

	いといたかおみ
氏名	糸井貴臣
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成11年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)材料加工学専攻
学位論文題目	Fe基およびCo基強磁性ガラス合金の生成と性質
指導教官	東北大学教授 井上明久
論文審査委員	主査 東北大学教授 井上明久 東北大学教授 藤森啓安 東北大学教授 早稻田嘉夫

論 文 内 容 要 旨

第1章

従来の非晶質合金はその非晶質形成能に起因する試料形状に制限され、少なからずその応用範囲が妨げられていた。従って非晶質形成能の高い合金開発の本質的問題として高い非晶質形成能を持つ合金系の探査は何よりも重要な事である。この知見から、非晶質合金において結晶化温度(T_x)以下でガラス遷移温度(T_g)を示す場合、その T_x と T_g との温度幅で示される過冷却液体域(ΔT_x)が広いほど結晶化に対する抵抗力が強く、過冷却液体が熱的に安定となるためにガラス形成能が高くなる事に着目し、数多くのガラス合金が見いだされてきた。これらガラス合金を見いだすための経験則として、①3成分以上の多成分系である事、②構成元素の原子半径比が互いに12%以上異なる事、③構成元素が互いに負の混合熱を有している事、の三つの経験則が導き出された。この経験則は金属ガラス合金を見いだすための指針となっている。

これらガラス合金の特徴としては、鑄造法によりバルク形状の金属ガラス合金が作製可能である事、過冷却液体域での粘性流動低下を利用した成形加工が可能である事、また過冷却液体の構造や物性についての調査が可能である事、などである。

一方、強磁性非晶質合金は優れた軟磁気特性を有している事から、Fe基では高磁束密度、低鉄損、またFeに対して強磁性元素のCoやNiを置換していくことによりCo基では零磁歪高透磁率特性、Ni基では低キュリー点高透磁率特性を有している事など、各強磁性元素を主成分とする組成において磁気特性が系統的に調べられており、Fe基においては電力トランス、Co基では磁気ヘッドなどに実用化されてきた。つまり、強磁性ガラス合金の開発は、その形状改善、また優れた加工性を利用する事により、従来の強磁性非晶質合金の有用性をさらに高める事であり、大きな工業的影響を与えるものと予測される。しかしながら、数多くの金属ガラス合金組成が見いだされてきているにも関わらず強磁性ガラス合金系の拡大は困難であり、現在FeおよびCoなどの強磁性元素を主成分とした強磁性ガラス合金は、Al, Ga さらにP, B, C, Siなどの半金属元素で多元化した(Fe, Co)-Al-Ga-半金属系のみであり、そのため従来の強磁性非晶質合金、また他の金属ガラス合金と比較して磁気特性、熱的安定性についての系統的な調査が十分であるとはいえない状態である。

本研究はこの事に着眼し、強磁性元素を主成分とする新たな強磁性ガラス合金を見だし、その熱的安定性および磁気特性を系統的に調べることを第1の目的とした。

また、本研究で作製した金属ガラス合金の熱的安定性について、X線回折法およびメスバウアー分光法を用いて調べる事を第2の目的としており、得られた基礎的知見もあわせて述べている。

第2章では、本研究の実験方法について述べている。

第3章では、Fe-Co-Ni-Zr-B系ガラス合金の熱的安定性および磁気特性について調べた。 $Fe_{70-x}Co_xNi_yZr_{10}B_{20}$ において $0 \leq x \leq 70$, $0 \leq y \leq 70$ の組成範囲で非晶質相が生成し、60Kを超える ΔT_x がFe-rich組成範囲において確認され、 $x, y=7at\%$ の組成において ΔT_x は68Kを示した。この組成範囲で磁気測定を行った結果、FeおよびCo-rich組成では室温で強磁性を示すが、Ni-rich組成で $T_c \leq RT$ となった。また、 $x=70at\%$ では磁歪が負となることが明らかとなった。

Zr添加によるFe-(Co, Ni)-Zr-B系非晶質合金への熱的安定性および磁気特性に与える影響を調べた結果、Zr量の増加に伴い熱的安定性が改善され、また、磁化は減少するが、磁歪および保磁力が減少し、透磁率が增大するなどの軟磁気特性の改善傾向が認められた。最も広い ΔT_x を示した組成は78Kの ΔT_x を示す $Fe_{58}Co_7Ni_7Zr_8B_{20}$ であり、この組成で磁化は0.98T、磁歪は 16×10^{-6} 、保磁力は $4.8 Am^{-1}$ 、1kHzでの実行透磁率は15000を示した。

過冷却液体域が観察される $Fe_{70}Zr_{10}B_{20}$ ガラス合金では T_g を示さない $Co_{70}Zr_{10}B_{20}$ および $Ni_{70}Zr_{10}B_{20}$ 非晶質合金と比較して一段階の結晶化でより多くの結晶相を析出していることが明らかとなった。

第4章では、Co-Fe-M-B(M=Zr, Nb, Ta, W)系ガラス合金の熱的安定性および磁気特性について調べた。 $Co_{63}Fe_7Zr_{10-y}M_yB_{20}$ においてM=Nb, Ta, Wを用いた組成について $0 \leq y \leq 10$ の組成範囲で非晶質相が生成した。M=Nbでは $2 \leq y \leq 8$ 、M=Ta, Wでは $2 \leq y \leq 10$ の組成範囲において T_g が認められた。M=W, $y=4$ において ΔT_x は44Kを示した。ZrをM=Nb, Ta, Wで置換した合金系において磁化は0.5~0.6T、保磁力は $2.5 \sim 5.5 Am^{-1}$ 、1kHzでの実行透磁率は10000~23000であり、また磁歪は全ての組成範囲で 3×10^{-6} 以下であった。

以上の事からM元素は磁化を大きく減少させることなく、低磁歪を維持したままガラス化させるために有効な置換元素である事が明らかとなった。

第5章では、Fe-Co-Ni-Nb-B系ガラス合金の熱的安定性および磁気特性について調べた。本章では、まずFe-Nb-B三元系において組成を検討し、最も広い過冷却液体域を有する組成を明らかにした後にFeに対してCoおよびNiを置換する事により、その非晶質形成範囲、熱的安定性および磁気測定を調べた。

Nb添加によるFe-Nb-B系非晶質合金への熱的安定性および磁気特性の変化を調べた結果、第3章でのFe-(Co, Ni)-Zr-B非晶質合金へのZr添加による熱的安定性および磁気特性に与える効果と同様に、Nb量の増加に伴い熱的安定性が改善され、また磁化は減少するが磁歪、保磁力が減少し、透磁率が增大するなどの軟磁気特性の改善傾向が認められた。最も広い71Kの ΔT_x を示した組成は $Fe_{62}Nb_8B_{30}$ であり、磁化は0.68T、磁歪は 7.7×10^{-6} 、保磁力は $2.6 A/m$ 、1kHzでの実行透磁率は19300を示した。

さらに合金系を拡大した $Fe_{62-x-y}Co_xNi_yNb_8B_{30}$ において $0 \leq x \leq 62$, $0 \leq y \leq 62$ の組成範囲で非晶質相が生成する事が明らかとなった。

第3章の $(Fe, Co, Ni)_{70}Zr_{10}B_{20}$ 系非晶質合金と同様にFeおよびCo-rich組成では室温で強磁性を示すが、Ni-rich組成範囲で $T_c \leq RT$ となり、また、本組成では 3×10^{-6} 以下の磁歪を示すCo-richの組成範囲においても ΔT_x は80K以上を示す事が明らかとなった。 $x=10at\%$ において ΔT_x は87K、またCo-richの $x=40at\%$ の組成においても81Kを示した。 $x=10$ および $40at\%$ の磁気特性はそれぞれ磁化は0.63, 0.41T、保磁力は $2.1, 2.0 Am^{-1}$ 、磁歪は $7.4, 2.4 \times 10^{-6}$ 、1kHzでの実行透磁率は21000, 29300を示した。

また、 $M_{62}Nb_8B_{30}$ (M=Fe, Co, Ni)非晶質合金の析出相から結晶化に対する抵抗を考察した結果、 $Fe_{62}Nb_8B_{30}$ ガラス合金においては濃度が大きく異なり、さらに異種の結晶構造を有する結晶相を同時に析出する事が結晶化を遅らせ、過冷却液体を出現させている理由であると考えられる。

本研究で見出した Fe 基および Co 基強磁性ガラス合金について透磁率の周波数依存性を調べた結果、商用品である Fe-Si-B (METGLAS2605S2) および Co-Fe-Ni-Mo-Si-B (METGLAS2705M) と比較してもより高周波域まで高い透磁率を維持する事が明らかとなった。さらに、この (Fe, Co)-M-B (M=Zr, Nb, Ta, W) 系強磁性ガラス合金は (Fe, Co)-Al-Ga-半金属系強磁性ガラス合金と比較して広い ΔT_x を有する組成が存在し、より広範な磁気特性を示す事が明らかとなった。

第 6 章では、X線回折法により Fe-M-B (M=Zr, Nb) 系ガラス合金の局所構造を調べ、熱的安定性を構造の観点から考察した。Fe₅₈Co₇Ni₇Zr₈B₂₀、Fe₇₈Co₇Ni₇Zr₈ および Fe₆₆Co₇Ni₇B₂₀ 非晶質合金について、これらの動径分布関数から得られた最近接領域での原子間距離および配位数から局所構造を解析した結果、Fe₅₈Co₇Ni₇Zr₈B₂₀ と Fe₆₆Co₇Ni₇B₂₀ 非晶質合金の基本構造は Fe₃C の C を B で置き換えたプリズム構造をもつと考えられ、Fe₅₈Co₇Ni₇Zr₈B₂₀ ガラス合金の局所構造はこのプリズム構造を基本にプリズムとプリズムの隙間に Zr が位置した構造を有していると考えられる。また、Fe_{92-x}Nb₈B₂₀ (x=10, 20, 30) 非晶質合金の中で最も広い ΔT_x を有する Fe₆₂Nb₈B₃₀ ガラス合金の干渉散乱関数から Fe₅₈Co₇Ni₇Zr₈B₂₀ ガラス合金と同様に第 2 ピークの分裂が小さくなる事が観察された事から、Fe-M-B (M=Zr, Nb) 系ガラス合金の短範囲規則性は液体と類似していると考えられる。そのために非晶質構造から結晶構造への原子再配列状態が大きく異なり、その原子の環境構造の大きな変化が結晶化に不可欠であるため、従来の非晶質合金と比べて熱的に安定であると予測される。

第 7 章では、メスバウアー分光法により Fe-Zr-B 系ガラス合金の過冷却液体域からの結晶化挙動を調べ、第 6 章での X線回折結果と共に過冷却液体の高安定性の原因について考察した。

過冷却液体域の温度まで加熱して水冷した試料について、内部磁場構造に連続的な変化が観察された。内部磁場分布は徐々に Fe₃B (Tetragonal および Orthorhombic) 結晶相の内部磁場および低内部磁場側へ変化した。この事から、過冷却液体域では磁気的狀態をわずかに変化させる濃度ゆらぎは生じていると推察できる。また、内部磁場から析出相を同定した結果、Fe₅₈Co₇Ni₇Zr₈B₂₀ ガラス合金は他の析出相と比較して Fe に対して B および Zr 濃度の高い Fe-Zr-B 化合物を析出している事が明らかとなった。

X線回折法により得られた結果と過冷却液体域での内部磁場分布変化、および合金組成の組成比から Fe₅₈Co₇Ni₇Zr₈B₂₀ ガラス合金の構造をモデリングし、過冷却液体域での構造変化を考察した結果、過冷却液体域では Fe-Zr-B 化合物と t-Fe₃B および o-Fe₃B との同時析出に起因する濃度ゆらぎと考えられる組成間の競合が生じ、この競合が結晶化の抵抗力となるために本合金系の過冷却液体域は熱的に安定化すると考えられる。

第 8 章では、本研究で得られた結果をまとめて総括した。

審査結果の要旨

Fe および Co を主成分とする強磁性ガラス合金の開発は材料工学にとって重要である。本研究は、Fe-(Co,Ni)-M-B(M=Zr,Nb)および Co-Fe-M-B(M=Nb,Ta,W)系ガラス合金の生成、熱的安定性および磁気特性を系統的に調査して得た結果をまとめたものであり全 8 章よりなる。

第 1 章では、本研究の背景と目的について述べている。

第 2 章では、本研究の実験方法について述べている。

第 3 章では、Fe-Co-Ni-Zr-B 系ガラス合金の熱的安定性および磁気特性を調べ、Fe の高濃度域では 60K 以上の過冷却液体域(ΔT_x)を示し、 ΔT_x が Co および Ni の高濃度域で減少する事、および磁歪が Co の高濃度域で負を示す事を明らかにしている。

第 4 章では、第 3 章で低磁歪を示す Co 基合金について Zr を Nb,Ta,W で置換した組成について熱的安定性および磁気特性を調べ、Nb,Ta,W は 3×10^6 以下の低磁歪を維持したままガラス化させるために有効な置換元素である事をつきとめている。

第 5 章では、Fe-Co-Ni-Nb-B 系ガラス合金の熱的安定性および磁気特性を調べ、Fe および Co 基の広い組成範囲で 80K 以上の ΔT_x を示す事、および Fe 基と Co 基強磁性ガラス合金が優れた透磁率の周波数依存性を有する事を示している。

第 6 章では、X線回折法により Fe-Zr-B 系ガラス合金の局所構造を解析し、Fe-B プリズム構造を基本構造とし、このプリズム同士の隙間に Zr が侵入している事を明らかにしている。

第 7 章では、メスバウアー分光法により Fe-Zr-B 系ガラス合金の結晶化挙動を定性的に調べ、過冷却液体域では濃度ゆらぎとして観察される析出相の組成間の再分配が結晶化を抑制し過冷却液体が安定化する事を指摘している。

第 8 章では、得られた結果を総括している。

以上要するに本論文は、広い ΔT_x を有する Fe 基および Co 基強磁性ガラス合金を作製し、熱的安定性および磁気特性について系統的に調査すると共に、過冷却液体域での構造変化を調べる事により、熱的安定性に関する基礎的知見を得ており、材料加工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。