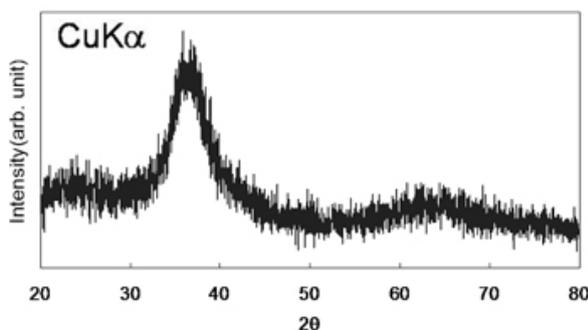


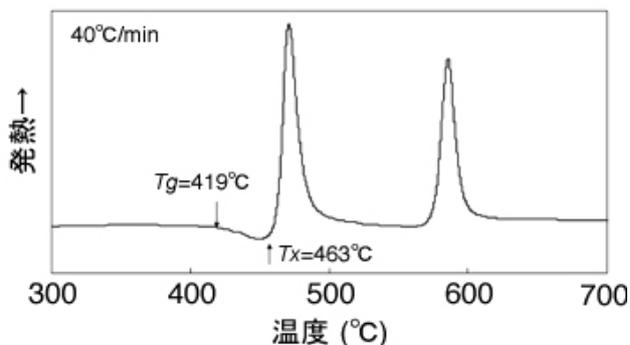
図②-20 に示した単相金属ガラスと比較して、可塑性複合化金属ガラスのうねりは同程度 ( $0.3\sim 0.7\ \mu\text{m } R_y$ ) であるものの、傷による表面粗さの切込量依存性が大きく、深く切り込むと生成する傷も深くなることを示している。この大きな依存性は、Zr 基単相金属ガラスの強度に比べて Ti 基可塑性複合化金属ガラスの強度が約 400 MPa 高く、この高強度特性が却って工具粒子の欠落を促進してしまい、傷が深くなったものと推察される。単相金属ガラスでの切削試験の結果と同様、工具摩耗による工具粒子が欠落し難く、表面が平滑な工具の選定が必要である。また、合金としての改善課題も残されている。本 Ti 基複合化金属ガラスは 2000 MPa の圧縮強さを示したが、実際に作製した鋳造材は圧縮塑性伸びが過去の報告<sup>11)</sup>と異なり 2 %程度であった。この伸びの差は、使用する原料あるいは鋳造時の雰囲気圧力による影響<sup>116)</sup>が考えられる。安定して大きな塑性伸びを発現する合金の開発が必要である。

このような影響を受け難く、安定して大きな塑性伸びを発現する複合化金属ガラスとして  $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Pd}_{17.5}$  合金を選定した。本組成の直径 3 mm 鋳造材から得た XRD 図形を図②-28 に示す。ハローパターンの頂部で僅かにピークの分離が認められ、ナノ結晶等の分散析出が示唆される。また、図②-29

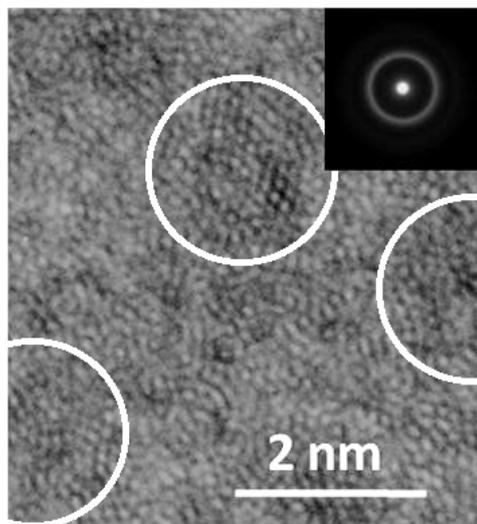


図②-28  $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Pd}_{17.5}$  合金の XRD 図形

および図②-30 に本鋳造材の DSC 曲線および TEM 観察結果を示す。過去の報告<sup>11)</sup>では DSC 曲線に関する記述はないが、曲線から  $T_g$  が 419 °C、 $T_x$  が 463 °C であり、明瞭な二段の発熱ピークが認められることからガラス相が含まれていることを示している。一方、図②-30 の高分解能 TEM 観察結果からはガラス相マトリックス中に粒径 1~2 nm 程度の中距離秩序 (MRO) 領域が均一分散していることがわかる。

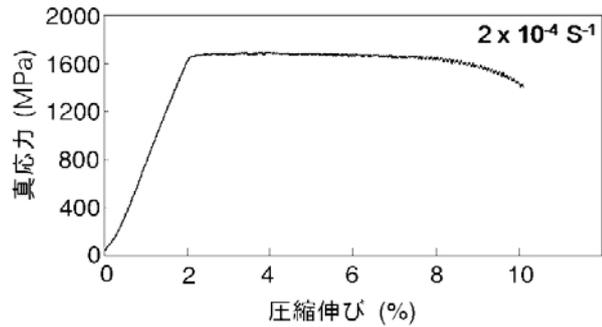


図②-29  $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Pd}_{17.5}$  合金の DSC 曲線



図②-30  $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Pd}_{17.5}$  合金の HR-TEM 像

図②-31 に、圧縮試験で得られた真応力-真ひずみ曲線を示す。弾性域はひずみゲージでの測定結果を用い、塑性変形域の変形は弾性域のひずみゲージで得られたデータにより補正した。本複合化金属ガラスの圧縮強さは 1690 MPa、ヤング率は 85.8 GPa であ

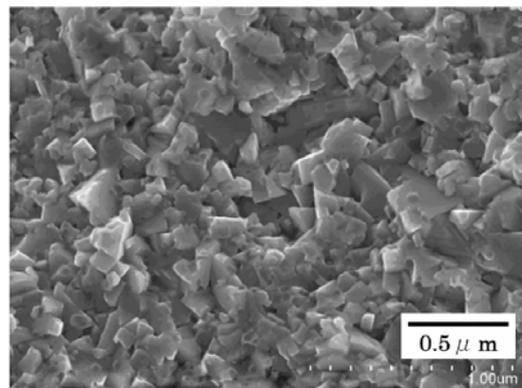


図②-31 Zr<sub>65</sub>Al<sub>7.5</sub>Ni<sub>10</sub>Pd<sub>17.5</sub>合金の真応力-真ひずみ曲線

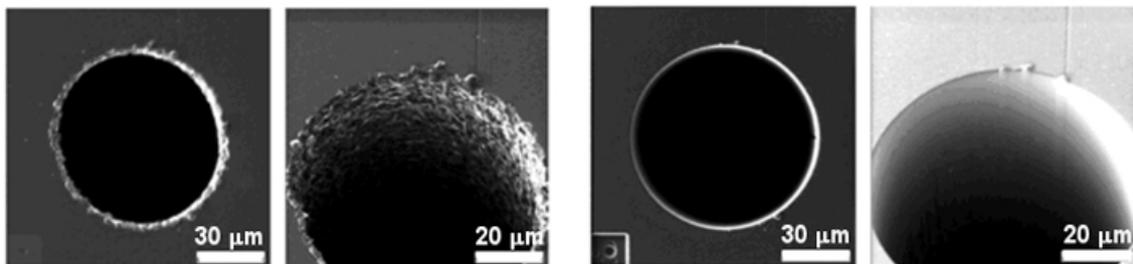
にも達し、良好な可塑性を有しているといえる。本項で述べた精密プレス成形性の基礎評価は Ti 基複合化金属ガラスを用いたが、②-2 節「超々精密ギヤ等の成形技術の開発」の VI 項で述べる「精密プレス成形」では、可塑性が改善された Zr 基複合化金属ガラスを用いて超々精密ギヤの試作を実施する予定である。

#### VI. 精密プレス成形用金型材料の選定

高強度金属ガラスをプレス成形する金型材料の選定は極めて重要で、強度、靱性、耐摩耗性を兼備した材質が望ましい。一次元の切削基礎評価では超硬材を中心に多くの工具材質を検討した。その結果、被削面に生成する切削方向の傷が、工具の母材粒径に大きく依存することが明らかとなった。つまり、プレス成形では金型の母材粒径に起因する表面粗さが部材表面に忠実に転写される。本研究開発項目の開発ターゲットである遊星歯車はモジュール 22 μm と微小で、要求表面粗さは 0.4 μm R<sub>y</sub> である。このため、少なくとも金型を構成する母材粒子の粒径は直径 0.4 μm 以下が必要となる。そこで、図②-32 に示す粒度 0.1 μm の F 社超硬を候補材として選定した。さらに、二次元切削への展開では金型加工方法の考慮も必要である。現在、想定するワイヤ放電加工で候補材料は加工可能である。しかしながら、



図②-32 粒度 0.1 μm 超硬材の SEM 像



図②-33 粒度 0.1 μm 超硬材の FIB 加工前後の SEM 観察結果

加工面にクレーター状の凹凸が生成し、その表面粗さは一般的に  $1 \mu\text{m} R_y$  程度となる。ワイヤ放電加工後の仕上げとして FIB 加工を行うことにより、図②-33 に示すように超硬材の表面粗さが大幅に改善できると過去に報告<sup>117)</sup>されており、金型の仕上げ加工として有用である。また、選定した超硬材については、粒度が小さい反面、靱性の改善が必要と考えられ、材料の改良を今後進める。

#### Ⅶ. 課題と今後の方向

以上述べたように、複合化金属ガラスについては、金属ガラスマトリックス中に第二相として  $2 \text{ nm}$  程度の MRO 領域が析出した Zr-Al-Ni-Pd 系合金を選定した。直径  $3 \text{ mm}$  の試料を金型鑄造法により作製し、その機械的性質について評価した。また、精密成形プレスについては、切削モード用及びコイニングモード用の 2 つの評価装置を導入するとともに、金型材料の候補を選定し、一次元での基礎的評価を行った。得られた結果を以下にまとめる。

- ・作製した直径  $3 \text{ mm}$  の Zr-Al-Ni-Pd 合金の圧縮強さは  $1690 \text{ MPa}$ 、塑性伸びは  $8.5 \%$  であった。
- ・Zr 基単相金属ガラスを用いた精密成形プレス一次元基礎評価にて加工された被削面がガラス相を維持していることを確認した。また、被削面の表面粗さは、切削モードで  $3.7 \mu\text{m} R_y$ 、その後のコイニングモードにより  $0.9 \mu\text{m} R_y$  に改善された。

以上の結果から、合金創製については、圧縮強さと塑性伸びの中間目標を達成した。以下に課題および今後の方向を述べる。

#### 【課題】

- ・ノウハウ事項のため非公開とする。

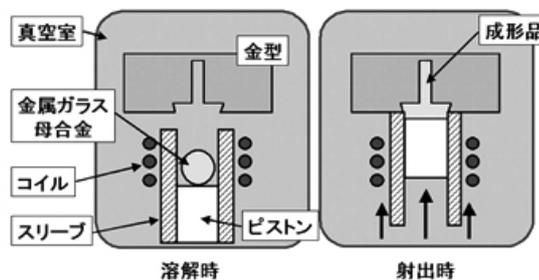
#### 【今後の方向】

- ・ノウハウ事項のため非公開とする。

## ②-2 超々精密ギヤ等の成形技術の開発

### I. はじめに

平成 18 年度に終了した NEDO「金属ガラス成形加工技術」プロジェクト<sup>118)</sup>においては、超精密金型及び射出成形装置を用いた。図②-34 に示す精密射出成形法<sup>119)</sup>により微小な歯車を開発した。本方法により作製した歯車は直径 1.5 mm ギヤヘッドに使用する部品であり、このギヤヘッドを構成するために重要な部品であ



図②-34 精密射出成形法の模式図<sup>118)</sup>

る遊星歯車は、歯先円直径が 0.525 mm で、寸法精度は $\pm 2 \mu\text{m}$  という精度が必要であった。本研究開発項目の開発ターゲットとなる遊星歯車は、これよりも更に小さい直径 0.3 mm 以下という極めて微小な歯車サイズであり、その寸法精度は $\pm 1 \mu\text{m}$  レベルが要求される。従来の射出成形法は、融点を超える 1000 °C 以上の温度で合金を加熱溶解する必要があり、冷却固化中の熱収縮の影響を大きく受ける。例えば、Pd 基金属ガラスの線膨張係数は、過冷却液体状態で  $27.0 \times 10^{-6}$ 、ガラス固体状態で  $17.0 \times 10^{-6}$  程度<sup>45)</sup>である。この金属ガラスの 1000°C から 300°C ( $T_g$ ) での熱収縮は直径 0.3 mm のギヤで 5.7  $\mu\text{m}$ 、300°C ( $T_g$ ) から室温では 1.5  $\mu\text{m}$  であり、総熱収縮量は 7  $\mu\text{m}$  を超える。射出成形法で金型寸法をトライアンドエラー修正しても製品の寸法精度 $\pm 1 \mu\text{m}$  レベルを満足させることは極めて困難と予想される。さらに従来の射出成形法は、合金を製品部へと導くランナー部分が必要となり、そのランナー部のサイズは製品サイズより桁違いに大きいものである。このことから、一回の射出成形において合金の 90 % 以上が製品部以外の無駄な部分となり材料歩留まりが悪い。このランナー部のリサイクルについては、現在検討されているもののコンタミネーションや酸化反応などの影響により合金品質が劣化していくことが判明している。また、真空引きや加熱溶解に要する時間も必要なことから、1 ショットのサイクルタイムは 10 分以上を必要とし、生産性の面で課題があった。以上述べたような精密射出成形法の技術的課題を排除し、超々精密ギヤ等を高効率・低コスト生産するため、本研究開発項目では冷間での精密プレス成形法を採用し実施計画を立案した。

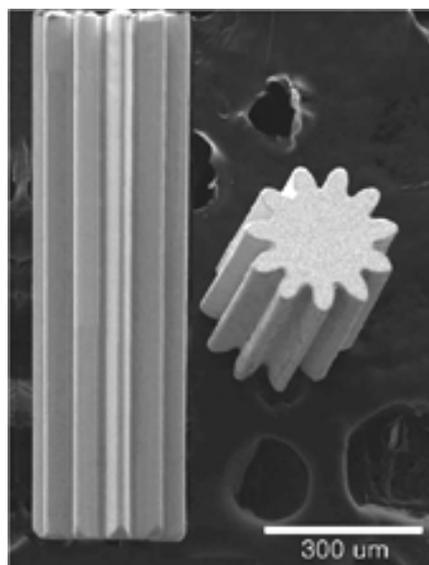
この精密プレス成形による超々精密ギヤ等の作製プロセスは、複合化金属ガラスの可塑性により成立可否が左右されると同時に、寸法精度等のギヤ品質の達成に新たな技術課題がでてくるため、技術開発期間も比較的長期に渡るものと推察される。このため、現状で高コストではあるが短時間で確実に試作が可能な金属ガラスのホブ加工を技術導入して、精密射出成形法では作製が困難な超々精密ギヤを先行試作することとした。次に、この超々精密ギヤを用いて寸法精度評価手法を確立するとともに、試作超々精密ギヤを組み込んだギヤヘッドを構築し、その特性評価を行うこととした。一方、このような精密ギヤを高効

率・低コストで製造する精密プレス成形についてもホブ加工に追従し、実用化・事業化を考慮して当初の計画通りに技術開発を行った。

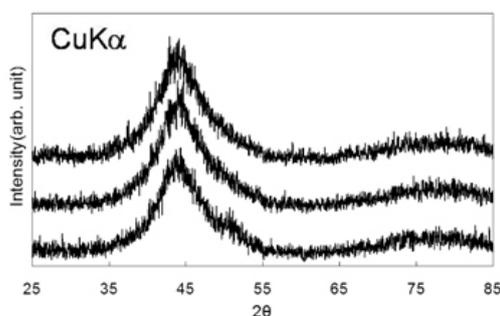
## II. 超々精密ギヤの新たな加工法

ホブ加工は、ホブをホブ軸に取り付けて歯車を歯切りする、金属の切削加工法の一つ<sup>120)</sup>である。最近、金属ガラスの良好な切削特性<sup>114)</sup>を利用して、ホブ加工による金属ガラス製微小歯車創製技術が東北大学金属材料研究所で開発<sup>121)</sup>された。本研究開発項目では、当初より複合化金属ガラスの可塑性を活用した精密プレス成形技術の開発を想定していたが、井上ユニバーシティプロフェッサからの助言もあり、プロジェクト内での技術開発を要さず金属ガラス製超々精密ギヤの性能確認が可能な点から技術導入との形で主に寸法評価から行うこととした。

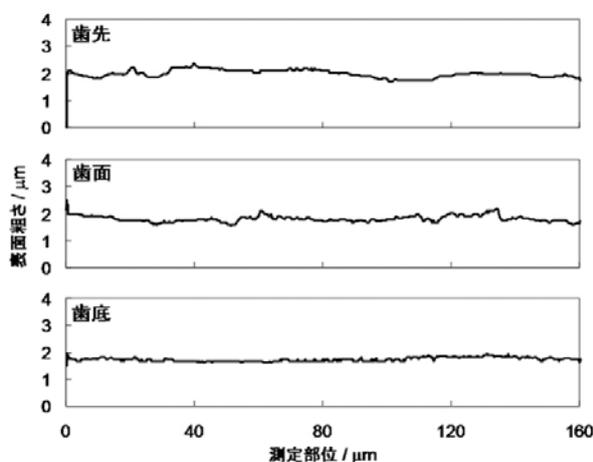
東北大学金属材料研究所でホブ加工法により作製された直径 0.3 mm の  $Zr_{55}Al_{10}Ni_{15}Cu_{30}$  金属ガラス製長尺超々精密ギヤの外観を図②-35 に示す。SEM による外観観察の結果から、表面は平滑で良好な状態とみてとれる。また、ホブ加工による試料表面の構造変化を XRD により調べた。試料の加工面から得た XRD 図形を図②-36 に示す。XRD 図形はハローパターンのみを示しており、結晶相の存在を示すブラッグピークは認められない。このことから、ホブ加工の後も試料のガラス構造は維持されており、加工により結晶化していないことが明らかとなった。図②-37 にレーザ顕微鏡による長手方向の表面粗さプロファイルを示す。表面粗さは歯先部で  $0.72 \mu m R_y$  と大きいものの、歯面部は  $0.54 \mu m R_y$  と要求仕様である歯面粗さ  $0.4 \mu m R_y$  に対して僅かに粗い結果を得た。



図②-35 長尺超々精密ギヤの外観



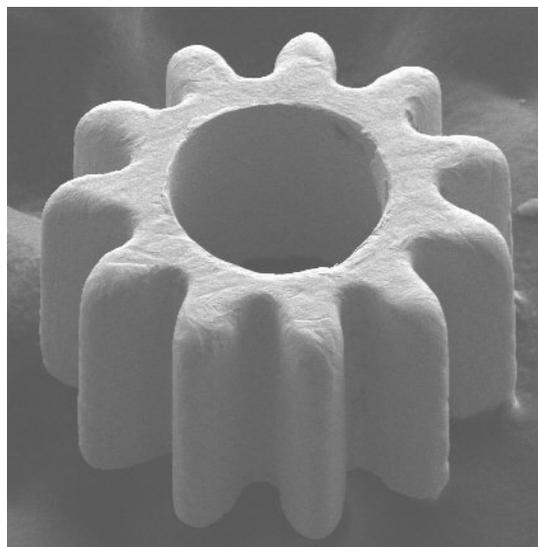
図②-36 ギヤ歯面の XRD 図形



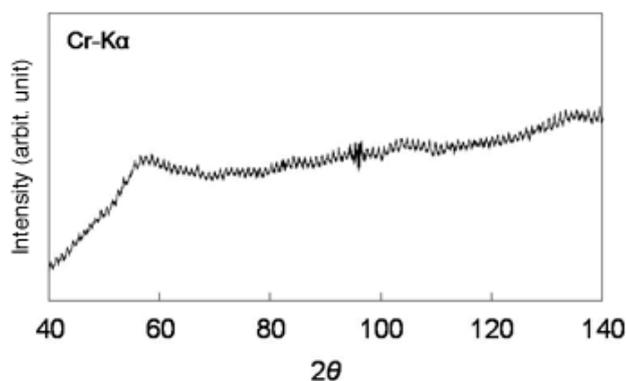
図②-37 ホブ加工ギヤの表面粗さプロファイル

さらに、並木精密宝石株式会社所有の CNC 画像測定システム（ニコンインステック（株）製 NEXIV VMR-1515TZ<sup>122</sup>）を用いた歯形形状の測定結果を図②-38（図はノウハウ事項のため非公開とする。）に示す。以下、ノウハウ事項のため非公開とする。

ブランク材の先端を歯切りした後、ワイヤ放電加工により切断、さらに研磨することで所望する遊星ギヤが得られた。得られた遊星ギヤの外観を図②-40 に示す。研磨後の端面から得た XRD 図形を図②-41 に示す。XRD 図形はハローパターンのみを示しており、結晶相の存在を示すブラッグピークは認められない。このことから、切断・研磨後も試料のガラス構造は維持されており、加工により結晶化していないことが明らかとなった。また、歯形形状測定結果を図②-42（図はノウハウ事項のため非公開とする。）に示す。歯形形状は良好であり、直径が 0.296 mm で寸法精度 $\pm 2 \mu\text{m}$ 以下の超々精密遊星ギヤが創製でき、開発目標である直径 0.3 mm 以下、寸法精度 $\pm 2 \mu\text{m}$ 以下の数値目標を達成した。



図②-40 遊星ギヤの外観

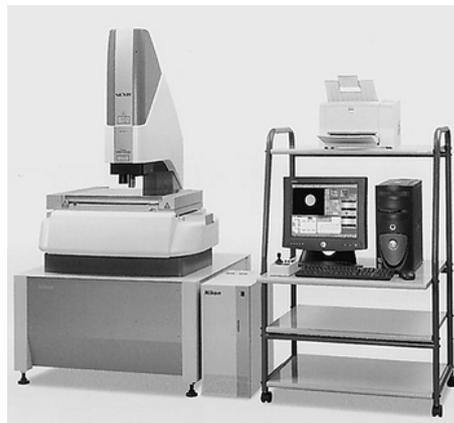


図②-41 ギヤ端面の XRD 図形

しかしながら、ホブ加工による超々精密ギヤ創製においても解決すべき技術課題が挙げられる。まず、歯車一個々々の作製プロセスであることから、製品タクトタイムが長いと量産に向かず、高コスト化する傾向にある。従って、一度に多数個を歯切りするプロセスの確立が必要であろう。また、僅かではあるが歯面粗さが要求仕様である  $0.4 \mu\text{m } R_a$  よりも粗い。これは歯切りホブの改善と加工条件の適正化が必要と考えられる。いずれにせよ、技術導入したホブ加工により短時間で確実に超々精密ギヤを作製可能であることが明らかとなった。このことから、ギヤヘッドの一次試作はホブ加工により作製された遊星歯車を用いることとした。試作結果は後述 VII 項の「ギヤヘッドの設計・試作」で述べる。

### Ⅲ. 試作超々精密ギヤの寸法精度評価手法の確立

前項Ⅱで述べたホブ加工による試作超々精密ギヤを用いて寸法精度評価手法の確立を行った。超々精密ギヤの歯形形状測定は、画像処理による定量評価が可能な形状測定機（ニコンインステック（株）製 NEXIV VMR-1515TZ）<sup>122)</sup>を採用した。図②-43に装置の外観、表②-10に概略仕様を記す。また、本形状測定機を用いて、ホブ加工法により測定した遊星歯車の歯形測定を行った結果を表②-11（表はノウハウ事項のため非公開とする。）にそれぞれ示す。



図②-43 形状測定機の外観

表②-10 形状測定機の概略仕様

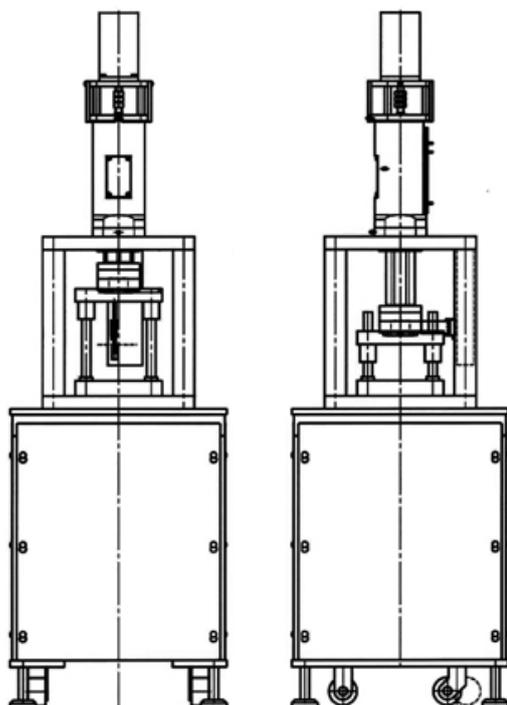
対象機種	ニコンインステック NEXIV VMR-1515TZ
(1) 歯車形状測定機能	対応可能（定量測定機能あり）
(2) 理論光学分解能	約 0.5 mm（N.A.0.55（×16～120））
(3) 画面表示分解能	0.03 mm

これらの結果から、前項Ⅱで述べたホブ加工による超々精密ギヤの寸法精度がほぼ目標値あるいは要求仕様を満たしていることと同時に、本手法を用いて超々精密ギヤの寸法精度評価が可能であることを確認した。歯面の粗さは、平成 18 年度に終了した NEDO「金属ガラス成形加工技術」プロジェクト<sup>118)</sup>で導入した共焦点レーザ顕微鏡が活用可能であり、形状測定機と併せて超々精密ギヤの寸法精度評価評価手法が確立できたものと判断できる。

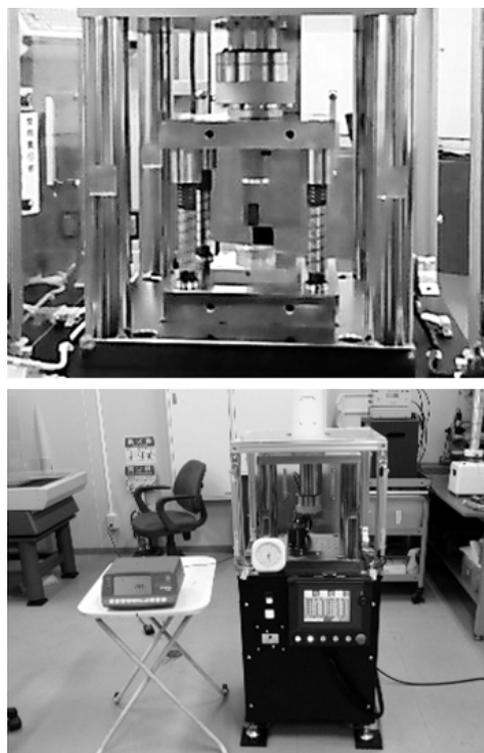
### Ⅳ. 精密プレス成形装置

ホブ加工にて超々精密ギヤが作製可能なことは前項Ⅱ、加工された超々精密ギヤの寸法精度評価手法が確立できたことは前項Ⅲで述べた。しかしながら、実用化・事業化を考慮した高効率・低コスト生産手法として精密プレス成形も、当初計画通りに平行検討する必要がある。そこで、前節「合金創製」Ⅳ項の「精密プレス成形性の基礎評価手法の確立」結果を参考に、平成 20 年度に精密プレス成形装置および金型を導入した。精密プレス成形性の基礎評価結果から、極小サイズの歯車をプレス成形するためには極めて精密なストローク制御と圧力制御が必要となることが明らかとなった。一般的なプレス装置としては油圧シリンダーを動力源とした油圧プレス装置や、エアシリンダーを動力源としたエアプレス装置が多く使用されている。しかしながら、これらの装置は精密なストローク制御や圧力制御が難しく、超々精密ギヤのプレス成形には適さない。このような観点から、導入した精密プレス成形装置<sup>123)</sup>は駆動源として AC サーボモータを採用した。このため、加工

時の精密なストロークおよび圧力の制御が可能となっている。導入した精密プレス成形装置の構成図と外観を図②-44 および図②-45 にそれぞれ示す。また、本精密プレス成形装置の主な仕様を表②-12 にまとめた。



図②-44 精密プレス成形装置の構成図



図②-45 精密プレス成形装置の外観

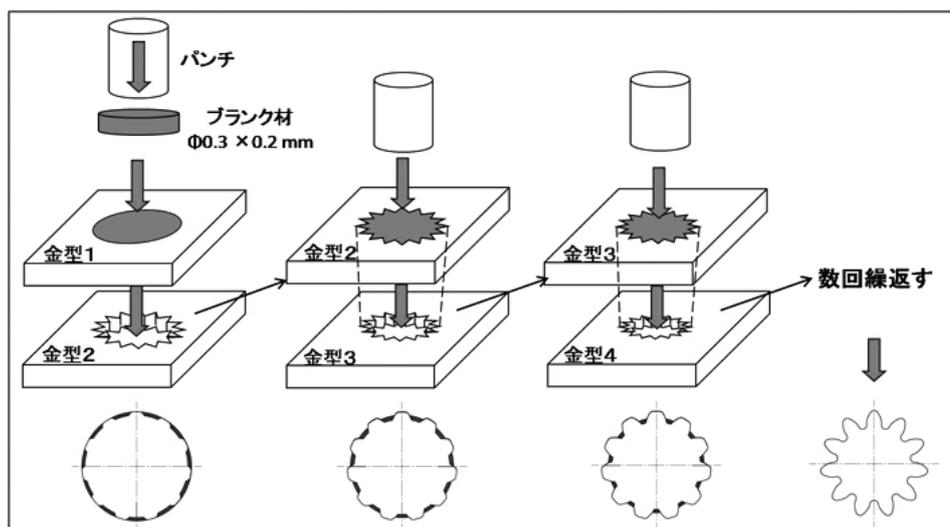
表②-12 精密プレス成形装置の主な仕様

項目	仕様
機械ストローク	100 mm
繰り返し位置決め精度	50 nm 以下
制御モード	リニアスケールによる位置制御、圧力センサによる圧力制御が可能なこと
加圧力	最大 5 kN
最大送り速度	125 mm/sec
機械寸法	500 W×500 L×1540 H (mm)
電源	3相 200 V 600 W

機械ストロークは金型サイズと金型の着脱作業性を考慮し、100 mm とした。制御モードはリニアスケールによる位置制御と圧力センサによる圧力制御を可能とすると共に、微細な往復駆動が可能なモードを兼備したものとなっている。若干の手直しはあったものの、当初の要求仕様通りに装置は納入され、次項Vで述べる金型と合わせて正常稼働している。本装置および金型を用いた精密プレスによる超々精密ギヤの試作結果詳細は、後述のVI項で述べる。

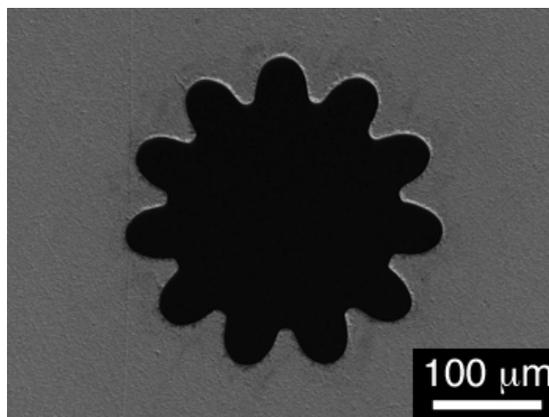
## V. 精密プレス成形用金型

上述の精密プレス成形装置を用いて超々精密ギヤをプレス成形するための想定加工プロセスを図②-46に示す。金型のキャビティは金型1および2の上下二段構成となっている。上段のキャビティはブランク材を高精度に中心位置決めするためのものである。一方、下段のキャビティは上段のキャビティよりも一回り小さく歯形加工が施されている。上段で位置決めされた母材を精密プレス成形装置により下段キャビティに押し込むことにより、母材に歯形のプレス加工が行われる。現状では、この加工を5回～7回程度繰り返すことにより粗加工から仕上げ加工と徐々に所望の寸法に仕上げていくことを想定している。



図②-46 精密プレス成形の想定加工プロセス

しかしながら、より高寸法精度の超々精密ギヤを創製するため、試験加工により金型の歯形形状はギヤ試作結果を受けて随時改善することとした。図②-47は最終加工に使用されるキャビティの外観を示している。これにより遊星歯車の最終形状が精密プレス加工により作製される。今回の試作金型は靱性を考慮し、前節VI項で述べた粒度  $0.1 \mu\text{m}$  のF社超硬を採用せず市販の超硬材を用いて作製している。試作した金型の最も重要な部分である歯形形状の測定結果を図②-48（図はノウハウ事項のため非公開とする。）に示す。結果より、加工された金型形状は、歯先円直径の設計値  $0.296 \text{ mm}$  に対して  $0.291 \text{ mm}$  とやや小さく、歯形も設計に対してやや太いものの概ね所望する形状を有していた。金型の歯形形状は後述のVI項「精密プレス成形による超々精密ギヤの試作」で得られた結果を基に随時改善する。

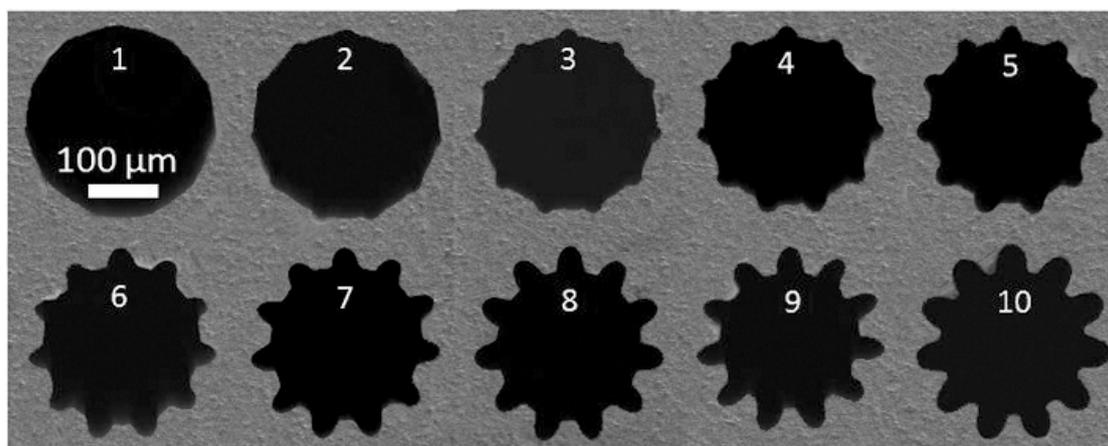


図②-47 キャビティの外観

## VI. 精密プレス成形による超々精密ギヤの試作

前項ⅣおよびⅤで述べたように平成20年度に導入した精密プレス成形装置および金型を用いて精密プレス成形試験を行った。精密プレス成形の最適条件を確立する目的で、ブランク材は加工性の良好な真鍮を用いた。ブランク形状は直径0.3 mm、厚み0.2 mmであり、前項Ⅴの図②-46に示した想定加工プロセスに基づき、図②-49に示した10枚の金型で徐々に歯底を成形する手法で試みた。1枚目で歯底を0.292 mm、2枚目で0.282 mm、以下順次10 μm ずつ歯底を加工し、10枚目の最終金型で歯底設計値0.202 mmへ成形する。

本金型を用いた精密プレス成形試験の条件を表②-13にまとめた。



図②-49 精密プレス成形に使用する金型の外観

表②-13 精密プレス成形試験条件

項目	仕様
ブランク材質	真鍮 C2801P
ブランク形状	直径0.3 mm×厚み0.2 mm
金型枚数	10
プレス速度	0.1 mm/sec
ストローク	1.25 mm

精密プレス成形により得られた真鍮製微小ギヤの外観を図②-50（図はノウハウ事項のため非公開とする。）に、使用した金型の外観を図②-51（図はノウハウ事項のため非公開とする。）に示す。SEMによる微小ギヤの外観観察の結果から歯形形状は確認されるものの、歯の欠けが目立つとともに前節「合金創製」Ⅳ項の「精密プレス成形性の基礎評価手法の確立」結果で確認された切削傷と同様の加工傷が歯面に確認された。さらに、金型の外観観察より金型内部に切子状の付着物が確認されたことから、真鍮を用いた微小ギヤの精密プレス成形の主体はコイニングモードよりも切削モードに近かったものと考えられる。また、金型内部に発生した切子の影響を受けて歯が欠けたものと推察している。今後、金型の形状改良を行うとともに、単相あるいは複合化金属ガラスでの精密プレス成形を試みる予定である。

## VII. ギヤヘッドの設計・試作

本項はノウハウ事項のため非公開とする。

## VIII. 課題と今後の方向

本節 I～VII項で述べたように、超々精密ギヤ等の成形技術の開発として、まず始めに、高コストではあるが短期間で確実に試作が可能な金属ガラスのホブ加工を東北大学より技術導入して、精密射出成形法では作製が困難な超々精密ギヤを先行試作した。引き続き、試作した超々精密ギヤを用いて寸法精度評価手法を確立するとともに、試作超々精密ギヤを組み込んだギヤヘッドを試作・評価した。一方、このような超々精密ギヤを高効率かつ低コストで製造できる精密プレス成形についても、精密プレス成形装置および精密プレス成形用金型を導入しホブ加工に追従して開発を行った。得られた結果を以下にまとめる。

- ・東北大学より技術導入したホブ加工にて作製した遊星歯車については、歯先円直径が  $0.296\text{ mm}$  であり、寸法精度が  $\pm 2\ \mu\text{m}$  の範囲に収まっていた。表面粗さについては、要求仕様である  $0.4\ \mu\text{m}$  に対して僅かに粗くなっていた。
- ・精密プレス成形装置で作製した真鍮製微小ギヤについては、歯形形状は確認できたものの、欠けが大きい結果となった。

以上の結果から、ホブ加工にて作製した遊星歯車については歯先円直径  $0.3\text{ mm}$  以下および寸法精度  $\pm 2\ \mu\text{m}$  の中間目標を達成した。しかしながら、精密プレス成形については、装置及び金型を導入したものの、金型の加工精度改善が必要なことから遊星歯車の加工が行えず、歯先円直径および寸法精度の目標が未達であった。以下に課題および今後の方向を述べる。

### 【課題】

- ・ノウハウ事項のため非公開とする。

### 【今後の方向】

- ・ノウハウ事項のため非公開とする。

### Ⅲ. 2. 3 研究開発項目③複合化金属ガラスによる高強度・高導電性部材技術

#### ③-1 高強度・高導電性複合化金属ガラスの合金創製

本章の冒頭で述べたように、近年の自動車の電装機器の高度化や IT 機器の小型高機能化の急速な進展により、部品の高度集積化とともにインターフェイスであるコネクタにも小型化・低背化が強く求められている。良好な導電性と低コストの観点から、コネクタ用材料として種々の銅合金が用いられている。コネクタ用材料として一般に用いられている銅合金<sup>124)</sup>を表③-1 に特性と併せて示した。

表③-1 代表的なコネクタ用銅合金の特性一覧<sup>124)</sup>

合金	降伏強さ (MPa)	導電率 (%IACS)	強化機構	価格
黄銅	400-700	27	固溶強化型	安価
りん青銅	420-570	12	固溶強化型	安価
コルソン合金	500-800	20-40	析出硬化型	比較的安価
ベリリウム銅	600-1000	10-60	析出硬化型	高価

りん青銅<sup>125)</sup> (Cu-8%Sn-0.1%P : C5210) は安価であるために携帯電話等の民生機器で小電流用コネクタとして用いられている。Cu に対して添加される Sn や P は固溶強化元素として作用し、500 MPa 程度と比較的高降伏強さながらヤング率が低くバネ用材料として好適である。しかしながら、溶質元素を大量に固溶するため導電率が低く、12 %IACS 程度である。また、Cu-Ni-Si 系合金<sup>126)</sup>は通称コルソン合金と呼ばれ商用されている。鋳塊を高温で溶体化処理することにより Ni および Si を Cu 中に過飽和固溶させた後、時効熱処理で Ni<sub>2</sub>Si 化合物を微細に晶出させることで強化する析出硬化型合金である。このため、500～800 MPa の高い降伏強さと 20-40 %IACS 程度の比較的良好的な導電性を示す。さらに、曲げ加工性および応力緩和特性も良好で、実用化研究・開発が盛んに行われている。ベリリウム銅<sup>127)</sup>は実用銅合金の中で最も高強度で 600～1000 MPa (例えば Cu-2%Be : C1720) の引張強さを示す。また、導電率も良好で 10-60 %IACS 程度である。強化機構はコルソン合金と同様の析出硬化であり、軽量であるが高価な元素である Be を原子%で多量に含むためコストは高い。また Be は人体に対し有害物質であるという懸念、リサイクルおよび環境問題への対応から特に欧州でベリリウム銅の使用が敬遠される傾向<sup>128)</sup>にある。しかしながら、高強度と良好な導電性が高次元でバランスされた代替合金は見い出されていない。このような観点からベリリウム銅が使い続けられているのが現状である。仮に 1200 MPa 以上の引張強さと 30 %IACS 以上の導電性を合わせ持つ代替合金が低コストで開発されれば実用化の可能性は極めて高いといえる。

金属ガラスは、その稠密無秩序充填原子配列から高強度、高弾性伸び、低ヤング率という工業的に魅力的な特性を有する<sup>129)</sup>。しかしながら、無秩序充填原子配列が故に自由電子の散乱により電気抵抗が通常の結晶合金よりも一桁以上高い<sup>129)</sup>。この点から、単相の金属ガ

ラスは高強度・高導電性材料としてそのまま使うことは難しい。しかしながら、その超高強度特性を活用して、例えば電解銅粉等の導電性フィラーと混合・固化成形することにより、強度と導電性に優れた複合材料を開発できる可能性がある。この開発課題および設定した目標値に対して、③-1-1 節で述べる複合化金属ガラスに適した合金の探索と③-1-2 節で述べる好適な金属ガラスを利用した複合化との2つの研究開発項目に分け高強度・高導電性複合化金属ガラスの合金創製を実施する。次節③-1-1 の「合金探索」では、高強度と高導電性を兼備した複合化金属ガラスを創製するための金属ガラスマトリックスの選定、その代表的な特性について調べた結果を述べる。また最近、金属ガラスが形成する成分則を活用した非平衡結晶合金の開発も活発に行われている。このことから、非平衡結晶合金を出発材として創製した複合化金属ガラスの導電性材料としての可能性、合金の選定およびその特性について述べるとともに、高強度・高導電性材料の合金探索に関する課題と今後の方向についてまとめる。また、次々節③-1-2 の「複合化技術の開発」では、選定した金属ガラスマトリックスを様々な手法で複合化した結果と得られた複合化金属ガラスの特性について述べる。これらの2項を併せて、強度と導電性の目標達成を目指す。

### ③-1-1 合金探索

#### I. はじめに

目標とする強度と導電性を兼備した複合化金属ガラスを創製するため、導電性結晶合金を混合する金属ガラスマトリックスの選定より着手した。選定された金属ガラスおよび導電性結晶合金の両者の混合率を任意に調整でき、取り扱いが容易である観点から、粉末を出発材料として想定し、その特性について調べた。また、より選択の幅を広げる観点から、金属ガラス形成に関する成分則を活用した非平衡結晶合金の適用可能性についても調べることで、高強度・高導電性材料としての適用可能性を有する合金を幅広く選定し、後の複合化・薄板化で良好な特性を発揮できる合金を探索することとした。以下に、複合化金属ガラスを創製に適した合金の探索結果を述べる。

#### II. 複合化用金属ガラスマトリックスの選定

金属ガラスと結晶合金を混合し複合化金属ガラスを創製する場合、導電性を担保する結晶合金導電フィラーは必然的に導電性の良好な Cu あるいは Cu 合金となる。室温で塑性変形能に乏しい金属ガラスとこれらの金属ガラスを複合化するためには、金属ガラスの過冷却液体状態を利用した粘性流動加工は不可欠であろう。このような加熱成形プロセスを考慮した場合、導電フィラーとの熱膨張差や化学的親和性を考慮すると、Cu をベースとした金属ガラスが選定される。幸い、最近ガラス形成能が極めて高く、金型鑄造法で直径 15 mm を超えるバルク金属ガラスが作製可能な Cu-Zr-Ag-Al 系（以下：Cu 基）合金が報告<sup>130)</sup>されている。複合化金属ガラスを創製する金属ガラスマトリックスとして最も好適な候補材料であろう。さらに、ガラス形成能が極めて高く一般に広く用いられている金属ガラスと

して Zr-Al-Ni-Cu 系（以下：Zr 基）合金<sup>23)</sup>、若干ガラス形成能は劣るものの強度特性に優れた Ni-Nb-Ti-Zr-Cu-Co 系（以下：Ni 基）合金<sup>131)</sup>、あるいは Fe-B-Si-Nb 系（以下：Fe 基）合金<sup>10)</sup>等も検討に値する候補材料となろう。これらの金属ガラスは全て十分に広い過冷却液体領域を示し、粘性流動を活用した成形加工で導電性フィラーとの複合化が可能である。さらに、ガラス形成能の観点からアトマイズ法で金属ガラス粉末を大量生産でき、導電性フィラーとの混合・固化も容易であると推察される。

### Ⅲ. 複合化用金属ガラスマトリックスの特性

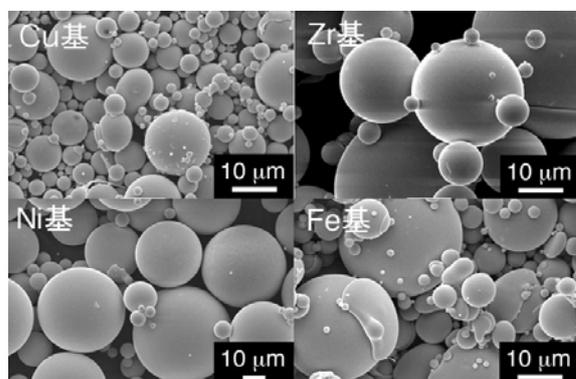
上述の Cu 基、Zr 基、Ni 基および Fe 基金属ガラスの諸特性を論文より抜粋し表③-2 に示す。複合化金属ガラス創製に関連の深いパラメータとして、ガラス形成能を示すガラス化臨界直径 ( $d_c$ )、粘性流動加工が可能な温度範囲を示す過冷却液体領域 ( $\Delta T_x$ )、機械的性質等を挙げてまとめている。

表③-2 代表的な金属ガラスの特性一覧

合金系	合金組成 (at.%)	$d_c$ (mm)	$\Delta T_x$ (K)	引張または圧縮強さ (MPa)	ヤング率 (GPa)	破断伸び (%)
Cu 基	$\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Ag}_8\text{Al}_8^{130)}$	15	75	1986	108	1.8
Zr 基	$\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}^{23)}$	30	84	1830 <sup>132)</sup>	90 <sup>132)</sup>	2.0 <sup>132)</sup>
Ni 基	$\text{Ni}_{53}\text{Nb}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_8\text{Co}_6\text{Cu}_3^{131)}$	3	51	2700	140	2.1
Fe 基	$(\text{Fe}_{0.75}\text{B}_{0.15}\text{Si}_{0.10})_{96}\text{Nb}_4^{10)}$	7.7 <sup>133)</sup>	50	4000 <sup>134)</sup>	200 <sup>134)</sup>	1.9 <sup>134)</sup>

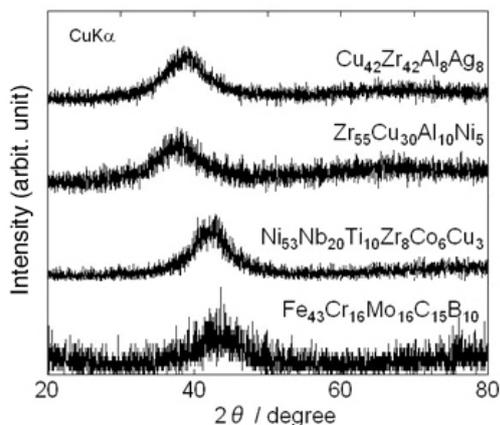
何れの金属ガラスも  $\Delta T_x$  が 50 K 以上で、粘性流動を活用した複合化成形加工が可能であろう。特に Cu 基および Zr 基金属ガラスは  $d_c$  も大きく、比較的高い強度を有しながら卓越したガラス形成能と熱的安定性を示し、複合化加工が容易に行えるものと推察される。また、Ni 基および Fe 基金属ガラスは Cu 基および Zr 基と比較してガラス形成能と熱的安定性は劣るが優れた機械的性質を示し、特に複合材の強度向上に寄与するものと考えられる。

これらの金属ガラス形成合金を結晶合金導電性フィラーと混合するため、不活性ガスアトマイズ法にて粉末化した。図③-1 に Cu 基、Zr 基、Ni 基および Fe 基合金粉末の外観を示す。各々の合金は融点および溶融状態での粘性係数が異なるために粉末化した際の平均



図③-1 Cu 基、Zr 基、Ni 基、Fe 基合金粉末の外観

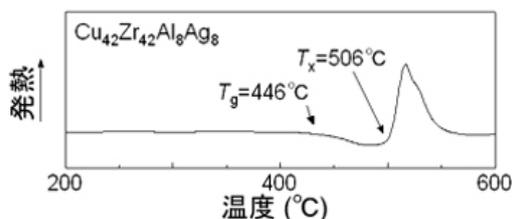
粒径が異なり、Cu 基で約 18  $\mu\text{m}$ 、Zr 基で約 35  $\mu\text{m}$ 、Ni 基で約 37  $\mu\text{m}$  m および Fe 基で約 23  $\mu\text{m}$  であった。ここではアトマイズ時に不安定に生成する少量の粗大粉末を除去するため、45  $\mu\text{m}$  篩にて分級し、これ以下の粒径の粉末を用いることとした。図③-2 にそれぞれの分級後合金粉末から得た X 線回折図形を示す。全ての図形でハロー



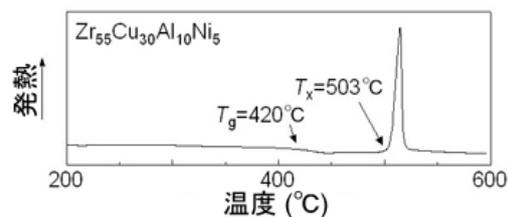
図③-2 合金粉末の X 線回折図形

パターンのみが観察され、結晶相の存在を示すブラッグピークは認められない。このことから、不活性ガスアトマイズ法により作製した合金粉末は非晶質であることが明らかとなった。また、図③-3、③-4、③-5 および③-6 に Cu 基、Zr 基、Ni 基および Fe 基の分級後粉末から得た DSC 曲線を示す。何れの合金粉末も明瞭なガラス遷移を示すことから、ガスアトマイズ法で作製した合金粉末は金属ガラス粉末と呼ぶことができ、ガラス遷移温度 ( $T_g$ ) 以上の過冷却液体状態での粘性流動を活用した複合化

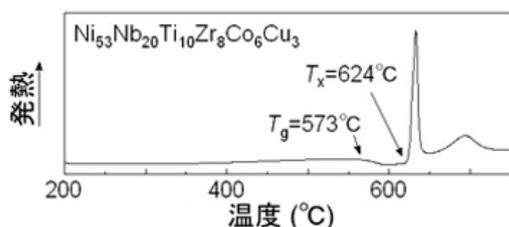
成形加工が可能である。強度と導電性を兼備した複合金属ガラスは、これらの金属ガラス粉末と結晶合金導電性フィラーを適切な方法で混合・固化することにより創製することとした。これらの金属ガラス粉末を用いた混合・固化は、③-1-2 節「複合化技術の開発」で詳細に述べる。



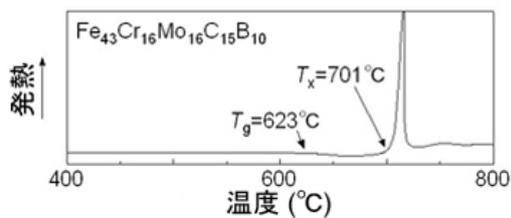
図③-3 Cu 基合金粉末の DSC 曲線



図③-4 Zr 基合金粉末の DSC 曲線



図③-5 Ni 基合金粉末の DSC 曲線



図③-6 Fe 基合金粉末の DSC 曲線

#### IV. 非平衡結晶合金の可能性

過冷却液体が結晶化に対し極めて安定であり、徐冷法においてもバルク状試料として金属ガラスが得られる合金は、井上が合金成分に関する経験則を提唱<sup>108)</sup>している。即ち、1) 三成分以上の合金であること、2) 構成元素が互いに 12%以上の原子半径差を有していること、3) 構成元素が互いに負の混合熱を有していること、で表される。この成分則を活用して新たに多くの金属ガラスが開発されている<sup>1)</sup>。合金を構成する溶質元素量が 25~45 at.%の場合、確かにバルク金属ガラスが得られるが、この成分則を拡張して、溶質元素が

10～25 at.%程度の場合、金属ガラス中にナノ結晶やナノ準結晶が分散した複相合金が、溶質元素が 5～10 at.%程度の場合、非平衡ナノ結晶合金が得られると報告<sup>135)</sup>されている。これらの合金は、バルク金属ガラスが有する稠密無秩序充填原子配列を反映し、通常の結晶合金では見られない優れた特性を発揮する、例えば、バルク金属ガラスが生成する Mg-TM-Ln (TM:Cu, Ni 等の遷移金属、Ln: Y および希土類金属) 系では、Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>2</sub> 合金 casting 材を冷間圧延等で強加工することにより 480～610 MPa の引張降伏強さと 5～16 % の伸びを発現すると報告<sup>136)</sup>されている。この高強度と大きな伸びは、溶質元素である Zn あるいは La が hcp-Mg 中の C 軸上に規則配列し、積層欠陥を伴う多周期構造を形成するためと解釈されている<sup>137)</sup>。このような成分則の拡張活用は、高強度・高導電性 Cu 合金にも一部活用されている。例えば、成分則の 2) および 3) を満たし、過冷却をし易い Cu-Zr 合金を急冷し、その後に冷間圧延あるいは線引きによる強加工を施した合金は 1800 MPa の引張強さと 31 % IACS の導電性を発現すると Kimura らが報告<sup>138,139)</sup>している。一方 Yavari らは、Cu<sub>95</sub>Zr<sub>5</sub>Hf<sub>5</sub> 合金を金型鑄造により急冷する工程のみで、バルク金属ガラスに匹敵する 1900 MPa の圧縮強さと 15 % の塑性伸びを発現すると報告<sup>140)</sup>している。この急冷合金の高強度の発現機構は、共に Cu と化学的親和力が強いが原子半径の異なる Zr (0.162 nm) と Hf (0.160 nm) が急冷により Cu 中に過飽和固溶し、冷却速度の大きな鑄造材表層で急冷チル層が形成するためと説明されている。最近見出された、極めてガラス形成能の高い Cu 基金属ガラスに、このような拡張成分則を適用することにより、金属ガラスと結晶合金を混合固化した複合化金属ガラスに勝るとも劣らない特性を有する非平衡結晶合金を創製できる可能性がある。さらに、予め金属ガラス試料を溶製し、結晶合金と混合固化するプロセスを経て製造される複合化金属ガラスに比べて、溶解凝固→強加工→時効処理の簡略プロセスで製造できる非平衡結晶合金はコストの面からも有利であろう。このような観点から、混合固化を用いた複合化金属ガラス創製と平行して、金属ガラス成分則を拡張適用した非平衡結晶合金の開発も実施することとした。

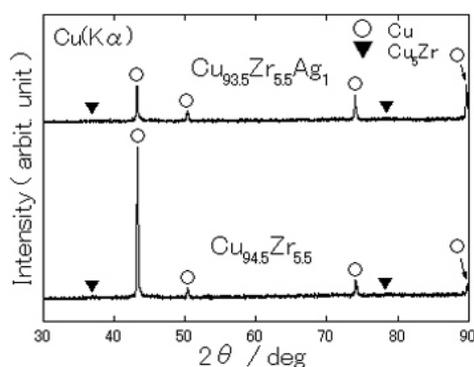
## V. 非平衡結晶合金の選定

バルク金属ガラスが得られると報告される成分則を拡張適用し、プロジェクトの目標とする高強度と導電性を兼備した非平衡結晶合金を創成する目的で、現在までに報告されている Cu 基金属ガラスの調査から着手した。前項IVで述べた通り、Cu-Zr-Ag-Al 合金<sup>130)</sup>は、金型鑄造法により直径 15 mm のガラス単相試料が作製可能な高いガラス形成能とガラス化試料が 2 GPa にもおよぶ圧縮強さを有する合金である。本合金は、本質的に過冷却をし易い Cu-Zr 合金に Ag および Al を添加したものである。Cu-Zr 合金に対する Ag および Al の役割は、前者が Zr に対し大きな負の混合熱 (-20 KJ/mol) と原子半径比 (Zr に対し Ag が 1.14) を有すること、後者は  $\alpha$ -Cu 中に容易に固溶して Cu の格子ひずみを増大させることと理解され、両者の相乗効果で Cu-Zr 合金のガラス形成能を飛躍的に向上させたものと推察される。このことから、Cu<sub>42</sub>Zr<sub>42</sub>Ag<sub>8</sub>Al<sub>8</sub> 合金<sup>130)</sup>を開発の出発組成と選定した。本合金

に対し成分則を拡張適用し、溶質元素を減らすことで強度と導電性に優れた Cu 基非平衡結晶合金の開発が期待される。また、更なる特性向上を検討する目的で、B、C、Si 等の半金属を添加検討した結果、あるいは Zr の一部を同族元素の Ti で置換することによる高強度化と低コスト化も試みた結果についても調べた。次項VIでは Cu-Zr-Ag-Al 合金系を基本とし、最も簡便な金型鑄造法により作製した鑄造材の構成相、組織、圧縮強さ、導電性等について調べた結果を述べる。一方、精密薄板化を念頭に置き、冷間圧延等の強加工によるひずみの導入、および時効熱処理等での蓄積ひずみの開放による導電性向上を組み合わせ、新奇な Cu 基非平衡結晶合金の作製を試みた結果は、②-2 節「精密薄板作製技術」のVI 項「精密冷間圧延による非平衡結晶合金精密薄板の試作」で述べる。

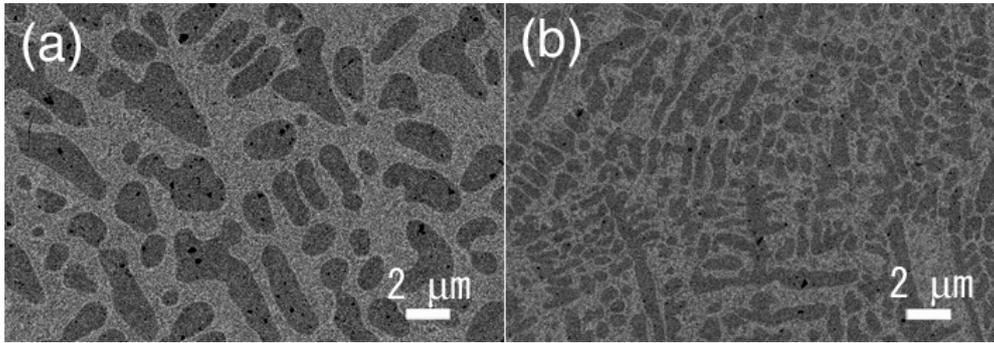
## VI. 非平衡結晶合金の特性

まず、Cu-Zr 系および Cu-Zr-Ag 系合金鑄造材の構造および組織について調べた結果を述べる。鑄造材は、所望する組成の合金を Ar 雰囲気中アーク溶解法により予め母合金として溶製し、この母合金を用いて金型鑄造法により直径 3 mm、長さ 55 mm の円柱状試料とした。相の同定は、円柱状試料を厚さ 0.5 mm 程度にスライスした断面より Cu-K $\alpha$ 線を用いた X 線回折法により  $2\theta=4^\circ/\text{min}$  の走査速度で測定・解析した。組織は、鑄造試料断面をバフ研磨にて鏡面に仕上げ、水銀灯光源を用いた光学顕微鏡により簡易偏光法で観察した。一例として、図③-7 に Cu<sub>94.5</sub>Zr<sub>5.5</sub> 合金および Cu<sub>93.5</sub>Zr<sub>5.5</sub>Ag<sub>1</sub> 合金鑄造材から得た断面 XRD 図形を示す。Cu<sub>94.5</sub>Zr<sub>5.5</sub> 合金および Cu<sub>93.5</sub>Zr<sub>5.5</sub>Ag<sub>1</sub> 合金鑄造材の何れも主相である  $\alpha$ -Cu と同定できない金属間化合物相の二相から構成されている。鑄造材の熱処理により、未同定の金属間化合物相は立方晶の非平衡 Cu<sub>5</sub>Zr ( $F\bar{4}3m$ ,  $a=0.687\text{ nm}$ )<sup>141)</sup> と同定された。したがって、Cu<sub>94.5</sub>Zr<sub>5.5</sub> 合金および Cu<sub>93.5</sub>Zr<sub>5.5</sub>Ag<sub>1</sub> 合金いずれの金型鑄造材も、構成相は  $\alpha$ -Cu と Cu<sub>5</sub>Zr であるといえる。しかしながら、Cu-Zr 系二元合金材に関する過去の文献<sup>138,139)</sup>では、直径 3 mm の金型鑄造材の構成相が  $\alpha$ -Cu と Cu<sub>9</sub>Zr<sub>2</sub> であると報告されている。この Cu<sub>9</sub>Zr<sub>2</sub> 化合物相は Cu-Zr 平衡二元状態図<sup>142)</sup>に掲載されているが、Cu<sub>5</sub>Zr 化合物相の記載はない。しかしながら、Cu<sub>90</sub>Zr<sub>5</sub>Hf<sub>5</sub> 合金<sup>140)</sup>あるいは Cu<sub>50</sub>Zr<sub>50</sub> ナノ結晶分散ガラス合金<sup>143)</sup>等においてもこの非平衡 Cu<sub>5</sub>Zr 化合物相

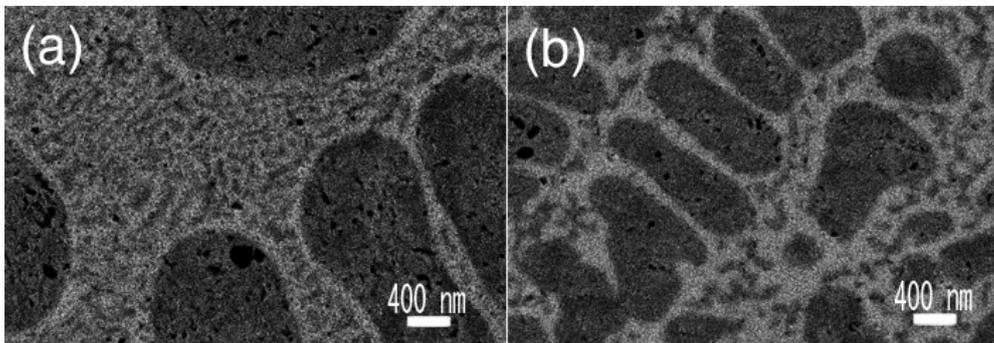


図③-7 Cu<sub>94.5</sub>Zr<sub>5.5</sub> 合金および Cu<sub>93.5</sub>Zr<sub>5.5</sub>Ag<sub>1</sub> 合金鑄造材の XRD 図形

の存在が確認されており、Cu<sub>94.5</sub>Zr<sub>5.5</sub> 合金および Cu<sub>93.5</sub>Zr<sub>5.5</sub>Ag<sub>1</sub> 合金金型鑄造材が既に報告されている非平衡結晶合金あるいはナノ結晶分散ガラス合金と同様、ガラス形成の成分則を反映した非平衡結晶合金であるといえる。また、上述の通り Cu に対する Zr 添加が合金過冷度を増し、非平衡結晶相を生成し易くすることが明らかとなった。図③-8 に Cu<sub>94.5</sub>Zr<sub>5.5</sub> 合金(a) および Cu<sub>93.5</sub>Zr<sub>5.5</sub>Ag<sub>1</sub> 合金(b)の金型鑄造材断面



(a)Cu<sub>94.5</sub>Zr<sub>5.5</sub>合金 (b)Cu<sub>93.5</sub>Zr<sub>5.5</sub>Ag<sub>1</sub>合金  
 図③-8 金型鑄造材断面組織部分のSEM像



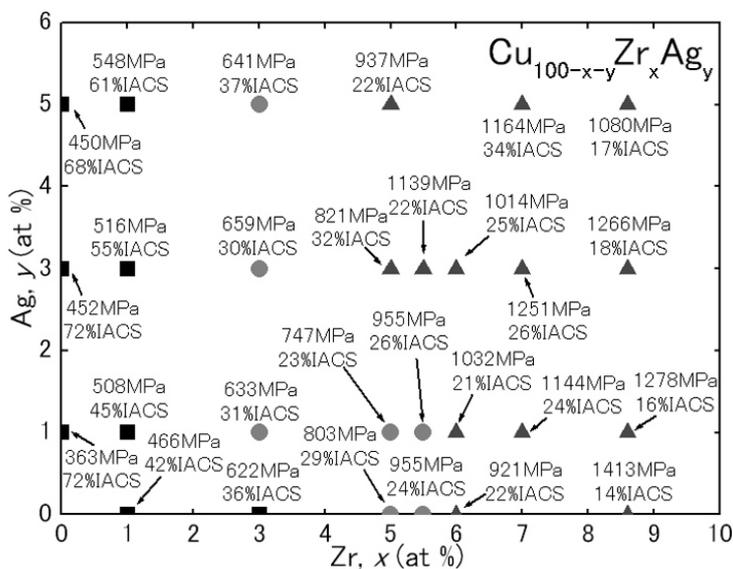
(a)Cu<sub>94.5</sub>Zr<sub>5.5</sub>合金 (b)Cu<sub>93.5</sub>Zr<sub>5.5</sub>Ag<sub>1</sub>合金  
 図③-9 マトリックス共晶組織部分の拡大SEM像

SEM組織を示す。(a)のCu<sub>94.5</sub>Zr<sub>5.5</sub>合金では二次デンドライトアーム間隔(DAS)が2 μm程度の初晶α-Cuとマトリックスの共晶組織が観察される。一方、(b)のCu<sub>93.5</sub>Zr<sub>5.5</sub>Ag<sub>1</sub>合金では初晶α-CuのDASが約0.4 μmと、著しく組織が微細化する。また、図③-9にCu<sub>94.5</sub>Zr<sub>5.5</sub>合金(a)およびCu<sub>93.5</sub>Zr<sub>5.5</sub>Ag<sub>1</sub>合金(b)のマトリックス共晶組織部分の拡大SEM観察結果を示す。いずれの合金もラメラ状の二相組織から構成されている。これらの光学顕微鏡組織を画像解析およびEDSにより組成分析した結果を表③-3にまとめた。

表③-3 Cu<sub>94.5</sub>Zr<sub>5.5</sub>合金およびCu<sub>93.5</sub>Zr<sub>5.5</sub>Ag<sub>1</sub>合金の画像解析とEDS分析結果

合金	Cu <sub>94.5</sub> Zr <sub>5.5</sub> 合金			Cu <sub>93.5</sub> Zr <sub>5.5</sub> Ag <sub>1</sub> 合金		
	初晶α-Cu デンドライト	共晶中 Cu	共晶中 Cu <sub>5</sub> Zr	初晶α-Cu デンドライト	共晶中 Cu	共晶中 Cu <sub>5</sub> Zr
EDS分析 Zr含有量	1.7%	3.2%	15.0%	2.4%	7.1%	15.9%
面積比	51%	49%		50%	50%	
粒子数	64	1		297	4	
平均 粒面積	2.6 μm <sup>2</sup>	-		0.6 μm <sup>2</sup>	-	

EDS 分析の結果から、僅かではあるがデンドライト中に固溶する Zr の量が Ag 添加により増大しており、特に共晶組織中の Cu 相では Zr の含有量が 3.2 at.% から 7.1 at.% と倍増している。これらの Zr 固溶量の増大は、Cu-Zr 合金に対する Ag 添加で無秩序な原子配列が発達した結果と考えられる。また、共晶中の他方の組織は Zr 含有量が 15~16 at.% であることから、XRD で同定された  $\text{Cu}_5\text{Zr}$  化合物相であることがわかる。さらに画像解析を行った結果、 $\text{Cu}_{94.5}\text{Zr}_{5.5}$  合金および  $\text{Cu}_{93.5}\text{Zr}_{5.5}\text{Ag}_1$  合金いずれの場合も初晶  $\alpha\text{-Cu}$  デンドライトとマトリックス共晶組織の面積比はほぼ 50:50 で変化は認められないが、視野中に見られる初晶  $\alpha\text{-Cu}$  デンドライトの粒子数が  $\text{Cu}_{94.5}\text{Zr}_{5.5}$  合金で 64 個、 $\text{Cu}_{93.5}\text{Zr}_{5.5}\text{Ag}_1$  合金で 297 個と増加するとともに、デンドライトの平均粒面積が  $2.6 \text{ mm}^2$  から  $0.6 \text{ mm}^2$  に減少する。僅か 1 at.% の Ag 添加で  $\alpha\text{-Cu}$  デンドライトの著しい微細化効果が認められた。ここで、Cu-Zr 合金に対する Ag の添加効果について考察する。最近、Cu-Zr-Ag 系バルク金属ガラスの生成として Zhang と Inoue により報告<sup>130)</sup>されている。これによれば、構成元素である Cu、Zr、Ag それぞれの混合熱は Cu-Zr の  $-23 \text{ kJ/mol}$ 、Cu-Ag の  $2 \text{ kJ/mol}$ 、Zr-Ag の  $-20 \text{ kJ/mol}$ <sup>144)</sup>であり、Cu-Ag の組み合わせが成分則を必ずしも満たしていない。しかしながら、それぞれの元素の原子半径  $\text{Cu}=0.128 \text{ nm}$ 、 $\text{Zr}=0.158 \text{ nm}$ 、 $\text{Ag}=0.145 \text{ nm}$ <sup>145)</sup>あることから、互いの原子半径比は Zr/Cu の 1.13、Ag/Cu の 1.14、Zr/Ag の 1.10 となり、高界面エネルギーと液体粘性の増大を伴った効果的な稠密無秩序充填原子配列が実現されると説明されている。この結果、原子拡散の抑制による液体からの結晶核生成と成長が達成され、ガラス形成能が飛躍的に向上したと理解される。これに比べて溶質元素量が少ない本合金においても、構成元素の組み合わせから液体中の稠密無秩序充填原子配列発達を反映し著しい結晶粒の微細化が認められたものと推察される。このような特異な原子配列は Cu-Zr-Ag 系バルク金属ガラス中に存在する icosahedral cluster に関する報告<sup>146)</sup>からも裏付けられるであろう。次に鑄造材の機械的性質および導電性について調べた結果を述べる。圧縮強さは、

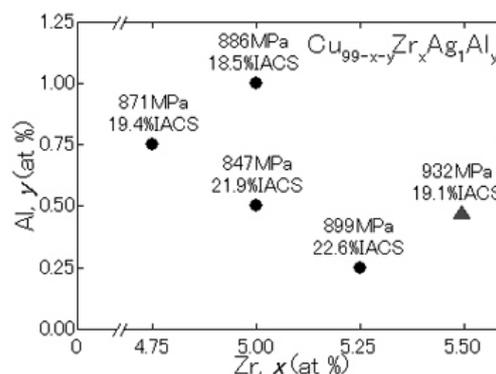


図③-10 Cu-Zr-Ag 系合金鑄造材の圧縮強さと導電率の組成マップ

試料を長さ 3 mm 程度に切断した後、上下面を平行研磨し、ひずみ速度  $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  でインストロン万能試験機により室温で測定した。導電率の測定は試験片を直径 3mm、長さ 50 mm の丸棒状試料を四探針法により探針間距離を 5mm として測定し、標準焼鈍銅の電気抵抗  $1.7421 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$  を基準とした比率 (%IACS)<sup>147)</sup>で表記した。図③-10に Cu-Zr-Ag

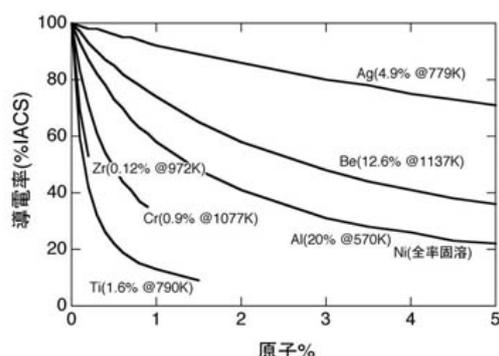
系合金鑄造材の圧縮強さと導電率の組成マップを示す。横軸および縦軸は Zr および Ag の含有量を示している。鑄造したままの  $\text{Cu}_{93.5}\text{Zr}_{5.5}\text{Ag}_1$  合金試料において、圧縮強さ 955 MPa、導電率 26 %IACS の比較的良好な結果を得た。また、図より Cu-Zr 合金に対する Ag の添加は Cu-Zr 系合金鑄造材の導電性を向上させることがわかる。しかしながら、3at %の添加までは圧縮強さも上昇するが、それ以上になると低下する。このことから、強度と導電性の兼ね合いをみて Ag の添加量を最適化する必要があるといえる。

また、Cu-Zr-Ag 系合金に Al を添加した場合の圧縮強さと導電率の組成マップを図③-11 に示す。Al 添加は圧縮強さに顕著な影響は認められないものの、鑄造材の導電性を著しく劣化させる。その構成相は  $\alpha\text{-Cu}$  と  $\text{Cu}_5\text{Zr}$  であり、組織は図③-8(b)の  $\text{Cu}_{93.5}\text{Zr}_{5.5}\text{Ag}_1$  合金と差異は認められなかった。ここで、混合熱と原子半径比の観点から Al 添加をみてる。構成元素の互いの混合熱は Cu-Zr の -23 kJ/mol、Cu-Al の -1 kJ/mol、Zr-Al の -44 kJ/mol<sup>144)</sup> と、Cu-Zr-Ag 系と同程度である。また、原子半径



図③-11 Al を添加した場合の圧縮強さと導電率の組成マップ

比も Zr/Cu の 1.13、Al/Cu の 1.11、Zr/Al の 1.12<sup>145)</sup> と、やはり Cu-Zr-Ag 系と同程度である。ここで Al の添加効果について考察する。混合熱と原子半径比の観点からは Ag 添加の場合と大きな差は無く、完全ではないがガラス形成の成分則を満たしている。しかしながら、強度に顕著な影響はないが導電性を劣化させる。これは Al が Cu 中に固溶し易いこと



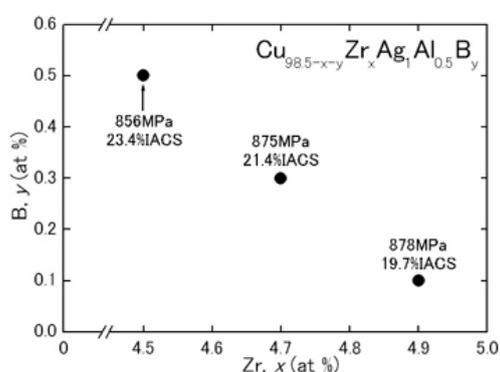
図③-12 各元素の最大固溶限と温度および導電率の影響

に起因すると推察される。図③-12 に Cu 中に固溶した種々の元素の最大固溶限とその温度<sup>142)</sup>、および導電率への影響<sup>148)</sup>をまとめた。Zr、Cr、Ti 等の元素は Cu への固溶により著しく導電性を劣化させるが、その固溶限が小さいことから添加元素として多量に合金化しても化合物相として分離析出するため、合金全体としての導電性への影響は少ないといえる。一方、Ag は Cu に最大 4.9 at.%まで固溶するが、導電性への影響は緩やかである。Al は Cu 中で

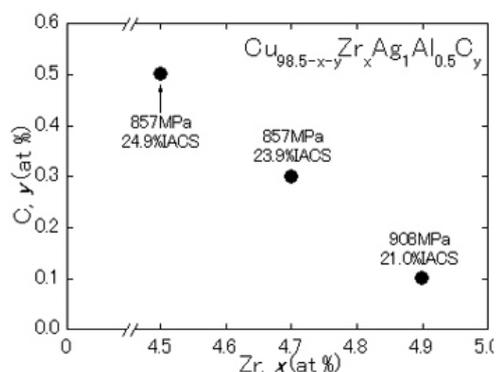
20 at.%もの最大固溶量を示し、導電率への影響も大きい。この最大固溶限の大きさは Al が Cu 合金溶湯に極めて溶解し易いことを示しており、この結果、合金溶湯の無秩序性を増大させるものと推察される。事実、ガラス形成の観点で Cu-Zr 合金に対する Al の添加は顕著な効果が認められると報告<sup>149)</sup>されている。溶質元素の少ない非平衡結晶合金の場合、導電性を担保する  $\alpha\text{-Cu}$  相の導電率を劣化させると考えられる。いずれにしても非平衡

CuZr 合金に対する Al の添加は、原子配列の無秩序性を増大させる効果を有することから好適であるが、導電性に影響のない組成範囲に限られるであろう。

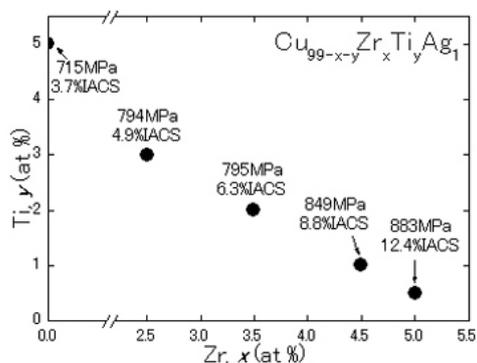
また、構成元素である Zr と化学的親和性が大きく、生成した Zr 化合物が高融点・高強度である B、C、Si 等の半金属元素の微量添加による強度向上および導電性改善、ならびに Zr と同族元素で低材料コスト化が可能と考えられる Ti の Zr 置換を検討した。半金属元素である B および C を添加した Cu-Zr-Ag 系合金鑄造材および Zr の一部を Ti で置換した Cu-Zr-Ag 系合金鑄造材（何れも直径 3 mm）の圧縮強さと導電率を図③-13～③-15 にまとめた。いずれの半金属元素の微量添加も、鑄造段階では圧縮強さおよび導電性共に顕著な効果は認められなかった。一例として  $\text{Cu}_{94.5}\text{Zr}_{5.4}\text{Ag}_1\text{B}_{0.1}$  系合金鑄造材の断面 SEM 組織を



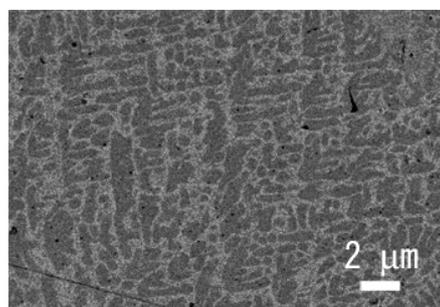
図③-13 B を添加した場合の圧縮強さと導電率の組成マップ



図③-14 C を添加した場合の圧縮強さと導電率の組成マップ



図③-15 Ti を添加した場合の圧縮強さと導電率の組成マップ



図③-16  $\text{Cu}_{94.5}\text{Zr}_{5.4}\text{Ag}_1\text{B}_{0.1}$  合金鑄造材断面組織の SEM 像

図③-16 に示す。図③-8 に示した  $\text{Cu}_{93.5}\text{Zr}_{5.5}\text{Ag}_1$  系合金鑄造材の組織と比較し顕著な差異は認められない。しかしながら、半金属元素の添加が微量であることから、生成した Zr-半金属化合物の粒径が極めて小さく、その体積分率も少ないと推察される。このことから、③-2 節の精密薄板作製技術で述べる非平衡結晶合金薄板の特性と組織を含め、透過型電子顕微鏡等を用いた詳細な組織観察が必要であろう。一方、Ti の添加効果は、鑄造段階では強度向上に比べ著しい導電率の低下が認められ、3at%Ti の場合に導電率が 5%IACS 以下になることがわかった。これは図③-12 で示したように、Ti が  $\alpha$ -Cu 相中に過飽和に固溶し導電性

を著しく下げているものと推察される。

以上の結果から、Agの添加はCu-Zr合金の強度・導電性の向上に極めて有効であるが、Cuに対して固溶し易いAlおよびTiの添加は、強度に大きな影響はないが導電性を低下させることから、強度と導電性がバランスした組成を検討する必要がある。また、半金属元素の添加は、 casting段階では組織・特性に大きな影響は認められない。何れの元素添加も強加工と熱処理を最適化した精密薄板で評価する必要がある。これらの結果は、③-2節「精密薄板作製技術の開発」のVI項で述べる。

## VII. 課題と今後の方向

複合化金属ガラス創製のためのマトリックスとなる金属ガラスの合金系についての選定結果と、その代表的な特性について調べた結果を述べた。導電性を担保する導電フィラーは、良好な導電性と同時に比較的low材料コストであることから必然的に純CuあるいはCu合金となる。室温で塑性変形能に乏しい金属ガラスを純CuあるいはCu合金と複合化するためには、金属ガラスの過冷却液体状態を利用した粘性流動加工が不可欠であろう。このような加熱成形プロセスを考慮した場合、導電フィラーとの熱膨張差や化学的親和性を考慮するとCuをベースとした金属ガラスが好ましい。幸い、最近ガラス形成能と熱的安定性が極めて高いCu-Zr-Ag-Al系合金が新たに開発され報告<sup>130)</sup>されている。本金属ガラスの2000 MPaの強度を活用して複合化することにより、高強度と高導電性を兼備した複合化金属ガラスの開発可能性は充分あると考えられる。このような粘性流動加工に対して複合化技術をより容易にし、プロセスの条件設定を拡大できる高安定性金属ガラスの新規開発が課題となるであろう。また、複合化金属ガラスの特性は、複合材の組織・形態・分散状態等により大きく影響を受ける。今後は、次節「複合化技術の開発」で述べる、様々な手法で得られた複合化金属ガラスの組織と特性の相関調査結果を合金探索にフィードバックし、必要であれば複合化に用いる金属ガラスマトリックスの改良を実施する。

また、当初に想定した混合粉末の固化成形法による複合化金属ガラスは、原料粉末の粒度がその分散組織の大きさに大きく影響する。50 nm以上でガスアトマイズ粉末の粒度(10数 $\mu\text{m}$ 以上)ではホールペッチ則が成り立つことから、高強度化を考慮した場合は複合化組織の微細化が効果的であろう。但し、粉末粒度の微細化には限界が存在する。この観点から、混合粉末複合材の巨視的な合金組成を急冷溶製し、自己組織化を利用した微細複相組織の制御による高強度・高導電性合金の開発も可能と考えられる。このような観点から、ガラス形成の成分則を活用した非平衡結晶合金の開発も平行して実施し、 castingしたままのCu<sub>93.5</sub>Zr<sub>5.5</sub>Ag<sub>1</sub>合金試料において圧縮強さ955 MPa、導電率26 %IACSの比較的良好な結果を得た。強加工と熱処理までを含めて複合化・精密薄板作製技術と拡張解釈するとすれば、これらの手法を活用した手法で、高強度・高導電性の目標を達成できる非平衡結晶合金の開発可能性が充分あると考えられる。しかしながら、現状では非平衡結晶合金の組織と特性の相関が明らかであるとは言い難い。これらの相関解明と同時に相関を利用した特性向

上が課題であろう。また、強加工と熱処理により制御された組織と特性の相関調査結果を、非平衡結晶合金の探索にフィードバックし、組成・組織の改良を今後も継続する。

### ③-1-2 複合化技術の開発

#### I. はじめに

金属粉末を固化成形して様々な形状の部材を製造する粉末冶金法には、プレス成形、射出成形、粉末圧延等の様々な手法が存在するが、金属ガラスの特徴である過冷却液体領域での粘性流動を利用して固化および緻密化を狙う場合には、ホットプレス法等の熱間加圧成形固化技術を選択する必要がある。金属ガラス粉末を用いてバルク状の金属ガラスを作製する試みとしては、ホットプレス法や放電プラズマ焼結（以下：SPS）法による例が報告されており<sup>150-154</sup>、適正な条件で固化成形することで100%に近い相対密度を有する金属ガラス試料が得られている。本研究開発では、複合化金属ガラス創製の基礎検討としてホットプレス法とSPS法により固化成形体を作製し、目標とする引張強さが1200 MPa以上かつ導電率が30 %IACS以上の特性を得るための複合化の基礎技術開発に着手した。具体的には、③-1-1「合項探索」で検討した種々の金属ガラスを粉末化し、高導電性金属フィラーと混合してホットプレス法またはSPS法により固化・成形するとともに、得られた複合化金属ガラス固化成形材の強度および導電率の評価を行った。また、これらの実験結果より、複合化により強度と導電性の両立を実現するには、強加工によるせん断応力を加える複合化プロセスを選択する必要性が示唆された。このため、その一例として押出法による複合化を実施し、得られた複合材の特性を評価することでその効果を検証した。さらに実用化の観点から、本研究開発の目標形状である板材の形で量産化が可能な粉末圧延法についても、平成20年度に装置を導入し、検討を開始した。

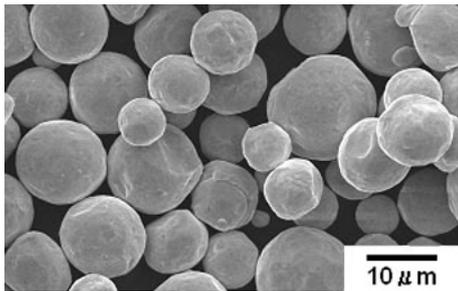
#### II. ホットプレス法による複合化

金属ガラスを粉末化および高導電性金属フィラーを用いた混合粉末のホットプレス法およびSPS法を用いた複合化技術の検討成果について以下に述べる。

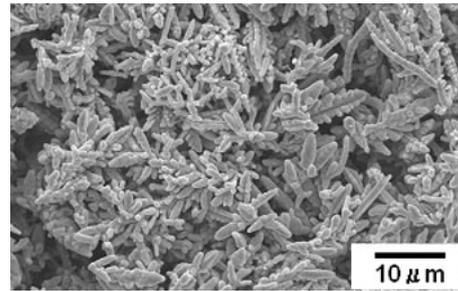
まずホットプレス法による複合化実験方法について説明する。装置は東北大学金属材料研究所所有の高温圧縮粉末固化装置（大亜真空（株）製：型番3101037）<sup>155</sup>を用いた。最大荷重は294 kNで最高到達温度は1000℃である。予めCu基またはNi基金属ガラス粉末と純CuまたはCu合金の粉末を所望する配合となるよう秤量し、乳鉢を用いて不活性雰囲気グローブボックス内で十分に混合した。この混合粉末を同装置のSKD製内径20 mmのダイス中に上下パンチとともに装填し、金属ガラスの過冷却液体領域近傍の温度で780 MPaの応力でホットプレスすることにより、直径20 mm、高さ約15 mmの円柱状の固化成形試料を得た。得られた試料については光学顕微鏡による組織観察を行うと共に、ワイヤ放電加工により直径2 mm、高さ4 mmの円柱状試料を切り出し、インストロン万能試験機により圧縮応力下での機械的性質を測定した。また、ワイヤ放電加工により長さ16

mm、幅 5 mm、厚み 0.5 mm の板状試料を切り出し、四端子法により導電率を測定した。

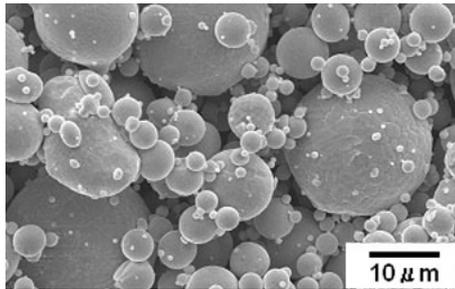
導電性を担う金属フィラーとしては、アトマイズ銅粉末と電解銅粉末、アトマイズ法で作製したリン青銅粉末、コルソン合金粉末をそれぞれ用いた。図③-17～③-20 に実験に用いたこれらの粉末の外観を示す。電解銅粉末は樹枝状、その他の粉末は典型的なガスアトマイズ粉末の形状である球状となっている。またアトマイズ銅粉末、電解銅粉末、リン青銅粉末およびコルソン合金粉末の平均粒径はそれぞれ約 16  $\mu\text{m}$ 、12  $\mu\text{m}$ 、15  $\mu\text{m}$  および 14  $\mu\text{m}$  であった。



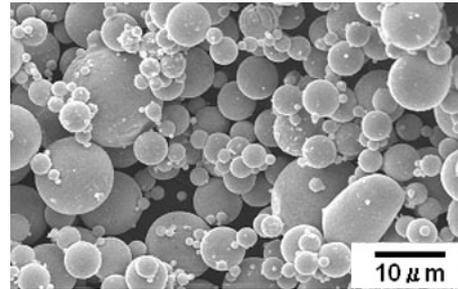
図③-17 アトマイズ銅粉末



図③-18 電解銅粉末

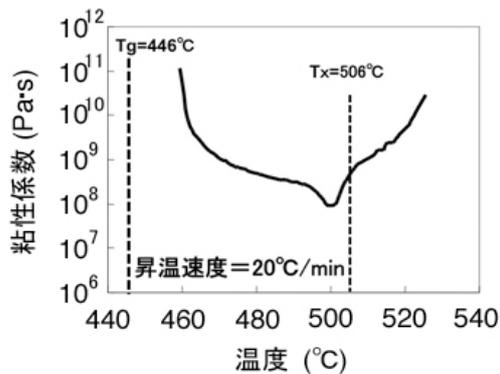


図③-19 アトマイズ法で作製したリン青銅粉末

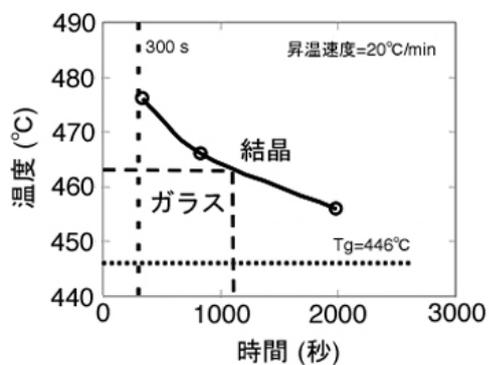


図③-20 アトマイズ法で作製したコルソン合金粉末

ホットプレス条件については以下のように設定した。まず Cu 基金属ガラスを用いた場合は、昇温速度 20°C/min での TMA による粘性係数の温度依存性 ( $\eta(T)$ ) の測定と、等温 DSC 測定による結晶化の時間-温度-変態 (TTT) 曲線の作成を行った。得られた結果を図③-21 および図③-22 にそれぞれ示す。図③-21 に示すように、Cu 基金属ガラスは

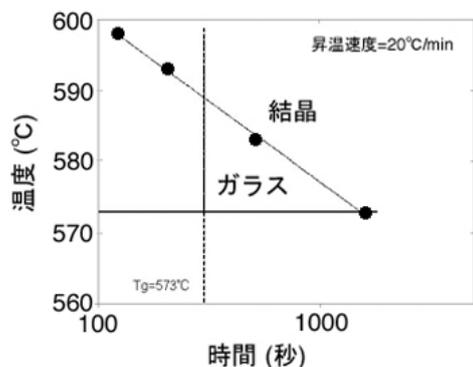


図③-21 Cu 基金属ガラスを用いた場合の TTT 曲線



図③-22 Cu 基金属ガラスを用いた場合の TTT 曲線

$T_g=446^\circ\text{C}$ で過冷却液体状態に遷移し粘性係数が低下する。 $460^\circ\text{C}$ 程度までは急激に粘性係数が低下し、その後粘性係数は  $5\times 10^{-8}\text{ Pa}\cdot\text{s}$  程度の値を示した後に再び結晶化により上昇する。また、等温保持による結晶化の開始は、図③-22 に示すように  $477^\circ\text{C}$ で 300 s、 $468^\circ\text{C}$ で 800 s、 $457^\circ\text{C}$ で 2000 s であった。得られた結果より、ホットプレス時の加圧保持時間 5 min で

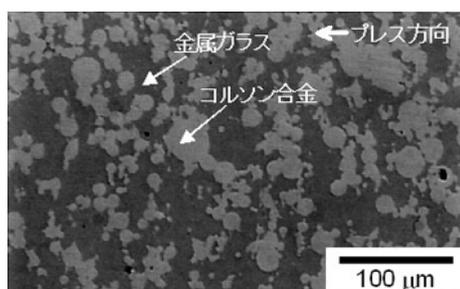


図③-23 Ni 基金属ガラスを用いた場合の TTT 曲線

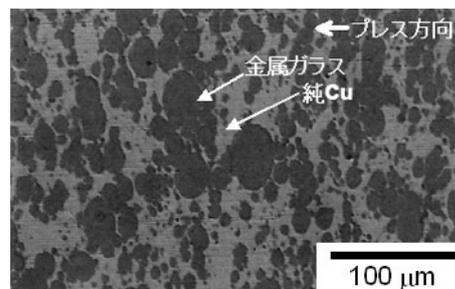
結晶化に対し十分な余裕があり、 $1\times 10^{-10}\text{ Pa}\cdot\text{s}$  以下と変形に十分な粘性係数の低下も確認された  $462^\circ\text{C}$  ( $T_g+16^\circ\text{C}$ ) をホットプレス温度として設定した。Ni 基金属ガラスを用いた場合についても、Cu 基と同様、等温 DSC 測定によりこの金属ガラス粉末の結晶化 TTT 図を作成した。作成した TTT 図を図③-23 に示す。Ni 基金属ガラスは、Cu 基よりも過冷却液体領域が狭く、結晶化までの時間的余裕がないため、加圧保持時間を Cu 基複合化金属ガラスの条件よりも

短い 3 min とし、ホットプレス温度を  $T_g+10^\circ\text{C}$ に相当する  $583^\circ\text{C}$ に設定した。加熱時の昇温速度とプレス圧は、Cu、Ni 基共にそれぞれ  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 、780 MPa とした。

次に実験結果について述べる。まずホットプレス法で作製した Cu 基複合化金属ガラスの断面組織を図③-24 および図③-25 に示す。図③-24 に示すコルソン合金との複合化では、



図③-24 コルソン合金との複合化金属ガラス



図③-25 電解銅粉との複合化金属ガラス

金属ガラス粉末が変形し、互いに接触・連結してネットワーク化している一方、コルソン合金が変形せず粉末が孤立化した組織になっていた。その特性は、導電率は 8 %IACS と低かったものの、圧縮強さが 1207 MPa と Cu-Be 並の値を示した。また図③-25 に示す電解銅粉との複合化金属ガラスでは、逆に金属ガラスが変形せず粉末が孤立化し、純 Cu はネットワーク化した組織を呈した。これは焼結部品の原料粉末として広く用いられている電解銅粉末が変形し易く、ホットプレスにより容易に変形・固化して、金属ガラス粉末との空隙を埋めてしまい、金属ガラスが粘性流動により変形しきれなかったためと考えられる。

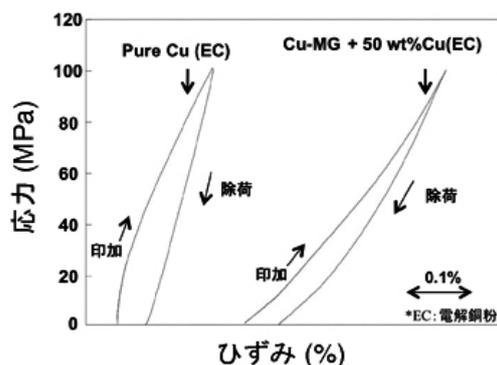
得られたホットプレス複合材の諸特性を表③-4 にまとめた。

表③-4 ホットプレス複合材の諸特性

ホットプレス材構成	0.2%耐力 (MPa)	強度 (MPa)	導電率 (%IACS)	硬さ (Hv)	ヤング率 (GPa)
中間目標値	275 (圧縮)	1200 (引張)	30	—	—
Cu <sub>60</sub> Zr <sub>30</sub> Ti <sub>10</sub> MG + 純 Cu (50:50)	—	499 (圧縮)	27	157	122
Cu <sub>42</sub> Zr <sub>42</sub> Al <sub>8</sub> Ag <sub>8</sub> MG + 純 Cu (50:50)	—	756 (圧縮)	49	227	32
Cu <sub>42</sub> Zr <sub>42</sub> Al <sub>8</sub> Ag <sub>8</sub> MG + リン青銅 (50:50)	—	875 (圧縮)	16	323	75
Cu <sub>42</sub> Zr <sub>42</sub> Al <sub>8</sub> Ag <sub>8</sub> MG + コルソン (50:50)	—	1207 (圧縮)	13	365	91

Cu 基金属ガラス粉末と純 Cu 粉末を 50 : 50 で複合化した試料は、圧縮強さは 756 MPa と低いものの、導電率が 33 %IACS と Cu-Be 並の高い値を示した。一方、Cu 基金属ガラス粉末とコルソン合金粉末を 50 : 50 で複合化した試料は、導電率は 13 %IACS と低いものの、圧縮強さが 1207 MPa と Cu-Be 並の高い値を示した。これらの強度と導電性は図③-24 および図③-25 に示した複合化組織と強く関係しており、強度と導電性を両立させるためには、金属ガラス粉末および導電性フィラーの双方が接触・連結してネットワーク化した組織を得る必要がある。このため、金属ガラスの流動応力と導電性フィラーの 0.2%耐力がほぼ同程度となる複合化温度を見積もる必要がある。加えて、効果的にネットワーク組織を得る観点からホットプレスのような静水圧変形でなく、積極的に変形と接合を促進する押出、あるいは圧延等のせん断変形を導入する必要がある。

さらに、表③-4 で示した複合材のヤング率が、金属ガラス ( $E_{Cu-MG}=110$  GPa 程度、 $E_{Ni-MG}=140$  GPa 程度) および導電性フィラー ( $E_{純Cu}=130$  GPa 程度、 $E_{リン青銅}=120$  GPa 程度、 $E_{コルソン合金}=130$  GPa 程度) の値から複合則で想定されるものよりも低い。このため、



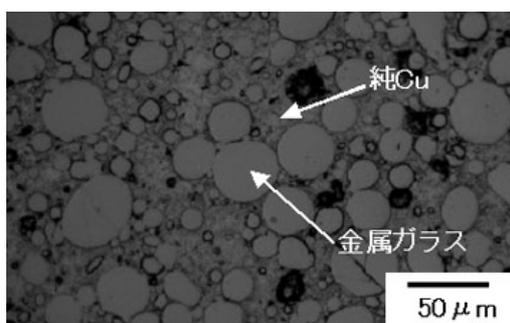
図③-26 金属ガラス粉末と純 Cu 粉末とを複合化した応力-ひずみ線図

純 Cu 粉末のみ、および Cu 基金属ガラス粉末と純 Cu 粉末を 50 : 50 で複合化した試料を 100 MPa まで圧縮したのち除荷した。この応力-ひずみ線図を図③-26 に示す。圧縮応力が 100 MPa では純 Cu バルク体は弾性限内であり、塑性変形は起こり得ない。しかしながら、純 Cu ホットプレス材は 100 MPa からの除荷により応力を 0 MPa に戻しても、ひずみは原点に戻らないことがわかる。この傾向は複合材でも同様であった。また、純 Cu ホットプレス材の導電率は 70 %IACS 程度であった。

これらの結果から、ホットプレス法での複合化は純 Cu 粉末が完全に焼結されておらず、多少の空隙が残存していると推察される。このため、弾性限内の応力印加でも僅かな緻密化による「見掛けの塑性変形」が認められたものと考えられる。本検討結果も、押出、あるいは圧延等のせん断変形を導入する必要があるを示唆している。

以上のような組織と強度・導電性の両特性の関係は、Ni 基複合化金属ガラスの場合にも同様に認められた。Ni 基金属ガラス粉末と純 Cu 粉末を 50 : 50 で複合化した試料は、圧縮強さは 640 MPa と低いものの、導電率が 32 %IACS であった。一方、Ni 基金属ガラス粉末とコルソン合金粉末を 50 : 50 で複合化した試料は、導電率は 12 %IACS と低いものの、圧縮強さが 1179 MPa であった。Ni 基金属ガラスを採用したのは、Cu 基金属ガラスの圧縮強さ 2000 MPa<sup>156)</sup>に対して Ni 基金属ガラスの圧縮強さが 3000 MPa<sup>131)</sup>と高いため、複合材の強度も向上するとの予想に基づく。しかしながら、当初の予想通りに結果は得られず、Ni 基金属ガラスの高強度は複合材に反映されず強度が低かった。これは、過冷却液体領域で Cu 基金属ガラスに比べて Ni 基金属ガラスの粘性が高く、金属ガラス相のネットワーク構造が発達しなかったためと推察される。

一方、Fe 基金属ガラスを用いた複合化では、その過冷却液体領域が高温でホットプレス装置の最高到達温度を超えることから、SPS 法による固化成形を試みた。装置は東北大学金属材料研究所所有の SPS シンテックス製（型番 SPS-1050）<sup>157)</sup>を用いた。最大通電電流は 5000 A、最大荷重は 100 kN で最高到達温度は 2200°C である。上述と同様の方法で純 Cu 粉末と混合した後、SPS 法により直径 12 mm、高さ約 5 mm の円柱状試料を得た。得られた試料についてホットプレス材と同様に組織観察、圧縮強度および導電率の測定を実施した。SPS 条件については、粉末界面での温度上昇による結晶化が懸念されることから、温度、保持時間を 625°C ( $T_g + 8^\circ\text{C}$ に相当)、3 min とし、昇温速度、プレス圧はそれぞれ 20°C/min、600 MPa とした。図③-27 に SPS 法で作製した Fe 基複合化金属ガラスの断面組織を示す。純 Cu に対して金属ガラス粉末の変形が不十分であり、金属ガラス粉末が孤立

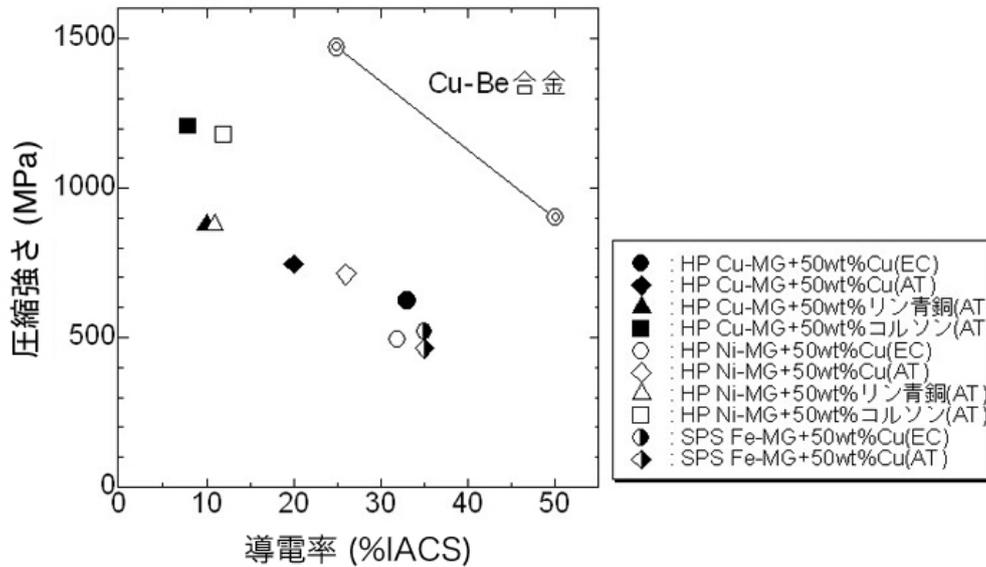


図③-27 SPS 法で作製した Fe 基複合化金属ガラスの断面組織

化した組織となっていた。これはホットプレス材の結果と同様に純 Cu 粉末が容易に変形して緻密化が進行するため、金属ガラスが変形できなかったためと考えられる。この複合材の特性は、519 MPa、35 %IACS であり、圧縮強度は低いものの導電率は高い値を示した。以上の結果より、強度と導電性を兼備した複合化金属ガラスを作製するためには、強度を担う金属ガラス相と導電性を担う純 Cu あるいは Cu 合金相の双方がネットワー

ク状に連なった組織を形成させることが肝要と示唆される。

Cu、Ni および Fe 基複合化金属ガラスの圧縮強度と導電率の関係を図③-28 にまとめた。ホットプレス法および SPS 法で作製した複合化金属ガラスでは、金属ガラスおよび純 Cu・Cu 合金の両相がネットワーク化した組織が得られなかったため、Cu-Be 合金ほどバランスの取れた特性を得るに至らなかった。また、Ni 基金属ガラスを用いた複合材の特性は、同じホットプレス法で作製した Cu 基の場合と比較して大差はなく、期待されたような強度の



図③-28 Cu、NiおよびFe基複合化金属ガラスの圧縮強度と導電率の関係

向上は認められなかった。SPS法で作製したFe基複合化金属ガラスについても、導電率は高いものの、強度が低く、Fe基金属ガラスの強度は複合材に反映されない結果であった。

Cu基よりも高強度であるNi基金属ガラスを用いた複合化金属ガラスの強度が向上しなかった原因としては、①緻密化が不十分で微小空隙が存在すること、②界面の接合が不十分であることが考えられ、今回のホットプレスでは、複合化が不十分であった可能性がある。よって対策としては、金属ガラスと導電性金属の両相を孤立化させない組織を形成する目的も含め、せん断変形によりひずみを導入する押出法のような強加工プロセスが必要不可欠であろう。そこで本研究開発では、押出法を用いて複合化金属ガラスを作製する試みを行うこととした。

### Ⅲ. 押出法による複合化

上述の通り、ホットプレス法による複合化プロセスでは、金属ガラス相あるいは結晶質金属相のいずれかが孤立した組織が形成され、孤立した相の特性が複合材に反映されないため、強度と導電性の両立が不可能であった。この課題に対し、強加工によりせん断ひずみを与える複合化プロセス（例えば、押出法あるいは圧延法等）の導入が解決策として挙げられる。このような強加工の複合化プロセスを経ることで、金属ガラス、結晶質金属の各相がそれぞれせん断方向に並行に変形し、複雑に絡み合った組織を形成することが報告されている<sup>153)</sup>。このような組織を有する複合材であれば、各相が孤立することが無いため、両相のそれぞれ特性が発揮され、強度と導電特性の両立が可能になると考えられる。

まず実験方法について説明する。装置は最大ラム速度 1.8 m/s の 400 t プレス押出機を使用して実験を実施した。③-1-1 節「合金探索」のⅢ項で述べたCu基(以下: Cu-MG)および

Zr 基(以下：Zr55-MG)金属ガラス粉末に加えて、さらに過冷却液体領域が広いと報告されている  $Zr_{65}Cu_{17.5}Al_{7.5}Ni_{10}$ (以下：Zr65-MG)組成の金属ガラス<sup>158)</sup>粉末を用いた。Zr65-MG 粉末の平均粒径は  $44\ \mu\text{m}$  であり、 $T_g$ は  $360^\circ\text{C}$ 、過冷却液体領域は  $116^\circ\text{C}$ であった。また、導電性フィラーは、純 Cu のガスアトマイズ粉末(平均粒径： $13\ \mu\text{m}$ )を用いた。

上記の金属ガラス粉末と純 Cu 粉末を、重量比 50:50 または 45:55 で配合し、不活性雰囲気グローブボックス内で均一になるように混合を行った。その後、図③-29 に示す Cu 製の缶に混合粉末を充填、脱気し不活性ガス封入した。このようにして作製したビレットを  $T_g-10^\circ\text{C}$ の温度で 60 min 予備加熱を行い、押出加工を行った。押出温度は、過冷却液体領域温度である、 $T_g+10^\circ\text{C}$ 、 $T_g+20^\circ\text{C}$ (Zr 基 MG においては  $T_g+10$ 、 $T_g+20$ 、 $T_g+30$  および  $T_g+40^\circ\text{C}$ ) とした。また、ダイス断面形状は円形、押出比は 5 で加工した。各サンプルの押出条件を表③-5 にまとめた。



図③-29 Cu 製の缶

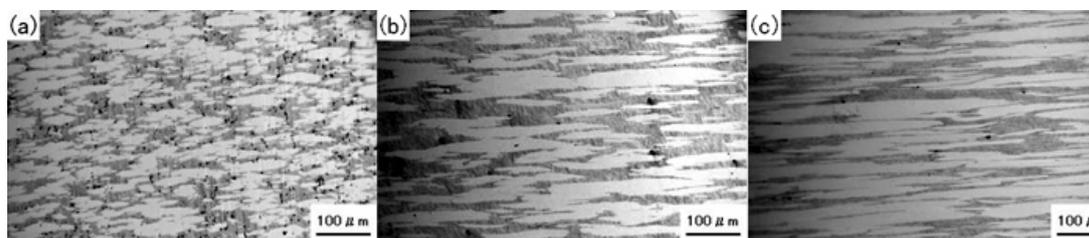
表③-5 押出条件

試料 No. 条件	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	CuZrAlAg		Zr55CuAlNi				Zr65CuAlNi			
混合比	50:50				45:55		50:50			
予備加熱温度( $^\circ\text{C}$ )	436		410				350			
押出比	5									
押出温度( $^\circ\text{C}$ )	456	466	430	440	450	440	370	380	390	400

いずれのビレットについても、問題なく押出加工を行うことができ、図③-30 に示すような直径  $22\ \text{mm}$  の押出成形体が得られた。



図③-30 直径  $22\ \text{mm}$  の押出成形体



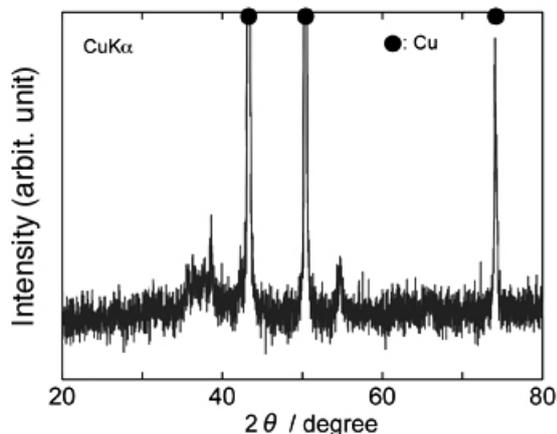
図③-31 押出材の断面組織

得られた押出材の断面組織を図③-31 に示す。いずれの押出材についても、金属ガラス粉末が押出方向に沿って繊維状に変形し、金属ガラス相あるいは純 Cu 相のいずれかが孤立化することなく、複雑に絡み合った組織が形成されていることが確認できる。さらに、押出材の断面組織を XRD により相同定した。一例として No.5 試料の XRD 図形を図③-32 に示す。導電性フィラーの純 Cu ガスアトマイズ粉末からの  $\alpha\text{-Cu}$  ブラッグピークの他に、特に

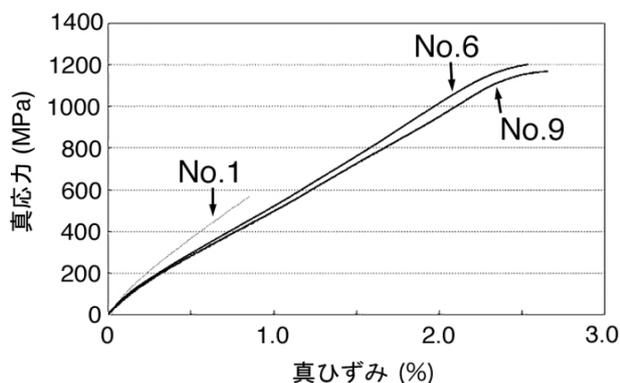
試料後端部で金属ガラス粉末のハローピーク上に微弱なブラッグピークの重畳が認められた。押出温度( $T_g+30^\circ\text{C}$ )は高いものの、予め調査した結晶化のTTT図では結晶化しない条件であったが、押出加工でのせん断変形で発生した加工発熱が結晶化を誘起したものと考えられる。これ以外の試料では、微弱なブラッグピークは認められず、押出加工による結晶化の進行は無かったものと判断できる。

得られた成形体から、引張、圧縮、および導電性試験片をそれぞれ切り出し、特性評価を行った。引張試験で得られた真応力-真ひずみ曲線を図③-33に示す。Cu基複合化金属ガラスは、引張、圧縮共にほとんど塑性変形域を持たずに破断し、1300 MPaを超える圧縮強さを示すものの、引張強さは500 MPa程度であった。Zr基複合化金属ガラスは、圧縮強さはCu基複合化金属ガラスに及ばないが、僅かながら延性を示し、引張強さ1202 MPaおよび導電率30% IACSの押出材が得られた。試料No.6で得られた引張強さと導電率を中間目標値および最終目標値とともに図③-34にまとめた。ホットプレス材では達成できなかった強度と導電率の両立が、大きなせん断力を導入した押出材で両立でき、中間目標値である引張強さ1200 MPaおよび導電率30% IACSを達成できた。

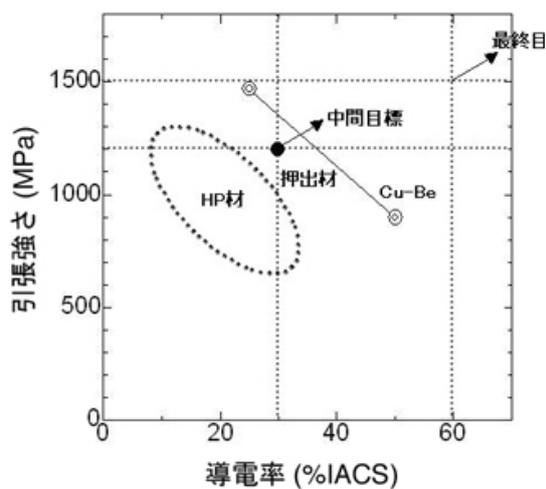
しかし、結晶化を起こしていると思われるNo.5の押出材については、引張強度が500 MPa程度に留まった。また、これらの試料に対し四端子法による導電特性の



図③-32 No.5 試料の XRD 図形



図③-33 引張試験で得られた真応力-真ひずみ曲線



図③-34 HP法、押出法による複合化金属ガラスの導電率と引張強度

評価を行ったところ、いずれの押出材についても中間目標値である、30%IACS に近い値を示した。各試験片の機械的特性および導電率を表③-6 にまとめた。

表③-6 丸断面押出材の機械的特性および導電特性

試料 No.	配合	押出温度 (°C)	引張試験			圧縮強さ (MPa)	導電率 (%IACS)
			引張強さ (MPa)	破断伸び (%)	ヤング率 (GPa)		
1	Cu-MG:Cu 50:50	456	568	0.85	67	1350	30
2		466	511	0.74	67	1345	29
3	Zr55-MG:Cu 50:50	430	1266	2.45	50	1259	27
4		440	1146	2.40	55	1260	28
5		450	486	0.80	60	1101	29
6	Zr55-MG:Cu 45:55	440	1202	2.53	52	1206	30
7	Zr65-MG:Cu 50:50	370	1001	2.32	53	1081	32
8		380	1029	2.23	51	1094	33
9		390	1170	2.70	51	1173	29
10		400	1118	2.70	51	1179	27

押出法により作製した Cu 基複合化金属ガラス（試料 No.1 および 2）は、ホットプレス法により作製した複合化金属ガラスと比較して、圧縮強度と導電性の向上が認められる。これは、押出法により金属ガラス粉末が押出方向に沿って繊維状に変形し、金属ガラス、結晶質金属の各相が複雑に、かつ互いの相が孤立しない組織を形成したため、両相の特性が発揮されたことによるものであり、前項Ⅱの結果から示唆された強加工プロセス導入の有効性が実証された。試料 No.5 で一部結晶化が認められた Zr55-MG を用いた複合化金属ガラスでは  $T_g+20^\circ\text{C}$  以下の温度で押出を行うことが適当であろう。

また、Cu 基複合化金属ガラスは圧縮強さが高いものの、引張強さの面で劣る。これは、Cu-MG が Zr55-MG あるいは Zr65-MG に比べて熱的安定性に乏しいため XRD では検出できないレベルで結晶化が起こっているか、あるいは Zr-MG に比べ Cu-MG 自体が本質的に引張応力下での変形能に乏しい可能性があり、金属ガラス自体に対する十分な調査検討と適切な金属ガラスの選定が必要である。

ホットプレス法と比較してせん断ひずみを導入した押出法により、作製した複合化金属ガラスは所望するネットワーク構造組織が実現されたことで高強度と高導電率の両立が可能となり、それぞれの中間目標値が達成できた。しかしながら、表③-6 に示した試料全てでヤング率が 50～70 GPa と、単純な複合則から予想される値よりも低い。このヤング率の低さは、コネクタ部材として接圧を確保し難いことを示しており、今後金属ガラスや導電フィラーの選択、配合比、押出条件を吟味することにより、ヤング率の増大と同時に、薄板化した場合でも得られた強度と導電率を再現する必要がある。

さらに、次節で述べる精密薄板化工程を考慮し、矩形断面の押出加工による複合化金属ガラスの創製を試みた。押出条件を表③-7 に示す。

表③-6 丸断面押出材の試料作製条件および機械的特性と導電特性

試料 No.	配合	押出温度 (°C)	引張試験			圧縮強さ (MPa)	導電率 (%IACS)
			引張強さ (MPa)	破断伸び (%)	ヤング率 (GPa)		
1	Cu-MG:Cu	456	568	0.85	67	1350	30
2	50:50	466	511	0.74	67	1345	29
3	Zr55-MG:Cu 50:50	430	1266	2.45	50	1259	27
4		440	1146	2.40	55	1260	28
5		450	486	0.80	60	1101	29
6	Zr55-MG:Cu 45:55	440	1202	2.53	52	1206	30
7	Zr65-MG:Cu 50:50	370	1001	2.32	53	1081	32
8		380	1029	2.23	51	1094	33
9		390	1170	2.70	51	1173	29
10		400	1118	2.70	51	1179	27

押出法で作製した Cu 基複合化金属ガラス（試料 No.1 および 2）は、ホットプレス法での複合化金属ガラスと比較して圧縮強度と導電性の向上が認められた。これは、押出法により双方の粉末が押出方向に沿って扁平状に変形し、互いに複雑に、かつ孤立しない組織を形成した相乗効果であろう。これにより強加工プロセス導入の効果が実証できた。一部結晶化した試料 No.5 では  $T_g+20^\circ\text{C}$  以下の温度で押出を行うことが適当であろう。

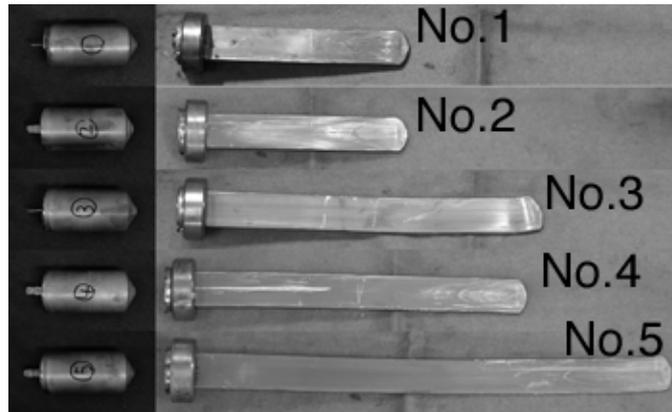
また、Cu 基複合化金属ガラスは圧縮強さに比べ引張強さが低い。これは Cu-MG が Zr-MG に比べて熱的安定性に乏しく XRD 検出限界以下のレベルで結晶化しているか、Cu-MG 自体が本質的に引張変形能に乏しい可能性があり、詳細な調査が必要である。

大きなせん断力が導入できる押出法で作製した複合化金属ガラスは高強度と高導電率の両立が可能となり、中間目標値が達成できた。しかしながら、全ての試料でヤング率が 50 ~ 70 GPa と、複合則から予想される値よりも低い。図③-33 では、約 200 MPa で真応力-真ひずみ曲線に屈曲が認められ、純 Cu 相の降伏が懸念される。いずれにしても、ヤング率の低さは、コネクタ部材として接圧を確保し難いことを示しており、今後金属ガラスや導電フィルターの選択、配合比、押出条件を吟味することにより、ヤング率の増大と同時に更なる特性の向上が必要であろう。さらに、次節で述べる精密薄板化工程を考慮し、矩形断面の押出加工による複合化金属ガラスの創製を試みた。押出条件を表③-7 に示す。

表③-7 矩形断面試料の配合比と押出条件

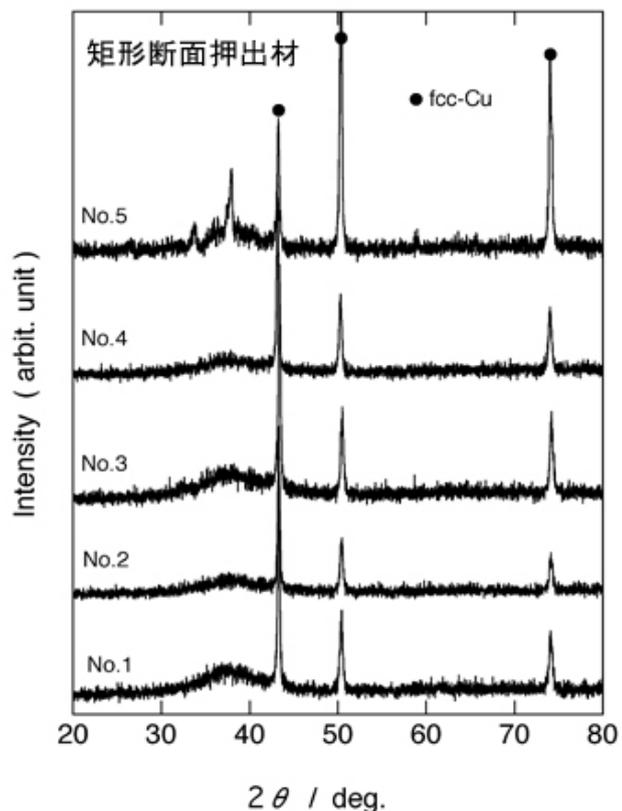
条件 No.	1	2	3	4	5
	Zr55CuAlNi				
混合比	45:55	40:60	45:55	40:60	40:60
予備加熱温度(°C)	410 ( $T_g-10$ )				
予備加熱時間 (min)	60				
押出温度(°C)	440 ( $T_g+20$ )				
押出速度 (mm/min)	60				
押出比	5		8		12.3

図③-29 に示した方法と同様、Cu 製缶に混合粉末を充填、脱気し不活性ガス封入した。このようにして作製したビレットを  $T_g - 10^\circ\text{C}$  の温度で 60 min 予備加熱を行い、押出加工を行った。図③-35 に矩形断面押出材の外観を示す。ダイス形状は、試料 No.1 および 2 が 40 mm×9.8 mm、No.3 および 4 が 40 mm×6 mm、No.5 が 40 mm×4 mm



図③-35 矩形断面押出材の外観

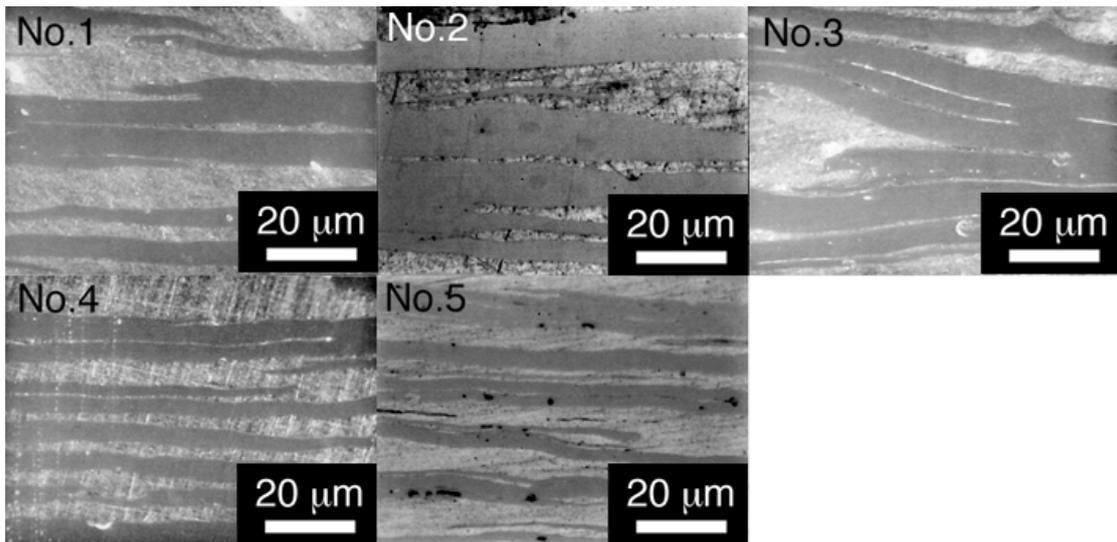
で、それぞれ押出比が 5、8 および 12.3 となる。何れの試料も問題なく加工できた。それぞれの押出材の断面から得た XRD 図形を図③-36 に示す。試料 No.1 から 4 は Cu 缶からのブラッグピークの他にハローパターンのみが認められ、金属ガラス粉末のガラス構造は X 線的に維持されているといえる。しかしながら、試料 No.5 ではハローピーク上に微弱なブラッグピークが重畳しており、押出加工により金属ガラス粉末の一部が結晶化したことを示唆している。試料 No.5 では押出比が 12.3 と大きく、押出時に粉末にはたらくせん断力により加工発熱が発生したため結晶化が進行したものと考えられる。



図③-36 矩形押出材の断面より得た XRD 図形

以上の結果から、Zr55-MG と Cu 粉末を混合し押出成形する場合、現状の押出温度 (440°C) では、10 以下の押出比が結晶化を防止できるとともに、充分なせん断力で複合化組織を得られる点で適切であると結言できる。

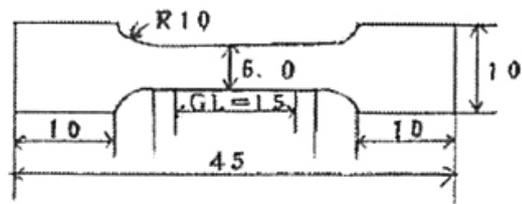
また、それぞれの試料の断面組織を図③-37 に示す。図面の横方向が押出方向に対応している。



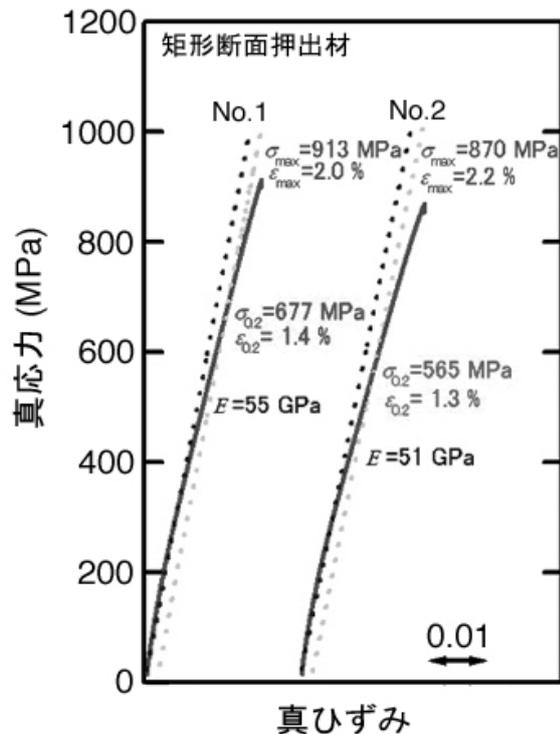
図③-37 矩形押出材の断面組織

図③-31 に示した丸断面押出材と同様、金属ガラス粉末も押出方向に充分伸びた組織が得られている。しかしながら、押出方向に直行する面の組織観察では、矩形断面押出材は扁平状、丸断面押出材は繊維状組織と異なっていることが明らかとなった。

断面組織の違いによる機械的性質への影響を明らかにするため、矩形断面押出材から機械加工により試験片を切り出し、引張試験を実施した。試験片形状を図③-38 に示す。押出時に僅かなうねりが発生したため、試験片厚さを 3.5~4 mm とした。この試験片を用いて、ひずみ速度  $5.0 \times 10^{-4}$  /s で引張試験を実施した。結果の良好であった試料 No.1 および 2 の真応力-真ひずみ曲線を図③-39 に示す。両試料ともに引張破断強さおよび破断ひずみは 900 MPa 程度および約 2% であった。図③-33 に示した丸断面押出材 No.6 の引張強さが 1200 MPa 程度であることから、同じ押出条件で矩形断面試験片の強度は低いといえる。これは、



図③-38 矩形断面押出材より切り出した引張試験片



図③-39 矩形押出材の断面より得た XRD 図形

矩形断面押出のせん断応力分布が一様でなく、押出断面内に加工率の分布があるためと推察される。表③-8 に矩形断面押出材の機械的特性および導電率をまとめた。矩形断面押出材の導電率は、表③-6 にまとめた丸断面押出材と比較して僅かに高い。これは上述の扁平状および繊維状の断面組織の違いに起因すると考えられる。

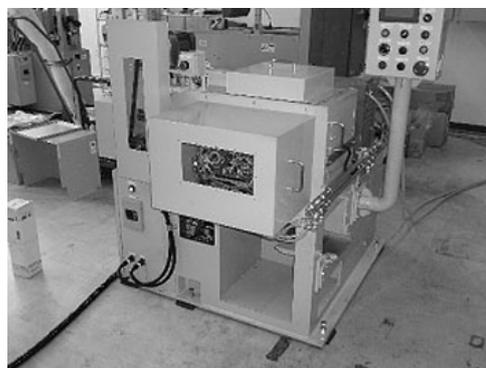
表③-8 矩形断面押出材の機械的特性および導電特性

	配合	押出比	引張試験			圧縮強さ (MPa)	導電率 (%IACS)
			引張強さ (MPa)	破断伸び (%)	ヤング率 (GPa)		
1	Zr-MG:Cu 50:50	5	913	2.0	55	1100	34
2			870	2.2	51	1034	36
3		8	436	0.7	63	1188	31
4			468	0.8	62	1081	38
5		12.3	438	0.8	60	1176	32

いずれにせよ、押出断面形状により組織が異なり、この組織の違いが強度と導電性に影響することが明らかとなった。次節③-1-2「精密薄板作製技術の開発」V項では、前項IIのホットプレス材および本項で述べた押出材の薄板化結果について述べる。

#### V. 粉末圧延による複合化

平成20年度に導入した精密温間圧延装置用混合粉末予備固化装置の外観と主な仕様<sup>159)</sup>をそれぞれ図③-40 および表③-9 に示す。本装置は、金属ガラス粉末と導電性フィラーの混合粉末を温間圧延により予備的に固化して、次工程の精密温間圧延の出発材となる板状試料を得ることを目的に、平成20年度に導入した。内部欠陥の少なく緻密であり、精密圧延に供することが可能な板状試料作製する。



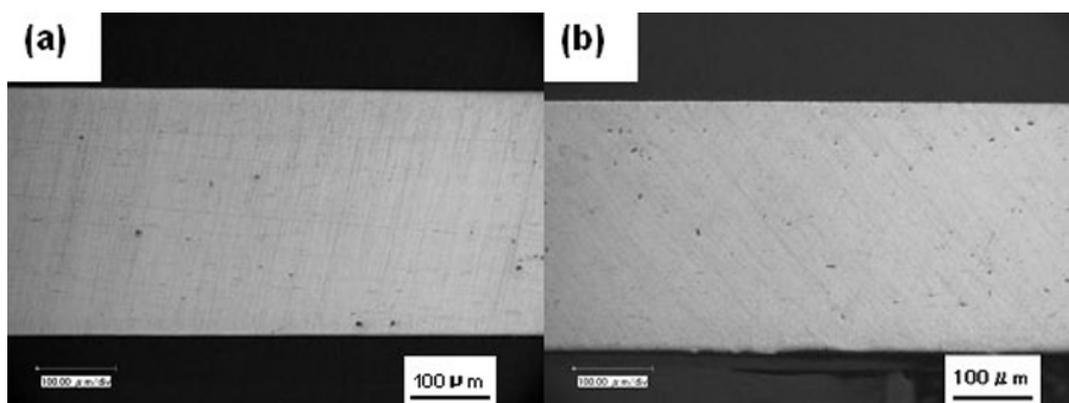
図③-40 精密温間圧延装置用混合粉末予備固化装置の外観

表③-9 精密温間圧延装置用混合粉末予備固化装置の主な仕様

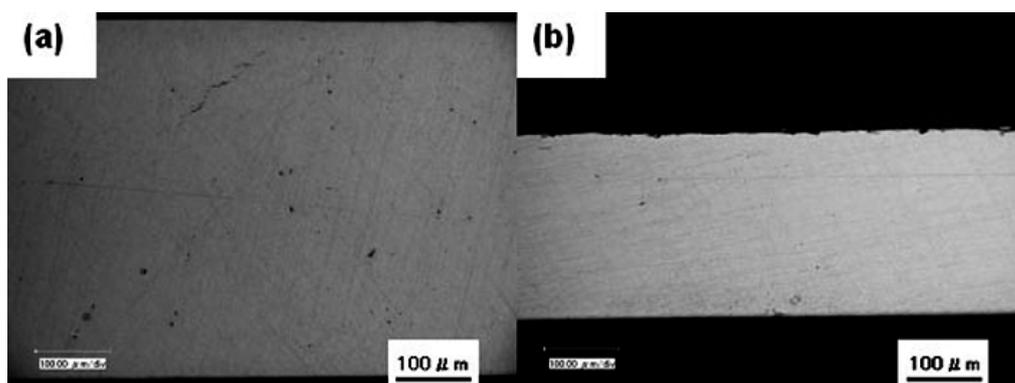
圧延寸法	板厚：0.1mm以上、板幅：160mm以下
ロール寸法	直径：125mm、長さ200mm
圧延荷重	25t以下
圧延速度	0.2～2.0m/分
ロール表面温度	常用300℃、最高400℃

本装置を用いて、粉末の予備固化実験を以下のように実施した。先述の③-1-2節「複合化技術の開発」において用いた粉末と同じ性状の電解Cu粉末、アトマイズCu粉末および電解Cu粉末とZr基金属ガラス粉末の混合粉末（混合重量比50:50）を実験に供した。圧

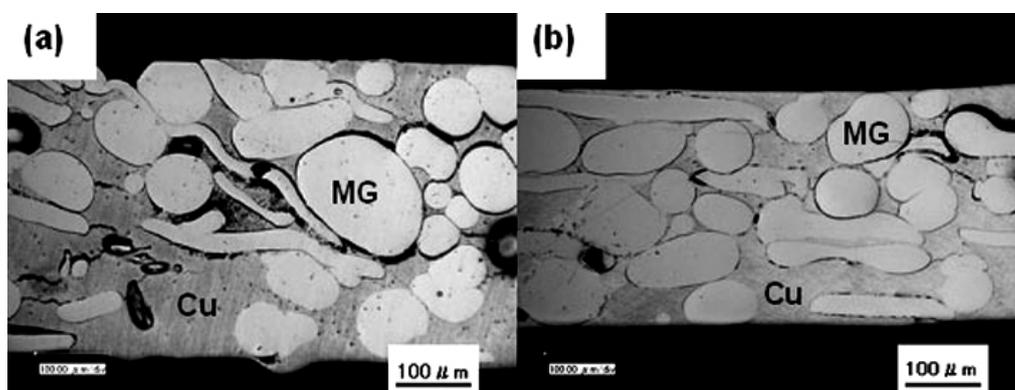
延条件としては、ロール周速を 0.2~0.3 m/s、ロール表面温度を 150~300℃の範囲で変化させた。得られた試料は光学顕微鏡により断面組織を観察し、目視により内部欠陥の有無を確認した。また金属ガラス混合粉末を固化した試料については、X線回折法で金属ガラス相の結晶化の有無を確認した。図③-41~③-43 に電解 Cu 粉末、アトマイズ Cu 粉末および Zr 基金属ガラス混合粉末を予備固化した板状試料の圧延方向断面組織をそれぞれ示す。



図③-41 電解 Cu 粉末を予備固化した板状試料の圧延方向断面組織



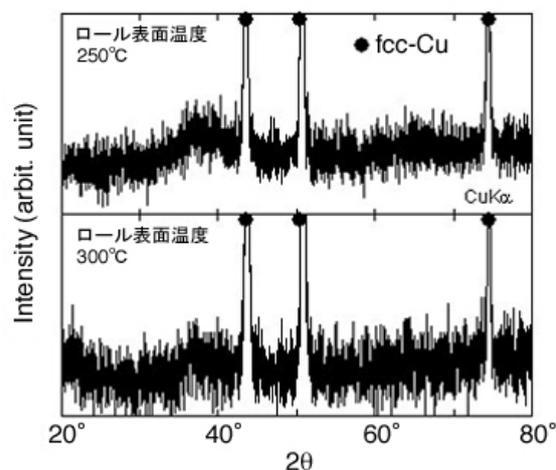
図③-42 アトマイズ Cu 粉末を予備固化した板状試料の圧延方向断面組織



図③-43 アトマイズ Cu 粉末を予備固化した板状試料の圧延方向断面組織

実験の結果、全ての粉末について、厚さ 0.3~0.6 mm の板状へ予備固化した試料を得ることができた。アトマイズ Cu 粉末のみを 250℃ で予備固化した試料に微小なクラックが認められたものの、光学顕微鏡観察では概ね緻密化した試料を得た。一方、Zr 基金属ガラス混合粉末では、クラックや混合粉末界面での剥離も見受けられたが、ロール表面温度を高くするとその数は減少し、金属ガラス粉末の圧延方向への変形量の増大が認められた。ロール表面温度をはじめとする圧延条件をさらに最適化することで、より緻密な予備固化試料が得られると考えられる。

図③-44 に予備固化した Zr 基金属ガラス混合試料の XRD 図形を示す。ロール表面温度 250℃、300℃ 共に、結晶相の析出を示す明瞭なブラッグピークは認められなかった。従って本装置により、金属ガラス混合粉末を原料粉末として用いても、結晶化を回避して温間圧延による予備固化が可能であることが明らかとなった。以上より、予備固化装置を用いることで、後工程の圧延実験に供する予備固化板材の作製に目処を付けた。今後は、予備固化試料の圧延による精密薄板化 (③-2 節IV項) に着手する。



図③-44 Zr 基金属ガラス混合試料の XRD 図形

## VI. 課題と今後の方向

本節では、複合化金属ガラス部材作製を目的に、粉末冶金法を活用したホットプレス法あるいは押出法による複合化の結果、および得られた複合材の特性について述べた。得られた結果を以下にまとめる。

- ・ホットプレス法では、金属ガラス相もしくは導電性フィラー相の双方がネットワーク構造を構成した複合化組織を得る事が出来ず、強度と導電性がトレードオフの関係となった。この結果から目標とする強度と導電性を達成するためには、主に強度を担う金属ガラス粉末および、主に導電性を担うの導電性フィラー各々の複合化組織の状態が重要であり、形成された複合化組織が特性に大きく影響を及ぼすことが明らかとなった。金属ガラスと導電性フィラーの双方がネットワーク構造となる組織を実現するためには、大きなせん断力がはたらく強加工の導入が必要と判断された。
- ・金属ガラスと導電性フィラー双方のネットワーク構造実現を目的に、金属ガラスと Cu の混合粉末を用いて、金属ガラスの過冷却液体領域での温間で大きなせん断力がはたらく押出加工を行った。この結果、互いにネットワーク構造と形成した組織が得られ、引

張強さ 1200MPa、導電率が 30%IACS の中間目標値を越える複合化金属ガラス材を得ることができた。

- ・これらのことから、金属ガラス粉末と結晶合金粉末の温間押出加工による複合化技術を確立できた。

得られた結果に対し、解決すべき課題と今後の方向を以下にまとめる。

- ・ホットプレス法および押出法で作製した複合材のヤング率が複合則から予想される値よりも小さい。ホットプレス材は多少の空隙の残存、押出材は純 Cu 相の降伏が原因と推察される。いずれにしても、このヤング率の小ささは電気接点部材として適用した場合に、接圧が小さいとの欠点として作用する。開発した複合材を電気接点用部材として適用するためにはヤング率の増大が課題となる。
- ・押出法で得られた強度および導電率を維持したままで精密薄板材を作製する技術が最終的に必要となる。詳細は次節③-2「精密薄板化技術の開発」IV項で述べるが、これらの複合材を冷間圧延により薄板化することで導電率は僅かに劣化し、強度は低下する。このことから、金属ガラス粉末と導電性フィラーの複合材を冷間圧延により薄板化することは困難と判断される。このため、本節V項に示した精密温間圧延装置用混合粉末予備固化装置を用いて、予め精密薄板の目標板厚に近い予備固化材を創製しておき、その後の軽微な温間あるいは冷間圧延による仕上げ加工で精密薄板として成形する手法が想定される。さらに、混合粉末を出発材として用いることから、精密薄板の連続製造技術としても展開可能と考えられる。

本節では、金属ガラス粉末と結晶合金粉末のホットプレス法あるいは温間押出法による固化成形で複合化金属ガラスの創製を試み、得られた複合材が強度と導電性の中間目標を達成できることを述べた。しかしながら、実用化・事業化を考慮した場合、薄板化と同時に連続したコイル状製品の量産技術も必要であろう。現状の、固化成形による複合材創製および、その後の冷間圧延等による薄板化の二つの工程を想定した場合、制御すべき作製条件が多いうえに高コスト化を招き、従来材料であるベリリウム銅との競合は厳しい。連続および低コスト生産を考慮して、適切な材料を用いて圧延により粉末から直接薄板を作製する複合化技術開発も必要であろう。

しかしながら、金属ガラス粉末と結晶金属を用いた複合材創製の基礎的知見を得るとともに、複合化金属ガラスの創製技術は確立できた。この知見を活用し、精密温間圧延装置用混合粉末予備固化装置を用いた粉末圧延技術へと展開し、市販ベリリウム銅フープ材と同等の長尺試料の連続製造技術確立に着手する。

## ③-2 精密薄板作製技術の開発

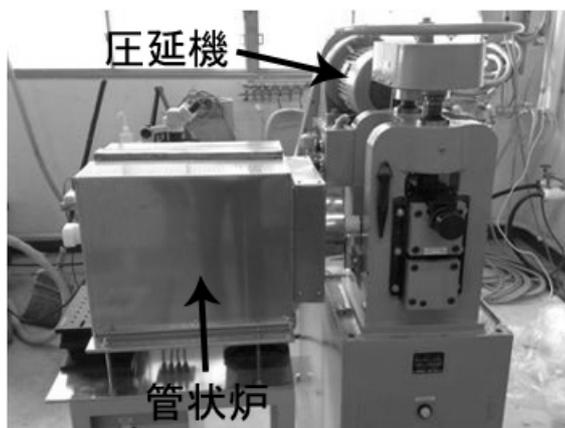
### I. はじめに

前節③-1-1「合金探索」および③-1-2節「複合化技術の開発」で述べた複合化金属ガラスを用いて、コネクタ用接点部材に応用可能な高強度・高導電性複合化金属ガラスの精密薄板作製技術の開発を実施した。このような応用を考え、本研究開発項目では精密薄板の寸法中間目標を幅 10 mm 以上、厚さ 0.1 mm 程度と設定した。コネクタ用接点部材用に用いられる市販のベリリウム銅フープ材（条あるいはストリップとも呼ぶ）の厚み公差は、厚さ 0.05-0.1 mm の場合 $\pm 0.005$  mm と規定<sup>160</sup>されているが、実際の製品は $\pm 0.002$  mm 以内であるといわれる。これは、厚み誤差によりコネクタ接圧が設計値から逸脱するためである。このような厳密な寸法管理で高強度・高導電性複合化金属ガラスの薄板を作製するため、平成 20 年度に精密温間圧延装置を導入した。本項では、導入した精密温間圧延装置の詳細、同装置を用いたクラッド法による複合化金属ガラスおよび粉末固化複合化金属ガラスの薄板作製技術開発の成果に加えて、冷間圧延強加工と熱処理により作製した非平衡 Cu 基結晶合金薄板作製技術開発の成果を述べる。さらに、実用化可能性のある材料については実際にコネクタとして試作し、その特性を評価についても言及し課題と今後の開発方向についてまとめる。

### II. 精密温間圧延装置

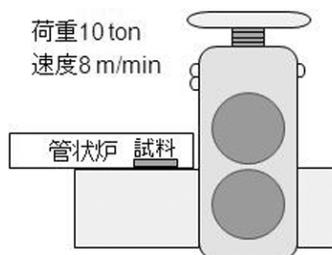
本研究開発項目では、引張強さ 1200 MPa、導電率 30 %IACS 以上で幅 10 mm、厚さ 0.1 mm の精密薄板部材を開発することを中間目標としている。強度と導電性を両立し、上記の目標値をクリアするには、特に強度面の向上を狙って、せん断変形によりひずみを加え、強加工することが③-1-2 節「複合化技術」のⅡ項「ホットプレス法による複合化」の検討結果より明らかとなった。このような精密薄板化工程では、温間あるいは冷間での圧延技術を組み合わせた部材作製が好適と考えられる。そこで平成 20 年度に精密温間圧延装置を導入した。本装置は、温間圧延および冷間圧延を任意に行えるよう、圧延部と加熱部が独立した構成となっている。これらの仕様詳細を以下に述べる。

図③-45 に、平成 20 年度に導入した精密温間圧延装置（圧延部：大野ロール株式会社：2RM-115S 圧延機、および加熱部：株式会社プレスト：精密温間圧延装置用電気炉）の外観を示す。圧延部は主に、压下装置、ロール、ロール駆動減速機および制御部から構成され、簡便に基礎検討データを取得する観点から大気中



図③-45 精密温間圧延装置の外観

での圧延を行う仕様となっている。また、加熱部は主に、炉本体、ヒータおよび制御盤から成り、長尺試料を均一に加熱するため、2-ZONE 独立の PID 温度制御方式を採用している。図③-46 に装置概略図を示す。本装置圧延部の主な性能仕様を表③-10 に示す。



図③-46 精密温間圧延装置の外観

表③-10 精密温間圧延装置圧延部の主な性能仕様

主な構成	主な性能仕様
圧下装置	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ スクリューダウン手動、ミツメタルギヤ式</li> <li>・ ロール間隙アナログ表示 最小目盛 0.02 mm</li> </ul>
ロール	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 冷間 2 段ワークロール 直径 115 mm×幅 125 mm</li> <li>・ 表面硬度 Hs90 以上、フレ 1/100 以下、円筒度度 5/1000</li> </ul>
ロール駆動減速機	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 鉄製溶接構造、コロ軸受およびヘリカル歯車使用</li> <li>・ ギヤードモータ回転数 50 rpm(50 Hz)、出力軸回転数 16.62 rpm</li> </ul>
制御部	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ シーケンス制御、リミットスイッチ、カバーおよび非常停止等安全装置</li> </ul>

特に、高強度である金属ガラスの冷間圧延を考慮して最大荷重は 10 t とするとともに、金属ガラスの過冷却液体領域での温間圧延も考慮してロール速度を 0~8 m/min の可変とした。本装置加熱部の主な性能仕様を表③-11 に示す。

表③-11 精密温間圧延装置加熱部の主な性能仕様

主な構成	主な性能仕様
炉本体	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 2-ZONE 方式</li> <li>・ SUS 製断熱安全カバー装備</li> </ul>
ヒータ	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ カンタル APM ヒータ</li> </ul>
制御盤	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 定値式デジタル PID 制御</li> <li>・ 試料温度制御用熱電対装備</li> <li>・ 2-ZONE 独立 PID 制御</li> </ul>

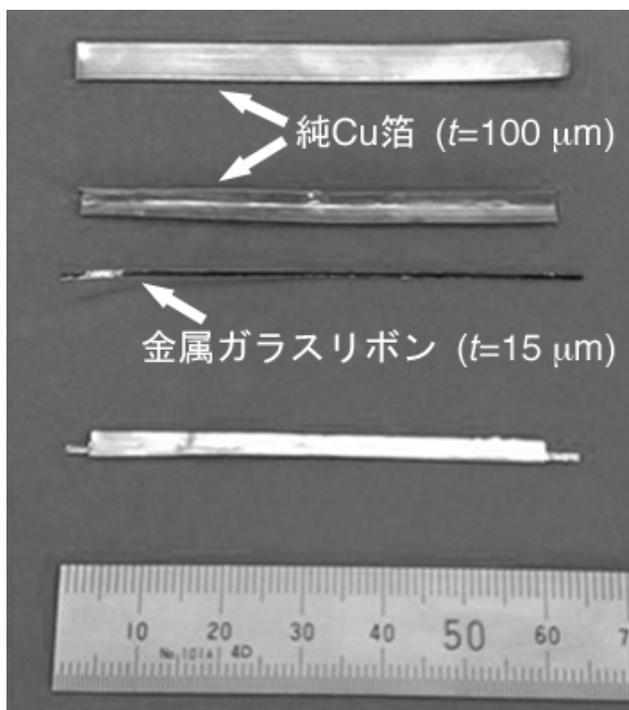
本装置加熱部は、 $T_g$  の高い Fe 基金属ガラスにも対応できるよう、常用温度 700°C（最高温度 800°C）で炉内温度分布は±5°C (@700°C) としている。また、多少長尺の試料も均一に加熱可能なように、300 mm の均熱帯長さを有している。これらの圧延部と加熱部を組み合わせる、あるいは独立して使用することにより温間および冷間の圧延加工に対応できるようにしている。本装置を用いて金属ガラスと結晶金属箔のクラッド加工、圧延による混合粉末を固化した複合化金属ガラスの精密薄板化、および非平衡 Cu 基合金の強加工圧延をそれぞれ実施した。

### Ⅲ. クラッド法による複合化金属ガラス精密薄板の試作

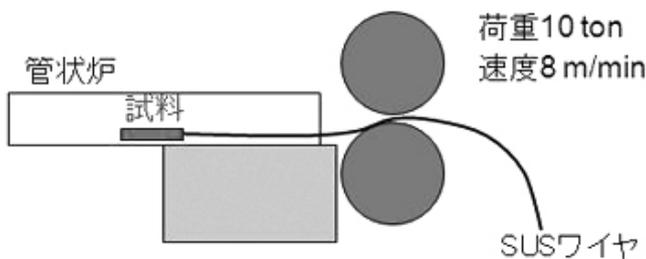
本研究開発課題での高強度・高導電性複合化金属ガラスは、主に金属ガラス粉末と導電性フィラーを混合・固化する手法を想定している。しかしながら、金属ガラスの過冷却液

体領域での粘性流動を活用することにより、金属ガラス箔と結晶金属箔のクラッド加工により簡便に精密薄板が作製できる可能性がある。本項では、前項Ⅱで述べた「精密温間圧延装置」を用いたクラッド法による複合化金属ガラス精密薄板作製の基礎検討結果について述べる。

二種の異なる金属を用いたクラッド材の作製では、表層材と芯材の選択が重要である。コネクタ用電気接点部材は、実使用時に曲げ応力を加えられることで接点としての接圧を確保する観点から、表層材に弾性限の大きな金属ガラスを用いるメリットが考えられる。さらに繰り返し接触での耐摩耗性という観点からも金属ガラスが好適であろう。しかしながら、接点部での微小放電に対する耐スパーク性や使用やクラッド材作製時の加熱による結晶化の懸念も想定される。本項が予備検討であることから、金属ガラス箔の加熱時の酸化の影響を軽減できるとともに、ロールからの冷却で金属ガラス箔が  $T_g$  でガラス固体へと遷移し粘性上昇により変形困難となるのを避ける観点から、金属ガラス箔を芯材として結晶金属箔で保温する組み合わせを選択した。金属ガラス箔は単ロール液体急冷法で作製した約 15  $\mu\text{m}$  厚さのリボン状試料を、結晶金属箔は約 100  $\mu\text{m}$  厚さの純 Cu を用いた。金属ガラスは、もともと熱的安定性に優れ比較的  $T_g$  (約 300 $^{\circ}\text{C}$ ) である Pd-Cu-Ni-P 系金属ガラスと、高  $T_g$  (約 300 $^{\circ}\text{C}$ ) ながら 4000 MPa もの高強度を示す Fe-B-Si-Nb 系金属ガラスを採用した。図③-47 に用いた試料の外観を示す。約 100  $\mu\text{m}$  厚さの純 Cu 箔を長手方向に二つ折にし、この中に金属ガラス箔を挟み込む。SUS 製ワイヤを図③-48 の模式図に示すように繋ぎ、試料を管状炉内に設置して所望する温度まで加熱する。その後、圧延ロールを駆動させることにより、試料がロール間に引き込まれ圧延される。ここで、管状炉の出口



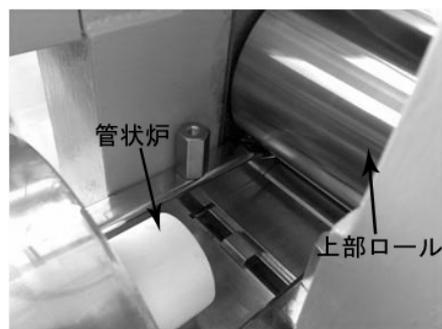
図③-47 クラッド圧延試験に用いた試料の外観



図③-48 精密温間圧延装置の外観

延される。ここで、管状炉の出口

とロール間の距離は、図③-49 に示すように 90 mm 程度であり、ロール周速が 8 m/min であることから、試料は炉を出て約 0.7 s で圧延・温間クラッド加工される。Pd 基および Fe 基金属ガラスと純 Cu 箔のクラッド圧延条件を表③-12 にまとめた。



図③-49 管状炉とロールの間隔

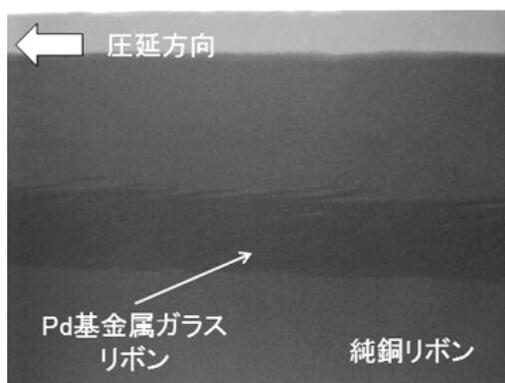
表③-12 Pd 基および Fe 基金属ガラスと純 Cu 箔のクラッド圧延条件

条件	Pd 基金属ガラス箔 + 純 Cu 箔	Fe 基金属ガラス箔 + 純 Cu 箔
温度	340°C ( $T_g+40^\circ\text{C}$ )	580°C ( $T_g+20^\circ\text{C}$ )
初期厚さ	217 $\mu\text{m}$	213 $\mu\text{m}$
ロール間隔	200 $\mu\text{m}$	200 $\mu\text{m}$
圧下率	7.8 %	6.5 %

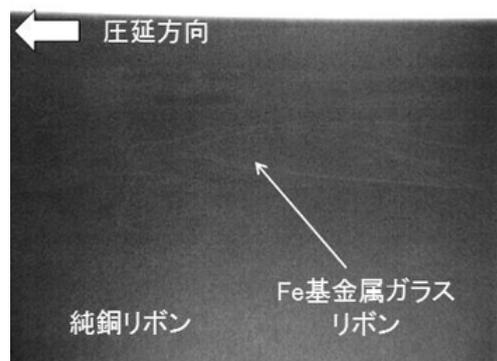
一例として Pd 基金属ガラス箔+純 Cu 箔で作製したクラッド材の外観を図③-50 に示す。厚さの不均一に起因する曲がりがあるものの、二種の箔が接着していることを確認した。図③-51 に Pd 基金属ガラス、図③-52 に Fe 基金属ガラスを用いて作製したクラッド材の透過 X 線像をそれぞれ示す。純 Cu 中の Pd 基金属ガラスに顕著な割れ等は認められないが、リボン端部が押し潰され流動している。一方、Fe 基金属ガラスを用いたクラッド材では金属ガラス箔の割れが認められ粘性流動により変形した痕跡は認められない。



図③-50 Pd 基金属ガラス箔 + 純 Cu 箔で作製したクラッド材

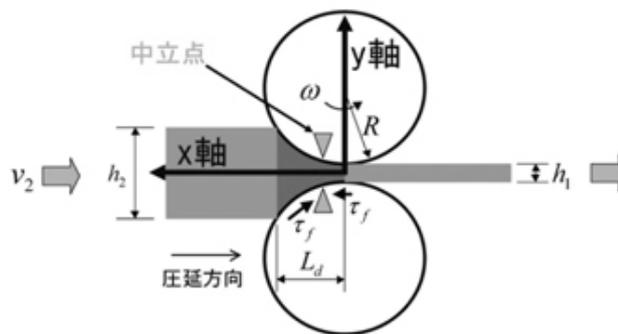


図③-51 Pd 基金属ガラスクラッド材



図③-52 Fe 基金属ガラスクラッド材

これらの結果を、古典圧延理論<sup>16)</sup>に基づき考察する。本項では、板幅と板厚の二つの方向から規定される二次元圧延理論を用いる。二次元圧延理論のモデルを図③-53に示す。対抗する半径  $R$  のロールが互いに角速度  $\omega$  で回転している。そこへ板厚  $h_1$  の被加工材を導入するとロール間隙を通過し板厚  $h_2$  として排出される。



図③-53 二次元圧延理論のモデル<sup>16)</sup>

$v_2$  および  $v_1$  は圧延材の流入速度および排出速度を示しており、被加工材の体積を一定とすると次式が成り立つ。

$$\gamma_2 h_2 = \gamma_1 h_1 \quad \dots \quad \text{式③-1}$$

また、圧下率は次式で規定される。

$$r = (h_2 - h_1) / h_2 \quad \dots \quad \text{式③-2}$$

さらに、ロールと被圧延材が接触している領域の圧延方向の長さを接触弧長 ( $L_d$ ) と呼ばれ、次式で簡易的に見積もられる。

$$L_d = \sqrt{R(h_2 - h_1)} \quad \dots \quad \text{式③-3}$$

通常の圧延ではロールと被圧延材が接触を開始する角度（嚙込角）が小さいことから、上式の近似で  $L_d$  を評価できるとされる<sup>16)</sup>。

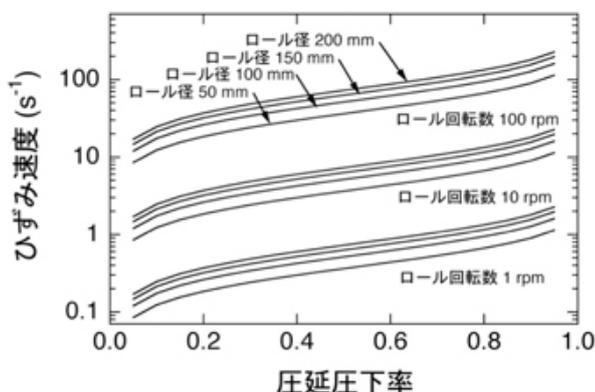
また、板厚方向に被圧延材が受けるの圧縮ひずみは次式で表される。

$$\varepsilon_{yy} = \ln(h_1 / h_2) = \ln(1 - r) \quad \dots \quad \text{式③-4}$$

ここで、被圧延材が受ける圧縮ひずみのひずみ速度は、

$$\dot{\varepsilon} = \varepsilon_{yy} (\omega / L_d) \quad \dots \quad \text{式③-5}$$

と簡易的に見積られる。ここで式③-1～③-5を用い、種々のロール径、ロール回転数で見積もった圧延圧下率とひずみ速度の関係を図③-54に示す。ひずみ速度はロール径よりも、むしろロール回転数で大きく変化することがわかる。注意すべきことはロール回転数が100 rpmではひずみ速度が10 s<sup>-1</sup>から100 s<sup>-1</sup>の値をとることである。このようなひずみ速度では、 $T_g+30^\circ\text{C}$ 程度の金属ガラス過冷却液体は定常粘性流動を起こさず、ストレスオーバーシュートと呼ばれる弾性的な振る舞いを示す<sup>162)</sup>ことであろう。

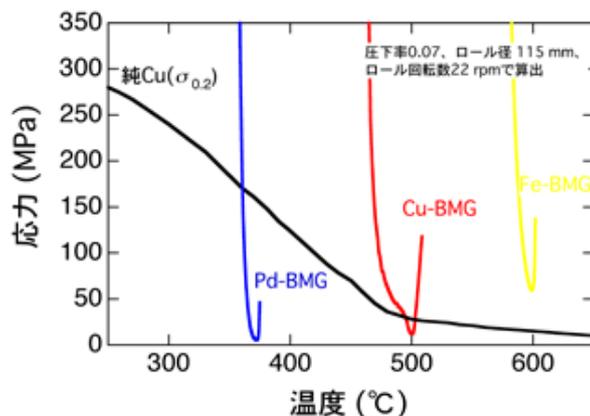


図③-54 種々のロール径、ロール回転数で見積もった圧延圧下率とひずみ速度の関係

金属ガラスの過冷却液体状態での流動応力 $\bar{\sigma}$ と粘性係数 $\eta(T)$ およびひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ の関係は次式<sup>163)</sup>で表されることから、

$$\bar{\sigma} = \eta(T) \cdot \dot{\epsilon} \quad \dots \quad \text{式③-6}$$

金属ガラス過冷却液体の温度依存性が既知であり、圧延時の温度が決まれば流動応力を見積もることができる。Pd基、Cu基、Fe基金属ガラス過冷却液体領域での粘性係数の温度依存性は、③-1-2節「複合化技術の開発」で記載したデータを用い、純Cuの降伏応力の温度依存性は文献の値<sup>164)</sup>を用いた。図③-55に、実際に行ったクラッド圧延の条件（ロール直径：115 mm、ロール角速度：2.31 rad/s、厚下率：7%）を用いてPd基、Cu基、Fe基金属ガラス過冷却液体領域での流動応力と純Cuの降伏応力の温度依存性を併せて示した。Pd基金属ガラスの場合、過冷却液体領域での流動応力が純Cuの降伏応力が3倍程度と見積もられる温度は340°C以上、Cu基金属ガラスでは490°C以上と見積もられるが、Fe基金属ガラスでは純Cuの降伏応力の3倍以内で流動応力が交わることはない。本項で示したクラッド圧延実験結果で



図③-55 実際にを行ったクラッド圧延の条件を用いて見積もったPd基、Cu基、Fe基金属ガラス過冷却液体領域での流動応力と純Cuの降伏応力の温度依存性

は、Pd 基金属ガラスの 340°C ( $T_g+40^\circ\text{C}$ ) のみがかろうじてこの条件を満足しており、健全なクラッド材が得られたものと判断できる。しかしながら、 $T_g+20^\circ\text{C}$  でクラッド圧延を行った Fe 基金属ガラスでは、最低粘性係数を示す 598°C での流動応力 (61 MPa) が純 Cu の降伏応力 (15 MPa) の 4 倍以上と見積もられることから健全なクラッド材が得られなかったばかりか、ロールによる温度低下と高ひずみ速度によるストレスオーバーシュートにより割れが発生したものと推察される。仮に、Cu 基金属ガラスを用いたクラッド材作製では、現在のロール直径およびロール角速度では 490°C 以上でのクラッド圧延が必要と見積もられ、結晶化を考慮すると急速加熱が可能な加熱ロール圧延等が必要であろう。

また、古典圧延理論に基づく金属ガラス箔と純 Cu 箔のクラッド加工可能性の考察では、熱的安定性が極めて高い Pd 基金属ガラス箔では可能性が示唆されたが、Cu 基あるいは Fe 基金属ガラス箔では困難であることが明らかとなった。高強度・高導電性複合化金属ガラスクラッド材の作製、金属ガラス箔自体の熱的安定性向上とともに高温での降伏応力の高い導電性合金箔の選定、急速昇温に見合ったロール周速と加工後の冷却を最適化する必要がある。しかしながら、直接加熱が可能なロールの上限温度は 350°C 程度<sup>165)</sup>であり、圧延により発生した加工発熱を積極的に利用したクラッド加工の検討も有効と考えられる。以上、本項で述べた結果を以下にまとめる。

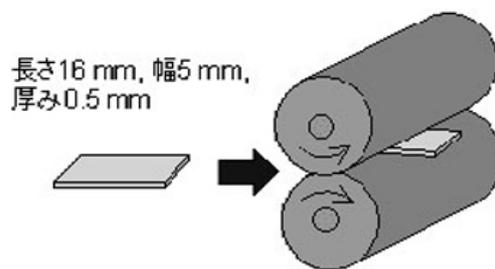
- 1) 過冷却液体状態を利用した金属ガラス箔と純 Cu 箔のクラッド加工は原理的に可能であるが、金属ガラスは高い熱的安定性を有し低  $T_g$  であることが望まれる。特に Fe 基に代表される高  $T_g$  金属ガラスでは、現状のクラッド条件ではロール冷却により流動性を失い割れが発生する。
- 2) クラッド前の金属箔は厚さの均一性が必要である。厚みに不均一部分が存在すると、圧延によるひずみ不均一からクラッド材の曲がりあるいは厚み不均一が生じる。
- 2) 古典圧延理論に基づく変形抵抗比の見積もりから、金属ガラス箔の過冷却液体領域での流動応力と純 Cu 箔の降伏応力の比が 3 以下でクラッド材が作製可能と仮定すると、現状のクラッド条件での下限温度は Pd 基金属ガラスで 340°C ( $T_g+40^\circ\text{C}$ )、Cu 基金属ガラスで 490°C ( $T_g+45^\circ\text{C}$ ) と見積もられる。結晶化を避ける観点からも急速加熱が可能な加熱ロールを用いたクラッド加工が必要と考えられる。

#### IV. 粉末固化複合化金属ガラスの圧延法による精密薄板の試作

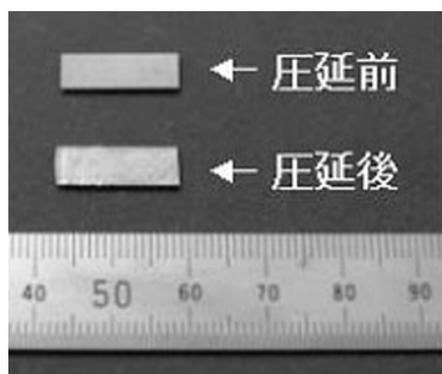
本項では、金属ガラス粉末と導電性フィラーをホットプレス法、丸断面あるいは矩形断面の押出法により混合・固化成形した板材から薄板材を作製する予備検討として実施した冷間圧延試験の結果について述べる。まず、の  $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{42}\text{Al}_8\text{Ag}_8$  金属ガラス粉末 (MG) と電解 Cu 粉 (Cu-EC) 及びガスアトマイズ Cu 粉 (Cu-AT) を 50:50 で混合し、前③-1-2 節「ホットプレスによる複合化」II 項の条件でホットプレスし作製した予備成形材を冷間圧

延試験に供した。図③-56 にホットプレス法で作製した MG+Cu(EC)複合材を冷間圧延した模式図を示す。

ホットプレス複合材より、長さ 16 mm、幅 5 mm、厚さ 0.5 mm の冷間圧延用試料を切り出し、図③-45 に示す圧延機を用いて 20  $\mu\text{m}$ /パスの圧下で繰り返し圧延を行なった。圧延前後の外観を図③-57 に示す。繰り返し圧延の結果、試料に割れが認められた段階で圧延試験を中止した。MG+Cu-EC 複合材の場合 14 回の圧延パスで試料厚さが 0.47 mm から 0.39 mm に、MG+Cu-EC 複合材の場合 10 回の圧延パスで試料厚さが 0.47 mm から 0.44 mm に圧延されたところで試料外観に割れが認められた。1 パス当たりの圧下が小さいこともあるが、冷間圧延による試料厚さの顕著な変化は認められず割れが発生することから、ホットプレス複合材の室温での塑性変形能が極めて小さいことが明らかとなった。

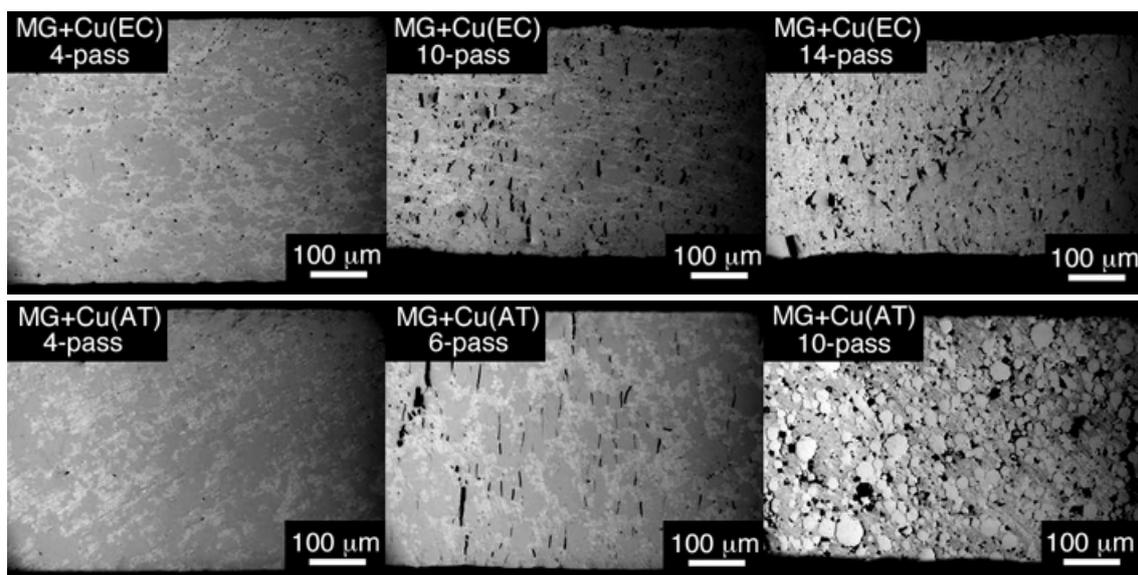


図③-56 ホットプレス材の冷間圧延試験模式図



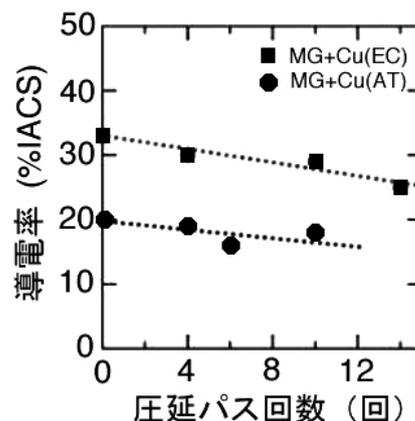
図③-57 ホットプレス材の圧延前および圧延後試料の外観

ホットプレス複合材の圧延に伴う断面組織の変化を図③-58 に示す。MG+Cu(EC)複合材では、既に 10 パスの圧延で試料内部にクラックの生成が認められる。このクラックは主に MG 粉末の粒内に生成している。さらに圧延を加えた 14 パスでは MG 粉末のクラックに加えて、MG 粉末と Cu(EC)粉末の界面剥離も認められる。また、MG+Cu(AT)複合材は、



図③-58 ホットプレス材の圧延による断面組織の変化

MG+Cu(EC)複合材もより少ない圧延パスで同様の傾向は認められる。試料中に多数のクラックが存在するため、機械加工による引張および圧縮試験片の作製は困難であった。このため、断面よりMG粉末およびCu粉末のビッカース硬さを調べた。圧延に伴いMG+Cu(EC)複合材のMG粉末の硬さは650程度でほぼ一定であった。Cu粉末の硬さは138から149と僅かに増加した。また、MG+Cu(AT)複合材のMG粉末の硬さは601から577と減少し、Cu粉末の硬さは115程度でほぼ一定であった。MG+Cu(EC)複合材のMG粉末の硬さの変化の無さは金属ガラスが加工硬化性を示さないこと、また、Cu粉末の硬さの増加は圧延に伴うCu粉末へのひずみの蓄積と理解できる。しかしながら、MG+Cu(AT)複合材のMG粉末の硬さ減少はMG粉末中の微細クラックの生成、また、Cu粉末の硬さの変化の無さは生成した多数のクラックによりCu粉末へひずみが導入されなかったためと推察される。これらは、いずれも急冷により作製したCu(AT)粉末が元来有する内部ひずみと真球に近い粉末形状により、Cu(EC)粉末にくらべ塑性変形能が劣ることに起因すると考えられる。このことから、MG粉末を用いた複合材の薄板化は、他方の複合粉末（電導性フィラー）の塑性変形能が十分に大きいことが必要とされる。これらの複合材の圧延パス回数と導電性の関係を図③-59に示す。MG+Cu(EC)複合材およびMG+Cu(AT)複合材のいずれも圧延回数が増えるに伴い徐々に導電性が低下している。

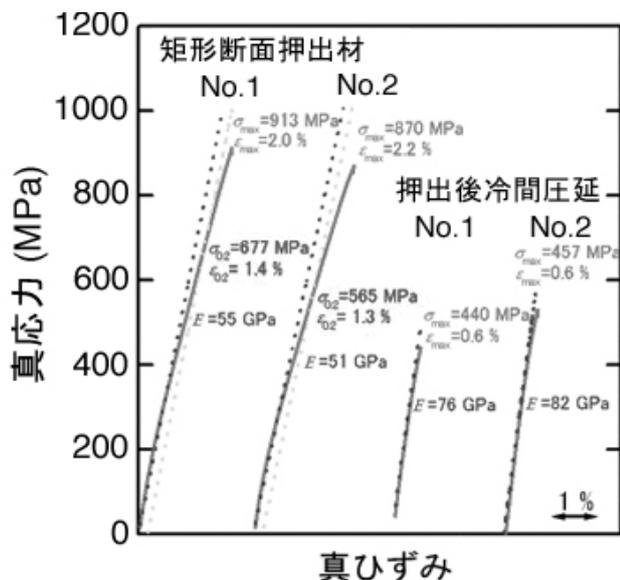


図③-59 ホットプレス材の圧延に伴う導電率の変化

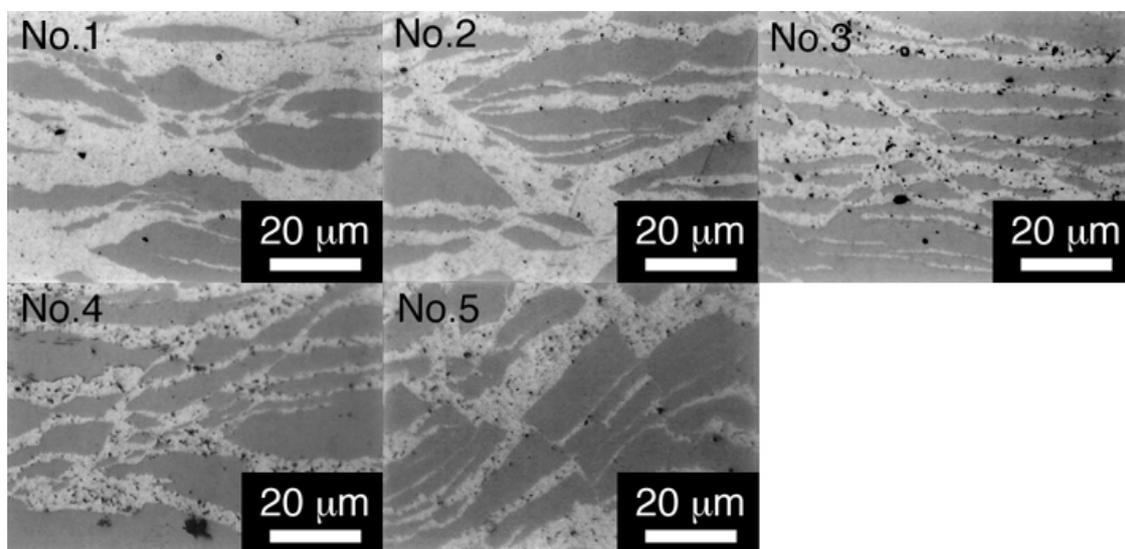
図③-58の断面組織観察結果および硬さ測定結果からも認められるように、複合材中のCu粉末にひずみが蓄積するとともに多数のクラックが生成することから、圧延に伴い複合材の導電率は低下したものと考えられる。③-1-2節「複合化技術の開発」Ⅱ項で述べたように、粉末複合材の強度はMG粉末同士のネットワーク構造に、導電性は導電性フィラーのネットワーク構造にそれぞれ支配される。ホットプレス法で作製した複合材はせん断変形を伴わない静水圧印加での固化成形のため、上述の強度と導電性双方を両立するネットワーク構造は得られていない。このような組織の複合材に冷間圧延を加えても、この組織より導電性フィラーである電解銅粉の剥離が見られ、ホットプレス法で作製した複合材の圧延による薄板化は困難と判断した。仮に薄板化が達成されたとしても、後述Ⅵ項の、曲げ加工によるコネクタ部材への適用は極めて難しいと考えられる。このことから、押出加工による複合材の薄板化に移行し、薄板化した複合材の機械的性質と導電性解明を試みた。

③-1-2節「複合化技術の開発」Ⅲ項で述べた矩形断面押出材から厚さ0.5 mmの板材を機械加工で切り出し圧延試験に供した。これらの試験片を図③-45に示す圧延機を用いて20 μm/パスの圧下で繰り返し圧延を行ない、厚さ0.25 mm（圧下率50%）および0.125 mm

(圧下率 75%) まで圧延加工した。得られた厚さ 0.125 mm 試料を図③-65 に示す試験片形状に打ち抜き加工し引張試験を実施した。矩形断面押出材で図③-38 に示したように、900 MPa 程度の比較的高強度を示した試料 No.1 および 2 について、圧下率 75% で圧延した試料の真応力-真ひずみ曲線を図③-60 に示す。押し出したままの曲線も併せて示した。試料 No.1 および 2 のいずれも冷間圧延を行なうことにより引張破断強さは 400 MPa 程度まで減少する。破断ひずみが 0.008 程度であることから、圧延材内部に欠陥が生成したことが示唆される。図③-61 に試料 No.1 から 5 の断面組織観察結果を示す。図面の横方向が圧延方向に対応している。



図③-60 矩形断面押出材およびそれらを圧延した試料の真応力-真ひずみ曲線



図③-61 ホットプレス材の圧延による断面組織の変化

③-1-2 節「複合化技術の開発」Ⅲ項の図③-36 で示した金属ガラス粉末の扁平状変形組織は、圧延により分断され不連続化している。室温での金属ガラスは 0.02 程度のひずみまで弾性変形し、その後不均一せん断すべりにより破断する。本試料の圧延においても金属ガラス粉末が圧延によるひずみを受けて分断している。強度を担保する金属ガラス相のネットワーク構造が壊れることにより、図③-60 で示したように強度が低下するものと推察される。このことから、金属ガラス粉末と導電性フィラーを混合・固化した複合化金属ガラス

成形体の冷間圧延による薄板化は極めて困難と結言できる。また、これらの試料の導電率を表③-13にまとめた。

表③-13 矩形断面押出材を冷間圧延した試料の導電率

	厚さ (mm)	1	2	3	4	5
押出まま	約 0.5	34.0	36.2	31.9	37.5	32.3
50%圧下	約 0.25	28.0	32.3	23.1	28.5	23.1
75%圧下	約 0.125	21.6	23.9	16.5	23.1	17.3

何れの試料も冷間圧延の圧下率増大に伴い導電率は低下する。以上の結果から、ホットプレス複合材同様、押出複合材も冷間圧延による薄板化で強度および導電性が劣化することが明らかとなった。このことから、混合した粉末から直接、粉末圧延法により目標とする複合化金属ガラス精密薄板を予め作製しておき、その後の軽微な温間あるいは冷間圧延による仕上げ加工で精密薄板として成形する手法の確立を継続探索する。

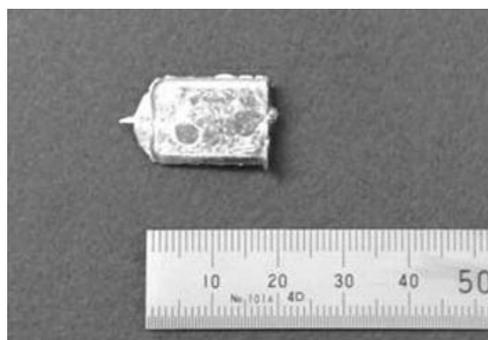
#### V. 精密冷間圧延による非平衡結晶合金精密薄板の試作

本項では、③-1 節「高強度・高導電性複合化金属ガラスの合金創製」のIV～VI項で述べたCu-Zr-Ag-(Al)系非平衡結晶合金を用いて精密薄板を試作した結果について述べる。

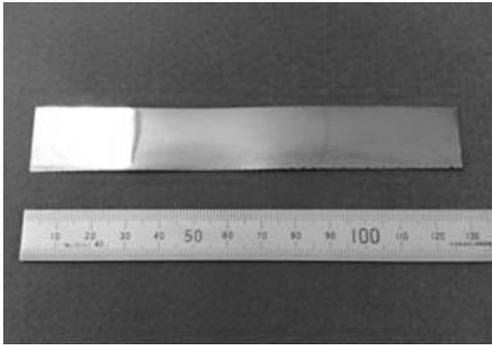
市販のベリリウム銅精密薄板（フープ材）は一般に下記の工程で製造される<sup>166)</sup>。

- ①溶解・鋳造によるピレット作製
- ②中間圧延（冷間）
- ③溶体化処理（約 800℃）
- ④仕上げ圧延（冷間）
- ⑤ミルハードン（温間圧延：315℃）
- ⑥試験・検査
- ⑦スリッター

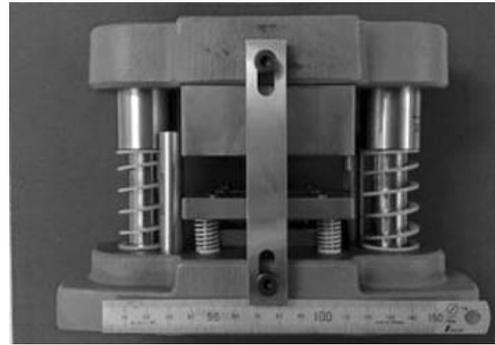
上記の製造工程を参照にし、図③-62に示すCu-Zr-Ag-(Al)系非平衡結晶合金鋳造材を銅鋳型鋳造法により作製した。この鋳造材を図③-45に示した圧延機を用いて冷間圧延することで、図③-63に示すように中間目標値を超える幅20mm、長さ100mm程度で厚さ0.1mm程度まで薄板化し、図③-64に示す冷間打抜きプレスを用いて図③-65に示す平行部長さ10mm、幅2mmの引張試験片を得た。この試験片を、電気炉を用いて350



図③-62 非平衡結晶合金鋳造材の外観



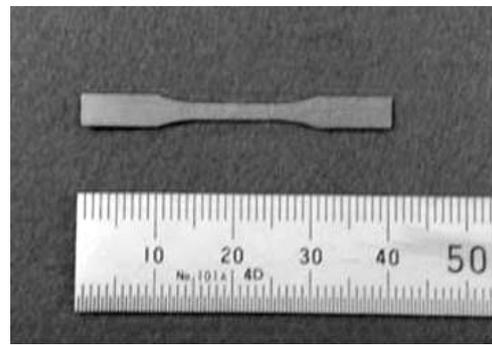
図③-63 幅 20 mm、長さ 100mm の圧延材



図③-64 冷間打ち抜きプレス

～450°Cの温度および 1.8～10.8 s の時間の範囲で大気中熱処理し、引張試験および導電性の測定を実施した。

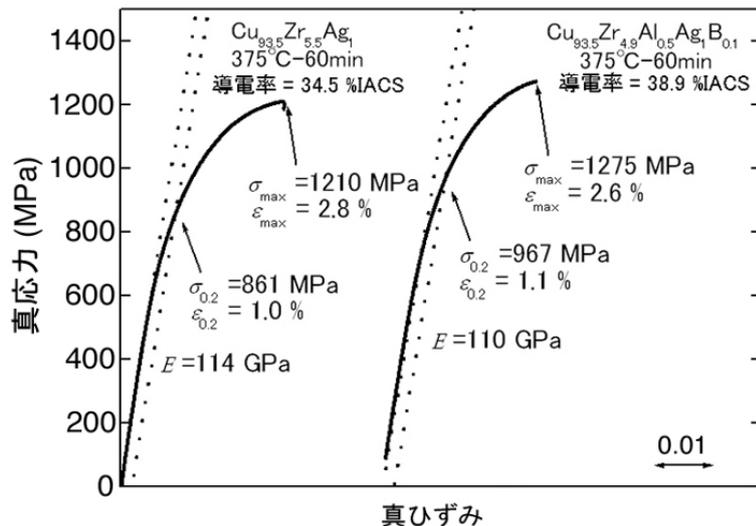
一例として、③-1 節「高強度・高導電性複合金属材料の合金創製」のVI項で示した厚さ 2.2 mm の  $\text{Cu}_{93.5}\text{Zr}_{5.5}\text{Ag}_1$  合金鍛造材(圧縮強さ 955 MPa、導電率 26 %IACS) を冷間圧延により薄板化し、375°Cで 60 min 熱処理した試料の真応力-真ひずみ曲線を図③-66



図③-65 引張試験片の外観

に示す。0.2% 耐力および引張強さはそれぞれ 861 MP および 1210 MPa であった。また、破断伸びは 2.8 %、ヤング率は 114 GPa であった。さらに、Cu-Zr-Ag 系合金に少量の Al および B を添加した  $\text{Cu}_{93.5}\text{Zr}_{4.9}\text{Ag}_1\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.1}$  合金鍛造材の真応力-真ひずみ曲線を図③-66

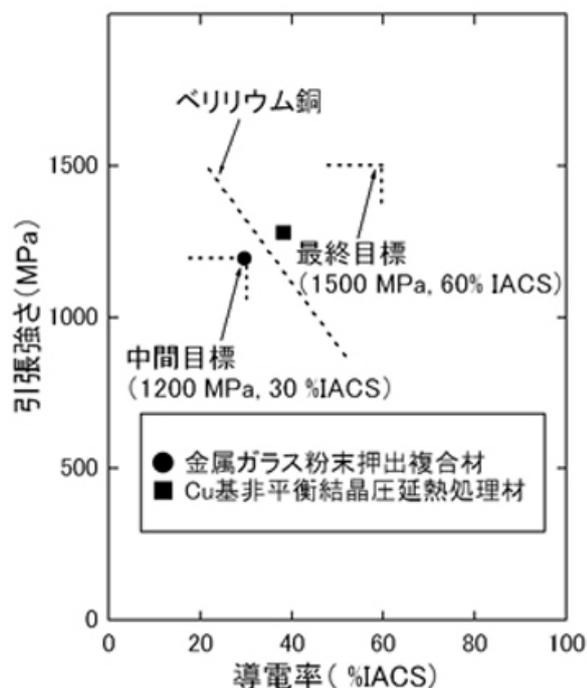
に併せて示した。破断伸びおよびヤング率はそれぞれ 2.6 %、110 GPa と僅かに減少したが、0.2% 耐力および引張強さはそれぞれ 967 MPa および 1275 MPa といずれも向上した。また、これらの  $\text{Cu}_{93.5}\text{Zr}_{5.5}\text{Ag}_1$  合金および  $\text{Cu}_{93.5}\text{Zr}_{4.9}\text{Ag}_1\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.1}$  合金薄板材の導電率は、それぞれ 34.5 %IACS および 38.9 %IACS であった。作製した薄板の厚みは  $0.12 \pm 0.04$  mm であった。



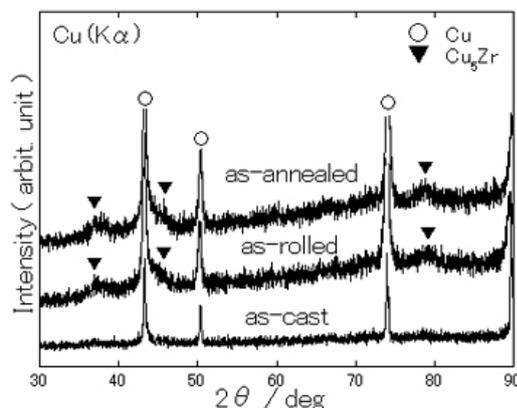
図③-66  $\text{Cu}_{93.5}\text{Zr}_{5.5}\text{Ag}_1$  合金および  $\text{Cu}_{93.5}\text{Zr}_{4.9}\text{Ag}_1\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.1}$  合金の圧延熱処理材の真応力-真ひずみ曲線

図③-67 に本項で得られた非平衡結晶合金薄板と金属ガラス粉末押出複合材の引張強さおよび導電性を、中間および最終目標値ならびにベリリウム銅のデータと併せてプロットした。非平衡結晶合金薄板の引張強さおよび導電性は、中間目標値である 1200 MPa および 30 %IACS を達成していると同時に、ベリリウム銅のデータを僅かではあるが上回る。加えて、精密薄板寸法法の中間目標値である幅 10 mm 以上および厚さ 0.1 mm 程度を全て達成した。上述のベリリウム銅精密薄板の製造工程と比較すると、本非平衡結晶合金薄板は約 800°C の高温プロセスである溶体化処理を必要とせず、省エネルギーの観点からも有利である。

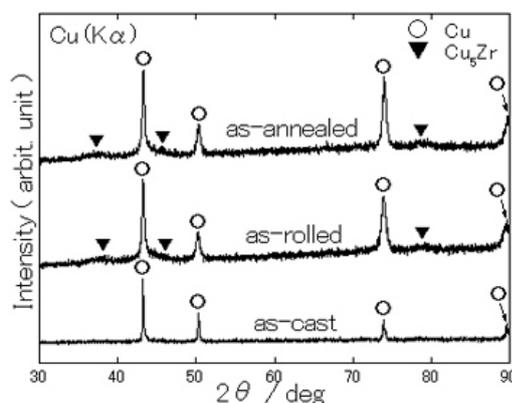
中間目標値を達成した  $\text{Cu}_{93.5}\text{Zr}_{5.5}\text{Ag}_1$  合金および  $\text{Cu}_{93.5}\text{Zr}_{4.9}\text{Ag}_1\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.1}$  合金薄板材の冷間圧延および熱処理による組織変化について調べた結果を述べる。 $\text{Cu}_{93.5}\text{Zr}_{5.5}\text{Ag}_1$  合金および  $\text{Cu}_{93.5}\text{Zr}_{4.9}\text{Ag}_1\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.1}$  合金の鑄造材、圧延材および熱処理材から得た XRD 図形を図③-68 および図③-69 にそれぞれ示す。両合金ともに鑄造材は  $\alpha\text{-Cu}$  相のみと同定される。これは  $\alpha\text{-Cu}$  相の結晶性が高く、それらのブラッグピーク強度が高いためであると考えられる。その後の冷間圧延により、 $\alpha\text{-Cu}$  相にひずみが多量に導入され結晶性が乱れることからブラッグピーク強度が低下し、僅かな  $\text{Cu}_5\text{Zr}$  相<sup>14)</sup>からのブラッグピークが検出される。冷間圧延材に熱処理を行っても、両合金ともに構成相およびそれらのピーク強度に顕著な変化は認められない。そこで、圧延方向の断面組織を観察



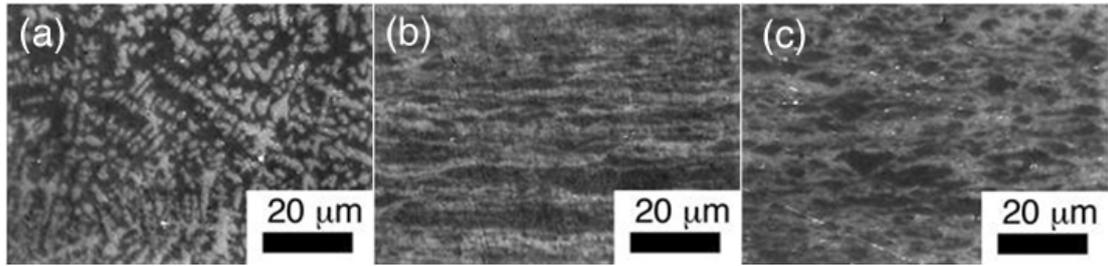
図③-67 Cu 基非平衡結晶合金の引張強さと導電率。中間および最終目標値も併せて示した



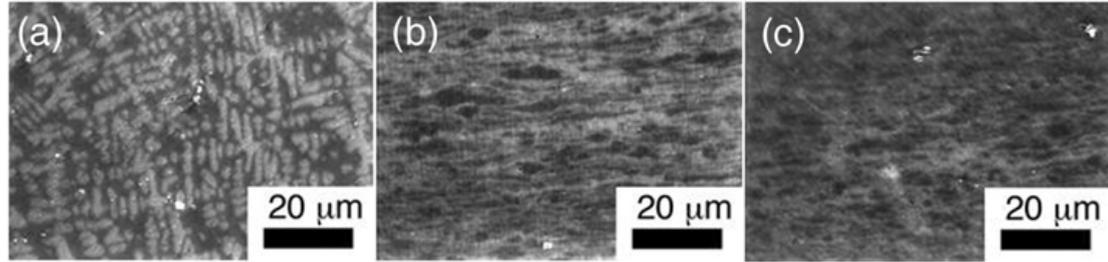
図③-68  $\text{Cu}_{93.5}\text{Zr}_{5.5}\text{Ag}_1$  合金の XRD 図形



図③-69  $\text{Cu}_{93.5}\text{Zr}_{5.5}\text{Ag}_1$  合金の XRD 図形



図③-70  $\text{Cu}_{93.5}\text{Zr}_{5.5}\text{Ag}_1$  合金鑄造材(a)、圧延材(b)、および熱処理材(c)の圧延方向の断面光顕組織



図③-71  $\text{Cu}_{93.5}\text{Zr}_{4.9}\text{Ag}_1\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.1}$  合金鑄造材(a)、圧延材(b)、および熱処理材(c)の圧延方向の断面光顕組織

した。図③-70 に  $\text{Cu}_{93.5}\text{Zr}_{5.5}\text{Ag}_1$  合金鑄造材(a)、圧延材(b)、および熱処理材(c)の圧延方向の断面光学顕微鏡組織を示す。鑄造材(a)で認められる  $\alpha\text{-Cu}$  デンドライト相と共晶マトリックスは冷間圧延により(b)に示すように著しく扁平化するが、光学顕微鏡観察レベルでは圧延材と熱処理材(c)に顕著な差異は認められない。また、図③-71 に  $\text{Cu}_{93.5}\text{Zr}_{4.9}\text{Ag}_1\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.1}$  合金鑄造材(a)、圧延材(b)、および熱処理材(c)の圧延方向の断面光顕組織を示す。本合金も  $\text{Cu}_{93.5}\text{Zr}_{5.5}\text{Ag}_1$  合金と同様の組織変化が認められたことから、断面組織のそれぞれの相の EDS 分析と画像解析を行った。例えば  $\text{Cu}_{93.5}\text{Zr}_{5.5}\text{Ag}_1$  合金では、鑄造材の  $\alpha\text{-Cu}$  デンドライト相中の Zr 量が 1.7 %であったものが圧延により 0.7 %に減少する。共晶組織中の Cu 相および  $\text{Cu}_5\text{Zr}$  相中の Zr 量はそれぞれ 3.2 %および 15 %程度と大きな変化はない。しかしながら、熱処理後の共晶組織の Cu 相中の Zr 量が 3.2 %から 14.5 %に急増する。これに対応して共晶組織の粒子数が鑄造材の 1 個から圧延材の 159 個、熱処理材では 300 個に増加する。これらの結果から、圧延により鑄造材中の硬度が低い  $\alpha\text{-Cu}$  デンドライト相は急冷で固溶した Zr を排出しつつ大きく扁平化し、共晶組織も変形分断され粒子数が増加する。Zr 固容量の多い共晶組織中の Cu 相から新たな Zr リッチな微細粒が晶出し、この微細結晶の分散強化により高強度化されるものと推察される。このようなガラス形成し易い金属間化合物に強加工を加えることでガラス化する固相反応法<sup>167,168)</sup>も良く知られており、非平衡結晶合金を出発材とした強加工による複合化金属ガラスの新たな創製方法と期待される。

現状の組織調査の結果から、Cu-Zr 合金に対する Ag、Al、B の添加効果あるいは圧延および熱処理が組織、強度、導電性に及ぼす効果は明確とは言い難い。しかしながら、固相反応によるガラス化、Zr 基金属ガラスへの Ag 添加による核生成頻度の増大<sup>169)</sup>、超格子構造の  $\text{Cu}_5\text{Zr}$  化合物相<sup>170)</sup>、あるいは  $\text{Cu}_4\text{AgZr}$  非平衡化合物相<sup>171)</sup>等の興味深い報告も存在し、今後 TEM による詳細な組織調査が必要であろう。

VI. 精密薄板を用いた携帯電話用 SIM カードコネクタの試作  
ノウハウ事項のため非公開とする。

VII. 課題と今後の方向

本節では複合化金属ガラスを用いて、コネクタ用接点部材に適用可能な精密薄板作製技術開発の結果について述べた。得られた結果を以下にまとめる。

- ・ 金属ガラス箔と純 Cu 箔の温間クラッド基礎検討を試みた結果、金属ガラス箔の破壊が起こりクラッド加工できなかった。古典圧延理論を用いて金属ガラス過冷却液体の粘性係数から見積もられる流動応力と純 Cu の降伏応力を比較した結果、現状のクラッド条件ではクラッド加工は困難と判断した。結晶化を回避するため加熱ロールを用いた急速加熱と、急速昇温に見合ったロール周速と加工後の冷却を最適化する必要がある。
- ・ 前③-1-2 節「ホットプレスによる複合化」Ⅱ項で述べた複合化金属ガラス固化成形体を冷間圧延することにより薄板化を試みた。ホットプレスによる複合化金属ガラス固化成形体は強度あるいは導電性の一方のみが中間目標値を達成していたが、薄板化の冷間圧延パスの回数増加に伴って機械的性質、導電率の双方共に劣化した。
- ・ 前③-1-2 節のⅢ項で述べた押出法により作製した複合化金属ガラス固化成形体を冷間圧延することにより薄板化を試みた。しかしながら、冷間圧延により金属ガラス粉末同士のネットワーク構造が分断され、ホットプレス材と同様に機械的性質、導電率の双方共に劣化した。
- ・ ノウハウ事項のため非公開とする。

これらの得られた結果に対し、解決すべき課題と今後の方向を以下にまとめる。

- ・ ノウハウ事項のため非公開とする。

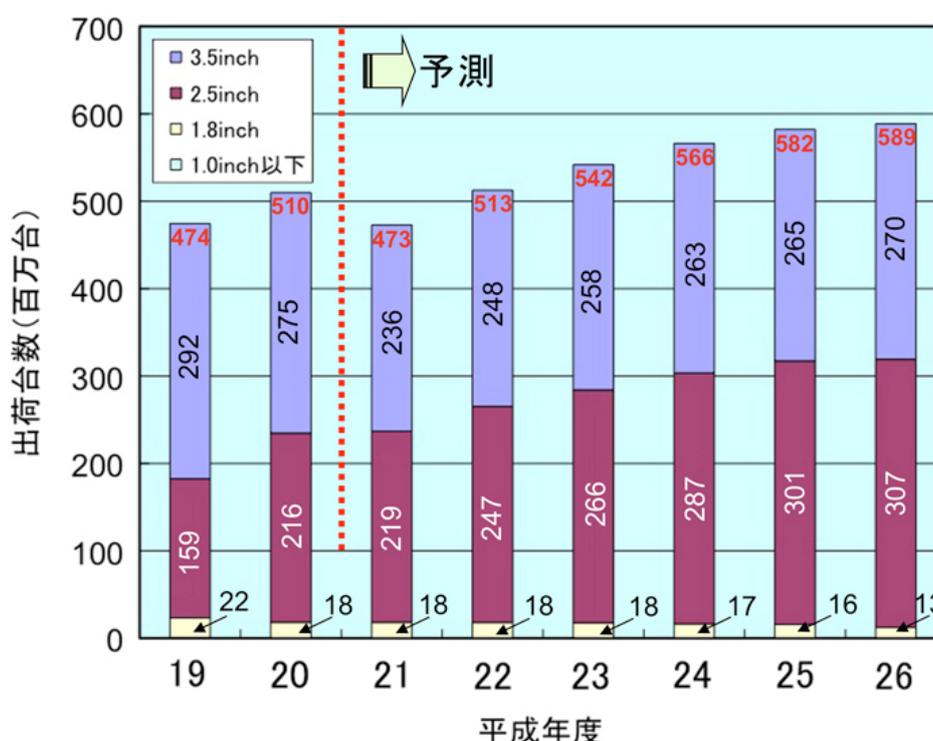
以上の課題解決と今後の研究開発項目実施により、特性ならびに製品品質で市販ベリリウム銅を上回る電気接点用コネクタ材料を開発し、平成 22 年度よりの実用化助成事業開始を検討する。また、開発されたコネクタ材料の他用途への波及・展開も検討し、より大きな市場の開拓を行なう。

## IV. 実用化、事業化の見通しについて

### IV. 1 実用化の見通し

#### IV. 1. 1. 次世代高密度磁気記録媒体の開発

図IV-1 にワールドワイドにおける HDD（ハードディスクドライブ）のフォームファクターで整理した出荷台数の推移を示す。平成 20 年度までが実績で、平成 21 年度以降が予測である。全体の傾向としては、右肩上がりに市場が拡大する。市場の規模について見てみると、現状の平成 19 年度では、出荷台数で 4.7 億台、売上高で 3 兆 8 千億円と見積もられるものが、5 年後の平成 24 年度には、出荷台数で 20% 増の 5.7 億台、売上高で 10% 増の 4 兆 2 千億円が見込まれており、市場は成長し続けていくことが予測される。小径の 1.0 インチ以下はアプリケーションにおいてフラッシュメモリと競合しており、当初期待された伸びは減少傾向を呈していることがわかる。しかしながら、紫色で示した 2.5inch の HDD の伸び率は堅調で、従来のコンピュータ用途と位置付けられる IT 市場では、ノート PC 用途の伸びが牽引役となり今後とも順調に伸びるものと予測されている。さらに、このことに加えて、この数年で新たに形成されてきた HDD レコーダや携帯音楽プレーヤ等のデジタル家電もしくは情報家電用途と位置付けられる CE（Consumer Electronics）市場での 1.8 型～2.5 型以下の伸びが期待される。全出荷台数に対する CE 市場の比率は、平成 14 年度に 7% であったものが、平成 17 年度では 2 倍以上の 16%、平成 22 年度では 2005 年のほぼ 2 倍の 29% と予測され、IT 市場の台数ベースの伸びが年率十数% であるのに対し、CE 市場は年率 30～40% に達している。



図IV-1 ワールドワイドにおける HDD のフォームファクターで整理した製品別の市場規模の推移

以上述べたように、HDD 業界の現状を基に予測される将来の市場規模は、従来の IT 市場に加え、新たに出現した CE 市場の広がりやを反映して、非常に期待できるものと結論付けられる。しかしながら、金属ガラス材料を磁気記録媒体へ適用するためには、①硬磁性複合化金属ガラスの合金創製、②金型創製、ナノインプリントを含むの超高密度パターン形成、技術確立が必要である。この上で開発媒体に見合った評価技術が成立する。特に媒体の低コスト化を目指すためには、さらなる製造プロセス技術のブラッシュアップが必要であろう。市販 HDD(ハードディスクドライブ)に使用されている垂直磁気記録媒体の特性を元に、プロジェクト基盤技術開発の数値目標にとらわれることなく、媒体の実用化、事業化に必要な要求仕様(数値)および想定される技術課題を以下にまとめる。

以下、ノウハウ事項のため非公開とする。

現在は実験室レベルの研究開発である。実用化に向けては、媒体磁気特性(設計)、金型創製技術、ナノインプリント技術、記録層の充填・平坦化の各技術に対して、媒体設計および媒体創製プロセスに合致したフィードバックを掛け、実験結果に基づき適宜修正、最適化するものとする。

#### IV. 1. 2. 超微小モータ用部材の開発

財団法人マイクロマシンセンターの発表<sup>2)</sup>によると、平成 27 年の国内 MEMS 関連市場は 2 兆 4000 億円と予想しており、次世代技術として高い注目を浴びている。MEMS 市場は、自動車関連分野、情報通信機器関連分野、精密機器関連分野、医療福祉関連分野等、多岐に渡る産業分野において、さらなる市場拡大が期待されている。

本研究開発課題ではこれら MEMS 市場を含む幅広い分野を対象に、マイクロギヤードモータの具体的な市場調査を平成 19 年度から継続して実施している。開発した金属ガラス製マイクロギヤードモータの用途として、内視鏡やカテーテルへの搭載が、国内・米国・欧州など複数のメーカーや研究機関で検討されている。内視鏡については、ズームングやフォーカシングを行うためのレンズ駆動用や超音波振動子駆動用に直径 2 mm 以下のモータが望まれている。また、近年では赤外光を用いて高解像度の断層画像を得る OCT (Optical Coherence Tomography) 技術を利用した内視鏡の開発が進められており、赤外光スキャン用ミラーを回転させるためにモータの搭載が検討されている。カテーテルについては、血管の内壁に堆積した血栓やカルシウムなどを取り除くためのロータブレードや DCA(方向型アテレクトミー)などの回転駆動用としてモータの搭載が検討されている。現在、このロータブレードや DCA の回転駆動は体外に配置したモータを駆動し、フレキシブルワイヤを介して先端に付けたカッター等を回転させるものであったが、小径モータの実現によってカテーテル先端に直接配置させることができるため、フレキシブルワイヤの振動による患者への苦痛を低減することができる。その他、医療機器用途のみならず、マイクロロボッ

ト、バイオ研究など多岐にわたる分野での応用が期待されている<sup>3)</sup>。現在、実用化を目標として国内、欧米のメーカ、大学、研究所等を訪問し、直径 1.5 mm のギヤードモータのサンプルを提供し、実装評価を依頼しているところである。表IV-1 に直径 1.5 mm のギヤードモータのサンプル提供先のリストを示す。

表IV-1 直径 1.5 mm ギヤードモータのサンプル供給先リスト

		供給先		ギヤ比	数量	用途
		国名	分類			
平成 18 年度	1	アメリカ	メーカ	254:1 1609:1	1 1	DCAカテーテル
	2	アメリカ	研究機関	254:1	1	内視鏡
	3	アメリカ	大学	254:1	1	OCT内視鏡
平成 19 年度	4	アメリカ	研究機関	40:1 254:1	3 1	OCT内視鏡
	5	アメリカ	内視鏡メーカ	254:1	1	超音波内視鏡
	6	日本	大学	40:1	1	血栓除去カテーテル
	7	日本	研究機関(循環器)	40:1	1	補助人工心臓用ポンプ
	8	アメリカ	医療機器メーカ	40:1	1	DCAカテーテル
	9		その他	254:1	2	展示会、等
平成 20 年度	10	アメリカ	大学	254:1	3	OCT/超音波内視鏡
	11	イギリス	大学	254:1	1	手術用ロボット
	12	日本	医療機器メーカ	254:1 40:1	1 1	内視鏡
	13	アメリカ	歯科用機器メーカ	無し	2	レーザー制御用
	14	日本	大学	254:1	4	脳神経計測
	15	アメリカ	研究機関	254:1	1	用途開拓
	16		その他	254:1	2	展示会、等
平成 21 年度	15	アメリカ	研究機関	254:1	1	OCT内視鏡
	16	イギリス	大学	254:1 1609:1	2 2	手術用ロボット
	17	日本	メーカ	254:1	1	内視鏡
	18	日本	大学	254:1	6	脳神経計測
計				40:1	7	41
				254:1	29	
				1609:1	3	
				無し	2	

そして国内・米国の医療機器メーカにて開発を進めている DCA カテーテル、OCT 内視鏡、超音波内視鏡について、超微小モータの搭載が検討されており、トータルで 5 万個～10 万個程度/年のモータ需要が見込める。この医療機器については大半がディスプレイでありますが、モータとして単価が数万円というレベルでの単価設定が期待できる。

その中で、さらに小径である直径 1 mm 以下のギヤードモータが供給できれば、より末

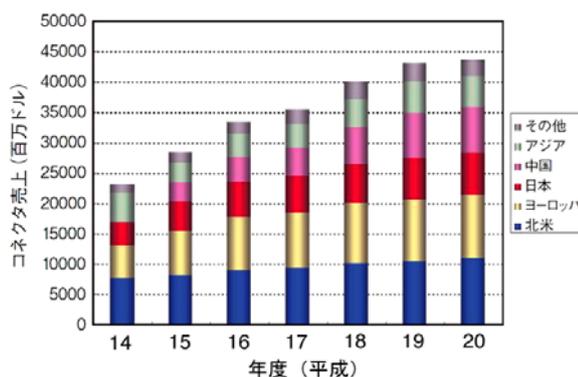
梢の血管、あるいは心臓の冠状動脈のように大きく湾曲しているような血管に対して、自在なカテーテル操作により患部までギヤードモータが到達し、治療・検査・診断が可能となる。また金属ガラスを用いた超小型マイクロギヤードモータは、世界的にも、技術的に本研究開発が先行しており、他に類をみない。直径1mm以下のギヤードモータの開発に成功すれば、世界の中で他社の追随を許さないオンリーワンの製品となると想定している。ギヤードモータとして他との競合はないと想定されるものの、市場の要求価格を見据えた価格競争力を強化する必要があり、比較的高価でも製品として受け入れられる医療機器分野を第一のターゲットとする。

以下、ノウハウ事項のため非公開とする。

#### IV. 1. 3. 高強度・高導電性電気接点部材の開発

平成20年度秋からの米国・サブプライムローン問題に起因する金融不況によって、欧米などで携帯電話、パソコンなど主要電子機器の販売鈍化により日系コネクタメーカーの出荷額はマイナス成長となってきた。平成21年度に入ってから、最盛期の4~5割の販売量となってきた。しかし各国、特に中国での国策によるデジタル家電製品や携帯電話の拡販や我国の経済対策により電子機器関連市場は、在庫の削減が進み、急速に回復し、福田金属箔粉工業の電子材料関係は、最盛期の8割程度まで市況が回復してきており、製品によっては、生産が追いつかない状況となってきた。ここで過去のコネクタの世界的需要は、図IV-5に示す世界のコネクタ売上の推移によると2005年下期から大きく上昇<sup>6)</sup>し、2008年には世界で400億ドルを越える市場まで成長したと予測<sup>7)</sup>されている。経済産業省の機械統計月報<sup>8)</sup>によると、国内においても2008年1月のコネクタ全体の生産個数は、23億個を超え、生産金額実績では、452億円を越えて前年同月比8.4%増<sup>9)</sup>となっている。

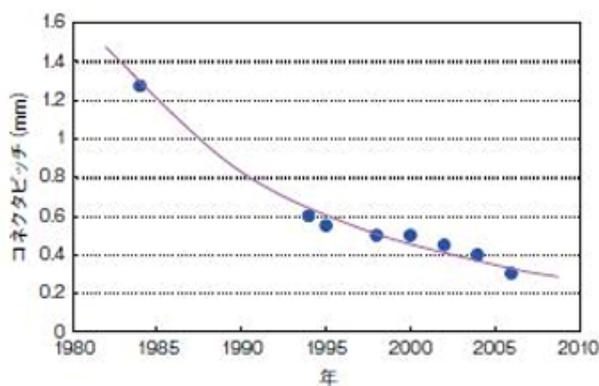
この背景は、コネクタが、携帯電話をはじめ、薄型テレビやデジタルカメラなどのデジタル家電、自動車など多彩な用途で使用されているためである。携帯電話やデジタル家電などは、機能やデザインが異なる少量多品種生産が常態化し、多品種の電子機器を効率よく設計、生産するには、回路の機能を切り分けて独立したモジュールとして、それぞれのモジュールをコネクタで接続する形態となってきた。たとえば、携帯電話の場合、通話、インターネット接続、カメラ機能などを基本基板として全地球測位システム（GPS）やワンセグ受信機能などオプションの機能に相当する部分を付加基板としてコネクタで接続する形態となっている。このように付加基板に実装する機能の組合せを変えてさまざまなバリエーションを



図IV-5 世界のコネクタ売上の推移

そろえることが出来る。また外部メモリスロット、パソコンや他のデジタル家電との接続に用いる USB (ユニバーサル・シリアル・バス) の実装も多く用いられており、コネクタの需要を高めている。またデジタル家電でも信号接続端子や外部メモリーカードのインターフェースを装備し、内部では HDD (ハードディスク駆動装置) や光ディスク装置の装備が標準化しつつあり、ますますコネクタの使用数が増加している。

携帯電話や携帯音楽プレーヤからデジタルビデオカメラ、ゲーム機などさまざまな電子機器の小型・軽量化が進んでいる。これらの機器では、電子回路の高集積化や部品の実装密度の向上などでデバイスの体積削減が行なわれ、コネクタも例外ではなく、確実な接続を保持しつつ狭ピッチ、低背、薄型化が求められ、開発が進められている。その例として図IV-6<sup>6)</sup>には、コネクタピッチの変遷を示す。



図IV-6 コネクタピッチの変遷<sup>6)</sup>

機器の小型化と共に高性能化、大容量データを処理するための高速伝送への対応や安全・快適な自動車などさまざまなニーズへの対応製品としてコネクタの開発が、今後も期待されている。

以下、ノウハウ事項のため非公開とする。

## IV. 2 今後の展望と波及効果

### IV. 2. 1. 次世代高密度磁気記録媒体の開発

現時点で検討されているパターンドメディアの作製技術は、次の4つに大別される。

- a. スパッタ等で成膜した磁性薄膜のエッチングによりドットパターンを形成
- b. 陽極酸化アルミナナノホールにめっき等の手法で磁性材料を充填
- c. スパッタ等で成膜した磁性材料をイオン注入で選択的に非磁性化し実効的ドットパターンを形成
- d. ノウハウ事項のため非公開とする。

a は現状で最も多くの研究機関が研究開発を進めている手法であるが、磁気記録媒体の量産技術としてはスループットが低いため、低コスト化が難しい。b は低コスト化が可能であるものの、ドットパターン精度向上のために更なるブレークスルーが必要と考えられている。c はイオン注入装置が高コストであることと、イオン注入という技術が磁気記録媒体の

量産技術として低スループットであることが懸念されている。以下、ノウハウ事項のため非公開とする。

#### **IV. 2. 2. 超微小モータ用部材の開発**

平成 20 年度までに実施してきた高強度・可塑性複合化金属ガラスの合金創製及び超々精密ギヤ等の開発の基盤研究の成果を基に、平成 21 年度から超微小モータ用部材の開発を助成事業としてスタートした。具体的には、基盤研究にて開発した超々精密歯車を用い、これを組み込んだ直径 0.9mm のマイクロギヤードモータの開発を行う。

以下、ノウハウ事項のため非公開とする。

#### **IV. 2. 3. 高強度・高導電性電気接点部材の開発**

本研究開発項目における今後の展望と波及効果について述べる。

- 1) 高強度・高導電性の材料をコネクタへの適用へ進めることに対して種々のコネクタの要求特性に合った材料の選定が必要で強度と導電性の特性だけでなく、伸びがありバネ特性に優れた材料の開発が必要である。そこで目標とするコネクタの種類を選定し、必要とする材料特性の更なる向上を行なう。そのためにコネクタメーカーとの連携が重要である。
- 2) 実用化への大きな課題として製造コストが低い必要がある。素形材のコストは使用する原料価格に影響されるが、量産効果により大幅なコストダウンが可能となる。その為、開発する材料系へ高価な貴金属や希少金属の使用を極力抑えることが必要である。またコネクタ用材料としての最終形態は、長尺なコイル状の薄板が必要であり、このような形状製品を作製する製造プロセスの開発も必要となる。
- 3) 実用化・事業化へは、実用化研究において材料の最適製造プロセスの開発が必要であるが、基盤研究では、コネクタが必要とする特性を持った材料開発とともに製造プロセスの適正化も検討する。

上述のように、コネクタの高密度・高性能化は高度情報化社会で必要不可欠と考えられる。高強度・高導電性材料の開発が、IT 関連分野のみならず自動車などの高速輸送機関のエレクトロニクス化への発展にも寄与するものと期待される。高強度・高導電性材料は、コネクタ分野だけでなくリレー、スイッチ、バッテリー端子などの電気部品や溶接用電極への展開、ならびに導電性と関係のある熱伝導性も優れていればヒートシンクや金型の放熱分野への展開も期待される。また本研究開発では、薄板状の高強度・高導電性の開発であるが、細線・ワイヤー状として強度と導電性が必要なケーブルやバネ材としての応用も考えられる。特に Be フリー高強度・高導電性材料が開発されることにより、環境問題とも関連し予想出来ないようなさまざまな展開も考えられる。

以下、ノウハウ事項のため非公開とする。

## V. 成果資料

### V. 1. 外部発表件数一覧

	平成 19 年度	平成 20 年度	平成 21 年度	平成 22 年度	平成 23 年度	合計
展示会	0	3	0	—	—	3
報道記事	0	0	0	—	—	0
論文・著書	6	20	1	—	—	27
口頭発表	31	39	3	—	—	73
特許出願	0	4	1	—	—	5

### V. 2. 各種展示会での成果の発表

(平成 19 年度)

無し

(平成 20 年度)

- 1) ナノテクノロジーと新金属材料（産学連携の新しいカタチ）、（早稲田大学ナノテクノロジーフォーラム、金属ガラスイノベーションフォーラム：共催）、早稲田大学 大久保キャンパス、2008 年 10 月 9～10 日.
- 2) nano tech 2009 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議“NEDO フォーラム”、(NEDO 主催)、東京ビッグサイト、2009 年 2 月 18 日～20 日.
- 3) 先進材料・新接合技術とその応用講演会（公開討論会）、（東北大学金属材料研究所、大阪大学接合研究所、東京工業大学応用セラミックス研究所主催）、東北大学片平さくらホール、2009 年 3 月 13 日.

(平成 21 年度)

無し

### V. 3. 報道記事等

(平成 19 年度)

無し

(平成 20 年度)

無し

(平成 21 年度)

無し

### V. 4. 論文リスト

#### (1)論文

(平成 19 年度)

- 1) M. Ohtake, K. Shikada, F. Kirino, and M. Futamoto: “Epitaxial growth of Co(0001)hcp/Fe(110)bcc magnetic bi-layer films on SrTiO<sub>3</sub>(0001) substrates”,

- Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 320(2008)3096-3099.
- 2) M. Ohtake, M. Futamoto, F. Kirino, N. Fujita, and N. Inaba: "Epitaxial growth of hcp/fcc Co bi-layer films on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) substrates", Journal of Applied Physic. 103, 07B522(2008).
  - 3) K. Shikada, K. Tabuchi, M. Ohtake, F. Kirino, and M. Futamoto: "Epitaxial Growth of Fe Thin Films on MgO Single-Crystal Substrates", Journal of the Magnetism Society of Japan, Vol.32, No.3, (2008) 296-303.
  - 4) Y. Yasui, K. Shimomai, and M. Futamoto: "Influence of Temperature and Magnetic Filed on Recorded Magnetization Structure of Perpendicular Recording Media", Journal of the Magnetism Society of Japan Vol. 33(2009), No. 1 pp.5-8.
  - 5) M. Ohtake, M. Futamoto, and F. Kirino: "Structure and Magnetic Properties of Fe/Au Epitaxial Multilayer Films", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.47, No.5, 2008, pp.3450-3455.
  - 6) A. Makino, T. Kubota, M. Makabe, C.T. Chang and A. Inoue: "FeSiBP Metallic Glasses with High Glass-Forming Ability and Excellent Magnetic Properties", Materials Science and Engineering B 148(2008)166-170.  
(平成 20 年度)
  - 7) N. Kaushik, P. Sharma, H. Kimura, A. Inoue, and A. Makino: "Exchange coupling in nanocomposite FePtB thin film magnets", JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 103, 07E121 (2008).
  - 8) A. Makino, T. Kubota, C. Chang, M. Makabe, and A. Inoue: " Fe-metalloids bulk glassy alloys with high Fe content and high glass-forming ability", JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH, Vol. 23, No. 5, May 2008.
  - 9) A. Makino, T. Kubota, C. Chang, M. Makabe, and A. Inoue: " FeSiBP bulk metallic glasses with high magnetization and excellent magnetic softness", JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS 320(2008) 2499-2503.
  - 10) A. Makino, A. Kazahari, W. Zhang, K. Yubuta, T. Kubota, and A.Inoue: " Synthesis of soft/hard magnetic FePt-based glassy alloys with supercooled liquid region", JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 104, 103540(2008).
  - 11) S. Lee, H. Kato, T. Kubota, K. Yubuta, A. Makino, and A. Inoue: " Excellent thermal stability and bulk glass forming ability of Fe-B-Nb-Y soft magnetic metallic glass", MATERIALS TRANSACTIONS Vol.49 (2008), No.3 pp.506-512.
  - 12) Y. Nukaga, M. Ohtake, F. Kirino, and M. Futamoto: "Effects of Co/Sm Composition on the Ordered Phase Formation in Sm-Co Thin Films Grown on Cu(111) Single-Crystal Underlayers", IEEE Transactions on Magnetism, vol.44, no.11,November 2008,pp.2891-2894.

- 13) M. Ohtake, Y. Nukaga, F. Kirino, and M. Futamoto: "Epitaxial Growth of SmCo<sub>5</sub>(0001) Thin Films on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) Single Crystal Substrates", *Journal of Crystal Growth*, 311, 2251-2254(2009).
- 14) K. Shikada, M. Ohtake, F. Kirino, and M. Futamoto: "Microstructure and magnetic properties of FeCo epitaxial thin films grown on MgO single-crystal substrates", *Journal of Applied Physics*, vol.105, 07C303(2009).
- 15) M. Ohtake, Y. Nukaga, F. Kirino, and M. Futamoto: "Preparation and structure characterization of SmCo<sub>5</sub>(0001) epitaxial thin films grown on Cu(111) underlayers", *Journal of Applied Physics*, vol.105, 07C315(2009).
- 16) T. Nishiyama, K. Tanaka, K. Shikada, M. Ohtake, F. Kirino, and M. Futamoto: "Epitaxial Growth of Ni Thin Films on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Single-Crystal Substrates", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol.48 (2009) 013003.
- 17) K. Shikada, M. Ohtake, F. Kirino, and M. Futamoto: "Structure and Magnetic Properties of FeCo Epitaxial Thin Films", *Journal of Magnetism Society of Japan*, 33, 85-94 (2009).
- 18) T. Yoshimura, S. Ohshika, and M. Futamoto: "Influence of External Magnetic Field on the Magnetization Structure of Perpendicular Recording Media", *Journal of Magnetism Society of Japan*, 33, 199-203 (2009).
- 19) M. Ohtake, Y. Nukaga, F. Kirino, and M. Futamoto: "Epitaxial Growth and Structure Analysis of SmCo<sub>5</sub>(0001) Thin Films", *IEICE Technical Report MR2008-20(2008-10)*.
- 20) T. Nishiyama, M. Ohtake, F. Kirino, and M. Futamoto: "Effect of fcc Underlayer on the Formation of Ni(111) Epitaxial Thin Films", *IEICE Technical Report MR2008-21(2008-10)*.
- 21) K. Shikada, T. Nishiyama, M. Ohtake, F. Kirino, and M. Futamoto: "Microstructure Analysis of FeCo Epitaxial Thin Films Grown on Single-Crystal Substrates", *IEICE Technical Report MR2008-23(2008-10)*.
- 22) K. Tabuchi, T. Tanaka, K. Shikada, M. Ohtake, F. Kirino, and M. Futamoto: "Structure and Magnetic Properties of Fe Thin Films Epitaxially Grown on SrTiO<sub>3</sub> Single-Crystal Substrates", *IEICE Technical Report MR2008-22(2008-10)*.
- 23) Y. Nukaga, M. Ohtake, M. Futamoto, F. Kirino, N. Fujita and N. Inaba: "Structure and Magnetic Properties of Co Epitaxial Thin Films Grown on MgO Single-Crystal Substrate", *IEEE Transactions of Magnetism*, vol.45, no.6(2009) pp.2519-2522.
- 24) T. Tanaka, M. Ohtake, M. Futamoto, F. Kirino and N. Inaba: "Preparation and Characterizations of NiFe Epitaxial Thin Films Grown on SrTiO<sub>3</sub>(100) and MgO(100) Single-Crystal Substrate", *IEEE Transactions of Magnetism*, vol.45,

no.6(2009) pp.2515-2518.

(平成 21 年度)

- 25) K. Takenaka, T. Sugimoto, N. Nishiyama, A. Makino, Y. Saotome and A. Inoue: "Structure, morphology and magnetic properties of Fe-B-Si-Nb glassy alloy thin film prepared by a pulsed laser deposition method", Mater. Lett., accepted.

## (2) 総説、解説、著書

(平成 19 年度)

無し

(平成 20 年度)

- 1) バルク金属ガラスの材料科学と工学, 井上明久 監修, シーエムシー出版, 東京 (2008).
- 2) 新機能材料 金属ガラスの基礎と産業への応用, 井上明久 監修, テクノシステム, 東京 (2009).

(平成 21 年度)

無し

## V. 5. 口頭発表リスト

### (1) 海外口頭発表リスト

(平成 19 年度)

- 1) A. Makino, T. Kubota, M. Makabe, C.T. Chang, and A. Inoue: "FeSiBP Metallic Glasses with High Glass-Forming Ability and Excellent Magnetic Properties", ISMANAM2007 (Greece), Aug.27, 2007.
- 2) N. Nishiyama, N. Togashi, H. Kato, Y. Saotome, and A. Inoue: "Utilization of Metallic glasses for Application of Micro-forming to Nano-imprinting by Their Viscous Flow Behavior", ISMANAM2007 (Greece), Aug.30, 2007.
- 3) N. Togashi, N. Nishiyama, M. Ishida, H. Takeda, Y. Shimizu, Y. Saotome, and A. Inoue: "Wear resistibility of Metallic Glasses under Lubrication", ISMANAM2007 (Greece), Aug.30, 2007.
- 4) Y. Saotome, H. Miyasaka, K. Arai, H. Kimura, and A. Inoue: "Superplastic Microforming of Zr-based Metallic Glass at High Strain Rate under Rapid Heating", ISMANAM2007 (Greece), Aug.30, 2007.
- 5) A. Makino, T. Kubota, H. Men, K. Yubuta, and A. Inoue: "Fe-Based Hetero-Amorphous Alloy with High Fe Content Exceeding the Limit for the Formation of a Single Amorphous Phase", ANMM 2007(Romania), Aug. 31, 2007.
- 6) A. Makino, T. Kubota, M. Makabe and A. Inoue: "Fe-Based Metallic Glasses with High Magnetization and Excellent Magnetic Softness", SMM 18(UK), Sept. 3, 2007.

- 7) Y. Saotome, K. Amiya, A. Urata, A. Makino, N. Nishiyama, W. Yamagishi, E. Makabe, H. Kimura, and A. Inoue: "Fabrication of metallic nanostructures by nanoimprint of metallic glasses for patterned media", NTT'07 (France), Oct.11, 2007.
  - 8) M. Ohtake, M. Futamoto, F. Kirino, N. Fujita, and N. Inaba: "Epitaxial growth of hcp/fcc Co bi-layer films on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) substrates", 2007MMM Conference (USA) , Nov. 9, 2007.
  - 9) Y. Saotome and A. Inoue: "Nanoimprint of Metallic glass as a magnetic material", MRS (USA), Nov. 27, 2007.
  - 10) N. Togashi, Y. Saotome, N. Nishiyama, and A. Inoue: "Wear resistance of the Ni-based metallic glasses", BMG-Europe 2007(France), Dec.3, 2007.
  - 11) N. Nishiyama, N. Togashi, K. Takenaka, A. Tejima, and A. Inoue: "Industrialization of bulk metallic glasses, at present and future prospect", BMG-Europe 2007(France), Dec.4, 2007.
  - 12) T. Wada and A. Inoue: "Preparation and Mechanical Properties of Pd-based Porous Bulk Glassy Alloys", 2nd International Symposium on NANO and AMORPHOUS MATERIALS (Korea) , Dec.12-13, 2007.
  - 13) H. Kato, H.S.Shen, and A. Inoue: "Implication of the thermal expansion coefficient on T<sub>g</sub> in metallic glass", 2nd International Symposium on NANO and AMORPHOUS MATERIALS (Korea) , Dec.13, 2007.
  - 14) N. Nishiyama, N. Togashi, Y. Saotome, and Akihisa Inoue: "Temperature and Magnetic Field Effect on the Magnetization Structure of High-Density Magnetic Recording Media", 2008 TMS Annual Meeting & Exhibition (USA) , March 11, 2007.
  - 15) N. Togashi, Y. Saotome, N. Nishiyama, and A. Inoue: "Sliding Wear Resistance of the Ni-Based Metallic Glass", 2008 TMS Annual Meeting & Exhibition (USA) , March 13, 2007.
- (平成 20 年度)
- 16) Y. Nukaga, M. Ohtake, F. Kirino, and M. Futamoto: "Effects of Sm/Co composition on the ordered phase formation in Sm-Co films grown on Cu(111) single-crystal underlayers", 2008 Intermag Conference (Spain), May 6, 2008.
  - 17) Xue Li, Chuntao Chang, Chunlin Qin, Akihiro Makino, and Akihisa Inoue: "Effect of Cr addition on the properties of (Fe<sub>0.76</sub>P<sub>0.048</sub>B<sub>0.096</sub>Si<sub>0.096</sub>)<sub>100-x</sub>Cr<sub>x</sub> (x=0~6 at %) bulk metallic glasses: the glass-forming ability, magnetic, mechanical and corrosion properties", BMGVI(China), May 12, 2008.
  - 18) C.T. Chang, T. Kubota, A. Makino, and A. Inoue: "Effect of Nb addition on glass-forming in FeBSiP bulk glassy alloys with super-high strength and good soft-magnetic properties", BMGVI (China), May 12, 2008.

- 19) S. Lee, H. Kato, T. Kubota, A. Makino, and A. Inoue: "Fabrication and soft-magnetic properties of Fe-B-Nb-Y gas-atomized powder compacts by spark plasma sintering technique", BMGVI(China), May 12, 2008.
- 20) Y. Hirotsu and A. Hirata: "Medium Range Order Structures in Fe-based Metallic Glasses Studied by Nano-Beam Electron Diffraction and HREM", BMGVI (China), May 13, 2008.
- 21) T. Kubota, C. Chang, A. Makino, and A. Inoue: "Magnetic Properties of FeSiBP Bulk Ring with High Glass-forming Ability", BMGVI (China), May 14, 2008.
- 22) K. Shikada, M. Ohtake, F. Kirino, and M. Futamoto: "Epitaxial Growth of FeCo Thin Films on MgO Single-Crystal Substrates", Joint International Conference, Materials for Electrical Engineering (Romania), June 16, 2008.
- 23) Y. Nukada, M. Ohtake, F. Kirino, and M. Futamoto: "Structure and magnetic properties of Co/X (X=Au, Ag, Cu) Bi-layer Films Grown on MgO(110) Single-Crystal Substrates", Joint International Conference, Materials for Electrical Engineering (Romania), June 16, 2008.
- 24) H. Kato, H. S. Chen, and A. Inoue: "Correlation Between Thermal Expansion Coefficient and  $T_g$  of Metallic Glasses", The 13<sup>th</sup> International Conference on Rapidly Quenched & Metastable Materials (RQ13) (Germany), Aug. 25, 2008.
- 25) N. Togashi, K. Yamamoto, Y. Sinpo, M. Nishida, N. Nishiyama, Y. Saotome, and A. Inoue: "Mechanical and Electrical properties of the Glassy Alloy Composites", RQ13 (Germany), Aug. 26, 2008.
- 26) M. Shibata, K. Amiya, Y. Saotome, A. Makino, N. Nishiyama, and A. Inoue: "Nano-imprintability of Fe-based glassy alloy", RQ13 (Germany), Aug. 26, 2008.
- 27) K. Takenaka, T. Sugimoto, N. Nishiyama, A. Makino, and A. Inoue: "Structure and Soft Magnetic Properties of Fe-based Glassy Alloy Thin Film", RQ13 (Germany), Aug. 26, 2008.
- 28) N. Nishiyama, N. Togashi, K. Takenaka, Y. Saotome, and A. Inoue: "Advantages of Glassy Alloy Composites for Industrial Applications", RQ13 (Germany), Aug. 28, 2008.
- 29) K. Tanaka, M. Ohtake, F. Kirino, N. Inaba, and M. Futamoto: "Structure and magnetic properties of Ni and NiFe thin films epitaxially grown on MgO(100) single-crystal substrate", 53rd Conference on Magnetism and Magnetic Materials (MMM-2008) (USA) , Nov.13, 2008.
- 30) K. Shikada, M. Ohtake, F. Kirino, and M. Futamoto: "Microstructure and magnetic properties of FeCo epitaxial thin films grown on MgO single-crystal substrates", 53rd Conference on Magnetism and Magnetic Materials (MMM-2008) (USA) ,

Nov.13, 2008.

- 31) K. Shimomai, Y. Yasui, and M. Futamoto: "Effect of Magnetic Field and Temperature on the Variation of Magnetization Structure Observed for High-Density Longitudinal Recording Media", Joint International Conference, Materials for Electrical Engineering (Romania), June 16, 2008.
- 32) T. Nishiyama, M. Ohtake, F. Kirino, and M. Futamoto: "Epitaxial Growth of Ni(111) Thin Films", Joint International Conference, Materials for Electrical Engineering (Romania), June 16, 2008.
- 33) M. Ohtake, M. Futamoto, F. Kirino, N. Fujita, and N. Inaba: "Effect of Underlayer on the Structure and the Magnetic Properties of Co Epitaxial Thin Films Grown on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) Substrates", Joint International Conference, Materials for Electrical Engineering (Romania), June 16, 2008.
- 34) M. Ohtake, Y. Nukaga, F. Kirino, and M. Futamoto: "Effects of Substrate Temperature and Cu Underlayer Thickness on the Formation of SmCo<sub>5</sub> Epitaxial Thin Films on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) Single-Crystal Substrates," Asian Magnetism Conference (Korea) , Dec. 10-13, 2008.

(平成 21 年度)

無し

## (2) 国内開催国際会議等口頭発表

(平成 19 年度)

- 1) Y. Yasui, K. Shimomai, and M. Futamoto: "Temperature and magnetic field effect on the magnetization structure of high-density magnetic recording media", PMRC-2007(Tokyo), Oct. 16, 2007.
- 2) M. Ohtake, K. Shikada, F. Kirino, and M. Futamoto: "Epitaxial growth of Co(0001)<sub>hcp</sub>/Fe(110)<sub>bcc</sub> magnetic bi-layer films on SrTiO<sub>3</sub>(0001) substrates", PMRC-2007(Tokyo), Oct. 16, 2007.

(平成 20 年度)

- 3) N. Nishiyama, N. Togashi, K. Takenaka, Y. Saotome, and A. Inoue: "Novel Applications of Glassy Alloy Composites", The IUMRS International Conference in Asia 2008 (IUMRS-ICA 2008) (Nagoya), Dec. 12, 2008.
- 4) T. Myo, T. Kubota, A. Makino, and A. Inoue: "Annealing Effect on Soft Magnetic Properties of Fe<sub>76</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>10</sub>P<sub>5</sub> Glassy Alloys", IUMRS-ICA 2008(Nagoya), Dec. 10.

(平成 21 年度)

無し

## (3) 国内口頭発表

(平成 19 年度)

- 1) 下舞恵介、安井佑介、二本正昭: “高密度磁気記録媒体の磁化状態に及ぼす環境の影響”, 第 68 回応用物理学会学術講演会, 2007 年 9 月 7 日.
- 2) 鹿田昂平、田淵健司、大竹 充、桐野文良、二本正昭: “fcc (111) 下地上に形成したエピタキシャル Fe 薄膜の微細構造および磁気特性”, 第 68 回応用物理学会学術講演会, 2007 年 9 月 7 日.
- 3) 田淵健司、鹿田昂平、大竹 充、二本正昭: “エピタキシャル Fe/X (X=Cu,Ag,Au) 多層膜の電気および磁気特性”, 第 68 回応用物理学会学術講演会, 2007 年 9 月 7 日.
- 4) 大竹 充、桐野文良、二本正昭: “MgO (011) 基板上に形成したエピタキシャル Fe<sub>0</sub>.X (X=Cu,Ag,Au) 多層膜の構造と磁気特性” 第 68 回応用物理学会学術講演会, 2007 年 9 月 7 日.
- 5) 安井佑介、下舞恵介、二本正昭: “外部環境が垂直磁気記録媒体の磁化状態に及ぼす影響”, 第 31 回日本応用磁気学会学術講演会, 2007 年 9 月 13 日.
- 6) 大竹 充、鹿田昂平、桐野文良、二本正昭: “エピタキシャル Fe/Au 多層膜の構造と磁気特性”, 第 31 回日本応用磁気学会学術講演会, 2007 年 9 月 13 日.
- 7) 鹿田昂平、田淵健司、大竹 充、桐野文良、二本正昭: “酸化物単結晶基板上における Fe 薄膜のエピタキシャル成長”, 第 31 回日本応用磁気学会学術講演会, 2007 年 9 月 13 日.
- 8) 西山信行、Y.Q.Zeng、D.Pan、加藤秀実、井上明久: “MRO 領域を分散した Ni-Pd-P 系ガラス合金の組織と機械的性質”, 日本金属学会 2007 年秋季大会, 2007 年 9 月 19 日.
- 9) 加藤秀実、五十嵐仁、井上明久: “金属ガラスの降伏歪の温度依存性と合金系による変化”, 日本金属学会 2007 年秋季大会, 2007 年 9 月 19 日.
- 10) 富樫 望、西山信行、石田 央、竹田英樹、清水幸春、早乙女康典、井上明久: “潤滑状態における金属ガラスの耐摩耗性”, 日本金属学会 2007 年秋季大会, 2007 年 9 月 19 日.
- 11) 網谷健児、早乙女康典、西山信行、浦田顕理、井上明久: “Fe-Ga- (P, C, B, Si) 系金属ガラスの粘性流動を用いた微細構造転写”, 日本金属学会 2007 年秋季大会, 2007 年 9 月 19 日.
- 12) 早乙女康典: “State of the art in micro forming”, 第 58 回塑性加工連合講演会, 2007 年 10 月 26 日.
- 13) 網谷健児、早乙女康典、西山信行、浦田顕理、井上明久: “Nano-imprint of Fe-based metallic glass as a magnetic material”, 第 58 回塑性加工連合講演会, 2007 年 10 月 26 日.
- 14) 柴田昌紀、早乙女康典、西山信行、網谷健児、牧野彰宏、井上明久: “Fe 基金属ガラスのナノインプリント特性”, 第 15 回機械材料、材料加工技術講演会, 2007 年 11 月 17 日.

(平成 20 年度)

- 15) 田中孝浩、西山 努、鹿田昂平、大竹 充、桐野文良、二本正昭: “MgO 単結晶基板上における Ni 薄膜のエピタキシャル成長”, 第 55 回応用物理学会学術講演会, 2008 年 3 月 29 日.
- 16) 額田友里、大竹 充、桐野文良、二本正昭: “MgO 単結晶基板上における Co 薄膜のエピタキシャル成長”, 第 55 回応用物理学会学術講演会, 2008 年 3 月 29 日.
- 17) 西山 努、田中孝浩、鹿田昂平、大竹 充、桐野文良、二本正昭: “酸化物単結晶基板上における Ni(111)薄膜のエピタキシャル成長”, 第 55 回応用物理学会学術講演会, 2008 年 3 月 29 日.
- 18) 名生達哉、久保田 健、牧野彰宏、井上明久: “Fe-Si-B-P 系バルク金属ガラスの作製とその磁氣的性質”, 日本金属学会 2008 年秋期 (第 143 回) 大会, 2008 年 9 月 23 日.
- 19) T. Tanaka, N. Nishiyama, K. Shikada, M. Ohtake, F. Kirino, and M. Futamoto: "Epitaxial Growth of Ni Thin Films on MgO Single-Crystal Substrates," 2008 年春季第 55 回応用物理学会学術講演会, 27a-A-2, 船橋, 2008 年春季 第 55 回応用物理学会学術講演会予稿集, p. 765, 2008
- 20) 李相旻、加藤秀実、久保田 健、木村久道、牧野彰宏、井上明久: “Displacement Behavior Study for Stress Effect on Early Viscous Flow Nature of Fe-B-Nb-Y Metallic Glassy Powder on Spark Plasma Sintering”, 日本金属学会 2008 年秋期 (第 143 回) 大会, 2008 年 9 月 24 日.
- 21) M. Ohtake, Y. Nukaga, F. Kirino, and M. Futamoto: “Epitaxial Growth and Structure Analysis of SmCo<sub>5</sub>(0001) Thin Films”, 電子情報通信学会 磁気記録・情報ストレージ研究会, Oct. 9, 2008.
- 22) T. Nishiyama, M. Ohtake, F. Kirino, and M. Futamoto: “Effect of fcc Underlayer on the Formation of Ni(111) Epitaxial Thin Films”, 電子情報通信学会 磁気記録・情報ストレージ研究会, Oct. 9, 2008.
- 23) K. Shikada, T. Nishiyama, M. Ohtake, F. Kirino, and M. Futamoto: “Microstructure Analysis of FeCo Epitaxial Thin Films Grown on Single-Crystal Substrates”, 電子情報通信学会 磁気記録・情報ストレージ研究会, Oct. 9, 2008.
- 24) K. Tabuchi, T. Tanaka, K. Shikada, M. Ohtake, F. Kirino, and M. Futamoto: “Structure and Magnetic Properties of Fe Thin Films Epitaxially Grown on SrTiO<sub>3</sub> Single-Crystal Substrates”, 電子情報通信学会 磁気記録・情報ストレージ研究会, Oct. 9, 2008.
- 25) 新保洋一郎、西田元紀、富樫 望、西山信行、早乙女康典、井上明久: “粉末冶金法を用いた電気接点用 Cu 基複合化金属ガラスの作製と評価”, 粉体粉末冶金協会, 平成 20 年秋季大会 2008 年 11 月 7 日.
- 26) 西田元紀、新保洋一郎、富樫 望、西山信行、早乙女康典、井上明久: “粉末冶金法を

用いた電気接点用Ni基複合化金属ガラスの作製と評価”, 粉末冶金協会, 平成20年秋季大会 2008年11月7日.

- 27) 西山信行、竹中佳生、富樫 望、牧野彰宏、早乙女康典、井上明久: “Fe基金属ガラス薄膜の軟磁気特性と粘性流動加工性”, 日本金属学会 2009年春期(第144回)大会, 2009年3月28-30日.
- 28) 宮川 智、新保洋一郎、西田元紀、富樫 望、西山信行、早乙女康典、木村久道、井上明久: “押出法を用いたCu基およびZr基金属ガラスと純銅の複合材料の作製と評価”, 日本金属学会 2009年春期(第144回)大会, 2009年3月30日.
- 29) 三浦晴子、西山信行、西田元紀、木村久道、早乙女康典、井上明久: “金属ガラス成分則を利用した電気接点用Cu基非平衡結晶合金の導電性と機械的性質”, 日本金属学会 2009年春期(第144回)大会, 2009年3月28-30日.
- 30) 竹中佳生、富樫 望、西山信行、牧野彰宏、早乙女康典、井上明久: “パルスレーザーデポジション法による金属ガラス薄膜の作製と性質”, 日本金属学会 2009年春期(第144回)大会, 2009年3月28-30日.
- 31) 新保洋一郎、宮川 智、西田元紀、富樫 望、西山信行、早乙女康典、井上明久: “粉末冶金法を用いた電気接点用複合化金属ガラスの作製と評価”, 日本金属学会 2009年春期(第144回)大会, 2009年3月30日.
- 32) 富樫望、清水幸春、早乙女康典、井上明久: “潤滑状態における金属ガラスの摩耗挙動”, 日本金属学会 2009年春期(第144回)大会, 2009年3月28-30日.

(平成21年度)

- 33) 新保洋一郎、宮川 智、西田元紀、三浦晴子、西山信行、早乙女康典、木村久道、井上明久: “押出法を用いたZr基複合化金属ガラスの作製と評価(1)”, 粉体粉末冶金協会, 平成21年春季大会 2009年6月2-4日.
- 34) 西田元紀、宮川 智、新保洋一郎、三浦晴子、西山信行、早乙女康典、木村久道、井上明久: “押出法を用いたZr基複合化金属ガラスの作製と評価(2)”, 粉体粉末冶金協会, 平成21年春季大会 2009年6月2-4日.
- 35) 宮川 智、新保洋一郎、西田元紀、三浦晴子、西山信行、早乙女康典、木村久道、井上明久: “押出法を用いたCu基複合化金属ガラスの作製と評価”, 粉体粉末冶金協会, 平成21年春季大会 2009年6月2-4日.

## V. 6. 受賞リスト

- 1) K. Takenaka, RQ13 Best Poster Award, RQ13 (Germany), Aug. 26, 2008.

## V. 7. 特許出願リスト

(平成19年度)

無し

(平成 20 年度)

- 1) 特許公開前のため非公開とする。
- 2) 特許公開前のため非公開とする。
- 3) 特許公開前のため非公開とする。
- 4) 特許公開前のため非公開とする。

(平成 21 年度)

- 5) 特許公開前のため非公開とする。

## VI. 引用文献・参考文献リスト

### 【 I 章の参考文献】

### 【 II 章の参考文献】

### 【 III 章の参考文献】

- 1) A. Inoue, *Acta Mater.*, **48**, (2000) 279-306.
- 2) Y. D. Liu, S. Hata, K. Wada and A. Shimokohbe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, (2001) 5382-5388.
- 3) P. Sharma, H. Kimura, A. Inoue, E. Arenholz and J. H. Guo, *Phys. Rev. Lett.*, **B73**, (2006) 052401.
- 4) Y. Saotome, K. Itoh, T. Zhang and A. Inoue, *Scripta Mater.*, **44**, (2001) 1541-1545.
- 5) Y. Saotome, Y. Noguchi, T. Zhang and A. Inoue, *Mater. Sci. Eng.*, **A375-377**, (2004) 389-393.
- 6) G. Kumar, H. X. Tang and J. Schroers, *Nature*, **45**, (2009) 868-872.
- 7) P. R. Willmott and J. R. Huber, *Rev. Mod. Phys.*, **72**, (2000) 315-328.
- 8) A. Inoue and J. S. Gook, *Mater. Trans., JIM*, **36**, (1995) 1180-1183.
- 9) A. Inoue and J. S. Gook, *Mater. Trans., JIM*, **37**, (1996) 32-38.
- 10) A. Inoue and B. L. Shen, *Mater. Trans., JIM*, **43**, (2002) 766-769.
- 11) A. Inoue and B. L. Shen, *Mater. Trans., JIM*, **43**, (2002) 2350-2353.
- 12) M. Hagiwara, A. Inoue and T. Masumoto, *Met. Trans.*, **A13**, (1982) 373-382.
- 13) K. Amiya, A. Urata, N. Nishiyama and A. Inoue, *J. Appl. Phys.*, **97**, (2005) 10F913.
- 14) A. Hirata, Y. Hirotsu, K. Amiya, N. Nishiyama and A. Inoue, *Intermetallics*, **16** (2008) 491-497.
- 15) T. Yoshitake, G. Shiraishi and K. Nagayama, *J. J. Appl. Phys.*, **41**, (2002) 836-837.
- 16) A. Kikukawa et al., *IEEE Trans. Magn.*, **36**, (2000) 2402-2404.
- 17) A. Kikukawa et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, **235**, (2001) 68-72.
- 18) K. Takahashi et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, **242-245**, (2002) 325-327.
- 19) A. Kikukawa et al., *IEEE Trans. Magn.*, **37**, (2001) 1602-1604.
- 20) A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto, *J. Non-cryst. Solids*, **156-158**, (1993) 473-480.
- 21) A. Inoue, K. Ohtera, K. Kita and T. Masumoto, *J. J. Appl. Phys.*, **27**, (1989) L2248-L2251.
- 22) A. Inoue and T. Zhang, *Mater. Trans., JIM*, **37**, (1996) 185-187.
- 23) A. Inoue, N. Nishiyama and H. Kimura, *Mater. Trans., JIM*, **38**, (1997) 179-183.
- 24) W. Zhang, Q. Zhang, C. Qin and A. Inoue, *Mater. Sci. Eng.*, **B148**, (2008) 92-96.
- 25) G. G. Stoney, *Proc. Royal Soc. London*, **A82**, (1909) 172-175.

- 26) T. D. Shen and R. B. Schwarz, Appl. Phys. Lett., **75**, (1999) 49-51.
- 27) H. Fujimori, K. I. Arai, H. Shirae, H. Saito, T. Masumoto and N. Tsuya, J. J. Appl. Phys., **15**, (1976) 705-706.
- 28) S. Ohnuma and T. Masumoto, Rapid Quenched Metals III, (1978) 197.
- 29) K. Amiya, A. Urata, N. Nishiyama and A. Inoue, J. Appl. Phys., **101**, (2007) 09N112.
- 30) S. Iwasaki and Y. Nakamura, IEEE Trans. Mag., **MAG-13**, (1977) 1272-1277.
- 31) R. Wood, IEEE Trans. Magn., **36**, (2000) 36-42.
- 32) Y. Tanaka, A. Takeo and T. Hikosaka, IEEE Trans. Magn., **38**, (2002) 68-71.
- 33) T. Suzuki, Mater. Trans., **44**, (2003) 1535-1541.
- 34) P. F. Carcia, A. P. Meinhaldt and A. Suna, Appl. Phys. Lett., **47**, (1985) 178-180.
- 35) P. F. Carcia, J. Appl. Phys., **63**, (1988) 5066-5073.
- 36) 本多直樹, 大内一弘, 素材物性学会雑誌, **19**, (2006) 18-24.
- 37) P. F. Carcia, S. I. Shah and W. B. Zeper, Appl. Phys. Lett., **56**, (1990) 2345-2347.
- 38) S. Hashimoto, Y. Ochiai and K. Aso, J. J. Appl. Phys., **28**, (1989) 1596-1599.
- 39) S. Tsunashima, M. Hasegawa, K. Nakamura and S. Uchiyama, J. Magn. Magn. Mater., **93**, (1991) 465-468.
- 40) Y. Saotome, K. Imai, S. Shioda, S. Simuzu, T. Zhang and A. Inoue, Intermetallics., **10**, (2002) 1241-1247.
- 41) ナノインプリントの開発と応用, 松井真二 古室昌徳 監修, シーエムシー出版 (2005) p.114.
- 42) セイコーインスツル株式会社 ホームページ, 製品ラインナップ, < <http://www.siint.com/products/fib/SMI3050.html> >
- 43) セイコーインスツル株式会社 ホームページ, 製品ラインナップ, < [http://www.siint.com/products/tem\\_sem/ULTRA55.html](http://www.siint.com/products/tem_sem/ULTRA55.html) >
- 44) セイコーインスツル株式会社 ホームページ, 製品ラインナップ, < <http://www.siint.com/products/spm/S-image.htm> >, < [http://www.siint.com/products/spm/NanoNavi\\_II.html](http://www.siint.com/products/spm/NanoNavi_II.html) >および< <http://www.siint.com/products/spm/E-sweep.html> >
- 45) N. Nishiyama, M. Horino and A. Inoue, Mater. Trnas., *JIM*, **41**, (2000) 1432-1434.
- 46) Y. Saotome, K. Imai and N. Sawanobori, J. Mater. Proc. Tech.,**140**, (2003) 379-384.
- 47) 例えば、藪崎こずえ, 佐々木宏和, 古河電工技法, **110**, (2002) 77-82
- 48) サムコ株式会社 ホームページ, 製品, < <http://www.samco.co.jp/products/rie-10nr.html> >
- 49) S. Matsui, T. Kaito, J. Fujita, M. Komuro, K. Kanda and Y. Haruyama: J. Vac. Sci. Technol. B., **18**, (2000) 3181-3184.
- 50) Y. Kogo, N. Sakamoto, T. Yagi, T. Yasuno, J. Taniguchi, and I. Iwamoto: J. Soc.

- Mat. Sci., **54**, (2005) 987-992.
- 51) 例えば、アリオス株式会社 ホームページ, 資料館, < <http://www.arios.co.jp/library/p8.html> >
  - 52) 徳山巍: 半導体ドライエッチング技術, 産業図書株式会社, (1992) p.84.
  - 53) A.P Mousinho, R.D. Masanao, M. Massi, J.M. Jaramillo: *Diamond and Related Materials*, **12**, (2003) 1041-1044.
  - 54) バルク金属ガラスの材料科学と工学, 井上明久 監修, シーエムシー出版 (2008) p.323.
  - 55) S. Y. Chou *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, (1995) 3114-3116.
  - 56) S. Y. Chou *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B15**, (1997) 2897-2904.
  - 57) National Science and Technology Council (NTSC), National Nanotechnology Initiative: The Initiative and Its Implementation Plan, June 2000.
  - 58) 例えば、NED ホームページ よくわかる! 技術解説 用語解説, ナノテクノロジー, < <http://app2.infoc.nedo.go.jp/kaisetsu/nan/na00/index.html> >
  - 59) R. Feynman, "The Pleasure of Finding Things Out", Chap. 5, Penguin Books, NewYork (1999).
  - 60) H. S. Chen and D Turnbull, *J. Chem. Phys.*, **48**, (1968) 2560-2571.
  - 61) 井上明久, 増本健, アモルファス合金の簡単な成形法, *金属*, **62**, No. 6, (1992) 21-26  
あるいは, 増本健, アモルファス金属のお話 (改訂版), 日本規格協会 (2003), pp.107.
  - 62) A. Inoue, N. Nishiyama and T. Matsuda, *Mater. Trans., JIM*, **37**, (1996) 181-184.
  - 63) Y. Saotome, T. Hatori, T. Zhang and A. Inoue, *Mater. Sci. Eng.*, **A304-306**, (2001) 716-720.
  - 64) Y. Saotome, S. Miwa, T. Zhang and A. Inoue, *J. Mater. Processing Tech.*, **113**, (2001) 64-00.
  - 65) K. Takashima, Y. Higo, S. Sugiura and M. Shimojo, *Mater. Trans.*, **42**, (2001) 68-00.
  - 66) Y. Yokoyama, T. Fukushige, S. Hata, K. Masu and A. Shimokohbe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, (2003) 2190-0000.
  - 67) P. Sharma, W. Zhang, K. Amiya, H. Kimura and A. Inoue, *J. Nanotech.*, **5**, (2005) 416-420.
  - 68) S.Y. Chou, M. S. Wei, P. R. Krauss and P. B. Fischer, *J. Appl. Phys.*, **76**, (1994) 6673-6675.
  - 69) P. Sharma, N. Kaushik, H. M. Kimura, Y. Saotome and A. Inoue, *Nanotechnology.*, **18**, (2007) 035302.
  - 70) ナノインプリントの開発と応用, 松井真二 古室昌徳 監修, シーエムシー出版 (2005) pp.92.あるいは Nanonex ホームページ, < <http://www.nanonex.com/products.htm> >
  - 71) ナノインプリントの開発と応用, 松井真二 古室昌徳 監修, シーエムシー出版 (2005)

pp.7.

- 72) 「ナノインプリント技術の調査」報告書, (独) 新エネルギー・産業技術総合開発機構, 平成 16 年度 pp.10, < <http://www.tech.nedo.go.jp/PDF/100005611.pdf> >
- 73) 丸紅情報システムズ ホームページ, < <http://www.marubeni-sys.com/mems/nanoimprint/nl273.html> >
- 74) 例えば、R. Busch, E. Bakke and W. L. Johnson, *Acta Mater.* **46**, (1998) 4725-4732.
- 75) N. Nishiyama and A. Inoue, *Mater. Trans., JIM* **40**, (1999) 64-71.
- 76) H. S. Chen, H. Kato and A. Inoue, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, (2000) 1808-1811.
- 77) 例えば、NTT アドバンステクノロジー ホームページ, ナノインプリント用モールド, < [http://keytech.ntt-at.co.jp/nano/prd\\_0029.html](http://keytech.ntt-at.co.jp/nano/prd_0029.html) >
- 78) 上野友典, 他, 日立金属技報, Vol. **23** (2007) 51-56
- 79) 二本正昭, 大竹充, *Japan Patent Kokai* 2009-26394 (2009.02.05).
- 80) CMP のサイエンス, 柏木正弘 編集, サイエンスフォーラム(1997) p.37.
- 81) エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社ホームページ, < [http://www.siint.com/product/spm/tec\\_mode/11\\_mfm.html](http://www.siint.com/product/spm/tec_mode/11_mfm.html) >
- 82) エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社ホームページ, < [http://www.siint.com/product/spm/tec\\_mode/1\\_pm.html](http://www.siint.com/product/spm/tec_mode/1_pm.html) >
- 83) エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社ホームページ, < [http://www.siint.com/product/spm/tec\\_mode/12\\_activeQ.html](http://www.siint.com/product/spm/tec_mode/12_activeQ.html) >
- 84) 例えば、走査プローブ顕微鏡－正しい実験とデータ解析のために必要なこと－, 実験物理科学シリーズ 6, 重川秀実, 吉村雅満, 河津璋 責任編集, 共立出版, 2009.
- 85) J. Kerr, *Philo. Mag.*, **3**, (1877) 321-343.
- 86) 例えば、財団法人マイクロマシンセンター ホームページ, マイクロマシン技術研究開発プロジェクト, < <http://www.mmc.or.jp/mmpj/> >
- 87) 総合科学技術会議 ホームページ, 第 2 期科学技術基本計画, < <http://www8.cao.go.jp/cstp/kihonkeikaku/kihon.html> >
- 88) 例えば、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 ホームページ, 事業・プロジェクト紹介, < <http://www.nedo.go.jp/activities/portal/gaiyou/p02014/p02014.html> >
- 89) 石田央, 西山信行, 清水幸春, 早乙女康典, 井上明久, までりあ, **45**, (2006) 138-140.
- 90) C. C. Hays, C. P. Kim and W. L. Johnson, *Mater. Sci. Eng.*, **A304-306**, (2001) 650-655.
- 91) 例えば、J. J. Gilman, *J. Appl. Phys.*, **46**, (1975) 1625-1633., T Masumoto, *Sci. Rep. RITS.*, **A-26**, (1977) 246-262., H. S. Chen, *Rep. Prog. Phys.*, **43**, (1980) 353-432.あるいは C. A. Pampillo, *J. Mater. Sci.*, **10**, (1975) 1194-1227.
- 92) A. Inoue, T. Nakamura, T. Sugita, T. Zhang and T. Masumoto, *Mater. Trans., JIM*,

- 34**, (1993) 351-358.
- 93) A. Inoue, B. L. Shen, H. Koshiba, H. Kato and A. R. Yavari, *Nature Mater.*, **21**, (2003) 661-663.
- 94) 例えば、E. Orowan, *Nature*, **149**, (1942) 643-644.
- 95) R. Tominaga, K. Amiya, A. Tokairin, Y. Fujimoto, S. Takahashi and A. Inoue: *J. Metastable and Nanocryst. Mater.*, **24-25**, (2005) 161-164.
- 96) C. L. Ma, N. Nishiyama and A. Inoue, *Mater. Sci & Eng., A* **407**, (2005) 201-206.
- 97) F. Spaepen, *Acta Metall.*, **25**, (1977) 407-415.
- 98) H. Kimura and T. Masumoto, *Amorphous Metallic Alloys*, ed. by F. E. Luborsky, Butterworths, London, (1975) p. 187.
- 99) Y. H. Kim, A. Inoue and T. Masumoto, *Mater. Trans., JIM*, **32**, (1991) 331-338
- 100) S. G. Kim, A. Inoue and T. Masumoto, *Mater. Trans., JIM*, **32**, (1991) 875-878.
- 101) C. Fan and A. Inoue, *Mater. Trans., JIM*, **40**, (1999) 1376-1381.
- 102) M. W. Chen, A. Inoue, W. Zhang and T. Sakurai, *Phys. Rev. Lett.*, **96** (2006) 245502.
- 103) K. Hajlaoui *et al.*, *Scripta Mater.*, **54**, (2006) 1829-1834.
- 104) Y. Hirotsu, T. Ohkubo and M. Matsushita, *Microscopy Res. Tech.*, **40**, (1998) 284-312.
- 105) Y. Q. Zeng, Dr. Thesis, Tohoku Univ. (2007).
- 106) 例えば、C. Fan and A. Inoue, *Mater. Trans.*, **38**, (1997) 1040-1046.
- 107) 例えば、U. Kuhn, J. Eckert, N. Mattern and L. Schultz, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, (2002) 2478-2480.
- 108) 例えば、J. Eckert, U. Kuhn, N. Mattern and L. Schultz, *Intermetallics*, **10**, (2002) 1183-1190.
- 109) A. Inoue, *Mater. Sci. Forum*, **179-181**, (1995) 691-700.
- 110) 例えば、M. W. Chen, T. Zhang, A. Inoue, A. Sakai and T. Sakurai, *Appl. Phys. Lett.*, **75** (1999) 1697-1699.
- 111) F. X. Qin, X. M. Wang, G. Q. Xie and A. Inoue, *Intermetallics*, **16**, (2008) 1026-1030.
- 112) J. Saida, A. D. Setyawan, H. Kato and A. Inoue, *Appl. Phys. Lett.*, **87** (2005) 151907.
- 113) A. Inoue and T. Zhang, *Mater. Trans., JIM*, **37**, (1996) 185-187.
- 114) 例えば、K. Fujita, Y. Morishita, N. Nishiyama, H. Kimura and A. Inoue, *Mater. Trans.*, **46** (2005) 2856-2863.
- 115) 高松機械工業株式会社 ホームページ, 製品ラインナップ, < <http://www.takamaz.co.jp/2product/seihin/usl-series.html> >
- 116) A. D. Setyawan, H. Kato, J. Saida and A. Inoue, *J. Appl. Phys.*, **103**, (2008) 044907.
- 117) 例えば、NEDO 「精密部材整形用材料創製・加工プロセス技術プロジェクト」事後評

- 価報告書, < [http:// www.nedo.go.jp/iinkai/hyouka/houkoku/19h/jigo/14.pdf](http://www.nedo.go.jp/iinkai/hyouka/houkoku/19h/jigo/14.pdf) >
- 118) 例えば、NEDO「金属ガラスの成形加工技術」プロジェクト成果報告書, < [http:// www.tech.nedo.go.jp/PDF/100010433.pdf](http://www.tech.nedo.go.jp/PDF/100010433.pdf) >
- 119) M. Ishida, H. Takeda, D. Watanabe, K. Amiya, N. Nishiyama, K. Kita, Y. Saotome and A. Inoue, *Mater. Trans.*, **45**, (2004) 1239-1244.
- 120) 金属便覧, 日本金属学会編, 丸善(1990), p.1187.
- 121) X. M. Wang and A. Inoue, *Proc. IUMRS-ICA 2008 (Nagoya)*, Dec. 9-13, 2008, JP-20.
- 122) 株式会社ニコン インストルメンツカンパニー ホームページ, CNC 画像測定システム, < [http://www.nikon-instruments.jp/nexiv/jpn/products/vmr\\_1515tz.htm](http://www.nikon-instruments.jp/nexiv/jpn/products/vmr_1515tz.htm) >
- 123) アイセル株式会社ホームページ, 製品情報, < <http://isel.jp/psp/psp2-nano.htm> >
- 124) 野村幸矢, R&D 神戸製鋼技報, **54**, (2004) 2-8.
- 125) 例えば、日本工業規格, JIS H 3130 (2000 改定), CDA:C52100.
- 126) 例えば、日本工業規格, JIS Z3234 (1992 制定).
- 127) 例えば、日本工業規格, JIS H 3130 (2000 改定), CDA:C17530.
- 128) 例えば、日本ガイシホームページ, 欧州 RoH 指令における規制物質について, < [http:// www.ngk.co.jp/product/metal/beryllium/pdf/pdf\\_beryllimu\\_rohs.pdf](http://www.ngk.co.jp/product/metal/beryllium/pdf/pdf_beryllimu_rohs.pdf) >
- 129) 例えば、U. Mizutani, *Prog. Mater. Sci.*, **28**, (1983) 97-228.
- 130) W. Zhang, Q. S. Zhang and A. Inoue, *J. Mater. Res.*, **23** (2008) 1452-1456.
- 131) T. Zhang and A. Inoue, *Mater. Trans.*, **43**, (2002) 708-711.
- 132) 東北大学金属材料研究所, 金属ガラス総合研究センターホームページ, 金属ガラスの国際標準化に向けて, < [http://www.arcmg.imr.tohoku.ac.jp/pdf\\_file/top\\_topics/top\\_topics\\_8.pdf](http://www.arcmg.imr.tohoku.ac.jp/pdf_file/top_topics/top_topics_8.pdf) >
- 133) T. Bitoh, A. Makino, A. Inoue and A L. Greer, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, (2006) 182510.
- 134) K. Amiya, A. Urata, N. Nishiyama and A. Inoue, *Mater. Trans.*, **45**, (2004) 1214-1218.
- 135) A. Inoue, *Proc. Japan Acad.*, **81**, (2005) 172-188.
- 136) Y. Kawamura, K. Hayashi, A. Inoue and T. Masumoto, *Mater. Trans.*, **42**, (2001) 1172-1176.
- 137) E. Abe, K. Kawamura, K. Hayashi and A. Inoue, *Acta Mater.*, **50**, (2002) 3845-3857.
- 138) H. Kimura, A. Inoue, K. Sasamori, H. Yoshida and O. Hruyama, *Mater. Trans.*, **46**, (2005) 1733-1736.
- 139) H. Kimura, A. Inoue, N. Muramatsu, K. Shin and T. Yamamoto, *Mater. Trans.*, **47**, (2006) 1595-1598.
- 140) A. R. Yavari et al., *Acta Mater.*, **56**, (2008) 1830-1839.
- 141) P. Villars (Editor), in *Pearson's Handbook Desk Edition, Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, Vol.2., ASM Int., Ohio, (1997) 16042.

- 142) T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM, Ohio, (1996).
- 143) A. Inoue, W. Zhang, T. Tsurui, A. R. Yavari and A. L. Greer, *Philos. Mag. Lett.*, **85**, (2005) 221-229.
- 144) F. R. Niessen, *Cohesion in Metals*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1988).
- 145) *Metals Databook*, ed. by Jpn. Inst. Metals, Maruzen, Tokyo (1983) p.8.
- 146) J. H. Xia, J. B. Qiang, Y. M. Wang, Q. Wang and C. Dong, *Mater. Sci. Eng.*, **A449-451**, (2007) 281-284.
- 147) 例えば、日本工業規格, JIS H 0500 (1983 制定, 1998 改定).
- 148) 講座・現代の金属学 材料編 5 非鉄材料, 日本金属学会 (1987) p. 64.
- 149) A. Inoue and W. Zhang, *Mater. Trans.*, **43**, (2002) 2921-2925.
- 150) 大森守, 木村久道, 大久保昭, 笹森賢一郎, 井上明久, 橋田俊之, 粉体粉末冶金協会講演概要集 平成 18 年度秋季大会 (2006) 165.
- 151) 沈宝龍, 木村久道, 井上明久, 大竹和実, 加藤晃, 粉体粉末冶金協会講演概要集 平成 19 年度春季大会 (2007) 69.
- 152) 渡辺龍三, 吉年規治, 加藤秀実, 川崎亮 : 粉体および粉末冶金 **55**, (2008) 709-714.
- 153) 松原慶明, 柳本勝, 川崎亮, 粉体および粉末冶金 **55**, (2008) 715-719.
- 154) G. Xie, W. Zhang, D. V. Louzguine-Luzgin, H. Kimura, A. Inoue : *Scripta Mater.* **55** (2006) 687-690.
- 155) 大亜真空株式会社 ホームページ, 製品情報, < <http://www.diavac.co.jp/products/souti/hotopuresu/index.html> >
- 156) Q. Zhang, W. Zhang and A. Inoue, *Scripta Mater.*, **55**, (2006) 711-713.
- 157) SPS シンテックス株式会社 ホームページ, 製品情報, < <http://www.scm-sps.com/jp/html/productshtm/product2.htm> >
- 158) T. Zhang, A. Inoue and T. Masumoto, *Mater. Trans.*, *JIM*, **32**, (1991) 1005-1010.
- 159) 例えば、大野ロール株式会社 ホームページ, 製品紹介【圧延機】粉末圧延機, < <http://www1.odn.ne.jp/~adm95490/atuenki.html> >
- 160) 例えば、ブラッシュウエルマンジャパン株式会社 ホームページ, ベリリウム銅: ストリップ 公差, < [http://brushwellman.jp/alloy/products/copper\\_beryllium/C17200/strip/StripTolerance\\_metric.php](http://brushwellman.jp/alloy/products/copper_beryllium/C17200/strip/StripTolerance_metric.php) >
- 161) 例えば、東京大学生産技術研究所 高次機能加工学研究室 ホームページ, < <http://www.iis.u-tokyo.ac.jp/~yanlab/education/Rolling-1.pdf> >
- 162) H. S. Chen, H. Kato and A. Inoue, *J. Jpn. Appl. Phys.*, **39**, (2000) 1808-1811.
- 163) F. T. Trouton, *Proc. Royal Soc.*, **77**, (1906) 426-440.
- 164) *Metals Handbook 9th edition*, Metals Park, OH, ASM International.
- 165) 例えば、大野ロール株式会社 ホームページ, 製品紹介【圧延機】電熱式加熱ロール, < <http://www1.odn.ne.jp/~adm95490/atuenki.html> >

- 166) 例えば、日本ガイシ株式会社 ホームページ, テクニカルデータ : 製造工程, < [http://www.ngk.co.jp/product/metal/beryllium/expanded\\_data\\_a12.html](http://www.ngk.co.jp/product/metal/beryllium/expanded_data_a12.html) >
- 167) C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. McKamey and J. O. Scanbrough, Appl. Phys. Lett., **43**, (1983) 1017-1019.
- 168) C. Suryanarayana, Progress in Mater. Sci., **46**, (2001) 1-184.
- 169) J. Saida, M. Matsushita, C. Li and A. Inoue, Philo. Mag. Lett., **80**, (2000) 737-743.
- 170) K. H. Kim et al., Scripta Mater., **58**, (2008) 5-8.
- 171) Z. Yuehua, Z. Huaizhi and Z. Kanghou, J. Less-Common Metals, **138**, (1988) 7-10.
- 172) 日立電線株式会社 ホームページ, 製品紹介, < [http://www.hitachi-cable.co.jp/copper/copper\\_strip/semiconductor1/hcl305.html](http://www.hitachi-cable.co.jp/copper/copper_strip/semiconductor1/hcl305.html) >
- 173) DOWA オーリンメタル株式会社 ホームページ, 製品紹介, < [http://www.metanix.co.jp/dom/ja/product/ycut\\_f.html](http://www.metanix.co.jp/dom/ja/product/ycut_f.html) >
- 174) 日本ガイシホームページ, ベリリウム銅展伸材, < [http://www.ngk.co.jp/product/metal/beryllium/expanded\\_data\\_a06.html](http://www.ngk.co.jp/product/metal/beryllium/expanded_data_a06.html) >
- 175) 三菱電機メテックス株式会社 ホームページ, 製品・サービス, < <http://www.metecs.co.jp/jp/products/MX96R.html> >

#### 【IV章の参考文献】

- 1) 2009 ストレージ関連市場総調査, 株式会社キメラ総研(2009)
- 2) マイクロニュース, ハイライト, 第 18 回マイクロマシン/MEMS 展, (財)マイクロマシンセンター(2007).
- 3) 新機能材料<金属ガラスの基礎と産業への応用 井上明久 テクノシステム(2009).
- 4) 医療機器・用品年鑑 2009 年度版 市場分析編, (株)アールアンドディ (2009).
- 5) Joon-Mo Yang, et al, Endoscopic Photoacoustic Microscopy, Photonics West 2009
- 6) 古河電工時報 第 120 号, (2007.9) p.35.
- 7) 例えば Bishop Report, 世界のコネクタ市場 : 2008 年
- 8) 経済産業省ホームページ, 統計, < <http://www.meti.go.jp/statistics/> >
- 9) 日刊工業新聞ホームページ, < <http://www.nikkan.co.jp/adv/gyoukai/2008/080402.htm> >