アモルファス合金粉末の固化成形

河 村 能 人* 増 本 健**
井 上 明 久*** 井 村 徹****

1. は じ め に

アモルファス合金は種々の優れた特性を持っている⁽¹⁾⁽²⁾。アモルファス合金は主として薄帯や粉末という限定された形態でしか作製できないので、より大型のブロックとして利用するためには、粉末を固めてバルク化する必要がある。しかし、準安定状態にあるアモルファス合金は融点の約半分の温度で結晶化して特性が失われるために、通常の焼結のように高温での拡散を積極的に利用することはできない。アモルファス相を保持した状態でバルク化するには、拡散を抑えた低温で緻密化と粉末接合を達成する必要がある。このような拡散を抑制して粉末を固めることに対して、高温で行われる通常の焼結(sintering)と区別する意味で、固化成形(consolidation)という言葉が一般に使われている。

アモルファス合金粉末の固化成形の試みは、1977年のClineの爆発成形が最初である⁽³⁾。当初は高密度のバルク材は得られていなかったが、この研究を契機として、爆発成形法や銃衝撃法などの種々の動的高圧成形法が試みられ、微小クラックの発生の問題は有るものの、高密度のバルクアモルファス合金が得られるようになった⁽⁴⁾⁻⁽¹⁷⁾。一方、ホットプレスなどの通常の方法も試みられていたが、低密度でしかも一部結晶化したものしか得られず⁽¹⁸⁾⁻⁽²⁵⁾、動的高圧成形法以外の方法では真密度に近い固化成形はできないものと考えられていた。著者らは、高圧下で結晶化温度が上昇する性質を利用して、六方アンビル方式やベルト方式の静的超高圧成

形を試み、静的な圧力でも真密度に近い固化成形ができることを1985年に実証した⁽¹²⁾⁽²⁶⁾。さらに、著者らは、剪断変形を利用した押出し成形法によっても、高密度バルクアモルファス合金が得られることを初めて明らかにした⁽²⁷⁾。

本報では、これまでに研究してきたアモルファス合金粉末の固化成形法の特徴とその固化成形機構について概説し、さらに、粉末の作製から固化成形に至るまでの全行程を酸素フリーとしたクローズドP/M(粉末冶金)プロセスの効果や、最近注目されているアモルファス相の結晶化を利用して得られるナノ結晶材料の固化成形に関する最近の研究結果について述べる。

2. アモルファス合金粉末の固化成形法

現在までに開発されたアモルファス合金粉末の固化成形法は、図1に示すように、(1)爆発成形や銃衝撃成形による動的高圧成形法⁽³⁾⁻⁽¹⁷⁾、(2)静的超高圧成形(六方アンビル方式やベルト方式など)やホットプレス成形(ピストン・シリンダ方式など)による静的超高圧成形法⁽¹²⁾⁽²⁶⁾⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾、(3)剪断変形を伴う押出しや圧延による塑性加工成形法⁽²⁷⁾⁽³⁰⁾⁻⁽³⁷⁾の三つに分類できる。これらの方法で作製した高密度(99.7%以上)のFe-B-Si系とCo-B-Si系アモルファス合金成形体の外観写真を図2に示す。本報では、アモルファス相の保持、粉末接合、緻密化の三つの観点から、各固化成形法の特徴と固化成形機構について述べる。

* 東北大学助手；金属材料研究所(〒980-0812 仙台市青葉区片平2-1-1)

** 電気磁気材料研究所所長

*** 東北大学教授；金属材料研究所

**** 愛知工業大学教授

Consolidation of Amorphous Alloy Powders; Yoshihito Kawamura*, Tsuyoshi Masumoto**, Akihisa Inoue***, Toru Imura****
(*,**Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai. **The Research Institute for Electric and Magnetic Materials, Sendai. ****Aichi Institute of Technology, Toyota)

Keywords: amorphous, nanocrystalline, consolidation, powder metallurgy, densification, dynamic compaction, explosive compaction, static high pressure compaction, extrusion

1997年9月24日受理

(1) 動的高圧成形法

動的高圧成形は、速度数 km/s の衝撃波により数 10 GPa の高圧力を試料に作用させることにより固化成形する方法である。衝撃波の発生法としては、火薬の爆発エネルギーを直接利用する方法(爆発成形法)と高速飛翔体の衝突エネルギーを利用する方法(銃衝撃成形法)がある。

動的高圧成形法における固化成形機構の模式図を図 3 に示す。

図 1 これまでに開発されたアモルファス合金粉末の固化成形法。

す。粉末粒子間の接合は、図 3(a)に示すように、表面の熔融とその後の急冷による再アモルファス化によって生じる⁽³⁸⁾。図 3(b)に示すように、衝撃波の通過時に粉末粒子同士の摩擦と衝突および粉末粒子表面の断熱変形によって粉末粒子の表面温度が急激に上昇し、表面は熔融状態となる。しかし、その熱は温度上昇の小さい粉末粒子内部に急速に奪われるため、再び表面がアモルファス化して粉末粒子同士が接合する。この他に、緻密化時に粉末粒子表面の酸化皮膜が分断して新生面が生成することも接合に寄与していると考えられる。一方、粉末の緻密化は、数 10 GPa という超高圧力により達成されるが、粉末粒子表面の温度上昇による軟化や溶

図 3 動的高圧成形法によるアモルファス合金粉末の固化成形機構を示す模式図。(a) 粉末接合と緻密化過程, (b) 結晶化開始の TTT (CCT) 曲線と粉末粒子の温度変化との関係。

図 2 種々の方法により作製された Fe-B-Si 系と Co-B-Si 系の高密度(99.7%以上)のアモルファス合金成形体。(a) 動的高圧成形法(管状型爆発成形法), (b) 静的高圧成形法(ベルト法), (c) 塑性加工成形法(押出し成形法)。

融によっても促進されるものと考えられる。

粉末粒子表面の溶融部とその近傍で溶融には至らないがその熱影響を受ける部分は、極めて短時間($10^{-6} \sim 10^{-5}$ s)で温度上昇が生じるとともに、結晶の析出が起こる前に温度が急低下するために、アモルファス状態が保持される。固化成形後もアモルファス相を残すためには、図3(b)に示すように、粉末粒子の溶融部と熱影響部の温度が結晶化の TTT (CCT) 曲線のノーズを横切らないようにするのみならず、衝撃波が通過した後の成形体の全体的な平均温度が結晶化温度以下になるように、衝撃圧力と速度を制御する必要がある。

動的高圧成形法では、他の方法に比べて強固な粉末接合が得られる反面、衝撃波の反射による微小クラックの発生や形状の制約がある。著者らは、粉末試料部分の内部にアモルファス合金と同じインピーダンスを有する金属粉の焼結体を配するというインピーダンスマッチング法を用いた爆発成形法によって、微小クラックの問題を解決している⁽¹²⁾⁽¹⁵⁾。この方法を用いることにより、図2(a)に示したようなほぼ真密度(相対密度99.7%以上)の Fe-B-Si 系および Co-B-Si 系のアモルファス成形体が、爆速 3000 m/s、圧力 10 GPa の条件で作製されている。

(2) 静的高圧成形法

静的高圧成形は、通常の加圧焼結と同じように加熱下で加圧することにより行われる。高圧力の発生方法としては、数 GPa の超高圧力が発生できる多面体アンビル方式やベルト方式の静的超高圧成形法と、1.5 GPa 程度の高圧力が簡単に発生できるピストン・シリンダ方式の一軸ホットプレス法がある。

アモルファス相の結晶化は、図4(b)に示す結晶化開始の TTT 曲線から分かるように、温度のみならず時間や加熱速度にも依存する。一般に結晶化開始の温度(T)と時間(τ)の関係は、次式で表される⁽³⁷⁾。

$$\tau = \tau_0 \exp(-H/kT) \quad (1)$$

ここで、 τ_0 は係数、 H は結晶化の活性化エネルギー、 k はボルツマン定数である。また、加熱速度(α)と結晶化温度(T_x)の関係は、次式で表される⁽³⁹⁾。

$$\ln(T_x^2/\alpha) = \ln(\tau_0 H/k) + H/(kT_x) \quad (2)$$

結晶化温度は時間や加熱速度の他に圧力にも依存し、例えば Fe-B-Si 系アモルファス合金の結晶化温度は 1 GPa あたり約 10 K 上昇することが実測されている⁽²⁶⁾⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾。アモルファス相を保持したままで成形体を作製するには、この TTT 曲線を越えない低温・短時間側の領域で固化成形を行う必要がある。

静的高圧成形における粉末の接合は、図4(a)に示すように、緻密化過程における粉末粒子の変形とその再配列時のすべりによって粒子表面の酸化皮膜が破壊され、新生面が現れることによって進行する。また、粉末粒子同士の絡み合い、すなわちアンカー効果も接合に寄与していると考えられる。

図4 静的高圧成形法によるアモルファス合金粉末の固化成形機構を示す模式図。(a) 粉末接合と緻密化過程、(b) アモルファス合金の結晶化開始の TTT 曲線と固化成形条件との関係。

等方的なランダム原子構造を持つアモルファス合金は、均一かつ等方的に粘性流動するので、結晶材料に比べてミクロ的にも粉末粒子間の密着性がよく、また結晶材料における格子のミスフィットの問題もないために、粉末粒子間の接合を比較的容易に達成することができる。

静的高圧成形における緻密化は、圧縮による粉末粒子の再配列と塑性変形により生じる。この場合、静水圧下で得られる成形体の相対密度(D)は次式で示される⁽⁴²⁾。

初期段階($D < 90\%$)

$$D = 100[(1 - D_0/100)(P/1.3\sigma_y) + (D_0/100)^3]^{1/3} \quad (3)$$

最終段階($D \geq 90\%$)

$$D = 100[1 - \exp(-3P/2\sigma_y)] \quad (4)$$

ここで、 D_0 、 P 、 σ_y はそれぞれ初期充填密度、加圧力、粉末の降伏強度である。これらの式から、成形体の密度は、高密度の場合には加圧力と降伏強度の比のみに依存し、低密度の場合にはさらに初期充填密度にも依存することが分かる。例えば、密度が99.8%の成形体を得るためには、粉末の降伏強度の約4倍の圧力が必要であることが分かる。

アモルファス合金の高温強度の模式図を図5に示す⁽²⁸⁾⁽³⁵⁾⁽⁴³⁾⁻⁽⁴⁶⁾。アモルファス合金は、室温近傍では降伏と同時に破断するという不均一変形破壊を起こすが、ある温度以上で均一変形を伴う破壊に遷移し、降伏強度も低下する。そして、結晶化に伴い、強度が再び上昇するとともに脆性破壊を起こす。さらに温度が上昇して融点に近づくと、通常の

図5 アモルファス合金の変形様式と強度の温度依存性.

結晶質金属と同様に均一変形を生じるようになる。したがって、アモルファス合金を加熱していくと、結晶化直前と融点近傍で軟化する。アモルファス合金の降伏強度は温度が高いほど低くなるので、図4(b)に示すように、急速加熱かつ短時間という結晶化温度を高くするような条件で、できるだけ結晶化温度に近い高温で固化成形することが最も有効な方法であると言える。

ほとんどのアモルファス合金は、高温での軟化が不十分であり、結晶化温度近傍の温度でも高い強度を有しているので、高密度に固化成形するためには、超高圧力が必要になる。例えば、磁性材料として注目される Fe-B-Si 系アモルファス合金は、室温で約 3 GPa の高強度を有し、結晶化温度近傍でも 800~900 MPa の高強度を保っているため、高密度の成形体を作製するには少なくとも 3 GPa 以上の超高圧力が要求され、多面体アンビル方式やベルト方式などの超高圧発生装置が必要となる⁽¹²⁾⁽²⁶⁾。

図2(b)に示したような真密度に近い(99.8%以上)Fe-B-Si系およびCo-B-Si系アモルファス成形体が、ベルト方式を用いて圧力4 GPa、温度723 Kの条件で作製されている。静的超高圧成形法では高圧力を必要とするために、大型材を作製することは困難であり、また動的超高圧成形法に比べて粉末接合の点で劣るという欠点がある。しかし、圧力と温度と時間を制御することが容易な方法であるので、固化成形の基礎的調査に適した方法である。

(3) 塑性加工成形法

塑性加工成形法は、押し出しや圧延などの方法を用いて、加熱下で圧力を加えながら塑性変形することにより固化成形する方法であり、粉末接合と緻密化は静的超高圧成形法と同じ機構で達成される。しかしながら、図6(a)に示すように、強制的に大きな剪断変形と伸び変形を付加できるために、粉末

図6 塑性加工成形法によるアモルファス合金粉末の固化成形機構を示す模式図。(a)粉末接合と緻密化過程、(b)アモルファス合金の結晶化開始のTTT曲線と固化成形条件との関係。

粒子表面の酸化皮膜の破壊と分断が促進され、静的超高圧成形法に比べて粉末の接合性が大幅に改善される。また、成形圧力は、ダイスやロールの強度によって制約され、通常1.5 GPa程度が限界であるが、剪断加工の働きにより緻密化が促進され、高密度の成形体を作製することができる。ここでは、最も実用的な押し出し成形について述べる。

押し出し圧力(P_e)は、一般に次式で表すことができる⁽⁴⁷⁾⁽⁴⁸⁾。

$$P_e = \sigma_y (a + b \ln R) \quad (5)$$

ここで、 σ_y は粉末の降伏強度、 R は押し出し比を表している。 a と b はダイス形状や潤滑状態に依存する係数であるが、それぞれ0.8と1.5に近い値であることが報告されている。この式から、緻密化と密接に関係する P_e/σ_y が押し出し比のみに依存することが分かる。また、緻密化を促進する剪断量も押し出し比に依存する。したがって、成形体の密度は、主に押し出し比に依存すると言える。ほぼ真密度の押し出し材を作製するためには、少なくとも2.5以上の押し出し比が必要である⁽²⁶⁾⁽³⁴⁾⁻⁽³⁶⁾。

塑性加工成形法の場合は、固化成形時の加工速度の制御も重要である。押し出し成形時のラム速度(V_e)と押し出し材の平均歪速度($\dot{\epsilon}$)の関係は、一般に次式を用いて求めることができる⁽⁴⁷⁾。

$$\dot{\epsilon} = 6V_e \ln R \cdot \tan \theta \cdot 1/d \quad (6)$$

ここで、 θ はダイス半角、 d はコンテナの内径(押し出し前のピレットの直径)である。アモルファス合金の均一変形時の

図7 アモルファス $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$ 合金の変形様式と強度の歪速度依存性. 黒丸は不均一変形, 白丸は均一変形を示している.

変形速度($\dot{\epsilon}$)と変形応力(σ)と温度(T)の関係は, 一般に次式のような逆反応過程を含む熱活性化過程の式で表される⁽⁴⁶⁾.

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \cdot \exp(-H/kT) \cdot \sinh(c\sigma/kT) \quad (7)$$

ここで, H と k はそれぞれ変形の活性化エネルギーとボルツマン定数であり, $\dot{\epsilon}_0$ と c は係数である. このように, アモルファス合金の変形応力は温度のみならず歪速度にも大きく依存し, その歪速度感受性係数($\Delta \log \sigma / \Delta \log \dot{\epsilon}$)は1に近く, 他の結晶材料に比べてかなり大きい⁽⁴⁴⁾. 一例として, 広い過冷却液体温度域を有するアモルファス $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$ (原子%) 合金の引張強度の温度と歪速度依存性を図7に示す⁽⁴³⁾⁻⁽⁴⁵⁾. なお, この合金を0.67 K/sで加熱した時の結晶化温度(T_x)とガラス遷移温度(T_g)はそれぞれ652 Kと757 Kであり, 過冷却液体の温度幅(ΔT_x)は105 Kと大きい. この図から分かるように, アモルファス合金の強度は高温・低歪速度側では減少し, また, 歪速度が高くなるに伴い均一変形から不均一変形へ遷移し, その遷移温度は上昇する. したがって, 塑性加工を伴う固化成形においては, 静的 high 圧成形法では考慮する必要の無かった加工速度の制御も重要な条件となる.

さらに, 塑性加工成形法の場合は, 固化成形時に発生する加工発熱も考慮する必要がある. 一例として, 著者らが使用している押出し加工装置(コンテナ内径24 mm)について求めた加工発熱による温度上昇(ΔT_e)の実験式を次に示す⁽³⁴⁾⁻⁽³⁶⁾.

$$\Delta T_e = 1.1 \times 10^4 V_e^{0.64} P_e / (\rho C_p) \quad (8)$$

ここで, ρ と C_p はそれぞれ粉末の比重と比熱を示している. この式から, 加工発熱が押出し圧力と押出し速度に依存することが分かる. 例えば, アモルファス $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{10}\text{Mm}_5$ 合金

図8 押出し成形法に用いられるビレットの種類.

図9 格子線解析法によって得られた押出し成形時のメタルフロー($R=2.5$, $\alpha=45^\circ$).

(Mm: ミッシュメタル) の場合, $V_e=1 \text{ mm/s}$, $P_e=1 \text{ GPa}$ の条件では約100 Kも温度が上昇する. 式(5)と図7から分かるように, 押出し圧力は, 押出し温度が高い程, また押出し速度が小さい程減少する. したがって, 押出し温度を高くするとともに押出し速度を小さくすることにより, 押出し加工中の温度上昇を減少させることができる. 塑性加工成形法では, 図6(b)に示すように, 結晶化のTTT曲線を越えないように, この加工発熱を考慮して, 押出し条件を制御する必要がある.

ほとんどのアモルファス合金の場合は, 低温域では硬くて加工し難いという特徴を有しているので, 通常のビレットを用いた方法で固化成形することは困難である. そこで, 著者らは, 図8に示すような中心に金属製コアを挿入したビレットを用いることを試み, 高密度のアモルファス合金成形体を作製することが可能となった⁽²⁷⁾⁽³⁴⁾⁻⁽³⁶⁾. 図9に示す断面の格子線解析の結果から分かるように, ビレットの中心部は伸び変形のみであるが, 外周部では伸び変形の他に剪断変形を伴っている⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾. コア付きビレットでは, 剪断変形が作用する外周部のみを有効に利用できるために, 低い押出し比で

も接合が達成され、緻密化も促進される。また、コアの働きによって内部圧力が高められるので、低い押し比でも緻密化が容易になる。さらに、通常のビレットに比べて加工発熱量を約20%抑えることができる。このように、コア付きビレット法を用いることにより固化成形条件が拡大され、通常のビレット法では困難なアモルファス合金でも固化成形できるようになる。その際、アモルファス合金と同程度の強度を有するコアを用い、粉末部分の押し比が2.5以上になるようにコア直径を選択し、全体的な押し比を1.6~2.0で行うのが最適である。

塑性加工成形法は、他の方法に比べて大型材が作製できるとともに特殊な装置を必要としないことから、最も実用性のある方法であると言える。図2(c)に示したような真密度に近い(密度99.8%以上)Fe-B-Si系およびCo-B-Si系アモルファス成形体が、コア付きビレットを用いた押し法により作製されている⁽²⁷⁾。現在では、直径50 mm程度の真密度に近いアモルファス成形体の作製が可能になっている。

3. ガラス遷移を示すアモルファス合金粉末の固化成形

通常、アモルファス合金には、図10に示すように、結晶化前にガラス遷移を起こすものと起こさないものがあり、ほとんどのアモルファス合金はガラス遷移を示さずに結晶化してしまう材料である。初期の固化成形の実験に用いられた粉末はガラス遷移を示さないFe-B-Si系やCo-B-Si系の合金であり、結晶化温度近傍でも800~900 MPaの高強度を保っているため、最も固化成形が困難なアモルファス合金であったと言える。これに対して、最近、ガラス遷移を示し結晶化し難い合金が見出され、比較的容易に固化成形できることが明らかになっている⁽²⁾⁽²⁸⁾⁽³⁰⁾⁻⁽³²⁾。

一般に、ガラス遷移を示す合金はアモルファス形成能が高く、結晶化のTTT(CCT)曲線が長時間側にある。ガラス遷移温度(T_g)と結晶化温度(T_x)との差で示される過冷却液体の温度幅(ΔT_x)が大きい程、アモルファス形成能は高くなり、その臨界冷却速度は1~100 K/sと極めて小さい。このため、動的高圧成形では、粉末粒子表面の熔融・再アモルファス化を達成するための固化成形条件が緩和されるので、固化成形が容易になる。

静的な高圧成形の場合、ガラス遷移を示さない合金では、既に述べたように、高密度成形体を作製するには少なくとも数GPa以上の超高压力が要求され、特殊な超高压発生装置が必要になる。しかし、結晶化前にガラス遷移を示すアモルファス合金の場合は、図7からも分かるように、ガラス遷移温度以上の過冷却液体状態では粘性が著しく減少するので、ホットプレス程度の低圧力(~1.5 GPa)でも真密度に近い成形体を作製することが可能になる⁽²⁸⁾⁽³¹⁾⁽³²⁾。

また、ガラス遷移を示すアモルファス合金は、過冷却液体

図10 結晶化前にガラス遷移を示さないアモルファス合金とガラス遷移を示すアモルファス合金の比容積の温度変化(a)と等速加熱時の示差熱量(DSC)曲線の温度変化(b)。

状態で高速超塑性的な変形挙動を示すという極めて優れた加工性を持っているので、塑性加工成形法においても固化成形が容易になる⁽⁴⁴⁾⁽⁴⁵⁾。例えば、押し法により固化成形する場合、既に述べたように、ガラス遷移を示さない合金ではコア付きビレットを用いる必要があるが、ガラス遷移を示すアモルファス合金の場合は通常のビレットを用いた方法でも固化成形が可能である⁽³⁰⁾⁽³¹⁾。広い過冷却液体温度域を有するアモルファス $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ (原子%)合金では、通常のビレットを用いた押し成形により、溶融法で作製したバルク材やリボン材と同じ引張強度を有する成形体を作製されている。

4. クローズド P/M プロセス

既に述べたように、静的な高圧成形法や塑性加工成形法における粉末の接合は、粉末粒子表面の酸化皮膜の破壊と分断によって生じる。このことは、粉末の接合が固化成形時の加工率と粉末粒子の表面性状に依存することを意味している。結晶質のアルミニウム合金の場合でも、強固な粉末接合を達成するためには、押し比10以上という大きな加工率が必要であるといわれている。一般に、アモルファス合金は低温域では硬くて加工し難いという特徴を有しているので、大きな

加工率での固化成形は困難である。この粉末を低温・低加工率で強固に接合させるためには、粉末粒子表面に酸化皮膜のないきれいな粉末を用いることが最も効果的である⁽⁴⁹⁾。

著者らが最近開発したクローズド P/M プロセッシングシステムを図11に示す⁽³⁴⁾⁽⁵⁰⁾⁻⁽⁵²⁾。本システムの特徴は、高压

図11 クローズド P/M プロセッシングシステムの概要。

図12 クローズドプロセスおよびオープンプロセスにより作製したアモルファス $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$ 合金成形体の引張強度の押出し比依存性。

ガスアトマイズ法によるアモルファス合金粉末の作製から粉末のキャノンニングのための溶接、ホットプレスや押し出しによる固化成形までの一連の工程を、大気に曝すことなく、酸素と水分濃度が 0.5 ppm 以下の清浄な真空あるいは不活性ガス雰囲気中で連続して実行できることである。

本クローズドプロセスと一度大気に曝された粉末を用いる通常のプロセス(オープンプロセス)の両方により通常ビレットを用いて作製したアモルファス $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$ 成形体の引張強度の押し出し比依存性を図12に示す⁽³¹⁾⁽³²⁾。ここで、 $R=1$ はホットプレス法により作製したことを示している。クローズドプロセスでは、オープンプロセスに比べて高強度の成形体が得られ、 $R=3$ という低い加工率でも材料自身の引張強度に近い値が得られている。

図13に、クローズドプロセスおよびオープンプロセスの両方により作製したアモルファス $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{10}\text{Mm}_5$ 成形体の圧縮試験後の破断面組織を示す⁽³⁸⁾。オープンプロセスにより作製した押し出し材では、粉末粒子同士が接合してはいるものの、その接合が不十分であるために、元の粉末界面で破断している。一方、クローズドプロセスにより作製した押し出し材では、元の粉末界面が見られずにアモルファス合金に特有のベインパターンが現れている。これは、押し出し温度や押し

図13 クローズドプロセス(a)およびオープンプロセス(b)により作製したアモルファス $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{10}\text{Mm}_5$ 合金成形体の圧縮試験後の破断面組織。

比が低いにもかかわらず強固な接合が達成されたことを示している。

このように、クローズドプロセスでは粉末の接合性が向上するために、低温や低加工率でも強固な粉末の接合が達成できるようになり、固化成形条件が拡大される。クリーンな粉末が入手できない場合でも、粉末を真空あるいは不活性ガス中でボールミルすることによって酸化皮膜を除去することにより同等の効果が得られるものと考えられる。

5. ナノ結晶固化成形体の作製

最近、著者らによって、アモルファス相を熱処理することによってナノ結晶化し、優れた特性が発現するナノ結晶材料が見出されている⁽⁵³⁾⁽⁵⁴⁾。ここでは、軟磁性材料として注目されている Fe-Zr-B 系ナノ結晶合金について、粉末の固化成形によるナノ結晶成形体の作製法について紹介する^{(55)–(59)}。

アモルファス合金粉末を用いてナノ結晶組織を有する成形体を作製するプロセスとしては、(1)アモルファス粉末からアモルファス成形体を作製し、それを熱処理する方法、(2)アモルファス粉末を用いて固化成形とナノ結晶化を同時に行う方法、(3)熱処理によって既にナノ結晶化させた粉末を固化成形する方法の三つが考えられる。アモルファスおよびナノ結晶の $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_3\text{Ni}_2$ 粉末をホットプレスした時の緻密化挙動を図14に示す⁽⁵⁷⁾。ここでは、1.5 GPa の圧力を付加した状態で所定の温度まで昇温するという方法で固化成形を行っている。アモルファス $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_3\text{Ni}_2$ 合金はガラス遷移を示さず、その結晶化温度は 785 K (加熱速度 0.33 K/s) である。また、最も優れた軟磁気特性が得られる熱処理温度は 873 K であ

図14 アモルファスおよびナノ結晶 $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_3\text{Ni}_2$ 粉末のホットプレス時の緻密化挙動の比較。

り、それ以上の温度では組織が粗大化して特性が急激に劣化してしまう。図からも明らかのように、ナノ結晶化させた粉末の高密度化は困難ではあるが、アモルファス相を結晶化させながら固化成形する場合には、真密度のナノ結晶成形体を得られる。これは、図5に示したように、アモルファス合金の結晶化直前の軟化を固化成形に利用できたためである。コア付きビレットを用いたアモルファス合金粉末の押出し成形によっても、高密度のナノ結晶成形体を作製することができる⁽⁵⁹⁾。

ホットプレス法などを用いて固化成形する時の加熱と加圧条件としては、昇温後に加圧する方法と、加圧した状態で昇温する方法がある。加圧した状態で結晶化の TTT 曲線を横切るように昇温する方法では、結晶化直前の軟化現象を確実にかつ十分に利用できるので有利である。また、既に述べたように、急速加熱すると結晶化温度が上昇して結晶化直前の軟化は大きくなる。これらのことから、最も効果的なナノ結晶成形体の作製法は、アモルファス合金粉末を加圧した状態で結晶化温度以上まで急速加熱する方法であると言える。

このように、ナノ結晶成形体を作製するためには、ナノ結晶粉末を如何に固化成形するかではなく、如何にアモルファス粉末を作製するかがキーポイントになる。

6. おわりに

著者らは、これまでに種々のアモルファス合金粉末の固化成形法を開発するとともに、その固化成形機構や特徴を明らかにしてきた。その結果、粉末からバルクアモルファス合金を作製することは、最初に考えられていたほど難しいことではないことが明らかになった。アモルファス合金粉末の固化成形のポイントは、アモルファス相を保持するための条件と、高密度と粉末接合を達成するための条件とのバランスを如何に取るかである。そのためには、結晶化の TTT 図および降伏強度の温度と歪速度依存性を事前に調査し、これを基に固化成形法と固化成形条件を選択することが重要である。クローズド P/M プロセスの使用も、固化成形条件を拡大できるとともに良質な成形体を作製することができる点で有効な方法と言える。

最近では、液体急冷法のみならずメカニカルアロイング法などの固相反応法を用いて、新しいアモルファス合金やナノ結晶合金の開発が精力的に行われており、粉末の固化成形の重要性が益々高くなっている。アモルファス合金粉末を固化成形することは極限の粉末冶金技術と言っても過言ではなく、ここで得られた知見は、アモルファス合金やナノ結晶合金などの非平衡材料のみならず、通常の結晶材料の固化成形にも適用され、基礎と応用の両面で粉末冶金の発展に貢献していくものと期待している。

文 献

- (1) 増本 健：アモルファス金属の基礎，オーム社，(1982)。
- (2) T. Masumoto: Mater. Sci. Eng., **A181/A182**(1994), 8.
- (3) C. F. Cline and R. W. Hopper: Scripta Metall., **11**(1977), 1137.
- (4) D. G. Morris: Metal Sci., **14**(1980), 215.
- (5) D. G. Morris: J. Mat. Sci., **17**(1980), 1789.
- (6) O. V. Roman, V. G. Gorobtsov, B. S. Mitin and V. A. Vasilyev: Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sendai, The Japan Institute of Metals, (1982) 149.
- (7) L. E. Murr, S. Shankar, A. W. Hare and K. P. Staudhammer: Scripta Metall., **17**(1983), 1351.
- (8) P. Kasiraji, D. Kostka, T. Vreeland, Jr. and T. J. Ahrens: J. Non-Cryst. Solids., **61 & 62**(1984), 967.
- (9) T. Negishi, T. Ogura, T. Masumoto, T. Goto, K. Fukuoka, Y. Syono and H. Ishii: J. Mater. Sci., **20**(1985), 399.
- (10) R. Hasegawa, C. F. Cline: *Rapidly Quenched Metals*, Eds. S. Steeb and H. Warlimont, North-Holland, Amsterdam, (1985), p. 1667.
- (11) D. Raybould and K. S. Tan: J. Mater. Sci., **20**(1985), 2776.
- (12) 河村能人：名古屋大学大学院工学研究科修士論文，(1985)。
- (13) L. E. Murr: Proc. Int. Conf. Metallurgical Applications of Shock-wave and High-strain-rate Phenomena, Eds. by L. E. Murr, Marcel Dekker, New York, (1986), p. 329.
- (14) T. Taniguchi, T. Sato, K. Kondo and A. Sawaoka: J. Mater. Sci. Lett., **6**(1987), 759.
- (15) M. Takagi, Y. Kawamura, M. Araki, Y. Kuroyama and T. Imura: Mater. Sci. Eng., **98**(1988), 457.
- (16) 谷口 尚, 佐藤 隆, 近藤建一, 澤岡 昭：粉体および粉末冶金, **35**(1988), 742.
- (17) R. Prümmer: Mater. Sci. Eng., **98**(1988), 461.
- (18) H. H. Libermann: Mater. Sci. Eng., **46**(1980), 241.
- (19) S. A. Miller and R. J. Murphy: Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sendai, The Japan Institute of Metals, (1982), 137.
- (20) A. Bruson and N. Maloufi: Mater. Sci. Eng., **64**(1984), L13.
- (21) D. G. Morris: *Rapidly Quenched Metals*, Eds. S. Steeb and H. Warlimont, North-Holland, Amsterdam, (1985), p. 137.
- (22) H. Miura and K. Omuro: *Rapidly Quenched Metals*, Eds. S. Steeb and H. Warlimont, North-Holland, Amsterdam, (1985), p. 1773.
- (23) R. Hasegawa, R. E. Hathaway and C. F. Chang: J. Appl. Phys., **57**(1985), 3566.
- (24) J. F. Lakner: Physica B, **139/140**(1986), 816.
- (25) W. Krauss, C. Politis and P. Weimar: Metal Powder Report, **43**(1988), 231.
- (26) Y. Kawamura, M. Takagi, M. Senoo and T. Imura: Mater. Sci. Eng., **98**(1988), 415.
- (27) Y. Kawamura, M. Takagi, M. Akai and T. Imura: Mater. Sci. Eng., **98**(1988).
- (28) 河村能人, 井上明久, 増本 健：粉体および粉末冶金, **38**(1991), 948.
- (29) H. Esaki, K. Ameyama and M. Tokizane: Mater. Sci. Tech., **5**(1989), 369.
- (30) Y. Kawamura, H. Kato, A. Inoue and T. Masumoto: Appl. Phys. Lett., **67**(1995), 2008.
- (31) Y. Kawamura, H. Kato, A. Inoue and T. Masumoto: Int. J. Powder Metallurgy, **33**(1977), 50.
- (32) Y. Kawamura, H. Kato, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Sci. Eng., **A219**(1996), 39.
- (33) Y. Kawamura, A. Inoue and T. Masumoto: Scripta Metall., **29**(1993), 25.
- (34) 河村能人：東北大学大学院工学研究科博士論文，(1993)。
- (35) 河村能人, 井上明久, 増本 健：日本金属学会誌, **57**(1993), 804.
- (36) Y. Kawamura, A. Inoue, K. Sasamori and T. Masumoto: Mater. Sci. Eng., **A181/A182**(1994), 1174.
- (37) P. H. Shingu: Mater. Sci. Eng., **97**(1988), 137.
- (38) D. Raybould: J. Mater. Sci., **16**(1981), 589.
- (39) H. E. Kissinger: Anal. Chem., **29**(1957), 1702.
- (40) Y. Ogawa, S. Endo, M. Kiritani, F. E. Fujita and A. Fukizawa: Jpn. J. Appl. Phys., **23**(1984), 142.
- (41) T. Imura, M. Suwa and K. Fujii: Mater. Sci. Eng., **97**(1988), 247.
- (42) A. S. Helle, K. E. Easterling and M. F. Ashby: Acta Metall., **33**(1985), 2163.
- (43) Y. Kawamura, T. Shibata, A. Inoue and T. Masumoto: Appl. Phys. Lett., **69**(1996), 1208.
- (44) Y. Kawamura, T. Shibata, A. Inoue and T. Masumoto: Scripta Metall., **37**(1997), 431.
- (45) Y. Kawamura, T. Shibata, A. Inoue and T. Masumoto: Acta Metall. Mater., **46**(1998), 253.
- (46) T. Masumoto and R. Maddin: Acta Metall., **19**(1971), 725.
- (47) R. J. Wilcox and P. W. Whitton: J. Inst. Met., **87**(1958-59), 289.
- (48) W. Johnson: J. Inst. Met., **85**(1956-57), 403.
- (49) M. Takagi, Y. Kawamura, T. Imura and H. Saka: J. Mater. Sci., **27**(1992), 956.
- (50) Y. Kawamura, A. Inoue, K. Sasamori and T. Masumoto: Mater. Trans. JIM, **32**(1991), 969.
- (51) 河村能人, 井上明久, 増本 健：粉体および粉末冶金, **41**(1994), 851.
- (52) 河村能人：粉体および粉末冶金, **44**(1997), 921.
- (53) Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi: J. Appl. Phys., **64**(1988), 6044.
- (54) K. Suzuki, N. Kataoka, A. Inoue, A. Makino and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, **32**(1990), 743.
- (55) Y. Kawamura, A. Inoue, A. Kojima and T. Masumoto: J. Appl. Phys., **76**(1994), 5545.
- (56) Y. Kawamura, A. Inoue and T. Masumoto: Jpn. J. Appl. Phys., **35**(1996), L828.
- (57) Y. Kawamura, A. Inoue, A. Kojima and T. Masumoto: *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, Eds. T. M. Cadle and K. S. Narashimhan, Metal Powder Industries Federation, New Jersey, (1996), p. 5-159.
- (58) 河村能人, 井上明久, 小島章伸, 増本 健：粉体および粉末冶金, **41**(1995), 40.
- (59) A. Kojima, A. Makino, Y. Kawamura, A. Inoue and T. Masumoto: Jpn. J. Appl. Phys., **35**(1996), L19.