メカニカルグラインディングの際の YFe_2 の 相分解過程のメスbauer効果による研究

和田 裕文 志賀 正幸

京都大学工学部金属加工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 57, No. 4 (1993), pp. 363-367

Phase Decomposition Process of Mechanically Ground YFe_2 Studied by Mössbauer Effect

Hirofumi Wada and Masayuki Shiga

Department of Metal Science and Technology, Kyoto University, Kyoto

Mechanically ground YFe_2 was studied by means of X-ray diffraction and the Mössbauer effect. It is shown that YFe_2 decomposes into bcc Fe and amorphous Y-Fe by mechanical grinding. Mössbauer spectra of mechanically ground YFe_2 can be analyzed by the superposition of three kinds of spectra: a sextet of bcc Fe, two sextets of mother YFe_2 and a doublet of amorphous Y-Fe. Grinding period dependence of the fraction of Fe atoms in each state is determined. After 72 h milling, 50 and 40% of Fe atoms are incorporated into the amorphous phase and bcc Fe, respectively. Assuming that Y is not solved in bcc Fe, the mean concentration of the amorphous phase is estimated to be $\text{Y}_{0.45}\text{Fe}_{0.55}$, being nearly independent of the grinding period up to 72 h. Magnetization of mechanically ground YFe_2 is also studied. It is shown that the grinding period dependence of magnetization is well explained by the results of Mössbauer analyses.

(Received September 21, 1992)

Keywords: mechanical grinding, YFe_2 , Mössbauer effect, phase decomposition, amorphous, magnetization

I. 緒 言

アモルファス合金などの非平衡相は磁性材料や各種センサー材料などとして多くの興味をもたれている。このような非平衡相を得る新しい手段として、メカニカルアロイング(MA)法やメカニカルグラインディング(MG)法が近年急速に注目を集めている。

希土類元素とFeは多くの化合物を作り、永久磁石材料の基本物質や磁歪材料として利用されているが、これらの系では液体急冷法や蒸着法によってアモルファスなどの非平衡相が容易に実現される。例えば $\text{Y}_{1-x}\text{Fe}_x$ 系の場合、平衡状態図上には YFe_2 , YFe_3 , Y_5Fe_{23} および Y_2Fe_{17} の金属間化合物が存在するが、スパッタリングによって $0.32 \leq x \leq 0.88$ の広い組成範囲でアモルファス相が得られる⁽¹⁾。一方、液体急冷法では $0.34 \leq x \leq 0.40$ で bcc 相が得られることが報告されている⁽²⁾。しかしながら MA や MG を用いた非平衡相の研究はあまり行われていない。とくに希土類-Fe 化合物の MG については Yermakov が TbFe_2 においてアモルファス化が起こることを報告している⁽³⁾のみであるが、その生成プロセスについては詳しく調べられていない。そこで本研究では、希土類元素が非磁性である Y と Fe のラーベス相化合物 YFe_2 の MG を行い、 YFe_2 の MG による相分解過程を X 線回折、メスbauer効

果および磁化により調べたのでその結果を報告する。なお、結果の一部については1992年8月に大津で開かれた「第3回メスbauer効果の工業への国際シンポジウム」で報告した⁽⁴⁾。

II. 実験方法

母合金の YFe_2 は純度99.9%の Y と Fe を用いてアルゴンアーク溶解炉で作製した。この試料を機械的に粉碎し、50 μm 以下の粉末にして MG の試料とした。MG には低エネルギー型回転式ボールミル装置(回転数 90 rpm)を用いた。容器は容量約 1.7 L のステンレス製で、直径 9 mm のステンレスボール(重量 4 kg)とともに粉末試料を約 40 g 入れて MG を行った。MG 中の試料の酸化を防ぐため、容器内を Ar ガスで置換した。MG 開始後、6 h, 12 h, 24 h, 以下 72 h まで 24 h 毎にサンプリングを行った。X 線回折測定はディフラクトメータにより Fe-K α 線を用いてステップスキャン法で行った。メスbauer効果の測定は Rh 中にドーブした ^{57}Co 線源を用い室温で行った。試料の厚さは 50 μm 程度である。また、試料振動型磁束計(VSM)を用いて室温で磁化を測定した。

III. 実験結果

Fig. 1 に MG 0~72時間の X 線回折図形を示す。MG 前の

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of mechanically ground YFe_2 .

回折パターンではラーベス相 YFe_2 のピークが支配的である。MG 12時間では YFe_2 の回折強度は大きく減少し、 $2\theta=57^\circ$ 付近に bcc の (110) のピークが現れはじめる。さらに MG が進行すると低角部にハローパターンが現れ、 YFe_2 のピークに重畳しているのが観測される。MG 72時間では YFe_2 のピークはかなり小さくなっており、ハローパターンと bcc のピークが支配的になる。bcc の (110) ピークから求められる格子定数は 0.286 nm であり、純 Fe のそれとほとんど等しい。Y が bcc 構造をとったときの格子定数は液体急冷の実験によって 0.412 nm 程度であると評価されているので⁽²⁾、MG によって生成した bcc 相にはほとんど Y は固溶していないと考えられる。以上の結果より、 YFe_2 は MG によって bcc Fe とアモルファス Y-Fe 合金へ相分解していくものと考えられる。

Fig. 2 に MG 0~72時間の室温におけるメスバウアースペクトルを示す。MG 開始前の YFe_2 は強磁性体であるので明瞭な磁気分裂を示している。このスペクトルは強度比 3:1 の 2 種類のセクステット (6 本のローレンツ関数の和) によってよく再現される⁽⁵⁾。これは YFe_2 の磁化容易方向が $[111]$ であるため、電場勾配の方向と磁気モーメントのなす角度の異なる 2 種類の Fe 原子の磁気的なサイトが存在するためである。MG 6時間になると、 YFe_2 のスペクトルに加え、新たに速度軸 0 mm/s 付近に常磁性のダブルレットが現れ、また、 $\pm 5 \text{ mm/s}$ 付近に新しい強磁性成分が共存しているのがみられる。さらに

MG が進行するとこれらの新しい常磁性と強磁性成分が成長し、MG 72時間ではもとの YFe_2 の成分はほとんど消滅している。新しく現れた強磁性成分は、その内部磁場が約 26 MA/m であると思われることから、明らかに bcc Fe によるものである。また、スパッタリングによって得られたアモルファス Y-Fe 合金が室温では常磁性で、ダブルレットのスペクトルを示すことが報告されているので⁽⁶⁾、ここで得られた常磁性成分は MG によって生成したアモルファス相によるものであると考えられる。これらの結果は X 線回折の結果とも矛盾しない。

N. 考 察

X 線回折とメスバウアー効果の測定結果から、 YFe_2 に MG を行くと相分解を起こし、bcc Fe とアモルファス相が生成することが明らかになった。Yermakov は TbFe_2 について回転数 700 rpm のボールミル装置を用いて MG を行い、MG 5 時間でアモルファスの単相が得られると報告している⁽³⁾。本研究では MG 72時間でもアモルファスの単相は得られず、むしろ bcc Fe の割合は X 線回折パターンでもメスバウアースペクトルでも MG 時間とともに増加しているようである。本研究の結果が Yermakov のそれと異なっているのは、希土類原子の違いによるものなのか、それとも MG 条件の差によるものなのかは明らかではない。一方、梅本らは Sm-Fe 系の MA を行い、Fe 高濃度側で bcc Fe とアモルファス相が生成することを報告している⁽⁷⁾。このことは希土類-Fe 系の場合、出発材料を化合物にとっても純金属にとっても、固相反応によって同じ生成相が得られることを示唆している。

YFe_2 の MG の場合、MG 6 時間後のメスバウアースペクトルにはすでに生成相である bcc Fe のピークとアモルファス相のダブルレットが現れはじめている。これは相分解が MG の初期段階から始まっていることを示している。この相分解のプロセスを定量的に検討するため、メスバウアースペクトルの解析を行った。

MG を行った試料のメスバウアースペクトルは母相の YFe_2 、bcc Fe およびアモルファス相の 3 つのスペクトルの合成で表されるものとする。ここで 3 つの成分スペクトルのパラメータは MG 時間に依存しないものとして固定する。なお、試料の厚さによるスペクトルへの効果は全体の吸収率へは影響を与えるが、各成分のメスバウアーパラメータには変化をもたらさないものと仮定した。各成分のメスバウアーパラメータを Table 1 に示す。母相の YFe_2 のスペクトルはすでに述べたように強度比 3:1 の 2 種類のセクステットを用いてフィッティングした。ここで四重極分裂の値 $2A$ は Gubbens らによって報告されている値⁽⁵⁾を用いた。bcc Fe のスペクトルについては内部磁場がわずかに分布していることを考慮して、内部磁場を純 Fe ($=26.4 \text{ MA/m}$) に比べてわずかに小さくし、線幅を少し大きくしたものを用いている。なお、 YFe_2 と bcc Fe の 6 本の吸収線の強度比は粉末パターンで期待される強度比 3:2:1:1:2:3 を用いた。アモルファス相のダブルレットについてはスパッタリングによって得られたアモルファス相のメスバウアー効果の結果が報告されている⁽⁶⁾。それによると、このダブルレットは非対称であり、四重極分裂 $2A$ の値は 0.45 mm/s 程度で

Fig. 2 Mössbauer spectra of mechanically ground YFe_2 at room temperature. (a) grinding period for 0~24h (b) 48 and 72 h. The solid lines represent the calculated curves by least square fitting.

Table 1 Fitting parameters used for the analyses of Mössbauer spectra. H_{hf} represents the hyperfine field, IS the isomer shift, 2Δ the quadrupole splitting and Γ the line width.

Component	Fitting spectra	(Relative intensity)	H_{hf} (MA/m)	IS (mm/s)	2Δ (mm/s)	Γ (mm/s)
YFe_2	Sextet	(3)	15.4	-0.14	0.13	0.36
	Sextet	(1)	14.9	-0.14	-0.38	0.36
bcc Fe	Sextet		25.8	0	0	0.6
Amorphous Y-Fe	Asymmetric doublet		0	-0.14	0.44	0.5~0.55

あまり組成によって変化しない。このスペクトルの非対称性は四重極相互作用の分布によるものと考えられている。この結果を参考にして、ここでは2本のピークの強度比を1.1:1とし、 $2\Delta = 0.44$ mm/sとした。ただし2本のピークの積分強度は同じになるように線幅を調整してある。これらの3つの成分スペクトルの相対強度比は最小二乗法によって決定した。各成分のスペクトルとMG 12時間の結果についてフィッティングした例をFig. 3に示す。また、Fig. 2の実線のスペクトルはフィッティングした結果の合成スペクトルを示している。計算結果はおおむね実験結果を再現しているので解析方法は妥当であったと考えられる。試料の厚さ効果がなく、各成分の無反跳分

Fig. 3 Example of analyses for the Mössbauer spectra of mechanically ground YFe_2 for 12 h. The spectral components of YFe_2 , bcc Fe and the amorphous phase are also shown.

率も等しいとすると、各成分スペクトルの面積比はそれぞれの相に存在する Fe の原子数比に対応する。それを MG 時間に対してプロットしたものを Fig. 4 に示す。母相 YFe_2 に存在する Fe 原子の割合は MG の進行とともに急速に減少し、bcc Fe およびアモルファス相の Fe 原子の割合は MG 時間とともに増加する。MG 72 時間で全体の 40% の Fe 原子が bcc Fe に、50% がアモルファス相に溶け込んでいることがわかる。

次に Y 原子のほうについて考える。X 線回折やメスbauer 効果の結果は、bcc Fe はほとんど Y を固溶していないことを示唆している。したがって母相 YFe_2 中にあった Y 原子は相分解によってほとんどすべてアモルファス相の中に溶け込んでいることになる。Y が母相の YFe_2 とアモルファス相の中にだけ存在しているとすれば、各相中の Fe 原子数の割合がわかっているのだから、アモルファス相の Y と Fe の組成比を推定することができる。このようにして求めたアモルファス相の組成を Table 2 に示す。ここで注目すべき点はアモルファス相の組成は MG 時間にほとんど依存せず、中央組成付近の $\text{Y}_{0.45}\text{Fe}_{0.55}$ 程度(フィッティングの精度から考えて $\text{Y}_{0.45 \pm 0.05}\text{Fe}_{0.55 \pm 0.05}$)であることである。すなわち YFe_2 の MG によって生成するアモルファス相は一定組成である。スパッタリングによって得られる $\text{Y}_{1-x}\text{Fe}_x$ 系のアモルファス相が $0.32 \leq x \leq 0.88$ の広い組成範囲に渡っているのに対し⁽¹⁾、 YFe_2 の MG によって得られるアモルファス相が一定組成であるのは興味深い。

以上のメスbauer 効果の解析により、MG によって生じる

Fig. 4 The fraction of Fe atoms in amorphous Y-Fe, bcc Fe and mother YFe_2 as a function of the grinding period.

Table 2 Mean concentration of the amorphous Y-Fe alloy estimated from the analyses of Mössbauer spectra.

Milling time (h)	6	12	24	48	72
Concentration	$\text{Y}_{0.43}\text{Fe}_{0.57}$	$\text{Y}_{0.44}\text{Fe}_{0.56}$	$\text{Y}_{0.44}\text{Fe}_{0.56}$	$\text{Y}_{0.45}\text{Fe}_{0.55}$	$\text{Y}_{0.47}\text{Fe}_{0.53}$

Fig. 5 Grinding period dependence of Magnetization of mechanically ground YFe_2 under the magnetic field of 1.27 MA/m at room temperature. Closed and open symbols represent the experimental and calculated results, respectively.

生成相中の Fe 原子数の割合とアモルファス相の組成を決定することができた。このメスbauer 効果の解析結果が妥当であるかどうかを調べるために室温で磁化測定を行った。磁場 1.27 MA/m での単位質量あたりの磁化 M を MG 時間に対してプロットした図を Fig. 5 に ■ で示す。 M の値は MG の進行とともに最初急激に減少するが、MG 24 時間以降は変化はゆるやかになる。メスbauer 効果の解析によって YFe_2 、bcc Fe およびアモルファス相の割合が得られているので、各相における磁化の値がわかっているれば、それぞれの MG 時間後における単位質量あたりの磁化を計算することができる。母相の YFe_2 の磁化は MG 前の試料の測定結果から 9.11×10^{-5} Wbm/kg である。bcc Fe の磁化は純 Fe の値 2.74×10^{-4} Wbm/kg を用いる。アモルファス相は常磁性であるので、磁化にはほとんど寄与しないと考えられる。そこでアモルファス相の磁化を 0 として磁化の値を計算した。その結果を Fig. 5 に ○ で示す。計算値と実験値はよく一致している。これらの結果はメスbauer 効果の解析結果の妥当性を強く支持している。

V. 結 論

MG を行った YFe_2 について X 線回折、メスbauer 効果の測定を行い、以下の結果を得た。

(1) YFe_2 は MG によって相分解をおこし、bcc Fe とアモルファス相が生成する。

(2) メスbauer 効果の解析から、各相における Fe の原子数比を決定した。それによると相分解は MG の初期段階から始まっており、MG 72 時間で全体の 40% の Fe 原子が bcc Fe

に, 50%がアモルファス相に溶け込んでいる.

(3) アモルファス相の組成は $\text{Y}_{0.45}\text{Fe}_{0.55}$ 程度であり, この組成は MG 時間によらずほとんど一定である.

(4) メスbauer効果の解析結果は磁化の MG 時間変化をよく再現する.

本研究を行うに当たり, 実験上のご支援をいただいた新宮秀夫教授と石原慶一助教授に感謝します. また, 実験を手伝っていただいた橋本 均(現ダイキン工業㈱), 前田尚史(現NKK)両氏に感謝します.

文 献

- (1) J. M. D. Coey, D. Givord, A. Liénard and J. P. Rebouillat: J. Phys. F, **11**(1981), 2707.
- (2) M. Tenhover, B. M. Clemens and Pol Duwez: J. Phys. F, **12**(1982), L167.
- (3) A. Ye. Yermakov: Materials Science Forum, **88-90**(1992), 577.
- (4) H. Wada and M. Shiga: to be published in Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.
- (5) P. C. M. Gubbens, J. H. F. van Apeldoorn, A. M. van der Kraan and K. H. J. Buschow: J. Phys. F, **4**(1974), 921.
- (6) J. Chappert, J. M. D. Coey, A. Liénard and J. P. Rebouillat: J. Phys. F, **11**(1981), 2727.
- (7) 梅本 実, 五日市 剛, 岡根 功, 水野保敏, 清宮照夫, 松井一雄: 粉体および粉末冶金, **38**(1991), 957.