

# ポーラス金属ガラスの開発

<sup>1</sup> 金属ガラス・無機材料接合開発共同研究プロジェクト

<sup>2</sup> 非平衡物質工学研究部門

和田 武<sup>1,2</sup>、王 新敏<sup>1</sup>、井上明久<sup>1</sup>、加藤秀実<sup>2</sup>

## 概要

一般に材料の内部構造は原子が結晶構造に従って整然と配列した粒の集合体からなる多結晶である。これに対して、結晶構造を持たない非晶質(ガラス)状態が金属材料においても存在することが1940年代から報告されている。非晶質金属は長範囲均一性や非化学量論組成など、結晶では実現困難な性質を有している。それ故、非晶質金属は長年にわたり研究者の深い興味を集めてきた。しかしながら液相状態から非晶質金属を作製するためには、ごく一部の特殊な合金を除いて  $10^{5\sim 6}$ K/s の超急冷を要するため、得られる試料は粉末、小片、薄膜といった厚さが高々数十マイクロメートルオーダーの形状であり、それらを様々な分野の実用材料に応用しようとする研究は皆無であった。しかしながら近年、非晶質金属分野の研究が進み、過冷却液体安定化のための合金成分則が明らかにされ、この知見に基づいた合金探査によって、比較的身近な金属を主成分とした合金系においてもセンチメートル級の厚さの非晶質金属、いわゆるバルク金属ガラスが得られるようになった。これに伴い、非晶質金属が結晶質とはまったく異なる優れた特性を有することが明らかにされ、学術的な対象としてばかりでなく工業用金属材料として扱われるようになってきている。一方で、材料をポーラス化することで素材自体が有する特性の他に、軽量性、大表面積、高比剛性などの新たな機能を付加できることが知られている。このようにして材料を高機能化する手法はポリマー、セラミックス、結晶金属では長年行われてきた。バルク金属ガラスを素材としたポーラス金属が作製できれば従来の金属ガラス材料にもまた結晶質のポーラス金属材料にも無い全く新しい特性を有する金属材料を生み出すことが期待できる。また、それが実現できれば、バルク金属ガラスの応用分野がさらに拡大するものと予想される。そこで本研究はポーラス金属ガラスを作製する手法の開発とポーラス金属ガラスの特性の解明を目指して研究を行った。

## 1. 緒言

金属中に存在する気泡は破壊の起点となる欠陥として扱われ、気泡の無い緻密な材料の創製が重要課題とされている。しかしながら、自然界に目を向けると、ほとんどの天然の材料は内部に気泡を有する材料、すなわちポーラス材料から構成されていることに気がつく。木材、生体骨などがその代表例であり、ポーラス化によって高剛性と軽量性をバランスよく両立している。このように、材料をポーラス化することによって素材そのものが有する特性に加え、気泡導入によって新たな機能を付与することができる。このようにして材料を高機能化するための試みが多数なされており、発泡スチロール、断熱材などの工業製品として、社会に存在し、私たちの生活に多数の恩恵を与えていている<sup>1-3)</sup>。金属材料をポーラス化する試みは1950年ごろから始まり<sup>4)</sup>、現在ではポーラス金属は工業レベルで量産されるようになっている。中でもポーラスアルミニウムはエネルギー吸収材、防音壁、断熱材などとして自動車産業、建築業など様々な分野で利用されている<sup>2,3)</sup>。

一方で、金属ガラスとは過冷却液体が非常に安定化された非晶質金属の一類であり、原子レベルでの均一構造に起因して、超高強度、低ヤング率、超高耐食性、軟磁気特性、過冷却液体粘性流動特性などの結晶材料とは異なった特性を発現する新素材である<sup>5,6)</sup>。金属ガラスの形成は1970年代後半から1980年代前半にPdやPtを主成分とした合金において見出されており<sup>5)</sup>、多数の魅力的な特性が備わっていることは当時から知られていたが、合金が高価、ガラス形成能が不十分などの理由から、金属ガラスを工業的に利用しようとする研究はなされず、学術的な研究対象として取り扱われていた。

しかしながら1980年代後半になると、上記のような貴金属を主成分とする合金ばかり

でなく、Mg、La、Zr、Ti、Fe、Ni、Co、Cuなど、我々の身近な金属を主成分とした合金においても金属ガラスが形成することが相次いで Inoue 等を中心とした研究グループによって報告された<sup>6)</sup>。さらに Inoue 等は過冷却液体が安定化されるための以下の三経験則を見出した。(1) 3 成分以上の多元系から成り、(2) 3 成分の原子寸法比が互いに約 12%以上異なること、(3) 3 成分が互いに負の混合熱を有していることという条件を満たす特定成分の金属合金では、融点以下で結晶化せず、広く過冷却液体が安定化することが見いだされた。このような合金では、材料内部での高稠密充填、新局所原子配列、長範囲への均質相互作用という特徴をもった液体構造が生成され、結晶への再配列が阻害されたため過冷却液体が安定化するということが明らかにされている。このようにして過冷却液体が安定化された合金の液体は、水焼入れ法や金型鋳造法などの緩慢な冷却条件下でも非晶質層が得られるようになり、現在では数センチメートルの厚みを有するガラス単相の金属ガラス材料の作製も可能になってきている<sup>7)</sup>。それに伴い、学術的な研究はもちろんのこと、実用的な材料としての応用研究が盛んに進められている<sup>8)</sup>。

図 1 は種々のバルク金属ガラスの強度とヤング率の関係を図示したものである。比較のため代表的商用合金の値も示されている。金属ガラスの特徴は、同程度ヤング率を有する結晶材料と比較して強度が約三倍で、弾性限が約 2%であり、結晶材料とは異なった、強く、しなやかな材料であることがわかる<sup>9)</sup>。

このように素材としての特性が優れている金属ガラスをポーラス材料として利用することができれば、結晶質ポーラス金属とも通常のバルク金属ガラスとも異なる優れた特性を有する金属材料が生み出されると期待される。従ってバルク金属ガラスの構造用材料、生体材料、機能材料への応用の道が拓かれると考えられる。本研究は、金属ガラスの創製及び特性の解明を目的としている。

## 2. ポーラス金属ガラスの製法

ガラス相を形成するためには溶融合金の結晶化を避けて冷却することが必要不可欠である。ポーラス材料は一般的に単位体積あたりに含まれる表面積が通常のバルク材料に比べて格段に大きい。これらが不均一核生成サイトとなり結晶化を起こすことが懸念される。また、ガラス形成能が組成に対して敏感であるため、雰囲気ガスや発泡剤と接触しても合金の組成変化や汚染を生じぬように注意しなければならない。これらの制限があるために、ポーラス金属ガラスの製造は、結晶質のポーラス金属の製造ほど自由度が無く、現状では数種類の金属ガラスで 1 センチメートル程度までの小型サイズでしか成功例が無い。現在までに報告されているポーラス金属ガラスの製造法とそれらが適用された合金系は、気体による発泡 (Pd-Cu-Ni-P<sup>10-13)</sup>、Zr-Al-Cu-Ag<sup>14,15)</sup>、Fe-Cr-Mo-Y-C-B<sup>16)</sup>)、水溶性粒子の焼結体に金属ガラス液体を含浸後、粒子の除去 (Pd-Cu-Ni-P<sup>17)</sup>、Zr-Nb-Al-Ni-Cu<sup>18,19)</sup>)、粉末焼結法 (Zr-Al-Ni-Cu<sup>20)</sup>、Cu-Ti-Zr-Ni-Sn<sup>21)</sup>、Ni-Zr-Ti-Si-Sn<sup>22)</sup>、Pd-Cu-Ni-P<sup>23)</sup>)、二相分離法 (Zr-Nd-Al-Ni<sup>24)</sup>)、中空粒子分散法 (Zr-Nb-Al-Ni-Cu<sup>25)</sup>、Mg-Cu-Ag-Gd<sup>26)</sup>)である。これらの製造法のうち、我々は特に水素やヘリウムなどの気体による発泡を利用したポーラス金属ガラスの作製と二相分離法によるポーラス金属ガラス作製を重点的に研究している。以下にその研究成果を示す。

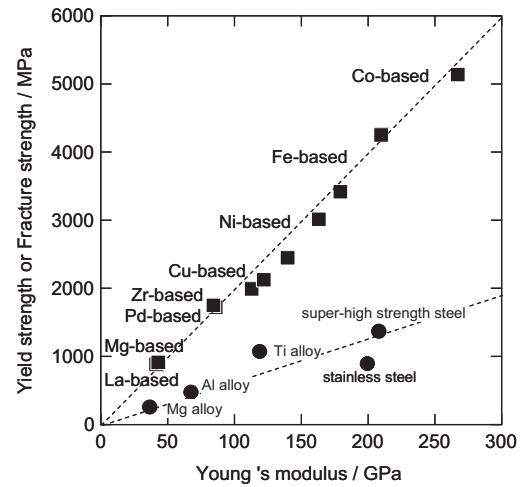


図 1 様々なバルク金属ガラスの強度とヤング率の関係

### 3. 気体を利用したバルク金属ガラスの作製

#### 3.1. 水素気泡析出バルク金属ガラスの作製

Nakajima 等は、水素雰囲気で金属を溶融凝固させると、液体状態から固体状態に変態（すなわち結晶化）する際の溶解度差や温度変化に伴う溶解度差に相当する水素が凝固時にポアとして析出することが報告している<sup>27)</sup>。この現象を一方向凝固法に適用することで、ロータス型ポーラス材料と呼ばれる気泡が一方向に配向した材料を、様々な純金属、合金、金属間化合物、半導体、セラミックスで作製している<sup>27)</sup>。金属ガラスは、溶湯は凝固（結晶化）を経ずに室温まで冷やされなければならないため、結晶化に伴う溶解度によるポアの析出は生じないと考えられるが、平衡液体からガラス転移温度付近まで大過冷された際の温度変化によって生じる溶解度差に相当する気泡が析出すると考えられる。液相線温度の一定温度下で合金金属溶湯を保持し、水素を均一に溶かし込んだ後、急冷すると、水素の溶解度が低下して、溶解度の差分だけの水素が気泡として材料内に析出すると考えられる。このようにして発生した気泡を材料内部に閉じ込め、結晶化を回避してガラス転移温度以下まで冷却できれば、ポーラスバルク金属ガラスが得られると考えられる。この実験には Pd-Cu-Ni-P 合金を用いた。この合金は水素と親和性が高い元素である Pd を多く含むため、水素を吸収が期待できる上、非常に高い過冷却液体の安定性を有する。図 2 は Pd-Cu-Ni-P 合金溶湯を水素雰囲気で保持したあと、水焼入れした試料の断面構造を表している。球形の気泡が試料全体に分布している。試料の長さ方向および半径方法いずれにおいてもポアは均一に分散しており、ポア体積は 1.9 vol% である。一般的に、金属液体中に分散した気泡は、浮力によって浮上運動し、液体表面から試料外部に排出されてしまうため、試料全体に均一に気泡を分散させるための工夫が必要である。たとえば発泡アルミニウムを作製するためには酸化物粒子などの増粘剤を液体に分散させ、液体の見かけの粘性を高くして気泡の浮上速度を低下させ、均一な気泡分布を得ている。一方で、Pd-Cu-Ni-P 合金液体の場合は増粘剤を添加しなくても試料全体にほぼ同程度の大きさの気泡が均一に分散していた。図 3 は様々なサイズのポアが Pd-Cu-Ni-P 液体を浮上する速度を温度に対して図示している。一般的にガラスを形成する合金は構成成分元素間に強い引力作用（負の混合熱）を有し、液体構造が稠密構造を有するために、液相線温度における粘性率は純金属のものに比べて 10~1000 倍大きいことが報告されている。例えば、Pd 基金属ガラスの液相線温度における粘性率は 10~100 Pa·s 台であり純アルミニウムの 0.001 Pa·s のおよそ 1000~10000 倍である<sup>28)</sup>。このことによって、金属ガラスの液体中に発生した気泡の浮上は通常の金属の液体に比べて格段に遅く、気泡の浮上運動に要する時間はよりもプロセッシング時間が十分に短いために均一な気泡分布が得られていると考えられる。図 4 は水素雰囲気で作製したポーラス試料の高分解能透過電子顕微鏡写真

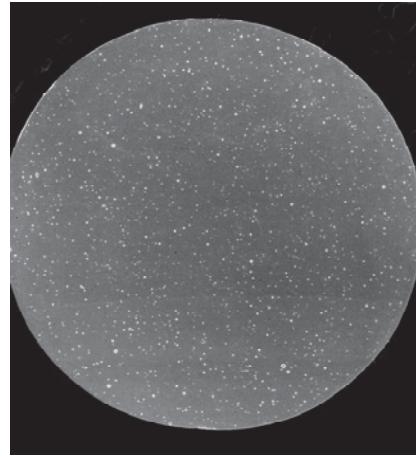


図 2 水素雰囲気で水焼入れした Pd-Cu-Ni-P 合金丸棒の断面構造(直径 5mm)

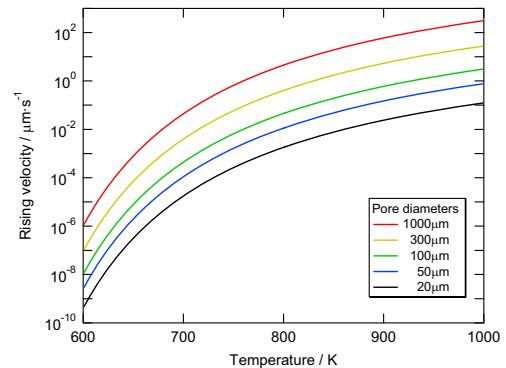


図 3 Pd-Cu-Ni-P 合金液体に分散するポアの浮上速度と温度の関係

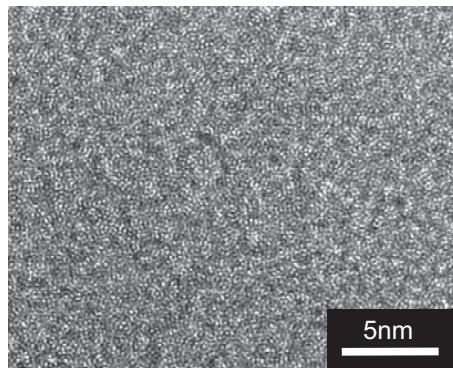


図 4 水素雰囲気で作製した Pd-Cu-Ni-P 合金ポーラス試料の高分解能透過電子顕微鏡写真

ある。ランダム構造をあらわすメイズパターンを示しており結晶相を表すフリンジコントラストは見られないことから、水素雰囲気で作製したポアを含む試料が長範囲的にも、短範囲的にも完全なガラス構造を有していることが分かる。

### 3.2 過冷却液体発泡法

水素雰囲気で作製されたポーラス金属ガラスの、ポアの内部には水素が存在している。室温においてはポアの内部にある水素の圧力は周辺の金属ガラス固体によって拘束されている。しかし、金属ガラスはガラス転移温度以上では粘性が著しく低下するため、過冷却液体の粘性が十分に低下した状態では、気泡内部の水素ガス圧力を拘束する力はポア外部の圧力と表面張力のみになる。従って、雰囲気圧力がポア内部の圧力よりも小さくなると、ポア周囲の過冷却液体は水素をポア内部に閉じ込めておくことができなくなる。すると、ポア内部の水素はポア周囲の過冷却液体を粘性流動変形させ、気泡外部の圧力、気泡内部の圧力、表面張力の間に力の釣り合いが満足されるように気泡を膨張させる。図5は水素ポアを含むPd-Cu-Ni-P金属ガラスを $10^{-3}$ Pa台の減圧雰囲気において657K(ガラス転移温度より80K高い温度)で210秒間熱処理した試料の断面構造を示している。急冷したままの試料ではおよそ2%と低ポロシティの試料が、熱処理によって膨張し、ポロシティは約70%に達した。また、その断面は数ミクロンの壁によって隔てられたクローズドセル構造を有している。図6は水素雰囲気で作製した2%ポロシティの試料を $10^{-3}$ Paの減圧雰囲気で様々な温度および時間熱処理した試料のポロシティ変化を表している。なお、図中のプロット点が中実のものは熱処理後も試料がガラス相単相を保っていたことを意味し、中空のものは熱処理後、試料が結晶化していたことを意味している。また、それぞれの熱処理温度に対応したニュートン粘性率<sup>24)</sup>の値も図中に示されている。熱処理温度が595Kでは粘性率は $10^{10}$ Pa·sと高く、ポロシティの増大は遅い。保持時間が約3500秒に達すると結晶化が起こるため、それ以上、粘性流動変形が生じず、ポロシティも増大しない。熱処理温度を高くするにつれて、粘性率が小さくなり、ポロシティの増大が早くなっている。ガラス相を保ったままで得られるポロシティの最大値も上昇していく。これらの結果は、熱処理温度を高くすると、結晶化の潜伏時間に比べて、気泡膨張に要する時間が相対的に小さくなっていくことを意味している。

### 3.3 力学特性

室温において、ポアの無い金属ガラスは弾性変形後、小数のせん断滑り帯が活動し、明瞭な塑性

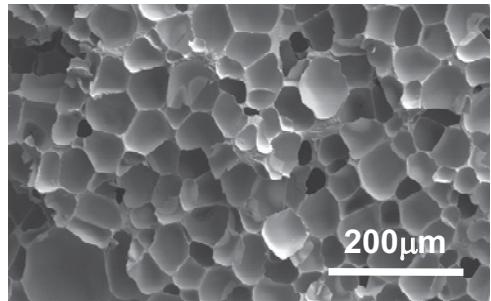


図5 水素ポアを含むPd-Cu-Ni-P金属ガラスを減圧雰囲気においてガラス転移温度+80Kの温度で210秒間熱処理した試料の断面構造。

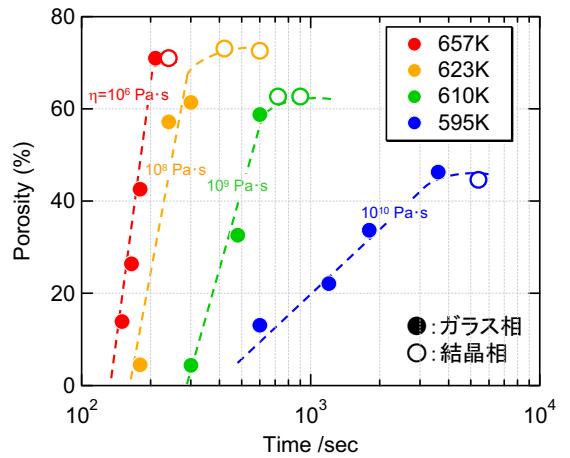


図6 水素ポアを含むPd-Cu-Ni-P金属ガラスを減圧雰囲気において熱処理した際の、保持時間、温度、粘性率によるポロシティ変化。

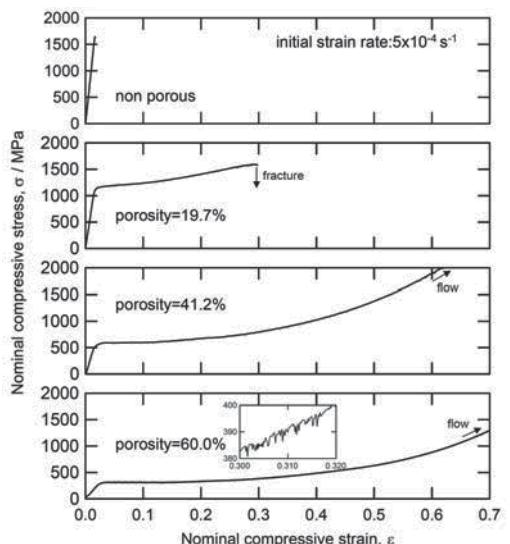


図7 様々なポロシティのPd-Cu-Ni-P金属ガラスの圧縮応力-ひずみ曲線。

変形を起こすことなく破断に達する。これは試料に蓄えられた弾性歪みエネルギーが狭いせん断滑り帶内部で熱となり加工軟化を起こすためと考えられている<sup>29)</sup>。金属ガラスが塑性変形を示すためには、ガラス相に第二相を分散させ、滑り変形の進行を阻止し、多重せん断滑り帯を試料に導入することが必要である<sup>30)</sup>。は高圧水素を用いて作製した様々なポロシティを有するポーラスバルク金属ガラスの圧縮応力-ひずみ曲線である。ポアを導入することによって、明瞭な塑性変形が現れるようになる。

ポロシティが 19.7%の試料では約 30%の塑性変形が観測され、ポロシティが 41.2%以上になると試料は試験範囲内で巨視的な破断を起こさなくなり、試料が太鼓状に変形しながら緻密化され、応力が増大し続ける。このようにポーラスバルク金属ガラスが高い塑性変形能を有する理由はポロシティが小さい場合と大きい場合に分けて以下のように考察される。ポロシティの小さなポーラスバルク金属ガラスを数%塑性変形させた後に、試料の側面を観察すると、図 8(a)に示すようにポアを結ぶようにせん断すべり帯が導入されていることが確認できた。また、有限要素法による解析からも、ポアを起点とした多重せん断すべり帯の導入が確認された。このことから、金属ガラス中に分散するポアはせん断すべり帯の優先的導入サイトとして作用し、多重せん断滑り帯が導入され、高い圧縮塑性変形能を示していると考えられる。一方で、ポロシティが大きい場合には変形の機構は上記と異なると考えられる。Gibson と Ashby によればセル構造を有するポーラス材料の圧縮変形過程はセルフェースやセルエッジの座屈変形や曲げ変形によって起こるとされている<sup>1,2)</sup>。ミリからセンチメートル厚さのバルク状の金属ガラスは曲げ変形によって大きく塑性変形させることは出来ないが、数十ミクロン厚さの金属ガラスリボンは 180 度曲げても破断しない<sup>32)</sup>。これは同一曲率の曲げ変形では、試料厚さが小さいものほど、曲げ変形の外周に加わるひずみが小さくなり、破断曲げ歪みに要する曲率がより大きくなるためであると考えられる。従って、金属ガラスのように最終破断歪みが小さい試料であっても、厚さを小さくすることで大きな曲率で曲げ変形することが出来る<sup>33)</sup>。ポロシティが大きい金属ガラスを塑性変形させた試料の内部構造を観察したところ、図 8(b)のようにセル壁が曲げ変形している箇所が多数観察された。これらの結果から、ポロシティを増大することによって、ポア間距離が小さくなるとともに薄セル壁構造が形成され、それらのセル壁が曲げにより延性的に変形するため、高い塑性変形能を発現していると考えられる。

### 3.4 ヘリウムガスおよびガスマイズ粉末を用いた Zr 基ポーラス金属ガラスの作製

Zr 基金属ガラスは力学特性や耐食性が優れており、ガラス形成能が高く、Pd などの貴金属を含まないことから、Zr 基金属ガラスのポーラス化が待望されている。しかしながら、水素雰囲気で Zr 基合金を溶融し急冷しても溶湯に水素気泡は析出しなかった。Pd 水素化物の解離平衡圧力は Zr 水素化物のそれと比較すると数桁大きいことから、Zr は水素と非常に親和性が高く水素が Zr 中で安定であることを意味し、そのような溶解水素を気泡として速やかに析出させることは困難であると考えられる。また、Zr は化学的に非常に活性であることが知られており、水素ばかりでなく窒素や酸素などのほとんどの気体と容易に反応し、安定

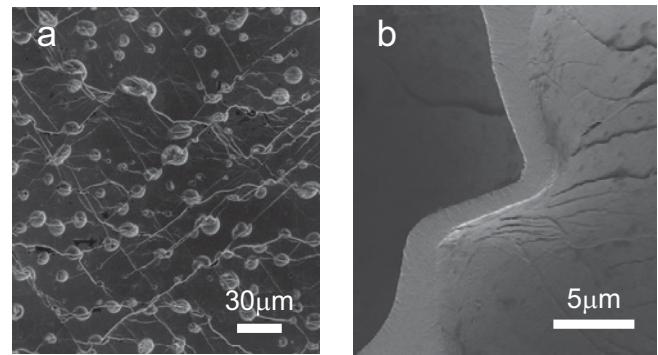


図 8 (a)塑性変形した低ポロシティの Pd-Cu-Ni-P 金属ガラスの試料表面のせん断すべり帯導入パターン。  
(b)塑性変形したセル構造 Pd-Cu-Ni-P 金属ガラス内部で観察されるセル壁の編成的曲げ変形痕跡。

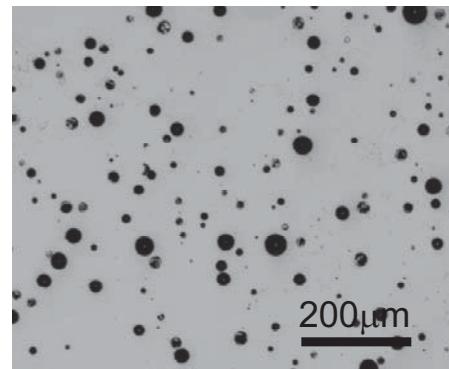


図 9 ガスマイズ法で作製した Zr-Cu-Al-Ag 金属ガラス粉末をヘリウムガス雰囲気で溶解後急冷した試料の断面構造

な化合物を作るため、これらの気体を用いたポーラス化は困難であると考えられる。このような理由から、我々は最近、アトマイズ法で作製した金属ガラス粉末を用いて不活性ガスの気泡を金属ガラスに均一に分散させる方法を考案した。金属ガラス合金を高圧ガスマトマイズ法を用いてミクロンサイズに微粉化し、それを不活性ガス雰囲気で溶融させると、粒子間空隙を満たしていた不活性ガスが気泡として溶湯に残留する。分散した気泡が浮上するよりも早く溶融合金を急冷し、気泡を合金内にトラップする。図 9 は Zr-Cu-Al-Ag 合金を高圧ガスマトマイズ法によって 20~45 ミクロンに微粉化し、それを内壁を黒鉛でコーティングしたステンレスルツボに充填し、ヘリウムガス雰囲気で溶融後、直ちに水焼入れした試料の断面を示している。約 30 ミクロンの球形の気泡が試料全体にほぼ均一に分散していた。X 線回折および DSC 測定の結果、この試料はガラス相単相であり、ポロシティは 7% である。

この試料は高圧ガス気泡を含むため、Pd-Cu-Ni-P と同様に過冷却液体状態の粘性流動現象を利用することによって気泡を膨張させることができると考えられる。Pd-Cu-Ni-P 合金とは異なり、Zr-Cu-Al-Ag 合金は過冷却液体の潜伏時間が短いため等温保持熱処理は技術的に困難なため、連続加熱条件におけるポロシティの変化を調べた。図 10 は 40K/min および 400K/min の加熱速度におけるポロシティの変化を示している。参考のため、それぞれの加熱条件における DSC 曲線も示した。40K/min の連続加熱条件ではポロシティ結晶化温度までに達成できるポロシティは 10%程度と小さい、一方で 400K/min の急速加熱の場合、ガラス転移温度付近からポロシティが急激に増大し、結晶化温度に到達する前に 70% のポロシティを達成できた(図 11)。このように Zr-Cu-Al-Ag 合金の発泡には高い加熱速度を要する理由は、過冷却液体の粘性の温度依存性と fragility に関係していると考えられる。Pd-Cu-Ni-P の fragility は大きくすなわち、温度上昇に伴う粘性の低下が大きい。一方で Zr-Cu-Al-Ag の fragility は小さく、温度を上昇させても Pd-Cu-Ni-P ほど粘性は低下しない。従って、Zr-Cu-Al-Ag 金属ガラスを発泡させるためには加熱速度を大きくして粘性を十分に低下させる必要があると考えられる。

### 3.5 力学特性とポロシティの関連性

図 12 は様々なポロシティのポーラス Pd-Cu-Ni-P および Zr-Cu-Al-Ag 金属ガラスの圧縮強度およびヤング率を示している。ポーラス材料の強度およびヤング率はべき乗側に従うことが経験的に知られている。すなわち

$$\sigma = \sigma_0 (1-p)^N$$

$$E = E_0 (1-p)^{N'}$$

ここで  $\sigma_0$  および  $E_0$  はそれぞれ非ポーラス材の強度およびヤング率であり、 $N$  および  $N'$  は定数である。 $N$  および  $N'$  が 1 の時、この式は第二相の強度およびヤング率を 0 とした際の複合則である。しかしながら、ロータス型ポーラス金属などポアが特殊配列を持ったポー

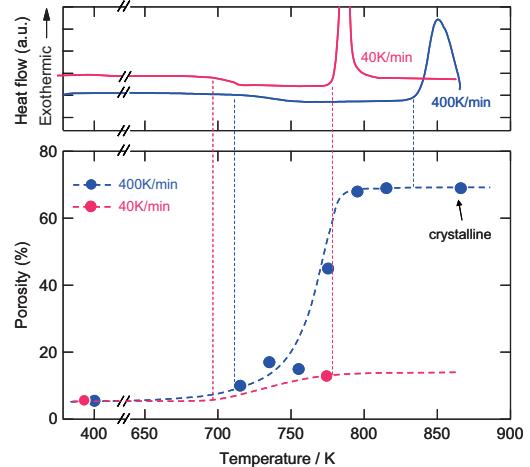


図 10 ヘリウムガス気泡を含む Zr-Cu-Al-Ag 金属ガラスの連続加熱条件でのポロシティ変化

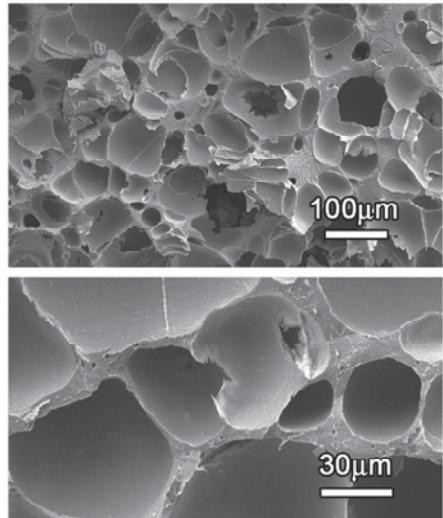


図 11 400K/min の急速加熱によって発泡した Zr-Cu-Al-Ag 金属ガラスの断面構造

ラス金属を除き、ほとんどのポーラス金属において  $N > 1$  となり図 12 に示したように下に凸の曲線を描く。このような傾向はポアの強い応力集中効果によるものと考えることが出来る。この結果からも明らかなように、ポーラス金属はポロシティを制御することで低ヤング率など、目的とする力学特性を容易に達成できる。生体用金属材料として人骨と同等のヤング率( $\sim 30$  GPa)を有するポーラス金属の開発が研究されているが、ヤング率を 30GPa 程度まで低下させると強度も同時に低下してしまうことが報告されている。図 1 に示したように、金属ガラスは素材自体が高強度、低ヤング率であるため、約 40% のポロシティで 30GPa のヤング率を達成でき、同時に 400~500MPa の高強度が維持できる。

#### 4. 相分離現象を利用したポーラス金属ガラスの作製

##### 4.1 Zr-希土類-Al-Ni 二相金属ガラスの生成

Zr-(希土類元素:RE)-Al-Ni 合金液体の相分離現象を考える。Zr と RE の混合エンタルピーは正に大きく、その状態図は図 13 に示すようにいずれも液相分離型である。つまり Zr-RE 間には斥力が働き、分離する傾向がある。一方 Zr-Al、Zr-Ni、RE-Al、RE-Ni 間の混合エンタルピーは負に大きく、引力作用があるため均一に混ざり合う傾向がある。従って Zr-RE-Al-Ni は図 13 に模式的に示したように、Zr-rich Zr-Al-Ni と RE-rich RE-Al-Ni に分離すると考えられる。さらに、二相に分離した Zr-Al-Ni 合金および RE-Al-Ni 合金液体がガラス化臨界冷却速度よりも速く冷却されると二相金属ガラスを形成すると考えられる。図 14 はメルトスピニングリボン材  $Zr_{30}Nd_{30}Al_{10}Ni_{25}$  の透過電子顕微鏡像および制限視野電子線回折パターンである。明視野像には相境界が観察されるが、それぞれの相から得た制限視野電子線回折パターンはガラス構造を表すハローリングである。両相の境界部分には相分離組織に特徴的な混合領域を有さないシャープな界面が観察される。同様の組織は希土類元素を Pr や Nd にした場合にも観察された。これらの結果から、Zr-希土類-Al-Ni は二相に分離し、急冷によりそれがガラス相として凍結され二相金属ガラスを形成していることが分かる。

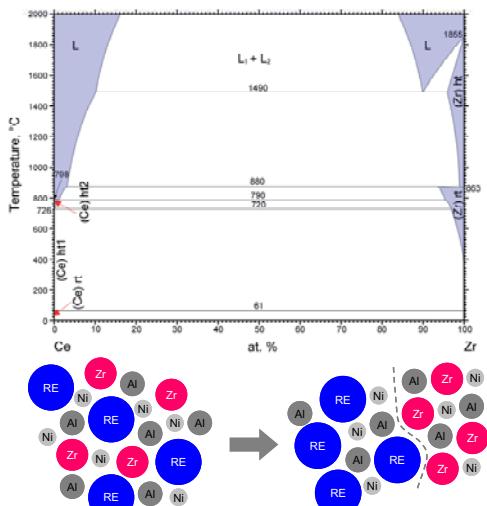


図 13 Zr-(希土類:RE)平衡状態図と溶融 Zr-RE-Al-Ni 合金の相分離現象を表す模式図

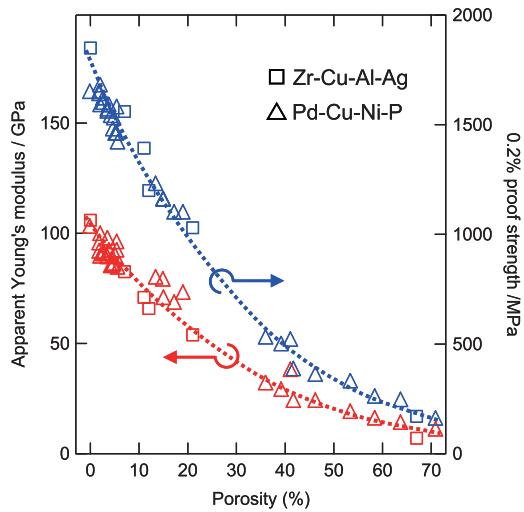


図 12 様々なポロシティのポーラス Pd-Cu-Ni-P および Zr-Cu-Al-Ag 金属ガラスの圧縮強度およびヤング率のポロシティ依存性

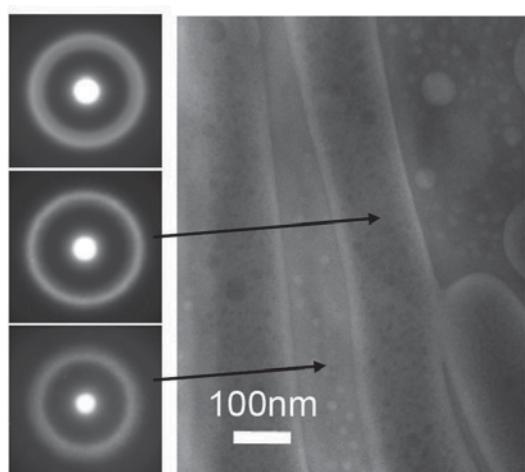


図 14  $Zr_{30}Nd_{30}Al_{10}Ni_{25}$  の透過電子顕微鏡像および制限視野電子線回折パターン

## 4.2 二相金属ガラスの選択的腐食によるポーラス Zr 基金属ガラスの作製

Zr 基金属ガラスは高い耐食性を有することが報告されている。一方で、希土類基金属ガラスの耐食性は低い。ほとんどの希土類基金属ガラスは 0.1N-HNO<sub>3</sub> に浸漬すると直ちに気泡を発生して溶解するが、Zr 基金属ガラスは溶液中で不導体を形成し安定である。このような耐食性の差を利用することで二相金属ガラスの選択腐食することができる。図 15 は Zr<sub>30</sub>Nd<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>25</sub> および Zr<sub>15</sub>Nd<sub>45</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>25</sub> 二相金属ガラスの選択腐食後に残留した Zr-rich 金属ガラスの表面状態である。Zr と希土類元素の比率によって残存する Zr-rich 金属ガラスの表面状態は大きく異なることが分かる。Zr<sub>30</sub>Nd<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>25</sub> から得た Zr-rich 金属ガラスは網目状の連結構造を有しており、Zr<sub>15</sub>Nd<sub>45</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>25</sub> から得た Zr-rich 金属ガラスは粒子の集合体組織を形成している。このような網目状および粒子状の組織の違いは、相分離機構の違いによって生じていると考えられる。Cahn らによれば、スピノーダル分解によって生じる二相分離構造は両相の体積割合がほぼ等しい場合には三次元的な絡み合い構造を有し、核生成－成長機構の場合には、一方の相に他方の相が粒子状に析出した液滴構造である<sup>34)</sup>。Zr-RE-Al-Ni 合金は Zr と RE が相分離を起こすが、Al および Ni がほぼ均一に分散しているため、図 16 に示すような Zr-RE の擬二元系を想定することができる。この相図中で Zr<sub>30</sub>RE<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>25</sub> は不混和域の中央部に位置し、Zr<sub>15</sub>RE<sub>45</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>25</sub> は RE-rich 側にある。すなわち Zr<sub>30</sub>RE<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>25</sub> の初期の相分離はスピノーダル分解機構が支配的であり、Zr<sub>15</sub>RE<sub>45</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>25</sub> は核生成－成長機構が支配的であると考えられる。このように、合金組成に応じて相分離機構が異なるため、組成に応じて網目構造や粒子構造が二相金属ガラスとして凍結される。従ってそれを選択腐食することで網目構造や粒子集合構造を有する Zr-rich ポーラス金属ガラスが得られたと考えられる。

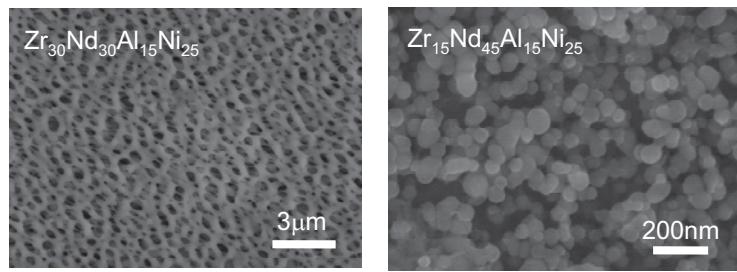


図 15 Zr<sub>30</sub>Nd<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>25</sub> および Zr<sub>15</sub>Nd<sub>45</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>25</sub> 二相金属ガラスの選択腐食後に残留した Zr-rich 金属ガラスの表面状態

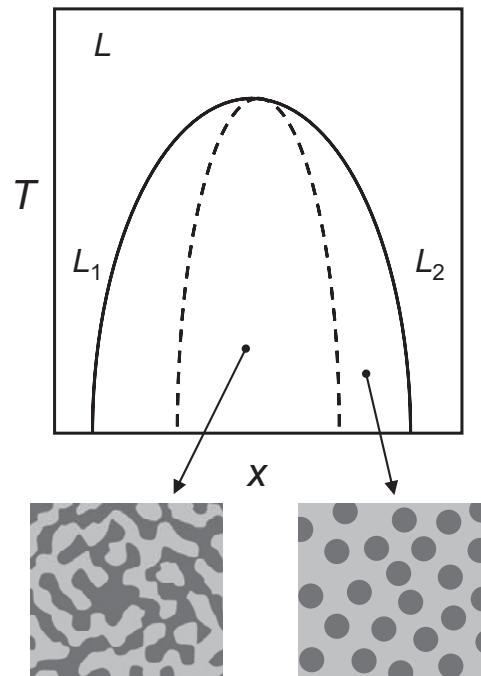


図 16 相分離状態図と二相組織分離組織の関連性を表す模式図

## 5. 引用文献

- 1) L. J. Gibson and M. F. Ashby, *Cellular Solids, Structure and Properties*, 2nd ed., (Cambridge University Press), (1997)
- 2) M. F. Ashby, A. Evans, N. A. Fleck, L. J. Gibson, J. W. Hutchinson and H. G. Wadley, *Metal Foams, A Design Guide*, (Butterworth and Heinemann), (2001)
- 3) J. Banhart: *Prog. Mater. Sci.*, 46 (2001) 559-632.
- 4) B. Sosnick: US Patent, (1949) 2434775.
- 5) H. S. Chen: *Rep. Prog. Phys.*, 43 (1980) 353-432.
- 6) A. Inoue: *Proc. Japan Acad.*, 81 (2005) 156-171.
- 7) A. Inoue and N. Nishiyama: *MRS Bull.*, 32 (2007) 651-658.
- 8) N. Nishiyama, K. Amiya and A. Inoue, *Mater. Trans.*, 45 (2004) 1245-1250.
- 9) A. Inoue, *Mater. Sci. Eng. A* 304-306 (2001) 1-10.

- 10) J. Schroers, C. Veazey and W. L. Johnson: *Appl. Phys. Lett.*, 82 (2003) 370-372.
- 11) T. Wada and A. Inoue: *Mater. Trans.*, 45 (2004) 2761-2765.
- 12) T. Wada, A. Inoue and A. L. Greer: *Appl. Phys. Lett.*, 86 (2005) 251907.
- 13) T. Wada, M. Kinaka and A. Inoue: *J. Mater. Res.*, 21 (2006) 1041-1047.
- 14) T. Wada, X. Wang, H. Kimura and A. Inoue, *Scripta Mater.*, 59 (2008) 1071-1074.
- 15) T. Wada, X. Wang, H. Kimura and A. Inoue, *Materials Letters*, 63 (2009) 858-860.
- 16) M. D. Demetriou, G. Duan, C. Veazey, K. D. Blauwe and W. L. Johnson: *Scripta Mater.*, 57 (2007) 9-12.
- 17) T. Wada and A. Inoue: *Mater. Trans.*, 44 (2003) 2228-2231
- 18) A. H. Brothers and D. C. Dunand: *Adv. Mater.*, 17 (2005) 484-486.
- 19) T. Wada, F. Qin, X. Wang and A. Inoue, M. Yoshimura, *Mater. Trans.*, 48 (2007) 2381-2384.
- 20) G. Xie, W. Zhang, D. V. Louzguine-Luzgin, H. Kimura and A. Inoue: *Mater. Trans.*, 48 (2007) 1589-1594.
- 21) M. H. Lee and D. J. Sordel: *Scripta Mater.* 55 (2006) 947-950.
- 22) M. H. Lee and D. J. Sordel: *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 021921.
- 23) M. D. Demetriou, J. P. Schramm, C. Veazey, W. L. Johnson, J. C. Hanan and N. B. Phelps: *Appl. Phys. Lett.*, 91, (2007) 161903.
- 24) T. Wada, D. V. Louzguine-Luzgin and A. Inoue: *Scripta Mater.*, 57 (2007) 901-904.
- 25) A. H. Brothers and D. C. Dunand: *Appl. Phys. Lett.*, 84 (2004) 1108-1110.
- 26) A. H. Brothers, D. C. Dunand, Q. Zheng and J. Xu: *J. Appl. Phys.*, 102 (2007) 023508
- 27) H. Nakajima: *Prog. Mater. Sci.*, 52 (2007) 1091-1173.
- 28) R. Busch: *JOM*, 52(7) (2000) 39-42.
- 29) F. Spaepan: *Acta Metall.*, 25 (1977) 407-415.
- 30) C. A. Schuh, T. C. Hufnagel, and U. Ramamurty: *Acta Mater.*, 55 (2007) 4067-4109.
- 31) 西田正孝 著: 応力集中、森北出版 (1973)
- 32) A. Inoue, K. Amiya, A. Katsuya, and T. Masumoto: *Mater. Trans. JIM*, 36 (1995) 858-865.
- 33) R. D. Conner, W. L. Johnson, N. E. Paton and W. D. Nix: *J. Appl. Phys.*, 94 (2003) 904-911.
- 34) J. W. Cahn, *J. Chem. Phys.*, 42, (1965) 93

## 6. 研究成果

1. T. Wada, X. Wang, H. Kimura, A. Inoue, Preparation of a Zr-based bulk glassy alloy foam, *Scripta Materialia*, 59, 1071-1074, (2008).
2. T. Wada, X. Wang, H. Kimura, A. Inoue, Supercooled liquid foaming of a Zr-Al-Cu-Ag bulk metallic glass containing pressurized helium pores, *Materials Letters*, 63, 858-860, (2009).
3. T. Wada, F. Qin, X. Wang, M. Yoshimura, A. Inoue, N. Sugiyama, R. Ito, N. Matsushita, Formation and Bioactivation of Zr-Al-Co Bulk Metallic Glasses, *Journal of Materials Research*, 24, 2941-2948, (2009).
4. 特願 2008-183636、和田 武、井上 明久、王 新敏、木村 久道、ポーラス金属ガラスの製造方法およびポーラス金属
5. 特願 2010-016322、加藤 秀実、和田 武、湯蓋 邦夫、井上 明久、金属部材の作製法

## Fabrication of Porous Metallic Glass

<sup>1</sup>Metallic Glass Project

<sup>2</sup>Non-Equilibrium Materials Laboratory

T. Wada<sup>1,2</sup>, X. M. Wang<sup>1</sup>, A. Inoue<sup>1</sup>, H. Kato<sup>2</sup>

For the fabrication of porous metallic glass, the techniques of supercooled liquid foaming and selective corrosion of two-phase metallic glass were developed.

The Pd-Cu-Ni-P and Zr-Cu-Al-Ag bulk glassy alloys were foamed by viscous flow of supercooled liquid by the pressure of hydrogen or helium gas pores. The hydrogen pores with a volume fraction of 1.9% are homogeneously precipitated in hydrogen absorbed Pd-Cu-Ni-P melt when it is quenched in a hydrogen atmosphere. The helium pores with a volume fraction of 7% are homogeneously dispersed in the Zr-Cu-Al-Ag melt by melting fine Zr-Cu-Al-Ag alloy powder in the helium gas atmosphere. The pore containing Pd-Cu-Ni-P and Zr-Cu-Al-Ag melt can be vitrified by water quenching. The annealing treatment of the pore containing glassy alloys at the supercooled liquid region caused expansion of pores due to the viscous flow deformation of gas pressure in the pores. The porous glassy alloy with porosity range up to 70 % can be fabricated. Under compressive deformation, the porous alloys with porosities of several % show large plasticity in conjunction with high strength due to the introduction of multiple shear-bands enhanced by the strong stress concentration effect of pores. The high porosity porous alloy with cellular structure did not show macroscopic fracture in a wide compressive strain range up to 0.6 because of ductile bending deformation of thin cell walls. Porous bulk glassy alloys exhibited higher strength, lower Young's modulus and higher energy absorption capacity compared with the conventional crystalline metal foams.

The Zr-rich and rare-earth(RE)-rich two-phase metallic glass was prepared by the melt-spinning of Zr-RE-Al-Ni alloy. The strong repulsive interaction between Zr and RE cause liquid phase separation during quenching, resulting in unique microstructure of Zr-based and RE-based metallic glass. At the composition where the phase separation is caused by spinodal decomposition, the bicontinuous two-phase microstructure of Zr-based and RE-based alloy was formed. The great difference in corrosion behavior between Zr-based alloy and RE-based alloy enables selective corrosion of RE-based phase from two phase alloy, forming porous Zr-based metallic glass with fine mesh-like structure.