単ロール法におけるアモルファス薄帯の肉厚を支配する因子*

佐藤 有一** 小澤 勉*** 佐藤 駿***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 56, No. 5 (1992), pp. 553-557

Factors Controlling Thickness of Amorphous Ribbon in Single Roller Process*

Yuichi Sato**, Tsutomu Ozawa*** and Takashi Sato***

**Process Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corporation, Futtsu

***Advanced Materials & Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corporation, Kawasaki

Ribbon formation in the single roller process was investigated to establish the casting process for ultra-wide ribbon. Observations of castings by photographs indicated that a melt puddle was formed between the nozzle and the wheel surface, and a ribbon was produced on the wheel surface. The thickness of the ribbon obtained was about 50 μm and this value was much smaller than the height of the melt puddle. Furthermore, the effect of the height and the length in the casting direction of the melt puddle on ribbon thickness was examined. The ribbon thickness was dependent on the length of the melt puddle in the casting direction, i.e., as the length of the melt puddle increased, the ribbon thickness increased. On the other hand, the ribbon thickness was independent of the height of the melt puddle. From the results of the present examinations, it is important to make the length of the melt puddle in the casting direction uniform across the width of the ribbon in order to obtain ultra-wide ribbon with uniform thickness.

(Received September 27, 1991)

Keywords: rapid quench, rapid solidification, single roller process, ribbon formation, amorphous alloy

I. 緒 言

金属・合金を液体状態から急冷凝固させて薄帯を得る液体急冷法の一つに単ロール法がある。この方法は熔融金属・合金をノズルを介して高速回転しているロールの表面に噴出し、ロール上で急冷凝固させ、連続的に数十 μm の厚さの薄帯を得る方法である。

この単ロール法が考え出された当初、製造できる薄帯の板幅には制限があり、その板幅はせいぜい数 mm であった⁽¹⁾。それは熔融金属・合金を噴出するためのノズルの開口部である単孔の直径に casting 上の点から大きくても数 mm と制限があったためである。現在見られるような幅の広い薄帯が得られるようになったのは、PFC (Planar Flow Casting) 法⁽²⁾と呼ばれる方法が開発されたことによる。この PFC 法はノズル開口部の形状を長手方向がロール回転方向 (casting 方向) に直角となるような矩形孔とし、ノズルをロール上に接近させて熔融金属・合金を噴出し薄帯を得る方法である。この方法によって得られる薄帯の板幅はノズルの矩形孔の長手方向の長さで決定され、これまで 200 mm 程度までの板幅の薄帯が製造できるようになって

いる。

著者らは単ロール法により、更に広い板幅の急冷凝固合金薄帯を製造するための casting 法について検討した。広幅薄帯を製造するための casting 法を検討する際、単ロール法において、どのようにして薄帯が形成されるかを知ることが重要であると考えられる。これまで、単孔ノズルを用いて casting する場合の薄帯形成に関する研究は多くなされているが⁽³⁾⁻⁽⁶⁾、矩形孔ノズルを用いた場合の薄帯形成に関する研究は少ない⁽²⁾。よって、著者らは単ロール法における急冷凝固合金の広幅薄帯の製造方法を開発するための第1ステップとして、矩形孔ノズルを用いた場合の単ロール法における急冷凝固合金の薄帯形成について検討を行った。

II. 実 験 方 法

実験に使用した単ロール装置は銅製のロール、ロール回転用のモーター、石英ルツボ、試料溶解のための高周波誘導炉などからなるもので、使用したロールの寸法は直径が 300 および 580 mm と 2 種類であった。用いた試料は $\text{Fe}_{80.5}\text{Si}_{6.5}\text{B}_{12}\text{C}_1$ (at%) の組成の合金とした。本試料を下部にノズルを有する石英ルツボ内で加熱、溶解し、溶解後溶

* 1989年9月日本金属学会秋期大会に発表

** 新日本製鉄(株)プロセス技術研究所

*** 新日本製鉄(株)先端技術研究所

融合金をロールの頂点の位置で重力方向に、アルゴンガス圧(0.02 MPa)によって高速回転(25 m/s)しているロールの表面に噴出した。噴出時の試料温度は1300°Cとした。

薄帯形成のメカニズムを知るために、まず始めにノズルとロール間での熔融合金の挙動を観察することを試みた。これまで高速度カメラなどによる撮影が試みられている⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾が、本実験では閃光時間が1/5000 sと非常に短く、かつ光量の大きいストロボ(サンバック)を用い、ペローズ、マクロレンズ($f=35$ mm)およびND フィルターを装着させたカメラで露出時間を長くする(シャッター速度1/60 s)方式により撮影した。これまで試みられている撮影⁽⁷⁾⁽⁸⁾ではロール上に噴出された熔融合金を光源として撮影されたが、本実験ではフィルター等の使用により熔融合金の光を遮断し、代わりに非常に短い時間(1/5000 s)撮影対象物にストロボを用いて照明を当てて撮影する方式とした。なお、撮影は鑄造開始から終了まで連続して行った。この時使用したロールは直径が580 mm のものである。また、試料質量は500 g とし、ノズル開口部の形状を1.5 mm×25 mmの矩形孔とした。

次に、ロール表面に回転方向に対する横断面ではFig. 1に示すようなV字型およびU字型の窪みを有するロール(以後、溝付きロールと称す)を用いて鑄造実験を行った。使用したロールの直径は300 mm で、試料質量は150 g とした。また、用いたノズルの開口部は0.6 mm×25 mmの矩形孔とした。この溝付きロールでの実験はFig. 2に示すように、ノズル開口部の中央部がロール上の溝のほぼ中央部と一致するようにノズル開口部位置を設定して鑄造した。

さらに、ノズル開口部のロール回転方向長さの薄帯形状に及ぼす影響を調査するために、Fig. 3に示すような形

Fig. 1 Design of the profiled wheel.

Fig. 2 Schematic figure showing the position of the nozzle to eject molten alloy onto the surface of the profiled wheel.

Fig. 3 Orifice design of the nozzles.

状の開口部を有するノズルを用いて鑄造実験を行った。使用したノズルの開口部の形状は、Fig. 3に示すタイプ1およびタイプ2の2つのタイプについてそれぞれの2種類ずつの計4種類とした。それぞれノズル開口部の寸法についてFig. 3を用いて具体的に説明すると、Fig. 3(a)、(b)に示すタイプ1およびタイプ2のそれぞれのノズルの開口部において、ロール回転方向に平行な方向での長さである x_1, x_2 の値は0.6 mmと一定にし、 y_1, y_2 の値で1.2, 1.8 mmとそれぞれ2種類とした。さらに、開口部のロール回転方向に直角な方向での寸法はFig. 3に示す値とした。また、この時用いたロールは直径が300 mmのもので、試料の質量は150 gであった。

Ⅲ. 結 果

1. 鑄造観察結果

本実験で採用した撮影方式により、ロール上での鑄造の様子を観察することができた。一例として、Fig. 4(a)にノズルから噴出された熔融合金のノズルとロール間での挙

(a) Nozzle slot breadth is 1.5 mm.

(b) Nozzle slot breadth is 0.6 mm.

Fig. 4 Photographs of melt puddle.

動を撮影した写真を示す。この写真はノズルから溶融合金をロール表面に噴出した直後に、ロール回転方向に対して直角な方向から撮影したもので、写真中央にロール回転方向長さが4.5 mmであるノズルが見え、このノズルの中央にロール回転方向長さが1.5 mmの矩形孔開口部が僅かに見えている。また、ロールはノズルからおよそ0.2 mm離れた下方にあり、右から左の方向に高速回転(25 m/s)している。この写真から薄帯製造時、ノズルの矩形孔開口部直下にノズルとロールとの間隔(およそ0.2 mm)を埋めるように湯だまり(以後、パドルと称す)が形成しているのがわかる。このパドルのロール回転方向での長さは、Fig. 4(a)中に矢印A-Bで示す。また、この写真においてロール上パドル前方に薄帯を僅かに観察することができる。パドルの撮影は casting 開始直後から casting 終了まで連続して行ったが、得られた写真すべてにおいてパドルの形態に変化は認められなかった。このことから、 casting 中パドルは Fig. 4に示すような形態を維持していたものと考えられる。

なお、この時得られた薄帯について板厚を測定した結果、薄帯の板厚はロール回転方向でほぼ一定でその値はおよそ50 μm であった。この値は casting 時のノズルとロールとの間隔(およそ0.2 mm)に比べて小さい値である。また、得られた薄帯の板幅はおよそ25 mmで、用いたノズルの矩形孔開口部の長手方向の長さにはほぼ一致していた。

2. 溝付きロールを用いての薄帯製造結果

Fig. 1に示すような溝付きロールを用いて薄帯の製造を試みた結果、このような表面形状のロールに溶融合金を casting しても薄帯が得られることがわかった。得られた薄帯を観察してみると、薄帯は casting したロール上での溝に位置するところで窪んだ形状となっており、その窪んだ部分の形状はロールに付けた溝の形状に対応していた。すなわち、Fig. 1(a)に示すようなV字型の溝を中心に casting した場合、得られた薄帯に観察された窪みの形状は薄帯板幅方向断面でV字型をしており、一方、Fig. 1(b)に示すようなU字型の溝を中心に casting した場合に得られた薄帯に観察された窪みの形状は同断面でU字型であった。Fig. 5にFig. 1(a), (b)に示す溝を中心に casting した時得られた薄帯の横断面の光学顕微鏡写真を示す。薄帯の板厚はいずれの場合もおおよそ30 μm で、窪みの最深部付近でやや厚くなっていた。また、Fig. 1(a)の溝を中心に casting した時得られた薄帯について、薄帯の窪みの斜面の長さを測定したところ、得られた値は用いたロールの溝の斜面の長さにはほぼ一致していた。

3. 各種ノズルでの casting 結果

Fig. 3に示すような各種の開口部形状を有するノズルを用いて薄帯の製造を試みた結果、すべての実験で薄帯が得られた。得られた4種類の薄帯の外観を観察してみると、すべての薄帯で同じ傾向が認められ、ロールに接触した側

(a) Ribbon cast on the V-profiled wheel.

(b) Ribbon cast on the U-profiled wheel.

Fig. 5 Optical photographs of transversal sections of ribbons produced by the profiled wheel.

の面(以後、ロール面と称す)では平面であったが、反対側の面(以後、フリー面と称す)において薄帯板幅方向で薄帯の全長に渡って僅かに凹凸しているのが観察された。このことから、4種類の薄帯について板幅方向での板厚を測定した。その結果、すべての薄帯において薄帯板幅方向で板厚が変化しており、その変化は用いたノズルの開口部のロール回転方向長さでの変化に対応していた。例えば、Fig. 3(a)に示すタイプ1の開口部からなるノズルを用いて薄帯を製造した場合、得られた薄帯の板厚は板幅方向両端部で中央部に比べて大きくなっていた。一方、Fig. 3(b)に示すタイプ2の開口部からなるノズルを用いて薄帯を製造した場合、得られた薄帯の板厚は板幅方向中央部で両端部に比べて大きくなっていた。Table 1に得られた4種類の薄帯について、それぞれ板幅方向3ヶ所(両端部および中央部)での板厚測定結果を示す。なお、板厚の測

Table 1 Thickness of ribbons produced by the various nozzles.

Orifice design	Ribbon thickness (μm)		
	a	b	c
	48	29	47
	57	29	56
	34	45	34
	34	57	34

定は薄帯長手方向鑄造開始側(トップ部)から薄帯長手方向に 5 m の位置を原点とし、薄帯鑄造終了側(ボトム部)方向に 200 mm ごとに 10ヶ所の位置で、薄帯の板幅方向 3ヶ所(両端部および中央部)についてマイクロメーターを用いて行った。Table 1 に示している値はこれら計 10ヶ所で得られた値の平均値である。Table 1 から、薄帯の板厚は用いたノズルの開口部のロール回転方向長さに応じて変化し、ノズル開口部のロール回転方向長さが 0.6 mm から 1.8 mm の範囲で増加するのに伴い、薄帯の板厚が増加していることがわかる。

IV. 考 察

Hillmann と Hilzinger⁽⁴⁾は直径 0.8 mm の単孔ノズルを用いて、 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ 急冷凝固合金薄帯を製造する単ロールプロセスにおいてパドル撮影を行い、パドルのロール回転方向長さと薄帯の板厚との関係を整理した。この実験においてノズルとロールとの間隔は 10 mm 程度で、単孔の開口部から噴出された溶融合金はロール上で高さ 1~2 mm のパドルを形成し、このパドルのロール回転方向長さの増加に伴い得られる薄帯の板厚が増加することを彼らは明らかにした。また、彼らは Fig. 6 に示すようにロールの冷却によりパドルの下部で凝固が起き、この凝固の量はパドルの最上流点(Fig. 6 中の A の位置)からパドルの下流側に進むにつれて増加し、パドルの最下流点(Fig. 6 の B の位置)で最大となり、ここで薄帯の板厚が決定されると述べている。

単ロール法における薄帯の形成に関して、もう 1つの機構が考えられている。すなわち、パドル内での流れの境界層が形成され、この境界層がパドルから引き出された後下流で固化するという機構である⁽¹⁰⁾。

ここで、単ロール法におけるこれら 2つの薄帯形成機構においてパドルのロール回転方向長さと薄帯の板厚の関係について見ると、前者の機構の場合、ロール面上の任意の点がパドル長さの距離を通過する時間を τ とすると、薄帯の板厚 δ_t は下式で示される。

$$\delta_t \propto \tau^m \quad (0.5 \leq m \leq 1.0) \quad (1)$$

Fig. 6 Schematic representation of the melt puddle and the ribbon formation⁽⁴⁾.

一方、後者の機構の場合、パドル下流端での境界層厚さ δ_m は

$$\delta_m \propto \sqrt{\tau} \quad (2)$$

と表せる。式(1)、(2)からわかるように、いずれの機構で薄帯が形成されるにせよ、パドル通過時間 τ が増加すれば δ_t , δ_m も増加することから、パドルのロール回転方向長さが薄帯の板厚に対して重要であると言える。

今回の実験におけるパドル撮影から、ノズルの開口部形状を 1.5 mm × 25 mm の矩形状とし、ノズルとロール表面との間隔を 0.2 mm として鑄造した場合、ノズルとロール間にパドルが形成されることがわかった。一方、V字型、U字型の溝を付けたロールを用いて鑄造した結果、得られた薄帯は板厚がおおよそ 30 μm で、薄帯のロール面およびフリー面形状はともに薄帯板幅方向でロール表面断面形状とほぼ一致するものであった。薄帯板幅方向でのパドル形状の観察は現在のところできないが、今回のパドル観察結果から溝付きロールを用いて鑄造した場合でも、例えば Fig. 7 に模式的に示すようなパドルが形成されると考えられる。そして、溝のところでパドルは高くなると思われるが、薄帯の板厚にパドルの高さは影響を与えることなく、Fig. 7(b)に模式的に示すようにロール表面から上方へ溶融合金が凝固すると考えられる。

さらに、各種の開口部形状からなるノズルを用いて鑄造した結果、薄帯の板厚は開口部形状のロール回転方向長さの増加に伴って増加することがわかった。ロール回転方向におけるノズル開口部長さとパドル長さの関係を知らるために、ノズルとしてロール回転方向長さが 0.6 mm の矩形状ノズル(幅 25 mm)を用いて鑄造実験を行い、今回用いた方法によりパドルの観察を行った。なお、その他の鑄造条件は先にパドルの観察を行ったチャージ(使用したノズルの開口部形状は 1.5 mm × 25 mm)と同様とした。得られた写真を Fig. 4(b)に示す。Fig. 4(b)においてもパドルのロール回転方向長さを Fig. 4(a)同様図中に矢印 A-B で示すが、この写真からわかるように、ノズル開口部のロール回転方向長さを 0.6 mm と短くすることによってパドルのロール回転方向長さは短くなっていることがわかる。なお、得られた薄帯の板厚はおおよそ 30 μm であった。この

Fig. 7 Schematic figure of the melt puddle in the case of the V-profiled wheel.

(a) Figure of the melt puddle.

(b) Figure of the A-A' cross section in (a).

ことからロール表面速度を 25 m/s と一定にした場合、パドルのロール回転方向長さはノズルのロール回転方向長さにはほぼ対応して変化し、得られる薄帯の板厚も変化すると考えられる(ただし、ノズル開口部のロール回転方向長さが 1.5 mm 程度までの範囲)。Fig. 3 に示したような各種の開口部形状からなるノズルを用いて行った鑄造実験により得られた薄帯において、その板厚が薄帯板幅方向で異なる値を示した(Table 1 のデータ)のはこのことによると言える。また、例えば V 字型溝付きロールを用いて鑄造をした場合に得られた薄帯において、Fig. 5(a) に示したようにロールの溝の最深部に相当するところでその他のところに比べて板厚が大きくなっていたが、これは溝の中央部でパドルの長さが長くなっていたことによると考えられる。

さらに、薄帯の板幅はパドルのロール回転方向に直角な方向での長さで決められる筈である。よって、今回の実験で得られた薄帯の板幅が用いた矩形孔開口部の長手方向長さにはほぼ等しい長さであったということは、ノズルから供給された溶融合金液はロール回転方向に直角な方向にはほとんど広がらないことを示している。

V. 結 論

今回の実験結果からパドル内で凝固が終了しているかど

うかまでは言及できないが、薄帯の板厚にパドルの高さは影響を及ぼさず、パドルのロール回転方向長さは薄帯板厚に影響を及ぼすことがわかった。したがって、均一な板厚からなる良好な性状の広幅薄帯を得るためには、パドルのロール回転方向長さを薄帯板幅方向で均一にすることが重要である。

文 献

- (1) J. R. Bedell: U. S. Pat. No. 3, 862, 658 (1975).
- (2) M. C. Narasimhan, U. S. Pat. 4, 221, 257 (1980).
- (3) H. H. Liebermann and C. D. Graham, Jr.: IEEE Trans. on Mag., **12**, 6 (1976), 921.
- (4) H. Hillmann and H. R. Hilzinger: *Rapidly Quenched Metals III*, Vol. I, The Metal Society, London, (1978), 22.
- (5) S. Kavesch: *Metallic Glasses*, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, (1978), 36.
- (6) H. H. Liebermann: Mat. Sci. Eng., **43** (1980), 203.
- (7) S. C. Huang: G. E. Tec. Inf. Series, July, (1981), 1.
- (8) 堀田幸夫, 若宮正行, 先納治文: 日本磁気応用学会誌, **8**, 2 (1984), 141.
- (9) 森戸延行, 小林真司, 佐藤 徹, 鈴木敏子: 日本金属学会誌, **51** (1987), 548.
- (10) P. H. Shingu, K. Kobayashi, R. Suzuki and K. Takeshita: *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals IV*, Vol. I, The Japan Inst. Metals, (1981), 57.