

光造形用金属ガラス粉末の結晶化挙動

河 合 伸 泰*

Crystalization behavior of metallic glass powders

Nobuyasu Kawai

LASER prototyping technology has been paid attention for manufacturing molding dies and a small amount of prototype because of time and cost savings. And high strength and corrosion resistance are especially necessary for molding dies. Metallic glass is known as a material of high strength and high corrosion resistance. Crystallization behavior of three kinds of Fe-Si-B-Nb metallic glass powders was studied by differential thermal analysis and isothermal holding experiment. As a result, it has been found by differential thermal analysis that the stability of glass phase increases when less Fe and more Si are contained, while crystalline phase had existed in as atomized powder when more Si and B are contained.

1. 緒言

光造形技術は試作品や金型の製作時間を大幅に短縮できることから、産業界の激しい開発競争、すなわち開発時間の短縮、開発コストの低減などに結びつく技術として注目され、大学や企業において様々な研究が行われている。例えば、医療分野、特にインプラントへの応用が期待され、造形実験が行われている¹⁾。また、金型や少量の試作品の製造にも焦点が当てられて研究が行われている。しかし、レーザ光による熱影響で残留応力やひずみが一つの問題点であり¹⁾²⁾、さらに用途や製造工程に応じた材料開発がもう一つの課題であると言われている。著者の研究室では、現在までレーザ光による熱変形や残留応力の研究³⁾を、また、それらを軽減するためにレーザ照射による金属粉末の膨張収縮挙動に関する研究⁴⁾⁵⁾を行ってきた。この論文は、金属ガラスが高い硬さ、強さを持っていて、耐食性に優れることから光造形、特に金型への適用の可能性を探るために研究を行った内容の報告である。すなわち、金属ガラス粉末3種類の結晶化温度を示差熱分析および恒温保持実験によって確かめ、ガラス相の安定性を調べた結果を以下に報告する。

2. 実験方法

2. 1 供試粉末

通常のアモルファス金属は急速冷却などの手法によって製造される極めて不安定な材料であるが、井上らの一連の研究によれば、次のような条件を満たせば極めて安定な金属ガラスが得られることを示している⁶⁾。すなわち、

* 機械工学科

- 1) 3成分以上の多元系合金において溶質元素の総量が 25at%以上である。
- 2) 3成分の原子寸法が互いに 12%以上異なっている。
- 3) 混合熱が負である。

この 3 条件を満足する合金としていくつかの合金系が見つかっており、Fe-Si-B-Nb 系もそれらの中の一つである。このガラス型合金は原子結合が共有結合的であり、合金中では構成元素間に長範囲な引力相互作用が存在していて原子の再配列が起こりづらく、結晶への変態が抑制され、安定化されている⁶⁾。本実験に用いた金属ガラス粉末の化学組成を at% と mass% で表 1 に示す。これらの粉末はいずれも前記の条件を満たしている合金であり、福田金属箔粉工業株式会社に依頼してガスアトマイズ法によって製造していただいた。いずれの粉末も $-200\mu\text{m}$ の粉末粒径である。

表 1 実験に使用した金属ガラス粉末の化学組成 (at%)

試料番号	Fe	Si	B	Nb	注(mass%)
①	70	10	15	5	78.86%Fe-8.5%Si-3.27%B-9.37%Nb
②	65	15	15	5	77.60%Fe-9.01%Si-3.47%B-9.93%Nb
③	65	10	20	5	74.50%Fe-11.53%Si-4.44%B-9.53%Nb

2. 2 結晶化温度の測定

これらの粉末を Al_2O_3 容器に入れ、示差熱分析計 (TG-DTA 装置) に挿入し、酸化防止のために Ar ガスを 200ml/min 流しながら、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で加熱し、その際の重量変化 (TG) と、基準物質 (Al_2O_3) との温度差 (DTA) を測定して結晶化時の発熱現象を観察した。また、SUS 容器に 10g の粉末を入れ、真空炉に挿入して、 200°C 、 300°C 、 400°C 、 500°C 、 600°C 、 700°C 、 800°C の 7 水準で、それぞれ 30 分間保持した後に、冷却し、取り出した。これらの粉末を Al 板から製造したホルダに充填し、表面を平坦にして X 線回折装置により結晶化の状態を調べた。

真空炉による恒温保持実験では、上記の X 線回折結果からピーク分離法⁷⁾によって結晶化度を測定した。すなわち、X 線回折パターンの低角度および高角度側の X 線強度の最低部を直線で結び、これをバックグラウンドとする。次にハローパターン部分と結晶からの回折ピーク部分の面積を求め、これらをそれぞれ I_a 、 I_c とすると、結晶化度 X_c は次の式で求められる。

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + I_a} \times 100$$

この結晶化度を温度に対してプロットして、結晶化度が 50% の温度を読み取り、結晶化温度とし、示差熱分析の発熱ピーク温度と比較した。

3. 実験結果および考察

3. 1 入手まま粉末の X 線回折

3 種類の粉末のうちの 2 種類の入手まま粉末①Fe₇₀Si₁₀B₁₅Nb₅、③Fe₆₅Si₁₀B₂₀Nb₅ 粉末の X 線回折を行った結果を図 1、2 に示す。

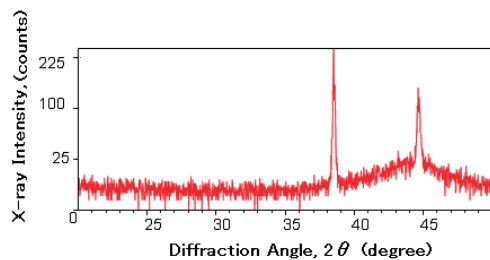


図 1 粉末①の X 線回折図
(ガスアトマイズままの状態)

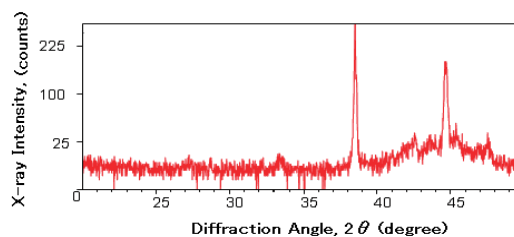


図 2 粉末③の X 線回折図
(ガスアトマイズままの状態)

図 1 の粉末①の回折パターンには 2 本の明確なピークが見られるが、X 線回折に使用した粉末量が少なかったため、これらはホルダとして使用した Al からのものである。図 2 の粉末③の回折パターンにおける 2 本のピークも同様である。また、図示していないが、粉末②の回折パターンは図 1 の粉末①と全く同様であった。まず図 1 では非晶質（ガラス質）特有のブロードなハローパターンが見られる。図 2 では図 1 のようなきれいなハローではなく所々に小さなピークが見られる。粉末③ではガスアトマイズままで少量の結晶 (Fe_5Si_3) が含まれていることが考えられる。

3. 2 示差熱分析による結晶化温度の測定

図 3 から図 5 に粉末①から粉末③の示差熱分析結果を示す。

図 3 から粉末①の TG 曲線では温度とともにやや右上がり、やや酸化が起こっていると思われるが、酸化量が少なく、DTA 曲線には大きな影響が無いものと考えられる。DTA 曲線には 1 つの発熱ピークが見られ、ピーク温度は 632°C であった。

図 4 の粉末②でも TG 曲線は右上がりであるが、図 3 と同様に DTA 曲線にはあまり影響が無いものと思われる。粉末②は粉末①よりもやや高温側の 657°C で発熱ピークが現れた。この結果から Si の多い粉末②の方が粉末①よりもガラス相が安定である。

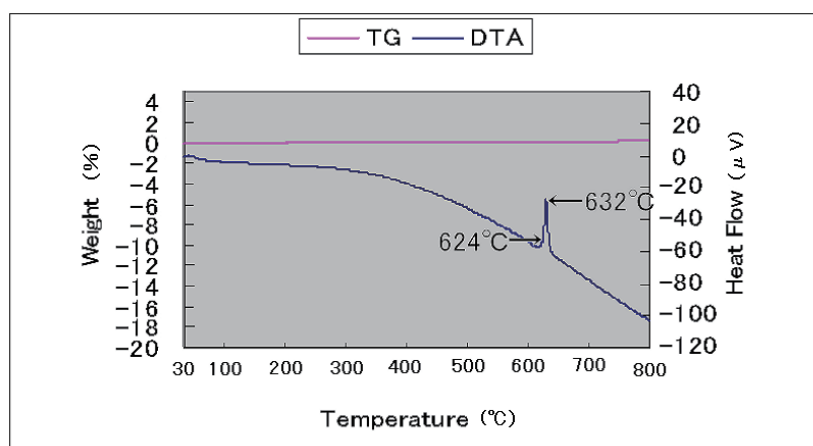


図 3 粉末① ($\text{Fe}_{70}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}\text{Nb}_5$) の示差熱分析結果

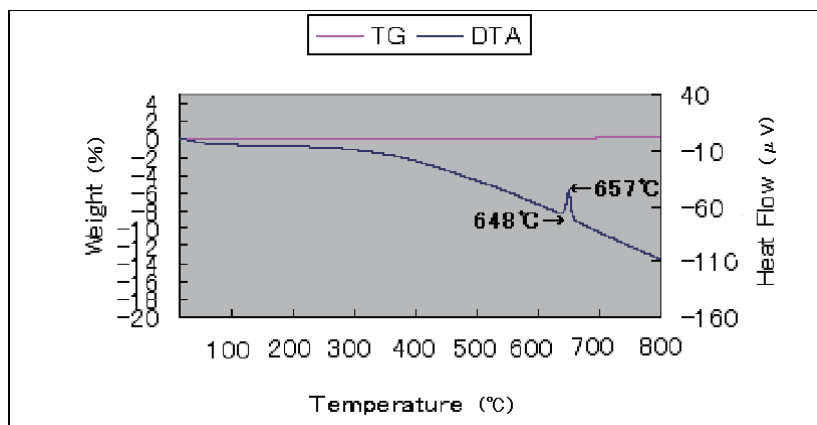
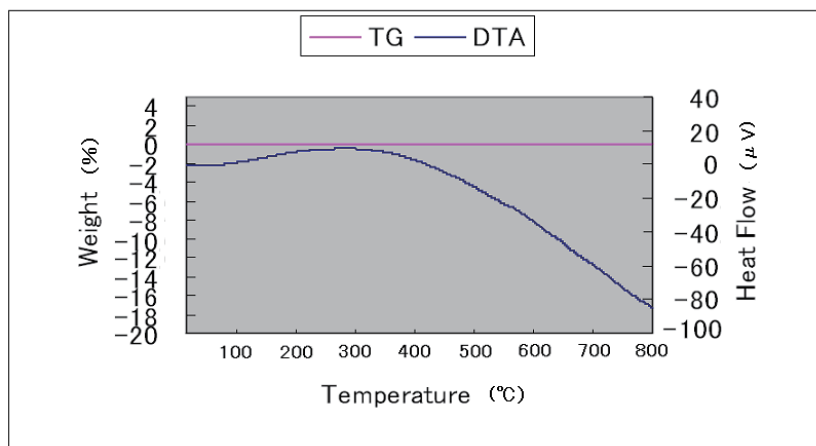
図4 粉末② (Fe₆₅Si₁₅B₁₅Nb₅) の示差熱分析結果

図5ではTG曲線の変化は無く、DTA曲線の変化も見られない。入手まま粉末のX線回折のところで述べたが、ピークが見られないのは初期段階で結晶が含まれていることと関連があるのかも知れない。

ここで得られた発熱ピーク温度はこの測定条件、すなわち、この昇温速度での値であり、昇温速度が速いと高温側にずれ、遅いと低温側にずれることはよく知られている。原子が拡散して次の安定相に移行するのに時間がかかるためである。

図5 粉末③ (Fe₆₅Si₁₀B₂₀Nb₅) の示差熱分析結果

3. 3 真空炉での恒温保持実験による結晶化温度

図6から7には粉末①の600°C、700°C、各30分熱処理後のX線回折結果を示す。図6の600°Cでは結晶からの回折ピークは認められないが、図7の700°Cでは結晶からの回折ピークが見られる。同定の結果、Fe₂₃B₆の化合物のピークと思われる。

粉末②については図8の500°C処理粉末ではまだ結晶からの回折ピークが見られず、ガラス相からのハローパターンだけが見られる。それに対して図9の600°C処理粉末では結晶からの回折ピ

ークが見られるようになる。保持温度 800℃ 試料の回折パターンによる同定で Fe_{23}B_6 の化合物のピーク以外に $\text{Fe}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$ の化合物と思われるピークが見られた。

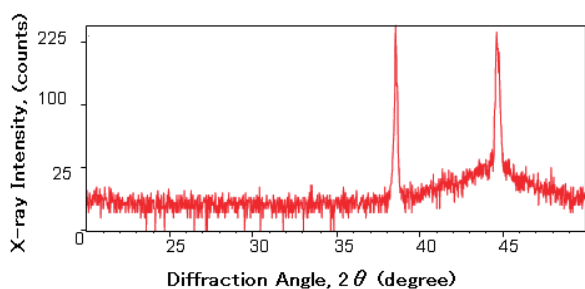


図 6 粉末① ($\text{Fe}_{70}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}\text{Nb}_5$)
の X 線回折図 (600℃ 処理)

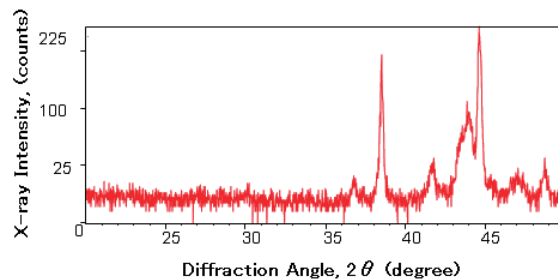


図 7 粉末① ($\text{Fe}_{70}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}\text{Nb}_5$)
の X 線回折図 (700℃ 処理)

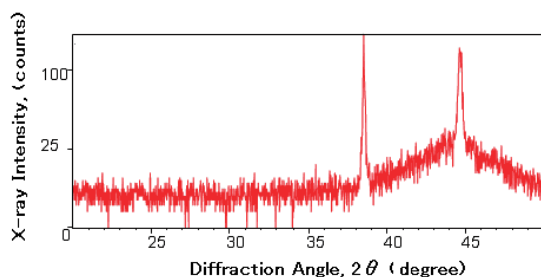


図 8 粉末② ($\text{Fe}_{65}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}\text{Nb}_5$)
の X 線回折図 (500℃ 処理)

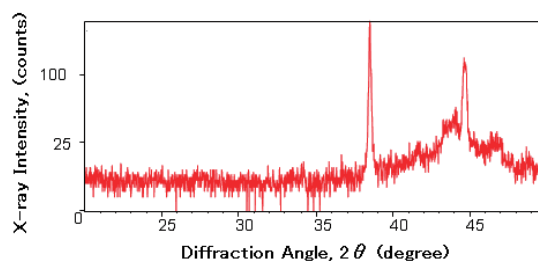


図 9 粉末② ($\text{Fe}_{65}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}\text{Nb}_5$)
の X 線回折図 (600℃ 処理)

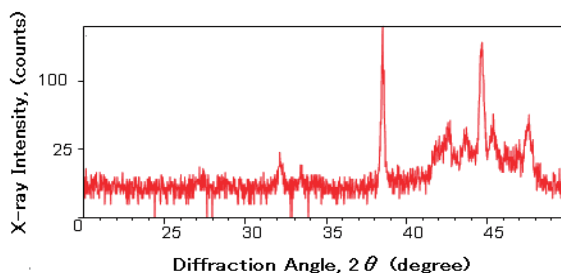


図 10 粉末③ ($\text{Fe}_{65}\text{Si}_{10}\text{B}_{20}\text{Nb}_5$)
の X 線回折図 (600℃ 処理)

粉末③の X 線回折結果を図 10 に示すが、600℃ 処理において既に結晶からの多数のピークが認められる。この段階では析出物の種類があまり明確ではないが、800℃ 処理粉末では粉末①、②とは異なり Fe_5Si_3 の化合物と思われるピークが見られた。また、粉末③は粉末①、②と異なり、500℃ 処理において既にはっきりとした結晶からのピークが認められ、400℃ 以下でも同様であった。図 2 の入手まま (ガスアトマイズまま) の状態で小さな結晶からと思われるピークが見られるので、詳しくは後で考察したい。以上の図 6 から図 10 の鋭い大きなピークは前記と同様に X

線回折時に使用した Al ホルダからの回折によるものである。200℃から 800℃まで 100℃おきに各 30 分保持した後、X 線回折した結果からピーク分離法によって結晶化度を測定した。その結果を図 11 から 13 に示す。

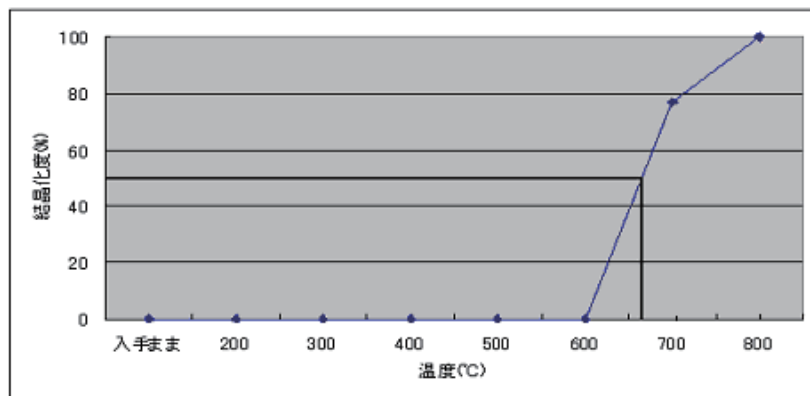


図 11 粉末①の熱処理による結晶化度の変化

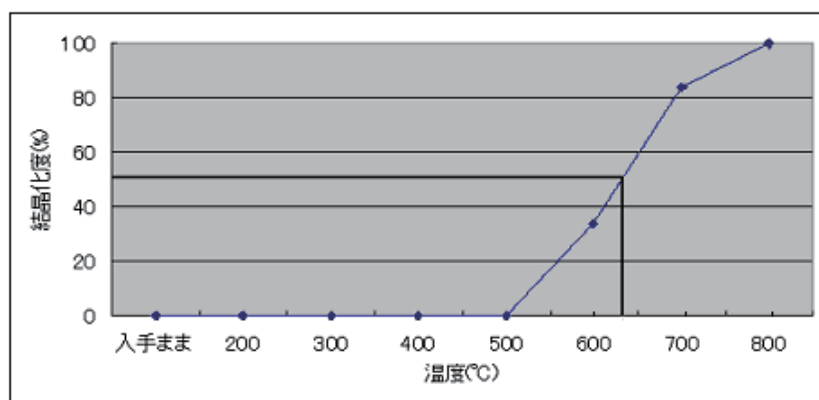


図 12 粉末②の熱処理による結晶化度の変化

図 11 の粉末①は入手まま (ガスアトマイズまま) から 600℃まではガラス相のみであり、800℃で完全な結晶相に変化している。この図の結晶化度 50%から横軸に平行に線を引き、結晶化度曲線と交わった点から横軸に垂直線を下ろして温度を読むと、約 660℃となる。この温度を結晶化温度と見なすことができる。

次に図 12 の粉末②の曲線を見ると 500℃まではガラス相単相である。500℃を過ぎると結晶化が起こり始め、800℃で完全に結晶相となる。粉末①と同様に結晶化温度を求めると、約 630℃となる。示差熱分析の結果とは異なり、この恒温保持実験の結果では粉末②の方が結晶化温度が低く、粉末①よりも不安定であることがわかった。この差異の原因については現時点で明確になっていないが、真空炉の温度保持が ON-OFF 制御で温度の上限と下限の温度差が大きかったこと、真空炉の温度分布が大きかったことなどが考えられ、再度、条件を整えて実験で確かめる必要がある。

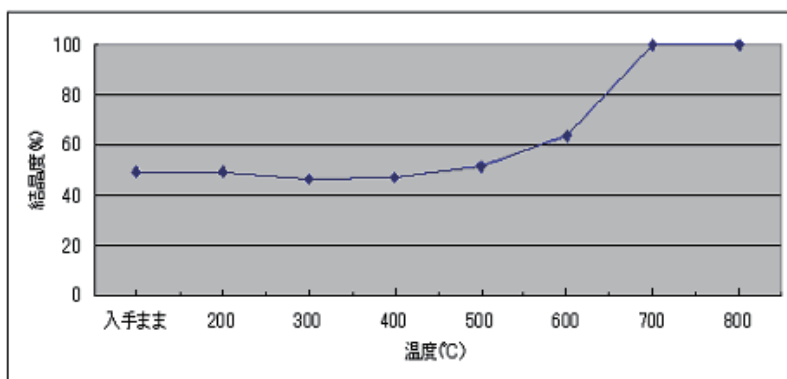


図 13 粉末③の熱処理による結晶化度の変化

図 13 の粉末③は他の二つと様相が異なり、入手ままから 500°C までは結晶化度が約 50% と熱処理温度の影響をあまり受けず、入手ままの状態を保っている。500°C を過ぎるとガラス相の部分の結晶化が始まり、700°C で 100% 結晶相となる。

粉末③は図 5 に示すように示差熱分析では結晶化の発熱ピークが出ず、上記の図 13 の結晶化度曲線では結晶化が起こっているのに、この原因を明らかにするために S 曲線を描いて検討した。

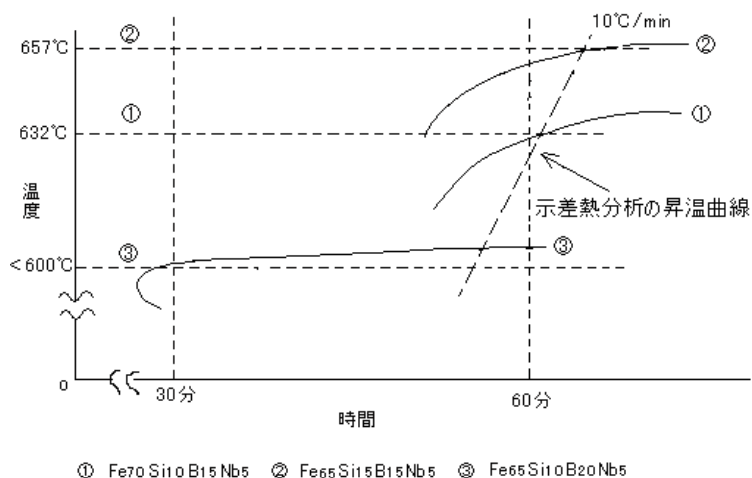


図 14 結晶化 S 曲線の模式図

図 14 は結晶化 S 曲線の模式図であり、示差熱分析時の昇温曲線をこの模式図上に描き、粉末①、②の示差熱分析で現れた結晶化の発熱ピーク温度を昇温曲線上にプロットして、これらの点を通るように S 曲線を描いたのが右上の 2 本の曲線である。また、粉末③については 600°C × 30 分の熱処理後において図 10 に示すように結晶化の進行が見られたので、30 分以下の時間で、600°C 以下の直線と交わるように描いたのが左下の S 曲線である。この曲線は長時間側に伸ばすと必ず示差熱分析の昇温曲線と交わるので、発熱ピークが現れるはずである。示差熱分析曲線は

時間当たりの発熱量を示すので、昇温速度が遅いとピークが現れにくい。そのため昇温速度を速くして $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ と 2 倍の速度で追試験をしたところ、 600°C 以下の温度で小さな盛り上がり曲線上にはっきりと現れた。すなわち、結晶化に伴う発熱は起こっているが、その発熱量が小さいということである。この原因は、入手ままの粉末中に既に 50% の結晶が存在し、結晶化すべきガラス相の量が少なかったため、あるいはこの合金組成そのものの結晶化に伴う発熱量が小さいためであると考えられる。

4. 結言

- (1) 金属ガラス粉末の示差熱分析($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$)結果から、粉末① $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}\text{Nb}_5$ の結晶化温度は 632°C 、粉末② $\text{Fe}_{65}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}\text{Nb}_5$ は 657°C であった。粉末③ $\text{Fe}_{65}\text{Si}_{10}\text{B}_{20}\text{Nb}_5$ では結晶化温度のピークは認められなかった。
- (2) 真空炉による恒温保持実験を行なった結果、いずれの粉末も 800°C 以上の高温で 100% 結晶化していた。
- (3) 結晶化度曲線から求めた結晶化温度は上記の示差熱分析結果と異なり、粉末①では約 660°C 、粉末②では約 630°C であった。
- (4) 粉末③には入手ままの状態（ガスアトマイズ状態）で結晶相が約 50% 存在し、残りのガラス相は 500°C 以上になると結晶化が起こった。

参考文献

- 1) 阿部史枝、小坂田宏造：レーザプロトタイプングー金属粉末のレーザによる部分溶解 3 次元造形法、塑性と加工、**42**—484 (2001. 5) 27—30
- 2) 中村謙太：レーザプロトタイプングにより作製した金属モデルの残留応力、大阪大学大学院基礎工学研究科修士論文、(2003)
- 3) 山田明宏、河合伸泰、山岡恒治：福井工業大学研究紀要、**37** (2007) 69—76
- 4) 岩川裕紀、高館祐介：光造形用 SUS630 系粉末の合金開発、福井工業大学卒業論文、(2007)
- 5) 上島和浩、宇野恭平、織田尚平：SUS630 系光造形用合金開発、残留応力およびひずみ、福井工業大学卒業論文、(2008)
- 6) 井上明久：金属、金属ガラスの発展の経緯—金属ガラスの生成条件—、**75**(2005)No.1、7—11
- 7) X 線回折ハンドブック、理学電機株式会社、(2003)、82

(平成 21 年 3 月 31 日受理)