解 説

バルク金属ガラス粉のホットプレス固化メカニズム

渡辺 龍三^{☆1}, 木村 久道^{☆2}, 加藤 秀美^{☆2}, 井上 明久^{☆3}^{☆1} 青森職業能力開発短期大学校, 〒037-0002 五所川原市飯詰字狐野 171-2.^{☆2} 東北大学金属材料研究所, 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1.^{☆3} 東北大学総長, 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1.

Hot Pressing Consolidation Mechanisms of Bulk Metallic Glass Powders

Ryuzo Watanabe^{☆1}, Hisamichi Kimura^{☆2}, Hidemi Kato^{☆2} and Akihisa Inoue^{☆3}^{☆1} Tohoku Polytechnic College, Aomori, 171-2 Goshogawara, Aomori 037-0002, Japan.^{☆2} Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan.^{☆3} President, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan.

Received August 22, 2007

SYNOPSIS

Hot pressing mechanisms are reviewed with special interest in the hot consolidation of metallic glass powders that exhibit a perfect viscous flow above the glass transition temperatures. The total densification process is divided into three stages; neck growth stage, cylindrical pore stage and isolated pore stage, for each of which the densification model and the critical relative density, separating the three stages, are unequivocally represented. The kinetic equations for the densification during hot pressing by the viscous flow mechanism are derived from those hitherto proposed for the power-law creep mechanism, in which the index of the constitutive equation is set to be unity. The equations for the relative density as functions of the hot pressing time and pressure are provided for the three stages of densification. An application of the kinetic equations to a processing design of the hot consolidation of metallic glass powders is demonstrated. The proposed set of the three equations enables an estimation of appropriate pressure and time for the full consolidation of metallic glass powders. The influence of entrapped gas in the final stage of hot pressing is also discussed.

KEY WORDS

metallic glass powders, viscous flow, hot pressing mechanisms, three stages of sintering, full densification

1 はじめに

バルク金属ガラスは過冷却液体形成能が大きく、広い温度範囲でガラス状態を維持するので、通常のガラスと同様に成形加工の自由度が大きい素材である。バルク金属ガラス自体優れた材料特性を有しており、その加工成形能を活かして、独特の材料機能を有する微小部品の開発が行われている^{1,2)}。一方、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、金属ガラスの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成形固化は主としてガラス状態でのホットプレス、型鍛造あるいはSPS成形によりなされている。過飽和液体の粘性や結晶化挙動は温度に依存し、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が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および成形条件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、その際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。本解説では今後バルク金属ガラス材料の固化手法として主流になることが予想される粘性流動によるホットプレス固化について、そのメカニズム研究をレビューし、本材料の開発に携る研究者の利用しやすい形に整理したい。

2 ホットプレスメカニズム概観

粉体の焼結過程は一般に、初期におけるネック成長と粒子中心間の接近、中期の結晶粒エッジに存在する円筒状空隙の収縮、および後期の結晶粒コーナーに存在する球形空隙の収縮の3段階よりなる。ホットプレスにおいても、外部加圧による塑性変形やクリープ変形などによる密度上昇の寄与は大きいとしても、焼結組織の特徴としては上記3段階をへて緻

密化が進行するとみてよい³⁾。ホットプレスにおける粉体の緻密化メカニズムについては、粘性流動によるガラス球対の合体を定式化した Frenkel⁴⁾の理論に始まり、MacKenzie, Shuttleworth⁵⁾の焼結体を多孔質粘性流体とみなした緻密化理論や、焼結最終段階の組織を球殻モデルで近似し、べき乗クリープ則に従って緻密化するとした Wolfe⁶⁾の理論、あるいは拡散クリープを適用する試み⁷⁾などがあり、酸化物、窒化物系セラミックスの緻密化の解釈に供されている⁷⁾。Kakar, Chaklader⁸⁾は、種々の充填構造をもつ球形粒子充填体について相対密度と粒子間接触部のサイズとの関係およびホットプレス加圧力と粒子接触部にかかる垂直応力との関係を解析し、塑性流動による相対密度と加圧力との関係式を導出している。加圧過程における組織の3段階変化に対応した理論をはじめて展開したのは Coble³⁾ および Wilkinson, Ashby⁹⁾らである。Coble³⁾は、ホットプレス緻密化の駆動力を考察し、外力で促進される体拡散による緻密化や Nabarro-Herring および Coble 型拡散クリープによる緻密化を詳しく論じている。Wilkinson, Ashby⁹⁾はそれぞれの焼結段階に対してべき乗クリープ則による緻密化速度式を定式化し、そのリミットとして、粘性流動機構を論じている。一方、Arzt¹⁰⁾は、Scott¹¹⁾ および Mason¹²⁾によりその構造が明らかにされたランダム最密充填体(Random Dense Packing)について、圧密過程における粒子接触部の数およびサイズの変化を解析し、それらを充填体相対密度の関数として表した。また、加圧力と接触部応力との関係¹³⁾を用いて、塑性流動、定常クリープ変形、体拡散および粒界拡散などの物質移動による緻密化速度式を導出した。Arztの理論は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おり、その後の修正も経て、現在、加圧焼結初期段階の理論的検討の基礎を成している。ホットプレス理論を検証するためには、関係する粘性係数のような物性値は既知として、基本的には一定の加圧力に対する、被成形体の相対密度あるいはその変化速度と時間との関係が必要になる。円筒ホットプレス型のように加圧面の面積が一定の場合には、相対密度の変化はパンチの下降量から求まる。Kaysserら^{14,15)}は、後の5で説明するように、ホットプレス初期過程における相対密度と成形圧の関係を球形単粒子圧縮実験により求める方法を開発した。この方法は球形粒子を用意できる場合は極めて便利な方法である。

なお、通常のホットプレスにおいては、耐熱型が用いられ、一軸成形により固化が行われるので、一般的には原料粉と型内壁との摩擦の影響により高さ方向に成型圧分布の不均一が生ずる。ここではダイス内壁の潤滑が十分であり、かつ成形体の高さがその半径に比べて十分に小さいという条件で、近似的に等方的な圧力条件にあると仮定して話を進める。

3 ホットプレスモデル

3.1 緻密化3段階の範囲

緻密化の初期、中期および後期はそれぞれ相対密度でどの範囲にあるのかということについては研究者によって異なる

が、ここでは十分な付加圧力下では $x/R \sim 0.5$ 程度まで焼結初期段階の特徴が維持されるとして、後で示す式(5)より初期と中期の境目を相対密度値0.9と仮定する。また、2面角が180度の場合、理論上相対密度約0.95で空隙が孤立する¹⁶⁾ので、中期と後期の境目を0.95とする。

3.2 緻密化初期

Arzt¹⁰⁾はランダム密充填に対する粒子配列の積算動径分布関数^{11,12)}を用いて、緻密化に伴う組織の変化を、組織因子と相対密度Dの関係として表した。等サイズの球形粒子のランダム最密充填体における充填密度は0.64、平均配位数(1粒子あたりの平均接触点数)は7.3である。さらに、粒子半径方向の配位数の変化いわゆる動径分布関数は次式のように表される。

$$Z = Z_0 + C \left(\frac{R}{R_0} - 1 \right) \quad (1)$$

ここで、Zは半径方向の距離Rにおける配位数、 $Z_0 = 7.3$ 、 $C = 15.5$ 、 R_0 は初期粒子半径である。

Arzt¹⁰⁾は、Fig.1に示したように、ランダム充填体をボロノイセルで分割した。充填体の緻密化過程はボロノイセルの収縮と定義されるが、これは相対密度上はセル内における粒子の膨張と等価である。Fig.2に示したように、セル内で粒子が膨張すると、最初から接触している箇所では物質の重複が起こり、もともと離れていた箇所でも新たな接触が生じる。Arzt¹⁰⁾は重複した部分の体積を幾何学的に正確に計算し、それらをセル内の自由表面上に再配置した。再配置のやり方には二通りあり、ひとつは重複体積をセル内自由表面に均一に再堆積させるやり方で、もうひとつは接触部付近の自由表面に焼結ネックを形成するように堆積させるやり方である。前者は塑性変形が主たる流動メカニズムであるときの再配置形態(変形リミット)であり、後者は付加荷重がゼロで表面張力のみを駆動力とする無加圧焼結のケース(焼結リミット)である。実際のホットプレスでは、表面張力の駆動力も存在するゆえ

Fig.1 Voronoi cell depiction for the random dense packing of equal-sized spherical particles (According to Arzt¹⁰⁾).

Fig.2 Densification during hot pressing is simulated by the shrinkage of the Volonoi cell, which is equivalent to the expansion of the particle in the cell. (a) Volonoi cell containing a single particle, (b) expansion of the particle yielding excess volume, (c) the excess volume is redistributed evenly on the free surface within the cell (compaction limit), (d) the excess volume is deposited at the contact peripheries (sintering limit) (According to Arzt¹⁰⁾).

に、多かれ少なかれ両者の中間の堆積形態を示すことになると考えられる。しかし、十分な付加荷重の下で固化する場合には、変形は粒子全領域に亘ると考えられるので、これまでの報告では、粒子半径の増加に関しては、変形リミットを仮定して論を進めている。変形リミット条件を与える関係を次式に示す¹⁰⁾。

$$D/D_0 = (R/R_0)^{1/3} \quad (2)$$

ここで、 R_0 および D_0 はそれぞれ初期粒子半径および初期充填密度であり、 R および D は変形後の粒子半径および相対密度である。ただし、このように変形の前後で球形を保存する条件を設定する一方で、接触部の周囲の自由表面は局部的に安定なネック形態をとると考える。

このような操作で得られる新しい粒半径に対して、Arzt¹⁰⁾およびFischmeister, Arzt¹⁷⁾は、新しい接触点数、接触面積、接触面半径(ネックサイズ)、ネック曲率半径などを相対密度の関数として計算した。彼らの式は実験解析に供するにはやや煩雑すぎる感みがある。Helle, Easterling, Ashby¹⁸⁾は、Arzt-Fischmeisterの式をよい近似で簡潔な式に整理している。以下にそれらをまとめて示す¹⁹⁾。

(a) 粒子1個あたりの接触点の数 Z :

$$Z = 12D \quad (3)$$

本式は、ランダム密充填体の初期密度0.64における初期接触

Fig.3 Densification models for the intermediate and final stage of hot pressing. (a) Intermediate stage: cylindrical shell model, (b) final stage: spherical shell model.

点数(初期配位数)7.3を近似し、完全緻密化時($D=1$)の接触点数12を満たしている。

(b) 粒子接触面の平均面積 a :

$$a = (\pi/3)(D - D_0)/(1 - D_0)R_0^2 \quad (4)$$

(c) ネック半径 x :

$$x = \sqrt{a/\pi} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{D - D_0}{1 - D_0} \right)^{1/2} R_0 \quad (5)$$

(d) 粒子1個あたりの接触面積 aZ :

$$\frac{aZ}{4\pi R_0^2} = \frac{D(D - D_0)}{1 - D_0} \quad (6)$$

(e) 局所的な平衡にある粒子間ネックの曲率半径 ρ :

$$\rho = \frac{x^2}{2(R_0 - x)} \approx R_0(D - D_0) \quad (7)$$

3.3 緻密化中期、後期段階

緻密化の中期段階は円筒状空隙の収縮により特徴づけられるが、この場合の緻密化モデルは、Fig.3-(a)に示すように、結晶粒サイズを外殻径、空隙サイズを内殻径とする無限長の円

筒殻とするのが最もシンプルである⁹⁾. 円筒内半径を a , 外半径を b とすれば相対密度は次式で与えられる.

$$D = 1 - (a/b)^2 \quad (8)$$

緻密化の最終段階は孤立球形化した空隙の収縮で特徴づけられる. この場合の緻密化モデルは, 外殻径および内殻径をそれぞれ平均結晶粒サイズおよび平均空隙径とする球殻モデル (Fig3-(b)) で置き換えることができる^{6,9)}. 相対密度は同様に次式で与えられる.

$$D = 1 - (a/b)^3 \quad (9)$$

4 粘性流動による緻密化速度式

4.1 緻密化の駆動力

ホットプレスの緻密化のための駆動力 (F) は外部から付加されるいわゆる成形圧 (P) からの寄与と粒子間ネック部に作用する表面張力からの寄与とから成る. また, 焼結最終段階において空隙が孤立化して気体が閉じ込められるとそれによる内圧が発生し, そのぶん駆動力は減殺する. これらをすべて考慮した駆動力 (P_i) を式 (10) に示す^{3,6)}.

$$P_i = P_e + P_s - P_l \quad (10)$$

ここで, P_e は焼結初期においては粒子間接触部に集中的に作用する圧力であり, 中期および後期段階においては成形圧 P そのものである. P_s は表面張力により生じる力であり, P_l は孤立空隙の内圧である. P_l は焼結最終段階以外ではゼロである.

球形粒子のランダム密充填体に外圧 P を付加したときに, 粒子間接触部にかかる力は Morel¹³⁾ により $4\pi R^2 P / ZD$ と与えられており, それを接触面積 a で割って圧力の形にしたものが P_e である. したがって, 初期段階における P_e は式 (6) を用いて次式で与えられる¹⁰⁾.

$$P_e = \frac{4\pi R^2}{aZD} P = \frac{(1-D_0)}{D^2(D-D_0)} P \quad (11)$$

一方, 表面張力による駆動力 P_s は粒子間ネックに対しては, 次式のような標準的な表現を用いる¹⁰⁾.

$$P_s = \gamma \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{x} \right), \quad \rho = \frac{x^2}{2(R_0 - x)} \quad (12)$$

ここで, γ は表面張力である. 式 (5) および (7) を用いて式 (12) は,

$$P_s = \frac{1}{R_0(D-D_0)^{1/2}} \left(\frac{1}{(D-D_0)^{1/2}} - \sqrt{3(1-D_0)^{1/2}} \right) \gamma \quad (13)$$

と表される. 最終段階における孤立空隙の内圧は, 空隙閉鎖時の雰囲気圧と相対密度をそれぞれ P_e および D_e とすると, 次式のように表される.

$$P_l = P_e \frac{(1-D_e)D}{(1-D)D_e} \quad (14)$$

緻密化の初期段階における駆動力は (11) と (13) の和で与えられる. 一方, 中期段階は円筒状空隙の収縮であり, $P_s = \gamma/r$ (r : 空隙半径) で, 付加圧力 P はそのまま作用すると考えられるので, 駆動力は, $P + \gamma/r$, また, 孤立空隙の収縮が緻密化につながる最終段階は, $P_s = 2\gamma/r$ で空隙内圧 (14) も考慮して駆動力は $P + 2\gamma/r - P_l$ と表される.

4.2 緻密化速度式

4.2.1 ひずみ速度と付加圧力の構成式⁹⁾

粘性流動による緻密化速度式は, 定常クリープ則指数を 1 とおいた一つのリミッティングケースとして導かれる. 定常クリープにおけるひずみ速度 $d\epsilon/dt$ と付加応力 σ との関係は,

$$d\epsilon/dt = A\sigma^n \quad (15)$$

と表される. A および n は物質に依存する定数である. 粘性流動に対しては $n=1$, $A=1/(3\eta)$, (η : せん断粘性係数) と置いて,

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{1}{3\eta} \sigma \quad (16)$$

と表される.

4.2.2 初期段階速度式

定常クリープ則によって粒子が変形流動する状況を正確に定量的にフォローするのは難しい. Arzt, Ashby, Easterling ら²⁰⁾ は, 面積 πx^2 の円形パンチにより粒子がクリープ変形すると仮定し, 粒子接近速度, 粒子のクリープひずみ速度および接触面サイズとの関係を次元解析により近似的に求めた. 粒子接近速度と相対密度の増加速度との関係式は, 式 (2) を時間で微分して粒子半径増加速度と粒子接近速度を等しいと置くことにより得られる.

上記の手続きで得られる緻密化速度式は, 次式に示すように, 相対密度 D , 接触面サイズ a , 初期粒子半径 R_0 , クリープ定数 A , および接触面にかかる圧力 P_l の関数として表される.

$$\frac{dD}{dt} = 5.3(D^2 D_0)^{1/3} \frac{x}{R_0} \left(\frac{A}{3^n} \right) P_l^n \quad (17)$$

粘性流動に対しては, $n=1$, $A=1/(3\eta)$ とし, x に式 (5) を代入して整理すると, 粘性流動機構による初期段階の緻密化速度は次式のような.

$$\frac{dD}{dt} = \frac{5.3}{9\eta} D_0^{1/3} D^{2/3} (D-D_0)^{1/2} P_l \quad (18)$$

4.2.3 中期・後期段階速度式

Wilkinson ら⁹⁾ は, 3-3 で述べた球殻モデルにおける空隙の収縮について, 密度表式 (9), 定常クリープ則 (15) を用いて応力場の平衡方程式を解き, 緻密化速度式を導いた. 中期段階の円筒状空隙に対しても, 数因子が若干変化するのみで次式で与えられる.

$$\frac{dD}{dt} = 2A \frac{D(1-D)}{[1-(1-D)^{1/n}]^n} \left(\frac{2}{n} P_i \right)^n \quad (19)$$

粘性流動に対しては、式(19)は次式のようになる。

$$\frac{dD}{dt} = \frac{4}{3\eta} (1-D) P_i \quad (20)$$

中期段階の開始時($t=t_{1-2}$)における相対密度を $D=D_{1-2}$ として、式(20)を積分すると、

$$D = 1 - (1 - D_{1-2}) \exp\left(-\frac{4}{3} \frac{P_i}{\eta} (t - t_{1-2})\right) \quad (21)$$

となり、相対密度と時間の関係式が得られる。

最終段階についてもすでに述べたようにWilkinsonら⁹⁾により、(21)と数因子が若干異なる式(22)が得られる。

$$D = 1 - (1 - D_{2-3}) \exp\left(-\frac{3}{4} \frac{P_i}{\eta} (t - t_{2-3})\right) \quad (22)$$

ただし、 D_{2-3} は最終段階の開始時($t=t_{2-3}$)における相対密度である。

5 単粒子圧縮試験による緻密化の推定

Kaysser-Aslan-Petzow^{14,15)}は、Fig.4に示したような互いに平行な平板ではさまれて圧縮される半径 R の球形粒子の変形を分析し、以下のような関係式を得た。ただし、平板で圧縮されて変形流動する物質は球粒子の自由表面に均一に再配置されると仮定している。

$$R = \left\{ \left[\frac{2}{3} R_0^3 + \frac{1}{3} (R_0 - h)^3 \right] / (R_0 - h) \right\}^{1/2} \quad (23)$$

$$x = \left\{ 2[h + (R - R_0)]R - [h + (R - R_0)]^2 \right\}^{1/2} \quad (24)$$

Fig.4 The single-particle compression test invented by Kaysser, Aslan and Petzow^{14,15)}. The particle of radius R_0 is compressed by a pressure P to form a new radius R . The vertical displacement, h , measured as a function of the pressing load is transformed into an equivalent densification-pressure relationship of the actual hot pressing.

ここで、 R_0 は初期粒子半径、 R は変形中の粒子半径、 h はFig.4(b)に示した粒子の垂直方向変形量、 x は平板と粒子間接触面の半径である。本単粒子圧縮実験における粒子変形は、式(23)および(24)をArzt⁹⁾の解析に適用することにより、次式で表されるような等価ホットプレス密度 D_{eq} に変換される。

$$D_{eq} = \frac{D_0}{1 - \frac{1}{3} \left[0.3 \left(7.3 + 8.6 \frac{x^2}{R_0^2} \right) h^2 (3R_0 - h) \right]} \quad (25)$$

Kaysserら¹⁵⁾はさらに式(25)が次式のような簡潔な経験式で表されることを見出している。

$$D_{eq} = D_0 + 2 \frac{h}{R_0} \left(1 + \frac{h}{R_0} \right) \quad (26)$$

一方、単粒子圧縮における荷重 P_{sp} とホットプレス荷重 P との関係は、それぞれ粒子接触部にかかる圧力を等しいと置いて、以下のように表される。

$$P = \frac{ZD}{4\pi R_0^3} P_{sp} \quad (27)$$

ただし、 P_{sp} は単粒子圧縮における付加荷重である。他の記号の意味はこれまで述べた通りである。Kaysserら¹⁵⁾は、合金銅粒子および銅粒子について、単粒子実験とホットプレス実験がよく一致することを実証している。

6 バルク金属ガラス粉のホットプレス固化試算

4.2.1, 2で示したホットプレス緻密化速度式を $P_e \gg P_s, P_i, D_0 = 0.64, D_{1-2} = 0.90, D_{2-3} = 0.95$ として書き直すと、初期段階に対する式(18)は次式のように表される。

$$\frac{dD}{dt} = \frac{0.183}{D^{4/3} (D - 0.64)^{1/2}} \frac{P}{\eta} \quad (28)$$

なお、本式はそのままでは積分出来ないが、級数展開を利用して近似的に積分形を求めることができる^{*1)}。一方、中期および後期段階に対する式(21)および(22)は、それぞれ以下の(29)および(30)となる。

$$D = 1 - (1 - 0.90) \exp\left(-\frac{4}{3} \frac{P}{\eta} (t - t_{1-2})\right) \quad (29)$$

$$D = 1 - (1 - 0.95) \exp\left(-\frac{3}{4} \frac{P}{\eta} (t - t_{2-3})\right) \quad (30)$$

t_{1-2} および t_{2-3} は、式(28)および(29)においてそれぞれ相対密度値0.90および0.95を与える時間として求められる。

粘性係数を $\eta = 10^{10} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (たとえば $\text{Pd}_{48}\text{Ni}_{32}\text{P}_{20}$ 合金の853 Kにおける値、(Katoら²¹⁾)とし、ホットプレス圧力10–100 MPaの範囲での相対密度と時間との関係をFig.5に示す。各段階の

*1) 式(28)は、複雑な数学関数を用いることにより $t = \int 5.47537(\eta/P) D^{3/4} (D - 0.64)^{1/2} dD$ の形に直して数値積分することができる。より簡明には被積分関数中の $D^{3/4} (D - 0.64)^{1/2}$ を $D = 0.64$ の周りに6次の項まで展開して得られる多項式を積分すると、ほぼ同程度の精度で t と D の関係を計算できる。

Fig.5 Relations between relative density and hot pressing time as predicted by the eqs. (25), (26) and (27) for the three stages of densification. Hot pressing pressure in MPa: ① 10, ② 20, ③ 50, ④ 70, ⑤ 100.

境目で曲線にクニックがみられるが、比較的良好に連結した曲線が得られていることがわかる。この条件で成形圧50 MPa以上では、1000秒以内にほぼ100%緻密化する。Fig.6は、初期、中期および後期段階の終了時間を成形圧に対してプロットしたものである。ただし、後期段階については相対密度0.999に到達する時間をこの場合の終了時間とした。三つの段階を比較してみると、後期段階で成形圧に対する依存性が最も大きく、ほぼ完全に緻密化するためには十分に大きい成形圧が必要であることがわかる。例えば、1000秒以内に99.9%緻密化するためには60～70 MPa以上の付加圧が必要であることを本図は示している。

7 空隙内圧による緻密化の停止

空隙が孤立化すると雰囲気ガスがその内部にトラップされる。ガスを内包した孤立空隙の内圧は体積収縮に伴い上昇する。いま、表面張力による圧力は付加圧力に比べて小さいとして無視すると、空隙内圧が付加圧力に等しくなれば駆動力はゼロになるので緻密化は停止すると考えられる。すなわち、この場合の緻密化停止の条件は $P - P_i = 0$ であり、これは式(14)を用いて次式のように表される。

$$D_f = \frac{PD_c}{PD_c + P_c(1 - D_c)} \quad (31)$$

ただし、 D_f は到達限界密度である。6にあげた金属ガラスの固化例では、1気圧(～0.1 MPa)の雰囲気ガス圧下でホットプレスしたとすれば、 $D_c = D_{2-3} = 0.95$ として、60～70 MPaの付加圧で限界密度は99.99%以上になり、Fig.5に示した緻密化曲線に対するガストラップの影響はきわめて小さい。金属ガ

Fig.6 Time required to reach the ultimate relative density of each densification stage. ①: Initial stage, $D_{1-2} = 0.9$, ②: Intermediate stage, $D_{2-3} = 0.95$, ③: Final stage, $D = 0.999$.

ラスのホットプレス固化は通常減圧下で行われるが、本試算の条件に限れば不活性ガスや還元性の保護ガス中でも可ということになる。

8 おわりに

これまでのホットプレスおよびHIPについての緻密化理論から、粘性流動機構に関する部分を抽出し、付加荷重、相対密度、ホットプレス時間の3因子の関係として提示した。これらの関係は実験測定の上でもあるいはその成立を検証する場合でも比較的容易に取り扱える。しかし、金属ガラス粉は、材料機能や応用目的に応じて、膨大な数の合金系が開発されている^{1,2)}。すべての合金系とは云わないまでも、今後相当多数の金属ガラス合金系についてホットプレス固化条件を決定する必要性が生じることが予想される。それと同時に試料粉の調製やホットプレス実験等、膨大な時間がかかることも懸念される。したがって、なるべく効率のよい実験手法の考案が必要であろう。その意味でKaysserら^{14,15)}の単粒子圧縮試験によるホットプレス圧力と相対密度の関係の推定は、金属ガラスの固化成形の研究を促進するものとして期待される。一方、理論式に従って金属ガラスの固化条件を推定したいあるいは固化成形プロセスを設計したい場合には、金属ガラス粉の性状やガラス遷移などは既知として、まずは当該金属ガラスの粘性係数値、できればその温度依存性もわかれば的を得た設計指針を得ることができよう。また、金属ガラス粒子同士の界面での接合状態は固化体の特性とくに機械的特性を左右すると考えられる。粘性流動で固化した金属ガラス粒子は互いに金属結合状態にあるのか、あるいは薄い酸化膜に隔てられ強固な結合にいたっていないのか、あるいはその中間状態にあるのか等々、この問題を解決することは金属ガラスの

本来の機能特性を発揮する上で避けられない。これらの課題については現在著者らのグループで一部検討中である。

文 献

- 1) A.Inoue: "Stabilization of Metallic Supercooled Liquid and Bulk Amorphous Alloys", *Acta Mater.*, **48**(2000)279-306.
- 2) A.Inoue: "Metallic Glass", (in Japanese), *Kogyo Zairyo*, **54**(1)(2006)32-33.
- 3) R.L.Coble: "Diffusion Models for Hot Pressing with Surface Energy and Pressure Effects as Driving Forces", *J. Appl. Phys.*, **41**(1970)4798-4807.
- 4) J.Frenkel: "Viscous Flow of Crystalline Bodies under the Action of Surface Tension", *J. Phys., USSR*, **9**(1945)385-391.
- 5) J.K.MacKenzie and R.Shuttleworth: "A Phenomenological Theory of Sintering", *Proc. Phys. Soc.*, **62B**(1949)833-52.
- 6) R.A.Wolfe: "Theory of Hot Pressing for a Nonlinear Viscous Solid", *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **46**(1967)469, Abstract of 69th Annual Meeting, (Quoted by M.R.Notis in Ref. 7).
- 7) M.R.Notis, R.H.Smoak and V.Krishnamachari: "Interpretation of Hot Pressing Kinetics by Densification Mapping Techniques", *Proc. 4th Internl. Symp. on Sintering and Related Phenomena, Mater. Sci. Res.*, vol. 10, G.C.Kuczynski, Ed., Plenum Press, New York, (1975)p.493-507.
- 8) A.Kakar and A.C.D.Chaklader: "Deformation Theory of Hot-Pressing", *J. Appl. Phys.*, **38**(1967)3223-3230.
- 9) D.S.Wilkinson and M.F.Ashby: "Pressure Sintering by Power Law Creep", *Acta Metall.*, **23**(1975)1277-1285.
- 10) E.Arzt: "The Influence of an Increasing Particle Coordination on the Densification of Spherical Powders", *Acta Metall.*, **30**(1982)1883-1890.
- 11) G..D.Scott: "Radial Distribution of the Random Close Packing of Equal Spheres", *Nature*, **194**(1962)956-958.
- 12) G..Mason: "Radial Distribution Functions from Small Packing of Spheres", *Nature*, **217**(1968)733.
- 13) O.Molerus: "Theory of Yield of Cohesive Powders", *Powder Technology*, **12**(1975)259-275.
- 14) M.Aslan, W.A.Kaysser and G.Petzow: "Deformation of Spheres under Non-Constrained Conditions and during HIPing", *Proc. of Internl. Conf. on HIP, Theory and Applications*, Lulea, (1987)51-55.
- 15) W.A.Kaysser, M.Aslan, E.Arzt, M.Mitkov and G.Petzow: "Microstructural Development and Densification During Hipping of Ceramics and Metals", *Powder Metallurgy*, **31**(1988) 63-69.
- 16) W.Beere: "The Second Stage Sintering Kinetics of Powder Compaction", *Acta Metall.*, **23**(1975)139.
- 17) H.F.Fischmeister and E.Arzt: "Densification of Powders by Particle Deformation", *Powder Metallurgy*, **26**(1983)82-88.
- 18) A.S.Helle, K.E.Easterling and M.F.Ashby: "Hot-Isostatic Pressing Digrams: New Developments", *Acta Metall.*, **33**(1985)2163-2174.
- 19) R.Watanabe: "Densification Mechanism of Hot Isostatic Pressing", *Bull. Japan Inst. of Metals*, **28**(1989)893-896.
- 20) E.Arzt, M.F.Ashby and K.E.Easterling: "Practical Applications of Hot-Isostatic Pressing Diagrams: Four Case Studies", *Metallurgical Trans. A*, **14A**(1983)211-221.
- 21) H.Kato, T.Wada, M.Hasegawa, A.Inoue, J.Saida and H.S.Chen: "Fragility and Thermal Stability of Pt- and Pd-Based Bulk Glass Forming Liquids and Their Correlation with Deformability", *Scripta Mater.*, **54**(2000)2023-2027.