

# 博士論文（要約）

論文題目 三元系 Mg 合金における積層欠陥への  
溶質偏析挙動の熱力学解析

氏名 江上 真理子

## 1. 緒言

Mg に少量の Zn と Y を添加した合金は優れた機械特性を示すことが報告されている。その強化相として、長周期の積層秩序と化学秩序が同期した長周期積層秩序 (LPSO: Long Period Stacking/Order) 相が注目されている。LPSO 相は溶質原子の濃化した局所的な fcc 構造を有する積層欠陥 (Solute Segregated Stacking Fault; 以下では SSSF と記す) が  $\alpha$ -Mg 粒中に周期的に導入された構造を有し、また濃化した溶質原子が  $L1_2$  型のクラスター構造を形成する特徴を有する。このような構造に起因して、LPSO 相は  $\alpha$ -Mg 粒に比べて顕著に大きな構造異方性を有し、これがキンク変形を誘発することで強化されると考えられている。

一方、キンク変形の誘発には、必ずしも積層欠陥の周期配列が必要ではないとする実験事実も明らかとなってきた。すなわち、LPSO 相を SSSF の周期配列と見なすならば、SSSF が束にならずまばらに形成されていても同等の強化が得られると期待される。さらにその場合、LPSO 相形成合金よりも添加元素量の低減が可能となることが期待される。

本論文においては、三元系 Mg 合金に形成される SSSF の形成とその内部での溶質原子挙動について、第一原理計算に基づいた計算熱力学の手法を用いて検討した。対象とする三元系合金は、LPSO 相の形成される Mg-Zn-Y 系、準安定的に形成される Mg-Co-Y 系、LPSO 相が形成されない Mg-Zn-Ca 系の三種類の三元系について、SSSF の形成傾向とその安定化機構について検討を行った。

## 2. 計算手法

本研究では第一原理計算を援用したクラスター展開・変分法 (CE-CVM: Cluster Expansion-Cluster Variation Method) および CALPHAD (CALculation PHase Diagrams) 法を用いて各三元系合金の不規則 hcp 相・fcc 相の Gibbs エネルギーと  $L1_2$  および  $L1_0$  規則化エネルギーを評価した。さらに、それに基づき計算した三元系準安定平衡状態図および拡張した Hillert の平行接線則から SSSF の組成および SSSF 内での微細組織について検討した。

Hillert の平行接線則は、主に二元系の粒界偏析に用いられる手法であるが、本研究ではこれを三元系の  $\alpha$ -Mg 粒内の積層欠陥へ対象を拡張するプログラムを作成し、計算に適用した。

## 3. Mg-Zn-Y 系に関する検討と考察

本論文では、Mg-1at.% Zn-2at.% Y 合金を 523K で一週間時効した試料に対する SEM 観察および STEM 観察を行い、 $\alpha$ -Mg 粒内にまばらな SSSF が形成された領域があることを見出した。そこでこれを hcp 相中に fcc 積層欠陥が少量導入された状態としてモデル化し、拡張した Hillert の平行接線則を用いて Zn/Y の偏析量を定量評価した。

SEM/STEM 観察から, SSSF を含む  $\alpha$ -Mg 粒の組成は Mg-0.6at.% Zn-1.2at.% Y であり, また SSSF の体積分率は 0.03 と求められた. この拘束条件下での Hillert の平行接線則に基づいた積層欠陥への偏析組成は, Mg-14.7at.% Zn-5.2at.% Y と算出された.

一方, CALPHAD 計算に必要な不規則 hcp 相及び fcc 相のパラメータは CE-CVM を用いて計算した Gibbs エネルギーに基づいて, また規則 fcc 相のパラメータは第一原理計算により算出した. これらのパラメータを用いて Mg-Zn-Y 系の fcc 相及び fcc 基規則相のみを考慮した準安定平衡計算状態図を描画して, fcc 相内部の組織形成について検討した. fcc 相のみを考慮した 523K での等温断面図では, Mg-rich な fcc 相と Zn/Y-rich な fcc 相に相分離することが示された. この相分離は Zn-Y の引力的な原子間結合力が Mg-Y, Mg-Zn に比べて顕著に強いことに起因する. さらに, 規則相を考慮することで, Zn/Y-rich な fcc 相において  $L_{12}$  規則構造が形成され, 安定化することが解明された. Hillert の平行接線則に基づいて算出された偏析組成は, この二相分離領域に含まれており, Mg-rich な不規則 fcc 相と Zn/Y-rich な  $L_{12}$ -Zn<sub>3</sub>Y 規則相に分離する. この  $L_{12}$ -Zn<sub>3</sub>Y 相は LPSO 相を特徴づける Zn<sub>6</sub>Y<sub>8</sub> クラスター構造に対応するものである.

また, Gibbs エネルギー曲面図に対する解析から, この相分離はスピノーダル分解であることが判明した. Hillert の平行接線則に基づいて算出された偏析組成はスピノーダル臨界点の内側に位置しており, 上述の相分離は濃度揺らぎに起因して fcc 積層欠陥内に自発的に形成されると考えられる. さらに, fcc 積層欠陥内に形成された濃度変調の Zn/Y 濃化部分がある一定以上の濃度に達すると,  $L_{12}$  型の規則構造がエネルギー的に優位になり, 局所的な規則構造が形成されると考えられる.

以上より, Mg-Zn-Y 系の SSSF の形成・安定化機構は以下のように考えられる.

- hcp 相内に形成された fcc 型の積層欠陥に, Hillert の平行接線則に基づいて溶質原子が偏析する.
- fcc 積層欠陥内部で Mg-rich な fcc 領域と Zn/Y-rich な fcc 領域にスピノーダル分解する.
- Zn/Y-rich な fcc 領域内で  $L_{12}$  規則化が生じ, クラスター構造が形成される.
- 相分離とクラスター形成によるエネルギー低下により SSSF 構造が安定化する.

#### 4. Mg-Co-Y 系に関する検討と考察

Mg-Co-Y 系では LPSO 相が形成されるものの, 熱処理により消失するため, LPSO 相は準安定と考えられる一方, 鑄造材において SSSF が形成されることが報告されている.

Mg-Zn-Y 系と同様に CE-CVM を用いて Gibbs エネルギーを評価したところ, Mg-Co 系, Co-Y 系共に大きく上に凸の Gibbs エネルギー曲線を有することが分かった. これにより, Mg-Co-Y 三元系 fcc 相の準安定平衡状態図を計算すると, Co 相と Mg-Y 相の間に強い相分離傾向が現れることが明らかとなった. この相分離は, Mg-Zn-Y 系で見られた原子間結合力の強さの差によるものとは異なり, Mg-Co 系と Co-Y 系の斥力的な原

子間相互作用に起因するものである。

Hillert の平行接線則に従って計算した Mg-Co-Y 系における偏析組成は、Mg-Zn-Y 系と同様に二相分離領域にあり、Co-rich な fcc 領域と Y の固溶した fcc-Mg 領域に相分離する。しかしながら、この相分離の両端いずれにおいても規則化を伴わず、規則化による SSSF の安定化は生じない。

また、Co-Y 系の液相の混合エンタルピーは負の値を示すことが推定されているが、hcp 相と fcc 相は正の混合 Gibbs エネルギーを呈する。これは、Co-Y 原子間の相互作用が複雑であり、hcp 相や fcc 相の原子配列を形成させることが妥当でないことを示唆している。実際に、Co-Y 系では Laves 相などを含む多くの複雑な構造を有するラインコンパウンドが形成され、また Mg-rich な Mg-Co-Y 三元系でも複雑な構造を有する化合物が形成される。

## 5. Mg-Zn-Ca 系に関する検討と考察

Mg-Zn-Ca 系については、LPSO 相の形成を示唆する第一原理計算の結果が報告されているが、現在に至るまで LPSO 相の形成を確認した実験結果は報告されていない。本研究では SSSF 形成の可能性とともに、LPSO 相の不安定性の理由を検討した。

本研究では、Mg-Zn-Y 系、Mg-Co-Y 系と同様に第一原理計算および CE-CVM を用いて Mg-Zn-Ca 系の Gibbs エネルギーを評価し、それを Hillert の平行接線則に適用し偏析組成を求めた。その結果、偏析組成は Mg-5.6at.% Zn-7.5at.% Ca と得られ、hcp-Mg 中に fcc 積層欠陥が導入された場合、溶質原子である Zn/Ca は偏析する、すなわち SSSF が形成することが示唆された。

一方、Gibbs エネルギー曲面に対する解析から、Mg-Zn-Ca 系では fcc 相が全組成域にわたって下に凸のエネルギー曲面を有し、すなわち自発的な相分離が起こらないことが判明した。これは、Mg-Zn-Y 系で見られた相分離と規則化に起因する SSSF の構造安定化によるエネルギー利得は期待できないことを意味する。

この解析結果は、Mg-Zn-Ca 系において第一原理計算により LPSO 相の形成が予測されたにも拘らず、実験的には LPSO 相の形成が確認できない結果に整合している。また、Mg-Zn-Ca 系全領域の傾向として、Ca 相と Mg/Zn 相間に相分離傾向が表れるが、母相と溶質原子濃化相間の相分離という Mg-Zn-Y 系で見られた相分離とは異なる挙動を示す。

## 6. 総括

Mg-Zn-Y 系では、Zn-Y 系 fcc 相の Gibbs エネルギーが他の系に比べて顕著に深く、さらに L1<sub>2</sub>に規則化するため、島状相分離によるスピノーダル分解と規則化により SSSF 構造が安定化される。Mg-Co-Y 系では、Mg-Co 系と Co-Y 系の相分離傾向に起因して相分離が生じるが規則化しないため SSSF 構造は安定化されない。Mg-Zn-Ca 系では偏析

した fcc 積層欠陥中での相分離は生じないため SSSF 構造は安定化されない。従って、SSSF の形成においては添加元素間の強い相互作用に基づく島状の相分離と規則化が支配的な因子であると考えられる。