

# 放射光X線分光とスペクトルシミュレーションによる 金属中ナノクラスタの構造と形成機構に関する研究

二宮, 翔

<https://hdl.handle.net/2324/4475175>

---

出版情報 : Kyushu University, 2020, 博士 (工学), 課程博士  
バージョン :  
権利関係 :

氏 名 : 二宮 翔

論 文 名 : 放射光 X 線分光法とスペクトルシミュレーションによる金属中ナノクラスタの  
構造と形成機構に関する研究

区 分 : 甲

## 論 文 内 容 の 要 旨

金属材料の強度と延性の向上は、材料強度を維持と成形自由度の確保につなげるための材料に必要不可欠である。金属中に存在する溶質原子の微小な集合体である金属中ナノクラスタは、高強度化などの優れた機械特性を発現する因子として注目されている。本研究では、金属材料中に存在するナノクラスタの形成機構を理解することを目的として、金属中の溶質元素の局所構造変化を X 線吸収分光 (XAS) 測定により追跡するとともに、得られた吸収スペクトルが示す構造を第一原理計算とスペクトルシミュレーションにより明らかにする手法を確立した。さらに、X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルからクラスタの局所構造情報を抽出するために、ナトリの法則に基づいたスペクトル解釈法を新たに提案した。金属中ナノクラスタに関する研究対象として、具体的な形成機構について議論の余地が数多く残っている長周期積層型 Mg 合金 (LPSO 型 Mg 合金) 中の  $L_{12}$  クラスタと、不定形であるためその構造や形成機構がほとんど明らかにされていない低炭素鋼中の炭素クラスタを取り上げた。

第 1 章では、金属材料の一般論と金属材料研究における X 線吸収分光の意義および研究目的について論じた。

第 2 章では、LPSO 型 Mg 合金における  $L_{12}$  クラスタ形成過程の解明を目的とし、 $Mg_{97}Zn_1Gd_2$  合金の熱処理にともなう LPSO 構造形成過程を加熱条件下でのその場 X 線吸収分光測定により追跡した。LPSO 構造形成過程において考慮すべき要因について議論し、それをもとにして Zn-K 吸収端 XANES スペクトルシミュレーションを実施した。その結果、ホワイトラインピーク形状は Zn 近傍に存在する Gd 原子の個数に依存して鋭くなるとともに、ピーク位置が低エネルギー側にシフトすることを明らかにした。また、 $L_{12}$  クラスタ中心原子の有無・種類およびクラスタ間距離に依存してスペクトル形状が変化することがわかった。この結果から、Zn-K 吸収端 XANES スペクトル形状を観測することで、電子顕微鏡観察では解析が困難な中心原子の種類を含めた  $L_{12}$  クラスタ構造解析が比較的簡便に行えることを示した。また、さまざまな金属間化合物中に固溶した Zn の XANES スペクトルは、対象となる金属間化合物に応じてそれぞれが特徴的な形状を持つことを示した。特に、 $GdMg_3$  中に固溶した Zn はスペクトル形状が  $L_{12}$  クラスタのスペクトル形状と類似していること、積層欠陥および Zn-Zn 対の形成が Zn-K XANES スペクトル形状に与える影響は比較的小さいことが明らかとなった。

所定の条件で熱処理を施した  $Mg_{97}Zn_1Gd_2$  合金に対して Zn-K 吸収端 XANES スペクトル形状を測定した結

果、熱処理前 (as-cast 材) から取得したスペクトルは  $(\text{Mg, Zn})_3\text{Gd}$  中に固溶した Zn に帰属されることが分かった。また、十分な時間熱処理を施した試料 (673K 10 時間) から取得したスペクトルは、LPSO 構造に帰属することができた。LPSO 構造を形成した試料の計測スペクトルとシミュレーションスペクトルの形状は非常に良く一致しており、このことから、測定視野内で Zn 周囲の配位環境が均一であれば、スペクトルシミュレーション結果と直接比較することで局所構造解析を判別できることを示した。

673 K 加熱保持下での *in-situ* Zn-K 吸収端 XANES 測定から、 $(\text{Mg, Zn})_3\text{Gd}$  から LPSO 構造に至るまでの過程を追跡した。その結果、はじめに  $(\text{Mg, Zn})_3\text{Gd}$  が融解することで過飽和  $\alpha\text{-Mg}$  相が生成し、臨界濃度に達した後に積層欠陥が導入されるとともに直ちに  $\text{L}_1_2$  クラスタを形成し、その後長周期積層欠陥が導入されることで LPSO 構造が形成されることが示唆された。

第 3 章では、低温時効にともなう低炭素鋼中炭素クラスタの形成過程を、部分蛍光収量法を用いた C-K 吸収端 NEXAFS スペクトル測定により追跡した。熱処理にともなう鋼中固溶炭素の局所構造変化を解析するため、ナトリの法則を活用した新たな局所構造解析手法を提案した。この新規解析手法に基づいて鋼中固溶炭素の局所構造を解析した結果、時効時間にともない  $\text{C-Fe}_{\langle 001 \rangle}$  結合が伸長することが明らかとなった。このことから、時効により鋼中固溶炭素が拡散・凝集することで局所的に炭素濃度が増加し炭素クラスタを形成するが、このとき結晶構造が bcc から bct へと変態することが示唆された。この bcc から bct への変態は、炭素クラスタ領域と母相の  $\alpha\text{-Fe}$  領域との間で歪が生じるとともに、界面での格子ミスフィットを引き起こすと考えられる。このことが、炭素クラスタ形成がもたらす単純な固溶強化以上の強化の原因である可能性が示唆された。

得られた結果を基に、炭素クラスタの形成機構として過飽和度を駆動力としたスピノーダル分解による形成を提案し、低炭素鋼中固溶炭素の状態は過飽和固溶炭素、前駆段階、球形炭素クラスタ、板状炭素クラスタの順に発展することを示した。提案した機構においては、マンガンを始めとする合金元素や空孔の効果は炭素クラスタのサイズや形態に影響を与えるが、炭素クラスタの形成に必須の要素ではないと結論付けた。

本研究では、複雑な構造を有する金属中クラスタのスペクトルシミュレーション技術の基盤を構築することともに、X 線吸収分光を用いた構造解析が金属材料のクラスタや析出物、組織形成過程の研究において重要な知見を与えることを示した。特に、長周期性のない構造や無秩序な構造からクラスタを形成する動的過程の追跡には本研究で示した手法が有用であり、これまで現象論の記述に留まっていたクラスタ形成機構の解明が普遍的な科学として大きく推進するものと考えられる。