

Electron Microscopy Study on Precipitation Mechanism of Mg-Zn-Gd alloys

東北大学 金属材料研究所
准教授 木口 賢紀
(平成 29 年度 国際会議等参加助成 AF-2017056)

キーワード: マグネシウム合金, LPSO 相, 析出機構

1. 開催日時

2018 年 7 月 8 日 (日) - 7 月 13 日 (金)

2. 開催場所

フランス、パリ、Cité des Sciences et de l'Industrie
(シテ科学産業博物館)

3. 国際会議報告

3. 1 THERMEC' 2018 について

本国際会議は、加工熱処理プロセスに関する国際会議として 1988 年に日本でスタートした国際学会である。その後、オーストラリア、アメリカ、カナダ、スペイン、ドイツ、オーストリアなどヨーロッパや北米を中心に開催され、近年では 2016 年にオーストリアのグラーツに続き今回 10 回目を迎えフランスのパリでの開催となった。鉄鋼材料、非鉄材料、生体材料、燃料電池材料、水素吸蔵技術、電池材料、ナノ材料、宇宙航空材料、金属ガラスなど、構造材料から機能材料にいたる先端材料研究を対象にしている。会場のシテ科学産業博物館は、一般向けの科学博物館であるため、一般の来館者以外に多くの研究者で賑わった。この会場は、会場名に「シテ」とついているがパリ中心部のシテ島とは関係なく、パリ市北部 19 区にあって外務省でも夜間の治安について注意喚起をしているエリアにある。昨今のパリ市内の治安を反映してか入館時には空港のようなセキュリティーゲートが有り、1 人 1 人カバンの中までチェックを受けた。講演会場は、照明が豪華な映画上映の部屋から狭い会議室のような部屋、そしてロビーに衝立で囲ったスペースまで多岐にわたり、セッション毎に全く異なる雰囲気を楽しめた。今回は、27 にわたる多様なセッションが開かれ、1,600 人を超える参加者があった。その内容は、鉄鋼や軽金属等の構造材料から、燃料電池や LED などのエネルギー関連材料、磁性や超伝導などの機能材料、界面や構造解析などの基礎科学に至る。ハイエントロピー合金、LPSO 合金・ミルフィーユ構造、ナノメタル、そして 3D 造形など、近年我が国の材料系諸会でも注目されているセッションが目立った。

3. 2 講演内容

本会議では、申請者は Mg alloys のセッションにて、

Electron Microscopy Study on Precipitation Mechanism of Mg-Zn-Gd alloys という演題で招待講演を行った。Mg 合金は軽量かつ高比強度などの特徴を有するが、耐熱性や加工性の問題によって実用範囲は制限されてきた。熊本大の河村らによって Mg-Zn-Y 3 元系合金が従来の Mg 合金やジュラルミンに勝る強度や延性を有することを見出され、長周期積層構造 (LPSO) の持つ濃度変調と構造変調が同期した組織に起因することが知られている [1]。LPSO 構造は濃化層間の長周期性のみならず濃化層面内で $L1_2$ 型規則構造を持ったクラスターの形成 (短距離秩序) とクラスター間の不完全な規則配列 (中距離秩序) の存在が明らかにされてきた。LPSO 形成の初期段階では、まず単一の濃化層が形成され、それらの濃化の進行に伴って面内・面外方向への成長が起こることを支持する結果が得られている。しかし、LPSO やその構造単位である濃化層形成の初期過程については、積層欠陥主導型、スピノーダル分解型、クラスター主導型など様々な報告がなされ、統一的な見解が得られていない。本講演では、析出型の Mg-Zn-Gd 3 元系合金 [2] に着目し、溶体化処理の有無によって析出する濃化層が積層欠陥 (SF) 型や GP ゾーン型となることを報告してきた [3, 4]。本研究では、As-cast 材及び溶体化処理材における過飽和 α -Mg 母相中の Zn, Gd 溶質の濃度分布に着目し、母相の過飽和度の観点から時効析出機構を報告した。

溶体化処理後 553 K で 3.6 ks 時効した各仕込み組成の Mg-Zn-Gd 合金組織の HAADF-STEM 観察から $Mg_{95}Zn_2Gd_3$ 合金では、数は少ないが 100 nm 以下の短い不規則型 GP ゾーン (GP I) が観察されたものの、殆どが積層欠陥型濃化層であった。ここで、Al-Cu 合金にならって、母相の構造のまま溶質元素が $(0001)_{Mg}$ 面上に集合した構造を GP ゾーンと呼ぶ。特に、初期の不規則構造のものを GP I、さらに Zn と Gd が規則化したものを GP II と定義する。また、数は少ないが積層欠陥型濃化層が 7 層周期で 5 層程度積層した 14H 型 LPSO の初期構造も観察された。これらの結果は、GP ゾーンを経由したとしても積層欠陥型濃化層の生成速度が速いことを示唆している。仕込み組成の異なる $Mg_{97}Zn_1Gd_2$ 合金では、数 100 nm から μm オーダーの長さの板状析出物が $(0001)_{Mg}$ 面上に形成さ

れている。高分解能像から、100 nm オーダーの規則化した GP ゾーン (GP II) と 1 μ m 程度の長さの LPSO の基本構造となる積層欠陥型濃化層が共存していることが分かった。Mg₉₇Zn_{1.8}Gd_{1.2} 合金では、さらに短く 10–50 nm 程度の GP I のみが観察された。Mg₉₆Zn₂Gd₂ 合金では、GP I 及び GP II が観察され、長さは高々 70 nm であった。高分解能像から、その端部で 4 本程度の GP II が [0001]_{Mg} 方向に 1–2 原子層ずれて重なった構造を取っている。GP ゾーンが周囲に作る歪み場の相互作用によるものと考えられる。

以上の析出挙動の違いを調べるため、各合金における Zn, Gd 濃度を比較すると、各合金の溶質濃度の合計は高々 2.2 at % の範囲でほぼ一定であり、Mg 中への固溶限を反映している。よって、溶体化処理において Zn または Gd のどちらか一方が粒界析出物から母相へ優先的に溶体化した場合、残りの元素は溶体化できず母相中の濃度が低下すると考えられる。Gd リッチな Mg₉₅Zn₂Gd₃ 合金では積層欠陥型濃化層、つまり L₁₂ 型クラスターが主要な析出相であるのに対し、Zn 濃度が増加し Gd と同程度の濃度になると、積層欠陥型濃化層から GP ゾーンへ主要な析出相が変化し、Zn 過剰となった組成では GP ゾーン、特に初期の GP (I) のみが観察された。以上から、母相中の Gd 組成が過剰な場合に積層欠陥型濃化層、つまり L₁₂ 型クラスターが形成されることが分かる。母相中の溶質濃度の違いによって、析出相が異なることを示している。

ここまでは、溶体化処理後 553 K, 3.6 ks とするある時刻における組織を調べた結果である。次に、GP ゾーンだけが観察された Mg₉₆Zn₂Gd₂ 合金溶体化処理材において、さらに長時間時効した時の析出挙動を調べた。溶体化処理後、母相は析出相の無い過飽和固溶体となっていた。ただし、これまでに報告した様に HAADF-STEM 像の Z コントラストが 1 nm 程度のスケールで不均一であることから、溶質元素は数原子程度の複合体として HCP 構造の母相中に存在していることを示唆している。奥田らによれば溶質元素の三量体や四量体として母相中に L₁₂ 型クラスターのエンブリオの存在が報告されており、これが Z コントラストの微細な揺らぎとして現れると考えられる [5]。3.6 ks 時効処理後は、既に高密度の GP ゾーン (GP (I)、GP (II)) が現れている。10.8 ks 時効処理後でも、依然として GP ゾーンが主要析出物であるが、長さの長い析出物として積層欠陥型濃化層が共存している。18 ks 時効処理後では GP ゾーンは少数となり、積層欠陥型濃化層が主要析出物となり、少ないながらも既に積層化した 14H 型 LPSO の初期構造も存在している。72 ks 時効処理後では、GP ゾーンは姿を消し積層欠陥型濃化層と 14H 型 LPSO の初期構造が存在する。よって、時効初期段階で GP ゾーンが形成されても、比較的短時間で積層欠陥型濃化層が置きかわることを示している。特に、時効の進行と共に GP ゾーンが縮小す

ること、GP ゾーンから積層欠陥型濃化層が成長している痕跡が観察されなかったこと、GP ゾーンと積層欠陥型濃化層が異なる位置に集まって存在することから、時効処理によって GP ゾーンが母相中へ再溶解した溶質元素が改めて積層欠陥型濃化層として析出することを示唆している。以上の結果に基づいて、低温時効における時効析出のメカニズムを考える。母相中の Gd 濃度が過剰な場合、積層欠陥型濃化層が短時間で析出するのに対し、Zn 濃度が Gd 濃度と同等か過剰な場合は GP ゾーンが優先的に形成されることが明らかになった。よって、時効初期段階でいずれが優先的に形成されるかは、Gd 濃度に依存していることが示唆される。これまでに我々が行ってきた歪み解析より、積層欠陥型濃化層は Zn₆Y₈ クラスター形成に伴い底面の間隔が 6–8% 程度歪むのに対して、GP ゾーンでは初期段階では無歪み、規則化が進んでも 2–4% 程度に留まる。従って、過飽和固溶体から直接積層欠陥型濃化層を析出するには、GP ゾーンよりも大きな弾性歪みエネルギーを要する。加えて、ショック部分転位の形成エネルギーも必要となる。固相中の核生成理論に基づけば、弾性歪みエネルギーの増加は臨界核生成自由エネルギーを増加させるため、析出速度が低下する。微視的な視点から言い換えると、低温での時効初期段階では、先に述べた母相中に不均一に存在する溶質元素の三量体や四量体といったエンブリオにおいて Gd 濃度が Zn と同程度かそれ以下の場合、L₁₂ 型クラスターを形成するよりも先に弾性的に有利な GP ゾーンが形成される。ここで、飯久保らによれば、Gd によって Mg に積層欠陥が導入されやすくなるという計算結果が報告されており、Mg–Zn–Gd 合金において最も原子半径の大きな Gd の弾性的な寄与が考えられる。この点に着目すると、Gd には積層欠陥型濃化層形成に伴う弾性歪みエネルギーを減少させる作用があると考えられる。その結果、Gd 濃度が過剰な場合には、GP ゾーンを経ないで積層欠陥型濃化層の析出が促進され、Gd が過剰ではなく準安定 GP が析出する場合には、GP ゾーンが形成された後再溶解し、その後積層欠陥型濃化層が析出する。最終的にはどちらの場合でも LPSO が形成される。

以上の様に、本会議では Mg–Zn–Gd 合金母相中の Gd の濃度が Zn より高い場合に積層欠陥型濃化層が形成される傾向にあり、過剰な Gd により積層欠陥型濃化層の析出に伴う弾性歪みエネルギーの低下により、低温時効でも準安定な GP ゾーンを経由せずに直接積層欠陥型濃化層が形成され、LPSO 形成において重要な役割を果たしていることを報告でき、他の研究者と有益な議論を行うことができた。

謝 辞

本会議参加にあたり、公益財団法人天田財団平成 29 年度国際会議等参加助成を受けましたこと、謝意を表します。

参考文献

- [1] Y. Kawamura, . *Mater. Trans.* **42** (2001) 1172.
- [2] M. Yamasaki, *Acta Mater.* **55** (2007) 6798.
- [3] 山口ら,日本金属学会春期大会 (2015) 305.
- [4] T. Kiguchi, *Mater. Trans.* **56** (2015) 1633.
- [5] H. Okuda, *Sci. Rep.* **5** (2015) 14186.