

液体急冷合金のナノ結晶と過冷却液体状態の基礎研究

研究代表者

A. L. Greer(ケンブリッジ大学:イギリス)

共同研究者

井上 明久(東北大学金属材料研究所:日本)

D. E. Laughlin(カーネギーメロン大学:アメリカ)

A. R. Yavari(グルノーブル国立工科大学CNRS:フランス)

宝野 和博(科学技術庁金属材料研究所:日本)

研究期間:1996年4月~1999年3月

1.研究概要

金属材料からこれまでにない究極的な特性を得るためには、合金の平衡状態のみを用いていたのでは限界がある。そこで、最近では種々の非平衡プロセスを用いて準安定合金組織を形成し、平衡状態では実現されない構造を利用して高性能な材料を開発する試みが盛んに行われている。本研究では合金の準安定微細組織の極限的な例として、非晶質状態から得られるナノ結晶組織と過冷却液体状態を研究対象とし、実用的にも極めて重要なこれらの非平衡状態に対する基礎的な理解を深めることを目的とした。

ナノ結晶状態はある特定組成の非晶質合金を結晶化させることにより得られ、このような組織をもつ材料は特異な磁気特性や高強度を示すことが近年知られるようになった。その代表的な例がFINEMETとよばれるナノ結晶軟磁性材料である。これは1988年に日立金属の吉沢らにより開発されたFe-Si-B-Nb-Cu基の合金で、この材料の出現により初めてナノ結晶材料が優れた軟磁気特性を示すことが証明された。また東北大金研の井上らにより見いだされたナノ結晶分散Al非晶質合金は、Al合金としては常識を覆す1,500 MPaという超高強度を示し、ナノ結晶組織は高強度材料への応用の可能性も有している。一方で非晶質合金の研究にも近年大きなブレークスルーが得られた。過去30年余りの研究により、非晶質合金が優れた磁気特性、高強度、高耐食性を示すことは良く知られているが、これまでこれらの材料は液体急冷や気相急冷によってのみ作製が可能であったので、テープ状または薄膜状試料としてしか非晶質状態は実現されなかった。このため非晶質合金の応用範囲は極めて限られていた。ところが、最近多くの非晶質合金で広い温度範囲にわたり過冷却液体状態があらわれることが見出され、このような合金は通常の金型鑄造のような緩慢な冷却によっても非晶質化し、バルク形状の非晶質合金も得られるようになってきた。このため特異な特性を有する非晶質合金または金属ガラスの工業材料としての応用の可能性が高まってきている。

このようなナノ結晶状態、過冷却液体状態ともに非晶質相が結晶化するときの核生成挙動と密接に係わっており、これらの現象は非晶質相の結晶化反応を詳細に研究することにより統一的に理解することが可能である。たとえば、ナノ結晶状態は非晶質相が初晶結晶化とよばれる反応により結晶化するときにはしばしば実現されるが、ナノ結晶組織が現われるためには核生成は容易であるけれども、粒成長が有効に抑制されることが重要である。一方で、広い過冷却液体領域が存在するということは、非晶質状態からの結晶核の核生成が困難で、結晶化反応が起こる前にガラス転移が進行する必要がある。つまり、ナノ結晶状態、過冷却液体状態を理解するためには、結晶化反応の核生成・成長段階を詳細に研究しなければならない。上述のように、優れたガラス形成能を有する非晶質状態と核形成速度の速いナノ結晶状態は相補的な関係にあると考えられるが、最近ではバルク非晶質合金を熱処理することによりバルク非晶質中にナノ結晶を分散させた組織も得られることが判明し、これらはナノ結晶分散バルク非晶質合金として、極めて高い強度を示すことも分かってきた。つまり、結晶核の核生成の難易度だけで、非晶質状態の安定性を議論することは出来ないわけで、合金のナノ結晶状態と過冷却液体状態に関する基礎的な理解をさらに深める必要があると考えられる。

そこで本共同研究では実用的に極めて重要な非晶質合金のナノ結晶状態と過冷却液体状態に関する基礎的な理解を深めるために、(1)新奇なナノ結晶材料・バルク非晶質の創製、(2)これらの材料の機能・力学特性の評価、(3)ナノ結晶・過冷却液体状態の微細構造解析、(4)ナノ結晶・過冷却液体状態の微細組織形成の熱力学と速度論を研究した。これらの材料の微細構造解析には極めて高度な実験手法が必要であり、高分解能電子顕微鏡、アトムプローブ、X線小角散乱、中性子小角散乱など各々のグループが専門とする実験手法を用いて微細構造解析を進めた。各実験グループの成果に、熱力学、動力学的な立場から解釈を加え、準安定構造形成のメカニズムを解明した。このような共同研究により実用的に極めて重要な非晶質合金のナノ結晶状態と過冷却液体状態における特異な特性と微細構造の因果関係を明らかにし、それによりナノ結晶・バルク非晶質合金における特性発現機構に

関する理解を著しく進展させることができた。

2. 研究経過・目的

本プロジェクトでは下記の2つのタイプに属する非晶質合金について、相安定性とナノ結晶組織形成メカニズムに関する基礎研究をおこなった。

1. バルク非晶質合金: 緩慢な冷却速度でバルク状の非晶質合金の形成できる系
2. ナノ結晶合金: ナノスケールの相が非晶質母相に分散される合金系

これらの材料では高い弾性限界や異常な高強度が得られることがあり、また優れた軟磁気特性や硬質磁石特性が得られることがある。

本プロジェクトの目的は

- バルク非晶質状態またはナノ結晶状態を得ることのできる新しい合金系の探索
- これらの材料の機械的、磁気的特性を評価すること
- 既存のバルク非晶質またはナノ結晶材料の特性を合金化などにより改善すること
- これらの材料における組織形成のメカニズムならびに微細組織と特性の因果関係を解明し、あらたな材料探索の指導的原理を得ること
- これらの材料を実用化する際に問題となる熱的安定性を評価することである。

3. 研究成果

材料創成

材料創製の多くは東北大金研の井上グループにより精力的な研究が進められ、多くの新しいバルク非晶質合金が見いだされた。図1は過冷却液体領域の幅 ΔT_x に対して臨界冷却速度 R_c とそれから得られるバルク非晶質の最大厚さ t_{max} を示している。この図で下線を施された試料は井上グループにより新たに見いだされたバルク非晶質合金である。古くからPd基合金においてはバルク状態でも非晶質合金が得られることが知られていたが、Zr-Al-TM、Mg-Ln-TM、La-Al-TM (TM: transition metals, Ln: lanthanide element)など、続々と工業材料として使用される可能性のある合金系が開発されてきたことが最近の特徴である。特にFe基やCo基合金でソフト磁性を示すバルク非晶質合金系が見いだされたことは実用的な観点から注目される。これにより最終の部品形状をもった非晶質合金を溶解鑄造により作製できる可能性が開け、今後の工業材料としての応用が期待される。またTi-Zr-Ni-Cu-Sn, Ti-Zr-Ni-Cu-Si-B, Ni-Ti-P, Ni-Ti-P-B, Ni-Nb-P-B合金なども、高強度、高剛性、耐食性を持つ新材料として注目される。

ナノコンポジット合金に関しては東北大金研井上グループだけではなく、カーネギーメロンのLaughlinグループ、ケンブリッジのGreerグループ、さらには金属材料技術研究所の宝野グループによっても、下記のようなさまざまな材料が開発された。

- (i) Pd, Au, Pt, Ti, またはNbを添加したZr-Al-Ni-Cu系ナノ結晶分散高強度、高剛性合金の開発(東北大金研)
- (ii) ナノ組織を有するAl-TM-Ln, Al-V-Fe, Al-Cr-Ce-TMなどの高強度アルミニウム合金の開発(東北大金研)と従来型高強度アルミニウム合金のナノ組織との比較(カーネギーメロン、金材研)
- (iii) 耐熱性の優れたFeCo基ナノ結晶軟磁性材料(HITPEARM)の開発(カーネギーメロン)
- (iv) Cu添加により微細化されたFe₃B/Nd₂Fe₁₄Bナノコンポジット磁石(金材研)
- (v) 20GPaを越える硬さを持つNi-TaC薄膜の開発(ケンブリッジ)
- (vi) Fe-Ni基ナノコンポジットにおけるその場マルテンサイト変態の研究(ケンブリッジ)
- (vii) 拡散、結晶成長、組成像観察のための多層膜作製(ケンブリッジ)

この中で、Zr-Al-Ni-Cu系合金にPd, Au, Ag, Pt, TiまたはNbを添加したバルク非晶質合金では、結晶化によりナノ結晶が非晶質母相から微細に析出し、それらが均一に分散されたナノコンポジット組織が得られる。ナノ結晶分散非晶質合金では非晶質単相合金よりも優れた機械的特性が得られる。図2(a)にZr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀/バルク非晶質合金とナノ結晶を分散させたZr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₂₉Nb₁合金の曲げ荷重と曲げ変位の関係が示されているが、ナノ結晶分散合金の方が優れた機械的特性を示す。またZr₆₀Al₁₀Cu₂₀Pd₁₀合金においてもナノ結晶組織が形成されるが、破壊強度 σ_f 、ヴィッカーズ硬さ H_v 、ヤング率 E を結晶相の体積分率に対してプロットしたのが図2(b)である。結晶相の体積分率が増加するに従い強度が上昇している。このようにナノ粒子を非晶質相中に分散させることにより高い強度上昇が得られるので、より高強度な材料を開発するためにはナノ粒子分散化が有効である。またPdやAgを添加したZr-Ni-Cu-Al非晶質合金を結晶化させるとナノスケールの準安定相が析出してくるとも最近見いだされ、ナノ準結晶分散合金として新たな展開が始まろうとしている。

東北大金研で開発されたFe-Zr-B基ナノ結晶材料(NANOPERM)は優れた軟磁気特性をしめすことで知られていたが、残存非晶質相中でZr濃度が高くなるために、非晶質相のキュリー点が上昇し、100°Cを超える環境で使用できないという欠点があった。最近、ある工学分野で400°C程度の高温域でも使用できる軟磁性材料への要求があり、このような要求に応えるためにカーネギーメロン大学のグループはB2構造を有するFeCoをナノスケールで分散させたFe₄₄Co₄₄Zr₇B₄Cu₁ナノ結晶軟磁性材料を開発した。このナノ結晶材料は図3に示されるように、これまで開発されてきたナノ結晶軟磁性材料に比べて飽和磁束密度が極めて高いことが特徴であり、さらに600°Cでの長時間使用にも耐え得る新しい材料である。この材料は高温でも優れた軟磁気特性を示すことからHITPERMと名付けられ、実用化のための研究が進められている。またこの材料の微細組織は金材研において3次元アトムプローブで解析され、Cuがこの材料では微細化に何の役割も果たしていないことが解明された。このような実験データに基づき、さらに合金組成の最適化が計られている。

ケンブリッジ大では20GPa以上の硬度を有するNi-TaCナノ結晶膜やその場マルテンサイト変態するFe-Niナノ相コンポジット材料が作製された。また金材研ではFe₃B/Nd₂Fe₁₄Bナノコンポジット磁石の原料となるNd_{4.5}Fe_{7.7}B_{18.5}合金に微量のCuとNbを添加することにより微細化されたナノコンポジット組織がより広い温度範囲で作製され得ることが見いだされ、それによりFe₃B/Nd₂Fe₁₄Bナノコンポジット磁石の特性改善が可能となった。またZr₆₅Cu_{17.5}Al_{7.5}合金に0.8%の酸素を添加することにより、非晶質相からの結晶化の際に、ナノスケールの準結晶相が形成されることも見いだされた。

構造解析

本プロジェクトではナノ結晶組織形成のメカニズムを解明するために、最新の解析手法を用いて微細組織の解析が進められた。特に金材研グループによる3次元アトムプローブによるナノ結晶組織解析により、下記のような注目すべき成果が得られた。

- (i) Fe基軟磁性材料の結晶化反応に先立って起こるCu原子のクラスタリング現象とそれによるナノ結晶化のメカニズム、HITPERMの局所組成解析
- (ii) (i)により得られた知見を応用した、超微細Nd-Fe-Bナノコンポジット磁石の開発
- (iii) Zr基バルク非晶質中の酸素の分布状態、さらに酸素量を制御したZr基非晶質合金での結晶化過程の変化と準結晶相の生成
- (iv) Al基ナノコンポジット中の濃度変動と結晶分散の研究
- (v) 従来型高強度Al合金中のクラスタリング

FINEMETやNANOPERMの3次元アトムプローブ分析結果から、これらのFe基ナノ結晶軟磁性材料では結晶化に先だって10²⁴/m³程度の密度で形成されるCu原子のクラスターがα-Feの核として作用するために、ナノ結晶組織が得られることが分かったが、この原理をFe₃B/Nd₂Fe₁₄Bナノコンポジット磁石の原料となるNd_{4.5}Fe_{7.7}B_{18.5}合金に応用することにより、ナノコンポジット組織の微細化に成功し、それにより磁気特性の向上と熱処理条件を緩和することに成功した。この試料を3次元アトムプローブで解析した例が図4に示されている。Fe₃Bのナノ結晶が非晶質母相から析出した状態が電子顕微鏡組織から観察されている。このときの3次元アトムプローブによる元素マップでは、Cu原子がクラスターを形成していることが明瞭に観察されるが、それらのクラスターと接触してFe₃Bのナノ粒子が存在している。このことから、Nd_{4.5}Fe_{7.7}B_{18.5}合金においても微量添加されたCu原子がクラスターを形成し、これらがFe₃B初晶の不均一核形成サイトとして作用したためにナノコンポジット組織が微細化されたと結論された。このようなCu原子クラスターはHITPERMやCoを含んだNd-Fe-B基合金では観察されず、FeがCoである一定以上置換されるとCuのクラスター生成が起こらなくなることが判明した。このような知見に基づき、ナノコンポジット磁石やナノ結晶軟磁性材料の組成の最適化が試みられている。

東北大グループで見いだされた過冷却液体領域の広いZr-Ni-Cu-Al合金の結晶化過程をアトムプローブで分析することにより、酸素が意図的に添加されていないにもかかわらず、試料中に0.1at.%程度の酸素が固溶しており、この酸素が結晶化反応に伴って準安定相に分配することが初めて直接的に観察された。酸素量の影響を調べるために単純化したモデルZr-Cu-Al非晶質合金では、酸素量により結晶化反応が異なること、さらに0.8%以上の酸素を添加した試料で、結晶化の過程で準結晶相が形成されることを初めて見いだした(図5)。この準結晶相をアトムプローブで分析した結果、準結晶相中に4%程度の酸素が含まれることも明らかになった。このことから、準結晶相の準安定的な生成と不純物酸素との間には密接な関係があることが分かった。

Zr-Ni-Cu-Alバルク非晶質合金の熱的安定性の原因を解明するために、グルノーブルのYavariグループではシンクロトロン放射光施設を用いてin-situで結晶化過程を追跡した。図6はZr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅バルク非晶質合金の結晶化過程をin-situでリアルタイムに追跡したX-線回折パターンで、各回折パターンに付けられている番号は時間フレームに相当する。この結果、Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅合金は準安定相への結晶化をへてZr₂Cu単相に結晶化することが分かった。この準結晶相の結晶構造はまだ決定されていないが、Zr-Cu-Al-Niバルク非晶質合金の結晶化はそれほど単純な過程ではないことが分かった。一方で液体を冷却する際に生じる結晶化反応では準安定相の析出は観察されず、液体から直接Zr₂Cu相が形成される。非晶質相からはナノ結晶の準安定相が均一核生成よって生ずるが、液体からはZr₂Cuが不均一核生成により形成されることが分かった。

その他にケンブリッジと金材研との共同でAl-Ni-Smナノ結晶相の形態と濃度の解析、またケンブリッジではAl-Ni-Yナノコンポジットからの中性子小角散乱や多層膜のエネルギーフィルター像観察も行われた。また金材研では非晶質酸化物母相に分散された強磁性ナノ粒子の分散により現れるトンネル電導による巨大磁気抵抗を微細構造パラメーターと関連づけるために、Co-Al-Oのグラニュー膜の構造を

電子顕微鏡で観察し、その組織パラメータをX線ならびに中性子線小角散乱で定量的にもとめ、この結果と磁気特性を関連づけることにより、初めてトンネル型巨大磁気抵抗の微細構造依存性を明らかにした。以上のように本研究では合金のナノ結晶化に関する、多くの基礎的な知見をユニークな最先端の材料解析手法を用いることにより明らかにすることができた。

モデリングと理論的考察

ナノ結晶化のメカニズムを理解することは非晶質相から初晶の核生成を理解することに他ならない。グルノーブルグループではFINEMETやNANOPERMのナノ結晶化過程を理解するために、正則固溶体近似によるモデルを開発、核生成にともなう自由エネルギー変化を計算し、初晶の核生成速度に関する熱力学、動力学を論じた。また溶質分配については金材研グループにより得られたアトムプローブデータを活用し、より現実的なモデル設定を行った。また、バルク非晶質体の熱的安定性を理解するために、ガラス形成能と結晶化の際の体積変化(密度変化)の因果関係に着目し、液体の充填密度が高く結晶化の際の体積変化が少ないほうが、ガラス形成能が高いことを理論的に導きだし、今後のバルク非晶質探索のための重要な指針を得た。

4. 今後の展望

金属材料の長い歴史を考えれば、ナノ結晶材料と過冷却液体金属は非常に新しい材料である。これらはごく一部工業的に使われ始めたばかりであり、大部分のナノ結晶組織と過冷却液体状態は基礎的な研究対象に留まっている。プロセスコストや材料コストを考えれば、これらの材料に大型の構造部材としての用途がすぐに開けてくるようには思えないが、金属学のこれまでの常識を覆すような新しい特性、構造が続々と見いだされていることから、金属系材料を対象とする研究者にとっては、まさに夢のような材料である。たとえば、いくつかの合金で金属の理想強度に近い強度が得られているし、磁気特性でも従来の材料よりも優れたものが得られている。またナノスケールの準結晶相が非晶質母相から析出してくるような全く新奇な金属組織も得られている。このような材料は、現時点で直ちに用途が開拓をしないで、十分研究対象として価値のある材料であり、21世紀に開花する新しい金属系材料として大きな期待が持てる。ナノ結晶状態から得られる磁気特性に関しては、すでに十分実用を視野に入れた材料が開発されつつあるので、実用化への期待も高い。金属材料の特性は微細組織により現れるので、特定の特性の実現をめざした効率的な材料開発には微細組織、相形成のメカニズムを理解することが不可欠である。様々な専門分野を有機的に結びつけた本国際共同研究により、これまで不十分であったナノ結晶金属材料の超微細組織形成のメカニズムに関して飛躍的な理解の向上を達成することができた。これらの成果が、さらに新しい材料開発のための契機となることを願っている。ナノ結晶材料も広い過冷却液体を有する非晶質合金も、これらが見いだされてから10年程度にしかならない。最近のこの分野での進展をみると、合金のナノ結晶状態と過冷却液体状態の研究は21世紀の金属系材料研究の中心的な研究課題となっていくと予想される。従って、本国際共同研究により21世紀に向けての新しい金属系材料への端緒を開くことができたのではないかと願っている。本報告で述べられた多くの研究は現在もまだ進行中であり、本国際共同研究で培われたチーム精神を今後とも継続し、プロジェクト終了後も様々な形で共同研究が推進されていくであろう。

B Phase Transition in Silica Aerogel, B.I.Barker, Y. Lee, L. Polukhina, D.D. Osheroff, L.W. Hrubesh and J.P. Pico, , Phys. Rev.Lett.**85**, 2148 (2000).

- Effect of Magnetic Scattering on the ^3He Superfluid State in Aerogel, D.T. Sprague, T.M.Haard, J.B. Kycia, M.R. Rand, Y. Lee, P.J. Hamot, and W.P. Halperin, Phys. Rev. Lett.**77**, 4568 (1996).
- The Pathlength Distribution of Simulated Aerogels, T.M. Haard, G. Gervais, R. Nomura, and W.P. Halperin, Physica B (accepted).
- Development of Magnetic Resonance Imaging for Ultra Low temperature, Y. Sasaki, T.Ueno, K. Nishitani, H. Nakai, M. Fujiwara, K. Fukuda and T. Mizusaki, J. Low Temp. Phys. **113**, 921-962 (1998).
- Sound Velocity of Solid ^3He in the nuclear-ordered U2D2 Phase, R. Nomura, A. Uchida, M. Suzuki, M. Yamuguchi, Y. Sasaki and T. Mizusaki, J. Low Temp. Phys. **113**, 763-768 (1998), Phys. Rev. Lett.**85**, 2977 (2000).
- Phase slip memory effects in dissipation-free superflow, K. Schwab, J. Steinhauer and R.E. Packard, Phys. Rev. B, **55**, 8094 (1997)
- Detection of the Earth's rotation using s

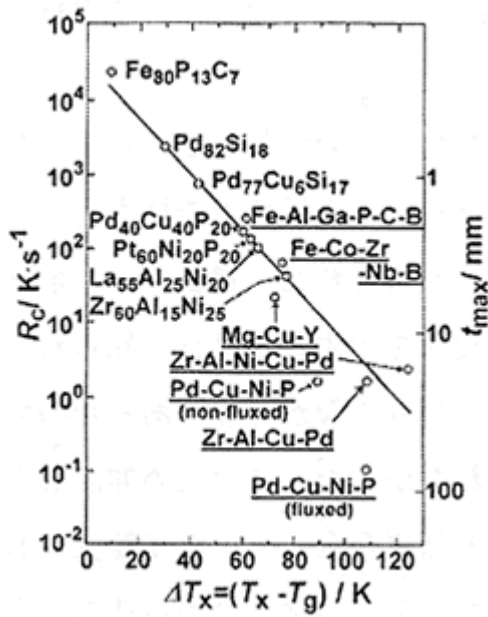


図1 過冷却液体領域幅 ΔT_x の関数として整理した臨界冷却速度 R_c と最大試料厚さ t_{max} 。下線の材料は東北大金研で見いだされた材料(井上による)

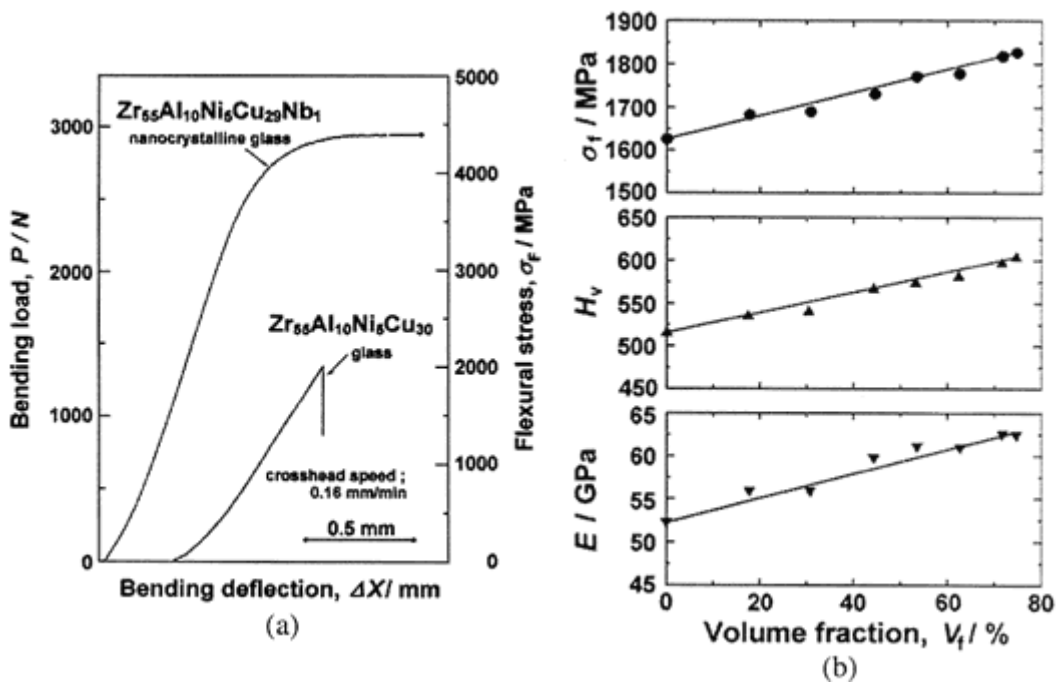


図2 (a) $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ バルク非晶質合金と $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{29}Nb_1$ ナノ結晶分散合金の機械的特性
(b) ナノ結晶分散 $Zr_{60}Al_{10}Cu_{20}Pd_{10}$ 合金の結晶相の体積分率に対する破壊強度 σ_f 、ヴィカース硬さ H_v 、ヤング率 E 。(井上による)

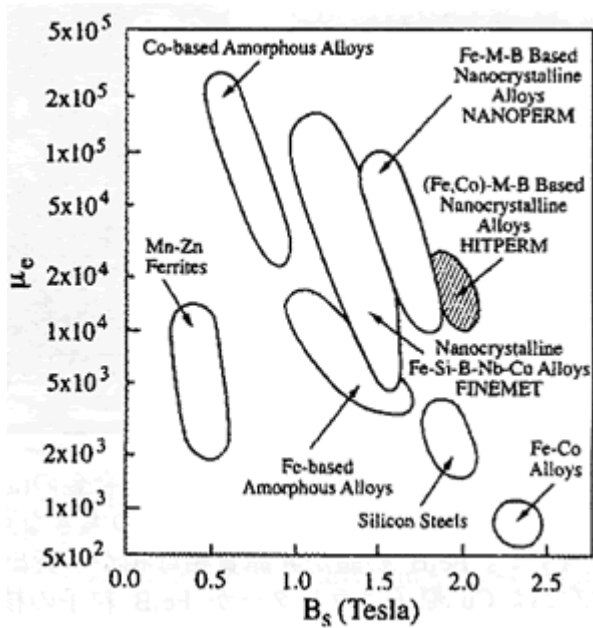


図3 種々の軟磁性材料の透磁率 μ_c と飽和磁束密度 B_s (Laughlin et al.による)

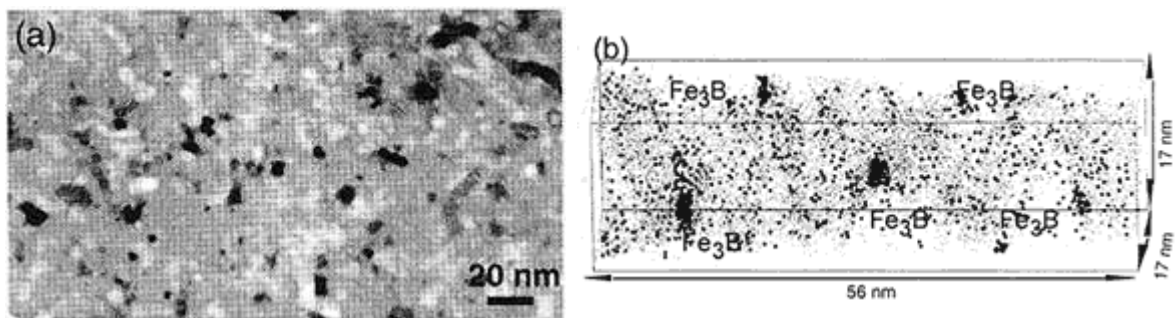


図4 530 °Cで30min結晶化熱処理した $Nd_{4.5}Fe_{76.8}B_{18.5}Cu_{0.2}$ 合金の(a)電子顕微鏡組織写真と(b)3次元アトムプローブによる原子マップ。原子マップ中の大きな点はCu原子に相当し、小さい点はNd原子に相当する。 Fe_3B 初晶が非晶質相母相から析出した段階で、3次元アトムプローブの原子マップではCu原子クラスターが Fe_3B 粒子の核生成サイトとして作用したことを示唆している。(Ping, Hono and Hirose)

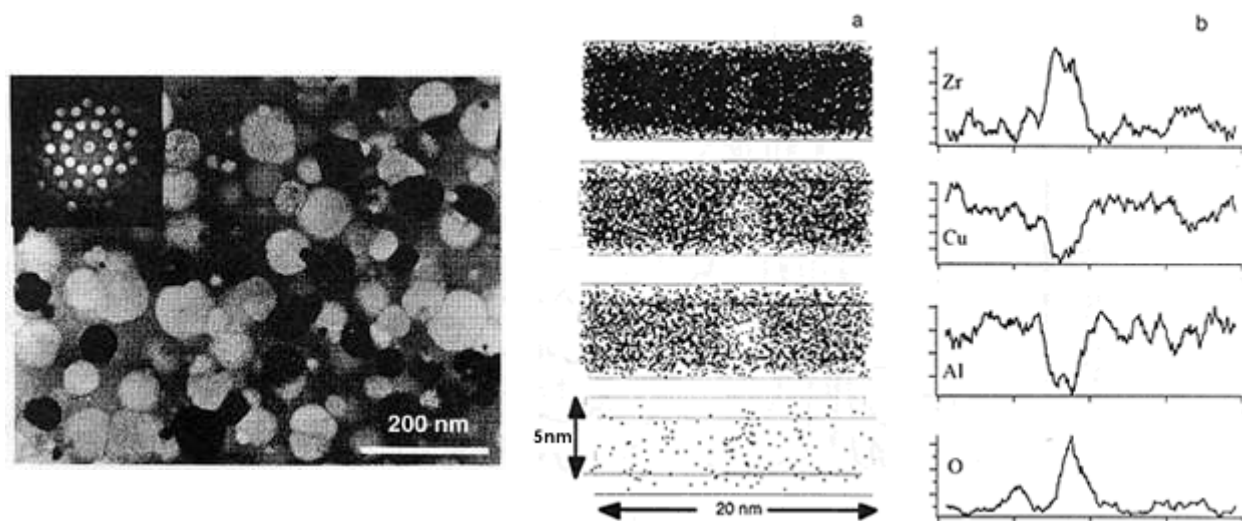


図5 $Zr_{64.18}Cu_{17.5}Al_{7.5}O_{0.82}$ 非晶質合金の結晶化により析出した準結晶相。アトムプローブ分析の結果、準結晶相中で酸素濃度が高くなっており、準結晶相のおおよその濃度は $Zr_{72}Cu_{16}Al_8O_4$ であることが明らかにされた。(Murty, Ping, Hono and Inoue)

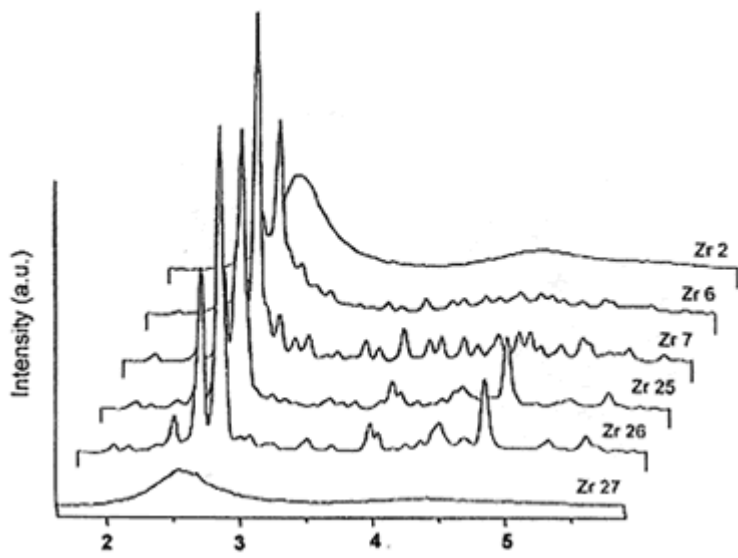


図6 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ バルク非晶質合金の加熱冷却過程でin-situに測定されたシンクロトロン放射光によるX線回折スペクトラム。番号はin-situ測定の時間フレームに相当 (Yavari et al.)