急速凝固アモルファス相の利用による Mg 基合金の高強度化

井 上 明 久*

1. は じ め に

地球の温暖化防止が叫ばれている今日、軽くて強い材料の開発は極めて重要である。たとえば、現代社会の必需物である自動車において、車両質量を1%軽減することにより0.5～0.8%の燃費の向上が可能になる⁽¹⁾と言われている。軽量高強度金属材料の開発上での基本系としてAl, Ti, Mg 基合金が挙げられる。また、金属材料の強靱化法のひとつとしてアモルファス化が知られている。Al 合金のアモルファス化により、引張強度が1250 MPaに上昇すること⁽²⁾、アモルファス相の温間押出しにより得たバルクナノ結晶合金が800～1000 MPaの高強度を示すこと⁽³⁾、およびナノ結晶化により約 1.0 s^{-1} の高ひずみ速度域で700%の超塑性伸びを示すこと⁽⁴⁾などが明らかにされ、これらの特徴の利用により、ナノ結晶Al 合金は機械摺動部材、知能機械運動部材、スポーツ用品部材、温間金型などに使用されている⁽⁵⁾。Mg 基合金においても多くの合金系でアモルファス相が急速凝固法で得られ⁽⁶⁾、このアモルファス合金の強度が結晶質Mg 合金を大きく上回ること⁽⁷⁾、およびアモルファス相の利用により高強度ナノ複相結晶材を作製できること⁽⁸⁾などが報告されている。

本稿では、1988年にMg 合金においても高強度なアモルファス相が生成することを見出して以来⁽⁶⁾、約10年間我々が開発してきたMg 基アモルファス合金およびナノ結晶合金の生成、構造、組織、機械的性質、耐食性などについて概説する。

2. Mg 基アモルファス合金

Mg 合金において急速凝固法を用いてアモルファス化を図る研究は1960年代から行われ、Mg-Zn や Mg-Cu の2 元系では25～35%Zn⁽⁹⁾、20～40%Cu⁽¹⁰⁾の範囲内でアモルファス相の生成が報告されている。しかし、これらのアモルファス合金テープは脆くて、高い引張強度は得られていなかった。このような状況下において、我々はMg-RE (RE=希土類金属) 2 元系⁽¹¹⁾およびMg-RE-Ni⁽⁶⁾⁽⁷⁾、Mg-RE-Cu⁽⁷⁾、Mg-RE-Zn⁽¹²⁾ 3 元系合金において、液体急冷法によりアモルファス相が生成し、RE 元素を含むこれらのMg 基アモルファス合金が良好な曲げ延性とMg 基結晶合金に比べて2 倍以上の高引張強度を示すことを見出した。表1は、1988年以降、我々が見出したMg 基アモルファス合金系をまとめている。合金成分は金属-金属と金属-半金属系に大別され、Mg-RE-Ni、Mg-RE-Cu およびMg-Ca-Al 系が、広い組成範囲でアモルファス相が生成し、高い強度が得られることから、重要な合金系となっている。図1(a)と(b)にそれぞれMg-RE-Ni とMg-RE-Cu (RE=Y, La, Ce, Nd) 系3 元合金のアモルファス相の生成範囲を示す。広い組成域でアモルファス相が生成され、この合金系の大きなガラス形成能を示唆している。アモルファス相生成の最高Mg 濃度は約85原子%である。表2はMg-RE-Ni、Mg-RE-Cu およびMg-Ca-Al 系アモルファス合金の引張強さ(σ_f)、ヤング率(E)、ビッカース硬さ(H_v)、比強度(σ_f/ρ)、引張伸び($\epsilon_f = \sigma_f/E$)および圧縮伸び($\epsilon_c, y \approx 9.8H_v/3E$)をまとめている。 σ_y は550～830 MPa、 E

* 東北大学教授；金属材料研究所(〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1)

High Strengthening of Mg-based Alloys by Use of Rapidly Solidified Amorphous Phase; Akihisa Inoue (Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)

Keywords: *magnesium-based alloy, rapid solidification, amorphous phase, nanocrystalline phase, gas atomization, powder consolidation, high strength, Newtonian viscous flow, superplasticity*

1999年1月6日受理

表1 単ロール急冷法により作製したMg基アモルファス合金.

合金成分	金属-金属系 ^a	金属-半金属系
2元系	Mg-Ca, Mg-Ni, Mg-Cu, Mg-Zn, Mg-Y	
3元系	Mg-Ca-Al, Mg-Ca-Li, Mg-Ca-M, Mg-Sr-M, Mg-Al-RE, Mg-Al-Zn, Mg-Ni-RE, Mg-Cu-RE, Mg-Zn-RE	Mg-Ca-Si, Mg-Ca-Ge, Mg-Ni-Si, Mg-Ni-Ge, Mg-Cu-Si, Mg-Cu-Ge, Mg-Zn-Si, Mg-Zn-Ge

^a RE: 希土類金属, M: 遷移金属(Ni, Cu, Zn).

は30~47 GPa, H_v は140~224, σ_t/ρ は $2.3\sim 3.7\times 10^5$ Nm/kg, $\varepsilon_{t,f}\div 0.018$, $\varepsilon_{c,y}\div 0.017$ である. 商用の高強度Mg合金の σ_t , E , H_v がそれぞれ300 MPa, 40 GPa, 80であり⁽¹²⁾, Mgアモルファス合金は結晶質Mg合金に比べて優れた強度特性を有している. また, σ_t , E , H_v は希土類金属(RE), Ni, Cu, Ca, Alなどの溶質量の増加に伴い直線的に増大する傾向にある.

Mg-RE-NiおよびMg-RE-Cu系アモルファス合金の機械的強度はRE元素の原子径と共に変化する⁽¹³⁾. $Mg_{65}Cu_{25}RE_{10}$ 合金において, 異常原子径をもつLa, Eu, Ybを除いてRE元素番号の増加に伴う原子径の減少と共に, H_v は増大している. Mg_2RE や Cu_2RE 化合物の融点(T_m)もRE元素の原子径の減少に伴い上昇し, Mg-REとCu-RE原子間の結合力の増大が指摘されている. 従って, Mgアモルファス合金の H_v もREとMgあるいはCuとの結合力に支配され, これらの結合力が強くなるに従って増大したと理解される.

ところで, Mg-RE-TM系アモルファス合金は結晶化温度(T_x)以下で明瞭なガラス遷移と広い温度間隔で過冷却液体域を示す特徴をもっている⁽⁶⁾⁽⁷⁾. 例として, $Mg_{50}Ni_{30}Y_{20}$ および $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ アモルファス合金のDSC曲線を図2に示す. これらのDSC曲線は連続加熱に伴い, アモルファス固体, ガラス遷移, 過冷却液体, 結晶化の相変化を示している. また, ガラス遷移温度(T_g)と T_x の温度差で示される過冷却液体域, $\Delta T_x(=T_x-T_g)$ は $Mg_{50}Ni_{30}Y_{20}$ で41 K, $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ で61 Kの大きな値となっている. 図3はMg-

図1 単ロール法によりMg-Ni-REおよびMg-Cu-RE(RE=Y, La, Ce, Nd)系においてアモルファス相が生成する組成範囲.

図2 Mg基アモルファス合金のDSC曲線.

Cu-Y系アモルファス合金の ΔT_x の組成依存性を示している. ΔT_x は $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ で61 Kの最大値を示し, その組成から偏異するに伴い減少する. しかし, $\Delta T_x\geq 50$ Kの合金が20~37原子%Cu, 8~18原子%Yの広い組成範囲で得られることが特徴的である. $Mg_{65}Cu_{25}RE_{10}$ アモルファス合金の ΔT_x は, RE元素の原子径の減少に伴い増大し, RE=Tbで最大値80 Kを示した後, 原子径がさらに減少するに伴い大きく低下する. この結果は, RE元素の原子径が適当な寸法の時に最大の ΔT_x が得られ, 過冷却液体の安定性は極大

表2 単ロール法で作製したMg基アモルファス合金の機械的性質.

合金(原子%)	σ_t (MPa)	E (GPa)	H_v	$(10^5 \sigma_t/\rho)$ (Nm/kg ⁻¹)	$\varepsilon_{t,f}=\sigma_t/E$	$\varepsilon_{c,y}\approx 9.8H_v/3E$
Mg ₇₀ Ca ₁₀ Al ₂₀	670	35	199	3.7	0.019	0.019
Mg ₉₀ Ca _{2.5} Ni _{7.5}	670	40	182	3.4	0.017	0.015
Mg _{87.5} Ca ₅ Ni _{7.5}	720	47	176	3.7	0.015	0.012
Mg ₈₄ Sr ₁ Ni ₁₅	680	40	215	3.0	0.017	0.018
Mg ₈₀ Y ₅ Ni ₁₅	830	46	224	2.5	0.018	0.016
Mg ₈₅ Y ₁₀ Cu ₅	800	44	205	2.3	0.018	0.015
Mg ₈₀ Y ₁₀ Cu ₁₀	820	46	218	2.5	0.018	0.016
Mg ₉₁ Y ₅ Mm ₄	550	30	140	2.3	0.018	0.015

図3 Mg-Cu-Y系アモルファス合金の過冷却液体域の温度間隔, $\Delta T_x (= T_x - T_g)$ の組成依存性.

化することを示している. 最大の ΔT_x を示す $Mg_{65}Cu_{25}RE_{10}$ アモルファス合金の過冷却液体域からの結晶化は, 図3のDSC曲線に見るように, ひとつの鋭い発熱反応により, Mg_2Cu , hcp-Mg, MgY の3相がほぼ同時に析出する機構により生じる.

3. 鋳造法によるバルクアモルファス合金の生成と性質

Mg-RE-TM系アモルファス合金の ΔT_x は広い組成範囲で50 Kを上回り, 最大80 Kに達した. 大きな ΔT_x は過冷却液体の結晶化に対する安定性が高いことを意味しており, この高安定化現象の利用によりMg基のバルクアモルファス合金が作製されている⁽¹⁴⁾. Mg-Cu-Y系アモルファス合金の銅鋳型鋳造法により得た最大材料直径は, ΔT_x が20 Kから60 Kに増大するに伴って, 1.5 mmから4 mmへとほぼ直線的に増大し, アモルファス合金の形成能は過冷却液体の安定性と密接に関係している. また, アモルファス合金の形成能は T_g/T_m で表される換算ガラス化温度とも関係しており, T_g/T_m の増加に伴い大きくなる. 図4は $Mg_{65}Cu_{25}RE_{10}$ アモルファス合金の T_g/T_m のRE元素による変化をまとめている⁽¹⁵⁾. T_g/T_m はTbで0.60の極大値を示し, それより原子径がはずれるに従って減少している. これはTbで ΔT_x が最大値を示した結果と対応しており, $Mg_{65}Cu_{20}RE_{15}$ 系では $Mg_{65}Cu_{20}Tb_{15}$ が最大のガラス形成能を有していると考えられる. なお, Mg-Cu(Ni)-RE系で大きなガラス形成能と大きな ΔT_x が得られる原因は, この合金系が(1)3成分以上の多元系であること, (2)構成元素の原子半径比が12%以上異なっていること, および(3)構成元素の混合熱が負の値を有していること, の金属過冷却液体安定化の3つの経験則を満足しているためと考えられる⁽¹⁶⁾. また, この経験則を満たした合金の過冷却液体が, (1)高稠密無秩序充填構造, (2)対応する結晶相と異なる新しい局所原子配列構造, および(3)長範囲均質原子配列構造の新しい構造をもち, このために結晶の核生成, 成長が抑制され, 液体構造が安定化されることが

図4 $Mg_{65}Cu_{25}RE_{10}$ アモルファス合金の T_g/T_m (黒丸) とRE元素の原子半径(白丸).

図5 ダイカスト法により作製した円柱および板状の $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ アモルファス合金の表面外観.

示されている⁽¹⁶⁾.

高い冷却速度が得られるダイカスト法の使用により, さらに大きな直径のMg基バルクアモルファス合金が作製されている⁽¹⁷⁾. 図5はダイカスト法で作製した丸棒と板形状の $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ アモルファス合金の外観を示している. アモルファス合金の丸棒と板材が直径9 mm, 厚さ7 mmの範囲内で得られており, 平滑な表面と良好な金属光沢を示している. また, 横断面組織を調べても結晶析出は全く見られない. さらに, ダイカスト丸棒材のDSC曲線においても, 直径1~7 mmの範囲で T_g , 過冷却液体域および結晶化発熱ピークの変化は見られず, 相変化の特徴はリボン材と一致している.

金型鋳造法で作製した $Mg_{80}Cu_{10}Y_{10}$ アモルファス合金板材 (0.5 mm × 30 mm × 70 mm) の引張強度-伸び曲線を図6に示す⁽¹⁷⁾. σ_f は293 Kでは620 MPaであるが, 温度の上昇に伴い減少する. しかし, 423 Kにおいても400 MPaの高強度を保持している. 一方, 塑性伸びは373 K以下ではほとんど見られず, アモルファス板材の変形・破壊が剪断す

図6 0.5 mm 厚さ, 3 mm 幅の $\text{Mg}_{80}\text{Cu}_{10}\text{Y}_{10}$ アモルファス合金板材の引張公称応力-伸び曲線の試験温度による変化.

べりとその後の断熱不安定破壊による不均一様式により生じたことを示している. しかし, 塑性伸びが 393 K で見られ始め, 423 K で 50% 以上に達し, 約 400 K 以上では明瞭な塑性流動を発現している. 変形温度が 473 K に上昇すると, 過冷却液体域に入るために流動応力はさらに大きく低下するが, 変形中に結晶化が生じ, 伸びは減少する. バルク板材の 293 K での σ_f はリボン材とほぼ等しく, Mg 基バルクアモルファス合金が商用 Mg 合金に比べて約 2 倍も高い引張強度を有すると共に, 400~420 K の温度域で粘性流動を利用した超塑性加工により種々な形状に加工できる特徴を有している.

過冷却液体の流動性の評価として, 最大の ΔT_x を示した $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Tb}_{10}$ アモルファス合金を用いて粘性の温度依存性を調べている⁽¹³⁾. 粘性は T_g (≈ 440 K) では約 10^{12} Pa·s であるが, 温度上昇により過冷却液体域に入ることにより, 約 10^8 Pa·s に急速に低下し, その後はほぼ直線的 (アレニウス様式に従って) に減少し, T_x 直上では約 10^7 Pa·s の低い値となり, 結晶化の開始に伴い急激に増大する. 内部平衡状態にある過冷却液体域での粘性はひずみ速度が $10^{-4} \sim 10^0 \text{ s}^{-1}$ の広い範囲ではほぼ一定のままであり, ニュートン粘性の特徴をもっている.

4. 温間押し出し成形によるバルクアモルファス合金の作製と性質

過冷却液体の粘性流動を利用することにより, 急速凝固法で作製した Mg アモルファス合金粉末から温間押し出し成形法によりバルクアモルファス合金が作製されている. ところで, Mg 合金粉末は極めて活性であり, 雰囲気中の酸素濃度

図7 $\text{Mg}_{85}\text{Cu}_5\text{Y}_{10}$ バルクアモルファス合金の圧縮破面の SEM 像.

が 2.0~3.0 質量% になると爆発の危険性がある⁽¹⁸⁾. このため, Mg アモルファス合金粉末の作製時のみならず, その後の分級, 押出し用缶中への充填, 缶の封印のすべての工程中に, 酸素と水分の濃度をそれぞれ 1 ppm 以下に制御できる活性金属用粉末を作製できる高纯净度ガス噴霧装置を作製した⁽¹⁹⁾. この装置を用いることにより, 平均粒径約 20 μm の球状粉末を作製でき, $\text{Mg}_{85}\text{Cu}_5\text{Y}_{10}$ 合金の場合, 26 μm 以下 ($\sim 26 \mu\text{m}$) の粉末がアモルファス単相であった⁽¹⁹⁾. このアモルファス粉末を 375 K で, 80% 断面減少率で, 2.5 mm/s の速度で押出した場合に真密度のバルクアモルファス合金に固化成形でき, 圧縮強度は 760 MPa, 破断伸びは 1.7%, ヤング率は 46 GPa を示す⁽²⁰⁾. これらの値は単ロール法で作製したリボン材に匹敵している. また, このバルク材の破面には図 7 に示すように, 発達した脈状模様が見られ, 元の粉末粒子界面での割れは観察されず, 粉末同士が十分に接合した状態にあること, および押出し成形材は脆化しておらず, アモルファス相に固有な延性能を保持していることを示している. この押し出し成形法により 15 mm 直径のバルクアモルファス Mg 合金が得られており, このプロセスによる材料寸法の大形状化は容易に行えるものと予期される.

5. アモルファス粉末の温間押し出しによるナノ結晶 Mg バルク合金の作製と性質

Mg-Cu-RE や Mg-Ni-RE 系アモルファス合金では, アモルファス単相バルク材が得られ, それらは高強度, 高延性, 高粘性流動加工性を有している. しかし, バルクアモルファ

図8 (a) 単ロール法による Mg-Ca-Al 系合金のアモルファス相の生成範囲, および (b) 結晶化相の組成依存性.

ス合金は多量の溶質元素を含んでいることから, 結晶化状態では脆くなり, 引張強度も大きく低下する欠点がある. アモルファス相のナノ結晶化を利用して高強度, 高延性な Mg 合金を得るためには, ナノ結晶状態においても延性を保持した合金系と組成の探査が必要である. 本項では Mg-Ca-Al⁽²¹⁾と Mg-Cu-Y⁽²¹⁾系の結果について述べる. Mg-Ca-Al では広い組成範囲でアモルファス相が得られる外に, Ca と Al が軽元素であり, 高比強度と高耐食性が得られる可能性があるために選んだ. 図8は Mg-Ca-Al 合金において単ロール法

図9 Mg-Ca-Al アモルファス合金の 573 K, 300 s での結晶化組織.

によるアモルファス相の生成組成範囲および結晶化相の組成依存性を示している. アモルファス相が 7~20 原子%Ca, 0~25 原子%Al の広い組成範囲で得られ, しかも 10%Ca, 15~20%Al の範囲では良好な曲げ延性を有している. また, Mg₇₀Ca₁₀Al₂₀ 合金は 400~550 K の範囲で 2 段の発熱反応により, Am→Am'+Mg→Mg+Al₂Cu の 2 相に結晶化するが, 結晶化後もねばさを保持し, ねばい合金の中では最高ビッカース硬さ(167)を示す.

Mg₇₀Ca₁₀Al₂₀ 合金粉末をアルゴンガス噴霧法で作製した場合, 26 μm 以下ではアモルファス+Mg の 2 相よりなり, この粉末を 673 K で押し出すことにより真密度のバルク材が得られ, 図9に示すように 100~200 nm 径の Mg 中に 50~100 nm 径の Al₂Ca が均一分散したナノ複相となっている. 室温での引張強度とヤング率はそれぞれ 620 MPa, 49 GPa の高い値を示し, また塑性伸びは約 2%であった.

同じ粉末の固化成形法を用いて Mg_{87.5}Cu₅Y_{7.5} においてアモルファス+Mg 相の粉末を作製し, 673 K で押し出すことにより, 150~200 nm 径の Mg 相中に 50~80 nm 径の Mg₂₄Y₅ と Mg₂Cu が分散したナノ複相が得られ, これが室温で 740 MPa の引張強度, 50 GPa のヤング率, 約 1.0% の塑性伸びを示す. Mg₇₀Ca₁₀Al₂₀ と Mg_{87.5}Cu₅Y_{7.5} ナノ複相押し出し材の引張降伏強度の温度依存性を図10に示す. また図中には商用の WE54-T6(Mg-Y-Nd)⁽²²⁾ と EQ21A-T6(Mg-Mn-Ag)⁽²²⁾ 合金の結果も示してある. ナノ複相合金は商用の高強度 Mg 合金に比べて 2~3 倍も高い耐熱強度を示し, 特に Mg_{87.5}Cu₅Y_{7.5} 合金は 523 K においても 600 MPa の高

図10 アモルファスとMgの混相粉末の温間押し成形により得たナノ結晶Mg基バルク合金の引張降伏応力(0.2%耐力)の温度依存性. 商用Mg合金のデータも比較のために示している.

表3 アモルファスとMgの混相粉末の温間押し成形により得たナノ結晶Mg基バルク合金の強度特性. 商用結晶合金のデータが比較のために示してある.

合金	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	E (GPa)	ρ	$\sigma_{0.2}/\rho$ (10^5 Nm/kg)	E/ρ (MNm/kg)
Mg _{87.5} Cu ₅ Y _{7.5}	720	50	2.21	3.3	23
Mg ₇₀ Ca ₁₀ Al ₂₀	600	50	1.83	3.3	27
AZ91-T6	140	44	1.83	0.8	24
EA55RS RSP-Mg	435	46	1.94	2.2	24
A7075-T6	500	72	2.80	1.8	26
Ti-6Al-4V	1100	121	4.46	2.5	27
SUS304	970	164	7.93	1.2	21
S45C	470	205	7.84	0.6	26

降伏強度を有していることが注目される. これらの高い降伏強度は化合物による分散強化とMg母相の結晶粒微細化強化の相乗により解釈されている. また, これらのナノ複相Mg合金は商用Mg合金に比べて耐食性にも優れている. 3%NaCl中300KでのMg₇₀Ca₁₀Al₂₀ナノ複相材の腐食速度はAZ91-T6材に比べて約40%減少することを報告している⁽²³⁾.

表3はMg_{87.5}Ca₅Y_{7.5}とMg₇₀Ca₁₀Al₂₀ナノ複相材の0.2%耐力($\sigma_{0.2}$), E , 密度(ρ), 比強度($\sigma_{0.2}/\rho$)および比剛性(E/ρ)を商用のMg合金, Al合金, Ti合金, ステンレス鋼および

図11 ナノ結晶Mg₇₀Ca₁₀Al₂₀(a)およびMg_{87.5}Cu₅Y_{7.5}(b)バルク合金の723Kでの最大流動応力あるいは伸びのひずみ速度依存性.

炭素鋼と比較してまとめている⁽²³⁾. ナノ結晶Mg合金の比強度は, 商用Mg合金のみならず, すべての他の商用合金に比べても優れていることが特筆される. この特徴を生かした工業的展開は今後十分に期待される.

ナノ複相Mg合金は, ナノ複相Al合金などと同様に, 高温域で高速超塑性を発現する特徴をもっている. 図11は

Mg₇₀Ca₁₀Al₂₀ と Mg_{87.5}Cu₅Y_{7.5} ナノ複相合金の最大流動応力および伸びのひずみ速度依存性を示している⁽²⁴⁾。流動応力は 10⁰ s⁻¹ のひずみ速度域内でひずみ速度の増加に伴い直線的に増大し、その傾きであるひずみ速度感受性指数(*m* 値)は Mg-Ca-Al 合金で0.42, Mg-Cu-Y 合金で0.52であり、また200%以上の大きな伸びが 10⁻¹ s⁻¹ 以上の高ひずみ速度域で得られている。この結果は、ナノ複相 Mg 合金が通常の熱間圧延や鍛造により超塑性加工を施せることを示している。

6. ま と め

Mg 合金においても過冷却液体を安定化させる3つの経験則を満足する合金系を選択し、この合金にダイカスト法などの急冷とバルク成形を同時に行える方法により、高強度・高延性を示すバルクアモルファス合金を作製できることを示した。また、このアモルファス合金は過冷却液体域でニュートン粘性を示す。さらに、ナノ複相材もアモルファス粉末を温間押出しすることにより得られ、このナノ複相材が商用 Mg 合金を上回る比強度、耐熱強度、耐食性と高速超塑性を示すことを明らかにした。これらの優れた特性はいずれもアモルファス相を利用して得られたものであり、Mg 合金においても構造の非周期化の有用性が証明されたと言える。今後、より高機能な特性を示す新規材料の創製を目指した非周期 Mg 基合金の基礎および応用の研究がより活発化することを願っている。

文 献

- (1) S. Hayashi: Imono (Casting), **64**(1992), 864.
- (2) A. Inoue, N. Matsumoto and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, **30**(1989), 863.
- (3) K. Ohtera, A. Inoue, T. Terabayashi, H. Nagahama and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, **33**(1992), 775.
- (4) K. Higashi, T. Mukai, S. Tanimura, A. Inoue and T. Masumoto: J. Alloys Comp., **193**(1993), 29.
- (5) YKK Catalog, (1995).
- (6) A. Inoue, K. Ohtera, K. Kita and T. Masumoto: Jpn. J. Appl. Phys., **27**(1988), L. 2248.
- (7) S. G. Kim, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, **30**(1989), 378.
- (8) A. Inoue, N. Nishiyama, S. G. Kim and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, **33**(1992), 360.
- (9) A. Calka, H. Matyja, D. E. Polk, B. C. Giessen, J. V. Sande and M. Madhava: Scr. Metall., **11**(1977), 65.
- (10) F. Sommer, G. Bucher and B. Fredel: J. Phys., **C41**(1980), 563.
- (11) S. G. Kim, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, **30**(1989), 378.
- (12) A. Inoue, M. Kohinata, K. Ohtera, A. P. Tsai and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, **30**(1989), 78.
- (13) A. Inoue: *Rare Earths*, Vol. 24, Ed. by K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, Elsevier, Amsterdam, (1997), p. 83.
- (14) A. Inoue, A. Kato, T. Zhang, S. G. Kim and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, **32**(1991), 609.
- (15) S. G. Kim: Doctor Thesis, Tohoku University, (1992).
- (16) A. Inoue: *Bulk Amorphous Alloys*, Trans Tech Publications, Zuerich, (1998).
- (17) A. Inoue, T. Nakamura, N. Nishiyama and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, **33**(1992), 937.
- (18) Y. Wakazono: Powder Technology, **12**(1970), 47.
- (19) A. Kato, T. Suganuma, H. Horikiri, Y. Kawamura, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Sci. Eng., **A179/A180**(1994), 112.
- (20) A. Kato, A. Inoue, H. Horikiri and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, **35**(1994), 125.
- (21) A. Kato, A. Inoue, H. Horikiri and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, **36**(1995), 977.
- (22) W. Unsworth: J. Mater. Product. Technol., **4**(1989), 359.
- (23) A. Kato: Doctor Thesis, Tohoku University, (1994).
- (24) H. Horikiri, A. Kato, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Sci. Eng., **A179/A180**(1994), 702.