## ミニ

### 「シンクロ型 LPSO 構造の材料科学」

# シンクロ型 LPSO-Mg 合金の 原子構造と結晶学

阿 部 英 司\*

#### 1. はじめに─濃度変調と変位変調─

物質中で原子が整然と配列する様が検証されたのは比較的最近の出来事であり、およそ100年前のラウエ、ブラッグ父子による X線回折法の確立による。昨2014年はこれら先達の業績を記念し、国際連合が定める世界結晶年であった $^{(1)}$ . 結晶固体に X線を照射すると回折パターンが得られ、単位胞内の原子配列に関する情報は次式の構造因子  $F(\mathbf{K})$  (Structure Factor)に反映される.

$$F(\mathbf{K}) = \sum_{i} f_{i}(\mathbf{K}) \exp \left[2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_{i}\right]$$
 (1)

ここで $\mathbf{K}$ は散乱ベクトルである。構造を決定するということは,原子の「位置」と「種類」を特定することに他ならない。式(1)より,単位胞内のj番目の原子位置とその種類に関する情報は,それぞれ波の位相 $(\mathbf{r}_j)$ および振幅 $(f_j(\mathbf{K}): 原子形状因子)$ として与えられる。結晶構造は,低角~高角までの広い散乱域にわたる多数の反射強度 $|F(\mathbf{K})|^2$ を最も満足する $[f_j(\mathbf{K}), \mathbf{r}_j]$ の組み合わせを見いだすことで決定される。

結晶固体においては、元となる結晶構造(基本構造)に新たな問期(もしくは非問期)の変調が付加された、いわゆる変調構造 (modulated structure)がしばしば出現する。基本構造である $[f_j(\mathbf{K}),\mathbf{r}_j]$ の組み合わせに対し、付加される変調の起源が濃度による場合は、 $f_j(\mathbf{K})$ の変調(振幅変調)によって余反射が生成する濃度型変調となる。一方、原子位置の変位に起因する変調は、 $\mathbf{r}_j$ の変調(位相変調)として余反射を生ずる変位型変調となる $(\mathbf{k}_j)$ 0。金属・合金系結晶で例えると、body-centered cubic (bcc)構造が不規則-規則変態により CsCl型(B2型)構造へと変化する際は濃度変調型であり、bcc構造がマルテンサイト変態により 9R型長周期構造 $(\mathbf{k}_j)$ 0、となる際は位相変調型である。いずれにおいても、それぞれ構造変化に伴い新しい反射(超格子反射)が観察されることになる。

近年,高強度 Mg 合金において見いだされた新たな長周

期構造は、積層秩序と濃度変調がユニークに同期した構造をとり、シンクロ型 LPSO(Long-Period Stacking/Order)構造と名付けられ、現在精力的に研究が進められている。本稿では、最先端走査透過型電子顕微鏡法(STEM)による解析に基づいて、LPSO 構造の特徴を述べる。

#### 2. STEM による LPSO 構造の解明

#### (1) Mg 合金における新たな長周期構造

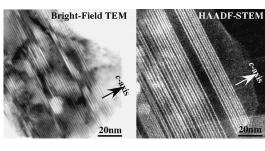
Mg は,原子最密面が 2 層周期 (AB…)で積層した六方最密充填構造 (hcp)構造をとる.最密面が 3 層周期 (ABC…)で積層した面心立方構造 (fcc)では,(111)最密面が 4 つのバリアントを持つのに対し,hcp 構造の(0001)最密面は単一バリアントとなる.それゆえ,hcp-Mg 合金では転位同士の交切による加工硬化や,析出相分散による転位ピンニング等の強化機構が fcc 系合金ほど顕著に発現しにくい.LPSO 型 Mg合金では,結晶構造を本質的に変えてしまうことで,新たな視点 (e.g.,キンク変形の利用 (fot) から高強度軽量合金の設計を図る機会をもたらしている.

最初の LPSO 構造は、急冷処理を含む非平衡プロセスを 経て作製された高強度 Mg-1 at % Zn-2 at % Y 合金において 見いだされた(6). これ以前にも、遷移金属と希土類元素を複 合添加した Mg 合金の研究は多数なされており、おそらく いずれかの合金系においてすでに LPSO 相は形成されてい たであろう. しかし, 以下に示すように, 従来の透過電子顕 微鏡法(TEM)法では LPSO 相を同定することは極めて困難 であり、原子種識別に優れた高角散乱暗視野(HAADF)-STEM 法をもって初めてその素性が明らかとなったのであ る<sup>(7)</sup>(図1). 急冷プロセス Mg 合金での高強度化が報告され た当初は、微量添加された Zn と Y が過飽和に強制固溶され たことで、Mg 母格子が大きく歪んだためであろう、との解 釈がなされていた. これに対して、図1上段の比較的低倍 の HAADF-STEM 観察から、微量添加された Zn と Y がラ ンダムな固溶状態ではなく、微細ラメラ状の秩序を有して分 布していることが一目瞭然で分かる<sup>(7)</sup>.この層状組織の基本

<sup>\*</sup> 東京大学准教授;大学院工学研究科マテリアル工学専攻(〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)

Structural Characteristics and Crystallography of the Synchronized LPSO-Mg Alloys; Eiji Abe (Department of Materials Engineering, The University of Tokyo, Tokyo)

Keywords: *Mg alloys, crystal structure, complex order, structural modulations, electron microscopy* 2014年11月20日受理[doi:10.2320/materia.54.50]



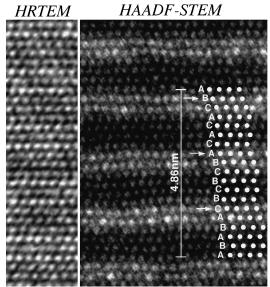


図 1 高強度 Mg-1 at % Zn-2 at % Y 合金中に形成された長周期構造の HAADF-STEM 像 <sup>(7)</sup>. 特徴的な層状の添加重元素分布が明瞭に見て取れる.

構造が、hcp-Mgの最密原子面 6 層ごとに積層欠陥が導入された長周期積層秩序  $(18R \, \mathbb{Z}^{(8)(9)})$ であることは通常の高分解能  $TEM \, (HRTEM)$  観察から導き出せる。しかし、HAADF 観察を用いることにより初めて、積層欠陥とその隣の 2 原子層において、微量添加元素が顕著に濃化しており、積層秩序だけでなく、添加元素分布も規則化した興味深い長周期構造となっていることが判明したのである。

#### (2) シンクロ型 LPSO 構造

我々は現在までに、HAADF-STEM 観察により 4 種類の長周期構造多型を見いだし、これらを系統的に矛盾無く説明するモデル構造を提案している $^{(10)}$ (図 2). 一連の長周期構造は、比較的シンプルなルールに従って構築されていることが分かる。まず、もとの hcp 構造に周期的な積層欠陥が導入されることにより、10H, 18R, 14H, 24R の積層秩序が形成される(H は六方晶、R は斜方晶を表す). 各モデル構造中,原子層の右側に記したh, c は、対応する原子層が局所的にhcp型(ABAのように上下層が同一層)の環境か、fcc型(ABCのように上下層が異なる層)の環境にあるのかを示している。添加元素であるZnとYは、積層欠陥とその隣のC環境にあるZ原子層に位置する規則構造をとる。これは長周期の積層秩序と同期(synchronize)した化学的秩序(元素分

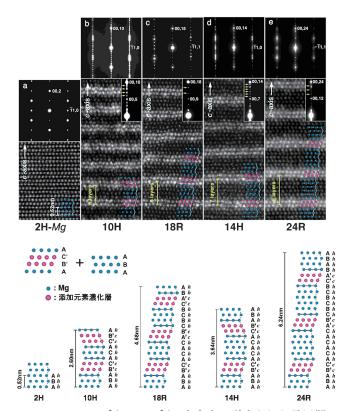


図2 Mg-1 at%Zn-2 at%Y 合金中に形成された長周期構造多形の HAADF-STEM 原子像(上段)と、それらの構造モデル(下段). 長周期の積層秩序(Stacking-order)と同期した化学的秩序(Chemical-order)を持ち、シンクロ型LPSO構造と名付けられた. 合金結晶では、添加元素が特定の原子位置を占める挙動(e.g., bcc から B2 への構造変化)を「規則化(Order)」と呼ぶ terminology に従っている.

布の規則化)を持つため、シンクロ型 LPSO (Long-Period Stacking/Order)構造と名付けられた。これら一連の LPSO 構造は、いずれも添加原子濃化層を含む AB'C'A 構造ユニット (図 2下段)と 2H-Mg ユニットの組み合わせより構築されており、AB'C'Aユニット間にいくつの 2H-Mg ユニットを挟むのか、により長周期構造の多様性を系統的に理解できる。HAADF-STEM 観察により、元素濃化層の組成はいずれのタイプの長周期構造でもほぼ一定の値をとることも判明した( $^{10}$ )。すなわち、単位胞あたりに含まれる 2H-Mg 層数が異なるため、長周期多形相の stoichiometry がわずかずつ ( $^{1}$ 1 at %程度)異なることを意味する。従って、厳密には同一組成相で定義される「構造多形」ではないが、広義には構造多形と呼んで差し支えない。最近では、Mg-Co-Y系で異なる積層多形シリーズの LPSO 構造が形成されることも確認されている( $^{11}$ 1( $^{12}$ )。

添加元素が局所的に濃化する様は、時効析出型 Al 合金における GP ゾーンや準安定微細析出相を想起させる。しかしながら、ここで述べている新規 Mg 長周期構造は明瞭な回折ピークを示す「秩序相」であり、添加元素のランダムなクラスタリングによる GP ゾーンと本質的に異なる点は、ぜひ

強調しておきたい.図2の回折パターンに示すように、積層秩序のみでは消滅する00,l系の反射が、 $f_j(\mathbf{K})$ の秩序化により出現する.

#### (3) STEM/第一原理計算による高規則度 LPSO 構造解析

Mg-Zn-Y 系で最初に見いだされた LPSO 相は、元素濃化 原子層にはたかだか 10 at%程度の Zn と Y しか含まれてお らず<sup>(7)(13)</sup>,「希薄な」LPSO 相となっていた. その後の形成 条件に関する研究の進行に伴い, LPSO 相が広い組成範囲で 形成されることが明らかとなってきた $^{(14)}$ (図3). その結 果, 高 Zn, Y 濃度の LPSO 相では規則度が最密原子面内に おいても発達し、対応する超格子反射が明瞭に観察されるよ うになることが判明した(14)(15). この高規則度 LPSO 相の主 要結晶軸に沿った STEM 直接観察により、LPSO 相の理想 構造モデルが構築された<sup>(14)</sup>(図4上段). その特徴として, Zn, Y 原子が(1) c 軸方向の 4 原子層にわたって存在すること,(2)最密面内において、6倍の超格子周期で規則配列している こと、が挙げられる. 興味深いのは、局所的な Zn/Y 配列が 積層構造中のちょうど fcc 積層ユニット(図2のAB'C'Aユ ニット)におさまる形で、 $L1_2$ 型の規則配列 $^{(14)(16)-(18)}(Zn_6Y_8)$ クラスター:図4下段)をとることである. 18R や 14H 等, 与えられた積層型に対する L12型クラスターの長距離規則 配列の特徴として, c面内(最密面内)では前述の6倍周期の 相関をとる傾向が比較的強いが、 c 軸方向(積み重なり方向) への長距離相関は乱れる傾向にある. 結晶方位に依存した異 なる秩序度(degree of order)の振る舞いは, Order-Disorder (OD)モデルを用いた包括的な記述が可能であり、乾、岸田 らによって詳細な解析がなされている(16)-(18).

STEM 観察により構築した LPSO 初期構造モデルをベースに、第一原理計算によりエネルギー的に最適化された LPSO 結晶の原子座標精密化を試みたところ、局所  $Zn_6Y_8$  クラスター構造に興味深い緩和挙動が見られることが明らか

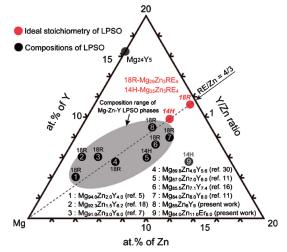


図3 Mg-Zn-Y系 LPSO 構造相の形成組成範囲(それ ぞれの組成に関する原論文等の詳細は文献(14) を参照). 構造モデルから導かれる理想組成を赤 で示した。

となった。図4下段に示すように、最適化された LPSO 構造中では Zn, Y がそれぞれ  $L1_2$  型構造の理想位置から大きく外れていくことが分かる。これら Zn/Y の大きな緩和変位とともに、Mg の微小な変位挙動も明らかとなり、STEM 観察と第一原理計算の組み合わせで精密化した LPSO 構造モデルが提案された(14).

LPSO 構造は積層多形や OD 多形が生成し易く,単相試料の作成,および双晶やバリアントドメインを含まない高品質の単結晶育成が極めて難しい系である.現在,最先端の放射光測定によって  $\mu m$  オーダーの LPSO 単結晶解析が進められている  $^{(19)}$  が,構造乱れによるストリーク・散漫散乱が顕著であり,X 線単結晶解析に通常求められるレベルを満足する結果には至っていない.局所構造を直接観察できる利点を活かし,電子顕微鏡のみで上述の構造解析が可能となってきたことは特筆に値する.

#### (4) LPSO 構造中に生成する格子間サイト

前述のように、Mg-Zn-Y系LPSO相ではL12型Zn<sub>6</sub>Y<sub>8</sub>

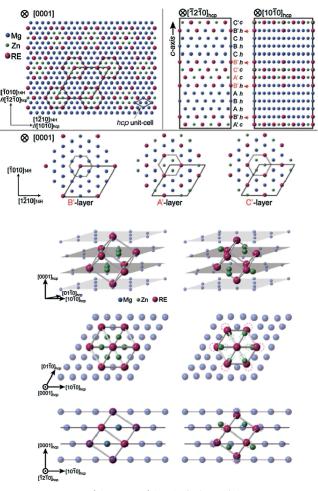


図4 Mg-6 at%Zn-9 at%Y 合金中に形成された 14H 型高規則度 LPSO 構造の理想モデル $^{(14)}$ (上段), および構造モデル中の  $L1_2$  型  $Zn_6Y_8$  局所クラスター構造(下段). クラスター構造は左が緩和前,右が緩和後の配列である.

クラスター構造に顕著な緩和挙動が確認される. 緩和後の構 造を詳細に検討したところ, Zn 八面体の拡大(図4下段右) に伴いクラスター中心に大きな空隙が生じ, その大きさは半 径 0.16 nm 程度の原子を一つ導入できる程度となることが 分かった<sup>(20)</sup>.このクラスター中心位置は、基本構造から見 ると格子間位置に相当することに注意したい. すなわち, 基 本構造が稠密構造(i.e., 最密面の長周期積層)であるにも関 わらず、LPSO 相では局所的な規則クラスター構造の形成に 伴い、格子間位置に新たな原子サイトを生成しうることを示 唆している. 緩和後の全体構造を詳しく見ると, クラスター 中心での空隙形成に伴い、わずかに原子充填率が低下してい  $t^{(20)}$ . さらに,この格子間サイトに Mg, Zn, Y を挿入して 第一原理計算を行ったところ, 理想値に近い原子充填率  $(>\sim73.0\%)$ となり、いずれの原子が挿入された場合でも LPSO 相の熱力学的安定性が著しく高まることが示唆され  $7^{(20)(21)}$ .

上述の格子間サイト原子の有無の実験的検証は、非常に難 しい課題となる. すなわち, 基本構造の6倍周期で配置さ れるクラスターの中心のみに生成する格子間サイトであり, 他の基本原子位置と比較して相対的に極めて微弱な局所ポテ ンシャルとなるからである. 最近, 結晶中の軽元素原子を捉 える高感度イメージング法として、収差補正レンズ搭載後の 大角度収束ビームを用いた環状明視野(Annular Bright-Field: ABF) STEM 法が注目を集めている(22)-(25). 通常の STEM 明視野結像と比較して、ABF 結像は極めて高感度で あり、結晶中のリチウム原子や水素原子の観察がなされるま でに至っている. 我々は、LPSO 構造中の局所微弱ポテンシ ャルを与える格子間サイト原子の有無を実験的に検証するた め、収差補正 STEM 機による超高分解能 HAADF/ABF 原 子像観察を行った<sup>(20)(26)</sup>. 図5に、規則度の高い Mg-Zn-Y 系 10H-LPSO 結晶(15)から取得した HAADF/ABF 原子像を 示す. 各像において,原子位置はHAADF像では明点, ABF 像では暗点が対応しており、HAADF 像において  $Zn_6Y_8$  クラスター構造が明瞭に浮かび上がる. これら  $L1_2$  型 クラスターに対応する領域を選択・積算したそれぞれの平均 像(図5下段)を見ると、L12型クラスター近傍での原子位置 の緩和変位が直接確認されることに気づくであろう. また, ABF 平均像のクラスター中心の格子間位置には、原子の存 在を示唆する暗点が、十分に有意な強度を持って観察され る. これらの特徴を STEM 像シミュレーションにより検討 したところ、Zn もしくは Y 原子が格子間位置に導入された モデルの HAADF シミュレーション像は明らかに実験像と 一致せず、Zn, Y原子が主元素として挿入されている可能性 はほぼ否定される(図6). 格子間 Mg は、その投影ポテンシ ャルが非常に微弱であるため有意な HAADF 強度を示さな い. しかし、微弱ポテンシャル検出能に優れた ABF 像強度 シミュレーションとの比較から、クラスター中心の格子間サ イトには Mg 原子が存在する可能性が極めて高いことが結 論される. なお, 陽電子消滅測定<sup>(27)</sup>から, Mg-Zn-Y系 LPSO 相における有意な空壁の存在は否定されていることか

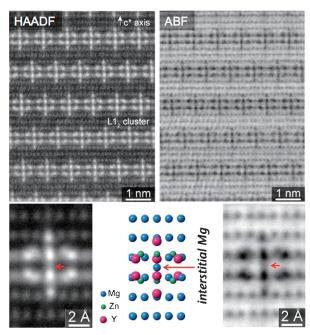


図5 Mg-10 at%Zn-15 at%Y 合金中に形成された高 規則度 10H-LPSO 相の超高分解能 HAADF/ ABF-STEM 像.

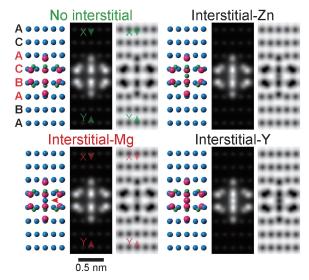


図 6 L1 $_2$ 型 Z $_{n_6}$ Y $_8$ クラスター中心の格子間位置を占める原子種の違いによる HAADF/ABF 原子像のシミュレーション. 左上は格子間サイト未占有(空孔)の場合の結果.

らも,緩和クラスター中心の空隙が格子間原子によりほぼ占められていることは,間接的に確認されている.

先にも述べたが、この格子間サイト原子の存在によって LPSO 相の熱力学的安定性が劇的に向上し得る $^{(20)(21)}$ . 我々の LPSO 構造モデル提案後 $^{(14)}$ 、直ちにその相安定性の低さが指摘された $^{(28)}$ という経緯もあり、ここで述べた格子間サイトへの着眼は、わずかな構造変化が合金相安定性に顕著に寄与する例として非常に注目を集めている。現在、様々な合

金系について、LPSO 構造格子間サイトの占有率や、その温度依存性などを定量的に評価する試みが、実験・計算の両面から進められている。

#### 3. ま と め

18世紀後半、Haüy が「物質は小さなユニットの繰り返しでできている」という卓見に至ってからおよそ二百数十年を経て、現代の結晶学はあらゆる測定法を駆使し、数万個以上の原子を含む複雑蛋白構造までも決定可能な時代を迎えている。本稿は主に最先端の電子顕微鏡法による解析例を紹介したが、本新学術領域研究においては中性子(J-PARC)、放射光(SPring-8)等の最先端プローブも活躍し、LPSO構造と諸物性の関連性にも深く迫りつつある。また、近年その発展が著しい計算科学も、LPSO構造の安定性や形成機構の解明に非常に有益な知見を与えている(29)(30)。

さて、我々は複雑結晶中で「どこに原子があるのか」につ いてはほぼ常に答えを得られるに至った. しかしながら、未 だ「なぜ複雑構造ができるのか」については十分な理解がな されてはいない. すなわち, 原子間の長距離相互作用に関す る問題である. LPSO 構造で言えば、Zn<sub>6</sub>Y<sub>8</sub>クラスターが形 成し、それらが最密面内で規則配列をすることは、比較的短 範囲の原子間相互作用を考えることで説明・理解が可能であ  $S^{(29)}$ . しかし, c軸方向(積層方向)へのクラスター配列の秩 序化(OD 多形(16))には、数原子間距離よりも長距離の相互 作用が不可欠のようであり、その源の解明が課題となってい る.なお,LPSO 相が形成される Mg-遷移金属-希土類合金 では、Zn-rich な組成領域では準結晶が形成される(31)ことは 興味深い事実であると思われる. もしかすると, これら合金 系では複雑秩序を産みだす絶妙な元素の組み合わせ(?)とな っているのかもしれない. いずれにせよ, 巨大単位胞結晶や 準結晶のような複雑構造がなぜできるのか、という根源的な 問いに対し、金属・合金結晶は多様な実例を与えてくれる. 今後は、最先端の構造解析法と計算科学とをより緊密に連携 展開することで、原子が秩序化して物質を構築していく過程 に、より本質的に迫っていくことが可能となるであろう.

本研究は、新学術領域研究「LPSO 構造の材料科学」の支援を受けている。本稿にて記した研究成果は、筆者研究室の 江草大佑君(現 UACJ)をはじめとする大学院生諸君の真摯な 取り組みの結果である. その努力に、深く謝意を記す.

#### 文 献

- $(\ 1\ )\ \ http://www.iycr2014.org/,\ http://www.iycr2014.jp/$
- (2) K. Takemura et al.: Nature, 423(2003), 971.
- (3) S. Kajiwara and Z. Nishiyama: Jpn. J. Appl. Phys., **12**(1964), 749.
- (4) S. Kajiwara: Trans. JIM, 17(1976), 435.
- (5) 萩原幸司,東田賢二:まてりあ,**54**(2015), 60-64. (本特集号)
- (6) Y. Kawamura et al.: Mater. Trans., 42 (2001), 1172-1176.
- (7) E. Abe et al.: Acta Mater., 50 (2002), 3845.
- ( 8 )  $\,$  Z. P. Luo and S. Q. Zhang: J. Mater. Sci. Lett.,  $19 (2000),\,813.$
- (9) T. Itoi et al.: Scripta Mater., 51 (2004), 107.
- (10) E. Abe et al.: Philos. Mag. Lett., 91 (2011), 690.
- (11) S. B. Mi and Q. Q. Jin: Scripta Mater., 68(2013), 635.
- (12) M. Egami, M. Yamasaki, E. Abe, et al.: unpublished results.
- (13) D. H. Ping et al.: Philos. Mag. Lett., 82(2002), 543.
- (14) D. Egusa and E. Abe: Acta Mater., **60**(2012), 166.
- (15) M. Yamasaki et al.: Scripta Mater., 78 (2014), 13.
- (16) H. Yokobayashi et al.: Acta Mater., 59 (2011), 7287.
- (17) K. Kishida et al.: Intermetallics, 31 (2012), 55.
- (18) 乾 晴行,岸田恭輔:日本金属学会分科会シンポジウム予稿,シンクロ型 LPSO 構造の材料科学,(2013),7-10.
- (19) 木村 滋:応用物理学会第42回薄膜・表面物理セミナー,構造物性解明へ向けたミクロ~マクロ計測の最前線,(2014),25-30.
- (20) 江草大佑:博士学位論文,東京大学,(2014).
- (21) J. E. Saal and C. Wolverton: Acta Mater., 68(2014), 325.
- (22) E. Okunishi *et al.*: Microsc. Microanal., **15**(Suppl 2) (2009), 164.
- (23) 幾原雄一:応用物理, 81(2012), 753.
- (24) 阿部英司, 石川 亮:顕微鏡, 47(2012), 211.
- (25) R. Ishikawa et al.: Nature Mater.,  $\mathbf{10}(2011)$ , 278.
- (26) 江草大佑, 阿部英司:まてりあ, 53(2014), 191.
- (27) H. X. Xu et al.: J. Phys. Conf. Ser., 443(2013), 012029.
- (28) J. E. Saal and C. Wolverton: Scripta Mater., 67 (2012), 798.
- (29) H. Kimizuka, M. Fronzi and S. Ogata: Scripta Mater., 69 (2013), 594.
- (30) H. Kimizuka and S. Ogata: Mater. Res. Lett., 1 (2013), 213.
- (31) A. P. Tsai, Y. Murakami and A. Niikura: Philos. Mag. A, 80 (2000), 1043.



阿部英司

\*\*\*\*\*\*\*

1993年 東北大学大学院工学研究科 修士課程修了 1993年 科学技術庁 金属材料技術研究所(現: 紬物 質・材料研究機構)

2002年 米国オークリッジ国立研究所 客員研究員 2005年4月より現職

専門分野:材料科学

◎電子顕微鏡を用いた材料組織,複雑原子構造の解析を中心に研究を展開.

\*\*\*\*\*\*