

MgZnY 急冷合金の昇温過程における相転移過程 Structure evolution and formation of LPSO in MgYZn rapidly quenched alloys

奥田浩司^{1*}, 田中浩登¹, 杉野智裕¹, 山崎倫昭² 河村能人²

¹京大工, 〒606-8501 京都市左京区吉田本町

²熊本大 MRC, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Taro Tsukuba^{1*} and Saki Sakura²

¹Dept. of Mater.Sci.Eng. Kyoto Univ. Sakyo-ku Kyoto 606-8501 Japan.

²Magnesium Research Center, Kurokami, Kumamoto, Japan

1 はじめに

Mg-Y-Zn3 元合金の Mg リッチ側では長周期積層秩序構造 (Long Period Stacking Ordered Structure, LPSO 構造) が形成されることが知られている。われわれはこの長周期の複雑な構造の形成過程と安定性を調べるため、小角領域での回折プロファイルを検討した。Mg 合金の LPSO 構造は十分な熱処理後の電子顕微鏡などによる評価により、例えば 18R では Mg の c 面 6 層ごとに積層欠陥が入り、その上下 4 原子層の面内に Y と Zn が L1₂ 構造をもつクラスターの 2 次元配列を形成していることが示されている。18R の組成変調周期=積層欠陥周期は一定であるものの、面内のクラスター間距離が連続的に大きく変化することが明らかとなった[1]。これはひとつの規則相が形成されていく過程としてはかなり異例な変化である。

このような複雑な構造をもつ LPSO の形成機構については、Mg に対する Y,Zn の固溶度に関する熱力学的な考察からのスピノーダル分解説や、h c p に対する RE 元素の偏析に伴う積層欠陥安定化に基づく鈴木効果説などが唱えられているが、実験的な解明は MgYZn 合金の LPSO が液相と直接共存する状態図の形状を持つために困難であった。

そこで LPSO の形成過程初期の組織変化を明らかにするために、強制固溶体として液体急冷によるアモルファスリボンを用いた小角高角その場同時測定をおこなった。

2 実験

実験は BL6A の小角散乱装置を用いておこなった。本実験では小角領域を Pilatus 1M で、高角領域を Pilatus100K で同時に測定した。10 K/min での等速昇温過程で毎分 4 フレームでのその場測定をおこなった。測定は TMP により真空に保った試料室中でのその場昇温をおこない、室温から融解までの温度範囲での散乱プロファイルの変化を調べた。組成は 18R 構造の単相組成であることが先行研究で調べられている Mg85Y9Zn6 を選び、初期状態ではアモルファスであるリボンを試料室内のヒータにより加熱した。

3 結果および考察

図 1 は Mg85Y9Zn6 試料の加熱初期(定温側)での小角散乱プロファイルの変化を示している。散乱プロファイルは等方的であるため、動径平均化したものを用いている。特徴として、450 K 以下の温度では比較的是っきりとした微小クラスターのランダムな分布を示す散乱強度の弱いピーク(肩)のみが認められる。これは結晶化温度以下でもアモルファス層の内部にクラスターが存在していることを示しており、アモルファス状態の急冷試料においても溶質の偏析(クラスター形成)は存在することを示している。さらに温度を上げて結晶化温度より高温にした場合、クラスター成分はさらに発達すると共に

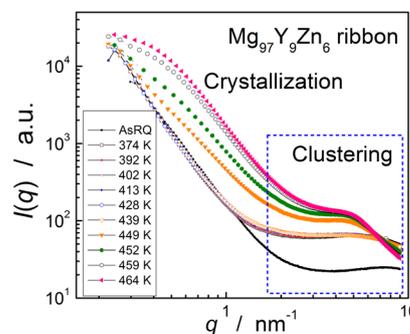


図 1 : Mg85Y9Zn6 試料の熱処理に伴う構造変化。結晶化前後のプロファイル。

より低角側に明確な強度成分が出現することがわかる。これはアモルファス試料の結晶化に伴う結晶子のコントラストが小角散乱として出現しているものであり、結晶子のサイズは最大でも 15~20nm 程度であった。さらに高温側では 2 つの明確な変化がみとめられた。図 2 に示すとおり、(1) 結晶子の小角散乱強度が減少し、最終的には認められなくなる。

(2) クラスターのランダム分布を反映した小角散乱強度プロファイルが 2 つのピークをもつ散乱プロファイルにピーク分離していく[2]。この場合の低 q

側のピークは $1/8R$ の偏析周期(6 倍周期) に対応するものに収束し、一方高 q 側のピークは偏析層内の L12 クラスターの間隔 (面内クラスター間隔) に対応する。

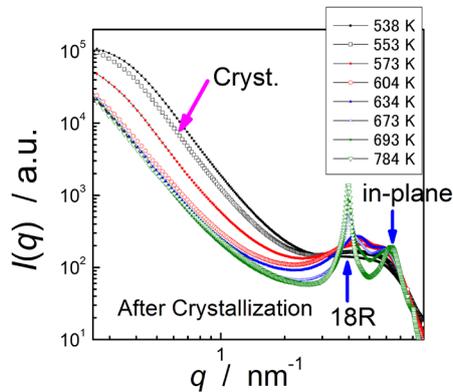


図 2 : Mg85Y9Zn6 試料の熱処理に伴う構造変化。結晶化前後のプロファイル。

一方、高角側のプロファイルに注目すると、結晶化温度より定温ではアモルファスを示すハローパターンが見られるのに対し、結晶化直後に Bragg ピークが現れる。特徴的なのは結晶化直後には h c p に特有の回折線が現れ、これがクラスターの配列秩序化が始まる温度域で消滅することである[3]。この変化を図 3 に示す。

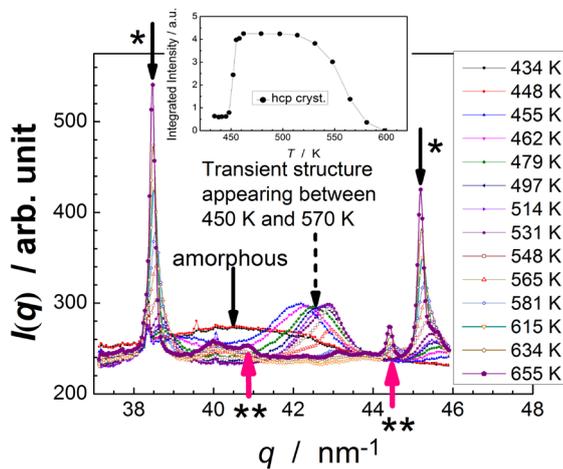


図 3 : 高角回折による積層欠陥導入温度の検証。

4 まとめ

LPSO 単相組成である Mg85Y9Zn6 合金の液体急冷リボンの定速昇温過程における相転移過程を小角高角その場同時測定法により調べた。Stoichiometric な組成での LPSO 形成過程はクラスター形成と配列秩序形成という 2 段階の階層的相転移過程であり、第二段階で積層欠陥導入を含む構造相転移が進行することが明らかになった。

謝辞

本研究は科研費新学術領域「LPSO の材料科学」課題番号 23109005 の助成をうけた。

参考文献

- [1] H.Okuda *et al.*, *Scr. Mater.* 68(2013)575-578.
- [2] H.Okuda *et al.*, *Sci.Report.*5(2015)14186.
- [3] H.Okuda *et al.*, *Acta Mater.* 118(2016)95-98.

* okuda.hiroshi.5a@kyoto-u.ac.jp