様　式　C－19、F－19－1、Z－19　(共通)

KAKENHI 科研費

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　元 年　 6 月 14 日現在

機関番号： 16301
研究種目： 基盤研究(C)（一般）
研究期間： 2016～2018
課題番号： 16K06706

研究課題名（和文）高圧を利用したシンクロLPSOの形成機構の研究

研究課題名（英文）Research for formation process of long-period stacking-ordered structure synchronized with chemical concentration using high pressure

研究代表者

松下　正史（Matsushita, Masafumi）

愛媛大学・理工学研究科（工学系）・准教授

研究者番号：90432799

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　3,800,000円

研究成果の概要（和文）：Mg-Zn-Y合金中の長周期積層構造（LPSO)は新しいタイプの金属の強化相として注目されている。本研究ではLPSOの形成過程を、高圧合成で作製されたhcpとfccの二相構造をとるMg85Zn6Y9を出発物質として観察した。ZnとYを含むfccが崩壊し、Mgからなるhcpに侵入する。hcp格子はc軸方向に伸長した後に崩壊し始め18R構造が形成される。本結果を第一原理計算と併せて説明した。LPSO関連物質群の探索として、常圧でLPSOを形成しないMg-Zn-Ybを加圧し、構成元素の原子半径比をLPSO形成元素に近づけた。結果的にLPSOは形成されなかったが、新奇な長周期超格子を二種類発見した。

研究成果の学術的意義や社会的意義
長周期積層構造(LPSO)を含むMg合金は強度に優れ、次世代の航空機材料として期待される。Mgに金属元素と希土類（Y or ランタノイド）を添加した三元系において、LPSOは形成されるが形成メカニズムは不明である。本研究ではMgのhcp格子が膨張しLPSOへの相転移が開始されることが明らかになった。第一原理計算と併せて考えると、Mg固有の特性であるhcpと18R構造のエネルギー差が小さいことに本相転移は由来する。また、LPSOと同様に塑性異方性の高い構造をMg-Zn-Ybへの高温高圧処理にて探索したところ、二種の新奇な長周期構造が発見された。これらは高強度合金の開発に有用な知見である。

研究成果の概要（英文）：Long-period stacking ordered structure synchronized with chemical concentration (LPSO) has been receiving a lot of attention as a new kind strengthening phase of materials. Mg85Zn6Y9 alloy takes 18R-type LPSO, however 18R-LPSO in the alloy can convert to duplex phase consists of hcp and fcc composed of Mg and Mg-Zn-Y, respectively. In this research, the formation process of LPSO from the duplex Mg85Zn6Y9 alloy. The fcc started to collapse and then hcp lattice expanded. After that hcp lattice started to collapse and then 18R-type LPSO emerged. Based on this result and the first principle calculation results, the formation process of LPSO was discussed.
Further, we have attempted the search of LPSO related structure by means of high-pressure synthesize of Mg97Zn1Yb2 alloy. The alloy does not take LPSO at 0.1 MPa and atomic size of Yb is slightly larger than RE included LPSO. As the result, LPSO does not form, but two kind novel long-period superlattices were discovered.

研究分野： 金属材料

キーワード： マグネシウム合金　長周期積層構造　高圧

様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９、ＣＫ－１９（共通）

１．研究開始当初の背景

輸送機器の省エネルギー化は現代社会が直面する課題の一つである。解決策の一つである輸送機器の軽量化に向けて軽量構造材料の研究開発が各国で盛んに続けられている。2001 年に日本で発見された化学濃度変調同期型長周期積層構造（long period stacking order synchronized with chemical concentration: シンクロ LPSO 構造）を含む Mg 合金の機械特性は、従来の Mg 合金をはるかに上回る[1]。hcp 母相中にシンクロ LPSO 構造が析出した $Mg_{97}Zn_1Y_2$ 鋳造押し出し材は、プラスチック並みの密度(2 g/cm^3)で 360 MPa の降伏強度、15 %の伸びを示す。この発見は「軽いと弱い」という金属材料の常識を打ち破る。同時に、強度不足から見送られていた Mg 合金の広範な応用への可能性を切り開いた。

上記、シンクロ LPSO 構造を含む Mg 合金の高い機械特性は、シンクロ LPSO 構造のキンク強化に基づく。キンクは高い塑性異方性を持つ相で発生する変形形態の一つである。Mg の母相である hcp 相中でシンクロ LPSO 構造がキンクすることで生まれるキンク帯は、転位運動の大きな障壁となり合金を高強度化する。本強化機構を活用するにはキンクする構造の探索、すなわちシンクロ LPSO 構造、ならびにその類似構造の探索が必要である。ここで、シンクロ LPSO 構造について概略を述べる。シンクロ LPSO 構造は Mg-TM(遷移金属)-RE(Y or heavy lanthanide)の三元系で発見されている。これまでに 10H、14H、18R、24R の 4 種の多型が発見されている。18R-type LPSO を例に説明する。本構造では Mg の母構造である hcp 構造(2H:ABAB・・)に対し、6 周期毎に積層のずれ（積層欠陥）が導入されている。その周期が 3 周期回ることで 18R 構造となる。積層欠陥を含む局所領域は ABC stacking (fcc 構造)となっており、積層面には添加元素である RE-TM が濃集し、$L1_2$-type クラスターを形成している。$L1_2$-type クラスターの中央部には Mg が interstitial として存在する。これらの構造詳細は Scanning transmission electron microscope (STEM)を用いた研究で明らかにされてきた[2]。これまで、有益な機械特性とユニークな結晶構造についての報告は多いが、シンクロ LPSO 構造の形成メカニズムについての報告は少なく、その動的な形成機構には不明な点が多い。

２．研究の目的

シンクロ LPSO 構造の動的な形成過程の解明は、シンクロ LPSO 構造を強化相として含む新たな物質群の探索のために欠かせない。また、シンクロ LPSO 構造同様にキンク強化を発現する可能性のある高い塑性異方性を有する長周期相を探索することは、キンク強化物質群を拡大していく上で重要である。

そこで、本研究では、高圧場を利用して「シンクロ LPSO 形成の動的形成過程の解明」と「シンクロ LPSO 関連構造の探索」を目的とする。

(1) シンクロ LPSO 形成の動的形成過程の解明

Mg-Zn-Y 合金中の 18R-type LPSO の形成過程を明らかにすることを目標とする。Mg の母構造である hcp 構造に Y と Zn が入っていく過程でどのように 18R-type LPSO が形成されていくのかを実験ならびに計算科学的手法を用いて明らかにする。

(2) シンクロ LPSO 関連構造の探索

シンクロ LPSO 構造に類似した新奇な長周期相を探索する。シンクロ LPSO 構造物質群の探索は「原子サイズ」、「混合エントロピー」、「固溶度」の関係に基づく経験的手法によって行われている。シンクロ LPSO 構造を取ることが知られている元素よりわずかにサイズの大きな元素である Yb を RE とし、高圧場で圧縮しアニールすることで原子半径比を変化させながら、どのような長周期構造が形成されるのかを明らかにする。

３．研究の方法

(1)　シンクロ LPSO 形成の動的形成過程の解明

Mg-Zn-Y 合金系では 18R-type LPSO が凝固過程で形成される。18R-type LPSO が体積分率でほぼ 100 %を占める $Mg_{85}Zn_6Y_9$では冷却に伴い液相から直接 18R-type LPSO が形成される。しかし、キンク強化材料として実用面からも注目される $Mg_{97}Zn_1Y_2$ は、全体積の 25 %が 18R-type LPSO であり、75 %が hcp 構造（α-Mg）である。この合金では、凝固の最終過程において 18R-type LPSO の stoichiometric composition より希薄な組成領域において 18R-type LPSO が形成される。従って、凝固中に hcp の母相に Y と Zn が侵入していき LPSO が形成されているものと推定される。しかし、$Mg_{97}Zn_1Y_2$ の凝固過程をその場X線回折（in-situ XRD）で測定するには、18R-type LPSO の体積分率が低いことから、データの quality の面で十分な実験が出来ない。一方、Mg-Zn-Y 合金系は高圧下で凝固すると LPSO を形成しない[3]。$Mg_{85}Zn_6Y_9$を 5 GPa 以上で凝固し、常圧に回収すると、Fig. 1 に示す Mg からなる hcp 相と、Zn-Y を含む fcc 相の二相に分離した状態が得られる。この相をアニールすると、Mg の hcp 相へ fcc 相中の Zn と Y が拡散し LPSO 構造が形成されていく過程が、100%の体積分率で確認される。そこで、本物質に対し、その場X線回折を行い 18R-type LPSO の形成過程を明らかにし、第一原理計算と比較し、動的な形成過程を議論する。

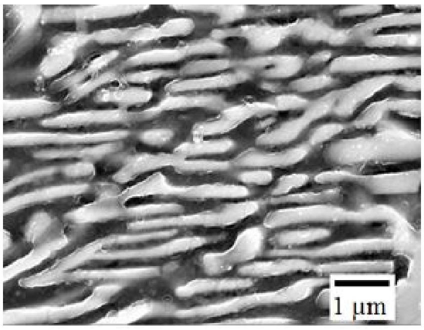

Fig. 1　Back electron image of $Mg_{85}Zn_6Y_9$ recovered from high pressure and temperature conditions. Bright part: $D0_3$, Dark part: hcp.

(2) シンクロ LPSO 構造関連構造の探索

シンクロ LPSO 構造を取ることが知られている RE 元素より原子サイズの大きな Yb を RE の位置に入れた場合、どのような構造が形成されるのかを高圧を利用して探索する。既に常圧の研究において Yb はシンクロ LPSO を取らないことが報告されている[4]。Mg-Zn-Yb 系に圧力を加えると、三種の元素の原子サイズの比は、常圧で LPSO を形成する物質に近づいていくことが想定される。さらに固溶度の面においても、原子あるいは分子サイズが比較的近いものであれば、高圧下の方が固溶しやすいことが一般に知られており、「原子サイズ」、「混合エントロピー」、「固溶度」の三つの条件面で、シンクロ LPSO をとる元素の組み合わせに近づく可能性がある。本研究では高圧合成を実施し、どのような長周期構造が加圧に伴い現れるか探索した。

４．研究成果

(1)　シンクロ LPSO 形成の動的過程の解明

研究方法の欄で述べた通り、$Mg_{85}Zn_6Y_9$合金は常圧で 18R-type LPSO 構造をとる。しかし、高圧場で凝固された $Mg_{85}Zn_6Y_9$は Mg の hcp と Zn と Y を含む fcc の二相合金である（Fig. 1）。本研究では 7GPa にて 973 K から急冷した後、常圧に回収することで上記二相組織をもつサンプルを作製した。本サンプルを常圧で昇温しながら in-situ XRD を行っていくと、fcc 相からの回折線強度が 460K 以上で減衰し始め、hcp 相が c 軸方向に膨張する（Fig. 2）。その後、hcp 格子からの回折線の内、(10-10)と(10-11)面からの回折線強度が 570 K より減衰を開始する。この結果は hcp 格子の崩壊を意味する。その後、618 K 以上で、18R-type LPSO 構造からの回折線が確認される。

これらの観察結果より考察される形成プロセスを以下にまとめる。まず、fcc が崩壊し、放出

された Y と Zn が Mg の hcp 格子に侵入する。Mg より原子半径の大きな Y の侵入は 2H の c 軸を膨張させる。格子体積の増大は積層欠陥を発生させ、hcp 格子の崩壊を招き、18R 構造の形成を促進する。第一原理計算の結果からは、Pure Mg の 2H 構造と 18R 構造を隔てるエネルギーは小さく、融点以下でも 18R が安定になることが示唆される。また、格子が膨張すると 18R 長周期構造が安定することが先行研究により報告されている[5]。さらに hcp と fcc の chemical potential の差を LPSO 形成組成領域で計算すると、fcc の方が小さく、Zn と Y は Suzuki 効果によって局所的 fcc 構造をとる積層欠陥に偏析することが予測された。

これらの結果を総合すると、原子サイズが大きく、hcp-Mg 中で fcc 構造をエネルギー的に好む元素を固溶させ、格子を膨張させることが LPSO 形成のカギと考えられる。

(2) シンクロ LPSO 関連構造の探索

Mg-Zn-Yb 合金は常圧では LPSO 構造をとらない heavy lanthanide (HL)である。HL の中で LPSO 構造をとらないものは、単体金属で 2 価のイオンとなる Yb と Eu の二種類のみである。これら二種類の元素は他の HL に比べて原子サイズが大きい。さらに、他の HL は 3 価であり、$5d^16s^2$ によって金属結合が担われているのに対し、この二種の元素は $6s^2$ によって担われている。本研究では LPSO 構造をとる HL 元素の原子サイズに比べ概ね 10%程度大きな Yb を含む三元合金（$Mg_{97}Zn_1Yb_2$）に対し、高圧合成を行うことで新奇な長周期構造を探索した。探索の結果、5 GPa、723 K で 30 分処理した合金中には 6 周期の長周期超格子（LPSL: long-period superlattice）が発見された。STEM 像を Fig. 3(a)、電子回折（ED）パターンを Fig. 3(b)、上記データより作成した結晶構造モデルを Fig. 3(c)に示す。Yb と Zn が濃化した層を、Mg の原子層を一層挟んで Yb の原子層がサンドイッチした構造が積み重なっている。基本格子は Mg の hcp の√3 × √3 × 3 倍で表せる。一方、上記温度より低い 5GPa、673 K で 30 分処理した合金からは 4 周期の LPSL が発見された。STEM 像を Fig. 4(a)、電子回折（ED）パターンを Fig. 4(b)、上記データより作成した結晶構造モデルを Fig. 4(c)に示す。Yb の原子層が Zn をサンドイッチした層が Mg の原子層を挟んで積み重なった構造をしており、基本格子は Mg の hcp の√3 × √3 × 2 倍で表すことができる。両構造は LPSO の特徴である積層変調と添加元素の濃化といった特徴は有していない。一方、長周期で異方性が高い点では LPSO 同様であり、今後、キンク変形ならびに機械特性の調査がまたれる。

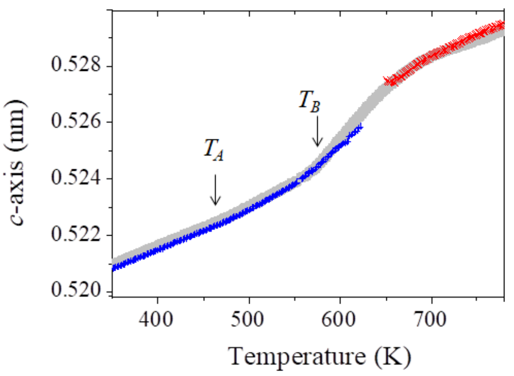

Fig. 2　Temperature variation of c-axis of fundamental hcp lattice. The blue (×) and red (×) crosses represent the estimated point from the combination of the (10-11) and (10-12) peaks of the hcp phase and that of the (22-45) and (22-410) peaks of 18R-LPSO, respectively. The gray square (■) indicates the value estimated from the (0002) phase of hcp, i.e., (00018) plane of 18R. T_A, T_B indicate 460 and 570 K, respectively.

上記研究成果を通じて、シンクロ LPSO の動的形成過程について以下の三点の要件が得られた。

(a) Mg の hcp の不安定さに基づくこと。

(b)原子サイズが大きく Mg の hcp 格子に固溶し、格子体積を膨張させる元素であること。

(c)固溶元素は Mg の hcp 格子中で fcc を好む傾向があること。

シンクロ LPSO 関連構造の探索を通じて、二種類の新奇な LPSL を発見した。両構造は LPSO の特徴である積層変調と添加元素の濃化といった特徴は有していない。一方、長周期で異方性が高い点では LPSO 構造同様であり、今後、キンク変形ならびに機械特性の調査が待たれる。

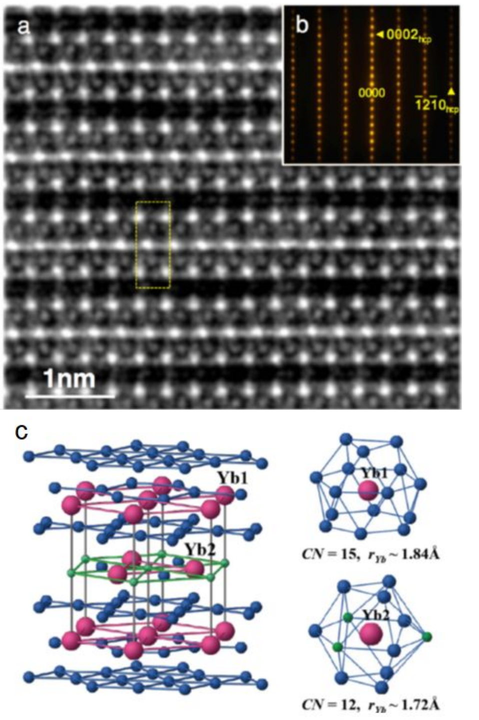

Fig. 3 Six-periodic LPSL synthesized at 5 GPa and 723 K. (a) HAADEF-STEM image, (b) ED pattern, (c) crystal structure model.

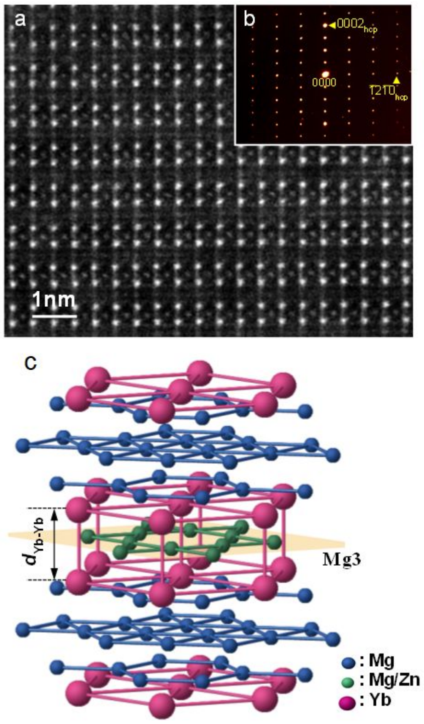

Fig. 4 Four-periodic LPSL synthesized at 5 GPa and 673 K. (a) HAADEF-STEM image, (b) ED pattern, (c) crystal structure model.

＜参考文献＞

[1] Y. Kawamura, K. Hayashi, A. Inoue, T. Masumoto, Mater. Trans. 42 (2001) 1172-1176.
[2] D.Egusa, E.Abe, Acta Mater. 60 (2012) 166-178.
[3] M. Matsushita, S. Yamamoto, N. Nishiyama, Y. Sakata, M. Yamasaki, J. Bednarcik, T. Irifune, Y. Kawamura, Mater. Lett. 155 (2015) 11-14.
[4] Y. Kawamura, M. Yamasaki, Mater. Trans. 48 (2007) 2986.
[5] S. Iikubo, K. Matsuda, H. Ohtani, Phys. Rev. B 86 (2012) 054105.

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計　4　件）

１． Masafumi Matsushita, Kohtaro Masuda, Ryohei Waki, Hiroaki Ohfuji, Michiaki Yamasaki, Yoshihito Kawamura, Yuji Higo, Ultrafine spherulite Mg alloy with high yield strength, J. Alloys. Compd., 784 (2019) 1284-1289.

2. Masafumi Matsushita, Takafumi Nagata, Jozef Bednarcik, Norimasa Nishiyama, Shoya Kawano, Satoshi Iikubo, Yuji Kubota, Ryo Morishita, Tetsuo Irifune, Michiaki Yamasaki, Yoshihito Kawamura, Masanori Enoki, Hiroshi Ohtani, Key Factor for the Transformation from hcp to 18R-Type Long-Period Stacking Ordered Structure in Mg Alloys, Mater. Trans., 60(2) (2019) 237-245.

3. N. Fujita, M. Matsushita, R. Tsukamoto, M. Yamasaki, Y. Kawamura, T. Irifune, E. Abe, The structure of a novel long-period superlattice phase in $Mg_{97}Zn_1Yb_2$ alloys, Scrip. Mater., 150 (2018) 78-81.

4. Masafumi Matsushita, Ryota Inugai, Michiaki Yamasaki, Toru Shinmei, Yoshihito Kawamura, Tetsuo Irifune, Naoya Fujita, Eiji Abe, A Long-period superlattice phase in Mg97Zn1Yb2 alloys synthesized under high pressure, Scrip. Mater., 121 (2016) 45-49.

〔学会発表〕 計　24 件（うち招待講演　6 件／うち国際学会　11 件）
＜招待講演＞　（計　6 件/うち国際学会 4 件）
1. 高圧場を利用した高強度 Mg-Zn-RE 合金研究
松下　正史
第 93 回フロンティア材料研究所講演会
Jan. 2019 東京工業大学
2. Leading principal of a formation process of 18R-type long-period stacking ordered structure from hcp-Mg phase in Mg alloys
M. Matsushita
The 4th international symposium on Long-Period Stacking Ordered Structure and Mile-feuille Structure (LPSO2018), Dec. 2018, Kumamoto, Japan
3. A formation process of 18R-type LPSO from hcp in a Mg alloy
Masafumi Matsushita, Takafumi Nagata, Jozef Bednarcik, Norimasa Nishiyama, Kawano Shoya, Satoshi Iikubo, Hiroshi Ohtani, Michiaki Yamasaki, Tetsuo Irifune, Yoshihito Kawamura
Thermec' 2018, July, 2018, Paris, France
他、3 件。
＜一般講演＞　（計　20 件/うち国際学会 6 件）
6. $Mg_{97}Zn_1Yb_2$ 中の長周期超格子
平岡 慎一郎、土屋 輝記、松下 正史、大藤 弘明、山崎 倫昭、河村 能人
日本金属学会 2019 年春季大会　2019 年 3 月
7. 高圧合成により作成されたマグネシム合金の機械特性
山内 大輝、升田 光太郎、川端 勇輝、松下 正史、新名 亨、大藤 弘明、西山 宣正
第 59 回　高圧討論会　2018 年 11 月
他、18 件
〔図書〕（計　0　件）
〔産業財産権〕
○出願状況（計　0　件）
○取得状況（計　0　件）
〔その他〕
ホームページ等：http://ipst.adm.ehime-u.ac.jp/msup/research/にて研究成果の一部を紹介。

６．研究組織
(1)研究分担者
研究分担者氏名：阿部　英司

ローマ字氏名：Eiji Abe

所属研究機関名：東京大学

部局名：工学系研究科

職名：教授

研究者番号（8 桁）：70354222

(2)研究分担者
研究分担者氏名：大藤　弘明

ローマ字氏名：Hiroaki Ohfuji

所属研究機関名：愛媛大学

部局名：地球深部ダイナミクスセンター

職名：教授

研究者番号（8 桁）：80438664