

## Zr 基金属ガラスへの電子線照射によるナノ結晶材料創製

大阪大学・工・マテリアル科学専攻 永瀬丈嗣、馬越佑吉

### 1. はじめに

現在、科学技術の急速な発展とともに、材料科学技術の開発・発展およびその実用化に対する社会的な要求はますます大きくなっている。これは、科学技術を支える基盤である材料科学の発展なくして、科学技術の発展がありえないためである。この極めて厳しい社会的要求を満たす新たな材料を開発していくためには、もはや従来型の材料開発手法では極めて困難である。図1は、高強度Al合金の強度の歴史的推移を示している<sup>(1-4)</sup>。従来の組織制御法、すなわち、材料組成・熱処理条件・加工条件の最適化といった手法によるAl合金の強度の改善に比べ、「アモルファス化」、およびアモルファス相の「ナノ結晶化」により、飛躍的に材料強度の改善が達成されている。この図は、

- ・アモルファス化
- ・アモルファス相のナノ結晶化

の二つの手法により、材料科学に課せられた社会的要求を満足できるとともに、材料開発における新たなブレークスルーを達成できる可能性があることを示している。

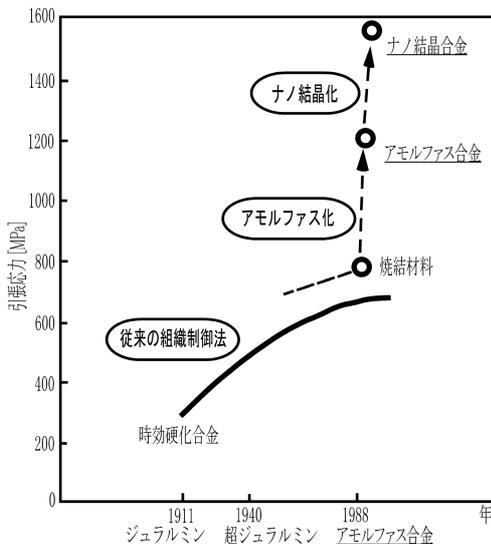


図1 高強度Al基金属の強度の歴史的推移。

この二つの手法のうち、「アモルファス化」については、東北大学の井上教授らを中心に、 $0.1 \sim$  数  $100 \text{ Ks}^{-1}$  の徐冷速度においてもアモルファス相を形成する新たなアモルファス合金が、極めて多くの合金系で見出されたことにより、大きな進展をみせている<sup>(5-7)</sup>。これらのアモルファス合金は、極めて遅い臨界冷却速度  $R_c$  (Critical cooling rate) を有し、液体超急冷を伴わない鑄造法により作製したバルク材においても、アモルファス相が形成される。この新たな合金系は、結晶化前にガラス転移とそれに引き続く過冷液体を示すガラス物質であり、「金属ガラス合金」と呼ばれる。現在、我が国を中心に、新たな金属ガラス合金の発見が続いており、材料科

学の飛躍的な発展に貢献している。

一方、「アモルファス相のナノ結晶化」については、この新たな金属ガラス合金固有の性質である「極めて高いアモルファス相の熱的安定性」のために、非常に困難なものとなっている。そのため、ごく一部の合金系でのみしか、金属ガラス合金におけるアモルファス相のナノ結晶化は達成されていない<sup>(8-11)</sup>。しかし、逆に言えば、この「金属ガラス合金におけるアモルファス相のナノ結晶化」を達成すれば、新たな構造・機能特性を有する新材料、いわば、構造機能先進材料の創製が達成される。さらにナノ結晶化の制御が可能となれば、これら構造機能先進材料のデザインも可能となる。

このような現状において、我々のグループでは、「金属ガラス合金」にターゲットを絞り、「ナノ結晶化の達成およびその制御」を行なうことを目標として現在研究を進めている。21世紀COEプログラム・構造・機能先進デザイン研究拠点の形成(化学・材料科学分野、拠点リーダー：大阪大学大学院工学研究科マテリアル科学専攻・馬越佑吉教授)におけるH.14年度若手研究員公募型研究では、「Zr基金属ガラスへの電子線照射によるナノ結晶材料創製」のテーマで研究をおこなった。本稿では、本年度に得られた成果の中でも、世界に先駆けて見出された

- ・Zr基金属ガラス合金におけるナノ結晶化の達成
- ・新たなナノコンポジット組織材料の創製

の二つの成果を中心に報告する。

### 2. 金属ガラス合金とそのナノ結晶化制御

金属ガラス合金は、図2に示すように、構成元素の観点から大きく5つのグループに分類される。ここでETMは3~6族遷移金属、LTMは8~10族遷移金属とCu原子である。金属ガラス合金は、「TEM、Ln」、「LTM」、「Al、Ga、Sn」、「Mg、Be」および「半金属」を組み合わせた多元系合金である。金属ガラスの代表的な合金系を表1にまとめた。

アモルファス合金の一部は、結晶化によりナノ結晶化する。しかし、前述したように金属ガラス合金においては、その極めて高い熱的安定性に起因して、ナノ結晶化は極めて困難である。その結果、表1の中でハッチングしたZr-Al-Cu、Zr-Al-Ni-CuおよびZr-Ti-Al-Ni-Cu合金系の中の、さらに限られた合金系でのみしかナノ結晶化が達成されていない。

アモルファス相の結晶化は、熱処理のみでなく、電子線照射<sup>(12-16)</sup>、イオン照射<sup>(17)</sup>およびFIB照射<sup>(18)</sup>などの粒子線照射、パルス通電<sup>(19、20)</sup>および圧力<sup>(21)</sup>などの外的因子によっても誘起される。これらの外的因子を用いて金属ガラス合金のナノ結晶化を誘起することが出来れば、金属ガラス合金におけるナノ結晶化の困難さが克服されるとともに、新たな構造・機能を有する材料の創製が可能になる。しかしながら、これらの外的因子と金属ガラス合金の結晶化に関する研究例は皆無である。さらに金属ガラス合金における熱処理以外の外的因子を用いたナノ結晶化の達成は、著者らによる $\text{Fe}_{71.0}\text{Zr}_{9.0}\text{B}_{20.0}$ 合金のアモルファス相への電子線照射の場合のみしか報告されていない<sup>(16)</sup>。

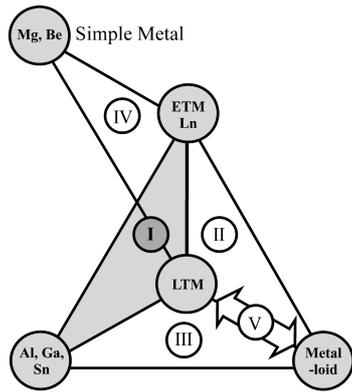


図2 バルク金属ガラス合金の構成元素の特徴。

表1 代表的なバルク金属ガラス合金。

1	Zr-Al-Ni	Ln-Al-Ni
	Zr-Al-Cu	Ln-Al-Cu
	Zr-Al-Ni-Cu	La-Al-Ni-Cu
	Zr-Ti-Al-Ni-Cu	La-Ga-Ni
	Zr-Nb-Al-Ni-Ln	La-Ga-Cu
	Zr-Ga-Ni	
2	Fe-Zr-B	
	Fe-Hf-B	
	Fe-Zr-Hf-B	
	Fe-Co-Ln-B	
	Co-Zr-Nb-B	
3	Fe-(Al, Ga)-Metalloid	
4	Mg-Ln-Ni	
	Mg-Ln-Cu	
	Zr-Ti-Ni-Cu-Be	
5	Pd-Ni-P	
	Pd-Cu-Ni-P	
	Pt-Ni-P	

### 3. Zr 基金属ガラスへの電子線照射

#### 3-1 本研究の目的と背景

極めて多くの合金系で金属ガラス合金が見出されているものの、熱処理によるアモルファス相の結晶化では、極めて限られた合金系でのみしかナノ結晶組織が得られない。アモルファス相の結晶化は、熱処理以外の外的因子によっても誘起することが可能である。しかし、熱処理以外の外的因子を用いたアモルファス相の結晶化に関する系統的な研究はなされておらず、新たに見出された金属ガラス合金系においては、その研究が皆無である。そのため、熱処理以外の外的因子を用いることにより、金属ガラス合金の結晶化が誘起できるか、結晶化が誘起できる場合にはナノ結晶組織が得られるかどうか、さらにはどの程度ナノ結晶組織の制御ができるのかといった数多くの点を明らかにすることが急務となっている。

そこで、本研究では、金属ガラス合金系としていち早くゴルフヘッドのフェース材などの構造材料としての実用化が達成された「Zr-Cu 基金属ガラス」合金系<sup>(22, 23)</sup>に、金属ガラスの結晶化を誘起する因子として「電子線照射」に注目し、Zr-Cu 基金属ガラス合金のアモルファス相に電子線照射を行なうことにより、電子線照射誘起結晶化発現の有無を確認するとともに、ナノ結晶組織材料の創製を試みた。

#### 3-2 研究手法とその特徴

本稿では、Zr-Cu 基金属ガラス合金のうち、図2の第1グループに属するZr-Al-Cu、Zr-Al-Ni-CuおよびZr-Ti-Al-Ni-Cu合金の最も基本的な組成である、二元系  $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$  合金の結果についてのみ報告する。母合金は、Zr および Cu 純金属から、アーク溶解法にて作製した。急速冷却薄帯は、単ロール法により作製した。なお、急冷薄帯はアモルファス単相であり、熱分析において明瞭なガラス転移とそれに続く過冷液体域の存在が確認された。メルトスパンアモルファス材のガラス転移温度、結晶化開始温度および過冷液体域の大きさを表す  $T_x$  は、それぞれ、614 K、668 K および 54 K であった<sup>(24)</sup>。いくつかの試料は、アモルファス相の熱的結晶化を調べる目的で、真空雰囲気において、ガラス転移温度以下の 593 K で熱処理した。メルトスパン材、熱処理材の構造は、Cu-K 線を用いた XRD (RIGAKU, RINT 2500)、TEM (JEOL, JEM-3010) および HREM (JEOL, JEM-2010) により調べた。TEM および HREM 観察用の試料は、30% 硝酸-70% メタノール溶液を用いて、243 K にて、ツイングジェット研磨により作製した。アモルファス試料薄帯は、大阪大学超高压電子顕微鏡センターの超高压電子顕微鏡 (HITACHI, H-3000) を用いて、加速電圧 2000 kV にて電子線照射を行なった。ドースレートは、 $1.8 \times 10^{24} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、最大トータルドースは  $6.4 \times 10^{27} \text{ m}^{-2}$  に達するまで照射を行なった。照射温度は、室温とした。電子線照射に伴う試料組織の変化は、UHVEM 内で、明視野 (BF, Bright field) 像および電子線回折 (SAD, Selected Area Diffraction) 像を用いて、直接観察した。

#### 3-3 電子線照射によるナノ結晶化の達成

図3に、等温熱処理に伴うアモルファス相の組織変化について示す。(a)は部分結晶化材、(b)は完全結晶化直後のものである。また(b)には析出結晶相の典型的な SAD パターンを付随して示す。(a)では、アモルファス相中に埋入した楕円上の粗大な結晶が観察される。析出結晶中に数多くのサブバウンダリーが見られるが、これは結晶化に伴う体積変化によって生じた応力を緩和するために導入されたと考えられる。完全結晶化直後の試料(b)では、平均粒径が約  $4 \times 10^3 \text{ nm}$  程度の結晶粒からなる粗大な組織が形成されている。部分結晶化材および完全結晶化材のいずれにおいても、ナノ結晶組織の形成は認められない。なお、析出結晶相は、XRD および SAD パターンの解析から b.c.t. - $Zr_2Cu$  相であると同定された。

図4に、アモルファス相へ電子線照射を行なった結果を示す。トータルドースの値は、それぞれ(a)は  $1.1 \times 10^{27} \text{ m}^{-2}$ 、(b)は  $6.4 \times 10^{27} \text{ m}^{-2}$  である。(a)の BF イメージにおいて、約 10 nm オーダーの大きさを有する、白黒の粒状コントラストの出現が認められる。SAD パターンではアモルファス相に起因するハローリングだけでなく、ナノ結晶相の析出に伴うデバイリングの出現が確認される。これは、 $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$  合金のアモルファス相が、照射温度 298 K、加速電圧 2000 kV の照射条件における電子線照射化で安定に存在せず、電子線照射によってアモルファス相の結晶化が促進されることを示している。照射電子線量の増加に伴い、BF イメージでは白黒のコントラストを示す領域が拡大する。一方、斑点コントラストの大きさについては、電子線照射量の増加に伴う明瞭な変化は観察されない。SAD パターンでは、ハローリングの強度の減少と、それに対応してデバイリングの強度上昇が確認される。これらは、照射に伴って結晶化が進行しているにもかかわらず、析出結晶相の粗大化が起こっていないことを示している。

以上の結果から、 $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$  基金属ガラス合金において、ア

モルファス相の熱処理に伴う熱的結晶化によってナノ結晶組織を得ることができないにもかかわらず、アモルファス相への電子線照射により、アモルファス相のナノ結晶化を達成できることが明らかとなった。

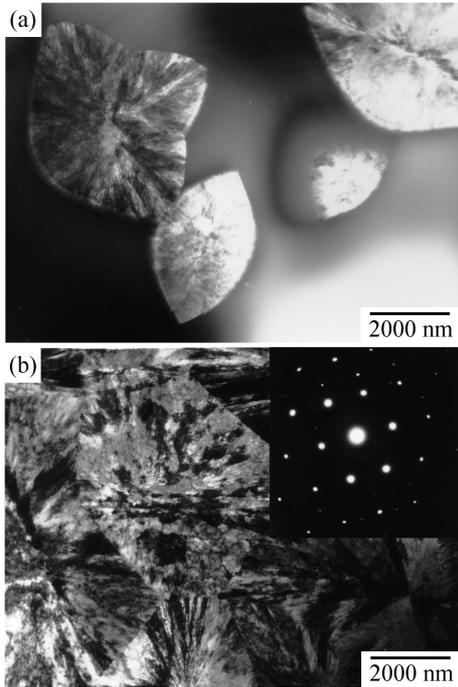


図3 アモルファス相の熱処理に伴う組織変化。  
(a)  $7.0 \times 10^3$  s、(b)  $2.0 \times 10^4$  s。

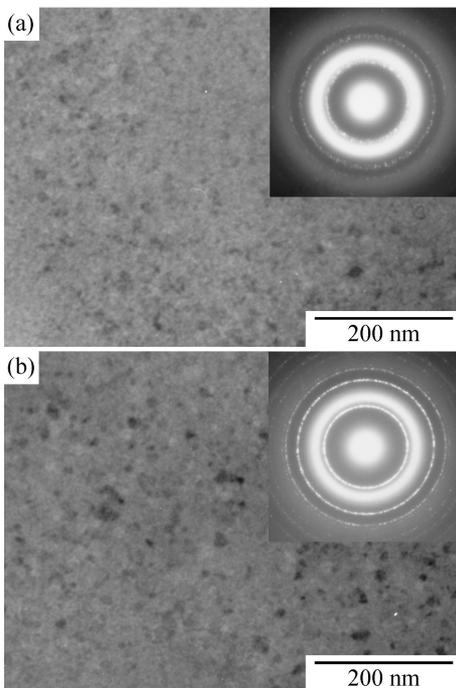


図4 アモルファス相への電子線照射に伴う組織変化。  
(a)  $1.1 \times 10^{27}$  m<sup>-2</sup>、(b)  $6.4 \times 10^{27}$  m<sup>-2</sup>。

### 3-4 電子線照射により形成されたナノ結晶組織の特徴

Zr<sub>66.7</sub>Cu<sub>33.3</sub> 合金では、アモルファス相の電子線照射誘起結晶化によりナノ結晶組織が形成される。図4に示すように、トータルドーズの増加とともに、電子線照射誘起結晶化の進行が見られたが、トータルドーズが  $3.2 \times 10^{27}$  m<sup>-2</sup> 材に達したの試料に、さらに電子線照射をおこなっても、それ以上、BFイメージおよびSADパターンにおける変化は一切観察されなかった。そこで、 $6.4 \times 10^{27}$  m<sup>-2</sup> に達するまで電子線照射をおこなった試料を用いて、照射誘起結晶化により形成されるナノ結晶組織の特徴をHREMを用いることにより原子尺度で評価するとともに、SADパターンにおける回折強度プロファイルを測定することにより、析出結晶相の相選択について調べた。

#### 3-4-1 ナノ結晶組織の構造

図5に、電子線照射材のHREMイメージを示す。アモルファス相に対応するメイズライクなコントラスト中に、10 nm程度の大きさの結晶相に対応する格子縞を示す領域が観察される。電子線照射により、アモルファスマトリックス中に10 nm程度のナノ結晶が形成されることがわかる。格子縞の方向はランダムな方向を向いており、これは、各結晶相が、アモルファス相からランダムに析出していることを示している。アモルファス相の電子線照射誘起結晶化により、アモルファスマトリックス中にナノ結晶相の分散した、ナノコンポジット組織が形成されることが明らかとなった。

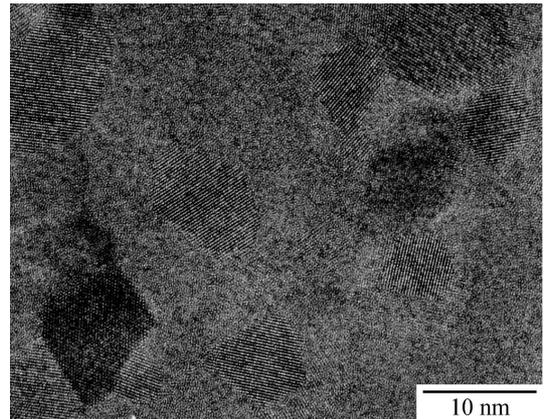


図5 電子線照射誘起結晶化材のHREMイメージ。

#### 3-4-2 相選択

アモルファス相の照射誘起結晶化により析出する結晶相を同定するため、SADパターンにおける回折強度プロファイルを測定した。その結果を図6に示す。参考のために、熱処理により完全に結晶化したb.c.t.-Zr<sub>2</sub>Cu結晶のXRDパターンにおける回折強度プロファイルも併記して示す。照射誘起結晶化材では、結晶相に相当する回折ピークと、アモルファス相に起因するブロードなピークが観察される。これは、電子線照射により、ナノ結晶とアモルファスマトリックスからなる二相組織が形成されることに対応する。結晶相の回折ピークは、平衡結晶相であるb.c.t.-Zr<sub>2</sub>Cu相、準結晶相およびh.c.p.-Zr<sub>2</sub>Cu相のいずれとも一致せず、熱力学的には準安定相であるf.c.c.-Zr<sub>2</sub>Cu相であると同定された。なお、電子線照射量の増加によって、f.c.c.-Zr<sub>2</sub>Cu相に対応する回折ピーク強度は増加したが、新たなピークの出現は認められなかった。これは、アモルファス相の照射誘起結晶化は、準安定相であるf.c.c.-Zr<sub>2</sub>Cu相の析出によるものであり、また電子線

照射下では熱力学的平衡相である b.c.t.-Zr<sub>2</sub>Cu 相は形成されないことを示している。

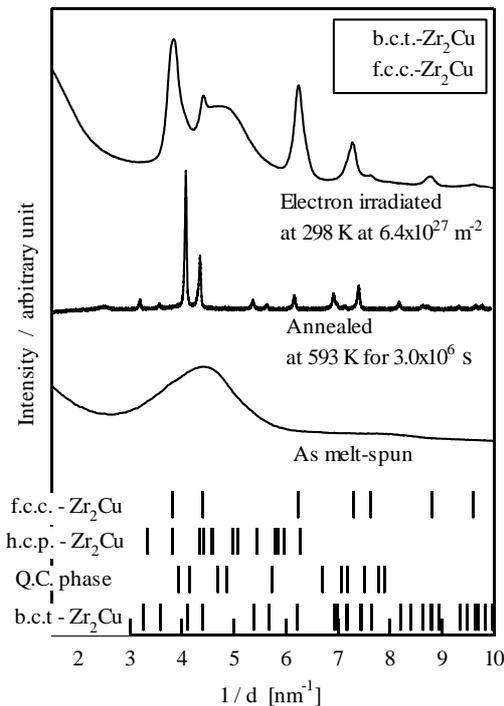


図 6 電子線照射誘起結晶化材および熱処理材の回折強度プロファイル。

以上の結果から、Zr<sub>66.7</sub>Cu<sub>33.3</sub> 合金アモルファス相の電子線照射誘起結晶化により、アモルファスマトリックス中に 10 nm オーダーの f.c.c.-Zr<sub>2</sub>Cu 相が分散したナノコンポジット組織が形成されることが明らかとなった。

#### 4. 終わりに

本研究は、金属ガラス合金のナノ結晶化による、新たな構造機能を有する先進材料を開発するための基礎研究として、Zr<sub>66.7</sub>Cu<sub>33.3</sub> 金属ガラス合金のアモルファス相に電子線照射した結果をまとめたものである。その結果、Zr-Cu 基金属ガラス合金の基本組成合金である Zr<sub>66.7</sub>Cu<sub>33.3</sub> 合金において、世界に先駆けて、電子線照射誘起結晶化によってナノ結晶化の達成するとともに、これまでいかなるプロセスによっても得ることができなかった f.c.c.-Zr<sub>2</sub>Cu ナノ結晶相がアモルファスマトリックス中に分散したナノ結晶組織材料の創製に成功した。この成果は、今後の金属ガラス合金のナノ結晶化にとって重要な役割を果たすと考えられる。今後は、この新たに見出された「金属ガラス合金の電子線照射誘起ナノ結晶化」現象について、電子線照射誘起結晶化発現メカニズム、照射誘起結晶化に伴うナノ結晶組織形成過程および特異な相選択の解明を行なうとともに、材料科学に求められている社会的要求を満たすという立場から、新たに創製されたナノ組織材料の構造・機能特性について評価していく予定である。

#### 5. 文献

(1) 増本健, までりあ, 37 (1998) 339.  
 (2) 井上明久, 木村久道, 軽金属, 49 (1999) 214.

(3) 増本健, 深道和明, アモルファス合金, アグネ, 東京, 1981.  
 (4) 増本健, アモルファス金属の基礎, オーム社, 東京, 1982.  
 (5) A. Inoue, K. Ohtera, K. Kita and T. Masumoto, Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) L2248.  
 (6) A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto, Mater. Trans., JIM, 30 (1989) 965.  
 (7) A. Inoue, Acta Mater., 48 (2000) 279.  
 (8) C. Fan and A. Inoue, Mater. Trans., JIM, 38 (1997) 1040.  
 (9) L.Q. Xing, D.M. Herlach, M. Cornet, C. Bertrand, J.-P. Dallas, M.-F. Trichet, and J.-P. Chevalier, Mater. Sci. Eng., A 226-228 (1997) 874.  
 (10) C. Fan, A. Takeuchi and A. Inoue, Mater. Trans., JIM, 40 (1999) 42.  
 (11) C. Fan, C. Li and A. Inoue, J. Non-Cryst. Solids, 270 (2000) 28.  
 (12) M. Kiritani, T. Yoshiie and F. E. Fujita: Proc. 3rd Int. Conf. Rapidly Quenched Metals, Brighton, Metals Soc., London, 2 (1978) 308.  
 (13) M. Doi, T. Imura, J. of Mater. Sci. 15 (1980) 2867.  
 (14) J.L. Brimhall, J. Mater. Sci., 19 (1984) 1818.  
 (15) T. Nagase, Y. Umakoshi and N. Sumida, Mater. Sci. Eng., A 323 (2002) 218.  
 (16) T. Nagase, Y. Umakoshi and N. Sumida, Sci. Tech. Adv. Mater., 3 (2002) 119.  
 (17) J.L. Brimhall, L.A. Charlot, and R. Wang, Scripta Metall., 13 (1979) 217.  
 (18) R. Tarumi, K. Takashima and Y. Higo, Appl. Phys. Lett., 81 (2002), 4610.  
 (19) R.S. Qin, S.X. Su, J.D. Guo, G.H. He and B.L. Zhou, Nanostructured Mater., 10 (1998) 71.  
 (20) H. Mizubayashi, N. Kameyama, T. Hao and H. Tanimoto, Phys. Rev., B 64, (2001) 054201.  
 (21) C. Suryanarayana, W.K. Wang, H. Iwasaki and T. Masumoto, Solid state Commun., 34 (1980) 861.  
 (22) 大貫正秀, 井上明久, 山口哲男, 南口治義, 岩田幸一, までりあ, 38 (1999) 251.  
 (23) H. Kakiuchi, A. Inoue, M. Onuki, Y. Takano and T. Tamaguchi: Mater. Trans., JIM, 42 (2001) 678.  
 (24) T. Nagase and Y. Umakoshi, Mater. Sci. Eng., A 343 (2003) 13.