

非晶質合金成形体の作製とその性質  
に関する研究

高 木 誠

報告番号 甲 第 2446 号

①

非晶質合金成形体の作製とその性質  
に関する研究

高 木 誠

# 目 次

## 第1章 緒 言

1. 1. 非晶質合金とその研究の歴史	1
1. 2. バルク状非晶質合金に関する研究の意義	2
1. 3. 非晶質合金成形体を作製する上での課題	3
1. 4. 非晶質合金成形体の作製に関する従来の研究	3
(1) 衝撃圧力(動的圧力)による成形	3
(2) 静的圧力による成形	4
1. 5. 本研究の目的と概要	5
参考文献	7

## 第2章 非晶質合金粉末の作製

2. 1. 序論	9
2. 2. 液体急冷法による非晶質合金粉末の作製	9
1) 実験方法	9
2) 結果	10
2. 3. 粉砕法による非晶質合金粉末の作製	12
2. 3. 1. 常温粉砕法	12
2. 3. 2. 低温粉砕法	12
2. 4. 結論	14
参考文献	14

## 第3章 爆発成形による非晶質合金成形体の作製

3. 1. 序論	16
3. 2. 衝撃実験	17

3. 3. 爆発成形法 (1) —— 従来法	19
3. 3. 1. 実験方法	19
3. 3. 2. 結果	19
3. 3. 3. 考察	23
3. 4. 爆発成形法 (2) —— インピーダンスマッチ法	25
3. 4. 1. インピーダンスマッチ法の原理	25
3. 4. 2. 実験方法	26
3. 4. 3. 結果	26
3. 4. 4. 考察	31
3. 5. 非晶質合金粉末の接合機構の考察	31
3. 6. 爆発成形法で作製した非晶質合金成形体の性質	34
3. 6. 1. 測定方法	34
3. 6. 2. 結果および考察	34
3. 7. 爆発成形で作製した非晶質合金成形体の結晶化	36
3. 7. 1. 実験方法	36
3. 7. 2. 結果および考察	38
1) 硬度変化	38
2) 組織および構造変化	38
3. 8. 結論	43
参考文献	44

#### 第4章 静水圧下での超高圧成形による非晶質合金成形体の作製

4. 1. 序論	45
4. 2. 超高圧力下における結晶化温度の測定	46
4. 2. 1. 実験方法	46
4. 2. 2. 結果および考察	46
4. 3. 非晶質合金粉末の静水圧による超高圧成形	50

4. 3. 1. 成形法	50
4. 3. 2. 成形温度および時間の影響	52
4. 3. 3. 成形圧力の影響	57
4. 3. 4. 粉末形状の影響	57
4. 4. 作製した非晶質合金成形体の性質	60
4. 5. 非晶質合金粉末の接合機構の考察	63
4. 6. 結論	66
参考文献	67

## 第5章 温間押し出し成形による非晶質合金成形体の作製

5. 1. 序論	68
5. 2. 非晶質合金粉末の温間押し出し成形	69
5. 3. 中心コアなしのピレットの温間押し出し成形	69
5. 4. 中心コアを有するピレットの温間押し出し成形	73
5. 4. 1. 成形温度の影響	73
5. 4. 2. 中心コアの材質の影響	73
5. 4. 3. 中心コア径の影響	74
5. 4. 4. 粉末粒径の影響	74
5. 4. 5. 粉末の初期充填密度の影響	74
5. 5. 成形体の磁氣的性質	77
5. 6. 結論	77
参考文献	79

## 第6章 種々の製法で作製した非晶質合金成形体の機械的性質

6. 1. 序論	80
6. 2. 実験方法	81
6. 3. 爆発成形で作製した非晶質合金成形体の機械的性質	83

6. 3. 1. フレーク状粉末成形体の機械的性質	83
6. 3. 2. 粉末形状の影響	88
6. 4. 静水圧による超高圧成形で作製した非晶質合金成形体の 機械的性質	88
6. 5. 温間押し出し成形で作製した非晶質合金成形体の機械的性質	92
6. 6. 非晶質合金薄帯との比較	95
6. 7. 成形体中の粉末界面の組成分析	95
6. 8. 考察	97
6. 8. 1. 非晶質合金成形体の変形	97
6. 8. 2. 粉末形状の影響	97
6. 8. 3. 成形法の影響	98
6. 9. 結論	99
参考文献	100

## 第7章 不活性雰囲気下における非晶質合金成形体の作製

7. 1. 序論	101
7. 2. 実験方法	101
7. 3. 実験結果	105
7. 3. 1. 非晶質合金粉末の作製	105
7. 3. 2. 非晶質合金成形体の作製	109
7. 3. 3. 非晶質合金成形体中の粉末粒界のTEM観察	112
7. 3. 4. 非晶質合金成形体の圧縮強度	115
7. 4. 考察	118
7. 5. 結論	119
参考文献	119

第8章 総括	120
--------	-----

.....



# 第 1 章 緒 言

## 1. 1. 非晶質合金とその研究の歴史

非晶質合金は、新材料の一つとして注目され、近年、トランス用鉄心材料、電子部品材料や強度部品材料として実用化されている。非晶質とは、原子配列に長範囲の秩序性を持たない構造の状態を言い、原子構造の観点から見て完全結晶とは逆の極限に当たる。

このような非晶質構造を持つ合金の研究は、1960年にカリフォルニア工科大学のDuwezら<sup>1)</sup>が、溶融したAu-Si共晶合金を急冷することにより非晶質になることを見出だし、それが発端となって開始された。1970年に薄帯状の非晶質合金を連続的に製造可能な遠心急冷法<sup>2), 3)</sup>や双ロール法<sup>4)</sup>が開発されると、多くの合金組成で非晶質になることを見出だされ、それらの性質が調べられるようになった。その結果、非晶質合金特有の数多くの優れた性質が発見された。例えば、非晶質化することにより結晶質よりも著しく強く粘くなったり<sup>2), 5)</sup>、結晶粒界がなくなることにより耐食性が向上したり<sup>6)</sup>、結晶磁気異方性がないために優れた軟磁性を有する<sup>7), 8)</sup>など、従来の金属材料にはない性質が次々と見出された。それに伴って、実用材料としての関心が高まり、研究が盛んに行われるようになった。非晶質合金に関する研究内容は、原子構造、形成機構、熱的安定性、機械的性質、磁氣的性質、電氣的性質、化学的性質等のような基礎的研究から、製造技術、応用開発等の実用研究に至るまで幅広い分野にわたって行われている。

## 1. 2. バルク状非晶質合金に関する研究の意義

前節で述べたように、非晶質合金は、その構造に起因して、機械的性質、磁気的性質、化学的性質等において数多くの実用的な性質を持っている。ところが、これらの合金は、主に液体急冷法やスパッタ法等によって作成するため、作製可能な形状が薄帯、細線、粉末、薄膜といった小形状や薄い形状に限られてしまい、大形状のものは作製できない。

そのため、非晶質合金を高強度材料や耐磨耗材料として構造部品や摺動部品に使用する場合、軟磁性材料として各種磁性部品に使用する場合、その他数多くの実用分野を考えた場合に、この形状の制約によって用途が著しく限定されてしまっている。したがって、大形状のバルク状非晶質合金を作製することが可能になれば、非晶質合金特有の優れた性質を利用して、より広範な実用分野が開けるものと考えられる。

大形状のバルク状非晶質合金を作製する方法としては、大容積の溶湯を超急冷してバルク状に非晶質化できれば最も効率的であると考えられるが、非晶質化には、 $10^4 \sim 10^6$  K/sec 程度の冷却速度が必要であるため、現在の技術では不可能である。また、スパッタ法などにより長時間かけて大形状に厚膜化することは可能であると思われるが、極めて不効率であり、実用性に欠ける。

このような現状のもとで、大形状のバルク状非晶質合金を実用的に作製できる可能性のある方法としては、液体急冷により作製した非晶質合金粉末を接合させて、大形状のバルク材に成形する方法が考えられる。特に、近年では、固相反応法から発展したメカニカル・アロイングによって非晶質合金粉末を作製できることが発見されたこととも相まって<sup>9)~11)</sup>、非晶質合金粉末を固化成形してバルク化する技術が注目され、その研究が盛んに行われるようになってきている。

### 1. 3. 非晶質合金成形体を作製する上での課題

非晶質合金粉末を成形して、非晶質状態を保持したまま、真密度に近い高い成形密度を有する成形体を作製するには、次のような課題がある。

- (1) 加熱により、結晶化温度 (650K-850K) を境に、非晶質から結晶質へと変態するため、通常行われている高温での焼結ができない。
- (2) 非晶質合金は、常温では硬度が極めて高く、変形抵抗が高いため、成形性が悪い。
- (3) 作製できる (入手できる) 非晶質合金粉末の粒径、形状、表面状態は限られている。

このうち、特に、(1) と (2) は相反する要素を含んでおり、(2) を解決するために加熱して軟化しようとする、(1) に示した結晶化温度を越えてしまう可能性がある。

主に、以上のような理由により、非晶質合金粉末を成形して、真密度に近い非晶質合金成形体を作製することは容易ではない。

### 1. 4. 非晶質合金成形体の作製に関する従来の研究

#### (1) 衝撃圧力 (動的圧力) による成形

非晶質合金粉末を成形して非晶質合金成形体を作製することを試みた最初の研究は、1977年に米国カリフォルニア工科大学にあるローレンスリバモア研究所のClineらによって行われた<sup>12)</sup>。彼らは、爆発成形法を用いてPd系非晶質合金粉末を衝撃圧力によって成形し、円柱状の非晶質合金成形体を作製したと報告している。また、1980年にスイスのCERAC研究所のMorrisは、ガス銃衝撃法を用いてFe系非晶質合金粉末を成形して、比較的高い成形密度の非晶質合金成形体を得ており、その性質に及ぼす成形条件の影響についても述べている<sup>13)・14)</sup>。

1986年には、米国オレゴン州立大学のMurrらが、Fe系非晶質合金粉末の爆発成形を試みたが、得られた非晶質の成形体中には多くの微小なクラックが生じたと報告している<sup>1,2), 10)</sup>。そのほかにも、衝撃圧力を利用して非晶質合金粉末の成形を試みた例は幾つかある<sup>17), 18)</sup>。

このような衝撃成形法によれば、結晶化を起こさずに瞬間的に非晶質合金粉末を接合することができるため、1.3節で述べたような通常の焼結法では不可能な、非晶質状態を保持したまま真密度に近い成形体を作製することができる可能性がある。

## (2) 静的圧力による成形

衝撃成形よりもやや遅れて、静的な圧力を利用して非晶質合金粉末を成形する研究も行われ始めた。1980年に米国GE社のLiebermannは、非晶質合金薄帯あるいは薄片の温間押し出し成形や温間一軸成形を塑性遷移温度以上の温度で試み、その結果、温間押し出し成形の方が良い成形体を得られたと報告している<sup>19)</sup>。

1981年に開催された第4回急冷金属国際会議において、米国ノースイースタン大学のMillerらは、Cu-Zr系非晶質合金粉末を温間プレス成形し、それをもとに成形の動力学的解析をしている<sup>20)</sup>。1985年に開催された第5回急冷金属国際会議では、Morrisが、ピストン・シリンダ法等を用いた温間成形によりNi系非晶質合金粉末の成形を試みたが、成形密度が上がらず、良好な成形体を得るには結晶化温度以上に加熱しないと不可能であると報告している<sup>21)</sup>。また、同年、米国アライド社のHasegawaらは、Fe系およびCo系非晶質合金粉末をHIPを用いて成形して、トロイダル状の成形体を作製し、その磁性的性質を測定している。その際に、粉末粒子間に酸化物絶縁層を形成した成形体も作製しており、作製した成形体は全て非晶質状態であったが、成形密度は低かった<sup>22)</sup>。

以上のように、衝撃(動的)圧力や静的圧力を用いて非晶質合金成形体の作製を試みる研究は、近年盛んに行われている。しかし、衝撃成形においては、主にクラック発生等の成形状態の不均一性が、また、静的圧力による成形においては、

結晶化等が問題になっている。特に、後者の製法では、真密度に近い高い成形密度を有する非晶質合金成形体は得られていない。

さらに、作製した非晶質合金成形体の性質に関しては、磁氣的性質や機械的性質の一部が測定されているに過ぎず、詳細は明らかになっていない。また、それらの性質に影響する要因について系統的に調べた例はない。

#### 1. 5. 本研究の目的と概要

前述のように、非晶質合金は、その原子構造に起因して数多くの優れた性質を有しているが、作製できる形状が薄帯等に限られているため、用途が制約されてしまう。そのため、薄帯と同等、あるいは薄帯にはないような性質を有する大形状のバルク状非晶質合金を作製することが可能になれば、非晶質合金の応用分野を大幅に拡大することができると考えられる。

以上に述べたような背景の下で、本研究では、非晶質合金粉末を成形することにより、真密度に近い高い成形密度を有するバルク状非晶質合金成形体を作製可能な製法を探究した。そして、作製した成形体について、種々の性質を測定することを試みた。さらに、それらの性質に影響を及ぼす要因を解明することにより、高機能なバルク状非晶質合金成形体を作製するための知見を得ることを目的とした。

本研究論文の概要を以下に示す。

第2章では、液体急冷により非晶質合金粉末の作製を試みた。この方法で作製した粉末、および非晶質合金薄帯の粉碎により作製した粉末を比較した。尚、これらの粉末を第3章～第5章の成形に使用した。

第3章では、衝撃（動的）圧力を利用した爆発成形法により、非晶質合金粉末を成形して、大形状で高い成形密度を有する非晶質合金成形体を作製することを試みた。その際に、衝撃インピーダンスを制御した新規な方法を導入した。作製

した成形体については、磁氣的性質や機械的性質などの種々の性質を測定したほか、結晶化についても調査した。

第4章では、静的圧力により真密度に近い非晶質合金成形体を作製することを目的とした。そのために、極限状態に近い圧力の下で、非晶質状態を保持できる上限の温度で、非晶質合金粉末の成形を試みた。まず、非晶質合金の結晶化温度を超高圧力下で測定した。次に、その結果を利用して、静水圧状態の超高圧力を非晶質合金粉末に作用させて、結晶化温度直下の温度で成形を行った。作製した成形体について種々の性質を測定するとともに、粉末の接合機構についても考察した。

第5章では、第4章で得られた結果および考察をもとにして、実用的な製法により、大形状かつ真密度に近い非晶質合金成形体を作製することを目的とした。その製法として、新規な温間押し成形法を採用し、種々の成形条件について詳細に検討した。作製した成形体に関して、磁氣的性質等を測定した。

第6章では、第3章から第5章で述べたような種々の製法で作製した非晶質合金成形体について、圧縮試験により機械的性質を測定した。それにより、高強度材料として期待されている非晶質合金成形体の強度レベルを把握するとともに、高温時の強度や変形特性についても調査した。また、非晶質合金成形体の機械的性質に及ぼす製法や粉末形状の影響を検討し、さらに、粉末粒界の酸化とその影響についても調査し、考察した。

第7章では、第6章で得られた結果及び考察をもとにして、粉末及び成形体の酸化を防止するために、非晶質合金粉末の作製から成形に至るまでの全工程を、不活性雰囲気下で行うことを試みた。作製した非晶質合金粉末や成形体については、酸化の程度や粉末粒界の状態を分析した。さらに、それらの成形体の機械的性質を測定し、空気中で作製した成形体と比較することにより、不活性雰囲気下で作製した効果を検討した。

以上のように、真密度に近い非晶質合金成形体の作製の可能性を追求する爆発成形法や静水圧による超高圧成形法、実用的な製法でそれを可能にするための温

間押し成形法の三種類の製法について研究し、作製した成形体の種々の性質を測定した。なかでも、機械的性質について系統的に調査し、それに影響する要因を考察した。それをもとに、不活性雰囲気下での非晶質合金成形体の作製を試み、その効果を検討した。

#### 参 考 文 献

- 1) W. Klement, R. H. Willens and P. Duwez: *Nature* 187(1960)869.
- 2) T. Masumoto and R. Maddin: *Pro. Intern. Conf. on Metastable Phase Alloys* (1980).
- 3) R. Pond and R. Maddin: *Trans. AIME* 245(1969)407.
- 4) H. S. Chen and C. E. Miller: *Rev. Sci. Instr.* (1970)1237.
- 5) H. J. Leamy, H. S. Chen and T. T. Wang: *Met. Trans.* 3(1972)699.
- 6) 奈賀, 橋本, 増本: *日本金属学会誌* 38(1974)835.
- 7) H. Fujimori, T. Masumoto, Y. Obi and M. Kiuchi: *Japan. J. Appl. Phys.* 13(1974)1889.
- 8) T. Egami, P. J. Flanders and C. D. Graham, Jr.: *Appl. Phys. Lett.* 26(1975)128.
- 9) R. B. Schwarz and W. L. Johnson: *Phys. Rev. Letters* 51(1983)415.
- 10) A. Ye. Yermakov, Ye. Ye. Yurchikov and V. A. Barinov: *Phys. Met. Metall.* 52 No. 6(1981)50.
- 11) C. C. Koch, O. B. Cavin, G. G. McKamey and J. O. Scarbrough: *Appl. Phys. Lett.* 43 (1983)1017.
- 12) C. F. Cline and R. Hopper: *Scripta Met.* 11(1977)1137.
- 13) D. G. Morris: *Met. Sci.* 14(1980)215.
- 14) D. G. Morris: *J. Mater. Sci.* 17(1982)1789.

- 15) L. E. Murr, S. Shankar, A. W. Hare and K. P. Staudhammer: *Scripta Met.* 17 (1983)1353.
- 16) L. E. Murr: in L. E. Murr(ed. ), *Proc. Int. Conf. Metallurgical Application of Shock-wave and High-strain-rate Phenomena*, Marcel Dekker, New York, 1986, p. 329.
- 17) R. Hasegawa, C. F. Cline: in S. Steeb and H. Warlimont(eds. ), *Rapidly Quenched Metals*, North-Holland, Amsterdam, 1985, p. 1667.
- 18) T. Negishi, T. Ogura, T. Masumoto, T. Goto, K. Fukuoka and Y. Syono: *J. Mater. Sci.* 20(1985)399.
- 19) H. H. Liebermann: *Mater. Sci. Eng.* 46(1980)241.
- 20) S. A. Miller and R. J. Murphy: *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, Sendai, 1981, p. 137.
- 21) D. G. Morris: in S. Steeb and H. Warlimont(eds. ), *Rapidly Quenched Metals*, North-Holland, Amsterdam, 1985, p. 1751.
- 22) R. Hasegawa, R. E. Hathaway and C. F. Chang: *J. Appl. Phys.* 57(1985)3566.



## 第2章 非晶質合金粉末の作製

### 2. 1. 序論

大形状のバルク状非晶質合金を液体急冷法によって直接的に作製することは、現在不可能であるため、非晶質合金粉末を作製し、それを成形する方法が一般的に試みられている。非晶質合金粉末を作製する方法としては、合金を溶融状態から超急冷・粉末化する液体急冷法<sup>1)~5)</sup>、単ロール法等で作製した非晶質合金薄帯を粉砕して粉末化する粉砕法<sup>6)~7)</sup>、および近年注目されているメカニカルアロイング<sup>8)~10)</sup>があり、種々研究されている。このうち、液体急冷法によって実用的なFe系およびCo系非晶質合金粉末を作製するには、溶湯の噴霧化とともに、非晶質化のために $10^5\text{K/sec}$ 以上の高い冷却速度が必要になる。

本研究では、液体急冷法および粉砕法の二種類の製法によって、非晶質合金粉末の作製を試みた。作製した種々の粉末を使用した非晶質合金成形体の作製については、後章で述べる。

### 2. 2. 液体急冷法による非晶質合金粉末の作製（回転水アトマイズ法）

#### 1) 実験方法

回転水アトマイズ法の基本的な概念は大中らによって考案されたが<sup>3)</sup>、本研究では、それを改良した方法で非晶質合金粉末の作製を試みた。図2.1にその模式図を示す。3000-4000rpmで高速回転する直径約30cmの黄銅製のドラムに、遠心力によって水の層を形成した。そこに、石英ノズル中で高周波溶解した母合金の溶湯を、0.3-0.5mm径のノズル穴から、Arガスの圧力によって噴射した。尚、母合

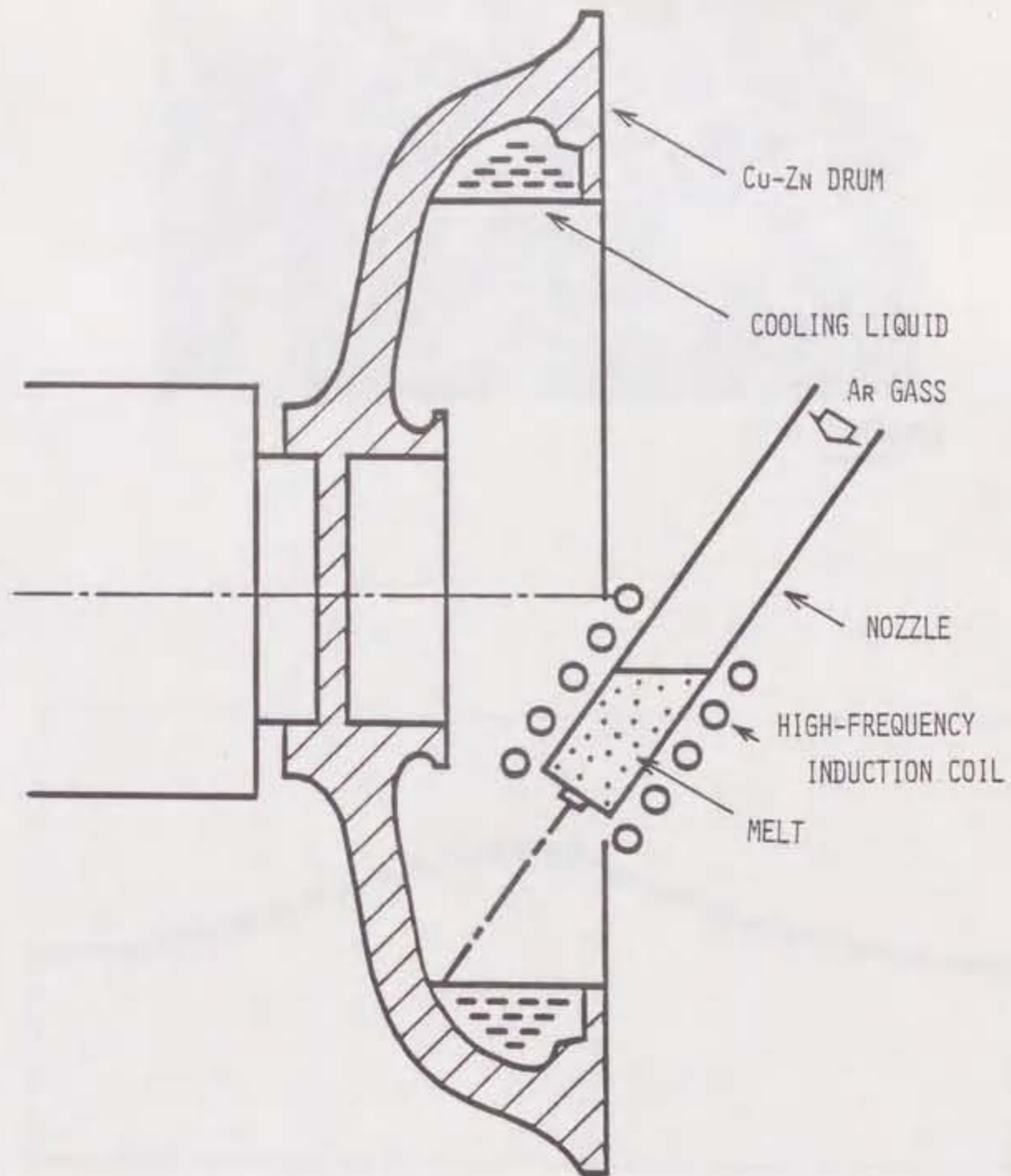


図2.1 回転水アトマイズ法の模式図

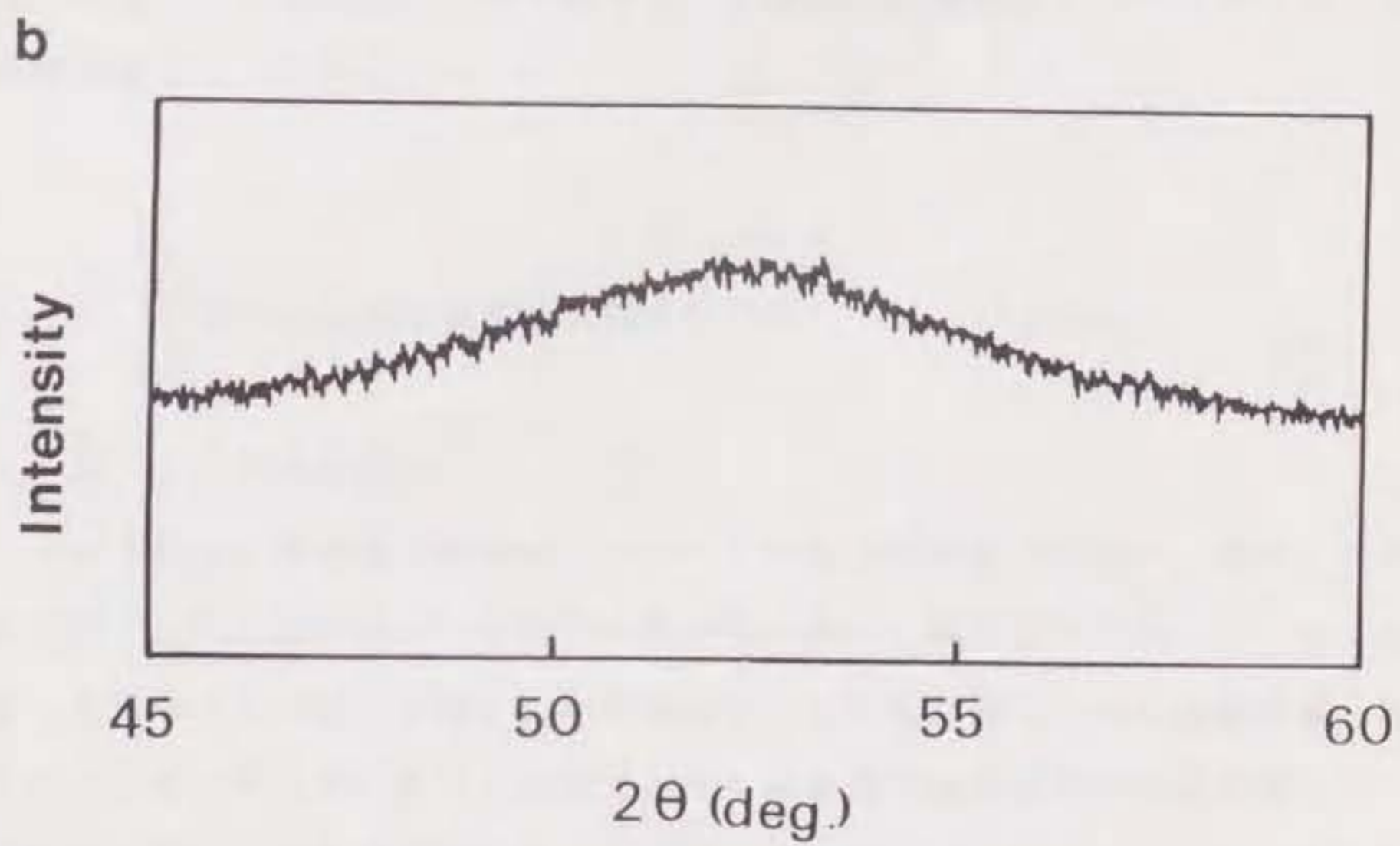
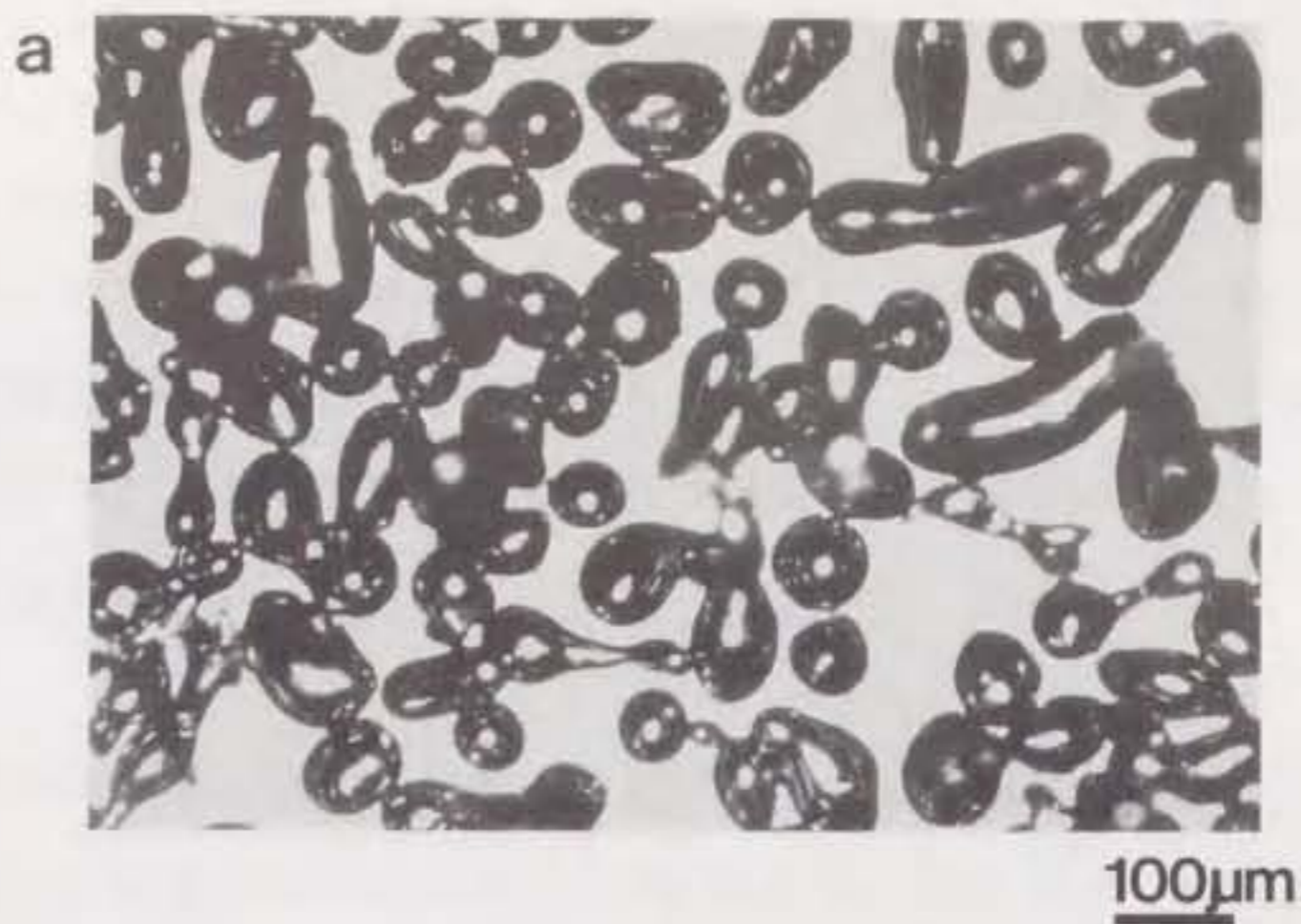


図2.2 回転水アトマイズ法で作製した非晶質合金粉末 (粒径 $150\mu\text{m}$  以下)  
(a) 形態 (光顕写真)  
(b) X線回折パターン

金は  $Fe_{78}B_{13}Si_9$  組成で、Ar ガス雰囲気中で高周波溶解した後、石英管中に吸い上げて水冷したものをを用いた。また、噴射時の溶湯温度は融点の約200 K 程度上とした。噴射された溶湯は主に水中に進入し、分断・急冷される。

本研究の特徴は、ドラム内面を曲面にしてそこにローレット加工で細かな凹凸を施すことにより、水面で反射された一部の溶湯を、その面で衝突時に分断・急冷するところにある。

## 2) 結果

作製した粉末は、図2.2(a)に示すように、球またはそれに近いような形状を有し、 $100\mu m$  以下の粒径の粉末は全体の約35wt% であった。ドラム内面が平面の場合、大きなフレーク状粉末が混入してくるが、曲面に凹凸を施した本方法ではそれを防止して、全体に球状または粒状の比較的細かな粉末を作製することができた。作製した粒径 $150\mu m$  以下の粉末は、X線回折結果を図2.3(b)に示すように非晶質状態になっていた。

## 2. 3. 粉砕法による非晶質合金粉末の作製

### 2. 3. 1. 常温粉砕法

この方法は、非晶質合金薄帯（アライド社製 METGLAS 2605S2 , 組成： $Fe_{78}B_{13}Si_9$ ）に $623K \times 1-1.5$  時間の熱処理を施して脆化させた後、ボールミルによって粉砕する方法である。この粉砕法による粉末作製は日本非晶質金属（株）が行い、それを入手して3～5章で述べる非晶質合金成形体の作製を試みた。図2.3(a)は粉末の走査電子顕微鏡（SEM）写真で、形状はフレーク状になっていた。X線回折の結果、 $200\mu m$  以下の粉末は非晶質性を保持していた（図2.3(b））。

### 2. 3. 2. 低温粉砕法

これについては第7章で詳述する。

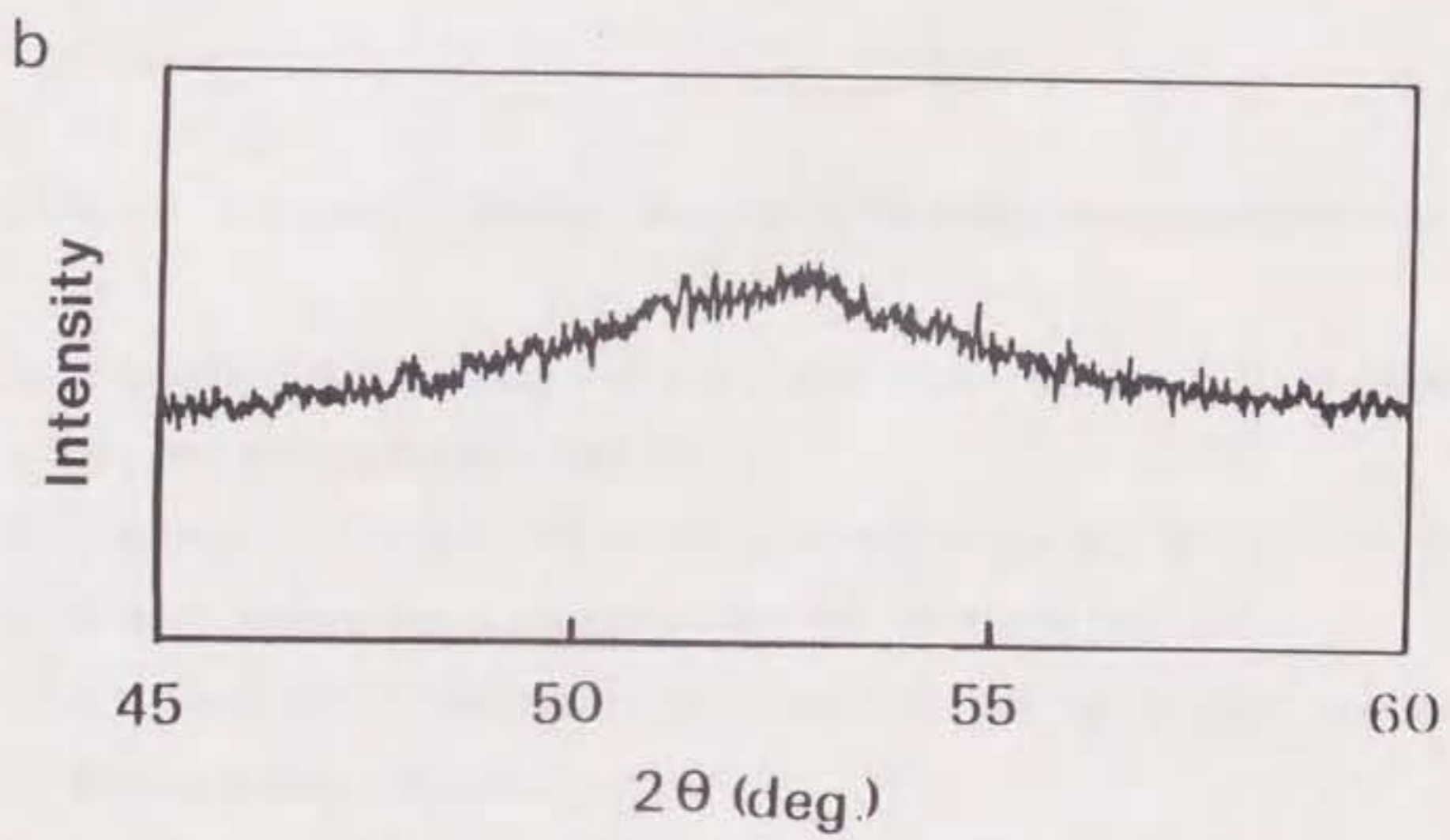


図2.3 粉砕法で作製した非晶質合金粉末 (粒径 $100\mu\text{m}$  以下)  
(a) 形態 (SEM写真)  
(b) X線回折パターン

## 2. 4. 結論

非晶質合金粉末の作製及び作製した粉末について検討した。その結果を以下に示す。

- (1) ドラム形状を改良した回転水アトマイズ法を導入することにより、液体急冷によって、球状またはそれに近いような形状を有する非晶質合金粉末を作製することができた。
- (2) 非晶質合金薄帯を粉碎する方法によって作製した粉末は、フレーク状で、非晶質状態を保持していた。

## 参 考 文 献

- 1) S. A. Miller and R. J. Murphy: Rapidly Solidification Processing (1980) 385.
- 2) R. S. Carbonara, R. V. Raman and A. H. Clauer: Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sendai, 1981, p141.
- 3) T. Masumoto, I. Ohnaka, A. Inoue and M. Hagiwara: Scripta Met. 15(1981)293.
- 4) H. Ishii, M. Naka and T. Masumoto: Sci. Rep. RITU A29(1981)343.
- 5) O. V. Roman and V. G. Gorobtsov: Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sendai, 1981, p149.
- 6) D. G. Morris: Met. Sci. 14(1980)215.
- 7) D. Raybould and K. S. Tan: J. Mater. Sci. 20(1985)2776.
- 8) A. Ye. Yermakov, Ye. Ye. Yurchikov and V. A. Barinov: Phys. Met. Metall. 52 No. 6(1981)50.
- 9) C. C. Koch, O. B. Cavin, G. G. McKamey and J. O. Scarbrough: Appl. Phys. Lett. 43 (1983)1017.

10) E. Hellsten and L. Schultz: J. Appl. Phys. 63(5)(1988)1408.

## 第3章 爆発成形による

### 非晶質合金成形体の作製

#### 3. 1. 序論

非晶質合金粉末は準安定状態にあるため、通常の焼結を行ってバルク材を得ようとするとき結晶化してしまう。この結晶化を防止して粉末を接合する方法として、衝撃圧力（動的な超高圧力）を利用した成形法が考えられる。この方法では、粉末成形時に衝撃波がマイクロ秒のオーダーで進行し、その直後に圧密化と接合とが同時に起こるため、長距離の原子拡散を伴う結晶化は起こらないと考えられる。

衝撃圧力を利用して非晶質合金粉末を成形し、非晶質状態の成形体を作製しようとする試みは、1977年にローレンスリバモア研究所のCline らが行ったのが最初で<sup>1)</sup>、それ以来研究が続けられている<sup>2)-10)</sup>。衝撃成形法には、ガス銃を使用して飛翔体を目的物に高速で衝突させて成形する銃衝撃法と、目的物の周りを囲んだ爆薬を起爆させて成形する爆発成形法との主に二つの方法がある。このうち、銃衝撃法は、成形条件が制御しやすく、比較的良好な非晶質合金成形体を作製されてはいるが、この方法では大形状のものを作製するのが難しいため、実験用としてはよいが実用的ではない。それに対して、爆発成形法は、大形状の成形体を作製することが可能であり実用的であるが、条件の制御が容易ではないため、これまでも非晶質合金粉末の成形が試みられてはいるが、クラックの発生等が問題となっている。また、これらの衝撃成形法によって作製された成形体の性質についてはまだ十分に調べられていない。

そこで、本研究では、爆発成形法を用いて非晶質合金粉末を成形することにより、粉末を接合させ、真密度に近い高い成形密度を有する非晶質合金成形体を作



製することを目的とした。そのために、基本的な衝撃実験を行った後、爆発成形方法の改良や成形条件の最適化を試みた。作製した成形体については、密度や非晶質性、飽和磁束密度・透磁率・キュリー点等の磁氣的性質、硬度・ヤング率・ポアソン比等の機械的性質、および電気抵抗等を測定した。さらに、結晶化に伴う組織や構造の変化も調べた。

### 3. 2. 衝撃実験

衝撃圧力による非晶質合金粉末の接合の可能性を調べるため、鋼製の容器に非晶質合金粉末を入れて、上部から爆薬により衝撃圧力を作用させるという単純な方法を行った。使用した粉末は、前述の回転水アトマイズ法で作製した粒径100  $\mu\text{m}$ 以下の球状の非晶質合金粉末 ( $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ ) である。衝撃圧力は10-30G Pa程度と推定される。

その結果、得られた試料の外観と断面を図3.1 に示す。衝撃圧力によって容器全体が大きく変形し、充填した非晶質合金粉末は粉末状態ではなく、成形体になっていた。断面をナイトール液でエッチングすると、粉末成形体部分と容器とが区別でき、粉末成形体部分はほとんどエッチングされず、粉末界面も判別できなかった。このことから、粉末間の接合は極めて良好であり、非晶質状態も保持されている可能性が強いと推論できる。

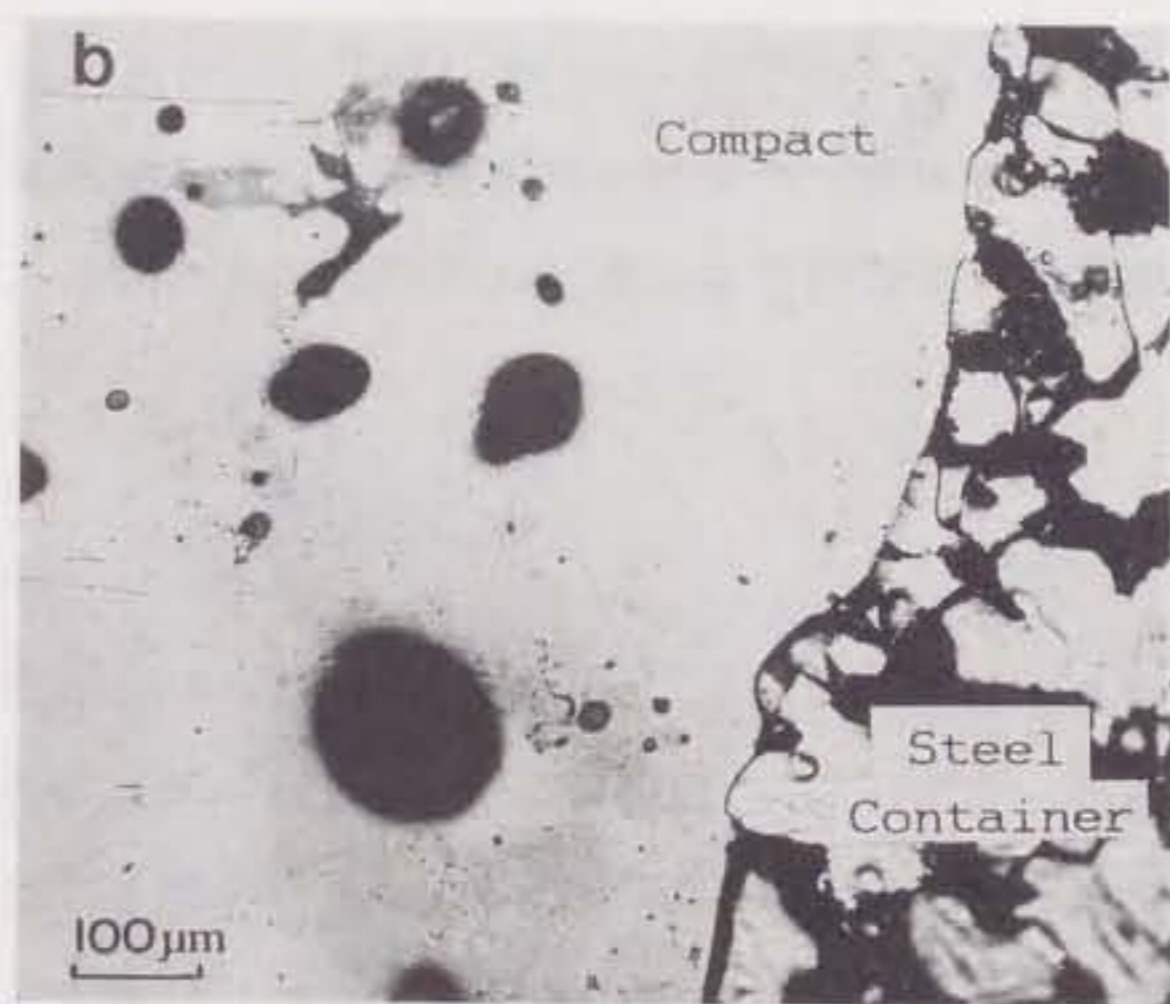
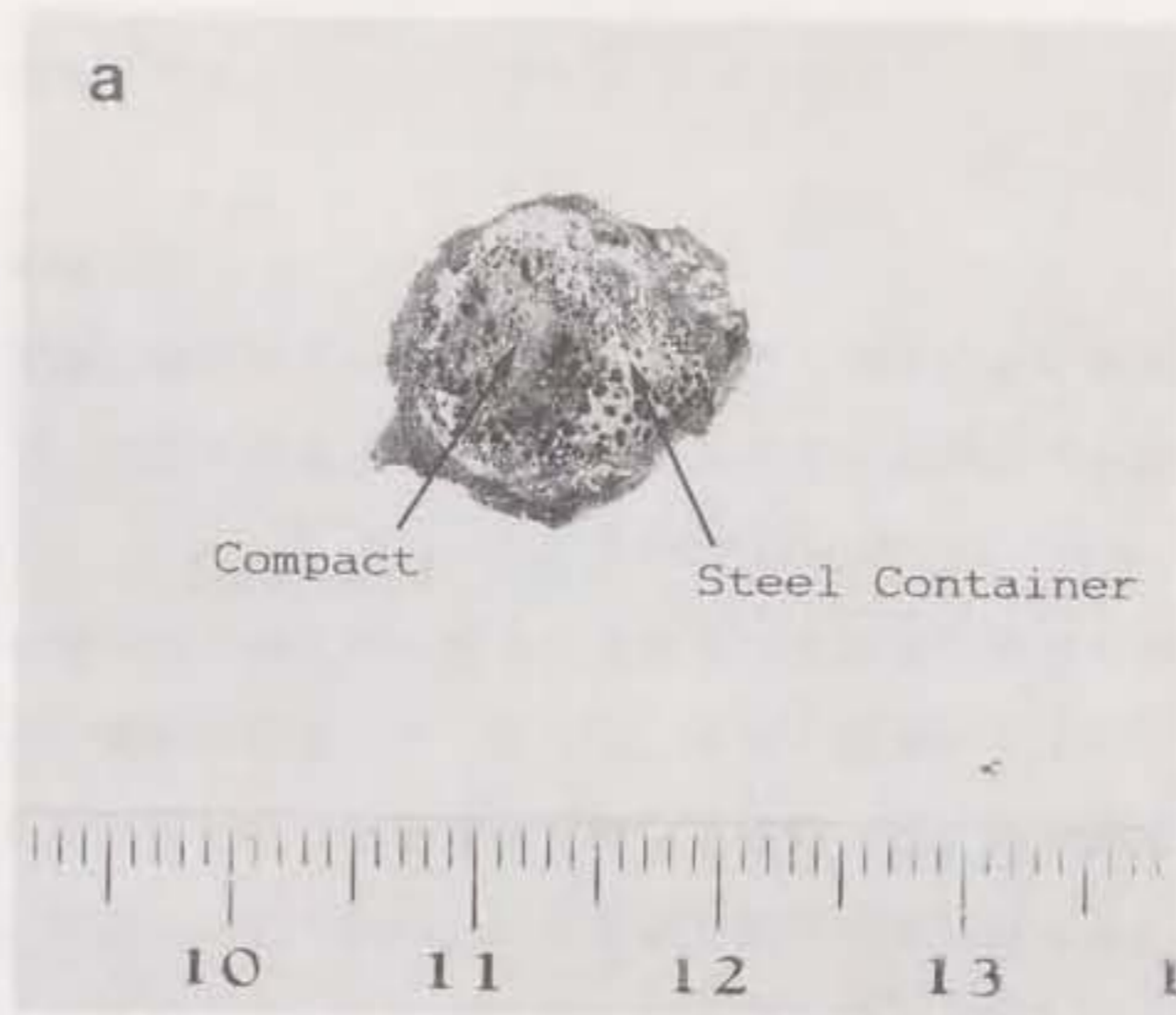


図3.1 衝撃実験で作製した試料(a) とその断面光顕写真(b)

### 3. 3. 爆発成形法 (1) —— 従来法

#### 3. 3. 1. 実験方法

前節の衝撃実験の結果をもとにして、工業的に大形状の成形体を得られる爆発成形法を用いて、非晶質合金粉末を成形し、非晶質合金成形体を作製することを試みた。

図3.2 は爆発成形法の模式図である。非晶質合金粉末を銅製の円筒状容器に充填し、その周囲に爆薬を配置した。そして、雷管で起爆することによって爆薬を爆発させ、それによって生じる衝撃波で粉末を成形した。その際に、発生する圧力を10-30GPa、爆速を3000-6000m/secの範囲で変化させて行った。使用した非晶質合金粉末は、回転水アトマイズ法で作製した球状粉末 (2.2 節)、及び薄帯を粉砕して作製したフレーク状粉末 (2.3.1 節) の二種類で、ともに組成は  $Fe_{78}B_{13}Si_9$ 、粒径はふるいで分級した100 $\mu$ m 以下のものを用いた。

作製した成形体に関しては、接合状態は断面の光学顕微鏡観察、硬度はビッカース硬度測定、非晶質性はX線回折及び透過電子顕微鏡 (TEM) 観察により調べた。

#### 3. 3. 2. 結果

図3.3(a)は、圧力10GPa、爆速6000m/sec で作製した成形体の断面である。成形体の中心軸付近には放射状にクラックが発生し、ナイトール液でエッチングすることにより黒化する部分が現れた。この中心部の黒化した部分および周辺部のエッチングされない部分について、X線回折及びTEM観察によって調べた。その結果をそれぞれ図3.3(b)および図3.4 に示す。それによると、エッチングされなかった部分では非晶質性が保持されていたが、黒化した部分ではX線回折でFeのピークが現れ、TEM観察でも格子縞が見られ結晶化が起っていた (図3.4 (b))。

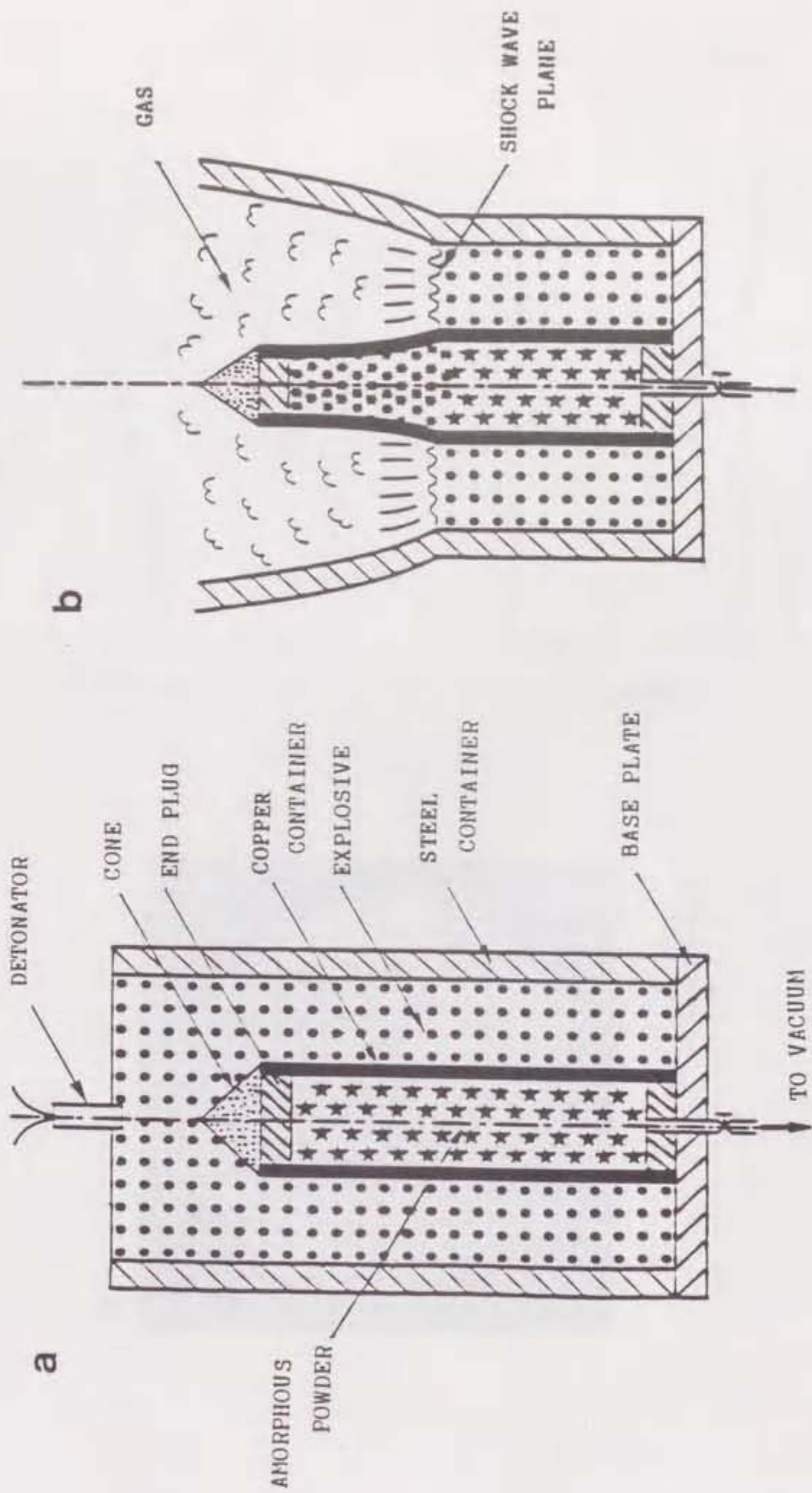


図3.2 爆発成形法の模式図 (a) 成形前 (b) 成形中

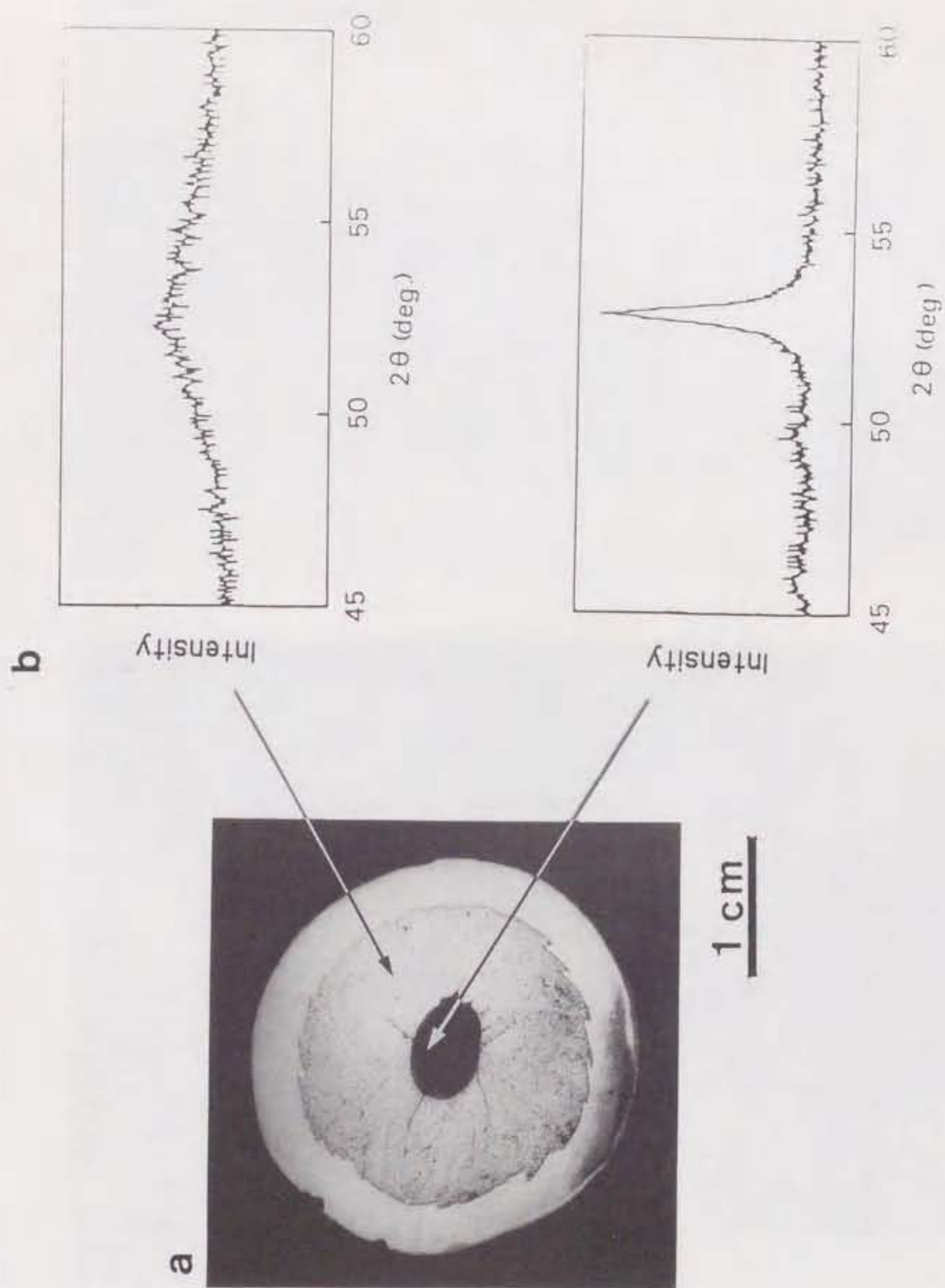


図3.3 (a) 爆発成形で作製した成形体の断面 および (b) そのX線回折パターン  
(6%ナイタールでエッチング後)

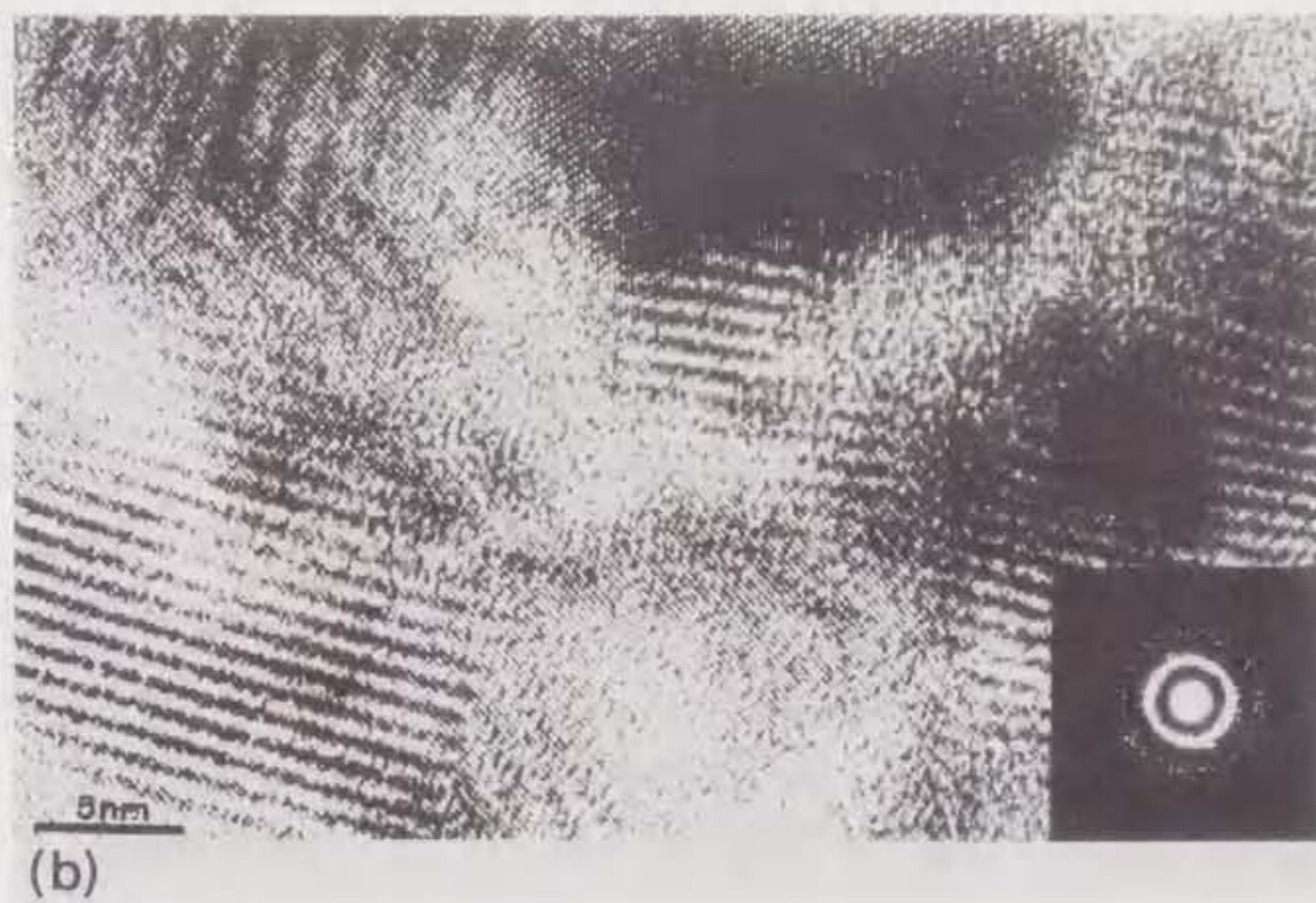
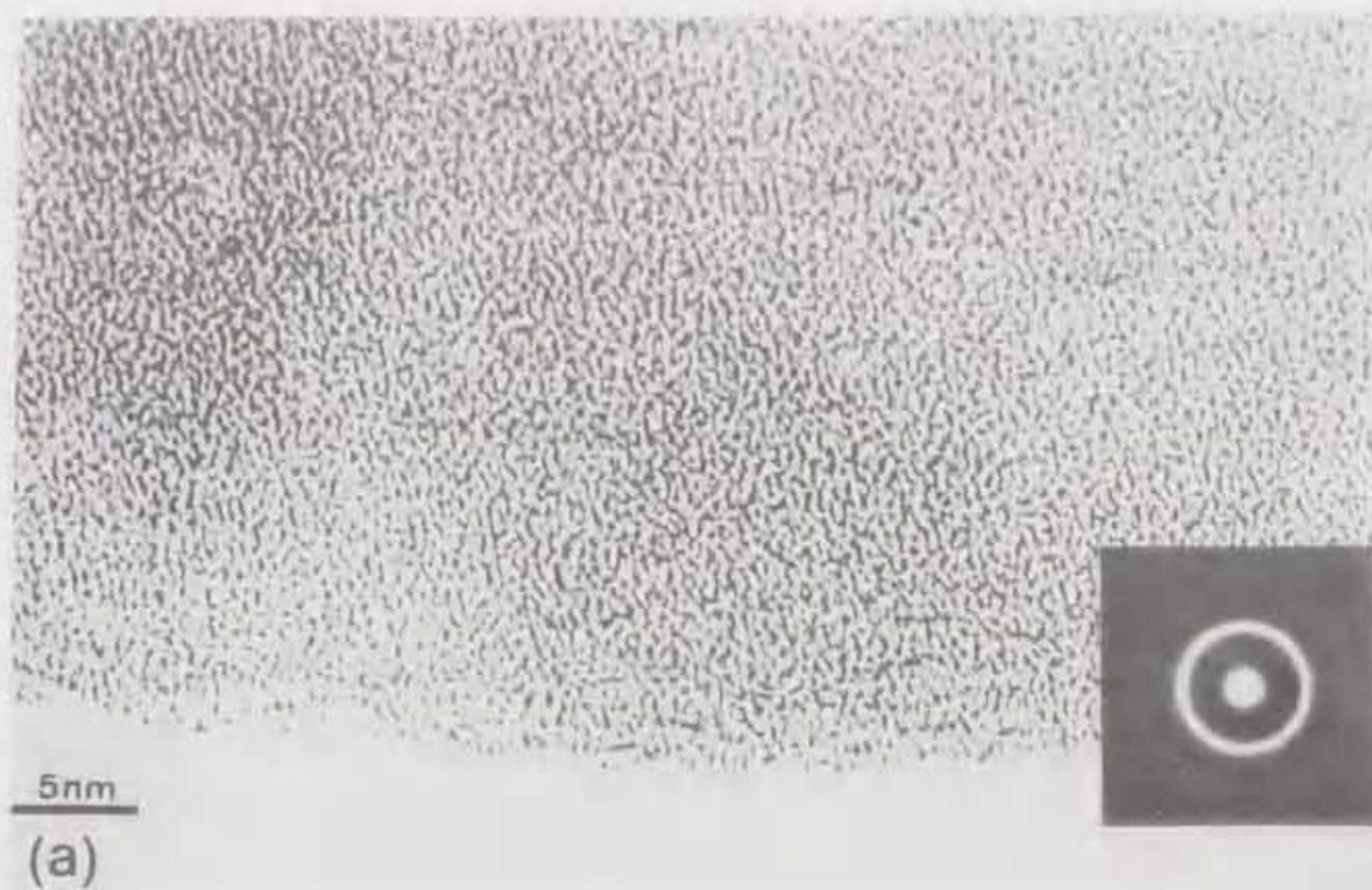


図3.4 爆発成形で作製した成形体のTEM像  
(a) ナイタール・エッチングで変色しなかった部分  
(b) ナイタール・エッチングで黒化した部分

成形体断面の硬度分布を図3.5に示す。成形体中心部以外の領域では、硬度は860(Hv)程度とほぼ一定で、Fe-Si-B非晶質合金薄帯のそれと同等になっていた。ところが、中心に近づくとともに硬度は一度1000-1150程度に増大した後、中心で600前後に大きく低下していた。このような硬度の増大は、通常、非晶質合金の構造緩和あるいは結晶化初期段階において観測される現象であり、硬度低下は、前述のX線回折及びTEM観察結果から結晶化によるものであるであると言える。

以上に述べたような成形体中心軸付近におけるクラック発生及び結晶化は、成形条件を圧力10-30GPa、爆速3000-6000m/secの範囲で変化させたが、程度に差はあるものの、全ての条件下で起こった。

### 3. 3. 3. 考察

爆発成形で作製した成形体の中心軸付近におけるクラックの発生と結晶化の原因は、次のように推測される。爆発成形の瞬間には、円筒状の銅製容器に充填された非晶質合金粉末中を衝撃波が円筒中心軸に向かって進行して集中するため、そのエネルギーで中心軸付近の粉末が高温になり結晶化するものと考えられる。この衝撃エネルギーによる温度上昇は中心軸部で最大となるため、その付近で結晶化が著しくなって硬度が低下するが、外側にいくにつれてこのエネルギーによる温度上昇が少なくなるため、成形体中のある部分に結晶化初期段階の領域が現れ、硬度が増大する。さらに、それよりも外側では非晶質状態が保持されるため、硬度は一定となると考えられる。

円筒中心軸付近で互いに衝突した衝撃波は、こんどは反射波となって外側に向かって放射状に進行する。そのため、粉末がいったん接合して形成された成形体中には、特に中心軸付近に強い引張応力が発生し、それが原因でクラックが発生すると推測される。

本実験において、ナイトール液でのエッチングによって成形体中の黒化した部分が結晶化しており、非晶質状態が保持されている部分はエッチングされなかつ

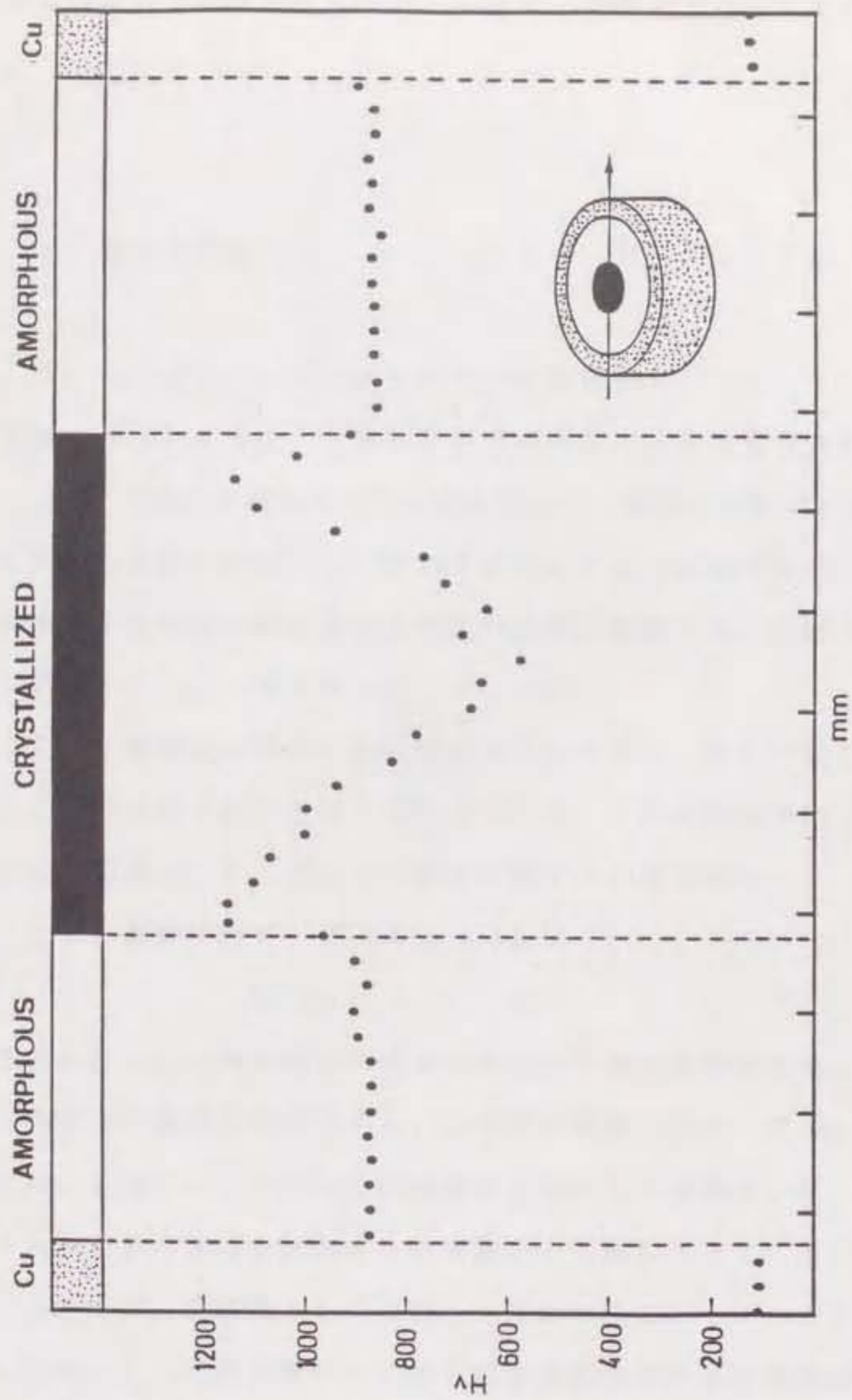


図3.5 爆発成形で作製した成形体断面の硬度分布



た。この事実から、ナイトール液によるエッチングは、Fe系等の非晶質合金及びその成形体の非晶質性を判定する非常に簡便な方法として有効であると思われる。

### 3. 4. 爆発成形法(2) —— インピーダンスマッチ法

#### 3. 4. 1. インピーダンスマッチ法の原理

前節で述べたように、一般的な爆発成形法では非晶質合金粉末の成形は可能であったが、作製した成形体の中心軸近傍には、衝撃波の集中と反射によってクラックの発生と結晶化が起こり、それを防止することはできなかつた。すなわち、円筒容器中に単純に非晶質合金粉末を詰めた構成では、良好な非晶質合金成形体を作製することはできなかつた。

そこで、衝撃波の集中と反射を抑制するために、それが起こる円筒容器の中心軸上に別の材料を配することが考えられる。その材料の条件として、非晶質合金粉末との衝撃インピーダンスの差を考慮する必要がある。

ここで、衝撃インピーダンス(S. I.)とは

$$S. I. = \rho_0 \times U$$

で表され、 $\rho_0$ は物質固有の密度と充填率で決まる初期密度、 $U$ は圧力等に依存する物質中の衝撃波速度である。衝撃波が衝撃インピーダンスの異なる物質へ移行するとき場合、その界面で反射現象を起こし、衝撃インピーダンスの大きい物質へ入射するときは、反射波も衝撃波として跳ね返ってしまい、小さい物質へ入射するときは、希薄波として反射し、界面で圧力が下がってしまう。

したがって、円筒容器中に充填した非晶質合金粉末を爆発成形する場合、その中心軸上に非晶質合金粉末に近い衝撃インピーダンスを有する材料を配して行えば、衝撃波の反射を抑制することができ、そのうえ、その材料が集中する衝撃エネルギーをも吸収するため、成形体中のクラックの発生と結晶化を防止すること

ができると考えられる。

実際には、非晶質合金粉末の衝撃インピーダンスを正確に求めることは困難なため、それに近い衝撃インピーダンスを有すると考えられる材料を、円筒容器の中心軸上に配して、非晶質合金粉末の成形を試みた。

### 3. 4. 2. 実験方法

上記原理をもとに、図3.6 に示すように、電解鉄粉の焼結体（焼結密度：約65-70%）からなる金属棒を銅製円筒状容器の中心軸に配置した上で、その外側に非晶質合金粉末を充填して、爆発成形を行った。使用粉末は3.3.1 節同様、球状およびフレーク状の二種類を用い、成形条件としては、圧力及び爆速を種々変化させた。

作製した成形体については、成形状態、密度、及び非晶質性を、それぞれ光学顕微鏡観察、アルキメデス法、及びX線回折、ナイトール・エッチングによって調べた。

### 3. 4. 3. 結果

表3.1 は、成形条件および得られた成形体の成形状態と非晶質性をまとめたものである。中心に金属棒を用いて作製した成形体の断面光顕写真の例を図3.7(a)-(c)に示す。図3.7(a)は圧力30GPa で作製した成形体であるが、図3.7(b)及び(c)は圧力10GPa で作製した成形体で、(b)は爆速6000m/sec、(c)は爆速3000m/sec で作製した。(a)では、顕著な結晶化が観察される。この場合、爆速を3000-6000m/secの範囲で変化させても結晶化を防止することはできなかった。(b)には(a)よりは少ないもののクラックが見られたが、(c)にはクラックも、明らかに結晶化とわかるナイトール腐食で黒化する部分も見られなかった。この圧力10GPa、爆速3000m/sec で作製した成形体について、X線回折結果を図3.8に、断面の光学顕微鏡写真を図3.9 に示す。前者から成形体为非晶質状態であることがわかり、後者から粉末が接合して良好な成形体になっていることがわかる。

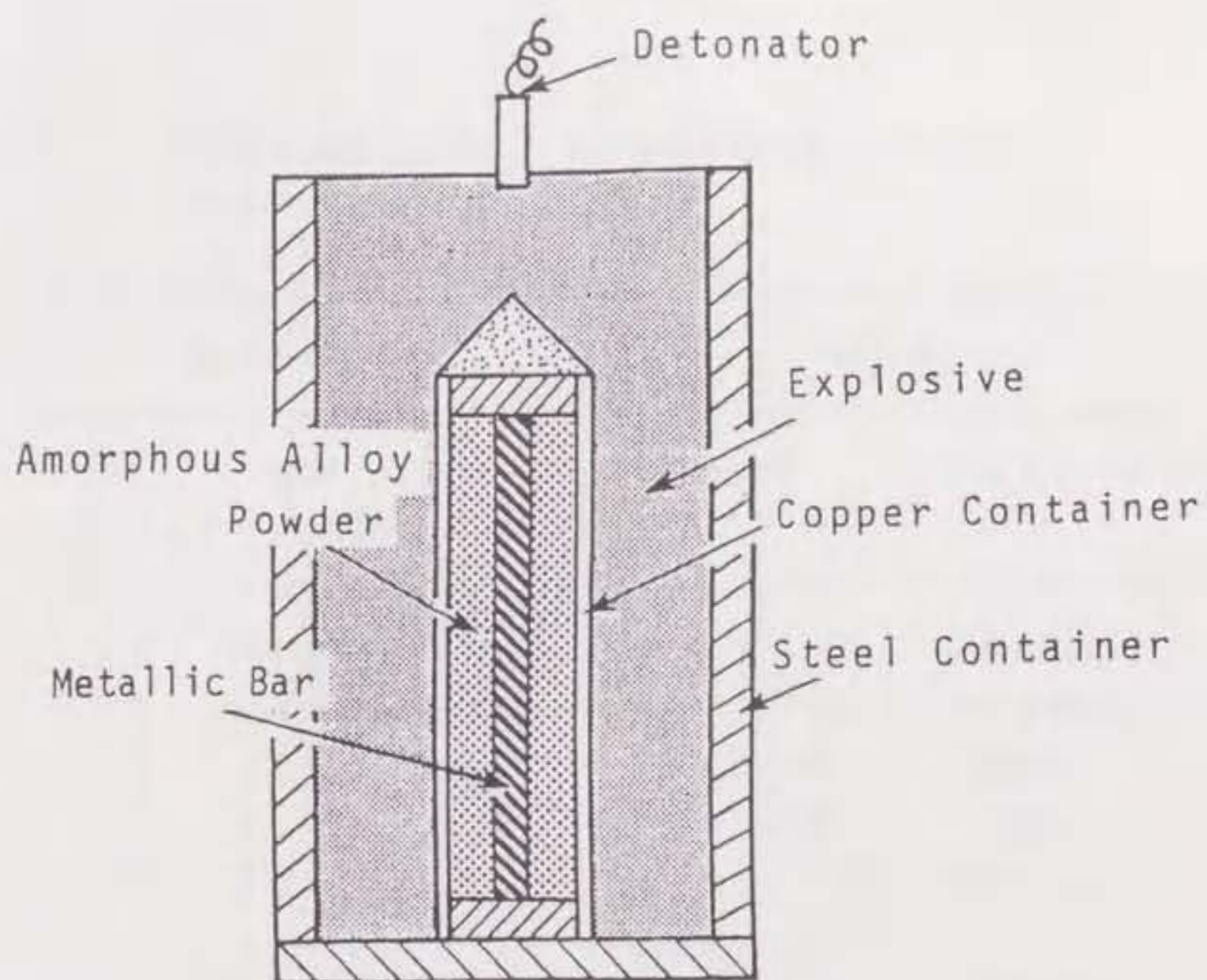


図3.6 爆発成形インピーダンスマッチ法の模式図

表3.1 爆発成形条件と作製した成形体の非晶質性・成形密度に関するまとめ

爆発成形条件			成形体	
圧力 (GPa)	爆速 (m/s)	中心棒	成形状態	アモルファス性
10	3000	無	中心にクラック	中心が結晶化
10	6000	無	全体にクラック	中心が結晶化
30	3000	無	クラック多数	結晶化
30	6000	無	クラック多数	結晶化
10	3000	有	良好 (99.7%)	アモルファス
10	4000	有	良好 (99.6%)	アモルファス
10	6000	有	クラック少数	一部結晶化
30	3000	有	クラック多数	結晶化

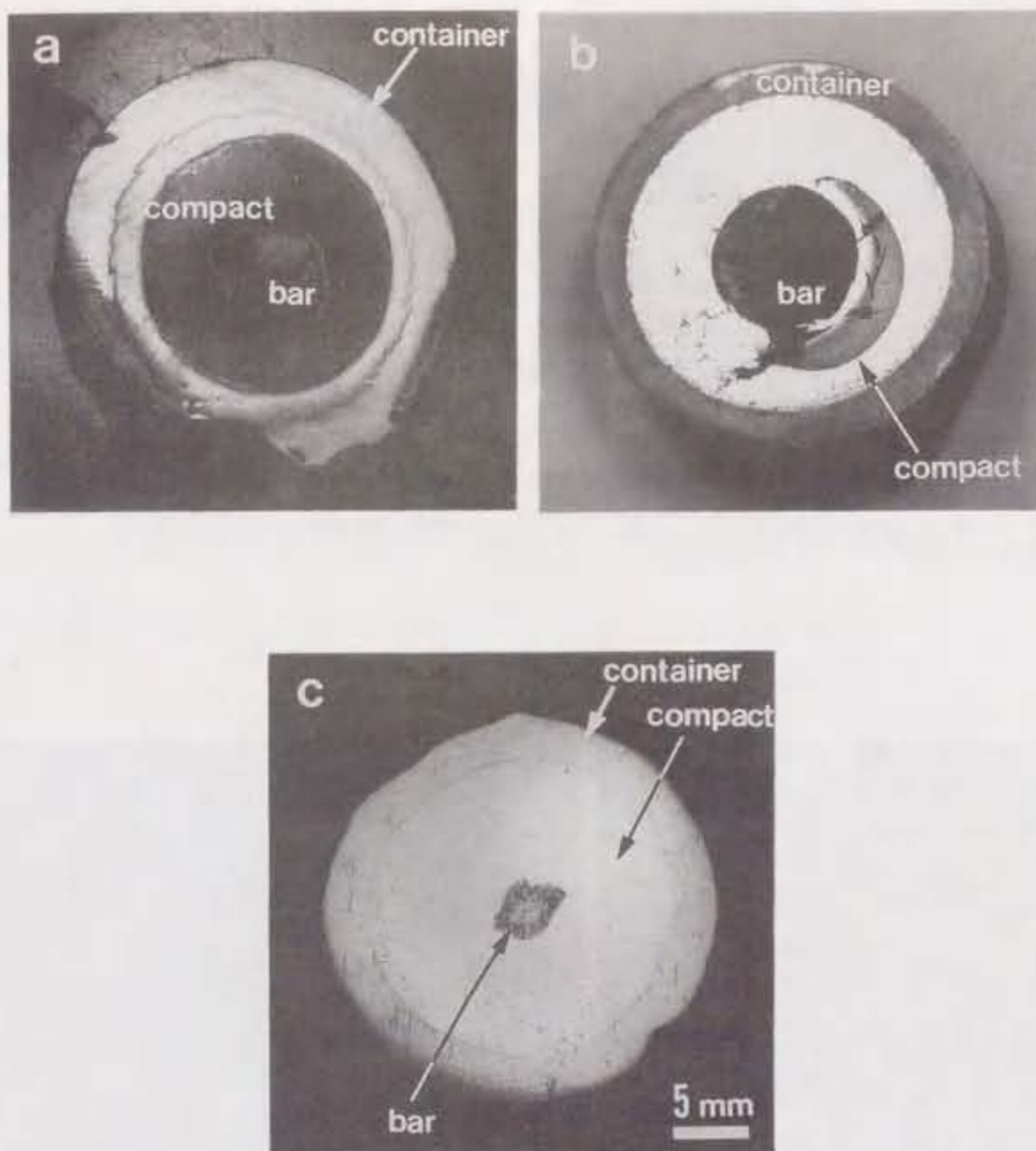


図3.7 種々の爆発成形条件で作製した成形体の断面  
 (a) 圧力30GPa、爆速3000m/sec  
 (b) 圧力10GPa、爆速6000m/sec  
 (c) 圧力10GPa、爆速3000m/sec

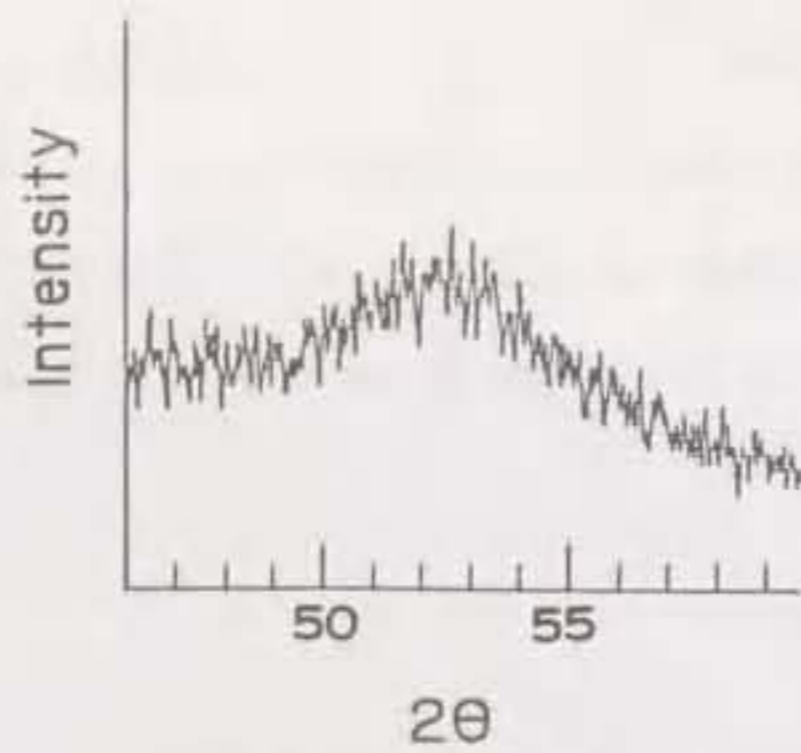


図3.8 爆発成形インピーダンスマッチ法により  
 圧力10GPa、爆速3000m/secで作製した成形体のX線回折パターン

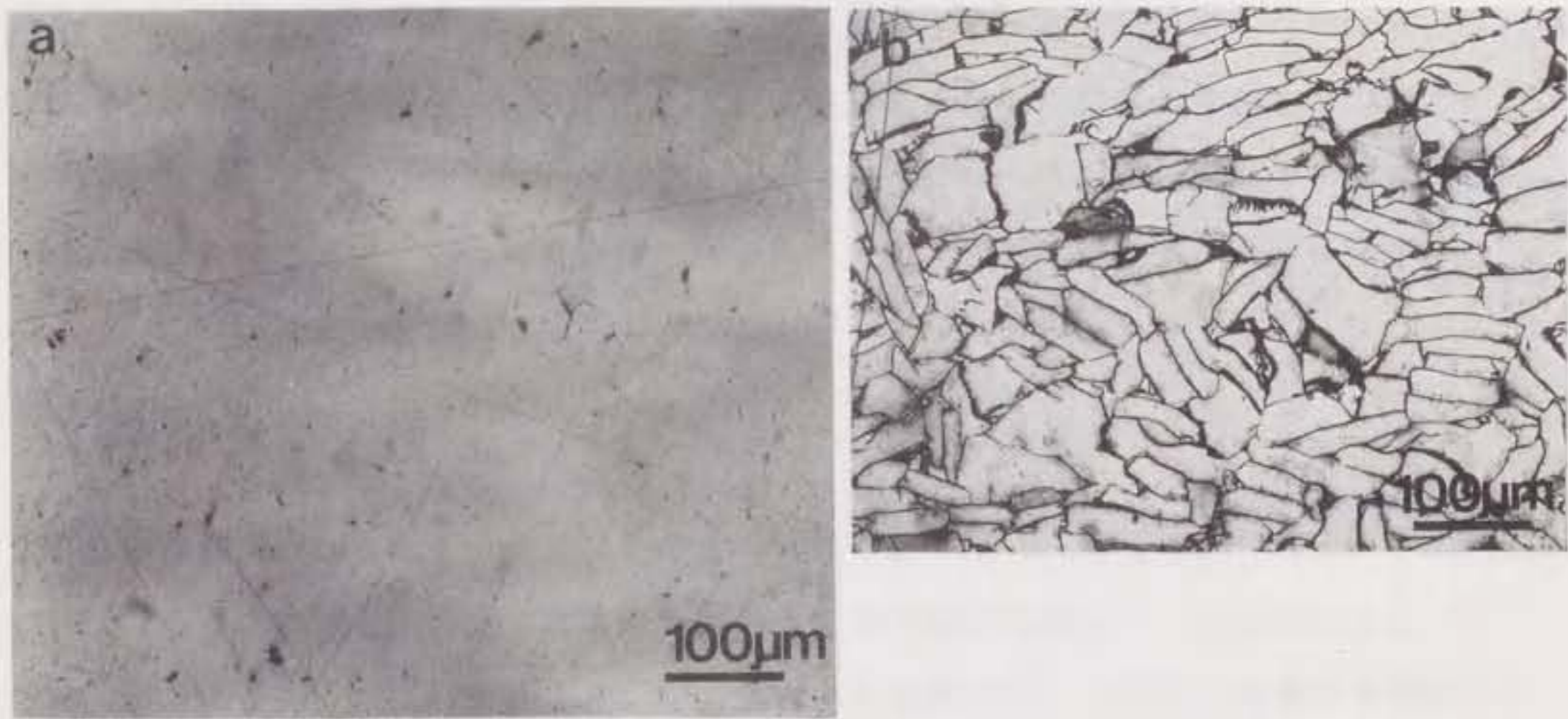


図3.9 爆発成形インピーダンスマッチ法（圧力10GPa、爆速3000m/sec）  
 により作製した非晶質合金成形体の断面光顕写真  
 (a) as prepared  
 (b) ナイタールでエッチング後

以上の結果から、最適成形条件は、表3.1より、中心に金属棒を配した構成で圧力10GPa、爆速3000-4000m/secの範囲と決められ、その成形体密度は非晶質合金薄帯の密度の約99.7%に達していた。図3.10は最適成形条件で作製した成形体の外観で、径15-20mm、長さ40-50mmの大形状の非晶質合金成形体を得ることができた。

#### 3. 4. 4. 考察

金属棒を中心軸に配して成形条件を制御することによって、高い成形密度を有する非晶質合金成形体を作製することができた。これは、非晶質合金粉末部分に近い衝撃インピーダンスを持つ金属棒が、中心軸付近に集中する衝撃波のエネルギーを吸収するとともに、反射波の発生をも抑制する作用をしたため、成形体の結晶化とクラックの発生を防止できたものと考えられる。圧力の影響に関しては、30GPaという高い圧力になると投入される衝撃エネルギーが大きくなるため、たとえ中心に金属棒を配したとしても、温度上昇が著しく結晶化を防止することができなかったものと考えられる。また、3000-4000m/secの低爆速側で良好な成形体を得られたが、これには、成形時の圧力分布や衝撃波の伝播が均一になることや、衝撃波の反射が減少することなどが原因として考えられる。

#### 3. 5. 非晶質合金粉末の接合機構の考察

爆発成形法によって非晶質合金粉末を非晶質状態で接合できる原理を考えてみる。Raybouldによれば、ステンレス鋼粉末を爆発成形した場合、衝撃波通過時の粉末の温度は図3.11のように変化すると推測されている<sup>11)</sup>。粉末表面の温度は、衝撃波の通過に伴い急激に高温まで上昇した後、急低下する。それに対して、粉末内部の温度はゆるやかに上昇するものの高温までは上がらない。

これを非晶質合金粉末の場合に適用して考えてみる。図3.12は非晶質合金粉末に衝撃圧力（衝撃波）作用したときの状態を模式的に描いたものである。衝撃圧

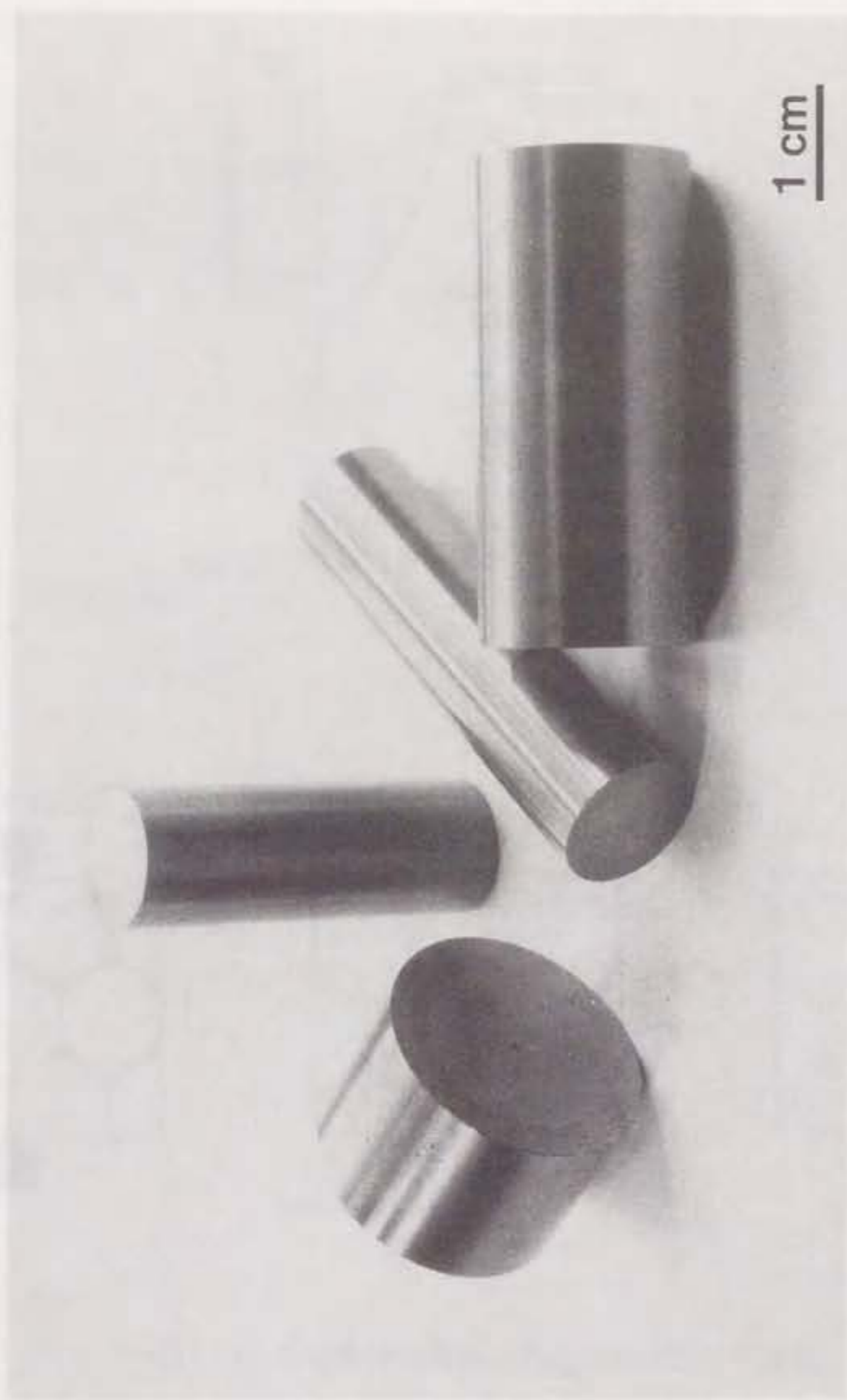


図3.10 爆発成形インビーターダンスマッシュチ法により作製した非晶質合金成形体の外觀



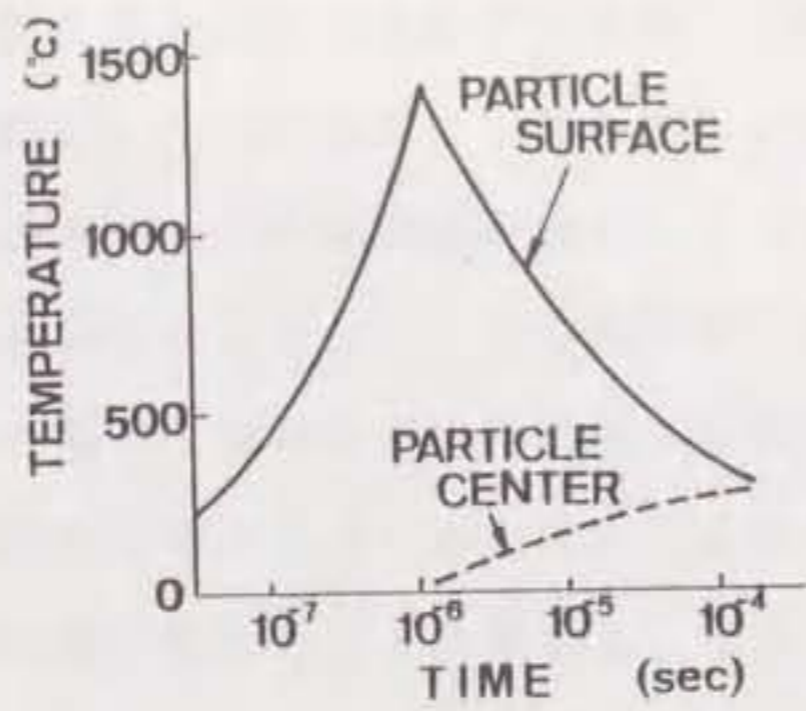


図3.11 爆発成形時の粉末中の温度変化

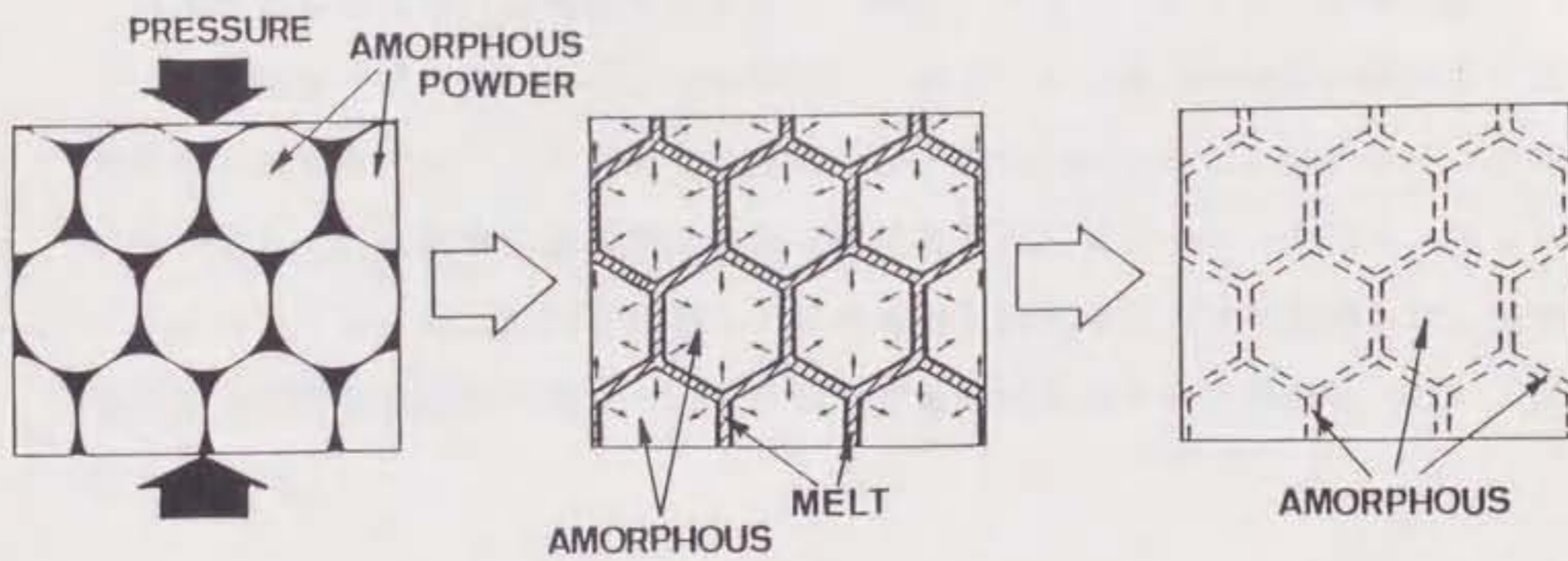


図3.12 非晶質合金粉末の爆発成形過程の予想図

力を受けると、粉末の移動と変形により空隙は著しく減少する。その際に生じる摩擦等により、非晶質合金粉末の表面温度は急激に上昇し、表面は溶融または半溶融状態となる。しかし、その熱は温度上昇の小さい粉末内部に急速に奪われるため、再び表面も非晶質化して粉末同士が接合すると考えられる。また、粉末表面の溶融部近傍で、溶融には至らないがその熱影響を受ける部分については、衝撃波による温度上昇が極めて短時間であるため、結晶の析出が起こる前に温度が急低下し、非晶質状態が保持されるものと考えられる。以上のようにして、全体が非晶質状態の成形体が得られると推測することができる。

### 3. 6. 爆発成形法で作製した非晶質合金成形体の性質

#### 3. 6. 1. 測定方法

非晶質合金成形体の機械的性質として、硬度はマイクロビッカース硬度計で、ヤング率およびポアソン比は直方体共振法で測定した。磁氣的性質の測定は、成形体から放電加工により切り出した外径14mm×内径7mm×厚さ1.5mmのリング状試料を用いて、直流磁化曲線測定装置（理研電子製）で行った。ただし、キュリ一点については、球状試料を作製して試料振動型磁気測定装置で測定した。電気抵抗および結晶化温度の測定は、それぞれ四端子法および示差熱分析（DTA）により行った。

#### 3. 6. 2. 結果および考察

上記方法で測定した非晶質合金成形体の諸性質を表3.2に示す。比較のために非晶質合金薄帯の値も付記した。非晶質合金成形体の硬度は非晶質合金薄帯のそれと同じで、ヤング率およびポアソン比も近い値となっている。結晶化温度は薄帯と変化なく、電気抵抗は成形体中に空隙が存在するためか薄帯よりも少し高くなっている。以上の性質については、非晶質合金成形体においても非晶質合金薄

表3.2 爆発成形により作製した非晶質合金成形体の諸性質

PROPERTIES	Fe <sub>78</sub> B <sub>13</sub> Si <sub>9</sub>	
	BULK	RIBBON
Young's modulus (GPa)	146.5	120.0
Bulk modulus (GPa)	121.5	—
Poisson's ratio	0.299	—
Magnetic flux density (kG) H=50 Oe	13.6	15.6
Coercive force (Oe)	0.9	0.03
Curie temperature (K)	730	720
Crystallization temperature (K)	780	775
Electrical resistivity ( $\mu\Omega$ cm)	143	(137)
Vicker's hardness (kg/mm <sup>2</sup> )	820	820
Density (g/cm <sup>3</sup> )	7.16~7.18	7.18

帯の性質が再現されていると考えてよい。

成形体の磁氣的性質に関しては、薄帯と比較して飽和磁束密度はやや低く、保磁力は高くなっており、キュリー点は同じになっている。飽和磁束密度の低下は、成形密度が100%ではなく空隙が存在していることによると考えられる。また、保磁力増大の原因についてもこの空隙の影響が考えられるほか、粉末界面の影響や成形時の歪みの影響も考えられる。

図3.13にFe系およびCo系非晶質合金成形体の熱処理前後の直流磁化曲線を示す。成形体の磁氣的性質は結晶化温度以下の熱処理(673K×2hr)によって大幅に改善された。この事実は、爆発成形時に成形体中に大きな歪みが発生し、それが成形後も残ることを意味している(表3.2中の成形体の飽和磁束密度および保磁力はこの熱処理後のデータをもとにしている)。Co系はFe系に比べて透磁率が高くなっているが、これはCo系が零磁歪組成であるため、成形時の歪みによる磁氣的性質の劣化が少ないことによるものと考えられる。

### 3. 7. 爆発成形で作製した非晶質合金成形体の結晶化

#### 3. 7. 1. 実験方法

爆発成形法(インピーダンスマッチ法)を用いて最適成形条件(圧力10GPa、爆速3000m/sec)で作製した $Fe_{78}B_{13}Si_9$ 非晶質合金成形体に関して、その温度上昇に伴う性質および構造変化を調べるために、結晶カッターで厚さ2-3mmに切断後、真空封入し、種々の温度で1時間熱処理した。それらを試料として、ビッカース硬度測定、エッチングによる組織観察、X線回折、および高分解能TEM観察を行った。尚、比較のために、同一組成の非晶質合金薄帯にも同一の熱処理を施し、その硬度測定を行った。

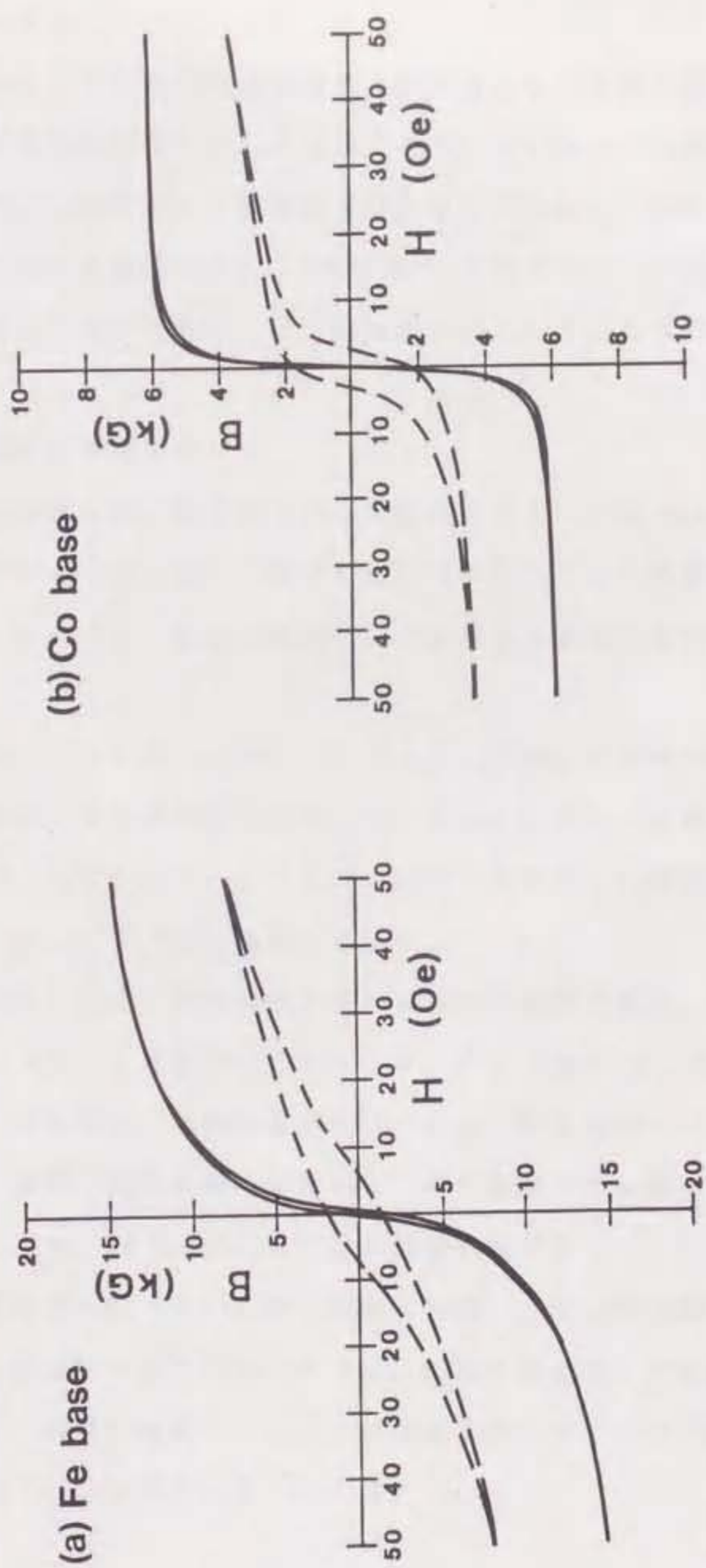


図3.13 爆発成形により作製した非晶質合金成形体の直流磁化曲線  
 --- as prepared  
 — 熱処理後

### 3. 7. 2. 結果および考察

#### 1) 硬度変化

図3.14は、非晶質合金成形体および非晶質合金薄帯に関して、ビッカース硬度の熱処理温度依存性を示したものである。成形体および薄帯の硬度はともに、熱処理温度が700K付近より低温側では大きな変化はなくほぼ一定であるが、720-740K付近から急激に増大し、780K-790Kで極大に達した後、減少している。このような硬度の増大と減少には、結晶化が関与しているものと考えられる。

#### 2) 組織および構造変化

上記の加熱に伴う硬度変化の測定結果をもとに、as prepared、および硬度が増大し始める713K、硬度が減少した853Kでそれぞれ1時間熱処理した成形体について、エッチングによる組織観察、X線回折およびTEMによる構造解析を行った。

図3.15は、ナイトール液でエッチングした後の成形体の断面である。as prepared および713Kで熱処理したものは、ともに粉末粒界は現れたが、両者に大きな変化は見られなかった。ところが、853Kで熱処理した成形体は、全体が黒くエッチングされ、明らかに結晶化していた。

図3.16は、上記3種類の成形体のX線回折結果である。as prepared ではハローパターンとなり非晶質状態であるが、713Kで熱処理した成形体には  $\alpha$ -Fe 結晶相のピークも現れ、熱処理温度853Kでは主に結晶相のピークのみとなった。

さらに詳細に構造を調べるために、高分解能TEM観察を行った。その結果を図3.17に示す。as prepared では非晶質状態であった。713Kで熱処理した成形体は非晶質部分も残っていたが(図中の矢印)、部分的に結晶格子縞が見られ、非晶質相と結晶相の混在状態であった。853Kで熱処理した成形体には非晶質相は観察されず、結晶が成長して全体に結晶格子縞のみとなり(図中の矢印)、結晶化がほぼ完了した状態であると言える。

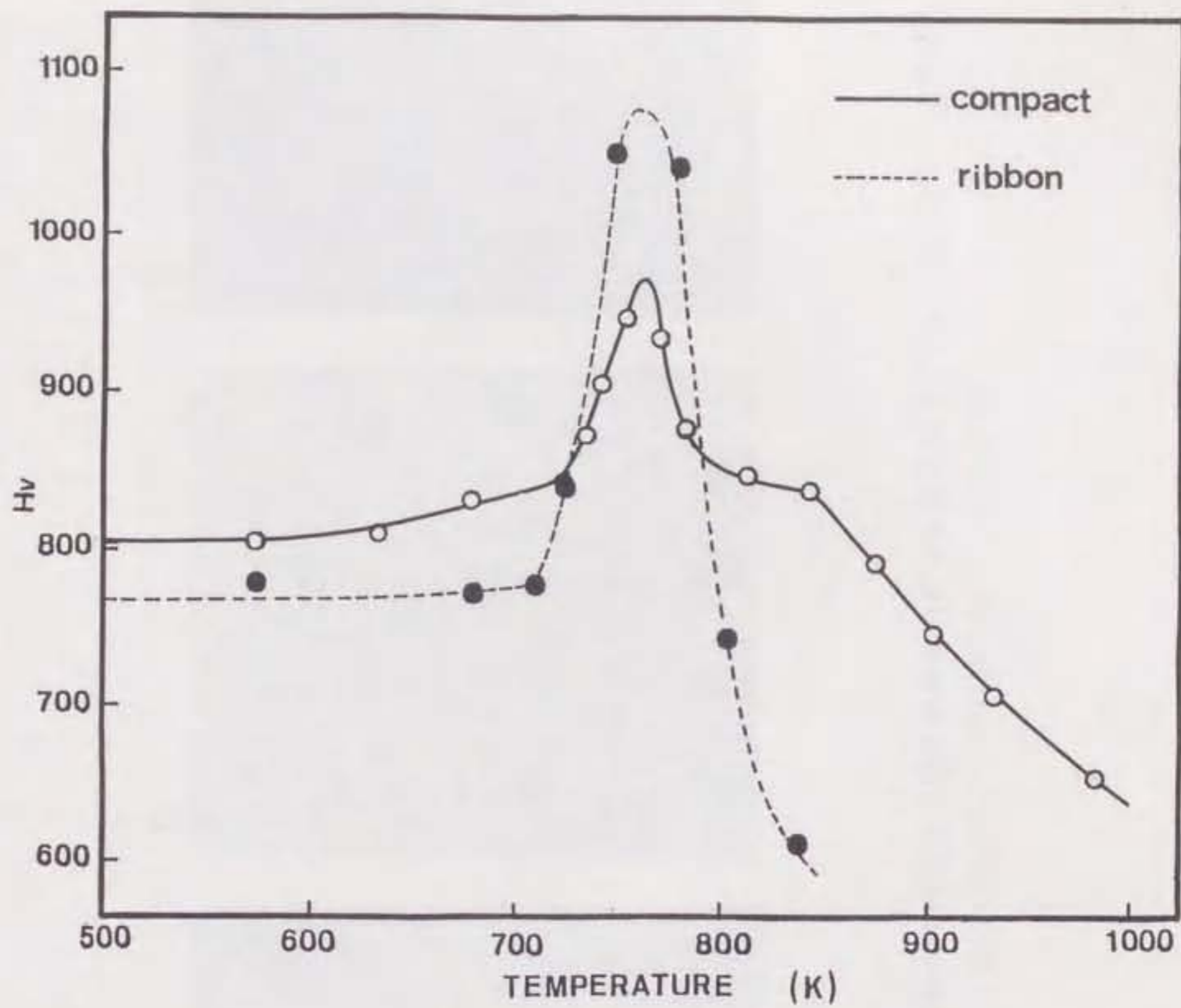


図3.14 非晶質合金成形体および非晶質合金薄帯の硬度の熱処理温度依存性

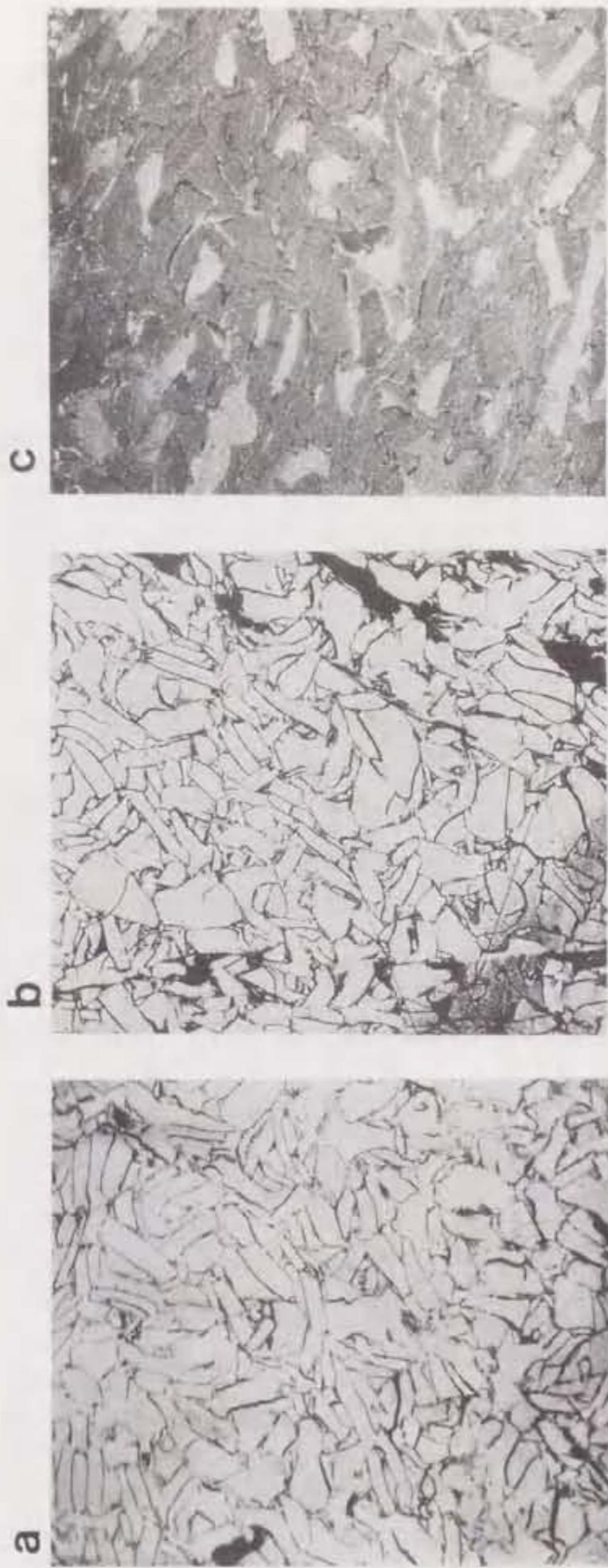


図3.15 非晶質合金成形体の熱処理前後の断面顕微鏡写真 (ナイタール・エッチング後)  
 (a) as prepared (b)713K×1hr (c)853K×1hr



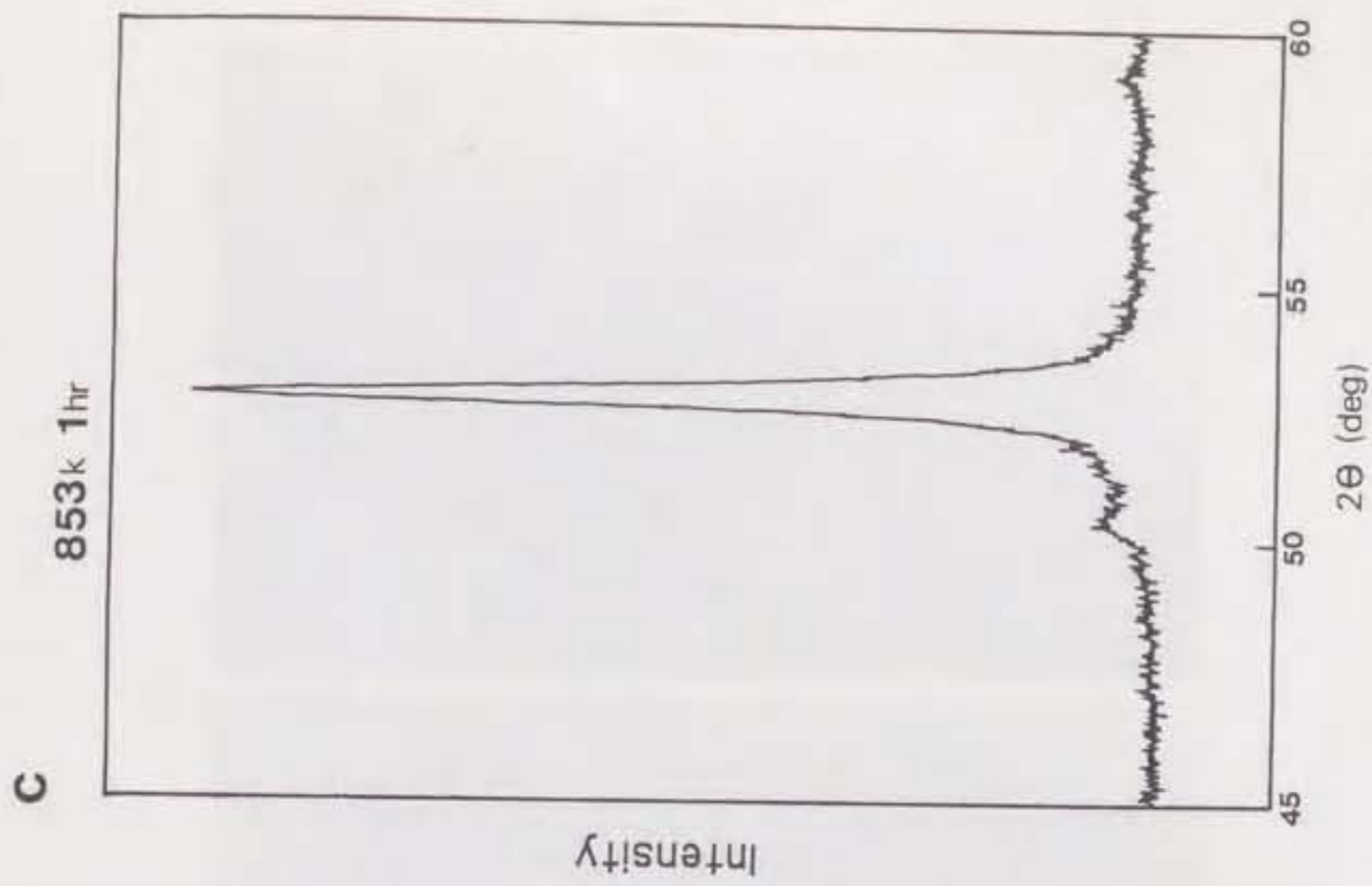
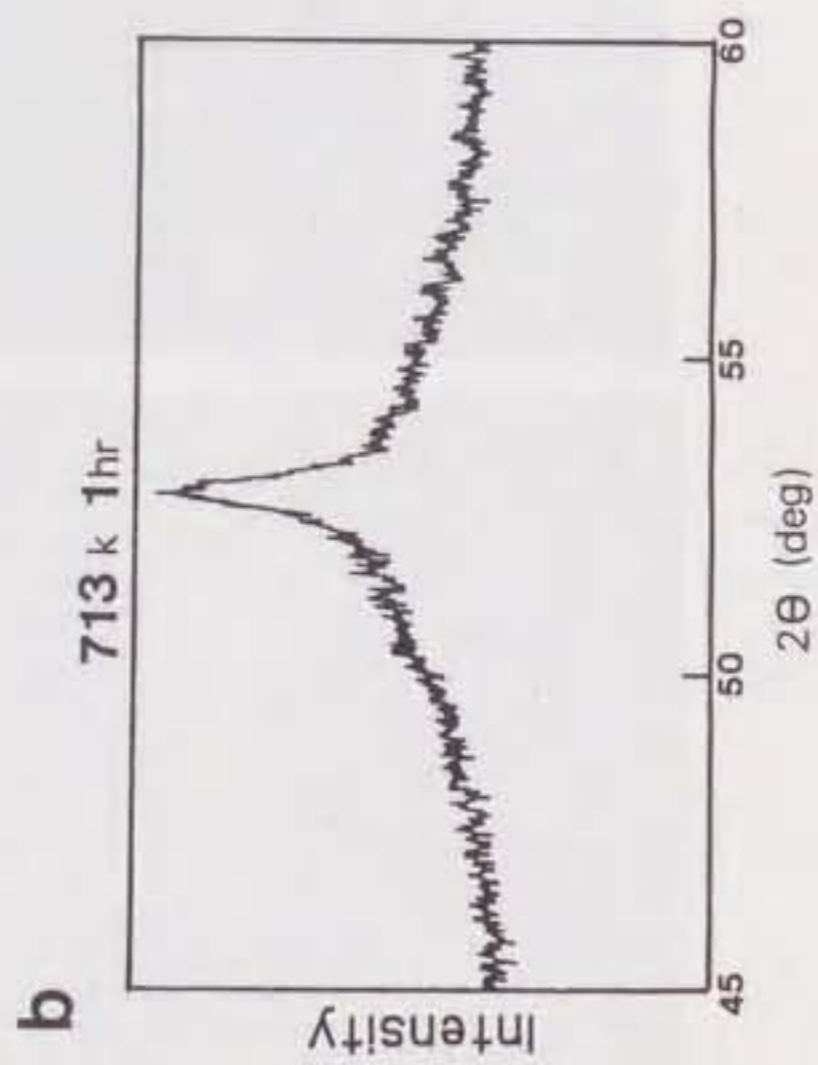
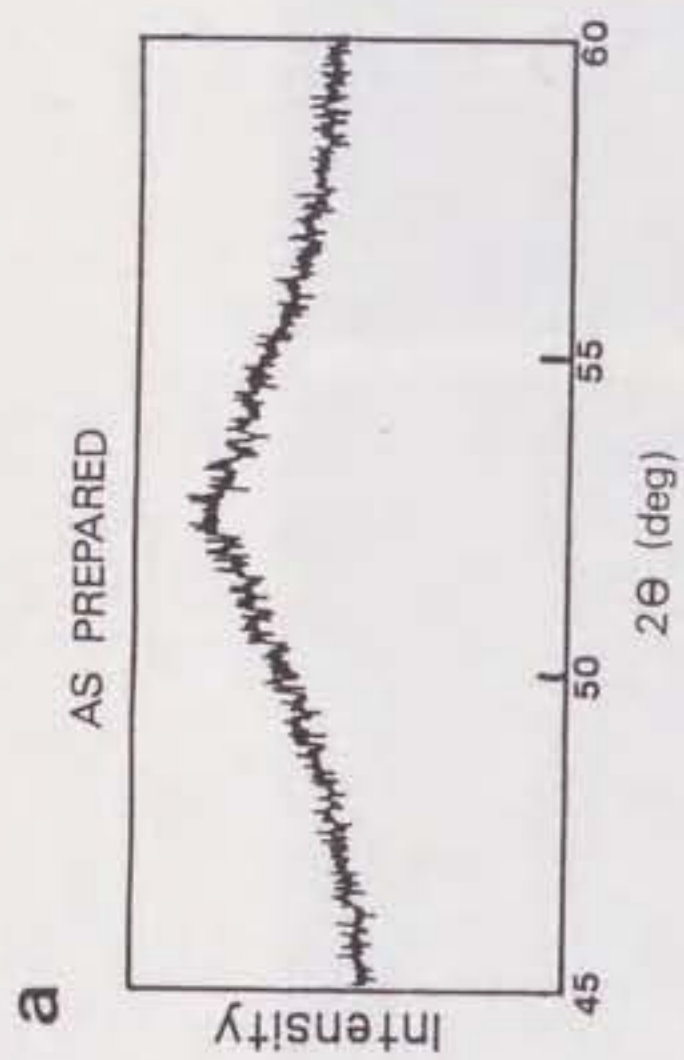


図3.16 非晶質合金成形体の熱処理前後のX線回折パターン  
 (a) as prepared (b) 713K x 1hr (c) 853K x 1hr

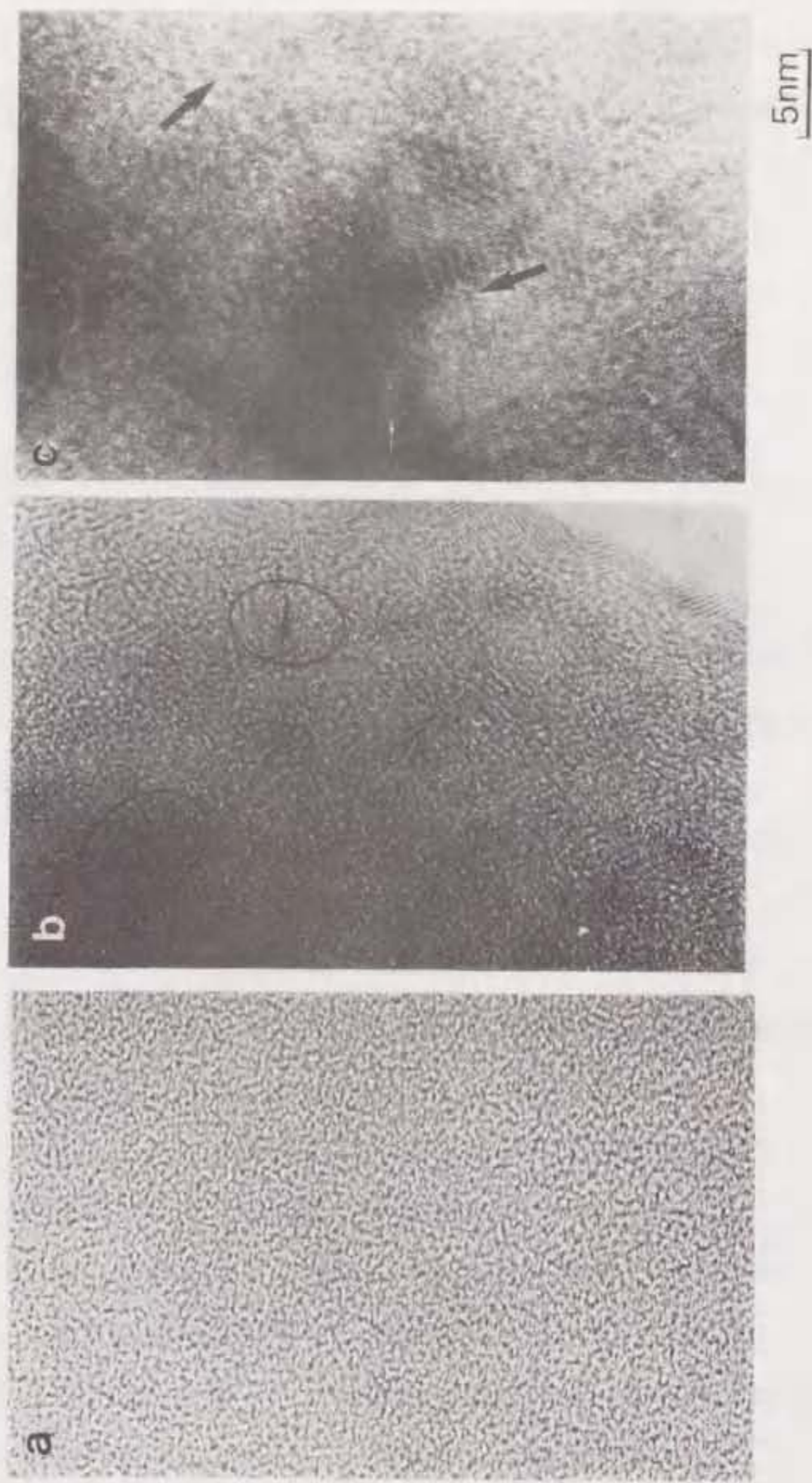


図3.17 非晶質合金成形体の熱処理前後の高分解能TEM像  
 (a)as prepared (b)713Kx1hr (c)853Kx1hr

以上の結果から、非晶質合金成形体は、結晶化初期段階で硬度が増大し、結晶化の進行と完了にともなって硬度は低下する。この現象は非晶質合金薄帯の場合と同様であり、硬度の増大が始まる温度から結晶化温度も薄帯とほとんど同じであると言いうことができる。また、ナイトール液を用いたエッチングによる黒化で非晶質性（結晶化）を判定する方法は、結晶化初期段階を見極めることができないため、X線回折やTEM観察に比べて信頼性は劣るが、それを理解した上で利用すれば簡便な方法として有効であろう。

### 3. 8. 結論

動的な超高圧力（衝撃圧力）を発生することができる爆発成形法を用いて、非晶質合金粉末を成形し、真密度に近い高い成形密度の非晶質合金成形体を作製することを試みた。得られた結果を以下に示す。

- (1) 非晶質合金粉末を中心軸状に金属棒を配した円筒容器中に充填し、容器周りの爆薬を起爆させて成形した（インピーダンス・マッチ法）。その結果、圧力10GPa、爆速3000~4000m/secの成形条件下で、クラックの発生と結晶化を防止でき、成形密度99.7%の真密度に近い非晶質合金成形体を作製することができた。
- (2) 作製した非晶質合金成形体の性質は、非晶質合金薄帯と比較して、磁氣的性質については透磁率、保磁力は劣っていたが、キュリー点は同一で、飽和磁束密度もかなり近い値であった。硬度、ヤング率、ポアソン比等の機械的性質はほぼ同等で、電気抵抗も近い値であった。
- (3) 爆発成形で作製した非晶質合金成形体は、薄帯と同様の温度で結晶化による構造変化を起こし、それに伴って硬度も変化した。

参 考 文 献

- 1) C. F. Cline and R. Hopper: *Scripta Met.* 11(1977)1137.
- 2) D. G. Morris: *Met. Sci.* 14(1980)215.
- 3) C. F. Cline: *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sendai, 1981*, p. 129.
- 4) O. V. Roman, V. G. Gorobtsov, B. S. Mitin and V. A. Vasilyev: *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sendai, 1981*, p. 149.
- 5) D. G. Morris: *J. Mater. Sci.* 17(1982)1789.
- 6) L. E. Murr, S. Shankar, A. W. Hare and K. P. Staudhammer: *Scripta Met.* 17(1983)1353.
- 7) P. Kasiraj, D. Kostka, T. Veeland, Jr. and T. J. Ahrens: *Non-Cryst. Solids*, 61, 62(1984)967.
- 8) R. Hasegawa, C. F. Cline: in S. Steeb and H. Warlimont(eds.), *Rapidly Quenched Metals*, North-Holland, Amsterdam, 1985, p. 1667.
- 9) T. Negishi, T. Ogura, T. Masumoto, T. Goto, K. Fukuoka and Y. Syono: *J. Mater. Sci.* 20(1985)399.
- 10) L. E. Murr: in L. E. Murr(ed.), *Proc. Int. Conf. Metallurgical Application of Shock-wave and High-strain-rate Phenomena*, Marcel Dekker, New York, 1986, p. 329.
- 11) D. Raybould: *J. Mater. Sci.* 16(1981)589.

## 第4章 静水圧下での超高圧成形による 非晶質合金成形体の作製

### 4. 1. 序論

非晶質合金粉末を固化成形して非晶質合金成形体を作製する研究は、これまで爆発成形法や銃衝撃法のような衝撃圧力を利用した研究が中心に進められ、比較的高い成形密度を有する非晶質合金成形体を作製できるようになった<sup>1)-2)</sup>。本論文においても、前章で述べたように、それらをさらに発展させた新規の爆発成形法を採用することによって、成形密度が99.7%に達する非晶質合金成形体を作製することができた<sup>3)</sup>。しかし、衝撃圧力による成形の場合、それに必要な設備が大がかりになる上、その設置場所も限定される。また、コストや形状の面からも実用的には問題が残る。そのため、HIPやホットプレス等のような静的な圧力を利用した成形法によって非晶質合金成形体を作製する研究も一部で行われている<sup>4)-7)</sup>。しかし、それらの方法によって高い成形密度を有する非晶質合金成形体を作製した例はなく、結晶化温度以上に加熱しないと成形密度が上がらないというのが現状である。

そこで、本研究では、静的な圧力を利用した成形法によって、高い成形密度を有する非晶質合金成形体を作製できる可能性を探ることを目的として、静水圧状態の超高圧力を非晶質合金粉末に作用させ、粉末を固化成形することを試みた。超高圧力下では非晶質合金の結晶化温度が変化するという報告があるため<sup>8)-10)</sup>、予め粉末と同一組成の非晶質合金薄帯を用いて超高圧力下における結晶化温度を測定し、その結果を粉末成形に適用した。作製した成形体については、成形密度、非晶質性、電気抵抗、硬度、および磁氣的性質等を測定した。

## 4. 2. 超高压力下における結晶化温度の測定

### 4. 2. 1. 実験方法

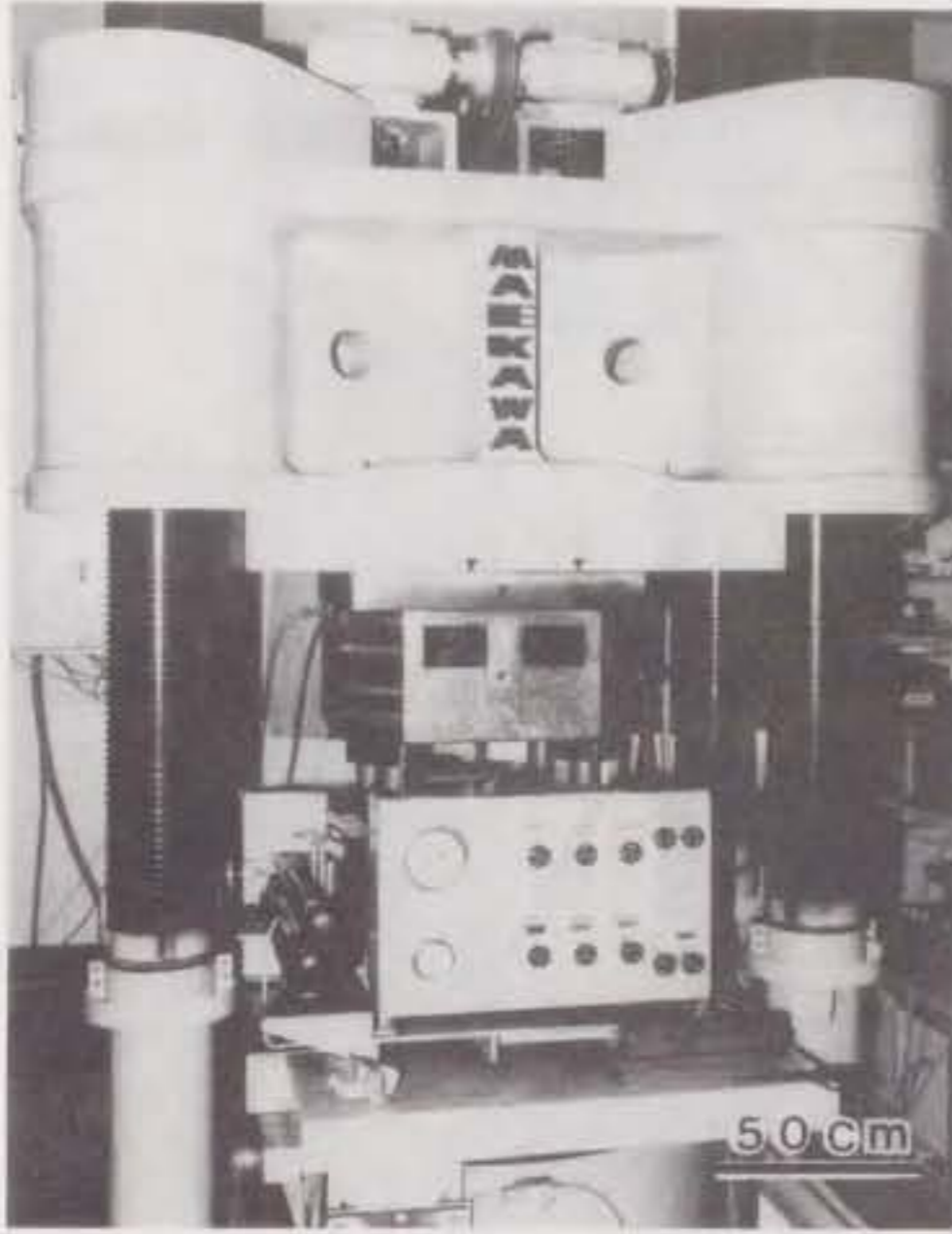
超高压力の発生は、図4.1に示すようなCubicアンビル型超高压発生装置を用いて行った。この装置は20mm×20mm×20mmの立方体形状をしたパイロフィライトの圧力媒体中に試料を入れた高压成形用セルを、六方からアンビルによって加圧し、試料に静水圧状態の超高压力を作用させるものである。

超高压力下での結晶化温度の測定は、非晶質合金の電気抵抗が結晶化時に急激に減少する現象を利用して行った。図4.2に示すように、 $Fe_{78}B_{13}Si_9$ 組成の非晶質合金薄帯（アライド社製METGLASS 2605S2）に4本のリード線をスポット溶接により接続して、それをBN製のカプセル中に組み込み、種々の圧力下で温度上昇に伴う電気抵抗の変化を四端子法にて測定した。そして、電気抵抗が急激に減少する開始温度を結晶化温度とした。試料の温度上昇は、上下アンビル間に電圧をかけて、高压成形用セル中にある銅製リングとステンレス板を介してカーボンヒーターに通電することによって行った。加熱速度は10K/minとした。また、温度測定はRまたはK熱電対を高压セル中に挿入して行い、圧力下での使用に伴って生じる測定誤差を補正した。発生圧力は装置の関係上、最高5.4GPaまでとした。

### 4. 2. 2. 結果および考察

図4.3は、種々の圧力下において温度上昇に伴う非晶質合金薄帯の電気抵抗変化を測定し、それにより求めた結晶化温度の圧力依存性を示したものである。高压下での $Fe_{78}B_{13}Si_9$ 非晶質合金の結晶化温度は、圧力の増加にともなって上昇し、その割合は圧力1GPa当たり約10Kであった。すなわち、5.4GPaの超高压力下では結晶化温度は、常圧下のそれよりも50K程度上昇した。

一般に、高压下においては物質の変態温度が変化することが知られているが、それには、圧力の影響で変態が抑制されて変態温度が上昇する場合と、逆に、変



1200ton Press



Cubic Anvil

図4.1 Cubic アンビル型超高压発生装置

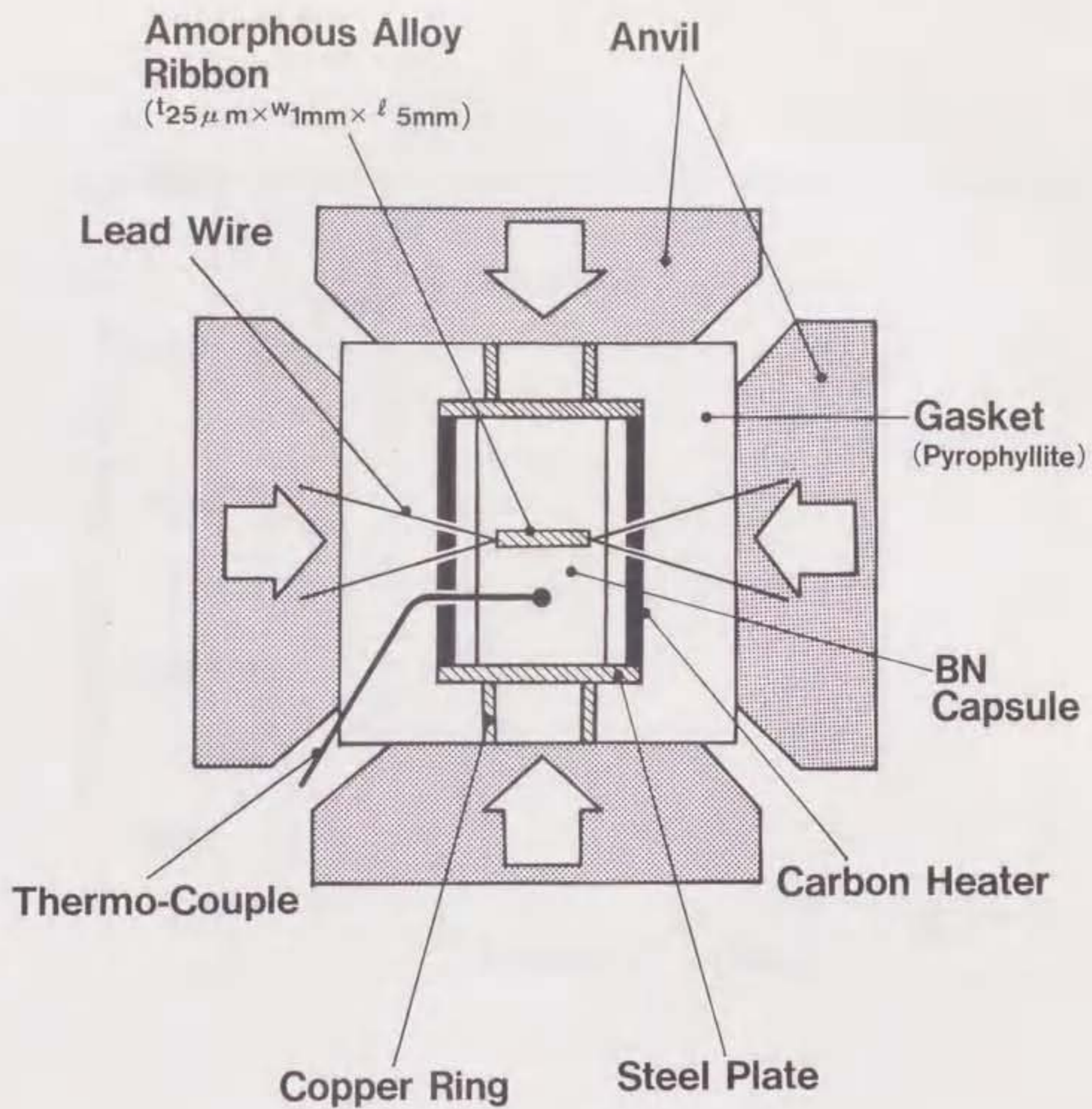


図4.2 超高压力下における結晶化温度の測定方法



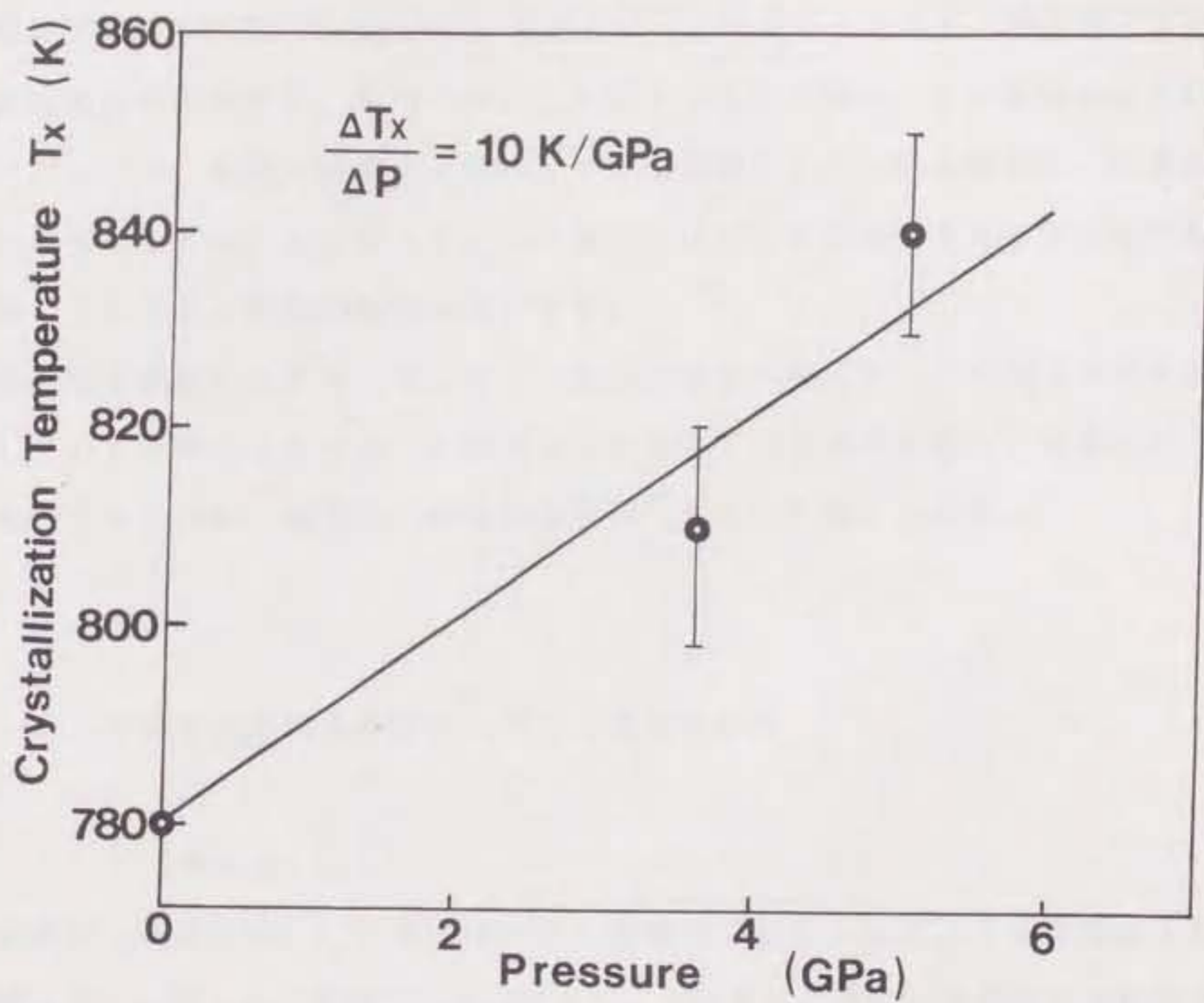


図4.3 結晶化温度の圧力依存性

態が促進されて低下する場合とがある<sup>11)</sup>。高圧下における非晶質合金の結晶化の場合にも次の二つの現象が関与していると考えられる。その一つは、非晶質合金の結晶化には原子拡散が必要であるが、高圧下においては非晶質構造を構成する原子間の距離が縮小されるため、原子が移動しにくくなり、結晶化に必要な原子拡散が抑制される。したがって、結晶化にはより高いエネルギーが必要となり、結晶化温度が上昇する。他の一つは、高圧下では比体積の小さい構造のほうが安定であるため、非晶質構造からそれよりも比体積の小さい結晶構造へと遷移したほうが安定となる。したがって、この場合には圧力は結晶化を促進させる作用をすることになり、結晶化温度は低下する。

本研究で使用した  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  非晶質合金の場合も、この両方の現象が関与していると考えられるが、5.4GPa以下の高圧下では後者に比べて前者のほうが支配的であるため、結果的に結晶化温度が上昇したと考えられる。

#### 4. 3. 非晶質合金粉末の静水圧による超高圧成形

##### 4. 3. 1. 成形法

超高圧力の発生は、4.2 節で述べたと同様の Cubic アンビル型超高圧発生装置を用いて行った。粒径50-100 $\mu\text{m}$ のフレーク状または球状の非晶質合金粉末を、内径6mm × 高さ5mm のBN製カプセルに充填した後、それを図4.4 に示すような4.2 節と同様のパイロフィライト製の高圧成形用セルに組み込んで、アンビル装置に導入した。加圧・加熱の手順は、最初に所望の圧力にまで徐々に加圧後、カーボンヒーターへの通電加熱によって10K/min の昇温速度で所望の温度まで加熱して、所望時間保持した。その後、通電を切って降温させてから、徐々に減圧し、常圧になったところで試料を取り出した。温度の測定は、R または K 熱電対を用いて行い、圧力の影響を補正した。非晶質合金粉末の成形に及ぼす要因として、成形圧力、成形温度、保持時間、および粉末形状について調べた。

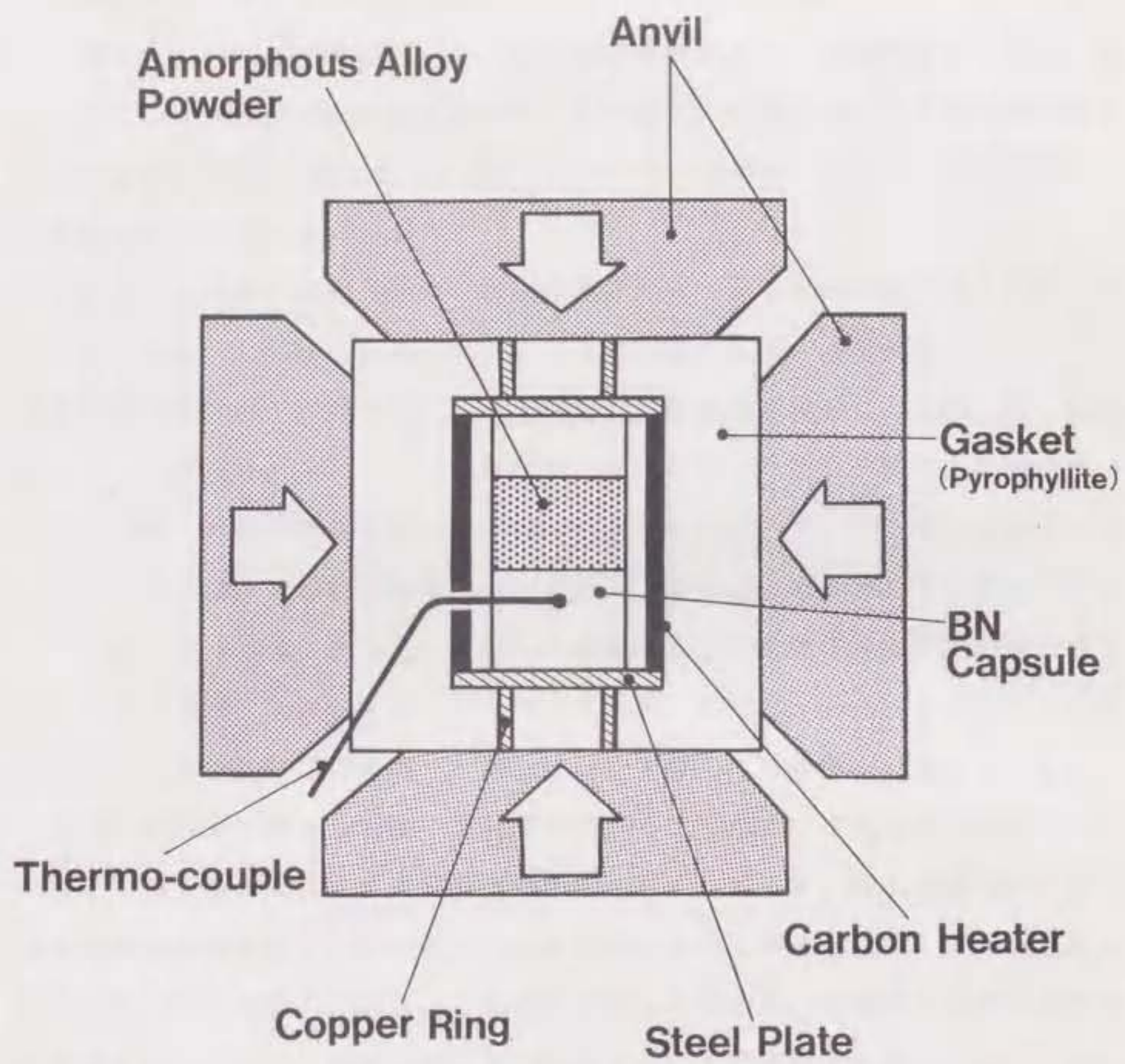


図4.4 非晶質合金粉末の静水圧による超高压成形法

#### 4. 3. 2. 成形温度および時間の影響

最初に、フレーク状非晶質合金粉末を、室温で5.4GPaの超高圧力を作用させ2時間保持することによって成形を試みたが、粉末は全く接合しなかった。そこで、同様に5.4GPaの超高圧力下で、成形温度を変化させて保持時間を2時間一定としてフレーク状粉末の成形を試みた。その結果、600K付近から上の温度範囲で粉末が接合し成形体を得られた。図4.5は得られた成形体の外観で、直径約5mm、高さ数mmの円柱状になった。

種々の成形温度で作製した成形体の非晶質性についてX線回折で調べた結果を図4.6に示す。5.4GPaの超高圧力下で作製した成形体は、成形温度が723K以下の場合に非晶質状態が保持され、それを越える温度範囲で成形したものには、結晶相のピークが現れた。さらに、保持時間も変化させて作製した種々の成形体について、同様に非晶質性をX線回折で調べた結果を図4.7のT.T.T.図中に示す。図中の○は成形体为非晶質状態であったことを、●は結晶化が生じていたことを示している。この結果によると、5.4GPaの超高圧下では結晶化温度は $T_{xh}$ 線で表すことができるが、これは常圧下のそれ( $T_{xo}$ 線)に比べて50-55K上昇したことになる。これは、4.2節で述べた、薄帯について得られた結果と一致している。

圧力5.4GPa下で種々の温度で2時間保持することにより作製した成形体について、その電気抵抗に及ぼす成形温度の影響を図4.8に示す。成形温度623K付近で急激に電気抵抗が低下しているが、これは成形体中の空隙が減少して成形密度が増大したことを意味している。この成形性向上の原因は、非晶質合金粉末が塑性遷移温度以上において急激に軟化する現象によるものと考えられる。また、730K以上における電気抵抗の低下は結晶化によるものと考えられる。したがって、非晶質状態を保持した比較的な良好な成形体を得られるのは、この場合673-723Kの温度範囲であると言える。

さらに詳細に成形状態に及ぼす温度の影響を調べた。圧力5.4GPa下の結晶化温度直下に当たる723K×2hr、および常圧下の結晶化温度直下に当たる680K×2hrの2種類の温度条件(それぞれ図4.7中のAおよびB)で、ともに5.4GPaの超高

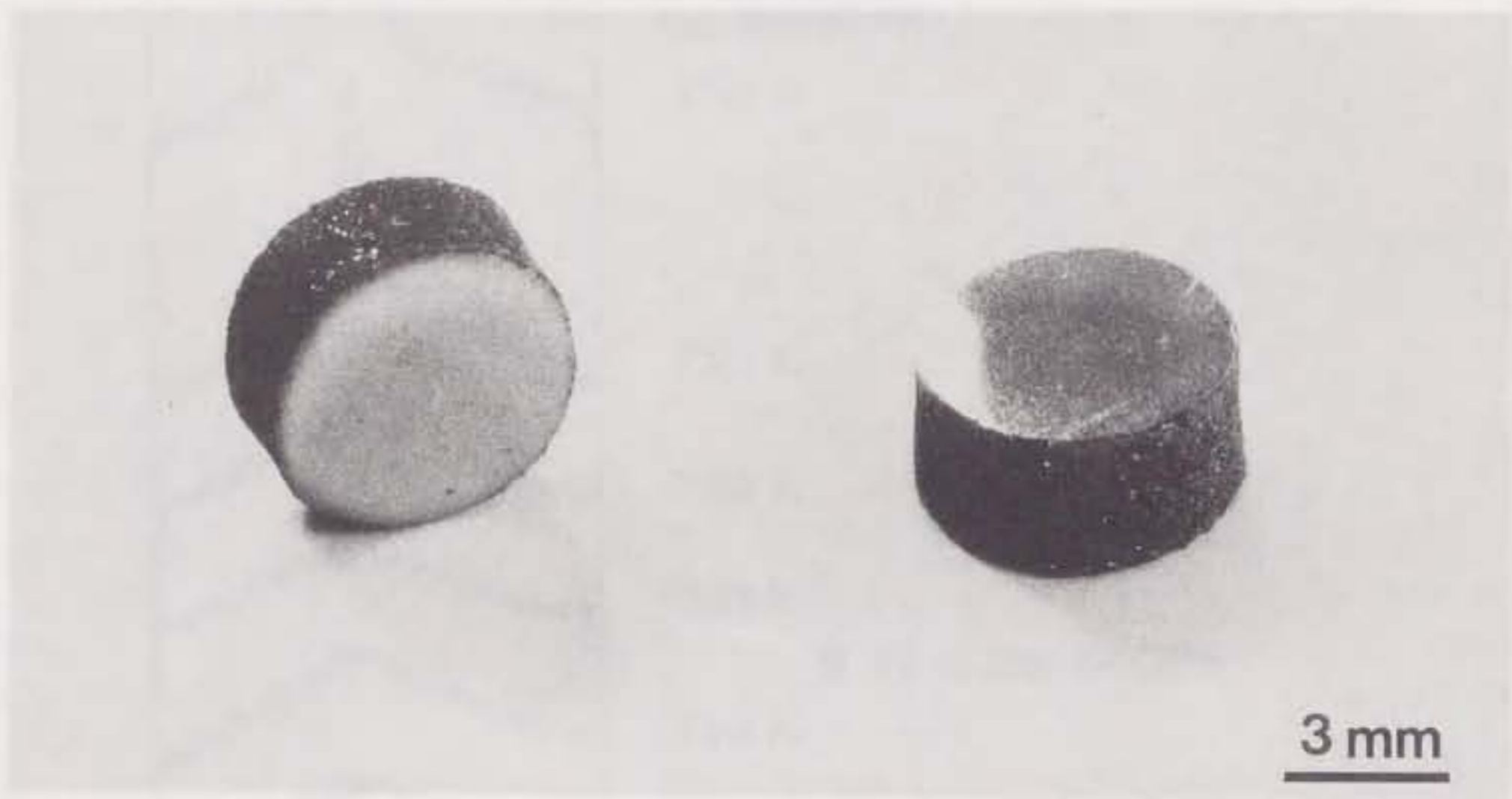


図4.5 静水圧による超高圧成形で作製した成形体の外観

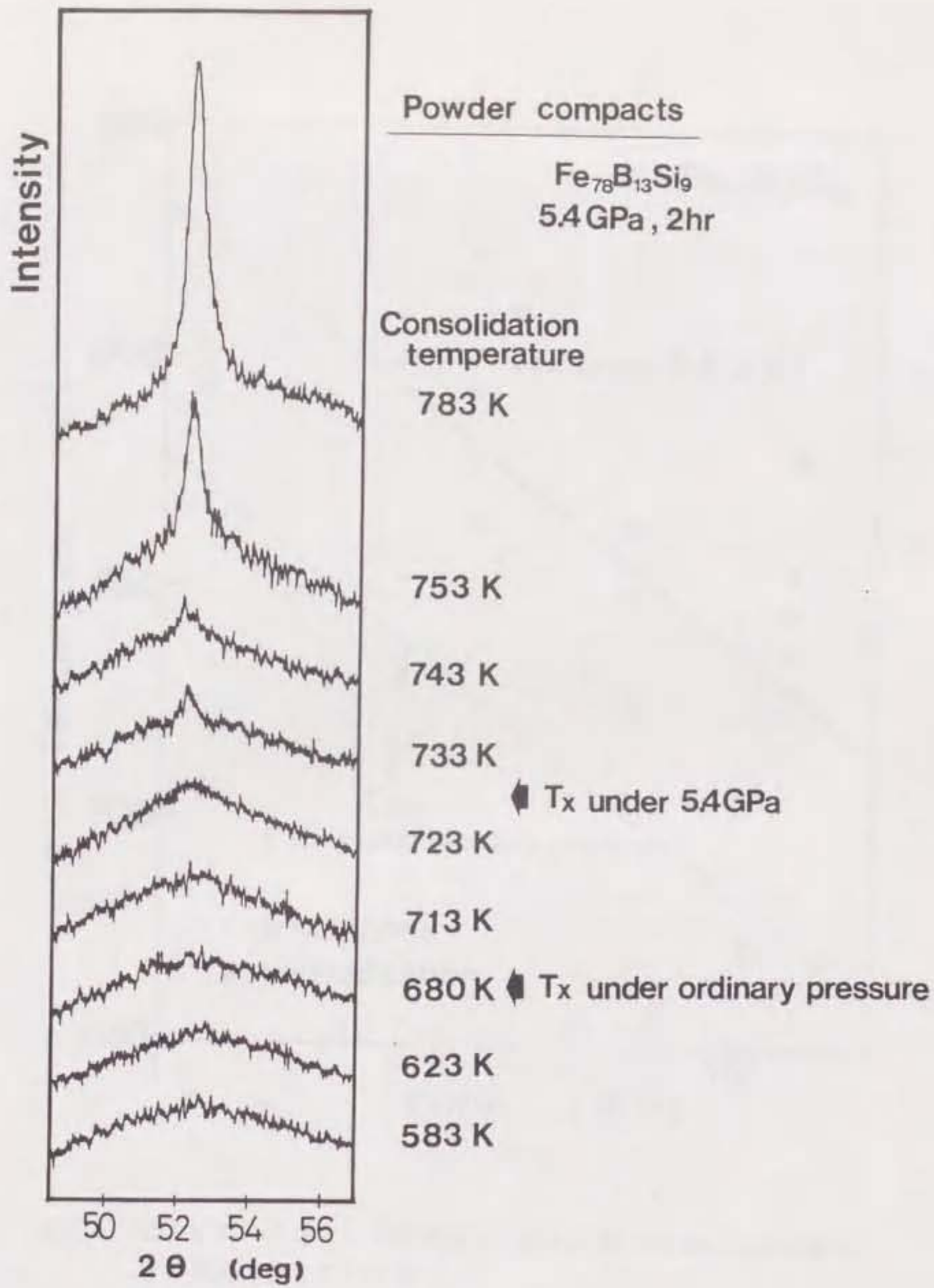


図4.6 圧力5.4GPaで種々の成形温度で作製した成形体のX線回折パターン

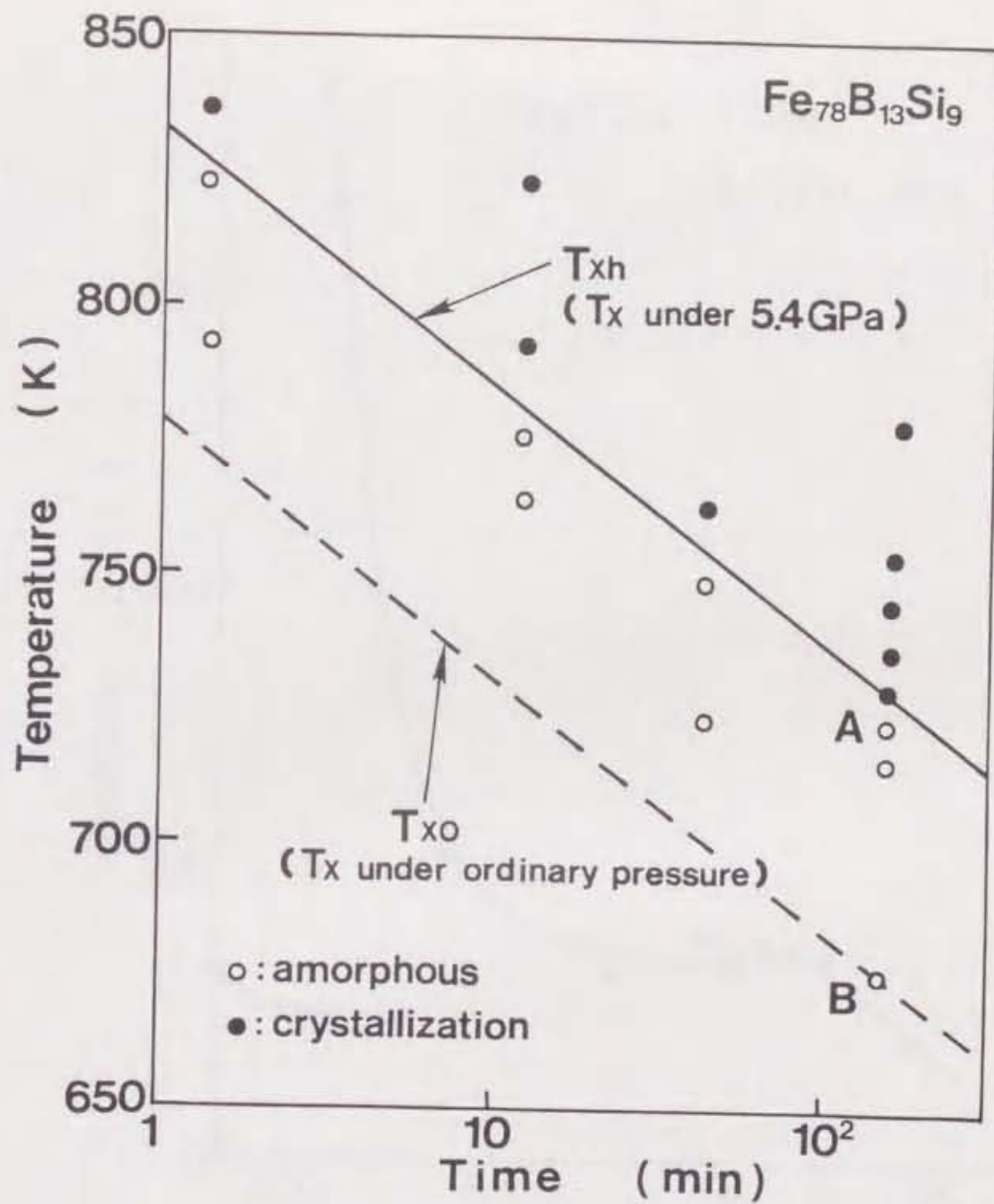


図4.7 圧力5.4GPaで種々の成形温度及び成形時間で作製した成形体の非晶質性を示すT. T. T. 図

——  $T_{xh}$  : 圧力5.4GPa下における結晶化温度  
 - - - -  $T_{xo}$  : 常圧下における結晶化温度

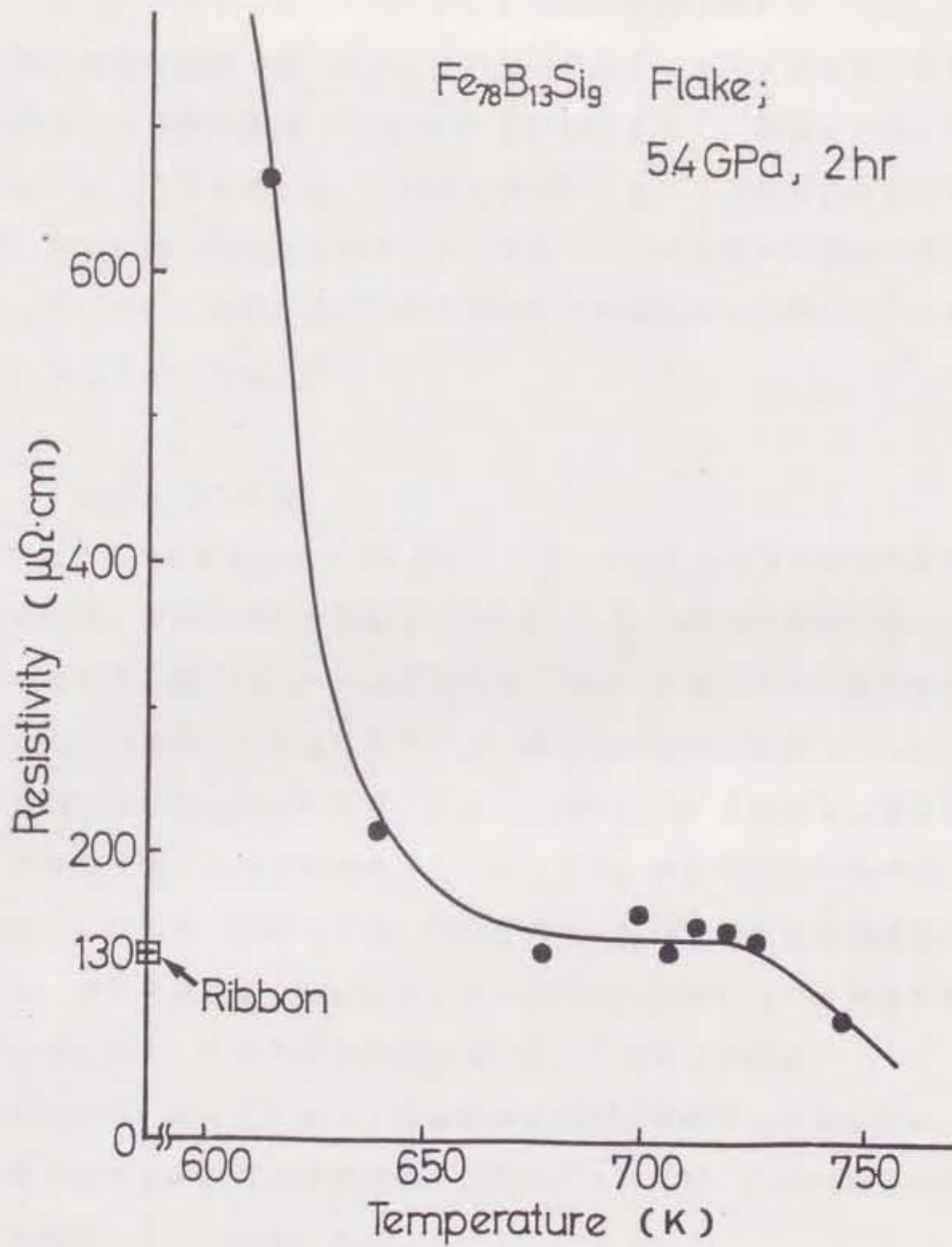


図4.8 成形体の電気抵抗に及ぼす成形温度の影響



圧力下で作製した成形体について、その断面を光学顕微鏡で観察した。その結果を図4.9に示す。723Kで作製した成形体には空隙は観察されなかったが、680Kで作製した成形体には空隙が見られた。それらの密度をアルキメデス法で測定した結果、非晶質合金薄帯の密度(7.18g/cm<sup>3</sup>)を100%とすると、前者が100%、後者が98.2%であった。この事実から、5.4GPaの静水圧によって非晶質合金粉末を成形する場合、圧力に伴う結晶化温度の上昇を利用して、その直下の温度で成形を行うことによってのみ、成形密度が100%の非晶質合金成形体を作製することが可能になると言うことができる。

#### 4. 3. 3. 成形圧力の影響

成形に及ぼす圧力の影響を調べるために、フレーク状非晶質合金粉末を用いて、成形温度を680K、保持時間を2時間と一定にして、1-5.4GPaの範囲の種々の圧力で粉末を成形した。図4.10(a)は非晶質合金成形体の密度に及ぼす成形圧力の影響を示したものである。この温度条件では、成形体の密度は薄帯のそれよりは低いものの2GPa以上の圧力で比較的高くなった。図4.10(b)は非晶質合金成形体の電気抵抗に及ぼす成形圧力の影響を示したもので、成形体中に空隙や接合不良部が存在すると電気抵抗は高くなる。成形圧力が3.5GPa未満では電気抵抗が高くなったため、成形状態はよくないと考えられるが、3.5GPa以上では薄帯の電気抵抗とほぼ同等になり、かなり成形状態が良くなったと考えられる。

以上の結果から、静水圧によって非晶質合金粉末を成形する方法を用いて、高い成形密度を有する非晶質合金成形体を作製するためには、3.5GPa以上の成形圧力が必要であると言うことができる。

#### 4. 3. 4. 粉末形状の影響

成形性に及ぼす粉末形状の影響を調べるために、回転水アトマイズ法(2.2節)で作製した50-100 $\mu$ m径の球状のFe<sub>78</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>9</sub>非晶質合金粉末を用いて、4.3.2節で求めた最適成形条件(圧力5.4GPa、温度723K、保持時間2時間)で成形を

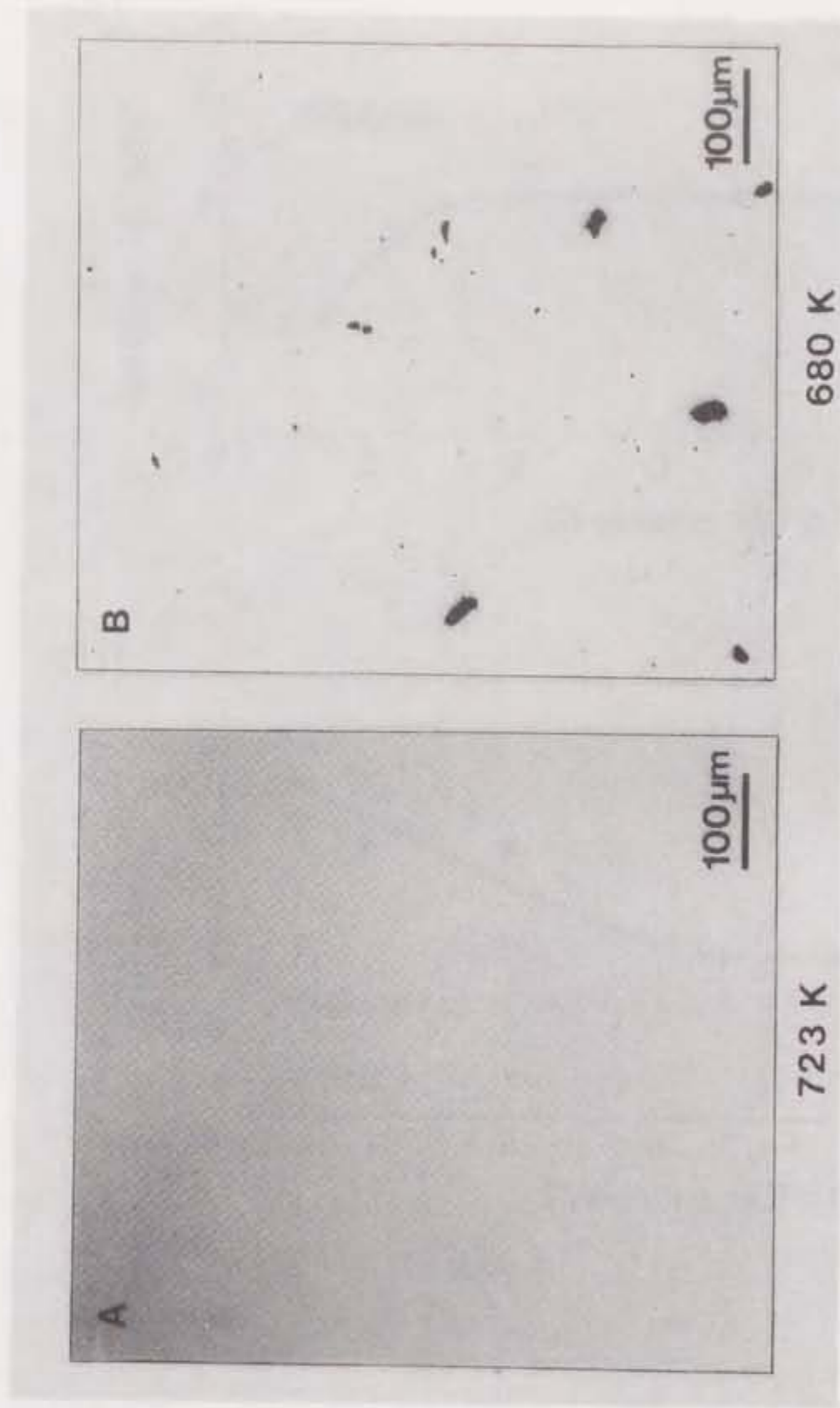


図4.9 図4.7 中に示した成形条件AおよびBで作製した非晶質合金成形体の断面光顕写真

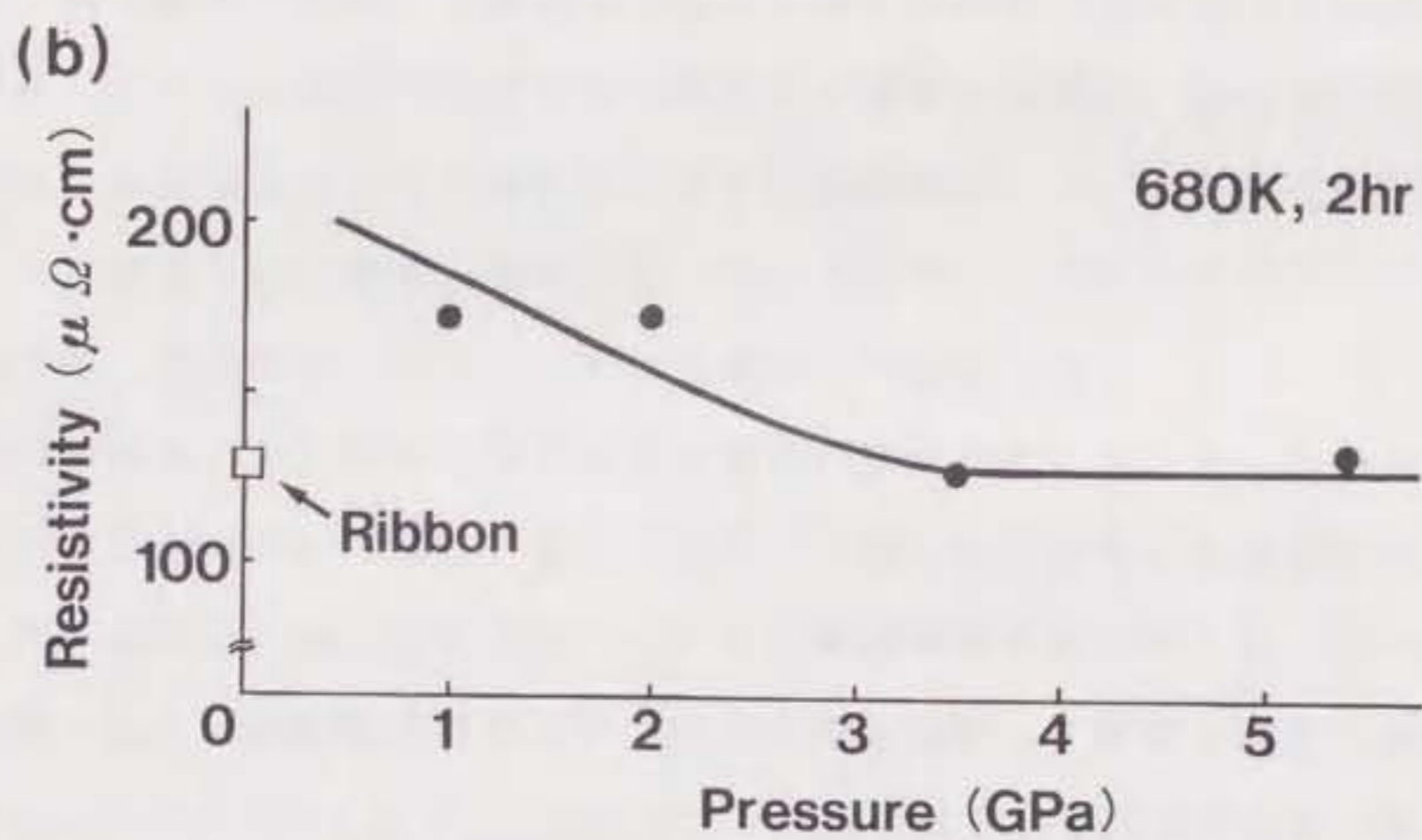
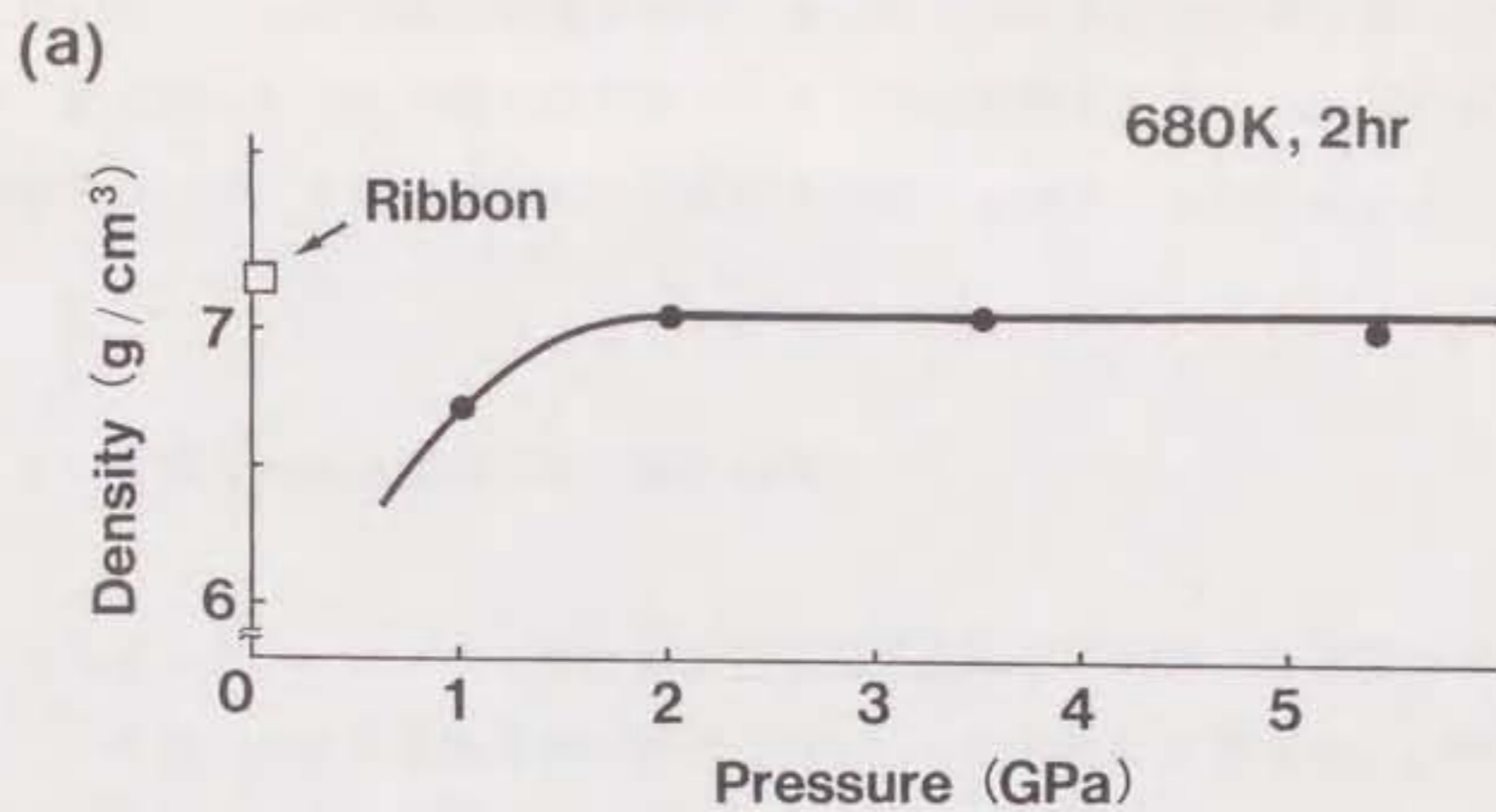


図4.10 (a) 非晶質合金成形体の成形密度に及ぼす成形圧力の影響  
 (b) 非晶質合金成形体の電気抵抗に及ぼす成形圧力の影響

行った。得られた成形体は非晶質状態であった。その断面の光顕写真を図4.11に示す。成形体中には粉末間の接合が不完全な界面が随所に見られ、本成形法では球状粉末はフレーク状粉末に比べて成形性が悪いとすることができる。

#### 4. 4. 作製した非晶質合金成形体の性質

$Fe_{78}B_{13}Si_9$  フレーク状非晶質合金粉末を圧力5.4GPa、温度723Kで2時間保持して作製した非晶質合金成形体について、その諸性質を測定した。その結果を表4.1に示す。表中には、 $Co_{66}Fe_4Ni_1B_{14}Si_{15}$  フレーク状非晶質合金粉末を用いて同一条件で作製した非晶質合金成形体についての測定結果も付記した。測定方法としては、磁氣的性質である飽和磁束密度、透磁率、および保磁力は、成形体から放電加工により作製したリング状試料を用いて、直流磁化曲線測定装置によって測定した。密度、電気抵抗、および硬度は、それぞれアルキメデス法、四端子法、およびマイクロビッカース硬度計で測定した。

成形密度は、同一組成の非晶質合金薄帯の密度に対して、Fe系合金が100%、Co系合金が99.7%に達し、静的な圧力で作製した非晶質合金成形体としてはこれまでに例がない高い密度を有していた。磁氣的性質については、Fe系およびCo系ともに、飽和磁束密度は高い成形密度を反映して薄帯と同等であり、透磁率および保磁力はこれまでに発表されている成形体としては良好な値であったが、薄帯よりは劣っていた。この原因としては、成形時の歪みや粉末界面の酸化被膜等の影響が考えられる。成形体の電気抵抗は薄帯のそれと同レベルで、空隙がほとんどなく成形密度が高いことを示している。また、ビッカース硬度も薄帯と同様に非晶質合金特有の高い値を示した。

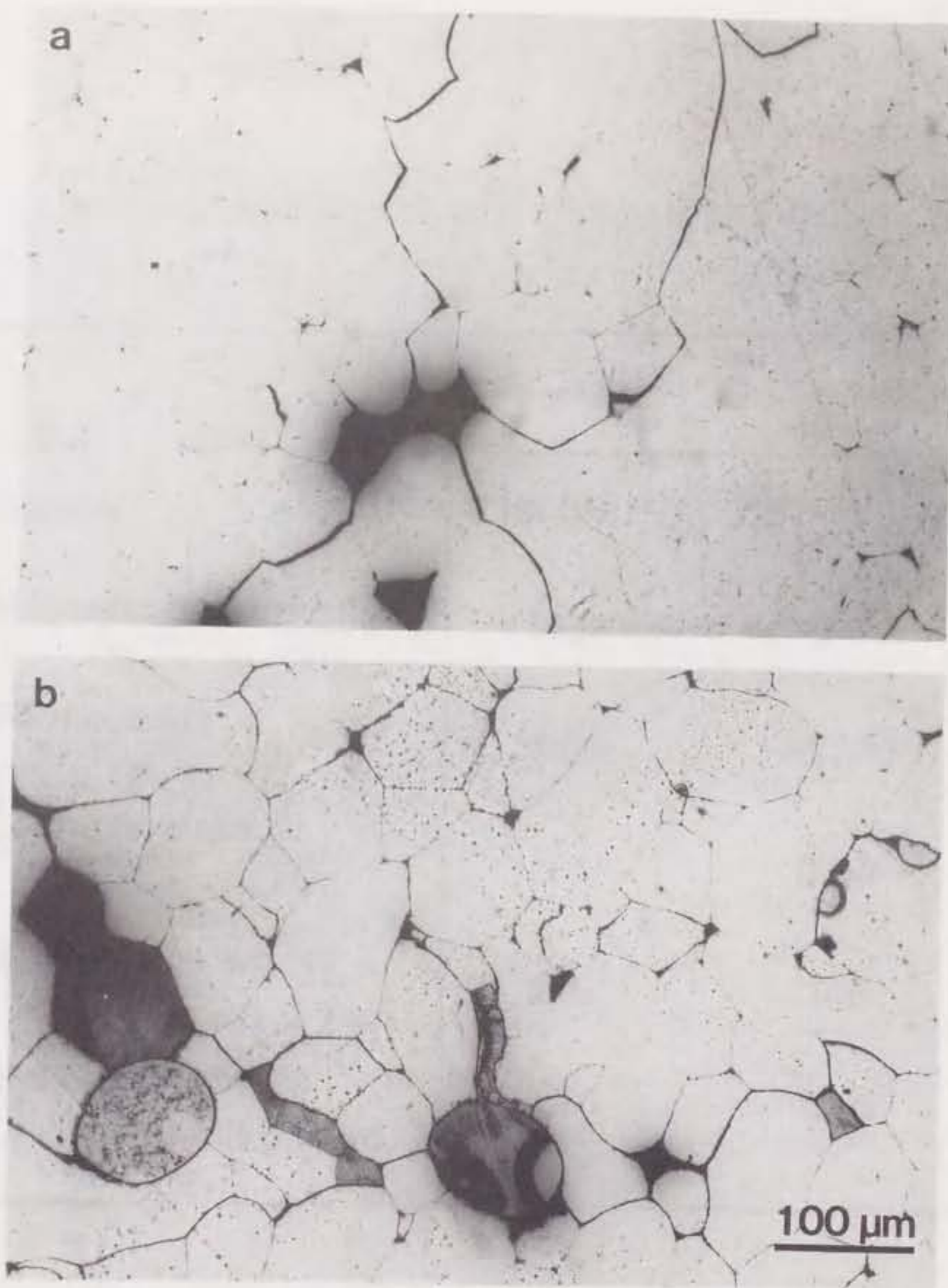


図4.11 球状非晶質合金粉末を用いた非晶質合金成形体の断面光顕写真

(a) as prepared

(b) ナイタール・エッチング後

表4.1 静水圧による超高压成形法で作製した非晶質合金成形体の諸性質

	$\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$	$\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Ni}_1\text{B}_{14}\text{Si}_{15}$
Density (g/cm <sup>3</sup> )	7.18 (100%)	7.57 (99.7%)
Magnetic flux density $B_{50}$ (kG)	14.6	5.5
Permeability $\mu$	5600	10400
Coercive force $H_c$ (Oe)	0.3	0.04
Electrical resistivity ( $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ )	138	145
Vickers' hardness $H_v$ (kg/mm <sup>2</sup> )	840	930

#### 4. 5. 非晶質合金粉末の接合機構の考察

非晶質合金粉末を静水圧下で超高圧成形してその成形体を作製する場合、粉末間の接合機構としては、爆発成形法で考えたような粉末表面の溶融による接合は考えられない。静水圧下で加熱する本成形法では粉末の表面拡散による接合機構が考えられるが、もし、それのみによって接合が起こるとすれば、粉末だけではなく薄帯の接合も可能になるはずである。

そこで、径6mmに加工した非晶質合金薄帯（組成： $Fe_{78}B_{17}Si_5$ 、厚さ：約25 $\mu m$ ）を、図4.12(a)に示すように、粉末成形に用いたのと同様の高圧成形用セル中に200枚程度積層して、粉末成形と同一条件（5.4GPa、723K $\times$ 2hr）で接合を試みた。ところが、図4.12(b)に示すように薄帯は全く接合しなかった。この結果は、非晶質合金粉末間の接合が単に表面拡散のみで起こったのではないことを示している。

このような薄帯を用いた実験結果および4.3.4節で述べた球状粉末を用いた実験結果をもとにして、次のような静水圧下での加熱による非晶質合金粉末の接合機構が考えられる。一般に、非晶質合金は、その変形挙動が塑性遷移温度以上で不均一変形から均一変形へと変化し、結晶化温度直下の温度ではかなり軟化した状態になる。したがって、静水圧状態の超高圧力下で、フレーク状非晶質合金粉末をその圧力下で上昇した結晶化温度直下まで加熱した場合、軟化した粉末に高い圧力が作用することになる。そのような条件下では図4.13(a)のように粉末は塑性流動を伴った大きな移動を起こし、空隙が減少して緻密な成形体を形成していく。その際に、粉末間の機械的絡み合い（Mechanical interlocking）や粉末表面の剪断に伴う酸化被膜の破壊が生じ、それらによって粉末は接合すると考えられる。また、その場合には粉末間の表面拡散も促進されて接合を助長するものと考えられる。

それに対して、非晶質合金薄帯の場合には、図4.13(b)に示すように超高圧力下で薄帯が加熱により軟化すると空隙が減少して緻密化はするが、薄帯間に機械

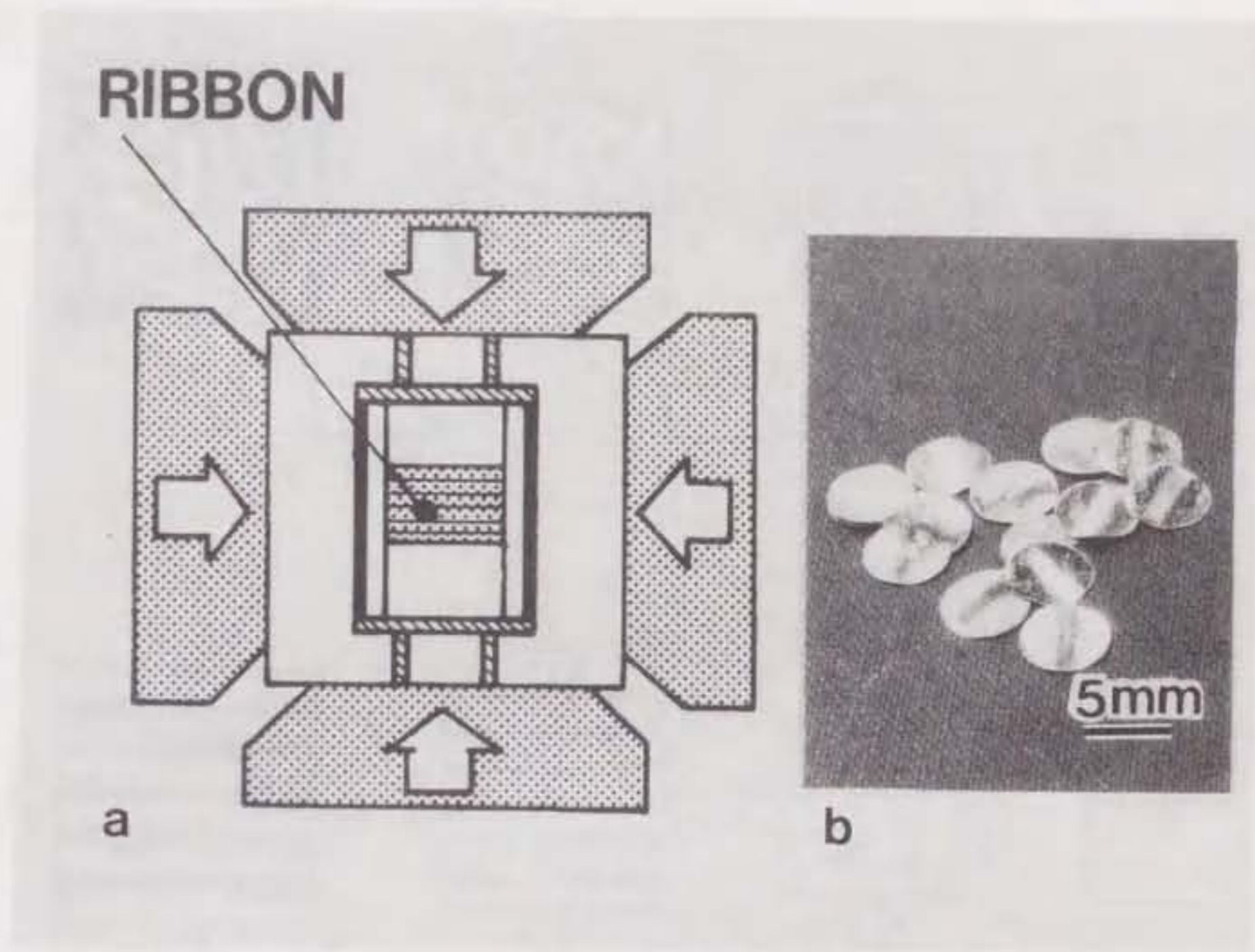


図4.12 (a) 非晶質合金薄帯の静水圧による超高圧成形の模式図  
 (b) 非晶質合金薄帯の上記成形結果



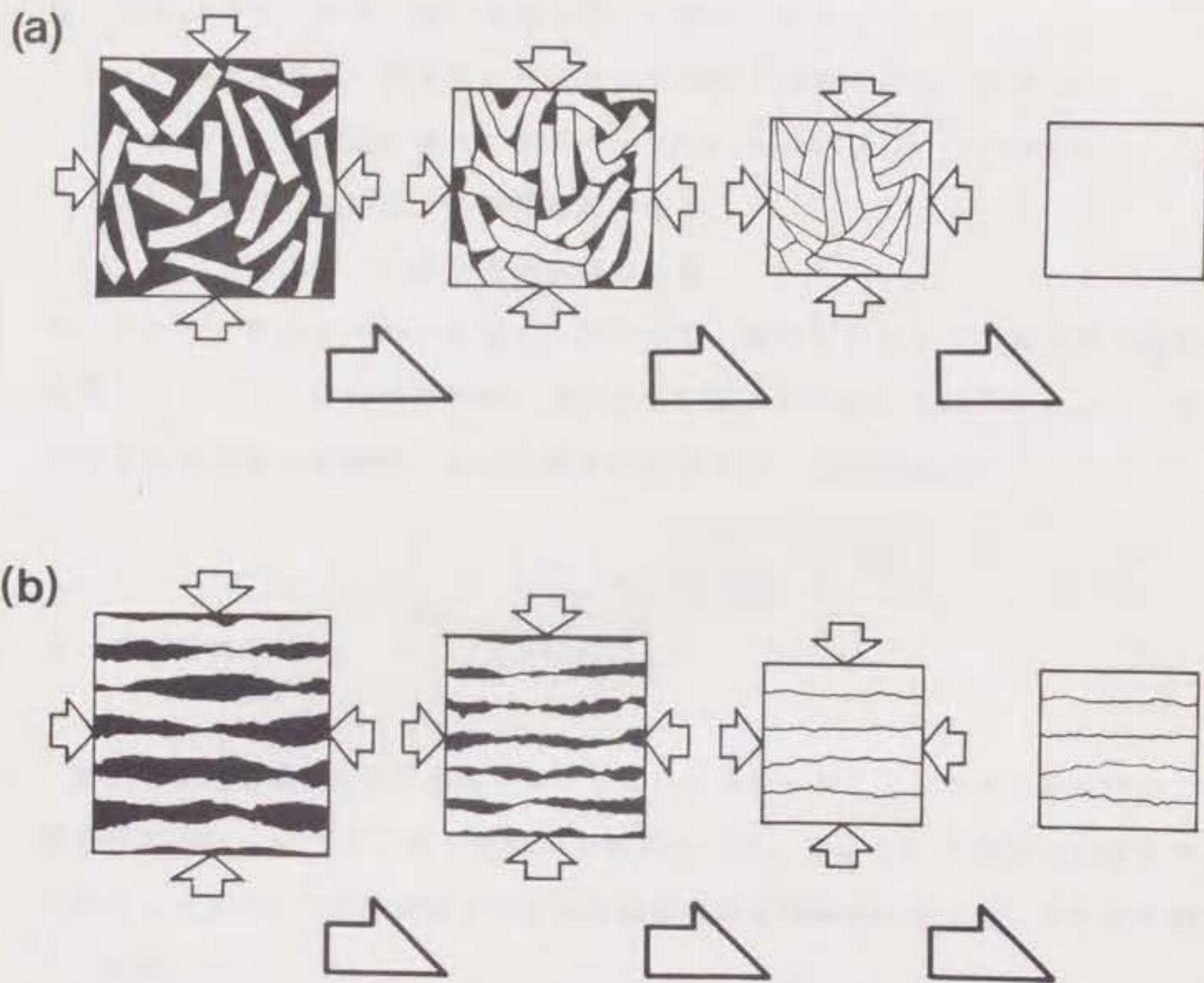


図4.13 フレーク状非晶質合金粉末(a) および非晶質合金薄帯(b) の成形過程の比較

的絡み合いや剪断による表面酸化被膜の破壊はほとんど生じないため、薄帯は接合しないと考えられる。球状粉末の場合も同様で、薄帯に比べると成形時に変形はするものの、フレーク状粉末に比べて機械的絡み合いや剪断による表面酸化被膜の破壊は少ないため、接合状態が悪いと考えられる。

以上、静水圧下での超高压成形による非晶質合金粉末の接合機構は、

- (1) 軟化した粉末間の機械的絡み合い (Mechanical interlocking)
- (2) 粉末表面の剪断による酸化被膜の破壊
- (3) (1) および(2) による表面拡散の促進

のようにまとめることができる。したがって、静的圧力によって非晶質合金粉末を接合するには、成形時に機械的絡み合いが起こりやすい形状の粉末を、大きな剪断を発生できる成形法によって成形すればよいことになる。

#### 4. 6. 結論

静水圧状態の超高压力を発生することのできるCubicアンビル法を用いて、静的な圧力によって非晶質合金粉末を成形することにより、粉末間を接合させ、真密度と同等の高い成形密度を有する非晶質合金成形体を作製することを試みた。その結果、

- (1)  $Fe_{78}B_{13}Si_9$  非晶質合金の結晶化温度は、超高压力下 (5.4GPa以下) においては、1GPa 当たり約10K の割合で上昇することが判明した。
- (2) 上記現象を利用して、5.4GPaの超高压力下で、結晶化温度直下の成形温度 723K・成形時間 2 時間の条件で、 $Fe_{78}B_{13}Si_9$  非晶質合金粉末を成形することにより、成形密度100%の非晶質合金成形体を作製することができた。

参 考 文 献

- 1) C. F. Cline: Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sendai, 1981, p. 129.
- 2) D. G. Morris: J. Mater. Sci. 17(1982)1789.
- 3) M. Takagi, Y. Kawamura, M. Araki, Y. Kuroyama and T. Imura: Mater. Sci. Eng. 98 (1988)457.
- 4) S. A. Miller and R. J. Murphy: Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sendai, 1981, p. 137.
- 5) D. G. Morris: in S. Steeb and H. Warlimont(eds.), Rapidly Quenched Metals, North-Holland, Amsterdam, 1985, p. 1751.
- 6) R. Hasegawa, R. E. Hathaway and C. F. Chang: J. Appl. Phys. 57(1985)3566.
- 7) H. Miura and K. Omuro: in S. Steeb and H. Warlimont(eds.), Rapidly Quenched Metals, North-Holland, Amsterdam, 1985, p. 1733.
- 8) W. Wang, H. Iwasaki and K. Fukamichi: J. Mater. Sci. 15(1980)2701.
- 9) Y. Ogawa, S. Endo, M. Kiritani, F. E. Fujita and A. Fukizawa: Japan. J. Appl. Phys. 23-2(1984)142.
- 10) T. Imura, M. Suwa and K. Fujii: Mater. Sci. Eng. 97(1988)247.
- 11) 金子武次郎, 阿部峻也, 吉田 肇: 実験物理学講座 超高圧 (箕村 茂編, 共立出版, 1988)p. 625.

## 第5章 温間押し出し成形による

### 非晶質合金成形体の作製

#### 5. 1. 序論

第3章および第4章で述べたように、動的な超高压力あるいは静的な超高压力によって非晶質合金粉末を成形し、真密度またはそれに近い高い成形密度を有する非晶質合金成形体を作製することができた<sup>1), 2)</sup>。しかし、これらの製法は、超高压力を利用するという点で特殊な方法であり、実用に帰するためには、一般的な製法でより低い圧力で非晶質合金成形体を作製することが望まれる。

従来、一軸ホットプレスや押し出し成形により非晶質合金成形体を作製しようとする研究は行われたが<sup>3)~5)</sup>、圧力不足により成形密度が上がらなかつたり、加熱により結晶化したりして、結果的に、実用的な製法により真密度に近い均一な非晶質合金成形体を作製した例はない。

そこで、本章では、第4章で得られた結果を基にして、実用的な製法により非晶質合金粉末を成形し、真密度に近い高い成形密度を有する非晶質合金成形体を作製することを試みた。4.5節によれば、静的な圧力によって非晶質合金粉末を接合するには、成形時に機械的絡み合いの起こりやすい形状の粉末を、加熱により軟化させ、それを、大きな剪断を発生できる成形法を用いて成形すればよいことになる。これをもとにして、本章では、フレーク状の非晶質合金粉末を原料として、圧力が高くないかわりに大きな剪断を発生することが可能であり、且つ実用的な製法でもある温間押し出し成形を用いて、非晶質合金粉末の成形を試みた。成形の際には、温度、ピレット形状等の成形条件を系統的に変化させて行った。作製した成形体については、成形密度、非晶質性、磁氣的性質などを測定した。

## 5. 2. 非晶質合金粉末の温間押し成形

温間押し成形に使用した粉末は、非晶質合金薄帯を粉砕することにより作製したフレーク状非晶質合金粉末で、組成は  $Fe_{78}B_{13}Si_9$  および  $Co_{89}Fe_4Ni_1Mo_2B_{12}Si_{12}$  の 2 種類である。これらの粉末を、外径 29mm、内径 26mm の炭素鋼製容器に充填後、内部を真空引きし、アルゴンガスで置換して封入することによってビレットを作製した。ビレットとしては、図 5.1(a) に示すように、非晶質合金粉末のみを充填した A タイプと非晶質合金粉末の中心に金属製のコアを配した B タイプの 2 種類を用いた。作製したビレットを所望温度にまで加熱後、図 5.1(b) のように、プレスに取り付けてある侵入角度  $90^\circ$  の金型 (473K に予熱) 中に手早く入れ、6.2mm/sec の速度で押し成形を行った。温間押し成形の成形条件として、中心コアの有無、コア材質、コア径、成形温度、粉末の粒度および初期充填密度について検討した。

## 5. 3. 中心コアなしのビレットの温間押し成形

本研究で行った一連の押し成形実験の条件とその結果を表 5.1 にまとめた。

中心コアを有しないビレット A では、断面減少率が 40% では成形密度が上がらなかったため、断面減少率 60% で成形を実施した。598K で成形した試料 A<sub>1</sub> は非晶質状態が保持されていたが、623K で成形した試料 A<sub>2</sub> では全体が結晶化していた (表 5.1)。試料 A<sub>1</sub> の成形状態は、図 5.2 中に示すように周辺部の粉末は緻密に接合していたが、中心部は接合していないために脱落してしまった。これは、押し成形時に発生する剪断が中心部で小さいためであると考えられる。

以上の結果から、ビレットの内部全体に粉末のみを充填して押し成形する方法では、均一な非晶質合金成形体を作製することは不可能であると言える。

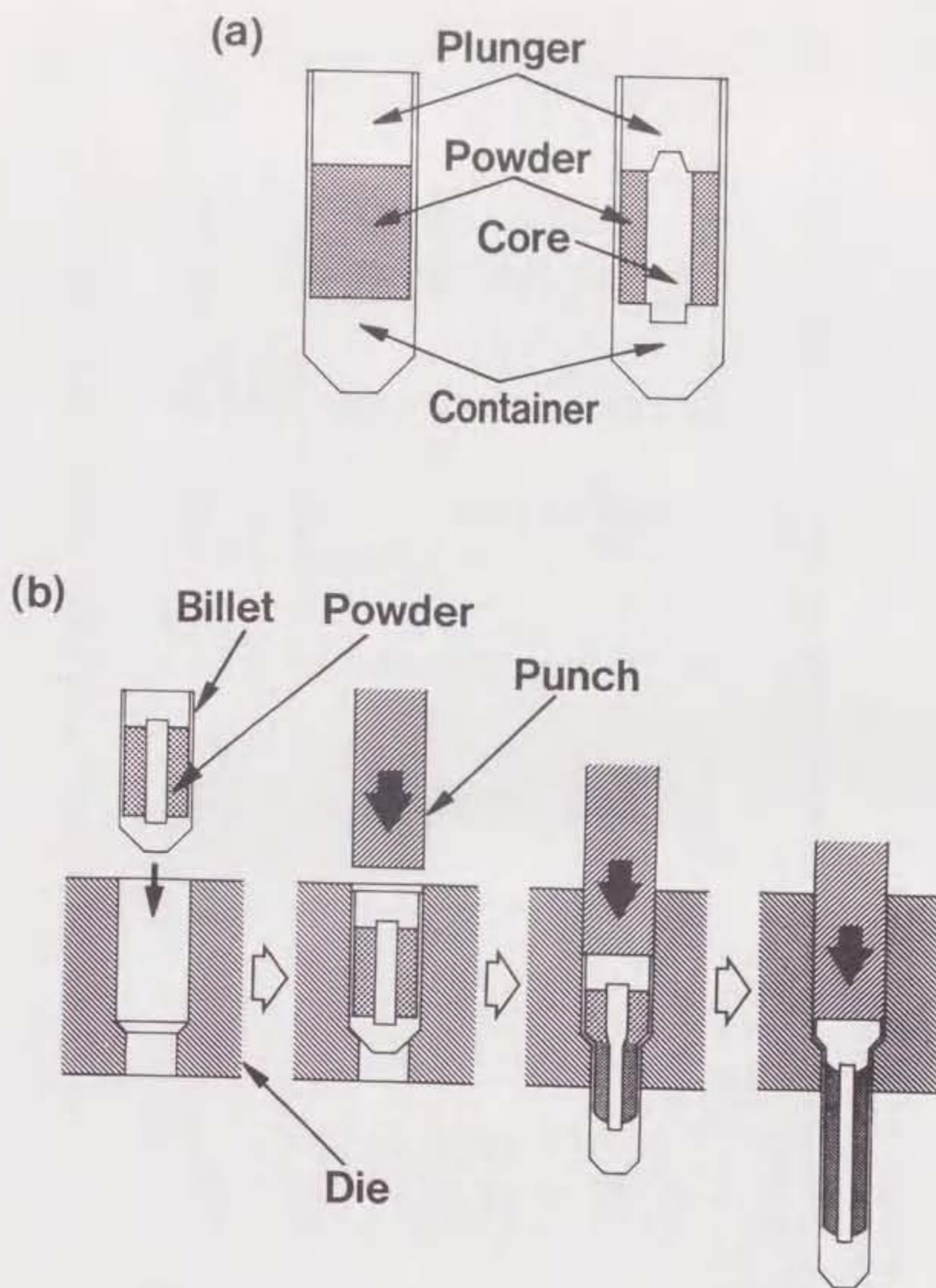


図5.1 非晶質合金粉末の温間押し成形法  
 (a) 使用したビレットAおよびBの構成  
 (b) 成形工程

表5.1 温間押し出し成形条件および作製した成形体の非晶質性・成形密度に関するまとめ

Sample <sup>a</sup>	RA <sup>b</sup>	Composition (at.%)	T <sup>c</sup> (K)	Core material <sup>d</sup>	Core diameter (mm)	Powder size ( $\mu\text{m}$ )	Initial packing density (%)	Amorphism <sup>e</sup>	PD <sup>f</sup> (%)
*A1	60	Fe <sub>78</sub> B <sub>13</sub> Si <sub>9</sub>	598	—	—	53-105	62	AM	—
A2	60	Fe <sub>78</sub> B <sub>13</sub> Si <sub>9</sub>	623	—	—	53-105	62	CRY	—
*B1	40	Fe <sub>78</sub> B <sub>13</sub> Si <sub>9</sub>	673	H13	12	53-105	50	AM	99.9
B2	40	Fe <sub>78</sub> B <sub>13</sub> Si <sub>9</sub>	648	H13	12	53-105	50	AM	—
B3	40	Fe <sub>78</sub> B <sub>13</sub> Si <sub>9</sub>	698	H13	12	53-105	50	AM + CRY	—
*B4	40	Fe <sub>78</sub> B <sub>13</sub> Si <sub>9</sub>	673	1045	12	53-105	50	AM	—
B5	40	Fe <sub>78</sub> B <sub>13</sub> Si <sub>9</sub>	673	M2	12	53-105	50	AM	—
B6	40	Fe <sub>78</sub> B <sub>13</sub> Si <sub>9</sub>	673	H13	8	53-105	50	AM	—
B7	40	Fe <sub>78</sub> B <sub>13</sub> Si <sub>9</sub>	673	H13	16	53-105	50	AM	99.8
B8	40	Fe <sub>78</sub> B <sub>13</sub> Si <sub>9</sub>	673	H13	12	32-44	50	AM	99.8
B9	40	Fe <sub>78</sub> B <sub>13</sub> Si <sub>9</sub>	673	H13	12	210-420	50	AM	—
B10	40	Fe <sub>78</sub> B <sub>13</sub> Si <sub>9</sub>	673	H13	12	53-105	40	AM	99.6
B11	40	Fe <sub>78</sub> B <sub>13</sub> Si <sub>9</sub>	673	H13	12	53-105	66	AM	99.3
B12	40	Co <sub>69</sub> Fe <sub>4</sub> Ni <sub>1</sub> Mo <sub>2</sub> B <sub>12</sub> Si <sub>12</sub>	698	H13	12	53-105	50	AM	99.6

<sup>a</sup> A<sub>1</sub>-A<sub>2</sub>, using a type A billet; B<sub>1</sub>-B<sub>12</sub>, using a type B billet.

<sup>b</sup> Cross-sectional reduction in area for extrusion.

<sup>c</sup> Extrusion temperature (heating rate is 12 K min<sup>-1</sup> below 523 K, 3 K min<sup>-1</sup> above 523 K).

<sup>d</sup> Expressed in AISI. H13, 1045 and M2 are alloy tool steel, carbon steel and high speed tool steel respectively. These materials were used as cores after quenching.

<sup>e</sup> AM, amorphous state; CRY, crystallization.

<sup>f</sup> Packing density of extruded samples.

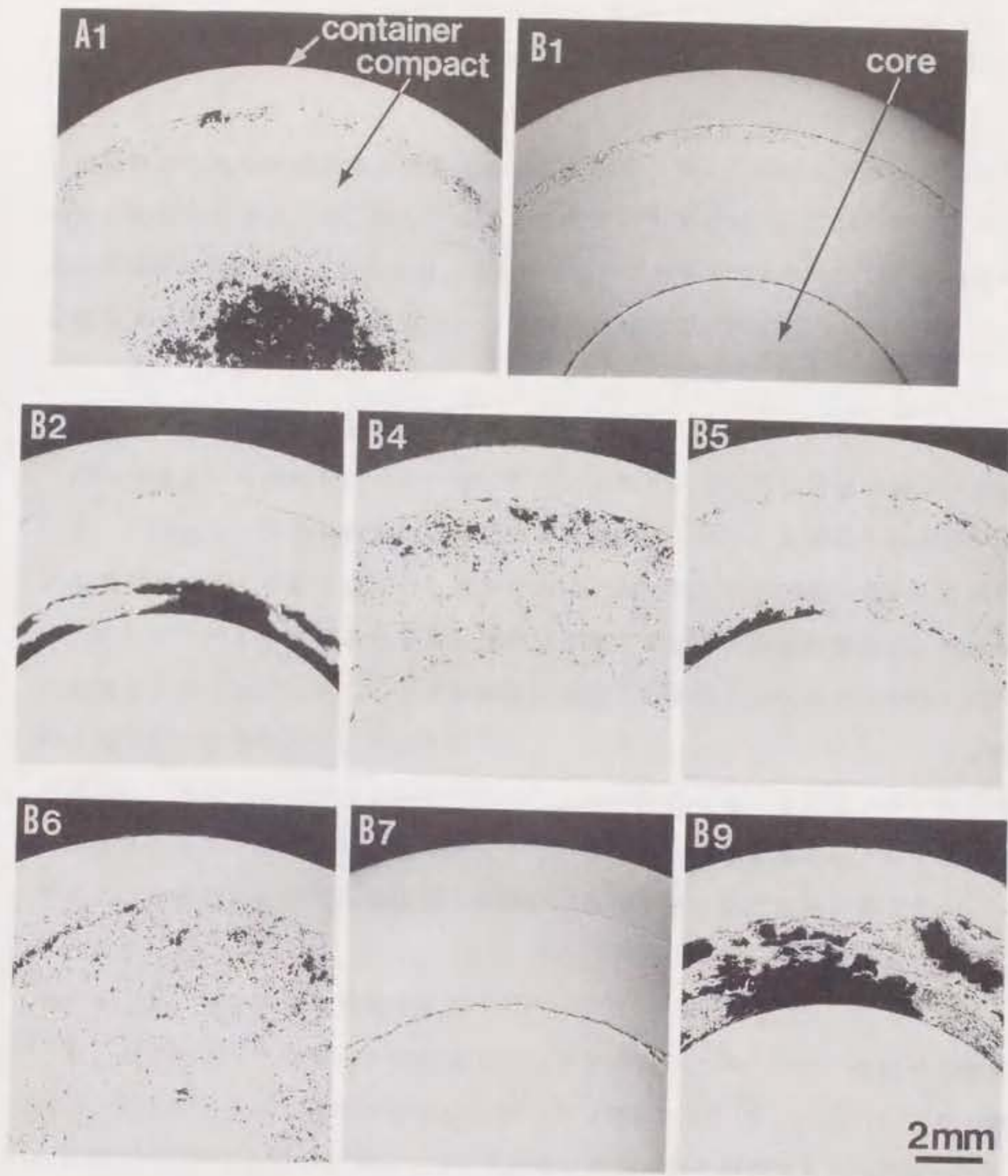


図5.2 各種成形条件で作製した成形体の断面



#### 5. 4. 中心にコアを有するピレットの温間押し成形

温間押し成形の成形条件を種々検討した結果、表5.1中の試料B<sub>1</sub>に示す中心コアを配した条件下で、図5.2に示すような成形密度99.9%の均一な非晶質合金成形体を作製することができた。この最適成形条件をもとにして、成形時の種々の要因が成形状態に及ぼす影響について以下に述べる。

##### 5. 4. 1. 成形温度の影響

648Kで成形した試料B<sub>2</sub>には、図5.2に見られるように同心円状の割れが発生した。これは非晶質合金粉末の加熱による変形抵抗の低下、すなわち軟化が、この温度では十分でなかったためと思われる。それに対して、693Kで成形した試料B<sub>3</sub>には、このような割れは発生しなかったが、中心コア近傍に結晶化した領域が観察された(表5.1)。この成形温度は結晶化温度以下であるが、押し成形時に加工による発熱が生じたため結晶化したものと考えられる。したがって、成形温度は、非晶質合金粉末の軟化のためにはできるだけ高い方が良いが、結晶化を抑えるために、加工発熱による温度上昇をも含めて結晶化温度以下にする必要がある。本実験における最適成形温度は673K近傍の狭い温度範囲であった。

##### 5. 4. 2. 中心コアの材質の影響

B<sub>1</sub>に用いたよりも軟らかい材質の中心コアを用いたB<sub>4</sub>では、成形体全体にわたって空隙が多く、成形状態は悪くなった(図5.2)。B<sub>1</sub>で用いたよりも硬い材質の中心コアを用いたB<sub>5</sub>ではコア近傍に空隙や割れが発生した(図5.2)。非晶質合金粉末の温間押し成形に適したコアの材質としては、押し出しに伴うコアの変形量(変形速度)が非晶質合金粉末の部分のそれと同等になるような材質が適当であると考えられる。

#### 5. 4. 3. 中心コアの径の影響

B<sub>1</sub> で用いたよりも径の細い中心コアを用いて作製した B<sub>0</sub> では、成形体全体に多くの空隙が残った (図5.2)。これは、非晶質合金粉末に作用する圧力と剪断が小さくなったためであると推測される。それに対して、B<sub>1</sub> よりも太いコアを用いた B<sub>7</sub> では良好な非晶質合金成形体を得られた (図5.2)。このことから、成形に必要な圧力と剪断を発生させるにはコア径は10mm以上必要である。

#### 5. 4. 4. 粉末粒径の影響

B<sub>1</sub> で用いたよりも細かい粒径32-44 $\mu\text{m}$  の非晶質合金粉末を成形することのより得られた B<sub>0</sub> は、非晶質状態を保持した高い成形密度を有する良好な成形体であった (表5.1)。ところが、粒径210-420 $\mu\text{m}$  の非晶質合金粉末を成形して得られた B<sub>0</sub> は、空隙が極めて多く成形状態が不均一であった (図5.1)。これは、粉末に生じる圧力と剪断の分布が不均一になるためと思われる。したがって、成形に適する粉末粒径は100-150 $\mu\text{m}$  以下であると言える。

#### 5. 4. 5. 粉末の初期充填密度の影響

非晶質合金粉末の初期充填密度が66% (B<sub>1</sub>) の場合同様、40% (B<sub>10</sub>) の場合も成形状態が良好な非晶質合金成形体を得られた (表5.1) ことから、初期充填密度の影響は小さいと言える。

以上のように、種々の成形条件を制御することによって、最適成形条件 (B<sub>1</sub>) を求めることができた。本条件で作製した成形体の外観を図5.3 に、ピレットの縦及び横断面を図5.4 に示す。



図5.3 温間押し成形により作製した非晶質合金成形体の外觀

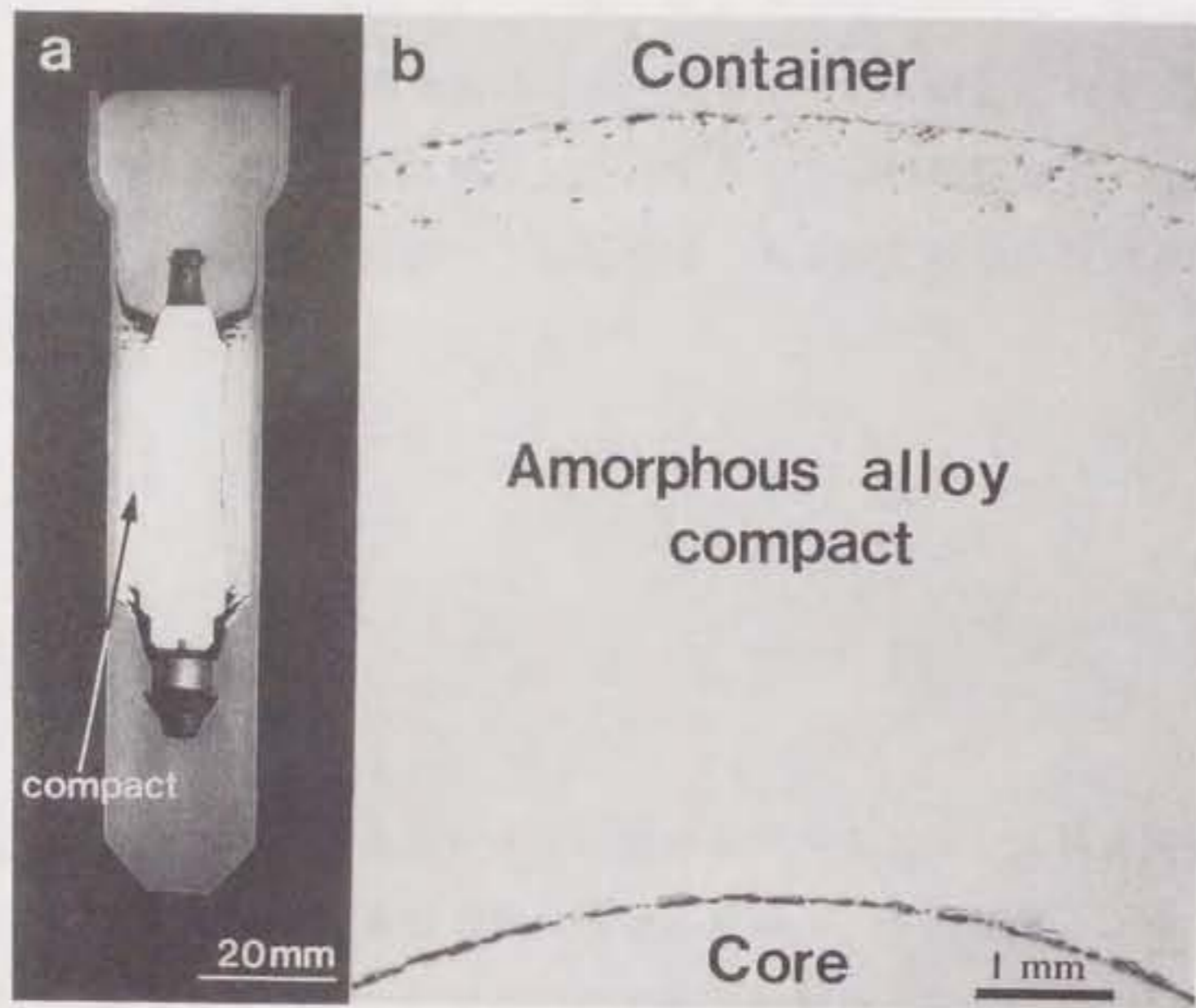


図5.4 成形体（試料） $B_1$  のピレット全体の縦断面(a)  
および成形体部分の横断面(b)

### 5. 5. 成形体の磁氣的性質

温間押し成形によって作製したFe系 ( $B_{11}$ ) およびCo系 ( $B_{12}$ ) 非晶質合金成形体から、放電加工によって作製したリング状試料を用いて、直流磁化曲線を測定した。その結果を図5.5 に示す。成形体の磁氣的性質、特に透磁率と保持力が、同一組成の非晶質合金薄帯に比べて劣っているが、これまでに報告されている非晶質合金成形体中では高いレベルである。この性質をさらに向上するには、粉末界面の酸化物等の除去や、熱処理等による成形時の残留歪みの除去が必要であろう。

### 5. 6. 結論

実用的な温間押し成形を用いて非晶質合金粉末を成形し、真密度に近い高い成形密度を有する非晶質合金成形体の作製を試みた。その結果、

- (1) 適当な材質および形状の中心コアを配した独自のピレット
- (2) 粉末の軟化、結晶化、および加工発熱を考慮した成形温度 (673K)
- (3) 適当な粉末粒径 (100-150 $\mu\text{m}$  以下)

以上のような成形条件の下で、ほとんど真密度の極めて高い成形密度を有する非晶質合金成形体を作製することができた。これにより、一般的な製法で非晶質合金成形体の作製が可能となったため、実用化の可能性も出てきたと言える。

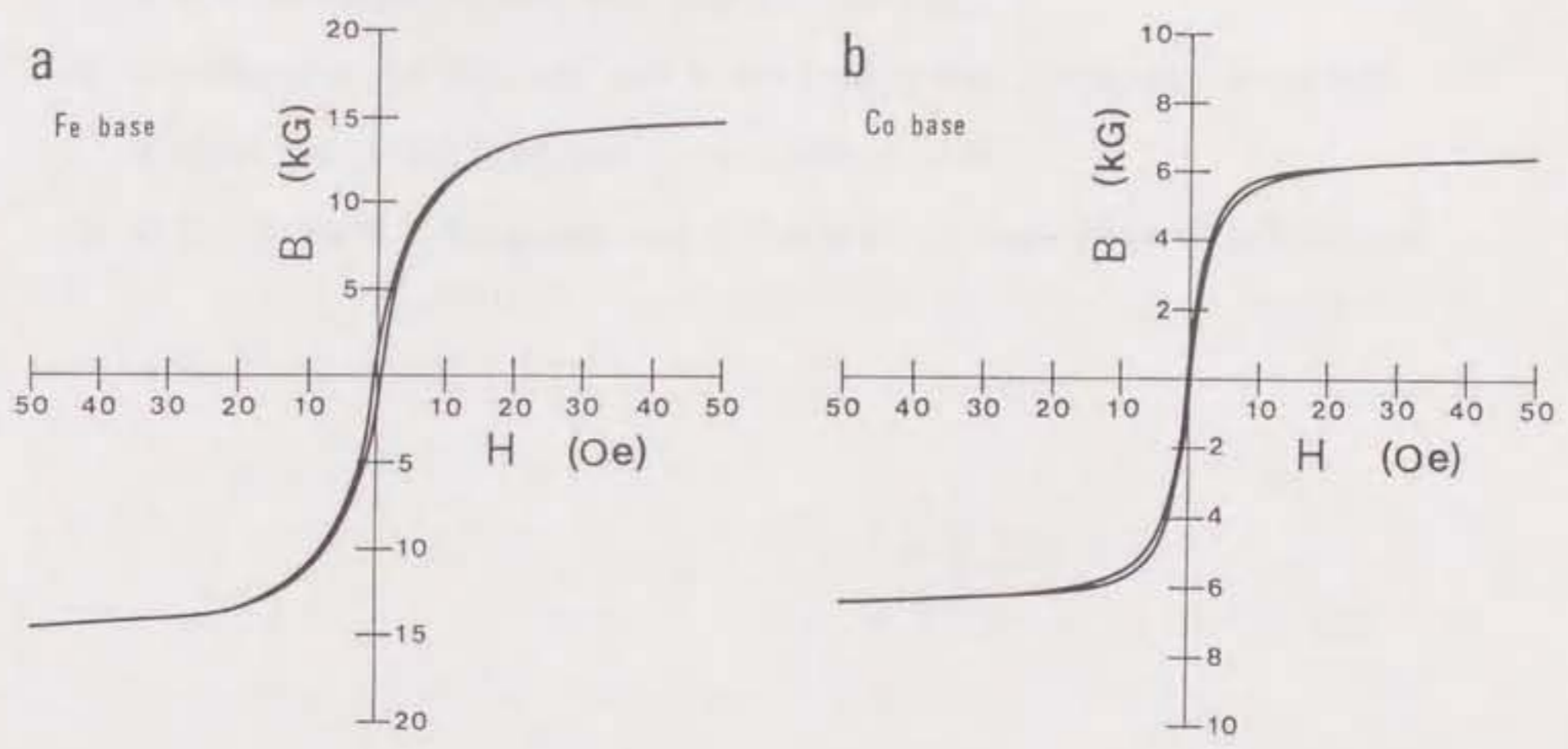


図5.5 温間押し出し成形により作製した非晶質合金成形体の直流磁化曲線

参 考 文 献

- 1) M. Takagi, Y. Kawamura, M. Araki, Y. Kuroyama and T. Imura: *Mater. Sci. Eng.* 98 (1988)457.
- 2) Y. Kawamura, M. Takagi, M. Senoo and T. Imura: *Mater. Sci. Eng.* 98(1988)415.
- 3) H. H. Liebermann: *Mater. Sci. Eng.* 46(1980)241.
- 4) D. G. Morris: in S. Steeb and H. Warlimont(eds.), *Rapidly Quenched Metals*, North-Holland, Amsterdam, 1985, p. 1751.
- 5) R. Hasegawa, R. E. Hathaway and C. F. Chang: *J. Appl. Phys.* 57(1985)3566.

## 第6章 種々の製法で作製した

### 非晶質合金成形体の機械的性質

#### 6. 1. 序論

3章から5章で述べたように、三種類の異なった製法、すなわち爆発成形法<sup>1)</sup>、静水圧による超高圧成形法<sup>2)</sup>、および温間押し成形法<sup>3)</sup>によって、非晶質合金粉末をそれぞれの最適条件で成形することにより、非晶質状態を保持したまま、99.7-100%の高い成形密度を有する非晶質合金成形体を作製することができるようになった。そして、それらの成形体について磁氣的性質等の性質を測定した。

非晶質合金は、磁氣的性質のみならず、高強靱性、耐摩耗性等の非常にすぐれた機械的性質を有することで知られている<sup>4)-10)</sup>。特に、本研究で作製した非晶質合金成形体は、高強度構造材料や耐摩耗材料としての応用を考えた場合、薄帯などに比べて形状の自由度が大きいことから、機械部品などの幅広い応用分野が期待される。そのため、非晶質合金成形体の機械的性質を測定し、それに影響する要因を把握することは極めて重要であると言える。しかし、これまでに工業的に有用な組成を持つ非晶質合金成形体について、その機械的性質を系統的に調べた例はほとんどなく、さらには、その機械的性質に及ぼす製法の影響について報告した例は皆無である。

そこで、本章では、三種類の異なった製法で作製した高い成形密度を有する $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ 非晶質合金成形体について、その機械的性質を圧縮試験等により系統的に調査した。そして、その結果を、同一組成の非晶質合金薄帯の引張強度と比較した。さらに、これらをもとにして、非晶質合金粉末の接合に及ぼす成形法や粉末形状の影響等について検討した。



## 6. 2. 実験方法

実験には、3章から5章で述べた爆発成形法、静水圧による超高压成形法、および温間押し成形法の三種類の異なった製法で、それぞれの最適条件で作製した非晶質合金成形体を試料として用いた。これらの成形体に使用した非晶質合金粉末は、非晶質合金薄帯を粉砕した粒径50-100 $\mu\text{m}$ のフレーク状粉末(2.3.1節)、および回転水アトマイズ法で作製した粒径10-100 $\mu\text{m}$ の球状粉末(2.2節)の二種類である。表6.1は、本実験で使用した四種類の非晶質合金成形体試料についてまとめたものである。

非晶質合金成形体の機械的性質の測定は圧縮試験によって行った。試料は、それぞれの成形体から放電加工によって切り出した縦1mm × 横1mm × 高さ2mmの大きさを持つ直方体で、その表面はダイヤモンドペーストによって機械研磨を施した。圧縮試験は、インストロン型試験機を用いて、2枚のWC製平板間に試料をはさんだ状態で真空中で行った。その際に、歪速度を $8.3 \times 10^{-5}$ ~ $4.2 \times 10^{-4}$ /secの範囲で、温度を室温~773Kの範囲で変化させて行った。なお、圧縮試験に先立って、各試料はそれぞれの試験温度で30分間焼鈍した。

圧縮試験後の試料に関しては、非晶質性はX線回折で、形状および内部の粉末状態は光学顕微鏡観察により、破面は走査型電子顕微鏡(SEM)観察によって調べた。また、成形体中の粉末粒界の成分はEPMAによって分析した。

表6.1 本章の研究に使用した非晶質合金成形体の種類

Specimen No.	Consolidation technique	Powder geometry
EF	Explosive consolidation	Flaky
ES	Explosive consolidation	Spherical
HF	High hydrostatic pressure consolidation	Flaky
WF	Warm extrusion	Flaky

### 6. 3. 爆発成形法で作製した非晶質合金成形体の機械的性質

#### 6. 3. 1. フレーク状粉末成形体の機械的性質

フレーク状非晶質合金粉末を用いて爆発成形法によって作製した非晶質合金成形体の圧縮試験を行った。図6.1は、歪速度 $8.3 \times 10^{-3}$ /secで種々の温度で測定した応力-歪み曲線である。室温および573Kでは、成形体は1.9-2GPaの比較的高い強度を示し、ほとんど塑性変形せずに破断した。623Kにおいては、2.45GPaの高い強度で降伏した後に破断した。673K以上の温度では、温度上昇に伴い強度は低下するが、成形体は歪み量が50%を越える大きな変形をしても破断しなかった。

図6.2は、圧縮変形において成形体に破断までに生じた最大歪み量の温度依存性を示したものである。この図から、 $Fe_{78}B_{13}Si_9$ 非晶質合金成形体は623K以上の温度で急激に軟化することがわかる。図6.3は、(a)673K、(b)723K、および(c)773Kの各温度で圧縮変形した後の成形体のX線回折結果である。673Kで変形した成形体は非晶質状態が保持されていたが、723K以上の温度では変形中に結晶化が起きている。

圧縮試験後の成形体試料全体の断面、および成形体を構成している粉末の形態(エッチングにより観察)を図6.4に示す。温度623Kで圧縮試験した成形体は、圧縮方向に対して約 $40^\circ$ の角度で破断し、その内部の粉末の形態は圧縮前とほとんど変化していなかった。それに対して、673K以上の温度では、成形体は破断することなく周辺部を除いて大きく変形し、それを構成する粉末の形態も圧縮方向と垂直の方向に著しく伸びていた。このことから、成形体の大きな塑性変形は、接合してそれを構成している粉末自身の塑性変形によるものであるとすることができる。

図6.5は、室温および623Kで破断した非晶質合金成形体の破面のSEM像である。室温で破断した成形体の破壊形態は、主に粒界破壊であった。それに対して、温度が623Kでは粒内破壊が起こり、大きく伸長した脈状模様(Vein Pattern)が観察された。この模様は、軟化した非晶質合金にせん断力が作用することによっ

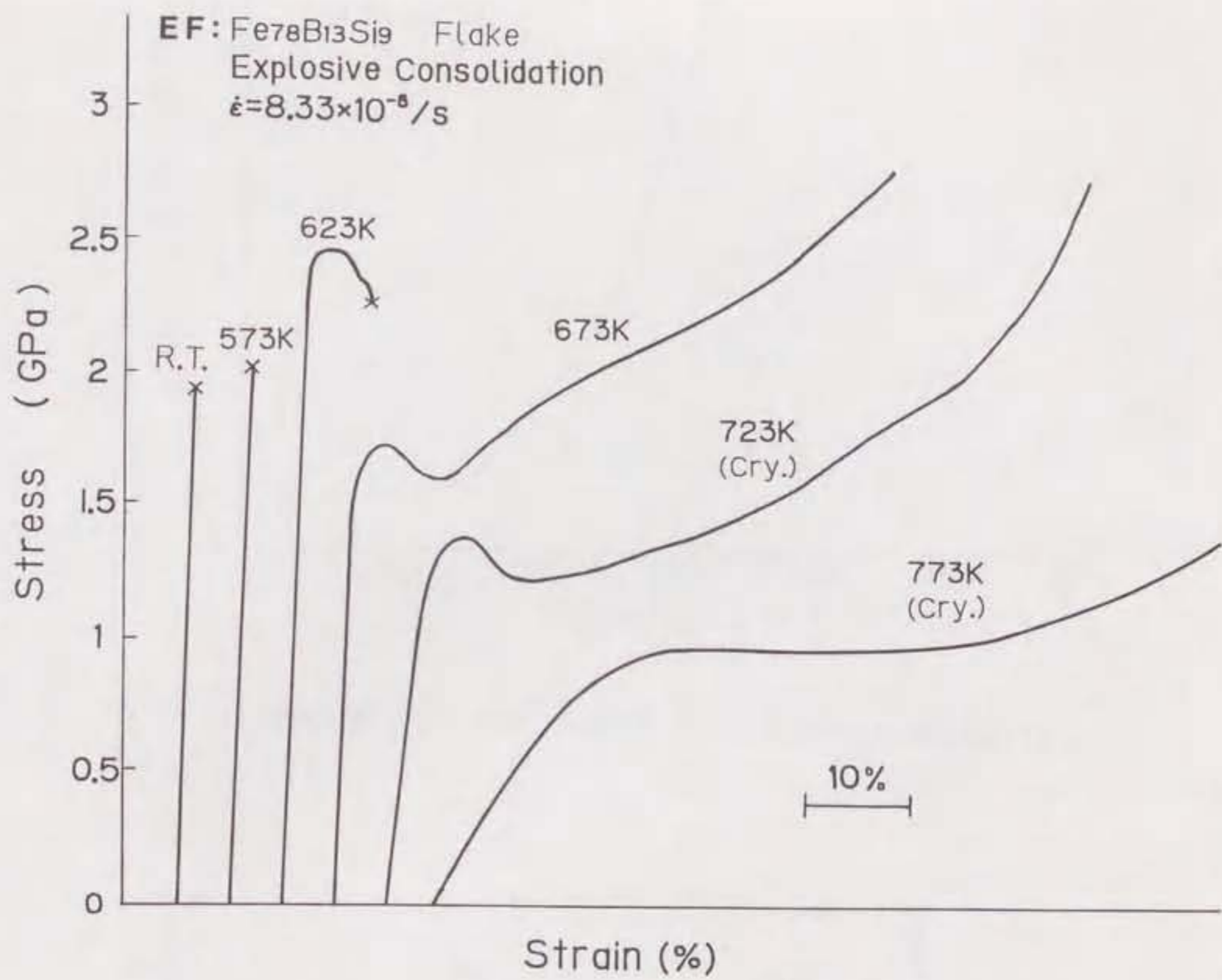


図6.1 爆発成形で作製した非晶質合金成形体EFを種々の温度で圧縮試験して得られた応力-歪み曲線

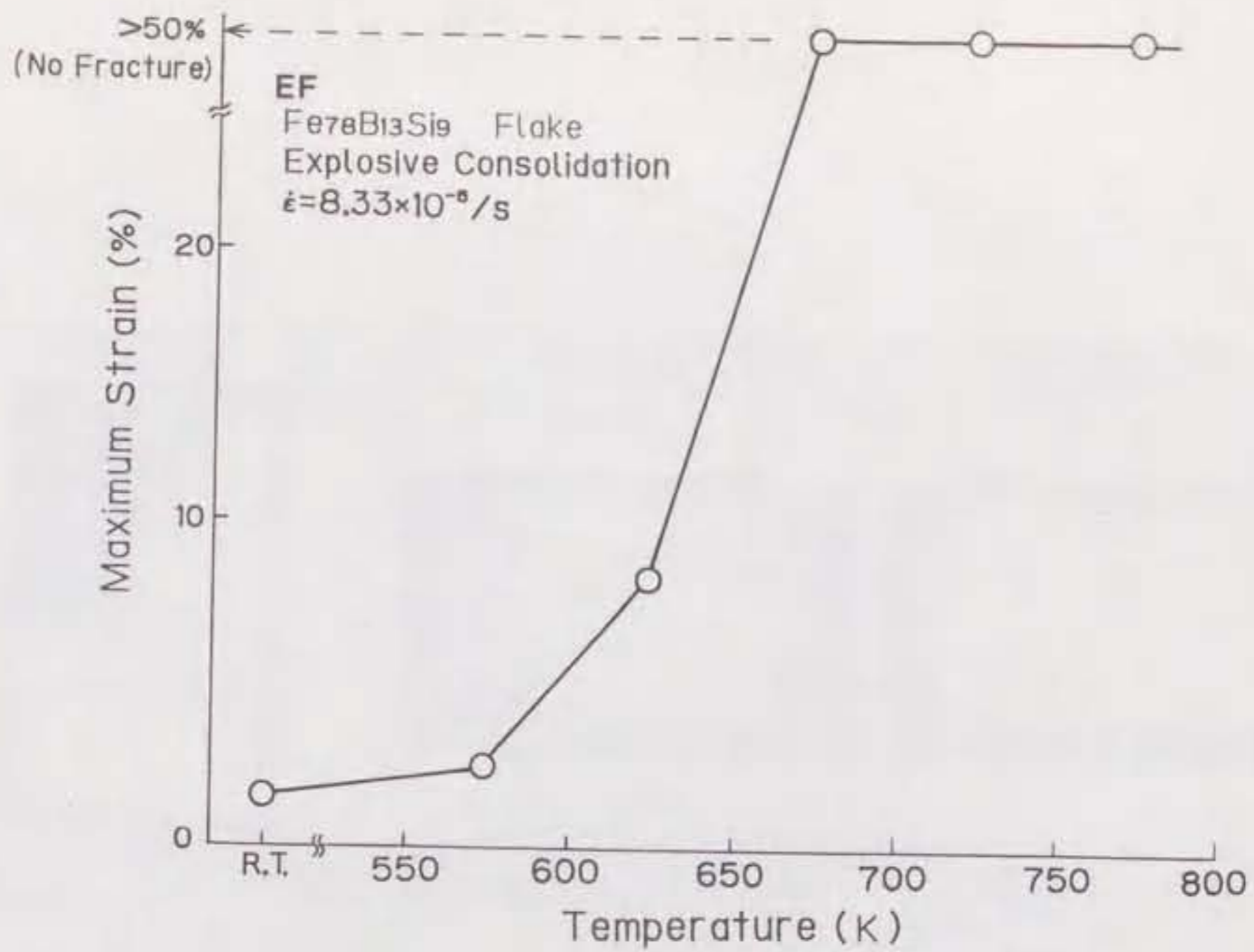


図6.2 圧縮試験において生じた成形体 E F の最大歪みの温度依存性

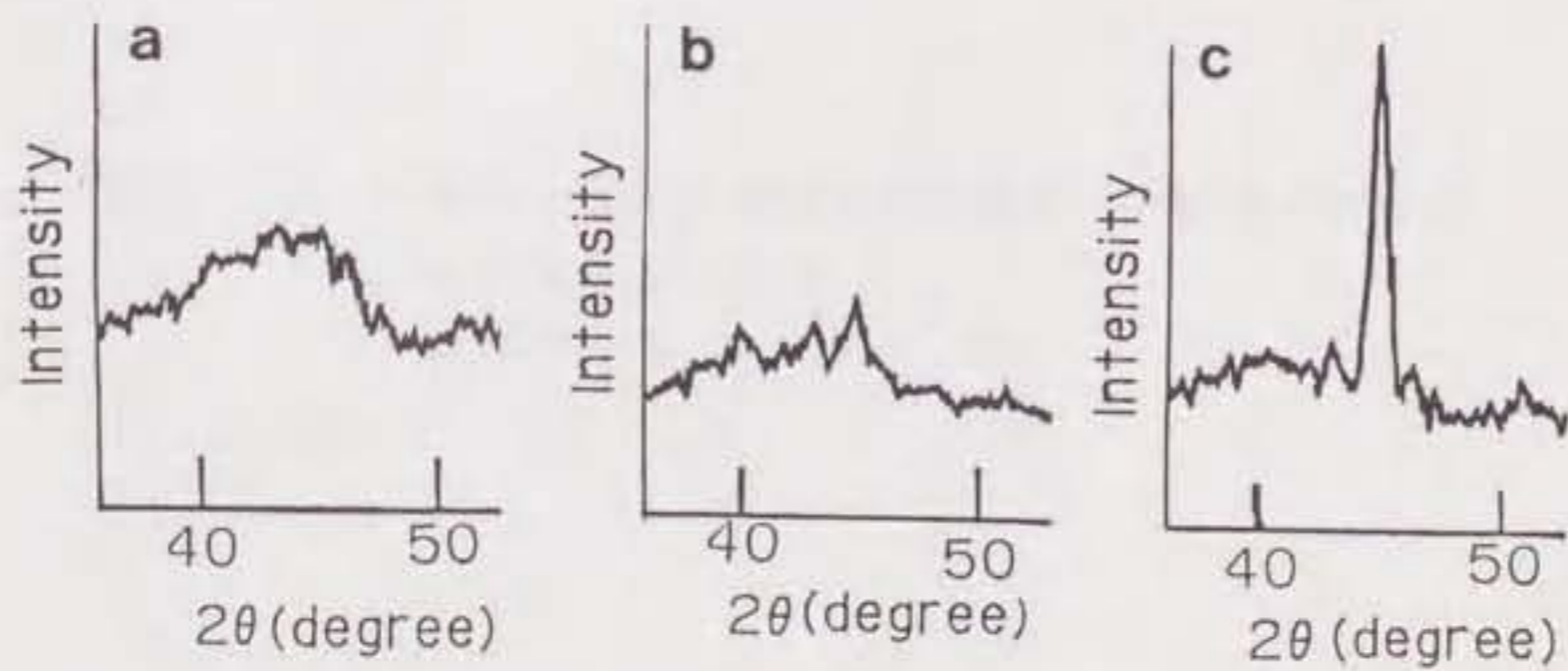


図6.3 非晶質合金成形体 E F の圧縮試験後の X 線回折パターン  
試験温度は、(a)673K (b)723K (c)773K

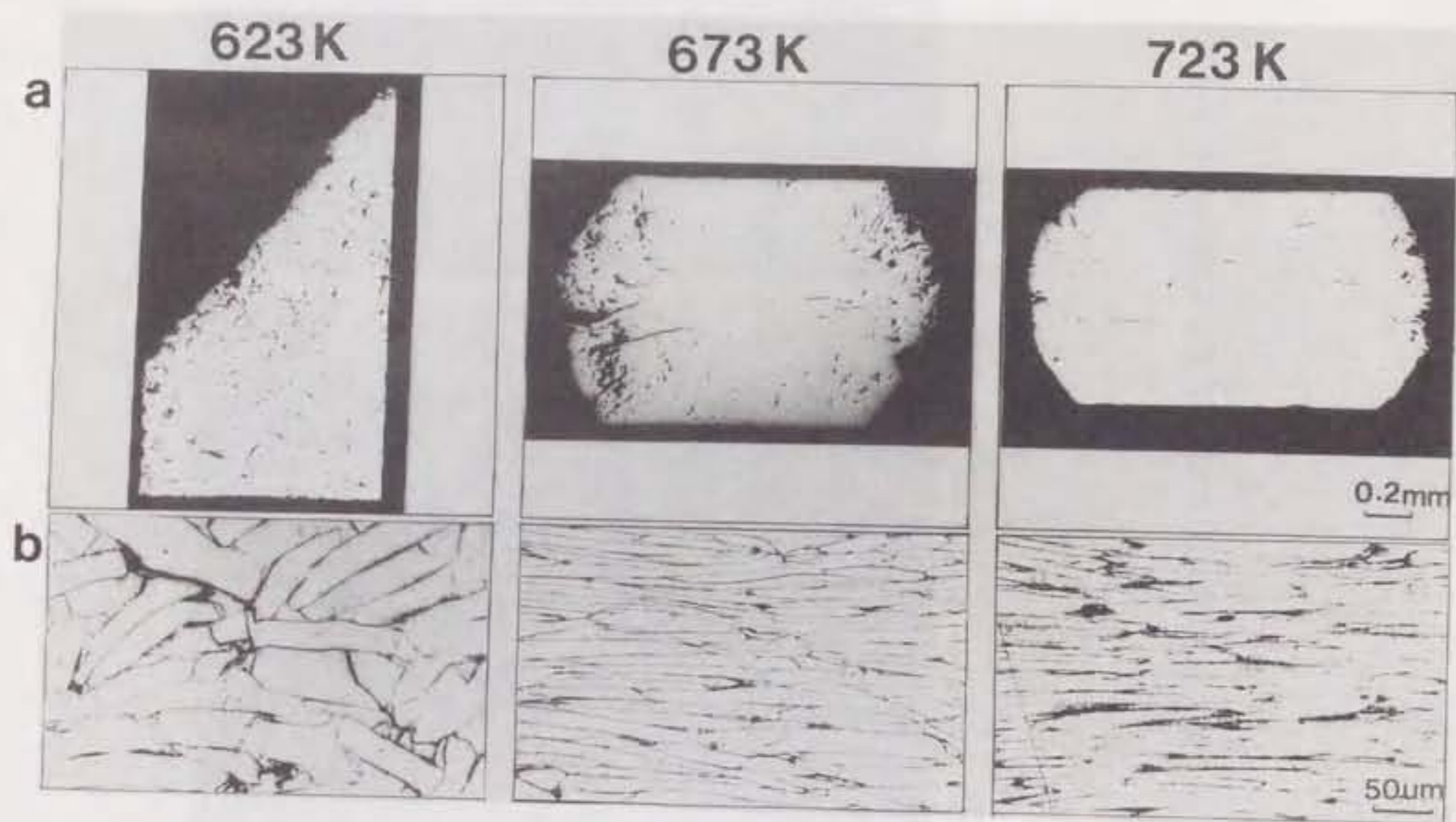


図6.4 種々の温度で圧縮試験後の成形体 E F の断面光顕写真  
 (a) 成形体全体の形状  
 (b) 成形体内部 (エッチング後)



図6.5 室温および623Kで圧縮破断した成形体E-Fの破面SEM写真  
 (a) 室温、(b) 及び(c) 623K

て生じたものと考えられる。

図6.6 は、非晶質合金成形体の変形に及ぼす温度と歪速度の影響を示したものである。それによると、非晶質合金成形体が非晶質状態を保持したまま、歪み量が50%を上回る大きな塑性変形をする領域は、温度が673Kで、歪速度が $8.3 \times 10^{-5}$  -  $2.5 \times 10^{-4}$ /secの範囲であることがわかる。非晶質合金成形体の降伏応力 ( $\sigma_y$ ) および破断応力 ( $\sigma_r$ ) は、温度673Kでは歪速度が変化してもほとんど変化しないが、723Kで変形過程において結晶化が起こった成形体では、歪速度の増大に伴いそれらの応力はわずかに増加する傾向が見られた。

### 6. 3. 2. 粉末形状の影響

爆発成形法によって、フレーク状粉末から作製した非晶質合金成形体 (E F) および球状粉末から作製した非晶質合金成形体 (E S) に関して、圧縮強度の温度依存性を図6.7 中に示す。球状粉末から作製した成形体 E S の強度は、フレーク状粉末から作製した E F のそれに比べて明らかに低くなった。

図6.8 は、温度623Kにおいて圧縮試験をした球状粉末の成形体 E S の破面の S E M 像である。この場合の破壊形態は粒界破壊が支配的となった。この結果は、同一試験温度で粒内破壊が支配的であったフレーク状粉末の成形体 E F の場合 (図6.5(b)および(c)) とは明らかに異なっている。

以上より、原料粉末の形状は成形時の粉末間の接合に大きく影響し、フレーク状粉末を用いた場合は球状粉末に比較して接合状態の良好な成形体が得られる。

### 6. 4. 静水圧による超高压成形法で作製した非晶質合金成形体の機械的性質

静水圧下での超高压成形により作製した非晶質合金成形体 (H F) について、圧縮試験を行った結果を図6.7 中に示す。ここでは、4.3.4 節および6.3.2 節で述べた理由により、原料粉末としてフレーク状粉末を用いて作製した非晶質合金



EF : Fe<sub>78</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>9</sub> Flake  
Explosive Consolidation

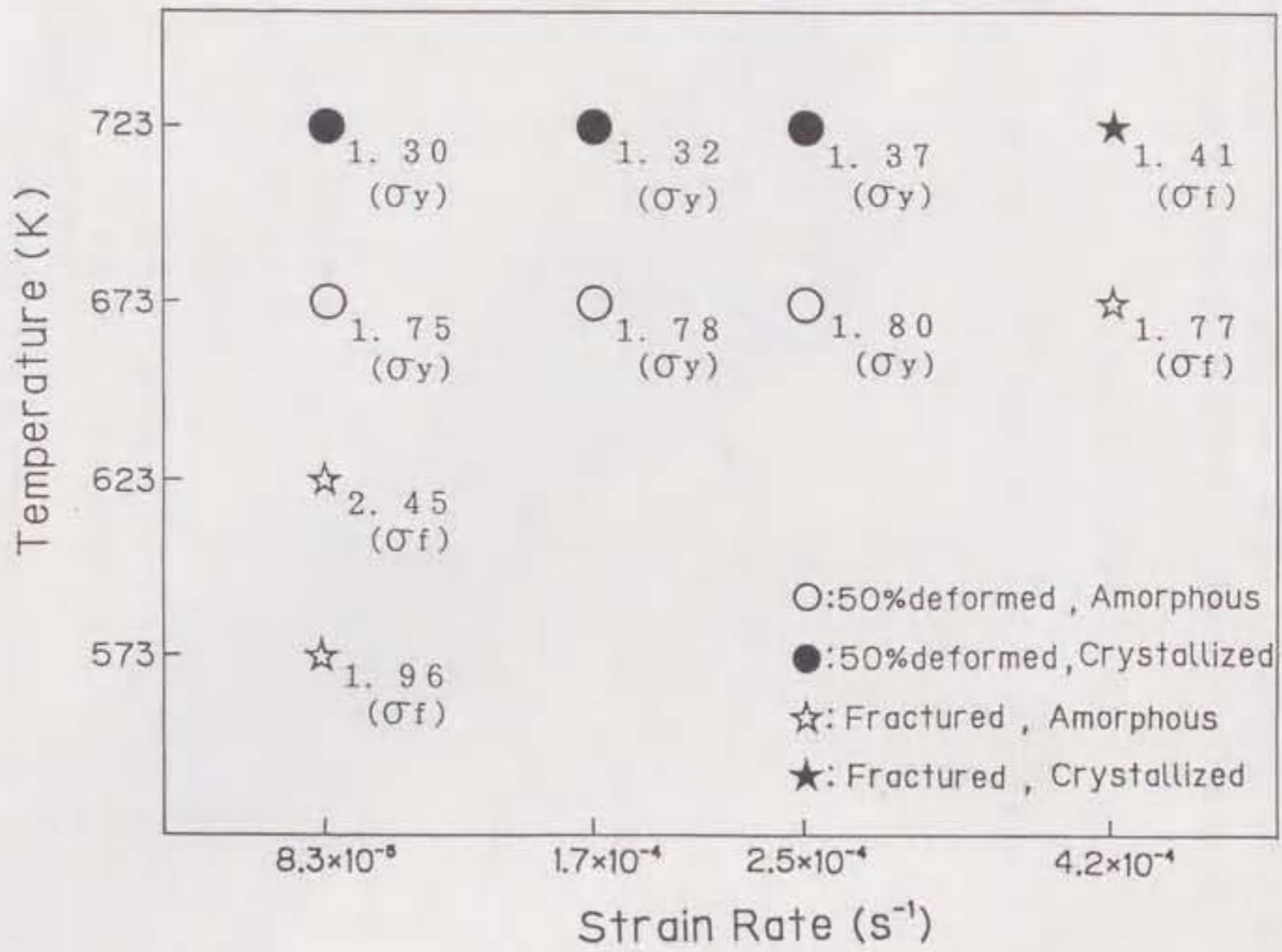


図6.6 非晶質合金成形体EFの圧縮変形特性に及ぼす試験温度及び歪速度の影響。添字は降伏応力(σ<sub>y</sub>)及び破断応力(σ<sub>f</sub>)(GPa)を示す。

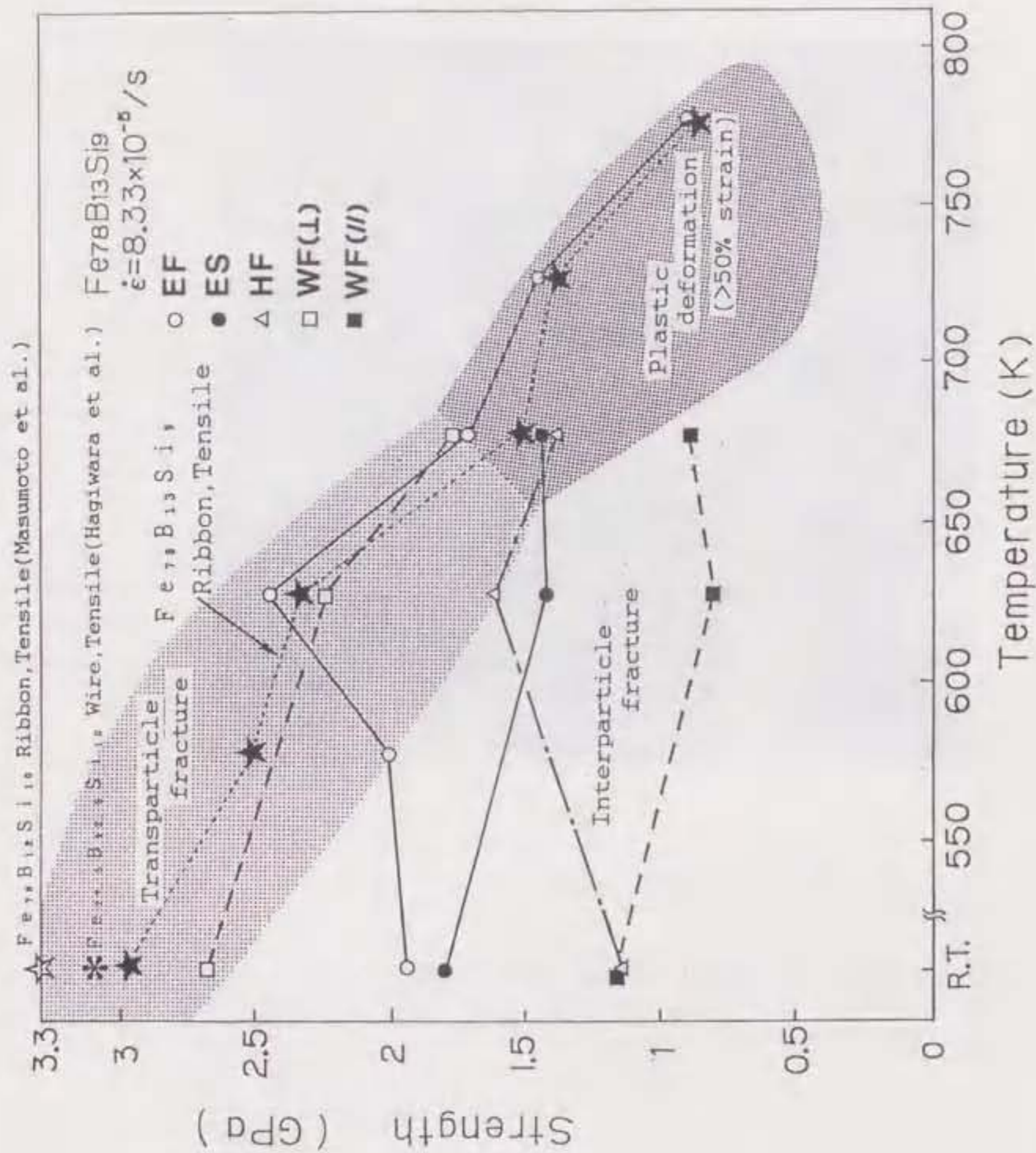


図6.7 種々の粉末を用いて種々の製法により作製した非晶質合金成形体の圧縮強度の温度依存性  
 降伏応力または破断応力を圧縮強度として採用した。同様な組成の非晶質合金薄帯及び  
 非晶質合金細線の引張強度も示した。

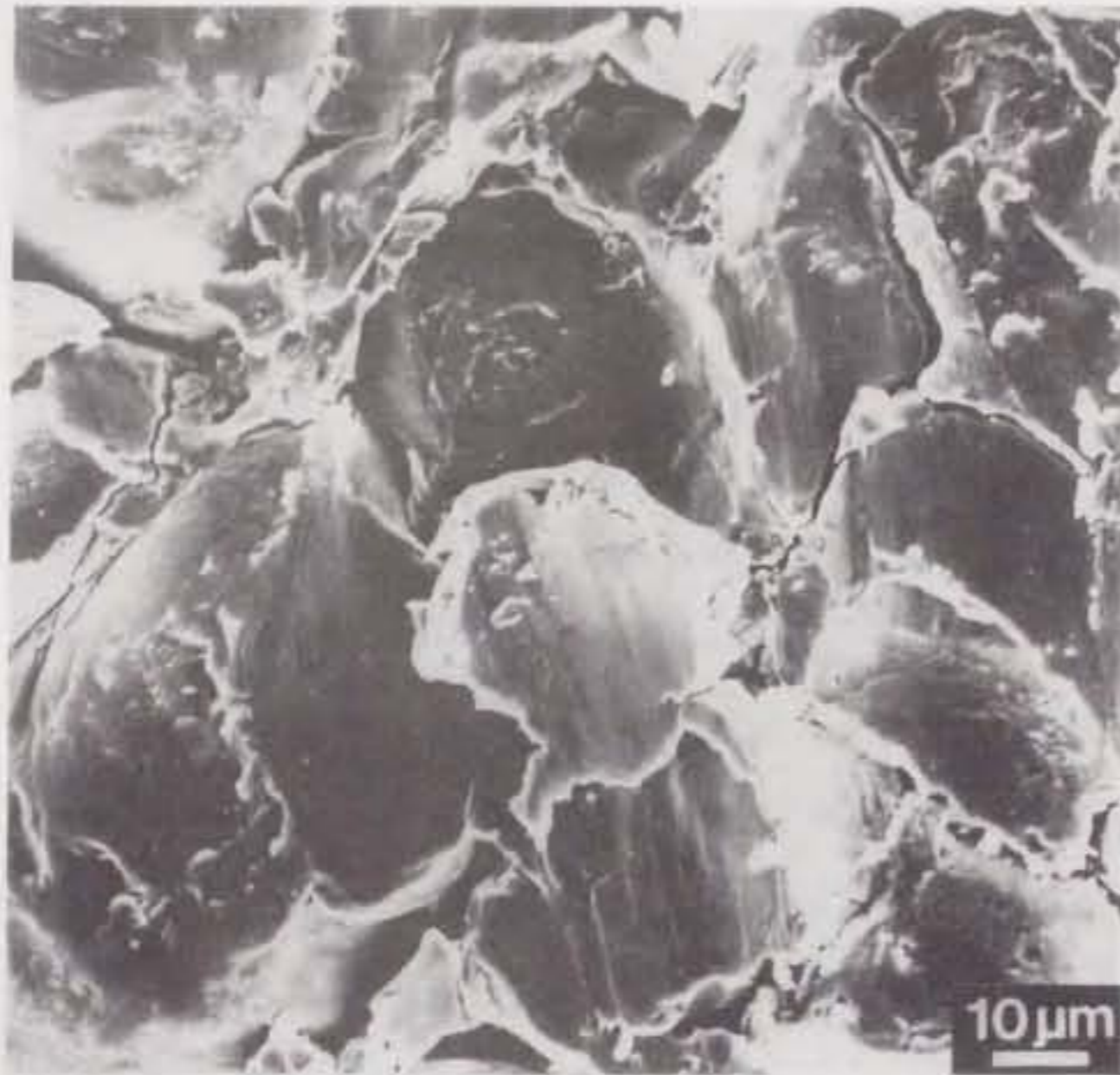


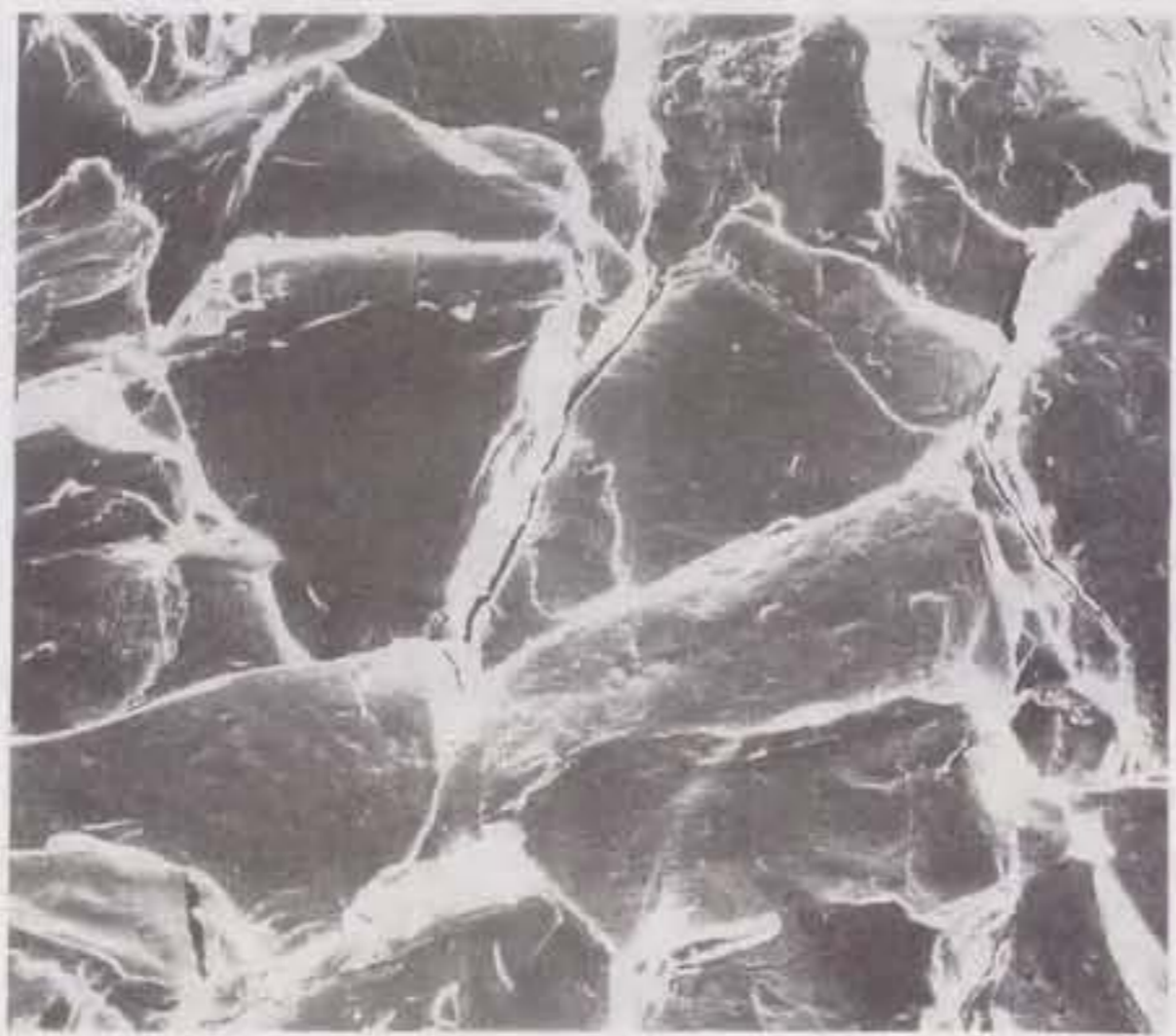
図6.8 球状粉末を用いて爆発成形で作製した非晶質合金成形体E Sの破面SEM像（圧縮試験温度：623K）

成形体についてのみ行った。成形体H Fの圧縮強度の温度依存性は、爆発成形で作製したE Fと同様の傾向を示したが、強度レベルは全温度域で低くなった。成形体H Fの破面をSEMにより観察した結果を図6.9に示す。これから、成形体H Fの破壊形態は、室温では粒界破壊となったが、623Kでは粒内破壊が支配的になり粒界破壊もいくらか観察された。

#### 6. 5. 温間押し出し成形で作製した非晶質合金成形体の機械的性質

温間押し出し成形で作製した非晶質合金成形体(W F)は、図6.7に示すように圧縮強度に著しい異方性を有していた。押し出し軸方向に垂直に圧縮変形した成形体W F( $\perp$ )は、平行に圧縮変形した成形体W F( $\parallel$ )に比べて高い応力で破断し、両者の差は大きかった。特に、室温において前者の強度は2.74GPaに達した。低い応力で破断した成形体W F( $\parallel$ )は、圧縮方向に平行な破面で破壊したが、これは圧縮変形時に圧縮方向に垂直に作用した引張応力による破壊であると言える。それに対して、高強度を示したW F( $\perp$ )の場合は、破面は特定の方向ではなく、巨視的な破壊形態に特に規則性はなかった。

図6.10は、成形体W F( $\perp$ )およびW F( $\parallel$ )の破面をSEM観察することにより、微視的な破壊形態を調べたものである。圧縮試験温度が室温および623Kにおいて、高強度を示したW F( $\perp$ )は主に粒内破壊をしたが、低強度のW F( $\parallel$ )は粒界破壊であった。

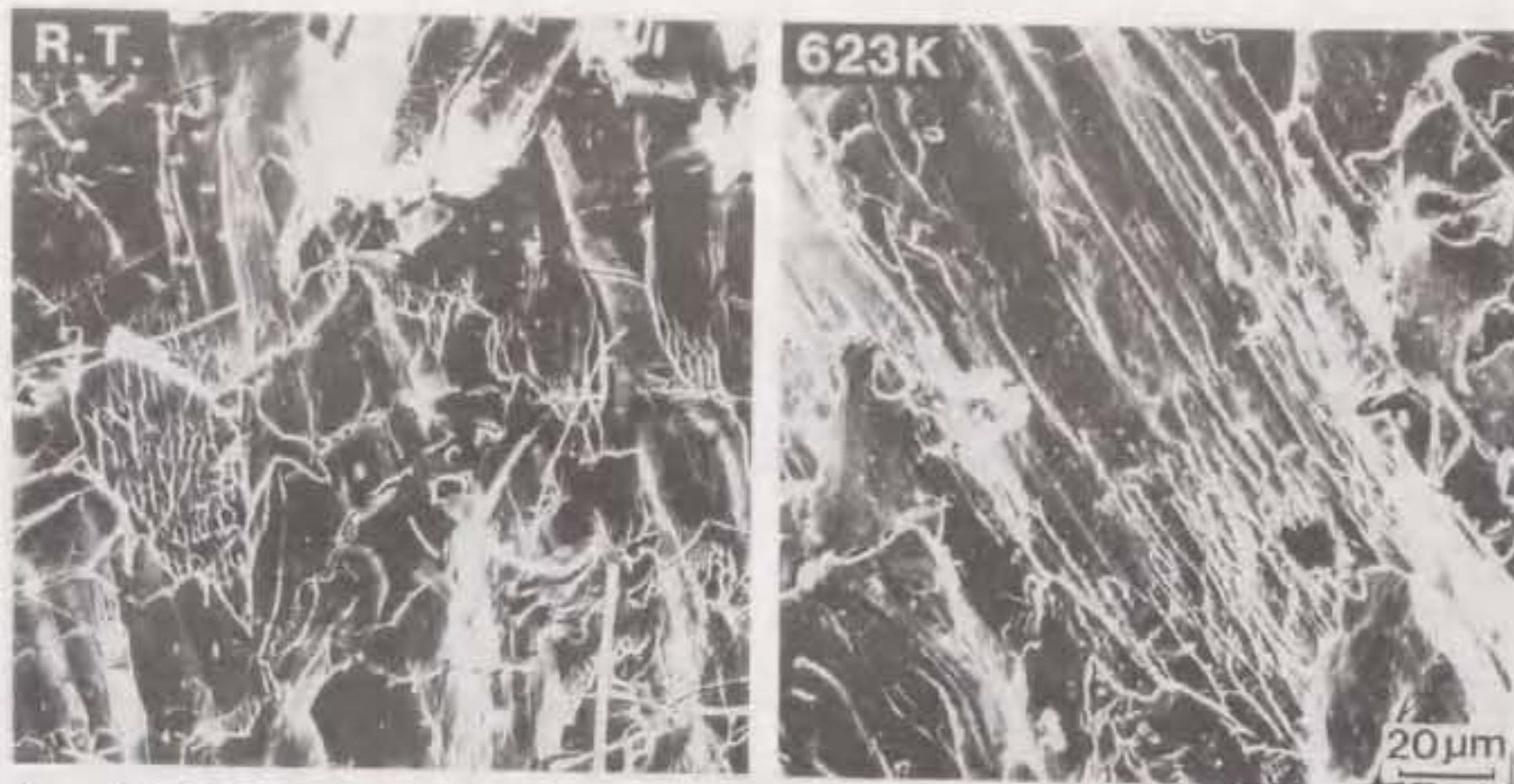


**a**

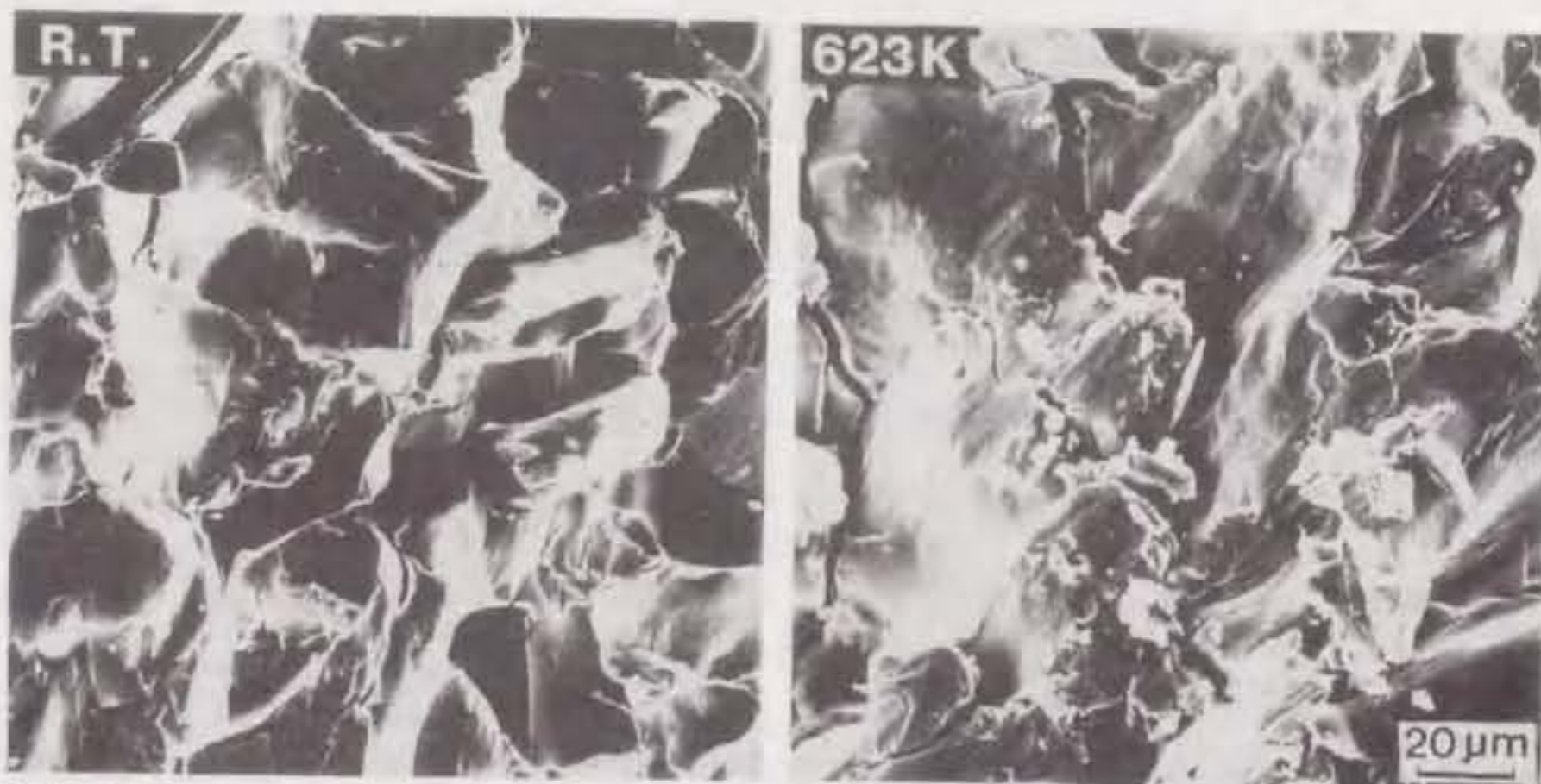


**b**

図6.9 静水圧による超高压成形で作製した非晶質合金成形体の破面SEM像  
圧縮試験温度：(a)室温、(b)623K



(a) WF(⊥)



(b) WF(//)

図6.10 温間押し成形で作製した非晶質合金成形体の破面SEM像  
 (a) 室温及び623Kで、押し出し軸に垂直な方向で圧縮試験した成形体WF(⊥)  
 (b) 室温及び623Kで、押し出し軸に平行な方向で圧縮試験した成形体WF(//)

## 6. 6. 非晶質合金薄帯との比較

$\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  非晶質合金薄帯の引張試験を行い、その結果を非晶質合金成形体の圧縮強度と比較した。測定した非晶質合金薄帯の引張強度の温度依存性を図6.7中に示す。また、増本らによって報告されている同様な組成の非晶質合金薄帯および非晶質合金細線の室温における引張強度の測定値も、図6.7中に示した<sup>7), 10)</sup>。成形体EFおよびWF(⊥)の圧縮強度は、623K以上では薄帯の引張強度と同等になっており、特に、WF(⊥)は室温においても薄帯や細線の引張強度の80-90%に相当する高い圧縮強度を示した。そして、これらの場合には前述のように粒内破壊が観察された。それに対して、薄帯や細線の引張強度に比べて成形体の圧縮強度がかなり低くなった場合には、粒界破壊が主に観察された。

## 6. 7. 成形体中の粉末界面の組成分析

6.6節で述べた成形体の強度と破壊形態との関係によれば、粉末界面の接合状態が成形体の機械的性質に大きく影響することが明らかになってきた。そこで、as-consolidatedの非晶質合金成形体について、断面をEPMAで線分析することによって、粉末粒界の組成を調べた。その結果を図6.11に示す。図中に見られる酸素強度のピークは、粉末粒界に存在する酸化被膜に起因するものと考えられる。このような酸素のピークは、爆発成形で作製した成形体EFおよびESにおいては比較的強く、特に成形体EFでは最も強くブロードになった。それに対して、静水圧による超高圧成形や温間押し出し成形で作製した成形体HFやWFにおいては、高く鋭い酸素のピークが現れた。

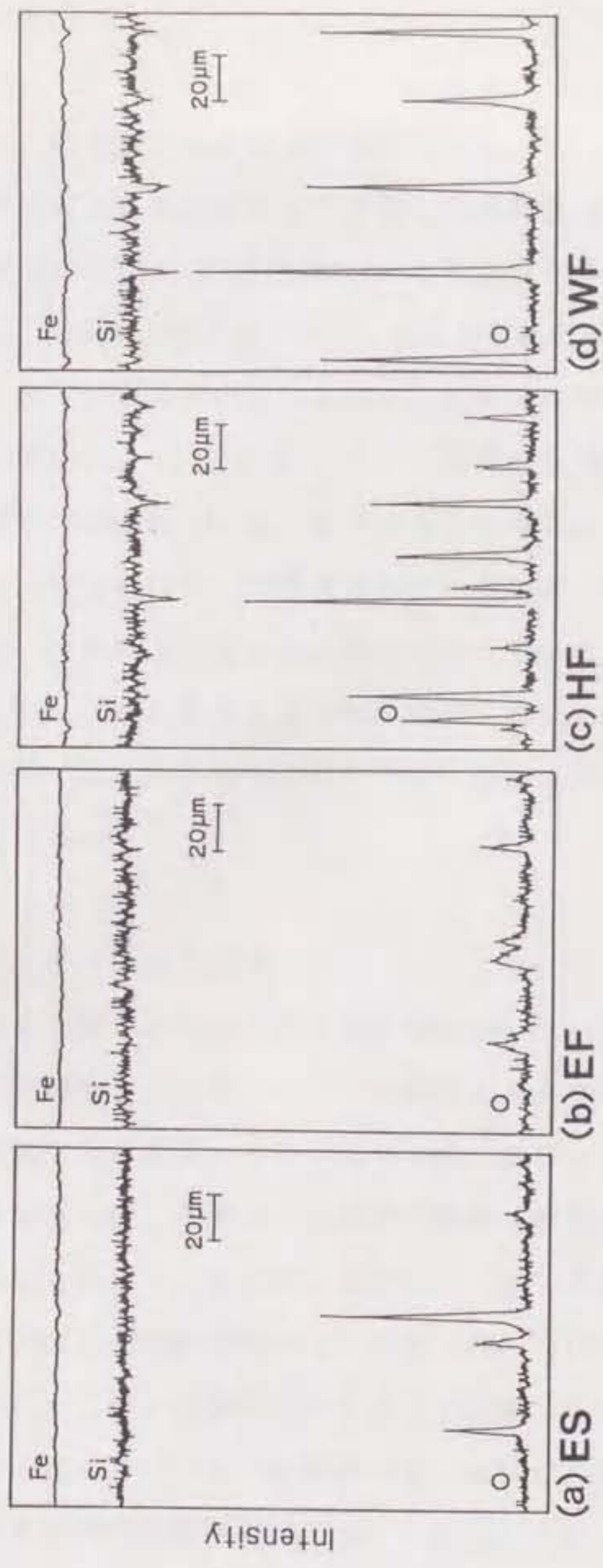


図6.11 E P M A で線分析した非晶質合金成形体断面の鉄、珪素、酸素の分布  
 (a) 成形体 E S、(b) 成形体 E F、(c) 成形体 H F、(d) 成形体 W F



## 6. 8. 考察

### 6. 8. 1. 非晶質合金成形体の変形

フレーク状粉末を爆発成形して作製した非晶質合金成形体 (EF) は、温度 673K、歪速度  $8.3 \times 10^{-5} - 2.5 \times 10^{-4} / \text{sec}$  の条件下で圧縮変形した場合、非晶質合金状態を保持したまま、歪み量が 50% を越える塑性変形をした。この大きな延性は、 $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  非晶質合金の結晶化温度直下における急激な粘性の低下、すなわち軟化に対応している。このような非晶質合金成形体の軟化は、623K で変形・破断した成形体の破面に、せん断力によって生じたと考えられる多くの伸長した脈状模様 (Vein pattern) が観察されたことから明らかである。非晶質合金成形体 EF は、623K 以上の温度では降伏現象を示したが、573K 以下では降伏前に破断した。これは、非晶質合金成形体が急激に軟化し始める 623K 以上の温度範囲では、粉末粒界で破断するよりも軟化に伴う変形が優先するため、降伏を生じたものと推定される。

### 6. 8. 2. 粉末形状の影響

爆発成形で作製した非晶質合金成形体について、その機械的性質に及ぼす粉末形状の影響を調査した結果、フレーク状粉末から作製した成形体 (EF) は球状粉末から作製した成形体 (ES) よりも高い強度を示した。一般に、爆発成形による金属間の接合は、衝撃波が伝達する瞬間に瞬時に起こる金属表面の溶融によると言われている<sup>11)</sup>。本研究において、フレーク状粉末から作製した成形体 EF を EPMA によって組成分析した結果 (図 6.11(b))、酸素強度に幅広いピークが現れたが、これは成形時に粉末表面が溶融して、そこに存在する酸素が拡散したことを示唆しているものと思われる。それに比較して、球状粉末から作製した成形体 ES の分析結果 (図 6.11(a)) には、それよりも高く鋭い酸素強度のピークが現れた。これは、球状粉末の場合には、爆発成形時に粉末表面の溶融が十分に起こらなかったことを示しているように思われる。

これらの原因は次のように考えるのが妥当であろう。球状粉末はフレーク状粉末に比較して密に充填されるため、爆発成形時に粉末が移動する量は少ない。したがって、粉末の移動によって生じる粉末間の摩擦が減少するため、粉末表面の溶融に必要な熱が十分に発生しない。その結果、表面溶融による粉末間の接合が十分に起こらないため、初期粉末の表面に存在する酸化物などが残り、それが粒界破壊を引き起こし強度の低下をまねいたものと考えられる。

### 6. 8. 3. 成形法の影響

静水圧による超高压成形法で作製した非晶質合金成形体(HF)は、爆発成形法で作製した成形体(EF)に比べて圧縮強度が低くなった。これは、二つの成形法間の粉末の接合機構の相違に起因するものである。前にも述べたように、爆発成形の場合には、粉末表面の溶融が起こり、表面を覆っていた酸化被膜が破壊されて粉末内部に拡散して接合すると推測される。ところが、静水圧による超高压成形の場合には、そのような粉末表面の溶融が起こるとは考えがたく、粉末間の機械的絡み合いや表面拡散などによって接合すると考えられる。その結果、図6.11(c)に見られるように粉末粒界に酸化物が残った状態になる。そして、当然、これらの粉末粒界に存在する酸化膜が粉末間の接合強度を低下させ、結果的に、成形体の圧縮強度を低下させるものと考えることができる。

温間押し成形で作製した非晶質合金成形体(WF)には、圧縮強度に顕著な異方性が見られた。この異方性は、成形体中における粉末の接合形態の異方性をもとに説明することができる。フレーク粉末を温間押し成形した時、それらは塑性流動を伴って押し出し方向に沿って配向し、接合する。この成形体を粉末が配向している押し出し軸方向に対して垂直に圧縮試験した場合、成形体(WF( $\perp$ ))は最も高い強度を示して粒内破壊をした。それに対して、粉末が配向している押し出し軸方向に対して平行に圧縮試験した場合、成形体(WF( $\parallel$ ))は圧縮軸方向に沿って粉末粒界においてかなり低い応力で破断した。これらの事実は、粉末粒界の強度が成形体の強度に大きな影響を及ぼすことを示している。そして、そ

の粉末粒界の強度は、図6.11(d)に見られるような粉末粒界に存在する酸化膜の影響を受けるものと考えられる。

以上のことから、優れた機械的性質を有する非晶質合金成形体を作製するには、成形法や粉末形状の選択だけではなく、成形体中の粉末粒界の酸化を抑制することが必要であろう。

### 6. 9. 結論

二種類の非晶質合金粉末を素材として、三種類の異なった成形法で作製した $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  非晶質合金成形体について、種々の温度および歪速度で圧縮試験を行った。その結果は以下のように要約される。

- (1) 非晶質合金成形体の機械的性質は、成形法や粉末形状に大きく依存する。
- (2) 爆発成形法で作製した非晶質合金成形体は、623K以下の試験温度で1.9 - 2.5GPaの圧縮強度を示した。静水圧による超高压成形法で作製した非晶質合金成形体の圧縮強度は1.15-1.6GPa で、爆発成形法で作製した成形体のそれに比べて低い値となった。温間押し成形で作製した非晶質合金成形体は、圧縮強度に著しい異方性を示した。例えば、この成形体を室温で圧縮試験した場合、押し軸方向に平行に圧縮したときには1.17GPa のかなり低い強度となったが、押し軸方向に垂直に圧縮したときには2.74GPa の本研究中最も高い強度を示した。
- (3) 爆発成形法により作製した非晶質合金成形体は、温度673K、歪み速度  $8.3 \times 10^{-5} \sim 2.5 \times 10^{-4} / \text{sec}$  の条件下で圧縮試験したとき、非晶質状態を保持したまま歪み量が50% を越える大きな塑性変形をした。
- (4) 以上のような非晶質合金成形体の機械的性質の相違は、成形体中の粉末粒界に存在する酸化膜の有無が一つの大きな要因となって生じる。

参 考 文 献

- 1) M. Takagi, Y. Kawamura, M. Araki, Y. Kuroyama and T. Imura: *Mater. Sci. Eng.* 98 (1988)457.
- 2) Y. Kawamura, M. Takagi, M. Senoo and T. Imura: *Mater. Sci. Eng.* 98(1988)415.
- 3) Y. Kawamura, M. Takagi, M. Akai and T. Imura: *Mater. Sci. Eng.* 98(1988)449.
- 4) R. Maddin and Masumoto: *Mater. Sci. Eng.* 9(1972)153.
- 5) H. J. Leamy, H. S. Chen and T. T. Wang: *Met. Trans.* 3(1972)699.
- 6) T. Masumoto and R. Maddin: *Mater. Sci. Eng.* 19(1975)1.
- 7) T. Masumoto: *Ssi. Rep.* RITU A-26(1977)246.
- 8) L. A. Davis: *Metallic Glasses*, 1978, p. 191, Metal Park, Ohio, ASM
- 9) H. S. Chen: *Rep. Prog. Phys.* 43(1980)353.
- 10) M. Hagiwara, A. Inoue and T. Masumoto: *Met. Trans.* 13A (1982)373.
- 11) D. Raybould: *J. Mater. Sci.* 16(1981)589.

# 第7章 不活性雰囲気下における 非晶質合金成形体の作製

## 7. 1. 序論

前章の研究結果によると、非晶質合金成形体に関して、その機械的性質などのいくつかの性質は、粉末粒界の酸化被膜の存在に影響されることが明らかになった<sup>1)</sup>。

そこで、本章の研究では、成形体中の粉末粒界における酸化被膜の形成を抑制するために、非晶質合金成形体を作製する全工程、すなわち粉末作製から成形に至るまでの全ての工程を不活性雰囲気下で行うことを試み、新規な作製方法を開発した。

その方法は、まず、粉末作製時の酸化を防止するために、非晶質合金薄帯を遊星型ボールミルを用いてアルゴン雰囲気中で低温で粉砕することにより、非晶質合金粉末を作製した。この粉砕には、Fe系非晶質合金が低温で脆化する現象を利用している<sup>2)~4)</sup>。作製した非晶質合金粉末を、アルゴン雰囲気中で超高压力で静水圧状態で成形した。本方法で作製した粉末および成形体について、組織や酸化状態等を分析し、成形体の機械的性質との関係を調べた。

## 7. 2. 実験方法

非晶質合金粉末の作製工程を図7.1に示す。出発原料としては、アライド社製の $Fe_{78}B_{13}Si_9$ 組成の非晶質合金薄帯(METGLAS2605S2, 幅25mm)を用いた。

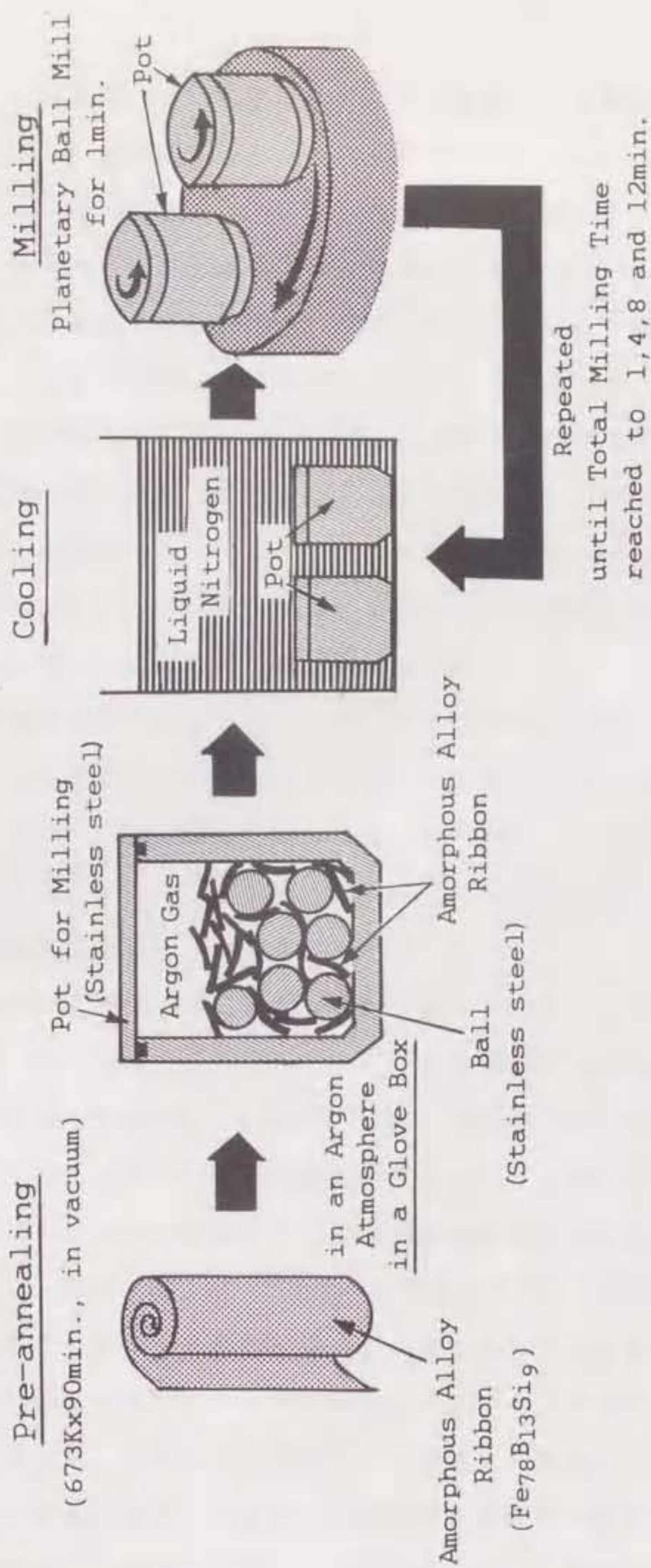


図7.1 不活性雰囲気下での低温粉碎による非晶質合金粉末の作製方法

まず、これを真空中で温度673Kで90分間熱処理して脆化させた後、約5-10mmの大きさのフレーク状に割った。それらのフレーク4gを、径15mmのステンレス製の粉砕用ボールとともに、ステンレス製の粉砕容器に入れて、液体窒素温度以下の低温でもアルゴン雰囲気を持てるようなインジウムコーティングを施した銅製のリングを用いて、容器中に封入した。これらの一連の操作は、アルゴン雰囲気にしたグローブボックス中で行った。

フレークを入れた一対の粉砕容器を、液体窒素温度まで十分に冷却するために、液体窒素中に15-20分間浸漬した。このようにして冷却した後、これらの容器を素早く遊星型ボールミル（フリッチュ社製 Pulverisette 7）に装着し、即座に1分間粉砕を行った。この冷却から粉砕までの操作を、全粉砕時間が所望の時間（1、4、8、12分）になるまで繰り返し行った。

粉砕容器全体が室温になった後、その中の粉末を取り出し、50-100 $\mu$ mの大きさの粉末のみをふるい分けした。選別した粉末を内径5.9mm、高さ5.5mmの白金製容器に入れて、白金板で蓋をした後、ケイ酸ナトリウム溶液（水ガラス）を用いて封止した。これら粉末の取り出しから封入に至るまでの一連の操作は全てアルゴン雰囲気のグローブボックス中で行った。

アルゴン雰囲気中で白金製容器に封入した粉末に、図7.2に示すような4.2.1節で述べたと同様のCubicアンビル型超高压力発生装置を用いて静水压状態の超高压力を作用させ、成形を行った<sup>3)</sup>。成形条件は、4.3節で述べたと同様の、圧力5.4GPa、温度723Kで2時間保持するという最適条件で全て行った。この条件は、前述のように、超高压力下で非晶質合金の結晶化温度が上昇する現象を利用しており、圧力5.4GPa下で、結晶化が開始する直下の温度で行ったものである<sup>3)</sup>。

作製した成形体および粉末について種々の方法で分析した。粉末粒径および成形体密度は、それぞれふるい分けおよびアルキメデス法によって測定した。形状および構造は、それぞれ走査型電子顕微鏡（SEM）およびX線回折を用いて調査した。酸素含有量は不活性ガス封入赤外吸収法で測定した。また、成形体中の粉末粒界は、ナイトール液によるエッチング、SEM観察、EPMAによる組成

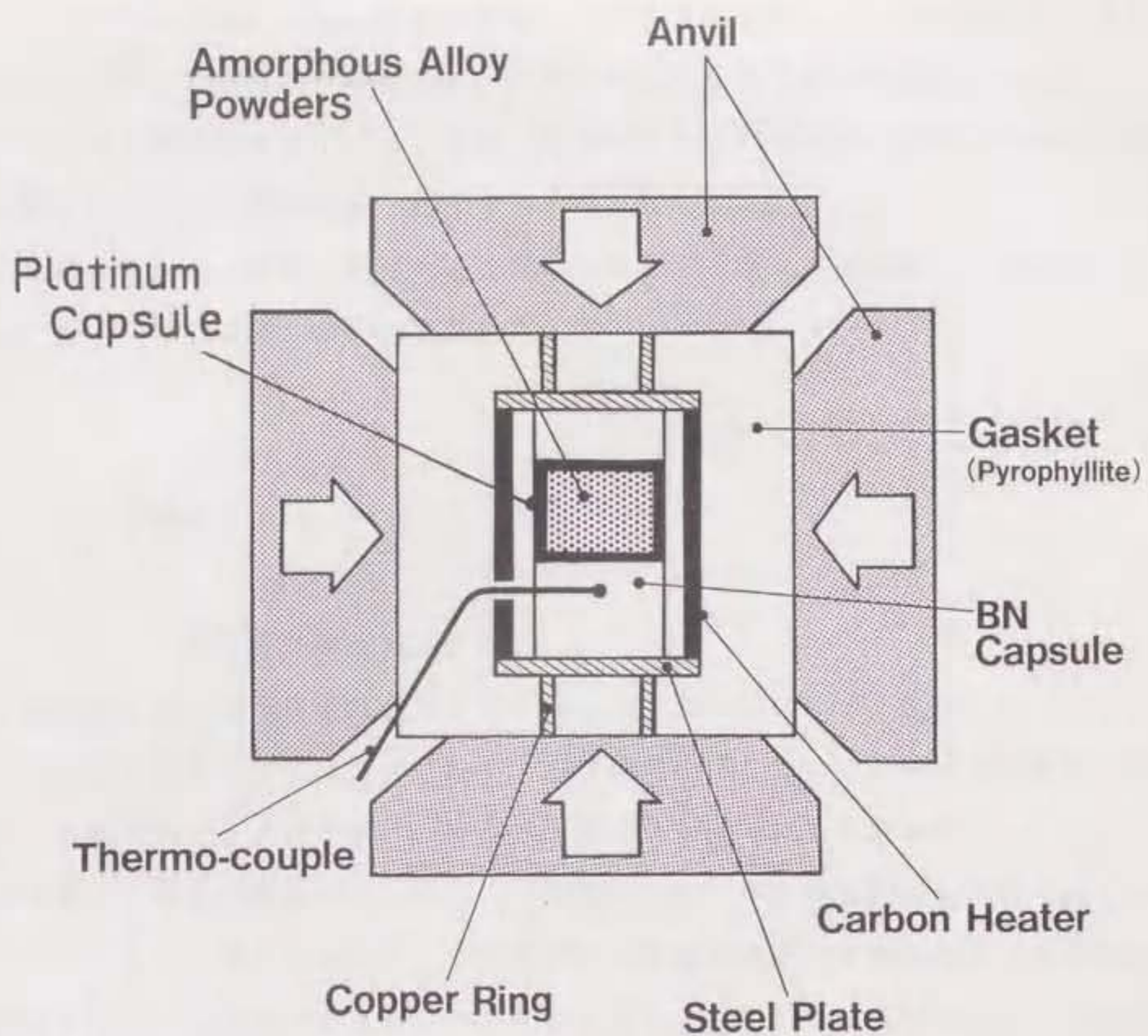


図7.2 Cubic アンビルを用いた不活性雰囲気下における  
 非晶質合金粉末の静水圧による超高压成形法  
 (非晶質合金粉末を白金製容器中にArガス封入)



分析、および透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察によって調査した。

成形体の機械的性質を調べるために圧縮試験を実施した。成形体から放電加工によって $1\text{mm} \times 1\text{mm} \times 2\text{mm}$ の直方体形状の試料を切り出し、その表面をダイヤモンドペーストで機械的に研磨した。それらの試料をWC製の平板間に挟んで、インストロン型試験機を用いて、室温、空気中において歪速度 $8.3 \times 10^{-3}/\text{sec}$ で圧縮試験を行った。圧縮試験後、破面をSEMで観察した。

比較のために、室温、空気中で作製した粉末や、空気中で成形した成形体についても、同様の測定と分析を実施した。

### 7. 3. 実験結果

#### 7. 3. 1. 非晶質合金粉末の作製

本研究における非晶質合金粉末の作製条件を表7.1に示す。図7.3は、ふるい分けによって求めた非晶質合金粉末の粒度分布を示している。液体窒素温度で粉砕した粉末P2およびP5は、粉砕時間が4分と同一にもかかわらず、P6に比べて著しく細かい粒径になった。この原因は、Fe系非晶質合金が低温で脆化したためであると考えられるが、この結果から低温粉砕がFe系非晶質合金薄帯を粉砕するのに効果的であるといえることができる。図7.4に粒径 $50\sim 100\mu\text{m}$ の非晶質合金粉末のSEM写真を示す。P2およびP6は、それぞれ低温および室温で4分間粉砕して得られた粉末であるが、それらはともに粉砕前の薄帯の表面状態に近い表面を有するフレーク形状になった。しかし、低温で粉砕したP2は室温で粉砕したP6に比べて鋭いエッジを有しており、この結果もまた非晶質合金が低温で脆化することを示していると言える。粉砕時間が長くなると粒径 $50\mu\text{m}$ 以下の粉末が増加し、低温で8分間以上粉砕して得られた粉末P3およびP4は、P2やP6に比較して表面の凹凸が大きくなり不規則な形状になった。また、8分間以上低温で粉砕すると大きな粒径の粉末も増加した。これは粉末の再凝集が粉砕

表7.1 種々の条件で作製した非晶質合金粉末およびそれらの酸素含有量に関するまとめ

Powder	Milling conditions			Oxygen content (wt%)	
	No.	Apparatus	Temperature Time(min.) Atmosphere		
P1	P*1	low temp.	1	argon	
P2	P	low temp.	4	argon	0.031
P3	P	low temp.	8	argon	0.048
P4	P	low temp.	12	argon	
P5	P	low temp.	4	air	
P6	P	room temp.	4	air	0.14
P7	C*2	room temp.	60	air	0.15

\*1)P:planetary ball mill, \*2)C:conventional ball mill

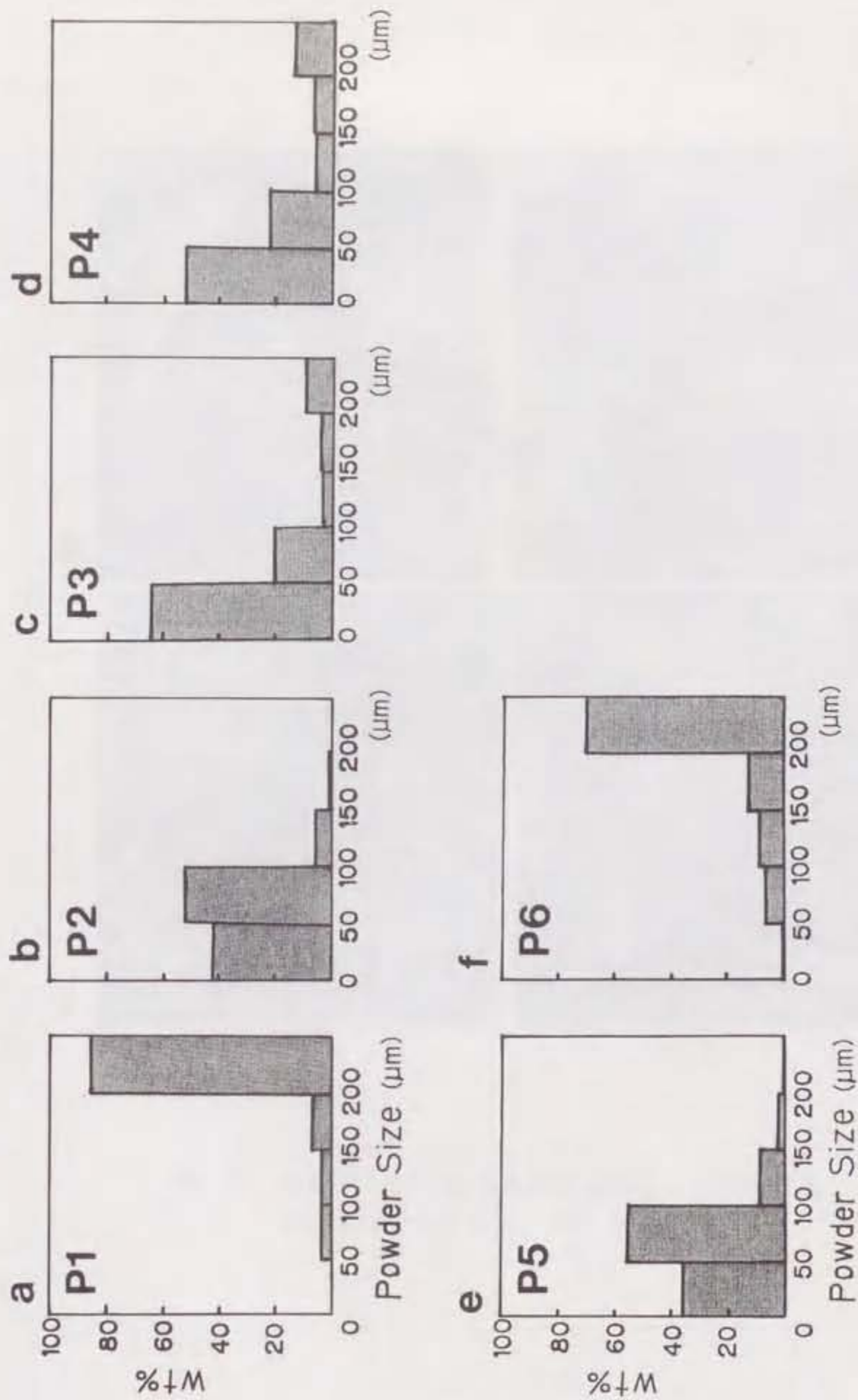


図7.3 遊星型ボールミルを用いて種々の条件で作製した非晶質合金粉末の粒度分布  
 (a) P 1、(b) P 2、(c) P 3、(d) P 4、(e) P 5、(f) P 6

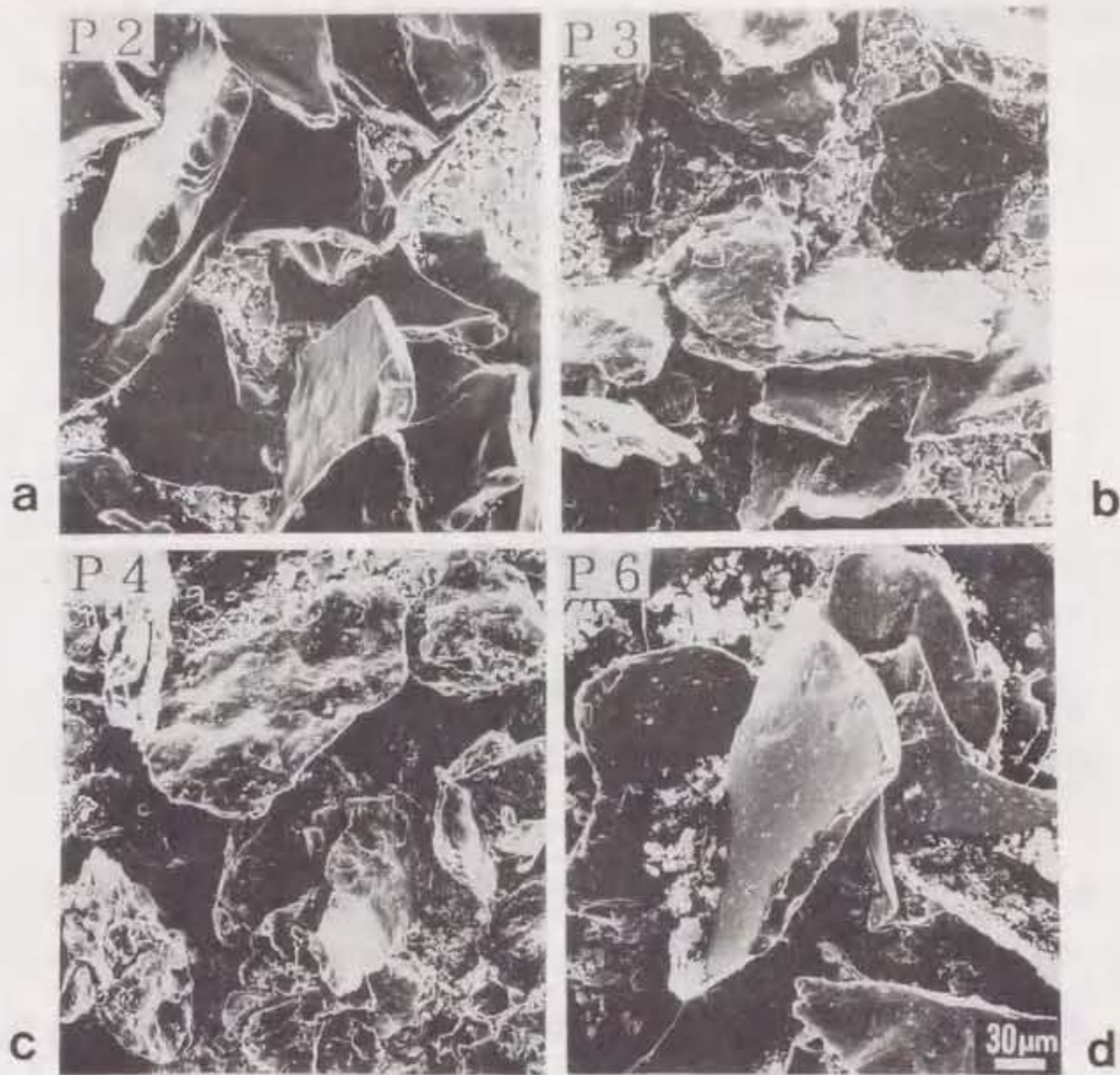


図7.4 粒径50-100 $\mu\text{m}$ の非晶質合金粉末のSEM写真  
(a) P 2、(b) P 3、(c) P 4、(d) P 6

中に起こったためである。X線回折の結果から、本研究で作製した全ての粉末は非晶質状態であった。

粉末中の酸素の定量分析結果を表7.1中に示す。アルゴン雰囲気での低温粉碎により作製した粉末の酸素含有量は、空気中で作製した粉末のそれに比べて1/3-1/5に減少した。粉碎時間の増加にともなって粉末の酸素含有量は若干増加はしたが、その量は小さかった。以上の結果から、アルゴン雰囲気での低温粉碎する方法は、非晶質合金粉末の酸化を著しく抑制することができるということが出来る。

### 7. 3. 2. 非晶質合金成形体の作製

前述のようにして作製した非晶質合金粉末に、静水圧状態の超高圧力を作用させて、その圧力下における結晶化温度直下の温度でアルゴン雰囲気において成形を行った。作製した成形体は、X線回折により全て非晶質状態であることを確認した。表7.2は、本研究で作製した成形体に関してまとめたもので、比較のために空気中で作製した成形体についても示した。

図7.5(a)は、非晶質合金成形体の断面の顕微鏡写真で、6%ナイタール液で10秒間エッチングした後の状態である。アルゴン雰囲気で作製した成形体B1およびB2においては粉末間の粒界は非常に薄くしか現れないが、空気中で作製したB3およびB4においては粉末粒界は黒い線としてはっきりと現れた。図7.5(b)は腐食前の非晶質合金成形体断面のSEM写真である。成形体中の粉末粒界は、成形体B3およびB4においては観察されたが、B1およびB2においてはほとんど観察されなかった。この結果は、上述の顕微鏡観察の結果とよく一致している。

成形体B4には空隙は見られなかったが、B1、B2、およびB3にはいくらか観察された。事実、B4は成形密度が100%で薄帯の密度と同等であったが、B1、B2、およびB3は成形密度が98-99%であった(表7.2)。これらの成形体に生じた空隙の原因は、白金製容器中に粉末とともに封入されたアルゴンガスが成形体中に残留したことによるものと考えられる。

表7.2 種々の粉末を用いて異なった成形条件で作製した非晶質合金成形体に関するまとめ  
 作製した成形体の酸素含有量、成形密度および圧縮強度も付記した。

Compact No.	Consolidation conditions			Oxygen content (wt%)	Compressive strength (GPa)	Density (%)
	Powder	Atmosphere	Platinum capsule			
B1	P2(argon, P*1)	argon	used	0.037	1.51	98.9
B2	P3(argon, P)	argon	used	0.057	2.28	98.7
B3	P6(air, P)	air	used	0.14	0.81	98.4
B4	P7(air, C*2)	air	not used	0.16	1.15	100
B5	P2(argon, P)	air	not used	0.16		

\*1)P:planetary ball mill, \*2)C:conventional ball mill

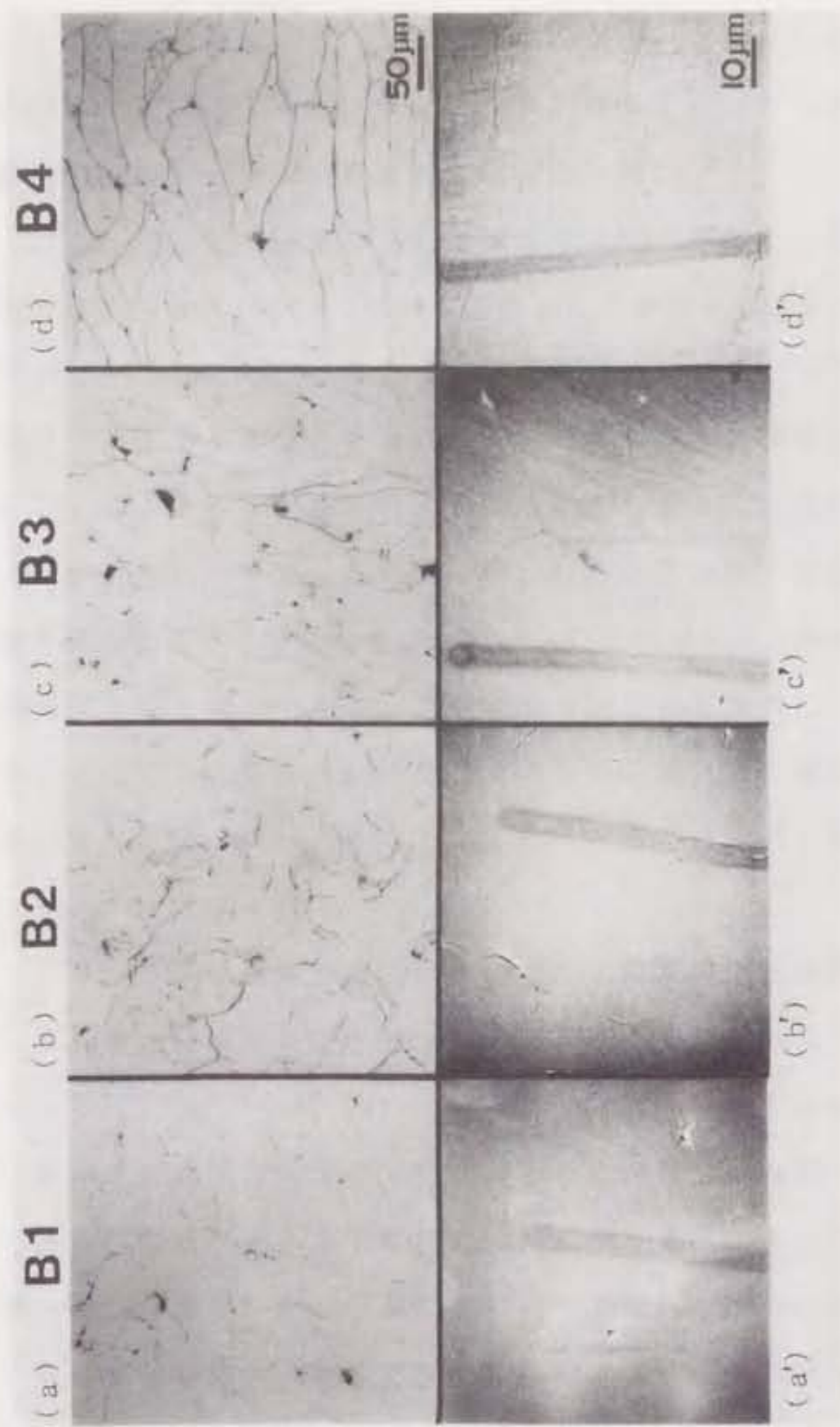


図7.5 非晶質合金成形体の断面写真

(a)~(d) 6%ナイタールで10秒間エッチング後の顕微鏡写真  
 (a')~(d') エッチング前(機械研磨状態)のSEM写真

非晶質合金成形体中の鉄、珪素、および酸素の分布を調べるために、断面をEPMAにより分析した。その結果を図7.6に示す。成形体B3およびB4においては、酸素の鋭いピークが観察されたが、これらは粉末粒界に存在する酸化膜に対応している。それに対して、成形体B1およびB2においては、そのような鋭い酸素のピークは全く観察されなかった。

表7.2中に、不活性ガス封入赤外吸収法で測定した非晶質合金成形体中の酸素含有量を示す。アルゴン雰囲気で作製した成形体B1およびB2の酸素含有量は、空気中で作製したB3およびB4のそれに比べて、1/3-1/5に減少した。この結果は、前述のEPMAを用いて行った成形体中の酸素分布の分析結果とよく一致している。さらに、表7.1と表7.2を照合すると、粉末作製と成形の二つのプロセスがともにアルゴン雰囲気で行われた場合のみ、非晶質合金成形体の酸素含有量が減少することがわかる。これは、特に成形体B5の場合に明確に現れている。成形体B5とは、アルゴン雰囲気中で4分間低温粉碎して得られた粉末P2を、空気中で成形して得られた成形体である。このB5の酸素含有量は、粉末作製から成形までの全プロセスを空気中で行ったB3のそれと同等になった。

### 7. 3. 3. 非晶質合金成形体中の粉末粒界のTEM観察

非晶質合金成形体中の粉末粒界をより詳細に調べるために、TEMによる観察を行った。図7.7(a)、(b)、および(c)は、それぞれ成形体B1、B2、およびB4中の粉末粒界部分のTEM像である。室温で粉碎した粉末を空気中で成形して得られた成形体B4中には、粒径10nm以下の数多くの微結晶からなる結晶化領域(Cry.と示す)が、粉末粒界に沿って幅100-200nmにわたって存在していた。これらの微結晶は、室温で粉碎した時に粉末表面に局所的な温度上昇が起こり、それがもとで形成されたものと考えられる。低温でアルゴン雰囲気において粉碎された粉末から作製した成形体B1およびB2には、そのような広幅な結晶化領域はほとんど観察されなかった。

以上のことから、粉碎時の粉末表面における結晶核の生成は、それを低温で行



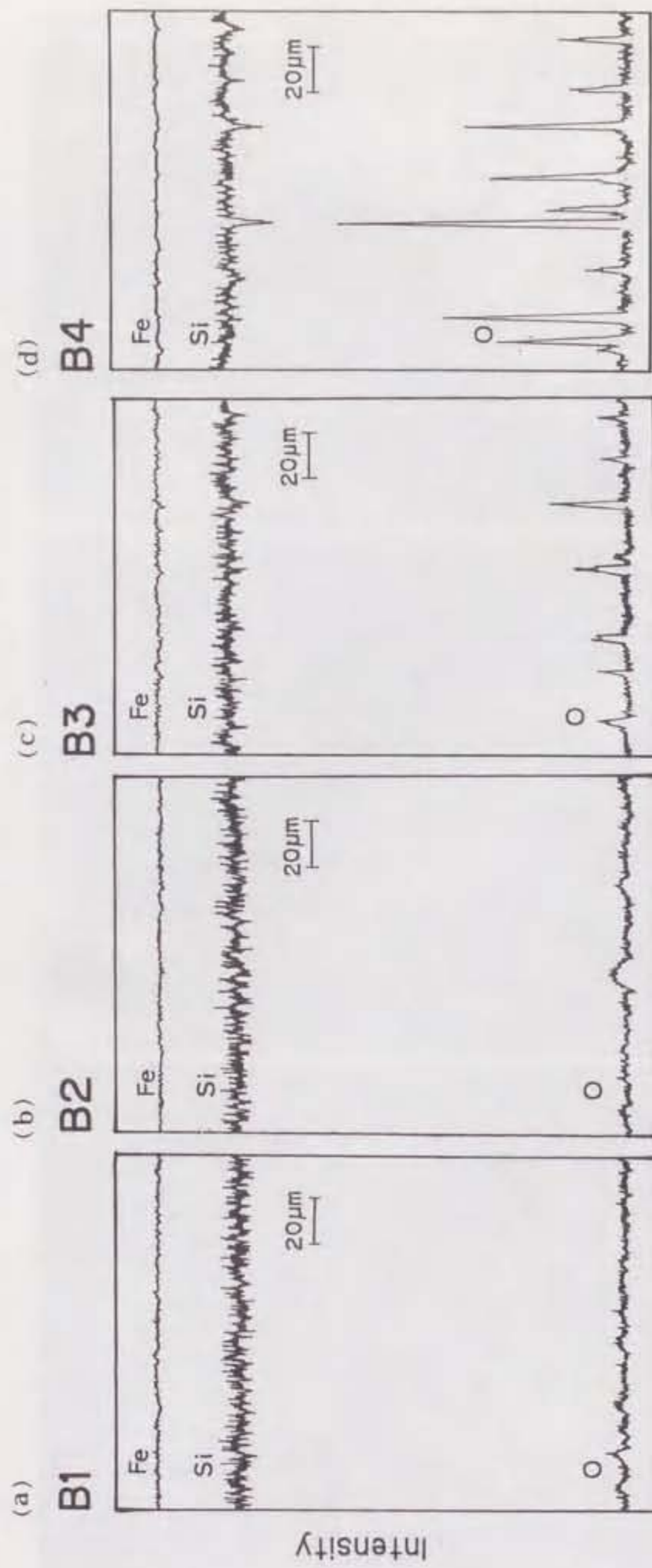


図7.6 EPMMAで線分析した非晶質合金成形体断面の鉄、珪素、酸素の分布  
 (a) B1、(b) B2、(c) B3、(d) B4

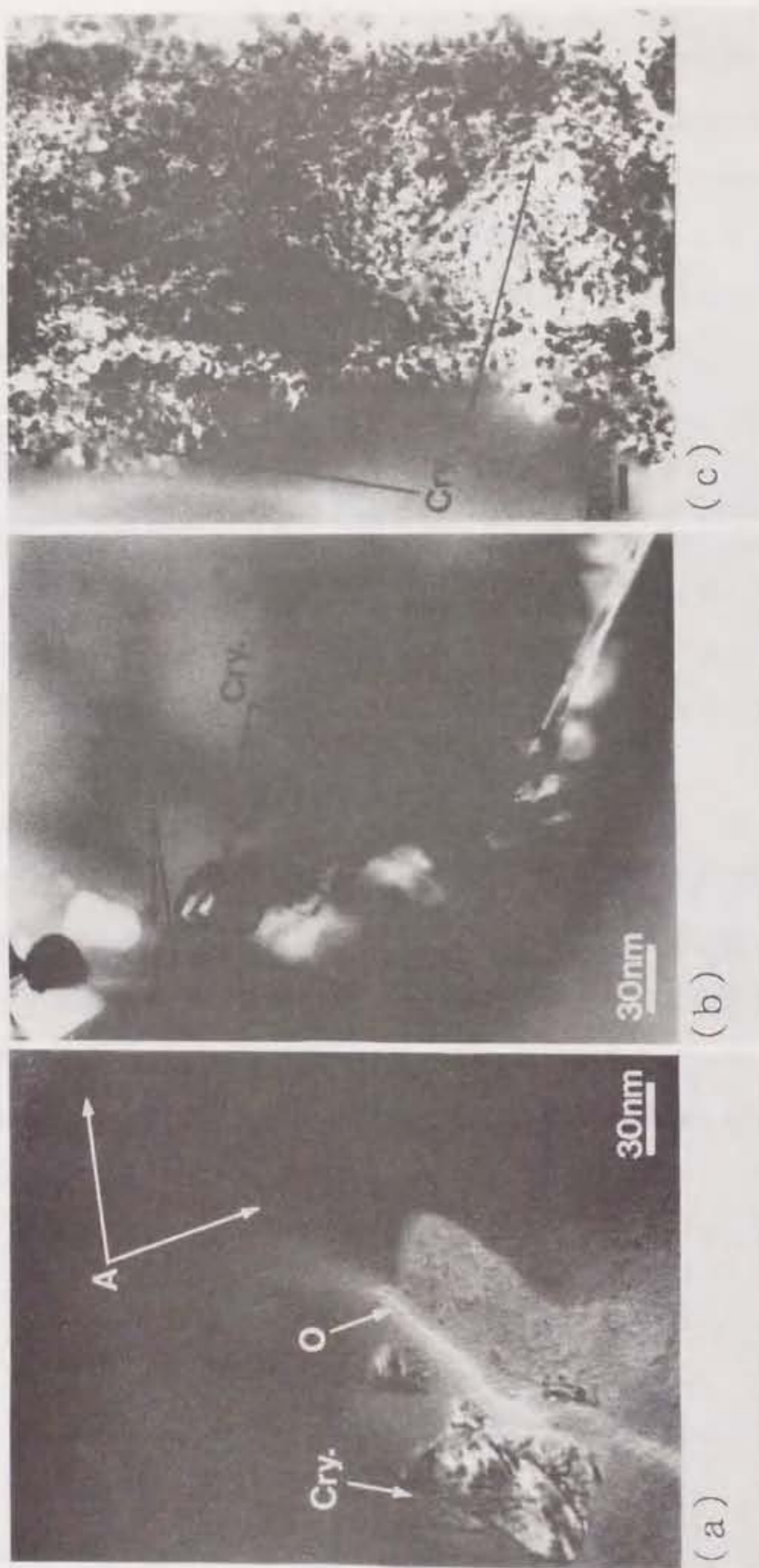


図7.7 非晶質合金成形体中の粉末粒界付近のTEM像  
 (a) B 1、(b) B 2、(c) B 4

うことによって抑制することが可能になり、さらに、粉碎時および成形時の粉末表面の酸化は、それらのプロセスを不活性雰囲気で行うことによって抑制できることが明らかになった。図7.7(a)および(b)に示したA領域は、Fe-B-Si非晶質合金粉末同士が直接接合した粒界を示している。このような粉末粒界は成形体B4中にはほとんど存在しなかった。図7.7(a)に示したO領域は非晶質相で、おそらく酸化膜ではないかと思われる。

#### 7.3.4. 非晶質合金成形体の圧縮強度

非晶質合金成形体を室温で圧縮変形した。得られた応力-歪み曲線を図7.8に示す。試験した成形体は全て塑性変形をする前に破断した。アルゴン雰囲気で作製した成形体B1およびB2は、空気中で作製したB3およびB4に比べて高い圧縮強度を有していた。特に、8分間低温粉碎した粉末P3を用いて作製した成形体B2は、2.28GPaの最高の強度を示した。

上記四種類の成形体について破面をSEMで観察した。その結果を図7.9に示す。成形体B3およびB4の破面を見ると、素材粉末の形状を識別することができるが、これは主に粒界破壊が生じたことを示している。最も高い圧縮強度を有していた成形体B2の破面には、せん断力によって生じたと見られる伸長した脈状模様 (Vein pattern) が現れ、主に粒内破壊が生じていた。また、成形体B1の破面形態は上記2つの場合の中間に当たり、粒内破壊と粒界破壊との混在した破壊が生じたものと考えられる。

このような破面形態の変化は、圧縮強度の測定結果とよく対応していると言える。

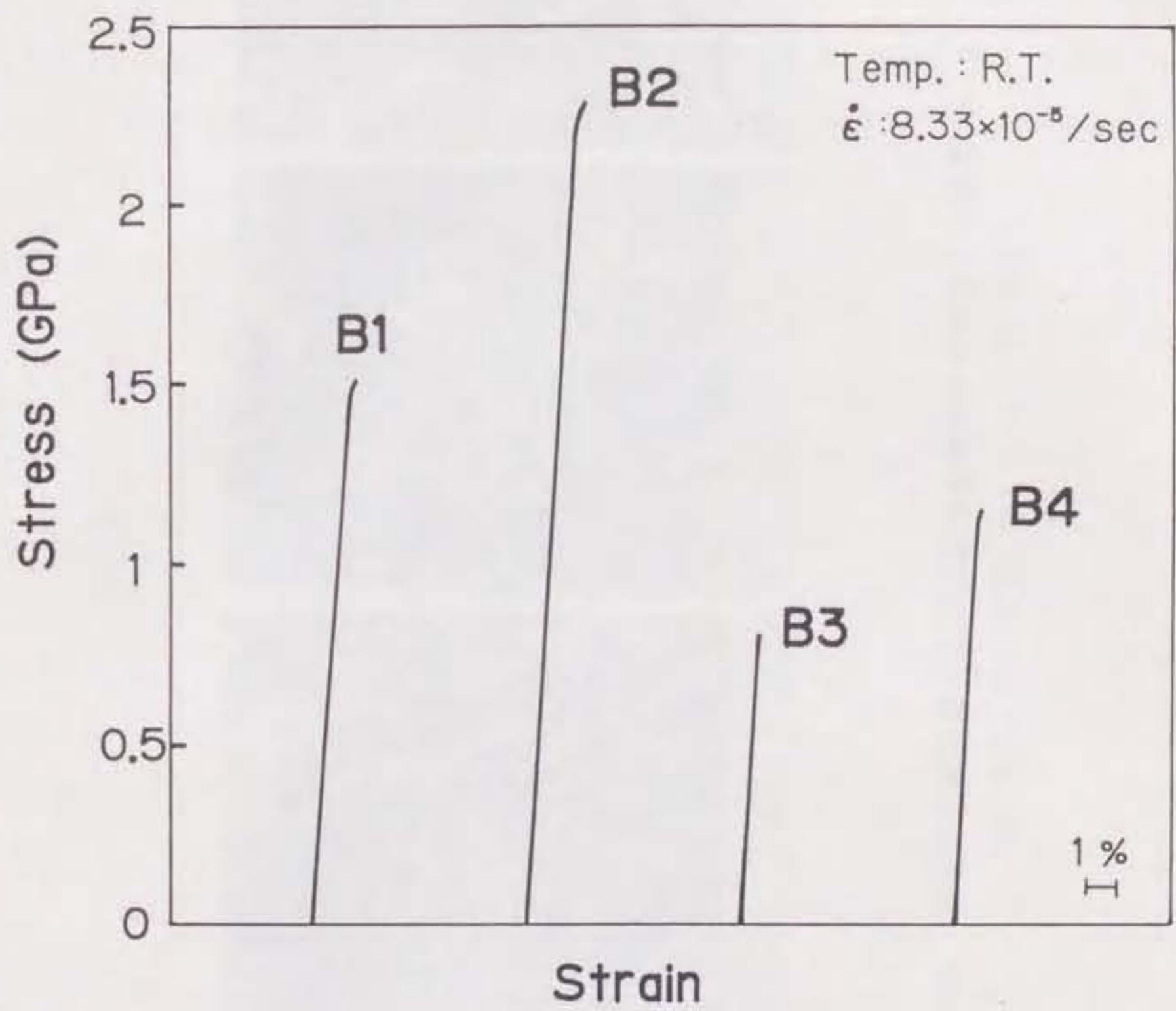


図7.8 室温で圧縮試験した非晶質合金成形体の応力-歪曲線

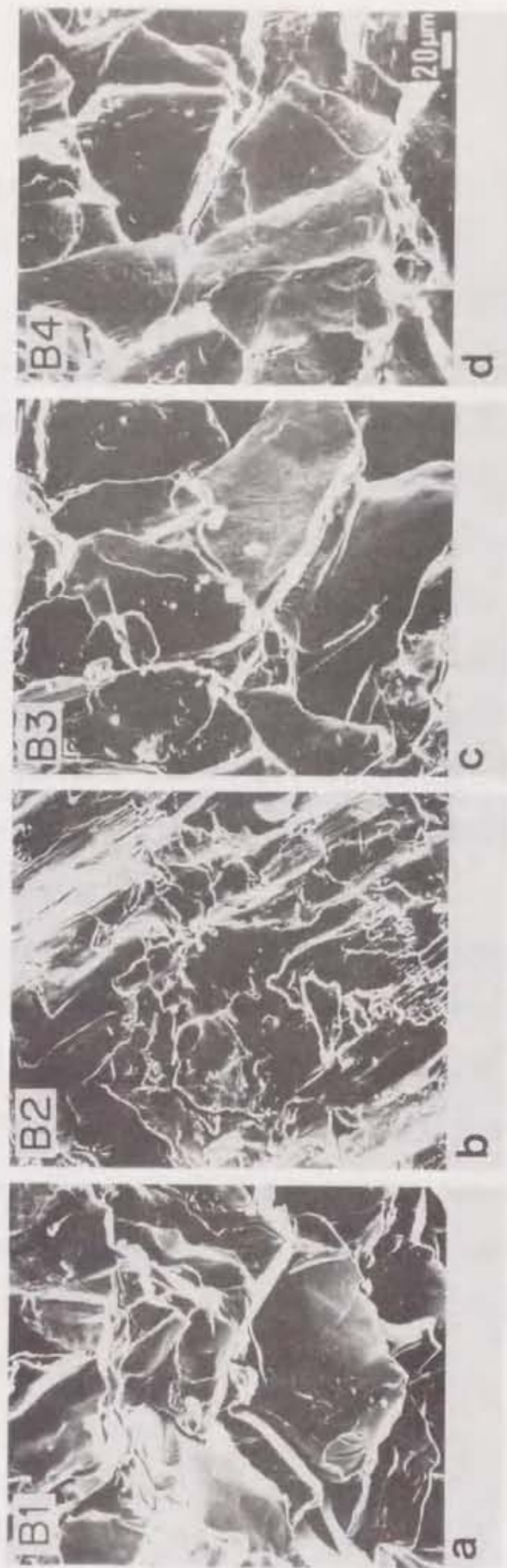


図7.9 室温で圧縮試験した非晶質合金成形体の破面SEM像  
 (a) B 1、(b) B 2、(c) B 3、(d) B 4

#### 7. 4. 考察

非晶質合金成形体の圧縮強度は、粉末粒界の酸化膜および微結晶の量を減少させることによってかなり改善することができた。これは、成形体 B 1 および B 2 の強度が B 3 や B 4 のそれよりも高くなったことから明らかである（図 7.8 および表 7.2 参照）。このような点から、本プロセスは、高強度非晶質合金成形体を作製するのに極めて有効であると言えることができる。

しかし、このプロセスにおいても、現状では粉末粒界の酸化膜や微結晶を完全に取り除くことはできなかった。これは、図 7.5 および図 7.7 から明らかであるし、表 7.2 および図 7.6 に示した組成分析結果からも明らかである。このような現状では、原料粉末の形状もまた成形体の強度にかなり影響を及ぼすものと思われる。例えば、成形体 B 2 の酸素含有量は B 1 よりも若干高いにもかかわらず、B 2 の強度は B 1 の約 1.5 倍と高くなった（表 7.2 および図 7.8 参照）。このことは、単に酸素含有量、すなわち粉末粒界の酸化膜が、非晶質合金成形体の強度を支配する唯一の要因ではないことを示している。

成形体 B 1 は粉末 P 2 から、また成形体 B 2 は粉末 P 3 から作製されたものである（表 7.2）。P 2 および P 3 はともにアルゴン雰囲気において低温で粉碎して得られた粉末であるが、前者は粉碎時間が 4 分間、後者は 8 分間である（表 7.1）。P 3 の粉末表面の形状は、P 2 に比較して凹凸が大きく非常に複雑になった。その結果、成形体 B 2 の組織は B 1 に比べてかなり複雑になったが、このことは、粉末間の機械的絡み合いが、B 1 におけるよりも B 2 におけるほうが強くなることを示唆している。それゆえ、成形体 B 1 の強度は B 2 よりも高くなると考えられ、実際そのようになったのである。

## 7. 5. 結論

非晶質合金成形体を作製する上で、全工程をアルゴン雰囲気で行う新規な方法を開発した。それにより作製した粉末および成形体の性質を研究した。その結果は以下のように要約される。

- (1) 遊星型ボールミルを用いて、アルゴン雰囲気において液体窒素温度で非晶質合金薄帯を粉砕することにより作製した非晶質合金粉末は、空气中で室温で粉砕された粉末に比べて、表面の酸化と結晶化が著しく抑制された。
- (2) 非晶質合金成形体中の粉末粒界の酸化および結晶化は、粉末作製から成形に至るまでの全工程を不活性雰囲気で行った場合のみ抑制することができた。アルゴン雰囲気で作製した非晶質合金成形体の酸素含有量は、従来のように空气中で作製したものに比べて、1/3-1/5 に減少した。
- (3) アルゴン雰囲気で作製した非晶質合金成形体の圧縮強度は、空气中で作製した成形体の130-200%に達した。
- (4) 粉末粒界の酸化および結晶化を抑制することは、非晶質合金成形体の強度を向上する上で、極めて重要であると結論づけることができる。

## 参 考 文 献

- 1) M. Takagi, Y. Kawamura, T. Imura, J. Nishigaki and H. Saka: J. Mater. Sci. 投稿中
- 2) C. A. Pampillo and D. E. Polk: Acta Met. 22(1974)741.
- 3) C. A. Pampillo: J. Mater. Sci. 10(1975)1194.
- 4) D. E. Wittmer, S. J. Pierz and W. E. Brower Jr.: J. Non-Cryst. Solids 116 (1990)225.
- 5) Y. Kawamura, M. Takagi, M. Senoo and T. Imura: Mater. Sci. Eng. 98(1988)415.

## 第 8 章 総 括

本論文は、非晶質合金成形体の作製法およびその性質に関して研究したものである。

非晶質合金は、高強靱性・軟磁性・高耐食性等の数多くの優れた性質を有していることから、新素材の一つとして注目され、近年、強度部品・トランス用鉄心・磁気ヘッド・センサ・ろう材等に応用化されてきている。ところが、この合金は、主に液体急冷により作製するため、作製可能な形状が薄帯・細線・粉末・薄膜に限られてしまい、この形状制約が応用を妨げる一つの原因になっている。そのため、大形状のバルク状非晶質合金を作製することが可能になれば、機械部品を中心に非晶質合金のより広範な応用が期待される。

そこで、本研究では、非晶質合金粉末を種々の方法で成形することにより、バルク状の非晶質合金成形体を作製することを試み、成形時の粉末の接合機構を考察した。作製した成形体について、機械的性質を中心に種々の性質を調べるとともに、それらに及ぼす作製雰囲気などの諸要因の影響についても実験・考察した。

第 2 章では、非晶質合金粉末の作製及び作製した粉末について検討した。その結果、

- (1) ドラム形状を改良した回転水アトマイズ法を導入することにより、液体急冷によって、球状またはそれに近いような形状を有する非晶質合金粉末を作製することができた。
- (2) 非晶質合金薄帯を粉砕する方法によって作製した粉末は、フレーク状で、非晶質状態を保持していた。

尚、第 3 章から第 5 章では、これらの非晶質合金粉末を成形に使用した。

第 3 章では、動的な超高圧力（衝撃圧力）を発生することができる爆発成形法を用いて、非晶質合金粉末を成形し、真密度に近い高い成形密度の非晶質合金成



形体を作製することを試みた。その結果、

- (1) 非晶質合金粉末を、中心軸に金属棒を配した円筒容器中に充填し、容器周りの爆薬を起爆させて成形した（インピーダンス・マッチ法）。その結果、圧力10GPa、爆速3000-4000m/secの成形条件下で、クラックの発生と結晶化を防止でき、成形密度99.7%の真密度に近い非晶質合金成形体を作製することができた。
- (2) 作製した非晶質合金成形体の性質は、非晶質合金薄帯と比較して、磁気的性質については透磁率、保磁力は劣っていたが、キュリー点は同一で、飽和磁束密度もかなり近い値であった。硬度、ヤング率、ポアソン比等の機械的性質はほぼ同等で、電気抵抗も近い値であった。
- (3) 作製した非晶質合金成形体は、薄帯と同様の温度で結晶化による構造変化を起こし、それに伴って硬度も変化した。

第4章では、静水圧状態の超高圧力を発生することのできるCubicアンビル法を用いて、静的な圧力によって非晶質合金粉末を成形することにより、粉末間を接合させ、真密度と同等の高い成形密度を有する非晶質合金成形体を作製することを試みた。その結果、

- (1)  $Fe_{78}B_{13}Si_9$  非晶質合金の結晶化温度は、超高圧力下(5.4GPa以下)においては、1GPa当たり約10Kの割合で上昇することが判明した。
- (2) (1)の現象を利用して、5.4GPaの超高圧力下で、結晶化温度直下の成形温度723K×成形時間2時間の条件で、 $Fe_{78}B_{13}Si_9$  非晶質合金粉末を成形することにより、成形密度100%の非晶質合金成形体を作製することができた。

第5章では、第4章で得られた結果及び考察をもとにして、実用的な温間押し成形を用いて非晶質合金粉末を成形し、真密度に近い高い成形密度を有する非晶質合金成形体の作製を試みた。その結果、

- (1) 適当な材質および形状の中心コアを配した独自のビレット
- (2) 粉末の軟化、結晶化、および加工発熱を考慮した成形温度(673K)

(3) 適当な粉末粒径 (100-150 $\mu\text{m}$  以下)

(1)-(3) を満たす成形条件下で、ほとんど真密度の極めて高い成形密度を有する非晶質合金成形体を作製することができた。これにより、一般的な製法で非晶質合金成形体の作製が可能となったため、実用化の可能性も出てきたと言える。

第6章では、第2章から第5章で述べたような、二種類の非晶質合金粉末を素材として、三種類の異なった成形法で作製した  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  非晶質合金成形体について、種々の温度および歪速度で圧縮試験を行った。その結果、

- (1) 非晶質合金成形体の機械的性質は、成形法や粉末形状に大きく依存する。
- (2) 爆発成形法で作製した非晶質合金成形体は、623K以下の試験温度で1.9-2.5GPaの圧縮強度を示した。静水圧による超高压成形法で作製した非晶質合金成形体の圧縮強度は1.15-1.6GPaで、爆発成形法で作製した成形体のそれに比べて低い値となった。温間押し成形で作製した非晶質合金成形体は、圧縮強度に著しい異方性を示した。例えば、この成形体を室温で圧縮試験した場合、押し出し軸方向に平行に圧縮したときには1.17GPaのかなり低い強度となったが、押し出し軸方向に垂直に圧縮したときには2.74GPaの本研究中最も高い強度を示した。
- (3) 爆発成形法により作製した非晶質合金成形体は、温度673K、歪み速度  $8.3 \times 10^{-3}$ - $2.5 \times 10^{-4}$  /sec の条件下で圧縮試験したとき、非晶質状態を保持したまま歪み量が50%を越える大きな塑性変形をした。
- (4) 以上のような非晶質合金成形体の機械的性質の相違は、成形体中の粉末粒界に存在する酸化膜の有無が一つの大きな要因となって生じると考えられる。

第7章では、第6章で得られた結果及び考察をもとにして、非晶質合金成形体を作製する全工程を不活性雰囲気で行う新規な方法を開発した。それにより作製した粉末および成形体の性質を研究した。その結果、

- (1) 遊星型ボールミルを用いて、アルゴン雰囲気において液体窒素温度で非晶質合金薄帯を粉砕することにより作製した非晶質合金粉末は、空気中で室

温で粉碎された粉末に比べて、表面の酸化と結晶化が著しく抑制された。

(2) 非晶質合金成形体中の粉末粒界の酸化および結晶化は、粉末作製から成形に至るまでの全工程を不活性雰囲気で行った場合のみ抑制することができた。アルゴン雰囲気で作製した非晶質合金成形体の酸素含有量は、従来のように空気中で作製したものに比べて、1/3-1/5 に減少した。

(3) アルゴン雰囲気で作製した非晶質合金成形体の圧縮強度は、空気中で作製した成形体の130-200%に達した。

(4) 粉末粒界の酸化および結晶化を抑制することは、非晶質合金成形体の強度を向上する上で、極めて重要であると結論づけることができる。

以上、本研究においては、爆発成形法および静水圧による超高圧成形法により真密度に近い非晶質合金成形体を作製することができた。特に、後者では静的圧力では不可能とされていた成形密度100%の非晶質合金成形体を作製することに成功した。さらに、これをもとに実用的な温間押し成形法でも可能にした。作製した非晶質合金成形体について、機械的性質を中心に諸性質を測定し、それらに影響する要因を解明した。それに基づいて、不活性雰囲気下で非晶質合金成形体を作製する製法を開発し、高強度なバルク状非晶質合金成形体を作製した。

本研究は、バルク状非晶質合金成形体の作製法および性質に関する基礎的な知見を得る目的で行ったが、本研究結果を基にさらに発展させれば、非晶質合金の実用化における一つの課題であった形状制約を克服し、より広範な応用が期待できるものと考えられる。また、本研究で築いた準安定状態にある非晶質合金粉末をその構造を保持したまま固化成形する技術は、近年注目されている他の準安定・非平衡材料の粉末固化成形にも適用できるため、新材料を創製する一つの手法として有用であると考えられ、今後の発展が期待される。

## 謝 辞

本研究の遂行に際し、終始懇切な御指導、御鞭達をいただきました名古屋大学 坂 公恭教授に心から感謝の意を表します。本論文の作製に際し、貴重な御教示を戴きました名古屋大学 細井祐三教授、大塚昭夫教授に深く感謝いたします。長年にわたり本研究を支え、多大な御指導を戴きました名古屋大学 井村 徹名譽教授に心から感謝いたします。また、実験中に有益な御助言を戴きました黒田光太郎講師、故岡本信男技官に深くお礼申し上げます。

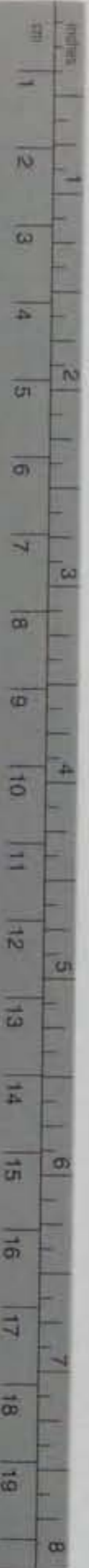
超高圧力実験に際して、多くの御指導、御鞭撻を戴きました三重大学 妹尾允史教授、名古屋大学 松室昭仁助手に深く感謝いたします。爆発成形に関する共同研究で、多大な御協力を戴きました日本油脂株式会社 荒木正任氏、黒山 豊氏に厚く御礼申し上げます。

著者に国内留学の機会を与えてくださり、御激励を戴きました日本電装株式会社 田中太郎社長、岡部 隆取締役、故三浦達夫元研究開発部長、岩井克夫研究部長、松井教馬前研究開発部長、竹内幸久研究部主任に深く感謝いたします。温間押し成形に際して御協力戴きました生産技術部 白井徳雄主任、赤井正司氏、尾嶋克巳氏に厚く御礼申し上げます。

本研究を共に遂行した河村能人氏（現：東北大学金属材料研究所）に心から感謝いたします。また、暖かい御支援を戴きました日本電装株式会社 基礎研究所の廣瀬富佐雄氏はじめ、基礎研究所新材料グループ及び研究部の皆様に御礼申し上げます。

本研究に御協力戴きました名古屋大学工学部材料機能工学科第一講座の西垣順二氏、大橋忠一氏はじめ皆様に御礼申し上げます。





# Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak

Blue	Cyan	Green	Yellow	Red	Magenta	White	3/Color	Black
1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	11	12	13	14	15	16	17	18
19	20	21	22	23	24	25	26	27

# Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

- A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

