

Fe-B-Si系アモルファス合金の構造緩和に関する研究

高原, 良博

<https://doi.org/10.11501/3062575>

出版情報 : 九州大学, 1992, 博士 (工学), 論文博士
バージョン :
権利関係 :



Fe—B—Si 系アモルファス合金の
構造緩和に関する研究

高 原 良 博

Fe-B-Si系アモルファス合金の
構造緩和に関する研究

高 原 良 博

目 次

第1章 序 論	1
1.1 本研究の背景	1
1.2 本研究の目的とその概要	9
第2章 実験方法	13
2.1 試料の作製	13
2.2 測定方法	15
2.2.1 電気抵抗	15
2.2.2 メスバウアー分光	17
2.2.3 比熱	17
2.2.4 B-H曲線	19
2.2.5 X線回折	20
2.2.6 微小硬度	20
第3章 物性の不可逆的変化を伴う構造緩和過程	21
3.1 電気抵抗	21
3.1.1 等温焼鈍による変化	21
3.1.2 焼鈍による温度係数の変化	27
3.1.3 電気抵抗と自由体積	31
3.2 メスバウアー分光	36
3.2.1 超微細相互作用の変化	37
3.2.2 原子配列の変化	42
3.3 総 括	49

第4章 物性の可逆的变化を伴う構造緩和過程	52
4.1 電気抵抗	53
4.1.1 電気抵抗の可逆的变化	53
4.1.2 クロスオーバー現象	64
4.1.3 緩和時間の分布	70
4.2 メスバウアー分光	78
4.3 比熱	83
4.3.1 比熱の可逆的变化	83
4.3.2 緩和過程のモデル	92
4.3.3 活性化エネルギーの分布	96
4.4 総括	102
第5章 構造緩和による物性の変化挙動と アモルファス構造	105
5.1 アモルファス合金の構造	105
5.1.1 金属-メタロイド系アモルファス 合金の構造的特徴	105
5.1.2 Fe-B-Si系アモルファス合金の構造	110
5.2 $\text{Fe}_{88-x}\text{B}_{12}\text{Si}_x$ ($2 \leq x \leq 13$) アモルファス 合金の物性	117
5.2.1 微小硬度および保磁力	117
5.2.2 結晶化温度とキュリー温度	119
5.2.3 構造緩和のエンタルピー	121
5.2.4 アイソマーシフトおよび内部磁場	125
5.3 物性の変化挙動とアモルファス構造との関連	131
5.4 総括	141

第6章 冷間圧延による物性および構造の変化と	
焼鈍による特性改善	143
6.1 冷間圧延の影響	144
6.1.1 B-H曲線および電気抵抗	144
6.1.2 メスバウアー分光	148
6.1.3 相関関数	158
6.2 焼鈍による磁気特性の改善	161
6.3 総括	170
第7章 結 論	172

あとがき

参考文献

第1章 序 論

1. 1 本研究の背景

アモルファス合金は、原子配列に結晶のような長周期の規則性をもたないという構造的特殊性と、急冷効果により組成のゆらぎの少ない均質な単相からなるという組成的特殊性とによって、在来の結晶合金では得られない優れた機械的⁽¹⁾⁻⁽³⁾、磁氣的⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾あるいは化学的⁽⁸⁾特性を有する。このため幅広い応用の可能性を秘めた新しいタイプの工業材料として注目されている。また、不規則系の物性研究の対象としても大きな興味をもたれている。

現在では、アモルファス合金の製造技術の著しい進歩によって、比較的容易に大量のアモルファス合金が作製できるようになった。その結果、すでに多種多用のアモルファス合金が実用化されている。その主な用途は、磁気ヘッド、各種センサー、磁気シールド材あるいは接合ろう材などである⁽⁹⁾。しかしながら、その市場規模を見てもみると、当初期待されていた程大きくないのが実状である。このような状況のなかで、市場規模の大きさ(約1600億円と見込まれている⁽¹⁰⁾)や省エネルギー材料としての有益性から、実用化に対して工業的に大きな期待が寄せられているのが、電力用トランス鉄心材としてのFe-B-Si系アモルファス合金である。従来、この種の材料としては方向性ケイ素鋼板が広く用いられている。しかし、これに比べてFe-B-Si系アモルファス合金は、本質的に結晶磁気異方性が

なく、また磁壁の移動を妨げる結晶粒界や析出物がないため低保磁力、高透磁率を示しヒステリシス損がきわめて小さい。その上、電気抵抗が結晶の5~6倍と高く渦電流損が小さいため、鉄損は方向性ケイ素鋼板の約1/5である⁽¹¹⁾。年々エネルギーコストが上昇している現在、鉄損の低減化による電力の省エネルギー化はきわめて大きな経済的波及効果をもたらすといえる。例えば、発電所から一般家庭までの送電中に生じる送配電系統電力損失のうち鉄損による損失は年間約60億kWh(1986年)と推定されている⁽¹²⁾。単純計算すると、Fe-B-Si系アモルファス合金の実用化によって年間約48億kWhもの莫大な量の電力が節約できることになる。また製造法に関しても、アモルファス合金は方向性ケイ素鋼板のように複雑な製造工程を必要としないため工業的に非常に有利である。一方、飽和磁束密度については、アモルファス合金は1.7T(17kG)程度で方向性ケイ素鋼板の2.0T(20kG)に比べて小さい。これはメタロイド原子(Si, B)からの電荷移動によりFe原子の3dホールがうめられて磁気モーメントが減少するためである。しかし、これはトランスを作製する際、積層を増やすことで補うことができる。

これまでに、Fe-B-Si系アモルファス合金をトランス用鉄心材として実用化するための研究が活発に続けられて来ている。すでに単ロール式液体急冷法によるアモルファス相の形成組成域⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾や、結晶化温度、キュリー温度、保磁力、飽和磁束密度、初期透磁率および鉄損の組成依存性⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁹⁾が明らかにされ、また磁気特

性に及ぼす不純物元素の影響についても種々検討された⁽²⁰⁾⁻⁽²²⁾。さらに、結晶化が磁気特性に及ぼす影響⁽²³⁾⁻⁽²⁶⁾や、結晶化の機構およびその速度論についての広い組成域にわたる検討⁽²⁷⁾⁻⁽³²⁾もなされている。一方、鉄損評価法の適性化や最適なトランス用鉄心材の選択のあり方などに関する検討も行われている⁽³³⁾⁽³⁴⁾。しかしながら実用化に当たってはまだ未解決の問題が残されている。なかでも最も重要な課題はアモルファス構造の安定性である⁽³⁵⁾。アモルファス状態は、高温で安定な液体状態を超急冷によって室温に凍結したものであるから本質的に熱的非平衡状態にある。したがって熱的な刺激により構造変化を引き起こし、最終的には平衡状態である結晶へ移行する。結晶化により優れた磁気特性が失われるが、Fe-B-Si系アモルファス合金は高い結晶化温度(723 K以上)を有するため、電力用トランスの通常の使用環境においては結晶化の可能性はほとんどないと言ってよい。問題となるのはアモルファス状態での構造変化、すなわち構造緩和である。アモルファス状態は非平衡状態であるから多くのアモルファス状態が存在し、わずかな熱的刺激によっても、より安定な(エネルギーの低い)アモルファス状態へと構造が変化する。これは稼働中における磁気特性の経年変化の大きな原因となる。したがって実用化に当たっては、いかにして構造の安定なアモルファス状態を実現するかが最大の課題である。この問題の中心となるのが構造緩和である。しかしながら、Fe-B-Si系アモルファス合金の構造緩和に関する詳細な研究はほとんど行われ

ていないのが現状である。これまで、アモルファス合金の構造緩和に関する研究は、主として複数の遷移金属を含む合金系についてなされてきた⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾。

構造緩和現象は、無機ガラスや高分子においては古くから知られているもので、非平衡準安定状態にある物質の本質的な性質のひとつといえる⁽³⁸⁾。図1-1は結晶、液体、過冷却液体およびアモルファス状態での体積と温度の関係を模式的に示したものである。液体は、準静的にゆっくり冷却すると融点 T_m で体積の不連続な減少を伴って結晶化する。しかし超急冷すると T_m 以下でも液体状態のまま過冷却液体として存在し続け、体積は液体の延長線上を連続的に減少する。これは液体状態で原子によって占められていない空間、すなわち自由体積が温度の低下とともに減少するためである。過冷却液体はガラス転移温度 T_g に至って粘性の増大(拡散係数の減少)のために液体状態のまま固化しアモルファス状態となる。このとき自由体積が残留凍結されるため図にみるように体積の変化に折れ曲がりができる。ここでガラス転移温度とアモルファス状態での体積は冷却速度に依存する。冷却速度が速い場合は高い温度(T_{g2})で固化しアモルファス状態2となる。遅い場合は、より低温(T_{g1})でアモルファス状態1となる。前者は後者に比べてより多くの過剰な自由体積を含有し、エネルギー的により不安定である。一般に作製したままのアモルファス合金は前者の状態にあり、加熱によって過剰な自由体積の減少を伴う原子の再配列を起こし、図中の矢印で

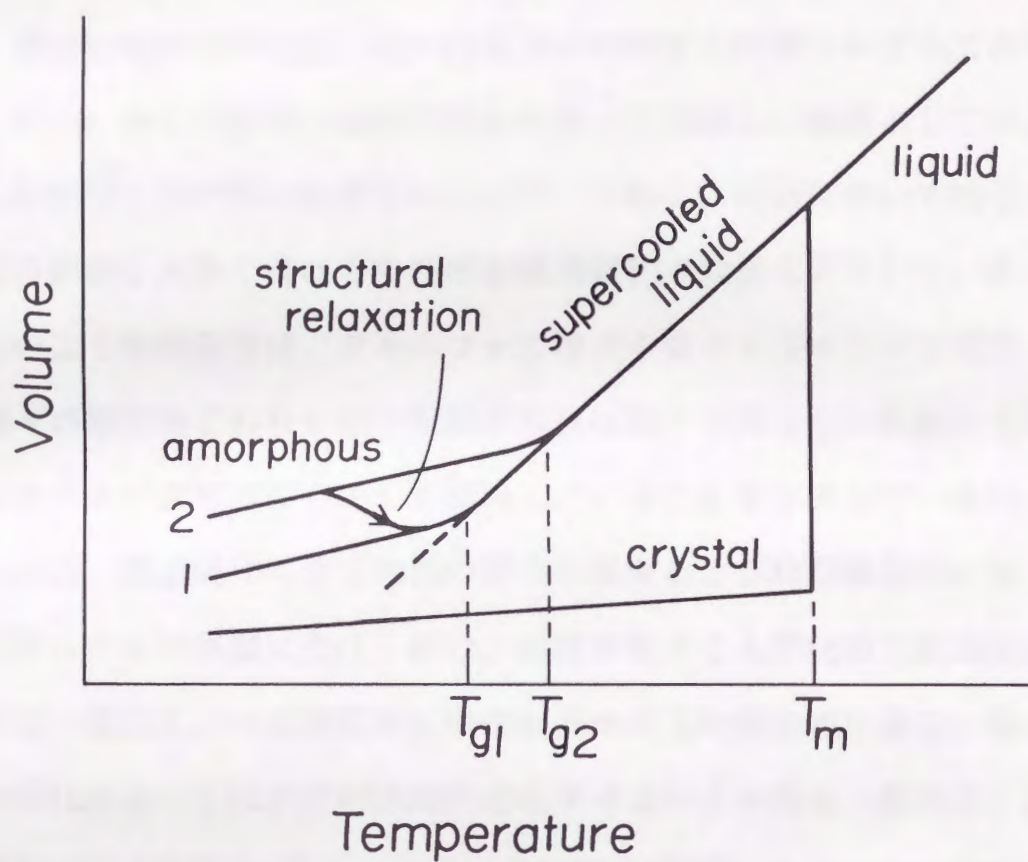


図 1 - 1 結晶，液体，過冷却液体およびアモルファス状態での体積と温度の関係．

T_m ：凝固温度(融点)， T_{g1} ， T_{g2} ：ガラス転移温度．

示すようにより安定なアモルファス状態 1 へ構造変化する。これが構造緩和である。

構造緩和においては、個々の原子が移動する距離はわずかである。しかし、多くの原子が複雑にからみ合って運動し、結果としてほとんどすべての物性に影響をおよぼす。一般に、結晶において格子欠陥の影響を大きく受ける物性ほど構造緩和の効果も大きいといえる。このような類似性は、アモルファス構造を原子レベルでみた場合、個々の原子のまわりの原子配置の乱れは均一ではなく、乱れの大きいところが緩和の中心として関与していることを示唆している。

一方、構造緩和に伴う物性の変化の温度および時間依存性には、時間とともに単調に変化し続け、温度を変えても変化の方向は変わらない場合と、一定時間後に物性が見かけ上の飽和値に達し、温度の変化によっては変化の方向が逆転する場合とがある。便宜上、前者は不可逆的变化(あるいは不可逆的構造緩和)、後者は可逆的变化(あるいは可逆的構造緩和)と呼ばれている。ただし、ここで言う可逆的变化とは、熱などの外的刺激の変化に対して着目している系のみが可逆的な応答を示す現象のことで、熱力学的な意味での可逆的变化ではない。アモルファス合金の実用化において、可逆的構造緩和現象は重要な意味をもっている。すなわち、構造に敏感な物性が温度の変化に対して可逆的な変化を示すことは、アモルファス構造が安定であることを意味しているからである。したがって、構造に敏感な物性が可逆的变化を示すようなアモルファス構造の実現こそ

実用化への第一歩といえる。

このような物性の不可逆的あるいは可逆的変化の機構として、つぎのような2種類の短範囲規則性の変化が考えられている⁽³⁹⁾。すなわちトポロジカルな短範囲規則性と化学的短範囲規則性である。前者は原子の種類に関係なく単に原子の空間的配置に関する短範囲規則性で、アモルファス構造全体にわたる枠組み(ネットワーク)を形成する。これに対して後者は、このネットワークの中で異種原子の配位の多様性によって生じる短範囲規則性で、配位の仕方によっては局所的な組成の平均組成からのずれが生じる。この2つの短範囲規則性の変化は、厳密には全く独立したものではなく相互に依存していると考えられる。トポロジカルな短範囲規則化による構造変化は結晶化の場合と全く異なることが、X線回折によって得られた動径分布関数の変化から確認されている⁽⁴⁰⁾⁻⁽⁴²⁾。また、優れた零磁歪特性をもつ $(\text{Co, Fe, Ni})_{73}-(\text{Si, B})_{27}$ 系アモルファス合金においては、化学的短範囲規則性を十分に発達させることによりアモルファス構造が安定化することが知られている⁽⁴³⁾。Fe-B-Si系アモルファス合金においても可逆的構造緩和現象が観測されるならば、同様の効果が期待できる。

つぎに、以上で述べてきたような熱的刺激によって起こるアモルファス構造の変化の問題に加えて、実用化に際してはアモルファス合金に機械的加工を施すことが必要となる場合もある。

電力用トランスの作製に必要な幅広長尺のアモルファスリボンは、

単ロール式液体急冷法によって作製される。この場合、片面冷却のためロールとの接触面には空気の巻き込みによる小孔が生じ易く、自由面には凹凸ができ易い。このことはトランスを作製する際の占積率(体積率)の大幅な低下の原因となる。Fe-B-Si系アモルファス合金の場合、すでに述べたように飽和磁束密度が方向性ケイ素鋼板より小さいため積層を増やすことで、これを補わなければならない状況にある。したがって、占積率の低下はトランスの巨大化の原因となるため解決すべき重要な問題である⁽³⁴⁾。この改善策として、冷間圧延により厚さを均一化することが必要となる。しかしながら、冷間圧延を行うとアモルファス合金の構造や物性が著しい影響を受ける。特に磁気特性は大幅に劣化する。このため、実用化に当たっては、冷間圧延が構造や物性におよぼす影響について詳しく調べておく必要がある。また、圧延によって劣化する磁気特性の改善の方策についても検討が必要である。

1. 2 本研究の目的とその概要

本研究では、Fe-B-Si系アモルファス合金の構造緩和過程を電気抵抗や比熱の測定およびメスバウアー分光分析を通して多角的に検討することにより、構造緩和の機構とその速度論、構造緩和における原子の再配列挙動、およびアモルファス構造と構造緩和との関連について明らかにし、アモルファス構造の安定性に関する新たな知見を得る。

また、実用化の際に必要な冷間圧延が構造や物性に及ぼす影響についても詳しく検討を行い、併せて本アモルファス合金の電力用トランス鉄心材としての実用化に資することを目的とする。

本論文は7章から構成されている。本章に続く各章において述べる研究の概要は以下の通りである。

第2章では、まず本研究に用いた試料の作製法および実験方法について述べる。

第3章では、作製したままのアモルファス合金について、焼鈍による構造緩和過程を、構造の変化に敏感な物性のひとつである電気抵抗の測定とメスバウアー分光分析により詳しく検討する。

その結果、焼鈍によってアモルファス構造の擬平衡状態が得られることを明らかにする。これはトポロジカルな短範囲規則化によりアモルファス構造のネットワークが安定化するためである。また焼鈍による電気抵抗の変化挙動は、液体状態からの超急冷の過程で過剰に凍結された自由体積の消滅によって説明できることを示す。

一方、電気抵抗の変化と対応してFe原子の周りで局所的な原子の再配列が起きていることを明らかにする。また、このような局所的な原子の再配列挙動や自由体積の消滅に対する活性化エネルギーには合金組成による著しい違いがあること示す。

さらに、このような構造緩和の結果、Fe原子の周りの最隣接Fe原子数の分布が変化し、平均の最隣接Fe原子数が増加することをメスバウアースペクトルの解析により明らかにする。また構造緩和によるキュリー温度の増加は、この平均の最隣接Fe原子数の増加によって説明できることを示す。

第4章では、アモルファス構造の安定性と密接に関連した物性の可逆的変化を伴う構造緩和過程を取り上げる。第3章において、焼鈍によりアモルファス構造に擬平衡状態が出現することがわかったので、この擬平衡状態の焼鈍温度依存性について電気抵抗と比熱の測定を中心に詳しく検討する。

その結果、まずFe-B-Si系アモルファス合金においても焼鈍温度の変化に対して電気抵抗の可逆的変化が起こることを初めて明らかにする。このような可逆的変化はアモルファス構造内での化学的短範囲規則性の変化によるものである。この可逆的構造緩和過程での構造変化は、単一の熱活性化過程によって記述できないことをクロスオーバー現象の観測により明らかにし、緩和時間が対数正規分布を有する過程として記述できることを示す。また電気抵抗の可逆的変化が、Fe原子およびSi原子の短範囲の拡散による配位の変化によ

るものであることを述べる。

つぎに、比熱も電気抵抗と同様に焼鈍に対して可逆的に変化することを示し、これらの物性の可逆的変化がアモルファス構造の可逆的な変化によるものであることを検証する。また、これらの物性の可逆的変化量には合金組成による違いがみられることを示す。さらに、比熱の可逆的変化を説明するための簡単なモデルを考え、このモデルを用いてこの可逆的構造緩和過程における活性化エネルギーの分布を算出する。

第5章では、第3章および第4章で明らかにした構造緩和による物性の不可逆的あるいは可逆的変化挙動とアモルファス構造との関連について考察する。

まず、金属-メタロイド系アモルファス合金の構造に関してこれまでにわかっている特徴を概観する。つぎに、DuboisとLe Caerによって提案されているFe-B-Si系アモルファス合金の構造モデルについて具体的に検討し、この構造モデルが妥当なものであることを構造に敏感な諸物性の組成依存性についての実験結果より示す。

また、構造緩和による電気抵抗、比熱およびメスバウアーパラメータの変化挙動の合金組成による違いを、この構造モデルの観点から説明する。

第6章では、実用化の際に考えられる冷間圧延がアモルファス合金の物性や構造に及ぼす影響について調べる。また、圧延によって劣化する磁気特性の改善の方策についても検討する。

その結果、冷間圧延によってアモルファス構造はトポロジカルにはより乱雑化すること、また圧延前にはほぼ試料面内に配向していた磁気モーメントが、全体としてランダムな配向に近づくこと等を明らかにする。さらに、5%程度の圧延によりFe原子間距離の増加のためにヤング率やFe原子の無反跳分率は一旦大きく減少するが、圧延率の増加とともに歪みの増加によって次第に圧延前の値まで戻ることを示す。

一方、冷間圧延により軟磁性材料としての特性は著しく劣化するが、この短所もキュリー温度以上、結晶化温度以下の温度域で焼鈍することにより、かなり短時間でほぼ圧延前の状態まで回復させることが可能なことを明らかにする。

最後に第7章では、本研究を通じて得られた結果を総括的に整理して結論とする。

第2章 実験方法

2. 1 試料の作製

母合金はつぎのようにして作製した。電解鉄(純度99.9%)と高純度ケイ素(純度99.999%)およびフェロボロン($C < 0.2\%$)を原料として所定の組成に秤量した後、高純度アルミナるつぼを用いてアルゴンガス雰囲気中で高周波溶解し、溶湯を内径約4mmの不透明石英管で吸い上げて直ちに水冷却凝固させた。つぎに、この母合金から図2-1に示すような単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。急冷用ロールは直径110mmの純銅製で回転数約4000rpm、噴射ノズルの直径は0.5mm、ノズルとロールの間隔は約1mm、噴射ガス圧9.8~19.6kPa(0.1~0.2kg/mm²)の条件で作製した。得られた試料の寸法は厚さが25~35 μ m、幅が約1mmであった。

試料がアモルファス状態であることの判定条件は、X線回折測定(単色CuK α 線使用)において結晶性の回折ピークが認められないこととした。この際、X線を照射する面は必ず自由表面(液体急冷時にロールと接触しなかった面)とした。また、同時にメスバウアースペクトルの測定も行い、アモルファス合金に特有の広がった6本の吸収ピークが観測されることを確認した。

試料の組成は化学分析によって決定した。実験に用いた試料の組成表示はすべて分析結果による組成でat%表示である。

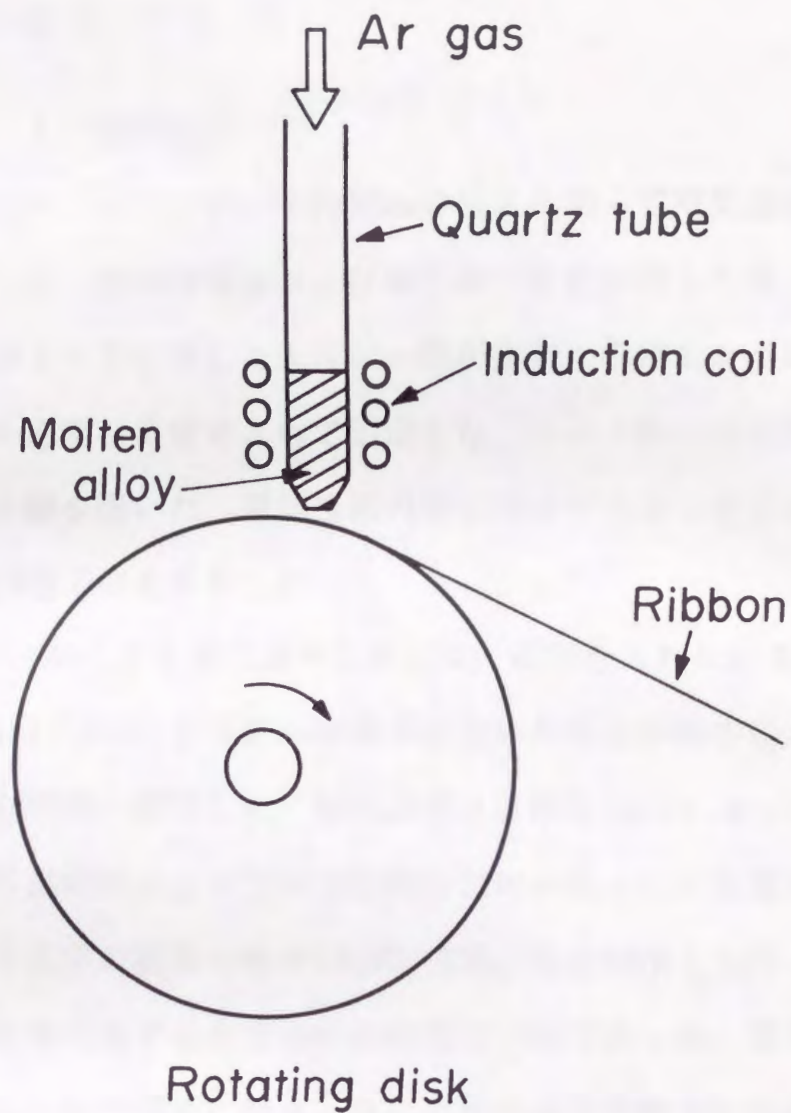


図 2 - 1 単ロール式液体急冷装置の概略図.

誘導加熱コイルで溶解されたインゴットは、アルゴンガス圧によって石英ノズルの先端から高速回転している銅製ロール上に吹き付けられてアモルファスリボンとなる。

2. 2 測定方法

2. 2. 1 電気抵抗

アモルファスリボンを約50mmの長さに切って電気抵抗測定用の試料とした。試料は電流および電圧端子を点溶接した後、熱電対とともに図2-2に示したような一端が真空に引けるようになった内径10mmの透明石英管に入れて固定した。リード線には直径0.1mmのニッケル線を用いた。電気抵抗の測定法はポテンシオメータを用いた直流四端子法を採用した。

定速加熱による電気抵抗の変化は、試料を入れた石英管を真空(10^{-3} Pa以下)に引きながら無誘導に巻いた電気炉の中に入れ、加熱しながら同時に測定した。加熱速度は0.05 K/s (3 K/min)であった。一方、等温焼鈍および等時間焼鈍は試料の入った石英管を真空に引きながら所定の温度の塩浴(NaNO_2 - KNO_2)中に侵漬して行った。試料が焼鈍温度に達するまでの平均時間は120sであった。電気抵抗の変化は、所定の時間毎に焼き入れにより焼鈍を中断して液体窒素中で測定した。この際、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に導入する方法で行った。初期冷却速度は30 K/sであった。なお液体窒素温度の変動は測定試料と同じ組成のダミーを用いて補正した。

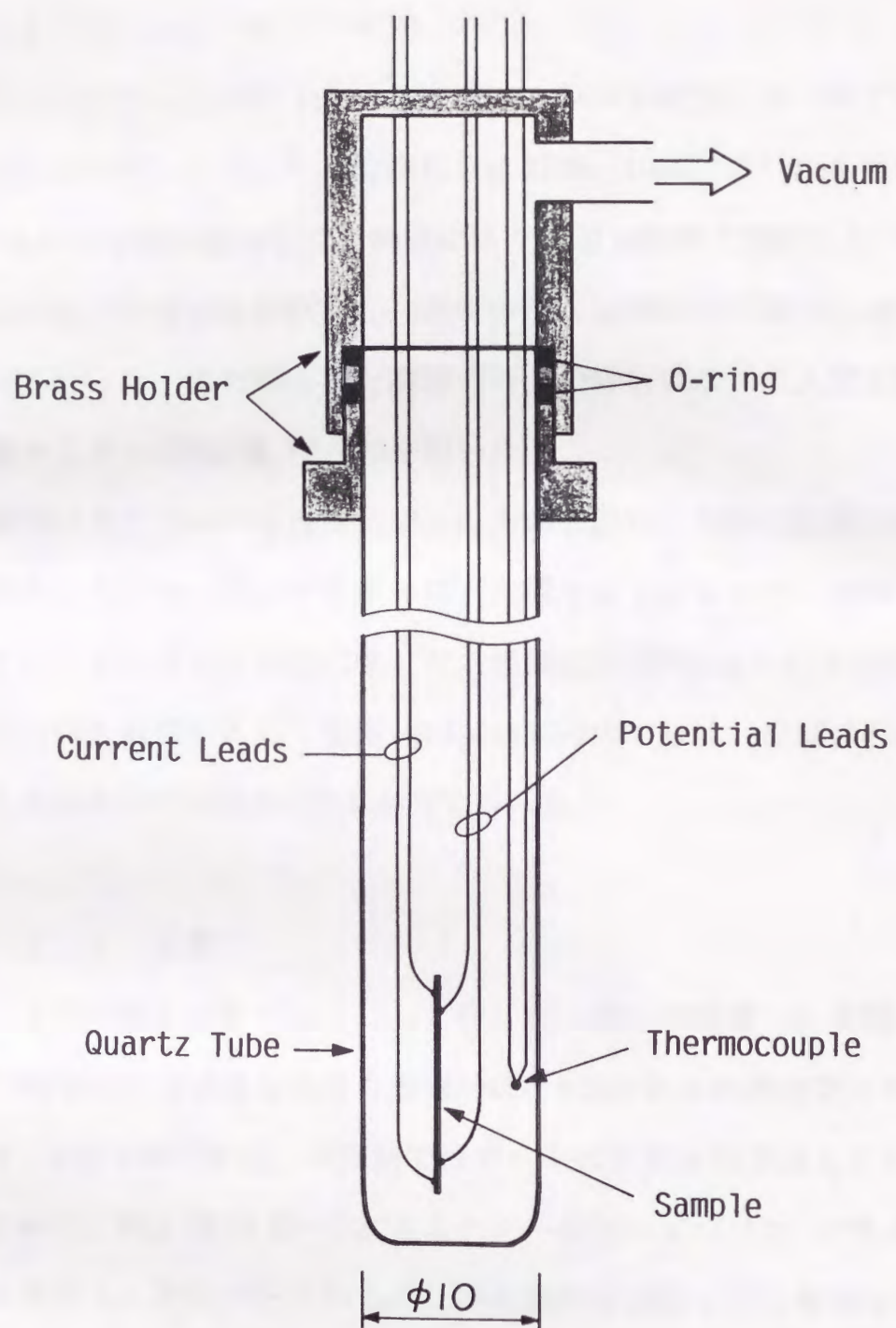


図 2-2 電気抵抗測定用の試料ホルダー

2. 2. 2 メスバウアー分光

メスバウアースペクトルの測定はエルシント社製メスバウアー装置AME-50を用いて行った。線源には0.37GBq(10mCi)の ^{57}Co を用い、14.4keVの γ 線を使用して透過法により室温大気中で測定した。線源はのこぎり歯状波で駆動し、速度の校正は純鉄の薄膜(25 μm)を用いて行った。また得られた測定データの解析には九州大学大型計算機センターのFACOM VP-100を用いた。

試料は長さ15mmの短冊状に切ったものを用い、中央に直径10mmの穴のあいたアルミ製のホルダーに穴を覆うようにならべ、両端を粘着テープで固定して測定に供した。焼鈍は内径約2mmの不透明石英管に試料を真空封入して塩浴(NaNO_2 - KNO_2)中で行い、冷却は石英管ごと氷塩水中(253K)に焼き入れて行った。

2. 2. 3 比熱

比熱の測定は次のようにして行った。測定に使用した装置は、理学電機製の高感度示差走査熱量計DSC-8230Bおよび熱分析ステーションTAS-100である。本実験ではデータの解析を効率良くすすめるために、TAS-100をRS-232Cコネクターを用いてパソコン(PC-9801F)と接続し、測定データからの比熱曲線の計算ならびに解析を行った。ここで比熱は次のようにして算出した。示差走査熱量計によって測定されるのは、基準試料に対する測定試料の単位時間当たりの熱量変化(示差走査熱量) dH/dt である。いま加熱速度を dT/dt ,

試料の質量を m , 1モル当たりの質量を M とすると定圧の測定条件下では次式によりみかけの定圧比熱 C_p が得られる.

$$C_p = \frac{dH}{dt} \cdot \frac{1}{\frac{dT}{dt}} \cdot \frac{1}{\frac{m}{M}} = \frac{dH}{dT} \cdot \frac{M}{m} \quad (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \quad (2.1)$$

以下このみかけの比熱を単に比熱と呼ぶことにする. 測定は純Alを標準試料とし, 高純度アルゴンガスフロー中で行った. 試料の質量は約20mg, 加熱速度は0.33 K/s (20 K/min) とした. 実験に先立ち装置の校正を行った. 温度の校正にはNiのキュリー温度(631 K)を用い, 熱量の校正にはIn, SnおよびPbの融解熱それぞれ3.26, 7.03, 4.77 kJ/molを用いた. 一方, 試料の熱処理は試料を内径約2mmの不透明石英管に真空封入した後, 所定の温度の塩浴(NaNO_2 - KNO_2)中に侵漬して行った. 所定の時間焼鈍した試料は石英管ごと氷塩水中(253 K)に焼き入れて冷却した.

2. 2. 4 B-H曲線

B-H曲線の測定には交流による磁気誘導法を用いた。測定方法は以下の通りである。空隙磁束補償用コイルを付した磁束検出コイルに試料を挿入し、それを励磁用ソレノイドコイルの中へ設置する。励磁用のコイルに交流電流を流して励磁すると、電磁誘導により磁束 ϕ の時間変化 $d\phi/dt$ に比例した電圧 V が発生する。

$$V = -n \frac{d\phi}{dt} = -n S \frac{dB}{dt} \quad (2. 2)$$

ここで n は磁束検出コイルの巻数、 S は試料の断面積そして B は試料の磁束密度である。この電圧を適当な時定数の積分回路を通して時間で積分すると試料の B に比例した電圧をとり出すことができる。この電圧をデジタル記録計のY軸に入力する。一方、励磁コイルに発生する磁界はコイルに流した電流に比例するので、この電流に比例した電圧を抵抗を用いてとり出しデジタル記録計のX軸に入力する。つぎにデジタル記録計のデータをX-Yプロッターに出力してB-H曲線を得る。なお励磁コイルの磁界はガウスメータを用いて校正した。

測定には長さ80mmに切ったストレートのリボンを用い、測定はすべて室温で行った。焼鈍は内径約2mmの不透明石英管に試料を真空封入して、塩浴(NaNO_2 - KNO_2)を用いて行った。冷却は石英管ごと氷塩水中(253K)に焼き入れて行った。

2. 2. 5 X線回折

作製したすべてのリボン状試料は、実験に供する前にアモルファス状態であることを確認するためX線回折パターンの測定を行った。X線源にはグラファイトモノクロメータで単色化したCuK α 線(出力40kV, 100mA)を用いた。試料を15×20mmの窓の空いたガラス製ホルダーに窓を覆うように並べてはりつけ、試料の自由表面(液体急冷時にロールと接触しなかった面)側にX線があたるように設置した。測定は 2θ が $10^\circ \sim 100^\circ$ の範囲を $0.033^\circ/\text{s}$ ($2^\circ/\text{min}$)の速度で走査して行った。

一方、アモルファス構造の変化を調べるために相関関数の測定も行った。この場合、散乱ベクトル $Q (=4\pi \sin \theta / \lambda)$ の大きいところまで測定するために、波長 λ の短い単色化したMoK α 線(出力40kV, 10mA)をX線源として用いた。測定は $Q = 8 \sim 130 \text{ nm}^{-1}$ の範囲を 2θ の走査速度 $0.0083^\circ/\text{s}$ ($0.5^\circ/\text{min}$)で行った。また、相関関数の解析は文献(44)の方法によった。

2. 2. 6 微小硬度

微小硬度の測定はマイクロビッカース硬度計を用いて、荷重0.98N, 測定時間30sの条件で行った。測定面はすべてリボンのロール面(液体急冷時にロールと接触した面)側とし、表面をバフ研磨したあと黄銅板上に固定して圧痕を打った。同一試料に対して20個所の測定を行った。

第3章 物性の不可逆的变化を伴う 構造緩和過程

作製したままの試料ではアモルファス構造は比較的高いエネルギー状態にある。このため熱的な刺激によって容易に原子の再配列を起こし、より安定なアモルファス構造へと緩和する。このとき物性の不可逆的な変化を伴う。このような構造緩和において重要な役割を演じるのは、液体状態からの超急冷の過程で過剰に凍結された自由体積である。ここでは、この構造緩和過程を構造に敏感な物性のひとつである電気抵抗の測定により調べ、得られた結果を自由体積との関連において解析する。更にメスバウアースペクトルの測定を行い、構造緩和過程における局所的な原子の再配列挙動を明らかにする。

3. 1 電気抵抗

3. 1. 1 等温焼鈍による変化

図3-1～図3-3は $\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$ 、 $\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Si}_{15}$ および $\text{Fe}_{79}\text{B}_{10}\text{Si}_{11}$ の各アモルファス合金を、作製したままの状態から図中に示した各温度で等温焼鈍したときの電気抵抗の時間変化を示したものである。縦軸は電気抵抗の変化量($\Delta R = R(t) - R_0$)を作製したままの状態での抵抗値 R_0 (77Kで測定)で規格化して示した。いずれの場合も電気抵抗は短時間で急激に減少し、その後、焼鈍時間とともにゆる

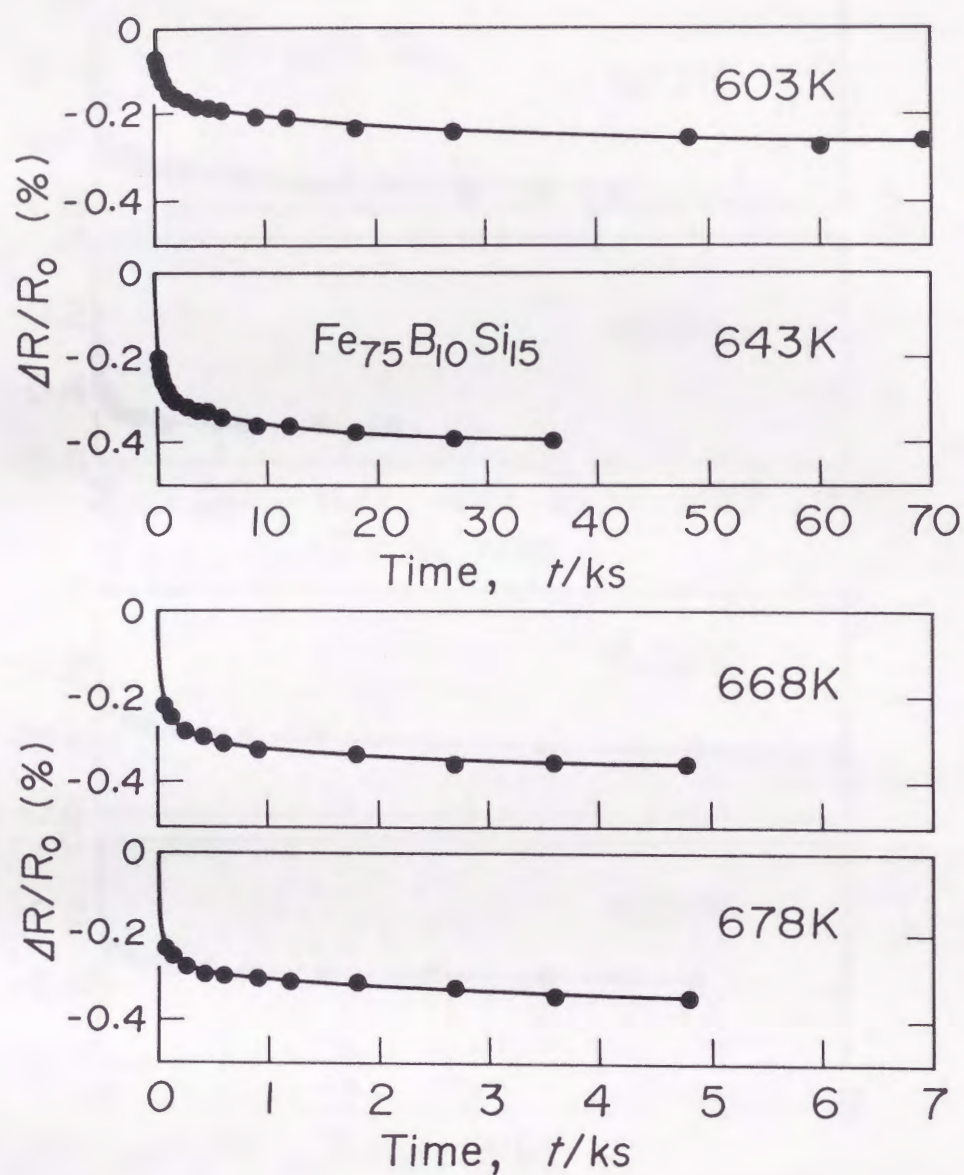


図 3-1 $\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$ アモルファス合金の等温焼鈍に伴う電気抵抗変化.

作製したままの状態から図中に示した各温度で焼鈍.
結晶化温度は828K. 電気抵抗はすべて77Kで測定.

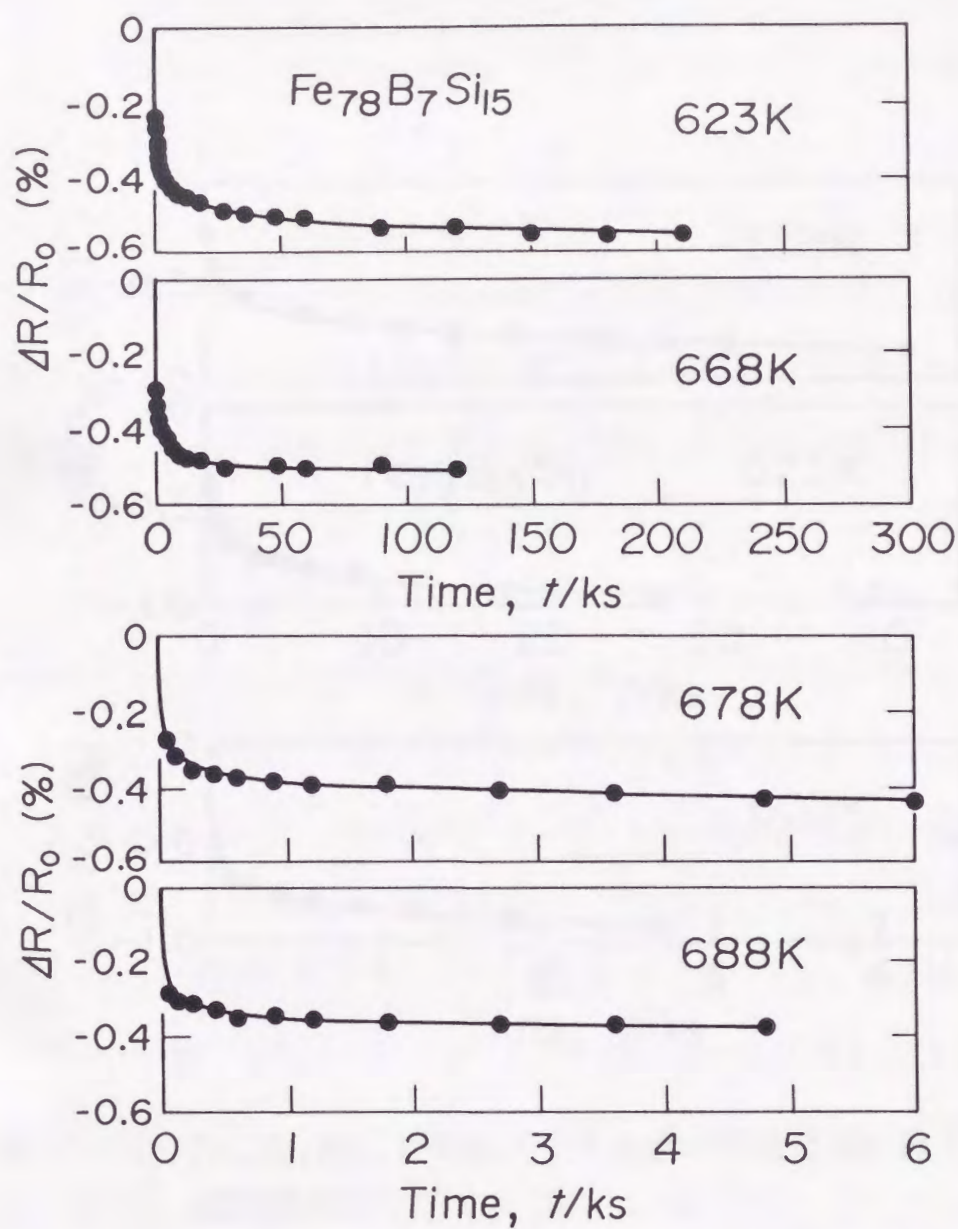


図 3-2 $\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Si}_{15}$ アモルファス合金の等温焼鈍に伴う電気抵抗変化.

作製したままの状態から図中に示した各温度で焼鈍.
結晶化温度は785K. 電気抵抗はすべて77Kで測定.

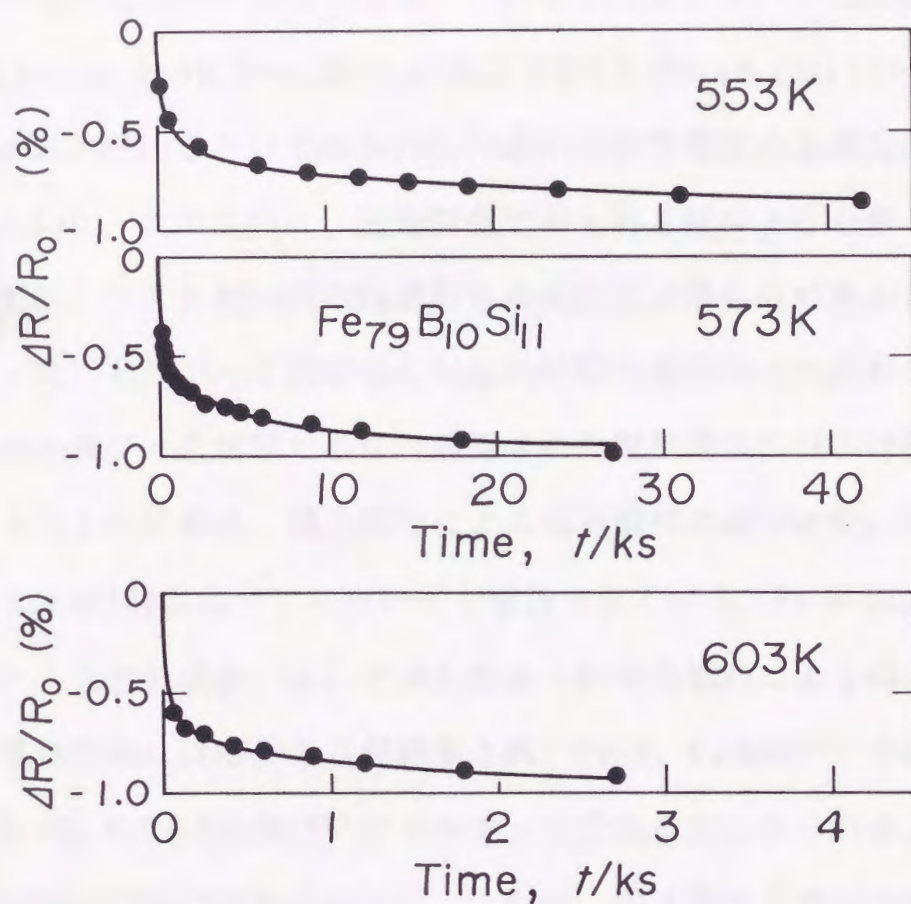


図 3-3 $\text{Fe}_{79}\text{B}_{10}\text{Si}_{11}$ アモルファス合金の等温焼鈍に伴う電気抵抗変化.

作製したままの状態から図中に示した各温度で焼鈍.
結晶化温度は704K. 電気抵抗はすべて77Kで測定.

やかに減少している。長時間側では電気抵抗がほとんど変化しなくなり、擬平衡値を示すところがみられる。また、この擬平衡値には焼鈍温度依存性が認められる。これらの合金をそれぞれ678 K ($\text{Fe}_{7.5}\text{B}_{1.0}\text{Si}_{1.5}$), 688 K ($\text{Fe}_{7.8}\text{B}_7\text{Si}_{1.5}$) および 603 K ($\text{Fe}_{7.9}\text{B}_{1.0}\text{Si}_{1.1}$) で、さらに焼鈍を続けるといずれも10ks付近から電気抵抗の急激な減少が観察された。この減少は、短時間側でみられる減少よりも著しく急勾配で起こり、X線回折の結果から結晶化によるものであることがわかった。したがって図に示した焼鈍時間の範囲内では試料はいずれもアモルファス状態であり、観測された電気抵抗の減少は構造緩和によるものである。構造緩和による電気抵抗の減少は $\text{Fe}_{8.1}\text{B}_{1.9-x}\text{Si}_x$ ($3 \leq x \leq 10$) 合金⁽⁴⁵⁾ についても報告されている。Fe-B-Si系アモルファス合金の場合、ここで示したように等温焼鈍による構造緩和では電気抵抗には減少のみが観測され、Fe-Ni-Mo-B系⁽⁴⁶⁾ やFe-TM-B (TM=Ti, V, Cr, Mn)系⁽⁴⁷⁾ アモルファス合金などにみられるような抵抗の増加現象は観測されない。これは、第4章で示すように電気抵抗の増加に寄与するとされている化学的短範囲規則化が、本合金系では電気抵抗の減少をもたらすことによる。

ここで注目すべきことは、長時間側で電気抵抗がほとんど変化しなくなり擬平衡値を示すところが観測されることである。これは電気抵抗からみた起こるべき不可逆的構造変化が、この時点ですべて起こってしまって、アモルファス構造が各焼鈍温度における一種の擬平衡状態になったためと考えられる。すなわち、作製したまま

の状態ではアモルファス構造は熱的に非常に不安定な原子配列をしており、熱的刺激によって再配列を起こすけれども、熱処理条件によっては一気に熱平衡状態の原子配列すなわち結晶化へと進むのではなく、一旦アモルファス状態の中のより安定な状態に対応する原子配列を実現して、この状態で見かけ上原子の再配列を停止するものと考えられる。アモルファス状態にこのような安定状態が存在することは、実用材料として用いる際の熱処理条件を与えるものとしてきわめて重要である。このことについては第4章において詳しく議論する。

ところで、Fe-B-Si系アモルファス合金について、構造緩和による0.12~0.15%の密度の増加⁽⁴⁸⁾および粘度の増加⁽⁴⁹⁾が報告されている。これは液体状態からの超急冷の過程で過剰に凍結された自由体積が焼鈍による構造緩和によって消滅するためである。したがって、ここで観測された電気抵抗の減少は、自由体積の消滅および再分布を伴う原子の再配列すなわちトポロジカルな短範囲規則化によるものと考えられる。そこで、次に電気抵抗と自由体積の関連について検討する。

3. 1. 2 焼鈍による温度係数の変化

一般に金属，合金の構造的な変化は電気抵抗の温度係数に反映される．したがって，構造緩和の前後におけるアモルファス構造の違いは，温度係数の差として観測されるはずである．そこで，焼鈍の前後において電気抵抗の温度係数の測定を行った．図3-4は $\text{Fe}_{79}\text{B}_{10}\text{Si}_{11}$ アモルファス合金を603Kで2.7ks焼鈍したときの焼鈍の前後における電気抵抗の温度変化を示したものである．電気抵抗は焼鈍前の試料の300Kにおける抵抗値 $R_0(300)$ で規格化して示している．測定は加熱による構造変化が無視できる低温領域(323K～478K)で行い，0.05K/s (3K/min)の加熱速度で昇温した．黒丸は焼鈍前の試料を定速加熱したときのもので，白丸は焼鈍後再び加熱したときのものである．いずれの場合も電気抵抗は温度に対して直線的に増加している．このことは，遷移金属を含むアモルファス合金の電気抵抗は， $T > \Theta_D/2$ (Θ_D はDebye温度で本合金では約300K)の高温域では，温度の1次に比例するというCoteとMeiselの理論的考察⁽⁵⁰⁾と一致する．また図から明らかなように焼鈍によって電気抵抗は減少し，抵抗の温度係数 α は増大している．表3-1は焼鈍による300Kでの抵抗の変化 $\Delta R/R(300)$ ($\Delta R = R_{as} - R_{ann}$)および温度係数の変化 $\Delta \alpha (= \alpha_2 - \alpha_1)$ を他のアモルファス合金についての結果も含めて示したものである．ここで温度係数 α は昇温速度が安定した378～478Kでの測定値を最小二乗法により直線近似(図中の実線)して求めた．また $\Delta R/R(300)$ はこの直線を300Kへ外挿

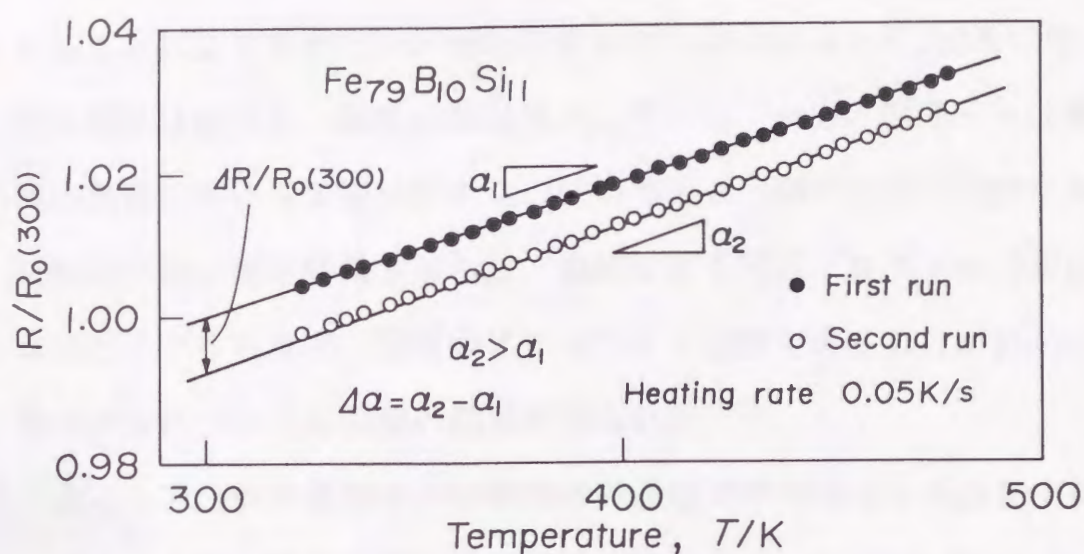


図 3-4 定速加熱による電気抵抗の温度変化。
 ●印は作製したままの試料に対する測定値。
 ○印は603Kで2.7ks焼鈍後の測定値。
 加熱速度は0.05 K/s (3 K/min)。

表 3-1 焼鈍に伴う300Kでの電気抵抗および温度係数の変化。

$$\Delta R = R_{as} - R_{ann}, \quad \Delta \alpha = \alpha_2 - \alpha_1.$$

Sample	Heat treatment	$\Delta R / R(300K)$ (%)	$\Delta \alpha$ (K ⁻¹)
Fe ₇₅ B ₁₀ Si ₁₅	678K-3.6ks	0.36	0.27×10 ⁻⁵
Fe ₇₈ B ₇ Si ₁₅	688K-4.8ks	0.38	0.12×10 ⁻⁵
Fe ₇₉ B ₁₀ Si ₁₁	603K-2.7ks	0.83	2.05×10 ⁻⁵

することにより求めた。いずれの合金でも焼鈍によって300Kでの電気抵抗は減少し、温度係数は増大している。一方、図3-5は焼鈍の前後におけるX線回折測定の結果である。図中には比較のために結晶化後の測定結果も示した。焼鈍による回折プロファイルの変化はほとんどみられず、試料がアモルファス状態であることがわかる。他の合金についても同様の結果が得られた。

ところで、液体状態からの超急冷の過程でアモルファス合金中に凍結される自由体積の量は冷却速度に依存する。Alliaら⁽⁵¹⁾は冷却速度の異なるいくつかの $\text{Fe}_{81.5}\text{B}_{14.5}\text{Si}_4$ アモルファス合金について、透磁率の磁気余効と室温における電気抵抗およびその温度係数との相関を調べた。ここで透磁率の磁気余効は自由体積にきわめて敏感な物性である。その結果、両者の間にはきわめて良い相関が存在し、自由体積の減少は室温における電気抵抗の減少と温度係数の増加をもたらすことを見いだした。また、彼らは遷移金属を含むアモルファス合金の電気抵抗に関する理論に構造緩和過程を原子レベルでの応力の変化によって記述する考えを導入することにより、構造緩和による電気抵抗の温度係数の変化 $\Delta\alpha$ と自由体積の変化 ΔV との間に次式の関係を導いた⁽⁴⁸⁾⁽⁵²⁾。

$$\Delta\alpha = C \cdot \Delta V \quad (3.1)$$

ここで、 C は試料の組成および作製条件(特に急冷速度)によって決まる定数である。 Fe-B-Si 系アモルファス合金の場合は $C < 0$ であり、自由体積の減少は温度係数の増加をもたらす。したがって表3-1

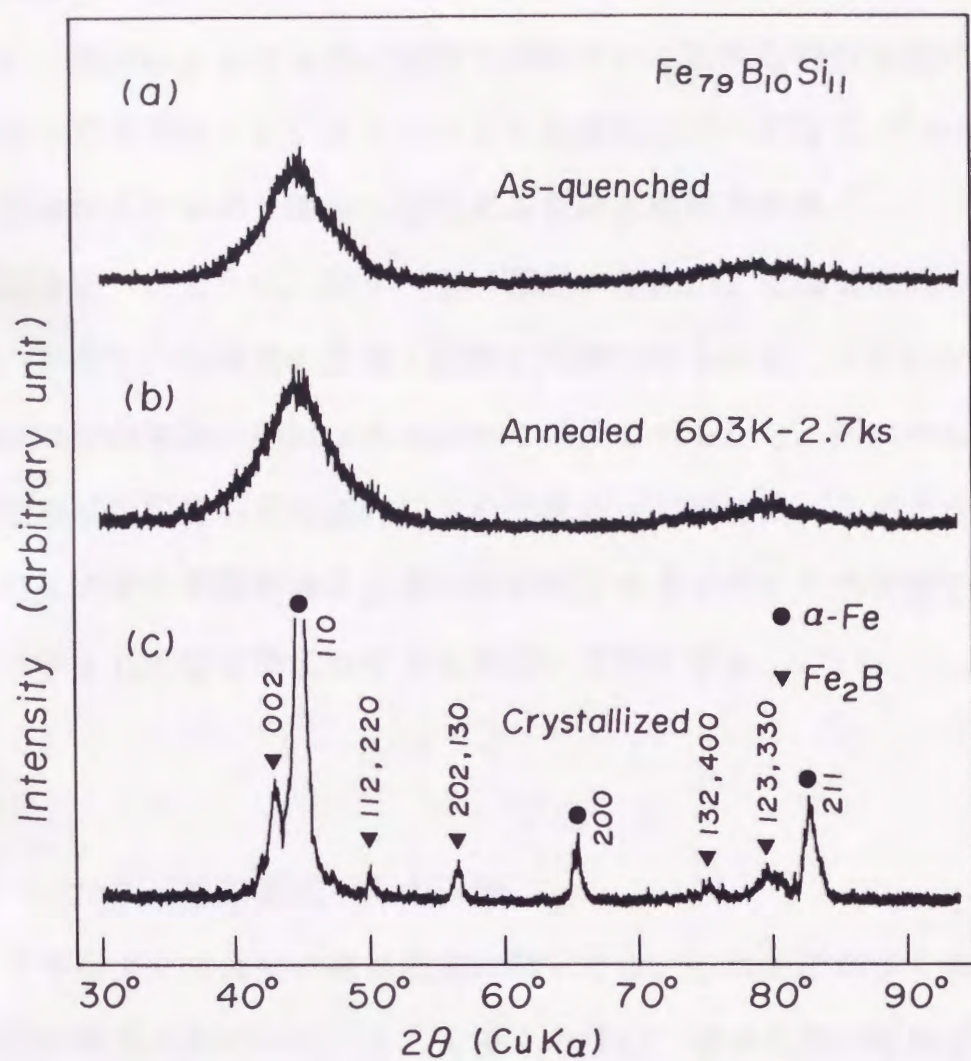


図 3-5 X線回折プロファイル.

(a) 作製したままの状態.

(b) 603Kで2.7ks焼鈍後.

(c) 結晶化後.

に示した焼鈍による室温(300K)での電気抵抗の減少および温度係数の増大は、焼鈍によって自由体積が減少したことを示している。液体状態からの超急冷のために不安定な位置で凝固させられた各原子が、焼鈍により超急冷の過程で凍結された過剰な自由体積の消滅を伴って原子間ポテンシャルのより安定な位置へ変位し、アモルファス構造がより安定な構造へ変化するものと理解される。

以上述べたように、図3-1～図3-3に示した電気抵抗の変化は、過剰な自由体積の消滅と密接に関連づけられることがわかった。過剰な自由体積の消滅は不可逆的な現象であるから、図にみられる電気抵抗の変化も不可逆的なものである。次節では、このような電気抵抗の変化挙動を液体金属の電気抵抗を表す式を自由体積をパラメータとして書き換えたモデルを用いて解析する。

3. 1. 3 電気抵抗と自由体積

アモルファス合金の電気抵抗に関しては、これまでに多くの測定結果が報告されている。そして多くの場合、液体金属の電気抵抗に関するZiman理論⁽⁵³⁾に基づいた解析がなされている。Mizutani⁽⁵⁴⁾は、アモルファス合金の電気抵抗はその磁性状態に応じて論ずる必要があることを指摘している。それによるとZiman理論に基づく解析が十分に有効であるのは、温度に依存しない小さな磁化率を示す合金で、 s 、 p -伝導電子のみが伝導現象にあずかる場合である。

しかしながら、Fe-B-Si系合金のように実用上有用であるアモルファス合金のほとんどが遷移金属を主成分とし、室温以上にキュリー温度をもつ強磁性合金である。このような合金では s, p -伝導電子に加えて原子のまわりにある程度局在した d -電子も伝導に関与する。さらに伝導電子と磁気モーメントとの相互作用も起こる。このため伝導電子の挙動は極めて複雑になり理論的取り扱いはかなり難しい状況にある。そこで、ここでは現象論的な観点から図3-1～図3-3に示した等温焼鈍による電気抵抗の変化を解析する。

前節で明らかにしたように抵抗のこのような変化は自由体積の減少によるものである。一方、自由体積の変化は構造因子の変化をもたらすことが知られている⁽⁵⁵⁾。KeltonとSpaepen⁽⁵⁶⁾は自由体積と構造因子のこのような関連を根拠にして、Ziman理論によって与えられる電気抵抗の式は自由体積をパラメータとして書き換えられることを示した。それによると作製したままのアモルファス合金を等温焼鈍した場合に観測される電気抵抗の時間変化 $\Delta R(t)/R_0$ は、つぎのような式で自由体積の時間変化 $V_f(t)$ と関係づけられる。

$$\frac{\Delta R(t)}{R_0} = \left\{ KV_H + \frac{V_0 + V_f(0)}{3} \right\} \times \left\{ \frac{1}{V_0 + V_f(t)} - \frac{1}{V_0 + V_f(0)} \right\} \quad (3.2)$$

ここで K は組成および作製条件によって決まる定数、 V_H は原子を剛体球と考えたときの体積である。また、 V_0 はアモルファス合金が最も緩和した状態にあるときの原子体積である。なお $V_f(0) \equiv$

$V_f(t=0)$. ところで $V_f(t)$ は粘性に対する自由体積理論⁽⁵⁷⁾により粘度の変化 $\eta(t)$ と次式の関係にある.

$$\eta(t) = \eta_0(T) \exp\left\{\gamma V^* / V_f(t)\right\} \quad (3.3)$$

ここで $\eta_0(T)$ は温度因子, γ は幾何学的因子と呼ばれるもので $0.5 < \gamma < 1$ の値をとる. V^* は原子の拡散のためのジャンプに必要な自由体積の臨界値を表す. また, Fe-B-Si系アモルファス合金についてのクリープの測定結果から次式が成り立つことがわかっている⁽⁵⁸⁾.

$$\eta(t) = \eta(0) + \dot{\eta} t \quad (3.4)$$

したがって等温焼鈍過程での自由体積の時間変化 $V_f(t)$ は次式で表すことができる.

$$V_f(t) = \gamma V^* / B(t) \quad (3.5)$$

$$B(t) = \ln\left[\frac{\dot{\eta} t}{\eta_0(T)} \exp\left\{-\frac{\gamma V^*}{V_f(0)}\right\} + 1\right] + \frac{\gamma V^*}{V_f(0)} \quad (3.6)$$

図3-1~図3-3において実線で示した曲線は式(3.2)による計算結果である. いずれの場合も測定値と良く一致している. 計算に際しては K , $V_f(0)$ および $\dot{\eta} / \eta_0(T)$ をパラメータとした. また $\gamma V^* = 0.1 V_0$ とし, V_0 として近似的に γ -鉄の原子体積 ($1.21 \times 10^{-2} \text{ nm}^3$) を用いた. さらに V_H は剛体球の直径を鉄原子の原子直径で近似して求めた. 計算に用いた各パラメータのうち K と $V_f(0)$ は組成ごとに焼鈍温度によらずほぼ一定の値を示した. これは, これ

らのパラメータは焼鈍前の試料の状態によって決まる定数であり、組成および作製条件が同じであれば焼鈍温度によらないことを支持している。一方、 $\dot{\eta}/\eta_0(T)$ は自由体積の変化の速度論に関するパラメータである。TaubとSpaepenの解析法⁽⁵⁹⁾に従って、次式で定義される $\dot{\eta}/\eta(0)$ の値の焼鈍温度依存性から等温焼鈍過程での自由体積の消滅に対する活性化エネルギーを算出した。

$$\frac{\dot{\eta}}{\eta(0)} = \frac{\dot{\eta}}{\eta_0(T)} \exp\left\{-\frac{\gamma V^*}{V_f(0)}\right\} \quad (3.7)$$

図3-6は $\dot{\eta}/\eta(0)$ の対数を焼鈍温度の逆数に対してプロットした結果である。いずれの合金でも良い直線関係が得られ、直線の傾きから活性化エネルギーの値として、 $\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Si}_{15}$ および $\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$ 合金では154kJ/mol(1.6eV)、 $\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$ 合金では222kJ/mol(2.3eV)が得られた。明らかに前の2組成のアモルファス合金と後の合金では自由体積の消滅に対する活性化エネルギーに大きな違いがみられる。これは焼鈍によって起こる原子配列の変化が両者の間で著しく異なるためと考えられる。そこで、次節では $\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$ 合金および $\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Si}_{15}$ 合金についてメスバウアースペクトルの測定を行い、両合金間で局所的な原子の再配列挙動にどのような違いがあるかを検討する。

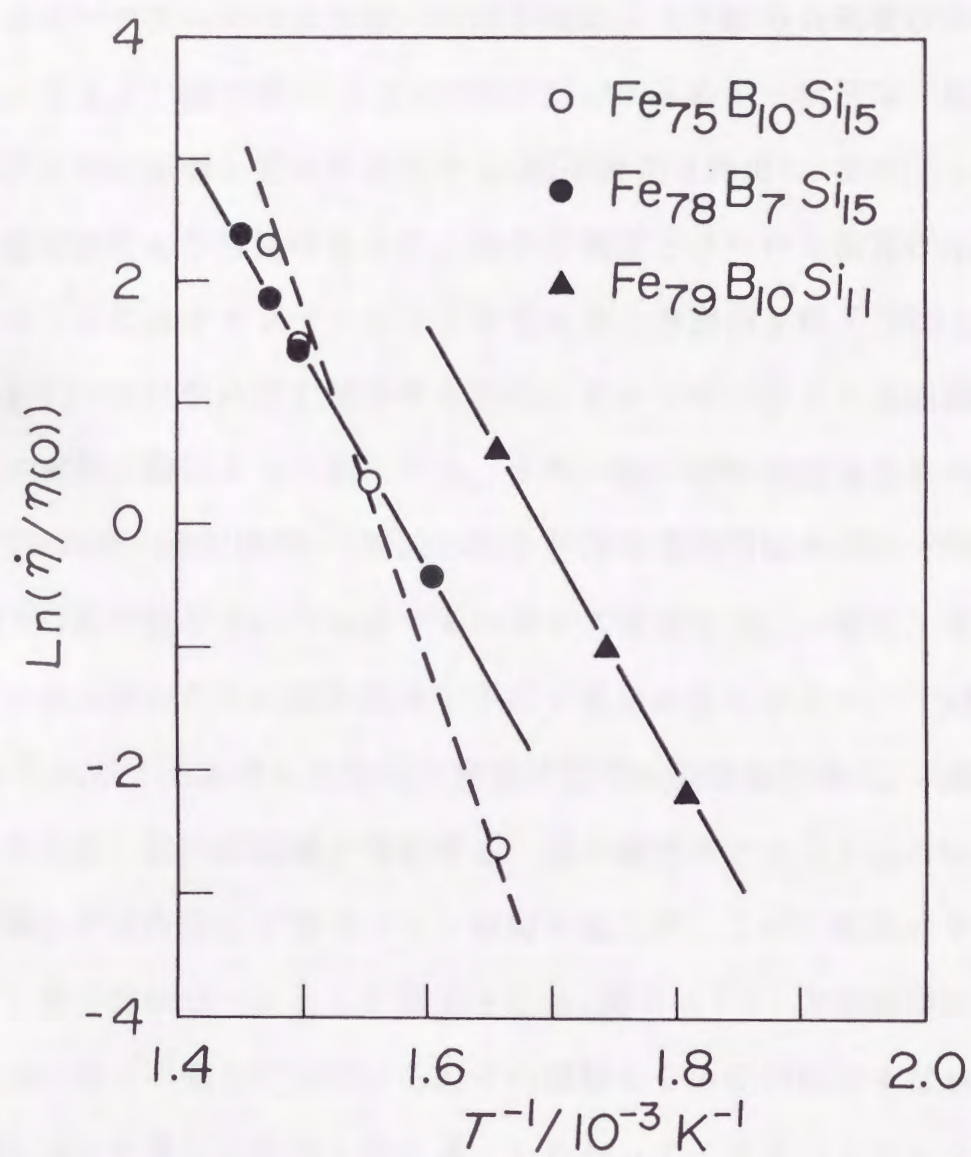


図 3-6 $\dot{\eta}/\eta(0)$ のアレニウスプロット.

実線および破線はデータ点の最小二乗法による直線.

3. 2 メスバウアー分光

メスバウアースペクトルとは原子核による γ 線の共鳴吸収スペクトルである。原子核(ここでは ^{57}Fe 核)のエネルギー状態は、周囲の電子状態の影響を受けて変化する(超微細相互作用)。まず、 s 電子は核位置にも存在確率をもち、核の正電荷とクーロン相互作用を生じる。これはアイソマーシフトを与える。外側の s 電子(例えば $4s$ とか $5s$)は結合に深く関与するため、アイソマーシフトは周囲の原子の配列状態によって変化する。また、核が電気四重極をもつ場合(^{57}Fe の第一励起状態)、周囲の原子が作る電場勾配との間で四重極相互作用が生じる。これはアモルファス合金では、一般に、その構造的特殊性のために試料全体で平均すると非常に小さい。つぎに、Fe-B-Si系アモルファス合金は室温付近では強磁性を示し、Fe原子の核位置には内部磁場が存在する。核の磁気モーメントはこの内部磁場と相互作用して核ゼーマン分裂を起こす。このためスペクトルは6本の吸収ピークとして観測される(図3-7)。内部磁場の大きさはFe原子の周りに存在する原子の種類やその配列状態すなわち環境によって著しい影響を受ける。したがって、メスバウアースペクトルの測定により原子核のまわりの電子状態と局所的な原子配列について知ることができる。そこで、自由体積の消滅に対する活性化エネルギーに著しい違いがみられた $\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$ と $\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Si}_{15}$ アモルファス合金に対して、構造緩和過程での局所的な原子の再配列挙動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。

3. 2. 1 超微細相互作用の変化

図3-7は、 $\text{Fe}_{7.8}\text{B}_7\text{Si}_{1.5}$ 合金の等温焼鈍にともなうメスバウアー・スペクトルの変化を示したものである。焼鈍時間9 ksまではスペクトルの形状に大きな変化はみられないが、36.3 ksでは2番目と5番目の吸収ピークの強度が大きく減少している。このような変化は冷間圧延によっても起こる。これは第6章で詳しく述べるように試料面に対して平行に配向した磁気モーメントの割合が減少したことを意味している。これに対して $\text{Fe}_{7.5}\text{B}_{1.0}\text{Si}_{1.5}$ 合金においては、焼鈍時間の進行に伴うスペクトルの形状の変化はほとんどみられなかった。

ここでは、測定したスペクトルを式(3.8)と式(3.9)を用いて解析し、Fe原子の周りの局所的な原子配列の変化にきわめて敏感な平均のアイソマーシフト $\langle \delta \rangle$ および内部磁場 $\langle H \rangle$ の値を求めた。

$$f(z) = \sum_{i=1}^8 h_i \sum_{j=1}^N w_i^2 p_i(y - l_i) / [w_i^2 + (z - y)^2] \quad (3.8)$$

この式で z は線源と試料の相対速度に対応した変数で、1から $N(=1024)$ まで変化する。また h_i 、 l_i はそれぞれ各吸収ピークの高さおよび位置を表し、 w_i は $\alpha\text{-Fe}$ のスペクトルをローレンツ関数で再現したときの吸収ピークの半価幅である。 $p_i(x)$ は次式で表されるガウス関数である。

$$p_i(x) = \exp[-x^2(\ln 2)/(w_i)^2] \quad (3.9)$$

ここで w_i は各吸収ピークの半価幅である。 $f(z)$ が実測値と最も良く一致するように最小二乗法で h_i 、 l_i 、 w_i を決定することに

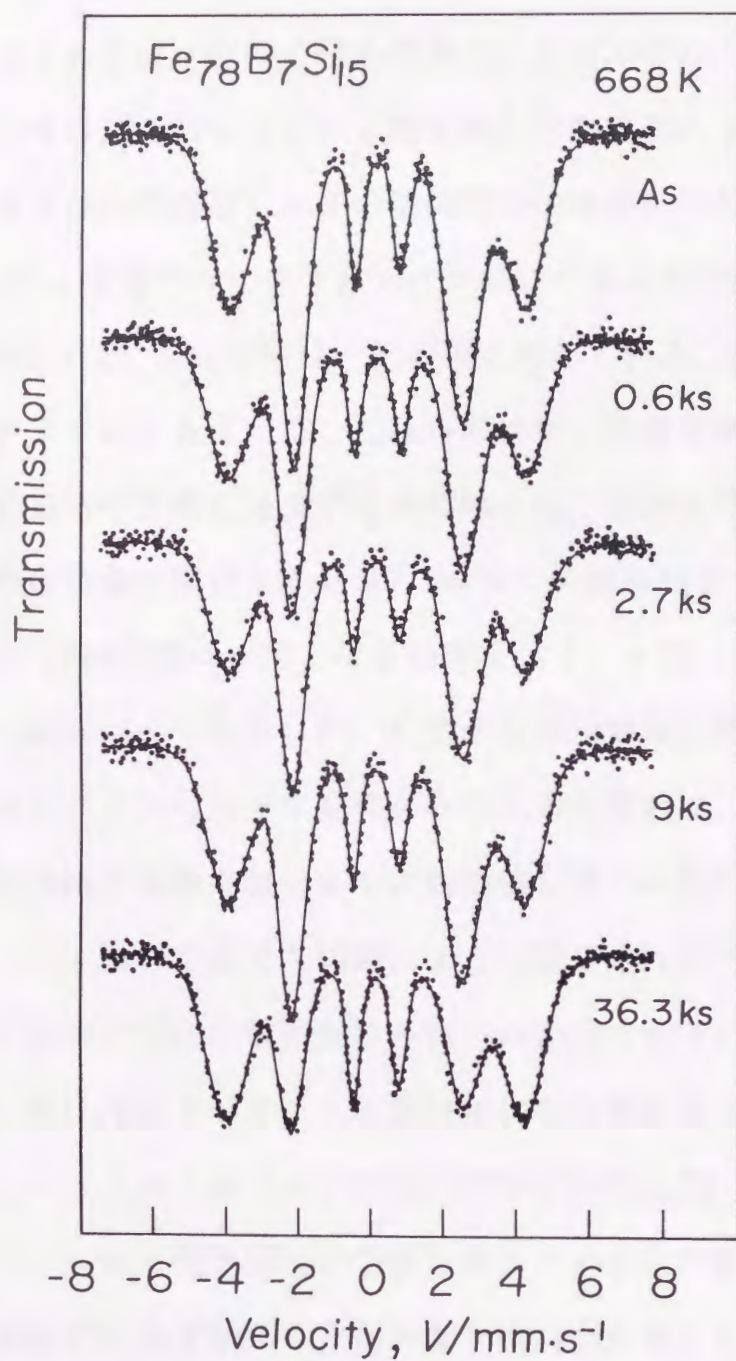


図 3-7 等温焼鈍に伴うメスバウアースペクトルの変化.
 焼鈍温度は668 K. スペクトルはすべて室温で測定.
 実線はガウス関数による再現曲線を表す.

より $\langle \delta \rangle$ および $\langle H \rangle$ の値を求めることができる。図3-8および図3-9は、このようにして得られた平均のアイソマーシフト $\langle \delta \rangle$ および内部磁場 $\langle H \rangle$ の焼鈍時間依存性を示したものである。Fe₇₅B₁₀Si₁₅合金では $\langle \delta \rangle$ と $\langle H \rangle$ のいずれも短時間の焼鈍で急激に増加した後、1 ks以降は一定の値を示している。図3-1と比較するとよくわかるように、これらの物性が急激な増加を示す時間域は電気抵抗が急激に減少する時間域と良く対応している。一方、Fe₇₈B₇Si₁₅合金の場合 $\langle \delta \rangle$ は2.7 ksまで急激な減少を示し、その後増加して9 ks以降は一定となる傾向を示す。 $\langle H \rangle$ には焼鈍による顕著な変化はみられないが、わずかな増加傾向が認められる。この場合も $\langle \delta \rangle$ に急激な変化がみられる時間域は、図3-2において電気抵抗が急激な減少を示す時間域と良く一致している。したがって、いずれの合金でも焼鈍によって起こるFe原子の周りの局所的な原子配列の変化が電気抵抗の減少の要因であることがわかる。ここで、特に注目すべきことは電気抵抗の急激な減少の見られる時間域で、 $\langle \delta \rangle$ および $\langle H \rangle$ の変化挙動が両合金間で全く異なることである。これは電気抵抗の急激な減少と対応して起こるFe原子の周りの局所的な原子配列の変化挙動が両合金で著しく異なっていることを示している。前節で述べたように、これらの合金の間には自由体積の消滅に対する活性化エネルギーに大きな差がみられた。おそらく原子の局所的な再配列挙動の違いが活性化エネルギーの差として反映されたものと解釈される。このような局所的な原子の再配

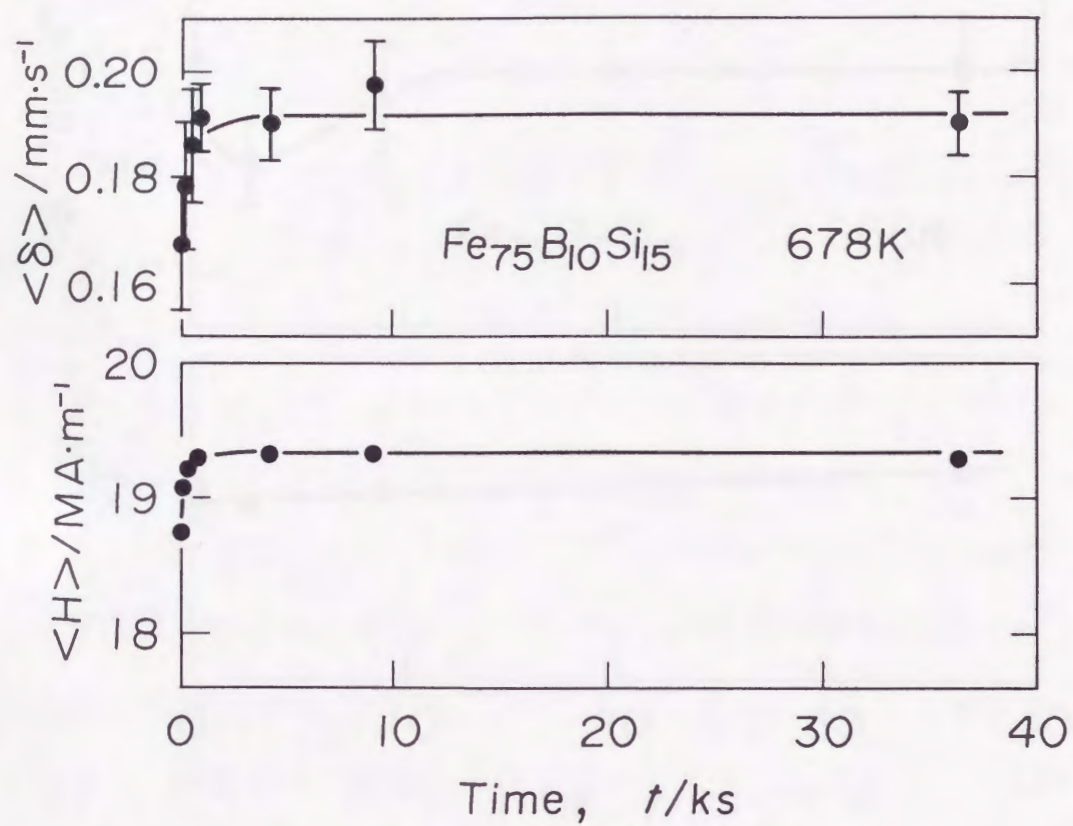


図 3-8 Fe₇₅B₁₀Si₁₅ アモルファス合金の678K等温焼鈍に伴う平均のアイソマーシフト(上)と内部磁場(下)の変化.

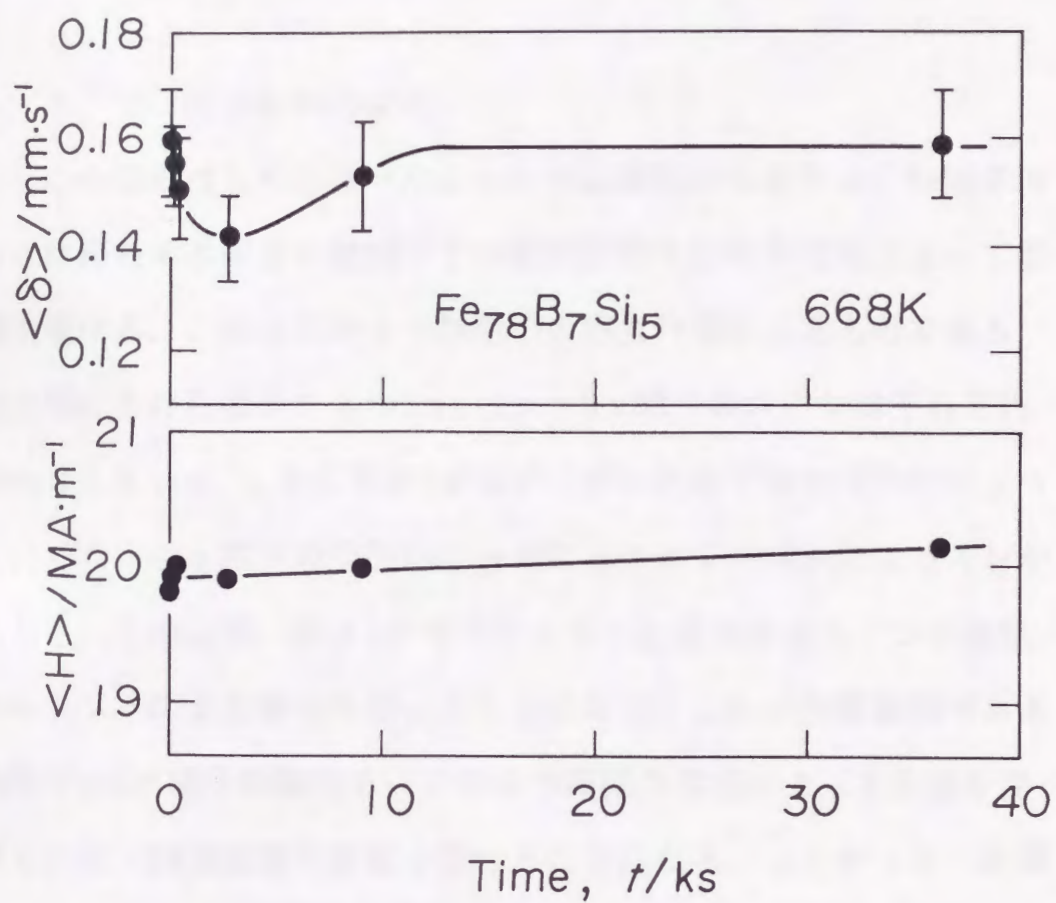


図 3-9 $\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Si}_{15}$ アモルファス合金の668K等温焼鈍に伴う平均のアイソマーシフト(上)と内部磁場(下)の変化.

列挙動の著しい違いは、第5章において詳しく議論するが、これらの合金のアモルファス構造の違いによるものとして説明できる。

3. 2. 2 原子配列の変化

この節のはじめに述べたように内部磁場の大きさは、Fe原子の周りに存在する原子の種類やその配列状態すなわち環境によって影響を受ける。これは次のような電子の相互作用によるものである。核位置にも存在確率をもつ $1s$ 、 $2s$ 、 $3s$ 電子のスピンはそれぞれ対をなしている。しかし不對 $3d$ 電子スピンとの交換相互作用によって、これらの s 電子の空間的な分布にはスピンの向きによるズレが生じる。この結果、核は $3d$ 電子のスピンと逆向きのスピンの磁気モーメントによる磁場を感じることになる。これが内部磁場である。Fe原子の $3d$ 電子の磁気モーメントは周囲の環境によって影響を受けるため、内部磁場も影響を受けることになる。したがって、内部磁場の変化からFe原子の周りの原子配列に関する情報を得ることができる。

アモルファス合金の場合、無秩序な原子配列のために個々のFe原子の周りの環境は均一ではなく、内部磁場は分布を有する。このためメスバウアースペクトルは広がりをもつようになる。図3-10は $\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Si}_{15}$ アモルファス合金のメスバウアースペクトルである。(a)は作製したままの試料、(b)は643Kで30ks焼鈍した試料のスペクトルである。黒い点が測定点を表す。いずれも広がった6本の吸

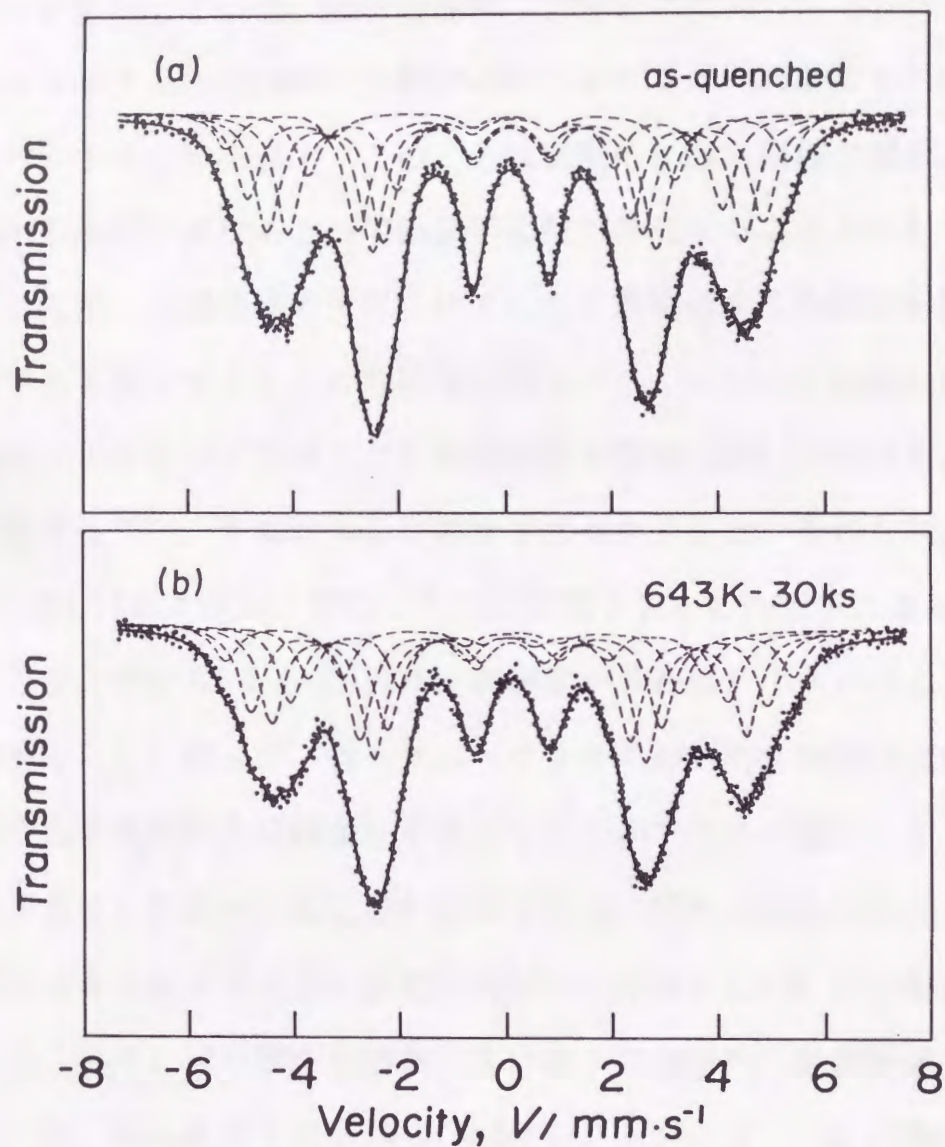


図 3-10 焼鈍による $\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Si}_{15}$ アモルファス合金のメスバウアースペクトルの変化.
 (a) 作製したままの状態. (b) 643 Kで30ks焼鈍後.
 破線は5つの成分(サブスペクトル)への分解を示す.
 各サブスペクトルは内部磁場の異なるFe原子サイトに対応する. 実線はすべての成分の和を表す.

収ピークを示している。解析の結果、測定されたスペクトルは5つのサブスペクトル(点線)に分解することができた。実線は5つのサブスペクトルの和を表す。このことは試料内に内部磁場の異なる、すなわち環境の異なる5つのFe原子位置が存在することを示している。ここで、内部磁場の大きさは主として最隣接するFe原子の数に依存すると仮定すると、この結果は図3-11に示したBernalの剛体球モデルにおいて実測された最隣接原子数(配位数) Z の分布と良く対応する⁽⁶⁰⁾。すなわち5つのサブスペクトルは、それぞれ $Z=8, 9, 10, 11$ および 12 に対応した内部磁場を有するFe原子によるものである。また $Z=7$ と $Z=13$ は出現頻度がきわめて小さいこととも一致する。したがって、各サブスペクトルの相対的な吸収面積から対応する配位数の出現頻度を見積もることができる。図3-12はこのようにして求めた配位数の分布である。図から明らかなように、焼鈍によるトポロジカルな短範囲規則化に伴って $Z=8, 9$ の割合が減少し、 $Z=11, 12$ の割合が増加している。また平均の最隣接原子数 $\langle Z \rangle$ は、それぞれ $\langle Z \rangle=9.9$ (焼鈍前)および $\langle Z \rangle=10.1$ (焼鈍後)でわずかに増加している。つぎに焼鈍前の試料に対するスペクトルについて、各サブスペクトルの1番目と6番目の吸収ピークの間隔から求めた平均の内部磁場 $\langle H \rangle$ を Z に対してプロットしたものを図3-13に示す。両者の間には良い直線関係が得られ、直線を外挿すると原点を通る。このことから着目しているFe原子の内部磁場に対して最隣接する各Fe原子は、あたかも平均として 2.02 MA/m (25.

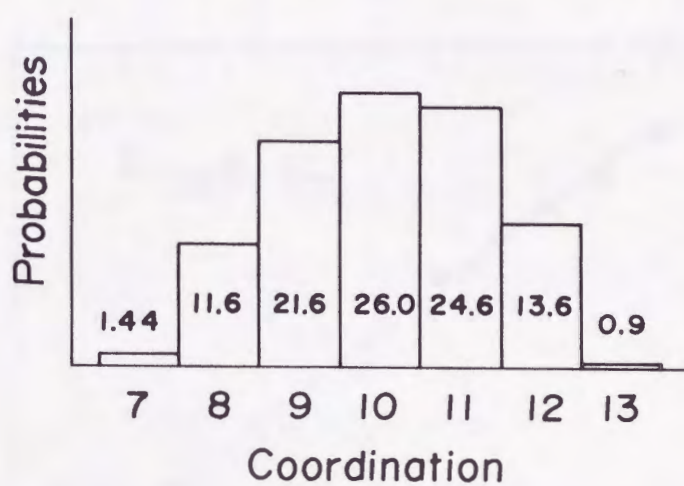
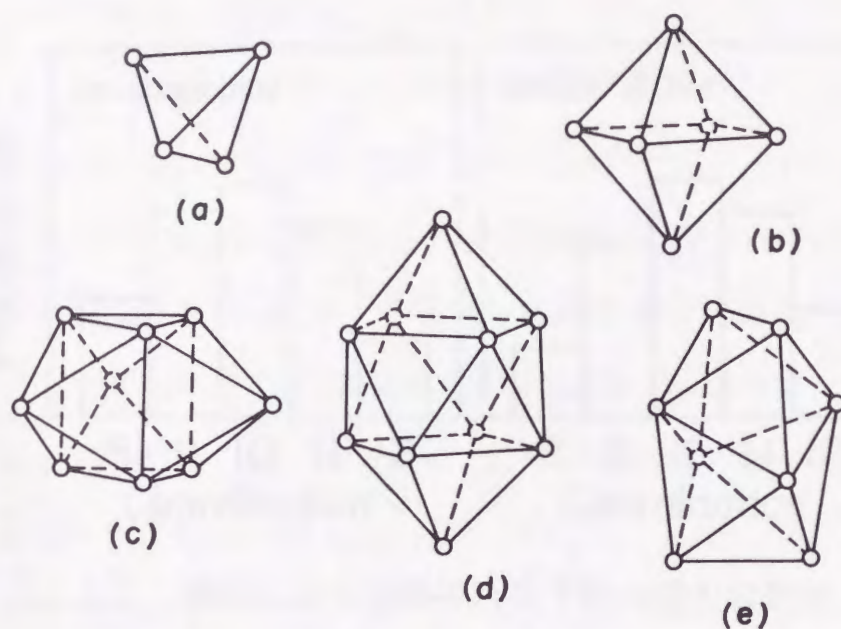


図 3-11 Bernalの剛体球モデルにおける最隣接原子数の分布.
 (a)~(e)はBernalモデルに出現する構造ユニット.
 ヒストグラム上の数値は出現の頻度(%)を示す.

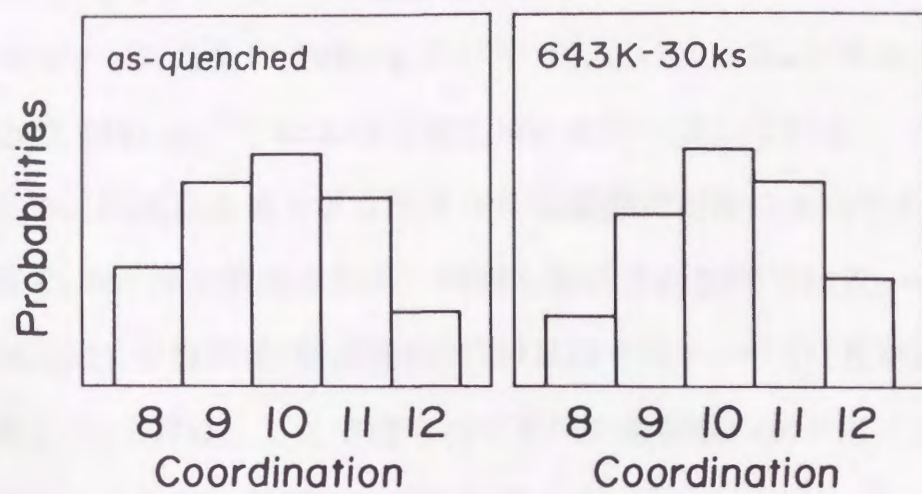


図 3-12 焼鈍による最隣接Fe原子数の分布の変化.

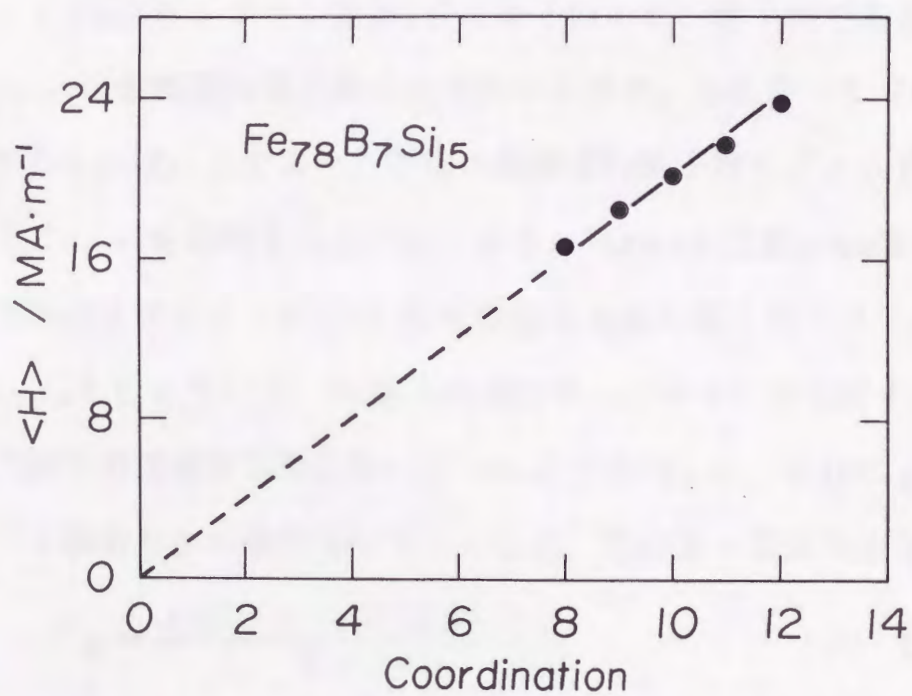


図 3-13 最隣接Fe原子数と内部磁場の関係.

4kOe)の寄与をしていると見なすことができる。これは $\text{Fe}_{7.8}\text{B}_{1.2}\text{Si}_{1.0}$ アモルファス合金(2.00MA/m)⁽⁶¹⁾や $\text{Fe}_{8.1.5}\text{B}_{1.4.5}\text{Si}_4$ アモルファス合金(2.04MA/m)⁽⁶²⁾における値とほとんど一致している。

一方、焼鈍によるトポロジカルな短範囲規則化によってキュリー温度 T_c の上昇が観測される。作製したままの試料では $T_c=696\text{K}$ 、これに対して焼鈍後(構造緩和後)の試料では $T_c=711\text{K}$ である。この T_c の上昇は、ここで得られた平均の最隣接Fe原子数 $\langle Z \rangle$ の増加によって良く説明することができる。

分子場理論によれば T_c は次式で表される。

$$T_c = \frac{2 \langle Z \rangle}{3 k_B} \cdot S(S+1) J_{\text{Fe-Fe}} \quad (3.10)$$

ここで k_B はボルツマン定数、 S は原子のスピン量子数である。また $J_{\text{Fe-Fe}}$ は最隣接Fe原子間の交換積分を表す。したがって S の大きさがわかれば、上で求めた平均の最隣接Fe原子数 $\langle Z \rangle$ と T_c の値から $J_{\text{Fe-Fe}}$ を見積もることができる。YamauchiとMizoguchi⁽⁶³⁾は、2種類のメタロイド原子(A, B)を含む3元系Fe基アモルファス合金 $\text{Fe}_{1-x-y}\text{A}_x\text{B}_y$ について、Fe原子の磁気モーメントにおよぼすメタロイド原子の効果を電荷移動モデルにより説明した。それによるとFe原子1個あたりの磁気モーメント μ は、次のような式で表される。

$$\mu = \frac{\mu_T(1-x-y)-mx-ny}{1-x-y} \quad (3.11)$$

この式で、 μ_T はメタロイド原子が存在しないときのFe原子の磁気モーメント、また m 、 n はメタロイド原子A, Bからの移動電子数で

ある。ここでBとSiからの移動電子数をそれぞれ1.1および0.9⁽⁸⁴⁾とし、 $\mu_T = 2.35 \mu_B$ ⁽⁸⁵⁾とするとFe₇₈B₇Si₁₅アモルファス合金では $\mu = 2.08 \mu_B$ を得る。この値からg因子を2としてSの大きさを評価し、構造緩和の前後における J_{Fe-Fe} の値を計算するといずれの場合も 6.9×10^{-15} ergが得られた。この値はこれまでの報告⁽⁸⁴⁾とはほぼ一致している。

3. 3 総 括

この章では $\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$ 、 $\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Si}_{15}$ および $\text{Fe}_{79}\text{B}_{10}\text{Si}_{11}$ アモルファス合金について、液体状態から超急冷したままの試料の構造緩和過程を電気抵抗測定およびメスバウアー分光により調べた。得られた結果を要約すると以下のとおりである。

いずれの合金でも77Kで測定した電気抵抗は、等温焼鈍によって不可逆的な減少を示した。また、長時間側では電気抵抗がほとんど変化しなくなり擬平衡値を示すところが観察された。これは、電気抵抗からみた起こるべき不可逆的構造変化がこの時点ですべて完了して、アモルファス構造が一種の擬平衡状態になったためと解釈できる。また、焼鈍後の試料では室温(300K)での電気抵抗の減少と温度係数の増加がみられた。これは焼鈍によって自由体積の減少を伴った原子の再配列が起こったことを示している。したがって作製したままの試料を焼鈍した場合、液体状態からの超急冷の過程で過剰に凍結された自由体積の消滅や再分布を伴うトポロジカルな短範囲規則化、すなわち超急冷のために不安定な位置で凝固させられた各原子が、原子間ポテンシャルのより安定な位置へ変位することによって、アモルファス構造のネットワークがより安定化することがわかった。

等温焼鈍において観測された電気抵抗の不可逆的な減少は、液体金属の電気抵抗に対するZimanの式を自由体積をパラメータとして書き換えたモデルによって良く再現することができた。これは、

このような電気抵抗の変化挙動が自由体積の消滅によって支配されていることを示している。電気抵抗の変化から評価した自由体積の消滅に対する活性化エネルギーは、 $\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$ 合金では 222kJ/mol (2.3eV)、 $\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Si}_{15}$ および $\text{Fe}_{79}\text{B}_{10}\text{Si}_{11}$ では 154kJ/mol (1.6eV) であり、合金組成による大きな差がみられた。

一方、 $\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$ および $\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Si}_{15}$ 合金についてメスバウアースペクトルから求めた平均のアイソマーシフト $\langle \delta \rangle$ と内部磁場 $\langle H \rangle$ の焼鈍による変化には、電気抵抗の変化と良い相関がみられた。特に注目されることは、電気抵抗の急激な減少の見られる時間域で $\langle \delta \rangle$ および $\langle H \rangle$ の変化挙動が両合金間で著しく異なることである。これは、電気抵抗の急激な減少と対応して起こるFe原子の周りの局所的な原子配列の変化が、両合金で著しく異なっていることを意味している。したがって、これらのアモルファス合金の間にみられる自由体積の消滅に対する活性化エネルギーの著しい違いは、このような原子の局所的な再配列挙動の違いが反映されたものと理解される。さらに、このような違いは両合金のアモルファス構造が異なることを示唆している。

メスバウアースペクトルから求めたFe原子の周りの最隣接Fe原子数 Z の分布は、焼鈍に伴うトポロジカルな短範囲規則化によって次のように変化することがわかった。すなわち $Z = 8, 7$ の割合が減少し、 $Z = 11, 12$ の割合が増加する。その結果、平均の最隣接Fe原子数 $\langle Z \rangle$ は増加する。また、分子場理論を用いることにより焼鈍

第4章 物性の可逆的变化を伴う 構造緩和過程

第3章では、作製したままのアモルファス合金の焼鈍による構造変化について議論した。その結果、3.1.1節で述べたように焼鈍によってアモルファス構造に一種の擬平衡状態が出現することがわかった。すなわち等温焼鈍した場合、電気抵抗が長時間側でほとんど変化しなくなり擬平衡値をとるところが観測された。これはトポロジカルな短範囲規則化によってアモルファス構造のネットワークが安定化したためと考えられる。また、この擬平衡値には焼鈍温度依存性が認められた。このことは、焼鈍温度をサイクリックに変化させた場合、電気抵抗が各焼鈍温度における擬平衡値の間を可逆的に変化する可能性を示している。これまで、Fe-B-Si系アモルファス合金に関しては電気抵抗の可逆的变化を明確に示した報告はない。電気抵抗のように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の大きな根拠となる。アモルファス構造の安定性は、Fe-B-Si系アモルファス合金を電力用トランス鉄心材として実用化する上で最も重要なことである。

そこで、本章では、電気抵抗が擬平衡値をとるまで焼鈍(以後これを予備焼鈍とする)した試料について、物性の可逆的变化を伴う構造緩和過程(可逆的構造緩和過程)を電気抵抗および比熱の測定を中心に詳しく検討し、可逆的構造緩和の機構やその速度論を明らか

にする。

4. 1 電気抵抗

この節では、まず、これまで複数の遷移金属を含むアモルファス合金においてしか報告されていない構造緩和に伴う電気抵抗の可逆的变化が、単一の遷移金属しか含まないFe-B-Si系アモルファス合金においても観測されることを明らかにする。つぎに、このような可逆的变化の要因であるアモルファス構造内での化学的短範囲規則性の変化、すなわち異種原子間での配位の変化の速度論について議論する。

4. 1. 1 電気抵抗の可逆的变化

3. 1. 1 節で示したように作製したままの試料を等温焼鈍した場合、電気抵抗は短時間の内に急激に減少し、その後はわずかな変化しか示さず長時間側では擬平衡値をとる。この電気抵抗の擬平衡値には焼鈍温度による違いがみられる。これは、焼鈍温度の変化に対して電気抵抗が各温度に対応した擬平衡値の間を可逆的に変化することを示唆している。そこで、 $\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Si}_{15}$ アモルファス合金に対して623Kで30ksの予備焼鈍を施した後、1.2ksの等時間焼鈍による温度サイクル実験を行い電気抵抗の温度変化を調べた。電気抵抗の測定はすべて液体窒素中(77K)で行った。結果を図4-1に示す。電気抵抗は予備焼鈍前の抵抗値 R_0 に対する比で表している。白丸(○)

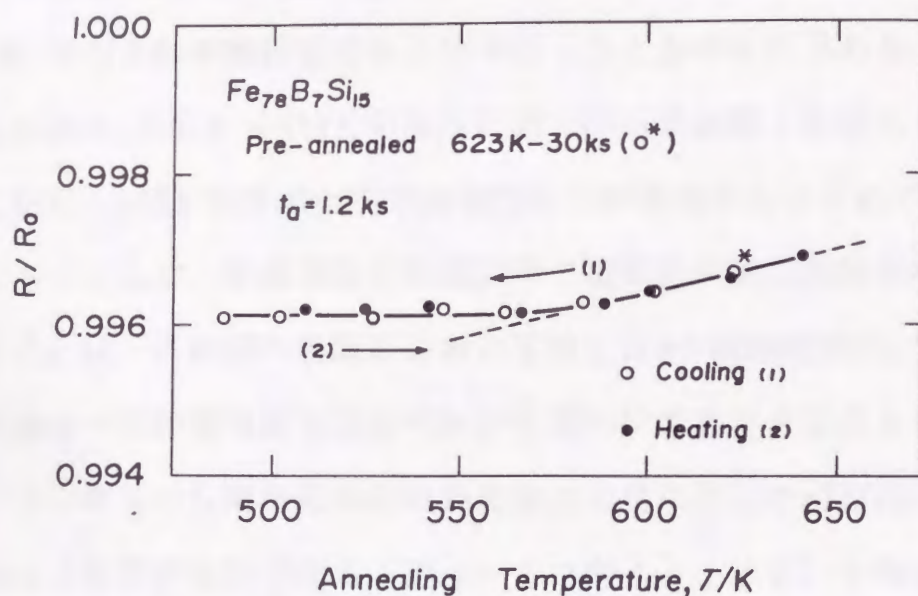


図 4-1 等時間焼鈍による電気抵抗の温度変化。
623 Kで30ks予備焼鈍した試料について焼鈍温度を
下げて行った場合(○印)と上げて行った場合(●印)
の測定値。焼鈍時間は1.2ks。電気抵抗は77 Kで測定。

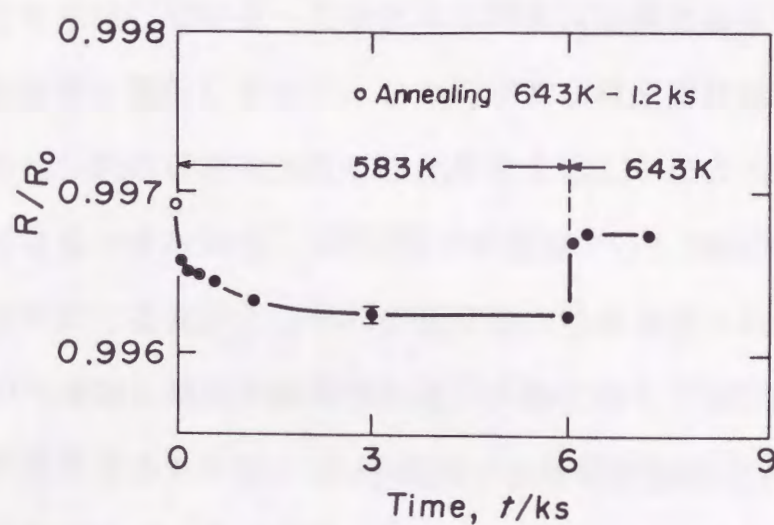


図 4-2 焼鈍温度の変化に対する電気抵抗の可逆的变化。
○印は図 4-2 の右端の●に対応した測定値。

は予備焼鈍後、焼鈍温度を下げて行ったときの抵抗の変化で、黒丸(●)は引き続き焼鈍温度を上げて行ったときのものである。両者の抵抗値は580Kから643Kの温度範囲で同一の直線上を変化している。しかし、580K以下の温度では抵抗はこの直線からはずれて一定になる。ここで、昇温過程と降温過程で抵抗値が同じ直線上を変化することは、この間の各温度においては1.2ksの焼鈍時間内にそれぞれある一定の電気抵抗のレベルが可逆的に達成できることを示している。すなわち電気抵抗が焼鈍温度の変化に対して可逆的に変化することを示すものである。図4-2は図4-1において643Kで1.2ks焼鈍(図中の右端の●に対応)した試料を引き続き583Kで6ks焼鈍後、再び643Kで焼鈍したときの抵抗の時間変化を示したものである。明らかに可逆性が認められる。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可逆的な変化を起こしていることを意味している。このような現象は結晶合金における規則-不規則変態に類似しており、この可逆的な構造変化はアモルファス構造の化学的短範囲規則性の変化を考えることによって理解することができる。すなわち、580K以上の温度では1.2ksの焼鈍時間内に各温度における安定な化学的短範囲規則性が達成されるために電気抵抗の可逆的な変化が観測される。これに対して580K以下では、温度が低すぎるために1.2ksの焼鈍では短範囲規則化が十分に起こることができず、その結果、電気抵抗は可逆的变化の直線からずれて変化しなくなる。したがって、580K以下の温度でも長時間焼鈍

すれば各温度における安定な化学的短範囲規則性が達成され、電気抵抗は可逆的変化の直線上に乗ってくるものと考えられる。

ここで、本アモルファス合金の場合、図から明らかなように焼鈍温度の減少に伴う化学的短範囲規則化の進行によって77Kでの電気抵抗は減少する。ちなみに電気抵抗の可逆的変化を示す直線の傾きは $1.2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ である。これまでに報告されているこのような電気抵抗の可逆的変化は、ほとんどが複数の遷移金属を含むアモルファス合金に関するものである。しかもほとんどの場合、抵抗の可逆的変化を示す直線は焼鈍温度に対して負の傾きを示す。すなわち焼鈍温度の減少に伴う化学的短範囲規則化の進行によって電気抵抗は増加する。現時点では、遷移金属としてFe原子のみを含むアモルファス合金で正の傾きを示すのは、Fe-B-Si系合金が唯一のものである。結晶合金の規則-不規則変態においても規則化に伴って電気抵抗が増加する合金と減少する合金があり、同様の現象がアモルファス合金で起こっても不思議ではない。また、本アモルファス合金の場合、焼鈍温度の変化に対する電気抵抗の可逆的変化量がこれまでに報告されている他のアモルファス合金のそれに比べて極めて小さいことは注目に値する。

ところで構造緩和による電気抵抗の変化には、トポロジカルな短範囲規則化による効果と化学的短範囲規則化による効果の両方が含まれている。これらの効果はまったく独立したものではなく相互に依存していると考えられる。しかしながら図4-1および図4-2

に示したように化学的短範囲規則化による電気抵抗の可逆的変化が観測されたことは、予備焼鈍によりトポロジカルな短範囲規則化がほぼ終わってしまい、つぎの等時間焼鈍ではトポロジカルな短範囲規則化による電気抵抗への寄与がほとんどなかったためと考えられる。このことは、等時間焼鈍の過程においては化学的短範囲規則化の速度がトポロジカルな短範囲規則化の速度に比べて十分に速く、近似的に化学的短範囲規則化の状態がトポロジカルな短範囲規則化の状態には依存しないとみなしてよいことを意味している。一方、予備焼鈍中においては化学的短範囲規則性の変化は、トポロジカルな短範囲規則性の大きな変化のなかに隠されて観測することはできない。しかし、化学的短範囲規則化の結果は予備焼鈍によって得られる電気抵抗の擬平衡値の焼鈍温度による差として観測される。

つぎに、電気抵抗の可逆的変化を伴う化学的短範囲規則化過程の焼鈍温度および焼鈍時間依存性について検討する。図4-3は、 $\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Si}_{15}$ および $\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$ アモルファス合金を、それぞれ623Kで30ks($\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Si}_{15}$)あるいは24ks($\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$)予備焼鈍した後、図にみるように温度をサイクリックに変化させて焼鈍しながら電気抵抗の時間変化を測定した結果である。電気抵抗の測定はすべて液体窒素中(77K)で行った。いずれの合金においても各焼鈍温度に対して電気抵抗の擬平衡値が存在する。また、焼鈍温度を623Kに戻すと電気抵抗は、それ以前の状態すなわちどの温度で電気抵抗が擬平衡値をとるまで焼鈍したかによらず、623Kに対する擬平衡値を

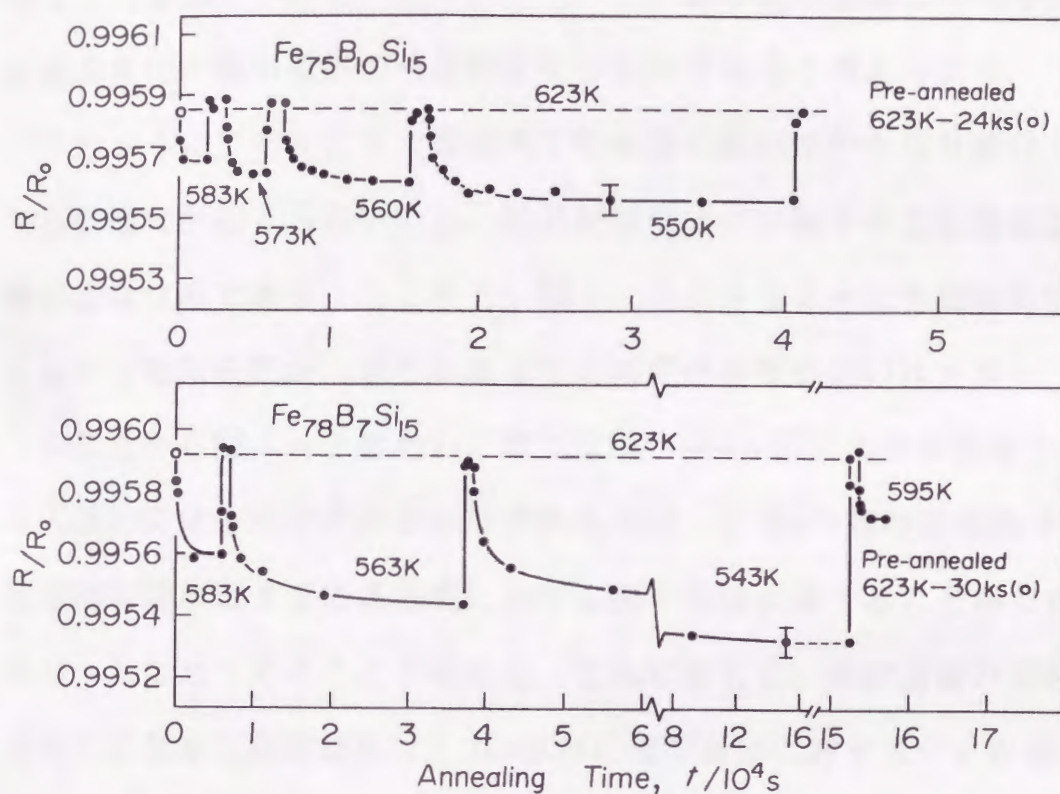


図 4-3 焼鈍温度の変化に対する電気抵抗の可逆的变化。
 ○印はいずれも予備焼鈍直後の抵抗値を示す。
 異なる状態から出発しても焼鈍温度が同じであれば
 同じ抵抗値を示す。

可逆的に示すことがわかる。このことは、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。したがって、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变化の原因であると考えられる。

このようにアモルファス構造内で短範囲の規則性がかなり変化しても結晶化が起こらないのは、結晶相の形成には原子の長距離拡散が必要なためである。ところで、図4-3にみるように各焼鈍温度において電気抵抗が一定となるまでの時間は温度が低いほど長い。このことから図4-1において電気抵抗が580K以下の焼鈍温度では可逆的变化を示す直線からはずれるのは、1.2ksの等時間焼鈍では焼鈍時間が短すぎて各温度に対する擬平衡値に達することができなかったためであることがわかる。これに対して、焼鈍温度が580K以上になると電気抵抗は1.2ks以内に擬平衡値に達することが確認される。

一方、図4-4は比較のために2種類の遷移金属を含む $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ アモルファス合金について、同様の測定を行った結果である。予備焼鈍は593Kで1.8ks行った。図から明らかなように各焼鈍温度に対して電気抵抗の擬平衡値が存在し、焼鈍温度の変化に対応して抵抗の可逆的变化がみられる。この合金では焼鈍温度の低下に伴う化学的短範囲規則化の進行によって電気抵抗は増加する。この系の合金においては、キュリー温度⁽³⁹⁾や誘導磁気異方性⁽⁴⁰⁾についても可逆的变化が観測されている。この場合Fe-Ni, Fe-FeおよびNi-Ni

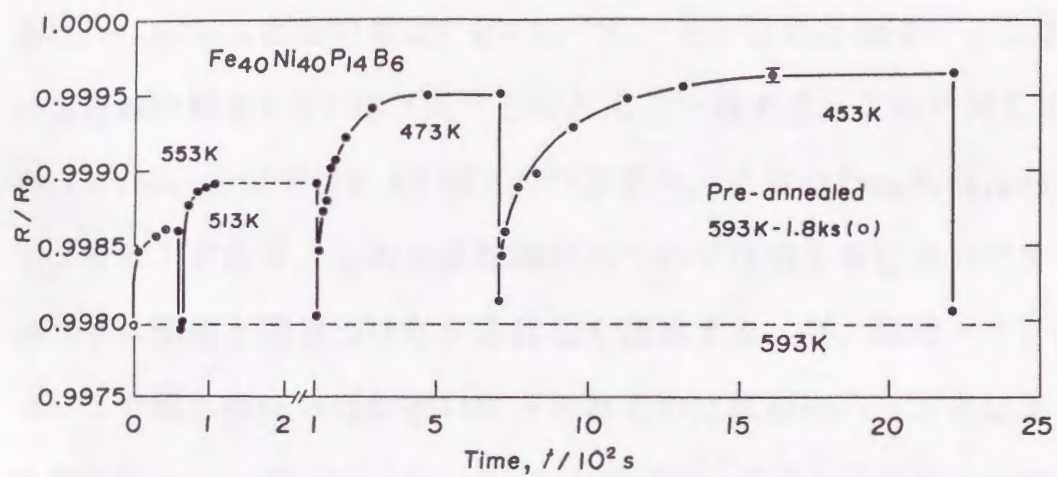


図 4-4 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ アモルファス合金における焼鈍温度の変化に対する電気抵抗の可逆的变化。

○印は593Kで1.8ks予備焼鈍直後の抵抗値。

の各原子対の数の変化がその機構として考えられている。

図4-5は上述の3つのアモルファス合金について、各焼鈍温度に対する電気抵抗の擬平衡値を焼鈍温度に対してプロットしたものである。いずれの合金でも良い直線関係が得られている。直線の傾きは $\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Si}_{15}$ 合金の場合 $1.0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ で、これは図4-1における直線の傾き $1.2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ とほとんど一致する。これに対して $\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$ 合金では $0.4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ であり、これは $\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Si}_{15}$ 合金の3分の1である。この大きな違いについては第5章においてアモルファス構造と関連づけながら詳しく議論する。尚、図4-1と図4-5で電気抵抗の値に違いがみられるのは試料のバラツキによるものである。一方、 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ 合金では $-2.8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ の傾きが得られた。このように電気抵抗の擬平衡値が強い焼鈍温度依存性を示すことは、焼鈍によって得られる擬平衡状態のアモルファス構造が焼鈍温度によって異なることを意味している。したがって、ある温度で安定なアモルファス構造が得られたとしても温度を変えるとまた別の、すなわち新しい温度で安定なアモルファス構造へ移行するために再び緩和しなければならないことになる。この様子は、図4-3および図4-4に示した電気抵抗の変化に良く表れている。このため、作製したままの状態のアモルファス構造を焼鈍によって安定な構造に緩和させる場合、焼鈍温度により得られる安定なアモルファス構造が異なることに十分注意する必要がある。

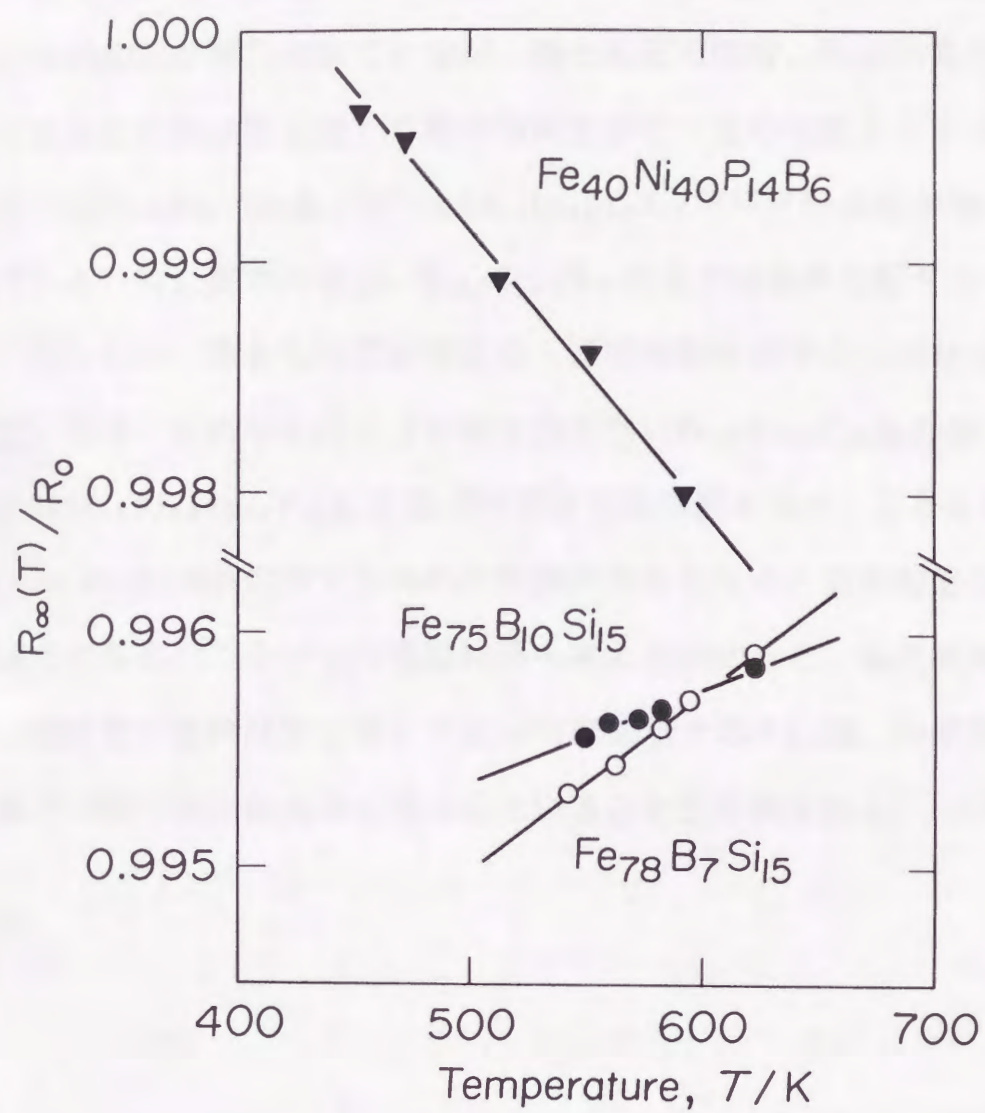


図 4-5 電気抵抗の擬平衡値と焼鈍温度の関係.

ところで、これまでに多くのアモルファス合金について電気抵抗の可逆的変化が報告されているが、ほとんどの場合、可逆的変化を示す直線は焼鈍温度に対して負の勾配を示す。正の勾配を示すものとしては $\text{Fe}_{53}\text{Ni}_{25}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ ⁽⁶⁷⁾と $\text{Ni}_{71}\text{Cr}_4\text{Si}_9\text{B}_{16}$ ⁽⁶⁸⁾⁽⁶⁹⁾合金が知られている。特に後者の場合、 $\text{Ni}_{88}\text{Cr}_{14}\text{B}_8$ 合金では負の勾配を示すのに対しCrの一部をSiで置き換えると正の勾配を示すようになる。また、図4-5に示したようにSiを含まない $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ 合金あるいは $\text{Fe}_{32}\text{Ni}_{38}\text{Cr}_{14}\text{P}_{12}\text{B}_8$ 合金⁽⁷⁰⁾では負の勾配を示す。しかしながらFe-Ni-Si-B系合金でもFeの含有量が少なくなると負の勾配を示すようになる。こういった実験結果を考えあわせると、電気抵抗の可逆的変化が焼鈍温度に対して正の勾配を示すことには、Fe原子とSi原子の相互作用が大きく関与していることが推測される。

4. 1. 2 クロスオーバー現象

この節では、電気抵抗の可逆的変化を伴う構造緩和過程(可逆的構造緩和過程)での構造変化は、単一の熱活性化過程によって記述することができないことをクロスオーバー現象の観測により明らかにする。

まず、クロスオーバーの実験について説明する。図4-3および図4-5から明らかなように $\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Si}_{15}$ アモルファス合金の場合、焼鈍温度が高いほど電気抵抗の擬平衡値は大きく、しかもより短時間でこの値に達する。したがって温度 T_1 および T_2 ($T_1 < T_2$)で等温焼鈍を行った場合、電気抵抗はそれぞれ図4-6に示すような変化をする。図中のA点はクロスオーバーポイントと呼ばれ、この点でふたつの電気抵抗曲線はクロスする。ここで、A点における電気抵抗は温度 T_2 での擬平衡値 R_2 であるとする。いま温度 T_p ($> T_2$)で予備焼鈍した試料を温度 T_1 で電気抵抗がA点に達するまで時間 t_0 だけ焼鈍する。その後、直ちに焼鈍温度を T_2 へ変化させたとする。このとき可逆的構造緩和過程での構造変化が単一の熱活性化過程によって支配されているならば、電気抵抗はすでに T_2 での擬平衡値 R_2 に達しているので温度 T_2 では電気抵抗の変化は観測されないはずである。もし T_2 で抵抗の変化が観測されれば、この構造変化には緩和時間の異なる(つまり活性化エネルギーの異なる)少なくとも2つ以上の熱活性化過程、すなわち緩和機構が関与していることになる。

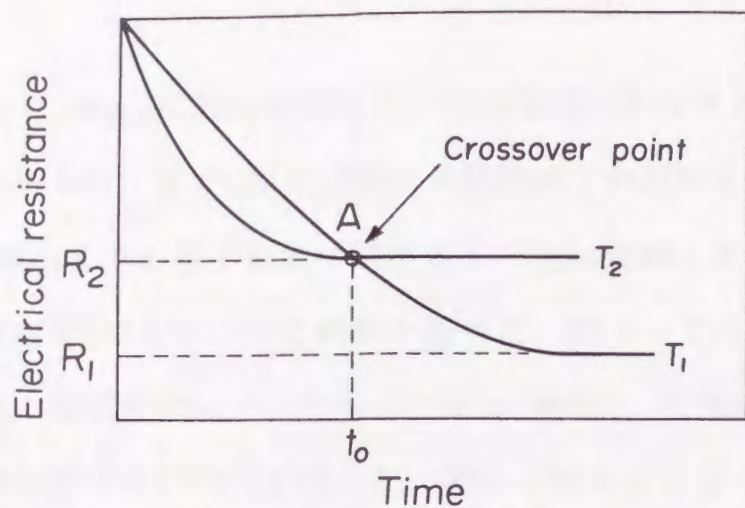


図 4-6 クロスオーバーポイントの説明図.

R_1 は温度 T_1 で焼鈍したときの抵抗の擬平衡値,
 R_2 は温度 T_2 での擬平衡値. A点において, この
 2つの焼鈍温度における抵抗値が一致する.

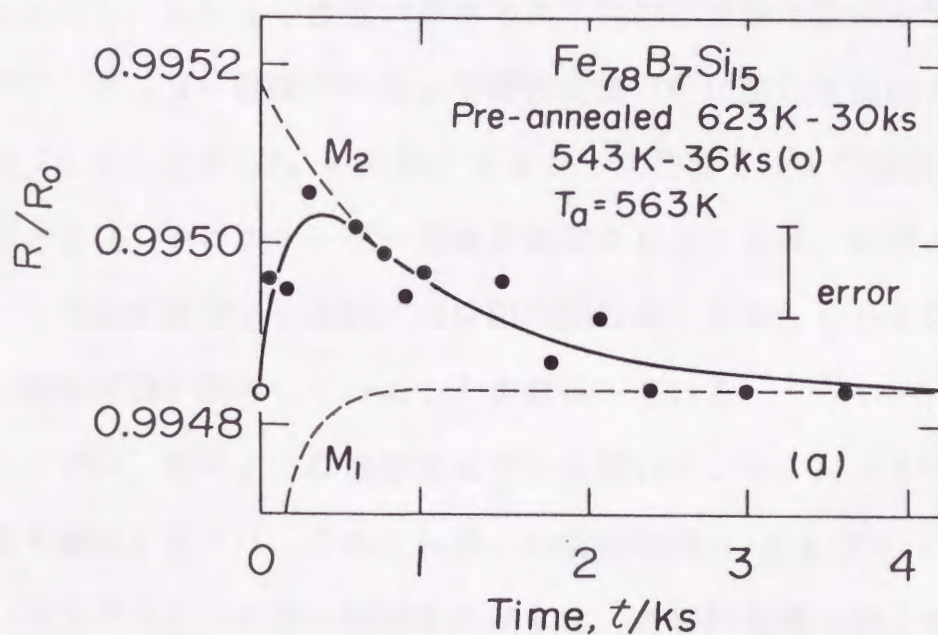


図 4-7 電気抵抗のクロスオーバー現象.

623Kで30ks予備焼鈍した試料を543Kで36ks焼鈍した
 後(O印), 直ちに563Kで焼鈍したときの電気抵抗の
 時間変化. 実線は式(4.1)による計算結果.

そこで、 $\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Si}_{15}$ アモルファス合金についてクロスオーバーの実験を行った。まず623Kで30ks予備焼鈍した試料を、543Kで電気抵抗が563Kでの擬平衡値に達するまで36ks焼鈍した。その後、直ちに温度を563Kへ上げて焼鈍を続けた。図4-7は、563Kでの電気抵抗の時間変化を示したものである(●印)。電気抵抗の測定はすべて液体窒素中(77K)で行った。図から明らかなように抵抗は最初急激に増加し、0.3ks近傍で最大値を示した後、ゆっくりと減少して2.5ks以降はほぼ一定となる。このように明確なクロスオーバー現象が観測される。クロスオーバー現象は酸化物ガラスの構造緩和においては良く知られた現象である⁽⁷¹⁾⁻⁽⁷³⁾。アモルファス合金においても、これまで複数の遷移金属を含む合金系で誘導磁気異方性⁽⁷⁴⁾、キュリー温度⁽⁷⁵⁾および弾性定数⁽⁷⁶⁾に関して観測されている。しかしながらFe-B-Si系アモルファス合金ではまだ観測された例はない。クロスオーバー現象が観測されたことは、前述のようにこの可逆的構造緩和過程には緩和時間の異なる少なくとも2つ以上の緩和機構が関与していることを意味している。

ここでは、次のような簡単なモデルを用いてこのクロスオーバー現象を解析する⁽⁷¹⁾。それぞれ単一の緩和時間 τ_1 および τ_2 ($\tau_1 < \tau_2$)を有する2つの緩和機構を仮定する。各緩和機構は測定値に対して等しい寄与をし、焼鈍温度に依存した同じ擬平衡値を与えるものとする。いま、緩和時間の短い緩和機構からの寄与を $M_1(t)$ 、緩和時間の長い緩和機構からの寄与を $M_2(t)$ とすると測定値 $R(t)$

は次のように表わすことができる。

$$R(t) = \frac{1}{2}[M_1(t) + M_2(t)] \quad (4.1)$$

$$M_i(t) = R_\infty(T) + R_i \exp(-t/\tau_i) \quad i = 1, 2$$

ここで $R_\infty(T)$ は温度 T で等温焼鈍したときの電気抵抗の擬平衡値、 R_i は緩和時間 τ_i の緩和機構における抵抗の初期値である。また、 t は焼鈍時間を表す。図 4-8 は温度 T_p で予備焼鈍した試料を温度 T_1 で等温焼鈍したときの $R(t)$ 、 $M_1(t)$ 、 $M_2(t)$ の時間変化を模式的に示したものである。この図で $M_1(t)$ は緩和時間が短い
ため短時間で T_1 での抵抗の擬平衡値に達するのに対して、 $M_2(t)$ は長い緩和時間を有するためゆっくりと擬平衡値へ向かって減少する。ところでクロスオーバーの実験では、まず温度 T_1 で焼鈍を行い実線で示した抵抗の測定値 $R(t)$ が温度 T_2 での擬平衡値 $R_\infty(T_2)$ に達したとき(クロスオーバーポイント)、温度を T_1 から T_2 に急激に変えて焼鈍を続け、そのときの抵抗の時間変化を調べた。ここで T_1 での焼鈍をクロスオーバーポイントで中断するとき、 $M_1(t)$ は $R_\infty(T_2)$ よりも低い抵抗値を有し、 $M_2(t)$ は高い抵抗値を有する。この状態で焼鈍温度を T_1 から T_2 に変えると、 $M_1(t)$ は $R_\infty(T_2)$ に近づこうと急激に増加し、 $M_2(t)$ は逆に $R_\infty(T_2)$ に向かって徐々に減少する。したがって、両者の平均である $R(t)$ は最初 $M_1(t)$ の寄与のために急速に増加し、その後、 $M_2(t)$ による寄与のためにゆっくりと減少して $R_\infty(T_2)$ に収束することになる。この状況は

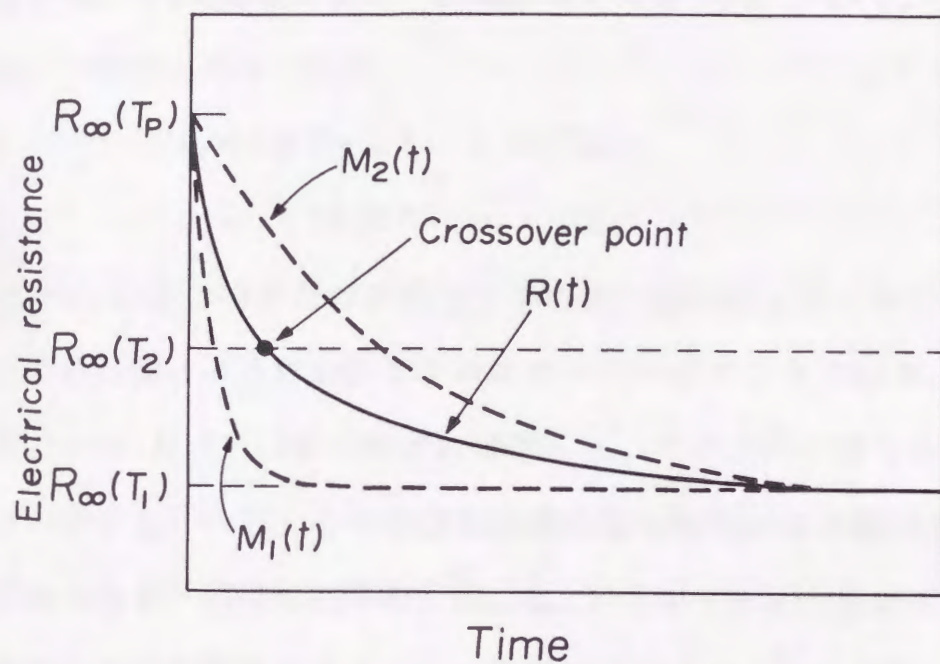


図 4-8 クロスオーバー現象に対する説明図.

温度 T_p で予備焼鈍した試料を, 温度 T_1 で焼鈍したときの電気抵抗の測定値 $R(t)$ に対する, 短い緩和時間を有する緩和機構からの寄与 $M_1(t)$ と, 長い緩和時間を有する緩和機構からの寄与 $M_2(t)$ の関係.

図4-7に示した測定値(●印)の変化挙動を良く表している。図4-7中の実線は式(4.1)による計算結果であり、測定値を良く再現しているのがわかる。また、点線は各緩和機構からの寄与 $M_1(t)$ および $M_2(t)$ の変化である。計算に用いた R_i および τ_i ($i=1, 2$)の値はつぎの通りである。

$$R_1 = -6.6 \times 10^{-4} \quad \tau_1 = 177\text{s}$$

$$R_2 = 6.7 \times 10^{-4} \quad \tau_2 = 1005\text{s}$$

ここで R_i の値は符号だけが異なりその絶対値はほとんど同じである。これは図4-8においてクロスオーバーポイントでは $M_1(t)$ と $M_2(t)$ の $R_\infty(T_2)$ からのずれは等しく、その方向が逆であることと一致する。一方、2つの緩和機構の緩和時間には5倍以上の違いがみられる。同様の結果が、 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ アモルファス合金のキュリー温度についてのクロスオーバー実験でも得られている⁽⁷⁴⁾。

以上のように、電気抵抗のクロスオーバー現象は緩和時間の異なる2つの緩和機構を考えることによって説明することができた。しかしながら、このような現象が化学的短範囲規則性の変化によるものとする場合、単一の緩和時間を有する2つの機構を考えるよりも緩和時間が分布を有すると考える方がより現実的である。すなわち、アモルファス構造を原子レベルで見た場合、個々の原子のまわりの原子配置の乱れは均一ではないと考えられる。したがって、それぞれの原子配置の乱れの程度に応じて緩和の程度も異なり、緩和に要する時間も異なってくる。このため、アモルファス構造全体

では緩和時間はある種の分布を有することになる。

そこで、次節では緩和時間の分布を考えた解析を試みる。

4. 1. 3 緩和時間の分布

前節までの議論により電気抵抗の可逆的変化を伴う構造緩和は化学的短範囲規則性の変化によるものであることが明らかになった。また、このような可逆的構造緩和過程においては緩和時間の分布を考える必要があることを示した。本節では、図4-2と図4-3に示した電気抵抗の等温焼鈍曲線を緩和時間が対数正規(log-normal)分布 $G(\tau)$ をしていると仮定して解析する。

化学的短範囲規則化過程が1次の速度論に従うとすると、緩和関数 $\psi(t)$ は電気抵抗の変化 $R(t)$ と次のように関連づけられる。

$$\psi(t) = \frac{R(t) - R_0}{R_\infty - R_0} = 1 - \int_0^\infty G(\tau) \exp(-t/\tau) d\tau \quad (4.2)$$

ただし、

$$\int_0^\infty G(\tau) d\tau = 1.$$

ここで R_0 および R_∞ はそれぞれ各焼鈍温度における抵抗の初期値と最終値(擬平衡値)である。また τ は緩和時間を表す。式(4.2)は次のような非線形の緩和関数と等価であることが知られている⁽³⁸⁾。

$$\psi(t) = 1 - \exp[-(t/\tau_m)^{1/\beta}] \quad (4.3)$$

この式で τ_m は平均の緩和時間を表し、これは各焼鈍温度に対して $1 - \psi(t) = 1/e$ となる時間より決定することができる。また β は

緩和時間の分布の幅を表すパラメータで、大きいほど分布が広がっていることを意味する。ここでは緩和関数として式(4.3)を用いる。図4-9はこのようにして求めた $\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Si}_{15}$ 合金の τ_m の対数を焼鈍温度の逆数に対してプロットしたものである。図から明らかに良い直線関係が得られることから τ_m はアレニウスの式

$$\tau_m = \tau_0 \exp(E/kT) \quad (4.4)$$

に従うことがわかる。ここで τ_0 は前指数因子と呼ばれるもので、 E は化学的短範囲規則化過程の平均の活性化エネルギーである。最小二乗法により $E = 222 \text{ kJ/mol}$ (2.3 eV) および $\tau_0 = 1.2 \times 10^{-17} \text{ s}$ が得られた。一方、 $\psi(t)$ と $\log(t/\tau_m)$ の関係を図4-10に示す。図中の実線は、式(4.3)において β をそれぞれ1, 2, 3としたときの理論曲線である。測定値は長時間側($\log(t/\tau_m) > 0$)では $\beta = 2$ の曲線上にほぼ乗っている。しかし短時間側($\log(t/\tau_m) < -0.5$)では $\beta = 2$ の曲線からはずれて $\beta = 3$ の曲線上にある。これは焼鈍時間を評価する際、焼鈍温度に達するまでの時間を考慮しなかったため焼鈍時間が短い測定値は実際の焼鈍時間よりも短時間側(左側)へ移動し、見かけ上 $\beta = 3$ の曲線に近づいたものと考えられる。

したがって、本アモルファス合金の化学的短範囲規則化過程は緩和時間が $\beta = 2$ の対数正規分布を有する過程として記述できると言える。ところで、これまでFe-B-Si系アモルファス合金のように単一の遷移金属しか含まない合金の化学的短範囲規則化過程の速度論に関する報告はほとんどない。表4-1に比較のため、これまでに報

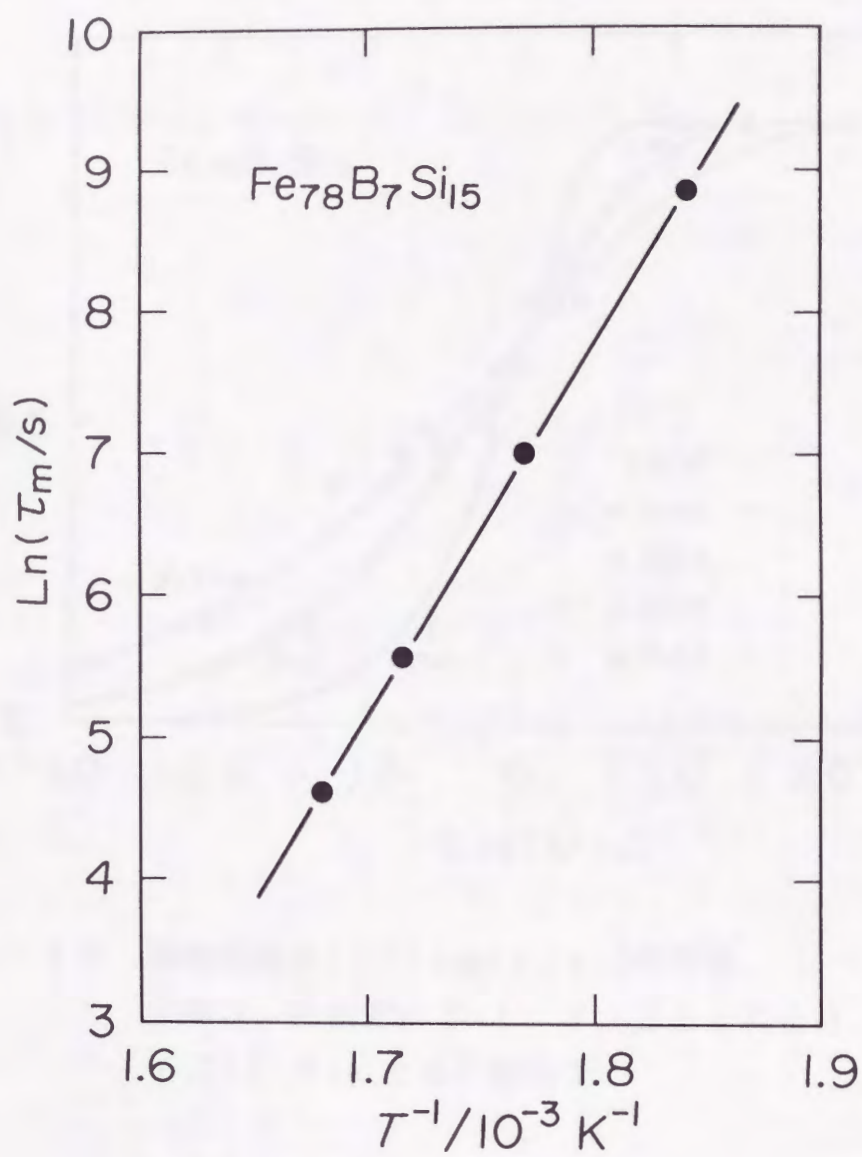


図 4-9 平均の緩和時間 τ_m のアレニウスプロット.

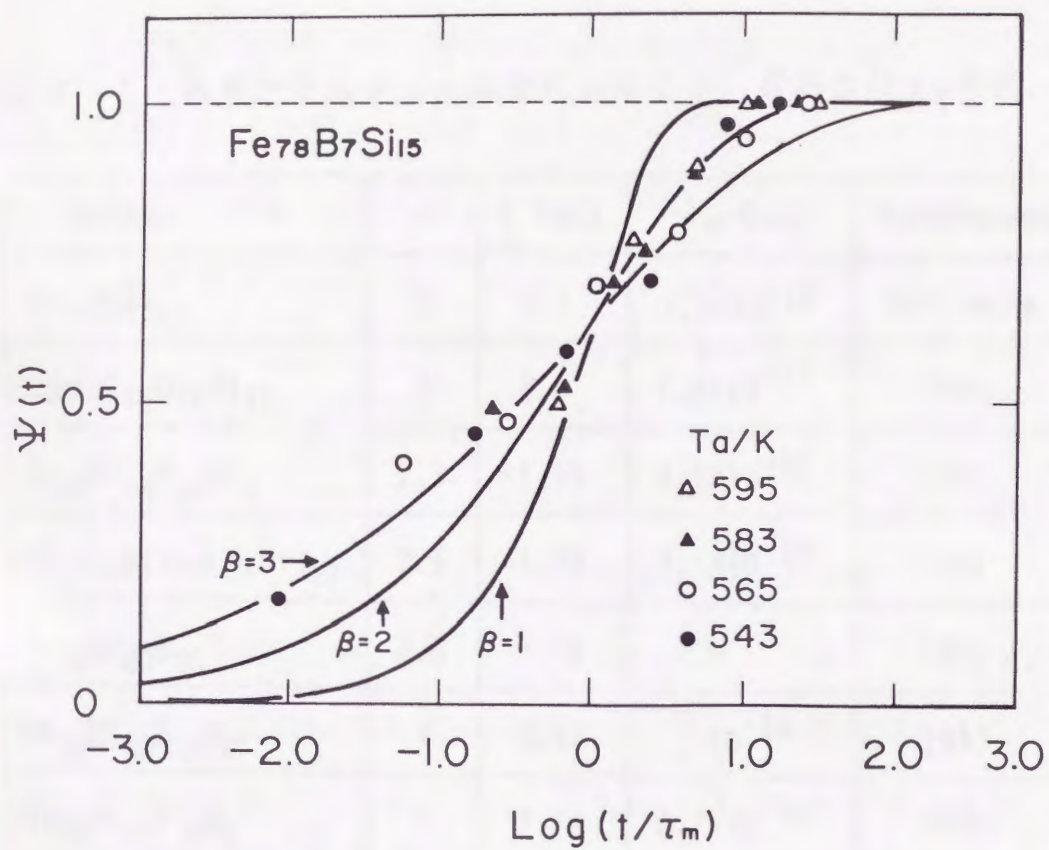


図 4-10 緩和関数 $\psi(t)$ と $\log(t/\tau_m)$ の関係。
 実線は、それぞれ $\beta=1, 2, 3$ としたときの式(4.3)による計算結果。

表 4-1 各種アモルファス合金における β , E および τ_0 の値.

Alloys	β	E (eV)	τ_0 (sec)	References
$\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Si}_{15}$	2	2.3	1.2×10^{-17}	This work
$(\text{Co}, \text{Fe})_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$	5	2.0	7.8×10^{-17}	(77)
$\text{Fe}_{15}\text{Ni}_{63}\text{B}_{14}\text{Si}_8$	2.3	1.93	8.6×10^{-16}	(78)
$(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni})_{73}(\text{B}, \text{Si})_{27}$	2.5	1.82	5.5×10^{-14}	(79)
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$	2.5	1.76	-	(80)
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$	4	1.63	10^{-14}	(81)
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$	4	1.74	6.7×10^{-16}	(82)

告されている複数の遷移金属を含むアモルファス合金についての結果を示した。表には電気抵抗だけでなく誘導磁気異方性やヤング率の測定による結果も示している。本研究で得られた $\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Si}_{15}$ アモルファス合金に対する値 $\beta = 2$ は $\text{Fe}_{15}\text{Ni}_{83}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ 、 $(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni})_{73}(\text{Si}, \text{B})_{27}$ および $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ 合金についての値($\beta = 2.3 \sim 2.5$)とほぼ合っている。しかし $(\text{Co}, \text{Fe})_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ や $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_8$ 合金の値($\beta = 4 \sim 5$)とはかなり異なる。また E や τ_0 の値はいずれもこれらの合金とはわずかに異なっている。特に、活性化エネルギーの値は複数の遷移金属を含むアモルファス合金よりも大きい。これは複数の遷移金属を含む合金では、主としてこれらの金属原子間の相互作用によって短範囲規則化過程が支配されているのに対して、本アモルファス合金の場合は短範囲規則化過程にメタロイド原子が関与しているためではないかと考えられる。表4-2は本アモルファス合金の各成分原子のアモルファス相中での拡散の活性化エネルギーの値を示したものである。いずれも緩和したアモルファス状態についての測定値である。活性化エネルギーをこれらの値と比較すると、FeおよびSi原子の拡散の活性化エネルギーにほぼ等しいことがわかる。

ところで、ここで得られた化学的短範囲規則化過程の平均の活性化エネルギー 222kJ/mol (2.3eV)は、第3章で求めた自由体積の消滅(トポロジカルな短範囲規則化過程)の活性化エネルギー 154kJ/mol (1.6eV)に比べて大きい。これは次のように考えることができる。すなわち、後者の場合、作製したままの状態では各原子は超急冷の

表 4-2 Fe, BおよびSi原子のアモルファス合金中における
拡散の活性化エネルギー。

アモルファス合金が緩和した状態での測定値。

Alloys	Diffusing species	E (eV)	References
$\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$	Fe	2.1	(83)
$\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$	Fe	2.4	(83)
$\text{Fe}_{82}\text{B}_{12}\text{Si}_6$	Si	2.8	(84)
$\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$	Si	2.0	(85)
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$	B	3.6	(86)

ために原子間ポテンシャルの不安定な位置にあり、アモルファス構造全体が高いエネルギー状態にある。このため比較的小さい活性化エネルギーで、各原子は原子間ポテンシャルのより安定な位置へ変位することができる。その結果、原子間の結合はより強固になりアモルファス構造のネットワーク全体が安定化する。この安定化したネットワーク中での異種原子の配位の変化が化学的短範囲規則化過程である。この場合、Fe原子あるいはSi原子の短距離の拡散による配位の変化が起こっているものと考えられる。B原子はアモルファス構造のネットワークの安定化に最も寄与しており、B原子の拡散はネットワーク全体の不可逆的な変化、すなわち結晶化をもたらすと考えることができる。Fe₇₉B₁₈Si₅アモルファス合金について、結晶化に伴う電気抵抗の変化から求めた結晶化の活性化エネルギーは386kJ/mol (4.0eV)であった⁽⁸⁷⁾。これは表4-2に示したB原子の拡散の活性化エネルギーに近い。また化学的短範囲規則化過程の平均の活性化エネルギーに比べてかなり大きい。このように結晶化すなわち安定化したアモルファス構造のネットワークを変えるためには高い活性化エネルギーを必要とすることが、Fe原子とSi原子の配位の変化がネットワークを変化させることなく、可逆的に起こり得る理由である。

4. 2 メスバウアー分光

3. 2節においてすでに述べたように、メスバウアースペクトルはメスバウアー核(Fe原子核)の周りの局所的な環境に関する情報を与えてくれる。ここでは化学的短範囲規則化に伴うFe原子の周りの局所的な原子配列の変化について調べるために、図4-1に示した電気抵抗の可逆的变化と対応させて、メスバウアースペクトルの測定を行った。結果を図4-11に示す。いずれのスペクトルにもアモルファス合金特有の吸収ピークの広がりが見られる。これは内部磁場が分布をもつため、一般に内部磁場が分布 $P(H)$ をもつ場合のスペクトル $S(v)$ は次式で表すことができる⁽⁸⁸⁾。

$$S(v) = \int_0^\infty P(H) \cdot L_6(H, v) dH \quad (4. 5)$$

この式で $L_6(H, v)$ は6本のローレンツ関数、 H は内部磁場、 v は線源と試料の相対速度である。ここで $P(H)$ を次のようにフーリエ級数の形で表す(フーリエ級数法)⁽⁸⁹⁾。

$$P(H) = \sum_{n=0}^N b_n [\cos(n \pi H / H_{\max}) - (-1)^n] \quad (4. 6)$$

$H_{\max}$ は内部磁場の最大値である。係数 b_n は、式(4. 5)の $S(v)$ が実測値と最も良く一致するように最小二乗法で決めることができる。計算は $N=10$ 、 $H_{\max}=39.8\text{MA/m}(500\text{kOe})$ として行った。図4-12はこのようにして求めた内部磁場の分布である。いずれもの分布もほぼ 20MA/m を中心にガウス分布に近い形をしている。高磁場側のカットオフは $\alpha\text{-Fe(結晶)}$ の室温における内部磁場の値 $H=26.3\text{MA/m}$

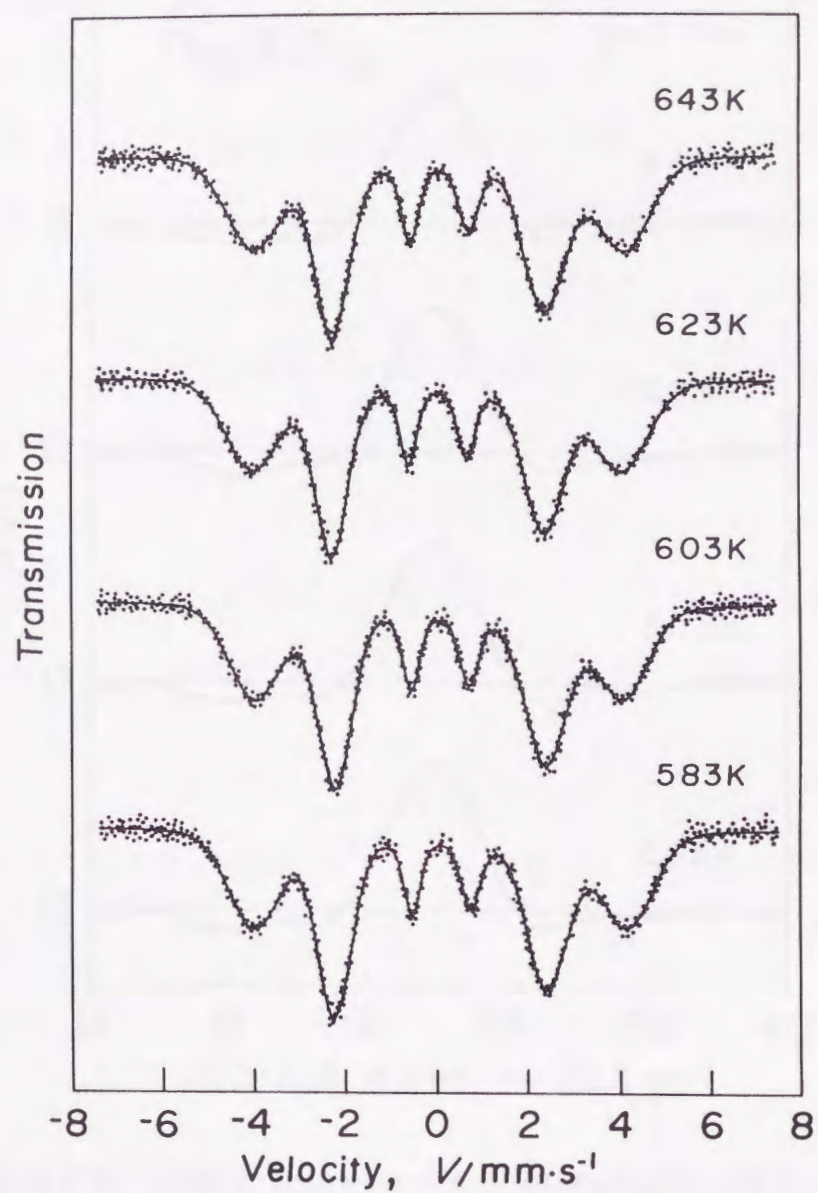


図 4-11 等時間焼鈍に伴うメスバウアースペクトルの変化.
各温度において1.2ks焼鈍. スペクトルはすべて
室温で測定.

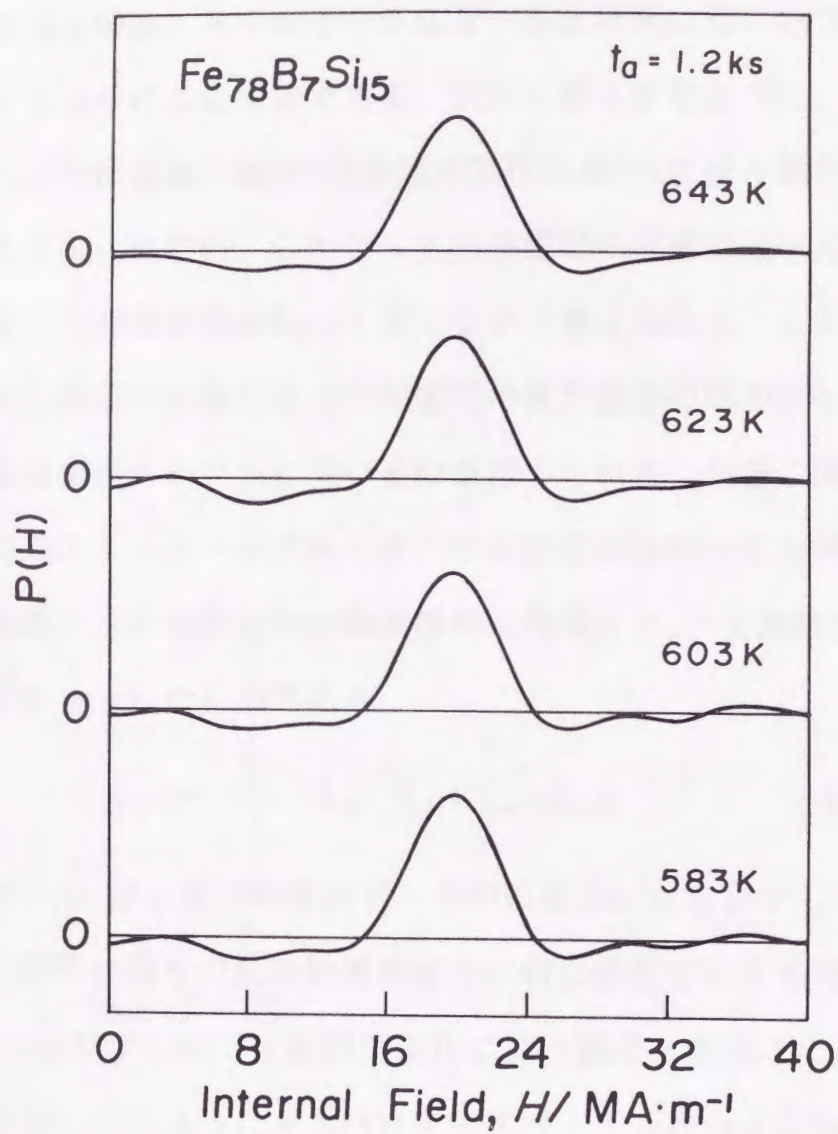


図 4-12 等時間焼鈍に伴う内部磁場の分布の変化.

(330kOe)⁽¹⁰⁾よりも小さい。尚、ピークの両側にみられる負の分布および高磁場側にみられる小さなピークは解析に用いたフーリエ級数の打ち切りによる誤差である。図から明らかなように、 $P(H)$ の形状には焼鈍温度の減少(短範囲規則化の進行)に伴う顕著な変化はほとんどみられない。したがって内部磁場の分布に大きな影響を与えるような環境変化は起こっていないと考えられる。しかし、細かくみると最大の分布をもつ内部磁場の値が温度の減少とともにわずかに低磁場側へシフトしているのが認められる。一方、図4-13は平均のアイソマーシフト $\langle\delta\rangle$ および次式を用いてスペクトルの非対称性から求めた平均の四重極相互作用 $\langle E_Q\rangle$ を焼鈍温度に対してプロットしたものである。

$$\langle E_Q \rangle = \frac{1}{4} (L_3 - L_5 + L_1 - L_2) \quad (4.7)$$

ここで、 L_i は*i*番目の吸収ピークの位置(mm/s)を表す。 $\langle\delta\rangle$ およびFe原子の周りの局所的環境変化に特に敏感であると考えられる $\langle E_Q\rangle$ のいずれにも短範囲規則化に伴う顕著な変化はほとんどみられない。このようにメスバウアースペクトルからみたFe原子の周りの局所的環境に短範囲規則化に伴う顕著な変化が平均として観測されなかったのは、図4-1に見るように電気抵抗(77Kで測定)の可逆的变化の変化量が非常に小さいことに加えて、スペクトルの測定を室温で行ったことによると考えられる。

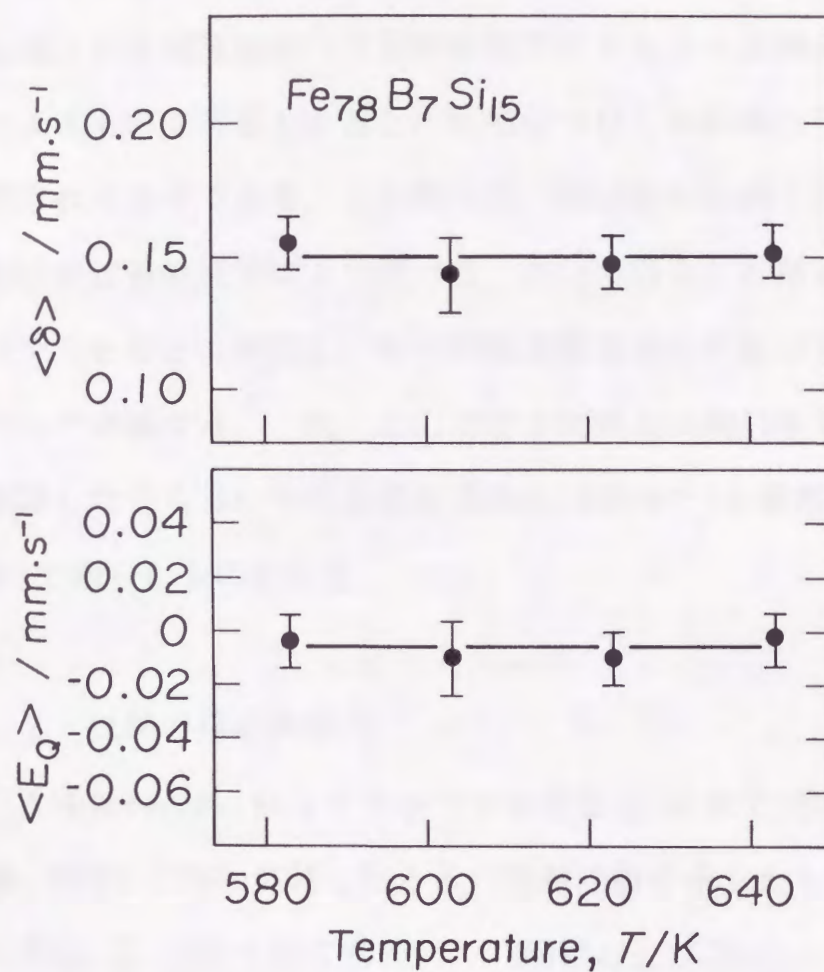


図 4-13 等時間焼鈍による平均のアイソマーシフト(上) および四重極相互作用(下)の変化.

4. 3 比熱

比熱もまた電気抵抗と同様に微視的構造変化に対して敏感な物性の一つである。4.1節において述べたように、予備焼鈍した試料に観測される電気抵抗の可逆的变化がアモルファス構造の可逆的变化によるものであるとすると、比熱についても同様に可逆的变化が観測されるはずである。この節では、構造緩和に伴う比熱の変化挙動を示差走査熱量計により調べる。次いで得られた結果を一つの緩和モデルをもとに検討し、可逆的構造緩和過程における微視的機構について議論する。尚、ここで言う比熱とは純Alを基準物質として測定したモル当たりの示差走査熱量(dH/dt)を昇温速度(dT/dt)で割ったものとする。

4. 3. 1 比熱の可逆的变化

図4-14は $\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$ アモルファス合金を749Kで120s予備焼鈍した後、610Kで36ks焼鈍したときの比熱曲線を示したものである。図中の①, ②, ③はそれぞれ1回目, 2回目および3回目の加熱による測定結果である。この3回の加熱は連続して行い、いずれの場合も予備焼鈍温度(749K)まで加熱した。実線で示した比熱曲線にみられるλ型の大きな吸熱ピークは磁気変態によるものである。点線はそれぞれ1回目と2回目の比熱曲線の差(①-②)および2回目と3回目の差(②-③)を示したものである。図からわかるように1回目と2回目の比熱曲線の差には明確な吸熱ピークがみられる。この

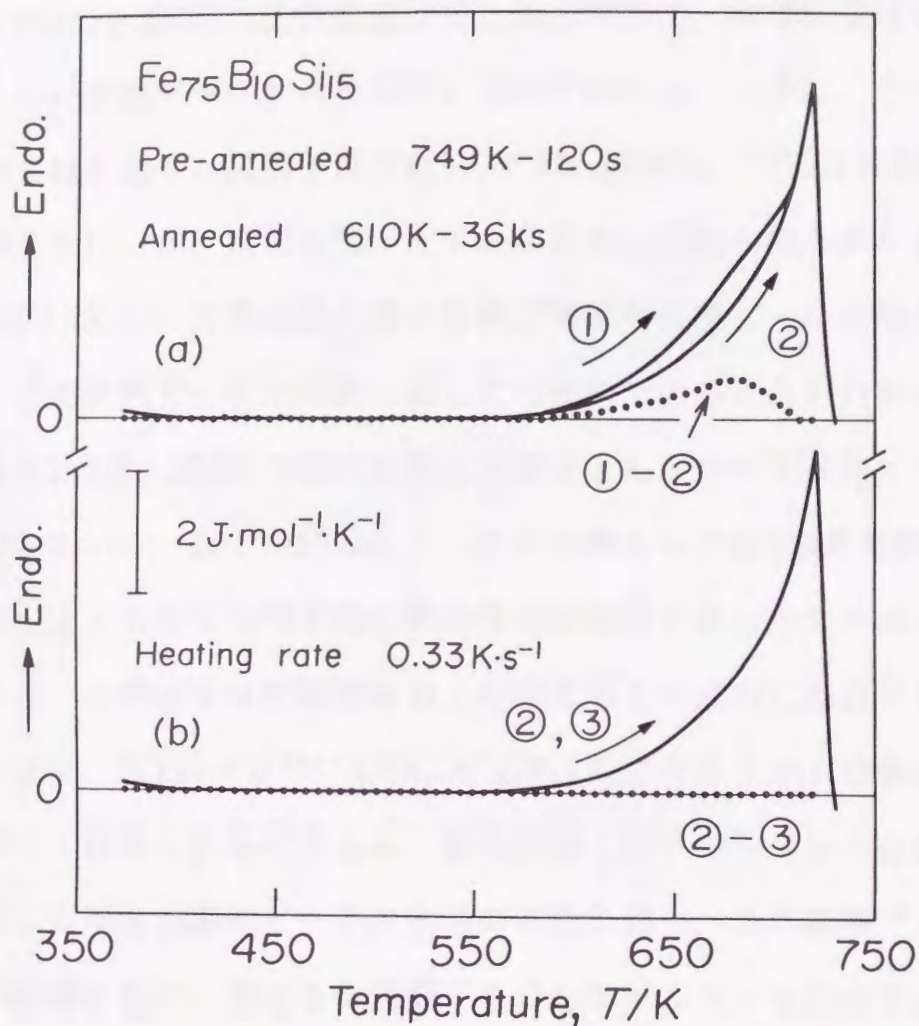


図 4-14 $\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$ アモルファス合金の比熱曲線。
 749 K で 120 s 予備焼鈍した試料を 610 K で 36 ks 焼鈍
 後測定。 ①, ②, ③ はそれぞれ 1 回目, 2 回目
 および 3 回目の加熱による比熱曲線。
 点線は 1 回目と 2 回目の比熱曲線の差 (①-②)
 および 2 回目と 3 回目の差 (②-③) を表す。
 加熱速度はすべて 20 K/min.

吸熱ピークは焼鈍温度610Kよりも高温側で生じている。これに対して2回目と3回目の比熱曲線はほとんど同じで、両者に差はない。明らかに吸熱ピークが消失しているのがわかる。つぎに、この3回加熱を繰り返した試料を再び610Kで36ks焼鈍し、同様に比熱曲線の測定を行った。結果を図4-15に示す。図から明らかなように1回目と2回目の比熱曲線の差には再び明確な吸熱ピークが現れており、この吸熱ピークが焼鈍に対して可逆的であることがわかる。しかも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610Kで36ksの焼鈍によって生じた可逆的な構造変化に起因するものであることがわかる。このような焼鈍温度以上の温度域で可逆的に出現する吸熱ピークは、Drijverら⁽⁹¹⁾が $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ アモルファス合金において初めて観測したものである。彼らは多くのアモルファス合金についてこの可逆的吸熱ピークの出現の有無を調べ、この吸熱ピーク発現の機構として、異なる金属原子を含むアモルファス合金では結晶合金における規則-不規則変態に似た原子構造の変化を、そして異なるメタロイド原子を含む場合は短範囲規則化現象に類似した構造変化を提案している。ここで示したFe-B-Si系合金に関してはFe原子とB原子間の相互作用は非常に強く、低温でのFe-B原子対の数の可逆的变化は考えにくい。しかしながら結晶のFe-Si合金では規則-不規則変態が起こることが知られている。また、Fe-Si原子間の相互作用はFe-B原子間のそれに比べて弱い。これらを考えあわせる

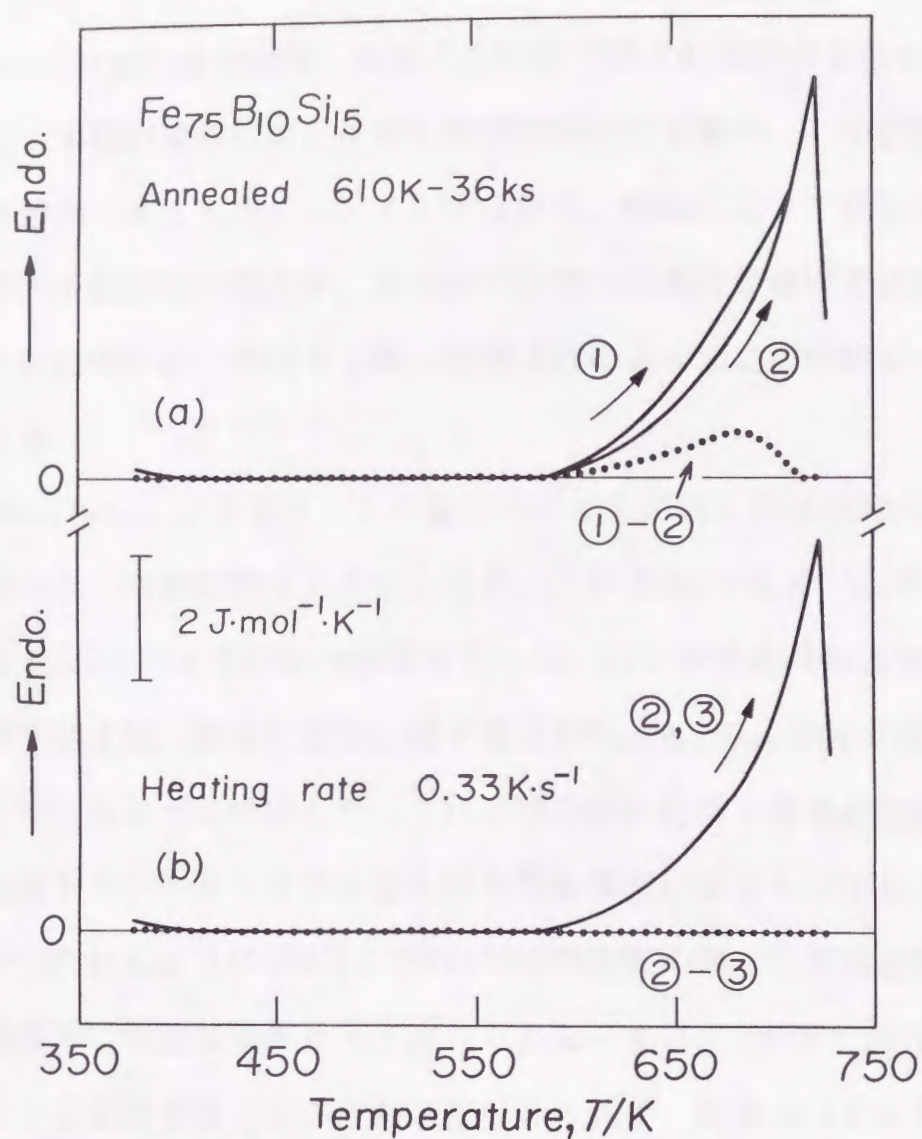


図 4-15 再焼鈍後の比熱曲線.

図 4-14 の測定に用いた試料を測定後、再び 610 K で 36 ks 焼鈍した後測定.

①, ②, ③ はそれぞれ 1 回目, 2 回目および 3 回目の加熱による比熱曲線.

点線は 1 回目と 2 回目の比熱曲線の差 (①-②)

および 2 回目と 3 回目の差 (②-③) を表す.

加熱速度はすべて 20 K/min.

とFe-B-Si系合金の場合、Fe原子とSi原子間での結晶合金における規則-不規則変態に似た化学的短範囲規則化現象が、この吸熱ピークの原因であると考えられる。すなわち、焼鈍によって形成された化学的短範囲規則構造が、その後の比熱曲線測定の過程で焼鈍温度以上に加熱されて消滅する際の吸熱反応によってこの吸熱ピークが生じる。

Fe₇₈B₇Si₁₅アモルファス合金についても同様に比熱曲線の測定を行った。結果を図4-16に示す。この場合710Kで120s予備焼鈍した後、578Kで36ksの焼鈍を行った。ここで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Fe₇₅B₁₀Si₁₅合金の場合と同じになるように決定した。これは構造緩和に伴う熱量変化は結晶化温度でスケーリングできるという実験事実によるものである⁽⁹²⁾。図からわかるように1回目と2回目の比熱曲線の差には焼鈍温度よりも高温側に明確な吸熱ピークがみられる。また、2回目と3回目の加熱による比熱曲線にはほとんど差がみられず、吸熱ピークは完全に消失している。この合金においてもこの吸熱ピークの焼鈍に対する可逆性が確認された。ここで、両アモルファス合金の可逆的吸熱ピークの吸熱量 ΔH_{endo} を次式により求めると、それぞれ34.3J/mol (Fe₇₅B₁₀Si₁₅)および52.2J/mol (Fe₇₈B₇Si₁₅)であり、明らかに後者の方が大きい。

$$\Delta H_{\text{endo}} = \int \Delta C_p(T) dT \quad \Delta C_p(T) \geq 0 \quad (4.8)$$

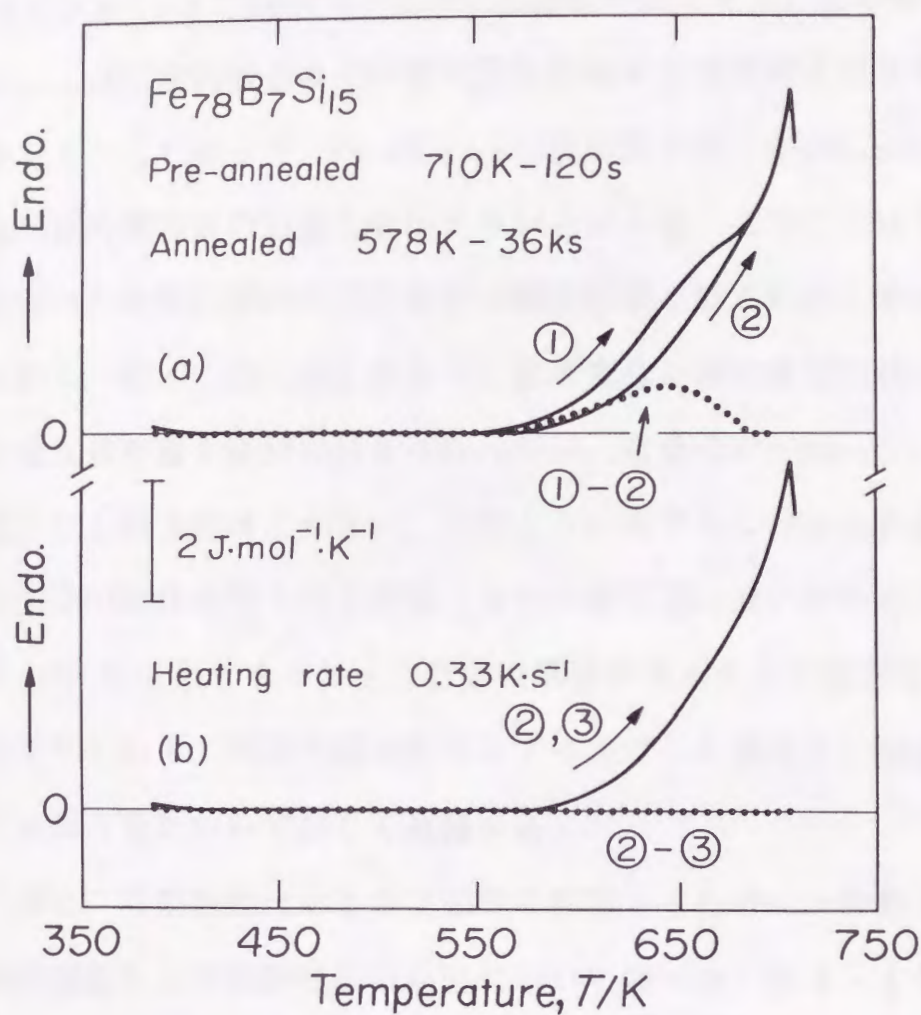


図 4-16 $\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Si}_{15}$ アモルファス合金の比熱曲線.

710K で120s予備焼鈍した試料を578K で36ks焼鈍後測定. ①, ②, ③はそれぞれ1回目, 2回目および3回目の加熱による比熱曲線.

点線は1回目と2回目の比熱曲線の差(①-②)および2回目と3回目の差(②-③)を表す.

加熱速度はすべて20K/min.

この式で ΔC_p は1回目と2回目の比熱曲線の差である。この吸熱量 ΔH_{end} 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。したがって、 $\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Si}_{15}$ 合金の方が $\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$ 合金よりも可逆的構造変化の変化量が大きいいといえる。このことは4.1節で述べた電気抵抗の可逆的変化の測定結果と良く対応している。すなわち、図4-5に示したように温度変化に対する電気抵抗の可逆的変化量を表す直線の傾きは $\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Si}_{15}$ 合金の方が $\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$ 合金よりも約3倍ほど大きい。このように両アモルファス合金で物性の可逆的変化を伴う可逆的構造変化の変化量に違いがみられることは、Fe-B-Si系アモルファス合金の構造を考える上で重要な示唆を与えてくれる。可逆的構造変化とアモルファス構造との関連については第5章において詳しく議論する。

つぎに、この吸熱反応を速度論的に解釈するために、吸熱ピークの焼鈍温度および焼鈍時間依存性について調べた。図4-17は、 $\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$ アモルファス合金における可逆的吸熱ピークの焼鈍温度依存性を示したものである。焼鈍時間はすべて36ksである。また図の縦軸は1回目と2回目の比熱曲線の差 ΔC_p である。図からわかるように吸熱ピークはいずれの場合も、ほとんど焼鈍温度付近から始まり、焼鈍温度の増加とともにピークは増大する。ここで600Kに対する吸熱ピークが途中で切れているのは磁気変態と重なったためにピークを最後まで測定できなかったことによる。一方、図4-18は500Kで等温焼鈍した場合の焼鈍時間依存性を示したもので

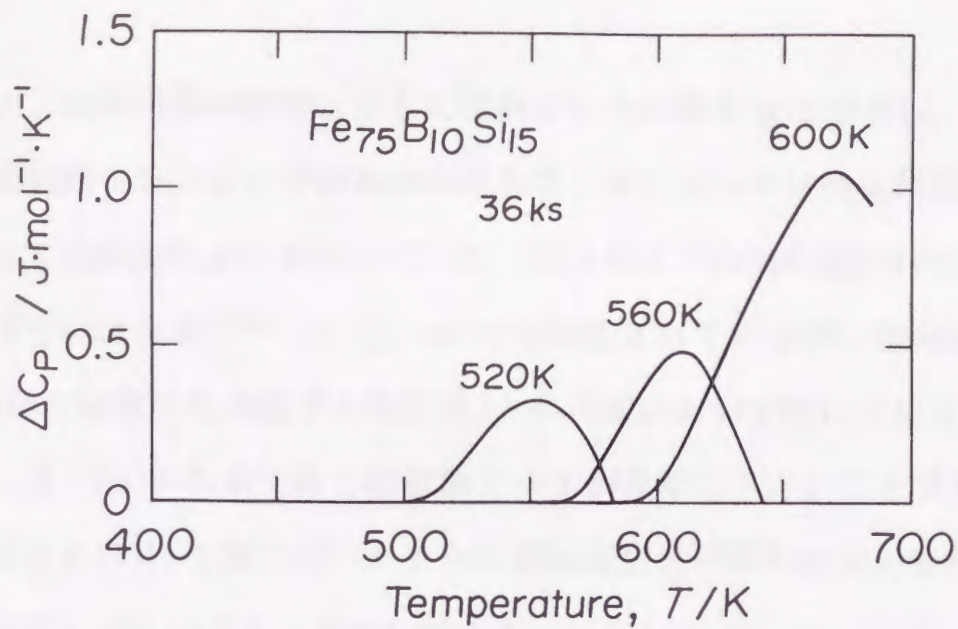


図 4-17 可逆的吸熱ピークの焼鈍温度依存性.
焼鈍時間はすべて36ks.

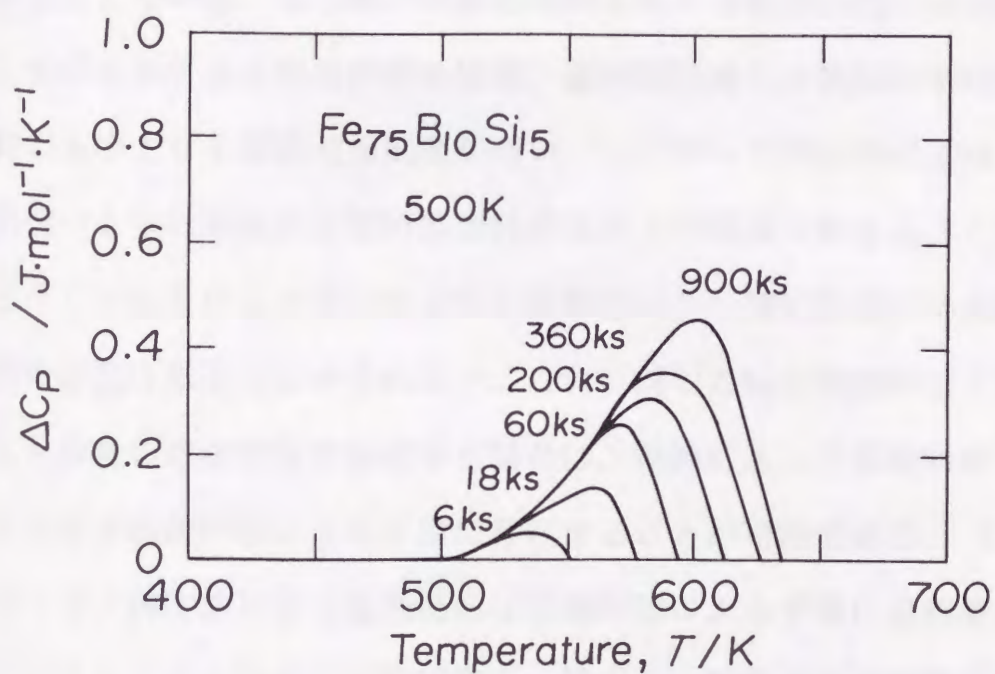


図 4-18 可逆的吸熱ピークの焼鈍時間依存性.
焼鈍温度は500 K.

ある。焼鈍時間の増加とともに吸熱ピークの最大値は増大し、同時に高温側へシフトしているのがわかる。またピークは焼鈍時間に関係なく焼鈍温度から始まっている。以上のような熱処理依存性は他の多くの合金系⁽⁹¹⁾⁻⁽⁹⁸⁾についても報告されているが、他の合金系(特に複数の金属原子を含む系)との比較において特に注目されることは、Fe-B-Si系ではこの吸熱ピークが非常に小さいことである。このことは4.1節で述べたように電気抵抗の可逆的変化の変化量が非常に小さいことと対応している。

ところで、可逆的吸熱ピークのこのような熱処理依存性は、緩和時間が広く分布した複数の緩和過程(化学的短範囲規則化過程)の存在を示している。もし単一の緩和時間を有する緩和過程だけが関与しているとすると等温焼鈍の場合、長時間焼鈍した試料は短時間焼鈍のものよりも短範囲規則度が高い、したがって再加熱による不規則化つまり吸熱反応は短時間焼鈍のものより低温で始まることになる。しかしながら上述したように吸熱ピークの開始温度には焼鈍時間依存性はほとんどみられない。これに対して緩和時間が広く分布した複数の緩和過程が存在する場合は、焼鈍によって緩和の終了した過程が焼鈍時間によらず常に存在することが可能である。したがって、再加熱による吸熱反応は焼鈍時間によらず常に焼鈍温度から始まることになり、実験結果と一致する。物性の可逆的変化を伴う構造緩和過程において緩和時間が分布を有することは、4.1節において述べたように電気抵抗の測定からも示される。

4. 3. 2 緩和過程のモデル

構造緩和に伴う物性の変化挙動を説明するための一つのモデルが、Gibbsらによって提案されている⁽⁹⁷⁾。これは活性化エネルギーが分布を有する場合の1次の反応速度式⁽⁹⁸⁾を構造緩和過程に適用したもので、一般にAES(Activation Energy Spectra)モデルと呼ばれている。ここでは、このモデルを基にして前節で述べた比熱の可逆的变化に伴う構造緩和現象に対する簡単なモデルを考える。

いま、アモルファス構造内に図4-19(a)に示すような比較的大きな自由体積を有する領域があるとする。このような領域では原子は比較的に容易に再配列を行うことができる。ここではこのような領域を一つの緩和中心と考え、緩和中心内での原子配列の変化が構造緩和の素過程であるとする。緩和中心としては、数個の原子から成るものから多数の原子の集団により構成されるものまで種々考えられる。各緩和中心はそれぞれ固有の緩和時間を持ち、したがって、前節で述べたように緩和時間が広く分布した複数の緩和の素過程によって緩和現象が引き起こされることになる。それでは各緩和中心においては、どのような原子配列の変化によって緩和が起こるのだろうか？ 例えば、図中の斜線を施した原子が矢印の位置へ動くことにより緩和が起こると考えることもできる。しかしながら現時点では、それぞれの緩和中心における構成原子の配列状態や再配列による緩和の様子を具体的に記述することは不可能である。そこで、図に示したような一つの緩和中心を図(b)に示すような一つの

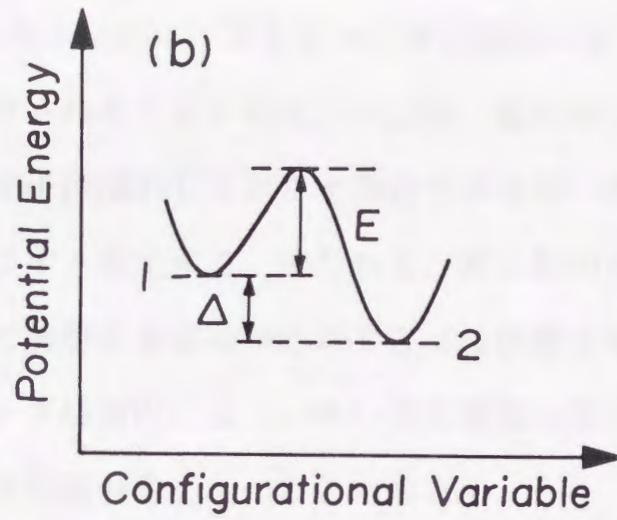
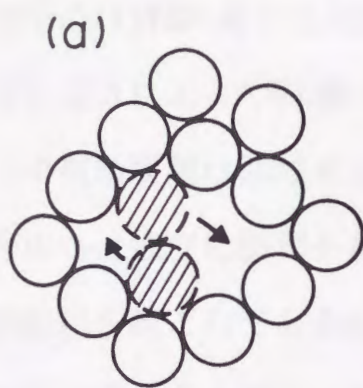


図 4-19 緩和中心(a)と対応するTwo level system(b)の模式図.

Two Level System(以下TLSと記す)で表すことにする⁽⁹⁹⁾. 2つのポテンシャルエネルギーの極小(準位1および準位2)は, それぞれ緩和の前後における原子配列に対応する. このように考えると, 各緩和中心はTLSにおける活性化エネルギー E と2つの準位間のエネルギー差 Δ によって特徴づけられることになる. ここで, 緩和中心内の構造緩和は関与する原子が協力して起こす現象であるが, 各緩和中心は独立に緩和を起こすと仮定する. すなわち, ある緩和中心が緩和を起こしてもそれに隣接する緩和中心の E と Δ は影響を受けないと考える. アモルファス構造内には, いろいろな種類の緩和中心が存在するので E と Δ は当然分布をもつことになる.

ところで, 緩和過程は原子の動きによって支配されているから緩和時間 τ は次のようなアレニウスの式で表すことができる.

$$\tau = (1/\nu_0) \exp(E/kT) \quad (4.9)$$

ここで ν_0 , E , k および T はそれぞれ頻度因子, 活性化エネルギー, ボルツマン定数および絶対温度である. ν_0 が分布をもたないとする^とと τ の分布は E の分布の反映とみることができる. したがって, すでに述べたように物性の可逆的変化を伴う構造緩和過程において緩和時間が分布を有するということは, 活性化エネルギーが分布を有するためと考えることができる. 一方, Δ については次のように考えることができる⁽¹⁰⁰⁾. $\Delta \gg kT$ であるような緩和中心は物性の不可逆的な変化を伴う構造緩和に寄与し, $\Delta \leq kT$ であるような緩和中心は可逆的な構造緩和に寄与する.

つぎに前節で示した可逆的な吸熱ピークについて考える。温度 T で t 時間等温焼鈍した試料の比熱曲線を測定する場合、示差走査熱量計によって実際に測定されるのは、焼鈍によって準位1から準位2へ緩和した系すなわち緩和中心が、その後の比熱曲線測定の際に焼鈍温度以上に加熱されて準位2から準位1へ逆に遷移するときに生じる吸熱 Δ である。したがって、全吸熱量 $\Delta H_{\text{end.}}$ は次式で表される。

$$\Delta H_{\text{end.}} = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \Delta \cdot N(E, \Delta) \cdot \Theta(E, T, t) dE d\Delta \quad (4.10)$$

$$\Theta(E, T, t) = 1 - \exp\{\nu_0 t \exp(-E/kT)\}$$

ここで、 $N(E, \Delta) dE d\Delta$ は $E \sim E + dE$ および $\Delta \sim \Delta + d\Delta$ の間にある緩和に寄与する緩和中心の数である。また $\Theta(E, T, t)$ は焼鈍関数と呼ばれるもので、温度 T で t 時間焼鈍したとき活性化エネルギー E を有する緩和中心が緩和する確率を表す。ところで、図4-19(b)に示したTLSにおいて E と Δ は互いに独立であると考えることができる。Leake⁽¹⁰¹⁾によると、ある緩和状態における特性は Δ の分布に依存し、緩和の速度論は E の分布に依存する。そこで、 $N(E, \Delta)$ の E および Δ 依存性は互いに独立であると仮定して、

$$N(E, \Delta) = N_1(E) \cdot N_2(\Delta) \quad (4.11)$$

とおく。さらに $N_2(\Delta)$ をつぎのように仮定する。

$$N_2(\Delta) = \begin{cases} K & 0 \leq \Delta \leq kT \\ 0 & kT < \Delta \end{cases} \quad (4.12)$$

ここで K は定数である。結局、式(4.10)はつぎのように書き変えられる。

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{endo}}(T, t) &= \int_0^{kT} K \cdot \Delta d \int_0^{\infty} N_1(E) \cdot \Theta(E, T, t) dE \\ &= K \frac{(kT)^2}{2} \int_0^{\infty} N_1(E) \cdot \Theta(E, T, t) dE \quad (4.13)\end{aligned}$$

等温焼鈍の場合は上式の積分の前の部分は定数となるので、この定数部を $N_1(E)$ に含めて、これを改めて $P(E)$ と定義すると次式が得られる。

$$\Delta H_{\text{endo}} = \int_0^{\infty} P(E) \cdot \Theta(E, T, t) dE \quad (4.14)$$

したがって、可逆的構造緩和に伴う吸熱量 ΔH_{endo} の測定値から式 (4.14) の de-convolution により、緩和に寄与する緩和中心の活性化エネルギー分布 $P(E)$ を見積もることができる。

4. 3. 3 活性化エネルギーの分布

構造緩和過程の活性化エネルギーが分布を有することは、これまで多くの研究により指摘されてきた。しかしながら具体的に活性化エネルギーの分布を求めた報告はほとんどない。特に、Fe-B-Si系アモルファス合金に関しては皆無である。この節では、等温焼鈍における可逆的吸熱ピークの吸熱量 ΔH_{endo} の焼鈍時間依存性を式 (4.14) を用いて解析することにより、緩和に寄与する緩和中心の活性化エネルギーの分布 $P(E)$ を求める。

解析に際しては式(4.14)の積分範囲すなわち $P(E)$ の存在領域の上限と下限を限定し、 $E_{\min}$ および $E_{\max}$ として計算の際のパラメータとした。また $P(E)$ はなめらかな分布であると仮定し、さらに次式を満足するものとした。

$$\int_{E_{\min}}^{E_{\max}} P(E) dE = 1 \quad (4.15)$$

解析に用いたプログラムはCeuninckら⁽¹⁰²⁾のアルゴリズムを参考にして作成した。作成したプログラムは、実測値に適用する前につきのような方法で有効性の検証を行った。まず $P(E)$ に対して正規分布を仮定し、これを式(4.14)に代入して ΔH_{end} を計算した。つぎに、この計算で求めた ΔH_{end} に作成したプログラムを適用して $P(E)$ を算出し、元の $P(E)$ (正規分布)と比較した。結果を図4-20に示す。(a)が元の分布で(b)がここで作成したプログラムにより再現した分布である。十分な精度で元の分布が再現されている。

図4-21は、 $\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$ アモルファス合金を500Kで等温焼鈍したときの ΔH_{end} の焼鈍時間依存性を示したものである。図中の実線は式(4.14)により再現した結果で、実測値と良く一致している。計算は $E_{\min}=1.6\text{eV}$ 、 $E_{\max}=2.1\text{eV}$ として行った。また、得られた緩和中心の活性化エネルギーの分布 $P(E)$ を図4-22に示す。 $P(E)$ はほぼ1.6~2.0eVの範囲に広がりを持ち、左右非対称な形状をしている。低エネルギー側は急な勾配をもっているのに比べて、高エネルギー側はなだらかな勾配で長く裾野を引いている。

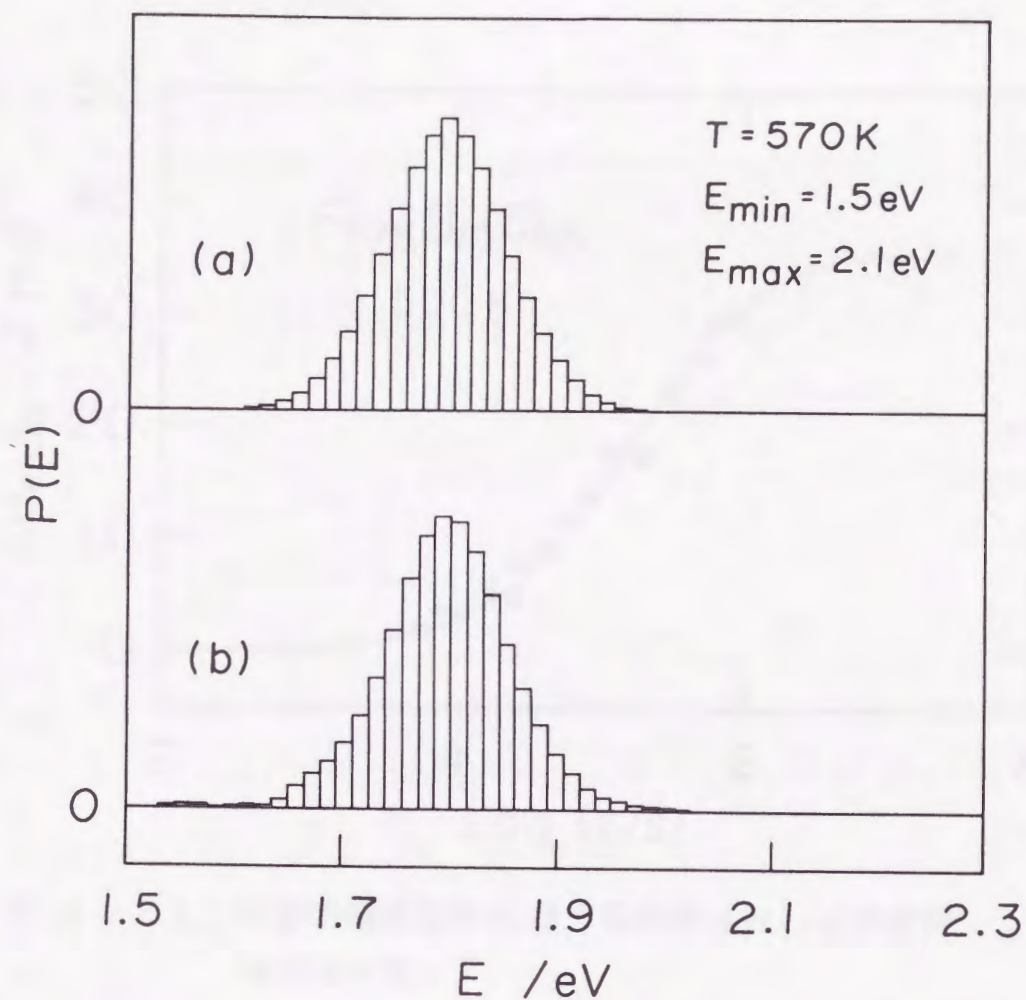


図 4-20 作成したプログラムの検証結果.

(a) 検証に用いた正規分布.

(b) 作成したプログラムによって再現した分布.

$T = 570 \text{ K}$, $E_{\min} = 1.5 \text{ eV}$, $E_{\max} = 2.1 \text{ eV}$ として計算.

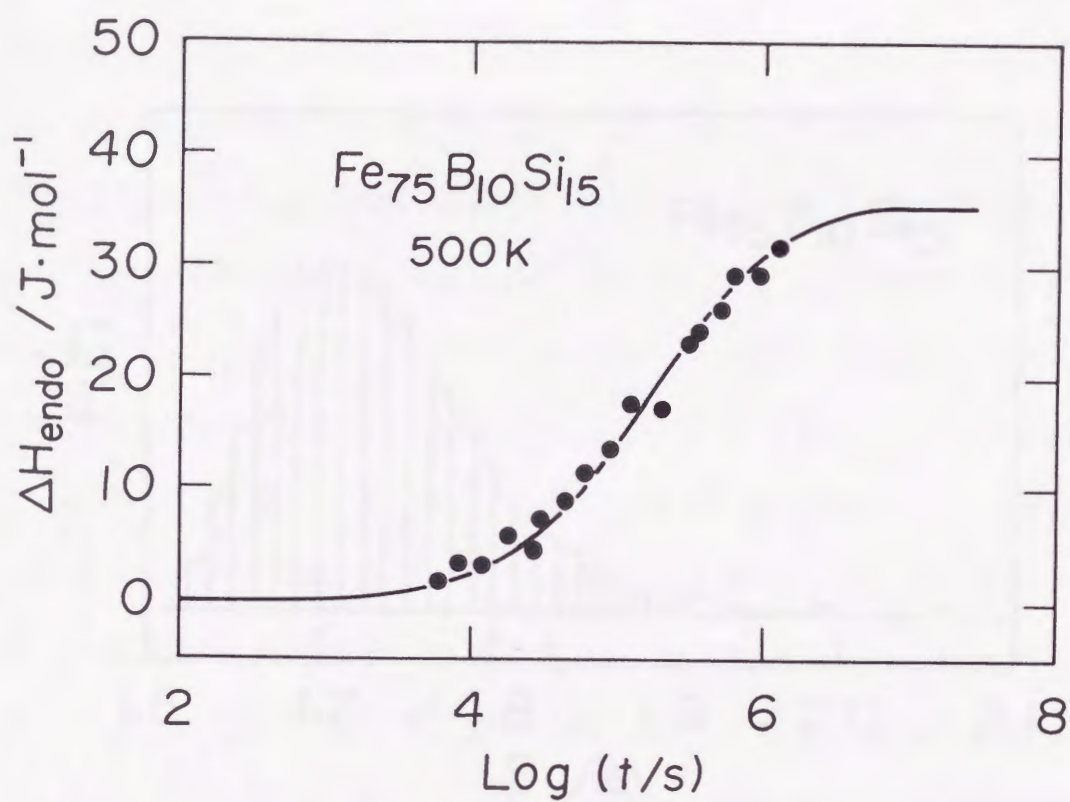


図 4-21 可逆的構造緩和に伴う吸熱量 ΔH_{endo} の焼鈍時間依存性.

焼鈍温度は500K. 実線は式(4.14)による計算結果.

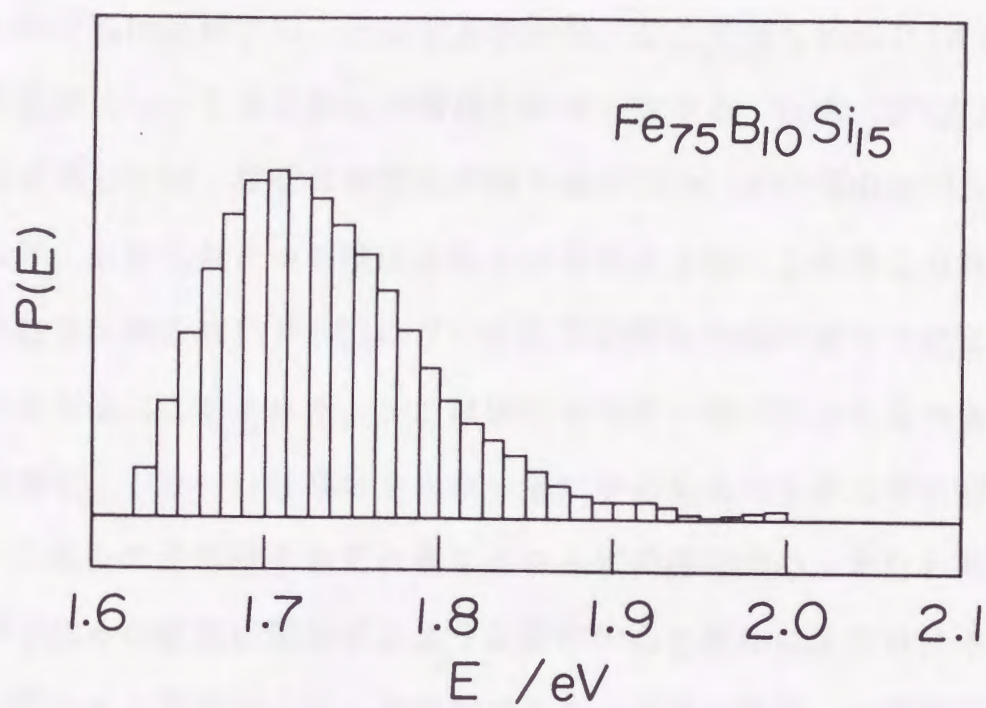


図 4-22 緩和中心の活性化エネルギーの分布.

ところで, Chen⁽¹⁰³⁾やStrom-Olsenら⁽¹⁰⁴⁾は多くの金属-メタロイド系アモルファス合金について可逆的吸熱ピークの熱処理依存性を調べ, 活性化エネルギーの分布領域として1.0~2.5eVあるいは1.6~2.0eVを報告している. 彼らは分布の形状を具体的に求めているので直接比較することはできないが, ここで得られた $P(E)$ の存在範囲についてはこれらの報告とほぼ一致する. 一方, $P(E)$ の形状に関しては, なぜ非対称な形状を示すのか, その理由は明らかでない. しかしひとつの推測としてつぎのようなことが考えられる. すなわち, 得られた $P(E)$ は2つの左右対称な分布の重なりによるものとみることができる. 一つは低エネルギー側に中心をもつ大きな分布で, もう一つは高エネルギー側に中心をもつ小さな分布である. これらの分布はそれぞれ異なるタイプの緩和中心, すなわち金属原子のみが緩和に関与するような緩和中心と緩和にメタロイド原子が関与する緩和中心による分布である. 前者の場合, 金属原子間の結合は金属-メタロイド原子間の結合に比べて弱いので緩和の活性化エネルギーも小さく, さらに75%が金属原子であるからこのような緩和中心の割合は後者に比べて多い. したがって, 低エネルギー側に中心をもつ大きな分布を与えることになる. これに対して後者の場合は高エネルギー側に中心をもつ小さな分布を与える.

4. 4 総 括

この章では、予備焼鈍を施した試料について、物性の可逆的变化を伴う構造緩和過程を電気抵抗および比熱の測定を中心に詳しく検討した。その結果、つぎのような興味ある事実が明らかになった。

これまで複数の遷移金属を含むアモルファス合金においてしか観測されていなかった焼鈍温度の変化に対する電気抵抗の可逆的变化が、単一の遷移金属しか含まないFe-B-Si系アモルファス合金においても初めて観測された。これは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おり、この擬平衡状態間での可逆的な構造変化、すなわち化学的短範囲規則性の変化が可逆的な電気抵抗変化の起源である。このように構造に敏感な物性が可逆的变化を示すことは、アモルファス構造が安定であることの大きな根拠となる。このことは本アモルファス合金をトランス用鉄心材として実用化する上できわめて重要な知見である。

また、本アモルファス合金の場合、電気抵抗の可逆的变化を示す直線は焼鈍温度に対して正の勾配を示すことがわかった。この勾配、すなわち温度の変化に対する電気抵抗の可逆的变化量は $\text{Fe}_{7.8}\text{B}_7\text{Si}_{1.5}$ 合金の方が $\text{Fe}_{7.5}\text{B}_{1.0}\text{Si}_{1.5}$ 合金より3倍大きい。

電気抵抗の可逆的变化を伴う構造緩和過程は単一の熱活性化過程では記述できないことが、クロスオーバー現象の観測により明らかになった。アモルファス構造を原子レベルで見た場合、個々の原子の周りの原子配置の乱れは均一ではない。このため乱れの程度に応

じて緩和の程度も異なり，緩和時間も異なってくるので緩和時間の分布を考える必要がある．この場合，緩和時間が対数正規分布をもつとして記述することができる．その結果，化学的短範囲規則化過程の平均の活性化エネルギーとして 222kJ/mol (2.3eV)が得られた．これはアモルファス合金中におけるFeおよびSi原子の拡散の活性化エネルギーにほぼ等しい．このことから本アモルファス合金における電気抵抗の可逆的变化は，予備焼鈍によって安定化したアモルファス構造のネットワークの中でのFe原子およびSi原子の短距離の拡散による配位の変化によるものであると解釈される．

メスバウアースペクトルからみたFe原子の周りの局所的な環境には，化学的短範囲規則化による顕著な変化は平均として観測されなかった．これは，電気抵抗 (77K で測定) の可逆的变化の変化量が非常に小さいことに加えて，メスバウアースペクトルの測定を室温で行ったことによるものと考えられる．

一方，比熱の測定においても可逆的な吸熱ピークが観察され，化学的短範囲規則性の変化によるアモルファス構造の可逆的变化が起こっていることが確認された．この可逆的な吸熱ピークの吸熱量は $\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Si}_{15}$ 合金のほうが $\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$ 合金より大きい．これは前者のほうが可逆的構造変化の変化量が，より大きいことを示しており，電気抵抗の結果と良く対応している．両アモルファス合金で，このように構造の可逆的变化の変化量に大きな違いがみられることは両合金の構造的な違いを示唆している．

この可逆的構造緩和過程においても活性化エネルギー(緩和時間)は分布を有することが、可逆的な吸熱ピークの熱処理依存性より明らかになった。 $\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$ 合金を500Kで等温焼鈍したときの可逆的な吸熱ピークの吸熱量の焼鈍時間依存性から、AESモデルに基づく解析により、このような構造緩和過程における活性化エネルギーの分布として1.6~2.0eVの範囲に広がりを持つ左右非対称の分布が得られた。

第5章 構造緩和による物性の変化挙動 とアモルファス構造

この章では、これまで述べてきた構造緩和に伴う電気抵抗、比熱、メスバウアーパラメータ($\langle \delta \rangle$ および $\langle H \rangle$)などの変化挙動をアモルファス構造との関連において議論する。まず、これまでにわかっている金属-メタロイド系アモルファス合金の構造に関する一般的特徴について述べた後、Fe-B-Si系アモルファス合金に対する構造モデルについて具体的に述べる。つぎに、この構造モデルの妥当性を構造に敏感な物性の組成依存性から検証する。最後に、第3章および第4章で述べた構造緩和に伴う物性の不可逆的あるいは可逆的变化挙動の合金組成による違いをこのアモルファス構造モデルの観点から解釈する。

5. 1 アモルファス合金の構造

5. 1. 1 金属-メタロイド系アモルファス合金の 構造的特徴

これまでに、多くの実験結果から金属-メタロイド系アモルファス合金の局所的な物性は、組成的に対応する結晶化合物のそれに非常に似ていることが明らかになっている。例えば、 $\text{Ni}_{81.5}\text{B}_{18.5}$ および $\text{Ni}_{80}\text{B}_{20}$ アモルファス合金中のB原子位置における電場勾配テンソルは、それぞれ結晶化合物 Ni_3B および Ni_4B_5 のそれとほとんど同

じであることが核磁気共鳴により示された⁽¹⁰⁵⁾。同様の結果は、 $\text{Ni}_{78}\text{P}_{14}\text{B}_8$ アモルファス合金と結晶化合物 Ni_3B 、あるいは $\text{Mo}_{70}\text{B}_{30}$ アモルファス合金と結晶化合物 Mo_3B の間でも得られている⁽¹⁰⁶⁾。また、核磁気共鳴により測定されたB原子位置での平均の内部磁場の値が、 $\text{Fe}_{82}\text{B}_{18}$ アモルファス合金と結晶化合物 Fe_3B とでほとんど一致することが報告されている⁽¹⁰⁷⁾。これらの結果はB原子をとり囲む金属原子の配列状態がアモルファス構造とこれらの結晶化合物とで極めて類似していることを示している。更に、 $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$ アモルファス合金におけるFe原子の周りのB原子の分布が結晶化合物 Fe_3B のそれと良く似ていることが、メスバウアースペクトルから得られた内部磁場の分布より示された⁽¹⁰⁸⁾。一方、X線や中性子回折による直接的な構造解析の結果、金属-メタロイド系アモルファス合金は特定の化学的短範囲規則性を保持していることが報告されている⁽¹⁰⁹⁾⁽¹¹⁰⁾。それによるとメタロイド原子同士はお互いに接触可能な最隣接位置を占めることはなく、またメタロイド原子のまわりに存在する金属原子の配置は対応する結晶化合物の構造中にみられる多面体配位に極めて類似している。表5-1は、これまでに報告されているメタロイド原子のまわりの平均の金属原子数 $\langle Z \rangle$ と原子間距離 $\langle R \rangle$ を示したものである。これより $\langle Z \rangle \approx 9$ であることがわかる。こういったことから金属-メタロイド系アモルファス合金におけるメタロイド原子のまわりの金属原子の配置として tetrakaidekahedron配位が考えられる⁽¹¹⁷⁾。これは図5-1(a)

表 5-1 金属-メタロイド原子系アモルファス合金における
メタロイド原子のまわりの平均の金属原子数 $\langle Z \rangle$
と原子間距離 $\langle R \rangle$.

X線および中性子回折による測定結果.

Alloys	Atom pair	$\langle R \rangle(\text{nm})$	$\langle Z \rangle$	References
$\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$	B-Fe	0.214	8.6	(111)
$\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$	B-Ni	0.211	8.9	(112)
$\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$	P-Ni	0.228	9.3	(113)
$\text{Co}_{80}\text{P}_{20}$	P-Co	0.220	9.0	(114)(115)
$\text{Pd}_{80}\text{Ge}_{20}$	Ge-Pd	0.249	8.6	(116)

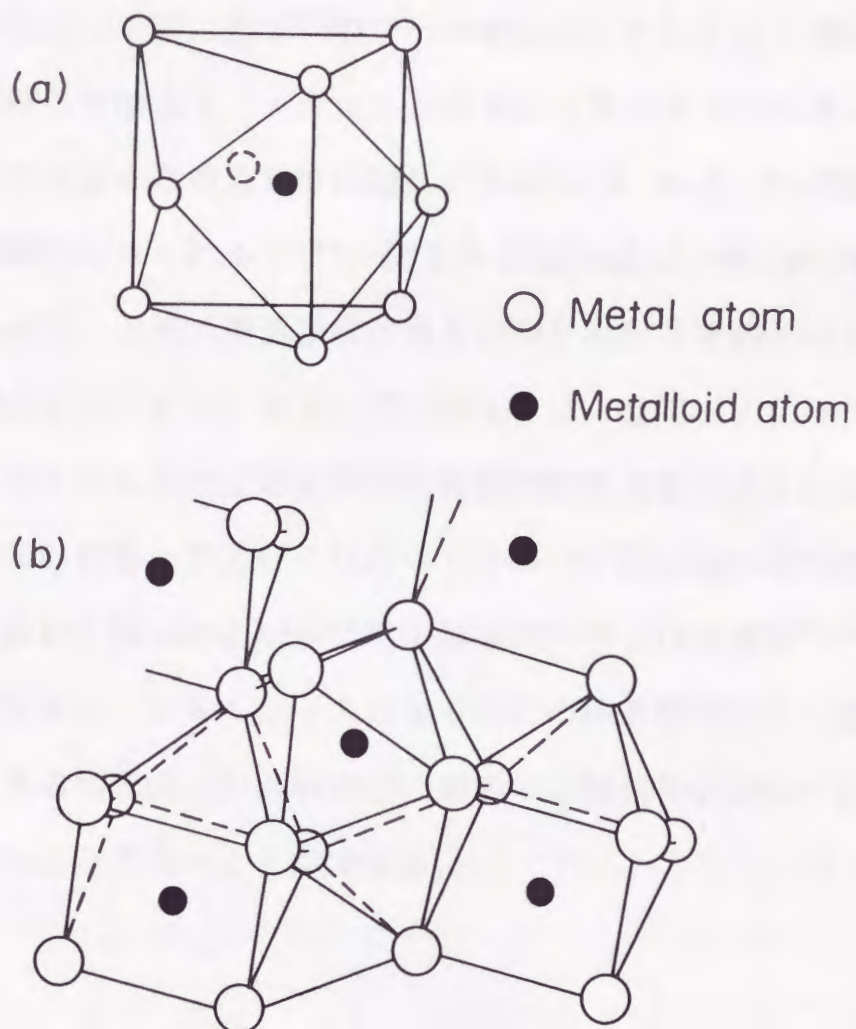


図 5 - 1 Tetrakaidekahedron構造(a)と Fe_3C 構造(b).
 Fe_3C 構造はTetrakaidekahedron構造が稜を共有しながら連結している.

に示したように、6個の金属原子によって構成される三角プリズムを基本にして、更に長方形の3つの側面上にそれぞれ1個の金属原子を配置した構造で、メタロイド原子は三角プリズムの中心に位置する。このような構造単位は結晶化合物 Fe_3B 、 Fe_3C 、 Ni_3B などの構造に特徴的にみられる⁽¹¹⁸⁾。図5-1(b)は Fe_3C や Ni_3B の構造を示したもので、上述の構造単位が稜を共有しながら連結されることにより構成されている。すでに述べたように、金属-メタロイド系アモルファス合金は特定の化学的短範囲規則性を有するという粒子線回折実験の結果、およびこれらのアモルファス合金の高分解能電顕観察において数nmに広がった格子縞領域がみられる事実⁽¹¹⁹⁾⁽¹²⁰⁾を考慮すると、アモルファス合金でもこの構造単位同士の連結の仕方は、ある範囲内(1~2nm)では、対応する結晶化合物のそれに非常に似ていると考えることができる。

5. 1. 2 Fe-B-Si系アモルファス合金の構造

ここではFe-B-Si系アモルファス合金の構造として, DuboisとLe Caer⁽¹²¹⁾⁽¹²²⁾によって提案されている構造モデルについて, 本研究での実験結果も含めて説明する. まず, 基本となるFe-B2元系について述べ, つぎに第3元素としてSiを添加したFe-B-Si3元系について述べる.

Fe-B2元系アモルファス合金の場合, 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てB原子のまわりの平均の最隣接Fe原子数 $\langle Z \rangle$ を見積もると, $B \geq 20\text{at}\%$ 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という結果が得られる⁽¹²³⁾. このことは $B < 20\text{at}\%$ でも $\langle Z \rangle \approx 9$ であるというB原子についての核磁気共鳴による, より直接的な測定結果⁽¹⁰⁷⁾と明らかに矛盾する. メスバウアースペクトルから得られるFe原子の内部磁場は隣接するB原子により影響を受けることを考えると, $B < 20\text{at}\%$ で $\langle Z \rangle$ が非現実的な値をとるのは, 測定された内部磁場が2種類の異なる環境におかれたFe原子からの寄与によるものであるためと考えることができる. すなわち, $B < 20\text{at}\%$ ではアモルファス構造は次のような2つの領域の“nanodemixion”の状態(数nmスケールでの混合状態)にあると考えられる⁽¹²⁴⁾.

領域1 - Fe原子がメタロイド原子を中心に図5-1(a)に示したよ

うな構造単位を形成している領域で, Fe原子は少なくとも

1個のB原子を最隣接に有する. この領域の平均のB濃度は

20at%である.

領域 2 - 最隣接にB原子をもたないFe原子のみによって占められた領域である.

図 5 - 2 はこのアモルファス構造を模式的に示したものである. 図において A_1 は領域 1 を A_2 は領域 2 を意味する. ここで, 各 B 原子は図 5 - 1 (a) に示したような環境 (9 個の Fe 原子によって囲まれている) にあると仮定すると, 領域 2 の占める割合 β は B 濃度 x の関数として次式によって与えられる.

$$\beta = 1 - 4 \left(\frac{x}{1-x} \right) \quad (5.1)$$

ところで, 亜共晶組成 ($B < 17\text{at}\%$) の Fe-B2 元系アモルファス合金においては結晶化過程はいくつかの段階を経て進行し, 最初の段階では純粋な α -Fe が晶出することが知られている⁽¹²⁵⁾. そこで, この最初に晶出する α -Fe は領域 2 が結晶化したものであると仮定すると, 結晶化過程についての実験結果からこの β の値を見積もることができる. 図 5 - 3 は電気抵抗 (○), 示差走査熱量 (▼) およびメスバウアースペクトル (●) の測定により得られた β の値をプロットしたものである⁽¹²⁶⁾. 図中の実線は式 (5.1) の関係を示したもので, 測定結果と良く一致している. このことはここで述べたアモルファス構造モデルが Fe-B2 元系アモルファス合金に対して妥当であることを示している.

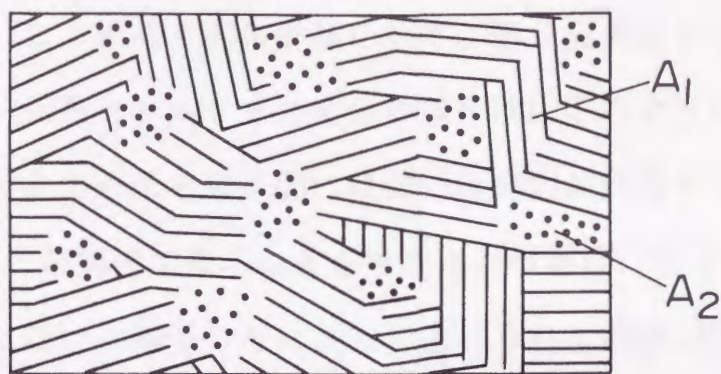


図 5 - 2 Fe-B($B < 20\text{at}\%$)系アモルファス合金の構造の模式図.
 A_1 はFe原子がB原子を中心にTetrakaidekahedron構造をとっている領域. A_2 はFe原子のみによって占められた領域.

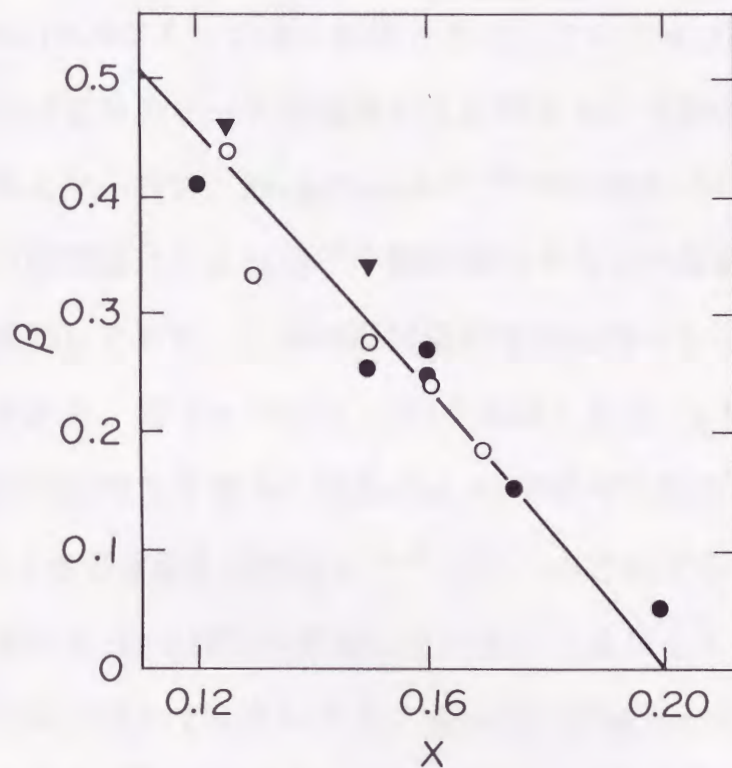


図 5 - 3 結晶化の実験から見積もった領域2の占める割合 β とB濃度の関係. 実線は式(5.1)による計算値を表す.

つぎに、この構造モデルを基にして、第3元素としてSiを添加したFe-B-Si3元系アモルファス合金の場合は以下のように考えることができる。メタロイド原子間には強い反発力が作用するため、Si原子はB原子と最隣接になることをできるだけ避け、まず、最隣接にB原子をもたないFe原子のみによって占められた領域(領域2)に入る。このときSi原子はFe原子と置換してFe原子位置に入ると仮定する。このことはFe-B-Si(B<20at%)系アモルファス合金の結晶化過程において、初晶の α -FeがSiを固溶しているという実験結果から支持される。図5-4は $\text{Fe}_{79}\text{B}_{16}\text{Si}_5$ アモルファス合金を結晶化させたときのメスバウアースペクトルである。スペクトルは実線で示したように α -Feと Fe_2B によって良く再現できる。ここで α -Feのスペクトルの1番目と6番目のピークの間隔から見積もった平均の内部磁場は純鉄のそれより小さい。Haggstromら⁽¹²⁷⁾は結晶Fe-Si合金においてFe原子の最隣接にくるSi原子の数が増加すると内部磁場が減少することを報告しており、この内部磁場の減少は明らかにSiの固溶によるものである。図中 α -Fe(Si)はSiを固溶した α -Feを意味する。また、X線回折により求めた初晶の α -Feの格子定数は0.2858nmで α -Fe本来の格子定数0.28660nm⁽¹²⁸⁾に比べるとわずかに小さい。これは初晶の α -FeにはSiが固溶していることを示している。Bについては固溶量が極めて小さいこと、侵入型に固溶した場合は格子定数を増加させることからほとんど固溶していないと考えられる。一方、電子論的にもSi原子は、すでに最隣接にB原子を有するFe原

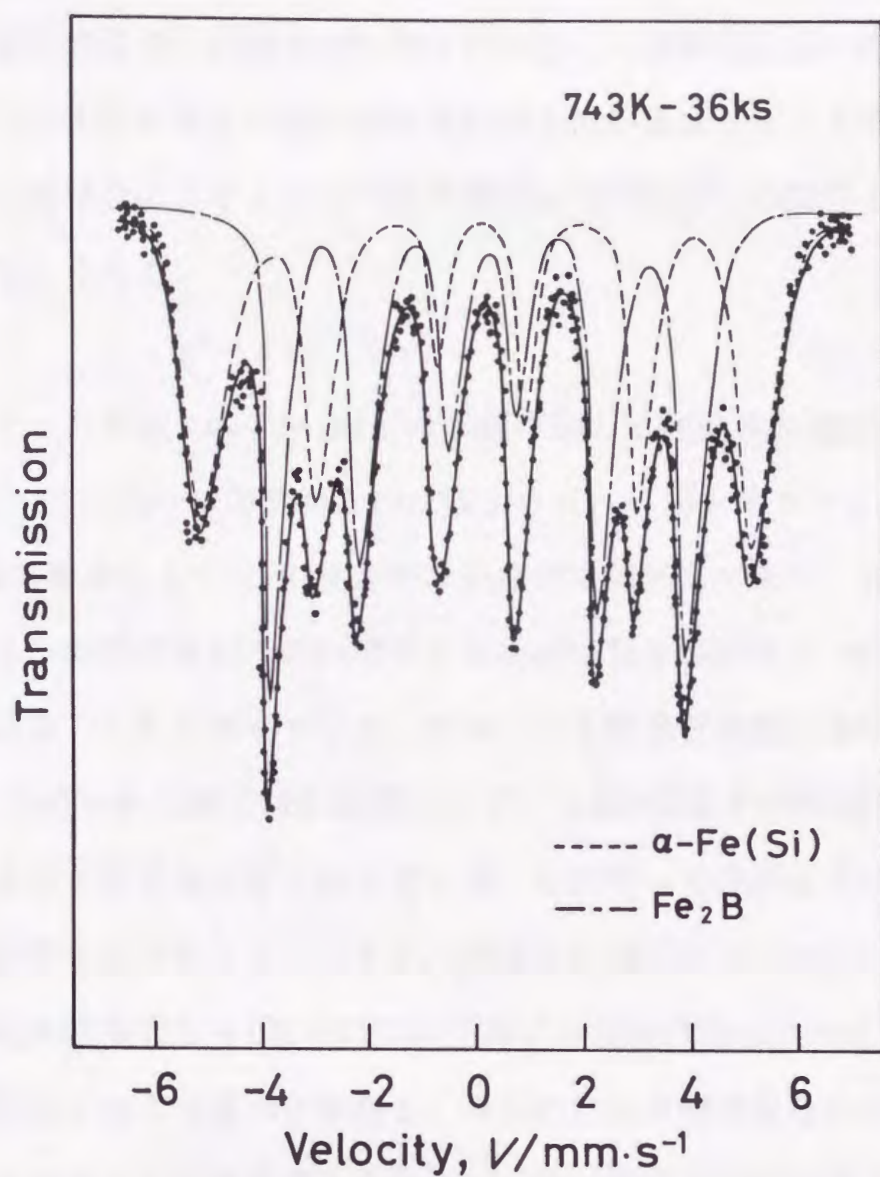


図 5 - 4 結晶化した $\text{Fe}_{79}\text{B}_{16}\text{Si}_5$ アモルファス合金の
 メスバウアースペクトル.

点線はSiを固溶した α -Feのスペクトル. 一点鎖線
 は Fe_2B のスペクトル. 実線は両スペクトルの和.

子(領域1)よりも最隣接にB原子をもたないFe原子との間で、より強い相互作用を3d-sp混成を通じてもつと考えられる。このようなSi原子の領域2への置換はSi原子がお互いに最隣接になり始める直前まで、すなわちこの領域の化学的規則性が最大になるまで続く。ここで領域2に入りうるSiの臨界濃度 y^* はB濃度 x の関数として次式で与えられる。

$$y^* = \alpha(1 - 5x) \quad (5.2)$$

ここで α は領域2内でSi-Si対の形成が起こる直前のSi濃度を表す。DuboisとLe Caerは実測値との比較より $\alpha = 0.25$ を得ている。この値はDO₃構造をもつFe₃Si化合物のSi濃度に対応しており、領域2におけるFe原子のまわりのFe原子の平均配位数が純粋な α -Feと同様8であることを示唆している。このことも結晶化過程における初晶の α -Fe(Fe-B-Si系ではSiを固溶している)は領域2が規則化したものであるとする考えを支持している。したがって次のように考えることができるであろう。つまり、領域1は図5-1(a)に示した構造単位の組み合わせ(基本的には三角プリズムの組み合わせ)から成る構造によって特徴づけられる。現実的には各構造単位はいくぶん歪んだ形をしていると考えられる。一方、領域2は体心立方もどき(bcc-like)の構造によって特徴づけることができる。

ところで、Si濃度が式(5-2)で与えられる臨界値 y^* を越えた場合にはどのようなになるであろうか？ 現時点では、このような場合におけるSi原子の占めるサイト(位置)について詳細に述べること

はできない。しかしながらSi原子が臨界値を越えてアモルファス構造内へ入っていくためには、少なくとも最隣接にメタロイド原子(B, Si)をもたない新しいサイトの存在が必要である。臨界値を越えたSi原子の存在形態としてはつぎの2つの場合が考えられる。

- (1) 領域1において、一部のFe原子のまわりでB濃度の相対的な増加が起こる。その結果、最隣接にB原子をもたないFe原子サイトが新たに生じ、Si原子はこのサイトにFe原子と置換して入る。
- (2) Fe原子のセルによってB原子から隔離された空隙(ボイド)にSi原子が入る。このような空隙は主に領域1と領域2の境界に存在すると考えられる。

ここで領域1のB濃度は構造単位の連結の仕方を変えることによってある程度変化させることができるので⁽¹²⁹⁾、B濃度が低い場合は(1)の機構が有効であろう。これに対してB濃度が高い場合は(2)の機構が有効となるであろう。いずれの場合も局所的な規則性の急激な変化をもたらす。したがって構造に敏感な物性の組成依存性の測定を通して、ここで述べたFe-B-Si(B<20at%)系アモルファス合金に対する構造モデルの妥当性を検証することができる。

5. 2 $\text{Fe}_{88-x}\text{B}_{12}\text{Si}_x$ ($2 \leq x \leq 13$) アモルファス合金の物性

ここでは $\text{Fe}_{88-x}\text{B}_{12}\text{Si}_x$ ($x = 2, 5, 7, 8.5, 11, 13$) アモルファス合金について、構造に敏感ないくつかの物性のSi濃度依存性を調べ、前節で述べた構造モデルの妥当性を検証する。この構造モデルによるSiの臨界濃度 y^* を上記の試料について式(5.2)により計算すると、 $x = 0.12$ ($\text{B} = 12\text{at\%}$) を代入して、 $y^* = 0.10$ ($10\text{at\%}$) が得られる。したがって、 $\text{Si} = 10\text{at\%}$ 近傍で物性のSi濃度依存性に変化が観測されることが予測される。

5. 2. 1 微小硬度および保磁力

図5-5は $\text{Fe}_{88-x}\text{B}_{12}\text{Si}_x$ 合金の微小硬度 H_v と保磁力 H_c のSi濃度依存性を示したものである。ここで、硬度はいずれの試料に対しても20箇所を測定した。図において黒丸(●)は平均値を表す。Si濃度 $10\text{at\%}$ 付近まではSiの増加とともに硬度は増加するが、それ以上では一定となっている。このようなSiの添加による硬度の増加現象は、結晶Fe-Si合金におけるそれと類似している。ところで、本実験で得られた硬度はこれまでに報告されている値⁽¹³⁰⁾よりも全体的に若干小さかった。しかし後述するように結晶化温度やキュリー温度にはこのような違いはみられない。このことから考えて、この違いは測定条件(荷重および加圧時間)の違いによるものと考えられる。

一方、保磁力のSi濃度依存性は、図から明らかなようにSi濃度10

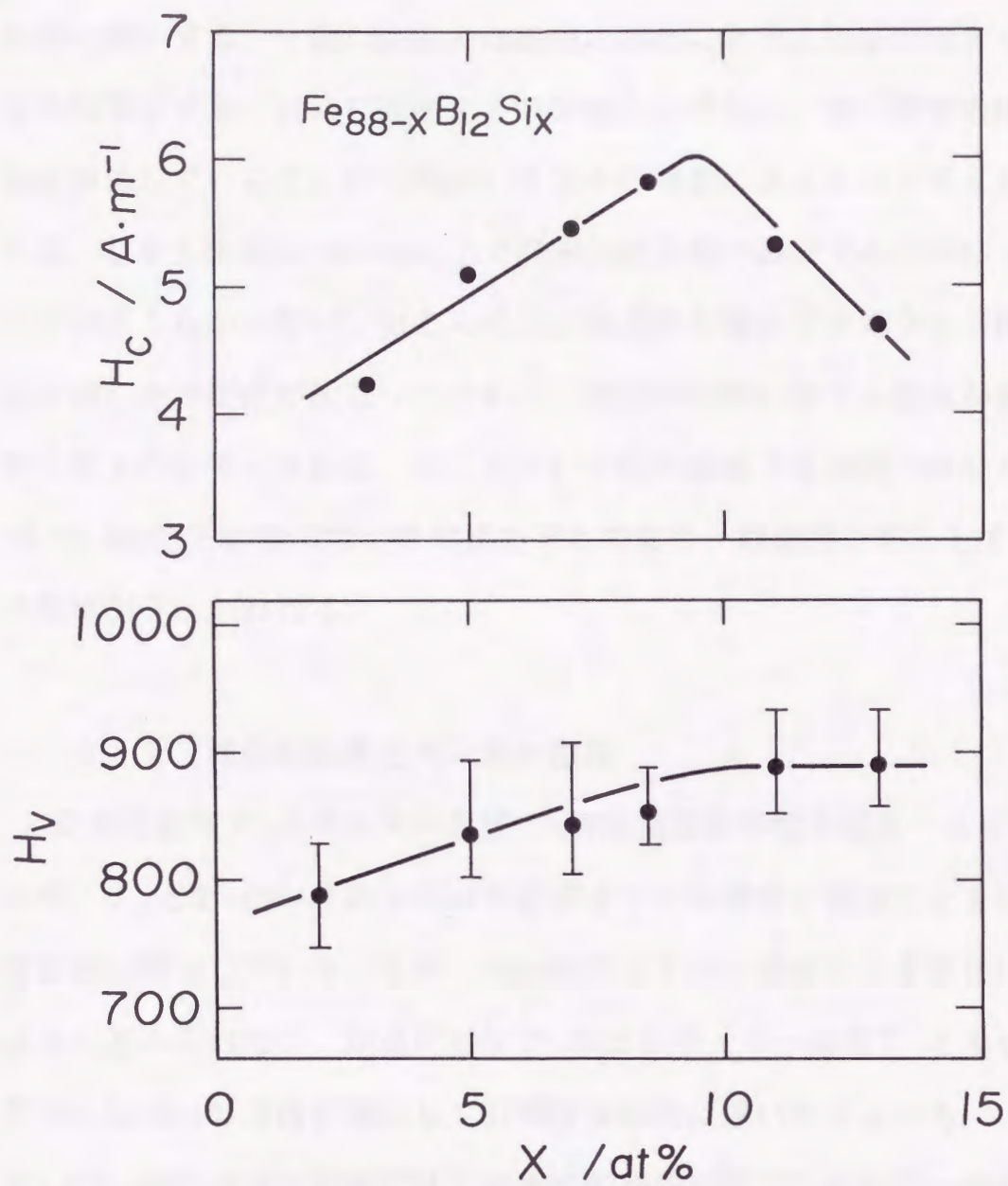


図 5-5 保磁力 H_c (上)と微小硬度 H_v (下)のSi濃度依存性.

at%近傍まではSiの増加とともに増加しているが、10at%以上では急激に減少する。一般に保磁力は磁壁の移動に対する抵抗が大きくなる程増大する。10at%近傍までの保磁力の増加は、微小硬度の増加と対応していることから判断して歪みの増加によるものと考えられる。しかしSi濃度10at%以上で保磁力が急激に減少する原因についてはよくわからない。おそらく10at%近傍を境にアモルファス構造に何らかの変化が起こったために、磁壁の移動に対する抵抗が減少したものと考えられる。ところでいずれの組成でも保磁力は6A/m (0.08 Oe)以下の極めて小さな値を示しており、軟磁性材料としての特性がうかがわれる。

5. 2. 2 結晶化温度とキュリー温度

結晶化温度 T_x とキュリー温度 T_c のSi濃度依存性を図5-6に示す。 T_x と T_c のいずれも10at%近傍まではSi濃度の増加とともに直線的に増加している。しかし10at%以上ではSi濃度による変化はほとんどみられない。結晶化温度 T_x およびキュリー温度 T_c ともに明らかに10at%近傍を境にしてSi濃度依存性に違いがみられる。

T_x と T_c のこのような変化はこれまでの報告⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾とほぼ一致する。ここで、結晶化温度の上昇はアモルファス構造の熱的安定性の向上を意味する。実用磁性材料としてみた場合、コスト的に安いSiの添加によって熱的安定性が向上し、同時にキュリー温度が上昇することはきわめて好都合なことである。

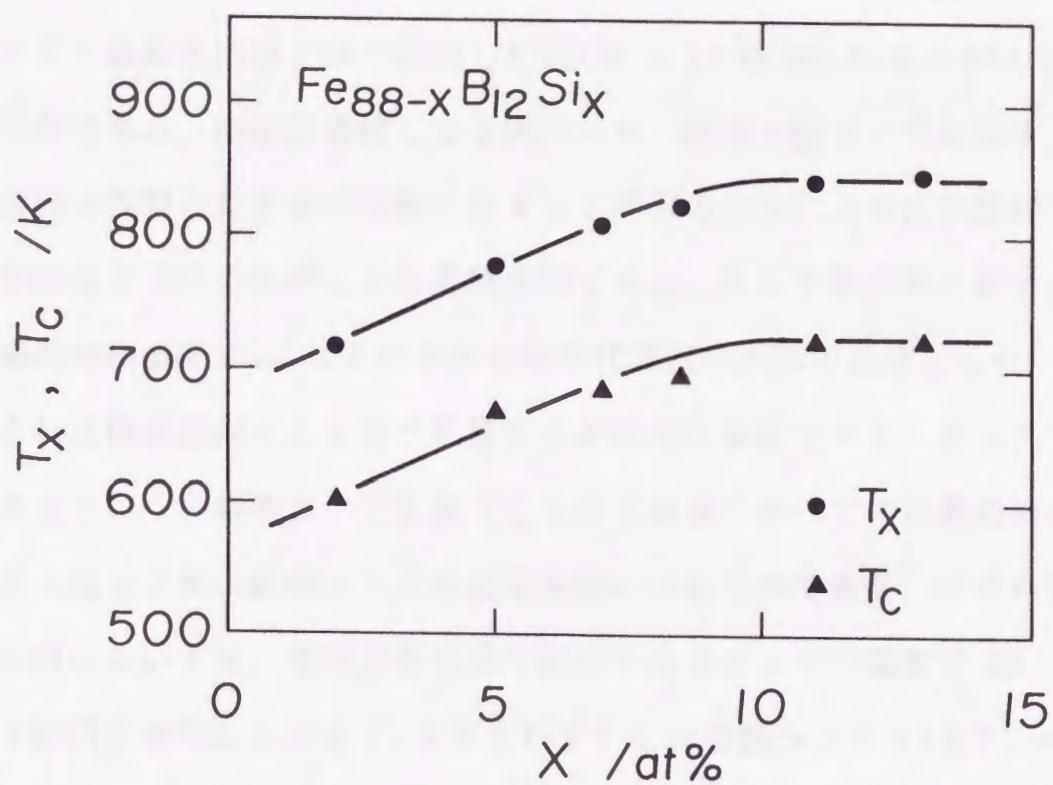


図 5-6 結晶化温度 T_x とキュリー温度 T_c の Si 濃度依存性.
いずれの温度も示差走査熱量計により測定.

5. 2. 3 構造緩和のエンタルピー

比熱は構造変化に敏感な物性の1つである。したがって比熱曲線の測定により構造緩和挙動の違いを調べることができる。そこで各試料について示差走査熱量計により比熱の測定を行った。尚、ここで言う比熱とは第2章で説明した式(2.1)で定義されるみかけの比熱である。測定は連続して2回行った。結果を図5-7に示す。破線は作製したままの試料に対する1回目の加熱による比熱曲線で、実線は2回目の加熱による比熱曲線である。ここで各試料に対する最高加熱温度 T_{max} はそれぞれの結晶化温度の90%の温度とした。

これは構造緩和にともなう熱量変化が結晶化温度でスケールリングできるという実験事実^(9,2)に基づくものである。すべての比熱曲線にみられる λ 型の吸熱ピークは磁気変態によるものである。いずれの試料においても、2回目の加熱で観測されるキュリー温度 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($\Delta T_c = 5 \sim 7\text{K}$)している。これは第1章において述べたように1回目の加熱過程において、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の変化)が起こったためである。

1回目と2回目の比熱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。したがって、この2つの比熱曲線の間の面積は作製したままの試料に対する緩和のエンタルピー ΔH に対応する。 ΔH は構造緩和の程度を表す物理量と考えることができるので、 ΔH の違いは作製したままの状態におけるアモルファス構造

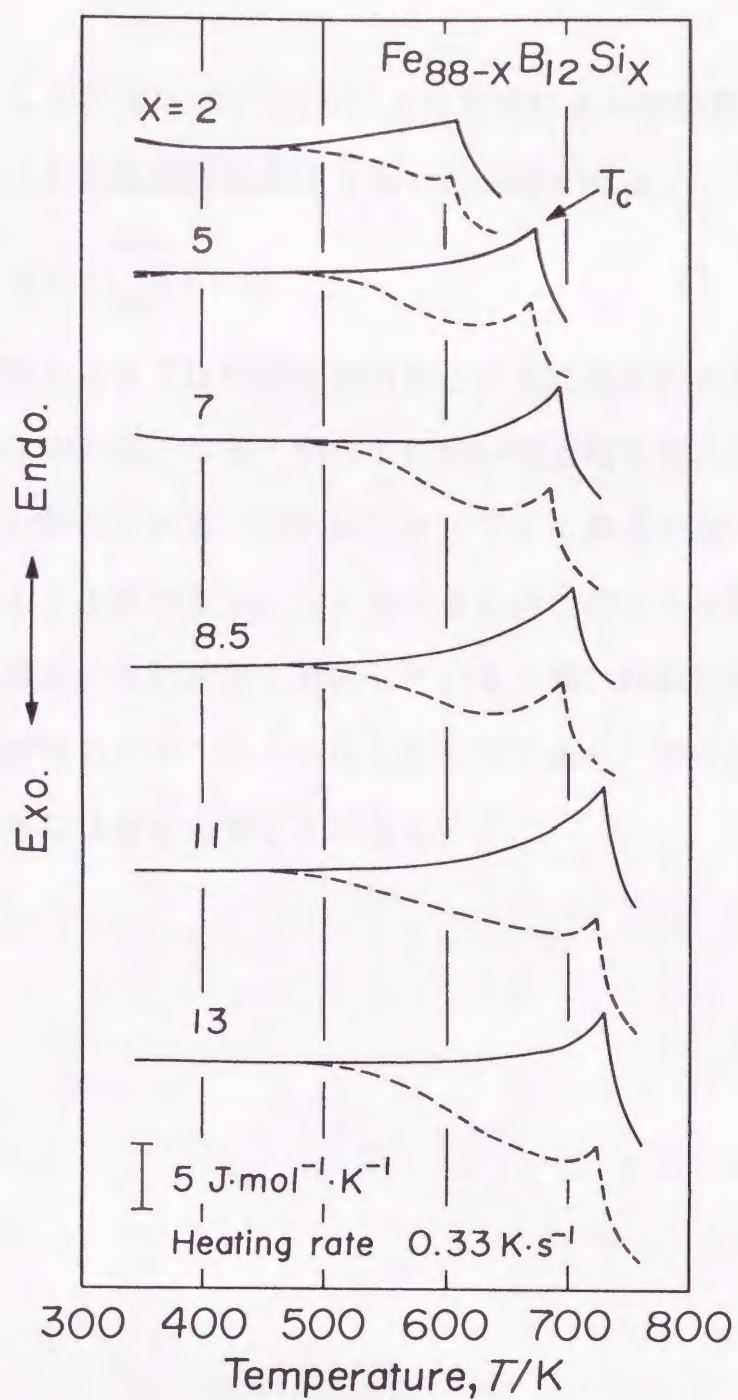


図 5-7 比熱曲線のSi濃度依存性。
破線は作製したままの試料に対する1回目の加熱による比熱曲線。実線は2回目の加熱による比熱曲線。 T_c はキュリー点を示す。

の違いを反映している⁽¹³⁾。図5-8は次式により求めた緩和のエンタルピー ΔH のSi濃度依存性を示したものである。

$$\Delta H = \int_{400}^{T_{max}} \Delta C_p dT \quad (5.3)$$

ΔH は、10at%近傍まではSi濃度の増加とともに直線的に増加し、それ以上ではほぼ一定となる。明らかに10at%近傍を境にしてSi濃度依存性に違いがみられる。これはアモルファス構造の違いを反映したものとみることができる。ところで ΔH のこのようなSi濃度依存性は結晶化温度のそれと良く対応している。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、そのため構造緩和の際に大きな ΔH を示すことになる。

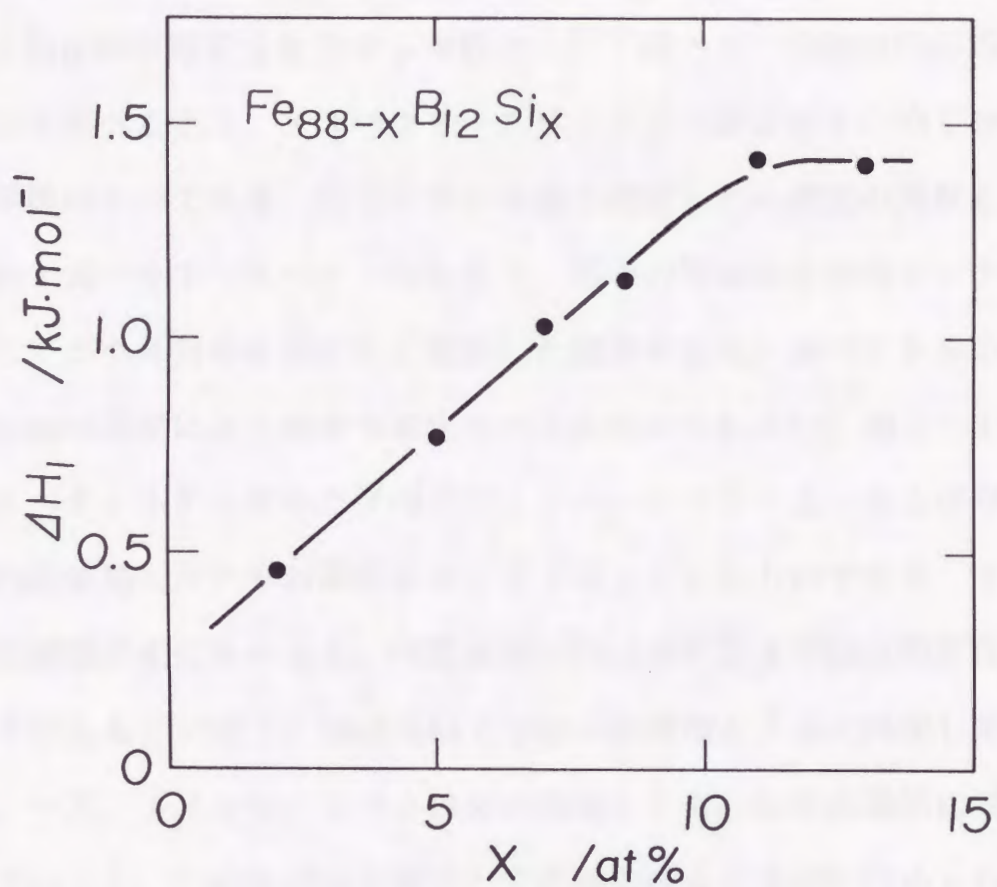


図 5-8 緩和のエンタルピー ΔH の Si 濃度依存性.

5. 2. 4 アイソマーシフトおよび内部磁場

これまでは構造に敏感な物性のなかでも比較的マクロ構造によって決まる物性について、そのSi濃度依存性をみてきた。この節では、より局所的な構造を反映する物性について調べる。物質の局所的な構造を調べる上で、メスバウアースペクトルの測定はきわめて有力な手段の1つである。図5-9に室温で測定したSi濃度の異なる試料のメスバウアースペクトルを示す。図中の実線は各吸収ピークに対してガウス分布を仮定して再現した結果である。スペクトルの形状にはSi濃度による顕著な変化はほとんどみられない。図5-10はスペクトルから求めた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Si濃度に対してプロットしたものである。まず内部磁場の変化をみると、内部磁場は10at%付近まではSi濃度によらずほとんど一定で、10at%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いるが、10at%近傍を境にして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、より大きな変化がみ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し、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。このように内部磁場やアイソマーシフトのSi濃度依存性に10at%近

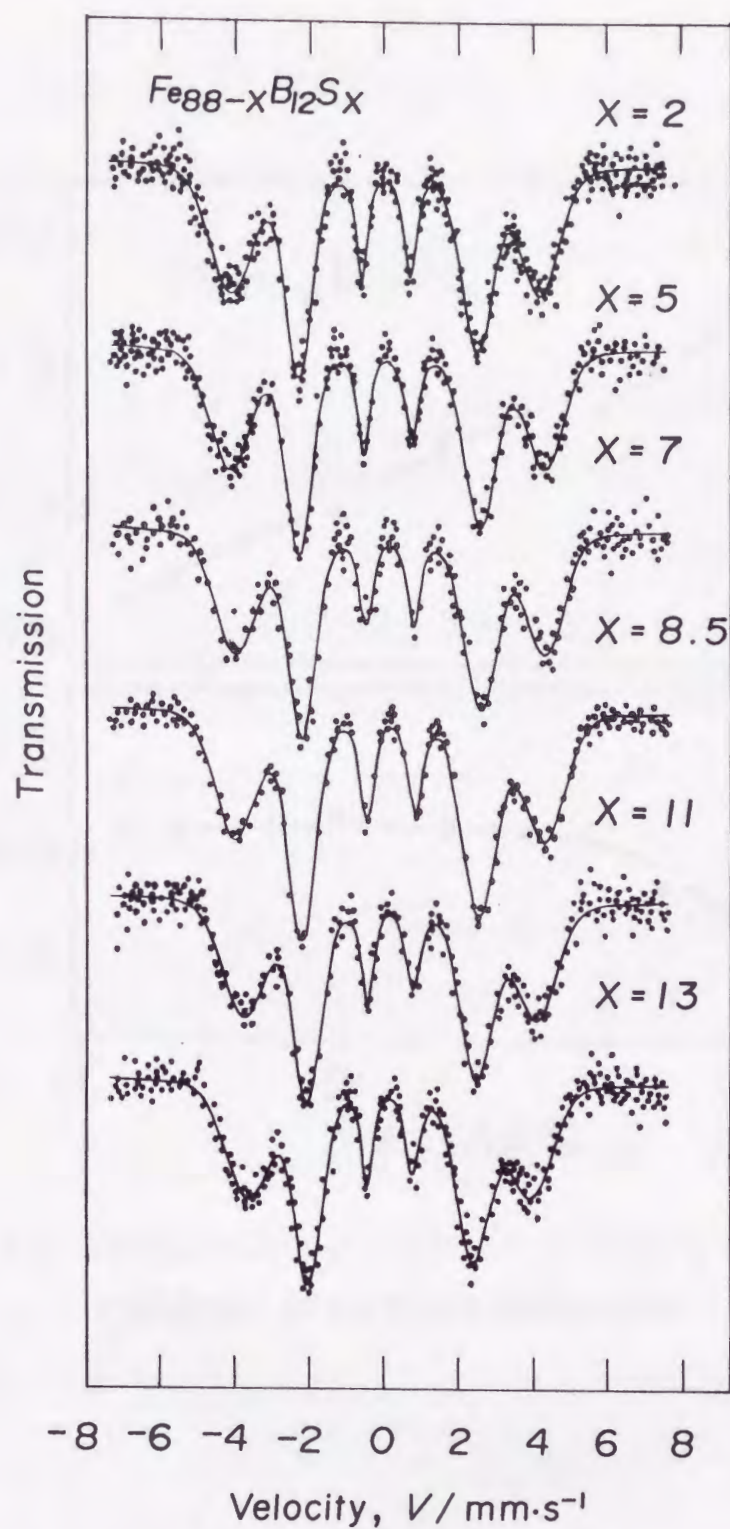


図 5-9 メスバウアースペクトルのSi濃度による変化.
作製したままの試料について室温で測定.

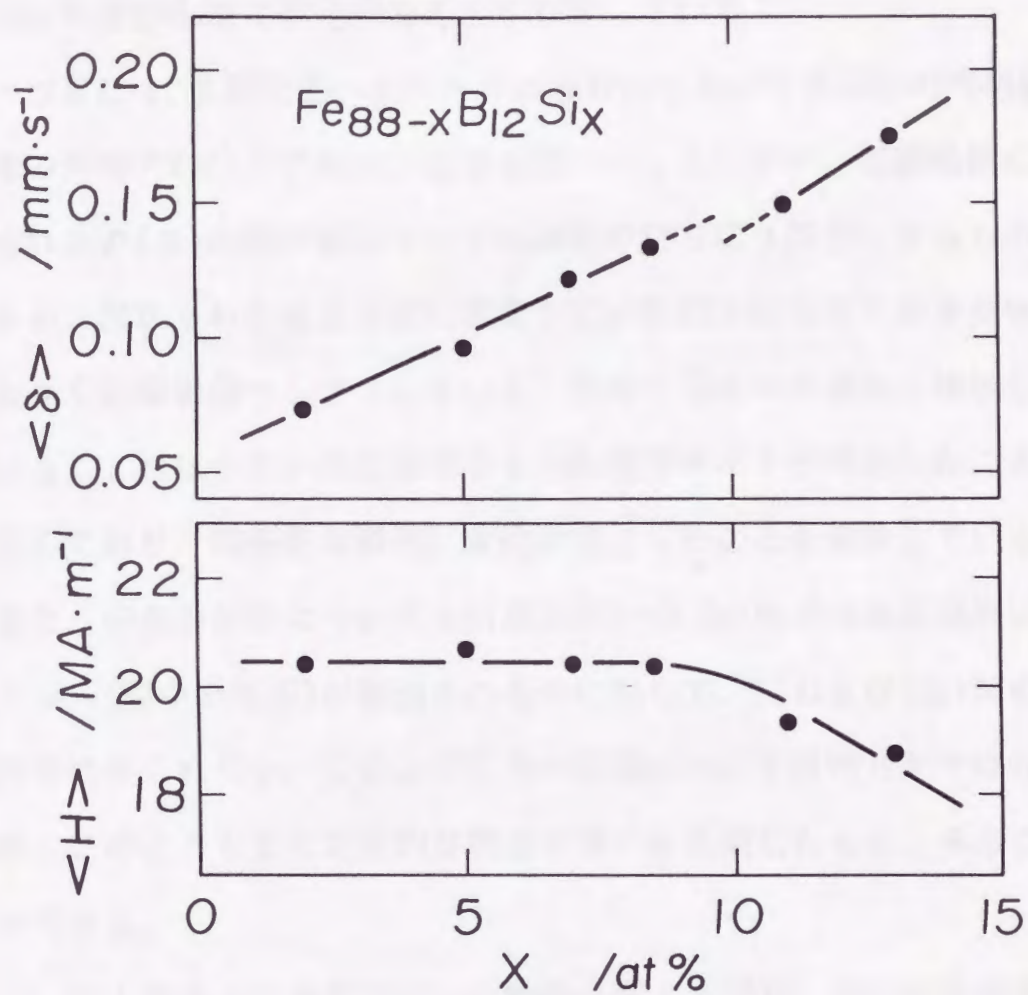


図 5-10 平均のアイソマーシフト $\langle \delta \rangle$ (上)と内部磁場 $\langle H \rangle$ (下)のSi濃度依存性.

傍を境にして変化がみられることは、Fe原子の周囲の局所的環境が10at%近傍を境に変化することを示唆している。

つぎに4.2節で述べたフーリエ級数法を用いて各試料の内部磁場の分布 $P(H)$ を求めた。結果を図5-11に示す。低磁場側にみられる $P(H)$ の負の値はフーリエ級数の打ち切り誤差によるものである。図からわかるようにSi濃度が11at%以上になると分布全体が大きく低磁場側へシフトしている。同時に分布の半価幅も増加している。これは小さい内部磁場をもつFe原子サイトが増加したことを示しており、局所的な構造に変化が起こったことを意味している。また、分布の形状についてもSi濃度が2~8.5at%では低磁場側にふくらみ(図中の矢印)が観測されるのに対して、11および13at%の試料ではみられない。このふくらみの原因については明らかではないが、このこともまた局所的な構造の違いを反映したものとみることができる。

以上のように本節で述べた物性に関する限り、10at%近傍を境にしてSi濃度依存性に明確な違いがみられ、前節で述べたFe-B-Si ($B < 20\text{at}\%$)系アモルファス合金に対する構造モデルからの予測と良く一致する。この構造モデルによる予測と実験結果との一致は、 $\text{Fe}_{85-x}\text{B}_{15}\text{Si}_x$ ($5 \leq x \leq 15$)アモルファス合金についても報告されている⁽¹³²⁾。この場合メスバウアースペクトルの測定は80Kで行われ、臨界濃度付近でアイソマーシフトに大きな変化が観測されている。

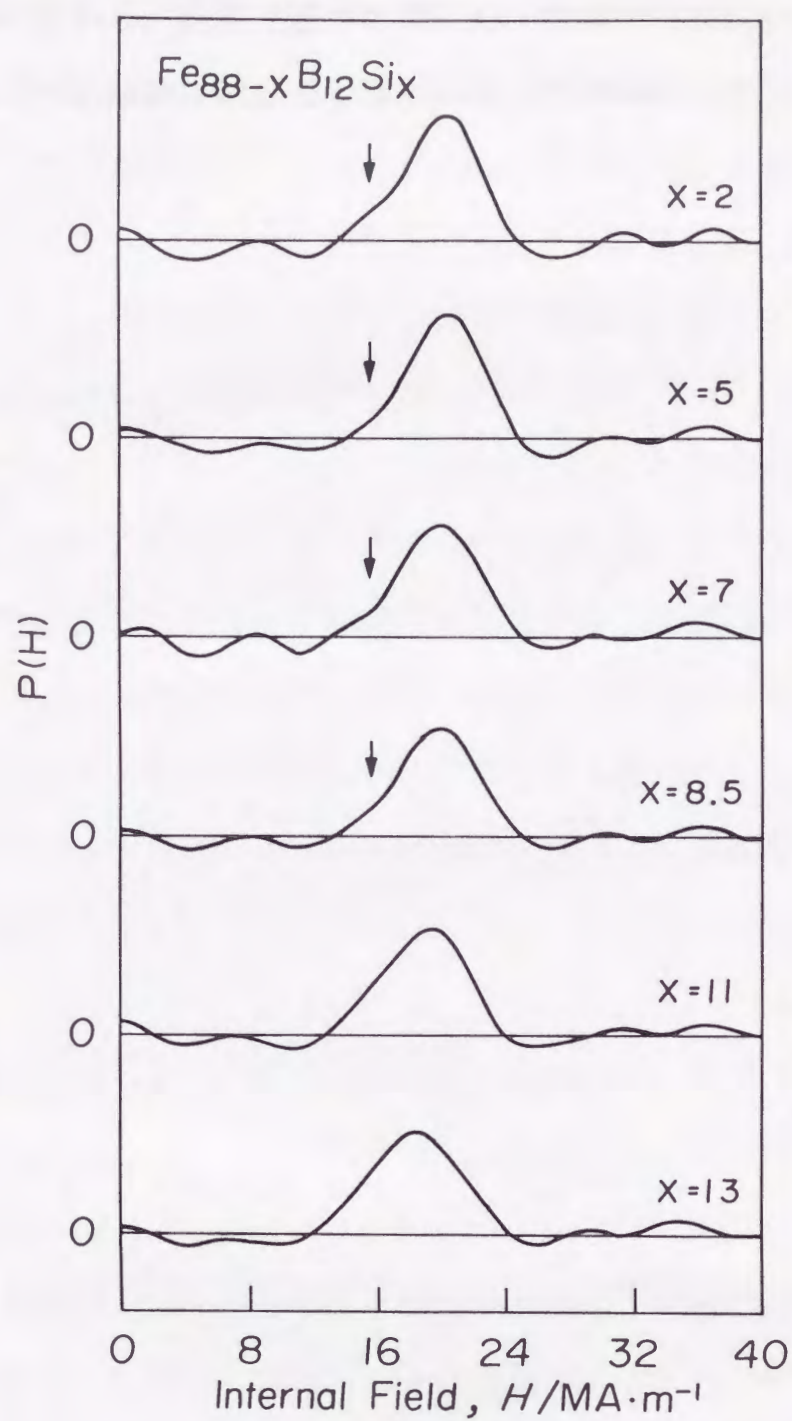


図 5 - 1 1 内部磁場の分布 $P(H)$ の Si 濃度による変化.

以上のことから、前節で述べた構造モデルはFe-B-Si ($B < 20\text{at}\%$)
系アモルファス合金に対して妥当であることがわかった。

5. 3 物性の変化挙動とアモルファス構造との関連

前節で検証したように、5. 1. 2 節で述べたFe-B-Si (B<20at%)系アモルファス合金に対する構造モデルは妥当なものであることがわかった。そこで、この構造モデルの観点から第3章および第4章で明らかにした構造緩和に伴う物性、特に電気抵抗の変化挙動の合金組成による違いについて考察する。

3. 1 節で示したように作製したままのアモルファス合金を結晶化温度以下の比較的低い温度で等温焼鈍した場合、電気抵抗の不可逆的な減少が観測された。これは液体状態からの超急冷中に過剰に凍結された自由体積の消滅を伴う原子のトポロジカルな短範囲規則化によるものである。この電気抵抗の変化から見積もった自由体積の消滅に対する活性化エネルギーには、次に示すように合金組成による違いがみられた。

$$\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15} \Rightarrow 222\text{kJ/mol} (2.3\text{eV})$$

$$\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Si}_{15} \Rightarrow 154\text{kJ/mol} (1.6\text{eV})$$

$$\text{Fe}_{79}\text{B}_{10}\text{Si}_{11} \Rightarrow 154\text{kJ/mol} (1.6\text{eV})$$

また、 $\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$ および $\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Si}_{15}$ アモルファス合金においては、図3-8と図3-9に示したように電気抵抗の不可逆的な減少と対応させて測定した平均のアイソマーシフト $\langle\delta\rangle$ と内部磁場 $\langle H\rangle$ の焼鈍時間依存性にも著しい違いが観測された。 $\langle\delta\rangle$ と $\langle H\rangle$ はFe原子のまわりの局所的な原子配列の変化にきわめて敏感な物性である。したがって、このような違いは電気抵抗の急激な減少と対応

して起こるFe原子のまわりの局所的な原子の再配列挙動が、これら両合金間で著しく異なっていることを意味している。このような原子の局所的な再配列挙動の違いが過剰な自由体積の消滅に対する活性化エネルギーの差として反映されたものと解釈される。さらに、このような違いが生じる原因として構造的な違いが考えられる。

図5-12は5.1.2節で述べたFe-B-Si(B<20at%)系アモルファス合金に対する構造モデルにおいて、アモルファス構造に変化が起こる臨界濃度 y^* と実験に用いた試料の組成との関係を示したものである。 y^* は式(5.2)により $\alpha=0.25$ として求めた。自由体積の消滅に対して相対的に小さな活性化エネルギーを示したアモルファス合金($\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Si}_{15}$ と $\text{Fe}_{79}\text{B}_{10}\text{Si}_{11}$)はいずれも臨界濃度の内側にあり、これに対して大きな活性化エネルギーを示したアモルファス合金($\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$)は臨界濃度の外側にあり、明らかに両者は構造的に異なる。このことは $\text{Fe}_{78}\text{B}_7\text{Si}_{15}$ と $\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$ アモルファス合金において $\langle\delta\rangle$ や $\langle H\rangle$ の焼鈍による変化挙動に著しい違いがみられたこととも対応する。このような構造的な違いが、焼鈍によって引き起こされる局所的な原子の再配列挙動の著しい違いをもたらし、さらにこれが過剰な自由体積の消滅に対する活性化エネルギーの差として反映されたものと理解される。

つぎに、予備焼鈍を施した試料に観測される焼鈍温度の変化に対する電気抵抗の可逆的变化とアモルファス構造の関連について考える。4.1節で述べたようにFe-B-Si系アモルファス合金において、

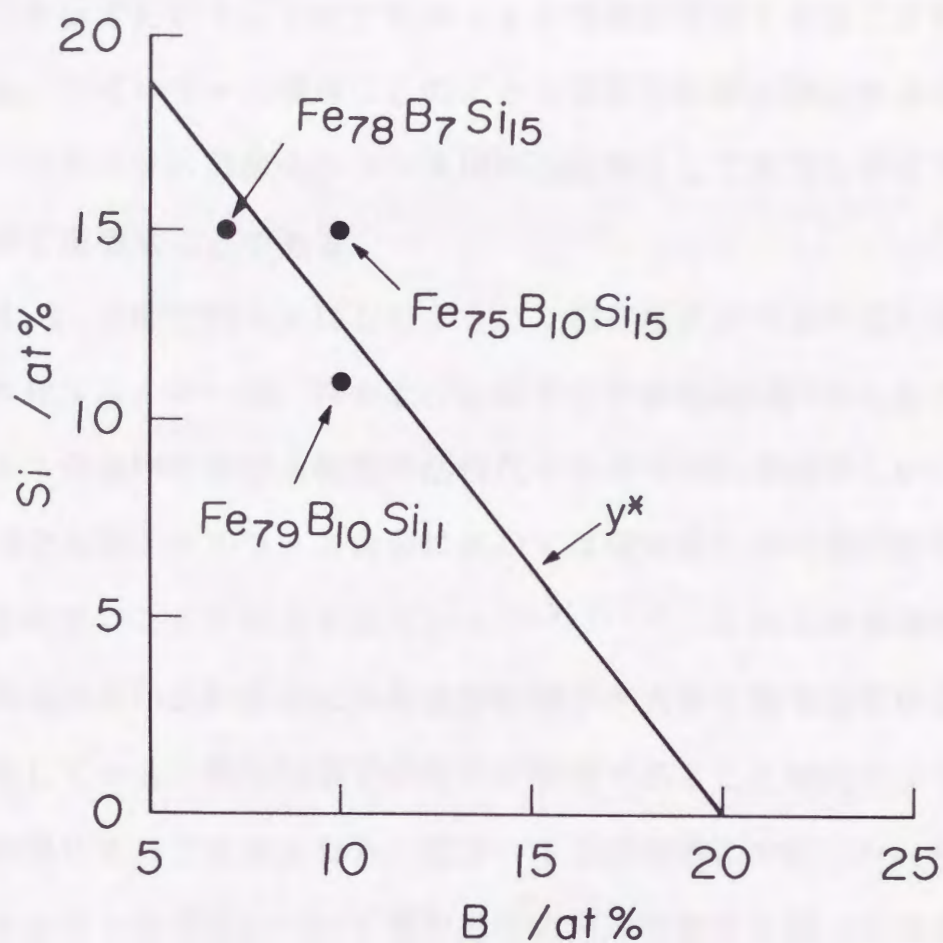


図 5-12 実験に用いた試料の組成とSiの臨界濃度 y^* の関係.

このような電気抵抗の可逆的変化が起こるという事実は本研究によって初めて明確にされたものである。構造に敏感な物性が可逆的変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、本アモルファス合金をトランス用鉄心材料として実用化する上できわめて重要なことである。

4.1.3節で明らかにしたように、電気抵抗の可逆的変化過程の活性化エネルギーは、FeおよびSi原子の予備焼鈍(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はほぼ等しい。また、Fe-B2元系アモルファス合金においては電気抵抗の可逆的変化は観測されないことが報告されている⁽¹³³⁾⁽¹³⁴⁾。これらの実験結果は、電気抵抗の可逆的変化にFeおよびSi原子が大きく関与していることを示している。特にSi原子の存在が重要であることは次のような実験結果によっても示される。図5-13はSi濃度の低い $\text{Fe}_{82}\text{B}_{13}\text{Si}_5$ アモルファス合金について電気抵抗の可逆的変化を調べた結果である。613Kで48ks予備焼鈍した試料を573Kで電気抵抗が擬平衡値に達するまで焼鈍した後、焼鈍温度を613Kに戻した場合、抵抗は焼鈍前の613Kでの値(○印)には戻らないことがわかる。さらに563Kで焼鈍を行い、再び焼鈍温度を613Kに戻した場合も同様である。このようにSi濃度が低くなると電気抵抗は焼鈍温度の変化に対して可逆的変化を示さなくなる。

そこで、5.1.2節で述べたFe-B-Si(B<20at%)系アモルファス

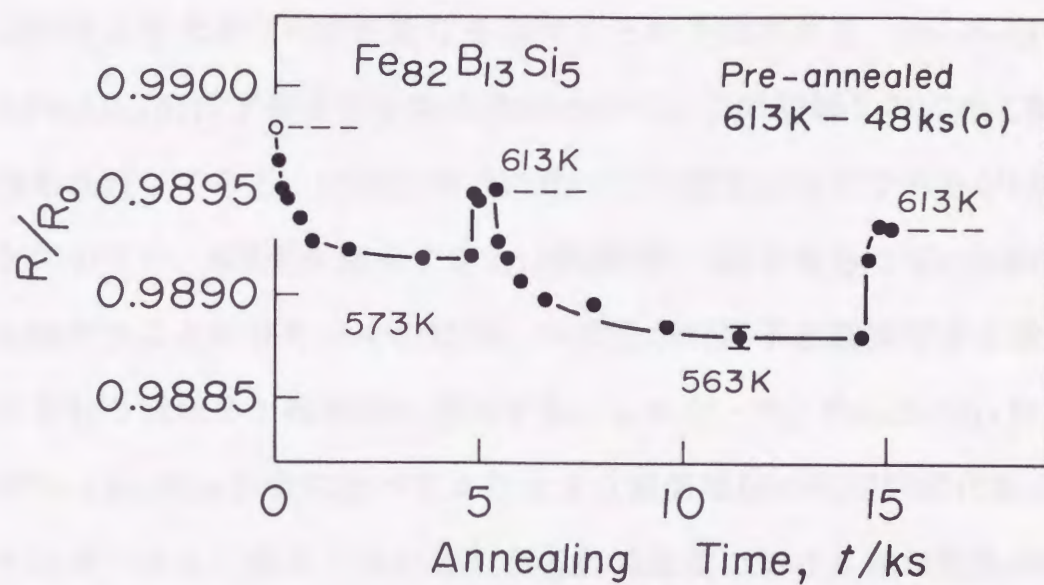


図 5-13 焼鈍温度の変化に対する電気抵抗の時間変化。
○印は613Kで48ksの予備焼鈍直後の抵抗値を示す。
電気抵抗はすべて77Kで測定。

合金に対する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(図5-2のA₂に対応するので以下領域2と呼ぶ)における可逆的な構造変化が電気抵抗の可逆的な変化に寄与すると考える。このように考えると領域2を多く含む場合は少ない場合に比べて電気抵抗はより大きな可逆的な変化を示すことが予測される。Fe₇₈B₇Si₁₅とFe₇₅B₁₀Si₁₅アモルファス合金について、この領域2の占める割合を比較してみる。前者は後者に比べてSi濃度は同じであるがB濃度が少ない。B濃度を減らすことは最隣接にB原子をもたないFe原子を増やすことになり、その結果、Si原子がFe原子と置換できる領域すなわち領域2が相対的に増加する。したがって、Fe₇₈B₇Si₁₅合金はFe₇₅B₁₀Si₁₅合金に比べてより大きな電気抵抗の可逆的な変化を示すはずである。図4-5に示した各焼鈍温度における電気抵抗の擬平衡値のグラフにおいて、温度の変化に対する抵抗の可逆的な変化量を表す直線の傾きはFe₇₈B₇Si₁₅合金のほうがFe₇₅B₁₀Si₁₅合金よりも3倍程大きく、明らかに上述した考えを支持している。ところでFe₇₈B₇Si₁₅合金のSiの臨界濃度は図5-12より16.25at%，これに対してFe₇₅B₁₀Si₁₅合金では12.5at%である。したがって前者の場合、Si原子はすべて領域2内に存在することができ、電気抵抗の可逆的な変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2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1)に存在することになる。この領域1におけるSi原子の占めるサイトについては5.1.2節ですでに述べたよ

うに、領域1において一部のFe原子のまわりでB濃度の相対的な増加が起こり、その結果生じる最隣接にB原子をもたない新たなFe原子サイトにFe原子と置換して入る場合と、領域1と領域2の境界に存在するFe原子のセルによってB原子から隔離された空隙に入る場合が考えられる。

一方、4.3.1節で述べた比熱曲線における可逆的吸熱ピークの吸熱量もまた可逆的構造変化を反映する物理量とみなすことができる。図5-14は両アモルファス合金について、等温焼鈍における可逆的吸熱ピークの吸熱量 ΔH_{end} の焼鈍時間依存性を比較したものである。 ΔH_{end} は式(4.8)より求めた。また予備焼鈍および焼鈍温度は結晶化温度に対する比が両アモルファス合金間で等しくなるように決定した。明らかに領域2を多く含む $Fe_{7.8}B_7Si_{1.5}$ 合金の方が $Fe_{7.5}B_{1.0}Si_{1.5}$ 合金よりも吸熱量が大きい。

以上のように、図4-5および図5-14に示した実験結果は、領域2における可逆的な構造変化を考えることによって良く説明することができる。この領域2における可逆的な構造変化の機構として、Fe原子とSi原子の短距離の拡散による配位の変化すなわち化学的短範囲規則性の変化が考えられる。しかしながら、なぜFe原子とSi原子によって占められた領域だけが電気抵抗や比熱の可逆的变化に寄与するような可逆的な原子の再配列を起こすことができるのかは明らかではない。一方、領域1については次のように考えることができる。図5-15に示すようにSi濃度が一定の場合、結晶化温

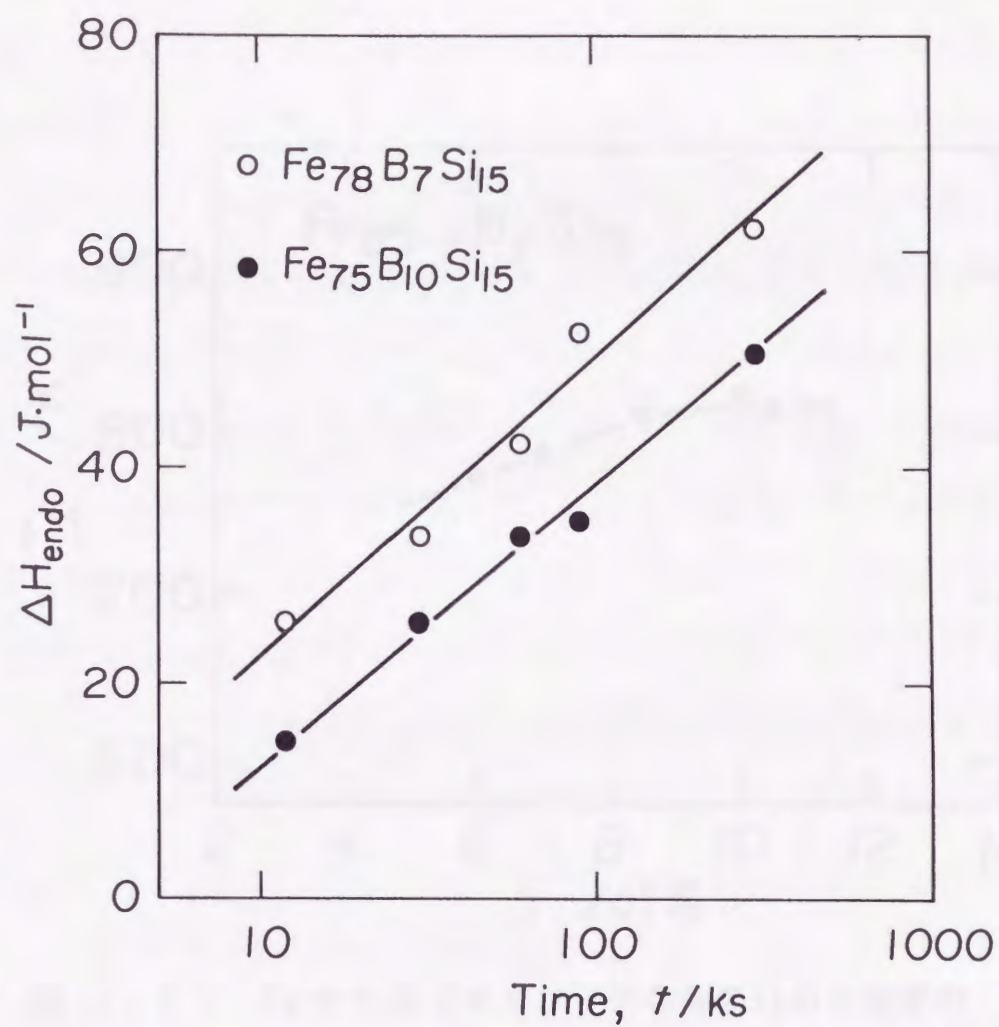


図 5-14 等温焼鈍に伴う可逆的吸熱ピークの吸熱量の時間依存性。
 焼鈍温度は570K (Fe $_{75}$ B $_{10}$ Si $_{15}$)および540K (Fe $_{78}$ B $_7$ Si $_{15}$). いずれも結晶化温度の70%.

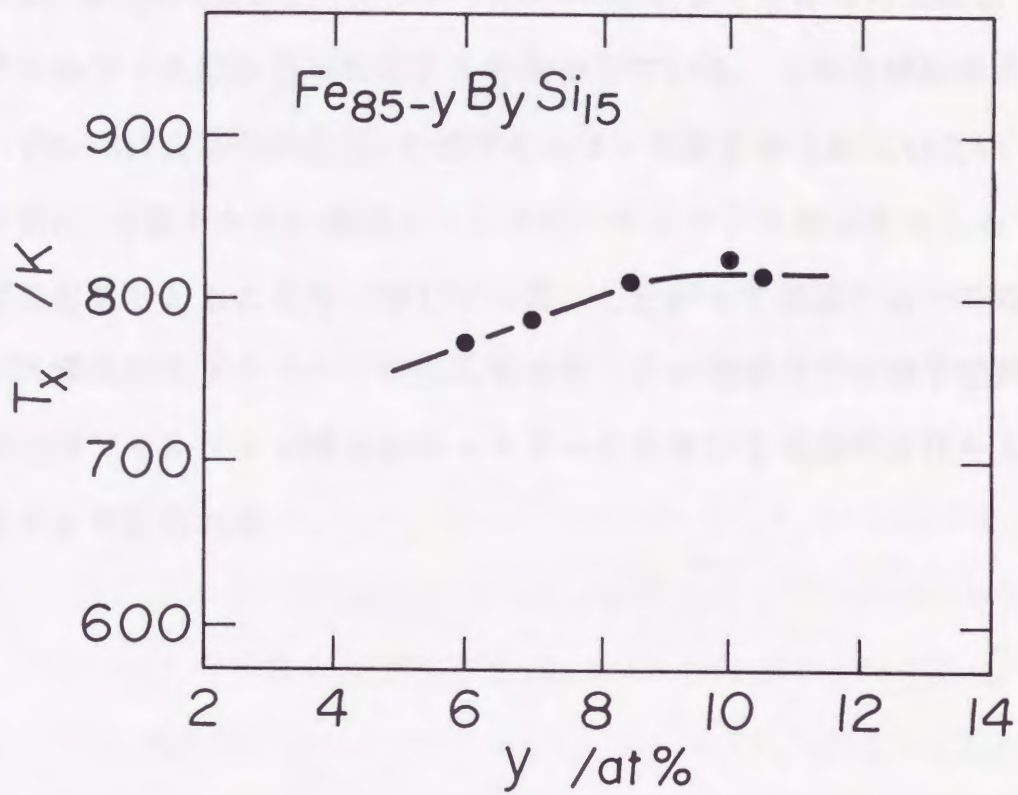


図 5-15 Fe-B-Si系アモルファス合金の結晶化温度のB濃度依存性.

度はB濃度の減少とともに低下する。すなわちFe原子とB原子によって占められた領域(領域1)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。またInoueら⁽¹⁵⁾はFe-B-Si系アモルファス合金について、 $B=5\sim 26\text{at}\%$ 、 $Si=0\sim 29\text{at}\%$ の組成域で液体急冷法によりアモルファス相が得られることを報告している。この実験結果においてFe-Si2元系($B=0\text{at}\%$)ではアモルファス相が得られないという事実は、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。したがって領域1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。

5. 4 総 括

この章では、構造緩和にともなう物性の変化挙動とアモルファス構造との関連について検討した。その結果、つぎのような結論に達した。

$\text{Fe}_{88-x}\text{B}_{12}\text{Si}_x$ ($2 \leq x \leq 13$) アモルファス合金の微小硬度、保磁力、キュリー温度、結晶化温度、緩和のエンタルピー、アイソマーシフトおよび内部磁場は、いずれも $x = 10\text{at}\%$ 近傍を境にして Si 濃度依存性に明確な違いが観測された。これらの実験結果は Fe-B-Si ($\text{B} < 20\text{at}\%$) 系アモルファス合金に対するつぎのような構造モデルからの予測と良く一致し、モデルの妥当性が示された。この構造モデルは、Fe 原子が B 原子を中心に tetraikaidekahedron 配位をとった領域 (領域 1) と、最隣接に B 原子をもたない Fe 原子のみによって占められた領域 (領域 2) が nanodemixion の状態 (数 nm スケールでの混合状態) にあるとする構造モデルで、Si 原子は領域 2 に Fe 原子と置換した状態で存在する。この Si 原子の置換は領域 2 内で Si 原子同士が最隣接になり始める濃度 (臨界濃度) まで続き、Si 濃度がこの臨界濃度を越えるとアモルファス構造のネットワークに変化が起こる。

作製したままの試料の構造緩和過程における物性の変化挙動の合金組成による違いは、この構造モデルを用いて良く説明することができる。すなわち作製したままの試料を等温焼鈍した場合、臨界濃度を境にしたアモルファス構造の違いが、焼鈍によって起こる局所的な原子の再配列挙動の著しい違いをもたらす。このことがアイソ

マーシフトや内部磁場の焼鈍時間依存性の著しい違いとして観測され、また電気抵抗の変化から求めた過剰な自由体積の消滅に対する活性化エネルギーに大きな差を与える。

一方、電気抵抗および比熱の可逆的な変化(可逆的構造緩和過程)は、こ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内における可逆的な構造変化によるものであると考えると良く説明できる。可逆的な構造変化の機構としては、Fe原子とSi原子の短距離の拡散による配位の変化すなわち化学的短範囲規則性の変化が考えられる。

第6章 冷間圧延による物性および構造の変化と焼鈍による特性改善

前章までは、熱的な刺激によって起こる構造変化と、それに伴う物性の変化挙動について議論してきた。その結果、熱処理条件によってはアモルファス構造の安定な状態が得られるという実用化に際してきわめて重要な知見が得られた。この章では機械的加工による構造および物性の変化について検討する。

Fe-B-Si系アモルファス合金を用いて実際にトランスを製作する場合、占積率(体積率)が低いという大きな問題がある。これは、単ロール式液体急冷法で作製されるアモルファスリボンの表面が平滑でないためである。すなわちロールとの接触面では空気の巻き込みによる小孔が生じ易く、また自由面には凹凸ができ易い。この改善策として冷間圧延により厚さを均一化することが必要となる。そこで、ここでは機械的加工として實際上必要となる冷間圧延を取り上げる。まず、冷間圧延がアモルファス合金の物性および構造にどのような影響を及ぼすかについて明らかにする。次に冷間圧延によって劣化すると考えられる磁気特性の改善の方策について検討する。

用いた試料は高周波特性の優れたトランス鉄心材のひとつである $\text{Fe}_{79}\text{B}_{18}\text{Si}_5$ アモルファス合金(Metglas 2605S-3)である。冷間圧延はリボンの長手方向を圧延方向として室温で直接行った。用いたロールの直径は約15mmである。厚みの減少率(圧延率)はマイクロメー

タ(最小読み取り値0.001mm)を用いて測定した。

6. 1 冷間圧延の影響

6. 1. 1 B-H曲線および電気抵抗

図6-1は冷間圧延によるB-H曲線の変化を示したものである。作製したままの状態のB-H曲線はヒステリシスが小さく、また保磁力 H_c は約9.5A/m(0.12 Oe)と極めて小さく、優れた軟磁性材料としての特性を示している。しかし冷間圧延を施すと圧延率の増加とともに飽和磁束密度は減少し、保磁力は著しく増加する。図6-2はB-H曲線から求めた保磁力を圧延率に対してプロットしたものである。保磁力は3%の圧延で大きく増加し、その後は圧延率の増加とともにゆるやかに直線的に増加している。これは圧延によってアモルファス構造内に磁壁の移動を妨げるような構造的欠陥が導入されたためである。保磁力が圧延率とともに増加することはFe-Ni系アモルファス合金においても報告されている⁽¹³⁵⁾⁻⁽¹³⁷⁾。

つぎに冷間圧延した試料について電気抵抗の温度変化を測定した。加熱速度は0.083K/s(5K/min)で行った。結晶化後の抵抗の温度変化には圧延による影響はほとんど見られなかった。しかし結晶化以前の抵抗の温度変化には図6-3に示すように圧延率による違いが観察された。図において抵抗は結晶化後の973K(700°C)における抵抗値で規格化して示している。実線は圧延していない試料のもので

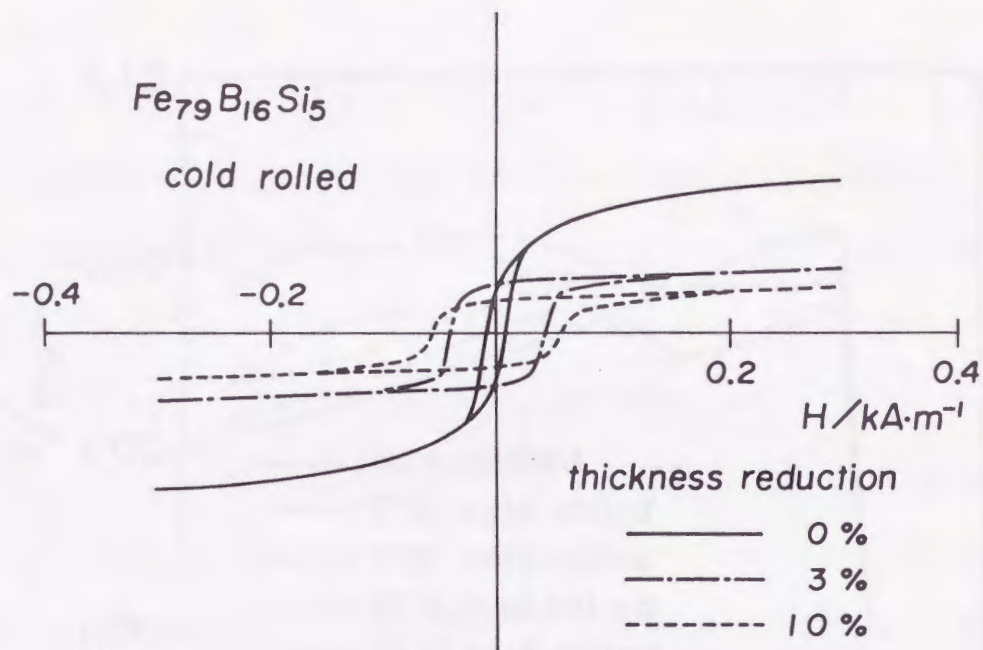


図 6 - 1 冷間圧延による B - H 曲線の変化.

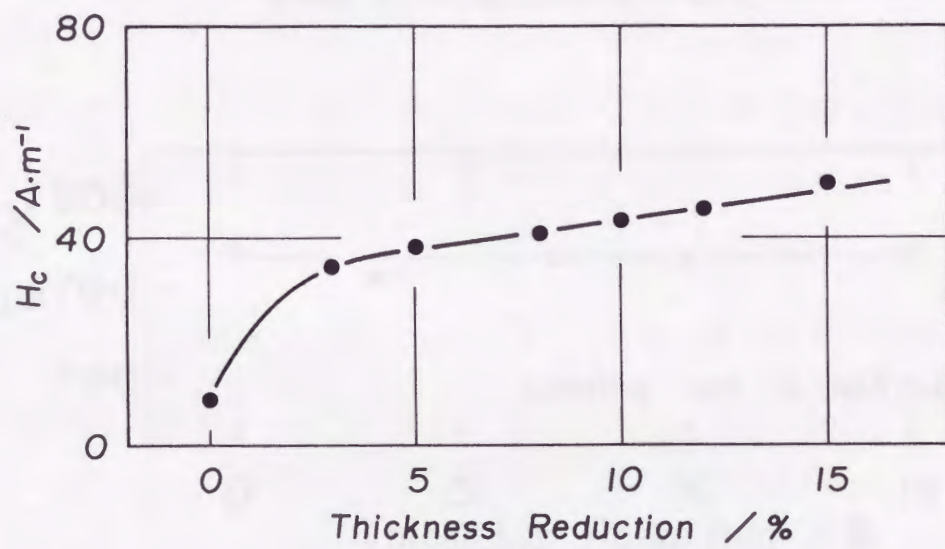


図 6 - 2 冷間圧延に伴う保磁力 H_c の変化.

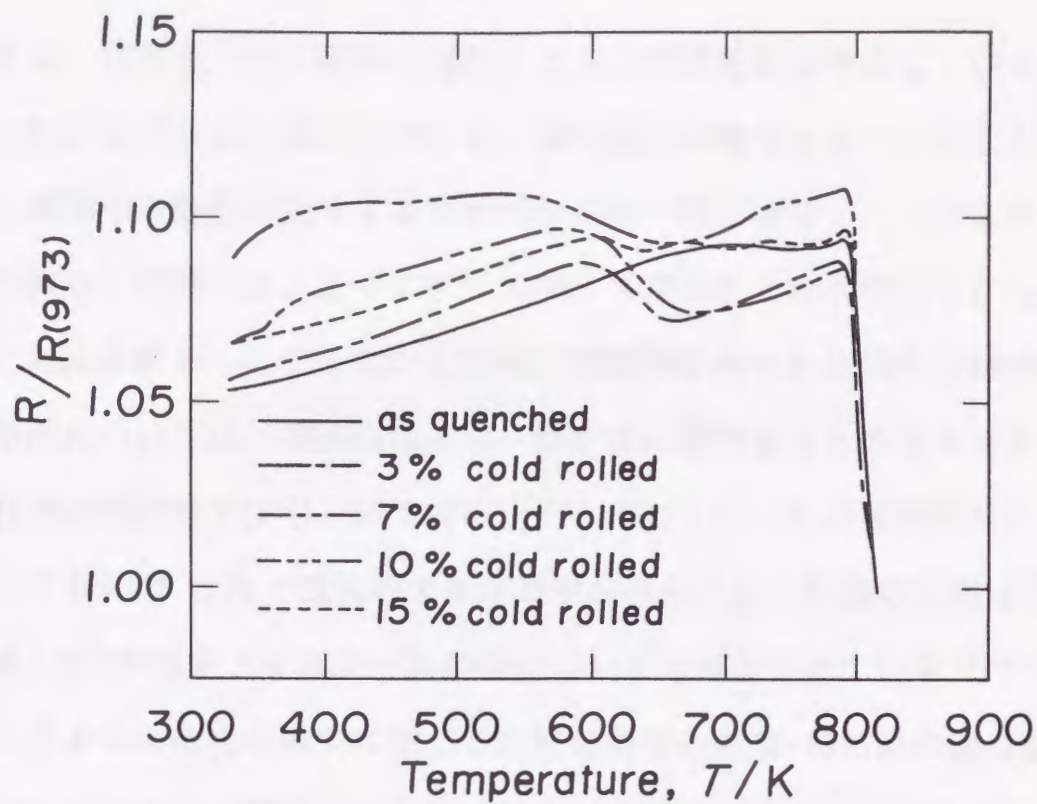


図 6-3 冷間圧延した試料の電気抵抗の温度変化.
加熱速度は 0.083 K/s (5 K/min).

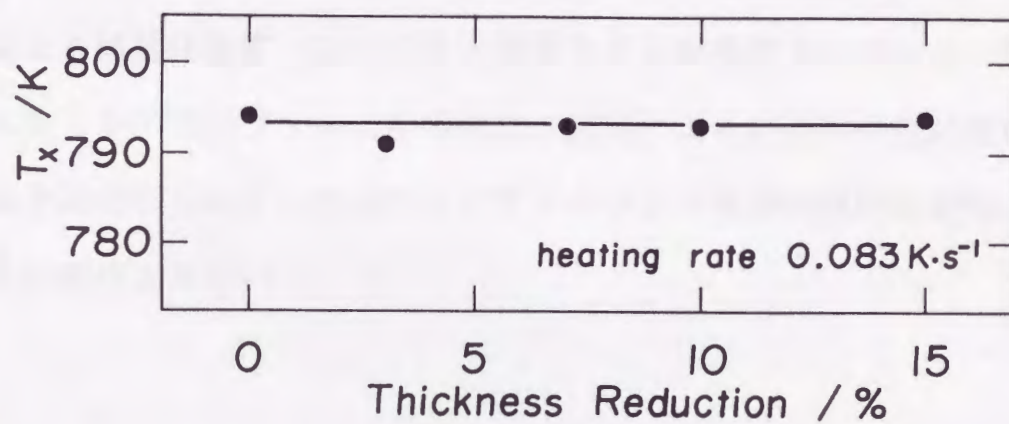


図 6-4 結晶化温度の冷間圧延による変化.

ある。10%までは圧延率の増加とともに電気抵抗は増加しているが、15%圧延では逆に減少している。電気抵抗が増加するということは伝導電子の散乱に寄与する構造的な不均一性が増加したことを示しており、冷間圧延によってアモルファス構造がより乱雑化したためと考えられる。しかしながら15%圧延試料にみられる抵抗の減少の原因については、構造的な不均一性が逆に減少するためとも考えられるが現段階では明らかでない。ところで、いずれの圧延試料においても600K近傍で抵抗の大きな減少がみられる。同様の結果は圧延したPd-Si系アモルファス合金についても報告されている⁽¹³⁸⁾。このような抵抗の減少は加工した結晶合金の回復・再結晶の際に観測されるものと類似しており、おそらく圧延によってより乱雑化した原子配列の回復現象によるものと推測される。一方、電気抵抗の急激な減少が始まる温度から評価した結晶化温度 T_x の圧延率による変化を図6-4に示す。Pd₈₀Si₂₀アモルファス合金では冷間圧延により結晶化温度が20~30K上昇することが報告されている⁽¹³⁸⁾。しかし本アモルファス合金の場合、圧延による結晶化温度の変化はほとんどみられず、圧延によるアモルファス構造の熱的安定性の向上は期待できない。

6. 1. 2 メスバウアー分光

冷間圧延による局所的な物性の変化を調べるためにメスバウアースペクトルの測定を行った。図6-5は5%, 10%, 15%圧延試料および686 Kで10.8ks(3h)焼鈍した試料についての測定結果である。

比較のために作製したまま(圧延していない)試料のスペクトルも示している。尚, 686 Kで10.8ks(3h)焼鈍するとアモルファス構造はより安定な構造へ緩和する⁽¹³⁹⁾。図から明らかなようにスペクトルはいずれも広がった6本の吸収ピークから成っており, 外側の吸収ピークが最も広がりが大きく内側になるにつれて小さくなっている。このような吸収ピークの広がり強磁性アモルファス合金に特徴的にみられるもので, 3.2.2節で述べたようにFe原子のまわりの環境が均一でないため内部磁場が分布を有することによる。

図6-6はフーリエ級数法によって求めた内部磁場の分布を示したものである。いずれもほぼ14~24MA/m(180~300kOe)の範囲に分布を有し, 分布の形状には圧延および焼鈍による変化はほとんどみられない。内部磁場の分布において最大値を示す内部磁場の値 H_{peak} の圧延および焼鈍による変化を図6-7に示す。焼鈍による構造緩和で H_{peak} は大きく高磁場側へシフトしている。しかし圧延に対しては, わずかに低磁場側へのシフトがみられる程度である。このことから冷間圧延は, 焼鈍に比べると内部磁場の分布に対して大きな影響を与えないことがわかる。

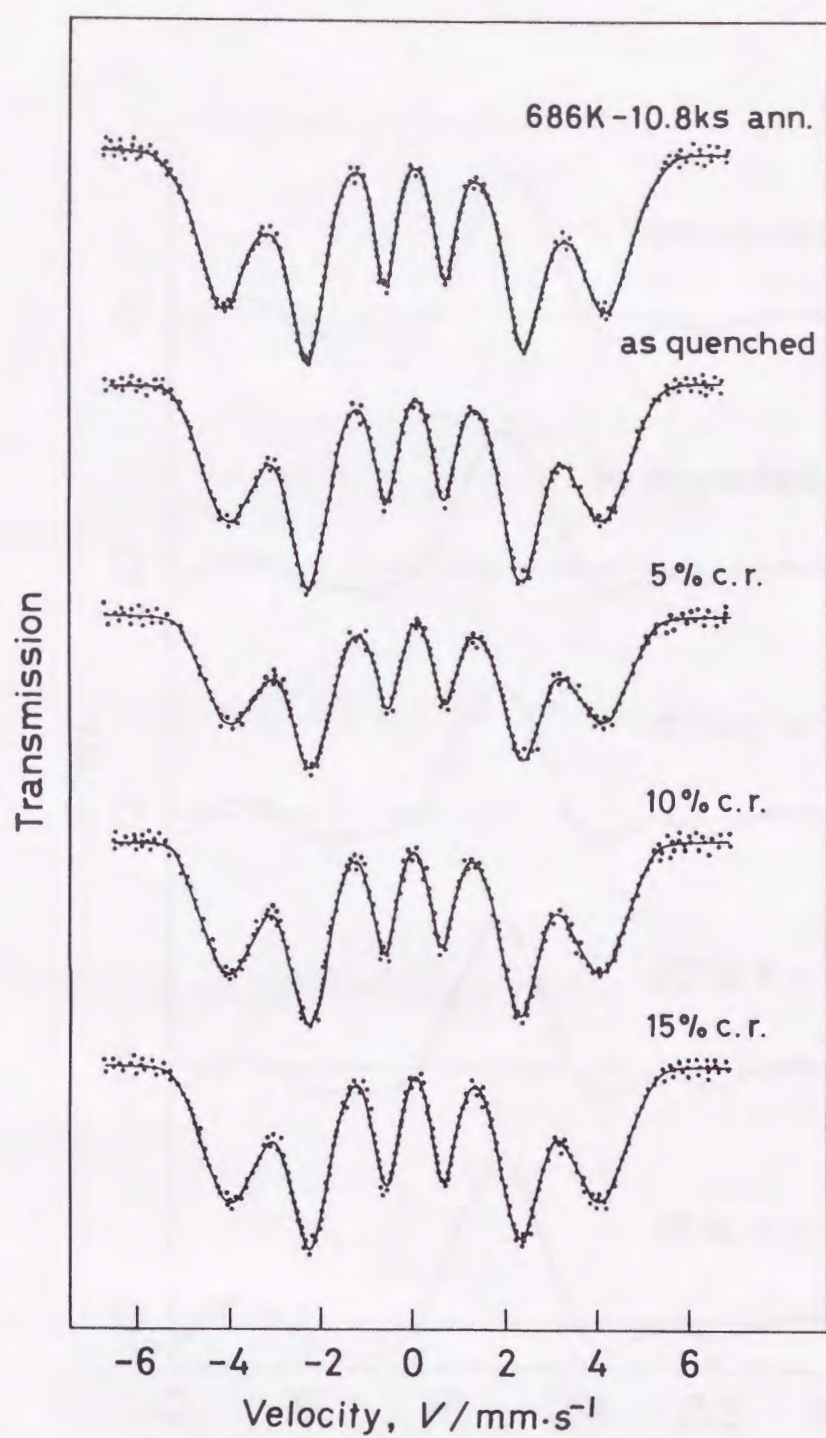


図 6-5 焼鈍および冷間圧延に伴うメスバウアー
スペクトルの変化。
スペクトルはすべて室温で測定。

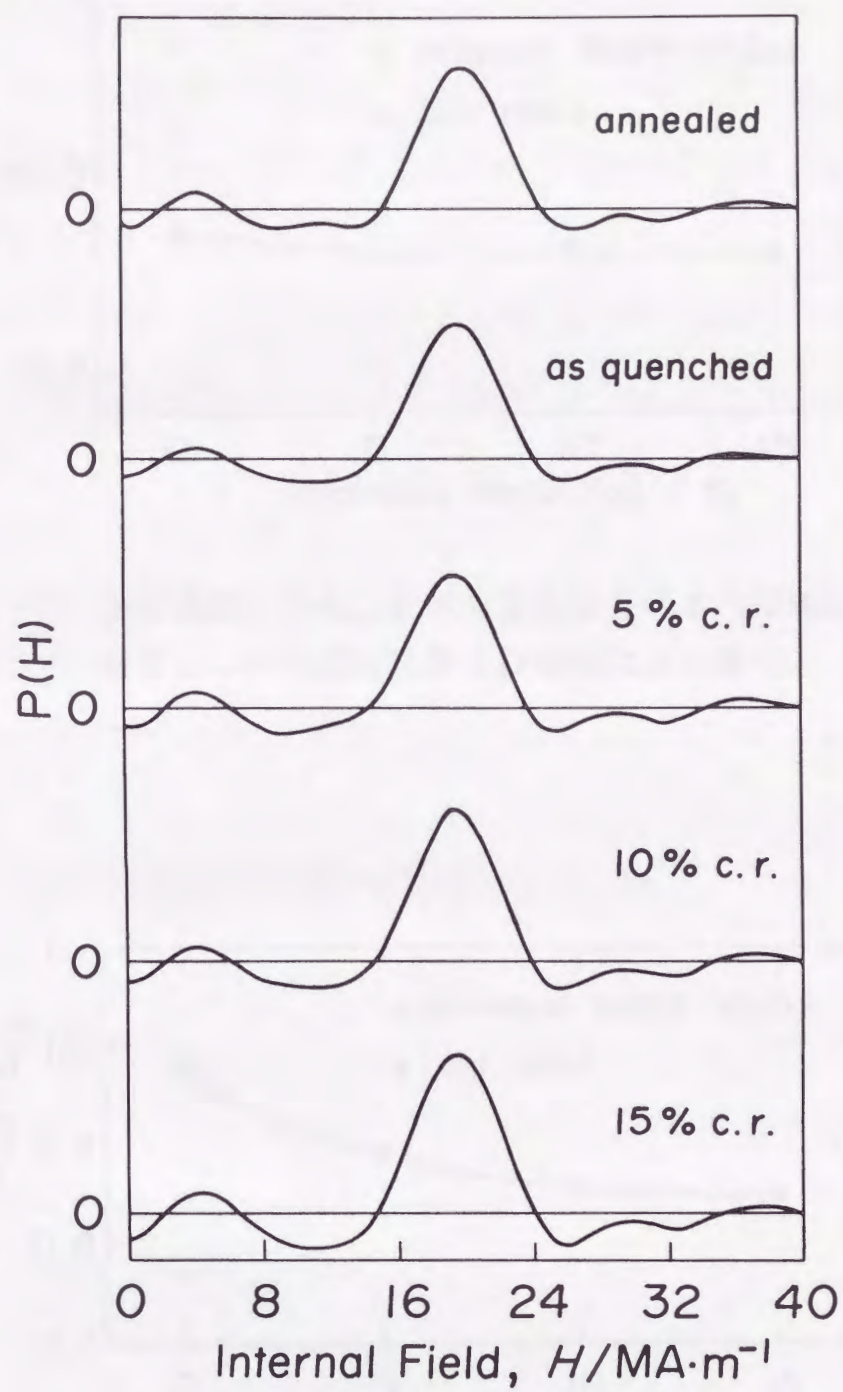


図 6-6 焼鈍および冷間圧延による内部磁場の分布の変化.

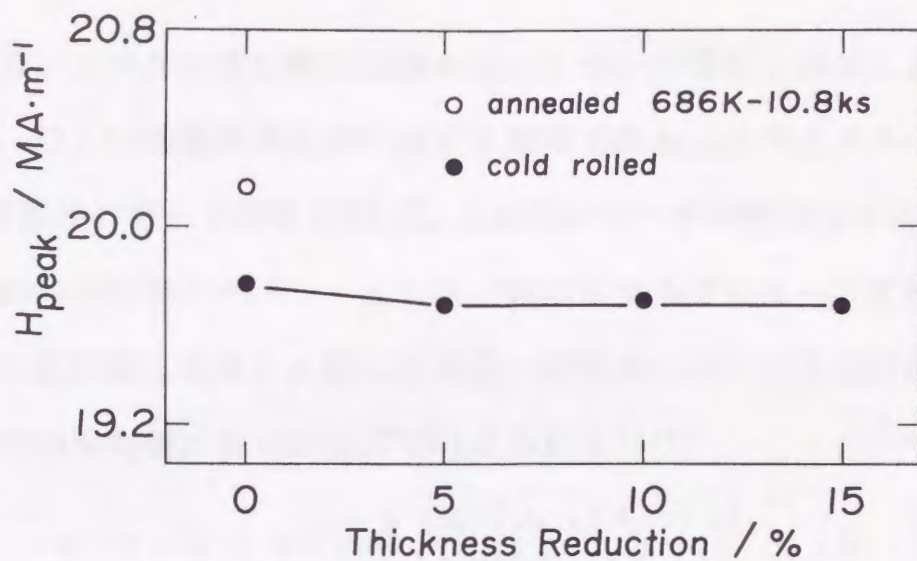


図 6-7 内部磁場の分布において最大値を示す内部磁場の値 H_{peak} の冷間圧延および焼鈍による変化.

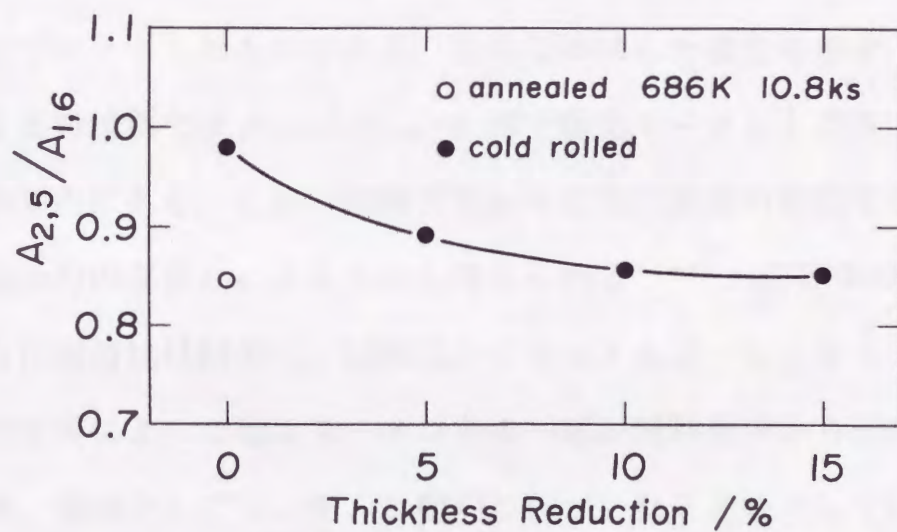


図 6-8 吸収面積の比の冷間圧延および焼鈍に伴う変化.

一方、スペクトルの吸収面積からいくつかの情報を得ることができる。ひとつは磁気異方性に関する情報である。スペクトルの1番目、6番目のピーク強度と2番目、5番目のピーク強度の比は各Fe原子核がもつ磁気モーメントと入射 γ 線のなす角度によって変わる。 γ 線を試料面に垂直に入射した場合、磁気モーメントと試料面のなす角度の平均値 $\langle \theta \rangle$ は次式で与えられる⁽¹⁴⁰⁾。

$$\langle \theta \rangle = \pi/2 - \arcsin \left[\frac{3/2(A_{2,5}/A_{1,6})}{1+3/4(A_{2,5}/A_{1,6})} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6.1)$$

ここで $A_{1,6}$ は1番目と6番目の吸収ピークの面積、 $A_{2,5}$ は2番目と5番目の吸収ピークの面積を表す。したがって $A_{2,5}/A_{1,6} = 0$ ならば磁気モーメントは試料面に垂直であり、 $A_{2,5}/A_{1,6} = 4/3$ ならば平行であることを意味する。また、完全にランダムな場合は $A_{2,5}/A_{1,6} = 2/3$ となる。図6-8はこの吸収面積の比を圧延率に対してプロットしたものである。白丸は焼鈍した場合を示す。作製したままの状態では $A_{2,5}/A_{1,6} = 0.98$ で磁気モーメントの方向はほぼ試料面内にある。これは液体状態からの急冷凝固の過程で導入された局所的内部歪みによるものと考えられる⁽¹⁴¹⁾。圧延率の増加とともに面積比は減少し、10%以上ではほとんど一定となる。これは冷間圧延によって磁気モーメントの一部が試料面内から面外方向へ向き、全体としてランダムな配向に近づいたことを示している。圧延により圧延方向に残留応力が発生し、これが磁歪(Fe-B-Si系アモルファス合金では正)を介して磁気モーメントを試料面に対して

垂直な方向に向かせる働きをしたものと考えられる。焼鈍した場合もこのような磁気モーメントのランダム配向が起こる。これは焼鈍による内部応力(歪み)の解放によるものである。圧延によるこのような磁気モーメントの配向は他のアモルファス合金においても観測されている⁽¹⁴²⁾⁽¹⁴³⁾。ところで、冷間圧延によるこのような磁気モーメントの方向の変化が内部磁場の分布にほとんど影響を与えないことは注目すべきことである。

つぎに、メスバウアースペクトルの吸収ピークの全面積は近似的にFe原子の無反跳分率に比例する。無反跳分率 f_R は次式で表される⁽¹⁴⁴⁾。

$$f_R = \exp(-4\pi^2 \langle u^2 \rangle / \lambda^2) \quad (6.2)$$

ここで λ は γ 線の波長、 $\langle u^2 \rangle$ は γ 線方向への原子の平均自乗変位である。したがって、 f_R はFe原子の結合状態を反映することになる。図6-9は吸収ピーク面積すなわち無反跳分率の冷間圧延および焼鈍による変化を示したものである。吸収ピーク面積は作製したままの試料の値を基準としてそれに対する比で表した。焼鈍により f_R は大きく増加している。これは焼鈍による構造緩和でFe原子の結合がより強固になったことを意味している。アモルファス構造が焼鈍によってより安定な構造へ緩和することを裏づけている。これに対して圧延した場合 f_R は5%圧延で最小値を示し、その後圧延率とともに増加して15%圧延ではほぼ圧延前の値に戻っている。ここで注目されるのは5%の圧延で f_R が減少すること、すなわち

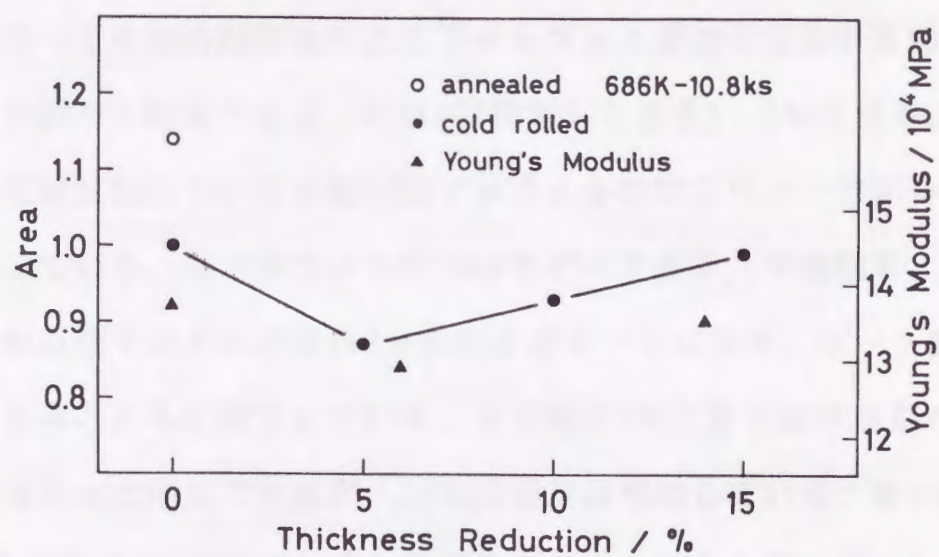


図 6-9 メスバウアースペクトルの吸収ピーク面積とヤング率の冷間圧延および焼鈍による変化. 吸収ピーク面積は作製したままの試料の値を基準とした.

Fe原子の結合の強さが弱くなることである。このことをさらに確認するために単純引張試験を行いヤング率の変化を調べた。結果は、図6-9に示している。ヤング率の変化は吸収ピーク面積(無反跳分率)の変化と良く一致している。冷間圧延によるヤング率の減少は $\text{Fe}_{75}\text{P}_{18}\text{Si}_8\text{Al}_3$ アモルファス合金などでも観測されている⁽¹⁴⁵⁾。

図6-10は冷間圧延によるアモルファス構造の変化をX線回折により調べた結果である。圧延前(作製したまま)、5%圧延および15%圧延試料についてX線回折プロフィルの第1ハローの部分だけを示している。各プロフィルについてピーク高さ、半価幅および半価幅中点法で求めた回折角 2θ の値を表6-1に示す。ピーク高さは圧延率とともに減少している。半価幅は5%圧延では圧延前の状態とほとんど同じであるが、15%圧延では増加している。また回折角 2θ の値は5%圧延でわずかに低角度側へシフトしている。しかし15%圧延した場合はほとんど圧延前の値へ戻っている。ここで5%圧延試料にみられる 2θ の低角度側へのシフトは、圧延によりFe原子間の距離が平均として増加したことを示している。このことは、図6-9に示したヤング率やメスバウアースペクトルの吸収ピーク面積(無反跳分率)が、5%程度の圧延で最小値を示すことと良く対応しており、圧延によるFe原子間距離の増大がヤング率や無反跳分率の減少の原因であることを示している。一方、15%圧延試料におけるピーク高さの減少および半価幅の増大は、圧延率の増加に伴って歪みが導入され、Fe原子間距離の分布が広がったことを表してい

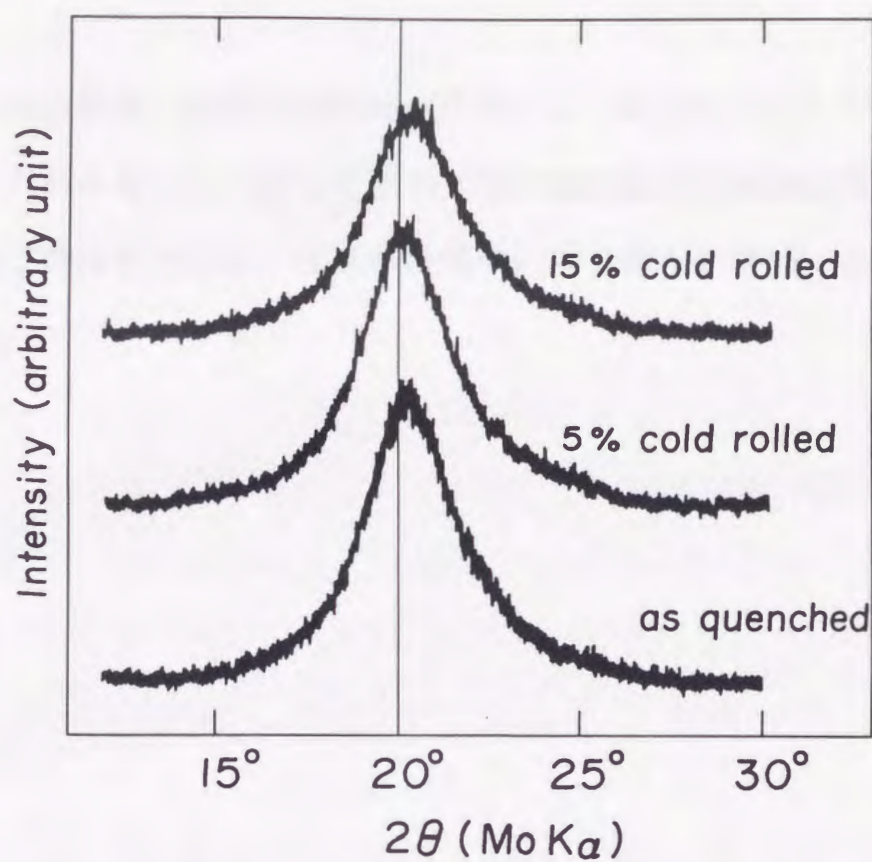


図 6-10 冷間圧延に伴うX線回折プロファイルの変化.
第1ハローの部分を示す.

表 6-1 第1ハローのピーク高さ, 半価幅および回折角の
冷間圧延による変化.

	Peak height (ratio)	Half width ($\frac{\pi}{180}$ rad)	2θ ($\frac{\pi}{180}$ rad)
as-quenched	1	2.95	20.36
5% cold rolled	0.95	2.94	20.20
15% cold rolled	0.77	3.05	20.34

る。その結果、Fe原子間距離が平均として減少したことが 2θ の変化からわかる。したがってヤング率や無反跳分率が5%圧延試料に比べて増加するのは、圧延率の増加に伴う歪みの増加によるものである。

6. 1. 3 相関関数

アモルファス合金のように原子配列に周期性をもたない物質の構造を調べる際、相関関数(干渉関数または構造因子とも呼ばれる)は極めて有用な情報を与えてくれる。この相関関数はX線回折実験によって得られる散乱強度の測定結果から求めることができる。その手順の概略はつぎのとうりである。まずX線散乱強度の測定データに対して、偏光因子、吸収因子などの補正を行う。つぎに強度の規格化を行った後、非干渉性散乱による強度を差し引いて干渉性散乱強度のみを得る。相関関数 $S(Q)$ はこの干渉性散乱強度 $I(Q)$ を用いて次のように表される⁽¹⁴⁶⁾。

$$S(Q)=[I(Q)-(\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2)]/\langle f \rangle^2 \quad (6. 3)$$

$$Q=4\pi \sin \theta / \lambda$$

$$\langle f^2 \rangle = \sum c_i f_i^2, \quad \langle f \rangle^2 = \left(\sum c_i f_i \right)^2$$

ここで 2θ は散乱角、 λ は入射X線の波長また c_i および f_i はそれぞれ i 種原子の濃度および原子散乱因子である。本研究では入射X線としてグラファイトモノクロメータにより単色化した $\text{MoK}\alpha$ 線を用いた。また強度の規格化はKrogh-Moe-Normanの方法⁽¹⁴⁷⁾⁽¹⁴⁸⁾を用いて行った。図6-11はこのようにして求めた圧延前、5%圧延および15%圧延の各試料に対する相関関数 $S(Q)$ である。圧延前の試料の $S(Q)$ はアモルファス合金の特徴を良く表している。すなわち第1ピークは鋭く、第2ピークは高底2つサブピークに分裂している。また Q の増加とともに $S(Q)$ は1に収束する。 $S(Q)$ の冷

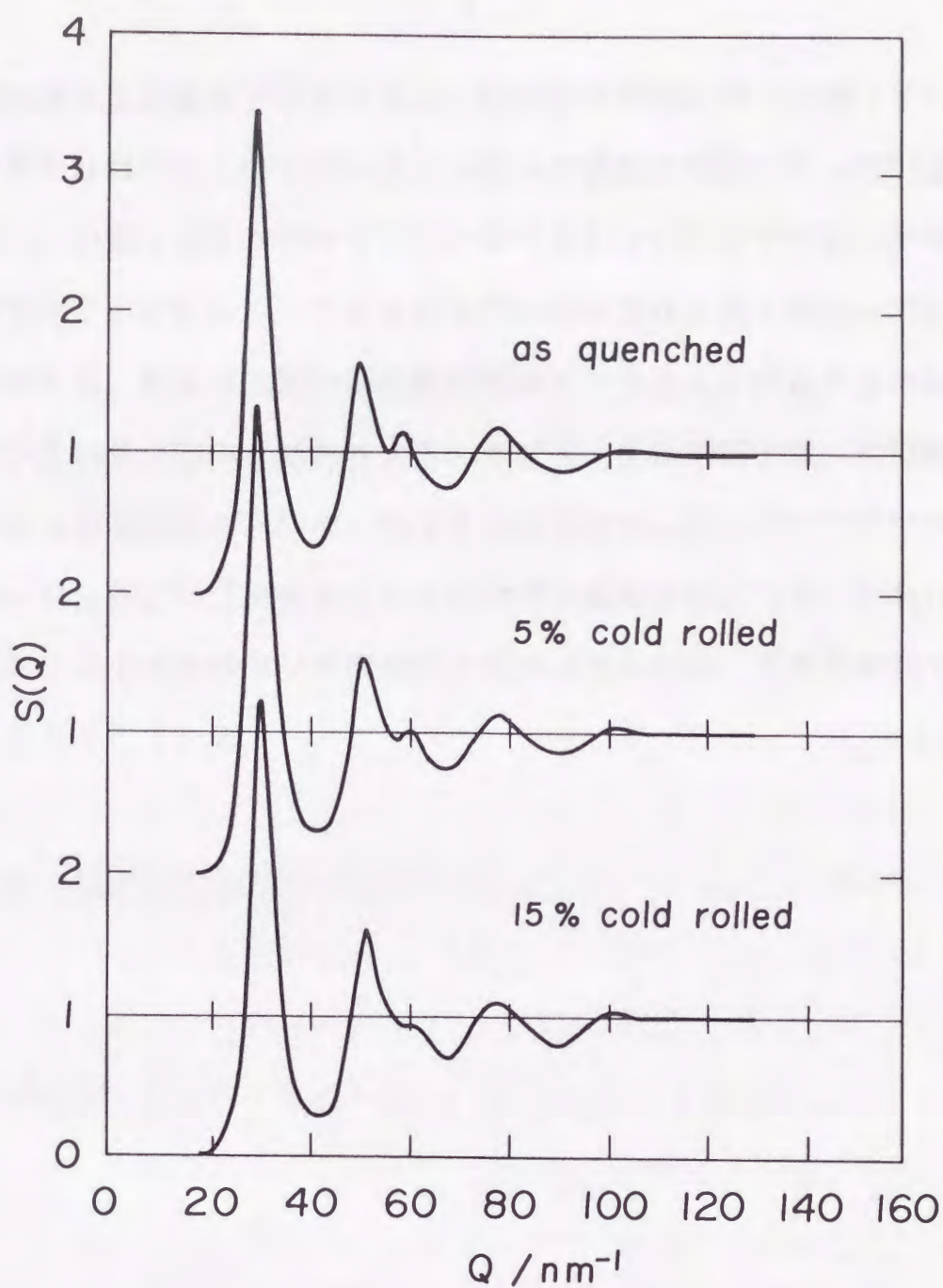


図 6-11 X線回折により求めた相関関数 $S(Q)$ の冷間圧延による変化.

間圧延による変化をみると、圧延率の増加に伴って第1ピークの高さは減少し、第2ピークの分裂は次第に不明瞭になっている。特に、分裂した2つのサブピークのうち小さい方のサブピークが潰れていくのがわかる。これは結晶化に伴う変化と全く異なっている。すなわち、結晶化の際に結晶性の回折ピークとして成長するのはこの小さいサブピークであり大きいサブピークは消滅する。冷間圧延による相関関数 $S(Q)$ のこのような変化は $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ ⁽¹⁴⁹⁾ ⁽¹⁵⁰⁾ や $\text{Pd}_{77}\text{Si}_{17}\text{Cu}_6$ ⁽¹⁵¹⁾ アモルファス合金でも観察されている。これは圧延によってアモルファス構造がトポロジカルには、より乱雑化することを示している。

6. 2 焼鈍による磁気特性の改善

6. 1 節における議論によって冷間圧延がアモルファス合金の物性および構造におよぼす影響が明らかになった。しかしながら、図 6-1 に示したように圧延により軟磁性材料としての優れた特性が著しく損なわれるという問題が残されている。そこで、この節では冷間圧延後の B-H 曲線の形状および保磁力の焼鈍による変化挙動について調べ、圧延をしていない液体急冷したままの場合(以下急冷試料と呼ぶ)と比較しながら圧延によって劣化した磁気特性の改善の方策を検討する。

図 6-1 2 は急冷試料について、室温における保磁力 H_c の焼鈍温度および焼鈍時間依存性を示したものである。縦軸は焼鈍前の保磁力の値 $H_c(as)$ に対する比で表している。保磁力はいずれの焼鈍時間でも温度の増加とともに減少して温度 T_1 で極小値を示す。その後急激な増加を示した後、温度 T_2 を境に再び急激に減少し最小値をとる。ここで室温から T_1 にかけてのゆるやかな減少は、液体からの超急冷の過程で導入された歪みの解放によるものである。一方、 T_1 から T_2 にかけての急激な増加は磁壁の固着化によるものであり、つぎのように考えることができる。焼鈍温度が十分に高くなったために焼鈍中に原子の移動が比較的容易になり、磁区内では自発磁化を駆動力として拡散型の原子対異方配列により一軸磁気異方性が生じる。磁壁内では磁気モーメントの回転分布を安定化するように原子対の再配列が起こり、その結果、磁壁のポテンシャルエ

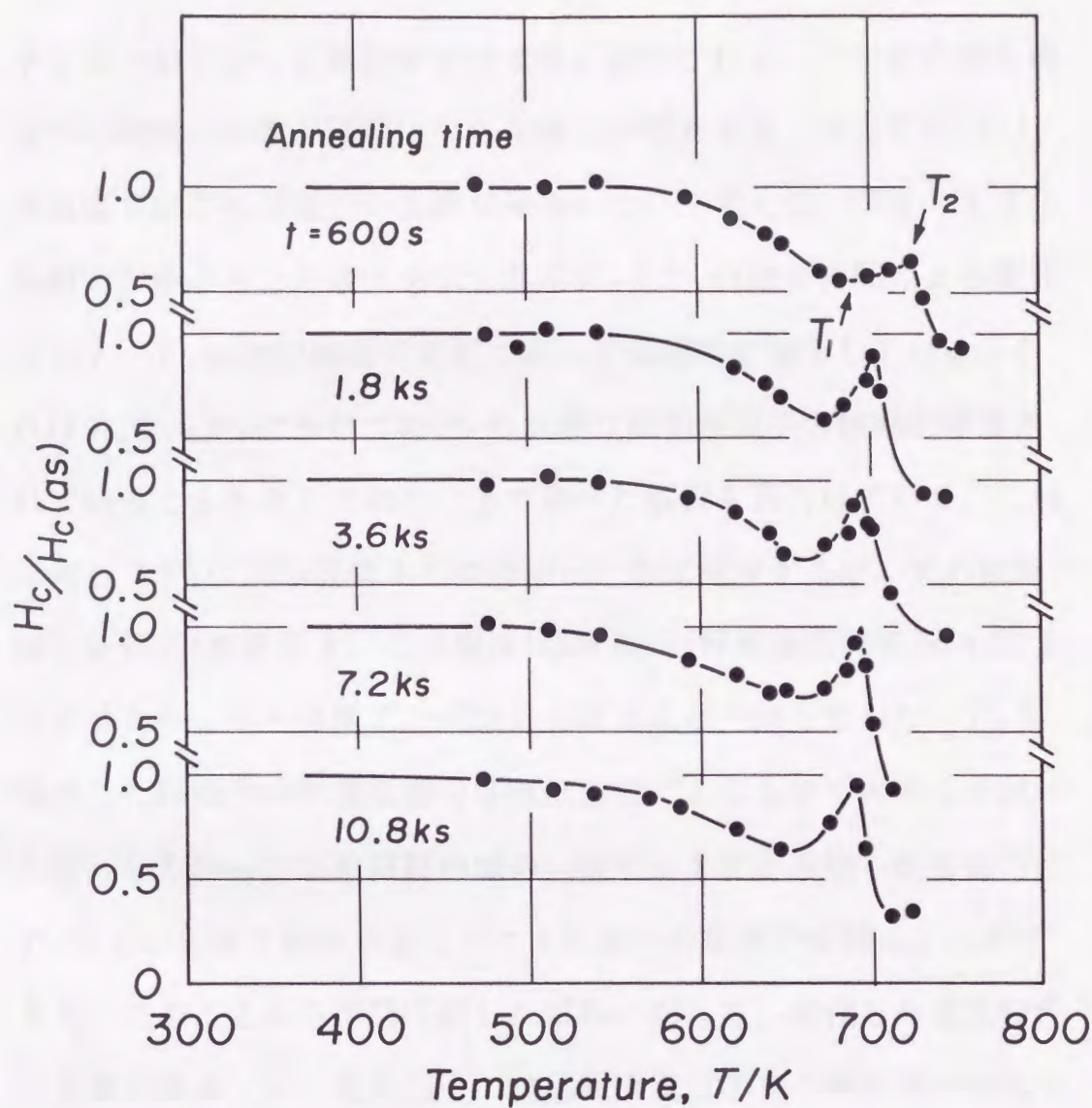


図 6-12 保磁力 H_c の焼鈍温度および焼鈍時間依存性.
冷間圧延をしていない試料について測定.

エネルギーが下がって磁壁がその場所に固着される。このため磁化過程での磁壁の移動が困難になり保磁力が増大する。つぎに T_2 以上の温度で起こる保磁力の急激な減少について考える。図6-13に保磁力が極小および最大を示す温度 T_1 と T_2 の焼鈍時間による変化を示す。 T_1 は焼鈍時間の対数に対して直線的に減少している。これは T_1 から T_2 にかけての H_c の急激な増加が原子の移動に律速されていることを示しており、上で述べた解釈を裏付けている。これに対して T_2 は360s近傍までは時間とともに減少するが、それ以降は一定値691Kを示す。この温度はDSC測定(昇温速度20K/min)により求めたキュリー温度 $T_c=692$ Kとほとんど一致しており、 T_2 を境にした保磁力の急激な減少は磁気変態によるものであることがわかる。したがって急冷試料の場合、図6-12から明らかなように T_c 以上の温度で焼鈍することにより最小の保磁力を得ることができる。このことから冷間圧延した試料に対して、劣化した磁気特性の改善にはキュリー温度以上、結晶化温度以下での熱処理が有効であると考えられる。

そこで、圧延試料に対する熱処理温度として上述の温度域にある723K、743Kおよび763Kを選んだ。また圧延試料としては圧延率10%の試料を用いた。まず、これら3つの温度で等温焼鈍したときの保磁力の時間変化を図6-14に示す。上が急冷試料、下が圧延試料である。焼鈍前の保磁力の値は急冷試料が約20A/m(0.25 Oe)、10%圧延試料は57~60A/m(0.71~0.75 Oe)であった。ここで、保磁

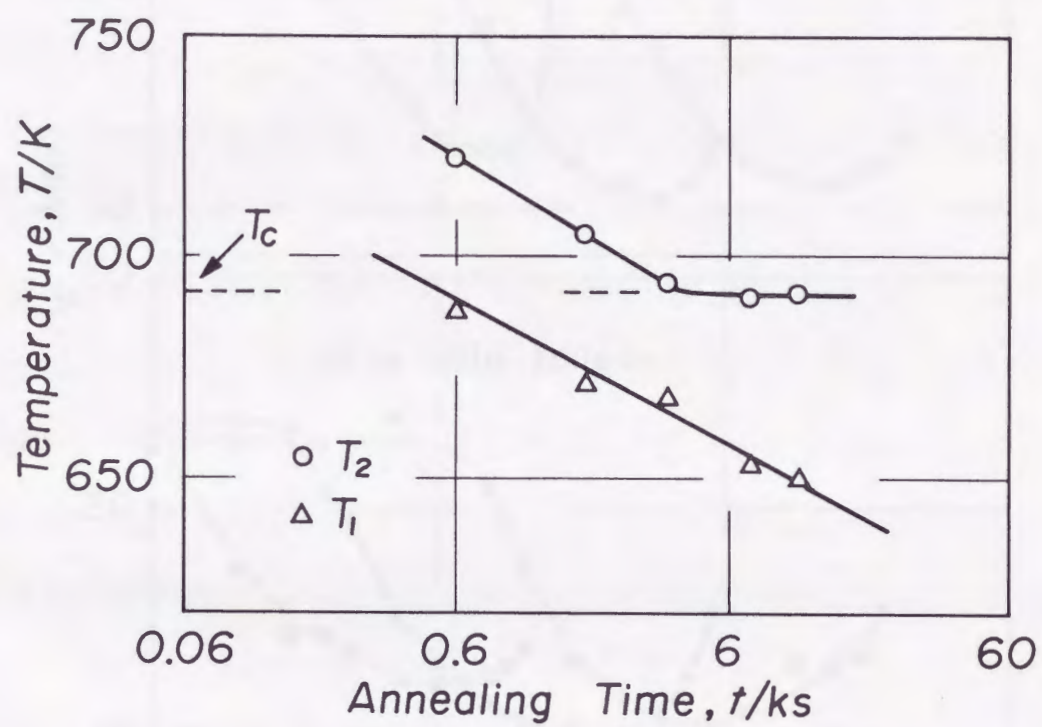


図 6-13 保磁力が極小および最大値を示す温度 T_1 , T_2 の焼鈍時間依存性.

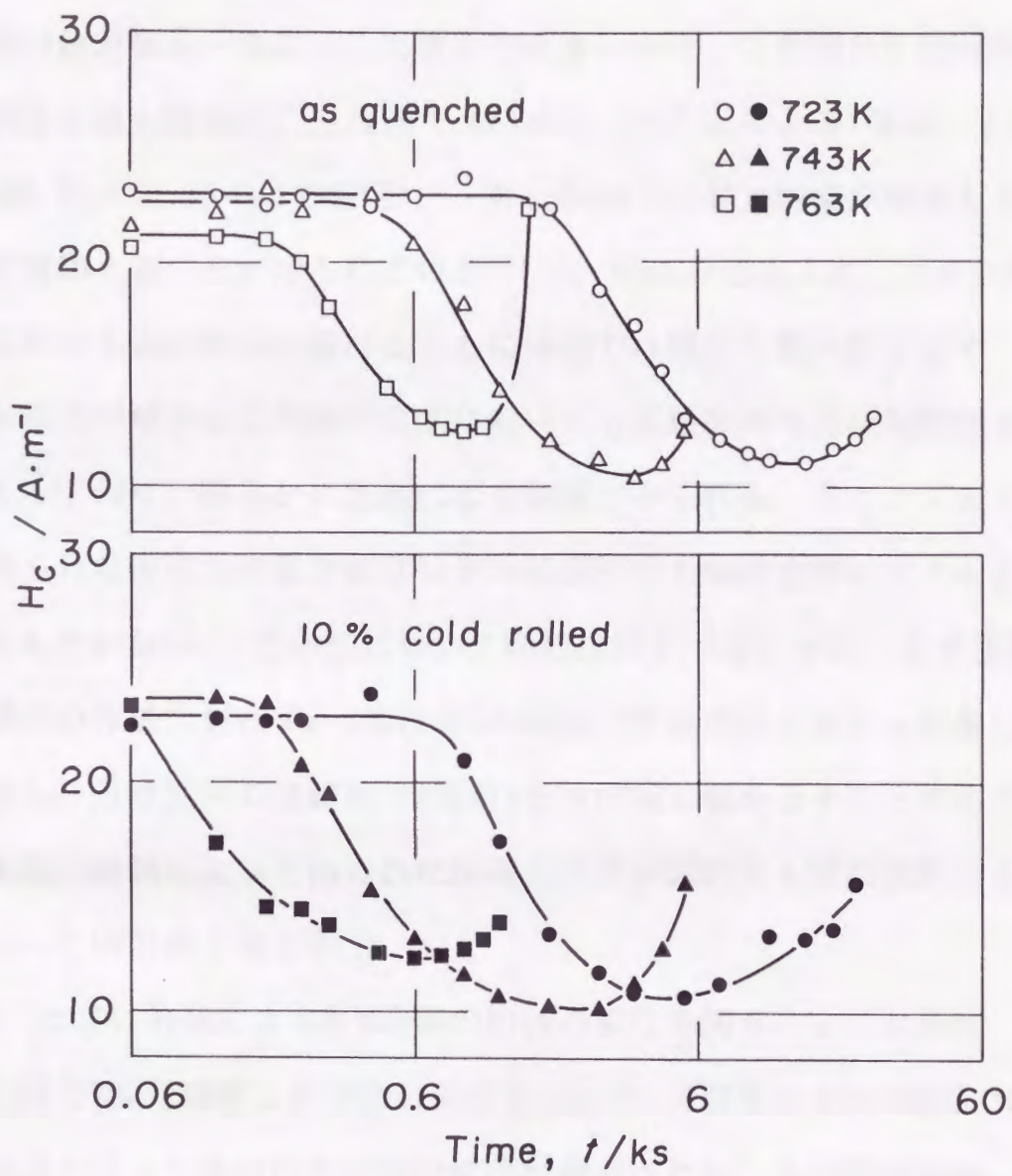


図 6-14 等温焼鈍に伴う保磁力 H_c の時間変化。
 上は圧延をしていない作製したままの試料、
 下は10%圧延試料についての測定値。

力の値が図6-2に示した値より大きいのは、この場合B-H曲線の測定を最大磁場652.7A/m(8.20e)で行ったことによる(図6-2は298.5A/m(3.750e)で測定)。一般に保磁力は最大磁場の増加とともに増加することが知られている⁽¹⁵²⁾。図にみるように、いずれの試料でも焼鈍時間の進行とともに保磁力は減少し最小値を示す。

保磁力の減少はどの焼鈍温度においても圧延試料の方が短時間で起こっており、明らかに圧延による影響がみられる。また、このとき得られた保磁力の最小値はいずれの試料でも焼鈍温度にほとんど依存していない。この図において特に注目すべきことは、まず圧延試料の保磁力がわずか60s(1分)の焼鈍で圧延直後の値から急激に減少し、急冷試料の焼鈍前(圧延前)とほぼ同じ値を示すことである。また、焼鈍によって得られた保磁力は圧延試料でも急冷試料でもほとんど同じ最小値を示す。

つぎに焼鈍によるB-H曲線の形状の変化を図6-15に示す。図には723Kで焼鈍した場合の変化を示した。743Kおよび763Kでの焼鈍ではより短時間で同様の変化が観測された。上が急冷試料、下が圧延試料である。急冷試料の場合、60s(1分)の焼鈍でラウンド形状から角形化し、さらに焼鈍するとB-H曲線は傾斜してくる。一方、圧延試料の場合は、60s(1分)の焼鈍でほぼ圧延前の形状まで回復し、600s(10分)後には急冷試料を60s(1分)焼鈍した場合とほとんど同じ形状を示している。図6-16は保磁力が最小値を示すときのB-H曲線(実線)を示したものである。圧延の有無に関係なくほとんど

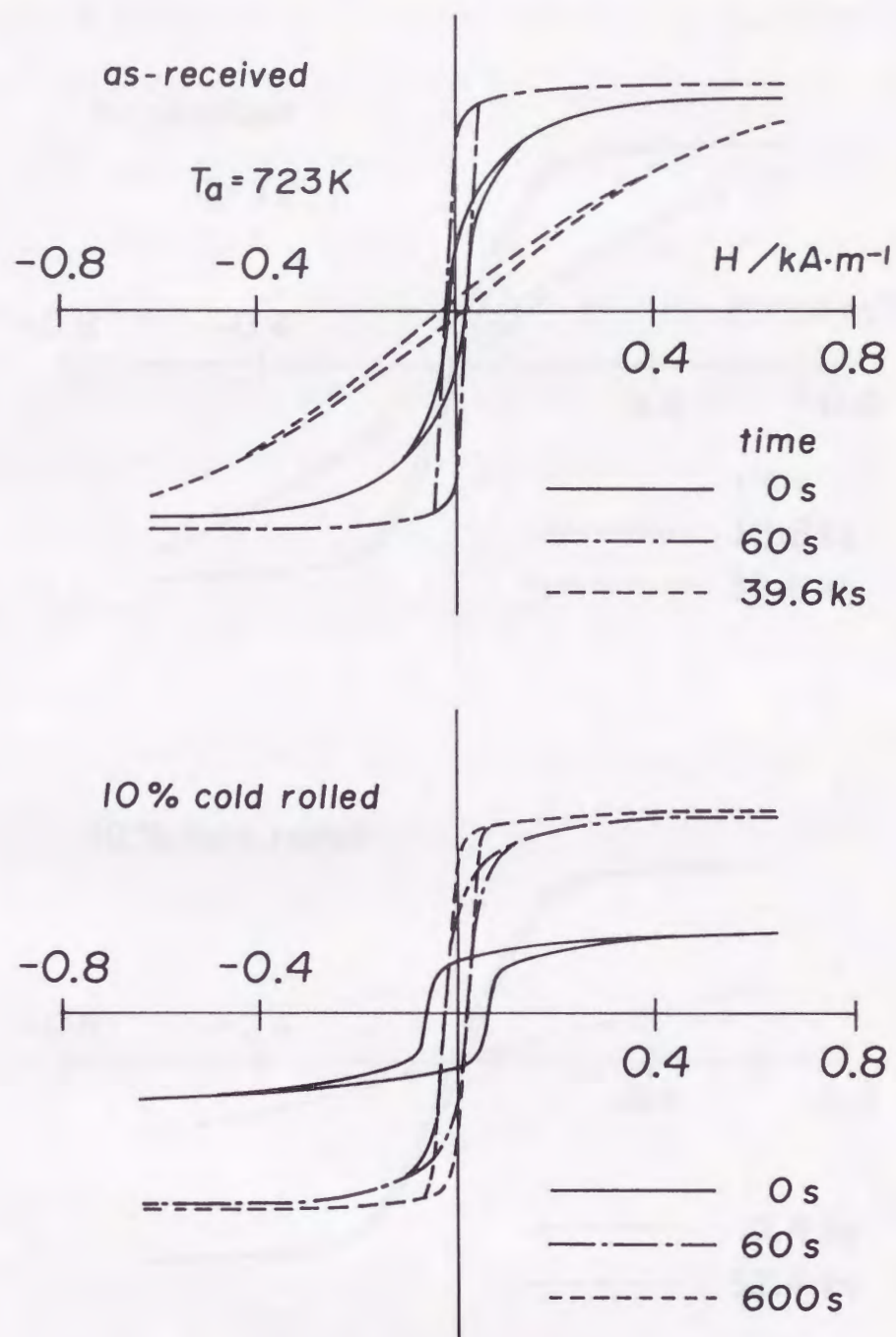


図 6-15 等温焼鈍に伴う $B-H$ 曲線の変化.
 上は圧延をしていない試料, 下は10%圧延試料.
 焼鈍温度は723 K.

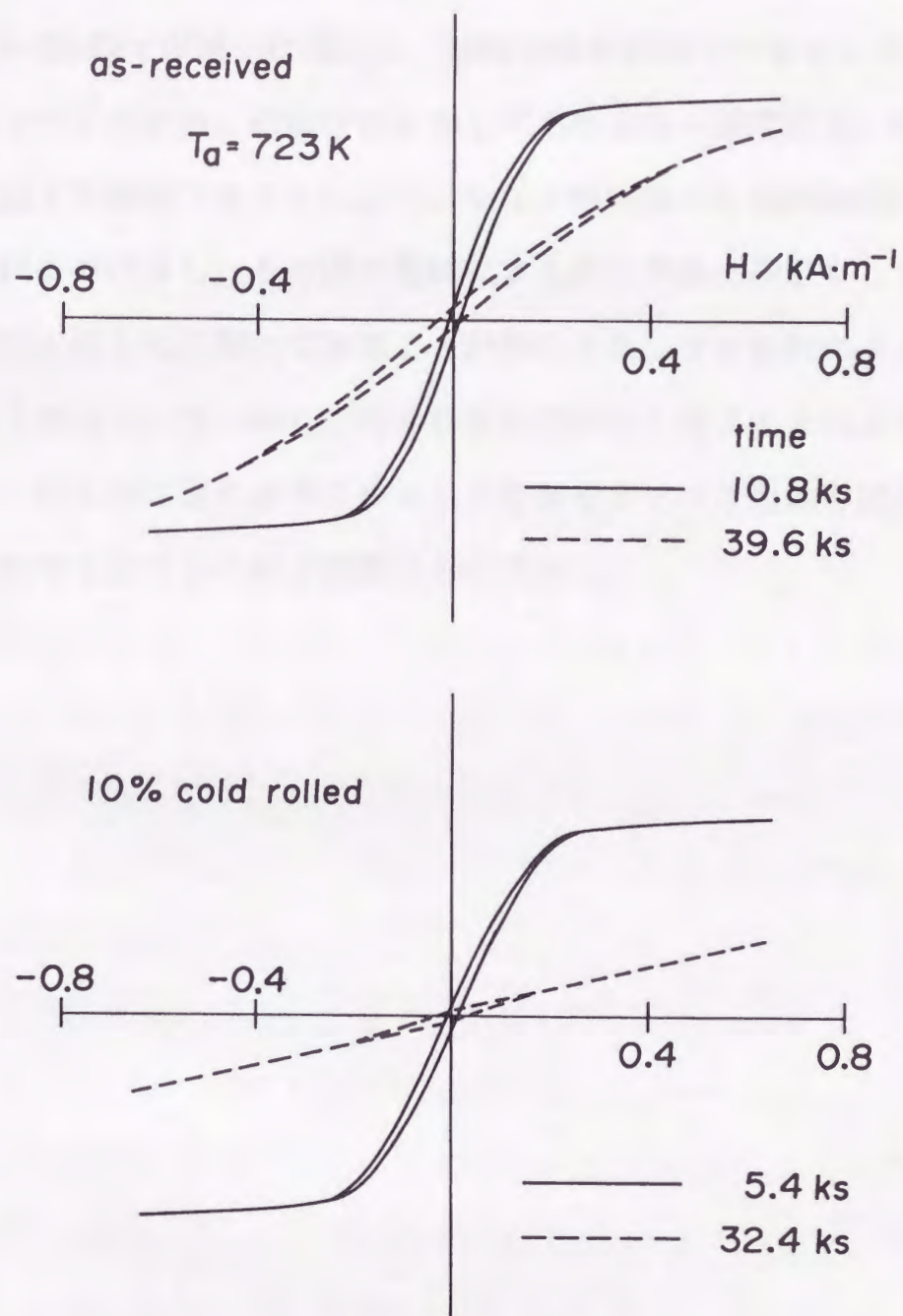


図 6-16 保磁力が最小値を示すときの $B-H$ 曲線(実線).
上は圧延をしていない試料, 下は10%圧延試料.
焼鈍温度は723 K. 破線は結晶化初期の $B-H$ 曲線.

同一形状をしていることがわかる。点線はさらに長時間焼鈍したときのB-H曲線で保磁力は増大し、曲線全体が傾斜してきている。

以上のことから、冷間圧延を施してもキュリー温度以上、結晶化温度以下で焼鈍することにより、かなり短時間でB-H曲線は圧延前の形状まで回復し、その後の焼鈍による変化挙動は圧延をしていない場合とほとんど同じであることがわかった。また焼鈍によって得られる保磁力の最小値も圧延の有無に関係なくほとんど同じであった。これらの知見は本アモルファス合金をトランス用鉄心材として実用化する上できわめて重要なものである。

6. 3 総 括

この章では、実用化の際に必要な冷間圧延がFe-B-Si系アモルファス合金の物性および構造に及ぼす影響について調べた。さらに圧延によって劣化する磁気特性の改善の方策についても検討した。その結果、以下のことが明らかになった。

冷間圧延によってアモルファス構造は、トポロジカルにはより乱雑化することがわかった。また結晶化温度は圧延の影響をほとんど受けず、したがって圧延によるアモルファス構造の熱的安定性の向上は期待できない。

作製したままの状態では、ほぼ試料面内に配向していた磁気モーメントは焼鈍した場合と同様に冷間圧延によっても一部が面外へ変化し、全体としてランダムな配向に近づくことがわかった。しかしこのような磁気モーメントの配向の変化は内部磁場の分布にほとんど影響を与えない。

5%程度の冷間圧延はFe原子間距離の増加を引き起こす。その結果、ヤング率やFe原子の無反跳分率は大きく減少するが、さらに圧延すると歪みの増加によって次第に圧延前の値に戻る。

一方、冷間圧延によって飽和磁束密度は減少し、保磁力は著しく増加して軟磁性材料としての特性が失われる。しかしながらキュリー温度以上、結晶化温度以下で焼鈍することにより、かなり短時間の内にB-H曲線は圧延前の形状まで回復する。また、圧延をしていない場合に熱処理によって得られる保磁力の最小値とほとんど同じ

値が冷間圧延した場合にも得られることが明らかになった。

第7章 結 論

本研究では、Fe-B-Si系アモルファス合金の構造緩和過程を電気抵抗や比熱の測定およびメスバウアー分光分析を通して多角的に検討することにより、構造緩和の機構とその速度論、構造緩和過程での原子の再配列挙動およびアモルファス構造と構造緩和との関連を解明し、アモルファス構造の安定性に関する新たな知見を得た。特に、特定の熱処理を施すことにより電気抵抗や比熱が可逆的变化を示すような安定なアモルファス構造が出現することを初めて明らかにした。このことは本アモルファス合金を省エネルギー型の電力用トランス鉄心材料として実用化する上できわめて重要な知見である。さらに、実用化の際に必要な冷間圧延が構造や物性に及ぼす影響について明らかにするとともに、圧延によって劣化する磁気特性の改善の方策を示した。

本研究で得られた主な結果は、つぎのように要約することができる。

(1) 作製したままの試料の焼鈍による構造緩和過程においては、電気抵抗は不可逆的な減少を示した後、長時間側ではほとんど変化しなくなり擬平衡値をとる。一方、電気抵抗の変化と対応して平均のアイソマーシフトおよび内部磁場は大きく変化する。また焼鈍によって室温近傍における電気抵抗の温度係数が増加する。したがって、このような構造緩和過程では、液体状態からの超急冷の過程で

過剰に凍結された自由体積の消滅や再分布を伴うトポロジカルな短範囲規則化，すなわち超急冷のために不安定な位置で凝固させられた各原子が原子間ポテンシャルのより安定な位置へ変位することによって，アモルファス構造のネットワークの安定化が進行し，その結果アモルファス構造の擬平衡状態が出現するものと解釈できる。

(2) 焼鈍によるトポロジカルな短範囲規則化過程における原子の局所的な再配列挙動や，自由体積の消滅に対する活性化エネルギーには合金組成による著しい違いがみられる。

(3) メスバウアースペクトルからみた場合，焼鈍によるトポロジカルな短範囲規則化によりFe原子の周りの最隣接Fe原子数の分布が変化し，平均の最隣接Fe原子数が増加する。また，分子場理論を用いると焼鈍によるキュリー温度の増加をこの最隣接Fe原子数の増加によって説明することができる。

(4) 単一の遷移金属しか含まないFe-B-Si系アモルファス合金においても予備焼鈍を施した試料では，特定の焼鈍の繰り返しに対して電気抵抗が可逆的な変化を示す。これは予備焼鈍によって安定化したアモルファス構造のネットワークの中での化学的短範囲規則性の変化，すなわちFe原子とSi原子の短距離の拡散による配位の変化によるものと解釈できる。また本アモルファス合金の場合，電気抵抗の可逆的な変化を示す直線は焼鈍温度に対して正の勾配を示す。この勾配すなわち温度の変化に対する抵抗の可逆的な変化量には合金組成による違いがみられる。

(5) 電気抵抗の可逆的変化を伴う構造緩和過程(可逆的構造緩和過程)は、緩和時間が対数正規分布を有する過程として記述することができる。

(6) 比熱の測定において、焼鈍に対して可逆的に変化する吸熱ピークが観測される。これも化学的短範囲規則性の変化によるアモルファス構造の可逆的変化によるものとして説明できる。また、この可逆的吸熱ピークの熱処理依存性は活性化エネルギー(緩和時間)の分布を考えることによって説明できる。さらに可逆的吸熱ピークの吸熱量には合金組成による違いがみられる。

(7) $\text{Fe}_{88-x}\text{B}_{12}\text{Si}_x$ ($2 \leq x \leq 13$) アモルファス合金の多くの物性は、 $x = 10\text{at}\%$ 近傍を境にして異なる組成依存性を示す。このことは、Fe-B-Si ($\text{B} < 20\text{at}\%$) 系アモルファス合金の構造はFe原子がB原子を中心に tetrakaidekahedron 配位をとった領域と、Fe原子とSi原子によって占められた領域とが数nmスケールで混合状態にあるとする構造モデルによって良く説明することができる。また、作製したままの試料の構造緩和過程における物性の変化挙動の合金組成による違いもこの構造モデルにより説明できる。さらに、予備焼鈍を施した試料において観測される電気抵抗や比熱の可逆的な変化は、こ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内での化学的短範囲規則性の変化(両原子の配位の変化)によるものと解釈できる。

(8) 冷間圧延によって失われる軟磁性材料としての特性は、キュリー温度以上、結晶化温度以下での焼鈍により、かなり短時間で圧延前の状態まで回復させることが可能である。

(9) アモルファス構造は、冷間圧延によってトポロジカルにはより乱雑化する。また、結晶化温度は圧延の影響をほとんど受けず、圧延によるアモルファス構造の熱的安定性の向上は期待できない。

(10) 磁気モーメントは、焼鈍した場合と同様に冷間圧延によっても全体としてランダムな配向に近づく。しかし、このような磁気モーメントの配向の変化は内部磁場の分布にほとんど影響を与えない。

(11) 5%程度の冷間圧延はFe原子間距離の増加を引き起こし、その結果ヤング率やFe原子の無反跳分率が大きく減少する。しかしさらに圧延すると歪みの増加により、いずれも次第に圧延前の値に戻る。

あとがき

本論文は、九州工業大学工学部物質工学科(旧金属加工学科)において行った研究をまとめたものである。その間、松田日出彦教授には終始自由な雰囲気の中で研究をさせていただくとともに、貴重な助言と示唆を賜った。同教授に心から感謝の意を表します。

論文を提出するにあたり審査の労をとられました九州大学大学院総合理工学研究科 沖 憲典教授、杉崎昌和教授、森永健次教授ならびに九州大学工学部 小野寺龍太教授に深く感謝の意を表します。

本研究の過程で九州大学工学部超高圧顕微鏡室 友清芳二助教授、長崎大学工学部 羽坂雅之教授および九州大学大学院総合理工学研究科 桑野範之助教授には御援助と激励をいただいた。また同研究室内でアモルファス合金の研究にたずさわってくれた大学院生および卒論生の諸兄には種々御協力をいただき、その結果の一部を本論文に使用させていただいた。

最後に望むだけの教育を受けさせていただいた両親に記して感謝の気持ちを捧げる。

平成4年 1月

著 者

参 考 文 献

- (1) T.Masumoto and R.Maddin : *Acta Metall.*,19(1971),725.
- (2) H.Kimura and T.Masumoto : *Scripta Metall.*,9(1975),211.
- (3) G.C.Chi, H.S.Chen and C.E.Miller : *J. Appl. Phys.*,
49(1978),1715.
- (4) H.Fujimori, T.Masumoto, Y.Obi and M.Kikuchi : *Japan J. Appl. Phys.*,13(1974),1889.
- (5) T.Egami, P.J.Flanders and C.D.Graham Jr : *Appl. Phys. Lett.*,26(1975),128.
- (6) H.S.Chen, R.C.Sherwood, H.J.Leamy and E.M.Gyorgy :
IEEE Trans. Mag.,MAG-12(1976),933.
- (7) H.H.Lieberman, C.D.Graham Jr and P.J.Flanders : *ibid.*,
MAG-13(1977),1541.
- (8) 奈賀正明, 橋本功二, 増本健 : *日本金属学会誌*, 38(1974), 835.
- (9) 増本健 : *日本金属学会会報*, 23(1984), 739., 30(1991), 375.
- (10) 富浦梓 : 第39回湯川正夫記念講演概要, 日本鉄鋼協会九州支部, (1989).
- (11) R.Hasegawa and R.C.O'Handly : *J. Appl. Phys.*,50(1979),
1551.
- (12) 松村治 : *金属*, 56(1986), 20.
- (13) K.Narita, H.Fukunaga and J.Yamasaki : *Japan J. Appl. Phys.*,16(1977),2063.
- (14) T.Sato, T.Ozawa and M.Nagumo : *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, Ed. by T.Masumoto and K.Suzuki,
Japan Inst. Metals, (1981), 961.
- (15) A.Inoue, M.Komura and T.Masumoto : *J. Mater. Sci.*,
19(1984), 4125.

- (16) F.E.Luborsky, J.J.Becker, J.L.Walter and H.H.Lieberman :
IEEE Trans. Mag.,MAG-15(1979),1149.
- (17) N.Decristofara, A.Freilich and G.Fish : J. Mater. Sci.,
17(1982),2365.
- (18) K.Narita, H.Fukunaga, J.Yamasaki and K.Hara : J. Magn.
Magn. Mater.,19(1980),145.
- (19) T.Jagielinski : IEEE Trans. Mag.,MAG-17(1981),2825.
- (20) C.Kaido, T.Yamamoto, Y.Okazaki, M.Tatsukawa and K.Ohmori :
Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Ed. by
T.Masumoto and K.Suzuki, Japan Inst. Metals,(1981),957.
- (21) H.C.Fiedler, J.D.Livingston and S.C.Huang : J. Magn. Magn.
Mater.,26(1982),157.
- (22) F.Schwartz and J.Boigot : Mater. Sci. Eng.,99(1988),39.
- (23) P.J.Schurer, A.H.Morrish and M.J.Stavn : Phys. Stat.
Sol.,(a)64(1981),343.
- (24) A.Datta, N.J.DeCristofaro and L.A.Davis : Proc. 4th Int.
Conf. on Rapidly Quenched Metals, Ed. by T.Masumoto and
K.Suzuki, Japan Inst. Metals,(1981),957.
- (25) D.M.Nathasingh : J. Appl. Phys.,55(1984),1793.
- (26) M.Baricco, F.Vinai, P.Allia and C.Antonine : Phil. Mag.,
B61(1990),579.
- (27) A.Zaluska and H.Matyja : J. Mater. Sci.,18(1983),2163.
- (28) C.Antonione, L.Buttezzati, G.Cocco and F.Marino :
Z. Metallk.,75(1984),714.
- (29) W.Minor, B.Schönfeld, B.Lebech, B.Buras and W.Dmowski :
J. Mater. Sci.,22(1987),4144.

- (30) M.A.Gibson and G.W.Delamore : Mater. Sci. Eng.,
A117(1989),255
- (31) V.R.V.Ramanan and G.E.Fish : J. Appl. Phys.,53(1982),2273.
- (32) C.F.Chang and J.Marti : J. Mater. Sci.,18(1983),2297.
- (33) D.J.Bailey and L.A.Lowdermilk : Rapidly Quenched Metals,
Ed. by S.Steeb and H.Warlimont, Elsevier,(1985),1625.
- (34) H.R.Sheppard and E.T.Norton : ibid, 1647.
- (35) 藤森啓安 : 日本金属学会会報, 26(1987),729.
- (36) H.S.Chen : Amorphous Metallic Alloys, Ed. by F.E.Luborsky,
Butterworth,(1983),169.
- (37) T.Egami : Amorphous Metals and Semiconductors : Ed. by
P.Haasen and R.I.Jaffee, Pergamon Press,(1986),222.
- (38) D.R.Uhlmann and R.W.Hopper : Metallic Glasses, Ed. by
J.J.Gilman and H.J.Leamy, ASM,(1978),128.
- (39) T.Egami : Mat. Res. Bull.,13(1978),557.
- (40) Waseda and W.A.Miller : Phys. Stat. Sol.,(a)49(1978),K31.
- (41) T.Egami : J. Mater. Sci.,13(1978),2587.
- (42) T.Egami and T.Ichikawa : Mater. Sci. Eng.,32(1978),293.
- (43) 横田良助, 松下和正, 小松高行 : アモルファス材料・物性,
文部省科学研究費特定研究・研究成果報告書, (1983), 115.
- (44) 早稻田嘉夫, 守屋香 : 東北大学選鉱製錬研究所彙報, 23(1973), 135.
- (45) C.Antonione, M.Baricco and G.Riontino : J. Mater. Sci.,
23(1988),2225.
- (46) P.Allia, D.Andreone, R.Sato Turbeli and F.Vinai :
J. Appl. Phys.,53(1982),8798.
- (47) G.Giontino and F.Marino : Scripta Metall.,18(1984),13.

- (48) G.Konczos, B.Sas and L.Malkinski : Metallic and Semiconducting Glasses I, Ed. by Anil K.Bahatnagar, TTP,(1986),19.
- (49) A.R.Bhatti and B.Cantor : Mater. Sci. Eng.,97(1988),479.
- (50) P.J.Cote and L.V.Meisel : Phys. Rev. Lett.,39(1977),102.
- (51) P.Allia, F.E.Luborsky, R.Sato Turtelli, G.P.Soardo and F.Vinai : IEEE Trans. Mag.,MAG-17(1981),2615.
- (52) P.Allia, R.Sato Turtelli, F.Vinai and G.Riontino : Solid State Commun.,43(1982),821.
- (53) J.M.Ziman : Phil. Mag.,6(1961),1013.
- (54) U.Mizutani : Prog. Mat. Sci.,28(1983),97.
- (55) Y.Waseda, K.T.Aust and H.S.Chen : Rapidly Quenched Metals, Ed. by S.Steeb and H.Warlimont, Elsevier,(1985),431.
- (56) K.F.Kelton and F.Spaepen : Phys. Rev.,B30(1984),5516.
- (57) M.H.Cohen and D.Turnbull : J. Chem. Phys.,31(1959),1164.
- (58) A.I.Taub and J.L.Walter : Mater. Sci. Eng.,62(1984),249.
- (59) A.I.Taub and F.Spaepen : Acta Metall.,28(1980),1781.
- (60) U.Gonser, M.Ghafari and H.-G.Wagner : J. Magn. Magn. Mater.,8(1978),175.
- (61) P.J.Schurer and A.H.Morrish : Solid State Commun., 28(1978),819.
- (62) G.Fratucello, F.Ronconi, P.Allia, G.P.Soardo and F.Vinai : J. Magn. Magn. Mater.,31-34(1983),1591.
- (63) K.Yamauchi and T.Mizoguchi : Phys. Sco. Japan 39(1975),541.
- (64) M.Mitera, M.Naka, T.Masumoto, N.Kazama and K.Watanabe : Phys. Stat. Sol.,(a)49(1978),K163.

- (65) R.C.O'Handly and D.S.Boudreaux : Phys. Stat. Sol.,
(a)45(1978),607.
- (66) W.Chambron and A.Charmerod : J. de Phys.,41(1980),C8-710.
- (67) T.Komatsu, R.Yokota, T.Shindo and K.Matsusita :
J. Non-Cryst. Solids,65(1984),63.
- (68) 春山修身, 朝日信夫 : 日本金属学会秋期大会講演概要, (1989), 509.
- (69) O.Haruyama and N.Asahi : J. Mater. Sci.,26(1991),1851.
- (70) 新井重一郎, 春山修身, 森満美子, 波多野直美, 朝日信夫 :
日本金属学会秋期大会講演概要, (1986), 442.
- (71) L.Boesch, A.Napolitano and P.B.Macedo : J. Am. Ceram.
Soc.,53(1970),148.
- (72) P.B.Macedo and A.Napolitano : J. Res. Nat. Bur. Stand.,
71A(1967),231.
- (73) A.Napolitano and P.B.Macedo : ibid.,72A(1968),425.
- (74) H.-Q.Guo, H.Kronmüller, N.Moser and A.Hofmann :
Scripta Metall.,20(1986),185.
- (75) A.L.Greer and J.A.Leak : J. Non-Cryst. Solids,33(1979),291.
- (76) M.G.Scott and A.Kursumovic : Met. Sci.,15(1981),583.
- (77) K.Y.Ho, P.J.Flanders and C.D.Graham Jr : J. Appl. Phys.,
53(1982),2279.
- (78) T.Komatsu and K.Matysita : J. Mater. Sci.,21(1986),1693.
- (79) R.Yokota, M.Takeuch, T.Komatsu and K.Matusita :
J. Appl. Phys.,55(1984),3037.
- (80) M.G.Scott and A.Kursumovic : Acta Metall.,30(1982),853.
- (81) E.Balanzat : Scripta Metall.,14(1980),173.

- (82) W.Chambron and A.Chamberod : Solid State Commun.,
33(1980),157.
- (83) J.Harrath, J.Ott, K.Pfahler and W.Ulfert : Mater. Sci.
Eng.,97(1988),409.
- (84) F.E.Luborsky and F.Bacon : Proc. 4th Int. Conf. on
Rapidly Quenched Metals, Ed. by T.Masumoto and K.Suzuki,
Japan Inst. Metals,(1981),561.
- (85) F.E.Luborsky : J. Appl. Phys.,54(1983),5732.
- (86) R.W.Cahn, J.E.Evetts, J.Patterson, R.E.Somekh and
C.K.Jackson : J. Mater. Sci.,15(1980),702.
- (87) 高原良博, 幡手一成, 松田日出彦 : 日本金属学会誌, 51(1987), 95.
- (88) C.L.Chien : Phys. Rev.,B18(1978),1003.
- (89) B.Window : J. Phys.,E4(1971),401.
- (90)R.S.Preston, S.S.Hanna and J.Heberle : Phys. Rev.,
128(1962),2207.
- (91) J.W.Drijver, A.L.Mulder and S.Radelaar : Proc. 4th Int.
Conf. on Rapidly Quenched Metals, Ed. by T.Masumoto and
K.Suzuki, Japan Inst. Metals,(1981),535.
- (92) R.Brüning : Ph.D.Thesis, McGill University, Montreal,1990.
- (93) P.G.Zielinski and D.G.Ast : J. Non-Cryst. Solids,
61/62(1984),1021.
- (94) A.Inoue, T.Masumoto and H.S.Chen : J. Mater. Sci.,
19(1984),3953, 20(1985),4057.
- (95) H.S.Chen, A.Inoue and T.Masumoto : ibid.,20(1985),2417.
- (96) 廬泰奐, 井上明久, 藤森啓安, 増本健 : 日本金属学会誌, 54(1990),255.

- (97) M.R.J.Gibbs, J.E.Evetts and J.A.Leake : J. Mater. Sci.,
18(1983),278.
- (98) W.Primak : Phys Rev.,100(1955),1677.
- (99) J.E.Evetts : Rapidly Quenched Metals, Ed. by S.Steeb and
H.Warlimont, Elsevier,(1985),607.
- (100) R.Brüning, Z.Altounian and J.O.Strøm-Olsen : J. Appl.
Phys.,62(1987),3633.
- (101) J.A.Leak : Metallic and Semiconducting Glasses I,
Ed. by Anil K.Bahatnagar, TTP, (1986),151.
- (102) W.De Ceuninck, Z.Ruyan, G.Knuyt, L.De Schepper and
L.M.Stals : Mater. Sci. Eng.,97(1988),545.
- (103) H.S.Chen : Amorphous Metallic Alloys, Ed. by F.E.Luborsky,
Butterworth,(1983),169.
- (104) J.O.Strøm-Olsen, R.Brüning, Z.Altounian and D.H.Ryan :
J. Less-Common Met.,145(1988),327.
- (105) P.Panissod, I.Bakonyi and R.Hasegawa : Phys. Rev.,
B28(1983),2374.
- (106) V.S.Pokatilov : Soviet Physics Doklady,26(1981),4784.
- (107) P.Panissod, D.A.Guerra, A.Amamou, J.Durand, W.L.Johnson,
W.L.Cavter and S.J.Poon : Phys. Rev. Lett.,44(1980),1465.
- (108) I.Vincze, T.Kemény and S.Arajs : Phys. Rev.,B21(1980),937.
- (109) J.Blétly and J.F.Sodoc : J. Phys.,F5(1975),L110.
- (110) K.Suzuki : Amorphous Metallic Alloys, Ed. by F.E.Luborsky,
Butterworth,(1983),74.
- (111) E.Nold, P.Lamparter, H.Olbrich, G.Rainen-Harbach and
S.Steeb : Z. Naturforsch,36a(1981),1032.

- (112) P.Lamparter, W.Sperl, S.Steeb and J.Blétry : *ibid.*,
37a(1982),1223.
- (113) P.Lamperter and S.Steeb : *Rapidly Quenched Metals*,
Ed. by S.Steeb and H.Warlimont, Elsevier,(1985),459.
- (114) J.F.Sadoc and J.Dixmier : *Mater. Sci. Eng.*,23(1976),187.
- (115) A.M.Flank, P.Lagarde, D.Raoux, J.Rivory and A.Sadoc :
Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Ed. by
T.Masumoto and K.Suzuki, Japan Inst. Metals,(1981),393.
- (116) T.M.Hayes, J.W.Allen, J.Jaac, B.C.Giessen and J.J.Hauser :
Phys. Rev. Lett.,40(1978),1282.
- (117) J.M.Dubois, P.H.Gaskell and G.Le Caer : *Proc. R. Soc.*
Lond.,A402(1985),323.
- (118) B.Aronsson and S.Rundqvist : *Acta Cryst.*,15(1962),878.
- (119) Y.Hirotsu and R.Akada : *Jpn. J. Appl. Phys.*,23(1984),L479.
- (120) H.Ino, H.Ichinose and K.Nagata : *Rapidly Quenched Metals*,
Ed. by S.Steeb and H.Warlimont, Elsevier,(1985),263.
- (121) J.M.Dubois and G.Le Caer : *J. de Phys.*,43(1982),C9-67.
- (122) J.M.Dubois and G.Le Caer : *Acta Metall.*,32(1984),2101.
- (123) J.M.Dubois and G.Le Caer : *Nucl. Instr. Meth.*,199(1982),
307.
- (124) J.M.Dubois, G.Le Caer and S.J.Guedes de Lima : *Metallic
and Semiconducting Glasses I*, Ed. by Anil K.Bahatnagar,
TTP,(1986),89.
- (125) U.Herold and U.Köster : *Rapidly Quenched Metals III* ,
Ed. by B.Cantor, The Metals Society, (1978),281.

- (126) J.M.Dubois and G.Le Caer : The Structure of
Non-Crystalline Materials, Ed. by P.H.Gaskell,
J.M.Parker and E.A.Davis, Taylor & Francis,(1982),206.
- (127) L.Haggstrom, L.Granas, R.Wappling and S.Devanarayanan :
Phys. Scr.,7(1973),125.
- (128) W.B.Pearson : Hand Books of Lattice Spacings and
Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press,(1958).
- (129) E.Parthé and J.M.Moreau : J. Less-Common Met.,53(1977),1.
- (130) H.Kimura and T.Masumoto : Amorphous Metallic Alloys,
Ed. by F.E.Luborsky, Butterworth,(1983),187.
- (131) J.Zhang, H.Fujimori, A.Inoue and T.Masumoto : Mater. Sci.
Eng.,99(1988),35.
- (132) S.AL Bijat, R.Iraldi, J.M.Dubois, G.Le Caer and c.Tete :
Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Ed. by
T.Masumoto and K.Suzuki, Japan Inst. Metals,(1981),
- (133) J.R.Cost and J.T.Stanley : ibid.,491.
- (134) E.Balanzat, J.T.Stanley, C.Mairy and J.Hillairet :
Acta Metall.,33(1985),785.
- (135) F.E.Luborsky, J.L.Walter and D.G.LeGrand: IEEE Trans.
Mag.,MAG-12(1976),930.
- (136) M.R.J.Gibbs, J.E.Evetts and N.J.Shah : J. Appl. Phys.,
50(1979),7642.
- (137) M.R.J.Gibbs, J.E.Evetts and M.E.Horton : J. de Phys.,
41(1980),C8-706.
- (138) T.Masumoto and R.Maddin : Mater. Sci. Eng.,19(1975),1.
- (139) 高原良博, 岡部貴志, 松田日出彦 : 日本金属学会誌, 49(1985), 397.

- (140) P.J.Schurer and A.H.Morrish : J. Magn. Magn. Mater.,
15-18(1980),577.
- (141) 溝口正 : 日本応用磁気学会誌, 9(1985),292.
- (142) C.L.Chien and R.Hasegawa : J. Appl. Phys.,47(1976),2234.
- (143) P.J.Schurer and A.H.Morrish : Phys. Rev.,B20(1979),4660.
- (144) K.Gunther and K.Wertheim : Mössbauer Effect, Academic
Press,(1969).
- (145) H.S.Chen : Scripta Metall.,9(1975),411.
- (146) Y.Waseda : The Structure of Non-Crystalline Materials,
McGrow-Hill,(1980),27.
- (147) J.Krogh-Moe : Acta Cryst.,9(1956),951.
- (148) N.Norman : ibid.,10(1957),370.
- (149) Y.Waseda and T.Egami : J. Mater. Sci.,14(1979),1249.
- (150) T.Masumoto, H.Kimura, A.Inoue and Y.Waseda : Mater. Sci.
Eng.,23(1976),141.
- (151) Y.Waseda, K.T.Aust and T.Masumoto : Scripta Metall.,
13(1979),187.
- (152) K.Hoselity : J. Magn. Magn. Mater.,20(1980),201.

