

レーザー加熱型無容器浮遊法による複合化金属ガラスの創製

函館工業高等専門学校 一般系

准教授 水野 章敏

(平成 28 年度 一般研究開発助成 AF-2016219)

キーワード：複合化金属ガラス，無容器浮遊法，高温過冷却液体，高融点合金

1. 研究の目的と背景

金属元素のみから構成される金属ガラスは、機械的強度や耐食性などにおいて金属結晶材料と比べて優れた特性を示す。これはガラス材料には結晶材料に見られる欠陥や粒界が存在しないためである。一般的に金属ガラスは高温液体状態からの超急冷により作製することができる。しかし、超急冷技術を用いなくてもガラス化が可能なバルク金属ガラスを見出した Inoue らの報告¹に端を発し、バルク金属ガラスについてこの 30 年の間に精力的に研究開発が行われてきた。例えば、Zr 基金属ガラスでは、高強度であるにもかかわらず高靱性を示す合金群に加え、超耐蝕性や高速超塑性を示す合金群が知られている²。

転位などの結晶欠陥が存在していない金属ガラスは、単軸の引張および圧縮応力を作用させた場合、最大剪断面上ですべり変形を起こした後にその面で破断し、巨視的な延性を示さない。そのため、超高強度機能材料としての応用に制約が生じる。しかし、Zr 基金属ガラスに ZrC 粒子を分散させた複合化金属ガラスでは降伏強度の向上に加え、延性も明瞭に改善することが判明した³。この報告以来、結晶粒子を分散させた複合化金属ガラスの開発とその延性に関する研究が盛んに行われ、良好な延性を示す金属ガラス複合材料が開発されている。

これまでに開発された複合化金属ガラスの中に、Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀ 金属ガラスへ Ta を微結晶として分散させた系があり、延性が改善されることが報告されている⁴。この報告によると、ガラスマトリックス中へ分散させる Ta の量を 12 at.% 程度まで増加させた場合、 μm オーダーのデンドライト状結晶相が析出し、9 at.% のときに最大の破断強度を示すことが判明した。Ta の量が 12 at.% のときに強度が低下する理由としては微結晶とガラスマトリックスとの界面に未知相が析出しているためと考察されている。

金属ガラスに限らず、液体をガラス化するには融点よりも高温の状態から過冷却液体を経て固化する必要がある。1990 年代後半から無容器浮遊法と呼ばれる方法により、融点が 2000 K を超える高温融体の物性および構造を明らかにする研究が進んでいる。この無容器浮遊法を用いることで、ガラス化が困難とされている高融点物質であっても、レーザー加熱により高温液体とした後、凝固することによりガラス化が可能となることが知られている。アメリカの Tangeman らにより、ガラス化が困難とされていたフォルステライト (Mg₂SiO₄) について、直径 2 mm 以上のバルクガラスの作製が報告されて以来、酸化物ガラスについて

は無容器ガス浮遊法を用いたガラス化が相次いで報告されている。近年では、高屈折率や強誘電性を示すガラスが得られており、機能性ガラス材料の作製法として着目されている。

そこで、本研究では無容器ガス浮遊法を用いた金属ガラス作製に着目した。ガラス化の困難な物質をガラス化させることに実績のあるレーザー加熱型無容器ガス浮遊法を用いることにより、金属ガラスマトリックス中に微結晶を分散させた新たな複合化金属ガラスを創製することを試みた。本手法を用いることにより、これまで作製された金属微結晶分散型複合化金属ガラスに加え、非金属微結晶分散型複合化金属ガラスの創製を目的とした。

2. 実験方法

2・1 実験装置の概要

本研究で用いたガス浮遊法の原理を模式図として図 1 に示す。円錐型ノズルから高速のガスを流すことにより、

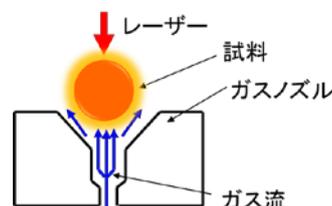


図 1 ガス浮遊法の原理の模式図

ノズル中の直径 2 mm 程度の球状試料に対して圧力差を生じさせることで試料が浮遊する。ガス浮遊の原理は下記のように運動量保存を考慮することより説明される。

$$\int \left(\frac{1}{2} \rho u^2 + p \right) dA = mg \quad (1)$$

ここで、 ρ 、 u 、 p はそれぞれガスの密度、流速、圧力を表しており、 dA は作用面の面積素片、 m は試料の質量、 g は重力加速度の大きさである。高温融体を対象としたガス浮遊法が考案された当初は、高周波コイルを用いた誘導加熱による加熱方式であったが、近年では加熱源としてレーザーを用いる方式が一般的である。ガス浮遊法では試料周囲の雰囲気ガスを選ぶことができるため、原理的にはあらゆる試料種の浮遊が可能であるが、実際は、融液の表面張力等により浮遊の難易度には差がある。

本実験に用いたレーザー加熱型無容器ガス浮遊装置の模式図を図 2 に示す。ガス浮遊装置は、 10^{-3} Pa 程度まで真空引きが可能なステンレス製チャンバー(直径 160 mm, 高さ 85 mm), 水冷式銅製ノズル, 試料浮遊用のガス流量計(マスフローコントローラー), 温度計測用の放射温度計, 試料モニター用の CCD カメラから構成される。試料加熱源としてのレーザーは、最高出力が 200 W の炭酸ガスレーザー(Coherent 社製, GEM-200PC)を用いた。金蒸着ミラーおよび ZnSe 製レンズを使用し, ZnSe 製窓を介してチャンバー内の試料へ照射できる光路とした。浮遊可能な試料のサイズは直径が 1~3 mm 程度であり, 試料により最適なガス流量が異なる。

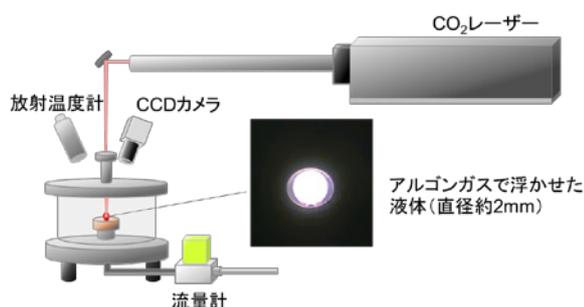


図 2 レーザー加熱型ガス浮遊装置の模式図

2・2 実験試料の作製

本研究では, 金属ガラスの母合金として金属ガラス研究の標準組成となっている $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 合金を用いた。分散させる微結晶として先行研究⁴にならい Ta を選択し, 混合する量についても同様に 3, 6, 9, 12 at.% とした。金属ガラスへ Ta を含有した母合金(直径 5 mm)の作製にはアーク融解炉を用いた。

2・3 無容器凝固実験

上記のレーザー加熱型無容器ガス浮遊装置を用いることにより, 合金試料の無容器凝固実験を実施した。作製した母合金を直径 2 mm の球状試料となるようにサイズを調整し, ガス浮遊装置内に設置して真空引き後に高純度 Ar ガス(99.9999%)によりチャンバー内を置換した。マスフローコントローラーにより流量調節された高純度 Ar ガスにより試料を浮遊した。試料にレーザーを照射することにより融解した後しばらく保持し, レーザーを急遮断することにより高温融液から過冷却状態を経て凝固させた。凝固過程における試料温度は放射温度計によりミリ秒オーダーで記録して冷却曲線を得た。

無容器凝固により作製した試料について, 粉末 X 線回折装置(XRD)および走査型電子顕微鏡(SEM)による観察を実施することにより, $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 合金中の Ta 含有量とガラスマトリックス中における微結晶分散との関連について調べた。

3. 実験結果および考察

3・1 母合金試料の外観

アーク融解炉を用いて作製した母合金の外観を図 3 に示す。 $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 合金へ混合する Ta の量を 3~12 at.% まで増加させた場合の各合金の外観を比較している。金属ガラスの場合, 結晶粒界等が生じないことから試料表面はなめらかで鮮やかな金属光沢を示すが, Ta を含有させた場合は試料表面に凹凸を生じ, 金属光沢も鮮やかではなくなった。このことからアーク融解の後に凝固させただけの合金の場合はガラス形成合金である $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 合金も結晶化した可能性がある。

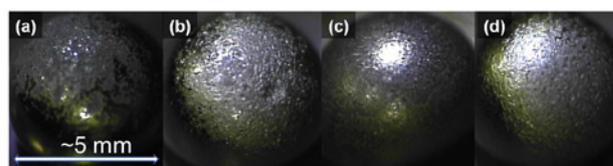


図 4 アーク融解炉を用いて作製した Ta 微結晶分散型 $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 合金の外観。各合金における Ta の含有量は, 3 at.%(a), 6 at.%(b), 9 at.%(c), 12 at.%(d)。

3・2 無容器凝固過程における冷却曲線

$Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 合金を無容器凝固させた際の冷却曲線を図 4 に示す。約 1500 K の高温融液から無容器で凝固させることにより過冷却状態を経てガラス化が起これ, その際には若干の温度の変動が観測された。この変動はガラス転移による現象と考えることができるため, この付近の温度(約 900 K)をガラス転移温度と考えることができるが, 正確に決定することは困難である。

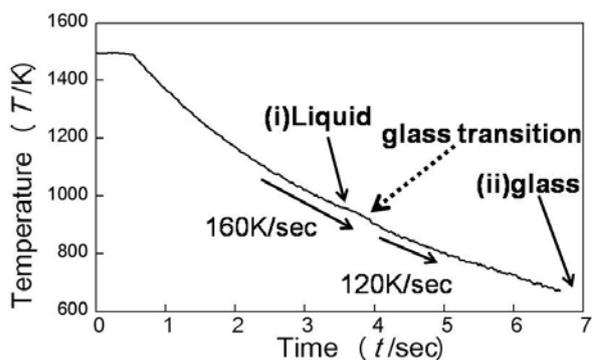


図 3 $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 合金の無容器凝固によりガラス化過程における冷却曲線

一方, 図 5-(a)に示すように, $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 合金に Ta を 3 at.% 含む合金を同様に無容器凝固させた場合の温度プロファイルでは, 冷却の過程で温度がわずかに上昇した。この現象はリカレンセンスと呼ばれ, 液相から結晶が晶出あるいは析出の過程において転移熱を放出した際に観測される。温度プロファイルを詳細に調べることにより, 温度

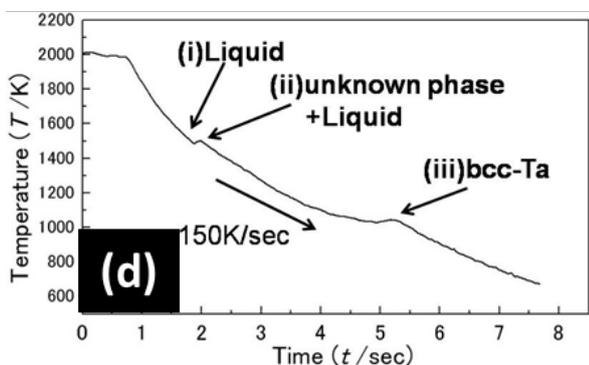
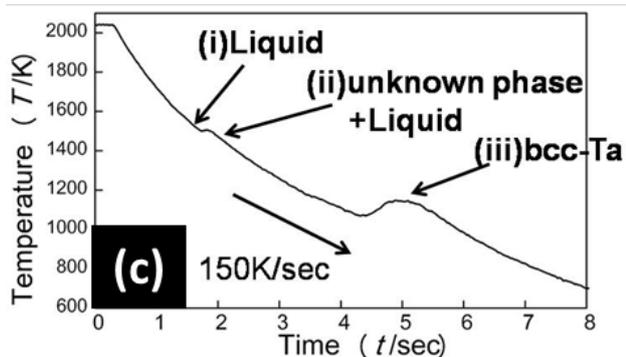
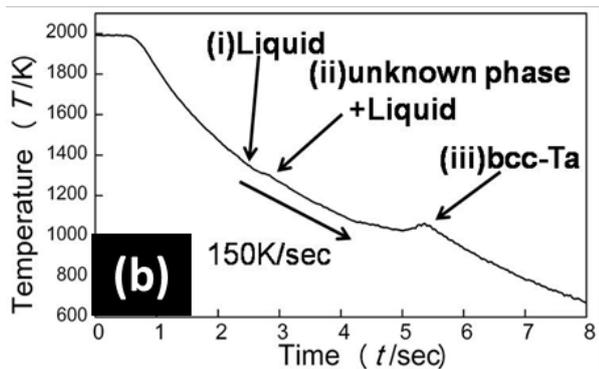
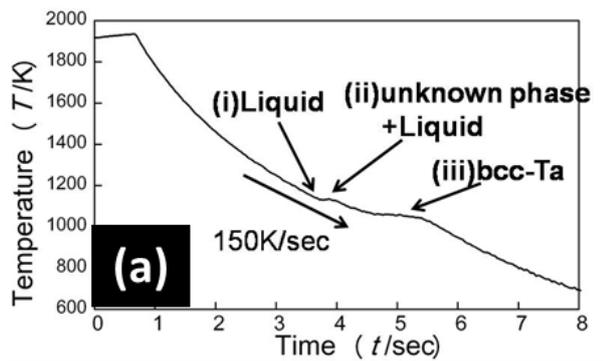


図 5 Ta 含有量の異なる微結晶分散型 $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 合金の無容器凝固過程における温度プロファイルの比較. 各合金における Ta の含有量は, 3 at.%(a), 6 at.%(b), 9 at.%(c), 12 at.%(d).

上昇が 2 段階で起こることが判明した. このことは, 最初に見られる相転移で液相から結晶が晶出し, さらに低温において残った液相から結晶が晶出あるいは固相から別の結晶が析出したことを示している.

Ta を 6 ~12 at.% 含む合金においては, 図 5-(b)~(d) に示すように, 1050 K 付近に見られる 2 回目の温度の上昇がより明瞭になり, 析出結晶の増加が見られた. このことから 1050 K 付近で Ta の相変態が起こったと考えることができる. 実際, Ta の準安定相である β 相から α 相への相変態温度は 1023-1048 K とされており⁵, 母合金あるいは浮遊用試料作製プロセスにおいて Ta の β 相が生成した可能性を示唆している.

Ta の含有量が増加するとともに最初に見られるリカレンスが起きる温度が上昇したことから, 液相からの晶出温度が高くなり, 過冷却状態の温度域が狭くなったと考えることができる. したがって, Ta の含有量が増加するにつれて $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 合金のガラス化を阻害する要因となることが判明した.

3・3 X線回折パターン

図 6 に $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 金属ガラスおよび Ta 微結晶分散させた合金の XRD パターンを比較して示す. $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 金属ガラスのみの場合は, ガラスの構造に特有なブロードな XRD パターンとなった. これに対して, Ta を分散させた合金においては, ガラスマトリックス由来のブロードなパターンに加えて, 結晶由来の Bragg ピークが観測された. このことから, 無容器ガス浮遊法を用いることにより, Ta

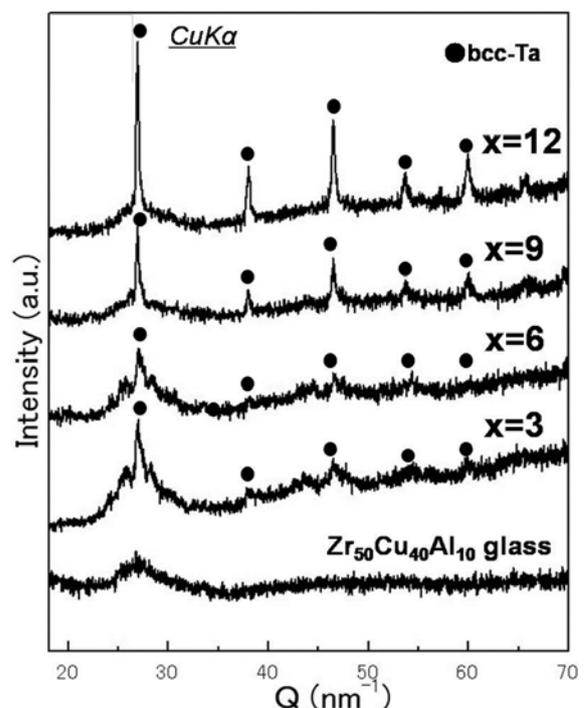


図 6 $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 金属ガラスおよび Ta 微結晶分散型 ($Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$)_{100-x}Ta_x 複合金金属ガラスの XRD パターンの比較.

を含有した $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 合金はガラス化し、Ta 微結晶が分散した複合化金属ガラスの作製に成功したといえる。また、Ta の含有量を増加していくと Bragg ピークがより明瞭になることから、 α 相である bcc-Ta 由来のピークであることを同定した。bcc-Ta 由来のピーク以外のピークが観測されないことから、冷却曲線において析出した結晶はほぼ Ta であると考えられる。先行研究によると Ta が 12 at.% の時には微結晶とガラスマトリックスの界面に未知相が析出することが提案されているが⁴、今回得られた XRD パターンから未知相を同定することは困難であった。

3・4 走査型電子顕微鏡観察

無容器凝固により得られた試料について、SEM による観察で取得した二次電子像を図 7 に示す。XRD の結果とあわせて、濃色部が $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 金属ガラスマトリックスであり、淡色部が析出微結晶と判断した。含有する Ta を 3 ~12 at.% まで増加するにつれ、デンドライト状の微結晶のサイズが増加した。また、Ta の濃度が 3 at.% および 6 at.% の場合は数 μm 程度の微結晶がガラスマトリックス中に一様に生じたが、9 at.% では 20 μm 程度まで細長く伸びた微結晶が析出した。さらに、12 at.% においては、数十 μm 程度まで結晶が肥大化したが、ガラスマトリックスに占める体積分率は他の組成に比べて減少した。

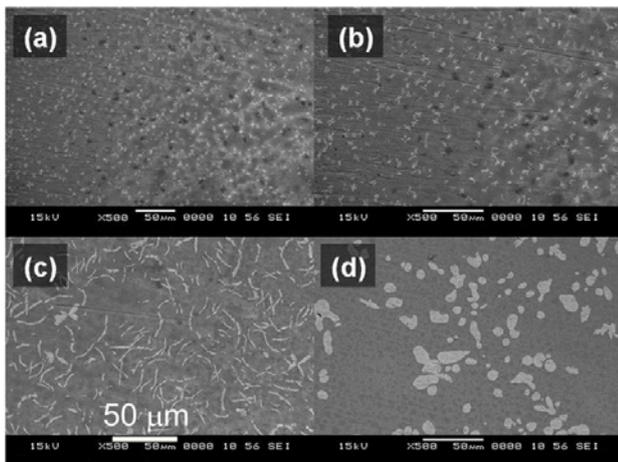


図 7 Ta 微結晶分散型 $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 複合化金属ガラスの SEM 観察により得られた二次電子像。各合金における Ta の含有量は、3 at.% (a)、6 at.% (b)、9 at.% (c)、12 at.% (d)。

4. まとめ

レーザー加熱型無容器ガス浮遊法を用いることにより、 $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 金属ガラスマトリックス中に μm オーダーの Ta の微結晶を分散させた複合化金属ガラスを創製することに成功した。Ta の含有量を増加することにより、微結晶として析出するデンドライトのサイズが増加することに対し、ガラスマトリックス中に占める体積分率は減少することを確認した。したがって、本手法を用いることが複合化金属ガラスの創製に有効であることを示した。今後は新たな金属微結晶分散型複合化金属ガラスの創製を目指し、本研究では実現に至らなかった非金属微結晶分散型複合化金属ガラスの創製を課題とする。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり公益財団法人天田財団一般研究開発助成 (AF-2016219) による支援を受けました。ここに厚くお礼申し上げます。また、本研究成果は前所属の学習院大学において実施した研究内容を含みます。学習院大学における共同研究者である岡寛之氏および渡邊匡人教授に謝意を表します。

参考文献

1. Inoue, A., Ohtera, K., Kita, K. & Masumoto, T. *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L2248–L2251 (1988).
2. Inoue, A. *Acta Mater.* **48**, 279–306 (2000).
3. Kato, H., Hirano, T., Matsuo, A., Kawamura, Y. & Inoue, *Scr. Mater.* **43**, 503–507 (2000).
4. Okazaki, K., Zhang, W. & Inoue, A. *Mater. Trans.* **47**, 2571–2575 (2006).
5. Lee, S. L., Doxbeck, M., Mueller, J., Cipollo, M. & Cote, P. *Surf. Coatings Technol.* **177–178**, 44–51 (2004).