

Fe_{100-X}B_X(10 ≤ X ≤ 35)非晶質合金の結晶化過程と 磁氣的性質およびα-FeへのBの強制固溶状況

中島俊雄* 喜多英治** 井野博満***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 51, No. 4 (1987), pp. 263-270

Crystallization Process and Magnetic Properties of Fe_{100-X}B_X(10 ≤ X ≤ 35)
Amorphous Alloys and Supersaturated Situation of Boron in α-Fe

Toshio Nakajima*, Eiji Kita** and Hiromitsu Ino***

Amorphous specimens were prepared in the range of 10 ≤ X ≤ 35 at%B by a single roller method. The crystallization process and the B concentration dependence of the Curie temperature were examined by differential scanning calorimetry, X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy and magnetic measurement.

Two step crystallization was observed in the specimens of X < 17: Amor. → Amor. + B supersaturated bcc phase (α-Fe(B)) → t-Fe₃B + α-Fe. The single α-Fe(B) phase was not observed. The transition temperature from t-Fe₃B to stable (α-Fe+t-Fe₂B) sensitively depends on B content in the alloys. The crystallization temperature (T_X) of the amorphous alloys was almost unchanged in 17 ≤ X ≤ 31, but increased remarkably in the high boron concentration of X ≥ 33, where the decomposition products consisted of t-Fe₂B and o-FeB.

The Curie temperature (T_C) of the amorphous phase is as low as 480 K at X=10, increased with increasing B content up to 820 K and then decreased in the high B concentration alloys of X > 28.

The single α-Fe(B) phase was not detected in the as quenched specimens of X=8 and 10. The phase coexisted with the o-Fe₃B and amorphous phases. The lattice parameter of the phase was 0.2861₀ nm which was smaller than that of pure iron by 2/1000, indicating the substitutional occupation of boron atoms in the bcc lattice.

(Received December 1, 1986)

Keywords: iron-boron alloys, amorphous, single roller method, crystallization process, magnetic properties, Curie temperature, supersaturated solid solution

I. 緒 言

周知のように、Fe_{100-X}B_X合金は鉄基多元非晶質合金の基本系として重要な合金系であり、多くの研究がなされている⁽¹⁾⁻⁽⁶⁾。本合金系は、X < 17の組成において結晶化が2段階で進行するが、その際に形成される中間相については研究者により異なった結果が示されるなど解明さるべき問題が残されている。磁氣的性質については、12 ≤ X ≤ 26 at%Bの組成でキュリー温度(T_C)がB濃度と共に上昇することが知られており⁽⁷⁾、さらに高B組成でのT_Cの挙動に興味もたれる。また、FeとBの原子半径比(R_B/R_{Fe})は0.73であり、B原子は置換型、侵入型のいずれに

も固溶しにくいといわれる。液体急冷によりボロン過飽和の固溶体を得ることができれば、α-Fe中へのB原子の固溶形式の解明に有効である。この点については、格子定数変化と密度測定により固溶形式を論じたRayとHasegawaの報告⁽⁸⁾がみられる。本研究では、これら既報告の検証と従来よりも広いB濃度範囲におけるFe-B非晶質合金の結晶化過程および磁氣的性質を明らかにすることを目的とした。

II. 試料および実験方法

電解鉄(純度 99.9 wt%)および結晶ボロン(純度 99.5

* トピー工業(株)技術研究所(R & D Laboratory, TOPY Industries Ltd., Toyohashi)

** 筑波大学物理工学系(Institute of Applied Physics, University of Tsukuba, Sakura-mura, Ibaraki)

*** 東京大学生産技術研究所(Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Tokyo)

wt%)をアーク炉にて Ar 雰囲気中で溶解し、4~40 at%B のボタン状母合金(約 40 g/個)を作製した。

試料組成は湿式分析を行ない分析後の組成で示した。分析方法は、水酸化ナトリウム滴定法(JIS G 1327: フェロボロン分析方法)に依った。なお、薄帯試料におけるボロンの分析値は、原料配合組成に比べると、 $X < 25$ の低 B 領域で 0.7~1.9 at%B, $X > 25$ の高 B 領域で 1.5~2.5 at%B 低めであった。

薄帯試料の作製は、単ロール法により真空中(約 1 Pa)で行った。急冷ロールは直径 250 mm の純銅製で、ロール周速 39~91 m/s, 噴出圧(噴出ガスタンク圧と急冷チェーン圧の差圧) 20~40 kPa, ノズルとロール間隙 0.2~0.3 mm の条件で液体急冷を行った。急冷に用いたノズル(石英製)は、B 濃度により先端形状が異なり、非晶質形成が比較的容易な $12 \leq X \leq 28$ の組成では、0.35 mm×3.0 mm のスリット, $X < 12$ および $X > 28$ では $\phi 0.4$ mm の丸ノズルにより試料を作製した。試料形状はスリットノズルのとき幅約 2.7 mm, 厚み約 15 μm , 丸ノズルのときは幅 0.3~0.4 mm, 厚みは 10 μm 程度であった。これらの急冷試料の非晶質状態の確認は、X 線回折およびメスバウアー分光により行った。

非晶質合金の結晶化温度(T_x)は、示差走査熱量計(DSC)により試料 7~10 mg を銀パン中に封入して 0.33 K/s の昇温速度にて Ar 雰囲気中で測定した。結晶化過程は T_x の測定結果を基に真空中(10^{-3} Pa)で熱処理し、生成物の同定を行うことにより調査した。

過飽和固溶体の形成の有無については、ステップスキャン法 X 線回折(ステップ幅 0.01° (0.17 mrad), 計数時間 40 s/step, X 線強度 40 kV×20 mA)により格子定数を測定し、純鉄と対比することにより判定した。

磁性については、磁気天秤により測定磁場 0.1 T, 昇温速度 0.028~0.036 K/s の条件でヘリウムガス数 100 Pa の雰囲気中で室温から 1103 K (830°C)までの各試料(0.8~1.6 mg)の熱磁変化を測定し、キュリー温度(T_c)の B 濃度依存性を明らかにした。

III. 実験結果と考察

1. 非晶質形成範囲

液体急冷法による $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$ 合金の非晶質形成範囲は、これまでの報告⁽³⁾⁽⁷⁾によれば 12~28 at%B である。本実験でも、低 B 組成においては従来報告とほぼ同様の傾向を示し、 $X < 12$ では非晶質形成が急激に困難となった。一方、高 B 側では 35 at%B まで非晶質状態が得られた⁽⁹⁾。この結果は、真空中では気泡の巻き込みがなく、ロールと溶湯の密着がよくなることにより、冷却速度が向上したためと考えられる。 $X > 28$ の非晶質状態は、既述のとおり $\phi 0.4$ mm のノズルを用い、ロール周速 65 m/s, 噴出圧 30 kPa (約 0.3 atm) の条件で形成された。そのときのリ

ボン厚みは 7~10 μm であった。

Fig.1 に $X = 4 \sim 12$ の急冷試料の X 線回折プロファイルを示す。 $X = 4, 6$ は $\alpha\text{-Fe}$ と $\text{o-Fe}_3\text{B}$ 相からなり、 $X = 8$ では次節で述べる格子定数測定結果より過飽和固溶体 $\alpha\text{-Fe(B)}$ の形成が確認された。Fig.1 における $X = 8$ のプロファイルは $\alpha\text{-Fe}$ のみのようであるが、検出感度を上げた X 線回折プロファイル(Fig.2)には $\text{o-Fe}_3\text{B}$ の (121), (03X) のピーク⁽¹⁾が観測され、 $\alpha\text{-Fe(B)}$ 単相は得られていない。 $X = 10$ は、 $\alpha\text{-Fe}$ の回折ピーク裾野がブロードになっており同一試料のメスバウアー・スペクトル(Fig.3)において非晶質成分が含まれることが確認された。さらに、熱分析の結果、非晶質相の結晶化による発熱ピークが観測された(Fig.5)。また、 $X = 8$ と同様に $\alpha\text{-Fe}$ は B 過飽和の固溶体であった。この組成($X = 10$)において、 $\text{o-Fe}_3\text{B}$ 相の存在は確認できなかったが、後述するように、(1) $\alpha\text{-Fe(B)}$ 中の B 濃度は $X = 8$ と同じく 1 at% 程度と推定されること、(2)キュリー温度の測定結果から非晶質相の組成は $X = 10$ から大きくは変わっていないと推測されることから、余分の B 原子は、微細な Fe-B 化合物(例えば $\text{o-Fe}_3\text{B}$ 相)となって晶出していると思われる。

$X = 12 \sim 35$ の B 濃度においては非晶質単相が形成され、 $X = 12 \sim 28$ では靱性のある連続リボンが得られた。 $X = 31, 33, 35$ の高 B 組成では、10~50 mm 長さの寸断され

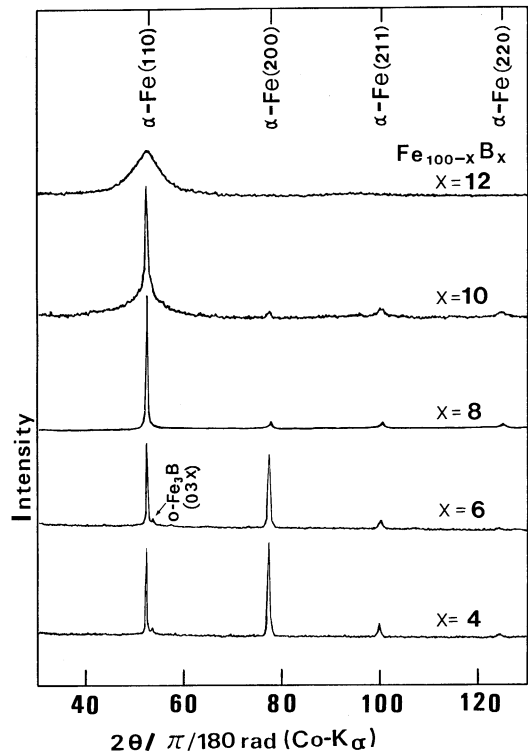


Fig.1 X-ray diffraction patterns of as-quenched specimens for $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$ ($X = 4, 6, 8, 10$ and 12).

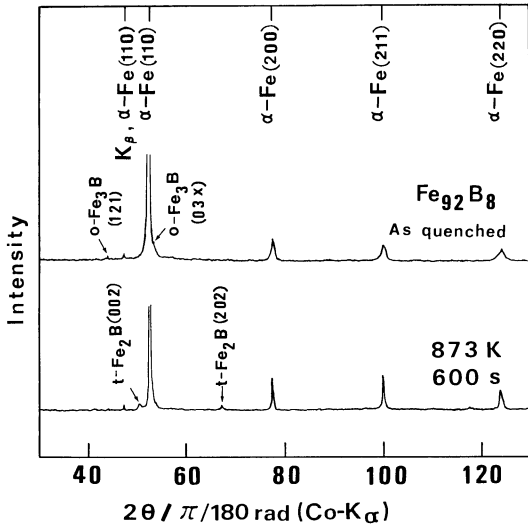


Fig.2 X-ray diffraction patterns of $Fe_{92}B_8$, as-quenched and aged at 873 K for 600 s.

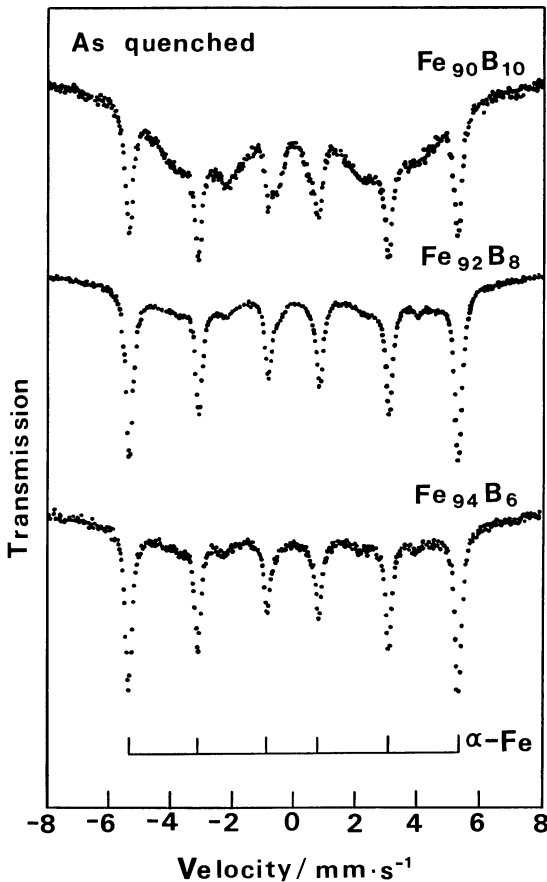


Fig.3 Mössbauer spectra of as-quenched $Fe_{100-X}B_X$ ($X=6, 8$ and 10) at 300 K.

たりボン状となり比較的靱性に乏しい非晶質合金であった。 $X=38, 40$ においては、非晶質相は形成されず、急冷相は X 線回折により $t-Fe_2B + o-FeB$ と同定された。

2. α -Fe 中へのボロンの強制固溶状況

平衡状態における α -Fe 中への B の固溶限は、0.04 at% であり極めて僅かしか固溶しない。本節では、液体急冷による B 原子の強制固溶状況について述べる。

$X < 12$ の急冷試料についてステップスキャン法 X 線回折により α -Fe の 2θ ピーク角度位置を精密に測定した結果、 $X=8, 10$ において純鉄のピーク位置より高角度側へのシフトが観測された。 $X=8$ のときピーク角度のズレは、(110), (200), (211), (220) のピーク位置でそれぞれ 0.18° (3.1 mrad), 0.27° (4.7 mrad), 0.30° (5.2 mrad), 0.44° (7.7 mrad) であった。 $X=8$ における α -Fe の格子定数を外挿法により求めた結果を Fig.4 に示す。As-quenched の試料において外挿関数零位置の読み取り値は、 0.2861_0 nm (at 298 K) であり、純鉄の 0.2866_3 nm (at 298 K) に比べ、約 2/1000 小さい値であった。なお、873 K まで加熱した試料においては、本図に示されるように格子定数は 0.2866_5 nm (at 298 K) となり、純鉄の値と一致した。Fig.2 に示したように、加熱後の試料は、 α -Fe と $t-Fe_2B$ から構成された。これらのことから、 $X=8$ の DSC プロファイル (Fig.5 参照) における熱変化後の 873 K の温度では、 α -Fe(B) および $o-Fe_3B$ 急冷相は安定相へ変化することが示された。

$X=10$ の場合も、As-quenched の試料において、外挿法により 0.2861_0 nm (at 298 K) が得られた。 $X=4, 6$ の試料では、格子定数はそれぞれ $0.2866_7, 0.2866_8$ nm (at 298 K) と得られ、誤差範囲で純鉄の値と一致し、 α -Fe(B) 相は形成されなかった。

Fe-B 系におけるボロン過飽和固溶体は、液体急冷法により Ray と Hasegawa によって 4~12 at% の B 濃度範囲で得られている⁽⁸⁾。本実験で得られた α -Fe(B) の格子定数測定値を彼らのデータと対比すると $X=8$ において

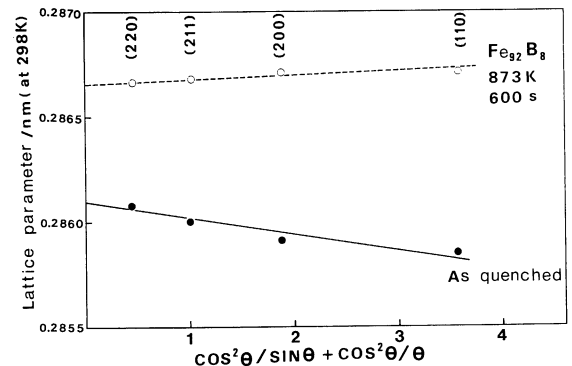


Fig.4 Derivation of lattice parameters of $Fe_{92}B_8$, as-quenched and aged at 873 K for 600 s.

一致しており、両者とも 0.2861 nm である。ただし、彼らの報告では急冷相が α -Fe(B) 単相と判定され、B 原子の全量が置換位置および格子間位置に固溶すると解釈されているのに対し、本実験の場合、 $X=8$ の急冷相は α -Fe(B) + o-Fe₃B の 2 相からなる点が異なっている。本実験での急冷試料 ($X=8, 10$) における α -Fe 中への B 原子の固溶量は、格子定数が小さくなっていることから B 原子の固溶形式を置換型と考え、ベガード則が成り立つと仮定した場合、約 1 at% B と推定された。 α -Fe(B) 相の形成に際して、放出された残りの B 原子は Fe₃B 相を形成したと考えられる。

3. 非晶質合金の結晶化

(1) 結晶化温度 (T_x)

Fig.5 に 0.33 K/s の昇温速度で測定した DSC プロファイルを示す。 T_x の B 濃度依存性は、12~26 at% B については従来報告⁽¹⁰⁾ とほぼ同様の傾向であり、高 B 組成では $X=33$ を境に T_x の上昇がみられ、 $X=35$ で 835 K (562°C) であった。この結果は $X=18\sim 31$ の T_x に比べ、約 100 K 高い値であった。 T_x が上昇する理由は、 α -Fe が $X>33$ では生成されないことと関連していると思われる、化合物相の晶出は α -Fe に比べ核生成に余分の時間がかかると解釈される。

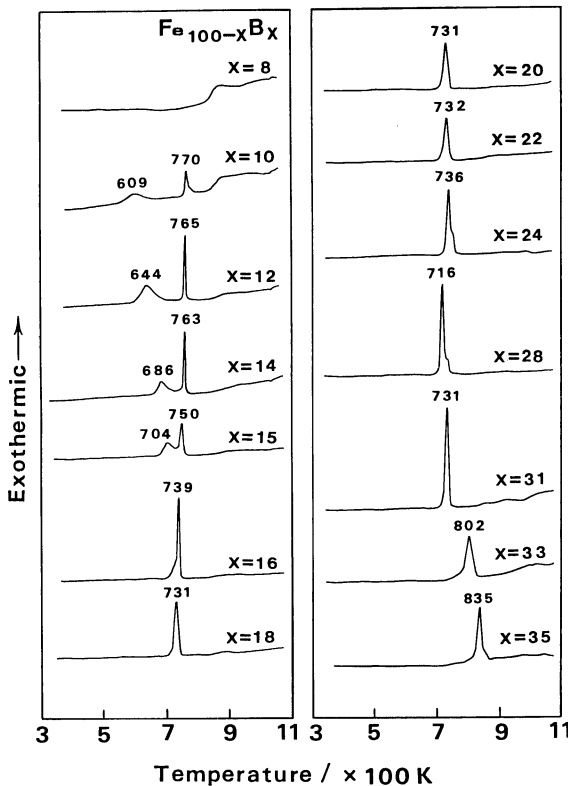


Fig.5 Thermograms of as-quenched Fe_{100-x}B_x alloys ($X=8\sim 35$ at% B, heating rate: 0.33 K/s).

ところで、スパッタ法では液体急冷法よりも広い組成範囲⁽¹¹⁾ で非晶質状態が得られるが、結晶化温度に関しスパッタ法により作製された非晶質合金と比較すると以下のようである。スパッタ法の場合、従来報告⁽¹²⁾ によると Fe_{100-x}B_x ($X=18\sim 42$) 非晶質合金の結晶化温度は B 濃度と共に緩やかに上昇し、36 at% B を超える組成では急激な低下がみられている。本実験で得られた非晶質合金の T_x に比べると、特に高 B 組成において差異がみられた。 $X=33\sim 35$ における本実験での T_x (at 0.33 K/s) は、スパッタフィルムでの T_x (at 0.17 K/s) より 50~70 K 高い値であった。液体急冷による同一の非晶質合金試料を 0.17 K/s の昇温速度で T_x を測定した場合、0.33 K/s のときに比べ約 14 K 低下するが、昇温速度による違いを考慮しても液体急冷による非晶質合金の T_x の方が 36~56 K 高い。この点については、スパッタフィルム中の内部応力あるいは雰囲気ガスのコンタミネーションの影響などがその理由として考えられる。

(2) 結晶化過程

本実験では、

(a) $X<17$ の結晶化過程で出現するといわれる α -Fe(B) の形成有無

(b) $17<X<25$ の結晶化において生成される準安定相 (t-Fe₃B) が安定相へ移行する温度

(c) 高 B 組成 ($X>25$) での結晶化過程を明らかにした。

(i) $X<17$ における α -Fe(B) の形成

$X<17$ における中間相の解明には、DSC プロファイルにおいて第 1 発熱ピーク (T_{x1}) と第 2 発熱ピーク (T_{x2}) の間隔が広く、焼鈍がやりやすい $X=12$ の急冷試料を用いた。Fig.6 に $X=12$ の As-quenched および各温度での焼鈍後の X 線回折プロファイルを示す。中間温度域で焼鈍した up to 673 K のプロファイルには α -Fe のみ検出され、格子定数を測定した結果、Fig.7 に示されるように純鉄より小さく、外挿値は 0.2860 nm (at 292 K) であった。 $X<17$ における中間相については、Takahashi らによって α -Fe(B) 単相が形成されることが報告されている⁽³⁾。彼らの報告では 12 at% B 非晶質合金を加熱温度 up to 663 K, 昇温速度 0.028 K/s の条件で焼鈍し、純鉄よりも小さい格子定数 0.2855 (± 0.0003) nm をもつ α -Fe(B) 単相が得られている。本実験の結果と対比すると、格子定数測定値はほぼ近似しているが相の同定に相違がみられた。本実験では X 線回折後の同一試料におけるメスbauer・スペクトルは、up to 673 K (Fig.8) およびさらに 30 K 高い up to 703 K において非晶質成分が明瞭に観測され、 $X=12$ における中間相は Amor.+ α -Fe(B) と判定された。さらに、第 2 段階の結晶化が終了する 783 K まで待効した後の試料において α -Fe の格子定数を測定したところ、Fig.7 に示したように誤差範囲で純鉄の値 (0.2861 nm, at 292 K) と一致した。

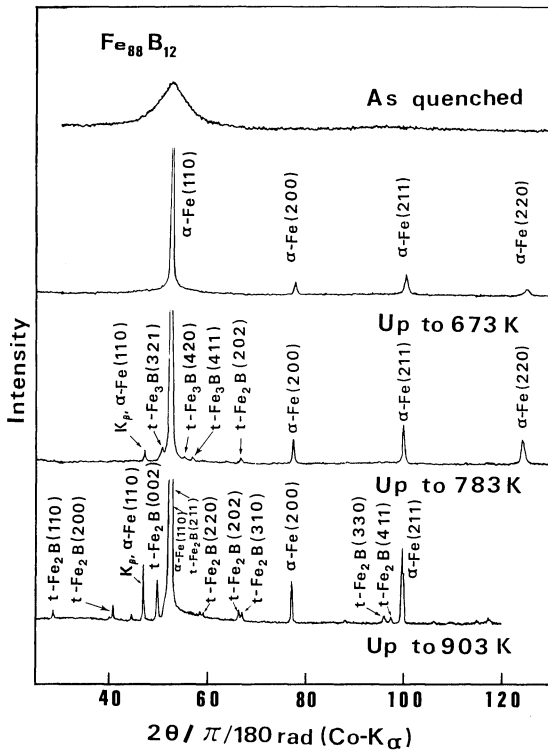


Fig.6 X-ray diffraction patterns of $Fe_{88}B_{12}$, as-quenched and aged up to three different temperatures.

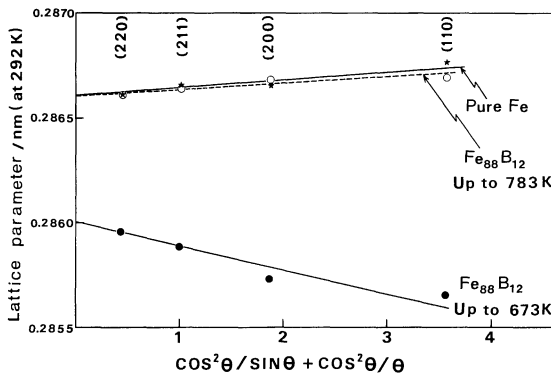


Fig.7 Derivation of lattice parameters of $Fe_{88}B_{12}$, aged up to 673 K and 783 K, and pure α -iron reference.

(ii) $17 < X < 25$ における t - Fe_3B の安定相への移行

準安定相 t - Fe_3B が α -Fe + t - Fe_2B に分解する温度は一定値をとらず B 濃度によって異なった。Fig.9 に $X = 12, 18, 24$ の up to 903 K における焼鈍後の X 線回折プロファイルを示す。これらの 3 試料は、Ni 製の同一ポットに装入し真空焼鈍を行ったものである。 $X = 12$ および $X = 24$ の焼鈍試料が α -Fe + t - Fe_2B の安定相に変化しているのに対し、 $X = 18$ の場合は未だ α -Fe + t - Fe_3B の状

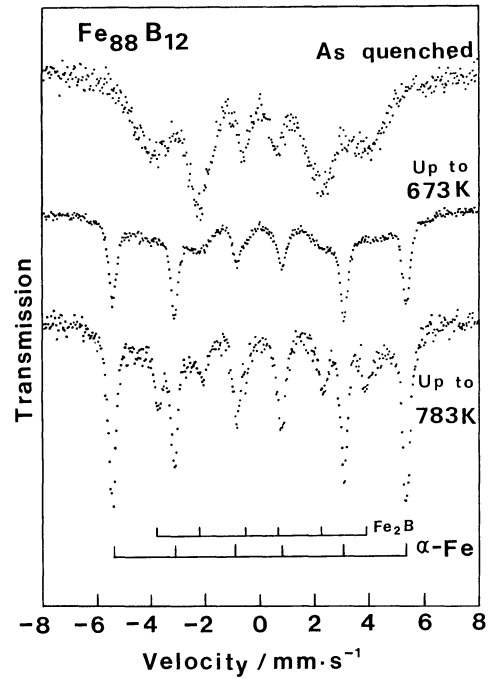


Fig.8 Mössbauer spectra of $Fe_{88}B_{12}$, as-quenched, aged up to 673 K and 783 K.

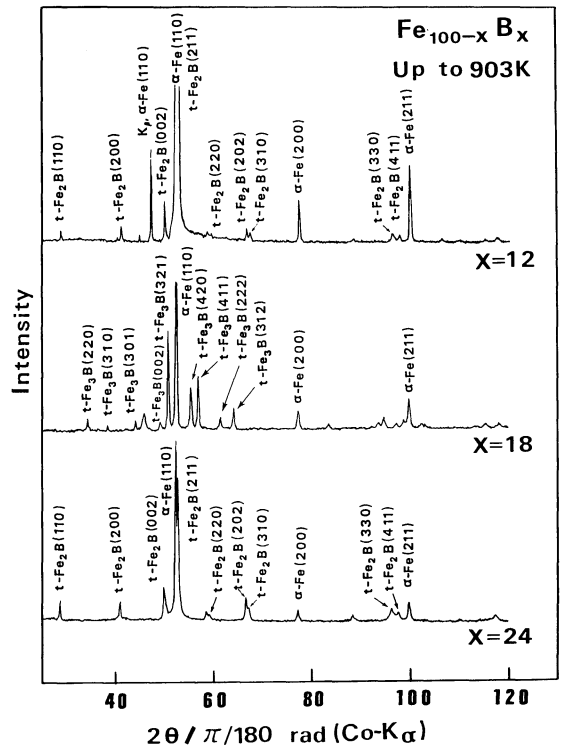


Fig.9 X-ray diffraction patterns of crystallized $Fe_{100-X}B_X$ ($X = 12, 18$ and 24) alloys after heating up to 903 K.

態であり、安定相へ移行していないことが示されている。
 $t\text{-Fe}_3\text{B}$ が安定相へ移行する際の熱的变化は、DSC プロファイルからは検出が困難であったので、各非晶質合金試料について、種々の温度で真空焼鈍を行った。X 線回折により相の同定を行った結果、 $t\text{-Fe}_3\text{B}$ が安定相へ移行する温度は、 $X = 20$ 付近で最大となった。この結果は Taka-hashi らと同様の傾向である⁽³⁾。

彼らの報告では、非晶質から最終安定相までの結晶化過程において $o\text{-Fe}_3\text{B}$ 相が出現しているが、この点は本実験と異なっている。本実験における $17 < X < 25$ の結晶化は、 $\text{Amor.} \rightarrow \alpha\text{-Fe} + t\text{-Fe}_3\text{B} \rightarrow \alpha\text{-Fe} + t\text{-Fe}_2\text{B}$ となり、 $o\text{-Fe}_3\text{B}$ の形成は観測されなかった。

化学量論組成 ($X = 25$) 付近のボロン濃度において Polymorphous crystallization⁽¹³⁾ ($\text{Amor.} \rightarrow \text{Fe}_3\text{B}$ 単相) が起るかどうかについては確認できなかった ($X = 25$ を目標とした試料は、真空焼鈍を行ったりボロン試料において 24.0 at% であった)。しかし、Fig.10 に示したように、 $X = 25$ 付近では、 $t\text{-Fe}_3\text{B}$ 相より $t\text{-Fe}_2\text{B}$ 相の形成が急激に安定化されることが注目される。

(iii) $X > 25$ の結晶化

$X = 28, 33, 35$ の非晶質試料について、発熱ピーク温度で焼鈍し生成物の同定を行った結果、結晶化は次のように進行した⁽⁹⁾。

- $X = 28: \text{Amor.} \rightarrow \alpha\text{-Fe} + t\text{-Fe}_2\text{B}$
- $X = 33: \text{Amor.} \rightarrow t\text{-Fe}_2\text{B}$
- $X = 35: \text{Amor.} \rightarrow t\text{-Fe}_2\text{B} + o\text{-FeB}$

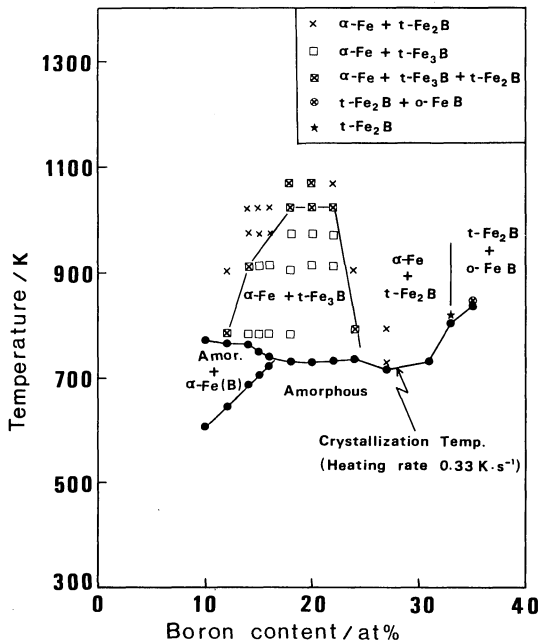


Fig.10 Crystallization phase diagram of liquid quenched Fe-B amorphous alloys determined by this experiment.

以上のまとめとして Fig.10 に Fe-B 非晶質合金の結晶化温度の B 濃度依存性および結晶化による相変化を示した。

4. 非晶質合金の磁気測定

Fig.11 に 0.028~0.036 K/s の昇温速度で磁気天秤により測定した $X = 10 \sim 35$ の熱磁化曲線、Fig.12 に磁気測定で求められた T_C および T_X と B 濃度の関係を示す。 $X \leq 26$ における T_C の B 濃度依存性については、既報告⁽³⁾⁽⁷⁾ と同様の傾向であり、B 濃度と共に上昇した。さら

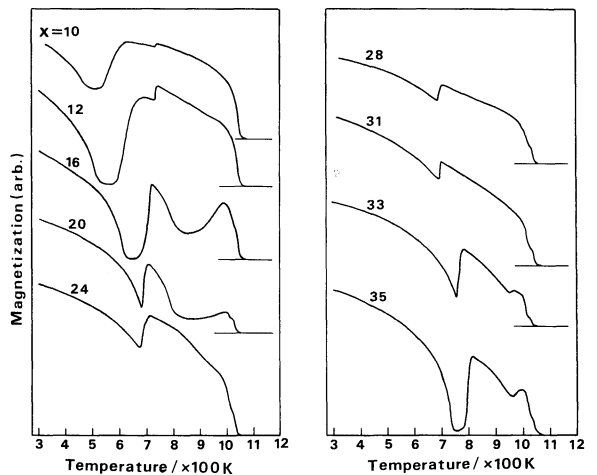


Fig.11 Magnetization vs temperature curves for the as-quenched $\text{Fe}_{100-X}\text{B}_X$ ($X=10-35$ at%B) alloys.

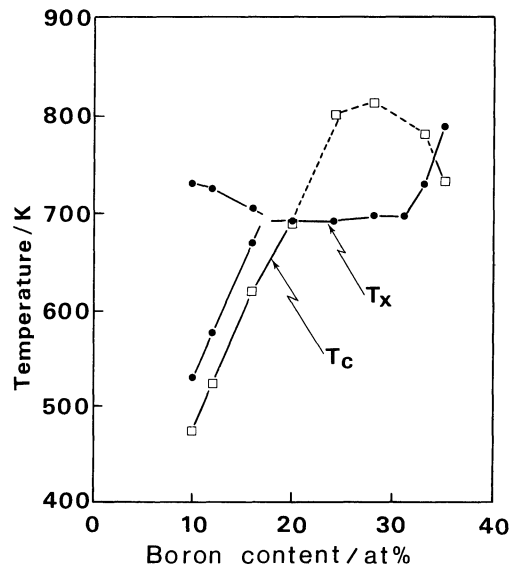


Fig.12 Curie temperatures (T_C) and crystallization temperatures (T_X) determined from the magnetization measurements (heating rate: 0.028-0.036 K/s)

に、高 B 組成での T_C は、 $X > 28$ で低下することが明らかとなった。

(1) 非晶質相のキュリー温度

Fig.11 に示されるように、 $X = 10, 12, 16$ および $X = 35$ においては $T_C < T_X$ であり、非晶質相の T_C はそれぞれ 476, 524, 620, 736 K であった。それ以外の組成では、 $T_C > T_X$ となり非晶質相の T_C が現われる以前に結晶化が始まるため、非晶質相の磁気転移点を正確に決めることができない。ただし、 $X = 20$ および $X = 33$ については、 T_C は結晶化温度に近いところにあり大きな誤差なく決めることができ、それぞれ 691, 785 K であった。

$X = 24 \sim 31$ では、Fig.11 からわかるように、 T_C は T_X よりかなり高いことが予想される。このような場合、 T_C を推定する方法には、低温側の磁化をブリルアン関数により外挿する方法あるいは M^2 - T 曲線により外挿する方法等が用いられる。いずれも磁化曲線は飽和している必要があるが、本実験においては印加磁場が、0.1 T と比較的 low 十分飽和しているとは考え難い。しかし、測定試料はリボン状で印加磁場方向に長手方向が向いていることから一応飽和していると考えて、 M^2 - T 曲線により外挿を行ない T_C を決定した。

$X = 10$ の試料は結晶相が混在しているため、非晶質相の T_C 決定には多少検討が必要である。この組成において、磁化は $T = 470$ K 付近で減少し 530 K から再び増加し始めるがその間は緩やかに変化している。 $X = 10$ に含まれる結晶相の T_C はかなり高く、この温度域では急激な変化はない。これらのことから $T = 470$ K 付近の磁化の減少は非晶質相の T_C を示すものと考えられる。なお、Fig.12 において、低 B 領域での T_C は、 $X = 20$ 付近から直線的に低下するが、 $X = 10$ の T_C はその直線の延長上にある。また、結晶化温度に関しても、第一結晶化温度 T_{X1} ($X < 17$) について同様な傾向にあることから、この組成における非晶質相の B 濃度は初期組成 ($X = 10$) から大きくは変わっていないと考えられる。

本実験では、 T_C は 28 at% B 付近で極大となることが示されたが、キュリー温度についてスパッタ法の場合と比較すると以下のものである。スパッタ法⁽¹²⁾における $Fe_{100-X}B_X$ ($X = 20 \sim 42$) の T_C は B 濃度と共に上昇し、 $X = 29$ at% B 程度で最大値を示したあと減少しており、本実験における T_C の B 濃度依存性はスパッタ法の場合とはほぼ同様の傾向にある。キュリー温度が組成によって著しく変化する理由については、明確な考察はなされていないが、低 B 領域での急激な T_C の減少は、非晶質鉄合金の構造に密接に関係すると考えられる。すなわち、B 濃度の低下と共に合金の構造は非晶質の純鉄に近づくと考えられるが、非晶質純鉄は bcc 構造よりは fcc 構造に近い原子配列をとると推察されている。このことが強磁性相互作用の発現を弱め T_C を低下させるものと解釈される。このようなキュリー温度の低下は、Fe-Zr⁽¹⁴⁾、Fe-Ce⁽¹⁵⁾、Fe-

Nd⁽¹⁶⁾ などの非晶質鉄合金でも観測されており、スピングラスとの関連に関心がもたれる。一方、高 B 領域での T_C の低下は、この領域での Fe 原子の磁気モーメントや内部磁場の減少⁽⁹⁾ に対応するもので非磁性 B 原子の効果として説明できる。

(2) 結晶化について

Fig.11 で示されるように、非晶質合金の結晶化の様子は磁化測定にも大きな変化として現われる。 $X = 10 \sim 16$ においては結晶相への変化は 2 段階の変化として DSC 測定から明らかであるが、磁気測定からもその温度を決定できる。 T_{X1} は比較的幅の広い変化であり変化の中心温度で定義した。 T_{X2} に付随した変化は T_{X1} に比べシャープな変化である。 $X = 10, 12$ では T_{X2} 以上の変化は単調で α -Fe の磁化の温度変化を示しているが、 $X = 16$ では一度 800 K 付近で減少し 870 K 辺りから再び増加し始める。他の構造解析の結果と考え合わせると、800 K での減少は t- Fe_3B の T_C と考えられる。また、870 K からの増加は t- $Fe_3B \rightarrow \alpha$ -Fe + t- Fe_2B なる結晶変化に対応するものであり、さらに、1000 K 以上で t- Fe_2B と α -Fe の T_C が確認できる。この様子は $X = 20$ でも殆ど変化無く観測された。

$X = 20 \sim 31$ においては、 T_X は 700 K 程度であり、ほとんど一定である。 $X \geq 24$ では、 T_X 以上での磁化の振る舞いはほとんど同じで、 T_X 以上の相は α -Fe + t- Fe_2B が主たる構成物である。 $X \geq 33$ では、 T_X は高温側に移動し始め $X = 35$ では $T_X > T_C$ となる。なお、Fig.11 で、 $X = 33, 35$ の試料において $T = 970$ K 付近で磁化の増加が観測されるが、これは α -Fe 相の形成によるものであることが確認されることから、磁化測定中に B 原子が試料より抜けたためとおもわれる。

磁気測定で求められた結晶化温度 (Fig.12) と DSC による結晶化温度の測定値 (Fig.10) には約 40 K の差異がみられるが、昇温速度を同一にした場合、両方法による測定値はよく一致した。例えば、 $X = 24, 35$ において DSC による結晶化温度の測定値は、昇温速度 0.028 K/s のとき 691 および 787 K であった。一方、0.028 ~ 0.036 K/s の昇温速度で磁気天秤により求めた結晶化温度は 693 および 789 K であり誤差範囲で一致する結果が得られた。

IV. 結 言

$Fe_{100-X}B_X$ ($4 \leq X \leq 40$) の母合金を溶製し、単ロール法により真空中での液体急冷を行った。得られた非晶質合金については、DSC、X 線回折およびメスbauer分光により結晶化過程を追求すると共に、磁気天秤によりキュリー温度の測定を行い B 濃度依存性を明らかにした。また、 $X < 12$ における B 原子の強制固溶状況についても調査を行った。主な結果を要約すると以下のとおりである。

(1) 本実験における急冷相は次のように同定された。

- $X = 4, 6$: α -Fe+o-Fe₃B
 $X = 8$: α -Fe(B)+o-Fe₃B
 $X = 10$: Amor.+ α -Fe(B)+(o-Fe₃B ?)
 $X = 12 \sim 35$: Amor.
 $X = 38, 40$: t-Fe₂B+o-FeB

(2) $X < 12$ の液体急冷において, $X = 8, 10$ で B 過飽和の α -Fe が検出され, α -Fe 相の格子定数は, いずれも純鉄より小さい 0.2861_0 nm (at 298 K) であった. α -Fe 中への B 原子の固溶形態は, 置換型と結論された.

(3) Fe_{100-X}B_X 非晶質合金の結晶化は次のように進行すると考えられた.

- $X = 12$: Amor. \rightarrow Amor.+ α -Fe(B) \rightarrow α -Fe+t-Fe₃B+t-Fe₂B \rightarrow α -Fe+t-Fe₂B
 $X = 14 \sim 16$: Amor. \rightarrow Amor.+ α -Fe(B) \rightarrow α -Fe+t-Fe₃B \rightarrow α -Fe+t-Fe₃B+t-Fe₂B \rightarrow α -Fe+t-Fe₂B
 $X = 18 \sim 22$: Amor. \rightarrow α -Fe+t-Fe₃B \rightarrow α -Fe+t-Fe₃B+t-Fe₂B \rightarrow α -Fe+t-Fe₂B
 $X = 24$: Amor. \rightarrow α -Fe+t-Fe₃B+t-Fe₂B \rightarrow α -Fe+t-Fe₂B
 $X = 28 \sim 31$: Amor. \rightarrow α -Fe+t-Fe₂B
 $X = 33$: Amor. \rightarrow t-Fe₂B
 $X = 35$: Amor. \rightarrow t-Fe₂B+o-FeB

(4) $X = 12$ の非晶質試料を結晶化温度 T_{X1} と T_{X2} の中間温度 (up to 673 K) で真空焼鈍した結果, α -Fe の格子定数に変化がみられた. 生成した α -Fe の格子定数は, 0.2860_0 nm (at 292 K) であり, 純鉄の測定値 0.2866_1 nm (at 292 K) に比べ, 約 2/1000 小さく B 過飽和の α -Fe の形成が確認された. この過飽和 B 原子は, 第 2 段階の結晶化後は bcc 格子よりはきだされる.

(5) Fe_{100-X}B_X ($10 \leq X \leq 35$) 非晶質合金の結晶化温度 (T_X) は $X \geq 33$ で上昇がみられ, $X = 35$ では $X = 18 \sim 31$ の T_X に比べ約 100 K 高い値 (835 K (562°C), at 0.33 K/s) を示した.

(6) $X < 25$ の結晶化において生成される準安定相 t-Fe₃B が安定相 (α -Fe+t-Fe₂B) へ移行する温度は, B 濃度に依存し $X = 20$ 付近が最も高い値を示した. t-Fe₃B \rightarrow α -Fe+t-Fe₂B の反応が開始する温度は, 真空焼鈍後の相の同定結果から, $X = 16, 20, 24$ でそれぞれ 943, 1023, 793 K 程度と推定された (0.17~0.33 K/s で焼鈍).

(7) 非晶質相のキュリー温度 (T_C) は, B 濃度と共に上昇し $X = 28$ 付近で最大となり, 高 B では減少した. $X = 10, 12, 16, 35$ で $T_C < T_X$ となり, T_C はそれぞれ 476, 524, 620, 736 K であった.

おわりに, 磁気測定に関し有益な御教示をいただいた大阪大学理学部 白鳥紀一講師, また, 実験に協力いただいた古谷野 有氏 (筑波大学大学院) に感謝致します.

文 献

- (1) U. Herold und U. Köster : Z. Metallk., 69(1978), 326.
- (2) T. Kemeny, I. Vincze, B. Fogarassy and S. Arajcs : Phys. Rev. B, 20(1979), 476.
- (3) M. Takahashi, M. Koshimura and T. Abuzuka : Jpn. J. Appl. Phys., 20(1981), 1821.
- (4) K. Nagata, T. Hosoma and H. Ino : Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Japan Inst. Metals, (1982), p. 635.
- (5) H. Ino, H. Ichinose and K. Nagata : Proc. 5th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Würzburg, 1984, Ed. by S. Steeb and H. Warlimont, (1985), p. 263.
- (6) 長田和雄, 井野博満 : 日本金属学会誌, 49(1985), 402.
- (7) R. Hasegawa and R. Ray : J. Appl. Phys., 49(1978), 4174.
- (8) R. Ray and R. Hasegawa : Solid State Commun., 27(1978), 471.
- (9) T. Nakajima, I. Nagami and H. Ino : J. Mater. Sci. Lett., 5(1986), 60.
- (10) R. Ray, R. Hasegawa, C. P. Chou and L. A. Davis : Scripta Metall., 11(1977), 973.
- (11) W. Hoving, F. van der Woude, K. H. J. Buschow and I. Vincze : J. Non-Cryst. Solids, 61 & 62(1984), 421.
- (12) F. Kanamaru, S. Miyazaki, M. Shimada and M. Koizumi : J. Solid State Chem., 49(1983), 1.
- (13) U. Köster and U. Herold : in "Topics in Applied Physics", Vol. 46, Ed. by H. J. Güntherodt and H. Beck, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1981), p. 244.
- (14) H. Hiroyoshi and K. Fukamichi : J. Appl. Phys., 53(1982), 2226.
- (15) 深道和明, 佐藤幸人 : 第 9 回日本応用磁気学会学術講演概要集, (1985. 11), p. 68.
- (16) 井野博満, 永山勝久, 白鳥紀一, 喜多英治, 古谷野有 : 日本物理学会講演予稿集, 2, 108, 1985. 10, E.