

強磁場中示差熱分析測定による Mn-Bi 二元系の強磁場中平衡状態図の作成

Development of high field equilibrium diagram for Mn-Bi binary system by high field differential thermal analysis experiments

東北大・金研 三井好古, 渡辺 和雄

鹿児島大・理工 小山佳一

東北大・工 及川勝成

Y. Mitsui¹, K. Koyama², K. Oikawa³, and K. Watanabe¹

¹ Institute for Materials Research, Tohoku University

² Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University

³ Graduate School of engineering, Tohoku University

1. はじめに

電場や、圧力といった外場を利用し、相状態を制御する材料開発が盛んに行われている [1,2]。磁場もまた、温度、圧力と同様、材料の相状態を決定する重要な外場パラメータであり、磁場中熱処理を行うことで、永久磁石の保磁力向上効果や、鉄鋼材料の組織制御などが報告されている [3,4]。一方で、強磁性体 MnBi において、磁場印加によって相変態温度が 2 K/T という大きな値で変化することが報告された。

強磁性体 MnBi は室温で六方晶 NiAs 型をとる強磁性体である[5]。室温から昇温すると、 $T_t \sim 628$ K で磁気一次相転移に伴い、常磁性 $Mn_{1.08}Bi$ と液相の Bi に分解する。この分解を伴う磁気変態温度 T_t は 2 K/T で増加することが、磁化測定($B < 10$ T)や、磁場中示差熱分析測定($B < 14$ T)によって明らかになった[6,7]。

さらに、Koyama らは世界最高定常磁場(45 T)中の示差熱分析測定を行い、30 T 以上では、包晶反応 ($Mn_{1.08}Bi \rightarrow Mn + \text{liquid Bi}$, 719 K at 0 T)温度 T_m でさえ上昇する(45 T 印加で 4 K 上昇)ことを明らかにした[8]。この結果は、磁場によって磁気相転移温度だけでなく、状態図全体を制御できることを示唆している。MnBi は c 軸に一軸異方性をもつため、状態図が磁場によって変化することで相状態と組織を同時に制御できる可能性が示唆される。Mn-Bi 二元系の磁場による相平衡状態の変化を明らかにするためには、組成の異なる Mn-Bi について、系統的な実験を行うことが必要である。

本研究では、Mn-Bi 二元系の磁場中における相平衡状態を明らかにするために、様々な組成の Mn-Bi 合金について磁場中示差熱分析測定を行い、Mn-Bi 磁場中平衡状態図を作成した。

2. 実験方法

Mn-Bi 試料は、化学量論比の Mn, Bi をアーク溶解後、アルゴン雰囲気中で 573 K, 523 K(13at.%, 18at%,)の熱処理を 5 h 施すことで作製した。作製したインゴットは粉末にし、質量分析(ICP-OES), 室

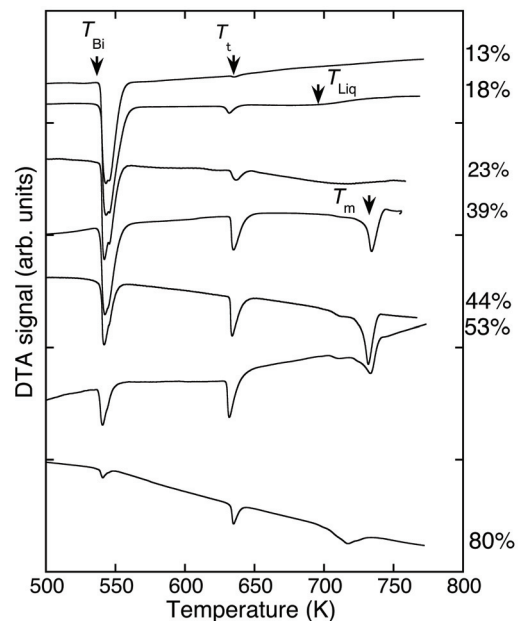


Fig.1 DTA curves of the Mn-Bi system ($B=0$ T)

温 X 線回折測定で組成および相をそれぞれ確認した。作製したすべての組成の試料で、単体の Bi, 低温相 MnBi, Mn-rich の試料では単体の α -Mn による回折ピークが観測された。

磁場中示差熱分析測定では、30 mm 室温ボア対応示差熱分析システム[9]を使用した。昇温速度 6-7 K/min で室温から 753 K, $0 \leq B \leq 18$ T の範囲で測定を行った。磁場印加には、18 T, 15 T, 10 T 無冷媒超伝導マグネット(それぞれ 50 mm, 50 mm, 100 mm 室温ボア)を使用した。Mn-Bi 粉末試料は 50 mg, 参照試料には Al_2O_3 粉末を 20 mg 使用した。

3. 実験結果及び考察

Fig.1 に それぞれの試料のゼロ磁場中での示差熱分析曲線を示す。吸熱ピークおよび、液相への変態温度 T_{Liq} は、ベースラインからの変化をオンセットで決定した。すべての組成で、Bi の融解による吸熱ピーク($T_{Bi} \sim 535$ K)が観測された。これは、X 線回折

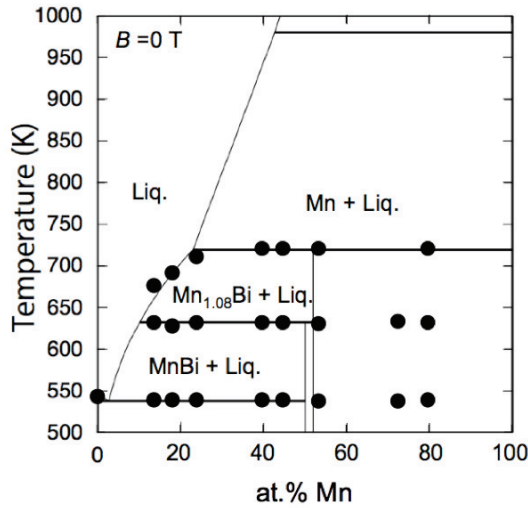


Fig.2 Mn-Bi phase diagram in a zero field. Circles and lines indicate the data obtained by DTA experiments and calculation, respectively.

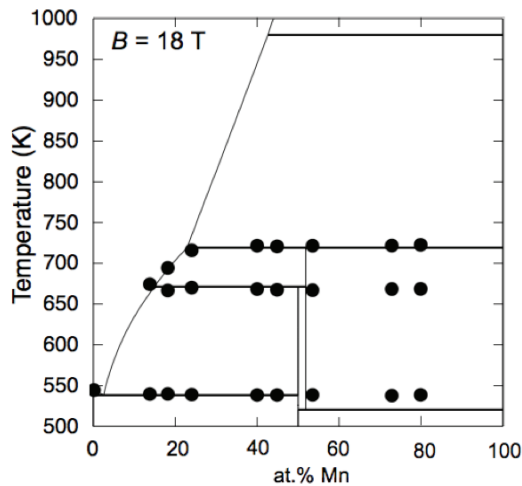


Fig.3 Mn-Bi phase diagram in 18 T. Circles and lines indicate the data obtained by DTA experiments and calculation, respectively.

測定の結果と矛盾しない。また、Mn-rich の組成においても MnBi-Mn_{1.08}Bi 変態に由来する吸熱ピークを観測しているが、これは、X 線回折測定において、すべての組成で低温相 MnBi が主相であることと矛盾しない。

Fig.2 に 0 T の示差熱分析測定及び計算から求めた平衡状態図を示す。計算平衡状態図は、熱力学統合ソフト Thermo-Calc を使用して作成した。さらに、磁場中の平衡状態図は MnBi 相、Mn_{1.08}Bi 相のゼロ磁場中における自由エネルギーにそれぞれの相のゼーマンエネルギーを加えることで作成した。それぞれの相のゼーマンエネルギーは、分子場計算に

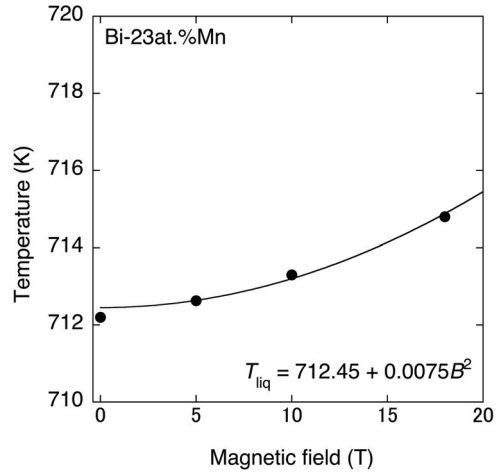


Fig.4 Magnetic field dependence of melting temperature of Bi-23at.%Mn obtained by high field DTA experiments.

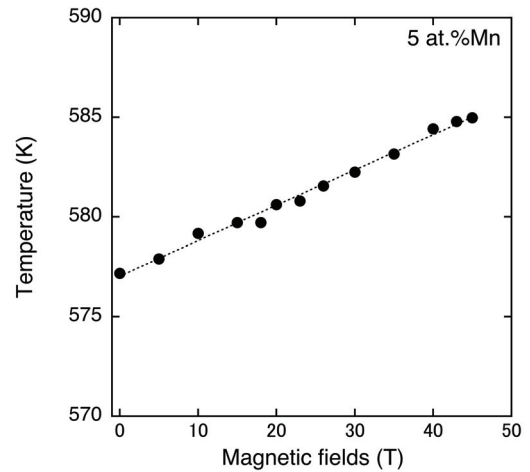


Fig. 5 Magnetic field dependence of melting temperature of Bi-5at.%Mn obtained by the calculation.

よって求めた。それぞれの相の磁気モーメント、キュリー温度は、Heikes, Roberts によって報告されている値を使用した[10,11]。磁場中示差熱分析によって得られた結果と計算によって得られた平衡状態図は矛盾しない。さらに、実験及び計算から得られた 18 T 中 Mn-Bi 平衡状態図を Fig.3 に示す。計算結果は磁場中示差熱分析によって得られた実験結果をよく再現している。このことから、Mn-Bi 二元系の磁場中における相平衡状態の変化は、MnBi 相と Mn_{1.08}Bi 相のゼーマンエネルギーの利得によって説明できることが示唆される。

Fig.4 に Bi-23at.%Mn の液相への変態温度の磁場依存性を示す。実験結果から得られた液相への変態温度は、磁場の 2 乗に比例し上昇する。これは、Mn_{1.08}Bi がこの温度範囲で常磁性であるため、ゼーマンエネルギーが磁場の二乗に比例することに対応

している。一方で、Fig.5 に Bi-5%at.Mn の MnBi →液相の変態温度の磁場依存性を示す。この組成では、変態温度は直線的に変化すると考えられる。これは、MnBi 相は強磁性であるため、MnBi 相のゼーマンエネルギー MB が磁場に対して線形で変化すると考えられるためである。

さらに、MnBi → Mn_{1.08}Bi 変態温度は磁場印加によって 2 K/T という大きな値で上昇する。ゼロ磁場中で Mn_{1.08}Bi →液相へと変態する組成であっても、磁場中では変態の様式が MnBi →液相へと変化する可能性がある。このとき、変態の様式が変化することによって、磁場依存性は 2 次から線形へと変化すると予想される。

4. まとめ

磁場中示差熱分析測定を行い、Mn-Bi 磁場中平衡状態図を作成した。Mn-Bi 二元系において、磁場中における平衡状態の変化は MnBi 相、Mn_{1.08}Bi 相のゼーマンエネルギーが主な原因であることが明らかになった。

45 T 中示差熱分析によって報告されていた、包晶反応温度 T_m 、磁気変態温度 T_l の磁場による変化に加え、液相への変態温度も磁場によって変化することが明らかになった。この結果は、Mn-Bi 平衡状態図全体が磁場によって変化していることを示唆している。

謝辞

本研究は、日本学術振興会特別研究員奨励費の助成をうけたものである。

参考文献

- [1] R. Shimura, K. Nakamura, S. Uda, J. Cryst. Growth 330 (2008) 3873-3877.
- [3] H. Kato, T. Miyazaki, M. Sagawa, and K. Koyama, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 4230-4232.
- [4] M. Shimotomai, and K. Maruta, Scripta Mater. 42 (2000) 499-503.
- [5] C. Guillaud J. Phys. Radium 12 (1951) 223-227.
- [6] K. Koyama, T. Onogi, Y. Mitsui, Y. Nakamori, S. Orimo and K. Watanabe, Mater. Trans. 48 (2008) 2414.
- [7] Y. Liu, J. Zhang, S. Cao, G. Jia, X. Zhang, Z. Ren, V. Jing, and K. Deng, Solid State Commun. 138 (2006) 104-109.
- [8] K. Koyama, Y. Mitsui, E.S. Choi, Y. Ikeraha, E. Palm, and K. Watanabe, J. Alloy. Comp. 509 (2011) L78-80.
- [9] 小山佳一、池原佑基、三井好古、高橋弘紀、渡辺和雄 東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター 平成 21 年度年次報告 pp. 147-148.
- [10] B. W. Roberts, Phys. Rev. 104 (1956) 607-616.
- [11] R.R. Heikes, Phys. Rev. 99(1955) 446-447.