

透過電子顕微鏡による析出物の微細組織と結晶構造の解析

—Mg-RE (希土類金属) 合金—

平 賀 賢 二^{*,**} 西 嶋 雅 彦^{**}

1. はじめに

金属合金の析出物の微細組織観察において透過電子顕微鏡はなくてはならない実験手段として広く使われてきたが、近年の電子顕微鏡の性能の向上と新しい手法の開発によって、より微細により質の高い情報が得られるようになってきた。特に、制限視野電子回折パターン、透過電子顕微鏡 (TEM)、高分解能透過電子顕微鏡 (HRTEM) および高角度円環状検出器暗視野走査型透過電子顕微鏡 (HAADF-STEM) 等を併用することによって、より信頼性の高い情報を得る事ができる。本小論では、最近進めてきた Mg-RE (RE: 希土類金属) 合金の研究結果を元にして、微細析出物の組織および結晶構造の解析において、種々の電子顕微鏡手法の併用の重要性を述べてみたい。

超軽量材料マグネシウム合金の開発において、希土類元素を含む析出硬化型合金は古くから注目を集め多くの研究が進められて来た。その詳細は「まてりあ」の小特集⁽¹⁾に纏められており、本研究はそれを基盤にして進めて来た。

Mg-RE 合金は高温で比較的広い固溶領域と低温での低い固溶限のために、高温から急冷して作られた過飽和固溶体を低温で時効すると溶質原子の富んだ析出物が形成され、硬化する。ほとんどの Mg-RE 合金において、時効初期で β'' 相 ($D0_{19}$ 型構造) が、ピーク時効近傍では β' 相 (base-centered orthorhombic (bco) 構造) が析出し、最終的に安定相が形成されると、電子回折パターンや TEM, HRTEM 観察から報

告されている。また、一部 Nd, Pr, Sm を含む合金系で β'' 相と共に GP-zone の存在も報告されているが、時効時間と共に、析出物は β'' 相 ($D0_{19}$ 型構造) \rightarrow β' 相 (bco 構造) \rightarrow 安定相へと変わること間違いのないものと信用されて来た。しかし、それらの報告を詳細に検討すると、以下に記した幾つかの疑問がわいてくる。

(1) 時効初期に現われる電子回折パターンの散漫散乱を微細な β'' 相 ($D0_{19}$ 型構造) の析出によるものと考えてよいのか? 図 1 (a) に見られるように、散漫散乱は $D0_{19}$ 構造の規則格子反射位置に現れているが、散漫散乱を微細な析出物によるものと簡単に結論付けることに疑問を感じる。

(2) 従来報告されている β' 相の $Mg_{15}RE$ 構造 (bco 構造)⁽²⁾ は正しいか? 電子回折パターンの消滅則を満足する構造は他にも考えられ、それを結論付ける証拠は報告されていない。

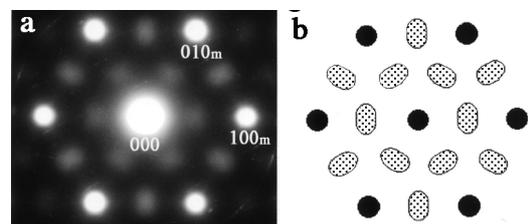


図 1 200 °C で 5 時間時効した Mg-5 at% Gd 合金の $[001]_m$ 入射で撮られた電子回折パターン (a) とその模式図 (b). Mg 六方晶構造で指数付けされている。

* 東北大学名誉教授

** 東北大学金属材料研究所; 文部科学省産学官研究員 (〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)

Microstructure and Crystal Structure Analysis of Precipitates in Mg-RE (RE: Rare-earth Metal) Alloys by Transmission Electron Microscopy; Kenji Hiraga^{***}, Masahiko Nishijima^{**} (*Emeritus Professor of Tohoku University, Sendai. **Institute for Materials Ressearch, Sendai)

Keywords: precipitate, microstructure, crystal structure, magnesium-rare-earth metal alloys, electron microscopy

2009年11月24日受理

(3) もし、 β' 相が $Mg_{15}RE$ 構造とすると、 $D0_{19}(Mg_3RE)$ 構造から β' 相 ($Mg_{15}RE$) 構造と、組成比の大きく異なる相の間の変態がおきているのか？

(4) GP-zone は存在するのか？ GP-zone と β'' 相や β' 相との関係は？

以上は従来の研究報告を詳細に調べるとだれでも感じる疑問であり、微細な整合析出物の研究に不向きな TEM や HRTEM 観察のみでは解けない課題と言ってもよい。これらの疑問が本研究を始める発端となったのであるが、我々の研究結果は、上記の疑問のほとんどが従来の解析の間違いによるものであることを示すこととなった。近年新しい手法として注目されている HAADF-STEM 法は、原子番号の 2 乗に比例したコントラストを作ることから、軽金属中の重原子を明るいコントラストとして写し出すことができる。例えば Al-Cu 系合金の GP-zone の Cu 原子層の直接観察に成功したように⁽³⁾、軽金属中の微細整合析出物の研究に有力な手段である。しかし、HAADF-STEM 法も欠点がある。本研究では、HAADF-STEM と HRTEM および電子回折実験を併用することによって、どちらか一方のみでは得られないような重要な情報が得られることを期待して研究を進めた。

Mg-RE 合金系は、高温の固溶限が 3~6 at% の比較的大きい系 (RE: Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) と 1 at% 以下の固溶域の小さい系 (RE: La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Yb) に大別される。固溶域の小さい系の一部に (Nd, Pr, Sm を含む合金系) に GP-zone の存在が報告されている。固溶域の大きな系の代表として Gd および Y を含む合金系と、固溶域の小さな系の中でも比較的広い固溶域 (0.99 at%) をとる Mg-Sm 合金の析出物を調べてきた。本小論は、Mg-Gd⁽⁴⁾⁽⁵⁾、Mg-Y⁽⁶⁾、Mg-Sm⁽⁷⁾、Mg-Gd-Zn⁽⁸⁾ 系合金で行われた最近の研究結果を纏めたもので、詳細は原著論文を参照してもらいたい。

なお、本小論中の TEM、HRTEM 像は 0.17 nm の分解能を有する 400 kV 電子顕微鏡 (JEM-4000EX)、HAADF-STEM 像は 300 kV 電界放射型電子顕微鏡 (JEM-3000F) を用いて撮られたものである。HAADF-STEM 像に関しては、最近の高性能の電子顕微鏡を用いれば、より高分解能の像が観察されるはずである。

2. Mg-Gd 合金の時効初期(従来の β'' 相)の構造⁽⁵⁾

図 1(a) に時効初期 (200°C, 5 時間) の Mg-5 at% Gd 合金の電子回折パターンを示した。Mg マトリックスの $[001]_m$ (今後 “m” はマトリックスを意味する) 入射で撮られた回折パターンには、 $1/200$ タイプの位置に散漫散乱が観察されている。指数をつけた強い基本格子反射との比較ではわからないが、図 7(a) の電子回折パターンの規則格子反射 (弱いスポット) と比較すると、 $1/200$ タイプの反射がブロードな散漫散乱であるのがわかると思う。この散漫散乱の位置が $D0_{19}$ 型構造の規則格子反射位置に対応することから、 $D0_{19}$ 構造の微細な析出物によるものと考えられて来た。しかし、

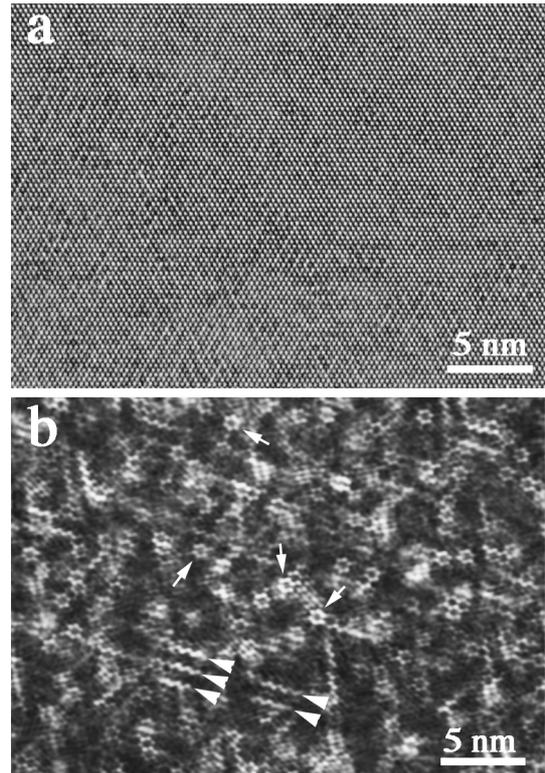


図 2 200°C で 5 時間時効した Mg-5 at% Gd 合金の $[001]_m$ 入射で撮られた HRTEM 像 (a) と HAADF-STEM 像 (b)。矢印と矢頭は、それぞれ輝点の 6 角形配列とジグザグ配列を示す。

図 1(a) の散漫散乱を詳細に調べると、図 1(b) に模式的に示したように、特異な形状と方向性が見取れる。このような特異な形状は微細な析出物の形状効果では理解できない。

図 2 は図 1(a) の電子回折パターンに対応する HRTEM 像 (a) と HAADF-STEM 像 (b) である。(a) では、Mg マトリックスの格子縞の中のわずかなコントラストの変化として散漫散乱に起因する構造変調が認められる。しかし、このような HRTEM 像から、 $D0_{19}$ 型析出物の存在やどのような構造変調が起きているかを知ることは不可能である。一方、HAADF-STEM 像のコントラストは原子番号の 2 乗に比例することから、(b) の像の輝点は入射方向に投影された Gd 原子に対応したものとと言える。輝点のコントラストは入射方向に平行な原子カラムに存在する Gd 原子の割合によって異なっている。この HAADF-STEM 像からは、長範囲の周期配列は存在せず、短範囲規則構造をとっていることがわかる。すなわち、散漫散乱は微細な析出物によるものでなく、Mg 格子点を置換した Gd 原子が短範囲規則配列をとっていることに起因するものと結論付けられる。

3. Mg-Gd 合金の β' 析出相の結晶構造⁽⁴⁾

ここで、ピーク時効近傍で析出する β' 相の結晶構造を議論したい。図 3(a) に 200°C で 10 時間時効した Mg-5 at% Gd 合金の電子回折パターンを示した。回折パターンはマトリック

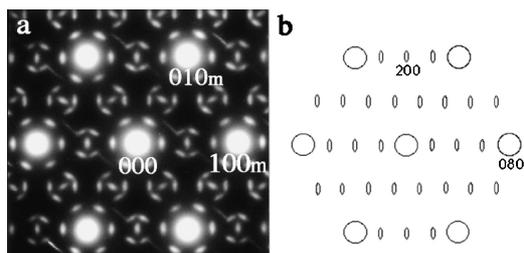


図3 200°Cで10時間時効した Mg-5 at% Gd 合金の $[001]_m$ 入射で撮られた回折パターン(a)と、1方向の析出物のみを含む時の回折パターンの模式図(b). (b)の指数は β' 相の斜方晶構造で付けてある.

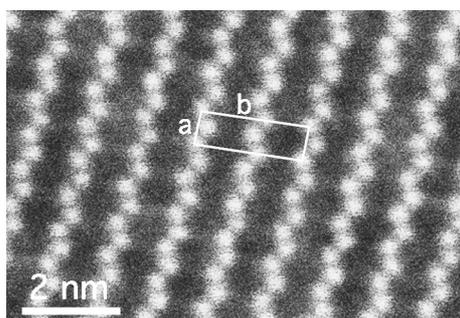


図4 斜方晶 β' 相の $[001]$ 入射の HAADF-STEM 像. 斜方晶構造の単位胞(白線で示した)の長方形からの歪みは HAADF-STEM 像観察時の試料ドリフトによる.

スの3つの等価な方位に析出した β' 相を含む領域からのもので、強い反射は Mg マトリックスの六方晶構造で指数付けされている。1方向の β' 析出物の回折パターンは、図3(b)に模式的に示したように、 $h+k=2n$ の反射が現れる消滅則を持っている。この消滅則から x, y, z と $x+1/2, y+1/2, z$ の等価位置をとる対称性が存在し、そのために、低面心斜方晶(bco)構造として図5(a)の構造モデルが提出されていた⁽²⁾。しかし、 $h+k=2n$ の消滅則をもつ構造は他にも考えられることから、この構造モデルに疑問をもった。

図4は β' 相の斜方晶構造の c 軸入射で撮られた β' 析出物の HAADF-STEM 像である。a 軸に沿って輝点のジグザグ配列が見られるが、この輝点は c 軸に投影された Gd 原子に対応する。図5(a)の従来報告された構造モデルでは a 軸に平行に Gd 原子が一行に並んでおり、HAADF-STEM 像の輝点のジグザグ配列を説明できない。HAADF-STEM 像から、直接的に、図5(b)の構造モデルが導かれる。ここでは、a 軸に沿って Gd 原子がジグザグに配列している。もちろん、a 軸入射の HAADF-STEM 像でも Gd 原子に対応する輝点のジグザグ配列が観察され、また EDX の組成分析でもこのモデルの Mg_7Gd 構造の組成が裏付けされている。ここで述べておかなければならないことは、図4からは Gd 原子の配列のみが得られ、図5(b)の構造は、Mg の六方晶構造の Mg 原子位置を Gd 原子が配列しているとの仮定の下で導かれている。もちろん、現在の高性能の電子顕微鏡では、マトリッ

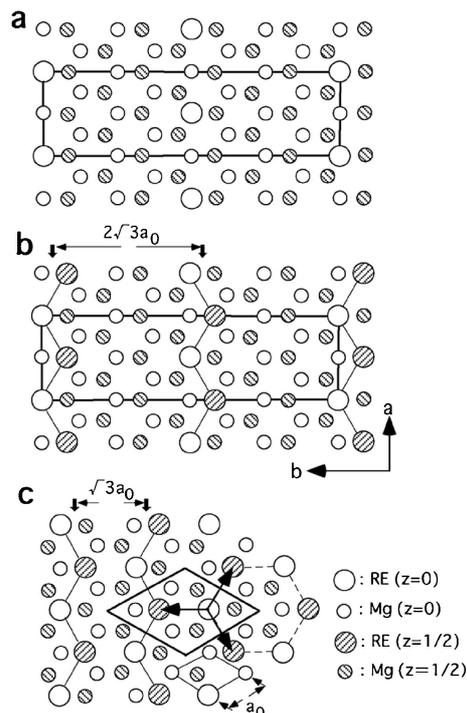


図5 従来の β' 相の bco 構造モデル(a)、我々の研究で決めた新しい構造モデル(b)と $D0_{19}$ 構造(c)の投影原子配列.

クスの Mg 原子の配列も写し出すことができ、直接的に構造が導かれるはずである。HAADF-STEM 像に比べて HRTEM 像の分解能は高いが、特別な観察⁽⁹⁾を除いては、このような規則構造の直接的な決定は難しい。例えば、図9から構造の決定は不可能である。

Mg-Y 合金の β' 析出物も同じ Mg_7Gd 型規則構造をとっていることが明らかになっており、固溶領域の広い Mg-RE 系合金の β' 析出物の多くに当てはまる構造と考えている。

4. Mg-Gd 合金の β'' 相から β' 相への構造変化⁽⁴⁾

もう一度、図2(b)を見てみよう。そこに見られる輝点の配列に、矢印で示したような六角形配列、矢頭で示したジグザグ配列が見られる。輝点の六角形配列は図5(c)に示したように $D0_{19}$ 型構造の配列であり、ジグザグ配列は図5(b)の構造に見られ、その間隔は $2\sqrt{3}a_0$ である。図2(b)の矢頭で示した輝点のジグザグ配列は $2\sqrt{3}a_0$ 間隔で並んでいるため、部分的に Mg_7Gd 型規則構造(図5(b))の配列の存在を示している。図5(b)と(c)の構造の Gd 原子は、(c)に矢印で示した最密六方晶構造の第2隣接位置を占めており、Gd 原子の周りの3つの第2隣接位置を Gd が占めた構造が(c)で、3つの内の2つを Gd が占めた配列が(b)である。その結果として、(b)と(c)はそれぞれ Mg_7Gd と Mg_3Gd 組成となる。

図2(b)の輝点の配列から、最密六方晶構造の格子点を占めた Gd 原子が、第2隣接位置を占めるとの規則を持ちながら配列した短範囲規則構造と言える。そして、その短範囲規

則構造の中には、すでに Mg_7Gd 型構造の核が形成されている。

図1(a)と図3(a)の電子回折パターンを詳細に調べてみると、図1(b)に示した特徴ある散漫散乱の形状と方向性は、図3(a)の $1/200$ タイプの位置の周辺に存在する5つの β' 相の規則格子反射(長方形の角と中心にある)の分布の形状に似ていることがわかる。すなわち、短範囲規則構造とその中に局所的に存在する Mg_7Gd 型構造が、図1の散漫散乱の特異な形状と方向性の原因と言える。この Mg_7Gd 構造の核が規則化と共に成長し、長周期の規則構造である Mg_7Gd 構造へと変わる連続的な変化が起きていると考えられる。

5. Mg-Gd と Mg-Y 合金の β' 析出物の形態⁽²⁾⁽⁶⁾

200°Cで10時間時効した Mg-5 at%Gd 合金の電子回折パターン(図3(a))の規則格子反射は、図3(b)に模式的に示したように、 β' 斜方晶構造の a^* 方向に伸びている。この伸びは、 β' 析出物の形状に起因する。図6には、200°Cで10時間(a)と100時間(b)時効した合金の HAADF-STEM 像を示した。図6(a)の析出物の明るい縞は、図4の輝点のシグザグ配列に対応し、Gd 原子列を示している。 β' 斜方晶構造の a 軸、 b 軸が示してあるが、Mg 六方晶マトリックスの3つの等価な方向に3方位の析出物が現れているのがわかる。 β' 析出物は、 a 軸方向に短径で b 軸方向に長径の楕円形が、 b 軸方向につながり長く伸びている。連結部は凹みや暗い縞(繋

がる2つの β' 結晶の位相の違いで生じた)などで知ることができる。 β' 析出物は、平均的に見ると、 a 軸方向に約 10 nm、 b 軸方向に 50-100 nm、 c 軸方向に約 40 nm の板状の形態をとっている。 a 軸方向に薄い板状であることや結合部で極端に薄くなっていることが、図3(b)に示したように規則格子反射の a^* 方向の伸びの原因である。200°Cで100時間の時効によって、図6(b)に明るいコントラストに見られるように、3方位の β' 相の板状析出物が連結した複雑な形態を作っている。また、板状の表面には連結の時に生じた凹みが残っている。

図7に200°Cで時効した Mg-5 at%Gd (a) と Mg-2 at%Y 合金 (b) の電子回折パターンを示した。200°Cで10時間時効した Mg-5 at%Gd で見られた規則格子反射の伸び(図3)は、図7(a)に見られるように、200°Cで100時間の時効によって消えてシャープなスポットになっている。一方、200°Cで366時間時効した Mg-2 at%Y 合金の電子回折パターン(図7(b))では、わずかであるが、 b^* 方向に伸びている。この特徴は、Mg-2 at%Y 合金の β' 析出物の形態から理解出来る。

図8の HAADF-STEM 像が示しているように、Mg-Y 合金の β' 析出物の形態は、Mg-Gd のそれ(図6(a))とはまったく異なっている。Mg-Y 合金の β' 析出物は、 a 軸方向に比べて b 軸方向に短く、時には数枚の Y 原子面しかないもの観察されている。この形状が、 b^* 方向に伸びた規則格子反

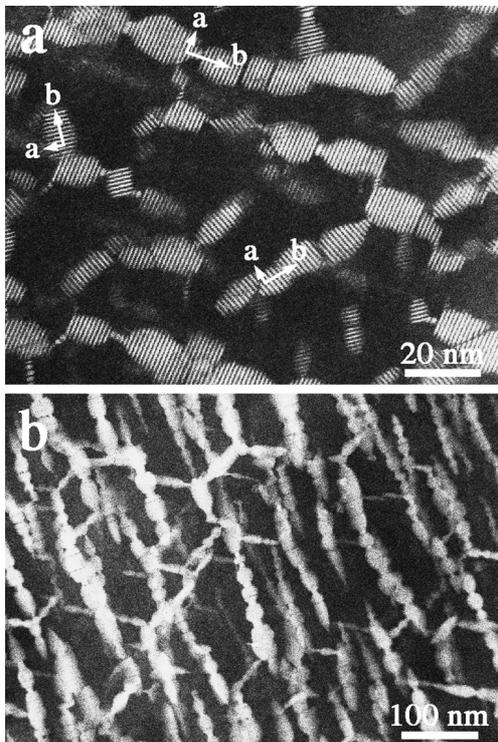


図6 200°Cで10時間(a)および100時間時効(b)した Mg-5 at%Gd 合金の $[001]_m$ 入射で撮られた HAADF-STEM 像。

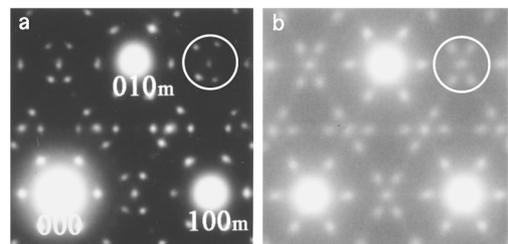


図7 200°Cで100時間時効した Mg-5 at%Gd 合金(a) と 200°Cで366時間時効した Mg-2 at%Y 合金 (b) の $[001]_m$ 入射で撮られた電子回折パターン。

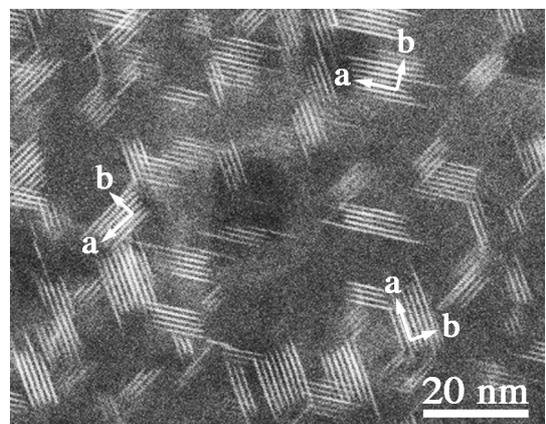


図8 200°Cで366時間時効した Mg-2 at%Y 合金の $[001]_m$ 入射で撮られた HAADF-STEM 像。

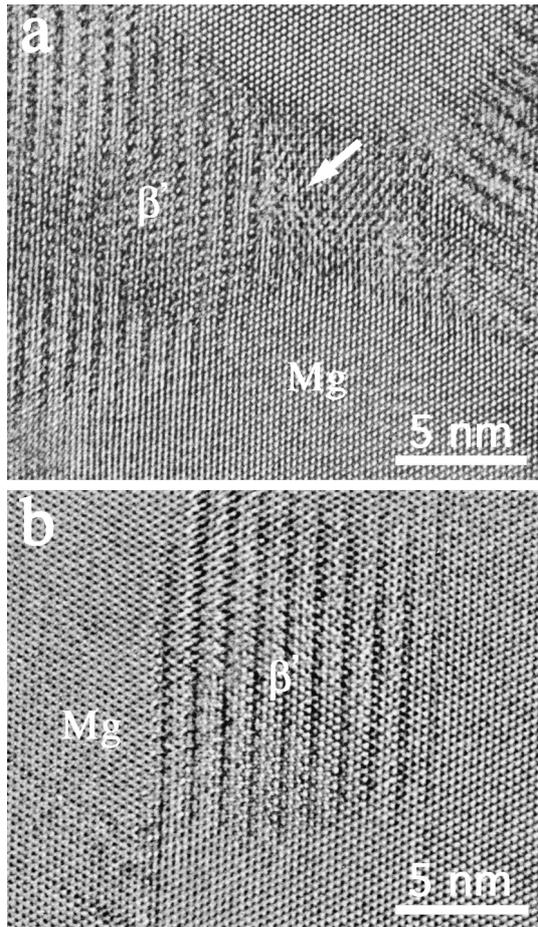


図9 200°Cで100時間時効した Mg-5 at%Gd 合金 (a) と200°Cで366時間時効した Mg-2 at%Y 合金 (b) の $[001]_m$ 入射で撮られた HRTEM 像. (a)の矢印のところに転位が観察されている.

射(図7(b))の原因である. また, b軸に垂直な界面は, β' 斜方晶構造の(010)面に平行であるが, a軸に垂直な界面では, Y原子面の無秩序な成長により, きちんとした界面を作っていない. この Mg-Gd と Mg-Y 合金の β' 析出物の形態の違いは, Mg_7Gd と Mg_7Y 構造の格子定数の違いに起因している.

図7(b)において, 3方位の β' 析出物の規則格子反射は周囲の4つの点を結んだ長方形とその面心に位置している反射による面心長方形を作っている. この面心長方形の配列が, 高角度反射において顕著になるのであるが, 白丸で示したように, 図7(a)では大きく歪んでいるのがわかる. この歪みは, マトリックスとの格子の整合性が壊れたことによるものである. すなわち, Mg_7RE 斜方晶構造の単位胞が $a=2a_0$, $b=4a_0\sqrt{3}$ (a_0, c_0 は六方晶 Mg 結晶の格子定数)であれば Mg マトリックスと整合し, 図7(b)に見られるように, 高角度の規則格子反射まで面心長方形の配列に歪みが起きない. 一方, Mg_7Gd 斜方晶の格子定数は, HRTEM 観察から $a=0.650$ nm, $b=2.272$ nm, $c=0.521$ nm と見積もられ, $a=2a_0=0.6418$ nm, $b=4a_0\sqrt{3}=2.2232$ nm, $c=c_0=0.5210$ nm

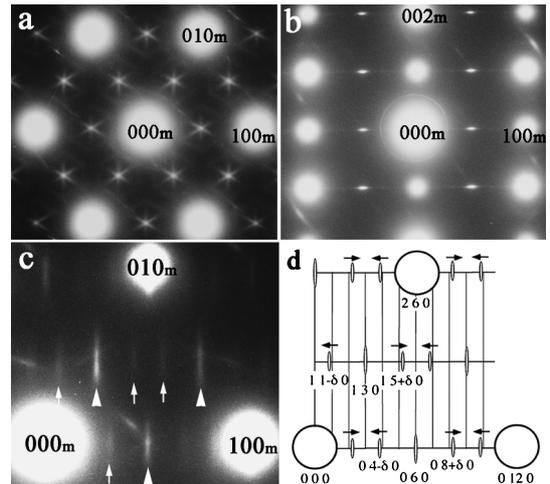


図10 200°Cで10時間時効した Mg-0.99 at%Sm 合金の $[001]_m$ 入射(a, c)および $[010]_m$ 入射(b)で撮られた電子回折パターンと(c)の模式図(d). (d)の指数は図13の長方形で示した単位胞で付けられている.

(図5(b))とは異なっており, そのため, 図7(a)の白丸で示した規則格子反射の面心長方形の配列に歪みが生じてくる. この格子ミスフィットのため, ピーク時効近傍の β' 析出物は Mg マトリックスと半整合界面を作っているとされてきた⁽¹⁾.

図9に, $[001]_m$ 入射で撮られた Mg-5 at%Gd(a)と Mg-2 at%Y(b)合金の HRTEM 像を示した. 両方とも, Mg マトリックスと β' 析出物の格子縞は連続的に繋がり整合界面を作っているのがわかる. 写真の垂直方向の格子縞に沿って斜にして眺めるとわかるのであるが, 格子ミスフィットが大きな Mg-Gd 合金(図9(a))では Mg マトリックスと β' 析出物の格子が大きく歪んでいるのがわかる. そして最終的に格子の歪みを緩和するために転位(矢印で示した)の出現が見られる. しかし, 図9(a)には界面転位は見られず, 従来報告されている半整合界面⁽¹⁾ではなく, 整合界面が保たれている. 一方, 格子ミスフィットが小さい Mg-Y(b)合金では, ほとんど格子の歪みが見られない. この小さな格子ミスフィットが, Y原子面の自由な成長(図8)をもたらしている. Mg-Gd と Mg-Y 合金の β' 析出物の形態の違いは, マトリックスと β' 析出物の格子ミスフィットの大小によるものと結論付けられる.

6. Mg-Sm 合金の析出物の構造⁽⁷⁾

1節で述べた固溶限の小さい Mg-RE 合金は, 固溶限の大きな Mg-RE 合金系に比べて, ピーク硬度を示す時効時間は短く, Mg-Sm 合金では200°C, 5時間ほどでピーク硬度を示すと報告されている⁽¹⁰⁾. 図10(a)に, 200°C, 10時間の時効した Mg-0.99 at%Sm 合金の $[001]_m$ 入射の電子回折パターンを示した. $1/200$ 位置に見られる星形のストリークは3方位の析出物によるもので, できるだけ1方位の析出物が

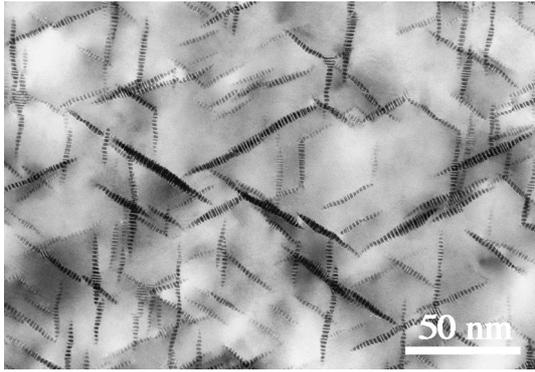


図11 200°Cで10時間時効したMg-0.99 at%Sm 合金の $[001]_m$ 入射で撮られた HRTEM 像.

多いところから撮られた図10(c)では1方向に伸びたストリーク反射の特徴を見る事ができる. 図10(d)に模式的に示したように, $1/200$ タイプの位置から線状に伸びた散漫散乱に加えて, 弱い散漫散乱が $1/61/20$, $2/61/20$ タイプの位置の近傍に現れている. この弱い散漫散乱は, 詳細に調べると, $1/61/20$, $2/61/20$ から $1/6+\delta1/20$, $2/6-\delta1/20$ と矢印の方向にわずかにずれており, 非整合構造 (incommensurate structure) をとっているのがわかる.

図11に $[001]_m$ 入射で撮られた HRTEM 像を示した. マトリックスの等価な $[1/210]_m$ タイプの3方向に伸びた析出物が観測されている. この析出物の基本の構造は斜方晶で, a 軸方向に約 3 nm, b 軸方向に 50 nm, c 軸方向に 10 nm の長さをもつ板状形状をとっている. しかし, 詳細に調べると, 端では薄くなり, レンズ形状となっている. この析出物の HRTEM 像(図12(a))には, リング(正確には六角形)状コントラストの並び(矢印で示した)の中にジグザグ配列(矢頭で示した)が不規則に混在しているのが観察されている. 同じ方位から撮られた HAADF-STEM 像(図12(b))では, リング配列やジグザグ配列が明るいコントラストとして観察されており, これらの配列は Sm 原子の配列を示すものと結論される. その結果, Mg-Sm 合金の析出物の構造は, 図13に示したように, 最密六方晶構造の第2隣接位置を規則的に占めた Sm 原子の六角形配列 ($D0_{19}$ 構造(図5(c))に見られる)でできた斜方晶を基本構造として, ところどころにジグザグ配列 (Mg_7RE 構造(図5(b))に見られる)が混在した非整合構造である. 六角形配列のみでできた基本構造では, 規則格子反射は $1/61/20$, $2/61/20$ に現れるが, ジグザグ配列の混在による非整合構造のため $1/6+\delta1/20$, $2/6-\delta1/20$ へのずれ(図10(d)の矢印で示した)を起こしている. 六角形配列のみでできた基本構造の組成は Mg_5RE であるが, ジグザグ配列の混在によって $Mg_{5+x}RE$ となっている. Mg-Sm 合金の析出物の構造は, Mg-Gd, Mg-Y 合金の β' 相の Mg_7RE 構造(ジグザグ配列のみでできている)とは正確には異なるが, Mg の六方晶格子の第2隣接位置を希土類金属が規則的に配列していることから, β' 相析出物の分類に入れるべきものであろう.

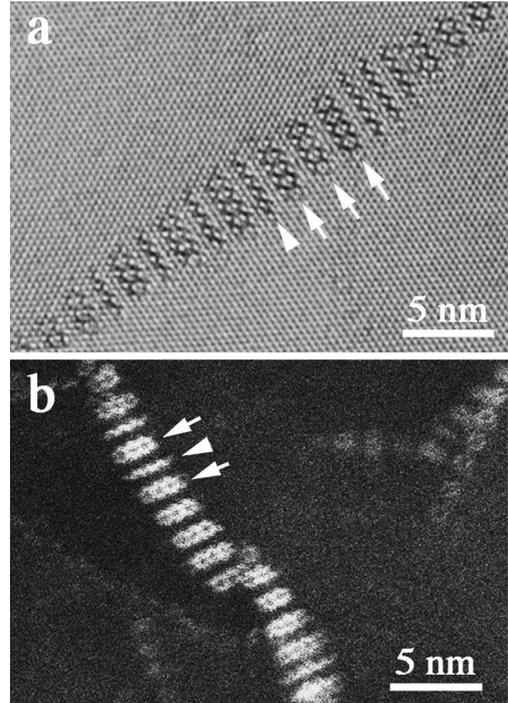


図12 200°Cで10時間時効した Mg-0.99 at% Sm 合金の $[001]_m$ 入射で撮られた HRTEM 像 (a) と HAADF-STEM 像 (b). 矢印と矢頭はそれぞれ六角形配列とジグザグ配列を示す.

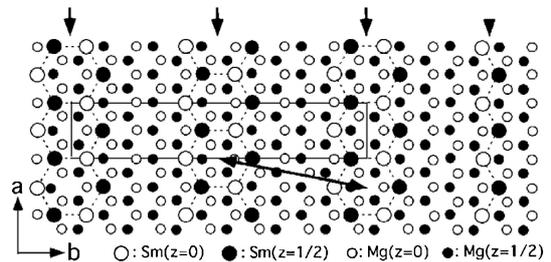


図13 Mg-Sm 合金の β' 析出物の構造モデル. 長方形は, Sm 原子の六角形配列のみでできた基本構造の単位胞.

Mg-Sm 合金の析出物は非常に薄い板状形状のために, 電子回折パターンに線状の散漫散乱を生じ, そのため GP-zone として間違えて報告されて来た. しかし, 原子の周期配列 (非整合のために正確には周期配列ではないが) をとる結晶相であり, GP-zone とは区別されるものである.

図14には, Mg-0.99 at% Sm 合金の時効初期の析出物の HRTEM 像を示した. 0.5時間時効の像(図14(a))には, 矢印で示したように, 孤立した六角形配列が多数観察されている. 六角形のコントラストとして観察されていることは, 電子線の入射方向に, Sm 原子の六角形配列がある程度続いた六角形カラム構造を作っていることを示している. 1時間時効した Mg-0.99 at% Sm 合金の像(図14(b))には, 矢印で示したように, 一定間隔で直線的に並んだ六角形配列が現れている. この六角形配列の間隔は, 図13に示した両端に矢頭をもつ矢印の間隔に対応している. すなわち, Mg-Sm

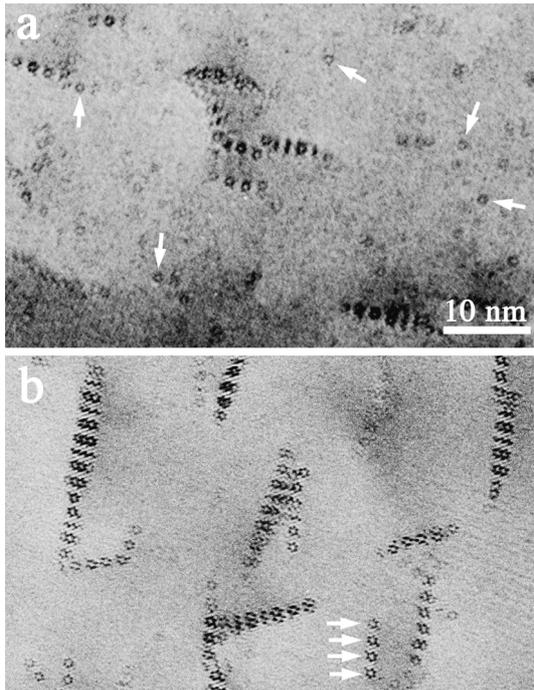


図14 200°Cで0.5時間(a)および1時間(b)時効した Mg-0.99 at%Sm 合金の $[001]_m$ 入射で撮られた HRTEM 像. (a)には、矢印で示したように、孤立した6角形配列が多数観察されている. (b)では、矢印で示したように、6角形配列の1次元的な並びが見られる.

合金の析出物の形成過程は、最初 Sm 原子の6角形配列のカラム状構造が形成され、それらが一定間隔で一列に並び、それらを核として3次元的成長をもたらしていると結論付けられる.

7. 過時効時の安定相析出物⁽⁷⁾⁽⁸⁾

今まで述べて来た析出物は、ピーク時効近傍で形成される準安定相であり、過時効では平衡状態で安定な相(Mg₃RE など)に置き換わって行く. 図15には、Mg-1 at%Zn-2 at%Gd 合金の過時効初期に現れた安定相(β_1 相と呼ばれている)が見られる. (a)の低倍の像では、 β_1 相は暗いコントラストとして、 β' 相析出物の結合部に現れている. 図15(b)の HRTEM 像からわかるように、 β_1 相は Mg₃RE 立方構造($a = 0.72$ nm)で、Mg マトリックスと $[001]_m // [110]_p$ と $[110]_m // [111]_p$ (p は析出物を意味する)の方位関係をもって現れている. このような微細な安定相の形成は機械的性質の低下の原因にはならないと思われるが、図16(a)に示したように、多くの Mg-RE 合金において過時効初期の段階から粒界に沿って大きく成長した安定相(この相の構造ははっきり決められていない)が形成される. その粒界に沿った安定相の出現によって、その周辺の β' 相析出物(微細なコントラストとして写っている)の消滅が見られ、この粒界に沿ったミクロンサイズの β' 相消滅帯の出現が顕著な機械的性質の低

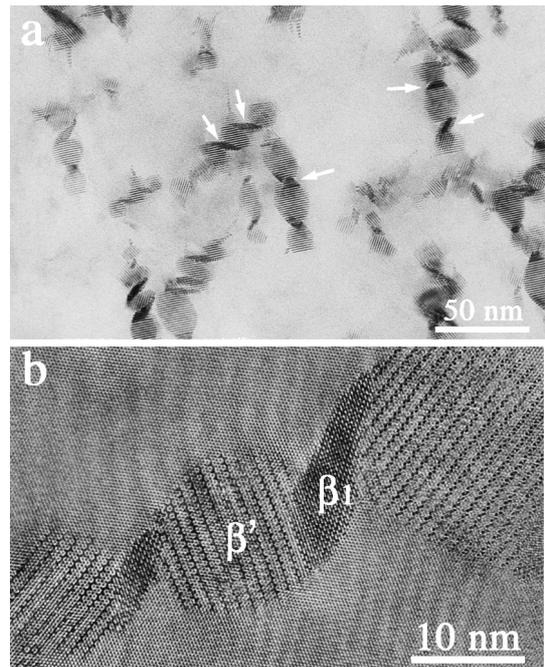


図15 200°Cで150時間時効した Mg-1 at%Zn-2 at%Gd 合金の $[001]_m$ 入射で撮られた HRTEM 像. (a)では、矢印で示したように、 β_1 相が暗いコントラストとして写っている. (b)では、 β' 析出物の間に β_1 相が現れているのが見られる.

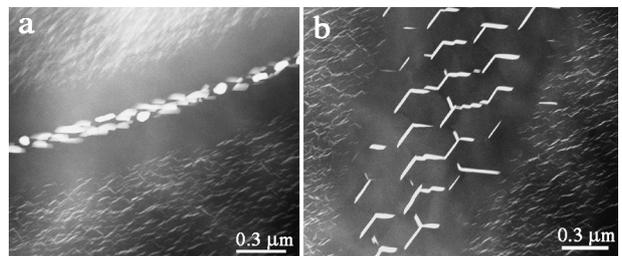


図16 200°Cで100時間時効した Mg-0.99 at%Sm 合金の HAADF-STEM 像. (a)では粒界に沿って、(b)では粒内に、安定相析出物が現れている. 安定相析出物の周辺に β' 相析出物(微細なコントラストとして写っている)の消滅した領域が見られる.

下をもたらしていると考えられる.

図16(b)には、粒内に形成された大きな β_1 相析出物(明るいコントラストとして写っている)と、その周辺の β' 相析出物の消滅の様子をみる事ができる. 3方向の β_1 相析出物は、 $[001]_m // [110]_p$ と $[110]_m // [111]_p$ の方位関係をもって、マトリックスの等価な3方向に現れている. この β_1 相析出物の周辺の β' 相析出物消滅領域の出現は、大きな機械的性質の低下をもたらすと考えられる.

8. Mg-Zn-Gd 合金の GP-zone の構造⁽⁸⁾

GP-zone は「過飽和固溶体の低温時効で析出した、元の結晶のままで溶質原子が高濃度に集合した領域」と定義され

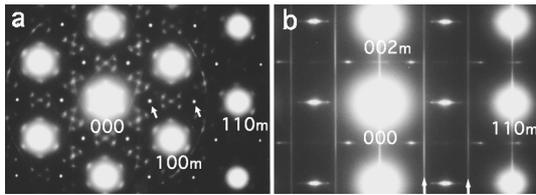


図17 200°Cで150時間時効した Mg-1 at%Zn-2 at%Gd 合金の $[001]_m$ (a)および $[1\bar{1}0]_m$ 入射 (b)で撮られた電子回折パターン。

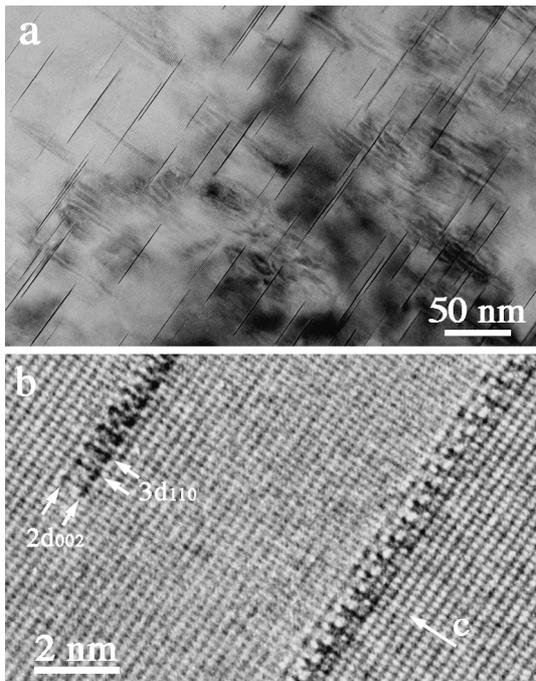


図18 200°Cで150時間時効した Mg-1 at%Zn-2 at%Gd 合金の $[1\bar{1}0]_m$ 入射で撮られた TEM 像 (a) と HRTEM 像 (b)。

ているが、整合析出相との区別ははっきりしない。しばしば、電子回折パターンにストリーク状の散漫散乱があると GP-zone とする間違いを生じてしまうが、一般の析出物でも薄い板状の析出物の形状効果によって、また面の積み重なるの不整(積層欠陥など)でもストリーク状の散漫散乱を生じる。今まで述べて来た、Mg と同じ最密六方晶構造の格子点を Mg と RE 原子が規則的に配列した構造の β' 相析出物は、きちんとマトリックスと整合関係にあっても、もとの Mg 結晶とは異なる結晶格子をとり、元の結晶のままで溶質原子が高濃度に集合した領域とは言えない。ここで述べる GP-zone は、最密六方晶構造の格子点を溶質原子が2次元的には規則的に配列しているが、それに垂直な方向には周期配列をもたないことから整合析出相から区別される。

図17に、200°Cで150時間時効した Mg-1 at%Zn-2 at%Gd 合金の、 $[001]_m$ 入射 (a) と $[1\bar{1}0]_m$ 方向 (b) から撮った電子回折パターンを示した。強いマトリックスからの反射の間にある β' 析出相の規則格子反射に加えて、矢印で示した 1/3 1/3 0 タイプの反射位置に回折点 (a の矢印) やストリーク状

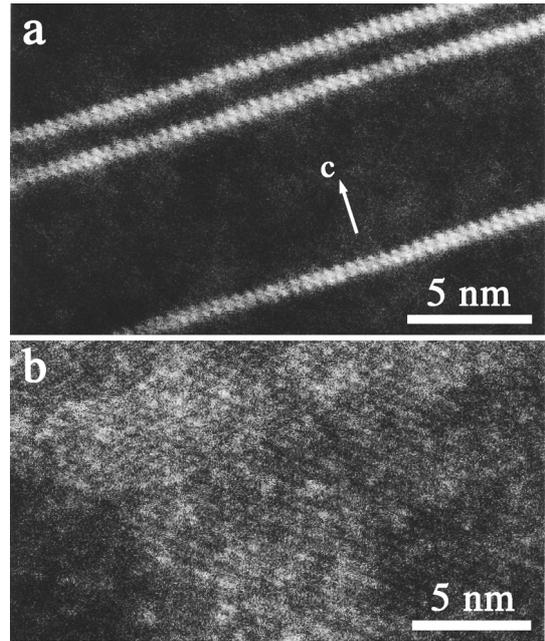


図19 200°Cで150時間時効した Mg-1 at%Zn-2 at%Gd 合金の $[1\bar{1}0]_m$ 入射 (a) および $[001]_m$ 入射 (b) で撮られた HAADF-STEM 像。

の散漫散乱 (b の矢印) が観察されている。図17 (a) の回折点はストリーク状の散漫散乱と回折面の交点によるものであり、点となっていることから図17 (b) の散漫散乱は棒状に伸びたものであることがわかる。この散漫散乱はマトリックスの c 面に平行に現れた面状 GP-zone によるものである。

図18に、 $[1\bar{1}0]_m$ 入射の TEM 像 (a) と HRTEM 像 (b) を示した。(a) の TEM 像には GP-zone が長さ 100 nm ほどの線状のコントラストとして観察されている。その GP-zone の HRTEM 像 (b) には、Mg 格子の $2d_{002}$ および $3d_{110}$ 面間隔で白あるいは黒い点が規則的に並んでいるのが見られる。 $[1\bar{1}0]_m$ 入射では線状に見られる GP-zone も、GP-zone の面に垂直な方位、すなわち $[001]_m$ 入射では、観察面に平行に存在する多数の GP-zone によって 1/3 1/3 0 タイプの回折点 (図17 (a)) を生じるが、HRTEM 像では数十 nm の厚さの Mg 結晶内に存在する薄い面状 GP-zone の像を写し出す事は不可能である。

図19に、 $[1\bar{1}0]_m$ 入射 (a) と $[001]_m$ 入射 (b) の HAADF-STEM 像を示した。(a) にはダンベル状の2つの輝点が GP-zone の面に沿って周期的に並んでいるのがわかる。図18 (b) との比較から、ダンベル状の明るい点の間隔は $2d_{002} = c_0 = 0.52 \text{ nm}$ で、ダンベルの周期配列の間隔は $3d_{110} = 3a_0/2 = 0.48 \text{ nm}$ に対応すると言える。図19 (b) には、弱い輝点が約 0.6 nm 間隔の六方晶配列をしている。この弱い輝点は、100 枚ほどの Mg 最密原子面 (厚さ約 25 nm) の中に存在する2枚の最密原子面に規則配列した Gd/Zn 原子 (Gd と Zn の区別はできない) を写し出したもので、HAADF-STEM 法の威力を示すものである。

図19の HAADF-STEM 像や図18 (b) の HRTEM 像から、

