

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——

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

——The range of formation, X-ray diffraction——

永山 勝久*・井野 博満*

Katsuhisa NAGAYAMA and Hiromitsu INO

1. 緒 言

われわれの研究室では数年前より希土類金属 (以下 RE と記す) である La, Ce, Pr と Fe, Sn, Si, Au よりなるアモルファス 2 元合金の研究を行ってきた。^{1)~6)} 本研究は高性能永久磁石として着目されている Fe-Nd-B 系合金の基礎的物性解明とも関連して, 特にアモルファス Fe-Nd 2 元合金について検討したものである。

一般に遷移金属 (TM) - RE 2 元合金に関する研究としては主にその金属間化合物相に関するものが多い。またアモルファス合金については, スパッタ法により作製された試料に基づく研究が主体となっているが, 液体急冷法による研究も Fe-Nd 系,⁷⁾⁸⁾ Fe-Y 系,⁹⁾ Fe-Pr 系,¹⁰⁾ Fe-Gd 系¹¹⁾ などでいくつか報告されている。しかし, これらの研究は始まったばかりである。

本研究は Fe-Nd 2 元合金の種々の組成について液体急冷を行い, そのアモルファス形成領域と構造について X 線回折法により調べたものである。図 1 に Fe-Nd 2 元系平衡状態図¹²⁾ を示す。

2. 実験方法

高純度電解鉄 (99.98 at % Fe) と金属 Nd (99.8 at % Nd) を用いアーク溶解により種々の組成 (Fe₈₉Nd₁₁, Fe₈₅Nd₁₅, Fe₈₀Nd₂₀, Fe₆₀Nd₄₀, Fe₄₀Nd₆₀, Fe₃₀Nd₇₀, Fe₂₀Nd₈₀) の母合金を配合溶製した。これを液体急冷単ロール法により Ar 1 気圧雰囲気中で薄帯とした。この場合ロール回転数は 4,000~6,000 rpm (ロール径: 250 mmφ, 周速度: 52.4~78.5 m/s), ロール材質は銅製, 噴出圧は 0.4~0.7 kg/cm² とした。さらに石英ノズル先端径は使用合金組成によって異なるが, 0.4~0.8 mmφ とした。以上の条件のもとで得られた薄帯 (厚さ: 10~25 μm) について, X 線回折パターンを測定した。

3. X 線回折

3 : 60 ≤ x ≤ 80) における X 線回折パターンを示す。Nd 量の低い Fe₈₅Nd₁₅, Fe₈₀Nd₂₀ ではそれぞれ 2θ = 42 deg を中心として非晶質特有の非常に幅の広い回折パターンを示している。しかし Nd 量がさらに多い Fe₆₀Nd₄₀ では, その回折パターンに加えて 2θ = 31.5 deg, 2θ = 57.5 deg を中心としたパターンが重畳してくる。Nd 量がさらに多い Fe₄₀Nd₆₀ では 2θ = 31.5 deg, 2θ = 57.5 deg を中心としたピークが強まり, 2θ = 42 deg 付近のピークは強度を著しく減じている。

表 1 に本実験により得られたアモルファス Fe-Nd 2 元合金の干渉散乱因子 $s = 4\pi \cdot \sin \theta / \lambda$ の値の極大値 s_m , および

$$x_m = 1.23\lambda / 2 \sin \theta_m = 1.23(2\pi / s_m) \quad (3-1)$$

の関係式¹³⁾ に基づいて算出した x_m の値を示す。(3-1) 式

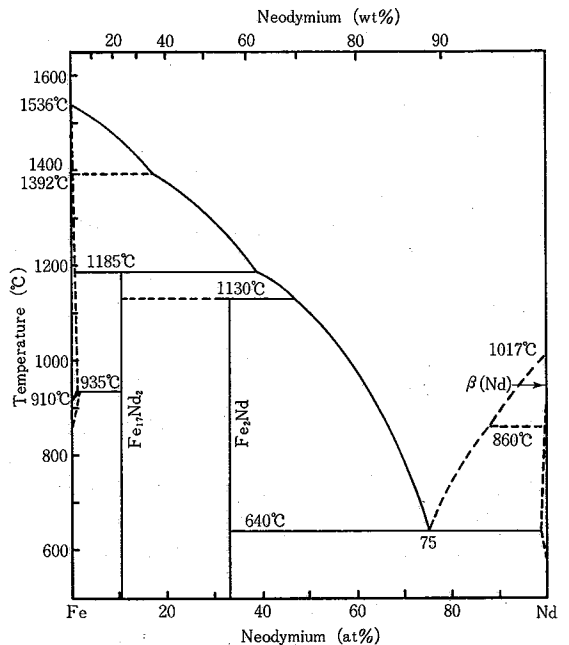


図 1 Fe-Nd 2 元系平衡状態図

図 2 および図 3 は Fe_{100-x}Nd_x (図 2 : 15 ≤ x ≤ 60, 図

* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

研究速報
 は回折環の一番内側の極大 s_m と、アモルファス相中で原子対の数が最も多くなるような距離 x_m との関係を与えている。

一般に体心立方晶の Fe と六方晶の Nd の最近接原子間距離に着目すれば、 $x_{Fe} = 2.48 \text{ \AA}$ 、 $x_{Nd} = 3.56 \text{ \AA}$ であることが知られている。表 1 に示した四組成のアモルファス Fe-Nd 2 元合金試料の s_m と x_m の値をみれば、Nd 含有量が 20 at % 以下では $x_m = 2.64 \text{ \AA}$ ($s_2 = 2.92 \text{ \AA}^{-1}$)、また 40 at % 以上では $x_m = 3.49 \text{ \AA}$ ($s_1 = 2.21 \text{ \AA}^{-1}$) となる。

一般に原子散乱因子 f は、1 個の原子によって散乱された波の振幅を電子 1 個の散乱振幅で割ったものとして定義される。

いま $x_{FeFe} = 2.48 \text{ \AA}$ すなわち結晶 α -Fe の原子間距離程度離れた位置に Fe 原子対があるような仮想的純アモルファス Fe を考える。この場合 (3-1) 式から $s/4\pi = 0.248 \text{ \AA}^{-1}$ となり、したがって $f_{Fe}(\theta = 22.5 \text{ deg}) = 18.6$ になる。同様に Nd についても結晶 Nd の原子間距離程度離れた位置に Nd 原子対があるような純アモルファス Nd を考えれば、 $x_{NdNd} = 3.65 \text{ \AA}$ であり (3-1) 式から $s/4\pi = 0.168 \text{ \AA}^{-1}$ となり、したがって $f_{Nd}(\theta = 15.0 \text{ deg}) = 57.0$ になる。次に Fe と Nd の原子対では、両者の原子間距離の平均である $(2.48 + 3.65)/2$ を x_{FeNd} と仮定した場合の $f_{Fe}(\theta = 18.0 \text{ deg}) = 20.36$ 、 $f_{Nd}(\theta = 18.0 \text{ deg}) = 48.92$ となる。

ここで、構造因子を与える式は Fe 原子と Nd 原子が

全くランダムに配置されていると仮定すれば、

$$F_{FeFe} = (1-x)^2 \cdot f_{Fe}(\theta = 22.5 \text{ deg})^2 \quad (3-2)$$

$$F_{FeNd} = x \cdot (1-x) \cdot f_{Nd}(\theta = 18.0 \text{ deg}) \times f_{Fe}(\theta = 18.0 \text{ deg}) \quad (3-3)$$

$$F_{NdNd} = x^2 \cdot f_{Nd}(\theta = 15.0 \text{ deg})^2 \quad (3-4)$$

となることが期待される。上記の原子散乱因子を代入して計算した結果が図 4 である。

図 2 と図 4 を対照すると、まずピーク位置であるが Nd が 20 at % 以下のものでは図 2 において $2\theta = 42 \text{ deg}$ で最大強度となっていた。これは図 3 に示した $f_{FeFe}/f_{FeFe}(x=0)$ の $2\theta = 44.9 \text{ deg}$ に近く、また理論強度もこの位置で最大となっている。一方、40 at % 以上では図 4 に示したように理論強度の値が逆転し、 $2\theta = 30.1 \text{ deg}$ に対する $f_{NdNd}/f_{FeFe}(x=0)$ で最大となり、図 1 と対応させれば $2\theta = 31.5 \text{ deg}$ の第 1 ピーク位置とほぼ一致する。

また、Nd が 20 at % 以下の試料の x_m を純 Fe の x_{Fe} と比較すると、6.5% だけ大きく、Nd が 40 at % 以上の試料の場合は、純 Nd の x_m に対し 2.0% の減少がみられる。このことは、20 at % Nd 試料では、Nd 原子の影響によって主ピークの位置が Fe-Fe 原子間距離より大きくなり、一方 40 at % Nd 試料では、Fe 原子の影響によって Nd-Nd 原子間距離より小さくなっているためと考えられる。

このように Fe 原子と Nd 原子とがランダムに配置さ

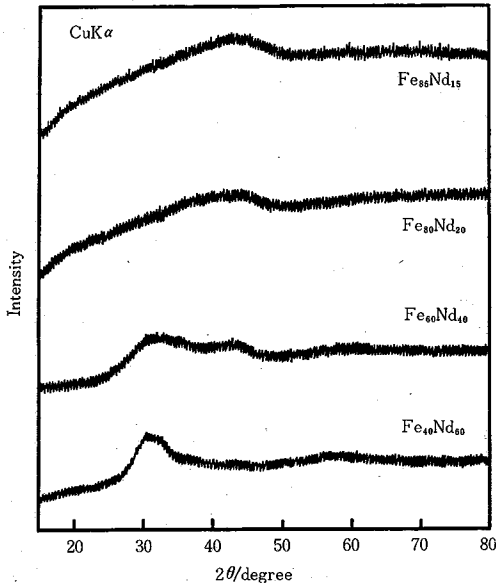


図 2 液体急冷した $Fe_{100-x}Nd_x$ ($15 \leq x \leq 60$) 合金の X 線回折パターン

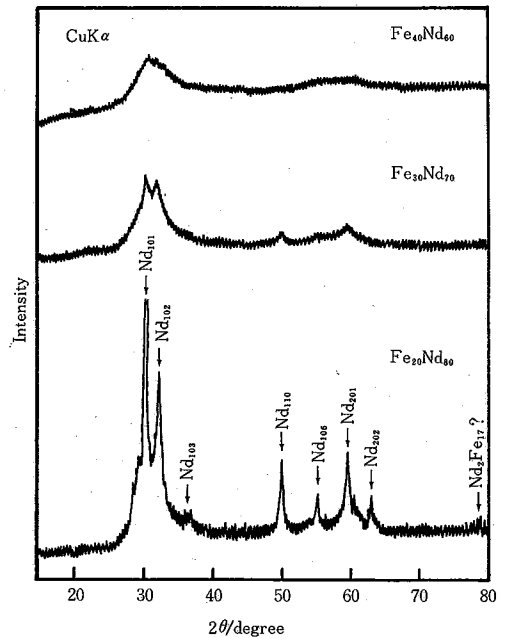


図 3 液体急冷した $Fe_{100-x}Nd_x$ ($60 \leq x \leq 80$) 合金の X 線回折パターン

表 1 アモルファス $Fe_{100-x}Nd_x$ ($15 \leq x \leq 60$) 合金の干渉散乱
因子 s と原子間距離 x との関係

Composition $Fe_{1-x}Nd_x$	First peak $2\theta_1$ (deg)	Second peak $2\theta_2$ (deg)	Third peak $2\theta_3$ (deg)	s_1 (\AA^{-1})	s_2 (\AA^{-1})	s_3 (\AA^{-1})	s_3/s_1	x_m (\AA)
$x=0.15, 0.2$	—	42	—	—	2.92	—	—	2.64
$x=0.4, 0.6$	31.5	42	57.5	2.21	2.92	3.92	1.77	3.49

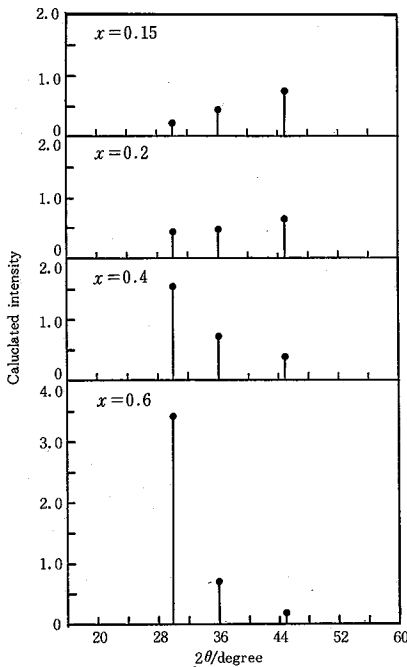


図 4 アモルファス $Fe_{100-x}Nd_x$ ($15 \leq x \leq 60$) 合金の Fe-Fe, Fe-Nd, Nd-Nd 相関に対する X 線強度 [$f_{FeFe}(x=0)$ を 1 としたものと] とピーク位置 (計算)

れているとして実測された X 線の最大ピーク位置やピーク強度をほぼ説明できる。実験で得られた組成による X 線回折パターンの変化はアモルファス Fe-Nd 合金の構造の変化を示すものであるよりは、散乱強度の変化によるものと考えられる。より詳細なアモルファス構造の検討は、動径分布関数を求めての解析によらねばならない。

なお、表 1 には s_3 と s_1 の比 1.77 を示した。これは金属-メタロイド系で求められている第 1 ピークと第 2 ピークの s の比に対応するものである。Co-P, Pd-Si, Ni-Pd-P などにおいて、その値は 1.70~1.72 の範囲にある。¹⁴⁾ われわれの得た値はこれより 3% 程度大きく、ピークの読み取り誤差 (± 0.25 deg) からの推定を少し上まわっている。

以上で述べた組成領域 ($Fe_{100-x}Nd_x$: $15 \leq x \leq 60$) が

アモルファス形成領域である。ただし、 $Fe_{40}Nd_{60}$ では、 $2\theta=30$ deg 付近に結晶相のピークの痕跡ともみえる異常が観測される。

さらに Nd 量が多くなると、図 3 に示すように $Fe_{30}Nd_{70}$ では $Fe_{40}Nd_{60}$ のアモルファス・ピークの中心に近い位置に結晶相のピークが観測されるようになり、構造的にはアモルファス $Fe_{40}Nd_{60}$ に類似した微結晶相もしくはアモルファスと結晶の混合相になっているものと思われる。

$Fe_{20}Nd_{80}$ では図 3 からわかるように結晶ピークはすべて六方晶の Nd 相のものと同定される。このことから、Nd 中に Fe が過飽和に固溶された結晶質相とみるのが一つの考え方である。しかし 20 at % の Fe 原子が Nd 相に固溶するというのは、Nd の Fe に対する原子半径比が 0.68 であることを考慮すると、合金の Size Ratio に関する Hume Rothery 則 (置換型合金が形成される場合の原子半径比は 0.85~1.15)¹⁵⁾ および Hagg 則 (侵入型化合物は原子半径比が 0.59 以下の場合形成される)¹⁶⁾ から考えにくい。それゆえ、非晶質相の存在が X 線回折では検出しにくく、Nd 相とアモルファス相の 2 相共存から成り立っている可能性がある。このことはメスbauer・スペクトルの解釈 (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(II)-メスbauer 分光法, DSC 解析)¹⁷⁾ と関連して後述する。

従来より金属-メタロイド系, 金属-金属系のいずれの場合にもかかわらず、共晶組成付近でアモルファスが得意なものであると思われていた。またこのことを自由エネルギーを用いて説明した T. 理論¹⁸⁾ や液相におけるクラスター・モデルなどもよく知られている。しかし Fe-Nd 2 元合金の場合、共晶組成である Fe-75 at % Nd 付近では非常にアモルファス化しにくく、逆に現状では Fe 側に近い液相線温度の高いきわめて特異な領域 (たとえば $Fe_{30}Nd_{70}$) で容易にアモルファス化している。このことから従来より考えられていたアモルファス形成理論とは別の新しい考え方が必要であり、今後の課題とする。

(1985 年 7 月 25 日受理)

研 究 速 報

参 考 文 献

- 1) 川野, 井野, 西川: 生産研究 29, 91 (1977)
- 2) K. Kawano, H. Ino, and S. Nishikawa: Scripta Metall. 12, 333 (1978)
- 3) H. Ino and S. Nanao: Sci. Rep. RITU, 26A, Suppl., 105 (1978)
- 4) S. Nanao, Y. Ohji, J. Sugiura and H. Ino: Rapidly Quenched Metals, (Proc. 3rd Int. Cont. on Rapidly Quenched Metals) 48 (1978)
- 5) K. Kawano, H. Ino, and S. Nishikawa: J. Physique 40, C2, 621 (1979)
- 6) 楠, 井野, 西川: 日本金属学会報 16, 699 (1977)
- 7) J. J. Croat: Appl. Phys. Lett. 39, 357 (1978)
- 8) 石尾ら: 日本物理学会秋期講演予稿集 3, 117 (1984)
- 9) 石尾ら: 日本金属学会春期大会講演概要 286 (1984)
- 10) J. J. Croat: Appl. Phys. Lett. 37, 1096 (1980)
- 11) J. J. Croat and J. F. Herbst: J. Appl. Phys. 53 (3), 2404 (1982)
- 12) O. Kubaschewski: IRON-Binary Phase Diagrams 101 (1982)
- 13) A. ギニエ: X線結晶学の理論と実際(理学電機) p. 375
- 14) P. L. Matrepiere: Journal of Applied Physics, 40, 12 (1969)
- 15) W. Hume-Rothery, et al.: Phil. Trans. Soc. 233 (A), 1 (1934)
- 16) G. Hägg: Z. Physic. Chem. 8 (B), 445 (1930)
- 17) 永山, 井野: 生産研究, 37-10, 397-400(1985)
- 18) J. W. Cahn: "Rapid solidification Processing", Principles and Technologies, III, Claitors Publishing Division 24-34 (1980)

