日本金属学会誌 第 49 卷 第 7 号 (1985) 558-561

Mn-Sn 系合金の磁性と熱膨張*

中山孝文** 増本 量** 菊地紀雄**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 49, No. 7 (1985), pp. 558-561

Magnetic Properties and Thermal Expansion of Mn-Sn Alloys*

Takafumi Nakayama**, Hakaru Masumoto** and Michio Kikuchi**

The magnetization, the linear thermal expansion and the hardness of Mn-Sn alloys cooled down to room temperature in a furnace after homogenizing at 1070 K for 10.8 ks were investigated. Mn-23.8-24.4%Sn alloys show a stable η -single phase with a hexagonal structure and are ferromagnetic at room temperature. The alloys containing Sn more than 24.4% show a structure mixed with a ferrimagnetic hexagonal ζ phase. The Mn-Sn alloy with an η -single phase shows a maximum value of the magnetization of $0.4 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ in a wide temperature range below the Néel point. In the mixed phase alloy, the Curie point of ferrimagnetism appears below the anti-ferromagnetic transition point, and the magnetization increases abruptly with decrease of the temperature. The linear thermal expansion of the Mn-Sn alloys with an η phase exhibits a relatively low coefficient below the Néel point. A maximum value of spontaneous volume magnetostriction of 0.7×10^{-2} was obtained in the Mn-24.4%Sn alloy. This value is about a half of that of the Invar type Mn-Ge alloys. The Vickers hardness of Mn-Sn alloys shows a minimum value of about 300 in the vicinity of the η phase region, and the hardness rapidly increases on the lower Sn side.

(Received September 17, 1984)

Keywords: Invar, thermal expansion, manganese-tin alloys, hexagonal alloy, antiferromagnetism, magnetization, hardness

I. 緒 言

従来、六方晶で $D0_{19}$ 型の結晶構造をとり、スピンの三角配列に基づく弱い強磁性が寄生するような磁気構造を有する反強磁性合金として $\text{Mn}_3\text{Ga}^{(1)}$, $\text{Mn}_3\text{Ge}^{(2)}$ あるいは Mn_3Sn 合金⁽⁴⁾⁽⁵⁾ などが知られている。そのうち Mn-Ga 系合金に関しては既に増本らによって状態図⁽⁶⁾、磁性ならびに熱膨張⁽⁷⁾および弾性⁽⁸⁾等の研究が行われ、その結果 Mn_3Ga の組成で弱いインバー特性が見出されている。また、Mn-Ge 系合金については著者らが詳細な研究を行い、 $\text{Mn}_{3.25}\text{Ge}$ を中心とした ϵ 相の組成領域で顕著なインバー特性を見出している⁽⁹⁾⁻⁽¹²⁾。しかし Mn-Sn 系合金についてはこれまで、偏極中性子回折を用いた実験⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾や磁性の研究⁽¹⁶⁾によって磁気構造は詳しく調べられているが、熱膨張との関連においては研究されていない。よって著者らは η 相 $\text{Mn}_{3.1}\text{Sn}$ を中心組成とする反強磁性領域の合金 (Fig. 1 の状態図⁽¹⁷⁾参照) について磁性および熱膨張を検討した。

II. 試料ならびに実験方法

合金の原料としては純度 99.9% 以上の金属 Sn および

99.8% 以上の電解 Mn を用いた。まず、これらの原料を Tammann 炉を用い表面に Ar ガスを吹きつけながら溶解した後、内径 $\phi 2.5 \sim 3 \text{ mm}$ の石英管中に吸い上げ、長さ約

Fig. 1 Phase diagram of Mn-Sn system.

** 財団法人電気磁気材料研究所 (The Research Institute of Electric and Magnetic Alloys, 2 Yagiyama-minami, Sendai 982)

* 1983 年 4 月日本金属学会東京大会に発表; 財団法人電気磁気材料研究所研究報告第 146 号

100 mm の丸棒を得た。次に合金は均質化処理のためいずれも高純度 Ar ガスとともに石英管中に封入して約 1070 K (800°C) で 10.8 ks (3 h) 加熱し、炉冷して測定に供した。また、325 mesh の粉末とした合金をやはり高純度 Ar ガスとともに石英管中に封入し、1070 K に 1.8 ks (30 min) 加熱後炉冷して X 線回折用試料とした。試料の組成は 20.8~33.3%Sn† (Mn_{3.8}Sn~Mn₂Sn) の範囲であった。熱膨張は横型全膨張計により、磁性は磁気天秤を用い約 800 kA/m の磁界中で、いずれの場合も約 120~670 K の温度範囲を 27.8×10^{-3} K/s (100°C/h) 以下の加熱、冷却速度で測定した。結晶構造は CuK α による X 線ディフラクトメータ法により求めた回折図形から決定した。

III. 実験結果ならびに考察

1. X線解析による相状態の確認

20.8~33.3%Sn を含む合金について、まず相状態を確認するため 1070 K から炉冷し常温で CuK α X 線による回折図形を求めた。その結果、Sn 含有量が 23.8~24.4% の合金は六方晶の η 単相であるが 25.0% 付近から六方晶の ζ 相が僅かずつ混在し始め、30.3%Sn では Mn₂Sn 規則相と考えられる回折線⁽¹⁸⁾も見出され複雑な状態となる。 η 相 Mn-24.4%Sn (Mn_{3.1}Sn) 合金の回折線から求めた格子定数は $a=5.684$ Å, $c=4.540$ Å および $c/a=0.79$ であった。これらは Yasukochi⁽¹⁸⁾が六方晶の D0₁₉ 型 (21.4 at%Sn) 合金 Mn_{3.67}Sn で得た $a=5.675$ Å, $c=4.529$ Å および $c/a=0.798$ に近い値である。

2. 磁 化

Fig. 2(a), (b) には、1070 K で 10.8 ks 間均質化処理後炉冷した Mn-Sn 系合金のうち代表的な数種の合金について、磁化 σ を約 120~670 K の温度範囲で測定した結果が示してある。Mn-23.8 および 24.4%Sn 合金の磁化は、Fig. 2(a) に見るよういづれも温度とともに最初僅かに減少した後 T_i 点で急に増加して広い温度範囲で極大値約 0.4×10^{-6} Wb $\cdot$ m $\cdot$ kg $^{-1}$ を示すが、 T_N 点直前で急減して 0.3×10^{-6} Wb $\cdot$ m $\cdot$ kg $^{-1}$ 程度の値となり、さらに温度が高くなると単調に減少するのみとなる。Krén⁽⁵⁾は中性子回折と磁性の研究から、Mn-23.3~24.2%Sn 合金が安定な η 相を有する事を見出し、その η 相合金がある温度において長周期の反強磁性構造からスピンの三角形に配列する特殊構造へ転移し、その特殊構造は温度 T_N に磁気変態点を有するとしているが、Fig. 2(a) に示した T_i および T_N 点は彼らの結果と良く一致している。つぎに、Fig. 2(b) の曲線には T_N 点の他にフェリ磁性相の磁気変態点 T_C が現われている。そして図に見るようい Mn-25.0 あるいは 30.3%Sn 合金の磁化は冷却とともに T_N 点以下で急激に増加しており、特に後者の場合、100 K 付近で約 30×10^{-6} Wb $\cdot$ m $\cdot$ kg $^{-1}$ の大きな値になっている。これは、Sn が 24.4% 以上ではその濃度の増加とともにフェリ磁性の ζ 相が現われ始め、30.3%Sn の組成になるとその濃度が極めて高くなるためと考えられる。したがって T_N 点は Sn 濃度の増加にともなって不明瞭になり、逆にフェリ磁性の Curie 点 T_C が明瞭になる。なお、著者らが σ - T 曲線から求めた T_N 点は Krén⁽⁵⁾の結果とは殆んど一致するが Hansen の状態図⁽¹⁹⁾に示された 390 K とは多少異なっている。

Fig. 2(a), (b) Temperature dependence of magnetization of Mn-Sn alloys furnace-cooled after annealing at 1070 K for 10.8 ks.

Fig. 3 には 1070 K で 10.8 ks 間均質化処理後炉冷した Mn-Sn 系合金の 120~670 K 間における熱膨張 - 温度曲線が示してある。加熱および冷却の速度は 27.8×10^{-3} K/s であった。図に見るようい、22.7~27.8%Sn を含む合金の加熱曲線はいずれもよく類似しており、初め温度とともに急速に増加するが、反強磁性 η 相の Néel 点に相当する約 420 K 付近ではその速度が緩慢となりその後は再び急速に増加する。つぎに、約 670 K から冷却すると加熱曲線に沿って収縮し、変化は可逆的であることがわかる。しかし Sn 量が 22.7% 以下では β -Mn が、また 27.8% 以上では ζ 相が僅かずつ混入してくるため熱膨張の異常はその混入量とともに小さくなる。一方、Fig. 2 に示した反強磁性遷移温度 T_i 点あるいはフェリ磁性転移点 T_C は曲線上には明瞭には現われない。

3. 熱 膨 張

つぎに、これらの合金のうち特に Mn-24.4%Sn 合金において熱膨張の異常が著しいので、異常を示さない常磁性

† 本論文の成分組成は元素の純度以外はすべて at% で表わす。

Fig.3 Linear thermal expansion curves of Mn-Sn alloys furnace-cooled after annealing at 1070 K for 10.8 ks.

Fig.4 Temperature dependence of the thermal expansion coefficient of Mn-24.4%Sn and Mn-23.2%Ge alloy furnace-cooled at 1070 K for 10.8 ks.

状態の膨張曲線 $(\Delta L/L)_P$ (点線), と比較し $\omega_S = 3\{(\Delta L/L) - (\Delta L/L)_P\}$ によって 77 K における自発体積磁歪 ω_S を求めてみた。その結果, ω_S の値は 0.7×10^{-2} となり Mn-Ge 系インバー合金⁽⁹⁾, 強磁性 Fe-Ni 系合金⁽²⁰⁾あるいは Fe-Pt 系合金⁽²¹⁾などの約 1/2 程度の値であることがわかった。

Fig.4 には, Fig.3 の熱膨張曲線のうち Mn-24.4%Sn 合金について 20 K 毎に線熱膨張係数 α を求め, 温度に対して描いた結果が示してある。なお同図には比較のために

顕著なインバー特性を示す反強磁性 Mn-23.2%Ge 合金の結果⁽⁹⁾もあわせて掲げておいた。図に示すように, α は T_N 点直下で鋭い極小を形成し, これを中心として異常膨張部分が温度に対して扇形に広がっている。その異常膨張部分を Mn-Ge 合金の場合と比較すると約 1/2 の大きさに過ぎないが, 明らかに T_N 点を中心として比較的大きな正の自発体積磁歪をもつことがわかる。

Fig.5 は各試料について求めた $\alpha_{\min}$ と Sn 濃度との関係を示している。図に見るように, $\alpha_{\min}$ は Sn が約 25% 付近で一つの極小値約 $6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ を示し, それより低濃度側あるいは高濃度側でも隣接する他の相の影響を受けるため急に大きくなっている。すなわち, この極小値を示す組成を中心とした極狭い範囲でのみ熱膨張異常が観測される。他方, 室温付近における同組成の熱膨張係数は約 13×10^{-6} であって実用的な値よりはかなり大きい。

Fig.5 Concentration dependence of the minimum value of thermal expansion coefficient $\alpha_{\min}$ obtained from figure 3.

このように Mn-Sn 系合金は $\text{Mn}_{3.1}\text{Sn}$ を中心とする η 相領域で熱膨張異常を示すが, その異常は三角スピン配列を有する反強磁性の大きな磁気体積効果によって現われるものと考えられる。

4. 硬 度

機械加工の可能性を検討するためにその目安となる硬度を測定した。Fig.6 は 1070 K で 10.8 ks 間加熱後炉冷した Mn-Sn 系合金について室温で測定したビッカース硬度 H_V (荷重 4.9N) の Sn 濃度依存性を示している。図にみるように硬度は Sn 濃度約 22% から 24% の範囲で約 300 の一定した低い値を示すが, η 相領域の始まる 24% 付近から Sn 量とともに直線的に増加する。しかし別の六方晶構造をとる η 相領域に変わっても顕著な変化は認められない。他方, 22%Sn 以下においては β -Mn の影響を強く受け値は Sn 量の減少とともに急に高くなる。このように Mn-Sn 系合金は, 同じ六方晶構造を成す Mn-Ge 系合金と異なり⁽⁹⁾, 比較的小さな熱膨張係数を示す η 相領域でも硬度は割合

Fig.6 Micro-Vickers hardness of Mn-Sn alloys furnace-cooled after annealing at 1070 K for 10.8 ks.

低い。しかしながら本系合金は本質的に脆く、引張強度も当然低い。そのため、高温における鍛造加工は難しい。これを改善するためには、第3元素添加の効果あるいは熱処理の影響等を詳しく調べなければならない。

IV. 総 括

Mn-Sn 系合金中主として η 相を中心とする合金について、1070 K に 10.8 ks 間加熱し、炉冷の処理を施した後、結晶構造、磁性、熱膨張および硬度を測定して次の結果を得た。

(1) 約 23.8~24.4% の Sn を含む Mn 合金は常温で反強磁性の六方晶構造を有する η 単相で安定であるが、Sn 量が増して 24.4% 以上になるとフェリ磁性の六方晶構造を有する ζ 相が混在し始める。

(2) Mn-Sn 系合金の磁化は、 η 相の場合低温の Néel 点以下で広い極大値 $0.4 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ を示すが、Sn 量が増して ζ 相が混在してくると Néel 点以下に明瞭なフェリ磁性の Curie 点が現われ、その温度以下では急激に増加する。

(3) Mn-Sn 系合金の熱膨張は η 相合金の場合 Néel 点以下でインバー型の異常を示すが、 η 相および η に富む相以外の合金ではその異常が見られない。

(4) Mn-Sn 系合金の自発体積磁歪は 24.4% Sn を含む合金の 0.7×10^{-2} が最も大きく、その値は他の強磁性インバ

ー合金ならびに反強磁性 Mn-Ge 系インバー合金の約 $\frac{1}{2}$ に達する大きさである。

(5) Mn-Sn 系合金のビッカース硬度は η 相付近の領域で約 300 の低い値を示すが、その前後の組成では他の相の影響を受け急激に高くなる。しかし、硬度の低い η 相領域の合金においてもその脆性は高く、引張強度も低いため鍛造加工は難しい。

文 献

- (1) E. Krén and G. Kádár : Solid State Commun., **8** (1970), 1653.
- (2) S. Tomiyoshi, Y. Yamaguchi and T. Nagamiya : J. Mag. Mag. Mat., **31-34** (1983), 629.
- (3) G. Kádár and E. Krén : Intern. J. Magnetism, **1** (1971), 143.
- (4) G. J. Zimmer and E. Krén : *Magnetism and Magnetic Materials*, 1971, AIP Conf. Proc. No. 5, American Inst. of Physics, New York, (1972), p. 513.
- (5) E. Krén, J. Paitz, G. Zimmer and É. Zsoldos : Physica, **80B** (1975), 226.
- (6) 増本 量, 渡辺 清, 三寺正雄 : 日本金属学会誌, **42** (1978), 169.
- (7) 増本 量, 渡辺 清, 三寺正雄 : 日本金属学会誌, **42** (1978), 474.
- (8) 増本 量, 渡辺 清, 三寺正雄 : 日本金属学会誌, **43** (1979), 361.
- (9) 増本 量, 菊地紀雄, 中山孝文 : 日本金属学会誌, **46** (1982), 291.
- (10) 増本 量, 菊地紀雄, 中山孝文 : 日本金属学会誌, **46** (1982), 999.
- (11) 増本 量, 中山孝文, 菊地紀雄 : 日本金属学会誌, **48** (1984), 442.
- (12) 中山孝文, 増本 量, 菊地紀雄 : 日本金属学会誌, **49** (1985), 84.
- (13) S. Tomiyoshi : J. Phys. Soc. Japan, **51** (1982), 803.
- (14) S. Tomiyoshi and Y. Yamaguchi : J. Phys. Soc. Japan, **51** (1982), 2478.
- (15) T. Nagamiya, S. Tomiyoshi and Y. Yamaguchi : Solid State Commun., **42** (1982), 385.
- (16) E. Wachtel and R. Ulrich : Z. Metallk., **59** (1968), 227.
- (17) *Metals Hand Book*, 8, Metallography, Structures and Phase Diagrams 8th Edition. A.S.M. Handbook Committee, American Society for Metals, Metals Park, Ohio 44073. p. 318.
- (18) K. Yasukochi, K. Kanematsu and T. Ohoyama : J. Phys. Soc. Japan, **16** (1961), 1123.
- (19) M. Hansen : *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Book Corp. N.Y., (1958), p. 954.
- (20) G. Hausch : Phys. Status Solidi, (**a**) **18** (1973), 735.
- (21) K. Sumiyama, M. Shiga and Y. Nakamura : J. Mag. Mat., **12** (1979), 1.