

金属ガラス単分散球形粒子の作製と マイクロ粘性流動加工

Preparation of monodisperse spherical particles of a metallic glass and application for micro-viscous flow processing

川崎 亮*¹ 吉年 規治*²

Akira KAWASAKI, Noriharu YODOSHI

Synopsis: Gas-atomized powders, in general, have wide particle size distribution, while monodisperse spherical particles are available by using pulsated orifice ejection method (POEM). The monodisperse spherical particles have opened a door of applications for functional materials as well as three-dimensional periodic structures, which have never been done before. The authors group prepared monodisperse spherical micro-particles of metals, alloys, semiconductors and ceramics, and demonstrated their applications for BGA (Ball Grid Array) balls, spherical solar cells, photonic crystals, bio-ceramic scaffolds and so on. Recently, they have prepared monodisperse spherical micro-particles of $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$ glassy alloy with a desired diameter of around $500\mu\text{m}$. The particles have high sphericity and very narrow size distribution along with a homogeneous composition in the fully glassy phase.

It is known that Fe-based metallic glasses are difficult to plastically form into small complex shapes because of their high hardness and brittleness. Thus, we proposed a novel fabrication process for micro components of Fe-based metallic glasses. A monodisperse $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$ spherical micro-particle, with precisely controlled volumes that correspond to the desired micro component volume, is die-pressed into one micro component under the supercooled liquid region. The main deformation mechanism is viscous flow and the micro hot-press apparatus was used to realize the optimal process-conditions, overcoming the low thermal stability and rather high viscosity.

This report reviews the preparation of monodisperse $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$ spherical micro-particles and the processing of micro-components by means of the micro viscous flow.

Key words: POEM; mono-disperse spherical particle; metallic glass; viscous flow; micro-gear.

1. はじめに

ガスアトマイズ法で作製した粉末は比較的広い粒度分布を持つが、パルス圧力付加オリフィス噴射法 (Pulsated Orifice Ejection Method、以下POEM) を用いると非常に粒径の揃った球形粒径粒子を作製することができる¹⁾。非常に粒径の揃った粒子は単分散粒子と呼ばれ、従来の粉末冶金法では作製できない機能性材料や規則的構造体を作ることが出来る。現在、金属や半導体、金属ガラス、ポリマー、セラミックスなどの様々な材料系で単分散粒子を作製でき、また、粒径数十から数百マイクロンまで用途に合わせて幅広く作製可能である (図1)。このように作製された単分散粒子は、BGA (Ball Grid Array) ボールやマイクロペ

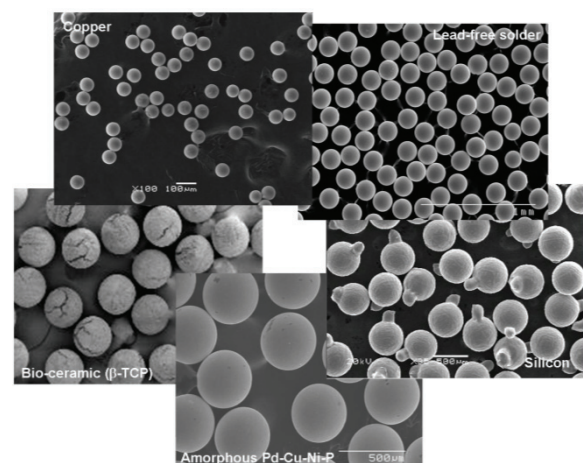


図1 単分散粒子の作製例

原稿受付日：2017年4月17日

*1 東北大学大学院工学研究科 教授

*2 東北大学金属材料研究所 助教

リング、球状太陽電池、骨代替充填材、3次元規則的システム化素材、フォトニック結晶²⁾などいろいろな分野での工業的利用が期待されている。本稿では、単分散球形金属ガラス粒子³⁾を一例に選び、その作製事例と精密マイクロ粘性流動加工⁴⁾による微小な機械部品やセンサーへの応用について概説する。

2. 単分散球形粒子の作製

金属ガラスはその特異な構造に起因して種々の優れた特性を持ち、中でもFe-Co系金属ガラスは優れた機械的特性や優れた磁気特性をもち合わせるとともにFeをベースにしているため比較的安価に製造できることからその工業的利用が非常に期待されている。金属ガラスは一般に結晶化の直前にガラス転移を示し、このガラス転移温度から結晶化温度までの温度域で優れた粘性流動性を示すため、Pd系やZr系金属ガラスではアモルファス構造を維持したまま大きな加工率で成形加工することができる⁵⁾。最近、この成形加工性に加え転写性に優れることからMEMSなどの微小部品への応用が注目されている。著者らは、金属ガラスの新しい加工プロセスとして、まず所望の粒子径に正確に体積制御された単分散球形金属ガラス粒子を作製し、次に1個の粒子を精密なマイクロ金型を用いて粘性流動加工することによって1つの微小機械要素を作製する方法を提案した³⁾。この節では、単分散球形粒子の作製方法とFe-Co系の単分散球形粒子の作製例について紹介する。

2.1 パルス圧力付加オリフィス噴射法 (POEM)

POEMの模式図¹⁾を図2に示す。このPOEM装置は坩堝・オリフィス・ロッド・圧電アクチュエータ・高周波加熱部などからなる融滴噴射部と融滴を冷却凝固させる落下管、および試料回収室から構成される。また液滴噴射させるために液面にガス圧を付加し落下管と液面に差圧を生じさせている。図の中央部にあるオリフィスから噴射される液滴

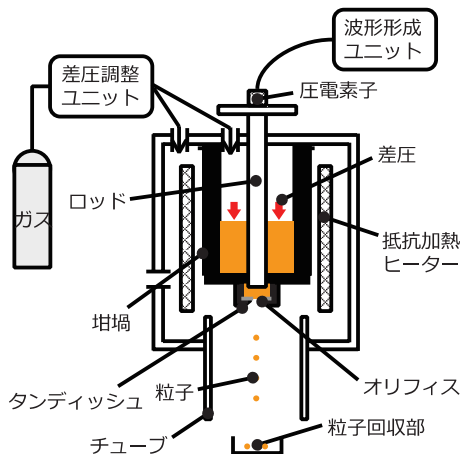


図2 POEM法の模式図

の体積は常に等しくなるために作製される粒径は等しく、落下中に冷却凝固されるために自身の表面張力により高真球度の粒子が作製される。また粒径はオリフィスの径及びアクチュエータの印加波形により任意の寸法に制御が可能である。またアクチュエータの振動周波数の上昇により効率よく作製することができる。さらに、金属ガラスの形成の観点からも無容器・無重力環境を達成しているために核発生頻度自体を抑制でき、金属ガラスの形成としては理想的な環境であるといえる。

2.2 Fe-Co系単分散金属ガラス粒子の作製

パルス圧力付加オリフィス噴射法 (POEM) で作製した $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 合金粒子のSEM観察写真の一例を図3に示す。非常によく粒径のそろった球状粒子で、粒子の表面状態は非常になめらかであり結晶相と思われる局所的な凹状組織は確認されない。粒度分布測定から平均粒径 $566\ \mu\text{m}$ で標準偏差1.86の単分散粒子が作製されたことがわかった。XRDパターンがアモルファス相特有のブロードなパターンであり、さらにTEM (図4) を用いて粒子内部の複数の点で電子線回折を測定した結果、何れの点においても微細な結晶相も析出していないことを示すハローパターンであることを確認した。すなわち、作製した粒子は、 $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 単相の単分散金属ガラス粒子である。図5から815Kでガラス転移に伴う吸熱変化を示した後に865Kで結晶化による発熱が起きている。これから算出される過冷却液体領域は $\Delta T_x=50\text{K}$ であり、バルク金属ガラス⁶⁾ の文献値ともほぼ一致していることから、同等のアモルファス状態が微小粒子内に実現されていると考えられる。図6は、様々な温度で等温DSC熱分析を行い、結晶化に伴う発熱ピークの出現までの時間 (潜伏時間) を測定しプロットしたもので、 $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 金属ガラス単分散粒子の結晶化のTTT曲線を表している。作成したTTT曲線から T_x 付近で約100秒程度、 T_g 付近で約1000秒程度の結晶化の潜伏時間がある。

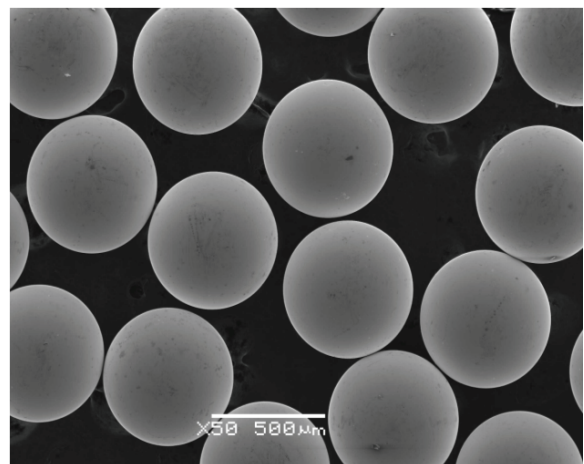


図3 パルス圧力付加オリフィス噴射法で作製した単分散球形金属ガラス粒子

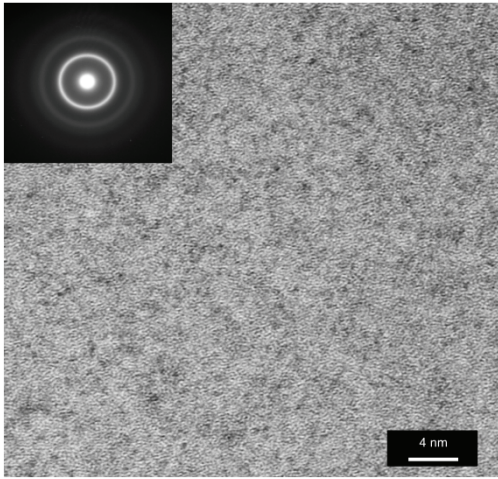


図4 Fe系金属ガラス粒子の内部組織

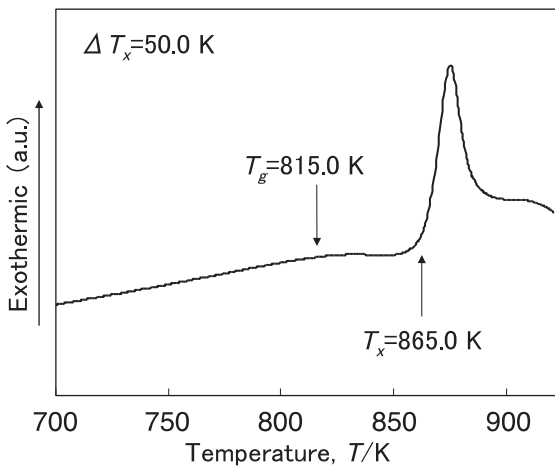


図5 [(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]₉₆Nb₄金属ガラス単分散粒子のDSC曲線

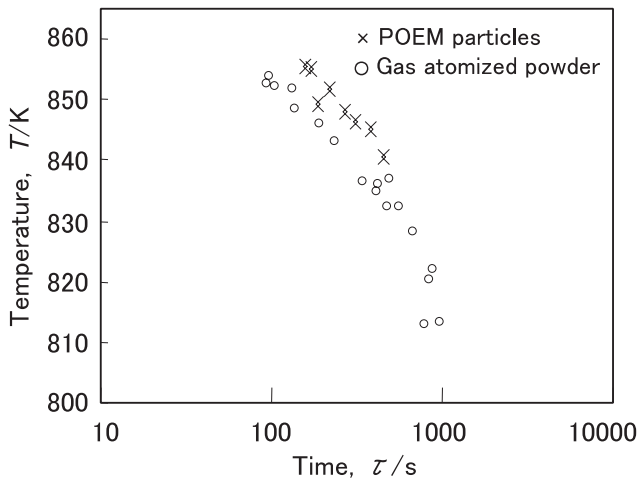


図6 [(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]₉₆Nb₄金属ガラス単分散粒子の結晶化の潜伏時間 (TTT曲線)

Fe-Co系金属ガラスは、Pd系やZr系金属ガラスと比較してガラス形成能が小さく、また熱的安定性も低い、この時間内であれば各温度条件で等温保持を行ってもガラス

構造を維持した状態を保つことができる。すなわち、粘性流動加工することができる。

3. 1個の球形粒子を用いた粘性率測定法

円柱バルク材の圧縮試験法や高速加熱圧子貫入法では熱的安定性が低いFe-Co系などの金属ガラスの粘性率を測定することが難しい。そこで、パルス圧力付加オリフィス噴射法により作製した直径数百μmのFe系微小球形金属ガラス粒子を用いて、その1個の粒子を過冷却液体温度域で圧縮変形し、その粘性流動変形挙動から粘性率を求める方法を提案した⁴⁾。この方法は、直径数百μmの球形粒子が作製できれば、熱的安定性やガラス形成能にかかわらずどのような金属ガラスでも粘性率を測定できる。

Arztら⁷⁾は粉末成形体における焼結緻密化モデルを考察し、球形粉末粒子を用いた熱間等方圧プレス法 (Hot Isostatic Pressing: HIP) による焼結時の緻密化理論式を提案している。単分散球形粒子のランダム密充填体の焼結時の緻密化過程において、べき乗則に従う場合の粒子間の接近速度を以下に示す関係式で表した。

$$\frac{dy}{dt} = \frac{9}{16} \pi x \frac{d\varepsilon_0}{dt} \left(\frac{P_{eff}}{3\sigma_0} \right)^n \quad (1)$$

ここでdy/dtは2粒子中心間接近速度、xはネック半径、ε₀及びσ₀は材料定数、P_{eff}は焼結時に粒子間接触部にかかる有効圧力、nはクリープ指数を表す (図7 (a))。ここで、完全なニュートン粘性を仮定した場合、(1) 式の指数nはn=1となり、また以下の関係が成り立つ。

$$\frac{d\varepsilon_0}{dt} = \frac{1}{3\eta} \sigma_0 \quad (2)$$

ここでηは粘性率を表す。この式を(1)式に代入すると2粒子中心間接近速度dy/dtは

$$\frac{dy}{dt} = \frac{1}{16} \pi x \frac{P_{eff}}{\eta} \quad (3)$$

となる。ここで有効圧力P_{eff}はネック断面にかかる圧縮力fをネック断面積πx²で割った値

$$P_{eff} = \frac{f}{\pi x^2} \quad (4)$$

となる。したがって、この式を(3)式に代入することで以下の式

$$\frac{dy}{dt} = \frac{1}{16} \frac{f}{x} \frac{1}{\eta} \quad (5)$$

が得られる。

Kaysserら⁸⁾は、Arztらが導いた(5)式中のネック半径x、

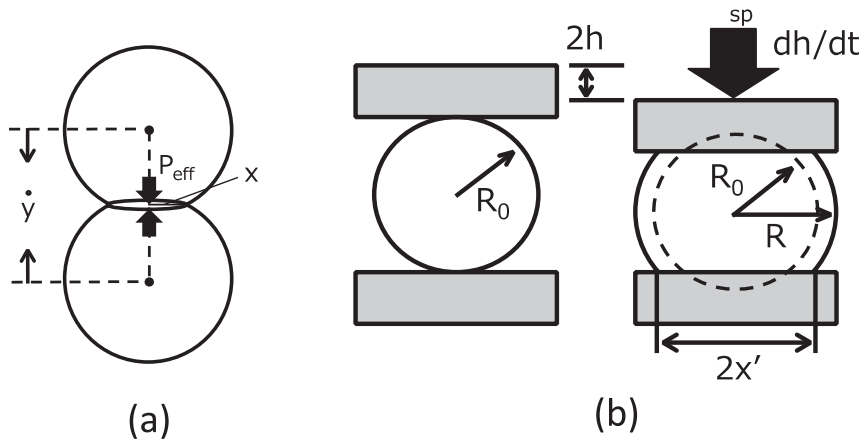


図7 単粒子圧縮試験法

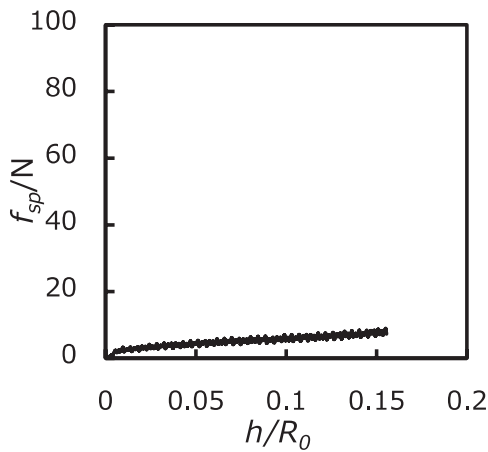


図8 荷重-h/R₀曲線

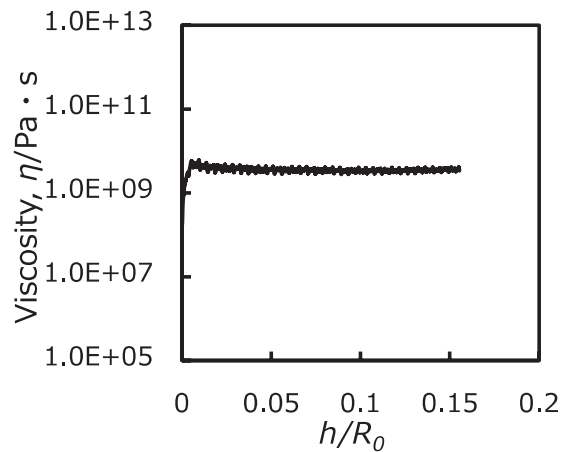


図9 粘性率とh/R₀の関係

2粒子中心間接近速度 dy/dt 、ネック断面にかかる圧縮力 f が、図7 (b) に示す単粒子圧縮試験時のパンチ面と粒子間の接触面半径 x' 、圧縮速度 dh/dt 、圧縮荷重 f_{sp} にそれぞれ置き換えられることを報告した。

$$\frac{dh}{dt} = \frac{1}{16} \frac{f_{sp}}{x'} \frac{1}{\eta} \quad (6)$$

この式中の接触面半径 x' は、幾何学的に以下の式で表される。

$$x' = \left\{ 2[h + (R - R_0)]R - [h + (R - R_0)]^2 \right\}^{1/2} \quad (7)$$

ここで $2R_0$ は初期粒径である。また $2h$ は粒子の垂直方向への圧縮変位量である。粒子が圧縮変形時に球形粒子の自由表面に均一に再配置すると仮定すると、圧縮変形時の粒子半径 R は幾何学的に以下の式で表される。

$$R = \left\{ \frac{2}{3} R_0^3 + \frac{1}{3} (R_0 - h)^3 \right\}^{1/2} / (R_0 - h) \quad (8)$$

(7) 式及び (8) 式から、接触面半径 x' は、初期粒径 $2R_0$ 及び圧縮変位 $2h$ により求めることができる。

(6) 式を粘性率について整理すると以下の式が得られる。

$$\eta = \frac{1}{16} \frac{f_{sp}}{x'} \frac{1}{\frac{dh}{dt}} \quad (9)$$

図7 (b) に示す単粒子圧縮試験をクロスヘッド速度一定として行くと、(9) 式中の圧縮速度 dh/dt は一定となる。接触面半径 x' は、(7) 式、(8) 式を用いて、初期粒径 $2R_0$ と単粒子圧縮試験時の圧縮変位 $2h$ から求められる。したがって、圧縮変位 $2h$ とそれに対する圧縮荷重 f_{sp} を測定し、(9) 式にそれらを代入することで粘性率を求めることができる。

一例として、粒径 $2R_0=966 \mu\text{m}$ の $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$ 金属ガラス粒子を、試験温度 578K 、圧縮速度 $dh/dt=30 \mu\text{m}/\text{min}$ で単粒子圧縮試験を行った結果について述べる。図8は、圧縮荷重 $f_{sp}-h/R_0$ 曲線であり、図9は、 h/R_0 に対する

圧縮荷重と、(7) 式、(8) 式より計算される接触面半径から、(9) 式を用いて粘性率を計算し、 h/R_0 に対してプロットしたものである。 h/R_0 が0.05~0.15の範囲においてはほぼ一定値を示している。従って、 h/R_0 が0.05~0.15の範囲における平均の粘性率 ($\eta=3.5 \times 10^9 \text{Pa} \cdot \text{s}$) として $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$ 金属ガラスの578Kにおける粘性率を求めることができる。図10は、試験温度を変えて測定した粘性率の結果である。試験温度が568Kから603Kまで上昇するにつれて粘性率の値が単調に減少していること、データのばらつきも少なく、 $10^8 \sim 10^{10} \text{Pa} \cdot \text{s}$ の粘性率が精度よく求められていることが分かる。図中の実線は Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) フィットティング曲線である。

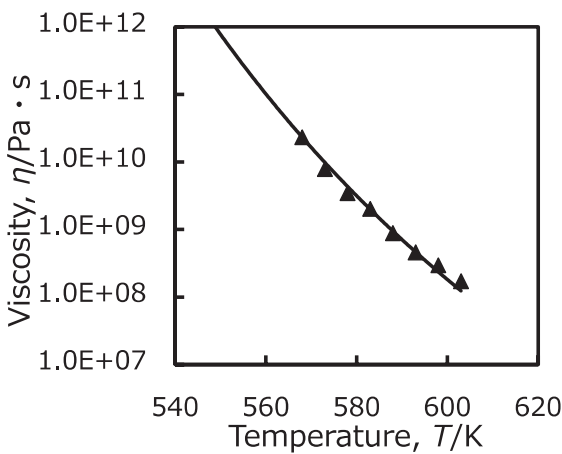


図10 粘性率の温度依存性

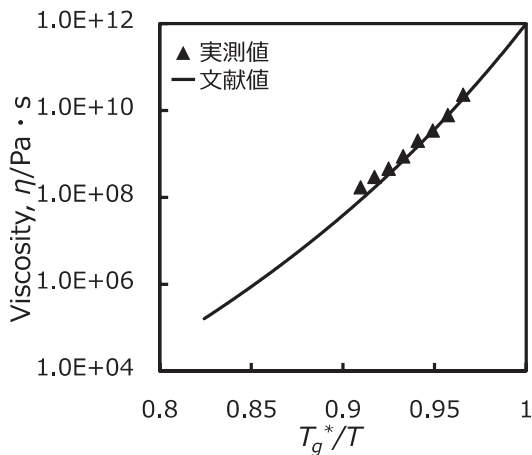


図11 Pd系金属ガラスのAngell plot

一方、粘性率が $10^{12} \text{Pa} \cdot \text{s}$ となる時の温度が、材料特性としてのガラス転移温度 T_g^* と定義されている。Angellらはこのガラス転移温度 T_g^* を用いて様々なガラス材料の粘性率の測定結果を一つの図上に載せ (Angell plot)、異なるガラス転移温度を示す各ガラス材料の粘性率の温度依存性を比較検討することができることを提唱した⁹⁾。図10のVFTフィッティングの外挿から粘性率が $10^{12} \text{Pa} \cdot \text{s}$ となるガラス転移温度を求めると $T_g^*=549\text{K}$ となる。図11に $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$ 金属ガラスのAngell plotを示す。同図に示される曲線は、Katoらが円柱バルク材の圧縮により求めた同組成金属ガラスの粘性率の温度依存性を示したものである¹⁰⁾。単粒子圧縮試験法により測定した粘性率の温度依存性のばらつきが非常に少ないこと、Katoらが報告した粘性率の温度依存性とほぼ一致することから、著者らが提案した粘性率測定法は妥当であることが明らかになった。

以上の結果を基に、単粒子圧縮試験によって $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 金属ガラスの粘性率を測定した。 $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 金属ガラスの粒径は、 $2R_0=566 \mu\text{m}$ 、圧縮速度 $dh/dt=30 \mu\text{m}/\text{min}$ である。試験温度833Kにおける圧縮荷重 $f_{sp}-h/R_0$ 曲線を図12に、粘性率 $\eta-h/R_0$ 曲線を図13に示す。先の結果と同様に、 h/R_0 が0.05~0.15の範囲において測定値はほぼ一定であり、その平均値は $\eta=3.1 \times 10^{10} \text{Pa} \cdot \text{s}$ である。820–850Kの範囲の温度で粘性率を測定し、VFTフィッティングの外挿から粘性率が $10^{12} \text{Pa} \cdot \text{s}$ となるガラス転移温度 T_g^* を求めると $T_g^*=788\text{K}$ となり、その値を用いて図14にAngell plotを示す。三角で示したプロットが単粒子圧縮試験により求めた $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 金属ガラスの粘性率の温度依存性を示している。

$\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$ 金属ガラスは最もFragileな液体挙動を示し、 $\text{Zr}_{46.75}\text{Ti}_{8.25}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27.5}$ はややStrongな液体挙動を示すことが分かる。 $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ は、これらの金属ガラスの中で最もStrongな液体挙動を示すことが明らかとなった。これは、個々の局所構造同士のネットワーク構造に起因した強固な結合に由来するものと考えられる。

以上から、Fe系金属ガラスはStrongであり、Pd系金属ガラスが $1 \times 10^6 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 程度まで粘性率を低下させるのに対してFe系金属ガラスは $1 \times 10^{10} \text{Pa} \cdot \text{s}$ が結晶化を生じない限度である。したがって、粘性流動加工するためには大きな負荷応力が必要である。また、熱的安定性が低いため、TTT曲線 (図6) に示したように短時間で加工しなければならない。

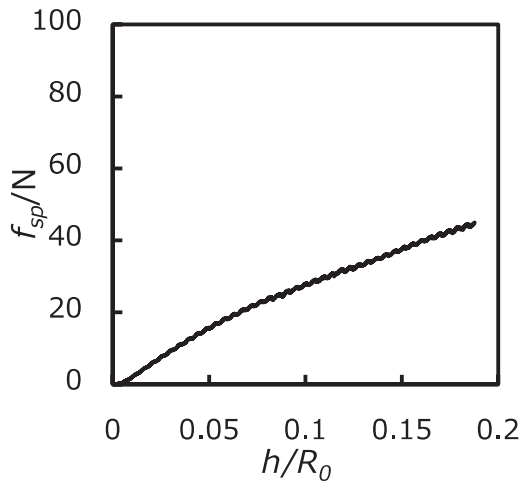


図12 荷重-h/R₀曲線

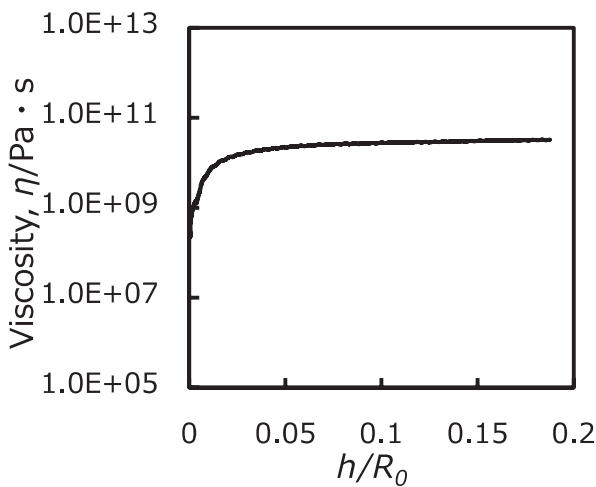


図13 粘性率とh/R₀の関係

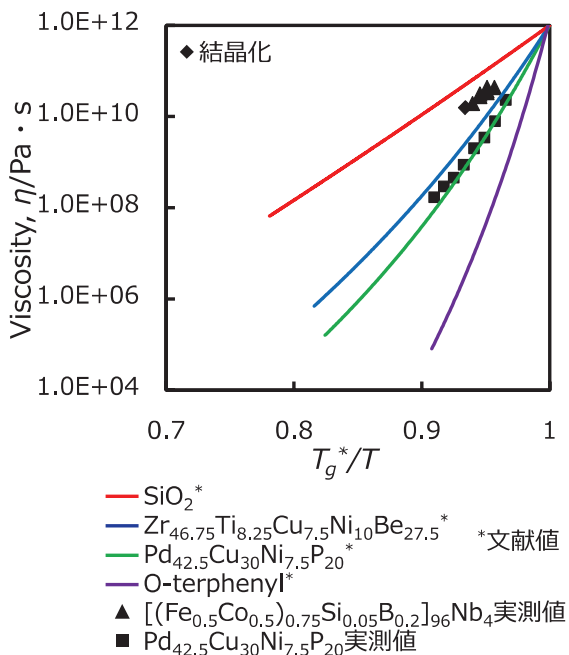


図14 Fe系金属ガラスのAngell plot

4. 1個の球形粒子のマイクロ粘性流動加工

粒径おおよそ500 μ mの[(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]₉₆Nb₄単分散球形金属ガラス粒子の作製、熱的安定性や粘性係数などを前節に示した。そこで、単分散球形金属ガラス粒子の過冷却液体温度範囲で、マイクロ粘性流動加工により精密な微小機械要素を試作した例を示す。

まず、内径500 μ m、外径700 μ mの9枚歯ギア形状を有する高精度マイクロ金型の作製を試みた。高精度マイクロ金型の材料に関しては、[(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]₉₆Nb₄金属ガラスの粘性流動成形加工温度域である約873K程度の高温度においても優れた強度、硬度、耐酸化性を有するステライト (Co基耐食耐摩耗合金) を選定した。ガスアトマイズ法によりステライト粉末を作製し、焼結および熱間押し出しにより金型材を作製した。その後、直径おおよそ50 μ m程度のワイヤーを用いて、ワイヤーカットによりギア形状を有する微小パンチとダイを作製した。図15に9枚歯ギア形状を有する高精度マイクロ金型の外観をそれぞれ示す。

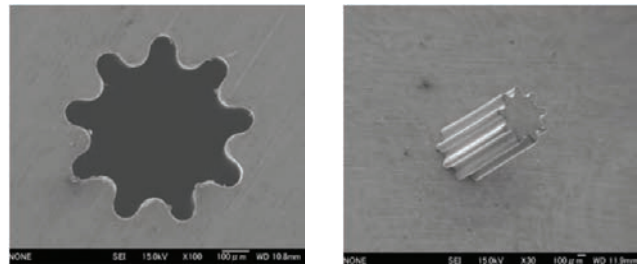


図15 精密マイクロ金型 (ダイとパンチ)

この高精度マイクロ金型を用いて試験温度838K、圧縮速度160 μ m/min、加工時間おおよそ3minの条件でマイクロ粘性流動加工を行った。これは過冷却液体温度範囲で結晶化の潜伏期間内 (TTT曲線) に加工を終了できる条件である。得られた荷重-変位曲線を図16に示す。マイクロ粘性流動加工終了時の最高荷重はおおよそ680Nにまで達しており、応力に換算すると約1GPaに相当する。図17に作製した9枚歯を有する[(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]₉₆Nb₄マイクロギアの外観を示す。作製した9枚歯のマイクロギアは歯先がわずかに丸いものの、ほぼ金型を充填していることが確認できる。

図18に作製した[(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]₉₆Nb₄マイクロギアの歯の付け根部分及び歯先部分における透過電子顕微鏡観察結果を示す。結晶相に相当するコントラストは見受けられず、また電子線回折パターンがいずれもアモルファス構造特有のブロードパターンを示しており、作製した[(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]₉₆Nb₄マイクロギアは、アモルファス単相を維持していることがわかった。ピツカーズ硬度計により硬さを測定した結果、成形加工前後に

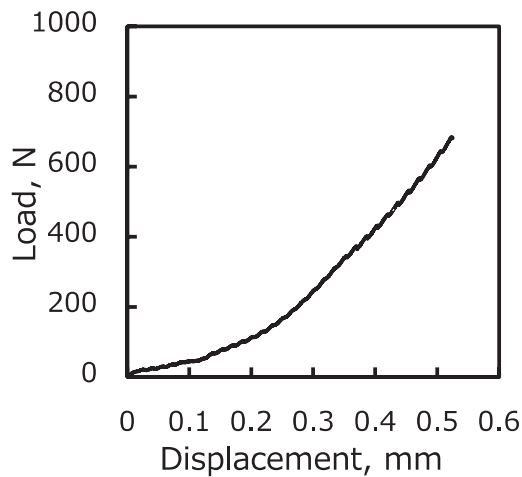


図16 荷重-変位曲線

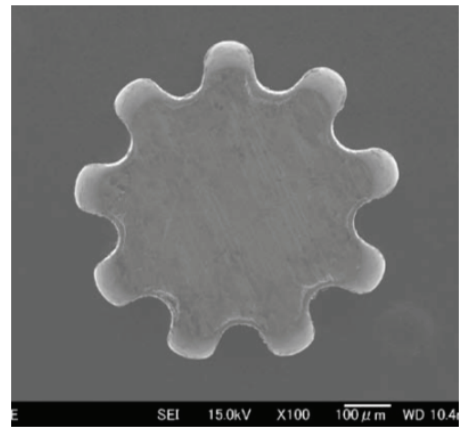


図17 Fe系金属ガラスのマイクロギアの外觀

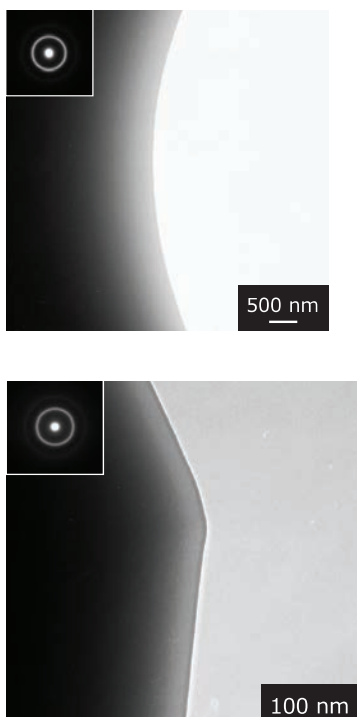


図18 マイクロギアの内部組織
上；歯の付け根部分、下；歯先部分

おけるビッカース硬さはそれぞれHv=1116、Hv=1125となりほぼ同じ硬さを示していることが分かった。作製した $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 金属ガラスマイクロギアは、アモルファス単相を維持しており、ビッカース硬さが成形加工前後でほぼ同じであることから、 $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 金属ガラスが本来から有する高強度特性を損ねることなく、マイクロギアに精密に粘性流動加工できることを明らかにした¹¹⁾。

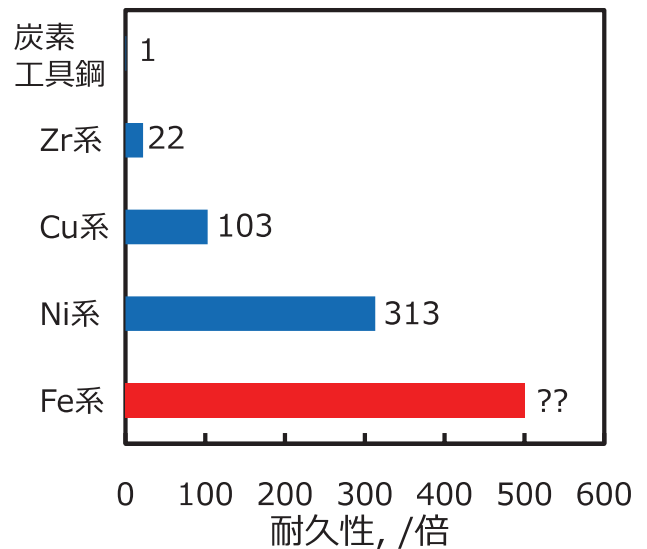


図19 ギアの耐久性

5. まとめと将来性

先端精密機器の高機能化、小型化といった昨今の技術進歩は著しく、マイクロモータの適用がこれらの精密機器の様々な駆動源として検討されている。ギアヘッドを小型化するためには、高強度ギア材料の開発が必要不可欠である。炭素工具鋼及びZr系、Cu系、Ni系金属ガラスを用いて作製されたギアの耐久性結果を図19に示す¹²⁾。金属ガラスで作製されたギアの耐久性は、炭素工具鋼で作製されたギアの耐久性と比較していずれも高く、Fe系金属ガラスマイクロギアの耐久性は、他の金属ガラスで作製されたマイクロギアの耐久性をはるかに凌ぐことが予想される。ガラス

形成能や熱的安定性は、Zr系、Cu系、Ni系、Fe系の順序に低くなり、この順序にマイクロギアの作製が難しくなる。ガラス形成能や過冷却液体の熱的安定性の低さを克服し、単分散球形粒子のマイクロ粘性流動加工によってFe系金属ガラスマイクロギアが作製可能となれば、経済性の面で優れるのみならず、高強度、高硬度、高耐久性、優れた軟磁気特性といった高機能特性をも兼ね備えた、これまでにない高機能性マイクロギアが作製されることになる。また、その他様々な微小機械要素の作製など広範囲な工業的応用が期待できる。

参考文献

- 1) K.Takagi, S.Masuda, H.Suzuki and A.Kawasaki: Mater. Trans. 47 (2006) 1380-1385.
- 2) K.Takagi, K.Seno and A.Kawasaki: Applied Physics Letters, 85, 3681 (2004).
- 3) N.Yodoshi, A.Miura, W.Dong and A.Kawasaki: J.Japan Inst. Metals, 72(2008) 686-692.
- 4) N.Yodoshi, R.Yamada, A.Kawasaki and R.Watanabe: Scripta Materialia 67(2012) 971-974.
- 5) G.Wang, J.Shen, J.F.Sun, Y.J.Huang, J.Zou, ZP.Lu, Z.H.Stachurski and B.D.Zhou: J.Non-Cryst. Solids 351(2005) 209-217.
- 6) A.Inoue, B.L.Shen and C.T.Chang: Acta Mater. 52(2004) 4093-4099.
- 7) E.Arzt, M.F.Ashby, K.E.Eastering: Metal Trans. A 14A(1983) 211-221.
- 8) W.A.Kaysser, M.Aslan, E.Arzt, M.Mitkov, G.Petzow: Powder Metall. 31(1988) 63-69.
- 9) C.A.Angell: J. Non-Cryst. Solids 73(1985) 1-17.
- 10) H.Kato, T.Wada, M.Hasegawa, J.Saida, A.Inoue, H.S.Chen: Scr. Mater. 54(2006) 2023-2027.
- 11) N.Yodoshi, R.Yamada, A.Kawasaki, A.Makino : J. Alloys and Compounds, 615(2014) S61-S66 .
- 12) 金属ガラスの基礎と産業への応用、テクノシステム (2009) 453-454.