非晶質合金の凝固条件

高山新司* 大井 徹*

Shinji Takayama and Tetsu Oi : Casting Condition of Metallic Glasses.

Processing conditions of $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ metallic glassy ribbon, 10 mm in width, have been investigated by employing a single roll-casting method. To explore the conditions, the temperature of the melt, the angular velocity of the roll, and the ejection pressure of the melt were varied in turn while holding the other quenching parameters constant.

The thickness of the as-quenched glassy ribbon increases monotonically with increasing ejection pressure and decreases monotonically with increasing roll speed.

A mathematical treatment of the conditions for obtaining the good quality glassy ribbon has been attempted, and the result shows good accord with the present experimental data.

(Received December 21, 1978)

I. 緒 言

最近非晶質合金の応用が世の脚光を浴びるにしたいが、その形成機構あるいは製造条件に関しても多くの関心が寄せられてきている。前者はおもに Uhlman⁽¹⁾, Shingu, Ozaki⁽²⁾によって論じられ、また後者は Liebermann, Graham⁽³⁾, Chen, Miller⁽⁴⁾, Kavish⁽⁵⁾等により円形ノズルを用いたときの製造条件の形状に及ぼす影響が論じられている。しかし実際問題として良質の非晶質合金を得るためには、両者の兼ね合いを同時に考えなければならないだろう。

本研究では非晶質材料の製造条件をより明確に理解するために、片ロール冷却法を用いた大気中における 10 mm 幅 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ 非晶質リボンの連続的製造条件を検討した。さらに、これらの製造条件を上述の報告とは少し違った角度で計算により導き、溶湯温度一定でロール回転数、噴出圧の関数として求めた実験結果と比較検討した。

II. 実験方法

非晶質材料の製造条件を検討するために大気中でも容易に非晶質作製可能な $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ 合金を選んだ。各元素を所定の組成比 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ に配合した素材を石英管内でアルゴン雰囲気中高周波電源加熱で溶解し、これを母合金とした。非晶質試料作製には簡便な大気中での銅ロール(径 20 cm)による片ロール冷却法を用いた⁽³⁾。製造条件を評価するうえで、変数以外の作製条件をできるだけ同様に保つ必要から母合金 20 g を化学天秤で正確にはかり 1 回ごとの急冷実験のチャージ量とした。またすべてのノズルは断面積 3.5 mm^2 の矩形で高さ 2 mm のノズル口をもつ外径 17.7 mm、内径 14.6 mm の透明石英管を使用した。ノズル

は使用後ごとに溶融合金による管壁やノズル口部分の汚れを除き、ノズル口は常にもとの矩形サイズを保つよう注意を払った。このようにして同一シリーズの製造実験にはひとつの同一ノズルを用いた。溶湯を押し出す瞬間のノズルと銅ロールの位置の概略を Fig.1 に示す。すべての実験において、溶湯を押し出す瞬間のノズル口とロール面との距離、ノズルのロール面になす角度等、その他のすべての製造パラメーターは常に一定の値を保つようにした。非晶質試料作製時にノズルから溶湯を押し出す噴出圧 (P_E) はガス圧計により、またその溶湯の温度 (T_m) は溶湯に白金-白金ロジウム熱電対を直接挿入し測定した。すべての急冷リボン作製形状はリボン幅、10 mm となるように作った。このように母合金 20 g から作製された 10 mm 幅リボン(全長 7~9 m)は表面が平滑で、形状も一様であり、その長さ方向の厚さのバラツキは、リボンの端の約 1 m を除いて $\pm 1 \mu\text{m}$ の精度であった。作製試料の厚さは、 $1 \mu\text{m}$

Fig.1 Schematic diagram for a single roll casting.

* 株式会社日立製作所中央研究所(Central Research Laboratory, Hitachi Ltd., Kokubunji)

まで測定可能なマイクロメーターで測定した。急冷されたままの試料が非晶質状態であるかどうかはディフラクトメーターによるX線回折強度曲線から評価した。Fig.2に代表的な10 mm幅 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ 非晶質リボンの作製試料を示す。

Fig.2 As-quenched $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ amorphous ribbon.

III. 実験結果および考察

本実験では10 mm幅 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ の作りやすさから溶湯温度を単に融点($\sim 900^\circ\text{C}$)よりも高い 1200°C に選んだ。ここで良好な10 mm幅非晶質リボンの製造条件を求める目的で、溶湯温度 1200°C 、とロール回転数 2000 rpm を固定した上で、噴出圧 P_E (MPa) を段階的に変化させてリボンを作製した。同様にして溶湯温度を 1200°C 、噴出圧 P_E を 0.167 MPa に固定し、ロール回転数 R (rpm) を変化させた。このように作製した非晶質リボン試料の厚さ h をマイクロメーターで正確に測定し、そのときの噴出圧あるいは、ロール回転数の関数としてプロットしたものを Fig.3 に示す。なおこの際、リボン幅は噴出圧にもまたロール回転数にも依存せず10 mm一定であった。図で h が最大、最小を示す点は非晶質状態の良好なリボンの作製可能なリボンの厚さの限界値を示す。すなわち 0.206 MPa

Fig.3 Variation in thickness of as-quenched amorphous ribbon with ejection pressure P_E ($R=2000$ rpm, $T_m=1200^\circ\text{C}$) and with angular speed R (at $P_E=0.167$ MPa and $T_m=1200^\circ\text{C}$).

より大きな噴出圧、あるいは1500 rpmよりも低いロール回転数では、 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ 合金系では延性に富んだ非晶質合金は得られず溶湯は銅ロールで十分急冷されないままにロール表面を離れ、結晶化したとぎれとぎれのリボンしか得られない。一方 0.108 MPa より小さな噴出圧、あるいは3800 rpmよりも高いロールの回転数では延性に富んだ非晶質合金が得られても、リボンに無数の穴があき連続でなく、良好なリボンとはいいがたい。図からわかるように作製された非晶質リボンの厚さはロール回転数を一定にした場合は噴出圧に対して単調に増加するのに反して、噴出圧を一定にしたときはロール回転数に対して単調に減少している。これらの実験結果から広幅非晶質リボンの形状をロール回転数、噴出圧の関数としてかなり正確に制御できることは注目値する。

さて本実験での10 mm幅非晶質リボンの連続的製造条件をロール回転数 R 、噴出圧 P_E の関数として計算で求めてみよう。計算を簡略化するために溶融合金の溶湯を粘性のない完全流体と考える(勿論、実際の溶融合金はある値の粘性をもつが)。再び Fig.1 を参照する。ここで P_E は噴出圧、 P_0 はノズル口での圧力、 V_f は液面の平均の流速、 V_0 はノズル口での平均速度、 ρ_l は溶湯密度、 V_s はロール面の速度、 H はノズル口から液面までの距離、 Z はノズル口からロール表面までの距離、 D はロール直径を示す。またノズル口の断面積を S_n 、作成されたリボンの断面積を $S_s = \text{幅} \times \text{厚さ} \times h$ とする。一般に液体は縮まない流体とみなせること、また $P_E - P_0$ が P_0 に比べて小さいとき(本実験では後述の実験データからも明かなように、この条件は常に満足される)、定常流として扱うことができることから、以下の計算は近似的に縮まない流体の定常流として取りあつかうことにする。また本実験での V_f の実測値がせいぜい 5 cm/s と低く流速による密度の変化はほとんどないとみなせることから連続の式

$$V_f S_f = V_0 S_n \quad (1)$$

が成り立つ。ここで S_f はノズルの断面積を示す。一方 Bernoulli の定理から

$$P_E + \rho_l g H + \frac{1}{2} \rho_l V_f^2 = P_0 + \frac{1}{2} \rho_l V_0^2 \quad (2)$$

式(1)、(2)から V_0 を求めると

$$V_0 = \left\{ \frac{2(P_E - P_0)}{\rho_l} + 2gH / 1 - \left(\frac{S_n}{S_f} \right)^2 \right\}^{1/2} \quad (3)$$

ここで溶湯の高さ H はリボン作製時に時間と共に変化するから、 V_0 も時間とともに変化すると思われ。しかし本実験では1回の急冷実験のチャージ量 20 g の溶湯の高さが 16.4 mm と小さく、 $2(P_E - P_0) / \rho_l \gg 2gH$ が常に成り立つことから、 H の変化による V_0 の変化はわずか3%と無視できるほど小さい。それゆえ、よい近似で以後の計算には H として平均の値 8.2 mm を用いる。さらに上式において $S_f (=167.4 \text{ mm}^2)$ は $S_n (=3.5 \text{ mm}^2)$ よりはるかに大きいことから $1 - (S_n/S_f)^2 \approx 1$ とおける。さて溶湯が

ロール表面で急冷され連続的にリボン試料を作製するためには、ノズル口から単位時間に噴出される量とロール表面で急冷され単位時間にとり去られる量が一致しなければならない。それゆえ質量保存式

$$V_o S_n \rho_l = V_s W_s h \rho_s \quad (4)$$

が成り立つ。ここでノズル口とロール表面の距離 Z が小さいことから溶湯がロール表面に到達するときの速度 V_i は V_o と等しいとおいた。実験方法の項で述べた実験事実から、 $W_s = 10 \text{ mm}$ 、したがって式(4)から急冷リボン試料の厚さ h は

$$h = \frac{S_n}{10} \cdot \frac{V_o}{V_s} \cdot \frac{\rho_l}{\rho_s} \quad (5)$$

として求められる。一方ロール表面の速度 $V_s (\text{cm/s})$ はロール回転数の単位が rpm のとき、

$$V_s = \pi DR / 60 \quad (6)$$

で表わされるから、式(5)は結局、次式で表わされる。

$$\begin{aligned} h &= \frac{6 S_n \rho_l}{\pi DR \rho_s} V_o \\ &= \frac{6 S_n \rho_l}{\pi DR \rho_s} \left\{ \frac{2(P_E - P_o)}{\rho_l} + 2gH \right\}^{1/2} \end{aligned} \quad (7)$$

新宮等は溶融金属をサブストレートで急冷する際に凝固速度が結晶成長速度に打ち勝ち、それを抑制するときに非晶質状態が生じると考え、熱伝導の計算からそのときの試料の厚さの限界値を計算した⁽²⁾。一般に片ロール法で銅ロールを用いた場合この厚さは多くの実験結果からほとんどの Fe 系, Ni 系, Co 系合金において $60 \mu\text{m}$ 以下として定めることができる。また銅ロールで bulk 試料に穴があいていない連続良好な非晶質リボンの作製可能な試料の厚さの下限值として多くの実験結果から経験的に $\sim 20 \mu\text{m}$ とおける。これらの事実から銅ロールで良好な非晶質リボンが連続的に作製可能な試料の厚さ h の範囲は

$$20 \mu\text{m} \leq h \leq 60 \mu\text{m} \quad (8)$$

として定められる。勿論この範囲はロール材を代えた場合溶融合金とロール材とのぬれやロール材料の熱伝導係数などの係数の変化により、その範囲も大きく変わると期待される。実際熱伝導度の悪い炭素鋼をロール材として用いたとき、この範囲は一般に非常にせまく厚さが薄い範囲に限られるだろう。

さて式(7)を式(8)に代入することにより非晶質リボン製造条件を $P_E - P_o$ と R の関数として表わすことができる。

$$\begin{aligned} \frac{S_n \rho_l}{10 \pi D \rho_s} \left\{ \frac{2(P_E - P_o)}{\rho_l} + 2gH \right\}^{1/2} &\leq \frac{R}{10^4} \\ &\leq \frac{3 S_n \rho_l}{10 \pi D \rho_s} \left\{ \frac{2(P_E - P_o)}{\rho_l} + 2gH \right\}^{1/2} \end{aligned} \quad (9)$$

ここで P_o は実験的に実現不可能であるが、 P_E と以下の関係にある。すなわち、式(3)、(5)から

$$V_o = \frac{10 h \cdot V_s \cdot \rho_s}{S_n \rho_l} = \left\{ \frac{2(P_E - P_o)}{\rho_l} + 2gH \right\}^{1/2}$$

上式を $P_E - P_o$ で解くと

$$P_E - P_o = \frac{\rho_l}{2} \left\{ \left(\frac{10 h \cdot V_s \cdot \rho_s}{S_n \rho_l} \right)^2 - 2gH \right\} \quad (10)$$

を得る。ここで上述の V_o と同様、本実験では作製時の H の変化による $P_E - P_o$ の変化量もせいぜい $1.16 \times 10^{-3} \text{ MPa}$ と小さいことに注目すべきである。したがって上式から作製した非晶質リボンの厚さを実測することにより、その急冷時の $P_E - P_o$ が求められる。Fig.3の実験値を式(10)に代入することにより $P_E - P_o$ を P_E あるいは R の関数として表わしたものを Fig.4 に示す。図から $P_E = 0.098 \text{ MPa}$ のとき、すなわち溶湯が出される前のロールだけが回っている時点では $P_E - P_o \approx 4.41 \times 10^{-3} \text{ MPa}$ で $P_o =$

Fig.4 The value of $P_E - P_o$ calculated from eq. (9) as a function of ejection pressure P_E and angular speed R .

0.094 MPa と P_o が少し大気圧より低くなっていることがわかる。このわずかな相違は用いた仮定によるかもしれないが、むしろロールの回りの空気の流れがノズルとロール面の間隙でせまめられるために流速がそこで高められ、ベルヌーイの定理から期待される圧力低下に起因すると考えられる。一方 $P_E > 0.098 \text{ MPa}$ では、溶湯が押し出され、ロール面で連続的に急冷されるが、その際小さい穴から大気中への液体の流出と違って P_o は一定でなく、 P_E とともに単調に増加している。この意味するところは今のところ不明であるが少なくとも溶湯が大気中に自由に押し出されるのではなく、ノズルとロール面の非常に狭い間隙で急冷されながらロールの回転により引き出される結果、もたらされたものと考えられる。一方溶湯温度 1200°C 、噴出圧 0.167 MPa と一定の場合、回転数による $P_E - P_o$ の変化は最初 3000 rpm までは上記の P_E 依存の場合と同様単調に増大するが、それ以上の回転数では R とともに減少し、 $R = 3000 \text{ rpm}$ 付近で最大を示す。この場合 P_E は 0.167 MPa と一定であるから P_o は最初 R と共に減少するが $R = 3000 \text{ rpm}$ では逆に増大していることを意味している。前者はロールが速く回転するためそれにひきつけられたロール面上の空気の流れが速くなる事実から、上記で述べたベルヌーイの定理により理解できる。後者は詳細は今のと

ころ不明であるがロール回転数の増大によりノズル口とロール面の間隙での空気と液体の流れが音速に近づくことにより起こる超音速流の状態により P_0 が増大したものと思われる。このことは R が 3000 rpm のとき、式(6)から V_s は ~ 31 m/s に達し連続の式(1)からわかるように、ノズル口のロール面の間隙でその空気の流れにわずか $1/10$ の断面積の違いを作ることにより容易に音速に近づくことからうかがわれるだろう。

さて本実験での定数 $D=200$ mm, $\rho_s=7.72 \times 10^6$ g/m³, $\rho_l=7.24 \times 10^6$ g/m³ ($T_m=1200^\circ\text{C}$)⁽⁶⁾, $S_n=3.5$ mm², $S_f=\pi(14.6/2)^2$ mm², $H=8.2$ mm を式(9)に代入することにより、連続的非晶質リボン製造条件を R と P_E-P_0 の関数として示すことができる。Fig. 5 の実線で囲まれた斜線の部分が計算で求められた良好な非晶質リボン製造可能な範囲を示している。図で下線よりも下の領域では溶湯が十分急冷されずに銅ロールから離れる条件を、また上線より上のそれではリボンが連続的でなく穴のあいた良好でない非晶質リボンができる条件を示している。一方 Fig. 5 には、実験的に実際に求められた製造条件を Fig. 4 で求められた P_E-P_0 の値を用いて円と四角の点として示してある。ここで●印は上記したように良好な非晶質リボン製造の限界値を示している。図から明かなように計算によって求められた範囲は実験で実際に求められた非晶質製造可能範囲をよく表わしていることがわかる。

Fig. 5 Angular speed of roll (R) as a function of P_E-P_0 . The solid lines show the boundary calculated from eq. (9). Circles and squares show the experimental data points, where half solid points indicate the limit of success in making good quality amorphous ribbons.

Fig. 5 をより一般化するために R を V_s で表わし、また P_E-P_0 の代りに Fig. 4 から P_E の値を求め Fig. 5 を書き直したものを実験値も含めて Fig. 6 に示す。注目すべきことは図から Fe₄₀Ni₄₀B₂₀ 合金での溶湯温度 1200°C における 10 mm 幅非晶質リボンの製造条件を容易に設定できることである。すなわち溶湯の噴出圧を決めたとき、図の斜線の範囲内で V_s を求めその時に用いたロール径から式

(6)を用いて回転数を決めればよい(あるいは逆も成り立つ)。ところで溶湯温度が変化することにより溶湯の粘性が変化するから図に示された実線で囲まれた斜線の範囲が少し上下に変化すると期待される。また上に述べたごとくロール材質あるいは母合金組成が変わると、それらの間でぬれや熱伝導度が変わることから当然、図の製造可能範囲も多少変化するだろう。さらにノズル口の形状、ノズル口とロール面との間隙によっても単位時間に急冷される溶湯の量が変わることから、これらのパラメーターによっても Fig. 6 の範囲は変化するものと期待される。以上の結果から上記の方法によって非晶質合金の製造条件を容易に設定できるとともに、形状もかなり正確に制御できることに注目すべきである。

Fig. 6 Surface velocity of the roll surface as a function of ejection pressure P_E . Data points same as Fig. 5.

IV. 結 言

Fe₄₀Ni₄₀B₂₀ 合金を用いて片ロール法での 10 mm 幅非晶質リボン製造条件を溶湯温度 T_m 、ロール回転数 R 、噴出圧 P_E の関数として検討した結果をつぎに示す。

- (1) 溶湯温度を 1200°C、ロール回転数を 2000 rpm と一定に保ったとき、作製された非晶質リボンの厚さは噴出圧の増加とともに単調に増加する。
- (2) 溶湯温度を 1200°C、噴出圧を 0.167 MPa と一定に保ったときの作成されたりボンの厚さはロール回転数とともに単調に減少する。

- (3) 10 mm 幅非晶質リボン製造条件がロール回転数 R 、噴出圧 P_E の関数として計算で求められ、その図から実際の製造条件を容易に設定することができる。

本研究を遂行するにあたり終始御指導を賜った日立中央研究所 佐藤喜久治、工藤実弘博士ならびに多くの御助力を賜った渡辺 宏、土井俊雄博士、および日立家電研究所 故宮崎源太郎博士に深く感謝するとともに、有益な

御助力、御討論を賜った谷口 哲博士ならびに測定、試料作成に御協力下さった椎木一夫博士、および上原啓一、渡辺武彦氏に心から感謝いたします。

文 献

- (1) D.R.Uhlman : J.Non-Cryst. Solids, 7(1972), 337.
- (2) P.H.Shingu and R.Ozaki : Met. Trans., 6 A (1975), 33.
- (3) H.H.Liebermann and C.D.Graham, Jr. : IEEE Trans. on Mags, Mag-12(1976), 921.
- (4) H.S.Chen and C.E.Miller : Mat.Res. Bull, 11 (1976), 49.
- (5) S.Kavish : Mat. Sci Seminar, A.S.M. Conference, Niagara Falls, NY, (1976), p.36.
- (6) H.H.Liebermann : (private communication)

WC-Co超硬合金のクラック伝播経路

大 槻 悦 夫* 増 田 良 道*

Etsuo Otsuki and Yoshimichi Masuda : Crack Path in Cemented Tungsten Carbides.

The crack path in cemented tungsten carbides has been investigated by means of ion microanalysis of the phase composition of the fracture surface and measurement of crack-tip displacement using SEM. The result obtained are as follows :

(1) Cobalt content in the fracture surface of all the alloys investigated, is always over the nominal content in these alloys.

(2) The phase composition of the fracture surface changes with grain size of carbide in the alloy; for the fine grain cemented carbides, having a mean carbide intercept of $0.5\mu\text{m}$, it is about WC-42~50 vol%Co irrespective of the alloy composition, and for the coarse grain cemented carbides, having a mean carbide intercept of $3.3\mu\text{m}$, the Co content in the fracture surface increases with the Co content.

(3) The crack path of the fine grain cemented carbides runs preferentially through the WC-Co interface, and coarse grain alloys break down by ductile fracture of the Co phase and brittle fracture of the WC-Co interface and the WC grain.

(4) Such a variation of the crack path depends on whether or not the size of WC the grain is larger than the locally yielded area around the crack tip; when the locally yielded area around the crack tip is larger than the WC grain size, the fracture in a mode of the fine grain alloy occurs, and if the dimensional relation is reversed, it turns out to be a type of the coarse grain alloy.

(Received March 20, 1979)

I. 緒 言

WC-Co 超硬合金は脆性破壊挙動を示す硬質の WC 粒子と、軟質で延性に富む Co 相より構成されている。そのため、この合金の強度やクラックの伝播経路は組成のほか WC 粒子径などの組織因子に強く依存するので⁽¹⁾⁽²⁾、これまで主に破壊強度と組織との関係について材料強度学的考察がなされて来た^{(3)~(5)}。一方、合金破壊過程を、破面生成による合金の歪エネルギー放散過程と考えるなら、合金の破壊強度を考察する上でクラック伝播経路を考慮に入れなければならない。

しかし、クラック伝播経路について、これまでその組織依存性の定性的な観察に留まっている。すなわち、合金のクラック伝播経路として、WC 粒子内、WC-Co 界面、

WC-WC 界面、Co 相内が考えられるが、光学顕微鏡による表面クラックの観察や、電子顕微鏡を用いた破面の観察によると、WC 粒子径約 $2\mu\text{m}$ を境として、それより粗粒の合金では WC 粒子のへき開が、また細粒合金では WC 粒子間の破壊がそれぞれの合金の特徴的な破壊形態であることが明らかにされている⁽⁴⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾。しかし、光学顕微鏡は解像力に限界があり、また、走査電子顕微鏡観察では破面形態から WC 相と Co 相を明確に識別できないため定性的な結果しか得られない。そこで、本研究ではクラック伝播経路と組織との関係を定量的に求めるため、表面組成分析の可能なイオンプローブマイクロアナライザ(IMA)を用いて種々の組織の合金について破面の分析を行なった⁽⁸⁾。さらに、この結果にもとづいてクラック伝播経路と破壊強度との関係を明らかにするため、そのクラック伝播経路の組

* 東北大学工学部金属加工学科 (Department of Metal Processing, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)