

液体急冷Fe-Gd非晶質合金の構造と磁性 (II)

Structure and Magnetic Properties of the melt-spun Fe-Gd Amorphous Alloys

徳満和人*・矢野一雄**・喜多英治**・井野博満*

Kazuto TOKUMITSU, Kazuo YANO, Eiji KITA and Hiromitsu INO

1. はじめに

重希土類一鉄非晶質合金は光磁気記録材料として期待されている。しかし薄膜試料が主体であったため、基板の耐熱性等の影響から高温での測定が困難であった。われわれは液体急冷法によってバルク材を得ることができた。これによって熱処理による構造の変化や磁気的な測定が容易になった。今回は磁化の温度変化とX線回折の結果から非晶質相のキュリー温度および結晶化過程について報告する。

2. 実験方法

2-1 試料作製および熱処理

試料作製に関しては文献¹⁾と同様である。Fe-68at%Gd, 58at%Gd, 48at%Gd, 38at%Gdの4試料について実験を行った。

熱処理については、真空中 ($\sim 5 \times 10^{-6}$ Torr)において所定の温度に10分間保持したのちX線回折(CoK α)法を用いて相の変化を調べた。

2-2 キュリー温度の測定

磁化の温度変化を磁気天秤を用いて測定した。磁性体が不均一磁場中に置かれた場合、磁化と磁場勾配との積に比例した力が働く。この力を化学天秤を用いて測定することが磁気天秤の測定原理である。

磁化の温度変化の測定から非晶質相のキュリー温度の決定と熱処理によって生成する結晶相の同定を行う。今回用いた試料は酸化しやすいことおよび高温の環境(約800°C)にさらすことになるため、約 10^{-6} Torrまで排気したのち熱伝導用として約20Torrのヘリウムガスを導入して測定を行った。試料の温度測定にはプラチネル熱電対を使用した。昇温速度および冷却速度は100deg/hrである。

本実験においては、予備実験においてキュリー温度が

*東京大学生産技術研究所 第4部

**筑波大学 物理工学系

それほど高くないことがわかっていておおよそ純ガドリニウム(Co)のキュリー温度が20°Cであることから、0°Cから測定を行った。印加磁場の設定には注意しなければならない。非晶質相のキュリー温度の決定においては印加磁場を小さくし常磁性に転移した成分による磁化の誘起をできる限り抑制することが望ましい。本実験においては、あらかじめ常温における磁場・磁化特性を振動型磁力計によって測定し、試料が飽和する磁場に比べて十分小さい磁場を印加磁場として設定した(H=0.2kOe)。また、結晶相を同定する際(400°C以上)には相の形成を強調するため、印加磁場を増加(H=1kOe)して測定を行った。

3. 結果および考察

3-1 X線回折による構造変化

図1にFe-68at%Gdの試料におけるX線回折図形の変化を示した。200°C×10分間の熱処理ではX線回折のハローパターンは変化していない。250°Cの熱処理においてはhcpGdに対応するピークが得られ、300°Cではガドリニウム相が成長している。400°Cではラーベス相(Fe₂Gd)の析出が始まっている。

図2にFe-58at%Gdの試料におけるX線回折図形の変化を示した。250°Cではハローパターンに変化はなく、300°CにおいてhcpGdの析出が始まっている。400°Cにおいてラーベス相の析出が始まり、500°Cにおいて結晶化がほぼ終了していることがわかる。X線回折における非晶質の分解開始温度はFe-68at%Gdの試料より約50°C高くなっている。

図3にFe-48at%Gdの試料におけるX線回折図形の変化を示した。300°Cまで非晶質相が安定であり、分解温度はさらに約50°C高くなっている。結晶化反応はガドリニウムの析出から始まっている。

図4にFe-38at%Gdの試料におけるX線回折図形の変化を示した。400°Cまで非晶質相が安定である。結晶化反

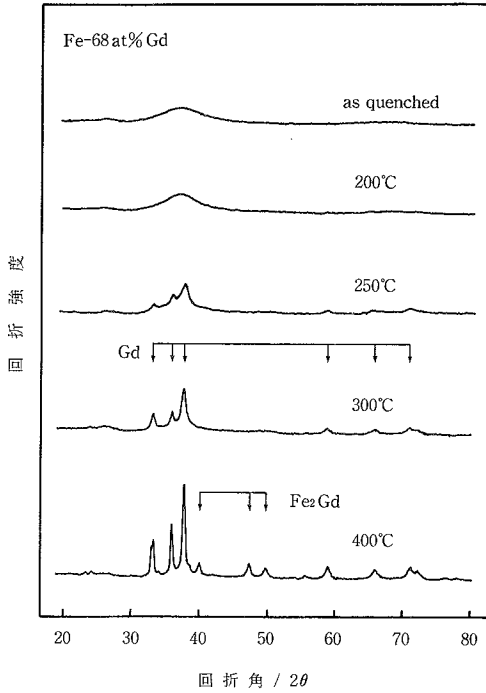


図1 Fe-68at%Gd非晶質合金の熱処理による構造変化

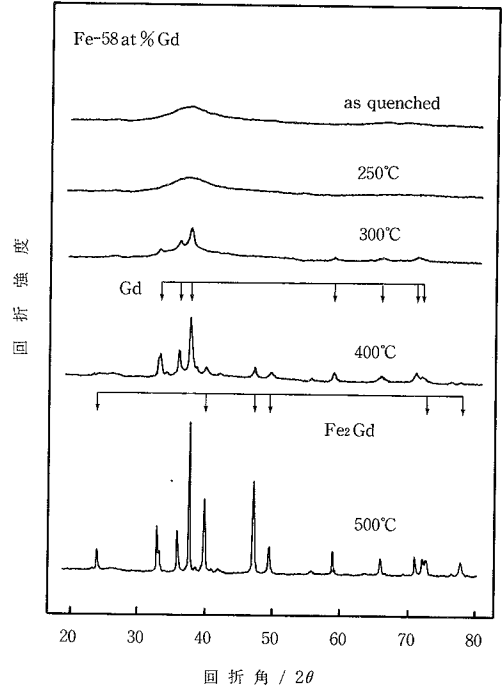


図2 Fe-58at%Gd非晶質合金の熱処理による構造変化

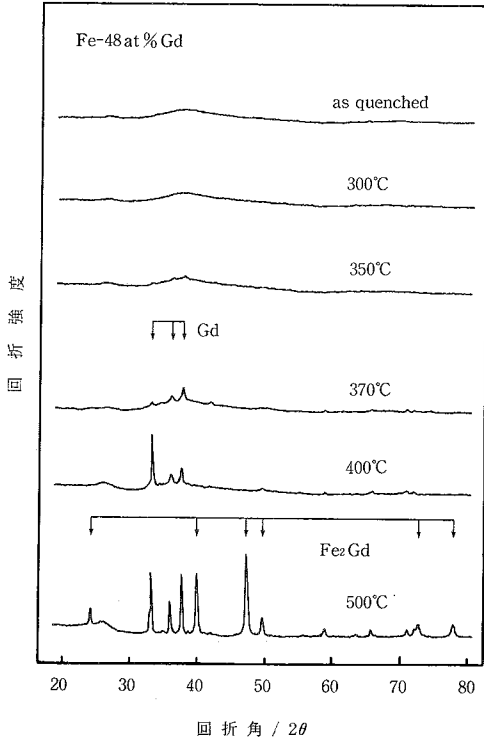


図3 Fe-48at%Gd非晶質合金の熱処理による構造変化

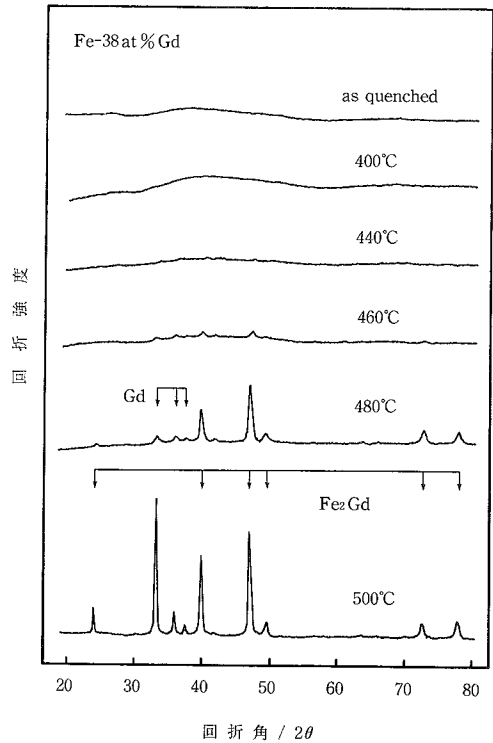


図4 Fe-38at%Gd非晶質合金の熱処理による構造変化

応はラーベス相の析出からまたはガドリニウム相とほぼ同時期（共析反応的）に起こっている。

3-2 磁化の温度変化

ここではFe-48at%Gdをとりあげて、本合金系における磁化の温度変化の特徴を述べる。なお前節で述べたように、この試料は300°C×10分の熱処理では結晶相の析出はみられないものである。

図5に測定結果を示した。白丸は昇温時の結果であり、黒丸は降温時の結果である。非晶質相の磁化は0°Cにおいて約35emu/gであるが、温度の上昇に伴って急激に低下し、約290°Cで消失している。この温度が非晶質相のキュリー温度である。さらに温度が上昇すると、470°C付近から磁化は再び立ち上がっている。これは強磁性相が析出し始めたことを意味しており、本合金の結晶化温度である。490°C付近で磁化は極大をとり、その後約520°Cまで急激に低下している。これは非晶質相の結晶化によって析出した相が温度の上昇に伴い磁化を失うため

あり、析出相のキュリー温度と考えられる。この温度から析出相はFe₂Gdのラーベス相（キュリー温度=約540°C⁽¹⁾）と考えることができる。X線回折の結果もこれを支持している（3-1参照）。

また、磁化の完全な消失が約770°Cで起こっているが、これはα鉄（キュリー温度~767°C）の析出によるものと考えられる。平衡状態図からはα鉄の析出は想定しえないが、試料表面における酸化および濃度変動が影響を与えている可能性が考えられ、今後検討したい。

温度降下時は、ラーベス相のキュリー温度以下において磁化は急激に増加している。20°C付近でさらに磁化の増加が見られるが、Gd結晶相（キュリー温度=約20°C）と考えられる。

非晶質合金のキュリー温度の決定においては昇温時におけるアニールの影響が問題とされる。しかし、本合金系においては結晶化温度とキュリー温度が十分離れており、非晶質状態におけるキュリー温度を決定することが

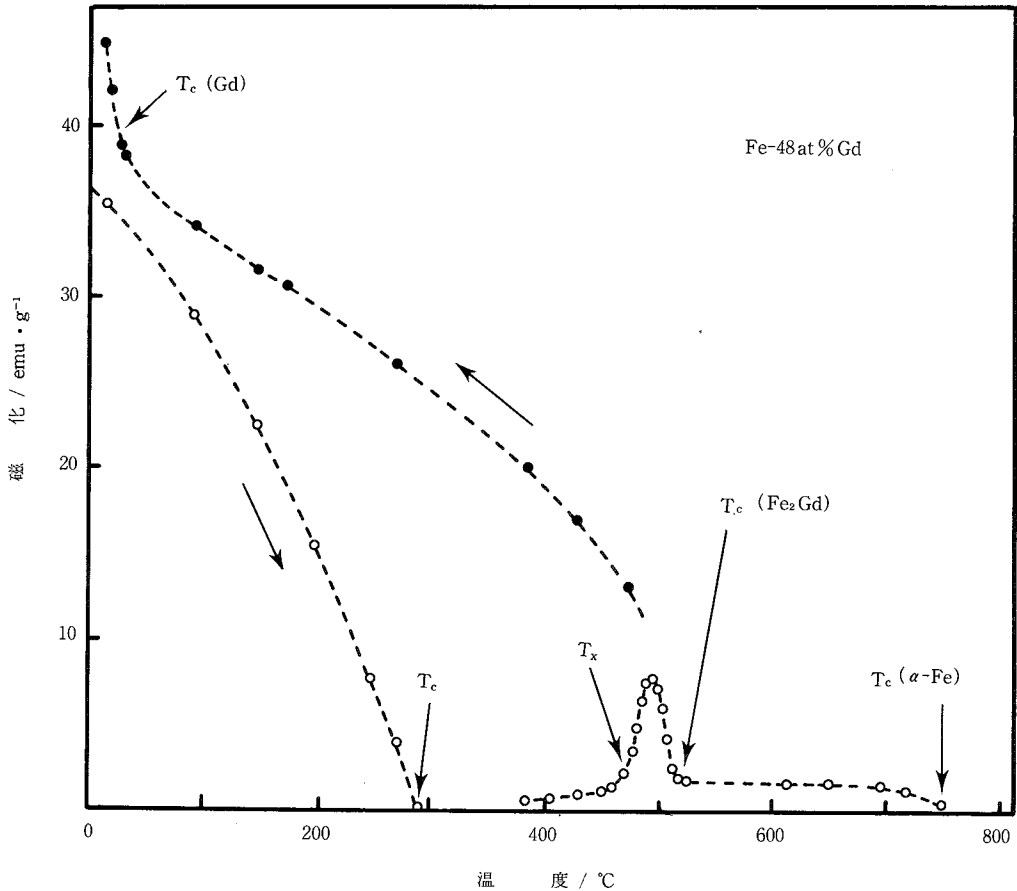


図5 Fe-48at% Gd非晶質合金における磁化の温度変化 白丸が昇温時の結果、黒丸が降温時の結果である。

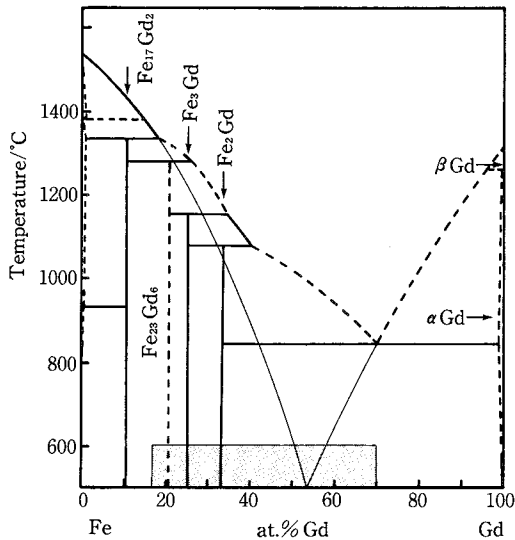


図6 Fe-Gd系平衡状態図
斜線部が液体急冷法による非晶質相の形成領域である。純鉄と純ガドリニウムの液相線を外挿し交わった組成がFe-Gd系の仮想共晶組成である。

できるものと思われる。ここで得られたキュリー温度の値は従来薄膜で報告されている結果(約300°C²⁾)とは異なっている。

3-3 結晶化と平衡状態図

3-1節におけるX線回折の変化から結晶化過程は次のように整理される。

- 1) Fe-68at%Gd: 非晶質 → 非晶質+Gd → Fe₂Gd+Gd
- 2) Fe-58at%Gd: 非晶質 → 非晶質+Gd → Fe₂Gd+Gd
- 3) Fe-48at%Gd: 非晶質 → 非晶質+Gd → Fe₂Gd+Gd
- 4) Fe-38at%Gd: 非晶質 → Fe₂Gd+Gd

図6にFe-Gd系の状態図を示した(共晶組成=70at%Gd)。したがって、上記試料はすべて共晶組成の左側(Fe側)に位置していることになり、結晶化の過程としては
非晶質 → 非晶質+Fe₂Gd → Gd+Fe₂Gd
で示される反応が期待される。しかし、今回得られた実験結果においては、Fe-38at%Gd以外は、ガドリニウムの析出が優先的に始まっている。先にわれわれは、本合

金系における非晶質の形成領域が通常いわれている共晶付近ではなく、共晶組成から鉄側にシフトしていることを指摘し、Massalskiが述べているような隠れた共晶³⁾(たとえばFe-Gd共晶)を想定するほうが妥当であろうと考えた⁴⁾。結晶化反応においてもこの考え方にもとづいたほうが理解しやすいと思われる。たとえば純鉄から外挿される液相線と純ガドリニウムから外挿される液相線とでつくられる共晶を想定するとその組成は約54at%Gdとなる。この共晶組成にもとづいた結晶化が起こるものとする、54at%Gd以上ではGd結晶相の析出が優先的に始まることになり、実験結果を理解しやすい。

平衡状態図から期待される結晶化とは異なった反応が起こる場合、試料表面における選択酸化およびそれに起因する下地における濃度変動とX線測定におけるX線の侵入深さの影響が大きいということが指摘されている⁵⁾。本合金系においてもガドリニウムが酸化容易な元素であることは注意しなければならない。

4. ま と め

液体急冷法によって作製されたFe-Gd共晶質合金における磁化の温度変化と熱的な安定性を磁気天秤とX線回折を用いて調べた。

磁化の温度変化から磁化の消失と結晶化が明確に分離していることが示され、キュリー温度を決定することができた。

X線回折の結果から本合金における結晶化過程は、Gd相の析出が優先的であり、非晶質形成範囲とともに、Fe-Gd等の隠れた共晶を想定することによって理解されることがわかった。(1988年1月5日受理)

参 考 文 献

- 1) J.S. Kouvel "Intermetallic Compounds" edited by J. H. Westbrook (John Wiley & Sons, 1967)
- 2) Y. Mimura, N. Imamura, T. Kobayashi, A. Okada and Y. Kushiro: J. Appl. Phys. 49 (1978) 1208
- 3) T.B. Massalski: Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals (1981), Sendai Japan, vol. 1, P.380
- 4) 徳満和人, 矢野一雄, 喜多英治, 井野博満: 生産研究, 39, 12 (1987) 521
- 5) 徳満和人, 井野博満: 日本金属学会誌, 47, 10 (1983) 814