研 究

精密ホットプレスを用いた Ni 基金属ガラス粉末の焼結特性

松原 慶明^{☆1}, 柳本 勝^{☆1}, 川崎 亮^{☆2}^{☆1} 山陽特殊製鋼(株), 〒672-8677 姫路市飾磨区中島 3007.^{☆2} 東北大学大学院工学研究科材料システム工学専攻, 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02.

Sintering Behavior of Ni-based Metallic Glass Powder by Precise Hot Pressing

Noriaki Matsubara^{☆1}, Katsu Yanagimoto^{☆1} and Akira Kawasaki^{☆2}^{☆1} SANYO SPECIAL STEEL CO., LTD., 3007 Nakashima, Shikama-ku, Himeji 672-8677, Japan.^{☆2} Department of Material Processing, Graduate School of Engineering, Tohoku University, 6-6-02 Aramaki-aza Aoba Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan.

Received July 14, 2008

SYNOPSIS

The compressive behavior and sintering condition of Ni-based metallic glass sintered body produced by precise hot pressing was investigated in this study. Ni-based metallic glass powder prepared by a gas atomizing process was sintered under the condition of processing temperature 863 K, processing pressure 200 MPa, which enabled to achieve sintered bodies of nearly full densification without crystallization. These processing condition were found in previous study using precise hot pressing.

The compression test was conducted using amorphous sintered body described above. The compressive strength, Young's modulus, and elastic elongation are 1929 MPa, 94.8 GPa, and 0.021, respectively. The amorphous sintered body has high strength and lower Young's modulus than crystalline metals. These compressive characteristics are the same as bulk metallic glass manufactured by casting. Sintering condition of Ni-based metallic glass sintered body was observed using transmission electron microscope. While the contrast was observed in metallic glass powder boundaries, oxides, micro pores, and crystals weren't found, which demonstrated excellent sintering properties obtained by the diffusion mechanism.

In addition, the gear-shaped sintered amorphous body was successfully manufactured, showing great potential for various applications in manufacturing.

KEY WORDS

Ni₆₀Nb₁₅Ti₂₀Zr₅, metallic glass, hot pressing, glassy alloy powder, compressive strength

1 緒 言

金属ガラスは、明瞭なガラス遷移温度 T_g と安定した過冷却液体領域 ΔT_x を示す非晶質金属であり、強度、耐食性、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り、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¹⁻³⁾。そのなかでNi基金属ガラスは、優れた高強度⁴⁾、高耐食性⁵⁾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⁶⁾。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10 mmを超えるバルク金属ガラスを鍛造により作製することは非常に

困難である。これがNi基金属ガラスの応用面での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^{6,7)}。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^{8,9)}。Ni基金属ガラス粉末の焼結は、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、金属ガラス粉末の焼結に必要な精密な温度制御が困難であり、良好な焼結体を得ることができなかった。よって、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^{10,11)}。これに対して、我々

はSPS焼結よりも簡便な方法によりNi基金属ガラス粉末のバルク焼結体を効率よく得る方法として、精密ホットプレスを用いた検討を行っている¹²⁾。

その装置の概略図を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および冷却管を用いて、金型および粉末の加熱、冷却を行い、サーボモータで上ラムを駆動させることで0.05 μm ピッチでの位置制御を行うため、以下の2つの特徴がある。1つは、上下ラムからの加熱により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こと、もう1つは、サーボモータ制御により精密な圧力、変位制御が可能であることである。前報では、この精密ホットプレス装置を用いて、ガラス遷移温度 T_g が838 K、過冷却領域の広さ ΔT_x が50 Kである $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{15}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_5$ 金属ガラス粉末を、非晶質かつほぼ100%に高密度化できる焼結条件についての検討を行った。Fig.2に示す検討結果より、加工温度863~883 Kでは加工圧力によらず金属ガラス粉末焼結体はほぼ100%に高密度化すること、●で示されるガラス相単相の焼結体が得られた領域は、加工温度と加工圧力の双方に依存し、加工時間が短くなる高圧力の領域でより高温までガラス相単相となることがわかった。これらをあわせた、ほぼ100%密度かつ非晶質な焼結体を作製できる加工条件は加工温度863 K、加工圧力200 MPaとなった。

本報では、非晶質かつほぼ100%密度のNi基金属ガラス焼結体を金属ガラスの特徴を活かした部材へ応用するため、その強度特性、焼結状態についての検討を行い、 castingにて作製する従来のバルク金属ガラスとの比較結果について報告する。また、実際の部品作製を想定した焼結体の型成形を行った結果についてもあわせて報告を行う。

2 試料および実験方法

2.1 Ni基金属ガラス粉末の作製

焼結体作製に用いた $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{15}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_5$ 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2 kgア

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

トマイザー装置内にてArガス雰囲気中で混合溶解し、直径2 mmのノズルから噴射圧7.8 MPaでArガスを用いてアトマイズを行った。X線回折装置(XRD; 50 keV, 200 mA, Cu-K α)を用いて、金属ガラス単相を確認した粒径38 μm 以下の粉末を用いて、以下に記す焼結体の作製および焼結体の物理特性、焼結状態の評価を行った。また、示差走査型熱量計(DSC)を用い、Arガス気流中、昇温速度0.67 K/sの条件でガラス遷移温度 T_g および結晶化温度 T_x を測定した。

2.2 Ni基金属ガラス粉末焼結体の作製

精密ホットプレス装置(SCIVAX社製X-200)を用いて、前報¹²⁾で求めた非晶質かつほぼ100%密度の焼結体を得られる温度863 K、圧力200 MPaの条件下でNi基金属ガラス粉末のホットプレスを行い、焼結体を作製した。圧縮試験片は、幅3 mm×長さ15 mmの直方体形状の金型を用いて、粉末0.6 gを焼結し作製した。また、透過型電子顕微鏡観察用試料は円筒状の金型(内径 ϕ 8 mm)の中に金属ガラス粉末0.2 gを充填し、焼結した。作製した焼結体は、XRDを用いてガラス相単相を確認し、金属顕微鏡を用いてほぼ100%密度に高密度化していることを確認した。

2.3 Ni基金属ガラス粉末焼結体の特性評価

圧縮試験は加工フォーマスター装置を用い、縦約1.5 mm×横3 mm×高さ15 mmの試験片を、高さ方向に0.05 mm/s一定の速度で圧縮し、応力-歪み曲線を測定した。また、比較として同様の条件で作製した後、温度973 Kで3.6 $\times$ 10³ s熱処理し、完全に結晶化させた焼結体を用いた。試験後の破断面観察は走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた。

粉末焼結体の詳細な焼結状態の観察は透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて行った。TEM試料は電解研磨を用いて作製した。

3 実験結果および考察

3.1 Ni基金属ガラス粉末焼結体の圧縮特性

Fig.3に試験片の作製条件および顕微鏡写真、X線回折パターンを示す。前報で得られた非晶質かつほぼ100%密度に

Fig.2 Summary of relationship between hot pressing condition and densification and crystallization behavior.

Fig.3 Optical microscope photographs and XRD patterns of specimens by two different sintering conditions.

焼結できる条件で作製した試験片の顕微鏡写真は、通常サンドペーパーなどで研磨した平滑面を撮影するが、空隙がある場合に研磨粉が侵入し空隙を検出できない可能性があるため、本実験においてはプレス焼結ままの状態で撮影した。明瞭な粉末境界は見られないため、水準A、Bとも高密度化していることがわかる。また、プレスに用いたパンチの表面状態が良好に転写されており、金属ガラスの過冷却液体領域で加圧焼結したことにより良好な転写性を示したことがわかる。X線回折パターンは水準Aではブロードなハローパターンのみであるため、粉末の非晶質状態を保って焼結したのに対して、熱処理を行った水準Bはシャープな結晶のピークが多く確認され、完全に結晶化していることがわかる。共に高密度化した事を確認した試験片A、Bについて、圧縮試験を行い、得られた応力-歪み曲線および破断面のSEM観察結果をFig.4に示す。応力-歪み曲線より、水準A、Bともに塑性変形が見られず脆性的な破断挙動を示した。水準Aの圧縮強度は1929 MPa、弾性変形挙動を示す直線部から直線近似によって算出したヤング率は94.8 GPa、弾性伸び0.021であった。これに対し、結晶化させた水準Bは、圧縮強度は490 MPa、ヤング率76.0 GPa、弾性伸び0.007といずれも低い値を示した。比較のため、藤田によってまとめられていたバルク金属ガラス、通常の結晶性金属のヤング率と引張または圧縮強度の関係を示したグラフ¹³⁾に、水準A、Bの値をプロットした図をFig.5に示す。バルク金属ガラスは、通常の結晶性金属と同じ強度と比較して、約3分の1の低いヤング率を示し、約3倍の高い弾性伸びを示す。Fig.5より、非晶質状態の水準Aは通常 casting

Fig.4 Stress-strain diagrams and SEM photographs of fracture cross-section comparing (A) glass phase specimen to (B) crystallized one.

Fig.5 Relationship between tensile or compressive strength and Young's modulus for various bulk metallic glasses and crystalline metals and investigated specimens in this study.

により作製されるバルク金属ガラスと同様の高強度、低ヤング率という特徴を示し、弾性伸びも各種 casting バルク金属ガラスの値とほぼ等しいことがわかる。また、Fig.4の破断面SEM観察より、アモルファス特有のベインパターンが確認できた。以上のことから、精密ホットプレスを用いて作製した粉末焼結体は、 casting バルク金属ガラスと同様の圧縮挙動を示すことがわかった。一方、完全に結晶化させた水準Bは、Fig.5にお

Fig.6 Transmission electron micrograph of sintered $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{15}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_5$ metallic glass powder along with two diffraction patterns showing (A) inside powder (B) on the contrast of boundary of powders.

いて結晶性金属と同様の強度、ヤング率の関係を示し、明らかに金属ガラスの特性が失われていた。これは、水準Aと比べ、圧縮強度は約25%に低下したのに対し、ヤング率は約80%の低下と、ヤング率の変化が小さいことから明らかである。また、Fig.4に示す破断面観察の結果、ベインパターンではなくへき開を伴う脆性的な破断面（リバーパターン）が観察され、脆性な結晶性金属の特徴を示した。

3.2 Ni基金属ガラス粉末焼結体のTEM観察

Fig.6に非晶質かつ高密度に焼結した試料のTEM観察写真を示す。写真中央部に元の粉末境界と思われる曲線状のコントラストが観察できるが、その界面に明瞭なミクロポアや析出物、酸化膜は観察されず、金属ガラス粉末同士は拡散によって良好に焼結していると思われる。また、粉末粒内のAおよび、境界部Bの回折線パターンをFig.6右に示す。A、Bともに明瞭な回折点は観察されず、ハローパターンのみが観察されることから、XRDだけではなくTEM観察においても非晶質を保って焼結していることが確認された。

3.3 鋳造バルク金属ガラスとの比較考察

以上の検討結果より、非晶質状態を保って焼結したNi基金属ガラス粉末焼結体は、鋳造バルク金属ガラスと同様の圧縮挙動を示し、超高強度鋼とほぼ等しい強度を持つことがわかったが、同組成の鋳造バルク金属ガラスは圧縮強度2770 MPa、ヤング率156 GPaであり⁴⁾、焼結体の強度は更なる改善の余地がある。これは、試験片の形状要因や、破断面観察においてみられたベインパターン以外の粉末境界での破断の影響によると考えられる。粉末境界で破断した原因としては、焼結が不十分で粉末境界の強度が低かった可能性、もしくは逆に焼結時間が長かったために粉末境界が局部的に結晶化した可能性が考えられるが、今回のTEM観察から両者の兆候を見出すことはできなかった。今後、更なる検討を行い、圧縮強度の更なる向上を図ることが課題である。

4 歯車状Ni基金属ガラス粉末焼結体の作製

実際の部品作製を想定し、Ni基金属ガラス粉末を用いて歯

Fig.7 Optical micrographs of metal mold (a) and gear shape sintered body (b) and XRD pattern of sintered body.

車状の焼結成形体の作製を行った。Fig.7 (a)に歯先外径3.5 mm、歯数9の歯車状金型（Co基超合金製）、およびそれを用いて作製した成形焼結体の外観写真（Fig.7 (b)）と、焼結体のX線回折パターンを示す。外観写真およびX線回折パターンより、焼結成形体は、非晶質状態を保ち、金型どおりの形状を示したことから、微小な型成形部品の作製が可能であることがわかった。また、強度測定の代替としてビッカース硬さ（Hv）を測定したところ、800 Hv以上の値を示し、本実験での圧縮試験片とほぼ等しい値を示したことから、十分な強度を持つと推測される。

5 まとめ

精密ホットプレス装置を用いてNi基金属ガラス粉末の非晶質かつ高密度な焼結体を作製し、その強度特性、焼結特性について調査した結果、以下のことがわかった。

- (1) 精密ホットプレスで作製した $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{15}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_5$ 金属ガラス粉末焼結体の圧縮試験の結果、圧縮強度1929 MPa、ヤング率94.8 GPaを示し、高強度、低ヤング率の鋳造バルク金属ガラスと同様の圧縮挙動を示した。
- (2) 焼結体のTEM観察の結果、元の粉末境界と考えられる領域において、明瞭な結晶やミクロポア、酸化物は観察されず、良好に拡散焼結していた。

以上より、粉末焼結体は鋳造によって作製されたバルク金属ガラスと同様の性質をもつことが明らかとなった。実際の部品作製を想定し、歯車状金型を用いて、焼結成形を行ったところ、金型形状を良好に転写した非晶質かつ高密度の成形体を作製することができ、粉末を用いた金属ガラスの焼結成形部品を作製できる可能性を示した。

文 献

- 1) A. Inoue: "Developments and Applications of Bulk Metallic Glasses", Sanyo Technical Report, 14(2007)2-13.
- 2) A. Inoue: "Bulk Glassy and Nonequilibrium Crystalline Alloys

- by Stabilization of Supercooled Liquid: Fabrication, Functional Properties and Applications (Part 1)", *Proc. Japan Acad.*, **81**, Ser.B (2005)156-171.
- 3) A. Inoue: "Bulk Glassy and Nonequilibrium Crystalline Alloys by Stabilization of Supercooled Liquid: Fabrication, Functional Properties and Applications (Part 2)", *Proc. Japan Acad.*, **81**, Ser.B (2005)172-188.
- 4) A. Inoue, W. Zhang, and T. Zhang: "Thermal Stability and Mechanical Strength of Bulk Metallic Glassy Ni-Nb-Ti-Zr Alloys", *Mater. Trans.*, **43**(2002)1952-1956.
- 5) C.-L. Qin, W. Zhang, H. Nakata, H.M. Kimura, K. Asami, and A. Inoue: "Effect of Tantalum on Corrosion Resistance of Ni-Nb(-Ta)-Ti-Zr Glassy Alloys at High Temperature", *Mater. Trans.*, **46**(2005)858-862.
- 6) M. Yokoyama, S. Yamaura, H. Kimura, and A. Inoue: "Hot-Press Workability of Ni-based Glassy Alloys in Supercooled Liquid State and Production of the Glassy Alloy Separators for Proton Exchange Membrane Fuel Cell", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **54**(2007)773-777.
- 7) D. Xu, G. Duan, W.L. Johnson, and C. Garland: "Formation and Properties of New Ni-based Amorphous Alloys with Critical Casting Thickness up to 5 mm", *Acta Mater.*, **52**(2004) 3493-3497.
- 8) Y. Kawamura, H. Kato, A. Inoue, and T. Masumoto: "Fabrication of Bulk Amorphous Alloys by Powder Consolidation", *Powder. Metallurgy*, **33**(1997)50-61.
- 9) R. Watanabe, H. Kimura, H. Kato, and A. Inoue: "Hot Pressing Consolidation of Bulk Metallic Glass Powders", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **54**(2007)761-767.
- 10) B. Shen, H. Kimura, A. Inoue, A. Okubo, M. Omori, and T. Mizushima: "Consolidation of Fe-Co-Ga-P-C-B Glassy Powders by Spark-Plasma-Sintering and Their Magnetic Properties", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **48**(2001) 858-862.
- 11) J.k. LEE, H.j. KIM, T.s. KIM, S.y. SHIN, et al.: "Deformation Behavior of Ni-based Bulk Metallic Glass Synthesized by Spark Plasma Sintering", *J. Mater. Proc. Tech.*, **187-188**(2007) 801-804.
- 12) N. Matsubara, K. Yanagimoto, and A. Kawasaki: "Warm-Formability and Sintering Behavior of Ni-based Metallic Glass Powder", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **55**(2008) 459-463.
- 13) K. Fujita: "Mechanical Property of Metallic Glasses", *Materials Science & Technology*, **75**(2005)34-40.