

無容器凝固法による高品位鉄系金属ガラス原料粒子の合成と 1 粒子の粘性流動加工プロセスによる高精度・高強度マイクロ部品の創製

東北大学 金属材料研究所

助教 吉年 規治

(平成 27 年度 一般研究開発助成 AF-2015016)

キーワード：マイクロ部品，鉄系金属ガラス，粘性流動成形加工

1. 研究の目的と背景

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。金属ガラスは高強度・高耐摩耗性・高耐食性に優れており、かつ過冷却液体温度域での粘性流動加工（ガラス加工）が可能であるため、高機能マイクロ部品用の基盤材料となりうるものと考えられる。なかでも鉄系金属ガラスは高強度で耐摩耗性などにも優れており、かつ安価に作製できるため、マイクロ部品用の基盤材料となりうる可能性が高いものと考えられる。一方で、熱的安定性が低いため従来の加工プロセスの適用が困難であり、新たな加工プロセスの開発と粘性流動特性評価が不可欠である。

そこで著者らは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 つの粒子を 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提案し確立することを目指している。このプロセスで用いる粘性流動成形ではナノレベルで表面形状を転写することが可能であり、金型内側を高精度に仕上げることで成形後の後加工を必要とせず、高精度マイクロ部品の量産が可能となる。

これまでの研究により $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 金属ガラス粒子 1 つを用いて、上述のプロセスにより金属ガラスマイクロギアの作製を行った際に、粘性係数の高さに起因して試料の金型充填率は依然として不十分であり、また、高い成形荷重が必要となることが明らかになっている¹⁾。したがって、より低い粘性係数を示す Fe 系金属ガラス合金の組成探査は、高精度マイクロ部品の作製において非常

に重要である。

本研究では、 $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 金属ガラスを典型組成として、Fe と Co の組成比を変化させることにより、液体構造を意図的に不安定化させることにより、過冷却液体の粘性係数の低下が可能かどうか実験的に検討を行った。具体的には、 $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 合金における Fe と Co の比率を Fe:Co=1:1 から Fe:Co=3:7 および Fe:Co=7:3 に変化した 2 つ組成（ $[(\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ および $[(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ ）を選択した。また、Fe と Co に近い原子半径を有する Ni や Mn といった元素を 1:1:1 の割合で添加することにより、比較的高いガラス形成能を維持したまま、液体構造を不安定させ、粘性係数を低下させることが可能かどうかについても検討を行った。すなわち、Ni と Mn をそれぞれ Fe:Co:Ni = 1:1:1、Fe:Co:Mn = 1:1:1 となるように添加した 2 つの組成（ $[(\text{FeCoNi})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ および $[(\text{FeCoMn})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ ）を選択した。

本研究では、まず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法により、各合金組成の粒子の作製および内部組織評価を行い、作製した粒子が金属ガラス単相であることを確認した後に、過冷却液体温度域の複数の温度で種々合金の過冷却液体の粘性係数を測定する。その後、すでに報告されている $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 金属ガラスを含む他のガラス材料の粘性係数の温度依存性との比較検討を行うことを目的にした。

2. 実験方法

5 種類 の 球 形 状 の 鉄 系 金 属 ガ ラ ス 粒 子
 $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 、 $[(\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 、
 $[(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 、 $[(\text{FeCoNi})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 、
 $[(\text{FeMnNi})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$) は、事前に高周波溶解炉で溶解合金化した母合金を用いて、パルス圧力付加オリフィス噴射法 (POEM) と呼ばれる無容器凝固法により作製した²⁾。その後、XRD による構造解析や DSC による熱分析および TEM による内部構造観察などによる粒子の評価を行った。過冷却液体の粘性係数測定には、著者らが以前に提案した単粒子圧縮試験を用いた³⁾。本法は、POEM により作製した直径数百ミクロンの Fe 系微小球形金属ガラス粒子を用いて、その一つを過冷却液体温度域で圧縮変形し、その粘性流動変形挙動から粘性係数を求めるというものである。

3. 研究成果

3-1 Fe と Co の比率を変化させた FeCoSiBNb 系金属ガラス粒子の粘性係数の測定

図 1 に $[(\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 粒子および $[(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ の粒子の SEM 観察結果をそれぞれ示す。写真より、作製した粒子はどちらも非常に滑らかな表面状態を有していることが確認され、結晶化の体積収縮に伴うくぼみ等も見られなかった。また、粒度分布測定の結果より $[(\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ の粒子の平均粒径は 559 μm 、真球度は 98.9 %、粒径の標準偏差は 9 μm 、また $[(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ の粒子の平均粒径は 467 μm 、真球度は 99.6 %、粒径の標準偏差は 5 μm と求められ、どちらも狭い粒度分布であり、また非常に優れた真球度を有していることが確認された。続いて 2 種類の粒子の断面の構造評価を行い、それぞれアモルファス相を形成しているかを確認した。図 2 は 2 種類の組成の粒子断面の XRD パターンを示したものである。何れの粒子においてもアモルファス構造特有のブロードパターンが見られ、結晶相に起因する明確なピーク等は観察されず、アモルファス単相からなることが確認された。

DSC 熱分析において、ともにガラス転移に伴う吸熱を示した後に結晶化による発熱が見られたことから、作製した両組成の粒子は内部にガラス構造を有する金属ガラス粒子であることが確認できた。また、両組成の粒子のガラス転移温度、結晶化温度、過冷却液体温度域はそれぞれ $[(\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 粒子は $T_g = 816 \text{ K}$ 、 $T_x = 858 \text{ K}$ 、

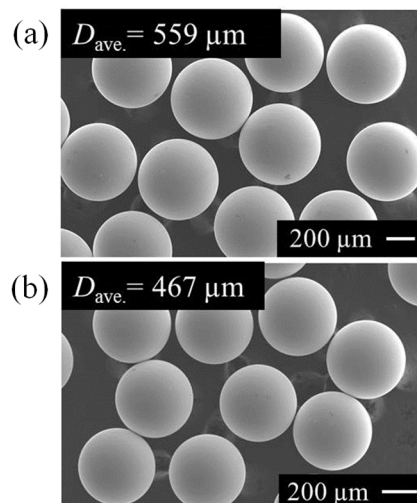


図 1 (a) $[(\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 粒子および (b) $[(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 粒子の SEM 観察結果

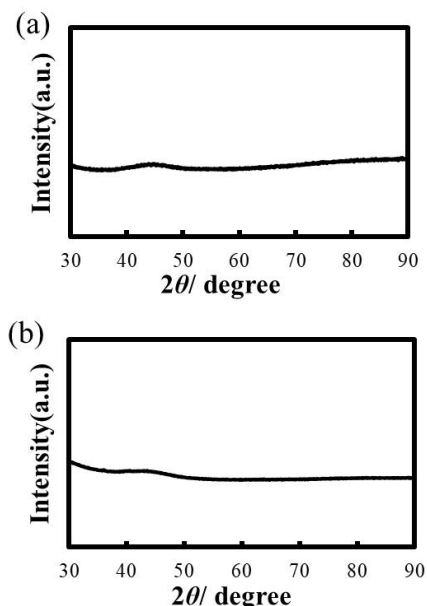


図 2 (a) $[(\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 粒子および (b) $[(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 粒子の XRD パターン

$\Delta T = 42 \text{ K}$ 、 $[(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 粒子は $T_g = 823 \text{ K}$ 、 $T_x = 863 \text{ K}$ 、 $\Delta T = 40 \text{ K}$ であることが分かった。

さらに、図 3 に両組成の粒子の TEM 観察結果を示す。図より、どちらも明視野像中に結晶相と思われる相は観察されず、加えてその電子線回折パターンもアモルファス構造特有のハローパターンを示した。以上の結果から、両組成の粒子は内部に結晶相を一切含まないアモルファス相単相からなっていることが確認された。

$[(\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 金属ガラス粒子を用いて、試験温度 808 K~843 K で 5 K ごと各温度 3 点の粘性係数の

測定を行い得られた値の平均値を図 4 (a) に、
 $[(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 金属ガラスを用いて試験温度
 818 K~838 K で 5 K ごと各温度 3 点の粘性係数測定を行い
 得られた値の平均値を図 4 (b)に示す。この図から、試験温
 度が高くなるにつれて粘性係数の値が低下していく様子
 が確認できる。

ここで、粘性係数の温度依存性を示す式の 1 つとして
 Vogel-Fulcher-Tammann(VFT)の式が知られている⁴⁻⁶⁾。

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{C}{T - T_0}\right) \quad (1) \text{式}$$

ただし、 C は定数、 T_0 は自由体積が 0 となる時の温度を表
 している。この式から T_0 は粘性率が無限大に発散する時
 の温度と言い変えることもできる。また、 η_0 は Eyring ら
 により以下の式で表せることが報告されている⁷⁾。

$$\eta_0 = \frac{N_L h}{V_m} \quad (2) \text{式}$$

ここで N_L はアボガドロ定数、 h はプランク定数、 V_m は合
 金のモル体積を示す。

そ こ で $[(\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ お よ び
 $[(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 金属ガラス過冷却液体の各試
 験温度における粘性係数に対して(1)式で表される VFT フ
 ィットングを行った結果をそれぞれ図 4 に併せて示す。
 C 、 T_0 はそれぞれ、 $[(\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ の場合
 $C=21794$ K、 $T_0=188$ K、 $[(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ の場
 合 $C=25067$ K、 $T_0=79$ K と求まった。

ガラス転移温度は一般に DSC 熱分析により吸熱が開始
 する温度として定義されている。一方で、粘性率が 10^{12}
 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ となる時の温度が、材料特性としてのガラス転移温
 度 T_g^* と定義されている^{8,9)}。Angell らはこのガラス転移温
 度 T_g^* を用いて様々なガラス材料の粘性率の測定結果を一
 つの図上に載せ(Angell plot)、異なるガラス転移温度を示
 す各ガラス材料の粘性率の温度依存性を比較検討するこ
 とができることを過去に報告している^{10,11)}。そこで、本研
 究においても VFT フィットングを外挿し、粘性係数が
 $10^{12} \text{Pa} \cdot \text{s}$ となる温度を求め、この T_g^* を用いて作成した両
 組成金属ガラスの Angell plot を図 5 に示す。同図中には比
 較として、 SiO_2 (酸化ガラス)、O-terphenyl(高分子ガラス)
 の Angell plot の文献値¹¹⁾およびこれまでの研究で単粒子
 圧縮試験により測定した $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{17.5}\text{P}_{20}$ 金属ガラスと
 $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 金属ガラスの Angell plot を併
 せて示す。一般に、ガラス材料の粘性特性を示す主要なパ
 ラメータとして、図 5 の粘性曲線の $T_g^*/T=1$ 、すなわち $T=T_g^*$

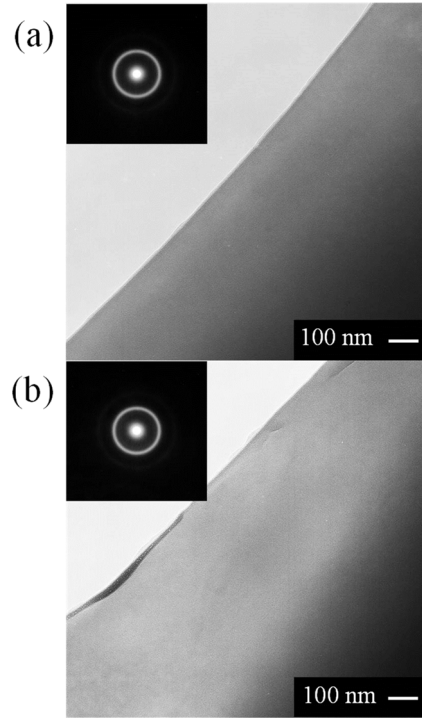


図 3 (a) $[(\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 粒子および
 (b) $[(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 粒子の TEM 観察結果

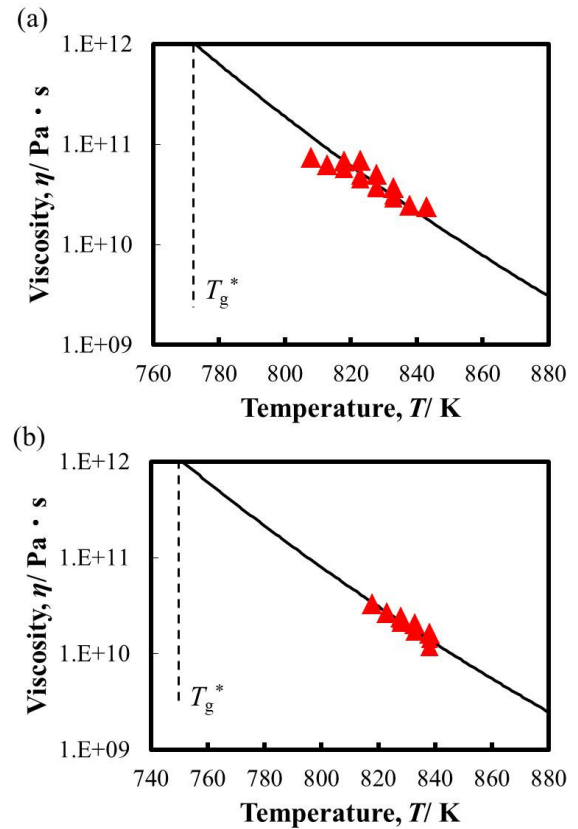


図 4 (a) $[(\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 金属ガラスおよび
 (b) $[(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 金属ガラスの粘性係数
 の VFT フィットング

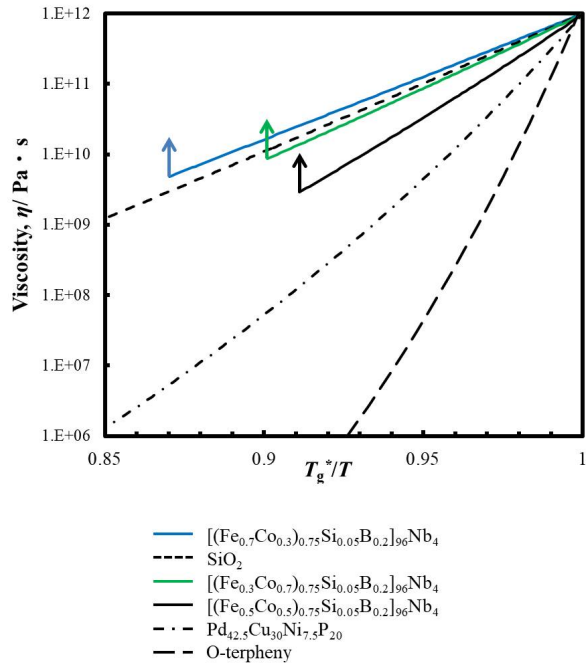


図 5 各種ガラス材料の Angell plot

における接線の傾き m が定義されている。

$$m = \left(\frac{d \log \eta}{d(T_g^*/T)} \right) \bigg|_{T=T_g^*} \quad (3) \text{式}$$

この m 値は Fragility parameter と呼ばれている。この式に (1) 式を代入すると、 m 値は以下の式に書き換えられる。

$$m = \frac{CT_g^*}{(T_g^* - T_0)^2 \ln 10} \quad (4) \text{式}$$

表 1 に SiO₂、O-terphenyl の m 値の文献値および [(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]₉₆Nb₄ 金属ガラス、Pd_{42.5}Cu₃₀Ni_{7.5}P₂₀ 金属ガラスの m 値の実測値、そして本研究で求めた [(Fe_{0.3}Co_{0.7})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]₉₆Nb₄ 金属ガラス、[(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]₉₆Nb₄ 金属ガラスの m 値を示す。SiO₂ のような m 値の小さな液体は、温度が上昇しても粘性係数の値が低下しにくく、Strong な液体と呼ばれる。一方で、O-terphenyl のような m 値の大きな液体は温度の上昇に伴い粘性係数の値が急激に低下し、Fragile な液体と呼ばれる。金属ガラス同士で m 値を比較すると、Pd_{42.5}Cu₃₀Ni_{7.5}P₂₀ 金属ガラスが最も Fragile な液体挙動を示し、[(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]₉₆Nb₄ 金属ガラスはやや Strong な液体挙動を示すことが分かる。一方、本研究で測定した [(Fe_{0.3}Co_{0.7})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]₉₆Nb₄ 金属ガラスおよび [(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]₉₆Nb₄ 金属ガラスは、極めて Strong な液体である SiO₂ と同程度もしくはそれ以上に Strong な液体挙動を示すことが分かった。また、それぞれの結晶化

表 1 各種ガラス材料の Fragility parameter

Glass	m
[(Fe _{0.7} Co _{0.3}) _{0.75} Si _{0.05} B _{0.2}] ₉₆ Nb ₄	18
SiO ₂	20
[(Fe _{0.3} Co _{0.7}) _{0.75} Si _{0.05} B _{0.2}] ₉₆ Nb ₄	21
[(Fe _{0.5} Co _{0.5}) _{0.75} Si _{0.05} B _{0.2}] ₉₆ Nb ₄	31
Pd _{42.5} Ni _{7.5} Cu ₃₀ P ₂₀	52
O-terphenyl	81

温度に対応して上向きの矢印を図 5 の Angell plot 中に示した。過冷却液体状態のガラス材料は、温度が上昇し結晶化温度 T_x に到達すると直ちに結晶化が始まり、粘性係数が急激に高くなると考えられる。この結晶化温度直前の粘性係数を最低到達粘性係数 $\eta_{\min}$ として定義し、3 つの組成の FeCoSiBNb 系金属ガラスの $\eta_{\min}$ の値を比較すると、[(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]₉₆Nb₄ 金属ガラスは $\eta_{\min} = 2.7 \times 10^9$ Pa · s、[(Fe_{0.3}Co_{0.7})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]₉₆Nb₄ 金属ガラスは $\eta_{\min} = 8.6 \times 10^9$ Pa · s、[(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]₉₆Nb₄ 金属ガラスは $\eta_{\min} = 4.9 \times 10^9$ Pa · s と求めた。以上のことから、Fe と Co の比率を変化させた合金組成の金属ガラスはベースの [(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]₉₆Nb₄ 金属ガラスに比べ、より Strong な液体挙動を示し、最低到達粘性係数も高い値となることが明らかとなった。

3-2 Ni と Mn をそれぞれ添加した FeCoSiBNb 系金属ガラス粒子の粘性係数の測定

[(FeCoNi)_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]₉₆Nb₄ の粒子と [(FeCoMn)_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]₉₆Nb₄ の粒子についても同様の手法により単分散粒子を作製した。粒度分布測定から [(FeCoNi)_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]₉₆Nb₄ の粒子の平均粒径は 458 μm、真球度は 99.3 %、粒径の標準偏差は 11 μm、また [(FeCoMn)_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]₉₆Nb₄ の粒子の平均粒径は 511 μm、真球度は 99.5 %、粒径の標準偏差は 6 μm と求められ、どちらも狭い粒度分布であり、また非常に優れた真球度を有していることが確認された。

DSC 熱分析において、ともにガラス転移に伴う吸熱を示した後に結晶化による発熱が見られたことから、作製した両組成の粒子は内部にガラス構造を有する金属ガラス粒子であることが確認できた。また、両組成の粒子のガラス転移温度、結晶化温度、過冷却液体温度域はそれぞれ

$[(\text{FeCoNi})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 粒子は $T_g = 799 \text{ K}$ 、 $T_x = 836 \text{ K}$ 、 $\Delta T = 37 \text{ K}$ 、 $[(\text{FeCoMn})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 粒子は $T_g = 825 \text{ K}$ 、 $T_x = 873 \text{ K}$ 、 $\Delta T = 51 \text{ K}$ であることが分かった。

さらに、図 6 に両組成の粒子の TEM 観察結果を示す。図より、 $[(\text{FeCoNi})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 粒子は明視野像中に結晶相と思われる相は観察されず、電子線回折パターンもハローパターンを示したことから、内部に結晶相を一切含まないアモルファス相単相からなっていることが確認できた。その一方で、 $[(\text{FeCoMn})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 粒子はアモルファス相中に初晶と思われる微細な結晶相がまばらに析出していることが観察された。このため、本研究では

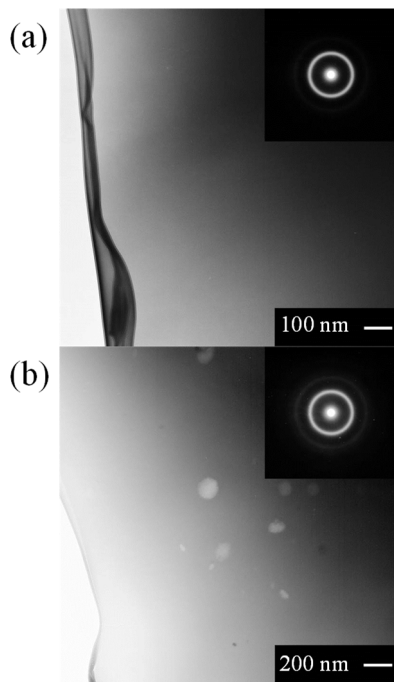


図 6(a) $[(\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 粒子および (b) $[(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 粒子の XRD パターン

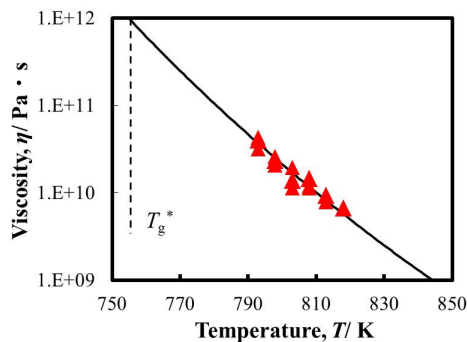


図 7 $[(\text{FeCoNi})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 金属ガラスの粘性係数の VFT フィッティング

$[(\text{FeCoMn})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 粒子は単粒子圧縮試験による

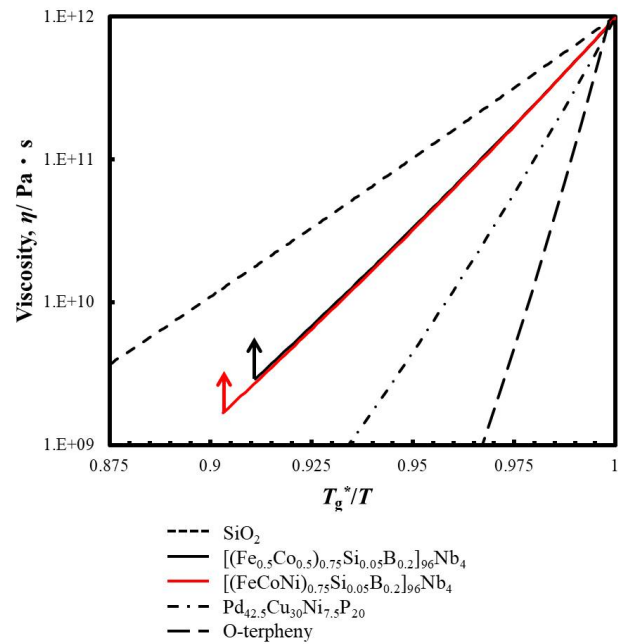


図 8 各種ガラス材料の Angell plot

粘性係数の測定を行わなかった。

続いて、先と同様の手法で $[(\text{FeCoNi})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 金属ガラスの粘性係数を測定した。試験温度 $793 \text{ K} \sim 818 \text{ K}$ で 5 K ごと各温度 3 点の測定を行った $[(\text{FeCoNi})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 金属ガラスの粘性係数の平均値を図 7 に示す。また、測定した各試験温度における粘性係数に対して VFT フィッティングを行った結果を図 7 に併せて示す。ここで式中の C 、 T_0 はそれぞれ $C = 14648 \text{ K}$ 、 $T_0 = 362 \text{ K}$ と求まった。

先と同様に作成した Angell plot を図 8 に示す。また、(4) 式を用いて Fragility parameter を求めると $m = 31$ であることが分かった。この値は $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 金属ガラスの値と同一であり、両組成金属ガラス過冷却液体は同様の液体挙動を示すと考えられる。また、 $[(\text{FeCoNi})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 金属ガラスの最低到達粘性係数を求めると $1.7 \times 10^9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となった。この値は $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 金属ガラスの最低到達粘性係数より約 37% 小さい値である。Fragility parameter が同じ値でありながら最低到達粘性係数が低くなったことから、Ni の添加により液体構造を不安定化させることはできなかったが、過冷却液体の熱的安定性が向上し、粘性係数が $10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となるガラス転移温度 T_g^* に対してより高い温度まで液体構造を維持できるということを意味しているものと考えられる。

上記の結果から、 $[(\text{FeCoNi})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 金属ガラスは $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 金属ガラスよりも約 40 % 程

度小さい応力で粘性流動加工を行うことができることを意味しており、より優れた加工性を有していることが分かった。このように、Fe 系金属ガラスにおいても、元素を添加する等の合金組成の検討を行うことにより最低到達粘性係数を低下させることは可能であることが示された。これらの成果は Fe 系金属ガラスの粘性流動成形加工に最適な組成探査が重要であることを意味しており、今後のさらなる研究によりさらに優れた成形性を有する鉄系金属ガラスの開発が期待される。

4. 結び

鉄系金属ガラスの粘性流動成形加工を実現するために、過冷却液体温度域で優れた流動特性を示す合金探査を行った結果、 $[(\text{FeCoNi})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 合金の最低到達粘性係数が $\eta_{\min}=1.7\times 10^9 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ であり、これまでにすでに単粒子を用いたマイクロ粘性流動加工に成功している $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 金属ガラスと比較して、約 37% 低い粘性係数を示すことが明らかとなった。このことは、より小さい応力で粘性流動加工が可能であることを意味しており、 $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 金属ガラスより優れた加工性を有していることを確認した。この結果から、Fe 系金属ガラスにおいても合金組成を検討することにより最低到達粘性係数を低下させることは可能であることが示唆され、今後のさらなる研究により鉄系金属ガラスを用いた高精度・高強度マイクロ部品の工業化が期待される。

謝辞

本研究は公益財団法人天田財団の一般研究開発助成の援助を受けて実施されたものであり、記して感謝申し上げます。また、本研究の実験遂行にあたりご協力を頂きました青柳慶真氏に感謝申し上げます。

参考文献

1. N. Yodoshi, R. Yamada, A. Kawasaki, A. Makino: Journal of Alloys and Compounds 615 (2014) S61-S66.
2. 吉年規治, 三浦彩子, 董偉, 川崎亮: 日本金属学会誌, 72 (2008) 686-692.
3. N. Yodoshi, R. Yamada, A. Kawasaki, R. Watanabe: Scripta Materialia 67 (2012) 971-974.
4. H. Vogel: Phys. Z. 22 (1921) 645.
5. G. Fulcher: J. Am. Chem. Soc. 8 (1925) 339.
6. G. Tammann, W. Hesse: Z. Anorg. Allg. Chem. 156 (1926) 245.
7. S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring: The Theory of Rate Processes, McGraw-Hill (1941).
8. A. B. Bestul: Glastech. Ber. 32K (1959) VI/59.
9. 作花済夫: ガラス科学の基礎と応用, 内田老鶴圃 (1997) 3.
10. C. A. Angell: J. Non-Cryst. Solids 131-133 (1991) 13-31.
11. C. A. Angell: MRS Bull 33 (2008) 544-555.