



躍動

若手研究者・技術者の取り組みと将来の夢

高品位鉄系非晶質粒子の作製とその応用

Fabrication of High Quality Iron-based Amorphous Particles and their Applications

吉年規治

Noriharu Yodoshi

東北大学

金属材料研究所

助教

1 はじめに

筆者は学部および大学院の課程において、材料プロセス(粉末冶金工学)を専門とする研究室と新規合金の設計開発(軟磁性鉄系非晶質材料の開発)を行う研究室の2つの研究室に在籍しておりました。この材料設計とプロセス制御の両方を短い期間で経験することができたのは、非常に貴重な体験であったと感じております。現在は、鉄系非晶質材料の工業的応用を目指して、材料設計とプロセス開発の両面から研究を進めております。

鉄系非晶質材料は特殊な材料であり鉄鋼材料と呼ぶに相応しいのかどうかは、依然として疑問が残るところ(必ずしも炭素を含むとは限らないし、JIS規格もない)ではありますが、鉄を主成分としながら非常に奇異な特性を示すものであり、その魅力に取り憑かれて約10年間、現在まで続けてきた私の研究の概要について紹介したいと思います。

2 鉄系非晶質粒子の作製と粘性流動加工

急冷ガラス固化させた非晶質体は、再度加熱をすることにより、ガラス転移を示し過冷却液体状態に戻すことができます¹⁾。この過冷却液体は粘性の高い液体とみなすことができるため、粘性流動成形加工を行うことが可能であり、優れた成形性および転写性を発現します²⁾。一方で、鉄系金属ガラスの場合には熱的安定性が低いため、比較的狭い過冷却液体温度領域において短時間の温度保持しかできません³⁾。そこで、筆者らは、比較的熱的安定性の低い鉄系金属ガラスの加工プロセスとして、単分散粒子を利用した粘性流動加工プロセスを提案しています⁴⁾。このプロセスは次の2つのプロセスから構成されており、再現性良くマイクロ部品を作製する

ことが可能となります。①まず、体積制御された単相ガラス相を有する球状単分散粒子を無容器凝固法により作製します。②次に、得られた粒子1つを金型に充填し、過冷却液体状態で1つのマイクロ部品へと成形したのちに速やかに冷却を行います。本プロセスにおいては、最適化されたプロセス条件下で、粘性流動特性を利用した大変形加工とナノレベルでの表面転写加工を同時に行うことができるため、従来の超塑性材料を凌駕する複雑な変形加工を施すことが可能となります。

このプロセスにおいて重要となるのが前述の2つのプロセスにそれぞれ対応し、①内部に含む核生成サイトを極限まで低減した単分散金属ガラス粒子の量産技術、および②粘性流動成形加工条件の最適化となります。①単分散金属ガラス粒子の作製についてはパルス圧力付加オリフィス噴射法と呼ばれるドロップチューブ法を独自に開発し、無容器凝固により内部の核生成サイトを低減した球形粒子を作製する方法を提案しています。また、②粘性流動成形加工条件の最適化については、単粒子圧縮試験と呼ばれる微小粒子1つを用いた過冷却液体の粘性係数評価法を新たに提案することにより⁵⁾、プロセス条件の最適化の効率化を図っております。図1はパルス圧力付加オリフィス噴射法の原理模式図を示したものです⁶⁾。本法は、ルツボ底面に設けられたオリフィスから、圧電素子に接続されたロッドの機械的な振幅により、一定体積の溶湯液滴を冷却管内に滴下させるドロップチューブ法であり、基本的原理は民生用インクジェットプリンタと同じです。本プロセスにおいては、落下過程にある液滴凝固の冷却速度が、容易なモデルを用いて推定できることも本プロセスの大きなメリットの一つです^{7,8)}。図2(a)は作製した直径470 μmの単分散粒子(組成: $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$)のSEM観察像を示したものです⁶⁾。本法により得られる粒子は表面が滑らかであり、粒径がそろった球形状を有してことが

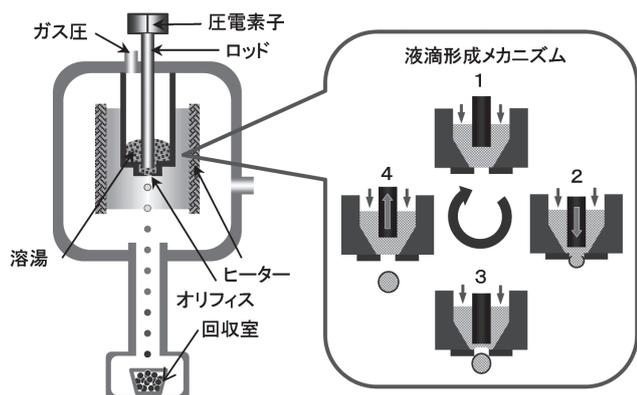


図1 パルス圧力付加オリフィス噴射法の模式図⁶⁾

認められます。図2 (b) は粘性流動変形後の粒子のSEM観察像を示したものです。表面形状に割れなどは見られず、均一に圧縮変形している様子が確認できます⁴⁾。このように、ランダム原子構造を有する金属ガラスは、従来の結晶金属に見られる結晶方位・転位・結晶粒界といった特異点がないために、加工時にきれいな表面肌を保ちながら変形させることができます。また、この均一な粘性流動成形はナノレベルで表面状態を転写させることも容易であり、高精度に磨かれた金型内で成形加工を行うことで、後加工を必要としないネットシェイプ加工を実現できます。より複雑な成形を行う際には、結晶化の潜伏時間の加工温度依存性、および過冷却液体の粘性係数の温度依存性を事前に明らかにし、ひずみ速度の最適化を行う必要があります。筆者らは、上述した単粒子圧縮試験と呼ばれる原料粒子1つを圧縮変形することにより粘性係数を評価する方法を用いて、粘性係数の温度依存性を明らかにし、非常に狭い領域にあるプロセス条件の最適解を比較的短時間で見出すようにしています。

図2 (c) は、試作した歯先円直径700 μmに相当する高精度マイクロギアの成形加工例を示したものです⁶⁾。本プロセスを用いて作製したマイクロ部品は粘性流動加工後も単相ガラス構造となっており、優れた機械的特性を維持していることが確認されております。従来法においては、粘性流動成形加工を施すことが可能な高い熱的安定性を有する鉄系金属ガラス材料素材を作製することが困難であったために、大変形加工の成形例は見られませんでした。筆者らは無容器凝固プロセスを用いることにより、ガラス相を維持した状態での大変形加工が可能であることを実証しました。

本プロセスの工業的応用を考えますと、高強度金型の材料および微細加工技術の開発、粘性流動シミュレーション、粘弾性挙動解析⁹⁾、製品組込みによる優位性の実証など、今後取り組むべき課題も多いですが、着実に研究を進めて参りたいと考えております。

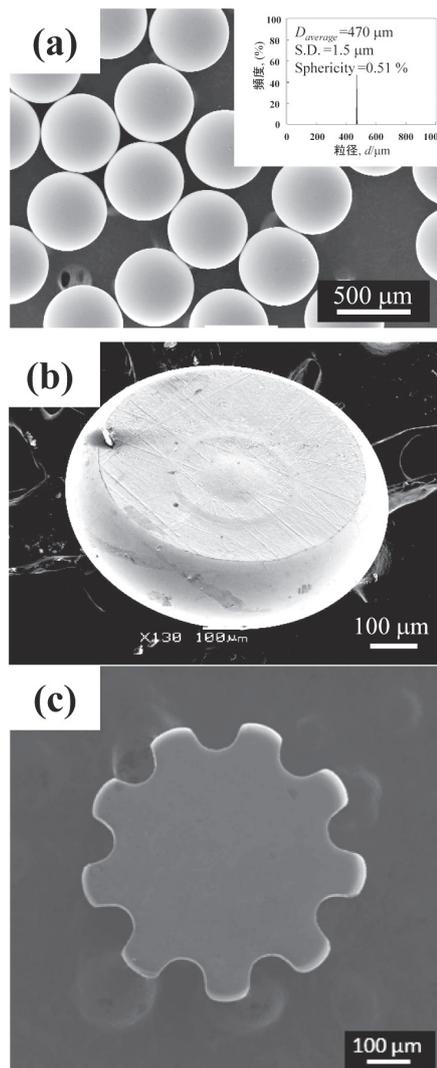


図2 (a) [(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]₉₆Nb₄金属ガラス単分散粒子 (右上: 粒度分布)⁶⁾ (b) 過冷却液体温度域で平行平板により圧縮変形させた試料のSEM観察像⁴⁾ (c) 金型型内で粘性流動成形加工を行いギア形状 (歯先円直径700 μm) に成形した例⁶⁾

3 鉄系非晶質粒子のナノ結晶化と軟磁気特性

近年、電子デバイスやパワーデバイスに用いられる電磁変換デバイスの高性能化が、省エネルギーの観点から強く求められており、世界中で軟磁性材料の高効率化に関する研究が積極的に進められています¹⁰⁾。軟磁性材料市場において高いシェアを占めるケイ素鋼においては、鉄損改善による高効率化がほぼ飽和状態に至っており、鉄系アモルファス材料などの非平衡軟磁性材料の開発に注目が集まっています。非平衡軟磁性材料は、低周波から高周波に至る広い周波数領域において低いコアロスとなるため、デバイス中における電磁エネルギーの変換ロス的大幅な低減が期待されます。特に、最近ではアモルファス相中に、微細なナノ結晶相 (α -Fe)

を高密度に析出させた内部組織構造とすることにより、ケイ素鋼に匹敵するような高い飽和磁束密度と高い透磁率を同時に満足する軟磁性材料を開発する研究も盛んに行われています¹⁰⁾。

従来の一般的な鉄系非晶質材料の作製方法として、単ロール法やアトマイズ法などがよく知られています¹¹⁾。しかしながら、単ロール法により得られるリボン材の場合、形状磁気異方性の影響が強く等方的に磁化させることが難しく、また、アトマイズ法により得られる粉末材料の場合、圧粉成形時の充填率や添加する潤滑剤およびバインダーにその磁気特性が大きく依存してしまいます¹²⁾。したがって、材料そのものの磁気特性評価を厳密に行うことが難しく、内部組織構造と磁気特性の関係性についても十分に明らかとなっていないのが現状であるといえます。そこで筆者らは、無容器凝固法を用いて3次元的に等方的な組織を有する完全球形状の粒子1つを用いての磁気特性評価を行うことを試みております。完全球形状の粒子であれば形状磁気異方性がなく、1つの粒子で磁気測定を行う場合には粒子間の相互作用等の影響を考慮する必要もないため、材料そのものの磁気特性の比較評価が可能となります¹³⁾。さらに無容器凝固法により得られた球形粒子は、前述の通り、内部に含む結晶化の核発生サイトの数を低減（もしくは意図的に制御）することができるため、熱処理を行うことにより、より均一な内部組織構造を作りこむことが可能となり、ナノ結晶化挙動とその磁気特性の関係性を詳細に議論することが可能となります。

図3は無容器凝固法により作製した $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$ 金属ガラス球形粒子の808 Kでの熱処理を行った後の内部組織TEM観察像を示しています。粒子内部には結晶粒径約20~25 nm程度の比較的粒径のそろったナノ結晶組織を呈していることが認められます。このナノ結晶相は α -Feを主としたFe-B化合物相との混相となっており、熱処理温度とともにその割合が変化していくことを確認しています。また、図4は粒子の

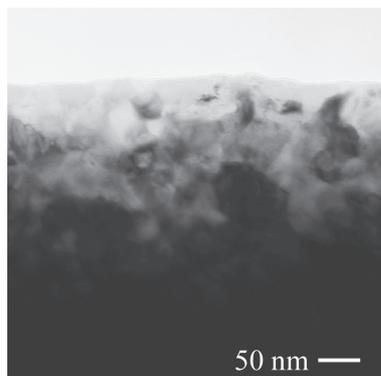


図3 808 Kで熱処理を行った $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$ 粒子内部のTEM観察像

最大飽和磁束密度の熱処理温度依存性を示したものです。急冷凝固アモルファス状態から一定の熱処理温度までは、微細な α -Feの析出により飽和磁束密度が上昇していく様子がみられますが、その後は常磁性Fe-B相の析出により飽和磁束密度が低下していく様子が確認できます。これらの組織と磁気特性の変化を詳細に比較検討できることも本プロセスのメリットといえます。

現在は、さらに高い飽和磁束密度の到達を目標として、内部鉄含有量の増加や、核発生促進のための元素添加などを行い、より微細でより多くの数密度のナノ結晶粒となるような内部組織構造の制御技術の開発にも取り組んでおります。

4 おわりに

無容器凝固法により急冷凝固させた組織は、極度に冷却速度に依存した準安定相とは異なり、その状態で比較的安定となるため、従来のプロセスで作製した試料では明瞭に観測できない現象が見られるようになります。したがって、アモルファス・ガラス相を形成した場合には、上述したような粘性流動加工や均一なナノ結晶化といった処理が可能となります。筆者はこの無容器凝固法は、非平衡相のみならず結晶材料においても、不均一核生成サイトと冷却速度のバランスを直接的に制御できる可能性があり、また、通常より大きな過冷度を得ることもできるため、プロセス学的知見から材料特性設計ができるものと信じています。今後はこれまで研究を続けてきた鉄系非晶質材料のみならず、様々な材料に対して独自の観点からアプローチしてまいりたいと考えております。

金属材料研究所初代所長である本多光太郎博士は「産業は学問の道場なり」という言葉を残されていますが、まさに鉄鋼業界を含む様々な産業界の方々と交流を深めていく中で、研究者としての能力を鍛錬していくことができればと考えております。

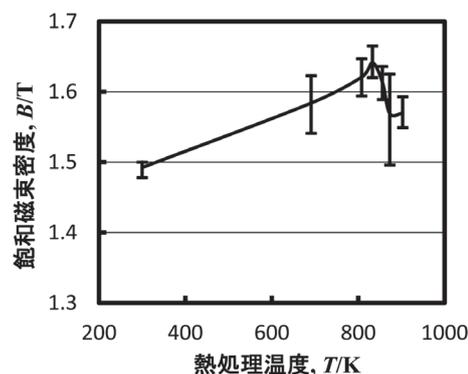


図4 熱処理温度と粒子の飽和磁束密度の関係

今後とも多くの方々のご指導を受け賜わりながら、研究を進めて参りたいと考えております。最後に、本稿を執筆する機会を与えて頂きましたことに深く感謝申し上げます。

謝辞

本稿で紹介させて頂いた研究成果の一部は日本鉄鋼協会研究会「鉄系金属ガラスの粘性流動成形技術開発」(H27.3～H30.2) およびJSPS科研費 15K18244により助成を受け得られたものです。

参考文献

- 1) 作花済夫: ガラス科学の基礎と応用, 内田老鶴圃, (2010)
- 2) J.Schroers : Adv. Mater., 22 (2010), 1566.
- 3) N.Yodoshi, R.Yamada, A.Kawasaki and R.Watanabe : Mater. Trans., 50 (2009), 2264.
- 4) N.Yodoshi, R.Yamada, A.Kawasaki and A.Makino : J. Alloys Comp., 615 (2014), S61.
- 5) N.Yodoshi, R.Yamada, A.Kawasaki and R.Watanabe : Scr. Mater., 67 (2012), 971.
- 6) 吉年規治, 山田類, 川崎亮 : まてりあ, 55 (2016), 152.
- 7) N.Yodoshi, R.Yamada, A.Kawasaki and A.Makino : J. Alloys Comp., 643 (2015), S2.
- 8) 福江正浩, 吉年規治, 山田類, 川崎亮 : 日本金属学会誌, 76 (2012), 573.
- 9) N.Yodoshi, R.Yamada, A.Kawasaki and A.Makino : J. Alloys Comp., 612 (2014), 243.
- 10) 牧野彰宏 : まてりあ, 55 (2016), 89.
- 11) 鈴木謙爾, 増本健 : アモルファス金属の基礎, オーム社, (1982)
- 12) J.Luan, P.Sharma, N.Yodoshi, Y.Zhang and A.Makino : AIP Adv., 6 (2016), 055934.
- 13) 志賀正幸: 材料学シリーズ磁性入門スピンから磁石まで, 内田老鶴圃, (2007)

(2016年10月7日受付)

先輩研究者・技術者からのエール

九州大学 名誉教授, 九州大学鉄鋼リサーチセンター 特任教授

三浦 秀士

吉年先生は粉末冶金工学分野で活躍されている若手研究者の一人であり、アモルファス・金属ガラスの工業的応用を目指して、「鉄」および「粉粒体」にこだわって学生時代から約10年にわたり現在の研究テーマに取り組んでおられる。鉄鋼材料関連の粉末冶金を長きにわたり研究してきた評者にとっては実に興味深く、拝見している。というのも、粉末冶金の主流は自動車用品を始めとする鉄系焼結部材であるが、近年、鉄系の粉末冶金の研究をされている大学研究者は我が国においては極めて少なく、その意味で吉年先生は稀有な存在でもあるからである。

さて、鉄鋼業界における一つの方向性として高付加価値化というものがあげられるが、アモルファス相やそれを利用したナノ組織制御技術はその代表的な例として挙げることができる。その際に重要となるのが、高いレベルでの合金組成制御と高精度な加工プロセスであるが、何れも我が国の得意とする領域であり、将来的にも我が国がリードできる分野と思われる。そのような中、吉年

先生は合金化溶解にはじまり、ガスアトマイズ法やパルス圧力付加オリフィス噴射法を用いた粉末作製、さらにその焼結や粘塑性加工、熱処理に至るまでプロセス全体の技術開発を精力的に行っている点は高く評価できる。

評者は平成26年度まで日本鉄鋼協会 創形創質工学部会の部会長を務めた経歴があり、当該分野における2030年までのロードマップの策定を行う機会があった。この中で「粉末・焼結高精度ニアネットシェープ成形技術」領域としては、「ネット成形技術」、「マイクロ・高密度・高精度複雑形状ネット成形技術」および「焼結・塑性加工融合技術」などを段階的に推進すべき技術課題として挙げている。吉年先生が進めている非平衡粉末・粒子の成形技術開発は、これらの技術課題を大きく進展させる可能性があり、また粉末・粒子の磁気特性制御技術は環境問題に対しても貢献できる可能性を秘めていることから、今後も独創的な研究アイデアを発想し、独自の観点からアプローチするなど、鉄系の粉末冶金の研究を盛り上げるべく、さらなる活躍を期待しているところである。

エムジーエー技術研究所 所長, 東北大学 名誉教授

早乙女 康典

金属ガラスは、高強度、低ヤング率、2%にも及ぶ大きな弾性限ひずみなど、結晶合金には見られない特異な機械的特性を持つ一方、耐食性や磁気特性、ナノ成形特性など、機能材料としても極めて優れた特性を有しており、21世紀に最も期待される新金属材料の一つといえます。まずは吉年先生がこの新規材料をテーマとして、材料創製と材料プロセッシングの両面から研究に邁進されていることにエールを送りたいと思います。とくに鉄系金属ガラスは、超高強度と耐摩耗性、耐食性、軟磁気特性に優れる点で、その応用に期待が寄せられていますが、ガラス形成能の大きな他の金属ガラス合金に比べると、その研究は少ないのが現状といえます。ガラス形成能が小さく、過冷却液体域での熱的安定性の低い鉄系金属ガラスの研究を行うにあたり、パルス圧力付加オリフィス噴射法を用いて単分散金属ガラス粒子を創製し、さらにその単粒子を用いて、過冷却液体の粘性測定法や磁気特性の計測法を確立、同時にマイクロ粘性流動加工

法を開発するなど、現象の観察と解析に裏付けられた新しい独自の手法と装置を開発して研究を行う手法は、今後の研究の発展を大いに期待させるものです。

さて、金属ガラスが生まれて未だ30年にもなりません。新材料として約180年前に発見されたプラスチックは今や我々の生活に欠くことのできない材料になっており、プラスチック「文化」を形成しています。そこで同様に、金属ガラスの特異性が活かされた「金属ガラス文化」の創成を目指して頂きたいと思います。そのためには、金属ガラスの材料科学と共に、低コスト高性能金属ガラス材料の開発と安定供給、量産加工装置・システムの開発、工業化標準 (ISO/JIS) への取組みなどが急務であるといえますが、またそこにこそ非平衡の材料科学の発展があります。これからも新しい考え方と方法、それを具現化した手づくり装置でのオリジナルな研究、金属ガラスの発展を期待しています。