

論文の内容の要旨

論文題目 Mg-遷移金属-希土類合金に形成される
長周期規則構造相とその特異な変形組織

氏 名 江草 大佑

1. 緒言

近年、世界的に地球環境問題に対する関心が高まり、エネルギー使用の合理化に関する社会的要請が強くなっている。マグネシウムは構造材料に用いられる元素の中で比重が最も小さく、高い比強度、優れた減衰能などの特徴を有していることから自動車や飛行機などを始めとした輸送機器への適用が近年拡大している。従来輸送機器に用いられてきた鉄やアルミニウム合金を、マグネシウム合金で代替することにより、輸送機器全体の軽量化、すなわち燃費の向上を図ることができ、エネルギー使用効率の改善が期待できる。

なかでも、高強度な構造材料としてMgに微量のTM(遷移金属元素)及びRE(希土類元素及びY)を添加したMg-TM-RE合金が注目されている。Mg-1at.%Zn-2at.%Y(以降Mg₉₇Zn₁Y₂と表記)合金に非平衡プロセスである急凝固粉末冶金法を施した場合、延性を保持しつつ引張強度が室温下で600 MPaを超えるという非常に優れた特性が発現する。さらにMg-TM-RE合金に一般的な温間押出加工を施した場合でも350 MPaを超える引張強度を示すと報告されている。このような優れた力学特性が発現する要因として、Mg-TM-RE合金内にLPSO(long period stacking/order)相と呼ばれる長周期の規則構造を有する相が形成されること、加工時にキンク変形と呼ばれる特徴的な変形機構が活動することの2点があげられる。

LPSO相の基本構造は、 α -Mg相の2H積層(ABAB \cdots)に対してI₂-typeの積層欠陥に対応する積層構造を周期的に導入した構造であるとして理解されており、現在18R、14H、10H、24Rの4種類の積層秩序を持った広義の構造多形が確認されている。また、Z-コントラストSTEM法を用いて、

LPSO相中でのTM/RE元素の分布を調査した結果、積層欠陥周辺の2層、または4層に選択的に添加元素が濃化していることが明らかとなり、LPSO相では積層秩序と化学秩序が同期した長周期構造が形成されていると報告された。特定の層に濃化した添加元素が何らかの規則構造を形成しているかという点については、これまでの観察からそれぞれの元素が副格子サイトに位置する、いわゆる3元系の規則構造を有しているものと思われるが、稠密面（*c*-面）内での規則配列構造はまだ明らかとなっていない。

またキンク変形とは、*hcp*などの独立なすべり系が限定された構造を有する物質が、変形する際に座屈したように急激に折れ曲がる現象のことであり、Zn/Cd単結晶に圧縮応力を施した場合に確認されるとして1942年にOrowanによって報告された。Mg-TM-RE合金についても、加工を施した際にLPSO相がキンク変形を起こすことが確認されている。キンク変形はMg-TM-RE合金の開発を行うにあたって非常に重要な変形メカニズムであると考えられるが、その詳細は明らかとなっていない。

本研究では、LPSO相に形成されている規則構造およびキンク変形によって形成される特異な変形組織について電子顕微鏡法を用いて調査した結果についてまとめるとともに、特性との関連性について明らかとすることを目的とする。実験に際しては透過電子顕微鏡(TEM)、走査透過型電子顕微鏡(STEM)を用いた直接観察に加えて、第一原理計算を用いた構造緩和、構造のエネルギー計算などを用いた。

2. Mg-Zn-Y合金に形成されるLPSO相の構造解析

LPSO相の構造は合金の仕込み組成や熱処理条件によって変化する事が知られているため、作成条件の異なる2種類のMg-Zn-Y合金について、合金内に形成されるLPSO相の構造解析を行った。電子回折法による観察結果から、LPSO相では従来報告されていた積層方向への規則に加えて、稠密面内においても規則構造が形成されていることが確認された。また、稠密面内に形成される構造の規則度が試料の作成条件によって変化することも確認された。さらにHAADF-STEM法を用いた直接観察を行い、LPSO相の稠密内に形成される規則構造は添加元素の濃度変調によるものであり、Zn, Y原子によるL₁₂型クラスターという局所構造によって特徴づけられることが明らかとなった。以上の結果をもとにLPSO相の構造モデルを構築した。

構築したLPSO相構造モデルについては第一原理計算を用いた構造緩和を適用し、L₁₂型クラスター近傍の局所的な原子位置の緩和が起きていることが示唆された。この局所的な緩和はHAADF-STEM法による観察でも確認されており、構造モデルの妥当性が確認された。

またこれまでに報告されている実験結果と併せて、電子回折図形で確認されたLPSO相の規則度の変化は、LPSO相の組成変化に伴う欠陥の導入によるものであることが示唆された。欠陥構造の詳細については明らかとなっていないが、L₁₂型クラスターが局所的に非常に安定な構造であることから、低規則度のLPSO相ではL₁₂型クラスターの数密度が低下し、クラスター同士の配列が乱れることによって規則度が低下しているのではないかと考えた。この結果は、LPSO相を含むMg-Zn-Y合金が比較的広い組成範囲で形成されるという実験結果と一致するものである。

3. LPSO相の局所構造と熱力学的安定性

構造モデルを用いた構造緩和の結果から、LPSO相に含まれる $L1_2$ 型クラスター近傍では最密充填構造から大きく変化した局所構造が形成される可能性が示唆された。これまでに行われたSTEM観察等の結果からクラスター近傍の局所構造は、(TM, RE)の組み合わせによって変化することが示唆される。そこで元素種の組み合わせの違いによる局所構造の変化を第一原理計算を用いて調査し、安定局所構造の探索を行った。計算結果からMg-Zn-RE系の場合ではクラスター近傍において顕著な原子位置の緩和が確認された。特にMg-Zn-Y系では原子位置の変位によってクラスター中心に空孔に匹敵する比較的大きな空隙が形成され、新規な格子間原子サイトの存在が示唆された。

最密充填構造をベースに構築されたLPSO構造に対して格子間原子を導入することが可能であるかという点について第一原理計算を用いて検討したところ、クラスター近傍に局在化した顕著な原子緩和によって導入され得ることが確認され、また格子間原子の導入によって構造の形成エンタルピーが大きく減少し安定化されることが明らかとなった。また考案した新規LPSO構造モデルについてConvexhullという手法を用いてMg-Zn-Y系状態図にて報告されている既知化合物と安定性を比較したところ、格子間原子を導入したLPSO構造が0 Kにおける安定相となることが確認された。

実験的な格子間原子の存在及びその元素種については、 $Mg_{85}Zn_6Y_9$ 合金熱処理材に形成されるLPSO相を試料としてHAADF/ABF-STEM法を用いた直接観察から検討を行った。Template Matching法を用いた画像処理及びマルチスライス法によるSTEM像シミュレーションから、Mg-Zn-Y合金LPSO相内のクラスター中心において格子間原子が存在しており、STEM像強度の定量的な評価から格子間原子としてはMgが導入されていることが確認された。

4. LPSO相を含むMg合金に形成される特異な変形組織

$Mg_{97}Zn_1Y_2$ 合金に加工を施した際に形成される組織についてTEM/STEMを用いた観察を行った。TEMによる組織観察から合金内に存在するLPSO相、 α -Mg相それぞれにおいて一部の結晶粒でキンク帯の形成が確認された。キンク帯をキンク界面における結晶回転の角度で分類すると、数度から数十度と比較的広い幅をもって形成されていることが確認され、キンク変形では双晶変形のように特定の回転角度が優先的に発生しているわけではないことが明らかとなった。また、一部のキンク帯では微小な角度で連続的に回転するMicro-kinkingと呼ぶ組織が観察された。Micro-kinkingの示す特徴的な欠陥の配列は、他の材料でキンク変形に伴って観察されるMicrocrackの形成を抑制するものであり、本合金の靱性向上に寄与していると考えられる。またMicro-kinkingの形態は、従来提案されているダイポール転位列の結晶内部生成および再配列する事によるキンク変形というモデルと形態が異なることから、結晶粒にかかる応力状況によってキンク帯の形態及び欠陥配列が変化する可能性が示唆された。

またキンク界面周辺に存在する欠陥についてTEM明視野観察を用いて調査したところ、hcp構

造の a , c 成分を有する欠陥がそれぞれ確認された。LPSO相、 α -Mg相それぞれのキンク帯に存在する欠陥について、欠陥部分の原子配列をHAADF-STEM法を用いて調査したところ、基本的にはhcp構造の部分転位(Shockley, Frank partial)に類似した原子配列であることが確認された。また部分転位の導入に伴い積層構造が局所的に変化し、欠陥部では添加元素の濃化・散逸した構造が確認された。具体的にはLPSO相では添加元素が濃化したfcc積層がhcp積層に変化し、添加元素の濃度が低下するのに対して、 α -Mg相ではhcp積層がfcc積層に変化し、LPSO相の濃化層に対応する構造が形成され添加元素濃度が上昇するというものである。このような添加元素の拡散を伴う欠陥構造の形成は高温変形に特徴的な現象であると思われるとともに、キンク界面に存在する欠陥を不動化させられると思われる。欠陥の不動化によって一度形成されたキンク界面は安定化し、その後の変形に対する抵抗として働くことによって、合金の特性向上に寄与していると考えられる。

5. 総括

本論文では、LPSO相を含むMg-Zn-Y合金について調査を行い、電子顕微鏡法による構造解析及び変形組織の観察を行うことによって、本合金の示す優れた力学特性の要因との関係を調査した。LPSO相の構造解析からその存在が明らかとなったL1₂型クラスター構造は、LPSO相の安定化に対して大きく寄与していることが明らかとなった。

変形組織については、Micro-kinkingと呼ぶ欠陥の特異な分布を有するキンク帯の形成が確認された。またLPSO相だけではなく、 α -Mg相についてもキンク変形の発現が確認されるとともに、添加元素の拡散を伴う特徴的な欠陥の存在が確認された。このような欠陥の存在は一度形成されたキンク帯を安定化させることによって、再加工の際に変形に対する抵抗として働くことが期待され、合金の強度上昇に寄与していると考えられる。