

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-256038

(P2005-256038A)

(43) 公開日 平成17年9月22日(2005.9.22)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 2 2 C 45/02	C 2 2 C 45/02	4 E 0 0 4
H 0 1 F 1/153	C 2 2 C 45/02	5 E 0 4 1
// B 2 2 D 11/06	H 0 1 F 1/14	
B 2 2 D 21/00	B 2 2 D 11/06	3 6 0 B
	B 2 2 D 21/00	Z

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2004-66680 (P2004-66680)

(22) 出願日 平成16年3月10日 (2004.3.10)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成15年10月11日 社団法人日本金属学会発行の「日本金属学会講演概要」に発表

(71) 出願人 503360115

独立行政法人科学技術振興機構
埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(74) 代理人 100108671

弁理士 西 義之

(72) 発明者 井上 明久

宮城県仙台市青葉区川内元支倉35 川内
住宅11-806

(72) 発明者 沈 宝龍

宮城県仙台市太白区長町8-11-20-
603

Fターム(参考) 4E004 DB02 SD10

5E041 AA05 AA06 BD03 CA01 NN01

NN12 NN13 NN14

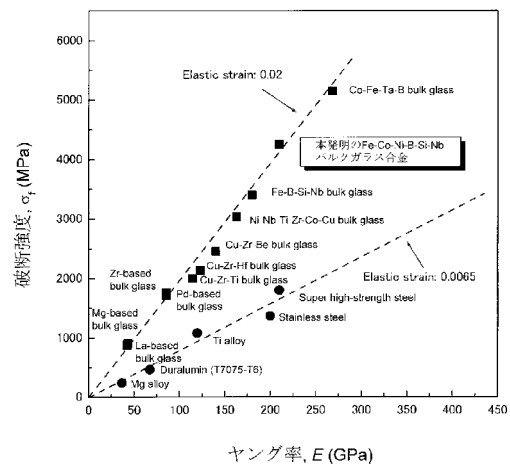
(54) 【発明の名称】 超高強度Fe-C系バルク金属ガラス合金

(57) 【要約】

【課題】 ガラス相を100%含む直径2mm以上のバルク金属ガラスの作製は困難であった。実際に得られたバルク金属ガラス合金は結晶相が含まれているため強度が低く、軟磁性はまだ不十分であり、実用的に限界がある。

【構成】 $[(Fe_{1-a}Co_a)_{0.75}Si_xB_{0.25-x}]_{100-y}M_y$ (ただし、MはNb, Zr, W, Cr, Mo, Hf, V及びTiの中から選ばれる少なくとも1種の元素であり、かつ $0.1 < a < 0.6$, $0.0 < x < 0.07$, $1 < y < 4$ (原子%) である)、又は $[(Fe_{1-a-b}Co_aNi_b)_{0.75}Si_xB_{0.25-x}]_{100-y}M_y$ (ただし、Mは同上、かつ $0.1 < a < 0.6$, $0 < b < 0.6$, $0.2 < a+b < 0.6$, $0.0 < x < 0.07$, $1 < y < 4$ (原子%) である) で示され、過冷却液体の温度間隔 T_x が40K以上で、換算ガラス化温度 T_g/T_l が0.57以上である金属ガラス合金。室温で、圧縮強度が3850MPa以上で、ヤング率が185GPa以上の超高強度であり、飽和磁束密度が0.6T以上、保磁力が5A/m以下、1KHzでの透磁率 (μ_e) が10,000以上の軟磁気特性を有する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

$[(\text{Fe}_{1-a}\text{Co}_a)_{0.75}\text{Si}_x\text{B}_{0.25-x}]_{100-y}\text{M}_y$ (ただし、Mは、Nb, Zr, W, Cr, Mo, Hf, V及びTiの中から選ばれる少なくとも1種の元素であり、

かつ $0.1 < a < 0.6$ 、 $0.03 < x < 0.07$ 、 $1 < y < 4$ (原子%) である) で示され、

$T_x = T_x - T_g$ (ただし、 T_x は、結晶化開始温度、 T_g は、ガラス遷移温度) の式で表される過冷却液体の温度間隔が40 K以上で、換算ガラス化温度 T_g / T_l (T_g は、ガラス遷移温度、 T_l は、液相線温度(いずれも絶対温度)) が0.57以上であり、室温で、圧縮強度が3850 MPa以上で、ヤング率が185 GPa以上である、ことを特徴とする超高強度 Fe - Co 系バルク金属ガラス合金。

10

【請求項2】

$[(\text{Fe}_{1-a-b}\text{Co}_a\text{Ni}_b)_{0.75}\text{Si}_x\text{B}_{0.25-x}]_{100-y}\text{M}_y$ (ただし、Mは、Nb, Zr, W, Cr, Mo, Hf, V及びTiの中から選ばれる少なくとも1種の元素であり、

かつ $0.1 < a < 0.6$ 、 $0 < b < 0.6$ 、 $0.2 < a+b < 0.5$ 、 $0.03 < x < 0.07$ 、 $1 < y < 4$ (原子%) である) で示され、

$T_x = T_x - T_g$ (ただし、 T_x は、結晶化開始温度、 T_g は、ガラス遷移温度) の式で表される過冷却液体の温度間隔が40 K以上で、換算ガラス化温度 T_g / T_l (T_g は、ガラス遷移温度、 T_l は、液相線温度(いずれも絶対温度)) が0.57以上であり、室温で、圧縮強度が3850 MPa以上で、ヤング率が185 GPa以上である、ことを特徴とする超高強度 Fe - Co 系バルク金属ガラス合金。

20

【請求項3】

厚さ又は直径2 mm ~ 5 mmの範囲でガラス相の体積分率が100%であることを特徴とする請求項1又は2記載の Fe - Co 系バルク金属ガラス合金。

【請求項4】

飽和磁束密度が0.6 T以上、保磁力が5 A/m以下、1 kHzでの透磁率 (μ_e) が10,000以上の軟磁気特性を有することを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の Fe - Co 系バルク金属ガラス合金。

【請求項5】

請求項1ないし4のいずれかに記載の金属ガラス合金からなる超塑性加工可能な超高強度工具材。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガラス形成能が高い超高強度 Fe - Co 系バルク金属ガラス合金に関する。

【背景技術】

【0002】

多元素合金のある種のものは、組成物を熔融状態から急冷するとき、結晶化せず、一定の温度幅を有する過冷却液体状態を経過してガラス状固体に転移する性質を有していて、この種の非晶質合金は金属ガラス合金 (glassy alloy) と呼ばれている。

【0003】

薄帯やファイバーでしか得られなかったアモルファス合金をバルク状で作るという夢を実現したのが「金属ガラス合金」である。すなわち、ガラス形成能が非常に高い合金が1980年代にPd-Si-Cu合金で見出だされた。さらに、1990年になってから、実用的な合金組成でガラス形成能が非常に高い合金が見出された。一般に、「アモルファス合金」では加熱によりガラス転移点に到達する前に結晶化が進行してしまい、ガラス転移は実験的には観察できない。

40

【0004】

これに対して、「金属ガラス合金」は加熱によって明瞭なガラス転位が観察され、結晶化開始温度までの過冷却液体領域の温度範囲が数十Kにも達する。この物性を備えることにより初めて、冷却速度の遅い銅金型等に鑄込む方法によってバルク状のアモルファス合

50

金を作ることができるようになった。このようなアモルファス合金が、特に、「金属ガラス」と呼ばれているのは、金属でありながら、酸化物ガラスのように安定な非晶質で、高温で容易に塑性変形（粘性流動）できるためである。

【0005】

「金属ガラス合金」は、ガラス形成能が高い、すなわち、ガラス相からなる、より寸法の大きな、いわゆるバルクの金属鑄造体を銅金型鑄造等により溶湯から過冷却液体状態において冷却凝固して製造できる特性を有するものであり、また、過冷却液体状態に加熱して塑性加工できる特性を有するものであり、これらの特性を有しない、従来のアモルファス合金薄帯やファイバーなどの「アモルファス合金」とは本質的に異なる材料であり、その有用性も非常に大きい。

10

【0006】

高ガラス形成能を示す合金系とし、1988年～2002年にかけて、Ln-Al-TM、Mg-Ln-TM、Zr-Al-TM、Pd-Cu-Ni-P、(Fe,Co,Ni)-(Zr,Hf,Nb)-B、Fe-Ga-P-C-B、Fe-B-Si-Nb、Co-Fe-Si-B-Nb（ただし、Lnは希土類元素、TMは遷移金属を示す）系などの組成のものが本発明者らによって発見された。これらの合金系では、直径1mm以上のバルク金属ガラスが作製できる。

【0007】

本発明者らは、先に、 $Co_{100-x-y-z-w}T_xM_yL_zB_w$ （式中、Tは、Fe及びNiのうちの1種又は2種であり、Mは、Ti,Zr,Nb,Ta,Hf,Mo,Wのうちの1種又は2種以上であり、Lは、Cr,Mn,Ru,Rh,Pd,Os,Ir,Pt,Al,Ga,Si,Ge,C,Pのうちの1種又は2種以上であり、かつ0 < x < 30（原子%）、0 < y < 15（原子%）、0 < z < 10（原子%）、0 < w < 22（原子%）である）で表されるCo基軟磁性金属ガラス合金を発明し、特許出願した（特許文献1）。この合金において、Bはアモルファスを生成させるために有効な元素であり15原子%以上22原子%以下が好ましい。

20

【0008】

また、 $(Fe_{1-a-b}Co_aNi_b)_{100-x-y}M_xB_y$ （式中、Mは、Zr,Nb,Ta,Hf,Mo,W,Crのうちの1種又は2種以上であり、かつ0 < a < 0.29、0 < b < 0.43、0 < x < 15（原子%）、0 < y < 22（原子%））で表される高硬度金属ガラス合金を発明し、特許出願した（特許文献2）。また、 $(Fe_{0.75}B_{0.15}Si_{0.10})_{96}Nb_4$ 金属ガラス合金が3250MPaの強度を有することを報告した（非特許文献1）。

30

【0009】

さらに、 $(Fe_{1-a-b}Co_aNi_b)_{100-y-z}Si_yB_z$ 又は $(Fe_{1-a-b}Co_aNi_b)_{100-x-y-z}M_xSi_yB_z$ （式中、Mは、Zr,Nb,Ta,Hf,Mo,Ti,V,Cr,Wのうちの1種又は2種以上であり、かつ0.1 < a < 0.4、0.1 < b < 0.5、0.35 < a+b < 0.9、0 < x < 5（原子%）、0 < y < 10（原子%）、0 < z < 20（原子%））で表される軟磁性、高強度Fe-Co-Ni基金属ガラス合金を発明し、特許出願した（特許文献3）。

【0010】

また、本発明者らは、Ni:15～45at%、Si:5～15at%、B:10～25at%、Mo:0～5at%、Fe:残部の粒径が0.02～1.5mmの鉄系アモルファス球状粒子を発明し、特許出願した（特許文献4）。

40

【0011】

また、本発明者らは、高価な特殊金属を用いなくても、汎用の鉄族元素などをベースとして、かつ、従来に比べて大きな断面のいわゆるアモルファス金属（合金）バルク材を容易に製造可能なアモルファス鉄族合金(Fe,Co,Ni)-Si-B-Mo（Si:約4.5～11.5 at%、B:10～23 at%、Mo:約0.5～4.5 at%、残部前記鉄族成分）を発明し、特許出願した（特許文献5）。

【0012】

また、本発明者らは、 $(Fe_{1-a-b}B_aSi_b)_{100-x}M_x$ （ただし、a,bは原子比であり、0.1 < a < 0.17、0.06 < b < 0.15、0.18 < a+b < 0.3、Mは、Zr, Nb, Ta, Hf, Mo, Ti, V, Cr, Pd, Wのうちの1種又は2種以上であり、1原子% < x < 10原子%である。）の式で表され、過冷却

50

液体の温度間隔 T_x が40K以上を有し、直径1 mm以上、飽和磁化1.4 T以上であることを特徴とするガラス形成能が高い軟磁性Fe-B-Si系金属ガラス合金を發明し、特許出願した(特許文献6)。

【0013】

また、本發明者らは、 $(Fe_{1-a-b}B_aSi_b)_{100-x-y-z}M_xB_yT_z$ (ただし、a,bは原子比であり、 $0 < a < 0.29$ 、 $0 < b < 0.43$ 、5原子% $x < 20$ 原子%、10原子% $y < 22$ 原子%、0原子% $z < 5$ 原子%であり、Mは、Zr, Nb, Ta, Hf, Mo, Ti, V, Cr, Wのうちの一様又は二種以上からなる元素、TはRu, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Ag, Si, Ge, C, Pのうちの一様又は二種以上の元素である。)の式で表され、過冷却液体の温度間隔 T_x が60K以上を有し、優れた軟磁気特性を有する金属ガラス合金を發明し、特許出願した(特許文献7)。

10

【0014】

【特許文献1】特開平10-324939号公報

【特許文献2】特開平10-265917号公報

【特許文献3】特開2002-194514号公報

【特許文献4】特開2002-4015号公報

【特許文献5】特開2002-80949号公報

【特許文献6】特開2003-253408号公報

【特許文献7】特開平11-131199号公報

【非特許文献1】A. Inoue et al. Mechanical properties of Fe-based bulk glassy alloys in Fe-B-Si-Nb and Fe-Ga-P-C-B-Si systems, J. Mater. Rev., Vol. 18, No. 6, pp. 1487-1492, (2003)

20

【發明の開示】

【發明が解決しようとする課題】

【0015】

バルク金属ガラスの圧縮強度は、Zr合金で1500~1800MPa、Ti合金で1700~1900MPa、Cu合金で1900~2500MPa、Ni合金で2700~3100MPaである。なお、圧縮強度と引張強度はほぼ等しい。バルク結晶合金では、圧縮強度は、高合金特殊鋼で2400MPa、強冷間圧延鋼線で3300MPaである。3500MPaを超える高強度のバルク結晶合金の報告例はない。厚みか直径が20 μ m程度のリボンやワイヤ形状のものに限れば、報告された最高の引張強度は非晶質Fe-Co-Cr-Mo-Si-B合金ワイヤで3650MPa、非晶質Co-Si-Bワイヤで3580MPa、非晶質Co-Ta-Si-B合金ワイヤで4000MPa、強冷間伸線した結晶質Fe-C-Mn-Si鋼線で4700MPaである。Fe-C-Mn-Si鋼線の径の増大は引張強度を激減させ、径1mmになると3000MPaに低下する。

30

【0016】

Co基バルク金属ガラス合金については、本發明者らは、5000MPa以上の強度を持つCo-Fe-Ta-Bバルク金属ガラス合金を發明したが(特願2003-204440)、3800MPaを超える超高強度のFe基バルク結晶合金の報告例はない。よって、急冷凝固を必要としない徐冷凝固によってもバルク金属ガラスが得られる軟磁性、超高強度バルク金属材料の開発は金属ガラス製品の応用分野を大きく拡張する鍵となっている。

【0017】

本發明者らは、これまでFe基金属ガラス合金を軟磁性、高硬度、高強度材料として開発してきた。例えば、特許文献2、3に示すものは、組成式ではSi, B, M元素を単独で添加したため、過冷却液体の構造は単なるランダム原子の分散構造であり、特殊な準安定な構造を持たない。そのため、過冷却液体の安定度は低く、ガラス形成能が低い。現実的には、ガラス相を100%含む直径2mm以上のバルク金属ガラスの作製は困難であった。すなわち、作製したバルク材は結晶相が含まれているため、強度は低い。

40

【0018】

上記のように、これまで、本發明者らは、Fe基バルク金属ガラス合金系を幾つか見出した。しかし、ガラス形成能が十分高くないため、現実には、直径1.5mm以上のFe基バルク金属ガラスの作製が困難で、実際に得られたバルク金属ガラス合金の強度と軟磁性はまだ不十分であり、実用的に限界がある。

50

【課題を解決するための手段】

【0019】

そこで、本発明者らは、上述の課題を解決することを目的として種々の合金組成及び元素組み合わせの方法について探査した結果、 $[(\text{Fe}_{1-a}\text{Co}_a)_{0.75}\text{Si}_x\text{B}_{0.25-x}]_{100-y}\text{M}_y$ （ただし、Mは、Nb, Zr, W, Cr, Mo, Hf, V及びTiの中から選ばれる少なくとも1種の元素であり、かつ $0.1 < a < 0.6$ 、 $0.03 < x < 0.07$ 、 $1 < y < 4$ （原子%）である）、又は $[(\text{Fe}_{1-a-b}\text{Co}_a\text{Ni}_b)_{0.75}\text{Si}_x\text{B}_{0.25-x}]_{100-y}\text{M}_y$ （ただし、Mは、同上、かつ $0.1 < a < 0.6$ 、 $0 < b < 0.6$ 、 $0.2 < a+b < 0.6$ 、 $0.03 < x < 0.07$ 、 $1 < y < 4$ （原子%）である）で示され、 $T_x = T_x - T_g$ （ただし、 T_x は結晶化開始温度、 T_g はガラス遷移温度）の式で表される過冷却液体の温度間隔 T_x が40 K以上で、換算ガラス化温度 T_g/T_l （ T_g はガラス遷移温度、 T_l は液相線温度（いずれも絶対温度））が0.57以上を有し、ガラス形成能がより高い超高強度金属ガラス合金が得られることを見出し、本発明の完成に至った。

10

【0020】

上記組成式及び組成範囲を持つ合金系では、Fe又はCoとBからなるゆがんだ3角ブリズム配列がM原子を介して互いに連結したネットワークの配列が生成している。このような原子配列構造の過冷却液体域では、固/液界面エネルギーが増大すること、原子の拡散能が低下すること、及び結晶化には平衡結晶の原子配列への広範な原子配列を起こす必要があるが、この再配列を起こし難いこと、等の相乗効果により、過冷却液体の結晶化への変態は抑制され、より大きなバルク金属ガラス合金の作製が可能になった。

【0021】

本発明の合金は、厚さ又は直径2 mm～5 mm、室温で、圧縮強度が3850 MPa以上、伸びが1.5%以上、ヤング率が185 GPa以上、ビッカース硬さ(荷重:100 g、保持時間:15 s)が1000 Hv以上の機械的性質を有する超高強度Fe-Co系バルク金属ガラス合金である。

20

【0022】

図1に、バルク合金の結晶状態及びガラス状態におけるヤング率と破断強度の関係を示す。これまで、Fe基金属ガラス合金の最高強度は約3800 MPa（特許文献2：特開平10-265917号公報）であり、それでも一般の金属材料よりはるかに高い。例えば、強度の高いピアノ線でも、その強度は2500 MPaである。したがって、本発明のFe-Co-Si-B-Nb及びFe-Co-Ni-Si-B-Nb金属ガラス合金の3850 MPa以上の強度は超高強度と言える。

30

【0023】

本発明の合金は、温度の上昇にしたがって、ガラス遷移温度 T_g 近傍で金属ガラス特有の塑性流動性が現れ、結晶化開始温度 T_x までの温度範囲で超塑性加工ができ、三次元形状に合金を加工することが可能である。

【0024】

本発明のFe-Co系金属ガラス合金は、例えば、超高強度工具材として利用できる。これらの工具材は、鑄造材として得ることができる。例えば、前記のFe-Co系金属ガラス合金を加熱し溶融した後、溶湯を所定の銅鑄型等に注入して冷却することにより、過冷却液体状態を経由して非晶質状態の成形体として得ることができる。得られた超高強度Fe-Co系金属ガラス合金は高硬度であるため、そのまま高硬度が求められる機器部材などとして長期間使用することができる。

40

【0025】

また、このFe-Co系バルク金属ガラス合金は、飽和磁束密度 (B_s) が0.6 T以上、保磁力 (H_c) が5 A/m以下、1 KHzでの透磁率 (μ_e) が10,000以上の軟磁気特性を有する軟磁性合金である。

【0026】

前記の金属ガラス合金の組成は、 $[(\text{Fe}_{1-a}\text{Co}_a)_{0.75}\text{Si}_x\text{B}_{0.25-x}]_{100-y}\text{M}_y$ （ただし、Mは、Nb, Zr, W, Cr, Mo, Hf, V及びTiの中から選ばれる少なくとも1種の元素であり、かつ $0.1 < a < 0.6$ 、 $0.03 < x < 0.07$ 、 $1 < y < 4$ （原子%）である）、又は $[(\text{Fe}_{1-a-b}\text{Co}_a\text{Ni}_b)_{0.75}\text{Si}_x\text{B}_{0.25-x}]_{100-y}\text{M}_y$ （ただし、Mは、同上、かつ $0.1 < a < 0.6$ 、 $0 < b < 0.6$ 、 $0.2 < a+b < 0$

50

.6、 $0.03 X 0.07$ 、 $1 Y 4$ (原子%) である) で示され、ここで、 a, b はそれぞれ Fe, Co, Ni 元素の原子数の合計を 1 とするときの Co 又は Ni の原子数比であり、また、 X は (Fe, Co, Ni), Si 及び B 元素の原子数の合計を 1 とするときの Si の原子数比であり、 y は金属ガラス合金の全体に対する M 群元素の原子% である。

【0027】

上記の合金組成において、単ロール液体急冷法により作製した厚さ 0.2 mm 以上の薄帯金属ガラスの $T_x = T_x - T_g$ の式で表される過冷却液体の温度間隔 T_x は 45 K 以上である。また、換算ガラス化温度 T_g / T_l が 0.57 以上である。

【0028】

この組成を持つ合金を用いて、銅鑄型鑄造法により作製した金属ガラスは、熱分析を行う際、顕著なガラス遷移及び結晶化による発熱が観察され、ガラス形成の臨界厚さ又は直径の値は 2 mm 以上であり、最大では 5 mm に達するので、銅鑄型鑄造法によって厚さ又は直径 2 mm ~ 5 mm の範囲でガラス相の体積分率が 100% であるバルク金属ガラス合金を容易に製作できる。

10

【発明の効果】

【0029】

以上説明したように、本発明の Fe - Co 系金属ガラス合金は、ガラス形成能に優れ、ガラス形成の臨界厚さ又は直径が 2 mm 以上であり、最大では直径 5 mm の値を有する。本発明の合金、このように、銅製鑄型鑄造により容易に金属ガラスを得られる高いガラス形成能を持つため、高強度、軟磁性を有する大型の金属ガラス製品を実用的に作製することができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

次に、本発明の実施の形態を説明する。本発明の上記合金組成は、基本的に下記 5 種又は Ni を加えた 6 種の元素を構成要素としている。Fe : 鉄、Co : コバルト、Ni : ニッケル、M 群元素 : Nb, Zr, W, Cr, Mo, Hf, V 及び Ti 中から選ばれる少なくとも 1 種の元素、Si : けい素、B : ホウ素。

【0031】

これらの 5 種の元素の含有量は、Fe と Co の割合は、Fe, Co 元素の原子数の合計を 1 とするときの Co の原子数比を示す a の値を $0.1 < a < 0.6$ 、より好ましくは、 $0.1 < a < 0.5$ とする。Ni を加えて 6 種の元素とする場合は、Fe, Co, Ni 元素の原子数の合計を 1 とするときの Ni の原子数比を示す b の値を $0 < b < 0.6$ 、より好ましくは、 $0 < b < 0.5$ の範囲とし、Co と Ni の合計原子数比 $a+b$ が $0.2 \sim 0.5$ 、より好ましくは、 $0.2 < a+b < 0.4$ の範囲とする。

30

【0032】

上記の式において、Co の含有量を定める a が 0.1 未満では、 T_x 、 T_g / T_l が減少し、ガラス形成能が低下する。また、強度も減少する (表 2 参照)。 a が 0.6 を超えると、図 7 に示すように、 T_x が 40 K 未満の範囲に入り、実際に大寸法 (2 mm 以上) のバルクガラス合金の作製は困難になる。また、図 8、9 に示すように、磁気特性も劣化する一方 (I_s の低下と H_c の増大) である。

40

【0033】

さらに、Ni を添加すると、図 12 及び図 15 を対比すれば分かるように、塑性伸びが改善される。Ni の含有量を定める b が 0.6 を超えると、図 7 に示すように、 T_x が 40 K 未満の範囲に入り、また、図 8 に示すように、 b が 0.6 を超えると、飽和磁束密度 I_s は 0.6 T 未満の範囲に入る。そのため、 b は 0.6 以下が好ましい。

【0034】

本発明の Fe - Co 系金属ガラス合金において、前記の各元素群は一体となって非晶質でかつ超高強度を有する合金を形成しているが、それぞれの元素群は下記の特性に寄与していると考えられる。主成分である Fe と Co は、本発明の超高強度、軟磁性バルク金属ガラス合金の基となる元素である。Fe, Co, Ni の元素サイズ及び化学的性質が似てい

50

るにもかかわらず、各元素のガラス形成能の相違は大きく、ガラス形成能は Fe, Co, Ni の原子組成比に強い依存性を示す。

【0035】

すなわち、表1に示すように、Co-Si、Co-Nb及びNi-Si、Ni-Nbにおける負の混合熱の値には差があるとともに、それらの絶対値はFe-Si、Fe-Nbの負の混合熱の絶対値より大きい。ため、Co、Niの添加によってFe、Co、Niの原子組成比を所定の範囲に調整すると原子間の結合力が大きくなり、すなわち、原子が動きにくくなり、過冷却液体の自己拡散能が著しく低下し、より低い冷却速度でも液体構造のまま凍結することができる。つまり、より大きいバルクガラス合金の作製が可能である。

【0036】

10

【表1】

原子対	Co-B	Co-Si	Co-Nb	Ni-B	Ni-Si	Ni-Nb	Fe-B	Fe-Si	Fe-Nb
混合熱 (kJ/mol)	-9	-21	-25	-9	-23	-30	-11	-18	-16

Siは、ガラス形成能の向上に効果があり、また、軟磁気特性の改善にも効果がある。図2に、 $[(Fe_{0.8}Co_{0.1}Ni_{0.1})_{0.75}B_{0.25-x}Si_x]_{96}Nb_4$ 合金におけるSi含有量の変化($X=0.02\sim 0.12$)による示差走査熱量計曲線(DSC曲線)を示す。図2に示すように、 X が0.10を超えると、ガラス遷移点 T_g は消滅する。図3に、ガラス遷移温度 T_g 、結晶化開始温度 T_x 、過冷却液体の温度間隔 $\Delta T_x (= T_x - T_g)$ のSi含有量($X=0.02\sim 0.10$)依存性を示す。図2に示すように、 $X=0.05$ の時、過冷却液体の温度間隔 ΔT_x が約60Kの高い値を示した。したがって、Siの添加量 X は、0.03 X 0.07の範囲とする。より好ましくは、0.04 X 0.06の範囲とする。

20

【0037】

本発明の上記合金組成において、B(ホウ素)は高いガラス形成能があり、本発明の合金組成においては、Bは、Fe、Co、Ni、Si、B元素の原子数の合計を1とするとき、0.25- X 、すなわち、0.03 X 0.07であるから、0.18~0.22の範囲で添加する。この範囲を外れてしまい、0.18未満、すなわち、本発明の合金組成においてBが17.3原子%未満であると T_x が40K未満に減少するために好ましくなく、また、0.22超、すなわち、21.8原子%より大きくなっても T_x は増大しないために好ましくない。

30

【0038】

Mは、Nb、Zr、W、Cr、Mo、Hf、V及びTiの中から選ばれる少なくとも1種の元素であり、これらの元素の4原子%以下の添加によって過冷却液体の熱的安定性が向上する。図4に、 $[(Fe_{0.8}Co_{0.1}Ni_{0.1})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]_{100-x}Nb_x$ 合金におけるNb含有量の変化($X=1\sim 5$)による示差走査熱量計曲線(DSC曲線)を示す。

【0039】

40

図4に示すように、Nbの含有量が5原子%になると、ガラス遷移現象は消滅する。図5にガラス遷移温度 T_g 、結晶化開始温度 T_x 、過冷却液体の温度間隔 $\Delta T_x (= T_x - T_g)$ のNb含有量($X=1\sim 4$)依存性を示す。図5に示すように、Nbの含有量が4原子%の時、過冷却液体の温度間隔 ΔT_x が約55Kの高い値を示した。したがって、Mを1~4原子%と決定した。

【0040】

一例として、図2に示した $X=0.05$ の組成における $[(Fe_{0.8}Co_{0.1}Ni_{0.1})_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$ ガラス合金の結晶化挙動を調べた。図6に、各温度(853K~1133K)で焼鈍した試料のX線回折パターンを示す。比較のために、液体急冷したままの試料(as-cast)のX線回折パターンも併せて示す。図6に示すように、853Kで焼鈍した試料はまだガラス構造で

50

あったが、結晶化直前の868 Kで焼鈍した試料は $(\text{Fe,Co})_{23}\text{B}_6$ が析出した。第一結晶化ピークの後の943 Kで焼鈍した試料は $(\text{Fe,Co})_{23}\text{B}_6$ 、 α - (Fe,Co) 、 $(\text{Fe,Co})\text{B}$ 及び $(\text{Fe,Co})_3\text{Ni}_3\text{B}$ が析出した。しかし、第二結晶化ピークの後の1133 Kで焼鈍した試料は、 α - (Fe,Co) 、 $(\text{Fe,Co})\text{B}$ 、 $(\text{Fe,Co})_2\text{B}$ 、 $(\text{Fe,Co})_3\text{Ni}_3\text{B}$ 及び $(\text{Fe,Co})\text{Si}$ が析出した。 $(\text{Fe,Co})_{23}\text{B}_6$ の相は同定されなかった。

【0041】

したがって、初期結晶相として $(\text{Fe,Co})_{23}\text{B}_6$ は析出するが、高温になると、不安定な (Fe,M) -B相は分解してほかの安定相になって析出する。その局所構造は、 (Fe,M) -B三角プリズムのCSR0(化学的短範囲秩序、Chemical Short Range Order)クラスター同士がM原子を介して辺共有性が強くなったランダムネットワーク構造である。このランダムネットワーク構造が過冷却液体の熱的安定性の向上をもたらした。すなわち、ガラス形成能を向上させた。

10

【0042】

本発明の $\text{Fe}-\text{Co}$ 系金属ガラス合金はガラス転移点 T_g を有し、このガラス転移点 T_g と結晶化開始温度 T_x との差、すなわち $T_x - T_g$ の式で表される過冷却液体領域の温度幅 T_x が、40 K以上、より好ましくは45 K以上である。この条件を充たす組成物は、溶融状態から冷却するとき、結晶化開始温度 T_x の低温側に40 K以上の広い過冷却液体領域を有し、結晶化することなく温度の低下に伴ってこの過冷却液体領域の温度幅 T_x を経過した後に、ガラス転移点 T_g に至って非結晶質のいわゆる金属ガラス合金を形成する。過冷却液体領域の温度幅 T_x が40 K以上、より好ましくは45 K以上と広いために、従来知られている非晶質合金のように急冷しなくても非晶質の固体が得られ、したがって、銅鑄型鑄造法などの方法により厚みのあるブロック体を成形することができるようになる。

20

【0043】

図7は、本発明の合金組成に含まれる一例として、 $[(\text{Fe,Co,Ni})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ の三元合金組成図において、 $T_x - T_g$ (ただし、 T_x は結晶化開始温度、 T_g はガラス遷移温度)の式で表される過冷却液体の温度間隔が40 K以上を示す組成範囲を示したものである。

【0044】

また、換算ガラス化温度 T_g/T_l (T_g はガラス遷移温度、 T_l は液相線温度(いずれも絶対温度))が0.56以上、より好ましくは0.58以上である。これらの条件を充たす組成物は、溶融状態から冷却するとき、結晶化することなく温度の低下に伴ってこの過冷却液体領域の温度幅 T_x を経過した後に、ガラス転移点 T_g に至って非結晶質のいわゆる金属ガラス合金を形成する。

30

【0045】

本発明の上記合金組成において、組成域からのずれにより、ガラス形成能が劣り、溶湯から凝固過程にかけて、結晶核が生成・成長し、ガラス相に結晶相が混在した組織になる。また、この組成範囲から大きく離れると、ガラス相が得られず、結晶相となる。

【0046】

本発明の上記合金組成において、ガラス形成能が高いため、銅鑄型鑄造すると直径最大5 mmの金属ガラス丸棒が作製できるが、同様な冷却速度で、回転水中紡糸法により、直径0.55 mmまでの細線、アトマイズ法により、直径0.6 mmまでの粒子の金属ガラスを作製できる。

40

【0047】

図8は、本発明の合金組成に含まれる一例として、 $[(\text{Fe,Co,Ni})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ の三元合金組成図において、飽和磁束密度が0.6 T以上を示す組成範囲を示したものである。

【0048】

図9は、本発明の合金組成に含まれる一例として、 $[(\text{Fe,Co,Ni})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ の三元合金組成図において、保磁力が5 A/m以下を示す組成範囲を示したものである。

50

【実施例】

【0049】

実施例1～12、比較例1～12

以下、実施例に基づき本発明を具体的に図面を参照して説明する。表2に示すような組成になるように材料を調製し、銅鑄型鑄造法を実施し、バルク合金を得た。図10に、銅鑄型鑄造法により直径0.5～5mmの合金試料を作製するのに用いた装置を側面から見た概略構成を示す。まず、アーク溶解により所定の成分組成を有する溶融合金を作り、これを先端に小孔（孔径0.5～5mm）を有する石英管3に挿入し、高周波発生コイル4により加熱溶融した後、その石英管3を直径0.5～5mmの垂直な孔5を鑄込み空間として設けた銅製鑄型6の直上に設置し、石英管3内の溶融金属1をアルゴンガスの加圧（0.1～1.0 Kg/cm²）により石英管3の小孔2から噴出し、銅製鑄型6の孔に注入してそのまま放置して凝固させて直径0.5～5mm、長さ50mmの鑄造棒を得た。

10

【0050】

表2に、実施例1～12、比較例1～12の合金組成及び示差走査熱量計を用いて測定したガラス遷移温度（T_g）、結晶化開始温度（T_x）、 $T_x = T_x - T_g$ 、 T_g / T_1 を示す。また、試料中に含まれるガラス相の率（V_f-体積分率（V_f-amo.））は、示差走査熱量計を用いて、結晶化による発熱量を完全ガラス化した単ロール型液体急冷法による薄帯との比較により評価した。さらに、破断強度（ σ_f ）、ヤング率（E）、硬さ（Hv）をそれぞれ、インストロン（Instron）試験機及びビッカース微小硬度計を用いて測定した結果を示す。また、各実施例及び比較例の鑄造棒のガラス化の確認をX線回折法及び試料断面の光学顕微鏡観察で行った。得られた結果を表2にまとめて示す。

20

【0051】

【表 2】

	合金組成	直径 (mm)	Tx-Tg (K)	Tg/Tl	Vf-am. (%)	σf (MPa)	E (GPa)	Hv
実施例 1	$[(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]_{96}Nb_4$	5	55	0.59	100	4210	210	1220
実施例 2	$[(Fe_{0.6}Co_{0.4})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]_{96}Nb_4$	4	50	0.59	100	4250	210	1250
実施例 3	$[(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]_{96}Nb_4$	3.5	50	0.59	100	4200	210	1245
実施例 4	$[(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]_{96}Nb_4$	2.5	50	0.58	100	4180	205	1225
実施例 5	$[(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]_{96}Nb_4$	2	45	0.57	100	3950	190	1150
実施例 6	$[(Fe_{0.6}Co_{0.1}Ni_{0.3})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]_{96}Nb_4$	3.5	60	0.59	100	4100	205	1175
実施例 7	$[(Fe_{0.6}Co_{0.2}Ni_{0.2})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]_{96}Nb_4$	4.5	60	0.60	100	4150	205	1175
実施例 8	$[(Fe_{0.6}Co_{0.3}Ni_{0.1})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]_{96}Nb_4$	3	60	0.59	100	4200	210	1230
実施例 9	$[(Fe_{0.8}Co_{0.1}Ni_{0.1})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]_{96}Nb_4$	2	55	0.58	100	4225	210	1210
実施例 10	$[(Fe_{0.8}Co_{0.1}Ni_{0.1})_{0.75}Si_{0.04}B_{0.21}]_{96}Nb_4$	3.5	60	0.59	100	4100	205	1150
実施例 11	$[(Fe_{0.8}Co_{0.1}Ni_{0.1})_{0.75}Si_{0.03}B_{0.22}]_{96}Nb_4$	3.5	60	0.59	100	4200	210	1210
実施例 12	$[(Fe_{0.8}Co_{0.1}Ni_{0.1})_{0.75}Si_{0.06}B_{0.19}]_{96}Nb_4$	2.5	55	0.59	100	4750	205	1175
比較例 1	$(Fe_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2})_{96}Nb_4$	1.5	45	0.56	100	3400	180	1070
比較例 2	$(Fe_{0.75}Si_{0.1}B_{0.15})_{96}Nb_4$	1.5	45	0.56	100	3100	160	910
比較例 3	$[(Fe_{0.6}Ni_{0.4})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]_{96}Nb_4$	1.5	45	0.56	100	3200	160	920
比較例 4	$[(Fe_{0.8}Co_{0.1}Ni_{0.1})_{0.75}Si_{0.1}B_{0.15}]_{99}Nb_1$	0.5	52	0.54	100	3000	140	880
比較例 5	$[(Fe_{0.8}Co_{0.1}Ni_{0.1})_{0.75}Si_{0.1}B_{0.15}]_{98}Nb_2$	1	52	0.55	100	3350	175	925
比較例 6	$[(Fe_{0.8}Co_{0.1}Ni_{0.1})_{0.75}Si_{0.1}B_{0.15}]_{97}Nb_3$	1.5	55	0.56	100	3500	180	955
比較例 7	$[(Fe_{0.8}Co_{0.1}Ni_{0.1})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]_{95}Nb_5$	1	結晶質					
比較例 8	$[(Fe_{0.8}Co_{0.1}Ni_{0.1})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]_{94}Nb_6$	0.5	結晶質					
比較例 9	$[(Fe_{0.8}Co_{0.1}Ni_{0.1})_{0.75}Si_{0.2}B_{0.05}]_{96}Nb_4$	0.5	結晶質					
比較例 10	$[(Fe_{0.6}Co_{0.2}Ni_{0.2})_{0.75}Si_{0.2}B_{0.05}]_{96}Nb_4$	1	結晶質					
比較例 11	$[(Fe_{0.6}Co_{0.2}Ni_{0.2})_{0.75}B_{0.25}]_{96}Nb_4$	0.5	結晶質					
比較例 12	$[(Fe_{0.6}Co_{0.2}Ni_{0.2})_{0.75}Si_{0.25}]_{96}Nb_4$	0.5	結晶質					

本発明の実施例 1 ~ 12 は、Tx は 45 K 以上であり、また、換算ガラス化温度 Tg / Tl が 0.57 以上であるため、直径 2 mm ~ 5 mm の鑄造塊でガラス相の体積分率 (Vf - amo.) は 100% である。

【0052】

これに対して、比較例 1 ~ 6 の合金は、直径 0.5 mm の鑄造塊でガラス相の体積分率 100%

10

20

30

40

50

のものであるが、比較例 1, 2 は Co, Ni、比較例 3 は Co が含まれておらず、比較例 4 ~ 6 は、Si 量及び / 又は B 量が本発明の合金組成範囲を外れるので強度が小さい。

【0053】

比較例 7 ~ 10 の合金は、Fe-Co-Ni-Si-B-Nb 合金であるが、比較例 7, 8 は Nb の含有量が、本発明の合金の組成範囲外である他に、比較例 9, 10 では Si 及び B の含有量がそれぞれ本発明の合金の組成範囲外であるため、直径 0.5 mm 鑄造棒で結晶質であった。比較例 11, 12 の合金は、それぞれ Si 及び B が含まれてないため、本発明の合金の組成範囲を外れるので、直径 0.5 mm 鑄造棒で結晶質であった。

【0054】

図 11 に、実施例 6, 7, 8 のバルクガラス合金の X 線回折パターンを示す。いずれもガラス構造のハローパターンを示している。 10

【0055】

図 12 に、実施例 9 のバルクガラス合金の圧縮応力 歪曲線を示す。約 4225 MPa の破断強度及び 0.02 の弾性歪と 0.005 の塑性歪（いずれも最大値）を有することが分かる。

【0056】

図 13 に、実施例 1, 2, 3, 4 のバルクガラス合金の X 線回折パターンを示す。いずれもガラス構造のハローパターンを示している。

【0057】

図 14 に、実施例 1, 2, 3, 4 のバルクガラス合金の図面代用外観写真を示す。金属ガラス合金特有の光沢を示している。 20

【0058】

図 15 に、実施例 4 のバルクガラス合金の圧縮応力 歪曲線を示す。約 4200 MPa の破断強度及び 0.02 の弾性歪と 0.0025 の塑性歪（いずれも最大値）を有することが分かる。

【図面の簡単な説明】

【0059】

【図 1】図 1 は、バルク合金の結晶状態及びガラス状態におけるヤング率と強度の関係を示すグラフである。

【図 2】図 2 は、 $[(Fe_{0.8}Co_{0.1}Ni_{0.1})_{0.75}Si_xB_{0.25-x}]_{96}Nb_4$ 合金における Si 含有量の変化による示差走査熱量計曲線（DSC 曲線）図である。

【図 3】図 3 は、上記合金におけるガラス遷移温度 T_g 、結晶化開始温度 T_x 、過冷却液体の温度間隔 T_x の Si 含有量依存性を示すグラフである。 30

【図 4】図 4 は、 $[(Fe_{0.8}Co_{0.1}Ni_{0.1})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]_{100-x}Nb_x$ 合金におけるガラス遷移温度 T_g 、結晶化開始温度 T_x 、過冷却液体の温度間隔 T_x の Nb 含有量依存性を示すグラフである。

【図 5】図 5 は、上記合金におけるガラス遷移温度 T_g 、結晶化開始温度 T_x 、過冷却液体の温度間隔 T_x の Nb 含有量依存性を示すグラフである。

【図 6】図 6 は、 $[(Fe_{0.8}Co_{0.1}Ni_{0.1})_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$ 合金における各温度で焼鈍した試料の X 線回折パターン図である。

【図 7】図 7 は、本発明の合金組成に含まれる一例として、 $[(Fe,Co,Ni)_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]_{96}Nb_4$ の三元合金組成図において、 T_x が 40 K 以上を示す組成範囲を示した三元合金組成図である。 40

【図 8】図 8 は、本発明の合金組成に含まれる一例として、 $[(Fe,Co,Ni)_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]_{96}Nb_4$ の三元合金組成図において、飽和磁束密度が 0.6 T 以上を示す組成範囲を示した三元合金組成図である。

【図 9】図 9 は、本発明の合金組成に含まれる一例として、 $[(Fe,Co,Ni)_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]_{96}Nb_4$ の三元合金組成図において、保磁力が 5 A/m 以下を示す組成範囲を示した三元合金組成図である。

【図 10】図 10 は、金型鑄造法により鑄造棒の合金試料を作製するのに用いる装置を側面から見た概略図である。

【図 11】図 11 は、実施例 6, 7, 8 のバルクガラス合金の X 線回折パターン図である 50

。

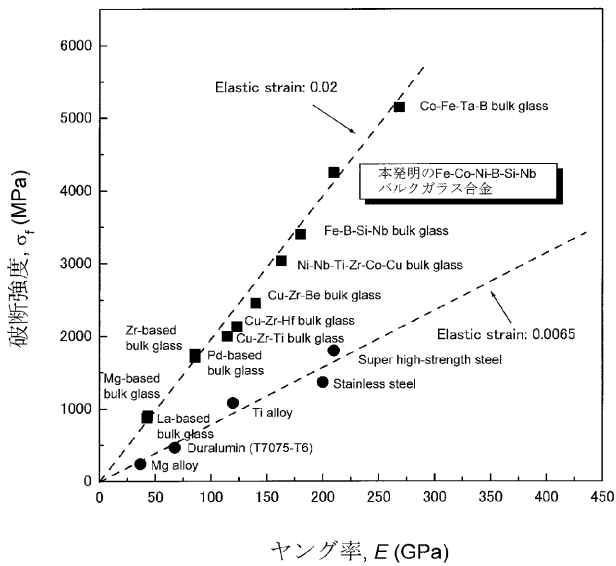
【図12】図12は、実施例9のバルクガラス合金の圧縮応力 歪曲線を示すグラフである。

【図13】図13は、実施例1、2、3、4のバルクガラス合金のX線回折パターン図である。

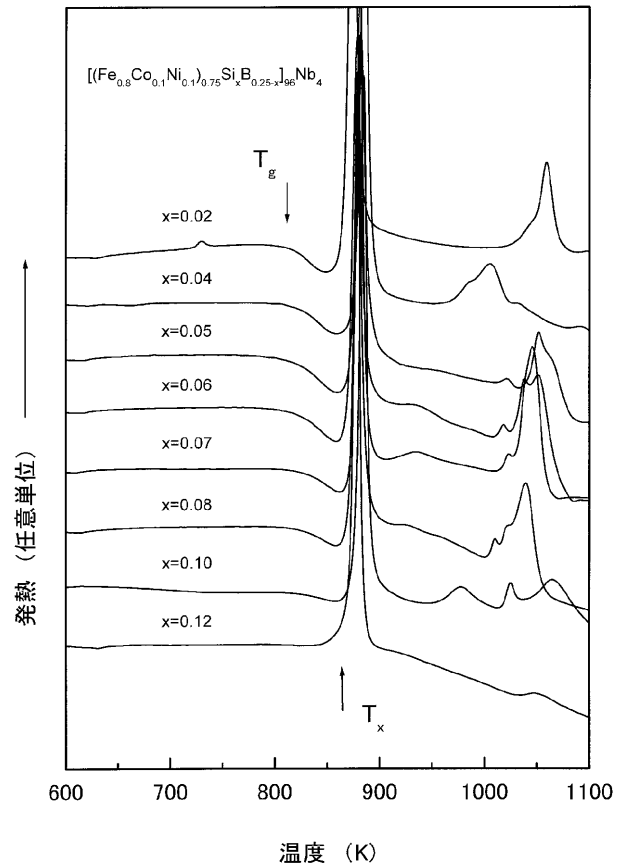
【図14】図14は、実施例1、2、3、4のバルクガラス合金の大きさと外観形状を示す図面代用写真である。

【図15】図15は、実施例4のバルクガラス合金の圧縮応力 歪曲線を示すグラフである。

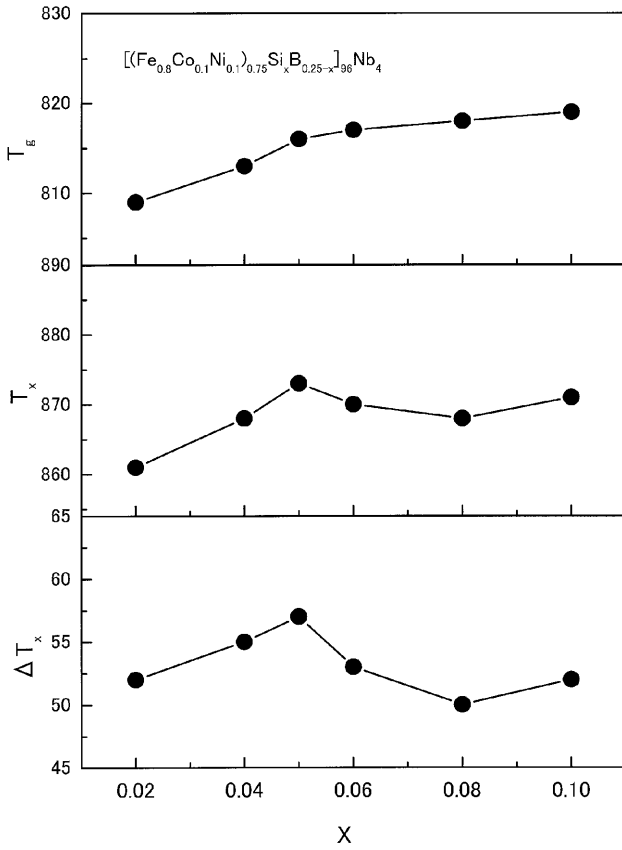
【図1】



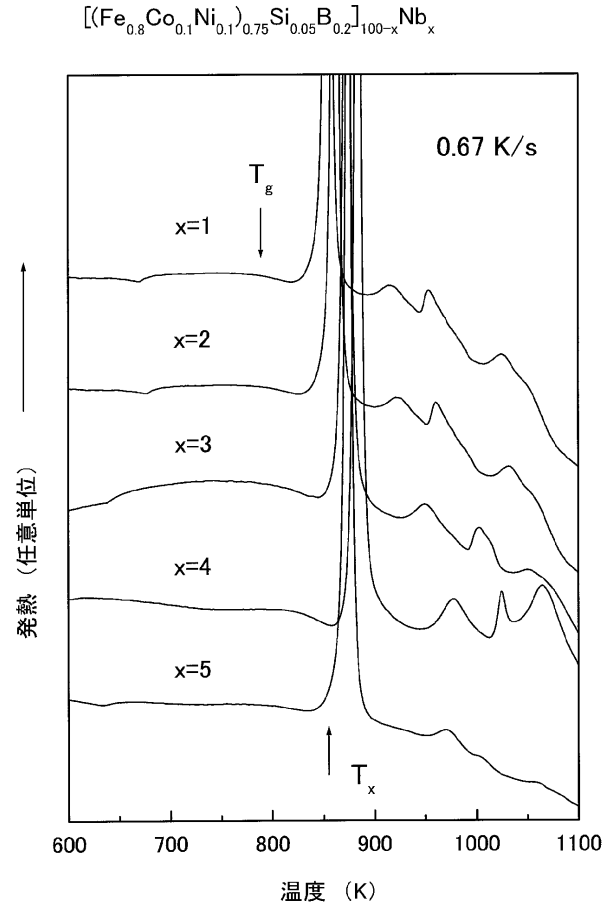
【図2】



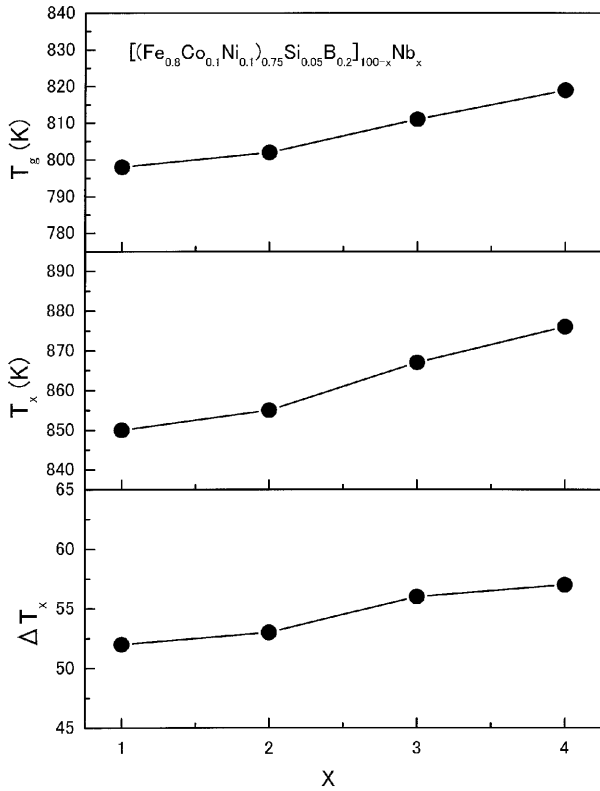
【 図 3 】



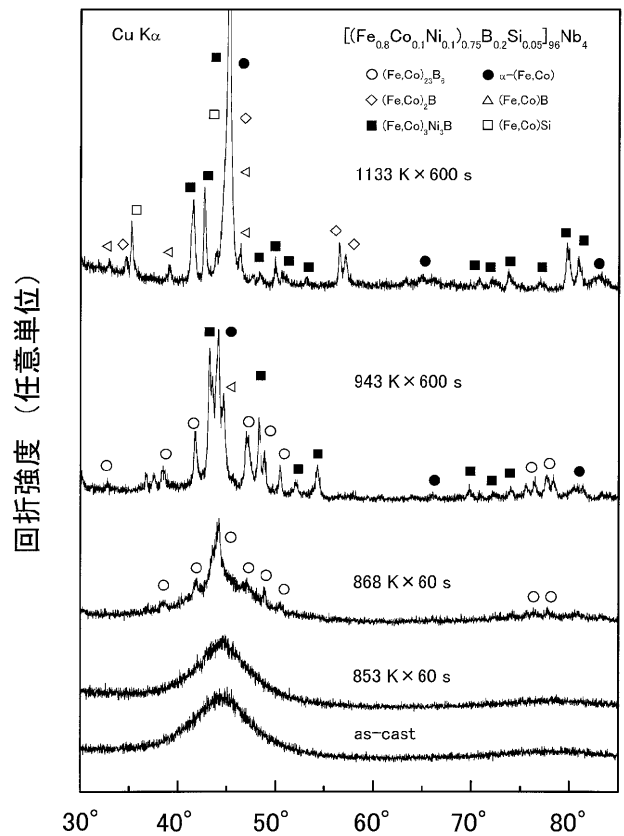
【 図 4 】



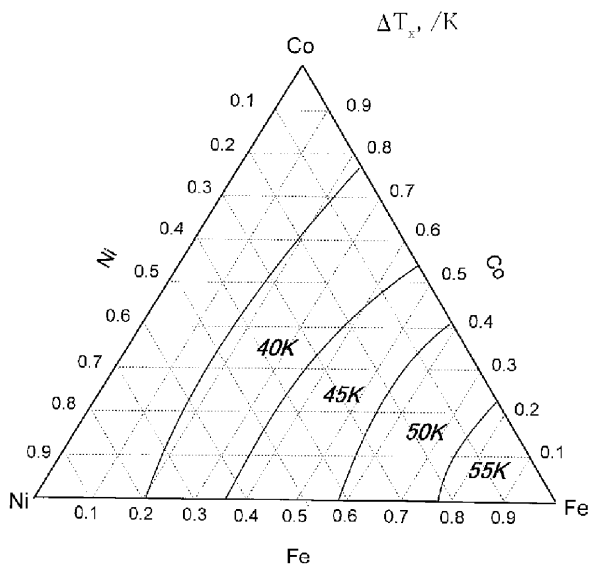
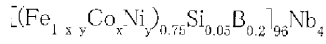
【 図 5 】



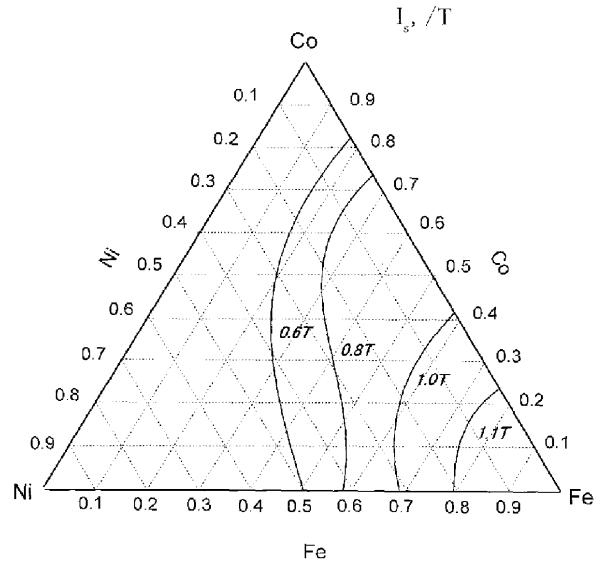
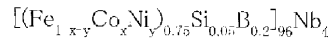
【 図 6 】



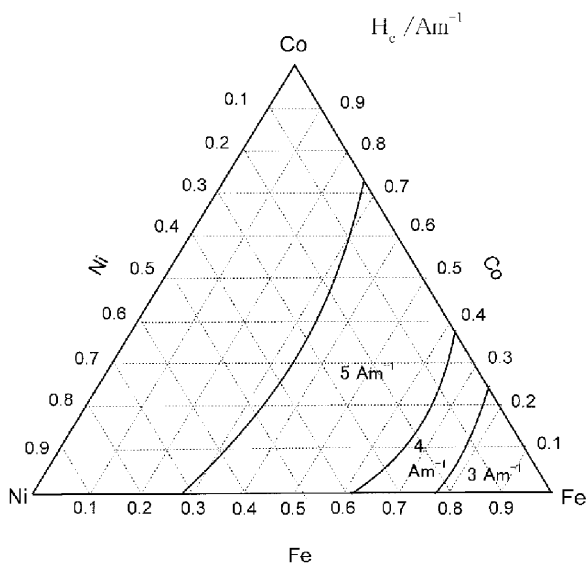
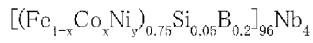
【 図 7 】



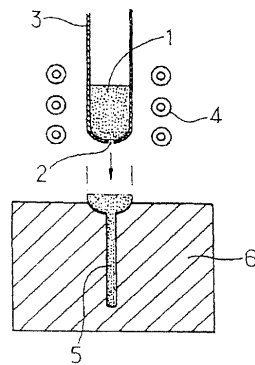
【 図 8 】



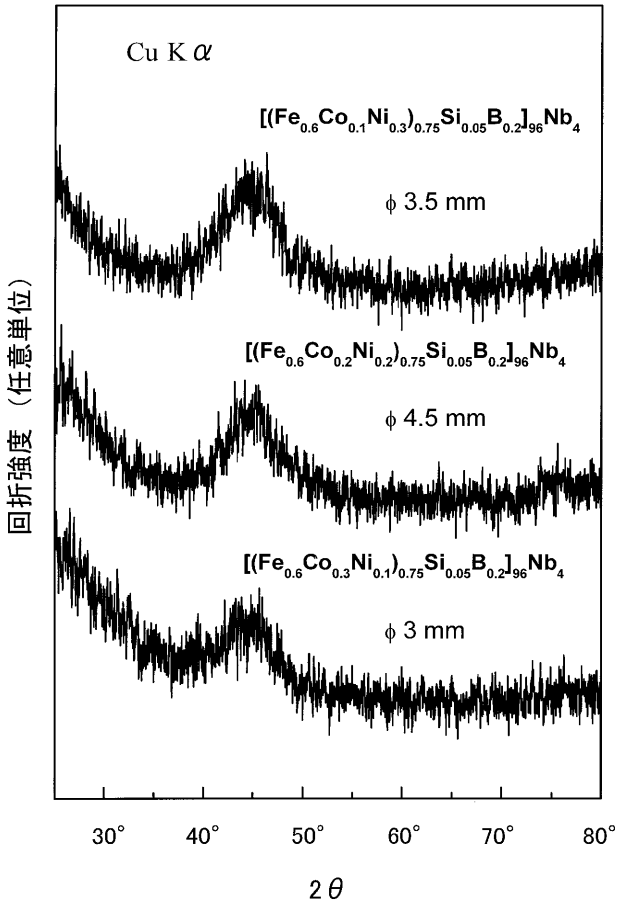
【 図 9 】



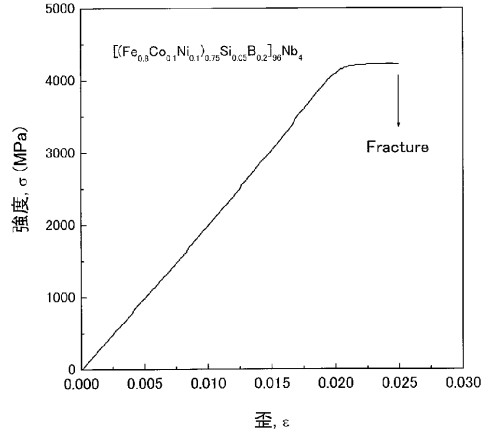
【 図 10 】



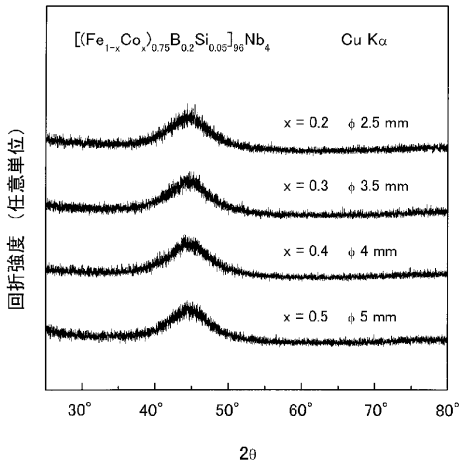
【 図 1 1 】



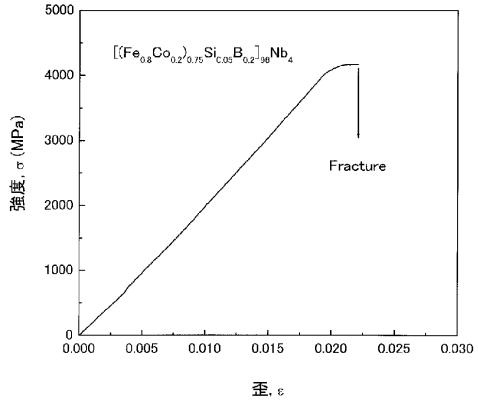
【 図 1 2 】



【 図 1 3 】



【 図 1 5 】



【 図 1 4 】

