

(様式第5号)

時間分解 XAFS 測定によるシンクロ型 LPSO 構造形成過程の局所 構造変化の追跡

In-situ observation of local structure changes with formation process of LPSO
structure by time-resolved XAFS measurement

西堀麻衣子・二宮翔・上原広充

Maiko Nishibori・Kakeru Ninomiya・Hiromitsu Uehara

九州大学大学院総合理工学府

Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（I）、（II）、（III）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

LPSO 型 $Mg_{97}Zn_1Gd_2$ 合金に対して 673 K 等温保持条件で Zn-K 吸収端 in-situ Quick XAFS 測定を実施し、LPSO 構造形成過程での Zn 局所構造変化の追跡を試みた。その結果、熱処理に伴うスペクトル形状変化が確認され、LPSO 構造形成前に、特有の中間状態を経る可能性が示唆された。

(English)

Formation mechanism of LPSO structure was investigated by in situ X-ray absorption spectroscopy. Zn-K edge in-situ Quick XAFS measurement was carried out to understand the change of Zn local structure with isothermal aging. As a result, the spectral shape change with the heat treatment was observed and the existence of intermediate state before the formation of the LPSO structure was suggested.

2. 背景と目的

マグネシウム (Mg) は最も軽量な構造材料であることから、省エネルギー化に向けた既存の軽金属材料の代替材料として多くの研究開発がなされているものの、既存の Mg 合金は、加工性、力学特性、耐食性および耐熱性に課題がある。一方、2001 年に河村らによって開発されたシンクロ型長周期積層 (LPSO) -Mg 合金[1]は、高強度・高耐熱性・難燃性が同時に達成されており、Mg 合金の適用範囲を大幅に広げる新材料として大きな期待を集めている。

シンクロ型 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 組成の $L1_2$ クラスタから構成され、面内・面間で規則的に配列することが知られている。しかしながら、Mg 合金中における LPSO 構造の形成メカニズムは未だ明らかにされておらず、新たな軽量かつ高強度な構造材料創成のためにも、その解明が待たれている。

2019A 期に SPring-8 BL37XU で熱処理温度の異なる $Mg_{97}Zn_1Gd_2$ 合金に対して顕微 Zn-K XAS 測定を実施したところ、LPSO 構造の形成前後でスペクトル形状が全く異なり、LPSO 構造形成後は $L1_2$ クラスタ中心に何らかの元素が存在することが明らかとなった。さらに、LPSO 構造形成前後でのス

ペクトル形状変化は、 α -Mg と金属間化合物が反応し、LPSO 構造を形成することで説明できる可能性が示唆された。しかしながら、以上の結果は LPSO 構造の形成前後の比較にとどまっており、その動的な挙動に関しては未だ明らかになっていない。LPSO 構造の形成過程は数段階の素過程を含むことが示唆されており[2]、その素過程と溶質原子の局所構造および電子状態との関連を明らかにすることは、LPSO 構造の形成メカニズムを解明する上で必要な本質的な知見を与える。

そこで本研究では、Quick 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Znに着目した局所構造・電子状態変化から追跡することを試みた。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

Mg₉₇Zn₁Gd₂合金インゴットは、アルゴン雰囲気下で高周波誘導加熱炉を用いて作製した。793 K 2時間の溶体化処理を施した後、573 Kで10時間の時効熱処理を施した。時効処理を施した試料を機械研磨により約300 μ mの薄片に加工し出発材料とした。

in-situ Quick XAFS測定はSAGA-LS BL11において、Fig.1に示した加熱用セルを用いて実施した。測定は、昇温速度10 $^{\circ}$ C/minで673Kまで加熱した後、3時間保持することで行った。測定中の試料の酸化を抑制するため、N₂ガスを100 mL/minで流通させた。測定対象元素はZnとし、6分間隔でスペクトル収集を実施した。

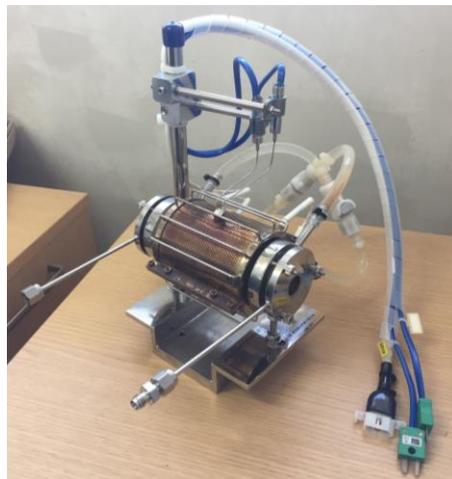


Fig. 1 測定に使用した加熱用実験セルの写真

4. 実験結果と考察

673 K 等温保持条件で得られた Zn-K 吸収端 XAFS スペクトルの時間変化を Fig. 2 に示す。熱処理時間の経過とともにスペクトル形状が明確に変化するとともに、吸収端位置が高エネルギー側にシフトする様子が確認できた。特に、9660eV のショルダーピークおよび 9670eV のピーク強度がともに減少し、さらに 9690 ~ 9700eV のブロードなピークが高エネルギー側にシフトすることがわかった。今後、これらの変化が示す物理的な意味を考察する必要がある。

スペクトル形状変化は時間の経過とともに小さくなったが、3 時間経過後も変化し続けていたことから、本実験では平衡状態には至らなかったことが予想される。室温で測定した in-situ 加熱実験前後の試料の Zn-K XAFS スペクトルを Fig.3 に示す。なお、比較のため溶体化処理後に 673K および 773K で 10 時間熱処理を施した試料から測定したスペクトルも Fig.3 に示している。この結果から、573K 熱処理前の状態のみ吸収端が低エネルギー側に位置しており、その他の条件では吸収端位置が完全に一致していることがわかる。比較のために示した 673K, 773K で 10 時間熱処理した試料のスペクトル形状は完全に一致しており、これらのスペクトルは FEFF によるスペクトルシミュレーションから 14H-LPSO 構造に対応することを確認している。今回の加熱実験後に得られたスペクトルの外観は 673K, 773K のスペクトルと類似しているものの、ピーク強度比と 9695 eV のスペクトル形状に違いが生じていた。この 9695 eV の変化は、573K 熱処理前の状態のスペクトルとの単純な線形結合によっては表現しえない。したがって、今回行った加熱後の試料は 14H-LPSO 構造と基本的に類似するものの、それとは異なる中間状態となっている可能性が示唆される。今後、スペクトルシミュレーションと合わせてこれらのスペクトル変化を解析し、L₁₂クラスタ形成過程の議論を進める。

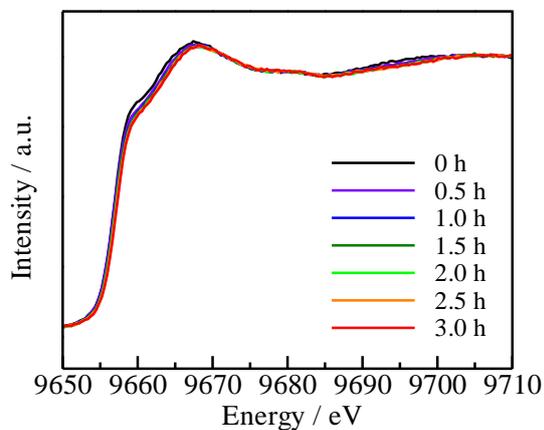


Fig. 2 Mg₉₇Zn₁Gd₂ 合金の、673 K 等温保持条件下での Zn-K 吸収端 in-situ Quick XAFS 測定結果

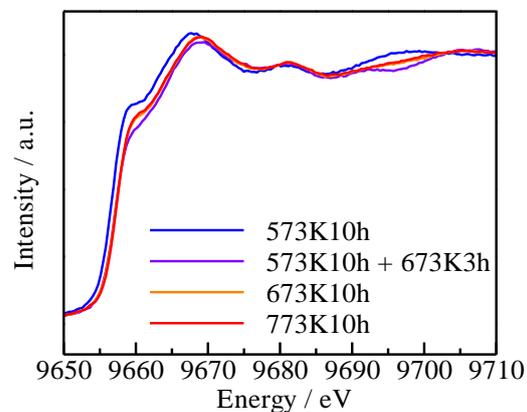


Fig. 3 室温で測定した Zn-K 吸収端 XANES スペクトル

5. 今後の課題

得られたスペクトルを詳細に解析し、局所構造変化や反応速度などの情報を抽出する。希土類元素の挙動との相関を議論するため、同様の実験を Gd-L₃ 吸収端に対して実施する。

6. 参考文献

- [1] Y. Kawamura, et al., *Mater. Trans.*, **42**, 1172 (2001).
 [2] H. Okuda, et al., *Sci. Rep.*, **5**, 1 (2015).

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

本研究は 2019 年度から始まったものであり、論文は現在執筆中である。本研究内容は以下の学会において発表を行っている。

- 1) 二宮翔、藤野滉平、西堀麻衣子、「X 線吸収分光によるシンクロ型 LPSO-Mg 合金の局所構造解析」、第 33 回日本放射光学会年会 放射光科学合同シンポジウム, 11P066 (2020).

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

Mg-LPSO 合金、クラスター、X 線吸収分光

9. 研究成果公開について (注: ※ 2 に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後 2 年以内です。例えば 2018 年度実施課題であれば、2020 年度末 (2021 年 3 月 31 日) となります。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文 (査読付) 発表の報告

(報告時期: 2021 年 3 月)