HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Mg-Al-Zn-Gd 4元系合金鋳造まま材におけるLPSO相の生成挙動
Author(s)	正岡, 和貴; 山田, 忠幸; 堀内, 寿晃 他
Citation	日本金属学会誌, 83(8), 257-263 https://doi.org/10.2320/jinstmet.JBW201807
Issue Date	2019-08-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/75126
Type	journal article
File Information	J. Jpn Inst. Metal 83(8) 257.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

日本金属学会誌 第83巻 第8号(2019)257-263

Mg-Al-Zn-Gd 4元系合金鋳造まま材における LPSO相の生成挙動

正岡和貴[1,*1] 山田忠幸[1,*2] 堀内寿晃[2] 糸井貴臣[3] 三浦誠司[4]

[1]北海道科学大学
[2]北海道科学大学寒地先端材料研究所
[3]千葉大学大学院工学研究院
[4]北海道大学大学院工学研究院

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 83, No. 8 (2019), pp. 257-263
© 2019 The Japan Institute of Metals and Materials

Formation of LPSO Phases in As-Cast Mg-Al-Zn-Gd Quaternary Alloys

Kazuki Masaoka[1,*1], Tadayuki Yamada[1,*2], Toshiaki Horiuchi[2], Takaomi Itoi[3] and Seiji Miura[4]

[1]*Hokkaido University of Science, Sapporo 006-8585*
[2]*Laboratory of Advanced Materials for Cold Region (LAM), Hokkaido University of Science, Sapporo 006-8585*
[3]*Faculty of Engineering, Chiba University, Chiba 263-8522*
[4]*Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628*

Mg alloys with long period stacking ordered (LPSO) phases are categorized into two types. Mg alloys where the LPSO phase forms in as-cast state are categorized as Type I, while those where the LPSO phase does not appear in as-cast state but forms during heat treatment are categorized as Type II. However, the origin of the formation type of Mg alloys with LPSO phases still remains poorly understood. In the present study, three different $Mg_{85}(Al, Zn)_6Gd_9$ quaternary alloys were prepared to elucidate the dominant factors that determine the formation type of Mg alloys with LPSO phases. The α-Mg, Al_2Gd, Mg_3Gd and LPSO phases were characterized in the as-cast quaternary alloys by microstructural observation, composition analysis and crystal structure analysis by using electron probe microanalysis and X-ray diffraction. It indicates that all the quaternary alloys are categorized as Type I even though the original two ternary $Mg_{85}Al_6Gd_9$ and $Mg_{85}Zn_6Gd_9$ alloys are categorized as Type II. The crystal structure of the LPSO phases observed in the as-cast alloys is considered to be 18R with dilute solute elements. The amount of the LPSO phases in the as-cast state increases with increasing the Zn content in the alloys. It is considered to be the cause of destabilization of the primary crystallized Al_2Gd phase by the addition of Zn and hence relative stabilization of the LPSO phases. It is thus concluded that the relative phase stability in the vicinity of the LPSO phase is considered to be crucial for determination of the formation type of Mg alloys with LPSO phases. [doi:10.2320/jinstmet.JBW201807]

(Received January 25, 2019; Accepted May 7, 2019; Published June 21, 2019)

Keywords: *magnesium alloy, long period stacking ordered, magnesium-aluminum-zinc-gadolinium quaternary alloy, formation type*

1. 緒 言

マグネシウム(Mg)は実用金属中最も軽量で，比重は鉄(Fe)の約1/4，アルミニウム(Al)の約2/3であり，自動車や航空機などへの適用が期待されている．2001年に，高圧ガスアトマイズ法で作製した急速凝固粉末を押出し固化成形することで610 MPaの引張降伏強さ及び5%の伸びを示す$Mg_{97}Zn_1Y_2$(at%)合金が開発され[1]，この合金は長周期積層(LPSO: Long-Period Stacking Ordered)構造相を強化相とすることが明らかにされた[2]．LPSO構造は遷移金属(TM)と希土類金属(RE)がTM:RE=3:4となる$L1_2$構造のクラスターを形成し，それらがhcp構造のMgの周期的な積層欠陥に濃化するという特徴があり[3]，LPSO相強化型Mg合金は国内外において精力的に研究開発が行われている[4-9]．

LPSO相強化型Mg合金はLPSO相の生成の仕方によってTypeIとTypeIIに分類される[10]．TypeIは鋳造まま材にLPSO相が存在しているものであり，Mg-Zn-Y系やMg-Zn-Dy系等がその代表例である．一方，TypeIIは鋳造まま材にはLPSO相が存在しないが，熱処理によってLPSO相を析出するものでありMg-Zn-Tb系等がその代表例である[10]．TypeII合金ではLPSO相以外の周辺相の存在が鋳造まま材におけるLPSO相の生成を妨げていることが予想されるが，TypeIとTypeIIを決定付ける要因は詳細には明らかにされていない．LPSO相の生成を的確に制御することができればLPSO相強化型Mg合金の組織制御が容易になり，合金開発を加速させることが期待されるため，TypeIとTypeIIを決定付ける要因の解明は重要な課題である．

本研究では，LPSO相強化型Mg合金のTypeIとTypeIIを

*1 北海道科学大学大学院生(Graduate Student，Hokkaido University of Science)
*2 北海道科学大学学生，現在：(株)メイテックフィルダーズ(Undergraduate Student，Hokkaido University of Science，Present address: MEITEC Fielders Corp.)

J-STAGE Advance Publication date : June 21, 2019

決定付ける要因を明らかにすることを目的として，Mg–Al–Zn–Gd 4 元系合金を作製し，鋳造まま材における LPSO 相の生成挙動を実験的に評価した．Mg–Al–Gd 3 元系は TypeII であり，初晶に Al_2Gd を形成し，熱処理後に 18R 型 LPSO 相を形成する[11]．Mg–Zn–Gd 系については，これまでに TypeI と TypeII の両方の報告が存在している．最初に本合金系は山崎らから TypeII であると報告されたが[12]，Wu らは $Mg_{96.5}Zn_1Gd_{2.5}$ 合金の鋳造まま材に 14H 型 LPSO 相が確認されたことを報告しており[13]，$Mg_{96.5}Zn_1Gd_{2.5}$ 合金は TypeI であると考えられる．一方，宮川らは $Mg_{83}Zn_5Gd_{12}$ 合金の鋳造まま材からは LPSO 相が確認されないことを報告しており[7]，$Mg_{83}Zn_5Gd_{12}$ 合金は TypeII であると考えられる．また，$Mg_{85}Zn_6Gd_9$ 合金の鋳造まま材には LPSO 相が存在しないことを確認しており，$Mg_{85}Zn_6Gd_9$ 合金は TypeII であると考えられる[14]．$Mg_{85}Zn_6Gd_9$ 合金の初晶は α–Mg であり，熱処理後に 14H 型 LPSO 相を形成することが報告されている[14]．

Al–Zn 2 元系に着目すると，300℃～400℃の温度範囲において fcc 構造の Al 固溶体に Zn は最大で 67% も固溶することが報告されており[15]，Al と Zn は互いに親和性が高いことが期待される．三浦らは，Mg–Zn–RE(RE = Y, Dy, Gd, Ho, Ce)合金における RE 元素種と LPSO 構造の安定性の関係を明らかにすることを目的として，450℃，1000 h 熱処理後の $Mg_{85}Zn_6(RE1, RE2)_9$(at%)4 元系合金において，RE1/RE2 比を 0.5，1，2 と系統的に変化させた場合の LPSO 相における RE の置換挙動及び LPSO 相の構造多形を調査し，LPSO 相を形成する RE の相互作用がゼロに近い場合は，形成された LPSO 相の RE1/RE2 比が合金組成の RE1/RE2 比と連動すると考えられることを示した．また，RE1–RE2 2 元系状態図が連続固溶体型であり，中間相が存在しないときに 4 元系 LPSO 相が形成されることを明らかにした[8]．$Mg_{85}Al_6Gd_9$ 合金と $Mg_{85}Zn_6Gd_9$ 合金では初晶や LPSO 相の構造が異なるが，Al と Zn が互いに置換されることが予想される Mg–Al–Zn–Gd 4 元系の LPSO 相と周辺相との相安定性を系統的に調査することにより，LPSO 相強化型 Mg 合金の TypeI と TypeII を決定付ける要因の解明に資することが期待される．

2. 実 験 方 法

本研究では目標組成が $Mg_{85}(Al, Zn)_6Gd_9$ となる 4 元系合金を供試材とし，Al:Zn 比が 4:2，3:3，2:4 となるように Al と Zn の組成を系統的に変化させた $Mg_{85}Al_4Zn_2Gd_9$ 合金，$Mg_{85}Al_3Zn_3Gd_9$ 合金及び $Mg_{85}Al_2Zn_4Gd_9$ 合金を溶製した．溶解原料には純度 99.95% の Mg，純度 99.99% の Al，純度 99.5% の Zn 及び純度 99.9% の Gd を用い，総質量 30 g となるように秤量し，アルゴン雰囲気中で高周波溶解炉にて溶解した合金を鋼製鋳型に鋳込んで 50 mm × 20 mm × 10 mm 程度の鋳塊を得た．得られた鋳塊から 5 mm × 6 mm × 7 mm 程度の試験片を切り出して鋳造まま材とした．また，各合金に対して LPSO 相が高温域で平衡相として存在するかを確認するために，450℃等温熱時効材を作製した．450℃時効材は鋳造まま材から切り出した 5 mm × 6 mm × 7 mm 程度の試験片を蓋付の黒鉛坩堝に入れて，真空排気後にアルゴン置換した耐熱ガラス管に封入し，横型電気炉を用いて 450℃で 1000 h の等温熱時効に供した．時効後に水中急冷した試験片を 4 mm × 5 mm × 7 mm 程度に切り出して 450℃時効材とした．

鋳造まま材及び 450℃時効材は耐水研磨紙及び多結晶ダイヤモンド研磨剤を用いて鏡面研磨を施した．研磨後の各試料に対して日本電子(株)製の電子プローブ微小部分析装置(EPMA: Electron Probe Micro Analyzer)JXA–8230 を用いて，加速電圧 15 kV，照射電流 5×10^{-10} A にて組織観察を行うとともに，加速電圧 15 kV，照射電流 3×10^{-8} A にて波長分散型 X 線分光器(WDS)による組成分析を行って LPSO 相の存在を調査した．また，(株)リガク製の X 線回折装置(XRD：X–Ray Diffractometer)SmartLab を用いて，Cu 線源を使用して 4°～10° の範囲を計測スピード 0.1 deg/min，管電圧 40 kV，管電流 35 mA の条件で X 線回折試験を行い，LPSO 相

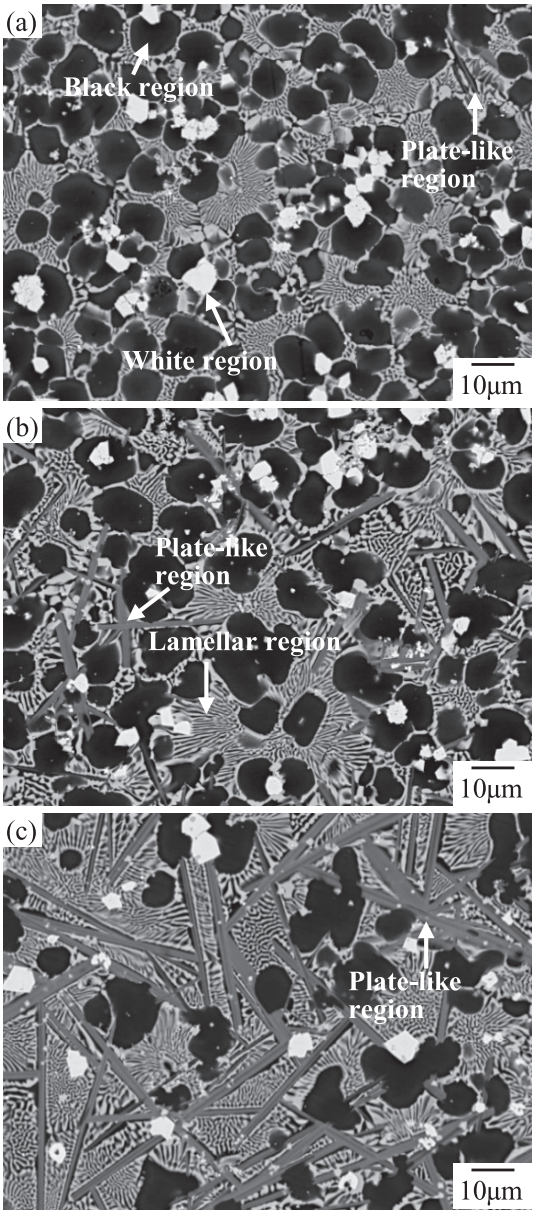

Fig. 1 Backscattered electron images of the as-cast (a) $Mg_{85}Al_4Zn_2Gd_9$, (b) $Mg_{85}Al_3Zn_3Gd_9$ and (c) $Mg_{85}Al_2Zn_4Gd_9$ alloys. Each microstructure consists of the black, white, lamellar and plate-like regions.

の同定を試みた．

3. 実験結果及び考察

3.1 鋳造まま材の組織観察及び組成分析結果

Fig. 1 に $Mg_{85}Al_4Zn_2Gd_9$ 合金，$Mg_{85}Al_3Zn_3Gd_9$ 合金及び $Mg_{85}Al_2Zn_4Gd_9$ 合金の鋳造まま材の反射電子像を示す．組織観察の結果，各合金の鋳造まま材の組織に大きな差異はなく，いずれも黒色部，白色部，黒色部と灰色部から成るラメラー部及び板状組織が確認された．また，Zn 添加量の増加に伴い板状組織が多く確認された．各試料に対して無作為に 300 点を抽出して WDS により点分析を行い，Mg-(Al+Zn)-Gd の擬 3 元系状態図上にプロットした結果を Fig. 2 に白丸のシンボルで示す．Fig. 2 の灰色丸のシンボルは Fig. 1 に示した黒色部，ラメラー部及び板状組織に対して個別に点分析を行なった結果である．また，LPSO 相は TM:RE = 3:4 で構成されることから，TM:RE = 3:4 となる組成を破線で示している．各部の組成分析の結果，いずれの合金においても黒色部は純 Mg に近い組成を有し，ラメラー部は Mg 濃度 87 at% 付近の組成を有していた．板状組織については TM:RE = 3:4 となる破線付近の組成を有していた．各合金の黒色部，白色部，ラメラー部及び板状組織に対して WDS による点分析を 5 点程度行ない，各部の組成の平均値を求めた結果を Table 1 に示す．ラメラー部は WDS の空間分解能(2〜3 μm)に対して組織が微細なため，ラメラー組織の平均組成を分析していると考えられる．Table 1 より，各部の組成分析結果は合金によらず近い値を示した．黒色部はほぼ Mg から成るため α-Mg，白色部は Al と Gd の組成比が Al:Gd = 2:1 に近いことから Al_2Gd であると考えられる．板状組織は TM と RE の組成比が TM:RE = 3:4 に近いことから LPSO 相であると推察される．

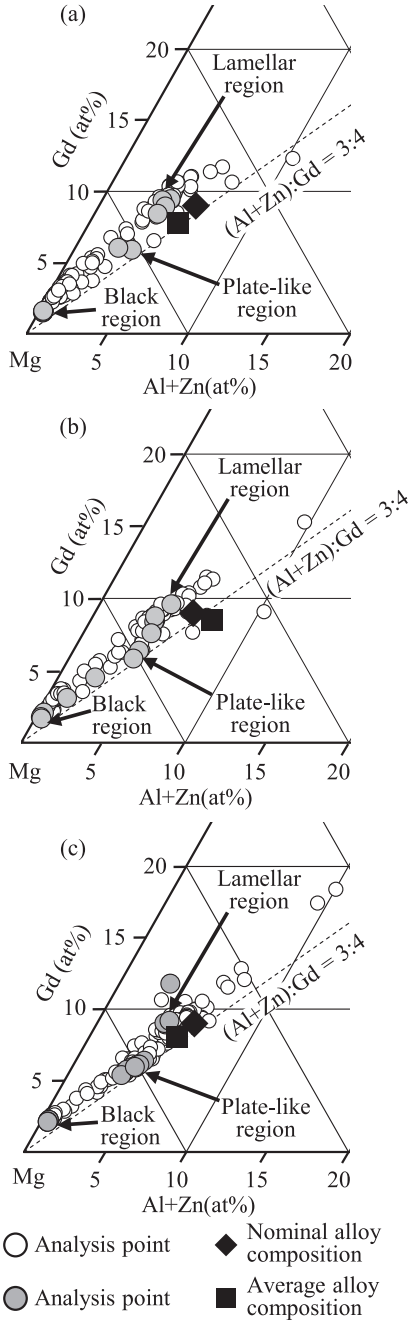

Fig. 2　Analyzed chemical compositions of the as-cast (a) $Mg_{85}Al_4Zn_2Gd_9$, (b) $Mg_{85}Al_3Zn_3Gd_9$ and (c) $Mg_{85}Al_2Zn_4Gd_9$ alloys. Chemical compositions for plate-like regions are located in the vicinity of the line with a ratio of (Al+Zn) to Gd of 3 to 4.

Fig. 3 に各合金の鋳造まま材の 10°〜90° における X 線回折結果を示す．各合金において Mg，Al_2Gd 及び Mg_3Gd に対応すると考えられるピークが観察された．したがって，Fig. 1 で観察された黒色部は α-Mg，白色部は Al_2Gd，ラメラー部については黒色部が α-Mg，灰色部が Mg_3Gd であると考えられる．

Fig. 4 に各合金の鋳造まま材の 4°〜10° における X 線回折結果を示す．また，純 Mg の格子定数を基に概算した各種の

Table 1　Average chemical compositions (at%) of the black, white, lamellar and plate-like regions in the as-cast (a) $Mg_{85}Al_4Zn_2Gd_9$, (b) $Mg_{85}Al_3Zn_3Gd_9$ and (c) $Mg_{85}Al_2Zn_4Gd_9$ alloys. The results of the lamellar region represent average chemical compositions of the lamellar microstructure.

(a) $Mg_{85}Al_4Zn_2Gd_9$	Mg	Al	Zn	Gd
Black region	98.2	0.0	0.2	1.6
White region	9.9	53.9	2.3	33.9
Lamellar region	87.8	0.4	3.3	8.5
Plate-like region	90.6	1.2	2.3	5.9
(b) $Mg_{85}Al_3Zn_3Gd_9$	Mg	Al	Zn	Gd
Black region	97.7	0.0	0.3	2.0
White region	9.6	52.9	3.3	34.2
Lamellar region	87.1	0.5	3.5	8.9
Plate-like region	92.4	0.7	2.0	4.9
(c) $Mg_{85}Al_2Zn_4Gd_9$	Mg	Al	Zn	Gd
Black region	97.5	0.0	0.3	2.2
White region	13.8	46.4	5.6	34.2
Lamellar region	86.3	0.4	3.6	9.8
Plate-like region	90.2	1.1	2.7	6.0

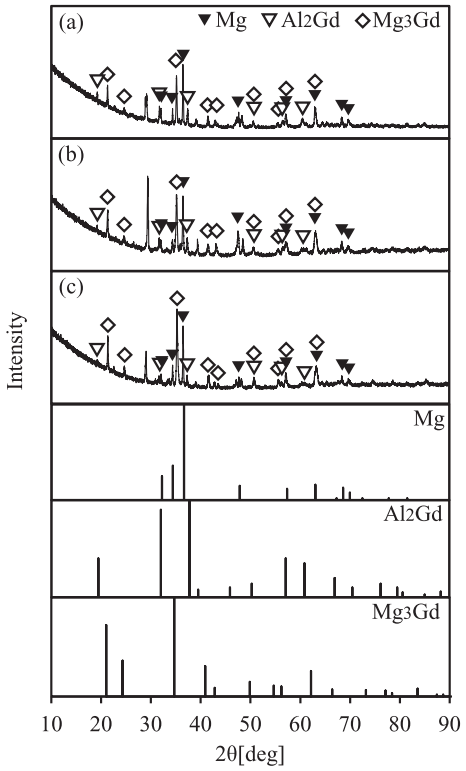

Fig. 3 Results of X-ray diffraction (10〜90 deg) for the as-cast (a) $Mg_{85}Al_4Zn_2Gd_9$, (b) $Mg_{85}Al_3Zn_3Gd_9$ and (c) $Mg_{85}Al_2Zn_4Gd_9$ alloys.

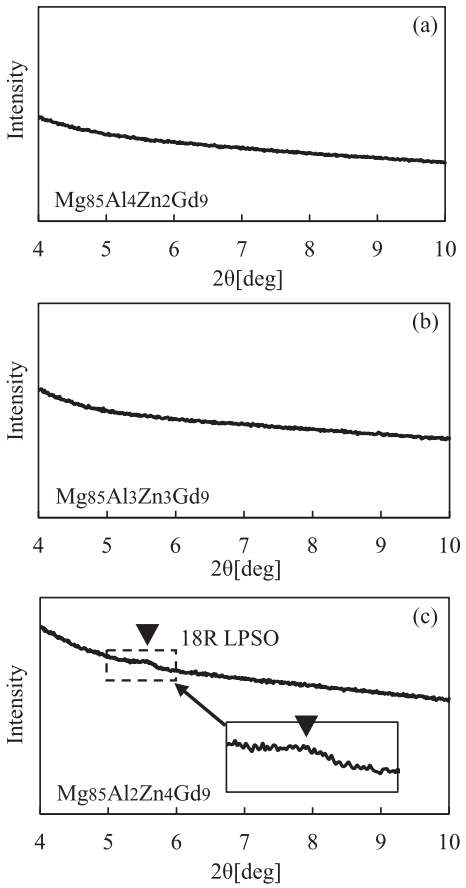

Fig. 4 Results of X-ray diffraction (4〜10 deg) for the as-cast (a) $Mg_{85}Al_4Zn_2Gd_9$, (b) $Mg_{85}Al_3Zn_3Gd_9$ and (c) $Mg_{85}Al_2Zn_4Gd_9$ alloys.

LPSO 構造の底面に起因するピーク角度を Table 2 にまとめる．$Mg_{85}Al_2Zn_4Gd_9$ 合金においては，18R 構造に対応する 5.6° 付近にピークが確認され，Fig. 1(c)にて観察された板状組織は 18R 型 LPSO 相であると考えられる．一方，$Mg_{85}Al_4Zn_2Gd_9$ 合金及び $Mg_{85}Al_3Zn_3Gd_9$ 合金においては，LPSO 構造に対応する低角度のピークは確認されなかった．しかしながら，Fig. 1 及び Table 1 に示したように，$Mg_{85}Al_4Zn_2Gd_9$ 合金及び $Mg_{85}Al_3Zn_3Gd_9$ 合金の鋳造まま材にも $Mg_{85}Al_2Zn_4Gd_9$ 合金と形態及び組成が酷似した板状組織が確認されており，これらも $Mg_{85}Al_2Zn_4Gd_9$ 合金の板状組織と同様に 18R 型 LPSO 相であると推察される．$Mg_{85}Al_4Zn_2Gd_9$ 合金及び $Mg_{85}Al_3Zn_3Gd_9$ 合金において X 線回折による低角度のピークが確認されなかったのは，板状組織の生成量が $Mg_{85}Al_2Zn_4Gd_9$ 合金と比べて少ないためだと考えられる．したがって，本研究で用いた $Mg_{85}Al_4Zn_2Gd_9$ 合金，$Mg_{85}Al_3Zn_3Gd_9$ 合金，$Mg_{85}Al_2Zn_4Gd_9$ 合金はいずれも鋳造まま材において LPSO 相が確認されており，いずれも TypeI であると考えられる．江草らは 18R 型 LPSO 相の化学量論組成は $Mg_{80.6}TM_{8.3}RE_{11.1}$ であると報告しているが[3]，Table 1 に示すように，本研究において各合金の鋳造まま材に観察された 18R 型 LPSO 相の組成は概ね $Mg_{90}TM_4RE_6$ であった．LPSO 相が板状の明確な相として確認されているにもかかわらず，その組成が化学量論組成に対して溶質元素濃度がかなり希薄であることは，LPSO 相の形成過程を考える上でも興味深い結果である．

3.2 450℃，1000 h 時効材の組織観察及び組成分析結果

$Mg_{85}Al_4Zn_2Gd_9$ 合金，$Mg_{85}Al_3Zn_3Gd_9$ 合金及び $Mg_{85}Al_2Zn_4Gd_9$ 合金の 450℃，1000 h 時効材の反射電子像を Fig. 5 に示す．組織観察の結果，各合金の 450℃，1000 h 時効材の組織に大きな差異はなく，いずれも黒色部，白色部，淡い灰色部及び濃い灰色部が確認された．淡い灰色部と濃い灰色部のコントラストの差はわずかであり，両部の境界も不明瞭であった．また，淡い灰色部の割合は濃い灰色部に対して小さく，Zn 添加量の増加に伴い淡い灰色部の割合はより小さくなる傾向が確認された．各試料に対して無作為に 300 点を抽出して WDS により点分析を行い，Mg-(Al+Zn)-Gd の擬 3 元系等温断面図上にプロットした結果を Fig. 6 に白丸のシンボルで示す．Fig. 6 の灰色丸のシンボルは Fig. 5 に示した黒色部，淡い灰色部及び濃い灰色部に対して個別に点分析を行なった結果である．各合金に対して得られた全組成分析結果を平均することにより各合金の実組成を求めた結果，各合金の実組成は $Mg_{85}Al_4Zn_2Gd_9$ 合金が

Table 2 Peak angles of each LPSO structure calculated from the lattice constant of pure Mg.

Each LPSO structure	2θ[deg]
10H	6.78
18R	5.66
14H	4.84
24R	4.24

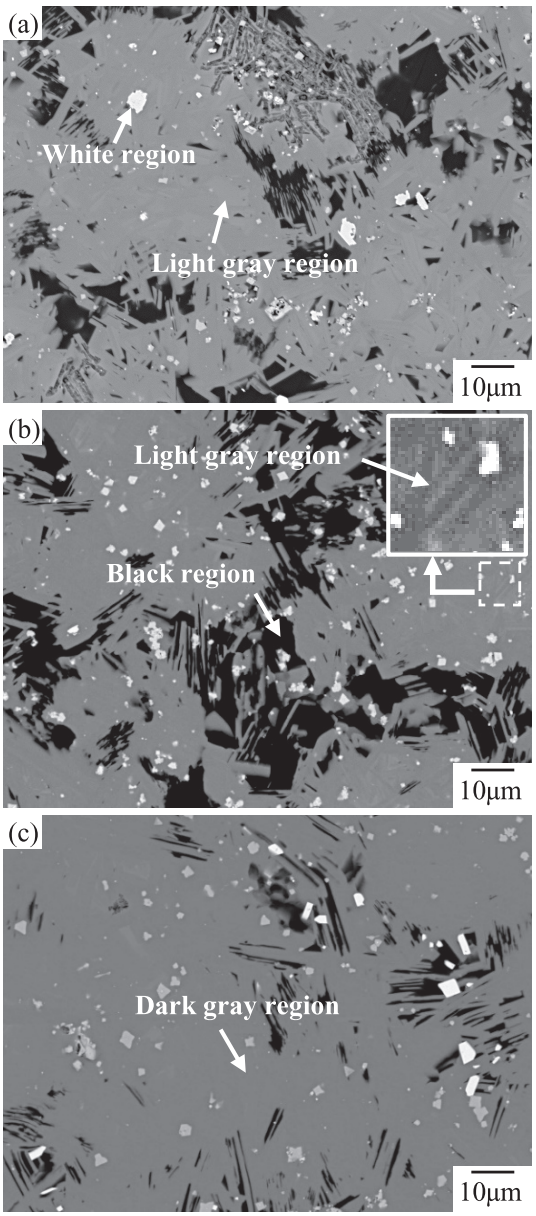

Fig. 5　Backscattered electron images of the (a) $Mg_{85}Al_4Zn_2Gd_9$, (b) $Mg_{85}Al_3Zn_3Gd_9$ and (c) $Mg_{85}Al_2Zn_4Gd_9$ alloys after isothermal heat treatment at 450℃ for 1000 h. Each microstructure consists of the black, white, light gray, and dark gray regions.

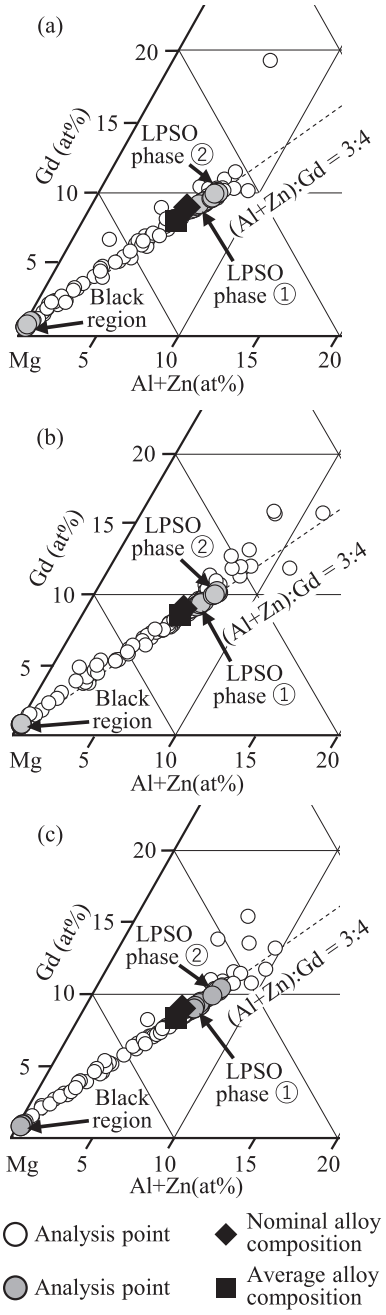

Fig. 6　Analyzed chemical compositions of the (a) $Mg_{85}Al_4Zn_2Gd_9$, (b) $Mg_{85}Al_3Zn_3Gd_9$ and (c) $Mg_{85}Al_2Zn_4Gd_9$ alloys after isothermal heat treatment at 450℃ for 1000 h. Chemical compositions for LPSO ① and LPSO ② phases are located in the vicinity of the line with a ratio of (Al+Zn) to Gd of 3 to 4.

$Mg_{86.4}Al_{3.6}Zn_{2.1}Gd_{7.9}$，$Mg_{85}Al_3Zn_3Gd_9$ 合金が $Mg_{85.5}Al_{3.0}Zn_{3.0}Gd_{8.5}$，$Mg_{85}Al_2Zn_4Gd_9$ 合金が $Mg_{85.7}Al_{2.0}Zn_{4.0}Gd_{8.3}$（いずれも at%）となった．各合金の目標組成及び実組成は Fig. 2 及び Fig. 6 に併せて示してある．各合金の黒色部，白色部，淡い灰色部及び濃い灰色部に対して WDS による点分析を 5 点程度行ない，各部の組成の平均値を求めた結果を Table 3 に示す．黒色部はほぼ Mg から成るため α-Mg，白色部は Al と Gd の組成比が Al:Gd = 2:1 に近いことから Al_2Gd，淡い灰色部及び濃い灰色部は TM と RE の組成比が TM:RE = 3:4 に近いことから LPSO 相であると推察される．なお，各合金には純 Gd に近い組成を有する粒が散見されたが，これらは未固溶の Gd または Gd の酸化物であると考えられるため，相平衡には関与しないと推察した．以後，濃い灰色部を LPSO 相①，淡い灰色部を LPSO 相②と呼称する．

Fig. 7 に各合金の 450℃，1000 h 時効材の 4°～10° における X 線回折結果を示す．いずれの合金においても，Table 2 に示した 14H 構造に対応する 4.8° 付近及び 18R 構造に対応する 5.6° 付近にピークが確認されたため，本研究で用いた $Mg_{85}Al_4Zn_2Gd_9$ 合金，$Mg_{85}Al_3Zn_3Gd_9$ 合金及び $Mg_{85}Al_2Zn_4Gd_9$ 合金はいずれも 450℃ において LPSO 相が平衡相として存在すると考えられる．Fig. 4 に示した各合金の鋳造まま材に対する X 線回折結果（4°～10°）では 14H 構造に対応するピークは確認されなかったが，450℃ においては主として 14H 構造に対応するピークが確認されており，450℃ では 14H 構造の LPSO 相が安定であると推察される．各合金に対する結果を比較すると，Zn 添加量の増加に伴い 14H

Table 3 Average chemical compositions (at%) of the black, white, light gray, gray and dark gray regions in the (a) $Mg_{85}Al_4Zn_2Gd_9$, (b) $Mg_{85}Al_3Zn_3Gd_9$ and (c) $Mg_{85}Al_2Zn_4Gd_9$ alloys after isothermal heat treatment at 450℃ for 1000 h.

(a) $Mg_{85}Al_4Zn_2Gd_9$	Mg	Al	Zn	Gd
Black region	99.1	0.0	0.1	0.8
White region	11.4	52.7	2.6	33.3
Dark gray region (LPSO①)	83.5	4.3	2.7	9.5
Light gray region (LPSO②)	82.8	4.5	2.8	9.9
(b) $Mg_{85}Al_3Zn_3Gd_9$	Mg	Al	Zn	Gd
Black region	99.1	0.0	0.1	0.8
White region	15.3	47.8	4.5	32.4
Dark gray region (LPSO①)	83.7	3.7	3.2	9.4
Light gray region (LPSO②)	82.5	4.0	3.4	10.1
(c) $Mg_{85}Al_2Zn_4Gd_9$	Mg	Al	Zn	Gd
Black region	98.9	0.0	0.2	0.9
White region	12.0	47.9	6.0	34.1
Dark gray region (LPSO①)	84.1	2.4	4.3	9.2
Light gray region (LPSO②)	82.3	3.2	4.3	10.2

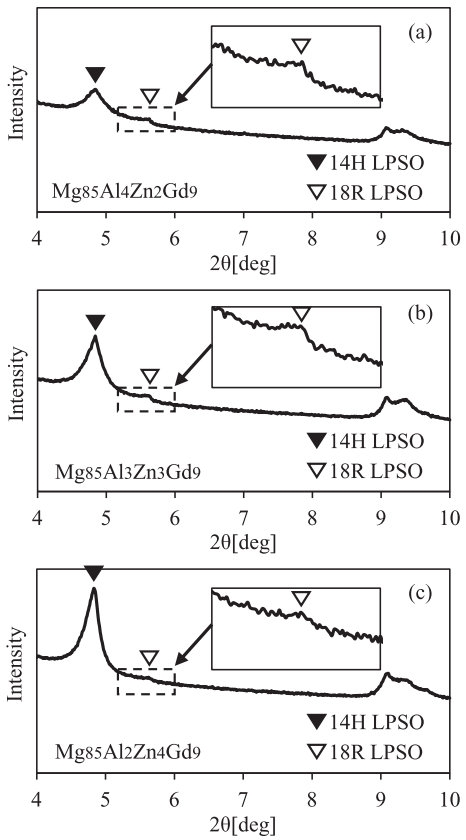

Fig. 7 Results of X-ray diffraction for the (a) $Mg_{85}Al_4Zn_2Gd_9$, (b) $Mg_{85}Al_3Zn_3Gd_9$ and (c) $Mg_{85}Al_2Zn_4Gd_9$ alloys after isothermal heat treatment at 450℃ for 1000 h.

構造の割合が増加し，一方で 18R 構造の割合は減少する傾向がみられた．また，Zn 添加量の増加に伴い，LPSO 相の析出量も増加する傾向がみられた．これは Fig. 1 及び Fig. 4 に示した鋳造まま材に対する結果と同様である．Fig. 5 に示した各合金の組織観察結果と比較すると，14H 構造に対応するピークは Fig. 5 の濃い灰色部の LPSO 相①，18R 構造に対応するピークは Fig. 5 の淡い灰色部の LPSO 相②に起因するものと考えられる．したがって，LPSO 相①は 14H 構造，LPSO 相②は 18R 構造と考えられる．また，いずれの合金にも確認される 9.2° 付近のピークは LPSO 構造の溶質原子濃化層に存在する $L1_2$ クラスターの面内規則度に対応するピークと考えられる[16]．Table 4 に本研究で用いた各合金の LPSO 相①の Mg-TM-RE 比を，14H 型及び 18R 型 LPSO 構造の Mg-TM-RE 比の理論値[3]と併せて示す．いずれの合金においても Mg-TM-RE 比の値は 14H 型 LPSO 構造の理論組成に非常に近いため，本研究で用いた各合金の LPSO 相①は 14H 整合型 LPSO 構造を有すると考えられる．

3.3 TypeI と TypeII を決定付ける因子

$Mg_{85}Al_6Gd_9$ 合金と $Mg_{85}Zn_6Gd_9$ 合金は共に TypeII であるが[11,14]，本研究において作製した，TM 元素として Al と Zn を複合添加した $Mg_{85}(Al, Zn)_6Gd_9$ 合金はいずれも鋳造まま材において LPSO 相が存在する TypeI であることが確認された．これは Al と Zn の複合添加により LPSO 相の相対的な安定性が向上したことを示唆している．Table 5 に本研究で用いた各合金の実組成及び 450℃，1000 h 時効材において確認された各相の Al/Zn 比をまとめて示す．また，各合金の実組成の Al/Zn 比に対する 450℃，1000 h 時効材中の各相の Al/Zn 比を Fig. 8 に示す．いずれの合金においても，14H 型及び 18R 型 LPSO 相の Al/Zn 比は各合金の実組成の Al/Zn 比に近い値を有するのに対し，α-Mg 及び Al_2Gd の Al/Zn 比は各合金の実組成の Al/Zn 比とは大きく異なっていた．こ

Table 4 Mg-TM-RE ratio (at%) of each alloy compositions after isothermal heat treatment at 450℃ for 1000 h with the ideal stoichiometric composition of the 14H and 18R LPSO phases[3].

Element	Mg	TM (Al+Zn)	RE(Gd)
$Mg_{85}Al_4Zn_2Gd_9$	83.5	7.0	9.5
$Mg_{85}Al_3Zn_3Gd_9$	83.7	6.9	9.4
$Mg_{85}Al_2Zn_4Gd_9$	84.1	6.8	9.2
Ideal toichiometry[3]	Mg	TM(Zn)	RE(Y)
14H LPSO	83.3	7.1	9.5
18R LPSO	80.6	8.3	11.1

Table 5 Comparison of Al/Zn ratio between alloy compositions and each phase after isothermal heat treatment at 450℃ for 1000 h.

Actual composition (at%)	Al / Zn ratio				
	Alloy composition	14H LPSO	18R LPSO	Al_2Gd	α-Mg
$Mg_{87.3}Al_{3.6}Zn_{2.0}Gd_{7.4}$	1.7	1.6	1.6	20.3	0.13
$Mg_{85.5}Al_{3.0}Zn_{3.0}Gd_{8.5}$	1.0	1.1	1.2	10.7	0.03
$Mg_{85.7}Al_{2.0}Zn_{4.0}Gd_{8.3}$	0.5	0.6	0.7	7.9	0.02

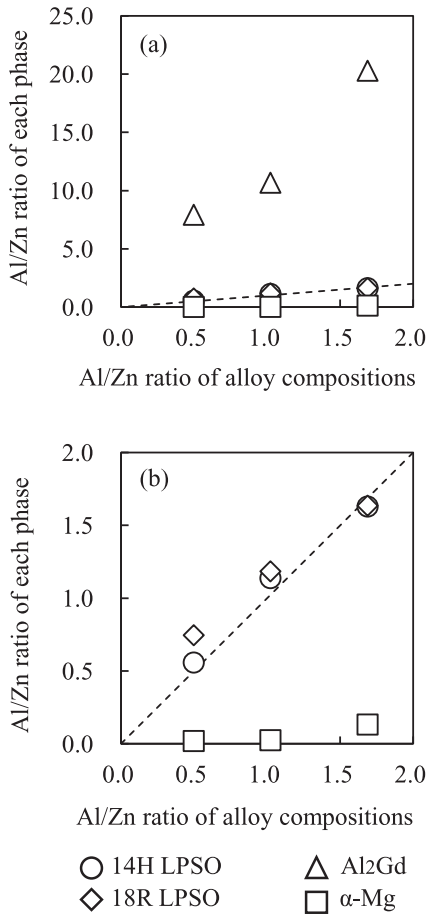

Fig. 8　Relationship between Al/Zn ratio of actual alloy compositions and that of each phase in the alloys after isothermal heat treatment at 450℃ for 1000 h. (b) is the magnified figure of (a).

れは，LPSO 相においては遷移金属である Al と Zn が互いに容易に置換するのに対し，α-Mg 及び Al_2Gd においては Al と Zn の置換が容易ではないことを示唆している．Fig. 1，4，5 及び 7 に示したように，鋳造まま材及び 450℃時効材において，Zn 添加量の増加に伴い LPSO 相の析出量が増加したのは，Al と Zn の置換が容易ではない Al_2Gd に対する，Al と Zn の置換が容易な LPSO 相の相対的な安定性が向上した結果であると考えられる．Zn の添加によって，$Mg_{85}Al_6Gd_9$ 合金の初晶である Al_2Gd が LPSO 相に対して相対的に不安定となることにより，本研究において作製した $Mg_{85}(Al, Zn)_6Gd_9$ 合金は TypeI を呈するようになったと考えられる．したがって，LPSO 型 Mg 合金の TypeI と TypeII を決定付ける因子としては，LPSO 相単独の安定性ばかりでなく，LPSO 相とその周辺相の相対的な安定性が重要であると考えられる．本研究で得られた知見を活用することにより，LPSO 型 Mg 合金において，TypeI と TypeII を制御することや，LPSO 相の平衡析出量を制御した合金設計を行なうことが容易になると考えられる．今後は他の LPSO 型 Mg 合金系に対しても同様な検討を行ない，TypeI と TypeII の制御の可能性を模索していく予定である．

4. 結　　言

LPSO 型 Mg 合金の TypeI と TypeII を決定付ける因子の解明に資することを目的として，Mg-Al-Zn-Gd 4 元系合金を作製し，鋳造まま材及び 450℃時効材の組織観察，各相の組成分析及び相同定を行ない，主として以下の結論を得た．

(1)　$Mg_{85}Al_6Gd_9$ 合金と $Mg_{85}Zn_6Gd_9$ 合金は共に TypeII であるが[11,14]，$Mg_{85}Al_4Zn_2Gd_9$ 合金，$Mg_{85}Al_3Zn_3Gd_9$ 合金及び $Mg_{85}Al_2Zn_4Gd_9$ 合金はいずれも TypeI となる．

(2)　各合金の鋳造まま材に観察された 18R 型 LPSO 相の組成は概ね $Mg_{90}TM_4RE_6$ であり，化学量論組成に対して溶質元素濃度がかなり希薄である．

(3)　本研究において作製した $Mg_{85}(Al, Zn)_6Gd_9$ 合金はいずれも 450℃において 14H 整合型 LPSO 相を平衡相として有すると考えられる．

(4)　本研究で作製した各合金の LPSO 相においては Al と Zn が互いに容易に置換するのに対し，α-Mg 及び Al_2Gd においては Al と Zn の置換が容易ではないことが示唆され，このことが Zn 添加量の増加に伴う LPSO 相の安定性に影響を及ぼしていると考えられる．

(5)　LPSO 型 Mg 合金の TypeI と TypeII を決定づける因子としては，LPSO 相単独の安定性ばかりでなく，LPSO 相とその周辺相の相対的な安定性が重要であると考えられる．

本研究の遂行に際して，北海道科学大学　小野圭一氏より鋳造まま材及び 450℃時効材に関する組織観察結果及び組成分析結果の一部を供与いただきました．ここに感謝申し上げます．本研究の一部は JSPS 科研費新学術領域研究「新規金属・高分子系ミルフィーユ構造の構造制御と物質創製」JP18H05482 の助成を受けて実施されました．

文　　献

1) Y. Kawamura, K. Hayashi, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Trans. **42** (2001) 1172-1176.
2) E. Abe, Y. Kawamura, K. Hayashi and A. Inoue: Acta Mater. **50** (2002) 3845-3857.
3) D. Egusa and E. Abe: Acta Mater. **60** (2012) 166-178.
4) S. Yoshimoto, M. Yamasaki and Y. Kawamura: Mater. Trans. **47** (2006) 959-965.
5) Y. Kawamura, T. Kasahara, S. Izumi and M. Yamasaki: Scr. Mater. **55** (2006) 453-456.
6) T. Itoi, K. Takahashi, H. Moriyama and M. Hirohashi: Scr. Mater. **59** (2008) 1155-1158.
7) F. Miyakawa, K. Ikeda, S. Miura, T. Horiuchi and S. Minamoto: Proc. The 10th International Conference on Magnesium Alloys and Their Applications (2015) pp.345-349.
8) S. Miura, F. Miyakawa, K. Ikeda, T. Horiuchi, T. Itoi and S. Minamoto: Proc. The 3rd International Symposium on Long-Period Stacking Ordered Structure and Its Related Materials 2016 (LPSO2016), (Kyoto, 2016).
9) J. Gröbner, A. Kozlov, X.-Y. Fang, S. Zhu, J. Nie, M.A. Gibson and R. Schmid-Fetzer: Acta Mater. **90** (2015) 400-416.
10) Y. Kawamura and M. Yamasaki: Mater. Trans. **48** (2007) 2986-2992.
11) K. Kishida, K. Nagai, A. Matsumoto, A. Yasuhara and H. Inui: Acta Mater. **99** (2015) 228-239.
12) M. Yamasaki, M. Sasaki, M. Nishijima, K. Hiraga and Y. Kawamura: Acta Mater. **55** (2007) 6798-6805.
13) Y.J. Wu, X.Q. Zeng, D.L. Lin, L.M. Peng and W.J. Ding: J. Alloy. Compd. **477** (2009) 193-197.
14) F. Miyakawa, S. Miura and K. Ikeda: Collected Abstracts of the 2016 Autumn Meeting of the Japan Inst. Metals and Materials, (2016) S2. 16.
15) H. Okamoto: J. Phase Equilib. **16** (1995) 281-282.
16) M. Yamasaki, M. Matsushita, K. Hagihara, H. Izuno, E. Abe and Y. Kawamura: Scr. Mater. **78-79** (2014) 13-16.