急冷凝固 $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{RE}_2$ 合金の微細組織観察糸井 貴臣*・矢野 佑一郎**・筆谷 秀一**
河村 能人***・広橋 光治**

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 56, No. 10 (2006), pp. 543-549

Microstructure observations of rapidly solidified $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{RE}_2$ alloysTakaomi ITOI*, Yuichiro YANO**, Syuichi FUDETANI**
Yoshihito KAWAMURA*** and Mitsuji HIROHASHI**

The microstructure of ternary $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{RE}_2$ (RE=La, Ce, Gd, Tb, Dy, Ho or Er) melt-spun alloys annealed at 573 K for 1.2 ks have been investigated in order to clarify the relationship between their microstructures and hardness. The $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{RE}_2$ alloys consisted of Mg grains with diameter ranging from 0.7 to 2 μm . Also, several Mg-Zn-RE ternary phases were observed inside Mg grain and at grain boundary. Long period stacking (LPS) structure characterized as 14H-type was formed inside some Mg grains in the $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{RE}_2$ (RE=Gd, Tb, Dy, Ho or Er) alloys, respectively. The growth of 14H-type LPS structure from another Mg-Zn-RE ternary phase at grain boundary was recognized in the $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{RE}_2$ (RE=Gd or Er) alloys, and also the electron diffraction pattern clearly indicated that the relationship between 14H-type LPS structure and 2H-Mg was $(001)_{2\text{H-Mg}} // (0014)_{14\text{H-Mg}}$, indicating the 14H- and 2H-Mg were coexisted in the identical grain with certain relationship. On the other hands, although the LPS structure was not observed in the $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{RE}_2$ (RE=La or Ce) alloys, a number of the Mg-Zn-RE (RE=La or Ce) ternary phases with less than 50 nm dispersed in the Mg matrix, respectively. The higher hardness of the $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{RE}_2$ (RE=La or Ce) alloys than the $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{RE}_2$ (RE=Gd, Tb, Dy, Ho or Er) alloys originated in the formation of the numerous nano-size Mg-Zn-RE (RE=La or Ce) phases dispersed interior Mg grains in the $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{RE}_2$ (RE=La or Ce) alloys.

(Received April 27, 2006 Accepted June 30, 2006)

Keywords: Mg-Zn-RE alloys, microstructure, TEM, hardness

1. 緒 言

近年、ガスアトマイズ法により作製した $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$ (at%) RS-P/M 合金が 100~200 nm 程度の微細な Mg 粒で固化成形が可能であり、600 MPa を越える降伏強度と 5% の塑性伸びを兼ね備えた機械的特性を有していることから、非平衡プロセスを利用した Mg 合金の創製とその機械的特性が注目を浴びている^{1)~4)}。これらの優れた機械的特性は Mg 粒の微細化に加えて、Mg, Zn および Y から構成される長周期相 (τ_1 相) が Mg 粒内に存在していることに起因していると考えられている。この長周期相は Mg-Zn-Y の 3 元状態図にも記載されている安定相であり、 $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$ (at%) 鋳造合金においては体積分率で約 20~25% 程度生成することが知られている⁵⁾。このように、Mg-Zn-RE (RE=希土類元素) 合金急冷材の組織と機械的特性について興味をもたれている。これまでの研究において、液体急冷法により作製した $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{RE}_2$ (RE=希土類元素) 合金に熱処理を施した試料について、RE 元素に La および Ce を用いた合金が密着曲げにより脆性破断するものの、159~168 HV と著しく高い硬さを示すこと、また RE 元素に Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho もしくは Er を添加した合

金では密着曲げが可能であり 92~102 HV の高い硬さを示すが、RE 元素に La および Ce を用いた合金ほど硬くないことが報告されている⁶⁾。

これらの硬さの変化には Mg 粒の粒径や Mg-Zn-RE からなる 3 元相が影響していると考えられているが、これら 3 元相は未知化合物であることが多く、その構造の詳細は知られておらず、また添加する RE 元素の違いにより大きく硬さが異なる組織的な理由は明らかになっていない。

比強度を重視する Mg 合金の開発において、わずかな添加元素を有効的に強度に結びつけるために微細組織観察は必要不可欠である。そこで本研究では液体急冷法で作製した $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{RE}_2$ 合金の熱処理材について TEM 観察を行い、組織と硬さの関連を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

純度 99.9% の純 Mg, Zn および種々の希土類元素 (RE=La, Ce, Gd, Tb, Dy, Ho もしくは Er) を用いて電気炉にて炭酸ガス雰囲気下で $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{RE}_2$ (at%) 合金を作製した。つばはカーボン製のものを使用し、溶解後に $\phi 26 \times 20$ mm の鋳型に鋳込んで母合金を作製した。作製した種々の $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{RE}_2$

* 千葉大学工学部 (〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町1-33)。Department of Electronics and Mechanical Engineering, Chiba University (1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba-shi, Chiba, 263-8522). E-mail: itoi@faculty.chiba-u.jp

** 千葉大学大学院工学研究科 (千葉市)。Graduate school of Engineering, Chiba University (Chiba-shi, Chiba).

*** 熊本大学大学院自然科学研究科 (熊本市)。Graduate school of Science and Technology, Kumamoto University (Kumamoto-shi, Kumamoto).

(at%) 合金を母合金として、単ロール液体急冷法により、厚さが約 $20\mu\text{m}$ 、幅が約 1mm の薄帯試料を作製した。溶解用のノズルは石英製のものを用い、1気圧のアルゴン雰囲気中において急冷処理を行った。母合金および急冷試料の表記についてはすべて仕込みの組成である。作製した薄帯試料は酸化を防ぐことを目的として、ガラス管に真空封入 ($1.5 \times 10^{-4}\text{Pa}$) の後、 573K で 1.2ks の熱処理を行った。熱処理を施した試料について、ラッピングシートフィルム (粒度 $1\mu\text{m}$) を用いて乾式研磨により、 $7\sim 8\mu\text{m}$ に薄帯化した後、イオンミリングによりさらに薄帯化した。イオンミリングは DIM600 を用い、電圧を 2.5kV 、電流を 0.5mA としてミリングを行い、透過型電子顕微鏡 (TEM) 用の観察試料とした。作製した試料は TEM (JEM-4000EX と JEM-3000F) を用いて組織観察を行った。加速電圧はそれぞれ 400kV および 300kV とし、EDS 分析については 3000F を用いてビームを 10nm 程度まで絞り込んで分析した。EDS 分析は Voyager 分析システム (Noran instrument) を用いて行い、分析結果は ZAF 補正を行い、化学組成の見積もりを行った。

3. 実験結果および考察

Fig. 1 に $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{RE}_2$ (at%) 合金を 573K で 1.2ks の熱処理を行った試料について、添加した種々の RE 元素とその硬さの関係をグラフ化したものを示す。また、図には密着曲げが可能であった試料については D (Ductile)、不可能であった試料では B (Brittle) と示している。それぞれの試料の硬さはいずれも 90HV 以上であり、高い硬さを示すが、添加した RE 元素の種類により硬さが異なることがわかる。RE 元素に Gd, Tb, Dy, Er および Ho を用いた試料では Ductile であり、硬さは $92\sim 102\text{HV}$ の範囲である。一方、RE 元素に La と Ce を用いた合金については、Brittle であるが他の RE 元素と比較して 50 以上も硬く、それぞれ 159HV および 168HV を示す。添加した Zn や RE 元素の添加量が同じであるにもかかわらず、このように硬さに大きく違いが出る理由としては、結晶粒径や生成する化合物相等の組織の違いが理由に挙げられる。そこで、添加した RE 元素とこの硬さの違いを組織的に明らかにするために各試料について TEM 観察を行った。Fig. 2 に $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Gd}_2$ (at%) 合金について 573K で 1.2ks の熱処理を行った試料について TEM 観察を行った結果を示す。以下、TEM 観察を行った試料はすべてこの熱処理条件であり、熱処理合金と記す。図からは、Mg 粒径は $0.5\sim 1.8\mu\text{m}$ であり、粒界に 100nm 程度の化合物が存在している様子が観察される。Mg 粒の平均粒径はおおよそ $1.3\mu\text{m}$ であった。この試料について、Mg 粒と粒界近傍について拡大した TEM 写真を Fig. 3 に示す。また、電子線を 10nm 程度まで絞り、Mg 粒内 (領域 A) および粒界化合物 (領域 B) についてナノ EDS 分析を行った結果をあわせて示す。EDS 分析の結果を見ると、Mg 粒内の組成は $\text{Mg-2at}\%\text{Gd}$ を示し、ほぼ Mg で構成されており、添加した Zn は確認されなかった。一方、粒界化合物の組成は $\text{Mg-15at}\%\text{Zn-16at}\%\text{Gd}$ であり Mg-Zn-Gd の三元化合物であることがわかった。また、Mg 粒には矢印で示すようにしばしば Mg 粒内を縦断する微細なラメラ組織の存在が観察された。Fig. 4 に微細なラメラ相が観察された Mg 粒内の TEM 写真と図中に ○ で示した領域 A において $[110]$ 入射から得られた電子線回折 (ED) パターン、および領域 B お

Fig. 1 Vickers hardness of the $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{RE}_2$ (RE=La, Ce, Gd, Tb, Dy, Ho or Er) alloys annealed at 573K for 1.2ks .

Fig. 2 TEM image of the $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Gd}_2$ alloy annealed at 573K for 1.2ks .

よび領域 C から得られた EDS 分析結果を示す。ED パターンからは $0\ 0\ n/14$ ($(002)_{\text{hcp}}$ に相当) と $-1\ 1\ n/14$ のスポットが観察され、このラメラ相は $c=3.64\text{nm}$ の 14H-type の長周期相であることが明らかとなった。また、図中の ED パターンは長周期相と Mg 相との両相から重ねて得られていることから Mg と $(002)_{\text{Mg}} // (0014)_{\text{LPS}}$ の関係で存在していることも明らかとなった。領域 C の EDS 分析結果より、この長周期相の組成は $\text{Mg-7at}\%\text{Zn-7at}\%\text{Gd}$ であり、また領域 B の化合物は $\text{Mg-6at}\%\text{Zn-14at}\%\text{Gd}$ であり、長周期相の組成と比較して、より Gd 濃度が高い三元化合物であることがわかった。図中に矢印で示すように長周期相は粒界化合物から成長してきているように伺える。Fig. 5 に長周期相について $[110]$ 入射で得られた高分解能電子顕微鏡写真を示す。写真より、この構造は $c=3.64\text{nm}$ の周期を持つ ABABABACBCBCBC の積層構造を持つことが明らかとなった。この積層構造は、 $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$ 合金に観察される 14H-type の長周期相と積層構造が同じであり、また Fig. 4 に示すように、EDS 分析結果による Zn および RE 濃度もほぼ同じであった⁵⁾。Fig. 6 に $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Er}_2$ (at%) 合金熱処理材の TEM 写真を示す。図からは約 $0.4\sim 1.8$

Fig. 3 Enlarged TEM image of Mg grain and grain boundary phases observed in the $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Gd}_2$ alloy. The EDS spectra taken from Mg grain (Area A) and grain boundary phase (Area B) are also indicated.

Fig. 4 TEM image of interior Mg grain with fine lamellar structure and SADP taken from area A in the $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Gd}_2$ alloy. The EDS spectra taken from grain boundary phase (Area B) and fine lamellar structure (Area C) are also indicated.

Fig. 5 HRTEM image of 14H-type LPS structure observed from $[110]$ zone axis in the $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Gd}_2$ alloy.

Fig. 6 TEM image of the $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Er}_2$ alloy annealed at 573 K for 1.2 ks.

Fig. 7 Enlarged TEM image of Mg grain and grain boundary phases in the $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Er}_2$ alloy. The EDS spectra taken from grain boundary phase -A and -B are also indicated.

μm の Mg 粒とその粒界に 100 nm 程度の粒界化合物が生成していることがわかる。Mg 粒の平均粒径は約 $1.0 \mu\text{m}$ であった。Fig. 7 に Mg 粒および粒界近傍の拡大写真と領域 A および領域 B で得られた EDS 分析の結果を示す。これらの粒界化合物の組成は、領域 A では $\text{Mg-10at\%Zn-7at\%Er}$ 、また領域 B は $\text{Mg-31at\%Zn-16at\%Er}$ であり、その他の粒界に生成している化合物の組成を調べた結果、ともに Mg-Zn-Er の 3 元化合物であり、この 2 種類にほぼ大別されることがわかった。また、Fig. 7 からは、 $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Gd}_2$ 合金と同様に Mg 粒内に矢印で示すように、しばしば微細なラメラ組織が観察された。Fig. 8 に Mg 粒内の組織を拡大した TEM 写真を示す。Mg 粒内にはしばしば、領域 C に示されるようなラメラ組織が観察された。[110] 入射により領域 C および D より得られた ED パターンをそれぞれ図中に示す。ED パターンより領域 D は通常の 2H-Mg であるのに対し、領域 C から得られた ED パターンからは 14H-type の長周期相であることがわかった。また C と D の ED パターンからも長周期構造は 2H-Mg と $(002)_{\text{Mg}} // (0014)_{\text{LPS}}$ の関係で存在していることも明らかとなった。

Fig. 4 に観察されるように、長周期相は粒界化合物から Mg 粒内に成長する傾向がしばしば観察される。西田らは $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$ (at%) 合金急冷材について組織観察を行い、Mg 粒界に生成した Mg, Zn および Y を含む非晶質相が熱処理により Mg 粒内に長周期相として生成・成長することを確認している⁷⁾。Fig. 3 や Fig. 4 に観察される粒界化合物については、ナノディフラクションにより調べた結果、非晶質相ではなく、結晶構造を持つことが明らかとなっているが、おそらく非平衡相であると考えられる。RE 元素に Gd や Er を用いた合金においては、熱処理により準安定状態にある粒界化合物から長周期相が生成・成長していると考えられる。Mg 粒内に生成する長周期構造は Luo らにより Mg-Zn-Y-Zr 合金中に生成する 18R-type の積層構造を有する相として報告されており、 Mg-Zn-Y の 3 元状態図に存在する τ_1 相として知られている⁸⁾。近年、ガスアトマイズ法で作製した $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$ (at%) RS-P/M 合金中に生成する長周期相が、阿部らにより高角度散乱電子を用いて結像した暗視野走査透過型電子顕微鏡 (HAADF-STEM) により詳細に調べた結果が報告されて

Fig. 8 TEM image of inside Mg grain with fine lamellar structure in the $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Er}_2$ alloy. The SADPs taken from area -C and -D are also indicated.

いる⁹⁾。その結果、この構造は単に Mg の積層構造が長周期化したものではなく、6 原子層中に 2 原子層にわたって添加した Zn と Y が濃縮していることが明らかとなり、積層秩序だけでなく化学的にも規則化した構造を持つことが大きな特徴であるとわかった。また 14H-type の長周期構造は $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$ (at%) 液体急冷合金中に生成することが網谷らにより初めて報告されている¹⁰⁾。さらに、松田らにより $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$ (at%) 液体急冷合金の熱処理材には、10H, 18R, 24R など、種々の周期が存在することも報告されている¹¹⁾。

Fig. 9 に $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{La}_2$ (at%) 合金熱処理材の TEM 写真を示す。0.3~ $1 \mu\text{m}$ 程度の Mg 粒とその粒界に幅 100 nm 程度の粒界化合物が Mg を取り囲むように生成していること、また Mg 粒中に 100 nm 以下の微細な粒状の化合物が存在していることが確認された。Mg 粒の平均粒径は約 $0.7 \mu\text{m}$ であり、Fig. 2 や Fig. 6 に観察されるように、 $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Gd}_2$ (at%) や $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Er}_2$ (at%) 合金と比較して Mg 粒径に大きな差は認められなかった。Fig. 10 に Mg 粒界近傍の拡大写真および Mg 粒内について [001] 入射により得られた ED パターンをあわせて示す。図中に矢印で示した部分が粒界の化合物であり、Mg 粒内に断続的に幅 30~50 nm 程度の大きさで存在してい

る。EDS 分析の結果、この粒界化合物の組成は $\text{Mg}-9\text{at}\%\text{Zn}-11\text{at}\%\text{La}$ であり、 $\text{Mg}-\text{Zn}-\text{La}$ の 3 元化合物であった。また Mg 粒内には 30nm 以下の微細な化合物が高密度に分散していることがわかる。ED パターンからは、 Mg の基本格子

Fig. 9 TEM image of the $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{La}_2$ alloy annealed at 573K for 1.2ks .

反射に加えて Mg 粒内に分散されている化合物に相当すると考えられるスポットが観察された。現段階ではこの微細な化合物の結晶構造は明らかとなっていないが、ED パターン中に矢印で示したように $A=2.73\text{nm}$ および $B=4.53\text{nm}$ と、分散している化合物の格子定数は Mg と比較して大きな格子定数を有していると考えられる。Fig. 11 に Mg 粒内に生成した化合物の HRTEM 写真を示す。図からは 15nm 程度の化合物が Mg 母相と整合性を保って生成していることが明らかとなった。また、図中の A で示した領域について EDS 分析を行った結果、化合物の組成は $\text{Mg}-10\text{at}\%\text{Zn}-5\text{at}\%\text{La}$ であり、粒界の化合物とは異なる組成を示した。以上の結果から、 Mg 粒と 2 種類の $\text{Mg}-\text{Zn}-\text{La}$ 化合物で構成していることがわかった。Fig. 12 に液体急冷法により作製した $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Ce}_2$ (at%) 合金熱処理材の TEM 写真を示す。TEM 写真からは $1\sim 3\mu\text{m}$ 程度の Mg 粒と Mg 粒内に 100nm 以下の微細な化合物が生成している様子が観察された。 Mg 粒の平均粒径は約 $2\mu\text{m}$ であった。また粒界に 50nm 程度の粒界化合物が存在していた。Fig. 13 に粒界近傍の TEM 写真と Mg 粒内について $[001]$ 入射により得られた ED パターンをあわせて示す。図中に矢印で示したように粒界には幅 $10\sim 30\text{nm}$ 程度の化合物が存在しているのがわかる。また Mg 粒内には $10\sim 30\text{nm}$ 程度の化

Fig. 10 TEM image and SADP taken from Mg grain with fine compounds observed from $[001]$ zone axis in the $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{La}_2$ alloy.

Fig. 11 HRTEM image and EDS spectrum taken from compound A dispersed in the Mg matrix observed from $[001]$ zone axis in the $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{La}_2$ alloy.

化合物が分散していることもわかる。ED パターンは Fig. 10 と類似したパターンであり、この ED パターンからも化合物相の構造は、矢印で示した A および B でわかるように $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{La}_2$ 合金に生成する化合物と同様に、比較的格子定数の大きい化合物であることがわかる。また、EDS 分析の結果、粒界および粒内に生成している化合物は、それぞれ濃度は異なるものの、いずれも Mg-Zn-Ce の 3 元化合物であった。Fig. 12 および Fig. 13 から、 $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Ce}_2$ 合金の組織はやや Mg 粒径は大きいものの、 $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{La}_2$ 合金熱処理材と生成している化

Fig. 12 TEM image of the $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Ce}_2$ alloy annealed at 573K for 1.2ks.

合物の構造やその生成・分散状態も類似していると言える。この微細な化合物は、 $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{La}_2$ 合金および $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Ce}_2$ 合金において、急冷凝固時にすでに生成していることが確認されており、熱処理により析出した相ではなく、急冷凝固時に生成・分散したものであると考えられる。Fig. 14 に $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{RE}_2$ 合金熱処理材について RE 元素に (a) Dy, (b) Tb および (c) Ho を用いた試料の TEM 像を示す。いずれの組織もおよそ $0.4\sim 2\mu\text{m}$ 程度の Mg 粒とその粒界に 100nm 程度の化合物が生成していることがわかる。粒界に存在する化合物はいずれも Mg-Zn-RE の 3 元相であり、 Mg 粒の平均粒径は (a) Dy, (b) Tb および (c) Ho においてそれぞれ、1.1, 1.5 および $1.0\mu\text{m}$ であった。また、これらの組織観察の結果、いずれの組成においてもしばしば Mg 粒内に Mg , Zn および RE 元素から構成される 14H-type の長周期相が観察された。

以上の結果から、作製した $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{RE}_2$ 合金熱処理材 (RE=La, Ce, Gd, Tb, Dy, Ho もしくは Er) の組織は Mg 粒と Mg-Zn-RE の 3 元相から構成されていることが明らかとなった。各試料の Mg 粒の平均粒径は $0.7\sim 2.0\mu\text{m}$ であり、RE 元素に依存せず大きな違いは認められなかった。しかし、RE 元素に La や Ce を用いた場合とそれ以外の Gd, Tb, Dy, Ho や Er を用いた場合では、生成する化合物の形態と分散状態が異なる。RE 元素に La や Ce を用いた場合、 $50\sim 100\text{nm}$ 程度の粒界化合物が Mg 粒を取り囲むように存在し、さらに 30nm 程度の化合物が Mg 粒内に高密度に分散している。一方、RE 元素に Gd, Tb, Dy, Ho や Er を用いた場合、粒界には 100nm 程度の粒状の化合物が、また Mg 粒内にはしばし

Fig. 13 TEM image and SADP taken from Mg grain with fine compounds observed from $[001]$ zone axis.

Fig. 14 TEM images of the $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{RE}_2$ alloys annealed at 573K for 1.2ks with RE elements of (a) Dy, (b) Tb and (c) Ho, respectively.

ば 14H-type の長周期相が観察される。 $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{RE}_2$ 合金に生成する 3 元化合物における Mg 濃度は EDS 分析の結果 RE 元素に La や Ce を用いた場合では 80~87at% であり、それ以外の RE 元素を使用した場合に生成する 3 元化合物は 53~87% である。La と Ce はともに Mg 中には最大で 0.09~0.14at% 程度の固溶度しかないために、Mg 粒内に La や Ce は固溶せず、急冷時に Mg-Zn-RE の化合物として生成・分散したと考えられる。つまり、生成する 3 元化合物の Mg 濃度は La や Ce を用いた合金の方が高いこと、さらに La や Ce は Mg にほとんど固溶しないため、より多くの 3 元化合物が生成すると考えられる。一方、RE 元素に Gd, Tb, Dy, Ho や Er を用いた場合では、急冷とその後の熱処理で生成する化合物の Zn と RE 濃度が比較的高く、また添加した RE 元素が Mg に最大 4.5~6.9at% 固溶するため、生成する化合物の量も少なく、Mg 粒内に生成する長周期相の密度も低いと考えられる。

$\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{RE}_2$ 合金熱処理材において、RE 元素に La や Ce を用いた場合とそれ以外の Gd, Tb, Dy, Ho や Er を用いた場合では、Fig. 1 に示すように硬さに大きな差が認められる。松田らにより長周期相は変形双晶を抑制することが報告されており、Mg の硬さや強度を向上させると考えられている¹²⁾。長周期相は純 Mg と比較して硬さも硬く⁵⁾、また、 $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Gd}_2$ (at%) 合金では溶体化処理後の低温時効により、時効析出硬化することなども報告されており、Mg 粒を強化させている一つの要因と考えられる¹³⁾。しかし $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{La}_2$ 合金や $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Ce}_2$ 合金の Mg 粒内には微細な Mg-Zn-La 化合物が高密度で存在しているのに対し、Fig. 2, Fig. 6 および Fig. 14 に観察されるように、長周期相は Mg 粒内にしばしば観察される程度で、その密度は小さい。長周期相は Mg 合金の高強度化に寄与するものの、その生成密度が低い場合、その効果も小さいと考えられる。添加する RE 元素の違いによる Mg 粒径には大きな差がないため、添加した RE 元素の違いによる著しい硬さの差は結晶粒微細化効果による硬さの違いではないと考えられる。以上の結果から、これら合金の固さの違いは 3 元化合物の生成量、特に Mg 粒内の微細な化合物の生成密度に起因していると考えられる。 $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{La}_2$ 合金や $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Ce}_2$ 合金は、Mg 中に生成する 3 元化合物の生成密度が $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{RE}_2$ (RE=Gd, Tb, Dy, Ho もしくは Er) 合金の Mg 中に生成する長周期相の生成密度と比較して著しく高いため、脆いものの著しく高い硬さを示すと考えられる。

4. 結 言

(1) $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{RE}_2$ (RE=La, Ce, Gd, Tb, Dy, Ho もしくは Er) 合金熱処理材は Mg 粒と Mg-Zn-RE の 3 元化合物で構成されていた。Mg 粒の大きさは 0.7~2 μm であり、添加する RE 元素の違いによる Mg 粒径の大きな差は認められなかった。

(2) $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{RE}_2$ (RE=Gd, Tb, Dy, Ho もしくは Er) 合金では、Mg 粒内にしばしば 14H-type の長周期相が観察された。一方、 $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1$ (La もしくは Ce)₂ 合金の Mg 粒内には 30nm 程度の微細な 3 元化合物が高密度で存在していた。このような化合物の生成形態の違いが硬さの差を生じさせていると考えられる。

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」による支援を受けて行った。付記して感謝申し上げます。また、化合物の構造解析にご助言を頂きました、平賀賢二東北大学名誉教授に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) Y. Kawamura, K. Hayashi, A. Inoue and T. Masumoto: Material Trans., JIM, **42** (2001), 1172-1176.
- 2) A. Inoue, Y. Kawamura, M. Matsusita, K. Hayashi and J. Koike: J. Mater. Res. Soc., **16** (2001), 1894-1900.
- 3) S. Kawaguchi, M. Sugamata and J. Kaneko: J. Japan Inst. Light Metals., **47** (1997), 3-9.
- 4) K. Hondo, J. Kaneko, M. Sugamata and M. Kubota: Mater. Sci. forum., 419-422 (2003), 733-738.
- 5) T. Itoi, T. Seimiya, Y. Kawamura and M. Hirohashi: Scripta Materialia., **51** (2004), 107-111.
- 6) Y. Kawamura, T. Morisaka and M. Yamasaki: Mater. Sci. Forum., 419-422 (2003), 751-756.
- 7) M. Nishida, T. Yamamuro, M. Nagano, Y. Norizono and Y. Kawamura: Mater. Sci. Forum., 419-422 (2003), 715-720.
- 8) Z. P. Luo and S. Q. Zhang: J. Mater. Sci. Lett., **19** (2000), 813-815.
- 9) E. Abe, Y. Kawamura, K. Hayashi and A. Inoue: Acta Materialia., **50** (2002), 3845-3857.
- 10) K. Amiya, T. Ohsuna and A. Inoue: Material. Trans., JIM., **44** (2003), 2151-2156.
- 11) M. Matsuda, S. Ii, Y. Kawamura, Y. Ikuhara and M. Nishida: Mater. Sci. Eng., 393 (2005), 269-274.
- 12) M. Matsuda, S. Ii, Y. Kawamura, Y. Ikuhara and M. Nishida: Mater. Sci. Eng., 386 (2004), 447-452.
- 13) M. Yamasaki, T. Anan, S. Yoshimoto and Y. Kawamura: Scripta Materialia., **53** (2005), 799-803.