

(様式第5号)

## 加熱下でのその場 XAS 測定による $Mg_{97}Zn_1Gd_2$ 合金中 Gd 原子の局所構造変化の追跡

In-situ observation of the local structure change of Gd in  $Mg_{97}Zn_1Gd_2$  alloy by X-ray absorption spectroscopy

西堀麻衣子<sup>1,2</sup>・二宮翔<sup>1</sup>・板本航輝<sup>2</sup>

Maiko Nishibori<sup>1,2</sup>・Kakeru Ninomiya<sup>1</sup>・Koki Itamoto<sup>2</sup>

<sup>1</sup>東北大学・<sup>2</sup>九州大学

<sup>1</sup>Tohoku University・<sup>2</sup>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）

溶体化処理した  $Mg_{97}Zn_1Gd_2$  合金に対して、673 K 等温保持条件下の Gd- $L_3$  吸収端 *in-situ* Quick XAFS 測定を行い、LPSO 構造形成に伴う Gd の局所構造・化学状態変化の追跡を試みた。その結果、673 K 保持中のスペクトル形状は 0–20 分の間で急激に変化し、その後 60 分まで緩やかに変化した。Zn-K XAFS スペクトル形状変化と同じ傾向を示したことから、673 K 保持中の Gd- $L_3$  XAFS スペクトル形状変化は LPSO 構造形成過程を反映しており、Zn と Gd は類似した拡散挙動を示すことが示唆された。

### (English)

The local structure and electronic state changes of Gd atoms with aging for solution-treated  $Mg_{97}Zn_1Gd_2$  alloy were investigated by in-situ XAFS measurements for the Gd- $L_3$  absorption edge. The shape of spectra changed rapidly between 0 and 20 min. It then changed slowly until 60 min under the aging at 673 K. Similar changes were observed in Zn-K XAFS spectra, suggesting that the changes in Gd- $L_3$  XAFS spectra reflect the formation process of LPSO structure, that Zn and Gd show similar diffusion behavior.

### 2. 背景と目的

遷移金属元素 (TM) と希土類元素 (RE) を含むマグネシウム合金は、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（LPSO 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。 $Mg_{97}Zn_1Gd_2$  合金は熱処理温度によって形成する LPSO 相の形態や分布が変化する[1]。このことから、熱処理温度に依存して LPSO 相形成に係る反応過程が異なることが予想され、詳細な形成機構の議論

が望まれている。

溶体化処理した  $Mg_{97}Zn_1Gd_2$  合金に対して 673 K および 723 K 保持下でのその場 Zn-K XAFS 測定を実施した結果、熱処理にともなうスペクトル形状変化が確認された。673 K 保持下では、熱処理開始後 1 時間で  $L_{12}$  クラスタが形成された一方で、723 K 保持下では常に Zn が孤立した状態で存在することがわかった。したがって、673 K と 723 K の間に Zn の挙動が大きく変わる臨界点が存在することが示唆された。また、LPSO 構造形成のためには希土類元素の添加が必須となっているが、希土類元素が形成機構に及ぼす効果は未知であった。

そこで本課題では、溶体化処理を施した  $Mg_{97}Zn_1Gd_2$  合金を対象とした加熱条件下での *in-situ* XAFS スペクトル測定により、LPSO 構造の形成に至る Gd の局所構造変化を追跡する。これまでの測定結果と合わせて考察し、各合金元素の局所構造変化から、高温保持中の Zn と Gd の相互作用を議論する。

### 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。その後、試料を約 300  $\mu m$  の薄片となるよう研磨を施した。この試料を出発材とし、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。加熱中は試料の酸化を抑制するために He ガスを 100 sccm で流通した。XAFS スペクトルは Gd- $L_3$  吸収端を透過法により取得した。Quick XAFS 測定は 240 s 毎に実施し、空冷後にも XAFS スペクトル測定を行った。

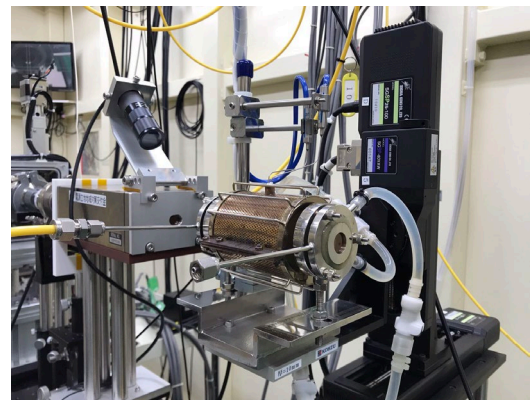


Fig. 1 加熱用実験セルおよびその配置

### 4. 実験結果と考察

Fig. 2 に 673 K 等温保持条件下での Gd- $L_3$  吸収端 *in-situ* XAFS スペクトル測定結果を示す。なお、図中 ST は溶体化処理、0–120 min は 673 K 保持中の試料から取得したスペクトルである。熱処理時間に依存してピーク A の強度が増加することや、ピーク B およびピーク C の位置 (エネルギー) が低エネルギー側にシフトすることが確認できた。ピーク B の位置は 0–20 min で急激に、20–60 min にかけて緩やかに低エネルギー側にシフトしており、60 min 以降はほとんど変化しなかった。ピーク B 位置変化の傾向が変わるタイミング (20 min, 60 min) は、これまでの課題で実施した Zn-K XANES スペクトルが変化するタイミングと一致していた。このことから、673 K 保持中の Gd- $L_3$  XANES スペクトル形状変化は LPSO 構造形成過程を反映しており、Zn と Gd は類似した拡散挙動を示すことが示唆された。

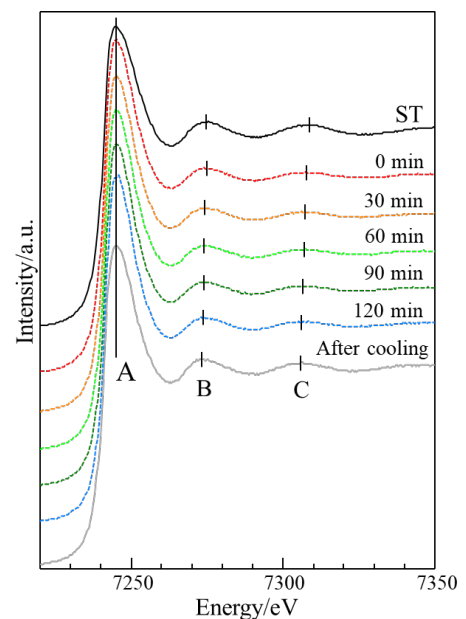


Fig. 2 673 K 温保持条件下での Gd- $L_3$  吸収端 *in-situ* Quick XAFS 測定結果

## 5. 今後の課題

スペクトルシミュレーションを併用し、より詳細なスペクトル解析を行う必要がある。

## 6. 参考文献

[1] Y. Jono, M. Yamasaki, Y. Kawamura, *Mater. Trans.*, **54**, 5 (2013) 703–712.

## 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)

これまでに本テーマと関連する実験を SAGA-LS BL11、AichiSR BL8S3 および SPring-8 BL28B2, BL37XU で実施しており、これらの結果および本課題の結果を基に論文投稿を行う予定である。これまでに得られた成果は、以下の論文および学会発表にて公表している。

- 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.
- 2) 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).
- 3) 二宮翔, 板本航輝, 西堀麻衣子, 「その場加熱 XAFS 測定による Mg-Zn-Gd 合金中 L<sub>12</sub> クラスタ形成過程の追跡」, 第 14 回九州シンクロトロン光研究センター研究成果報告会, P-10 (2020).
- 4) 西堀麻衣子, 「材料組織設計の次世代放射光ソリューション」, 2020 年度資源素材関係学協会合同秋季大会, 2K0101-04-04 (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、L<sub>12</sub> 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)