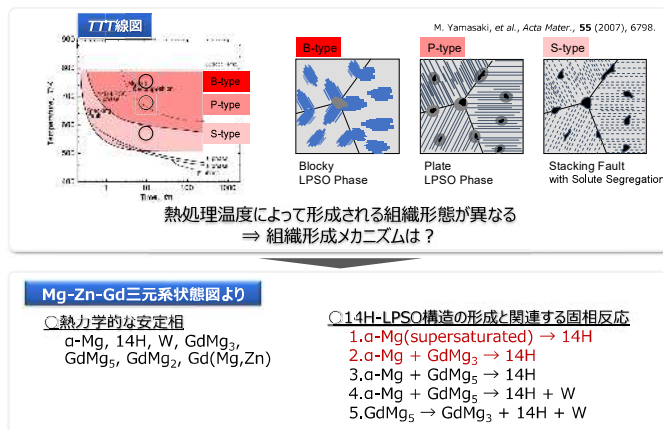
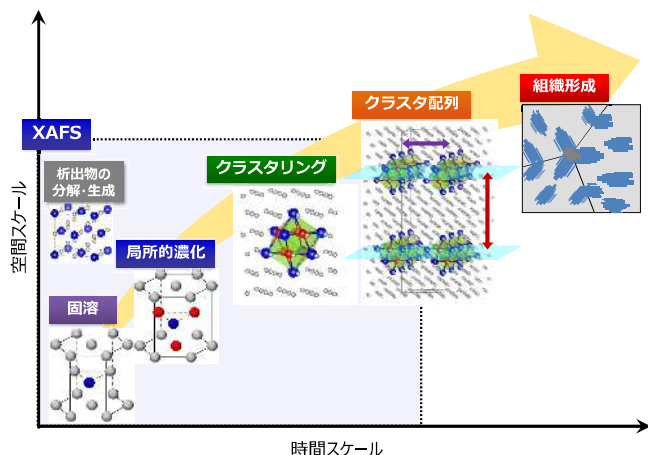


これらの素過程によるスペクトル形状がどのような影響を受けるか検討

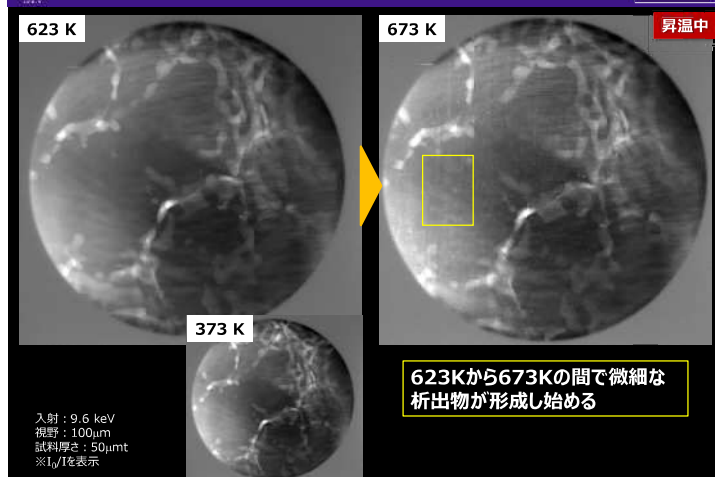
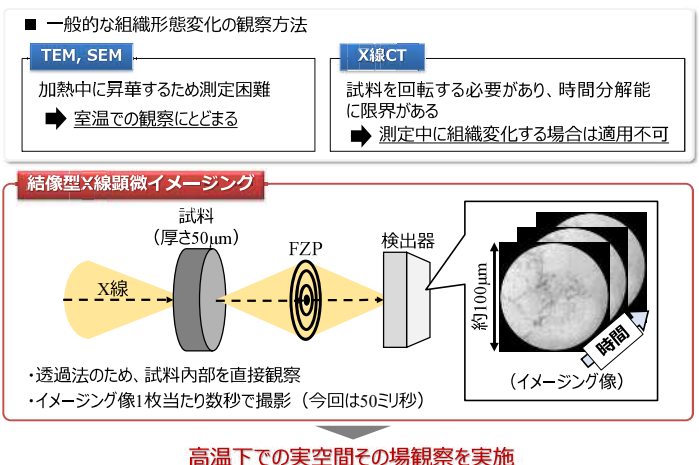
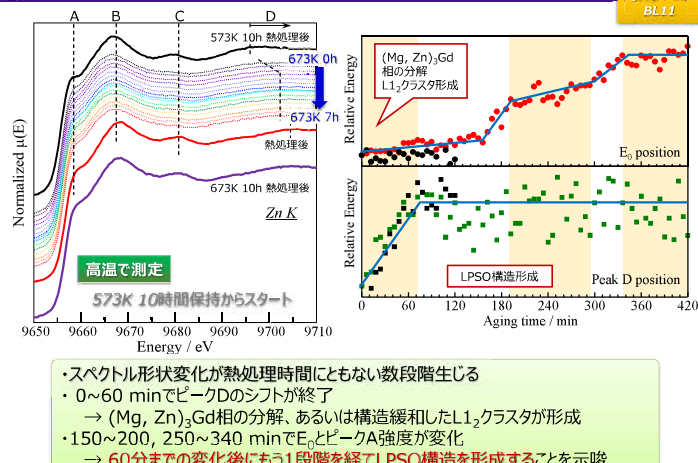
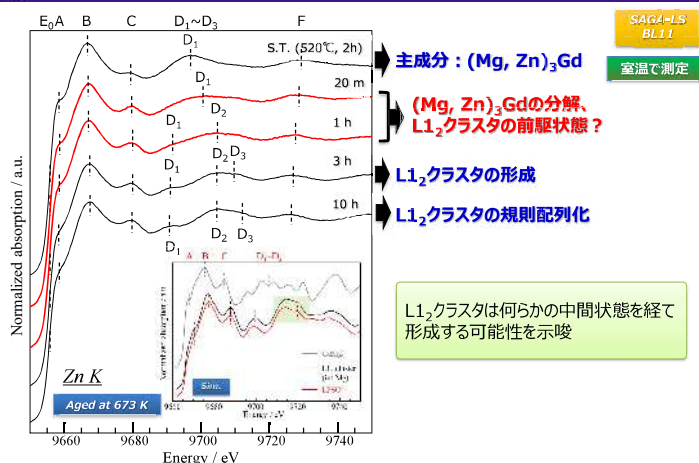
スペクトルシミュレーション方法

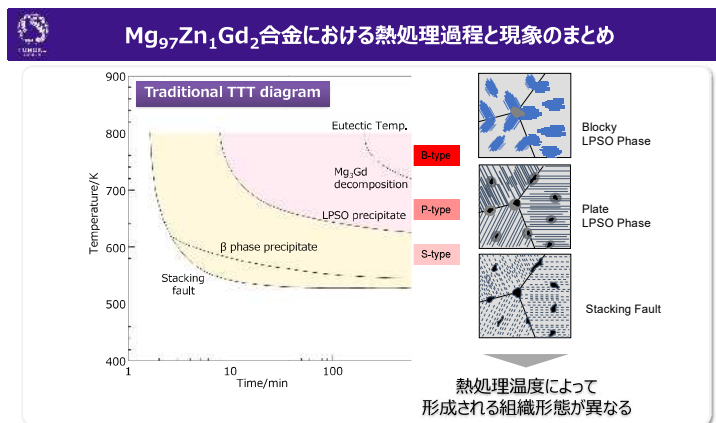
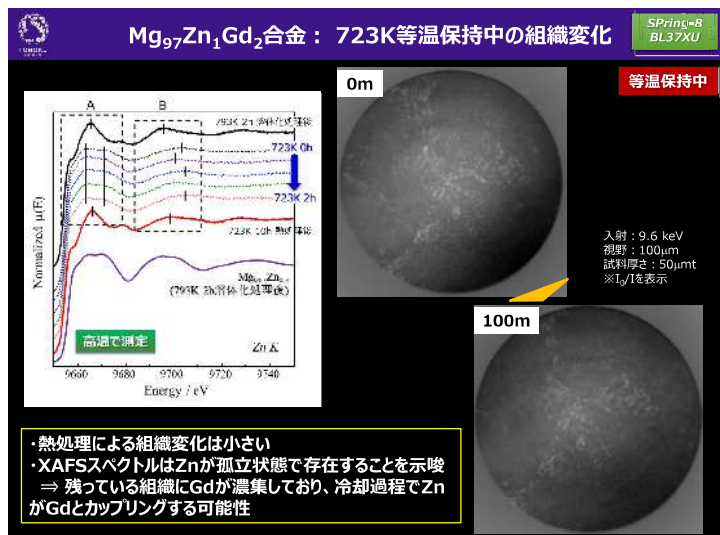
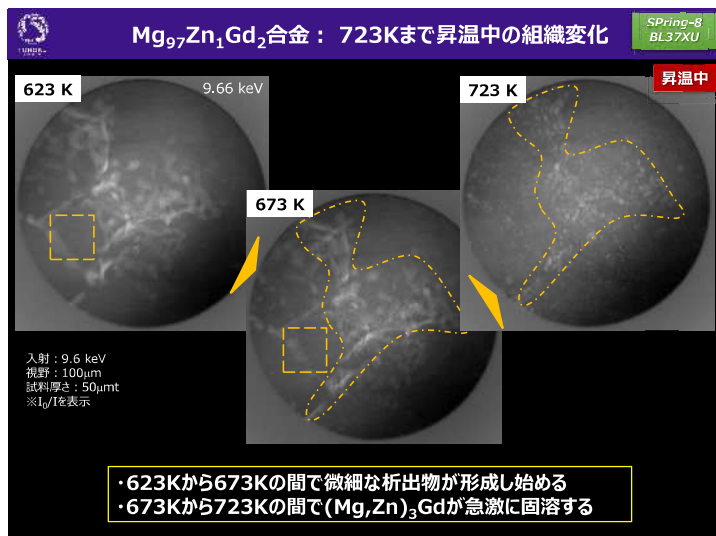
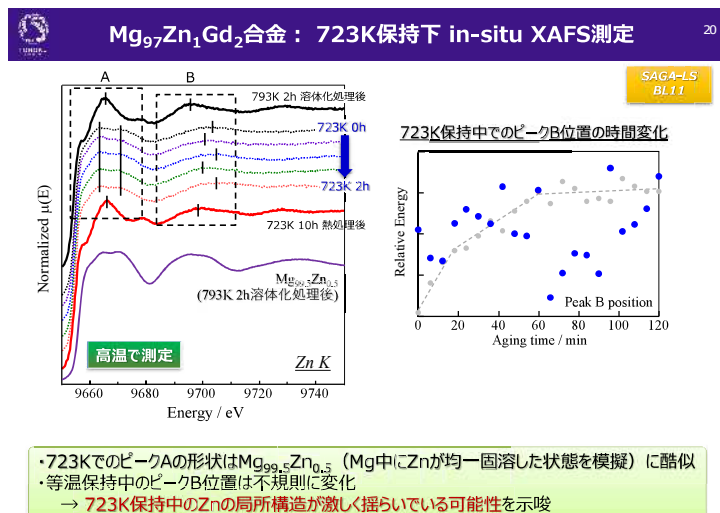
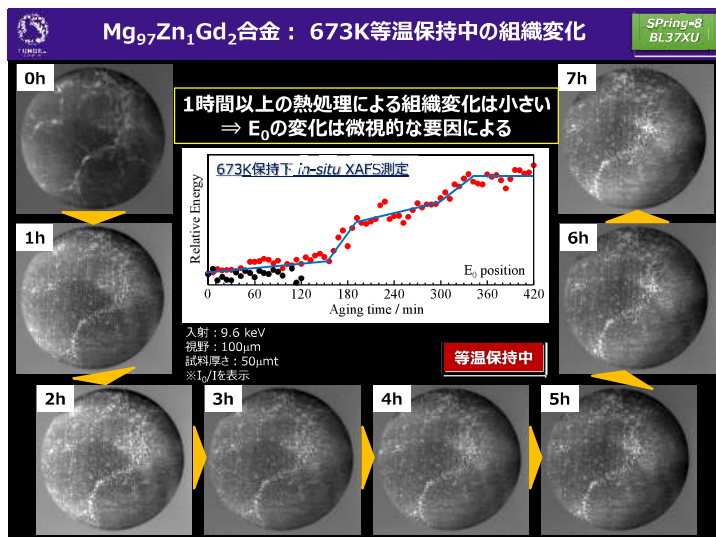
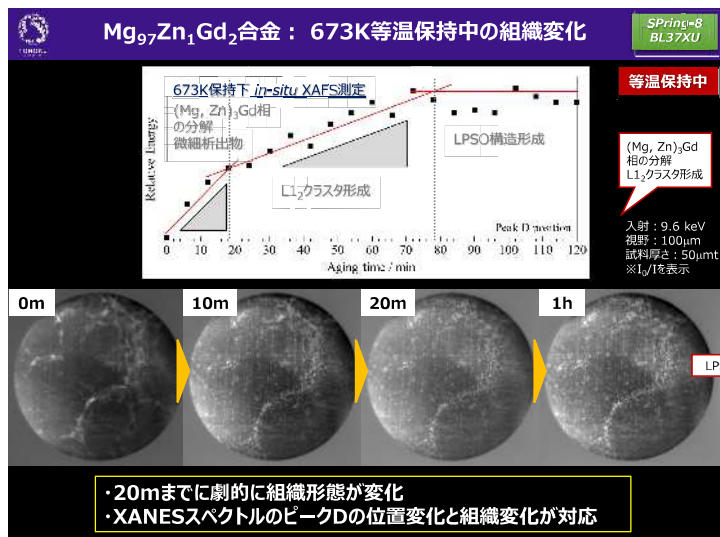
構造最適化：Quantum Espresso, スペクトルシミュレーション：FEFF9



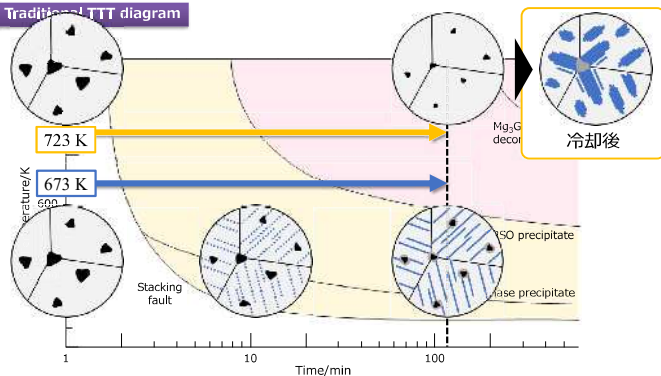


熱処理温度・時間ともなう複雑で不均一な組織変化を追跡





Traditional TTT diagram



- ・β phaseは昇温中にただちに析出
- ・Mg₃Gdの分解がLPSO相の形成に先んじる
- ・723K以上ではZnが固溶しており、保持中にLPSO相は形成されない

- XANESスペクトルシミュレーションからZn近傍の組成・構造情報を推察できることがわかった
- Mg₉₇Zn₁Gd₂合金に対して測定したXANESスペクトルにより、(Mg,Zn)₂Gd~L₁₂クラスター規則配列化までを捉えることができた
- Zn(p)とGd(f)は共有結合的相互作用をしており、L₁₂クラスターが構造緩和する駆動力となることがわかった
- Mg₉₇Zn₁Gd₂合金に対するその場XAFS測定により、673K到達後60分までの間にL₁₂クラスターが形成すること、L₁₂クラスター形成後にもう1段階を経てLPSO構造を形成することが示唆された
- 結像型X線顕微イメージングによる高温保持中の組織形態変化のその場観察から、623Kから673Kの間で微細な析出物を形成、673K到達後20mまでに劇的な組織形態変化が生じることがわかった
- Mg₉₇Zn₁Gd₂合金に対して測定したXANESスペクトルにより、(Mg,Zn)₂Gd~L₁₂クラスター規則配列化までを捉えることができた

Mg₉₇Zn₁Gd₂合金は、熊本大学先進マグネシウム国際研究センター山崎倫昭教授にご提供いただきました。結像型顕微分光イメージングは、高輝度光科学研究センターの新田清文研究員、関澤 央輝研究員にご支援いただきました。放射光実験はSPring-8 BL37XU（課題番号：2020A1405）およびSAGA-LS BL11（課題番号：2006090F）で実施しました。本研究はJSPS科研費19H05130の助成を受けて実施しました。