

Mg-Y-Zn 長周期積層規則 (LPSO) 構造形成におけるクラスタ成長と結晶粒組織変化の関係の実験的検討

Clustering and structural transformations to form LPSO structures in Mg₈₅Y₉Zn₆ alloys

奥田浩司^{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熊大 MRC, 〒305-0801 熊本市黒髪

Hiroshi Okuda^{1,*} Michiaki Yamasaki and Yoshihito Kawamura²

¹Kyoto University, Yoshida-Honmachi, Sakyo-ku Kyoto 606-8501 Japan.

²MRC, Kumamoto University, Kurokami, Kumamoto Japan.

1 はじめに

MgYZn 3 元合金は長周期積層秩序 (Long-Period Stacking Ordered, LPSO) 構造を形成する代表的な合金系であり、われわれは鑄造過程で形成される LPSO 構造の安定性についてその場観察を進めてきた。LPSO 構造の形成初期の機構の特徴や主要な駆動力についての知見を得るため、通常の熱処理方法では得られない高濃度の過飽和固溶体を初期状態として得るためにアモルファスの結晶化を利用する In-situ 加熱実験をこころみ、その初期過程について本課題で検討をおこなった。アモルファスを結晶化することにより、通常の熱処理方法では得られない高濃度の過飽和固溶体の状態が実現できたこと、さらにその状態からの LPSO 構造形成過程をその場観察によって詳細に検証することにより、過飽和固溶体からの LPSO 形成過程は特徴的な階層的相転移を示すことが明らかになってきた[1]。この点については前回報告したが、他方でアモルファスの結晶化過程という強い非平衡状態を経ることにより、ほかにも特徴的な組織変化を伴っていることが明らかとなっていった。この点について 2016 年度にさらに詳しい検討をおこなった[2]。

2 実験

小角高角同時その場測定実験は BL6A においておこなった。小角領域は Pilatus1M, 高角領域は Pilatus100K により、TMP による真空中に保たれた試料チャンパー中での 10K/min での定速昇温・降温過程ならびにいくつかの温度での isothermal 測定条件での散乱および回折プロファイルの実時間測定をおこなった。試料は Mg₈₅Y₉Zn₆ の組成を基準組成としてアモルファスリボンを初期試料として構造変化を調べた。図 1 は本実験で利用した小角高角同時測定での実験配置の様子である。真空チャンパー中にその場加熱サンプルホルダを設置する関係で、高角側の開口が制限されていることから、Pilatus100K の受光範囲で実質的に十分であった。LPSO の形成

クラスターとクラスター配列を観察する小角領域は 1~8.5nm⁻¹ の領域を、また高角領域はおおよそ 32~48nm⁻¹ の範囲をカバーしている。測定はアモルファスの構造緩和が始まる温度より十分低い約 70°C~90°C から融解が始まる 600°C の範囲で 2.5°C ごとにおこなった。

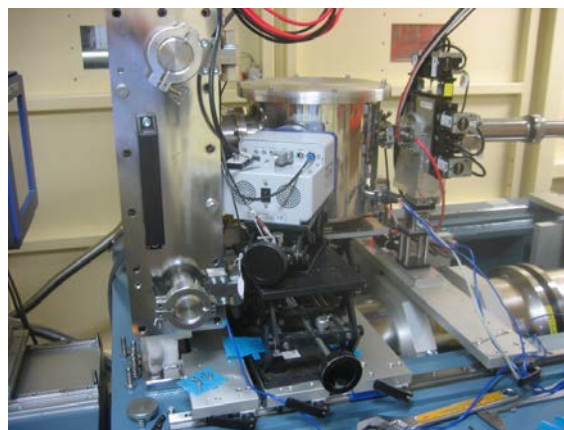


図 1 BL06A での SWAXS 配置

3 結果および考察

得られた小角散乱強度の変化の例を図 2 に示す。図の縦軸は温度、横軸は散乱ベクトルである。前回報告でアモルファス状態から結晶化初期において Y と Zn によるクラスターが生成しており、そのサイズが試料温度の上昇に伴い増加していることが判明しているが、小角散乱成分には q が約 1 nm⁻¹ 程度より低角側に現れる強い散乱強度成分と、YZn クラスターの形成を反映した q が 4~8 nm⁻¹ 程度の領域に現れる散乱強度成分があることが散乱パターンからも見て取れる。このうち低角側の強度成分は結晶化に伴う散乱であることが以前の解析によって示されている。しかし熱分析によって得られた結晶化にともなう転移では鋭いピークを結晶化温度 Tx=450K で示すことがわかっており、結晶子の小角散乱強度が積分強度で最大を示す温度はそれより 1

00K 程度高温であるという結果と見かけ上矛盾があるように見える。この結果を説明するのは

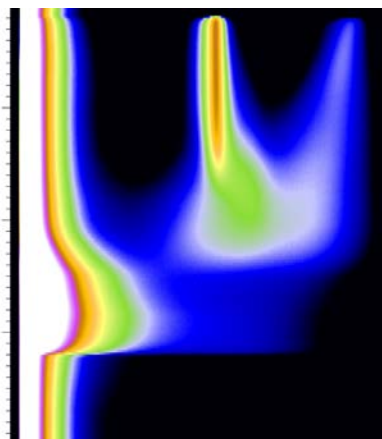


図2 小角領域の散乱プロファイル。

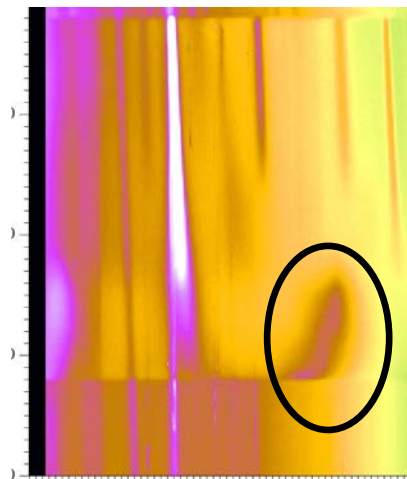


図3 同じ測定の高角領域の散乱プロファイル。

LPSO 構造と h c p 構造に対する YZn クラスターの相対的安定性の違いである。すなわち結晶化温度から高温側 100K の間は結晶は h c p 構造を保っており、積層欠陥はほとんど存在しない状態である一方、アモルファスからの高濃度合金の結晶化であるため、初期の結晶子サイズはきわめて小さい。そのために結晶化後に結晶子の粗大化（結晶粒成長）が進行するが、結晶が h c p であるため YZn の固溶度はきわめて低い。そのため、粒成長の競争に負けて縮小した結晶粒から放出された溶質原子は成長する h c p 結晶粒に取り込まれることはなく、結晶粒界に蓄積されていくことになる。そのため、結晶粒内部と溶質をためていく粒界領域との間の電子濃度差が増加することにより結晶子の電子濃度コントラストの増加として観察されるものであると結論付けられた[2]。このようにアモルファスの結晶化を利用することによって従来の熱処理では実現できなかった LPSO 単相の過飽和固溶体という興味深い非平衡状態を実現できたが、一方その非平衡性が原因

で結晶粒の内部と外部で別途結晶粒成長にかかわる組織変化のキネティクスを考慮する必要性ができたことが更なる解析の結果明らかとなった。結晶内部における階層的相転移のキネティクスについてもまだクラスター配列の整列化がどの段階でどの程度進行しているかという定量性と積層欠陥導入との関係については更なる検証が必要であり、h c p 中のクラスタリングクラスター成長から構造相転移へという大枠については確定したものの、その配列秩序の形成過程については未解決の部分が残されている。

図3は図2の過程における高角回折の温度変化を示しており、図の右側に結晶化直後に現れる太い回折線が h c p 構造のときにのみ出現する回折である。ここで矢印より低温側でも鋭い回折線が何本か観察されているが、これは試料封止材由来のものである。一方、組成がより低い試料ではアモルファス化が困難になり、部分的な結晶化が起こるために結晶化温度より高温側で出現している回折線の位置に初期からピークが観察されるようになる。すなわち出発状態が高角回折の検討で確認可能である。

4 まとめ

昨年に続き 18R 組成の液体急冷 MgYZn リボンの加熱昇温過程の構造変化を詳細に調べた。特に高角データとの対応に留意した解析によってクラスターの成長と配列に関する相転移（LPSO 構造形成）と、それを内包する結晶粒自体の組織変化との関係が明らかになってきた。後者の機構は粒成長に伴う結晶粒の平均組成あるいは粒界偏析量の調整機構としても働くことが示唆されたため、相転移過程の組成依存性を理解する上でこの点についても同時に評価する必要があることが示された。

謝辞

本実験は科研費新学術領域研究（LPSO の材料科学）課題番号 23109005 および基盤研究 16H04492 の助成をうけた。

参考文献

- [1] H.Okuda et al., Scientific Reports, 5(2015)14186.
- [2] H.Okuda et al., Acta Materialia, 118(2016)95

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