Zr 基金属ガラスの相変態挙動 —ナノスケール準結晶相の生成—

才田 淳治* 松下 光英** 井上 明久***

1. バルク金属ガラスと準結晶相生成のこれまでの経緯

1988年以降の多くの合金系における大きなガラス形成能を持つバルク金属ガラスの発見は、工業的応用の可能性を飛躍的に拡大した外に、金属材料においても安定化した過冷却液体が生成する原因の究明に関する基礎科学の発展にも大きく貢献している⁽¹⁾。著者らのグループでは、これまで見出してきた多くのバルク金属ガラスの生成条件を詳細に検討し、大きなガラス形成能を有するための三つの経験則を提唱してきた⁽²⁾。すなわち、(1)三成分以上の多元系合金であること、(2)主構成元素間に12%以上の原子寸法差があること、(3)主構成元素が互いに負の混合熱を有することである。このような経験則を満足するバルク金属ガラスは、Mg⁻⁽³⁾、Ln(ランタノイド)⁻⁽⁴⁾、Zr⁻⁽⁵⁾、Ti⁻⁽⁶⁾、Pd⁻⁽⁷⁾、Fe⁻⁽⁸⁾、Ni⁻⁽⁹⁾、Co⁻⁽¹⁰⁾、Cu⁻⁽¹¹⁾、Ca基⁽¹²⁾など非常に多岐にわたっている。これらの中でもZr基バルク金属ガラスは半金属を含まない金属-金属系の代表的合金系であり、優れた機械的性質を示し、すでに実用化されている⁽¹⁾⁽¹³⁾。さらに、大きなガラス形成能の原因を究明するために構造、相変態、凝固挙動、熱力学的観点等から多くの研究が行われてきた⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁶⁾。

1990年代中頃に、Zr基金属ガラスの代表系であるZr-Al-Ni-Cu合金において、ガラス相から初晶として正二十面体準結晶相(以下、I-phaseと記す)が析出することが報告された⁽¹⁷⁾。このI-phaseの析出は、その後の詳細な研究によっ

て、ガラス合金中の不純物である酸素が大きく関与していることが明らかにされた⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。しかしながら、これら一連の研究によってZr-Al-Ni-Cu金属ガラス中の局所構造として二十面体的規則性が存在し、これがガラス状態を安定化させている可能性についても検討が行われるようになった⁽²⁰⁾。これまでも、X線や中性子回折等を用いてバルク金属ガラス中の短範囲または中範囲規則性(局所構造)の解析が行われている⁽²⁾。その結果、広範囲に均質な引力相互作用を有しているという特徴をもつバルク金属ガラスは、(1)高密度無秩序充填構造を持ち、(2)結晶相とは異なる新しい局所構造が存在していることが示されている。近年、上述したようなガラス相からの相変態で析出する初晶の構造からバルク金属ガラスの局所構造を類推しても、これらの結果と矛盾しない結論が得られることが明らかになってきており、重要な研究手法となっている⁽²¹⁾⁽²²⁾。

著者らは、大きなガラス形成能をもつZr-Al-Ni-Cuガラス合金中に短範囲または中範囲規則性として二十面体局所構造が存在するのであれば、意図的に核生成を促進させる元素の微量添加(大きなガラス形成能を有するための三つの経験則からの意図的な逸脱)によって、二十面体局所構造を反映した相の析出が起こるのではないかと考えた。その結果、Alとほぼ同じ原子半径を持ち、NiおよびCuとほとんど化学的相関を持たない貴金属元素を微量添加することによって、ナノスケールのI-phaseがガラス相から初晶として生成することを見いだした⁽²³⁾⁽²⁴⁾。本稿では、これらの析出挙動の特徴を紹介するとともに、この相変態結果から大きなガラ

* 科学技術振興事業団；井上過冷金属プロジェクトグループリーダー(〒982-0807 仙台市太白区八木山南2-1-1 財団法人電気磁気材料研究所内)

** 科学技術振興事業団；井上過冷金属プロジェクト、現在：日本電子株式会社電子光学機器技術本部

*** 東北大学教授；金属材料研究所所長

Transformation Behavior of Zr-based Glassy Alloys —Formation of Nano Scale Icosahedral Quasicrystalline Phase—; Junji Saida*, Mitsuhide Matsushita**, Akihisa Inoue***(*Japan Science and Technology Corporation, Inoue Superliquid Glass Project, Sendai. ** Japan Science and Technology Corporation, Inoue Superliquid Glass Project, Sendai. Present address: JEOL Ltd., Akishima Institute for Materials Research, Tohoku, University, Sendai)

Keywords: zirconium-based metallic glass, nano icosahedral phase, transformation, local structure, high-resolution electron micrograph, mechanical property

2001年11月20日受理

ス形成能が発現する要因について言及する．さらにナノ I-phase 分散による機械的特性の向上についても述べる．

2. 貴金属元素添加によるナノ I-phase の生成

$\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5-x}\text{Ag}_x$ ($x=0, 5, 10$) ガラス合金は、図 1 に示す DSC 曲線に見るように、結晶化前に明瞭なガラス遷移を示しており、過冷却液体領域(結晶化開始温度、 T_x とガラス遷移温度、 T_g の差)は $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}$ 合金において約 110 K に達している．この過冷却液体領域は Ag 量の増加に従って小さくなり、10 at% では 51 K である．結晶化の発熱反応にも大きな変化が認められる．すなわち、 $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}$ 合金では単一の鋭い発熱ピークにより結晶化が進行しているが、Ag を添加した試料では発熱ピークの分離が認められる．分離したピーク間の温度差は Ag 量の増加に従って大きくなっている．低温側のピークは Ag の添加によって初晶析出物の核生成頻度が増大したためと考えられ、この析出相はガラス相中の局所原子配列を反映した構造を有することが予期される．図 1 に示したガラス合金を低温側の発熱ピークの開始温度付近でごく短時間熱処理することによって、初晶を析出させることができる．X 線回折図形は図 2 に示すように、 $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}$ 合金ではガラス相によるブロードピークの外に、fcc- Zr_2Ni の鋭いピークが認められる．この相は 1.128 nm の大きな格子定数をもつ非平衡相であり、酸素や Si 等により安定化されることが知られている⁽²⁵⁾． $\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{30}$ アモルファス合金では、最初の析出相は tetragonal- Zr_2Ni 安定相であることから⁽²⁶⁾、非平衡 fcc- Zr_2Ni 相の析出は Al や Cu によっても促進されることがわかる．一方、 $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{12.5}\text{Ag}_5$ と $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{7.5}\text{Ag}_{10}$ ガラス合金に現れる X 線回折ピークは、I-phase として同定される．図 3 は $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{7.5}\text{Ag}_{10}$ ガラス合金を 670 K で 420 s 間熱処理した試料での I-phase の析出を示す明視野像 (a) とナノビーム電子線回折図形 ((b)-(d)) である．粒径 20

nm 程度の球状粒子が均一分散している．析出粒子径は 5 at% Ag で約 50 nm であり、Ag 量の増大に伴って小さくなる傾向にある．これらの粒子から得たナノビーム電子線回折図形は、5 回、3 回、2 回の対称性を有しており、I-phase の生成を示している．同様の結果は Pd を添加した合金においても確認されている．従って、 $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}$ ガラス合金の Cu を 5～10 at% の Ag や Pd で置換することにより、ナノ I-phase が初晶として析出することが判明した．著者らのその後の研究によって、Au⁽²⁴⁾、Pt⁽²⁴⁾、Ir⁽²⁷⁾、Re⁽²⁸⁾、Zn⁽²⁹⁾、Mo⁽³⁰⁾、V⁽³¹⁾、Nb⁽³¹⁾、Ta⁽³¹⁾、Cr⁽³²⁾などの元素を添加した場合においてもナノ I-phase が生成することが明らかにな

図2 $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5-x}\text{Ag}_x$ ($x=0, 5, 10$) ガラス合金の熱処理材の X 線回折パターン．

図1 $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5-x}\text{Ag}_x$ ($x=0, 5, 10$) 合金の液体急冷材の DSC 曲線．

図3 $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{7.5}\text{Ag}_{10}$ ガラス合金を 670 K で 420 s 間熱処理した試料の明視野像 (a) およびナノビーム電子線回折パターン ((b)-(d))．

表1 Zr-Al-Ni-Cu 金属ガラスにおいてナノ I-phase が析出する添加元素の原子半径および混合熱.

添加元素	原子 (10^{-1}nm)	混合熱($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)				文献
		Zr	Al	Ni	Cu	
Ag	1.44	-20	-4	+15	+2	23
Pd	1.37	-91	-46	0	-14	24
Au	1.44	-74	-22	+7	-9	24
Pt	1.39	-100	-44	-5	-12	24
Ir	1.35	-76	-30	-2	0	27
Re	1.37	-35	-9	+2	+18	28
Zn	1.33	-29	+1	-9	+1	29
Mo	1.36	-6	-5	-7	+19	30
V	1.32	-4	-16	-18	+5	31
Nb	1.43	+4	-18	-30	+3	31
Ta	1.43	+3	-19	-29	+2	31
Cr	1.25	-12	-10	-7	+12	32
Sn	1.41	-43	+4	-4	+7	33
Y	1.82	+9	-38	-31	-22	33
Ti	1.47	0	-30	-35	-9	34

っている. なお, Sn⁽³³⁾, Y⁽³³⁾, Ti⁽³⁴⁾においても同様の結果が得られている. これらの添加元素の原子半径および Zr, Al, Ni, Cu との混合熱を表 1 にまとめている. 原子半径には明瞭な相関は認められないが, 混合熱についてはすべての添加元素が主たる構成元素の少なくとも 1 つと相互作用がないか, 正の混合熱を持つという特徴を有している. 従って, Zr 基合金においてこの条件を満足する元素の添加によりナノ I-phase が初晶析出する現象は普遍的なものと考えられる. このような, ナノ I-phase の生成は, Zr と同族である Ti や Hf 基の合金でも確認されている⁽³⁵⁾⁻⁽³⁷⁾.

3. ナノ I-phase 析出の相変態挙動

ナノ I-phase の析出挙動の特徴を探るために, 等温-時間-変態(T-T-T)図を作成した. 例として $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{7.5}\text{Ag}_{10}$ ガラス合金の T-T-T 図を図 4 に示している. ナノ I-phase は広い温度域で析出し, また長時間保持後も存在できる結果, ガラス相がほとんど存在しないナノ I-phase 単相領域が認められる. しかしながら, この領域でもナノ粒子間の粒界が無視できないため, ナノ I-phase の体積分率は 80~90% である⁽³⁸⁾. さらに, 長時間側ではナノ I-phase は結晶 (Zr_2Cu 相)に変化する⁽³⁹⁾.

ガラス相からのナノ I-phase への相変態様式が Johnson-Mehl-Avrami(J-M-A)解析により調べられており⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾, $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{7.5}\text{Pd}_{10}$ ガラス合金の過冷却液体領域での結果(J-M-A プロット)を図 5 に示す. J-M-A 曲線から得られる Avrami 指数は 2.5~3.6 であり, その平均値はおよそ 3 となっている. この指数に対応する変態様式は, 核生成頻度の増大を伴う拡散律速であり⁽⁴²⁾, 変態中の核生成頻度の増大がナノ I-phase を生成させていると考えられる. この変態様式では, 結晶化は組成変化を伴って進行するので, ナノビーム EDX を用いてナノ I-phase と残存ガラス相の組成を解析し

図4 $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{7.5}\text{Ag}_{10}$ ガラス合金の等温-時間-変態(T-T-T)図.

図5 $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{7.5}\text{Pd}_{10}$ ガラス合金の J-M-A プロット.

た. $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{7.5}\text{Pd}_{10}$ ガラス合金を 705 K で 60 s 間熱処理した試料の測定結果を表 2 に示す. 表 2 には, 直径 1 μm の広い範囲から得た平均組成も併せて示している. Al と Pd 組成にはナノ I-phase と残存ガラス相で大きな差異は認められないが, Zr, Ni, Cu には最大 5 at% 程度の組成差が両相間にあり, Zr はナノ I-phase 中に濃化し, 一方 Ni と Cu は排出されている. この構成元素の再配列は J-M-A 解析結果の妥当性を支持している.

4. ナノ I-phase の核生成・成長挙動

過冷却液体域からのナノ I-phase の核生成・成長過程を明らかにすることは両相の局所原子配列の関連性を知る上で重要である. 図 6 は $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}$ および $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{7.5}\text{Ag}_{10}$ ガラス合金の種々の温度における初晶 (fcc- Zr_2Ni

表2 Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{7.5}Pd₁₀ ガラス合金を 705 K で 60 s 間熱処理した試料のナノビーム EDS 解析結果.

	Zr	Al	Ni	Cu	Pd
準結晶	65.4	6.7	11.3	6.1	10.5
	66.0	7.3	11.8	4.5	10.4
	65.7	6.4	11.5	5.6	10.8
	66.5	7.6	10.4	4.7	10.8
	65.2	6.6	11.6	5.8	10.8
	68.3	6.7	10.1	4.8	10.1
	平均	66.2	6.9	11.1	5.2
ガラス	61.6	6.9	15.2	6.3	10.0
	61.1	6.4	14.9	6.2	11.4
	62.1	6.9	13.5	6.9	10.6
	59.1	6.9	14.8	7.9	11.3
	61.6	6.3	15.1	6.6	10.4
	60.5	6.8	14.4	7.0	11.3
	平均	61.0	6.7	14.7	6.8
全体平均 ($\phi 1\text{ }\mu\text{m}$)	64.4	6.6	11.3	7.1	10.6
(at%)					

(at%)

図6 Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{17.5} および Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{7.5}Ag₁₀ ガラス合金における初晶の成長速度の Arrhenius プロット.

および I-phase) の成長速度の Arrhenius プロットである。成長速度は透過電子顕微鏡 (TEM) によって観察した最大粒子径の時間変化から算出している。Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{17.5} ガラス合金での fcc-Zr₂Ni 析出および Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{7.5}Ag₁₀ ガラス合金での I-phase 析出はともに直線関係を示しており、両相の粒成長挙動は次式で表される⁽⁴³⁾。

$$u = u_0 \exp(-Q/RT) \quad (1)$$

ここで、 u は粒成長速度、 u_0 は定数、 Q は粒成長の活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は温度である。式(1)より、粒成長の活性化エネルギー Q は fcc-Zr₂Ni では 382 kJ·mol⁻¹、I-phase では 352 kJ·mol⁻¹ と算出され、前者において大きくなっている。Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{17.5} ガラス合金の fcc-Zr₂Ni 相の析出では、すべての構成元素が再配列することが明らかにされている⁽⁴⁴⁾。これは上述したように、貴金属添

図7 Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{17.5} および Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{7.5}Ag₁₀ ガラス合金における初晶の核生成頻度の温度変化.

加による I-phase 析出の場合と異っており、このことがより大きな粒成長の活性化エネルギーを必要とする原因であると考えられる。図6のプロットから、測定した温度範囲内での各相の粒成長速度は次式で示される。

$$\ln u = -4.23 \times 10^4 T^{-1} + 40.1 : \text{I-phase} \quad (2)$$

$$\ln u = -4.59 \times 10^4 T^{-1} + 43.7 : \text{fcc-Zr}_2\text{Ni 相} \quad (3)$$

式(2)と式(3)から、I-phase の成長速度は同じ温度で fcc-Zr₂Ni 相よりも約 1 桁小さいことがわかる。

TEM 結果から、これら 2 つの相の析出は均一に起こっており、また特定の優先成長方位が認められない⁽⁴⁵⁾ことから、その核生成頻度 I_v と結晶化率 y は次式で記述できる⁽⁴⁰⁾⁽⁴⁶⁾。

$$y = 1 - \exp(-\pi I_v u^3 t_a / 3) \quad (4)$$

ここで t_a は等温熱処理時間である。定常状態を考えるために $y = 0.2$ とし、さらに式(2)と式(3)から種々の温度での成長速度を算出して核生成頻度 I_v を求めた結果を図7に示す。核生成頻度は両相ともに温度の上昇に従って増大し、結晶化開始温度直下で最大値を示した後、減少している。この傾向は、これまでの研究結果とも一致している⁽²⁰⁾。Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{7.5}Ag₁₀ ガラス合金における I-phase の核生成頻度は、695 K で $4.4 \times 10^{20} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ の最大値をとり、Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{17.5} ガラス合金における fcc-Zr₂Ni 相の核生成頻度 ($2.6 \times 10^{16} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) よりも約 4 桁も大きくなっている。また、この値は I-phase の生成が報告されている酸素不純物を数千 mass ppm 含んだ Zr_{69.5}Al_{7.5}Ni₁₁Cu₁₂ ガラス合金と比べても 2 桁増大している⁽¹⁸⁾⁻⁽²⁰⁾。なお、図7で示した試料の酸素濃度は 500~800 mass ppm である。また最近、貴金属量の増加に従って成長速度は減少し、核生成頻度は急激に増大することも明らかとなった⁽⁴⁷⁾。これらの結果から、貴金属元素が初晶の核生成を大きく促進させ、この高核生成頻度がナノ I-phase の生成要因となっていると結論される。

5. Zr-Al-Ni-Cu 金属ガラスの安定性の支配因子

Zr-Al-Ni-Cu 合金の大きなガラス形成能は特異な局所原子配列に起因するものと考えられている⁽²⁾。上述したように、本合金への貴金属元素添加による I-phase の生成は、核生成頻度の急激な増大に原因していることがわかった。このような高核生成頻度による I-phase の析出は、ガラス相中の二十面体的な局所構造の存在を反映した結果と考えられる。著者らは $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5-x}\text{Pd}_x$ ($x=0\sim4$) ガラス合金の析出相を調べ、 $x=2$ 以上で I-phase 単相が、 $x=1$ では I-phase と fcc-Zr₂Ni 相の混相が析出することを報告した⁽⁴⁸⁾。 $x=1$ での 2 つの非平衡相の析出は独立に起きており、また両相中の Pd 濃度に差異は認められなかった。以上の結果から、局所構造は Pd 添加によって変化せず、I-phase と fcc-Zr₂Ni 相は共通の短範囲規則構造を有しているものと推察される。実際、fcc-Zr₂Ni 中には二十面体局所構造が存在することがこれまでの研究で明らかになっている⁽⁴⁹⁾⁽⁵⁰⁾。従って、Zr-Al-Ni-Cu 金属ガラスには二十面体局所構造があり、これが貴金属元素の添加によって I-phase として析出したと考えられる。ここで、貴金属元素は Zr と非常に強い相互作用をもち、Ni や Cu とは化学的相関を持たないか、正の混合熱を有することから、Zr-貴金属のペアが核生成サイトとして働いていると推測される。

最近、著者らを含めた幾つかのグループで、高分解能 TEM 観察による Zr 基金属ガラスの局所構造の解析が行われている^{(51)–(53)}。図 8 は $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{7.5}\text{Pd}_{10}$ ガラス合金の急冷材の高分解能 TEM 像(a)と制限視野回折図形(b)である。回折図形にはハローリングのみが観察され、結晶や準結晶の存在は全く認められない。高分解能 TEM 像には白い円で囲った特徴的なコントラスト領域が認められる。このコントラスト域と類似の高分解能像は、稠密無秩序充填構造(DRP)を有するガラス合金においても観察されるが、本試

図 8 $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{7.5}\text{Pd}_{10}$ ガラス合金の高分解能 TEM 像(a)および制限視野回折図形(b)。

料の領域はガラス合金での領域よりも若干大きく、2~3 nm 直径となっている。DRP 中に二十面体クラスターが存在する場合にもこのようなコントラスト像が観察されることがシュミレーション結果から報告されている⁽⁵⁴⁾。Xing らは、 $\text{Zr}_{54.5}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Cu}_{20}\text{Ti}_{7.5}$ ガラス合金中に同様のコントラスト域が観察されることを報告し、この領域は初晶である I-phase の構造と密接な相関を持った二十面体局所構造であると推測している⁽⁵²⁾。またごく最近、著者らは、同じく I-phase が初晶として析出する $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{30}$ ガラス合金を低温で短時間熱処理し、局所構造をわずかに発達させた試料を用いて高分解能 TEM 観察を行った⁽⁵⁵⁾。その結果を図 9 に示す。図 9(a)の高分解能 TEM 像には上記の Zr 基多元系金属ガラスで観察されたものと酷似したコントラスト域が観察される。(b)に示す制限視野回折図形にはハローリングのみが現れており、準結晶や結晶は析出していないと判断される。しかし、白い円で囲ったコントラスト域 A から得た直径 1 nm 領域のナノビーム電子線回折図形(c)には、5 回対称性の弱いパターンが観察され、本領域が二十面体局所構造を有していることを示している。この結果は、Zr 基金属ガラス中に二十面体局所構造が存在するという考えを裏付けている。過冷却液体中の二十面体局所構造は、結晶化に伴う原子の再配列を妨げ、Zr 基合金の大きなガラス形成能を発現させていると考えられる。

6. ナノ I-phase 分散 Zr-Al-Ni-Cu-(Ag or Pd) 金属ガラスの機械的特性

準結晶は一般に硬くて脆いが、本合金のようなナノスケールで均一析出した場合には、通常のナノ結晶分散材料と同様に、機械的性質の改善効果が期待される。ナノ I-phase の分散効果を調べるため、銅鋳型鋳造法によって円柱または板状バルク材料を作製し、機械的特性を調べた。図 10 は、 $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{7.5}\text{Pd}_{10}$ ガラス合金とこれを 705 K-60 s の熱処理を行ってナノ I-phase を分散させた材料の圧縮応力-歪み曲線である。熱処理材のナノ I-phase の体積分率(V_f)は

図 9 $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{30}$ ガラス合金を 690 K-120 s 熱処理した試料の高分解能 TEM 像(a)、制限視野回折図形(b)およびナノビーム電子回折図形(c)。

図10 $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{7.5}\text{Pd}_{10}$ ガラス合金および 705 K-60 s 熱処理した材料の圧縮応力-歪曲線。

図11 $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{12.5}\text{Ag}_5$ ガラス合金のビッカース硬度 (H_v), ヤング率 (E), 引張破断強度 (σ_f) および引張破断伸び (ϵ_f) のナノ I-phase の体積分率 (V_f) による変化。

約80%である。ヤング率, 降伏応力, 破断強度および破断伸びは, それぞれ作製したままのガラス合金では, 85 GPa, 1510 MPa, 1640 MPa, 2.2%であり, ナノ I-phase 分散材では, 88 GPa, 1780 MPa, 1830 MPa, 3.1%となっており, ナノ I-phase 分散による強度と延性の明瞭な改善が認められる。ナノ I-phase 分散材の破断面にはガラス合金における延性破壊の特徴を示す脈状模様が観察されている⁽⁵⁶⁾。しかし, 脈状模様の間隔はガラス単相材と比べて小さくなっており, かつ個々の模様はより発達している。図11は $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{12.5}\text{Ag}_5$ バルクガラス合金におけるナノ I-phase の V_f とビッカース硬度 (H_v), ヤング率 (E), 引張破断強度 (σ_f), 引張破断伸び (ϵ_f) との関係を示している。 σ_f と

図12 ナノ I-phase 分散 $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{12.5}\text{Ag}_5$ 合金および $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}$ ガラス合金の 673 K における引張変形時の変形速度と最大伸びの関係。

ϵ_f は V_f の増加に従って最初単調に増大し, V_f が45%付近で最大値を示した後, 減少する。一方, H_v と E は, V_f の増加とともに単調に増大している。同様な傾向は, Zr 基金属ガラスにナノ結晶が分散した材料においても認められている⁽⁵⁷⁾。 σ_f と ϵ_f が最大値を示す $V_f=45\%$ の破断面においても延性破壊を示す脈状模様が観察される⁽⁵⁸⁾。しかしながら, 脈状模様の間隔は, $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{7.5}\text{Pd}_{10}$ ガラス合金の圧縮破断材と同様にガラス単相材に比べて小さくなっており, またより発達した組織になっている。これは変形と破壊が残存ガラス相中に局在して生じる結果, 大きな粘性流動が起きたものと考えられる⁽⁵⁹⁾。図12は, ナノ I-phase が分散した $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{12.5}\text{Ag}_5$ ガラス合金を 673 K ($\approx 1.04 T_g$) で引張変形させた時の変形速度と最大伸びの関係を示している。比較材として $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}$ ガラス合金の結果も示す。ナノ I-phase 分散 $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{12.5}\text{Ag}_5$ ガラス合金の最大伸びは変形速度 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で450%にも達している。この値は, ガラス単相の $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}$ 合金での最大伸び270% (変形速度 $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) に比べてはるかに大きくなっており, 著しい延性の改善が起きていると判断される。このように, ナノ I-phase 分散材料においてもこれまでのナノ結晶分散材料と同様に機械的特性の顕著な改善効果が認められることが明らかとなった。

7. お わ り に

大きなガラス形成能をもつ Zr 基金属ガラスからのナノ I-phase の生成という特異現象は, これまで明らかでなかった過冷却液体の結晶化に対する異常安定性の機構解明に大きな貢献を果たした。この一連の研究成果により, Zr 基過冷却金属液体の安定化機構が二十面体局所構造の存在によることが明らかとなった。二十面体局所構造はより広範囲なスケールにおいて均一かつ稠密充填状態にあり, 高い安定性を有している。従って, 過冷却液体状態において結晶化を起こすた

めの原子間の移動が著しく抑制される結果、大きなガラス形成能を発現できるものと考えられる。これらの成果は、バルク金属ガラスの安定性解明といった学術的な貢献のみならず、新しいバルク金属ガラスの開発にも大きな影響を与えるものと予想される。さらに、Zr 基金属ガラスを出発材料とするナノ I-phase 分散金属ガラスという優れた機械的特性をもつ新材料を創製することができることも明らかにした。これらの一連の成果は、準結晶の組織制御による高機能材料の開発という新たな可能性を導き出したと考えることができ、今後のさらなる研究の進展が期待される。

ナノ I-phase 分散材の機械的特性について貴重なご助言・ご助力をいただきました東北大学金属材料研究所 張 涛助教授および科学技術振興事業団 石原 知博士に深謝いたします。

文 献

- (1) 例えば, A. Inoue: *Bulk Amorphous Alloys*, Trans Tech Publications, Zurich, (1998).
- (2) A. Inoue: *Acta. Mater.*, **48**(2000), 277-306.
- (3) A. Inoue, K. Ohtera, K. Kita and T. Masumoto: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(1988), L2248-L2251.
- (4) A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **30**(1989), 965-972.
- (5) A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **31**(1990), 177-183.
- (6) A. Inoue, T. Zhang, N. Nishiyama, K. Ohba and T. Masumoto: *Mater. Lett.*, **19**(1994), 131-135.
- (7) A. Inoue, N. Nishiyama and M. Matsuda: *Mater. Trans., JIM*, **37**(1996), 181-184.
- (8) A. Inoue, T. Zhang, T. Itoi and A. Takeuchi: *Mater. Trans., JIM*, **38**(1990), 359-362.
- (9) X. M. Wang, I. Yoshii, A. Inoue, Y. H. Kim and I. B. Kim: *Mater. Trans., JIM*, **40**(1999), 1130-1136.
- (10) T. Itoi and A. Inoue: *Mater. Trans., JIM*, **41**(2000), 1256-1262.
- (11) A. Inoue, W. Zhang, T. Zhang and K. Kurosaka: *Acta. Mater.*, **49**(2001), 2645-2652.
- (12) K. Amiya and A. Inoue: *Mater. Trans.*, **43**(2002), 81-84.
- (13) W. L. Johnson: *MRS Bulletin*, **24**(1999), 42-56.
- (14) 例えば, E. Matsubara, T. Tamura, Y. Waseda, A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **33**(1992), 873-878.
- (15) 例えば, N. Mattern, J. Eckert, M. Seidel, U. Kühn, S. Doyle and I. Bäcker: *Mater. Sci. Eng.*, **A226-228**(1997), 468-473.
- (16) 例えば, J. Schroers and W. L. Johnson: *Mater. Trans., JIM*, **41**(2000), 1530-1537.
- (17) U. Köster, J. Meinhardt, S. Roos and H. Liebertz: *Appl. Phys. Lett.*, **69**(1996), 179-181.
- (18) J. Eckert, N. Mattern, M. Zinkevitch and M. Seidel: *Mater. Trans., JIM*, **39**(1998), 623-632.
- (19) B. S. Murty, D. H. Ping, K. Hono and A. Inoue: *Acta Mater.*, **48**(2000), 3985-3996.
- (20) U. Köster, J. Meinhardt, S. Roos and R. Busch: *Mater. Sci. Eng.*, **A226-228**(1997), 995-998.
- (21) 例えば, E. Matsubara, T. Nakamura, M. Sakurai, M. Imafuku, S. Sato, J. Saida and A. Inoue: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **644**(2001), L1.1.1-L1.1.12.
- (22) 例えば, M. Imafuku, S. Sato, T. Nakamura, H. Koshiba, E. Matsubara and A. Inoue: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **644**(2001), L1.6.1-L1.6.10.
- (23) M.W. Chen, T. Zhang, A. Inoue, A. Sakai and T. Sakurai: *Appl. Phys. Lett.*, **75**(1999), 1697-1699.
- (24) A. Inoue, T. Zhang, J. Saida, M. Matsushita, M. W. Chen and T. Sakurai: *Mater. Trans., JIM*, **40**(1999), 1181-1184.
- (25) Z. Altounian, E. Batalla, J. O. Strom-Olsen and J. L. Walter: *J. Appl. Phys.*, **61**(1987), 149-155.
- (26) J. Saida, M. Matsushita and A. Inoue: *Mater. Trans.*, submitted.
- (27) C. Li and A. Inoue: *Phys. Rev. B*, **63**(2001), 1722011-1722014.
- (28) C. Li and A. Inoue: *Mater. Lett.*, **50**(2001), 318-321.
- (29) C. Li and A. Inoue: *J. Alloys Comp.*, **325**(2001), 230-235.
- (30) J. Saida and A. Inoue: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**(2001), L769-L772.
- (31) J. Saida and A. Inoue: *J. Phys. Condens. Matter.*, **13**(2001), L73-L78.
- (32) 才田淳治, 井上明久: 未発表.
- (33) U. Köster, R. Janlewing and D. Zander: *Proc. Int. Symp. Am. Nanocryst. Mater.*, ed. by A. Inoue, (2000), 69-79.
- (34) L. Q. Xing, J. Eckert, W. Löser and L. Schultz: *Appl. Phys. Lett.*, **74**(1999), 664-666.
- (35) L. Wang, C. Li and A. Inoue: *Mater. Trans.*, **42**(2001), 528-531.
- (36) C. Li, J. Saida, M. Matsushita and A. Inoue: *Philos. Mag. Lett.*, **80**(2000), 621-626.
- (37) C. Li and A. Inoue: *Phys. Stat. Sol.*, **184**(2001), 291-296.
- (38) A. Inoue, T. Zhang, J. Saida, M. Matsushita, M.W. Chen and T. Sakurai: *Mater. Trans., JIM*, **40**(1999), 1137-1143.
- (39) J. Saida, M. Matsushita, T. Zhang, A. Inoue, M. W. Chen and T. Sakurai: *Appl. Phys. Lett.*, **75**(1999), 3497-3499.
- (40) W. A. Johnson and R. F. Mehl: *Trans. Am. Inst. Min. Engrs*, **135**(1939), 416-458.
- (41) M. Avrami: *J. Chem. Phys.*, **7**(1939), 1103-1112.
- (42) J. W. Christian: *The Theory of Transformation in Metals and Alloys*, Pergamon Press, Oxford, (1975), 542-550.
- (43) J. C. Holzer and K. F. Kelton: *Acta Metall. Mater.*, **39**(1991), 1833-1843.
- (44) J. Saida, M. Matsushita and A. Inoue: *J. Mater. Res.*, **16**(2001), 28-31.
- (45) J. Saida, M. Matsushita, C. Li and A. Inoue: *Philos. Mag. Lett.*, **80**(2000), 737-743.
- (46) U. Köster: *Key Eng. Mater.*, **81-83**(1993), 647-662.
- (47) J. Saida, M. Matsushita and A. Inoue: *Mater. Trans., JIM*, **41**(2000), 1505-1510.
- (48) J. Saida, M. Matsushita and A. Inoue: *Mater. Trans.*, **42**(2001), 1497-1501.
- (49) Z. Zhang and K. H. Kuo: *Philos. Mag. B*, **54**(1986), L83-L87.
- (50) Q.B. Yang: *Philos. Mag. Lett.*, **57**(1988), 171-176.
- (51) J. Saida, C. Li, M. Matsushita and A. Inoue: *J. Mater. Res.*, **16**(2001), 3389-3401.
- (52) L. Q. Xing, T. C. Hufnagel, J. Eckert, W. Löser and L. Schultz: *Appl. Phys. Lett.*, **77**(2000), 1970-1972.
- (53) B. S. Murty, D. H. Ping, M. Ohnuma and K. Hono: *Acta Mater.*, **49**(2001), 3453-3462.
- (54) Y. Hirotsu, K. Anazawa and T. Okubo: *Mater. Trans., JIM*, **31**(1990), 573-581.
- (55) J. Saida, M. Matsushita and A. Inoue: *Appl. Phys. Lett.*, **79**(2001), 412-414.
- (56) A. Inoue, T. Zhang, M. W. Chen, T. Sakurai, J. Saida and M. Matsushita: *Appl. Phys. Lett.*, **76**(2000), 967-969.
- (57) A. Inoue, C. Fan, J. Saida and T. Zhang: *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **1**(2000), 73-86.
- (58) A. Inoue, T. Zhang, M. W. Chen, T. Sakurai, J. Saida and M. Matsushita: *J. Mater. Res.*, **15**(2000), 2195-2208.
- (59) A. Inoue, T. Zhang, S. Ishihara, J. Saida and M. Matsushita: *Scr. Mater.*, **44**(2001), 1615-1619.