

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 4 月 30 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656448

研究課題名（和文） 超急速加熱下のアモルファス構造変化の検出方法の開発とその応用

研究課題名（英文） Measurement of structural changes in metallic glass under super rapid heating and the application

研究代表者

早乙女 康典 (SAOTOME YASUNORI)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：90143198

研究成果の概要（和文）：

金属ガラスの超急速加熱下での相変化を捉えるための装置を試作した。直接通電加熱方式による加熱中の温度、電気抵抗値変化、応力緩和挙動、熱分析曲線から、構造緩和、ガラス遷移温度  $T_g$ 、結晶化開始温度  $T_{xs}$ 、終了温度  $T_{xf}$  を特定する方法を確立し、また、過冷却液体域での粘性低下現象の測定と解析を行った。温度の測定には熱輻射素子および二色温度を用いた。応用として急速加熱制御・ナノインプリントシステムの試作とその有効性を示した。

研究成果の概要（英文）：

The transformation behavior of metallic glass was measured during rapid heating with the experimental apparatus developed in this study. The thin film specimen was rapidly heated by resistance heating and measurement methods were developed on the temperature, electric resistance, stress relaxation, glass transition behavior. The fundamental study was also carried on the viscous behavior of Zr-based glassy alloy under rapid heating. During the rapid heating, glass transition temperature  $T_g$  and crystallization temperature  $T_x$  increase with increasing heating rate. Furthermore, the normal viscosity decreases with increasing heating rate. This phenomenon contributes to high throughput nanoimprinting. High throughput nanoimprinting system was developed in this study. The system for metallic glasses is effective for mass production.

交付決定額

（金額単位：円）

|       | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|-------|-----------|---------|-----------|
| 交付決定額 | 2,500,000 | 750,000 | 3,250,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：非平衡プロセス、金属ガラス、急冷凝固、超急速加熱、構造変化

## 1. 研究開始当初の背景

材料の準平衡状態下の相変化の測定には、一般に示差走査熱量計(DSC)が用いられ、0.5K/s程度の昇温(加熱)速度下で計測されるが、液体急冷によって得られる非

平衡材料である金属ガラスを急速加熱すると、加熱速度 HR の増加に伴って結晶化開始温度  $T_{xs}$ 、終了温度  $T_{xf}$  が上昇し、過冷却液体の温度域 ( $\Delta T_x = T_{xs} - T_g$ ) が拡大すると共に、粘性が著しく低下する。筆

者は、この現象を応用した高速マイクロ成形加工装置を試作し、従来の超塑性加工の欠点（ひずみ速度が小さく、加工に時間がかかる）を克服できることを実証した。一方、松原らは、8K/sの加熱速度で金属ガラスを加熱し、準平衡加熱下では見られなかった結晶相の析出挙動に着目して、ガラス形成能に優れた金属ガラスの合金設計の指針を得ようとしている。そこで、加熱速度 $\sim 10^6$ K/sに至る超急速加熱下でのガラス遷移、結晶化挙動を明らかにすることは、ガラス遷移挙動を示さない従来のアモルファス合金、金属ガラスのガラス形成能とその構造を学術的に明らかにする意味に於いて重要である。

## 2. 研究の目的

金属ガラスは、熔融金属の急冷凝固過程で、粘性が増大し、過冷却液体状態を経て、アモルファス固体として得られる。そこで、金属ガラスを、加熱速度 $10^6$ K/sに至る超急速加熱することにより、急冷凝固と逆の状態を作り出し、ガラス遷移、結晶化挙動を明らかにし、さらに結晶化温度の上昇による結晶化の抑制効果を明らかにすることにより、アモルファス構造変化とガラス形成能のメカニズムを明らかにすることを目的とし、そのための非接触検出法として、放射スペクトルの超高速測定を中心とした計測法を確立する。また、その応用として、超急冷凝固により得られ、準平衡加熱下ではガラス遷移挙動を示さない従来のアモルファス合金について、同計測法を適用してその構造変化挙動を明らかにする。超急速加熱下では、アモルファス合金においても、結晶化温度の上昇に伴って、ガラス遷移挙動の現出が期待され、過冷却液体状態下の超低粘性と、その超高速検出法を応用した新しい超高速制御加工法の開発が期待される。これらの応用研究を第2の目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究では、まず、加熱速度 $\sim 200$ K/sにおける急速加熱下のガラス遷移 $T_g$ 、結晶化 $T_x$ 挙動を解析するための方法と装置の開発を行い、この試作装置を用いて $T_g$ 、 $T_x$ 挙動の計測と解析を行った。また、ガラス遷移、結晶化過程での放射スペクトル特性を明らかにして、加熱速度 $\sim 10^6$ K/sでの計測を可能にする二色温度計を試作した。金属ガラスについて、超高速データサンプリング装置を用いた計測を行って以上の挙動を明らかにした。金属ガラスにおいては、結晶化温度の上昇に伴って、過冷却液体域での粘性の著しい低下が期待されるので、超急速加熱下での超低粘性・制御加工法を提案すした。すなわち、加工への応用においては、ガラス遷移挙動の検出

が最も重要であり、応力緩和挙動と共に、本研究で開発した応力緩和法を応用した検出方法を応用し、金属ガラスの熱ナノインプリント高効率化をはかった。

## 4. 研究成果

本研究では、直接通電加熱方式によって、加熱速度 $1,000,000$ K/sに至る急速加熱下での相変化を捉えるために装置の改造を行い、二色温度計（InGaAs、波長 $1.52$ 、 $1.64\mu\text{m}$ ）を用いた温度計測システムを完成させた。

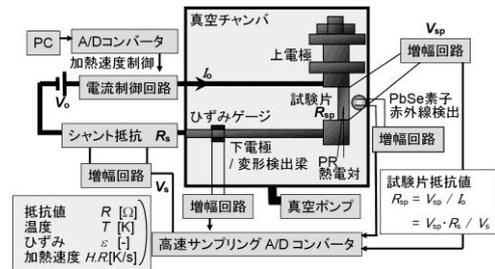


図1 直接通電加熱・急速加熱実験装置

急速加熱下の温度、電気抵抗値変化、応力緩和挙動、熱分析曲線から、ガラス遷移温度 $T_g$ 、結晶化開始温度 $T_{xs}$ 、終了温度 $T_{xf}$ を特定する方法を確立した。応力緩和挙動については、試験片に予め引張り予変形を与えておき、急速加熱下で現れる構造緩和、ガラス遷移、過冷却液体域での粘性低下現象を計測、解析を行い、連続加熱変態(CHT)曲線にまとめた(図1)。試験片は、耐食性に優れた $\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{15}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 、および $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ を用いた。

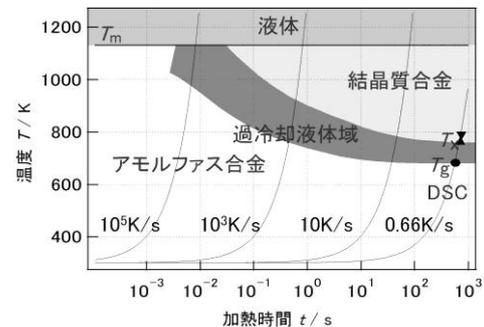


図2 Zr基金属ガラスの急速加熱下のCCT曲線

Ni基合金では、加熱速度の増加とともに、温度 $T_g$ 、 $T_{xs}$ 、 $T_{xf}$ が上昇し、結晶化ピークの数も増大することを明らかにした。また、Zr基合金については、 $500,000$ K/sにおいて結晶化終了点が消滅した(図2)。スペクトル解析においては、 $300\sim 2,000\text{nm}$ の全波長帯域についての解析を行うには、各素子間の信号レベルの補正を行うことにより、詳細な解析が行えることがわかり、本研究を継続発展させる。

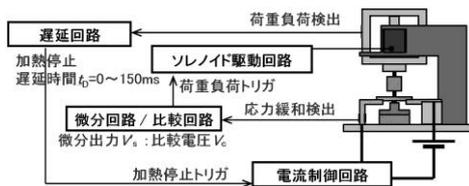


図3 急速加熱制御ナノインプリント装置

以上の応用研究として、超急速加熱下の過冷却液体状態の超高速検出法により、粘性の低下現象を利用した新しい高速制御加工法の開発を行った(図3)。試作装置により、回折光学素子の高効率ナノインプリントを行い、良好な結果を得た(図4)。

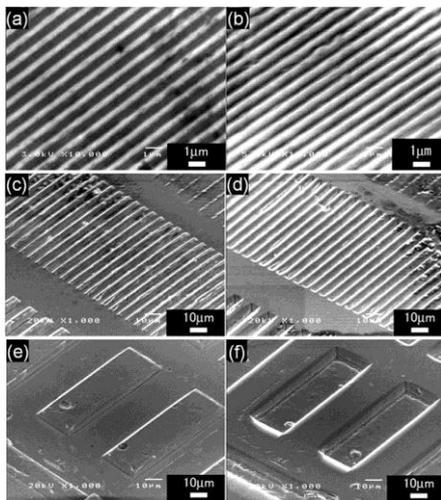


図4 Zr 金属ガラスの急速加熱制御・ナノインプリント成形結果の走査電子顕微鏡写真、(a, c, d)Si 金型、(b, d, f)成形試験片

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計8件)

1. M. Komaki, T. Miura, R. Kurahashi, H. Odahara, K. Amiya, Y. Saotome, T. Yamasaki, Influence of substrate temperature on structure and adhesion strength of Fe-Cr-P-C amorphous coating films produced by thermal spraying technique, Materials Transactions, 査読有, 53 巻、2012 年、p. 681-689.  
DOI:10.2320/matertrans.M2011261.
2. Y. Fukuda, Y. Saotome, N. Nishiyama, N. Saidoh, E. Makabe, A. Inoue: Fabrication of Molds with 25-nm Dot-Pitch Pattern by Focused Iron Beam and Reactive Ion Etching for Nanoimprint Using Metallic Glass, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 51 巻、2012 年、086702p. 1-5. ,

DOI: 10.1143/JJAP.51.086702

3. Y. Fukuda, Y. Saotome, N. Nishiyama, et al., Fabrication of nanodot array mold with 2 Tdot/in. 2 for nanoimprint using metallic glass, J. Vac. Sci. Technol. B, 査読有, 30 巻、2012 年、061602、p. 1-7. , DOI: 10.1116/1.4761472.
  4. M. Komaki, K. Amiya, Y. Saotome, T. Yamasaki et al., Influence of Substrate Temperature on the Structure and Cohesive/Adhesive Strength of Fe-Co-Si-B-Nb Metallic Glass Coating Films Produced by Thermal Spraying, Materials Transactions, 査読有, 53 巻、2012 年、p. 2151-2159,  
DOI:10.2320/matertrans.M2012282.
  5. N. Nishiyama, K. Takenaka, N. Saidoh, M. Futamoto, Y. Saotome and A. Inoue, Glassy alloy composites for bit-patterned-media, Journal of Alloys and Compounds, 査読有, 509S1 巻、2011 年、p. S145-S147. , DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.12.020.
  6. Y. Fukuda, Y. Saotome, H. Kimura and A. Inoue, Nanoimprinting of Metallic Glass for Periodic Nano-Hole Structures with Dies Fabricated by FIB-CVD and RIE, Materials Transactions, 査読有, 52 巻、2011 年、p. 239-242. , DOI: 10.2320/matertrans.M2010241.
  7. S. Yamanaka, K. Amiya, Y. Saotome and A. Inoue, Plastic Working of Metallic Glass Bolts by Cold Thread Rolling, Materials Transactions, 査読有, 52 巻、2011 年、p. 243-249. , DOI: 10.2320/matertrans.M2010292
  8. H. Guo, W. Zhang, M. W. Chen, Y. Saotome, M. Fukuhara and A. Inoue, Effect of Au Content on Thermal Stability and Mechanical Properties of Au-Cu-Ag-Si Bulk Metallic Glasses, Metallurgical and Materials Transactions A, 査読有, 42A 巻、2011 年、p. 1486-1490. , DOI: 10.1007/s11661-010-0584-9.
- [学会発表] (計22件)
1. Y. Saotome, N. Toghashi, Y. Shimizu, A. Inoue, Development of a Micro Geared Motor with f f 0.9 mm Outer Diameter, 10th Int. Conf. on Multi-Material Micro Manufacture, 2012 年 10 月 9 日、Vienna, Austria.
  2. Y. Saotome, H. Miyasaka, K. Amiya, A. Inoue, High Throughput Nanoimprinting of Glassy Alloys, 38th Int. Conf. on Micro and Nano Engineering, 2012 年 09 月 16、

- Toulouse, France.
3. Y. Saotome, Y. Fukuda, K. Amiya, W. Zhang, Mass-Production of Nano-Dies by Nanoimprint of Metallic Glasses, The 3rd Asian Symposium on Materials & Processing, 2012年08月30日, Chennai, India.
  4. Y. Saotome, H. Miyasaka, K. Amiya, A. Inoue, Superplastic Nanoforming of Zr-based Metallic Glass at High Strain Rate under Rapid Heating, 5th Asian Workshop on Micro/Nano Forming Technology (AWMFT-2012), 2012年08月24日, Harbin, China.
  5. K. Amiya, T. Mimura, Y. Saotome, Preparation of high corrosion resistance Ni-Mo-B amorphous alloys and their thermal spray coatings, 2012 Powder Metallurgy World Congress (PM2012) 2012年10月16日, 横浜.
  6. 山中茂、網谷健児、早乙女康典、金属ガラス締結ねじの成形と特性、粉体粉末冶金協会 H24 秋季大会、2012年11月20日、滋賀県草津.
  7. 山中茂、網谷健児、早乙女康典、塑性加工による金属ガラスボルトの締結特性とゆるみ評価、第56回日本学術会議材料工学連合講演会、2012年10月29日、京都.
  8. 網谷健児、三村恒裕、早乙女康典、倉橋隆郎: Ni-Mo-B系アモルファス合金の機械的性質と耐食性、日本金属学会2011秋期(第150回)大会、2012年11月8日、沖縄.
  9. 網谷健児、早乙女康典、三村恒裕、倉橋隆郎: Ni-X-B系(X=Cr, Mo, Nb)アモルファス合金の機械的性質と耐食性、日本金属学会2012秋期(第151回)大会、2012年09月19日、松山.
  10. 網谷健児、三村恒裕、早乙女康典: 高耐食 Ni 基アモルファス合金とその溶射皮膜の作製、粉体粉末冶金協会 H24 秋期大会、2012年11月20日、滋賀県草津.
  11. Y. Saotome, Metallic Glasses as Micro/Nano-Materials for Advanced Manufacturing, 2012 International Conference on Advanced Manufacturing, 2012年03月04日, Jiaoxi, Yilan, Taiwan.
  12. Y. Fukuda, Y. Saotome, N. Nishiyama, K. Takenaka, N. Saidoh, E. Makabe, A. Inoue, Nanoimprint of 18 nm-pitch ultrafine pattern on metallic glass with mold fabricated by focused ion beam and reactive ion etching, 4th Asian Workshop on Nano/Micro Forming Technology, 2011年10月26日、浜松.
  13. Y. Saotome, K. Amiya, A. Inoue, Low Viscosity Behavior of Zr-based Metallic Glass under Rapid Heating and Its Application to High Strain Rate Superplastic Nanoforming, Int. Conf. on Processing & Manufacturing of Advanced Materials, 2011年8月1日, Quebec, Canada.
  14. Y. Fukuda, Y. Saotome, N. Nishiyama, K. Takenaka, N. Saidoh, E. Makabe, A. Inoue, Fabrication of Nanodot Array with Ultrahigh Density of 2 Tbit/inch<sup>2</sup> by FIB-CVD Mask Patterning and RIE, and Nanoimprint of Metallic Glass, International Conference on Materials for Advanced Technologies, 2011年06月26日, Suntec, Singapore.
  15. Y. Saotome, H. Miyasaka, K. Amiya, A. Inoue, Superplastic Nanoforming of Zr-based Metallic Glass at High Strain Rate under Rapid Heating, JSME/ASME 2011 Int. Conf. on Materials and Processing, 2011年06月13日, Corvallis, Oregon, USA.
  16. Y. Saotome, Metallic Glasses as Micro/Nano-Materials for MEMS/NEMS, 9th Int. Workshop on High-Aspect-Ratio Micro Structure Tech., 2011年06月12日, Himeji, Hyogo.
  17. K. Amiya, T. Mimura, Y. Saotome, R. Kurahashi, Preparation of high corrosion resistance Ni-Mo-B amorphous alloy and their thermal spray coating film, 2011年08月4日, Qubec City, Canada.
  18. 福田泰行、早乙女康典、西山信行、竹中佳生、西洞紀子、井上明久: FIB-CVD マスクパターンニングと RIE による 2 Tbit/inch<sup>2</sup> 超高密度ドット配列金型の創製と金属ガラスのナノインプリント、応用物理学会次世代リソグラフィ (NGL) 技術研究会 2011年07月11日、東京.
  19. 福田泰行、早乙女康典、西山信行、竹中佳生、西洞紀子、井上明久、極微細領域における金型創製と金属ガラスのナノインプリント成形加工、第55回日本学術会議材料工学連合講演会、2011年10月19日、京都.
  20. 山中茂、網谷健児、早乙女康典、室温転造加工による Zr55Cu30Al10Ni5 金属ガラスボルトの強度と締結特性 第55回日本学術会議材料工学連合講演会、2011年10月19日、京都.
  21. 早乙女康典、網谷健児、張偉、小田原大貴: 金属ガラスの超塑性成形加工によるマイクロ金型の創製と量産化法、粉体粉末冶金協会 H23 春季大会、2011年05月30日、東京.

22. 網谷健児、三村 恒弘、早乙女康典、倉橋 隆郎: Ni - Mo - B 系アモルファス合金の機械的性質と耐食性、粉体粉末冶金協会 H23 春季大会、2011 年 05 月 30 日、東京.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権] (計 2 件)

○出願状況 (計 2 件)

名称: 非結晶質合金の成型方法および該成型方法で作製した成型物

発明者: 井上陽 一、橋間隆、早乙女康典

権利者: ヘイシンテクノベルク株式会社、東北大学

種類: 特許

番号: 特願 2012-042613

出願年月日: 2012 年 02 月 29 日

国内外の別: 国内

名称: トルクセンサおよびその製造方法

発明者: 小牧正博、蒲田繁夫、早乙女康典

権利者: 中山製鋼所、サンエテック、東北大学

種類: 特許

番号: 特願 2011-135783

出願年月日: 2011 年 6 月 17 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://mpmg.imr.tohoku.ac.jp>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

早乙女 康典 (SAOTOME YASUNORI)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号: 90143198