

審査の結果の要旨

氏名 山下 賢哉

Mg は比重が 1.74 であり、実用金属において最軽量かつ、優れた比強度を有している。そのため、Mg は次世代の軽量構造材料として期待されている。近年、Mg に TM (遷移金属元素) および RE (Y および希土類金属元素) を微量同時添加した Mg-TM-RE 合金は、優れた機械特性を示すことから注目を集めている。この特性は、合金内に形成される LPSO (Long Period Stacking/Order) 相と呼ばれる特異な長周期構造相の形成に起因している。LPSO 相の理想構造として、稠密面内に濃化した添加元素が形成する $L1_2$ 型クラスター (TM_6RE_8) が、稠密面内方向に対して 6 倍周期で規則配列した (6M) 構造が提唱されている。一方、LPSO 相は化学量論組成よりも希薄側に広く不定比性を示すことが実験的に報告されている。その不定比組成は、 $TM/RE \sim 3/4$ のラインに沿う傾向にあり、稠密面内における $L1_2$ 型クラスターの疎密変化に依存していることが示唆される。さらに、 TM/RE 組成に依存して、面内規則度が著しく変化することも報告されている。上記事実は、LPSO 相の不定比性と面内規則度は $L1_2$ 型クラスターの疎密変化を基に統一的に解釈される可能性を示唆している。本論文では「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」と題し、Mg-TM-RE 合金に形成される LPSO 相の不定比性と面内規則度の対応関係を、実験・計算両面からの調査に基づいて論じており、全七章で構成される。

第一章の序論では、汎用 Mg-RE 合金の強化機構に関して述べている。また、Mg-TM-RE 合金中に形成した LPSO 相の結晶学的特徴および不定比性に関する先行研究を紹介し、本研究の新規性および目的について述べている。

第二章では、電子顕微鏡法および計算機シミュレーションを用いた長/短距離秩序構造形成に関する先行研究を紹介している。

第三章では、試料作製方法、実験に用いた電子顕微鏡法および計算手法を説明している。

第四章では、Mg-Ni-Y 合金に形成される新規 LPSO 相の構造解析を行った結果について述べている。電子回折図形法を用いた調査から、新規 LPSO 相は積層/面内方向に対して、新規規則構造を有していることを確認した。特に面内規

規則構造に関しては、 L_{12} 型クラスターを7倍周期で規則配列する(7M)新たな構造モデルを構築し、構造および組成の両面において実験事実を定性的に再現した。新規面内構造を基に、LPSO相の不定比性に関する考察を行った。

第五章では、種々の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、電子回折・電子顕微鏡を基に系統的に調査した結果を述べている。SEM (Scanning Electron Microscopy) - EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) および電子回折図形法を基に、組成の異なる6種類のLPSO相の形成を見いだした。これらのLPSO相は、Ni/Y組成が希薄になるに伴いその面内平均周期が $6M \rightarrow 7M \rightarrow 8M$ とより長距離側へと系統的にシフトするとともに、面内規則度が希薄側へ向けて長距離秩序相から短距離秩序相へと転移することが判明した。STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) 法を用いた構造直接観察から、LPSO相中に形成される長距離/短距離秩序相は共に L_{12} 型クラスターを形成していることを明らかにした。すなわち、希薄LPSO相では L_{12} 型クラスターが固溶した状態(Cluster Solid Solution)である、との新たな概念を提案した。

第六章では、 L_{12} 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マルコフ連鎖モンテカルロ(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結果を述べている。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、クラスター密度の低下に対応して、面内周期が長周期側へと変化するとともに、面内規則度が低下することを見いだした。これは、第五章で述べた「 L_{12} 型クラスター密度の低下に伴う面内規則構造の系統的変化」という実験事実を半定量的に再現するものである。さらに、詳細な面内規則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著しく低下していることが確認された。すなわち、希薄組成では L_{12} 型クラスターはほぼ孤立した状態で存在し、クラスター固溶体となることも再現された。

第七章では本研究の成果をまとめ、本論文の結論を述べている。

このように本論文では、Mg-Ni-Y系合金中に形成したLPSO相について、種々の電子顕微鏡法及び計算機シミュレーションを効果的に用いた研究を行った。結果として、LPSO相の不定比性と規則度の対応関係は、 L_{12} 型クラスターの疎密変化により統一的に解釈された。本研究は、希薄合金における溶質クラスターの形成、および構造と組成の対応関係を系統的に示した例として高く評価できる。よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。