

令和元年6月10日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04492

研究課題名(和文) 構成クラスター相互作用の解析に立脚したMg基LPSO形成原理解明と新規材料への展開

研究課題名(英文) Mechanism of LPSO formation from a viewpoint of clusters and its extension to other materials

研究代表者

奥田 浩司(Hiroshi, Okuda)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：50214060

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,100,000円

研究成果の概要(和文)：軽量金属材料の強化相として期待される長周期積層秩序構造の形成機構が2段階の特徴的な相転移過程を経ることを前課題で発見したことに基づき、その詳細な機構の解明をおこなうとともに、類似組織を示す別物質系の組織形成過程を比較することを目的として、LPSO材料については構成元素の一部置換の及ぼす相転移のカイネティクスへの影響を調べるとともに、新たに高角回折やXAFSを取り入れて調べ、別物質としてはブロック共重合体の自己組織化を調べた。その結果、階層的相転移が起こる原因は2種類の変態駆動力の作用する反応速度が大きな因子となっていることがわかり、階層ごとの相転移完了を必ずしも待つ必要はないことが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

材料を製造する場合、その形成過程を理解することは組織や特性の制御をおこなう観点から重要である。複雑な構造をもつ金属材料は多くの場合急速凝固などの非平衡性により、原子位置が不完全な材料ができるに過ぎない。ところが複雑な構造を持つLPSO構造は単位構造としてのL12クラスターと呼ばれる構造単位は比較的ロバストであり、その分布に任意性を残すという風変わりな特性を持つことが明らかになり、このような振舞いをする材料の特徴や条件を明らかにすることは新規材料開発に新たな視点をもたらすことが期待される。

研究成果の概要(英文)：Formation mechanism of long-period stacking ordered (LPSO) structures has been examined by in-situ synchrotron radiation small- and wide scattering experiment and XAFS measurements. Samples examined were Mg-RE-TM alloy ribbons rapidly quenched to form amorphous samples, with RE=Y and Gd, TM=Zn and Cu. It has been found out that replacement of Y by Gd shows similar transformation paths, with similar crystallization temperature and formation temperatures of LPSO. However, MgGdZn system with the same composition, i.e., Mg<sub>85</sub>RE<sub>9</sub>Zn<sub>6</sub>, results in LPSO phase with different periodicity of 14H than that of 18R for Y. Further, although the transition temperature to form LPSO is almost the same for the two alloys, the growth of clusters is much faster in GdZn alloys, and matured to the L12 cluster size much faster. This suggests that the structural transformation is not driven by the saturated size of L12 clusters.

研究分野：金属材料評価学

キーワード：長周期積層規則構造 マグネシウム合金 階層的相転移 放射光小角散乱 XAFS

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

本研究は新学術領域研究 LPSO の材料科学における計画研究において申請者が担当した Mg 基 LPSO 構造の形成過程および崩壊過程を放射光その場測定法によって調べるといった課題の遂行の中で明らかになってきた LPSO 形成の組織的特徴に関する知見を発展させることを目的とした。すなわち、LPSO 構造という複雑な構造を持つ Mg 基合金について新学術領域研究の構造研究グループの電子顕微鏡、放射光構造解析などの成果により、ほぼ完全に近い構造をもつ長時間熱処理後の LPSO 構造の結晶構造は詳細に明らかになってきていた。その一方、申請者らのグループによる LPSO 組織形成の観点からのその場測定では、複雑な金属間化合物の結晶成長、という描像に基づく構造変化とはかなり異なる組織変化を起こしていることが示唆されていた。LPSO の状態図形状に基づく考察から、この合金系では通常の析出物のような過飽和固溶体からの形成過程を調べることが不可能であったため、第一原理計算などで予言されていた構造安定性と形成過程の関係を実験的に解明することは困難であった。新学術領域研究の研究期間の後半になり、試料全体にわたってアモルファス状態であるリボン材料が共同研究先より研究試料として提供されるようになった。アモルファスの結晶化を利用した大過飽和固溶体を利用することによる LPSO 形成過程のその場測定をおこなうことにより、LPSO 形成過程における相分離（クラスタリング）と構造相転移（積層欠陥導入）の関係を 18R 単相組成である Mg85Y9Zn6 組成について明らかにする可能性があることを、新学術領域研究の最終年に明らかにすることに成功した。そのポイントは LPSO 構造の構造的特徴、すなわち積層欠陥位置で溶質原子である Y,Zn が L12 クラスタと称される Y8Zn6+Interstitial の決まった原子数のクラスタ格子を組んでいるという特徴は最初から完全な形で組み立てられるわけではなく、過飽和の強制固溶体を出発点とすると第一段階の東方的なクラスタの形成成長と第二段階の積層欠陥導入とクラスタの空間配列秩序の形成という 2 段階の階層を持っているということであった。これは組織形成の研究の観点からも、また新しいナノ構造形成制御の観点からも新規で興味深い現象である。しかし新学術領域研究ではこの概念を実験的に明確にするための十分な時間が残されていなかった。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、上記のようにクラスタの形成とクラスタの空間配列という 2 つの階層にまたがる相変態過程を示すことが示された LPSO 構造を形成する Mg85Y9Zn6 合金を出発点として、

(1) LPSO 構造をとることが知られている、あるいは期待される合金系であるより広範な Mg-RE-TM 合金系の LPSO 構造形成過程を調べることにより、新学術領域研究の最終年で明らかになった階層的相転移の概念が、典型例である MgY-Zn 合金以外においてもどの程度一般的組織形成原理として成り立つか。また、元素置換により相転移の階層性や相分離と構造相転移との関係がどのように変化するか、という観点からの研究を進めること。

(2) 基本的には類似の層状を基本とする構造を持ちながらも LPSO とは異なる微細組織形成原理を持つ可能性が高い別の物質系を参照物質として、その組織形成原理を明らかにし、LPSO 形成過程との比較をおこなう。

という 2 点を目的とし、Mg 合金をベースとして小角散乱法だけでなく、複数の手法を組み合わせることによって階層的相構造の特徴を明確にするための手法の拡張と、さらに類似の組織形成をおこなう可能性のある物質系を調べて対象物質をより広げた材料組織の制御が可能であるかという観点からの研究を進める計画とした。比較対照のための物質として、体積率によって比較的柔軟に種々の構造をとることが知られているブロック共重合体を検討対象とした。

### 3. 研究の方法

Mg 系 LPSO 材料の組織形成機構の一般化という観点からは Mg-RE-TN3 元合金の TM および RE 元素の置換によって生じる構造、あるいは構造形成のキネティクスの違いを詳細に調べ、その原因を明らかにすることが必要である。そのためにまず、基準材料として新学術領域研究において階層的相転移現象を見出した合金系である Mg85Y9Zn6 組成について、LPSO 形成における相分離と構造相転移の関係、クラスタを単位とする 2 次元クラスタ相図の基盤となるべきクラスタの構造の安定性を検討した。従来の In-situ 小角散乱法を発展させる形で In-situ 小角高角同時測定、EXAFS によるクラスタの局所構造の評価をおこない、Mg85Y9Zn6 組成での LPSO 形成過程に対する構造変化のより詳細な評価をおこなった。図 1 は小角高角同時測定に用いた実験のセットアップを示している。本研究では高角領域で薄い Mg 合金薄膜からの実時間での相変態過程でのその場回折強度計測が必要となったため、S/N がきわめて良好であり、かつ同時にピクセルあたりの最大係数

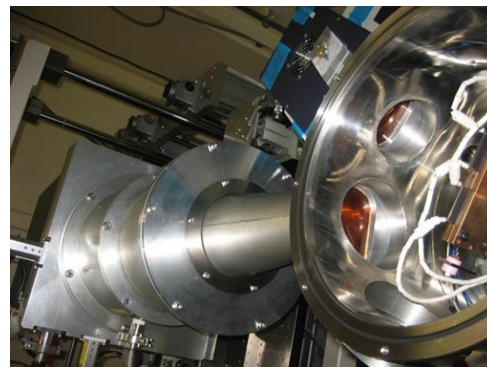


図 1 放射光施設に設置した小角高角同時測定システム

率が非常に高いPilatus 100K 検出器を導入し、小角散乱ビームラインでのその場同時計測を実現した。図1はSPring8のBL45XUに設置した小角高角同時測定システムの概要であるが、BL設置の小角散乱カメラ系の試料部分に高角領域の計測窓を持つ真空チャンバーを設置、Pilatus 100Kでの時分割同時計測をおこなった。また、EXAFSはPFのBL9Cにおいておこない、上記のPilatus100Kを利用してXAFSと小角散乱の同時測定の実験もおこなった。新規比較試料としてはPS-P2VP, PS-PI, PS-P4VPを中心とするブロック共重合体を試料とし、PerforatedStructureが報告されている組成での検討を第一選択として試料組成をきめて熱処理による構造変化を調べた。なお、PerforatedStructureはバルク並行構造として現れるという保証はないため、Si基板上の薄膜試料として準備した。また、その構造評価は薄膜の基板拘束や異方性の影響を強く受けると予想されることから、斜入射X線小角散乱法(GISAXS法)を用いるとともに、使用するX線の低エネルギー化により深さ分解能の向上を図った。GISAXS法はSPring8のBL03XU, 27SU, PFのBL15A2, 06Aを用いておこなった。

#### 4. 研究成果

(1) Mg-Zn-Y 18R 単相組成試料であるMg<sub>85</sub>Y<sub>9</sub>Zn<sub>6</sub>液体急冷リボンの基本試料組成としその昇温過程における組織形成過程の詳細な評価をすすめた。図2は小角領域における散乱強度の等速昇温過程(10K/分)における変化をアモルファスの結晶化温度( $T_x$ )より低温側から試料の融点まで連続的におこなった結果である。縦軸が温度、横軸が散乱ベクトル( $\text{nm}^{-1}$ )の2次元マップとなっている。アモルファス中でも非常に弱い、微小クラスターの存在を示唆する散乱が観察されるが、結晶化温度( $T_x$ )においてより明確な小角散乱が現れ、その後しばらくは最も低角側の領域でも顕著に増加する。より高温の550K付近から明確な単一ピークの散乱が2本のピークに分裂することが見て取れる。この分岐(Bifurcation)はクラスターモデルの描像ではクラスターが特に明確な方位秩序を持つことなく等方的にh c p 結晶中に存在する「等方的クラスター」構造から積層欠陥面の面内に2次元配列秩序をもつ面内秩序と、積層欠陥面の面間隔に対応する層間距離秩序の2種類の距離秩序に分解したことを意味する。新学術の期間内では小角のこの変化についてのみ明らかにすることが出来たが、本研究で高角データの同時高S/N測定を実現したことにより、小角散乱ピークに分岐現象が観察されるようになるのと同時に高角回折検出器上のh c p 構造に対応する回折ピークが減少し始め、最終的に消滅することがわかった。これはh c p 積層秩序が積層欠陥の導入により破壊され、最終的には18Rの積層秩序に変化したことを示している。すなわち、クラスターの位置分布の異方性の観点から小角散乱のデータで推定されていた積層欠陥導入の過程が高角回折の同時測定によって定量的に解析できた。(Okuda et al, Acta Mater. 2016). それより高温側ではさらに小角散乱領域で2つに分岐した面内ピークと面間ピークが鋭くなり、面間ピークには2次回折まで観察される長距離秩序が発生するようになる。金属組織として見た場合、これらの過程は以下のように説明されることがわかった。アモルファスの結晶化温度においては高角回折のハローパターンがh c pの回折線に変化するが、最も小角領域での散乱、すなわち結晶粒による散乱はそれほど強くない。これは結晶化過程自体は溶質移動を伴わずに進行しているため、DSCによる比熱変化が示すように結晶化温度で一度に結晶子が形成されるにもかかわらず、結晶子を散乱体とする小角散乱強度は非常に弱い、すなわち結晶化に伴う偏析は比較的弱いことを示唆している。一方、その後の昇温過程では結晶子による散乱に対応する散乱強度は何桁も強くなり、LPSO相自体の散乱強度と比較すると最大で2桁程度の強度比を持つに至る。このような強度の増加は結晶粒の粒界に溶質元素が偏析することによって生じるコントラストであり、粒界偏析コン

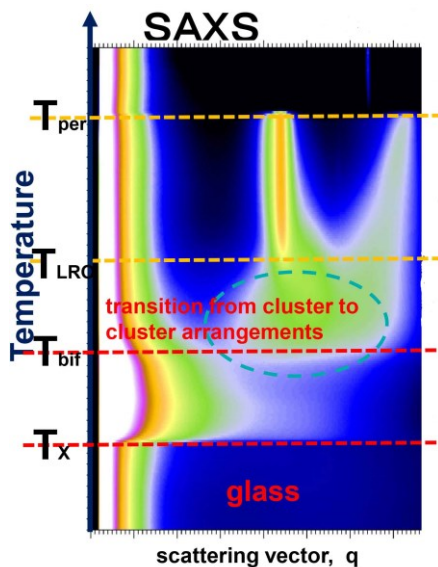


図2 MgYZn合金の昇温過程での小角散乱強度変化

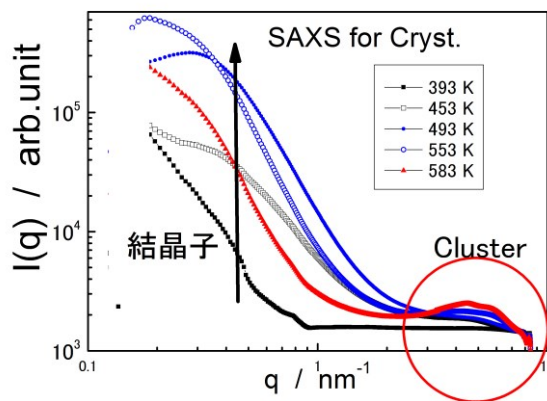


図3 MgYZn合金の昇温過程での最小角領域の散乱強度変化



トラストが結晶化のタイミングではなく、その後の過程で増加することは粒界偏析形成の機構として結晶粒成長が主因であることを示している。最小角領域の散乱から得られる結晶子サイズは昇温過程において単調に増加することがアンジュレータビームラインを利用した低角分解能が良好、かつ Pilatus による高計数率計測によってしめされた。その散乱パターンの一例を図3に示す。さらに高角領域における h c p 回折ピークの減少と、小角領域でのクラスター空間配列の異方性出現が始まる温度から高温側では上記の粒界偏析に起因する小角散乱強度は減少し始める。これは結晶粒成長過程で放出された溶質原子は結晶粒界にたまるが、積層欠陥が粒界から粒内を貫くようになると積層欠陥上では用紙原子の固溶度が LPSO 構造のストイキオメトリーの値まで上昇することにより、積層欠陥を通じて、あるいは粒界での核生成による LPSO 相伸張の形で粒内に取り込まれるようになったからであると考えられることができる。このようにアモルファスリボンの結晶化による LPSO 構造形成過程は結晶粒内での階層的なクラスター成長→空間配列過程とリンクして結晶内外での用紙再分配が進行する複雑な相転移過程であることが本研究の結果によって明らかになった。

(2) RE の置換効果の検証：MgGdZn リボンの昇温過程における組織変化

MgYZn 系の 18R 組成である Zn6Y9 組成 (6-9 組成) では上述のように結晶化の後 h c p 過飽和固溶体が出現し、その内部でのクラスター成長後、L12 クラスターのサイズに成長した段階で積層欠陥が導入されて LPSO 構造へと変化することが示された。ところが飯久保らによる計算熱力学による報告によると、構造相転移に対する駆動力と相分離に対する駆動力はそれぞれ別個にも見積もることが出来るため、構造相転移と相分離 (クラスター成長過程) がこのような逐次過程となるべき理由は特に存在しないことになる。そこで、これらの階層的相転移において積層欠陥の導入を決める支配因子を明らかにすることを目的として、Y を Gd に置換した Mg85Zn6Gd9 のアモルファスリボンに対して同様の測定をおこなった。その等速昇温過程での小角散乱一温度変化の 2 次元マップを図4に示す。YZn 系と比較すると、共通点として 1. アモルファス中でも微小クラスターが存在すること、結晶化温度は YZn、GdZn でほとんどかわらず、また、2. それより高温では結晶粒界の散乱が著しく増加すること、3. この温度領域でクラスターの成長が進行すること、4. 高温側では明確に面内回折ピークと面間開設ピークが認められること、があげられる。一方、異なる点として 1. 面間ピーク的位置が Gd 系は良い低角度に現れ、その構造は 14H に対応すること、2. 面内クラスター間距離の変化が単調変化ではなく、高温側の溶解直前の領域で明瞭なクラスター間距離の増加が認められること、YZn 系と比較すると h c p 領域での溶質クラスターの分岐挙動が明確でなく、むしろ界面におけるヘテロ核生成による LPSO 形成の割合が大きいこと、3. クラスターサイズの増加が結晶化後の比較的早い段階で進行し、L12 クラスターのサイズにまで発達後にサイズ増加が停止することが示された。すなわち、L12 クラスターサイズまで成長したクラスターがもつひずみ場が積層欠陥導入のトリガーになるわけではないことを示している。4. クラスター間距離の異方化、すなわち LPSO 構造への構造変化は小角散乱強度の単一ピークの分離を示唆する成分よりも新たに c 軸方向の面間相関に相当する位置にピークが成長する成分が強く出ており、粒界でのヘテロ核生成に駆動された LPSO 生成一成長の割合が大きいことを示唆している。という点が挙げられる。以上の実験結果より、MgGdZn における組織形成においても MgYZn と同様の hcp-クラスターリングから積層欠陥 (LPSO) 化という過程をとるものの、LPSO 化をトリガーするものがクラスターサイズではない (臨界半径機構ではない) ことが示された。

(3) 一方、比較系として検討を進めたブロック共重合体系については当初着目した LPSO に類似した組織形態としての Perforate 構造は、多くの報告例では薄膜で見出されていることから、文献上同構造が出現する組成ならびに温度範囲とされている分子量比、温度領域をはさんだ数種類の試料の薄膜試料を測定試料として選び、Si 基板上でのスピンキャスト試料を作成し、ミクロ相分離構造の探索をおこなった。薄膜試料では自発形成構造の完全性があまり高くならない可能性もあり、さらに表面、基板界面の影響もあると予想されるため、薄膜中での透過能があまり高くなく、また X 線屈折率が通常の硬 X 線と比較して大きくなる軟 X 線領域 (Tender X-rays) の波長を利用した散乱測定を試みた。これは当該の構造が報告されている論文例の多くが膜厚 100nm 程度以下の薄膜組織であることから、X 線侵入深さがこれとバランスして表面と内部の構造を少なくとも原理的には分離できる実験を設計する必要があったためである。CCD 検出器を利用した 1.3keV 領域での 2 次元散乱測定を実現する GISAXS 計測系を設計製作し、SPRing8 および PF での軟 X 線ビームラインでの試行測定を行い、このエネルギー領域での 2 次元散乱パターンを取得することに成功した。また、同じ Tender 領域であるが、より

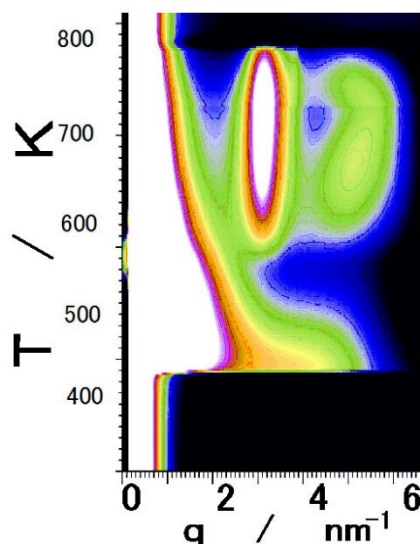


図4 MgYZn 合金の昇温過程での最小角領域の散乱強度変化

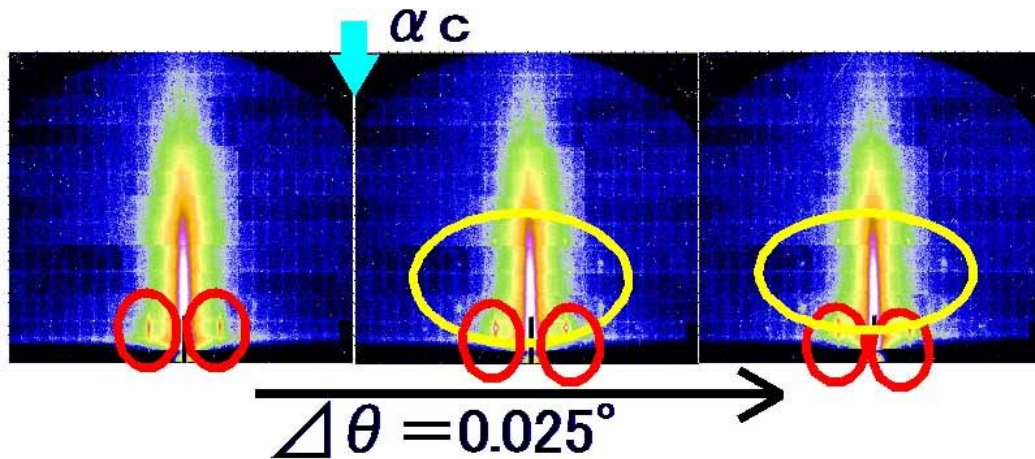


図 5 PS-P2VP ブロック共重合体薄膜の熱処理後の GISAXS 測定結果。Pilatus による 2.1keV(PF)のデータ

高エネルギーとなる 2.1keV での Pilatus 検出器を利用した測定も行い、得られたパターンの比較をおこなった。その一例として 2.1 keV で入射角度の異なる GISAXS パターンを比較したものを図 5 に示す。入射角の増加、すなわち侵入深さの増加に伴い、表面散乱から内部構造を反映した散乱パターンに変化していることがわかった。すなわち、侵入深さを制御した軟 X 線 GISAXS 測定が実現していること、得られた散乱パターンから内部では明確な回折スポットを与える規則構造が形成されていることがわかった。しかし現段階では散乱パターンとしてはシリンダー相を示唆するもののみが得られており、当初期待していた構造を同定するには至っていない。当面のとりまとめとしては図 5 に示されたように本研究で 100 ナノメートルレベルの膜厚をもつ有機薄膜の深さ分解構造評価が実現できるところまでは目処がついたため、手法としての投稿を準備しているところである。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 3 件)

Okuda Hiroshi, Yamasaki Michiaki, Kawamura Yoshihito

Transition to long period stacking ordered structures in Mg 85 Gd 9 Zn 6 alloys from amorphous

ribbons examined by synchrotron radiation scattering: Comparison with Mg 85 Y 9 Zn 6 alloys

Scripta Materialia 139 26~29 <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.06.013>

(査読あり)

Okuda Hiroshi, Tanaka Hiroto, Shiratake Takahiro, Yamasaki Michiaki, Kawamura Yoshihito

Development of microstructures in rapidly-quenched Mg 85 Y 9 Zn 6 alloy ribbons during heating

at a constant speed examined by simultaneous small- and wide angle scattering measurements

Acta Materialia 95~99 118 (査読あり)

Okuda Hiroshi, Sakohata Rei, Kitajima Yoshinori, Tamenori Yusuke Realization of

two-dimensional anomalous small-angle scattering of Al alloys at the absorption edge of Al

Journal of Applied Crystallography 49 1803~1805

<http://dx.doi.org/10.1107/S1600576716010669> (査読あり)

〔学会発表〕 (計 15 件)

Hiroshi Okuda, Hiroto Tanaka, Kohei Kintsu, Mikito Ito, Hajime Kimizuka, Noriyuki Igarashi,

Shigeru Kimura Michiaki Yamasaki and Yoshihito Kawamura Formation and stability of average/long- period stacking ordered structures during heating amorphous Mg-Y-TM

ribbons: SRSWAXS results LPSO2018 (招待講演) 2018.

Hiroshi Okuda, Hiroto Tanaka, Kohei Kintsu, Michiaki Yamasaki and Yoshihito Kawamura  
Hierarchical transformation path of LPSO formation as described by cluster motion in MgYZn  
alloy systems examined by SRSWAXS Thermec2018 (招待講演) 2018.

K. Kintsu, M. Ito, H. Okuda, M. Tabuchi, H. Kimizuka, M. Yamasaki, Y. Kawamura Local structure  
analysis of clusters in Mg-Zn-Y alloys with long period stacking ordered structure  
XAFS2018, 2018.

奥田浩司、山崎倫昭、河村能人、木村滋 Mg基LPSO構造の形成過程と安定性評価へのX線その場  
測定法の応用 日本金属学会秋季大会 (招待講演 2017年

近都康平、杉野智弘、奥田浩司、田淵雅夫、君塚肇、山崎倫昭、河村能人  
XAFSによるMg85Y9Zn6-LPSO構造におけるクラスターの局所構造解析  
日本金属学会秋季大会 2017

H. Okuda, H. Tanaka, T. Sugino, M. Yamasaki, Y. Kawamura, S. Kimura, M. Tabuchi, H. Kimizuka  
Development of LPSO structures in MgYZn ternary alloys examined by extended small- and  
wide-angle scattering PRICM8 2016.

H. Okuda, H. Tanaka, Y. Yasuoka, M. Yamasaki, Y. Kawamura Microstructural Evolution from  
Amorphous to LPSO in Mg-Y-Zn and Mg-Gd-Zn Alloys Examined by In-situ Small- and Wide-  
Angle X-ray Scattering LPSO2016 (招待講演)

T. Sugino, H. Okuda, H. Kimizuka, M. Yamasaki, Y. Kawamura

Local atomic configurations of 18R type long-period stacking ordered structures in  
Mg85Y9Zn6 alloys examined by EXAFS LPSO2016

[その他] 解説

奥田浩司 GISAXSによる表面近傍の構造変化の検討 表面科学 18 548-552、2017

奥田浩司 放射光によるMg基LPSO合金の相変態過程の研究 軽金属 69、211-216 2019.

ホームページ等

<http://mcmd.mtl.kyoto-u.ac.jp>

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。