

平成 30 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14432

研究課題名(和文)1粒のFe系金属ガラス粒子の粘性流動加工と精密微小ギア成形

研究課題名(英文)Viscous flow processing of a monosized Fe-based metallic glass particle and precise miniature molding

研究代表者

川崎 亮 (KAWASAKI, AKIRA)

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：50177664

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：高品質再現が非常に高い単分散Fe系金属ガラス単相粒子を用い、その1粒子を粘性流動加工することによって1つの精密微小部品とするFe系金属ガラス単相微小部品の高効率成形加工法を研究開発した。パルス圧力付加オリフィス噴射法により、直径500 μm の単分散Fe系金属ガラス単相粒子を作製し、金属ガラス単相であることを確認し、過冷却液体温度範囲および結晶化までの潜伏時間、粘性係数を明らかにした。粘高精度マイクロ金型を用いて過冷却液体温度で結晶化潜伏時間以内に粘性流動加工を試み、Fe系金属ガラス単相状態が維持されたマイクロギアを作製し、本提案が極めて有効である事を示した。

研究成果の概要(英文)：Fe-based metallic glasses have excellent properties; however, they are difficult to form into complex shapes because of their high hardness with poor plasticity. In this study, we proposed a novel two-step fabrication process for micro components using viscous flow of an Fe-based metallic glass under super-cooled liquid region. We successfully prepared mono-sized [(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]₉₆Nb₄ spherical particles with precisely controlled volumes that correspond to the desired micro component volume. It is confirmed that the prepared spherical particles were composed of a single glassy phase. Then, one prepared particle was die-pressed into one micro component under the super-cooled liquid region. The main deformation mechanism is viscous flow and the micro hot-press apparatus was used to realize the optimal processing conditions for micro viscous flow.

研究分野：粉末冶金

キーワード：粉末冶金 金属ガラス 過冷却液体 粘性流動 マイクロ成形

1. 研究開始当初の背景

従来、精密微小部品¹⁾は成形加工のし易さから高分子材料(ポリマー)が主として用いられてきたが、強度および耐摩耗性が低いことは明白であり、寿命が短く、高負荷に耐えることが出来ない。一方、金属材料は高強度なほど成形加工が困難で、加えて、高強度、高硬度、耐摩耗性、耐食性を同時に満たす金属材料は皆無である。従って、従来材の機械的特性を遥かに凌駕した高強度および高耐摩耗性を有し、かつ、ポリマーと同様の表面平滑性、寸法微小化および精密なネットシェイプ加工性を同時に具備した材料が求められている。

以上のような状況の中で研究開発されたのが金属ガラスである(図1)¹⁾。

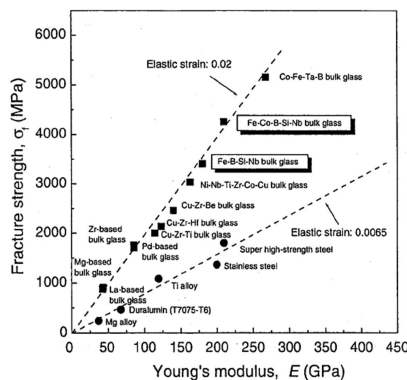


図1 金属ガラスの機械的性質

その中でも Fe 系金属ガラスは非常に高強度で低ヤング率という機械的特性を持ち、加えて高硬度、耐摩耗性、耐食性を有することが報告されている。また、過冷却液体状態において完全ニュートン粘性(超塑性)を示すため優れた微細成形性を併せ持つ革新的材料である。そのため精密微小部品に要求される材料特性を全て満足する画期的な新素材として大きく期待されている。

しかし、Fe 系金属ガラスは他の金属ガラスと比べて熱的安定性は悪く、射出成形法ではガラスの巻き込みによる気泡の形成と結晶化が避けられず、鋳造法では容器壁との接触界面により結晶化や微小クラスターを多数内包するため、金属ガラス素材として均質ではなく、製品品質の再現性に問題がある。また、粉末成形法では、金属ガラス粉末の粒子間界面が残留するため、金属ガラス本来の優れた高強度特性を発現できない。すなわち、製品品質のバラツキが大きく、研究室で得られた優れた材料特性が精密マイクロ部品に再現できないのが現状である。

申請者が独自に開発したパルス圧力付加オリフィス噴射法²⁾は、100~700mmの任意で粒径で機械的分級工程を経ることなく高速かつ効率的に単分散粒子を作製できる。この方法は、無容器凝固・無重力環境を達成しているために核発生頻度を抑制でき、金属ガラス相の形成としては理想的な環境といえる。したがって、作製される Fe 系金属ガラス粒子は同じ熱履歴を持つ高品質で再現性の高い均質な Fe 系金属ガラス単相粒子となる³⁾。一方、金属ガラスは一般に結晶化の直前にガラス転移を示し(図2)

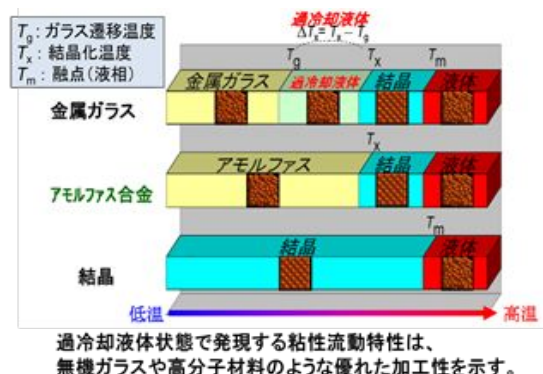


図2 金属ガラスの過冷却液体状態と粘性流動

このガラス転移温度(Tg)から結晶化温度(Tx)までの温度域、すなわち過冷却液体温度範囲で完全ニュートン粘性を示す¹⁾ことから金属ガラス構造を維持したまま大きな加工率で成形加工することができる。

そこで、その1粒子を粘性流動加工することによって1つの精密微小部品とする Fe 系金属ガラス単相マイクロ部品の高効率製造法を新たに着想するに至った。過冷却液体温度で生じる粘性流動であるため結晶化することはなく、また、一粒の金属ガラス粒子を用いるので、粒子間の界面が生じることはないため、均質な金属ガラス単相のマイクロ部品を再現性よく作製することができる。

2. 研究の目的

本研究は、高品質で品質再現が非常に高い単分散 Fe 系金属ガラス単相粒子を素材として用い、その1粒子を粘性流動加工することによって1つの精密微小部品とする Fe 系金属ガラス単相微小部品の高効率成形加工法を図3のように研究・開発するものである。ポリマーや従来の金属材料では達成できない高強度、高硬度、耐摩耗性、耐食性を同時に満たし、精密微小部品(寸法 0.9mm 以下、寸法精度 1 μm)として情報・医療用などの機械運動を伴う精密機器の小型化・軽量化・高機能化のために資することを目的としている。

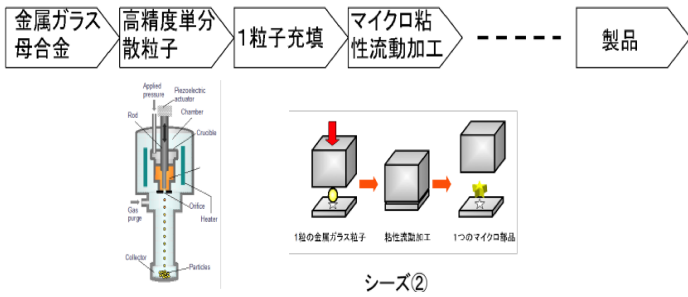


図3 単分散粒子・粘性流動加工

3. 研究の方法

Fe系金属ガラスの候補材としてFe-Co系合金 $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ を選び、パルス圧力付加オリフィス噴射法により、直径 $500\mu\text{m}$ の単分散Fe系金属ガラス単相粒子を作製する。金属ガラス単相であることを確認した上で、過冷却液体温度範囲および結晶化までの潜伏時間、粘性係数を正確に測定する。粘弾性応力解析を行い、パンチ負荷応力及び局所的な応力集中を明らかにし、金型材料や形状、クリアランスなど、マイクロギア金型を設計する。高精度マイクロ金型を用いて過冷却液体温度で結晶化潜伏時間以内に粘性流動加工を試み、構造欠陥が無くFe系金属ガラス単相状態が維持されてされていることを確認し、素材の材料特性が保たれることを明らかにする。本提案が、Fe系金属ガラス単相のマイクロギアの加工プロセスとして、極めて有効である事を示す。

4. 研究成果

(1) Fe-Co系単分散金属ガラス粒子の作製

パルス圧力付加オリフィス噴射法(POEM)で作製した $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 合金粒子のSEM観察写真の一例を図4に示す。非常によく粒径のそろった球状粒子で、粒子

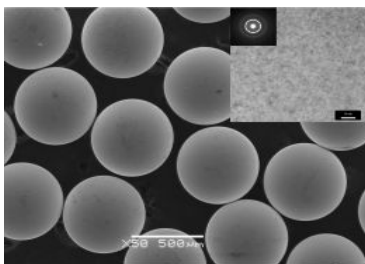


図4 単分散球形金属ガラス粒子

の表面状態は非常になめらかであり結晶相と思われる局所的な凹状組織は確認されない。粒度分布測定から平均粒径 $566\mu\text{m}$ で標準偏差1.86の単分散粒子が作製されたことがわかった。XRDパターンがアモルファス相特有のブロードなパターンであり、さらにTEMを用いて粒

子内部の複数の点で電子線回折を測定した結果、何れの点においても微細な結晶相も析出していないことを示すハローパターンであることを確認した。すなわち、作製した粒子は、 $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 単相の単分散金属ガラス粒子である。

(2) Fe-Co系単分散金属ガラス粒子の熱的安定性

図5から 815.0K でガラス転移に伴う吸熱変化を示した後に 865.0K で結晶化による発熱が起きている。これから算出される過冷却液体領域は $T_x = 50\text{K}$ であり、バルク金属ガラスの文献値ともほぼ一致していることから、同等のアモルファス状態が微小粒子内に実現されていると考えられる。

図6は、様々な温度で等温DSC熱分析を行い結

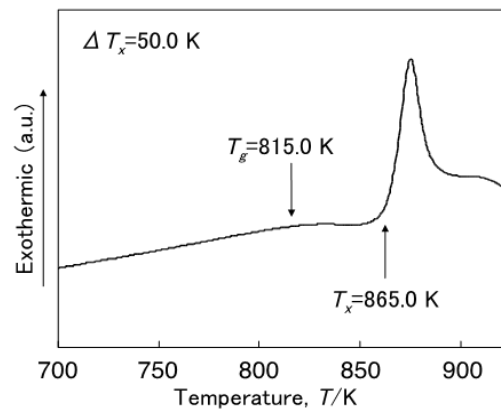


図5 DSC 曲線法

晶化に伴う発熱ピークの出現までの時間(潜伏時間)を測定しプロットしたもので、 $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 単分散金属ガラス粒子の結晶化のTTT曲線を表している。作成したTTT曲線からガラス転移温度(T_x)付近で約100秒程度、結晶化温度(T_g)付近で約1000秒程度の結晶化の潜伏時間がある。

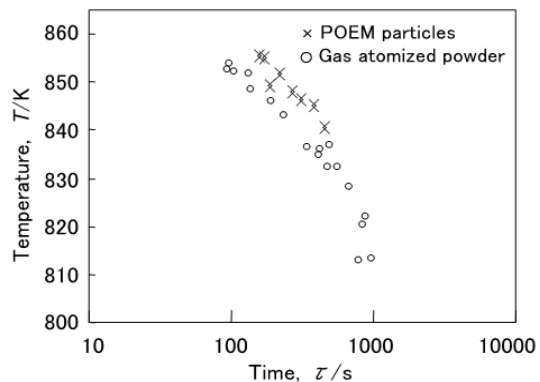


図6 結晶化の潜伏時間(TTT曲線)

Fe-Co系金属ガラスは、Pd系やZr系金属ガラスと比較してガラス形成能が小さく、また熱的安定性も低いので結晶化の潜伏時間がかなり短い、この時間内であれば各温度条件で等温保持を行ってもガラス構造を維持した状態を保つことができる。すなわち、粘性流動加工することができる。

(3) Fe-Co系単分散金属ガラス粒子の粘性係数

粒径 $2R_0=966\ \mu\text{m}$ の $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$ 金属ガラス粒子を、試験温度578K、圧縮速度 $dh/dt=30\ \mu\text{m}/\text{min}$ で単粒子圧縮試験を行った。 $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 金属ガラスの粒径は、 $2R_0=566\ \mu\text{m}$ 、圧縮速度 $dh/dt=30\ \mu\text{m}/\text{min}$ である。820-850Kの範囲の温度で測定した粘性率を測定し、VFTフィッティングの外挿から粘性率が $10^{12}\ \text{Pa}\cdot\text{s}$ となるガラス転移温度 T_g^* を求めると $T_g^*=788\ \text{K}$ となり、その値を用いて図7にAngell plotを示す。

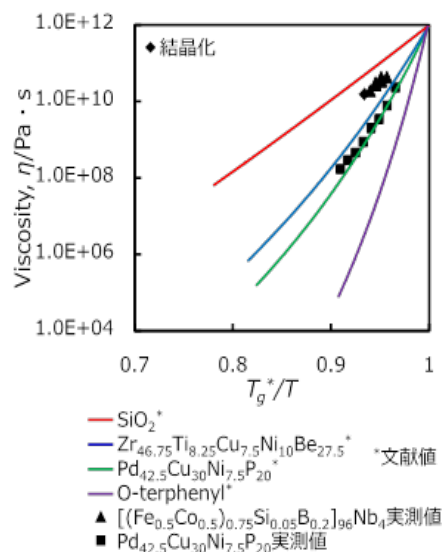


図7 Fe系金属ガラスのAngell plot

三角で示したプロットが単粒子圧縮試験により求めた $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 金属ガラスの粘性率の温度依存性を示している。

図7から、 $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ は、様々な金属ガラスの中で最もStrongな液体挙動を示すことが明らかとなった。これは、個々の局所構造同士のネットワーク構造に起因した強固な結合に由来するものと考えられる。一方、 $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$ 金属ガラスは最もFragileな液体挙動を示し、 $\text{Zr}_{46.75}\text{Ti}_{8.25}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27.5}$ はややStrongな液体挙動を示すことが分かる。

以上から、Fe系金属ガラスはStrongであり、Pd系金属ガラスが $1 \times 10^6\ \text{Pa}\cdot\text{s}$ 程度まで粘性

率を低下できるのに対してFe系金属ガラスは $1 \times 10^{10}\ \text{Pa}\cdot\text{s}$ が結晶化を生じない限度である。したがって、粘性率が高いため粘性流動加工には大きな負荷応力が必要である。また、熱的安定性が低いため、TTT曲線(図6)に示したように短時間で加工しなければならない。

(4) 1個の球形粒子のマイクロ粘性流動加工

粒径おおよそ $500\ \mu\text{m}$ の

$[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 単分散球形金属ガラス粒子の作製、熱的安定性や粘性係数などを前節に示した。そこで、1個の単分散球形金属ガラス粒子を過冷却液体温度範囲でマイクロ粘性流動加工により1個の精密な微小機械要素を試作した例を示す。

図8に9枚歯ギア形状を有する高精度マイクロ金型の外観を示す。

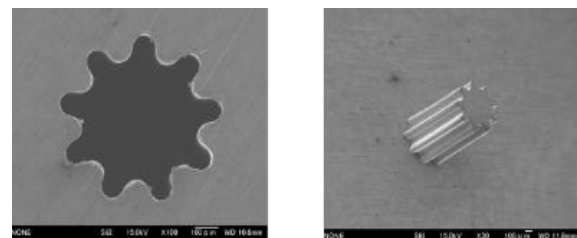


図8 精密マイクロ金型(ダイとパンチ)

内径 $500\ \mu\text{m}$ 、外形 $700\ \mu\text{m}$ であり、ステライト材を直径 $50\ \mu\text{m}$ のワイヤーを用いて精密放電加工したものである。

この高精度マイクロ金型を用いて試験温度838K、圧縮速度 $160\ \mu\text{m}/\text{min}$ 、加工時間おおよそ3minの条件でマイクロ粘性流動加工を行った。これは過冷却液体温度範囲で結晶化の潜伏期間内に加工を終了できる条件である。得られた荷重-変位曲線を図9に示す。

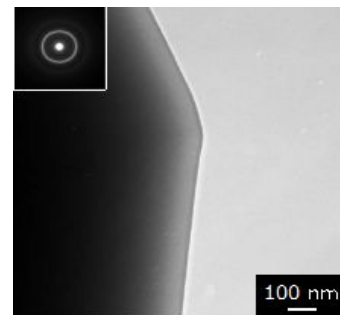


図9 荷重-変位曲線およびFe系金属ガラスのマイクロギアの外観

マイクロ粘性流動加工終了時の最高荷重はおおよそ680 N にまで達しており、応力に換算すると約1GPaに相当する。作製した9 枚歯のマイクロギアは歯先がわずかに丸いものの、ほぼ金型を充填していることが確認できる。図10は、作製した $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ マイクロギアの歯先部分における透過電子顕微鏡組織写真である。

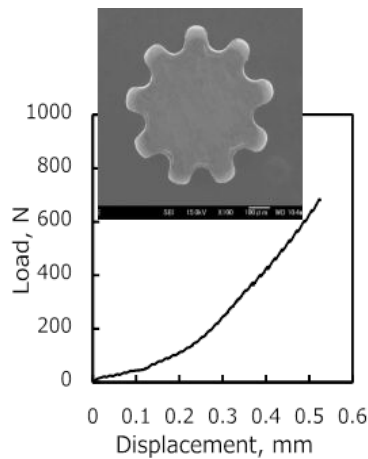


図10 マイクロギアの内部組織

結晶相に相当するコントラストは見受けられず、また電子線回折パターンがいずれもアモルファス構造特有のブロードパターンを示しており、アモルファス単相を維持していることがわかる。また、成形加工前後におけるビッカース硬さはそれぞれHv=1116、Hv=1125 となりほぼ同じ硬さを示していることが分かった。以上から、 $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 金属ガラスマイクロギアは、アモルファス単相を維持しており、ビッカース硬さが成形加工前後でほぼ同じであることから、 $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 金属ガラスが本来有する高強度特性を損ねることなく、マイクロギアに精密に粘性流動加工できることを明らかにした。

(5) 波及効果

本研究成果によりFe系金属ガラス単相の高精度微小ギアが作製可能となれば、従来よりも格段に優れた長寿命化と高信頼性のマイクロ機器が実現される(図4)。例えば、直径0.296 mm、寸法精度1 μm の精密微小ギアは超微小ギアドモータに応用され、より抹消の血管、あるいは心臓の冠状動脈のように大きく湾曲しているような血管に対して自在なカテーテル操作により患部まで到達でき、高度な治療・検査・診断が可能となる。また、

細胞加工処理や DNA操作等に用いられる装置の駆動源、カテーテル内視鏡に装着される種々の検査機器の駆動源、血液循環を補助するマイクロポンプ、超音波内視鏡などに広く使用され得るため、その波及効果は大きい。さらに、様々な形状の金属ガラス製マイクロ部品は、様々な精密機器の高機能化へ応用され、新しい産業の展開につながるものと期待される。また、軟磁気特性も優れる為、複合機能化が期待できる。

<引用文献>

- 1) 金属ガラスの基礎と産業への応用、テクノシステム(2009) 453-454.
- 2) K.Takagi, S.Masuda, H.Suzuki and A.Kawasaki: Mater. Trans. 47(2006) 1380-1385.
- 3) N.Yodoshi, A.Miura, W.Dong and A.Kawasaki: J.Japan Inst. Metals, 72(2008) 686-692.

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 1 件)

N. Yodoshi, R. Yamada, A. Kawasaki, A. Makino " Temperature dependency of viscosity of Fe76Si9B10P5 supercooled liquid and hetero-amorphous structure ", Journal of Alloys and Compounds, 679(2016), 164-168.査読有

[学会発表](計 2 件)

峯岸 剛太, 吉年 規治, 菊池 圭子, 野村 直之, 川崎 亮, 「 Fe Co Si B P系急冷単分散粒子のナノ結晶化挙動と磁気特性のCo濃度依存性」, 粉体粉末冶金秋季大会(120回), 2017年11月9日発表、京都市
青柳 慶真, 吉年 規治, 菊池 圭子, 野村 直之, 川崎 亮, 「金属ガラスの粘性流動成形加工による感圧素子用ダイヤフラムの作製」, 粉体粉末冶金秋季大会(120回), 2017年11月10日発表、京都市

[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〕

なし

6．研究組織

(1)研究代表者

川崎 亮 (KAWASAKI, Akira)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：50177664

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

なし