

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

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：23109006

研究課題名（和文）格子歪エネルギー解析によるシンク口型LPSO構造形成メカニズム解明

研究課題名（英文）Clarification of formation mechanisms of formation mechanisms of LPSO structure based upon strain energy consideration

研究代表者

古原 忠（FURUHARA, Tadashi）

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：50221560

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 58,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、濃度変調と積層変化が重畳した各種構造相転移を想定し、Mg-TM-RE合金のLPSO構造生成におよぼす格子歪の影響について系統的に明らかにすることを目的とした。具体的には、(1)高分解能電顕および3次元アトムプローブを駆使したシンク口型LPSO構造の積層変化過程の解明と界面での格子歪評価、(2)電子論とフェーズフィールド法を用いた積層および溶質原子位置の安定性およびLPSO構造形成過程の理論的検証の2点について研究を行い、格子歪の観点からシンク口型LPSO構造制御の指導原理の構築を図った。

研究成果の概要（英文）：This study aims to clarify formation mechanisms of Synchronized Long-Period Stacking Ordered (LPSO) Structure which features synchronization of chemical and structural modulation and show superior mechanical properties including high strength owing to unique atomic arrangement of LPSO structure, focussing on mainly effects of elastic strain caused by structural transition. In particular, process of stacking sequence change and relating local strain field as well as segregation of solute elements were examined by high resolution electron microscopy and three dimensional atom probe tomography. Furthermore, computational methods, i.e., both the first principle calculation and phase field simulation, were applied for theoretical analyses of energetics and kinetics in LPSO structure formation.

研究分野：金属組織学，加工熱処理，相変態，界面物性

キーワード：相変態 電子顕微鏡 ナノ解析 第一原理計算 フェーズフィールド法

### 1. 研究開始当初の背景

Mg-TM-RE (TM: 遷移金属, RE: 希土類金属)合金では, 長周期の積層変化と規則的な濃度変調が重畳する特異な積層構造(シンク口型 LPSO 構造)が形成されることで優れた機械的特性が発現するが, その形成機構は未だ明らかではない. 濃度変調を伴わない類似の LPSO 構造は, 最密構造を持つ非鉄合金のマルテンサイト変態において結晶構造の変化で発生する格子歪の緩和を担う積層欠陥の規則的導入により発現する. したがって, Mg 合金のシンク口型 LPSO 構造も構造相転移における歪緩和と深く関係する可能性が高い. 従って, 構造相転移の最新理論と最新の実験技術を導入した LPSO 構造の理解と制御に関する系統的検討が必要である.

### 2. 研究の目的

本研究では, 濃度変調と積層変化が重畳した各種構造相転移を想定した場合の, LPSO 構造生成におよぼす格子歪の影響について系統的に明らかにすることを目的とする. 具体的には,

- (1) シンク口型 LPSO 構造の積層変化過程の解明と界面での格子歪評価
- (2) 積層および溶質原子位置の安定性および LPSO 構造形成過程の理論的検証の2点について検討し, 格子歪の観点からシンク口型 LPSO 構造制御の可能性を追求する.

### 3. 研究の方法

目的の(1)については, Mg-TM-RE 合金の中で凝固時に 18R 構造が生成する Type-I 合金である Mg-Zn-Y 合金と, 高温時効で 14H 構造が生成する Type-II 合金である Mg-Zn-Gd 合金について溶体化時効材の Mg-Zn-Y および Mg-Zn-Gd 合金の LPSO 構造の積層変化を中心に, TEM 観察で決定した結晶方位関係 / 界面構造の評価, HRTEM 観察における結晶構造像の GPA (Geometric Phase Analysis) による局所的格子歪場を定量的に解明する. また, マイクロメカニクスを用いた積層欠陥の長範囲相互作用および歪エネルギーの評価より安定構造を探索する.

目的の(2)については, Mg-Zn-Y合金をモデル系として, 高精度と高速性を兼ね備えた既存の擬ポテンシャル平面波基底プログラムを用いて, 積層周期と溶質原子の安定性を確かめるエネルギー計算を行う. これにより, 溶質原子を含む LPSO 構造における hexagonal 的な積層(母相部分)と cubic 的な積層(積層欠陥の領域)の相対的安定性および局所的歪場を評価し, LPSO 構造の安定性の予測を行う.

また「不規則六方晶系の拡散相分離」と「六方晶から長周期規則相への構造相転移」について各々の過程を記述するシミュレーション

モデルを作成し, 計算機援用による LPSO 構造形成の解析を行う. 拡散相分離と構造相転移に関してそれぞれ構築済みの計算モジュールを用い, Mg 合金用のパラメータを構築し, 定量的シミュレーションを行う.

さらに化学種を同定した原子位置の精密評価が可能な蛍光 X 線ホログラフィーを用いて LPSO 構造中の原子位置の微小揺らぎについて検討を行った.

### 4. 研究成果

(1) LPSO 構造形成に伴うせん断歪発生機構と歪緩和過程のマイクロメカニクス解析

LPSO 構造は, 4層の fcc の構造ユニットが hcp 中に等間隔で積層したものであると考えられる. hcp 構造から fcc の構造ユニットが生成すると, 剪断歪みが発生する. まず, LPSO 構造に重要な積層欠陥的な fcc 析出物の生成に伴う歪エネルギーおよび拡散緩和の可能性についての検討を行った結果, 積層変化に伴う歪の拡散緩和が十分起こらないことが示唆された.

次に, fcc の構造ユニットが hcp 中に等間隔で積層したものと考えた場合の弾性歪みエネルギーを Eshelby の等価介在物理論に基づいて評価し, 構造ユニット間の弾性相互作用について検討を行った. Hcp 構造から fcc 構造が生成するには  $(0001)_{\text{hcp}}$  二層毎にショックレー部分転位の活動が必要である. R 構造では高分解能像における積層方向は各ユニットについて同じである. しかし, 同じ積層変化をもたらすショックレー部分転位は, 図 1 (a) に示すように 3 種類存在する. よって R 構造についてユニットが積み重なる場合に, (b) のように 3 種類の部分転位が交互に活動すれば, 剪断歪みは全体としてゼロになる. 一方, 14H については, 隣接するユニットの剪断方向が反転することで, 剪断歪みがキャンセルされる. これは高分解能像における積層変化とも一致する. 以上, 弾性相互作用エネルギーの評価から, 図 1 に示した R および H 構造に関して剪断歪エネルギー最小となる配列の妥当性が確認された.

実験的な歪み場解析には HAADF-STEM 像の Peak Pair Analysis (PPA) を用いた. 図 2 は

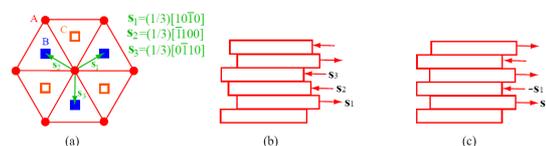


図 1: LPSO 構造における fcc 構造ユニットの低エネルギー配列. (a) Hcp Mg 中の 3 種類のショックレー部分転位, (b) 互いに  $120^\circ$  回転したせん断方向を持つ 3 種類の部分転位による R 構造の生成, (c) 互いにせん断方向が逆の部分転位による H 構造の形成.

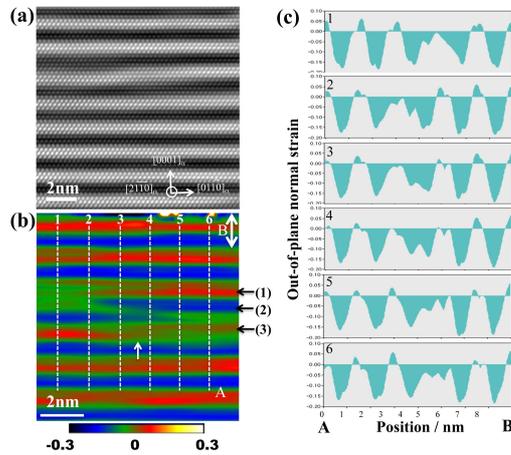


図 2 : (a) Mg-Zn-Y 合金の LPSO 構造中の積層不整 (HAADF-STEM), (b) 最密面法線方向の歪みマップ, (c) (b)中の破線に沿った歪みのラインプロファイル.

Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>2</sub> 鋳造合金における LPSO 構造中の積層不整周辺の歪みマップのうち面外垂直歪み成分とその強度プロファイルを示したものである。濃化層 / 非濃化層間の最密面の界面原子配列はコヒーレントであるのに対し、濃化層は非濃化層よりも最密面法線方向に約 16% 収縮している。構造ユニット領域でも、溶質原子の濃化に起因した同様の収縮が見られるが、構造ユニットの生成にともなう構造的な歪みは 3 層の濃化層の内部に局在し、LPSO 全体や周囲のマトリクスには弾性的な影響を及ぼさないことがわかった。

このような fcc 構造ユニットの生成は Mg 母相転位が部分転位に拡張した積層欠陥への溶質元素の濃化で理解できる。図 3 は Mg-Zn-Gd 合金に温間加工によって転位を母相中に導入した時の低温時効組織を示した 3DAP 解析による Gd 原子マップ像である。転位に Gd が濃縮した後、転位が拡張して板状の形態を持つ構造ユニットが発達している。このような温間加工材では時効時の LPSO 構造の数密度が増加し、サイズが細くなることから、母相転位が LPSO 構造の優先核生成サイトであることが示された。

Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>2</sub> 鋳造合金の時効組織の HAADF-STEM 解析からは、Mg 母相中の単一濃化層は周囲に溶質雰囲気場を伴って成長し、溶質濃度に依存してショックレー部分転位を伴って構造相変態を起こすが、溶質濃度が低い場合は濃化層の形成が不十分で HCP 構造のままゾーン型の濃化が起こることがわかった。図 4 は、Zn/Gd 比を変化させた Mg-Zn-Gd 合金の溶体化 553 K, 3.6 ks 時効材の HAADF-STEM 像、各視野を含む領域の制限視野電子回折図形、及び析出相の拡大図である。(a) の Gd リッチな Mg<sub>95</sub>Zn<sub>2</sub>Gd<sub>3</sub> 合金では積層欠陥型

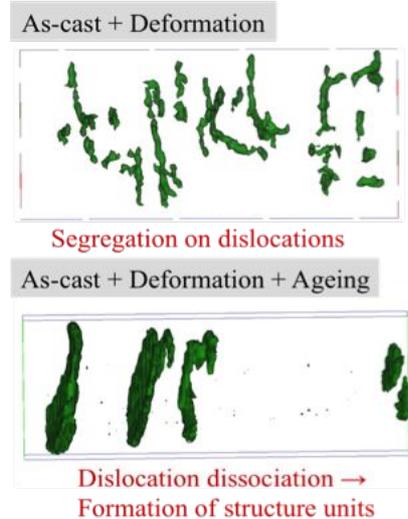


図 3 : Mg-1Zn-2Gd 合金溶体化材の温間加工 + 低温時効による母相転位への元素偏析および構造ユニットの発達 (3DAP 解析).

濃化層、つまり L<sub>12</sub> 型クラスターが主要な析出相であるのに対し、Zn 濃度が増加し Gd と同程度の濃度になると、積層欠陥型濃化層から GP ゾーンへ主要な析出相が変化し、(b)の Zn 過剰となった組成では GP ゾーン、特に初期の GP(I)のみが観察された。以上から、母相中の Gd 組成が過剰な場合に積層欠陥型濃化層、つまり L<sub>12</sub> 型クラスターが形成されることが明らかとなった。

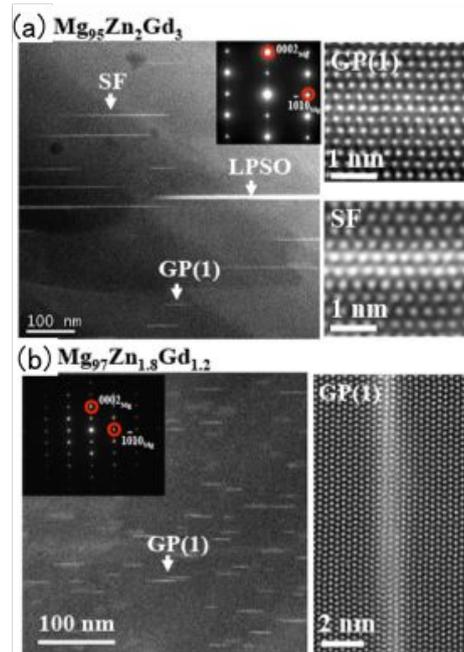


図 4 : Mg-Zn-Gd 合金の低温時効組織。(a) 高 Gd 合金: 積層欠陥を経た LPSO 構造の形成 (b) 低 Gd 合金: LPSO 構造形成の前駆での GP ゾーン (hcp 濃化層) の形成。

### (3) 積層および溶質原子位置の安定性および LPSO 構造形成過程の理論的検証

Mg-Y-Zn 合金における LPSO 構造形成の素過程として、(1)周期的な積層欠陥の導入、(2)Y, Zn の規則的配列の 2 つを考え、Mg-Al-Pd 系などで確認されている  $L1_2$  型クラスター生成を取り込んで、LPSO 構造形成の律速過程を第一原理計算から検証した。その結果、図 5 のように、Zn-Y クラスターが凝集した積層欠陥から溶質原子が掃き出され、その濃化域で積層欠陥が入りやすくなり、次々に積層欠陥の導入とクラスターの生成が起こることが示唆された。

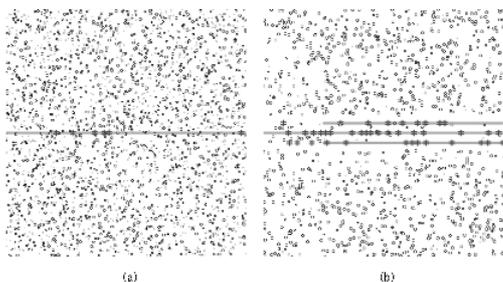


図 5：過飽和固溶体からの LPSO 形成過程の模式図。

### (4) フェーズフィールド法による LPSO 構造形成のシミュレーション

Mg-Y-Zn 系合金などを対象に、hcp 相の濃度場における相分離と転位(積層欠陥形成)のダイナミクスを同時考慮したフェーズフィールドモデルを作成し、組織形成ダイナミクスならびに全自由エネルギー解析を通じて、LPSO 構造形成のメカニズム解明を試みた。図 6 は Mg-Gd-Zn 合金の 573K 等温時効における積層欠陥への溶質元素の偏析シミュレーション結果である。これを見ると、初期組織として設定した積層欠陥領域に溶質元素が偏析するに従って、積層欠陥は左右に拡張し、さらに偏析自体も順次進展している。下段の弾性歪エネルギー分布から、転位の存在位置(積層欠陥の両端)において格子が大きく歪んでおり、さらに個々の転位は弾的に相互作用していることがわかる。このような hcp 相の濃度場における相分離と転位(積層欠陥形成)のダイナミクスを同時考慮したフェーズフィールドモデルを用いて、Mg-Gd-Zn 系および Mg-Ho-Al 系合金を対象に組織形成ダイナミクスならびに全自由エネルギー解析を行った結果、積層欠陥への偏析挙動は Mg-Y-Zn 系の場合と基本的に同一であること、しかしながら Mg 母相の準安定スピノーダル分解は系によっては存在せず、準安定スピノーダル分解は LPSO 組織形成の直接の要因ではないと結論づけた。

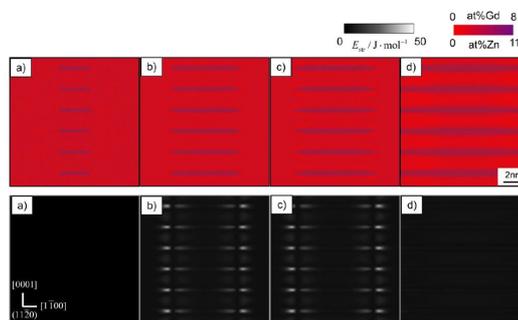


図 6：Mg-4at%Gd-4at%Zn 合金の 573K 等温時効における積層欠陥への溶質元素の偏析シミュレーション結果。各合金の hcp 相のギブスエネルギーに関しては、各合金の計算状態図にて使用されているギブスエネルギー関数を用いた。a)~d)は組織の時間変化 ( $t'$ は無次元化された時間)で、上段は濃度場、下段は弾性歪エネルギー場である。

### (5) 蛍光 X 線ホログラフィーを用いた LPSO 構造の原子位置の精密評価

$Mg_{85}Zn_6Y_9$  の Zn/Y 濃縮層の構造評価を、元素選択的な原子配列の観測が可能な蛍光 X 線ホログラフィーを用いた。図 7 で示した Zn から見た Zn の原子像は特殊な形状をしており、素直にこれを解釈すると角度方向に大きく位置シフトを起こしているように見える。一方、Y の位置は比較的安定しているようであった。このことから、安定している Y の籠の中に Zn の原子が大きな揺らぎをもって配置しているという描像が得られた。

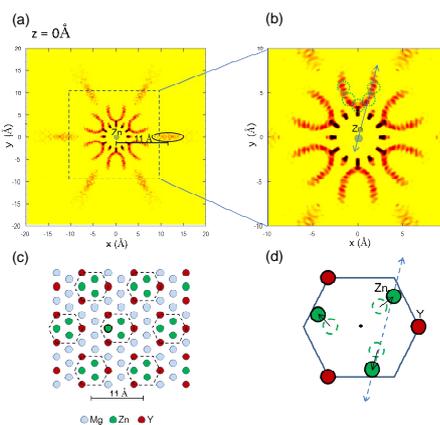


図 7：  $Mg_{85}Zn_6Y_9$  における Zn の蛍光 X 線ホログラムより得られた Zn 周辺の原子像。

### (6) まとめ

本研究では、LPSO 構造形成における歪みの効果の解明を中心に検討を行った。以下に、得られた成果をまとめる。

LPSO 構造中の fcc 構造ユニット間の弾性相互作用を評価し、R 構造、H 構造それぞれで最小歪みエネルギー配列を導出した。また Mg 母相転位が LPSO 構造の優先核生成サイ

トであることを 3DAP 解析により示した。

LPSO 構造形成初期過程の HAADF-STEM 解析により, Mg-Zn-Y 合金の LPSO 構造多形間の相変態の解明, Mg-Zn-Gd 合金の時効初期でのスピノーダルの濃化層の確認, 高 Gd 濃度合金での積層欠陥型濃化層の直接形成, を示した。

第一原理計算による構造形成の素過程の検討により, 積層欠陥への溶質原子の偏析およびクラスター形成→積層欠陥周囲の溶質原子の排斥と集合→周囲での新たな積層欠陥の導入というシナリオの妥当性を導いた。濃度変調と構造変調の両方が重畳する場合のフェーズフィールドモデリング法を確立した。また, 蛍光 X 線ホログラフィーを用いた精密構造評価により, LPSO 構造中の Zn 原子の局所の変位を見出した。

## 5. 主な発表論文等

### [雑誌論文](計 20 件)

Xinfu Gu, Tadashi Furuhashi, "Effects of Pre-Strain and Ageing on the LPSO structure in Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>2</sub> Alloy", Materials Transactions, 査読有, Vol. 56, (2015), 917-922 (DOI: 10.2320/matertrans.MH201416)

S. Matsunaga, T. Kiguchi, K. Sato, T.J. Konno, "Local Strain Fields of LPSO in Mg-based Ternary Alloys", Materials Transactions, 査読有, Vol. 56, (2015), 923-927 (DOI:10.2320/matertrans.MH201404) .

Y. Sakamoto, C. Shirayama, Y. Yamamoto, R. Kubo, M. Kiyohara, S. R. Nishitani, "First principles calculations of solute sweeping and stacking fault in Mg-Zn-Y alloy" Materials Transactions, 査読有, Vol. 56, (2015), 933-936(DOI: /10.2320/matertrans.MH201410) .

Xinfu Gu, Tadashi Furuhashi, "On the Elastic Accommodation between the Structural Units in the LPSO Structures", Materials Transactions, 査読有, Vol. 55, (2014), 1662-1667(DOI:10.2320/matertrans.MAW201420) .

K. Narita, T. Koyama, Y. Tsukada, "Phase-Field Simulation of Spinodal Decomposition on Metastable Hexagonal Close-Packed Phase in Magnesium-Yttrium-Zinc Alloy", Materials Transactions, 査読有, Vol. 54, (2013), 661-667 (DOI: 10.2320/matertrans.MI201212) .

### [学会発表](計 71 件)

木口賢紀, 山口陽平, 田代峻也, 佐藤和久, 今野豊彦, "Mg-Zn-Gd合金におけるGPゾーン形成過程のSTEM観察", 日本顕微鏡学会第71回学術講演会指定講演, 京都国際会館(京都府京都市) 2015.5.15, 口頭発表。

西谷滋人, 久保里佳, 清原資之, 坂本雄一, 山本洋佑, "Mg-LPSO合金の形成機構の第

一原理計算を用いた検証", 日本物理学会, 早稲田大(東京都), 2015.3.23, 口頭発表  
林 好一, 萩原幸司, 伊津野仁史, 八方直久, 細川伸也: "蛍光 X 線ホログラフィーによるLPSO構造Mg合金における濃縮層の構造評価", 第28回日本放射光学会年会, 立命館大学(滋賀県草津市), 2015.1.10-12, 口頭発表

成田圭佑, 小山敏幸, 塚田祐貴, "フェーズフィールド法に基づくLPSO組織形成モデリングおよびエネルギー的検討", 日本金属学会2013年春期講演大会, 2013. 3.27-29, 東京理科大学(東京都), 口頭発表。

Tadashi Furuhashi and Xinfu Gu, "Discussion on strain accommodation associated with formation of LPSO structure", International Symposium on Long-Period Stacking Ordered Structure and Its Related Materials 2012 (LPSO2012), Sapporo Convention Center (北海道札幌市), 2012.10.1-3. 口頭発表。

### [図書](計 6 件)

Tadashi Furuhashi, Phase transformations in steels, Woodhead Publishing Limited, (2012), pp. 417-435.

小山敏幸, 塚田祐貴, 材料組織弾性学と組織形成, 内田老鶴圃, (2012), pp. 1-128.

### [産業財産権]

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

古原 忠 (FURUHARA, Tadashi)  
東北大学・金属材料研究所・教授  
研究者番号: 50221560

### (2) 研究分担者

木口 賢紀 (KIGUCHI, Takanori)  
東北大学・金属材料研究所・准教授  
研究者番号: 70311660

### (3) 連携研究者

西谷 滋人 (NISHITANI, Shigeto)  
関西学院大学理工学部・教授  
研究者番号: 50192688

小山 敏幸 (KOYAMA, Toshiyuki)  
名古屋大学・工学研究科・教授  
研究者番号: 80225599  
(平成 26 年度まで連携研究者)

林 好一 (HAYASHI, Kouichi)  
名古屋工業大学・工学研究科・教授  
研究者番号: 20283632  
(平成 27 年度から連携研究者)