

# 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<sup>1,2</sup>、板本 航輝<sup>2</sup>、二宮 翔<sup>1</sup>

<sup>1</sup>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、<sup>2</sup>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  $\text{TM}_6\text{RE}_8$ 組成をもつ  $\text{L1}_2$ 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  $\text{L1}_2$ 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、 $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Gd}_2$ 合金に対する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  $\mu\text{m}$ 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も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 $\text{L1}_2$ 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 $\text{Mg}_3\text{Gd}$ 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 $\text{Mg}_3\text{Gd}$ が分解し、加熱後1時間で $\text{L1}_2$ 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 $\text{L1}_2$ クラスタが構造緩和することでエネルギー利得をとも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、 $\text{L1}_2$ 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

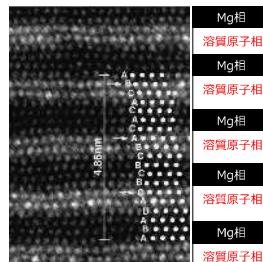
西堀 麻衣子

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



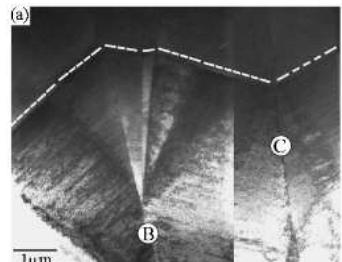
LPSO (Long Period Stacking Ordered structure) 型Mg合金  
・溶質原子の濃度変調と構造変調(積層欠陥の周期)が同期  
・高強度、難燃性、耐腐食性  
・ギンガム強化により著しい高強度化

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ギンガムの様子

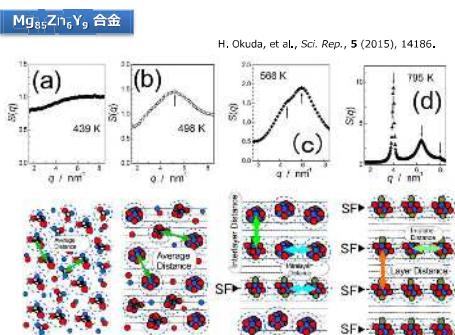


K. Hagiwara, Materia Japan, 54, 2 (2015), 60.

①LPSO構造形成過程、②ギンガム変形機構、③ギンガム強化機構の理解が必要



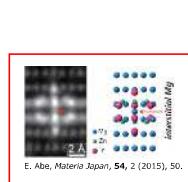
## LPSO構造形成過程のその場観察：放射光X線散乱



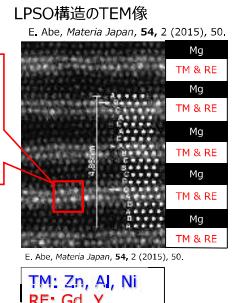
**Mg<sub>85</sub>Zn<sub>6</sub>Y<sub>9</sub>合金で提案されているLPSO構造形成機構**  
スピーダル分解→クラスタ形成→長周期積層欠陥の導入→L1<sub>2</sub>クラスタへの転移  
→L1<sub>2</sub>クラスタの規則的な長周期配列



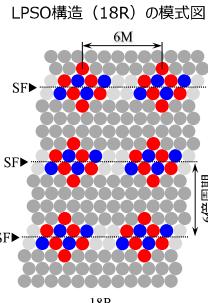
## LPSO構造形成過程：疑問・課題



**L1<sub>2</sub>クラスタ**  
・Zn<sub>6</sub>Y組成のクラスタが規則配列  
・L1<sub>2</sub>クラスタ中心には原子が存在する間接的證拠が多数



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



(1.57 = 6 × 2.61 Å)

### 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？

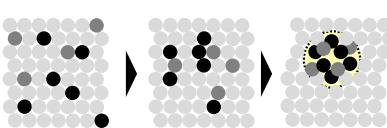
(クラスタの規則配列は何に支配されるか？)



## 金属材料に対するX線吸収分光法の利点

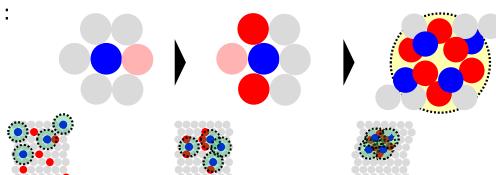


電子顕微鏡法：  
○構造  
○形態  
○組織



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、  
高い技術と連がりが必要

X線吸収分光法：  
○元素選択性  
○局所構造  
○電子状態

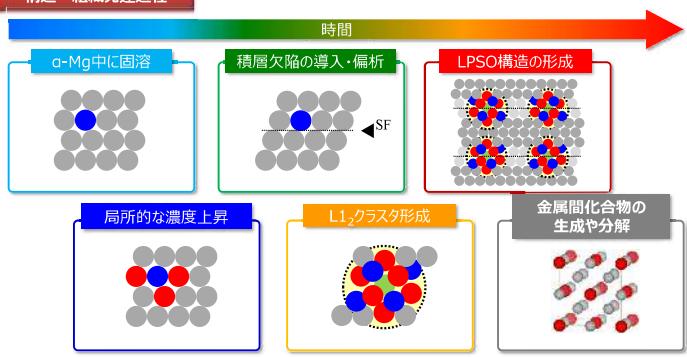


合金原子に着目したクラスタ形成過程を捉えることが可能

## LPSO-Mg合金の形成素過程



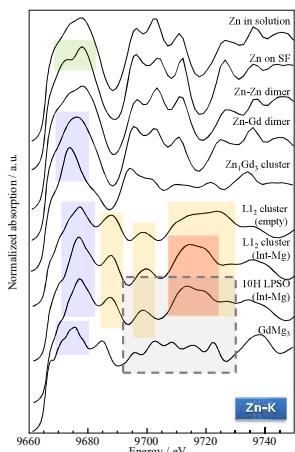
### 構造・組織発達過程



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



## まとめ

1. 積層欠陥の影響  
ホワイトラインピークが分裂
2. 溶質原子濃化の影響  
Gd個数増加とともにホワイトラインピークが先鋭化
3. L1<sub>2</sub>クラスタ構造緩和および中心原子の影響  
新しいピークが出現
4. L1<sub>2</sub>クラスタの面間・面内相互作用  
わずかにピークが分裂
5. 金属間化合物  
GdMg<sub>3</sub>中ZnがLPSOと類似しているが、9690 eV以降の形状が異なる

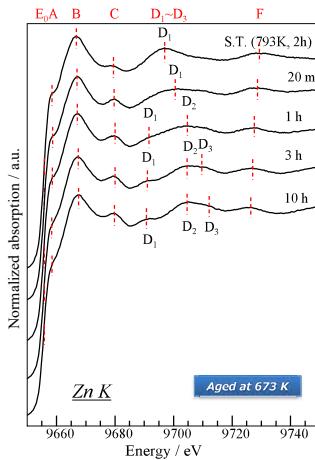
XANESスペクトルにより  
Zn近傍の組成・構造情報を推察可能

## 条件

- 施設：SAGA-LS BL11
- 測定法：透過法
- 吸収端：Zn-K (9.6 keV)
- 組成：Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Gd<sub>2</sub> (793 K, 2 h溶体化処理材)
- 試料厚み：約340 μm



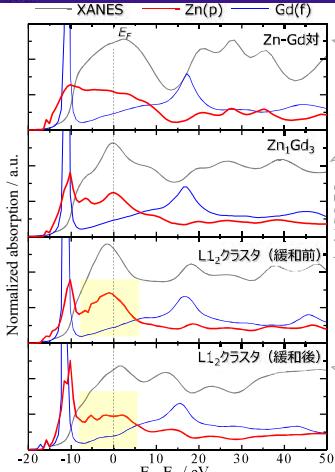
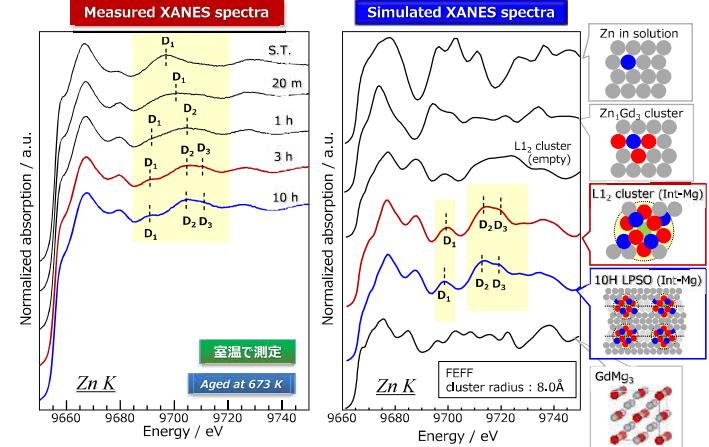
## 概略図



室温で測定 SAGA-LS  
BL11

## [ピークA]

- 热処理時間に応じて強度が減少
- 【ピークD<sub>1</sub>～D<sub>3</sub>】
- S.T. : 9697 eVにピークトップをもつ単一のピーク
- 20m : S.T.よりピーク位置が高エネルギー側にシフトしピーク強度が減少
- 1h : ピークがD<sub>1</sub>とD<sub>2</sub>の2つに分裂
- 3h : ピークがD<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>, D<sub>3</sub>の3つに分裂
- 10h : ピークD<sub>2</sub>, D<sub>3</sub>の分裂が明瞭化
- 【ピークF】
- 热処理時間に応じて低エネルギー側にシフト



・選択則： $\Delta l = \pm 1$

・Zn-K :  
⇒ Zn-p軌道の伝導帯の  
状態密度を反映

・Gd個数の増大と構造緩和  
--12 eV付近と0 eV付近の  
Zn-p軌道の部分状態密度変化が運動  
⇒ Gd(f)との共有結合的相互  
作用を示唆

・L1<sub>2</sub>クラスタの構造緩和とともに  
ない、E<sub>F</sub>近傍のZn(p)部分状  
態密度が低下し、-12 eV付近  
の状態密度が増加



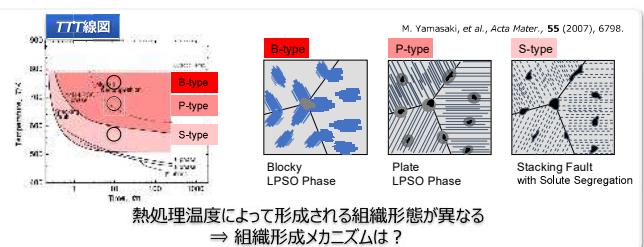
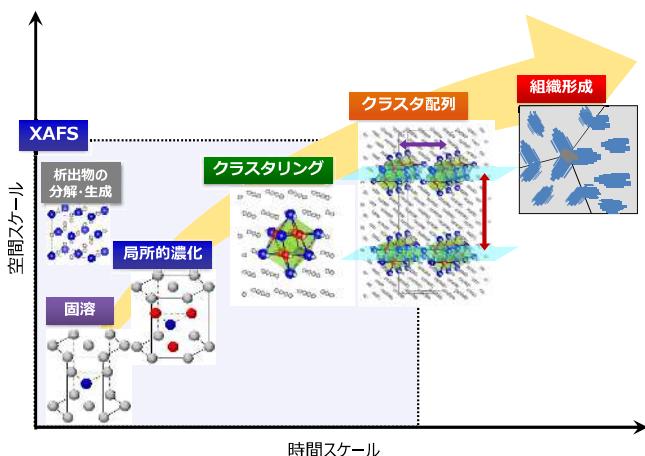
・選択則： $\Delta l = \pm 1$

・Zn-K :  
⇒ Zn-p軌道の伝導帯の  
状態密度を反映

・Zn(p)軌道とGd(f)軌道の相互作用が、クラスタ構造  
緩和の駆動力として働く  
・E<sub>F</sub>以下に存在する軌道との相互作用によりL1<sub>2</sub>クラスタ  
が形成  
⇒ 希土類元素が必要不可欠な理由



・L1<sub>2</sub>クラスタの構造緩和にとも  
ない、E<sub>F</sub>近傍のZn(p)部分状  
態密度が低下し、-12 eV付近  
の状態密度が増加

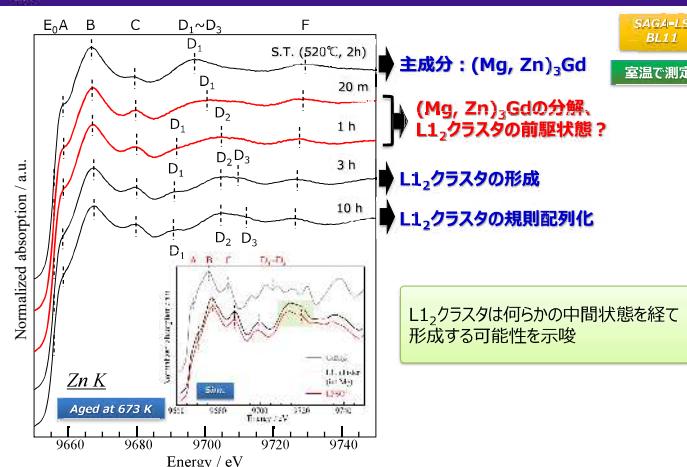
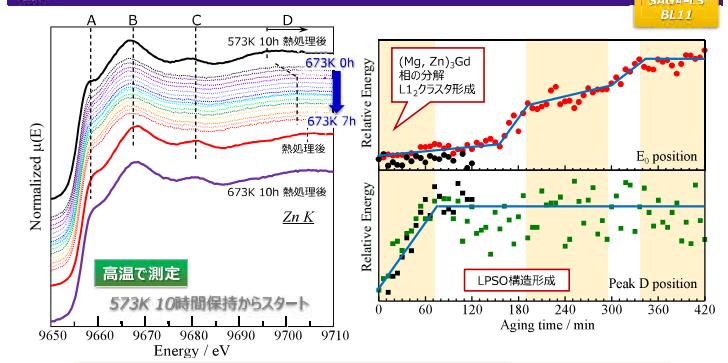


## Mg-Zn-Gd三元系状態図より

○熱力学的な安定相  
 $\alpha$ -Mg, 14H, W,  $GdMg_3$ ,  $GdMg_5$ ,  $Gd(Mg,Zn)$

1.  $\alpha$ -Mg(supersaturated)  $\rightarrow$  14H
2.  $\alpha$ -Mg +  $GdMg_3$   $\rightarrow$  14H
3.  $\alpha$ -Mg +  $GdMg_5$   $\rightarrow$  14H
4.  $\alpha$ -Mg +  $GdMg_5$   $\rightarrow$  14H + W
5.  $GdMg_5$   $\rightarrow$   $GdMg_3$  + 14H + W

熱処理温度・時間にともなう複雑で不均一な組織変化を追跡

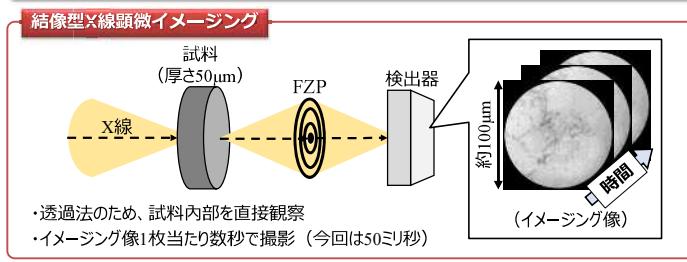
 $Mg_{97}Zn_1Gd_2$ 合金：Zn局所構造の熱処理時間依存性 $Mg_{97}Zn_1Gd_2$ 合金：673K保持下 in-situ XAFS測定

- ・スペクトル形状変化が熱処理時間にともない数段階生じる
- ・0~60 minでピークDのシフトが終了  
→ ( $Mg, Zn)_3Gd$ 相の分解、あるいは構造緩和した $L1_2$ クラスタが形成
- ・150~200, 250~340 minでE<sub>0</sub>とピークA強度が変化  
→ 60分までの変化後にもう一段階を経てLPSO構造を形成することを示唆

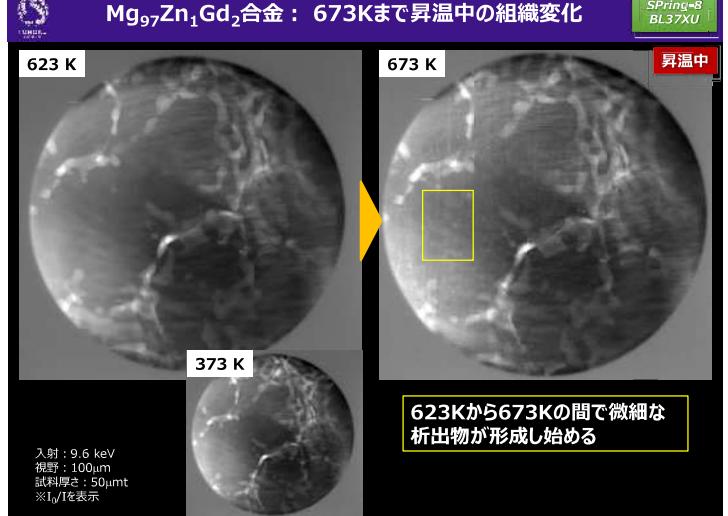
## 組織形態変化の観察手法：結像型X線顕微イメージング

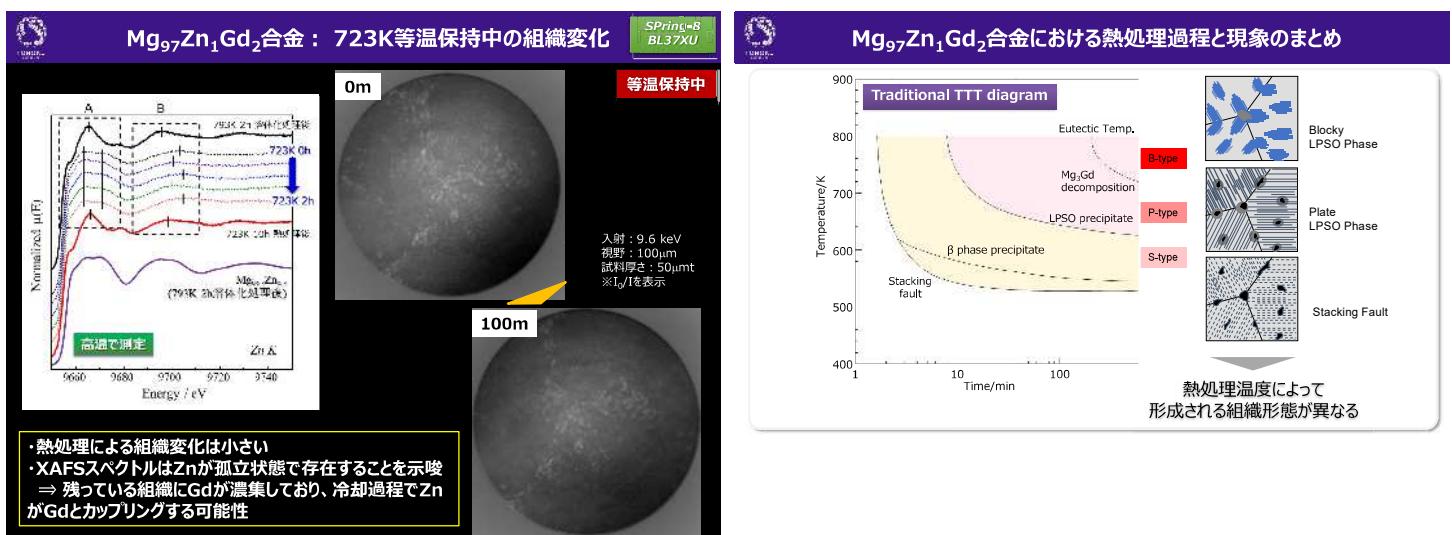
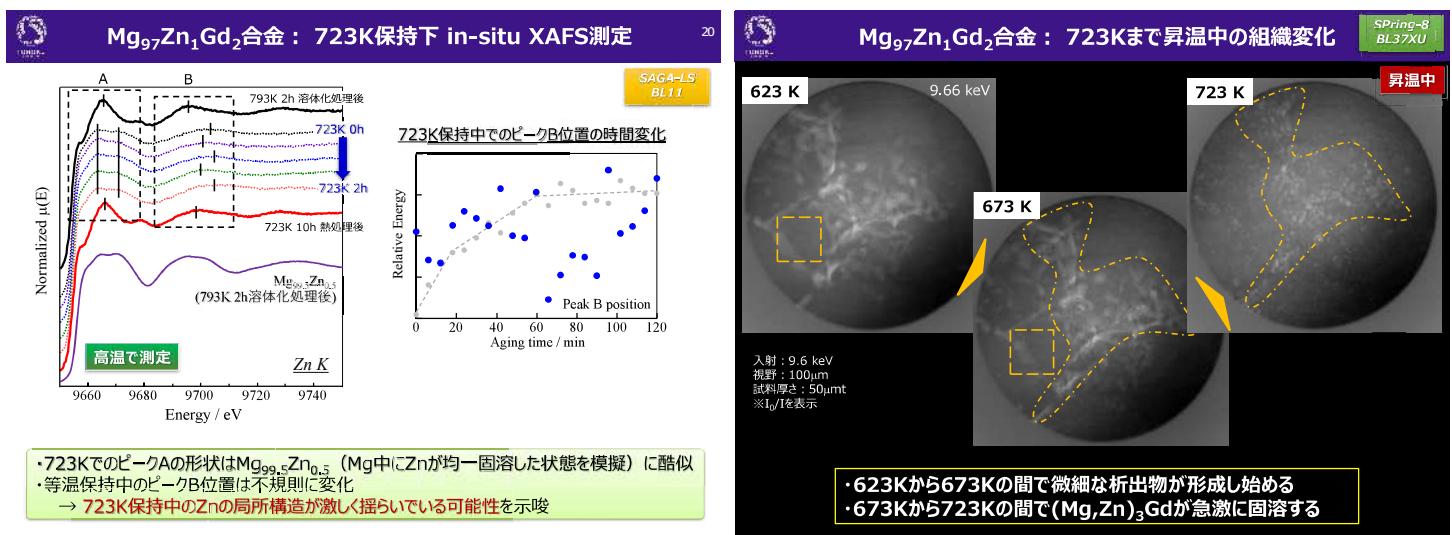
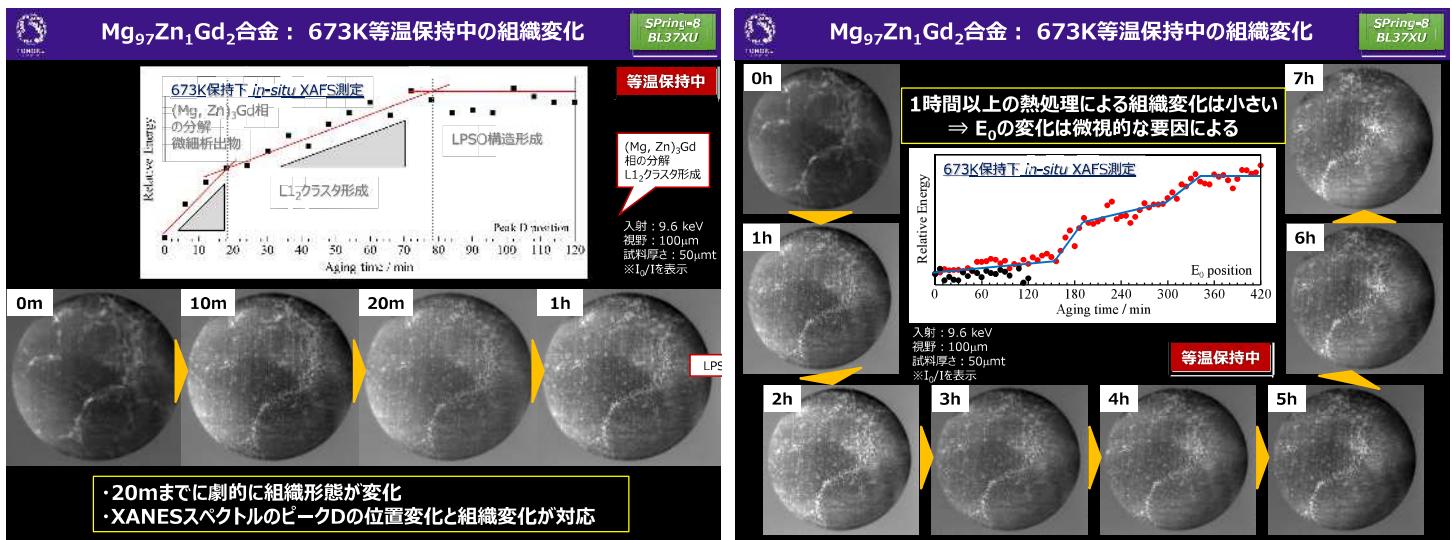
 $Mg_{97}Zn_1Gd_2$ 合金：673Kまで昇温中の組織変化

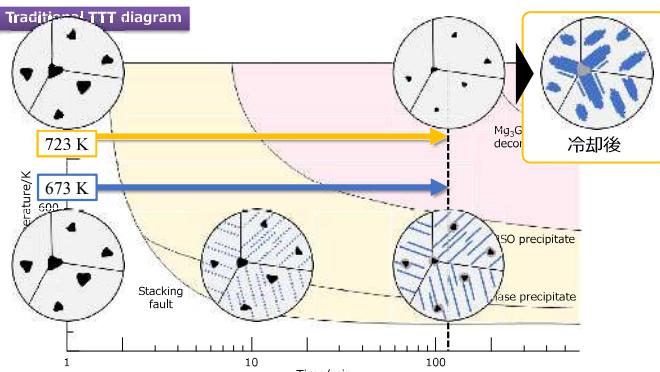
一般的な組織形態変化の観察方法	
TEM, SEM	X線CT
加熱中に昇華するため測定困難 → 室温での観察にとどまる	試料を回転する必要があり、時間分解能に限界がある → 測定中に組織変化する場合は適用不可



高温下での実空間その場観察を実施







- 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
- Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Gd<sub>2</sub>合金に対して測定したXANESスペクトルにより、(Mg,Zn)<sub>3</sub>Gd~L1<sub>2</sub>クラスタ~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、L1<sub>2</sub>クラスタが構造緩和する駆動力となることがわかった
- Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Gd<sub>2</sub>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L1<sub>2</sub>クラスタが形成すること、L1<sub>2</sub>クラスタ形成後にもう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
- Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Gd<sub>2</sub>合金に対して測定したXANESスペクトルにより、(Mg,Zn)<sub>3</sub>Gd~L1<sub>2</sub>クラスタ~規則配列化までを捉えることができた

Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Gd<sub>2</sub>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。