新進気鋭

# 強磁性材料の磁場中平衡状態図

\$123 FT 435

# 1. はじめに

磁場 B は物質の持つ磁化 M に作用し, ゼーマンエネルギ ーMB が生じることで自由エネルギーを低下させる.相に よって磁化は異なるため,相平衡が磁場によって変化する. ゼーマンエネルギーの大きさは,  $1\mu_B(\mu_B: ボーア磁子)$ の磁 化に磁場 B=1 T を印加した場合, 1 K 未満と小さい.その ため,  $10^2$  K のオーダーで行う熱処理,及びその条件を決定 する手がかりとなる平衡状態図に対しては,劇的な変化は期 待できなかった.しかしながら,強磁性体に 10 T 級の強磁 場中での熱処理を行うことで,磁場による相平衡が有意に変 化する他,その組織を制御可能であることが鉄鋼材料や強磁 性を含む系において相次いで報告された<sup>(1)-(3)</sup>.特に鉄鋼材 料については,磁場中熱測定や熱膨張測定によって $\alpha-\gamma$ 変 態温度が変化することが実験で示され<sup>(4)(5)</sup>,その状態図が磁 場で変化することが計算によって予測された<sup>(1)</sup>.

磁場中熱処理は相平衡だけでなく,導電性を有する液体の 対流抑制や,磁気力,晶出する相の磁気異方性により組織に 変化を及ぼす.そのため,磁場中熱処理によるこれらの複雑 な磁場効果を整理し,効率的な開発を行うためには,地図と なる磁場中の平衡状態図が重要となる.

本稿では、磁場中示差熱分析によって得られた磁性材料の 磁場中状態図について紹介する.また、磁場中状態図を CALPHAD(CALculation of PHAse Diagrams)法により計算 し、磁場中相平衡の再現、予測を行った.これらの結果か ら、磁場による状態図制御の可能性について考察を行う.さ らに、最近得られた MnBiの反応焼結に対する磁場効果に ついて紹介する.

## 2. 磁場中示差熱分析装置(6)-(12)

強磁場中での示差熱分析は、測定範囲やマグネットのボア 径に応じて2種類の装置を使用する.1つは、世界最高の定 常磁場を発生させる 45 T ハイブリッドマグネット (National High Magnetic Field Laboratory, Florida State Univ.)や, 東 北大学金研の 31 T ハイブリッドマグネットを使用した DTA 測定を行うための, 32 mm 室温ボア対応のプローブで ある. 試料及び参照試料の温度センサーとなるシース型 R 熱電対を石英管に挿入し,磁場中で加熱を行う.本装置を使 用し,最大磁場 45 T,最高温度 800 K までの範囲で DTA 測定が行われた<sup>(6)-(8)</sup>.

\_

井

好

もう1つのDTAシステムは、測定プローブは前者と同様 であるが、52mm対応の磁場中熱処理用電気炉に挿入する ことで測定温度範囲を拡大した.この装置は、東北大金研が 有する52mm室温ボアの無冷媒超伝導マグネット及びハイ ブリッドマグネットで使用され、これまでに、最大磁場26 T、最高温度1150Kまでの範囲で測定が行われた<sup>(6)-(12)</sup>.

#### 3. 磁場中熱分析による磁場中状態図の作成

# (1) 磁場中示差熱分析による Bi-Mn 系の磁場中状態図作 成<sup>(7)</sup>

Bi-Mn 系は, 強磁性化合物である MnBi と Mn<sub>1.08</sub>Bi を含 む. それぞれ, キュリー温度は 720 K (外挿値)<sup>(13)</sup>, 473 K と報告されている<sup>(14)</sup>. MnBi の結晶構造は図1(a)に示すよ うな六方晶 NiAs 型である. Mn<sub>1.08</sub>Bi の結晶構造は NiAs 型 の頂点の Mn 原子の一部が格子内に侵入した, Ni<sub>2</sub>In 型構造 (図1(b))が"乱れた"構造をとる<sup>(15)</sup>.  $T_{p1}$ ~628 K におけ る強磁性 MnBi から常磁性 Mn<sub>1.08</sub>Bi と液相への一次の磁気 変態を伴う分解が 2 KT<sup>-1</sup> で変化することが磁場中示差熱分 析及び磁化測定によって明らかにされた<sup>(3)(16)</sup>. また, MnBi は強い一軸結晶磁気異方性を有することを利用し,磁場中熱 処理によって Bi マトリクス中の強磁性 MnBi の組織制御が 行われている<sup>(3)(17)</sup>. そして, Bi-Mn 系は, それぞれの変態 温度が独自に磁場の影響を受けることで,状態図が大きく変 化する.

\* 鹿児島大学准教授;大学院理工学研究科物理·宇宙専攻(〒890-0065 鹿児島市郡元 1-21-35)

Equilibrium Phase Diagram of Ferromagnetic Materials in Magnetic Fields; Yoshifuru Mitsui (Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, Kagoshima)

Keywords: *MnBi, high magnetic fields, phase diagram, reactive sintering* 2015年5月26日受理[doi:10.2320/materia.54.522]



古\*



図1 六方晶 NiAs 型(a) と六方晶 Ni<sub>2</sub>In 型構造(b).



図2,3にBi-24 wt%Mnの磁場中示差熱分析曲線と相変 態温度の磁場依存性をそれぞれ示す<sup>(7)</sup>. MnBiから Mn<sub>1.08</sub>Bi +液相への包晶温度 T<sub>p1</sub> と Mn<sub>1.08</sub>Bi+液相→液相となる液相 線  $T_{\text{liq}}$ に対する磁場効果が観測された.  $T_{\text{pl}}$ では, 強磁性か ら常磁性への一次の磁気相転移と分解に伴う吸熱ピークが観 測される.液相線では、Mn<sub>1.08</sub>Biと液相の2相から液相単 相になり吸熱が終了することで、ベースラインの変化がシグ ナルとして観測される. 各々のシグナルは, それぞれ磁場に よって高温側にシフトすることがわかる. T<sub>p1</sub>への磁場効果 は, 強磁性 MnBiのゼーマンエネルギーの自由エネルギー への寄与が常磁性 Mn<sub>1.08</sub>Bi のそれより大きいことによる. また、この組成における  $T_{
m liq}$ の上昇は、 $Mn_{1.08}Bi$ のゼーマン エネルギーの自由エネルギーへの寄与による. Tlig は磁場の 二乗に比例し、 $T_{\rm p1}$ は磁場に比例して上昇する. これは $T_{\rm liq}$ において $Mn_{1.08}Bi$ が常磁性であることと、 $T_{p1}$ において MnBi が強磁性であることに起因する.

図4にゼロ磁場(a)及び18T(b)のBi-Mn磁場中状態図を 示す<sup>(7)(18)</sup>.点が実験で得られた結果を表している.磁場中 では,液相線及び包晶温度,共晶温度がそれぞれ異なる磁場 効果を示す.常磁性相 $Mn_{1.08}Bi$ と液相の間で起こる相変態 温度 $T_{liq}$ は磁場の二乗に比例して上昇することに対し,強磁 性MnBiと常磁性 $Mn_{1.08}Bi$ +液相の間の一次の磁気相転移 を含む相変態温度 $T_{p1}$ は磁場に対し線形で上昇する.そして,  $T_{p1}$ の上昇率はその他の変態温度に対し非常に大きい.その



図3  $T_{p1} \ge T_{liq}$ の磁場依存性<sup>(7)</sup>. それぞれ, 直線と二次曲線でフィッティングを行った.



図4 Bi-Mn系のゼロ磁場(a)及び18T(b)中の状態
 図.点は磁場中熱分析によって得られた値を示しており、実線は計算結果である<sup>(18)</sup>.

結果, MnBi+液相の領域が磁場に対して拡大するという結果が得られた.

# CALPHAD 法による Bi-Mn 磁場中状態図の再現及 び予測<sup>(18)</sup>

強磁性体 MnBi の磁化の温度依存性は,分子場近似によ く一致するため<sup>(16)</sup>,ゼーマンエネルギーを計算によって予 測できる.ここで,Bi-Mn系の強磁性体である MnBi 及び Mn<sub>1.08</sub>Bi のゼーマンエネルギーについて計算し,磁場中状 態図計算を行った.ゼロ磁場中状態図のモデルには, Oikawa らによって計算された熱力学パラメータ<sup>(19)</sup>を使用し た.図4における実線は計算結果を示しており,実験結果 をよく再現していることがわかる.これは,上記のように, MnBi の磁化が分子場近似でよく一致し,正確にゼーマンエ ネルギーを評価できたことによる.

一方で、状態図の磁場変化が計算によって予測されている 系にFe-Fe<sub>3</sub>C系がある.Fe-Fe<sub>3</sub>C系においては、 $\alpha$ -Fe,  $\gamma$ -Fe のゼーマンエネルギーを計算することで得られた状態図 は、これまでにいくつかの報告があるが<sup>(1)</sup>、その磁場効果は それぞれ異なっている.Garcin らが、純鉄の磁化の測定値 と分子場計算によって得られた磁化の違いを示している<sup>(5)</sup>. 相変態温度が $\alpha$ -Fe のキュリー温度以下もしくは付近とな り、この温度範囲で分子場近似を使用すると磁化は過小に評 価されてしまう.結果として、相変態温度に対する磁場効果 を過小評価することになる.

以上のように、磁場中状態図の作成には強磁性相の磁化の 評価が肝要となる.そのため、特にFeなどの分子場近似に よる磁化の評価が困難な系においては、高温強磁場磁化測定 による磁化の評価が重要となる.実験によって得られた磁化 からゼーマンエネルギーを見積もることで、磁場中状態図を 予測することが可能である.

### (3) 平衡状態図に対する磁場効果についての考察<sup>(18)(20)</sup>

相変態に対する磁場効果には、強磁性相のキュリー温度、 及び二相間のエントロピーが大きく寄与する.キュリー温度 より十分低い温度では、ゼーマンエネルギーは磁場に対して 線形となる.そのため、キュリー温度より十分低い Bi-Mn 系の  $T_{p1}$ は磁場に対し線形で上昇する.また、キュリー温度 より十分高い常磁性領域においては、ゼーマンエネルギー MBは常磁性磁化率  $\chi$  を用いて  $\chi B^2$  となり、磁場の二乗に 比例する.そのため、Bi-Mn 系における常磁性 Mn<sub>1.08</sub>Bi が 存在する組成の液相線は磁場の二乗に比例して上昇する.

次に、磁場効果の大きさについて考える.図5に相変態温 度付近における2相の自由エネルギーの関係を示す<sup>(21)</sup>.自 由エネルギーの交点が相変態温度となる.ここで、同じ大き さのゼーマンエネルギーが片方の相に加わるとする.2相の エントロピー差,つまり自由エネルギー曲線の傾きの差が小 さい場合には、磁場効果が大きくあらわれる.2相のエント ロピー差の起源となるものは、2相の組成比や結晶構造、及 び磁性である.そのため、Bi-Mn系状態図の計算結果にお いて、MnBiから液相への相境界に対する磁場効果は、 MnBi-Mn<sub>1.08</sub>Biの変態に対する磁場効果より小さくなる. これは、固相-固相間よりも固相-液相間のエントロピー差が



図5 エントロピー差と自由エネルギーの関係<sup>(20)</sup>.

大きいことによる.

状態図を磁場で有意に変化させるためには次の点が重要で ある.まず,大きなゼーマンエネルギーを有することが必要 である.つまり,状態図において,大きな磁化,かつ高いキ ュリー温度を有する強磁性相が存在する事が重要である.次 に,上記のように,二相間のエントロピー差が小さく,二相 の磁化の差が大きい場合,相平衡は大きく変化する.さらに は,Bi-Mn 系や Fe-Fe<sub>3</sub>C 系のように 100 K 程度の狭い温度 範囲で相変態が複数起こるような場合,磁場で状態図が有意 に変化する.

#### 4. 磁場中反応焼結による MnBi 合成<sup>(21)</sup>

ここまで、磁場は強磁性体の相平衡を有意に変化させるこ とを述べた.一方で、磁場は凝固や拡散、結晶成長といった 合成のプロセスにも影響する<sup>(10)(22)-(25)</sup>.これまで、磁場中 プロセスに関する様々な研究が行われ、半溶融状態や薄膜作 成過程における高温超伝導体の組織制御<sup>(23)(24)</sup>や、強磁性相 の凝固過程に対する磁場効果<sup>(22)</sup>が報告された.最近では、 磁性アモルファス合金の核生成や結晶成長に関する磁場効 果<sup>(10)</sup>が報告されている.

我々は, 強磁性体の固相反応温度における反応焼結プロセ スに着目し、その磁場効果の解明と機能最適化を進めてい る. その一つに MnBi がある. MnBi は温度上昇とともに結 晶磁気異方性が高くなるという特徴が有り<sup>(26)</sup>,磁場中熱処 理によって配向した結晶成長と,磁場配向に付随した異方的 な磁気特性の実現が期待されている.図6にゼロ磁場及び 15 T 中で反応焼結した MnBiペレットの X 線回折パターン を示す<sup>(21)</sup>. 共晶温度直下である 523 K で 5 日間の熱処理を 行い, Bi+Mn→MnBiの合成を行った.磁場中状態図にお いては,共晶温度以下では平衡状態図は変化しない. ゼロ磁 場中では、MnBi がほとんど合成されておらず、Bi の回折線 が強く観測された.15T中では、Biの強度が弱くなり、 MnBiの002回折線が強く観測された.以上の結果より、磁 場中で焼結することで、合成された MnBi は磁場方向に磁 化容易軸である c 軸が配向することがわかった. さらに, 結 晶配向効果だけでなく、非強磁性である Bi+Mn から強磁 性 MnBiの合成が著しく促進することが明らかになった. この磁場による結晶配向及び合成促進効果を反映して、磁場 中反応焼結によって合成した MnBi バルク体は、明確に異 方的な磁気特性を示すことがわかった.

上記の反応促進効果や結晶配向効果は、それぞれ磁場中に



図 6 共晶温度直下 523 K でゼロ磁場 (a) 及び 15 T 中 (b) で磁場中反応焼結した MnBi の X 線回折パタ ーン<sup>(21)</sup>. *hkl* は MnBi のミラー指数を示している.

おける強磁性 MnBi 相のゼーマンエネルギーや,熱処理温 度付近における高い結晶磁気異方性が一因として考えられる が,詳細はいまだわかっていない.目下,反応焼結過程にお ける Mn と Bi 粒の拡散及び MnBi への相変化に対する磁場 効果を明らかにするため,磁場中実験を進めている.

## 5. おわりに

本稿では、強磁場中熱処理による材料合成のための地図と なる、強磁場中平衡状態図について解説した.冒頭で述べた ように、ゼーマンエネルギーの自由エネルギーに対する寄与 は、オーダーとしては小さい.しかしながら、Bi-Mn系の ような強磁性を含み、100 K 程度の温度範囲で複数の相変態 が起こる系においては有意に状態図が変化する.最近では、 Bi-Mn系に加えFe-Fe<sub>3</sub>C系の状態図もまた、磁場によって 変化することを磁場中示差熱分析によって明らかにし た<sup>(12)</sup>.最近では、合成プロセスに対する磁場効果に関する 研究に発展させ、MnとBiからMnBiへの反応焼結が磁場 で促進することを見出した.現在、その原理解明と機能最適 化への指針構築を目指している.

今後磁場中状態図を出発点とした,組織制御や合成を含む 「磁場で創る」材料開発が期待される.また,状態図作成や 合成プロセス解明のためには,本稿で紹介した磁場中熱分析 だけでなく,組織観察や相変態のその場観察技術が重要とな るであろう.そのため,磁場中におけるその場観察や急冷技 術が望まれる.

本研究は東北大学金属材料研究所附属強磁場超伝導材料研 究センターにおいて行われました.金属材料研究所の渡辺和 雄教授及び鹿児島大学の小山佳一教授には全体にわたり研究 指導,ご助言を頂きました.また,磁場中状態図計算におい て東北大学大学院工学研究科の及川勝成教授,磁場中合成で は東北大学金属材料研究所の梅津理恵准教授のご指導及びご 助言を頂きました.本研究は、日本学術振興会特別研究員奨 励費(22-7258),東北大学グローバル COE「材料インテグ レーション国際教育研究拠点」,科研費22360285及び 26820281の支援を受けて行われました.

## 文 献

- (1) J–K. Choi, H. Ohtsuka, Y. Xu and W–Y. Choo: Scr. Mater., 43 (2000), 221–226.
- (2) M. Shimotomai and K. Maruta: Scr. Mater., 42(2000), 499– 503.
- (3) Y. Liu, J. Zhang, S. Cao, G. Jia, X. Zhang, Z. Ren, X. Li, C. Jing and K. Deng: Solid State Commun., 138(2006), 104–109.
- (4) X. Hao and H. Ohtsuka: ISIJ International, 46(2006), 1271– 1273.
- (5) T. Garcin, S. Rivoirard, C. Elgoyhen and E. Beaugnon: Acta Mater., 58(2010), 2026–2032.
- (6) K. Koyama, Y. Mitsui, E. S. Choi, Y. Ikehara, E. C. Palm and K. Watanabe: J. Alloy. Compd., 509 (2011), L78–L80.
- (7) Y. Mitsui, K. Koyama and K. Watanabe: Mater. Trans., 54 (2013), 242–245.
- (8) Y. Mitsui, K. Koyama, E. S. Choi, Y. Ikehara, E. C. Palm and K. Watanabe: J. Korean Phys. Soc., 62(2013), 1769–1772.
- (9) 三井好古,小山佳一,淡路 智,渡辺和雄:低温工学, 49 (2014),11-18.
- (10) R. Onodera, S. Kimura, K. Watanabe, Y. Yokoyama, A. Makino and K. Koyama: J. Alloy. Compd., 604 (2014), 8–11.
- (11) 三井好古,池原佑基,高橋弘紀,渡辺和雄,小山佳一:熱測 定,41(2014),43-48.
- (12) Y. Mitsui, Y. Ikehara, K. Takahashi, S. Kimura, G. Miyamoto, T. Furuhara, K. Watanabe and K. Koyama: J. Alloy. Compd., 632(2015), 251–255.
- (13) B. A. Huberman and W. Streifer: Phys. Rev. B, 12(1975), 2741–2746.
- (14) R. R. Heikes: Phys. Rev., 99(1953), 446–447.
- (15) B. W. Roberts: Phys. Rev., **104**(1956), 607–616.
- (16) K. Koyama, T. Onogi, Y. Mitsui, Y. Nakamori, S. Orimo and K. Watanabe: Mater. Trans., 48(2007), 2414–2418.
- (17) H. Yasuda, I. Ohnaka, Y. Yamamoto, K. Tokieda and K. Kishio: Mater. Trans., 44(2003), 2207–2212.
- (18) Y. Mitsui, K. Oikawa, K. Koyama and K. Watanabe: J. Alloy. Compd., 577 (2013), 315–319.
- (19) K. Oikawa, Y. Mitsui, K. Koyama and K. Anzai: Mater. Trans., 52(2011), 2032–2039.
- (20) Y. Mitsui, K. Koyama, K. Oikawa and K. Watanabe: AIP Proc., 1618(2014), 269–272.
- (21) Y. Mitsui, R. Y. Umetsu, K. Koyama and K. Watanabe: J. Alloy. Compd., 615 (2014), 131–134.
- (22) F. Gaucherand and E. Beaugnon: Physica B, **346–347** (2004), 262–266.
- (23) Y. Ma, K. Watanabe, S. Awaji and M. Motokawa: Appl. Phys. Lett., 77 (2000), 3633–3635.
- (24) K. Watanabe, T. Inoue and S. Awaji: Adv. Sci. Technol., 75 (2010), 187–191.
- (25) H. Fujii and S. Tsurekawa: Phys. Rev. B, 83(2011), 054412.
- (26) X. Guo, X. Chen, Z. Altounian and J. O. Ström–Olsen: Phys. Rev. B, 46(1992), 14578–14582.

