

# 長周期積層構造を持つマグネシウム基金属間化合物の結晶構造

## Crystal Structures of Long-Period Stacking Ordered Phase in the Mg-TM-RE System

岸 田 恭 輔, 乾 晴 行

Kyosuke Kishida and Haruyuki Inui

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻

京都大学構造材料元素戦略研究拠点

**要 旨** 次世代の軽量構造用合金として長周期積層 (LPSO) 構造を有する微細な析出物相 (Mg-LPSO 相) を含む Mg-遷移金属元素 (TM)-希土類元素 (RE) 三元系を基礎とする合金が注目されている。このような微細な析出物の構造解析には走査透過電子顕微鏡法 (STEM) による原子尺度での直接観察ならびに透過電子顕微鏡法 (TEM) の電子回折を用いた構造解析が有効である。本稿では Mg-Al-Gd 三元系合金中に新たに発見された Mg-LPSO 相を中心に STEM/TEM により解明した結晶構造について紹介する。特に Mg-Al-Gd 系 LPSO 相は、完全な規則配列構造を有する構造ブロックの積層により形成されているが、その構造ブロックの積層には長周期の積層規則が無いという一次元不規則構造をとる。このような特殊な積層構造を持つ Mg-LPSO 相の結晶構造を Order-disorder (OD) 構造という結晶学的概念に基づいて解析した例について解説する。

キーワード：マグネシウム合金, 走査透過電子顕微鏡法, 結晶構造, Order-disorder 構造

### 1. はじめに

近年, Mg マトリクス中に長周期積層構造 (Long-Period Stacking Ordered: LPSO) 構造を有する第二相 (以下では Mg-LPSO 相と呼ぶ) を微細分散させた合金が強度と延性に優れることが明らかにされたことから, 次世代の超軽量構造材料の候補として Mg-LPSO 相を含む Mg-遷移金属元素 (TM)-希土類元素 (RE) 三元系を基礎とする合金系が注目され, 特に日本国内を中心に非常に精力的な研究が行われている<sup>1-5)</sup>。これら新規 Mg-TM-RE 系合金が優れた力学特性を示す要因としては, Mg-LPSO 相の存在が大きく関与していることは疑う余地はないが, 現在までのところ Mg-LPSO 相の詳細な役割については未だ不明な点が多い。これは主として Mg-LPSO 相のさまざまな特性理解のために必要不可欠な基礎である結晶構造が十分に理解されていなかったことに起因している。

Mg-LPSO 相は Mg 母相中に厚さサブミクロン, 長さ数ミクロン程度の板状析出物として存在し, また大型単相試料の作製が困難なため, これまでに主として透過電子顕微鏡法 (Transmission Electron Microscopy: TEM) および高角散乱環状暗視野走査電子顕微鏡法 (High-Angle Annular Detector Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy: HAADF-STEM) を用いた結晶構造解析がなされてきた<sup>6-8)</sup>。これらの研究により Mg-LPSO 相は主としてそれぞれ 6 層, 7 層の最密原子層からなる構造ブロックを単位とする 18R 型, 14H 型

の長周期積層を有し, その構造は hcp 型積層中に周期的に導入された積層欠陥 (fcc 型積層) と, 積層欠陥に隣接する 2 原子層への RE および TM の元素濃縮で特徴づけられるとされてきた。図 1 に 18R 型積層を有する Mg-Zn-Y 系 LPSO 相の観察例を示す。HAADF-STEM 像では原子コラムの位置が直接明るい輝点として観察され, またその強度は強い原子番号依存性を示すという特徴を考慮に入れると, 積層欠陥に隣接する原子層に Y と Zn が濃化していること, Y, Zn 濃化原子コラムの配列には明確な規則構造が識別できないことが確認できる<sup>9,10)</sup>。ここで上記のような特徴を示す結晶の場合には, 積層単位 (ここでは最密原子層) が原子の種類まで区別するとすべて同一でないため, その構造を同一の最密原子層の積層により形成される「長周期積層構造 (LPSO)」として記述することは厳密には不適切ということになるのだが, これまでの研究では濃縮 2 重層内での TM および RE 原子の規則構造が解明されていなかったこともあって, 便宜的にこのような取扱いがなされているということを断っておく。一方で同一領域から撮影された制限視野電子回折 (SAED) 図形を注意深く確認すると, 矢印の位置に散漫なストリークがみられることから, 濃縮 2 重層内における原子配列に何らかの短範囲規則が存在することが予想される。特にこの濃縮 2 重層内での原子配列構造については詳細が不明であったため, その解明が Mg-LPSO 相の結晶構造の理解のために必要不可欠であると考えられてきた。

我々は最近, Mg-Al-Gd 三元系合金において新しく発見された, 長周期面内規則配列構造を有する Mg-LPSO 相について, TEM 内での回折実験および HAADF-STEM 法による原子配

〒 606-8501 京都市左京区吉田本町  
TEL: 075-753-5461  
2014 年 9 月 1 日受付

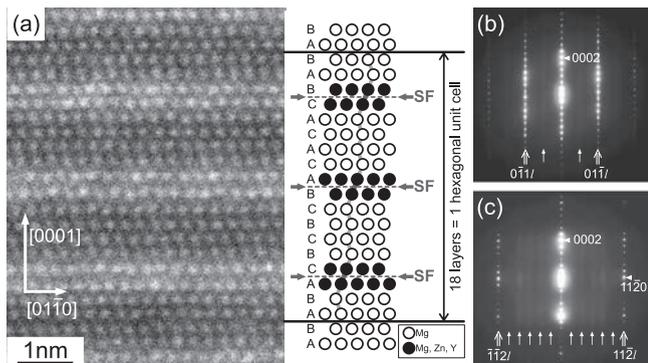


図1 (a) 低Zn, Y組成の18R型Mg-Zn-Y系LPSO相のHAADF-STEM像と(b, c) SAED図形. 入射方向は(a), (b)  $[2\bar{1}\bar{1}0]$ , (c)  $[\bar{1}\bar{1}00]$ . (b, c) 中の矢印は $[0001]$ 方向に伸びたストリークの位置を示す.

列構造の直接観察を行い、濃縮原子層内におけるAl, Gd原子の面内規則配列構造を明らかにすることに成功した<sup>11~14</sup>. またMg-Al-Gd系LPSO相の結晶構造はその特徴からOrder-disorder (OD) 構造という結晶学的概念により整理できることを見出した. 本稿ではまずMg-Al-Gd系LPSO/OD金属間化合物相の結晶構造をOD理論に基づいて解析した結果について詳述したのち、その結果をもとに類似点と相違点の観点からMg-Zn-RE系LPSO相の結晶構造について解説する.

## 2. Mg-Al-Gd系LPSO/OD相のTEM/STEM観察

図2に18R型積層を有するMg-Al-Gd系LPSO/OD相から撮影した制限視野電子回折(SAED)図形を示す. $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 入射SAED図形ではdiscreteな回折斑点のみが観察され、完全な規則構造を持つことが示唆されるが、 $[\bar{1}\bar{1}00]$ 入射SAED図形ではdiscreteな回折斑点がみられる回折斑点列と積層方向に平行なストリークを示す回折斑点列(矢印の反射列)が共存しており、何らかの積層不整が存在していることが示唆される(本稿では特に断らない限り、Mg-LPSO相のミラー指数はMgマトリクスのそれに準じて付すこととする). このような一見矛盾するようなSAED図形が得られる原因は原子尺度でのHAADF-STEM観察により理解することができる. 図3(a), (b)に18R型積層を有するMg-Al-Gd系LPSO/OD相の典型的なHAADF-STEM像を示す. 電子線の入射方向はそれぞれ $[2\bar{1}\bar{1}0]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}00]$ である. Mg(原子番号12)とAl(原子番号13)は周期律表で互いに隣り合うためその区別は難しいが、Gdはこれらに比して原子番号が64と非常に大きいので、HAADF-STEM像の輝点の強度は主としてGd濃度を反映していると考えてよい. この構造は図2に示すように構造ブロックの中央に積層欠陥(fcc型積層)が存在するように構造ブロックをとれば、すべて同一の規則配列構造を有するABACBC, BCBACA, CACBAB積層の3種の構造ブロック(それぞれ $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ブロックとする)から形成されていることがわかる. 構造ブロックの中ではGdが積層欠陥部の2原子層ではなく4原子層に濃縮されていることが明らかに見て取れ

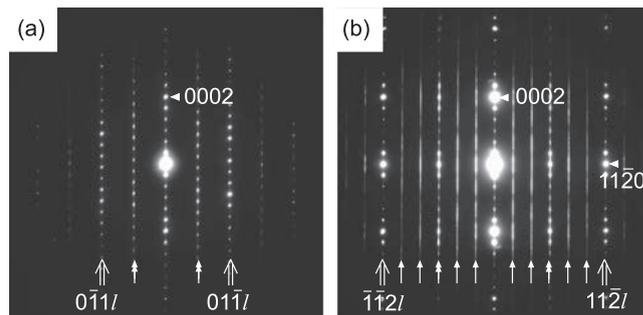


図2 18R型Mg-Al-Gd系LPSO/OD相からのSAED図形. 入射方向は(a)  $[2\bar{1}\bar{1}0]$ , (b)  $[\bar{1}\bar{1}00]$ .

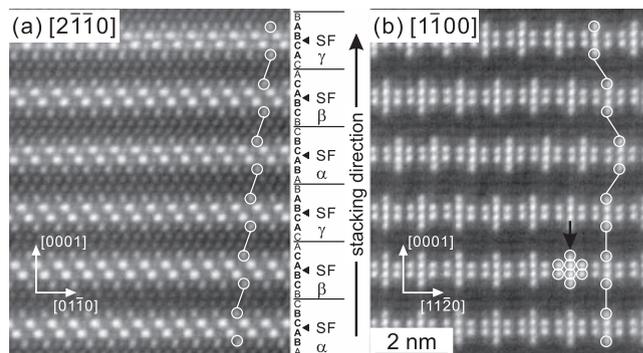


図3 18R型Mg-Al-Gd系LPSO/OD相のHAADF-STEM像. 入射方向は(a)  $[2\bar{1}\bar{1}0]$ , (b)  $[\bar{1}\bar{1}00]$ .

る. また図3(b)に示す $[\bar{1}\bar{1}00]$ 入射のHAADF-STEM像中の $[\bar{1}\bar{1}20]$ 方向の輝点の強度と間隔から濃縮4重層のうち内側の2原子層(Inner layer)のGd濃度が3倍高いことがわかる. これらのHAADF-STEM観察の結果をもとに構造ブロックの原子配列モデルを構築すると図4のようになる<sup>11</sup>. 図では簡単のため、GdとAl原子のみ表示してある、濃縮4重層内でGd, Al原子は完全な規則配列を取り、その規則配列は $L1_2$ 型原子配列を持つ $Al_6Gd_8$ 原子クラスターが、一辺 $2\sqrt{3}a_{Mg}$  ( $a_{Mg}$ : Mgの格子定数)の二次元単純六方格子の格子点に規則配列した構造として特徴づけられることが分かる. この構造モデルの化学量論組成は $Mg_{29}Al_3Gd_4$  (Mg - 8.3 at.% Al - 11.1 at.% Gd)であり、TEM-EDSによる分析結果Mg - 6.8 at.% Al - 10.8 at.% Gdと良く一致していることは、この構造モデルの妥当性を示している<sup>11</sup>.

次に構造ブロックの積層を $\alpha$ ブロックの上に $\beta$ ブロックを積層する場合を例に考えてみる. ここで構造ブロック間の積層関係を構造ブロック内の濃縮4重層のうち外側の原子層(Outer layer)中のGd原子の位置を用いて表すことにすると、 $\alpha$ ブロックと $\beta$ ブロックの位置はそれぞれB位置とC位置として記述される. 上述のように構造ブロックの面内単位格子は、Mgのそれと比較して12倍の面積を有するため、図5(a)に示すように12種類の積層位置が存在することになる. これら12か所の積層位置は構造ブロックの対称性を考慮に入れると $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ 位置の3種類に分類でき、それぞれにつ

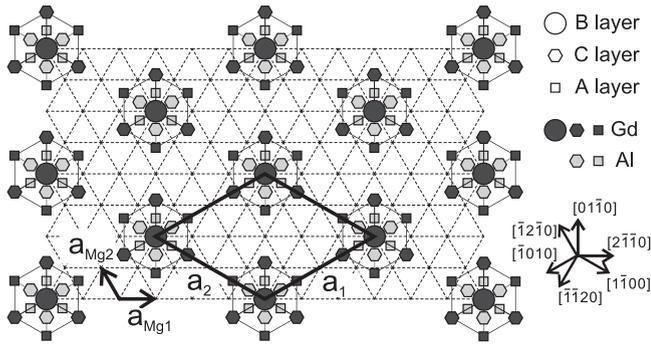


図4 Mg-Al-Gd系LPSO/OD相の構造ブロック内における $\text{Al}_6\text{Gd}_8$ 原子クラスターの規則配列構造。

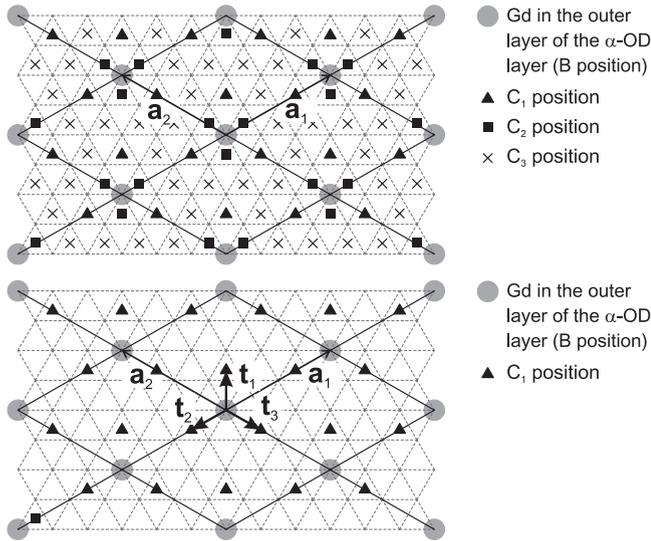


図5 (a) 18R型Mg-Al-Gd系LPSO/OD相における構造ブロックの可能な積層位置と (b) 優先積層位置。

いて幾何学的に等価な積層位置が3, 3, 6か所存在することになる<sup>11</sup>。C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>位置に対応する積層関係は次式の並進ベクトル $\mathbf{t}_i$ で表される。

$$C_1 \text{ 積層: } \mathbf{t}_i = -\frac{1}{3}\mathbf{a}_i + \mathbf{h} \quad (i=1,2,3) \quad (1a)$$

$$C_2 \text{ 積層: } \mathbf{t}_i = \frac{1}{6}\mathbf{a}_i + \mathbf{h} \quad (i=1,2,3) \quad (1b)$$

$$C_3 \text{ 積層: } \mathbf{t}_i = \frac{1}{2}\mathbf{a}_i + \frac{1}{6}\mathbf{a}_j + \mathbf{h} \quad (i \neq j, i, j=1,2,3) \quad (1c)$$

ここで $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3 (= -(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2))$ は構造ブロックの二次元単純六方格子の基本ベクトル(長さは $2\sqrt{3}a_{\text{Mg}}$ )、 $\mathbf{h}$ は構造ブロックの高さに対応した長さを持つ二次元単純六方格子に垂直なベクトルである。HAADF-STEM像の解析からこれらのうちC<sub>1</sub>位置が優先的に選択されていることを読み取ることができる。このように隣接構造ブロック間には優先積層関係が存在するにもかかわらず、十分な焼鈍を行わなければ、構造ブロッ

クの積層は長周期の規則性を示さず、一次元不規則構造となっている。このことは図3(b)中の黒矢印で示したようなdouble dagger配列として投影されている $\text{Al}_6\text{Gd}_8$ 原子クラスターの $[11\bar{2}0]$ 方向へのずれが構造ブロック間でランダムに起こっていることから明らかである。このような特徴的な積層構造はOrder-Disorder (OD) 構造という結晶学的概念を用いて記述することができる<sup>11~22</sup>。

### 3. OD理論に基づくMg-Al-Gd系LPSO/OD相の結晶構造の記述

OD理論に基づいたMg-Al-Gd系LPSO/OD相の結晶構造の記述についての説明を行う前に、OD構造について簡単に説明しておく。OD構造という概念はもともと一次元不規則構造を持つ(広義の)結晶の構造を記述するために考え出されたものである<sup>15~22</sup>。OD構造として記述できる結晶としては、比較的単純なSiCから、珪灰石などの鉱物結晶など様々な物質があげられる<sup>17,20~22</sup>。これらはいずれも同一の構造ブロックの積層により形成される様々な構造多形をとり、またしばしば一次元不規則構造をとることが知られている。当然のことながらこのような一次元不規則構造をもつ結晶の場合には一義的に空間群を決めることはできない。これに対して、OD理論では結晶構造を

(i) 結晶を構成する構造ブロック(ODレイヤー)の持つ対称性と

(ii) 隣接ODレイヤーを結びつける対称操作、

に分けて記述することで、規則構造のみならず不規則構造も含めた包括的な記述を実現している。(i)のODレイヤーの持つ対称性はLayer group(二次元の並進対称を有する三次元群)というsubperiodic群により記述される<sup>23</sup>。(ii)については、隣接構造ブロック間の相対積層関係が1つしかない場合にはその構造は230の空間群のいずれかに属する完全規則構造(いわゆる通常の結晶)となるのに対し、幾何学的に等価な相対積層関係が2つ以上存在する場合にはOD構造に分類することができる。(例えばSiCのA位置に対するB, C位置の関係をイメージすれば理解しやすいであろう。)OD構造には必ず多形が存在し、同じ積層規則に基づいて構成される全ての構造は同じOD groupoid familyに属することになる。また同じOD groupoid familyに属するOD構造の中で、積層に長周期の規則性を有するものを規則OD構造と称し、その中で特に結晶内部の全ての近接する $n$ 個のODレイヤーの組( $n \geq 3; n = \text{整数}$ )が幾何学的に等価となっている構造をMaximum degree of order (MDO)構造、そのようなMDO構造を持つ多形をMDO多形と称する<sup>16,20~22</sup>。MDO多形は比較的規則性が高く、安定構造として形成される場合が多い。OD理論の詳細については文献15)~22)を参照されたい。

それでは実際に18R型積層をもつMg-Al-Gd系LPSO/OD相の結晶構造のOD理論に基づく記述について見てみよう。ODレイヤーの選定方法は複数存在するのだが、ここでは濃縮4重層を中央に含む6原子層からなる構造ブロックを採用

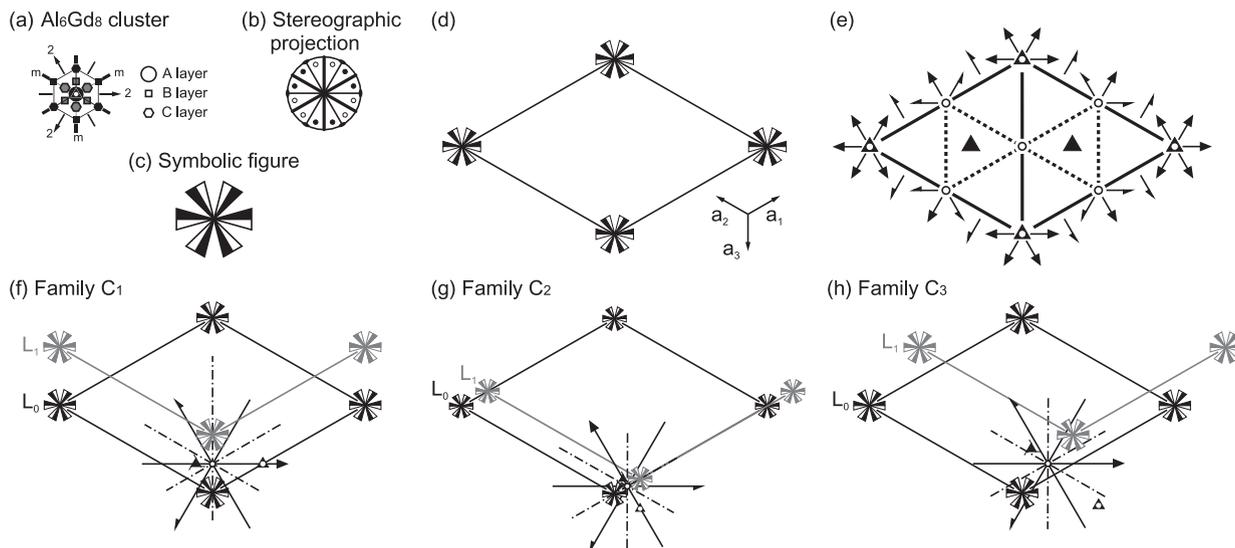


図6 (a-e) 18R型 Mg-Al-Gd系 LPSO/OD相における構造ブロック (OD レイヤー) の対称性と (f-g) 下側の OD レイヤー ( $L_0$ ) を直上の OD レイヤー ( $L_1$ ) へと変換する対称操作。

する。OD レイヤーの対称性を記述する Layer group を決定するには、三次元 motif を二次元格子の格子点に配列させたときに生じる対称性を調べればよい。先にも述べたようにこの構造ブロック内の規則配列構造は  $L1_2$  型原子配列を持つ  $Al_6Gd_8$  原子クラスターが一辺  $2\sqrt{3}a_{Mg}$  ( $a_{Mg}$ : Mg の格子定数) の二次元単純六方格子の格子点に規則配列したものと記述される。今、 $Al_6Gd_8$  原子クラスターを中心に置いた三次元 motif を考えると、その対称性は図6(a)のように点群  $\bar{3}m$  で表される。ここで点群  $\bar{3}m$  を三回反軸方向から投影した一般点のステレオ投影図は図6(b)のようになるため、簡略には図6(c)のようなシンボル図を用いて  $Al_6Gd_8$  原子クラスターの対称性を表現できる。ここでシンボル図中の白と黒の三角形はそれぞれ紙面に垂直な方向に関する  $z$  座標が正あるいは負であることを示している。図6(d)のようにシンボル図を格子点上に配置させたときに現れる対称性を調べることで、18R型積層をもつ Mg-Al-Gd 系 LPSO/OD 相の構造ブロック (OD レイヤー) の持つ対称性を表す Layer group については  $p(\bar{3})1m$  (#71) と決定される (図6(e))。次に隣接 OD レイヤーを結びつける対称操作についてであるが、これは観察された優先積層関係を満たすように図6(d)を2枚重ね、図6(f)に示すように下側の OD レイヤー ( $L_0$ ) を上側の OD レイヤー ( $L_1$ ) へと変換する対称操作を調べることで決定できる。図6(f)では等価な積層関係のうち並進操作  $t_3$  で表されるものを採用して描画してある。実際には Dornberger-Schiff らにより、すでに400種類の OD groupoid family (並進成分が一般化されたもの) が導出されており、OD レイヤーの Layer group が決まれば、あとは400種類の候補の中から適切な OD groupoid family を選択し、並進成分のみを決定すればよい<sup>17,19)</sup>。構造ブロックが Layer Group,  $p(\bar{3})1m$  (#71) の場合、候補となる OD groupoid family は2種あるが、そのうちの一つが 18R 型

積層をもつ Mg-Al-Gd 系 LPSO/OD 相の結晶構造に適合する。適合する OD groupoid family の一般形は OD groupoid family symbol という表記法を用いて次式で記述される。

$$P \quad \begin{matrix} 1 & 1 & 1 & (\bar{3}) & \frac{2}{m} & \frac{2}{m} & \frac{2}{m} \\ 1 & 1 & 1 & \begin{pmatrix} \bar{3} \\ 3_3 \end{pmatrix} & \frac{2_s}{n_{r,2}} & \frac{2_{s'}}{n_{r',2}} & \frac{2_{s''}}{n_{r'',2}} \end{matrix} \quad (2).$$

ここで  $r+r'+r''=0$ ,  $s+s'+s''=0$ ,  $r=s''-s'$ ,  $r'=s-s''$ ,  $r''=s'-s$  の関係を満たす。(2)式の1行目は OD レイヤーの対称性、すなわち Layer group を拡張表記したもので、先頭に二次元格子のセンタリングタイプを、続いて  $a_1, a_2, a_3, c, (a_2-a_3), (a_3-a_1), (a_1-a_2)$  軸のそれぞれに関する対称操作が記されている (ここでの Layer group が三方晶/六方晶系のため)。ここで  $c$  は OD レイヤーの周期の存在しない方向へのベクトルであり、この場合は二次元単純六方格子に垂直で OD レイヤー1つ分の高さの大きさを持つ (式(1)の  $h$  に対応)。2行目は下側の OD レイヤーを上側の OD レイヤーへと変換する対称操作を上記の7軸のそれぞれについて示したものになっている。ここで用いられている記号は基本的には国際表記<sup>24)</sup>のものに準拠しているが、グライド操作については、下付き文字を付すことでその並進が指定されている点が異なる。ある軸に対する対角グライド操作  $n_{r,s}$  は、問題とする軸に直行する2本の基本ベクトル (二次元格子上の  $a$  と積層方向の  $c$ ) について、 $(ra+sc)/2$  の並進操作の後に鏡映操作を行う対称操作として定義される。 $n_{r,s}$  が分母に書かれている場合はその軸方向の基本ベクトルと積層方向の基本ベクトルに対する並進操作を考えればよい。らせん操作  $n_p$  については通常の定義のとおり、 $360^\circ/n$  の回転と回転軸方向への  $(p/n)t$  ( $t$  はらせん軸方向の基本ベクトル) の並進を組み合わせた対

称操作を意味する。たとえば、(2) 式中の  $c$  軸に関する  $3_2$  らせん操作 (以下では  $[-\dots(3_2)\dots]$  のように記述する) は  $120^\circ$  の回転と  $c$  の並進の組み合わせた操作を意味している。

さて、図 6 (f) の場合についてらせん操作と対角グライド操作の並進成分を求めると、OD groupoid family symbol は次式のようになる。

$$P \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad \left(\bar{3}\right) \quad \frac{2}{m} \quad \frac{2}{m} \quad \frac{2}{m} \quad (3).$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 \quad 1 \quad 1 \quad \left(\bar{3}\right) \quad \frac{2_{1/3}}{n_{1/3,2}} \quad \frac{2_{-1/3}}{n_{1/3,2}} \quad \frac{2}{n_{-2/3,2}} \\ 1 \quad 1 \quad 1 \quad \left(3\right) \quad \frac{2_{1/3}}{n_{1/3,2}} \quad \frac{2_{-1/3}}{n_{1/3,2}} \quad \frac{2}{n_{-2/3,2}} \end{array} \right\}$$

式 (3) により  $18R$  型積層をもつ Mg-Al-Gd 系 LPSO/OD 相の結晶のもつ対称性が完全に記述できたことになるのだが、結晶構造の特徴の理解のためには、比較的単純な構造多形 (の空間群) を決定しておくことも有用である。上述のように OD groupoid family が決定されると、比較的単純な構造を有する MDO 多形 (の空間群) を OD 理論に基づいて導出することができる。ここでは式 (3) で表されるタイプの OD groupoid family に属する MDO 多形について具体的に考えてみる。MDO 多形は OD groupoid family symbol の 2 行目に書かれた  $L_0$  を  $L_1$  へと変換する対称操作 (積層方向の並進成分を持つ操作) のうち、任意の  $L_p$  から  $L_{p+1}$  ( $p$ : 整数) への変換に対しても共通に有効である操作を連続適用することで形成される。式 (3) の場合には  $[t_3]$ ,  $[-\dots(3_2)\dots]$ ,  $[-\dots(-)n_{1/3,2}\dots]$ ,  $[-\dots(-)n_{1/3,2}\dots]$ ,  $[-\dots(-)n_{-2/3,2}\dots]$  が候補となる対称操作である。このうち、 $[t_3]$  あるいは  $[-\dots(-)n_{-2/3,2}\dots]$  を連続適用すれば、 $t_3$  を  $c$  軸とする単斜晶の MDO<sub>1</sub> 多形が生成される。このとき MDO<sub>1</sub> 多形では OD レイヤーのもつ対称操作 (式 (2) の 1 行目の対称操作) のうち、 $[-\dots(-)m]$  や  $[-\dots(-)2]$  も構造全体に有効となる。これらの有効な対称操作の集合を考えることで、MDO<sub>1</sub> 多形の空間群を  $C2/m$  (#12) と決定することができる。この MDO<sub>1</sub> 多形は一つの OD レイヤーからなる単斜晶の構造なので、Ramsdell の表記法では  $1M$  と表される。同様に  $[-\dots(-)n_{1/3,2}\dots]$  を連続適用することで 2 つの OD レイヤーにより形成される単斜晶の MDO<sub>2</sub> 多形 (空間群  $C2/c$  (#12),  $2M$ ) が、 $[-\dots(3_2)\dots]$  を連続適用することで 3 つの構造ブロックからなる三方晶の MDO<sub>3</sub> 多形 (空間群  $P3_112$  (#151),  $3T$ ) が生成される。図 6 (f) には明示していないが、 $[-\dots(3_2)\dots]$  の対称操作がある場合には  $[-\dots(3_2^2)\dots]$  も存在し、この対称操作の連続適用により MDO<sub>3</sub> 多形と対掌関係にある MDO<sub>3</sub>' 多形 (空間群  $P3_212$  (#152),  $3T$ ) が導き出される。これらの MDO 多形の積層は式 (1) で示した積層関係を表す並進ベクトルを用いて以下のように表すこともできる。

$$\text{MDO}_1 \text{ 多形 } (1M, C2/m) : t_i \quad (i = 1, 2, 3) \quad (4a)$$

$$\text{MDO}_2 \text{ 多形 } (2M, C2/c) : t_i + t_j \quad (i \neq j, i, j = 1, 2, 3) \quad (4b)$$

$$\text{MDO}_3 \text{ 多形 } (3T, P3_112) : t_1 + t_2 + t_3 \quad (t_2 + t_3 + t_1, t_3 + t_1 + t_2 \text{ と等価}) \quad (4c)$$

$$\text{MDO}_3' \text{ 多形 } (3T, P3_212) : t_1 + t_3 + t_2 \quad (t_2 + t_1 + t_3, t_3 + t_2 + t_1 \text{ と等価}) \quad (4d)$$

$18R$  型積層をもつ Mg-Al-Gd 系 LPSO/OD 相は十分な熱処理を施していない場合には、図 3 (b) からわかるように一次元不規則構造となるが、これは上記の MDO 多形がランダムに混在したものとしてもとらえることができる。また  $550^\circ\text{C}$  で長時間の熱処理を施した場合には、最も単純な MDO<sub>1</sub> 多形 ( $C2/m, 1M$ ) が安定化されることが実験的に確認できている<sup>13)</sup>。C<sub>1</sub> 以外の積層位置をとる場合の OD groupoid family symbol (式 (2)) の並進成分ならびにそれぞれに対する MDO 多形の結晶学パラメータを表 1 に示す。 $18R$  型だけでなく、OD レイヤーを構成する原子層の数が偶数の場合、例えば OD レイヤーが 8 原子層で形成されている  $24R$  型積層の場合も OD groupoid family symbol と MDO 多形の空間群は表 1 のもので表される (格子定数は異なる)<sup>12)</sup>。

$14H$  型積層を持つ Mg-Al-Gd 系 LPSO/OD 相 ( $10H$  型積層でも同じ) についても同様に解析でき、MDO 多形を導くことができる<sup>12)</sup>。OD レイヤーを構成する原子層の数が奇数 ( $14H$  型では 7 原子層、 $10H$  型では 5 原子層) の場合、(i) の OD レイヤーの対称性は  $18R$  型のものと同じ Layer group,  $p(\bar{3})1m$  (#71) であるが、(ii) の隣接 OD レイヤー間の相対積層関係が異なっており、 $L_0$  から  $L_1$  に変換するには並進だけでなく  $c$  軸周りの  $60^\circ$  回転操作も必要である。この場合、OD レイヤー  $L_0$  と  $L_1$  の位置はどちらも A 位置で代表され、積層位置は図 7 に示すように 4 種類に分類される。このうち  $A_0$  位置は幾何学的に等価な位置が一つしかないため、 $A_0$  位置が選択された場合には OD 構造ではなく、完全規則構造となる。それ以外の  $A_2, A_3, A_4$  位置は等価な位置が 2, 3, 6 箇所存在しているため、OD 構造が形成される (図 8)。 $A_2, A_3, A_4$  位置に対応する積層関係を持つ OD groupoid family についての OD groupoid family symbol の一般形は次式で表される。

$$P \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad \left(\bar{3}\right) \quad \frac{2}{m} \quad \frac{2}{m} \quad \frac{2}{m} \quad (5).$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{2_r}{n_{s,2}} \quad \frac{2_{r'}}{n_{s',2}} \quad \frac{2_{r''}}{n_{s'',2}} \quad \left(\bar{6}\right) \\ 2_2 \\ 6_6 \\ n_{r,s} \end{array} \right\} \quad 1 \quad 1 \quad 1$$

4 種類の積層位置に対する OD groupoid family symbol 中の並進成分、可能な MDO 多形の結晶学パラメータを表 2 に示す。格子定数については  $14H$  型積層のもの概算値を示している。

以上のように Mg-Al-Gd 系 LPSO 相は、構造ブロック内で構成原子が長周期規則配列をとり、結晶学的には OD 理論を用いて記述されるため、厳密には「最密原子層の長周期積層により形成される LPSO 相」ではなく、OD 構造を持つ金属間化合物相「OD 金属間化合物相」として取扱うのが妥当であると言える。

表 1 18R 型積層の Mg-Al-Gd LPSO/OD 相の結晶学パラメータ<sup>11,12,14)</sup>

積層位置	OD groupoid family symbol の 並進パラメータ	MDO 多形		
		Ramsdell 表記	空間群	格子定数
C <sub>1</sub>	$r = 1/3, r' = -1/3, r'' = 0,$ $s = 1/3, s' = 1/3, s'' = -2/3$	1M	C2/m (#12)	$a = 1.12 \text{ nm}, b = \sqrt{3}a, c = 1.62 \text{ nm}$ $\alpha = 90^\circ, \beta = 103.29^\circ, \gamma = 90^\circ$
		2M	C2/c (#15)	$a = 1.12 \text{ nm}, b = \sqrt{3}a, c = 3.18 \text{ nm}$ $\alpha = 90^\circ, \beta = 96.74^\circ, \gamma = 90^\circ$
		3T	P3 <sub>1</sub> 12 (#151) P3 <sub>2</sub> 12 (#153)	$a = b = 1.12 \text{ nm}, c = 4.74 \text{ nm}$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
C <sub>2</sub>	$r = 0, r' = -1/6, r'' = 1/6,$ $s = 1/3, s' = -1/6, s'' = -1/6$	1M	C2/m (#12)	$a = 1.12 \text{ nm}, b = \sqrt{3}a, c = 1.59 \text{ nm}$ $\alpha = 90^\circ, \beta = 96.74^\circ, \gamma = 90^\circ$
		2M	C2/c (#15)	$a = 1.12 \text{ nm}, b = \sqrt{3}a, c = 3.17 \text{ nm}$ $\alpha = 90^\circ, \beta = 93.38^\circ, \gamma = 90^\circ$
		3T	P3 <sub>1</sub> 12 (#151) P3 <sub>2</sub> 12 (#153)	$a = b = 1.12 \text{ nm}, c = 4.74 \text{ nm}$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
C <sub>3</sub>	$r = 1/6, r' = -1/2, r'' = 1/3,$ $s = 5/6, s' = -1/6, s'' = -2/3$	1A	P $\bar{1}$ (#2)	$a = b = 1.12 \text{ nm}, c = 1.66 \text{ nm}$ $\alpha = 93.23^\circ, \beta = 103.02^\circ, \gamma = 120^\circ$
		2M <sub>1</sub>	C2/c (#15)	$a = 1.12 \text{ nm}, b = \sqrt{3}a, c = 3.17 \text{ nm}$ $\alpha = 90^\circ, \beta = 93.38^\circ, \gamma = 90^\circ$
		2M <sub>2</sub>	C2/c (#15)	$a = 1.12 \text{ nm}, b = \sqrt{3}a, c = 3.25 \text{ nm}$ $\alpha = 90^\circ, \beta = 103.29^\circ, \gamma = 90^\circ$
		2M <sub>3</sub>	C2/c (#15)	$a = 1.12 \text{ nm}, b = \sqrt{3}a, c = 3.17 \text{ nm}$ $\alpha = 90^\circ, \beta = 93.38^\circ, \gamma = 90^\circ$
		3T	P3 <sub>1</sub> (#144) P3 <sub>2</sub> (#145)	$a = b = 1.12 \text{ nm}, c = 4.74 \text{ nm}$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

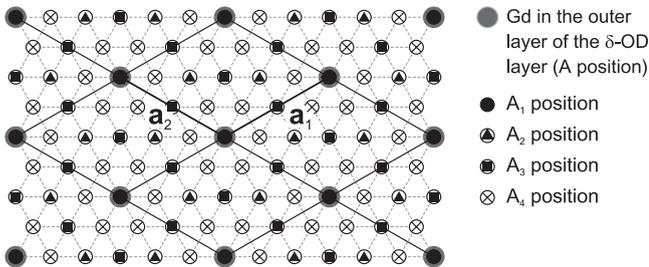


図 7 14H 型 Mg-Al-Gd 系 LPSO/OD 相における構造ブロックの可能な積層位置。

#### 4. OD 構造に特有の回折現象

OD 構造を持つ結晶の場合、SAED 図形に興味深い特徴が現れる。式 (3) で表される OD groupoid family の 3 種の MDO 多形について計算した SAED 図形を図 9 に示す。図 9 中の計算図形中の矢印で示した回折斑点列を見てみると、多形に関わらず共通な位置に回折斑点が現れていることが分かる。このように同じ OD groupoid family に属する結晶について共通に現れる回折斑点を family reflection という<sup>21,22)</sup>。一方、矢印を付していない回折斑点列については、回折斑点の現れる位置が多形により異なる、各多形に特有の回折斑点 character-

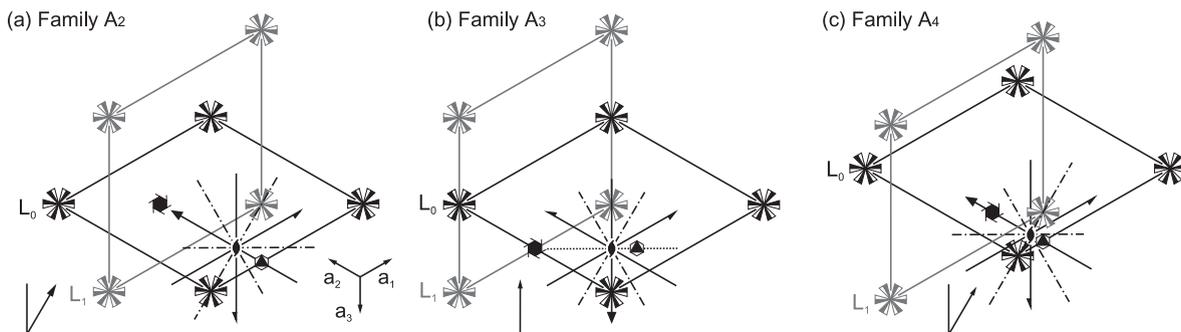


図 8 14H 型 Mg-Al-Gd 系 LPSO/OD 相において下側の OD レイヤー (L<sub>0</sub>) を直上の OD レイヤー (L<sub>1</sub>) へと変換する対称操作。

表 2 14H 型積層の Mg-Al-Gd LPSO/OD 相の結晶学パラメータ<sup>12)</sup>

積層位置	OD groupoid family symbol の 並進パラメータ	MDO 多形		
		Ramsdell 表記	空間群	格子定数
A <sub>1</sub>	(完全規則構造)	2H	P6 <sub>3</sub> /mcm (#193)	a = b = 1.12 nm, c = 3.72 nm α = β = 90°, γ = 120°
A <sub>2</sub>	r = 1, r' = 0, r'' = -1, s = 1/3, s' = -2/3, s'' = 1/3	2H	P6 <sub>3</sub> 22 (#182)	a = b = 1.12 nm, c = 3.72 nm α = β = 90°, γ = 120°
		6R	R $\bar{3}c$ (#167)	a = b = 1.12 nm, c = 11.16 nm α = β = 90°, γ = 120°
A <sub>3</sub>	r = 1/2, r' = 1/2, r'' = -1, s = 1/2, s' = -1/2, s'' = 0 (n <sub>0,2</sub> は c <sub>2</sub> と等価)	2O	Cmce (#64)	a = $\sqrt{3}b$ , b = 1.12 nm, c = 3.72 nm α = β = γ = 90°
		6H	P6 <sub>1</sub> 22 (#178) P6 <sub>5</sub> 22 (#179)	a = b = 1.12 nm, c = 11.16 nm α = β = 90°, γ = 120°
A <sub>4</sub>	r = 1/2, r' = 0, r'' = -1/2, s = 1/6, s' = -1/3, s'' = 1/6	2O	C222 <sub>1</sub> (#20)	a = 1.12 nm, b = $\sqrt{3}a$ , c = 3.72 nm α = β = γ = 90°
		2M <sub>1</sub>	C2/c (#15)	a = $\sqrt{3}b$ , b = 1.12 nm, c = 3.23 nm α = 90°, β = 101.56°, γ = 90°
		2M <sub>2</sub>	Cc (#9)	a = $\sqrt{3}b$ , b = 1.12 nm, c = 3.18 nm α = 90°, β = 95.84°, γ = 90°
		6H	P6 <sub>1</sub> 22 (#178) P6 <sub>5</sub> 22 (#179)	a = b = 1.12 nm, c = 11.16 nm α = β = 90°, γ = 120°

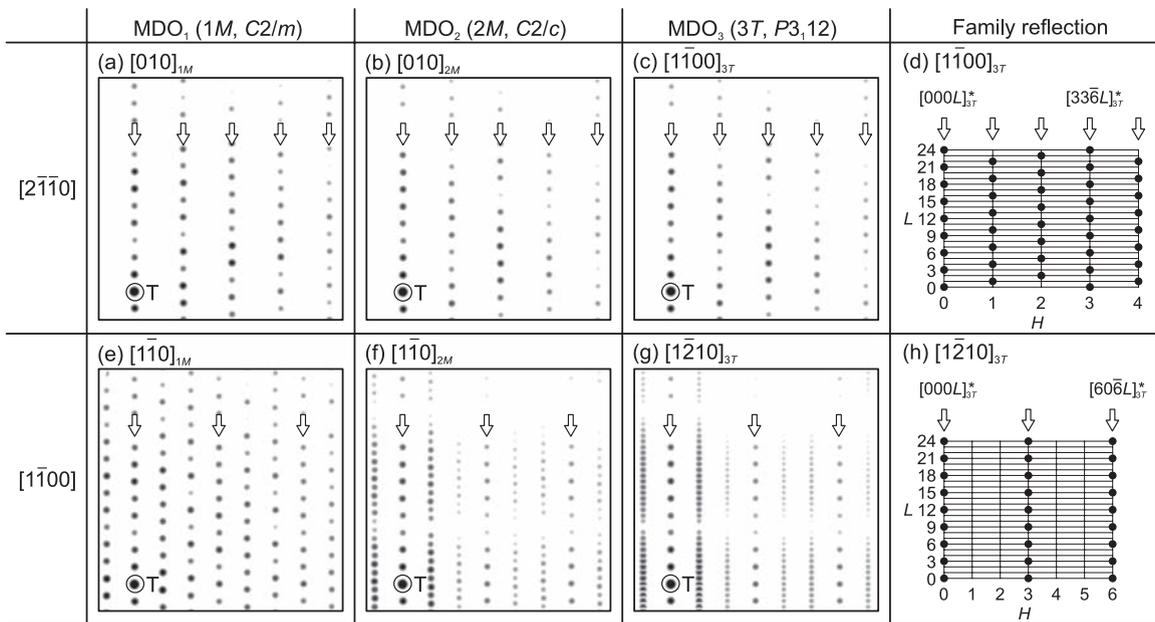


図 9 18R 型 Mg-Al-Gd 系 LPSO/OD 相の MDO 多形についての計算 SAED 図形. 矢印の位置が family reflection が現れる逆格子列を示す.

istic reflection に分類される. 一次元不規則構造の場合は, 異なる MDO 多形がランダムに混在した状態としてとらえることができるが, その場合においても多形に共通な family reflection は discrete な回折斑点として現れる. これに対し, characteristic reflection が現れる回折斑点列には積層方向に平行なストリークが生じることになる. このような discrete な回折斑点とストリークの混在は OD 構造に特有な回折現象であり, 対象となる結晶の構造が OD 構造かどうかの識別に

用いることができる<sup>21,22)</sup>. 図 2 に示した SAED 図形にもこのような discrete な回折斑点とストリークの混在が明瞭に認められており, このことから一次元不規則型の OD 構造を取っていることが確認できる. このように family reflection が現れる条件を知ることは OD 構造の識別に重要である. その方法の一つは, 候補となる OD groupoid family に属する複数の MDO 多形について回折図形を計算し比較することであるが, より正確にはその OD groupoid family に可能なすべての

構造を重ね合わせた仮想的な構造 (family structure) を構築し、その構造に対する reflection condition を調べればよい。C<sub>1</sub> 積層の場合には family structure は空間群  $R\bar{3}m$  (格子定数  $a = 2a_{Mg}$ ,  $c = 9c_{Mg}$ ) の菱面体晶となり、その reflection condition から求めた回折斑点の位置は各 MDO 多形の計算 SAED 図形において共通に表れる回折斑点列と一致していることが図 9 で確認できる。

## 5. Mg-Zn-Y 系 LPSO 相の結晶構造

ここまで見てきた Mg-Al-Gd 系 LPSO/OD 相の結晶構造に関する知見をもとに Mg-Zn-Y 系 LPSO 相の結晶構造を再検討してみると、類似点と相違点が明らかとなった。図 1 に示した低 Zn, Y 組成の Mg-Zn-Y 系 LPSO 相の試料について、 $[1\bar{1}00]$  入射方向で撮影した HAADF-STEM 像を図 10 (a) に示す。これまでも HAADF-STEM 法で同様の観察がなされ、希土類元素 (Y) の濃縮は積層欠陥に付随した 2 原子層で起こるとされてきたが<sup>6,8)</sup>、各最密原子層の強度分布を見ると積層欠陥に付随した 2 原子層で強く、また、その 2 原子層を

挟む 2 原子層でも希土類元素 (Y) の濃縮が生じていることがわかる<sup>11)</sup>。この希土類元素 (Y) の 4 重層濃縮は、Mg-Al-Gd 系 LPSO/OD 相で見られたものと一致する。また Mg-Al-Gd 系 LPSO・OD 相ほど明瞭ではないが、L1<sub>2</sub> 型原子配列を伴う原子クラスター (この場合、Zn<sub>6</sub>Y<sub>8</sub> 原子クラスター) に対応する輝点の double dagger 配列があちこちで散見される。即ち、低 Zn, Y 組成の Mg-Zn-Y 合金中の LPSO 相においても、Mg-Al-Gd 系 LPSO/OD 相と同様に、希土類元素 (Y) の 4 重層濃縮と Zn<sub>6</sub>Y<sub>8</sub> 原子クラスターが形成されるが、Zn<sub>6</sub>Y<sub>8</sub> クラスターの面内配列には長周期規則がないと考えることができる。言い換えると Mg-Al-Gd 系 LPSO/OD 相中の Al<sub>6</sub>Gd<sub>8</sub> 原子クラスターに比べれば、Mg-Zn-Y 系 LPSO 相中の Zn<sub>6</sub>Y<sub>8</sub> 原子クラスターは、個々の構造ブロックにおける面内クラスター密度やその配列の仕方の点でより高い任意性を持つということが出来る。実際にさまざまな組成を持つ Mg-Zn-Y 三元合金を作製すると、それらの中に組成と積層の異なるさまざまな Mg-Zn-Y LPSO 相が観察される。同じ 18R 型積層のもので比較すると、図 10 (b, c) に示すように Zn, Y 濃度の増加に伴い Zn<sub>6</sub>Y<sub>8</sub> 原子クラスターが明瞭に認識できるようになり、Mg-Al-Gd 系 LPSO/OD 相の組成から推定される理想組成付近では Mg-Al-Gd 系 LPSO/OD 相と同様の完全な面内配列が発達、OD 構造となることが最近の我々の研究で確認できている<sup>25)</sup>。

## 6. おわりに

2 種類の Mg-TM-RE 系 LPSO 相の STEM/TEM 観察の結果をもとに、Mg-Al-Gd 系 LPSO/OD 相の OD 理論に基づく結晶構造の記述法ならびに比較的単純な構造多形 (MDO 多形) の導出法、Mg-Zn-Y 系 LPSO との類似点と相違点について解説した。本研究により、STEM/TEM による微小析出物の結晶構造解析の有用性が示されたとともに、Mg-Al-Gd 系と Mg-Zn-Y 系 LPSO 相の結晶構造の比較から、Mg-TM-RE 系 LPSO 相の結晶構造は、OD 構造の概念を基礎として構造ブロック内での TM<sub>6</sub>RE<sub>8</sub> 原子クラスターの安定性、TM<sub>6</sub>RE<sub>8</sub> 原子クラスター間の相互作用の観点で包括的に整理でき、また TM<sub>6</sub>RE<sub>8</sub> 原子クラスターの特性を理解することが Mg-LPSO 相の形成機構、塑性変形機構の理解に重要であることが示唆された。

ごく最近 TM<sub>6</sub>RE<sub>8</sub> 原子クラスターの中心部に Mg-LPSO 相の構成原子のうちのいずれかが含まれる可能性を示す研究結果が報告されているが、その詳細についてはまだ統一した見解には至っていない<sup>25~28)</sup>。しかしながら TM<sub>6</sub>RE<sub>8</sub> 原子クラスターの中心部に原子を追加した場合にも TM<sub>6</sub>RE<sub>8</sub> 原子クラスターを中心に置いた三次元 motif の対称性は変化しないため、本稿の OD 理論に基づく結晶構造の解析結果の有効性には何ら影響がないことを注記しておく。

本稿で紹介した研究成果の一部は熊本大学河村能人教授の研究グループとの共同研究として行われたものである。また本研究の一部は、日本学術振興会 科学研究費補助金 (課題番号 23360306, 23109002, 26109712, 26289258) ならびに文部

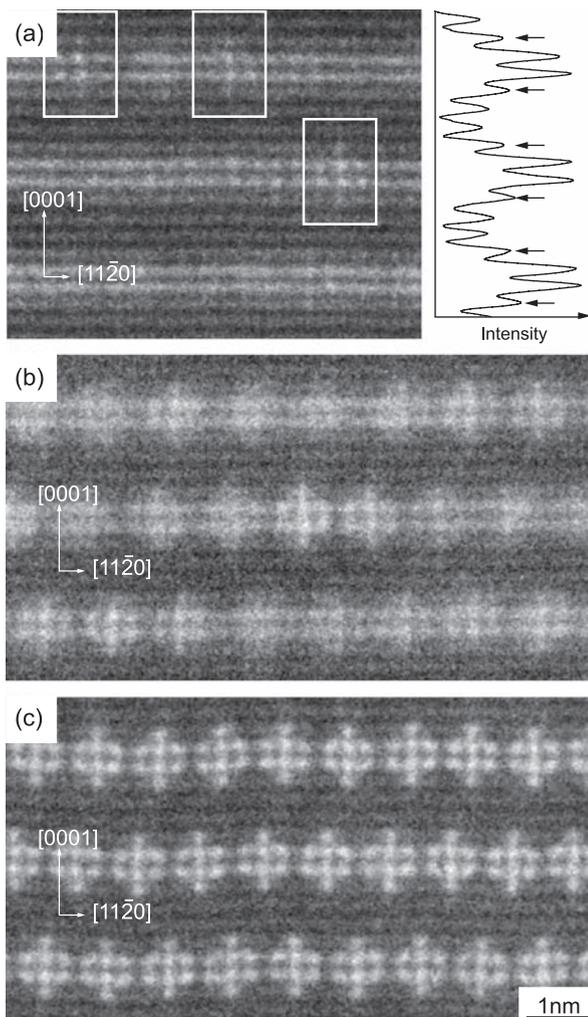


図 10 18R 型 Mg-Zn-Y 系 LPSO 相の HAADF-STEM 像の組成依存性。Zn, Y 濃度は (a) が最も低く、(c) が最も高い。

科学省およびその委託研究先・京都大学構造材料元素戦略研究拠点 (ESISM) からの支援を受けて行われました。ここに心から御礼申し上げます。

#### 文 献

- 1) Kawamura, Y., Hayashi, K. and Inoue A.: *Mater. Trans.*, **42**, 1171–1176 (2001)
- 2) Kawamura, Y., Kasahara, T., Izumi, S. and Yamasaki, M.: *Scripta Mater.*, **55**, 453–456 (2006)
- 3) Kawamura, Y. and Yamasaki, M.: *Mater. Trans.*, **48**, 2986–2992 (2007)
- 4) Hagihara, K., Yokotani, N. and Umakoshi, Y.: *Intermetallics*, **18**, 267–276 (2010)
- 5) Hagihara, K., Kinoshita, A., Sugino, Y., Yamasaki, M., Kawamura, Y., Yasuda, H.Y. and Umakoshi, Y.: *Acta Mater.*, **58**, 6282–6293 (2010)
- 6) Abe, E., Kawamura, Y., Hayashi, K. and Inoue, A.: *Acta Mater.*, **50**, 3845–3857 (2002)
- 7) Yamasaki, M., Saaki, M., Nishijima, M. and Hiraga, K.: *Acta Mater.*, **55**, 6798–6805 (2007)
- 8) Zhu, Y.M., Morton, A.J. and Nie, J.F.: *Acta Mater.*, **58**, 2936–2947 (2010)
- 9) 田中信夫：電子線ナノイメージング 高分解能 TEM と STEM による可視化, 内田老鶴圃, 東京, (2009)
- 10) Pennycook, S.J., Nellist, P.D. (Eds.): *Scanning Transmission Electron Microscopy, Imaging and Analysis*, Springer, New York, (2011)
- 11) Yokobayashi, H., Kishida, K., Inui, H., Yamasaki, M. and Kawamura, Y.: *Acta Mater.*, **59**, 7287–7299 (2011)
- 12) Kishida, K., Yokobayashi, H., Inui, H., Yamasaki, M. and Kawamura, Y.: *Intermetallics*, **31**, 55–64 (2012)
- 13) Kishida, K., Yokobayashi, H. and Inui, H.: *Philos. Mag.*, **93**, 2826–2846 (2013)
- 14) Kishida, K., Yokobayashi, H., Inoue, A. and Inui, H.: *MRS Proceedings*, Vol. **1516**, 291–302 (2013)
- 15) Dornberger-Schiff, K.: *Acta Cryst.*, **9**, 593–601 (1956)
- 16) Dornberger-Schiff, K. and Grell-Niemann, H.: *Acta Cryst.*, **14**, 167–177 (1961)
- 17) Dornberger-Schiff, K.: *Abh. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem. Geol. Biol.*, **3**, 1–107 (1964)
- 18) Dornberger-Schiff, K. and Fichtner, K.: *Krist. Tech.*, **7**, 1035–1056 (1972)
- 19) Fichtner, K.: *Krist. Tech.*, **12**, 1263–1267 (1977)
- 20) Đurovič, S.: in Merlino, S. (Ed.), *Modular aspects of minerals/EMU Notes in Mineralogy*, Vol. 1. Eötvös University Press, Budapest, 3–28 (1999)
- 21) Merlino, S.: in Merlino, S. (Ed.), *Modular aspects of minerals/EMU Notes in Mineralogy*, Vol. 1, Eötvös University Press, Budapest, 29–54 (1999)
- 22) Ferraris, G., Makovicky, E. and Merlino, S.: *Crystallography of Modular Materials*, New York: Oxford University Press, (2004)
- 23) Kopský, V. and Litvin, D.B. (Eds.): *International Table for Crystallography*, Vol. E, second ed., John Wiley & Sons, Ltd., West Sussex, (2010)
- 24) Hahn, Th. (Ed.): *International Table for Crystallography*, Vol. A, fifth ed., Springer, Dordrecht (2005)
- 25) Kishida, K., Nagai, K., Matsumoto, A. and Inui, H.: unpublished work.
- 26) Ma, S.Y., Liu, L.M. and Wang, S.Q.: *J. Mater. Sci.*, **48**, 1407–1412
- 27) Egusa, D. and Abe, E.: *まてりあ*, **53**, 191 (2014)
- 28) Saal, J.E. and Wolverton, C.: *Acta Mater.*, **68**, 325–338 (2014)