研究論文

Co-Cu-Zr-Ti-B 合金系におけるアモルファス相の形成

永瀬 丈嗣^{1,2*}, 馬越 佑吉²¹大阪大学超高压電子顕微鏡センター, 〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘 7-1.²大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻, 〒565-0871 吹田市山田丘 2-1.

An Amorphous Phase Formation in Co-Cu-Zr-Ti-B Alloy System

Takeshi NAGASE^{1,2*} and Yukichi UMAKOSHI²¹Research Center for Ultra-High Voltage Electron Microscopy, Osaka University, 7-1, Mihogaoka, Ibaraki 567-0047, Japan.²Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1, Yamada-Oka, Suita 565-0871, Japan.

Received November 29, 2015; Revised December 22, 2015; Accepted December 24, 2015

ABSTRACT

The microstructure of rapidly solidified $((\text{Cu}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.1})_{1-x}\text{Co}_x)_{98}\text{B}_2$ alloy, which was designed as a combination of Cu-based $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ alloy with high glass forming ability and Co, was investigated by XRD, DSC and electron microscopy. An amorphous single phase can be obtained in alloys with $x = 0, 0.1$ and 0.2 . Nano-crystalline phase dispersed amorphous phase was formed at the alloy with $x = 0.3$. Nano-emulsion like structure formation, which is typical solidification structure formed via liquid phase separation, was not detected in Co-Cu-Zr-Ti-B alloys, and this was explained by the negative interaction between Co-Zr, Cu-Zr, Co-Ti and Cu-Ti pairs.

KEY WORDS

amorphous alloy, nano crystal, rapid solidification, electron microscopy

1 緒 言

Co-Cu 合金は、平滑な液相線を示し、液相が液相線以下まで過冷されると液体分離を示す¹⁾。液体分離現象を示す合金の中でも、Co-Cu 系合金の液体分離現象は、微細析出物の形成現象やナノスケール相分離組織における Giant Magneto Resistive effect (GMR 効果) などの観点から、多くの研究がなされてきた。近年、この Co-Cu 合金系において、液体分離現象とアモルファス相の形成現象が同時に発現し、マクロ相分離型二相リボン^{2,3)}、ナノエマルジョン組織^{4,5)}、コアアモルファス-ナノ結晶シェル析出物⁶⁾など、特異な凝固組織が形成されることが見いだされた。しかし、これまでに見いだされてきた明瞭な液体分離とアモルファス相の形成をとともに示す Co-Cu 合金系は、Co 系アモルファス合金と Cu 結晶相からなる Co-rich 合金である。Cu-rich な合金系に関して、Cu-Zr-Al-Co 合金^{7,8)}におけるアモルファス相と結晶のコンポジット組織の形成が報告されているが、その組織が液体分離を伴い形成されているかどうかの判断は極めて難しい。そこで本研究では、Cu 系アモルファス合金・金属ガラスの中で

も、高いガラス形成能を示す Cu-Zr-Ti 合金⁹⁻¹¹⁾に注目し、Cu-Zr-Ti と Co、および Co-Cu 合金の液体分離を促進する B¹²⁾を組み合わせた Co-Cu-Zr-Ti-B 合金の急速凝固試料を作製し、アモルファス相の形成と凝固組織に注目して調べた。

2 合金設計

液体分離とアモルファス相の形成という、混合エンタルピーの点からは相反する特徴を持つ急速凝固合金の設計指針として、(1) 2成分間の元素混合エンタルピーマップ、および (2) 非経験的計算法に基づく状態図予測、を併用した新たな合金設計指針が提案されている¹³⁾。Fig. 1 に、高いガラス形成能を示す Cu-Zr-Ti 合金と Co を組み合わせた Co-Cu-Zr-Ti 合金における予測結果を示す。混合熱については文献¹⁴⁾、非経験的計算法に基づく計算状態図は Materials Projects¹⁵⁻¹⁸⁾を用いて作成した。エンタルピーマップ (Fig. 1 (a)) において、Co-Cu は正の値を示し、これは Co-Cu 合金における液体分離傾向¹⁾を反映している。Zr-Ti ではゼロの値を示し、これは Zr-Ti 系状態図における全率固溶体の形成 (金属間化合物の未形成) に対応している。一方、Cu-Zr, Cu-Ti, Co-Zr, Co-Ti では負の値を示し、この4つの二元系合金の平

* Corresponding author, E-mail: t-nagase@uhvem.osaka-u.ac.jp

Fig. 1 The prediction method for Co-Cu-Zr-Ti alloys, which shows the possibility of an amorphous phase formation and liquid phase separation simultaneously. (a) The combination map of ΔH_{mix} of binary atomic pairs of constituent elements in quaternary Co-Cu-Zr-Ti alloys. (b) The predicted Co-Cu-Zr-Ti quaternary phase diagram by ab-initio calculations. (b') The predicted Co-Zr-Ti quaternary phase diagram by ab-initio calculations.

平衡状態図における化合物の形成と特定組成域におけるアモルファス相の形成¹⁹⁾と対応している。Fig. 1 (b) に、Co-Cu-Zr-Ti 合金の 0 K における計算状態図を示す。Cu-Zr-Ti 三元状態図三角形のみでなく、Co-Zr-Ti 三元状態図三角形 (Fig. 1 (b')) においても、金属間化合物の形成が示されている。この結果は、Co-Cu-Zr-Ti 系では、(1) Cu-Zr-Ti 合金と Co への相分離の可能性は高いこと、(2) Co-Cu 間の分離は、Zr および Ti を介した Cu-Zr-Co および Cu-Ti-Co の組み合わせによって阻害される可能性があること、を示している。

Co-Cu 合金の液体分離は、極めて少量の B 添加によって大きく促進されることが知られている¹⁰⁾。そこで、本研究で

は、高いガラス形成能を示す Cu-Zr-Ti 合金として $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ 合金^{7,9)}と、Co からなる 4 元合金 $(\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10})_{1-y}\text{Co}_y$ ($y = 0 \sim 100$) を基本とし、この 4 元合金に B を少量添加した $((\text{Cu}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.1})_{1-x}\text{Co}_x)_{98}\text{B}_2$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$) 合金の作製を試みた。Table 1 に、本研究で作製した合金の原子組成を示す。本合金は、Co と Cu のみでなく、 $x = 0 \sim 0.2$ 合金では Zr も主要な構成元素となっていることが特徴である。

3 実験方法

$((\text{Cu}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.1})_{1-x}\text{Co}_x)_{98}\text{B}_2$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$) 母合金インゴットは、Cu, Zr, Ti, Co および B を所定の組成になるように秤量した後、アーク溶解法にて作製した。液体急速凝固リボンは、母合金より、汎用の単ロール液体急冷装置を用いて作製した。単ロール法では、石英ノズルを用い、高周波誘導加熱により試料を融解後、 42 ms^{-1} の周速度を有する Cu ロールに溶湯を噴射して、メルトスパンリボンを作製した。メルトスパンリボンにおけるアモルファス相の形成の有無は、X-Ray Diffraction (XRD) および Differential Scanning Calorimetry (DSC) により評価した。DSC 測定は、Ar 雰囲気中にて、加熱速度 0.67 K s^{-1} に行った。TEM 試料は、イオンミリング法により作製した。一部の合金は、Transmission Electron Microscopy (TEM) により微細組織の観察を行った。

4 結 果

Fig. 2 に、 $((\text{Cu}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.1})_{1-x}\text{Co}_x)_{98}\text{B}_2$ ($x = 0, 0.3, 0.5$) 合金のメルトスパンリボン外観図を示す。Co を含まない $x = 0$ 合金 (Fig. 2 (a)) では、連続リボンが形成された。Co を添加した $x = 0.1, 0.2$ および 0.3 (Fig. 2 (b)) でも連続リボンが形成された。一方、 $x = 0.5$ 合金では、フレークあるいは破片状の形態を示した。この結果は、Co-Cu-Zr-Ti-B では広い Co/Cu 組成比において良好なリボンが形成されるが、ある臨界 Co/Cu 組成比以上では急速にリボン形成能が低下することを示している。

Fig. 3 に $((\text{Cu}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.1})_{1-x}\text{Co}_x)_{98}\text{B}_2$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$)

Table 1 Atomic composition of $((\text{Cu}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.1})_{1-x}\text{Co}_x)_{98}\text{B}_2$ ($x = 0-0.5$) alloys.

x	Co/(Co+Cu)	Cu [at.%]	Zr [at.%]	Ti [at.%]	Co [at.%]	B [at.%]
0	0	58.8	29.4	9.8	0	2
0.1	0.16	52.9	26.5	8.8	9.8	2
0.2	0.29	47.0	23.5	7.8	19.6	2
0.3	0.42	41.2	20.6	6.9	29.4	2
0.5	0.63	29.4	14.7	4.9	49.0	2

Fig. 2 The outer appearance of the rapidly solidified melt-spun ribbons of the $((\text{Cu}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.1})_{1-x}\text{Co}_x)_{98}\text{B}_2$ alloys. (a) $x = 0$, (b) $x = 0.3$, (c) $x = 0.5$.

Fig. 3 XRD patterns of the rapidly solidified melt-spun ribbons of the $((\text{Cu}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.1})_{1-x}\text{Co}_x)_{98}\text{B}_2$ alloys. (a) free surface side, (b) substrate side.

Fig. 4 DSC curves of the rapidly solidified melt-spun ribbons of the $((\text{Cu}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.1})_{1-x}\text{Co}_x)_{98}\text{B}_2$ alloys.

合金のXRDパターンを、Fig. 4にDSCパターンを示す。Fig. 3 (a)は自由表面、Fig. 3 (b)はホイール接地面から取得したXRDパターンを示す。いずれの合金においても、自由表面とホイール接地面に違いが見られない。この結果は、Co-Cu-Si-B合金で報告されたマクロ相分離組織^{2,3)}の形成が見られないことを示している。Coを含まない $x=0$ 合金、およびCoを含む $x=0.1, 0.2$ 合金のXRDパターン (Fig. 3) では、 $2\theta=40$ 度付近をピークとするブロードなピークのみが、DSCカーブ (Fig. 4) では、結晶化開始温度 T_x を約800 Kとする発熱ピークが確認された。この結果より、 $x=0, 0.1$ および 0.2 合金ではX線的にアモルファス単相が形成されている事が明らかとなった。一方、 $x=0.3$ 合金では、XRDパターンにおいて、ブロードなピークに加え $2\theta=43$ 度付近に結晶相に起因するシャープな回折ピークが重複したパターンが観察された。DSCピークでは、インデックスAで示す発熱ピークが見られるが、その結晶化開始温度は $x=0, 0.1$ および 0.2 合金よりも低く、またその発熱量は $x=0, 0.1$ および 0.2 合

金よりも小さい。この結果は、 $x=0.3$ 合金は、アモルファスと結晶相の混相組織となっている可能性を示している。さらにCo量が増加した $x=0.5$ 合金では、XRDパターンにおいてアモルファス相に起因するブロードなピークは見られず、またDSCカーブにおいてもアモルファス相の結晶化に起因する発熱ピークも見られない。この結果は、 $x=0.5$ 合金では、アモルファス相は形成されず、主相がCu結晶相と $\text{Co}_2(\text{Zr, Ti})$ からなる結晶材料であることを示している。また、Fig. 1に示すリボン形成能のCo/Cu比依存性は、アモルファス形成の有無に対応していると考えられる。

$((\text{Cu}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.1})_{1-x}\text{Co}_x)_{98}\text{B}_2$ 合金の微細組織について評価するため、X線的にアモルファス単相である $x=0.2$ 合金、アモルファスと結晶相の混相と考えられる $x=0.3$ 合金、および結晶相と考えられる $x=0.5$ 合金のTEM組織観察を行った。その結果をFig. 5に示す。X=0.2合金 (Fig. 5 (a) (a'))において、明視野像 (Fig. 5 (a)) はアモルファス特有の無模様コントラストが、電子回折図形 (Fig. 5 (a')) はハローリングのみが観察された。この結果は、 $x=0.2$ 合金は、明瞭なナノ結晶を含まないアモルファス単相であることを示している。一方、 $x=0.3$ 合金 (Fig. 5 (b) (b')) では、明視野像 (Fig. 5 (b')) ではナノ結晶材料特有の微細なコントラストが、電子回折図形 (Fig. 5 (b')) は、インデックスBで示すように、ハローリングに加えこれに重複したデバイリングが観察された。ナノ結晶の存在は、Bで示すハローリングおよびデバイリングの一部から結像した暗視野像 (Fig. 5 (b'')) からも示唆される。X=0.5合金は、典型的な多結晶組織を示しており、TEM観察においてアモルファス相の形成は認められなかった。Fig. 6に、アモルファスと結晶相の混相組織となる $((\text{Cu}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.1})_{1-x}\text{Co}_x)_{98}\text{B}_2$ ($x=0.3$)合金のHigh Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) 組織を示す。HRTEM像 (Fig. 6 (a)) において、インデックスCおよびDで示す格子像を示す領域から結像したFast Fourier Transformation (FFT) パターンとInverse FFTパターンを、Fig. 6 (b) (b') (c) (c')に示す。領域Cおよび領域Dは、FFTパターン (Fig. 6 (b') (c')) においてfcc固溶体として指数付け

Fig. 5 TEM microstructures of rapidly solidified melt-spun ribbons of the $((\text{Cu}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.1})_{1-x}\text{Co}_x)_{98}\text{B}_2$ alloys. (a) (a') $x = 0.2$, (b) (b') (b'') $x = 0.3$, (c) (c') $x = 0.5$. (a) (b) (c) BF image, (a') (b') (c') corresponding SAD pattern, (b'') DF image.

Fig. 6 HRTEM microstructures of rapidly solidified melt-spun ribbons of the $((\text{Cu}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.1})_{1-x}\text{Co}_x)_{98}\text{B}_2$ alloy with $x = 0.3$. (a) HRTEM image, (b) (b') FFT and inverse FFT images obtained from the region indicated by the index C, (c) (c') FFT and inverse FFT images obtained from the region indicated by the index D, (d) (d') FFT and inverse FFT images obtained from the region indicated by the index E. (b) (c) (d) FFT images, (b') (c') (d') inverse FFT images.

可能であった。一方、領域Eから結像したFFTパターンでは明瞭な回折ピークは認められず、またInverse FFT像はアモルファス特有の salt and pepper コントラストを示した。以上の結果は、 $x = 0.3$ 合金では、アモルファスマトリックス中に fcc 固溶体ナノ結晶相が分散した組織である事を示している。液体分離とアモルファス相の形成をともに示す Co-Cu 系合金である Co-Cu-Si-B^{4,6)} および Co-Cu-Zr-B⁵⁾ では、球状 Cu 結晶が Co 系アモルファスに分散した、ナノエマルジョン組織が形成されることが明らかとなっている。TEM および HRTEM 観察の結果より、 $((\text{Cu}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.1})_{1-x}\text{Co}_x)_{98}\text{B}_2$ 合金では、

典型的な液体分離組織の形成は見られないことが明らかとなった。

5 考 察

Co を含まない $(\text{Cu}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.1})_{98}\text{B}_2$ では、X 線的にアモルファス単相が得られた (Fig. 3)。DSC カーブ (Fig. 4) より評価した結晶化開始温度 T_x は、過去に報告された $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ 合金⁷⁻⁹⁾ の T_x に極めて近い値であった。この結果は、Cu-Zr-Ti 合金への少量 B 添加は、Cu-Zr-Ti 合金のアモルファス形成能およびアモルファス相の熱的安定性を、大きく低下させない

ことを示している。

$((\text{Cu}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.1})_{1-x}\text{Co}_x)_{98}\text{B}_2$ ($x = 0.1, 0.2$) 合金では、アモルファス単相が得られた。過去に報告された液体分離とアモルファス形成をともに示す Co-Cu 系 Co-Cu-Si-B^{4,6)} および Co-Cu-Zr-B⁵⁾ 合金のいずれも、Co 系アモルファス中の Cu 固溶度は TEM-Energy Dispersive x-ray Spectroscopy (EDS) での評価が不可であるほど極めて低い。また、Co-Cu 平衡状態図²⁰⁾において、Cu 結晶相中の Co の固溶度は室温では 1 at% 以下と極めて低い。一方、本研究で作製された $x = 0.1$ および $x = 0.2$ 合金では、Co/(Co+Cu) は 0.16 および 0.29 (Table 1) に達しており、Co と Cu をともに固溶するアモルファス相が得られている。この、相分離傾向を示す Co と Cu がともに共存するアモルファス相が形成された要因について考察する。Fig. 1 (a) に示すように、Zr および Ti は、Co と Cu いずれの元素とも大きな負の相互作用をもつ。本研究で作製した $((\text{Cu}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.1})_{1-x}\text{Co}_x)_{98}\text{B}_2$ 合金の組成の特徴として、 $x = 0.1$ および $x = 0.2$ 合金は、Zr を 20 at.% 以上含む合金となる (Table 1)。そのため、Co と Cu の分離は、強い Co-Zr および Cu-Zr の相互作用によって阻害され、結果として Co と Cu をともに含む単一のアモルファス相が形成されたと考えられる。また、Zr のみでなく、Ti も同様の役割を示すと考えられる。

ナノ結晶分散アモルファス合金が形成される $((\text{Cu}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.1})_{1-x}\text{Co}_x)_{98}\text{B}_2$ ($x = 0.3$) 合金において、液体分離とアモルファス形成をともに示す Co-Cu 系合金で観察されたナノエマルジョン構造^{4,6)} の形成は認められなかった。アモルファス相が形成されない $x = 0.5$ 合金の TEM 組織 (Fig. 5 (c)) において、明瞭な相分離境界や、球状結晶相の存在は認められなかった。この結果は、 $((\text{Cu}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.1})_{1-x}\text{Co}_x)_{98}\text{B}_2$ では、Co-rich 領域と Cu-rich 領域への液体分離が発現しなかったことを示している。Fig. 3 の XRD パターンより、 $x = 0.5$ 合金の主要構成相は、Cu 相と $\text{Co}_2(\text{Zr}, \text{Ti})$ 相であることが明らかとなっている。 $((\text{Cu}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.1})_{1-x}\text{Co}_x)_{98}\text{B}_2$ ($x = 0.5$) 合金では、2 章で述べた Cu-Zr-Ti-rich 液体と Co-rich 液体への分離が発現せず、一般的な多結晶組織が形成されたと考えられる。

6 結 言

高いガラス形成能を示す $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ 合金と Co、および Co-Cu 合金の液体分離を促進する B を添加した $((\text{Cu}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.1})_{1-x}\text{Co}_x)_{98}\text{B}_2$ 合金の微細組織を、アモルファス相形成と液体分離の観点から調べた。得られた知見は、以下にまとめられる。

- (1) $(\text{Cu}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.1})_{98}\text{B}_2$ では、アモルファス単相が得られた。Cu-Zr-Ti 合金への少量 B 添加は、アモルファス形成能の大きく阻害しなかった。
- (2) $((\text{Cu}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.1})_{1-x}\text{Co}_x)_{98}\text{B}_2$ ($x = 0.1, 0.2$) 合金では、アモルファス相単相が得られた。高い Co/Cu 比合金におけるアモルファス単相の形成は、Zr および Ti が、Co と Cu いずれの元素とも大きな負の相互作用を持ち、Co と Cu の液体分離を抑制するためであると推察された。
- (3) $((\text{Cu}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.1})_{1-x}\text{Co}_x)_{98}\text{B}_2$ ($x = 0.3$) 合金では、アモルファ

スとナノ結晶からなる混相組織が得られた。液体分離とアモルファス形成をともに示す特徴的な組織は観察されなかった。

文 献

- 1) Y. Nakagawa: "Liquid immiscibility in copper-iron and copper-cobalt systems in the supercooled state", *Acta Metall.*, **5** (1958) 704-711.
- 2) T. Nagase, Y. Umakoshi: "Formation of macroscopic phase-separated dual-layer melt-spun ribbon from Co-Si-B-Cu alloy", *J. Alloys Compd.*, **505** (2010) L43-L46.
- 3) T. Nagase, Y. Umakoshi: "Formation of dual-layer melt-spun ribbon through liquid phase separation", *Intermetallics*, **18** (2010) 2136-2144.
- 4) T. Nagase, Y. Umakoshi: "Microstructure of rapidly solidified Co-Cu-Si-B immiscible alloys with an amorphous phase", *J. Alloys Compd.*, **650** (2015) 342-350.
- 5) T. Nagase, Y. Umakoshi: "Amorphous phase formation in Co-Cu-Zr-B based immiscible alloys", *J. Alloys Compd.*, **649** (2015) 1174-1181.
- 6) T. Nagase: "Formation of various type of globules in Co-Cu-Si-B immiscible alloy with an amorphous phase", *Mater. Trans.*, **57** (2016) 156-162.
- 7) W. Zhou, Y. Tao, L. Liu, L. Kong, J. Li, Y. Zhou: "Microstructure and mechanical properties of CuZrAl bulk metallic glass with addition of Co", *Mater. Trans.*, **54** (2013) 286-290.
- 8) C. N. Kuo, J. C. Huang, X. H. Du, X. J. Liu, T. G. Nieh: "Comparison of mechanical response in CuZrAl-V and CuZrAl-Co bulk metallic glass composites", *J. Alloy. Compd.*, **586** (2014) S14-S19.
- 9) A. Inoue, W. Zhang, T. Zhang, K. Kurosaka: "High-strength Cu-based bulk glassy alloys in Cu-Zr-Ti and Cu-Hf-Ti ternary systems", *Acta Mater.*, **49** (2001) 2645-2652.
- 10) A. Inoue, W. Zhang, T. Zhang, K. Kurosaka: "Cu-based bulk glassy alloys with high tensile strength of over 2000 MPa", *J. Non-Cryst. Solids*, **304** (2002) 200-209.
- 11) A.H. Cai, X. Xiong, Y. Liu, W.K. An, G.J. Zhou, Y. Luo, T.L. Li, X.S. Li: "Structural and thermal sensitivity of Cu-Zr-Ti amorphous alloys to pressure", *J. Non-Cryst. Solids*, **379** (2013) 1-6.
- 12) I. Yamauchi, N. Ueno, M. Shimaoka, I. Ohnaka: "Undercooling in Co-Cu alloys and its effect on solidification structure", *J. Mater. Sci.*, **33** (1998) 371-378.
- 13) T. Nagase, M. Suzuki, T. Tanaka: "Formation of amorphous phase with crystalline globules in Fe-Cu-Nb-B immiscible alloys", *J. Alloys Compd.*, **619** (2015) 267-274.
- 14) A. Takeuchi, A. Inoue: "Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element", *Mater. Trans.*, **46** (2005) 2817-2829.

- 15) A. Jain, G. Hautier, C. Moore, S.P. Ong, C. Fischer, T. Mueller, K. Persson, G. Ceder: "A high-throughput infrastructure for density functional theory calculations", *Comp. Mater. Sci.*, **50** (2011) 2295-2310.
- 16) S. P. Ong, A. Jain, G. Hautier, M. Kocher, S. Cholia, D. Gunter, D. Bailey, D. Skinner, K. Persson, G. Ceder: The Materials Project, <http://materialsproject.org> (Accessed on 2015.11.10)
- 17) S. P. Ong, L. Wang, B. Kang, G. Ceder, "Li-Fe-P-O₂ Phase diagram from first principles calculations", *Chem. Mater.*, **20** (2008) 1798-1807 (2008).
- 18) A. Jain, G. Hautier, S.P. Ong, C. Moore, C. Fischer, K. Persson, G. Ceder: "Formation enthalpies by mixing GGA and GGA + U calculations", *Phys. Rev. B*, **84** (2011) 045115.
- 19) U. Mizutani, Y. Hoshino, H. Yamada, *Amorphous-Gokin Sakusei no Tebiki*, Agne (1986) 112-113, 118-121, 126-131, 134-139.
- 20) H. Okamoto, *Phase diagrams for binary alloys*, 2nd Ed., ASM International (2010), 258.