

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 25 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630261

研究課題名(和文) L10-Ni(Mn,Zn)合金における反強磁性相+常磁性相の新規磁気相分離の解明

研究課題名(英文) Miscibility Gap between Antiferromagnetic and Paramagnetic Phases in the NiMn-NiZn Pseudo-Binary System

研究代表者

大沼 郁雄 (Ohnuma, Ikuo)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：20250714

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：強磁性・常磁性の相分離と同様に反強磁性・常磁性の相分離が予想される。本研究ではNiMn-NiZn擬二元系合金において反強磁性相分離を調査した。

Ni<sub>50</sub>(Mn<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)<sub>50</sub>擬二元系合金のネール点(TN)とL10/B2変態温度を決定した。熱処理した合金の組織観察とXRDによる結晶構造同定を行った。600～700℃で熱処理したNiMn/NiZn拡散対の組成プロファイルをEPMAを用いて測定した。拡散対においてTNをまったく濃度ギャップが確認された。また、Ni<sub>50</sub>(Mn<sub>0.94</sub>Zn<sub>0.06</sub>)<sub>50</sub>合金をTN直下の680℃で熱処理した試料において、母相の結晶粒界から第二相の相分離が確認できた。

研究成果の概要(英文)：It is well-known that the miscibility gap between ferro- and para-magnetic phases, so-called "Nishizawa horn", appears along the Curie temperature (TC) curve. It is expected that such a miscibility gap also appears between antiferro- and para-magnetic phases across the Neel temperature (TN) curve due to the excess Gibbs energy of antiferromagnetism. In this study, the miscibility gap between antiferromagnetic and paramagnetic phases in the NiMn-NiZn pseudo-binary system was investigated.

Neel temperatures in the NiMn-NiZn pseudo-binary system was determined by DSC and VSM, which decreases with increasing Zn content. In the microstructure of the NiMn/NiZn diffusion couple heat-treated at 700℃ for 3 months, a clear interface was recognized. Two-phase microstructures were also obtained in Ni<sub>50</sub>(Mn<sub>47</sub>Zn<sub>3</sub>) alloy heat-treated at 680℃ for 1 and 3 months. In conclusion, the existence of the miscibility gap between antiferro- and para-magnetic phases along the TN curve was confirmed.

研究分野：材料組織学

キーワード：反強磁性合金 状態図 ネール点 相分離 規則不規則変態

### 1. 研究開始当初の背景

Fe, Co, Ni 等の強磁性体の相安定性について、磁気比熱が自由エネルギーに及ぼす影響が定量的に解析されており、二元系ないしは多元系合金の相平衡に大きな影響を及ぼすことが広く知られている。図1(b)に Co-Cr 二元系の研究代表者らによる計算状態図を示した。fcc-Co ( $\gamma$ ) の磁気変態点 ( $T_C$  1121°C) が Cr の添加により急激に低下し、 $T_C$  に沿って角状の「強磁性相 + 常磁性相の磁気相分離」いわゆる“Nishizawa Horn”が現れ、さらに低温では同じ理由で hcp-Co ( $\alpha$ ) の相分離が現れる。hcp-Co-Cr の薄膜相分離組織は磁気記憶媒体として、情報化社会において欠かせない材料となっている。以上のような強磁性に起因する相分離は、図1(a)に示した自由エネルギーの磁気項  $\Delta G_{\text{mag}}$  が強磁性相に付加されることで、自由エネルギー曲線に上に凸の領域が現れることが定量的に評価され、熱力学解析によって第三元素の影響などが定量的に予測されている。

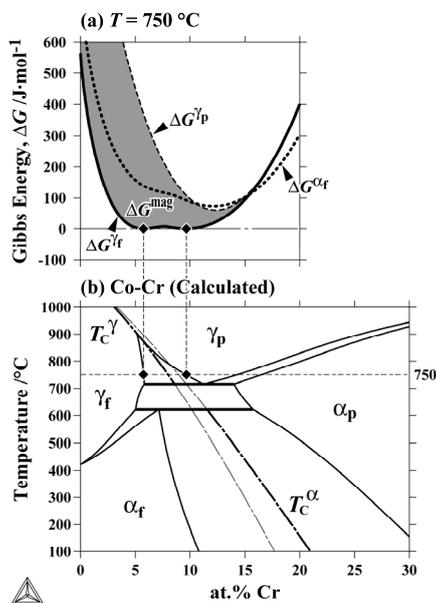


図1 Co-Cr系磁気相分離

### 2. 研究の目的

原理的には反強磁性相の  $\Delta G_{\text{mag}}$  によって、同様の相分離が生じることが予見されるが、多くの反強磁性体 (Cr, MnO, FeO, NiO 等) のネール点  $T_N$  は高々 500K 程度であり、実用的な状態図と組織制御を行う上で温度が低すぎるために、未だかつて反強磁性に起因する

相分離の報告は無い。Ni-Mn 二元系の Ni:Mn=1:1 の組成近傍に現れる  $L_{10}$  規則構造の NiMn 相は、スピンバルブ磁気抵抗センサーにおいて、磁化方向を固定するためのピン層に用いられる反強磁性体として注目されており、図2に示すように、高いネール点 ( $T_N$  760) を有することが予測されている。

研究代表者らは、この  $L_{10}$ -NiMn の Mn を Zn に置換して作製した  $L_{10}$ -Ni(Mn,Zn)合金の  $T_N$  が Zn 量の増加に伴い急激に低下し、 $T_N$  に沿って「反強磁性相 + 常磁性相の磁気相分離」が現れることを熱力学解析より予測した。

本研究では、この反強磁性相分離を世界に先駆けて発見し、定量的な相平衡の決定と、状態図に基づいた組織制御により新たな機能性磁性材料を提示することを目的とする。

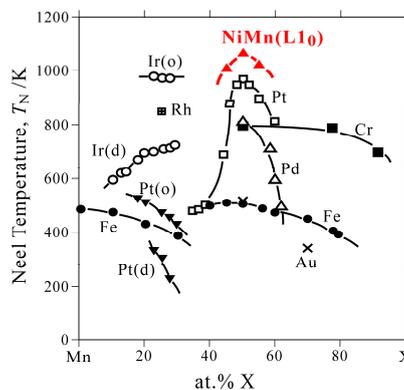


図2 Mn-X合金のネール点 ( $T_N$ )

### 3. 研究の方法

「反強磁性  $\text{NiMn}(L_{10})$ 相 + 常磁性  $\text{Ni}(\text{Mn,Zn})$  ( $L_{10}$ )相の磁気相分離」の存在を立証し、その平衡組成を決定するために、以下の実験と解析を実施した。

#### (1) Ni(Mn,Zn)擬二元系合金の作製

高周波誘導溶解により  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$  合金を作製した。Zn の沸点 ( $T_b = 906^\circ\text{C}$ ) は  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$  合金の融点 ( $T_m = 1020^\circ\text{C}$ ) より低いいため、高周波溶解炉を用いた通常の溶解による合金の作製は困難である。本研究では、 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$  合金の小片に、適量の Ni ワイヤとショット状の Zn を混合した原料を透明石英管に真空封入し、電気炉において  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  の速度で  $900^\circ\text{C}$  まで昇温した後、 $900^\circ\text{C}$  で 12 時間保持した。さらに  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  で  $1150^\circ\text{C}$  まで昇温し、 $1150^\circ\text{C}$  で 12~30 時間保持した後、電気炉が

ら試料を取出し、空冷・凝固し、 $Ni_{50}(Mn_{50-x}Zn_x)$  擬二元系合金のインゴットを得た。インゴットから試験片を切出し、 $800 \sim 850^\circ C$  で1日間溶体化熱処理を施した後、氷水中に焼入れて得られた試料を以下の実験に供した。

(2) XRD による結晶構造の確認

$Ni_{50}Mn_{50-x}Zn_x$  擬二元系合金の溶体化試料を粉碎し、リガク製 SmartLab 9PWA による X 線回折実験（室温）に供した。

(3) DSC による熱分析

$Ni_{50}(Mn_{50-x}Zn_x)$  擬二元系合金の溶体化試料より  $10 \sim 30mg$  程度の小片を切り取り、Netzsch 製 DSC404C を用いた熱分析により、合金試料の変態温度を測定した。

(4) VSM と SQUID による磁気特性調査

$Ni_{50}(Mn_{50-x}Zn_x)$  擬二元系合金の反強磁気特性を確認することとネール点 ( $T_N$ ) を測定することを目的として、試料振動型磁力計 (VSM: Vibrating Sample Magnetometer) および超伝導量子干渉素子 (SQUID: Superconducting Quantum Interference Device) 磁束計を用いて、溶体化試料の磁化を測定した。

(5) 拡散対法による相分離の確認

高周波誘導溶解で作製した  $Ni_{50}Mn_{50}$  合金と上述した方法で作製した  $Ni_{50}Zn_{50}$  合金を約  $5mm$  の厚さに切出し、 $900^\circ C$  で1日間の溶体化熱処理を行った後、熱間加工プロセスシミュレータ (Thermec Master Z) により以下の条件で加熱・圧縮接合した。

- 加熱温度:  $650^\circ C$
- 圧縮応力: 約  $400 MPa$
- 昇温速度:  $10^\circ C/sec$
- 保持時間:  $10 min$
- 冷却速度:  $60^\circ C/min$  (炉冷)

(6) 合金法による平衡組成の測定

$Ni_{50}(Mn_{50-x}Zn_x)$  擬二元系合金の溶体化試料を  $500 \sim 800^\circ C$  の所定の温度で、 $3 \sim 180$  日の所定の時間熱処理を施し、反強磁性 - 常磁性相分離の生起を FE-EPMA (JEOL JXA-8500F) により確認し、相分離が確認された試料について、その平衡組成を測定した。

4. 研究成果

(1)  $Ni(Mn,Zn)$  擬二元系合金の組織

図3に  $800 \sim 850^\circ C$  で1日間溶体化熱処理

を施した後、氷水中に焼入れて得られた溶体化試料の組織を示した。溶体化温度における  $B2$  構造から、焼入れにより  $L1_0$  構造にマルテンサイト変態した組織が観察されるが、いずれの試料も溶体化温度において、単相となっていることが確認された。

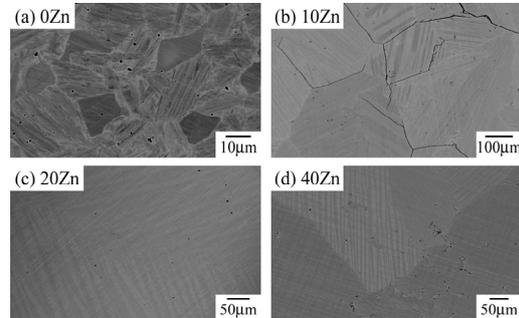


図3  $Ni_{50}Mn_{50-x}Zn_x$  擬二元系合金の組織

(2) XRD による結晶構造の確認

図4に  $Ni_{50}Mn_{50-x}Zn_x$  擬二元系合金の X 線回折実験の結果を示す。いずれの試料においても、 $fcc$  構造の基本反射が確認されているが、 $L1_0$  構造に起因する規則反射は観察されなかった。これは、合金を構成する  $Mn(54.94)$ ,  $Ni(58.71)$ ,  $Zn(65.37)$  の原子量 ( ) 内の数値) に大きな差が無いために、X 線の原子散乱因子の差も小さいために規則反射が検出できなかったものと考えられる。X 線回折の結果から計算した  $L1_0$  構造の格子定数を図5に示した。 $a$  軸と  $c$  軸の格子定数  $a$  と  $c$  および  $c/a$  がいずれも  $34at.\%Zn$  近傍で変化している。これは、X 線回折の実験を行った室温において、 $34at.\%Zn$  近傍で反強磁性と常磁性の磁気相転移が生じることを示唆している。

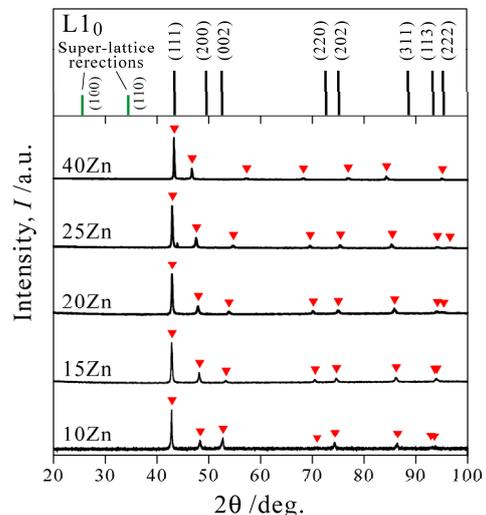


図4  $Ni_{50}Mn_{50-x}Zn_x$  擬二元系合金の X 線回折

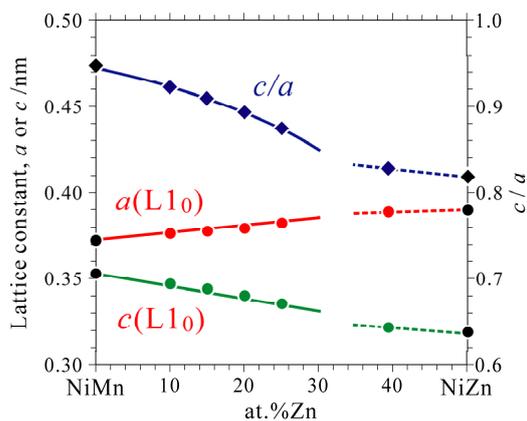


図5 Ni<sub>50</sub>Mn<sub>50-x</sub>Zn<sub>x</sub> 擬二元系合金の格子定数

### (3) DSC による熱分析

図6にDSC熱分析の測定結果を示す。Znを含まない(a) Ni<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub>合金においては、650~740°Cの範囲でB2 L<sub>10</sub>のマルテンサイト変態に伴う変態潜熱が検出される。一方、Znを10at.%添加した(b) Ni<sub>50</sub>Mn<sub>40</sub>Zn<sub>10</sub>合金では、B2 L<sub>10</sub>の変態潜熱よりも低温域において、二次変態の特有のピークが観察された(黄色の領域)。NiMn(L<sub>10</sub>)二元系合金ではネール点( $T_N$ )がB2 L<sub>10</sub>変態温度(約710°C)より高い760°Cと見積もられているために、 $T_N$ に対応するピークを検出することができないが、Znを10at.%添加することにより、B2 L<sub>10</sub>温度と $T_N$ が逆転し、図6(b)のDSC曲線に $T_N$ のピークが明瞭に現れた。

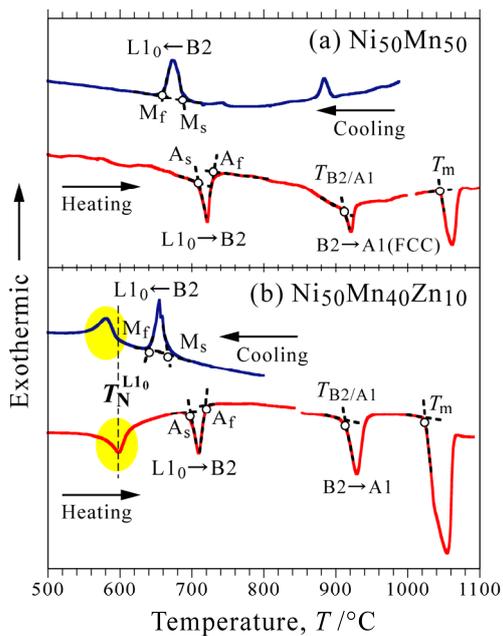


図6 DSCによる熱分析

### (4) VSMとSQUIDによる磁気特性調査

図7にSQUIDによるNi<sub>50</sub>Mn<sub>20</sub>Zn<sub>30</sub>合金の磁化測定結果に基づく $1/\chi$ ( $\chi$ は磁化率)の温度変化を示した。450K(177°C)近傍の曲線の折曲がり方が $T_N$ に対応し、 $T_N$ 以上の直線部分を $1/\chi=0$ に外挿すると、外挿線が温度軸と負の温度領域で交わる。これは反強磁性合金の典型的な特徴であり、これよりNi<sub>50</sub>(Mn<sub>50-x</sub>Zn<sub>x</sub>)擬二元系合金が反強磁性合金であることが確認できた。図8のVSMにより測定した磁化曲線には、矢印で示したShoulder部が観察される。この温度がDSC熱分析における $T_N$ にほぼ一致していることから、VSMによる磁化測定とDSC熱分析、常温以下の $T_N$ については、SQUIDによる磁化測定の結果に基づき、Ni<sub>50</sub>(Mn<sub>50-x</sub>Zn<sub>x</sub>)擬二元系合金の $T_N$ を図9のように決定した。

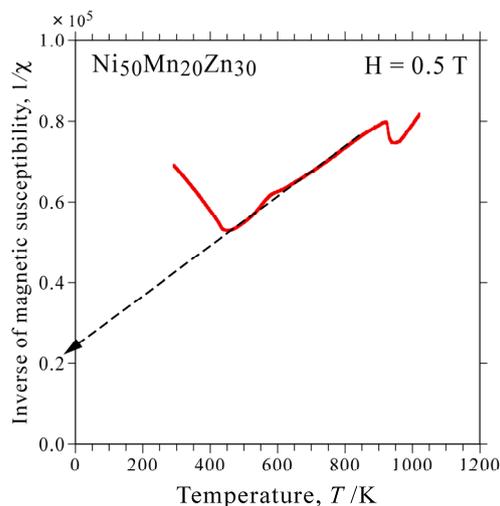


図7 Ni<sub>50</sub>Mn<sub>20</sub>Zn<sub>30</sub>合金の $1/\chi$ -温度曲線

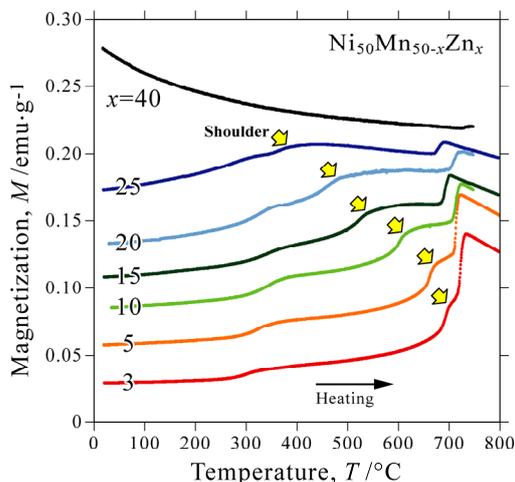


図8 Ni<sub>50</sub>Mn<sub>50-x</sub>Zn<sub>x</sub>合金の磁化測定(VSM)

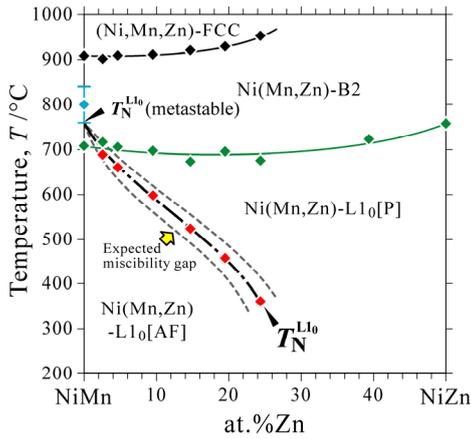


図9 Ni<sub>50</sub>(Mn<sub>50-x</sub>Zn<sub>x</sub>)擬二元系合金の  $T_N$

(5) 拡散対法による相分離の確認

図10に650°Cで14日間熱処理した拡散対の組織写真(反射電子像)と接合界面を挟んだ濃度プロファイルを示した。組織写真には、相分離に対応する明瞭な界面は観察されないが、濃度プロファイルには、Mn リッチ側に Mn と Zn の明瞭な濃度ギャップが測定された。この濃度ギャップにより、反強磁性相と常磁性相の相分離の存在が確認できた。

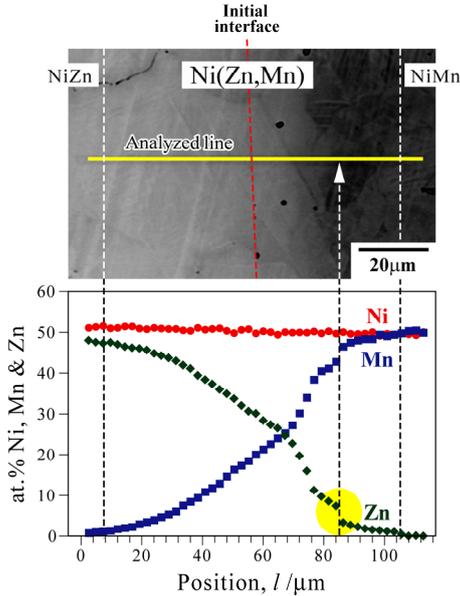


図10 NiMn/NiZn 拡散対 (650°C × 14日)

(6) 合金法による平衡組成の測定

図11にNi<sub>50</sub>Mn<sub>47</sub>Zn<sub>3</sub>合金を680°Cで長時間熱処理して得られた2相組織の反射電子像を示した。いずれの組織においても、Matrix相の結晶粒界に第2相(PPT)が析出している。FE-EPMAにより、Matrix相とPPT相の

組成を分析した結果を合わせて示した。熱処理時間を1ヶ月~6ヶ月に延ばしても、両相の組成はほとんど変化していないことから、1ヶ月の熱処理でほぼ平衡状態に達しているものと判断できる。

図12に拡散対法と合金法により決定した  $T_N$  に沿って現れる反強磁性相と常磁性相の相分離の測定結果をまとめて示した。拡散対法により決定した相分離の幅が合金法の幅より広くなる傾向が確認できる。これは、相分離組成近傍において熱力学因子が小さくなる結果、原子の拡散が遅くなることに起因しており、合金法による測定結果がより確かな平衡組成と考えられる。

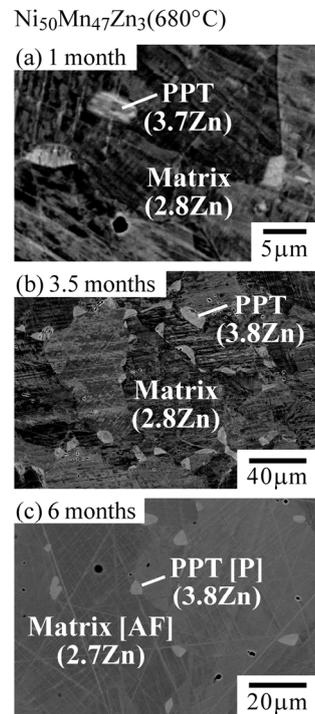


図11 Ni<sub>50</sub>Mn<sub>47</sub>Zn<sub>3</sub>合金の二相組織 (680°C)

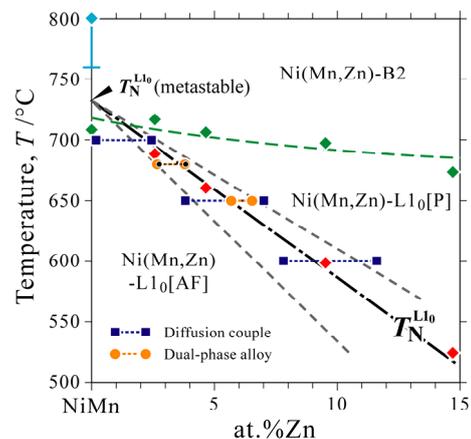


図12 NiMn-NiZn 擬二元系状態図

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 3 件 )

Ikuo Ohnuma, Atsuko Tanno, Xiao Xu,  
Ryosuke Kainuma : Experimental  
Investigation of Miscibility Gap between  
Antiferromagnetic and Paramagnetic Phases  
in the NiMn-NiZn Pseudo-Binary System,  
CALPHAD XLIV, 2015/5/31-6/5, Loano,  
Italy.

丹野敦子, 水口知大, 長迫実, 大森俊洋,  
大沼郁雄, 貝沼亮介 : NiMn-NiZn 擬二元系  
合金における反強磁性誘起相分離, 日本金  
属学会秋期講演大会, 2014 年 9 月 24-26  
日, 名古屋大学, 愛知

Atsuko Tanno, Kazuhiro Minakuci, Makoto  
Nagasako, Toshihiro Omori, Ikuo Ohnuma  
and Ryosuke Kainuma : Experimental  
investigation of the anti-ferro-magnetically  
induced miscibility gap in the NiMn-NiZn  
pseudo-binary system, TOFA2014,  
2014/9/7-11, Brno, Czech Republic.

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

大沼 郁雄 ( OHNUMA, Ikuo )  
東北大学・大学院工学研究科 准教授  
研究者番号 : 20250714