

## Naocrystallization in Cu-based bulk metallic glasses under high pressure

WANG Wei Hua<sup>a</sup>, ZHAO De Qian<sup>a</sup>, WANG Zhi Xin<sup>a</sup>, 岡田 卓<sup>b</sup>, 内海 渉<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Institute of Physic, Chinese Academy of Sciences,

<sup>b</sup>日本原子力研究所放射光科学研究センター

### 背景

バルクとして生産可能なアモルファス（いわゆるバルク金属ガラス、BMG）が開発され、基礎応用とともに多くの研究が進行中である。銅系のBMGは非常に高い抗張力など優れた機械的特性を有することで知られているが、これを高温処理すると一部ナノ結晶化してアモルファス相との複合材料を形成し、延性などの新たな特性が付加される。高圧は、そのようなBMGの結晶化過程を制御するための有力な手段である。高圧をかけることで、結晶成長が抑制され、良質のナノ構造物質を得ることが期待できる。

アモルファス金属の結晶化の研究は相転移機構の理解にとって重要であり、多くの報告があるが、BMGのそれについては、まだ十分に理解されておらず、高圧下での結晶化過程研究となると系統だった実験例は極めて少ない。本研究では、BMGの結晶化における2つの重要なプロセス、すなわち核形成と結晶成長が、圧力によってどのように制御されるかを明らかにするため、高温高圧下でのその場X線観察実験を行い、各温度圧力下でのTTT（温度-時間-転移）ダイアグラムを求めることを目的とする。TTTダイアグラムは、過冷却液体から結晶状態への変換カイネティクスを温度の関数として表したものであり、その解析により結晶化過程が核形成か結晶成長のどちらに強く支配されているのか、を議論することができる。これらの基礎データの蓄積により、高圧下でのBMGの結晶化機構が解明されれば、高圧を利用した新しいナノ結晶やBMG材料合成の指針にもなる。

### 実験

試料はCu<sub>60</sub>Zr<sub>20</sub>Hf<sub>10</sub>Ti<sub>10</sub>の組成を有するBMGで、直径1 mm、厚さ0.4mmに切り出して使用した。実験は、BL14B1設置のキュービックアンビル型高温高圧発生装置(SMAP2)を用いて行った。白色放射光X線(30–150keV)を用いて、高温高圧下におかれた試料のX線回折プロファイルを、Ge固体半導体検出器によるエネルギー分散法で測定した。回折角度 $2\theta$ は $3^\circ$ 固定であり、ひとつのX線回折パターン測定に要する時間は30秒であった。高圧セル構成は参考文献3と同じで、パイロフィライト圧力媒体、黒鉛チューブヒーターを用い、試料近くにおかれたクロメルアルメル熱電対により温度をモニターした。圧力値はNaClの格子定数から求めている。5 GPaの圧力下で、60K/minのスピードで温度を上昇させ、863K、843K、823K、813Kのそれぞれの温度で保持し、試料の回折線プロファイルの時間変化を観測した。各温度における結晶化開始時間と終了時間を測定し、TTTダイアグラムを作成した。

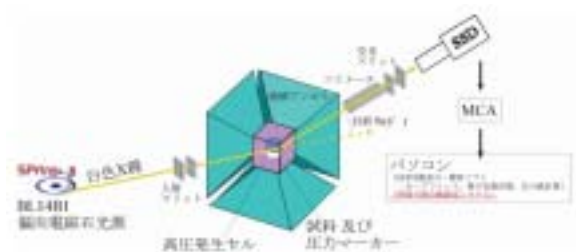


図1 キュービックアンビル高温高圧発生装置によるその場X線回折実験

## 結果および考察

図2は、5 GPa、863Kにおける試料のX線回折線プロファイル時間変化を示したものである。t=0秒においては、試料は完全にアモルファスである。t=300秒後、小さな結晶相ピークが出現する。これは、結晶化が始まったことを意味し、この時間を結晶化開始時間 $t_{\text{onset}}$ と定める。時間の経過とともに、アモルファス相からの結晶化がどんどん進行し、t=1500秒後にはほぼ終了する。この時間を結晶化終了時間 $t_{\text{end}}$ とする（図2におけるt=1500とt=1800の回折プロファイルには、ほとんど違いがない）。

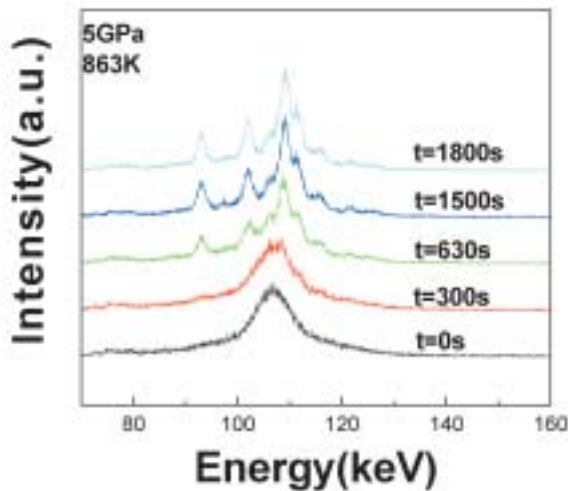


図2 5 GPa、863KにおけるCu<sub>60</sub>Zr<sub>20</sub>Hf<sub>10</sub>Ti<sub>10</sub>バルク金属ガラスのX線回折線プロファイルの時間変化。

このようにして得られたTTTダイアグラムを図3に示す。863Kにおいては、 $t_{\text{onset}}$ は300秒、終了時間と開始時間の差 ( $\Delta t = t_{\text{end}} - t_{\text{onset}}$ ) は900秒であるのに対し、843Kにおいては、それぞれ900秒、1500秒となっており、温度が低いほど両時間とも長くなっていることがわかる。このことは、低温においては、この銅系BMGの結晶化が原子拡散によって制御されていることを意味している。現在より高温で得られたデータについても解析を進めている。

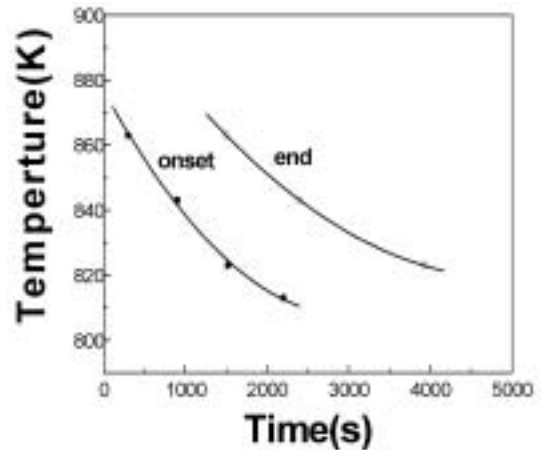


図3 5 GPa、863KにおけるCu<sub>60</sub>Zr<sub>20</sub>Hf<sub>10</sub>Ti<sub>10</sub>バルク金属ガラスのTTT（温度—時間—転移）ダイアグラム。

## 今後の課題

今回5 GPaにおけるTTTダイアグラムに関する実験データが得られたので、別の圧力（より高圧ならびに常圧に近い低圧）の実験データ取得をめざした新たな実験を計画したい。これらのデータを比較することで、BMGの圧力下でのナノ結晶化機構についての詳細を明らかにしていきたい。また、今回の高圧実験後、常圧に回収された試料についての電子顕微鏡観察や熱分析測定などを進行中である。

## 参考文献

- 1) J. Schroers, R. Busch, A. Masuhr, and W. L. Johnson, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, (1999) 2806.
- 2) J. Schroers, Y. Wu, R. Busch, and W. L. Johnson, *Acta mater.* **49**, (2001) 2773.
- 3) V. Turkevich, T. Okada, W. Utsumi, and A. Garan, *Diamond & Related Materials* **11**, (2002) 1769