

3d 遷移金属を含む合成困難な強磁性相の磁場 による合成

In-magnetic-field synthesis of ferromagnetic 3d-transition-metal
alloys

2021 年 3 月

小林 領太

目次

第1章 序論.....	1
1.1 合成反応に対する磁場効果.....	1
1.1.1 固相-固相反応に対する磁場効果.....	1
1.1.2 気相-固相反応に対する磁場効果.....	6
1.2 相転移に対する磁場効果.....	8
1.2.1 平衡相から平衡相への相転移に対する磁場効果.....	8
1.1.2 非平衡相から平衡相への相転移に対する磁場効果.....	9
1.3 強磁性 Mn-Al の磁気特性と合成方法.....	10
1.3.1 強磁性 Mn-Al の磁気特性.....	10
1.3.2 強磁性 Mn-Al の合成方法と問題点.....	11
1.4 強磁性 Mn-Al の安定化の試み.....	12
1.4.1 元素置換による強磁性 τ 相の安定化.....	12
1.4.2 圧力による強磁性 τ 相の安定化.....	15
1.4.3 磁場による強磁性 τ 相の安定化.....	16
1.4.4 元素置換と磁場の組み合わせによる強磁性 τ 相の安定化.....	21
1.5 L ₂₁ 型 Ni ₂ MnAl の合成方法と問題点.....	22
1.6 目的.....	24
1.7 本論文の構成.....	25
1章参考文献.....	26
第2章 実験方法.....	31
2.1 Al-Mn ゼロ磁場中状態図の計算.....	31
2.1.1 正則溶体モデル.....	31
2.1.2 γ_2 相のモデル.....	34
2.1.3 規則・不規則変態する化合物のモデル.....	35
2.1.4 副格子モデル.....	36
2.1.5 磁気過剰エネルギー.....	39
2.1.6 ゼーマンエネルギーを含めたギブスエネルギー.....	40
2.1.7 状態図計算.....	41

2.2 試料合成.....	43
2.2.1 (Mn,Zn)-Al の試料合成.....	43
2.2.2 Mn-Al-C の直接合成.....	46
2.2.3 Ni ₂ MnAl 試料合成.....	48
2.2.4 解析方法.....	48
2章参考文献.....	49
第3章 結果：Mn-Al に対する磁場効果.....	50
3.1 磁場中状態図.....	50
3.1.1 ゼーマンエネルギーの計算.....	50
3.1.2 磁場中状態図.....	53
3.2 (Mn,Zn)-Al の磁場効果.....	58
3.2.1 母合金の評価.....	58
3.2.2 XRD による相と結晶構造解析の結果.....	59
3.2.3 VSM による磁気特性の評価.....	63
3.3 Mn-Al-C の直接合成.....	67
3.3.1 Mn-Al-C 直接合成試料の XRD 結果.....	67
3.3.2 Mn-Al-C 直接合成試料の磁化測定結果.....	71
3.3.3 Mn-Al-C 直接合成による密度の低下.....	76
3.3.4 組織観察の結果.....	77
3.4 考察.....	78
3.4.1 磁場中における τ 相の安定性の考察.....	78
3.4.2 Zn 置換と磁場による加速効果の考察.....	82
3.4.3 直接合成による Mn-Al-C の析出過程の考察.....	85
3.4.4 (Mn,Zn)-Al と Mn-Al-C に対する磁場中熱処理効果の考察.....	87
3.4.5 Mn-Al における最適な熱処理条件.....	89
3.5 小括.....	90
3章参考文献.....	92
第4章結果：Ni ₂ MnAl に対する磁場効果.....	93
4.1 B2 構造を有する Ni ₂ MnAl の母合金の評価.....	93

4.2 Ni ₂ MnAl の磁場中熱処理結果.....	94
4.2.1 磁場中熱処理試料の XRD 測定結果.....	94
4.2.2 磁場中熱処理試料の磁化測定結果.....	99
4.3 考察.....	101
4.3.1 Ni ₂ MnAl の磁場による規則化加速効果.....	101
4.3.2 Ni ₂ MnAl の最適な熱処理条件.....	106
4.4 小括.....	107
4 章参考文献.....	108
第 5 章 総括.....	109

第1章 序論

1.1 合成反応に対する磁場効果

磁場や圧力といった外場を用いて平衡状態を変化させることで熱プロセスでは合成困難な物質を合成する試みが行われてきた[1.1, 1.2]。一方で材料合成に磁場を応用するには系統的に相と磁性を組み合わせた系統的な研究が必要である。この節では現在までに明らかになっている固相-固相反応に対する磁場効果と気相-固相反応の磁場効果について述べる。

1.1.1 固相-固相反応に対する磁場効果

磁場は物質の磁化に作用しゼーマンエネルギーにより自由エネルギーが減少し安定化する[1.3]。このゼーマンエネルギー G_M は(1.1)式で表される。

$$G_M = \int_0^B m dB \quad (1.1)$$

ここで G_M はゼーマンエネルギー[J]、 B は磁場[T]、 m は磁気モーメント[μ_B]である。したがって、大きなゼーマンエネルギーを得るには原料と合成される相の間の大きな磁気モーメントの差および磁場強度の大きさが重要である。これまでに強磁性相の大きな磁気モーメントの差に着目して、実験が行われてきた[1.4-1.7]。この項においては強磁性 MnBi を例として固相-固相反応に対する磁場効果を説明する。

強磁性 MnBi は平衡状態図において平衡相である[1.8, 1.9]。しかし $Mn+Bi \rightarrow MnBi$ は包晶反応であるために単相合成が困難である。また 628 K 以上で $Mn_{1.08}Bi+Bi$ になることが報告された[1.8]。粉末 Mn+粉末 Bi \rightarrow MnBi の固相-固相反応に対する磁場効果が Mitsui らにより報告された[1.10]。粉末 Mn+粉末 Bi \rightarrow MnBi+Bi の磁場中反応焼結を 523 K で行い、MnBi が磁場により合成されることを明らかにした[1.10]。Fig. 1.1 に反応焼結後の X 線回折(XRD) 測定の結果を示す。図中のミラー指数は MnBi を表している。0 T において MnBi 相はほとんど合成されておらず、Bi の回折ピークが強く観察された。一方 10 T や 15 T

の磁場中において MnBi の合成を示唆する 002 回折ピークが強く観察された。0 T において、MnBi の相分率は 5wt%以下であるのに対して、10 T では 60wt%、15 T では 70wt%と磁場の増加に伴い相分率も増加した。このことから平衡相(常磁性)から平衡相(強磁性)への固相-固相反応が促進されることが示された。また Fig. 1.2 に示した磁化に着目すると、0 T と比較して、15 T 磁場中において磁化が大きく増加した。反応焼結時に磁場の印加方向により磁化の大きさが異なっており、磁化測定の磁場を磁場中反応焼結時の試料に印加磁場方向に平行にした試料が磁化は大きい。これは MnBi が c 軸方向に大きな一軸磁気異方性を有していることに起因しており、反応焼結時の磁場方向に磁化容易軸が配向して合成されることを示している。

Fig. 1.3 に Koyama らにより報告された磁場中熱分析の結果を示す。MnBi+液相 Bi \rightarrow Mn_{1.08}Bi+液相 Bi への包晶分解温度は 2 K/T で増加することが示された [1.11]。これは、強磁性 MnBi の自由エネルギー G に対する G_M の寄与が、常磁性 Mn_{1.08}Bi の G に対する G_M の寄与が大きいことによる。また Fig. 1.4 に Mitsui らにより作成された磁場中平衡状態図を示す [1.12]。示差熱分析により得られた各相転移温度と Computer Coupling of Phase Diagrams (CALPHAD)法により計算された状態図が一致したことが示された。MnBi+液相 Bi \rightarrow Mn_{1.08}Bi+液相 Bi への包晶分解温度が磁場により増加するだけでなく、Mn_{1.08}Bi+液相 Bi \rightarrow Mn+液相 Bi への相転移温度も増加することが示された。

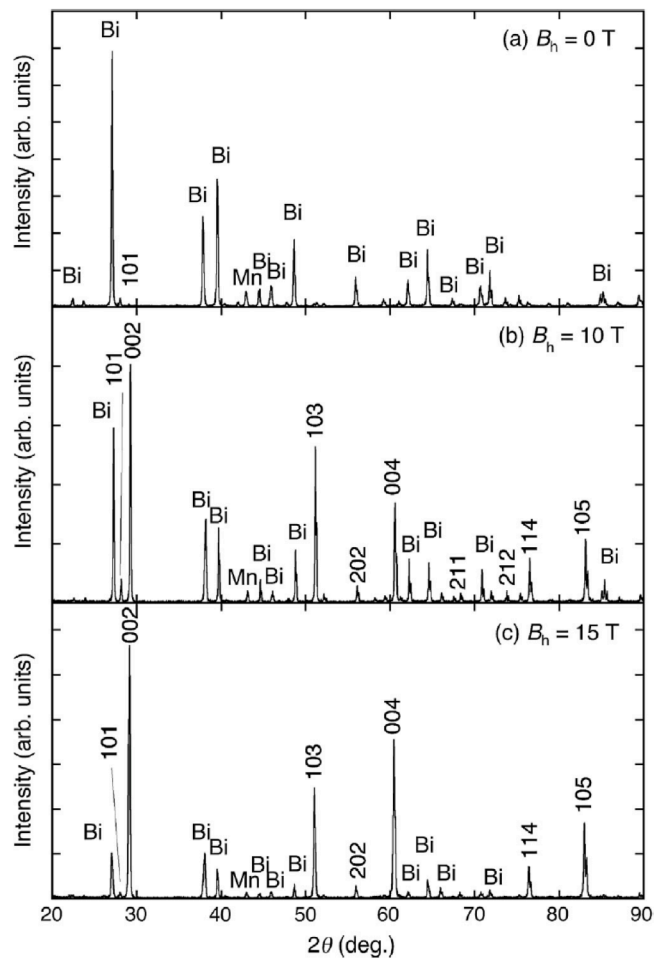


Fig. 1.1 523 K 以下で磁場中反応焼結された MnBi 試料の XRD パターン。
 (a)0 T、(b)10 T 磁場中、(c)15 T 磁場中[1.10]。

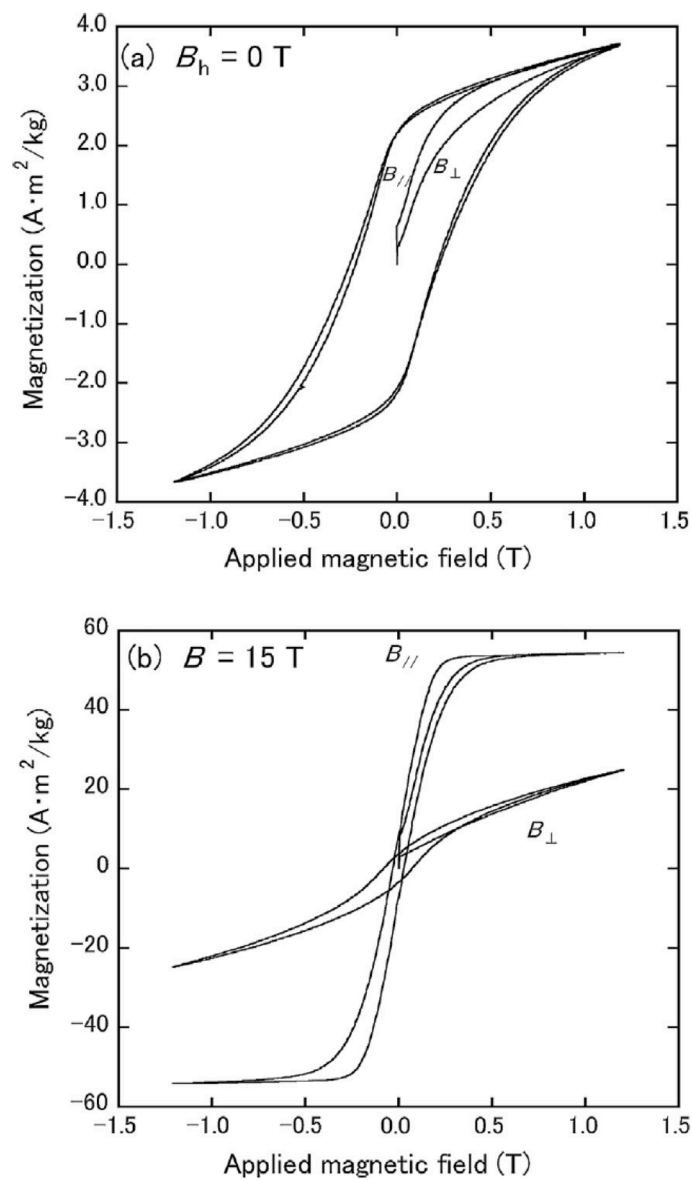


Fig. 1.2 523 K 以下で磁場中反応焼結された MnBi 試料の磁化測定結果[1.10]。
 (a) (b)はそれぞれ 0 T、15 T 磁場中熱処理試料の磁化曲線であり、 $B_{//}$ と B_{\perp}
 はそれぞれ反応焼結時の印加磁場方向に対する平行方向磁化と垂直方向磁
 化を示す。

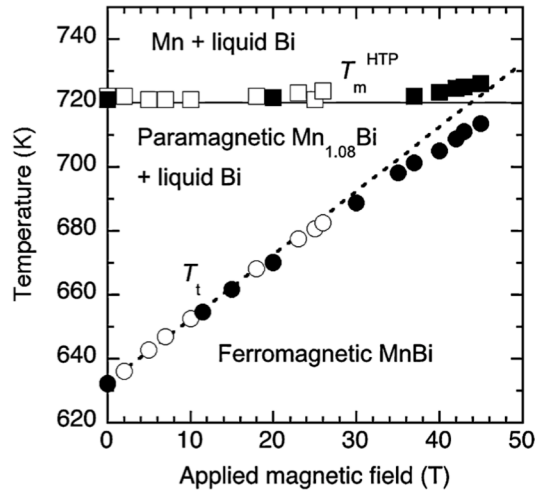


Fig. 1.3 Bi-Mn 系合金の各磁場における相転移温度[1.11]。 T_m^{HTP} は $Mn_{1.08}Bi$ +液相 $Bi \rightarrow Mn$ +液相 Bi 、 T_t は $MnBi+Bi \rightarrow Mn_{1.08}Bi+Bi$ の反応を示す。 ●および■は米国国立強磁場研究所、○および□は東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター測定したデータである。

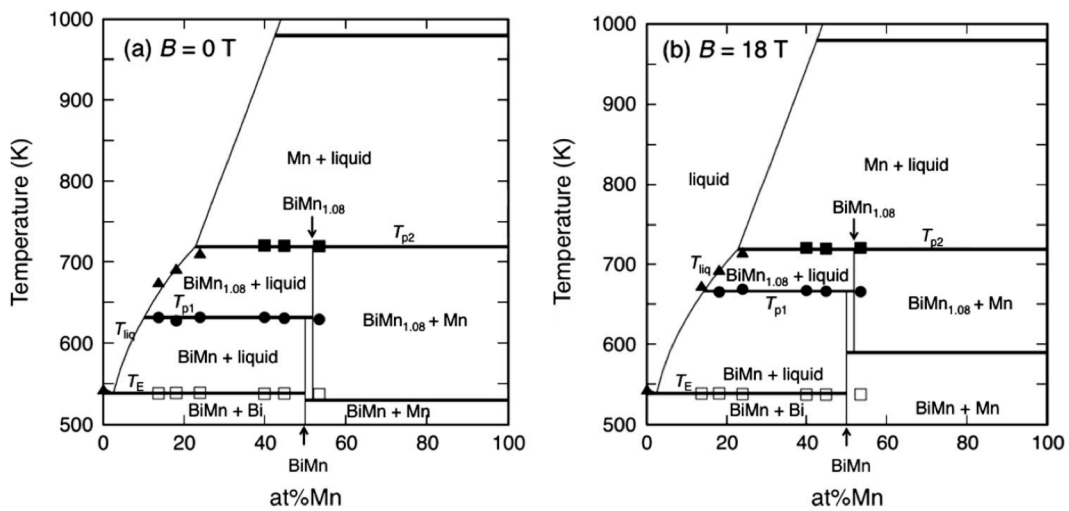


Fig. 1.4 Bi-Mn 系合金の(a)0 T および(b)18 T 磁場中平衡状態図[1.12]。 T_{p1} は $MnBi$ +液相 $Bi \rightarrow Mn_{1.08}Bi$ +液相 Bi 、 T_{p2} は $Mn_{1.08}Bi$ +液相 $Bi \rightarrow Mn$ +液相 Bi 、 および T_E は $MnBi+Bi \rightarrow MnBi$ +液相 Bi の反応を示す。マークは示差熱分による結果を示しており、実線は Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry (CALPHAD)法による計算結果を示している。

1.1.2 気相-固相反応に対する磁場効果

気相-固相反応に対する磁場効果の報告は少ない。1982年に Yamaguchi らが LaCo₅-H 系において、強磁性相へ平衡状態が変化する磁場効果が報告された [1.13]。最近では、Onoue らが Sm₂Fe₁₇-N 系において磁場により窒化量が増加することを報告した [1.14]。

Yamaguchi らは、強磁性相へ平衡状態が変化する磁場効果を見出した。強磁性金属水素化物 LaCo₅H_x は、水素組成 x の増加に伴い、 α 相 ($x = 0.5$)、 β 相 ($x = 3.4$)、 γ 相 ($x = 4.3$) を形成する [1.15]。各相の磁気特性は、 α 相、 β 相で強磁性、 γ 相で常磁性を示し水素を吸収することによって、強磁性は失われる [1.15, 1.16]。水素化によって合成された LaCo₅H_{4.1} を 0 T から 15 T まで段階的に励磁し、それぞれの磁場で約 4 min 保持し平衡状態に達した後、水素圧力が測定された。それぞれの磁場における平衡水素圧力を、Fig. 1.5 に示す [1.14]。磁場変化に伴い、水素圧力が増加した。この水素圧力の増加は、LaCo₅H_x から水素が放出されたことを示唆している。LaCo₅H_{4.1} は、強磁性 β 相及び常磁性 γ 相が共存している状態であり、 $2.22 \text{ LaCo}_5\text{H}_{3.4} + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2.22 \text{ LaCo}_5\text{H}_{4.3}$ と表される。Yamaguchi らは、 β 相がゼーマンエネルギーの利得により磁場で安定化したため、右辺から左辺への反応が促進されたと議論した。

Onoue らは、Sm₂Fe₁₇ 母合金試料を粉砕後、磁場中で窒化し Sm₂Fe₁₇N_x を作成した [1.14]。窒素含有量 x は窒化前後における試料の質量の変化を測定し導いた。Fig. 1.6 に各窒化温度における窒素含有量 x の値を示す。623 – 743 K の全ての窒化温度で、磁場による x の増加が示された。Onoue らは、 $2\text{Sm}_2\text{Fe}_{17} + x\text{N}_2 \rightarrow 2\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ の気相-固相反応も、Sm₂Fe₁₇ と Sm₂Fe₁₇N_x の磁気モーメントの差により得られるゼーマンエネルギーで促進されたと議論した。

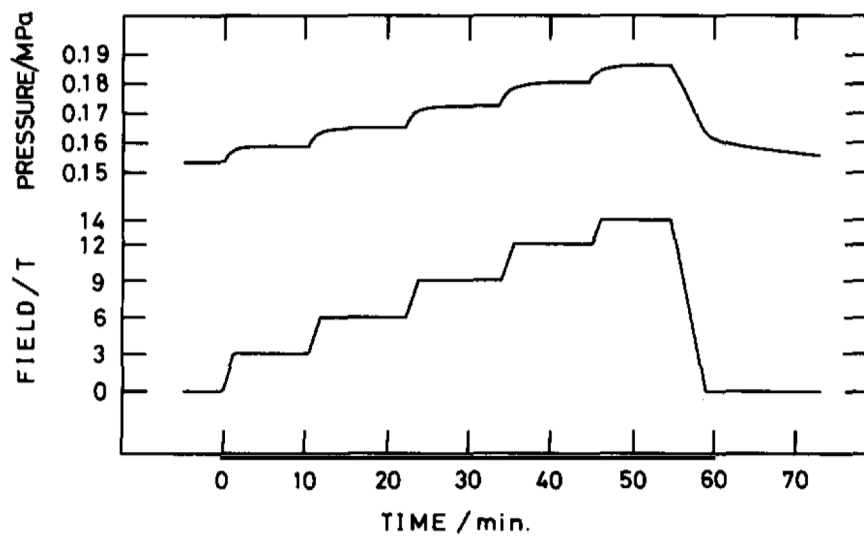


Fig. 1.5 印加磁場に伴う水素圧力の時間変化 [1.13]。

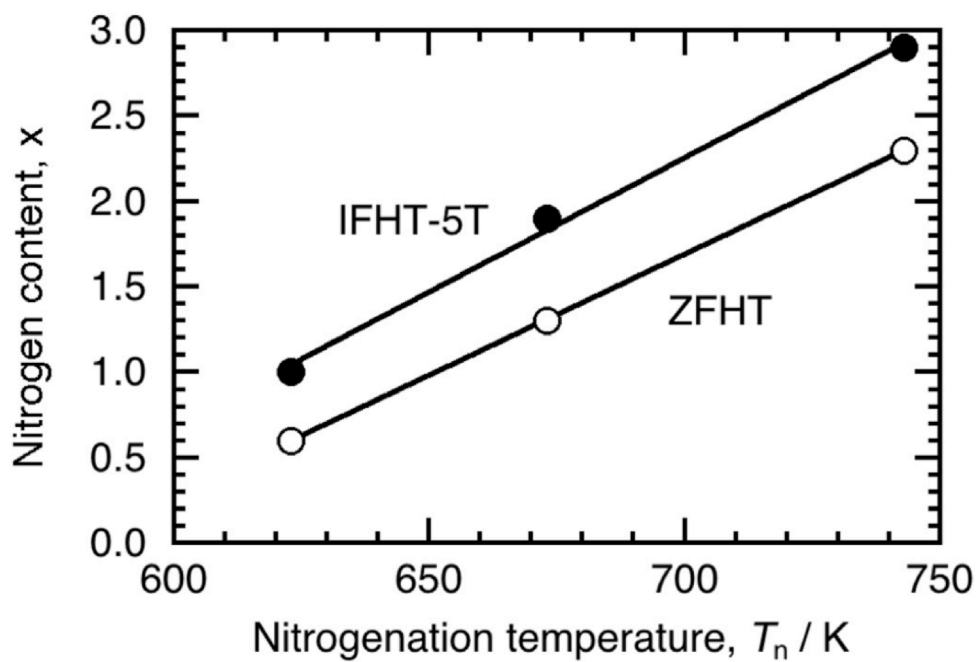


Fig. 1.6 各窒化温度における窒素含有量 x の依存性[1.14]。0 T(ZFHT)と 5 T 磁場中(IFHT-5T)窒化し、比較された。

1.2 相転移に対する磁場効果

1.1 節において固相-固相反応、気相-固相反応で反応を例に合成反応に対する磁場効果を報告してきた。次に相転移に対する磁場効果を報告する。合成反応は、2つの異なる原子または分子が相互作用し異種の分子または化合物が形成される場合とし、相転移は相が別の相に変化することと定義した。平衡相から平衡相への相転移と、非平衡相から非平衡相への相転移に分けて報告する。

1.2.1 平衡相から平衡相への相転移に対する磁場効果

相転移前後の相の磁気モーメントの差に着目して相転移温度や状態図の変化が報告された[1.17, 1.18]。例えば Fe-Ni においてマルテンサイト変態温度が増加することが報告された[1.17]。Fig. 1.7 に示すように、マルテンサイト変態温度は磁場の増加に伴って、増加することが示された。これはマルテンサイト相と母相の磁気モーメントの差により得られるゼーマンエネルギーでマルテンサイト変態温度が増加したと議論された。

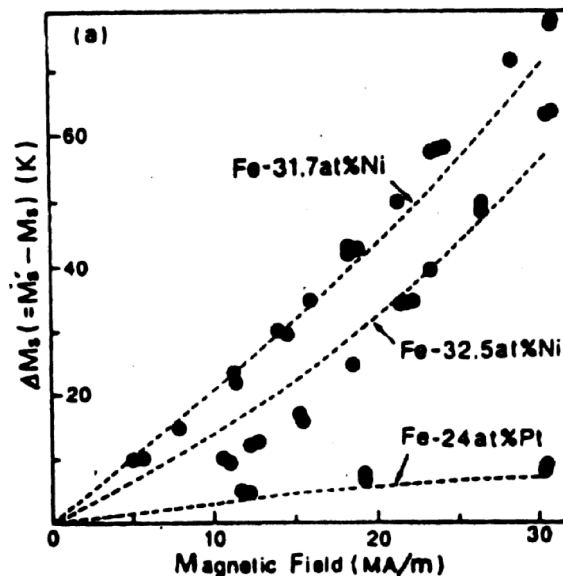


Fig. 1.7 マルテンサイト変態温度の磁場によるの変化量 ΔM_s の磁場依存性 [1.17]。

1.2.2 非平衡相から平衡相への相転移に対する磁場効果

非平衡相から平衡相が析出する過程に対する磁場効果について報告する。

Onodera らは $\text{Fe}_{83.3}\text{Si}_{4.2}\text{B}_{12.5}$ アモルファス合金の結晶化に対する磁場の効果が報告された[1.19]。Fig. 1.8(a)に 660 K における結晶化速度の比較を示す。アモルファス合金を 660 K で等温熱処理したところ、10 T 磁場印加により結晶化速度が促進することが示された。また Fig. 1.8(b)において反応の割合が増加するだけで結晶化プロセスが変化しないことも示された。これらはゼーマンエネルギーの利得による臨界核半径の減少で議論された。

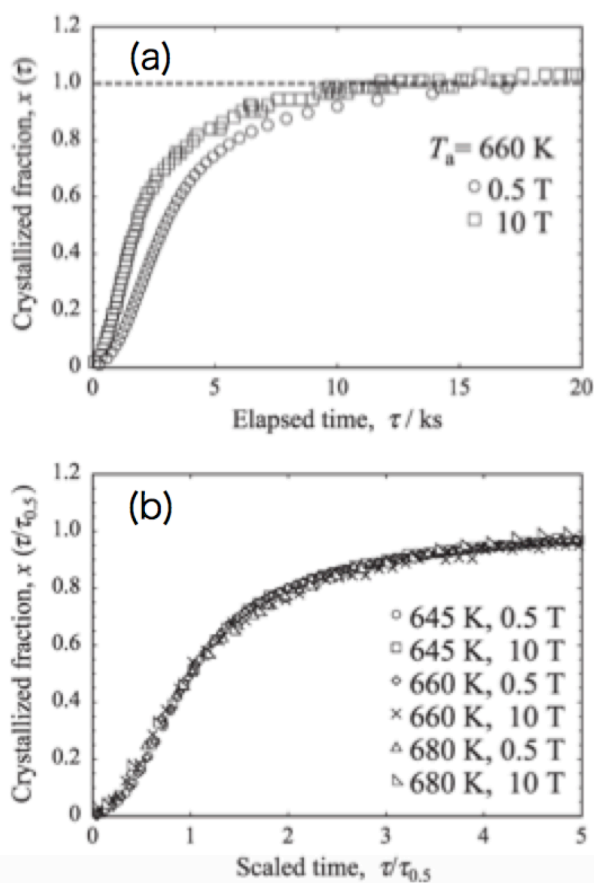


Fig. 1.8 (a) 660 K における結晶化速度の比較[1.19]。 (b)規格化された成長曲線。

1.3 強磁性 Mn-Al の磁気特性と合成方法

これまでの磁場効果の研究において、合成反応、平衡相から平衡相への相転移、非平衡相から平衡相への相転移に対する磁場効果が報告されてきた。これら反応、相転移前後での磁気モーメントの差により強磁性相をゼーマンエネルギーの利得で安定化することで評価されてきた。一方で非平衡相を合成するプロセスに対する磁場効果は十分に明らかにされていない。

1.3.1 強磁性 Mn-Al の磁気特性

強磁性 Mn-Al (τ 相)の結晶構造は Fig. 1.9 に示すような正方晶 CuAu 型と報告された[1.20, 1.21]。図中の赤色サイトに Mn、青色サイトに Al が占有している。 τ 相は室温で c 軸方向に強い一軸磁気異方性を持つ[1.20]。 τ 相は飽和磁化 $M_s = 2.4 \mu_B/\text{f.u.}$ [1.22]、キュリー温度 $T_C = 650 \text{ K}$ [1.23]、磁気異方性エネルギー定数 $K_u = 1.5 \text{ MJ/m}^3$ [1.24] である。Tab. 1.1 に様々な Mn 系合金の磁気特性を示す[1.25]。Table 1.1 が示すように Mn 系合金の中でも、 τ 相は優れた飽和磁化、磁気異方性を有している。

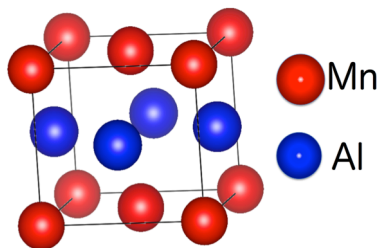


Fig. 1.9 τ 相の結晶構造[1.20]。

Table 1.1 Mn 系合金における磁気特性[1.25]。

Structure	MnAl L1 ₀	MnBi B8 ₁	Mn ₂ Ga D0 ₂₂	Mn ₃ Ga D0 ₂₂	Mn ₃ Ge D0 ₂₂
T_C (K)	650	633 ^a	> 770 ^b	> 770 ^b	> 865 ^b
M_s (MA m ⁻¹)	0.60	0.58	0.47	0.18	0.07
K_1 (MJ m ⁻³)	1.7	0.90	2.35	1.0	0.91
κ	1.95	1.46	2.35	5.0	12.2
Cost ^c (\$ kg ⁻¹)	4	15	120	90	540

^a First order transition.

^b Transforms to D0₁₉ structure.

^c Current cost of raw materials

1.3.2 強磁性 Mn-Al の合成方法および問題点

τ 相は Kono により発見された[1.20]。 τ 相と同一組成で hcp 構造を有する ϵ 相を急冷に作成し、その後、773 K 以下で熱処理することにより得られることが見出された[1.20]。この ϵ - τ 相転移の過程を Fig. 1.10 に示す。まず Mn と Al が不規則に並んだ hcp 構造の ϵ 相は規則化し、B19構造 ϵ' 相を有する規則相になる。このあと剪断変形することで $L1_0$ 構造の τ 相が得られる[1.26]。この τ 相創出過程は Massive 変態であることが報告されており[1.27]、界面における短距離の拡散で進行する。このことからこの相転移は不均一核生成で核が創出し、界面律速で相転移が進行する。一方、Fig. 1.11 に示した Al-Mn 平衡状態図上には τ 相が存在しないため τ 相は非平衡相であることがわかる。この状態図から ϵ - τ 相転移で得られた強磁性 τ 相は非磁性 β 相と γ_2 相に分解することがわかる。したがって熱プロセスのみによる単相合成が困難である。

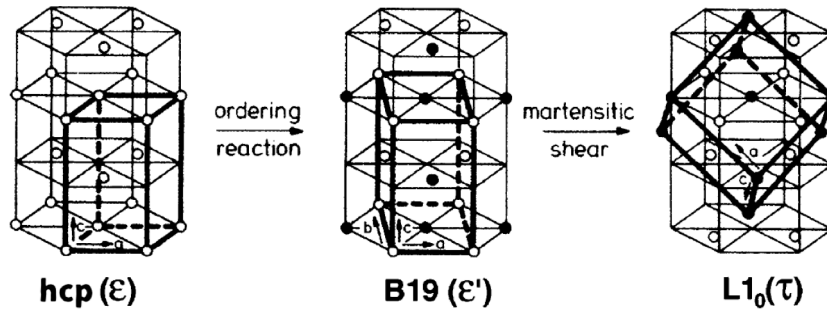


Fig. 1.10 ϵ - τ 相転移の過程[1.27]。

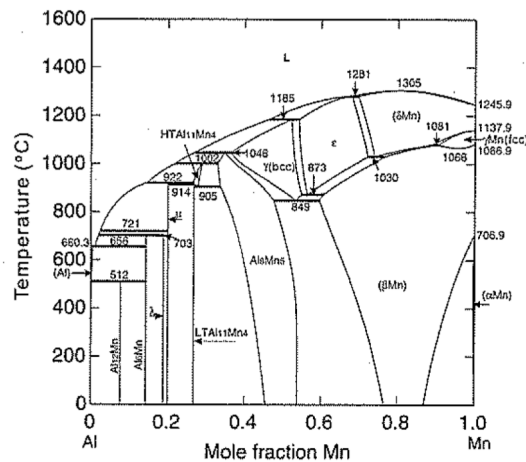


Fig. 1.11 Al-Mn 平衡状態図[1.28]。

1.4 強磁性 Mn-Al の安定化の試み

1.4.1 元素置換による強磁性 τ 相の安定化

強磁性 τ 相を安定化するために元素置換による安定化が試みられてきた[1.23, 1.29-1.32]。C や Zn といった元素において τ 相の合成量が増加した。Al-Mn 系合金において強磁性相は τ 相のみであるから磁化の増加が τ 相の増加を示す。

L. Pareti らにより、Mn-Al-C の組成依存性が報告された [1.23]。Fig. 1.12 に磁気特性の C 置換量依存性を示す。C の添加量が増加するに従って M_s は $20 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 増加した。一方で T_c は、 100 K 減少した。異方性磁界 H_A は 5 kOe 程度減少した。C 添加により τ -相が安定化したために磁化が増加したと報告された。

H. X. Wang らにより Mn-Al-Zn の組成依存性が報告された [1.29]。Fig. 1.13 に磁気特性の Zn 置換量依存性を示す。Fig. 1.10 (a)において、星印は M_s である。Zn 置換量が 2 であるとき最大で $68 \text{ Am}^2/\text{kg}$ で、置換していないものと比べて $60 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 増加した。これは C による M_s の増加量と比較して 3 倍も大きい。また三角印で示された保磁力 H_c は Zn 置換量が増加するに連れて減少した。Fig. 1.13 (b)において、a, b, c の順に置換量が増加している。 T_c は置換量が増加するほど低下した。Z 置換により Zn 置換により τ -相の正方歪みが低下し、 τ -相が安定化したために磁化が増加したと報告された。

C や Zn 置換により M_s は増加するメリットがある反面、どちらも T_c の減少を伴うためキュリー温度の低下を伴わない τ 相の安定化の方法が求められる。

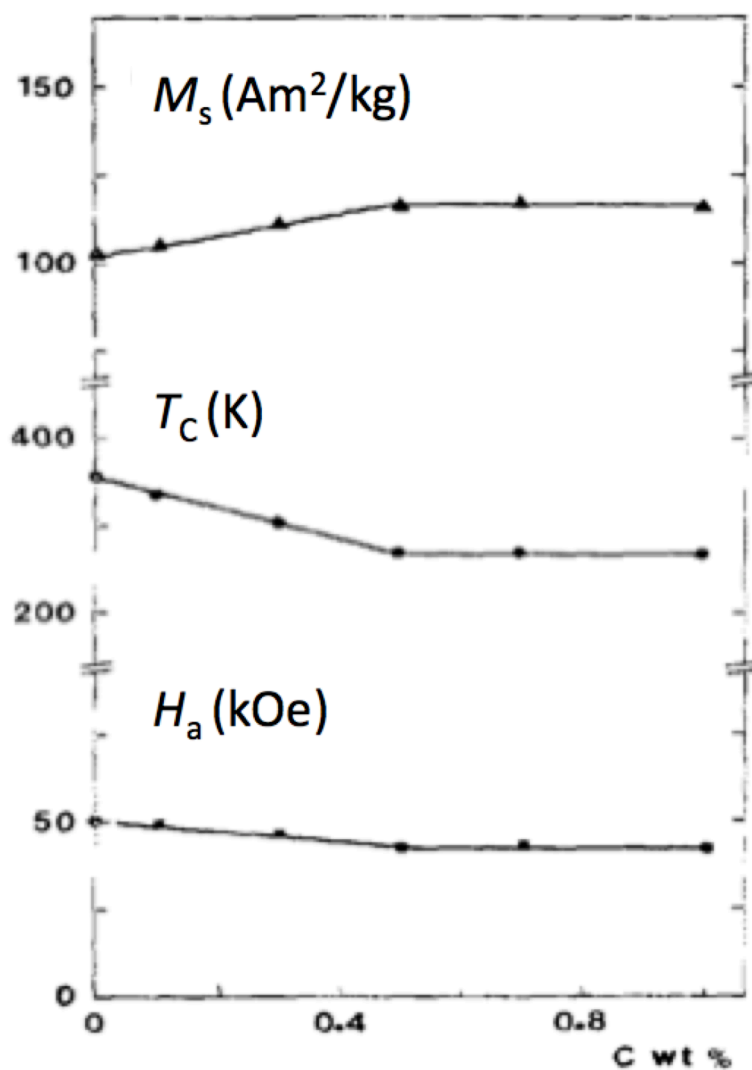


Fig. 1.12 磁化 M_s 、キュリー温度 T_c 、異方性磁場 H_a の C 置換量依存性[1.23]。

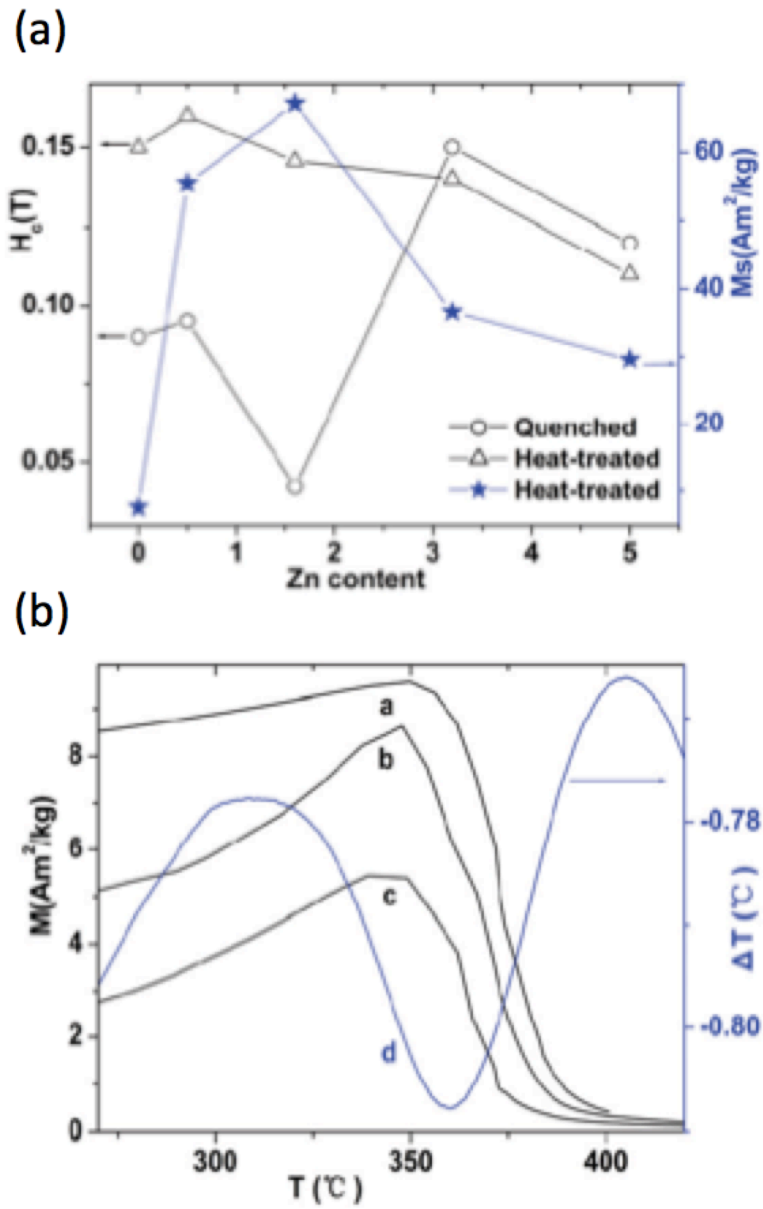


Fig. 1.13 磁気特性の Zn 置換量依存性[1.29]。(a)保磁力 H_c および飽和磁化 M_s 、(b)磁化の温度依存性示す。a、b、c、の組成はそれぞれ Zn の置換量 0.5、0.6、3.3 である。

1.4.2 圧力を用いた強磁性 τ 相の安定化

前項において元素置換により強磁性 τ 相が安定化することを示した。一方、キュリー温度が減少するという欠点がある。

そこでキュリー温度を減少させないで τ 相の安定化、 ϵ - τ 相転移の促進が試みられてきた。外部から圧力を与えることで結晶を制御することが試みられた。Fig. 1.14 に圧力印加中で作成された試料の XRD パターンを示す[1.34]。印加した圧力が増加するほど、 τ 相のピーク増加していることが示された。これは、 τ 相($L1_0$ 構造)が最も単位胞が小さいので、圧力を印加により、 τ 相から β 、 γ_2 相への相転移が抑制されたためであると議論された。

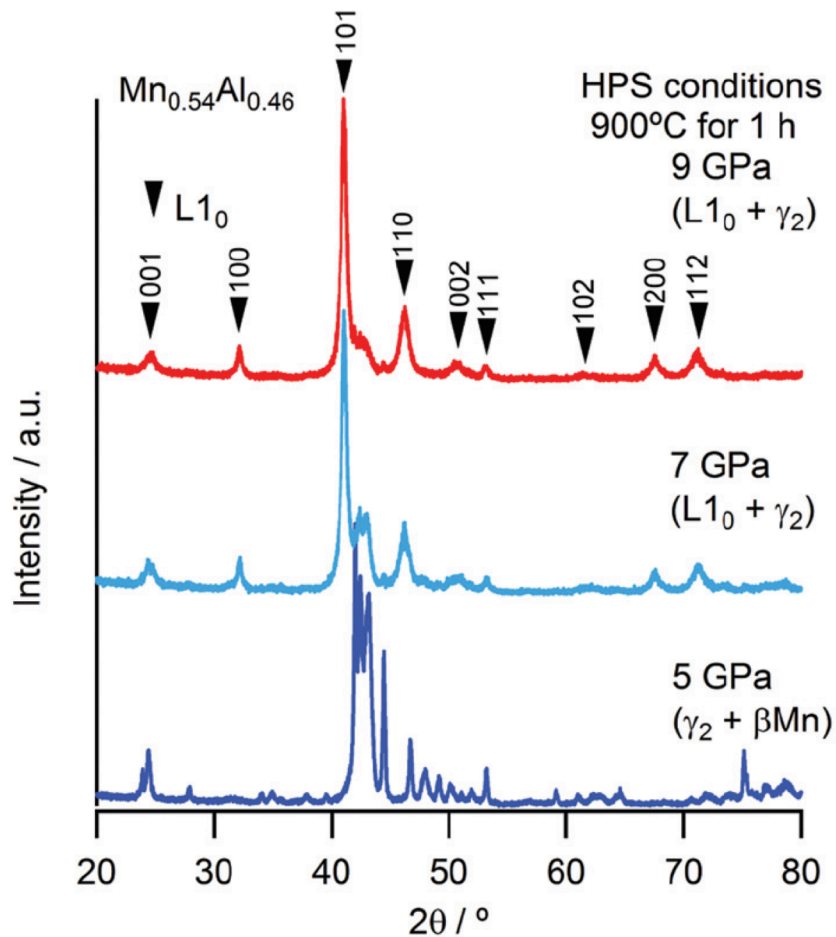


Fig. 1.14 Mn-Al 合金に対する圧力効果 [1.34]。

1.4.3 磁場による強磁性 τ 相の安定化

τ 相の磁化が、他の常磁性 Mn-Al 合金と比較し、大きいこと注目し、磁場中熱処理によるゼーマンエネルギーの利得による安定化が試みられた。

Kobayashi らは従来の ϵ 相単相を合成後、 ϵ 相単相試料に対する磁場中熱処理をおこなった[1.35, 1.36]。Fig. 1.15 に 0 T, 10 T, 15 T 磁場中熱処理試料の磁化の熱処理時間依存性を示す。(a)573 Kにおいて、0 T磁化と 15 Tの磁化を比較すると、15 T、48 時間以上の熱処理時間で磁化が増加した。つまり磁場中熱処理によって ϵ - τ 相転移が加速された。また(b)623 Kにおいて、15 Tでは 48 時間まで磁化は増加し、その後 168 時間まで減少した。したがって ϵ - τ 相転移が磁場で加速され ϵ 相が消失し、その後の τ - β 相転移で磁化が減少したと考えられる。これに対し 0 Tでは 168 時間の熱処理であっても単調に増加した。これらのことから、 ϵ - τ 相転移に対する磁場効果は加速効果であることが明らかになった。また 15 Tの磁場中であっても平衡相ではなく、非平衡相であった。

また、 τ - β 相転移に対する磁場効果の研究も行われた。Kobayashi らは高周波溶解後試料が τ 相を多く有していることに注目し、高周波溶解後試料に対して磁場中熱処理を行なった[1.35]。Fig. 1.16 に高周波溶解後の試料に対して磁場中熱処理後の磁化測定の結果を示す。0 T(●)において 12 時間熱処理試料と 24 時間熱処理試料を比較すると 24 時間で磁化が減少した。これは τ 相の減少を示しており τ - β 相転移が起こっていることが示唆される 15 Tにおいて 12 時間熱処理試料と 24 時間熱処理試料を比較すると 24 時間で磁化がわずかに増加した。 τ - β 相転移は磁場により抑制されることが示唆された。

Fig. 1.17 に Al-Mn の磁場中熱処理効果の概略図を示す。Kobayashi らによれば ϵ - τ 相転移に対する磁場加速効果と τ - β 相転移に対する磁場抑制効果があり、どちらも τ 相合成を補助する効果である[1.35]。

Fig. 1.18 に 623 K で磁場中熱処理された MnAl 試料の磁化測定結果を示す。0 Tと比較して、10 T 磁場中において磁化は同程度であった。Kobayashi らによれば ϵ - τ 相転移が Massive 変態であり、 ϵ 相の結晶の方向に τ 相のは結晶の方向は依存するため配向した試料が得られないと議論された[1.35]。

さらに Kobayashi らは分子場計算を用いて、573 K、623K ゼーマンエネルギー

の利得が計算された[1.35]ゼーマンエネルギーの利得は 15 Tにおいて 573 K で 97 J/mol, 623 K で 70 J/mol であった。Kobayashi は熱分析により、 ϵ - τ 相転移が 67.85 J/g であると明らかにした[1.37]。これに沿って考えると MnAl のモル質量量は 81.9 g であるから、5556.9 J 安定化には必要であると考えられる。非常に小さく磁場の相平衡に対する寄与は小さいことを示唆するデータとなった。

Fumoto らは、熱分析 ϵ - τ 相転移の活性化エネルギーに対する磁場効果が評価された[1.38]。Fig. 1.19 に示差熱分析の発熱ピークの解析から導いた活性化エネルギーの磁場依存性を示す。Fumoto らは、熱分析における発熱ピークは ϵ - τ 相転移と τ - β 相転移を含んでいると考え、各相転移の活性化エネルギーに対する磁場効果は破線のように変化すると考察した、これによると ϵ - τ 相転移の活性化エネルギーは磁場増加と共に大きく減少している。

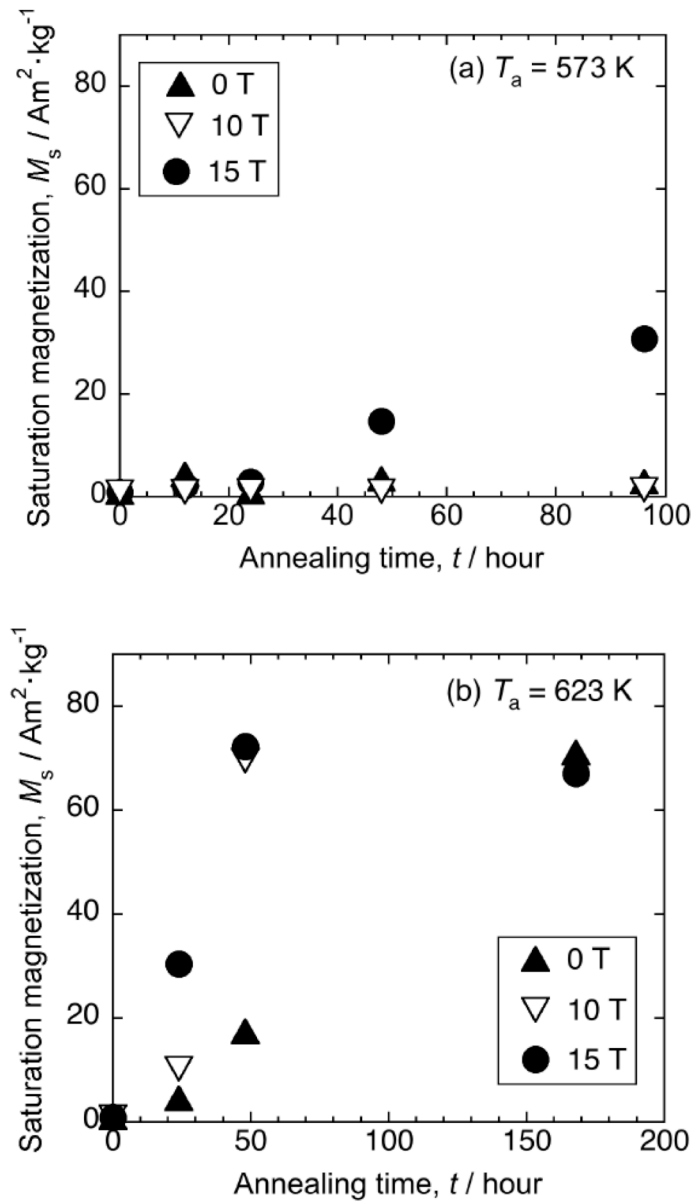


Fig. 1.15 0 T, 10 T, 15 T 磁場中熱処理試料の磁化の熱処理時間依存性 [1.29]。
熱処理温度は(a)573 K, (b)623 K である。

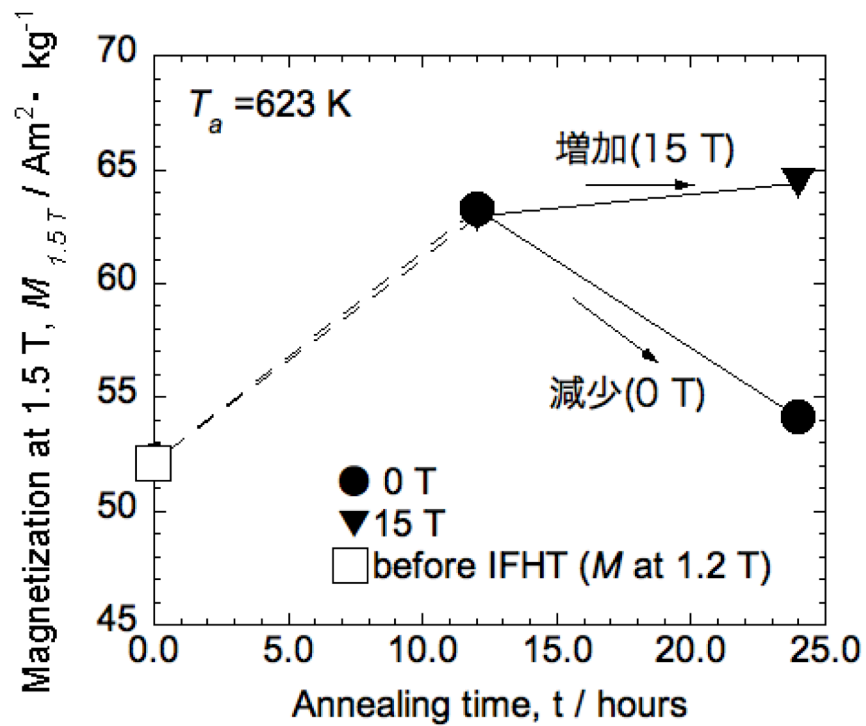


Fig. 1.16 0 T, 10 T, 15 T 磁場中熱処理試料の磁化の熱処理時間依存性 [1.35]。熱処理温度は(a)623 K である。

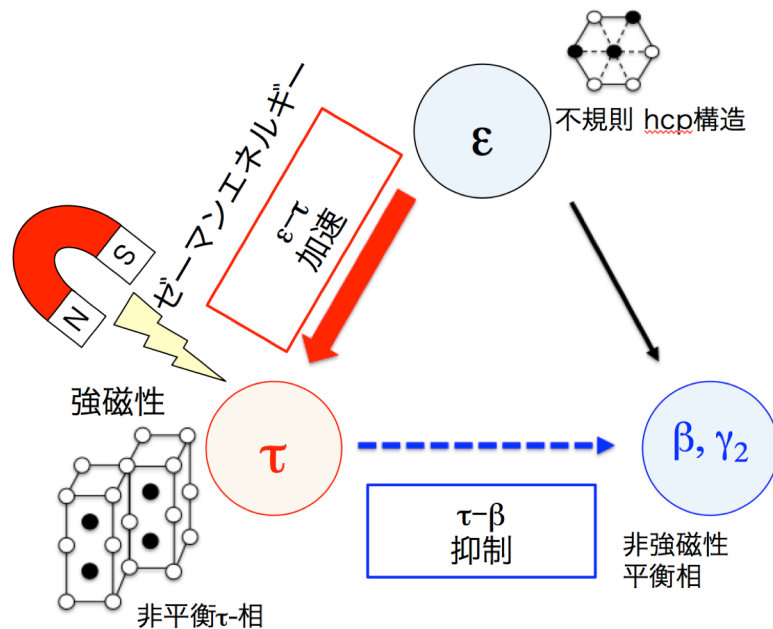


Fig. 1.17 磁場による ϵ - τ 相転移に対する加速効果と τ - β 相転移に対する抑制効果。

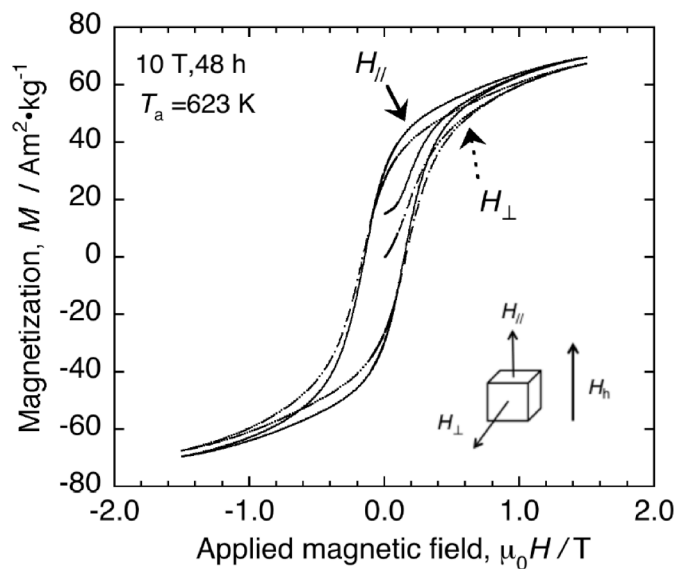


Fig. 1.18 623 K で磁場中熱処理された MnAl 試料の磁化測定結果[1.35]。
 $H_{||}$ と H_{\perp} はそれぞれ磁場中熱処理時の印加磁場方向に対する平行方向磁化と
 垂直方向磁化を示す。

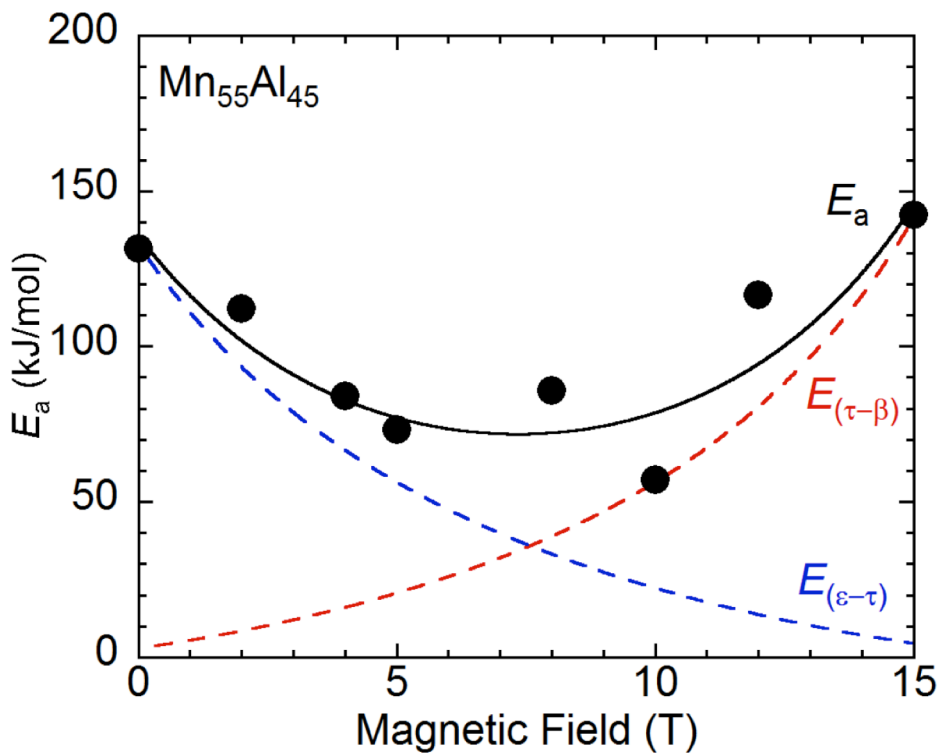


Fig. 1.19 活性化エネルギーの磁場依存性[1.38]。熱分析における発熱ピークは
 ϵ - τ 相転移と τ - β 相転移を含んでいる。

1.4.4 元素置換と磁場の組み合わせによる強磁性 τ 相の安定化

元素置換による τ 相の安定化し、磁場により ϵ - τ 相転移が加速されることが明らかになった。この二つの効果を組み合わせることで、より高磁気特性をする試料が得られると考えられた。

Mn-Al-C や Mn-Al-Zn に対する磁場中熱処理は Mitsui らにより報告された [1.39]。Fig. 1.20 に 573 K で熱処理した $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}\text{C}_2$ や $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{45}\text{Zn}_2$ の磁化の磁場中熱処理時の磁場強度依存性を示す。 $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}\text{C}_2$ の磁化は、 $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ の磁化とほとんど変わらず、 $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}\text{C}_2$ で磁場による ϵ - τ 相転移の加速効果は $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ とほぼ同じであった。これに対して、 $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{45}\text{Zn}_2$ の磁化は $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ の磁化と比較して増加した。したがって $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{45}\text{Zn}_2$ で磁場による ϵ - τ 相転移の加速効果はより加速することが示された。

しかし、磁場強度に対する磁化の変化に着目すると 0 T 比較して 5 T, 10 T 磁場中熱処理試料の磁化は減少し、15 T で再び増加した。したがって Mn-Al-Zn の磁場効果について詳細に調べ最適条件を明らかにする必要がある。また $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}\text{C}_2$ や $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{45}\text{Zn}_2$ の磁場効果の差について原因を評価し磁場による ϵ - τ 相転移の加速効果がより得られる条件を明らかにする必要がある。

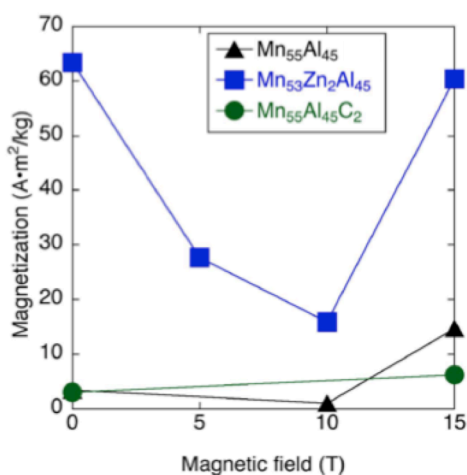


Fig. 1.20 $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}\text{C}_2$ や $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{45}\text{Zn}_2$ の磁化の磁場中熱処理時の磁場依存性 [1.39]。熱処理温度は 573 K である。 $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ のデータは Kobayashi らのデータを使用した [1.35]。

1.5 L₂₁型 Ni₂MnAl の磁気特性と問題点

L₂₁型 Ni₂MnAl 合金はホイスラー合金であり、母相は急冷した B2 構造である [1.40]。この B2 構造を規則化することで L₂₁ 構造の強磁性相が得られる (Fig. 1.21)。それぞれの磁気特性について B2 構造は反強磁性、L₂₁ 構造は強磁性であることは第一原理計算で報告された [1.41]。B2 構造は中性子回折測定によりヘリカル構造であると報告された [1.42]。磁気転移温度は L₂₁ 構造の T_c が 365 K、B2 構造の T_N が 313 K と報告された [1.43, 1.44]。各サイトの磁気モーメントを Table 1.2 に示す。 x は Mn サイトに Mn が占める割合である。したがって $x = 1$ で L₂₁ 構造、 $x = 0.5$ で B2 構造である。

この L₂₁ 構造は off-stoichiometric においてマルテンサイト変態を起こし、マルテンサイト相は巨大磁歪を起こすことが報告された [1.45]。一方で Fig. 1.22 で示すように B2-L₂₁ 規則化温度 501°C と報告されており、この L₂₁ 構造を合成するには長時間の熱処理が必要で [1.43]、L₂₁ 構造の磁性研究において規則化のために 1 ヶ月熱処理が行われている [1.45]。また、それだけ超時間の熱処理を行った試料であっても磁化曲線が飽和しにくいことを示されており、強磁性と反強磁性の共存があると報告された [1.44]。したがって熱プロセスのみで L₂₁ 型 Ni₂MnAl 単相の試料を合成することは困難である。

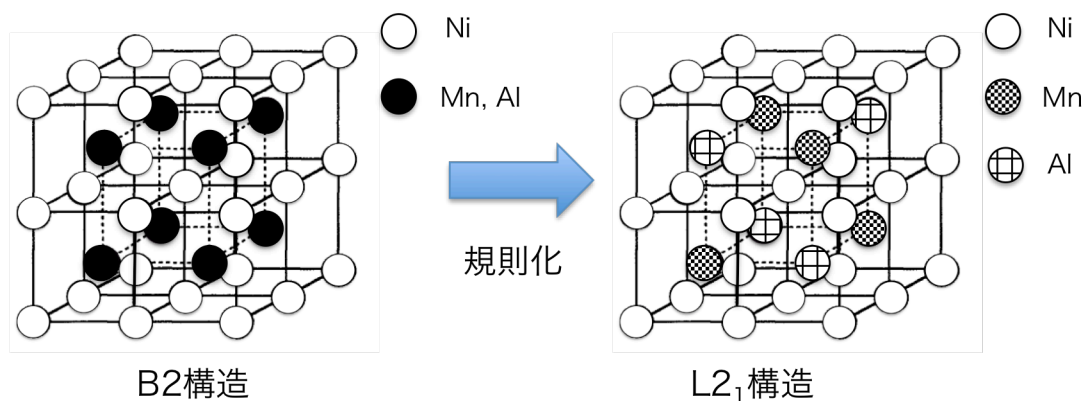


Fig. 1.21 B2 構造から L₂₁ 構造への Ni₂MnAl の規則化 [1.40]。

Table 1.2 Mn サイトに Mn が占めるの割合と磁気モーメントの関係[1.41]。

x	$m_{\text{site}}^{\text{Mn}}$	$m_{\text{antisite}}^{\text{Mn}}$	m^{Ni}	$m_{\text{site}}^{\text{Al}}$	m^{total}
0.0	3.32	-	0.32	-0.07	3.89
0.1	3.32	-3.46	0.26	-0.06	3.10
0.2	3.32	-3.43	0.19	-0.05	2.30
0.3	3.32	-3.40	0.13	-0.04	1.49
0.4	3.34	-3.37	0.06	-0.03	0.75
0.5	3.35	-3.35	0	0	0

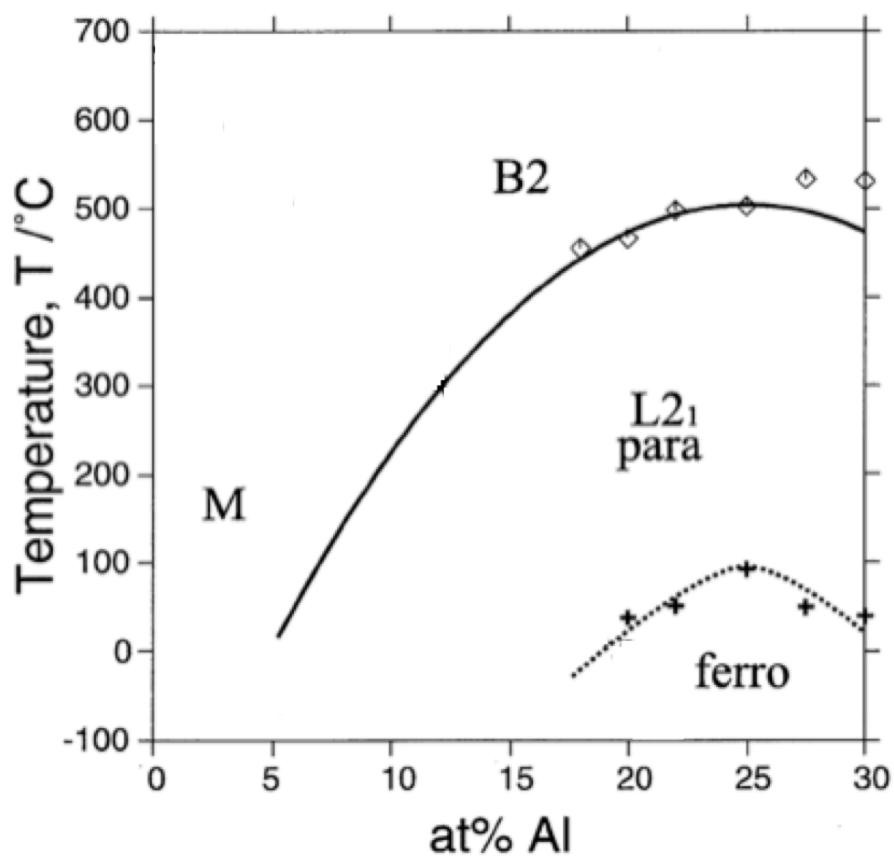


Fig. 1.22 Ni₂Mn_{1-x}Al_x の状態図[1.43]。

1.6 目的

1.1 節および1.2 節で合成反応および相転移に対する磁場効果について述べた。これらの合成反応や相転移の磁場効果は反応前後での磁気モーメントの差により強磁性相のゼーマンエネルギーの利得により議論された。一方で、反応前後で非平衡相を含む系における磁場効果や規則化に対する磁場効果は十分に明らかになっていない。

1.3 節で述べた τ 相は優れた磁気特性を有している。しかし τ 相は非平衡相であるため単相合成が困難である。したがって相転移後の相の安定性に依存しない合成の方法が必要であった。これまで1.3 節で報告したように磁場を用いた合成手法の改善が図られてきた。その中で ϵ - τ 相転移が磁場により加速すること、Zn置換試料でMn-Al試料よりも ϵ - τ 相転移が磁場により加速すること報告されている。しかしながら、問題点①：15 Tの磁場でも τ 相は非平衡相であり、安定化が不十分であること。問題点②：磁場中熱処理で配向した試料を得るには ϵ 相を合成することなく τ 相を合成する必要があること。問題点③：元素置換と磁場を組み合わせた際にZnとCで磁場効果が異なる理由不明瞭であること。これらの問題を解決することで τ 相の純良な試料の合成が可能になると考えた。

本研究では以下の研究目標を設定した。

- ①磁場中状態図を明らかにし、強磁性非平衡相の安定性に対する磁場の効果を明らかにする。
- ② ϵ 相を合成することなく τ 相を合成する新規合成手法を開発する。
- ③磁場による ϵ - τ 相転移の加速効果が現れる場合と現れない場合の違いを明らかにする。

Ni_2MnAl 母相は非平衡相であるが析出相が平衡相である。1.4 節で報告した Ni_2MnAl は問題点④：規則化に長時間の熱処理を必要とする。加えて母相が規則化温度で非平衡であり、析出相は平衡相である。また規則化に対する磁場効果もほとんど報告がない。一方でB2構造 Ni_2MnAl は反強磁性、 $L2_1$ 構造 Ni_2MnAl は強磁性であり、反応前後で磁場によるゼーマンエネルギーの利得が期待され

る。したがって以下の目標も設定した。

④B2 構造 Ni_2MnAl に磁場中熱処理を行い、規則化への磁場効果を明らかにする。

1.7 本論文の構成

本論文の構成について述べる。

第 2 章では、まず磁場中状態図の計算方法を説明する。これまでに非平衡相を対象とした磁場中状態図の報告はこれまでにない。従来の状態図、磁場中状態図の計算方法を踏襲した上で磁場を τ 相に作用するようにした。したがって計算モデルとゼーマンエネルギーの加算方法について述べる。次に Zn 置換と C 置換試料の磁場中熱処理について実験方法、評価方法を述べる。その際に独自に開発した Mn-Al 新規合成プロセスについて述べる。

第 3 章では、計算された磁場中状態図から磁場が τ 相の相平衡に与えた影響を議論する。Zn 置換試料の磁場効果を XRD と磁化測定で評価し、Zn 置換と磁場効果の関係について議論する。新規プロセスで合成した Mn-Al-C をもとに元素置換と磁場を組み合わせた際に Zn と C で磁場効果が異なる理由について考察する。

第 4 章では、 Ni_2MnAl の磁場中熱処理効果の結果について XRD と磁化測定で評価した結果、考察を述べる。また Mn-Al の磁場中熱処理と比較して非平衡相を含む相転移への磁場効果を考察する。

第 5 章では、本研究で明らかにしたこと、示唆されたことをまとめて総括する。

1 章本論文の構成

- [1.1] Paul F. McMillan, “New materials from high-pressure experiments” *Nature Materials*, **1**, 19 (2002).
- [1.2] H. Morikawa, K. Sassa and S. Asai, “Control of Precipitating Phase Alignment and Crystal Orientation by Imposition of a High Magnetic Field” *Mater. Trans.*, **39**, 814 (1998).
- [1.3] H. Fujii, “Fundamental physics of magnetism 2” *The Mag. Soc. of Jpn.*, **22**, 1061 (1998).
- [1.4] W. Maruno, Y. Morizono and S. Tsurekawa, “Differential scanning calorimetry of the a/g transformation in Fe-Co alloys under a magnetic field” *Mater. Trans.*, **54**, 1823 (2013).
- [1.5] J.-K. Choi, H. Ohtsuka, Y. Xu and W.-Y. Choo, “Effects of a strong magnetic field on the phase stability of plain carbon steels” *Scr. Mater.*, **43**, 221 (2000).
- [1.6] H. Kato, T. Miyazaki, M. Sagawa and K. Koyama, “Coercivity enhancements by high-magnetic-field annealing in sintered Nd–Fe–B magnets” *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 4230 (2004).
- [1.7] J.-H. Yoo, J. Restorff, M. Wun-Fogle and A. Flatau, “The effect of magnetic field annealing on single crystal iron gallium alloy” *J Appl. Phys.* 103, 07B325 (2008).
- [1.8] A. Seybolt, H. Hansen, B. Roberts and P. Yurcisin, “Contribution to the Bi-Mn system” *J. Metals*, **206**, 607 (1956).
- [1.9] T. Chen, “Contribution to the equilibrium phase diagram of the Mn–Bi system near MnBi” *J. Appl. phys.*, **74**, 2358 (1974).
- [1.10] Y. Mitsui, R. Y. Umetsu, K. Koyama and K. Watanabe, “Magnetic-field-induced enhancement for synthesizing ferromagnetic MnBi phase by solid-state reaction sintering” *J. alloys Compd.*, **615**, 131 (2014).
- [1.11] K. Koyama, T. Onogi, Y. Mitsui, Y. Nakamori, S. Orimo and K. Watanabe, “Magnetic Phase Transition of MnBi under High Magnetic Fields and High Temperature” *Mater. Trans.*, **48**, 2414 (2007).
- [1.12] Y. Mitsui, K. Oikawa, K. Koyama and K. Watanabe, “Thermodynamic

- assessment for the Bi–Mn binary phase diagram in high magnetic fields” *J. alloys Compd.*, **577**, 315 (2013).
- [1.13] M. Yamaguchi, H. Nomura, I. Yamamoto, T. Ohta, T. Goto, “Effect of a strong magnetic field on the chemical equilibrium of the ferromagnetic hydride-hydrogen system” *Phys. Lett. A* **126**, 133 (1987).
- [1.14] M. Onoue, R. Kobayashi, Y. Mitsui, R. Y. Umetsu, Y. Uwatoko and K. Koyama, “Magnetic field-induced nitridation of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ ” *J. alloys Compd.*, **835**, 155193 (2020).
- [1.15] F. A. Kuijpers, “Investigation on the $\text{LaCo}_5\text{-H}$ and $\text{CeCo}_5\text{-H}$ systems” *J. Less-Common Met.* **27**, 27 (1971)
- [1.16] M. Yamaguchi, T. Katamune and T. Ohta, “Magnetic studies of hydride phase transformations in NdCo_5H_x and LaCo_5H_x ” *J. Less-Common Met.* **88**, 195 (1982).
- [1.17] T. Kakeshita, T. Saburi and K. Shimizu, “Effects of hydrostatic pressure and magnetic field on martensitic transformations” *Mater. Sci. Eng. A*, **273**, 21 (1999).
- [1.18] T. Garcin, S. Rivoirard, C. Elgoyhen and E. Beaugnon, “Experimental evidence and thermodynamics analysis of high magnetic field effects on the austenite to ferrite transformation temperature in Fe–C–Mn alloys” *Acta Materialia*, **58**, 2026 (2010)
- [1.19] R. Onodera, S. Kimura, K. Watanabe, Y. Yokoyama, A. Makino and K. Koyama, “Nucleation control for fine nano crystallization of Fe-based amorphous alloy by high-magnetic-field annealing” *J. Alloys comp.*, **637**, 213 (2015)
- [1.20] H. Kono, “On the Ferromagnetic Phase in Manganese-Aluminum System” *J. Phys. Soc. Japan*, **13**, 1444 (1958).
- [1.21] A. J. J. Koch, P. Hokkeling, M. G. v. d. Steeg and K. J. de Vos, “New Material for Permanent Magnets on a Base of Mn and Al” *J. Appl. phys.*, **31**, S75 (1960).
- [1.22] A. Sakuma, “Electronic Structure and Magnetocrystalline Anisotropy Energy of MnAl” *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63**, 1422 (1994)
- [1.23] L. Pareti, F. Bolzoni, F. Leccabue and A.E. Ermakov, “Magnetic anisotropy

- of MnAl and MnAlC permanent magnet materials” J. Appl. Phys., **59** 3824 (1986).
- [1.24] J. H. Park, Y. K. Hong, S. Bae, J. J. Lee, J. Jalli, G. S. Abo, N. Neveu, S. G. Kim, C. J. Choi and J. G. Lee, “Saturation magnetization and crystalline anisotropy calculations for MnAl permanent magnet” J. Appl. Phys., **107**, 09A731 (2010).
- [1.25] J. M. D. Coey, “New permanent magnets; manganese compounds” J. Phys.: Condens. Matter., **26**, 064211 (2014).
- [1.26] S. Kojima, T. Ohtani, N. Kato, K. Kojima, Y. Sakamoto, I. Konno, M. Tsukahara and T. Kubo, “Crystal transformation and orientation of Mn-Al-C magnetic alloys” AIP Conf. Proc., **24**, 768 (1974).
- [1.27] C. C. Yanar, J. M. K. Wiezorek, V. Radmilovic and W. A. Soffa, “Massive transformation and the formation of the ferromagnetic L1₀ phase in manganese-aluminum-based alloys” Metall. Mater. Trans. A, **45**, 2413 (2002).
- [1.28] Y. Du, J. Wang, J.R. Zhao, J.C. Schuster, F. Weitzer, R. Schmid-Fetzer, M. Ohno, H.H. Xu, Z.K. Liu, S.L. Shang and W.W. Zhang, “Reassessment of the Al–Mn system and a thermodynamic description of the Al–Mg–Mn system” Int. J. Mater. Res., **98**, 855 (2007).
- [1.29] H. X. Wang, P.Z. Si, W. Jiang, J. G. Lee, C. J. Choi, J. J. Liu, Q. Wu, M. Zhong and H. L. Ge, “Structural stabilizing effect of Zn substitution on MnAl and its magnetic properties,” Open J. Microphys., **1**, 19 (2011).
- [1.30] P. Manchanda, A. Kashyap, J. E. Shield, L. H. Lewis and R. Skomski, “Magnetic properties of Fe-doped MnAl” J. Magn. Magn Mater., **365**, 88 (2014).
- [1.31] S. Mican, D. Benea, R. Hirian, R. Gavrea, O. Isnard, V. Pop and M. Coldea, “Structural, electronic and magnetic properties of the Mn₅₀Al₄₆Ni₄ alloy” J. Magn. Magn. Mater., **401**, 841 (2016).
- [1.32] M.A. Bohlmann, J.C. Koo and J.H. Wise, “Mn-Al-C for permanent magnets” J. Appl. Phys., **52**, 2542 (1981).
- [1.33] T. Mix, F. Bittner, K. H. Müller, L. Schultz and T.G. Woodcock, “Alloying with a few atomic percent of Ga makes MnAl thermodynamically stable” Acta Materialia, **128**, 160 (2017).

- [1.34] Y. Kinemuchi, A. Fujita and K. Ozaki, “High-pressure synthesis of $L1_0$ MnAl with near-stoichiometric composition” Dalton Transactions, **45**, 10936 (2016).
- [1.35] R. Kobayashi, Y. Mitsui, R. Y. Umetsu, K. Takahashi, M. Mizuguchi and K. Koyama, “Magnetic-field-induced acceleration of phase formation in τ -Mn-Al,” Mater. Trans., **58**, 1511 (2017).
- [1.36] R. Kobayashi, Y. Mitsui, R. Y. Umetsu, K. Takahashi, M. Mizuguchi and K. Koyama, “Effects of annealing temperature and magnetic field on the ϵ - τ phase transformation in Mn-Al alloys,” IEEE Magn. Lett., **8**, 1400704 (2016).
- [1.37] 小林 領太 平成 29 年度修士論文「強磁性 MnAl 合金創出に対する磁場効果」鹿児島大学
- [1.38] 麓 秀斗 平成 30 年度修士論文「磁場中熱分析による MnAl 基合金相変態の速度論的評価」鹿児島大学
- [1.39] Y. Mitsui, R. Kobayashi, Y. Takanaga, A. Takaki, R. Y. Umetsu, K. Takahashi, M. Mizuguchi and K. Koyama, “Different magnetic field effects on the ϵ - τ phase transformation between (Mn,Zn)-Al and Mn-Al-C” IEEE Trans. Magn., **55**, 18393440 (2018).
- [1.40] Y. Sutou, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida, “Ordering and martensitic transformations of Ni_2AlMn Heusler alloys” Metall. Mater. Trans. A., **29**, 2225 (1998).
- [1.41] T. Büsgen, J. Feydt, R. Hassdorf, S. Thienhaus, M. Moske, M. Boese, A. Zayak, and P. Entel, “Ab initio calculations of structure and lattice dynamics in shape memory alloys” Phys. Rev. B, **70**, 014111 (2004).
- [1.42] K. R. A. Ziebeck and P. J. Webster, “Helical magnetic order in Ni_2MnAl ” J. Phys. F: Met. Phys., **5**, 1756 (1975).
- [1.43] R. Kainuma, F. Gejima, Y. Sutou, I. Ohnuma and K. Ishida “Ordering, Martensitic and Ferromagnetic Transformations in Ni-Al-Mn Heusler Shape Memory Alloys” Mater. Trans. JIM, **41**, 943 (2000).
- [1.44] M. Acet, E. Duman, E. F. Wassermann, L Manosa and A. Planes, “Coexisting ferro- and antiferromagnetism in Heusler alloys” J. Appl. Phys., **92**, 3867 (2002).

- [1.45] A. Fujita, K. Fukamichi, F. Gejima, R. Kainuma and K. Ishida, “Magnetic properties and large magneticfield-induced strains in off-stoichiometric Ni–Mn–Al Heusler alloys” *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 3054 (2000).

第2章 実験方法

この章では磁場中状態図の計算方法と試料の合成方法について述べる。

2.1 Al-Mn ゼロ磁場中状態図の計算

この節では磁場中状態図の計算方法について述べる。1章で記述したように実験において15 Tの印加磁場であっても、 τ 相は非平衡相のままであった。現在、利用可能な最大の定常磁場は米国国立強磁場研究所45 Tである。非平衡相を完全に平衡相にするにはより大きな磁場が必要であると考え、シミュレーションによる磁場中状態図計算を行った。磁場中状態図はCALPHAD(CALculation of PHase Diagram)法を使用して計算を行った。ゼロ磁場中状態図のパラメータはDuら[1.28]の論文を参考に決定した。

2.1.1 正則溶体モデル[2.1]

ゼロ磁場中状態図の β 相、 ϵ 相および不規則A1、A2相は正則溶体モデルで計算された。 β 相と ϵ 相の結晶構造をFig. 2.1を示す。A1構造、A2構造はそれぞれdisorderなfcc構造およびbcc構造である。

正則溶体モデルについて説明する。Fig2.1のようにMnとAlが混合したような場合のギブスエネルギーについて考える。まず単純な純物質のMnとAlのギブスエネルギー G_m^{Mn} は

$$G_m^{Mn} = G_m^{Mn}(T, P_0) + G_m^{Mn}(T, P) \quad (2.1)$$

$$G_m^{Al} = G_m^{Al}(T, P_0) + G_m^{Al}(T, P) \quad (2.2)$$

このとき、左辺の G_m^{Mn} はMnのギブスエネルギーであり、右辺の一項目が温度依存項で、第二項は圧力依存の項である。したがって今回 10^5 Paを考えるので、第二項は省略できる。この純物質を混合するとき、混合することにより生じるエネルギーの変化を考慮する。

$$G_m^\beta = G_{Mn}^\beta x_{Mn} + G_{Al}^\beta (1 - x_{Mn}) + G_m^{mix} \quad (2.3)$$

このときの混合する Mn の組成を x_{Mn} として、 β 相のギブスエネルギー G_m^β を記述する。また G_m^{mix} は混合エネルギーである。

この混合エネルギーは相互作用がない場合(理想溶体)にはエントロピーの変化のみを考えれば良いので

$$G_m^{mix} = -TS_m^{mix} \quad (2.4)$$

となる。 T は絶対温度、 S_m^{mix} は混合エントロピーである。ランダムに格子点に配置した原子 i の状態数 W とすると

$$S_m^{mix} = k_B \log(W) = -R \sum_{i=A}^B x_i \log(x_i) \quad (2.5)$$

このとき k_B はボルツマン定数、 R は気体定数、 A 、 B はそれぞれの原子の個数で合計 1 mol となる。この式を用いて理想溶体の場合

$$G_m^\beta = G_{Mn}^\beta x_{Mn} + G_{Al}^\beta (1 - x_{Mn}) + RT[x_{Mn} \log(x_{Mn}) + (1 - x_{Al}) \log(1 - x_{Al})] \quad (2.6)$$

この式は理想溶体であるため、実際の溶体のモルエネルギーとの差を加える必要がある。その差を G_m^{excess} として Bragg-Williams-Gorsky (BWG) 近似から求める。

BWG 近似とは 2 つの仮定に基づいている。1) 原子の混合が完全にランダムであること。2) 相互作用は第一近接原子のみに働くとする。この 2 つの仮定から Mn と Al の相互作用エネルギーを ω として考えると

$$G_m^{excess} = x_i(1 - x_{Mn})Z\omega \quad (2.7)$$

Z は配位数である。したがって実際の溶体のエネルギーは

$$G_m^\beta = G_{Mn}^\beta x_{Mn} + G_{Al}^\beta (1 - x_{Mn}) + RT[x_{Mn} \log(x_{Mn}) + (1 - x_{Al}) \log(1 - x_{Al})] + x_i(1 - x_{Mn})Z\omega \quad (2.8)$$

となる。このようにギブスエネルギーが記述できる溶体を正則溶体という。この熱力学モデルが正則溶体モデルである。

今回はβ相について導出したが、ε相および不規則 A1 相も 2 元系合金であるので同様に導出される。

実際の計算においては相互作用パラメータの濃度依存性から相互作用エネルギーを求める必要があり、現在の熱力学データベースでは Redlich-Kister(R-K)級数が広く用いられている[2.2]。それを踏まえて G_m^β は

$$G_m^\beta = G_{Mn}^\beta x_{Mn} + G_{Al}^\beta (1 - x_{Mn}) + RT[x_{Mn} \log(x_{Mn}) + (1 - x_{Al}) \log(1 - x_{Al})] + x_{Mn}(1 - x_{Mn}) \sum_{i=0}^2 L_{Al,Mn}^i (x_{Al} - x_{Mn})^i \quad (2.9)$$

で表される。 $L_{Al,Mn}^i$ は相互作用パラメータを表している。本研究では R は気体定数 $8.314472 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$ とした。

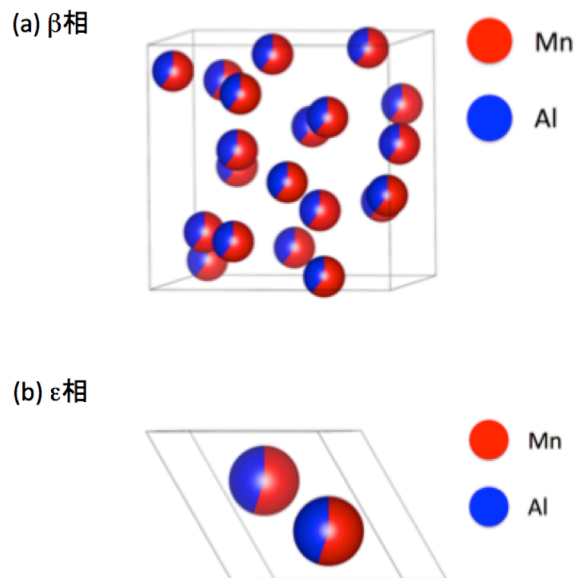


Fig. 2.1 (a)β相と(b)ε相の結晶構造[2.3, 2.4]。

2.1.2 γ_2 相のモデル[2.1]

γ_2 相の結晶構造を Fig. 2,2 に示す[2.5]。 γ_2 相のモデルは Hillert らや Andersson らにより報告された[2.6, 2.7]。そのギブスエネルギーは

$$G_m^{\gamma_2} = (1 - x_{Mn})G_{Al:Mn:Al}^{\gamma_2} + x_{Mn}G_{Al:Mn:Mn}^{\gamma_2} + 9/26RT[x_{Mn}\log(x_{Mn}) + (1 - x_{Al})\log(1 - x_{Al})] + x_i(1 - x_{Mn})\sum_{i=0}^2 L_{Al,Mn}^i (x_{Al} - x_{Mn})^i \quad (2.10)$$

となる。この式では 3 つの副格子が考えられており、 $G_{Al:Mn:Al}^{\gamma_2}$ は各格子に Al、Mn、Alが入った場合のエネルギー、 $G_{Al:Mn:Mn}^{\gamma_2}$ は各格子に Al、Mn、Mnが入った場合のエネルギーである。Al のサイトが 13 個、Mn のサイトが 5 個、Mn と Al の共存サイトが 9 個となるように計算した。

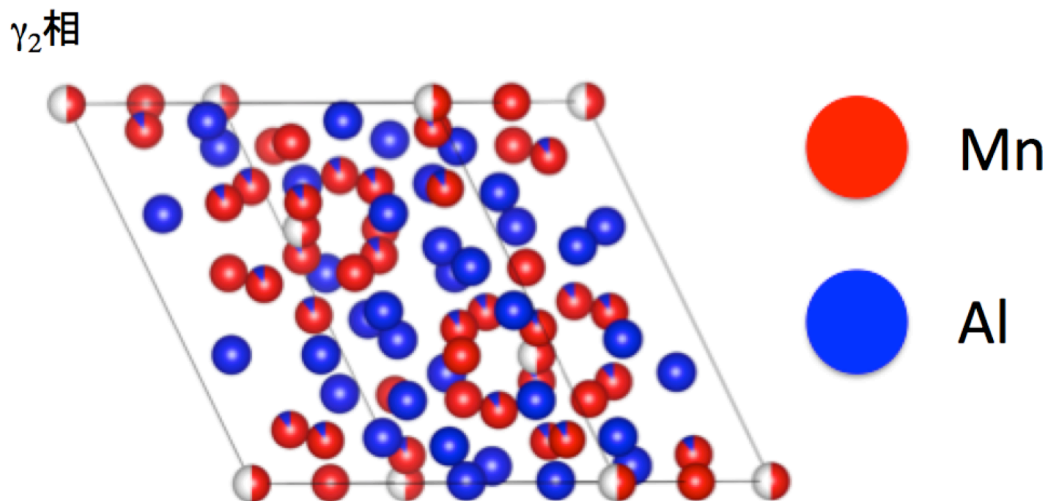


Fig. 2.2 γ_2 相の結晶構造[2.5]。

2.1.3 規則・不規則変態する化合物のモデル[2.1]

B2相および τ 相について考える。1章で述べたように τ 相は正方晶であるが、本研究においては c 軸方向に歪みがないものと考えて立方晶として計算した。また実験においては $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ の組成が用いられるが、55 at%では副格子で5%の違いを出すために20個の副格子が必要となるため、本研究では $\text{Mn}_{50}\text{Al}_{50}$ の組成で計算を行った。

規則・不規則変態する化合物は Split-CEF (Split compound energy formalism) モデルで計算された。このモデルは規則・不規則変態する化合物のエネルギー G_m^{order} を、不規則相のエネルギーと規則化エネルギーの和で与える。したがって、

$$G_m^{order} = G_m^{disorder}(x_i) + \Delta G_m^{order} \quad (2.11)$$

となる。Fig.2.3 に式(2.11)を模式的に示した。ここで x_i は独立した成分量である。また、 $G_m^{disorder}(x_i)$ は式(2.9)で表される溶体相(A1、A2相)のギブスエネルギーである。 ΔG_m^{order} は規則化によるギブスエネルギーの変化量である。

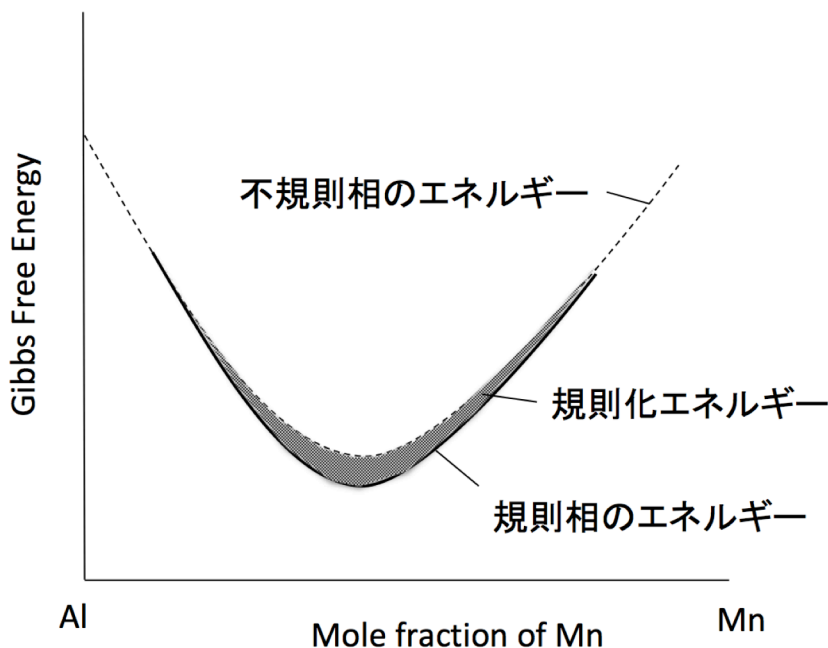


Fig. 2.3 規則相と不規則相の濃度依存性の模式図[2.1]。

2.1.4 副格子モデル[2.1]

2.1.3 項において、規則・不規則変態する化合物のモデルを述べた。この項では規則化エネルギーの導出について述べる。もっとも簡単な例として A2 相から B2 相への規則化エネルギーを導出する。B2 構造を 2 つの副格子に分ける。各格子が (Mn,Al)_{0.5} であると考ええる。この場合 G_m^{order} は B2 相のギブスエネルギーで

$$G_m^{B2} = \sum_{i=Al}^{Mn} \sum_{j=Al}^{Mn} x_i x_j G_{i:j}^{B2} + RT \frac{1}{2} \sum_{i=Al}^{Mn} x_i \log x_i + \left(x_{Mn}(1 - x_{Mn}) \sum_{i=Al}^{Mn} x_i L_{Al,Mn:i}^i + x_{Mn}(1 - x_{Mn}) \sum_{i=Al}^{Mn} x_i L_{i:Al,Mn}^i + x_{Mn}(1 - x_{Mn}) L_{Al,Mn,Al,Mn}^i \right) \quad (2.12)$$

となる。2 つの副格子が同じ結晶格子であることと、第一近接原子の相互作用と第二近接原子の相互作用が独立すると

$$G_{Al:Mn}^{B2} = G_{Mn:Al}^{B2}$$

$$L_{Al,Mn:Mn}^0 = L_{Al,Mn:Mn}^0 = L_{Al,Mn:*}^0$$

$$L_{Al:Al,Mn}^0 = L_{Mn:Al,Mn}^0 = L_{*:Al,Mn}^0$$

$$L_{Al,Mn:*}^0 = L_{*:Al,Mn}^0 \quad (2.13)$$

ここでの*は成分に依存しないことを示す。式(2.13)を式(2.12)に代入する。

$$G_m^{B2} = x_{Al} G_{Al:Al}^{B2} + x_{Mn} G_{Mn:Mn}^{B2} + 2x_{Al} x_{Mn} G_{Al:Mn}^{B2} + RT(x_{Al} \log x_{Al} + x_{Mn} \log x_{Mn}) + 2x_{Al} x_{Mn} L_{Al,Mn:*}^0 + x_{Al}^2 x_{Mn}^2 L_{Al,Mn:Al,Mn}^0 \quad (2.14)$$

この式(2.14)と(2.9)が等しくなるように計算すると B2 相パラメータと A2 固溶体相の R-K 級数が求められる。

$$\begin{aligned}
L_{Al,Mn}^0 &= 2G_m^{Al0.5Mn0.5} + 2L_{Al,Mn:*}^0 + 1/4L_{Al,Mn:Al,Mn}^0 \\
L_{Al,Mn}^1 &= 0 \\
L_{Al,Mn}^2 &= -1/4L_{Al,Mn:Al,Mn}^0
\end{aligned} \tag{2.15}$$

これにより、不規則相のエネルギーか規則相のエネルギーの一方が平衡相であれば、もう一方のエネルギーを類推することができる。

実際に B2 構造の $G_m^{disorder}(x_i)$ と ΔG_m^{order} を計算するには以下のパラメータを用いる

$$\begin{aligned}
G_{Al:Al}^{B2} &= G_{Mn:Mn}^{B2} = 0 \\
G_{Al:Mn}^{B2} &= G_{Mn:Al}^{B2} = 4\omega \\
G_m^{A2-Al} &= G_m^{A2-Mn} = 0 \\
L_{Al:Mn}^0 &= 2G_m^{Al0.5Mn0.5} = 8\omega \\
L_{Al,Mn}^1 &= L_{Al,Mn}^2 = 0
\end{aligned} \tag{2.16}$$

ω は Mn と Al の相互作用エネルギーである。

τ 相の場合、4 副格子モデル[2.8, 2.9]を用いる。そのときギブスエネルギーは、

$$\begin{aligned}
G_m^{4sl} &= \sum_{i=Al}^{Mn} \sum_{j=Al}^{Mn} \sum_{k=Al}^{Mn} \sum_{l=Al}^{Mn} x_i^{(1)} x_i^{(2)} x_i^{(3)} x_i^{(4)} \circ G_{i:j:k:l} + RT \frac{1}{4} \sum_{m=1}^4 \sum_{i=Al}^{Mn} x_i^{(m)} \ln x_i^{(m)} \\
&+ \left(\sum_m \sum_{n>m} \sum_{o>n} \sum_{p>o} \sum_{i=Al}^{Mn} \sum_{j=Al}^{Mn} x_{Al}^{(m)} x_{Mn}^{(m)} x_{Al}^{(n)} x_{Mn}^{(n)} x_i^{(o)} x_j^{(p)} \circ L_{Al,Mn:Al,Mn:i:j} \right)
\end{aligned} \tag{2.17}$$

x_i は m 格子の元素 i のサイト占有率である。この式は式(2.12)と対応している。

また対称性を考えると、各格子のエネルギーは以下の関係成り立つ。

$$\begin{aligned}
\circ G_{Al:Al:Al:Mn} &= \circ G_{Al:Al:Mn:Al} = \circ G_{Al:Mn:Al:Al} = \circ G_{Mn:Al:Al:Al} = 3\omega \\
\circ G_{Al:Al:Mn:Mn} &= \circ G_{Al:Mn:Al:Mn} = \circ G_{Al:Mn:Mn:Al} = \circ G_{Mn:Al:Al:Mn} = \circ G_{Mn:Al:Mn:Al} \\
&= \circ G_{Mn:Mn:Al:Al} = 4\omega
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
{}^{\circ}G_{Al:Mn:Mn:Mn} &= {}^{\circ}G_{Mn:Al:Mn:Mn} = {}^{\circ}G_{Mn:Mn:Al:Mn} = {}^{\circ}G_{Mn:Mn:Mn:Al} = 3\omega \\
{}^0L_{Al,Mn:Al,Mn:**} &= {}^0L_{Al,Mn:**:Al,Mn:*} = {}^0L_{Al,Mn:**:Al,Mn} = {}^0L_{*:Al,Mn:Al,Mn:*} = \\
&= {}^0L_{*:Al,Mn:**:Al,Mn} = {}^0L_{*:**:Al,Mn:Al,Mn} = \omega
\end{aligned}
\tag{2.18}$$

これらを式 2.17 に代入してエネルギーを計算した。式 2.18 は結晶構造の対称性により、各格子の元素の順番を入れ替えても各格子の相互作用エネルギーが変化しないことを示している。

2.1.5 磁気過剰エネルギー[2.1]

強磁性、反強磁性相を扱う場合に磁気相転移に伴う磁気過剰エネルギーを加える必要がある。本研究では Hillert と Jarl モデル[2.1]によって提案されたモデルを使用した。磁気過剰エネルギー G_m^{mag} は

$$G_m^{mag} = RT \log(b + 1)g(\tau) \quad (2.19)$$

ここで b は磁気モーメント一原子あたりの磁気モーメントである。 $g(\tau)$ は τ の値で場合分けが必要である。 $\tau < 1$ において、

$$g(\tau) = 1 - \frac{\frac{79}{140f}\tau^{-1} + \frac{474}{497}\left(\frac{1}{f} - 1\right)\left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600}\right)}{A} \quad (2.20)$$

$\tau > 1$ において、

$$g(\tau) = -\frac{\left(\frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500}\right)}{A} \quad (2.21)$$

ただし、

$$A = \frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975}\left(\frac{1}{f} - 1\right) \quad (2.22)$$

ここで、 τ は T/T_c 、 T_c はキュリー温度もしくはネール温度、 f は結晶構造に依存するパラメータである。Inden によると強磁性で bcc 構造において、 $f = 0.4$ 、それ以外の場合 $f = 0.28$ である[2.1]。反強磁性において bcc 構造において、 $f = -1$ 、それ以外の場合 $f = 1/3$ である。本研究においては、 τ 相と ϵ 相に対して磁気過剰エネルギーを加えて計算した。

2.1.6 ゼーマンエネルギーを含めたギブスエネルギー [2.1]

ここまで、ゼロ磁場中における各相のエネルギーのモデルを述べた。本研究では磁場中でのギブスエネルギーを計算する。ゼーマンエネルギー E_m^{mag} 、磁気過剰エネルギー G_m^{mag} を加えた τ 相の式は

$$G_\tau = G_{A1} + \Delta G_m^{order} - G_m^{mag} - E_m^{mag} \quad (2.23)$$

このとき、ゼーマンエネルギーは

$$E_m^{mag} = \int_0^B m dB \quad (2.24)$$

で与えられる。 m は磁気モーメント、 B は磁場である。

2.1.7 状態図計算[2.1]

Al-Mn 磁場中状態図の計算には、熱力学統合ソフト Thermo-Calc を使用した。Mn と Al の単元素のエネルギーは SGTE(Science Group for Therodata Europe)のデータを使用した。Table 2.1 に本研究で使用した τ 相のエネルギーおよびキュリー温度、磁気モーメントの値を示す。またこのキュリー温度、磁気モーメントの値は直接的に使うことができない。Mn と Al のキュリー温度、磁気モーメントを定義し計算することで τ 相のキュリー温度と磁気モーメントに変換される。このときの変換式を以下に示す。

$$T_{CMnAl}^R = x_{Mn}T_{CMn} + x_{Al}T_{CAI} + x_{Mn}x_{Al}T_{CMnAl} \quad (2.25)$$

$$B_{MnAl}^R = x_{Mn}B_{Mn} + x_{Al}B_{Al} + x_{Mn}x_{Al}B_{MnAl} \quad (2.26)$$

Table 2.1 によって表された値は右辺第 3 項である。Al は常磁性であるため、キュリー温度、磁気モーメントはいずれも $T_C = 0, B = 0$ になる。Mn は反強磁性なので計算に使用した Mn の値を Table 2.2 に示す。 τ 相は 2.1.1 節で定義したように Mn:Al=1:1 である。これらの数値を代入すると、

$$T_{CMnAl}^R = 0.5 * (-1620) + 0 * 0 + 0.5 * 0.5 * (5850) = 652.5$$

$$B_{MnAl}^R = 0.5 * (-1.86) + 0 * 0 + 0.5 * 0.5 * (15) = 2.72$$

となる。文献値によると τ 相は飽和磁化 $M_s = 2.4 \mu_B/\text{f.u.}$ [1.22]、キュリー温度 $T_c = 650 \text{ K}$ [1.23]である。このことから、実験結果に近い値が計算に使われたことがわかる。

次にこの磁場中状態図において磁場の加え方について詳述する。4 副格子モデルで規則不規則変態の規則化エネルギーを記述したが、4 副格子モデルで再現できる組成は、 $\text{Mn}_{0.25}\text{Al}_{0.75}$ 、 $\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ 、 $\text{Mn}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$ である。式(2.18)によると、 $\text{Mn}_{0.25}\text{Al}_{0.75}$ 、 $\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ 、 $\text{Mn}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$ はいずれの格子のエネルギー $\omega = -10230$ になる。したがって ω に直接ゼーマンエネルギーを加えることができない。本研究では格子ごとのエネルギーを記述し、 $\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ になるときのみエネルギーを加えた。4 つの格子のエネルギーにゼーマンエネルギーが加わるため 1/4 倍して加算

した。

Table 2.1 状態図計算に使用した τ 相のパラメータ。 ω は格子のエネルギー、 T_c はキュリー温度、 B_{MAGN} は磁気モーメントである。

Evaluated parameters
$\omega_{Al,Mn} = -10230$
$T_c(\text{FCC_A1,AL,MN};0)=5850$
$B_{\text{MAGN}}(\text{FCC_A1,AL,MN};0)=15$

Table 2.2 状態図計算に使用した Mn のパラメータ。 T_c はキュリー温度、 B_{MAGN} は磁気モーメントである。

Evaluated parameters
$T_c(\text{Mn})=-1620$
$B_{\text{MAGN}}(\text{Mn})=-1.86$

2.2 試料合成

本節では、Mn-Al-Zn 磁場中熱処理に使用した試料、新規合成手法で合成した Mn-Al-C 試料および Ni₂MnAl 磁場中熱処理に使用した試料のそれぞれの合成方法を詳述する。

2.2.1 (Mn, Zn)-Al 試料合成

Mn₅₃Zn₂Al₄₅ 母合金は焼結法により作成された。Table 2.3 に原料の純度と粒径について示す。これらの粉末原料を Mn₅₃Zn₂Al₄₅ の組成で秤量した。その後メノウ乳鉢で 15 分混合後、 $\phi 10$ mm、厚さ 5mm の大きさにプレスされた。プレス圧力は 2 t/cm² で、プレス時間は 20 分とした。熱処理するために成形後の試料を内径 12 mm の石英管に真空封入した。この際、Ar ガス(3N)で 6 回置換した。これまでの Mn-Al では Ar ガスを石英管に封入していたが、Mn₅₃Zn₂Al₄₅ においては、石英管が破裂するのを防ぐために真空のまま封入した。

環状炉に入れる際に直接入れると Zn が気化し石英管が破裂するため、環状炉の温度勾配を利用し、初期に 773 K 程度で 10 分間保持した後、1373 K で 48 時間熱処理し、氷水中に急冷して取り出した。取り出した試料は X 線回折測定 (XRD)により ϵ 相単相であることが確認された。

これを母合金として磁場中熱処理を行った。Fig. 2.4 に(Mn,Zn)-Al の磁場中熱処理のフローチャートを示す。磁場は 0、10、15 T、熱処理温度 $T_a = 623$ K、熱処理時間 t は最大 12 時間とした。熱処理後の試料は XRD で相が評価され、振動試料型磁力計(VSM)で磁化を評価した。熱処理の過程は Fig. 2.5 で示される。磁場が目標の値に達した後、試料温度を増加させ、熱処理時間経過後試料が室温に冷えてから磁場を消磁した。熱処理後の試料は XRD で相が評価され、VSM で磁化を評価した。

Table 2.3 Mn₅₃Zn₂Al₄₅ 試料の原料の純度と粒径。

元素	純度	粒径	購入
Mn	3N	< 75 μm	高純度科学研究所
Zn	3N	< 75 μm	高純度科学研究所
Al	4N	< 75 μm	高純度科学研究所

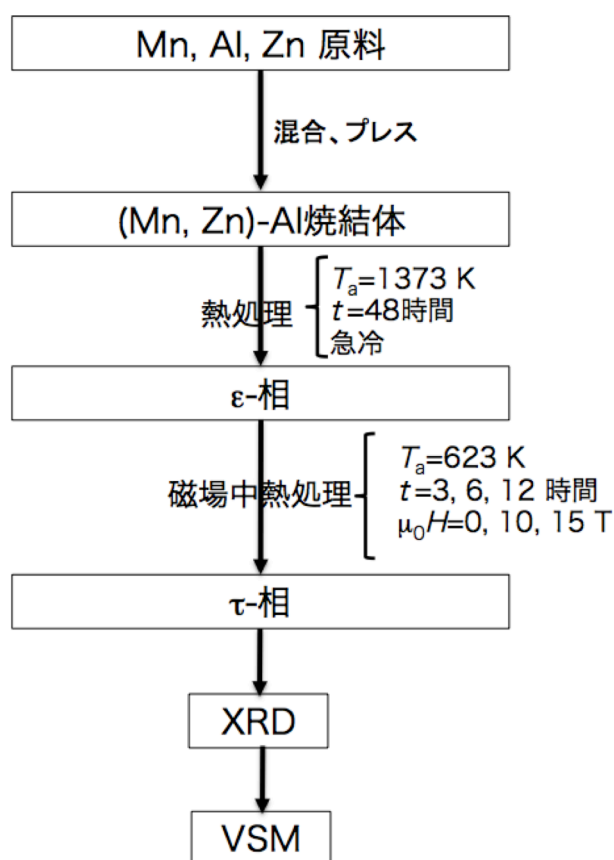


Fig. 2.4 (Mn,Zn)-Al の磁場中熱処理のフローチャート。

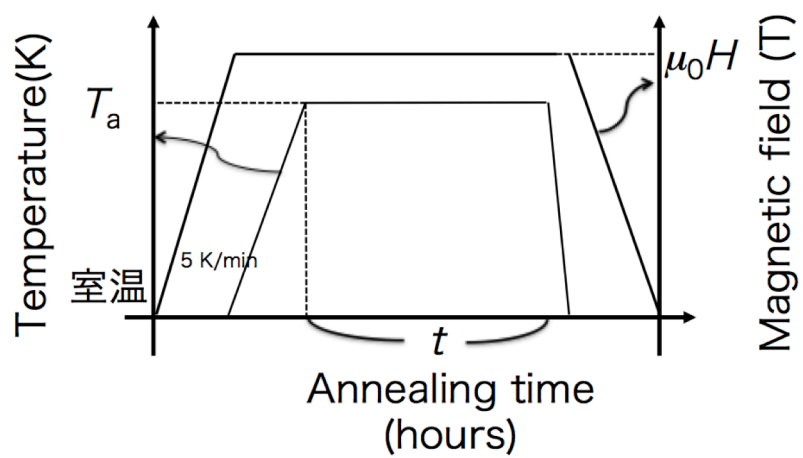


Fig. 2.5 (Mn,Zn)-Al の磁場中熱処理過程。

2.2.2 Mn-Al-C の直接合成

Mn₅₅Al₄₅C_x(x=2, 4, 6)合金は焼結法により作成された。Table 2.4 に原料の純度と粒径について示す。これらの粉末原料を Mn₅₅Al₄₅C_x(x=2, 4, 6)の組成で秤量した。その後メノウ乳鉢で 15 分混合後、φ10 mm、厚さ 8 mm の大きさにプレスされた。プレス圧力は 2 t/cm² で、プレス時間は 20 分とした。熱処理するために成形後の試料を内径 12 mm の石英管に真空封入した。この際、Ar で 4 回置換した。Fig. 2.6 に Mn-Al-C の熱処理のフローチャートを示す。熱処理温度 $T_a = 873-1173$ K、熱処理時間 t は最大 48 時間とした。熱処理後の試料は XRD で相が評価され、振動試料型磁力計(VSM)で磁化を評価した。

この Mn-Al-C はバルク磁石および、ボンド磁石として山陽特殊製鋼株式会社により製品化された[2.10, 2.11]。これまでの合成方法のフローチャートを Fig. 2.7 に示す。これまで産業化された手法は粉体を 1323-1473 K で焼結、急冷しε相を合成する。この後に 933-1023 K で熱間押し出しをすることで合成される。また合成後試料を粉末にするために 573 K 程度で短時間の熱処理と急冷し、試料内にクラックを発生させて粉末化している[2.11]。

これに対して本研究で開発した新規合成方法のフローチャートを Fig. 2.8 に示す。粉末をプレス成形後 873 -1273 K の温度で熱処理、その後 12 時間かけて室温まで冷却することを特徴としている。熱処理の時間差はあるが熱間押し出しを必要としないため効率的であり、4 章で詳述するが粉砕が容易であり、乳鉢等で粉砕することが可能である。したがってボンド磁石のための粉を作成する上で適した方法である。

Table 2.4. Mn₅₅Al₄₅C_x(x=2, 4, 6)試料の原料の純度と粒径。

元素	純度	粒径	購入
Mn	3N	< 75 μm	高純度科学研究所
Al	4N	< 75 μm	高純度科学研究所
C	4N	2-10 μm	高純度科学研究所

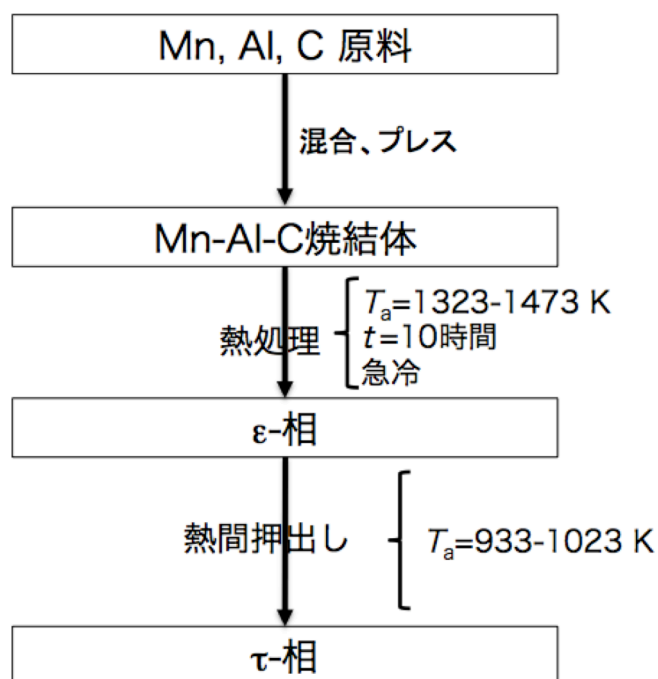


Fig. 2.6 産業化された Mn-Al-C の製造方法のフローチャート [2.11]。

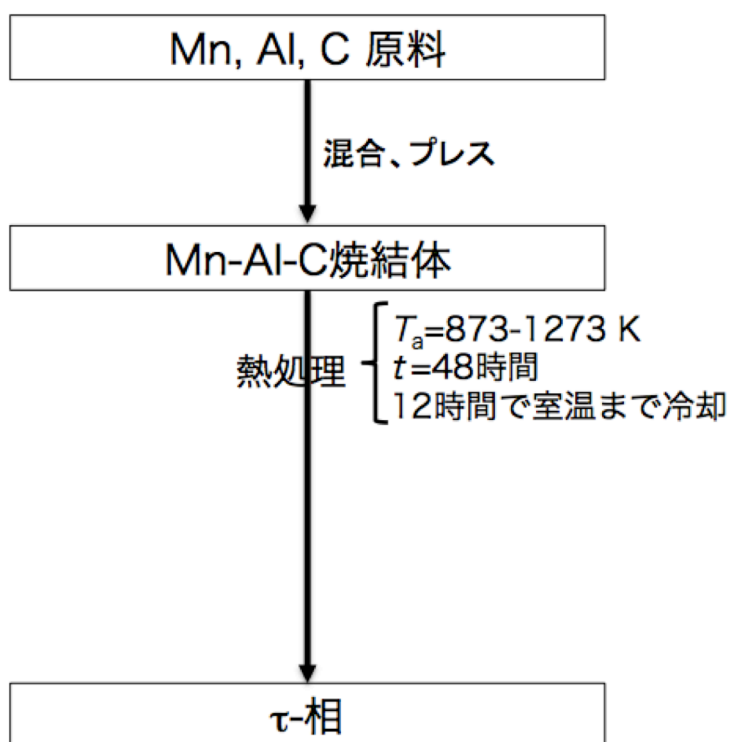


Fig. 2.7 Mn-Al-C の新規合成方法。

2.2.3 Ni₂MnAl 試料合成

Ni₂MnAl 母合金は高周波溶解法により作成された。Ni 及び Mn はガス抜き後に使用された。原料を Ni₂MnAl の組成で秤量した。その後高周波溶解された。 $\phi 10$ mm の鋳型に鋳造され取り出された。得られたロッド状試料を厚さ 2 mm で熱処理するために成形後の試料を内径 12 mm の石英管に真空封入した。この際、Ar で 6 回置換した。その後、1373 K で 48 時間熱処理し、氷水中に急冷して取り出した。取り出した試料は X 線回折測定(XRD)により B2 構造であることが確認された。

これを母合金として磁場中熱処理を行った。Fig .2.5 に Ni₂MnAl の磁場中熱処理のフローチャートを示す。磁場は 0, 15 T、熱処理温度 $T_a=673$ K、熱処理時間 t は最大 12 時間とした。熱処理後の試料は XRD で相が評価され、振動試料型磁力計(VSM)で磁化を評価した。

2.2.4 解析方法

● X 線回折測定(XRD)

本研究で用いた試料はいずれも硬く粉末にすることが困難である。そこでバルクのまま測定する必要がある。従ってバルク XRD により試料の相を評価した。試料の平面とアルミ板の高さが揃うようにコンパウンドを用いて配置し測定を行った。試料の平行断面に対して X 線があたり、回折される。

● (Mn,Zn)-Al 及び MnAlC の磁化測定

磁場中熱処理後の試料を 2×2×2 mm の大きさにダイヤモンドカッターを用いて成形され、それらの立方体試料の磁化は室温において VSM を用いて測定された。

● Ni₂MnAl の磁化測定

磁場中熱処理後の試料を 2×2×2 mm の大きさにダイヤモンドカッターを用いて成形され、それらの立方体試料の磁化は 300 K 及び 5 K で PPMS(物理特性測定システム)の VSM ユニットを用いて測定された。

2 章の参考文献

- [2.1]阿部太一 “材料設計計算工学 計算熱力学編 CALPHAD 法による熱力学計算及び解析” 内田老鶴圃 (2011).
- [2.2]長谷部光弘 及び西澤泰二 “最近の状態図に関する研究”日本金属学会報, **11**, 83 (1972).
- [2.3]A.S.Ilyushin and W.E.Wallace, “Structural and magnetic properties of the $Fe_{3-x}Mn_xAl$ system” J. Solid State Chem., **17**, 385 (1976).
- [2.4]W. Köster and E. Wachtel “Magnetic investigation of Al-Mn alloys containing more than 25 at.% Mn” , **51**, 271 (1960).
- [2.5]R.W.Schonover and G.P.Mohanty, “Some structural studies on the AlMn phase” Mater. Sci. and Engineering, **4**, 243 (1969).
- [2.6]M. Hillert and L. I. Staffansson, “Regular-solution model for stoichiometric phases and ionic melts” Acta chem. scand., **24**, 3618 (1970).
- [2.7]J. -O. Andersson, A. F. Guillermet, M. Hillert, B.Jansson and B.Sundman, “A compound-energy model of ordering in a phase with sites of different coordination numbers” Acta Metallurgica, **34**, 437 (1986).
- [2.8]A. Kusoffsky, N. Dupin and B. Sundman, “On the compound energy formalism applied to fcc ordering” CALPHAD, **25** 549-565 (2001).
- [2.9] T. Abe and B. Sundman, “A Description of the Effects of Short Range Ordering in the Compound Energy Formalism” CALPHAD, **27** 403 (2003)
- [2.10] 山本 正敏 及び 相川 芳和, “MnAlC磁石の製造方法” 特開2003-217959 (2003)
- [2.11] 相川 芳和 及び 加藤 信行, “MnAlC 系ボンド磁石の製造方法” 特開平 11-176621 (1999)

第3章 結果：Mn-Al に対する磁場効果

3.1 磁場中状態図

3.1.1 ゼーマンエネルギーの計算

磁場中状態図において、 τ 相のエネルギーは、

$$G_{\tau} = G_{A1} + \Delta G_m^{order} - G_m^{mag} - E_m^{mag} \quad (2.22)$$

で表されることを 2.1.6 項で説明した。本研究においてゼーマンエネルギー E_m^{mag} の計算は分子場計算を用いて行った。Mn-Al 系において τ 相以外の相は非磁性もしくは反強磁性であるため、 τ 相のゼーマンエネルギーは他の相より十分に大きく τ 相以外のゼーマンエネルギーは無視できると考えた。 τ 相の磁気モーメントとキュリー温度はそれぞれ、 $2.4\mu_B/\text{f.u.}$ と、650 K である[1.22, 1.23]。この参考文献をもとにスピン量子数 $S = 1$ 、Mn-Mn の交換相互作用エネルギー 982 K とした。Kobayashi は熱分析により、 ϵ - τ 相転移が 67.85 J/g であると明らかにした[1.37]。これに沿って考えると MnAl のモル質量は 81.9g であるから、1 mol あたり 5556.9 J 安定化には必要であると考えられる。Fig.3.1 と Fig.3.2 に分子場計算により求められた磁気モーメントとゼーマンエネルギーを示す。 ϵ - τ 相転移温度は Du ら[1.28]によると 873 K なので、この温度において 1 mol あたり 5556.9 J のゼーマンエネルギーが得られれば平衡相になると考えた。したがって、Fig. 3.2 のゼーマンエネルギーが 873 K より下で 1 mol あたり 5556.9 J を越えれば τ 相は平衡相になる。つまり、600 T より大きな磁場が必要であると考え、最大 1000 T まで計算した。実験において $\text{Mn}_{50}\text{Al}_{50}$ で ϵ 相及び τ 相を合成することは困難である[1.28]。また Kobayashi らの研究では、 ϵ 相から τ 相を得る昇温過程で熱分析が行われており過冷却度などの影響も加味されていない。

次に Fig. 3.3 にゼーマンエネルギーの温度依存性を示す。 $T < T_C$ において、ゼーマンエネルギーは線形に増加した。これはこの温度において磁化が飽和していることから E_m^{mag} は

$$E_m^{mag} = MB \quad (3.1)$$

M は磁気モーメントで、 B は印加磁場である。これに対して $T_C < T$ において常

磁性であるので

$$E_m^{mag} = \frac{1}{2} \chi B^2 \quad (3.2)$$

ここで χ は常磁性磁化率である。したがって 950 K でゼーマンエネルギーは磁場の 2 乗に比例する。磁場が 200 T を超えて増加すると、大きな磁場により引き起こされる磁化により E_m^{mag} は磁場に対し線形に変化するようになる。

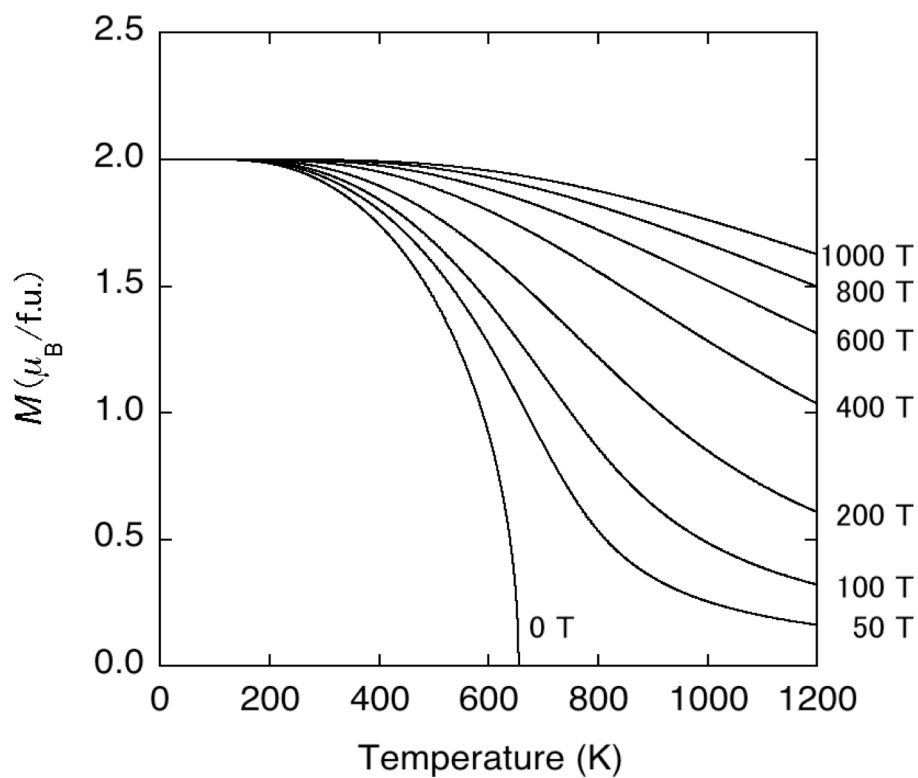


Fig. 3.1 分子場計算により求められた磁気モーメント。

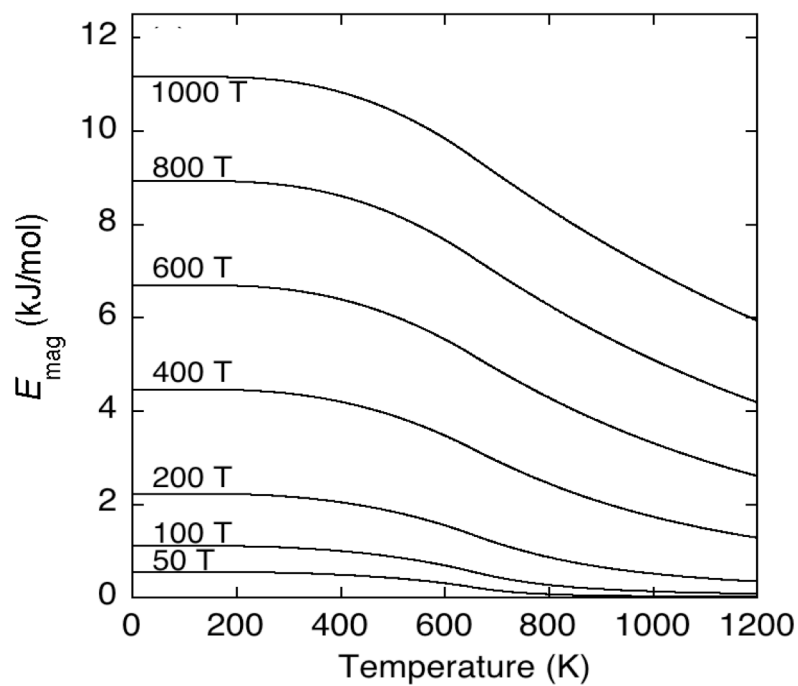


Fig. 3.2 分子場計算によりゼーマンエネルギー。

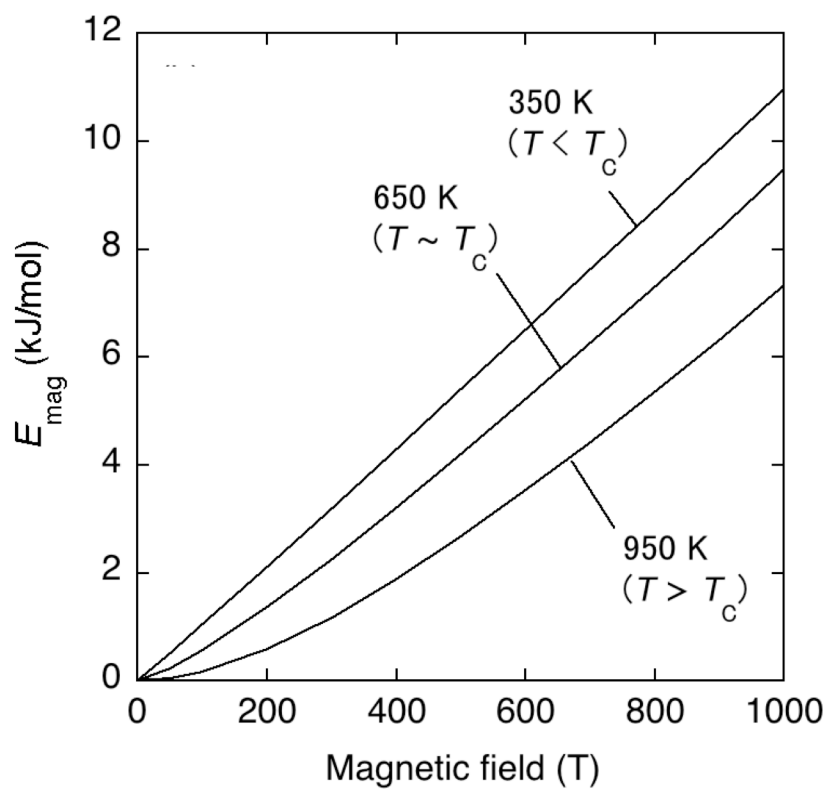


Fig. 3.3 にゼーマンエネルギーの温度依存性。

3.1.2 磁場中状態図

磁場中状態図計算で得られたゼロ磁場中状態図を Fig. 3.4 に示す。ゼロ磁場中状態図は Du ら[1.28]が報告した状態図と一致した。 τ 相は状態図上に現れず非平衡相であることが示唆されている。磁場を増加させていくと、Fig. 3.5 に 660 T の磁場中状態図を示す。660 T の磁場であっても τ 相は非平衡相のままであった。これに対して τ 相 670 T で初めて状態図上に現れた。Fig. 3.6 に 660 T の磁場中状態図を示す。 τ 相は γ_2 相の中から現れた。これは組成比を Mn:Al=50:50 にしたためであると考えられる。低温における γ_2 相と $\gamma_2+\beta$ 相の境界は状態図ごとに異なり、様々な報告がある[1.28, 3.1, 3.2]。したがってどの相から析出するかはあまり意味を持っていない。一方でエネルギーはモデルによって大きな影響を受けにくい。例えば今回 τ 相は fcc 構造として 4 副格子モデルで規則化エネルギーを計算したが、単位胞を対角線を取れば bcc 構造と考えることができ副格子の数を減らすことも可能である。これに対してエネルギーは単元素のエネルギーを基準にしているためモデルの影響を受けにくい。したがって 670 T で状態図上に現れたことが重要である。これまで磁場印加で新しい相が平衡状態図上に現れた報告はなく初めての報告である。さらに磁場を大きくした場合の磁場中状態図を Fig. 3.7 から Fig. 3.10 に示す。Fig. 3.7 に示した 750 T の磁場中状態図で τ 相はより高温まで温度が上昇した。Fig. 3.8 に示した 875 T の磁場中状態図では τ 相は 300 K から高温側への析出とは別に 1131 K から低温への析出が示された。さらに磁場を増加させ 900 T (Fig. 3.9)にすると、300 K から 1150 K までの温度で τ 相の析出が確認された。1000 T (Fig. 3.10)では計算した全ての温度で τ 相は平衡相になった。 β 相+ γ_2 相と β 相の境界は 1000 T において β 相+ τ 相と β 相の境界に変化し、組成も 76.2at%から 77.9 at%と拡大した。

このように 670 T の強磁場により τ 相を平衡相にすることが可能であると予測された。

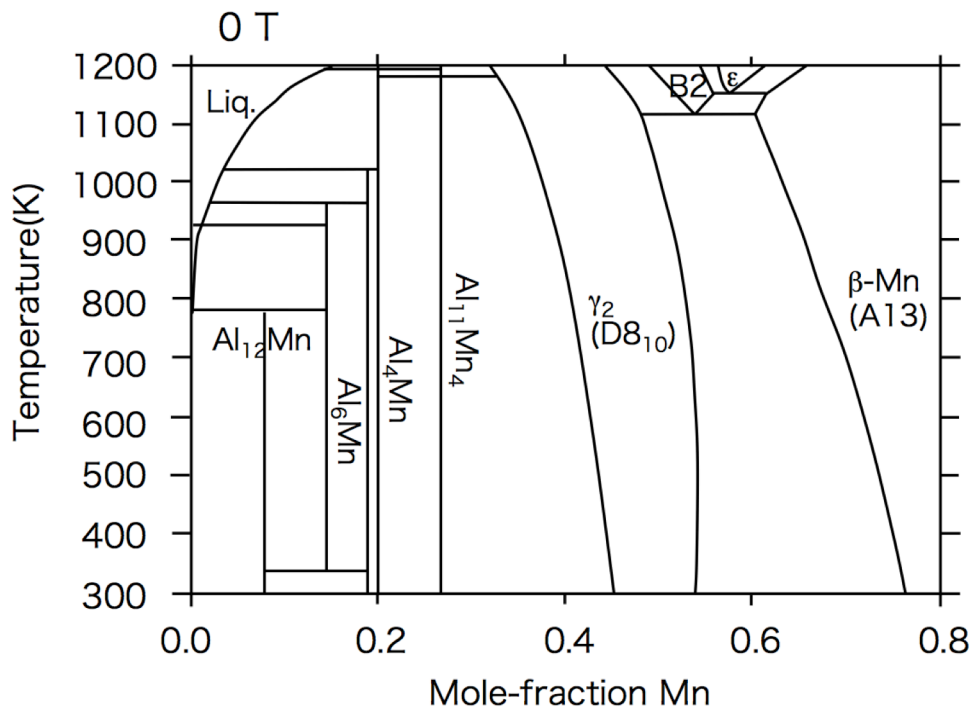


Fig. 3.4 本計算により求められたゼロ磁場中状態図。

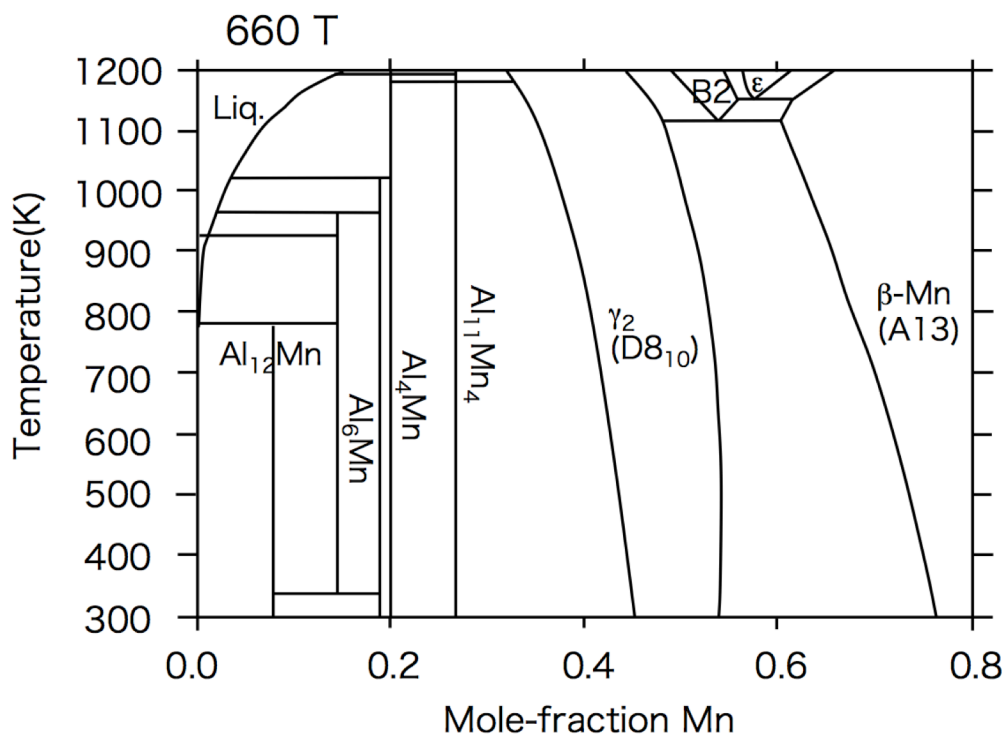


Fig. 3.5 本計算により求められた 660 T 磁場中状態図。

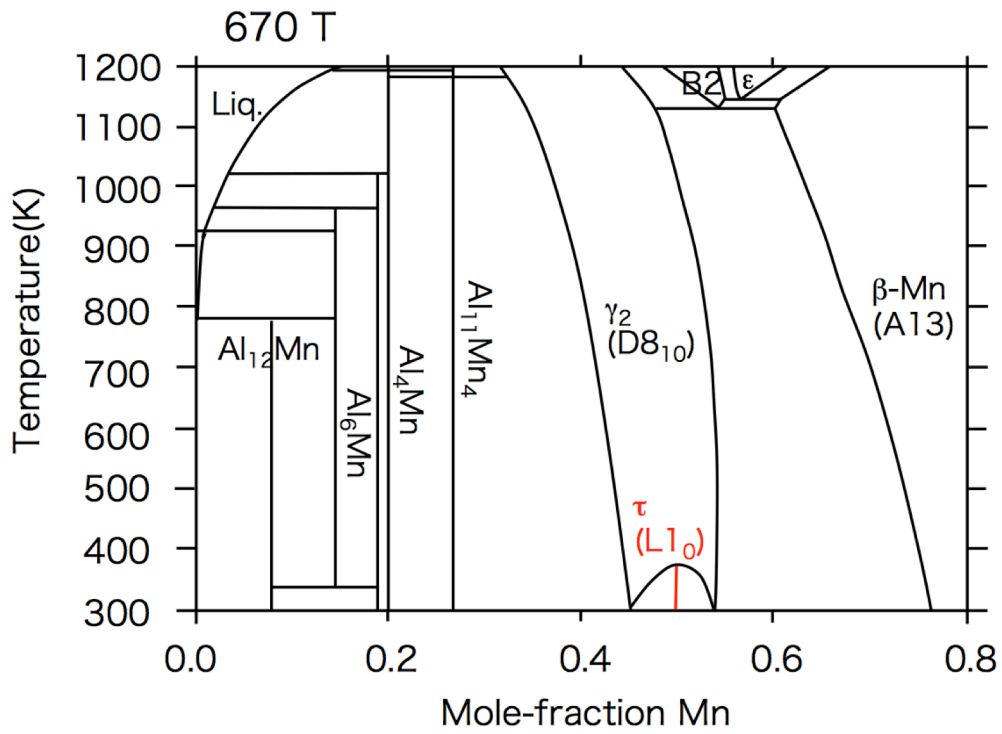


Fig. 3.6 本計算により求められた 670 T 磁場中状態図。

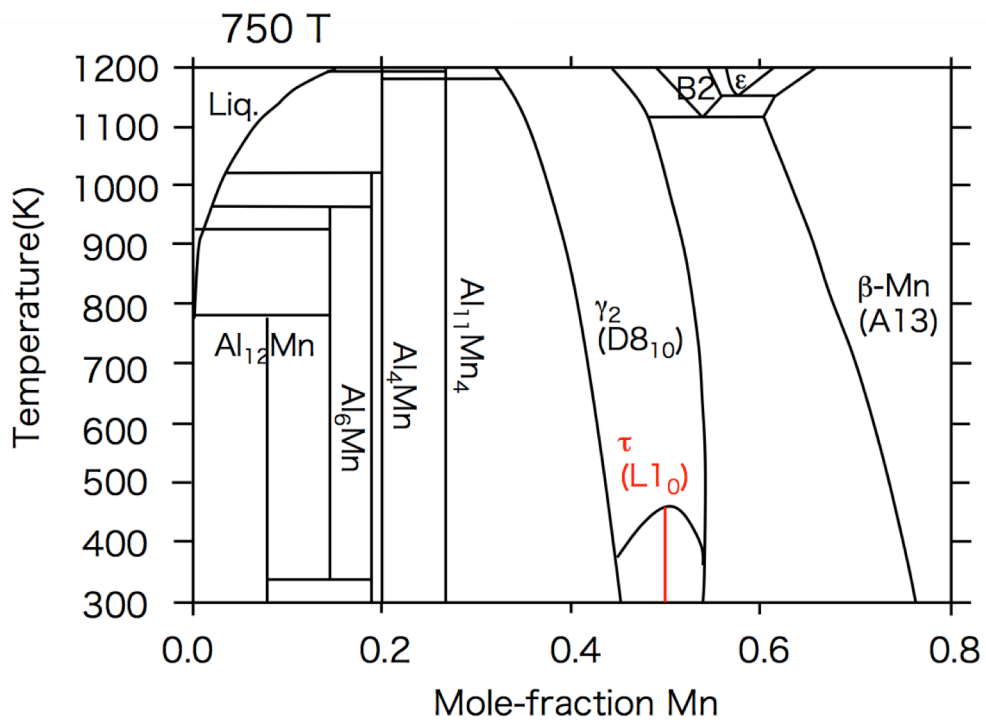


Fig. 3.7 本計算により求められた 750 T 磁場中状態図。

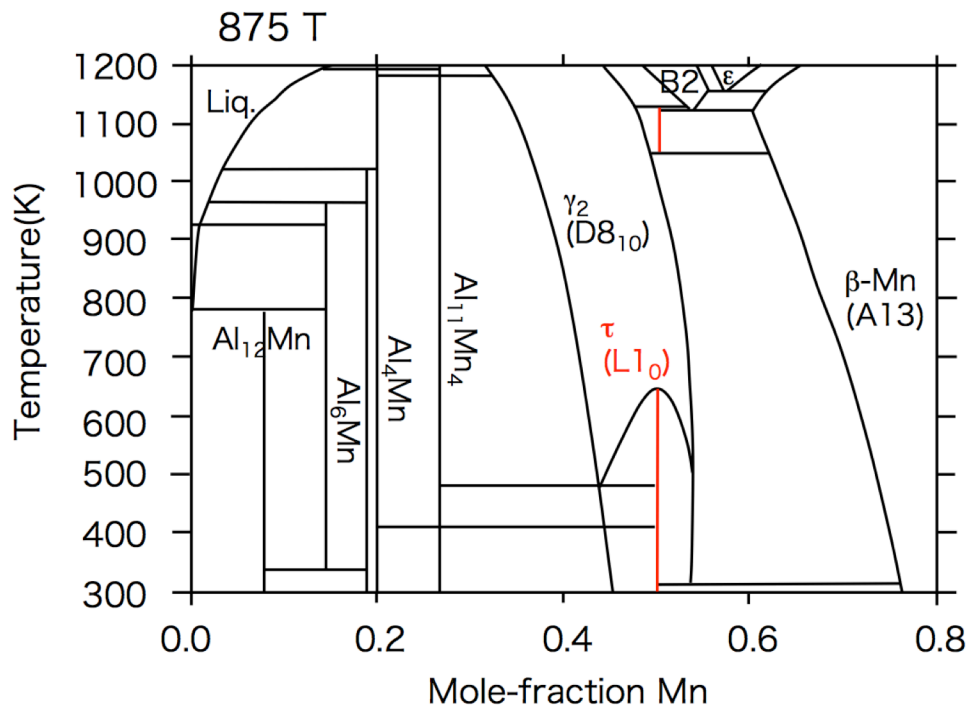


Fig. 3.8 本計算により求められた 875 T 磁場中状態図。

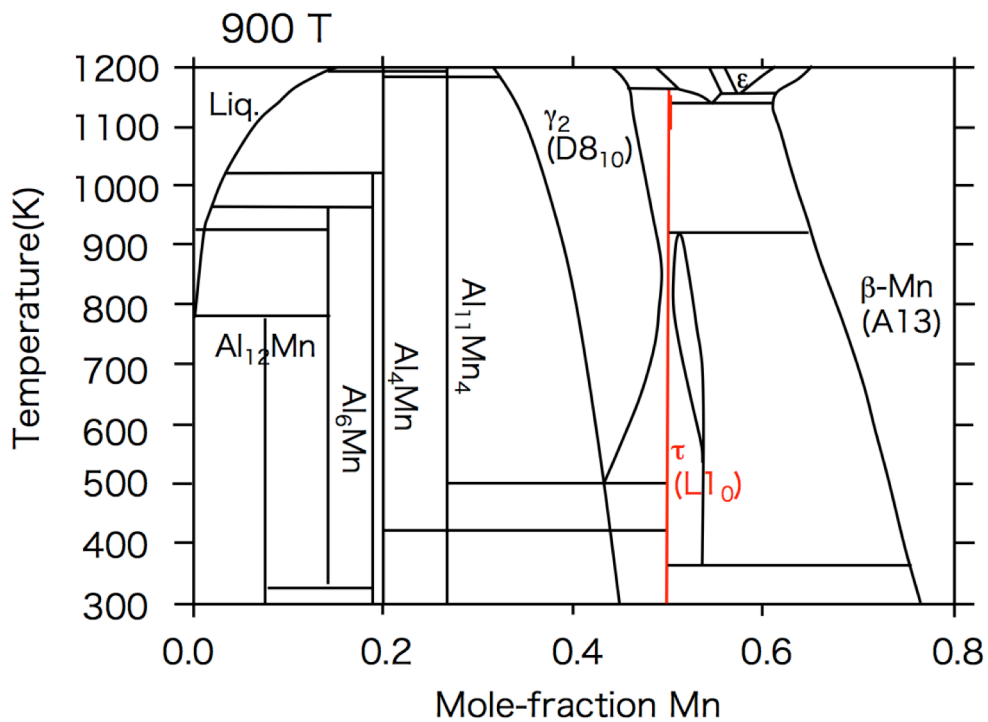


Fig. 3.9 本計算により求められた 900 T 磁場中状態図。

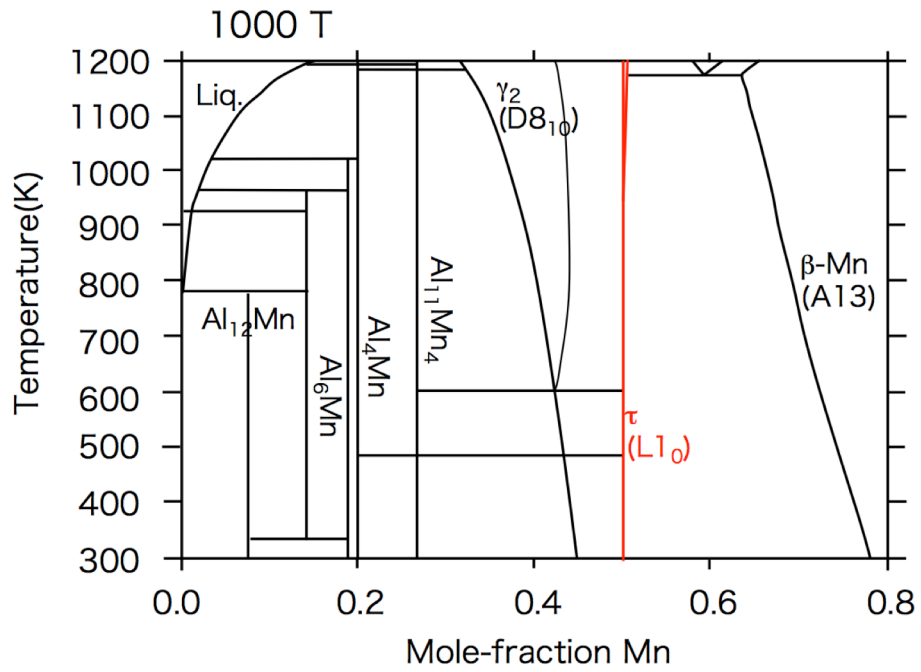


Fig. 3.10 本計算により求められた 1000 T 磁場中状態図。

3.2 (Mn, Zn)-Al の磁場効果

3.2.1 母合金の評価

Fig. 3.11 に焼結法により作成した $\text{Mn}_{53}\text{Zn}_2\text{Al}_{45}$ 試料の XRD パターンを示す。全てのピークが ϵ 相であることがわかった。このことから 2.2.1 で示した試料の合成方法は適切である。高木らにより、筆者が作成した ϵ 相の SEM 画像及び元素マッピングの結果、均一に拡散していることが報告された[3.3]。これによると Zn は 1373 K において気相であるが、10 分間 773 K 程度におくことで液相になり拡散が起こる。Mn や Al との固液反応が十分に起こったことが示唆された。この XRD パターンをリートベルト解析した際の格子定数と比較のための $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ の格子定数を Table 3.1 に示す。 $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ と比較して、 $\text{Mn}_{53}\text{Zn}_2\text{Al}_{45}$ は c 軸方向に伸長した。熱力学的に体積の増加はエネルギーの増加になるので ϵ 相は不安定化したことが示唆される。

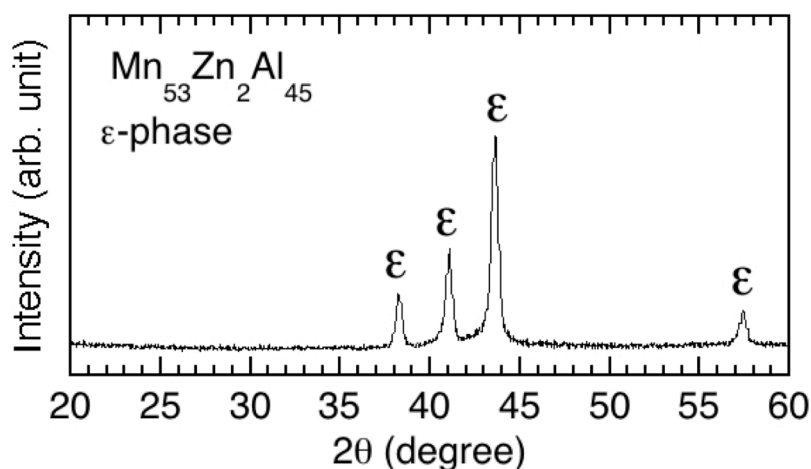


Fig. 3.11 本研究で作成された試料の XRD パターン。

Table 3.1 $\text{Mn}_{53}\text{Zn}_2\text{Al}_{45}$ 及び $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ [2.5] の ϵ 相の格子定数。

	a (nm)	c (nm)	R_{wp}
$\text{Mn}_{53}\text{Zn}_2\text{Al}_{45}$	0.2698	0.4368	10.23
$\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$	0.2697	0.4357	

3.2.2 XRD による相と結晶構造解析の結果

熱処理後の試料に対して X 線回折測定を行った。Fig.3.12 に $\text{Mn}_{53}\text{Zn}_2\text{Al}_{45}$ において析出する可能性のある相のシミュレーション XRD 回折パターンを示す。このデータは参考文献の結晶構造と格子定数、原子のサイトをもとに PCW (Powder Cell) 解析ソフトを用いて計算した[1.20, 2.3-5]。Fig.3.13 に(a) ゼロ磁場中熱処理試料(0 TFA)、(b) 10 T 磁場中熱処理試料(10 TFA)、(c) 15 T 磁場中熱処理試料(15 TFA)の X 線回折測定の結果を示す。また Table 3.2 に各回折パターンの相分率を示す。表における R_{wp} は信頼性因子であり、リートベルト解析において R_{wp} を小さくするように最小二乗近似を行った。回折ピークは Fig.3.12 と比較して相の同定が行われた。Fig. 3.13 (a) において、3 h の熱処理では ϵ 相、 τ 相、及び β 相が存在することがわかった。これに対して熱処理時間を増加させると 6 h の熱処理で試料の ϵ 相は消失し、 τ 相が最も強く観察された。さらに熱処理時間を増加させると 12 h において β 相が最も強く観察された。これは 3-6 h において ϵ - τ 相転移が起こっており、6-12 h において τ - β 相転移が起こっていることが示唆される。Fig.3.13 (b) において、10 T 磁場中、3 h の熱処理では ϵ 相、 τ 相、及び β 相が存在することがわかった。一方で 3 h で τ 相が最も強く観察された。このことから ϵ - τ 相転移が磁場により促進されたことがわかる。それ以上の熱処理時間において β 相が最も強く観察されており τ - β 相転移が起こったことが示唆された。Fig.3.13 (c) において 15 T 磁場印加の ϵ 相が最も消失するのが早く ϵ - τ 相転移の加速効果は磁場が大きいほど大きいことが明らかになった。

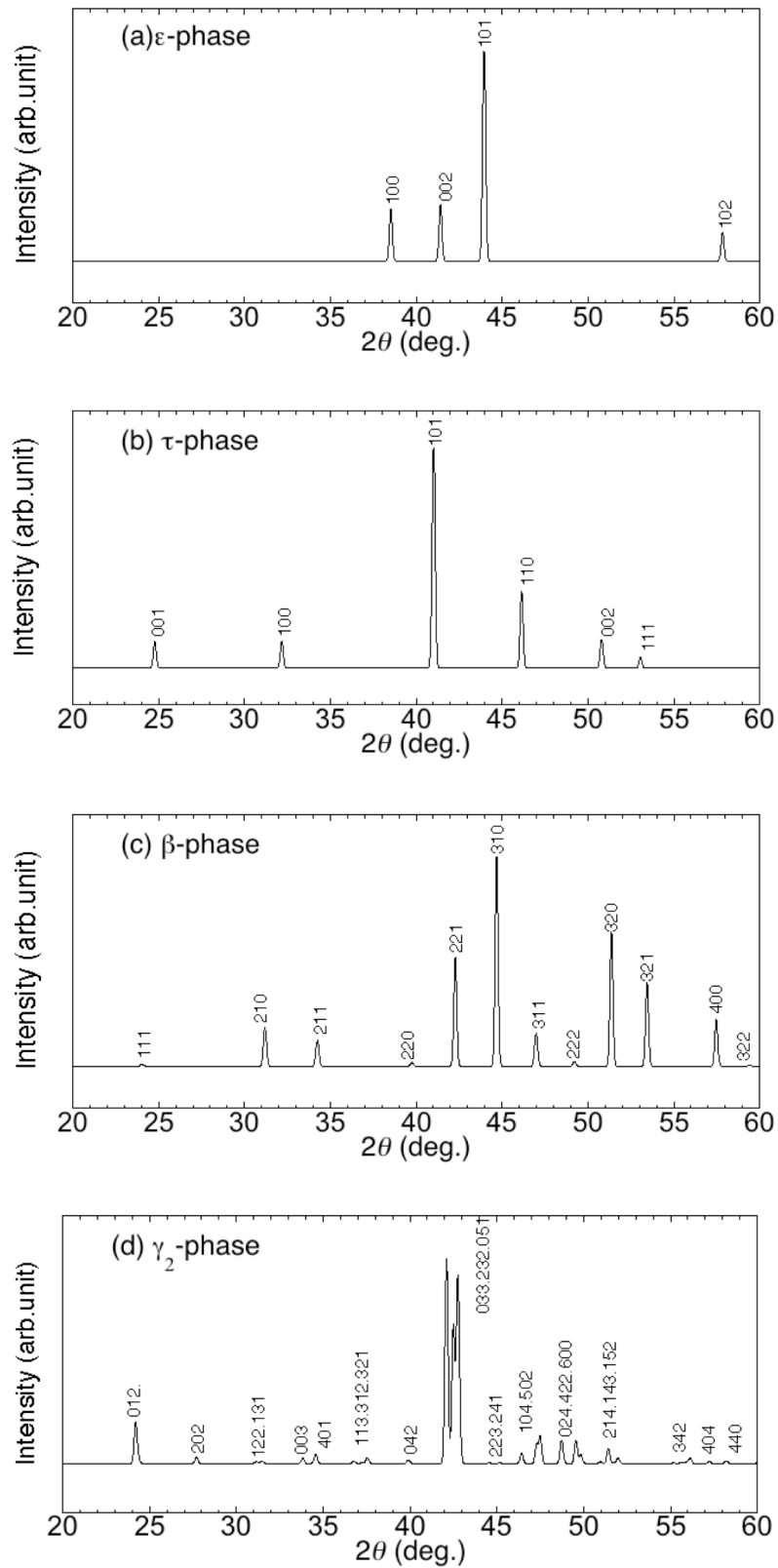


Fig. 3.12(a) ϵ 相、(b) τ 相、(c) β 相、および(d) γ_2 相のシミュレーションした XRD パターン。

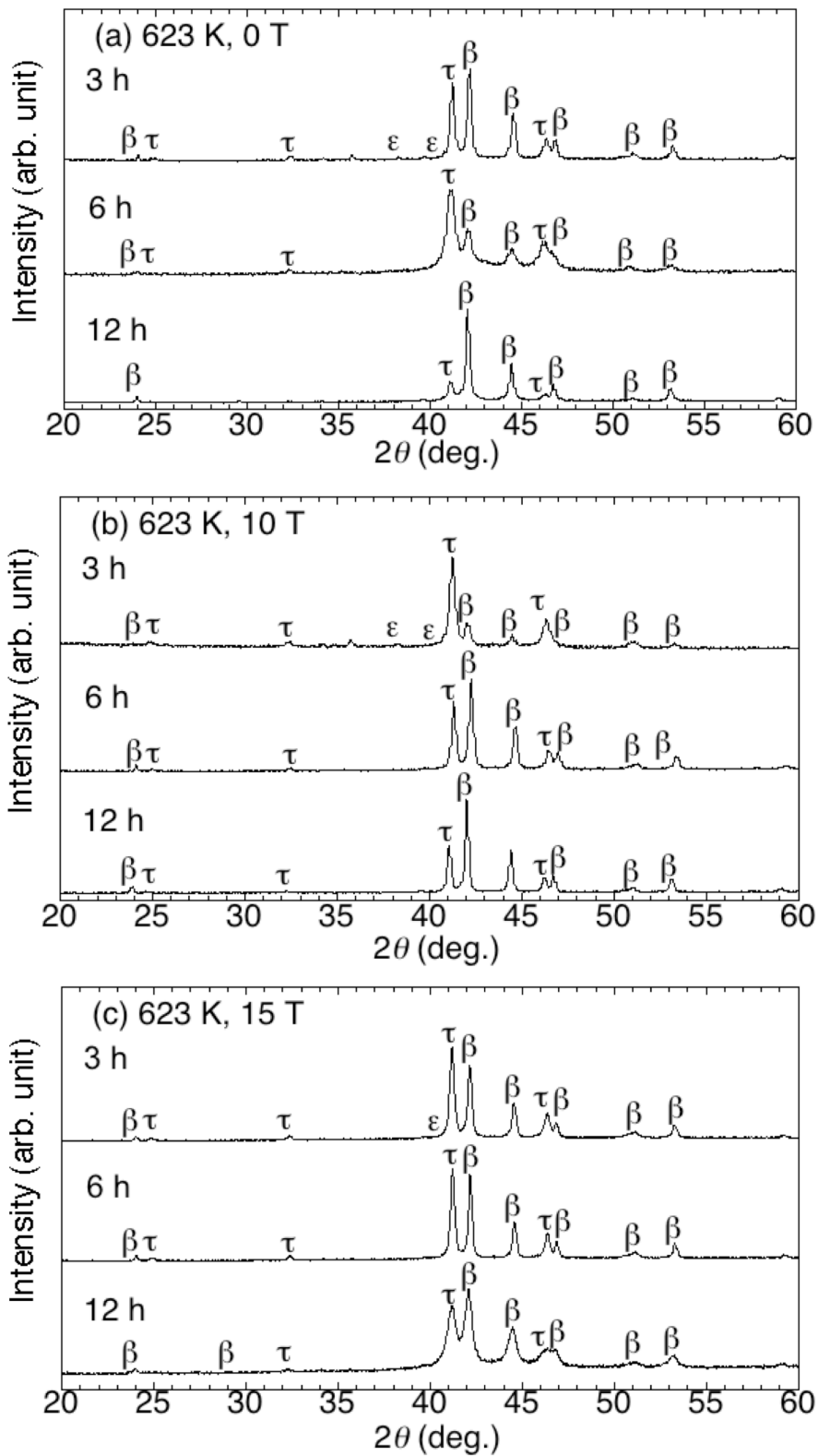


Fig. 3.13 (a) ゼロ磁場中熱処理試料(0 TFA)、(b) 10 T 磁場中熱処理試料(10 TFA)、および(c) 15 T 磁場中熱処理試料(15 TFA)の XRD 測定結果。

Table 3.2 XRD から求めた各相の相分率。

熱処理時間 (hours)	印加磁場 (T)	ϵ 相の相分率 (%)	τ 相の相分 率 (%)	β 相の相分 率 (%)	Rwp (%)
3	0	5.50	37.90	56.80	6.13
6	0	5.50	66.10	28.40	4.48
12	0	9.30	14.10	76.50	6.36
3	10	29.30	59.90	10.80	6.98
6	10	9.10	32.90	58.00	6.48
12	10	3.30	29.40	67.30	6.45
3	15	6.60	48.50	44.94	5.87
6	15	9.00	45.90	45.50	6.15
12	15	15.20	29.60	55.20	3.66

3.2.3 VSM による磁気特性の評価

熱処理後の試料に対して VSM による磁化測定を行った。Fig. 3.14 に磁化曲線を示す。Pareti らによると $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ の異方性磁界は 5 T であることが報告されている[1.23]。Zn 置換した試料においても 1.5 T の磁場において飽和しなかった。全ての試料でヒステリシスが観察され強磁性であることがわかる。

今回測定した磁場では、磁化を飽和させることができなかった。一方で 1.0 -1.5 T を見ると増加量は緩やかになっている。本研究では 1.5 T の印加磁場における磁化の値を比較した。

Fig. 3.15 に磁化の熱処理時間依存性を示す。0 T において 6 h で極大値を示した。これに対して 10 T では 6 h と 12 h の値はほとんど等しくなった。15 T において 3 h で磁化は最大で、その後熱処理時間の増加とともに磁化は減少した。この結果は Fig. 3.13 の結果と一致する。15 T と 0 T を比較すると、15 T、3h と 0 T、6 h が同程度の値であることから ϵ - τ 相転移が加速されることが明らかになった。Kobayashi ら[1.35]が報告した $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ の磁化の熱処理時間依存(Fig. 3.16)によると、磁化は 15 T、48 h で最大であり $74.9 \text{ Am}^2/\text{kg}$ であった。今回の $\text{Mn}_{53}\text{Zn}_2\text{Al}_{45}$ において磁化は 15 T、3 h で最大であり $72.6 \text{ Am}^2/\text{kg}$ である。したがって磁化の最大値は $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ と $\text{Mn}_{53}\text{Zn}_2\text{Al}_{45}$ でほぼ等しい。よって、Zn 置換することで置換前と比較して熱処理時間を 6.3%に短縮することができる。また $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ を 0 T、168h において $71.1 \text{ Am}^2/\text{kg}$ であり、Zn 置換と磁場印加を組み合わせることで 1.7%の熱処理時間で同程度の磁化を有する試料の合成が可能である。

Fig. 3.17 に保磁力の熱処理時間依存性を示す。保磁力は 10 T、15 T 試料と 0 T 試料で大きな差がなかった。Kobayashi らが報告した $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ において、保磁力は熱処理時間の増加に伴い増加し飽和した[1.35]。本研究では Kobayashi らの保磁力が飽和したときの磁化の値とほぼ同程度の磁化が磁場中熱処理 3 時間で得られているため保磁力はほとんど飽和し、磁場による差が得られなかったと考えられる。

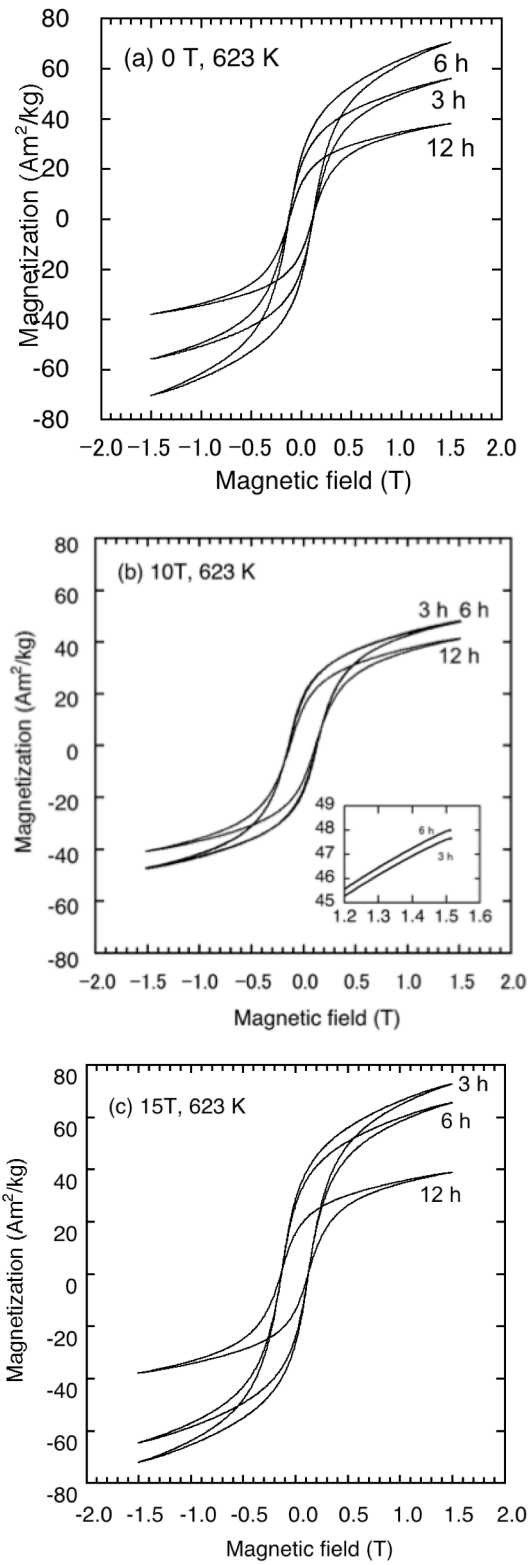


Fig. 3.14 磁場中熱処理試料の磁化曲線。磁場中熱処理時の印加磁場(a)0 T、(b)10 T、(c) 15 T。(b)の挿入図は1.5 Tの磁化を拡大したものである。

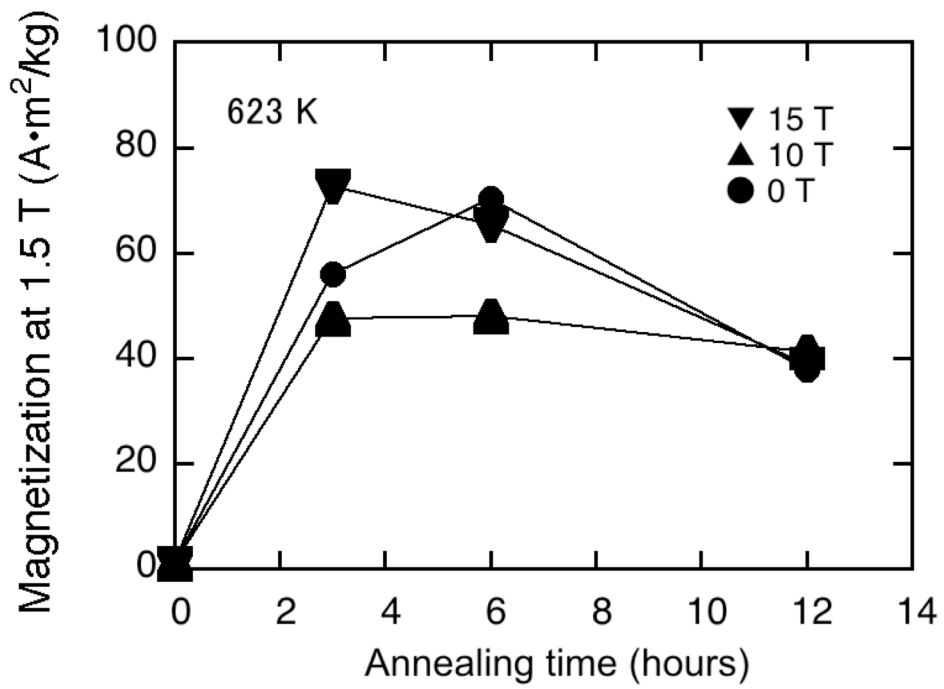


Fig. 3.15 磁化の熱処理時間依存性。

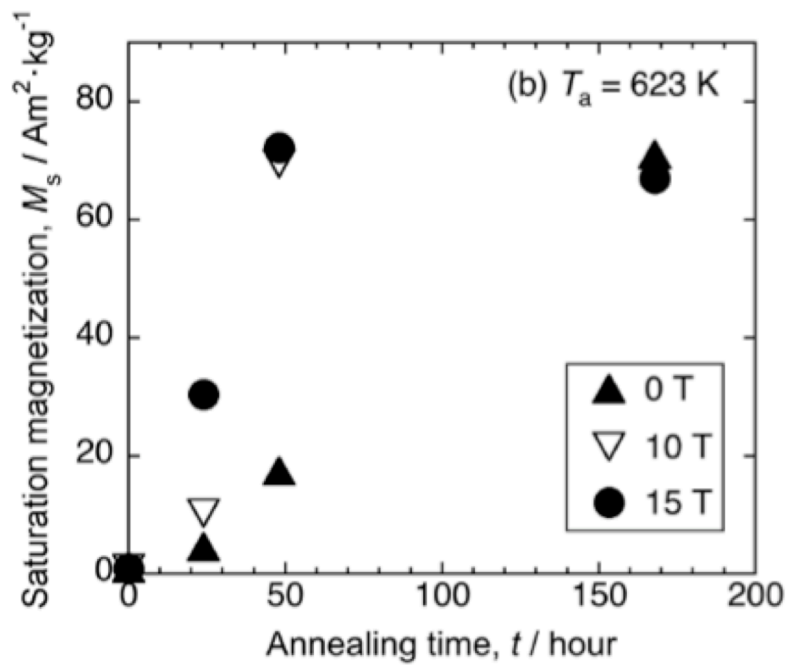


Fig. 3.16 Kobayashi らにより報告された $Mn_{55}Al_{45}$ の磁化の熱処理時間依存性 [1.35]。

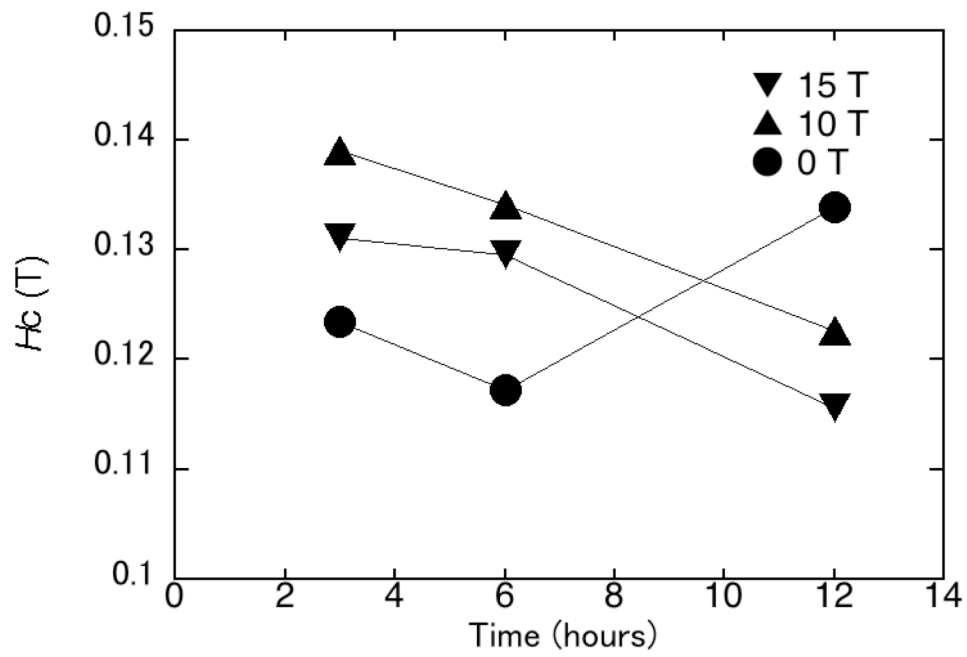


Fig. 3.17 (Mn,Zn)-Al 保磁力の熱処理時間依存性。

3.3 Mn-Al-C の直接合成

3.3.1 Mn-Al-C 直接合成試料の XRD 結果

従来の ϵ 相を合成した後に τ 相を得る実験工程ではなく、一回の熱処理による τ 相の合成を試みた。Fig. 3.18 に新規合成法により作成した $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ の XRD 結果を示す。 $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ において 1273 K であっても τ 相は得られなかった。これに対して新規合成法により作成した $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}\text{C}_2$ の XRD 結果を Fig. 3.19 に示す。1073 K 以上の温度において τ 相が一回の熱処理で合成された。これは τ 相が C 添加により安定化したためであると考えられる。しかし、得られた τ 相が $55\text{Mn}+45\text{Al}+2\text{C} \rightarrow \tau\text{-Mn}_{55}\text{Al}_{45}\text{C}_2$ で得られたかどうかは明らかではなかった。また C 添加量による τ 相の合成量を評価した。Fig. 3.20 及び Fig.3.21 に C 置換量を変化させた試料の XRD パターンを示す。Fig. 3.20 において、C = 2 で τ 相が増加していることがわかる。Fig. 3.21 に示した C = 2 以上の添加量において、さらに τ 相の合成が促進されたことが示唆された。一方、 τ 相以外の平衡相に着目すると、 $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ では β 相が多く析出した。これに対して C を添加すると γ_2 相が多く現れている。リートベルト解析により各相の相分率を解析した結果を Table 3.3 に示す。C = 6 において γ_2 相が 50 wt. %で最も多く析出していることがわかった。

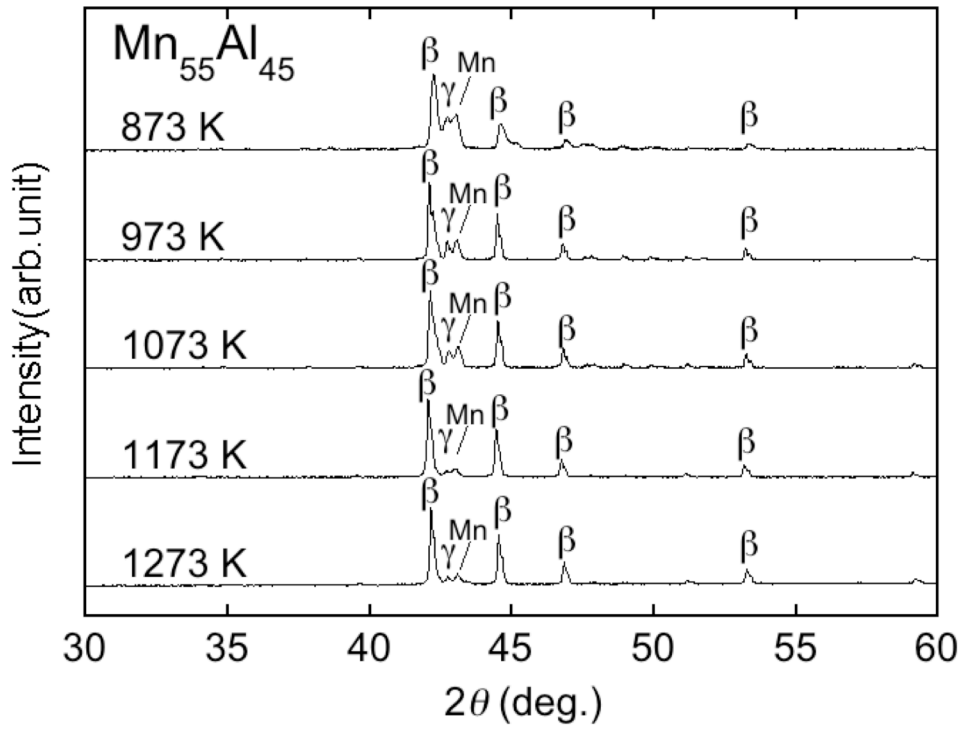


Fig. 3.18 新規合成法により作成した $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ 試料の XRD パターン。

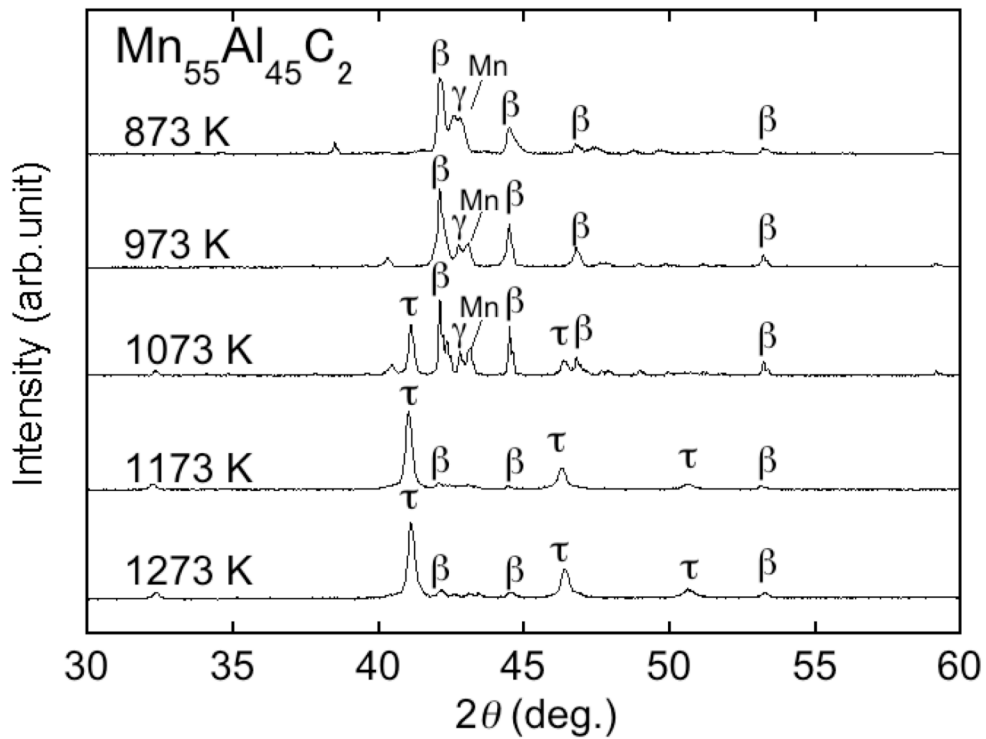


Fig. 3.19 新規合成法により作成した $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}\text{C}_2$ 試料の XRD パターン。

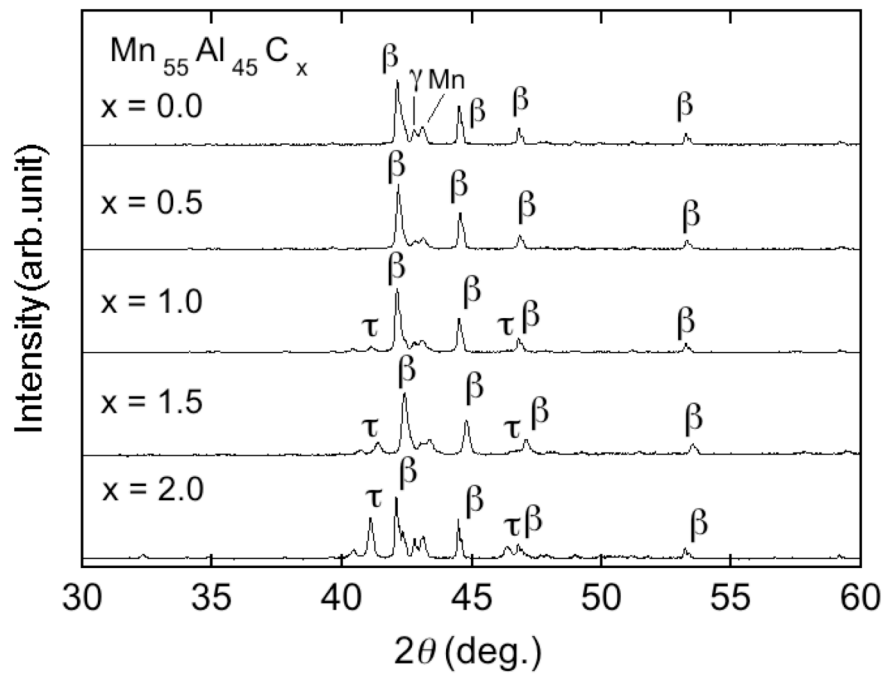


Fig. 3.20 新規合成法により作成した Mn₅₅Al₄₅C_x(x = 0.0 -2.0)試料の XRD パターン。

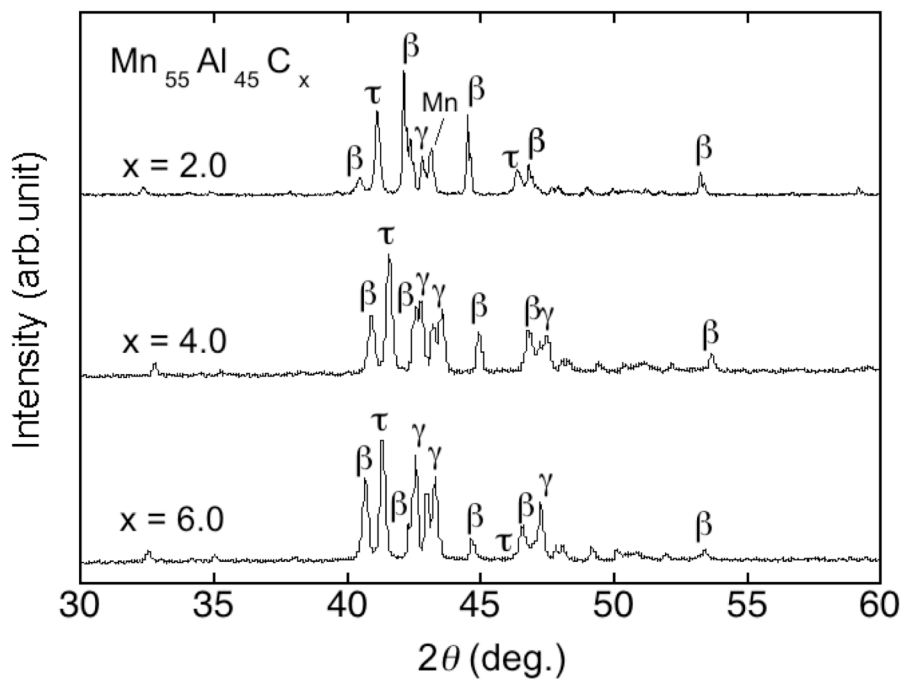


Fig. 3.21 新規合成法により作成した Mn₅₅Al₄₅C_x (x = 2.0 -6.0)試料の XRD パターン。

Table 3.3 XRD から求めた各相の相分率。

熱処理温度 (K)	C 添加量 (%)	ϵ 相 (%)	τ 相 (%)	β 相 (%)	γ_2 相 (%)	Rwp (%)
873	0.0	2.70	0.56	54.0	43.0	4.53
873	2.0	2.80	5.00	52.0	40.0	4.81
973	0.0	0.60	0.30	67.0	32.0	4.82
973	2.0	1.60	1.00	61.0	36.1	5.51
1073	0.0	0.40	0.30	82.0	17.0	4.12
1073	0.5	0.50	0.48	79.4	19.6	4.30
1073	1.0	1.90	4.20	79.6	14.3	4.28
1073	1.5	0.20	7.20	56.0	37.0	7.41
1073	2.0	4.0	26.6	42.6	27.0	4.81
1073	4.0	15.0	43.0	20.0	23.0	11.32
1073	6.0	5.0	42.0	2.0	50	11.54
1173	0.0	0.4	0.3	82	17.0	5.33
1173	2.0	5.7	81.3	6.1	6.8	4.68
1273	0.0	1.32	1.21	81.6	15.9	7.66
1273	2.0	1.7	81.1	8.0	9.2	4.15

3.3.2 Mn-Al-C 直接合成試料の磁化測定結果

Fig.3.22に新規合成法により作成した $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ 及び $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}\text{C}_2$ 試料の磁化曲線を示す。 $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ において、1273 K で初めて強磁性を示すヒステリシスが確認された。それ以下の温度ではいずれも常磁性であった。また 1273 K で得られた磁化は 1.5 T において $0.8 \text{ Am}^2/\text{kg}$ と非常に小さい。これに対して、 $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}\text{C}_2$ は 873 K 以上で強磁性であることがわかる。Fig. 3.23 に新規合成法により作成した $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ 及び $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}\text{C}_2$ 試料の磁化の熱処理温度依存性を示す。 $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ は、熱処理温度が増加しても磁化はほとんど増加しなかった。これに対して $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}\text{C}_2$ では温度の増加に伴い、1073 K 以上で磁化の急激な増加が確認された。また 1273 K で磁化は最大の値を示し、印加磁場が 1.5 T のときに $75.8 \text{ Am}^2/\text{kg}$ となった。

次に C 添加量 x に対する磁化の依存性について述べる。 $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}\text{C}_x$ ($x = 0.0-6.0$) 試料の C 添加量依存性を示す。 x が 1.5-2.0 の間で急激に磁化が増加した。さらに x を増加させると $x = 4.0$ で磁化の値が飽和した。Pareti らによって、 $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ に C を置換すると磁気特性は $x = 2.0$ で飽和することが報告された[1.23]。それゆえに τ 相の磁化は増加しておらず、試料内における τ 相の存在比が増加したと考えられる。この結果は XRD の結果と矛盾ない。加えて $x = 2.0-6.0$ の試料のキュリー温度 T_C を測定した(Fig. 3.25)。0.05 T で測定した磁化 m の温度依存性の昇温過程において dm/dT を計算し、極小値の値を T_C とした。 $x = 2.0$ の T_C は 556 K で Pareti らの報告にある 550 K と同程度である。 $x = 4.0$ と $x = 6.0$ の T_C は、それぞれ 570 K と 573 K と見積もられ、Pareti らの報告にある 550 K より高い値となった。

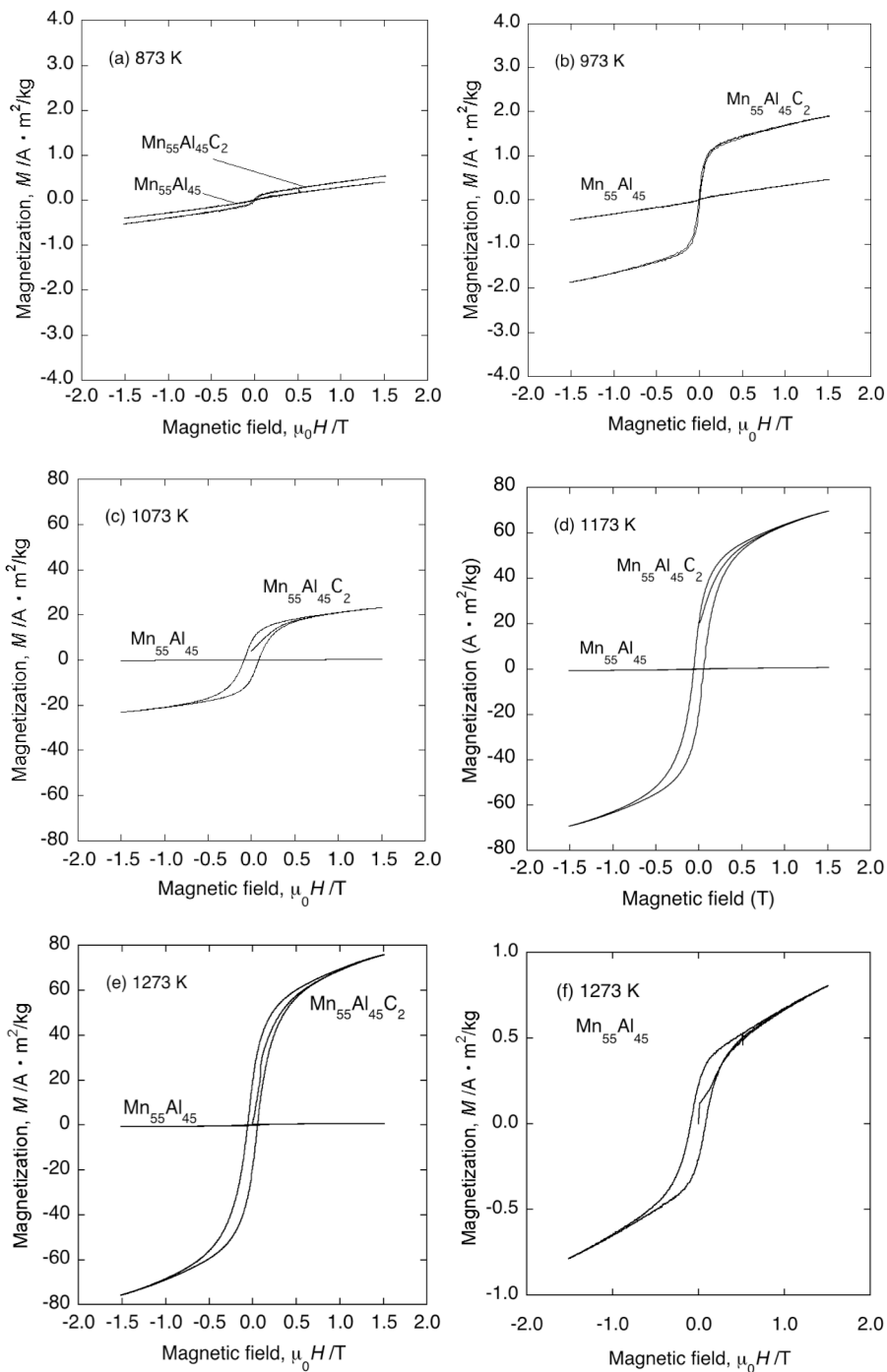


Fig. 3.22 新規合成法により作成した $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ 及び $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}\text{C}_2$ 試料の磁化曲線。熱処理温度は(a)873K、(b)973 K、(c)1073 K、(d)1173 K、(e)1273 K である。(f)は 1273 K の $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ を拡大した図である。

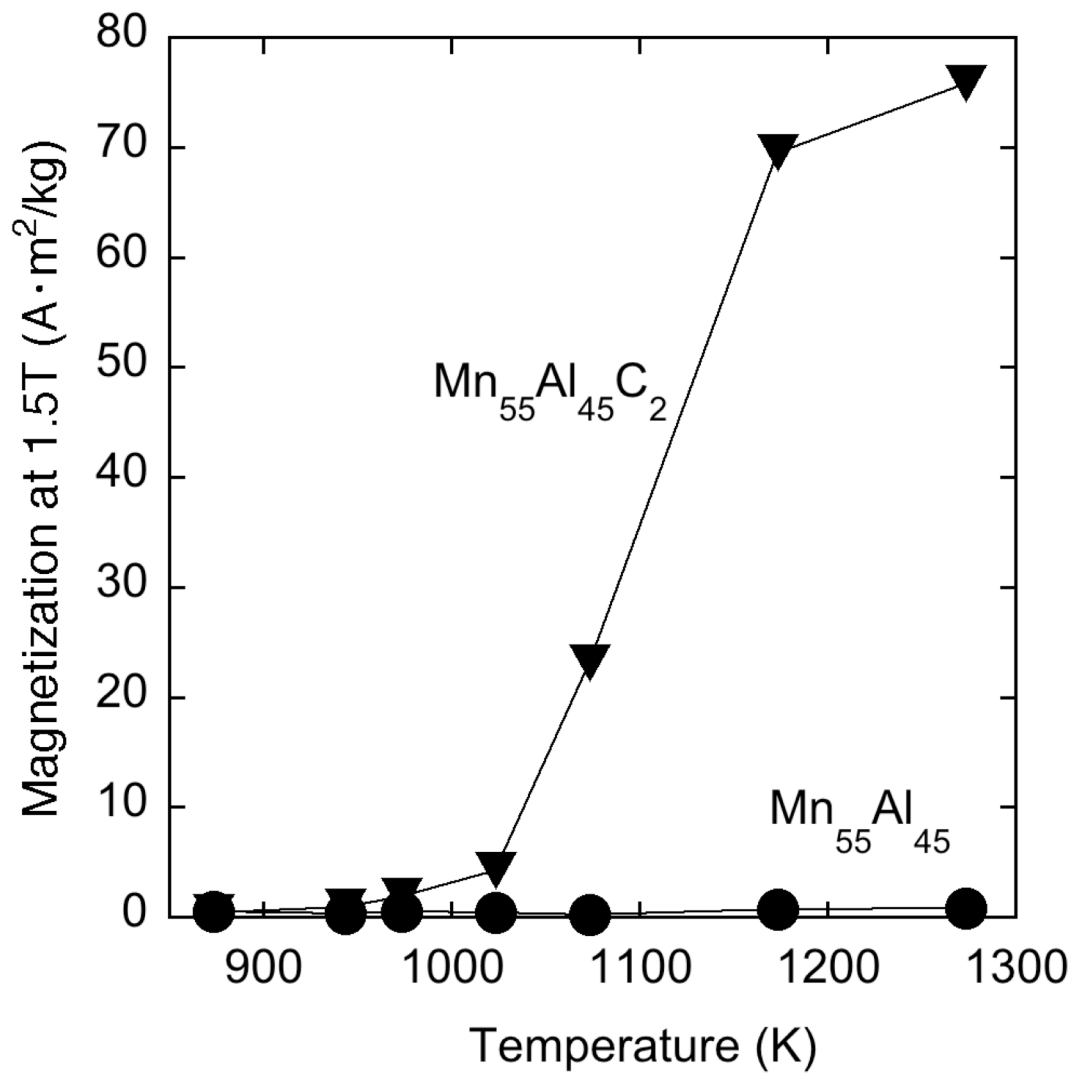


Fig. 3.23 新規合成法により作成した $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ 及び $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}\text{C}_2$ 試料の磁化の熱処理温度依存性。磁場 1.5 T の磁化の値でプロットした。

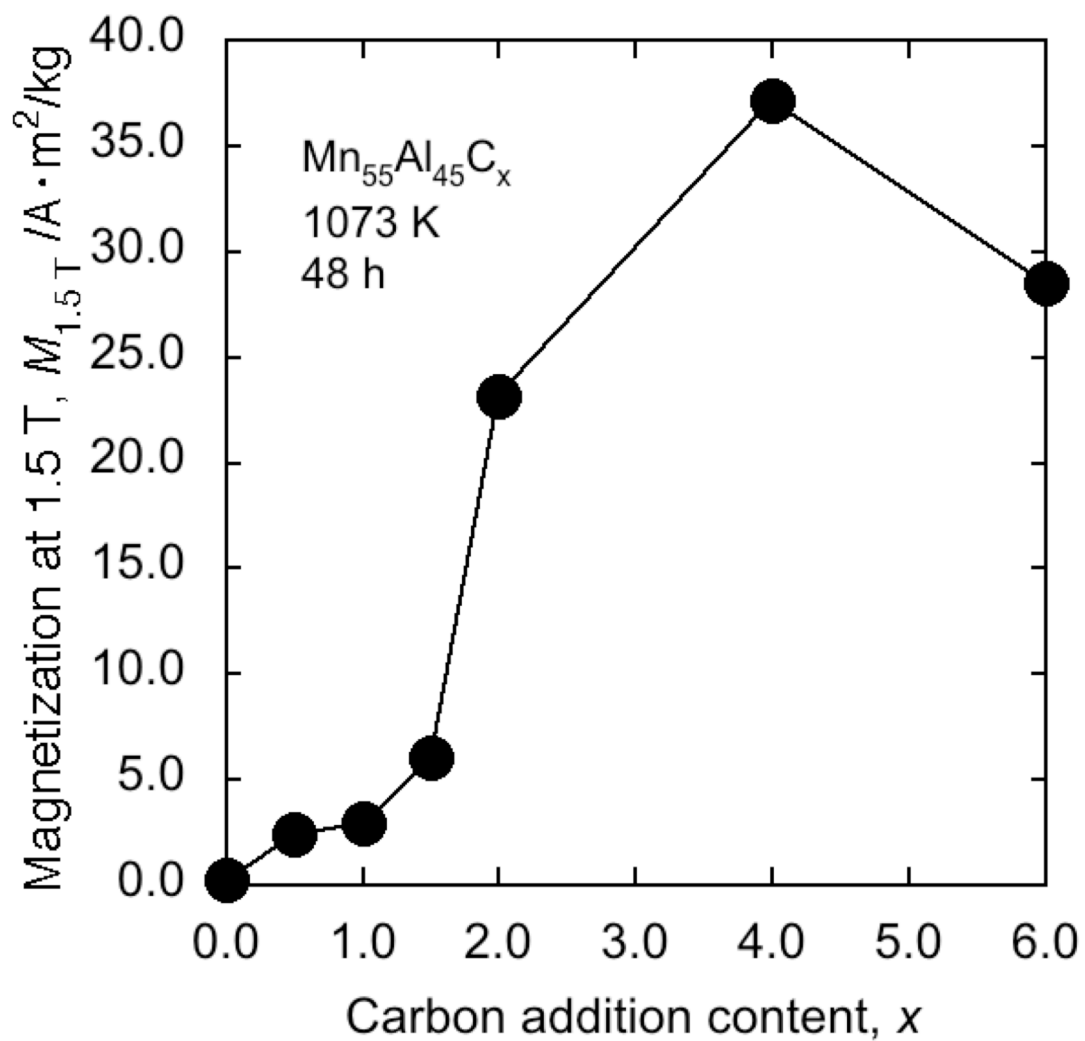


Fig. 3.24 新規合成法により作成した $Mn_{55}Al_{45}C_x$ ($x=0.0-6.0$) 試料の C 置換量依存性。磁場 1.5 T の磁化の値でプロットした。

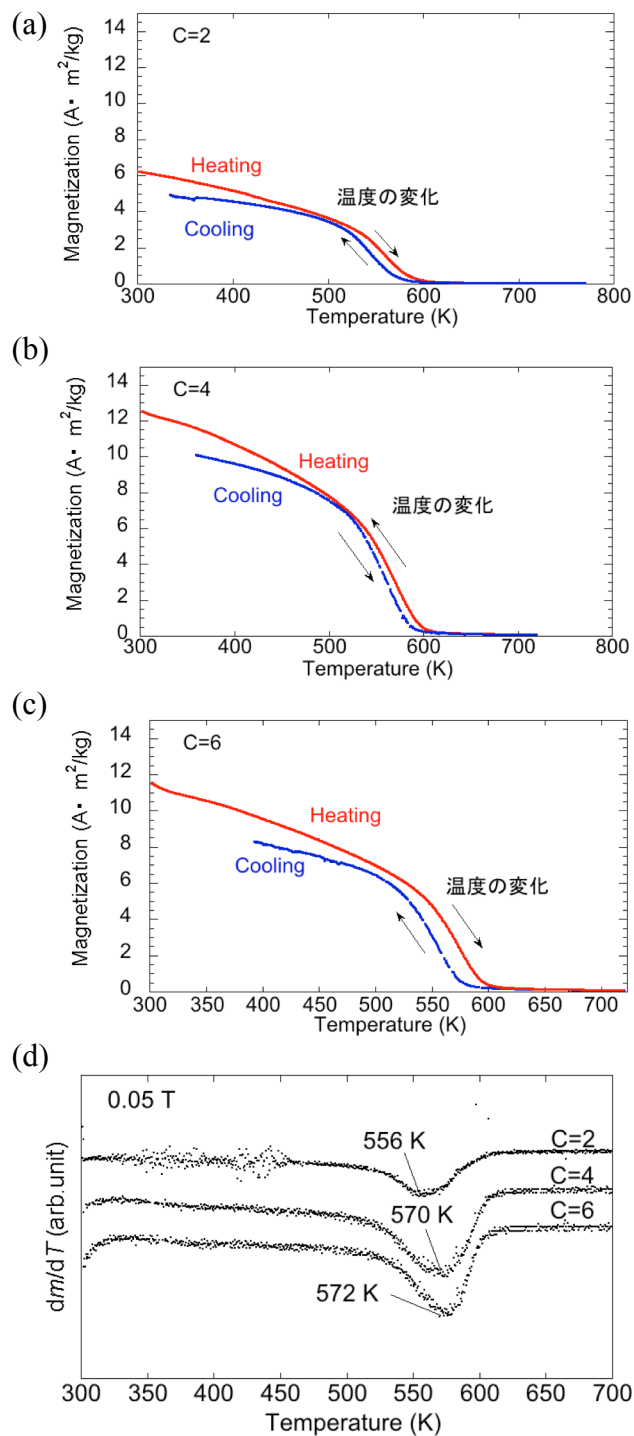


Fig.3.25 磁化の温度依存性。磁場 0.05 T で測定した。それらの昇温過程で dm/d を計算し、キュリー温度を見積もった。

3.3.3 Mn-Al-C 直接合成による密度の低下

直接合成で作成した試料は、粉末が容易である。Fig. 3.26 に試料の熱処理前と熱処理後の外観の写真を示す。熱処理後にペレット状試料の体積は明らかに大きくなったことがわかる。Table 3.4 に試料を円柱と見立て測定したスケールの値を示す。熱処理前後で試料の体積は約 3 倍に増加した。またアルキメデス法により密度を測定したところ、密度は 0.0038 kg/m^3 (3.8 g/cc) であった。一般的に $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}\text{C}_2$ 試料の密度はもっと大きい。例えば Madugundo らによる高周波焼結により作成された試料は密度が $4.9\text{-}5.1 \text{ g/cc}$ であった[3.4]。密度は約 74 % まで減少したことがわかる。これは τ 相析出の際にクラックが生じるためであると考えられる。

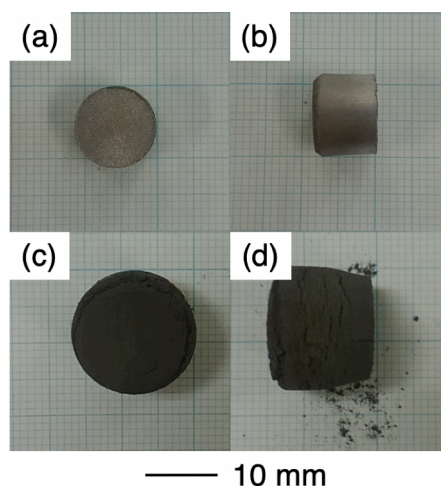


Fig. 3.26 直接合成で作成した試料の熱処理前後での外観。

(a)熱処理前底面、(b)熱処理前側面、(c)熱処理後底面、(d)熱処理後側面
図の下のスケールが 10 mm を示している。

Table 3.4 試料の大きさの熱処理前後での変化。

Condition	Diameter (mm)	Height (mm)	Volume (mm ³)
Before annealing	10.55	7.91	691.45
As annealing	14.77	12.58	2191.90

3.3.4 組織観察結果

直接合成で作成した 1073 K 試料の反射電子像(BSE)及び元素マッピングを Fig. 3.27 に示す。BSE 像を観ると表面が脆化しており、多くの粒界が残っていることがわかる。これは焼結するときの温度が Mn の融点より低いことで、ネッキングが出来にくい状況になったためであると考えられる。元素マッピングにおいて Mn は偏析しているのに対して、Al は均一に拡散している。一部暗く見える部分は試料の凹みである。また C は Mn が多い部分でわずかに少ない。したがって Mn-Al、Al-C の拡散は起こりやすく Mn-C の拡散は起こりにくいということが明らかになった。

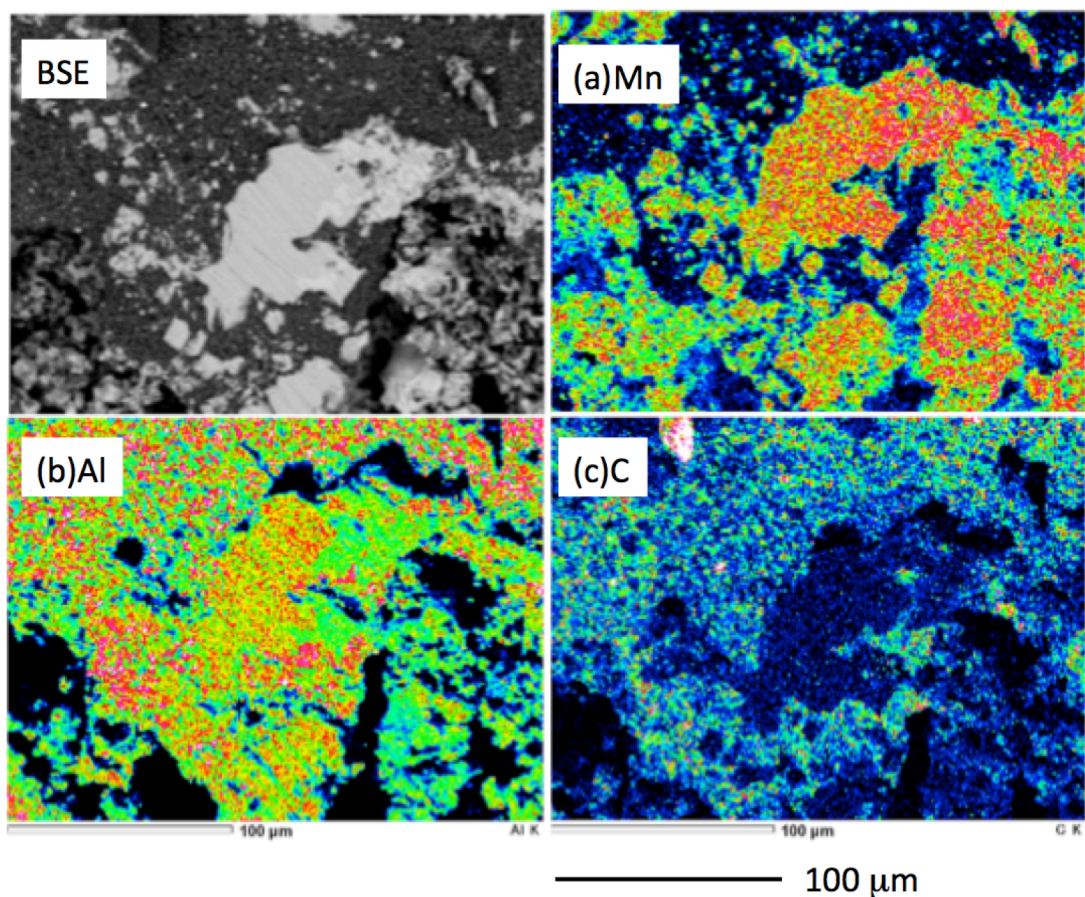


Fig. 3.27 直接合成した試料の BSE 像および元素マッピング(a)Mn、(b)Al、(c)C。

3.4 考察

3.4.1 磁場中における τ 相の安定性の考察

磁場中状態図計算において 670 T で τ 相が安定相になった。一方で Kobayashi らの ϵ 相に対する磁場中熱処理では 15 T で τ 相合成の加速効果があった[1.35]。670 T のゼーマンエネルギーは 15 T のゼーマンエネルギーと比較して 0.05%であり相安定への寄与はかなり小さい。実際に 500 K と 1100 K における各相の自由エネルギーを計算した結果を Fig. 3.28 に示す。ここで縦軸のエネルギーは 300 K における cubic Mn と fcc Al の自由エネルギーからの差である。500 K において τ 相と平衡相の γ_2 相とのエネルギーの差は 9000 J/mol である。また 1100 K においては 4000 J/mol 差が生じている。Kobayashi らによると 15 T で 500 K でゼーマンエネルギーの利得は 0.13 J/mol 程度である。一方で麓の報告では活性化エネルギーは 15 T で 80 kJ/mol と 0 T での活性化エネルギーから大きく減少している[1.38]。したがって ϵ - τ 相転移の加速効果に対して磁場は駆動力として寄与していることが示唆される。

次に磁場中状態図上における τ 相の振る舞いについて考察する。 τ 相は 670 T で初めて平衡相になり、その後 875 T で 1131 K から状態図上に現れた。 τ 相が平衡相で温度の磁場強度依存性を磁気相図として Fig.3.29 に示す。670 T で τ 相は平衡相になり、その後 1.34 K/T で温度範囲が増加する。その後 875 T において高温側からも τ 相が現れ 960 T で 300 -1200 K で平衡相になった。ここで 875 T における各相の自由エネルギーの温度依存性を Fig.3.30 に示す。 ϵ 相、 β 相、及び γ_2 相の自由エネルギーは温度の上昇に比例して上昇した。これに対して τ 相は温度に対して曲線で増加した。ここで計算に用いたモデルが影響する。 ϵ 相及び β 相は正則溶体モデルなので温度に対して、基準の Mn と Al のエネルギー変化と混合エネルギーの温度で定義されているので線形に増加する。 γ_2 相も Mn と Al サイトのエネルギーに、固溶した MnAl の計算なので ϵ 相及び β 相と同じく線形に変化する。これに対して τ 相は各格子のエネルギーが温度で変化し規則度が変わるため曲線で変化する。したがって、 τ 相の規則化による自由エネルギーの温度依存性の変化とゼーマンエネルギーの重ね合わせで考えなくてはならない。

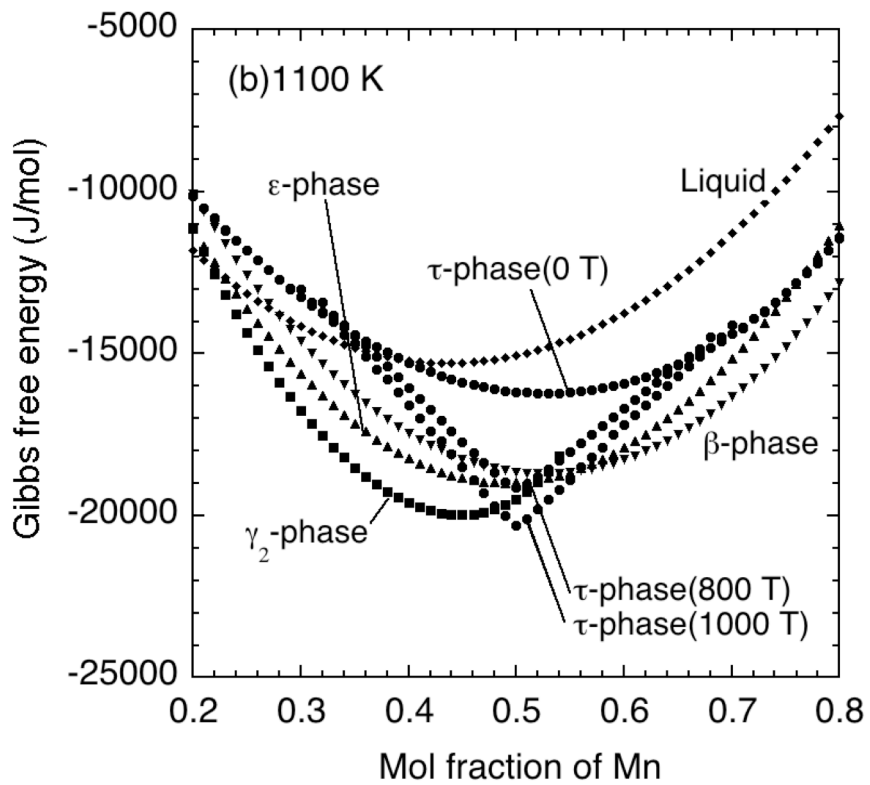
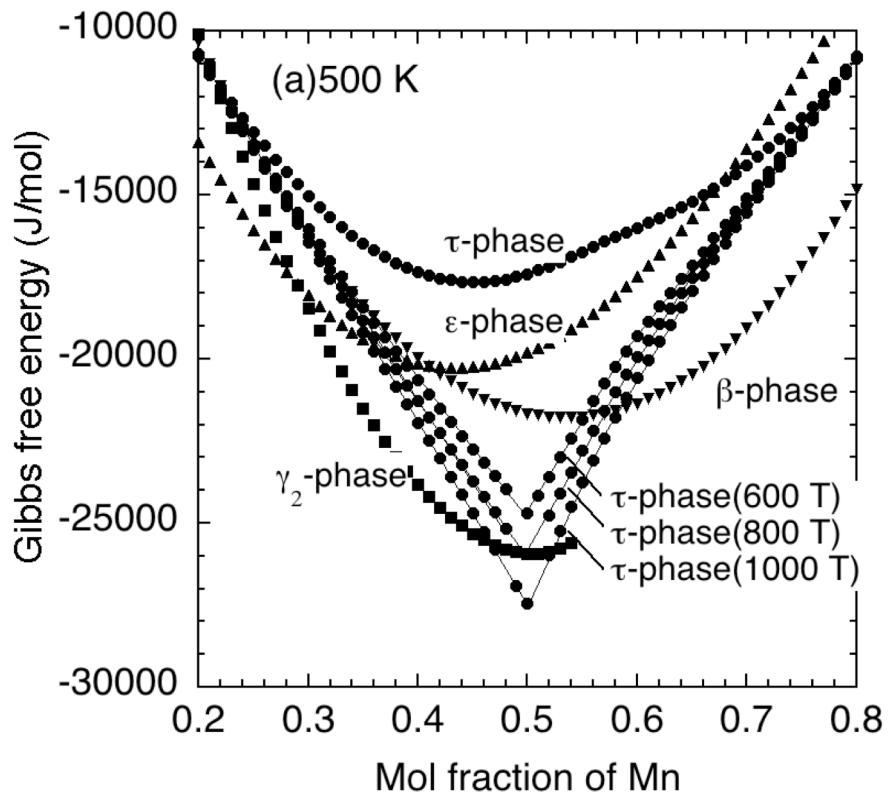


Fig. 3.28 (a)500 K と(b)1100 K における各相の自由エネルギー。

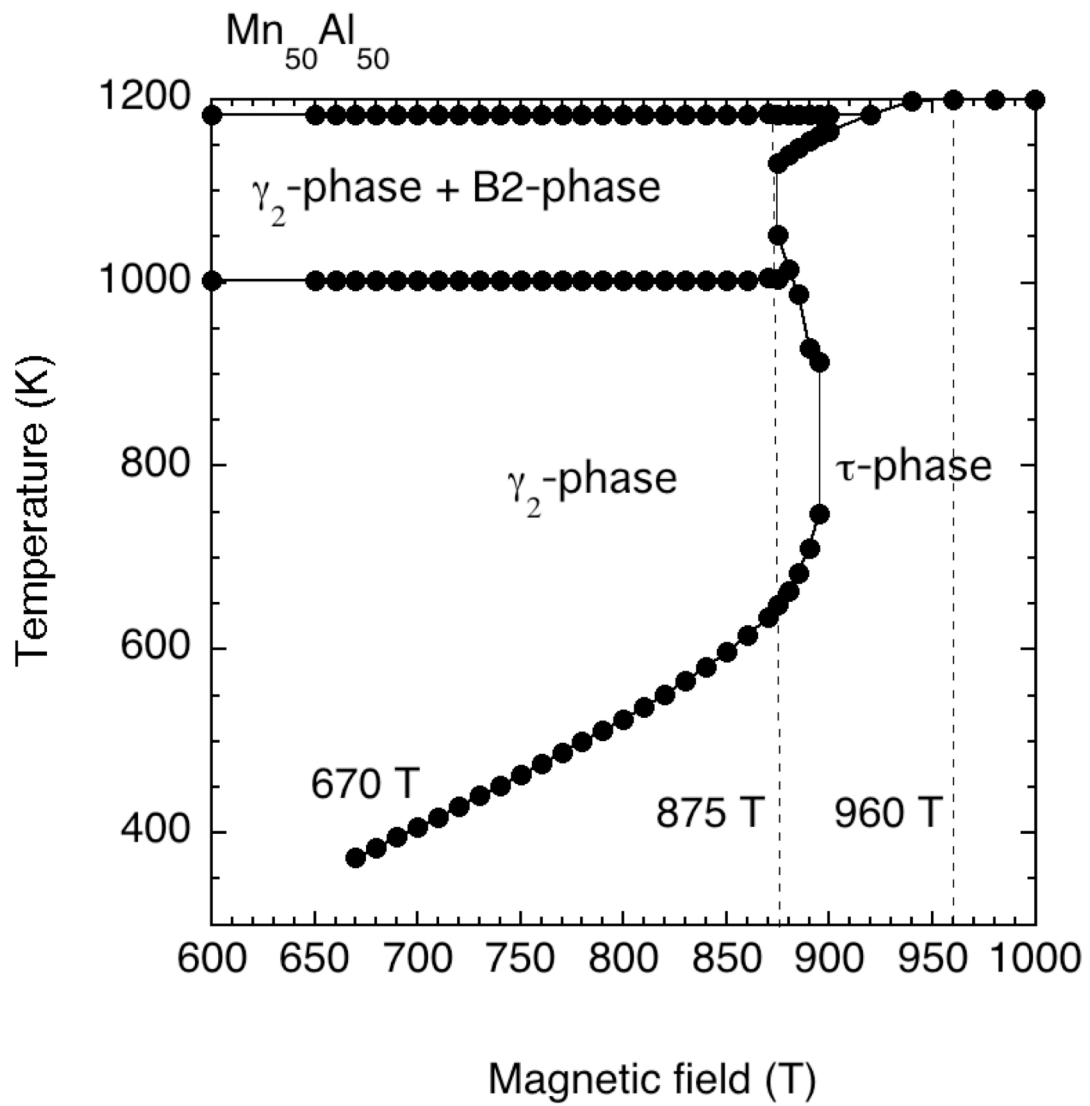


Fig. 3.29 Mn₅₀Al₅₀ の磁気相図。

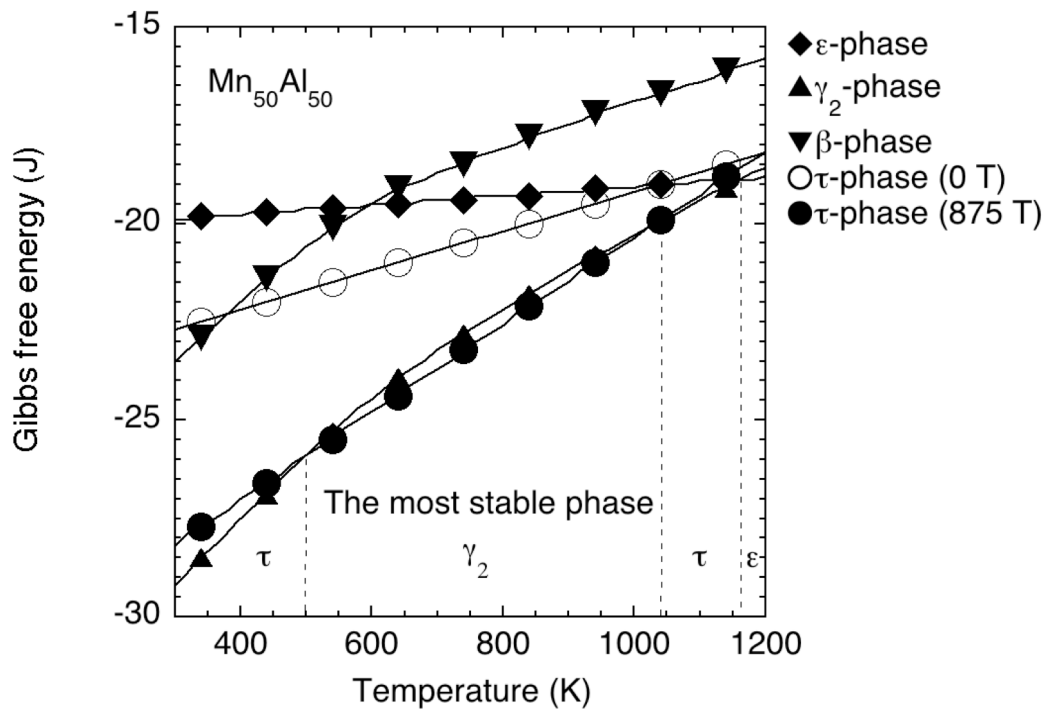


Fig. 3.30 875 T における自由エネルギーの温度依存性。図の下に書かれた相はその温度範囲における平衡相を示している。

3.4.2 Zn 置換と磁場による加速効果の考察

$\text{Mn}_{53}\text{Zn}_2\text{Al}_{45}$ の ϵ - τ 相転移と τ - β 相転移に対する磁場効果について考察する。 $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ に対する Kobayashi らの研究では ϵ - τ 相転移は加速し、 τ - β 相転移は抑制したことが示唆された[1.35]。ここで $\text{Mn}_{53}\text{Zn}_2\text{Al}_{45}$ の ϵ 相に対する熱分析結果を Fig.3.31 に示す。 $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ において、発熱ピークの onset の値は 720 K であるのに対して、発熱ピークの onset の値は $\text{Mn}_{53}\text{Zn}_2\text{Al}_{45}$ では 659 K であった。この発熱ピークの onset は ϵ - τ 相転移の開始温度である。したがって温度の低下は τ 相の安定化もしくは、 ϵ 相の不安定化を示唆する。これらのことを踏まえて結果を考察する。

まず Zn 置換による ϵ - τ 相転移の加速効果は 3.2.3 で述べた。次に高木により報告された 573 K のデータと比較する[3.3]。Fig. 3.32 に高木により報告された $\text{Mn}_{53}\text{Zn}_2\text{Al}_{45}$ の磁化の熱処理時間依存性について示す。623 K (Fig. 3.15) と 573 K (Fig. 3.31) を比較すると ϵ - τ 相転移の速度と τ - β 相転移は 573 K が 623 K と比較して、徐々に進行すると考えられる。したがって、573 K の熱処理において ϵ - τ 相転移は 48 h まで続いたと考えられる。これと同時に τ - β 相転移の分解過程も起こっていると考えられる。しかし体積分率が小さいため磁化の振る舞いは増加する。

相転移に対する磁場効果について考察する。Fig. 3.15 において、磁化はゼロ磁場中熱処理で $t < 6$ h で増加し、その後 $t > 6$ h で減少した。15 T、 $t = 3$ h で $72.6 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ と最大の値を示した。Fig.3.13 に示した 15 T、 $t > 3$ h の XRD パターンは ϵ 相の存在を示さなかった。したがって、ゼロ磁場において ϵ - τ 相転移は $3 \leq t \leq 6$ h でほぼ終了し、 τ - β 相転移は 623 K で $t < 6$ h で優先的になることが示される。これに対して 15 T では ϵ - τ 相転移は $t < 3$ h でほぼ終了し、 τ - β 相転移は $t > 3$ h で優先的になることが示された。したがって ϵ - τ 相転移は加速されたと考えられる。573 K のすべての磁場中熱処理試料は、24 h で最大の磁化を示し、磁場強度の増加とともに増加した。最も優れた磁化の値は 573 K、24 h、15 T 熱処理で得られた $72.4 \text{ Am}^2/\text{kg}$ である。したがって磁場により ϵ - τ 相転移は加速されたと考えられる。一方熱処理時間を $12 < t < 24$ h で増加させると、 τ - β 相転移が進行し、 $t > 24$ h で磁化が減少する。573 K、24 h、15 T の熱処理の場合、磁化の減少は小

さく、48 h の磁化と 24 h の磁化の値は同程度ある。よって、 τ - β 相転移は抑制されたと考えられる。熱処理温度 623 K においては、 ϵ - τ 相転移が非常に早く進行するため、 τ - β 相転移の抑制効果は明らかでない。しかし、Fig. 3.13 の結果を考慮すると 15 T において ϵ - τ 相転移の加速だけでなく τ - β 相転移の抑制効果も起こったと考えられる。 τ - β 相転移に対する抑制効果は τ 相の相分率が増えないと起こらないため 10-15 T で起こると考えられる。

さらに Zn 置換による平衡相の相安定性について考察する。 τ 相はアスペクト比の変化で議論される[1.29, 3.5]。 c/a が 1 に近いほど安定であることが報告された。今回の $\text{Mn}_{53}\text{Zn}_2\text{Al}_{45}$ 試料は $a = 0.2773$ nm および $c = 0.3587$ nm から $c/a = 1.29$ と推定された。これと比較して Kobayashi ら[1.35]の $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ の試料を解析したところ $a = 0.2782$ nm、 $c = 0.3572$ nm、 $c/a = 1.28$ と推定され、明確な違いはなかった。したがって、 $\text{Mn}_{53}\text{Zn}_2\text{Al}_{45}$ においても τ 相の安定性は変化していないと考えられる。そこで他の平衡相に着目すると、Zn の含有量を増やすことで β 相領域が拡大する報告がある[3.6]。この報告と熱分析の結果を考慮すると、 β 相が Zn 置換によって安定になり τ - β 相転移の抑制効果は観察されにくくなる。以上のモデルで結果は定性的に説明される。

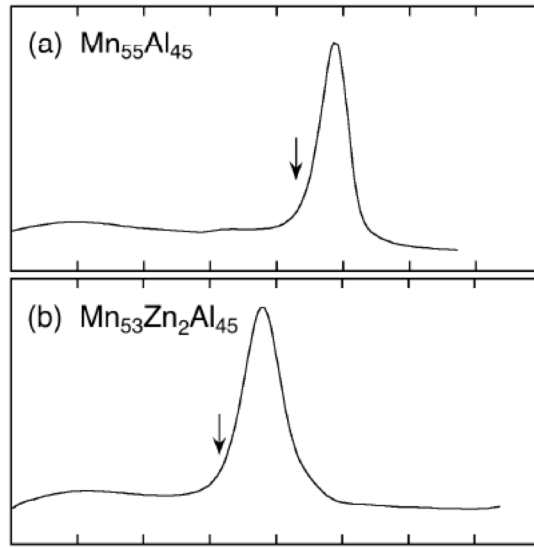


Fig. 3.31 $Mn_{55}Al_{45}$ 及び $Mn_{53}Zn_2Al_{45}$ の ϵ 相の昇温過程での熱分析曲線。

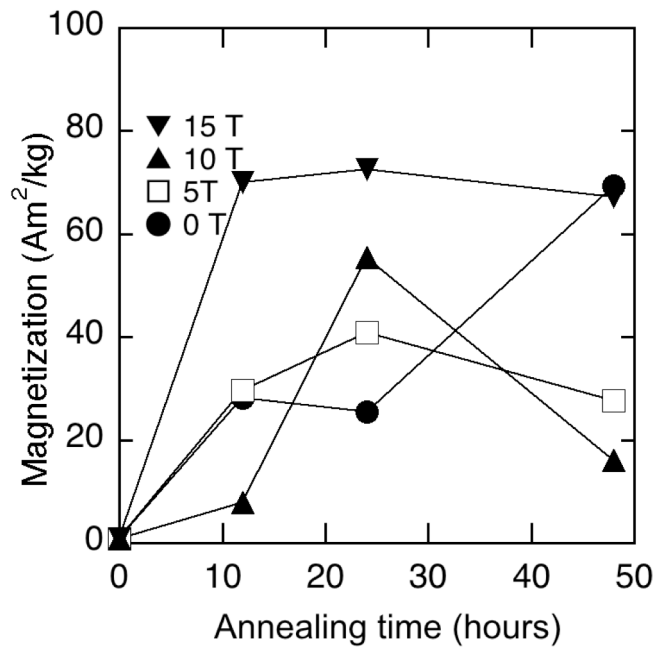


Fig. 3.32 (Mn,Zn)-Al の磁化の熱処理時間依存性。5 T,10 T は高木によって報告された[3.3]。0 T, 15 T は本研究で再測定されたデータである。

3.4.3 直接合成による Mn-Al-C の析出過程の考察

$\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}\text{C}_2$ の焼結において、873 K 以上の温度で強磁性相の合成に成功した。また、873 K で磁化が急激に上昇し、1273 K で $75.8 \text{ Am}^2/\text{kg}$ となった。しかし、これまで XRD や磁化測定の結果だけでは τ 相の合成過程を明らかにすることができない。そこで強磁性が析出する温度で、室温までの急冷し、相を確認した。Fig.3.33 に 1073 K で 48h 熱処理後室温まで(a)12 h で冷却した試料の XRD 及び(b)急冷試料の XRD パターンを示す。室温まで 12 h で冷却した試料(a)は τ 相、 β 相、及び γ_2 相が析出している。これと比較して急冷試料(b)では ϵ 相と β 相が多く析出しており、 τ 相は確認されなかった。このことから冷却過程において τ 相が得られたことが明らかになった。したがって、直接合成で得られる τ 相も ϵ - τ 相転移で合成されていると考えられる。しかし、Al-Mn 状態図を考えると ϵ 相を合成するには 1122 K が必要である[1.28]。よって、C=2 添加することで ϵ 相が 50 K 以上安定することが明らかになった。Mitsui らは 1073 K において $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ では ϵ 相が析出せず、C=2 添加することで 66 wt% の ϵ 相が得られることを報告した[3.7]。これらの結果を考慮すれば、 ϵ 相が C 添加で安定化し一回の熱処理で合成に成功したものと考察される。しかし $55\text{Mn}+45\text{Al}+2\text{C} \rightarrow \tau\text{-Mn}_{55}\text{Al}_{45}\text{C}_2$ で得られず、反応後 ϵ - τ 相転移によって τ 相が得られたことがわかった。

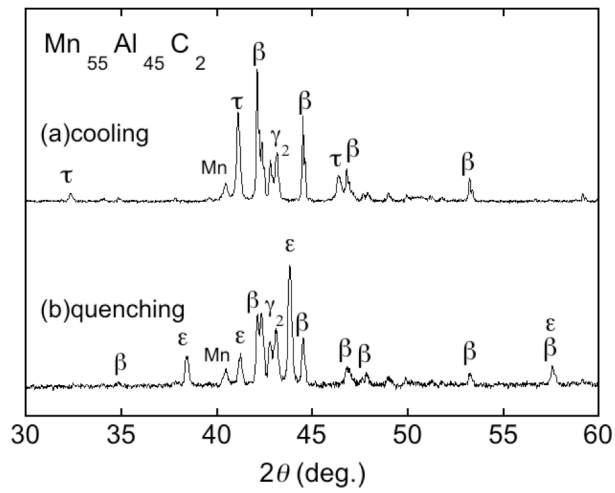


Fig. 3.33 Mn₅₅Al₄₅C₂ 試料を 1073 K で 48 時間熱処理後室温まで(a)12 h で冷却した試料及び(b)急冷試料の XRD パターン。

3.4.4 (Mn,Zn)-Al と Mn-Al-C に対する磁場中熱処理効果の考察

ここまで、述べてきたことを踏まえて(Mn,Zn)-Al と Mn-Al-C の磁場中熱処理効果の差について考察する。 ϵ 相(Mn,Zn)-Al に対して磁場中熱処理を行なった。その結果、 ϵ - τ 相転移の加速効果、 τ - β 相転移の抑制効果が確認された。これに対して Mn-Al-C に対する磁場中熱処理では ϵ - τ 相転移の加速効果、 τ - β 相転移の抑制効果のどちらも確認されなかった。ここで ϵ 相 Zn 置換試料と ϵ 相 C 添加試料に対して昇温過程の熱分析を行なった。Fig. 3.34 に(a) $Mn_{55}Al_{45}$ 、(b) $Mn_{53}Zn_2Al_{45}$ 、(c) $Mn_{55}Al_{45}C_2$ の DSC 測定結果を示す。DSC の試料は ϵ 相であり、ピークにおいて τ と β 相が得られることが急冷試料により観察された[1.37]。よって矢印で示した発熱ピークの onset は ϵ - τ 相転移の開始温度を示している。 $Mn_{55}Al_{45}$ の ϵ - τ 相転移の onset は 720 K であった。これに Zn = 2 を置換した $Mn_{55}Zn_3Al_{45}$ の ϵ - τ 相転移の onset は 659 K であった。より低温で τ 相が得られることから Zn 置換により τ 相が ϵ 相と比較して安定化したと考えられる。一方 C = 2 置換した試料では ϵ - τ 相転移の onset は 780 K であった。 ϵ 相が τ 相に対して安定化したと考えられる。したがって C 添加試料では ϵ 相が安定化するため磁場による ϵ - τ 相転移加速効果は打ち消されると考えられる。

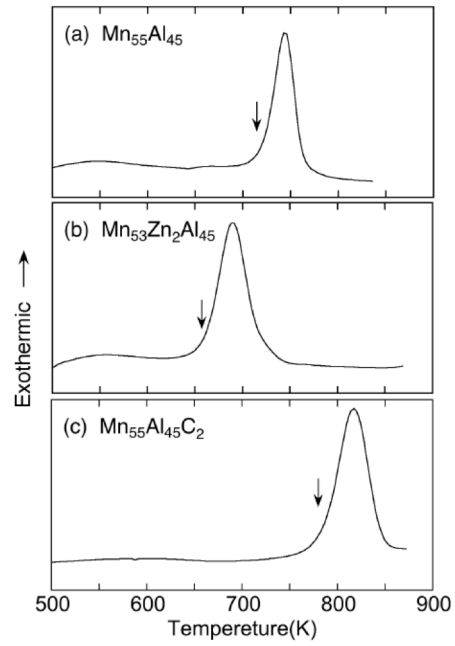


Fig. 3.34 (a) $Mn_{55}Al_{45}$ 、(b) $Mn_{53}Zn_2Al_{45}$ 、(c) $Mn_{55}Al_{45}C_2$ の DSC 測定結果。(a)(b) は Fig. 3.31 の再掲である。

3.4.5 Mn-Al における最適な熱処理条件

ここまでの考察から最適な合成について考察する。Kobayashi らは MnAl において、573 K より 623 K でより多くの τ 相が合成されることを示した[1.35]。MnAl においてキュリー温度以上で磁場による ϵ - τ 相転移加速効果は観察されないことを示した[1.35]。今回、磁場中状態図計算より相安定に対する磁場の寄与は小さいことが示唆された。したがって磁場は ϵ - τ 相転移加速効果である。

次に Zn 置換で ϵ 相が不安定化し ϵ - τ 相転移が加速された。Zn 置換試料で無置換試料と比較して、磁場により ϵ - τ 相転移が加速された。これらを踏まえると Zn 置換した試料で、温度はキュリー温度直下で磁場中熱処理することにより短時間熱処理で τ 相が合成すればより良い試料が得られる。

3.5 小括

本章では Al-Mn 磁場中状態図計算、(Mn,Zn)-Al に対する磁場中熱処理、Mn-Al-C の直接合成を行ない、以下の結果を得た。

・ Al-Mn 磁場中状態図計算

1. 670 T の磁場を印加することで τ 相が平衡相になることが初めて示された。非平衡相を磁場により平衡相にした研究はこれまでになく、初めての「磁場誘起状態図」が得られた。
2. 670 T から 875 T までは1.34 K/Tで τ 相の温度範囲が拡大するが、それ以上の磁場でより急激に温度範囲が拡大する。
3. 875 Tにおいて1131 Kから低温へ新たな温度範囲が現れ、 γ_2 相に区切られた形で τ 相が現れる。これは τ 相のみが規則度の変化を含んでいるため温度変化に対して曲線で増加するためである。
4. 960 T で 300-1200 K 計算範囲全ての温度で τ 相が現れる。これ以上の磁場では組成に幅が現れる。
5. 一方で、670 T という磁場は ε - τ 相転移の加速効果が得られた 15 T と比較して大きくゼーマンエネルギーは 0.05%程度しかないことがわかり、磁場は駆動力として寄与していることが示唆された。
6. τ 相のように非平衡相であっても活性化エネルギーに対する磁場の寄与が大きければ反応を加速できることが示唆される。

・ (Mn,Zn)-Al に対する磁場中熱処理

7. Zn 置換した試料であっても磁場による ε - τ 相転移の加速効果及び τ - β 相転移の抑制効果が確認された。
8. Zn 置換で τ 相が ε 相に対して安定化し、 ε - τ 相転移が加速されることが明らかになった。さらに磁場印加することで無置換試料よりも加速される。15 T、Zn 置換試料はゼロ磁場、無置換の試料に対して 1.7%の熱処理時間で同程度の磁気特性を有する試料が得られることが明らかになった。

9. Zn 置換だけでは β 相が τ 相に対して安定化し、 τ - β 相転移が加速されることが明らかになった。したがって、磁場による τ - β 相転移の抑制効果は得られにくいことが見出された。

・ Mn-Al-C の直接合成

10. $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}\text{C}_2$ において 873-1273 K で直接合成に成功した。
11. 最も高い磁化は 1273 K で得られ $75.8 \text{ Am}^2/\text{kg}$ であった。
12. C の添加量を変化させると C = 4 がもっとも高い磁化を示し、これは体積分率が増加したためであることが見出された。
13. 得られた試料の密度は 3.9 g/cc と小さく、組織観察の結果、多数のボイドが生じていることがわかった。
14. τ 相が合成される過程で、急冷試料と 12 時間冷却試料を比較し、 ϵ - τ 相転移により τ 相が得られたことが示された。これまでの Al-Mn の磁場中状態図と比較することで ϵ 相が安定化していることを見出した。
15. ϵ - τ 相転移を経由しない τ 相の合成はできなかった。

3 章参考文献

- [3.1] X. J. Liu, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida “Thermodynamic assessment of the Aluminum-Manganese (Al-Mn) binary phase diagram” *J. Phase Equilibria*, **20**, 45 (1999).
- [3.2] A. J. McAlister and J. L. Murray “The (Al- Mn) Aluminum-Manganese system” *J. Phase Equilibria*, **8**, 438 (1987).
- [3.3] 高木 観雄 平成 29 年度修士論文「Zn 置換した Mn-Al 試料の強磁性相発現に対する磁場効果と磁気特性」鹿児島大学.
- [3.4] R. Madugundo, O. Koylu-Alkan, and G. C. Hadjipanayis, “Bulk Mn-Al-C permanent magnets prepared by various techniques” *AIP Adv.*, **6**, 056009 (2016).
- [3.5] Y. Kurtulus and R. Dronskowski, “Electronic structure, chemical bonding, and spin polarization in ferromagnetic MnAl” *J. Solid State Chem.* **176**, 390 (2003).
- [3.6] T. Wang, D. Kevorkov, A. Mostafa, and M. Medraj, “Experimental Investigation of the Phase Equilibria in the Al-Mn-Zn System at 400°C” *J. Mater.*, **2014**, 451587 (2014).
- [3.7] Y. Mitsui, Y. Takanaga, R. Kobayashi and K. Koyama, “Effect of carbon addition on the phase stability of hcp-Mn-Al” *Physica B: Phys. Cond. Matter*, **595**, 412379 (2020).

第4章 結果：Ni₂MnAl の磁場効果

4.1 B2 構造を有する Ni₂MnAl の母合金の評価

B2 構造を有する Ni₂MnAl を作成するために Kainuma らの三元系状態図を元に 1373 K とした[4.1]。48 時間後に急冷により取り出した試料の XRD パターンを Fig4.1(a)に示す。また Fig4.1(b)に PCW(powder cell)ソフトウェアで計算された回折パターンを示す。全てのピークは B2 構造のピークで指数づけすることができた。また規則 L2₁ 構造 Ni₂MnAl では超格子ピークが現れるが急冷後試料では確認されなかった。したがって急冷により得られた試料は B2 構造 Ni₂MnAl であることがわかった。これを母合金として磁場中熱処理を行なった。

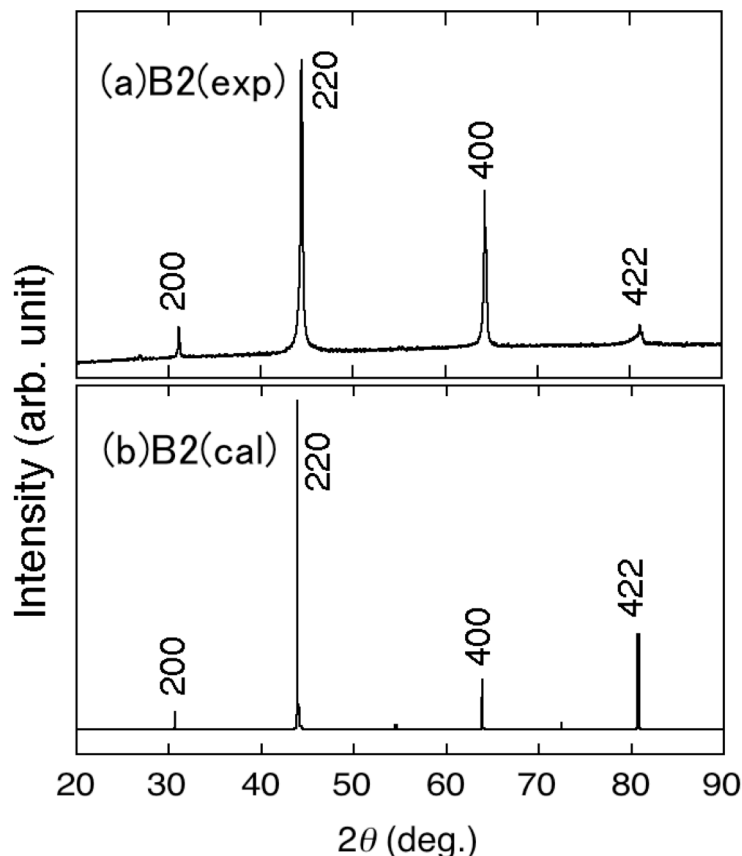


Fig. 4.1 Ni₂MnAl 急冷試料の XRD パターン。(a) 実験で作成した試料の XRD パターン、(b) PCW ソフトウェアで計算された XRD パターン。

4.2 結果：Ni₂MnAl の磁場中熱処理

4.2.1 磁場中熱処理試料の XRD 測定結果

B2 構造 Ni₂MnAl に対して 673 K で磁場中熱処理を行なった。まず、Fig. 4.2 に 673K 下で磁場中熱処理試料の XRD パターンを示す。Fig.4.3 に PCW による L2₁ 構造と B2 構造の XRD のシミュレーションパターンを示す。シミュレーションによると規則 L2₁ 構造 Ni₂MnAl の XRD は超格子ピーク(111)が観察されるが、実験で得られた試料の XRD では観察されなかった。また全ての回折ピークが B2 構造で指数付された。したがって XRD から直接 L2₁ 相への規則化を確認することはできない。一方で 43 - 45° における(220)ピークの拡大図に注目すると回折ピークの半値幅が磁場印加試料の方が小さい。したがってシェラーの式 (4.1)から結晶子サイズを解析した。

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad (4.1)$$

と表される[4.2]。この時 D は結晶子サイズ、 K はシェラー定数、 λ は X 線の波長 B は結晶子の回折 X 線の幅(半値幅)、 θ はブラッグ角(2θ の半分の値)を評価した。シェラー定数は 0.9 を用いた。

Table 4.1 に各試料のシェラーの式から求めた結晶子サイズを示す。この結果、15 T 磁場中熱処理試料が 0 T 熱処理試料と比較して結晶子サイズは小さいことがわかった。したがって B2+L2₁ における結晶成長は磁場により抑制されたと考えられる。

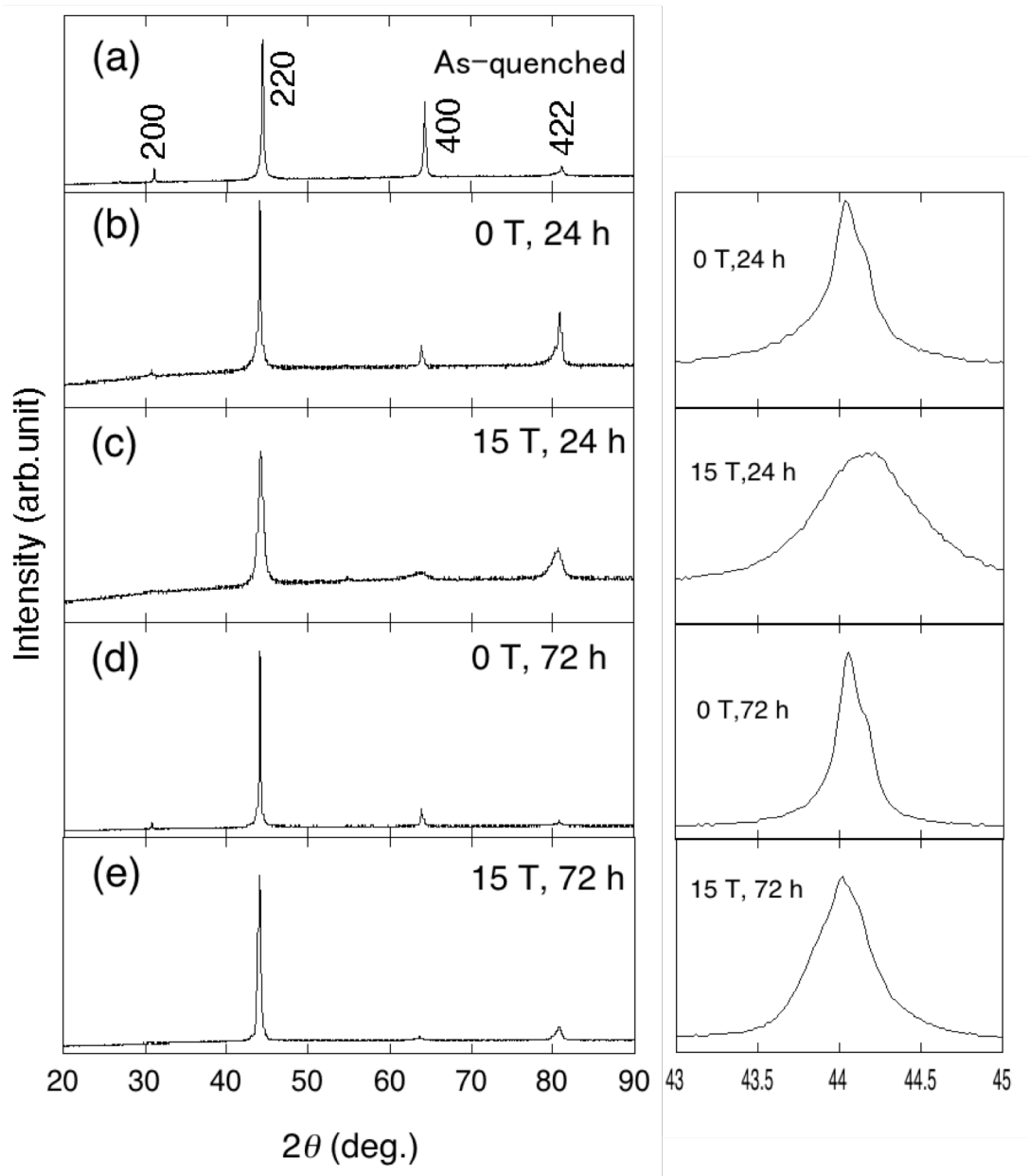


Fig. 4.2 673 K 下で磁場中熱処理試料の XRD パターン。それぞれ、(a) 急冷後 (0 T, 0 h)、(b) 0 T, 24 h、(c) 15 T, 24 h、(d) 0 T, 72 h、(e) 15 T, 72 h である。43-45 を拡大した図を図中右に併記する。

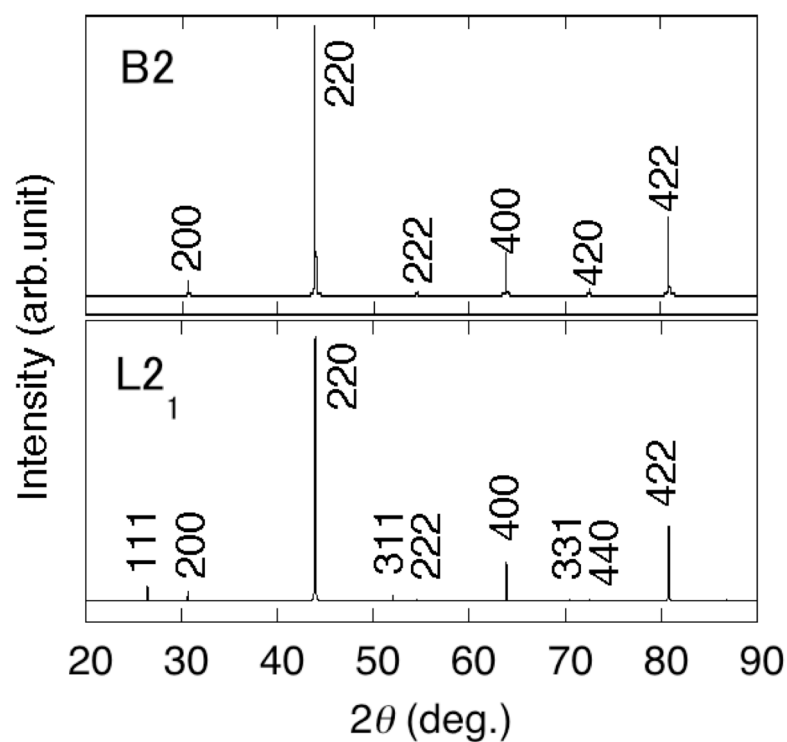


Fig. 4.3 PCW ソフトウェアで計算された B2 構造および L2₁ 構造 Ni₂MnAl の XRD パターン。

Table 4.1. 結晶子サイズを求めるためのパラメータと結晶子サイズ。

試料名	角度 2θ (°)	半値幅 (°)	結晶子サイズ(nm)
0 T, 24 h	44.027	0.357	25.0
15 T, 24 h	44.016	0.649	13.8
0 T, 72 h	44.057	0.159	56.4
15 T, 72 h	44.041	0.260	34.4

4.2.2 磁場中熱処理試料の磁化測定結果

Fig. 4.4 に 673K 下で磁場中熱処理試料の磁化測定結果を示す。5 K で測定した磁化(a)において、15 T 磁場中熱処理試料の磁化は 0 T 熱処理試料と比較して増加した。磁化の増加は B2 構造から L2₁ 構造への規則化を示す。したがって B2 構造から L2₁ 構造への規則化は加速される。それに加えて 15 T, 24 h と 0 T, 72 h の磁化を比較すると 15 T, 24 h の磁化が大きい。したがって、規則化は 3 倍以上に加速されていることが考えられる。また最大の磁化は 15 T, 72 h の試料で 1.28 μ_B /f.u であり、Büsgen らの第一原理計算の結果の 1/3 しか達成されていない[1.34]。したがって未だ完全な L2₁ 構造は達成されていないと考えられる。

次に全ての磁化曲線が 9 T の磁場中であっても飽和していない。この傾向は Acet らの報告とも一致する[1.37]。これは強磁性と反強磁性クラスターの交換相互作用によるものとして説明されている[4.3]。Yano らは逆位相ドメインと逆位相境界の相互作用について報告した[4.4]。逆位相ドメインと逆位相境界の模式図を Fig. 4.5 に示す。まず L2₁ 構造は Ni の格子の体心の位置に Mn と Al が交互に配列している。この周期的な Mn、Al、Mn、Al....の並びに Al、Al、Mn、Mn といった逆の位相をもつ構造が現れたとき、逆位相になったところを逆位相境界という(結晶中の原子配列で位相が 180 度ずれた境界)。また逆位相境界で囲まれた範囲を逆位相ドメインという。この逆位相ドメインは強磁性で逆位相境界は反強磁性なので磁壁のピン留め効果で飽和しなかったと考えられる。

Fig. 4.6 及び Table 4.2 に磁化の温度依存性及び Fig. 4.6 から決定した各試料のキュリー温度の値を示す。15 T 磁場中熱処理試料のキュリー温度は 0 T 熱処理試料のキュリー温度と比較して増加した。これは B2 構造から L2₁ 構造への規則化を示唆している。

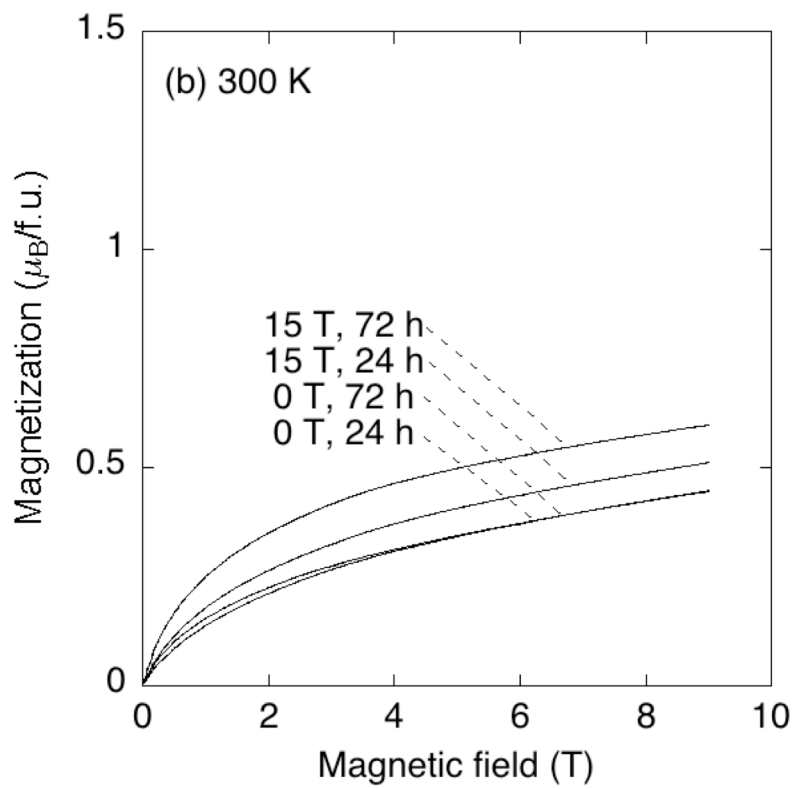
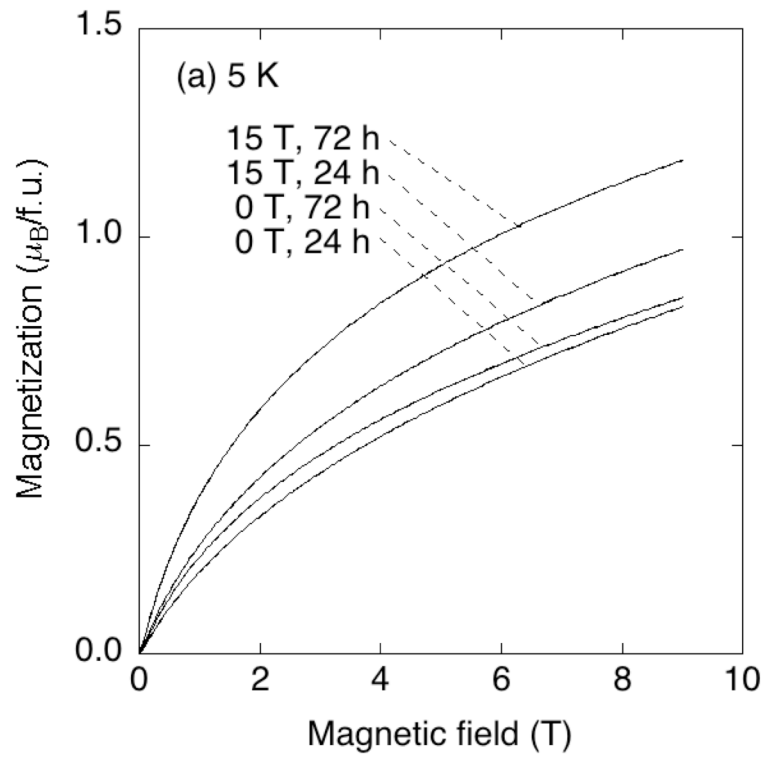


Fig. 4.4 673 K 下で磁場中熱処理試料の磁化測定結果。測定温度は(a)5 K、(b)300 K。

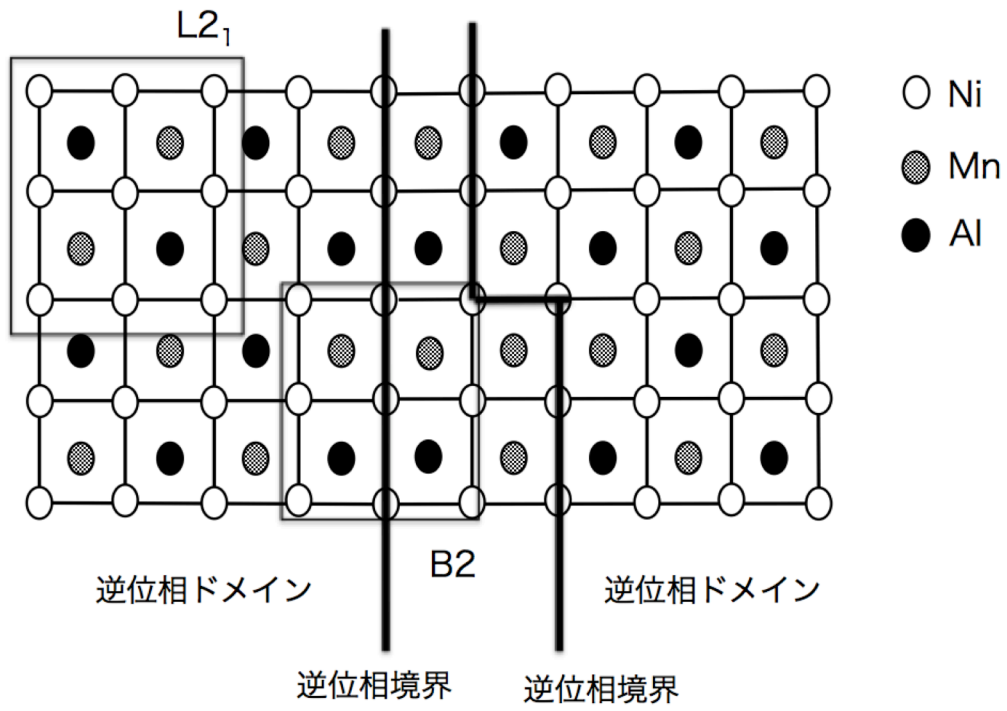


Fig. 4.5 Ni_2MnAl における逆位相ドメインと逆位相境界の関係。

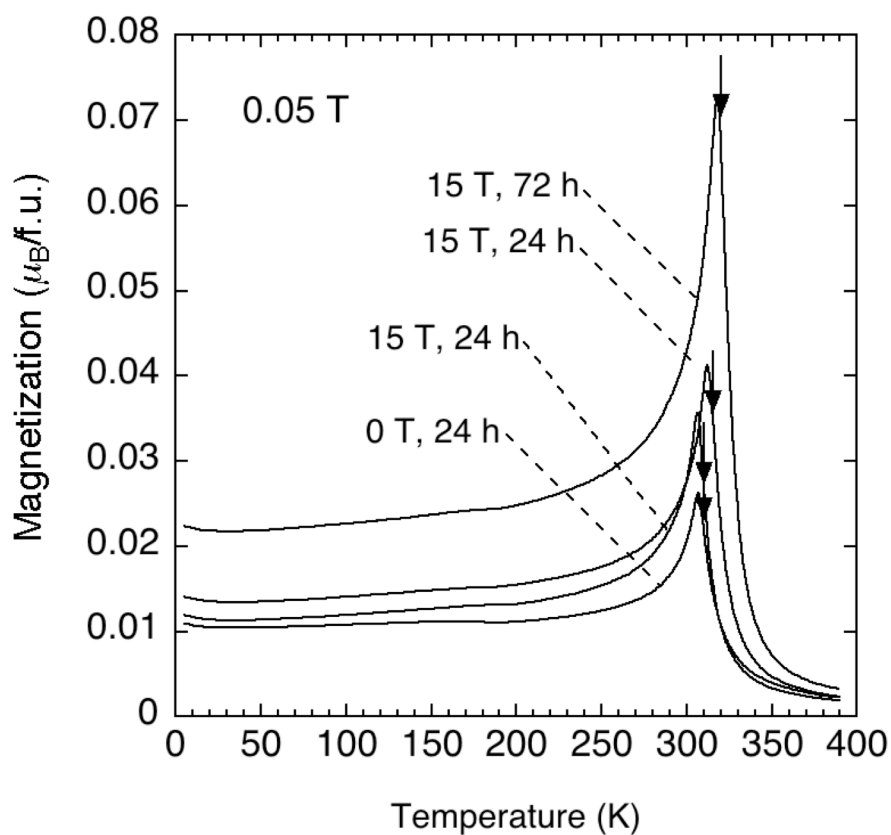


Fig. 4.6 磁化の温度依存性。印加磁場は 0.05 T で測定した。また図中の矢印は決定したキュリー温度の位置を示す。

Table 4.2. 各試料のキュリー温度。

試料名	キュリー温度
0 T, 24 h	310 K
15 T, 24 h	317 K
0 T, 72 h	310 K
15 T, 72 h	321 K

4.3 考察

4.3.1 Ni₂MnAl の磁場による規則化加速効果

規則不規則変態に与える磁場の影響として次の3つの要素が考えられる。1) 強磁性相の安定化による規則化温度の増加、2)規則化温度の上昇による最大規則度の増加、3)規則化の駆動力としての役割である。

ゼーマンエネルギーは3.1.1で示したように $T < T_c$ において、ゼーマンエネルギーは線形に増加した。これはこの温度において磁化が飽和していることから E_m^{mag} は

$$E_m^{mag} = MB \quad (4.1)$$

M は磁気モーメントで、 B は印加磁場である。これに対して $T_c < T$ において常磁性であるので

$$E_m^{mag} = \frac{1}{2} \chi B^2 \quad (4.2)$$

となる。

本研究において B2 構造及び L2₁ 構造は熱処理温度 673 K において、どちらも常磁性であり、 $\Delta E_m^{mag} = (\chi_{L2_1} - \chi_{B2})H^2$ になり、常磁性-強磁性の ΔE_m^{mag} に比べて小さくなる。

ここで規則度の温度依存性について考える。ホイスラー合金の規則度の温度依存性は Bragg-Williams-Gorsky 近似により説明される[4.5]。

Mn が 4a サイトを占める度合い f_{Mn} は

$$\frac{T}{T_t} = \frac{3\varphi_2 - 1}{\ln((1+3\varphi_2)/(3-3\varphi_2))} \quad (4.3),$$

$$f_{Mn} = \frac{3\varphi_2 + 1}{4} \quad (4.4).$$

と計算される。 T は温度、 T_t は規則化温度である。B2 構造のとき f_{Mn} は 0.5、L2₁ 構造のとき f_{Mn} は 1.0 となる。この式に基づいて計算した規則度の温度依存性について Fig. 4.7 に示す。Sutou らの報告を元に T_t は 774 K としてこれを基準とした[1.33]。

Fig. 4.7 によると規則化温度 T_t を 10 K 増加させても、今回の熱処理温度 673 K において規則度は 0.01 しか変化しない。Fig. 4.8 に 673 K における f_{Mn} の規則化温度依存性を示す。0.1 規則度を増加させるには、 T_t を 100 K 増加させる必要がある。したがって、得られる E_m^{mag} の値が小さく T_t の磁場変化も小さくなるので、磁場により最大規則度を上昇させる効果は小さいと考えられる。このことから規則化の駆動力として寄与している可能性が大きい。

規則化が均一に核生成すると仮定して、臨界核半径に与える磁場の効果を考察する。

半径 r の球形で核が生成する時自由エネルギーの変化 ΔG は、生成させた核のエネルギー変化と表面エネルギーの変化で記述できる[4.6, 4.7]。

したがって

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (4.5)$$

ΔG_v は生成された核の自由エネルギーの変化量、 γ は表面エネルギーである。

これらのエネルギーと核の半径 r の関係を Fig.4.9 に示す。図中の極大値の値は (4.5) 式を微分して

$$0 = 4\pi r^2 \Delta G_v + 8\pi r \gamma \quad (4.6)$$

この式を解くと臨界核半径 r^* は

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (4.7)$$

核の半径が大きくなると核は成長し、小さいときは消滅する。また臨界核半径での自由エネルギーは(4.7)を(4.5)に代入して、

$$\Delta G^* = -\frac{16}{3} \frac{\gamma^3}{(\Delta G_v)^2} \quad (4.8)$$

となりこのエネルギーが臨界の自由エネルギーである。

この臨界エネルギーに対する磁場の効果は ΔG_v にゼーマンエネルギーを加えて、

$$\Delta G^* = -\frac{16}{3} \frac{\gamma^3}{(\Delta G_v - \Delta E_m^{mag})^2} \quad (4.9)$$

と書くことができる。これを元に考えると、核生成に対する磁場の寄与は 2 乗であり大きくなる。不均一核生成において、接触角 θ のの寄与を考えると、

$$\Delta G^* = -\frac{16}{3} \frac{\gamma^3}{(\Delta G_v - \Delta E_m^{mag})^2} \left[\frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \right] \quad (4.10)$$

したがって Ni₂MnAl に対する磁場の寄与を核生成に対する磁場効果であるとすると臨界核半径は減少する。また XRD の結果から結晶成長は抑制される。Fig.4.10 に Ni₂MnAl の規則・不規則変態の磁場効果のモデルを示す。まず 0 T 中において B2 構造が規則化して L2₁ 構造の核が現れる。その後 L2₁ 構造の核は大きくなる。これに対して 15 T では臨界核半径が減少することで小さな L2₁ 構造の核が多数現れ、試料全体として磁化の増加が起こる。また結晶成長は抑制されるので XRD から求めた結晶子の大きさが小さくなったと考えられる。

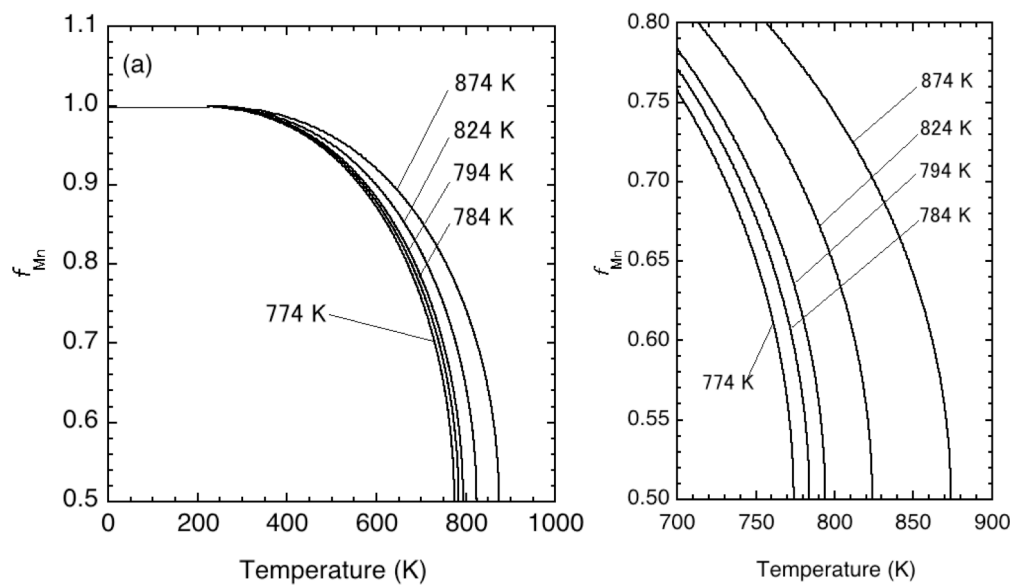


Fig. 4.7(a)規則度の温度依存性及び(b)規則化温度付近の拡大図。

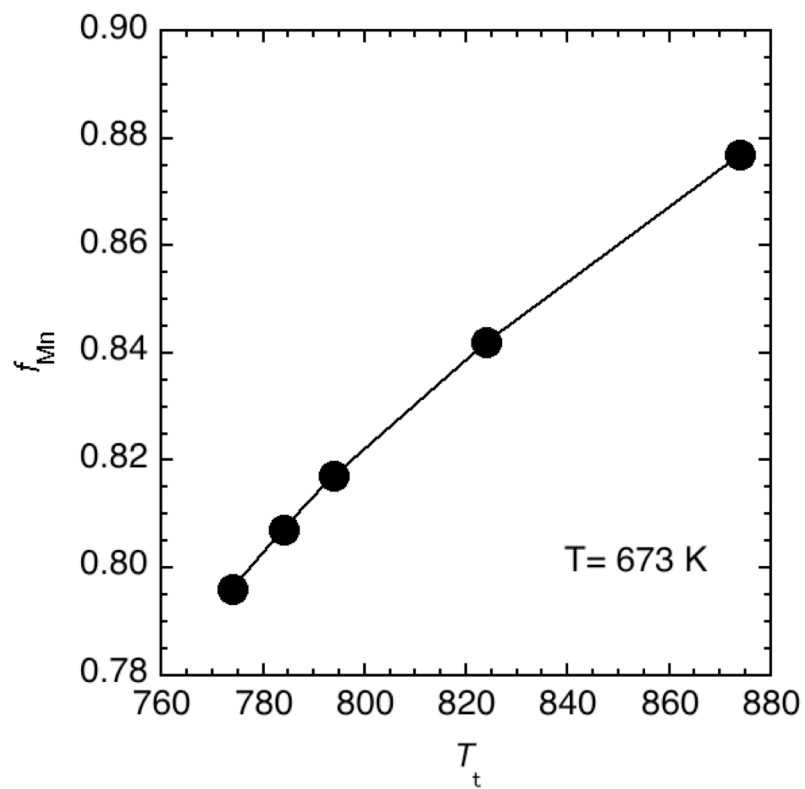


Fig. 4.8 673K における f_{Mn} の規則化温度依存性。

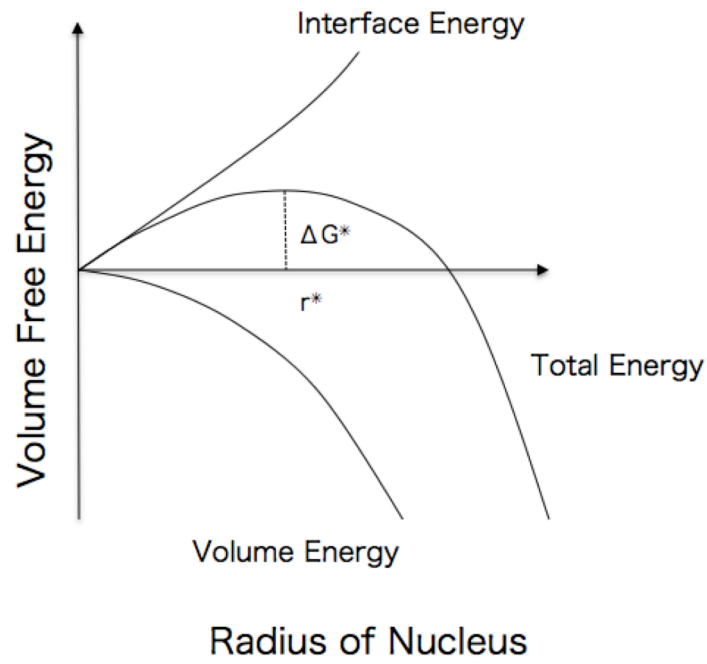


Fig. 4.9 核生成理論におけるエネルギーの核の半径 r 依存性 [4.6]。

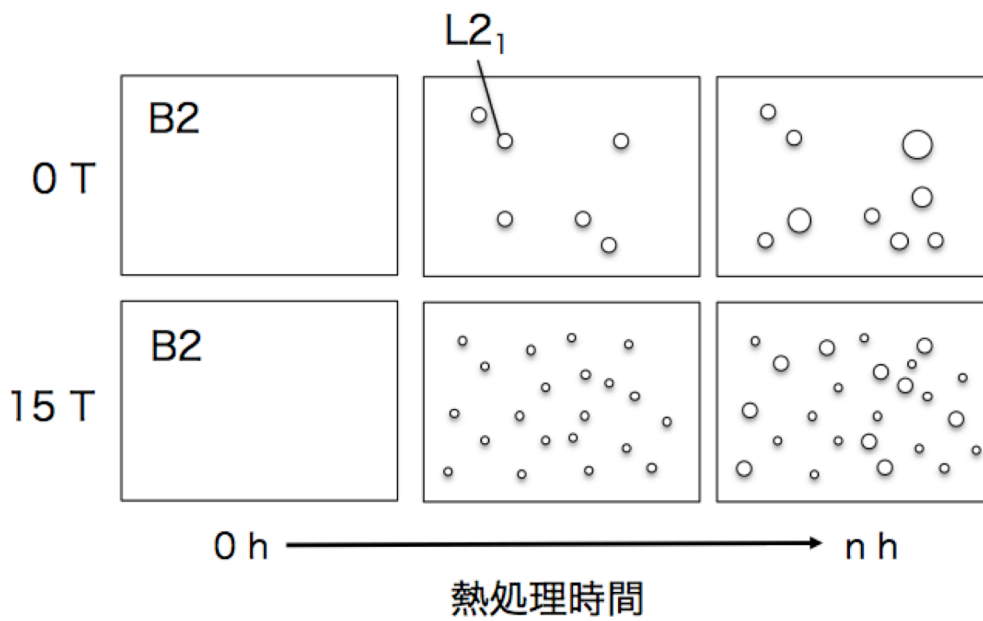


Fig. 4.10 Ni_2MnAl の規則・不規則変態の磁場効果のモデル。

4.3.2 Ni₂MnAl の最適な熱処理条件

ここまでの考察から磁場中合成について考察する。Ni₂MnAl において磁場により規則化が加速されることが示唆された。したがって、熱処理時間を短縮することができる。

MnAl および Ni₂MnAl は、どちらもゼーマンエネルギーの利得が小さいが駆動力として働いていることが示唆された。特に規則化はゼーマンエネルギーが小さくても、大きな相転移加速効果が確認されたことから、常磁性であっても原子拡散が十分に起こる温度で、強磁性相の T_C 以上での常磁性磁化率と反強磁性相の Neel 温度 T_N 以上での常磁性磁化率の差を利用し規則化を加速できることが考えられる。

4.4 小括

本章では Ni_2MnAl に対する磁場中熱処理効果に関わる以下の結果を得た。

1. XRD 測定から $L2_1$ 構造に伴う超格子ピークは確認されなかった。
2. 得られたデータをシェラーの式で結晶子を計算したところ結晶子サイズは磁場中において減少することが明らかになった。このことから結晶成長は磁場印加により抑制されていることを見出した。
3. Ni_2MnAl の B2 構造に対して磁場中熱処理を行なった。得られた試料の磁化は熱処理中の磁場の大きさに従い増加することが確認された。これは B2 構造から $L2_1$ 構造への規則化が加速したためであると考えられる。
4. 磁化測定において、9 T まで磁場印加したにも関わらず磁化曲線は飽和しなかった。これは強磁性と反強磁性による交換相互作用のためであり、 $L2_1$ 構造の逆位相ドメインと B2 構造の逆位相境界で磁壁の移動が妨げられるためであると考察した。
5. キュリー温度は磁場中熱処理試料が高いことから、磁場印加によって B2 構造から $L2_1$ 構造への規則化が加速したため磁化が増加しキュリー温度が上昇したと考察した。
6. 規則化に対するゼーマンエネルギーの寄与を明らかにするため BWG 近似による規則度の温度依存性を計算した。今回の熱処理温度 673 K で規則度を 0.1 増加させるには 100 K の規則化温度上昇が必要であり、常磁性-常磁性の規則化では困難であると導かれた。
7. 磁場が駆動力として作用していると考え、核生成に対する磁場効果が検討された。臨界角半径が磁場で減少することから磁場により核生成が加速され小さな核が多数析出する。その後の結晶成長は磁場により抑制されるというモデルが考えられ、XRD による結晶子サイズの減少、磁場中熱処理による磁化の増加と矛盾のないモデルである。

4 章参考文献

- [4.1] R. Kainuma, M. Ise, K. Ishikawa, I. Ohnuma and K. Ishida, "Phase equilibria and stability of the B2 phase in the Ni-Mn-Al and Co-Mn-Al systems" *J. alloy. compd.*, **269**, 173 (1998).
- [4.2] B. D. Cullity, 松村源太郎 (訳), "新版 X線回折要論", アグネ承風社 (1980).
- [4.3] C. Paduani, A. Migliavacca, M.L. Sebben, J.D. Ardisson, M.I. Yoshida, S. Soriano, and M. Kalisz "Ferromagnetism and antiferromagnetism in $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Al_{1-y}$ alloys" *Solid State Commun.* **141**, 145 (2007).
- [4.4] T. Yano, Y. Murakami, R. Kainuma and D. Shindo "Interaction between Magnetic Domain Walls and Antiphase Boundaries in $Ni_2Mn(Al,Ga)$ Studied by Electron Holography and Lorentz Microscopy" *Mater. Trans.*, **48**, 2636 (2007).
- [4.5] R.Y. Umetsu, K. Kobayashi, R. Kainuma, Y. Yamaguchi, K. Ohoyama, A. Sakuma, and K. Ishida, "Powder neutron diffraction studies for the $L2_1$ phase of Co_2YGa (Y= Ti, V, Cr, Mn and Fe) Heusler alloys" *J. Alloy. Compd.* **499**, 1 (2010).
- [4.6] 山本 道晴, "材料の速度論" 内田老鶴圃 (2015).
- [4.7] H. Fujii, V.A. Yardly, T. Matsuzaki and S. Tsurekawa: *J. Mater. Sci.* **43**, 3837 (2008).

第5章 総括

本論文では、 $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ の磁場中状態図計算、 $\text{Mn}_{52}\text{Zn}_3\text{Al}_{45}$ の磁場中熱処理効果、 $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}\text{C}_2$ の直接合成、 Ni_2MnAl の磁場中熱処理効果について明らかにした。得られた研究成果をMn-Alの磁場効果と Ni_2MnAl の磁場効果でそれぞれ以下に総括する。

1. Mn-Alの磁場効果

本研究では $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ 磁場中状態図の計算を行い、670 Tで強磁性 τ 相が平衡相になることを見出した。磁場により状態図上に新たな相が現れる報告はこれまでにない。これにより非平衡相であっても磁場で平衡相になることが明らかになった。一方で ϵ - τ 相転移加速効果は15 Tでも可能であり、駆動力として磁場が寄与することが示唆された。したがって、非平衡相(常磁性)から非平衡(強磁性)への磁場効果は加速効果であると考えられる。しかし τ 相を平衡相にするには磁場が低く得られるゼーマンエネルギーが小さいため現在のところ、磁場中熱処理で平衡 τ 相を実現するのは困難である。

$\text{Mn}_{52}\text{Zn}_3\text{Al}_{45}$ における623 K、15 T、3 h熱処理と、 $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ における623 K、15 T、48 h熱処理は同程度の磁化を有する試料の合成が可能である。したがって、Zn置換により ϵ - τ 相転移加速効果として6.3%まで熱処理時間を短縮できた。また $\text{Mn}_{52}\text{Zn}_3\text{Al}_{45}$ における623 K、15 T、3 h熱処理と $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ 無置換試料の623 K、0 T、168 h熱処理と同程度の磁化であり、Zn置換と磁場を合わせることで最大1.8%まで熱処理時間の短縮が可能である。しかし、 τ - β 相転移抑制効果に対してZn置換では β 相が安定化するため打ち消される。よって、Zn置換試料で磁場による τ - β 相転移抑制効果を観察するには β 相が安定化を打ち消す程度の磁場が必要であり、本研究では10 T-15 Tにおいて τ - β 相転移抑制効果が可能である。

$\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}\text{C}_2$ の直接合成について、873-1273 Kの温度で一回の熱処理で合成することに成功した。急冷実験により ϵ - τ 相転移で τ 相が得られたことが示唆された。またAl-Mnの状態図と実験結果を比較し ϵ 相が安定化していることが考察された。 $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}\text{C}_x$ において、 $x = 4$ が最大の磁化を示した。また熱分析により、Zn置換は τ 相が ϵ 相に対して安定化しているのに対して、C添加は ϵ 相が τ 相に対して安定化

した。このことからC添加では磁場による ϵ - τ 相転移加速効果が打ち消されて確認されないと考察した。

これらの結果から、 ϵ - τ 相転移に対する磁場効果は加速効果であり、Zn置換試料で磁場中熱処理することにより τ 相を合成することが最適な合成手法であると結論づけられた。

2. Ni_2MnAl の磁場効果

B2構造から $L2_1$ 構造への規則化は磁場により加速された。したがって非平衡相(常磁性)から平衡相(強磁性)への規則化は磁場により加速される。BWG近似により、磁場による最大規則度への影響は小さく駆動力として磁場が寄与していることが示唆された。結晶子サイズの評価から結晶成長が磁場印加により抑制されていることが示唆された。これらを元に Ni_2MnAl の磁場効果は核生成が加速され、小さなクラスターが多数合成されることで規則化が加速されると結論づけた。

謝辞

本研究は、鹿児島大学大学院理工学研究科総合理工学専攻に在学中、磁気物理学研究室において小山佳一教授・三井好古准教授の指導のもと行われました。

小山佳一教授には研究全般への助言をはじめとして実験方法、学会発表、論文添削など様々な面でご指導いただきました。特に、共同利用や学会発表等の機会を多く作っていただき、非常に良い環境で研究ができました。深く感謝いたします。

三井准教授には研究全般への助言をはじめとして論文添削など様々な面でご指導いただきました。特に、共同利用の際は様々な装置の使い方や実験方法など丁寧に教えていただきました。深く感謝いたします。

廣井政彦教授には専攻ゼミナールで様々なご指摘をいただき研究の遂行に役立ちました深く感謝いたします。

東北大学工学研究科の及川勝成教授には特に磁場中状態図計算においてお世話になりました。実験結果に基づいて状態図の議論していただき、 MnAl の磁場効果について様々な知見が得られました。深く感謝いたします。

東北大学金属材料研究所の梅津理恵教授には特に PPMS 実験においてお世話になりました。実験後には結果について議論していただき、 Ni_2MnAl についての理解も深くなりました。深く感謝いたします。

名古屋大学工学研究科の水口将輝教授には特に MnAlC および MnAlZn の磁化測定においてお世話になりました。深く感謝いたします。

東北大学金属材料研究所の高橋弘紀助教には超電導マグネットを使用した実験において、装置の使用方法等のご指導いただきました。深く感謝いたします。

茨城工業高等専門学校の小野寺礼尚准教授には、高温 VSM 測定の試料準備からの確にご指導いただきました。深く感謝いたします。

鹿児島大学研究アイソトープ実験施設の尾上さんには、研究のみならず様々なご相談、時に談笑させていただきました。感謝いたします。

この研究室で多くの先輩や後輩に出会い、研究や学生生活を支えて頂きました。感謝いたします。

最後に学生生活を支えてくれた家族に深く感謝申し上げます。