金属ガラスの精密鑄造技術とその応用

石 田 央* 竹 田 英 樹*
山 口 正 志** 喜 多 和 彦***

1. は じ め に

従来、アモルファス合金を作製するには液体状態から毎秒 $10^6 \sim 10^8$ K のきわめて早い冷却速度で冷却することが必要と考えられていた。それは、液体が融点 T_m 以下に冷却される際の過冷却液体状態が極めて不安定で直ちに結晶化するためである。液体急冷では薄帯や粉末状でしかアモルファス構造のサンプルが得られないため、工業的な応用範囲が限られていた。しかし、1980年代後半から井上らのグループにより Mg 基, Ln 基, Zr 基, Fe 基, Pd 基, Ti 基などの多くの合金系において非常に安定な過冷却液体状態を持つことが発見され、0.1~数百 K/s 以下の徐冷によっても非晶質状態が凍結されることから、従来のアモルファス合金が抱えていたサイズ的な問題が解決されつつある⁽¹⁾⁽²⁾。このような合金は金属ガラスと呼ばれており、金属ガラスの無秩序な原子配列に起因する優れた機械的・化学的性質を利用した工業的応用研究が活発に進められている。

数多く報告されている合金系のうちでも、 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ は広い過冷却液体領域を持つためにガラス形成能が高いことが知られている⁽³⁾⁽⁴⁾。Zr 基金属ガラスの引張強さ(σ_f)は 1700~1850 MPa と商用の結晶質 Zr 合金に比べて約 2 倍もの高強度である。ヤング率(E)は同一強度の結晶質材料と比べて約 1/2 の 78~92 GPa であり⁽⁵⁾、シャルピー衝撃破壊エネルギーは 180 kJ/m²⁽⁶⁾、切り欠き破壊靱性値(K_{IC})は 70 MPa $\cdot$ m^{1/2} であることから、高強度でありながら高靱性を併せ持った材料であるといえる。このような Zr 基金属ガラスの優れた機械的特性を利用して、既にアメリカおよび日本に於いてゴルフクラブのフェース材料として実用化されている⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

また、金属ガラスは原子レベルで等方性・均質性を持つ材料であることから、結晶材料では得られないきわめて良好な微細成形特性が得られる。早乙女らは、金属ガラスの鍛造成形性の評価を行っている⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。Zr 基金属ガラスをガラス遷移温度 T_g 以上の温度で幅 5 μ m の V 溝金型へ鍛造成形すると V 溝形状がほぼ完全に転写(転写率 95% 以上)されるのに対して、平均結晶粒径が 1 μ m の Al-78Zn 超塑性合金を成形材料として用いた場合、幅 5 μ m の V 溝幅に対して 1 μ m の結晶粒径が相対的に大きいため、十分な充填がなされず、転写率は 70~80% 程度である⁽¹¹⁾。このように金属ガラスは過冷却液体領域を利用した鍛造加工による形状転写性が非常に優れているため、マイクロマシンなどの微細構造部品への応用が期待されている。

一方、鑄造による金属ガラス作製方法は、これまで水焼き入れ法⁽¹²⁾、アーク溶解法⁽³⁾⁽¹³⁾、金型鑄造法⁽¹⁴⁾、高圧射出成形法⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾などの様々な方式が提案されてきている。しかしながら、得られる鑄物の形状精度や金型転写性についてはほとんど報告された例がない。本報では、金属ガラスの特徴である過冷却液体領域を利用した精密鑄造技術について報告し、作製できる鑄物の精度や部材の特徴について報告する。さらに、この技術を用いた光部品の製造例も紹介し、金属ガラスおよびその精密鑄造法の展開の可能性について述べる。

2. $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 金属ガラスの作製方法

前述のように、金属ガラスの鑄造方法として種々の方法が提案されているが、著者らは図 1 に示す金型鑄造法および高圧射出成形法を採用した。図 1(a)に金型鑄造法の模式図を示す。真空あるいは不活性ガス雰囲気中で先端に直径 0.5~1.5 mm 程度の円形孔を持つ石英ノズル中に母合金を装入し

* YKK 株式会社研究開発センター金属材料研究所主事(〒981-3341 宮城県黒川郡富谷町成田9-5-1)

** YKK 株式会社研究開発センターグループ長

*** YKK 株式会社研究開発センター金属材料研究所所長

Precision Die-Casting of Bulk Metallic Glasses and its Applications; Mamoru Ishida*, Hideki Takeda*, Tadashi Yamaguchi**, Kazuhiko Kita*** (YKK Corporation Sendai Institute of Material Science and Technology, Kurokawa, Miyagi)

Keywords: Zr-base alloy, bulk metallic glass, die-casting, supercooled liquid region, glass-forming ability

2003年 6 月 2 日受理

図1 金属ガラス铸造装置概略図.

た後に誘導加熱によって溶解する．そして，石英管を金型まで降下させた後に石英管中に 0.1～0.3 MPa の Ar ガスを導入し，その圧力によって溶湯を金型内に铸込む方法である．装置・金型が比較的単純なため，ガラス形成能の調査などを行うのに種々の合金系で適用できるが，活性な Zr 基金属ガラスを溶解する場合には石英ノズルと溶湯の反応，消耗が問題となるため量産には必ずしも適していない．

図 1(b) は著者らが開発した高圧射出成形装置の模式図である．スリーブ，ピストンを組み合わせたつぼの中で母合金を誘導加熱で溶解した後に，油圧シリンダーでスリーブ，ピストンを上昇させて溶湯を射出する方法である．微小精密部品を铸造する場合には，キャビティへの充填時間を数 ms 以下として十分な流動長を確保するとともに，成形品に適切な保圧を加えることが必要である．このため，本装置では射出速度 3.5 m/s，射出圧力 30 MPa の油圧式射出機構を採用した．自動化による量産化が可能であること，射出速度・射出圧力を制御することによって高精度の铸物が作製できる特徴を持つ．

以下，これらの铸造方法で作製できる $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ 金属ガラス铸物の臨界ガラス形成サイズ，精度，特性について述べる．

3. $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ 金属ガラスの臨界ガラス形成サイズ

$\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ 金属ガラスの臨界冷却速度 R_c は 14 K/s であり⁽¹⁷⁾，従来のアモルファス合金の R_c $10^6 \sim 10^8$ K/s に比べて極めて遅い冷却速度であっても非晶質構造が得られることから，吸引铸造法によって最大で直径 30 mm，長さ 50 mm のバルク金属ガラスが作製されている⁽⁴⁾．

しかし，母合金中に酸素などの不純物が含まれていたり⁽¹⁸⁾，溶解の際に溶湯とつぼとの反応が生じると，それらが結晶化の起点となってガラス形成を妨げる場合がある．特に主原料であるジルコニウムは酸素との反応性が高いため，大型部材を作製する際には高価な高純度原料を用いることが望まれる．しかし，工業的応用の観点からは，安価な原料を用いた場合の臨界ガラス形成サイズが重要である．そこで，比較的安価な商用スポンジジルコニウムを原料に用いて

図2 金型铸造法で作製した铸物断面の XRD パターン．

調製した $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ 金属ガラスのガラス形成範囲の検討を行った．

本研究において使用したスポンジジルコニウム原料中の酸素含有量は 420 ppm であり，アーク溶解法で作製した $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ 母合金中の酸素含有量は 500 ppm である．この母合金を石英ノズル中で 1473 K で溶解した後に，マルエージング鋼製の金型へと铸込んだ．キャビティの直径は 2.5 mm，5 mm，7 mm の 3 種類，長さはいずれも 50 mm とした．作製した丸棒铸物は湯口近傍の断面部の XRD 測定を行い，結晶の存在を示す回折ピークが無く，アモルファス構造に特有のハローパターンのみが見られるものを金属ガラスと評価した．図 2 に金型铸造法で铸造した直径の異なる丸棒铸物断面の XRD パターンを示す．直径 2.5 mm の铸物断面にはハローパターンのみが見られるのに対して，直径 5 mm，7 mm の铸物ではガラスと Zr_2Cu の混相であることが分かった．同様の方法で評価を行った丸棒の直径，長さに対するガラス形成範囲を図 3 に示す．直径および長さが大きくなるに従って，溶湯の熱容量が増して冷却速度が低下するために，ガラス単相が得られる領域は狭くなり，直径 5 mm の丸棒铸物では長さ 40 mm，また，直径 7 mm では長さ 30 mm がガラス単相の得られる臨界サイズであった．

4. 過冷却液体を利用した精密铸造技術と応用例

図 4 は金属ガラスおよび結晶金属材料を液体状態から冷却した場合の流動性および体積の変化を定性的に示した模式図である⁽¹⁹⁾．ここで，流動性 ϕ は粘性係数 η の逆数 ($1/\eta$) である．アルミや亜鉛のような結晶金属材料を液体状態から冷却していく場合，融点 T_m において液体から固体へと変態して結晶構造を取る．これに伴って铸物表面から結晶組織が発達し，また数%の凝固収縮が生じる．このため，一般に精度が高いといわれるダイカスト法でも铸物の精度は最良でも数 μm ～数十 μm である⁽²⁰⁾．

図3 Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀合金のガラス形成範囲.

図4 液体の冷却過程における定性的な流動性、体積の変化.

一方、金属ガラスは、液体状態から冷却していく際に融点 T_m からガラス化温度 T_g までの過冷却液体状態を経た後にガラス固体となる。過冷却液体領域での原子配列は液体状態と同じようにランダムであるため、温度の低下に伴う流動性の変化は結晶金属材料に比べると緩やかである。さらに流動性が低下して 10^{-13} ($\eta = 10^{13}$ poise) 程度となるとランダムな原子配列がそのまま凍結されてガラス固体となることから、結晶金属のような大きな凝固収縮が生じない。また、過冷却液体域においても流動性が確保されるため、溶湯に適切に圧力を加えることによって鋳物を金型に密着させる、いわゆる“押し湯”効果によって高い形状・表面の転写精度が期待できる材料である。これまで、鏡面研磨した金型へ金属ガラスを鋳込むことによって、金型表面を転写したなめらかな鋳肌を持つ鋳物が得られることが知られているが⁽²¹⁾、その定量的評価はほとんどされてこなかった。

図5 金型の熱伝導率と得られる鋳物表面の金型転写率の関係.

そこで、図1(a)の金型鋳造法で作製した金属ガラス鋳物と金型の表面粗さの比によって鋳物の金型転写性の評価を行った。金型材料には直径2.5 mm、長さ10 mmのキャビティ部を持つ純銅、ベリリウム銅、マルエージング鋼を用いた。一般にアルミや亜鉛ダイカストでは金型としてダイス鋼等の鉄系の金型材料が用いられるが、金属ガラスの鋳造では冷却速度を高めるためにしばしば熱伝導率の高い銅系の金型材料が用いられている。これらの金型に、石英ノズル中で1473 Kに溶解した金属ガラス溶湯を噴射することで鋳物を作製し、その表面粗さを触針式表面粗さ計で測定した。作製した鋳物はいずれの金型材質を用いた場合でもガラス単相であった。図5に金型材料の熱伝導率と金型転写率の関係を示す。ここで転写率 R は、得られた鋳物の表面粗さ $R_{\max}$ (最大山高さと最大谷深さの差) を金型の表面粗さで除した値で、転写率1.0のとき、鋳物は金型とまったく同じ表面粗さを持つことを意味する。最も熱伝導率の高い純銅を金型に用いた場合の転写率が0.55であるのに対して熱伝導率の低いマルエージング鋼では0.92であり、金型の熱伝導率が低いほど良好な金型転写性が得られることが分かった。これは、キャビティ表面での溶湯の冷却速度が低下することによって、溶湯への押し湯が効くためと考えられる。図6に、種々の表面粗さのマルエージング鋼製金型に対して得られる鋳物表面粗さの関係を示す。金型は機械加工によって表面粗さ $R_{\max}$ を2.0 ~ 5.7 μm としたものをを用いた。金型と鋳物の表面粗さに良好な比例関係が見られることから、金属ガラスが金型転写性に優れた材料であることが分かった。

図1(b)に示す高圧射出成形法では射出速度・射出圧力を適切に制御することにより、さらに高精度な鋳物を得ることが可能となっている。ここでは、丸棒鋳物の形状精度を理想的な真円・円柱に対する形状誤差を表す真円度、円筒度によって評価した。図7に丸棒鋳物の真円度・円筒度の測定プロファイルを示す。金型のキャビティ部のサイズは直径1.258 mm、長さ5 mmで、その形状精度は真円度0.2 μm 、円筒度0.3 μm である。この金型を用いて作製した鋳物の真円度は0.2 μm 、円筒度が0.5 μm であることから、金型形状を精

密に転写した鋳物が作製できることが分かった。図8に鋳物直径のヒストグラムを示す。鋳物直径はレーザー測長機によって評価した。丸棒鋳物の平均直径は $\phi 1.250\text{ mm}$ で、その標準偏差が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ であることから、非常に安定した寸法の鋳物を作製できることが分かった。

これまで、 $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ 金属ガラスの形成範囲、金型の形状・表面転写性について述べ、金型の形状転写性、寸法安定性に優れることを明らかにした。これは、凝固収縮せず、過冷却液体領域を利用した成形が可能な金属ガラス材料の優れた成形特性によるものと考えられる。著者らはZr基金属ガラスの優れた精密鋳造特性と機械的性質を応用し、精密部品としての実用化に取り組んでいる。特にここでは、光コネクタ部品の一つである変換スリーブへの応用例を紹介する。

光通信ネットワークにおいて、光ファイバーの末端にはジルコニア製フェルルを内蔵した光コネクタが用いられている。そのフェルルは、従来は直径 2.5 mm のSC型が主に

用いられていたが、省スペース、低コスト化の要請から今後は直径 1.25 mm のMU型が主流となると予想されている。そして、SC型とMU型の2つのコネクタを接続するための部品が変換スリーブである。図9に変換スリーブを用いた光コネクタの接続イメージ図を示す。直径 0.125 mm の光ファイバーはSC、MUのフェルル内部にそれぞれ保持されている。

情報を伝送ロスなく伝えるためには、変換スリーブに2つの異径フェルルを挿入した際に、光ファイバー中心にあるコア部(直径約 $10\text{ }\mu\text{m}$)同士が $1.3\text{ }\mu\text{m}$ 以内の位置精度で接触することが必要である。このため、変換スリーブの直径 1.25 mm と直径 2.50 mm の異径内径部には、内径中心の芯ずれが $1.3\text{ }\mu\text{m}$ 以内という高い寸法精度が必要となる。このように変換スリーブは複雑形状に加え、高精度が要求される

図6 金型の表面粗さに対する鋳物の表面粗さ。

図8 高圧射出成形法で作製した鋳物直径のヒストグラム。

図7 高圧射出成形法で作製した円柱形状鋳物の円筒度と真円度測定プロファイル。

図9 変換スリーブを使用した光コネクタの接続模式図。

図10 高圧射出成形法で作製した金属ガラス製変換スリーブの外観。

図11 高圧射出成形法で作製した金属ガラス製変換スリーブの芯ずれ分布。

と考えられる。

このような優れた材料特性、成形加工性を兼ね備えた金属ガラスは、微小で精密な構造材料や機能部材として有望であり、今後さらに工業的な応用範囲が広がっていくものと考えられる。

文 献

- (1) 井上明久：素形材，5(1999)，5.
- (2) A. Inoue and A. Takeuchi: Mater. Trans., **43**(2002)，1892.
- (3) A. Inoue and T. Zhang: Mater. Trans., JIM, **36**(1995)，1184.
- (4) A. Inoue and T. Zhang: Mater. Trans., JIM, **37**(1996)，185.
- (5) T. Zhang and A. Inoue: Mater. Trans., JIM, **39**(1998)，1230.
- (6) Y. Yokoyama, K. Yamano, K. Fukaura, H. Sunada and A. Inoue: Scripta mater., **44**(2001)，1529.
- (7) W. L. Johnson: JOM, March, (2002)，40.
- (8) 垣内久嗣，大貫正秀：機能材料，**22**(2002)，31.
- (9) 早乙女康典：機能材料，**22**(2002)，9.
- (10) Y. Saotome and A. Inoue: Proc. 7th IEEE Workshop on Micro Electro Mechanical Systems, (1994)，343.
- (11) 早乙女康典，松崎俊雄，佐藤 洋，天田重庚：第43回塑性加工連合講演会講演論文集，(1992)，619.
- (12) A. Inoue, T. Zhang, N. Nishiyama and T. Masumoto: Mater. Sci. Eng., **A179/A180**(1994)，210.
- (13) Y. Yokoyama, K. Fukaura and A. Inoue: Intermetallics, **10**(2002)，1113.
- (14) A. Inoue and T. Zhang: Mater. Trans., JIM, **31**(1990)，425.
- (15) A. Inoue, T. Nakamura, T. Sugita, T. Zhang and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, **34**(1993)，351.
- (16) M. Ishida, T. Uehara, T. Arai, H. Takeda, Y. Yamaguchi, T. Taniguchi, M. Kobayashi and H. Ofune: Intermetallics, **10**(2002)，1259.
- (17) A. Inoue, T. Zhang, K. Ohba and T. Shibata: Mater. Trans., JIM, **36**(1995)，876.
- (18) Y. Yokoyama, A. Kobayashi, K. Fukaura and A. Inoue: Mater. Trans., **43**(2002)，571.
- (19) 増本 健編：アモルファス金属の基礎，オーム社，東京，(1981).
- (20) 菅野友信，植原寅蔵：ダイカスト技術入門，日刊工業新聞社，東京，(1997).
- (21) 張 壽，井上明久：機能材料，**22**(2002)，26.
- (22) 首藤義人，柳 秀一，大野正善：電子情報通信学会論文誌，**405**(2001) 839.

製品であることから、機械加工法による作製が困難である。そこで、金型の形状・表面転写性に優れた金属ガラスの高圧射出成形技術を応用して金属ガラス製変換スリーブをネットシェイプ成形し、芯ずれ量の評価を行った。図10に作製した金属ガラス製変換スリーブの外観図を、図11に試作した金属ガラス製変換スリーブの芯ずれの分布を示す。金属ガラス製変換スリーブの芯ずれはほとんどのサンプルにおいて製品に必要とされる1.3 μm以下を満たしていることから、実際の光通信テストでも伝送ロスが十分小さいことが確認できている。また、形状や精度以外に光コネクタとして要求される耐摩耗性や耐環境性に関しても優れた特性を有していることが確認できている⁽¹⁶⁾。以上のことより、金属ガラスの精密鑄造特性を応用して開発した変換スリーブは光コネクタとして要求される性能を十分満足している。

5. お わ り に

これまで、Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀金属ガラスの転写性、ガラス形成範囲について述べ、過冷却液体領域での流動性と凝固収縮しないという材料特性を利用した精密鑄造技術によって、金型形状・表面を精密に転写したサブミクロンオーダー精度の鑄物が作製できることを明らかにした。また、金属ガラスの工業的応用の1例として精密な光コネクタ部品である変換スリーブを取り上げ、従来の材料や加工技術では作製が困難な部材を高精度で安定して作製できることを明らかとした。このことは、優れた材料物性による製品の高付加価値化のみでなく、量産再現性に優れた成形プロセスを適用することによる、省エネルギー・低コスト化の観点からも有用であ