

氏名	あみや けんじ 網谷 健児		
授与学位	博士(工学)		
学位授与年月日	平成19年3月27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)知能デバイス材料学専攻		
学位論文題目	高ガラス形成能を有する(Fe, Co)基合金の生成と磁気および機械的性質		
指導教員	東北大学教授 牧野 彰宏		
論文審査委員	主査	東北大学教授 牧野 彰宏	東北大学教授 高梨 弘毅
		東北大学教授 今野 豊彦	東北大学教授 杉本 諭

## 論文内容要旨

金属ガラスは高強度、高耐食性、優れた軟磁気特性などの工業的に重要な特性を有している。特に Fe 基および Co 基の金属ガラスは結晶質金属に比べて優れた軟磁気特性を示すとともに機械的にも優れた特性を有している。しかし、ガラス形成能が他の非鉄系金属ガラスに比べて低いために、応用可能な分野が限られてしまい実用化については金属ガラスを用いた粉末で報告されている程度である。本研究では、そのガラス形成能を詳細に検討することにより、工業界から要望されている工業部材が実現可能なまでにガラス形成能を向上させるとともに、必要な特性を具備する高ガラス形成能を有する (Fe, Co) 基金属ガラスを見出し、その磁気および機械的特性を明らかにするとともに、見出した金属ガラスの実現可能性について検証することを目的とした。得られた結論および知見は以下のように各章ごとに要約される。

第1章「序論」では本研究の背景および本研究の目的について述べた。

第2章「実験方法」では、本研究で行なった試料の作製方法、構造評価方法および特性評価の方法について述べた。

第3章「(Fe, Co)-B-Si-Nb 系金属ガラスの生成と性質」では、金属ガラスが得られる経験則に基づき、従来の(Fe, Co)基非晶質合金を見直すことにより、ガラス形成能に優れた(Fe, Co)基金属ガラスを見出し、その磁気特性、熱的安定性について系統的に調べ、工業界から要求されている部材の要求事項を照らし合わせながら、実用上の知見を得ることを目的として検討を行なった。はじめに、ガラス形成能の向上を目指し、Fe-B-Si系非晶質合金へのNbの添加を試み、組成探査を行なった。Nbの添加によりガラス形成能が向上するとともに、ガラス形成の上で最適なBおよびSi含有量は、高B低Siにシフトした。Nbを4at%添加した $Fe_{72}B_{20}Si_4Nb_4$ および $Fe_{70}B_{20}Si_4Nb_8$ 組成で金型鑄造法により直径2 mmのバルク金属ガラスが得られた。 $Fe_{72}B_{20}Si_4Nb_4$ のバルク材は4 GPaを越える圧縮強度と1.9%の伸びも示す。さらにガラス形成能の向上を目指し、Fe-B-Si-Nb合金のFeの一部をCoに置換する検討を行なった。Feの一部をCoに置換することによりガラス形成能の向上が認められた。 $(Fe_{1-x}Co_x)_{72}B_{20}Si_4Nb_4$ において、金型鑄造法によりガラス相が形成できる臨界径は $x=0.5$ の組成で最大値を示し、4 mmであった。ガラス形成能に優れたゼロ磁歪組成の検討を念頭にCo-B-Si-Nb系バルク金属ガラスの作製を試みた。Fe基合金と同様にNbの添加とともに、高B低Siにガラス

形成能が最も高くなる組成がシフトすることが分かった。Co-B-Si-Nb 系で直径 3 mm のバルク金属ガラスを作製できた。磁気センサへの応用を考慮し、ガラス形成能に優れるゼロ磁歪組成の検討を行なった。ゼロ磁歪を示す  $(\text{Co}_{0.942}\text{Fe}_{0.058})_{70}\text{B}_{20}\text{Si}_8\text{Nb}_2$  組成は、金型 casting で直径 1.5 mm のバルク金属ガラスが作製可能なガラス形成能を有している。また、本組成からなるリボン材は熱処理により  $H_c$  を 0.1 A/m まで低下することが可能であり、 $\mu_{1k} = 104000$  の良好な高周波特性を有していた。

第 4 章「(Fe, Co)-Ga-(P,C)-(B,Si)系バルク金属ガラスの生成と性質」においては、これまで報告されている Fe 基バルク金属ガラスの中で、高飽和磁化と高ガラス形成能を比較的具備している Fe-Ga-(P, C)-(B, Si)系合金に着目し、さらに高ガラス形成能を有する合金を見出すことを目的に検討を行なった。まず、(Fe, Co)-Ga-(P,C)-(B,Si)系合金の融解・凝固挙動および熱的性質を検討した。 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{73}\text{Ga}_4\text{P}_{11}\text{C}_5\text{B}_4\text{Si}_3$  合金の融解・凝固挙動には、融解に起因する吸熱反応の数、凝固に起因する発熱反応の数が Co 置換量  $x=0.2$  を境界に変化する。また、過冷度は  $x=0.2$  で極大を示し 0.17 K/s の冷却速度では 40 K であった。このことから、 $x=0.2$  付近の組成でガラス形成能が増大すると予想された。また、リボン材の熱的性質は Co 置換量  $x \leq 0.2$  では  $\Delta T_x$  が緩やかに減少し、さらに Co 置換量を増やすと  $\Delta T_x$  は急激に低下する。 $\Delta T_x$  の変化については、(Fe, Co)-B-Si-Nb 系合金においても同様な変化を示していることから、Fe の一部を Co に置換することによりガラス形成能の向上が予想される。上述の結果とこれまでの知見から、Co による置換がガラス形成能を向上できることが予想されたので、Fe-Ga-(P, C)-(B, Si)系合金において、Co 置換の検討を行なった。Fe-Ga-(P, C)-(B, Si)系合金において、Fe の一部を Co に置換することによりガラス形成能が向上した。 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{73}\text{Ga}_4\text{P}_{11}\text{C}_5\text{B}_4\text{Si}_3$  合金において、最大のガラス形成能を有する組成は Co 置換量  $x=0.2$  の組成である。本組成では金型 casting 法により直径 5 mm 長さ 50 mm のバルク金属ガラスが得られた。 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{73}\text{Ga}_4\text{P}_{11}\text{C}_5\text{B}_4\text{Si}_3$  合金において、 $x \leq 0.2$  の範囲であれば飽和磁化を大きく下げることがなくガラス形成能を向上できた。最大のガラス形成能が得られた  $(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{73}\text{Ga}_4\text{P}_{11}\text{C}_5\text{B}_4\text{Si}_3$  金属ガラスの飽和磁化は 1.3 T である。また、1.4 T の飽和磁化を得ようとする場合、Fe+Co の合計含有量は 76.5at% 以上必要であった。Fe+Co の合計含有量を 76.5at% に固定した  $(\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_{76.5}\text{Ga}_2\text{P}_{10}\text{C}_5\text{B}_3.75\text{Si}_{2.75}$  組成において、飽和磁化 1.4 T で臨界直径 4 mm のバルク金属ガラスが得られる。

第 5 章「(Fe, Co)-(Cr, Mo)-(C, B)-Tm 系バルク金属ガラスの生成と性質」では、これまで報告されている (Fe, Co) 基バルク金属ガラスの中で最大のガラス形成能をもつ合金と、高いガラス形成能と過冷却液体幅を具備した合金を得ることを目的に、(Fe, Co) 基金属ガラスへの構成元素について、バルク金属が得られる経験則から推察を行い検討を行なった。バルク金属ガラスが得られる経験則とこれまで報告されている (Fe, Co) 基バルク金属ガラスの合金系から、構成元素として B が必須であり、Fe との混合エンタルピーが負であり原子半径が大きい Y および Tm 等のランタノイドの一部の元素が高ガラス形成能のバルク金属を得るために適していると推定した。すでに報告されている Fe-Ln-B-Nb 系合金の Ln を例えば Y に変えることにより、臨界直径は 1.5 mm から 4 mm に増大した。さらに、 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}\text{Ln}_4\text{B}_{20}$  系合金によって、ガラス形成能を向上できるランタノイド元素種の検討を行った。Ln として Y と Tm がガラス形成能を最も向上させることが分かった。Y または Tm を選択した場合の臨界直径はいずれも 4 mm である。これらの知見から、すでに臨界直径が 12 mm であると報告されている Fe-(Cr, Mo)-(C, B)-Er の Er を Tm に置換し、さらに Fe の一部を Co に置換しガラス形成能の向上を試み

た。 $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Tm}_2$  合金のガラス形成の臨界直径は 12 mm であり、Co 置換を行なった  $(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Tm}_2$  合金の臨界直径は 16 mm であった。 $(\text{Fe, Co})\text{-(Cr, Mo)}\text{-(C, B)}\text{-Tm}$  系合金で最大の 18 mm の臨界径を有する  $(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{47}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Tm}_3$  は、臨界径以上で  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 、 $\text{Tm}_2\text{Mo}_2\text{C}_3$  および  $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$  の 3 相が析出する。 $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  および  $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$  は格子定数が 10 Å を越える立方晶である。格子定数の大きな結晶を含む 3 相が結晶化の際に析出する組成であることが、高ガラス形成能を有する本合金の特徴である。

第 6 章「本研究で見出した (Fe, Co) 基金属ガラスの実用可能性」では、前章までに得られた高いガラス形成能と優れた機械的および軟磁気特性を有する金属ガラスについて、優位性を見極めるために工業部材の試作を行なった。本研究で見出したゼロ磁歪 Co 基金属ガラスは、磁気センサに用いる可飽和コアに応用可能である。コアの出力特性は、現行品のパーマロイに比べてセンサ出力および低磁場での応答性も良好な結果を得た。また、ハンドリング性もパーマロイに比べて良好であり、リボン材から可飽和コイル形状までの製造工程は現行の工程をほぼそのまま使えることも確認した。耐摩耗性精密部品については、本研究で見出した (Fe, Co) -B-Si-Nb 系金属ガラスを用いて試作した軸受部品が優れた耐摩耗性を有し、従来の焼結軸受の 20 倍以上の耐摩耗性があることが既に報告されている。さらに高硬度の材料として、(Fe, Co) -(Cr, Mo)-(C, B)-Tm 金属ガラスの表面のみに  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  の析出させた複合材料も開発しており、さらに耐摩耗性が向上できる可能性がある。また、(Fe, Co) -(Cr, Mo)-(C, B)-Tm 金属ガラスの 3%-NaCl 水溶液および 1M-HCl 溶液中の分極曲線から求めた腐食速度は 3  $\mu\text{m}/\text{y}$  および 4  $\mu\text{m}/\text{y}$  であり耐食性にも優れており、耐食性を必要とする種々の部品としても応用可能である。

以上により、本研究において (Fe, Co) 基金属ガラスのガラス形成能を格段に向上できたことから、実用部材の試作が可能になり金属ガラスの良好な特性を部材形状で証明することができた。これらの (Fe, Co)基金属ガラスは、試作を行なった部材のみでなく、種々の多くの分野の部材に適用可能であると考えられ、今後さらに金属ガラスの実用化が加速すると期待される。

第 7 章では本研究を総括した。

# 論文審査結果の要旨

本研究では、そのガラス形成能を詳細に検討することにより、工業界から要望されている実用部材が実現可能なまでにガラス形成能を向上させるとともに、必要な特性を具備する高ガラス形成能を有する (Fe, Co) 基金属ガラスを見出し、その磁気および機械的特性を明らかにするとともに、見出した金属ガラスの実現可能性について検証することを目的とした。本論文はこれらの研究結果を纏めたものであり、全体 7 章からなる。

第 1 章では、本研究の背景および本研究の目的について述べた。

第 2 章では、試料の作製方法、構造評価方法および特性評価の方法について述べた。

第 3 章では、経験則に基づき、従来の (Fe, Co) 基非晶質合金を見直し、ガラス形成能に優れた金属ガラスを見出した。Fe-B-Si 系合金への Nb の添加によりガラス形成能が向上し、ガラス形成の上で最適な B および Si 含有量は、高 B 低 Si にシフトした。Fe-B-Si-Nb 系合金は直径 2 mm のバルク金属ガラスが得られるとともに、4 GPa を越える圧縮強度と 1.9% の伸びも示す。 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{72}\text{B}_{20}\text{Si}_4\text{Nb}_4$  のガラス形成の臨界径は  $x=0.5$  で 4 mm の最大値を示した。Co-B-Si-Nb 系も Nb の添加とともに、高 B 低 Si に高ガラス形成能組成がシフトし、最大で直径 3 mm のバルク金属ガラスを作製できた。また、高ガラス形成能でゼロ磁歪の  $(\text{Co}_{0.942}\text{Fe}_{0.058})_{70}\text{B}_{20}\text{Si}_8\text{Nb}_2$  組成も見出した。本組成は、リボンの熱処理材で 0.1 A/m の低  $H_c$  と、 $\mu_{1k}=104000$  の良好な高周波特性を有することから磁気センサへの応用可能性がある。

第 4 章では、高飽和磁化と高ガラス形成能を比較的具備している Fe-Ga-(P, C)-(B, Si) 系合金において、さらに高ガラス形成能を有する合金を見出すことを目的に検討を行なった。 $(\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_{76.5}\text{Ga}_2\text{P}_{10}\text{C}_5\text{B}_{3.75}\text{Si}_{2.75}$  組成において、飽和磁化 1.4 T で臨界直径 4 mm のバルク金属ガラスが得られた。

第 5 章では、これまで報告されている (Fe, Co) 基バルク金属ガラスを経験則から整理し、飛躍的なガラス形成能の向上を試みた。添加元素として Fe との混合エンタルピーが負であり原子半径が大きい Y および Tm 等のランタノイドの一部の元素が高ガラス形成能を得るために適していると推定し、ガラス化臨界径が 18 mm に達する  $(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{47}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Tm}_3$  合金を得た。これは Fe 基合金最大の臨界径である。本合金は臨界径以上で、格子定数が 10 Å を越える  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  および  $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$  と  $\text{Tm}_2\text{Mo}_2\text{C}_3$  の 3 相が同時に析出する。格子定数の大きな結晶を含む 3 相が結晶化の際に析出する組成であることが、高ガラス形成能を有する本合金の特徴である。

第 6 章では、本研究で見出した金属ガラスの優位性を見極めるために工業部材の試作を行なった。本研究で見出したゼロ磁歪 Co 基金属ガラスは、磁気センサに用いる可飽和コアに実用可能である。コアの出力特性は、現行品のパーマロイに比べてセンサ出力および低磁場での応答性も良好である。本研究で見出した (Fe, Co)-B-Si-Nb 系や (Fe, Co)-(Cr, Mo)-(C, B)-Tm 系金属ガラスは耐摩耗性精密部品に応用が期待できることを確認した。

第 7 章では、上記の各章で得た研究成果を総括した。

以上により、本論文では (Fe, Co) 基金属ガラスのガラス形成能を格段に向上させ、金属ガラスの良好な特性を具備した実用部材を試作し優位性を証明した。これらの (Fe, Co) 基金属ガラスは、試作を行なった部材のみでなく、種々の多くの分野の部材に適用可能であると考えられ、金属工学の発展に寄与するところが多い。

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。