

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26630294

研究課題名(和文) ナノ構造中の原子局所環境を選択的に評価する分光的小角散乱法の実現

研究課題名(英文) Spectroscopic-Scattering analysis of local structures in MgYZn alloys

研究代表者

奥田 浩司 (OKUDA, Hiroshi)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：50214060

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：長周期積層秩序合金(LPSO合金)の特異な熱力学的安定性と形成初期過程に関する知見を得るための手法開発を目的としてMgYZn₃合金の18R単相組成試料を用い、XAFS測定および小角領域によるDAFS測定の試行を行った。現状ではXAFS解析においても有力な報告例が乏しいため、XAFSによる鑄造材料の解析を第一ステップ、LPSO構造形成の初期構造における初期構造解析を第二ステップとした。一旦LPSOが形成されると、初期の不完全な構造でも、ほぼ前面に理想的な18R構造が形成された後でも局所環境に変化はなく、共同研究者の第一原理計算を初期値とする構造にほぼ収束することが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：We conducted XAFS and DAFS at SAXS regions of the Mg₈₅Y₉Zn₆ ternary alloys, which has been known as a representative alloy system of LPSO structures having 18R structure. Since there are few XAFS reports showing local environmental structures of 18R-LPSO, we have examined the local structures around Zn and Y atoms using the both K edge XAFS signals. The XAFS analysis for the samples cast by ingot metallurgy showed that the atomic structures around Zn are strongly distorted, while those for Y is not so distorted. The present results are found to be in qualitatively good agreement with what have been found by TEM/ABF analysis by Kishida et al and Abe et al, while the results on earlier stage of LPSO formation is left unsolved due to reproducibility problems stemming from sample conditions.

研究分野：放射光材料評価学

キーワード：LPSO XAFS MgYZn SWAXS クラスタ

1. 研究開始当初の背景

放射光による材料組織の評価には、ナノ構造の形状や量の変化を評価する小角散乱法などと、試料全体の平均として着目する元素の局所環境を解析する XAFS などの分光手法がある。材料研究で重要な未解明情報は、例えば固溶体の中で「クラスタリングが引き金になって積層欠陥を形成するのか、積層欠陥の導入により安定なクラスタ構造が誘起されるのか」といった、**ナノ構造を特定した局所環境の決定**である。これは従来どの実験手法でも解明困難である。本申請はこの関係を明かにする鍵となり、これまで報告例の無い「小角散乱/回折による分光分析法」を実現する上での技術的なブレークスルーとなる光学素子の実現と、それを利用した Mg 合金の長周期積層秩序構造 (LPSO) 形成の初期過程 (詳細後述) の解明を目指す。申請者は LPSO の小角散乱強度のその場測定を進めており (Okuda et al, Metall. Mater. Trans.2013, Scr.Mater.2013) 長周期構造の周期はきわめて安定であるにもかかわらず、積層欠陥部分の二次元規則構造 (方法欄に詳述) は時間と共に連続的に変化するという風変わりな変化を示すことがわかった。しかし、LPSO の本質、すなわちこのような構造を安定化する最初の構造変化が何かを明らかにする方法論が確立されていない。われわれは小角散乱法ならびに小角高角同時計測法を利用して形成過程初期の特異な構造変化を追ってきた。その過程で L12 クラスタのクラスタ単位での特徴的なキネティクスとしての振る舞いは明らかになったものの、このようなクラスタの安定性自体がクラスタ配置の安定性と異なっているという状況を生み出す本質的な理由が未解明のままであった。

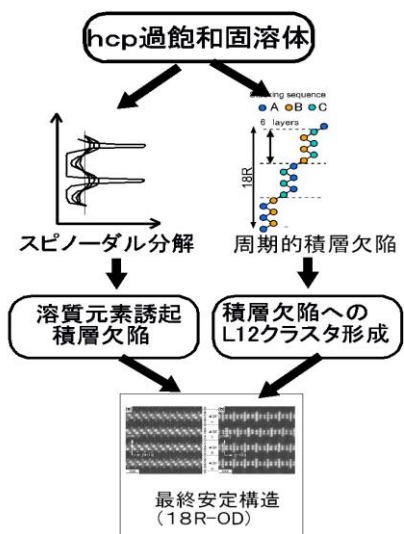


図1: LPSO 構造形成のストーリーとして申請当時提唱されていた2つの相転移パス

これは図1に示すような LPSO の形成過程

の支配的 (第一義的) 形成機構が何かという問いに関しても申請当時は相分離 (スピノーダル分解) と構造相転移 (積層欠陥駆動説) が並列していた状況であり、その根本的解決に結びつくアプローチが明確には見えない状況にあった。われわれが新学術研究で進めてきていた小角高角同時その場測定法は MgYZn 合金におけるクラスタの面内構造の任意性のような新たな情報を示していた一方で、そのクラスタ内部の構造に迫る実験手法が望まれていた。

2. 研究の目的

本研究は MgYZn 合金系を主要なターゲットとして LPSO 構造の形成に伴うクラスタ内部構造を小角散乱法では検出できない位置分解能、すなわち最近接原子間距離程度の環境構造を明らかにすることを目的に、XAFS/DAFS 法を同合金系に適用して X 線散乱回折法との相補的な情報取得を実現することを目指した。このため、第一段階として LPSO 合金の典型的なものである MgYZn 3 元合金を対象に、これまで明確な報告がなされてこなかった安定構造に至った状態での LPSO 試料の XAFS 解析を確立することを第一の目標とし、その結果を参考に、LPSO 構造形成初期段階での XAFS 信号の取得、さらに DAFS 取得と解析を目的とした。

3. 研究の方法

本研究では申請時点でまだ明確な結果が与えられていなかった XAFS の解析をおこない、DAFS 法に結びつける基礎データとすることを第一のステップとし、第二ステップとして散乱回折の同時取得手法の開拓を行った。本申請で対象とする試料は複雑な構造を有しており、しかもクラスタ自身の安定性とクラスタ配列の安定性は異なっている可能性が 2013 年度までのわれわれの散乱解析の結果から明らかになってきていた。したがって本研究ではまず通常 XAFS で定量解析に耐える測定を実現することと、XAFS 取得を行ったまったく同じ試料について小角・高角同時散乱回折測定を行うことにより、XAFS/DAFS 法では判別できないナノスケールでの LPSO 構造形成についての情報を検証しながら進めることが必要となった。分光実験は名古屋シンクロトロン (NSR) ならびに PhotonFactory を利用し、XAFS はイオンチャンパー、散乱は Pilatus を用いた。対応する小角高角同時測定検証は SPrign8 および PhotonFactory において Pilatus による同時計測によって評価した。

4. 研究成果

第一段階の XAFS 測定については、強度が弱く、傾向との分離など精度検証が必要な DAFS 測定の検証のための基準データとして高精度の測定と解析が必要となると予想してまずは文献調査を行った。しかし結果的に

必要な先行文献例が得られなかったため、現実問題として XAFS データの妥当性の検証のための解析からはじめる必要があった。これは申請当時の当該分野での他研究者の研究着手状況からやや想定外ではあったが、われわれが小角・高角同時測定法によって、放射光における X 線散乱実験で用いる照射体積程度の試料領域での 1 8 R 形成（ほぼ単相）が確認された試料を用い、その XAFS 測定を行うこととした。

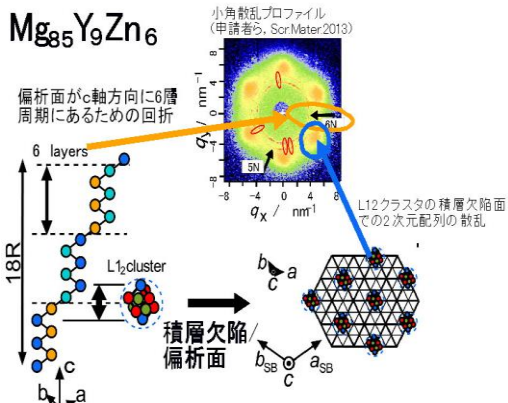


図 2 : Mg85Y9Zn6 鋳造材の小角散乱像とその対応するナノ構造イメージの模式図。散乱測定では図の右下に示すようなクラスターの 2 次元配列を反映する 6 回対象パターンが観察されることがわかる。このパターンの距離（面内クラスター間距離）が時間とともに変化するのが Mg85Y9Zn6 試料で見出されていた特異的な構造変化であるが、小角散乱強度解析ではこのクラスターの内部構造の特徴やその変化を議論することが困難であった。

図 2 に申請採択時の MgYZn 合金の 1 8 R 単相組成として知られていた Mg85Y9Zn6 試料の鋳造材料の小角散乱パターンと対応するナノ構造の模式図を示している。申請採択時には試料として得られる鋳造直後、すなわち形成最初期においてもクラスターが比較的小さな 2 次元規則配列微小ドメイン（クラスター数でせいぜい数ナノメートル）を形成し、その時点でのクラスター間距離は理想的 $2\sqrt{3}$ 構造を形成した場合より遠いこと、6 7 3 K での長時間熱処理によってその距離が理想的距離に徐々に近づくことなどが明らかになってきていた。この際、As Cast 条件では試料は 1 8 R と 1 0 H の混合組織となっており、クラスターの面内距離は最安定予想距離より広いこと、長時間熱処理では 1 8 R 単相状態となり、ほぼ $2\sqrt{3}$ 構造に近いことが判っている。そこで鋳造試料の As Cast, 熱処理試料の XAFS 測定を比較したところ、そのパターンにほとんど差異がないという結果になった。すなわち、いったん LPSO が形成された後のクラスター内局所環境では 1 0 H 混合状態であっても、またクラスターの最安定距離より平均として遠い位置にあってもクラスター内部の構造に違いは見られないという結果となった。したがって本申請の本来

の目的である LPSO 形成における局所環境の見地からはさらに前の段階、すなわち LPSO 形成前の局所環境を推定するための試料条件の再検討が必要となった。この見地からより高い過飽和をもつ MgYZn の LPSO 形成組成の過飽和構造を検討するための選択肢として組成を低くする方向と急冷条件の極端化が考えられた。組成を低くするアプローチは相変態パス自体を変える可能性が高いことが申請時点で出版されていた電子顕微鏡観察などから予想されたため、液体急冷試料の供給を新学術領域研究における共同研究先からの供給を得て、その検討をおこなうとともに、上記の XAFS および小角高角散乱の結果から Mg85Y9Zn6 鋳造試料については 673 K 熱処理試料を 1 8 R 単相標準試料として通常の XAFS に関する詳細解析の対象とした。まず、第一段階として進めた鋳造材料についての結果から述べる。

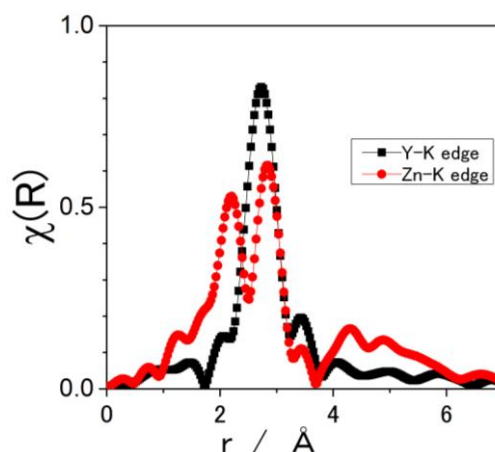


図 3 : Mg85Y9Zn6 鋳造材の透過 XAFS のフーリエ変換の結果。Zn 吸収端での特徴的な信号として動径距離が $2 < r < 3$ Å の領域でピークが分裂していることがあげられる。一方 Y の吸収端による局所構造についてはピークが 1 種類のみであることが示された。

図 3 は得られた 1 8 R 鋳造材の XAFS のフーリエ変換、 $\chi(r)$ であるが、Zn 周辺の特徴として 2 つのピークが 2 ~ 3 オングストロームの間に存在することがわかる。この距離は概算で h c p、あるいは LPSO の L12 クラスター構造では最近接原子間距離に相当する距離である。通常はこの距離領域にはピークは 1 本しかないはずであるが、これが 2 本に分裂していることが大きな特徴であることが明らかとなった。より動径の大きな部分については小さな特徴的なピークが現れており、鋳造材については熱処理条件によらず安定して認められている。ただし、この領域には多重回折パスの寄与が現れてくるため、そのピークの帰属はそれほど簡単ではないということがシミュレーションによって予想されたため、本研究では $r < 3$ Å 以下の領域に關

しての比較検討のみを行うこととした。

これに対してYの周辺はピークが1本のみであり、明瞭な極大をZnの2本目のピークに近い位置で取ることが判った。これはZnの周辺の局所環境だけに大きくひずんでいる部分があることを示しており、L12クラスターがLPSO形成条件においては強い局所ひずみを伴っていることが明らかとなった。本研究計画の実施中の2015~6年の間にLPSOの平衡(安定)局所構造についてTEM/ABF法による論文が発表され、また並行してわれわれが進めていた小角高角散乱回折同時測定法によるLPSO形成過程の散乱現象からの解析において、本研究計画の基本的な実験条件であるLPSO形成前駆段階から初期段階を実現する可能性についての知見が得られた。後者は本研究計画に関して実験方法を見直す必要を示すものとなった。典型的なLPSO形成合金として知られ、本研究計画でもターゲットとしていたMgYZn合金はタイプIといわれる、凝固過程においてすでに直接LPSOが形成されている、すなわち液相などの高温相とLPSO相の領域が直接接していることを意味しているため、通常の急速凝固程度では凝固完了時にすでにLPSOが相当量形成されてしまっている。そのため、金型でのAs Cast試料である図1の試料の散乱パターンですでに6回対象パターンが認められることから明らかのように、凝固中にすでに形成された部分についての情報に強く重み付けられる。そこで液体からの高速急冷によってアモルファスを形成することにより、低温での結晶化を経ることによって過飽和固溶体を作ることを試みた。その結果、図4に示すようにアモルファスの内部にも微小(数原子)程度の会合体があるものの、結晶化によってhcpの強制固溶体が形成され、さらに温度を上げていくことによってクラスターがhcp結晶子内部で成長し、最終的にクラスターがいわゆるL12構造ユニットを形成するサイズに到達すると構造相転移を起こしてLPSOに変化するというきわめて特徴的な構造変化を示すことが明らかとなった。図4の(a)(b)は結晶化直後からクラスター成長初期の結晶子内部の様子を示したもので(Ref 1)、クラスタサイズは慣性半径の解析値とモデル

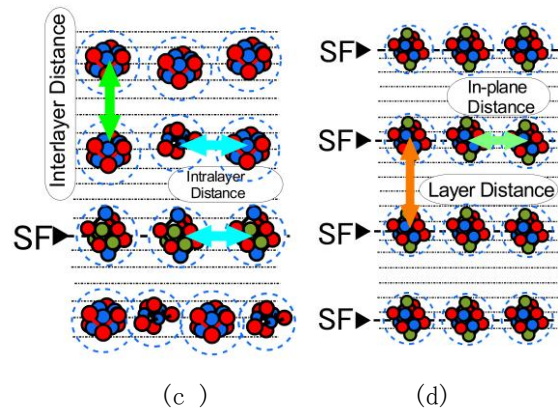
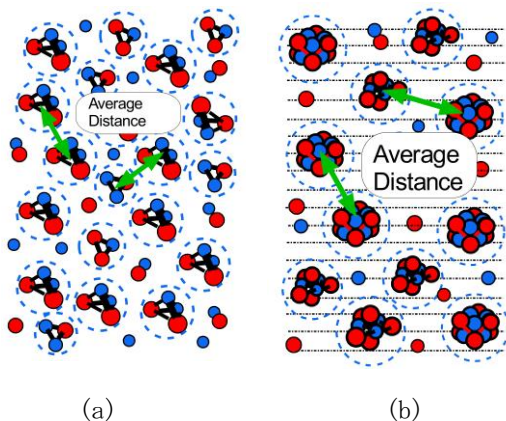


図4 小角高角同時測定により、アモルファスの熱処理という変態経路を経ることによって得られる過飽和固溶体内部のLPSOまでの変態経路の模式図。

との照合によって得られるクラスタ構造との対応をとっている。これがより高温の熱処理では(c), (d)に示すようにクラスタサイズがほぼLPSO内部構造であるL1₂クラスタサイズにまで成長するとともに、積層欠陥の導入によってLPSO構造が形成されるに至る。このようにアモルファスの結晶化による過飽和固溶体形成というパスを選択することによってLPSO形成初期構造を実験的に得ることができる可能性が示唆される結果が得られた。そこで本研究の後半の測定計画をアモルファス結晶化試料を対象に焦点を絞り、そのXAFS測定を目指した。

アモルファスリボンの状態でのXAFS測定の結果から、急冷リボン材料をそのままXAFS測定試料とすることが不可能であることが明らかとなった。これはアモルファス状態を実現するための高速冷却によって得られる薄膜リボン材の表面の荒れのため、試料の微小研磨による平滑化では取れない厚さムラがデータの再現性、信頼性に大きな影響を与えることが判明したためである。通常のXAFS測定において厚さ均質化のためにとられる手段である粉末化を適用すると、本試料の特性であるhcpからLPSOへの積層欠陥導入による構造相変態が粉末化による機械加工によって促進されてしまうことがXAFS用試料作成のための粉末化予備試験による小角散乱・高角回折の測定結果から判明している。この問題の解決には液体急冷試料の形状に関して新たな条件での作成・加工が必要となり、現状ではLPSO形成初期については新規の条件での液体急冷試料供給の打ち合わせを共同研究グループとの間で行っている状況である。本研究課題の期間内の成果としては(1)初めてXAFSにより、MgYZnの18R構造におけるL12クラスターの局所環境構造を明らかにした。(2)LPSO形成の後の10Hから18Rへの転移などのLPSO内部での構造安定化過程においてはクラスタ内部の局所環境には変化はない。(3)より初期のクラスタ局所環境についてはDAFSの基準となる

べき解析データとなる、XAFS データの取得に試料上の問題が存在するために再現性が不十分であることが実験的に明らかになった。この点に関しては試料作成の段階からの再設計が必要となるため、未完に終わった。なお、研究自体は継続する予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① H.Okuda, H.Tanaka, M.Yamasaki, Y.Kawamura, H.Kimizuka, M.Tabuchi, 'Nanoclusters first: a hierarchical phase transformation in a novel Mg alloy' Sci. Reports.5 (2015) 14186.
- ② H.Okuda, H.Tanaka, T.Shiratake, M.Yamasaki, Y.Kawamura, 'Development of microstructures in rapidly-quenched Mg85Y9Zn6 alloy ribbons during heating at a constant speed examined by simultaneous small- and wide angle scattering measurements Acta Mater. 118 (2016)95-99.
- ③ H.Okuda, M.Yamasaki, Y.Kawamura, Transition to Long Period Stacking Ordered Structures in Mg₈₅Gd₉Zn₆ Alloys from Amorphous Ribbons Examined by Synchrotron Radiation Scattering: comparison with Mg₈₅Y₉Zn₆ alloys. Scr. Mater. (2017) Accepted for Publication. SMM_11659.

[学会発表] (計 4 件)

- ① Hiroshi Okuda, Hiroto Tanaka, Michiaki Yamasaki, Yoshihito Kawamura, Shigeru Kimura, Early stage of phase transformation in MgYZn ternary alloys from rapidly quenched ribbons Thermec20162016/6/2 ,Graz, Austria,
- ② H.Okuda, H.Tanaka, T.Sugino, M.Yamasaki, Y.Kawamura, S.Kimura, M.Tabuchi, H.Kimizuka, Development of LPSO structures in MgYZn ternary alloys examined by extended small- and wide-angle scattering The 9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM9), The Japan Institute of Metals and Materials, 2016/8/3, Kyoto.
- ③ T.Sugino, H.Okuda, H.Tanaka, H.Kimizuka, M.Yamasaki and Y.Kawamura, Local atomic configurations of 18R type long-period stacking ordered structures in Mg85Y9Zn6 alloys examined by EXAFS, LPSO2016, Kyoto
- ④ 奥田浩司, 田中浩登, 安岡祐樹, 東森稜, 山崎倫昭 河村能人, 「MgYZn と MgGdZn の比較による L P S O 形成機構の検討」, 放射光学会年会 (神戸) 2017/1/7-9

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

[その他]

<http://www.mcnd.kyoto-u.ac.jp> (改修中)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

奥田 浩司 (OKUDA Hiroshi)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号 : 50214060