

平成22年12月31日現在

研究種目： 若手研究（B）
 研究期間： 2007 ～ 2008
 課題番号： 19760457
 研究課題名（和文） フラックスによる高纯净化金属ガラス合金の作製と機械的性質への影響
 研究課題名（英文） Fluxing of metallic glass alloys and its mechanical properties
 研究代表者
 関 一郎 （ SEKI ICHIRO ）
 東北大学・金属材料研究所・助教
 研究者番号： 40400402

研究成果の概要： 機械的強度や化学的特性に優れたチタン基バルク状金属ガラス合金を工業的に広く利用される材料にするため、超高純度化された高価な原料や希少金属の添加に頼らない金属ガラス合金の作成方法としてフラックスを利用した製造方法を開発しました。試行錯誤の結果、CaO-MgO-CaCl₂フラックスを用いて合金精錬を行うことで酸素濃度は170ppmまで低減可能で、従来法では非晶質化が難しかったTi₄₅Cu₄₅Fe₁₀やTi₄₅Cu₄₅Ni₁₀合金の結晶化を効果的に抑えることに成功しました。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,300,000	0	2,300,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	330,000	3,730,000

研究分野： 工学

科研費の分科・細目： 金属物性

キーワード： 熱物性, 分配平衡, フラックス, 金属ガラス, チタン合金, カルシウム脱酸

1. 研究開始当初の背景

金属ガラス合金は液体状態にある金属の構造を凍結した様な非晶質構造を有したバルク材料で液体急冷により容易に得ることが可能であり、結晶粒界が存在しないことから機械的強度に指向性がなく均一で全方位に対して強靱であることに加えて耐腐食性も良好である特長があります。しかしながら、熔融状態にある液体金属の抜熱速度が伝熱速度に支配されている現行の液体急冷方法では実現可能な冷却速度に限界があり、その臨界冷却速度は材料の大型化に伴って著しく低下するため、金属ガラス合金材料の大型化を実現して工業用途に広く利用さ

れるためには臨界冷却速度に支配されない作成方法を確立する必要があります。

金属ガラス合金は液体急冷法で熔融状態の構造を凍結することで得られますが、その形成を阻害する要因の一つに金属ガラスの結晶化の問題があり、さらにこの結晶相が粗大化することによって脆化を引き起こすので金属ガラス合金の結晶析出および結晶成長は可能な限り抑止する必要があります。結晶化の際の結晶核となる物質には合金組成に依存する金属間化合物である場合や合金成分の清浄化度に依存する合金中の溶解酸素との間で生成される非金属化合物である場合が考えられます。生成した非金属

化合物を除去する方法には、フラックスを利用した非金属化合物の吸収および非金属化合物が生成しないように原因となる合金中の溶解酸素濃度を熱力学的に低減することが有効であると考えられ、本研究ではフラックスを用いた金属ガラス合金の熱力学的な高純化と結晶の核となる非金属化合物のフラックスへの吸収除去、金属ガラスを著しく脆化させる結晶相の生成および成長機構の解明によるこれらの具体的な抑止方法について検討および実証することを目指しました。

金属ガラス合金の結晶化に係るフラックス利用の有効性については、Fe 基や Pd 基、Pt 基の金属ガラス合金に対して B_2O_3 系のフラックスを用いた場合に限り報告がなされておりますが、その効果は主に雰囲気からの汚染を防ぐことを目的にしたものであり、本研究の様に金属ガラス合金を熱力学的な方法にて高純化することによって結晶化の原因となる結晶核を除去し、結晶化を抑制する方法は検討されていません。さらに本研究では、これまでにフラックス利用が有効であると考えられている Fe 基や Pd 基、Pt 基の特定の金属ガラス合金に限定したのではなく、特に優れた機械的性質や化学的特性が報告されている Ti 基や Zr 基の金属ガラス合金へのフラックス利用の有効性を熱力学的な視点から検証することを試みました。この研究は Fe や Pd、Pt に比較して非常に酸素親和力の高く酸化による汚染が起り易い Ti や Zr のフラックス精錬を可能にするための研究としても位置付けられ、ここで得られた Ti や Zr の非金属のフラックス精錬に係る熱力学的な知見は、溶鉄に係る熱力学的知見に比較して殆ど明らかにされていない非金属のフラックス精錬に係る基礎的な熱力学的知見を構築するための研究であり、学術的に有意義な研究であると考えられます。

2. 研究の目的

金属ガラス合金を脆化させるとともにガラス形成能を低下させる原因に結晶化の問題があり、その要因の一つには合金中の溶解酸素が非金属化合物を形成し、それが結晶の核となって結晶成長を促していると考えられます。本研究では金属ガラス合金の結晶化抑制を可能にするため、溶融させた金属ガラス合金中で非金属化合物を生成する原因となる溶解酸素濃度を熱力学的に低減させるためのフラックスの最適組成の検討と生成した非金属化合物をフラックスに吸収除去させるための最適組成や平

衡温度を検討します。また、この研究の遂行によって Ti や Zr などの溶融非鉄合金とフラックスの間の平衡関係が明らかになりますので、溶鉄の場合に比較して特に不足している非鉄金属に係る熱力学的知見を補完することも研究目的とします。

3. 研究の方法

当初の研究計画では Ti 基や Zr 基金属ガラス合金を含む様々な非鉄合金のフラックス精錬に $CaO-Al_2O_3-ZrO_2$ 三元フラックスを用いたカルシウム脱酸が有効であることを予想しており、この三元フラックスの任意組成における脱酸能を評価するための重要な指標である CaO の活量値を分配平衡法により明らかにすることから研究を開始しました。カルシウム脱酸に係る平衡定数や相互作用所係数などの熱力学的物性値は溶鉄に係るものが比較的充実しており、フラックスと溶鉄を平衡させる分配平衡法によって CaO, Al_2O_3 , CaO 安定化 ZrO_2 ルツボと平衡させたフラックスの活量測定を行うことにしました。溶解実験にあたり図 1 に示す様な炉下部に試料急冷用の水槽を設けた抵抗炉を作成し、試料の溶解時には炉頂部より均熱帯部にまで吊下げて急冷時には水槽まで降下させることで外気に触れることなく急

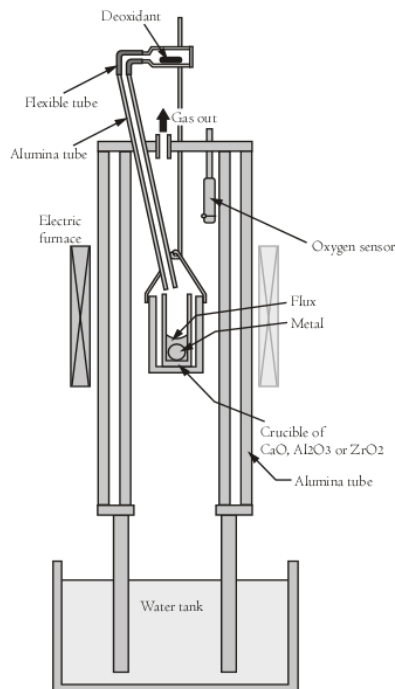


図 1. 実験装置の概略図

冷できる様にしました。また、試料を溶解した後、炉頂部から吊下げた試料部まで伸びたセラミックス管を用いて脱酸剤を炉頂部か

ら投入できるようにしました。各々のルツボに入れた電解鉄片とフラックスが溶解して暫くしてから脱酸剤として鉄カプセルに入れたカルシウム塊をルツボ内に投入し、溶鉄中のカルシウムと酸素濃度を平衡状態にしてから炉下部に設置した水槽に降下させて急冷しました。実験後の合金は細かく切断した後、カルシウム濃度は酸溶解の後にICP発光分光法で分析し、酸素濃度は燃焼赤外線吸収法で分析を行いました。

溶鉄による分配平衡実験の結果から $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 三元フラックスがカルシウム脱酸に有効であり、次に、溶鉄の代わりに Ti 基と Zr 基の金属ガラス合金のカルシウム脱酸を試みました。しかしながら、このフラックスと平衡させた Ti 基と Zr 基の金属ガラス合金は非常に脆く、図 2 に示す様に合金内部まで酸化されている様子が観察できるため、実験装置の改良による密閉性の向上と事前に脱酸したアルゴンガスを炉内導入することで炉内酸素分圧を可能な限り低下させた実験を行いましたが、飛躍的に改善することはできませんでした。

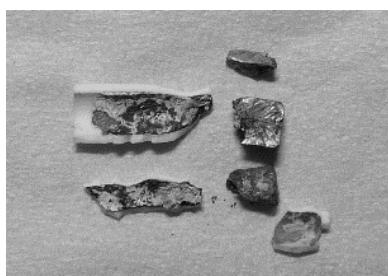


図 2. Al_2O_3 ルツボと平衡する三元フラックス ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$) を用いて溶解した後の $\text{Ti}_{45}\text{Cu}_{45}\text{Ni}_{10}$ 金属ガラス合金

そこで、これらの三種類のルツボを用いた実験で最も合金の酸化の影響が少なかった CaO ルツボと平衡する CaO 系のフラックス組成を新たに探査することにしました。しかしながら、CaO は単体では非常に融点が高く取扱いが難しいため、CaO 系のフラックスで低い共晶温度を示す CaO-CaCl_2 フラックスを用いて実験を行いました。このフラックスと平衡する Ti 基および Zr 基の金属ガラス合金は、図 2 に示す目視可能な合金の酸化は確認されなくなったため、以降の実験にはフラックスの基本組成を CaO-CaCl_2 とし、合金のカルシウム脱酸を効率的に行うため、CaO 活量を低くするため CaO と広い組成範囲で固溶することのできる MgO を加えた CaO-MgO-CaCl_2 三元フラックスを用いました。合金は CaO ルツボもしくは MgO ルツボ中で CaO/MgO 比を変化させたフラックス

と一緒に溶解し、その後、脱酸剤としてカルシウム塊を炉頂部より投入しました。平衡状態に至った後、試料をルツボごと炉下部の水槽に降下させて急冷しました。急冷後はフラックスの分離後に合金を切断し、その切断面はエックス線回折法によって析出相を同定、残った試料は更に細かく切断してから酸溶解の後に ICP 発光分光法によるカルシウム濃度の分析と燃焼赤外線吸収法による酸素濃度分析を行いました。また、一部の合金試料についてはエックス線回折法による相同定では不十分であったため、透過型電子顕微鏡を用いた回折像を撮影して析出相の同定を行いました。

また、本研究では Ti 基や Zr 基の金属ガラス合金のフラックス精錬に係る熱力学的な実験と平行して金属ガラスの結晶析出挙動に係る速度論的な評価から結晶析出抑制方法を検討および機械的性質への影響を評価しました。ここでは従来法によって作成した金属ガラス薄帯試料を示差熱分析法によって評価するとともに、ここで予測される結晶化挙動を更に詳細に調査するため、作成した金属ガラス薄帯試料を短冊状に切断し、石英カプセル中に真空封入したものを所定の温度および時間で電気炉を用いて熱処理したものをエックス線回折法によって相同定し、これらの結果から各々組成の異なる金属ガラス合金の結晶化挙動を複合的に評価しました。

4. 研究成果

$\text{CaO, Al}_2\text{O}_3, \text{CaO}$ 安定化 ZrO_2 ルツボと平衡する $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 三元フラックスと平衡する溶鉄中の酸素濃度は CaO ルツボを用いた場合で 250ppm, Al_2O_3 ルツボでは 33ppm, CaO 安定化 ZrO_2 ルツボでは 21ppm であり、CaO ルツボを用いるよりも Al_2O_3 や CaO 安定化 ZrO_2 ルツボを用いた方が溶鉄中の酸素濃度が低くなることが示されました。このことは、図 3 に示す三元状態図と各ルツボと平衡するフラックスのエックス線回折法による相同定の結果から説明可能であり、CaO ルツボを用いるとフラックス組成が CaO と平衡して $a_{\text{CaO}}=1$ となる一方、 Al_2O_3 や CaO 安定化 ZrO_2 ルツボでは、各々 $\text{CaO-2Al}_2\text{O}_3$ や C_{ss} (cubic solid solution) と CaO-ZrO_2 や C_{ss} と平衡していることが確認でき、これらの相の CaO 活量が非常に小さいため、これらのルツボと平衡するフラックスの CaO 活量も極めて小さくなり、それに伴って溶鉄中の酸素濃度が低くなったと考

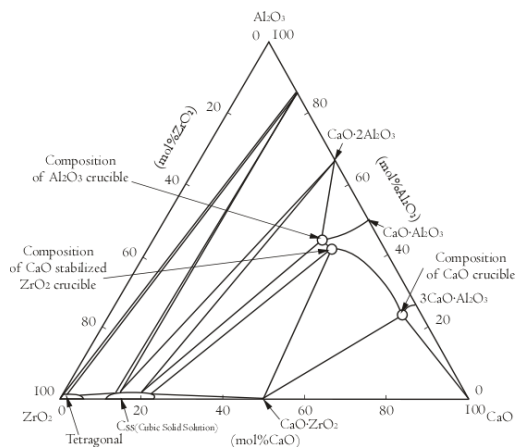


図3. CaO-Al₂O₃-ZrO₂ 三元状態図と各ルツボと平衡するフラックス組成の関係

えることができます。

他方, CaO-MgO-CaCl₂ 三元フラックスを用いて Ti 基および Zr 基金属ガラス合金のカルシウム脱酸を行うと, Ti 基金属ガラス合金の場合で酸素濃度が 170ppm まで低減され, 平衡定数などの熱力学的な文献値を基に脱酸限界を見積もると酸素濃度は更に低い値を示すことが判りました. また, このフラックスを用いた Ti 基および Zr 基金属ガラス合金のカルシウム脱酸の後, これらの合金をルツボごと水冷すると, 特定のフラックス組成および温度でフラックスと平衡させた場合において, 通常では熔融金属ガラス合金の急冷速度が十分でなかった場合に観察される結晶相の析出を抑えることが可能であることが判りました. 本研究では, この Ti 基および Zr 基金属ガラス合金のフラックスによる結晶析出の抑制効果を更に詳細に調査するため, フラックスを用いた実験と平行して従来法で作成した汎用の Ti 基および Zr 基の金属ガラス薄帯の結晶化挙動を示差熱分析と熱処理によって生成した結晶相の同定から調査しており, その結果, Zr 基金属ガラスに比較して Ti 基金属ガラスの結晶析出挙動は複雑ではなく, さらに Zr 基金属ガラスの様に著しく析出の速い結晶相が生成しないことが判りました. この結果は, Ti 基金属ガラス合金の方がフラックスによる結晶析出の抑制効果を発現させ易いことを意味しており, 研究の対象を主に Ti 基金属ガラス (特に Ti₄₅Cu₄₅Fe₁₀ と Ti₄₅Cu₄₅Ni₁₀ 合金を対象, これらは共に金属ガラス形成能の低い合金組成で Ti₄₅Cu₄₅Ni₁₀ 合金は従来の液体金属急冷法で厚さ 200μm までの金属ガラス薄帯が作成可能であるが Ti₄₅Cu₄₅Fe₁₀ 合金では

金属ガラス合金の作成が不可) に絞り, 溶解条件 (フラックス組成や溶解温度) を変化させると, Ti₄₅Cu₄₅Fe₁₀ 合金では図 4 (b) に示す様に 1185°C (1458K) で CaO/MgO 比を 10/90 としたフラックスを用いた場合に結晶析出が効果的に抑制されることが判りました.

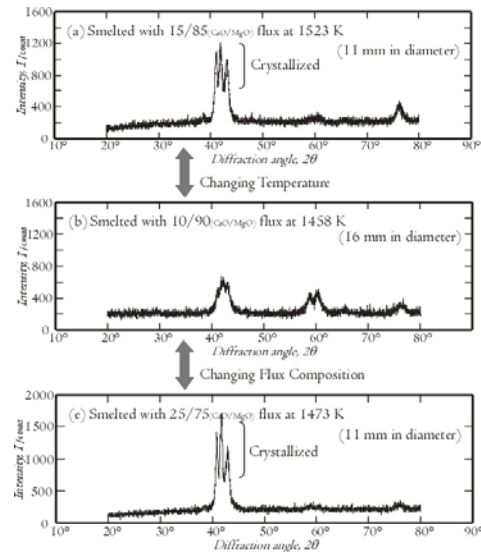


図4. Ti₄₅Cu₄₅Fe₁₀ 合金の結晶化の様子と溶解温度およびフラックス組成の関係

さらに図 4 (b) の試料から従来法では抜熱速度が最も遅く結晶析出が起り易いと考えられる試料中心部から切出した部分を透過型電子顕微鏡で観察すると, 図 5 (b-d) の様な HRTEM 像とリング状の回折像を観察することができ, 特に規則性の強い斑点模様が観察されないことから試料中に析出している相は微細なナノ結晶のみであることが確認できます. また, 同様に Ti₄₅Cu₄₅Ni₁₀

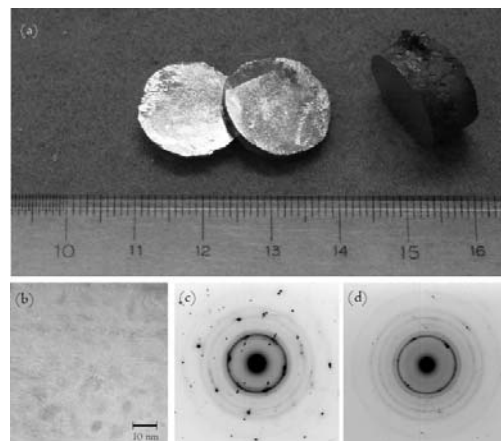


図5. (a):結晶化抑制に成功した Ti₄₅Cu₄₅Fe₁₀ 合金の表面性状, (b-d):(a)の切断面中心部から切出した試料の透過型電子顕微鏡による HRTEM 像と回折像

合金の最適条件を検討すると、 $Ti_{45}Cu_{45}Fe_{10}$ 合金とは最適条件が異なるものの結晶成長は抑制可能であり、フラックスを利用した結晶析出の抑制効果は多様な金属ガラス合金に適用可能であることが判ります。

本研究の遂行によって明らかにした Ti 基金属ガラス合金のフラックスによる結晶析出の抑制を更に効果的で高精度に行うためには非鉄金属のフラックス精錬に係る詳細な熱力学的知見が不可欠であり、今後の研究によって非鉄金属に係る熱力学的な知見が補完されることになれば、チタン製錬技術の発展を含めた金属ガラス合金の利用範囲の拡大に繋がることを期待できます。

5. 主な発表論文等

(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 5 件)

1. Ichiro SEKI, Dmitri V. LOUZGUINE-LUZGIN, Toshitugu TAKAHASHI, Hisamichi KIMURA and Akihisa Inoue: "Suppression of crystallization in Ti-based alloys by Fluxing", Materials Transactions, Vol.52, (2011) No.3, to be printing. 査読有

2. Ichiro Seki, Hisamichi Kimura, Kazuhiro Nakata and Akihisa Inoue: "Influence of precipitation behavior of different crystalline phases for embrittlement behavior of several Zr-based metallic glasses", Materials Transactions, Vol.51, (2010), No.11, pp2033-2038. 査読有

3. I. Seki, H. Kimura and A. Inoue: "Kinetic study of embrittlement of Ti- and Zr-based metallic glasses caused by annealing-induced structural relaxation", Journal of Physics Conference Series, Vol.144, (2009), pp012003. 査読有

4. Ichiro Seki, Jun Tanabe and Kazuhiro Nagata: "Deoxidization Equilibria with Zirconium and Sulfur Partition for Molten Iron/CaO-Al₂O₃-ZrO₂ Slag at 1873 K", Steel Research International, Vol.79, No.11 (2008), pp817-820. 査読有

5. Ichiro Seki, Hisamichi Kimura and Akihisa Inoue: "Thermal Stability and Mechanical Properties of $Ti_{47.4}Cu_{42}Zr_{5.3}TM_{5.3}$ (TM = Co, Fe) Metallic

Glass Sheets Prepared by Twin-Roller Casting Method", Materials Transactions, Vol.49, (2008), No.3, pp498-501. 査読有

[学会発表] (計 5 件)

1. 関一郎, Dmitri V. Louzguine, 高橋利次, 木村久道, 井上明久: "フラックスによる溶融チタニウム基合金の凝固における結晶化の抑制効果", 社団法人日本金属学会, 北海道大学, 2010年9月25-27日, pp468 (912)

2. Ichiro Seki, Hisamichi Kimura and Akihisa Inoue: "Kinetic investigation of embrittlement of Ti- and Zr-based glassy alloys caused by annealing-induced structural relaxation", The 13th international conference on rapidly quenched & metastable materials, August 24-29, 2008, Dresden, Germany, pp97.

3. Ichiro Seki, Jun Tanabe and Kazuhiro Nagata: "Relationship of Zirconium-Oxygen and Sulfide Capacity for Molten Iron and CaO-Al₂O₃-ZrO₂ Slag in Equilibrium at 1873 K", The 4th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking, October 6-8, 2008, Gifu, Japan, pp507-509.

4. 関一郎, 木村久道, 井上明久: " $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 金属ガラス厚帯の曲げ破壊試験評価法による帯厚の影響", 社団法人日本金属学会, 武蔵工業大学世田谷キャンパス, 2008年3月26-28日, pp229 (88).

5. 関一郎, 木村久道, 井上明久: " $Ti_{47.4}Zr_{5.3}TM_{5.3}Cu_{42}$ (TM = Ni, Co, Fe) 金属ガラス厚帯の熱的安定性および機械的性質", 社団法人日本金属学会, 岐阜大学, 2007年9月19-21日, pp290 (361).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

関 一郎 (SEKI ICHIRO)
東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号： 40400402