

シンクロ型 LPSO 構造の 形成メカニズムと熱力学因子

大谷博司* 阿部皓貴**

1. はじめに

Mg 合金は軽量で優れた衝撃吸収特性をもつが、機械的強度が不足しているために Al 合金に比べてその用途が限られていた。しかし近年 Mg-Y-Zn 系合金などを中心として、従来の高強度 Al 合金を上回る強度と耐熱性をもつ合金が開発され、車載材料などへの応用が期待されている。これら一連の Mg 合金には遷移金属元素(TM)と希土類金属元素(RE)が微量添加されており、これらの元素が母相中に導入された長周期の規則性をもつ積層欠陥に濃縮して組織が形成される。このような濃度変調と構造変調がシンクロした構造はシンクロ型長周期積層型規則構造(Synchronized Long Period Stacking Ordered Structure, 以下 LPSO 構造とする)とよばれ、近年盛んに研究が行われている。本稿では、この新規な材料組織の形成要因を明らかにする上で重要である hcp 構造における熱力学的特徴を中心に、現在までに得られている知見を紹介する。

2. LPSO 構造の形成に関わる熱力学的因子

LPSO 構造の形成に関して次のような条件が提案されている⁽¹⁾。すなわち、TM の結晶構造は fcc または hcp であり、その原子半径は Mg よりも 17~22% 程度小さく、その固溶限も小さい、これに対して RE は hcp でありその原子半径は Mg よりも 8~13% 大きく、Mg への固溶限は比較的大きい、また TM と RE の混合エンタルピーは負の値を示すことである。これらの規則性は定性的には正しく、元素選択の立場からは有用な情報であるが、ここではこれらの規則性のもとになっている Mg 合金の熱力学的特徴について、濃度変調と構造変調の観点から整理し、LPSO 構造の形成機構の解明への一助としたいと考えている。そこで濃度変調に関わる因子として、Mg 基 hcp 相における 2 相分離と積層欠陥への添加元素の偏析、構造変調に対する因子として、構造相変態

による周期的積層欠陥の導入と LPSO 構造自体の生成エネルギーについて議論を行う。

(1) Mg 基 hcp 相における 2 相分離とスピノーダル分解

Mg 合金の hcp 固溶体の熱力学的性質は、LPSO 構造の形成に深く関わっていると考えられるが、Mg に対する合金元素の固溶量は通常きわめて小さいため、すべての組成領域にわたってその物性値を実験的に決定することは不可能である。そこで hcp 構造の自由エネルギーを、第一原理計算とクラスター展開法(Cluster Expansion Method, 以下 CE とする)およびクラスター変分法(Cluster Variation Method, 以下 CVM とする)を組み合わせた方法(以下 CE-CVM 法とする)によって計算した⁽²⁾。ここでは、LPSO 構造の形成が実験的に確認されている Mg-Y-Zn 3 元系と、その報告例のない Mg-La-Zn 3 元系の hcp 固溶体の自由エネルギーの差異について考察する。計算では、Mg-Y-Zn 系においては第一原理計算によって求めた 133 種類の規則構造を用いて、244 個のクラスター有効相互作用エネルギー(Effective Cluster Interaction Energy, 以下 ECI とする)の候補から 16 個を選択した。同様に Mg-La-Zn 系では 143 種類の生成エンタルピーを用いて、71 の ECI 候補の中から 22 個を選んだ。第一原理計算結果の再現性の観点から、最終的に Mg-Y-Zn 系では最適なクラスターとして点, 対, 三角および四面体を、一方 Mg-La-Zn 系については、点と対クラスターを採用した。

図 1 はこれら 2 つの 3 元系の 600 K, 800 K および 1000 K における自由エネルギーの計算結果である。図 1 の (b) と (d) に示されているように、Mg-RE2 元系に近い断面、すなわち $Mg_{1-y}(Y_{0.9}Zn_{0.1})_y$ と $Mg_{1-y}(La_{0.9}Zn_{0.1})_y$ では、自由エネルギー曲面は単純な放物線形状を呈している。逆に、図 (a) と (c) にみられるように、組成三角形中央部を通る $Mg_{1-y}(Y_{0.5}Zn_{0.5})_y$ と $Mg_{1-y}(La_{0.5}Zn_{0.5})_y$ における自由エネルギーは y 値が増加すると単調減少を示している。これは Y と Zn あるいは La と Zn の間の引力相互作用エネルギー

* 東北大学教授; 多元物質科学研究所(〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)

** 東北大学大学院生; 大学院工学研究科

Formation Mechanism of Synchronized Long Period Stacking Ordered Structure; Hiroshi Ohtani and Hiroki Abe(Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai)

Keywords: two-phase separation, spinodal decomposition, segregation, phase transition

2014年 9月30日受理[doi:10.2320/materia.54.55]

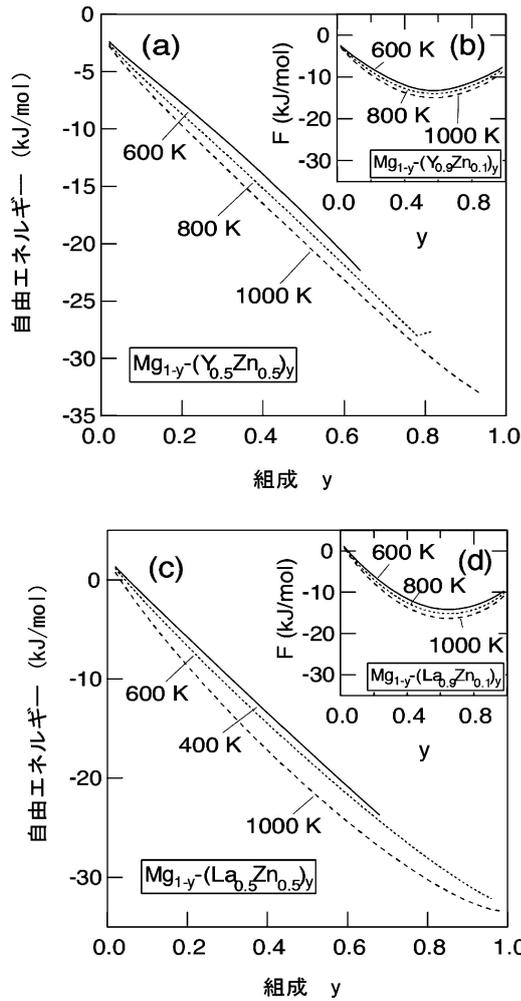


図1 Mg-Y-Zn系およびMg-La-Zn系の(a) Y : Zn = 1 : 1, (b) Y : Zn = 9 : 1, (c) La : Zn = 1 : 1, (d) La : Zn = 9 : 1の各断面における自由エネルギー曲線⁽²⁾。Mg-Y-Zn系では低温で2相分離が見られる。

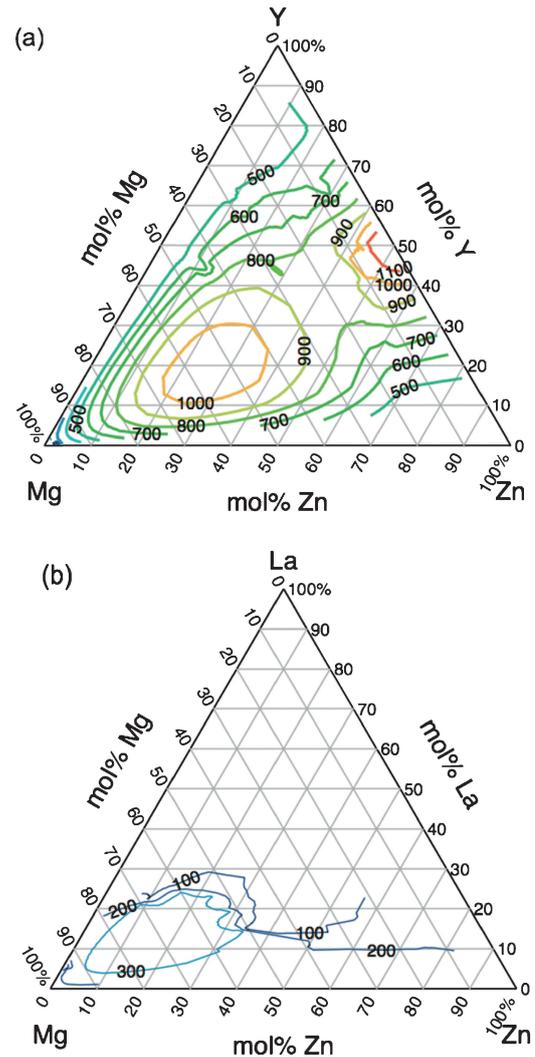


図2 (a) Mg-Y-Zn系および(b) Mg-La-Zn系のスピノーダル温度の計算結果⁽²⁾。図中の実線は温度の等高線、数値は等高線の温度(K)を表す。

の存在を示す結果であり、Mg量の減少に伴って系はより安定化する。さらにMg-Y-Zn系の600 Kと800 Kにおける $Mg_{1-y}(Y_{0.5}Zn_{0.5})_y$ の自由エネルギー曲線には、上に凸な領域が現れている。これは無秩序に混合した固溶体がMg-richとY-Zn-rich領域に2相分離する条件となる。

そこで自由エネルギーの二次導関数から、このような2相分離領域に存在するスピノーダル分解温度を計算し、その結果を図2に示した。(a)のMg-Y-Zn系では $Mg_{0.5}Y_{0.2}Zn_{0.3}$ の近傍でスピノーダル温度が1000 K以上に達しており、 $Y_{0.5}Zn_{0.5}$ の周辺では1100 Kを超え、スピノーダル領域も広い組成範囲に広がっていた。これに対して(b)に示したMg-La-Zn系のスピノーダル温度の最大値は350 K程度であり、スピノーダル領域もMg-rich側の狭い組成領域に限定されている。この比較は、これらの2つの3元系における2相分離挙動の違いを明確に表している。LPSO構造がMg-Y-Zn系では形成されるが、Mg-La-Zn系では観察されないという事実を考慮すると、2相分離はLPSO構造の形成機構

において重要な役割を果たすことが強く示唆される。

(2) 積層欠陥への添加元素の偏析

LPSO構造では、REとTMがhcp-Mg中の周期的積層欠陥に偏析してRE-TM系規則構造が形成されることが知られている。そこで、このようにして形成された積層欠陥に合金元素が濃縮する理由を考察する。Mg合金のLPSO構造ではhcp構造に周期的なfcc型の積層欠陥が導入されていることから、このような局所構造の違いによる固溶原子の化学ポテンシャル差が積層欠陥への偏析の原因であると考えられる。これはいわゆる鈴木効果である⁽³⁾。そこで境界偏析の熱力学計算法を応用してMg-Y-Zn3元系におけるYとZnの積層欠陥への偏析量を計算した。この条件を自由エネルギー組成図上で模式的に表したものが図3である。この方法では、母相hcpの自由エネルギー曲線に対して合金組成 X^{matrix} における接線を引く。さらにこれと同じ傾きの接線を積層欠陥(fcc)の自由エネルギーに対して引くと、その接点

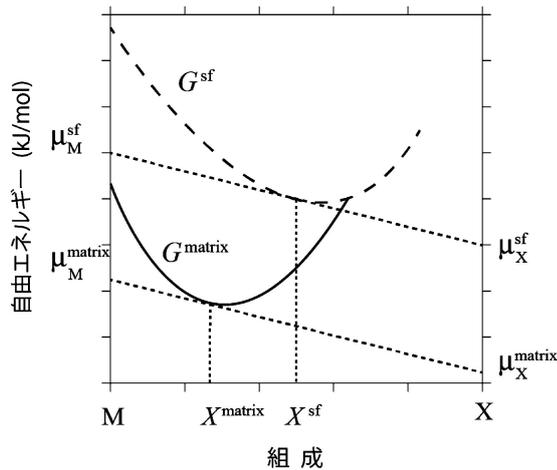


図3 積層欠陥への合金元素の偏析の計算に用いた手法の概念図⁽⁴⁾。母相(matrix)と積層欠陥(sf)の自由エネルギーに対して平行な接線(接平面)が引ける。 μ は各元素の化学ポテンシャルである。

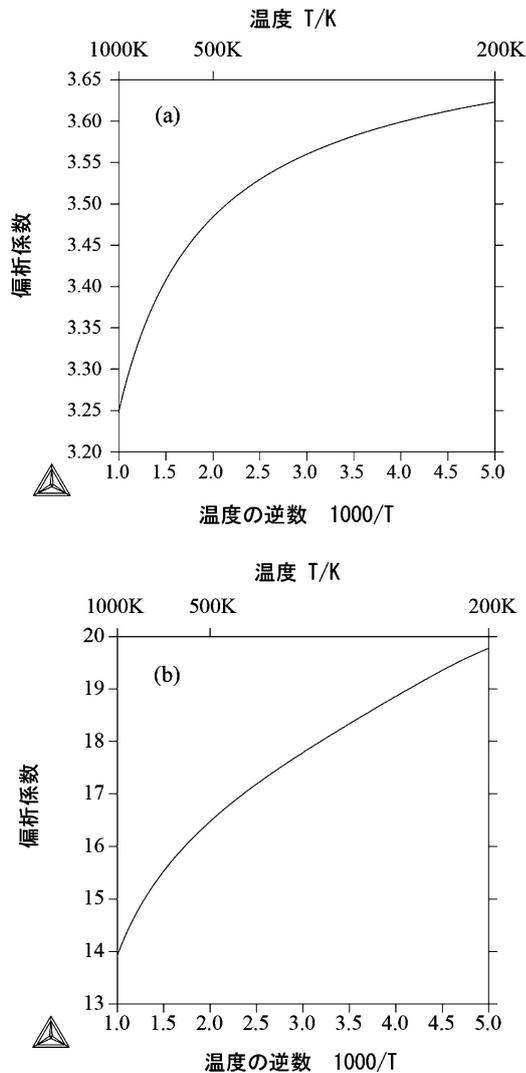


図4 Mg-Y-Zn 3元系における(a) Y と (b) Zn の積層欠陥への偏析係数 X^{sf}/X^{matrix} の温度変化⁽⁴⁾。

の組成 X^{sf} が偏析量となる。計算に用いた母相の組成は、Scheilの凝固モデルによって計算した最終凝固部の組成である Y 8 at%, Zn 3 at% とした。Mg-Y-Zn 3元系の hcp と fcc の自由エネルギーは CE-CVM 法により計算した。

図4に積層欠陥への Y と Zn の偏析係数 X^{sf}/X^{matrix} の温度変化を示した⁽⁴⁾。縦軸は偏析係数、横軸は温度の逆数で表示してある。この結果より Y は4倍程度、Zn では15倍から20倍程度まで偏析することが明らかになった。(1)でも述べたように、Mg-Y-Zn 合金は高温では组成的に均一であるが、低温では Mg 母相中で Y と Zn が2相分離する傾向を有している。したがって、このような2相分離傾向と積層欠陥への偏析傾向によって、hcp 母相中での濃度変調が促進されると考えられる。

(3) 構造相変態による周期的積層欠陥の導入

次に Mg 母相中に周期的な積層欠陥が長周期にわたって導入される理由について考察するために、LPSO 構造の2原子層を Mg で置き換えた純 Mg の長周期構造を仮想的に作り、その構造の安定性について温度効果と体積依存性を調べた⁽⁵⁾。有限温度の自由エネルギーに比較的大きな寄与を持つのは、格子振動成分である。各長周期構造に対して格子振動成分を高い精度で計算することにより、これらの構造が有限温度で安定になる可能性を調べた。

有限温度の自由エネルギーに対する格子振動の寄与は、フォノン状態密度にボーア・アインシュタイン分布関数を考慮することによって導出することができる。そこでこのフォノンによる寄与を準調和近似によって導出した。この手法ではフォノンを調和振動子と近似し、さらに非調和性による熱膨張の効果を自由エネルギーの体積依存性から取り入れる。フォノンの状態密度は直接法によって計算を行った⁽⁶⁾。ここでは、単位胞内の各原子について微小変位を与えた構造を生成し、それぞれについて第一原理計算を行い、Hellmann-Feynmann の力を計算した。さらに格子定数を変化させながら Helmholtz 自由エネルギーを計算し、各温度におけるエネルギーの極小点からエネルギー値と平衡体積を求めた。

このような計算を 2H, 4H, 6H, 9R, 10H, 14H, 18R の各構造について行った結果を図5に示した⁽⁵⁾。この図は2H構造と各長周期構造の自由エネルギーの差を温度に対してプロットしたものであるが、この計算から次のような事実がわかる。すなわち、4H, 6H, 9R, 10H 構造に関しては、2H 構造からの自由エネルギー差は常に正の値で不安定構造であるが、18R, 14H 構造ではその符号が逆転し、負の値すなわち安定構造となる。これは、格子振動の効果により高温では2H構造よりも18R, 14H 構造の方が安定になることを示している。期待される変態温度はそれぞれ 400 K, 600 K である。この結果から、Mg の長周期構造は温度を上昇させるだけで格子振動の効果で安定化する可能性があることが示唆される。

さらに、hcp 構造の Mg に積層欠陥が導入される際のエネルギー障壁を計算した。具体的には図6(a)に示した hcp 構造の c 軸方向最下層の A 位置と第2層の B 位置を Mg 原子

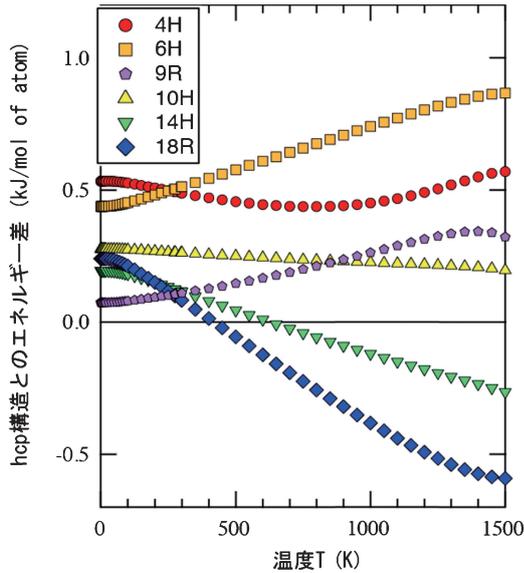


図5 純Mgの長周期構造の自由エネルギーの温度変化⁽⁵⁾。18R, 14H構造はそれぞれ400 K, 600 K以上の温度領域で2H構造よりも安定になる可能性がある。

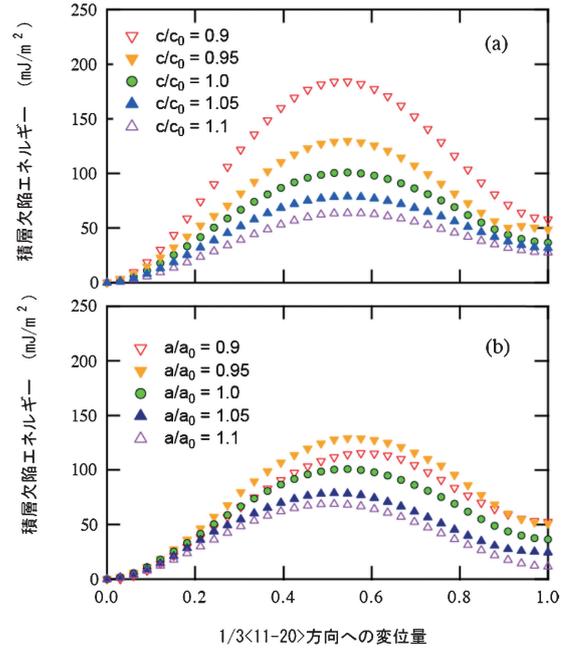


図7 hcp-Mgへ積層欠陥が導入される場合のエネルギー障壁の計算結果⁽⁵⁾。(a)はc軸,(b)はa軸を平衡格子定数から変化させた場合の障壁エネルギーを表す。

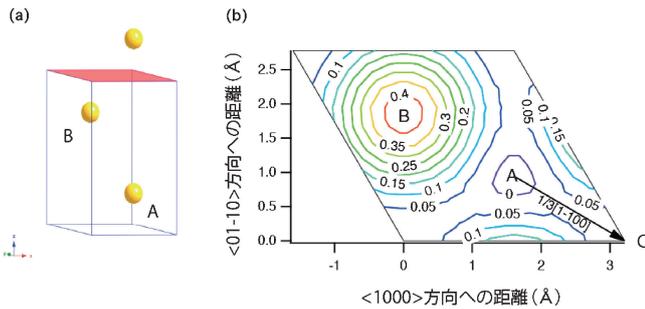


図6 (a)hcpの単位胞内の原子配置の模式図と(b)c軸方向から見た原子位置の座標⁽⁵⁾。(b)図中の数値はA位置に原点を置いたエネルギーの等高線(eV)である。

が占有している状況を考える。第3層の原子がA位置にあればhcp構造であるが、図6(b)に示したように、ここからC位置に原子が移動することでA-B-C配列のfcc構造となる。図7はこのようにA位置からC位置へのもなうエネルギー変化を示したもので、(a)はhcp構造の軸比 c/a において、c軸の長さ c だけを元の値 c_0 から変化させた場合、(b)はa軸の長さ a を元の値 a_0 から変化させた場合を示している。どちらも比率が1の場合は格子が完全に緩和された平衡格子定数の状態で、それぞれの比率がこれよりも小さい場合は格子が収縮し、大きい場合は格子が膨張していることを表している。図において、AからCの途中に積層欠陥導入に必要なとされる活性化の山がみられるが、長周期構造の格子定数が大きいほどエネルギー障壁は小さくなることから、格子が膨張する場合には積層欠陥が導入されやすいと考えられる。これに関連する実験事実として、LPSO構造が形

成される系では、Mgよりも原子径の大きな元素の導入が不可欠であることが注目される。たとえば凝固偏析の計算により最終凝固部の濃度までYが濃縮した場合、単純な剛体球モデルではMg単体に対して約2.3%程度の膨張が期待される。すなわち系に導入された局所的な格子膨張が、LPSO構造の形成を促進すると推測される。

(4) LPSO構造の生成エネルギー

最近の透過電子顕微鏡法を用いた研究により、TMであるZnやREのYなどがhcp構造のfcc型積層欠陥層に局所的な $L1_2$ -型クラスターを形成することが明らかにされた⁽⁷⁾。これらの研究から14Hタイプに対して $P6_3/mcm$ 、18Rタイプに対して $C2/m$ 、 $P3_112$ か $P3_212$ の空間群が提案されている。そこで、LPSO構造が形成されるMg-Y-Zn系と、形成されないMg-La-Zn系におけるこれらの構造の生成のエネルギーを第一原理計算によって評価した。その結果、すべてのLPSO構造は負の生成エネルギーを有し、Y系とLa系での明確な差異は見られなかった。 $P6_3/mcm$ と $C2/m$ についての計算結果を、300 Kと500 KでのMg-RE-Zn系のhcp相の自由エネルギーの計算値と比較した結果を図8に示した⁽²⁾。破線は500 KでMg-Y-Zn系の自由エネルギー面に接触する接平面を示している。もしも固溶体における析出現象のように、生成エネルギーがLPSO構造の形成において中心的役割を果たすならば、LPSO構造はMg-La-Zn系で形成する可能性があるが、私たちが知る限りそのような報告例はない。この点を考慮すると、最終的なLPSO構造の生成エネルギー、すなわち構造安定性そのものは、その形成メ

