

液体急冷法により作製したアモルファス Fe-Nd 2 元合金に 関する研究 (II)

—メスバウアー分光法, DSC 解析—

Study of amorphous Iron-Neodymium binary alloys obtained by rapid quenching (II)

—Mössbauer spectroscopy, DSC analysis—

永 山 勝 久*・井 野 博 満*

Katsuhisa NAGAYAMA and Hiromitsu INO

1. 結 言

前報 (論文: 液体急冷法により作製したアモルファス Fe-Nd 2 元合金に関する研究 (I) —形成範囲, X 線回折— (以下論文 I と記す))¹⁾ により作製した液体急冷 Fe-Nd 合金についてメスバウアー分光法による解析を行った。また, 結晶化プロセスを調べるために示差走査熱量

測定 (DSC) を行った。

2. メスバウアー分光

アモルファス Fe-Nd 2 元合金のメスバウアー・スペクトルを測定した報告は, 現在のところスパッタ法によるもの²⁾のみで, 液体急冷法により作製されたものに関する報告はない。

図 1 に X 線回折でアモルファスであることが確認された Fe₈₅Nd₁₅, Fe₈₀Nd₂₀, Fe₆₀Nd₄₀, Fe₄₀Nd₆₀ のメスバウアー・スペクトル (常温測定) を示す。

特徴的なことは, Nd 含有量が減少するに従い平均内部磁場 H_i が極端に低下することである。図 2 に組成に対する内部磁場変化を示す。また Fe_{100-x}Nd_x (60 ≤ x ≤ 80) 合金について中央部先端に現れる常磁性ピーク対に対する四重極分裂の値も図中に示した。内部磁場については, 純鉄の $H_i = 330$ kOe に対して Nd が 15 at % 添加されると 170 kOe ($H_i/H_i(\text{Fe}) = 0.52$) とその値も約半分 に低下することがわかる。さらに Fe₈₉Nd₁₁ 試料では, スペクトルの大部分が常磁性の doublet になる。Nd 量

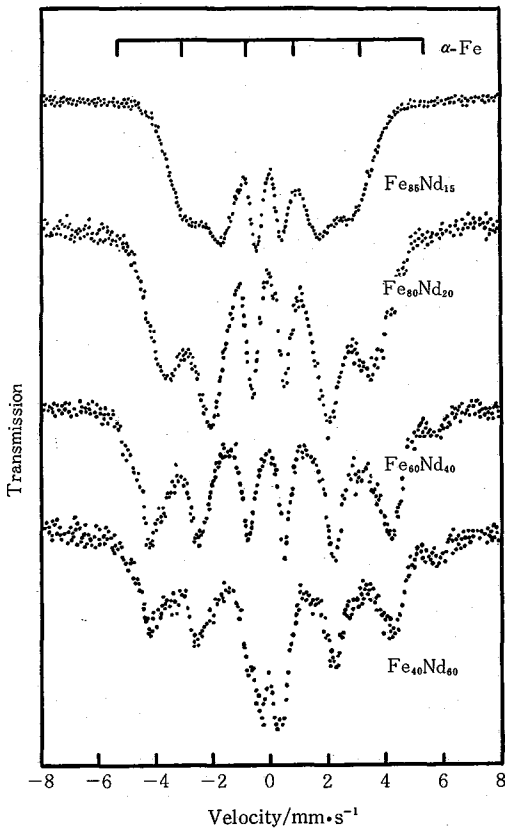


図 1 液体急冷した Fe_{100-x}Nd_x (15 ≤ x ≤ 60) 合金のメスバウアー・スペクトル

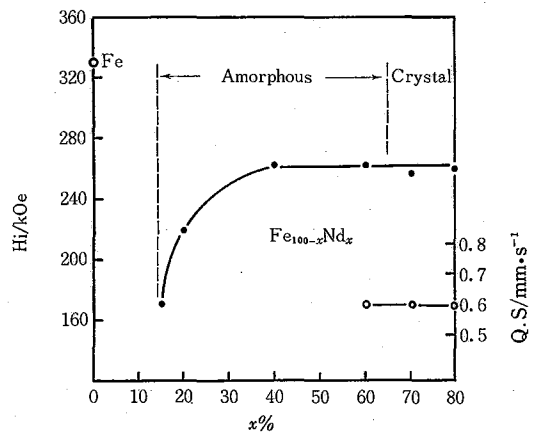


図 2 Fe-Nd 2 元合金の強磁性スペクトルの平均内部磁場 (H_i) および常磁性スペクトルの四重極分裂 (Q.S.) に対する Nd 含有量の影響

* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

研究速報
 が増えるにつれて、 H_i の値は 260 kOe ($H_i/H_i(\text{Fe})=0.79$) 付近の一定値に近づく。ここで着目されるのは、X

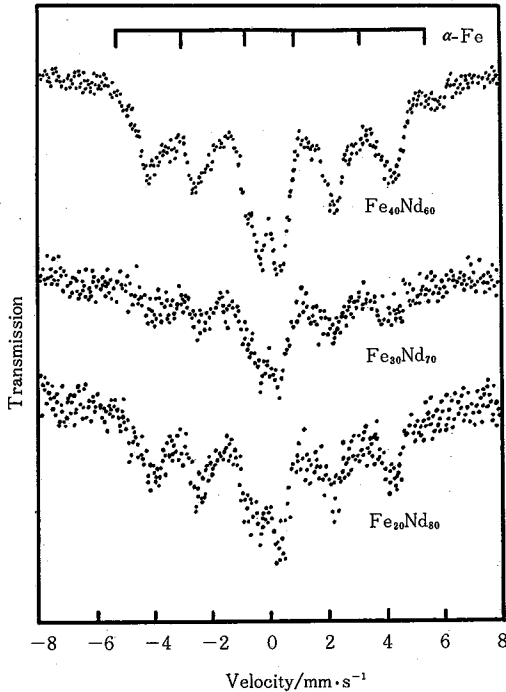


図3 液体急冷した $\text{Fe}_{100-x}\text{Nd}_x$ ($60 \leq x \leq 80$) 合金のメスbauer・スペクトル

線回折 (論文 I : 図 3) ¹⁾ で結晶しか観測されない高 Nd 組成でも、アモルファス領域と類似の内部磁場をもった磁気分裂パターンが観測されることである。なおアイソマー・シフトについては、中央部先端に現れる常磁性のピーク対に対し、 $\text{Fe}_{100-x}\text{Nd}_x$ ($60 \leq x \leq 80$) においていずれも 0.06 ± 0.01 mm/s となる。図 3 に Nd が 60 at % 以上含有された $\text{Fe}_{40}\text{Nd}_{60}$, $\text{Fe}_{30}\text{Nd}_{70}$, $\text{Fe}_{20}\text{Nd}_{80}$ のメスbauer・スペクトルを示す。

なお図 4 にはアモルファス $\text{Fe}_{60}\text{Nd}_{40}$ 合金のコンピュータによる解析結果を示す。

図 5 に $\text{Fe}_{40}\text{Nd}_{60}$ 試料のコンピュータ解析結果を示す。図からわかるように強磁性に対する磁気分裂以外に中央部先端には常磁性のピーク対が現れている。図 3 に示したさらに Nd 量が多いもの ($\text{Fe}_{40}\text{Nd}_{60}$, $\text{Fe}_{30}\text{Nd}_{70}$, $\text{Fe}_{20}\text{Nd}_{80}$) に対するスペクトルと比較して考えると、中央部に見られる常磁性のピーク対に対する四重極分裂の値は図 2 に示したように $0.58 \pm 0.01 \sim 0.6 \pm 0.01$ mm/s とほぼ一定を示し、さらにアイソマー・シフトについても 0.06 ± 0.01 mm/s の値で一定となる。よって以上のことより高 Nd を含有する合金系においては強磁性アモルファス相と Fe を固溶した常磁性の Nd 相からなる結晶質相との 2 相構造が実現されているものと考えられる。なお $\text{Fe}_{20}\text{Nd}_{80}$ の X 線回折パターン (論文 I : 図 3) ¹⁾ において、金属間化合物相が観測されないことから上にも述べた解釈が妥当であると考えている。

液体窒素温度 (77 K) における測定では、 $\text{Fe}_{85}\text{Nd}_{15}$ 試

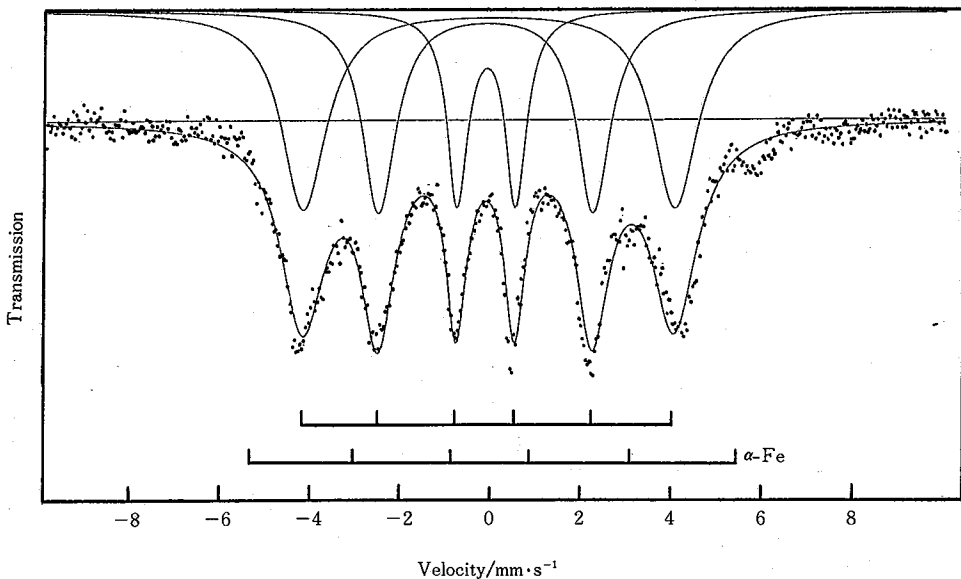


図4 液体急冷した $\text{Fe}_{60}\text{Nd}_{40}$ 合金のメスbauer・スペクトル解析結果 (6本の単一ローレンツ曲線で近似した)

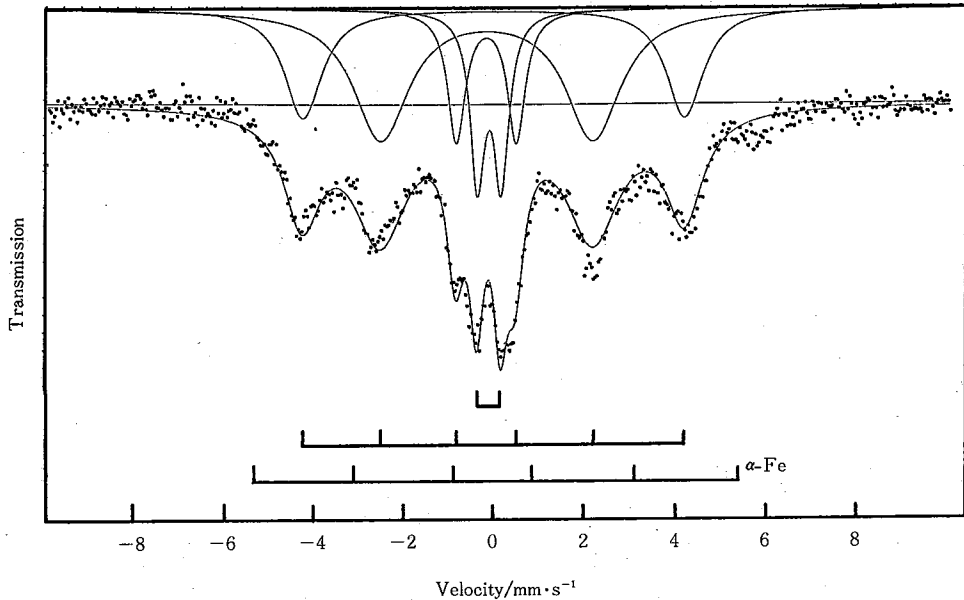


図5 液体急冷した Fe₄₀Nd₆₀ 合金のメスbauer・スペクトル解析結果 (強磁性スペクトルは6本の曲線で近似し、常磁性ピーク対の位置をもとめた)

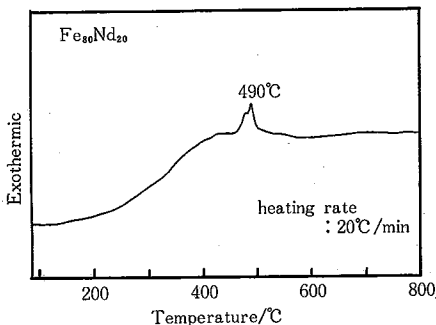


図6 アモルファス Fe₈₀Nd₂₀ 合金の DSC 測定結果

料の内部磁場の値は $H_i = 300 \text{ KOe}$ ($H_i/H_i(\text{Fe}) = 0.88$) と得られ、77Kでの純鉄の値 $H_i(\text{Fe}) = 342 \text{ KOe}$ とくらべてさほど小さいわけではない。また磁化測定の結果から、キュリー温度が室温よりやや上にあることがわかり、前述した室温での内部磁場の低下は、キュリー温度の低下によるものであることがわかった。*本実験で得られた内部磁場の値は、スパッタ法によって作製された Fe-Nd 膜 (37 at % Nd) の値²⁾ より大きく、この違いは興味深い。

3. アモルファス Fe-Nd 2 元合金の結晶化温度

図6はアモルファス Fe₈₀Nd₂₀ 合金の熱分析 (DSC) 測

定結果を示した。この試料における結晶化温度は 490°C であった。この図において 250°C 付近より発熱側へ比較的大きな傾斜で上昇する傾向が観測される。酸化の影響をなくすために半導体用超高純度 Ar gas (99.999 % Ar) 中で、さらに ppm order の O₂ を除去するために Liq. N₂ 中を flow させた高純度 He gas 中で試料を昇温し測定したが、250°C 付近より生じる上昇形態は明確に観測された。試料に吸着された酸素ガスの影響が残っていることも考えられるので、明確な結論は出せないが、アモルファス相における構造緩和が原因である可能性も考えられる。

図7に Fe₈₅Nd₁₅, Fe₈₀Nd₂₀, Fe₆₀Nd₄₀, Fe₄₀Nd₆₀ 合金の結晶化温度測定結果を示す。図より明らかに Nd 量の増加につれ結晶化温度は高くなるのがわかる。各合金系における結晶化温度は Fe₈₅Nd₁₅ で約 440°C, Fe₈₀Nd₂₀ で約 490°C, Fe₆₀Nd₄₀ で約 690°C, Fe₄₀Nd₆₀ で約 725°C であることが認められた。このように、Nd 量とともに結晶化温度が上昇することは、高 Nd 組成のアモルファス合金のほうが安定性が高いことを意味しており、実験的なアモルファスの形成されやすさは逆の傾向を示している。また、融点 T_m の降下とも逆の傾向である。結晶化温度 T_x をガラス転移温度 T_g に近いものとして、 T_x/T_m が大きいほどアモルファスが形成されやすいとする通常の見え方では Fe-Nd 系は説明できない。今後の興味あ

研 究 速 報

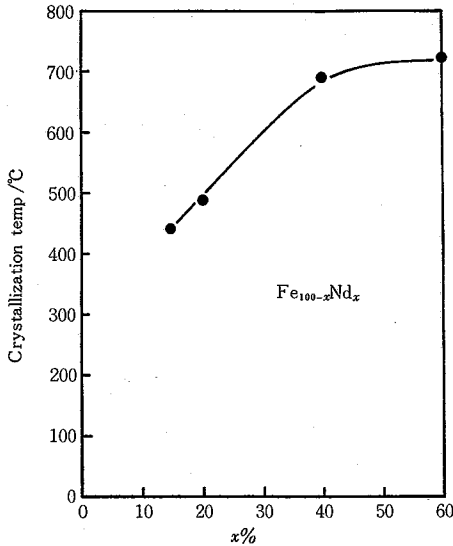


図7 アモルファス $\text{Fe}_{100-x}\text{Nd}_x$ ($15 \leq x \leq 60$) 合金の結晶化温度

る課題である。

4. 総 括

前報 (論文 I)¹⁾ における X 線回折による解析の結果

を含めて、次のようにまとめることができる。

(1) 液体急冷法による $\text{Fe}_{100-x}\text{Nd}_x$ 2 元合金において、 $11 \leq x \leq 60$ の範囲ではほぼ完全なアモルファスが得られた。

(2) X 線回折、メスbauer・スペクトル測定結果より、Nd 40 at % までは強磁性アモルファス相の 1 相構造をもつが、Nd 60 at % 以上ではそれに加えて Nd からなる結晶質相が現れ、2 相構造となる。

(3) 室温でのメスbauer測定から得られた内部磁場は、Fe 中の Nd 量に依存しその含有量が減少するにつれ小さくなる。これは磁化測定の結果と合わせて考えると、キュリー温度の低下によるものと考えられる。

(4) 結晶化温度については Fe 中の Nd 量が減少するにつれ Nd 40 at % 以降で急激に低下する。

本研究を行うに際し御協力いただいた本研究室梅津清技官に感謝の意を表します。(1985 年 7 月 25 日受理)

参 考 文 献

- 1) 永山, 井野: 生産研究, 37-10, 393-396 (1985)
 - 2) R. C. Taylor, T. R. McGuire, J. M. D. Coer and A. Gangulee: Journal of Applied Physics, 49, 5, 2885 (1978)
- *) 井野, 永山, 白鳥: 物理学会 1985 年秋の分科会で発表予定

