

MgYZn 合金の初期クラスターの SAXS/EXAFS による解析

SAXS/XAFS analysis of clusters in Mg-Y-Zn alloys

奥田浩司¹, 前河佳晃¹, 平山恭介¹, 山崎倫昭², 井上晋一², 河村能人²

¹京都大学大学院工学研究科

〒606-8501 京都市左京区吉田本町

²熊本大学 MRC, 〒860-8555 熊本市黒髪

Hiroshi OKUDA^{1,*}, Yoshiaki MAEGAWA¹, Kyosuke HIRAYAMA¹, Michiaki YAMASAKI², Shin-ichi INOUE², and Yoshihito KAWAMURA²

¹Kyoto University, Yoshida Honmachi, Sakyo-ku Kyoto 606-8501, Japan

²Magnesium Research Center, Kumamoto University, Kurokami Kumamoto, Japan

1 はじめに

MgYZn 合金は長周期積層秩序構造 (LPSO 構造) を形成することにより、キンク変形が誘起される結果、良好な強度特性が得られることが知られている。この効果は最初 LPSO 構造が 3 次元相として現れる高濃度領域で見つかり、さらに希薄領域では準安定 (過渡的) 組織として、母相である α Mg 中に非周期で分散して存在すること、これによってもキンク変形が誘起されることなどが明らかにされてきている。MgYZn 合金は LPSO を形成する合金の中でも典型的な合金系としてよく研究されているが、その構造研究は主としてその構成要素である $L1_2$ クラスターと呼ばれる Y_8Zn_6 +格子間原子の 15 原子を単位としたクラスター構造が $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ の超構造による 2 次元配列を積層欠陥面内に形成している「完全規則構造」を対象としている。一方現実の MgYZn 合金の興味深い点は長範囲積層秩序は 14H, 18R, 10H などの決まった周期性を選択する場合でも、積層欠陥面内の $L1_2$ クラスターの 2 次元配置状況は大幅に乱れたものが頻りに認められていることである。これは $L1_2$ クラスターがあたかも分子のようにふるまい、積層欠陥面内で 2 次元のクラスター固溶体を作っていることを示唆している。このようなクラスターを単位とする「不規則な」面内配置については劈開面を直接 STM で観察することにより実空間での分布状況が報告されているものの、STM 画像に現れる、まばらに存在しているクラスターと稠密なクラスター配列が同一の $L1_2$ クラスターとして扱ってよいのかという点については自明ではない。そこで本課題では SWAXS 測定によりナノ構造を、クラスターの内部構造については EXAFS によってその構造を検討した。

2. 方法

試料として $Mg_{100-x-y}Y_xZn_y$ ($x, y = 9, 6, 5, 3$ および $1, 0, 4$, mol%) を用いた。x, y = 9, 6 については casting material と液体急冷アモルファス材を用いた。過

飽和固溶体状態からの LPSO 形成過程においては前報の結果から [1]、クラスター成長後の積層欠陥導入により $L1_2$ クラスターを内包する偏析層が形成されることが明らかになっているが、今回の目的としては積層欠陥導入後の偏析層において、クラスターの面内距離分布に大きな違いがあるものについて、そのクラスター構造が同一であるか=偏析層をクラスターの密度によらない分子的クラスターによるクラスター固溶体とみなせるか、についての検討をおこなった。小角高角散乱については波長 1 Å で種々の熱処理条件での in-situ, ex-situ 測定によりプロファイルを取得した。EXAFS は Zn の K 吸収端の EXAFS を中心に解析をおこなった。

3 結果および考察

図 1 は In-situ SWAXS 測定において液体からの冷却過程で LPSO が形成する様子を示している。冷却時の LPSO 形成の特徴的な点は、18R または 10H の周期性は鋭いピークとして出現し、その位置は熱膨張

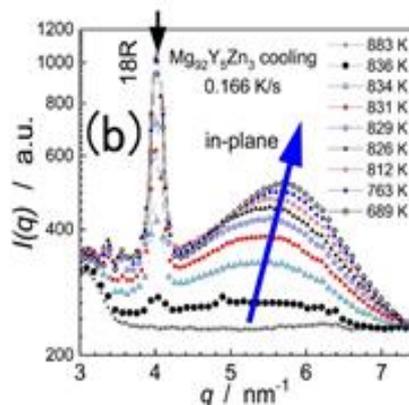


図 1 : 液相からの冷却過程における LPSO 形成過程。クラスターの面内密度増加に伴うピークシフトが観察される。の程度の変化のみが認められるのに対し、偏析層内のクラスター密度増加に対応したピークシフト

トが観察された。このように長周期積層秩序相が形成されており、かつ積層欠陥内のクラスター間距離が異なる AsCast材と Cast材を長時間熱処理した試料と、希薄組成 (0.4Zn-1Y) の熱処理初期であるために偏析層が c 軸方向に長周期規則性を持たない試料について EXAFS による構造の比較をおこなった。図 2 は Saal&Wolverton により第一原理計算により L1₂ クラスターの原子位置として報告されているものであり、特に面心位置に相とす Zn の位置が

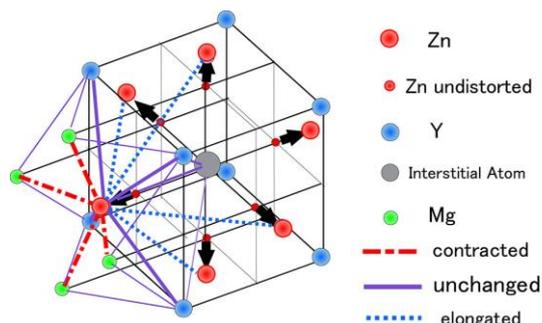


図 2 LPSO中の L1₂ クラスターの原子位置の Saal&Wolverton による報告に基づく Zn 周辺の原子位置の模式図。

強くひずんだ独特の緩和構造をとっていることが知られている。これは積層欠陥中のクラスターがもし厳密に L1₂ クラスターの単分散状態であればこのような位置に存在することを示唆しているが、面内クラスター密度が大きく異なり、また周期も 14H, 18R, 10H さらには非周期といった大きな幅を持つ環境で L1₂ クラスターの単分散状態であることは自明ではない。そこで SAXS により種々のクラスター分散状態にあることを確認した試料について EXAFS の測定によって Zn の周りの緩和構造を評価した。図 3 は希薄合金 (0.4Zn1Y) の熱処理によって形成される偏析層の小角散乱パターンであるが、3次元の LPSO 相と異なり、単一偏析層が h c p の αMg 結晶粒内に分散していることにより、18R や 10H などの長周期回折ピークの代わりに 2次元プレートの回折に対応する針状散乱が観察されていることがわかる。図 4 はこれらの EXAFS のフーリエ変換を示しているが、図 2 に示した Zn の周辺の L1₂ 構造における緩和構造を反映した明確な最近接原子位置のピークが 2 つに分裂した特徴的なパターンを示していることがわかる。したがって、MgYZn 合金においてキック変形が確認されているこれらの条件では、クラスター偏析層が長周期積層を持っているか短周期 (単層) であるかにかかわらず、また面内のクラスター密度にもよらず、上記 L1₂ クラスター構造を単位とするクラスター固溶体と呼ぶことのできる構造をとると結論付けられた。この概念の延長上の試

みとして MgYCu 合金での積層欠陥面内のクラスター分布状況を逆モンテカルロ法により評価した[3]。

4 まとめ

SAXS と EXAFS を組み合わせた計測により、LPSO 構造を形成する MgYZn 金において広い組成・組織範囲でクラスター偏析層は同一の L1₂ クラスターを単位とするクラスター固溶体と呼べる組織形態を持つことが明らかとなった。

謝辞

本研究は科研費 266030294, 16H04492, 18H05476 の補助を受けた。

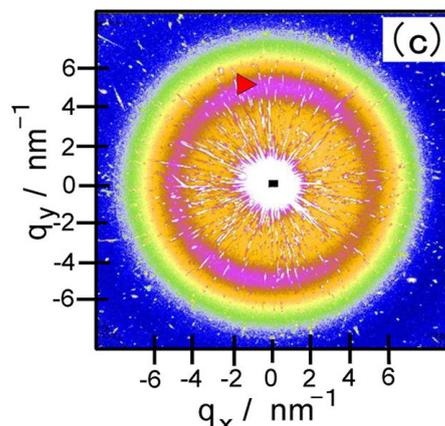


図 3 希薄 MgYZn 試料の SWAXS パターン

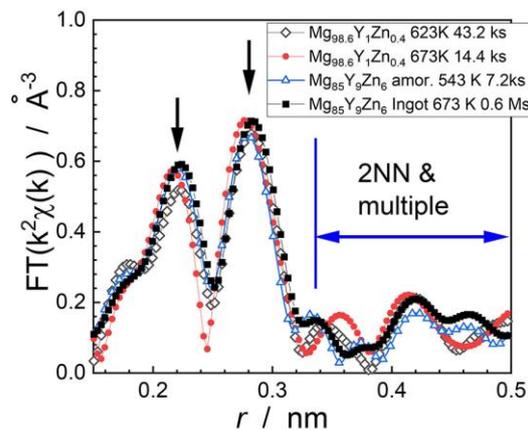


図 4 18R バルク LPSO および希薄 (ほぼ単層) 偏析層状態の MgYZn の EXAFS の結果

参考文献

- [1] H.Okuda et al., Acta Mater.194 (2020)587.
- [2] H.Okuda et al., Acta Mater. 253 (2023)118963.
- [3] Y.Maegawa et al., JJAP 62(2023)090903.

* okuda.hiroshi.5a@kyoto-u.ac.jp