

機関番号：17701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25630268

研究課題名(和文) Mn基強磁性体の強磁場中過冷却凝固過程の解明と磁石材料開発

研究課題名(英文) The study on supercooling and solidification process of Mn-based ferromagnets under high magnetic fields

研究代表者

小山 佳一 (Koyama, keiichi)

鹿児島大学・理工学域理学系・教授

研究者番号：70302205

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)：磁場中熱分析溶解同時観測装置を開発し、100 mm室温空間ポアを持つ無冷媒型超伝導マグネット(最大磁場10 T、東北大金研強磁場センター設置全国共同利用装置)に組み込み実験を行った。Mn-Bi合金について実験した結果、最大磁場10T、温度：290-770 Kの範囲で、MnBi、Mn<sub>1.05</sub>Bi+液相、Mn<sub>1.08</sub>Bi、Mn+液相への分解を熱分析と試料形態の変化で捉えることに、世界で初めて成功した。強磁場によって、液相+Mnの過冷却状態が異なることも見出した。得られた実験結果に基づいた強磁場中熱処理で、MnBiバルク磁石を合成した。

研究成果の概要(英文)：For studying in-field process of melting and solidification visually and quantitatively, in-situ observation system with differential thermal analysis (DTA) utilized in high temperature and high magnetic field was developed. Decomposition processes of the bulk sample of ferromagnetic MnBi were directly observed with collecting DTA data under a high field of 10 T for 290-770 K. When the temperature was over decomposition point (MnBi → paramagnetic Mn<sub>1.08</sub>Bi + liquid), liquid phase appeared on the sample surface. When the temperature was over peritectic temperature (~ 700 K: Mn<sub>1.08</sub>Bi → Mn + liquid), the sample surface was broken and a large quantity of the liquid phase appeared from the sample. The decomposition temperature increased from 620 K for a zero field to 638 K for a magnetic field of 10 T. A magnetic field effect on the supercooling state of Mn + liquid → Mn<sub>1.08</sub>Bi and MnBi was observed. MnBi bulk magnets were synthesized by heat treatment under a high field.

研究分野：磁気物理学

キーワード：金属物性 構造機能性材料 磁性

1. 研究開始当初の背景

近年、脱レアメタル磁石研究開発が国内外で急速に進んでいる。我が国では、NIMSを中心とした「省エネ磁性材料の開発」やJSTの「革新的次世代高性能磁石の創成の指針構築」などが進められている。これらは、主にネオジム磁石中の脱 Dy レアメタルと 200°C 以上使用ネオジム磁石の開発を目的に、粒界制御や副相制御、粒径制御、多層膜制御で研究を進めている。

一方、申請者は基盤研究 B (22360285: H22-H25 年度) の助成のもと、「強磁性合金の強磁場中平衡状態図」を調査してきた。その成果の一つに、強い一軸異方性を持つ MnBi 磁石 (強磁性消失温度 750 K) の合成温度が磁場により 2 ケルビン/テスラ (K/T) で上昇することを見出した。

MnBi 磁石は、その強磁性消失温度が 750 K にあるにもかかわらず、640 K で常磁性 Mn<sub>1.08</sub>Bi と液相に分解する (包晶反応温度)。国内での強磁場実験の結果は、45 T の強磁場で Mn+Bi から強磁性 MnBi が直接合成できることを示唆していた。さらに、分子場理論をもとにして磁気エネルギーの利得を取り入れた、二元平衡状態図プログラムも開発し、実験結果をよく再現することを示した。このプログラムを用いて磁場 45 T の計算では、常磁性相 Mn<sub>1.08</sub>B がほぼ消失し、液相+Mn から直接強磁性 MnBi の合成の可能性を示した。

しかし、米国強磁場施設で世界最高一定磁場 45 T を用いた実験結果、未だ約 5 K の常磁性領域が存在している。これは、あと約 3 T の磁場に相当していた。

これを克服するために、強磁場中で液相と Mn の過冷却状態を作ることによる MnBi 磁石の結晶化を目指すこととした。

2. 研究の目的

本研究の目標は、(1) 強磁場中で熱分析と同時に溶解・凝固をその場観測できる装置を開発し、(2) 磁場中で MnBi の分解過程と凝固過程、過冷却過程を観測、(3) 強磁場中で MnBi バルク磁石合成を試みることである。

3. 研究の方法

(1) 強磁場中溶融・凝固その場観測装置 (磁場中熱分析溶解同時観測装置) の開発: 100mm ボア、10T の強磁場中で示差熱分析をしながらその場観測もできる装置を作成した。この装置は、将来、強磁場中で過冷却状態から外部刺激を与えるジグを取り付けられることを考慮した設計とした。

(2) 磁場中で MnBi の分解過程と凝固過程、過冷却過程を観測: 鹿児島大学において、Mn<sub>100-x</sub>Bix (x = 50, 55, 60, 70, 80) 試料は、アーク炉を用いて合成された。強磁場実験は、東北大学金属材料研究所附属強磁場超伝導材料研究センターで行われた。

4. 研究成果

(1) 磁場中熱分析溶解同時観測装置の開発:

図 1 と図 2 に、開発した磁場中熱分析溶解同時観測装置のシステム概略図と、電気炉部 (a) およびディスプレイ画面 (b) の写真を示す。

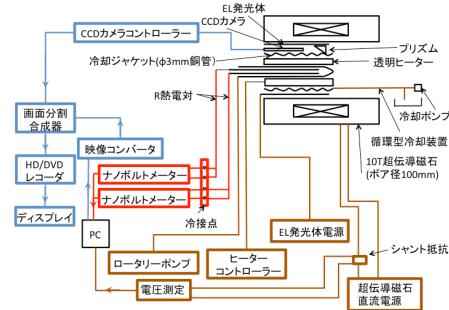
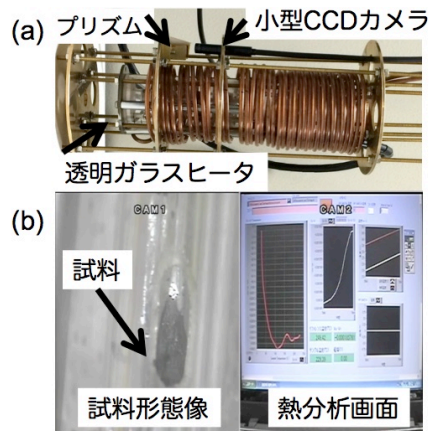


図 1 実験装置システム概略図。

熱分析には片方を封じた石英管の中にサンプル温度を測定するための R 熱電対 (Pt-PtRh) を挿入し、細い石英管の中にリファレンス温度として、1 対の R 熱電対を挿入したものを挿入し示差熱分析を行なうことが出来るようにした。試料の加熱には透明ガラスヒーター (BLAST 社製) を用いた。この透明ガラスヒーターをジグで固定し、自作水冷ジャケットを巻いて固定した。さらに試料空間の観察のために、CCD カメラとプリズムを側面に固定した。EL 発光体を電気炉周囲に配し、試料空間の照明とした。以上のシステムによって、示差熱分析と試料の溶解観察を同時に行うことが可能である。また、試料観察映像と示差熱分析の様子は、画面分割合成機などを用いてディスプレイに表示し、記録した。実験は 10 T 磁場中で室温から 741 K までの温度範囲で行なった。



磁場中溶解その場観測同時熱分析画面写真

図 2 磁場中熱分析溶解同時観測装置電気炉部 (a) およびディスプレイ画面 (b)。

(2) 磁場中で MnBi の分解過程と凝固過程、過冷却過程を観測：

H25 年度に開発した磁場中熱分析溶解同時観測装置を東北大学金属材料研究所附属強磁場超伝導材料研究センターの 10T 無冷媒型超伝導マグネットに組み込み、強磁性合金  $Mn_{100-x}Bi_x$  の分解過程と合成過程の磁場中直接観測を行った。

図 3 に MnBi ( $x=50$ ) について、ゼロ磁場と 10 T 強磁場中熱分析と溶解同時観測結果を示す。MnBi  $\rightarrow$  MnBi+液相へ分解する温度  $T_E$  は磁場によって変化しない。温度  $T_E$  で、試料表面に液相が出現することを確認した(図中赤丸に囲まれた部分)。一方、MnBi  $\rightarrow$   $Mn_{1.05}Bi$ +液相へ分解する温度  $T_{p1}$  は、磁場印加によって、約 2 K/T で上昇することを確認した。719 K で、 $Mn_{1.05}Bi \rightarrow Mn$ +液相に分解する状態の観測にも成功した。

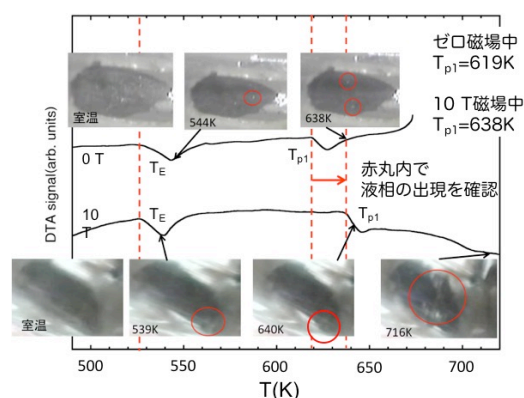


図 3 MnBi ( $x=$ ゼロ磁場および 10T 強磁場中熱分析溶解同時観測結果。

719 K 以上で、液相の出現や合金の分解に伴う試料形状の変化は確認できたが、Bi 液相に比べ、MnBi や  $Mn_{1.05}Bi$  から出現する液相は極めて粘性が高いことが判明した。これも本実験装置が開発されて、初めてわかったことである。ゼロ磁場中温度低下過程で、液相+ $Mn_{1.05}Bi \rightarrow$ 強磁性 MnBi への合成は観測されたが、10 T 強磁場中では液相+Mn  $\rightarrow$  液相+ $Mn_{1.05}Bi$  および強磁性 MnBi への合成は、Bi 凝固点までほとんど起こらないことが、本研究で開発した磁場中熱分析溶解同時観測装置によって確かめられた。これは、強磁場印加によって、液相+Mn の過冷却状態が、Bi の凝固点まで生じていることを示唆する。このように、強磁場中高温で、強磁性体 MnBi の熱分析と分解・凝固過程の直接同時観測の成功は、本研究が初めてである。

(3) 強磁場中で MnBi バルク磁石合成：

上記 (1) - (2) の成果をもとに、強磁場中バルク磁石合成を試みた。その結果、図 4 に示すように、MnBi バルク試料にスチール製クリップが密着し、バルク磁石の合成に成功した。

このように、研究期間 3 年で当初の目標はほぼ達成できた。

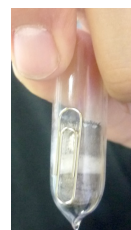


図 4 MnBi 系低温磁場中熱処理で磁石化し、クリップが密着。

## 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)

[雑誌論文] (計 2 件)

- 1) D. Miyazaki, Y. Mitsui, K. Abematsu, K. Takahashi, K. Watanabe, S. Uda, K. Koyama, “In-situ observation and differential thermal analysis of MnBi in high magnetic fields”, Physics Procedia Vol. 75, (2015), pp.1324-1331. (査読有)
- 2) Y. Mitsui, K. Koyama, K. Oikawa, K. Watanabe, Magnetic field effect on the liquid boundary of Bi-Mn binary system”, AIP Conference Proceedings Vol. 1618, (2014), pp.269-272. (査読有)

[学会発表] (計 16 件)

- 1) K. Koyama, Y. Mitsui, Magnetic field-induced synthesis of ferromagnetic phase”, 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, 2016 年 8 月 7-12 日、名古屋国際会議場 (愛知県・名古屋市)
- 2) R. Kobayashi, Y. Mitsui, R.Y. Umetsu, T. Takahashi, M. Mizuguchi, K. Koyama, “Magnetic field-induced L10 ferromagnetic MnAl”, The 4th International Conference of Asian Union of Magnetism Societies, 2016 年 8 月 1-5 日、台南市 (台湾)
- 3) Y. Mitsui, R. Kobayashi, K. Abematsu, R.Y. Umetsu, K. Takahashi, M. Mizuguchi, K. Koyama, “Selective crystallization in Mn-based alloys by in-field heat treatment”, 7th International Workshop on Materials Analysis and Processing in Magnetic Fields, 2016 年 6 月 15-18 日、プロビデンス市 (アメリカ)
- 4) R. Kobayashi, Y. Mitsui, R.Y. Umetsu, K. Takahashi, M. Mizuguchi, K. Koyama, “In-magnetic field synthesis for ferromagnetic Mn-Al alloys”, 7th International Workshop on Materials Analysis and Processing in Magnetic Fields, 2016 年 6 月 15-18 日、プロビデンス市

- (アメリカ)
- 5) 小林領太、三井好古、梅津理恵、高橋弘紀、水口将輝、高梨弘毅、小山佳一、“Mn-Al 合金に対する磁場中熱処理効果”、日本金属学会、2016年3月23-25日、東京理科大学(東京・葛飾区)
  - 6) 三井好古、小林領太、梅津理恵、高橋弘紀、水口将輝、高梨弘毅、小山佳一、“Mn-Al 合金の磁場中熱処理温度と磁気特性”、日本金属学会、2016年3月23-25日、東京理科大学(東京・葛飾区)
  - 7) 小山佳一、宮崎泰樹、三井好古、高橋弘紀、宇田聡、“MnBi の強磁場中合成分解過程”、日本物理学会、2016年3月19-22日、東北学院大学(宮城県・仙台市)
  - 8) 宮崎泰樹、三井好古、高橋弘紀、宇田聡、渡辺和雄、小山佳一、“Bi-Mn 合金を用いた合成過程の磁場中その場観察”、日本物理学会九州支部会、2015年12月5日、九州工業大学(福岡県・北九州市)
  - 9) 高木観雄、三井好古、平敦志、宮崎泰樹、梅津理恵、高橋弘紀、小山佳一、“Bi-Mn 反応焼結に対する磁場効果”、日本物理学会九州支部会、2015年12月5日、九州工業大学(福岡県・北九州市)
  - 10) D. Miyazaki, Y. Mitsui, K. Abematsu, K. Takahashi, S. Uda, K. Watanabe, K. Koyama, “In-situ observation for reaction sintering behavior of Bi-Mn alloy in high magnetic fields”, 20th International Conference on Magnetism, 2015年7月5-10日、バルセロナ市(スペイン)
  - 11) 宮崎泰樹、三井好古、アベ松賢一、高橋弘紀、宇田聡、渡辺和雄、小山佳一、“Bi-Mn 合金の合成過程における磁場中形態変化観測”、日本金属学会九州支部会、2015年6月6日、北九州国際会議場(福岡県・北九州市)
  - 12) 宮崎泰樹、三井好古、アベ松賢一、高橋弘紀、宇田聡、渡辺和雄、小山佳一、“強磁場中における熱分析・その場観察装置の開発”、応用物理学会、2014年9月17-20日、北海道大学(北海道・札幌市)
  - 13) K. Koyama, “Development of new in-field analytical system and synthesis of ferromagnetic materials under high magnetic fields”, 日本磁気学会、2014年9月3-5日、慶應義塾大学(神奈川県・横浜市)
  - 14) D. Miyazaki, Y. Mitsui, K. Abematsu, K. Takahashi, K. Koyama, S. Uda, K. Watanabe, “Development of composite system of in-situ observation and differential thermal analysis”, 6th International Workshop on Materials Analysis and Processing in Magnetic Fields”, 2014年7月8-11日、サザンビーチリゾートホテル沖縄(沖縄県・糸満市)
  - 15) 宮崎泰樹、三井好古、小山佳一、前田健

作、高橋弘紀、宇田聡、渡辺和雄、“熱分析・溶解真空炉装置の開発”、日本金属学会九州支部会、2014年6月7日、九州大学(福岡県・福岡市)

- 16) K. Koyama, Y. Mitsui, K. Oikawa, K. Watanabe, “Magnetic field effect on the equilibrium diagram of Bi-Mn binary system”, 10th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering, 2014年4月4-7日、アテネ市(ギリシャ)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: Mn-A l 永久磁石の製造方法及びMn-A l 永久磁石  
 発明者: 三井好古、小林領太、小山佳一、梅津理恵、水口将輝  
 権利者: 鹿児島大学、東北大学  
 種類: 特許願  
 番号: 特願 2016-041157  
 出願年月日: 平成 28 年 3 月 3 日  
 国内外の別: 国内

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.sci.kagoshima-u.ac.jp/~koyama/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小山 佳一 (KOYAMA, Keiichi)

鹿児島大学・学術研究院理工学域理学系・教授

研究者番号: 70302205