Fe-B-Si 系アモルファス合金における物性の組成依存性 および可逆的構造緩和挙動*

高 原 良 博** 松 田 日出彦**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 53, No. 9 (1989), pp. 843-849

Compositional Dependence of Physical Properties and Reversible Structural Relaxation Behavior in Fe-B-Si Amorphous Alloys

Yoshihiro Takahara** and Hidehiko Matsuda**

Reversible structural relaxation behavior in Fe-B-Si amorphous alloys was discussed on the basis of the structural model proposed by Doboys *et al.* According to the model, the structure consists of the two regions A_B and A_{Fe} which are occupied by Fe atoms with and without B neighbors, respectively, in Fe-B-Si amorphous alloys ($B < 20 \text{ at}\%$). The silicon atoms exist only in the region A_{Fe} .

The validity of this model was confirmed for $Fe_{88-x}B_{12}Si_x$ amorphous alloys ($2 \leq x \leq 13$) through the measurements of differential scanning calorimetry, Mössbauer effect and Vickers hardness.

The reversible behavior in $Fe_{78}B_7Si_{15}$ and $Fe_{75}B_{10}Si_{15}$ amorphous alloys was then investigated by means of electrical resistivity and differential scanning calorimetry measurements and compared with each other. As a result, reversible changes were observed in both alloys and their quantities differed obviously. The difference was explained well by the reversible structural relaxation in the region A_{Fe} .

(Received March 3, 1989)

Keywords: amorphous alloy, iron-boron-silicon alloy, structural relaxation, reversible changes, electrical resistivity, differential scanning calorimetry, Mössbauer spectroscopy

I. 緒 言

Fe-B 2 元系アモルファス合金に Si を添加すると結晶化温度が上昇するとともに, Fe-B-Si 3 元系では広い組成範囲にわたってアモルファス相の形成が容易になる. そして Fe-B-Si 系アモルファス合金は優れた軟磁性材料としての特性と高い機械的強度を有する⁽¹⁾⁽²⁾. 特に高磁化, 低磁気損失であることから電力用トランス磁心材として注目されている. しかしながら, 実用化に際しては構造緩和による磁気特性の経年変化が大きな問題である. 構造緩和は非平衡状態にあるアモルファス合金においては本質的に避けられない現象であり, これを制御し利用するためには構造緩和を理解することが必要である. 著者らはこれまでに Fe-B-Si 系アモルファス合金の構造緩和に関する研究を行い, 低温焼鈍したアモルファス合金において電気抵抗の可逆的变化が起こることを見出した⁽³⁾⁽⁴⁾. 構造に敏感な物性が可逆的变化を示すということはアモルファス構造が安定であることを意味する. アモルファス構造にこのような安定な状態が存在することは, アモルファス合金の実用化を進める上できわめて重要なことである. しかし, 電気抵抗の可

逆的变化がどのような構造変化に起因しているのかについてはまだ明らかではない. ここでは電気抵抗の可逆的变化とアモルファス構造との関連について検討することを目的とした.

ところで, Fe-B-Si 系アモルファス合金に対して 1 つの構造モデルが Dubois らによって提案されている⁽⁵⁾. 彼らは物性の Si 濃度依存性がこの構造モデルを用いて説明できるとしている. そこで, 本論文では, まず彼らの構造モデルの妥当性を $B=12 \text{ at}\%$ の Fe-B-Si 系アモルファス合金について更に検討し, 次に構造緩和に伴う電気抵抗の可逆的变化をこの構造モデルをもとに議論した結果を報告する.

II. 実験方法

本研究に用いた試料は, $Fe_{88-x}B_{12}Si_x$ ($x=2, 5, 7, 8.5, 11, 13$) 合金並びに $Fe_{78}B_7Si_{15}$, $Fe_{75}B_{10}Si_{15}$, $Fe_{76}B_{13}Si_{11}$ および $Fe_{82}B_{13}Si_5$ 合金である. ここに示した組成はいずれも分析組成 (at%) である. 前者は物性の Si 濃度依存性を, また後の 4 組成の合金は構造緩和挙動を調べるために用いた. 母合金は電解鉄 (99.9%) と高純度ケイ素 (99.999%) および

* 1988年11月日本金属学会吹田大会に一部発表

** 九州工業大学工学部物質工学科 (Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu)

フェロボロン(C<0.2%)を原料とし、アルゴンガス雰囲気中で高周波溶解した後、内径約4 mmの石英管で吸い上げて凝固させた。この母合金から片ロール式液体急冷装置を用いて、大気中でリボン状アモルファス合金を作製した。得られた試料の寸法は厚さが30~40 μm 、幅が約1 mmであった。アモルファス状態の確認はX線回折およびメスbauer分光により行った。

結晶化温度、キュリー温度および構造緩和に伴う熱量の変化は理学電機製の高感度示差走査熱量計(DSC8230B)を用いて測定した。試料の重量は約20 mg、加熱速度は0.33 K/s (20 K/min)とした。熱処理は試料を内径2 mmの石英管に真空封入し、塩浴を用いて行った。硬度の測定はマイクロビッカース硬度計(荷重0.98 N)を用いて行った。メスbauerスペクトルの測定は0.37 GBq (10 mCi)の ^{57}Co 線源を用い、室温において透過法(14.4 keV γ 線を使用)で行った。速度の校正には純鉄の薄膜(25 μm)を用いた。電気抵抗の測定は直流四端子法により液体窒素中で行った。焼鈍は電流および電圧端子をスポット溶接した試料を熱電対とともに石英管(内径10 mm)に入れ真空(<10 $^{-3}$ Pa)に引きながら塩浴を用いて行った。試料が焼鈍温度に達するまでに要する時間は約120 sであった。一方、冷却は石英管を氷塩水(253 K)中に焼き入れると同時に冷却したヘリウムガスを石英管内へ導入する方法で行った。初期冷却速度は30 K/sであった。

III. 実験結果

1. $\text{Fe}_{88-x}\text{B}_{12}\text{Si}_x$ アモルファス合金の物性変化

Fig. 1は結晶化温度 T_x 、キュリー温度 T_c および硬度 H_v のSi濃度による変化を示したものである。 T_x 、 T_c および H_v いずれも10 at%近傍まではSiの増加とともに直線的に増加している。しかし10 at%以上ではSi濃度による変化はほとんどみられない。明らかに10 at%近傍を境にしてSi濃度依存性に違いがみられる。結晶化温度およびキュリー温度のこのような変化はこれまでの報告⁽¹⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾とはほぼ一致する。一方、Fig. 2は各試料の構造緩和挙動をDSCにより調べた結果である。いずれの試料についても連続して2回加熱を繰り返した。破線は急冷したままの試料に対する1回目の加熱によるDSC曲線で、実線は2回目の加熱の結果である。ここで各試料に対する最高加熱温度 T_{max} は $T_{\text{max}}/T_x=0.9$ となるように決定した。 T_x は結晶化温度である。これは構造緩和にともなう熱量変化が結晶化温度で scaling できるという実験事実⁽⁸⁾によるものである。すべてのDSC曲線にみられる λ 型の吸熱ピークは磁気変態によるものである。ここで、2回目の加熱で観測される磁気変態温度(T_c)は1回目の加熱における T_c よりもわずかに高温側へシフト($\Delta T_c=5\sim 7$ K)している。これは1回目の加熱によって過剰な自由体積の減少や再分布を伴う原子の再配列(原子間距離および最隣接原子数

Fig. 1 Changes in crystallization temperature (T_x), Curie temperature (T_c) and Vickers hardness (H_v) as a function of silicon content in $\text{Fe}_{88-x}\text{B}_{12}\text{Si}_x$ amorphous alloys.

Fig. 2 DSC curves of $\text{Fe}_{88-x}\text{B}_{12}\text{Si}_x$ amorphous alloys in the as-quenched (broken lines) and heated (solid lines) states.

の変化)が起こったためである⁽³⁾。1回目と2回目の DSC 曲線の差はこのような不可逆的な構造緩和による発熱反応の結果である。従って2つの DSC 曲線の間の面積は急冷したままの試料に対する緩和のエンタルピー ΔH_1 に対応する。 ΔH_1 は構造緩和の程度を表す物理量と考えることができる⁽⁹⁾。従って ΔH_1 の違いは急冷したままの状態におけるアモルファス構造の違いを反映する。Fig. 3 に ΔH_1 の Si 濃度依存性を示す。10 at% 近傍までは Si の増加とともに増加するが、それ以上ではほぼ一定となる傾向を示す。 ΔH_1 のこのような変化は結晶化温度の変化と対応している。つまり高い結晶化温度をもつ試料は高い温度でアモルファス化したものであり、そのため大きな ΔH_1 を示すことになる。次に、局所的な物性について調べるためにメスバウアースペクトルの測定を行った。測定したスペクトルの形状には顕著な変化はほとんど見られなかった。各吸収ピークに対してガウス分布を仮定して fitting を行い、平均のアイソマー・シフト $\langle\delta\rangle$ および平均の内部磁場 $\langle H \rangle$ を求めた。結果を Fig. 4 に示す。まず内部磁場の変化を見ると、内部磁場は10 at% 近傍までは Si 濃度によらず一定で、10 at% 以上では Si の増加とともに減少している。一方、アイソマー・シフトは Si の増加とともにほぼ直線的に増加しており10 at% 近傍での大きな変化はみられないが、子細に見ると10 at% 近傍を境に直線の傾きに変化が認められる。おそらく低温でスペクトルの測定を行えば大きな変化が見られるものと考えられる。ところでアイソマー・シフトが増加するということは、Si の添加によって Fe 原子の原子核位置における s 電子密度が減少することを意味している。このことは Fe 原子の電子状態に変化が起こったことを示す。電荷の移動による 3d 電子密度の増加あるいは伝導電子密度の減少(4s 電子密度の減少)が考えられる。内部磁場およびアイソマー・

Fig. 3 Change in relaxation enthalpy (H_1) as a function of silicon content in $\text{Fe}_{88-x}\text{B}_{12}\text{Si}_x$ amorphous alloys.

Fig. 4 Change in the mean value of isomer shift and hyperfine field as a function of silicon content in $\text{Fe}_{88-x}\text{B}_{12}\text{Si}_x$ amorphous alloys.

シフトの Si 濃度依存性に10 at% 近傍を境にして変化が見られることは、Fe 原子の周囲の局所的環境が10 at% Si 近傍を境に変化することを示している。以上のように本研究で測定した物性に関する限り10 at% 近傍を境にして Si 濃度依存性に明らかな違いがみられた。

2. 電気抵抗および DSC による可逆的構造緩和挙動の測定

まず電気抵抗測定の結果について述べる。Fig. 5 は $\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Si}_{15}$ および $\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$ アモルファス合金について、急冷したままの試料を623 K でそれぞれ24 ks ($\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$) あるいは30 ks ($\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Si}_{15}$) 予備焼鈍した後、焼鈍温度をサイクリックに変化させながら電気抵抗の変化を測定した結果である。ここで予備焼鈍条件は急冷したままの試料を等温焼鈍した時、電気抵抗がみかけ上一定になる所より決定した⁽³⁾。焼鈍温度の変化に対して抵抗が可逆的に変化しているのがわかる。特に、各焼鈍温度に対して電気抵抗がみかけ上一定になるところが存在すること、また異なる状態から出発しても焼鈍温度が同じであれば同じ抵抗値を示すことは、電気抵抗の変化からみた場合各焼鈍温度に対応したアモルファス構造の擬平衡状態が存在することを示している。従ってこの擬平衡状態間での可逆的な構造変化が電気抵抗の可逆的な変化の原因であると考えられる。Fig. 6 は各焼鈍温度において電気抵抗がみかけ上一定になった値を焼鈍温度に対してプロットしたものである。いずれの場合も直線関係が得られ、直線の傾きは $\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Si}_{15}$ 合金の方が $\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$ 合金よりも約2倍ほど大きい。この直線の傾きは温度に対する電気抵抗の可逆的な変化量を表す。従って同じ温度変化に対する抵抗の可逆的な変化量は $\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Si}_{15}$ 合金の方が $\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$ 合金よりも約2倍大きいことを意

Fig. 5 Change in electrical resistivity of amorphous $\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$ preannealed at 623 K for 24 ks and amorphous $\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Si}_{15}$ preannealed at 623 K for 30 ks during the sequence of isothermal anneals at various temperatures, measured at 77 K.

Fig. 6 Saturation value of electrical resistivity against the annealing temperature for $\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$ and $\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Si}_{15}$ amorphous alloys.

Fig. 7 Change in electrical resistivity of amorphous $\text{Fe}_{76}\text{B}_{13}\text{Si}_{11}$ preannealed at 623 K for 6 ks and amorphous $\text{Fe}_{82}\text{B}_{13}\text{Si}_5$ preannealed at 613 K for 48 ks during the sequence of isothermal anneals at various temperatures, measured at 77 K.

味する。一方、B濃度は同じでSi濃度の異なる場合について同様に電気抵抗の可逆的变化を調べた。Fig. 7は $\text{Fe}_{76}\text{B}_{13}\text{Si}_{11}$ および $\text{Fe}_{82}\text{B}_{13}\text{Si}_5$ アモルファス合金についての結果である。 $\text{Fe}_{76}\text{B}_{13}\text{Si}_{11}$ 合金では電気抵抗の可逆的变化がみられる。そしてこの場合、焼鈍温度に対する抵抗の可逆的变化量は $\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$ 合金のそれより小さい。これに対して、Si濃度の少ない $\text{Fe}_{82}\text{B}_{13}\text{Si}_5$ 合金では可逆的变化はみられない。このことからFe-B-Si系アモルファス合金における電気抵抗の可逆的变化にはSi原子が大きく関与していることがわかる。 $\text{Fe}_{82}\text{B}_{13}\text{Si}_5$ 合金の場合、573 Kおよび563 Kでの焼鈍中にアモルファス構造のネットワーク全体の不可逆的な変化をもたらすような自由体積の減少

を伴う原子の再配列が起こったためと考えられる。また可逆的な抵抗変化がみられないことは、この合金では急冷したままの試料を等温焼鈍した場合電気抵抗はただ単調な減少を示し抵抗が見かけ上一定になる所が観測されないこと⁽³⁾と対応する。

ところで、電気抵抗の可逆的变化が構造の可逆的变化に

よるものであるとすると、電気抵抗以外の構造変化に敏感な物性にも可逆的变化が観測されることが予測される。構造緩和による構造変化に対して示差走査熱量は敏感な物性の1つである⁽¹⁰⁾。そこでDSCによる示差走査熱量の測定を行った。結果をFig. 8, 9 および10に示す。いずれの

Fig. 8 DSC curve of $\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$ amorphous alloy annealed at 610 K for 36 ks after pre-annealing at 749 K for 120 s. ①; first heat scan, ②; second heat scan and ③; third heat scan.

Fig. 9 DSC curve of $\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$ amorphous alloy re-annealed at 610 K for 36 ks. ①; first heat scan, ②; second heat scan and ③; third heat scan.

Fig. 10 DSC curve of $\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Si}_{15}$ amorphous alloy annealed at 758 K for 36 ks after pre-annealing at 710 K for 120 s. ①; first heat scan, ②; second heat scan and ③; third heat scan.

場合も3回(①, ②, ③)の加熱は連続して行ったものである。Fig. 8(a)は $\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$ アモルファス合金を749 Kで120 s予備焼鈍した後610 Kで36 ks焼鈍したときのDSC曲線である。①は1回目の加熱の結果で、②は2回目の加熱の結果である。いずれの場合も予備焼鈍温度(749 K)まで加熱した。点線は1回目と2回目のDSC曲線の差を示したもので、明確な吸熱ピークが見られる。そしてこの吸熱ピークは焼鈍温度610 Kよりも高温側で生じている。これに対して、Fig. 8(b)は2回目と3回目の加熱の結果である。両者はほとんど同じで、点線で示したように2回目と3回目の差はゼロである。明らかに吸熱ピークが消失しているのがわかる。また、Fig. 9はこの3回加熱を繰り返した試料に対して再び610 Kで36 ksの焼鈍を行い、DSC曲線を測定した結果である。1回目と2回目のDSC曲線の差には再び明確な吸熱ピークが現れている。そして2回目と3回目の差は前回と同様ほとんどゼロで、吸熱ピークは消失している。以上の結果からこの吸熱ピークは610 Kで36 ksの焼鈍によって生じた構造変化に起因するものであること、またこの吸熱ピークは可逆的であることがわかる。一方、Fig. 10は $\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Si}_{15}$ アモルファス合金に対するDSC曲線の測定結果である。この場合、まず710 Kで120 s予備焼鈍した後578 Kで36 ksの焼鈍を行った。予備焼鈍温度および焼鈍温度は結晶化温度に対する比が $\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$ 合金の場合と同じになるように決定した。1回目と2回目のDSC曲線の差には焼鈍温度より高温側に明確な吸熱ピークがみられる。また2回目と3回目の加熱によるDSC曲線にはほとんど差はみら

れず、吸熱ピークは消失している。この合金でもこの吸熱ピークの可逆性が確認された。

N. 考 察

多くの Metal-Metalloid 系アモルファス合金についての粒子線回折実験の結果から Metalloid 原子同士はほとんど最隣接にならないこと、また Metalloid 原子の周りの平均の最隣接 Metal 原子数はほぼ 9 であることが知られている。このことからアモルファス構造における Metalloid 原子の周りの環境としていわゆる tetrakaidekahedral coordination が考えられている⁽¹¹⁾。これは結晶性化合物 Fe_3B , Fe_3C , Ni_3B , Ti_3P などの構造に特徴的に見られるもので、6 個の Metal 原子によって構成される三角プリズムを基本にして更に三角プリズムの 3 つの側面上にそれぞれ 1 個の Metal 原子(capping 原子)を配置した構造である。Metalloid 原子は三角プリズムの中心に位置する。

一方、Dubois ら⁽¹²⁾は Fe-B 2 元系アモルファス合金についてメスバウアースペクトルから求めた内部磁場の分布を解析し、B 原子の周りの平均の最隣接 Fe 原子数 $\langle Z \rangle$ を評価した。その結果、 $B \geq 20 \text{ at}\%$ の場合は $\langle Z \rangle \approx 9$ であるのに対して $B < 20 \text{ at}\%$ になると $\langle Z \rangle$ が著しく大きくなることから、彼らは $B < 20 \text{ at}\%$ ではアモルファス構造は次のような 2 つの領域から成っていると考えた。1 つは Fe 原子が B 原子を中心に上述の tetrakaidekahedral coordination をとっている領域である。この領域では Fe 原子は少なくとも 1 個の B 原子を最隣接に有し、平均の B 濃度は $20 \text{ at}\%$ である。もう 1 つはこのような領域の間に存在する、最隣接に B 原子を持たない Fe 原子のみによって占められた領域である。そして更に、これを基本にして第 3 元素を添加した場合の構造モデルを提案している⁽⁵⁾。それによると Fe-B ($B < 20 \text{ at}\%$) アモルファス合金に Si を添加した場合は、Si 原子は B 原子と最隣接になることをできるだけ避けるために、まず最隣接に B 原子を持たない Fe 原子のみによって占められた領域にはいる。ここで Si 原子は Fe 原子のサイトに置換して入ると仮定する。そして Si がこのような領域に入り得る臨界値に達するとアモルファス構造のネットワークの変化に伴って物性の Si 濃度依存性に变化が起こるというものである。ここで、Si の臨界濃度 x_c は B 濃度を y とすると次のような式で与えられる。

$$x_c = 0.25(1 - y/0.20) \quad (1)$$

ここでは、この構造モデルを基に本実験の結果を考察する。

まず $\text{Fe}_{88-x}\text{B}_{12}\text{Si}_x$ アモルファス合金における物性の組成依存性についてみてみる。すでに述べたように本実験で測定した物性には、 $10 \text{ at}\%$ 近傍を境に Si 濃度依存性に違いが認められた。そこで $B = 12 \text{ at}\%$ ($y = 0.12$) の場合について、この構造モデルによって予測される Si の臨界濃度を

式(1)より計算すると $x_c = 0.10 (10 \text{ at}\%)$ となり実験結果と良く一致する。この構造モデルによる予測と実験結果が一致することは $B = 15 \text{ at}\%$ の場合についても報告されている⁽¹³⁾。特に、この場合 80 K でメスバウアースペクトルの測定を行い、臨界濃度近傍でのアイソマー・シフトの大きな変化を観測している。従って本研究において、臨界濃度近傍でアイソマー・シフトに大きな変化がみられなかったのは室温($\sim 300 \text{ K}$)でスペクトルの測定を行ったためと考えられる。以上のように Dubois らの構造モデルは物性の Si 濃度依存性を良く説明することができる。

次に、著者らはこの構造モデルの観点から構造緩和にとりなう電気抵抗の可逆的变化(Fig. 5)に対する説明を試みる。まず電気抵抗の可逆的变化に関するこれまでの実験結果をまとめると次のようになる。(i)電気抵抗の可逆的变化過程の活性化エネルギーは Fe および Si 原子の緩和したアモルファス合金中における拡散の活性化エネルギーにほぼ等しい⁽³⁾。このことは Fe および Si 原子がこの可逆的過程に大きく関与していることを示唆している。(ii)Fig. 7 に示したように Si 濃度が少なくなると電気抵抗の可逆的变化は起こらなくなる。最後に、(iii)Fe-B 2 元系アモルファス合金では電気抵抗の可逆的变化は観測されない⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。以上の実験結果をもとにして、ここで次のような仮定を行う。つまり、Dubois らの構造モデルにおいて Fe 原子と Si 原子によって占められた領域(領域 1 とする)における可逆的な構造変化が電気抵抗の可逆的变化に寄与すると仮定する。このように考えると領域 1 を多く含む場合は少ない場合に比べて抵抗の可逆的变化量がより大きくなることが予測される。このことは Fig. 6 に示した実験結果と良く一致する。つまり $\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Si}_{15}$ 合金は $\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$ 合金に比べて Si 濃度は同じであるが B 濃度が少ない。B を減らすということは最隣接に B 原子をもたない Fe 原子を増やすことになり、その結果領域 1 が相対的に増加することになる。従って $\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Si}_{15}$ 合金は $\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$ 合金に比べてより大きな電気抵抗の可逆的变化量を示すことになる。このことは Fig. 8(a) と Fig. 10(a) に示した可逆的吸熱ピークの吸熱量 ΔH_2 についてもいえる。ここで、測定された可逆的吸熱ピークの吸熱量 ΔH_2 は可逆的構造変化の変化量を反映する物理量と見なすことができる。両合金について ΔH_2 を比較すると明らかに $\Delta H_2(\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Si}_{15}) > \Delta H_2(\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15})$ であり、領域 1 をより多く含むアモルファス合金の方が吸熱量が多いことがわかる。ところで、 $\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Si}_{15}$ 合金に対する Si の臨界濃度を計算すると $16.25 \text{ at}\%$ となる。これに対して $\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$ 合金では $12.5 \text{ at}\%$ である。従って前者の場合 Si 原子はすべて領域 1 内に存在することができ、電気抵抗の可逆的变化に寄与することが可能である。しかしながら後者の場合は、Si 原子の一部は領域 1 に入ることができず、Fe 原子と B 原子によって占められた領域(領域 2 とする)に存在することになる。この領域 2 における Si 原子は B 原子と最隣接になること

Fig. 11 Change in crystallization temperature (T_x) as a function of boron content in $\text{Fe}_{85-y}\text{B}_y\text{Si}_{15}$ amorphous alloys.

をできるだけ避けるような位置に存在するものと推測される。そしてこのような Si 原子の存在が、領域 2 に Si 原子が存在しない場合の構造ユニットに変化をもたらし、物性の Si 組成依存性に変化を与えるものと考えられる。ところで、領域 1 だけがなぜ電気抵抗の可逆的变化に寄与するのかについては明らかではない。しかし Fig. 11 に示したように Si 濃度一定の場合、結晶化温度は B 濃度の減少とともに低下する。つまり領域 2 が減少するとアモルファス構造の熱的安定性が低下することから、おそらく領域 2 はアモルファス構造のネットワークを支えており、この領域内での原子配列の変化はアモルファス構造のネットワーク全体の不可逆的变化をもたらすと考えられる。Inoue ら⁽¹⁶⁾は Fe-B-Si 合金について液体急冷法により B=5~26 at%, Si=0~29 at% の組成域でアモルファス相が得られることを報告している。ここで Fe-Si 2 元系ではアモルファス相が得られないという実験事実は、B 原子を含む構造ユニットがアモルファス構造を支える重要な要素であることを示唆している。従って、Fig. 7 に示したように Fe-B-Si 系アモルファス合金においては、アモルファス相の形成領域内でもかなり限られた組成域でしか電気抵抗の可逆的变化は観測されないことが理解される。尚、電気抵抗の可逆的变化の原因としては領域 1 内での Fe 原子と Si 原子の CSRO (Chemical Short Range Ordering) が考えられる。

V. 結 論

Fe-B-Si 系アモルファス合金について物性の Si 濃度依存性および可逆的構造緩和挙動を DSC, メスバウアー分光, 電気抵抗および硬度の測定により調べた。得られた結果を Dubois らによって提案されている構造モデルをもとに検討した結果、次のような結論を得た。

(1) 本実験で測定した物性に関する限り、 $\text{Fe}_{88-x}\text{B}_{12}\text{Si}_x$ アモルファス合金 ($2 \leq x \leq 13$) における物性の Si 濃度依存性には、10 at% Si 近傍を境に違いが認められた。これは Dubois らの構造モデルから予測される Si の臨界濃度と良く一致した。

(2) $\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Si}_{15}$ および $\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$ アモルファス合金において、電気抵抗ならびに示差走査熱量に構造緩和に伴う可逆的变化が観測された。これは可逆的構造変化によるものと考えられる。

(3) 構造緩和に伴う電気抵抗の可逆的变化の変化量には $\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Si}_{15}$ 合金と $\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$ 合金とで明らかな違いがみられた。Dubois らの構造モデルにおいて、Fe 原子と Si 原子によって占められた領域における可逆的な構造変化が電気抵抗の可逆的变化に寄与すると仮定すると、この変化量の違いを説明することができる。

最後にアモルファス合金の作製にあたり装置の使用に便宜をはかっていただき、また有益な助言を賜った九州工業大学 山崎二郎教授、実験に協力していただいた田崎利浩学士ならびに鶴田 功学士に深く感謝の意を表します。

文 献

- (1) F. E. Luborsky, J. J. Becker, J. L. Walter and H. H. Liebermann: IEEE Trans. Mag., **MAG-15**(1979), 1149.
- (2) T. Masumoto: Sci. Rep. RITU, **A-26**(1977), 246.
- (3) 高原良博, 藤井宣憲, 松田日出彦: 日本金属学会誌, **52**(1988), 1.
- (4) Y. Takahara, K. Hatade and H. Matsuda: Trans. JIM, **29**(1988), 774.
- (5) J. M. Dubois and G. Le Caer: Acta Metall., **32**(1984), 2101.
- (6) K. Narita, H. Fukunaga, J. Yamasaki and K. Hara: J. Magn. Magn. Mat., **19**(1980) 145.
- (7) N. Decristofara, A. Freilich and G. Fish: J. Mater. Sci., **17**(1982), 2365.
- (8) R. Brünig, Z. Altounian and J. O. Ström-Olsen: J. Appl. Phys., **62**(1987), 3633.
- (9) J. Zhang, H. Fujimori, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Sci. Eng., **99**(1988), 35.
- (10) A. Inoue, H. S. Chen, T. Masumoto and S. A. Ajuria: Sci. Rep. RITU, **A-32**(1985), 116.
- (11) P. H. Gaskell: *Amorphous Materials*, Ed. by V. Vitek, TSM-AIME, New York, (1983), p. 47.
- (12) J. M. Dubois and G. Le Caer: Nucl. Instr. Meth., **199**(1982), 307.
- (13) S. AL Bijat, R. Iraldi, T. M. Dubois, G. Le Caer and C. Tete: *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, Japan Inst. Metals, (1982), p. 375.
- (14) J. R. Cost and J. T. Stanley: *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, Japan Inst. Metals, (1982), p. 491.
- (15) E. Balanzat, J. T. Stanley, C. Mairy and J. Hillairet: Acta Metall., **33**(1985), 785.
- (16) A. Inoue, M. Komura and T. Masumoto: J. Mater. Sci., **19**(1984), 4125.