

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3852810号
(P3852810)

(45) 発行日 平成18年12月6日(2006.12.6)

(24) 登録日 平成18年9月15日(2006.9.15)

(51) Int. Cl.		F I			
B 2 2 D	18/02	(2006.01)	B 2 2 D	18/02	J
C 2 2 C	45/10	(2006.01)	B 2 2 D	18/02	G
			C 2 2 C	45/10	

請求項の数 4 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平10-344656	(73) 特許権者	503360115
(22) 出願日	平成10年12月3日(1998.12.3)		独立行政法人科学技術振興機構
(65) 公開番号	特開2000-169947(P2000-169947A)		埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(43) 公開日	平成12年6月20日(2000.6.20)	(74) 代理人	100108671
審査請求日	平成15年2月21日(2003.2.21)		弁理士 西 義之
		(72) 発明者	井上 明久
			仙台市青葉区川内元支倉35川内住宅11-806
		(72) 発明者	張 涛
			仙台市太白区金剛沢3-17-30
		審査官	佐藤 陽一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高延性ナノ粒子分散金属ガラスおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属ガラスを形成できるガラス形成能を持つ合金組成からなる溶湯を高熱伝導性水冷成形型からなる下型と上型の間に挟んで下型と上型を相対的に接近させプレスすることにより、凝固中の溶湯に $0.5 \sim 5 \text{ Kg/cm}^2$ の加圧力を溶湯の延伸方向と直交方向に溶湯に加えて加圧延伸させながら凝固させて、非晶質相にナノ粒子を分散した冷間延伸率70%以上の延性を有するバルク金属ガラスを得ることを特徴とする高延性ナノ粒子分散金属ガラスの製造方法。

【請求項2】

特定の厚みの金属ガラス板を得る場合に、その厚みの剛性のストッパーを下型の平面上に置き、上型と下型の接近をその厚みで停止させることを特徴とする請求項1記載の高延性ナノ粒子分散金属ガラスの製造方法。

【請求項3】

金属ガラスを形成できるガラス形成能を持つ合金組成の原料を銅製水冷鋳型上に載置し、該原料をアーク溶解してなる溶湯を用いることを特徴とする請求項1記載の高延性ナノ粒子分散金属ガラスの製造方法。

【請求項4】

請求項1乃至3のいずれかに記載の方法により得られた高延性ナノ粒子分散金属ガラスを冷間延伸加工することによりナノ粒子を消失させることを特徴とする実質的に非晶質相からなる弾性伸び、曲げ特性に優れた金属ガラスの製造方法。

10

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高延性のバルク金属ガラス、該高延性のバルク金属ガラスを冷間延伸加工した製品、およびこれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

バルク状の非晶質合金製品を鋳造により製造する方法としては、例えば、熱伝導率の高い金属で製作した鑄型と中子の組み合わせにより管状のキャピテイを形成し、過半量が非晶質相であるか粒径100nm以下のナノ結晶を形成するLa基やZr基等の金属の溶湯をこのキャピテイに加圧注入して管状製品を製造する方法(特開平5-253656号公報)が知られている。

10

【0003】

金属ガラスとして知られる非晶質合金について、その組成の開発が進められているが、これらの金属ガラス製品の製造方法としては、本発明者らの発明になる差圧鋳造式製造方法(特開平8-109419号公報)、帯溶融式製造方法(特開平8-120363号公報)、金型鋳造式製造方法(特開平8-199318号公報)等が公知である。また、ダイカスト鑄型へ500psi以上でZr41.2%、Ti13.8%、Ni10%、Cu12.5%、Be22.5%(原子%)等の合金溶湯を射出して製造する方法も知られている(特開平9-323146号公報)。

20

【0004】

金属ガラス素材の成形方法としては、通常、非晶質合金の過冷却液体領域での良好な粘性流動を利用して成形する方法が用いられており、例えば、金属ガラス素材を該過冷却液体領域の温度範囲に加熱して押圧成形する方法(特開平10-216920号公報、特開平10-249600号公報)が公知である。特表平8-508545号公報には、式 $(Zr_{1-x}Ti_x)_a(Cu_{1-y}Ni_y)_bBe_c$ なる金属ガラスは、曲げ延性を示し、初期厚みの3分の1に圧延することもできると報告されている。

【0005】

しかし、金属ガラス、例えば、 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 合金は、ガラス遷移温度(T_g)が420、結晶化温度(T_x)が500であり、これらの金属ガラスは、ガラス遷移温度と結晶化温度との間の過冷却液体領域で粘性流動を示すために、該温度範囲で良好な成形性を有するものの、液体急冷法により製造した従来の金属ガラスは、最大冷間圧延率は40%であった。

30

【0006】

一般に、溶湯鍛造法、ダイキャスト法、鑄型に注入した溶湯の加圧鋳造法、双ロール圧延凝固法等の鋳造法や水焼き入れ法により作製した従来のバルク金属ガラスは、冷間圧延できる報告はなく、冷間圧延できないことが本発明者らの実験によって確認されている。

【0007】

非晶質合金の中には、非晶質相に100nm以下のナノ結晶粒からなる微細結晶組織を有する機械的性質や化学的性質を向上させた合金も知られているが、これらの合金は、非晶質合金を結晶化温度以下の温度で熱処理してナノ結晶粒からなる微細結晶組織を形成するものである(特開平7-188878号公報、特開平8-109454号公報、特開平9-300063号公報、特開平10-218700号公報等)。

40

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者は、冷間加工による塑性変形性の優れたバルク金属ガラスについての研究を進め、特に、Zr-Ti-Al-Cu-Ni系合金の金属ガラス形成能、熱的安定性、機械的性質を明らかにしてきた。この合金系のガラス形成の臨界冷却速度は、10~100K/sであり、種々の鋳造法により直径約30mmまでのバルク金属ガラスが形成できることが分かった。この合金の冷間圧延率は、50%以上に達して、圧延された金属ガラス板は

50

、ねばさを有している。例えば、普通ロールを用いて冷間圧延により90%以上の変形が可能であり、薄板状金属ガラスが得られる。

【0009】

しかし、従来の鑄造法で作成した薄板状金属ガラスは、圧下率の増加に伴い硬さは減少し、引張強さは、鑄造したままの材料より低下する等高い信頼性をもつ板材を作成するには不十分であった。そこで、本発明は、冷間圧延等の冷間延伸加工性の優れた、すなわち70%以上の冷間延伸率（冷間圧延の場合は冷間圧延率）を有する高延性で、冷間延伸加工後の機械的特性、特に弾性伸びや曲げ特性が鑄造したままの材料より優れた、加工材として高い信頼性をもつ、各種の断面形状の板材や線材を製造できるバルク金属ガラスおよびその製造方法を提供することを目的とする。

10

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、ガラス単相、ガラス相と結晶相、またはガラス相とナノ結晶相（粒径が100nm以下の超微細結晶）の混相のいずれかからなる合金である金属ガラスについて、優れた延性を有し、冷間延伸加工後の機械的性質等が優れたバルク金属ガラスの製造方法を鋭意探求した結果、従来の液体急冷法、水焼き入れ法、溶湯鍛造法、ダイキャスト法、鑄型に注入した溶湯の加圧鑄造法、本発明者らが開発した差圧鑄造法、帯熔融鑄造法、金型鑄造法等と異なる新たな方式により非晶質相中にナノ粒子を分散したバルク金属ガラスを形成することによって上記目的を達成できることを見出し、本発明に到達した。

【0011】

本発明は、金属ガラスを形成できるガラス形成能を持つ合金組成からなる溶湯を冷却用上型と下型の間に挟んでプレスして加圧延伸させながら凝固（以下、適宜「溶湯プレス凝固」という）させる方法に関する。この方法により、非晶質相にナノ粒子を分散したバルク金属ガラスであって、冷間延伸率70%以上の延性を有することを特徴とする高延性ナノ粒子分散金属ガラスが得られる。

20

【0012】

本発明は、上記の高延性ナノ粒子分散金属ガラスを冷間延伸加工する方法に関する。この方法によりナノ粒子を消失させた実質的に非晶質単相からなる弾性伸び、曲げ特性に優れた金属ガラスが得られる。

【0013】

すなわち、本発明は、第1に、金属ガラスを形成できるガラス形成能を持つ合金組成からなる溶湯を高熱伝導性水冷成形型からなる下型と上型の間に挟んで下型と上型を相対的に接近させプレスすることにより、凝固中の溶湯に $0.5 \sim 5 \text{ Kg/cm}^2$ の加圧力を溶湯の延伸方向と直交方向に溶湯に加えて加圧延伸させながら凝固させて、非晶質相にナノ粒子を分散した冷間延伸率70%以上の延性を有するバルク金属ガラスを得ることを特徴とする高延性ナノ粒子分散金属ガラスの製造方法である。

30

【0014】

前記製造方法の好ましい一形態は、特定の厚みの金属ガラス板を得る場合に、その厚みの剛性のストッパーを下型の平面上に置き、上型と下型の接近をその厚みで停止させることを特徴とする。

40

【0015】

また、前記製造方法の好ましい一形態は、金属ガラスを形成できるガラス形成能を持つ合金組成の原料を銅製水冷鑄型上に載置し、該原料をアーク溶解してなる溶湯を用いることを特徴とする。

【0016】

さらに、本発明は、第2に、上記の溶湯プレス凝固法により得られた高延性ナノ粒子分散金属ガラスを冷間延伸加工することによりナノ粒子を消失させることを特徴とする実質的に非晶質単相からなる弾性伸び、曲げ特性に優れた金属ガラスの製造方法である。冷間延伸加工としては、例えば、前記高延性ナノ粒子分散金属ガラスを、普通ロールおよびロールダイス等を使用して冷間圧延することにより種々の断面をもつ板材、線材等

50

を容易に製造できる。

【0017】

ダイキャスト法、鋳型に注入した溶湯の加圧鋳造法、本発明者らの開発した差圧鋳造法のように鋳型の隙間に溶湯を注入する方法では、本発明のナノ粒子分散金属ガラス材料と同等の非晶質相にナノ粒子を分散したバルク金属ガラスであって、冷間延伸率70%以上の延性を有する金属ガラスは得られない。

【0018】

過冷却状態の $Mg_{72}Cu_{20}Y_8$ 等の溶湯に溶湯鍛造を施して均一微細で巣のない高強度金属材料を製造する方法は公知である(特開平8-168868号公報)が、この溶湯鍛造は、溶湯を鋳型に注入した後に本発明の製造方法における加圧力より2桁も大きな2000 kgf/cm²程度の圧力を付与するものであり、このような方法では、良好な冷間延伸性を有する金属ガラスは得られない。

10

【0019】

本発明の溶湯プレス凝固法により得られたナノ粒子分散金属ガラス材料は、従来の溶湯鍛造法、ダイキャスト法、差圧鋳造法等の鋳造法や水焼き入れ法により作製した金属ガラス材料より内部欠陥が少ないことと数nm~100nm程度のナノ結晶粒子が非晶質相に分散していることを特徴とし、これにより高塑性延性が得られるとともに材料の機械的特性が強化される。

【0020】

また、本発明の溶湯プレス凝固法によれば、ナノ粒子分散金属ガラス材料に冷間圧延等の冷間延伸加工を施した後の金属ガラス材料は、メカニカルアロイングによりナノ粒子は消失し、実質的に非結晶相の単一相となり、鋳造したままの材料(引張強度1700MPa, 弾性伸び2%, 曲げ強度2000MPa)と比較して引張強度は低下するが、弾性伸びが増大し、より高たわみ性を示し、1500MPaの引張強度、2.8%の弾性伸び、3000MPaの曲げ強度を示すものが得られる。

20

【0021】

【発明の実施の形態】

図1に、本発明の製造方法の実施に用いる装置の概念を示す。図1の(A)に示すように、上部が平面の高熱伝導性水冷成型型1からなる下型の平面を水平になるように保持し、この平面上にバルク金属ガラスを形成できるガラス形成能を持つ合金組成となるように各単体メタルを予め溶解した合金原料や単体メタル原料を載せ、該合金原料の上部に設置したタングステン電極4と水冷成型型1からなる下型1の間にアークを発生させて合金を溶解し、溶湯溜まり3を形成する。

30

【0022】

アーク溶解により形成された溶湯溜まり3は、その周辺に囲いを設けなくても表面張力で水冷成型型1からなる下型1の平面上に図示のように一定の厚みで保持されるが、原料の周囲に上型2と下型1の相対接近の際に加圧力により軟化するか崩壊する黒鉛材料等からなる囲いを設けてその囲いの中に表面張力で形成される厚み以上の厚みの溶湯溜まりを形成してもよい。

【0023】

溶湯溜まり3が形成されたら直ちに、高熱伝導性水冷成型型からなる上型2の下方に溶湯溜まり3を載せている下型1を移動させるか、逆にタングステン電極4を移動させて、その位置に水冷成型型からなる上型2を移動させる。そして、冷却水を流しながら、水冷成型型からなる上型2を下降させてその平面状の下面を溶湯溜まり3に接触させ、そのまま加圧力を加えて下降させる。図1の(B)に示すように、上型2の下面が溶湯に接触すると溶湯から熱が奪われ、溶湯は過冷を開始し、上型2の下降が継続しているために上型2と下型1の表面に凝固面が密接した状態で凝固しながらプレスされて、過冷却液体状態において溶湯溜まり3の位置した中心部から周辺部へ加圧延伸される。

40

【0024】

さらに温度が下がると溶湯は完全に凝固し、凝固した金属ガラス5の厚みは、溶湯の厚

50

み、加圧時間等により異なるが、 $1.5 \sim 5 \text{ Kg/cm}^2$ の加圧を行った場合、最も薄くて 0.5 mm 程度の厚みとなった時点で延伸は停止する。この状態で、数～百ナノメートルの直径をもつナノ結晶相が非晶質相に析出し均一に分散している金属ガラスが得られる。また、特定の厚みの金属ガラス板を得る場合は、その厚みの合金材等からなる剛性のストッパーを下型 1の平面上に置き、上型 2と下型 1の接近をその厚みで停止させるようにすればよい。

【0025】

図1の(B)に示す加圧継続時間は、 $0.5 \sim 3$ 分間が好ましく、 0.5 分未満では、得られた金属ガラスの十分な延性が得られず、材料脆化が起こりやすく好ましくない。また、3分以内で凝固は完了し、それ以上加圧を継続しても延性等の向上をもたらさない。

10

【0026】

下型と上型により加えるプレスの加圧力は、 $1.5 \sim 5 \text{ Kg/cm}^2$ が望ましく、 1.5 Kg/cm^2 未満では、プレスによる十分な加圧延伸が困難であり、好ましくなく、また 5 Kg/cm^2 を超えても、得られた材料の延性向上の効果はなく、また成形型への損傷を生じやすいので、これ以上の加圧力は必要ない。加圧の際の上型と下型の相対速度は 1 m/s 以下とし、一回の加圧延伸で溶湯溜まり3を凝固成形する。

【0027】

合金材料の溶解には、アークの他に電子ビーム、プラズマ、高周波等を用いる溶解法も利用できる。しかし、アーク溶解の場合、電子ビーム溶解やプラズマ溶解等より制御しやすく、また水冷銅製ルツボを用いるため、耐火材料ルツボを使用する高周波溶解法より清浄な溶解ができるので望ましい。

20

【0028】

銅製金型は、熱伝導率が高く、成形型として好適であるが、その他に導電性、強度の大きいCu-Cr合金、Cu-Be合金、鋳鉄、カーボン材を成形型として用いても良い。また、成形型の表面は、断熱性窒化ボロン(BN)層によって被覆されていてもよい。

【0029】

溶湯を高熱伝導性水冷成形型からなる下型と上型の間に挟んで、プレスにより加圧力を溶湯に加えて加圧延伸させながら凝固させる態様としては、下型と上型の面は平面に限らず、両者は、相対的な曲面を有する組み合わせでもよく、円筒状下型に柱状上型を組み合わせ、円筒状下型底面に載置した原料をアーク溶解し、その溶湯溜まりを上型と下型で挟むようにして、延伸凝固させて、筒状の成形材を製造することも可能である。さらに、上型をロール形状にして下型上に載置した原料をアークで連続的に溶解しながらロール形状の上型と下型を相対的に移動させながら溶湯にプレスにより加圧力を加えて、延伸凝固させることも可能である。

30

【0030】

バルク金属ガラスを形成できるガラス形成能を持つ合金としては、 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 、 $Zr_{53}Al_{10}Ni_{10}Cu_{25}$ 、 $Zr_{53}Al_{10}Ni_5Cu_{28}Nb_2$ が代表的なものであるが、本発明の溶湯プレス凝固法は、安定な過冷却液体を持つ非晶質合金組成であれば、その組成は、Cu系、Co系、Fe系、Ni系、Pd系、Pt系、その他等であってもよく、特に限定されない。

40

【0031】

本発明の溶湯プレス凝固法で製造した高延性ナノ粒子分散金属ガラスは、冷間延伸性が70%以上であり、通常の冷間延伸法、例えば、圧延ロール、圧延ダイス等を用いた金属材料の通常の冷間圧延法により板材、棒材、線材、型材等に圧延することができる。

【0032】

【実施例】

以下、本発明の実施例について説明する。

【0033】

図1に示すような、幅 90 mm 、長さ 130 mm の平面を持つ水冷銅成形型からなる下型1に 120 g の予め単体メタルを溶解して作成した $Zr_{53}Ti_2Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 合金

50

原料を載せ、タングステン電極と銅成形型を電極として電圧20V、電流400Aのアーキで合金原料を完全に溶解後、この溶湯溜まりをそのままの状態、圧力5Kg/cm²の空気を用いて駆動したエアシリンダーに接続した上型を下方に降下させることにより下型上の溶湯溜まりを凝固させながらプレスして圧下延伸させて、厚み×幅×長さが2mm×2mm×130mmの3nm~20nmのナノ結晶相を約10体積%含有する金属ガラス板を得た。

【0034】

この溶湯プレス凝固法により得られた金属ガラス板を幅2~10mmの角材に切断し、圧延材料とする。90%の圧延率で0.28mm×4mm×460mmに冷間圧延できることが分かった。90%の圧延率で得られた試料は、引張強度、弾性伸びは、それぞれ1500MPa、2.8%であり、圧延前の2.0%の弾性伸びより40%増大、圧延材のヤング率は低くなって、より高たわみ性を示し、90度曲げ変形しても破壊しないねばさを持っていた。従来のナノ粒子を分散しない金属ガラス合金は、60%以下の冷間圧延率で、圧延された材料の延性が落ちる。これに対し、本発明の溶湯プレス凝固法で得られたナノ粒子分散金属ガラスは、99%の圧延率の冷間圧延ができる高延性を有していた。

10

【0035】

【発明の効果】

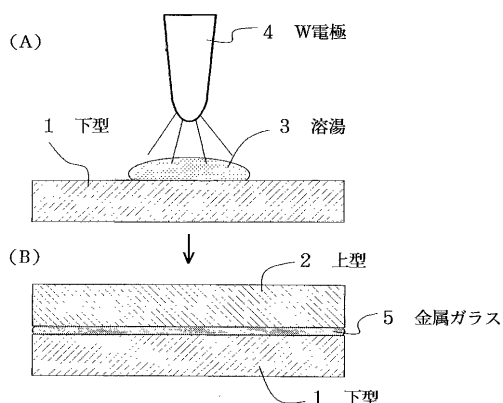
本発明の溶湯プレス凝固法は、冷間圧延等の冷間延伸加工性に優れた金属ガラスを製造する独特の方法であり、また冷間延伸加工後の弾性伸び、曲げ特性等の機械的強度の優れた金属ガラス製品を得ることができる新規な方法として画期的なものであり、この溶湯プレス凝固法により得られた金属ガラスの優れた冷間延伸加工性を利用して、種々の断面を持つガラス金属棒材、線材、板材等を作製できる。

20

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法の実施に用いる装置の概念を示す側面図である。

【図1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平11-189855(JP,A)
特開平11-104810(JP,A)
特開平10-296424(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B22D 18/02
C22C 1/00
C22C 45/10