Fe₇₇B₁₃Si₁₀ 非晶質合金の可逆的焼鈍脆化*

山崎 徹** 森下 健一*** 荻野 喜清**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 55, No. 4 (1991), pp. 383-389

Reversible Annealing Embrittlement of Amorphous Fe₇₇B₁₃Si₁₀ Alloy*

Tohru Yamasaki**, Kenichi Morishita*** and Yoshiaki Ogino**

The reversible behavior of annealing embrittlement of an amorphous Fe₇₇B₁₃Si₁₀ alloy has been examined by measuring the ductile-brittle transition temperature (DBTT) and the volume change of the specimen during annealing. By annealing the alloy at temperatures between 593 K and 653 K, the DBTT rapidly increases accompanied by a increase in the Curie temperature and a decrease in the volume of the specimen. This increase of DBTT is attributed to a combined effect of a development of the chemical short range order and a decrease in free volume. Upon a subsequent short time annealing at about 700 K, however, the DBTT rapidly drops. By cyclic annealing between the temperatures for the embrittlement and the restoration, the DBTT reversibly changes. The very rapid reactions for the embrittlement and the restoration suggest that the reversible change in DBTT is due to a reversible formation and dissociation of the chemical short range order.

(Received September 12, 1990)

Keywords: iron boron silicon alloys, amorphous metal, reversible annealing embrittlement, ductile brittle transition

I. 緒 言

Fe 基非晶質合金は結晶化温度に比べて十分に低い温度で焼鈍処理しても激しい脆化を生ずる。非晶質合金の構造緩和中に観察される種々の特性変化のうち、焼鈍脆化は密度変化とともに不可逆な変化と考えられており⁽¹⁾⁽²⁾、キュリー温度等の変化に見られるように、特定の焼鈍を繰り返すことによって可逆的に変化を生ずるもの⁽³⁾⁻⁽⁶⁾とは区別して考察されてきた。しかしながら、最近になって焼鈍脆化についても室温における抗折破断試験による脆化の回復現象が報告されており、脆化にも可逆性のあることが示唆されている。すなわち、脆化した非晶質合金に特定の焼鈍を加えると、Fe₃₂Ni₃₆Cr₁₄P₁₂B₆ 合金では最大数%程度の破断歪の回復が観察され⁽⁷⁾、Fe₄₀Ni₄₀P₂₀ 合金では完全密着曲げが可能な状態にまで延性の回復が報告されている⁽⁸⁾。このような焼鈍脆化の回復機構について、合金中の短範囲規則性の形成⁽⁷⁾や自由体積量⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾との関係から検討が加えられているが、その詳細は明らかではない。

ところで、著者らが先に報告したように⁽¹¹⁾⁽¹²⁾、Fe-B-Si 系非晶質合金の室温における焼鈍脆化は、その合金の

延性-脆性遷移温度(DBTT)が焼鈍処理によって室温以上に上昇することによるものであり、このDBTTの上昇は合金中の空隙の再配列や短範囲規則化の進行に起因するものと推定された。したがって、焼鈍脆化の回復や可逆性についてもDBTTの変化から測定することによって、非晶質構造の変化との関係を比較検討することができると考えられる。

本研究では、Fe-B-Si 系非晶質合金の焼鈍脆化の可逆性と非晶質構造との相関性を明らかにすることを目的として、種々の焼鈍処理によるDBTTの変化を詳細に調べるとともに、焼鈍中の非晶質合金の構造変化を、主として熱膨張計による熱収縮挙動から検討を加えた。

II. 実験方法

試料は電解鉄(99.9 mass%), Si(99.999 mass%)およびフェロボロン(<0.1 mass% C)を原料とし、高純度アルミナなつぽを使用してアルゴンガス雰囲気中で溶解後、金型に鑄込むことによって所定組成のインゴットを作製した。本実験に使用した非晶質合金の組成はFe₇₇B₁₃Si₁₀である。非晶質薄帯試料は単ロール式液体急冷装置を用いて大気

* 1990年4月日本金属学会東京大会に一部発表

** 姫路工業大学工学部材料工学教室(Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Himeji Institute of Technology, Himeji)

*** 姫路工業大学学生、現在：神鋼鋼線工業(株)(Undergraduate Student, Himeji Institute of Technology, Himeji. Present address: Shinko Wire Co., Ltd., Amagasaki)

中で作製した。急冷ロールは直径 200 mm の純銅製で、ロール周速約 50 m/s、噴出ノズルとロールの間隔は約 0.5 mm の条件で試料の作製を行った。得られた試料の形状は厚さ約 15 μm 、幅 1.0-1.5 mm であった。急冷試料の非晶質状態の確認は Cu-K α 線を用いた X 線回折測定により行った。X 線波長の単色化にはグラファイトモノクロメーターを使用した。

非晶質試料の焼鈍処理は塩浴 (KNO₃-NaNO₂) もしくは高純度アルゴンガス雰囲気中で行った。このとき、脆化および回復のためのいずれの焼鈍処理においても、所定の温度および時間で試料を加熱後、水冷した。なお、本合金の結晶化開始温度 (T_X) は 835 K である⁽¹⁷⁾。本研究における脆化处理温度 (T_B) は 593 K から 653 K の間であり、再延性化处理温度 (T_R) は 673 K から 713 K の間であることから、これらの温度比 T_B/T_X および T_R/T_X は、それぞれ 0.71 から 0.78 の間、および 0.81 から 0.85 の間となる。また、 T_R が 700 K 以上になると、後述するように、表面酸化に伴う α -Fe の不均一核発生の影響が観察された。延性-脆性遷移温度は温度制御したエチルアルコール浴もしくはグリセリン浴中で試料薄帯の抗折破断歪を測定することにより求めた。破断歪の測定には透明な石英製の 2 枚の平行板の間に厚さ t の薄帯試片をはさみ込み、試片が破断した際の平行板の間隔 L をマイクロメータによって測定し、 $\epsilon_f = t/(L-t)$ の関係から破断歪 ϵ_f を求めた。キュリー温度の測定には理学電機製の高感度示差走査熱量計 (DSC8230) を用いた。試料の質量は約 10 mg とし、標準試料にはアルミナ粉末を使用した。加熱速度は 0.33 K/s とした。試料の熱膨張、熱収縮量の測定には熱機械分析装置 (理学電機製 TMA-CN8098D1) を用いて、引張荷重法により測定した。加熱速度は 0.33 K/s および 0.083 K/s であり、試料に僅かな引張荷重を加えた状態で測定を行った。また、引張荷重の影響を検討するため、荷重量を 0.33 MPa から 11.2 MPa の範囲で変化させて測定した。

III. 実験結果

1. 脆化の回復挙動

Fig. 1 に Fe₇₇B₁₃Si₁₀ 非晶質合金を 623 K で等温焼鈍したときの抗折破断歪 ϵ_f と破断試験温度との関係を示す。液体急冷したままでは液体窒素中でも 180° 密着曲げが可能であったが、623 K 焼鈍により延性-脆性遷移温度 (DBTT) は液体窒素温度以上で観察されるようになる。DBTT より高温側では 180° 密着曲げが可能であるが、DBTT より低温側では脆化が生ずる。これらの DBTT は焼鈍時間の増加とともに高温側に上昇し、290 K 付近で飽和する傾向が認められる。このような DBTT の上昇挙動は **Fig. 2** に示すように焼鈍温度によって変化する。Fe₇₇B₁₃Si₁₀ 合金を 593 K から 653 K の間の種々の温度で焼鈍処理したときの DBTT と焼鈍時間との関係から明ら

Fig. 1 Temperature dependence of the fracture strain of the Fe₇₇B₁₃Si₁₀ amorphous alloy after annealing at 623 K for various periods of time.

Fig. 2 The change of DBTT as a function of annealing time at various annealing temperatures in the Fe₇₇B₁₃Si₁₀ amorphous alloy.

かなように、焼鈍温度が 623 K 以下の場合、いずれの温度でも DBTT は約 290 K で飽和する。一方、焼鈍温度が 623 K 以上になると、短時間の焼鈍により DBTT は約 290 K まで上昇し、さらに焼鈍時間の増加とともに連続的に上昇する傾向を示す。また、DBTT の変化に対応するキュリー温度の変化を焼鈍温度の関数として **Fig. 3** に示した。DBTT が約 290 K で飽和する第 1 段目の脆化過程ではキュリー温度の上昇は小さいが、DBTT が連続的に上昇する第 2 段目の脆化過程ではキュリー温度の大幅な

Fig. 3 The changes of DBTT and the Curie temperature as a function of annealing temperature in the Fe₇₇B₁₃Si₁₀ amorphous alloy.

上昇が認められる。

次に、2次焼鈍による脆化の回復について検討した。

Fig. 4 に1次焼鈍として、633 K-28800 sの処理後、703 Kで2次焼鈍を行った時のDBTTとキュリー温度の変化を示す。1次焼鈍によりDBTTは383 Kまで上昇するが、その後の2次焼鈍によりDBTTは急速に低下する。すなわち、703 K-60 sの2次焼鈍によりDBTTは260 Kまで低下し、室温においては完全密着曲げが可能な状態にまで延性が回復する。2次焼鈍により低下したDBTTはその後の焼鈍時間の増加とともに上昇し、再び室温での脆化が生ずる。一方、キュリー温度は2次焼鈍によっても低下せず、DBTTが低下してもキュリー温度は上昇している。また、**Fig. 5** に、Fe₇₇B₁₃Si₁₀合金をあらかじめ633 K-28800 sの1次焼鈍により脆化させたのち、670 Kから713 Kまでの温度範囲で2次焼鈍したときのDBTTと焼鈍時間との関係を示す。いずれの2次焼鈍温度でもDBTTの低下が認められるが、焼鈍温度が703 Kの時のDBTTの低下量は最大となる。このような延性の回復の原因として、1次焼鈍において減少した空隙が、2次焼鈍により再導入される影響⁽⁸⁾や、1次焼鈍において形成された化学的短範囲規則性(CSRO)が、2次焼鈍において分解する効果⁽⁷⁾が考えられ、これらの効果は互いに相補的に生じていると推定される。ここで、CSROの分解について考えると、DBTTの低下に伴ってキュリー温度(T_c)の低

Fig. 4 The changes of DBTT and the Curie temperature as a function of annealing time at 633 K and subsequent annealing time at 703 K in the Fe₇₇B₁₃Si₁₀ amorphous alloy.

Fig. 5 The change of DBTT as a function of annealing time at 673 K, 683 K, 693 K, 703 K and 713 K in the Fe₇₇B₁₃Si₁₀ amorphous alloy pre-annealed at 633 K for 28800 s.

下が予想されるが、本合金においては、703 K における 2 次焼鈍により、すでに表面酸化に伴う α -Fe の不均一核発生が観察されていることから、表面結晶化による T_c の上昇が CSRO の分解による T_c の低下を打ち消していると考えられる。また、約 700 K 以上の 2 次焼鈍で脆化の回復効果が減少するのは、このような表面結晶化の影響が顕著になるためと考えられる。そこで、比較のために、 T_c が CSRO により敏感に変化することが知られている $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{75}\text{B}_{15}\text{Si}_{10}$ 非晶質合金を用いて同様の測定を行った。Fig. 6 に示すように、593 K で 1 次焼鈍後、653 K で 2 次焼鈍を行うと、DBTT の上昇と低下に対応して、キュリー温度が上下する。このことから、DBTT の変化は非晶質相中に生ずる化学的短範囲規則性 (CSRO) の生成と分解に強く影響されていることが明らかである。ここで、著者らが先に報告したように⁽¹⁷⁾、Fe-B-Si 系非晶質合金がもともと Fe_2B 型、 Fe_3B 型および Fe-rich 型の 3 つの異なった短範囲規則成分が微細に混在した構造であることを示した。したがって、本論文における CSRO の生成と分解という表現は、これら成分の原子配列がより安定 (準安定) 結晶相に近づく、あるいは離れるという意味で用いている。

以上の結果をもとにして、焼鈍処理による DBTT の変化の可逆性についてしらべた。Fig. 7 に、633 K-28800 s の 1 次焼鈍後、703 K-60 s の 2 次焼鈍により脆化の回復処理を行った後、さらに 3 次焼鈍として 613 K で熱処理

Fig. 6 The changes of DBTT and the Curie temperature as a function of annealing time at 593 K and subsequent annealing time at 653 K in the $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{75}\text{B}_{15}\text{Si}_{10}$ amorphous alloy.

Fig. 7 The change of DBTT as a function of annealing time at 633 K and subsequent annealing time at 703 and 613 K in the $\text{Fe}_{77}\text{B}_{13}\text{Si}_{10}$ amorphous alloy.

を行った時の DBTT の変化を示す。703 K の 2 次焼鈍により低下した DBTT は、その後の 613 K での 3 次焼鈍により急速に上昇し、約 350 K 付近に飽和する。次に、1 次焼鈍として 633 K-28800 s の処理を施した試料に、2 次焼鈍 (703 K-60 s) と 3 次焼鈍 (613 K-3600 s) を交互に繰り返した時の DBTT の変化をしらべた。Fig. 8 に示したように、DBTT は 2 次および 3 次焼鈍を繰り返すことにより、可逆的に上下を繰り返すが、この時の DBTT の移動幅は焼鈍処理を繰り返すたびに次第に小さくなる傾向を示す。

Fig. 8 The change of DBTT by cyclic annealing at 613 and 703 K in the $\text{Fe}_{77}\text{B}_{13}\text{Si}_{10}$ amorphous alloy pre-annealed at 633 K for 28800 s.

2. 焼鈍処理中の収縮挙動

焼鈍脆化時の非晶質合金構造の変化を合金の収縮挙動を測定することによって検討した。

Fig. 9 に引張荷重型熱膨張計を用いて、種々の引張荷重のもとで測定した Fe₇₇B₁₃Si₁₀ 合金の昇温中の試料長さの変化を示す。11.2 MPa の引張荷重を加えた測定では約 700 K 付近から試料長さの大きな増大が観察されるが、荷重を減少させるのに伴ってこのような伸びは小さくなる。このことから、約 700 K 付近からの大きな伸びは試料の軟化によって生じたクリープ伸びによるものと考えられる。測定時の引張荷重を減少させると、約 500 K 付近からの熱膨張率の低下と、約 700 K 付近における試料長さの収縮が観察される。そこで、収縮が認められる 700 K 付近におけるクリープ伸びに及ぼす引張荷重の影響を明らかにするため、0.33 MPa から 4.02 MPa の範囲の引張荷重下で、703 K に等温保持したときの試料の長さ変化を測定した。その結果を **Fig. 10** に示す。ここで、長さ変化量は試料温度が 703 K に達した時を零として示した。この結果

Fig. 9 The change of the specimen length of the Fe₇₇B₁₃Si₁₀ amorphous alloy as a function of heating temperature.

Fig. 10 The change of the specimen length of Fe₇₇B₁₃Si₁₀ amorphous alloy as a function of annealing time at 703 K.

から明らかのように、荷重が低下するほどクリープ伸びは減少し、0.33 MPa 付近ではほぼ一定の収縮を示すようになる。したがって、0.33 MPa の引張荷重下では、クリープ伸びの影響は無視できるものと判断される。

つぎに、熱膨張と磁歪による収縮⁽¹³⁾の影響を除去するため、引張荷重を 0.33 MPa として、**Fig. 11** に示すように試料をある温度まで加熱し、その後室温まで冷却させ 300 K における加熱前後の試料長さの変化を測定した。

Fig. 12 に、このようにして測定した試料長さの変化と加熱温度との関係を示す。先に報告したように⁽¹¹⁾⁽¹²⁾、メスバウアー効果および小角 X 線散乱強度の変化から測定した本合金の焼鈍による構造変化は 2 段階からなっており、図中の実線で示したように 2 段階に収縮が進んでいると考えると、これらの変化とよく対応する。加熱温度が 670 K 付近になると収縮量は最大値を示し、体積に換算して約 0.2% の収縮が認められる。

また、各温度における収縮挙動をさらに詳しく調べるために、603~683 K まで試料を昇温後、等温保持したときの試料長さの変化を測定した。**Fig. 13** にその結果を示す。ここで、昇温中の試料長さの変化量は **Fig. 12** の結果を用いた。**Fig. 13** において、いずれの温度でも焼鈍初期に大

Fig. 11 Schematic explanation of a method for determination of the volume change of the Fe₇₇B₁₃Si₁₀ amorphous alloy annealed up to various temperatures.

Fig. 12 The change of volume of the Fe₇₇B₁₃Si₁₀ amorphous alloy annealed up to various temperatures.

Fig. 13 The change of volume of the $\text{Fe}_{77}\text{B}_{13}\text{Si}_{10}$ amorphous alloy as a function of annealing time at various annealing temperatures.

大きな収縮を生じ、その後徐々に収縮し、ほぼ一定の収縮量に飽和する傾向を示す。Fig. 2 の DBTT の変化と比較すると、焼鈍初期の収縮は第 1 段脆化とよく対応していることが分かる。また、603 K および 623 K 焼鈍では収縮量が同じ値に飽和するが、このことは 623 K 以下の第 1 段脆化において、DBTT が一定値に飽和することとよく対応している。

IV. 考 察

本研究の結果から明らかなように、焼鈍脆化過程において、迅速に進行する過程と、比較的ゆっくりと進行する過程が存在する。第 1 段脆化では、Fig. 2 に示したように迅速な過程のみが進行する。Fig. 2 と Fig. 13 において、第 1 段脆化による DBTT の上昇と収縮挙動はよく対応しており、過剰な空隙が DBTT の上昇に伴って放出されることが分かる。しかしながら、このような迅速な DBTT の上昇は空隙の放出のみに原因しているのではなく、これに伴って生ずる短範囲規則性の生成に大きく依存していると考えられる。すなわち、Fig. 7 および Fig. 8 に示したように、脆化した試料に回復処理を施すと DBTT は迅速に低下し、この試料に脆化処理を施すと再び迅速に上昇する。したがって、第 1 段脆化は過剰な空隙の放出のみによるものではなく、短範囲規則性 (SR1) の生成が脆化に寄与しており、回復処理により SR1 の分解を生じ、脆化が回復するものと考えられる。Fig. 6 に示した Fe-Ni-B-Si 系非晶質合金の DBTT とキュリー温度との相関性は、短範囲規則性 (SR1) の生成と分解によるものであることを裏付けている。このように、SR1 は生成、分解ともに速いことから、拡散距離の短い化学的短範囲規則性 (CSRO) の生成と推定される。非晶質合金中の CSRO の生成と分解は、熱処理を繰り返すことによって可逆的に

生ずることが多くの合金系で確認されており⁽³⁾⁻⁽⁶⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾、Fe-Ni-B-Si 系非晶質合金等では、ガラス転移温度近傍で合金中の CSRO が吸熱を伴って分解する現象が報告されている⁽¹⁴⁾。Fig. 5 および Fig. 14 に示したように、 $\text{Fe}_{77}\text{B}_{13}\text{Si}_{10}$ 非晶質合金の脆化の回復は 700 K 付近での再加熱によって顕著に生じ、Fig. 9 から明らかなように、この温度付近から試料の軟化が観察される。このような試料の軟化に伴って、原子移動が容易になり、合金中の CSRO が分解し始めるものと考えられる。

第 2 段脆化 ($T > 623$ K) では、Fig. 2 と Fig. 13 から明らかなように、焼鈍初期において DBTT の迅速な上昇と、それに対応した大きな収縮が認められ、その後は DBTT が連続的にゆっくりと上昇するのにもかかわらず、大きな収縮は生ぜず、収縮量はほぼ一定値に近づく。このことから、第 2 段脆化では、空隙の放出を伴う迅速な CSRO の形成と、大きな収縮を伴わないゆっくりとした脆化過程が同時に進行し、ともに脆化に寄与すると推定される。後者は前報で報告したように⁽¹¹⁾⁽¹²⁾、その進行に伴って、メスbauer効果による内部磁場の上昇と X 線小角散乱強度の大きな増加が観察されることから、組成の不均一性の大きな増大を生じており、長距離の原子の拡散を必要とする短範囲規則性 (SR2) の形成が進行していると考えられる。このような SR2 の形成は、従来から組成的短範囲規則性⁽³⁾とよばれているものに対応し、結晶核形成の前駆段階とみなされる。Fig. 4 において、脆化処理は 633 K で行っており、第 2 段脆化を生じているが、その後の回復処理においては、残存する CSRO (SR1) のみが分解し、脆化が回復するものと推定される。

他方、Fig. 12 に示した収縮挙動をみると、2 段階に収縮している。第 1 段の収縮は空隙の放出によるもので、迅速な CSRO (SR1) の形成を伴う。第 2 段の収縮についても、Fig. 13 に示したように、焼鈍初期に大きな収縮を生じ、その後はほぼ一定の収縮量に飽和することから、第 1 段の収縮と同様に過剰な空隙の放出によるものであり、CSRO (SR1) の形成を伴っているものと考えられる。このような 2 段階の収縮が起こる原因として、先に報告したように⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾、Fe-B-Si 系非晶質合金の構造は均質なものではなく、3 つの異なった組成からなる成分が微細に混在した構造であることから、各成分の収縮開始温度が、それぞれ異なっていることなどが考えられる。ここで、2 段階の収縮の原因が同様であるにもかかわらず、脆化が明瞭に 2 段階に観察されるのは、上述のように、第 2 段目の脆化過程において、初期の収縮を伴う迅速な脆化反応が終了後、収縮を伴わないゆっくりとした脆化反応が開始するためである。

また、Fig. 5 に示したように、回復処理による DBTT の低下は約 700 K 付近で最大となり、この時の回復処理温度 (T_R) と結晶化開始温度 (T_X) との温度比 (T_R/T_X) は約 0.84 となる。また、それ以上の温度での回復効果は著しく

小さくなる。この原因として、700 K 付近での焼鈍により CSRO が分解し脆化が回復するが、この温度付近から僅かな α -Fe の析出が観察されることから、結晶核の形成によって回復効果が消失するものと考えられる。Fig. 4 に示した回復処理において、DBTT が迅速に低下したのち焼鈍時間とともにゆっくりと上昇することや、Fig. 8 の脆化の可逆性において、回復時の DBTT が回復処理を繰り返すと次第に上昇することなどは、いずれも結晶核の形成によるものと考えられる。

V. 結 論

Fe₇₇B₁₃Si₁₀ 非晶質合金の焼鈍脆化の可逆性について、DBTT の変化から調べるとともに、DBTT の変化に伴って生ずる構造変化を焼鈍中の収縮挙動から検討した。その結果をまとめると次のとおりである。

(1) Fe₇₇B₁₃Si₁₀ 非晶質合金の焼鈍脆化は焼鈍温度に依存して、2 段階に生ずる。623 K 以下の第 1 段階脆化においては、DBTT は焼鈍時間とともに迅速に上昇し、一定値に近づく。633~653 K の第 2 段階脆化においては、DBTT は焼鈍初期に迅速に上昇したのち、ゆるやかに上昇する。第 1 段および第 2 段階脆化初期の迅速な DBTT の上昇に伴って、試料は収縮する。しかし、この迅速な脆化は過剰な空隙の放出のみによるものではなく、同時に進行する CSRO の形成が脆化に大きく寄与していると推定された。

(2) 第 1 段あるいは第 2 段階脆化温度での 1 次焼鈍後、700 K 付近の温度で 2 次焼鈍を行うと、1 次焼鈍で上昇した DBTT は迅速に低下する。1 次焼鈍と 2 次焼鈍を繰り返すと、DBTT は可逆的に上下する。このような脆化の可逆性は、1 次焼鈍により形成された CSRO が、2 次焼鈍で分解するためと推定された。2 次焼鈍による脆化の回復は、2 次焼鈍温度が約 700 K のとき最大になる。これは、

700 K 以上においては、結晶核の形成により DBTT が上昇することによると考えられた。

終わりに本研究の一部は平成 2 年度実吉奨学会研究助成金によることを付記し、感謝の意を表します。

文 献

- (1) G. C. Chi, H. S. Chen and C. E. Miller: *J. Appl. Phys.*, **49**(1978), 1715.
- (2) A. Kursumovic, R. W. Cahn and M. G. Scott: *Scripta Metall.*, **14**(1980), 1245.
- (3) 江上 毅: 固体物理, **20**(1985), 610.
- (4) 高原良博, 岡部貴志, 松田日出男: 日本金属学会誌, **49**(1985), 397.
- (5) N. Morito: *Mater. Sci. and Eng.*, **60**(1983), 261.
- (6) M. A. Scott and A. Kursumovic: *Acta Metall.*, **30**(1982), 853.
- (7) A. L. Mulder, S. van der Zwaag and A. van der Beukel: *Scripta Metall.*, **17**(1983), 1399.
- (8) R. Gerling, F. P. Schimansky and R. Wagner: *Scripta Metall.*, **22**(1988), 1291.
- (9) R. Gerling, F. P. Schimansky and R. Wagner: *Acta Metall.*, **35**(1987), 1001.
- (10) R. Gerling, F. P. Schimansky and R. Wagner: *Acta Metall.*, **36**(1988), 575.
- (11) T. Yamasaki, Y. Ogino, T. Honda and Y. Amemiya: *Scripta Metall.*, **23**(1989), 1963.
- (12) 山崎 徹, 荻野喜清, 本田照一, 雨宮慶幸: 日本金属学会誌, **54**(1990), 362.
- (13) 深道和明: 金属, **49**(1979), 21.
- (14) A. Inoue, T. Masumoto and H. S. Chen: *J. Mat. Sci.*, **19**(1984), 3953.
- (15) R. O. Suzuki, R. Kita and P. H. Shingu: *Proc. of 5th Int. Conf. of Rapidly Quenched Metals*, Ed. by S. Steeb and H. Warlimont, North-Holland, Amsterdam, **Vol. 2** (1985), 651.
- (16) T. Yamasaki and Y. Ogino: *Proc. of Int. Meet. on Advanced Materials*, Ed. by T. Masumoto *et al.*, Materials Research Society, **3** (1989), 365.
- (17) 山崎 徹, 荻野喜清: 日本金属学会誌, **53**(1989), 359.