

# 液体急冷法により作成した Fe-Ni-B 合金のメスバウア効果

Mössbauer Effect of Liquid-Quenched Fe-Ni-B Alloys

大屋 広茂\*・七尾 進\*\*・井野 博満\*\*

Hiroshige OYA, Susumu NANAŌ and Hiromitsu INO

## 1. はじめに

鉄中のボロン(B)の挙動については数多く研究されている<sup>(1-5)</sup>。しかし、BのFe中への固溶量が非常にわずかであるため、いまだその固溶形態は不明といつてよい。Bの原子半径r(0.90Å)は、Feの原子半径R(1.43Å)とくらべて、 $r/R=0.63$ で、侵入型にも置換型にも固溶しにくい大きさである。

著者らは、Fe-Ni-B合金を対ピストン法によって高速冷却した。この合金系を溶融状態から急冷すれば、Fig.1に示すような変化をたどると考えられ、平衡量以上のBを含んだ強制固溶体の実現が期待される。また、条件によっては非晶質相が形成される<sup>(6)</sup>。Fe-Ni-B合金を選んだのは、オーステナイト拡張元素であるニッケルの添加によって、マルテンサイト中のBの固溶量を増やすことを期待したからである。

## 2 試料および実験方法

試料の化学組成をTable1に示した。原材料は、電解鉄、モンドニッケル、クリスタルボロンのそれぞれ純度99.9、99.95、99.8%のものである。これらを電子ビーム炉で真空溶解して30g程度のボタン状合金試料とした。この母材を950°C×20hr真空焼鈍したのち、クリスタルカッターで100~150mgの大きさに切り出し、急冷試料とした。

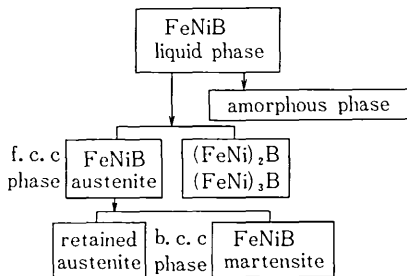


Fig. 1 Schematic diagram of transformation of Fe-Ni-B phases after quenching from liquid state

\* 株式会社 大屋

\*\* 東京大学生産技術研究所 第4部

Table 1 Chemical composition of the alloys (wt%)

Fe-13Ni	Fe-24Ni
Fe-13Ni-1B	Fe-24Ni-1.8B
Fe-13Ni-1.8B	Fe-24Ni-3B
Fe-13Ni-3B	

液体急冷凝固装置は、高周波浮遊コイル、光検出器、電磁ピストンより成る本体、駆動回路部(以上自作)と高周波発振器(国際電機製)で構成されている<sup>(7)</sup>。真空中で試料を浮遊溶解後、自然落下させ、試料からの赤外線を検知してピストンを作動させピストンカバーの銀板にはさみこむ。試料の形状は直径約20mm、厚さ30~50μmの円形薄膜であり、そのままメスバウア効果、X線回折測定に用いることができる。

メスバウア効果測定は、Cu中に埋め込まれた<sup>57</sup>Co核からの14.4keVのγ線を用いて等加速度法および等速度法により行った。測定はいずれも室温で行った。X線回折は、理学電機製ローターフレックス(Coターゲット、50kV×70mA)を用いた。格子常数の測定はスリット系D.S. 1/6°, R.S. 0.15mm, S.S. 1/6°, スキャンニングスピード1/32°/minで行い、必要によりステップスキャンニングを併用した。必要な角度補正を行い、格子常数を求めた。

## 3. 実験結果

(1) 組織観察およびX線回折 5%ナイトール腐食液を使用し、光学顕微鏡による組織観察を行ったところ、Fe-13Ni-1B、Fe-13Ni-1.8B急冷試料は、粒径0.2μm以内の微細な結晶粒より成っていた。Fe-24Ni-1.8Bは結晶質と非晶質(アモルファス)との混在、Fe-13Ni-3B、Fe-24Ni-3B試料では大部分が非晶質化したと考えられる。非晶質の部分はほとんど腐食されない。

Fig.2は、Fe-13Ni-B系のX線回折結果であるが、オーステナイト(γ)、およびb.c.c. α相以外のピークは、従来の結果<sup>(8,9)</sup>と比較して(Fe,Ni)<sub>2</sub>Bおよび(Fe,Ni)<sub>3</sub>Bによるピークと同定される。Fe-13Ni-3Bでは非晶質相特有のdiffuseパターンが重畳している。

研究速報

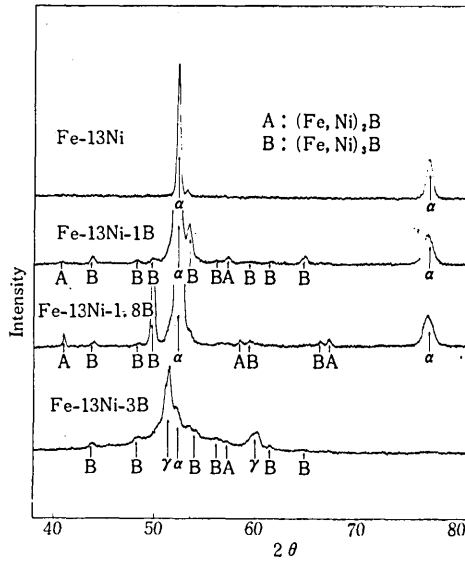


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of liquid-quenched Fe-13Ni-B alloys

Table 2 Lattice parameters of the b.c.c. phase

Alloy composition (wt%)	Lattice parameters (Å)
Fe-13Ni	2.8713 ± 5
Fe-13Ni-1B	2.8715 ± 5
Fe-13Ni-1.8B	2.8713 ± 5
Fe-13Ni-3B	2.8697 ± 5

Table 2に Fe-13Ni-B系の格子常数の測定結果を示す。測定はα相の(211)面について行った。B添加の影響は1.8wt%までほとんど観測されず、非晶質相と混在する3wt%にいたって格子常数のわずかな減少がみられる。

(2) メスバウア効果 Fe-13Ni-B系急冷試料のメスバウア・スペクトルをFig.3に示した。Fe-13Niでは強磁性b.c.c. α相からの6本のピークのみが観測され、Niの影響で純鉄のピーク位置(6本の縦線で示す)にくらべて内部磁場の広がりが見られる(340koe)。ボロン添加により中央部に常磁性の残留オーステナイトγによるピークが出現し、その強度 $I_r$ はB量の増加とともに増している。マルテンサイト変態したb.c.c.相の吸収強度を $I_a$ とすると、 $I_r/(I_a + I_r)$ は残留オーステナイトの割合を示す。Fe-13Ni-1B試料ではその値は1.4%以下、Fe-13Ni-1.8B試料で7.3%、Fe-13Ni-3B試料で38%と得られた。これらの試料においてNi%はほぼ一定であるから、γ相の増大はB添加の影響、すなわち、B原子がオーステナイト中に固溶したことによる効果と結論することができる。このようなオーステナイト中の固溶ボロンの増加はまたマルテンサイト中の固溶B量の増加を意味しているはずである(Fig.1参照)。

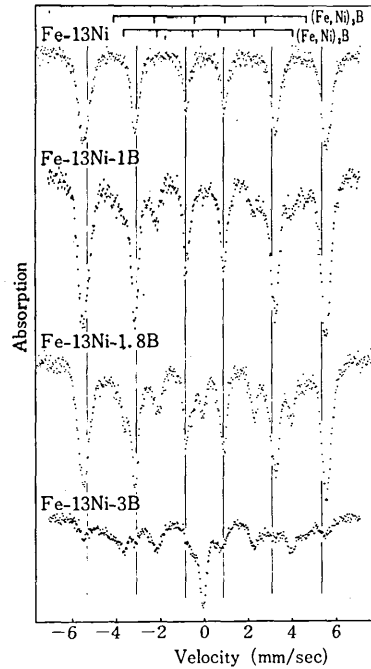


Fig. 3 Mössbauer absorption spectra of Fe-13Ni-B alloys

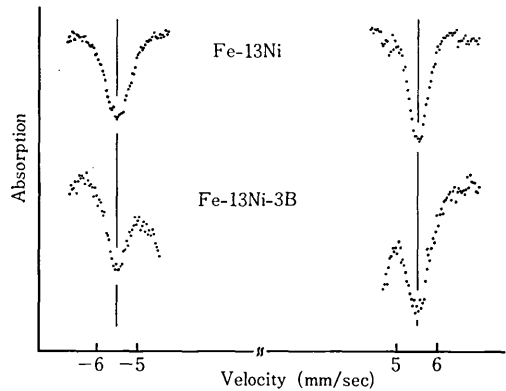


Fig. 4 Outermost peaks of Mössbauer spectra of the b.c.c. phase in Fe-13Ni and Fe-13Ni-3B alloys

そこで、Fe-13Ni-3Bの第1、第6ピークを等速度法でくわしく測定した結果がFig.4である。ボロンの固溶していない状態にくらべてわずかにピークの半値幅の広がりが見られるが、固溶ボロンの効果は明確ではない。中央部の残留オーステナイトについても変化はみられなかった(Fig.3)。なお、Fig.4における他のピークは $(Fe, Ni)_2B$ と $(Fe, Ni)_3B$ の化合物ピークである。

Fig.5は Fe-13Ni-3Bのメスバウア・スペクトルであり、I < II < IIIの順で冷却速度がはよくなっている

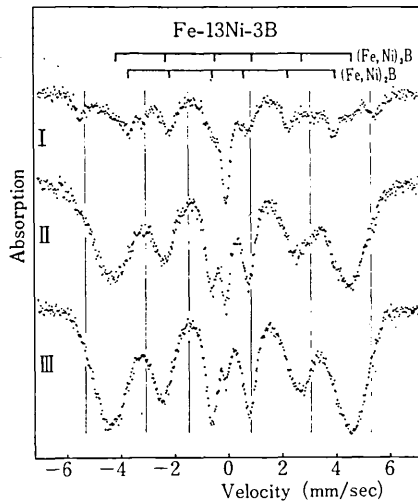


Fig. 5 Variation of the Mössbauer spectrum of Fe-13Ni-3B alloy due to the difference in quenching speed

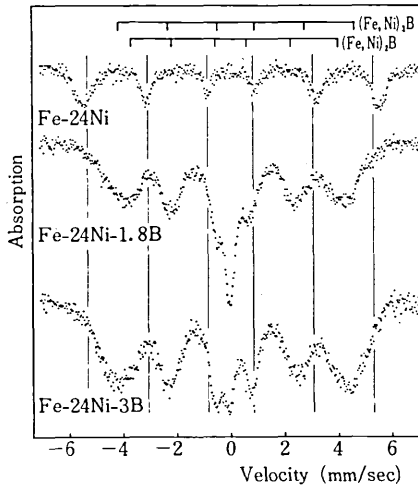


Fig. 6 Mössbauer absorption spectra of Fe-24Ni-B alloys

と思われる。これから、冷却速度の増加により6本のb.c.c.相からのピークは消え、中央部のf.c.c.相も減少し、非晶質相が形成されることがわかる。このように、非晶質相が形成されるため、B原子を $\gamma$ -Feまたは $\alpha$ -Fe相中に強制固溶させることには限度が生ずる。

Fig.6にFe-24Ni-B系のメスバウア・スペクトルを示す。Fe-24Ni-1.8B試料は結晶質と非晶質とが混在し、Fe-24Ni-3Bでは中央部のf.c.c.相も減少し、大部分が非晶質となっていることがわかる。

Table3および4に得られた内部磁場、アイソマーシフト、四重極分裂の値を示す。

Table 3 Mössbauer data for Fe-Ni-B b.c.c., f.c.c. and amorphous phases

Specimen	b.c.c. Phase		f.c.c. Phase	Amorphous Phase	
	Hi (Koe)	$\delta$ (mm/sec)	$\delta$ (mm/sec)	Hi (Koe)	$\delta$ (mm/sec)
Fe-1B	331	0.00	—	—	—
Fe-13Ni	341	0.02	—	—	—
Fe-13Ni-1B	341	0.01	—	—	—
Fe-13Ni-1.8B	340	0.03	-0.09	—	—
Fe-13Ni-3B	340	0.01	-0.07	not resolved	—
		not detected	-0.09	273	0.10
			-0.10	277	0.08
Fe-24Ni	340	0.03	—	—	—
Fe-24Ni-1.8B	not resolved	—	-0.06	not resolved	—
Fe-24Ni-3B	not detected	—	-0.09	269	0.11
Pure Fe (reference)	330	0	—	—	—
Stainless steel (reference)	—	—	-0.11	—	—

Hi:  $\pm 1$ Koe  
 $\delta$ :  $\pm 0.02$  mm/sec

Table 4 Mössbauer data for (Fe,Ni)<sub>2</sub>B and (Fe,Ni)<sub>3</sub>B compounds

(Fe,Ni) <sub>2</sub> B			
Specimen	Hi (Koe)	$\delta$ (mm/sec)	$\epsilon$ (mm/sec)
Fe-1B	233	0.07	0.07
Fe-13Ni-1B	235	0.08	0.03
Fe-13Ni-1.8B	239	0.08	0.06
Fe-13Ni-3B	237	0.09	0.03
(Fe,Ni) <sub>3</sub> B			
Specimen	Hi (Koe)	$\delta$ (mm/sec)	$\epsilon$ (mm/sec)
Fe-13Ni-1.8B	285	0.22	0.00
Fe-13Ni-3B	289	0.19	0.00

Hi:  $\pm 2$  Koe  
 $\delta, \epsilon$ :  $\pm 0.03$  mm/sec

#### 4. 考 察

ボロンが侵入型に入った場合、B原子からみた最隣接Fe原子は2個、置換型に入った場合のそれは8個であるが、侵入型の場合はFe-B間の原子間距離が短いためFe原子への影響は大きく、メスバウア・スペクトルに与える変化も大きいと期待される。本実験における測定精度からして、B原子がどちらの固溶形態をとっても、0.5ないし1wt%のボロンがFe中に固溶すれば検出可能と考えられる。しかし、Fig.4と6からわかるように、メスバウア・スペクトル上からはB原子の影響は明らかでなく、ボロンの固溶量は0.5wt%以下と考えられる。

ボロンの固溶量は冷却速度が大きくなるほど増えることが期待されるが、Fe-13Ni-3B, Fe-24Ni-1.8B, Fe-24Ni-3Bにおいては、冷却速度が大きくなると非晶質相が形成されていく。したがって液体急冷によって $\gamma$

研究速報  
 -Fe もしくは  $\alpha$ -Fe 中にボロンを固溶させることには限界があると考えられる。

Ruhl and Cohen<sup>5)</sup> は、ガン法を用いて Fe-Ni-B 合金を液体急冷し、X線回折の測定を行った結果を報告している。彼らは、回折線の広がりや侵入位置 B 原子による tetragonality に対応し、ピーク位置の移動は侵入、置換両位置の B 原子による格子常数の変化に対応するとして、Fe-C 系と同じ異方性を仮定し、侵入 B 量、置換 B 量を求めた。その値は、Fe-13Ni-1.8B 試料では、侵入 B 量 0.75 at%，置換 B 量 4.0 at%，計 4.8 at% B、Fe-13Ni-2.0 B 試料では、それぞれ 0.53 at%，3.3 at% で計 3.8 at% B である。

しかしながら、彼らの観測した格子常数の減少量は、Fe-13Ni-1.8B、Fe-13Ni-2.0 B 試料とも 0.005 Å 程度と大きく、われわれの結果 (Table 2) とは一致しない。また、彼らが算出したような固溶 B 量があれば当然メスバウア・スペクトル上にその変化が現われてしかるべきと考えられる。さらに、彼らの報告では Fe-24Ni-2.0 B 試料においては格子常数は逆に 0.0053 Å 増加しているが、この事実に対して説明が与えられていない。この組成範囲においては、われわれの実験では一部が非晶質化したが、彼らは非晶質相について報告していない。

Fig. 7 は横軸に Fe 原子と結合状態にある非金属原子の数 (最隣接位置にある metalloid atom の数) をとり、縦軸に対応する Fe 原子の内部磁場の値をとって、Fe-C 系、および Fe-(Ni)-B 系について示したものである。

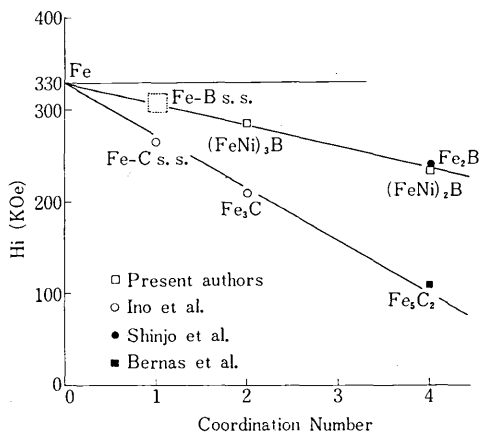


Fig. 7 Relation between internal field and co-ordination number of nearest neighboring metalloid atoms in the Fe-B and Fe-C systems.

Fe-C 系については井野ら<sup>10)</sup>の結果である。Fe<sub>2</sub>B の値は新庄ら<sup>11)</sup>の結果であり、今回得られた (Fe, Ni)<sub>2</sub>B の値とよく一致している。図から Fe-C、Fe-B 系ともに Fe 原子と結合状態にある非金属原子数と内部磁場の減少量とが直線関係にあることが明らかで、さらに Fe-C 系にくらべて、Fe-(Ni)-B 系の勾配は約 1/2 になっていることがわかる。この関係は、井野ら<sup>10)</sup>が初めて示し、後に Fasesas<sup>12)</sup>、守屋ら<sup>13)</sup>などが他の系に一般化した考え方とよく合っている。B 原子の場合の方が勾配が 1/2 であるのは、Fe 原子の d 軌道と結合できる s、p 軌道の数が C 原子の半分程度であることを意味すると考えられ、電子構造から考えて妥当である。また図から Fe-B 固溶体、すなわち、1 つの最隣接 B 原子をもつ Fe 原子の内部磁場は約 310 KOe であることが推定でき、Fig. 4 の第 1、第 6 ピークの内側の肩の部分にその影響が現れるべきであると推察される。

(1978 年 12 月 2 日受理)

#### 文 献

- 1) W. R. Thomas and G. M. Leak: Nature **176** (1955) 29
- 2) Y. Hayashi and T. Sugeno: J. Phys. Soc. Japan **19** (1964) 1251
- 3) J. V. Anderson, E. Lägsgaard and L. C. Feldman: Radiation Effect **12** (1972) 219
- 4) 岡本, 長谷川, 増田: 鉄と鋼 **55** (1969) 228
- 5) R. C. Ruhl and M. Cohen: Trans. Met. Soc. AIME **245** (1969) 253
- 6) H. Ino and S. Nanao: Science Reports of the Research Inst., Tohoku Univ., Ser. A, Suppl. (1978) 105
- 7) 井野, 七尾, 大屋, 川野, 並木, 吉岡: 生産研究 **28** (1976) 58
- 8) L. J. E. Hofer, J. F. Shultz, R. D. Panson and R. B. Anderson: Inorg. Chem. **3** (1964)
- 9) G. Mannier, R. Rirriere and M. Aysel: Compt. Rend. Paris (1967) 264
- 10) H. Ino, T. Moriya, F. E. Fujita, Y. Maeda, Y. Ono and Y. Inokuti: J. Phys. Soc. Japan **25** (1968) 88
- 11) T. Shinjo, F. Itoh, H. Takaki, Y. Nakamura and N. Shikazono: J. Phys. Soc. Japan **19** (1964) 1252
- 12) G. A. Fatseas: phys. stat. sol. (b) **59** (1973) K 23
- 13) T. Moriya, Y. Sumitomo, H. Ino, F. E. Fujita and Y. Maeda: J. Phys. Soc. Japan **35** (1973) 1378