



日本発・高強度マグネシウム合金の強度の鍵、 長周期積層秩序構造の形成機構解明に成功

—材料開発指針への寄与による実用化の加速に期待—

概要

京都大学と熊本大学は、大阪大学と名古屋大学と共同で、高エネルギー加速器研究機構（KEK）の放射光科学研究施設（PF）と高輝度光科学研究センター（JASRI）の大型放射光施設（Spring-8）を用いて、世界最強のマグネシウム合金、**KUMADAI マグネシウム合金**の強化相である長周期積層秩序構造（LPSO構造）の形成機構を世界に先駆けて解明しました。

日本で開発された **KUMADAI** マグネシウム合金は、Mg-Zn-Y 系の合金であり、世界最強の機械的特性を持つことから、次世代の超軽量高強度材料として航空機、自動車、高速鉄道車両、生体材料などへの応用が期待されています。この日本で開発された新合金は長周期積層秩序構造という新奇で複雑な原子配列構造を持つことによって優れた機械的特性が発現しますが、その複雑構造がどのように形成されるのかは不明あり、世界中の研究者が最新の計算科学や構造解析技術を駆使して、その形成機構の解明に取り組んでいます。

今回、共同研究グループは、特殊な方法で強い非平衡状態の試料を作り、放射光の強力な X 線による原子レベル～ナノスケールレベルでの相変態過程を同時実時間観察した結果、最初に LPSO 構造内部の Y と Zn のクラスターが形成し、そのクラスターが自発的に規則配列することを明らかにしました。この 2 段階の相変態を経る構造形成過程は新しい発見であり、材料科学分野に新しい材料設計の指導指針を与えるものです。

本研究成果は、2015年9月21日(月)午前10時(ロンドン時間)に、オンライン科学誌「Scientific Reports」に掲載されました。

1. 背景

軽量構造材料はグリーンテクノロジーにおいて常に高性能、高信頼性と同時に経済性が求められる材料開発が進められている分野であり、ますますその重要性は増している。構造材料では、材料の微細組織がその強度などの性能を決定する最も重要な因子である。従って微細組織をどのように制御するかは材料開発の鍵となるが、その指導原理を得るためには組織形成機構の解明が必須となる。

実用金属で最軽量であるマグネシウムに微量のイットリウムと亜鉛を加えた世界最強の **KUMADAI** マグネシウム合金が熊本大学の河村能人教授らによって開発され、世界的に注目されている。現在、この日本発の新材料の社会実装化を目指して、大型素材製造技術の開発ならびに航空機、自動車、高速鉄道車両等の応用製品の開発が世界的に進められており、最近では Boeing をはじめとして三菱重工業、富士重工業等が次期航空機への採用を目指して研究開発を進めている。

KUMADAI マグネシウム合金は、長周期積層構造（LPSO 構造）という新奇な原子配列構造を持つ相（LPSO 相）を強化相にしている新合金である。その強化相である長周期積層秩序構造（Long Period Stacking Ordered Structure, LPSO 構造*1）は非常に複雑な構造を持っており、その形成機構について熱

力学的な計算*2や電子顕微鏡法による構造評価などによって調査されていたが、形成機構の全体像が理解できる知見が得られていない状況であった。そこで基礎的な原理解明を目的に、科学研究費補助金「新学術領域研究」(2011~2015年度)としてプロジェクト基礎研究が開始され、高エネルギー加速器研究機構(KEK)の放射光科学研究施設(PF)と高輝度光科学研究センター(JASRI)の大型放射光施設(Spring-8)を用いたLPSO構造の形成機構解明の研究も進められた。本研究成果はその活動の成果の一環であり、京都大学工学研究科の奥田浩司准教授を中心に、熊本大学先進マグネシウム研究国際センターの山崎倫昭准教授と河村能人教授、大阪大学基礎工学研究科の君塚肇准教授、名古屋大学シンクロtron研究センターの田淵雅夫教授からなる研究チームでおこなわれた。

2. 研究手法・成果

今回の成功のカギは、京都大学の奥田准教授が、高エネルギー加速器研究機構(KEK)の物質構造化学研究所放射光科学研究施設(PF)と高輝度光科学研究センター(JASRI)の大型放射光施設(Spring-8)の放射光の高輝度X線を利用することで、原子配列の変化とナノ構造の変化を同時・連続的にその場で検出することに成功できたことと、熊本大学の河村教授と山崎准教授が、LPSO単相になる合金の溶湯を超急冷することによって、アモルファス状態に凍結された強非平衡状態の試料の作製に成功できたこと、の両方が揃ったことである。

大型放射光施設の放射光の高輝度X線を利用し、大きな角度領域に現れる原子配列の情報を持つ回折線と、小さな角度領域に現れるナノ構造の情報を与える小角散乱を同時にリアルタイムで観察する測定を実現する事により、相変態の進行中における原子配列の変化とナノ構造の変化を同時・連続的にその場で検出することが初めて可能になる。また、通常、融けた合金の溶湯の温度を下げると融点以下で凝固して、液体と固体の境界で原子が高速に移動して規則正しく配列した結晶になる。ところが、融けた合金の溶湯を超急冷(毎秒10万回の冷却速度)することによってアモルファス状態(液体のように原子がバラバラに配列した固体状態)に凍結される。このアモルファス状態の固体試料を融点以下の低い温度で加熱すると、固体状態で原子が固体全体で一様にゆっくり動くようになり(原子拡散)、原子が規則正しく並び始めて最終的に結晶(平衡状態)になる。今回、LPSO単相になる合金成分であるアモルファス固体試料が作製できたために、原子が強制的に一様に混ざったアモルファスの初期状態からLPSO構造の形成に至る過程を連続的に観察できるようになりました。

以上の結果、LPSO構造の形成機構を解明することができました。すなわち、まずYとZnからなるクラスターがランダムに形成されて成長し、安定なLPSO構造が内包しているクラスターと同程度のサイズに成長した時点でクラスターの配置が自発的に規則配列構造を形成するようになり、同時に周期的な積層欠陥*3

が導入されるという「クラスター形成」と「クラスター配列」の2段階の変化を示す事が初めて明らかになりました。また、このような実験結果の妥当性は、計算機による第一原理計算(大阪大学の君塚准教授)とX線吸収微細構造(XAFS)による解析(名古屋大学

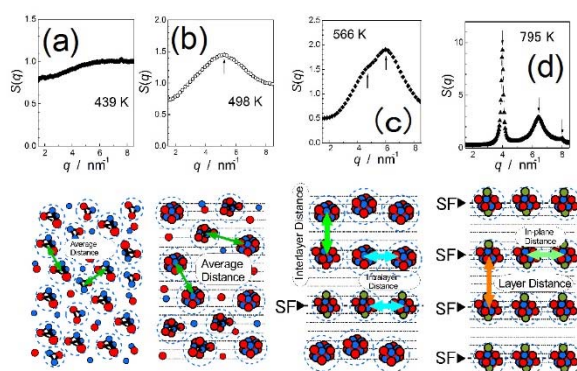
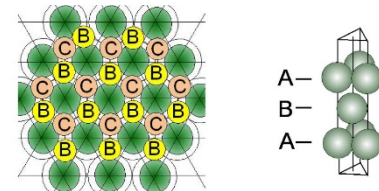


図 1Mg の hcp 格子中にクラスターが形成・成長し、最終的にクラスターの格子が形成される様子。上はクラスター間距離の分布を示すピークの変化。(Sci.Rep.Fig.4)

の田淵教授)により検証されました。

3. 波及効果

今回、軽量構造合金材料中の強化相の形成機構がこれまでに報告例のない 2 段階の相転移機構を持つ事が明らかになりました。今後 LPSO 構造を形成する軽量金属材料を開発するための指針として、クラスターの安定性の観点からの指導原理の一般化の検証、応用への展開が期待されます。また、新たな自己秩序化機構* 4が見出されたという観点からは、まったく異なる他の材料に対し、本成果で観察される相転移の特徴を参考に、新たなナノ構造の自己秩序形成手法の開発への示唆が得られると期待されます。



(1) hcpの構造

4. 今後の予定

まず今回得られた相変態機構の一般化による理解を進めることにより、材料開発のための指針としての有効性を検証していきます。このため、今回適用した手法を応用した近縁元素を含む材料の検証を進めていきます。

<論文タイトルと著者>

‘Nanoclusters first: a hierarchical phase transformation in a novel Mg alloy’, H.Okuda, M.Yamasaki, Y.Kawamura, M.Tabuchi and H.Kimizuka

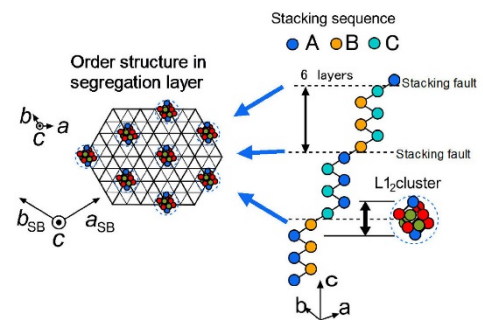
Scientific Reports | 5:14186 | DOI: 10.1038/srep14186

<用語解説>

* 1, 3 長周期積層秩序構造 (LPSO 構造)、積層欠陥

マグネシウムは最密充填された面が図に示すようにA, B, A, B —の順序で高さ方向に積み重なる結晶構造(六方稠密構造、hcp)を持っている。原子の高さ方向への最密な積み重ね方は上から見てAの上にはBまたはCの場所に置く方法がある。hcp構造はA->B->A->B->の順序で積み重ねてゆく構造であるが、このなかでBの位置に積み重なるはずの層がCの位置に来ると、その層で積層順序が狂ってしまう。このような欠陥を積層欠陥と呼ぶ。

今回観察された18R構造のLPSO相を例にとると、マグネシウムの本来hcpである積層順序の6周期ごとに積層欠陥が入り、18周期(6周期3回)を単位とする長周期の積層変調をもつ。さらにYとZnが積層欠陥を中心とする位置にクラスターとして偏在している。MgYZn合金では他に14周期をもつ14H(7x2)と10周期をもつ10H(5x2)の相が存在する事が確認されている。なお、この18Rの原子配列はMgAlGd合金について京都大学の別グループによる電子顕微鏡を利用した研究によって明らかにされた。(Yokobayashi et al., Acta Mater. 2011)



(2) LPSOの構造

図2 純Mgの結晶構造(hcp:上)とLPSO(下)の概要。Mg原子が最密(6回対称)に詰まった面の上に最密面を載せるとき、Aから始めるとBとCの位置が可能であるが、hcpではAとBの位置に交互に積み重なる。一方LPSO(下)は6回ごとにA->B->Cのように別の位置に積み重なる(積層欠陥)部分ができる。さらにこの積層欠陥の位置にYとZnがクラスターを形成して2次元規則配置する。

* 2 熱力学的計算

ある原子配列をもつ相が安定に存在するかどうかは、その相の自由エネルギーを計算することによって評価する事ができる。実験的に評価する事が難しい今回のような複雑な相の場合、第一原理計算による計算科学的な評価が試みられている。自発的な材料の組織変化は自由エネルギーが低くなる方向に進むため、熱力学的計算は、組織形成が「何故起こるのか」を理解する上で必須である。一方、「どのように起こるのか(過程)」を知るためには今回のようなその場測定が必須であり、両者は組織設計原理を明らかにするための両輪ということができる。

* 4 自己秩序化

原子や化合物は、例えばSi単結晶がダイヤモンド構造と呼ばれる結晶構造を持つように、自発的に原子サイズの周期的な空間構造を形成する事は良く知られている。一方、基板の上に格子定数の異なる別の物質を成長したり、互いに溶け合わない性質を持つ物質を同時に塗布した場合などに、一様な膜構造ができる代わりに、規則的な空間パターンがナノスケールで自発的に形成される場合があることが知られている。このような自発的な空間秩序の形成は自己秩序化と呼ばれており、たとえば高分子のブロック共重合体のように自発的にナノメートルスケールのラメラ構造やロッドパターンなどの空間パターンを作る手段として注目されている。ブロック共重合体やコロイドを利用した自己秩序化のサイズは、予め材料として選定した共重合体の分子量や粒子のサイズで決まるのに対し、今回のクラスターの大きさは時間と共に成長した後に、ある決まったサイズに達したところで配列秩序を形成し始めるという点でユニークである。

