

# 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<sup>(1)</sup>。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。

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

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  $[f_j(\mathbf{K}), \mathbf{r}_j]$  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<sup>(2)</sup>。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<sup>(3)(4)</sup> 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 つのバリエーションを持つのに対し、hcp 構造の(0001)最密面は単一バリエーションとなる。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<sup>(5)</sup>)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<sup>(6)</sup>。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

\* 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]

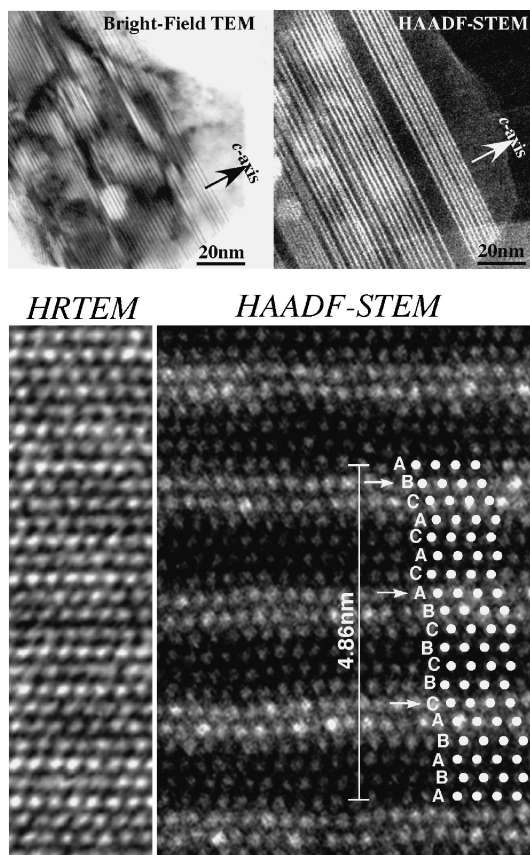


図1 高強度 Mg-1 at% Zn-2 at% Y 合金中に形成された長周期構造の HAADF-STEM 像<sup>(7)</sup>. 特徴的な層状の添加重元素分布が明瞭に見て取れる.

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 型<sup>(8)(9)</sup>) 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<sup>(10)</sup> (図 2). 一連の長周期構造は, 比較的シンプルなる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

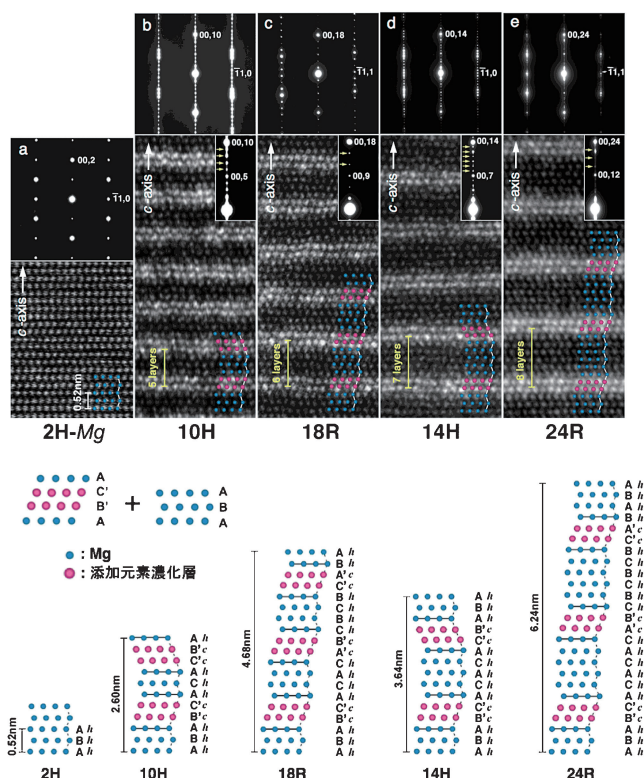


図 2 Mg-1 at% Zn-2 at% Y 合金中に形成された長周期構造多形の HAADF-STEM 原子像 (上段) と, それらの構造モデル (下段). 長周期の積層秩序 (Stacking-order) と同期した化学的秩序 (Chemical-order) を持ち, シンクロ型 LPSO 構造と名付けられた. 合金結晶では, 添加元素が特定の原子位置を占める挙動 (e.g., bcc から B2 への構造変化) を「規則化 (Order)」と呼ぶ terminology に従っている.

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 ユニットの挟むのか, 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<sup>(10)</sup>. 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 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<sup>(11)(12)</sup>.

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<sup>(14)</sup>(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<sup>(14)(15)</sup>。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'CAユニット)におさまる形で、L<sub>12</sub>型の規則配列<sup>(14)(16)-(18)</sup>(Zn<sub>6</sub>Y<sub>8</sub>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L<sub>12</sub>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<sup>(16)-(18)</sup>。

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<sub>6</sub>Y<sub>8</sub>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

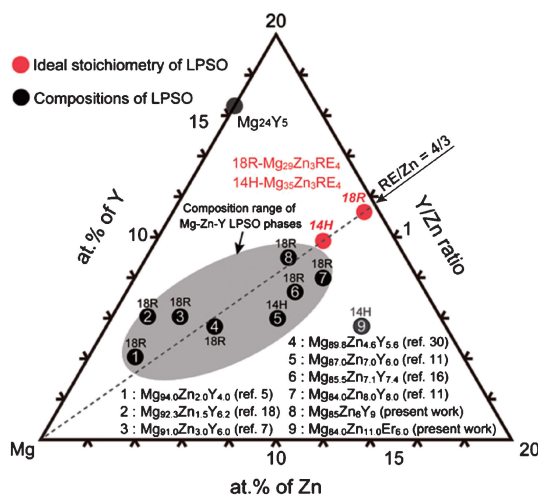


図3 Mg-Zn-Y系LPSO構造相の形成組成範囲(それぞれの組成に関する原論文等の詳細は文献(14)を参照)。構造モデルから導かれる理想組成を赤で示した。

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L<sub>12</sub>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<sup>(14)</sup>。

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、および双晶やバリエーション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<sup>(19)</sup>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L<sub>12</sub>型Zn<sub>6</sub>Y<sub>8</sub>

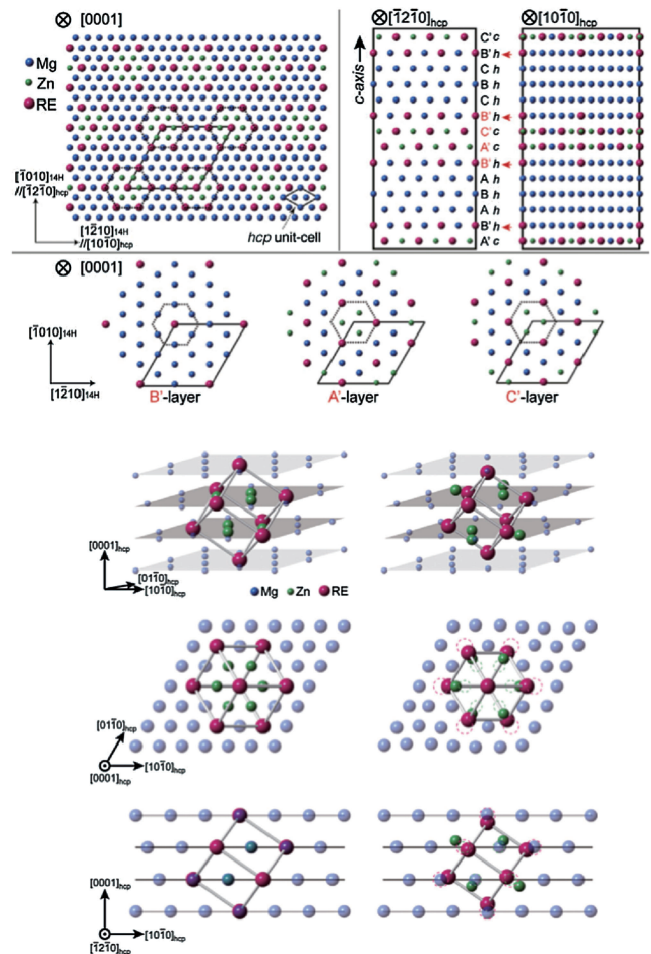


図4 Mg-6 at% Zn-9 at% Y合金中に形成された14H型高規則度LPSO構造の理想モデル<sup>(14)</sup>(上段)、および構造モデル中のL<sub>12</sub>型Zn<sub>6</sub>Y<sub>8</sub>局所クラスター構造(下段)。クラスター構造は左が緩和前、右が緩和後の配列である。

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た<sup>(20)</sup>。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た<sup>(20)(21)</sup>。

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<sup>(22)-(25)</sup>。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<sup>(15)</sup>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 像では暗点に対応しており、HAADF 像において Zn<sub>6</sub>Y<sub>8</sub> クラスター構造が明瞭に浮かび上がる。これら L1<sub>2</sub> 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、L1<sub>2</sub> 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

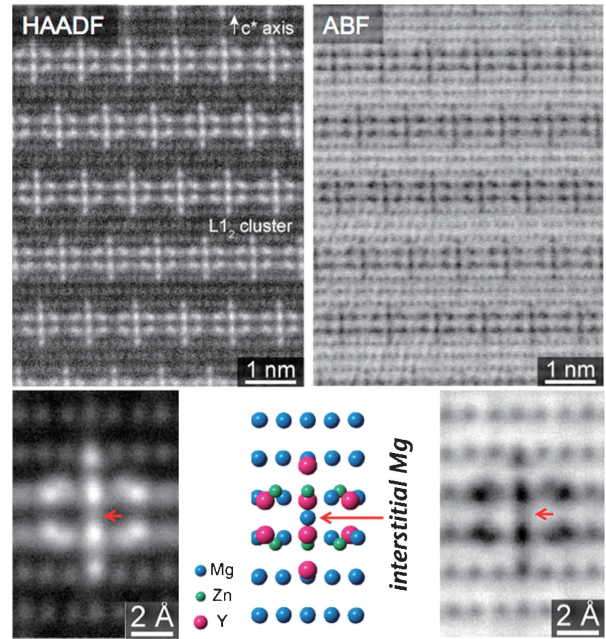


図 5 Mg-10 at% Zn-15 at% Y 合金中に形成された高規則度 10H-LPSO 相の超高分解能 HAADF/ABF-STEM 像。

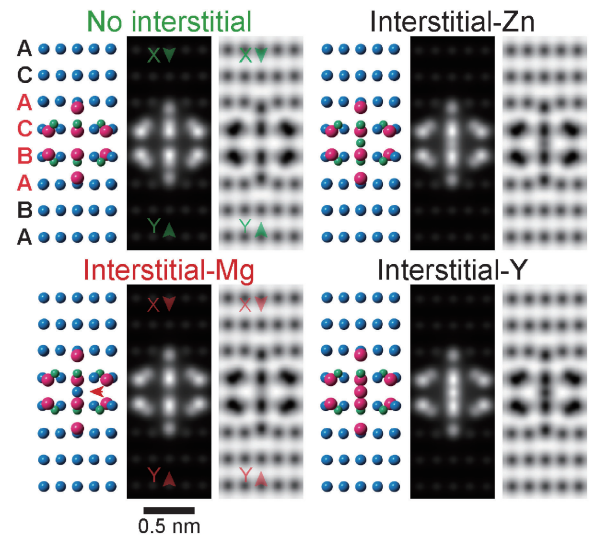


図 6 L1<sub>2</sub> 型 Zn<sub>6</sub>Y<sub>8</sub> クラスター中心の格子間位置を占める原子種の違いによる HAADF/ABF 原子像のシミュレーション。左上は格子間サイト未占有(空隙)の場合の結果。

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<sup>(20)(21)</sup>。我々の LPSO 構造モデル提案後<sup>(14)</sup>、直ちにその相安定性の低さが指摘された<sup>(28)</sup>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

