

## 論文の内容の要旨

論文題目 3元系Mg合金におけるLPSO構造相形成の不定比性と規則度に関する研究

氏名 山下 賢哉

### 1. 緒言

近年、地球温暖化問題への対策として輸送機の軽量化が求められており、実用金属において最軽量であるマグネシウム合金の適用が期待されている。MgにTM(Transition Metal)およびRE(Rare Earth)を微量添加したMg-TM-RE合金は、室温において優れた強度を示すことから次世代の構造材料として期待されている。Mg-TM-RE合金の優れた強度はLPSO(Long Period Stacking/Order)相が形成することにより発現すると考えられている。

LPSO構造は $\alpha$ -Mg相の2H構造(ABAB...)に対して周期的に $I_2$ 型積層欠陥(ABCA)が導入された長周期積層構造として理解される。現在までに10H、18R、14Hおよび24Rの積層秩序を有する広義の積層多形が確認されている。HAADF-STEM法による調査から、 $I_2$ 型積層欠陥に相当する領域には添加元素が濃化していることが明らかとなり、LPSO構造は積層秩序と濃度変調が同期した構造として理解されている。その後の調査から、積層欠陥部に濃化したTM/RE元素は $L1_2$ 型クラスター( $TM_6RE_8$ )を形成し、 $L1_2$ 型クラスターが $\alpha$ -Mg構造の稠密面内に対して6倍周期で規則配列している構造(6M)が構造モデルとして提案されている。

構造モデルからLPSO相の化学量論組成は一意に決まるが、LPSO相は化学量論組成よりもTM/RE濃度が希薄な側に対してTM/REの組成比がおおよそ3/4のラインに沿った広い組成域を有していることが報告されている。また、LPSO相の面内規則度はTM/RE組

成に応じて変化し、TM/RE組成が希薄になると面内規則度は著しく低下することが報告されている。

L1<sub>2</sub>型クラスターはLPSO相の不定比性および面内構造の支配因子であると考えられるが、不定比性と面内構造の対応関係は明らかにされていない。特に近年では、Mg-Ni-Y合金において既報とは異なる規則構造を有するLPSO相の形成が示唆されている。本研究ではMg-Ni-Y合金を対象としてLPSO相の不定比性と面内構造の対応関係について、種々の電子顕微鏡法を用いた構造解析を基に明らかにすることを目的とする。さらに得られた結果に対して、マルコフ連鎖モンテカルロ計算(MCMC)を用いて面内構造の詳細を検討した。実験に際しては走査電子顕微鏡(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)および走査型透過型電子顕微鏡(STEM)を用いた。また、第一原理計算を用いて構造のエネルギー計算を行った。

## **2. 新規規則構造を有するLPSO構造の構造解析**

Mg-Ni-Y合金に形成された新規規則構造を有するLPSO相の構造解析を行った。新規LPSO構造相の形成が示唆されている仕込組成にて作製したMg-Ni-Y合金のSEM観察およびSEM-EDS測定を実施し、組成の異なる2種類の相(X相、Y相)の形成が確認された。電子回折法およびHAADF-STEM法による調査から、X相は10H型、Y相は12R型の積層秩序を有するLPSO相であることが確認された。さらに稠密面内について、X相は既知の6M構造を有しているが、Y相は $\alpha$ -Mg構造に対して7倍周期に相当する7M構造を有していることが示唆された。

実験事実を基に、L1<sub>2</sub>型クラスターの規則配列によって表される7M構造モデルを構築した。7M構造モデルは6M構造モデルと異なり、L1<sub>2</sub>型クラスター配列の自由度が存在し、同一組成で異なる構造を持つバリエーションが存在する。上記複数バリエーションから求められる電子回折図形は、実験により得られた電子回折図形をよく再現することから、構造モデルの妥当性が支持された。また、7M構造モデルの化学量論組成を基に算出したLPSO相の組成はSEM-EDSにより求められた組成と良い一致を示しており、組成の面でも構造モデルの妥当性が確認された。

以上より、12R-7M構造と定義される新たな規則構造を有するLPSO相の形成が確認された。特に7M構造の形成は、積層秩序変化に加えて面内秩序変化によってもLPSO相の規則度および組成の変化が説明されうることを示唆している。

## **3. LPSO相の不定比性と面内構造**

7M構造を端緒として希薄なLPSO相において新たな面内構造が形成している可能性が示唆された。そこで種々の仕込組成を有するMg-Ni-Y合金に形成するLPSO相の組成と面内構造の対応関係について電子顕微鏡法を基に調査した。SEM観察およびSEM-EDS測定からNi/Y組成比が $\sim 3/4$ かつ組成の異なる6種類の相を確認し、電子回折法

およびHAADF-STEM法による調査から、すべての相がLPSO構造の積層秩序を有することが確認された。また各相の稠密面内規則構造はNi/Y組成が希薄になるに伴い、長周期側(6M→7M→8M)に変化すると共に規則度が低下することが確認された。解析により、Ni/Y濃度の濃いLPSO相においてはL<sub>12</sub>型クラスターの規則配列に起因した長距離秩序構造が形成されているが、Ni/Y濃度の希薄なLPSO相においてはL<sub>12</sub>型クラスター内の原子配列に相当する短距離秩序構造が形成されていることが確認された。

希薄なLPSO相における稠密面内規則構造の変化を説明するために、L<sub>12</sub>型クラスターの規則配列により表現される構造モデルを構築した。構築した構造モデルにおいてクラスター間距離の期待値を求めると、面内周期に比例してクラスター間平均距離が長くなることが確認された。これはLPSO相組成の希薄化に伴い、LPSO相の面内周期が長距離側に変化する実験結果をよく再現している。希薄なLPSO相においてL<sub>12</sub>型クラスターが形成される擬2元系的な振る舞いは、L<sub>12</sub>型クラスターが積層欠陥部に固溶したクラスター固溶体として解釈できる。

構造モデルの妥当性を組成および熱力学的な安定性に関して検討した。SEM-EDSにより取得したLPSO相の組成を積層欠陥部で規格化することにより、不定比性と稠密面内規則構造の対応を調査し、構造モデルによって組成および面内規則度のいずれについても実験結果を支持することが確認された。また構築した構造モデルの安定性に関してConvex hull法を用いて検討し、構築モデルが既知化合物と比較して安定構造となり得ることが確認された。

クラスター固溶体という概念について、添加元素濃化を伴うL<sub>12</sub>型積層欠陥部が積層方向に規則性を有していない積層欠陥領域(SFZ)状態への適用を検討した。STEM観察およびSTEM-EDS測定により、SFZにおいてもNi/Y組成比が $\sim 3/4$ かつL<sub>12</sub>型クラスターにより表される短距離秩序構造が確認された。また、その組成はLPSO相で確認された組成より希薄であり、クラスター固溶体の概念がLPSO相を形成可能な組成以下のより希薄な組成域においても適用可能であることが示唆された。

#### **4. MCMC計算による希薄Mg-Ni-Y系LPSO相の面内構造の調査**

Mg-Ni-Y系LPSO相の系統的な調査からL<sub>12</sub>型クラスターの密度に応じて面内規則構造が長周期側(6M→7M→8M)へと系統的に変化することが確認された。そこでL<sub>12</sub>型クラスターを粗視化し、クラスター間長距離相互作用を取り入れたMCMC計算を基に稠密面内における規則構造の変化を調査した。第一原理計算により積層欠陥部におけるL<sub>12</sub>型クラスター間の長距離相互作用を算出し、クラスター間距離に依存するポテンシャルとしてMCMC計算に供した。

MCMC計算により得られた平衡状態について、稠密面内組成に対する規則構造の周期および規則度の変化を解析した。結果として、稠密面内組成の希薄化すなわちクラスター密度の低下に対応して、面内周期が長周期側に変化するとともに、面内規則度が低下

していることが明らかになった。これは $L_{12}$ 型クラスターの密度の低下に伴い面内構造周期が $6M \rightarrow 7M \rightarrow 8M$ と系統的に変化する実験事実を再現している。さらに詳細な面内構造を調査するために稠密面内における $L_{12}$ 型クラスターの配位解析を行った。 $L_{12}$ 型クラスター密度が高い場合、 $L_{12}$ 型クラスターによる $6M$ 構造および $7M$ 構造のドメインが稠密面内で支配的であるが、 $L_{12}$ 型クラスター密度の低下に伴い、 $6M$ 構造ドメインの頻度が低下していることが確認された。 $L_{12}$ 型クラスターの相互作用が弱いため $L_{12}$ 型クラスターは孤立した状態で存在し、面内規則度は低下すると考えられる。

## 5. 総括

本論文では、 $Mg-Ni-Y$ 系合金に形成するLPSO相について電子顕微鏡法による構造解析を基にLPSO相の不定比性と面内規則度の対応関係を調査した。さらに得られた結果に対してMCMC計算を基に不定比性と面内規則度の対応を検討した。

LPSO相の不定比性と面内規則度は稠密面内における $L_{12}$ 型クラスター密度の疎密変化により統一的に理解された。 $L_{12}$ 型クラスターの密度の低下に伴い面内周期が長距離側に系統的に変化すると共に面内規則度が著しく低下することを明らかにした。希薄LPSO相における擬2元系的な振る舞いは $L_{12}$ 型クラスターが稠密面内に固溶したクラスター固溶体として解釈できることを示した。またLPSO相が形成可能な組成よりも希薄な組成域においてもクラスター固溶体の概念が適用可能であることを示した。

$L_{12}$ 型クラスター間長距離相互作用を適用したMCMC計算の結果から $Mg-Ni-Y$ 系LPSO相の面内構造は稠密面内における $L_{12}$ 型クラスターの密度の低下に伴い面内周期および規則度が系統的に変化する実験結果を再現した。また面内規則度は $6M$ 構造および $7M$ 構造のdomainの頻度により解釈された。