

# 井上過冷金属プロジェクトの研究成果

## 目次

1-1.	Fe 基金属ガラスの局所構造と相変態	2
1-2.	金属ガラスの局所構造解析のための迅速 X 線回折技術および In-house X線異常散乱法の開発	4
1-3.	Zr-Al-Ni 金属ガラスのガラス遷移点から過冷却液体での局所構造変化	5
1-4.	貴金属添加 Zr 基金属ガラスの準結晶析出過程における 短距離局所構造変化	7
1-5.	金属ガラス組成域の計算予測とガラス形成能支配因子	9
2-1.	高いガラス形成能を有する Zr 基金属ガラスにおける ナノ準結晶の生成と核生成・成長解析	10
2-2.	Zr 基金属ガラス中の二十面体局所構造の直接観察に基づく 過冷却液体の安定性と二十面体局所構造の相関	12
2-3.	Hf 基金属ガラスの生成とナノ準結晶変態	14
3-1.	Pd 基大型バルク金属ガラスの創製ならびに 過冷却液体安定性の支配因子と熱力学的考察	16
3-2.	Pd 基金属ガラスの組成最適化と結晶化の速度論的検討	18
3-3.	高分解能 TEM およびレーザー顕微鏡による Pd 基合金過冷却液体の結晶化その場観察	20
3-4.	高強度の Cu 基および Ni 基バルク金属ガラスの創製	22
3-5.	鉄基バルク金属ガラスによる磁性材料の創製	25
3-6.	高いガラス形成能を有する Mg 基および Ca 基金属ガラスの生成とその作製方法	29

## 1-1. Fe 基金属ガラスの局所構造と相変態

### 研究の目的、ねらい

高性能軟磁性材料等として期待される Fe 基金属ガラスの局所構造の特徴と相変態挙動を調べ、その熱安定性の起源を解明する。

### 研究成果の概要

実験室 X 線源を利用した Total RDF 解析法や放射光を利用した Environmental RDF 解析法を駆使し、各種 Fe 基金属ガラスの局所構造の研究を行った。その結果、Fe-M-B (M=Cr, W, Ta, Nb, Hf, Zr) 系金属ガラスでは M 元素の種類によって  $\Delta T_x$  が大きく変化するにも関わらずいずれも (Fe,M)-B 三角プリズムの局所構造が M 原子を介して辺共有的に繋がったランダムネットワーク構造であることが明らかとなった (図1)。M-B ペアおよび M-Fe ペアの結合力が強いほど、また Fe 原子と M 原子の原子半径差が大きいほどこのような特異な局所原子配列のネットワーク構造が安定となり、その結果過冷却液体の熱安定性が増大する。さらに Fe-M-B (M=W, Ta, Nb) 金属ガラスの結晶化過程において準安定相として (Fe,M)<sub>23</sub>B<sub>6</sub> 相の特異なナノ結晶準安定相を見出した (図2)。本構造はボロン原子周りのねじれ四角柱構造が整然と並んだ構造である。従って、Fe-M-B 系ではガラス状態の局所構造と準安定相の構造は大きく異なる。結晶化に伴う広範囲な原子配列の組替えの必要性が本金属ガラスの異常安定化の一因であると考えられる。

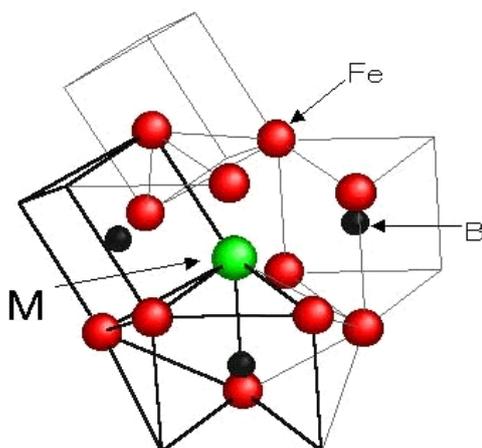


図1 Fe-M-B 過冷金属の局所構造モデル。

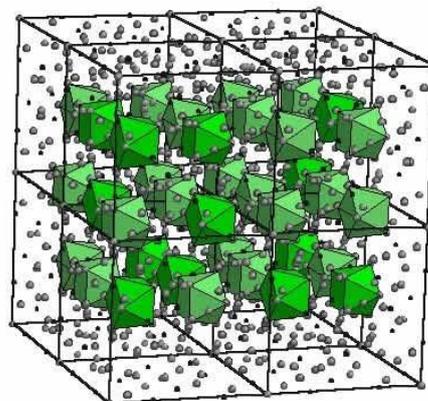


図2 (Fe,M)<sub>23</sub>B<sub>6</sub> 相の原子配列構造。

### 成果の展開可能なシーズ、用途等

- 1) 新軟磁性ガラス合金の設計指針の提示、新軟磁性ナノ結晶材料の開発

### 論文

- 1) Imafuku, M.; Yaoita, K.; Sato, S.; Zhang, W.; Inoue, A. Effect of lanthanide element on glass-forming ability and local atomic structure of Fe-Co-(Ln)-B amorphous alloys. Mater. Trans., JIM. 40, 1144-1148 (1999)

- 2) Imafuku, M.; Sato, S.; Koshihara, H.; Matsubara, E.; Inoue, A. Crystallization behavior of amorphous  $\text{Fe}_{90-x}\text{Nb}_{10}\text{B}_x$  ( $X=10$  and  $30$ ) alloys. *Mater. Trans., JIM*. 41, 1526-1529 (2000)
- 3) Imafuku, M.; Sato, S.; Koshihara, H.; Matsubara, M.; Inoue, A. Structural variation of Fe-Nb-B metallic glasses during crystallization process. *Scripta Mater.* 44, 2369-2372 (2001)
- 4) Imafuku, M.; Sato, S.; Nakamura, T.; Koshihara, H.; Matsubara, E.; Inoue, A. *Mat. Res. Symp. Proc.* Vol.644, L1.6.1-L1.6.11 (2001)
- 5) Imafuku, M.; Li, C.; Matsushita, M.; Inoue, A. Formation of  $\tau$ -phase in  $\text{Fe}_{60}\text{Nb}_{10}\text{B}_{30}$  amorphous alloy with a large supercooled liquid region. *Jpn J. Appl. Phys.* 41, 219-221 (2002).
- 6) Imafuku, M.; Zhang, W.; Inoue, A. Local atomic structures in (Fe,Co)-Nd-Nb and Fe-Nb-B glassy alloys studied by X-ray diffraction. *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* 27, 7-12 (2002)
- 7) Imafuku, M.; Sato, S.; Matsubara, M.; Inoue, A. Structural study of  $\text{Fe}_{90-x}\text{Nb}_{10}\text{B}_x$  ( $X=10, 20$  and  $30$ ) glassy alloys. *J. Non-Cryst. Solid.* 312-314C, 589-593 (2002)

〔研究者名〕 今福 宗行、佐藤 成男

## 1-2. 金属ガラスの局所構造解析のための迅速 X 線回折技術および In-house X 線異常散乱法の開発

### 研究の目的、ねらい

迅速 X 線回折技術および放射光を利用しない実験室規模の装置による新 X 線異常散乱法を開発し、各種金属ガラスの局所構造解析に適用する。

### 研究成果の概要

迅速 X 線回折装置 (図 1) を開発し、Pd-Cu-Ni-P 金属ガラスの過冷却液体の高温での局所構造の安定性を解明した。また、実験室規模の装置による新 X 線異常散乱法を開発し、Zr-Al-Ni および金属ガラスの局所構造解析に適用し、放射光利用 X 線異常散乱法と同等のデータが得られることを確認した (図 2)。

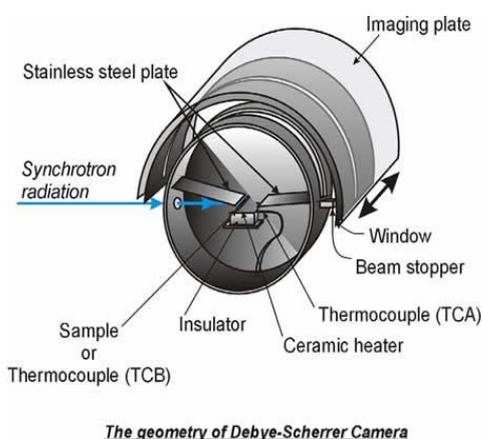


図 1 迅速 X 線回折装置の概略図。

Differential interference function for Zr of  $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$  amorphous alloy

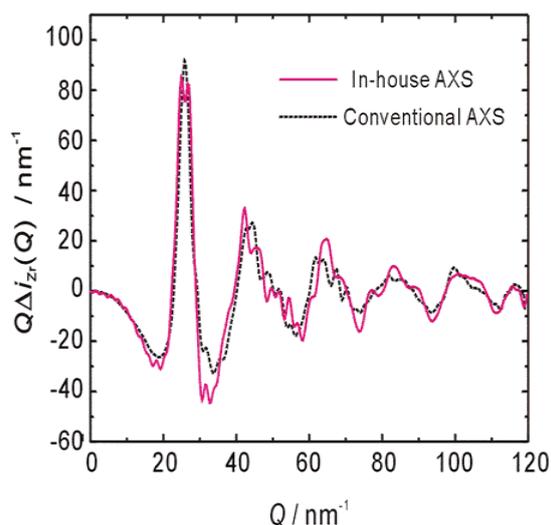


図 2 新 X 線異常散乱法と従来の X 線異常散乱法によって得られた  $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$  金属ガラスの Zr 周りの環境干渉関数 ( $Q\Delta i_{Zr}(Q)$ ) データの比較。

### 成果の展開可能なシーズ、用途等

- 1) 各種多元系物質の局所構造解析

### 論文

- 1) Sato, S.; Imafuku, M.; Matsubara, E.; Inoue, A.; Waseda, Y. In-house anomalous X-ray scattering analysis of amorphous  $Zr_{65}Al_{15}Ni_{25}$  alloy. Mater. Trans. 42, 1977-1980 (2001)
- 2) Sato, S.; Imafuku, M.; Nishiyama, N.; Nishi, K.; Matsubara, E.; Waseda, Y.; Inoue, A. Development of in-house fast X-ray diffraction apparatus and its application to the supercooled liquid  $Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}$  alloy. Sci. & Tech. Adv. Mater. 3, 69-73 (2002)

〔研究者名〕 佐藤 成男、今福 宗行

### 1-3. Zr-Al-Ni 金属ガラスのガラス遷移点から過冷却液体での局所構造変化

#### 研究の目的、ねらい

迅速 X 線回折装置を駆使した高温その場測定により、Zr-Al-Ni 金属ガラスのガラス遷移点から過冷却液体での局所構造変化を解明し、その熱安定性の起源を解明する。

#### 研究成果の概要

1-2. で開発した高温迅速 X 線回折装置を駆使し、Zr-Al-Ni 金属ガラスの高温での熱安定性に関するその場解析を行った。図 1 に  $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$  金属ガラスの TTT 線図上に本研究での高温その場実験条件を示す。高温でのその場 X 線異常散乱実験の結果、ガラス状態から過冷却液体への相変態では Zr-Al 原子相関がやや増加するものの局所構造全体の大きな変化はないこと、過冷却液体から結晶への相変態では Zr 原子周りの同種原子相関が大きく減少し異種原子相関が大きく増加することが明らかとなった (表 1)。すなわち、結晶化過程では局所構造の大きな組み替えが必要となるが、本系のような合金組成の三原則を満たす高稠密無秩序充填構造では原子再配列が困難であることが、過冷却液体域発現および異常安定化の原因であると考えられる。

TTT diagram of  $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$  bulk metallic glass

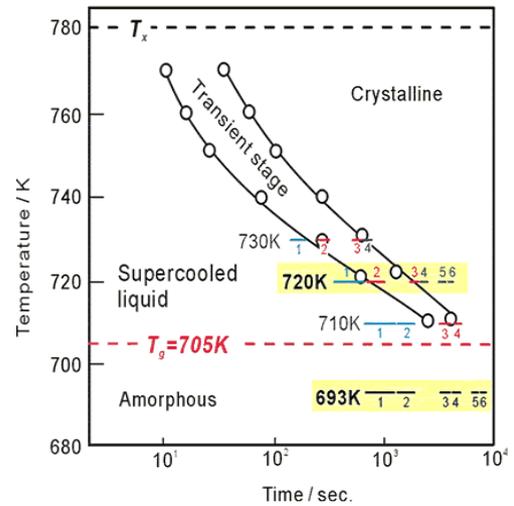


図 1 TTT 線図上に図示した  $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$  金属ガラスのその場観察実験条件。

		Glass	Supercooled liquid	Crystal
		693K ( $< T_g$ ) No.1	720K ( $> T_g$ ) No.1	720K ( $> T_g$ ) No.6
Zr-Ni	$r$	0.270nm	0.268nm	0.276nm
	$N$	2.5 (19.1%)	2.4 (17.8%)	3.8 (31.9%)
Zr-Zr	$r$	0.321nm	0.320nm	0.329nm
	$N$	10.3 (78.6%)	10.2 (75.6%)	7.1 (59.7%)
Zr-Al	$r$	0.303nm	0.303nm	0.303nm
	$N$	0.2 (2.3%)	0.9 (6.7%)	1.0 (8.4%)

表 1  $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$  金属ガラスにおける Zr-Ni, Zr-Zr, Zr-Al ペアの原子間距離、配位数の変化。

#### 成果の展開可能なシーズ、用途等

- 1) 各種金属ガラスの高温相変態挙動の解明

## 論文

- 1) Sato, S.; Matsubara, E.; Tanaka, S.; Imafuku, M.; Waseda, Y.; Zhang, T.; Inoue, A. JIM Proc. Vol.12(JIMIC-3), Proc of Intern. Conf. on Solid-Solid Phase Transformation '99 (Kyoto, Japan 1999) 1211-1214.
- 2) Sato, S.; Matsubara, E.; Waseda, Y.; Zhang, T.; Inoue, A. S.Sato, E.Matsubara, Y. Waseda, T. Zhang and A.Inoue: Mat. Res. Symp. Proc. Vol.554, 101-106 (1999)
- 3) Sato, S.; Matsubara, E.; Tanaka, S.; Kimura, S.; Imafuku, M.; Zhang, T.; Inoue, A. In-situ observation of structural evolution of  $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$  bulk metallic glass in the supercooled liquid region. High Temp. Mater. Processes. 19, 299-305 (2000)

〔研究者名〕 佐藤 成男、今福 宗行

#### 1-4. 貴金属添加 Zr 基金属ガラスの準結晶析出過程における短距離局所構造変化

##### 研究成果の概要

準安定相として正 20 面体準結晶相が析出する Zr-Ni-NM, Zr-Cu-NM, Zr-NM (NM=Pd, Pt, etc) 系における相変態挙動を局所構造の観点から研究した。

Zr<sub>70</sub>Pd<sub>30</sub> 金属ガラスの相変態に伴う動径分布関数 (RDF) の変化を示す (図 1)。この結果を解析することにより、ガラス状態で 20 面体クラスターが存在し、準結晶化相変態に伴い 20 面体クラスター内の原子配列が変化することを明らかにした。

また、これら合金系の X 線回折強度プロファイルには第一ピークよりも低波数側に pre-peak が出現する。X 線異常散乱実験により、これはガラス状態での貴金属の周りの強い相関に起因していることを明らかにした。図 2 に Zr<sub>70</sub>Cu<sub>20</sub>Ir<sub>10</sub> 金属ガラスの Zr-K および Ir-L<sub>III</sub> 吸収端近傍でのエネルギー差分強度を示す。本図より  $\Delta I_r$  のみに pre-peak が観察されることがわかる。

これらの研究成果は金属ガラスからの準結晶生成メカニズムを明らかにする上での重要な知見であり、今後さらなる研究の発展が望まれる。

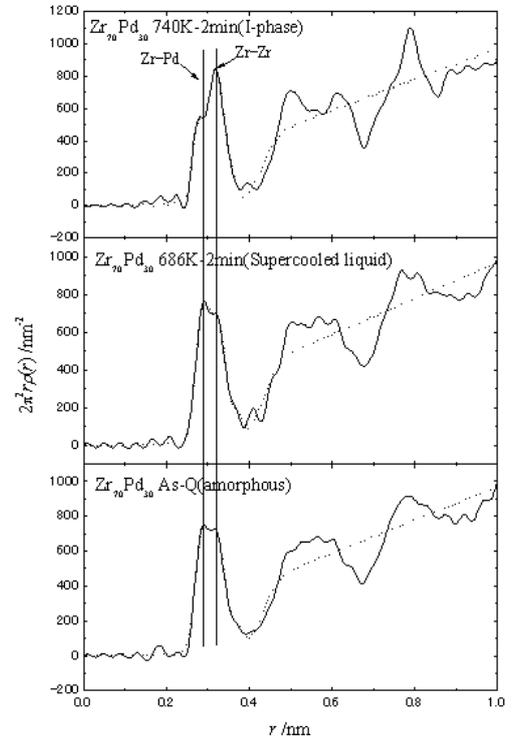


図 1 Zr<sub>70</sub>Pd<sub>30</sub> 金属ガラスの相変態に伴う動径分布関数 (RDF) の変化。

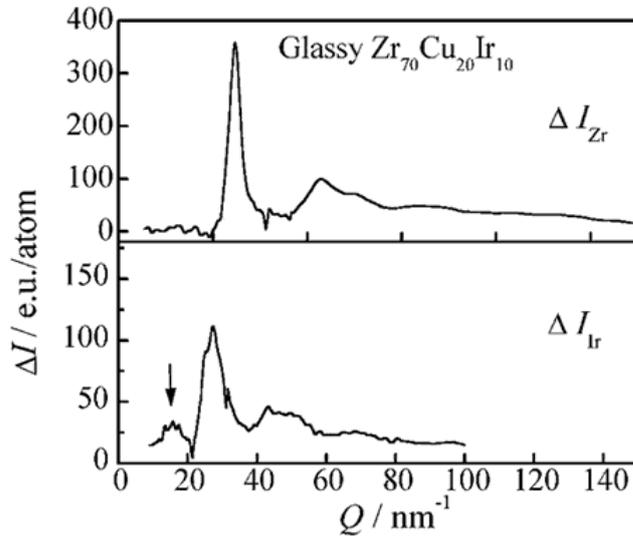


図 2 Zr<sub>70</sub>Cu<sub>20</sub>Ir<sub>10</sub> 金属ガラスの Zr-K および Ir-L<sub>III</sub> 吸収端近傍でのエネルギー差分強度

##### 成果の展開可能なシーズ、用途等

- 1) ナノ準結晶分散高強度材料

## 論文

- 1) Matsubara, E.; Sakurai, M.; Nakamura, T.; Imafuku, M.; Sato, S.; Saida, J.; Inoue, A. Environmental structural studies in amorphous and quasicrystalline  $Zr_{70}Al_6Ni_{10}Pt_{14}$  alloys. *Scr. Mater.* 44, 2297-2301 (2001)
- 2) Matsubara, E.; Sato, S.; Imafuku, M.; Saida, J.; Inoue, A. Local atomic structures in amorphous and quasicrystalline  $Zr_{70}Ni_{10}Pt_{20}$  and  $Zr_{80}Pt_{20}$  alloy by the anomalous X-ray scattering method. *Mat. Res. Symp. Proc.* 644, L1.1.1-L1.1.12 (2001)
- 3) Imafuku, M. Saida, J.; Inoue, A. Change in local atomic structure during formation of icosahedral quasicrystalline phase in  $Zr_{70}Pd_{30}$  glassy alloy. *J. Mater. Res.*, 16 3046-3049 (2002)
- 4) Imafuku, M.; Sato, S. Nakamura, T. Koshihara, H.; Matsubara E.; Inoue, A. *Mat. Res. Symp. Proc.* Vol.644, L1.6.1-L1.6.11 (2001)
- 5) Imafuku, M.; Kitada, H.; Saida, J.; Matsubara E.; Inoue, A. Structural study of quasicrystallization in Zr-Pd and Zr-Pt binary glassy alloys. *Proc. 4th Pacific Rim Intern. Conf. on Advanced Materials and Processing*, Ed. S. Hanada, Z. Zhong, S. W. Nam and R. N. Wright (The Japan Institute of Metals, 2001) 59-61
- 6) Nakamura, T.; Matsubara, E.; Sakurai, M.; Kasai, M.; Inoue, A.; Waseda, Y. Structural evolution during crystallization in amorphous Zr-noble metal alloys. *J. Non-Cryst. Solids.* submitted.

〔研究者名〕 今福 宗行、笠井 正之、北田 信

## 1-5. 金属ガラス組成域の計算予測とガラス形成能支配因子

La-Ni-Al 三元系合金における金属ガラス組成域の計算予測を行った。また、金属ガラスが安定的に形成される支配因子を明らかにした。

### 研究成果の概要

Miedema の半経験モデル法を用いてアモルファス（ガラス）相、固溶体相等の生成エンタルピー値の組成依存性計算を行い、La-Ni-Al 系合金のガラス組成域(GFR)を予測した。実験 GFR と計算 GFR の一致は概ね良好である。また、擬化学平衡法を用いて計算予測した液体相の化学的短範囲規則化度が最大となる組成と、実験による過冷却温度域  $T_x$  が最大となる組成を比較した。両者には良い一致が見られた。組成元素の原子半径差、負の混合熱、化学的短範囲規則化度が大きいとガラス形成能が高くなる。(図1, 図2)

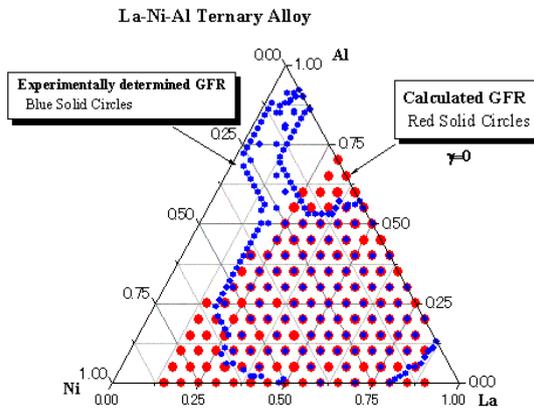


図1 La-Ni-Al 合金における計算 GFR と実験 GFR の比較

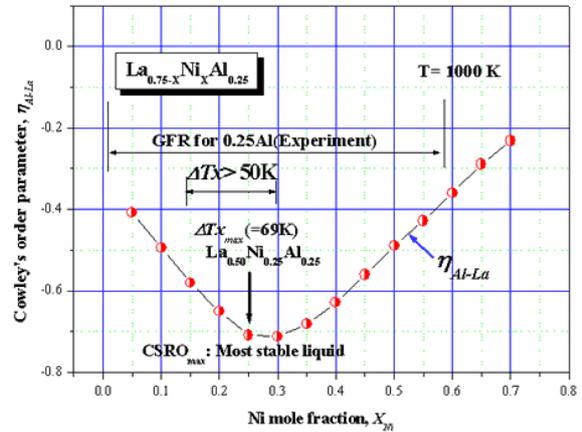


図2 La-Ni-Al 系合金液体(1000K)の化学的短範囲規則化度の Ni 組成依存性

### 成果の展開可能なシーズ、用途等

- 1) ガラス形成能の優れた多元系ガラス合金の成分設計法

### 報告書他

- 1) Shindo, T.; Waseda, Y; Inoue, A. Prediction of glass-forming composition ranges in Zr-Ni-Al alloys. Mater. Trans., JIM, 43, 1-7 (2002).
- 2) Shindo, T.; Waseda, Y.; Inoue, A. Prediction of critical compositions for bulk glass formation in La-based, Cu-based, and Zr-based ternary alloys. Mater. Trans. submitted

〔研究者名〕 進藤 卓嗣

## 2-1. 高いガラス形成能を有する Zr 基金属ガラスにおけるナノ準結晶の生成と核生成・成長解析

Zr 基金属ガラスの初晶析出過程を詳細に調べ、その析出にともなう核生成と粒成長挙動を明らかにした。

### 研究成果の概要

高いガラス形成能を有する  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$  金属ガラスの初晶の構造を調べた。この結果、結晶化の極初期においては非平衡 fcc- $Zr_2Ni$  相が析出することを見出した。またこの合金に、ごくわずか（数 at%程度）にガラス形成能を低下させる元素（Ag, Pd, Au, Pt, Nb, V, Ta など）を添加することによってナノサイズの正二十面体準結晶相が析出することを明らかにした。これらの初期結晶相の核生成および粒成長過程についても調査し、正二十面体準結晶相が高核生成頻度のもとで生成することがわかった。（図 1 および 2）

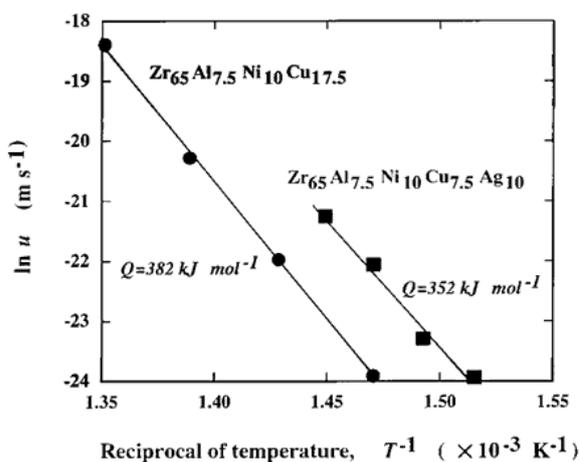


図 1  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$  および  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{7.5}Ag_{10}$  金属ガラスの初晶の粒成長速度の Arrhenius プロット

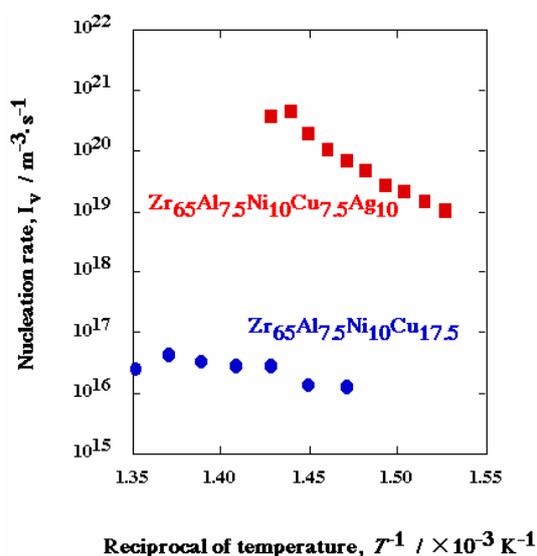


図 2  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$  および  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{7.5}Ag_{10}$  金属ガラスの初晶の核生成頻度

### 成果の展開可能なシーズ、用途等

- 1) ナノ準結晶分散高強度材料

### 報告書

- 1) Inoue, A.; Zhang, T.; Saida, J.; Matsushita, M.; Chen, M. W.; Sakurai, T. Formation of icosahedral quasicrystalline phase in Zr-Al-Ni-Cu-M (M = Ag, Pd, Au or Pt) system. Mater. Trans., JIM. 40, 1181-1184 (1999).
- 2) Inoue, A.; Zhang, T.; Saida, J.; Matsushita, M.; Chen, M. W.; Sakurai, T. High strength and good ductility of bulk quasicrystalline base alloys in  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5-x}Pd_x$  Systems. Mater. Trans., JIM. 40, 1137-1143 (1999).

- 3) Saida, J.; Matsushita, M.; Zhang, T.; Inoue, A.; Chen, M. W.; Sakurai, T. Precipitation of icosahedral phase from a supercooled liquid region in  $Zr_{65}Cu_{7.5}Al_{7.5}Ni_{10}Ag_{10}$  metallic glass. *Appl. Phys. Lett.* 75, 3497-3499 (1999).
- 4) Saida, J.; Matsushita, M.; Li, C.; Inoue, A. Effect of Ag and Pd on the nucleation and growth of the nano-icosahedral phase in  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{7.5}M_{10}$  ( $M = Ag$  and  $Pd$ ) metallic glasses. *Phil. Mag. Lett.* 80, 737-743 (2000).
- 5) Saida, J.; Matsushita, M.; Inoue, A. Nucleation and grain growth kinetics of nano icosahedral quasicrystalline phase in  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5-x}Pd_x$  ( $X = 5, 10$  and  $17.5$ ) glassy alloys. *Mater. Trans., JIM.* 41, 1505-1510 (2000).
- 6) Saida, J.; Inoue, A. Icosahedral quasicrystalline phase formation in Zr-Al-Ni-Cu glassy alloys by addition of Nb, Ta and V elements. *J. Phys.: Condens. Matter.* 13, L73-L78 (2001).
- 7) Matsushita, M.; Saida, J.; Zhang, T.; Inoue, A.; Chen, M. W.; Sakurai, T. Grain growth behavior of quasicrystals from the supercooled liquid region of  $Zr_{65}Cu_{7.5}Al_{7.5}Ni_{10}Ag_{10}$  metallic glass. *Phil. Mag. Lett.* 80, 2, 79-84 (2000).
- 8) Inoue, A.; Zhang, T.; Chen, M. W.; Sakurai, T.; Saida, J.; Matsushita, M. Formation and properties of Zr-based bulk quasicrystalline alloys with high strength and good ductility. *J. Mater. Res.* 15, 2195-2208 (2000).

〔研究者名〕 才田 淳治、松下 光英

## 2-2. Zr 基金属ガラス中の二十面体局所構造の直接観察に基づく過冷却液体の安定性と二十面体局所構造の相関

Zr 基金属ガラス中の局所構造を直接観察し、その構造と過冷却液体の安定性の相関を明らかにした。

### 研究成果の概要

高いガラス形成能を有する Zr 基金属ガラスの局所構造を高分解能電子顕微鏡により直接観察した。またその局所構造をナノビーム電子線回折法により解析した。この結果、Zr 基金属ガラス中には二十面体局所構造が存在していることが明らかとなった。この結果は、これらの合金でナノ準結晶が析出する相変態過程の解析結果とも一致する。二十面体構造は原子が密に詰まった構造を有していることから、その安定化により原子間の結晶化に伴う再配列が抑制される結果、高いガラス形成能が達成されるものと考えられる。(図1~3)

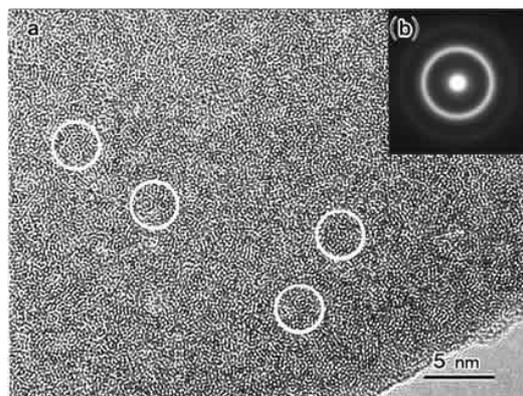


図1 Zr<sub>65</sub>Al<sub>7.5</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>7.5</sub>Pd<sub>10</sub> 金属ガラスの高分解能電子顕微鏡観察結果

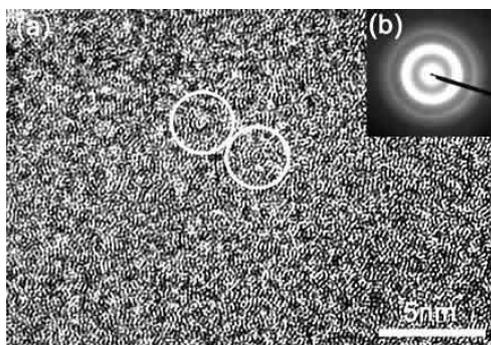


図2 Zr<sub>70</sub>Pd<sub>30</sub> 金属ガラスの高分解能電子顕微鏡観察結果

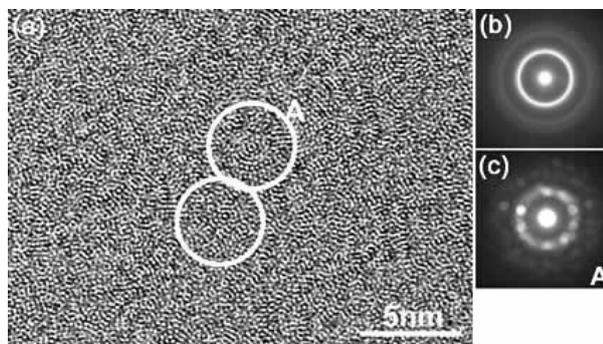


図3 Zr<sub>70</sub>Pd<sub>30</sub> 金属ガラスを 690K-120s 熱処理した試料の高分解能電子顕微鏡観察およびナノビーム結果電子線解析結果

### 成果の展開可能なシーズ、用途等

- 1) ナノ準結晶分散高強度材料

### 報告書

- 1) Saida, J.; Matsushita, M.; Inoue, A. Transformation of nano icosahedral phase in Zr<sub>65</sub>Al<sub>7.5</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>17.5-x</sub>Pd<sub>x</sub> (x=0 to 4) glassy alloys. Mater. Trans. 42, 1497-1501 (2001).
- 2) Saida, J.; Matsushita, M.; Inoue, A. Direct observation of icosahedral cluster in Zr<sub>70</sub>Pd<sub>30</sub> binary glassy alloy. Appl. Phys. Lett. 79, 412-414 (2001).

- 3) Imafuku, M.; Saida, J.; Inoue, A. Change in local atomic structure during formation of icosahedral quasicrystalline phase in  $Zr_{70}Pd_{30}$  glassy alloy. *J. Mater. Res.* 16, 3046-3049 (2001).
- 4) Saida, J.; Matsushita, M.; Inoue, A. Nanoicosahedral quasicrystalline phase in Zr-Pd and Zr-Pt binary alloys. *J. Appl. Phys.* 90, 4717-4724 (2001).
- 5) Saida, J.; Li, C.; Matsushita, M.; Inoue, A. Investigation of the stability of glassy state in the Zr- and Hf-based glassy alloys correlated with their transformation behavior. *J. Mater. Res.* 16, 3389-3401 (2001).
- 6) Saida, J.; Kasai, M.; Matsubara, E.; Inoue, A. Stability of glassy state in Zr-based glassy alloys correlated with nano icosahedral phase formation. *Annal. de Chimie - Sci. des Matér.* submitted.

〔研究者名〕 松下 光英、才田 淳治

### 2-3. Hf 基金属ガラスの生成とナノ準結晶変態

広い過冷却液体領域を有する Hf 基金属ガラスを見出した。またその相変態挙動の解析からナノ準結晶の析出を明らかにした。

#### 研究成果の概要

広い過冷却液体領域を有する種々の新しい Hf 基金属ガラスを見出した。Hf 基合金においても Zr 基と同様に、Al, Ni, Cu の組み合わせが安定な過冷却液体状態を生み出すことがわかった。さらにこの合金に微量の貴金属元素を添加することによって初晶がナノ準結晶に遷移することがわかった。これらの結果は、Hf 基の金属ガラスの局所構造が Zr 基のものと酷似していることによるものと考えられる。すなわち、二十面体局所構造の存在が高い過冷却液体の安定性を生み出す要因であると考えられる。(図1~2)

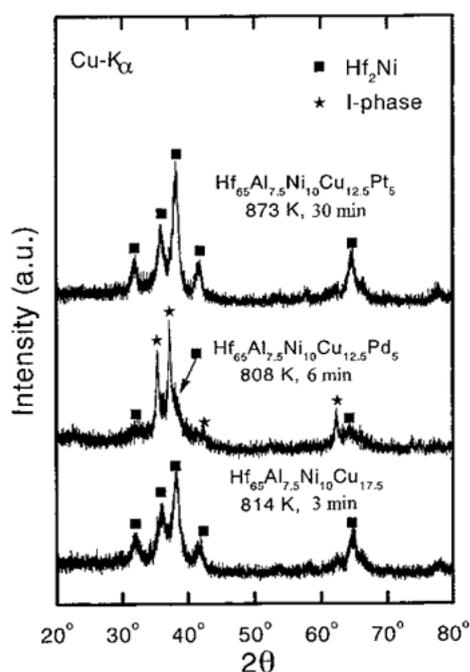


図1 Hf<sub>65</sub>Al<sub>7.5</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>12.5</sub>(Pd, Pt)<sub>5</sub> 金属ガラスの初晶を示すX線回折パターン

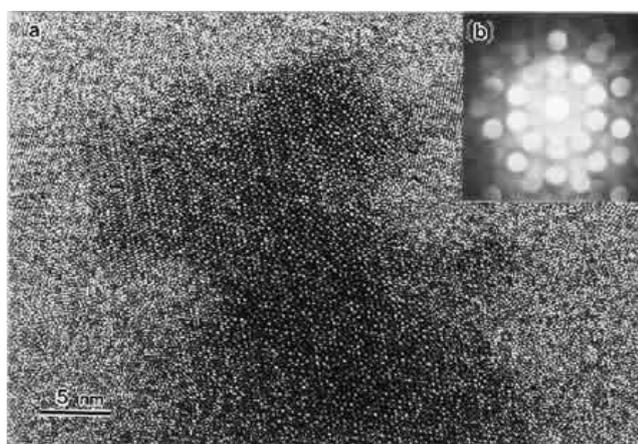


図2 Hf<sub>65</sub>Al<sub>7.5</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>12.5</sub>Pd<sub>5</sub> 金属ガラスの初晶の高分解能電子顕微鏡観察結果

#### 成果の展開可能なシーズ、用途等

- 1) ナノ準結晶分散高強度材料

#### 報告書

- 1) Li, C.; Saida, J.; Matsushita, M.; Inoue, A. Precipitation of icosahedral quasicrystalline phase in Hf<sub>65</sub>Al<sub>7.5</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>12.5</sub>Pd<sub>5</sub> metallic glass. Appl. Phys. Lett. 77, 528-530 (2000).
- 2) Li, C.; Saida, J.; Matsushita, M.; Inoue, A. Precipitation of an icosahedral quasicrystalline phase in Hf<sub>59</sub>Ni<sub>8</sub>Cu<sub>20</sub>Al<sub>10</sub>Ti<sub>3</sub> metallic glass. Phil. Mag. Lett. 80, 621-626 (2000).

- 3) Wang, L.; Li, C.; Inoue, A. Formation of a single icosahedral quasicrystalline phase in  $\text{Hf}_{60}\text{Ni}_{15}\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{15}$  metallic glass. *J. Alloys and Compounds*. 325, L7-L10 (2001).
- 4) Li, C.; Inoue, A. Precipitation of nanoscale icosahedral quasicrystalline phase in amorphous  $\text{Hf}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Pd}_{10}$  alloy. *Jpn. J. Appl. Phys.* 39, 1317-1319 (2000).
- 5) Li, C.; Inoue, A. Precipitation of nano-scale icosahedral quasicrystalline phase in amorphous  $\text{Hf}_{73}\text{Pd}_{27}$  alloy. *Mater. Trans.* 42, 176-178 (2001).
- 6) Li, C.; Saida, J.; Inoue, A. Precipitation of nano-scale icosahedral quasicrystalline phase in Hf-Al-Ni-Cu metallic glass promoted by addition of Ti. *Scripta Mater.* 44, 1257-1260 (2001).
- 7) Li, C.; Wang, L.; Inoue, A. Precipitation of nanoscale icosahedral quasicrystalline phase in amorphous  $\text{Hf}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Pt}_{10}$  alloy. *J. Mater. Sci. Lett.* 20, 781-783 (2001).
- 8) Li, C.; Wang, L.; Inoue, A. Precipitations of nanoscale icosahedral quasicrystalline phase in Hf-Cu amorphous alloy promoted by the addition of Ni. *Mater. Lett.* 51, 203-207 (2001).
- 9) Li, C.; Inoue, A. Primary precipitation phases in amorphous  $\text{Hf}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}$  and  $\text{Hf}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{C}_{12.5}\text{M}_5$  (M=Pt and Pd) alloys. *Phys. Stat. Sol. (a)* 184, 291-296 (2001).
- 10) Li, C.; Inoue, A. Precipitation of icosahedral quasicrystalline phase in  $\text{Hf}_{69.5}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{11}\text{Cu}_{12}$  metallic glass. *J. Mater. Res.* 16, 1190-1194 (2001).
- 11) Li, C.; Inoue, A. Precipitation of nano-scale icosahedral quasicrystalline phase in 13. amorphous  $\text{Hf}_{70}\text{Ni}_{10}\text{Pd}_{20}$  alloy. *J. Non-Cry. Sol.* 289, 163-167 (2001).
- 12) Li, C.; Ranganathan, S.; Inoue, A. Initial crystallization processes of Hf-Cu-M (M=Pt, Pt or Ag) amorphous alloys. *Acta Mater.* 49, 1903-1908 (2001).
- 13) Saida, J.; Li, C.; Matsushita, M.; Inoue, A. Investigation of the stability of glassy state in the Zr- and Hf-based glassy alloys correlated with their transformation behavior. *J. Mater. Res.* 16, 3389-3401 (2001).
- 14) Li, C.; Wang, L.; Inoue, A. Precipitation of nanoscale icosahedral quasicrystalline phase in Hf-Cu-(Rh, Ir) amorphous alloys. *Eur. Phys. J.* 16, 183-186 (2001).

〔研究者名〕 李 春飛

### 3-1. Pd基大型バルク金属ガラスの創製ならびに過冷却液体安定性の支配因子と熱力学的考察

従来にない大きさを有する Pd 基バルク金属ガラスの試作を行った。また、本合金のガラス形成能の高さを利用して、本合金過冷却液体の安定性を支配する因子を調べるとともにガラス形成能の高さを熱力学的に考察した。

#### 研究成果の概要

我々は以前、特定組成の Pd-Cu-Ni-P 合金が極めて高いガラス形成能を有していることを報告している。この高ガラス形成能を利用して、数種類の形状を有するバルク金属ガラス塊の作製に成功した (図 1)。またこの高ガラス形成能の発現機構を明らかにするため、本合金過冷却液体の結晶化に対する安定性を支配する因子を調べた。その結果、過冷却液体の結晶化は液体状態で既に存在する quenched-in 核の成長により支配されており、フラックス処理による溶湯清浄化がこの quenched-in 核を消滅させ、ガラス形成能向上に効果的であることを明らかにした (図 2)。また、平衡および過冷却液体、ガラスおよび結晶固体の全ての相状態での比熱測定することで安定性の熱力学的解析を行った。この結果、他の金属ガラス生成系に比べて本合金は過冷却液体が結晶へ変態する際の自由エネルギー差が極めて小さいことが明らかとなった (図 3)。この小さな自由エネルギー差は核生成の駆動力が小さいことを示しているとともに、これが高ガラス形成能発現機構の一因であると結論付けられる。

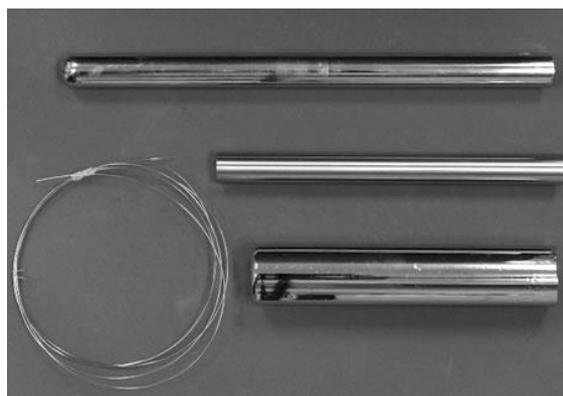


図 1 Pd-Cu-Ni-P バルク金属ガラスの外観

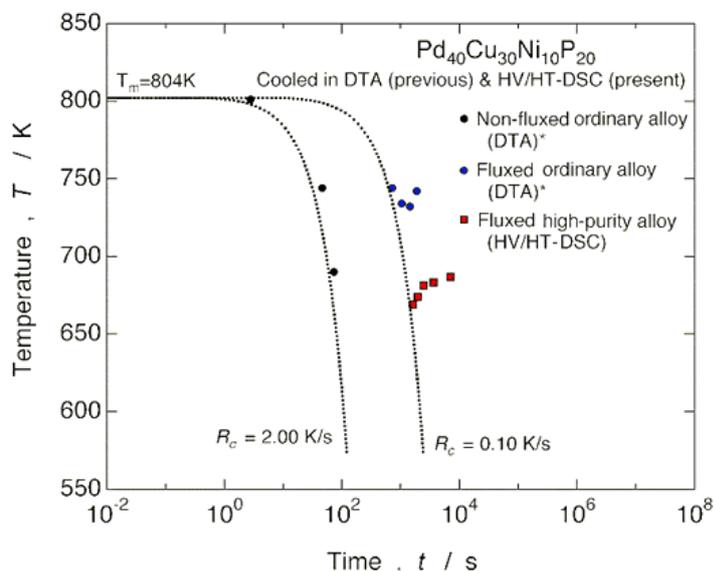


図 2 未フラックス処理材、低純度フラックス処理材および高純度フラックス処理材の連続冷却変態図

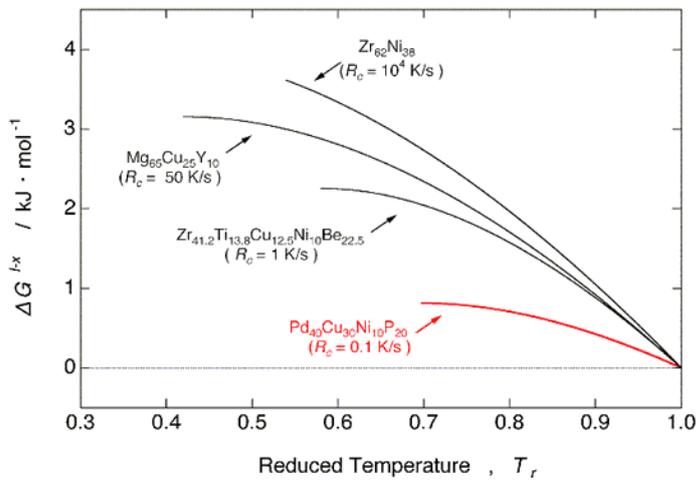


図3 幾つかの金属ガラスの過冷却液体と結晶固体の自由エネルギー差

### 成果の展開可能なシーズ、用途等

- 1) 大形状・高強度金属ガラス

### 報告書

- 1) Nishiyama, N.; Inoue, A. Supercooling investigation and critical cooling rate for glass formation in Pd-Cu-Ni-P Alloy. *Acta Materialia* 47, 1487, (1999).
- 2) Nishiyama, N.; Inoue, A. Experimental measurements of nucleation frequency and crystal growth rate in Pd-Cu-Ni-P metallic glass. *Proc. of MRS fall meeting (Boston)*, eds. A.Inoue et al. 554, 125, (1999).
- 3) Nishiyama, N.; Matsushita, M.; Inoue, A. Glass-forming ability and crystallization of high purity Pd-Cu-Ni-P alloy. *Proc. of MRS fall meeting (Boston)*, eds. W.L.Johnson et al. 644, L3.1, (2000).
- 4) Nishiyama, N.; Horino, M.; Haruyama, O.; Inoue, A. Undercooled liquid-to-glass transition during continuous cooling in Pd-Cu-Ni-P alloys. *Appl. Phys. Lett.* 76, 3914, (2000).
- 5) Nishiyama, N.; Horino, M.; Haruyama, O.; Inoue, A. Abrupt change in heat capacity of supercooled Pd-Cu-Ni-P melt during continuous cooling. *Sci. & Eng.* A304-306, 683, (2001).

〔研究者名〕 西山 信行、松下 光英、堀野 まき

### 3-2. Pd 基金属ガラスの組成最適化と結晶化の速度論的検討

ガラス形成能の向上を目的に、Pd 基金属ガラスの合金組成最適化を行った。ガラス形成能の向上およびガラス化臨界冷却速度( $R_c$ )を結晶化の速度論的解析により定量的に評価した。

#### 研究成果の概要

0.100 K/s の  $R_c$  を有すると従来より報告している Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub> alloy (PCNP-0) は共晶より少しずれた融解挙動を示す。本合金のガラス形成能を向上させるため、共晶組成への合金組成最適化を行った。この結果、共晶組成を有する Pd<sub>42.5</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>7.5</sub>P<sub>20</sub> (PCNP-7) 合金を新たに見出した。この新合金は最も小さな 0.067 K/s の  $R_c$  を示した (図 1)。新旧両合金の時間-温度-結晶化(TTT)図を作成することにより速度論的解析を行った (図 2)。さらに両合金で粒成長速度に差は認められないが、核生成挙動は旧合金の内部核生成モードから新合金の表面核生成モードへと変化することが明らかとなった (図 3)。この結果は、旧合金が共晶組成からの逸脱により原子配列の不揃一部分を有することを示唆している。言い換えれば、原子配列の整った共晶合金が最も高いガラス形成能を示すと予想される。

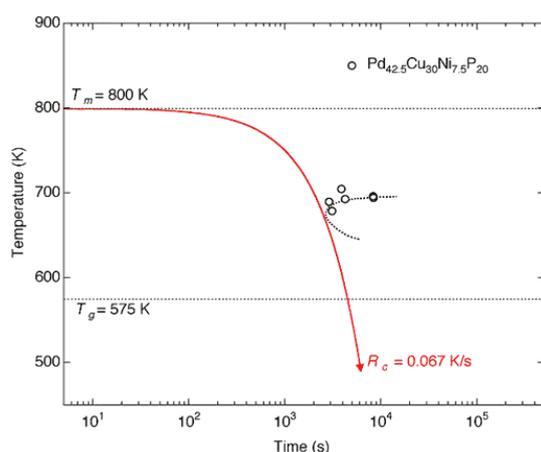


図 1 Pd<sub>42.5</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>7.5</sub>P<sub>20</sub> (PCNP-7) 共晶合金の連続冷却変態曲線

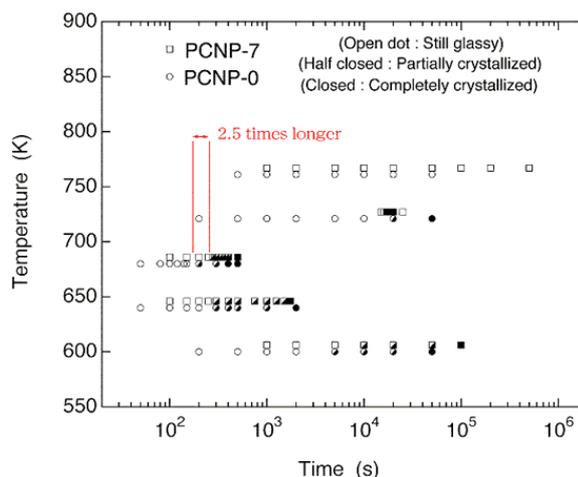


図 2 共晶 (PCNP-7) および非共晶 (PCNP-0) 合金の時間-温度-変態図

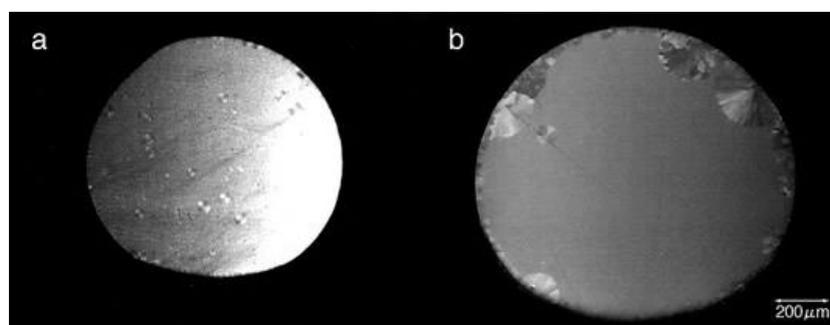


図 3 部分結晶化させた a) 非共晶(PCNP-0)および b) 共晶(PCNP-7)合金の断面組織

## 成果の展開可能なシーズ、用途等

- 1) 大形状・高強度金属ガラス

## 報告書

- 1) Nishiyama, N.; Inoue, A. Direct comparison between critical cooling rate and some quantitative parameters for evaluation of glass-forming ability in Pd-Cu-Ni-P alloy. Mater. Trans., 43, 1913, (2002).
- 2) Nishiyama, N.; Inoue, A. Glass-forming ability of Pd<sub>42.5</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>17.5</sub>P<sub>20</sub> alloy with a low critical cooling rate of 0.067K/s. Appl. Phys. Lett., 80, 568, (2002).
- 3) Nishiyama, N.; Inoue, A. Simultaneous and different nucleation modes in undercooled Pd-Cu-Ni-P melts. Mater. Sci. & Eng. submitted.

〔研究者名〕 西山 信行

### 3-3. 高分解能 TEM およびレーザー顕微鏡による Pd 基合金過冷却液体の結晶化その場観察

Pd 基合金過冷却液体の核生成および成長挙動を明らかにする目的で高分解能 TEM および走査型レーザー顕微鏡により結晶化のその場観察を行った。

#### 研究成果の概要

過冷却液体の核生成・成長挙動は、過冷却液体状態を急冷により凍結した試料の観察、いわば間接的方法により行われてきた。しかしながら、Pd-Cu-Ni-P 合金の極めて高い安定性を用いることにより過冷却液体の結晶化を直接観察（その場観察）することが可能となる。そこで、高分解能 TEM を用いた過冷却液体の核生成挙動観察を行った。ノーズ温度近傍の 683 K では保持時間 213 秒後に約 15 nm 径の結晶核が形成した（図 1）。さらに保持すると、この結晶核は生成と消滅を繰り返した。また、この結晶核は大きな格子常数を有する Pd<sub>15</sub>P<sub>2</sub> 準安定相と同定された（図 2）。さらに、走査型レーザー顕微鏡を用いて成長挙動を調査した。facet interfaced, dendric interfaced, course eutectic and fine eutectic 等の数種類の異なる形態をもった凝固組織が異なる温度において生成した（図 3）。これらの組織は温度により異なる核生成頻度および成長速度により生成する。

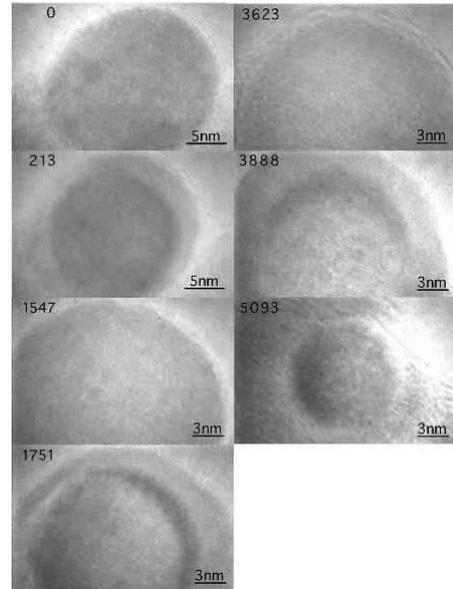


図 1 683 K で 5093 秒等温保持した約 25 nm 径の Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub> 球状試料の HE-TEM 連続写真



図 2 HR-TEM 観察で析出した結晶核から 2.4 nm 径のビームで得られたナノビーム電子線回折図形。

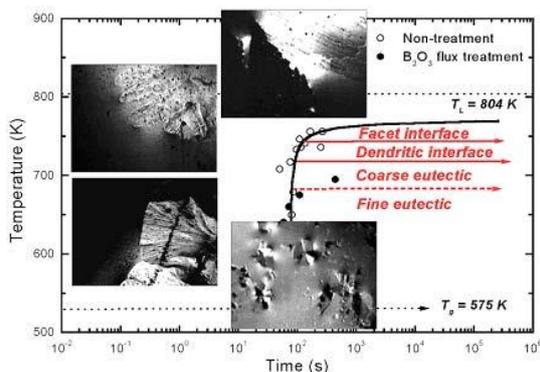


図 3 走査型レーザー顕微鏡観察により得られた時間-温度-変態図。幾つかな特徴的凝固組織も合わせて示してある

## 成果の展開可能なシーズ、用途等

- 1) 大形状・高強度金属ガラス

## 報告書

- 1) Nishiyama, N.; Matsushita, M.; Inoue, A. In-situ observation of the early stage of crystallization in undercooled Pd-Cu-Ni-P melt. *Scripta Materialia* 44, 1261-1267, (2001).
- 2) Nishiyama, N.; Matsushita, M.; Inoue, A. Crystallization and glass forming ability of undercooled Pd-Cu-Ni-P melt. *Mater. Trans., JIM*, in press.
- 3) Nishiyama, N.; Inoue, A. Generation and annihilation of nano-crystalline nucleus in undercooled Pd-Cu-Ni-P particle. *Mater. Sci. Forum*, 386-388, 105-110, (2001).
- 4) Nishiyama, N.; Inoue, A. Stability and thermodynamics of primary precipitate in supercooled Pd-Cu-Ni-P melt. *J. Non-Cryst. Solids*, in press.
- 5) Kim, J. H.; Kim, S. G.; Inoue, A. In-site observation of solidification behavior in undercooled Pd-Cu-Ni-P alloy by using a confocal scanning laser microscope. *Acta Mater.* 49, 615-622 (2001).

〔研究者名〕 西山 信行、松下 光英、J. H. Kim、S. G. Kim

### 3-4. 高強度の Cu 基および Ni 基バルク金属ガラスの創製

これまでの Fe 系、Ti 系、Co 系、Ni 系または Cu 系など多くの合金系においてガラス形成能が低いので、薄帯状、粉末状、細線状などの非晶質合金しか得られていない。そのほか、これまでのバルク金属ガラス合金の強度は 2000MPa 以下である。Ni 系および Cu 系合金において、合金元素の添加による多元化を通して、新たなガラス合金系を探索することにより、高強度の Cu 基および Ni 基バルクガラス合金を創製した。

#### 研究成果の概要

小原子半径の Cu、Ni 金属において、大原子半径の金属元素 Zr、Hf および中原子半径の Ti、Nb 金属元素の複合添加による多元化を通して、高い熱的安定性および大きなガラス形成能を有する Cu 基の Cu-(Zr,Hf)-Ti 系および Ni 基の Ni-Nb-Ti-(Zr,Hf) ガラス合金系を見出した。この Cu 基および Ni 基ガラス合金の過冷却液体域 ( $\Delta T_x = T_x - T_g$ ) および換算ガラス温度 ( $T_g/T_1$ ) がそれぞれ約 35-80K および 0.59-0.63 である。この Cu 基および Ni 基バルクガラス合金において、それぞれ 2000MPa-3000MPa の引張破壊強度、2100MPa-3180MPa の圧縮破壊強度および 110-170 GPa のヤング率を示すとともに、良好な靱性を有している。

(図 1、図 2、図 3)

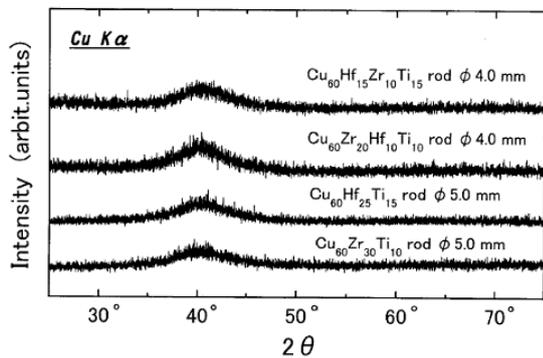


図1 Cu 基の Cu-(Zr,Hf)-Ti 系バルクガラス合金の X 線回折結果

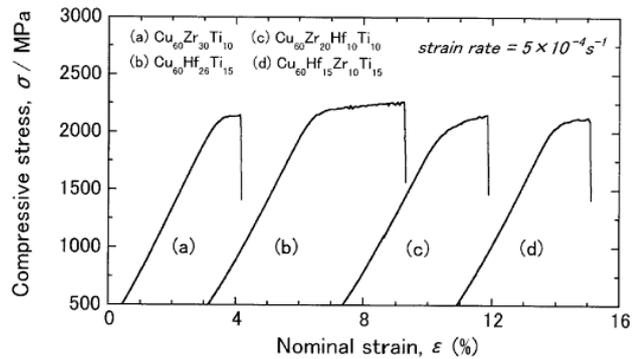


図2 Cu 基の Cu-(Zr,Hf)-Ti 系ガラス合金バルク材の圧縮試験結果

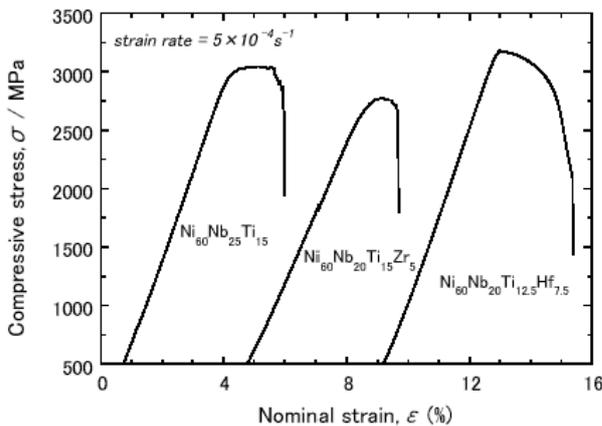


図3 Ni 基の Ni-Nb-Ti-(Zr,Hf)系ガラス合金バルク材の圧縮試験結果

## 成果の展開可能なシーズ、用途等

- 1) 高強度材料、粘性流動加工

## 特許出願

- 1) 高強度・高耐食性Ni基非晶質合金

特 願：平 11-163045（平成 11 年 6 月 9 日）

出 願 人：科学技術振興事業団

請求の概要：高強度、加工性および耐蝕性に優れた Ni 基ガラス合金

- 2) Cu 基非晶質合金

特 願：2000-397007（平成 12 年 12 月 27 日）

出 願 人：科学技術振興事業団

請求の概要：高強度、加工性に優れた Cu 基ガラス合金

《国外出願》

- 1) Cu 基非晶質合金

PCT/JP01/10410（01/11/28）

出 願 人：科学技術振興事業団

請求の概要：高強度、加工性に優れた Cu 基ガラス合金

## 報告書他

- 1) Inoue, A.; Zhang, W.; Zhang, T. Kurosaka, K. Thermal and mechanical properties of Cu-based Cu-Zr-Ti bulk glassy alloys. Mater. Trans. 42, 1149 (2001).
- 2) Inoue, A.; Zhang, W.; Zhang, T.; Kurosaka, K. Cu-based bulk glassy alloys with good mechanical properties in Cu-Zr-Hf-Ti system. Mater. Trans. 42, 1805 (2001).
- 3) Inoue, A.; Zhang, T.; Kurosaka, K.; Zhang, T. High-strength Cu-based bulk glassy alloys in Cu-Zr-Ti-Be system. Mater. Trans. 42, 1800 (2001).
- 4) Inoue, A.; Zhang, W.; Zhang, T.; Kurosaka, K. High-strength Cu-based bulk glassy alloys in Cu-Zr-Ti and Cu-Hf-Ti ternary systems. Acta Mater, 49, 2645 (2001).
- 5) Inoue, A.; Zhang, W.; Zhang, T.; Kurosaka, K. Thermal stability and mechanical properties of Cu-based Cu-Hf-Ti bulk glassy alloys. J. Mater. Res. 16, 2836 (2001).
- 6) Inoue, A.; Zhang, W.; Zhang, T. Thermal stability and mechanical strength of metal-metal type bulk glassy alloys in Ni-Nb-Zr-Ti system, Mater. Trans. 43, 1952 (2002).
- 7) Inoue, A.; Zhang, W.; Zhang, T.; Kurosaka, K. Formation and high mechanical strength of new Cu-based bulk glassy alloys. The Fourth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM4), The Japan Institute of Metals, 27 (2001).
- 8) Inoue, A.; Zhang, W.; Zhang, T.; Kurosaka, K. Cu-based bulk glassy alloys with high tensile strength of over 2000 MPa. Journal of Non-Crystalline Solids. 304, 200 (2002).

- 9) Zhang, W.; Isihara, S.; Inoue, A.: Synthesis and mechanical properties of Cu-based Cu-Zr-Ti Bulk glassy alloys containing ZrC particles. Mater. Trans. 43, 1767 (2002).
- 10) Chen, Y.; Zhang, T.; Zhang, W.; Ping, D.; Hono, K.; Inoue, A. Sakurai, T. Microstructure feature of bulk glassy  $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$  alloy in as-cast and annealed states, Mater. Trans. in press
- 11) Zhang, W.; Inoue, A. Effects of Ti on the thermal stability and glass-formation ability of Ni-Nb glassy alloy, Mater. Trans. in press.
- 12) Zhang, W.; Inoue, A. Formation and mechanical strength of Ni-based Ni-Nb-Ti-Hf bulk glassy alloys, Scripta. Mater. in press

〔研究者名〕 張 偉

### 3-5. 鉄基バルク金属ガラスによる磁性材料の創製

Fe、Co あるいは 4f 希土類金属 (RE) といった磁性に関する元素からなる合金系はガラス形成能が低い。合金元素の添加による多元化を通して金属ガラス合金系を探索することにより、新たなバルクガラス形成能を有する Fe 基軟磁性材料を創製した。このバルクガラス合金を結晶化させることにより、ハードとソフト磁性相からのナノコンポジット組織が得られ、ナノコンポジット磁石をも創製した。

#### 研究成果の概要

3d 遷移金属 Fe、Co 金属において、大原子半径の希土類金属 (RE) と小原子半径の B 元素の添加による多元化して、大きな過冷却液体域 ( $\Delta T_x = T_x - T_g$ ) を有する高 B 濃度の (Fe、Co) -RE-B ガラス合金系を見出した。このガラス合金は 40-87K の  $\Delta T_x$  を示し、直径 1.5 mm の棒材の金属ガラスが作製でき、優れた軟磁気特性を有する。その中で、 $Fe_{67}Co_{9.5}RE_{3.5}B_{20}$  (RE = Nd, Pr, Dy) ガラス合金において、急冷凝固法により、厚さ約 0.25 mm の板材と直径 0.5 mm の棒材の金属ガラスが作製できた。さらに熱処理により、 $Fe_3B$ ,  $RE_2Fe_{14}B$ ,  $\alpha$ -Fe および残存ガラス相からのナノコンポジット組織が得られ、最大エネルギー積  $(BH)_{max}$  が  $100 \text{ kJ/m}^3$  以上の値を示し、良好な硬質磁気特性を有している。

(図 1、表 1、図 2、図 3)

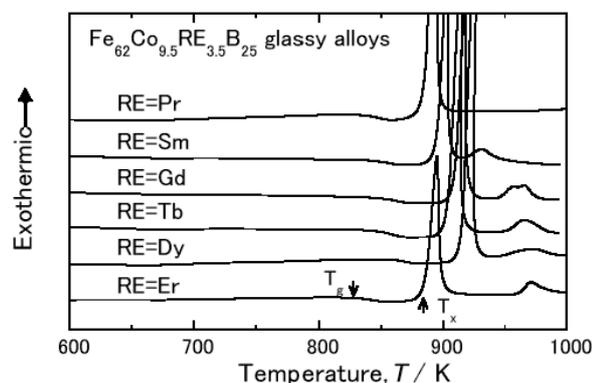


図 1  $Fe_{62}Co_{9.5}RE_{3.5}B_{25}$  ガラス合金の DSC 曲線

Table 1. Thermal stability and magnetic properties of (Fe,Co)-RE-B glasses alloys.

(as-quenched) composition (at %)	thermal stability			magnetic properties			
	$T_g$ (K)	$T_x$ (K)	$\Delta T_x$ (K)	$I_s$ (T)	$H_c$ ( $\text{Am}^{-1}$ )	$\lambda_s$ ( $10^{-6}$ )	$\mu_e$ (at 1kHz)
$Fe_{62}Co_{9.5}Pr_{3.5}B_{25}$	833	884	51	1.38	3.7	22	10600
$Fe_{62}Co_{9.5}Nd_{3.5}Dy_{0.5}B_{25}$	844	900	56	1.41	2.6	24	12000
$Fe_{62}Co_{9.5}Sm_{3.5}B_{25}$	841	893	52	1.36	3.8	23	11700
$Fe_{62}Co_{9.5}Gd_{3.5}B_{25}$	844	907	63	1.42	1.9	24	11000
$Fe_{62}Co_{9.5}Dy_{3.5}B_{25}$	856	914	58	1.45	3.0	19	8300
$Fe_{62}Co_{9.5}Tb_{3.5}B_{25}$	842	903	61	1.38	3.1	27	12500
$Fe_{62}Co_{9.5}Er_{3.5}B_{25}$	830	884	54	1.40	1.0	32	8900
$Fe_{60.5}Co_9Nd_{3.5}Dy_{0.5}B_{25}Nb_2$	850	937	87	1.15	4.8	14	12500
$Fe_{60.5}Co_9Nd_{3.5}Dy_{0.5}B_{25}Ta_2$	850	924	74	1.19	4.0	17	13100

表 1 (Fe, Co) -RE-B ガラス合金の熱的安定性および磁気的性質

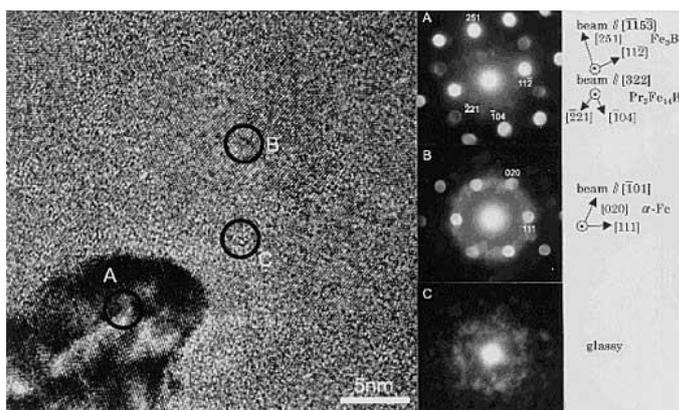


図2 Fe<sub>66.5</sub>Co<sub>10</sub>Pr<sub>3.5</sub>B<sub>20</sub> 金属ガラスの結晶化組織の高分解能電子顕微鏡観察結果

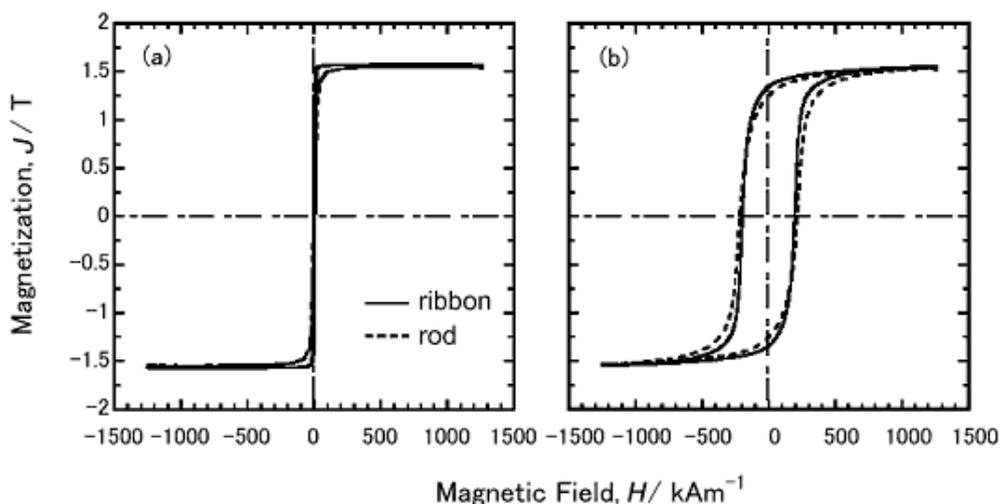


図3 Fe<sub>66.5</sub>Co<sub>10</sub>Pr<sub>3.5</sub>B<sub>20</sub> 金属ガラスリボン材およびバルク材の熱処理前後のヒステリシス曲線

(a) 急冷状態 (b) 863Kで600秒間熱処理

### 成果の展開可能なシーズ、用途等

- 1) 軟磁性材料、ナノコンポジット磁石、微小サイズ磁石、粘性流動加工

### 特許出願

- 1) 高飽和磁化および良好な軟磁性特性を有する Fe 基非晶質合金

特 願：2000-293576 (平成 12 年 9 月 16 日)

出 願 人：科学技術振興事業団、

請求の概要：ガラス形成能、加工性および軟磁性特性に優れた Fe 基ガラス合金

- 2) 高ガラス形成能を有する鉄基永久磁石合金

特 願：12-072467 (平成 12 年 3 月 10 日)

出 願 人：科学技術振興事業団

請求の概要：大きなガラス形成能、良好な加工性および熱処理による結晶化後ナノコンポジット結晶組織を有し、高い硬質磁気特性を示す Fe 基ガラス合金

## 報告書他

- 1) Zhang, W.; Inoue, A. Thermal and magnetic properties of Fe-Co-Ln-B (Ln = Nd, Sm, Tb and Dy) amorphous alloys with high magnetostriction, *Mater. Trans. JIM*, 40, 78 (1999).
- 2) Zhang, W.; Fujita, K.; Fujita K.; Inoue, A. Synthesis of Fe-Co-Nd-B amorphous alloys with glass transition and their crystallization-induced hard magnetic properties, *Mater. Trans. JIM*; 40, 1123 (1999).
- 3) Inoue, A.; Zhang, W. New Fe-based amorphous alloys with large magnetostriction and wide supercooled liquid region before crystallization, *J. Appl. Phys.*; 85, 4491 (1999).
- 4) Zhang, W.; Matsushita, M.; Inoue, A. Effect of Dy addition on the thermal stability and magnetic properties of Fe-Co-Nd-B amorphous alloys with supercooled liquid region, *Mater. Trans., JIM*. 41, 696 (2000).
- 5) Zhang, W.; Inoue, A. Crystallization and hard magnetic properties of Fe-Co-Nd-Dy-B amorphous alloys with glass transition, *J. Appl. Phys.*; 87, 6123 (2000).
- 6) Zhang, W.; Matsushita M.; Inoue, A. Thermal stability and magnetic properties of Fe-Co-Pr-B amorphous alloys with a supercooled liquid legion. *Mater. Trans., JIM* 41, 1482 (2000).
- 7) Zhang, W.; Inoue. A. Formation and magnetic properties of bulk glassy Fe-Co- Nd-Dy-B alloys with high boron concentrations. *Mater. Trans., JIM*. 41, 1679 (2000).
- 8) Zhang, W.; Inoue. A. Influence of ribbon thickness on the formation and magnetic properties of melt-spun Fe-Co-Nd-Dy-B metallic glasses. *J. Appl. Phys.* 89, 1509 (2001).
- 9) Zhang, W.; Matsushita M.; Inoue, A. Hard magnetic properties of Fe-Co-Nd-Dy-B nanocrystalline alloys containing residual amorphous phase. *J. Appl. Phys.* 89, 492 (2001).
- 10) Zhang, W.; Inoue, A. Soft magnetic properties of (Fe,Co)-RE-B amorphous alloys with a large supercooled liquid region. *Mater. Trans.* 42, 1142 (2001)
- 11) Zhang, W.; Inoue, A. Formation and soft magnetic properties of (Fe,Co)-RE-B glassy alloy with large thickness. *Mater. Trans.* 42, 1835 (2001).
- 12) Zhang, W.; Matsushita. M.; Li, C.; Kimura, H.; Inoue, A. Glass-forming ability and magnetic properties of  $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{9.5}\text{Nd}_3\text{Dy}_{0.5}\text{B}_{20}$  alloy with a supercooled liquid region. *Mater. Trans.* 42, 2059 (2001).
- 13) Zhang, W.; Inoue, A. Bulk nanocomposite permanent magnets produced by crystallization of (Fe,Co)-(Nd,Dy)-B bulk glassy alloy. *Appl. Phys. Lett.* 80, 1610 (2002).
- 14) Long, Y.; Zhang, W.; Wang, X.; Inoue, A Effects of transition metal substitution on the glass-formation ability and magnetic properties of  $\text{Fe}_{62}\text{Co}_{9.5}\text{Nd}_3\text{Dy}_{0.5}\text{B}_{25}$  glassy alloy. *J. Appl. Phys.* 91, 5227 (2002)
- 15) Imafuku, M.; Zhang, W. Inoue, A. Local atomic structure in (Fe,Co)-Nd-B and Fe-Nb-B glassy alloys by X-ray diffraction, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* 27, 7 (2002).

- 16) Zhang, W.; Inoue, A. Bulk nanocomposite permanent magnets produced by crystallization of  $\text{Fe}_{66.5}\text{Co}_{10}\text{Pr}_{3.5}\text{B}_{20}$  bulk glassy alloy. *J. Appl. Phys.* 91, 8834 (2002).
- 17) Zhang, W.; Long, Y.; Imafuku, M.; Inoue, A. Thermal stability and soft magnetic properties of (Fe,Co)-(Nd,Dy)-B glassy alloys with high boron concentrations. *Mater. Trans.* 43, 1974 (2002).

〔研究者名〕 張 偉

### 3-6. 高いガラス形成能を有する Mg 基および Ca 基金属ガラスの生成とその作製方法

Mg 基および Ca 基金属において、高いガラス形成能を有する合金を見出したとともに、合金に適したバルク金属ガラスの作製方法も開発した。

#### 研究成果の概要

単純金属である Mg および Ca をベースとする合金のガラス形成能を調べた。Mg 基金属においては  $Mg_{65}Y_{10}Cu_{15}Ag_5Pd_5$  合金が、Ca 基金属においては  $Ca_{60}Mg_{20}Ag_{10}Cu_{10}$  合金のガラス形成能が高く、金型鑄造法により前者では 6 mm  $\phi$ 、後者では 7 mm  $\phi$  の直径を有する金属ガラスバルク材を作製することができる。また、Mg 基バルク金属ガラスの作製においては、鉄を溶湯の保持材料としてそのまま水焼き入れする方法が大型の金属ガラスを作製する方法として適していることが分かった。

(図 1、図 2 参照)

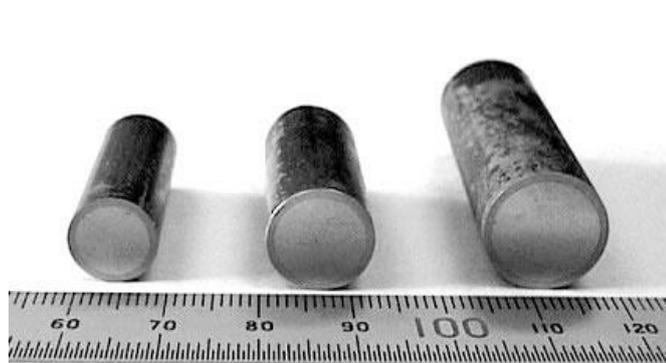
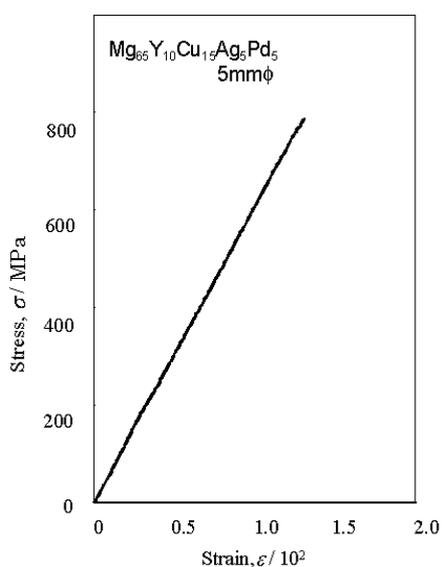


図 1 金型鑄造法で作製した  $Mg_{65}Y_{10}Cu_{15}Ag_5Pd_5$  合金の圧縮試験の結果および鉄パイプ鑄造法により作製した 8,10,12mm  $\phi$  のバルク金属ガラスの外観写真

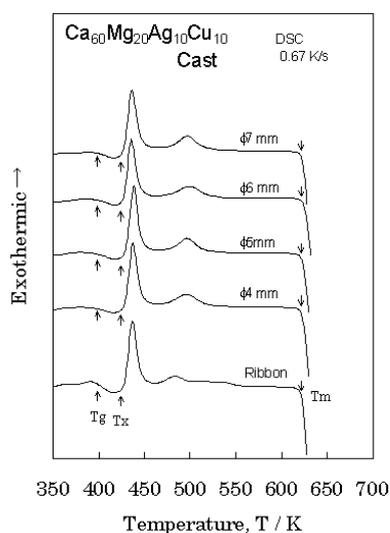


図 2 金型鑄造法により作製した  $Ca_{60}Mg_{20}Ag_{10}Cu_{10}$  金属ガラスバルク材の外観写真と熱的性質

## 成果の展開可能なシーズ、用途等

- 1) 高強度材料
- 2) 水素吸蔵合金

## 特許出願

- 1) Mg 基非晶質合金

特 願：平 12-071097(平成 12 年 3 月 9 日)、特開 2001-254159

出 願 人：科学技術振興事業団

請求の概要：ガラス形成能が高い  $Mg_{65}Y_{10}Cu_{15}Ag_5$  金属ガラス合金。

- 2) Ca 基非晶質合金

特 願：2001-328375(平成 13 年 10 月 25 日)

出 願 人：科学技術振興事業団

請求の概要：ガラス形成能が高い  $Ca_{60}Mg_{20}Cu_{15}Ag_{10}$  金属ガラス合金。

## 報告書等

- 1) Amiya, K; Inoue, A, Thermal stability and mechanical properties of Mg-Y-C-M (M = Ag, Pd) Bulk Amorphous Alloys, Mater. Trans., JIM 40, 1460-1462 (2000)
- 2) Amiya, K; Inoue, A, Preparation of bulk glassy  $Mg_{65}Y_{10}Cu_{15}Ag_5Pd_5$  alloy of 12 mm in diameter by water quenching, Mater Trans, 42, 543-545 (2001)
- 3) Amiya, K; Inoue, A, Mg-based bulk glassy alloys produced by water quenching, The Fourth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, 23-26 (2001)
- 4) Amiya, K; Inoue, A, Formation, thermal stability and mechanical properties of Ca-based bulk glassy alloys, Mater Trans, 43, 81-84 (2002)
- 5) Amiya, K; Inoue, Formation and thermal stability of Ca-Mg-Ag-Cu bulk glassy alloys, Mater Trans, 43, (2002)

〔研究者名〕 網谷 健児