

氏 名	Noh 盧	Tae 泰	Hwan 奂
授 与 学 位	工 学 博 士		
学位授与年月日	昭和 63 年 3 月 25 日		
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 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) 材料物性学専攻		
学 位 論 文 題 目	非晶質合金の磁性と構造緩和に関する研究		
指 導 教 官	東北大学教授 増本 健		
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 増本 健	東北大学教授 鈴木 謙爾	
	東北大学教授 藤森 啓安	東北大学助教授 井上 明久	

論 文 内 容 要 旨

液体金属を超急冷して作製する原子配列の長範囲の規則性を持たない非晶質金属は本質的に非平衡状態にある。そのため、外部から比較的に小さいエネルギーが与えられても原子再配列をおこし、熱力学的により安定な構造へ移行する。このような現象、つまり、構造緩和により非晶質金属の多くの物性が変化することが明らかにされてきた。ところが、現実の問題として、非晶質金属がより広範に実用化されるためには構造および物性の安定性が確保できなければならないし、また、その安定性を支配する要因を十分に理解しなければならない。この課題を解決するため、不可欠な事は構造緩和現象の本質的機構の解明であると考えられる。

本研究では焼なましたFe基強磁性非晶質合金の構造の転移に伴う熱力学的物性値の変化と構造変化を敏感に反映する磁気的性質を同時に測定・相互比較する手法を用いて、非晶質金属の構造緩和の挙動を系統的に調べ、より安定な構造へ転移する緩和過程とその機構を明らかにすることを目的とした。本論文はこれらの結果を全8章にわたってまとめたもので、以下その要旨を記す。

第 1 章 序 論

本章では非晶質合金の歴史と一般特性および構造緩和に関する従来の研究について概観した後、本研究の目的とその背景について述べている。

第2章 実験方法

本章では非晶質合金の作製，熱処理，示差走査熱量計による熱量分析および磁氣的性質の測定など実験の内容について詳しく述べている。

第3章 金属-半金属系非晶質合金の構造緩和

非晶質金属の中でもっとも一般的な合金型である20%前後の半金属元素を含む金属-半金属系合金の構造緩和挙動とその機構を明らかにするため，Fe-M-P (M=金属元素)合金を用いて，焼なまし試料の比熱の温度依存性から求められた非可逆的および可逆的エンタルピー緩和現象を定量的且つ速度論的に検討した。

非晶質合金を室温近傍から加熱すると幅広い温度領域で発熱反応が起き，非可逆的エンタルピー緩和をおこす。(Fe_{1-x}Ni_x)₈₃P₁₇ (x=0~0.1)合金の非可逆的エンタルピー緩和を調べると，Fe-PあるいはNi-Pの2元合金の場合にはそれぞれ600 Kと560 Kに一つのピークを持つ発熱反応しか認められないが，Fe-Ni-Pの3元合金になると，400~500 Kの低温域でもう一つのピークが現われる。さらにその3元合金化による低温域での発熱量はx(1-x)に対して直線的に増大し，Fe-Ni原子対の数に比例することが明らかになった。ところが，結晶化温度(T_x)直下の高温域での発熱反応量のFe/Niの組成比に対する依存性は認められなかった。このことから，低温域の緩和はFe-Ni原子間の短範囲相関に，そして高温域の緩和は低温域と異なる緩和時間が長い原子再配列過程に起因すると解釈した。

熱処理したFe₃₃Ni₅₀P₁₇非晶質合金を加熱すると，焼なまし温度(T_a)以上の温度で可逆的エンタルピー緩和を示す吸熱反応が起こる。吸熱反応のピーク温度(T_m)と吸熱反応量(ΔH_{endo})は焼なまし時間(t_a)の対数(log t_a)に比例して増大する。ΔH_{endo}のT_a依存性は2段に分離でき，低温ピークは約T_g-200 K (T_g=ガラス遷移温度)に，高温ピークはT_g直下に現われた。T_mのt_aおよびT_a依存性から求めた緩和の活性化エネルギーは低温域の第1段目の緩和では約1.2~1.9 eV，高温域の第2段目の緩和では2.2~3.2 eV以上であった。この結果から，第1段目の緩和は局部的な原子再配列により，第2段目の緩和は構成原子間の長範囲の協調的再配列によりおきていると結論した。

Fe-Ni-P合金のみならず，その他のFe-M-P (M=V, Cr, Mn, Mo, Pd)合金のすべてに第1段目の可逆的エンタルピー緩和を示す吸熱反応が検出された。第2段目の吸熱反応はガラス遷移現象を示す合金のみに検出され，この反応は焼なましにより生じた緩和状態から内部平衡状態の過冷却液体状態への復元に起因することが示された。また，第1段目の吸熱ピークが出現するT_aがM₃Pの結晶化合物の融点に比例して高温側へ移行し，緩和自体は金属-金属相関によるものであるが，その速度論は金属-半金属原子間の結合力に大きく依存すると推論した。

第4章 金属-半金属系非晶質合金の構造緩和とキュリー温度の変化

本章ではFe-M-P合金のエンタルピー緩和で示された金属-半金属合金の構造緩和機構をさらに明確にするため，短範囲構造に敏感なキュリー温度(T_c)とエンタルピー緩和の熱処理依存性が

比較された。低温ピークと高温ピークの2段に分離する $\text{Fe}_{33}\text{Ni}_{50}\text{P}_{17}$ 合金の発熱反応ピークと Tc 変化を比較すると、Tc は低温ピークの部分ではエンタルピー緩和量 (ΔH_{exo}) の増大に伴いほぼ直線的に上昇するが、高温域ではほとんど変化しない。同様に、吸熱反応でも、低温の第1段目緩和量と Tc 変化との間には直線的な比例関係が存在するが、高温の第2段目では Tc はほぼ一定値を示す。このような結果は、低温のエンタルピー緩和と Tc の変化は同一の機構を持っていることを示しており、Fe-Ni 原子間の短範囲の化学的規則化がその主要原因であると解釈された。一方、高温でのエンタルピー緩和は主に緩和時間が長い幾何学的構造変化に原因すると推論された。M 元素として V, Cr, Mn, Mo, Pd などを含む Fe-M-P 合金の ΔH_{endo} と Tc 変化の Ta 依存性も各 M 元素の化学的、磁気的特性の差異を考慮することにより Ni 合金と同じ理由により説明できた。

以上の3章と4章の結果の結論として、非晶質合金の構造緩和は低温域での第1段目緩和と高温域での第2段目の緩和に大別でき、前者は短範囲の異種金属-金属相関に基づく反応であり、後者は金属-半金属相関を含む構成原子の長範囲の協調的再配列により過冷却液体状態に移行する過程であると結論した。

第5章 金属-半金属系非晶質合金の構造緩和と軟磁性の変化

本章では、低 Tc の Fe-M-P (M=V, Cr, Mn, Ni, Mo, Pd) 合金を用いて、焼なましによるエンタルピー緩和と保磁力 (Hc), 交流透磁率 (μ) および残留磁化 (Br) などの軟磁性の変化を調べ、軟磁性におよぼす構成原子間の化学的相関の影響を明らかにすることを試みた。急冷したままの合金を Tc 近傍から Tx 近傍の温度まで焼なましすると、全体的にみれば、軟磁性は改善されるが、Mo 合金では Ta = 400 ~ 625 K で、また Cr と V 合金では Ta = 425 ~ 500 K で異常な Hc の増大と大幅な透磁率の低下が観察される Ta 領域が存在した。さらに Mn, Ni 合金においても他の合金程明瞭ではないが Ta = 425 ~ 525 K で Hc と μ の異常変化が見られた。予備焼なましを行った試料の可逆的エンタルピー緩和と軟磁性の変化の関連性を調べたところ、低温の第1段目エンタルピー緩和により、Hc は増大し、 μ と Br は低下することが確認できた。この結果から低温での異常な軟磁性の劣化は異種金属原子間の局所的な再配列に起因すると判断した。さらに、このような軟磁性の変化は原子再配列による歪み-応力場の生成に原因している可能性を指摘した。

第6章 金属-金属系非晶質合金の構造緩和とキュリー温度の変化

本章では金属-半金属系合金と異なる結合様式や構造を持つと考えられる金属-金属系の Fe-(Ni, Co)-Zr 合金の焼なましによるエンタルピー緩和と挙動とキュリー温度の変化の様子を調べ、構造緩和と磁気的相関の特徴を検討した。 $(\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5})_{90}\text{Zr}_{10}$ 合金の連続加熱により現われる発熱反応は2段に分離でき、2段エンタルピー緩和の普遍的存在が確認された。焼なましした $(\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.15})_{90}\text{Zr}_{10}$, $(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{90}\text{Zr}_{10}$ 合金を加熱すると、Ta 以上の温度で可逆的エンタルピー緩和による吸熱反応を示し、その吸熱反応のピーク温度 (T_m) は $\log t_a$ に比例して上昇した。この可逆的エンタルピー緩和の Ta 依存性は第1段目緩和にのみ認められ、その緩和量の最大値は約 Tx - 400 K の Ta で得られた。Fe-Ni-Zr 合金の第1段目緩和の活性化エネルギーは T_m のアレニウス・プロットか

ら計算され、1.3~1.8 eVであった。また、 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{90}\text{Zr}_{10}$ 合金の H_{endo} のCo濃度依存性を調べると、 $x=0.5$ で最大の ΔH_{endo} 値を示したが、 $x=0$ あるいは1では零であった。これらの結果より、Fe-(Ni, Co)-Zr合金の低温エンタルピー緩和はFe-Ni, Fe-Co原子間の局部的再配列であると結論できた。さらに、Fe-(Ni, Co)-Zr合金のTcのTa依存性を調べ、 $T_a = T_x - 400$ K近傍でTcの上昇が、それより高いTaでは大幅な低下が観察された。この変化とエンタルピー緩和挙動を比較した結果、低温の第1段目エンタルピー緩和はTcの上昇と対応しており、Fe-Ni, Fe-Co原子間の短範囲の化学的規則化が第1段目の機構であることが確認された。一方、高温の非可逆的エンタルピー緩和はTcの大きな低下と対応しており、構造充填化による原子配位数の増加がその原因であろうと考えた。この考察は金属-金属系のFe-Zr合金ではFe-Fe配位数が最稠密構造のそれに近く、そのため局部的に反強磁性の領域が存在するとする以前の報告に基づいている。

第7章 金属-半金属系と金属-金属系非晶質合金の構造緩和の比較

本章では金属-半金属系と金属-金属系合金の原子充填度の違いがエンタルピー緩和におよぼす影響を調べた結果を述べた。同一熱処理条件で、原子充填率が0.717である $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{90}\text{Zr}_{10}$ 合金は0.674の $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{83}\text{P}_{17}$ 合金よりかなり低い ΔH_{endo} 値を示した。緩和の活性化エネルギーはFe-Co-P合金よりもFe-Co-Zr合金において約0.3 eV高い。従って、金属-金属系の低い ΔH_{endo} は高い原子充填率とそれに伴う高い活性化エネルギーに起因すると推察された。このような結果から、第1段目のエンタルピー緩和の速度論に影響をおよぼす重要な因子としては構成原子間の結合力の外に原子充填度（つまり余剰空間の存在）があることが判明した。

第8章 総括

本研究で明らかにされたおもな結果を総括している。

審 査 結 果 の 要 旨

非平衡状態の非晶質合金は時効でより安定な構造へ移行し、種々の物性が変化する。このような構造緩和挙動はきわめて複雑な現象であり、未だその緩和過程および機構については明らかにされていない。本論文は鉄基強磁性非晶質合金の熱処理による熱力学的物性値の変化と構造変化を敏感に反映する磁気的性質を同時に測定し、比較することにより、非晶質合金の構造緩和の挙動を系統的に調べてその機構を明らかにすることを目的として行ったもので、全編8章よりなる。

第1章は序論である。

第2章では、試料の作製、熱量分析、磁性測定などの実験方法の詳細について述べている。

第3章では、金属-半金属系のFe-M-P (M=金属元素)非晶質合金の熱処理による構造緩和の過程を非可逆成分と可逆成分に分け、熱量分析で調べた結果を述べている。これら非晶質合金のエンタルピー緩和は2段に分離でき、各々異なる機構でおきていることを指摘している。

第4章では、エンタルピー緩和挙動と短範囲構造の変化に敏感なキュリー温度の熱処理依存性を比較し、エンタルピー緩和挙動から提唱した構造緩和機構をさらに明確にしている。低温緩和は異種金属原子間の局部的相関であり、高温緩和は構成原子の協調的な長距離の再配列によって過冷却液体状態に遷移する過程であると推論している。

第5章では、Fe-M-P非晶質合金のエンタルピー緩和と軟磁性の変化との相関性を調べた結果を述べており、異種金属原子間の再配列により軟磁性の劣化がおきることを指摘している。これは非晶質合金の軟磁性を向上させるための重要な知見である。

第6章では、金属-金属系のFe-M-Zr (M=金属元素)非晶質合金のエンタルピー緩和とキュリー温度の熱処理依存性を調べた結果から、2段エンタルピー緩和がおこるが、金属-半金属系とは異なるキュリー温度の変化を示すことを見出し、その理由について考察している。

第7章では、金属-半金属系と金属-金属系合金の両者の構造緩和挙動と磁性変化を比較し、金属-金属系の合金がより低い緩和量と高い緩和の活性化エネルギーを有しており、より安定性の高い材料であることを明らかにしている。

第8章は総括である。

以上要するに本論文は、非晶質合金に特有な構造緩和現象を解析し、その過程と機構を総合的に明確にするとともに、実用的に重要な非晶質磁性合金の安定性の向上や熱処理条件の設定に対して重要な指針を与えたもので、材料物性学の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。