

氏名(本籍)	なが はま だい すけ 長 濱 大 輔 (静岡県)
学位の種類	博 士 (工 学)
学位記番号	博 甲 第 3922 号
学位授与年月日	平成 18 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	急冷凝固合金のナノ結晶化に関する研究
主 査	筑波大学教授 (連携大学院) Ph. D. 宝 野 和 博
副 査	筑波大学教授 工学博士 水 林 博
副 査	筑波大学助教授 工学博士 谷 本 久 典
副 査	東北大学助教授 博士 (工学) 才 田 淳 治

## 論 文 の 内 容 の 要 旨

近年, 急冷凝固法によって作製されるバルク金属ガラス合金は特異な力学特性を有することから構造材料として注目を集めている。またアモルファス合金をナノ結晶化させ, 特異な力学特性や磁気特性を発現するナノ結晶組織を創製することも可能である。本研究ではこのような急冷凝固法を用いた合金のナノ結晶化過程を力学特性・磁気特性を向上させるための手法として注目し, 種々の急冷凝固合金のナノ結晶化及び特性発現のメカニズム解明を目的とした。

これまでの金属ガラスやアモルファス合金の微細組織解析では X 線回折や TEM のみによる解析だけで行われているものが多く見られ, 複合的な微細組織解析が不十分である。また, TEM による組織解析の報告では試料作製条件について十分な配慮がなされていないものが多く見られた。特にアモルファス合金の Ar イオン研磨による TEM 試料作製では容易に結晶化する可能性がある為に, 導入されるダメージについて細心の注意を払わなければならない。この様なことから本研究では XRD, SAXS, エネルギーフィルターを用いた TEM 及び 3DAP を併用することによって総合的な微細組織解析を行い, 特性との因果関係について研究を行った。

アモルファス相の非周期構造の詳細な解析及び結晶化に伴う組織・構造変化の解析を行うことにより, ナノ結晶化のメカニズムを解明し, いくつかのバルク金属ガラスで観察される圧縮歪みをアモルファスの局所構造という観点から考察した。さらに液体急冷法によってナノコンポジット組織を形成することで優れた磁石特性が発現する Nd-Fe-B 系ナノコンポジット磁石について, 添加元素が組織形成に及ぼす影響を解析し, 磁石特性が向上するメカニズムについて明らかにした。本論文はこれらの結果をまとめたものである。

第 1 章では本研究の背景について述べ, その後に本研究の目的, 構成について記述した。

第 2 章では本研究で使用した合金の作製方法及び解析装置について記述した。

第 3 章では過去に相分離報告がなされている  $Zr_{36}Ti_{24}Be_{40}$  合金を用いて, 結晶化に伴う詳細な組織解析を行った。その結果, 結晶化前駆段階まで均一なアモルファス相を形成していることを明らかにした。ガラス遷移温度  $T_g$  の後にある変曲点  $T_i$  は電子回折像の動径分布関数解析の結果より, アモルファス相の結晶化相へ向けた短範囲規則性の変化によるものであることが示唆された。結晶化はスピノーダル分解機構によるも

のではなく、核生成一成長型であることを明らかにした。結晶相は同一コロニー中で Be 元素と Ti 元素が分離し、共晶型の析出物であることを明らかにした。メイン結晶化よりも高温側に存在する変曲点について、残存アモルファス相によるガラス遷移と考えられることを示した。

第4章では  $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$  合金を単ロール液体急冷法及び銅鑄型射出鑄造法によってリボン試料及びバルク試料を作製し、その微細構造と機械特性について調査を行った。その結果、バルク試料では as-cast 状態において Cu リッチなナノ結晶がアモルファス母相中に析出し、as-spun のリボン材では均一なアモルファス相が得られることを示した。As-cast 状態で析出しているナノ結晶と均一なアモルファス相から熱処理によって得られるナノ結晶は同一の相であることを明らかにした。As-cast 試料は 1.8% の圧縮歪みを示すが、この値はガラス遷移温度  $T_g$  の近傍で熱処理を行うことにより 0.6% まで減少することが示された。このような脆性化は fcc-Cu (Zr, Ti) のナノ結晶の体積分率が増加し、結晶相のパーコレーションによって起きていることが明らかとなった。

第5章では Ti-Zr-Cu-Ni-Be 合金の組織と機械特性について解析を行った結果、 $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{25}\text{Cu}_{12}\text{Ni}_3\text{Be}_{20}$  合金では射出直前の溶融合金温度が 1273 K までは直径 2 mm の単相アモルファス合金が作製可能であることを示した。射出直前の溶融合金温度が 1273 K の試料の圧縮試験では as-cast 状態では 0.6% 塑性歪みを示したが、ガラス遷移温度以下で熱処理を行うことで塑性歪みが 1.6% まで増加することを明らかにし、ナノ結晶の体積分率が塑性歪み量と大きく関係していることを示唆した。

第6章では液体急冷法により作製した  $\text{Nd}_6\text{Pr}_1\text{Fe}_{80}\text{B}_{13}$  合金、 $\text{Nd}_6\text{Pr}_1\text{Fe}_{76}\text{B}_{13}\text{Ti}_4$  合金及び  $\text{Nd}_6\text{Pr}_1\text{Fe}_{76}\text{B}_{12}\text{Ti}_4\text{C}_1$  合金の急冷リボン材の硬磁気特性について研究を行った結果、磁気特性は合金の急冷速度及び熱処理条件に大変敏感であることを示した。添加元素効果では Ti が軟磁性相の  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$  相を抑制し、硬磁性相の  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  を優先的に析出させ、さらに結晶粒を微細化させる効果があることを明らかにした。Ti 及び C を同時添加することでさらに組織が微細化することを示した。特に C は硬磁性相である  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  に固溶すると共に Ti を  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  中から結晶粒界相である  $\text{Fe}_3\text{B}$  に排出する効果があることを示した。これにより残留磁化  $M_r$  及び飽和磁化  $M_s$  が増加して優れた硬磁気特性が得られることを明らかにした。

## 審査の結果の要旨

本論文は種々のアモルファス合金のナノ結晶化過程を系統的に調査した結果を報告したものであるが、この中で2点重要な発見がある。一つは従来ガラス状態で相分離すると広く信じられていた Zr-Ti-Be 金属ガラスの結晶化過程を再調査することにより、この合金は相分離せずに共晶型の結晶化により結晶化することを実験的にあきらかにした。さらに相分離の根拠とされていた過冷却液体中に観察される示差型熱分析曲線の変曲点の起源を明らかにしたことである。この結果は従来学説を覆すもので、非常に重要な学術成果である。二つめは、工業的に実用化されつつある Nd-Fe-B-Ti-C 系ナノコンポジット磁石材料の磁気特性におよぼす Ti, C の添加効果のメカニズムを詳細なナノ解析により明らかにしたことで、本結果はナノコンポジット磁石の工業化という観点から重要な知見を与えている。このように、学術的な成果にとどまらず、工業材料の基礎的な問題を解明したことは高く評価され、これまでの論文の公表状況も考慮して、本論文が博士(工学)の学位を授与するに相応しい水準にあると判断した。

よって、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。