シンクロ型 LPSO–Mg 合金の 原子構造と結晶学

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*(**K**) (Structure Factor)に反映される.

$$F(\mathbf{K}) = \sum f_j(\mathbf{K}) \exp \left[2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j\right]$$
(1)

ここで **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 な周期(もしくは非周期)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[$f_i(\mathbf{K})$, \mathbf{r}_i]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、 $f_i(\mathbf{K})$ 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}_i 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⁽²⁾.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⁽³⁾⁽⁴⁾ 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.

胢

司*

萆

部

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⁽⁵⁾)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⁽⁷⁾(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⁽⁷⁾.この層状組織の基本

* 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)

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]

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



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⁽⁷⁾.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 型⁽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2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



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 (~1at%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⁾⁽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⁽⁷⁾⁽¹³⁾,「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(14)(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 Zn₆Y₈ 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





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 L12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 µm 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Zn₆Y8



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L1₂型Zn₆Y₈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⁽²⁰⁾.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 た⁽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 (>~73.0%)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 $f^{(20)}(21)$.

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 大角度収東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⁽²⁰⁾⁽²⁶⁾.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 Zn₆Y₈クラスター構造が明瞭に浮かび上がる. これら L1₂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⁽²⁷⁾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 L1₂型 Zn₆Y₈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、Zn₆Y₈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 る⁽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., 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.



★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
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:)
1993年 前半秋研究機構)

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.