

強磁場中固相焼結で合成した MnBi の特性評価

Characteristics of MnBi Synthesized by Solid-State Reaction Sintering Method in High Magnetic Field

小山佳一¹⁾*・平 敦志¹⁾・三井好古¹⁾・高橋弘紀²⁾

Keiichi KOYAMA¹⁾*, Atsushi TAIRA¹⁾, Yoshifuru MITSUI¹⁾, Kohki TAKAHASHI²⁾

¹⁾ 鹿児島大学大学院理工学研究科物理・宇宙専攻

¹⁾ Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, Kagoshima 890-0065

²⁾ 東北大学金属材料研究所

²⁾ Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

* koyama@sci.kagoshima-u.ac.jp

Abstract: XRD, SEM-EDX and EPMA analyses were carried out for Mn-Bi alloy prepared by in-field solid-phase reactive sintering, in order to obtain a microscopic understanding on the magnetic field effect on the process of ferromagnetic MnBi phase formation. The bulk sample of Mn₂₀Bi₈₀ alloy in form of pallet was prepared by an appropriate mixture of pure elements (Mn, 3N; Bi 5N) and synthesized at 525 K (< peritectic temperature 535 K) under a zero field and 15 T for three days. The results obtained showed that magnetic field promoted the grain growth process of magnetically oriented MnBi, suggesting that the peritectic reaction for ferromagnetic formation was controlled by high magnetic fields.

Keywords: high magnetic fields, MnBi, microstructural observation, solid-phase sintering, phase formation

1. 緒言

MnBi (低温相: LTP) は六方晶 NiAs 型の構造を有し、室温で c 軸方向に一軸異方性を示す強磁性体である[1,2]。MnBi のキュリー温度は 628 K で自発磁化が大きく、室温以上で保磁力も大きいので、古くから硬質磁性材料として研究が行われてきた。しかし、強磁性 MnBi は 628 K で Mn_{1.08}Bi (高温相: HTP) と液相から包晶反応によって合成されるので[3]、純良な試料を得ることは難しい。

2007 年、小山らは、MnBi→Mn_{1.08}Bi+液相となる包晶反応温度 T_i が強磁場で 2 K/T の割合で増加することを報告した[4-8]。さらに 45 T までの強磁場中熱分析[9]によって、 T_i が磁場 40 T 以上で 2 K/T より減少すること、Mn_{1.08}Bi→Mn+Bi に分解する温度も磁場の 2 乗に比例して増加することを見出された[9]。これらの結果は物質合成に重要な平衡状態図が強磁場で制御できることを示し、新しい物質合成の可能性を示唆した。実際に三井らは、強磁場中熱分析によって Mn-Bi の平衡状態図が磁場で制御可能であることを示し[10-13]、さらに分子場近似より求めた磁気エネルギーを熱力学的自由エネルギーに取り込むことにより、Mn-Bi の実験結果に極めて近い計算平衡状態図を示した[14]。山下らは強磁場中熱処理急冷炉を開発し、15 T 強磁場中の Mn-Bi が強磁場で制御された平衡状態図で予想された状態であることを強磁場中急冷法で明らかにした[15]。

一方、2014 年に三井らは Mn と Bi の粉体原料から固相反応焼結条件下で強磁場を印加すると、強磁性 MnBi が結晶配向状態で合成できる「強磁場化学反応促進効果」を発見した[16]。この発見によって従来の磁石合金合成法とは異なり、強磁場印加によって粉体原料から異方性磁石合金の直接合成の可能性が開かれた。Mn-Bi 系では、液相焼結中の強磁場効果についても詳しく調べられており、磁場中固相焼結に比べ磁場中液相焼結の方が強磁性 MnBi の合成量が多いと報告されている[17]。MnBi の固相反応焼結については、磁場は反応の初期過程に作用し、Mn と Bi 粒界面でのネック形成、粒界拡散や初期相生成が促進されることで、MnBi 相の合成量増加が明らかにされた[18]。

本研究の目的は MnBi の固相反応焼結過程で Mn と Bi の粉体から MnBi を合成する際の磁場効果について、X 線回折 (XRD) 測定、走査型電子顕微鏡 (SEM)、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX)、電子線プローブマイクロアナライザ (EPMA) により微視的な知見を得ることである。

2. 実験方法

Mn 粉体と Bi 粉体との合成過程を調べるため、固相反応焼結する試料は Bi-rich の $\text{Mn}_{20}\text{Bi}_{80}$ とした。試料原料は純度 99.9% の Mn と純度 99.99% の Bi 粉体 (粒径約 100 μm) が用いられた。試料はモル比 Bi : Mn = 20 : 80 で混合し、2 t/cm² の圧力で直径 10 mm のペレット状に成形された (As-press 試料)。成形した試料は石英管に真空封入され、ゼロ磁場 (ゼロ磁場試料) と 15 T 磁場中 (15T 試料) で 3 日間、523 K において固相焼結された。磁場はペレット状試料の円形面に垂直 (高さ) 方向に印加した。試料の評価は室温での XRD 測定、SEM-EDX 測定、EPMA 測定によって行われた。

3. 結果と考察

図 1 に As-press 試料(a), ゼロ磁場試料(b), 15T 試料(c)の室温における XRD パターンを示す。X 線の散乱ベクトルと磁場方向が一致するように XRD 測定が行われた。As-press 試料, ゼロ磁場中試料とも Mn と Bi の回折ピークしか見られず, MnBi は合成されていない。つまりゼロ磁場では, 523 K, 3 日間の熱処理をしても MnBi の固相反応焼結は起こらなかった。一方 15T 試料(c)では, MnBi の回折ピークが観測され, 磁場 15 T で 523 K, 3 日間の熱処理で強磁性 MnBi が合成されたことが確認された。特に MnBi の 002 回折ピークが比較的強く検出されたことから, 合成された MnBi は磁場方向に *c* 軸が揃って結晶配向していると示唆される。これらは三井らの結果と矛盾しない[16]。つまり, Bi-rich 試料を用いた本研究でも, 強磁性 MnBi 合成に関して強磁場化学反応促進効果が認められた。

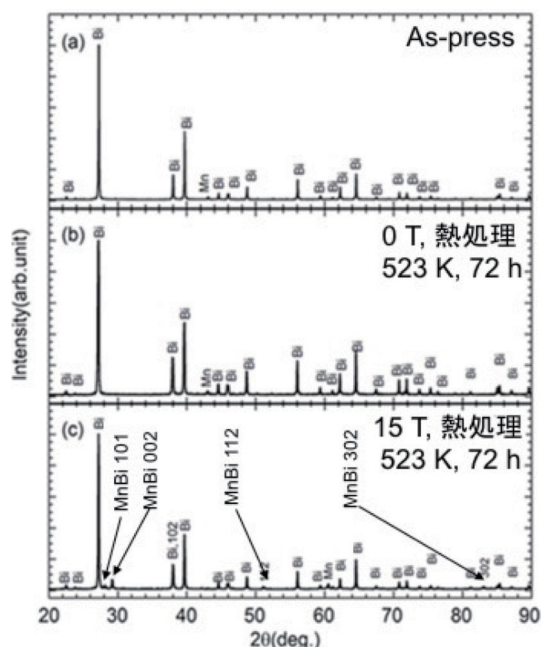


図 1 As-press 試料(a), ゼロ磁場試料(b), 15T 試料(c)の XRD パターン。

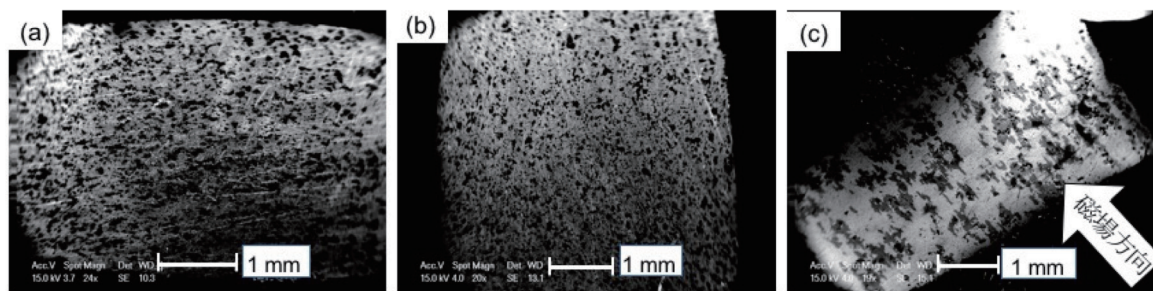


図2 As-press 試料(a), ゼロ磁場試料(b), 15T 試料(c)の SEM 画像。

図2に As-press 試料(a), ゼロ磁場試料(b), 15T 試料(c)の SEM 画像を示す。詳しくは後述するが、図2で黒色は Mn, 白色は Bi を表し, (c)の灰色部は MnBi に相当する。図2(a)と(b)では Mn が Bi マトリックスにほぼ均等に分散していて, 両者に大きな違いは見られない。一方, 図2(c)では Bi (白色) マトリックス上に MnBi (灰色) が凝集し, 粒を形成している。詳しく見ると, 灰色の MnBi 粒の中央部には Mn (黒色) が残留している。これらの結果は図1の XRD の結果と矛盾しない。図2(c)には印加磁場方向を矢印で示しているが, MnBi の結晶粒が磁場方向に伸長していることは確認できなかった。これは Bi の融点 (544.4 K) よりも低い温度で固相反応焼結を行ったために, 強磁性 MnBi 結晶粒の磁場方向への成長が阻害されているためと思われる。XRD の結果は磁場方向に c 軸配向を示していることから, MnBi の核生成時に結晶が磁場方向に配向して成長したと考えられる。

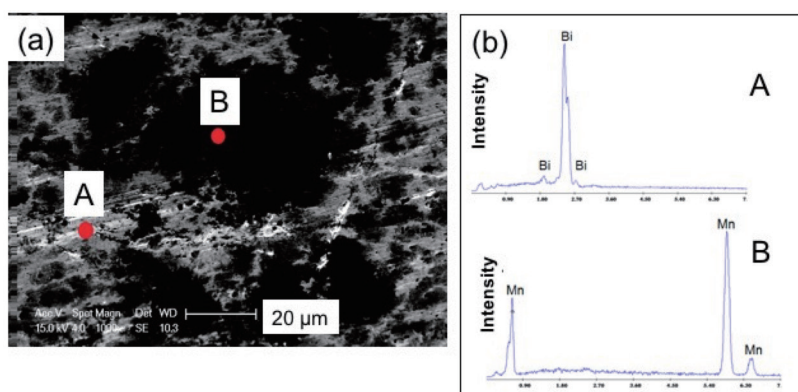


図3 As-press 試料の SEM 画像(a)と A, B 位置における EDX 分析結果(b)。

図3に As-press 試料の SEM 画像(a)と A, B 位置における EDX 分析結果(b)を示す。図3(a)の A の位置からは Bi のスペクトルのみが, B の位置からは Mn のスペクトルのみが検出された。よって, 図2の白色部は Bi で黒色部は Mn である。図4にゼロ磁場試料の SEM 画像(a)と A, B 位置における EDX 分析結果(b)を示す。As-press 試料と同様の結果が得られた。図5に 15T 試料の SEM 画像(a)と A, C, E 位置における EDX 分析結果(b)を示す。図5の A の位置では Bi が, E の位置では Mn が, 灰色部の E の位置では Mn と Bi が検出された。図6に図5(a)の A～E 位置における Mn と Bi の濃度比を示した。A 位置では Bi : Mn = 96 : 0, E 位置では Bi : Mn = 0 : 100 であった。B～D の位置では Bi は 32～39 で

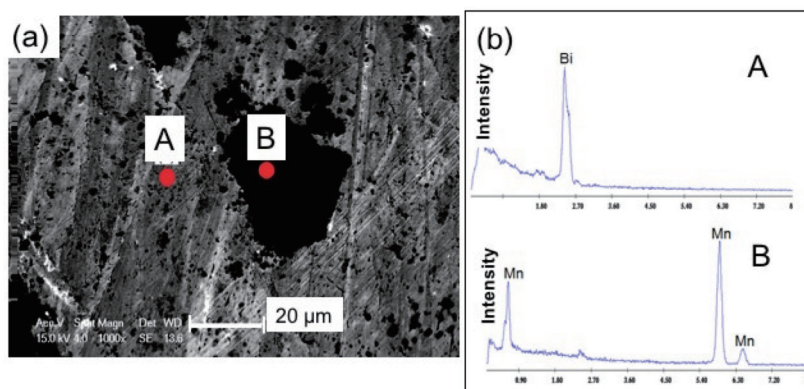


図4 ゼロ磁場試料の SEM 画像(a)と A, B 位置における EDX 分析。

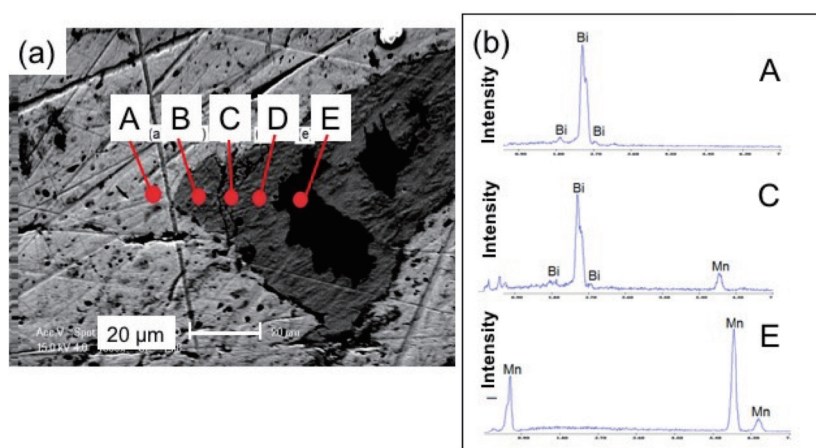


図5 15T 試料の SEM 画像(a)と A, C, E 位置における EDX 分析。

Mn は 33～39 とほぼ同じ比率である。つまり、Mn-Bi の平衡状態図を考慮すると灰色部は MnBi である。Mn の周りに MnBi が存在しており、包晶反応による合成の特徴を示している。

図 7 に 15T 試料の EPMA 実験による BSE 反射電子像（組成像）と線分析を示す。図中の黄色線の範囲を線分析し、赤色が Mn の存在を表し、青色が Bi の存在を表す。図中白色部は Bi で、色の濃い（黒色部）は Mn が存在している。その間の Mn を取り囲むように灰色部分が広がり、Mn と Bi が存在している。強磁性 MnBi が Mn と Bi との包晶反応により Mn の周りに合成されていることが EPMA でも確認できた。SEM-EDX および EPMA 測定結果は固相反応焼結においても包晶反応と同様な形態の合成が磁場で促進されることを示している。さらに 15T 試料についての XRD の結果は、強磁場促進効果で合成された強磁性 MnBi の結晶が磁場方向に配向していることを示している。これらの結果は、強磁性体の包晶反応と結晶配向が同時に磁場で制御できることを示唆している。

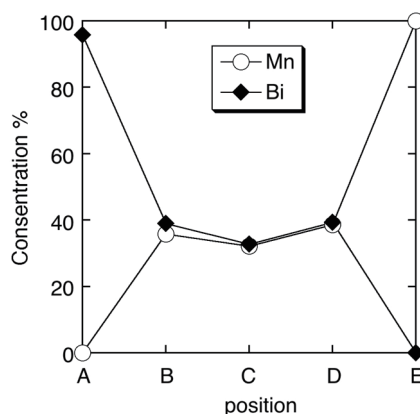


図6 15T 試料の図5(a)中A～E位置におけるMnとBiの濃度比。

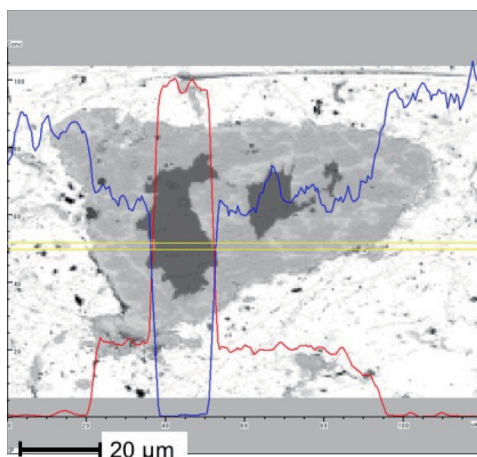


図7 EPMA分析によるBSE反射電子像（組成像）と線分析。図中黄色線範囲を組成分析し、赤色がMnを青色がBiを示す。

今回、Biの融点（544.4 K）以下の523 Kで、Mn粉体とBi粉体を磁場中で熱処理すると強磁性MnBiが結晶配向した状態で合成できることをXRD、SEM-EDX、EPMA実験により確認された。しかしこの研究からは、固相反応焼結過程での強磁場化学反応促進効果のプロセスは明らかになっていない。最近、宮崎らは強磁性MnBiの固相反応焼結過程での強磁場化学反応促進効果について詳細な実験を行った[18]。彼らは、MnBiの固相反応焼結過程において磁場は反応の初期過程に作用しており、MnとBiの粒界面でのネック形成と粒界拡散、初期相生成が磁場で促進され、MnBi相の合成量が増加することを明らかにした[18]。

4. まとめ

MnとBiの粉体から強磁性MnBiを固相反応焼結過程で合成する際の磁場効果についての知見を得るために、Bi-richの $\text{Mn}_{20}\text{Bi}_{80}$ 試料についてゼロ磁場及び15 T強磁場中熱処理が行われた。得られた試

料について XRD, SEM-EDX, 電子線プローブマイクロアナライザ (EPMA) 測定が行われた。3 日間のゼロ磁場固相反応焼結過程では強磁性 MnBi は得られず, 熱処理前の状態とほとんど同じであった。一方, 3 日間の 15 T 磁場中の固相反応焼結過程では結晶配向した強磁性 MnBi が得られ, MnBi 相は Mn 粒の周りに存在し包晶反応で合成される物質と同様の形態であることが確認された。

謝辞

本研究の 15 テスラ強磁場中熱処理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ました。本研究は科研費基盤研究(B)22360285, 基盤研究(B)16H04547, 科研費若手研究(B)26820281 の助成を受けて行われました。

参考文献

- [1] C. Guillaud, J. Phys. Radium 12 (1951) 143-143.
- [2] C. Guillaud, J. Phys. Radium 12 (1951) 223-227.
- [3] T. Chen, J. Appl. Phys. 45 (1974) 2358-2360.
- [4] 小野木哲也, 小山佳一, 渡辺和雄, 日本金属学会誌 71 (2007) 489-493.
- [5] K. Koyama, T. Onogi, Y. Mitsui, Y. Nakamori, S. Orimo, K. Watanabe, Mater. Trans. 48 (2007) 2414-2418.
- [6] K. Koyama, Y. Mitsui, K. Watanabe, Sci. Technol. Adv. Mater. 9 (2008) 024204.
- [7] 三井好古, 小山佳一, 中森裕子, 折茂慎一, 渡辺和雄, 日本金属学会誌 73 (2009) 40-45.
- [8] Y. Mitsui, Y. Ikehara, K. Watanabe, E.S. Choi, E.C. Palm, K. Koyama, J. Korean Phys. Soc. 62 (2013) 1769-1772.
- [9] K. Koyama, Y. Mitsui, E.S. Choi, Y. Ikehara, E.C. Palm, K. Watanabe, J. Alloys Comp. 509 (2011) L78-L80.
- [10] Y. Mitsui, K. Koyama, K. Watanabe, Mater. Trans. 54 (2013) 242-245.
- [11] K. Watanabe, Y. Mitsui, K. Koyama, Adv. Sci. Technol. 78 (2013) 19-24.
- [12] Y. Mitsui, K. Koyama, K. Oikawa, K. Watanabe, AIP Conference Proceedings 1618 (2014) 269-272.
- [13] D. Miyazaki, Y. Mitsui, K. Abematsu, K. Takahashi, K. Watanabe, S. Uda, K. Koyama, Physics Procedia 75 (2015) 1324-1331.
- [14] Y. Mitsui, K. Oikawa, K. Koyama, K. Watanabe, J. Alloys Comp. 577 (2013) 315-319.
- [15] M. Yamashita, K. Abematsu, K. Takahashi, Y. Mitsui, K. Koyama, IEEE Magn. Lett. 8 (2017) 6501504.
- [16] Y. Mitsui, R.Y. Umetsu, K. Koyama, K. Watanabe, J. Alloys Comp. 615 (2014) 131-134.
- [17] K. Abematsu, Y. Mitsui, A. Taira, D. Miyazaki, A. Takaki, R.Y. Umetsu, K. Takahashi, K. Koyama, AIP Conf. Proc. 1763 (2016) 0020010.
- [18] D. Miyazaki, Y. Mitsui, R. Y. Umetsu, K. Takahashi, S. Uda, K. Koyama, Mater. Trans. 58 (2017) 720-723.