

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 3 月 31 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760523

研究課題名（和文） 負膨張材料の複合化による膨張係数がゼロのバルク金属ガラス創製および加工性評価

研究課題名（英文） Development of metallic glass composite with zero-thermal expansion using negative thermal expansion materials and the evaluation of machinability

研究代表者

寺島 岳史（TERAJIMA TAKESHI）

大阪大学・接合科学研究所・特任助教

研究者番号：10402992

研究成果の概要（和文）：

本研究の目的は、金属ガラス（バルクアモルファス合金）に負の膨張係数を有する材料を複合化して正味の膨張係数がゼロの材料を開発することである。金属ガラスに $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 合金を、負膨張係数材料に $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.53}\text{Ge}_{0.47})\text{N}$ を選択して $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラスのガラス転位温度 ($T_g=863\text{K}$) 付近でプラズマ放電焼結 (SPS) を行った。その結果、 $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラスは T_g 付近で過冷却状態に転移して粘性流動性を示し、比較的低温でも高密度の $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラス / $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.53}\text{Ge}_{0.47})\text{N}$ 複合体を作製することができた。また室温付近において正味の膨張係数をゼロに制御することに成功した。

研究成果の概要（英文）：

Aim of this study is development amorphous alloy composite with zero thermal expansion coefficient by combining positive and negative thermal expansion materials. Metallic glass (amorphous) $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ and anti-perovskite nitride $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.53}\text{Ge}_{0.47})\text{N}$, which exhibits negative thermal expansion in a temperature range of 270 K - 350 K, were successfully sintered at 863K, which is equal to a glass transition temperature of $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ metallic glass, by spark plasma sintering (SPS) method. Viscous flow in a super-cooled state of $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ metallic glass enabled the sintering at such a low temperature, while amorphous structure of the $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ metallic glass was maintained during SPS process. The coefficient of thermal expansion of the composite exhibited almost zero in a range of 263 K - 353 K.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2011 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・複合材料・物性

キーワード：複合効果、負膨張係数材料、金属ガラス、膨張係数制御

1. 研究開始当初の背景

半導体回路の集積化が進むにつれて、その生産工程ではサブミクロンオーダーの光学精度が求められている。例えば紫外線露光装置を用いたフォトレジストへの回路焼き付け工程では、光学部品の熱膨張による歪みがマスクパターンニングの精度に強く影響する。それゆえ膨張係数が極小またはゼロ($\pm 5\text{ppb/K}$ 以下)の部品が求められている。

この用途では従来 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系超低膨張ガラスや $\text{ZrW}_2\text{O}_8/\text{ZrO}_2$ 複合材料などのセラミックス系複合材料が使用されてきたが強度、切削性、自由変形に乏しいため複雑な形状への加工や量産化が困難であった。そこで本研究では負の膨張係数を持つ材料(ZrW_2O_8 または $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.47}\text{Ge}_{0.53})\text{N}$) とアモルファス合金の一種で強度・加工性に優れる金属ガラス $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ を組み合わせた新しい膨張係数ゼロの複合材料の開発を着想した。

2. 研究の目的

本研究の主要な目的は次の 2 つである。すなわち第 1 に「プラズマ放電焼結法を用いて負膨張係数材料 (ZrW_2O_8 または $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.47}\text{Ge}_{0.53})\text{N}$) と $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラスの複合材料を作製する」。第 2 に「得られた金属ガラス複合材料に対し、その膨張係数が室温付近でゼロになることを明らかにする」。これより負の膨張係数を有する材料が $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラスの膨張係数制御に有効であることを明らかにする。

3. 研究の方法

ZrW_2O_8 は ZrO_2 と WO_3 の固相拡散反応で合成し、冷却後に $\phi 50\ \mu\text{m}$ 以下に粉碎して粉末化した。 $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.47}\text{Ge}_{0.53})\text{N}$ は $\phi 50\ \mu\text{m}$ 以下の市販品を購入した。 $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラス粉末は母合金の溶湯からガスアトマイズ法で作製した。負膨張材料と $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラス粉末は乳鉢で混合した後にカーボンダイに充填してプラズマ放電焼結 (SPS) で焼結した。焼結は $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラスのガラス転位温度 $T_g=873\text{K}$ で行った。試料サイズは $\phi 13 \times 4\text{mm}$ 、荷重は 45MPa とした。

ゼロ膨張係数を達成するためには負膨張係数材料と $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ が金相学的に接合していることが重要である。これらの微細組織を走査 (透過) 電子顕微鏡で評価した。負膨張係数材料と $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラスの結晶構造の変化は X 線回折で確認した。 $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラスマトリクスガラスの安定性は示差熱分析で測定した。膨張係数は歪みゲージを試料に取り付けて 243K から 353K 付近の温度域で測定した。これらの結果を勘案してゼロ膨張係数材料としての可能性を評価した。

4. 研究成果

図 1 に $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラスと ZrW_2O_8 のプラズマ放電焼結体の断面組織を示した。これらの界面は互いに接合しておらず不完全であった。 $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラスの結晶化を防ぐため焼結はガラス転位温度 ($T_g=873\text{K}$) 以下で実施する必要があるが、この制限が結果的に ZrW_2O_8 との複合化を困難にしている。

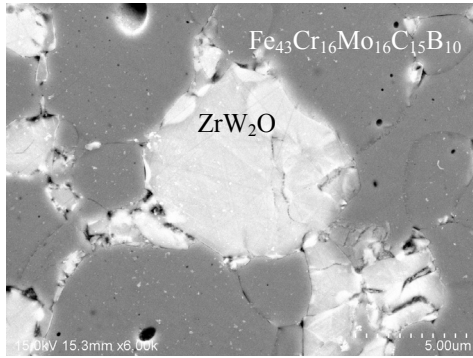


図 1 $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラス/
 ZrW_2O_8 複合焼結体の断面の走査電子
顕微鏡像

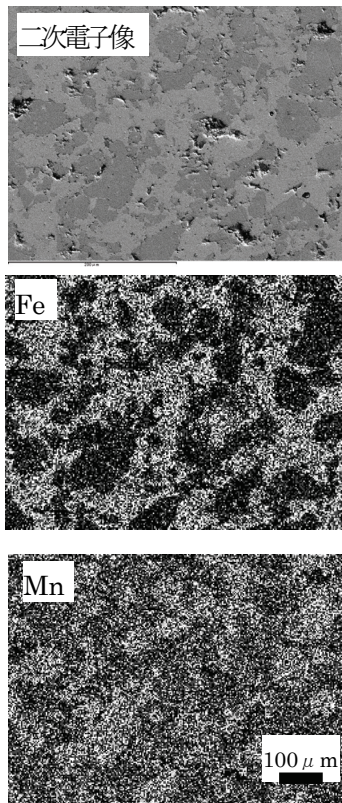


図 2 $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラス/
 $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.47}\text{Ge}_{0.53})\text{N}$ 複合焼結体の断面
の EPMA 元素マッピング

次に $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラスと $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.47}\text{Ge}_{0.53})\text{N}$ のプラズマ放電焼結を試みた。得られたバルク体の断面の走査電子顕微鏡像及び元素マッピングを図 2 に示した。これらは金属組織的に接合しており、一部に空孔が生成するものの約 40 vol% の比率で

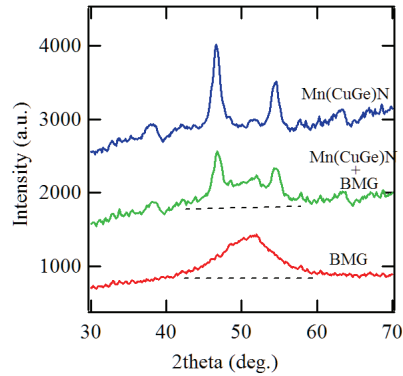


図 3 $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラス
(BMG) / $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.47}\text{Ge}_{0.53})\text{N}$ 複合焼結体
の X 線回折パターン

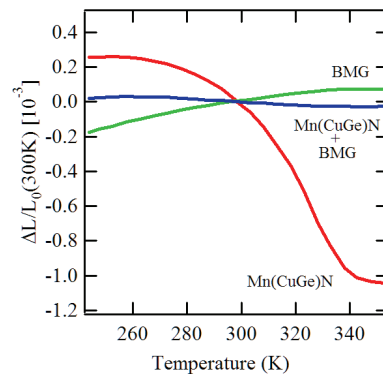


図 4 $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラス
(BMG) / $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.47}\text{Ge}_{0.53})\text{N}$ 複合焼結体
の歪みの温度依存性

$\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.47}\text{Ge}_{0.53})\text{N}$ を複合化することに成功した。

X 線回折パターンを図 3 に示した。同じ条件で焼結した単体の $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラスはアモルファス特有のハローパターンを示し、 $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.47}\text{Ge}_{0.53})\text{N}$ の焼結体は原料粉末と同様の回折パターンが得られた。これらを複合化した $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ / 40 vol%- $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.47}\text{Ge}_{0.53})\text{N}$ はこれらの両方の回折が観察され、アモルファスの $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ と $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.47}\text{Ge}_{0.53})\text{N}$ が共存していることが確認された。反応層や結晶化層は X 線回折では確認されなかった。

図 4 に歪みの温度依存性を示した。繰り返し測定によるヒステリシスは観察されなかった。300K における膨張係数 α はそれぞれ

次の通りであった。

$$\alpha(\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}) = +2.01 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

$$\alpha(\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.47}\text{Ge}_{0.53})\text{N}) = -13.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

$$\alpha(\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10} / \text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.47}\text{Ge}_{0.53})\text{N}) = -0.89 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

特に $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10} / 40 \text{ vol\%} - \text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.47}\text{Ge}_{0.53})\text{N}$ 複合材料は 262K から 352K の温度範囲で膨張係数の変化が $-1.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ から $+0.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ の間に制御することに成功した。アモルファス合金ベースでありながら室温付近において熱膨張歪みを起こさない材料を開発した。

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 4 件)

① T. Terajima

“Cu metallization of the Surface of Cu-Zr-based Metallic Glass”

J. Alloys Compd.,

doi:10.1016/j.jallcom.2011.11.059 (査読有)

② 寺島岳史

「金属ガラスの接合・加工技術」

高温学会誌、37 (2011)166. (査読有)

[学会発表] (計 4 件)

① 寺島岳史

「Cu メタライズ金属ガラスの開発」

第 55 回日本学術会議材料工学連合講演会、2011 年 10 月 19-21 日、京都

② T. Terajima

”Development of Cu-clad Metallic Glass for Soldering”

Thermec 2011, 2011 年 8 月 1-5 日、ケベックシティ(カナダ)

③ 寺島岳史、木村久道、井上明久

「Cu / Cu-Zr 系金属ガラスクラッド材料の開発」

日本材料学会第 60 回通常総会、2011 年 5 月 25-26 日、大阪

④ T. Terajima, H. Kimura and A. Inoue

“Cu-based metallic glass surfacemodified with

Cu for soldering”

Visual-JW, 2010 年 11 月 11 日, 大阪

[その他]

ホームページ等

<http://www.jwri.osaka-u.ac.jp/~ptj1/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

寺島 岳史 (TERAJIMA TAKESHI)

大阪大学・接合科学研究所・特任助教

研究者番号：10402992