

# 強磁場中溶解・合成のその場観察装置の開発

## Development of *in-situ* observation system for in-field melting and synthesizing of materials

三井好古<sup>1</sup>, 宮崎泰樹<sup>2</sup>, 前田健作<sup>1</sup>, 高橋弘紀<sup>1</sup>, 小山佳一<sup>2</sup>, 宇田聡<sup>1</sup>, 渡辺和雄<sup>1</sup>

<sup>1</sup>東北大・金研, <sup>2</sup>鹿児島大・理工

Y. Mitsui<sup>1</sup>, D. Miyazaki<sup>2</sup>, K. Maeda<sup>1</sup>, K. Takahashi<sup>1</sup>, K. Koyama<sup>2</sup>, S. Uda<sup>1</sup>, and K. Watanabe<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University

<sup>2</sup>Faculty of science, Kagoshima University

### 1. はじめに

材料開発において、材料の合成や分解過程についてその場観察することが重要である。最近、10 T 超級の超伝導マグネットの開発、普及により、磁場中熱処理、磁場中物性測定が広く行われるようになった。磁場を利用した機能材料について、磁場中示差熱分析や、磁場中電気抵抗測定、磁化測定、X 線回折測定といった磁場中測定、磁場中その場観測が行われてきた。ここで、材料の合成に対する磁場効果の理解をさらに深めるためには、材料の形態について、磁場中で視覚的にその場観察する技術が重要である。

最近、二元化合物 MnBi の相平衡が磁場によって大きく変化することが見だされた。Fig.1 に Chen によって報告された Bi-Mn 二元系の平状態図[1]を示す。Bi-Mn 平衡状態図では、特に、強磁性 MnBi → 常磁性 Mn<sub>1.08</sub>Bi + 液相の一次の磁気相転移を伴う包晶反応温度  $T_{p1}$  が磁場で 2 K/T と大きく上昇する。この包晶反応による分解と合成は磁場で制御可能なことがこれまでに強磁場中示差熱分析や磁化測定によって報告されている[2]。本研究では、磁場中合成に伴う試料形態のその場観察をするモデル物質として、MnBi に着目する。

我々は、10 T 強磁場中溶解観察を目指し、100 mm 室温ボアを有する 10 T 無冷媒超伝導マグネットと組み合わせる溶解観察システムの開発を開始した。本稿では、磁場中観察に向けた予備実験として、Sn の融解観察、Mn-Bi 合金のゼロ磁場中の溶解観察の結果について報告する。

### 2. 装置概要

強磁場中溶解観察装置の概略図を Fig. 2 に示す。φ10 mm の石英管内にφ6 mm の石英管を挿入し、試料を保持する。また、試料空間は、油回転ポンプによって、真空排気することが可能である。

試料の観察は、プローブの外部に設置した CCD カメラによって行う。試料温度は、シース型の R (Pt-PtRh) 熱電対を石英管に挿入し、試料と接することで測定する。また、本装置は内部に挿入した試料保持用石英管の外に、もう 1 対のシース型 R 熱電対

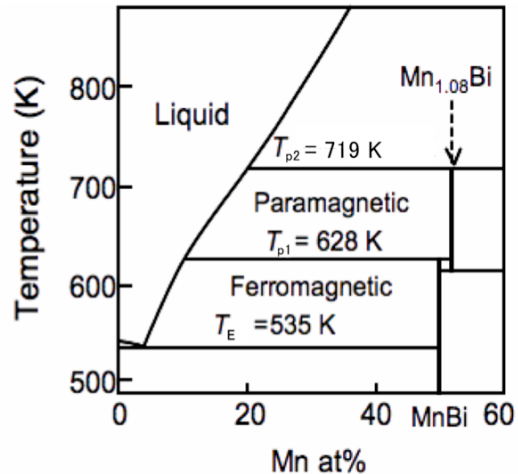


Fig.1 Bi-Mn phase diagram [1].

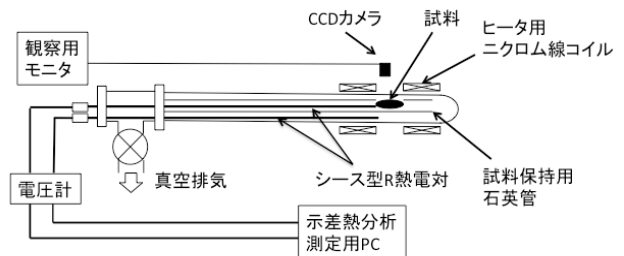


Fig.2 Schematic illustration of the equipment.

を挿入することでリファレンス温度とし、試料の示差熱分析を行うことが可能である。示差熱分析と形態観察を同時に行うことで、分解、融解のような吸熱反応や、凝固、合成のような発熱反応と試料形態の変化を対応させることが可能である。

### 3. Sn の溶解観察

本装置の予備実験として、Sn の溶解を観察した。試料は、無誘導巻した非磁性ニクロム線コイルによって加熱した。Fig.3 に溶解前と溶解後の Sn の写真を示す。Fig.3(a)のように、3 の球状の粒状試料を

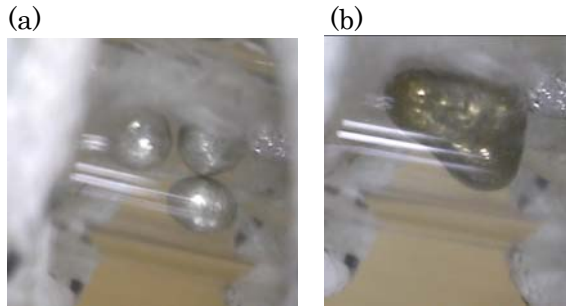


Fig.3 The photo of the Sn balls at room temperature (a) and at  $T > 505$  K.

設置した。室温から温度を上昇させ、Snの融点である505 K以上になると、Fig.3(b)のように、それぞれの粒が融解し、結合する様子が観測された。このとき、示差熱分析曲線では融解に対応した吸熱ピークを観測することができた。

#### 4. Mn-Bi に対するゼロ磁場溶解観察

##### 4.1 示差熱分析

作製した観察用プローブを使用し、ゼロ磁場中でのMn-Biの示差熱分析及び形態変化を観測した。実験は東北大金研宇田研究室の試料観察装置にプローブを組み合わせて行った。昇温速度は10 K/min、室温から800 Kまでの温度範囲で観察した。

Fig.4にMn-Biの示差熱分析曲線を示す。450 Kから800 Kまでの範囲で、3つの吸熱ピークが観測された。それぞれの吸熱ピークは、BiとMnBiの共晶反応、MnBiから $Mn_{1.08}Bi$ と液相への分解、 $Mn_{1.08}Bi$ からMnと液相への包晶反応に対応している。それぞれの分解温度は、 $T_E = 530$  K,  $T_{p1} = 620$  K,  $T_{p2} = 705$  Kとなり、報告されているBi-Mn平衡状態図[1]から見積もられる分解温度より10 K程度低く観測された。これは、試料が大きいため試料中での温度勾配ができていたことによると考えられる。

##### 4.2 形態観察

Fig.5にMn-Biのそれぞれの試料温度における写真を示す。室温から温度を上昇させると $T_E < T < T_{p1}$ である573 Kにおいて、試料全体が暗色化した。これは、Bi-Mn状態図によれば、液相が現れたことと対応する。次に、 $T_{p1} < T < T_{p2}$ である633 Kでは、試料全体の青黒色への変色が観測された。この温度では、包晶反応により $MnBi \rightarrow Mn_{1.08}Bi + \text{液相}$ となり、液相が出現する。673 Kでは、再び試料全体が黒に変色した。しかし、 $Mn_{1.08}Bi$ からMnと液相への包晶反応温度 $T_{p2}$ より上の温度領域である723 Kでは、試料表面の随所に金属光沢が現れた。これは、Mnの偏析によるものか、液相が試料表面に染み出したこ

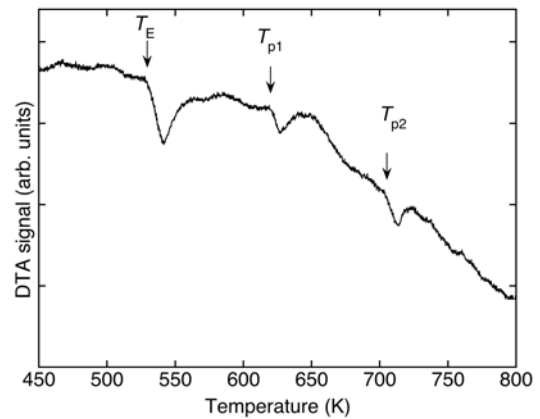


Fig.4 DTA curve for Mn-Bi.

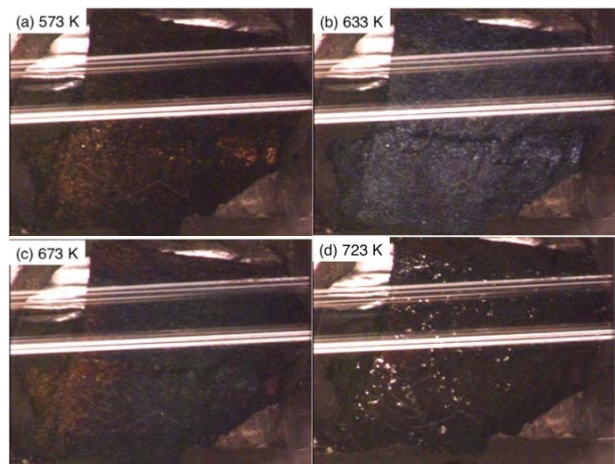


Fig.5 The morphology of Mn-Bi alloy at (a) 573 K, (b) 633 K, (c) 673 K, and (d) 723 K.

とによる。

以上のように、Mn-Bi試料に対し、分解に対応した形態変化を観測することに成功した。

#### 5. まとめ

強磁場中・高温下における融解や合成のその場観察のための測定装置を製作し、ゼロ磁場中での予備実験を行った。本装置を使用し、Snの融解やMn-Biの分解を観測した。示差熱分析及び形態変化のその場観察を同時に行うことで、Mn-Biの分解と形態変化について、対応づけることができた。

今後は、10 T無冷媒超伝導マグネットと本装置を組み合わせることで、強磁場中溶解観察を行う予定である。

#### 参考文献

- [1] T. Chen, J. Appl. Phys. 45, 2358 (1974).
- [2] K. Koyama *et al.*, Mater. Trans. 48, 2414 (2007).