

鉄系金属ガラスの マイクロ粘性流動成形加工

吉年規治* 山田 類** 川崎 亮***

1. はじめに

近年の医療機器や情報機器(家電製品を含む)において小型化技術の発展は目覚ましく、これに伴い微細部品に求められる諸特性は厳しくなっている。現在、高分子性材料による射出成型法により作製されている微細部品の多くは、強度や摩耗性の観点から金属材料と比較して性能が不十分であり、一部においては製品寿命を短くしてしまう。また、金属・セラミクス系材料の場合には粉末焼結や切削などの機械加工を一点ずつ行う必要があり、生産コストを大幅に引き上げてしまい適用可能な部品に制限が生じる問題がある。

金属ガラスは高強度・高耐摩耗性・高耐食性を示し、かつ粘性流動加工(ガラス加工)が可能であるため高機能マイクロ部品の基盤材料となりうると考えられる⁽¹⁾。著者らが着目しているFe系金属ガラスは高強度で耐摩耗性にも優れており、かつ安価に作製できるため、量産を見据えたマイクロ部品の基盤材料となる可能性が高い。一方で、熱的安定性が低いこと従来からの加工プロセスの適用が困難であり、Fe系金属ガラス単相かつ均質なマイクロ部品を再現性良く、効率的に作製する成形加工の量産技術は世界的に見ても未だ確立されていない。その最大の問題点は均質な内部組織を有するFe系金属ガラス素材を効率よく作製することが依然として困難であることに起因している。実験室レベルではmm級のバルク材を作製した報告例は見受けられるが⁽²⁾、作製者の技量に依存するところも多く、その再現性・量産性については依然として不明である。このことは安定的に工業用素材としてバルク素材を作製供給することが難しいことを意味してお

り、工業的応用の妨げとなっている。

著者らは図1の模式図に示すような必要な体積を有するFe系金属ガラス微小粒子を作製し、1粒子を1回の粘性流動加工で、1つのFe系金属ガラスマイクロ部品に直接成形するという作製工程を最小限に抑えた一連のプロセスを提案し確立することを目指して現在技術開発を行っている⁽³⁾。このプロセスでは一度最適化したプロセス条件で繰り返しプレス成形を行うことが可能である。また、粘性流動成形ではナノレベルで表面を転写することが可能であり⁽⁴⁾、金型の内側を高精度に仕上げることでプレス後の後加工を必要とせず、大量に高精度マイクロ部品の製作が可能となる。

従来の結晶金属は結晶方位や転移・粒界を多数内包するため、ナノレベルでみた場合に均一な塑性変形をさせることは困難であり、加工時に表面肌や材料特性に大幅な変化を伴う。一方でニュートン流体に代表される液体状態(過冷却液体状態)にある金属ガラスはナノレベルで見た場合にも均一に変形するため、従来の超塑性材料を遥かに凌ぐ複雑な形状

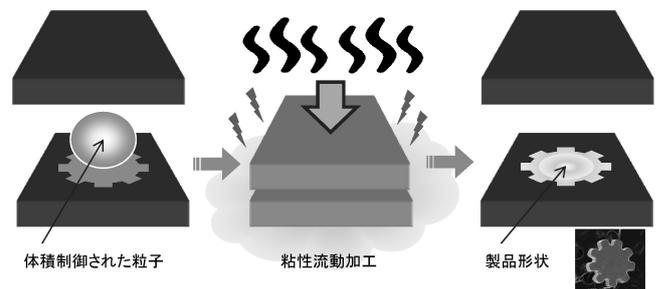


図1 著者らが提案する高強度高精度マイクロパーツの作製プロセスの模式図。

* 東北大学金属材料研究所; 助教(〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)

** 東北大学学際科学フロンティア研究所; 助教

*** 東北大学大学院工学研究科; 教授

Micro Viscous Flow Processing of Iron-based Metallic Glasses; Noriharu Yodoshi*, Rui Yamada** and Akira Kawasaki*** (*Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai. **Frontier Research Institute for Interdisciplinary Science, Tohoku University, Sendai. ***Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)

Keywords: viscous flow processing, iron-based metallic glasses, container-less solidification, mono-dispersed particles

2016年1月18日受理[doi:10.2320/materia.55.152]

への塑性変形を容易とする⁽⁵⁾。したがって、基礎的な一連のプロセスを構築することでマイクロ部品を高精度に成形加工することができるようになるものと考えられる。

本プロセスにおいて重要となるのが、非常に良質な(内部に核発生サイトの少ない、熱的安定性の高い)Fe系金属ガラス粒子を効率よく量産することである。著者らは独自に開発したパルス圧力付加オリフィス噴射法と呼ばれる微小重力下での無容器凝固法に着目し研究を行っている⁽⁶⁾⁽⁷⁾。本法はマイクロメートルオーダーの溶湯液滴を一定量ずつ冷却管に噴出し落下させる方法であり、良質な粒子を大量に作製することができる。また、所望サイズの単分散粒子を連続して作製できると同時に、同一粒径の粒子が同じ熱履歴の下で凝固するため、金属ガラス単相の粒子が得られる最小の冷却速度、すなわち臨界冷却速度を正確に求めることも可能である。

現在著者らは、①微小重力下での無容器凝固法を用いることにより、過冷却液体中の結晶核形成を極度に抑制した、高品位なFe系金属ガラス原料粒子を再現性良く大量合成する技術の確立、および②その粘性流動加工(ガラス加工)によりナノレベルで組織および表面形状を制御した高強度マイクロ部品の作製技術の確立、を目指して研究を行っている。本稿ではパルス圧力付加オリフィス噴射法を用いたFe系金属ガラス粒子の作製技術およびその高い熱的安定性を利用した粘性流動加工技術の概要について紹介する。

2. 単分散粒子作製技術と粒子内部組織

本研究で用いる無容器凝固プロセスは図2に示した原理となっておりパルス圧力付加オリフィス噴射法と呼んでいる⁽⁸⁾。本法は、ルツボの底面に設けられた直径100~数百マイクロメートルの単孔(オリフィス)から冷却管に一定の体積を有する溶湯液滴を滴下させるものであり、基本的原理は民生品インクジェットプリンタと同じである。ルツボ内オリフィス直上にはロッドが挿入されており、ロッド上部には圧電素子が配置されている。この圧電素子に電圧を印加することにより、ロッドを機械的に振動させることが可能となり、再現性よく同体積の液滴を形成させることができる。

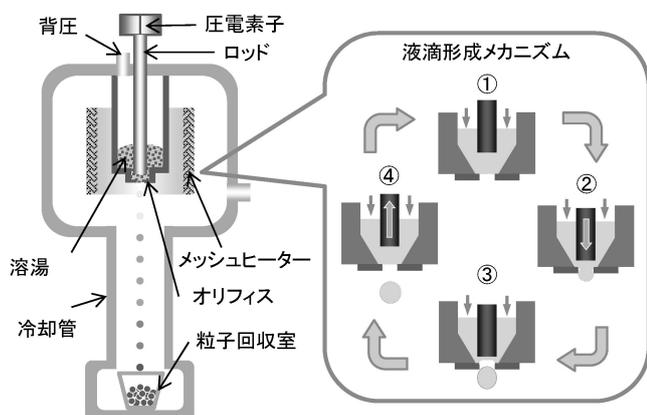


図2 パルス圧力付加オリフィス噴射法の模式図。

作製する単分散粒子の寸法はオリフィスの径および圧電素子に印加する電圧を制御することにより、幅広い粒径領域(約100 μm ~約800 μm)で単分散粒子を作製することが可能である。また、本法の特徴として、ガスアトマイズに見られる溶湯射出後の液滴粉砕がなく、凝固時に容器壁に接することがない点に加えて、この「静かに」冷却を行うことが、核発生を低減するための重要なポイントであると考えられる。

表1にはパルス圧力付加オリフィス噴射法を用いて作製した種々粒径を有する[(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]₉₆Nb₄合金の単分散粒子の平均粒径、標準偏差を示している。また図3は粒

表1 無容器凝固法で作製した[(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]₉₆Nb₄単分散粒子の諸特性。

Sample number	Diameter (μm)	S.D. (μm)	Sphericity (%)	T_g (K)	T_x (K)	ΔT_x (K)	ΔH ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)
A	825	4.8	0.31	826.7	863.9	37.2	55.03
B	793	2.8	0.32	830.9	868.1	37.2	54.65
C	767	1.8	0.21	827.7	864.7	37.0	61.29
D	716	5.4	0.07	823.9	866.4	42.5	47.84
E	645	1.3	0.44	818.0	864.0	46.0	58.06
F	558	1.4	0.35	821.8	864.4	42.6	57.23
G	470	1.5	0.51	817.1	863.5	46.4	64.91
H	316	1.9	0.52	830.1	876.9	46.8	66.98

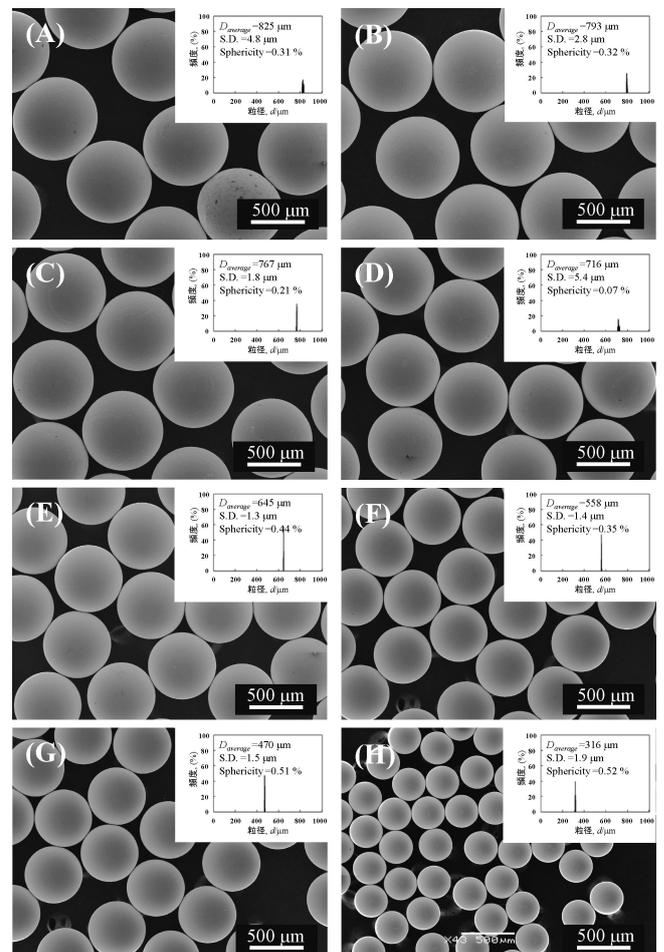


図3 単分散粒子の外観観察結果と粒度分布測定結果。

子外観の SEM 観察像および粒度分布測定結果を示している。これらの観察像から粒子は大きさがそろったきれいな球形形状をしており、液滴の粉碎に伴う扁平状や一方向に伸びた形状を有する粒子は見られない。また、平均粒径 $793 \mu\text{m}$ 以下の粒子の表面は非常に滑らかであり、組織等のコントラストは全く観察されない。一方で、平均粒径 $825 \mu\text{m}$ の粒子は表面にわずかなコントラストを確認することができる。これらの結果は $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 合金において、本法を用いて比較的容易に様々な粒径を有する単分散粒子を製作することができることを示している。図 4 は表 1 に示した種々粒径を有する単分散粒子の断面 X 線回折測定結果を示している。この測定においては粒子内部の微細組織を評価することを目的としており、複数の粒子に対して粒子の赤道を通る断面(断面積が最大となる断面)を研磨により削り出し、その断面に対して X 線を照射し、回折プロファイルを取得したものである。この図より、平均粒径 $645 \mu\text{m}$ 以下の粒子では結晶相に起因すると思われる明確な鋭いピークは見当たらない。一方で、平均粒径 $716 \mu\text{m}$ の粒子断面回折パターンには $2\theta = 45^\circ$ 付近に小さなピークが確認できる。これは $\alpha\text{-Fe}$ 相に起因する回折ピークと見られる。さらに平均粒径 $767 \mu\text{m}$ 以上の粒子においては、 $2\theta = 40 \sim 50^\circ$ において複数の回折パターンが観察された。これらは、急冷凝固時にガラス相形成に必要な臨界冷却速度が得られずに内部に結晶相が発生しているものと考えられる。図 5 は得られた粒子の熱分析結果を示している。熱分析は示差走査熱量計を用いて、Ar ガス雰囲気下で昇温速度 $0.67 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ で行った。いずれの粒子もガラス転移に起因する吸熱反応が見られた後に結晶化

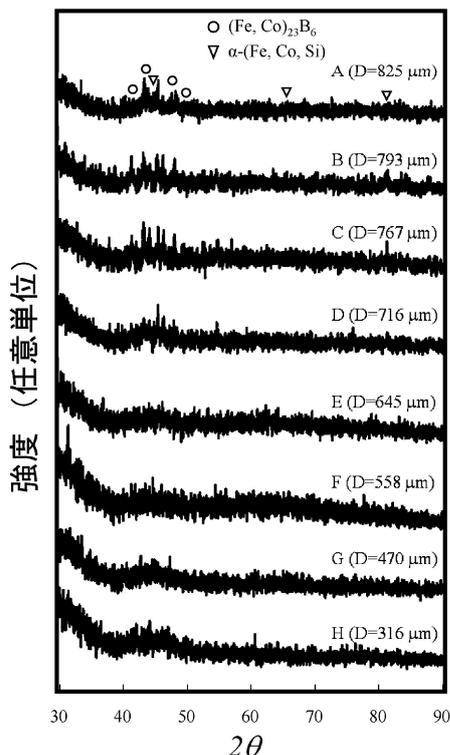


図 4 単分散粒子の断面部における X 線回折評価結果。

の発熱が起きていることがわかる。したがって、粒径 $316 \mu\text{m}$ から $825 \mu\text{m}$ に至るすべての粒子において内部にガラス相が存在していることが確認された。それぞれのガラス転移温度 T_g 、結晶化温度 T_x およびそれにより求められる過冷却液体温度域 ΔT_x を表 1 に合わせて示す。結晶化温度は粒径が大きくなるほど低温側にシフトしていく様子が確認され、それに伴い過冷却液体温度域 ΔT も少しずつ小さくなっていく様子が確認された。この熱分析結果において結晶化の発熱量 ΔH (ピーク面積に相当) を測定し、表 1 に示している。結晶化の発熱量についても粒径が大きくなるほど、小さくなっていく様子が確認される。これらの結果から、粒径が $645 \mu\text{m}$ 以下においては粒子内部はガラス相単相になっているものと思われるが、 $716 \mu\text{m}$ 以上の粒子においては液滴の急冷時にガラス相と結晶相が混在した状態になっているものと推測される。粒子内部の組織構造をさらに詳細に評価するため、粒子中心部付近を研磨し透過型電子顕微鏡により観察を行った。図 6 は表 1 に示した粒径 $793 \mu\text{m}$ および $645 \mu\text{m}$ の TEM 観察結果を示している。粒径 $645 \mu\text{m}$ の粒子の内部の明視野像には組織に起因するコントラストは確認されず、電子線回折パターンもリング状のハローパターンであった。一方、粒径 $793 \mu\text{m}$ の粒子内部は、図 6(B) 右上の回折像に見られるように、一部で結晶相の存在が確認された。

これらの一連の評価から粒径 $645 \mu\text{m}$ 以下の粒子はガラス単相構造を有しており、 $716 \mu\text{m}$ 以上の粒子はガラス相と結晶相の混相となっているものと考えられ、ガラス単相が得られる最大の粒径(臨界粒径)は $645 \sim 716 \mu\text{m}$ の間に存在するものと結論付けられる。

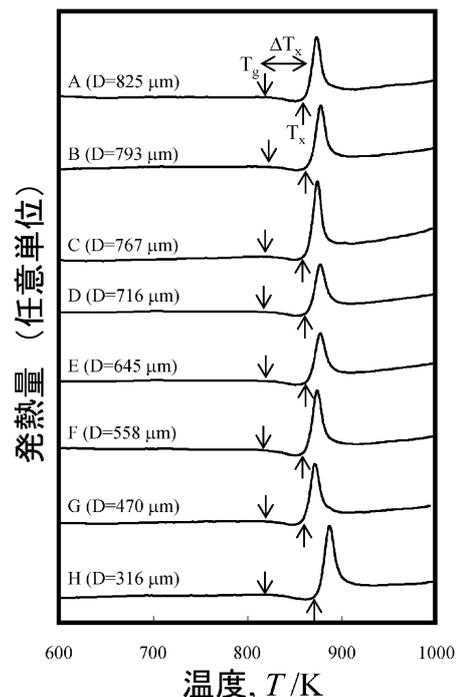


図 5 単分散粒子の示差走査熱量分析結果。

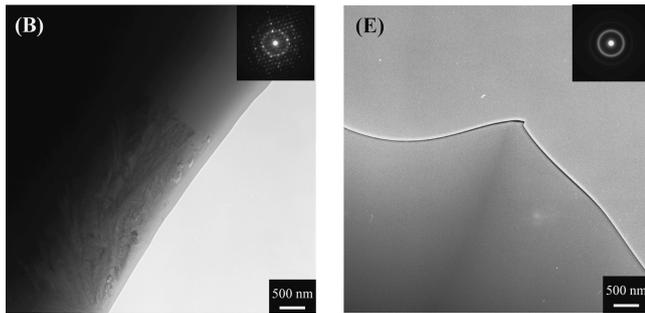


図6 粒径793 μm(B)および645 μm(E)の内部TEM観察結果。

パルス圧力付加オリフィス噴射法では、真球率の高い粒子が冷却管内の静止した雰囲気ガス中を落下することにより急冷凝固が行われる。これは、静止した球体のガスフローによる強制対流冷却を行うことと等価であり、強制対流下での熱伝達モデルを用いて各粒径を有する液滴の冷却凝固の熱履歴シミュレーションを行うことができる。この方法を用いて臨界粒径から臨界冷却速度を推定することを試みた⁽⁹⁾。

温度 T の液滴から温度 T_∞ の雰囲気ガスへ移動する Newton の冷却法則は以下の式で表現することができる。

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{S}{\rho C_p V} h(T - T_\infty) \quad (1)$$

ここで、 T は液滴温度、 T_∞ は雰囲気ガス温度、 t は時間、 h は熱伝達係数、 S は液滴の表面積、 C_p は液滴の比熱、 ρ は液滴の密度、 V は液滴の体積である。この式を時刻 $t=0$ のとき $T=T_0$ とした初期条件で積分、展開することにより以下の式が得られる。

$$T = T_\infty - (T_\infty - T_0)e^{-m} \quad (2)$$

$$m = \frac{hS}{\rho C_p V} \quad (3)$$

式(2)より、液滴がオリフィスから距離 x だけ落下するときの時刻を t_x とし、その時刻における液滴温度 T_x を求める式は式(4)で表すことができる。

$$T_x = T_\infty - (T_\infty - T_{x-1})e^{-m\Delta t} \quad (4)$$

ここで、 $T_{\infty, x}$ は時刻 t_x のときの液滴周りの雰囲気温度、 T_{x-1} は時刻 t_x よりも Δt 前の時刻 t_{x-1} における液滴の温度を示している。このとき、 Δt は微小時間(ここでは 0.001 s)とする。

本研究で用いているパルス圧力付加オリフィス噴射法での液滴凝固における熱伝達は、前述のとおり一様な気体の流れの中に固定されている球体の強制対流による熱伝達と等価とみなすことができるため、熱伝達係数 h や諸熱物性値の計算は以下の Ranz-Marschall の式から求めることができる。

$$Re < 1000: Nu = 2.0 + 0.6Re^{1/2} Pr^{1/3} \quad (5)$$

ただし、 Nu はヌッセルト数、 Re はレイノルズ数、 Pr はプラントル数である。この3つの無次元数はそれぞれ以下の物性値より算出される。

$$Nu = \frac{hd}{\lambda}, Re = \frac{du\rho_g}{\mu}, Pr = \frac{C_p\mu}{\lambda} \quad (6)$$

ここで、 d は液滴粒径、 u は落下速度、 λ はガス熱伝導率、 ρ_g はガス密度、 μ はガス粘性係数である。式(5)より求めたヌッセルト数 Nu より伝熱係数 h を求め、式(3)に代入することにより m が算出される。これらの式から算出した急冷中の液滴温度履歴を元に、落下中の液滴の冷却速度の計算を行った。金属ガラスやアモルファス合金の凝固過程においては、液相線温度から凝固を伴うことなく、ガラス固化が完了するまでの冷却速度が重要となるため、液相線温度 $T_1 (= 1397 \text{ K})$ からガラス転移温度 $T_g (= 840 \text{ K})$ までの温度差を冷却にかかる所要時間で割ったもの、すなわち T_1 から T_g までの平均冷却速度をここでは冷却速度として定義する。したがって式(7)によって冷却速度は算出される。

$$R = \frac{T_1 - T_g}{t} \quad (7)$$

ここで R は冷却速度、 t は T_1 から T_g までの冷却に要した時間である。表2に冷却速度計算に用いた物性値を示す。これらの計算式を用いて $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ の臨界粒径(先にものべたように 645~716 μm の間に存在する)から臨界冷却速度を算出したところ約 $1000 \pm 100 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ であることが明らかとなった。

これまで Pd 系金属ガラス合金等のガラス形成能が大きい合金系においては、種々の冷却速度で冷却凝固させ、その内部を観察評価することにより臨界冷却速度の実測が可能であり、実際に報告している⁽¹⁰⁾。一方 Fe 系などの金属ガラス合金の臨界冷却速度は非常に速く、単ロール法などを用いてようやくガラス化・アモルファス化できることから、 $10^5 \sim 10^6 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ といった、オーダーレベルでの推測に留まっているのが現状であった。しかしながら、本研究により無容器凝固法で作製した場合には、Fe 系金属ガラスの臨界冷却速度はそれより約2桁程度小さい値となることが明らかとなった。

3. 過冷却液体の粘性係数

過冷却液体の粘性は粘性流動成形加工を行う際の最も重要なパラメータの1つであり、その温度依存性を把握することにより、最適な加工条件を比較的容易に推定することができる⁽¹¹⁾。しかしながら、Fe 系金属ガラスのガラス形成能お

表2 冷却速度計算に用いた雰囲気ガスおよび溶湯液滴の諸物性値。

シンボル	値	単位
He ガス		
λ 熱伝導率	15.27	$\times 10^{-2} \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
ρ 密度	0.163	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
μ 粘性係数	19.93	$\times 10^{-6} \text{ Pa}\cdot\text{s}$
Pr プラントル数	0.67	—
合金液滴		
T_1 液相線温度	1397	K
T_g ガラス転移温度	820	K
ρ 密度	7754	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
C_p 比熱	0.693	$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

よび熱的安定性は低いいため、これまでに十分な研究がなされていない。そこで、著者らはパルス圧力付加オリフィス噴射法により作製した直径数百 μm の球形粒子1つを、過冷却液体温度域で圧縮変形させ、粘性係数を評価する方法を提案した⁽¹²⁾。本法は、微小な球形粒子を作製できれば粘性係数を評価することが可能であり、熱的安定性やガラス形成能に左右されることなく、過冷却液体での粘性流動成形加工の可能性を調査することが可能となる。球形粒子の圧縮変形加工から粘性係数を導出する方法は以下の通りである。

Arztらは、粉末成形体における焼結緻密化挙動を考察し、図7(a)に示すような互いに接する二つの球体モデルを用いて球の中心間の接近速度とネック部にかかる応力の関係を以下の式を用いて表している⁽¹³⁾。

$$\frac{dh}{dt} = \frac{9}{16} \pi \cdot x \cdot \dot{\epsilon}_0 \left\{ \frac{P_{\text{eff}}}{3\sigma_0} \right\}^n \quad (8)$$

ここで、 dh/dt は2粒子間接近速度、 x は2粒子間接触面の半径、 $\dot{\epsilon}_0$ 、 σ_0 、および n は材料定数、 P_{eff} は焼結時の粒子間接触部にかかる有効圧力を示している。ここで、過冷却液体状態にある液体の圧縮変形挙動において十分に遅い速度で圧縮変形させる場合においては、完全なニュートン粘性による粘性流動変形のみによって変形が起こるため、材料定数と応力の関係については以下の式が成り立つ。

$$n = 1, \quad \frac{\dot{\epsilon}_0}{\sigma_0} = \frac{1}{3\eta} \quad (9)$$

ここで η は粘性係数を表している。

したがって、式(8)は以下の式に変形することができる。

$$\frac{dh}{dt} = \frac{1}{16} \pi x \frac{P_{\text{eff}}}{\eta} \quad (10)$$

この時のネック部にかかる応力は圧縮変形荷重 f を接触面の面積で除した値となる。すなわち以下の関係が成り立つ。

$$P_{\text{eff}} = \frac{f}{\pi x^2} \quad (11)$$

したがって、式(11)を式(10)に代入することにより以下の式が得られる。

$$\frac{dh}{dt} = \frac{1}{16} \frac{f}{x} \frac{1}{\eta} \quad (12)$$

この式は互いに接触する2粒子間の接触面にかかる圧縮力 f およびそのネック半径 x 、2粒子間接近速度 dh/dt が決まれば、粘性係数 η が求められることを示している。

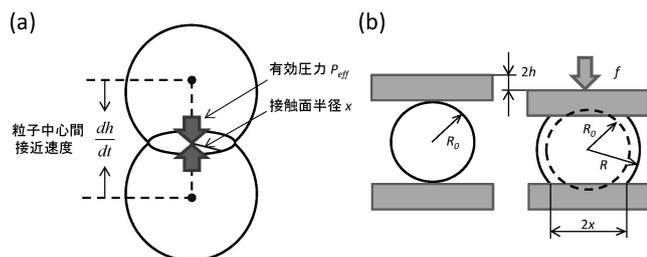


図7 (a)互いに接する二つの球体モデルと(b)粘性流動変形による単粒子圧縮試験の変形モデル。

KaysserらはArztらの焼結モデルを1つの球形粒子の圧縮過程に置き換えて考察を行い、その変形挙動について報告している⁽¹⁴⁾。彼らによれば式(12)におけるネック半径 x 、2粒子間中心速度 dh/dt 、ネック部にかかる圧縮力 f は、図7(b)に示す単粒子圧縮試験時のパンチ面と粒子間の接触面半径 x 、圧縮速度 dh/dt 、圧縮荷重 f_{sp} とそれぞれ等価であり、次の式が成り立つとしている。

$$\frac{dh}{dt} = \frac{1}{16} \frac{f_{\text{sp}}}{x} \frac{1}{\eta} \quad (13)$$

接触面の半径は幾何学的な関係性から、初期半径 R_0 、圧縮過程の球体の半径 R 、および圧縮変位 $2h$ を用いて以下の式で導くことができる。

$$x = \{2[h + (R - R_0)]R - [h + (R - R_0)]^2\}^{1/2} \quad (14)$$

$$R = \left\{ \left[\frac{2}{3} R_0^3 + \frac{1}{3} (R_0 - h)^3 \right] / (R_0 - h) \right\}^{1/2} \quad (15)$$

式(13)を粘性係数について整理すると、単粒子圧縮試験により粘性係数を求めるための以下の式が得られる。

$$\eta = 1/16 \frac{f_{\text{sp}}}{x} \frac{1}{\frac{dh}{dt}} \quad (16)$$

単粒子圧縮試験において、クロスヘッドスピードを一定とした条件下で圧縮試験を行うことにより圧縮速度 dh/dt は一定とすることができる。したがって、圧縮変位 $2h$ とそれに対する圧縮荷重 f_{sp} を測定することにより、式(16)を用いて粘性係数を求めることができる。

本法の妥当性および信頼性については、その粘性係数が既知でありかつ高いガラス形成能および熱的安定性を有することが知られているPd_{42.5}Ni_{7.5}P₂₀Cu₃₀金属ガラスを用いて検証を行っている。図8(a)(b)は温度578 K、圧縮変形速度 $dh/dt = 0.5 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ で圧縮変形を行い、上述の方法により導出した結果を示したものである。図8(a)は h/R_0 に対する圧縮荷重 f_{sp} の関係を示したものであり、図8(b)は、縦軸に、圧縮荷重 f_{sp} を上述の式(16)を用いて粘性係数の換算した値をプロットした図である。圧縮変位 h/R_0 が0.05~0.15の範囲(変形挙動が式(14)および式(15)で表現できる領域)においてほぼ一定の値となることが確認できる。この値の平均値である $\eta = 3.5 \times 10^9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を過冷却液体状態にあるPd_{42.5}Ni_{7.5}P₂₀Cu₃₀合金の578 Kの粘性係数として求めることができる。同様にこの合金の過冷却液体温度域である568 Kから603 Kまでの温度域で粘性係数を評価した結果を図8(c)に示す。図中の曲線はVogel-Fulcher-Tammann (VFT)型のフィッティング⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾を行ったものである。ここで、一般に粘性係数が $10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度を材料特性としてのガラス転移温度 T_g^* として定義される⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。Angellらはこのガラス転移温度を T_g^* を用いて規格化した温度に対して粘性率をプロットすることにより、ガラス転移温度および過冷却液体領域の異なるガラス材料においても、その温度依存性を比較検討できることを報告した⁽²⁰⁾⁻⁽²⁴⁾。図8(d)は図8(c)に示したVFTフィッティングにより粘性係数が $10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度を見積り、さらにそれにより規格化した温度に対して

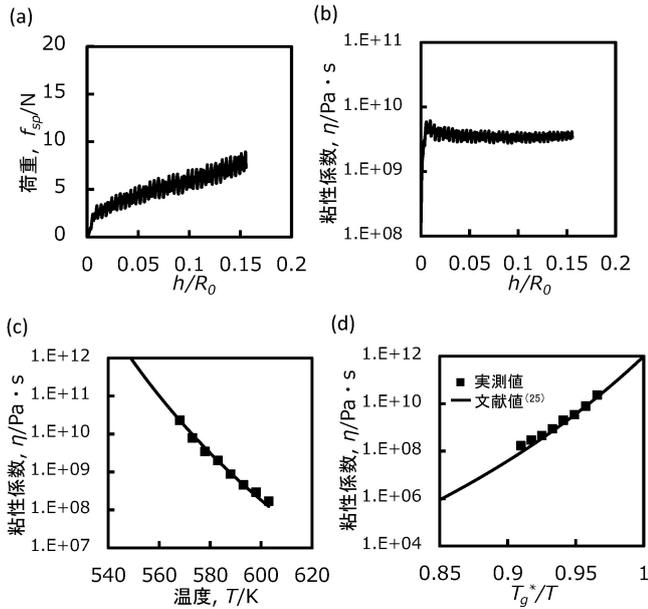


図8 Pd_{42.5}Ni_{7.5}P₂₀Cu₃₀ 金属ガラスの(a)圧縮変位 h/R_0 に対する圧縮荷重 f_{sp} の関係, (b)圧縮変位 h/R_0 に対する粘性係数 η の関係, (c)粘性係数の温度依存性, (d)Angell プロット.

粘性係数のプロットを行った結果(Angell プロット)である. 図中の曲線は Kato らが円柱バルク材の圧縮試験により算出した同組成金属ガラスの粘性係数の報告結果を示している⁽²⁵⁾. これらの結果から, 著者らが提案した単粒子圧縮試験法により求められる粘性係数の温度依存性は, ばらつきも小さく文献値とよく一致することが認められる.

同様の方法を用いて[(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]₉₆Nb₄ 合金の粘性係数の温度依存性を調査した. 図9は820~850 Kの温度域における粘性係数の温度依存性を示したものである. 先ほどと同様に下記のVFT フィッティングを行うことが可能であった.

$$\eta = 6.35 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{15505}{T-372}\right) \quad (17)$$

このフィッティングにより粘性係数が 10^{12} Pa·s となる温度を見積もると $T_g^* = 788$ K となり, この値で規格化した Angell プロットを図10に示す. また, 同図中に様々なガラス材料の文献値を併せて示している. 図10より[(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]₉₆Nb₄ 合金の粘性係数の温度依存性は Pd_{42.5}Ni_{7.5}P₂₀Cu₃₀ 合金や Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni₁₀Be_{27.5} 合金の粘性の温度依存性と比較して Strong な挙動を示すことがわかる. すなわち, [(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]₉₆Nb₄ 金属ガラスは過冷却液体温度域内で温度を上昇させても, 粘性係数を低下させにくいことを意味している. 一般に, 粘性特性を示すパラメータとして, Angell プロットにおける $T_g^* = 1$, すなわち $T = T_g^*$ となる時の接線の傾き m が定義されている⁽²⁶⁾. この値は Fragility parameter と呼ばれており, 次の式で表される.

$$m = \left[\frac{d(\log \eta)}{d(T_g^*/T)} \right]_{T=T_g^*} \quad (18)$$

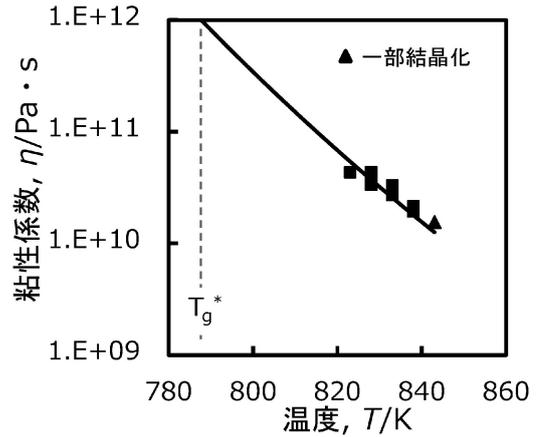


図9 [(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]₉₆Nb₄ 金属ガラスの粘性係数の温度依存性.

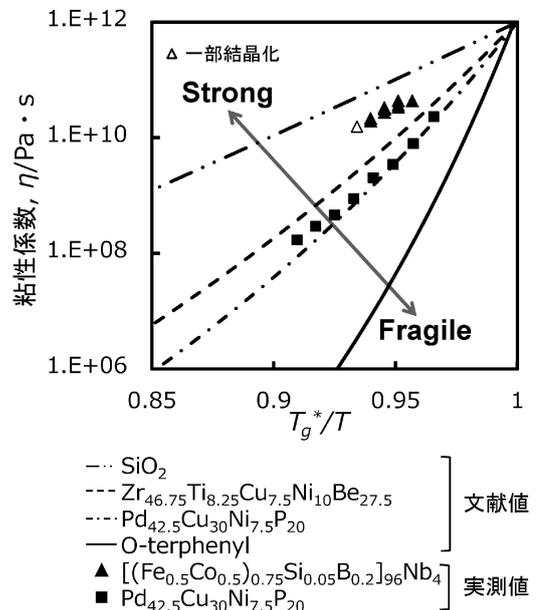


図10 様々なガラス材料の Angell プロット.

表3は, SiO₂, O-terphenyl, Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni₁₀Be_{27.5} 金属ガラスの Fragility parameter, m の値および, 提案した単粒子圧縮試験により求められる[(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]₉₆Nb₄ 金属ガラス, Pd_{42.5}Ni_{7.5}P₂₀Cu₃₀ 金属ガラスの m の値を示したものである⁽²⁴⁾. SiO₂ のような m の値が小さく温度上昇によっても粘性係数の低下が起こりにくい過冷却液体は, Strong な液体と呼ばれている. 一方で, m の値が大きく温度上昇により粘性係数の低下が起きやすい過冷却液体は Fragile な液体と呼ばれている. これらの差異は基本的に内部の原子の結合性やネットワークの構造およびその複雑さなどに起因している. Fe系, Pd系およびZr系金属ガラスは酸化物無機ガラスと高分子ガラスの中間に存在し, m の値も両者の間の値となっている. したがって, 金属ガラス内部の原子間もしくは局所構造体間の結合は, 酸化物無機ガラスと高分子ガラスの中間程度であるものと推測される. 金属ガ

表3 様々なガラス材料の Fragility parameter, m .

ガラス材料	m 値
SiO ₂	20
[(Fe _{0.5} Co _{0.5}) _{0.75} Si _{0.05} B _{0.2}] ₉₆ Nb ₄	31
Zr _{46.75} Ti _{8.25} Cu _{7.5} Ni ₁₀ Be _{27.5}	44
Pd _{42.5} Ni _{7.5} Cu ₃₀ P ₂₀	52
O-terphenyl	81

ラス合金同士を比較すると、Fe系金属ガラスは他の2つの合金系金属ガラスより Strong であることが確認されるため、内部の結合力が温度変化に左右されず常に大きいことがわかる。[(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]₉₆Nb₄ 金属ガラスは、その局所原子配列として Fe, Co および B から構成される歪んだ三角プリズム構造がそれらの原子を共有することでネットワーク構造を形成していることが報告されており、比較的強固な結合構造を有している⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾。このように、内部の原子構造に起因して、粘性係数の温度依存性は他の合金系と比較して小さく、過冷却液体の温度を上昇させても最低で 10¹⁰ Pa·s 程度までにはしか低下させることが困難であることが確認された。

4. 粘性流動加工

ここでは粒径およそ 500 μm の [(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]₉₆Nb₄ 金属ガラス単分散粒子1つを用いて、過冷却液体温度領域で粘性流動加工を行うことにより1つの精密な微小機械要素部品を試作した例を示す。まず、作製した粒子の流動性および充填性を評価するために、比較的単純形状である 0.5 mm 角を有するマイクロ金型に充填し、838 K で 2.67 μm·s⁻¹ の速度で 180 s 間、粘性流動加工を行った際の試料の治具への充填度合いを検討した。180 s 間の加工を行った場合、試料の最終到達荷重は 850 N 程度にまで到達した。図11(a)に加工後の試料の SEM 観察像を示す。試料が治具をほぼ完全に充填していることが確認でき、試料表面の割れ等は一切観察されなかった。以上の結果から、0.5 mm 角を有するマイクロ金型を用いた場合、838 K において 180 s 間の粘性流動加工を行うことで、試料を治具に十分に充填できることが明らかとなった。さらに、TEM を用いて作製した試料の内部組織観察を行った結果、アモルファス相単相を維持していることが確認された。このことから、新規に提案した1粒子を原料とした粘性流動加工によって、最終マイクロ部品への直接成形が可能であることが明らかとなった。そこで、より実用的な9枚の歯を有するマイクロギアの作製を試みた。このギア形状を有する高精度マイクロ金型は、歯先円直径が 700 μm、歯底円直径が 500 μm となっており、上述した 0.5 mm 角の治具と比べてより複雑形状を有している。このため、上記と同加工条件では試料の充填は不十分となることが考えられる。そこでここでは、さらに 60 s 間、時間を長く見積もって 240 s を加工時間に選択した。この場

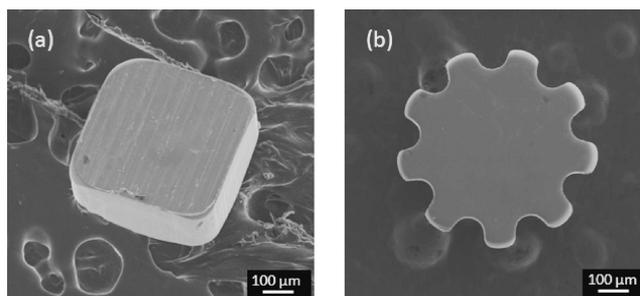


図11 1粒子の各形状へ粘性流動成形加工後のSEMによる外観観察結果。(a)1辺0.5 mm角形状、(b)歯底円直径0.5 mmの9枚の歯を有するギア形状。

合、最大到達荷重は 730 N 程度となり、先の 0.5 mm 角の治具を用いた場合と比べて最終到達荷重は低くなった。図11(b)に、離型後の[(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]₉₆Nb₄ 金属ガラス製マイクロギアの外観を示す。この図から、先ほどと同様に表面に割れ等は一切確認されなかった。また、ギア歯先までおおむね充填している様子が伺え、良好に粘性流動加工が行われたことを確認した。図12に得られた試料の TEM 観察結果を示す。この図から、明視野像において結晶相に相当するコントラストは一切見受けられず、電子線回折パターンはアモルファス構造特有のリング状ハローパターンを示したことから、作製したマイクロギアはアモルファス相単相構造を維持していることが明らかとなった。最後に、ギアの機械的特性評価としてビッカース硬さ試験を行った。その結果、ビッカース硬さは $Hv = 1076$ と、原料粒子の値 ($Hv = 1050$) とほぼ同程度の高い値を示した。これは作製したギアが、[(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]₉₆Nb₄ 金属ガラス本来の高強度特性を十分に維持していることを裏付けている。

5. 工業的応用の展望と課題

Fe系金属ガラスにおいては、ガラス形成能や過冷却液体の熱的安定性の観点から、粘性流動加工による大変形加工は困難であると考えられていた。しかしながら、パルス圧力付加オリフィス噴射法と呼ばれる無容器凝固プロセスを用いて熱的安定性が高い単分散粒子を作製することにより、その1粒子の粘性流動加工が可能でありガラス相を維持した精密大変形加工が可能であることを実証した。一方で、高温で耐久性に優れた高強度金型の材質開発やその微細加工技術、粘性流動加工時の粘弾性挙動評価⁽²⁹⁾、また、作製したマイクロ部品の実装評価など、今後取り組まなければならない課題も多い。

Fe系金属ガラスの製造には確率的に起こる核発生を十分に避けて急冷凝固させる必要があるため、内部組織状態の保証や再現性など、製品の歩留まりに関わる要素が付きまとうことを常に考慮する必要がある。そうした観点からみても、本研究で提案したプロセスは同じ粒径であれば内部組織に変化は見られないことを確認しており、工業的応用へのメリッ

