

訪問日 2015年7月28日

東北大学 金属材料研究所 木口 賢紀 准教授

研究題名：Mg 基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

東北大学・木口賢紀先生を訪ねて

2001年に日本で開発された新しい高強度マグネシウム合金(Mg97Zn1Y2)は超周期積層構造(LPSO構造)という新奇な原子配列構造を持つ相(LPSO相)を強化相にしており、これは濃度変調と積層構造変調が同期したもので、「キंक帯強化」という新しい概念の材料強化機構で強化されています。Mg-Zn-Y系に限らず、様々な合金系(MgTMRE; TM=Zn, Cu, Ni, Co, RE=Y, Sm, Dy, Ho, Er, Gd, Tb)でLPSO相が形成されることがわかってきました。しかし、LPSO型Mg合金は原子レベルでの生成機構の解明が進んでいないのが現状です。

先生の研究は、このLPSOの相形成機構と相変態機構に関する学理を究明し、組織設計指針を得るものです。LPSO構造を熱処理をすると相転位により周期が変わり、そのミクロなメカニズムを調べています。そもそも溶かして固めただけで、わずか1~2%の微量な元素が勝手に組織化して複雑な周期構造をつくるという現象は面白く、しかもまだ未解明なようです。従来の強化メカニズムは、転位の移動を妨げる、あるいは組織中に析出物を作って変形の元になる転位を妨げる方法です。マグネシウムはアルミニウムと異なり強い塑性異方性を持ち面方向、底面すべりが圧倒的に優位で、室温での加工が難しく、転位を垂直方向に向けるよう熱間加工する必要性がありました。LPSO構造相ではキंक帯と呼ばれる底面が大きく屈曲した領域が形成され室温での加工が可能になります。LPSO相が形成される合金組成は理屈の上では、混合のエンタルピーの大きさと原子半径の差で、添加する微量元素(TMとRE)が予想できますが、実際には予想通りにならないケースもあるようです。 casting だけでLPSO相ができるもの(タイプI; RE: Y, Dy)と、時効処理することでLPSO相になる(タイプII; RE: Gd, Tb)2つのタイプがあります。最初の濃化元素の仕込み濃度により安定な組織が違うことがわかってきました。一見複雑ですが元になる構造はhcp型(六方最密充填構造)のAB...という2つの積層周期のブロックと、fcc型(面心立方構造)ABC...という3つの積層周期のブロックで、この2つのブロックの順番の違いです。fcc型に濃化元素が集まり、hcp型が基本的にはマグネシウムです。fcc構造の間にhcp型が1, 2, 3, 4層入る違いですが、それによりABA Bの向きが変わり、せん断方向が変わります。この濃化層間隔とせん断方向の組み合わせにより、10H, 14H, 18R, 24Rの4種の多型が存在します。

解析に使ったのは収差補正高角度環状暗視野走査透過型顕微鏡(HAADF-STEM)というもので、STEMはTEMと異なり回折コントラストの影響が弱く、組成のコントラストが強くなります。この研究のようなマグネシウム、遷移金属、希土元素と原子量の差が大きい合金系の元素マッピングに適することです。また、試料作製にはイオンミリングを使うそうで、マグネシウムの薄片は酸化しやすく試料作りには苦労したそうです。

当日はHAADF-STEMの写真を中心として、周期構造の変化、周期構造を立体的にみたときの様子、ピークペア解析による原子分解能での歪み解析の原理など、またタイプIのLPSO構造だけでなく、最新のタイプIIの結果も説明してもらいました。専門外のため充分フォローできず、ここに記載出来ないこととお詫びしたいと思います。まずMg97Zn1Y2の変態の様子を中心にご説明いただきました。Mg97Zn1Y2の試料を溶解凝固したものを切り出してSTEMで観察すると、1.6nmの周期の層

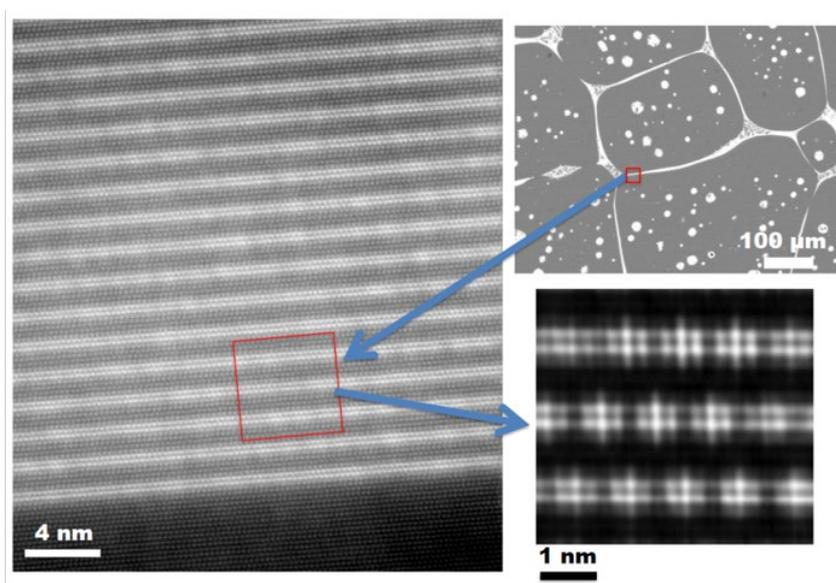
(18Rに相当)が見られ、その中に2.1nmの層(24Rに相当)が見られることがポイントのようです。これを500℃でAr雰囲気中で10hr熱処理すると、両層の周囲に1.8nmの層(14Hに相当)ができ、更に30hr熱処理すると、メジャーな層が1.8nm層(14H)、マイナー層が1.6nm層(18R)となり、50hrで最終的に1.8nm層(14H)だけになります。この変化を写真で詳細に示されました。これが周期が変わるメカニズムに関係していると考え、どのようにして18Rから14HのLPSOに変わるのか、その変化の起点を見出し、転位の遷移状態を調べ、「シンクロ」の所以を原子レベルで現象面から明らかにしました。

原子層の乱れた部分が起点となり濃化とLPSO構造の変調をまさに個々の原子の動きから確認した訪問でした。

(2015年7月28日訪問、技術参与・飯塚)



右端が木口先生(収差補正高角度環状暗視野走査透過型顕微鏡HAADF-STEM前にて)



右上:FE-SEM像 明るい領域がLPSOに対応  
左:HAADF-STEM像 LPSOが長周期積層構造を持つ  
右下:原子分解能HAADF-STEM像:濃化元素がクラスターを形成し、配列することで層状構造を形成