



## MgYZn 合金熱処理材の XAFS 測定

奥田浩司 田中浩登 宮園尚 山崎倫昭<sup>1</sup> 河村能人<sup>1</sup> 田淵雅夫<sup>2</sup>  
京都大学大学院工学研究科、<sup>1</sup> 熊本大学 MRC、<sup>2</sup> 名古屋大学 SRC

### 1. 測定実施日

2014 年 12 月 18 日 14 時 30 分 – 18 時 30 分 (1 シフト) , BL5S2  
2015 年 1 月 21 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト) , BL5S2  
2015 年 2 月 17 日 14 : 30 時 – 18 時 30 分 (1 シフト) , BL5S2  
2015 年 2 月 18 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト) , BL5S2

### 2. 概要

Mg-Y-Zn 三元合金である  $Mg_{85}Y_9Zn_6$  および  $Mg_{97}Y_2Zn_1$  組成の試料について Zn-K 吸収端と Y-K 吸収端での XAFS 測定を試み、得られた結果を従来の LPSO (Long-Period Stacking Ordered Structure) の構造に関する報告例と比較した。試料としては金型鋳造材ならびにそれを長時間熱処理した LPSO 形成材料、および LPSO 構造形成前の短距離秩序を有する液体急冷リボン材を参考試料として用いた。鋳造材料の熱処理材に関しては基本的にパターンの再現性は良好であるが、電子顕微鏡などで得られた原子配置を前提とするモデル計算との整合性はまだ満足できる状態になっておらず、その原因を調査している段階である。

### 3. 背景と研究目的

Mg-Y-Zn 三元合金は Mg rich 側の組成領域で長周期積層規則構造 (LPSO) と呼ばれる規則構造が形成される<sup>1-3)</sup>。この LPSO 構造の形成機構を調べるため、これまで LPSO の周期に対応する 1 次回折線が現れる角度領域での散乱回折実験を進めてきた<sup>4-6)</sup>。この結果により、Mg-Y-Zn 合金では低濃度側から順に、14H, 18R, 10H の周期構造が出現するという電子顕微鏡観察の報告に対応する結果と、熱処理時間の経過とともに複数周期の共存状態が単一周期化していく様子などについての詳細な変化を調べることができた。一方、周期構造自体の形成過程については相変態機構に関する検証に耐えるだけの知見が得

られているとは言いがたい状況にある。これまでの散乱回折手法は主としてナノメートルスケールにおける構造形成過程についての知見を与えるものであったが、その内部構造、すなわちナノスケールで形成される周期構造の構成要素である最近接～第二近接程度の原子間距離における秩序形成を調べることを目的として XAFS 測定を試みた。Fig. 1 は MgYZn の LPSO 構造の典型的な相である 18R 型で理想的な秩序構造が形成された後の原子配置(左)ならびに濃度分布(右)の積層方向(上)および面内方向(下)の模式図である<sup>3,4)</sup>。図中の右上側にある濃度変調のイメージで与えられる LPSO 形成初期過程はスピノーダル分解であり、組成変調を組織形成の主因とする相変態モデルでは組成変調が明確に現れた後に規則構造( $L_{12}$  クラスタ)が形成されるとするモデルに基づく変態機構を考えることになる。本研究では、このようなイメージどおりのキネティクスが観測されるのか、あるいは別の変態パスが存在するのかを、従来われわれが進めているナノスケール(小角回折)評価<sup>4-6)</sup>とあわせて XAFS 測定をすることにより明らかにすることを目的としている。

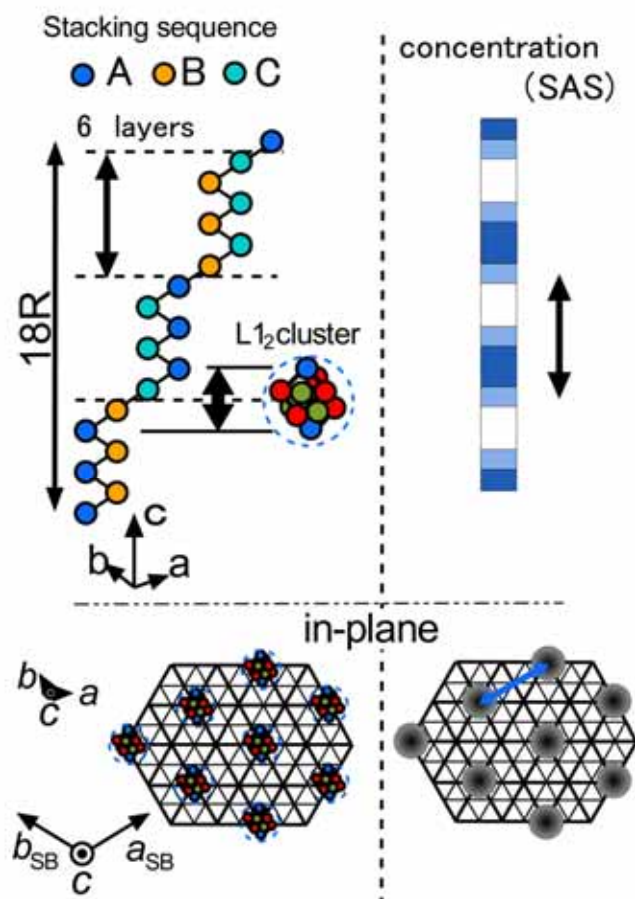


Fig.1 18R-LPSO の構造模式図<sup>3,4)</sup> 左：最密面積層順序と偏析面内構造、右：濃度分布に換算した粗視化モデル

#### 4. 実験内容

実験は標準試料として鋳造材、および鋳造材を 400 /500 で長時間熱処理し

たものを LPSO 結晶材として準備した。これらの試料は巨視的（光学顕微鏡組織）ならびにナノスケール（小角回折強度）<sup>4,6)</sup>による観察によって、明確に LPSO 組織が形成されていることがわかっているものであり、LPSO の特徴的 FingerPrint を与えるものとして標準試料として測定した。比較用として、考えられる限り強制固溶状態に近い試料である液体急冷（Amorphous）材の AsQuench リボン材を準備した。結晶材の XAFS パターンと Athena, Artemis の与えるパターンとの比較をおこなった。Fig1（左）は 18R の規則構造がほぼ理想的に形成された場合の模式図である。現状での論文報告例を見る限り<sup>3,7)</sup>、より短周期構造である 10H、より長周期構造である 14H とともに、Zn ならびに Y の周辺の局所構造に関しては大きな差はないとされている<sup>3,7)</sup>。

本課題では  $\alpha\text{Mg} + \text{LPSO}$  の 2 相共存となる  $\text{Mg}_{97}\text{Y}_2\text{Zn}_1$  組成において 400 、1 ヶ月ならびに 500 、2 週間の熱処理を施した試料、ならびに 18R 単相組成となる  $\text{Mg}_{85}\text{Y}_9\text{Zn}_6$  組成の鋳造材について、Zn と Y の K 吸収端での透過 XAFS 測定を行なうとともに、 $\text{Mg}_{85}\text{Y}_9\text{Zn}_6$  組成の液体急冷材（Amorphous）の比較検討をおこなった。

## 5. 結果および考察

Fig. 2 は測定した XAFS スペクトルに対して Athena を用いて得られたフーリエ変換結果である。Y の吸収端では  $r = 2.8$  にピークがある。これに対して Zn の吸収端でのデータは、Y の吸収端の結果と比べて明らかに異なった形状を示しており、最近接相当のピークが 2

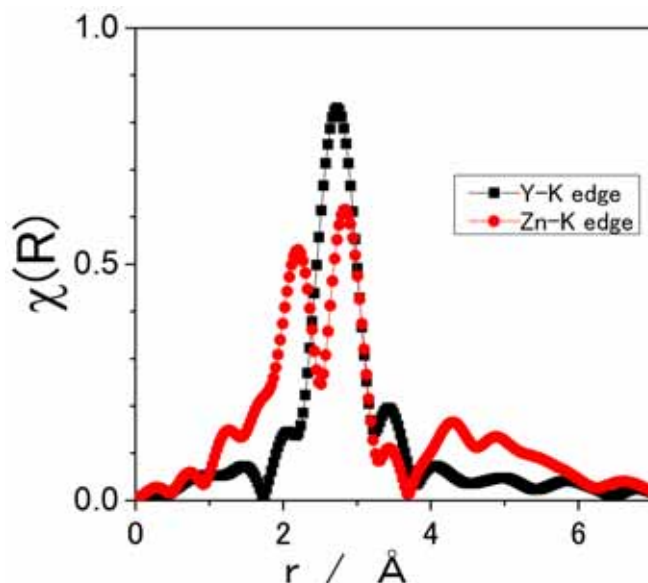


Fig.2  $\text{Mg}_{85}\text{Y}_9\text{Zn}_6$  組成鋳造材の Zn、Y の K 吸収端での XAFS パターンのフーリエ変換結果

つのピークに分裂していることがわかる。Zn の 2 つ目のピークの位置は Y の吸収端で認められるピーク位置と比較的近い値をとり、平均的な LPSO 構造内の原子間距離と近い値をとっている。一方、Zn の吸収端の最初のピークは文献<sup>7,8)</sup>などに記載される原子位置を CIF ファイルに変換して Artemis に入力した XAFS パターンのピーク位置でも説明できないものになっており、その原因は

まだ明確になっていない。

## 6. 今後の課題

今回のデータの解析では文献による原子位置情報<sup>7,8)</sup>からの計算結果との間に満足できる整合性を得るまでに至っていない。XAFS測定に関する問題としては、本合金系特有の問題として組成不均一性の解消されにくさや、液体急冷における組成および厚さ分布の問題といった課題があるため、データの安定性や試料の再検証なども進めていく予定である。一方、現時点でのデータ検証の範囲では、文献<sup>7,8)</sup>から推定されるXAFSプロファイルと測定プロファイルの不整合は有意なものであると考えられる。したがって、より安定性、再現性の良い試料に関するデータに限定して、XAFS測定結果を説明可能な原子配置についての検討を進める予定である。LPSO形成のごく初期における局所環境の解析という目的に到達する前段階として、まずは上記の問題についての明確な結果を得ることを第一目標として解析を続ける予定である。

## 7. 参考文献

- 1) Y. Kawamura et al., Mater. Trans.42 (2001) 1172.
- 2) D.Egusa et al., Acta Mater.61 (2012) 166.
- 3) H.Yokobayashi et al.,Acta Mater.56 (2011) 7287.
- 4) H.Okuda et al.,Scr.Mater.68 (2013) 575.
- 5) H.Okuda et al., Metall. Mater. Trans.45A(2014)147.
- 6) H.Okuda et al., Mater. Trans. 56(2015) in press
- 7) M.Yamasaki et al., Scr. Mater. 78-79 (2014) 13
- 8) J.E.Saal,C.Wolverton,ActaMater.68 (2014) 325.