

令和 3 年 6 月 6 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K18954

研究課題名(和文)合金の短範囲規則(SRO)状態の再定義

研究課題名(英文)Redefinition of states of short-range order (SRO) in alloys

研究代表者

波多 聡(Hata, Satoshi)

九州大学・総合理工学研究院・教授

研究者番号：60264107

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：収差補正環状暗視野走査透過電子顕微鏡法によりNi₄Mo合金の短範囲規則(Short-Range Order: SRO)状態の局所構造観察を行った。本合金のSRO構造は、安定・準安定規則相に共通のLong-Range Order: LRO)構造要素と、それら複数種の規則相の副単位胞が準周期的かつ異方的に配置した構造要素が三次元的に組み合わせられたドメイン構造と定義された。このうち、後者の複数種副単位胞の準周期配置の方は、成長の途中でLRO構造の副単位胞だけがLROドメインへと選択成長する段階へと移る。これがSRO-LRO転移と解釈された。最後に、逆位相境界エネルギーに基づくSROの定義を提案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

短範囲規則(SRO)構造は、合金をはじめとする種々の結晶化合物で観察され、特にハイエントロピー合金や鉄鋼材料などでは力学特性に顕著な影響を及ぼす構造因子として今も研究がなされている。従来の規則ドメインサイズや原子相関距離に基づくSROの定義に比べると、本研究から導いた逆位相境界(APB)エネルギーに基づくSROの定義は、局所的な原子配列やAPB、すなわち結晶欠陥あるいは部分規則状態の構造的特徴を示すものである。この定義は、例えば、転位とSROの相互作用や逆位相ドメイン組織の生成過程など、材料物性や組織制御との関係を考える上で有効なSROの知見になるものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Local atomic arrangements of short-range order (SRO) in Ni₄Mo alloy were investigated by aberration-corrected annular-dark-field scanning transmission electron microscopy. The SRO structure is a three-dimensional domain structure that consists of the two structural parts: (i) a common structural unit among several long-range ordered (LRO) structures of stable Ni₄Mo or metastable Ni₃Mo and Ni₂Mo phases and (ii) an aperiodic and anisotropic arrangement of sub-unit-cells of these phases. In the course of SRO-LRO transition, the structural part (i) grows continuously, while the structural part (ii) stops its growth and, instead, preferential growth of the stable Ni₄Mo sub-unit-cells into its LRO domains. Finally, a new definition of SRO based on anti-phase domain boundary energy was proposed.

研究分野：金属物性

キーワード：短範囲規則 電子顕微鏡 逆位相境界 合金 規則-不規則変態 三次元 準周期構造 副単位胞

1. 研究開始当初の背景

合金や結晶化合物における短範囲規則 (Short-Range Order: SRO) 状態の原子配列の完全解明は、合金相転移研究における長年の課題である。単原子・単原子層レベルで SRO 構造の直接観察が実現していない従来は、SRO の二次元投影観察となる高分解能透過電子顕微鏡 (High-Resolution Transmission Electron Microscopy: HRTEM) 観察や回折実験、決定論的手法であるが平均場近似が基本となる第一原理計算、構造揺らぎを考慮できるが確率論的手法であり単純化したモデルが基本となるモンテカルロ計算、等による知見を頼りに、個々の研究者が納得のいく形で SRO 状態を表現してきた。そのため、同じ合金系でも SRO 状態の理解は研究者により異なっている。この状況を打破し、SRO に統一的な理解を求めるには、決定的な実験証拠と理論的裏付けが不可欠である。

SRO は最新の材料研究でも取り上げられている。例えば、世界的に活発に研究されているハイエントロピー・ミディアムエントロピー合金において SRO はトピックとなっている[1]。このような新合金の発見は今後も想定され、状態図に現れない相やその安定性に関連する SRO の出現が合金物性の理解に繋がる可能性は十分にあるものと考えられる。

2. 研究の目的

SRO 状態の原子配列の完全解明、という合金相転移研究の長年の課題に挑戦するための萌芽的研究として、本研究では最近の微細構造解析技術に立脚した SRO 状態の新たな構造情報の抽出を目的とする。具体的には、回折実験に基づく平均構造と高分解能電子顕微鏡観察に基づく局所構造の解釈に隔たりが生じやすい SRO 状態の原子レベルの構造を、収差補正環状暗視野走査透過電子顕微鏡法 (Aberration-Corrected Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy: AC-ADF-STEM) 走査透過電子顕微鏡法により可視化する。ADF-STEM では、像コントラストへの干渉性電子の寄与および動力学的回折の影響が HRTEM 位相コントラストの場合に比べて小さい[2]。さらに、収差補正を組み合わせると入射電子線の収束角を大きくとることで焦点深度を浅くし、上で述べた ADF-STEM の特徴をより顕著にできると期待され、原子カラム毎の像強度と化学組成を関連付けた解釈が HRTEM の場合よりも妥当性が高いものと考えられる。

観察の結果を基に、「個々の規則領域 (ドメイン) のサイズが規則格子の単位胞以上 (Long-Range Order: LRO 状態) またはそれ未満 (SRO) で区別する」という従来の LRO および SRO 状態の定義を再考するとともに、SRO 状態で生じている局所的な微細構造を原子レベルの視点から見直すことにより、SRO の統一的理解への指針を示す。

3. 研究の方法

SRO 状態と長範囲規則 (Long-Range Order) 状態で散漫散乱極大と規則格子反射の位置が異なる面心立方晶 (Face-Centered Cubic: FCC) 系 Ni_4Mo 合金 (図 1) を研究対象とし、不規則固溶域から急冷した試料を AC-ADF-STEM により観察した。用いた電子顕微鏡は、照射系に収差補正機能を有する Thermo Fisher Scientific Titan であり、加速電圧 300 kV、電子線集束半角 17.8 mrad、ADF 検出器の散乱電子検出角 40–200 mrad の条件で AC-ADF-STEM 観察を行った。このときの焦点深度は 11 nm と見積もられた[3]。撮影した像から SRO 構造に起因する像コントラストを抽出するために、過去の HRTEM 像の解析[4]と同様にフーリエフィルタリング処理および二値化処理を施した。

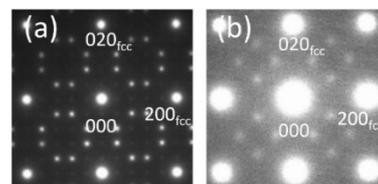


図 1. Ni_4Mo 合金の(a) LRO 状態および(b) SRO 状態の[001]入射電子回折図形。

4. 研究成果

画像処理の前後の ADF-STEM 像を図 2(a)と(b)にそれぞれ示す。図 2(b)の視野 A において、Ni 固溶体の FCC 構造における第 3 近接原子間距離に対応した輝点の配置を直線で結んでいる。各直線の端部にある輝点位置に Mo 原子カラムが、輝点の無い箇所に Ni 原子カラムがあると見なすと、LRO 構造である Ni_4Mo ($D1_a$ 構造, $I4/m$) 規則格子に加えて、準安定な Ni_3Mo ($D0_{22}$ 構造, $I4/mmm$) および Ni_2Mo (Pt_2Mo 型構造, $Immm$) 規則格子の単位胞を構成する構造要素、すなわち N_4M 型 (正方形)、 N_3M 型 (太い菱形) および N_2M 型 (細い菱形) 副単位胞に対応する輝点配置が存在していると見ることが出来る。副単位胞同士には輝点、すなわち Mo 原子カラムを共有して連結する傾向が認められる。特に、3 種の副単位胞の中でも多数認められる N_3M 副単位胞に注目すると、特定の方向の一边を共有し、一方向に伸張するように連結している。このことから、本合金の SRO 状態における規則格子の成長は、単位胞よりも小さい副単位胞を単位として、異方的な連結および成長をしていると解釈できる。例えば、 N_3M 副単位胞が連結してできる $D0_{22}$ 型 Ni_3Mo 規則格子が当方的に三次元成長していれば出現するはずの $hkl = 110$ や 100 に散漫散乱強度極大が出現しないこと (図 1(b)や図 2(a)挿入図) は、この N_3M 副単位胞が異方的な連結を

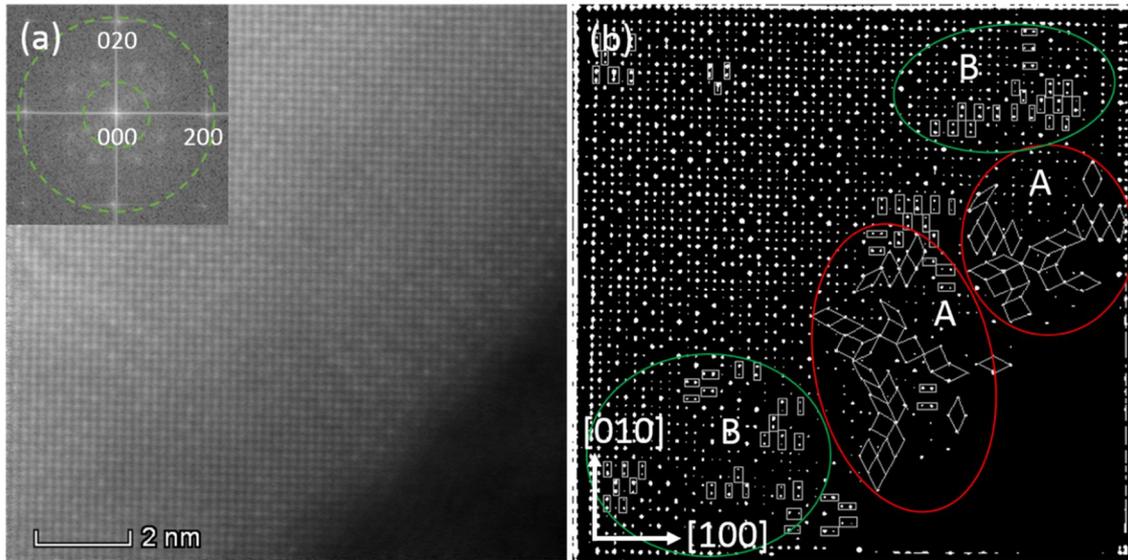


図 2 . (a) SRO 状態の Ni_4Mo 合金の $[001]$ 入射 ADF-STEM 像とフーリエスペクトル . (b) (a) にフィルタリング処理および閾値化処理を施したもの .

維持しつつ成長していることを仮定することで定性的に説明できる。

さらに、図 2(b) の領域 B に見られる特徴的な輝点配列も、この規則格子副単位胞の異方的な連結と成長から説明できる。一方向に伸張するように連結した N_3M 、 N_2M および N_4M 副単位胞群が互いに連結した構造モデル図 3(a) を $[010]$ から投影すると、図 3(c) のように Mo 原子を含む原子カラム M と含まない原子カラム N が $[100]$ に沿って $\text{MMNMM} \dots$ のようにそれぞれ 2 個ずつ交互に配置した周期的な N_2M_2 型濃度波のパターンが現れる。この N_2M_2 型濃度波のパターンは図 2(b) の視野 B に認められる輝点配列の特徴とよく対応しており、各輝点の強度のばらつきは対応する原子カラムの Mo 濃度の不均一（図 3(c)）から定性的には説明できる。

以上のように、 Ni_4Mo 合金の過飽和固溶温度域からの焼入れ試料では、 Ni_4Mo ($D1_a$)、 Ni_3Mo ($D0_{22}$) 型、 Ni_2Mo (Pt_2Mo) 規則相の単位胞よりも小さな構造要素、すなわち副単位胞が、第 3 近接原子対を共有しつつ連結していた。それら異種副単位胞の連結・成長は特定の方向 ($\langle 210 \rangle$ および $[001]$) に発達する傾向があり、この異方的な成長領域が二次元投影されると N_2M_2 ($L1_0$ 型長周期規則構造 (周期 $M = 1$) 構造に類似の像コントラストおよび逆空間位置 $hkl = 1 \frac{1}{2} 0$ (FCC の逆格子基本ベクトルによる指数表記) への散漫散乱強度極大 (図 1(b)) を生じると解釈された。

以上の観察および解析の結果を基に、本合金の SRO 構造をどのように記述するのが妥当かについて考える。まず、三種の副格子が観察された $[001]$ 投影面内 (図 3(b)) では、単位胞より大きい規則格子を有する領域は少ない。したがって、単一種の規則構造のドメインサイズに注目すれば、従来の SRO の定義、すなわち「個々の規則ドメインのサイズが規則格子の単位胞未満の状態」が当てはまる。しかし、図 2(b) や図 3(a, b) に示したように、三種の副単位胞同士が空間を隙間無く敷き詰めるように連結し合う特徴があることから、副単位胞の分布はランダムではなく、明確な相関をもって分布している。これは、準結晶に見られる準周期構造と類似しており、Kulkarni ら [5] が提案した準周期規則構造 (Quasi-periodic superstructure) という表現が、本合金の SRO 構造の特徴をより正確に表している。仮に、この副格子同士が隙間無く連結した領域を準周期的規則ドメインと定義すれば、そのドメインサイズは単一の規則構造の LRO 単位胞よりも明らかに大きい。すなわち、規則-不規則相変態の駆動力ともいえるべき原子対相関 (原子間相互

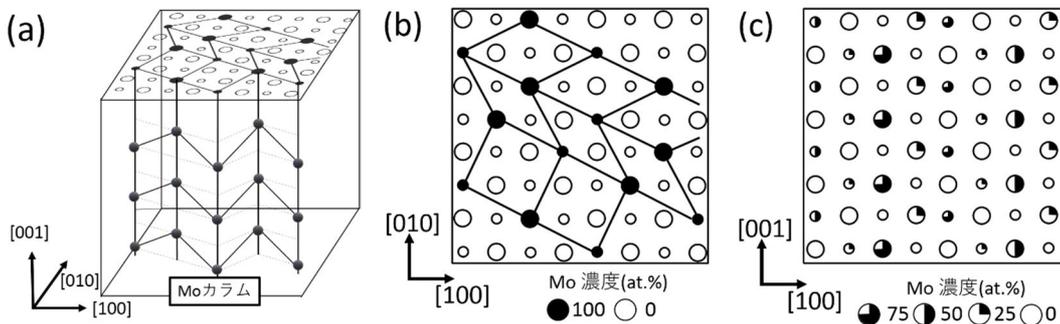


図 3 . (a) $[2-10]$ に沿って連なる三種の規則格子副単位胞が互いに連結しつつ三次元成長した SRO 構造モデル . (b) (a) の $[001]$ 投影図 . 図 2(b) の領域 A に類似した副単位胞のパターンが現れる . (c) (a) の $[010]$ 投影図 . 図 2(b) の領域 B に類似した N_2M_2 型規則相に類似のパターンが現れる . 投影図における \circ の大きさの違いは fcc の $\{200\}$ 積層を表す .

作用エネルギー)は、SROの段階で既にLRO構造(Ni_4Mo (D_{1a} 構造))の単位胞サイズよりも大きな範囲にまで及んでおり、SROとLROの違いをLRO構造のドメインサイズの違いだけで表現しようとする、本合金のSROがもつ構造的特徴を見落とすことになる。

図3(a)のSRO構造モデルにおいて、[001]に沿ってMo原子が連なっている。この[001]Mo原子鎖は上記三種の規則構造に共通の構造要素であり、Mo原子2個分の距離が各規則構造の単位胞サイズ(FCCの{100}面間隔)に相当する。つまり、[001]Mo鎖が伸張するという点においてSROとLROの差はない。したがって、SROとLROを区別するのは、複数種の副単位胞が連結してできる準周期的規則構造の部分であることがわかる。後者の準周期的規則構造は合金全体を占めるまでには成長せず、 Ni_4Mo 型副単位胞の部分だけがLROドメインへと選択成長する。この準周期的規則構造からLRO構造への変化がSROからLROへの遷移と解釈される。

準周期的規則構造の発達が途中で止まることはエネルギー的な観点から考察可能である。具体的には、LRO構造の逆位相境界(Anti-Phase Boundary: APB)エネルギーに着目するアプローチが考えられる[6]。例えば、図3の準周期的規則構造モデルにおいて、(b)の正方形枠の領域は Ni_4Mo (D_{1a} 構造)のLROドメイン領域の端部とみなすことができる。一方、そこに隣接する細い菱形枠 Ni_2Mo (Pt_2Mo 構造)の領域と太い菱形枠 Ni_3Mo (D_{022} 構造)の領域は、FCCの(420)積層におけるMo原子面の挿入間隔がそれぞれ異なる領域であり、組成が変動する第二種のAPB領域とみなすことができる。このAPB領域とLROドメイン領域のエネルギー差、すなわちAPBエネルギーは、それらの局所構造もしくは原子相関(Warren-Cowleyパラメータなどで数値化表現できる)の類似性から小さいと考えられる。そのため、規則化の初期ではかなりの確率でLROドメインとともにAPB領域が形成され得る。しかし、成長とともにLROドメイン領域とAPB領域のエネルギー差が大きくなり、APB領域がLROドメインに徐々に浸食されていく。APBエネルギーが小さいためにこのタイプの合金系では、SRO状態、SRO-LRO転移およびあるLRO構造から別のLRO構造(例えば準安定相)への転移において準周期的規則構造が頻出する[6]。

それでは、APBエネルギーが高い場合にはどうなるか。これについては Cu_3Au を想定した L_{12} 型規則合金の規則-不規則変態に関する検討[7]が参考になる。SRO状態の回折実験における散漫強度分布をより正確に再現するために、第5近接までの原子対相互作用を考慮したイジングモデルにより、Al(FCC不規則固溶体)と L_{12} 規則状態の間の相転移を調べたところ、SROが出現する規則-不規則変態温度以上では L_{12} マイクロドメインは互いにAPBを作らないように生成(および消滅を反復)していた。一方、変態温度以下になると L_{12} ドメインの間にAPBが生成していた。ここでも、ドメインサイズはSROとLROの区別に妥当なパラメータではなく、転移点以上でも L_{12} 単位胞以上のサイズのドメインが生成していた。結論として、 L_{12} ドメイン同士の間にはAPBが存在する(LRO)もしくは存在しない(SRO)が変態温度の上下で変化した。

以上より、SROの定義はLRO構造のAPBエネルギーに基づいて次のように表現するのが妥当であるとの提案に至った。

- (1) APBエネルギーが大きい系(Cu_3Au 合金など)のSRO状態:LRO構造のマイクロドメインがAPBを作らないように分布する状態。
- (2) APBエネルギーが小さい系(FCC系Ni-Mo合金やAl-rich非化学量論組成TiAl合金[8]など):APBとも表記可能な準安定構造の副単位胞がLRO構造の副単位胞と共存して準周期的規則構造のマイクロドメインを形成した状態。

従来の規則ドメインサイズや原子相関距離に基づくSROの定義に比べると、上記の定義は局所的な原子配列やAPB、すなわち結晶欠陥あるいは部分規則状態の構造的特徴を示すものである。この定義は、例えば、転位とSROの相互作用[1]や逆位相ドメイン組織の生成過程[8]など、材料物性や組織制御との関係を考える上で有効なSROの知見になるものと考えられる。

AC-ADF-STEM観察は薄膜試料の最薄部でのSRO構造観察を可能にし、上記の知見を得ることに有効であったが、依然としてSRO原子配列の二次元投影の域を出ていない。今後、原子分解能三次元AC-ADF-STEM観察へと展開するなど、SRO状態における原子一個一個の位置を直接に決定できるような先端の実験の実現が望まれる。

<引用文献>

- [1] R. Zhang, S. Zhao, J. Ding, Y. Chong, T. Jia, C. Ophus, M. Asta, R.O. Ritchie, A.M. Minor, *Nature*, **581**, 283 (2020).
- [2] 田中信夫、波多聰、沖憲典、桑野範之、*日本金属学会誌*, **65**, 414 (2001).
- [3] 木本浩司、三石和貴、三留正則、原徹、長井拓郎、*物質・材料研究のための透過電子顕微鏡*、講談社 (2020).
- [4] S. Hata, S. Matsumura, N. Kuwano, K. Oki, D. Shindo, *Acta Mater.*, **46**, 4955 (1998).
- [5] U.D. Kulkarni, S. Banerjee, S.D. Kulkarni, *Acta Metall. Mater.*, **41**, 1283 (1993).
- [6] U.D. Kulkarni, *Philos. Mag.*, **82**, 1017 (2002).
- [7] U.D. Kulkarni, A. Ashok, S. Hata, *Philos. Mag.*, **92**, 4470 (2012).
- [8] T. Nakano, Y. Nagasawa, Y. Umakoshi, S. Hata, N. Kuwano, M. Itakura, Y. Tomokiyo, *Mater. Sci. Forum*, **426-432**, 1763 (2003).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 波多聰	4. 巻 26
2. 論文標題 透過電子顕微鏡法による結晶欠陥の3次元再構築	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ふえらむ	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Hata S., Honda T., Saito H., Mitsuhashi M., Petersen T.C., Murayama M.	4. 巻 24
2. 論文標題 Electron tomography: An imaging method for materials deformation dynamics	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Current Opinion in Solid State and Materials Science	6. 最初と最後の頁 100850 ~ 100850
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.cossms.2020.100850	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Hata Satoshi, Furukawa Hiromitsu, Gondo Takashi, Hirakami Daisuke, Horii Noritaka, Ikeda Ken-ichi, Kawamoto Katsumi, Kimura Kosuke, Matsumura Syo, Mitsuhashi Masatoshi, Miyazaki Hiroya, Miyazaki Shinsuke, Murayama Mitsu Mitsuhiro, Nakashima Hideharu, Saito Hikaru, Sakamoto Masashi, Yamasaki Shigetou	4. 巻 69
2. 論文標題 Electron tomography imaging methods with diffraction contrast for materials research	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Microscopy	6. 最初と最後の頁 141 ~ 155
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1093/jmicro/dfaa002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 5件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 波多聰、田中友晶、斉藤光、中野貴由
2. 発表標題 イジング・モンテカルロ計算機実験による規則合金の原子レベルドメイン構造の再検討
3. 学会等名 日本金属学会第166回講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田中友晶、斉藤光、王超、波多聰
2. 発表標題 Ni4Mo合金の短範囲規則状態の収差補正ADF-STEM観察
3. 学会等名 第62回日本顕微鏡学会九州支部集会・学術講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>研究室HP http://www.ase.m.kyushu-u.ac.jp/qq/qq01/top-j.html</p> <p>2020年5月26日 日本顕微鏡学会瀬藤賞（学会賞）受賞 透過型電子顕微鏡法による結晶材料3次元組織の再構築に関する研究 波多聰</p> <p>2021年3月19日 日本鉄鋼協会浅田賞受賞 透過電子顕微鏡法による結晶欠陥の3次元再構築 波多聰</p>
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	斉藤 光 (Saito Hikaru)	九州大学 (17102)	
研究協力者	田中 友晶 (Tanaka Tomoaki)	九州大学 (17102)	
研究協力者	王 超 (Wang Chao)	九州大学 (17102)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	中野 貴由 (Nakano Takayoshi)	大阪大学 (14401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
インド	Bhabha Atomic Research Centre	Materials Science Division	