

HAADF-STEM と HRTEM による Mg-RE (RE : 希土類金属) 合金の析出物の構造

Structures of Precipitates in Mg-RE (RE: Rare Earth Metals) Alloys Studied by HAADF-STEM and HRTEM

平 賀 賢 二, 西 嶋 雅 彦

Kenji Hiraga and Masahiko Nishijima

^a 東北大学金属材料研究所

要 旨 顕著な時効析出硬化を示すことから工業的に注目されている Mg-RE (RE : 希土類金属) 合金は、古くから多くの研究がなされ、電子回折法や TEM および HRTEM による析出物の結晶構造や微細組織の報告がなされてきた。しかしそれらの報告には多くの疑問が残ることから、HAADF-STEM と HRTEM を併用して Mg-RE 合金中に形成される微細整合析出物の研究を進めてきた。本論文は、Mg-RE 合金の RE 原子の直接観察を可能とした HAADF-STEM 法の威力と、HRTEM との併用による微細整合析出物や GP ゾーンの結晶構造や微細組織の詳細な解析結果を纏めたものである。特に HAADF-STEM と HRTEM の併用という研究手法の大切さを紹介する。

キーワード : HAADF-STEM, HRTEM, マグネシウム-希土類合金, 析出物, 結晶構造

1. はじめに

Mg-RE 合金は、高温で広い固溶領域をとるが低温では狭い固溶領域のため、高温から急冷して得られる過飽和固溶体を低温で熱処理 (時効) すると、溶質原子が偏析して析出物が形成される。その析出物の形成によって機械的強度が高くなる現象を析出硬化と呼び、金属合金の強度改善の最も大切な手法となっている。例えば、Mg-2at%Y 合金を 500°C から水焼入れした後に 200°C で時効すると、最初は時効時間と共にゆっくりと硬度が増加するが、ある時効時間から急激に硬度が増加して 200 時間ほどでピークをとり、その後ゆるやかに減少する。電子回折および TEM 観察による多くの研究から、時効初期で β'' 相 ($D0_{19}$ 構造) が、ピーク時効近傍では β' 相 (base-centered orthorhombic 構造) が析出し、最終的に安定相が形成されると報告されてきた。また、合金系によっては時効初期に GP-Zone の報告がなされている。それらの報告は文献¹⁾に纏められている。本研究は、従来の研究報告に疑問を持ち、進めて来たものである。

材料研究にとっては色々な研究手法をドッキングして正しい結論を導くことが大切である。ここでは高分解能透過電子顕微鏡 (HRTEM) と高角度円環検出器暗視野走査透過電子顕微鏡 (HAADF-STEM) を用いて進めてきた。波の干渉で

結像する HRTEM は、マトリックスと整合して現われる微細な析出物の構造や形態の研究には不向きである。一方、原子番号の違いによってコントラストを作る HAADF-STEM は軽金属中の重原子を明るいコントラストとして写し出すことができることから、例えば Al-Cu 系合金の GP-zone の Cu 原子層の直接観察に成功したように²⁾、軽金属中の微細整合析出物の研究に有力な手段である。もちろん、HAADF-STEM 法にも、軽金属である Mg マトリックスの格子を写しだすことの困難さが欠点としてあり、HRTEM の助けを借りて研究を進める必要がある。本論では、HAADF-STEM と HRTEM を組み合わせて研究を進める事によって、Mg-RE 合金の析出組織に関する多くの重要な情報が得られることを述べてみたい。なお、本論の内容は、すでに論文として発表されており、詳細は原著論文^{3~6)}を参照してもらいたい。

2. HRTEM と HAADF-STEM 像と β'' 相の構造

最初に、Mg-RE 金属合金の研究における HAADF-STEM 法の利点を述べておく。図 1 (a) は六方晶 Mg マトリックスの $[001]_m$ 入射で撮られた時効初期 (200°C, 5 時間) の Mg-5at%Gd 合金の電子回折パターンである。強い反射 (六方晶格子で指数付けられている) の間に散漫な反射が見られる。この散漫散乱の位置は $D0_{19}$ 構造の規則格子反射位置に対応することから、 $D0_{19}$ 構造をとる微細な析出物 (β'' 相) の形成によるものと考えられて来た。図 1 (b) の HRTEM 像では Mg マトリックスの格子縞の中に微細なコントラストの変調が見られるが、そこから散漫散乱の原因を明らかにすることは不可能である。一方、図 1 (c) の HAADF-STEM

^a 〒 980-8577 仙台市青葉区片平二丁目 1-1
TEL: 022-215-2832; FAX: 022-215-2834
E-mail: hiraga@imr.tohoku.ac.jp
2008 年 1 月 10 日受付

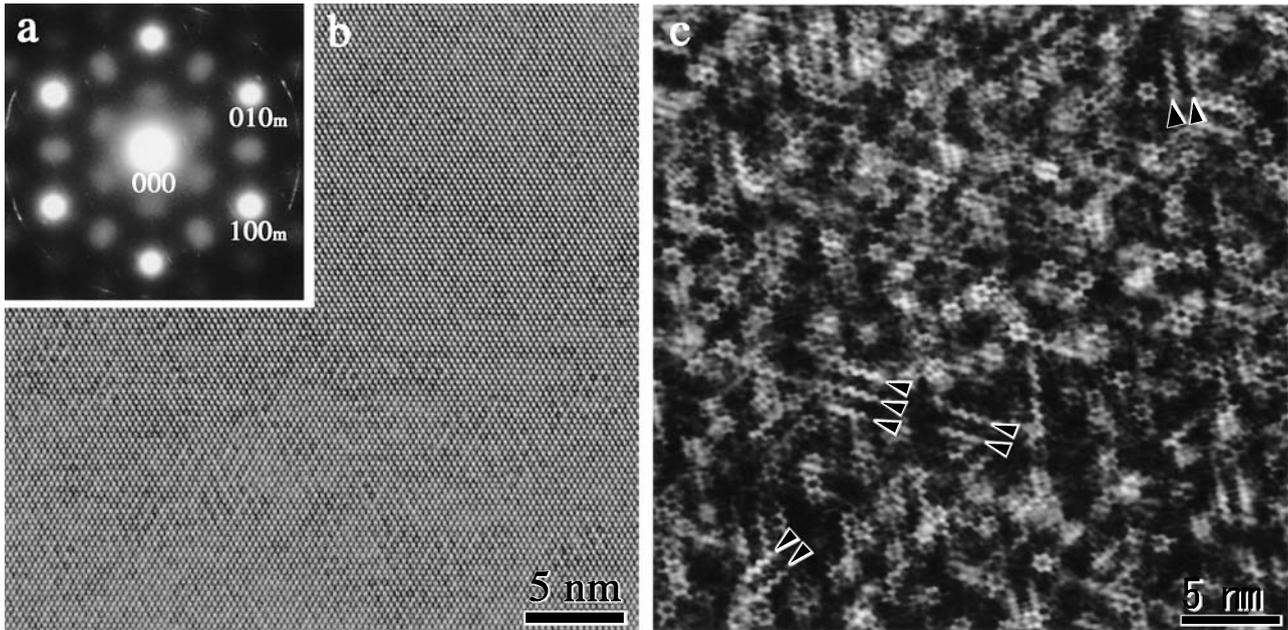


図1 Mgマトリックスの $[001]_m$ 入射で撮られたMg-5at%Gd (200°C, 5時間時効)合金の電子回折パターン (a), HRTEM像 (b) とHAADF-STEM像 (c).

像では、Mgマトリックスが像に寄与せず、六方晶構造の格子点を占めるGd原子によって明るい点が作られている。すなわち、明るい点のコントラストは入射方向に平行な原子カラムに存在するGd原子の割合を示し、明るい点の配列は入射方向に投影されたGd原子の配列を示している。このHAADF-STEM像から、微細な析出物の存在は否定され、電子回折パターンの散漫散乱はGd原子の短範囲の規則配列に起因することが明らかになった。なお、短範囲規則配列の詳細はここでは省略するが、部分的に見られる、矢頭で示した明るい点のジグザグ配列から、次の章で述べる β' 相析出物の核が形成されているのがわかる。すなわち、従来考えられて来た時効による β'' 相から β' 相への構造変化は、短範囲規則配列の規則化による β' 相析出物の形成の連続的な変化と結論される。

従来考えられていた、時効初期の $D0_{19}$ 構造の微細な析出物(β'' 相)の形成および β'' 相から β' 相の相変態は本研究で打ち消され、短範囲規則構造の規則化の連続的な変化であることが明らかになった。

3. β' 析出相の結晶構造と析出形態

図2 (a) にMgマトリックスの $[001]_m$ 入射で撮られた200°C, 10時間時効したMg-5at%Gd合金の電子回折パターンを示した。ここではピーク時効近傍に形成される β' 相(底面心斜方晶構造)の規則格子反射が、マトリックスの強い反射の間に観察されている。このパターンは六方晶Mg格子の等価方向に析出した3つの異なる方位の析出物によるもので、1つの方位の析出物からのパターンは図2 (b) に模式的に示したようになる。そこには β' 相の斜方晶構造で指数

付けされている。この電子回折パターンに存在する $h+k=2n$ の消滅則から x, y, z と $x+1/2, y+1/2, z$ の等価位置をとる対称性が存在し、そのために、底面心斜方晶構造($Mg_{15}RE$ 構造)が提出されていた⁷⁾。しかし、 $h+k=2n$ の消滅則をもたらず構造は他にも考えられることから、疑問のあるモデルと思われた。

図3に、図2 (a)と同じ方位から撮られた β' 析出物のHAADF-STEM像を示した。投影されたGd原子に対応する明るい点はa軸に沿ってジグザグ配列をしており、それらが $b/2=1.1$ nmの間隔で周期的に並んでいる。このジグザグ配列は、従来の $Mg_{15}RE$ 構造モデルでは説明できず、図4の結晶構造であることが明らかになった。図4 (b)のc軸投影のGd原子の配列が図3の明るい点の配列に対応する。このように、原子スケールのHAADF-STEM像からGd原子の配列が導かれ、基本の格子が六方晶であることから、HAADF-

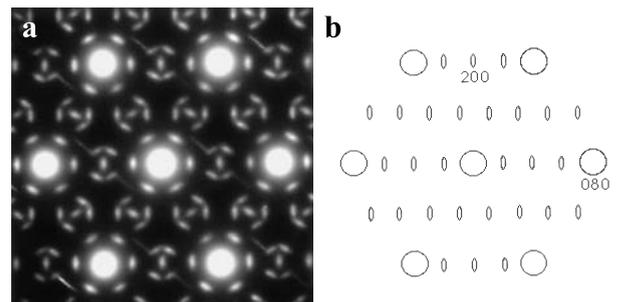


図2 Mgマトリックスの $[001]_m$ 入射で撮られたMg-5at%Gd (200°C, 10時間時効)合金の電子回折パターン (a) と一方位の析出物からの回折パターンの模式図 (b).

STEM 像には写っていない Mg 原子の配列も一義的に決められ、図 4 の結晶構造が決定された。この構造は Mg,Gd 組成比をとり、EDX の組成分析からも裏付けされている。図 3 と同じ方位の β' 相の HRTEM 像は図 8 で見ることができるが、その HRTEM 像から構造を導くことは不可能であり、原子スケールの HAADF-STEM 法の威力を示すものである。図 3 の a 軸に沿った明るい点のジグザグ配列が図 1 (c) の HAADF-STEM 像に矢頭で示した明るい点のジグザグ配列に対応し、時効初期の短範囲規則構造に β' 相の核が形成されているのがわかる。

図 4 の Mg,Gd 型構造は、Mg-Y 合金の β' 相でも確認されており、多くの Mg-RE 合金の β' 相の結晶構造に当てはまるものと考えている。しかし、結晶構造は同じでも、 β' 析出物の形態は合金系によって大きく異なってくる。図 2 (a)

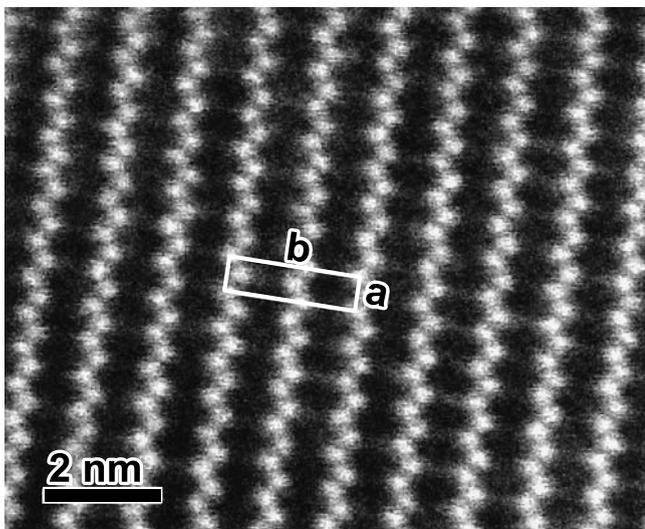


図 3 β' 相結晶の [001] 入射の HAADF-STEM 像。 β' 相の斜方晶構造の単位胞が示されている。

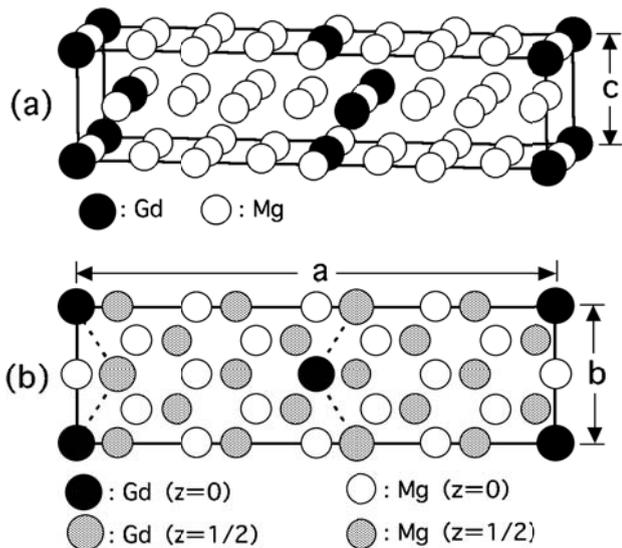


図 4 β' 相の構造モデル。

の電子回折パターンの回折点は、図 2 (b) に模式的に示したように、斜方晶構造の a^* 軸に平行に伸びている。この伸びは β' 析出物の形態に起因するものである。図 5 に図 2 (a) の電子回折パターンに対応する HAADF-STEM 像を示した。Mg マトリックス内に析出した β' 相が明るい格子縞の結晶として明瞭に観察されている。この明るい格子縞は図 3 の明るい点のジグザグ配列に対応し、格子縞の方向が a 軸で、格子縞に垂直な方向が b 軸である。a 軸、b 軸が 120 度回転した 3 方位の析出物が観察されている。析出物の多くは、b 軸に連なり長く伸び、a 軸方向には薄い板状の形をとっている。この a 軸方向に薄い析出物の形態が、図 2 の a^* 軸に伸びた回折点の原因となっている。

図 6 (b) に、 β' 析出物を有する Mg-2at%Y 合金 (200°C, 336 時間時効) の電子回折パターンが示されている。図 2 (a) と比較すると、図 6 (b) の回折点は、わずかであるが、 b^* 方向に伸びている。この回折パターンに対応する HAADF-STEM 像が図 7 に示してあるが、図 5 の Mg-5at%Gd 合金の β' 析出物と形態がはっきりと異なっている。b 軸 (格子縞に垂

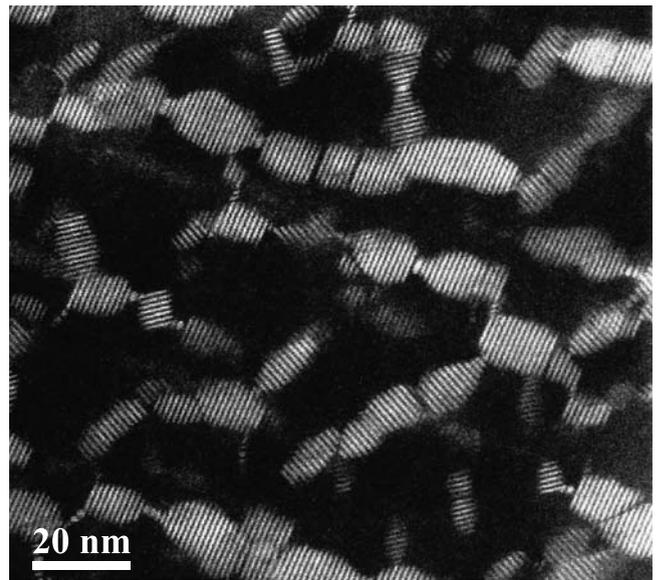


図 5 図 2 (a) に対応する HAADF-STEM 像。

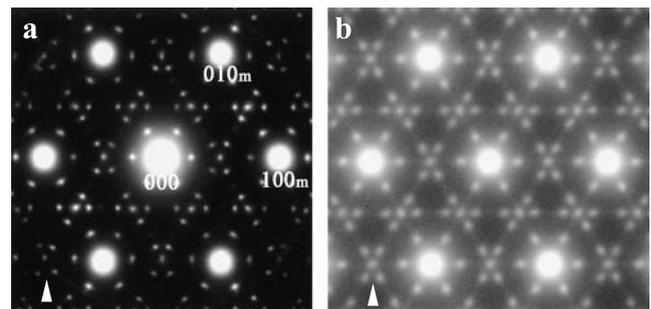


図 6 Mg マトリックスの [001]_m 入射で撮られた Mg-5at%Gd 合金 (250°C, 100 時間時効) (a) と Mg-2at%Y 合金 (200°C, 336 時間時効) (b) の電子回折パターン。

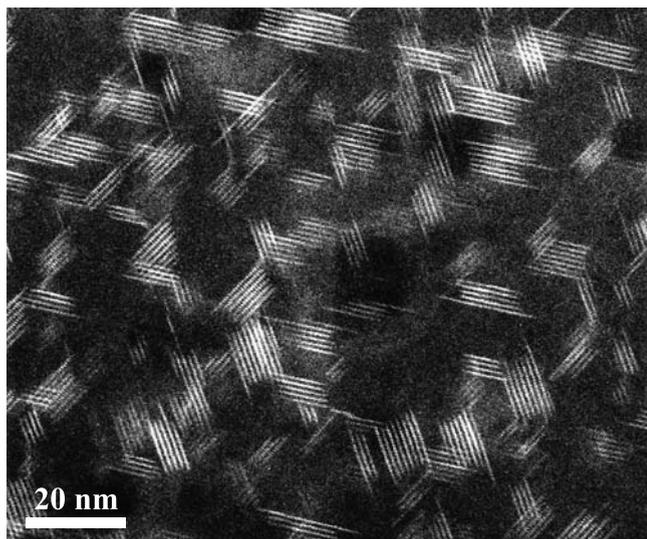


図7 図6 (b) に対応する HAADF-STEM 像.

直な方向)に垂直な界面は (010) 結晶面になっているが、a 軸 (格子縞の方向)に垂直な界面では、明るい格子縞に対応する Y 原子面が無秩序に成長し、きちんとした界面を作っていない。また、析出物の多くは、a 軸方向に比べて b 軸方向に短く、この形態の特徴が図6 (b) の回折点の b^* 方向の伸びの原因となっている。

Mg-Gd と Mg-Y 合金の β' 相析出物は、同じ原子配列でありながら、なぜこんなに違う形態をとるのかを考えてみたい。図6 の回折パターンの高角度の回折点 (矢頭で示した) を調

べると、(b) では周囲の4つの回折点で作る長方形の中心に回折点をもつ面心長方形を作っている。この面心長方形の形が図6 (a) では大きく歪んでいる。これは、Mg-Gd 合金の β' 相結晶の格子定数 ($a=0.650$ nm, $b=2.272$ nm, $c=0.521$ nm) が $a=2a_0=0.6418$ nm, $b=4\sqrt{3}a_0=2.2232$ nm, $c=c_0=0.521$ nm (a_0, c_0 : 六方晶 Mg 結晶の格子定数) と異なることによるものである。すなわち、Mg-Y 合金の β' 析出物は Mg マトリックスとほぼ整合しているが、Mg-Gd 合金の β' 析出物は Mg マトリックス格子との整合性は悪く、両結晶間の格子ミスフィットが大きいことを示している。この格子ミスフィットは、 β' 析出物と Mg マトリックスの界面に格子の歪みをもたらす。図8 に Mg-Gd と Mg-Y 合金のマトリックスに内包された β' 析出物の HRTEM 像を示した。垂直方向の格子縞に沿って眺めると、(b) ではマトリックスと β' 析出物の格子縞が整合よく繋がっているのに比べ、(a) ではマトリックスと β' 析出物の格子縞が大きく歪み、両結晶間の格子ミスフィットを緩和しているのがわかる。この格子の歪みによるミスフィットの緩和も最終的に破たんして、矢印のところでは転位の発生が見られる。このマトリックスと β' 析出物との格子ミスフィットの大小が、図5 と図7 に見られる、 β' 析出物の形態の大きな違いをもたらしている。

本研究によって、従来の β' 相の構造モデルに代わる新しい構造が決定され、また β' 析出物の形態がマトリックスと β' 析出物の格子ミスフィットの大小によって大きく異なることが明らかにされた。

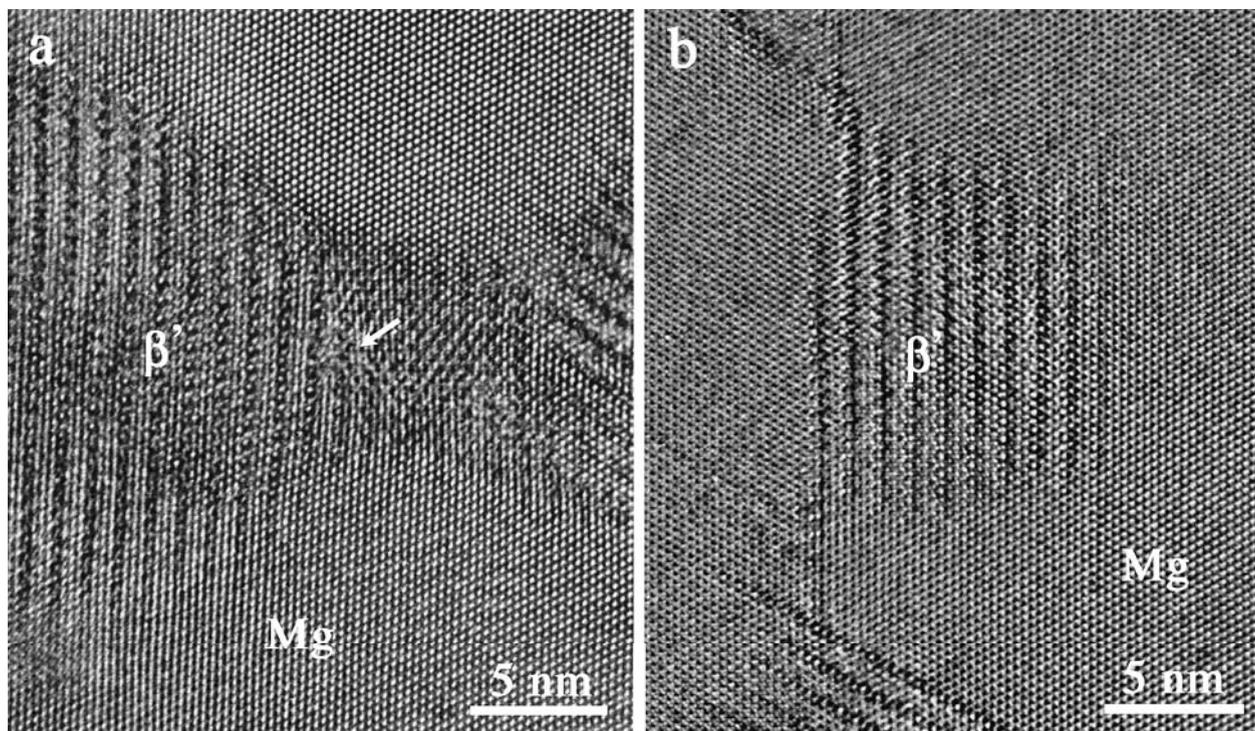


図8 図6 の回折パターンに対応する Mg-5at%Gd 合金 (a) と Mg-2at%Y 合金 (b) の HRTEM 像.

4. GP-Zones

ここでは、Mg-2at%Gd-1at%Zn 合金中に形成された GP-Zone の解析結果を述べる。Mg-2at%Gd-1at%Zn 合金は長周期積層構造が形成されることが知られているが、高温から急冷して低温で時効すると Mg-Gd と同じように β' 相が析出する。図 9 の電子回折パターンには、 β' 相の規則格子反射に加えて、(a) では矢印で示した $1/3\ 1/3\ 0$ タイプの位置に回折点があり、(b) では矢印で示した線状の散漫散乱が観察されている。2つの回折パターンの比較から、(a) の $1/3\ 1/3\ 0$ タイプの回折点は (b) の線状散漫散乱の交点に対応するものとわかる。

図 9 (a) の回折パターンに対応する HRTEM 像には、 β' 析出物が観察されただけで、 $1/3\ 1/3\ 0$ タイプの回折点をもたらす析出物は観察されない。これは、観察方向に垂直な結晶面に析出した多数の薄い (2 原子層) GP-Zone によって回折点は作られているが、100 枚ほどの Mg 結晶面の中に現れた 2 原子層の GP-Zone を HRTEM 像に写し出すことが不可能であるためである。

しかし、図 9 (b) の回折パターンに対応する TEM 像 (図 10 (a)) には、c 軸に垂直な線状のコントラストとして GP-Zone が多数観察されている。図 10 (b) の HRTEM 像には、Mg 格子に整合した GP-Zone が観察されており、そこには Mg 格子の $2d_{002}$ 面間隔と $3d_{110}$ 面間隔に対応する白黒のコントラストの周期配列を見ることができる。 $2d_{002}$ 面間隔は図 9 (b) の散漫散乱が $1/3\ 1/3\ 1$ のところで極大を示すこと、 $3d_{110}$ 面間隔は散漫散乱が $1/3\ 1/3\ 0$ や $2/3\ 2/3\ 0$ を通る線状であることに対応する。

図 11 に図 9 (b) の回折パターンに対応する HAADF-STEM 像を示した。ダンベル状の 2つの明るい点が GP-Zone に沿って周期的に並んでいる。ダンベル状の 2つの明るい点の間隔は Mg マトリックスの $2d_{002}$ 面間隔に、ダンベルの周期配列の間隔は $3d_{110}$ 面間隔であることは、図 10 (b) の HRTEM 像から推測される。図 12 に図 9 (a) の回折パターンに対応する HAADF-STEM 像を示したが、HRTEM では観察されなかった GP-Zone が、2 原子面内の Gd (Zn も含む) 原子の配列に対応する明るい点の六方晶的配列として観察さ

れている。弱いコントラストではあるが、100 枚ほどの Mg 結晶面 (厚さ約 20 nm) に内包された 2 枚の Gd/Zn 原子面の GP-Zone が写し出されていることを示している。もちろん、面状 GP-Zone の面内原子配列を直接写し出したことはこの写真が初めてであり、HAADF-STEM の威力を示すものである。

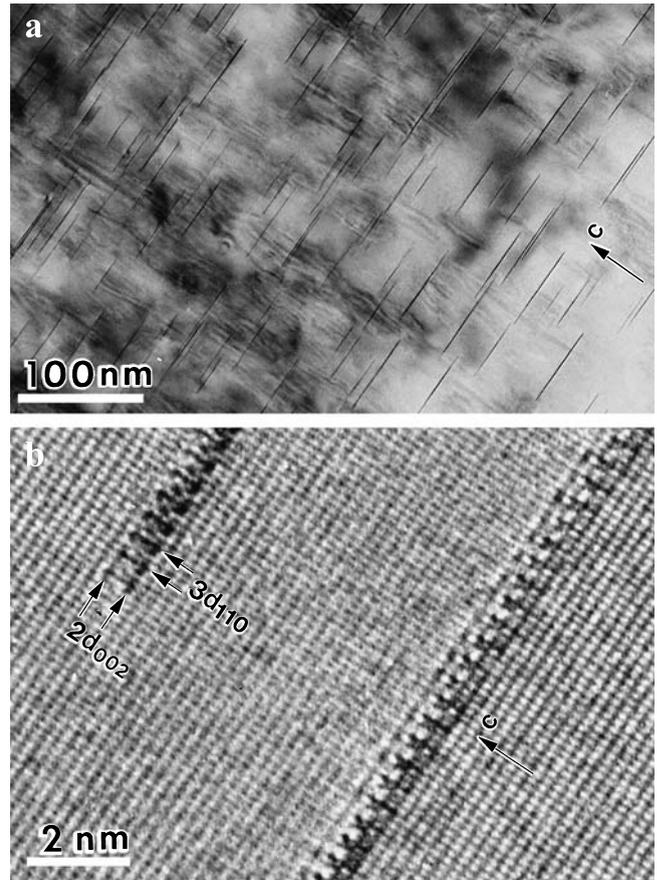


図 10 図 9 (b) の回折パターンに対応する TEM 像 (a) と HRTEM 像 (b)。

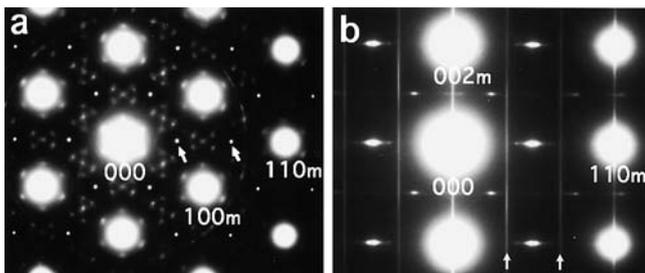


図 9 200°C、150 時間時効した Mg-2at%Gd-1at%Zn 合金の、Mg マトリックスの $[001]_m$ 入射 (a) と $[110]_m$ 入射 (b) の電子回折パターン。

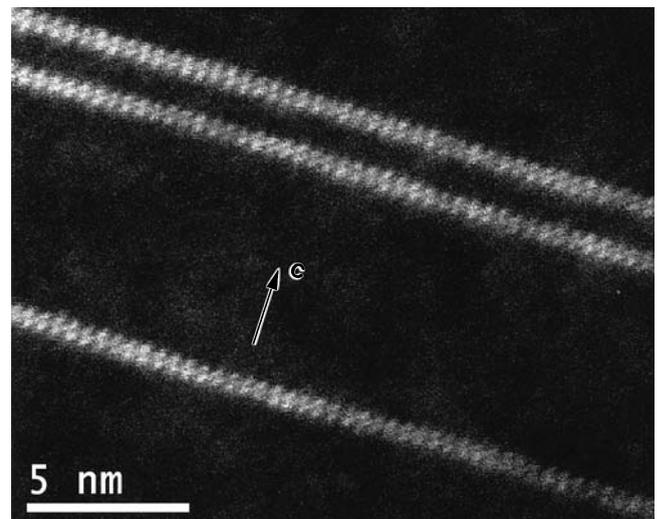


図 11 図 9 (b) の回折パターンに対応する HAADF-STEM 像。

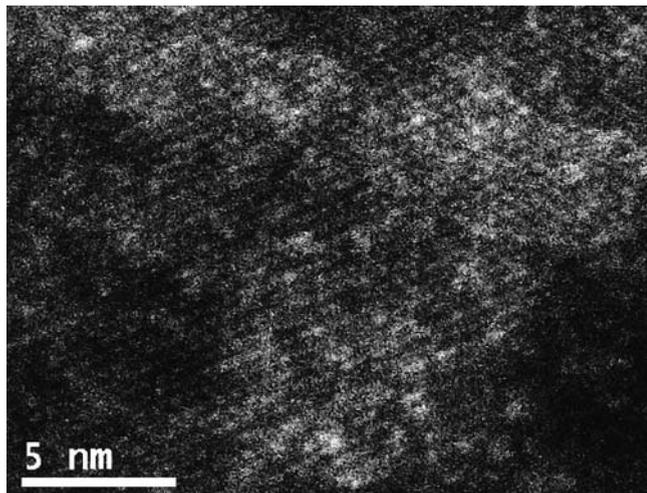


図 12 図 9 (a) の回折パターンに対応する HAADF-STEM 像。

図 11 と図 12 はそれぞれの方向に投影された個々の Gd/Zn 原子が明るい点として観察されており、そこから直接的に GP-Zone 内の原子配列が決定される (図 13)。1 枚の Mg 原子の最密面を挟む 2 枚の最密原子面の特別な格子点位置を Gd/Zn が規則的に配列した構造をとっており、固溶体から偏析した溶質原子が Mg の最密原子面を規則配列した新しいタイプの GP-Zone である。

5. おわりに

近年、競争的資金の獲得のための応用に密接に関係した材料開発あるいは高性能の装置を駆使した先端的な研究などが注目され、材料の基礎的な研究が日の目をみない時代となってきた。例えば、金属合金において大切な相変態や析出挙動の基礎研究は、かつては電子顕微鏡を用いて華々しく進められて来たが、最近の学術講演会から見る限り今や顕微鏡学会の会員の研究対象とはならなくなっている。材料開発者は開発研究のみに目が向き基礎研究がおろそかになり、また、高性能の電子顕微鏡を用いて研究を進めている研究者はその性能に会う対象物のみが目が行き、材料研究にとってなにが大切な研究であるかを忘れていているように思われる。

本論では、Mg-RE 金属合金の析出組織という古い研究課題に対し、近年の電子顕微鏡技法が果たす役割と従来の研究がいかに間違えた結論をもたらしているかを述べてきた。今や、

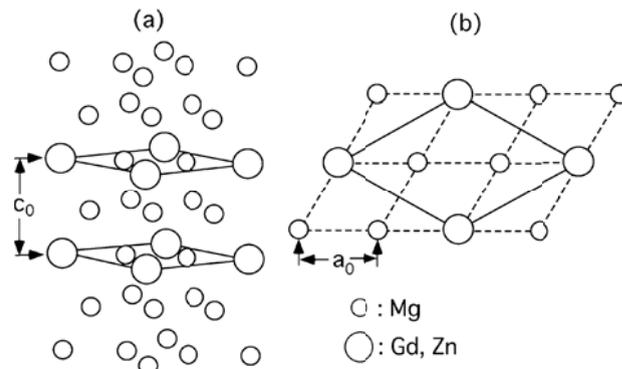


図 13 GP-Zone の構造モデル。

HAADF-STEM 法は一般的な観察手法として広く使われるようになって来た。この手法と HRTEM や TEM, 電子回折などの手法とのドッキングは、多くの重要な情報を与えてくれる。本論が、電子顕微鏡研究者が材料研究の基礎研究へ目を向けるきっかけとなってくれれば幸いである。

謝 辞

本研究は、「文部科学省 ナノテクノロジー総合支援プロジェクト」および「文部科学省 先端研究施設共用イノベーション創出事業：東北大学ナノテク融合技術支援センター」による支援を受け、熊本大学 衝撃・極限環境センター 山崎倫昭博士および熊本大学大学院自然科学研究科 河村能人教授との共同で行われたものである。

文 献

- 1) 里 達雄：まてりあ, 第 38 巻 第 4 号, 294-297 (1999)
- 2) Konno, T.J., Kawasaki, K. and Hiraga, K.: *Phil. Mag.*, B81, 1713-1724 (2001)
- 3) Nishijima, M., Hiraga, K., Yamasaki, M. and Kawamura, Y.: *Mater. Trans.*, 47, 2109-2112 (2006)
- 4) Nishijima, M. and Hiraga, K.: *Mater. Trans.*, 48, 10-15 (2007)
- 5) Nishijima, M., Yubuta, K. and Hiraga, K.: *Mater. Trans.*, 48, 84-87 (2007)
- 6) Nishijima, M., Hiraga, K., Yamasaki, M. and Kawamura, Y.: *Mater. Trans.*, 49, 227-229 (2008)
- 7) Honma, T., Ohkubo, T., Hono, K. and Kamado, S.: *Mater. Sci. and Eng.*, A395, 301-306 (2005)