(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3925564号
(P3925564)
(45)発行日　平成19年6月6日(2007.6.6)　(24)登録日　平成19年3月9日(2007.3.9)

(51)Int.Cl.		F I		
C22C 1/00	(2006.01)	C22C	1/00	A
G01N 25/02	(2006.01)	G01N	25/02	
C22C 16/00	(2006.01)	C22C	16/00	
C22C 45/10	(2006.01)	C22C	45/10	

請求項の数 2　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願平7-274889
(22)出願日　平成7年9月28日(1995.9.28)
(65)公開番号　特開平9-87766
(43)公開日　平成9年3月31日(1997.3.31)
審査請求日　平成14年9月11日(2002.9.11)

(73)特許権者　591112625
井上　明久
宮城県仙台市太白区長町５丁目３番１の２８０７
(73)特許権者　591267707
株式会社真壁技研
宮城県仙台市宮城野区苦竹３丁目１番２５号
(73)特許権者　503360115
独立行政法人科学技術振興機構
埼玉県川口市本町４丁目１番８号
(74)代理人　100080159
弁理士　渡辺　望稔
(74)代理人　100090217
弁理士　三和　晴子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】くさび形鋳型鋳造法を用いた金属ガラスの評価方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
完全に溶解した所定組成の合金をくさび形鋳型に鋳込んで急冷し、凝固する合金の温度変化を、当該合金の、前記くさび形鋳型の頂点から深さ方向に距離が異なる複数の点について連続的に検出し、前記複数の点の温度変化から連続冷却変態線図を作成して、結晶相の変態曲線の鼻を特定し、この鼻を通る冷却速度として非晶質相が生成する臨界冷却速度を算出し、得られた臨界冷却速度を用いて前記所定組成の金属ガラスバルク材の金属ガラスの形成能の評価を行うことを特徴とするくさび形鋳型鋳造を用いた金属ガラスの評価方法。
【請求項２】
前記臨界冷却速度は、前記合金の融点をＴｍ、前記変態曲線の鼻の温度をＴｎ、この鼻での変態開始までの時間をｔｎとする時、（Ｔｍ－Ｔｎ）／ｔｎから算出される請求項１に記載のくさび形鋳型鋳造法を用いた金属ガラスの評価方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、くさび形鋳型鋳造法を用いた金属ガラスの評価方法に関し、詳しくは、所定組成の合金をくさび形鋳型を用いて完全な溶融状態から急冷し金属ガラス化させる過程における温度変化を検出して、金属ガラスのみを得る際に必要となる臨界冷却速度を得るくさび形鋳型鋳造法を用いた金属ガラスの評価方法に関する。

【０００２】
【従来の技術】
従来より、アモルファス材を製造するために金属や合金を溶融し、液体状態から急冷凝固させて急冷金属（合金）粉末を得、得られた急冷金属粉末を結晶化温度以下で所定形状に固化して真密度化する方法や溶融金属や合金を急冷凝固させて直接所定形状のアモルファス材を得る方法などが種々提案されている。しかしながら、これら従来の方法によって得られるアモルファス材は、小さい質量のものがほとんどで、これらの方法ではバルク材を得ることは困難である。一方、急冷粉の固化によってバルク状アモルファス材を得る方法も試みられているが、満足のいくバルク材が未だ得られていない。
【０００３】
例えば、小さい質量で生成されるアモルファス材には、メルトスピニング法、単ロール法、プラナーフロー鋳造法などによる薄い帯状（リボン状）、例えば最大板幅約２００ｍｍ、最大板厚３０μｍ程度のアモルファス材などが得られており、これらのアモルファス材のトランスのコア材等への応用が試みられているが、未だ多くのものが材料化には至っていない。急冷粉から小さい質量のアモルファス材を固化成形する技術として、ＣＩＰ、ＨＩＰ、ホットプレス、熱間押出し、放電プラズマ焼結法など種々の方法がとられているが、微細な形状のため流動特性が悪く、ガラス遷移温度以上に昇温できない温度特性の問題があり、成形もまた多工程を要する上に、固化成形後もバルク材としての特性が充分得られない等の欠点を有し、必ずしも満足する方法とはいえない。
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】
ところで、最近、本出願人らも特願平０６－２４９２５４号（特開平０８－１０９４１９号公報参照）および特願平０６－２７５９０１号（特開平０８－１２０３６３号公報参照）に記述しているように、Ln－Al－TM、Mg－Ln－TM、Zr－Al－TMおよびTi－Zr－Be－TM（Ln＝ランタン系金属、TM＝VI－VIII族遷移金属）のような二元系および三元系合金などのたくさんの合金系において、結晶化前８０Ｋより高い広範な過冷却液体領域で、アモルファス合金が得られている。この後、これらのアモルファス合金は、水クエンチ法、アーク溶解法、銅鋳型鋳造法、高圧ダイキャスト法などの従来の色々な固化法によって、最大厚さが約２５ｍｍに達するバルク材として製造されている。このような大きなガラス形成能を持つこれらのアモルファス合金は、新規なアモルファス合金と、以前に報告した、非常に狭い過冷却液体領域を持ち、ガラス転移のないアモルファス合金との間のガラス形成能の著しい差に基づいて、酸化ガラスに類似の金属ガラスとして名付けられている。
【０００５】
これまで、本発明者らは、上述の合金、または特にジルコニア基合金について、水冷銅炉床上での通常のアーク溶解凝固法による金属ガラスバルク材の作製および帯溶融法により一方向凝固させた金属ガラスバルク材の作製ならびに得られた金属ガラスバルク材の性質を提案している。しかしながら、これらの方法では、冷却体上において直接アーク溶解するために銅鋳型との接触面近傍で合金が完全に溶解されない問題があり、アモルファス（非晶質）単相のみからなる、あるいは同単相に近い金属ガラスを得ることが困難であるという問題があった。
【０００６】
ごく最近、本発明者らは、連続冷却変態（Ｃ．Ｃ．Ｔ．）曲線の作成および上述の大きなガラス形成能を持つ金属ガラスに対するガラス形成のための臨界冷却速度の決定について一連の研究を行っている。そこで、本発明者の一人は、$Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ および$Zr_{60}Al_{10}Ni_{12}Cu_{18}$ガラスがアーク炉内の銅ハース上のそれらの溶融合金の冷却速度の測定および変態挙動を通して得られた連続冷却変態曲線から１０～２０Ｋ／ｓのオーダのガラス形成のためのより低い臨界冷却速度をもつことをすでに報告している。
【０００７】
これらの、アーク溶解法によって準備された溶融合金の臨界冷却速度は、溶融のためのサイクル数に強く依存する。すなわち、臨界冷却速度は、約７回までアーク溶解法を繰り返

すことによってかなり減少し、約１０回後１０～２０Ｋ／ｓのオーダの最小値に飽和するようになる。この臨界冷却速度の大きな変化は、溶融合金の純度の増加を通して異種核生成サイトの除去から始まると思われている。この結果も、異質核生成の影響を含む臨界冷却速度が測定方法に強く依存することを示唆している。約５ｍｍの直径を持つバルク状金属ガラスは、銅鋳型鋳造法によってジルコニア基合金に対して容易に製造されてきた。その結果、銅鋳型鋳造プロセスにおいて連続冷却変態曲線を作成し、ガラス形成のための臨界冷却速度を決定することは、ジルコニア基ガラスにとって重要である。しかしながら、上記特許出願において本発明者らが提案した帯溶融方式および差圧鋳造方式による金属ガラスバルク材の製造では、正確な連続冷却変態曲線の作成が困難で、金属ガラス形成のための正確な臨界冷却速度を決定することができないという問題があった。

【０００８】

本発明の目的は、くさび形鋳型鋳造法を用いることにより、アモルファス材としての特性に優れたバルク状金属ガラス材を製造するための条件として必要になる金属ガラス形成のための正確な臨界冷却速度を簡単な操作で容易に算出し、好ましくは正確な連続冷却変態曲線を作成することで正確な臨界冷却速度を算出し、決定することができ、得られた金属ガラスバルク材を評価することのできるくさび形鋳型鋳造法を用いた金属ガラスの評価方法を提供することにある。

【０００９】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、くさび形銅鋳型内に鋳込まれる溶融$Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Pd_5$合金に対する連続冷却中の変態挙動および異なるキャビティサイトでの固化構造を試験することにより、合金の複数の測定点での温度変化から正確な連続冷却変態曲線を容易に作成し、ガラス形成のための正確な冷却速度を決定できることを知見し、このバルク状アモルファス金属の製造における知見に基づいて、簡単な操作で容易に種々の組成の合金からなる金属ガラスを製造する条件を開発するために鋭意研究を重ねた結果、溶融状態の金属材料をくさび形水冷鋳型に瞬時に鋳込むことにより、その目的を達成できることを知見し、本発明を完成するに至ったものである。

【００１０】

すなわち、本発明は、完全に溶解した所定組成の合金をくさび形鋳型に鋳込んで急冷し、凝固する合金の温度変化を、当該合金の、前記くさび形鋳型の頂点から深さ方向に距離が異なる複数の点について連続的に検出し、前記複数の点の温度変化から連続冷却変態線図を作成して、結晶相の変態曲線の鼻を特定し、この鼻を通る冷却速度として非晶質相が生成する臨界冷却速度を算出し、得られた臨界冷却速度を用いて前記所定組成の金属ガラスバルク材の金属ガラスの形成能の評価を行うことを特徴とするくさび形鋳型鋳造を用いた金属ガラスの評価方法を提供するものである。

【００１１】

ここで、前記臨界冷却速度は、前記合金の融点をＴｍ、前記変態曲線の鼻の温度をＴｎ、この鼻での変態開始までの時間をｔｎとする時、（Ｔｍ－Ｔｎ）／ｔｎから算出されるのが好ましい。

【００１２】

【発明の作用】

本発明のくさび形鋳型鋳造法を用いた金属ガラスの評価方法では、まず所定組成の合金、好ましくはアモルファス形成能の高い合金、例えばジルコニア基合金を高エネルギ熱源、例えば高周波加熱源にて完全に溶解し、完全な溶融状態とした後、くさび形鋳型に鋳込むことにより、急冷バルク合金を作製する。ここで、くさび形鋳型ではその側面から中心までの距離は、その頂点からの距離が増大するにつれて連続的に増大して、冷却速度もそれに応じて低下するので、鋳型の形状、すなわち頂角を適当に選ぶことにより、アモルファス単相のみからなる領域と、結晶相のみからなる領域と、それらの中間領域とを同時に存在させることができる。このため、急冷バルク合金の製造と同時に、凝固する合金の温度変化を連続的に、好ましくはくさび形鋳型の頂点からの距離の異なる複数の点について検

出し、これに基づいてアモルファス相が生成する臨界冷却速度を算出することができる。こうして本発明法によって得られた所定組成の合金の臨界冷却速度を用いて種々の方法で製造された金属ガラスバルク材を評価することができる。

【００１３】

この時、好ましくは、臨界冷却速度は、くさび形鋳型の頂点からの距離の異なる複数の点の温度変化から連続冷却変態線図（曲線）を作成して、結晶相の変態曲線の鼻（ノーズ）を特定し、この鼻を通る冷却速度として算出される。さらに具体的には、この所定組成の合金の融点をＴｍ、結晶相の変態曲線の鼻の温度をＴｎ、この鼻での変態開始までの時間をｔｎとする時、臨界冷却速度（Ｒｃ）は下記式から算出される。

Ｒｃ＝（Ｔｍ－Ｔｎ）／ｔｎ

【００１４】

本発明方法は、高周波加熱源などの高エネルギ熱源を用いて予め完全に溶融できれば、上述した３元系合金、Zr－Al－Ni－CuやZr－Al－Ni－Cu－Pdなどを始めとして４元系以上の多元系合金を含めほとんどあらゆる金属元素の組み合わせからなる合金について適用でき、またアモルファス相の生成が可能である。本発明において、これらの合金材料はその溶融物を得るためには、高エネルギ熱源による溶融がより容易なように、粉末状あるいはペレット状にして用いるのが好ましいが、本発明はこれに限定されず、予め溶融が可能であれば、どのような形状の合金材料を用いてもよい。例えば、粉末状、ペレット状の他、線状、帯状、棒状、塊状など高エネルギ熱源に応じて適当な形状を適宜選択すればよい。

【００１５】

本発明に用いられる高エネルギ熱源としては、容器、例えば石英管ノズル内において合金材料を予め完全に溶融可能であれば、特に制限はなく、どのような熱源を用いてもよいが、例えば、代表的に高周波加熱源、アーク熱源、プラズマ熱源、電子ビーム、レーザなどを挙げることができる。これらの熱源は、溶融合金を入れておく容器に対し、１個であっても、複数個を重畳して用いてもよい。

なお、本発明においては、所定組成の合金材料をチャンバー内をアルゴンなどの不活性ガスで置換したアーク炉などにて溶製して、母合金を製造した後、この母合金を石英管などの容器内に封入し、鋳造に際しては、真空下で高周波加熱源により再溶解して用いるのが好ましい。

【００１６】

本発明法で用いられるくさび形（Ｖ形）鋳型の材質、形状は特に制限はなく、目的に応じて適宜選択が可能であるが、例えば、Zr－Al－Ni－Cu－Pd合金の場合、銅鋳型とし、くさび形（Ｖ形）の頂角（ノッチ角）θは７～１５°としてもよく、この範囲から適宜選択すればよい。

なお、本発明法におけるくさび形鋳型への溶融合金の鋳込み温度および鋳込み圧（溶融合金の噴出圧）も特に制限的ではなく、くさび形鋳型や溶融合金に応じて適宜選択可能であるが、例えば、Zr－Al－Ni－Cu－Pd合金の場合、鋳込み温度を１２７３～１５７３Ｋ、鋳込み圧を０．０５～０．２５ＭＰａとして鋳造するのがよい。

【００１７】

【発明の実施の形態】

本発明に係るくさび形鋳型鋳造を用いた金属ガラスの評価方法を添付の図面に示す好適実施例に基づいて詳細に説明する。

【００１８】

図１は、本発明のくさび形鋳型鋳造法を用いた金属ガラスの評価方法を実施する装置の概略模式図である。この装置１０は、バルク状金属ガラスを製造するためのものであって、溶融合金１２を入れた石英管１４と、石英管１４の外周に複数回巻回されたコイルからなる高周波加熱源１６と、本発明法で特徴的な図中破線で示されるくさび形（以下、Ｖ形という）キャビティ１８を持つ水冷銅鋳型２０とを有する。ここで石英管１４の先端には石英管ノズル１４ａが設けられ、溶融合金１２をＶ形キャビティ１８に所定圧力で噴出し、鋳込む。高周波加熱源１６は図示しない電源に接続され、加熱温度がそのコントローラに

よって制御される。

【００１９】

本実施例に用いられた図１に示す銅鋳型２０のＶ形キャビティ１８のＶ形の寸法は、深さが５０ｍｍの一定であったが、頂角が５～１５°の範囲で変えられたが、本発明法はこれに限定されるわけではない。

【００２０】

また、銅鋳型２０のＶ形キャビティ１８内の中心線上にあって頂点から１０ｍｍのサイトａ、２０ｍｍのサイトｂ、３０ｍｍのサイトｃ、３５ｍｍのサイトｄおよび４０ｍｍのサイトｅには熱電対２２ａ、２２ｂ、２２ｃ、２２ｄ、２２ｅ、が設置される。熱電対２２ａ～２２ｅは、鋳込まれた溶融合金１２が急冷され、凝固して急冷バルク状合金となる際の温度変化を測定するもので、図示しない測定装置によって各熱電対２２ａ～２２ｅの温度の時間変化が連続的に計測される。ここで熱電対２２ａ～２２ｅは、特に限定されず、溶融合金の温度に応じて適宜選択すればよいが、本実施例で用いるZr-Al-Ni-Cu-Pd合金の場合に用いた溶融合金の温度が１２７３Ｋ～１５７３Ｋである場合には、Ｐｔ－ＰｔＲｈ熱電対が好ましい。また、温度変化測定のための熱電対の数は、冷却凝固に影響がなければ多い方が好ましいが、図示例の５個に限定されず、何個であっても、どこに設置してもよい。

【００２１】

本発明法に用いられる装置１０は、基本的に以上のように構成されるが、以下に、本発明のくさび形鋳型鋳造法を用いた金属ガラスの評価方法を説明する。

石英管１４内には合金材料が真空下もしくは不活性ガス下に封入されるが、この合金材料は、予めアルゴンなどの不活性ガス雰囲気中でアーク溶解したものを封入するのがよい。このようにして封入された合金材料をコイル状高周波加熱源１６で加熱溶解して、所定温度、上述のZr-Al-Ni-Cu-Pd合金の場合、１２７３Ｋ～１５７３Ｋの範囲内の温度の溶融合金１２を準備する。

【００２２】

この後、石英管１４のノズル１４ａから溶融合金１２を所定鋳込み圧力で噴出し、銅鋳型２０のＶ形キャビティ１８内に鋳込で、急冷し、凝固させて、急冷バルク合金を製造する。

この時、同時に急冷凝固する合金の図示例では５つの異なるサイト（位置）ａ～ｅの温度変化をそれぞれ図示例では５つの熱電対２２ａ～２２ｅによって鋳込み温度から経時的かつ連続的に測定する。

【００２３】

次いで、後述する図８に示すように、得られた５点ａ，ｂ，ｃ，ｄ，ｅの温度変化から、連続冷却変態（Ｃ．Ｃ．Ｔ．）線図（曲線）を作成し、結晶相の変態曲線（変態開始曲線）の鼻（ノーズ）を特定し、この鼻を通る冷却曲線から臨界冷却速度Ｒｃを算出する。

また、連続冷却変態曲線から特定された鼻の温度Ｔｎおよびこの鼻での変態開始までの時間ｔｎを特定し、合金組成に応じた融点Ｔｍを用いて、臨界冷却速度Ｒｃを下記式から算出してもよい。

Ｒｃ＝（Ｔｍ－Ｔｎ）／ｔｎ

なお、本発明法においては、コンピュータによる処理を行って、急冷凝固合金の複数点における温度変化の測定から連続冷却変態曲線（線図）の作成、結晶相の変態曲線の鼻点の特定、およびこの鼻を通る冷却曲線の作成を自動化して、臨界冷却速度Ｒｃを自動的に算出するようにしてもよいし、もしくは合金組成に応じて融点Ｔｍを予め与えておき、この鼻点の温度Ｔｎ、開始までの時間ｔｎの算出までを自動化し、式　Ｒｃ＝（Ｔｍ－Ｔｎ）／ｔｎ　を自動的に演算して、臨界冷却速度Ｒｃを自動算出するようにしてもよい。

さらに、本発明法の合金の溶融、鋳込みなどの操作も自動化してもよい。

【００２４】

このようにして得られた臨界冷却速度Ｒｃを用いて、種々の製造法によって得られる急冷バルク合金の金属ガラスバルク材としての評価をすることができる。

【００２５】
【実験例】
以下に、本発明法を実験例を用いてより具体的に説明する。
（実験例１）
本実験例１においては、異質核生成の抑制を通して大きなガラス形成能を持つので、$Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Pd_5$ 合金が選ばれた。母合金は、アルゴン雰囲気中で各純金属の混合物をアーク溶解することによって用意された。Zr－Al－Ni－Cu－Pd合金の固化分析に対して図１に示す装置１０が使用された。銅鋳型２０内のくさび型キャビティ１８は、５０ｍｍの一定深さと、５～１５°の範囲の頂角を持つものが用いられた。溶融合金１２の石英管ノズル１４ａからの噴出圧力は０．０５ＭＰａに固定されたが、射出温度は、１２７３～１５７３Ｋの範囲で変えられた。射出された溶融物１２の冷却速度は、図１に示すくさび型キャビティ１８の深さ方向に沿った５つの異なるサイトａ～ｅに設置されたＰｔ－ＰｔＲｈ熱電対２２ａ～２２ｅで測定された。
【００２６】
得られたくさび型インゴットの固化構造は、Ｘ線回折法、光学および電送電子顕微鏡測定法（ＯＭおよびＴＥＭ）によって測定された。光学顕微鏡法（ＯＭ）試料は、１％フッ酸水溶液に２９８Ｋで５秒間エッチングされ、電送電子顕微鏡測定法（ＴＥＭ）試料は、１０％硝酸および９０％メタノールの溶液に約２３０Ｋで電解によって薄くすることによって準備された。ガラス転移、過冷却液体および結晶化と関連する熱的安定性が、加熱速度０．６７Ｋ／ｓで示差走査熱量計（ＤＳＣ）によって試験された。液体および固体の温度を決定するための熱分析もまた、０．０３～３．０３の異なる走査速度で示差熱分析（ＤＴＡ）によって行われた。
【００２７】
図２は、射出温度１４７３Ｋでのアモルファス相の形成に対するくさび型キャビティ１８の垂直点からの深さ（ｄ）と頂角（θ）との間の関係を示す。アモルファス相は、頂角（θ）が１０°より小さい範囲においては全深さ範囲に亘って得られている。しかしながら、アモルファス単相はこれより大きい頂角範囲において形成されず、アモルファス単相の形成のための最大深さ（ｄｃ）は、頂角（θ）＝１２．５°で約３０ｍｍおよび頂角（θ）＝１５°で約２０ｍｍに減少する。図３も、射出温度に対する頂角（θ）＝１２．５°での最大深さｄｃ値の変化を示す。最大深さｄｃ値は、噴出温度の増加に伴って増加する、すなわち１２７３Ｋで２４ｍｍから１５７３Ｋで３０ｍｍに増加する傾向にある。
【００２８】
図４は横断面におけるａおよびｂでマークされたサイトでの光学顕微鏡写真を示す。ガラス状から結晶相への転移は銅鋳型２０と接触する垂直端または表面からの距離の増加に従って起こる。アモルファス相の形成を確かにし、結晶相を特定するために、Ｘ線回折パターンが横断面内の領域Ａ，ＢおよびＣから取られた。図５に示すように、Ｘ線回折パターンから、領域Ｃに対してアモルファス単相が、領域Ｂに対してアモルファス相＋ｂｃｔ－Zr_2 Ｎｉ相＋ｂｃｔ－Zr_2 Ｃｕ相が、領域Ａに対してZr_2 Ｃｕ相＋Zr_2 Ｎｉ相が特定される。
【００２９】
図４に示すように粒子サイズ０．４～５μｍを持つ結晶はZr_2 ＮｉおよびＺｒ$_2$ Ｃｕ相からなると結論された。Zr－Al－Ni－Cu－Pd合金の平衡構造がZr_2 Ｎｉ，Zr_2 Ｃｕ，Zr_3 ＡｌおよびＺｒ$_2$ Ｐｄ相からなることを考慮すると、領域ＡおよびＢは非平衡結晶構造を持つということになる。領域Ａの非平衡Zr_2（Ｎｉ，Ａｌ，Ｐｄ）およびZr_2（Ｃｕ，Ａｌ，Ｐｄ）相の形成は、過冷却液体から平衡複合相への転移の困難さを示し、そしてそれは大きなガラス形成能を達成するための重要な要因である。
【００３０】
領域Ｃにおいて形成されたアモルファス相における結晶性が存在しなしことも、電送電子顕微鏡測定法（ＴＥＭ）によって試験される。図６は（頂点）から約１０ｍｍだけ離れたサイトａから取られたZr－Al－Ni－Cu－Pd鋳造合金の明視野電子顕微鏡写真および選択領

域電子回折パターンを示す。明視野画像は特徴のないコントラストを示し、回折パターンも、アモルファス単相の形成をはっきりと示すヘイローリング（後光輪）からなる。

【００３１】

図７は、電送電子顕微鏡測定法（ＴＥＭ）試料と同じ領域から取られた鋳造合金の示差走査熱量計（ＤＳＣ）曲線を示す。約６８０Ｋより低い温度範囲における構造上の緩和による極めて広範な発熱反応、これに続いて約６８３Ｋごろのガラス転移による吸熱反応、６８３～７７８Ｋの範囲の広い過冷却液体領域の出現、そしてその後の７７８Ｋでの開始温度を持つ結晶化による鋭い発熱反応を理解することができる。

【００３２】

鋳造合金のガラス転移温度（Ｔｇ）およびこの鋳造合金のガラス転移温度（Ｔｇ）と結晶化開始温度（Ｔｘ）との差ΔＴｘ（＝Ｔｘ－Ｔｇ）によって打ち消される過冷却領域の温度間隔は、同一の合金組成を持つメルトスパンアモルファスリボンに対するそれら（Ｔｇ＝６８３Ｋ、ΔＴｘ＝９５Ｋ）と全く同一である。この一致は、鋳造インゴットとメルトスパンリボンとの間の乱れた構造においてはっきりと区別できる差異はないことを示唆する。

【００３３】

本発明においては、横断面における異なるサイトでの連続冷却中の変態挙動を試験することによって$Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Pd_5$ 溶融合金の連続冷却変態（Ｃ．Ｃ．Ｔ．）曲線を作成する。図８は、共融温度（Ｔｅ）、鋳造合金のガラス転移温度（Ｔｇ）および結晶化開始温度（Ｔｘ）と一緒に、くさび型キャビティの頂点から（ａ）１０ｍｍ、（ｂ）２０ｍｍ、（ｃ）３０ｍｍ、（ｄ）３５ｍｍおよび（ｅ）４０ｍｍだけ離れているサイトで連続冷却中の溶解物の変態挙動を示す。

【００３４】

図９に示す低冷却速度０．０３３Ｋ／ｓでの示差走査熱量計（ＤＳＣ）データを基礎として、現在の合金は共融点近くに置かれ、第１結晶相の凝固温度と共融温度との間の温度差が３３Ｋと同じように小さい。容易に感知できる回復（発熱）現象は、１０ｍｍおよび２０ｍｍだけ離れた位置でほとんどアモルファス単相の生成を表わす、図８に示す（ａ）および（ｂ）曲線には見られない。しかしながら、わずかな回復が曲線（ｃ）における１０４０Ｋで見られ、回復が生じ始める温度および回復の量は、頂点からの距離が増加するにつれて増加する。

【００３５】

図８に示す異なる冷却速度での熱分析データに基づいて、Ｚｒ－Ａｌ－Ｎｉ－Ｃｕ－Ｐｄ合金に対する過冷却液体から結晶相への連続冷却変態（Ｃ．Ｃ．Ｔ．）曲線は図１０に示される。ここで、ＣｓおよびＣｔはそれぞれ変態の開始点および終了点を表わす。連続冷却変態（Ｃ．Ｃ．Ｔ．）曲線から、変態の開始のための鼻（ノーズ）の温度（Ｔｎ）が１０１８Ｋであると測定され、（Ｔｍ－Ｔｎ）／ｔｎによって定義されるガラス転移のための臨界冷却速度（Ｒｃ）は１１０Ｋ／ｓであると評価される。ここで、Ｔｍは溶解温度（融点）であり、ｔｎは鼻（ノーズ）の温度（Ｔｎ）での変態の開始までの時間である。

【００３６】

この合金は、Ｔｇ／Ｔｍが０．６１という高度に低減されたガラス転移温度を持つことがさらにわかる。ここで、ＣｓとＣｔとの間の時間間隔が約０．２秒と短く、こうしてZr_2（Ｎｉ，Ａｌ，Ｐｄ）およびZr_2（Ｃｕ，Ａｌ，Ｐｄ）の非平衡結晶相の成長がむしろ高速度で進行することを指摘することは重要である。この点に関するより詳細な説明は以下に述べられる。

【００３７】

本鋳造法と従来のアーク溶解法との間の臨界冷却速度の差異の理由

$Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Pd_5$ 合金におけるアモルファス相の生成のための臨界冷却速度は、連続冷却変態（Ｃ．Ｃ．Ｔ．）曲線から約１１０Ｋ／ｓであると測定されることは上述された。臨界冷却速度はＰｄを含まない$Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ および$Zr_{60}Al_{10}Ni_{12}Cu_{18}$合金の臨界冷却速度（１０～２０Ｋ／ｓ）より約１オーダだけ大きい。Ｚｒ－Ａｌ－Ｎｉ－Ｃｕ合金のガラ

ス形成能についてのＰｄの影響についてはほとんど知られていない。
【００３８】
しかしながら、Ｐｄの溶解がガラス形成能において重大な減少を引き起こすと考えることは困難である。なぜなら、Ｐｄの付加は、一方向性固化法によってバルク状金属ガラスの容易な生成を引き起こすことが報告されているからである。加えて、Ｐｄの付加の効果は、過冷却液体における結晶相の異種核生成の抑制のせいである。従って、Ｚｒ－Ａｌ－Ｎｉ－Ｃｕ合金に対する臨界冷却速度に比較してＰｄ含有合金の臨界冷却速度の重大な増加は、おそらく連続冷却変態（Ｃ．Ｃ．Ｔ．）曲線の作成のために用いられる方法の相違によるであろう。
【００３９】
アーク溶解法によって得られる臨界冷却速度は、溶解のサイクル数（Ｎ）に強く依存することが指摘されている。すなわち、臨界冷却速度はＮ＝３に対して約１００Ｋ／ｓであり、Ｎ＝７に対して約１０Ｋ／ｓに有意に減少する。このはっきりとした変化は、溶解の繰り返しが異質な核生成源の除去を通して溶融合金の純度の増加を生じさせる。
【００４０】
他方、本測定法における溶解物は、石英管内で一旦溶解すると、くさび型鋳型内に射出される。この手順において、約７回の繰り返しによって用意されたアーク溶解合金が母合金として使用されている場合でさえ、溶解物に対する純度を高度に維持することは困難である。この困難さは、本測定法において約１オーダだけのガラス転移のための臨界冷却速度の増加の理由であるように思われる。さらに、この明白な差異は、また、溶解物のための純度の程度の改善がくさび型鋳造法によってでさえ１０Ｋ／ｓのオーダの臨界冷却速度の達成を引き起こす可能性を示す。
【００４１】
過冷却液体からの非平衡結晶相の速い成長反応の理由
図１０に示す連続冷却変態（Ｃ．Ｃ．Ｔ．）曲線は、過冷却液体から結晶相への変態が結晶核の生成後、極めて急速に起こることをはっきりと示している。領域Ａの結晶質（微結晶）は非平衡ｂｃｔ－Zr_2（Ｎｉ，Ａｌ，Ｐｄ）相およびｂｃｔ－Zr_2（Ｃｕ，Ａｌ，Ｐｄ）相からなることを考慮すると、中間段階の相としての非平衡結晶相の形成は、速い成長反応を可能にするように思われる。加えて、それらの結晶相の析出に起因する回復による温度の増加は、成長反応の加速において重要な役割を演ずるように思われる。速い成長反応もまた、過冷却液体から結晶相への変態の遅れは、結晶核の生成の困難さによることを意味している。
【００４２】
この結果は、本発明法によるアモルファス合金に対する大きなガラス形成能の達成に対する先の出願で開示した概念と一致している。すなわち、大きなガラス形成能に対する主要な理由は、重大に異なる原子サイズを持つ３種の元素より多くからなる高度に濃縮したでたらめに詰まった液体における固／液界面エネルギの増加に起因する結晶相の核生成反応の困難さのせいである。この結果も、また、成長反応の遅れに通じる合金設計がガラス形成能のさらなる増加を可能にすることを示唆している。
【００４３】
$Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Pd_5$ 溶融合金が、銅鋳型の深さ５０ｍｍ、５～１５°の異なる頂角（θ）を持つくさび型キャビティ内に鋳込まれ、異なるサイトでの連続冷却中の変態挙動および固化構造が熱分析および従来の金属組織学的技術によって試験された。得られた結果は以下のように要約される。
【００４４】
（１）鋳造インゴットは、１０°より小さい頂角（θ）の範囲ではガラス相のみからなり、頂角（θ）がさらに増加すると、共存するガラス相と結晶相の形成が生じる。
（２）結晶相は、０．４～５μｍの粒径を持つ非平衡Zr_2（Ｎｉ，Ａｌ，Ｐｄ）およびZr_2（Ｃｕ，Ａｌ，Ｐｄ）相からなる。
【００４５】

（３）鋳造金属ガラスは、連続加熱における、ガラス状固体→過冷却液体→結晶相と続く連続する相変移を示し、鋳造合金のガラス転移温度（Ｔｇ）および結晶化開始温度（Ｔｘ）の値は、それぞれ、メルトスパンガラス状リボンに対するそれらの温度と一致して、６８３Ｋおよび７７８Ｋである。

【００４６】

（４）熱分析データに基づいて、過冷却液体から中間結晶相への連続冷却変態（Ｃ．Ｃ．Ｔ．）曲線は、始点（Ｃｓ）および終点（Ｃｔ）において決定された。連続冷却変態（Ｃ．Ｃ．Ｔ．）曲線のノーズ温度（Ｔｎ）およびノーズ点までの時間（ｔｎ）は、それぞれ、１０１８Ｋおよび０．９３ｓであると測定された。ＣｓとＣｔ点との間の時間間隔は０．２秒と短く、成長反応は急速に起こる。

【００４７】

（５）（Ｔｍ－Ｔｎ）／ｔｎによって定義されるガラス生成のための臨界冷却速度（Ｒｃ）は、１１０Ｋ／ｓであると評価された。そしてこの値は、$Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ および$Zr_{60}Al_{10}Ni_{12}Cu_{18}$のためのアークメルト法による溶融を７回繰り返した後に得られる値よりも約１オーダ大きい値であった。重大な違いは、結晶相の不均一核生成の容易さに関係する溶融合金の清浄度の程度の違いに由来すると解釈される。それゆえに、溶融合金の純粋さのさらなる改善がガラス形成能におけるさらなる増加を生じさせることが結論される。

【００４８】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明法によれば、くさび形鋳型を用いることにより、正確な連続冷却変態線図を容易に簡単な操作で作成することができ、従って、金属ガラスバルク材を形成するための臨界冷却速度を正確かつ容易に算出することができ、所定組成の金属ガラス形成能を正確に評価することができる。

本発明法によってなされた金属ガラスバルク材の評価技術は、今後のアモルファス合金の基礎科学から工業材料の発展において極めて重要であり、産業上大きな効果を発揮する。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明法を実施するために、くさび型鋳造物試料の準備および横断面において異なるサイトでの連続冷却変態（Ｃ．Ｃ．Ｔ．）挙動の測定に用いられる装置の模式的概略図である。

【図２】１４７３Ｋの温度からくさび型銅鋳型内に鋳込まれた$Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Pd_5$ 合金に対して頂角（θ）に関数としてガラス相の形成のための頂点からの臨界距離（ｄｃ）の変化を示すグラフである。

【図３】θが１２．５°であるくさび型鋳型に鋳込まれた$Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Pd_5$ 合金に対する溶融合金の射出温度の関数としての臨界距離（ｄｃ）の変化を示すグラフである。

【図４】θ＝１２．５°であるくさび型をした鋳造された$Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Pd_5$ 合金の横断面の状態を示す図であり、（ａ）および（ｂ）はこの合金横断面における領域ａおよびｂから取られた光学顕微鏡写真である。

【図５】θ＝１２．５°のくさび型をした、鋳造された$Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Pd_5$ 合金の横断面における領域Ａ，ＢおよびＣから取られたＸ線回折パターンである。

【図６】θ＝１２．５°のくさび型をした鋳造された$Zr_{60}Al_{10}Cu_{15}Pd_5$ 合金の領域Ｃから取られた明視野電子顕微鏡写真および選択領域電子線回折パターンである。

【図７】θ＝１２．５°のくさび型を持つ鋳造$Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Pd_5$ 合金の領域Ｃから取られたＤＳＣ曲線を示すグラフである。

【図８】θ＝１２．５°のくさび型を持つ鋳造$Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Pd_5$ 合金の横断面における異なるサイト（ａ）～（ｅ）での温度－時間曲線を示すグラフである。

【図９】$Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Pd_5$ 合金に対する異なる冷却速度で測定された示差熱分析曲線を示すグラフである。

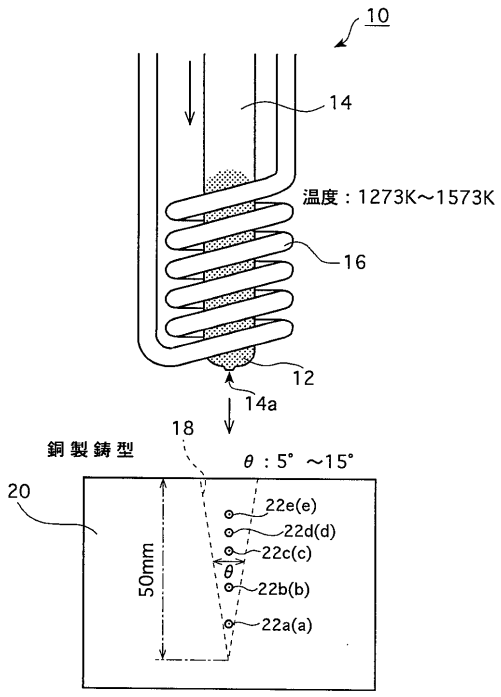
【図１０】$Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Pd_5$ 合金の、過冷却液体から結晶相への変態の連続冷却変態線図（Ｃ．Ｃ．Ｔ．曲線）を示すグラフである。

ここで、ＣｓおよびＣｔはそれぞれ変態の開始点と終了点を表わす。

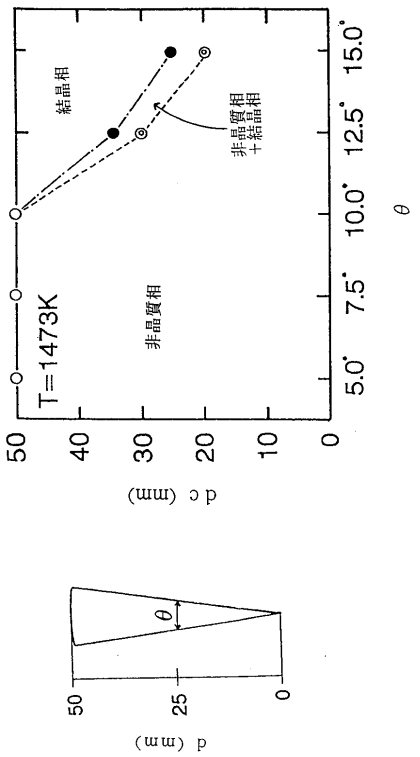
【符号の説明】

１０　本発明法を実施するのに用いられる装置
１２　溶融合金
１４　石英管
１４ａ　石英管ノズル
１６　高周波加熱源
１８　くさび形キャビティ
２０　銅製鋳型
２２ａ、２２ｂ、２２ｃ、２２ｄ、２２ｅ　熱電対
ａ，ｂ，ｃ，ｄ，ｅ　サイト（位置）

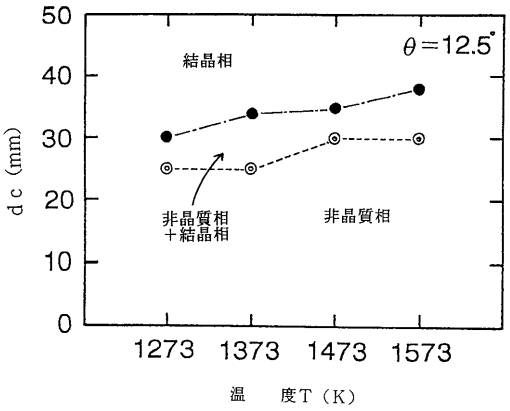
【図１】



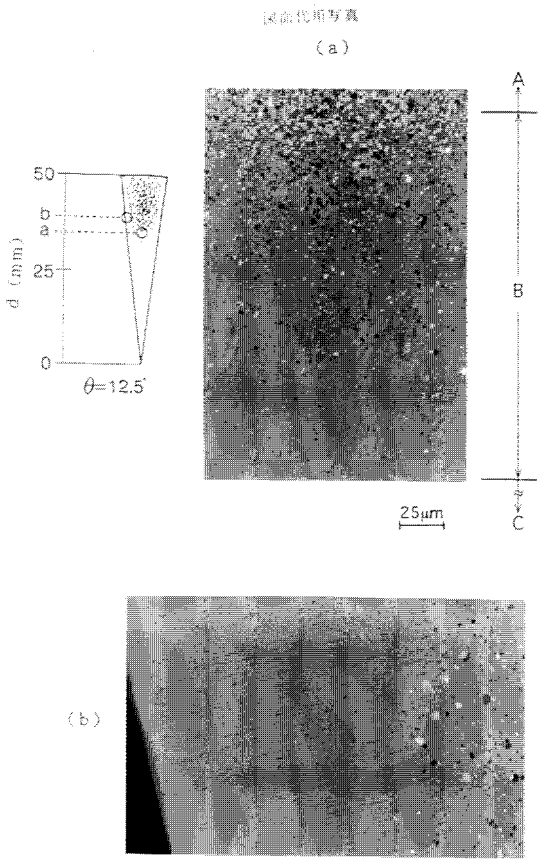
【図２】



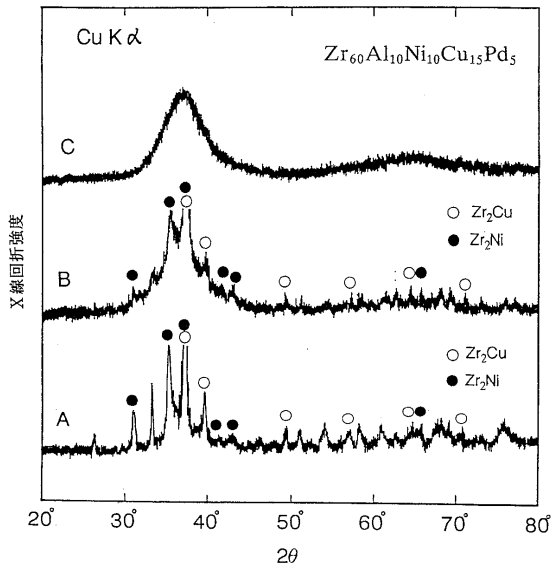
【図３】


50
40
30
20
10
0
dc (mm)
結晶相
θ=12.5°
非晶質相
＋結晶相
非晶質相
1273
1373
1473
1573
温　度T（K）

【図４】


（a）
A
B
C
50
b
a
25
0
d (mm)
θ=12.5°
25μm
（b）

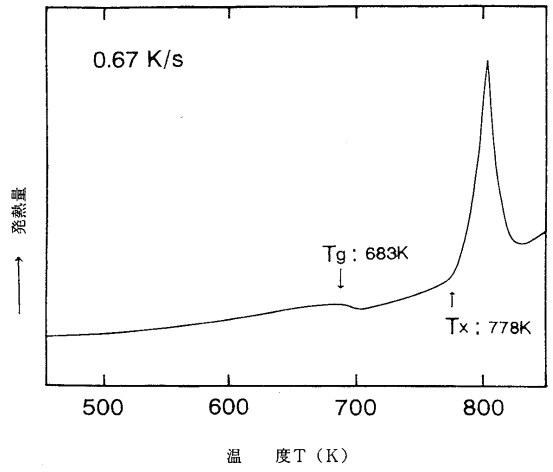
【図５】


Cu Kα
Zr60Al10Ni10Cu15Pd5
C
B
A
○ Zr2Cu
● Zr2Ni
○ Zr2Cu
● Zr2Ni
X線回折強度
20°
30°
40°
50°
60°
70°
80°
2θ

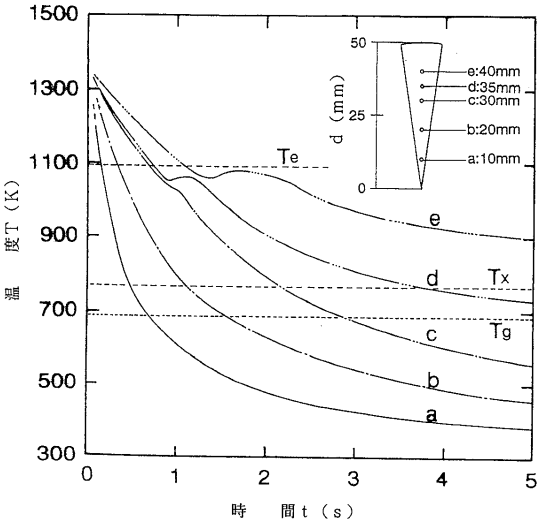
【図６】



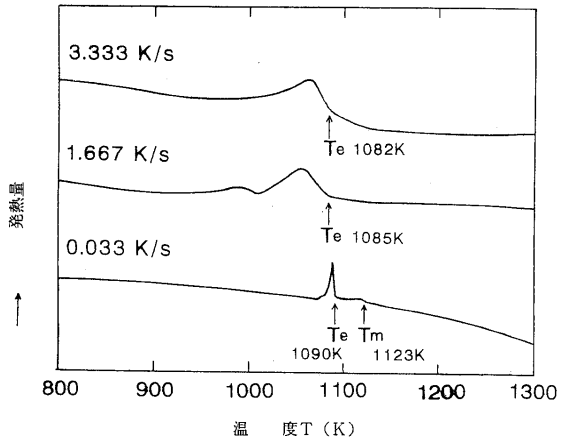
【図７】


0.67 K/s
Tg：683K
Tx：778K
発熱量
500
600
700
800
温　度T（K）

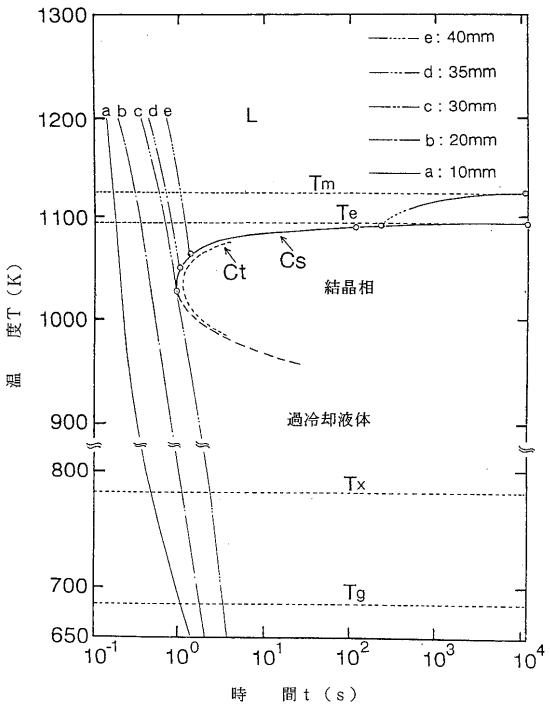
【図８】


1500
1300
1100
900
700
500
300
0
1
2
3
4
5
温　度T（K）
時　間t（s）
Te
Tx
Tg
a
b
c
d
e
50
25
0
d（mm）
e:40mm
d:35mm
c:30mm
b:20mm
a:10mm

【図９】


3.333 K/s
Te 1082K
1.667 K/s
Te 1085K
0.033 K/s
Te
Tm
1090K
1123K
発熱量
800
900
1000
1100
1200
1300
温　度T（K）

【図１０】


1300
1200
1100
1000
900
800
700
650
10-1
100
101
102
103
104
温　度T（K）
時　間t（s）
a b c d e
L
Tm
Te
Ct
Cs
結晶相
過冷却液体
Tx
Tg
e：40mm
d：35mm
c：30mm
b：20mm
a：10mm

フロントページの続き

(72)発明者　井　上　明　久
宮城県仙台市青葉区川内無番地　川内住宅１１－　　８０６
(72)発明者　篠　原　吉　幸
宮城県仙台市青葉区米ヶ袋２－２－５５
二丁目アパート２０３号室
(72)発明者　横　山　嘉　彦
宮城県仙台市太白区鈎取一丁目９－１１
(72)発明者　増　本　　健
宮城県仙台市青葉区上杉三丁目８－２２
(72)発明者　真　壁　英　一
宮城県仙台市宮城野区苦竹３丁目１番２５号

審査官　小川　武

(56)参考文献　特開平０７－３３３１８０（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－１９８４３５（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－１３０７５５（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１０９４１９（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１２０３６３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C22C　1/00、16/00、45/00-45/10
G01N 25/02,33/20