

フォーカス 26 <第5回>：成果事例クローズアップ（ナノテク融合技術支援センターによるイノベーション創出支援事業）

透過電子顕微鏡による Mg-Gd-Zn 合金のナノ組織解析

熊本大学工学部 山崎倫昭，河村能人

東北大学 金属材料研究所 ナノ支援室 西嶋雅彦，平賀賢二



（左から） 熊本大学工学部 山崎倫昭，河村能人， 東北大学金属材料研究所ナノ支援室 西嶋雅彦，平賀賢二

1. はじめに

金属合金の微細組織観察において透過電子顕微鏡はなくてはならない実験手段として広く使われてきた。通常の透過電子顕微鏡（TEM）観察によるマクロな組織観察から、高分解能透過電子顕微鏡（HRTEM）による原子スケールの構造の情報までを、さらに制限視野電子回折パターンから逆空間の情報を得て、それらをまとめる事によってマクロな組織から原子スケールの結晶構造までの広い空間情報を得る事ができる。さらに、分析電子顕微鏡によって、局所領域の組成分析も可能となっている。しかし、TEM および HRTEM 像からは実空間上の構造情報は得られるが、その構造を作っている原子の種類の情報を得ることは困難である。近年新しい手法として注目されている HAADF-STEM 法は原子番号の 2 乗に比例したコントラストを作ることから、観察像から原子の種類情報をえる可能性を秘めている。特に、軽金属中の重原子は明るいコントラストとして写し出すことができ、Al-Cu 系合金の GP-zone の 1 枚の Cu 原子層の直接観察に成功している [1]。本報告では、HAADF-STEM 法が Mg の軽金属中の微細整合析出物の研究に有力な手段であることを示したい。しかし、HAADF-STEM 法も欠点があり、

HRTEM 観察および電子回折実験を併用することによって、より重要で確実な情報を得る事が大切であることも述べてみたい。

超軽量材料マグネシウム合金は、エネルギー消費産業に大きな比重を占めている運送時のエネルギー削減や、高いリサイクリング性のために、近年、産業界の様々な分野で関心が高まっている。より軽くより強い実用工業材料という要求と環境への負荷の低減という社会的な要請に応える可能性を持ち、その潜在的な需要の増加が見込まれるマグネシウム合金は、今後更なる特性の向上と改善が期待されている。その中で、Mg-RE 合金は、高温で比較的広い固溶領域と低温での低い固溶限のために、高温から急冷して作られた過飽和固溶体を低温で時効することによって溶質原子の富んだ析出物が形成され、析出硬化が顕著に現れる。そして、析出物の分散状態や形状によって機械的強度が敏感に影響をうけることから、析出過程や析出物の構造の研究が注目され、古くから研究が進められて来た。しかし、従来の報告には多くの疑問が残り、それらが微細な整合析出物の研究に不向きな TEM や HRTEM 観察のみでは解けない課題と言ってもよい。そのため、新しい手法として注目を集めている HAADF-STEM 法と TEM や HRTEM 法との併用から、より信頼性の高い情報を得ることが望まれていた。「ナノテクノロジー総合支援プロジェクト」から始まった熊本大学との共同研究によって、従来の結果を大幅に改正すべき新しい情報を得ることができた [2][3][4][5][6][7][8]。

本報告は、その一連の研究から見つけられた $\text{Mg}_{97}\text{Gd}_2\text{Zn}_1$ 合金中の GP-Zone の構造解析を中心に、マクロから原子スケールに至る組織解析における HAADF-

*問い合わせ：

ナノテク融合技術支援センターによるイノベーション創出支援事業

東北大学ナノテク融合技術支援センター

〒980-8577 仙台市青葉区片平二丁目1-1

本部棟3階 産学連携推進本部内

電話：022-217-6037

E-mail: cintsoffice@rpiip.tohoku.ac.jp

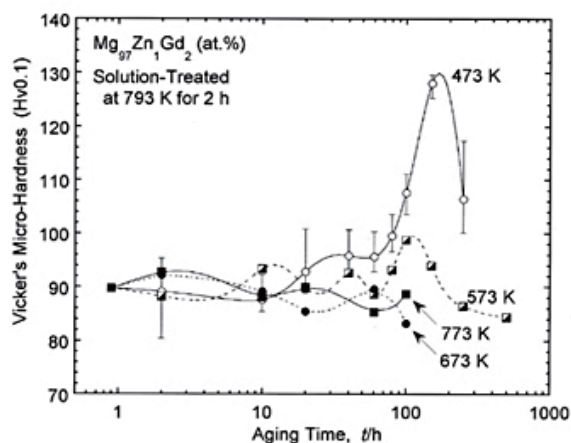


図1 520℃から急冷した $\text{Mg}_{97}\text{Gd}_2\text{Zn}_1$ 合金のビッカース硬度の時効時間変化

STEM 法の有効性と、TEM や HRTEM との併用の重要性について述べてみたい。図 1 に示したように、520℃で溶体化処理した後に水焼入れした $\text{Mg}_{97}\text{Gd}_2\text{Zn}_1$ 合金を 200℃で時効すると、150 時間近傍で硬度がピークをとる。これは Mg-RE 合金によく見られる析出物の形成による硬化と考えられ、ナノ組織解析が待たれている。

2. $\text{Mg}_{97}\text{Gd}_2\text{Zn}_1$ 合金のナノ組織解析

Kawamura 等 [9] によって、急速凝固粉末冶金法で作られた $\text{Mg}_{97}\text{Y}_2\text{Zn}_1$ 合金が耐力 500-610MPa という超々ジュラルミン（耐力 505MPa）を越す強度を示すことが見い出されてから、一躍 Mg-RE-Zn 合金が注目を集め、熊本大学のグループを中心に精力的な研究が進められている。Mg-RE-Zn 合金系の高い機械的強度は、六方晶 (HCP) 構造の Mg マトリックスと長周期積層 (Long-period stacking : LPS) 構造の相の 2 相共存組織によるものであることが知られている。

本報告は、高温 (520℃) から急冷した後、200℃で 150 時間時効した $\text{Mg}_{97}\text{Gd}_2\text{Zn}_1$ 合金を用いて行われた。TEM と HRTEM 像は 0.17nm の分解能を有する 400kV 電子顕微鏡 (JEM-4000EX)，HAADF-STEM 像は 300kV 電

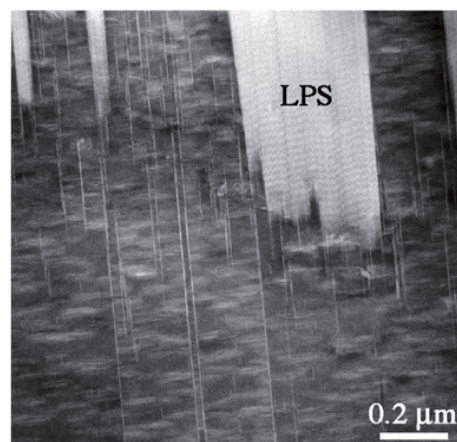


図2 $\text{Mg}_{97}\text{Gd}_2\text{Zn}_1$ 合金の HAADF-STEM 像

界放射型電子顕微鏡 (JEM-3000F) を用いて撮られた。

図 2 はマクロ組織を示す HAADF-STEM 像である。明るい帯状の領域は LPS 相であるが、Mg マトリックスに比べて Gd と Zn に富んだ相であるために、明るいコントラストとして観察されている。その帯状の領域以外に、明るい線状のコントラストが見えるが、これは積層欠陥であり、明るいコントラストとして写っていることから積層欠陥に Gd や Zn の重元素が偏析していることを示している。この他に、ぼんやりしたコントラストが観察されているが、これは後に述べる Gd と Zn に富んだ析出物によるものである。TEM 像は、物質内で回折や吸収によって透過波の強度が変化することによって生じた回折・吸収コントラストであるが、HAADF-STEM 像はそこに存在する原子の組成 (平均原子番号) を反映する組成像である。そのため、軽元素中の重元素の偏析や、偏析した重元素の割合等の情報が得られる特徴をもっている。

図 3 は、拡大された LPS 相と積層欠陥の明視野 STEM 像 (a) と HAADF-STEM 像 (b) である。TEM や HRTEM 像と変わらない明視野 STEM 像 (a) との比較から、HAADF-STEM 像 (b) の特徴を知ることができる。明視野 STEM 像 (a) に見られる LPS 相の格子縞は結晶構造を反映したもので、14- 型の LPS 構造の

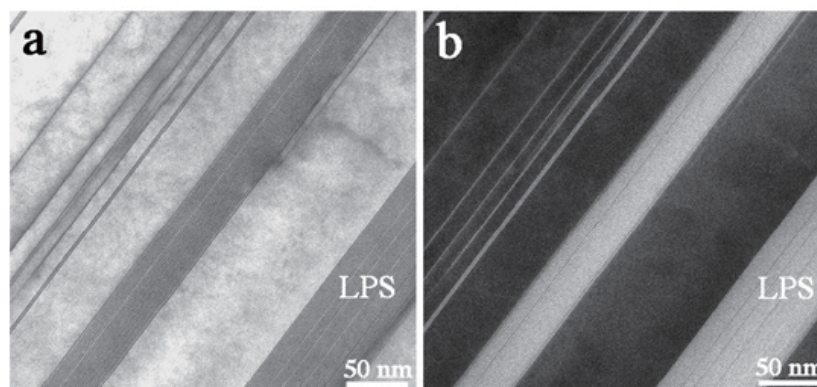


図3 LPS 相と積層欠陥の明視野 STEM 像 (a) と HAADF-STEM 像 (b)

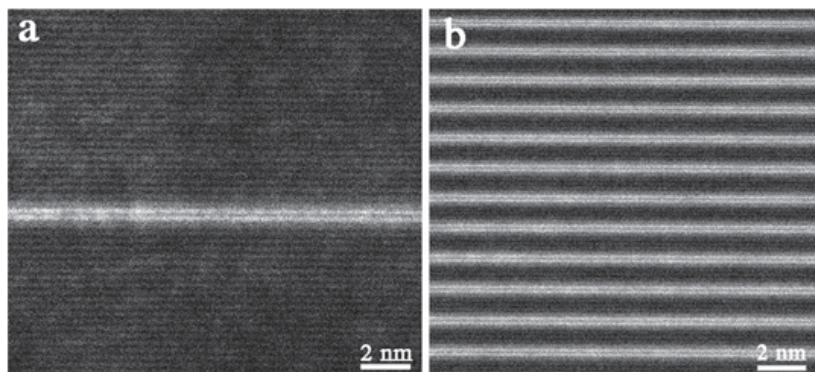


図4 c軸に垂直に入射して撮られた積層欠陥 (a) と LPS 相 (b) の HAADF-STEM 像



図5 [100] 入射で撮られた積層欠陥の HRTEM 像

ABA↑CBCBCBC↑ABAB 積層配列 (↑は積層欠陥面) の積層欠陥の周期に対応している. 一方, HAADF-STEM 像 (b) の LPS 相にも同じ間隔の格子縞が見られることから, 規則的な重原子の偏析が積層欠陥の周期に対応した最密原子面に起きていることを示している.

図4は, c-軸に垂直に入射して撮られた積層欠陥 (a) と LPS 相 (b) の HAADF-STEM 像である. (a) では積層欠陥面を挟む2枚の最密面に重原子 (Gd や Zn) が偏析していることを示している. (b) の HAADF-STEM 像は, LPS 相の ABA↑CBCBCBC↑ABAB (↑は積層欠陥) の積層配列の中で, 積層欠陥面を挟む2枚の最密原子面に周期的に重原子 (Gd や Zn) が偏析していることを示している. このような重原子の偏析は, Mg-Y-Zn 合金系の LPS 相でも見い出されている [10].

図5は, 積層欠陥の HRTEM 像であるが, α -Mg マトリックスの積層欠陥は ABABA↑CBCBCBABAB↑CACACA タイプのイントリンシックの転位であることが明らかとなった.

3. Mg₉₇Gd₂Zn₁ 合金で形成される析出物の解析

図6は, [001] (a) と [1 -1 0] (b) 入射の電子回折パターンである. 強いマトリックスからの反射の間には, β' 析出相の規則格子反射と, 矢印で示した $1/3\ 1/3\ 0$ タイプの反射位置に回折点 ((a) の矢印) やストリーク状の散

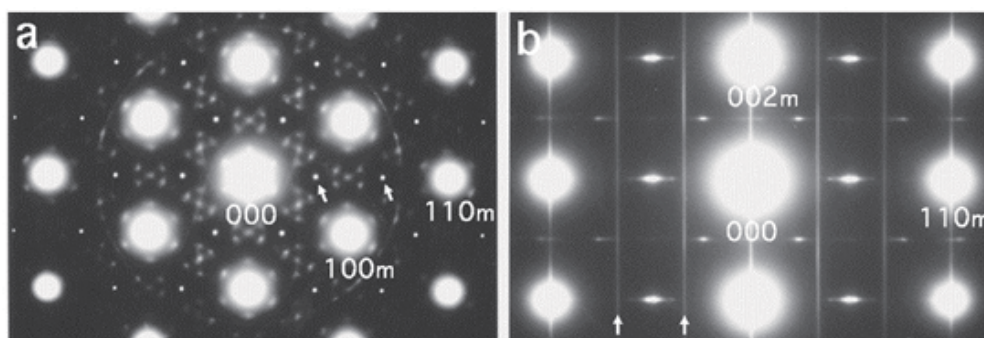


図6 [001] (a) と [1 -1 0] (b) 入射の電子回折パターン

漫散乱 (b) の矢印) が観察されている。図 6 (a) の回折点はストリーク状の散漫散乱と回折面の交点によるものであり、点となっていることから図 6 (b) の散漫散乱は棒状に伸びたものであることがわかる。このことは、この散漫散乱はマトリックスの c 面に平行に現れた面状析出物によるものであることわかる。

図 7 は、[001] 入射で撮られた HRTEM 像である。α-Mg マトリックスの中に析出物が均一に分散しているが、この析出物のほとんどは Mg-Gd 二元合金で見つけられている β' 析出物である。200℃で 150 時間での硬化のピークは、この微細に分布した析出物が硬化の原因となっていることがわかる。図 8 の析出物の HRTEM 像では、β' 析出相の間に異なる構造の析出物が観察されている。この析出物は、過時効で現れる β₁ 安定相析出物 (Mg₃Gd 相) であり、より時効が進むと、β' 析出物が消滅して、大きく成長した β₁ 析出物が形成される。粗大 β₁ 析出物の形成と共に、硬化の減少が起きてくる。

β' 析出相の結晶構造は図 9 の HAADF-STEM 像から直接的に決定された。図 9 の輝点は β' 相の c 軸に沿って投影された Gd 原子の配列を示しており、a 軸に沿ったジグザグの並びは図 9 の β' 相の構造モデルの a 軸に沿った Gd 原子のジグザグ配列に対応する。図 7 の β' 析出相の HRTEM 像から β' 相の結晶構造の決定は不可能であるが、原子スケールの HAADF-STEM 像からは Gd 原子の配列を直接に決定することができ、さらに基本構造が HCP 構造であることから Mg 原子位置はわかっているために、図 10 の構造モデルが一義的に導かれる。

4. GP-Zone の構造解析

GP-zone は「過飽和固溶体の低温時効で析出した、元の結晶のままで溶質原子が高濃度に集合した領域」と定義されているが、整合析出相との区別ははっきりしない。しばしば、電子回折パターンにストリーク状の散漫散乱があると GP-zone とする間違いを生じてしまうが、一般の析出物でも薄い板状の析出物の形状効果によって、また面の積み重なりによる不整 (積層欠陥など) でもストリーク状の散漫散乱を生じる。今まで述べて来た、Mg と同じ最密六方晶構造の格子点を Mg と RE 原子が規則的に配列した構造の β' 相析出物は、きちんとマトリックスと整合関係にあっても、もとの Mg 結晶とは異なる結晶格子を取り、元の結晶のままで溶質原子が高濃度に集合した領域とは言えない。ここで述べる GP-zone は、最密六方晶構造の格子点を溶質原子が 2 次元的には規則的に配列しているが、それに垂直な方向には周期配列をもたないことから整合析出相から区別される。

図 11 は、c 軸に垂直に入射して撮られた TEM 像 (a) と HAADF-STEM 像 (b) である。そこに見られる線状のコントラストは、c 面に平行に現れた面状 GP-Zone である。(b) の HAADF-STEM 像の明るいコントラストは、GP-

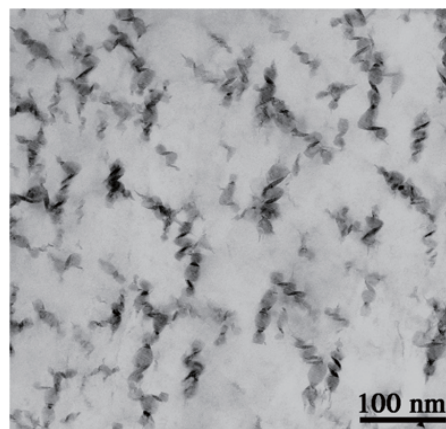


図 7 [001] 入射の TEM 像

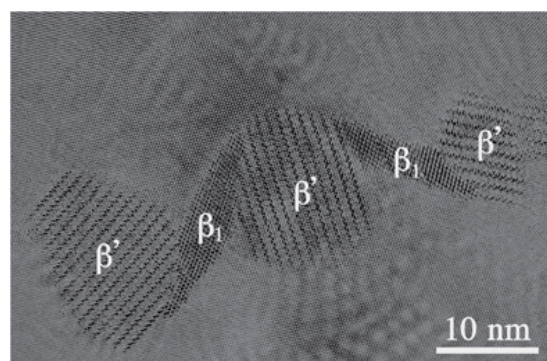


図 8 [001] 入射の析出物の HRTEM 像

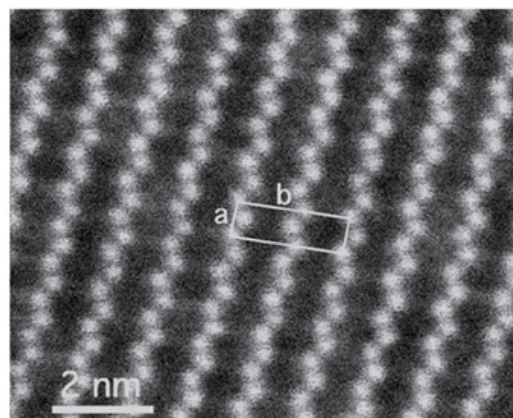


図 9 β' 析出相の [001] 入射の原子スケールの HAADF-STEM 像

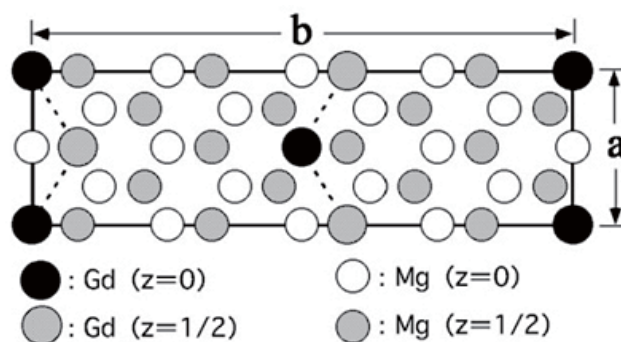


図 10 β' 相の構造モデル

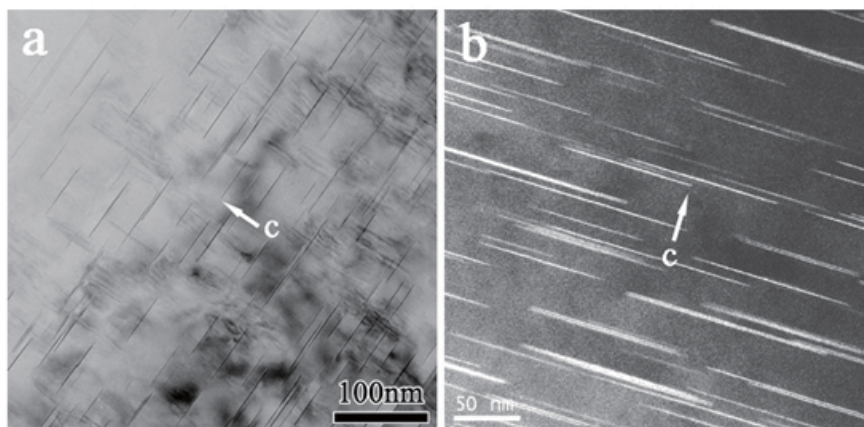


図 11 c 軸に垂直に入射して撮られた TEM 像 (a) と HAADF-STEM 像 (b)

Zone 上に重原子 (Gd や Zn) が偏析していることを示している。図 12 には $[1\ -1\ 0]$ 入射の HRTEM 像を示したが、GP-Zone のコントラストに $2d_{002}$ 間隔の 2 つの黒い点が $3d_{110}$ の間隔で GP-Zone 面に沿って周期的に並んでいるのがわかる。この $3d_{110}$ 間隔の並びが図 6 (b) の $1/3\ 1/3\ 0$ タイプの回折点を通る線状の散漫散乱 (矢印で示した) を形成している。 $[001]$ 入射では観察面に平行に存在する多数の GP-zone によって $1/3\ 1/3\ 0$ タイプの回折点 (図 6 (a)) を生じるが、HRTEM 像 (例えば図 8) には、数十 nm の

厚さの Mg 結晶内に存在する 2 枚の原子面の GP-zone の像を写し出すことはできない。

図 13 に、 $[1\ -1\ 0]$ 入射 (a) と $[001]$ 入射 (b) の HAADF-STEM 像を示した。(a) にはダンベル状の 2 つの輝点が GP-zone の面に沿って周期的に並んでいるのがわかる。図 12 の HRTEM 像との比較から、ダンベル状の明るい点の間隔は $2d_{002}=c_0=0.52\text{nm}$ で、ダンベルの周期配列の間隔は $3d_{110}=3a_0/2=0.48\text{nm}$ に対応する。図 13 (b) には、弱い輝点が約 0.6nm 間隔の六方晶配列をしている。この弱い輝点は、100 枚ほどの Mg 最密原子面 (厚さ約 25nm) の中に存在する 2 枚の最密原子面に規則配列した Gd/Zn 原子 (Gd と Zn の区別はできない) を写し出したもので、HAADF-STEM 法の威力を示すものである。

図 13 の HAADF-STEM 像や図 12 の HRTEM 像から、GP-zone の原子配列が図 14 のように決定された。1 枚の Mg 最密原子面を挟む 2 枚の最密原子面に Gd/Zn 原子が図 14 (b) のように規則配列している。この配列の $[1\ -1\ 0]$ および $[001]$ 方向に投影した個々の Gd/Zn 原子が図 13 の輝点として写し出されている。また、 c_0 間隔の 2 枚の原子面による構造が、図 6 (b) の散漫散乱の強度が $1/3\ 1/3\ 0$ および $1/3\ 1/3\ 1$ 位置でわずかであるが極大をとっていることに対応し、Gd/Zn 原子面の規則配列 (図 14 (b)) が $1/3\ 1/3\ 0$ タイプの回折点 (図 6 (a)) をもたらしめている。

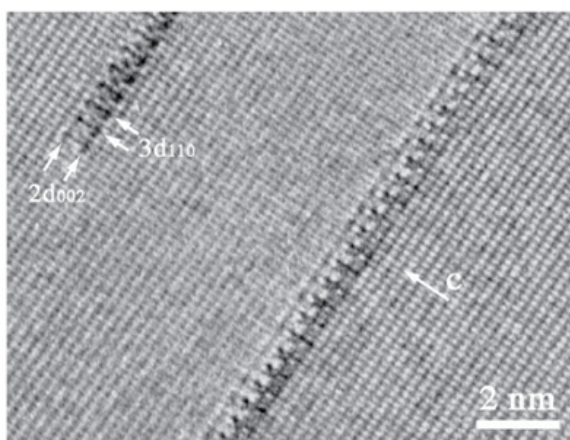


図 12 $[1\ -1\ 0]$ 入射で撮られた GP-Zone の HRTEM 像

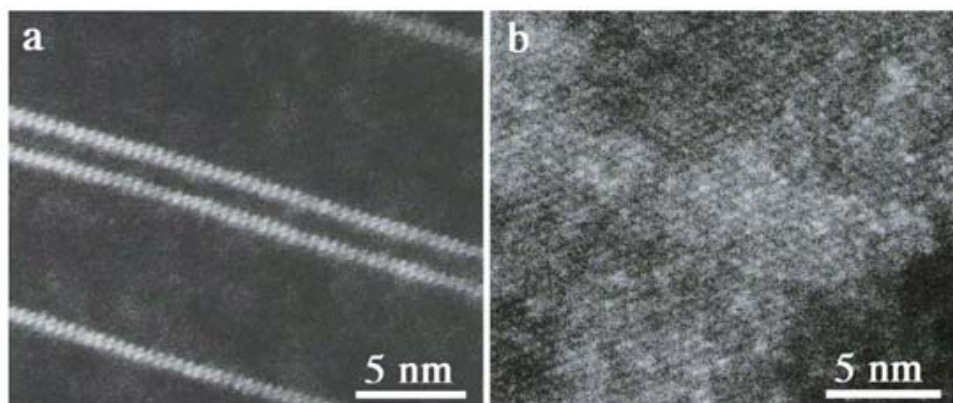


図 13 $[1\ -1\ 0]$ (a) と $[001]$ (b) 入射で撮られた GP-Zone の原子スケールの HAADF-STEM 像

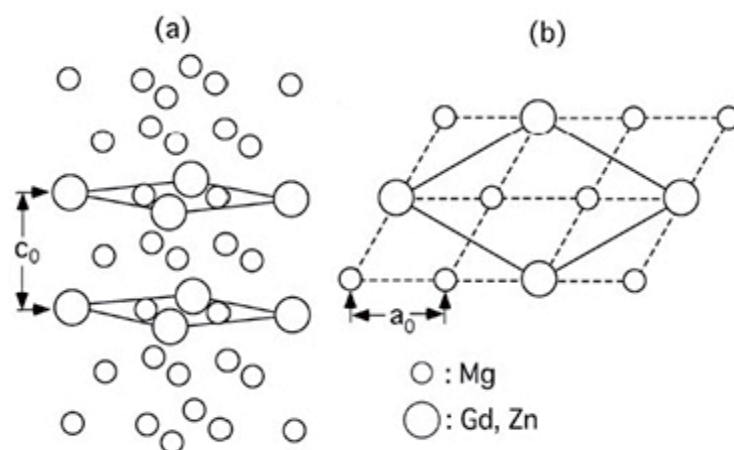


図 14 GP-zone の構造モデル. 三次元構造 (a) と Gd/Zn 原子面の配列 (b)

5. おわりに

Mg-RE 合金は、軽元素 Mg に重元素 RE が含まれた系という HAADF-STEM 法には最適な研究対象物であったおかげで、HAADF-STEM 観察から TEM や HRTEM 観察のみでは解けなかった多くの疑問を明らかにすることができた。しかし、HAADF-STEM 法も万能ではなく、HRTEM および電子回折パターン観察との併用が必須であった。特に、電子回折パターンには、詳細に調べると、析出物の形態や結晶構造に反映する特徴が含まれており、その特徴と HAADF-STEM や HRTEM による結果との整合性によって、情報の信頼性を確実にすることができる。すなわち、できるだけ複数の実験手法を併用し、それらの情報を複合的に理解することによって、間違えた解釈をなくすことができた。

謝辞

本報告結果は、東北大学ナノテク融合支援センターにおいて、文部科学省の「先端研究施設共用イノベーション創出事業」の一貫として行われたもので、感謝いたします。

参考文献

- [1] T. J. Konno, M. Kawasaki and K. Hiraga: Phil. Mag. B 81 (2001) 1713-1724.
- [2] M. Nishijima, K. Hiraga, M. Yamasaki and Y. Kawamura: Mater. Trans. 47 (2006) 2109-2112.
- [3] M. Nishijima and K. Hiraga: Mater. Trans. 48 (2007) 10-15.
- [4] M. Nishijima, K. Yubuta and K. Hiraga: Mater. Trans. 48 (2007) 84-87.
- [5] M. Yamasaki, M. Sasaki, M. Nishijima, K. Hiraga and Y. Kawamura: Acta Mater. 55 (2007) 6778-6805.
- [6] M. Nishijima, K. Hiraga, M. Yamasaki and Y. Kawamura: Mater. Trans. 48 (2007) 476-480.
- [7] M. Nishijima, K. Hiraga, M. Yamasaki and Y. Kawamura: Mater. Trans. 49 (2008) 227-229.
- [8] M. Nishijima, K. Hiraga, M. Yamasaki and Y. Kawamura: Mater. Trans. 50 (2009) 1747-1752.
- [9] Y. Kawamura, K. Hayashi, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Trans. 42 (2002) 1176-1176.
- [10] E. Abe, Y. Kawamura, K. Hayashi and A. Inoue: Acta Mater. 50 (2002) 3845-3857.

(東北大学 金属材料研究所 ナノ支援室 平賀賢二)