

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2010

課題番号：18070001

研究課題名（和文） 金属ガラス/ナノ結晶粉末加熱による高密度バルク体の作製、
構造変化と特性評価研究課題名（英文） Production of dense bulk samples by sintering metallic glassy
and nanocrystalline powder and investigation of their general
physical, mechanical and thermal properties.

研究代表者

Louzguine Dmitri

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・教授

研究者番号：60302212

研究分野：Microwave-induced treatment of Metallic Glassy and Nanocrystalline Materials

科研費の分科・細目：

キーワード：マイクロウェーブ、金属ガラス、粉末焼結、微細構造、機械的性質、エネルギー、
水素、結晶化

1. 研究計画の概要

本研究では、マイクロ波誘起加熱による金属及び金属ガラス粉末の焼結挙動、脱水素化反応の効果及びそれらのバルク金属ガラス、ポーラス金属ガラス、ナノ構造複合焼結体の各種性能に関する研究を行った。バルク金属ガラスは高強度（典型的な例として、Ti 基、Cu 基、Zr 基金属ガラスは約 2 GPa, Ni 基金属ガラスは約 3 GPa, Fe-Co 基金属ガラスは約 5 GPa の引張強度がある）、高耐摩耗性、高耐腐食性、約 2% の大弾性変形など特徴を有し、また、ガラス/ナノ結晶複合材料は 50% 以上の室温延性を持ち、さまざまな応用が期待されている。しかしながら、鑄造方法ではガラス形成能の制限がある。一方、マイクロ波加熱は、マイクロ波電力を誘電体に吸収させて誘電体内部からの自己発熱を利用しているため、従来の熱伝導や輻射による加熱方式に比べて急速加熱、低温・短時間で焼結が可能である。我々はマイクロ波焼結プロセスを用いて、金属ガラス粉末及びナノ結晶粉末の焼結挙動を検討した。また、マイクロ波照射によるガラス粉末の相変態への影響及び錯体水素化物の脱水素化反応の効果も検討した。材料プロセスにおけるマイクロ波エネルギーの利用として、時間とエネルギーの節約、急速加熱、プロセス温度の低減、精密な構造制御そして機械的性質向上、優れた製品の性能及び環境インパクトの低減など特徴である。

2. 研究の進捗状況

電場と磁場分離できる、加圧可能なシングルモードマイクロ波焼結装置(915 MHz 及び 2.45 GHz)を用いて、開発した高い熱的安定性、大過冷却液体領域（結晶化温度(T_x)-ガラス遷移温度(T_g)) を有する金属ガラス合金粉末のマイクロ波誘起焼結を検討した。加圧力を 5 MPa とし、ガラス遷移温度付近で焼結すれば、ポーラス金属ガラス $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5$ 焼結体、Cu-Zr-Al ガラス相-Fe 結晶相の二相混合焼結体及びポーラスの $\text{Ni}_{59.35}\text{Nb}_{34.45}\text{Sn}_{6.2}$ 焼結体が作製出来た。また、ボールミリング法で作製した $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{16}\text{Zr}_{20}\text{Sn}_5$ 、 $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{20}\text{Ti}_{15}\text{Zr}_{5}$ 、 $\text{Ni}_{59}\text{Ti}_8\text{Zr}_{28}\text{Sn}_5$ などのガラス粉末の焼結体も作製出来た。金属ガラス-結晶相（例えば、 $\text{Ni}_{52.5}\text{Zr}_{15}\text{Nb}_{10}\text{Ti}_{15}\text{Pt}_{7.5}$ と Sn）及び金属ガラス-ポリマー（例えば、 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5$ と polyphenylene sulfide ($\text{C}_6\text{H}_4\text{S}$)_n）の複合焼結体も開発した。Polyphenylene sulfide (PPS) は良い高温抵抗、優れた化学的抵抗、熱的安定性、寸法安定性及び耐火性など特徴を持ち、エンジニアリング熱可塑性材料である。ガラス-PPS 複合材料は金属ガラスの高強度と耐摩耗性及び PPS の軽量、塑性変形し易いという総合的特長がある。また、高い水素密度を示す錯体水素化物をマイクロ波照射することで脱水素化反応の促進効果も実証した。

内層金属粉末にマイクロ波浸透の効果を検討するため、専用試料チャンバーを作製した。四面と底部には金属板を使用し、上部を薄層金属粉末で遮蔽した状態でチャンバー内部の金属粉末をマイクロ波で加熱できることも実証した。コア-シェル複合モードによ

る有効ミディアル近似法を用いて金属粉末のマイクロ波加熱を理論的に解明した。マイクロ波照射による結晶金属や金属ガラス合金(例えば、 $\text{Fe}_{73}\text{Si}_7\text{B}_{17}\text{Nb}_3$, $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Ga}_5\text{P}_{12}\text{C}_4\text{B}_4$, $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5$, $\text{Ni}_{65}\text{Zr}_{15}\text{Nb}_{10}\text{Ti}_{15}$, $\text{Ni}_{59}\text{Ti}_{16}\text{Zr}_{20}\text{Sn}_5$, $\text{Ni}_{52.5}\text{Zr}_{15}\text{Nb}_{10}\text{Ti}_{15}\text{Pt}_{7.5}$, $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$)の加熱挙動を検討し、Au, Ti以外の結晶金属や金属ガラスでは良好な加熱特性を有していた。AuやTiでは表面酸化皮膜が形成されていないか極めて薄いので、低加熱速度になることもわかった。Fe粉末やFe基金属ガラス粉末は強磁性なので、渦電流と磁気損失の効果により加熱速度を速くすることができ、 $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Ga}_5\text{P}_{12}\text{C}_4\text{B}_4$ ガラスではマイクロ波誘起加熱によるナノ構造材料の作製に成功した。なお、スポンジTiについてはマイクロ波加熱できることも実証した。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

電場と磁場分離できる、加圧可能なシングルモードマイクロ波焼結装置(915 MHz)を設置した。この装置及び2.45 GHzシングルモードマイクロ波焼結装置を用いて、各種類の金属ガラス粉末、結晶質粉末及びその混合粉末を焼結し、各種類の金属ガラス焼結体及びナノ構造材料の作製に成功した。また、錯体水素化物をマイクロ波照射することで脱水素化反応の促進効果も実証した。

4. 今後の研究の推進方針

現在も多くの金属ガラス合金系の開発と研究を引き続き行っている。開発した高熱的安定性、大過冷却液体領域($\Delta T_x = T_x - T_g$; T_x : 結晶化温度、 T_g : ガラス遷移温度)である金属ガラス合金粉末を用いて、マイクロ波での焼結挙動をさらに詳細に検討し、金属ガラス焼結体及びナノ結晶質分散した金属ガラス複合焼結体を得る最適条件を求める。また、マイクロ波誘起加熱による焼結したバルク金属ガラス、ポーラス金属ガラス、ナノ構造複合焼結体の各種性能に関する研究も行う予定である。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 24 件)

1. G. Q. Xie, S. Li, D. V. Louzguine-Luzgin, Z. Cao, N. Yoshikawa, M. Sato and Akihisa Inoue, Effect of Sn on microwave-induced heating and sintering of Ni-based metallic glassy alloy powders, *Intermetallics*, 査読有, 17 (2009) 274-277.
2. D. V. Louzguine-Luzgin, G. Q. Xie, S. Li, A. Inoue, N. Yoshikawa, M. Sato, Microwave

induced heating of a single glassy phase and a two-phase material consisting of a metallic glass and Fe powder, *Philosophical Magazine Letters*, 査読有, 89 (2009) 86-94.

3. G. Q. Xie, S. Li, D. V. Louzguine-Luzgin, Z. Cao, N. Yoshikawa, M. Sato, A. Inoue, Fabrication of Ni-Nb-Sn Metallic Glassy Alloy Powder and its Microwave-Induced Sintering Behavior, *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 査読有, 43 (2009) 17-22.

4. G. Q. Xie, S. Li, D. V. Louzguine-Luzgin, Z. Cao, N. Yoshikawa, M. Sato and A. Inoue, Microwave-induced sintering of NiNbTiPt metallic glass blended with Sn powders using a single-mode applicator, *Journal of Physics: Conference Series*, 査読有, 144 (2009) 012049.

5. V. D. Buchelnikov, D. V. Louzguine-Luzgin, G. Q. Xie, S. Li, N. Yoshikawa, M. Sato, A. P. Anzulevich, I. V. Bychkov, and A. Inoue, Heating of metallic powders by microwaves: Experiment and theory, *J. Applied Physics*, 査読有, 104 (2008) 113505-1 - 113505-10.

6. V. D. Buchelnikov, D. V. Louzguine-Luzgin, A. P. Anzulevich, I. V. Bychkov, N. Yoshikawa, M. Sato and A. Inoue, Modeling of microwave heating of metallic powders, *Physica B: Condensed Matter*, 査読有, 403 (2008) 4053-4058.

[学会発表] (計 17 件)

1. D. V. Louzguine, Formation, Structure and Crystallization Behavior of Cu-Based Bulk Glass-Forming Alloys, TMS 2009: 138th Annual Meeting & Exhibition, 2009.02.15-19, San Francisco, USA

2. G. Q. Xie, Microwave induced sintering of gas atomized $\text{Ni}_{52.5}\text{Nb}_{10}\text{Zr}_{15}\text{Ti}_{15}\text{Pt}_{7.5}$ metallic glass alloy powders, The 6th International Conference on Bulk Metallic Glasses (BMG2008), 2008.05.11-15, Xi'an, P. R. China

3. G. Q. Xie, Fabrication of Ni-Nb-Sn metallic glassy alloy powder and its microwave-induced sintering behavior, Global Congress on Microwave Energy Applications (GCMEA2008), 2008.08.4-8, 大津、日本

4. D. V. Louzguine, Microwave treatment of metallic glassy powders, Global Congress on Microwave Energy Applications, (GCMEA2008), 2008.08.4-8, 大津、日本

5. D. V. Louzguine, Processing of Metallic Glassy Samples by using Microwave Radiation, Progress In Electromagnetics Research Symposium PIERS 2008, 2008.07.2-6, Cambridge, Massachusetts, USA

6. D. V. Louzguine, Microwave-induced heating and sintering of metallic glassy powders, 粉体粉末冶金協会 2008 年度春季講演大会, 2008.05.27-29, 早稲田大学 東京