

# 強磁性材料の磁場中平衡状態図

三井好古\*

## 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、 $1\mu_B$  ( $\mu_B$ : ボア磁子) の磁化に磁場  $B=1\text{ T}$  を印加した場合、 $1\text{ K}$  未満と小さい。そのため、 $10^2\text{ K}$  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  $10\text{ T}$  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<sup>(6)-(12)</sup>

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  $45\text{ T}$  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  $31\text{ T}$  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、 $32\text{ mm}$  室温ボア対応のプロープである。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  $45\text{ T}$ 、最高温度  $800\text{ K}$  までの範囲で DTA 測定が行われた<sup>(6)-(8)</sup>。

もう 1 つの DTA システムは、測定プロープは前者と同様であるが、 $52\text{ mm}$  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  $52\text{ mm}$  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  $26\text{ T}$ 、最高温度  $1150\text{ K}$  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  $\text{Mn}_{1.08}\text{Bi}$  を含む。それぞれ、キュリー温度は  $720\text{ K}$  (外挿値)<sup>(13)</sup>、 $473\text{ K}$  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<sub>p1</sub> ~  $628\text{ K}$  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  $2\text{ K T}^{-1}$  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て、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]

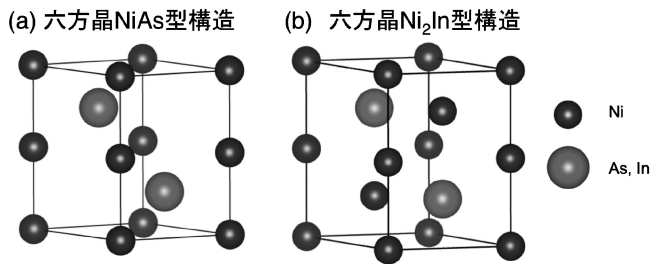


図1 六方晶 NiAs 型(a)と六方晶 Ni<sub>2</sub>In 型構造(b).

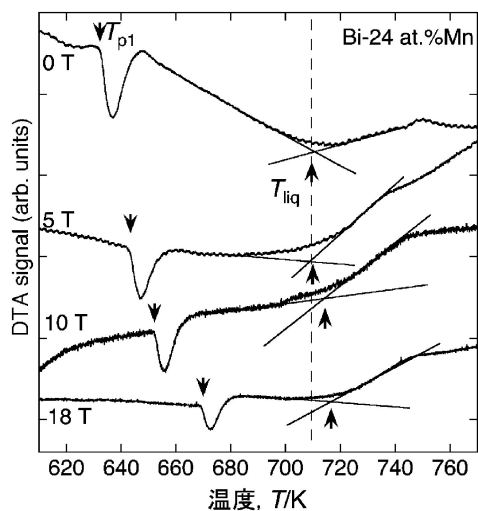


図2 Bi-Mn の磁場中示差熱分析曲線<sup>(7)</sup>.

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  $T_{p1}$  と Mn<sub>1.08</sub>Bi + 液相 → 液相となる液相線  $T_{liq}$  に対する磁場効果が観測された.  $T_{p1}$  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.  $T_{p1}$  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  $T_{liq}$  の上昇は, Mn<sub>1.08</sub>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.  $T_{liq}$  は磁場の二乗に比例し,  $T_{p1}$  は磁場に比例して上昇する. これは  $T_{liq}$  において Mn<sub>1.08</sub>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18 T(b)のBi-Mn 磁場中状態図を示す<sup>(7)(18)</sup>. 点を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<sub>1.08</sub>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<sub>1.08</sub>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

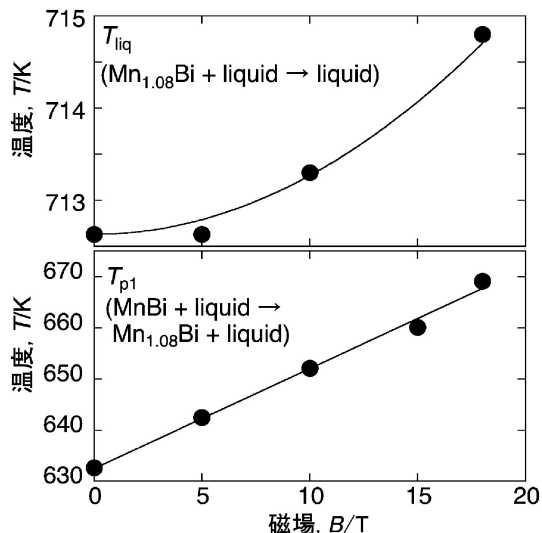


図3  $T_{p1}$  と  $T_{liq}$  の磁場依存性<sup>(7)</sup>. それぞれ, 直線と二次曲線でフィッティングを行った.

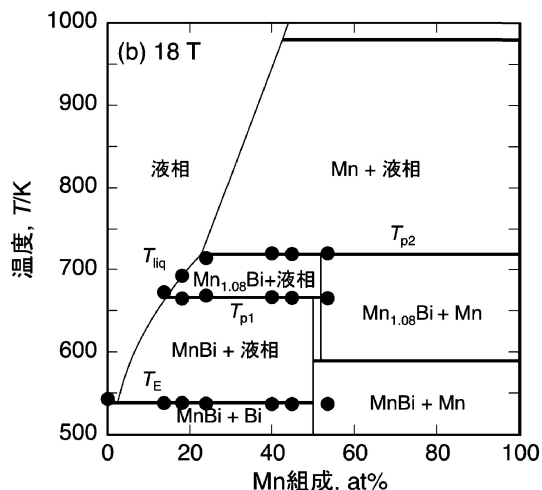
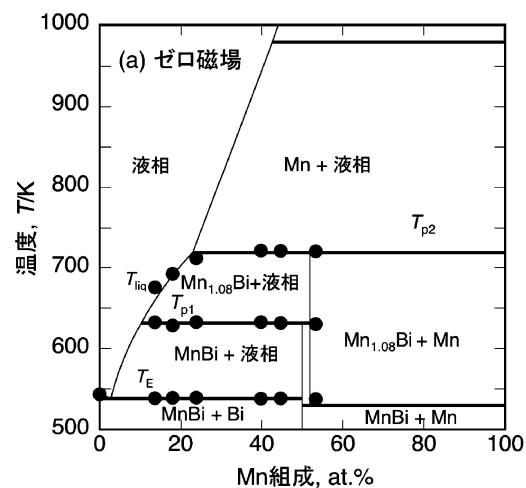


図4 Bi-Mn 系のゼロ磁場(a)及び18 T(b)中の状態図. 点は磁場中熱分析によって得られた値を示しており, 実線は計算結果である<sup>(18)</sup>.

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.

## (2) 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

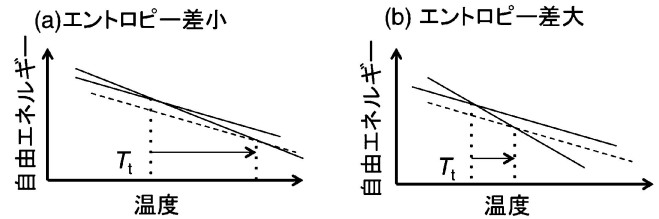


図 5 エントロピー差と自由エネルギーの関係<sup>(20)</sup>。

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。15 T 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

