

高速冷却した稀土類金属-遷移金属合金の研究

Study of Liquid-Quenched Rare Earth Metal-Transition Metal Alloys

川野 紘志郎*・井野 博満*・西川 精一*

Kōshirō KAWANO, Hiromitsu INO and Seiichi NISHIKAWA

1. はじめに

従来の合金学の常識からすれば、侵入型固溶体を形成するのは、主に遷移金属を母金属とし、H, C, N, O, Bなど比較的原子半径の小さな非金属原子を侵入原子とする合金系であり、これらは合金の size ratio に関する Hägg¹⁾及び Hume Rothery²⁾の半経験則 (Fig. 1) を満たしている。

近年、この半経験則を満たさない金属と金属との間の侵入型固溶体の存在を示す実験が、拡散、チャンネルング、内部摩擦、電気抵抗、Mössbauer 効果等より報告され、その原子構造、電子構造に対して興味を持たれている。^{3,4,5,6)}しかし、これらの金属-金属系侵入型固溶体の存在は、固溶金属の拡散が異常に速いという実験から間接的には明らかにされてきているが、直接的な実験は少なく、現在、これらの研究が緒にたばかりというのが実状である。一般に、金属-金属系侵入型固溶体の研究に伴う困難の一つは、これら侵入原子の固溶量が非常に小さいということであるが、最近液体急冷法の進歩により、 $10^6 \sim 10^8$ °/sec の冷却速度が得られるように

なり、固溶限が極めて低い合金系に対して高濃度の過飽和固溶体が得られるようになった。

稀土類-遷移金属系は、平衡状態では固溶体を形成せず、固溶限も知られていないものが多いが、この系のある種のもの的高速拡散をすることが報告されている。^{7,8)}

本実験では、我々の研究室で作成した液体急冷装置⁹⁾を用いて、稀土類-遷移金属系合金を高速急冷し、これらの過飽和固溶体を作り、Mössbauer効果やX線回折を用いて調べたのでその結果の概略を報告する。

2. 実験試料および方法

本実験では、稀土類として、La, Ce, Gd, 遷移金属としてはFeを選んだ。Laは室温においてはABAC…の積み重ねを持った六方晶の α -Laであるが、310°C以上ではf,c,c (面心立方晶)の β -Laとなる (Fig. 2)。Gdは室温から1262°Cまではh,c,p (稠密六方晶)であるが、この温度以上については判っていない。Ceは室温から730°Cまではf,c,cで、これ以上ではb,c,c (体心立方晶)である。La, Gd, CeのFeに対する原子半径比は、それぞれ0.69, 0.72, 0.71でFig. 1の新しい

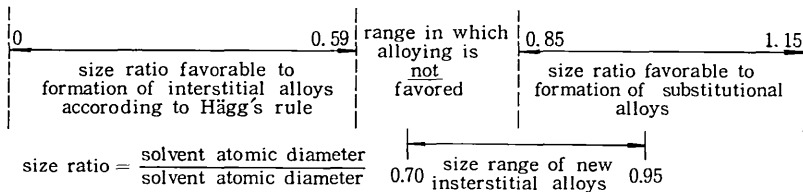


Fig. 1 Alloy size ratio rules

Table 1 Fe contents of La-Fe alloys

Sample	La ₉₉ Fe ₁	La ₈₀ Fe ₂₀	La ₅₀ Fe ₅₀
Fe at%	1.2	18.4	38.3

Table 2 Lattice parameters of liquid-quenched f.c.c. La-Fe solid solutions

Sample	Lattice parameter (Å)
La	5.303 ± 0.001
La-1 at% Fe	5.303 ± 0.001
La-3 at% Fe	5.305 ± 0.001
La-50 at% Fe	5.308 ± 0.001

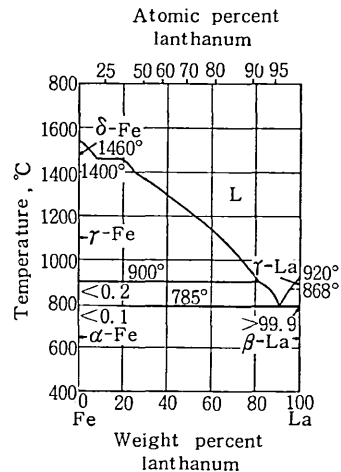


Fig. 2 Fe-La phase diagram

* 東京大学生産技術研究所 第4部

研究速報

侵入型固溶体形成範囲の下限に属しており、平衡状態ではほとんど固溶せず、その固溶限は知られていない。

試料作成は、まず、所定の濃度に混合した高純度金属を高真空中で電子ビーム溶解し、ボタン状の試料を作った。このとき、均質にするため、熔融状態を十分長く保ち、さらに裏返して、再溶解を4回以上くり返した。次に、このボタン状試料から、100mg程度の立方体を切り出し、これを高速急冷用の試料とした。高速急冷装置は対ピストン法によるものである。この装置で高速急冷した試料は、厚さ50~90 μ 、直径20mm程度の円盤状 foil で、これをX線回折及び Mössbauer 効果測定用の試料とした。Mössbauer 効果測定では、測定を容易にするため、エメリーで厚さ40~60 μ 程度まで薄くし、また Fe の低濃度合金では、⁵⁷Fe を富化している。稀土類は活性が大きく空气中で容易に酸化されるため、これらの試料の保存、切り出し等は全て油中で行った。なお、La-Fe 系についての化学分析の結果は Table 1 に示した。

3. 実験結果

(1) X線回折 La-Fe系では、Fe濃度が低い場合は、液体急冷することによりLaの高温相である β -Laが室温まで凍結されるが、Fe濃度が増大するに従い、La₈₀Fe₂₀ではこの相と非晶質との二相共存となることがX線回折の結果判った。Table 2は、 β -La相のFe濃度に対する格子定数変化を求めた結果である。測定は高角度の(531)面と(600)面からステップスキャン法により行った。このTableよりFe濃度が増大するに従い β -La相の格子定数が増大する傾向にあることが判る。

Ce-Fe系では、高温相の β -Ceが室温まで凍結されるが、同時に中間相のCeFe₂が形成される。Gd-Fe系でもGdFe₂が現れた。

(2) Mössbauer 効果

(a) La-Fe系 この系の代表的なMössbauerスペクトルをFig. 3に示す。Fig. 3(a)はその室温測定の場合で、中央の二つに分裂したピークは今まで知られていなかった鉄の存在状態を示す四重極分裂であり、 β -La中に固溶したFe原子によると考えられるスペクトルである。両側のはやけた6本のピークは α -Feの析出あるいは晶出によるものである。

Fig. 4(a)は1at% Fe合金試料の測定結果であるが、この場合は、中央の2本の吸収線のみで、 α -Feの強磁性ピークは観測されない。このような差は、試料の冷却条件に違いがあるために生じるものと考えられる。すなわち、十分に冷却速度が速ければ、全てのFeはLa相中に固溶し、さもないと、一部が α -Feとなり、残りがLa相中に固溶する。この系では中間相は出現しない。

Fig. 4(b)は77Kにおける測定結果である。室温では常磁性であるが、磁気変態によって、77Kでは6本の強磁性スペクトルとなる。

Fig. 3(b)は α -Feの強磁性のスペクトルと、室温では常磁性であるが77Kでは強磁性を示すスペクトルとの共存である。

Fig. 5は3at% Fe合金試料の四重極分裂を詳しく調べるために中央付近を精密に測定した結果である。この四重極分裂は大きさの異なった二つないしそれ以上の四重極分裂が重なったものであることが判った。主な四重極分裂の値は $\epsilon = 0.43$ mm/sec であるが、それ以外に内側に $\epsilon = 0.24$ mm/sec 付近のピークが重なっている。

他の組成の試料についても同様の結果が得られた (Table 3)。

Fig. 6はFig. 3と同じ3at% Fe合金試料を77Kと300Kとの間で温度を変えて連続測定したもので、これよりCurie point (磁気変態点)は240K付近であることが判った。

(b) Gd-Fe系, Ce-Fe系 Fig. 7はGd-3at% Fe合金試料の300Kにおけるスペクトルである。このスペクトルは二つの強磁性のスペクトルが重な合さっている。

Ce-Fe系合金試料の300Kにおけるスペクトルは四重極分裂を示し、77Kにおけるスペクトルは強磁性を示す。

4. 考察

(1) La-Fe系

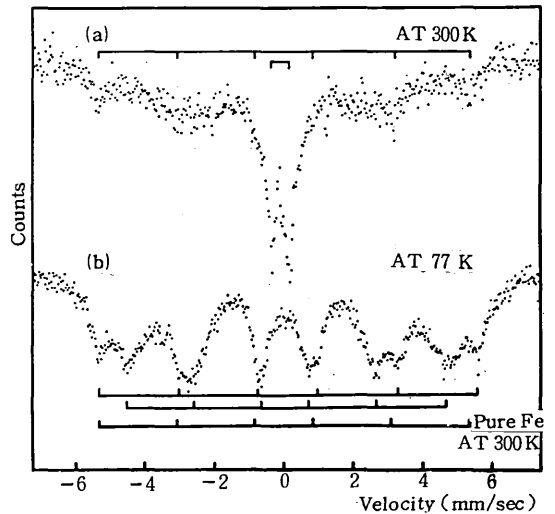


Fig. 3 Mössbauer spectra of liquid-quenched La-3at% Fe alloy at (a) 300K and (b) 77K

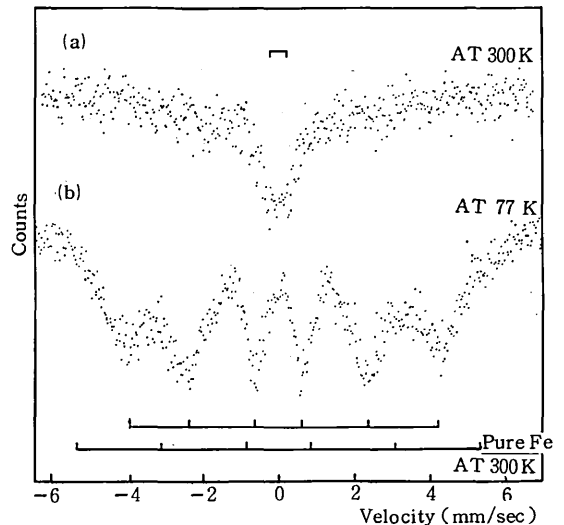


Fig. 4 Mössbauer spectra of liquid-quenched La 1at% Fe alloy at (a) 300K and (b) 77K

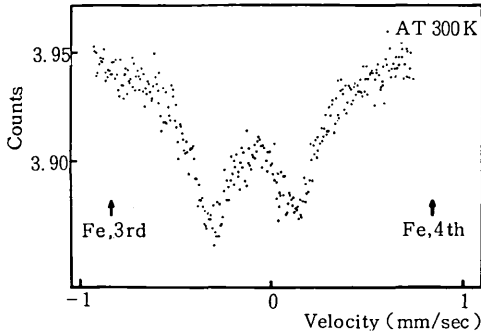


Fig. 5 Details in the central region of Fig. 3

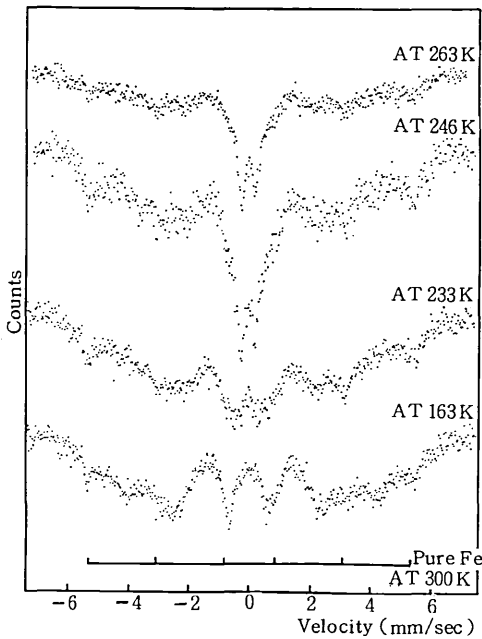


Fig. 6 Mössbauer spectra of liquid-quenched La-3at% Fe alloy at various temperatures

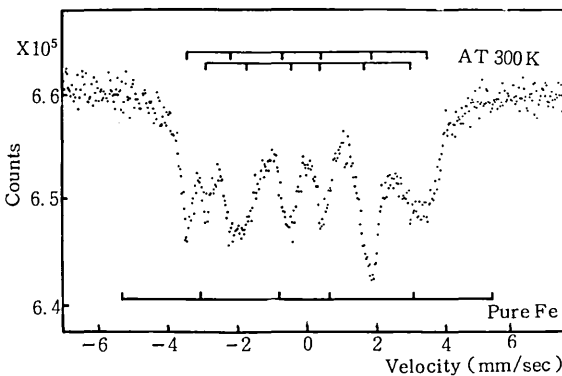


Fig. 7 Mössbauer spectra of liquid-quenched Gd-3at% Fe alloy

室温におけるMössbauerスペクトルは各濃度とも中央付近に2本の吸収線が存在するが、これはFe原子核位置に結晶電場勾配があり、核のエネルギー準位が分裂したことを示す。結晶電場テンソルの主軸を V_{xx}, V_{yy}, V_{zz} とし、 $eq = V_{zz}, \eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz} (V_{zz} > V_{xx}, V_{yy})$ とおくと四重極分裂の大きさは $\epsilon = e^2 q Q / 2 \times (1 + \eta^2 / 3)^{1/2}$ で与えられる。ここにQは核の四重極モーメントの大きさである。もし、Fe原子が結晶中の立方対称な位置に存在していれば、 $V_{xx} + V_{yy} = V_{zz}$ であるから、Laplaceの方程式 $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ を考慮すると、 $V_{zz} = 0$ となり $\epsilon = 0$ となる。しかし実験結果はTable 3から判るように $\epsilon \neq 0$ であるので、Fe原子が立方対称な位置に存在していないことを示している。ところが β -La相はf. c. cであり、この相の固溶体における置換型位置及び八面体侵入位置は立方対称な位置である(Fig. 8)。したがって、これらのスペクトルから言えることは、Fe原子はなんらかの形で β -La中に強制固溶されているが、単独では八面体侵入位置にも置換型位置にも存在してはいないということである。

Fe原子半径のLa原子半径に対する比率は0.66であり、Fe原子半径はLa原子半径より小さい。したがってFe原子がLa中に置換型に固溶すればLaの格子定数は減少するはずであるが、Table 1から判るように僅かではあるが増大している。このことは、Fe原子の少なくとも一部は格子定数を増大させる固溶形態を取っていると考えねばならない。

Table 2から格子定数の増加率は $\Delta a/a \approx 0.001$ 程度であるが、これは典型的な侵入型固溶体であるFe-Cオーステナイト(f. c. c.)の格子定数変化 $\Delta a/a \approx 0.012 \times (\text{wt}\%C)^{10}$ とくらべると一桁以上も小さい。格子定数の増加が小さい理由としては、次のような構造モデルが考えられる。

- (a) 通常のIのみが形成されているがLa-Fe間の原子間ポテンシャルの特徴によって、La格子は大きな変化を受けない。
- (b) IとSとが共存し、格子定数変化を打ち消し合っている。
- (c) $I_2 - V$ (split interstitial) もしくは高次のクラスターが形成されている。

ただしIは侵入型原子、Sは置換型原子、Vは原子空孔である。なおI-Vモデルは格子定数の増加を説明できない。

この三つのモデルと上に述べたMössbauer効果測定結果とを比較してみると(b)のモデルは孤立したS及びIの存在は考えられないという理由により否定される。(a)のモデルも同様な理由で否定されるが、電場勾配に寄与し

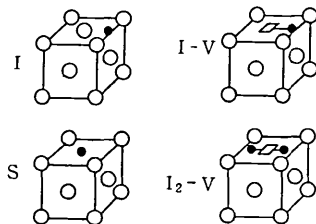


Fig. 8 Schematic models of f.c.c. metal-metal solid solution

Table 3 Mössbauer parameters of liquid-quenched La-Fe alloys

Sample	Isomer shift at 300 K (mm/sec)	Quadrupole splitting at 300 K (mm/sec)	Internal magnetic field at 77 K (KOe)
La ₉₉ Fe ₁	-0.09	0.24	253
La ₉₇ Fe ₃	-0.09	0.43	288
La ₈₀ Fe ₂₀	-0.08	0.44	294
La ₅₀ Fe ₅₀	-0.10	0.43	-

得る隣接位置にIが存在するようなFe rich zoneをつくるのであれば、実験結果を説明できる。(c)の場合、Fe原子は明らかに非対称な結晶電場を受けるので、Mössbauer スペクトルを説明できる。

77 Kの測定では、内部磁場によるZeeman分裂が観測されるが、これはFe原子間に磁気的な相互作用が働き、スピンの固定されていることを意味している。1at%程度のFe原子がIまたはI₂-VとしてLa中にランダムに存在しているならば、平均間隔は3a(16Å)ないし4a(21Å)程度となる。このような長距離に及ぶ力としては伝導電子を介してのs-d相互作用が考えられる。一方、Fe原子がランダムに存在しているのではなく、急冷中の濃度のゆらぎによってある程度のFe rich zoneができてFe原子間の直接的な磁気的相互作用が生じたという可能性も考えられる。

(2) Ce-Fe系, Gd-Fe系

Ce-Fe系のX線回折結果によると液体急冷後の試料は、高温相のβ相が室温まで凍結されさらにα相や中間相のCeFe₂が共存している。またこの系のMössbauer スペクトルは、室温では四重極分裂を示すスペクトル(ε=0.57mm/sec)で、77Kでは強磁性のスペクトル(内部磁場H=152KOe)であった。一方AtzmanとDariel¹¹⁾は、CeFe₂のMössbauer スペクトルについて調べている。それによるとCeFe₂のMössbauer スペクトルは300Kでは四重極分裂(ε=0.62mm/sec)を示し、77Kでは強磁性(H=156KOe)となることを明らかにしている。いま我々の得たMössbauer スペクトルのデータと彼等のデータを比較すると両者はほとんど一致している。我々はさらに300KにおけるMössbauer スペクトルの中央部分のピークを詳しく調べたが、これは単一のピークで、他のピークが重ね合わさってはいなかった。以上のことによりCe-Fe系ではCe中にFeはほとんど固溶せず、我々の得たMössbauer スペクトルはCeFe₂のスペクトルであると思われる。

Gd-Fe系で得られた300KのMössbauer スペクトルは二つの強磁性のスペクトル(H₁=182KOe, H₂=215KOe)の重ね合わせである。一方Atzman¹¹⁾らはGdFe₂のMössbauer スペクトルを調べているがそれによるとGdFe₂の300KでのMössbauer スペクトルは強磁性のスペクトル(H=216KOe)であることを明らかにしている。以上のことにより我々が得たGd-Fe系のMössbauer スペクトルの一つはGdFe₂によるものであるが他のもう一つのスペクトルは未知の鉄の存在状態を示すものと思われる。しかしまだこのスペクトルについての解析は進んでいない。

5. ま と め

液体状態より高速冷却した稀土類金属と遷移金属との合金について、その構造、物性を調べた。とくに、拡散実験から存在を予測される金属-金属間の侵入型固溶体が形成されているか否か、に着目した。

La-Fe系においては、X線回折の測定において格子常数の微小な増加が観測され、La中にFe原子が置換型以外の形態で固溶することが示唆された。Mössbauer効果の測定結果は、Fe原子が立方対称ではない格子位置に存在すること、Fe-Fe原子間には磁気的な相互作用が働いていることを明らかにした。これらの実験事実を説明しうる構造モデルとしては、La空格子点に二つのFe原子が侵入したsplit interstitial (I₂-V対)が適当であると考えられる。

Ce-Fe系においては、CeFe₂中間相が形成されるのみで、固溶体は形成されない。Gd-Fe系においては、GdFe₂中間相のほかに、未知のFe原子の存在形態を示すMössbauer スペクトルが得られたので、さらに研究を進める予定である。

6. 謝 辞

本研究を行なうにあたって、当研究室助手七尾進氏からは、終始、有益なる助言と実験への協力をいただいた。また、測定の一部は、大学院学生大路譲君の手によって行われた。試料の電子ビーム溶解に関しては、物性研究所青木真人氏、化学分析に関しては、同所田村正平先生、大道寺英弘氏にお世話になった。深く感謝する次第である。(1977年7月7日受理)

参 考 文 献

- 1) G. Hägg, Z. Physik. Chem. 8 (B), 445 (1930)
- 2) W. Hume-Rothery, et al., Phil. Trans. Roy. Soc. 233 (A), 1 (1934)
- 3) T. R. Anthony, in "Vacancies and Interstitials in Metal", edited by A. Seeger et al. (Wiley, New York, 1970)
- 4) 西川精一, 楠 克己, 生産研究, 25, 380 (1973)
- 5) W. K. Warburton and D. Turnbull; Thin Solid Films, 25, 71 (1975)
- 6) 楠 克己, 井野博満, 西川精一, 日本金属学会報, 10月号 (1977) 掲載予定。
- 7) M. D. Dariel, G. Erezand and G. M. J. Schmidt Phil. Mag., 19, 1053 (1969)
- 8) M. D. Dariel, G. Erezand and G. M. J. Schmidt Appl. Phys. 40, 2746 (1969)
- 9) 井野博満, 大屋広茂, 川野紘志郎, 七尾 進, 並木 徹, 吉岡振一郎, 生産研究, 28, 58 (1976)
- 10) C. S. Roberts, Trans. A. I. M. E. 197, 203 (1953)
- 11) U. Atzman and M. P. Dariel, Phys. Rev. B 10, 2060 (1974)