

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 19 日現在

機関番号：12701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656012

研究課題名(和文) 強磁場中過冷却による強磁性液体の実現

研究課題名(英文) Potential of magnetic fluid for supercooling metal under magnetic field

研究代表者

山本 勲 (YAMAMOTO, Isao)

横浜国立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40242383

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：Gd-Hg, Co-Sn, Mn-Biの3つの系で合金を作製し、強磁場中で加熱冷却し、過冷却液体金属の磁性発現の可能性を追究した。低融点の強磁性金属を得るべくGdHg6なる金属間化合物を作製したが大気中で不安定な物質であった。CoSn3は使用目的に適合する合金を得られなかった。Mn10Bi90の磁場中加熱冷却実験を行った結果、固体表面に磁性流体特有のスパイク現象の徴候とみられる凹凸が観測され、強磁性流体の可能性を示唆した。

研究成果の概要(英文)：The Gd-Hg, Co-Sn and Mn-Bi alloys were prepared to study the physical properties in order to realize the magnetic phase transition of supercooled liquid metal. The magnetic properties in the sample were observed by magnetic measurement before heating and after cooling under a magnetic field. Some anomaly shapes were recognized for the Mn10Bi90 alloy. This unevenness could indicate appear of magnetism in the supercooling liquid.

研究分野：応用電磁物性

キーワード：強磁性液体 過冷却 強磁場効果 磁性発現 磁性流体

1. 研究開始当初の背景

強磁場効果のひとつの研究領域に、相転移に対する磁場効果がある。相転移温度の変化はクラウジウス-クラペイロンの式に磁気エネルギー項を導入し、理論的に予測される。事実、相転移によって磁化率が変化する場合、磁場によって磁気エネルギーが融点を増加または減少させることが知られている。また、凝固に関しては、強磁場による対流抑制が種結晶の生成と結晶成長を妨げるために、過冷却状態が安定化し、見かけの凝固温度が低下するという強磁場効果もよく知られている実験事実である。

室温で強磁性を示す金属を加熱するとキュリー温度において強磁性が失われ、さらに加熱を続けるとキュリー温度より遥かに高い温度で融解する。このため、強磁性を示す固体金属は液体状態においては強磁性を示すことはない。

過冷却液体は融点以下に冷却した液体であるが、その物性は未だ説明されていない部分が多い。近年、ミクロスケールにおいて過冷却液体中の原子・分子がクラスターを形成し、固体的な性質を持つことが観測された。過冷却が大深度になるほどクラスターは巨大化すると考えられている。キュリー温度以下の大深度過冷却液体ではクラスター内で比較的長距離の交換相互作用が働く結果、磁気モーメントが揃い、キュリー温度の上下で異なる磁性が発現し、磁気相転移が起こる可能性がある。

本研究では、融液の過冷却状態を強磁場を印加することによって安定化させ、キュリー温度以下の流体状態での磁性発現を追求した。

2. 研究の目的

以上の背景から、融点とキュリー点が近い合金が研究対象となり得る。低融点の強磁性金属が望ましいが、そのような単金属はなく、合金の情報も極めて少ない。そこで、本研究ではまず強磁性金属と低融点金属から成る数種類の合金を作製し、その物性を評価した。次いで、新たに高温磁気天秤を構築し、強磁場中で過冷却を試み、液体金属の磁気相転移すなわち「強磁性液体の実現」に挑戦した。過冷却液体の磁気相転移は全く未知であるが、ヒステリシスを示すような強磁性的か、あるいは超常磁性的かが判明すれば、過冷却液体のクラスター間あるいはクラスター内に磁壁が存在するかしらないかというような知見も得られると考えられる。

3. 研究の方法

強磁性金属の Co は融点 1495°C であり一般の電熱線を使用した電気炉で融解は難しい。加えて高温炉を超電導マグネットのボア内に設置するとマグネット本体に重大なダメージを与える危険が高い。室温付近で強磁性を示す 4 つの金属 Fe, Co, Ni, Gd の融点はいず

れも 1300°C 以上で高いので、Co 同様に単体では研究対象に向かない。そこで、本研究ではこれらの強磁性種を含む 2 元合金を研究対象とした。室温で強磁性を示す金属と低融点金属を組み合わせた Gd-Hg 系、Co-Sn 系、Mn-Bi 系について研究を行った。

(1) Gd-Hg 系合金は、報告されている希土類 Re と水銀の合金のうち水銀リッチ合金 ReHg_6 を参考に GdHg_6 の作製を試みた。実験を進める際に化合物の酸化が著しいことが判明したので、準備段階から Ar 置換したグローブバッグ内で Gd と Hg のモル比が 1 : 6 になるように合計 5 g 程度を計量した。石英製の試験管に入れ、さらに SUS316 製耐圧反応容器に封入した。グローブバッグから取り出した反応容器内の気体を再度、大気圧程度の Ar と置換した後、反応容器を小型電気炉を用いて約 500 °C で 5~7 時間加熱した。生成物として図 1 の挿図のような金属光沢のある黒灰色の固体が得られたが、大気中では一瞬で酸化・分離してしまう非常に不安定な物質であった。そのため、Ar 雰囲気下で開封し、肉厚 10 μm のマークチューブに封じて、Rigaku 製 RAXIS-Rapid-F (線源 Cu-K α) を用いて粉末 X 線回折測定 (XRD) を行い、結晶構造を解析した。また、生成物を石英管に真空封入して、磁気天秤による磁気測定を行った。

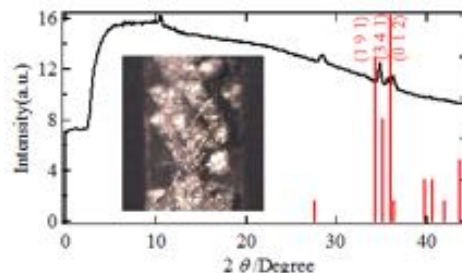


図 1. GdHg_6 の XRD パターン (黒実線)。 LaHg_6 のパターン (赤縦線) と一致した。挿図は

(2) Co-Sn 系合金としては、 CoSn_3 が報告されているが、さらに Sn リッチな相 (CoSn_4 と CoSn_5) を狙って前述の電気炉を用いての作製方法に加えて、Ar 雰囲気中でアーク溶解炉を用いた合金作製も行なった。この合金は大気中でも安定であったため、大気中で Rigaku 社製 mini Flex II を用いた XRD および Quantum Design 社製 SQUID 磁化測定装置と磁気天秤を用いて磁気測定を行なった。

(3) Bi-Mn 系合金は近年広く研究されており、強磁性から常磁性への転移温度 (360°C) が磁場印加により上昇することが報告されている。相図から判断して適当だと思われる Mn-10 at.% とその前後の 7 at.% と 50 at.% 合金を研究対象に選んだ。それぞれ約 3 g をアーク溶解炉を用いて作製した。各試料を乳鉢で粉末にした後、XRD および磁気天秤による磁化測定を行った。また、0.5g 程度を石英管に取り分けて Ar 封入し、加熱・冷却用の試料

管を作製した。Bi-Mn 系合金については図 2 に示した装置を用いて加熱・冷却実験を行った。縦型超伝導マグネットの上部に電気炉を設置し、さらにその直上に磁気測定用の電子天秤を固定した。急冷実験の際は超伝導マグネットボア内に水槽を設置して水冷した。まず磁場中心より $z = 200$ mm 上方の位置に試料管を天秤から吊り下げ、室温で磁化測定を行った。次に試料管を炉の中心 ($z = 440$ mm) まで引き上げ 600 °C まで加熱し 0.16 T (磁場中心で 10 T) まで励磁した。熱した試料を試料管ごと $z = 200$ mm の位置まで落とし、 5.6 T の磁場中で空冷による徐冷ならびに水冷による急冷 (最大 24 K/s) を行った。十分に冷却した後、合金の形状変化を観察し、室温で再度磁化測定を行った。

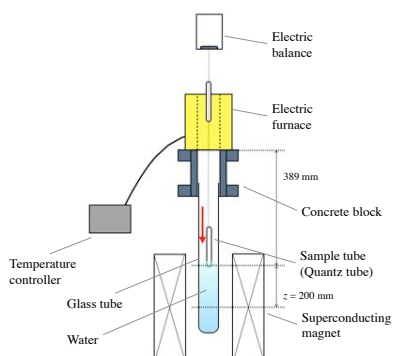


図 2. 磁場中過冷却実験装置。

4. 研究成果

(1) GdHg₆ 合金の XRD 測定結果を図 1 に示した。35° 付近に複数のピークを観測した。Gd-Hg 系では JCPDS カードには記録されていないピークであったが、同系の希土類金属間化合物である LaHg₆ のデータ (図 1 の赤バー) とほぼ同じ位置にピークをもつことから、これまでに報告されていない化合物 GdHg₆ が作製された可能性がある。結晶系を斜方晶と仮定して格子定数を算出したところ、 $a = 9.574$ Å, $b = 28.538$ Å, $c = 4.968$ Å であった。パイレックス製試験管に真空封入した生成物の磁気天秤を用いた磁気測定の結果、温度 $T = 293$ K では磁化は磁束密度 2 T まで直線的に増加し、 $\chi = 0.16$ J/T²kg の常磁性体であった。交流法による磁気測定の結果、 $T = 20$ K の低温までに磁気転移は認められなかった。

(2) Co-Sn 系合金は Co と Sn のモル比が 1 : 3, 1 : 4, 1 : 5 となるように計量し、アーク溶解炉を用いて作製した。合金試料の XRD パターンは CoSn₃ が主成分であることを示したが、文献値にはないピークが見られ、これまで報告されていない化合物が発見された可能性も否定できない。CoSn₃ について磁気天秤を用いて磁化測定の結果 ($B \leq 2.0$ T, $T = 293$ K) を行った結果を図 3 に示した。磁化が飽和傾向を示し強磁性的であったが、質量磁化率は金属 Co より 4 桁小さい値であった。SQUID による磁化の温度依存性測定を行った結果、

図 3 の挿図に示すようにキュリー温度は $T_C = 294$ K であった。キュリー温度近傍で磁化を測定したため、質量磁化率は飽和せず、その値も小さくなったと考えられる。キュリー温度と融点の測定の結果からその差は 350 K であり、合金を作製することにより Co 単体よりも差がわずかに小さくなったことを確認した。しかし、依然として融点は高く、Co-Sn 系は合目的ではないと判断した。

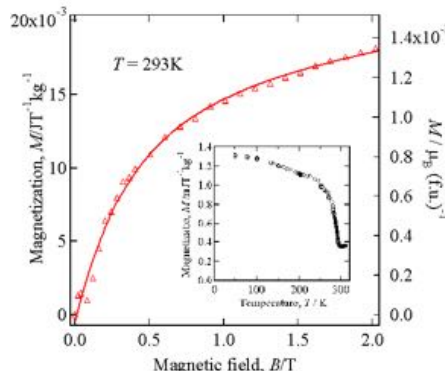


図 3. Co-Sn 系合金の磁化曲線 ($T = 293$ K)、挿図は磁化の温度依存性。

(3) Bi₅₀Mn₅₀ 合金は X 線回折解析の結果を図 4 に示した。報告されている BiMn のピークの他に Bi と Mn の単体のピークが見られた。したがって合金試料は単相の均一な BiMn ではなかった。Bi リッチな組成比ほど、Bi ピークが顕著になったが、新しい相は現れなかった。磁化測定では各試料は図 5 のように磁化が飽和傾向を示す強磁性体であることを確認した。過去に報告された BiMn と比較すると飽和磁化の値は小さいが、本研究は単相の BiMn の作製を目的としたものではない上に、加熱して一旦融解するので、この試料を用いて強磁場中での加熱・冷却実験を行った。

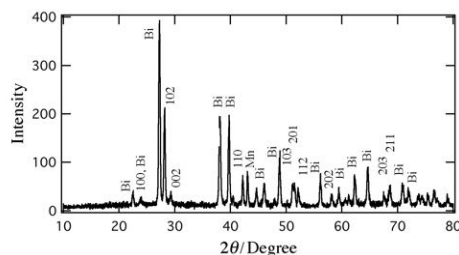


図 4. Bi₅₀Mn₅₀ 合金の XRD パターン。

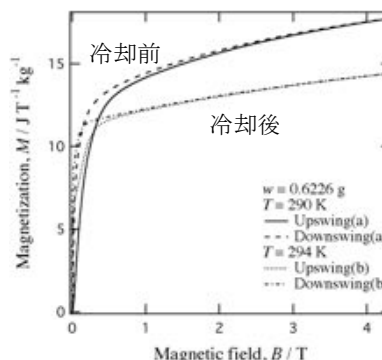


図 5. Bi₅₀Mn₅₀ の磁化曲線。

3種類の合金試料すべてで、冷却後に磁化の値は減少した(図5)。冷却過程での磁気転移を観測するべく、*in situ* 磁気測定を試みたが、温度測定に用いた光温度計が表面の温度しか捉えないことにより再現性に乏しく、空冷、水冷とも目的とした磁氣的挙動は見られなかった。

Mn 10 at.%試料においても同様に磁化の減少が見られた。しかしながらこの試料は図6(b)のように冷却後の試料表面に特徴的な変化を見出した。わずかながら凹凸を確認した。

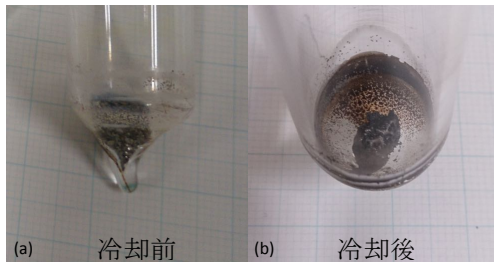


図 6. Bi₉₀Mn₁₀ の磁場中冷却前後の写真。

油に磁性粉末を混ぜた市販の磁性流体には磁場中でスパイク現象が見られる、スパイク現象は、表面エネルギーと磁気エネルギーと重力下での位置エネルギーの3つが複合的に働き、表面に規則的な凹凸が出現する。また、丸底の試験管では壁面に一部が張り付く。

過冷却液体金属に磁気相転移が起こった場合、金属の比重が大きいため高い山はできず、比較的小さな凹凸ができると予想される。図6(b)の写真は、無磁場で凝固した通常の丸い形状と異なり、まさに表面に凹凸が出現し、試料管壁面に金属が張り付いている様子が見て取れる。このことは、過冷却液体金属の磁気相転移を示唆するものである。

現在までに過冷却状態での合金の磁化磁気相転移を示す十分な実験結果は得られていない。しかし、これまでに過冷却液体合金での磁氣的挙動観測を目的とした研究は行われてこなかったため、今回の実験装置の作製ならびに強磁場下での加熱・冷却により通常の融解とは異なる試料の形状変化を観測したという結果は、過冷却液体金属の磁性の研究を進める上で重要な知見である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計7件)

- ① Rio Murase, Shun Ozawa, Isao Yamamoto, Magnetic Phase Transition for Supercooled Liquid of Bi-Mn II, 14a-D11-10, DVD 09-131 (2015年3月13日、東海大)。
- ② 村瀬理映, 小澤瞬, 山本勲, Bi-Mn系過冷却液体金属の磁気相転移、第75回応用物理学会秋期学術講演会、18p-A24-11, 予稿集 DVD (2014年9

月18日、北大)。

- ③ Rio Murase, Tiger Imai, Yuuta Kimura, Shun Ozawa and Isao Yamamoto, Magnetic phase transition of supercooled liquid metal, 6th International Workshop on Materials Analysis and Processing in Magnetic Fields (MAP6), P-12, Abs. p. 71 (8-11, July 2014, Okinawa, Japan)。
- ④ 村瀬理映, 今井大雅, 西川徹, 小澤瞬, 山本勲, 強磁性種を含む低融点合金の作製と評価、第61回応用物理学会春季学術講演会、20a-F4-2, 予稿集 DVD, (2014年3月20日、青学大相模原)。
- ⑤ 村瀬理映, 今井大雅, 西川徹, 小澤瞬, 山本勲, 低融点強磁性金属の探索 II、第8回日本磁気科学会年会、P-08, 要旨集 p. 65-66 (2013年11月21日、東北大学片平さくらホール)。
- ⑥ 今井大雅, 村瀬理映, 西川徹, 小澤瞬, 山本勲, 磁場中過冷却液体の磁性、第74回応用物理学会秋期学術講演会、18p-A2-7, 予稿集 DVD (2013年9月18日、同志社大京田辺キャンパス)。
- ⑦ 今井大雅, 村瀬理映, 小澤瞬, 山本勲, 低融点強磁性金属の探索、第7回日本磁気科学会年会、P-18, 要旨集 pp. 81-82, (2012年11月20日、京大益川ホール)。

[その他]

ホームページ等

<http://www.isaoy-lab.ynu.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 勲 (YAMAMOTO, Isao)

横浜国立大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：40242383