# シンクロ型 LPSO 構造の 形成メカニズムと熱力学因子

#### 貴\*\* 大 谷 博 司\* 阿 部 皓

# 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<sup>(1)</sup>. 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.

### 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<sup>(2)</sup>. 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600K,800Kおよび1000K 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<sub>1-v</sub>(Y<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>)<sub>v</sub> と Mg<sub>1-v</sub>(La<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>)<sub>v</sub>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

<sup>\*</sup> 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)

<sup>\*\*</sup> 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<sup>(2)</sup>. Mg-Y-Zn 系では低温で2相分離が 現れる.

の存在を示す結果であり、 $Mg 量の減少に伴って系はより安定化する. さらに <math>Mg-Y-Zn 系 0600 K \ge 800 K$ 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Mg0.5Y0.2Zn0.3 の近傍でスピノーダル温度が1000K以上に達しており, Y0.5Zn0.5の周辺では1100K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350K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



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<sup>(2)</sup>. 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.

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<sup>(3)</sup>.そこで粒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<sup>matrix</sup>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<sup>(4)</sup>. 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-Zn3元系における(a)Yと(b)Znの積 層欠陥への偏析係数X<sup>sf</sup>/X<sup>matrix</sup>の温度変化<sup>(4)</sup>.

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<sup>(4)</sup>.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合金は高温では組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<sup>(5)</sup>.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<sup>(6)</sup>.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-Fyenmann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<sup>(5)</sup>.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400K,600K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<sup>(5)</sup>. 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<sup>(5)</sup>. (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はこのようなA位置からC位置への移動にともな 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 a を元の値 aoから変化させた場 合,(b)は a 軸の長さ a を元の値 ao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



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<sup>(5)</sup>. (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.

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L12-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P63/mcm, 18Rタイ プに対して C2/m, P3112か P3212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<sup>(2)</sup>. 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



 図8 実験により明らかにされた18Rと14H構造の生成エネルギーの計算結果<sup>(2)</sup>. それぞれMg-Y-Zn 系とMg-La-Zn系について計算を行った.図中の実線と点線はそれぞれMg-Y-Zn系とMg-La-Zn系の自由エネルギー曲線,×と◇はそれぞれMg-Y-Zn系とMg-La-Zn系の18Rと14H構造の生成エネルギーを示している.

カニズムには直接的には関係していない可能性がある. この ことに関連して次のような点が注目される. 図8 で破線は 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. これらの生成エネルギーの計算値が, Mg-Y-Zn 3 元系の2 相分離した組織の有する自由エネルギーよ りも不安定である点は, このような推測を補強する結果かも しれない.

# おわりに一熱力学からみた LPSO 構造の形成メ カニズム

本稿で紹介した Mg-RE-TM 合金の熱力学的解析によれ ば, Mg 基 hcp 相においてはスピノーダル分解の傾向が見ら れること,また周期的積層欠陥への溶質元素の偏析が起こる ことが濃度変調に関わる熱力学因子であることがわかった. 一方,構造変調に関しては,純 Mg の hcp 構造において周 期的な積層欠陥をもつ構造への変態が存在すること,LPSO 構造は負の生成エネルギーをもつので熱力学的には安定であ るが,その安定性はかなり低く,Mg 基 hcp 構造中の2 相分 離よりも小さいものであることも明らかになった.これらの 事実から,合金元素が十分拡散できる温度領域でスピノーダ ル分解が起こるか否かが,LPSO 構造の形成に密接に関連す ることが示唆される.このスピノーダル分解は,例えば Mg-Zn 2 元系合金で観測される板状のG.P.ゾーンと同様, hcp 母相の(0001)面上に RE と TM の偏析を起こさせるで あろう. RE の原子半径は Mg より 8~13%程度大きいので, hcp 格子はこれらの元素が偏析した層の近傍で広げられる. このような大きな原子半径の元素の導入は,有限温度域にお いて 2H の hcp から他の長周期構造への構造変態を引き起こ し, hcp 格子に対して周期的な積層欠陥の導入を促す.さら に RE と TM は, fcc 構造と hcp 構造間の化学ポテンシャル 差のために積層欠陥へ偏析する.以上の知見より,LPSO 構 造は hcp 母相におけるスピノーダル分解と構造変態を通じ て形成される可能性が示唆される.

本研究は科学研究費補助金(新学術領域研究23109005および挑戦的萌芽研究24656416)の補助を受けて遂行されました.また本研究の遂行にあたり,九州工業大学准教授飯久保智氏と徳永辰也氏の協力を得ました.この場をお借りして感謝いたします.

# 文 献

- (1)河村能人:長周期積層構造型高強度マグネシウム合金の強化 機構, 財軽金属奨学会, (2010), 1.
- (2) S. Iikubo, S. Hamamoto and H. Ohtani: Mater. Trans., 54 (2013), 636–640.
- (3) H. Suzuki: Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., A43(1952), 455–463.
- (4) 梅林 樹, 飯久保智, 大谷博司:日本金属学会誌, 78(2014), 117-125.
- (5) S. Iikubo, K. Matsuda and H. Ohtani: Phys. Rev. B, 86 (2012), 054105.
- (6) K. Parlinski, Z.-Q. Li and Y. Kawazoe: Phys. Rev. Lett., 78 (1997), 4063–4066.
- (7) D. Egusa and E. Abe: Acta Mater., 60(2012), 166–178.

#### **★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★**★★★★★★★ 大谷博司

- 1985年3月 東北大学大学院工学研究科博士課程修了
- 2007年4月 九州工業大学教授
- 2013年4月 東北大学教授―現在に至る
- 専門分野:計算材料設計

◎CALPHAD 法と電子論計算によるによる軽量金属,鉄鋼,金属間化合物, 半導体,セラミックスなどの状態図に関する研究に従事.







大谷博司