受賞記念講演：平成12年度研究進歩賞

金属ガラス粉末の固化成形および鍛造成形と工業化

河村 能人^{☆1}, 大寺 克昌^{☆2}, 井上 明久^{☆3}, 増本 健^{☆4}^{☆1} 熊本大学工学部知能生産システム工学科, 〒860-8555 熊本市黒髪 2-39-1.^{☆2} YKK (株)研究開発本部, 〒938-8601 黒部市吉田 200.^{☆3} 東北大学金属材料研究所, 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1.^{☆4} (財)電気磁気材料研究所, 〒982-0807 仙台市太白区八木山南 2-1-1.Development and Industrialization of Powder-Consolidation
and Forging Technologies in Metallic GlassesYoshihito Kawamura^{☆1}, Katsumasa Ohtera^{☆2}, Akihisa Inoue^{☆3} and Tsuyoshi Masumoto^{☆4}^{☆1} Dept. Mater. Sci., Kumamoto University, 2-39-1 Kurokami, Kumamoto 860-8555.^{☆2} YKK Corporation, 200 Yoshida, Kurobe 938-8601.^{☆3} 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577.^{☆4} The Institute for Electric and Magnetic Materials, 2-1-1 Yagiyama-minami, Taihaku-ku, Sendai 982-0807.

Received August 8, 2001

SYNOPSIS

Recently, a number of amorphous alloys having a temperature range of supercooled liquid above 50 K before crystallization and high glass-forming ability have been discovered. The new amorphous alloys are called "bulk metallic glasses". Such metallic glasses can be fabricated from the melt in a bulk form with a thickness of ~10 mm at slow cooling rates of the order of 1–100 K/s. The metallic glasses, moreover, exhibit useful properties such as high strength and high stiffness at ambient temperature. We have found that the metallic glasses exhibited high-strain-rate superplasticity at temperatures above the glass transition temperature. The superplasticity inherent in the supercooled liquid seems to give a unique approach for the synthesis of bulk metallic glasses by powder metallurgy processing. We, therefore, tried to consolidate the metallic glass powders using the superplasticity. We consequently succeeded in synthesis of bulk metallic glasses with the same tensile strength as the cast bulk glassy alloy and melt-spun metallic glass ribbon. Recently, the bulk metallic glasses produced by extrusion of gas-atomized glass powders have been commercially used as a face material of newly designed "iron"-type and "patter"-type golf club heads.

KEY WORDS

amorphous alloy, metallic glass, supercooled liquid, superplasticity, powder consolidation, gas atomization

1 緒 言

アモルファス合金は強靱性のみならず、高耐食性、高軟磁性などの優れた材料特性を有するが、アモルファス合金を作製するためには 10^6 K/s以上という超急冷が必要であり、得られる厚さや直径は $100\mu\text{m}$ 以下に限られていた¹⁾。また、このアモルファス合金は、室温付近では極めて高い強度を持っていると共に融点の約半分で結晶化してしまうために、アモルファス構造を保持したままで成形加工することは困難であった¹⁾。ところが、1990年頃、数百 K/sというゆっくりとした冷却速度でもアモルファス相が形成される合金が、Mg-希土類金属(Ln)-(Ni,Cu)、Ln-Al-(Ni,Cu)およびZr-Al-(Ni,Cu)系合金で相次いで見出された²⁻⁴⁾。これらの新しいアモルファス合金は結晶化温度以下でガラス遷移挙動を示すと共に50 K以上の

大きな温度範囲の過冷却液体域を示し、さらに銅鋳型鋳造法などの通常の凝固速度で10 mm程度厚さのバルク状に作製できることから、従来のアモルファス合金と区別するために「金属ガラス」と呼ばれている。実は、このような金属ガラスは、Pd-Cu-Si、Pt-Ni-P、Pd-Ni-P、Pd-Cu-P系などの貴金属系合金において既に1970年代には見出されていたが⁴⁾、1990年代のこの一連の金属ガラスの発見によって、金属ガラスの研究が活発に行われ始めた。その後、Fe系およびCo系金属ガラスが見出されると共に、安定化過冷却液体や大きなガラス形成能の発現機構ならびに過冷却液体の物理的性質の解明が急速に進展した²⁻⁴⁾。

我々は、この金属ガラスという新しいタイプのアモルファス合金に対して、過冷却液体状態で高速超塑性が発現するこ

とを見出すと共に, その発現メカニズムを明らかにした⁵⁻⁷⁾. さらに, この高速超塑性を利用することにより, 金属ガラス粉末の押出固化成形によって鑄造材や液体急冷薄帯と同じ引張強度を示す真密度バルク材が容易に作製できること⁸⁻¹¹⁾, バルク金属ガラスの鍛造加工が容易にできることなどを明らかにした¹²⁾. また, 金属ガラスがゴルフクラブの性能向上に適した低剛性・高強度・高靱性という従来の結晶材料では得られない特異な特性を持つことから, 新しいタイプのゴルフクラブの開発に超塑性粉末固化・鍛造加工により作製した金属ガラスの適用を試みると共に, その量産化製造技術を確立して, その製品化に成功した¹³⁾. 本報では, これら一連の金属ガラスという新物質の特徴, その特異な変形挙動や高速超塑性特性, 過冷却液体の高速超塑性を利用した粉末固化成形・鍛造加工技術の確立, ならびにその工業化について紹介する.

2 金属ガラスとアモルファス合金との相異

金属ガラスと従来のアモルファス合金との相異について, 結晶化の T - T - T (時間-温度-遷移)図を用いて述べる. Fig.1に, 通常の結晶質合金と従来のアモルファス合金および金属ガラスの結晶化の T - T - T 曲線の模式図を示す. 結晶化しないように液体の温度を下げていくと, 融点以下では過冷却液体状態となり, ガラス遷移温度以下でアモルファス固体状態になる. 通常ガラス遷移温度は融点の約半分の温度である. T - T - T 曲線の短時間側では過冷却液体状態またはアモルファス固体状態であり, 長時間側では結晶となる. 通常この T - T - T 曲線のノーズ温度は融点の80~90%程度である. アモルファス合金の臨界冷却速度は約 10^6 K/sであり, 過冷却液体がノーズ温度において結晶化しない時間は 10^{-4} sオーダーである. 通常の結晶材料のノーズ時間は, これよりはるかに短い. アモルファス形成合金では, 液体を 10^6 K/sで超急冷すると, 結晶化の T - T - T 曲線を横切ることなく過冷却液体状態のままガラス遷移温度まで冷却されることによってアモルファス構造が凍結され,

アモルファス合金が形成される. また, 作製したアモルファス合金を, 実験可能な速度で加熱する場合には, ガラス遷移温度に達する前にアモルファス固体状態から直接結晶化する. すなわち, ガラス遷移現象が観測されず, 過冷却液体を利用することは現実的に不可能である.

一方, 金属ガラスの T - T - T 曲線は, 従来のアモルファス合金に比べて5桁以上も長時間側に存在する⁴⁾. 例えば, 10 K/sの臨界冷却速度を持つ金属ガラスでは, ノーズ温度近傍においても約10秒間過冷却液体状態を保持できる. また作製した金属ガラスを加熱する場合, ガラス遷移温度でアモルファス固体から過冷却液体に遷移し, その後過冷却液体から結晶化が起こる. 急速加熱すると, 結晶化することなく, 過冷却液体から直接液体状態にすることも可能である¹⁴⁾. このように, 金属ガラスでは, その過冷却液体が熱的に安定であるために, 結晶化させることなくこの過冷却液体を人為的に利用することが可能となる. 一例として, 加熱速度 0.67 K/sで測定した $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ 金属ガラスのDSC曲線をFig.2(a)に示す. ガラス遷移温度(T_g)と結晶化温度(T_x)は, それぞれ 652 Kと 757 Kであり, 過冷却液体温度幅($\Delta T_x = T_x - T_g$)は 105 Kである. また, 融点は 1121 Kである. Fig.2(b)に, 等温DSC測定によって求めた $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ 金属ガラスの結晶化の T - T - T 曲線を示す. T_g における結晶化開始時間は 2×10^4 s以上であり, 過冷却液体が熱的に安定であることが分かる¹²⁾.

3 金属ガラスの変形挙動

3.1 変形様式および応力

金属ガラスも含めたアモルファス合金の変形は, 均一変形モードと不均一変形モードに分けられる. さらに, 均一変形モードは, 降伏時にストレスオーバーシュートを示すものと示さないものに分けられる¹⁵⁻¹⁷⁾. アモルファス合金が変形すると加工硬化せずむしろ強度が減少するために, 不均一変形モードでは, 一旦すべり帯が形成されると, 変形がその薄

Fig. 1 Schematic illustration of T - T - T diagrams for the onset of the crystallization in amorphous alloys and bulk metallic glasses.

Fig. 2 (a) DSC curve at a continuous heating rate of 0.67 K/s, and (b) T - T - T curve for the onset of the crystallization in $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$ metallic glass.

いすべり帯に集中して、見かけ上マクロ的な塑性変形を示さずに破断する。しかし、温度が上昇したり歪速度が減少すると、すべり帯が形成されることなく、原子の集団運動によって試験片全体が一樣に変形する均一変形モードに移移する。Fig.3に、 $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$ 金属ガラスの応力-歪曲線の温度と歪速度依存性を示す¹⁵⁾。低温域では不均一変形破壊を示すが、温度上昇に伴い、均一変形モードに移移する。均一変形モードでは、温度上昇に伴い降伏応力は減少し、伸びは増加する。また、均一変形を示す場合も、歪速度の増加に伴い、降伏応力が増加すると共に伸びが減少し、さらに、不均一変形モードに移移する。

Fig.4には、 $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$ 金属ガラスの均一変形モードにおけるストレスオーバーシュートの温度と歪速度依存性を示す^{16,17)}。ストレスオーバーシュートの大きさ($\Delta\sigma$)は、降伏応力($\sigma_{\max}$)と流動応力(σ_{flow})の差で定義できる。ストレスオーバーシュートは、温度が高いほど、また歪速度が小さいほど減少する。ストレスオーバーシュートは、粘性が歪速度に依存しないニュートン粘性領域では現れず、粘性が歪速度の増

Fig. 3 (a) Nominal stress-strain curves at a strain rate of $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, and (b) nominal stress-strain curves at 653 K in $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$ bulk metallic glass.

Fig. 4 Temperature and strain rate dependence of the stress overshoot of the stress-strain curves in $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$ bulk metallic glass.

加と共に減少する非ニュートン粘性領域で現れることが明らかになっている¹⁷⁾。

Fig.5に、 $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$ 金属ガラスの最大応力(不均一変形モードでは破断応力、均一変形モードでは降伏応力)の歪速度依存性を示す¹⁵⁾。不均一変形モードにおける最大応力の温度依存性は小さい。また歪速度依存性も $5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ の歪速度までは小さいが、それ以上では大きくなる。一方、均一変形モードにおける降伏応力は、温度と歪速度の両方に大きく依存し、温度が高いほど、また歪速度が小さいほど減少する。均一変形モードから不均一変形モードに移移する時に最も高い応力

Fig.6に、均一変形モードにおける $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$ 金属ガラスの流動応力の歪速度依存性を示す。流動応力は、降伏応力からストレスオーバーシュートを差し引いた値である。過冷却液体状態の流動応力は、温度と歪速度に極めて敏感であることが分かる。特に、低歪速度領域における温度と歪速度依存性は極めて大きく、20Kの温度上昇あるいは一桁の歪速度の減少によって流動応力は一桁も減少する。 $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$ 金属ガラスの過冷却液体の流動応力は、次式で現すことができる^{6,17)}。

$$\sigma_{\text{flow}} = A\dot{\epsilon}\exp(H/RT)\left[1 - \exp\left\{\frac{B}{\dot{\epsilon}C\exp(H^*/RT)}\right\}^{0.84}\right] \quad (1)$$

Fig.5 Strain rate dependence of the maximum strength in $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$ bulk metallic glass. The open and solid symbols represent the homogeneous and inhomogeneous deformation mode, respectively.

Fig.6 Strain rate dependence of the flow stress in $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$ bulk metallic glass.

ここで、 R は気体定数である。 A と B と C は係数であり、 H と H^* は活性化エネルギーである。

3.2 粘性

粘性(η)は、流動応力から次式を用いて求めることができる。

$$\eta = \sigma_{\text{flow}} / 3\dot{\epsilon} \quad (2)$$

Fig.7に、 $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$ 金属ガラスの粘性の歪速度依存性を示す¹⁷⁾。ガラス遷移温度以下のアモルファス固体は、粘性が歪速度の増加に伴い減少するという非ニュートン粘性を示す。一方、ガラス遷移温度以上の過冷却液体は、低歪速度領域では、粘性が歪速度に依存しないニュートン粘性を示すが、歪速度の増加に伴い非ニュートン粘性に遷移する。その遷移歪速度は、温度の上昇に伴って高歪速度側に移行する傾向が見られる¹⁷⁻¹⁹⁾。

各温度の過冷却液体の粘性(η)をそのニュートン粘性(η_0)で規格化し、次にその規格化された曲線を時間-温度換算則を用いて653Kの曲線に合うように歪速度をシフトさせることによって、Fig.8に示すような粘性のマスターカーブを作成することができる。このマスターカーブは、次式に示すように、簡単な拡張指数関数で表すことができる。

$$\eta/\eta_0 = 1 - \exp(B/\dot{\epsilon}^\beta) \quad (3)$$

ここで、係数 B は203.9である。係数 β は単一緩和($\beta=1$)からのずれの程度を示すパラメーターである。その値は0.84であり、高分子材料に比べて大きい。一方、ガラス遷移温度近傍のニュートン粘性(平衡粘性)は、次式のようなアレニウス型の式で表すことができる。

$$\eta_0 = A\exp(H/RT) \quad (4)$$

Fig.7 Strain rate dependence of the viscosity in $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$ bulk metallic glass.

ここで、 R は気体定数であり、係数 A は 8.4×10^{-19} である。活性化エネルギー H は 363 kJ/mol である。また、歪速度のシフトファクター(a_T)も、次式のようなアレニウス型の式で表すことができる。

$$a_T = \dot{\epsilon}_m / \dot{\epsilon} = C \exp(H^*/RT) \quad (5)$$

ここで、 $\dot{\epsilon}_m$ はマスターカーブの歪速度である。係数 C は 1.3×10^{-21} であり、活性化エネルギー H^* は 261 kJ/mol である。式(4)と式(5)を式(3)に代入することにより、 $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$ 金属ガラスの粘性の構成式を求めることができる。さらに、その粘性の構成式を式(2)に代入することにより、過冷却液体の流動応力の構成式として式(1)が求まる。

3.3 高速超塑性

Fig.9に、均一変形モードにおける $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$ 金属ガラスの破断伸び(δ)の歪速度依存性を示す。不均一変形モードでは、温度や歪速度に依存せず殆ど伸びを示さない。一方、均一変形モードでは、伸びは歪速度の上昇に伴って増加し、極大値を示した後に減少する傾向が見られる。この傾向は、温度が上昇するに伴って高歪速度側にシフトする。過冷却液体状態での変形では、200%以上の巨大伸びを示し、変形後も結晶化せずに延性を保持している。Fig.9に示すように、初期歪速度 $5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、温度 673 K ($0.60 T_m$)の条件で、340%の巨大伸びが得られている。金属ガラスにおける超塑性は、ニュートン粘性により出現し、低歪み速度側の伸びの減少は変形中の結晶化が原因であり、高歪速度側の伸びの減少は非ニュートン粘性遷移が原因である⁶⁾。

一般に、超塑性材料は200%の伸びを示すと共に、0.3以上の m 値を示す¹⁴⁾。特に、 $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 以上の歪速度で現れる超塑性は「高速超塑性」と呼ばれている²⁰⁾。上述のように、金属

ガラスは、過冷却液体状態において、1.0という究極の m 値を示すと共に200%以上の伸びを示す。特に、 10^{-2} s^{-1} 以上の高歪速度でも200%以上の伸びを示す。Pd基やLa基やPt基などの金属ガラスにおいては、 10^{-2} s^{-1} 以上の高歪速度で1000%以上の伸びが得られている^{6,7)}。これまで、「超塑性」という言葉は多結晶体に対してのみ用いられてきたが、従来の高速超塑性材料と同様の変形挙動を示す金属ガラスは新しいタイプの高速超塑性材料であると言える²⁰⁾。

金属ガラスの超塑性の特徴は、1) 数MPaで変形できる、2) $0.6 T_m$ (T_m : 融点)という低温で得られる、3) 高速で得られる、4) $m=1$ というニュートン粘性を示す、5) アモルファス相および室温の機械的性質を保持した状態で超塑性変形できる、などである。さらに、6) 多結晶材料で問題となるキャビテーションの発生が無く、7) マクロ・ミクロ両面での均一変形によって優れた型転写性を示すことも大きな特徴である。

4 金属ガラスの加工技術の確立

4.1 金属ガラス粉末の固化成形技術の開発

従来のアモルファス合金粉末の固化成形法としては、爆発成形や銃衝撃などの動的な高圧成形法、圧力数GPa以上の静的超高压成形法、さらに剪断が作用する押出成形法などが報告されている²¹⁾。最も実用的な押出法でも、従来のアモルファス合金は難加工材料であるために、金属製コアを持つ特殊な構造のピレットが必要であり、押出条件もごく狭い範囲に限られていた²¹⁾。ところが、金属ガラス粉末の固化成形では、超塑性を示す温度において、通常のピレットを用いた押出成形でも真密度バルク化が可能となる⁸⁻¹¹⁾。Fig.10に、金属ガラス

Fig.8 Master curve of the viscosity in $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$ bulk metallic glass.

Fig.9 Strain rate dependence of the elongation to failure in $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$ bulk metallic glass. The samples indicated with the open and solid symbols exhibit the ductile and brittle nature, respectively, at ambient temperature after the tensile tests.

粉末の作製とその固化成形に使用したクローズドP/Mプロセスシステムを示す²²⁾。高圧Heガスアトマイズ法によって作製した金属ガラス粉末を外径が23mmで内径が20mmの銅製の缶に充填して、それを真空脱ガス後にシールすることによって押出ビレットを作製した。この押出ビレットを、所定の押出温度に加熱後、押出速度2.5mm/sで直接押出成形を行った。Fig.11に、押出条件(押出温度と押出比)と得られた固化成形体のアモルファス性との関係を示す。広い固化成形条件でアモルファス性を保持したバルク材が得られた。特

Fig.10 Schematic illustration of closed P/M processing system.

Fig.11 Relationship between extrusion conditions and structure of the $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ powder compacts.

に、超塑性が発現する温度が固化成形に適していることが分かる。これらのバルク金属ガラスの相対密度は、99.5%以上であった。Fig.12には、 $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ バルク材の引張強度の押出比依存性を示す。ここで、押出比1は1GPaでのホットプレスを示している。Fig.13には、693Kでの押出成形により作製したバルク金属ガラスの引張破断面を示す。ホットプレスでは、真密度は得られたが粉末間の接合が不十分であるために、十分な強度が得られない。しかし、押出比が3以上では、剪断的作用によって粉末が強固に接合するために1500MPaの高い引張強度が得られる。このように、過冷却液体状態の高速超塑性を利用することにより、粉末冶金法によっても casting 材や液体急冷薄帯と同じ引張強度を持つバルク金属ガラスを作製できることが初めて明らかになった。

4.2 バルク金属ガラスの鍛造加工技術の開発

鍛造加工では、温度と圧力と速度の3条件が重要である。一例として、Fig.14(a)に示す実験用ダイスを用いた場合の $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ 金属ガラスの押出鍛造加工の結果について示す。この実験用ダイスを用いる場合、押出加工速度(V_e)と被加工材料の平均歪速度($\dot{\epsilon}$)の関係は、次式で表すことができる。

$$\dot{\epsilon} = (6V_e/D) \ln r \tan \theta = 1.4V_e \quad (6)$$

ここで、 D は押出前の金属ガラス丸棒材の直径、 r は押出比、 θ はダイス半角である。

また、実験結果から、押出圧力(P_e)と $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ 金属ガラスの流動応力(σ_{flow})との間には、次式の関係が成り立つことが分かった。

$$P_e = 3.2\sigma_{flow} \quad (7)$$

Fig.12 Extrusion ratio dependence of the tensile strength of the $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ bulk metallic glasses produced by consolidation of gas-atomized powder.

Fig.13 Scanning electron micrographs of the tensile fracture surface of the $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ bulk metallic glasses produced by consolidation of gas-atomized powder.

Fig.14 (a) Schematic illustration of the die set for extrusion of bulk metallic glass, and (b) work condition maps for extrusion of $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ bulk metallic glass.

これらの結果を基にして求めた $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ 金属ガラスの押出鍛造加工条件マップを Fig.14(b) に示す¹²⁾。金属ガラスの鍛造加工性は、前述の金属ガラスの変形挙動からも明らかのように、通常の結晶材料に比べて温度・速度・圧力に著しく影響される。特に、20Kの温度減少は約10倍の加工圧力上昇に相当し、また加工圧力は加工速度に比例することから、温度と速度の制御が極めて重要であることが分かる。金属ガラスは過冷却液体状態において粘性が低いのみならず、流動が原子レベルで生じるために結晶材料に比べて型転写性が良いことから、金属ガラスのマイクロ加工が注目されている³⁾。

5 金属ガラス製ゴルフクラブの開発と製品化

ゴルフ競技においてクラブに要求される最も重要な性能の1つに「飛び」がある。飛びに重要なクラブとボールの反発特性を向上させるためには、ボールが衝突するクラブのフェース面の剛性を低くすることが効果的であることから、低弾性率・高強度・高靱性を有するZr基金属ガラスを用いたゴルフクラブの開発が試みられた¹³⁾。Zr基金属ガラスプレートの製造法としては、鋳造法と上述の粉末固化・鍛造加工法があるが、後者は前者に比て形状精度面で安定しており、薄肉平板形状のアイアン・パターフェースの作製に好適である。さらに、鋳造法では繰り返し使用可能な溶解坩堝が無く、またバッチ式生産となると共に製品の歩留まりが悪いために量産化が困難である。一方、粉末固化・鍛造加工法では、工程が複雑であるためにコストは多少高くなるが、歩留まりと生産性が良く、さらに品質も安定していることから、比較的多くのフェース枚数が必要となるアイアンやパタークラブの製品化には適している。そこで、アイアン・パタークラブの開発には、フェース材料として粉末固化・鍛造加工金属ガラスプレートの適用が試みられた。

粉末固化・鍛造加工金属ガラスプレートの工業化にあたり、上述の基礎研究から得られた結果を基に、短期間で量産化技術を確立した。 $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ 金属ガラス粉末は高圧ガスアトマイズ法により作製しており、固化成形は押出法により行なっている。まず作製した金属ガラス粉末を銅缶(直径42mm)に入れ封缶することにより押出ビレットを作製している。このビレットを超塑性が出現する678Kの温度で、押出比4の条件で押出成形を行い、直径19mm長さ1000mmの丸棒バルク材を作製している。このバルク材を所定の長さに切断後、旋盤によって表面の銅材を旋削し、その後自由鍛造によってプレス速度0.5mm/sで厚さ3mmのプレート材を作製している。鍛造温度は超塑性が出現する683Kである。最終プロセスで

Fig.15 Gas-atomized powder, powder-consolidated bulk rod, forged plate and golf-club-face plate for mass production (Zr₆₅Al₁₀Ni₁₀Cu₁₅ metallic glass).

は、金属ガラスプレートを超塑性が出現する683Kで打抜くと同時にスコアラインを付けている。Fig.15に、各工程で得られる金属ガラスの外観写真を示す。

このようにして作製したZr₆₅Al₁₀Ni₁₀Cu₁₅金属ガラスプレートは、約1500MPaの高い引張強度、約80GPaの低いヤング率、2.2%の高い弾性伸び、約1800MPaの高い曲げ破壊強度を示す。これらの機械的特性は、商用のTi-6Al-4V合金に比べ、引張強度は約1.5倍、弾性伸びは約10倍、弾性エネルギーは約20倍であり、ゴルフクラブのフェース材料として優れた機械的特性を有している。新開発のアイアンとパターゴルフクラブは、1998年8月からウッドクラブと共に全国発売されている(Fig.16)。

6 ま と め

アモルファス合金には、形状制約、難加工性、難溶接性という三大課題があった。しかし、最近見出された金属ガラスは、ガラス遷移温度以上の過冷却液体状態では粘性が急激に減少すると共に高速超塑性を示し、従来の金属材料では得られない特異な高加工性を持っていることが明らかになった。さらに、金属ガラスは、液体を1~10K/sの冷却速度で徐冷しても結晶化を回避できるために10mm程度の厚さの板や丸棒形状の作製が可能であり、また、高速超塑性を利用した粉末固化成形によっても casting 材と同じ強度を持つ真密度バルク材を作製できることが明らかになった。これらの結果から、従来のアモルファス合金において問題となっていた三大課題の中の形状制約と難加工性の問題は解決されたものと考えられる。さらに、2001年には河村らによって摩擦圧接やパルス通電溶接や爆発接合により、金属ガラスを結晶化することなく強固に接合できることが明らかにされ²³⁻²⁵⁾、接合の問題もほぼ解決されたものと考えられる。このように、金属ガラスの2次加工技術の目処がたったことから、今後、金属ガラスの実用化が急速に進展するものと期待できる。今後の金属ガラスの応用としては、スポーツ用部材のみならず電子光学機器

Fig.16 New golf clubs made from powder-consolidated Zr₆₅Al₁₀Ni₁₀Cu₁₅ metallic glass plate.

や医療機器部品あるいはマイクロマシン部品や型材としての展開が期待できる。

文 献

- 1) 増本健編著: アモルファス金属の基礎, オーム社, (1982).
- 2) T.Masumoto: "Recent Progress in Amorphous Metallic Materials in Japan", Mater. Sci. Eng., A181/A182(1994)8-16.
- 3) A.Inoue: Bulk Amorphous Alloys, Preparation and Fundamental Characteristics, Trans. Tech. Publications, NH, (1998).
- 4) W.L.Johnson: "Bulk Glass-Forming Metallic Alloys: Science and Technology", Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 554(1999)311-339.
- 5) Y.Kawamura, T.Shibata, A.Inoue and T.Masumoto: "Superplastic Deformation of Zr₆₅Al₁₀Ni₁₀Cu₁₅ Metallic Glass", Scripta Metall. Mater., 37(1997)431-436.
- 6) Y.Kawamura, T.Nakamura, A.Inoue and T.Masumoto: "High-Strain-rate Superplasticity due to Newtonian Viscous Flow in La₅₅Al₂₅Ni₂₀ Metallic Glass", Mater. Trans., JIM, 40(1999)794-803.
- 7) Y.Kawamura, T.Nakamura and A.Inoue: "Superplasticity in Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ Metallic Glass", Scripta Metall. Mater., 39(1998)301-306.
- 8) 河村能人, 井上明久, 増本健: "広い過冷却液体温度域を持つ高強度Mg-Cu-Y非晶質合金粉末の固化成形", 粉体お

- よび粉末冶金, 38(1991)948-952.
- 9) Y.Kawamura, H.Kato, A.Inoue and T.Masumoto: "Full Strength Compacts by Extrusion of Glassy Metal Powder at the Supercooled Liquid State", Appl. Phys. Lett., 67(1995)2008-2010.
- 10) Y.Kawamura, H.Kato, A.Inoue and T.Masumoto: "Effects of Extrusion Conditions on Mechanical Properties in $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ Glassy Alloy Compacts", Mater. Sci. Eng., A219(1996)39-43.
- 11) Y.Kawamura, H.Kato, A.Inoue and T.Masumoto: "Fabrication of Bulk Amorphous Alloys by Powder Consolidation", Int. J. Powder Metall., 33(1997)50-61.
- 12) Y.Kawamura, T.Shibata, A.Inoue and T.Masumoto: "Workability of the Supercooled Liquid in the $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ Bulk Metallic Glass", Acta Mater., 37(1998)253-263.
- 13) 河村能人, 井上明久, 増本健, 上原武雄, 垣内久嗣: "高速超塑性を利用した金属ガラスの粉末固化・鍛造加工技術の開発とゴルフクラブへの応用", まてりあ, 40(2001)280-282.
- 14) J.Schroers, A.Masuhr, R.Busch and W.L.Johnson: "Crystallization of Supercooled $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12}Ni_{10}Be_{23}$ Melts During Continuous Heating and Cooling", Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 554(1999)263-268.
- 15) Y.Kawamura, T.Shibata, A.Inoue and T.Masumoto: "Deformation Behavior of $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ Glassy Alloy with Wide Supercooled Liquid Region", Appl. Phys. Lett., 69(1996)1208-1211.
- 16) Y.Kawamura, T.Shibata, A.Inoue and T.Masumoto: "Stress Overshoot in $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ Metallic Glass", Appl. Phys. Lett., 71(1997)779-781.
- 17) Y.Kawamura, T.Shibata, A.Inoue and T.Masumoto: "Stress Overshoot in Stress-Strain Curves of $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ Metallic Glass", Mater. Trans., JIM, 40(1999)336-342.
- 18) Y.Kawamura, T.Nakamura, H.Mano, H.Kato and A.Inoue: "Newtonian and Non-Newtonian Viscosity of Supercooled Liquid in Metallic Glasses", Mater. Sci. Eng., A304-306(2001)674-678.
- 19) Y.Kawamura and A.Inoue: "Newtonina Viscosity of Supercooled Liquid in a $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ Metallic Glass", Appl. Phys. Lett., 77(2000)1114-1116.
- 20) T.Sakuma: "A Brief Review on the Project: Towards Innovation in Superplasticity", Mater Sci. Forum, 304-306(1999)3-10.
- 21) 河村能人, 増本健, 井上明久, 井村徹: "アモルファス合金粉末の固化成形", まてりあ, 37(1998)133-136.
- 22) Y.Kawamura, A.Inoue and T.Masumoto: "Mechanical Properties of Amorphous Alloy Compacts Prepared by a Closed Processing System", Scripta Metall. Mater., 29(1993)25-30.
- 23) Y.Kawamura and Y.Ohno: "Metallurgical Bonding of Bulk Metallic Glasses", Mater. Trans., 42(2001)717-719.
- 24) Y.Kawamura and Y.Ohno: "Superplastic Bonding of Bulk Metallic Glasses by Friction", Scripta Mater., 45(2001)279-285.
- 25) Y.Kawamura and Y.Ohno: "Pulse-Current Welding of Bulk Metallic Glasses", Scripta Mater., 45(2001)127-132.