

材料組織設計の 次世代放射光ソリューション

西堀 麻衣子

九州大学大学院総合理工学研究院 准教授

東北大学国際放射光イノベーション・スマート研究センター 客員准教授



私達が観察するものは自然そのものではなく、
私達の探究する手法に応じて露わとなった自然である。 W. K. Heisenberg

▶ 実験によってどの程度物理的な実在を探索できるかは、技術が制限をかける

知識の総体(島)



海岸線の向こう
=未発見の課題

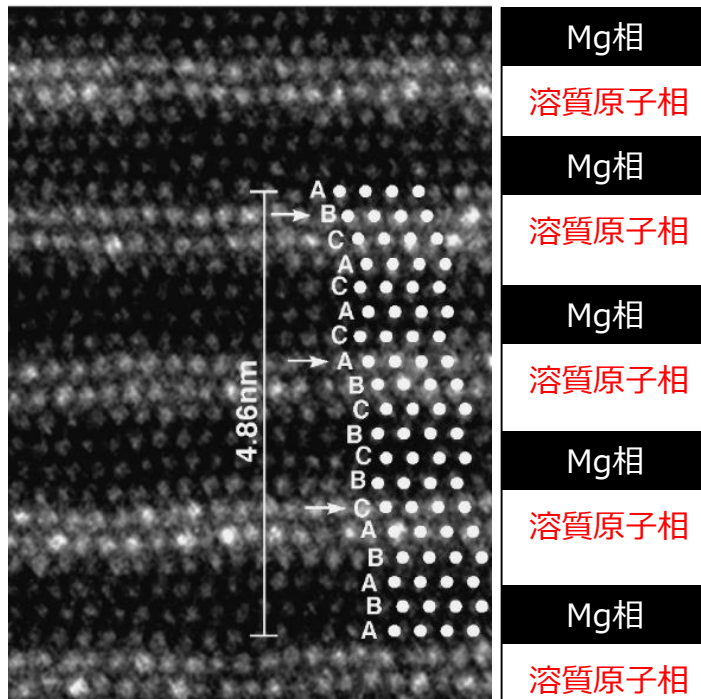
計測技術の発展により、自然に対する未知は既知へと変わっていく

次世代放射光は物質・材料科学の深化に資する

LPSO (Long Period Stacking Ordered structure) 型Mg合金

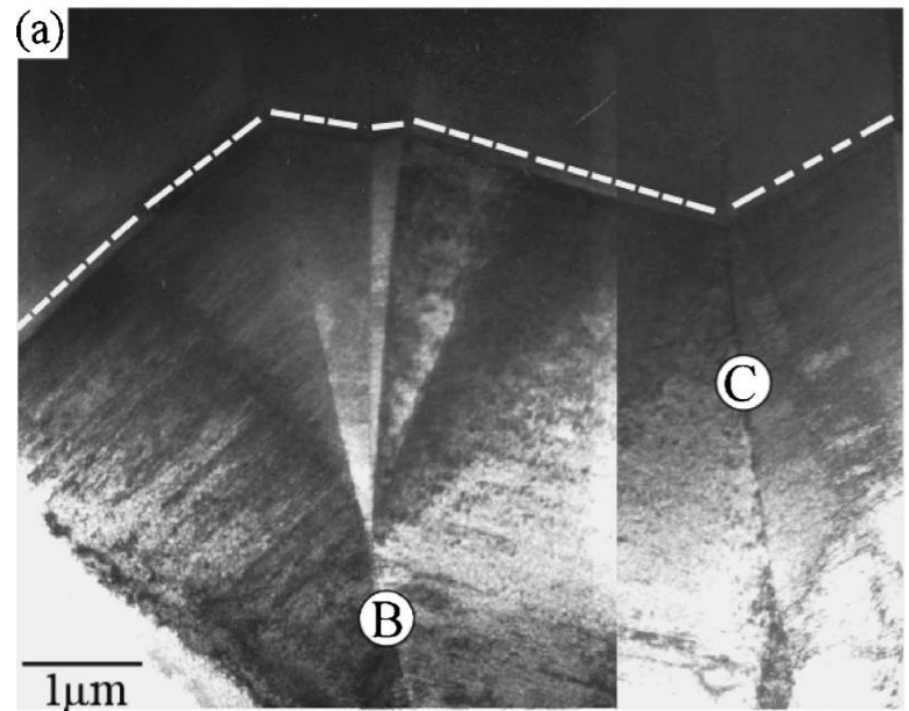
- ・溶質原子の濃度変調と構造変調(積層欠陥の周期)が同期
- ・高強度、難燃性、耐腐食性
- ・キンク帯強化により著しい高強度化

LPSO構造のTEM像



E. Abe, *Materia Japan*, **54**, 2 (2015), 50.

圧縮変形により導入されたキンクの様子

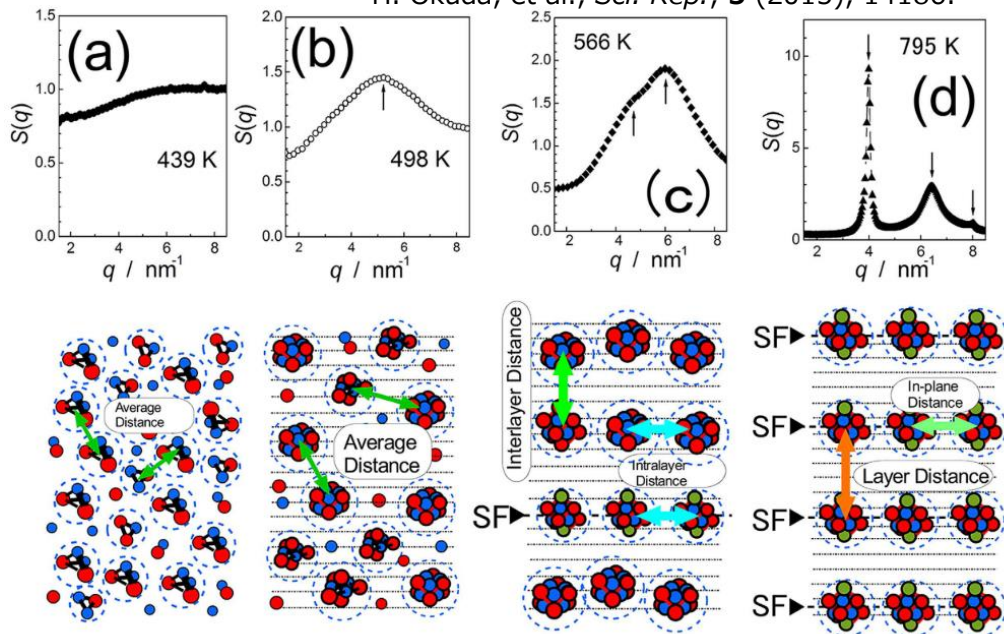


K. Hagihara, *Materia Japan*, **54**, 2 (2015), 60.

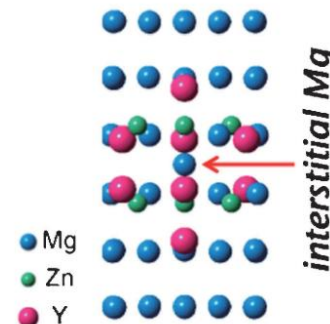
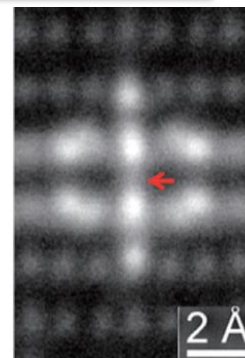
①LPSO構造形成過程、②キンク変形機構、③キンク強化機構の理解が必要

Mg₈₅Zn₆Y₉ 合金

H. Okuda, et al., *Sci. Rep.*, **5** (2015), 14186.



L₁₂クラスタ



L₁₂クラスタ

- ・ Zn₆Y₈組成を有するクラスタが規則配列
- ・ L₁₂クラスタ中心には原子が存在する間接的証拠が多数

E. Abe, *Materia Japan*, **54**, 2 (2015), 50.

Mg₈₅Zn₆Y₉合金で提案されているLPSO構造形成機構

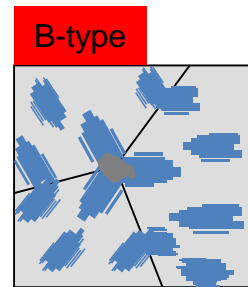
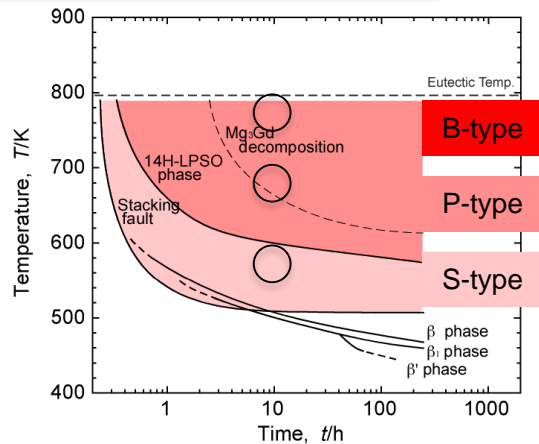
スピノーダル分解 → クラスタ形成 → 長周期積層欠陥の導入 → L₁₂クラスタへの転移
→ L₁₂クラスタの規則的な長周期配列

LPSO構造の形成には数段階の素過程を含むことを示唆

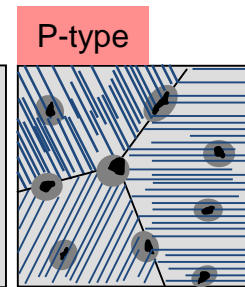
Mg₉₇Zn₁Gd₂を例に、 時間・空間スケールに応じた放射光X線分析により L₁₂クラスタおよびLPSO構造の形成機構を追跡する

Mg₉₇Zn₁Gd₂ LPSO合金

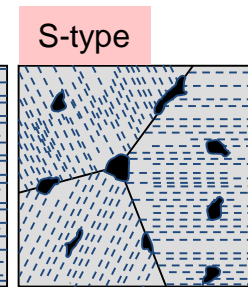
M. Yamasaki, et al., *Acta Mater.*, **55** (2007), 6798.



B-type
Blocky
LPSO Phase



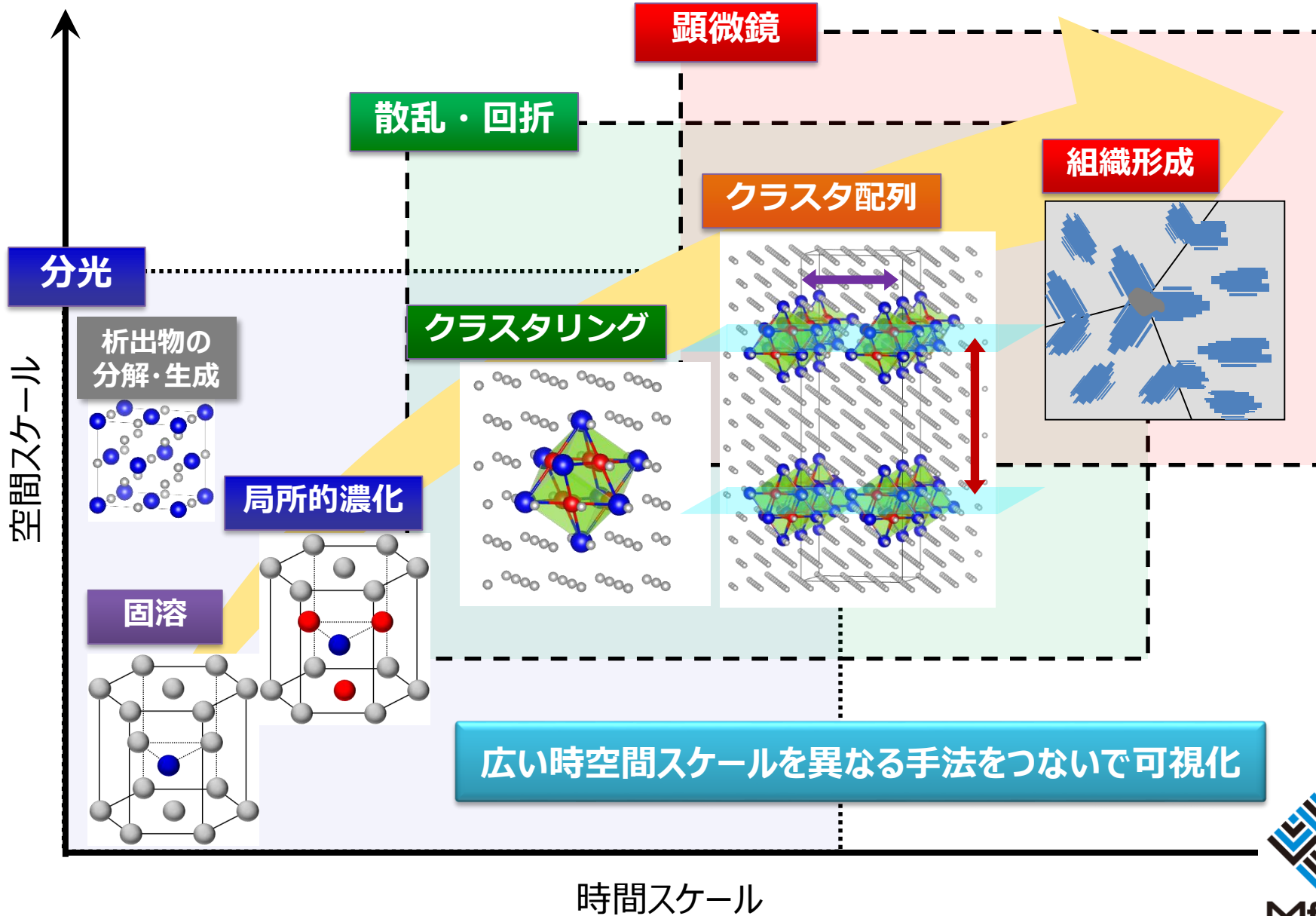
P-type
Plate
LPSO Phase



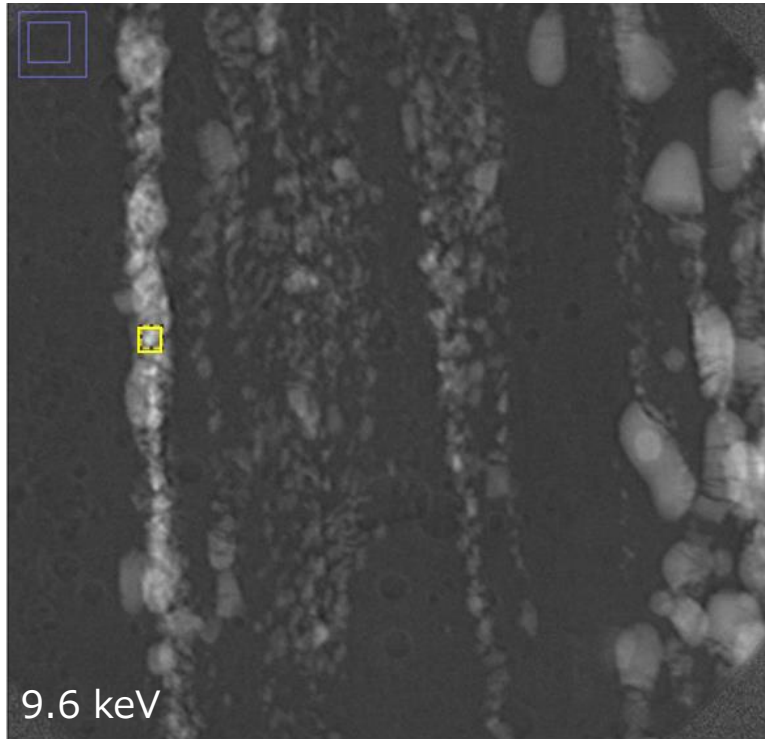
S-type
Stacking Fault
with Solute Segregation

放射光X線分析・解析技術を駆使する
X線吸収分光、小角X線散乱、顕微鏡、蛍光分析、シミュレーション・・・

生成するクラスタの形態や分布は溶質原子の影響により変化する
⇒ クラスタ構造と形成メカニズムの解析に
溶質原子に着目したX線吸収分光 (XAS) 法を適用

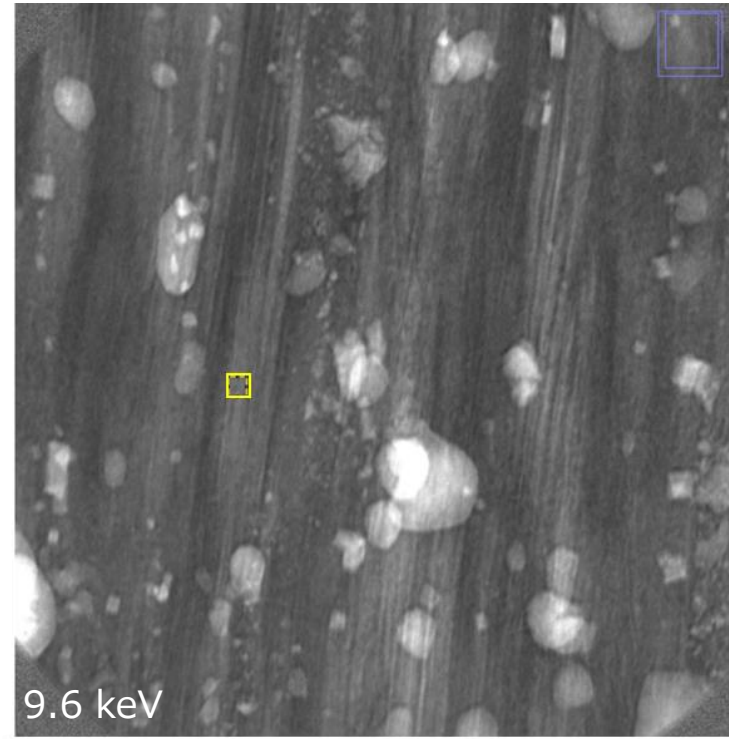


573K S-type



Stacking Fault
with Solute Segregation

773K B-type

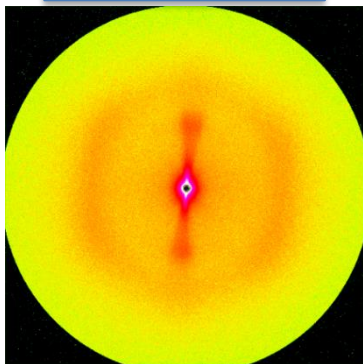


Blocky
LPSO Phase

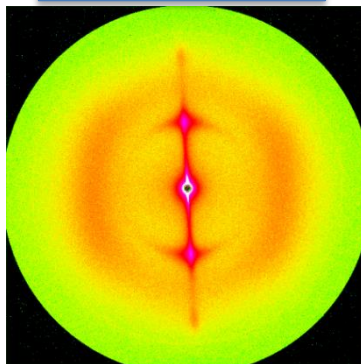
視野：100 μ mX100 μ m
試料厚さ：50 μ mt

- 573K：析出物が1方向に配列
 - 773K：析出物が粗大化、縞状組織の形成
- ⇒ 不均一な組織の形成を確認

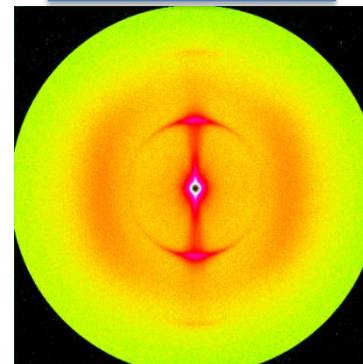
573K S-type



673K P-type



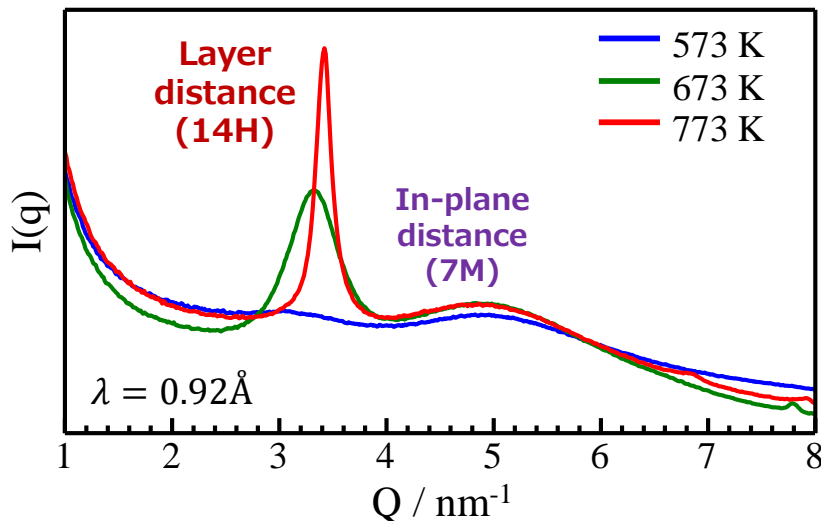
773K B-type



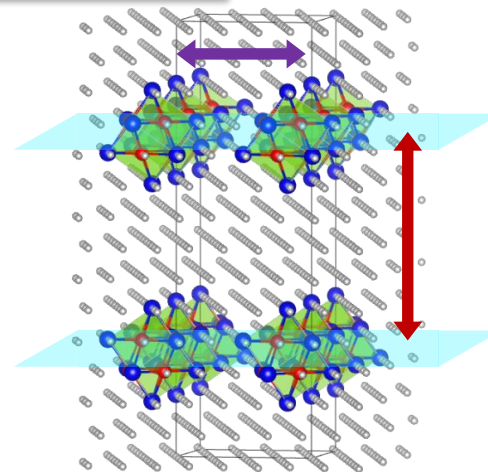
低温



高温



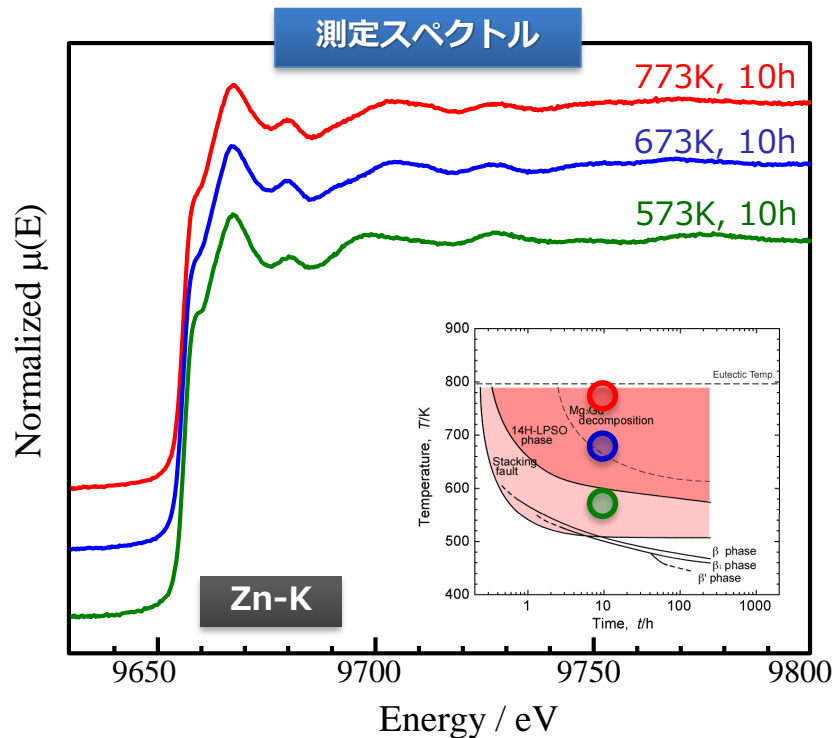
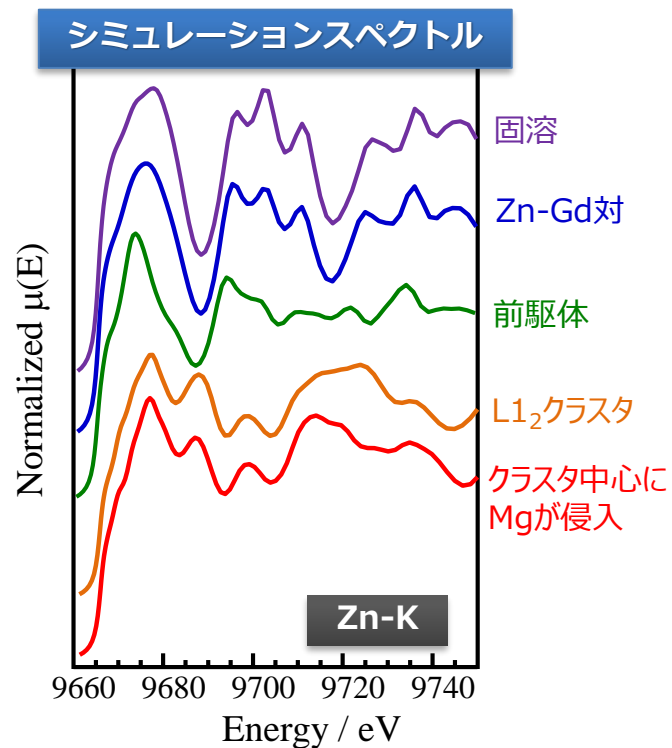
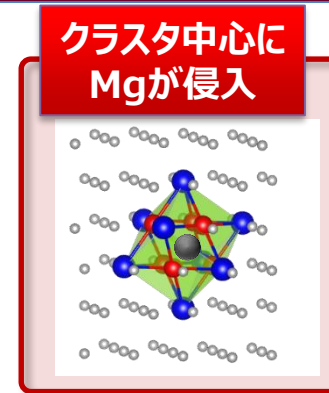
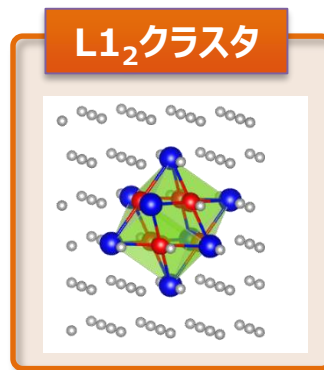
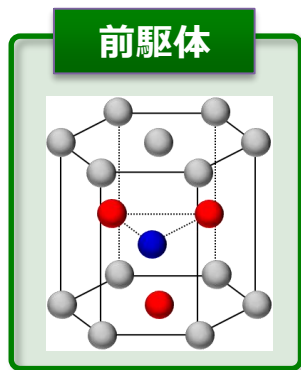
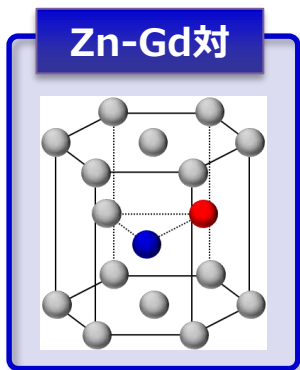
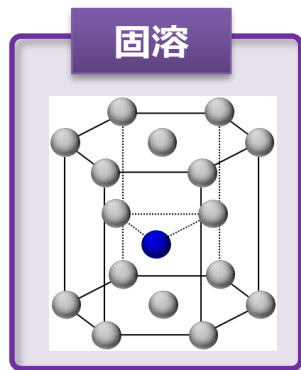
14H-7M LPSO

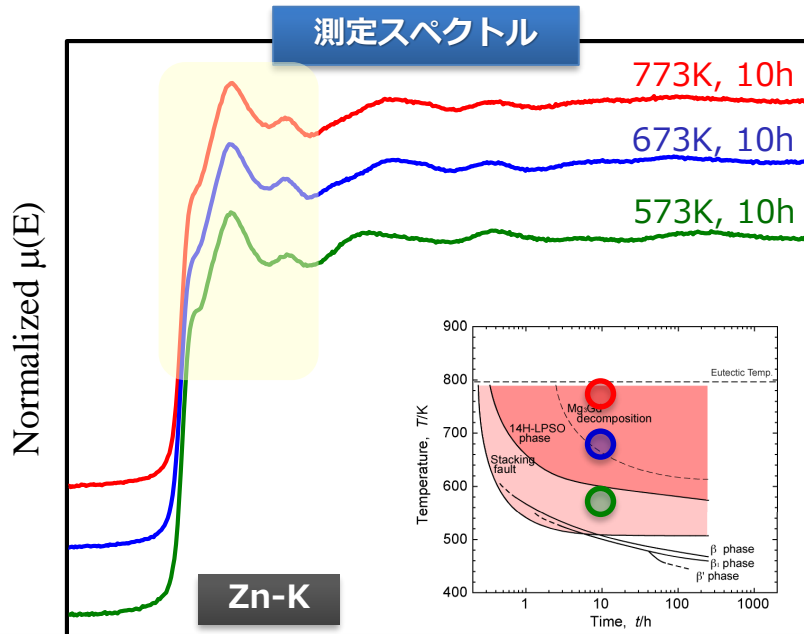
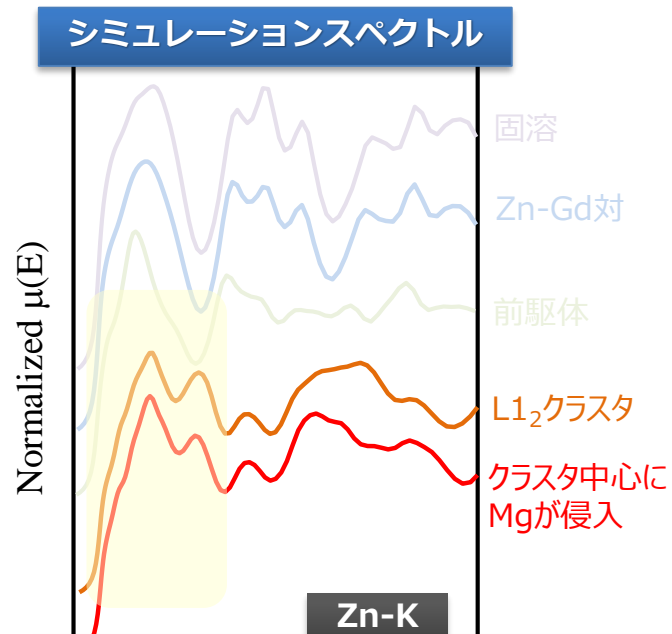
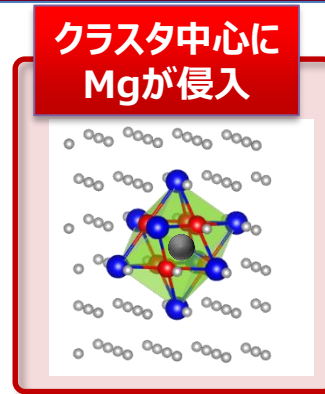
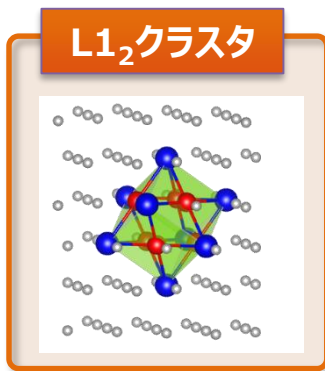
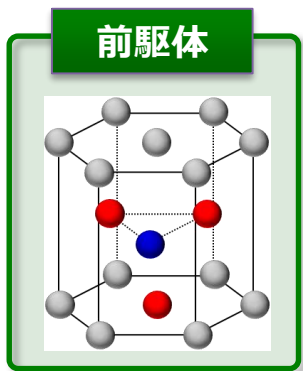
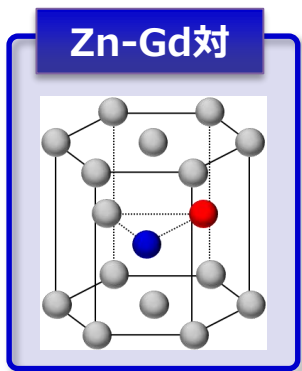
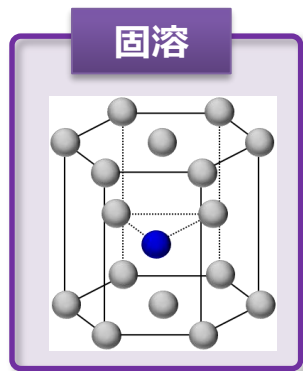


熱処理温度に応じてL1₂クラスタが規則的な長周期配列構造（14H）に変化する様子を観察

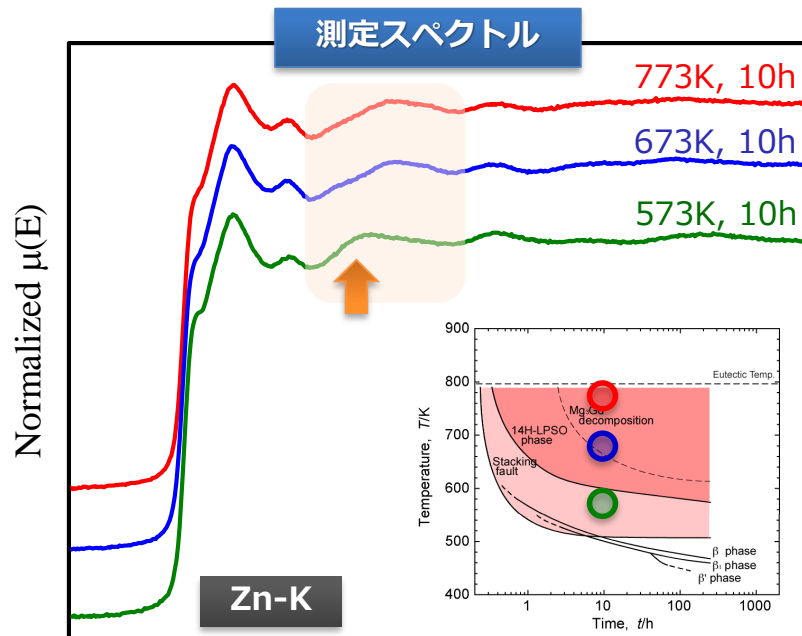
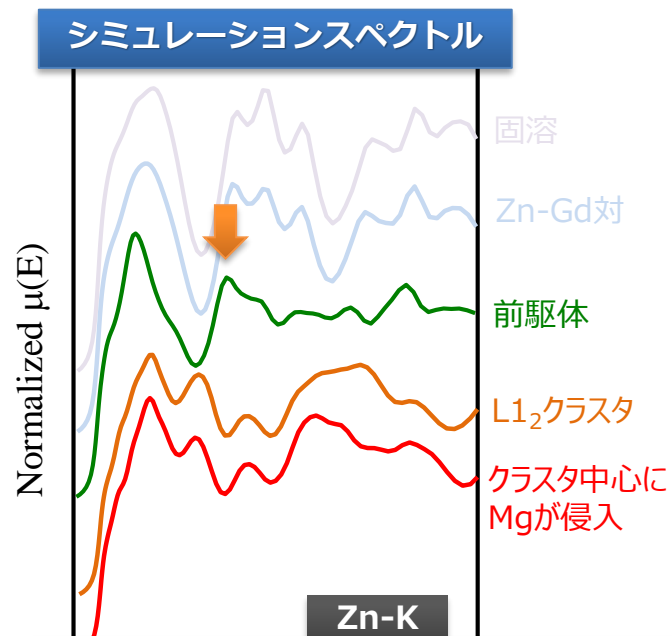
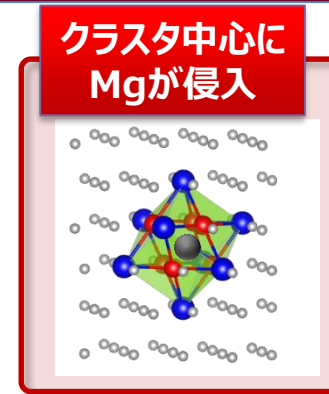
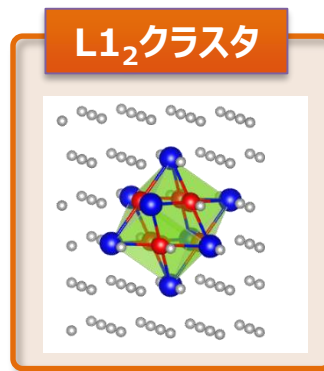
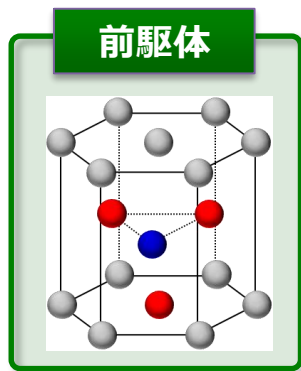
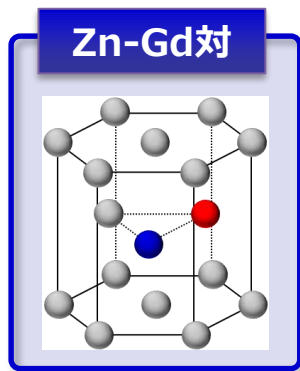
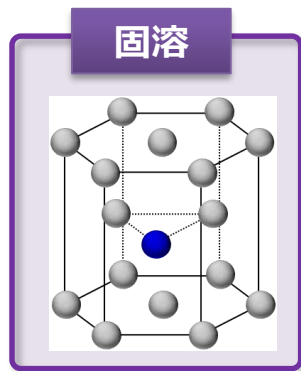
Znに着目したXAFSからL1₂クラスタの存在を確認する

⇒ スペクトルシミュレーションの併用



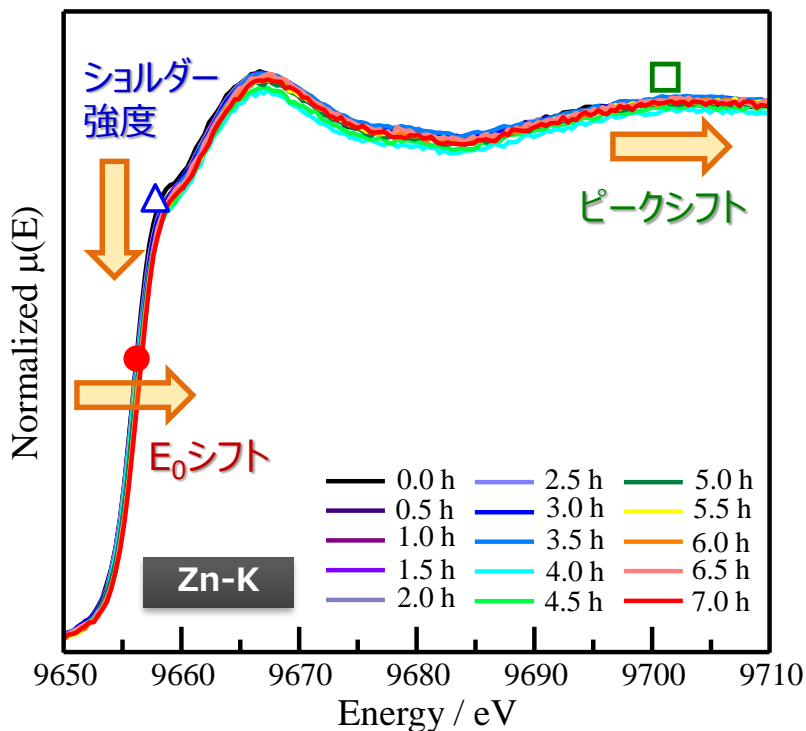
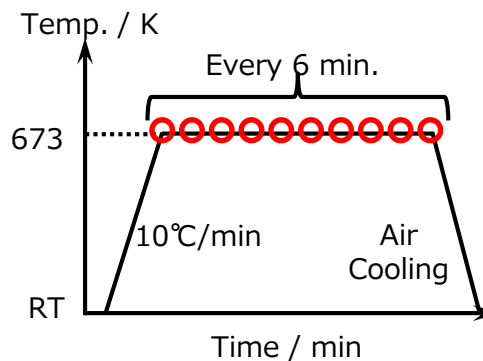
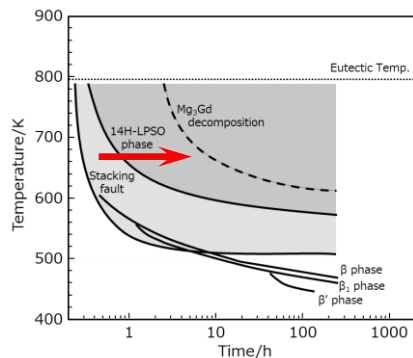


計測スペクトルはL₁₂クラスタモデルで概ね特徴を再現できる
 ⇒ 固溶状態からはある程度構造が発達



573Kと673K以上ではスペクトル形状の異なるエネルギー領域が見られる
 ⇒ 573Kはクラスタの前駆状態に近い

573Kで熱処理した試料に対し、
673K等温保持下でXANESス
ペクトルを収集
⇒ クラスト前駆状態から
の変化を追う



XANESスペクトルの特徴量変化がそれぞれ異なる挙動を示す
⇒ LPSO構造形成に至る数段階の素過程の具体的な時間スケールを明らかにできた

Mg-Zn-Gd三元系熱力学的考察より

- 熱力学的な安定相
α-Mg, 14H, W, GdMg₃, GdMg₅, GdMg₂, Gd(Mg,Zn)
- 14H-LPSO構造の形成と関連する固相反応
 1. α-Mg(supersaturated) → 14H
 2. α-Mg + GdMg₃ → 14H
 3. α-Mg + GdMg₅ → 14H
 4. α-Mg + GdMg₅ → 14H + W
 5. GdMg₅ → GdMg₃ + 14H + W

構造・組織発達過程

α-Mg中に固溶

スピノーダル分解

SFの導入

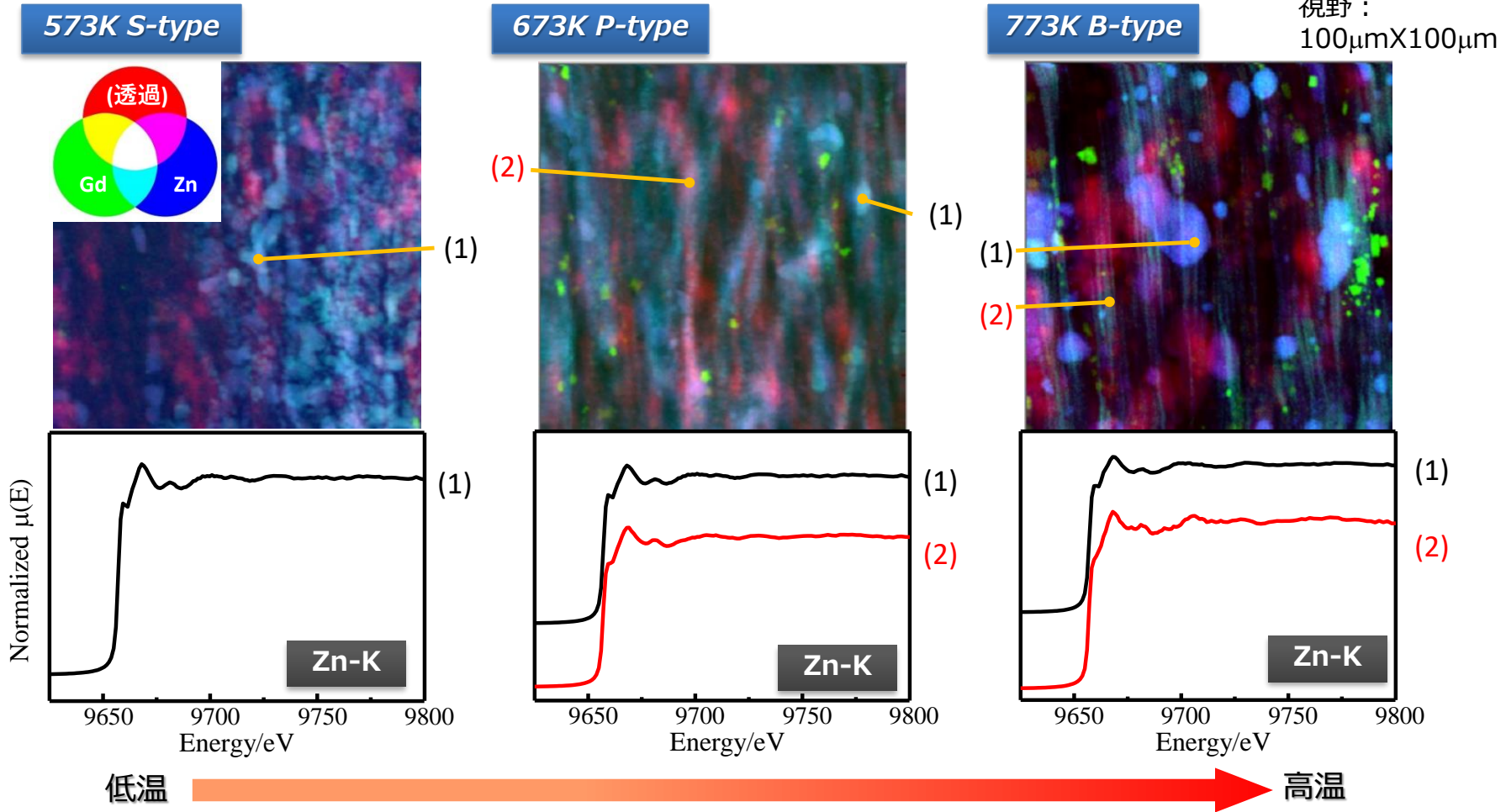
L₁₂クラスタ形成

LPSO構造の形成

金属間化合物の生成や分解

時間

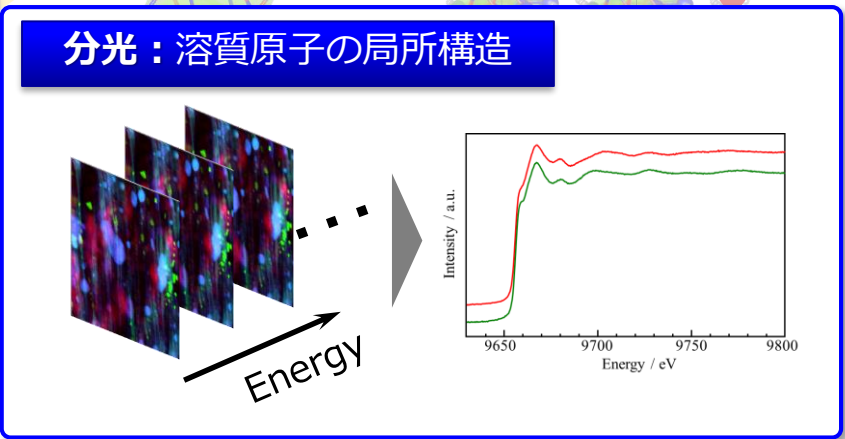
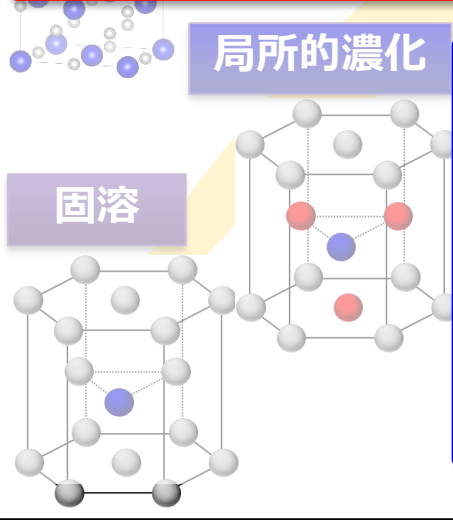
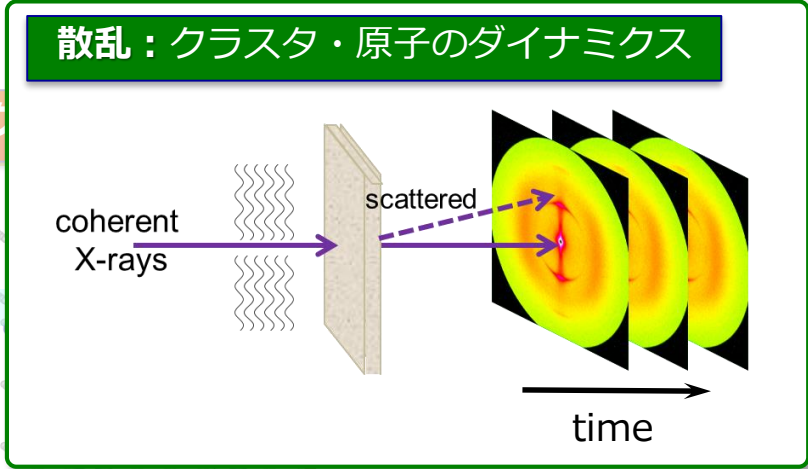
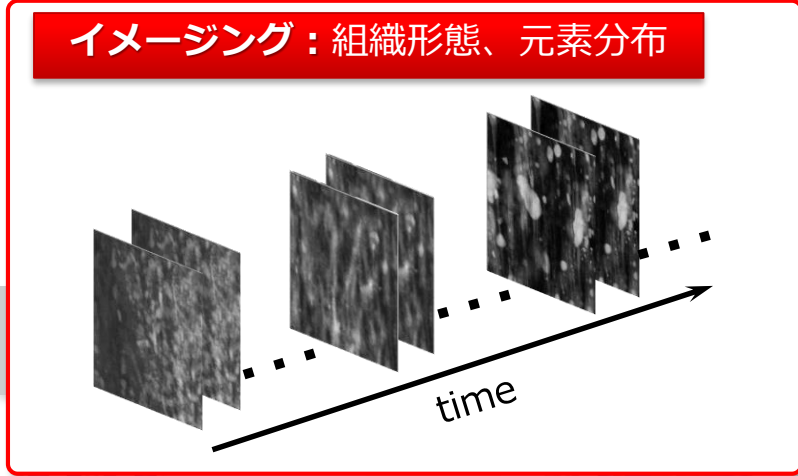
金属間化合物の生成や分解を含めた複雑な反応の中で議論が必要
⇒ 顕微蛍光XAFS分析により元素・状態分布を観察



- 熱処理温度増加にともないZn,Gdの濃化領域が2種類に分岐
 - (i) 二次元的な濃集領域 : LPSO相
 - (ii) 球状の粗大な濃化領域 : 573 Kの主成分と類似
- Gdが主成分の金属間化合物 (Mg_3Gd) が増加

広い時空間スケールでの変化を一度で可視化
⇒ 不均一な組織の形成過程の解明へ

空間スケール

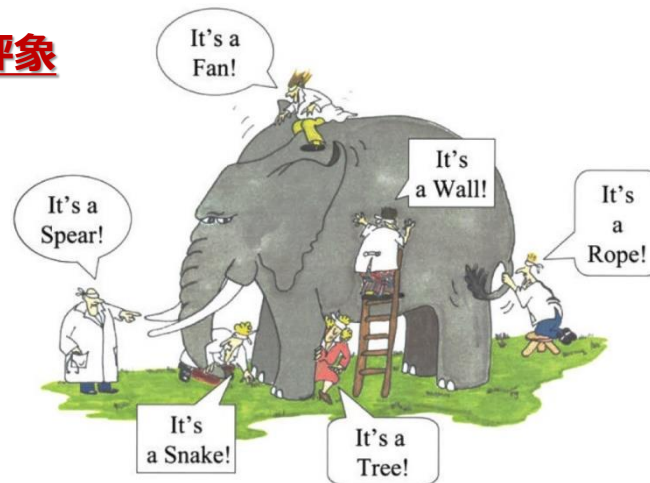


時間スケール

- 放射光分析、解析技術を駆使して溶質原子が秩序的にクラスタを形成する過程を組織形成と組み合わせて追跡した例を紹介した

ただし・・・現状ではすべて個別の計測の組み合わせ

群盲評象



原子、分子、電子の動きは、計測手法が明かす一側面からしか情報が得られない

Source: https://64.media.tumblr.com/tumblr_m59kgnTbUJ1qfvq9bo2_r1_1280.jpg

次世代放射光では多角的・多次元的な統合情報から正しい描像を得る

広い時空間スケールでの変化を一度で可視化
⇒ 不均一な組織の形成過程の解明へ

ただし、我々も正しい認識に至る努力が必要