

H18 年度後期客員研究員 研究成果報告

.....◆ バルク金属ガラス粉の固化成形メカニズム

東北職業能力開発大学校

付属青森職業能力開発短期大学校

校長 渡辺 龍三



バルク金属ガラス球形粉はアトマイズ法により比較的効率よく製造することができるので、金属ガラス粉末冶金は今後大いに期待される分野である。現状では金属ガラス粉の固化成形は主としてガラス状態でのホットプレス、熱間(温間)型鍛造あるいはSPS成形によりなされている。金属ガラスは高温になるほど、粘性抵抗は小さくなり成形しやすくなる一方結晶化するまでの時間も短くなる。したがって、とりあえずはなるべく短時間で固化できる成形法が採用されているわけである。今後バルク金属ガラスは医療機器や電子機器を含むさまざまな機械部品分野へ応用されると考えられるが、そうなる粘着流動による成形能や微細転写能を極限まで生かした成形固化が求められるわけである。技術的には成形加工条件をこれまで以上に精密に制御する必要が生じてくるであろう。本研究では、バルク金属ガラス粉から精密機械部品を作製するときの成形固化プロセスおよび固化メカニズムについて従来の研究に基づいて検討し、最終的には固化条件最適化への指針を得ることを目的とした。

成形固化プロセス 金属ガラスの成形固化の基本はその粘性流動変形能を利用することであることは言うまでもないが、金属ガラスはマイクロビッカース硬さ試験により極めて小さいが一定の塑性を示すことがわかっており、室温における金型成形についても塑性変形による圧密を検討する必要がある。通常のガラスやセラミックス粉においても塑性の存在は認められているが、低圧縮荷重で粒子破砕が起り圧密に対する塑性の寄与は殆ど観察されない。一方、金属ガラスは破壊に対する抵抗力が大きく、通常のガラスやセラミックスのように簡単には破砕しないので金型成形においても塑性変形による圧密を観察できる可能性がある。また、結晶化時間の考慮は必要になるが粘性流動による無加圧焼結の可能性も大いにある。本研究では室温金型成形、無加圧焼結および熱間加圧固化(ホットプレス、HIP、SPS)の順に成形固化プロセスを検討した。

室温金型成形 金型成形プロセスは十分な塑性を示す金属粉の場合は、粒子再配列、塑性変形および加工硬化・粒子破壊の順で進行する。通常のガラスやセラミックスのような脆性材料の場合には、初期再配列のあとに粒子破壊が続き、後期再配列といったプロセスを経て成形される。複数のプロセスが関与する

粒子の圧密は、確率過程に基づくCooper-Eatonのカーブフィッティングによりそれぞれを分離することができる。密度上昇は各プロセスに対応する指数関数の和で表され、それぞれのプロセスについて荷重に対する密度上昇率および到達密度を決定することができる。金属ガラス粉についてもまずこの金型成形プロセスを実験検討する。

無加圧焼結 粘性流動による球形粒子の焼結理論はすでに1945年にFrenkelにより与えられた。この場合の緻密化は、下に述べる加圧焼結に対するベキ乗クリープ則の指数を1とおき、さらに駆動力を粒子間ネックに作用する負応力のみとして定式化できる。密度は、焼結初期段階では時間の1/2乗に比例し、焼結後期段階では時間の指数関数で表される。金属ガラスの場合、結晶化するまで粘性係数が一定ならば、この理論を適用することができる。

熱間加圧固化 球形粉の圧密過程における粒子間接触点および接触面積の増加と接触点にかかる圧力との関係はこれまで詳細に研究されており、それに基づいて密度と外荷重との関係が導かれている。この解析結果は、現在加圧焼結の理論的検討の基礎を成しており、拡散やクリープなどの粘性流動以外のメカニズムも取り込み、さらにそのリミティングケースとして無加圧焼結および室温金型成形をも包含している。密度と加圧力の関係は初期密度、初期粒径、粒子配置に関する幾何学的定数、関与する物性定数により表され、実験的にも取り扱いやすい形に整理されている。粘性流動メカニズムはベキ乗クリープ則のリミティングケースとして与えられる。

室温金型成形、加圧焼結(熱間加圧固化)、無加圧焼結のプロセスについて上記検討結果をベースにして現在木村久道および加藤秀美両博士と共同で実験に取りかかっている。これまでの成果は平成19年6月の粉体粉末冶金協会講演会「バルク金属ガラス・ナノ結晶セッション」で発表し、同協会誌に投稿予定である。

◆ Prof. Kamanio Chattopadhyay
 Department of Materials Engineering,
 Indian Institute of Science to Institute of Materials Research, India



It is now close to 21 years that I first visited Institute of Materials Research and 12 years since I last spend time as a visiting professor. I watched with fascination the developments in metallic glass culminating in the discovery of the Bulk Metallic Glass and contributions of IMR and Professor Inoue in almost every aspect of this development. My every visit has been a rewarding experience and the present one has been no exception. In the last twelve years, IMR has made great strides in almost every sphere of materials research. It is a world leader in developing advanced materials. Thus my present visit at the invitation of Professor Inoue is not only a nostalgic retracing of the paths I have taken earlier but also a journey to interact with possibly the most prolific group in the area of metallic glass. Although two months is a short time, my stay has initiated several interactions and germinated several ideas which, I hope, will flower in near future. I shall briefly summarize some of these.

I am fascinated by the recent developments of the copper and nickel based glasses as they consume much less zirconium, a relatively more expansive alloying element. In this respect the work on copper based glasses in the last one year at Professor Inoue's laboratory is remarkable. In particular, the recent report of the bulk metallic glass of Cu-Zr-Ag where Ag replaced the Al attracted attentions of researchers in this field. Ag has bigger size than Al. However, interaction energy of Al with both Cu and Zr is negative while Ag has a mildly positive interaction and phase separates in solid state in binary Ag-Cu alloys. There is a report that Ag promotes phase separation in copper based glasses. The actual packing in the glass not only depends on the size of the atoms but also their interactions with the neighboring atoms. It can be argued that both should play roles in stabilizing metallic glass. In order to test this and to separate the role of interaction, we proposed replacement of Ag with iron. Iron is much smaller in size compared to both Al and Ag and the atomic size is similar to copper. However, the interaction between Fe and Cu is more positive than Ag. Therefore if the size is the criterion, Fe is expected to be ineffective in promoting glass formation. On the other hand possibility exists that the repulsive interaction may adjust the distances between the atoms to compensate for the smaller size.

A second line of investigation, which fascinated me, is the work of Dr. Parmanand Sharma who has been looking at the thin as well as thick films of metallic glasses obtained by sputter deposition. I have found the work which has established the extra ordinary patterning capability of metallic glass not only novel but also significant in terms of the prospect of application. One, therefore, can ask the question whether it is possible to disperse ferromagnetic particles on nonmagnetic glasses like copper based glasses. It can be argued that addition of iron in copper zirconium

silver glass may promote a phase separation since Fe has positive interaction energy with both copper and silver.

The glass formation in Cu-Zr-Al or Ag system is based on the deep metastable eutectic that exists in binary Cu-Zr system if the peritectic reaction leading to the formation of $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ is suppressed. This feature is present in Zr-Al and too some extent in the Zr-Ag systems near the equiatomic composition but is absent in the Zr-Fe system. The melt spinning of $\text{Zr}_{45}\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{10}$ alloy indicates formation of glass with wide undercooled region of 40°C . Although it is reasonably large, it is much less than that observed in the Zr-Cu-Ag system. Predictably we did not obtain the bulk metallic glass in this system. However partial replacement of silver by Fe yielded a glass- crystalline composite in the 2mm suction cast sample. We have undertaken detailed characterization of these samples to understand the role of iron in this class of glass and the nature of the crystalline product. The work will continue as a collaboration between my group at IISc and the group at IMR, in particular Dr. Jianbing Qiang.

The second collaborative work that has been initiated during my stay deals with mechanical properties. In an elegant experiment, Dr. Yoshihiko Yokoyama has shown that changes in free volume do not influence the tensile strength. However, it leads to a change in modulus and fracture strength. We have recently carried out detailed indentation experiments to explore the nature of shear bands in bulk metallic glass and have shown that micro crack nucleates at the intersection between the bands. We have decided to explore the morphology and nature of the shear bands as a function of free volume and strain rate by carrying out wear test under controlled sliding velocities (and hence different strain rates) using the same high quality glasses that Dr. Yokoyama has used for earlier study. Preliminary work suggests that our bonded interface technique will be successful in following the formation of shear bands. We hope that this will lead to some major understanding of the deformation behavior of the bulk metallic glass.

Lastly I have extensive discussion with Dr. Dmitri V. Louzguine on the peritectic like reaction that occurs in some of the metallic glasses. This is an interesting observation and we hope to carry out experiments in future to unravel the mechanism of such a phase change.

Beside these, I am fortunate to have extensive discussion with Professor Mingwei Chen and Professor T. Furuhashi of IMR, Professor B. Jayadevan at Department of Geoscience and Technology, Tohoku University and Dr. Dan Miracle who is

visiting IMR at the same time. I must thank Dr. Paramanad Sharma and Ms. Neelam Kaushik with whom I shared my room for many enlightening discussions. Finally I must mention the glorious fall colour that Sendai and its neighborhood offer and my encounter

with the black bear at the bank of Hirose river during my late evening walk through the beautiful river bank. These will be carried in my memory as I look back to the times I have spent here.

◆ Prof. Jianzhong Jiang
Laboratory of New-Structured Materials,
Zhejiang University, Hangzhou, P.R. China

I felt much honored to receive the invitation from Tohoku University to spend two months (19 January, 2007-18 March, 2007) as a visiting professor at the Advanced Research Center of Metallic Glasses, Institute for Materials Research (IMR). During this period at IMR, I attended three workshops, i.e., International workshop on Spin Currents, IMR workshop on Advanced Materials, Foundation General Meeting of ACCMS-VO, met many new visitors from all over the world and interacted with a large number of enthusiastic hard working researchers. It is a truly international dynamic place for development of new ideas, sciences and technology. I think that Tohoku University is a very good place for materials science research, one of the best in the world.

During my visit at IMR, I got the opportunity to make many studies together with various active researchers in different areas, i.e., corrosion behavior of bulk metallic glasses (Dr. C.L. Qin, Dr. K. Amiya and Prof. S. Nagata, one manuscript was submitted to APL), correlation of free-volume with mechanical properties of bulk metallic glasses (Dr. H. Kato and Dr. A.D. Setyawan, one manuscript was submitted to APL), development of soft ferromagnetic bulk metallic glasses (Dr. C.T. Chang and Dr. B.L. Shen), indentation deformation of bulk metallic glasses (Dr. D. Pan, Dr. X.J. Yan and Prof. M.W. Chen), mechanical behavior of Mg-based composite (Prof. F.S. Li), diluted magnetic semiconductors (Dr. P. Sharma and Mr. N. Ohtsu), I have had useful discussion with various researchers at Tohoku University, like Dr. W. Zhang, Dr. N. Nishiyama, Prof. K. Asami to mention a few. Here I just mention one of my research work carried out at IMR during my stay.

In the last 14 years, many multi-component bulk metallic glass (BMG) systems with a critical cooling rate less than 100 K/s for glass formation and a size larger than 10 mm, which are desirable for their industrial applications, have been discovered using conventional copper mould casting, in which more than 50% systems were found at IMR. In general, BMGs, due to free defects associated with crystalline state such as grain boundaries, dislocations and stacking faults, are regarded as materials with high corrosion resistance. However, Mg- and La-based BMGs, in which a 35 mm diameter La-based BMG rod was successfully

synthesized by copper mold casting, are relative poor corrosion resistance. One common method applied to improve corrosion resistance of BMGs is alloying with specific elements, e.g., Nb and Ta, which will, consequently, reduce the glass forming ability of a given system. Therefore, development of other methods, *which can achieve both enhancement of corrosion resistance and no deterioration of glass formation ability*, is strongly demanded in the BMG research field. During my stay, we applied an ion-implantation technique to improve corrosion resistance of a La-based BMG, as a prototype. For all tested experiments, rod samples (with a diameter of 5 mm) were prepared by suction-casting in copper molds under a purified argon atmosphere. The sample surfaces were mechanically polished and then implanted by niobium ions accelerated with 30 kV in various doses of 1×10^{16} , 3×10^{16} , 6×10^{16} and 1×10^{17} ions/cm², respectively, using a MEVVA (Metal Vapor Vacuum Arc) ion implantor at room temperature. No obvious crystalline peaks were detected in all samples. This reveals that the thermal effect and alloying by ion implantation do not induce crystallization of the La-based BMG. From Rutherford Backscattering Spectroscopy measurements, we found that the concentration of Nb atoms distributes along depth in the range of 0-100 nm. The implantation was performed quite uniformly in the area, and the reproducibility was very good. The concentration depth profile roughly corresponds to the projected range distribution of the incident Nb ions at the beginning of the implantation. The maximum concentration of Nb atoms shifts from 55 nm for 3×10^{16} Nb/cm², 40 nm for 6×10^{16} Nb/cm², to 30 nm for 1×10^{17} Nb/cm². With increasing the incident Nb influence, the profile moved to the surface, but the Nb atoms did not diffuse into the interior of the sample. Although the Nb content at maximum concentration in the Nb depth profile is relative high in the alloy, the implanted layer still remains amorphous. Vickers hardness was found almost the same within experimental uncertainty, to be 191 ± 3 , 194 ± 3 , 191 ± 3 , 192 ± 3 and 190 ± 3 for as-cast alloy and implanted samples for 1×10^{16} , 3×10^{16} , 6×10^{16} and 1×10^{17} Nb/cm², respectively. Corrosion behavior of all samples was evaluated by



electrochemical measurements in 0.01 N NaCl and pH 2 H₂SO₄ solutions. Anodic polarization curves were measured with a potential sweep rate of 50 mV·min⁻¹ after open-circuit immersion for about 10 min when the open-circuit potential became almost steady. It is found that the corrosion potential shifts to higher values when the surface of the alloy is treated by ion implantation. The implanted alloy with 1x10¹⁷ Nb/cm² shows nobler pitting potential and lower anodic current density, leading to the reduction of pitting susceptibility and the improvement of pitting corrosion resistance. Accordingly, ion implantation technique is effective for modifying the surface and enhancing the pitting corrosion potential against localized corrosion in chloride containing environments. In pH 2 H₂SO₄ solution, the implantation of Nb element to the alloy surface causes the ennoblement of the corrosion potential from -0.72 V for the as-cast alloy, -0.70 V for the 3x10¹⁶ Nb/cm² implanted alloy to -0.64 V for the 6x10¹⁶ Nb/cm² implanted alloy and the decrease of anodic current density. These results clearly reveal that corrosion resistance in acid

solution is improved for the Nb-implanted BMG alloys. The results obtained clearly demonstrate that this technique, which is for the first time to be used in BMGs, could be a useful method to reach both criteria: enhancement of corrosion resistance and keeping high glass formation ability of bulk metallic glasses. A manuscript, entitled **"Enhancement of corrosion resistance in bulk metallic glass by ion implantation"**, has been submitted to Applied Physics Letters. Due to lack of space I will only mention that many other studies are in progress of being written up and will be submitted to international recognized journals soon.

Interactions with many researchers at IMR have been a nice experience during my visit and I sincerely wish they will visit us in Hangzhou, P.R. China. Last but not the least I am most obliged to Prof. Akihisa Inoue and Prof. A. Makino for their continued support and the opportunity to meet many researchers working on bulk metallic glasses that has made my visit most enjoyable. I look forward to continuing the collaboration with the researchers at Tohoku University.

活動報告

◆ 東北大学イノベーションフェア2007に出品・展示して

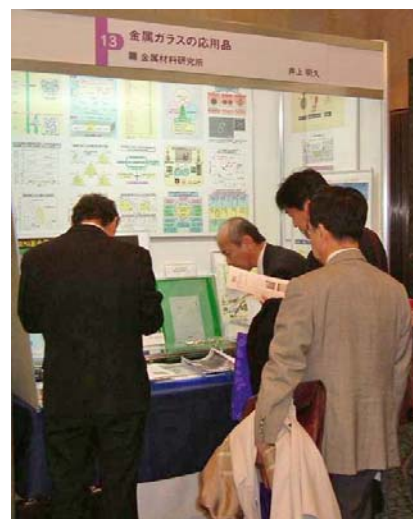
平成19年2月1日(木)に東京赤坂プリンスホテルにおいて、前年に引き続いて東北大学イノベーションフェア2007が開催され、本センターからは「金属ガラスの応用品」として展示室展示品を持ち込んで出展を行いました。今回は本センター木村助教授が講演発表担当、笹森技術職員と私(山浦)が展示説明担当で参加しました。隣のブースは RIMCOF 東北大研究室の出展「革新的金属材料“金属ガラス”を用いた産業用小型・高性能デバイスの開発」でしたので、本センターでは金属ガラスの基礎からのボトムアップの観点から応用までカバーした説明を心がけることにしました。本展示会の目的は、全学の先端研究の内容を紹介し研究者と参加者の交流の場、産業界と本学の新しい密接な関係作りのために企画されたものであり、金研以外にも各附置研究所、医農理工多くの分野の研究展示が行われました。また、仙台市のバックアップもあり、仙台地元の有力企業や関東近辺から大勢の方をお迎えして非常に盛会でありました。

私達の展示ブースの前で足を止められ興味を持っていただいた方にはその都度資料をお配りしたり説明をさせていただき、説明担当2人ではとても対応しきれないほど多くの方に見に来ていただきました。必ずしも理科系・技術系の方々ばかりではありませんので、時には「え～、アモルファスというのは簡単に言いますと原子の並び方がランダムで～、、、」

とか「金属ガラスは加熱していくとある温度で軟らかくなって、

アモルファスの特性を生かしたまま加工が出来るんです～」とか「(質問に答えて)すみませ～ん、金属ガラスと言っても透明な金属という意味じゃないんですよ～」などと噛み砕いて説明をし、とにかく興味を持っていただくことを心がけました。このような展示会には何度か参加させていただいておりますが、何度参加しても慣れるということはなく、研究を分かり易く説明する難しさ(一方では楽しさ)を痛感しております。最近小中学生や高校生の理科離れが問題になっていますが、本フェアのような様々な分野の最先端の研究にこそ若い人達に触れて欲しいとも思い、“子供でも大人でも楽しめる展示とは？”などに触発され考えさせられる今回の展示参加でありました。

(文責 山浦 真一)



笹森さん、本センター展示ブース説明中をバチリ。

H19 年度 金属ガラス総合研究センター 委員一覧

● 運営委員 一覧

後藤 孝	センター長/教授 (委員長)
川添 良幸	教授
高梨 弘毅	教授
宇田 聡	教授
陳 明偉	教授
新家 光雄	教授
米永 一郎	教授
折茂 慎一	准教授
牧野 彰宏	教授
宍戸 統悦	准教授
木村 久道	准教授
横山 嘉彦	准教授
高橋 まさえ	准教授
渋谷 幸雄	事務部長
井上 明久	Distinguished IMR Fellow

(2007 年 4 月)

● 共同利用委員(兼採択専門委員) 一覧

鹿又 武	東北学院大学 教授
春山 修身	東京理科大学 理工学部 教授
小野寺 秀也	東北大学大学院 理学研究科 教授
成島 尚之	東北大学 先進医工学研究機構 教授
古原 忠	教授
増本 博	准教授
三谷 誠司	准教授
折茂 慎一	准教授
後藤 孝	センター長/教授 (委員長)
牧野 彰宏	教授
宍戸 統悦	准教授
木村 久道	准教授
横山 嘉彦	准教授
高橋 まさえ	准教授
渋谷 幸雄	事務部長

(2007 年 4 月)

金属ガラス総合研究センター 教職員一覧

センター長/教授(併)	後藤 孝	助教	山浦 真一
教授	牧野 彰宏		湯蓋 邦夫
教授(兼)	中嶋 一雄		山本 篤史郎
	川添 良幸	Belosludov, Rodion	
	我妻 和明	若生 公郎	
	高梨 弘毅	大久保 昭	
	宇田 聡	笹森 賢一郎	
	今野 豊彦	齊藤 今朝美	
	米永 一郎	村上 義弘	
	千葉 晶彦	戸澤 慎一郎	
准教授	宍戸 統悦	技術職員	菅原 孝昌
	木村 久道		大津 直史
	横山 嘉彦		野村 明子
	高橋 まさえ		
准教授(兼)	折茂 慎一		
	竹内 章		

(2007 年 4 月)

各種受賞・表彰

- 2007年3月27日 第8回日本金属学会学術功労賞 後藤 孝
金属学会の学術事業に多年にわたり貢献した

展示室見学者・視察者一覧

- (敬称略)
- 11/8 "The China International Center for Economic & Technological Exchanges" Ministry of Foreign Trade & Economic Cooperation (CICETE) 主任 趙永利／副主任 王伟 他4名
 - 11/13 華中科技大学 大学学長 李培根／人事処長 周建波 他5名
 - 11/13 Institute for Microstructure Technology Forschungszentrum Karlsruhe, Germany Dr. Walter Bacher
 - 11/24 ㈱タカコ 商品開発部知財室長 上村孝二
 - 12/8 GE Global Research Materials Scientist, Ceramics and Metallurgy Technologies, Frank Johnson Ph.D.／グローバル技術部長 ジュリアナ・シェイ
 - 1/18 附属研究施設大阪センター 水越克彰
 - 1/31 文部科学省 大臣官房審議官(高等教育局担当) 辰野裕一／高等教育局専門教育課課長補佐 河本雅弘
 - 2/7 文部科学省 高等教育局国立大学法人支援課 運営支援第一係長 神宮孝治 他8名
 - 2/14 財務省 主計局文部科学3係 係長 和田貴樹 他3名
 - 2/16 NEDO 理事 本城薫／ナノテクノロジー・材料技術開発部 統括研究員 寺本博信 他7名
 - 2/20 文部科学省 科学技術・学術政策局基盤政策課 文部科学事務官 北岡龍也
 - 2/21 太原理工大学 学長 謝克昌 他7名
 - 2/22 忠南大学校 Powder Metallurgy, Professor, Byung-Sun Chun 他11名
 - 2/26 釜山大学校 Dr. Y.H.Moon 他6名
 - 2/27 清華大学 物理系教授・東北大学共同教育プログラム全学担当(仮称) 余京智 他7名
 - 3/2 シドニー大学 Brown 大学総長／ペンシルベニア大学 Larson 学部長 他2名
 - 3/6 DOWA ホールディングス(株) 代表取締役社長 河野正樹 他5名
 - 3/19 Helsinki University of Technology, Engineering Materials, Professor, Hannu Hanninen／VTT Technical Research Centre of Finland, Customer Manager, M.Sc.(Tech.) Energy, Jussi Solin／VTT Technical Research Centre of Finland, Customer Manager, LicTech, Energy, Pertti Auerkari
 - 3/22 ワシントン大学 Rajendra K. Bordia 教授 他4名
 - 3/30 文部科学省 科学技術・学術政策局 調査調整課 理学博士 柿崎文彦／調査調整課 佐藤政文
 - 4/18 Istanbul Technical University Applied Research Center of Materials Science & Production Technologies Director, Prof. Dr. Onuralp Yucel／Assoc. Prof. Dr. Filiz Cinar Sahin／Assoc. Prof. Dr. Gultekin Goller



ワシントン大学訪問団、本センター来訪時の記念撮影(2007. 3. 22)