

(様式第5号)

XAFS 測定による Mg 合金中 L₁₂ クラスタ形成にともなう 局所構造変化の追跡

In-situ observation of local structure change with formation of L₁₂ cluster
in Mg alloy by X-ray absorption spectroscopy

西堀麻衣子・藤野滉平・板本航輝・伊藤和也

Maiko Nishibori・Kohei Fujino・Koki Itamoto・Kazuya Ito

九州大学

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）

鋳造ままの Mg₉₇Zn₁Gd₂ 合金に対して、673 K 等温保持条件下の Zn K 吸収端 XAFS 測定を行い、LPSO 構造形成に伴う Zn の局所構造変化の追跡を試みた。その結果、特徴的なスペクトル形状変化が得られ多段階の中間状態を経ることが示唆された。また等温保持の初期に進行する過程は予備時効の影響を受けることが示唆された。

(English)

The Zn K-edge x-ray absorption fine structure for the as-cast Mg₉₇Zn₁Gd₂ alloy was performed at 673 K, and the local structural change of Zn with the formation of LPSO structure was discussed. The result showed that the spectral shape changed through a multi-step. Furthermore, It was suggested that the reaction in the early stages of heating is affected by preliminary aging.

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 TM₆RE₈ 組成の L₁₂ 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。

これまでに我々は、573 K, 10 h の予備時効を施した Mg₉₇Zn₁Gd₂ 合金 (予備時効材) に対して 673 K 等温保持条件下での Zn-K 吸収端 *in-situ* XAFS 測定を実施し、熱処理にともなうスペクトル変化を確認するとともに、LPSO 構造形成前に中間状態を経る可能性を示唆する結果を得ている (SAGA-LS

BL11、課題番号 1912115F)。しかしながら、本結果は予備時効を施した試料に対するものであり、LPSO 構造形成初期の過程を適切に捉えているかは議論の余地がある。そこで本課題では、铸造ままの $Mg_{97}Zn_1Gd_2$ 合金に対して 673 K 等温保持条件下の *in-situ* Quick XAFS 測定を実施し、初期（铸造まま）からの過程を含めた LPSO 構造形成過程にともなう Zn の局所構造・電子状態変化を追跡し、LPSO 構造形成過程を検討した。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

$Mg_{97}Zn_1Gd_2$ 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。溶体化処理は、793 K で2時間加熱した後、室温で水焼入れすることで行った。厚みが約340 μm となるよう試料を薄膜化し、これに対し 673 K等温保持条件下での*in-situ* Quick XAFS測定を実施した。

測定に使用した加熱用実験セルおよびその配置をFig. 1に示す。昇温速度は10 $^{\circ}C/min$ とし、673 Kで2時間保持したのち、室温まで空冷した。なお、加熱中は試料の酸化を抑制するために N_2 ガスを100 mL/minで流通した。Zn-K吸収端XAFSスペクトルは透過法により収集し、6 min毎にスペクトル測定を実施した。

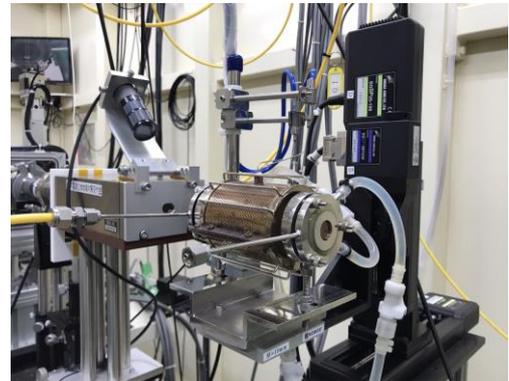


Fig. 1 加熱用実験セルおよびその配置

4. 実験結果と考察

Fig. 2 に 673 K 等温保持条件下での Zn-K 吸収端 XAFS スペクトルの時間変化を示す。XAFS スペクトル形状は、等温保持中および冷却後に変化していることがわかった。1.0 h 経過後から図中のピーク A が出現し、保持時間の経過とともに強度が増加した。一方、ピーク B に着目すると、0-1.0 h の

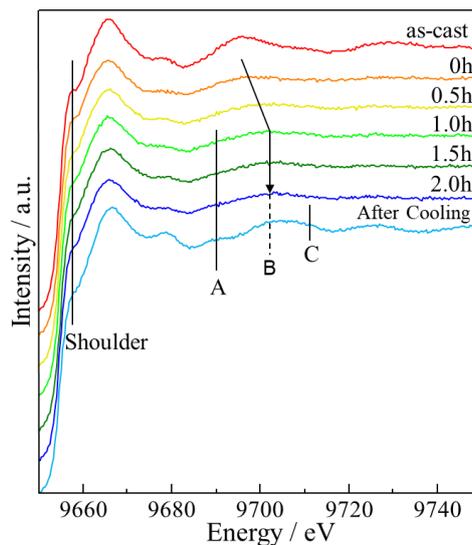


Fig. 2 673 K等温保持条件下でのZn-K XAFSスペクトルの時間変化。铸造まま（as-cast）、等温保持中の0.5 hごと（0-2.0 h）、空冷後（After Cooling）を示す。

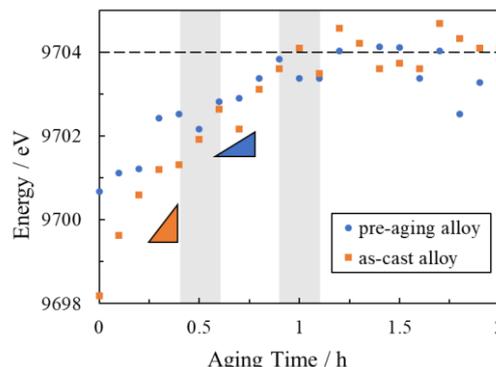


Fig. 3 保持時間の経過にともなうピークBのエネルギー変化

間は高エネルギー側にシフトしていたが、1.0 h 以降は変化が見られなかった。さらに、冷却後はピーク C が出現した。これらのスペクトル形状変化をシミュレーションスペクトルと合わせて検討したところ、1.0 h 以降のスペクトル形状と L1₂ クラスタ形成後のスペクトル形状の特徴が類似しており、1.0 h 以降に進行するのは L1₂ クラスタ形成後の過程であることが示唆された。

Fig. 3 に鑄造ままおよび 573 K, 10 h の予備時効材を施した Mg₉₇Zn₁Gd₂ について、673 K での保持時間の経過にともなうピーク B のエネルギー変化を示す。保持時間 1 h 以降は、どちらも 9704 eV 付近の一定の値を示すことがわかった。一方、保持時間 0 h (初期値) では両者のエネルギーに差が生じており、その後、エネルギーが変化する傾きが異なることがわかった。特に、鑄造まま材では、予備時効材と比べて 0.5 h までの変化の傾きが大きくなっているが、その後同程度になることが明らかとなった。これらのことから、673K での等温保持初期において、鑄造まま材と予備時効材では異なる反応が進行していることが示唆される。

5. 今後の課題

スペクトルシミュレーションと合わせた解析を行い、LPSO 構造形成前に経る中間状態および、予備時効の影響について明らかにする。

6. 参考文献

[1] Y. Kawamura, *et al.*, *Mater. Trans.*, **42**, 1172 (2001).

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)

1) 二宮翔, 西堀麻衣子, 「X 線吸収分光法による低次元マテリアルの構造解析」, *セラミックス*, **55** (2020) 567.

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、L1₂ クラスタ、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: 2022 年 3 月)