

# Ni基金属ガラス粉末の温間塑性加工・焼結特性

Warm-Formability and Sintering Behavior of Ni-based Metallic Glass Powder

松原 慶明\*1、柳本 勝\*2

Noriaki Matsubara, Katsu Yanagimoto

Synopsis: The formability and sintering behavior of Ni<sub>60</sub>Nb<sub>15</sub>Ti<sub>20</sub>Zr<sub>5</sub> metallic glass powder prepared by gas atomizing was investigated by using precise hot press equipment. The structure of atomized metallic glass powder depended on its particle size, and only glassy phase was observed when the particle size was under 53 μm. The glass transition temperature (T<sub>g</sub>), crystallization temperature (T<sub>x</sub>), and supercooled liquid region (ΔT<sub>x</sub>=T<sub>x</sub>-T<sub>g</sub>) of the Ni-based metallic glass powder was 838K, 888K and 50K, respectively.

The hot press sintering under the precise control of temperature and pressure was conducted. The densification behavior depended on only working temperature, and the Ni-based metallic glass powder was consolidated to nearly full density by hot press sintering with working temperature range 863-883K. On the other hand, the crystallization behavior depended on working time as well as working temperature. In the experimental study this time, the hot press condition achieving both full densification and no crystallization was temperature of 868K and pressure of 200MPa. The sintered fully dense body without crystallization exhibited high corrosion resistance nearly equal to Alloy C-276.

Key words: Ni<sub>60</sub>Nb<sub>15</sub>Ti<sub>20</sub>Zr<sub>5</sub>, metallic glass, hot pressing, full densification, glassy alloy powder

## 1. 緒言

東北大学の井上らによって発見された金属ガラスは、明瞭なガラス遷移点T<sub>g</sub>と安定した過冷却液体領域ΔT<sub>x</sub>を示す非晶質金属であり、耐食性、強度、磁性などにおいて優れた特性を示す。また、過冷却液体領域の広い合金系においては、広い温度範囲でニュートン粘性流動的な挙動を示すガラス状態となるため、従来の結晶性金属では困難な精密加工が可能となる優れた成形加工性を持つ素材である<sup>1-3)</sup>。これらの特性を活かして、超精密部材や高精度計測部材、燃料電池部材などへの応用が研究されている<sup>1-3)</sup>。金属ガラスの成分系の一例をTable1に示す。そのなかでNi基金属ガラスは、優れた高強度<sup>4)</sup>、高耐食性<sup>5)</sup>を有しており、燃料電池のセパレータなどへの応用研究が行われている<sup>6-7)</sup>。しかしながら、Ni基金属ガラスにおいて、貴金属を含まな

い成分系では臨界直径10mmを超えるバルク金属ガラスを作製することは非常に困難であり、応用面で課題となっているため、低いガラス形成能を改善する成分、組成探索が盛んに行われている<sup>7-8)</sup>。一方、金属ガラス単相の球状粉は、各種アトマイズによって比較的効率よく得ることができるため、金属ガラス粉末の加工は、応用面での研究開発が期待される分野である。その一環として、金属ガラス粉末を焼結させてバルク成形体を得るための研究も行われているが<sup>9-11)</sup>、Ni基金属ガラス粉末の焼結については、従来のホットプレス装置では金型を外周部から抵抗加熱もしくは誘導加熱するため焼結温度の精密な制御が難しく、金属ガラス粉末をガラス状態を保ったまま焼結することが非常に困難であった。そこで、バルクと同様の金属ガラス焼結体を得る手段として、主に放電プラズマ焼結（SPS焼結）が利用されている<sup>12-13)</sup>が、SPS焼結は装置が複雑で大規模化が困難であることや、パルス通電により粉末表面が非常に高温となるため、金属ガラスが結晶化する可能性があることが考えられる。そこで我々はSPS焼結よりも簡便な手法により効率よく得る方法として、ガスアトマイズ粉末を用いた精密ホットプレスによる高密度化成形を検討した。精密ホットプレスは、サーボモータ制御による精密な荷重制御と、上下ラムからの加熱による従来のホットプレス装置では困難な温度の精密制御が可能であるため、より詳細

Table1 Examples of metallic glass composition.

Based metal	Examples of composition
Ni	Ni <sub>60</sub> Nb <sub>15</sub> Ti <sub>20</sub> Zr <sub>5</sub> , Ni <sub>55</sub> Nb <sub>20</sub> Ti <sub>10</sub> Zr <sub>8</sub> Co <sub>6</sub> Cu <sub>3</sub>
Fe	Fe <sub>57.6</sub> Co <sub>14.4</sub> Si <sub>4</sub> B <sub>20</sub> Nb <sub>4</sub> , Fe <sub>75</sub> Ga <sub>5</sub> P <sub>12</sub> C <sub>4</sub> B <sub>4</sub>
Ti	Ti <sub>53</sub> Cu <sub>15</sub> Ni <sub>18.5</sub> Zr <sub>3</sub> Al <sub>7</sub> Si <sub>3</sub> B <sub>0.5</sub> , Ti <sub>50</sub> Cu <sub>25</sub> Ni <sub>15</sub> Zr <sub>5</sub> Sn <sub>5</sub>
Zr	Zr <sub>55</sub> Cu <sub>30</sub> Al <sub>10</sub> Ni <sub>5</sub> , Zr <sub>65</sub> Cu <sub>15</sub> Al <sub>10</sub> Ni <sub>10</sub>
Cu	Cu <sub>42</sub> Zr <sub>42</sub> Al <sub>8</sub> Ag <sub>8</sub> , Cu <sub>60</sub> Zr <sub>30</sub> Ti <sub>10</sub>
Pd	Pd <sub>40</sub> Cu <sub>30</sub> Ni <sub>10</sub> P <sub>20</sub>

\*1 研究・開発センター 機能材料グループ

\*2 研究・開発センター 機能材料グループ長、工博

な加工条件を設定し、Ni基金属ガラスのバルク成形体を得るための検討を行うことができる。また、金属ガラス粉末の高密度化挙動、結晶化挙動に影響する要因を把握するために焼結体の測定結果を多変量解析した。

## 2 試料および実験方法

焼結実験に用いたNi<sub>60</sub>Nb<sub>15</sub>Ti<sub>20</sub>Zr<sub>5</sub>金属ガラス粉末はガスアトマイズにより作製した。Ni、Nb、Ti、Zrの原材料を2kgアトマイザー装置内でArガス雰囲気中にて混合溶解し、直径2mmのノズルから噴射圧7.8MPaでArガスを用いてアトマイズを行った。

これを各粒度別に分級したのち、X線回折装置（XRD; 50keV、200mA、Cu-K $\alpha$ ）を用いて、ガラス相の確認を行った。また、ガラス相のガラス遷移温度T<sub>g</sub>および結晶化温度T<sub>x</sub>は示差走査型熱量計（DSC）を用い、Arガス気流中、昇温速度0.67K/sの条件で測定した。さらに、ガラス相の過冷却液体状態での熱的安定性を測定するために、DSCを用いてArガス気流中、昇温速度0.67K/sの条件で、ガラス遷移温度T<sub>g</sub>から結晶化温度T<sub>x</sub>までの各温度に昇温した後、3.6×10<sup>3</sup>s保持し、結晶化の発熱反応開始までの時間t<sub>o</sub>および、発熱反応終了までの時間t<sub>f</sub>を測定した。また、走査電子顕微鏡（SEM）にて粉末外観の観察を行った。

金属ガラス粉末の温間プレス焼結加工は、精密ホットプレス装置（SCIVAX社製 X-200）を用いて真空中で行った。その概略図をFig.1に示す。精密ホットプレス装置は上下のラム中にあるヒーターからの熱伝導により、金型および粉末を加熱し、ラム中の冷却管にガスもしくは水を流して冷却を行うことで温度を精密に制御できる。上ラムはサーボモーター駆動により0.05mmピッチでの精密位置制御を行うことができる。

円筒状のステライト製金型（内径φ8mm）の中に金属

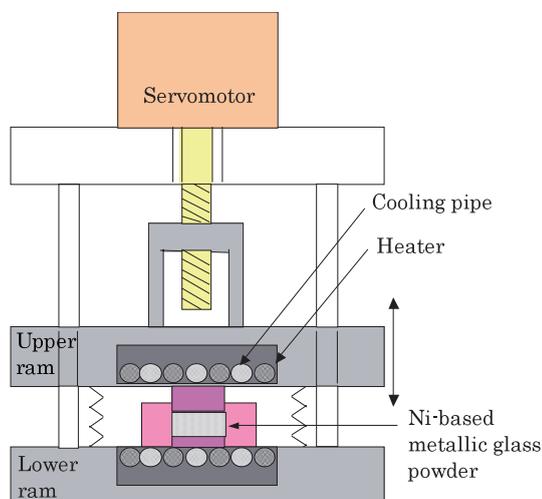


Fig.1 Schematic illustration of the precision hot pressing equipment used in the present study.

ガラス粉末0.4gを充填し、上記精密ホットプレス装置で焼結加工を行った。プレス温度は、過冷却液体状態の粘性流動性を利用した加工が可能となるガラス遷移温度T<sub>g</sub>近傍から結晶化温度T<sub>x</sub>近傍までの温度範囲とし、プレス圧力は40MPaから200MPaまで変化させた。プレス金型送り速度は0.05mm/s、加圧保持時間はプレス金型の送りが停止してから5s後に加圧を停止した。

温間プレス焼結加工後の結晶化の評価は、前述のX線回折測定にて行った。X線回折パターン各ピークをプロファイルフィッティングの手法を用いてピーク分離し、非晶質を示すブロードなピークと結晶を示すシャープなピークの面積比から結晶化度を求めた。密度については、焼結体表面のポアの有無を金属顕微鏡にて観察した写真を二値化し、その焼結体とポアの表面面積比を代用特性として評価を行った。得られたデータを多変量解析し、高密度化挙動、結晶化挙動への温度、圧力の影響を調査した。

高い耐食性をもつNi基金属ガラスの性質が焼結体でも保たれていることの確認のため、作製した焼結体を濃度12N HCl（303K）に6h浸漬し、外観と重量の変化を調査し、耐食性の評価を行った。比較材として973K、1hの熱処理によって完全に結晶化させた焼結体とAlloy C-276、SUS316Lの溶製材を用いた。

## 3 実験結果および考察

### 3.1 Ni<sub>60</sub>Nb<sub>15</sub>Ti<sub>20</sub>Zr<sub>5</sub>金属ガラス粉末の作製と基礎特性測定

Fig.2に各粒度に分級後のNi基金属ガラス粉末のX線回折結果を示す。粒径53μm以下の粉末では非晶質を示すハローパターンのみの回折結果が得られており、粒径53μm以下の粉末はすべて金属ガラス単相と考えられる。結晶化度の定量評価では粒径53~75μmでは0.63%、粒径75~105μmでは6.92%、粒径105~150μmでは21.38%であった。Fig.3に得られた金属ガラス単相の粉末の走査電子顕微鏡（SEM）写真を示す。粉末はほぼ球状であり、表面は凹凸がなくスムーズな形態をしていた。これら金属ガラス単相となった粉末のDSC測定の結果、ガラス遷移

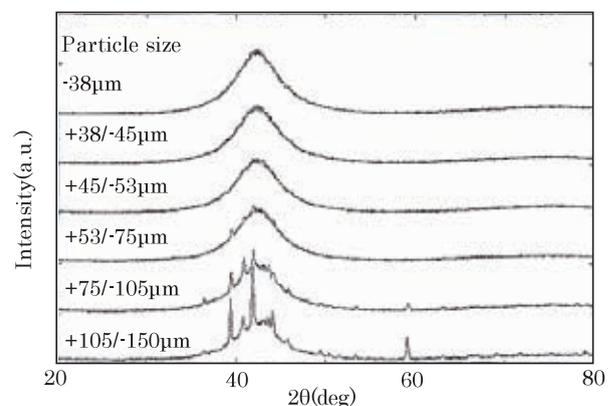


Fig.2 X-ray diffraction patterns of Ni<sub>60</sub>Nb<sub>15</sub>Ti<sub>20</sub>Zr<sub>5</sub> metallic glass powder in various particle size.

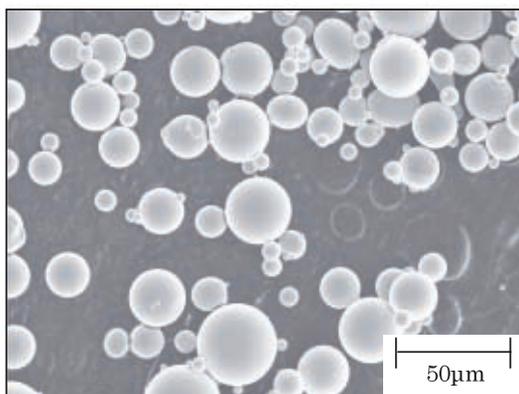


Fig.3 Scanning electron micrograph of Ni<sub>60</sub>Nb<sub>15</sub>Ti<sub>20</sub>Zr<sub>5</sub> metallic glass powder produced by gas atomizing.

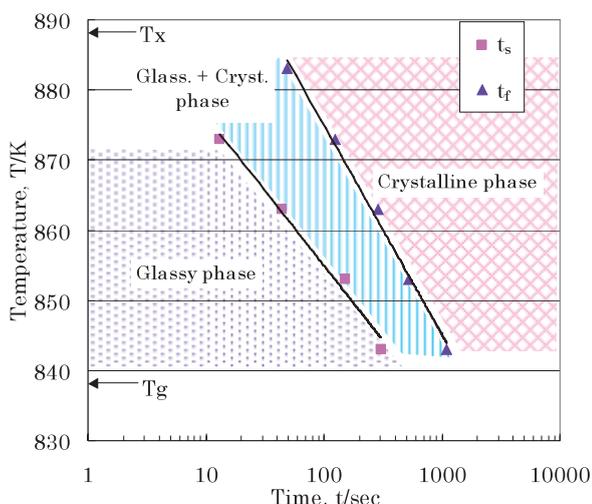


Fig.4 Time-Temperature-Transform diagram of Ni<sub>60</sub>Nb<sub>15</sub>Ti<sub>20</sub>Zr<sub>5</sub> metallic glass powder.

温度T<sub>g</sub>は838K、結晶化温度T<sub>x</sub>は888K、過冷却液体領域の広さΔT<sub>x</sub>は50Kであった。この値は同じ組成のバルク金属ガラスとほぼ等しい<sup>4)</sup>。この過冷却液体領域近傍での、等温変態線図 (TTT線図) をFig.4に示す。保持温度843Kでは3.6×10<sup>3</sup>sの保持時間でも結晶化が見られず、逆に保持温度883Kでは保持時間に達するとほぼ同時に結晶化が認められた。Fig.4の結晶化開始時間t<sub>s</sub>以下の時間で加圧焼結を終えることで、熱による結晶化をおこすことなく加工可能であると考えられる。

### 3.2 金属ガラス粉末の温間焼結加工

ガスアトマイズによって得た球状の金属ガラス単相粉末 (粒径38µm以下) を温間加圧焼結し、焼結体を作製した。加工条件をFig.5にまとめて示す。これらの加工条件の内、Fig.5に示す代表的な条件ABCDの4つを取上げ、実験結果について考察した。Aはガラス遷移温度T<sub>g</sub>に近い低い温度での加工、B、Cはガラス遷移温度T<sub>g</sub>と結晶化温度T<sub>x</sub>の中間の温度で、異なる加工圧力 (B:40MPa、C:200MPa) での加工、Dは結晶化温度T<sub>x</sub>より高い温度での加工である。

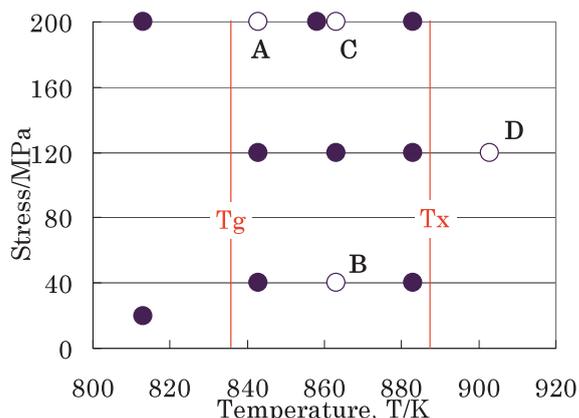


Fig.5 Hot pressing conditions of Ni<sub>60</sub>Nb<sub>15</sub>Ti<sub>20</sub>Zr<sub>5</sub> metallic glass powder in the present study.

これら4つの条件で作製した焼結バルク体について、焼結体表面の顕微鏡写真と、X線回折測定の結果をFig.6にまとめて示し、Ni基金属ガラス粉末の焼結における高密度化挙動、結晶化挙動のそれぞれについて考察を行った。

#### 3.2.1 金属ガラス粉末焼結体の高密度化挙動

Fig.6の顕微鏡写真温度863Kにて加工したB、C条件では、表面に空孔などが見られず、ほぼ100%密度となった。B、C条件よりも加工温度が低いA条件、加工温度が高いD条件では高密度化しなかった。表面の焼結体の面積比率を求めるとA条件では72.9%、D条件では74.8%であった。また、高密度化したB、C条件は加工圧力がそれぞれ40MPaと200MPaと大きく異なったが同様に高密度化したことから、高密度化のためには最適な加工温度を設定することが最も重要であり、最適温度域 (863~883K) では加工圧力によらず高密度化することがわかった。

#### 3.2.2 金属ガラス粉末焼結体の結晶化挙動

高密度化したB、C条件について粉末焼結バルク体の結晶化度に着目するとB条件では結晶化度は11.7%でハローパターンに所々ピークが現れたのに対して、C条件では結晶化度は0%でハローパターンのみとなっており、ガラス相単相状態を保っていた。これは、加工圧力が小さいB条件ではC条件に比べ同じ加工を行うのにかかる時間、つまり加工温度での保持時間が長くなったためであると考えられる。B、C条件の加工温度868Kでの保持時間を比較すると、それぞれ150sと30sであり、Fig.4に示したTTT線図において、B条件はガラス相と結晶相の2相の領域、C条件はガラス相単相の領域に相当することから、Fig.4に示したDSC測定の結果と一致していることが分かる。したがって、非晶質の状態を維持するためには温度の設定に加えて、高圧力によって加工時間を短くすることが必要であるとわかった。つまり、本実験条件では加工圧力は200MPaとすることが望ましい。

また、B、C条件より加工温度が低いA条件では結晶化度0%でガラス相単相を保持しており、温度が高いD条件で

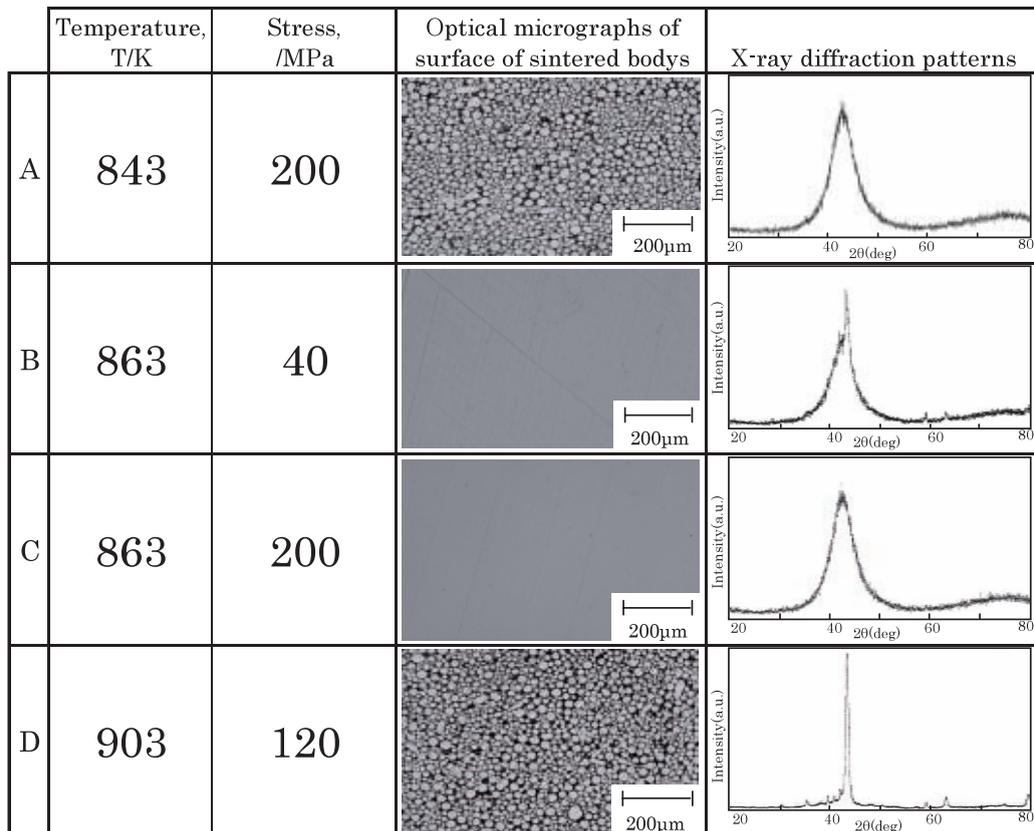


Fig.6 Optical micrographs of and X-ray diffraction patterns surface of sintered body in various hotpressing conditions.

は結晶化度は65.1%で、結晶化がB条件よりも進行した。Aの加工時間は176sであり、Fig.4のTTT線図においてはA条件の加工温度843Kでの安定時間が約300sであったことからガラス相が安定な領域で加工されたものと思われる。D条件にて焼結体が高密度化しなかったのは、熱による結晶化が加工前に進行し、過冷却液体状態ではなくなったためと考えられる。

### 3.2.3 温間加工焼結条件のまとめと多変量解析結果

以上の検討結果をFig.7にまとめた。加工温度863~883Kでは加工圧力によらず金属ガラス焼結体はほぼ100%に高密度化した。また、Fig.7で●で示されるガラス単相の領域は、加工温度と加工圧力の双方に依存していることが分かる。ほぼ100%密度かつ非晶質な焼結体を得ることができる加工条件は加工温度863K、加工圧力200MPaを含むFig.7の三角で示した領域であると考えられる。

すべての加工条件と焼結体の分析結果をTable2に示す。これをそれぞれ焼結体表面の面積率と結晶化度について重回帰分析を行った結果をTable3に示す。重回帰分析の結果から、高密度化挙動を表す焼結体表面の面積率については加工温度のみを分析パラメータとしたときに分析の確からしさを表す自由度調整済重相関係数（補正 $R^2$ ）の値が最も大きくなった。これに対して、結晶化挙動を表す結晶化

度については加工温度と加工圧力の両者を分析パラメータとしたとき最も補正 $R^2$ 値が高くなった。このように重回帰分析の結果からも、高密度化挙動と結晶化挙動それぞれに対して影響があるパラメータが異なることがわかる。加工圧力については、結晶化を防ぐために高いほうが良いため、装置能力の最大値である200MPaが最も好ましいと考えられる。加工温度に関しては、焼結体表面の面積率と

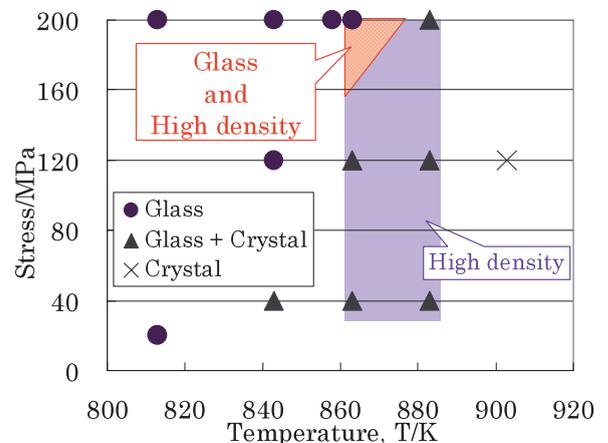


Fig.7 Summary of relationship between hot pressing condition and densification or crystallization behavior.

Table2 Summary of relationship between hot pressing condition and densification or crystallization.

Pressing condition		Result of Analysis	
Temperature, T/K	Stress, /MPa	Area ratio of sintered body	Degree of crystallization
813	20	39%	0.0%
813	200	41%	0.0%
843	40	89%	5.5%
843	120	80%	0.0%
843	200	73%	0.0%
858	200	84%	0.0%
863	40	97%	11.7%
863	120	97%	13.9%
863	200	99%	0.0%
883	40	98%	33.6%
883	120	99%	16.5%
883	200	99%	22.6%
903	120	75%	65.1%

Table3 Result of multiple regression analysis for area ratio of sintered body and degree of crystallization.

	Analysis parameter		Result of analysis	
	Temperature, T/K	Stress, /MPa	Area ratio of sintered body Adjusted R <sup>2</sup>	Degree of crystallization Adjusted R <sup>2</sup>
1	○	○	0.4505	0.5910
2	○	—	0.5000	0.5764

結晶化度をそれぞれ加工温度に対してプロットし (Fig.8)、2次式で近似したところ、以下の式を得た。

$$(焼結体面積率) = -0.0001676 \times T^2 + 0.2008739 \times T - 126.5356005 \dots (式1)$$

$$(結晶化度) = 0.0001283 \times T^2 - 0.1438304 \times T + 89.0995092 \dots (式2)$$

T: 加工温度、/K

近似的に焼結体面積率90%以上、結晶化度10%以下の領域をほぼ100%密度、非晶質と仮定して上記の式から計算すると、それぞれ848-897K、800-868Kとなり、両者が重なる領域は848-868Kとなる。今回の実験でほぼ100%密度かつ非晶質な焼結体を得た加工温度は863Kであり、多変量解析結果と良く一致していた。

### 3.3 焼結体の耐食性評価

Fig.9に濃塩酸による耐食性の実験結果を示す。浸漬後の非晶質焼結体は外観上の変化は見られず、腐食度は1.62g/m<sup>2</sup>・hでSUS316Lの腐食度97.65g/m<sup>2</sup>・hより低く、Alloy C-276の腐食度0.00g/m<sup>2</sup>・hよりは若干劣るものの優れた耐食性を示した。結晶質焼結体では耐食性が大幅に劣化し、腐食の進行により焼結体が粉化した。今回行った加工条件のうち、非晶質相単相を保ったままほぼ100%密度に成形することができたNi基金属ガラス焼結体はAlloy C-276に近い非常に優れた耐食性を示すことが分かった。

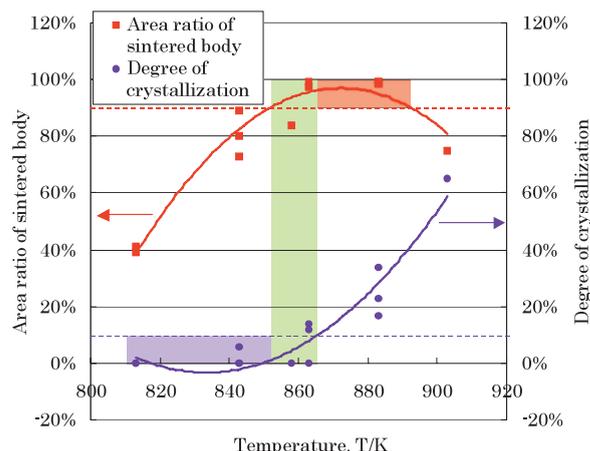


Fig.8 Relationship between work temperature and densification or crystallization behavior.

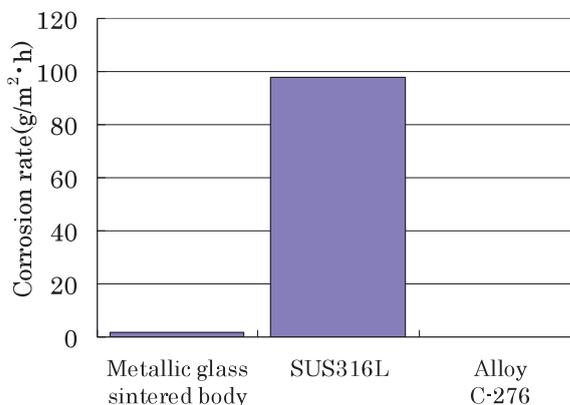
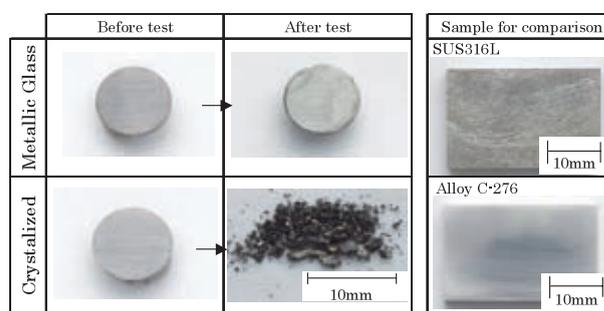


Fig.9 Optical micrographs and Corrosion rate of the Ni<sub>60</sub>Nb<sub>15</sub>Ti<sub>20</sub>Zr<sub>5</sub> metallic glass sintered body, crystallized Ni<sub>60</sub>Nb<sub>15</sub>Ti<sub>20</sub>Zr<sub>5</sub> sintered body, SUS316L and Alloy C-276 in 12N HCl solutions at 303K open to air.

## 4 まとめ

強度、耐食性に優れるNi基金属ガラスのバルク成形体を効率よく得ることを目的として、Ni基金属ガラスのガスアトマイズ粉末を精密ホットプレス装置で温間成形焼結してバルク成形体を作製した結果、以下のことがわかった。

- 1) Arガスアトマイズにて作製したNi<sub>60</sub>Nb<sub>15</sub>Ti<sub>20</sub>Zr<sub>5</sub>金属ガラス粉末は粉末粒径53 μm以下ですべてガラス単相であった。得られたNi基金属ガラス粉末のガラス遷移温

度T<sub>g</sub>は838K、過冷却液体領域の広さΔT<sub>x</sub>は50Kであった。

- 2) ほぼ100%密度になる精密ホットプレス条件は、加工温度863~883Kであり、温度に強く依存し、適切な温度域であれば圧力によらず100%密度となることがわかった。結晶化は、温度に最も強く影響を受けるが、それに加えて、加工温度での保持時間も関係し、加工時間が短くなる高圧力領域では、より高温までガラス相単相が保たれることがわかった。加工温度863K、加工圧力200MPa近傍の加工条件ではガラス相単相かつほぼ100%密度となった。
- 3) 高密度化挙動を表す焼結体表面の面積率および結晶化挙動を表す結晶度について得られた焼結体の加工条件との関係を多変量解析した結果、実験結果と良く一致することがわかった。
- 4) ガラス相単相かつほぼ100%密度な焼結体の耐食性を調査した結果、Alloy C-276に近い優れた耐食性をもつことがわかった。

### 謝 辞

本論文は東北大学工学研究科の川崎研究室との共同研究成果を「粉体および粉末冶金」に投稿した論文をもとに多変量解析の考察を加筆したものである。研究に協力いただいた川崎教授ならびに研究室の方々に深く感謝いたします。

### 参考文献

- 1) 井上明久：山陽特殊製鋼技報， 14 (2007)， 2.
- 2) A.Inoue：Proc. Japan Acad.， 81， Ser.B (2005)， 6， 156.
- 3) A.Inoue：Proc. Japan Acad.， 81， Ser.B (2005)， 6， 172.
- 4) A.Inoue， W.Zhang， T.Zhang：Mater. Trans.， 43 (2002)， 1952.
- 5) C.-L.Qin， W.Zhang， H.Nakata， H.M.Kimura， K.Asami and A.Inoue：Mater.Trans.， 46 (2005)， 4， 858.
- 6) A.Inoue， T.Shimizu， S.Yamaura， Y.Fujita， S.Takagi and H.M.Kimura：Mater. Trans.， 46 (2005)， 7， 1706.
- 7) 横山雅紀， 山浦真一， 木村久道， 井上明久：粉体および粉末冶金， 54 (2007)， 11， 773.
- 8) D.Xu， G.Duan， W.L.Johnson， C.Garland：Acta Mater.， 52 (2004)， 3493.
- 9) Y.Kawamura， H.Kato， A.Inoue and T.Masumoto：Powder.Metallurgy， 33 (1997)， 2， 50.
- 10) A.Inoue， Y.Kawamura， T.Shibata and K.Sasamori：Mater.Trans. JIM， 37 (1996)， 6，

1337.

- 11) 渡辺龍三， 木村久道， 加藤秀美， 井上明久：粉体および粉末冶金， 54 (2007)， 11， 761.
- 12) 沈宝龍， 木村久道， 井上明久， 大久保昭， 大森守， 水嶋隆夫：粉体および粉末冶金， 48 (2001)， 9， 858.
- 13) 謝国強， D.V.Louzguine， 大久保昭， 木村久道， 井上明久：日本金属学会2007年秋季講演会概要集， 梶原義雅編， (2007)， 278.
- 14) J.K.LEE， H.J.KIM， T.S.KIM， S.Y.SHIN Y.C.Kim， J.C.Bae：J. Mater. Proc. Tech.， 187-188 (2007)， 801.

### ■ 著者



松原 慶明



柳本 勝