

平成 30 年 5 月 31 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04141

研究課題名(和文) 複雑合金相の構造安定化と原子振動 -透過電子顕微鏡による挑戦-

研究課題名(英文) Stability of complex alloy compounds - approach from TEM -

研究代表者

今野 豊彦 (KONNO, TOYOHICO)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：90260447

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,400,000円

研究成果の概要(和文)：巨大構造物を代表とする構造材料などに用いられている金属材料は一般に社会基盤材料と呼ばれている。そのような合金の組成は酸化物などと異なり、不定比であり、様々な組み合わせが可能である。このような合金は一般に不定比化合物と呼ばれており、本研究はその構造安定性がどのようにもたらされているかを知ることを目的に行われた。

具体的には研究者らは複雑な構造を呈するステンレス鋼中の介在物、軽量高強度金属であるマグネシウム合金中に出現する特異的な周期構造、また触媒等への利用が考えられる金属微粒子に着目し、特に最新型の収差補正型透過電子顕微鏡を用いてこれらの材料に出現する複雑相の構造安定化に対しその起源を解明した。

研究成果の概要(英文)：Non-stoichiometry in metals and alloys play a key role in the stabilization of complex phases. In this study, we applied transmission electron microscopy to elucidate several key factors that bring about the stability of the crystal structures. Systems investigated include the G-phase in ferrite-based stainless steel, where the role of the third element and emergence of five-fold symmetry have extensively investigated, a long-range stacking order in magnesium-based alloy systems, and nano-size metal particles, where core-shell structure and the surface effects are non-negligible.

研究分野：金属物性

キーワード：合金材料 相安定性 透過電子顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

(1) 社会基盤材料として古くから用いられている合金は半導体や酸化物等と異なり、組成が 7:4 や 21:13 という整数比でなくても安定な相を形成する。ヒュームロザリーはこの性質を金属が他の化合物と一線画する最大の特徴と考え、構成元素一個あたりの電子の数 e/a が等しければ異なった合金系でも類似した構造が安定して存在することから電子間化合物と呼んだ。(ヒュームロザリー相) これらは置換型合金であり、エネルギー的には電子論によりその安定性が説明されている。これらの構造を有する相の多くは高温のみで安定であり、また絶対零度から存在する相においても高温に向けて安定領域が広がる場合が数多く見受けられる。材料の高温における安定性は社会にとって極めて重要であるが、このように高い温度領域において特定の相が安定化する理由を、絶対零度において有効な電子論的なエネルギー論からのみ与えることは限界がある。

(2) 一方、実験手法という観点からは材料の組織と構造を同時に解明する透過電子顕微鏡による手法の近年の発展が注目される。透過電顕は 1950 年代から転位論の実証をはじめとして材料に対する理解を強力に進めてきた手段であるが、位相コントラストによる原子レベルでの構造決定、電界放射銃による輝度と干渉性の向上、走査型モードと検出器の組み合わせによる質量敏感な検出手法の発展など、特にハードウェアの本質的改良が次々になされ 20 世紀後半には不可能であった解析が次々になされている。

2. 研究の目的

(1) 本研究では上記の背景から、社会基盤材料として用いられる金属・合金材料を構成する相の安定性を最新の透過電子顕微鏡技術を用いることにより解明することを目的とする。具体的には複雑な結晶構造や周期構造を有するステンレスなどの実用材料から、現在開発が進んでいるマグネシウムなどの軽金属高強度材料等を本研究の対象とする。

(2) 次に、これらの材料の構造を安定化するために本質的な役目を果たしている金属元素の配列を実験的に解明することを通して、相安定性という観点から社会基盤材料の有すべき構造安定性を学術的見地から明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 本研究を遂行するための出発合金は、主に申請者が所属する機関のアーク溶解炉ならびに高周波溶解炉を用いて作成する。また、真空中での熱処理および熱処理前後の組織観察は光学顕微鏡・走査型電子顕微鏡で行う。さらに素材の一般性を担保するために、当該機関だけではなく市販の材料や他機関で作成された材料も広く対象とする。これらの材料に対して、種々の熱処理を施すこと

により多様な金属組織を形成し、生成する析出相および母相の構造安定性を実験的に調査し、その原因を熱力学的・速度論的見地から考察することにより、学術的観点から究明する。

(2) 組織ならびに構造解析は申請者が所属する機関の透過電子顕微鏡等を用いて行う。具体的には、組織全般の観察を電子線プローブマイクロアナライザー及び走査型電子顕微鏡を用いて行い、結晶方位と金属組織学的観察は汎用型電子顕微鏡を用いる。さらに、原子レベルの観察には収差補正機能を有する透過型電子顕微鏡を用いることで、ミクロンレベルからサブナノまでのマルチスケール解析を行う。

4. 研究成果

(1) 複雑相が実用材料中で重要な役割を果たしている典型例として二相ステンレス鋼中の G 相の問題があげられる。当研究では添加元素としてモリブデン (Mo) に着目し、二相構造のうちフェライト中に析出する G 相ならびに他の複雑相に対する構造安定性に及ぼす効果を調べた。その結果、まず Mo が存在しない場合、析出する G 相とフェライト (F) との間に $(400)_G // (110)_F$ という基本的な方位関係が存在し、その間に 4% 近い整合ひずみが存在することを高分解能観察によって明らかにした。(図 1) 次に Mo が加わった場合、初期に析出する G 相は内部にナノメートルオーダーのドメイン構造をもたらしことを発見した。さらに Mo の添加により G 相以外の析出相が出現することを見出した。ナノビーム電子線回折と高分解能観察を併用した詳細な観察から、この析出相内部にはイコサヘドラルクラスターが存在することを明らかにし、既存の安定相としてはひずみを内部に含む χ 相として同定可能であることを示した。このように Mo の添加は 5 回対称性を有するクラスター構造を安定化し、それにより析出相である G 相をドメイン化し、また類似相の出現をもたらしことを示した。

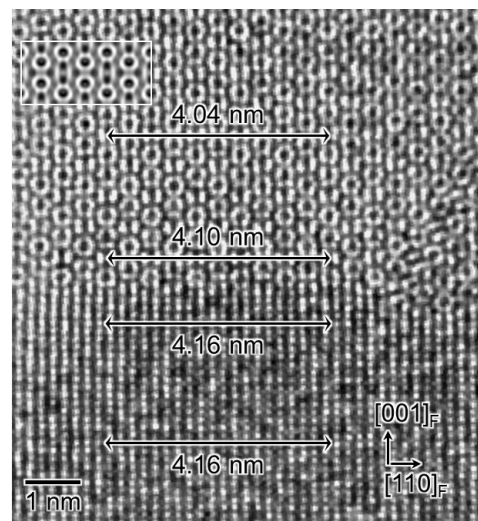


図 1 G 相とフェライトの整合性

(2) 軽金属中に発生する複雑な構造としては Mg 合金におけるシンク口型長周期積層秩序構造(LPSO)に着目して下記の内容を明らかにした。すなわち、-Mg マトリックス中に長周期を持つ積層欠陥が Y や Zn 等の添加元素の濃化を伴って析出する基礎科学的に非常に興味深い現象であるだけでなく、キンク変形による新たな強化機構として実用面でも大変注目される現象であるが、当該研究では収差補正 STEM 法を駆使することにより、時効析出型合金である $Mg_{97}Zn_1Gd_2$ 低温時効材における析出挙動について、初期過程にフォーカスしてその構造変化を原子分解能で解析した。その結果、(a)析出先行型で積層欠陥を伴わずに析出が起こること、(b)析出は HCP 型の α -Mg マトリックスに整合した HCP 型のクラスターの形成を伴うこと、(c) α -Mg マトリックスの過飽和度、特に Zn/Gd 組成比に依存して、GP ゾーンもしくは LPSO の基本構造となる積層欠陥型濃化層の形成のいずれかが支配的になる、以上 3 つの重要な知見を見出した。また、Y, Zn 以外の希土類元素、遷移金属元素からなる LPSO における濃化層間の弾性相互作用の強さを、濃化元素の平均原子半径に伴う弾性場の観点から明らかにした。

(3) 電子顕微鏡の応用という観点からは、上記のマグネシウム合金に対して、投影像から 3 次元構造を再構築する電子線トモグラフィを適用した。Mg-Zn-Gd 系合金における長周期積層構造(LPSO)の 3 次元形態を初めて明らかにした。とくに、粒界部の偏析から粒内に向かって濃化層が成長すること、濃化層の先端がおおよそ 60° 付近の角度をもつエッジ形態を持ち、 $\{2-1-10\}$ 方向に沿って終端することが多いことを見出した。この手法を他の軽金属に適用した。すなわち、航空機材料などとして重要な Ti 合金において相変態による生成する転位網の三次元構造を初めて明らかにした。

(4) 構造安定化に対する影響因子としては上記した添加元素、弾性場などに加え、表面エネルギーならびにサイズ効果という外部因子も考慮する必要がある。本研究においてはコア-シェル構造を有するナノ粒子に発現する相の安定性をこれらの観点から研究した。その結果、粒子径が 5nm 以下となると表面エネルギーの低い相が内部に生成し、系全体として自由エネルギーを低下させる機構が存在することを明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 9 件)(すべて査読有)

(1) Composition dependence of open-volume relaxation in Zr-Cu-Al bulk amorphous alloys studied by positron annihilation, Hori F., Ishii A., Ishiyama T., Iwase, A., Yokoyama Y., Konno T.J., [J. Alloy. Compd., 707, (2017), 73-77] 10.1016/j.jallcom.2016.12.416

(2) Surface-segregation-induced phase separation in epitaxial Au/Co nanoparticles: Formation and stability of core-shell structures, Sato K., Matsushima Y., Konno T.J., [AIP Adv., 7(6), (2017), 065309-] 10.1063/1.4986905

(3) Study of local structure in hyper-eutectic Zr-Cu-Al bulk glassy alloys by positron annihilation techniques, Ishiyama T., Ishii K., Yokoyama, Y., Konno T.J., Iwase A., Hori, F. [J PHYS CONF SER, 674, (2016), UNSP 012008-] 10.1088/1742-6596/674/1/012008

(4) Three-Dimensional Imaging of a Long-Period Stacking Ordered Phase in $Mg_{97}Zn_1Gd_2$ Using High-Voltage Electron Microscopy, Sato K., Tashiro S., Yamaguchi Y., Kiguchi T., Konno T.J., Yamamoto T., Yasuda K., Matsumura S., [Mater. Trans., 57(6), (2016), 918-921] 10.2320/matertrans.M2016021

(5) Effects of molybdenum on precipitation behaviours in aged cast stainless steels, Hamaoka T., Konno T.J., Sawabe T., Nishida K., Dohi K., [Philos. Mag., 96(24), (2016), 2518-2536] 10.1080/14786435.2016.1205231

(6) Three-Dimensional Imaging of Dislocations in a Ti-35mass%Nb Alloy by Electron Tomography, Sato K., Semboshi S., Konno T.J., [MATERIALS, 8 (4), (2015), 1924-1933] 10.3390/ma8041924

(7) Effect of Focal Depth of HAADF-STEM Imaging on the Solute Enriched Layers in Mg Alloys, Kiguchi T., Yamaguchi Y., Tashiro, S., Sato K., Konno T.J., [MATERIALS TRANSACTIONS, 56(10), (2015), 23-28] 10.2320/matertrans.MAW201505

(8) Local Strain Fields of LPSO in Mg-Based Ternary Alloys, Matsunaga S., Kiguchi T., Sato K., Konno T.J., [MATERIALS TRANSACTIONS, 56(7), (2015), 923-927] 10.2320/matertrans.MH201404

(9) Three-Dimensional Shapes and Distributions of Long-Period Stacking Ordered Structures in $Mg_{97}Zn_1Gd_2$ Cast Alloys Characterized by Electron Tomography, Sato K., Matsunaga S., Tashiro S., Yamaguchi Y., Kiguchi T., Konno T.J., [MATERIALS TRANSACTIONS, 56(7), (2015), 928-932] 10.2320/matertrans.MH201406

〔学会発表〕(計 10 件)

(1) MA-HIP 法により作製した ODS-Cu 合金の微細組織観察、一川誠、嶋田雄介、菱沼良光、池田賢一、能登裕之、室賀健夫、竹口雅樹、今野豊彦、第 162 回日本金属学会 (2018 年 03 月)

(2) Mg-Zn-Gd 合金における析出構造の成長機構、木口賢紀、佐藤和久、今野豊彦、日本金属学会 2016 年秋期講演 (第 159 回) 大会 (2016 年 09 月)

(3) Mg-Zn-Gd 系合金の析出挙動に及ぼす母相溶質濃度の影響の HAADF-STEM 観察、木口賢紀、佐藤和久、今野豊彦、第 72 回日本顕微

鏡学会 (2016年06月)

(4) Precipitation Mechanism of Mg-Zn-Gd alloys, T. Kiguchi, K. Sato, T.J. Konno, The 3rd International Symposium on Long-Period Stacking Ordered Structure and Its Related Materials (LPSO2016) (2016年12月)

(5) Influence of synthesis condition on grain structure of Ba(Fe,Co)₂As₂ polycrystalline bulk, 嶋田雄介 PRICM-9 (2016年08月)

(6) Mg-Zn-Gd合金における析出挙動に及ぼす溶質濃度の影響、木口賢紀, 山口陽平, 田代峻也, 佐藤和久, 今野豊彦, 日本金属学会春季(第158回)大会(2016年03月)

(7) Mg-Zn-Gd 3元系合金におけるGPゾーンの構造、田代峻也, 山口陽平, 木口賢紀, 佐藤和久, 今野豊彦, 日本金属学会 第157回秋期講演大会(2015年09月)

(8) Mg₉₇Zn₁Gd₂合金におけるLPSO形成初期過程の電子線トモグラフィーによる観察、田代峻也, 山口陽平, 佐藤和久, 木口賢紀, 今野豊彦, 日本金属学会 第157回秋期講演大会(2015年09月)

(9) アルミニウムダイカスト合金ADC12の時効析出相、今野豊彦, 佐々木翔平, 濱岡巧, 日本顕微鏡学会第71回学術講演会(2015年05月)

(10) Mg-Zn-Gd合金におけるGPゾーン形成過程のSTEM観察、木口賢紀, 山口陽平, 田代峻也, 佐藤和久, 今野豊彦, 日本顕微鏡学会第71回学術講演会(2015年05月)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

今野 豊彦 (KONNO Toyohiko)
東北大学・金属材料研究所・教授
研究者番号: 90260447

(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

佐藤 和久 (SATO Kazuhisa)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号: 70314424

嶋田 雄介 (SHIMADA Yusuke)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号: 20756572

長迫 実 (NAGASAKO Makoto)
東北大学・金属材料研究所・助手
研究者番号: 30436167

(3) 連携研究者

無し

(4) 研究協力者

濱岡 巧 (HAMAOKA Takumi)
赤間 章裕 (AKAMA Akihiro)