

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：82110

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2011～2015

課題番号：23109003

研究課題名(和文)量子線を用いた精密構造解析によるLPSO構造の材料特性発現機構の解明

研究課題名(英文)Clarification of material properties of LPSO structure by quantum beam analyses

研究代表者

相澤 一也(AIZAWA, Kazuya)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 J-PARCセンター・研究主席

研究者番号：40354766

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 82,300,000円

研究成果の概要(和文)：シンクロ型LPSO相の構造、外場による構造変化を解明することを目的として研究を進めた。中性子では、18R LPSO単相がバルクレベルでSTEM観察で提案された結晶構造で記述出来ること、弾性異方性があること、キック変形が前駆現象を伴う協同現象でその本質は格子回転によるひずみ緩和過程があることを解明した。放射光では、0D構造をとるMgAl₃Gd₄合金に関してSTEM観察で提案された結晶構造で記述でき濃化層はAl原子の共有結合性を持つAl₆Gd₈クラスターからなりその中心にMg及びGdの格子間原子が存在すること、18R LPSO単相の熱膨張係数を決定しそれが純Mgよりも小さいことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：To clarify the crystal structure of synchronized LPSO alloys and the structural changes by stress loading or thermal heating, we have been performed this project. It is found that the crystal structure of the 18R LPSO single phase is described the crystal structure proposed by the STEM result in bulk scale sample by neutron diffraction at J-PARC. Also, there exists elastic anisotropy between a-axis and c-axis directions. Further, the kink deformation of 18R LPSO single phase is cooperative phenomena of relaxation of strain with nearly constant duration by rotation with precursor. It is found that crystal structure of the MgAl₃Gd₄ is well described by 0D structure proposed by STEM by synchrotron radiation diffraction at SPring-8. Its features are existing of A₆Gd₈ cluster with interstitial atom at center position and covalent character of Al atom. Thermal coefficient of 18R LPSO single phase was determined, and it is less than that of pure Mg.

研究分野：物質科学

キーワード：LPSO マグネシウム 中性子 放射光 結晶構造 力学特性 熱特性

1. 研究開始当初の背景

押出加工により,Al 合金を凌駕する機械的特性が発現する, Mg 相と Mg 基シンク口型 LPSO 相からなる 2 相合金である Mg 基シンク口 LPSO 合金が, 河村により発見・開発され (), 次世代軽量構造材として国内外で注目されていた. 一方, Mg 基シンク口型 LPSO 相は, 積層変調(積層欠陥)と濃度変調(濃化層)が同期(シンク口)した構造であることが, STEM 観察により明らかになってきたが, 精密な構造は, 不明であった. また機械的特性に係わる基礎的知見として, c 軸と圧縮方向が垂直な条件では, 圧縮応力負荷した試料の SEM 組織観察から, Mg 基シンク口型 LPSO 相の主要な変形機構として, キンク変形が活動することが明らかになってきた. これまで, 金属学分野では, キンク変形が強化に寄与した例は無く, キンク変形が, 常識外としてシンク口 LPSO 合金の強化機構に密接に関わっていることが提案されていた.

以上記載した通り, シンク口 LPSO 合金の実用化に向けて, その学術的基礎として, シンク口型 LPSO 単相の精密な結晶構造及び, 応力負荷によるキンク変形(組織構造変化)の解明が, 強く望まれていた.

2. 研究の目的

本計画研究では, 世界トップクラスの大型量子線施設 J-PARC(中性子), SPring-8(放射光)の最新鋭装置群を駆使して世界最高精度で結晶・組織解析を行う. 結晶構造解析では, 原子配列(J-PARC), 電子密度分布(SPring-8)を精密決定しシンク口型 LPSO 構造を明らかにすること, 組織(高次構造)解析では, 温度, 応力を外場としてシンク口型 LPSO 物質の応力応答・変形機構を明らかにすることを目的とする. これらによりシンク口型 LPSO 構造の材料特性発現に関する学理構築に貢献する.

3. 研究の方法

本計画研究では, 総括班から提供される品質の管理された良質の試料を用いて, 大型量子線施設の装置を活用した実験による研究を進めた.

4. 研究成果

(1) 中性子を用いた研究成果

中性子による研究では, 中性子回折結晶構造解析により 18R LPSO 相の結晶構造に関して, バルク材レベルの平均構造が, STEM 観察により提案されている結晶構造($P3_212$, $a = 1.11\text{nm}$, $c = 4.7\text{nm}$)で記述できることを明らかにした. また, 応力下その場中性子回折測定により LPSO 相は, a 軸と c 軸方向に異方性のある応力特性を示し, c 軸方向に硬い異方性があることを明らかにした. 関連して, 実用上重要な二相合金では, LPSO 相が強度を担うことを明らかにした. 更に, シンク口型 LPSO 合金の強化機構として提案されている

キンク変形に関する基礎的知見を得るために, 物質への高透過性を有し格子レベルでの応力状態変化の検知に敏感な中性子回折と物質内部の動的変化に敏感な AE(アコースティックエミッション)計測を同時計測する手法(AE 同時測定応力下その場中性子回折法)を開発し, 一方向凝固 18R LPSO 単相材に適用した. その結果シンク口型 LPSO 構造のキンク変形に関する以下の知見を得た. i) キンク変形には, 降伏前に底面すべりが生じる前駆現象があり前駆現象とキンク変形は, 発生時系列について相関がある, ii) キンク変形は, 引張応力を受けた底面及び圧縮応力を受けた柱面が, 降伏により回転しながら格子ひずみが緩和する過程である(図 1), iii) 個々のキンク変形は, 発生間隔がおおまかに揃う協同現象的な振舞を示す(図 2)と共に, 発生間隔の詳細な時系列特性については, 特異な相関があり, 局所的なひずみの緩和と系全体のひずみの緩和がバランスしながら, 進行する. これらの基礎的知見は, 押出 2 相材で発現するシンク口型 LPSO 合金の優れた機械的特性解明に重要なものである. また比較的高温での使用も想定されるシンク口型 LPSO 合金の高温での変形基礎特性知見を調べる目的で, 鋳造 18R LPSO 単相の高温圧縮応力下その場中性子回折実験も実施した. その結果, LPSO 相の圧縮変形モードは, 室温では, 底面すべりとキンク変形が活動するのに対して, 高温では, 柱面すべりも活動することを明らかにした. 更に, また変形温度が上昇するにつれてキンク変形が抑制されることを明らかにした.

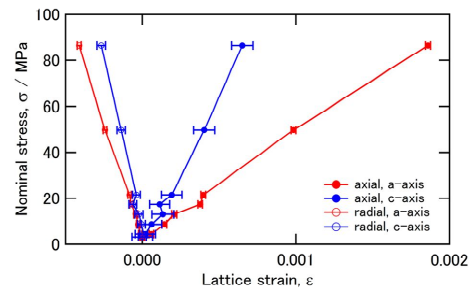


図 1 18R LPSO 相弾性異方性

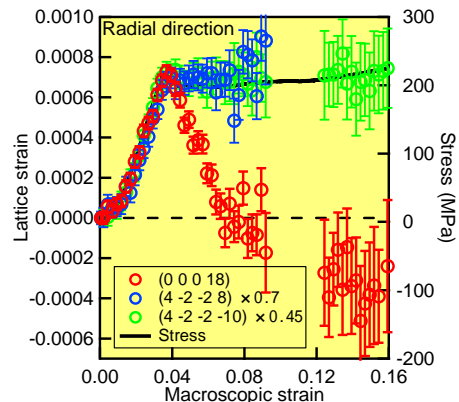


図 2 キンク変形格子回転

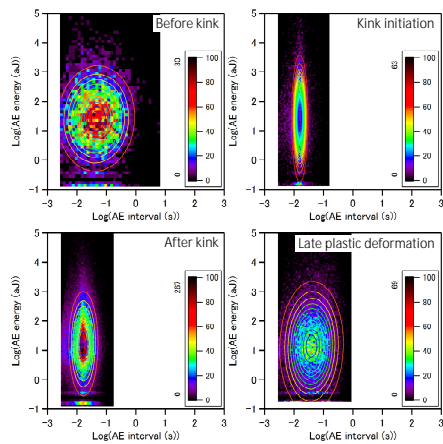


図3 18R LPSO 単相 AE 信号絶対エネルギー一度数分布進展

(2) 放射光を用いた研究成果

放射光を利用した研究では、面内の規則度が高いOD構造をとる Mg-Al-Gd 系 $MgAl_3Gd_4$ 合金の LPSO 単相の微小単結晶を用いた微小単結晶構造解析に成功した(図4). 決定された構造は、i) 高分解能 STEM 観察により提案された構造をほぼ再現していること, ii) Al_6Gd_8 クラスタ中心に Mg 及び Gd の格子間原子が存在すること, iii) Al 原子の結合長が金属結合であると仮定すると短いことを明らかになった. iii)の結果は, Al 原子の共有結合性を示唆する結果であり, Al_6Gd_8 クラスタの形成や強化機構に影響を与えていると考えられる. 本結果は, Mg 金属層に共有結合性クラスターからなる濃化層が周期的に配置していることが, LPSO 相の特徴であることを示している.

また、応力負荷に対する組織構造の応答を明らかにするため、微小試料応力印加試験装置を開発し、18R LPSO 単相の放射光白色マイクロビームラウエパターンマッピングを実施し、キック変形時のグレイン境界の2次元像の変化を得ることに成功した(図5). その結果、降伏点前において圧縮応力が増加するに従って、コントラストが変化する領域が徐々に広がって行く様子が明瞭に明らかになった. これは、中性子の結果と同様な結果であり、キック変形の前駆現象を捉えていると考えられる.

更に、微小な単結晶試料や配向性試料から、良好な粉末回折パターンを得ることが出来るガンドルフィカメラの開発に成功し、全てのブラッグ反射ピークを利用した格子定数の精密化を行い、18R LPSO 単相の熱膨張係数を決定した(図6). その結果、 $Mg_{85}Zn_6Y_9$ 合金の熱膨張係数は、純 Mg よりも小さいことが明らかになった. この小さな熱膨張係数の変化が LPSO 相 Mg 合金の特徴の1つである高融点の原因の1つと考えられる. また、純 Mg と同様に、a 軸と c 軸方向で熱膨張係数が異なっていることが判った. 一方、その熱膨張係数比(c/a)は、純 Mg の場合と大きな差が無かった.

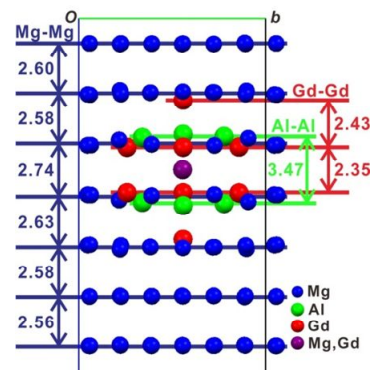


図4 OD構造をとる $MgAl_3Gd_4$ 合金の結晶構造

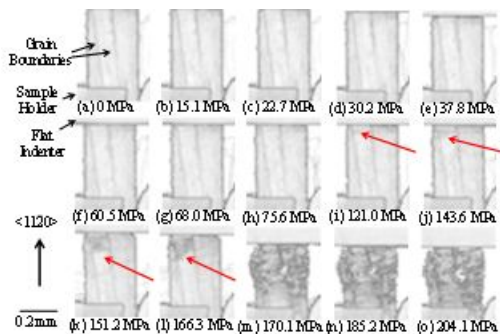


図5 18R LPSO 単相圧縮応力応答

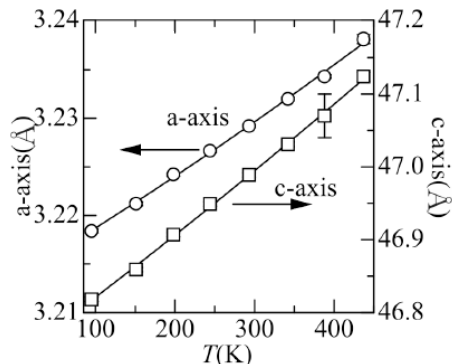


図6 18R LPSO 単相 $Mg_{85}Zn_6Y_9$ 合金の熱膨張係数

<引用文献>

Y. Kawamura, K. Hayashi, A. Inoue and T. Masumoto: Trans. JIM 42 (2001) 1172-1176

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 8件)

N. Yasuda, S. Kimura, Measurement of Thermal Expansion Coefficient of 18R-Synchronized Long-Period Stacking Ordered Magnesium Alloy, Mater. Trans., 査読有, Vol. 57, 2016, 1010-1013
DOI : 10.2320/matertrans.M2016078

S. Kimura, K. Kajiwara, T. Shimura, Development of a compact compression test stage for synchrotron radiation micro-Laue diffraction measurements of long-period stacking-ordered phases in Mg-Zn-Y alloys, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 55, 2016, 38002
DOI : 10.7567/JJAP.55.038002

K. Aizawa, W. Gong, S. Harjo, J. Abe, T. Iwahashi, T. Kamiyama, In-Situ Neutron Diffraction Study on Tensile Behavior of LPSO Mg-Zn-Y Alloys, Mater. Trans., 査読有, Vol. 54, 2013, 1083-1086

DOI : 10.2320/matertrans.MI201214

W. Gong, K. Aizawa, S. Harjo, J. Abe, T. Iwahashi, T. Kamiyama, Neutron Diffraction on LPSO Structure in Mg-Zn-Y Alloys, Mater. Trans., 査読有, Vol. 54, 2013, 974-976

DOI : 10.2320/matertrans.MI201215

〔学会発表〕(計 48件)

K. Aizawa, W. Gong, S. Harjo, J. Abe, T. Kawasaki, T. Iwahashi, T. Kamiyama, Investigation for Deformation Mechanism via In-situ Neutron Diffraction Combined with AE Measurement under Stress of Mg-Based LPSO Alloy, The 10th International Conference on Magnesium Alloys and Their Applications (Mg2015), 2015/10/11~10/15, Jeju, Korea

S. Kimura, K. Kajiwara, T. Shimura, Measurements of Long Period Stacking Ordered Phases in Mg-Zn-Y Alloys under Compression, The 10th International Conference on Magnesium Alloys and Their Applications (Mg2015), 2015/10/11~10/15, Jeju, Korea

K. Aizawa, W. Gong, S. Harjo, J. Abe, T. Kawasaki, T. Iwahashi, T. Kamiyama, Comparison of kink deformation with slip deformation of 18R LPSO alloy via in-situ neutron diffraction and AE detection, Boeing-KU Workshop on Advanced Mg Alloys, 2015/9/11, 熊本大学(熊本県熊本市)

K. Aizawa, W. Gong, S. Harjo, J. Abe, T. Kawasaki, T. Iwahashi, T. Kamiyama, AE and/or neutron diffraction analyses of deformation process in LPSO phase, The International Conference "Advanced Materials Week -2015" AMW 2015, 2015/6/15~2015/06/19, Togliatti, Saint Petersburg, Russia

K. Aizawa, W. Gong, S. Harjo, T. Kawasaki, T. Iwahashi, T. Kamiyama, In-situ Neutron Diffraction Study under Compressive Stress Combined with AE Measurement of 18R LPSO Single-phase Alloy, AZ31 Alloy and Zinc, The 2nd International Symposium on Long-Period Stacking Ordered Structure and Its Related Materials, 2014/10/5~10/8, ホテル日航熊本(熊本県熊本市)

S. Kimura, N. Yasuda, K. Kishida, and H. Inui, Structure Investigation of a synchronized LPSO Phase in Mg-Al-Gd Alloys using Synchrotron Radiation Microdiffraction, The 2nd International

Symposium on Long-Period Stacking Ordered Structure and Its Related Materials, 2014/10/5~10/8, ホテル日航熊本(熊本県熊本市)

K. Aizawa, W. Gong, S. Harjo, J. Abe, T. Iwahashi, T. Kamiyama, In-situ Neutron Diffraction Study on Tensile Behavior of LPSO Mg-Zn-Y Alloys, International Symposium on Long-Period Stacking Ordered Structure and Its Related Materials 2012 LPSO2012, 2012/10/1~10/3, 札幌コンベンションセンター(北海道札幌市)

S. Kimura, N. Yasuda, T. Kamiyama, K. Aizawa, Structure Investigation of Long-Period Stacking Ordered Phase of Magnesium Alloys using Synchrotron Radiation Diffractometry, International Symposium on Long-Period Stacking Ordered Structure and Its Related Materials 2012 LPSO2012, 2012/10/1~10/3, 札幌コンベンションセンター(北海道札幌市)

〔その他〕

ホームページ等 <http://www.mg-lpso.org/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

相澤 一也 (AIZAWA, Kazuya)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 J-PARC センター・研究主席

研究者番号 : 40354766

(2)研究分担者

木村 滋 (KIMURA, Shigeru)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・主席研究員

研究者番号 : 50360821

(3)連携研究者

神山 崇 (KAMIYAMA, Takashi)

高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・教授

研究者番号 : 60194982

安田 伸広 (YASUDA, Nobuhiro)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・研究員

研究者番号 : 10393315

諸岡 聡 (MOROOKA, Satoshi)

首都大学東京・システムデザイン学部・助教

研究者番号 : 10534422