

非晶質 Fe-B 合金の微細組織と結晶化プロセス

Microstructure and Crystallization of the Amorphous Fe-B Alloy

守屋 靖夫*・市野瀬 英喜**・井野 博満**

Yasuo MORIYA, Hideki ICHINOSE and Hiromitsu INO

1. はじめに

非晶質材料における最も重要な問題のひとつは、加熱による結晶化とそれに伴う物性の変化である。この問題に関する報告例が多いのは、その重要性のひとつの現れでもある。しかし従来の報告では主として測定装置の制約から材料の微視的構造の変化を総合的に追跡したものはまれである。¹⁾そこで本研究では幅広い濃度に渡って Fe-B 系非晶質合金を作製し、さらに加熱実験を行い、その内部構造の変化を X 線回折、メスbauer分光法および高分解能電子顕微鏡により調査した。その結果、ひとつの争点となっている結晶化第1段階と第2段階との中間における組織構造などが明らかになった。また、組成によるアモルファス構造の違いについても知見を得た。

2. 実験方法

結晶ボロン(純度 99%)もしくは市販フェロボロン(< 0.1%C)に電解鉄(純度 99.97%)を加えて電子ビームまたはアーク炉にて溶解し作製した。作製したそれぞれの母合金は、5×5×10 mmの角柱状にファインカッターで切り出し液体急冷用の試料とした。非晶質薄帯試料は単ロール液体急冷装置を使用して Ar ガス雰囲気中または真空中で作製した。(ロール回転数: 2500~7500 rpm, ロール径: 250 mm) 時効処理は真空焼鈍炉にて Fe-13 at % B を 533 K, 573 K, 613 K, 653 K, 703 K, 743 K, 783 K で各 1 時間時効した。時効した試料の構造および物性測定は、X 線回折とメスbauer分光法および高分解能電子顕微鏡(日本電子, JEM 200 CX)で行った。なお電解研磨における電解液にはクロム酸とリン酸の混合溶液を使用した。格子定数の精密測定は X 線ディフラクトメータによるステップ・スキニング法により行った。

3. 結果および考察

3.1 非晶質形成濃度範囲と構造

まず、どのような B 濃度の範囲で非晶質が形成されているかを確認した。実験に用いた試料は、Fe-13, 15, 17, 5, 20, 22.5, 25, 27.5 at % B である。これらの試料の

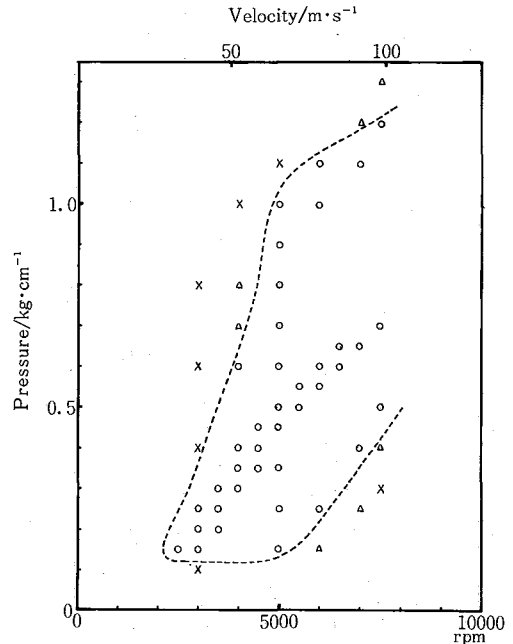


Fig.1 Fe-20 at % B 合金の非晶質生成範囲

○印は非晶質リボン (X 線回折と靱性で確認),
△印は結晶質リボン, ×印はリボンできず。

単ロール法における薄帯リボンの最適生成条件は、ロール回転数 6000 rpm(周速度 78.5 m/s, 噴出圧 0.7 kg/cm²) 付近であった。Fig.1 に Fe-20 at % B 試料での非晶質生成条件を示す。作成したリボンを X 線回折で調べた結果、すべてのリボンにおいて非晶質であることが確かめられた。ただし、25, 27.5 at % B については非晶質合金の特徴のひとつである強靱性が乏しく微細結晶の集合体ではないかと推測されたが、高分解能電顕で観察したところ (Photo.1), まったく規則領域が存在せず非常に非晶度の高い非晶質相であることが確認された。これは構成元素の種類によっては非晶質合金といえども当然ながら、必ずしも強靱ではないことを証明している。わずかな組成のちがいで、機械的性質がこのように変化することは、そのマイクロ構造との関連において興味深い

* TDK 株式会社

** 東京大学生産技術研究所 第4部

が立ち入った解析は今後の課題としたい。

3.2 Fe-13 at % B 合金の結晶化プロセス

加熱実験は、結晶化が明らかに 2 段階で進行する Fe-13 at % B 合金について行った。液体急冷した 13 at % B は電顕写真 (Photo.2-(a)) によると、ごく部分的に規則性のある領域が観察されるものの、従来の概念ではまったく問題のない良好な非晶質材料である。この試料を各温度で 1 時間ずつ加熱を行った。

(a) 533 K (260°C) × 1 hr

加熱は、まず第 1 段階の始まるとされている温度よりもやや低い 533 K から始めた。この温度においては X 線回折やメスバウアー分光法ではほとんど変化吸収されなかった。しかし、電顕写真 (Photo.2-(b)) によると、すでに 3-4 原子列の規則構造領域が非晶質相中に存在しており、加熱による影響を受けたためと思われるが焼入れ状態との詳しい比較は今後の課題である。

(b) 573 K (300°C) × 1 hr

X 線回折によると $2\theta=52.5^\circ$ 付近に新たなピークが現れた。解析の結果これは結晶化の第 1 段階に晶出する α -Fe の (110) のピークであることがわかった。これを電顕で観察すると、Photo.2-(c) のように非晶質中に α -Fe

が析出している。しかし α -Fe 相の析出は部分的であり、析出相の体積割合はわずかである。

(c) 613 K (340°C) × 1 hr

613 K では第 1 段階の結晶化がさらに進行し、 α -Fe の (110) のほかに $2\theta=77^\circ, 98^\circ$ に (200), (211) の回折ピークが現れ (110) の強度も強くなった。しかし、Photo.2-(d) に見られるように依然として非晶質相が存在して

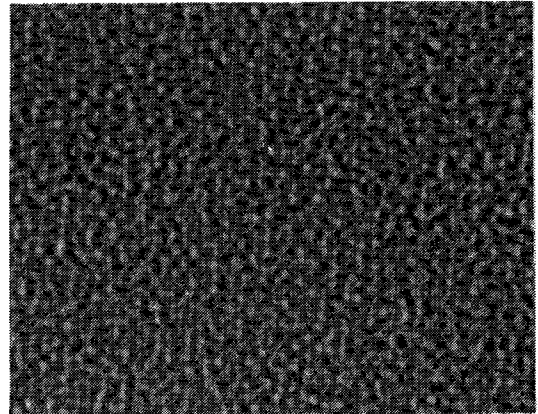


Photo.1 Fe-27.5 at % B の高分解能電顕写真
結晶粒らしきものは見られない。(3.5 nm/cm)

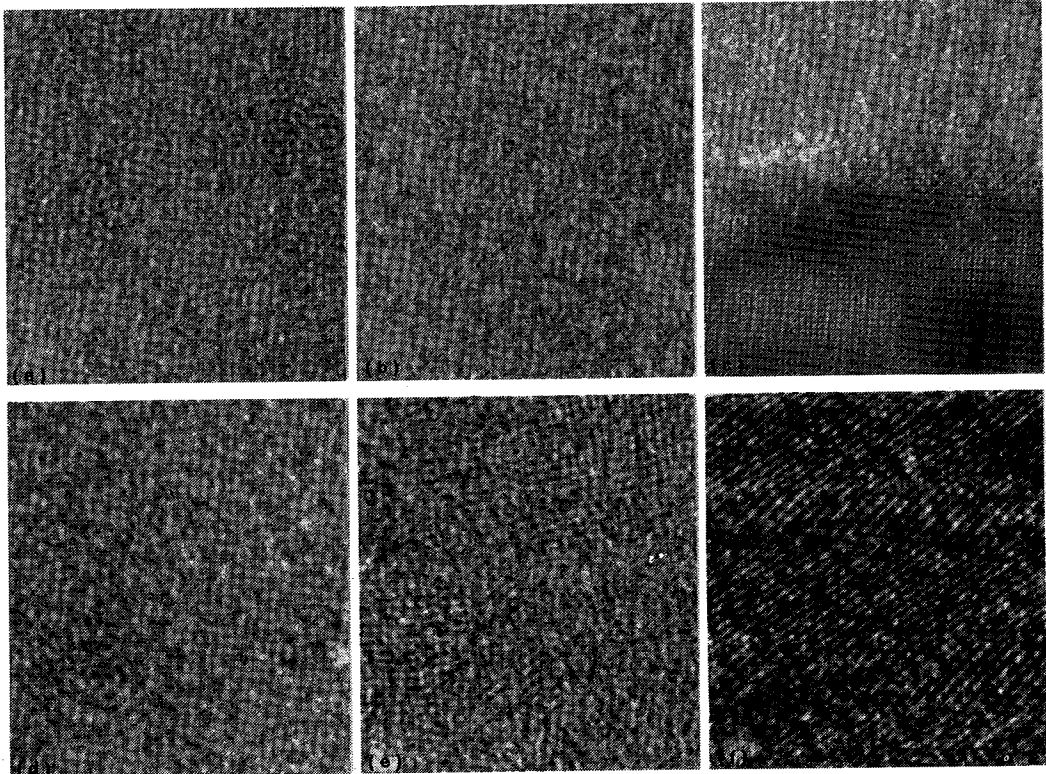


Photo.2 Fe-13 at % B 合金の加熱による組織変化。倍率はほぼ 2 nm/cm。倍率が違ってみえるのは撮影条件が異なっているため。

研究速報

おり、結晶化の第1段階と第2段階の中間温度における組織は電顕写真においても明確に α -Fe+非晶質相であることが確認された。非晶質相の構造は、それ以前とあまり変化がみられない。

(d) 653 K (380°C) × 1 hr

X線回折では、 α -Fe相の成長とともに別のピークが観察された。解析した結果、これは結晶化の第2段階に現れる Fe_3B であることがわかった。析出した Fe_3B はすべて正方晶系と同定された。焼入れ試料では斜方晶系をとるのに対して時効中に析出する Fe_3B 相は正方晶系が主となるが、^{23,24,25}ピーク位置が重なるので斜方晶系 Fe_3B の有無は判断できなかった。なおこの温度においても非晶質相が残存しているのが観察された。このような微小な残存非晶質はX線では検出できず、電顕によってはじめて観察できたものである。Photo.2-(e)にみられるように非晶質相部分には微細な規則領域(10原子列)が多数存在する。

(e) 703 K (430°C) × 1 hr

この温度では残存非晶質はほとんど観察されず結晶化は完了したとしてよい。電顕組織は第1段階で晶出した α -Feと第2段階で α -Feと Fe_3B とが共晶反応により晶出した混合組織である。共晶反応によって晶出するFe-B化合物が Fe_3B のみであるかについては疑問があるのでこれを確かめるべくメスbauer解析を行った。

(Fig.2). Fig.2で(a)(b)成分は α -Fe相によるものであり、(b)は隣接B原子の影響を受けたFe原子による吸収と考えられる。(c)(d)(g)は Fe_3B 相によるものである。それぞれ原子位置(Fe原子とB原子の相対位置)の違いによって内部磁場に変化が起こるためにこのように3種類の成分が得られる。(e)(f)は安定相の Fe_2B による吸収である。

(f) 783 K (510°C) × 1 hr

時効温度の上昇とともに結晶化は進行し、 Fe_2B 相の量がしだいに多くなった。703 Kとの差を詳しく調べるために783 Kのメスbauerスペクトルから703 Kのスペクトル(Fig.2)を差し引いた図を計算機で作った(Fig.3)。プラスに現れている部分は783 Kにおいて増加した析出相、マイナス部は減少した析出相を表している。これより Fe_3B が減少し、 Fe_2B が増加しているのがわかった。つまり時効温度の上昇とともに最終安定相である α -Fe+ Fe_2B に近づいていると考えられる。Photo.2-(f)はこの時点での組織の1例である。結晶方位が違う2種類の相が交互に配列している。格子像の間隔から α -Feと Fe_3B がパーライト的な共晶反応によって晶出したことを示している。なおこの温度では非晶質相は全く観察されなかった。

3.3 α -Feの格子定数の変化とBの固溶形態

Fig.4は析出した α -FeのX線回折測定をステップ・

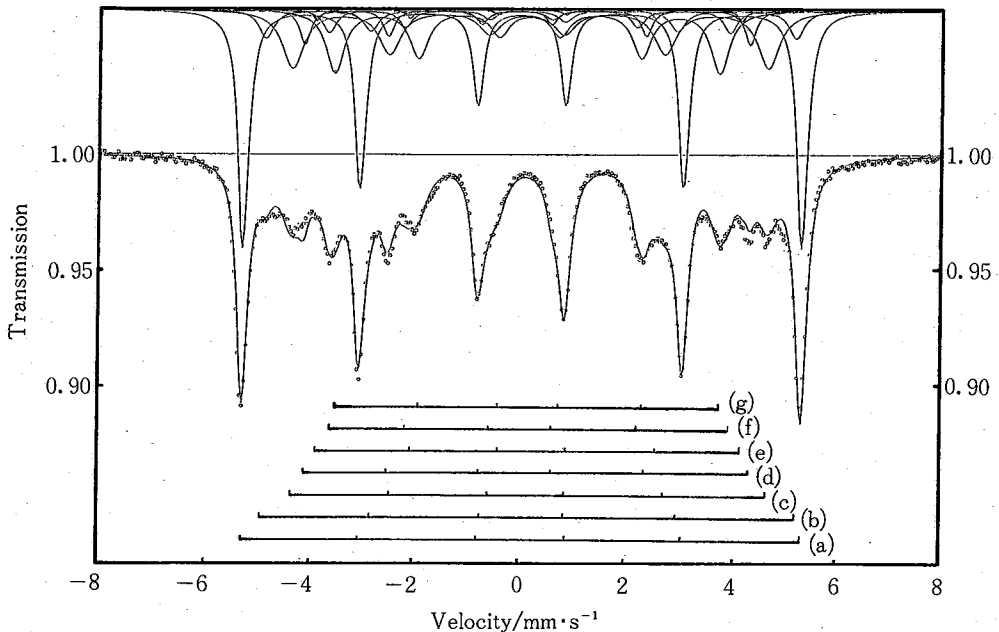


Fig.2 703 Kにおいて1 hr加熱した試料のメスbauerスペクトル。試料内に α -Fe、 Fe_3B および Fe_2B の3相が存在することがわかる。

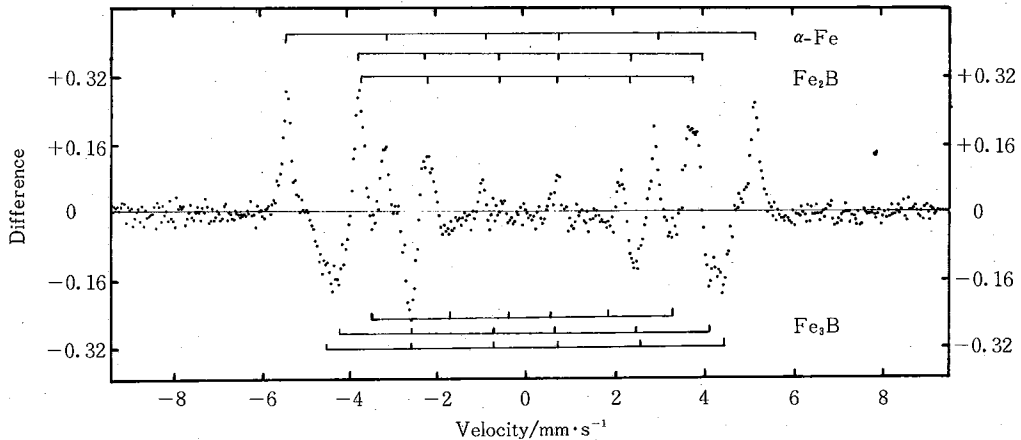


Fig.3 783 Kにおいて1hr加熱した試料のメスバウアースペクトルから703 Kで1hr加熱した試料のスペクトルを差し引いたもの。加熱によりFe₃BがFe₂Bに変化しているのがわかる。

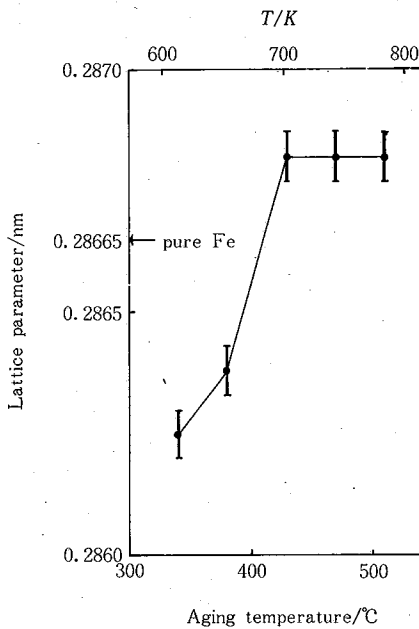


Fig.4 加熱過程におけるα-Feの格子定数の変化

スキャンニング法によって行った結果である。613 K~703 Kにおいては格子定数が増大し、それより高温においては一定であった。703 K以上で変化がなくなるのはこの温度でB原子量が平衡固溶限に達したためと考えられる。613 K, 653 Kにおいて純Feの格子定数(0.28665 nm)よりも小さいのはFe原子よりも小さいB原子が置換型に固溶しているためである。これに対して703 K, 743 K, 783 Kにおいては純Feの格子定数よりも大きい。これについては(a) α-FeとFe₃Bの界面において内部応力が働き界面にある原子が引っ張り合っている、(b) 母合金に使用したB中に少量の炭素原子が含まれ

ており、この炭素原子が侵入型に固溶している、などの原因が考えられる。

4. ま と め

ボロンを13 at%~27.5 at%含む非晶質Fe-B合金を作製し、13 at%B合金について実験を行った結果つぎのことが明らかになった。

- 1) B濃度の高く非晶質形成が困難とされる領域においても非晶度の高い試料が得られた。ただし、機械的強度は低B非晶質合金にくらべて著しく脆い。
- 2) Fe-13 at%Bの結晶化の第1段階であるα-Feの形成は573 Kから始まり、第2段階であるFe₃Bとα-Feとの共晶反応は653 Kから始まった。
- 3) 第2段階の後半(703 K)ではFe₂Bの形成が観測され、時効温度とともに増加した。これに伴ってFe₃Bの量は減少した。
- 4) 液体急冷試料におけるFe₃B相は斜方晶系であるのに対して、非晶質相から時効処理によって析出するFe₃B相は正方晶系であった。
- 5) 結晶化に伴い形成されるα-Fe相中ではB原子は置換型に過飽和固溶し、703 K時効後には平衡濃度に達する。

(1984年3月15日受理)

参 考 文 献

- 1) U. Herold and U. Köster, Z. Metallkde., 69 (1978), 326
- 2) J.L. Walter, S.F. Bartran and R.R. Russell, Met. Trans. A, 9A (1978), 803
- 3) T. Kemény, I. Vincze, B. Fogarassy and S. Arajs, Phys. Rev. B, 20 (1979), 476
- 4) M. Takahashi, M. Koshimura and T. Abuzuka, Japan J. Appl. Phys., 20 (1981), 1821
- 5) K. Nagata, T. Hosoma and H. Ino, Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, (1982), 635