日本金属学会誌 第 47 卷 第 6 号 (1983) 476-483

非晶質 $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{12.5}\text{B}_{12.5}$ 合金の結晶化過程*

杉山 昌章** 大嶋隆一郎*** 藤田 英一***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 47, No. 6 (1983), pp. 476-483

Crystallization Process of Amorphous $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{12.5}\text{B}_{12.5}$ Alloy

Masaaki Sugiyama**, Ryuichiro Oshima*** and Francisco Eiichi Fujita***

The microstructure and growth characteristics of an amorphous $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{12.5}\text{B}_{12.5}$ alloy in the crystallization process were studied by transmission electron microscopy and X-ray diffraction. Ribbon samples made by the single roller liquid quenching were annealed for various periods at temperatures ranging from 500 to 900°C. They were called the bulk specimens. An *in-situ* annealing experiment in a transmission electron microscope was also carried out by using the specimens thinned by electropolishing, which were called the thin film specimens. The crystallization processes in both types of specimens were the same, but in the thin film specimens crystallization started at a temperature 150 degrees lower than that in the bulk ones.

In the early stages of crystallization, the electron microscope observation revealed that small spherical crystals appeared dispersedly. In the isothermal annealing of the bulk specimen at 500°C and of the thin film specimen at 400°C, their growth rate gradually slowed down and no further nucleation occurred. Though these characteristics exactly corresponded to those of the so-called metastable phase I (MSI), their structure was not a single phase but of a eutectoid. Each crystal consisted of fine crystallites of ϵ -Co and Co_2Si connected together. No remarkable composition change of the amorphous matrix suggested that the slow down of the growth rate of the crystals was caused by the accumulation of unnecessary atoms, boron and iron, near the boundaries.

In the later stages of crystallization, the primary crystals rapidly grew, and the residual amorphous matrix became thoroughly covered with the crystallites. A new phase, Co_2B , also appeared in this stage, which was followed by the emergence of *fcc* Co-5 at% Fe solid solution as a result of the diffusion of iron atoms and the $\epsilon \rightarrow \alpha$ transformation in ϵ -Co. The final stable phases were Co-Fe solid solution, Co_2Si and CoB_2 .

(Received February 21, 1983)

Keywords : amorphous alloy, $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{12.5}\text{B}_{12.5}$, soft magnetic material, crystallization process, electron microscopy, X-ray diffractometry, eutectoid, diffusion

1. 緒 言

非晶質合金は本質的に非平衡な準安定な状態にあり、加熱により結晶化してしばしばその非晶質状態での優れた特性を大きく損なう。これは実用材料として用いる場合、その安定性という見地から重大な問題となる。また一方、結晶化は原子配列の乱れた固相からの核形成および結晶成長であり、詳細な相分離過程の研究あるいは結晶質相と非晶質相との界面状態の問題など、非晶質相中の原子移動の問題と相まって学問的に興味が深く、結晶化に関する研究はこれまでも数多く行われてきている^{(1)~(4)}。実用的観点に立つと、一般に磁性原子を含む非晶質合金は数々の優れた磁気的特性を持ち、特に磁気ヘッド材料や電力用トラン

ス材料として従来使われているセンダストや珪素鋼板に代わり得る新材料の可能性を有しその応用が期待されている。例えば、磁気ヘッド材料としては磁歪が著しく小さく非常に優れた透磁率特性を持つ Co-Fe-Si-B 系非晶質合金が有力であり⁽⁵⁾、トランスの鉄心材としては高磁束密度合金の Fe-B-C 系非晶質合金が有望視されている⁽⁶⁾。

本研究はこの高透磁率合金である $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{12.5}\text{B}_{12.5}$ 非晶質合金について、その結晶化過程を X 線回折と透過電子顕微鏡観察を中心に調べたものである。この合金系における磁気的性質は発見当初からいろいろ調べられ⁽⁷⁾、結晶化によりその保磁力が大きく増加し特性を失うことが知られている⁽⁸⁾。また X-Si-B 系 (X: Fe, Ni, Co) 合金として種々の組成域での結晶化過程について調べられ、

** 大阪大学大学院生 (Graduate Student, Osaka University, Toyonaka)

*** 大阪大学基礎工学部物性物理工学科 (Department of Material Physics, Faculty of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka)

* 1980 年 10 月日本金属学会福岡大会に一部発表

の結晶化を示すことが報告されているが⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾、個々の合金に対する詳細な研究は少なく⁽¹¹⁾、MS-I、MS-II 各相についても解釈は十分でないように思われる。またそれらの多くが電子顕微鏡内加熱ステージでの薄膜による実験であるので本研究ではバルク状態での結晶化との比較を行い、その結果、両者の析出相の変化は同一であるが薄膜ではバルク状態に較べ約 150°C 低い温度から結晶化の始まることを見出した。また最初の析出結晶粒は結晶化の進行と共にその成長速度は急激に小さくなりほぼ止まる傾向を示し、単一中間相として報告されている MS-I 相に対応していることが分かったが、その構造は局所的な相分離の結果として生じた共析晶であることを明らかにした。さらに次の過程では報告されているような MS-II 相の出現は認められずに、既存の共析晶の再成長が観察されることから、結晶質相と非晶質相との界面の状態について考察した。析出する結晶質相の変化は、最初が $\epsilon\text{-Co}$ と Co_2Si からなる共析相であり続いて Co_2B が形成され、最後に $\epsilon\text{-Co}$ が $\epsilon \rightarrow \alpha$ 変態を起こし fcc Co-Fe 固溶体 that 出現することが明らかとなった。 $\epsilon\text{-Co}$ は従来報告されている $\epsilon \rightarrow \alpha$ 変態温度の 450°C ⁽¹²⁾ より高温側でかなり安定に存在していた。一方、この合金に対する電気抵抗測定および示差熱分析は以前に行われ Fig.1 に示す通りである⁽¹³⁾。

Fig.1 Change in electrical resistivity and differential specific heat of amorphous $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{12.5}\text{B}_{12.5}$ alloy ribbons with continuous heating at the rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$ and $10^\circ\text{C}/\text{min}$, respectively.

II. 実験方法

試料は片ロール液体急冷法により作製された4元系非晶質合金 $\text{Co-5 at}\% \text{Fe-12.5 at}\% \text{Si-12.5 at}\% \text{B}$ で、厚さ $40 \mu\text{m}$ 、幅 8 mm のリボン状で松下電器(株)中央研究所より提供を受けたものである。電子顕微鏡内その場観察用として電解研磨により薄膜化した試料と区別するため、以後このリボン状試料をバルク状態の試料と呼ぶ。熱処理は 500°C での等温焼鈍については試料片を石英管に入れ常時真空中に引きながら、成分 $(\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3) : \text{NaNO}_2 = 1 : 1$ の塩浴中にて所定時間の焼鈍を行った。それ以上の高温焼鈍

については石英管に真空封入し、シリコニット炉において所定の熱処理を行った後それぞれ氷水中に急冷した。実験は、X線ディフラクトメーターと加速電圧 200 kV の透過型電子顕微鏡 JEM-200CX を用いた。

電子顕微鏡観察用試料として、非晶質相および 500°C で 900 s 、 1.8 ks の熱処理を施し一部結晶化した試料については、酢酸：過塩素酸：メチルアルコール = $9 : 1 : 1$ の混液を用いて電解研磨により薄膜試料を作製し、結晶化の進んだそれ以外の熱処理を施したものについては、Ar イオン衝撃装置を用いて薄膜試料を得た。その条件は、Ar ガス雰囲気中で電圧 3 kV 、試料電流 $10 \sim 20 \mu\text{A}$ で行い、その際試料に対する照射損傷の影響はなかった。また電子顕微鏡内で結晶化過程を連続的に観察するため、2軸傾斜可能な加熱ステージでその場観察を行った。

III. 実験結果

1. 500°C での等温焼鈍

Fig.1 に見るように加熱してゆくと前段階の微妙な変化を経て 510°C で電気抵抗の一時的な増加が始まり、示差熱曲線には最初の発熱ピークが観察される。これらの変化に対応する結晶化過程を調べるために、 500°C において 900 s 、 1.8 ks 、 3.6 ks 、 36 ks 、 86.4 ks の各焼鈍を行いそれぞれに対しX線回折および電子顕微鏡観察を行った。

Fig.2 および Fig.3 にその変化の様子を示す。

900 s の焼鈍後、X線回折では Fig.2(a) のように非晶質特有のハローしか測定されなかったが、電子顕微鏡観察から Fig.3(a) のような結晶粒が僅かに析出してすでに結晶化の起きていることが分かった。これら析出物の非晶質相に対する存在体積の割合は $1 \sim 2\%$ 程度であった。またそれらは互いに孤立して析出しているのが特徴的で、個々の大きさは $300 \sim 500 \text{ nm}$ 程度であった。 1.8 ks の焼鈍を行うと Fig.3(b) のように一面に結晶析出が観察される

Fig.2 X-ray diffraction patterns for the bulk specimens annealed at 500°C for various periods. (Co-K α radiation)

Fig.3 Transmission electron micrographs showing microstructure change in the bulk specimens annealed at 500°C for various periods :
 (a) 900 s, (b) 1.8 ks, (c) 3.6 ks, (d) 36 ks and (e) 86.4 ks.

ようになり、X線回折でも Fig.2(b) のように結晶固有の回折ピークがはっきりと認められるようになった。各回折ピークの同定から ϵ -Co と Co_2Si が析出していることが分かった。一方、電子顕微鏡により各結晶粒に対して制限視野電子回折を行うと、個々の結晶粒は独立した ϵ -Co と Co_2Si の結晶ではなくて各々が ϵ -Co と Co_2Si からなる複合結晶であることが分かった。Fig.4(a), (b) にそれぞれブラッグ条件を満たした ϵ -Co と Co_2Si の結晶の明視野像と各々に対応する制限視野回折像を示す。X線回折から求めた ϵ -Co の格子定数は $a=0.2500$ nm, $c=0.4066$ nm であり、報告されている値⁽¹²⁾ $a=0.2507$ nm, $c=0.4070$ nm よりも少し減少していた。さらに各結晶粒を詳細に調べると一部の結晶粒には Fig.4(c) に示すように Co_2B の析出も観察された。また 900 s から 1.8 ks と焼鈍時間を増すことによりすでに Fig.3(b) で示したように急激に結晶粒密度は増加したが、同時に平均粒径 400~500 nm の球状結晶粒の間に粒径 100~200 nm の小さな結晶粒も多数観察され、核発生のための潜伏期間が場所によって異なっていることを示していた。さらに Fig.3(c) に見るように、3.6 ks と焼鈍時間を増すと、これらの 100~200 nm の小さな結晶粒の相対密度は減少しその成長が起きたことが分かるが、Fig.3(a) - (c) に示すようにこの過程を通じて平均粒径に大きな変化はなく 400~500 nm 程度に成長した結晶粒の成長はほとんど止まっていると言える。

次に焼鈍時間を 36 ks および 86.4 ks と増すと Fig.4(d), (e) に見るように、結晶化はさらに進行し非晶質相は完全に消失し全面結晶質相で覆われているのが観察された。X線回折では 36 ks の焼鈍で Fig.2(d) で示したようにはっきりと Co_2B による回折ピークが観察され、86.4 ks と焼鈍時間の増加に伴い Co_2Si , Co_2B の回折強度が ϵ -Co のそれよりも増大していくのが分かる。全面結晶質相で覆われた組織は Fig.3(d), (e) に示すように複雑であるが、観察および電子線回折から初期に析出した球状結晶を構成していた ϵ -Co あるいは Co_2Si のそれぞれが 400~500 nm 程度に成長したことが分かった。また 86.4 ks と焼鈍時間を増すことにより複雑に入り混じった結晶粒が整理統合されていく様子が分かり、かなり各結晶境界も明確になっていった。

2. 結晶化過程後期と最終安定相

Fig.1 に示したように電気抵抗は 520°C で一時増加した後徐々に減少し、580°C から 650°C にかけて大きく減少する。そこでこの変化に対応する結晶化の様子を知るために、試料を示差熱測定の時と同じ昇温速度 10°C/min で加熱していきそれぞれ 580°C, 660°C, および 800°C で急冷しX線回折測定を行った。電気抵抗の大きな減少が始まった直後の 580°C においては、Fig.5 に示すように ϵ -Co, Co_2Si および Co_2B の回折ピークが見られ、III.1 節の電子顕微鏡観察の結果との比較からこの状態ですでに全面結晶

Fig.4 Transmission electron micrographs and the selected area diffraction patterns showing the precipitation of eutectoid crystals in the early stages of crystallization.

Fig.5 X-ray diffraction patterns for the bulk specimens heated up to 580°C, 600°C and 800°C at the rate of 10°C/min prior to water quenching. (Co-K α radiation)

質相に覆われていることが分かる。また大きな抵抗減少の完了する 660°C では、各回折強度が増大するとともに新たに Co-Fe 固溶体による回折ピークがはっきりと認められていた。電気抵抗の昇温、下降曲線が一致する 800°C においては Co-Fe 固溶体の回折強度の増大が観測された。

一方この系の最終安定相を調べるために 900°C で 324 ks 焼鈍し X 線回折測定を行ったところ、 ϵ -Co による回折ピークは完全に消失し Co-Fe 固溶体、 Co_2B 、および Co_2Si による回折ピークのみが観測され安定相はこれらの混合相であることが分かった。Co-Fe 固溶体についてはその回折線から求めた格子定数は $a=0.3571\text{ nm}$ であり、純粋な fcc の Co の値 $a=0.3537\text{ nm}$ より少し大きく報告されて

いる値⁽¹²⁾との比較から 4.9 at% 程度の Fe 原子が固溶していると結論できる。

3. 電子顕微鏡内加熱ステージでのその場観察

結晶化過程における連続的な変化を調べるために電子顕微鏡内加熱ステージでその場観察を行った。電子顕微鏡観察時の電子線による試料の温度上昇は同じ装置による Fe-B 系の結晶化過程の速度論的研究⁽¹⁴⁾の際調べられ、たかだか 30°C 程度であることが分かっている。最初の結晶核の発生はバルクの時の約 510°C と比較してかなり低い 350°C で観察されたので、350°C から 25°C 間隔で 600°C まで各温度で 600 s ずつの等時焼鈍を行いその過程を追跡した。その一例を Fig.6 に示す。最初に数個の結晶粒が観察されるや否や急速に析出結晶粒はその密度を増し Fig.6(a)に示すようになり、その後 375°C から 450°C までは密度は変化せず結晶成長のみが観察された。写真上 a, b, c と示した結晶粒に着目してその成長方向の長さを測定し、粒径と焼鈍温度および時間との関係を示したものを Fig.7 に示す。これより各温度毎にその成長速度は減少しているのが分かる。また各結晶粒の大きさは 50~100 nm 程度と小さいが形状は 500°C での等温焼鈍により析出した結晶と同様であり、電子線回折像から ϵ -Co と Co_2Si からなる複合結晶であることが分かった。しかしこの時はバルク状態で観察されたような Co_2B は出現していなかった。また電子線回折では結晶粒が制限視野絞りの大きさに較べて小さいので、密度の小さい所を選んでできるだけ個々の結晶粒からの電子線回折像を得る方法と、密度の大きい場所を選んで制限視野絞りにできるだけ多くの結晶粒を入れ環状の回折像から解析するという 2 通りの方法を用い

Fig.6 *In-situ* electron microscope observation showing the change in morphology with 600 s/25°C isochronal annealing from 350 to 600°C.

(a) 375°C-600 s	(b) 400°C-600 s	(c) 450°C-600 s
(d) 475°C-300 s	(e) 475°C-360 s	(f) 475°C-480 s
(g) 475°C-600 s	(h) 500°C-600 s	(i) 600°C-600 s

Fig.7 Size changes of the crystals indicated by a, b and c in Fig.6(a) with isochronal annealing.

て、解析に誤差が入らないように注意した。

さて、結晶化はその後 475°C で急速に進行し各結晶粒の急激な成長により全面結晶質相で覆われる。この時 Fig.6(d), (g) の矢印に示したように、最後に消失した非晶質地の部分には小さな結晶粒が複雑に観察された。また全面結晶化の後、各結晶境界における界面移動や再結晶により結晶相が整理統合されていくのが観察され、さらに 600°C まで昇温すると各結晶境界も非常にはっきりとし全

体が 100~200 nm の結晶で構成されるようになった。なお写真上の径 5 nm 以下の細かな多数の斑点は加熱による試料の汚染であり結晶化とは関係ない。

次にこの 450°C までの各温度における結晶成長速度が減少していく過程についての知見を得るために、400°C において等温焼鈍を行った。Fig.8 にその一例を示す。加熱に伴う試料の初期ドリフトのため析出初期に対応する写真は得られなかったが、ステージ上で観察していると核形成は最初の 120~180 s で起こり、300 s 後には 50 nm 程度の結晶粒となった。その後各結晶粒はゆっくりと成長するが、その速度は徐々に小さくなり Fig.8(e) のように全体積の 50% 程度の結晶化状態ではほぼ止まり、3.6 ks までそのまま加熱を続けたが新たな変化は観察されなかった。写真上 a, b, c, d と示した結晶粒に注目し加熱時間に対する成長方向の大きさを測定したものを Fig.9 に示す。これよりいずれも 100 nm 前後で成長の止まる傾向を示すことが明らかとなった。また小さい結晶粒程その成長の割合は大きい。一方、バルク状態との比較のために塩浴中でバルク試料を 400°C 3.6 ks の焼鈍を行い、その後電子顕微鏡観察

Fig.8 In-situ electron microscope observation of the growth of eutectoid crystals with isothermal annealing at 400°C.

Fig.9 Size changes of the crystals indicated by a, b, c and d in Fig.8(a) with isothermal annealing at 400°C.

を行ったところ、結晶粒析出は何も認められず試料はまだ非晶質状態であった。

4. 一部結晶化した試料についての再焼鈍

バルク試料を塩浴中にて 500°C 1.8 ks の焼鈍を行い、結晶質相と非晶質相との共存状態にある試料を研磨により薄膜試料とし、電子顕微鏡内加熱ステージでその場観察を行った。450°C まで加熱した時の様子を Fig. 10 に示す。このようにすでに存在する結晶粒の周囲に、バルク状態での結晶化温度よりも低温で III.3 節で見られたと同様な小

Fig.10 In-situ electron microscope observation showing the formation of small eutectoid crystals independent of the pre-existing large eutectoid crystals which were precipitated in the bulk specimen by the previous annealing at 500°C for 1.8 ks.

さな結晶析出が観察された。この時、あらかじめ存在していた結晶粒には何も変化はなく、新たに析出した小さな結晶粒の密度は既存の結晶粒間の非晶質地のところで大きく結晶粒の界面近傍では小さかった。

IV. 考 察

1. 結晶化の初期過程

本非晶質合金の結晶化過程における最初の析出相は、バルク状態の時は ϵ -Co と Co_2Si および若干の Co_2B であり、薄膜状態の時は ϵ -Co と Co_2Si であった。しかし前者の Co_2B の析出粒が非常に僅かであり全面結晶質化へと進んでから初めて多量に出現することから、バルク状態で観察された Co_2B は局所的に非晶質中の B 原子濃度が高かったために核形成が容易になり成長したものであって、本来最初の析出相は ϵ -Co と Co_2Si であると結論できる。また電気抵抗の一時増加、示差熱分析での最初の発熱ピークはこれらの析出に対応していることが分かる。この ϵ -Co と Co_2Si の析出様式を調べると、両者は観察される各々の結晶粒の中に微細に混在析出している。さらに Co の $\epsilon \rightarrow \alpha$ 転移温度の 450°C よりも高温の 500°C 以上において ϵ -Co が結晶成長を起こしていることは、Fig. 11 の Co-Si 2 元系の状態図⁽¹⁵⁾から判断してこの ϵ -Co には Si 原子が数 at% 固溶して ϵ 構造を安定化していることが推定され、両者の析出は局所的には共析反応として取扱うことができる。実際、析出した ϵ -Co の格子定数は報告されている純金属 Co の値よりも少し小さく Si 原子の固溶に対応していた。また Co-B 系や Co-Fe 系の状態図を調べると、Co への B 原子や Fe 原子の固溶は ϵ -Co の高温での安定性を下げるので観察される ϵ -Co が純 Co よりも高温で安定であることを考えると、B 原子や Fe 原子は ϵ -Co と Co_2Si の共析反応時には次第に結晶粒の外側に押しやられていくことが推察される。このようにして、結晶化の初期過程では ϵ -Co と Co_2Si からなる球状の結晶粒が一面に点在析出する。またこれらの成長はその後急激に減少し非晶質相との一時的な擬平衡状態となり、いわゆる準安定相 (MSI 相) に対応していると言えるが、この組織は報告されているような hcp 単一相⁽⁹⁾ではなく非晶質相からの最初の析出過程にお

Fig.11 A portion of phase diagram of Co-Si system.

いても、共析反応による相分離過程として結晶化過程を理解することができることを示している。次に結晶粒の大きさに注目してみると、バルク状態では結晶化の進行に対して Fig.3(a)-(c) に見るように最大結晶粒の大きさは 500 nm 程度とほとんど変化していない。また Fig.3(a) の 900 s の焼鈍時に析出結晶粒の密度が非常に小さいことを考慮すると、核発生頻度に対して結晶成長速度が非常に大きいことが分かる。さらにその核発生は薄膜状態下では、バルク状態時に比べ約 150°C 低い 350°C で容易に起こり得ることから、表面状態あるいは内部応力の大きさと密接な関係にあると言える。

2. 結晶成長抑制現象

バルク状態における最初の共析晶の結晶成長の様子を観察すると、Fig.3(b), (c) に見るように 100~200 nm 程度の小さな結晶粒の成長は観察されるが、400~500 nm 程度の結晶粒ではほとんど成長した様子を示していない。一方、薄膜状態においても Fig.9 に示すように同様に結晶成長速度は小さくなり、この点に関しては報告されている MSI 相⁽⁹⁾と同様な振舞いを見せている。以下この現象を考察していくと、薄膜状態での等時焼鈍結果においては Fig.7 に示したように 25°C の温度上昇直後に各結晶粒は 5% 前後成長し、約 300 s 後にはほぼ成長は止まり見掛け上擬平衡状態に近づく。これはそれぞれの結晶成長が界面の近傍だけの反応に強く依存していることを示している。

次にバルク焼鈍において結晶質相と非晶質相との共存状態にある試料について電子顕微鏡内で加熱を行うと、Fig.10 に示すように既存の結晶粒間の非晶質地の部分からは初期段階と変わらない結晶化過程を観察することができ、非晶質相は熱処理前の最初の状態と較べて大きな組成変化の起きていないことが分かる。さらに既存の結晶粒近傍においては新しい結晶核発生が少ないことから、界面近傍では Co 原子および Si 原子の濃度が減少していることが示唆され、それは同時に界面近傍での B 原子および Fe 原子の濃度増加に対応していると言える。すなわち、各結晶粒が ϵ -Co と Co_2Si から成ることを考慮すると、成長に伴い不必要な B 原子や Fe 原子の界面近傍での濃度が大きくなったために最初は速かった成長が抑制されたと考えられる。

このように結晶成長抑制現象を界面近傍での濃度変化によると考えると、界面近傍での不要原子濃度は析出結晶粒の体積に比例することになるので、等温焼鈍過程においては小さな結晶粒ほどその擬平衡状態に達するまでの時間は長く必要としかつその成長割合も大きいことが予想される。これは Fig.9 に示したように等温焼鈍その場観察結果と良く一致している。500°C のバルク焼鈍結果においても Fig.3(a)-(c) に示すように 400~500 nm 程度の結晶粒の成長はほとんど停止し、小さな結晶のみが成長することと良く対応する。また Fe-B 系においても非晶質組成が化学量論的組成からはずれた状態では、準安定相である Fe_3B の成長が等速成長ではなくなり次第に遅くなっていくことが報告されている⁽¹⁴⁾。

3. 結晶化の後期過程

結晶化は結晶質相と非晶質相との一時的な安定状態を経た後、全面結晶化へと進行する。580°C で既に全面結晶化していることから、電気抵抗での緩やかな減少および示差熱分析での 530°C に現われた 2 番目の発熱ピークがこの全面結晶化に対応していることが分かる。また X 線回折の結果から、全面結晶化した際に Co_2B の出現することおよびその後の結晶成長過程で ϵ -Co に Fe が固溶し、 $\text{hcp} \rightarrow \text{fcc}$ 変態により 4.9 at% 程度の Fe を含む Co-Fe 固溶体が発現することが明らかとなった。全面結晶質相へ移る過程は Fig.6(d)-(g) に観察されたように ϵ -Co と Co_2Si からなる各結晶粒の急激な結晶成長に基づいており、Fe-P-C 系において報告されているような⁽¹⁶⁾ 非晶質中からの新たな析出相出現による全面結晶化過程とは異なる。また単一準安定相として報告されている MSI 相も確認されなかった。本実験において、バルク状態での全面結晶化過程と薄膜状態におけるそれは Fig.3(c), (d) および Fig.6(a), (g) での形態の類似性から、温度領域の差異はあるが同一機構によると考えてよく、以下薄膜状態でのその場観察を中心に考察を進めていく。

Fig.6(d)-(g) で示したように、475°C で急速に各結晶は

成長を始め残された非晶質地を覆っていく。この時、明確な非晶質中からの新たな結晶粒析出は見られないが写真上矢印で示されているように、最後に消失していく非晶質部分はしばしば小さな結晶粒で覆われる領域となり、かつ全面結晶質相で覆われた状態で顕著に Co_2B の析出が観察されることから、この過程において Co_2B の核形成が起きていると見做せる。これらはすべて粒界近傍での反応によることから Co_2B の核形成・成長には界面近傍で高濃度になった B 原子が大きく関係していることが示唆される。

Fe 原子の挙動については中間相としての析出はなく、全面結晶化した後各結晶境界の界面移動、局所的な再結晶により Si 原子に代わって ϵ -Co 中に固溶し、このため ϵ -Co において $hcp \rightarrow fcc$ 変態が起こり、また各種の結晶粒もそれぞれ安定相へ移行したと考えられる。以上の変化に伴い、Fig.1 に示すように電気抵抗は大きく減少し、本来の多相の合金系での抵抗値に近づいてゆく。

V. 結 言

非晶質 $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{12.5}\text{B}_{12.5}$ 合金の結晶化過程について、電子顕微鏡観察および X 線回折法を中心に調べた結果を要約すると次のようになる。

- (1) 本系における結晶化は、Am (非晶質相) → 共析相 + Am → 安定相、型の過程をとる。従来多くの非晶質系の結晶化過程で報告されている単一準安定相 (MSI) は観察されなかったが、それに対応する相として ϵ -Co と Co_2Si からなる共析相が出現した。
- (2) 共析相の形態はほぼ球状であり、個々の結晶粒内で ϵ -Co と Co_2Si が種々の方向に成長する。
- (3) 共析相の成長は焼鈍時間と共に急速に遅くなり、それは界面近傍での濃度変化に起因する。また、共存する非晶質相での大きな濃度変化は認められない。
- (4) 本系の結晶化温度はバルク状態では 510°C であり、薄膜状態では 350°C と著しく減少する。しかしその結晶化機構は同一である。
- (5) 共析相と非晶質相との一時的な安定状態から全面結晶化へ移る過程は、共析相の各結晶粒の急激な成長に因る。またそれぞれの界面の会合部分には小さな結晶析出が生じ、この際 Co_2B の核が形成される。
- (6) 電気抵抗は共析相の出現により一時増加し、示差熱分析では最初の発熱ピークが観測される。その後全面が結晶質相に覆われる過程で電気抵抗は減少を始め、示差熱分

析では 2 番目の発熱ピークが観測される。さらに、安定相へと移行するため各結晶粒の成長が起こり電気抵抗は大きく減少する。その際に ϵ -Co は $hcp \rightarrow fcc$ 変態を起こし、その格子定数から 4.9 at% の Fe を含むことが結論された。

(7) 最終安定相は、Co-4.9 at% Fe 固溶体、 Co_2Si および Co_2B である。

最後に本研究を遂行するにあたり、試料を提供下さいました松下電器 (株) 中央研究所と終始有益な助言を頂いた桐谷道雄 (現在：北海道大学) 教授に深く感謝の意を表します。また予備実験に協力いただいた当時学生の梶原 弘氏 (現在：松下電器株)、および朝日 均氏 (現在：新日本製鉄株) に感謝いたします。

文 献

- (1) Y. Waseda, H. Okazaki and T. Masumoto : J. Mater. Sci., **12** (1977), 1927.
- (2) J. L. Walter, P. Rao, E. F. Koch and S. F. Bartram : Met. Trans., **18A** (1977), 1141.
- (3) 新宮秀夫 : 固体物理, **15** (1980), 491.
- (4) T. Hanamura, M. Doi, M. Matsui and T. Imura : Sci. Rep. RITU, **A28** (1980), 93.
- (5) H. Fujimori and T. Masumoto : Sci. Rep. RITU, **A** (1978), 181.
- (6) M. Mitera, T. Masumoto and N. S. Kazama : J. Appl. Phys., **50** (1979), 7609.
- (7) H. Fujimori, M. Kikuchi, Y. Obi and T. Masumoto : Sci. Rep. RITU, **A26** (1976), 36.
- (8) A. A. Glazer, A. P. Potapov, V. V. Serikov, R. I. Tagirov, Y. E. I. Teytel, G. M. Makarova and N. M. Kleynerman : Fiz. Metal. Metalloved, **48** No. 6 (1979), 1165.
- (9) 増本 健, 井上明久, 木村久道 : 日本金属学会誌, **41** (1977), 730.
- (10) 井上明久, 増本 健, 菊地紀雄, 峯村哲郎 : 日本金属学会誌, **42** (1978), 294.
- (11) S. Morimoto, E. Torikai, A. Ito, K. Shiiki and M. Kudo : Proc. of 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Japan Inst. Metals, (1982), 695.
- (12) W. B. Pearson : Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press, (1958), 500, 504.
- (13) 梶原 弘, 朝日 均, 桐谷道雄, 藤田英一 : 日本金属学会講演概要, (1979・4月), 192.
- (14) K. Nunogaki, Y. Katao and M. Kiritani : Proc. of 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Japan Inst. Metals, (1982), 509.
- (15) M. Hansen : Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, (1958), 505.
- (16) P. H. Shingu, K. Shimomura, R. Ozaki, K. Osamura and Y. Murakami : Proc. of 3rd Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, The Metals Society, London, (1978), 315.