

氏名	木口賢紀
所属機関	東北大学 金属材料研究所
研究題目	Mg合金の長周期積層構造の形成・変態機構の究明による超軽量高強度材料の創製

## 1. 研究の目的

Mg合金は、実用材料の中で最も軽量の構造材料であり、さらに高比強度、制震性、低環境負荷、高リサイクル性といった特徴を持つため、省エネルギー化に向けて自動車エンジン等への部品や次世代新幹線の車体など既存のAl合金に取って代わる超軽量構造材料として注目を浴びている。しかし、その実用化の障害となっていたのが、低強度・低耐食性である。近年、微量の遷移金属元素と希土類元素を同時添加することにより、積層欠陥（構造変調）と元素濃化（濃度変調）が同期した「シンクロ型長周期積層構造（以下LPSO相）」と呼ばれる新規な周期構造が我が国で発見され、そのキンク変形により従来の超高強度材料であった超々ジュラルミン合金の強度を遥かに凌ぐ600MPa以上の耐力と優れた耐食性を示すことが注目を浴びている。しかし、実用化研究が先行し、発見から10年が過ぎたにも関わらず材料強度を支配する微細組織・LPSO相の形成機構については理解が進んでおらず、材料組織設計を行う上で解決すべき課題となっている。

Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>合金の構造は、(1)濃化層は濃度の高い中心の2層とその両脇の2層の4層で構成されること、(2)LPSO相には、濃化層間隔と剪断方向の組み合わせにより10H・14H・18R・24Rの4種の多型存在すること、凝固時に18R型LPSO相が生成する典型的なType-I LPSO合金であることが知られている。しかし、このLPSO構造の生成・成長機構については、未解決な点が多く原子スケールでの変態機構解明が急務である。

本研究では、濃化層間の化学的（組成）あるいは物理的（弾性）な相互作用が長周期構造の多型の生成や相変態の駆動力となっているとの考えに立脚し、Mg-TM-RE（TM:Zn, Ni, RE:Y, Gd） casting合金について(i)LPSO相の構造単位である濃化層間の弾性相互作用を明らかにするとともに、(ii)LPSO各相の相変態機構や局所組成-局所弾性場の間に潜む学理の究明を目指し、超軽量高強度材料開発への組織設計指針の普遍的な指導原理の確立に挑む。

## 2. 研究の内容(手法、経過、評価など)

### 研究方法

#### (1)Mg 鑄造合金の作製

所望の組成比になるように混合した金属原料を、高周波誘導加熱によりAr雰囲気中で溶製し、Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>、Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Gd<sub>2</sub>、Mg<sub>85</sub>Zn<sub>6</sub>Gd<sub>9</sub>、Mg<sub>97</sub>Ni<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>(at.%)の仕込み組成の鑄造合金インゴットを作製した。合金を直方体に切断して石英ガラス管にAr封入した後、マッフル炉にて400-560℃の温度範囲で、1-100時間の時効処理を行い、氷水中焼入れすることでLPSO相の種々の成長段階を作製する。平均組成はICP発光分析、組成分布はEPMAで評価した。ナノスケールでの局所的な組成については、次項目2におけるSTEM-EDS法で行った。

#### (2)ナノ組織解析およびナノ弾性場解析

電子顕微鏡観察用の薄片は、前項目1で得た合金を放電加工により電子顕微鏡観察用の形状である3mmΦx500μmに切断したディスクを、Mgの酸化抑制のため非水系スラリーにより機械研磨した後、イオンミリング法により行う。ダメージ抑制のため、300V以下の低加速で仕上げ処理を行う。

収差補正高角度環状暗視野走査透過型顕微鏡(HAADF-STEM)を使用して、原子分解能でのLPSO構造観察を行う。特に、析出初期段階と相変態の途中過程にある組織を重点的に解析する。前項1の各組成のLPSO相について、原子分解能観察像のピークペア解析から、原子分解で歪みマップを算出する。なお、非濃化層またはα-Mgマトリックスを歪みの基準として歪みを算出する。この歪みマップに基づき、LPSO相の弾性歪みエネルギーを算出する。なお、収差補正STEMの大きな収束角(>30mrad)を利用して、焦点距離を1-2nm程度まで短くすることにより、投影方向への構造の重なりの影響を抑制した。

また、STEM-EDS(エネルギー分散型特性X線分光)法によりナノスケールでの組成分析を行い、HAADF-STEM像や歪みマップとの比較によって、局所的な歪みと組成の対応を明らかにした。

## 2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です)

### (3) 第一原理計算、構造シミュレーションによる相変態機構の解明

LPSO 相や構造変態過程の遷移構造を HAADF-STEM 像に基づいてモデル化し、用いた第一原理計算により解析することにより、各 LPSO 相の熱力学的安定性を評価した。さらに前項目 2 で解析した弾性エネルギーとの比較検討により、各 LPSO 相の安定性を議論した。また、HAADF-STEM 像強度の解釈にはマルチスライス法による像シミュレーションによって行った。

## 研究成果

### (1) LPSO 相の代表的構造

代表的な Mg-Zn-Y 合金の LPSO 相の HAADF-STEM 像を図 1 に示す。(a)は $[2110]_{Mg}$  晶帯軸方向、(b)は $[0110]_{Mg}$  晶帯軸方向から投影した像である。いずれも部分的に輝点の規則配列が見られ、像の右側に示す代表的な規則構造はモデル構造のような Y と Zn からなる  $L1_2$  型構造に近い  $Zn_6Y_8$  クラスタであることが知られている。<sup>1,2)</sup>  $L1_2$  型クラスタが濃化層面内で完全に規則配列している Order-Disorder (OD) 構造に対して、LPSO 相においてはこれらのクラスタが濃化層面内で完全に規則配列しているわけではなく、局所的に規則配列したドメイン構造を形成する。<sup>1-5)</sup> この様な部分規則配列した濃化層が  $[0001]_{Mg}$  方向に長周期構造をもつ。つまり、LPSO 相は短距離秩序、中距離秩序、長距離秩序が共存した特異な階層的構造である。仕込み組成と熱処理条件によって、濃化層の長周期的な積層周期が異なる 4 種の多形、10H、18R、14H、24R 型の LPSO 相の存在が報告されており、FCC 型(3C 型)の積層をもつ濃化層と HCP 型(2H 型)の積層をもつ非濃化層(Mg)の組み合わせ、特に非濃化層の層数により、これらの多形の構造を理解することができる。

6-10)

既往の多くの研究は、形成後の LPSO 構造の解明に重点を置いたものであり、この様な複雑な LPSO 構造がどのように形成され、多形間の変態が起こるのかミクロなメカニズムからの理解は進んでこなかった。この様な中で、近年 Zhu らは、 $Mg_{96.7}Zn_{0.8}Y_{2.4}Zr_{0.2}$  合金の 18R 型から 14H 型への LPSO 相多形間の変態が、拡散-変位型のメカニズムで起こることを示唆した。<sup>11)</sup> しかし、18R 型積層周期と 24R 型積層周期の入れ換えを観ており、この系で観察されるような 18R 型と 14H 型の間の変態を直接観察しているわけでは無かった。また、原子レベルでの変態挙動についても明らかにされていなかった。

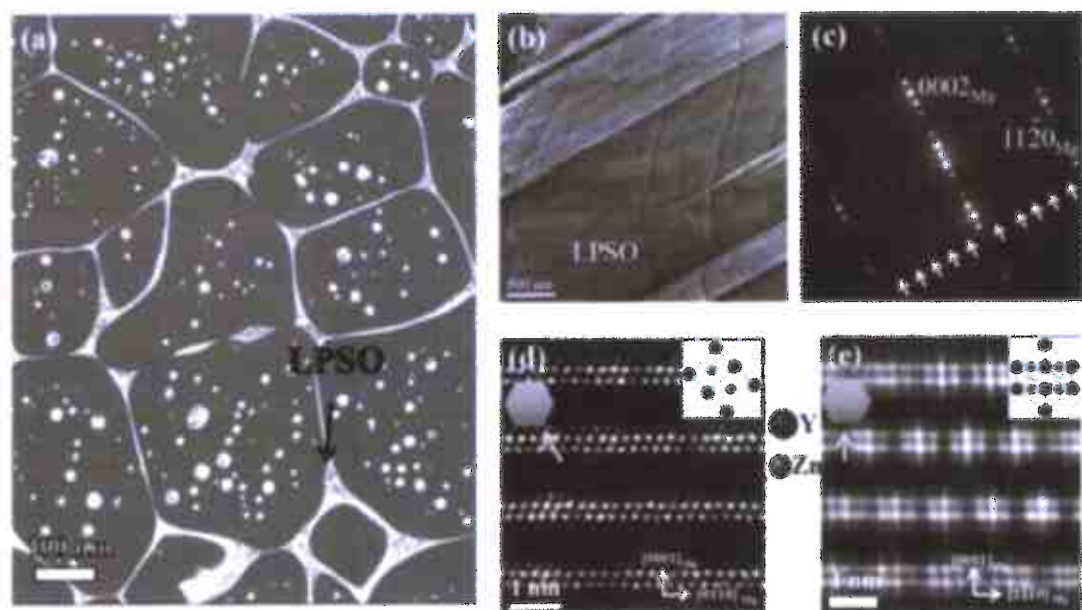


図 1 Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>合金の代表的な組織の (a) SEM組成像, (b) TEM像, (c) 制限視野電子回折図形, (d) 18R型LPSO相の原子分解能HAADF-STEM像 ( $[2-1-10]_{Mg}$ 入射), (e) 18R型LPSO相の原子分解能HAADF-STEM像 ( $[01-10]_{Mg}$ 入射).

## (2) 高温時効による LPSO 相多形間の変態

次に、高温時効による LPSO 相の変態について述べる。図 2 は、 $Mg_{97}Zn_1Y_2$  合金 as-cast 材を 773 K で時効した時の LPSO 相の変化を示した TEM 明視野像と制限視野電子回折図形である。投影方向は $[0110]_{Mg}$ である。<sup>13)</sup> As-cast 材 図 2(a)(b)では、6 倍周期の  $n/6(0002)_{Mg}$  ( $n$ : 整数)衛星反射のみが観察され、ほぼ 18R 型 LPSO 相であることが分かる。時効を進めると、10 h 時効材 図 2(c)(d)では、6 倍周期の  $n/6(0002)_{Mg}$  に加えて 7 倍周期の  $n/7(0002)_{Mg}$  の出現が既に始まっており、18R 型と 14H 型 LPSO 相が共存していることを示している。30 h 時効材 図 2(e)(f)では  $n/6(0002)_{Mg}$  と  $n/7(0002)_{Mg}$  の強度が逆転し、14H 型 LPSO 相への変態が進行している。50 h 時効材 図 2(g)(h)では、 $n/7(0002)_{Mg}$  のみが観察され、ほぼ 14H 型 LPSO 相の変態が完了していることを示している。なお、 $[0001]_{Mg}$  方向の規則反射列の間には矢印で示した位置に 5 本の弱いストリークが観察されている。これは、各濃化層内に 2 次元的に配列した  $Zn_6Y_8$  クラスターの面内規則度が小さいことを示している。<sup>1-4)</sup> 18R 型から 14H 型への変態が完了しても、ストリークの強度や強度分布に目立った変化は見られないことから、 $Zn_6Y_8$  クラスターの面内規則度と濃化層の長周期構造の変化とは独立の現象であることを示唆している。この点については、奥田らが放射光を利用した加熱小角散乱実験により、凝固直後に 18R 型の長周期性を表す散乱強度が観測されることを見出しており、LPSO 相形成においてこの長周期性が本質であることを主張している。<sup>14)</sup>

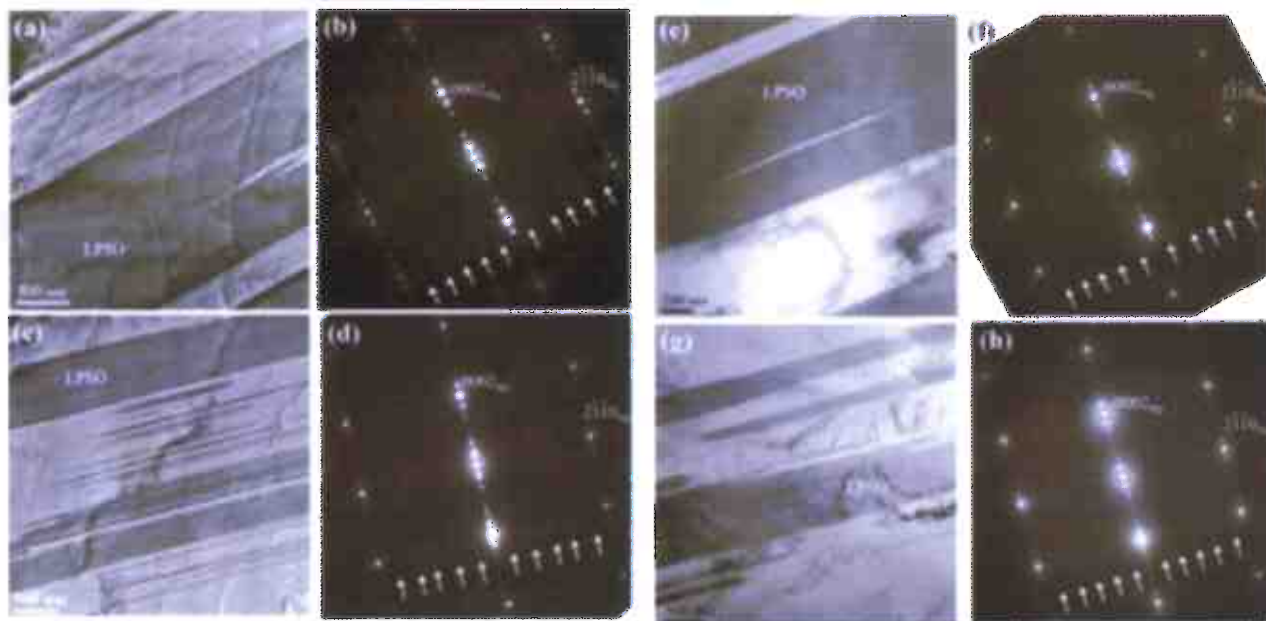


図 2 773 K で時効した  $Mg_{97}Zn_1Y_2$  合金 LPSO 相の TEM 明視野像と制限視野電子回折図形。(a)(b) As-cast 材、(c)(d) 10 h 時効材、(e)(f) 30 h 時効材、(g)(h) 50 h 時効材。

## (3) LPSO 相多形間の変態のマイクロなメカニズム

では、このような長周期構造がどのように変態を起こすのか、その素過程について検討する。図 2 における各時効段階において LPSO 相を撮影した高分解能 TEM 像と白枠 AB 間ラインプロファイルを図 3 に示す。ここで、 $[0001]_{Mg}$  方向に直交する黒い筋状のコントラストが個々の濃化層を示す。ここで、既往の研究より濃化層の間隔は LPSO 相の多形固有の値を持ち、10H 型: 1.30 nm、18R 型: 1.56 nm、14H 型: 1.85 nm、24R 型: 2.06 nm であることが報告されている。<sup>2)</sup> これに基づけば、As-cast 材 図 3(a)では、18R 型 LPSO 相が存在し、その中に 24R 型に相当するイレギュラーな積層周期が確認できる。10 h 時効材 図 3(b)では、24R 型に相当するイレギュラーな積層周期の周囲に 14H 型の積層周期の出現が認められる。さらに、30 h 時効材 図 3(c)では、14H 型に相当する積層周期が 18R 型よりも支配的になりつつある。50 h 時効材 図 3(d)ではほぼ全ての LPSO 相が 14H 型に置き換わっており、変態が完了していることを示している。以上の結果は、24R 型に相当するイレギュラーな積層周期が、LPSO 相多形間の変態の起点となっていることを示唆している。

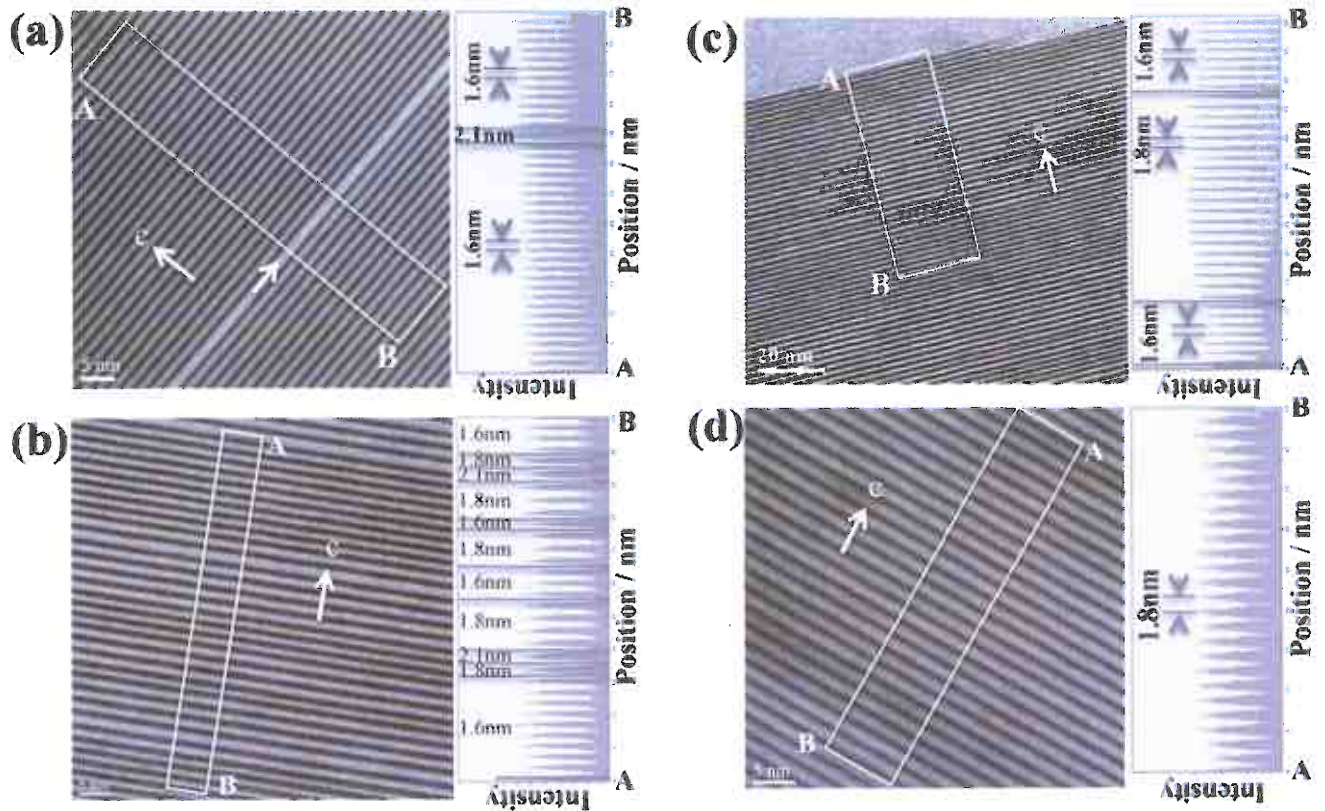


図3 773 Kで時効した  $Mg_{97}Zn_1Y_2$  合金 LPSO 相の高分解能 TEM 像とラインプロファイル。(a) As-cast 材、(b) 10 h 時効材、(c) 30 h 時効材、(d) 50 h 時効材。

次に、LPSO 相多形間の変態素過程のミクロなメカニズムについて述べる。833 K、5 h 時効後の  $Mg_{97}Zn_1Y_2$  合金について、変態の起点周囲を  $[2110]_{Mg}$  方向から観察した HAADF-STEM 像を図4に示す。<sup>15)</sup> 図4(a)のように、18R型 LPSO 相内部に部分的にイレギュラーな積層周期が観察されている(矢印)。矢印の周囲を拡大したのが図4(b)である。濃化層は  $(0001)_{Mg}$  の面内方向での格子整合性を維持しつつ、僅か数 nm 幅の構造領域において1層単位で局所的に変態が起きていることが分かる。本画像では、LPSO 相の積層周期が 18R 型と 24R 型との間で入れ替わっている。画像中心付近の積層構造変化の構造遷移領域においては、サブピークを含む濃化層が通常の4層から6層に拡張しており、左右の濃化層に食い違いが起きている。そこで通常の濃化層と構造遷移領域における最密充填層の積層順序を検討してみると、図中に示したバーガス回路から分かるように、構造遷移領域の両側では濃化層を挟んだ上下で  $[0110]_{Mg}$  方向に半原子間隔の食い違いが見られることから、 $b = \pm 1/3 [0110]_{Mg}$  の逆向きのバーガスベクトルをもつ1対の Shockley 部分転位が存在しており、 $(0001)_{Mg}$  面上での Shockley 部分転位の運動に伴ってナノサイズの構造遷移領域が移動することを示している。これは、LPSO 相の濃化層が Type-II のイントリンシック型積層欠陥からなり、転位の滑りによって生成・消滅できることを示している。そして、構造遷移領域において  $(0001)_{Mg}$  面2層にわたって溶質元素 Zn, Y が短範囲拡散を起こし、Zhu らが指摘するように拡散-変位型変態する。<sup>11,16,17)</sup> なお、構造遷移領域の幅については、視野によってばらつきが見られ、投影方向の端部形状と関係するものと考えている。<sup>18)</sup>

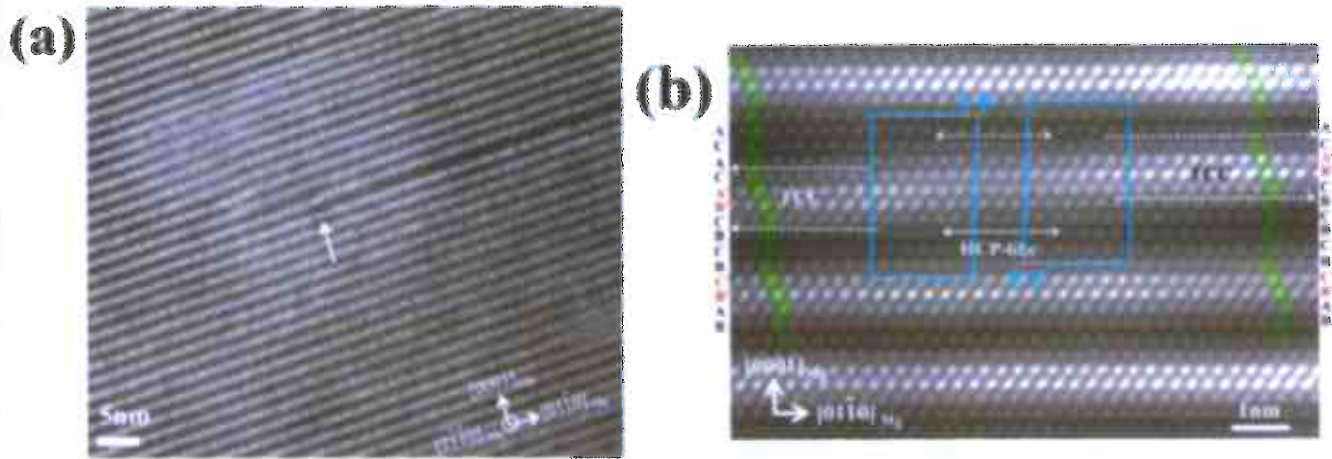
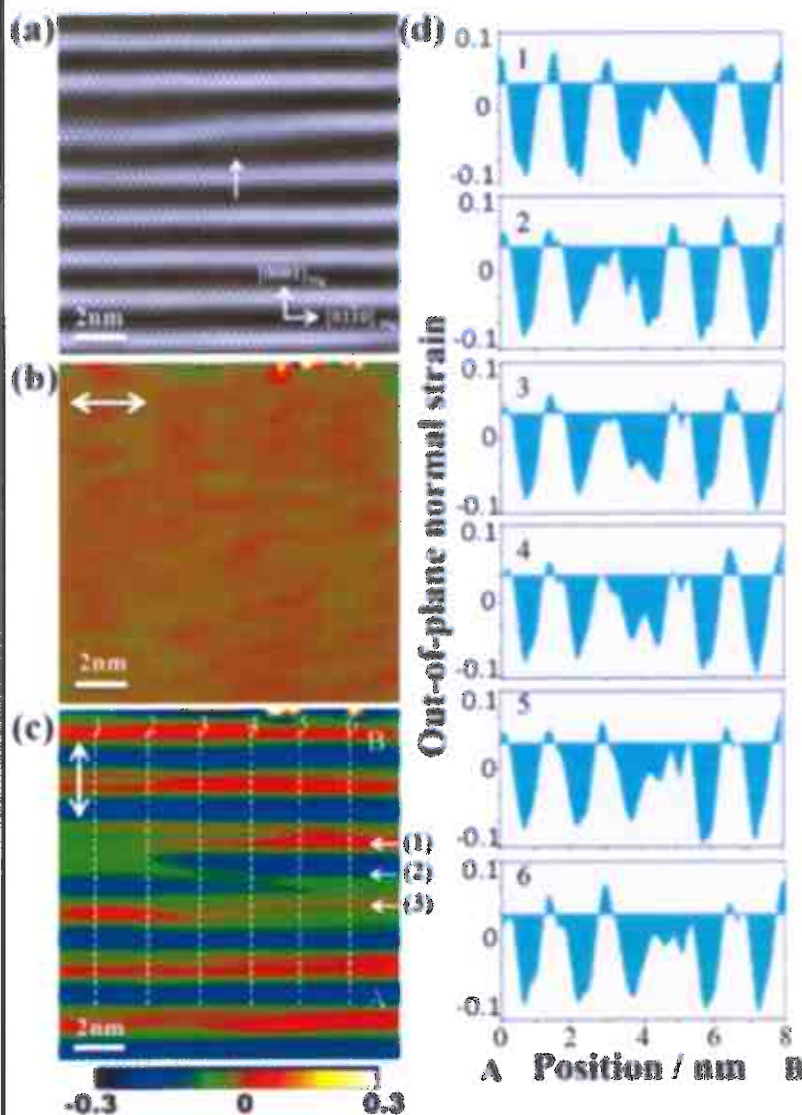


図4 833 K 5 h 時効後の  $Mg_{97}Zn_1Y_2$  合金における 18R 型と 24R 型の積層周期間の移動を捉えた HAADF-STEM 像(a)構造遷移領域を含む領域全体像、(b)構造遷移領域近傍の高分解能像。

ここで、HAADF-STEM 像の Peak-Pairs Analysis (PPA)解析によって、積層不整周辺の 2 次元原子変位場から算出した歪みマップのうち面外垂直歪み成分とその強度プロファイルを図5に示す。ここで、「歪み」とは非濃化層における原子カラムの周期性をリファレンスとした場合の濃化層の相対的な原子変位という意味で用いる。図5(a)は図4(b)の視野を含む HAADF-STEM 像、図5(b)(c)はそれぞれ濃化層面内方向の $[01\bar{1}0]_{Mg}$  方向、及び面外方向の $[0001]_{Mg}$  方向の 2 次元垂直歪みマップを現す。図5(b)面内方向ではほぼ均一であることから、濃化層は非濃化層に対して整合界面を形成していることを示している。これに対し、図5(c) 面外方向では、濃化層の長周期構造に対応した歪み場が現れている。特に、変態の構造遷移領域に注目すると、構造遷移領域内では垂直歪み成分は均一ではなく、上下の 2 層が段違いに入れ子のような分布を示している。よって、 $[0001]_{Mg}$  方向に相対的に 2 層分シフトした 2 つの濃化層の端部が構造遷移領域において接触していることを示している。



ここで、図5(c)における 1-6 の点線に沿ったラインプロファイルを図5(d)に示す。濃化層は非濃化層よりも $[0001]_{Mg}$  方向に約 16%収縮している。一方、構造遷移領域においては、溶質元素による格子間隔の収縮度が 11-13%であり、濃化層よりも収縮度合いが小さかった。

ここで、図5(c)における 1-6 の点線に沿ったラインプロファイルを図5(d)に示す。濃化層は非濃化層よりも $[0001]_{Mg}$  方向に約 16%収縮している。一方、構造遷移領域においては、溶質元素による格子間隔の収縮度が 11-13%であり、濃化層よりも収縮度合いが小さかった。

図5 833 K 5 h 時効後の  $Mg_{97}Zn_1Y_2$  合金における構造遷移領域近傍の (a) HAADF-STEM 像、及び歪みマップ。(b)  $[01\bar{1}0]_{Mg}$  面内方向の垂直歪み成分、(c)  $[0001]_{Mg}$  面外方向の垂直歪み成分、及び (d) (c)の点線 1-6 のラインプロファイル。

構造遷移領域では HCP 型構造を持ち上下に接していることから考えると、FCC-HCP 間の積層変化を伴わずに HCP 型構造のまま溶質元素が移動できることを示唆している。濃化層との間の約 4% が溶質原子濃度の差並びに HCP 型と FCC 型の構造の差に起因するものと考えられる。以上より、濃化層は(0001)<sub>Mg</sub>の面内方向での格子整合性を維持しつつ、[0001]<sub>Mg</sub>方向において収縮していることが指摘される。また、図 5(c)における(1)-(2)間、(2)-(3)間の距離は 5%程度変化しているが、(1)-(3)間の距離は常に一定である。つまり、積層変化に伴う構造的な歪みは 3 層の濃化層の内部に局在し、LPSO 相全体や周囲のマトリックスには弾力的な影響を及ぼさないことを示している。なお、図 5 では非濃化層をリファレンス領域にとったが、筆者らの最近の研究から LPSO 相の周囲の $\alpha$ -Mg マトリックスをリファレンス領域にとると、LPSO 相内部の非濃化層はマトリックスに対して面外方向に約 5%伸びており、LPSO 相内部では濃化層における(0001)<sub>Mg</sub>面間隔の収縮を非濃化層が伸張することで、周囲のマトリックスに対して LPSO 相が歪みを生じないように自ら弾性場を緩和していることが明らかになった。<sup>19)</sup>

以上の結果に基づいて、LPSO 相多形間の変態の素過程を図 6 に模式的に示す。LPSO 相多形間の変態は、LPSO 相内における個々の濃化層が成長レッジとして振る舞い、構造遷移領域において FCC 型から HCP 型へ積層が変化し、さらに隣接する HCP 型の濃化層間で[0001]<sub>Mg</sub>方向への溶質元素の短範囲拡散が起こり、濃化層が[0001]<sub>Mg</sub>方向へシフトした後、再濃化することで HCP 型から FCC 型への積層周期の変化、ここでは 18R 型と 24R 型の積層周期の交換、が起こると考えられる。この様に、LPSO 相の構造変態は、構造遷移領域を介した一種の拡散-変位型変態によって起こることを示唆している。<sup>16,17)</sup> 類似の構造は Zhu らによっても報告されているが、構造遷移領域の定量的な解釈はなされていない。<sup>11)</sup>

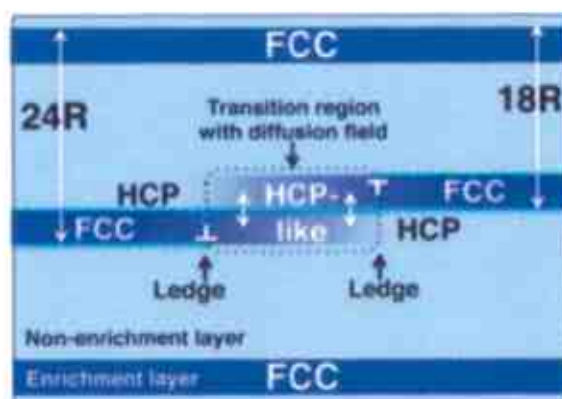


図 6 構造遷移領域の模式図。LPSO 相ポリタイプ間の変態の素過程を示す。

#### (4) Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>2</sub> 合金における 18R 型から 14H 型への変態機構

前節で述べた変態のメカニズムは、変態の素過程を表していると考えられるが、18R 型積層周期と 24R 型積層不整の間に入れ替わるだけであるので、多形間の変態そのものではない。本節では、前節の結果に基づいて、833 K で 5 時間時効した Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>2</sub> 合金の 18R 型から 14H 型への LPSO 相のミクロな変態機構について述べる。図 7(a)に、[2110]<sub>Mg</sub>方向から観察した HAADF-STEM 像を示す。この領域の多くは 18R 型の LPSO 相であるが、プロファイルからもわかるように、14H 型のバンドも存在している。つまり、この組織は 18R 型から 14H 型への多形間の変態途中の組織である。また、バンド内部には多くの積層不整が観察されるが、矢印で示した構造遷移領域では 2 層の濃化層が積層方向に変位している。図 7(a)の赤枠内の拡大図を図 7(b)に示す。この図中に黄色の数字で非濃化層の層数を表し、対応する LPSO 相の多形を白字で表した。また、それぞれの濃化層における FCC の剪断方向を黄色線で示す。図 7(b)の右側から左側にかけて、24R 型の積層不整を介して、18R 型から 14H 型への変態が生じている。また、この変態前後で非濃化層は 2 層+2 層+4 層から 3 層+3 層+2 層と変化しており、変態の前後で[0001]<sub>Mg</sub>方向の層数は不変である。この変態は、HCP 型の構造遷移領域を介して 2 本の濃化層が[0001]<sub>Mg</sub>方向にそれぞれ 2 層変位、1 層変位するものと理解できる。この HCP 構造の領域では溶質元素の短範囲拡散が生じており、図 4 同様拡散-

変位型の変態である。ここで、1層変位する濃化層に注目すると、FCCの剪断方向が反転している。LPSO相において、剪断方向は非濃化層数の偶奇性に依存するため、1層変位する際にはFCCの剪断方向が反転するが、剪断方向の反転に伴う歪みがHCP構造の構造遷移領域で緩和されることが示唆される。また、2層変位する構造遷移領域では逆方向のShockley部分転位が2本存在するが、1層変位する構造遷移領域では同方向のShockley部分転位が2本存在する。つまり、変態はこの2組のShockleyの部分転位が(0001)<sub>Mg</sub>面内を移動することで進行するものと考えられる。24R型を介した18R型から14H型への変態についてはZhuらの研究から既に推測されていたが、実際に観察したデータの報告が無かった。<sup>14)</sup> 本観察結果から、Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>合金における18R型から14H型LPSO相への変態は、微視的には24R型の積層不整を起点として、1層変位、2層変位の素過程が連携することで生じることが明らかになった。

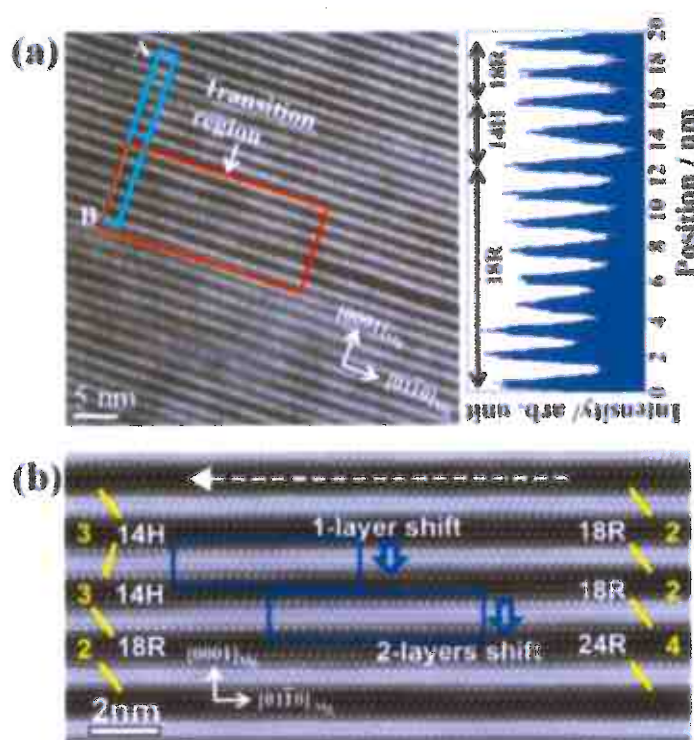


図7 833 K 5 h 時効後の Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>2</sub> 合金における 18R 型から 14H 型へのポリタイプ間の変態を捉えた HAADF-STEM 像。(a) 構造遷移領域を含む領域全体像、(b) 構造遷移領域近傍の高分解能像。

### (5) Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>2</sub> 合金の LPSO 相に付随した弾性場

図3、図5が示すように、LPSO相は周期的な弾性場を持つと同時に、単位胞の大きさの異なるα-Mgマトリックスに整合的に囲まれている。したがって、LPSO相に付随した弾性場がその析出挙動に影響を及ぼすと考えられる。ここで、LPSO相に付随する弾性場の正体が何かと言う点に着目すると、LPSO相の構造単位である、濃化層、そしてそれを形成するL<sub>12</sub>型クラスターに起源を求めることができる。このクラスターにおける原子位置は、厳密には各溶質原子間の相互作用によって正規の原子位置から変位している。つまり、溶質原子の原子半径や化学的性質によってクラスターのサイズ、すなわち濃化相間の弾性相互作用やLPSO相に付随した弾性場が変化するはずである。そおで、本研究ではLPSO相と母相の境界における歪み場、濃化元素種と局所歪み場の関係についての弾性的な相互作用、濃化元素種による歪み場への影響をHAADF-STEM像観察とピークペア解析(PPA)により検討した。

図8にMg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>合金におけるLPSO相端部の(a)HAADF-STEM像、(b)面外方向の垂直歪みマップ、(c)せん断歪みマップを示す。(b)垂直歪みマップより、濃化層は母相より約10%収縮、非濃化層は母相より約5%伸張している。しかし母相には歪みの影響は及んでいないためLPSO相内で歪みが緩和され、その結果母相には歪みが波及しないということが明らかになった。また、(c)せん断歪みマップに黄色で示した部分のように、濃化と収縮が

発生しているがHCP構造のままの領域が見られた。これは、溶質元素の濃化によるLPSO相の成長の遷移過程を示唆している。

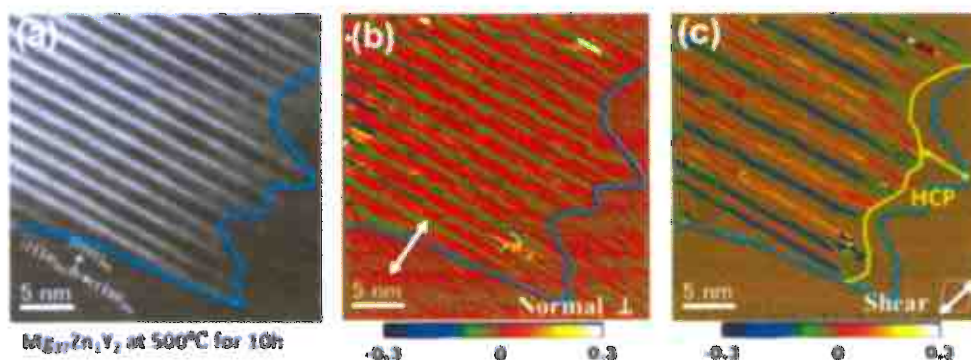


図 8  $Mg_{97}Zn_1Y_2$  合金における LPSO 相/ $\alpha$ -Mg マトリックス境界部の HAADF-STEM 像・面外方向の垂直歪みマップ・せん断歪みマップ

最後に、濃化元素種が LPSO 相の歪み場に及ぼす影響について検討する。図9に(a)  $Mg_{97}Zn_1Y_2$  合金、(b)  $Mg_{97}Zn_1Gd_2$  合金、(c)  $Mg_{93.5}Ni_{3.0}Y_{3.5}$  合金の 14H 型 LPSO 相の HAADF-STEM 像と面外方向垂直歪みマップを示す。(a)  $Mg_{97}Zn_1Y_2$  合金については 14H 構造でも、18R 構造と同じように垂直歪み場が形成されている。濃化層は非濃化層と比べ約 9% 収縮している。(b)  $Mg_{97}Zn_1Gd_2$  合金では、Zn-Y 系とほぼ等しく濃化層が約 10% 収縮している。遷移金属元素を変えた(c)  $Mg_{93.5}Ni_{3.0}Y_{3.5}$  合金では、歪量が約 15% と、Mg-Zn-RE 系の場合より約 5% 大きいことが明らかになった。したがって、遷移金属元素の違いは歪み場に大きく影響を与えるということが示唆された。前述したように、 $L1_2$  型クラスターにおける原子位置は理想的な位置から変位してクラスターの面間隔が収縮する。そこで、このクラスターの収縮と面外方向の垂直歪みの相関を調べるため、擬ポテンシャル法による第一原理計算によって、クラスター構造の構造緩和を行った。

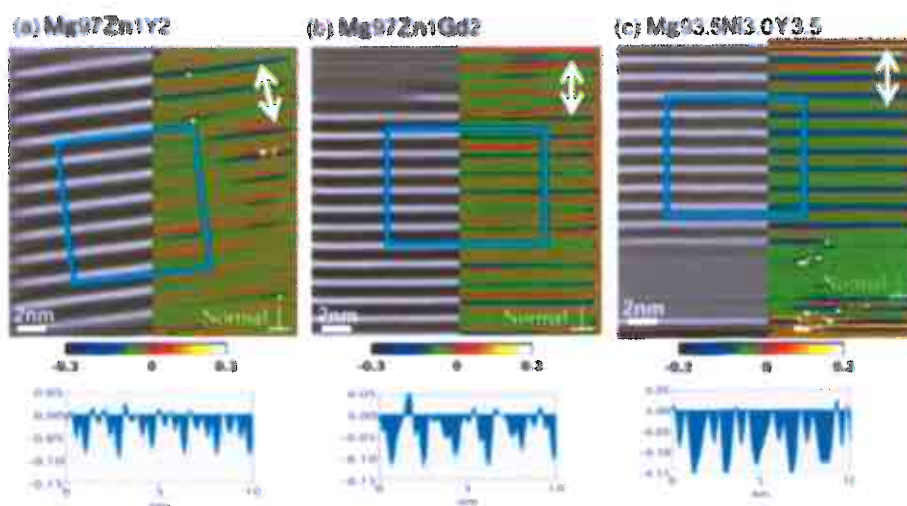


図 9 (a)  $Mg_{97}Zn_1Y_2$  合金、(b)  $Mg_{97}Zn_1Gd_2$  合金、(c)  $Mg_{93.5}Ni_{3.0}Y_{3.0}$  合金における LPSO 相/ $\alpha$ -Mg マトリックス境界部の HAADF-STEM 像と面外方向の垂直歪みマップ。

図 10 に(a)  $L1_2$  型クラスターモデル構造と構造緩和のイメージ、(b)  $Mg_{97}Zn_1Y_2$  合金、 $Mg_{97}Zn_1Gd_2$  合金、 $Mg_{93.5}Ni_{3.0}Y_{3.0}$  合金における LPSO 相の歪み量と  $L1_2$  型クラスター構造緩和の収縮率の相関を溶質元素の平均原子半径に対してプロットしたグラフを示す。溶質元素種の 3 種の組み合わせに対して、周期境界条件のもと、hcp 型 Mg 相に  $L1_2$  クラスターを配置し、構造緩和を行ってクラスター中の希土類元素(RE)の変位を比較した。



Zn-RE 系では変位に大きな差異は見られなかったものの、Ni-Y 系では大きな変位を示した。また、溶質元素ペアの平均原子半径と先ほどの解析の歪み量・こちらの計算結果をプロットしたところ、実験結果と計算結果が整合する傾向にあることがわかりました。これらの検討より、Mg と溶質元素の原子半径差がクラスターの収縮量に影響し、結果として垂直歪み量に影響を及ぼすことが示唆された。

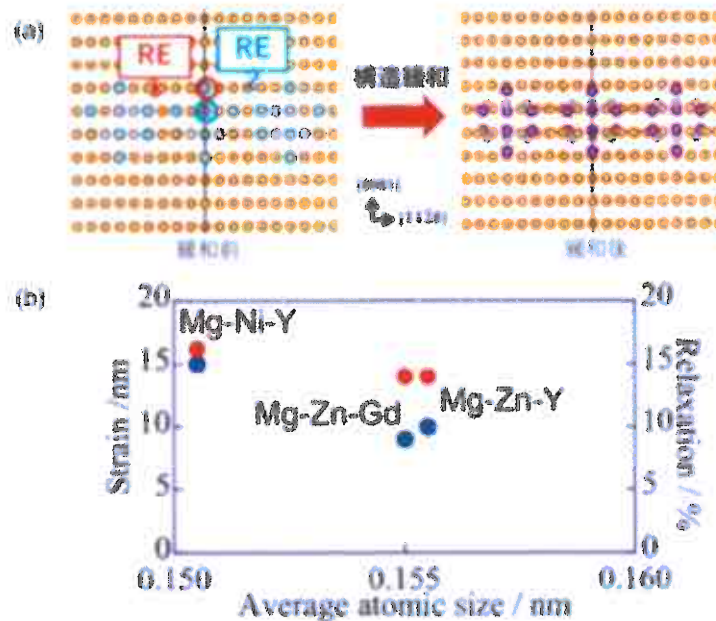


図 10 (a)  $L_{12}$  型クラスターモデル構造と構造緩和のイメージ、(b)  $Mg_{97}Zn_1Y_2$  合金、 $Mg_{97}Zn_1Gd_2$  合金、 $Mg_{93.5}Ni_{3.5}Y_{3.0}$  合金における LPSO 相の歪み量と  $L_{12}$  型クラスター構造緩和の収縮率の相間。横軸は溶質元素の平均原子半径。

#### 文献

- 1) H. Yokobayashi, K. Kishida, H. Inui, M. Yamasaki, and Y. Kawamura: *Acta Mater.* **59**, 7287-7299 (2011)
- 2) D. Egusa and E. Abe: *Acta Mater.* **60**, 166-178 (2012)
- 3) 阿部英司: *まてりあ*, **54**, 50-54 (2015)
- 4) S. Kurokawa, A. Yamaguchi and A. Sakai: *Mater. Trans.* **54**, 1073-1076 (2013)
- 5) 岸田恭輔, 乾晴行: *顕微鏡*, **49**, 181-189 (2014)
- 6) T. Itoi, T. Seimiya, Y. Kawamura, and M. Hirohashi: *Scr. Mater.* **51**, 107-111 (2004)
- 7) M. Matsuda, S. Ii, Y. Kawamura, Y. Ikuhara, and M. Nishida: *Mater. Sci. Eng. A* **393**, 269-274 (2005)
- 8) Y.M. Zhu, M. Weyland, A.J. Morton, K. Oh-ishi, K. Hono, and J.F. Nie: *Scripta Mater.* **60**, 980-983 (2009)
- 9) Y.M. Zhu, A.J. Morton, and J.F. Nie: *Acta Mater.* **58**, 2936-2947 (2010)
- 10) E. Abe, A. Ono, T. Itoi, M. Yamasaki, and Y. Kawamura: *Philos. Mag. Lett.* **91**, 690-696 (2011)
- 11) Y.M. Zhu, A.J. Morton, and J.F. Nie: *Acta Mater.* **60**, 6562-6572 (2012)
- 12) P.L. Galindo, S. Kret, A.M. Sanchez, J.-Y. Laval, A. Yáñez, J. Pizarro, E. Guerrero, T. Ben, and S.I. Molina: *Ultramicroscopy*, **107**, 1186-1193 (2007)
- 13) T. Kiguchi, S. Matsunaga, K. Sato, and T.J. Konno: *Mater. Trans.* **55**, 1377-1382 (2014)
- 14) H. Okuda, T. Horiuchi, T. Tsukamoto, S. Ochiai, M. Yamasaki, and Y. Kawamura, *Scr. Mater.* **68**, 575-578 (2013)
- 15) T. Kiguchi, Y. Ninomiya, K. Shimmi, K. Sato, and T.J. Konno, *Mater. Trans.* **54**, 668-674 (2013)
- 16) J.W. Christian: *Prog. Mater. Sci.* **42**, 101-108 (1997)
- 17) J.W. Christian: *Metallur. Mater. Trans. A* **25**, 1821-1839 (1994)
- 18) K. Sato, S. Matsunaga, S. Tashiro, Y. Yohei, T. Kiguchi, and T.J. Konno: *Mater. Trans.* **56**, (2015) in-printing
- 19) S. Matsunaga, T. Kiguchi, K. Sato, and T.J. Konno: *Mater. Trans.* **56**, 923-927 (2015)

### 3. 研究の結論、今後の課題

本研究では、 $Mg_{97}Zn_1Y_2$  鑄造合金における LPSO 多形間の変態変態について、HAADF-STEM 法と HRTEM 法を活用し、局所的な原子変位場・弾性場の観点から解析を行い、原子スケールで LPSO 多形間の変態の機構を検討した。LPSO 多形間の変態は、個々の濃化層が前方に HCP 型の構造遷移領域を伴ったレッジとして移動し、構造遷移領域内で溶質原子の短範囲拡散と再濃化を伴って、FCC-HCP-FCC 型の 2 重の変態が起こる。これが変態の素過程となる。また、本合金組成ではマイナーな多形に相当する 24R 型積層不整が変態の起点となる。非濃化層の  $(0001)_{Mg}$  面間隔と比較して、濃化層は 16% 程度収縮しているのに対して、構造遷移領域では 11-13% 程度の収縮量であり、構造遷移領域における濃化層の面間隔の収縮は、溶質原子が短範囲拡散する影響を受けていることを示唆している。以上が変態の素過程である。 $Mg_{97}Zn_1Y_2$  合金における 18R 型から 14H 型への変態も、以上の素過程に基づく機構であり、マイナーな多形に関連した積層不整が、構造の乱れを局在化したまま変態に伴う濃化層の面外方向への変位を可能とし、多形間の変態の起点となるものと考えられる。18R 型から 14H 型の変態は、濃化層が  $[0001]_{Mg}$  方向に 1 層変位する必要があるが、この際 FCC の剪断方向の反転を伴い、同方向に 2 本の Shockley の部分転位が走る。一方、24R 型積層不整を介した変態では、いずれの場合も濃化層が  $[0001]_{Mg}$  方向に 2 層変位する。そして、本研究で観察された結果からは、これら 1 層変位と 2 層変位が連携する協力現象として変態が起こることが明らかになった。この様に、数 nm スケールの構造遷移領域が隣接する濃化層の間で近接して形成されることによって、周囲の LPSO 構造に影響を及ぼすことなく局所的な構造の乱れを起こすだけで多形間の変態が逐次進行する。また、LPSO 内部では濃化層における  $(0001)_{Mg}$  面間隔の収縮を非濃化層の伸張によって歪みを補償するため、周囲のマトリックスを歪ませることなく LPSO の形成・成長が可能である。他の LPSO 多型間における変態や他の合金組成における LPSO においても本研究で提案した機構で説明できると考えている。また、母相と比較して LPSO の濃化層は収縮／非濃化層は伸張するが、LPSO 相全体の歪みは緩和され、母相には歪みを及ぼさない。LPSO 相の濃化層、クラスターの底面面間隔の収縮量は、溶質原子の原子半径に依存し、原子半径がほぼ等しい Y と Gd で、濃化層の収縮量はほとんど等しいのに対して、原子半径差が大きな Zn と Ni では、濃化層の収縮量は Mg-Zn-RE 系より約 5% 大きいことが明らかになった。このように、遷移金属元素と希土類金属元素の寸法効果により、濃化元素間の相互作用を通して LPSO の濃化層の収縮が決まることを実証した。このように、本研究では LPSO 相の析出挙動、相変態挙動、付随する弾性場の起源を明らかにすることができた。今後の課題として、本研究で扱えなかった溶質濃度、熱処理温度、加工材における弾性エネルギーが析出挙動に及ぼす影響を調べることで、LPSO 相を用いた合金の組織制御や機械的性質の制御指針を明らかにできれば、LPSO 型 Mg 合金実用化への更なる展開が期待されるものと考えられる。

#### 4. 成果の価値(とくに判りやすく書いて下さい)

##### 4. 1. 社会的価値

Mg 基 3 元系合金の機械的性質を支配する微細組織・LPSO 相の形成機構については、長年にわたって理解が進んで来なかった。本研究成果により、LPSO 相における濃化元素に起因した弾性相互作用の観点から相形成や相変態機構の解明ができれば、LPSO 相の含有率、LPSO 多型の分布といった組織設計指針が確立され、従来経験的に検討されてきた新材料の探索や強度特性の更なる向上を系統的に設計することが可能になる。このことによって、Al 合金に置き換わる高強度革新的超軽量構造材料として、モバイルデバイスの筐体や航空機・鉄道・自動車車両など輸送媒体の更なる軽量化が実現され、省エネルギー化による社会システムの環境負荷低減が期待される。また、Mg の環境親和性、優れたリサイクル性、制振性などの特徴も本材料の社会的波及効果を高める。

##### 4. 2. 学術的価値

従来、Mg 基 3 元系合金における LPSO 相の探索に関する研究は、濃化元素と Mg 元素との原子半径差や混合エンタルピーの観点から経験則を求め絨毯爆撃的に材料探索をするといった非効率的なものであった。本研究により、LPSO 相形成や相変態機構に及ぼす濃化元素の物理的な機能について、収差補正 HAADF-STEM 法を活用した原子分解能での組成・弾性場の観点から研究を進め、濃化元素間の相互作用を通じた相形成・相変態機構の解明に挑むことによって、LPSO 相の形成や組織設計のための基礎学理の究明が期待される。また、LPSO 相形成原理の拡張により Mg 合金以外の合金やセラミックスなど広く構造材料としての展開が見込まれる。また、この LPSO 構造に強度以外にも電気伝導特性や磁気特性など様々な機能を持たせることができれば、種々の機能デバイスへの発展の可能性も期待できる。

##### 4. 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いて下さい。未発表のものは公表予定を書いて下さい) (論文)下記以外に LPSO の構造相変態、弾性場の論文を投稿準備中です。

1. "Evolution of long-period stacking order (LPSO) in  $Mg_{97}Zn_1Gd_2$  cast alloys viewed by HAADF-STEM multi-scale electron tomography", K. Sato, S. Tashiro, S. Matsunaga, Y. Yamaguchi, T. Kiguchi, and T.J. Konno, *Philosophical Magazine A* (2018),1-16.
2. "On the atomic structure of  $\gamma$ " phase in Mg-Zn-Gd alloy", Xin-Fu Gu, Tadashi Furuhashi, Takanori Kiguchi, Toyohiko J. Konno, Leng Chen, Ping Yang, *Scripta Materialia*,146 (2017), 64-67.
3. 「長周期積層構造型 Mg 基合金における微細組織形成」, 木口賢紀, 佐藤和久, 今野豊彦, *化学工業*, 67 (2016), 64-68.
4. 「収差補正 STEM の焦点深度が  $Mg_{97}Zn_1Gd_2$  合金の板状濃化層の Z コントラストに及ぼす影響」, 木口賢紀, 今野豊彦, 佐藤和久, 未発表, 55 (2016) 614.
5. "Three-Dimensional Imaging of Long-Period Stacking Ordered Structures in  $Mg_{97}Zn_1Gd_2$  using High-Voltage Electron Microscopy", K. Sato, S. Tashiro, Y. Yamaguchi, T. Kiguchi, T.J. Konno, T. Yamamoto, K. Yasuda and S. Matsumura, *Materials Transaction*, 57 (2016) 918-921.
6. "Effect of focal depth of HAADF-STEM imaging on the solute enriched layers in Mg alloys", T. Kiguchi, Y. Yamaguchi, S. Tashiro, K. Sato and T.J. Konno, *Materials Transaction*,56 (2015) 1633-1638.
7. Mg 合金におけるシンクロ型長周期積層構造の拡散-変位型変態.[日本顕微鏡学会 顕微鏡,50(2), (2015), 131-136]木口賢紀, 佐藤和久, 今野豊彦
8. "Three-Dimensional Shapes and Distributions of Long-Period Stacking Ordered Structures in  $Mg_{97}Zn_1Gd_2$  Cast Alloys Characterized by Electron Tomography", K. Sato, S. Matsunaga, S. Tashiro, Y. Yohei, T. Kiguchi, and T.J. Konno, *Materials Transaction*, 56 (2015) 928-932.
9. "Local Strain Fields of LPSO in Mg-based Ternary Alloys", S. Matsunaga, T. Kiguchi, K. Sato and T.J. Konno, *Materials Transaction*, 56 (2015) 923-927.  
(招待講演)
10. T. Kiguchi, K. Sato, T.J. Konno, "Precipitation Mechanism of Mg-Zn-Gd alloys", The 4th International Symposium on Long-Period Stacking Ordered Structure and Its Related Materials (LPSO2018), Dec. 4, 2018, Kumamoto, Japan
12. T. Kiguchi, K. Sato, T.J. Konno, "Electron Microscopy Study on Precipitation Mechanism of Mg-Zn-Gd alloys", THERMECH' 2018 Jul. 8-13, 2018, Paris, France
13. T. Kiguchi, K. Sato, T.J. Konno, "Precipitation Mechanism of Mg-Zn-Gd alloys", The 3rd International Symposium on Long-Period Stacking Ordered Structure and Its Related Materials (LPSO2016), Dec. 5, 2016, Kyoto, Japan