

その場加熱 XAFS 測定による Mg-Zn-Gd 合金中 L1₂ クラスタ形成過程の追跡

二宮 翔、板本 航輝、西堀 麻衣子
九州大学

マグネシウムに遷移金属元素 (TM) と希土類元素 (RE) を添加した合金において、TM₆RE₈ 組成の L1₂ 型の構造をとるクラスタ (L1₂ クラスタ) が面内・面間とも規則的に配列した特異な秩序構造 (LPSO) を示すことが明らかとなっているが、その形成機構は未だ十分には解明されていない。本研究では、その場加熱 XAFS 測定により、LPSO 構造の形成過程における L1₂ クラスタ環境の変化を溶質原子に着目した局所構造・電子状態変化から追跡した。

573K で 10 時間熱処理した Mg₉₇Zn₁Gd₂ 合金を出発とし、673K に加熱後、等温保持下で XAFS スペクトルを 6 分おきに収集した (図 1)。その結果、熱処理開始から 90 分までの間でピーク B の位置が高エネルギー側にシフトすることがわかった。スペクトルシミュレーションから、この変化は Zn-Gd 対を多く含むクラスタから L1₂ クラスタへの変態に対応することが示唆された。また、吸収端位置やピーク A の強度が数段階を経て変化しており、LPSO 構造が形成されるまでに複数の特徴的な状態をとることが明らかとなった。

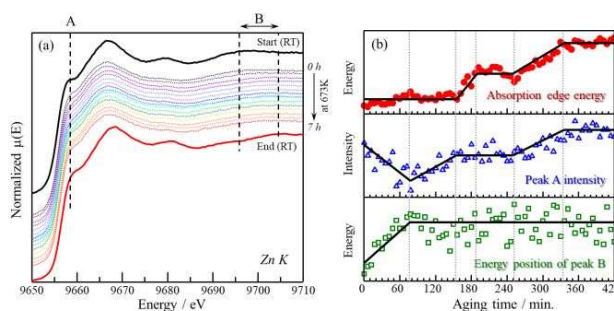


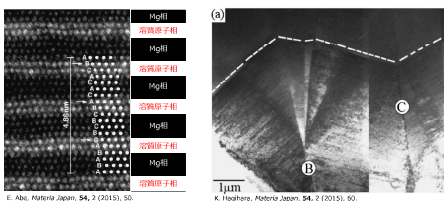
図 1 (a) その場加熱 XAFS スペクトル、(RT)の表示があるものは室温で測定を実施。(b) スペクトル特徴量の熱処理時間依存性。

Introduction

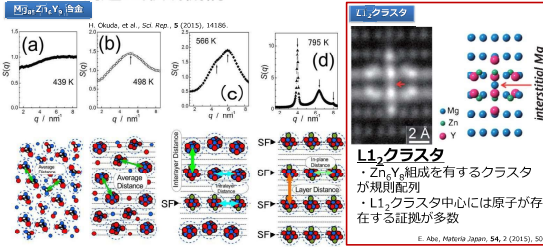
◆LPSO型 Mg-TM-RE系合金の特長

LPSO : Long Period Stacking Ordered structure

- ・高強度、難燃性、耐腐食性
- ・溶質原子の濃度変調と構造変調(積層欠陥の周期)が同期
- ・従来の強化機構とは異なるキック強化により著しく強度が上昇



◆LPSO構造の形成機構



Mg-Zn-Y系シクロロ型LPSO構造形成機構の定説

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クラスタに変化 → L₁₂クラスタの長周期規則配列

遷移金属、希土類元素の種類により形成機構が異なる

Experimental method

◆測定試料

- ・Mg₉₇Zn₁Gd₂ 鑄造多結晶材 (熱処理温度573 ~ 773K)

◆XAS測定

- [BL11@SAGA-LS] [BL37XU@SPRING-8]
- ・ビームサイズ: 5 × 1 mm
- ・入射X線エネルギー: Zn-K : 9.5~9.9 keV
- ・透過法(Quick-XAFS)

◆SAXS測定

- [BL8S3@Aichi-SR]
- ・ビームサイズ: 1.0 × 0.5 mm
- ・入射X線エネルギー: Zn-K : 13.5 keV (0.92 Å)
- ・カメラ長: 1129 mm

◆スペクトルシミュレーション

- [交換ポテンシャル] [カットオフ半径]
- ・Hedin-Lundqvist 近似
- ・corehole
- ・ランダム位相近似

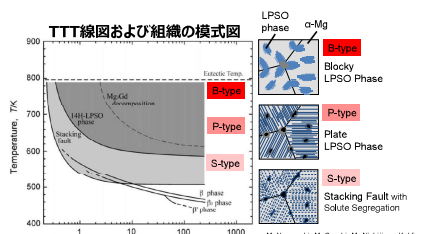
【本研究の目的】

その場加熱XAFS測定により、LPSO構造の形成過程におけるL₁₂クラスタ環境の変化を溶質原子に着目した局所構造・電子状態変化から追跡

(1) Mg₉₇Zn₁Gd₂ 合金における組織およびLPSO構造

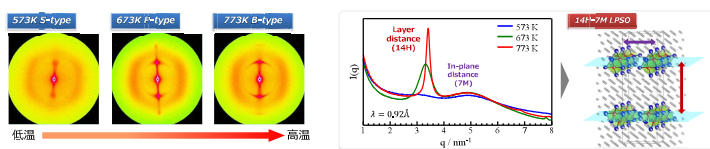
作製方法

- Mg-Zn-Gd合金の溶湯からビレットを作製
- 溶体化処理 (793K x 2h)
- 高温時効熱処理
 - B-type: 773K x 10h
 - P-type: 673K x 10h
 - S-type: 573K x 10h



熱処理温度に依存して組織・形態が異なる

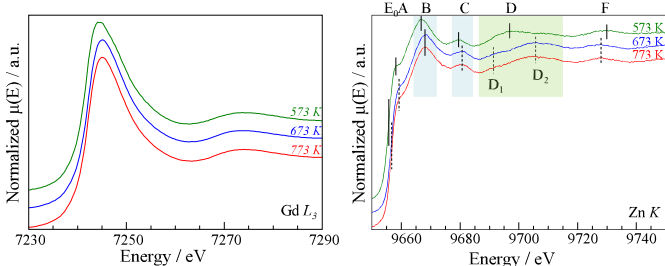
(2) SAXS測定によるLPSO構造(クラスタ間距離秩序)の観察



- ・すべての試料でクラスタの存在を確認
- ・クラスタの配列に異方向性がある
- ・q = 4.8 nm⁻¹のピークは温度依存性がほぼない
- ・q = 3 nm⁻¹は高q側にシフトし、ピークが鋭くなる

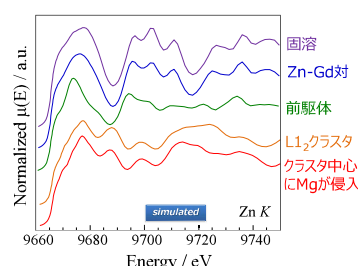
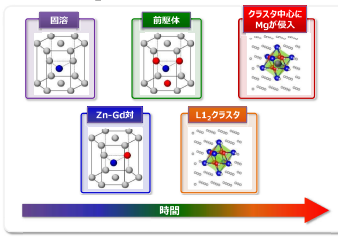
最終的に14H-LPSO構造が形成
先に(0001)面でクラスタが配列し、その後(0001)面間距離が揃う

(3) Zn K, Gd L₃ XANESスペクトルによるバルク分析およびスペクトルシミュレーションによる溶質クラスタ構造解析



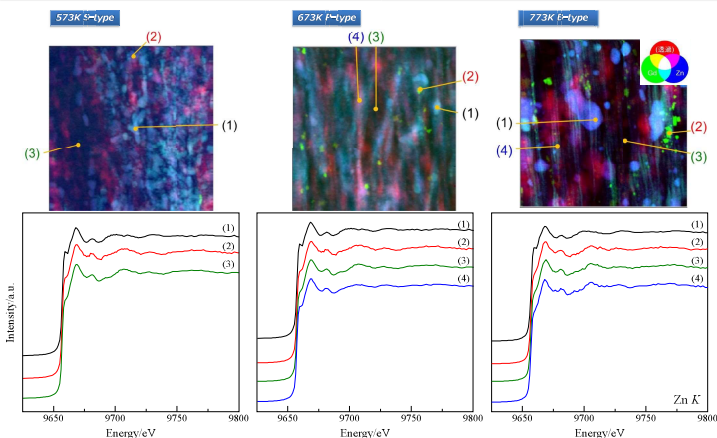
- ・Zn K, Gd L₃ともに573 Kのみスペクトル形状が異なる
- ・673 K, 773 Kのスペクトル形状が同一
- ⇒ スペクトル形状はクラスタの構造のみに依存する(クラスタ間距離に依存しない)

想定されるL₁₂クラスタ形成過程



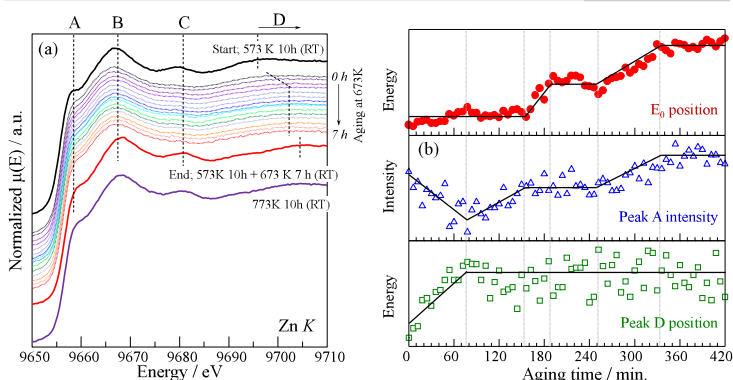
- ・L₁₂クラスタ中心に原子が存在するモデルでa,b強度比が673, 773 Kの実験結果と類似
- ・実験結果で見られる鋭いピークBは、Zn周囲にGdが多数存在する場合のみ見られる
- ⇒ 573 Kで少数のZnに対してGdを多数含むような微細クラスタ、GPゾーンを形成

(4) 顕微XAFSによる各組織の状態解析



- ・熱処理温度増加に伴いZn, Gdの濃化領域が2種類に分岐
- (1) 球状の粗大な濃化領域: 573 Kの主成分と類似
- (2) 二次元的な濃集領域: LPSO相
- ・Gdが主成分の金属間化合物が析出

(5) その場加熱XAFS測定によるL₁₂クラスタ形成過程の追跡



- ・熱処理に伴うスペクトル形状を確認
- ・その場加熱測定後のスペクトル形状は773 K熱処理材と等しい
- ⇒ この熱処理の間にL₁₂クラスタが形成された
- ・0~90 min でピークD位置、150~200, 250~340 minでE₀とピークA強度が変化
- ⇒ 0~90minのピークDの変化: クラスタ形成に伴う格子位置からの緩和が速く生じる
- ⇒ 構造緩和後、更に2段階の過程を経てL₁₂クラスタが形成されることを示唆

Conclusions

- ・XANES測定とスペクトルシミュレーションにより、LPSO-Mg合金中のL₁₂クラスタに中心元素が存在することを示した
- ・573 Kの時点で、少数のZnに対してGdを多数含むような微細クラスタ、GPゾーンが形成されている可能性を示唆した
- ・その場加熱XAFS測定により、多段階にわたるL₁₂クラスタ形成過程が確認できた

Acknowledgements

LPSO-Mg合金は大塚大学萩原孝司先生にご提供いただきました。試料加工に際し、九州大学大学院総合理工学研究所の山崎重人助教にご指導いただきました。SAXS測定に際し、AichiSRの神谷和孝博士にご指導いただきました。放射光実験はSpring-8 BL37XU (課題番号: 2019B1433) およびSAGA-LS BL11 (課題番号: 1905029F) で実施しました。本研究はJSPS科研費19H105130の助成を受けて実施しました。