

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：17701

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26820281

研究課題名(和文) Mn基機能性磁性体の相変化に対する磁場効果と磁場中合成の最適化に関する研究

研究課題名(英文) Study for magnetic field effects on phase formation of Mn-based magnetic materials, and the optimization of the synthesis under magnetic fields

研究代表者

三井 好古 (Mitsui, Yoshifuru)

鹿児島大学・理工学域理学系・准教授

研究者番号：90649782

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)： Mn系強磁性体への反応・相変化に対する磁場効果を明らかにした。本課題では、Mn-Alの強磁性相への相変化とMnBiの反応焼結に対する磁場効果に着目した。MnBiの反応焼結は磁場で反応が促進する。この磁場効果は、反応初期におけるMn粒周辺のMnBi相の生成数の増加に起因している。また、磁場中反応焼結を用いることで、固相焼結と液相焼結の両方で、ほぼ完全な一軸配向試料が得られることがわかった。Mn-Al系では、非強磁性である相から非平衡強磁性相への相変態は、磁場によって促進し、その効果は、相のキュリー温度直下である350 Kにおいて最も顕著になることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)： Magnetic field effects on the reaction and the phase formation of Mn-based ferromagnets were investigated. In this study, the reactive sintering of MnBi, and phase formation of ferromagnetic phase of Mn-Al alloys were focused on. Reactive sintering of MnBi was enhanced by magnetic fields. It was found that magnetic field enhanced the number of formed MnBi phase around Mn grain at the initial stage of the reaction. Furthermore, almost complete uniaxial oriented MnBi bulk samples were obtained by both solid-phase and liquid-phase sintering under high magnetic field.

Phase formation of ferromagnetic Mn-Al alloys was also enhanced by in-field annealing. The field-induced enhancement of the phase formation of ferromagnetic Mn-Al phase was largest for the annealing at 623 K, which was just below Curie temperature of ferromagnetic phase.

研究分野：強磁場材料科学

キーワード：強磁性 強磁場 マンガン 反応 相変態

1. 研究開始当初の背景

Mn 基の強磁性材料には、MnBi や Mn-Al 等が挙げられる。これらの化合物は 10^7 erg/cc オーダーの高い結晶磁気異方性と、600 K 以上の高キュリー温度を有する。しかしながら、MnBi や Mn-Al の強磁性相単相を得ることは困難である。MnBi の場合、包晶反応によって合成されることから、Mn の偏析が起きる。Mn-Al の場合は、強磁性相は非平衡であり平衡相の生成を伴うからである。

一方、MnBi や、Mn-Al では、強磁場中の強磁性相合成が報告された。我々は、MnBi において、固相反応に磁場を印加することで、反応が著しく促進し、一軸配向したバルク MnBi が合成されることを見出した[1]。また、Mn-Al 系では、薄膜において磁場中熱処理が行われ、磁化が上昇することが報告されている[2]。

これらの現象に対する磁場効果の起源についてはいまだ明らかになっていない。

2. 研究の目的

本課題では、Mn 基強磁性体のうち、MnBi 及び Mn-Al に着目する。MnBi では、強磁場中固相反応について磁場効果を明らかにする。固相反応だけでなく、液相を含む反応を行うほか、組織観察により磁場効果を評価し、その起源を解明する。Mn-Al では、バルク体への磁場中熱処理を行い、磁気特性から磁場効果を評価する。

3. 研究の方法

本研究では、MnBi 系と Mn-Al 系で、以下のように進めた。

(1). MnBi 系

MnBi の磁場中反応焼結に対する磁場効果を明らかにするために、磁場中で固相反応焼結及び液相反応焼結を行なった。それぞれの熱処理温度は Mn と Bi の共晶温度直下及び直上の 250°C 及び 280°C とした。このとき、それぞれの温度では、Mn(固相) + Bi(固相) MnBi(固相) の固相反応焼結と、Mn(固相)+Bi(液相) MnBi の液相反応焼結になる。

次に、磁場による反応促進効果の起源を明らかにするために、反応初期の組織を観察した。組織観察は、電子線マイクロアナライザー(EPMA)によって行った。

(2). Mn-Al 系

Mn-Al 系では、バルク試料について磁場中熱処理効果を明らかにする。Mn-Al 強磁性相(τ 相)は、 1000°C 以上で平衡となる六方稠密構造を有する ϵ 相からの相変態で得られることが知られており、本研究では、 ϵ 相単相からの磁場中熱処理を行うことで、強磁性相への相変化に対する磁場効果を評価した。熱処理前の試料は、高周波溶解によってロッド状に鋳造したものをディスク状に成型し使用し

た。ディスク状試料を 1100°C で熱処理後クエンチし、 ϵ 相単相を得た。この試料を使用し、熱処理温度と磁場効果について評価した。 τ 相のキュリー温度 $T_C \sim 380^\circ\text{C}$ に対し、 300°C (T_C 以下)、 350°C (T_C 付近)、 400°C (T_C 以上)と熱処理温度を選び、15 T と 0 T で磁場中熱処理を行った。

MnBi 及び Mn-Al 系の磁場中熱処理は、最大 15 T までで行う。X 線回折測定によって、相の同定や、結晶配向度の評価を行う。強磁性相の合成については、振動試料型磁力計による室温磁化測定で評価する。

4. 研究成果

本課題で得られた成果について、MnBi の反応焼結、Mn-Al 系の相変化に対する磁場効果についてそれぞれ以下に示す。

(1). MnBi の磁場中反応焼結

磁場中固相反応焼結および液相反応焼結を行った試料の X 線回折パターンを図 1 に示す。固相焼結、液相焼結ともに、001 回折線が強く現れた。結晶配向度を示す Lotgering factor はそれぞれ 1.0 となり、ほぼ完全な一軸配向試料が磁場中反応焼結によって得られることが明らかになった。

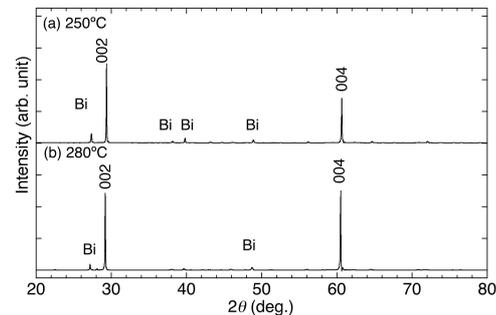


図 1. (a) 250°C 及び(b) 280°C で磁場中反応焼結した MnBi のバルク X 線回折パターン。

次に、反応焼結過程における磁場効果を組織観察によって評価した。Mn 粒周辺に MnBi 相が生成することを確認した。この Mn 粒周辺の MnBi 相の数、及び面積を評価し、磁場中反応焼結に対する磁場効果について明らかにした。表 1 に Mn 粒周辺に生成した MnBi 粒の平均数 N 、及び総面積 S を示す。焼結初期段階においても、反応が促進していることがわかる。また、磁場を印加することで、Mn 粒周辺に生成する MnBi の数が約 3 倍に増加した。そして、生成した MnBi 相 1 つあたりの面積 S/N は、0 T と 10 T で 1.3 倍となり、1 個あたりの MnBi 相の面積は、ほぼ変化していないことがわかった。反応促進効果には、MnBi の 1 個あたりの生成面積でなく生成数が増加したことが影響していることがわかった。

表 1. 0 T 及び 10 T, 250°C で 3 h 熱処理した試料における N , S 及び S/N

	N	S (%)	S/N
0 T	6	2.3	0.41
10 T	16	8.5	0.55

(2). Mn-Al 系の磁場中相変化

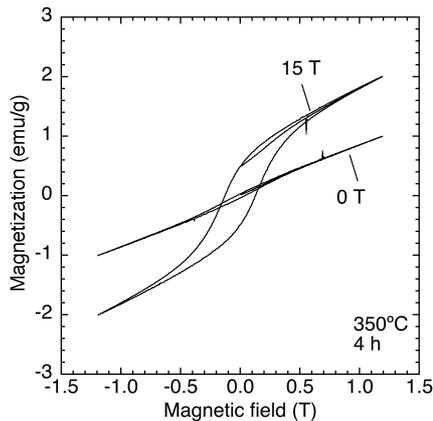


図 2. 350°C で 0 T, 15 T 中で熱処理した試料の室温における磁化曲線。

300°C, 350°C 及び 400°C で 0 T および 15 T 中で磁場中熱処理した試料の室温における磁化測定を行い、 ϵ 相から τ 相への変態への磁場効果を評価した。300°C では、0 T と 15 T でほとんど違いが見られず、磁化曲線も強磁性を示していない。これは、熱処理温度が低いため拡散が遅く、 ϵ 相から τ 相が生成していないことによる。350°C で熱処理した試料の磁化曲線を Fig.2 に示す。350°C では、0 T 試料と 15 T 試料で磁化曲線に明確な違いが現れ、磁場中熱処理によって磁化が増大することがわかった。これは、磁場によって τ 相への相変化が促進したことによると考えられる。400°C では、磁化曲線は強磁性を示し、大きな磁化を示したが、0 T 試料と 15 T 試料で磁化曲線はほとんど変わらなかった。高い磁化は、熱処理温度が高いことで、拡散が速いことによる。また、熱処理磁場による違いが現れなかったのは、 τ 相のキュリー温度以上であり、ゼーマンエネルギーが小さくなったためであると考えられる。

以上の結果から磁場中プロセスを有効にするためには、大きなゼーマンエネルギーを得るために、キュリー温度直下での熱処理が有効であることがわかった。

Mn-Bi 系及び Mn-Al 系において、強磁場中の熱処理は、強磁性相を優先的に生成させるプロセスであることが示された。また、Mn-Bi 系の反応焼結における磁場効果は、反応初期

における相変化の生成数の増加に起因していることが明らかになった。

<引用文献>

1. Y. Mitsui, *et al.*, J. Alloy. Compd., 615 (2014) 131
2. G.A. Fischer and M. L. Rudee, J. Magn. Magn. Mater., 213 (2000) 335
3. K. Watanabe, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 673.

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 4 件)

- D. Miyazaki, Y. Mitsui, R.Y. Umetsu, K. Takahashi, S. Uda, K. Koyama, "Enhancement of the phase formation rate during in-field solid-phase reactive sintering of Mn-Bi" Mater. Trans. 58, 720 (2017) 査読有 DOI: 10.2320/matertrans.MBW201609
- R. Kobayashi, Y. Mitsui, R.Y. Umetsu, K. Takahashi, M. Mizuguchi, K. Koyama "Effects of Annealing Temperature and Magnetic Field on the ϵ - τ Phase Transformation in Mn-Al Alloys" IEEE Magn. Lett., 8 (2017)1400704 査読有 DOI: 10.1109/LMAG.2016.2617859
- K. Abematsu, Y. Mitsui, A. Takaki, D. Miyazaki, K. Takahashi, K. Koyama "Magnetic field effects on reactive sintering of MnBi" AIP conf. Proc. 1763 (2016) 020010. 査読有 DOI: 10.1063/1.4961343
- Y. Mitsui, K. Abematsu, R.Y. Umetsu, K. Takahashi, K. Koyama "Magnetic field effects on liquid-phase reactive sintering of MnBi" J. Magn. Magn. Mater. 400 (2016) 304. 査読有 DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.07.114

[学会発表](計 9 件)

- Y. Mitsui, K. Abematsu, R. Y. Umetsu, K. Watanabe, and K. Koyama "In-field heat treatment effect for Mn-based ferromagnetic materials" 6th international workshop on materials analysis and processing in magnetic fields, サザンビーチホテル&リゾート 沖縄(沖縄県糸満市), 2014.7.8-11.
- 三井好古, 梅津理恵、アベ松賢一, 小山佳一, 渡辺和雄 "強磁性 MnBi の磁場中合成過程" 応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学(北海道札幌市), 2014.9.17-20.
- 三井好古, アベ松賢一, 梅津理恵, 小山佳一, 渡辺和雄 "MnBi の磁場中反

応焼結に対する熱処理時間の影響”日本金属学会秋季講演大会，名古屋大学（愛知県名古屋市）2014.9.24-26

三井好古，アベ松賢一，小山佳一，梅津理恵、渡辺和雄 “磁場中反応焼結によって作製した MnBi の磁気特性”第9回日本磁気科学学会年会，高山市民文化会館(岐阜県高山市)，2014.11.13-14.

Y. Mitsui，K. Abematsu，R. Y. Umetsu，K. Takahashi，K. Koyama “Magnetic field effects on reaction-sintering of MnBi” 20th international conference on magnetism, Barcelona, (Spain) 2015.7.5-10

Y. Mitsui，K. Abematsu，R. Y. Umetsu，A. Takaki，D. Miyazaki，K. Takahashi，K. Koyama， “Magnetic-field-induced reaction in Bi-Mn alloys” 2nd International symposium on frontiers in materials science, 早稲田大学(東京都新宿区)，2015.11.19-21

三井好古 小林領太、梅津理恵、高橋弘紀、水口将輝，小山佳一 “Mn-Al 合金の磁場中熱処理温度と磁気特性”日本金属学会春季講演大会，東京理科大学（東京都葛飾区）2016.3.23-25

Y. Mitsui，R. Kobayashi，R. Y. Umetsu，K. Takahashi，M. Mizuguchi，K. Koyama， "Selective crystallization in Mn-based alloys by in-field heat treatment" 7th Materials Processing and analysis in magnetic fields, Providence (USA), 2016.6.15-18

Y. Mitsui，R. Kobayashi，R. Y. Umetsu，M. Mizuguchi，K. Takahashi，and K. Koyama “In-magnetic-field annealing for Mn-based alloys” The 4th international conference of Asian Union of Magnetism Societies, 台南 (台湾) 2016.8.1-5.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称：Mn-Al 永久磁石の製造方法及び Mn-Al 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：同上

種類：特許

番号：特願 2016-041157

出願年月日：H28.3.3

国内外の別：国内

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三井好古 (MITSUI, Yoshifuru)

鹿児島大学・理工学域理学系・准教授

研究者番号：(90649782)