The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	強磁性形状記憶合金Ni_2MnGaの応力-温度相図と各相の結晶構造
Author(s)	串田, 悠彰
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/23483
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

強磁性形状記憶合金 Ni_2MnGa の応力-温度相図と各相の結晶構造

2009 年

串田 悠彰

強磁性形状記憶合金 Ni_2MnGa の応力-温度相図と各相の結晶構造

2009 年

串田　悠彰

目次

第 1 章　序論 1
1.1　本研究の背景 1
1.1.1　Ni_2MnGa におけるマルテンサイト変態および
マルテンサイト相の性質 2
1.1.2　Ni_2MnGa において生成するマルテンサイト相および
中間相の結晶構造 9
1.2　本研究の目的 18
1.3　本論文の構成 19
参考文献 20

第 2 章　Ni_2MnGa 単結晶の一軸圧縮応力下における応力-温度相図 23
2.1　緒言 23
2.2　実験方法 24
2.2.1　試料作製 24
2.2.2　圧縮試験 26
2.2.3　一軸圧縮応力下における帯磁率測定 28
2.2.4　平衡応力および平衡温度の定義 29
2.3　実験結果 30
2.3.1　圧縮試験 31
2.3.2　一軸圧縮応力下における帯磁率測定 36
2.4　考察 38
2.5　結言 40
参考文献 41

第 3 章　Ni_2MnGa 単結晶における応力誘起変態の方位依存性 43
3.1　緒言 43
3.2　実験方法 44

3.3 実験結果 46
3.4 考察 48
3.5 結言 51
参考文献 52

第 4 章 透過型電子顕微鏡観察による Ni_2MnGa 単結晶の中間相、マルテンサイト相および X 相の結晶構造の調査 53
4.1 緒言 53
4.2 実験方法 55
4.3 実験結果 56
4.4 考察 64
4.5 結言 67
参考文献 68

第 5 章 中性子回折による Ni_2MnGa 単結晶の中間相、マルテンサイト相および X 相の結晶構造の調査 69
5.1 緒言 69
5.2 実験方法 71
5.2.1 試料作製 71
5.2.2 中性子回折実験 72
5.3 実験結果 74
5.3.1 零応力下における中性子回折実験 74
5.3.2 一軸圧縮応力下における中性子回折実験 77
5.4 考察 83
5.4.1 中間相、X 相およびマルテンサイト相における衛星反射の位置および強度の応力依存性ならびに温度依存性 83
5.4.2 Ni_2MnGa の X 相における非整合周期構造の起源 86
5.5 結言 88
参考文献 89

第 6 章　放射光 X 線回折による Ni_2MnGa 粉末試料の中間相およびマルテンサイト相の結晶構造の調査 91

6.1　緒言 91

6.2　実験方法 93

6.2.1　試料作製 93

6.2.2　放射光 X 線回折 94

6.3　実験結果 95

6.4　考察 97

6.5　結言 106

参考文献 107

第 7 章　総括 109

本研究に関する研究発表 111

謝辞 116

第 1 章

序論

1.1 本研究の背景

近年、強磁性形状記憶合金として知られる Ni_2MnGa に多くの関心が寄せられている。この合金はマルテンサイト変態と磁気的性質が密接に関連していること [1 - 3]、マルテンサイト変態に先立ち格子の軟化などいわゆる前駆現象を示すこと [4, 5]、異なる積層を持つ複数のマルテンサイト相（M 相）が存在すること [6 - 8]等の興味深い性質を示すことから、マルテンサイト変態を本質的に解明するのに適した合金であるとして、多くの研究がなされている。また、この合金はマルテンサイト相に磁場を印加することにより数 %もの大きな歪、いわゆる磁場誘起巨大歪が生じることから、上述した学術的な関心だけでなく工業的応用への観点からも多くの研究がなされている [9 - 10]。

以下において、これまでに報告されている Ni_2MnGa におけるマルテンサイト変態および生成するマルテンサイト相の結晶構造に関する研究について記述し、これを踏まえた本研究の目的について述べる。

1.1.1 Ni_2MnGa におけるマルテンサイト変態およびマルテンサイト相の性質

Ni_2MnGa におけるマルテンサイト変態に関する研究は、Webster らによる 1984 年の報告から始まる。彼らは Ni_2MnGa の磁化測定、中性子回折実験、光学顕微鏡観察により、ホイスラー構造（$L2_1$ 型構造）の母相（P 相）がキュリー温度（T_C = 376 K）において強磁性母相へ磁気変態を起こし、約 202 K において擬正方晶マルテンサイト相へ熱弾性型マルテンサイト変態を起こすことを見出した [1]。彼らの測定した磁化の温度依存性を図 1-1 に示す。この図からわかるように、印加磁場が 8 kOe（0.64 MAm^{-1}）よりも低い場合には、マルテンサイト変態にともない磁化の急激な減少が現れ、印加磁場が 16 kOe（1.27 MAm^{-1}）の場合には、マルテンサイト変態にともない磁化はわずかに増加する。この結果は、マルテンサイト相が大きな結晶磁気異方性を有する強磁性相であることを示している。すなわち、低磁場下における磁化の急激な減少は、母相の結晶磁気異方性と比較してマルテンサイト相のそれが大きいことに起因し、高磁場下における磁化のわずかな増加は、母相とマルテンサイト相の飽和磁化の差に起因する。

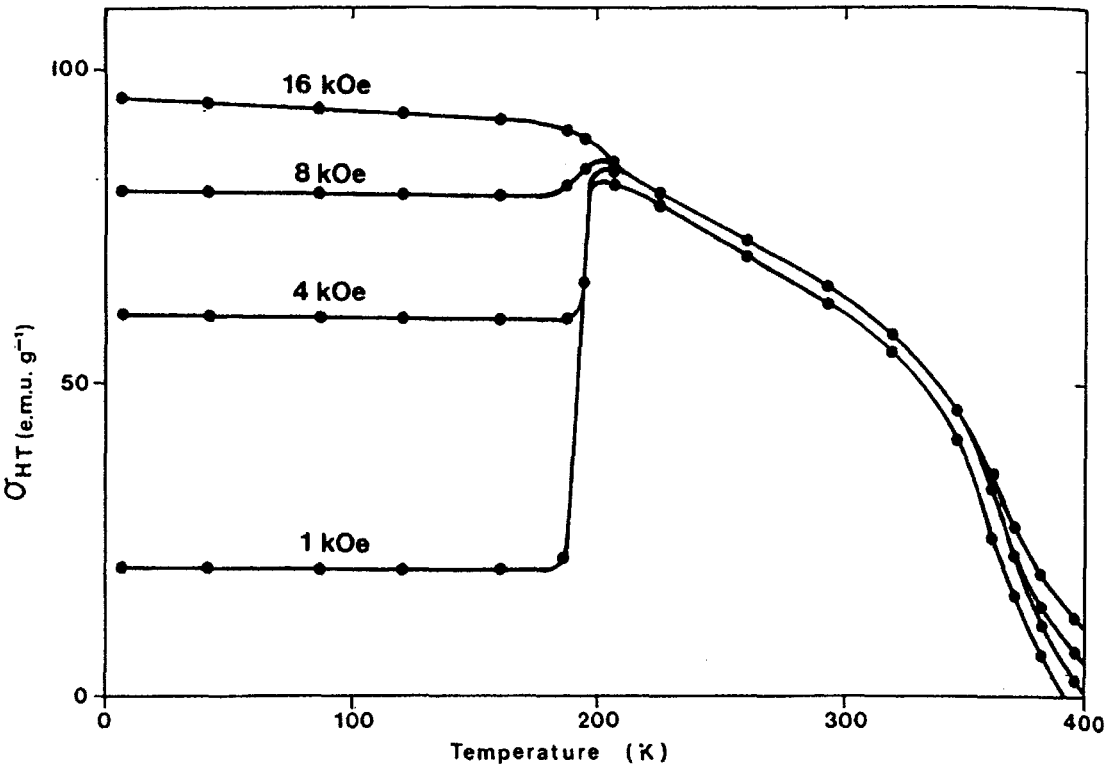


図 1-1　異なる磁場下における Ni_2MnGa の磁化の温度依存性 [1]

この母相からマルテンサイト相への変態は中間相（I 相）と呼ばれる相を経由して起こることが Zheludev らにより報告されている。彼らは 1995 年に中性子弾性散乱実験により、図 1-2 に示すように Ni_2MnGa のマルテンサイト変態に先立ちζ= 1/3[1 1 0]*付近に衛星反射が現れることから(注)、母相とマルテンサイト相の間に新しい相が存在すると考えた [4]。この相は中間相と呼ばれ、その存在は他の多くの研究者によっても確認されている。また、彼らは中性子非弾性散乱実験により、母相から中間相への変態にともない TA_2 フォノンの軟化が生じることを示し [4]、図 1-3 に示すように TA_2 フォノン分散曲線の軟化位置ζ= 1/3[1 1 0]*と中間相の衛星反射位置が近いことから、TA_2 フォノンの軟化は中間相への変態の前駆現象の可能性があると考えた。この考えは、中間相への変態にともない弾性定数、熱膨張係数等の物性値の異常が確認できることから、他の多くの研究者から支持されている [11 - 14]。

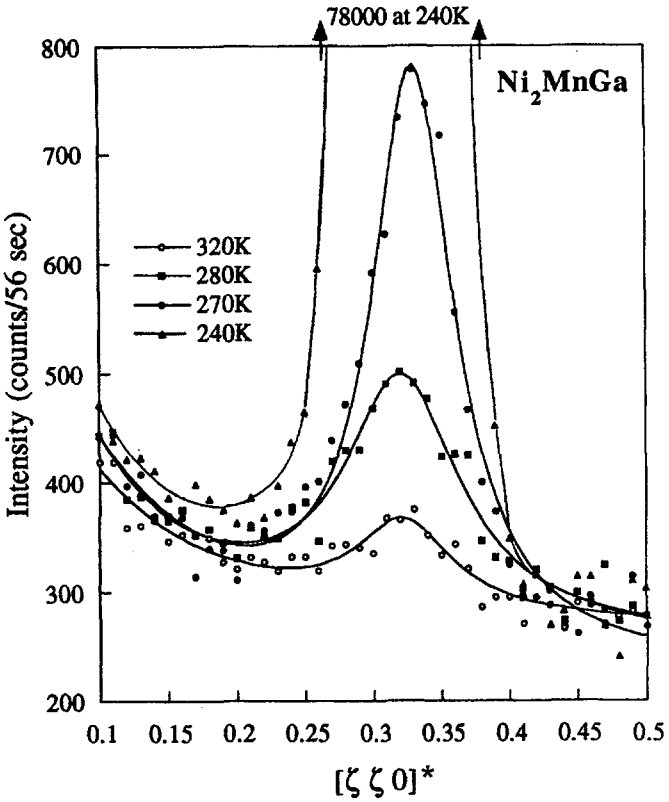


図 1-2　各温度における Ni_2MnGa の中性子回折プロファイル [4]

(注) 本論文では逆空間における方向を[*h k l*]*と、逆格子点を *h k l* と表すこととする。

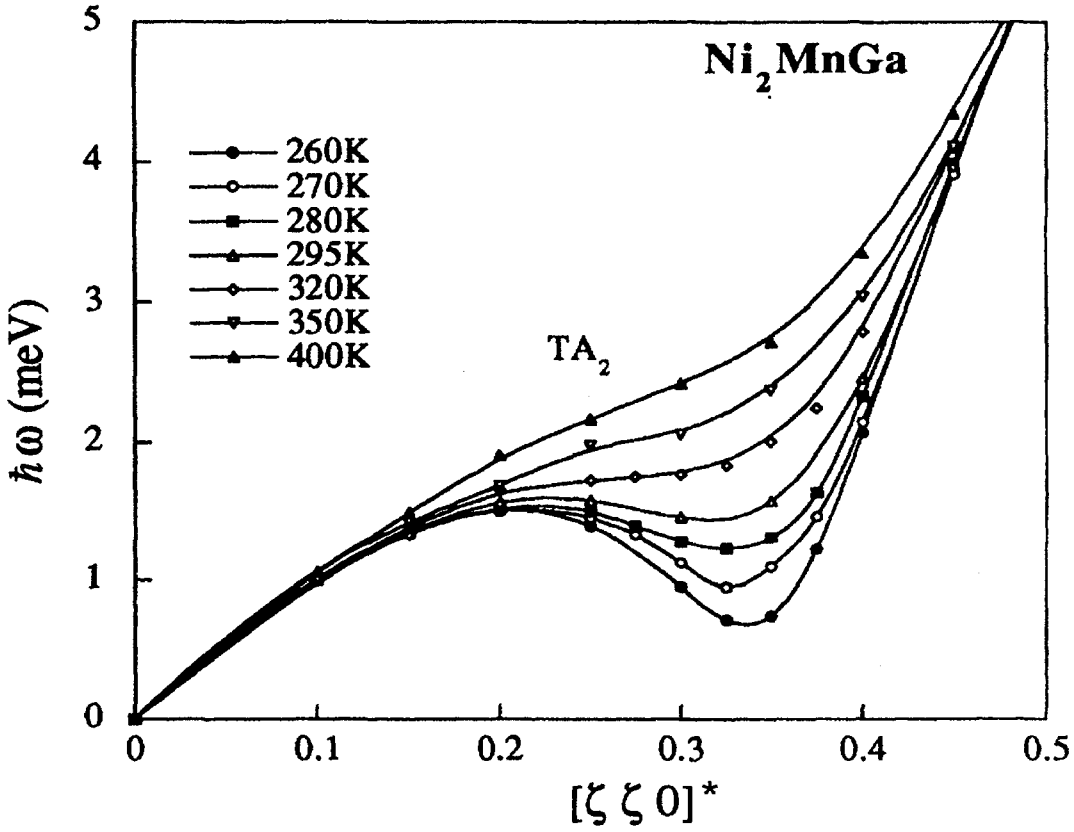


図 1-3　Ni_2MnGa における $[\zeta\zeta 0]^*$ TA_2 フォノン分散曲線の温度依存性 [4]

これらの母相、中間相およびマルテンサイト相に加えて、Ni_2MnGa には X 相と呼ばれる相が存在することが 2006 年に Kim らによって報告された [8]。彼らは Ni_2MnGa の $[0\ 0\ 1]_P$ 方向（P は母相を示す）に一軸圧縮応力を負荷することにより、これまでの報告にない新しい相（X 相）が誘起されることを示し、X 相の誘起に必要な臨界変態応力および変態温度から図 1-4 に示す応力-温度相図を作成した [8]。同様の相図が 2007 年に Karaca らによって報告されており、X 相の存在が確認されている [15]。

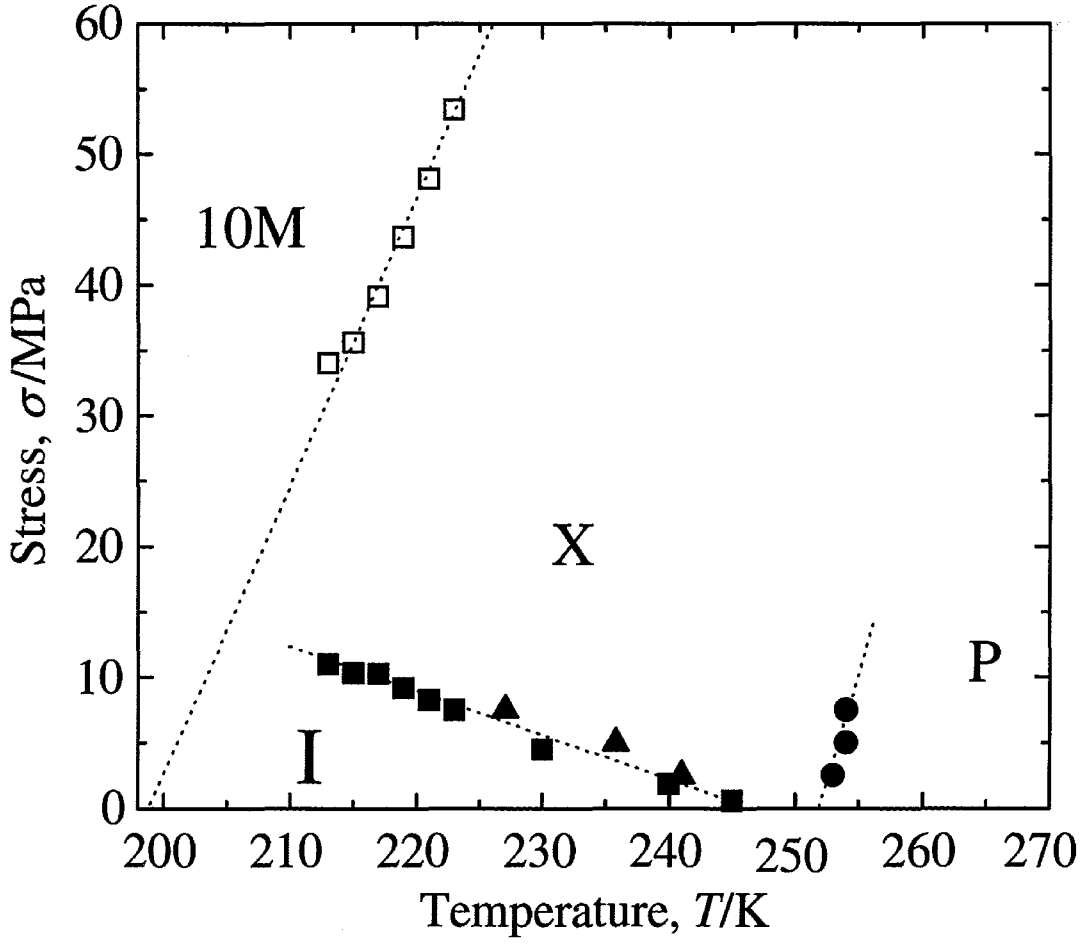


図 1-4　$[0\ 0\ 1]_P$ の一軸圧縮応力下における Ni_2MnGa の応力-温度相図 [8]

Ni_2MnGa のマルテンサイト変態については化学量論組成のみでなく非化学量論組成の合金についても多くの研究がなされている。特に、マルテンサイト変態温度は組成の変化に対して敏感に変化することがこれまでの研究から経験的に知られている。Chernenkoらは3 元系のNi-Mn-Ga 合金におけるマルテンサイト変態温度およびキュリー温度について詳細な調査を行い、それらの価電子濃度(*e/a*)依存性を報告している [16]。彼らにより整理されたマルテンサイト変態温度ならびにキュリー温度の *e/a* 依存性を図 1-5 に示す。ここでNi の価電子数は $10(3d^8 4s^2)$、Mn のそれは $7(3d^5 4s^2)$、Ga のそれは $3(4s^2 4p^1)$とし、たとえば本研究で用いる Ni_2MnGa の場合には $e/a = 7.5$ である。この図からわかるようにマルテンサイト変態温度は *e/a* の増加にともない大きく上昇する。一方、キュリー温度の *e/a* 依存性はマルテンサイト変態温度のそれほど大きくない。同様の報告が Tsuchiya らによっても報告されている [17]。

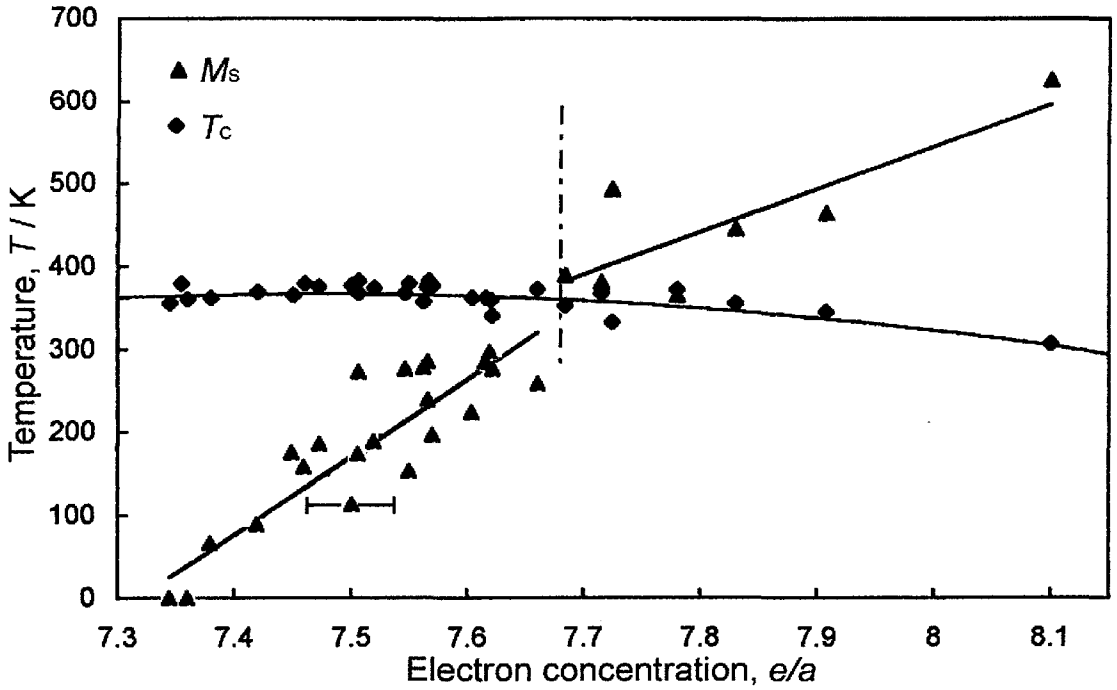


図 1-5　Ni-Mn-Ga 合金の価電子濃度(*e/a*)に対するマルテンサイト変態開始温度(M_s)およびキュリー温度(T_C)の関係 [16]

この価電子濃度はマルテンサイト変態温度のみでなく結晶構造にも影響を及ぼしている。すなわち、Ni-Mn-Ga 合金は価電子濃度の違いにより、積層周期の異なる長周期構造の複数のマルテンサイト相を有する [18 - 19]。これらの構造の違いは Ni-Al 系、Ti-Ni 系および Cu-Al 系等の合金において報告されている長周期構造のマルテンサイト相と同様に、母相の$\{1\ 1\ 0\}_P$ 面の積層の違いによる。これまでの報告にある三つの代表的な長周期構造のマルテンサイト相の模式図を図 1-6 に示す。この図において左から 5 倍周期（10 層周期）構造を持つ 10M マルテンサイト相、7 倍周期（14 層周期）構造を持つ 14M マルテンサイト相、そして長周期構造を持たない 2M マルテンサイト相と呼ばれる。ここで n 倍周期（$2n$ 層周期）と記述したのは、$L2_1$ 型構造母相の$\{1\ 1\ 0\}_P$ 面の積層を考える場合、奇数枚目の$\{1\ 1\ 0\}_P$ 面と偶数枚目の$\{1\ 1\ 0\}_P$ 面では Mn 原子と Ga 原子の配置が入れ替わってしまうために、原子変位と原子種が一致するために必要な$\{1\ 1\ 0\}_P$ 面の数は原子変位の周期の 2 倍必要になるためである。この表現に関して混乱を避けるため、これ以降に示す長周期マルテンサイト相は『$2n$ 層周期構造』と表記することとする。

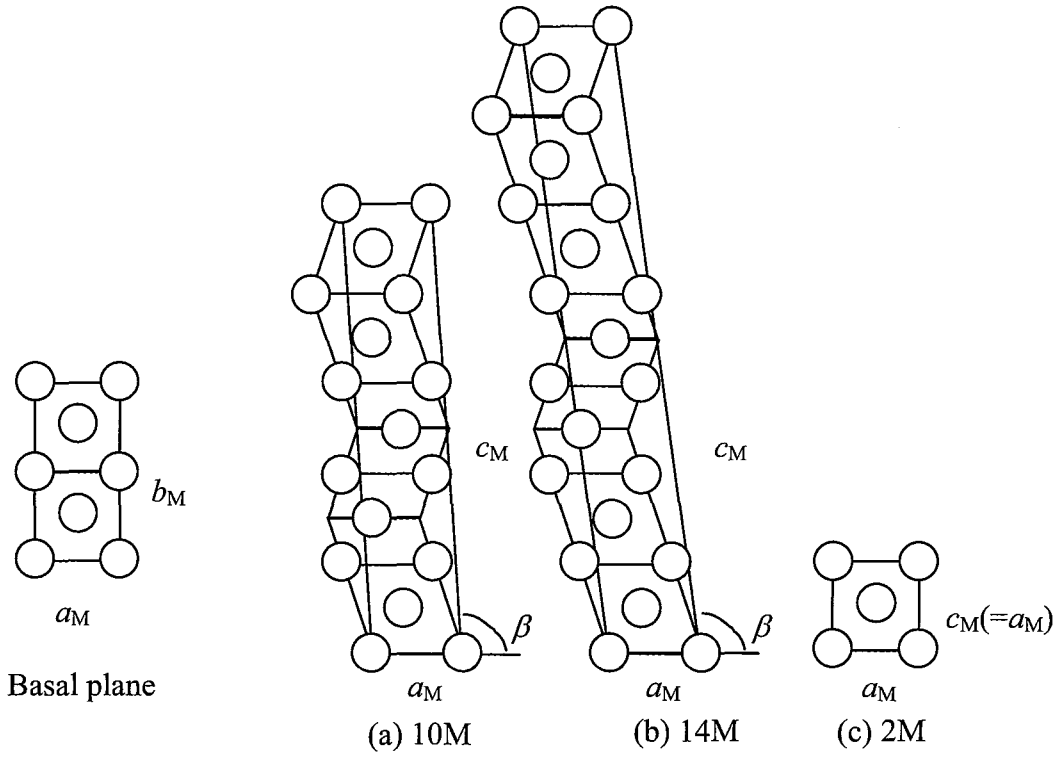


図 1-6　(a) 10M マルテンサイト相、(b) 14M マルテンサイト相および(c) 2M マルテンサイト相の模式図。左側に示す基底面は母相$\{1\ 1\ 0\}$ 面に平行な面である。

ところで、Ni_2MnGa は磁場の印加により巨大な歪が発生する強磁性形状記憶合金としても良く知られている。Ni_2MnGa の磁場誘起巨大歪に関する研究は 1996 年の Ulakko らの報告に始まる。彼らは Ni_2MnGa のマルテンサイト相に磁場を印加すると、大きな結晶磁気異方性に起因するマルテンサイトバリアントの再配列が起こり、それにともない数 %もの巨大な磁場誘起歪が現れることを見出した [9]。これまでに報告されている磁場誘起歪の最大の歪量は化学量論組成において約 6 % [20]、非化学量論組成において約 9 % [21]であり、超磁歪材料 Terfenol-D ($Tb_{1-x}Dy_xFe_2$) における歪量 (約 0.2 %) を大きく上回る [22]。このマルテンサイトバリアントの再配列による磁場誘起歪のメカニズムに関しては、Okamoto らによって結晶磁気異方性エネルギーに起因する磁気的せん断応力とマルテンサイトバリアントの双晶変形に必要な臨界せん断応力の関係によって定量的に評価されている [23]。さらに、近年になって変態擬弾性に対応する磁場誘起変態にともなう巨大歪も見出されている。また、Karaman らは Ni_2MnGa において応力の補助により磁場誘起 X 相-中間相変態を利用した約 0.5 % の磁場誘起歪が実現可能であると報告している [15, 24]。この磁場誘起変態による歪量はバリアント再配列によるそれと比較して小さいが可逆的であるという大きな利点を持っている。このように、Ni_2MnGa のマルテンサイト変態は学術的観点ならびに応用利用を目指す観点からも数多くの研究がなされている。

1.1.2 Ni_2MnGa において生成するマルテンサイト相および中間相の結晶構造

Ni_2MnGa の結晶構造に関する研究はマルテンサイト変態に関する研究と同様に Webster らの報告から始まる [1]。彼らは単結晶および粉末試料を用いた中性子回折および X 線回折実験により、母相およびマルテンサイト相の結晶構造について調査を行った。その結果、彼らは 295 K における母相の結晶構造は図 1-7 に示す $L2_1$ 型構造であり、4.2 K におけるマルテンサイト相の結晶構造は $c/a < 0.94$ の擬正方晶であると報告した。彼らが報告した母相およびマルテンサイト相における格子定数はそれぞれ $a_{295K} = 5.825$ Å、$a_{4.2K} = 5.920$ Å および $c_{4.2K} = 5.566$ Å である。ここで、マルテンサイト相における結晶軸は、a 軸については$[0\ 0\ 1]_P$ 方向および$[0\ 1\ 0]_P$ 方向と平行に、c 軸については$[0\ 0\ 1]_P$ 方向と平行に設定している。さらに、彼らはマルテンサイト相の基本反射間の$[1\ 1\ 0]^*_P$ 方向に弱い衛星反射が現れていることからマルテンサイト相が長周期秩序を持つと報告している。

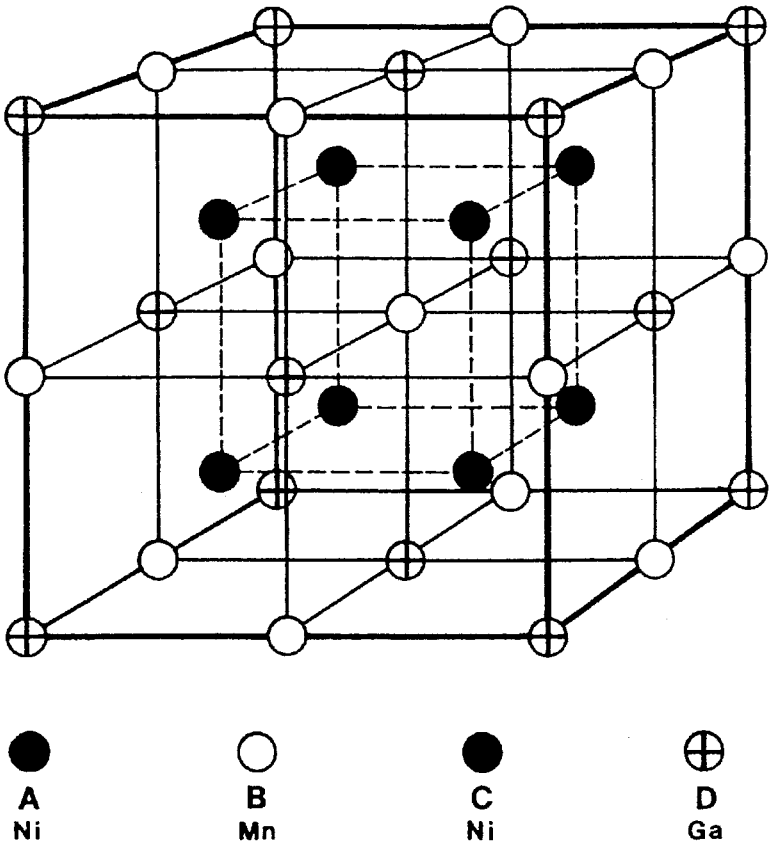


図 1-7　Ni_2MnGa における $L2_1$ 型構造母相の原子配置 [1]

このマルテンサイト相における長周期構造の詳細についての調査は、1992 年の Martynov らの報告から始まる [6]。彼らは Ni_2MnGa におけるマルテンサイト相の結晶構造について単結晶 X 線回折実験により調査を行い、bct 構造の熱誘起マルテンサイト相において $1\,1\,0_M$ と $2\,0\,0_M$（M はマルテンサイト相を示す）の基本反射間に四つの衛星反射が現れることから、熱誘起マルテンサイト相は $L2_1$ 型構造母相の $\{1\,1\,0\}_P$ 面が $<1\,1\,0>_P$ 方向に積層した 10 層周期構造であると報告した。また、$<1\,1\,0>_P$ および $<0\,0\,1>_P$ 方向に一軸圧縮した場合に誘起される応力誘起マルテンサイト相において $1\,1\,0_M$ と $2\,0\,0_M$ の基本反射間に六つの衛星反射が現れることから、応力誘起マルテンサイト相は 14 層周期構造のマルテンサイト相であると報告した。これらの相は 10M マルテンサイト相および 14M マルテンサイト相として広く引用されている。さらに、彼らは衛星反射の強度比から各 $(1\,1\,0)_P$ 面における Ni、Mn および Ga 原子の位置を予想している。それによると、各原子は図 1-8 に示す長周期構造で表され、j 番目の $(1\,1\,0)_P$ 面における $L2_1$ 型構造での原子位置からの変位 Δ_j は次の式で表される。

$$\Delta_j = A\sin\frac{2\pi j}{L} + B\sin\frac{4\pi j}{L} + C\sin\frac{6\pi j}{L} \qquad (1\text{-}1)$$

式 1-1 中の L はモジュレーションの周期に対応する $(1\,1\,0)_P$ 面の枚数を示しており、図 1-8 に示す 10 層周期構造の場合は $(1\,1\,0)_P$ 面が 5 枚分で 1 周期となっている。ただし、前節でも述べたように $L2_1$ 型構造における $(1\,1\,0)_P$ 面の積層を考えているため、奇数枚目の $(1\,1\,0)_P$ 面においては Mn と Ga の位置が逆転している。したがって、その 2 倍の 10 枚分で $(1\,1\,0)$ 面内の原子変位は $L2_1$ 型構造における位置に戻ってくる。

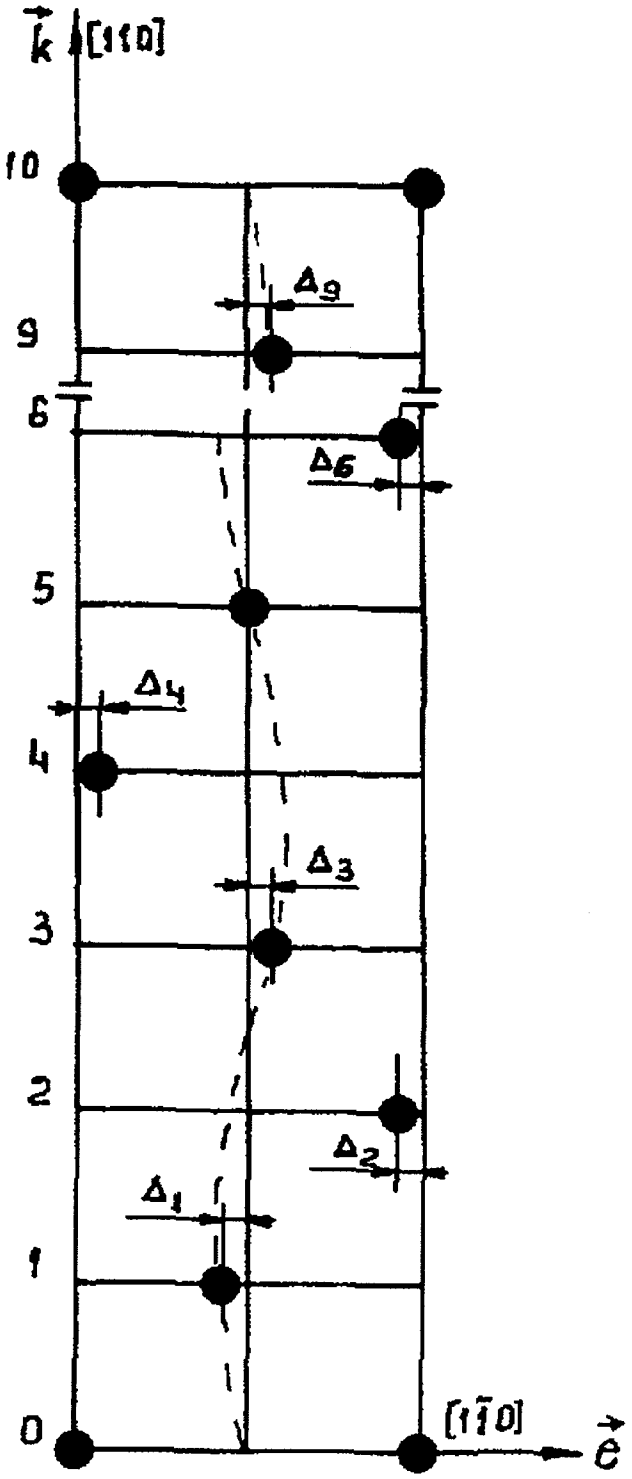


図 1-8　10 層周期構造のマルテンサイト相における Ni 原子位置の模式図 [6]

中間相の結晶構造については前節で述べたように、Zheludev らによる中性子回折から衛星反射がζ= 1/3<1 1 0>*付近の位置に現れることから 6 層周期構造と考えられている [4]。また、彼らは中間相に約 100 MPa の圧縮応力を負荷すると 300 K における衛星反射の位置が[2+ζ 2-ζ 0]*におけるζ = 0.36 付近に現れることを報告している [25]。これは中間相の衛星反射の位置が応力依存性を持つことを示唆している。また、中間相の衛星反射は図 1-9 に示す[0 0 1]$_P$ 晶帯軸における電子回折図形においても、基本反射の周りにロッド状のストリークとともに現れる [4]。さらに、彼らはマルテンサイト相の結晶構造についても中性子回折による調査を行い、衛星反射が図 1-10 に示すように[ζ 4-ζ 0]*におけるζ = 0.43 付近の位置に現れると報告している [7]。この衛星反射の位置はマルテンサイト相が Martinov らの報告している 10 層周期構造 [6] ではなく、非整合周期構造であることを示唆している。

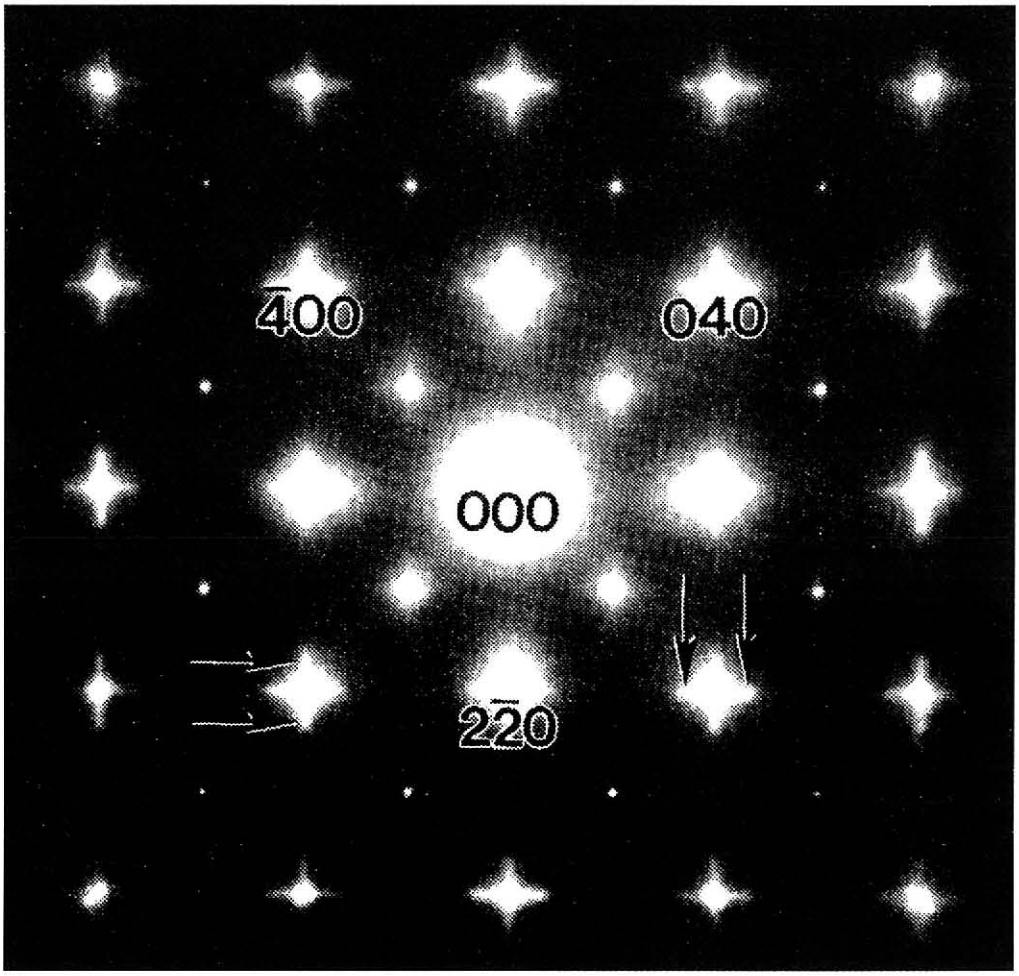


図 1-9　Ni_2MnGa 中間相の[0 0 1]晶帯軸における電子回折図形 [4]

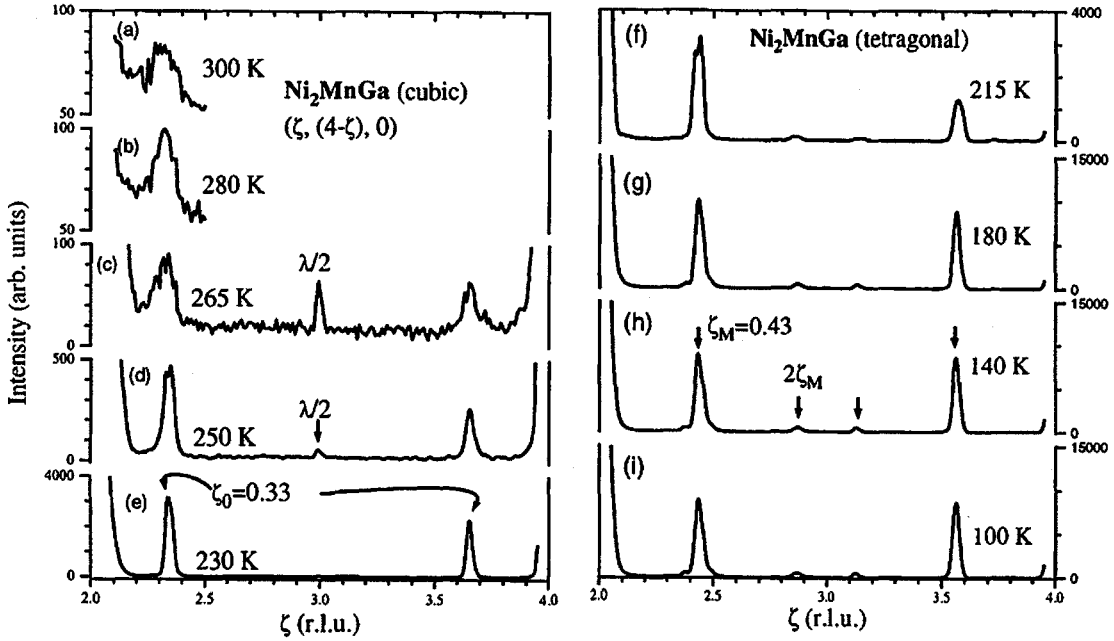


図 1-10　Ni_2MnGa における各温度での[ζ 4-ζ 0]*における中性子回折プロファイル [7]

一方、Pons らは価電子濃度を変化させた Ni-Mn-Ga 合金におけるマルテンサイト相の結晶構造について、電子回折図形による系統的な調査を行った [18]。その中で、彼らは化学量論組成の Ni_2MnGa のマルテンサイト相の長周期構造は、図 1-11 に示すように基本反射間を 5 等分するように四つの衛星反射が現れていることから、10 層周期構造であると報告している。なお、図中の基本反射につけられた 0 0 10 および 2 0 0 の指数は、図 1-12 に示す母相とマルテンサイト相の格子対応を考えたときの指数である。ところで、この報告以降の研究では、マルテンサイト相の結晶構造を電子回折図形における衛星反射の数のみに基づき判断し、衛星反射の数を N とすると (N+1) 倍周期構造と報告しているものが多い。この判断法に関しては Righi らが問題点を指摘している [26]。

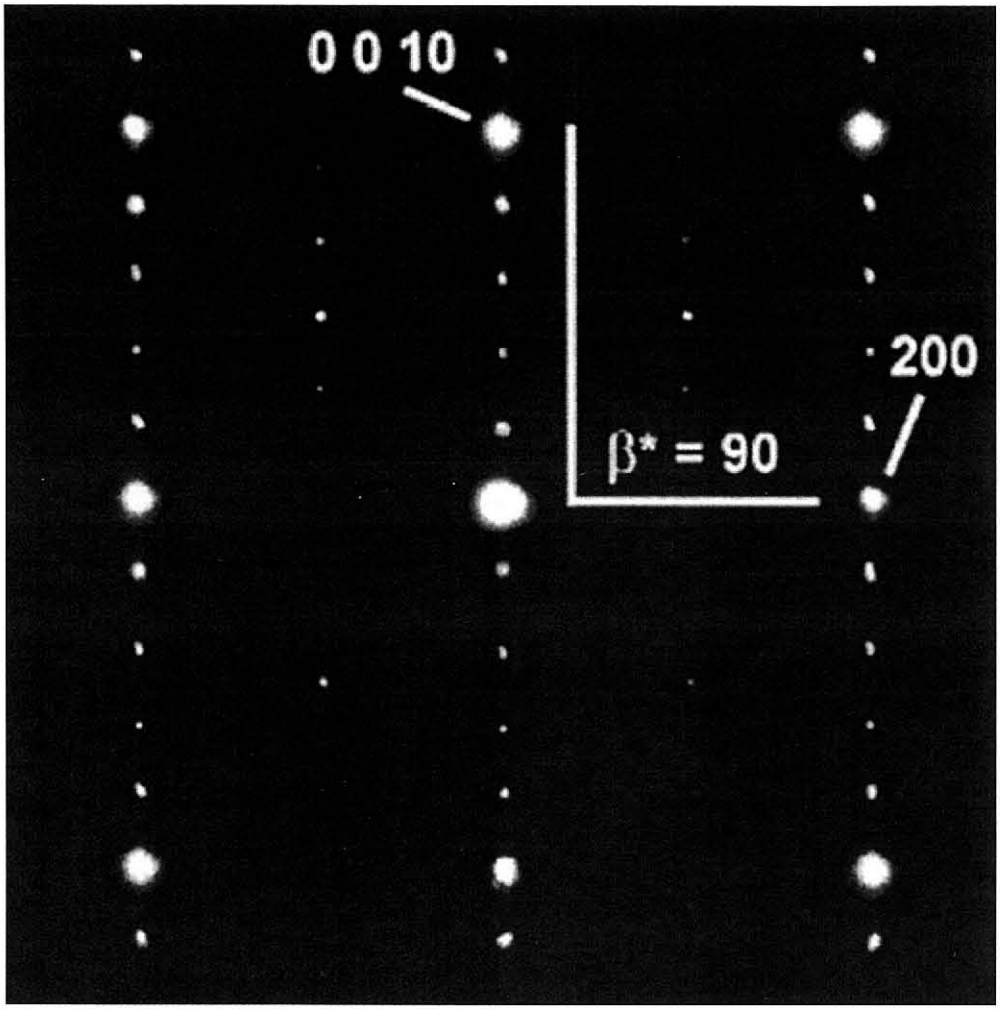


図 1-11　Ni_2MnGa マルテンサイト相の[0 1 0]晶帯軸における電子回折図形 [18]

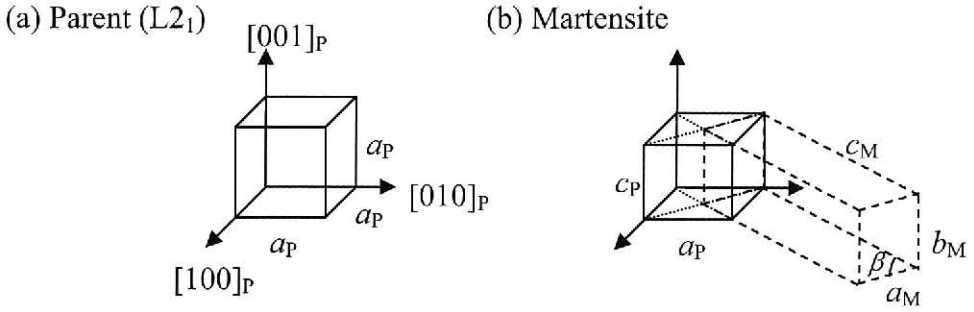


図 1-12　(a) 母相および (b) マルテンサイト相における格子対応の模式図。図中実線は母相におけるユニットセルを示し、破線はマルテンサイト相におけるユニットセルを示している。

また、Tsuchiya らは非化学量論組成の Ni-Mn-Ga 合金の電子回折図形について調査を行い、図 1-13 に示すように$[1\ 1\ 1]_P$ 晶帯軸における電子回折図形において$[2\ 2\ 0]_P^*$ 方向に現れる中間相およびマルテンサイト相の衛星反射の位置 q_{220} が温度の変化にともない移動していることを示し [27]、中間相およびマルテンサイト相の結晶構造が温度依存性を持つことを報告している。この結果もまた、Zheludev らの報告 [7] と同じく、マルテンサイト相の結晶構造が非整合周期構造であることを示唆している。

また、Pons らは 2005 年に Ni-Mn-Ga 合金において高分解能電子顕微鏡(HRTEM)観察を行い、長周期マルテンサイト相における Ni、Mn および Ga の原子変位が Ni-Al 系合金や Ni-Al-Mn 系合金における長周期マルテンサイト相と同様にスタッキングモデルで表されるのか、あるいは Martynov らと同様にモジュレーションモデルで表されるかを調査した [28]。その結果、非化学量論組成の Ni-Mn-Ga 合金における 14 層周期構造のマルテンサイト相は$(1\ 1\ 0)_P$ 面が同一の変位量δで 5 枚分正の方向に、2 枚分負の方向にずれた$(5\bar{2})_2$ のスタッキングモデルで説明できることを示した。一方、10 層周期構造のマルテンサイト相においては、スタッキングモデルによる原子位置とモジュレーションモデルによる原子位置の差が小さいため、HRTEM による原子位置の調査では区別することが困難であると報告している。

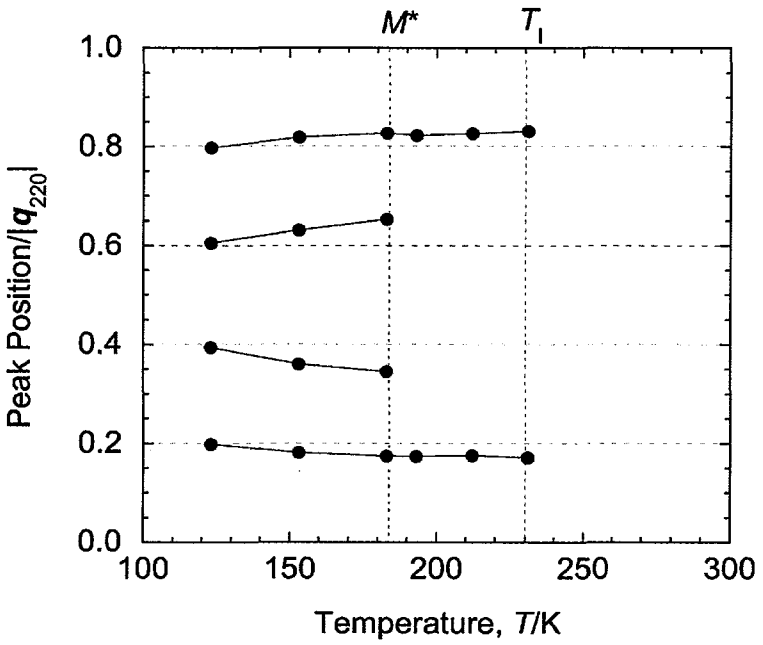


図 1-13 $Ni_{2.06}Mn_{0.92}Ga_{1.02}$ 中間相およびマルテンサイト相の電子回折図形における衛星反射位置 $|g_{220}|$の温度依存性 [27]

マルテンサイト相および中間相の原子位置に関しては粉末回折プロファイルを用いた Rietveld 法による構造解析からも調査が行われている。Brown らは 2002 年に単結晶中性子回折および粉末中性子回折実験による調査を行い、Ni_2MnGa におけるマルテンサイト相は 14 層周期構造、そして中間相は 6 層周期構造であると報告している [29]。Brown らは中間相およびマルテンサイト相における Ni、Mn および Ga の原子変位について図 1-14 に示すモデルを提唱した。このモデルは Martynov と同様のモジュレーションモデルであるが、Ni の原子変位が Mn および Ga とは逆方向になっていること、ならびにマルテンサイト相においては Ga 原子の変位が単純な正弦関数では表されないことが異なっている。

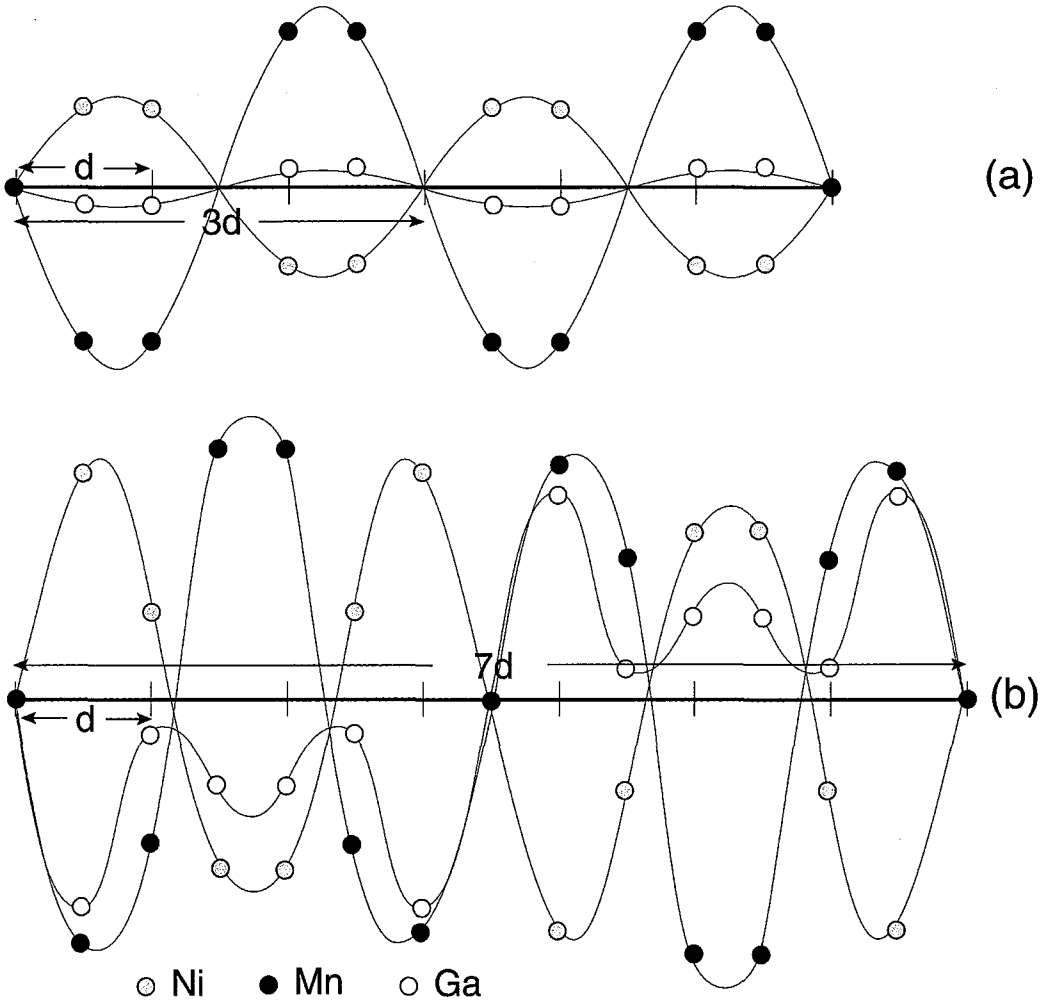


図 1-14 Ni_2MnGa における(a) 中間相および(b) マルテンサイト相の各基底面内の Ni、Mn および Ga 原子の変位 [29]

さらに、Righiらは2006年に粉末X線回折により、Ni_2MnGaにおける長周期マルテンサイト相が $L2_1$ 型構造の$(1\ 1\ 0)_P$ 面の整数倍の周期ではなく、非整数倍の周期を有する非整合周期構造であると報告した [26, 30]。Righi らはマルテンサイト相の結晶構造が(3+1) 次元超空間群で表される非整合周期構造であるとして結晶構造解析を行い、整合周期構造における周期に対応するモジュレーションベクトルの長さが 100 K において$|\boldsymbol{q}| = 0.4248$ であると報告している。このときの Ni、Mn および Ga 原子の$[1\ 1\ 0]_P$ 方向へのモジュレーションを 3 次元空間群に投影すると 14 層周期構造で近似することができ、Righi らのモデルにおける Ni、Mn および Ga の原子変位はほぼ同じ振幅を持つ一つの正弦関数で表され、Brown らのモデルにおける原子変位とは異なっている。また、Righi らは非整合周期構造のマルテンサイト相だけでなく、モジュレーションベクトル$|\boldsymbol{q}| = 2/5$ の 10 層周期構造のマルテンサイト相が非化学量論組成の Ni-Mn-Ga 合金において存在すると報告している。この結果は非整合周期構造のモジュレーションベクトルが組成に依存して変化することを示し、上述したように、マルテンサイト相における周期は電子回折図形に現れる衛星反射の数だけで判断することはできないことを示している。

1.2 本研究の目的

1.1.1 節において、Ni_2MnGa には母相、中間相、マルテンサイト相および X 相という四つの異なる相が存在すること、ならびにそれらの変態の特徴について述べた。また、1.1.2 節において Ni_2MnGa のマルテンサイト相および中間相の結晶構造に関する主要な研究の流れについて述べた。しかしながら、新たに見出された X 相と他の相との相境界は不明瞭であるとともに、X 相の結晶構造はまったく分かっていない。また、マルテンサイト相および中間相の結晶構造に関しても、異なる複数の結晶構造モデルが存在し、どの構造モデルが正しいのか未だ明確となっていない。

そこで、本研究では化学量論組成の Ni_2MnGa における応力-温度相図を作成し、母相、中間相、X 相およびマルテンサイト相の存在領域を明確にするとともに、単結晶試料を用いた TEM 観察、単結晶試料を用いた中性子回折および粉末試料を用いた放射光 X 線回折による結果を考慮し、それらの相の結晶構造をより明確にすることを目的とする。

1.3 本論文の構成

本論文は以下に示す 7 章により構成されている。第 1 章の緒言では、化学量論組成の Ni_2MnGa におけるマルテンサイト変態、ならびに生成するマルテンサイト相、中間相および X 相の結晶構造について記述し、これらを踏まえて本研究の目的と意義を述べた。

第 2 章では、$[0\ 0\ 1]_P$ 方向の一軸圧縮応力下における Ni_2MnGa の応力誘起変態の平衡応力ならびに熱誘起変態の平衡温度から応力-温度相図を作成し、生成するマルテンサイト相、中間相および X 相の存在範囲を示す。

第 3 章では、$[0\ 2\ 3]_P$ および $[0\ 1\ 1]_P$ 方向の一軸圧縮応力下における中間相の応力誘起変態についての調査を行い、X 相が $[0\ 0\ 1]_P$ 方向の一軸圧縮応力下においてのみ存在する特別な相ではなく、中間相およびマルテンサイト相と同等の Ni_2MnGa のマルテンサイト変態により本質的に生成する相であることを示す。

第 4 章では、透過型電子顕微鏡観察により Ni_2MnGa における母相、X 相、中間相およびマルテンサイト相の電子回折図形の調査を行い、母相においてすでに非整合な位置に衛星反射が現れ、それが X 相および中間相へと連続的に引き継がれていること、ならびにマルテンサイト相の衛星反射の位置がこれまで報告されている 10 層周期構造のそれとは大きく異なる非整合な位置に現れることを示す。

第 5 章では、中性子回折により Ni_2MnGa バルク単結晶における X 相、中間相およびマルテンサイト相が非整合周期構造であり、それらの構造が温度および応力に依存することを示す。

第 6 章では、Ni_2MnGa 粉末試料を用いた放射光 X 線回折を行い、Rietveld 法による結晶構造解析から中間相およびマルテンサイト相における Ni、Mn および Ga 原子の母相位置からの変位が同じ周期、同じ位相、そしてほぼ同じ振幅を持つ正弦関数で表されることを示す。また、試料のサイズがマルテンサイト変態温度および中間相やマルテンサイト相の結晶構造に及ぼす影響について示す。

第 7 章では、本研究により得られた成果を総括する。

参考文献

[1] P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, S. L. Town, M. S. Peak: Philo. Mag. B **49** (1984) 295.

[2] J. Enkovaara, A. Ayuela, L. Nordström, R. M. Nieminen: Phys. Rev. B **65** (2002) 134422.

[3] H. S. Park, Y. Murakami, D. Shindo, V. A. Chernenko, T. Kanomata: Appl. Phys. Lett. **83** (2003) 3752.

[4] A. Zheludev, S. M. Shapiro, P. Wochner, A. Schwartz, M. Wall, L. E. Tanner: Phys. Rev. B **51** (1995) 11310.

[5] A. Planes, E. Obradó, A. G. Comas, L. Manõsa: Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 3926.

[6] V. V. Martynov, V. V. Kokorin: J. Phys. (France) III **2** (1992) 739.

[7] A. Zheludev, S. M. Shapiro, P. Wochner, L. E. Tanner: Phys. Rev. B **54** (1996) 15045.

[8] J. H. Kim, T. Fukuda, T. Kakeshita: Scripta Mater. **54** (2006) 585.

[9] K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O'Handley, V. V. Kokorin: Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 1966.

[10] R. Tickle, R. D. James: J. Magn. Magn. Mater. **195** (1999) 627.

[11] V. V. Kokorin, V. A. Chernenko, E. Cesari, J. Pons, C. Segui: J. Phys.: Condens. Matter **8** (1996) 6457.

[12] J. Worgull, E. Petti, J. Trivisonno: Phys. Rev. B **54** (1996) 15695.

[13] F. Zuo, X. Su, K. H. Wu: Phys. Rev. B **58** (1998) 11127.

[14] A. T. Zayak, W. A. Adeagbo, P. Entel, K. M. Rabe: Appl. Phys. Lett. **88** (2006) 11903.

[15] H.E. Karaca, I. Karaman, B. Basaran, D.C. Lagoudas, Y.I. Chumlyakov, H.J. Maier: Acta Mater. **55** (2007) 4253.

[16] V. A. Chernenko: Scripta Mater. **40** (1999) 523.

[17] K. Tsuchiya, A. Ohasi, D. Ohtoyo, H. Nakayama, M. Umemoto, P. G. McCormick: Mater. Trams. JIM **8** (2000) 938.

[18] J. Pons, V. A. Chernenko, R. Santamarta, E. Cesari: Acta Mater. **48** (2000) 3027.

[19] N. Lanska, O. Söderberg, A. Sozinov, Y. Ge, K. Ullakko, V. K. Lindroos: J. Appl. Phys. **95** (2004) 8074.

[20] S. J. Murray, M. Marioni, S. M. Allen, R. C. O'Handley: Appl. Phys. Lett. **77** (2000) 886.

[21] A. Sozinov, A. A. Likhachev, N. Lanska, K. Ullakko: Appl. Phys. Lett. **80** (2002) 1746.

[22] A. E. Clark, H. S. Belson: Phys. Rev. B **5** (1972) 3642.

[23] N. Okamoto, T. Fukuda, T. Kakeshita: Mater. Sci. Eng. A **481-482** (2008) 306.

[24] I. Karaman, H. E. Karaca, B. Basaran, D. C. Lagoudas, Y. I. Chumlyakov, H. J. Maier: Scripta Mater. **55** (2006) 403.

[25] A. Zheludev, S. M. Shapiro: Sol. Stat. Commun. **98** (1996) 35.

[26] L. Righi, F. Albertini, L. Pareti, A. Paoluzi, G. Calestani: Acta Mater. **55** (2007) 5237.

[27] K. Tsuchiya, Y. Todaka, M. Umemoto: Mater. Sci. Tech. **24** (2008) 920.

[28] J. Pons, R. Santamarta, V. Chernenko, E. Cesari: J. Appl. Phys. **97** (2005) 083516.

[29] P. J. Brown, J. Ceangle, T. Kanomata, M. Matsumoto, K. U. Neumann, B. Ouladdiaf, K. R. A. Ziebeck: J. Phys.: Condens. Matter **14** (2002) 10159.

[30] L. Righi, F. Albertini, G. Calestani, L. Pareti, A. Paoluzi, C. Ritter, P. A. Algarabel, L. Morellon, M. R. Ibarra: J. Sol. Stat. Chem. **179** (2006) 3525.

第 2 章

Ni_2MnGa 単結晶の一軸圧縮応力下における応力-温度相図

2.1 緒言

第 1 章で述べたように、化学量論組成の Ni_2MnGa は熱弾性型マルテンサイト変態により母相(P)から中間相(I)を経てマルテンサイト相(M)へと変態することが報告されているが [1 - 4]、近年、母相および中間相に一軸圧縮応力を負荷することにより X 相と呼ばれる新しい相が誘起されることが Kim らによって見出された [5]。また、Karaman らは X 相-中間相の磁場誘起変態を利用することにより変態擬弾性が実現できることを報告している [6]。このように X 相の存在は学術的研究の観点からもセンサー材料やアクチュエーター材料等への応用利用に向けた研究の観点からも非常に興味深いものであり、X 相のもつ性質の解明が求められている。

X 相の存在範囲に関しては、これまでに Kim らおよび Karaca らによって P ↔ X 変態、I ↔ X 変態および X ↔ M 変態の相境界が報告されている [5, 7]。しかしながら、これらの相境界は X 相およびマルテンサイト相の誘起に必要な臨界変態応力および変態開始温度に基づいており、熱力学的解析が可能な平衡応力および平衡温度ではない。また、相境界が明確でない部分もある。そこで本章では圧縮試験および一軸圧縮応力下の帯磁率測定により各相変態の平衡応力および平衡温度を求め、Ni_2MnGa の一軸圧縮応力下における応力-温度相図を作成することを目的とする。

2.2 実験方法

2.2.1 試料作製

圧縮試験および帯磁率測定に用いるNi_2MnGa単結晶試料は以下のように作製した。粒状ニッケル(純度 99.97 %)、フレーク状マンガン(純度 99.9 %)および粒状ガリウム(純度 99.9999 %)を化学量論組成となるように秤量した後、高純度アルゴン雰囲気下においてアーク溶解法によりインゴットを作製した。均一性を有する合金を作製するため、一旦溶解した後、裏返し、再びアーク溶解することを数回繰り返した後、単結晶作製用の棒状インゴットに成型した。この原料棒を用いて、高純度アルゴン雰囲気下で浮遊帯域溶融法(Floating Zone method: FZ 法)により単結晶を育成した。育成速度は 5.0 mm/h、シャフト回転速度は 35 rpm、Ar 流量は 1.0 ℓ/minとした。また、単結晶の組成はICP発光分光分析により求め、その化学量論組成からのずれが 0.5 at%以内に収まっていることを確認した。

作製した単結晶試料から放電加工により 4 × 2 × 13 mm^3 の直方体形状の試料を切り出した。試料の各辺はいずれも$\langle 0\ 0\ 1 \rangle_P$ 方向(P は母相を表す)と平行である。切り出した試料は石英管に真空封入し 1173 K × 24 h の均一化処理を施し、氷水中に焼きいれた。引き続いて 923 K × 24 h の規則化処理を施し、再び氷水中に焼き入れた。熱処理により試料表面に生じた酸化膜は電解研磨により除去した。電解液には過塩素酸酢酸($CH_3COOH : HClO_4 = 95 : 5$)を用いた。

零応力下における圧縮試験用単結晶の変態温度を求めるために、試料の帯磁率測定を行った。その結果を図 2-1 に示す。図からわかるように、冷却過程においてキュリー温度($T_C = 378$ K)において常磁性母相から強磁性母相への磁気転移にともなう急激な帯磁率の上昇が現れる。また、この帯磁率曲線で特徴的なこととして、約 250 K においてわずかなくぼみが見られる。従来、この帯磁率のわずかな変化は中間相への変態によるものであると考えられてきた [2 - 4]。この挙動については 2.3.2 節において詳しく述べる。さらに冷却すると約 200 K において中間相からマルテンサイト相への変態にともなう帯磁率の急激な下降が現れる。マルテンサイト変態温度 M_s、M_f、A_s およ

び A_fはそれぞれ 198.9 K、189.7 K、195.7 K および 206.0 K である。これらのキュリー温度、マルテンサイト変態温度は Webster らによる Ni_2MnGa 単結晶における結果(図 1-1)とよく一致している [1]。

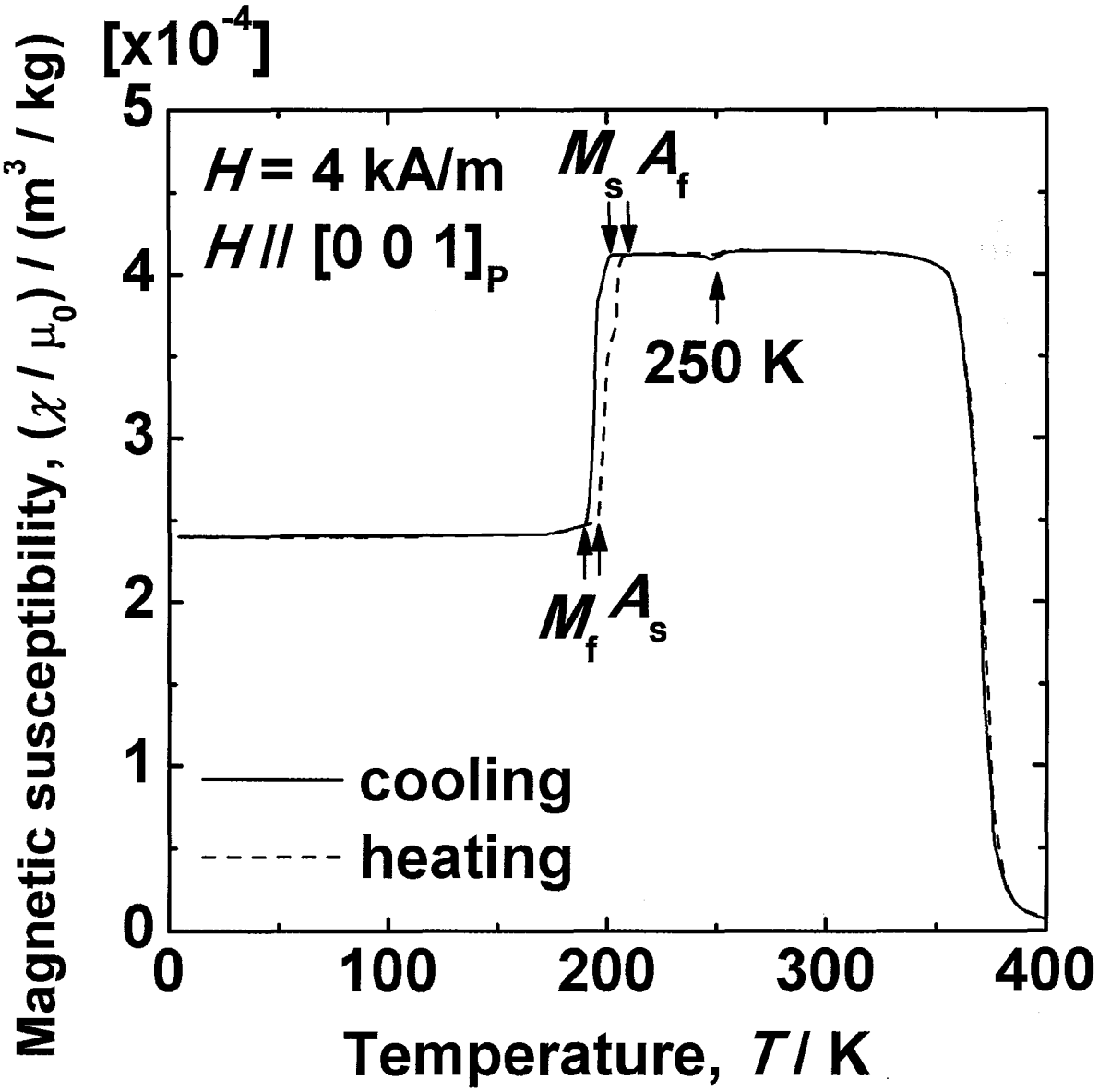


図 2-1　Ni_2MnGa 単結晶試料の帯磁率曲線。4 kAm^{-1} の磁場を$[0\ 0\ 1]_P$ 方向に印加した。

2.2.2 圧縮試験

圧縮試験に用いた装置は島津製作所社製、島津オートグラフ AG-50kNI である。本研究では歪速度の影響を避け、平衡状態により近い状態を実現するために歪速度を $5 \times 10^{-5}\ s^{-1}$ とした。また、圧縮方向は$[0\ 0\ 1]_P$である。この方向はこれまで報告されている母相、中間相およびマルテンサイト相の格子定数 [1, 8 - 9]から考えると、圧縮により最大の変態歪を得ることができる方向である。

応力は試験機に内蔵されたロードセルにより測定した。I ↔ X および P ↔ X 変態をともなう応力-歪曲線の測定は、変態にともなう歪が 1 %以下と予想されるため [5 - 7]、試料に歪ゲージ(共和電業社製 KFL-02-120-C1-11)を貼り付けて測定を行った。歪ゲージによる応力-歪曲線の測定は図 2-2 に示す 3 線式結線法により行った。ブリッジ回路への電圧の印加および出力電圧の測定は動歪測定器(共和電業社製、DPM-711B)により行った。測定される歪量εは次式により求まる。

$$\varepsilon = B\frac{e_0}{E} \tag{2-1}$$

ここで、e_0(μV)は出力電圧、E(V)はブリッジ電圧、B はブリッジ印加電圧 1 V のときの出力電圧 1 μV に対応する歪量を示した校正係数であり、本研究に用いた歪ゲージの校正係数 B は 5×10^{-3} である。また、ブリッジ電圧は 2.0 V とした。一方、I ↔ M および X ↔ M 変態においては 2 ～ 4 %の変態歪の発生が予想されるため [5, 7]、試験中に歪ゲージが剥脱する恐れがある。そこで圧縮試験機のクロスヘッドの移動量により歪量を測定した。なお、この測定方法では治具の歪も測定してしまうため、ブランクテストによる歪の補正を行った。

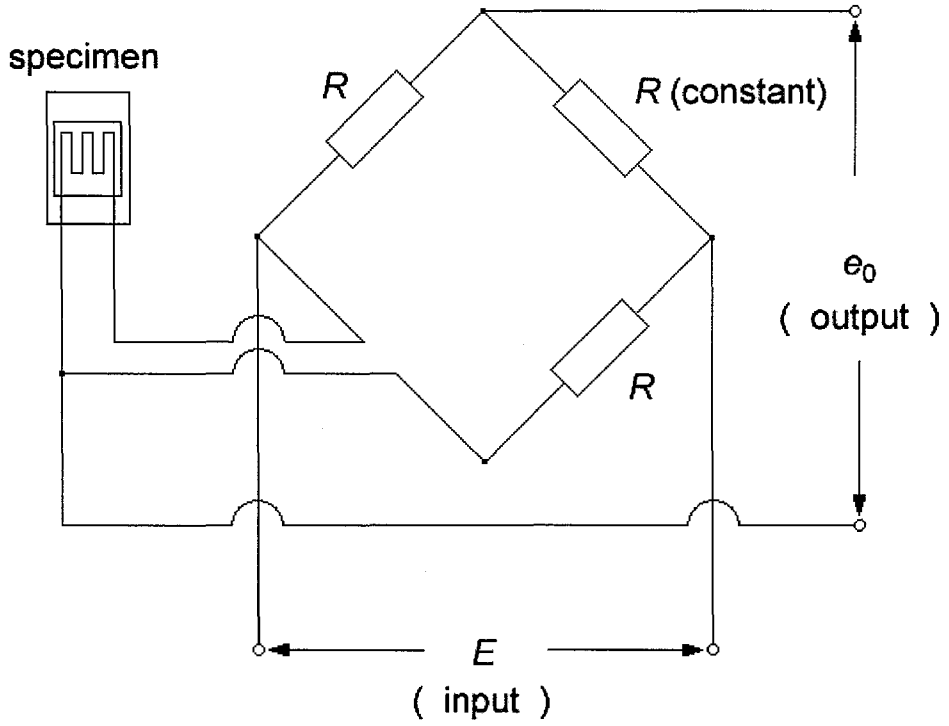


図 2-2　3 線式結線法を用いた歪ゲージによる応力-歪測定の模式図

2.2.3　一軸圧縮応力下における帯磁率測定

帯磁率測定は超伝導量子干渉磁束計（Superconducting Quantum Interference Device: SQUID、Quantum Design社製MPMS XL）を用いて行った。測定条件は$[0\ 0\ 1]_P$方向に 4 kA/m（50 Oe）の磁場を印加し、4.2 K ≤ T ≤ 400 Kの温度範囲における冷却、加熱過程において行った。昇降温速度は 2 K/minである。また、一軸圧縮応力下における測定は室温において図 2-3 に示すように磁化を有しないベリリウム銅製の治具により試料の$[0\ 0\ 1]_P$方向に圧縮応力を負荷した状態で行った。

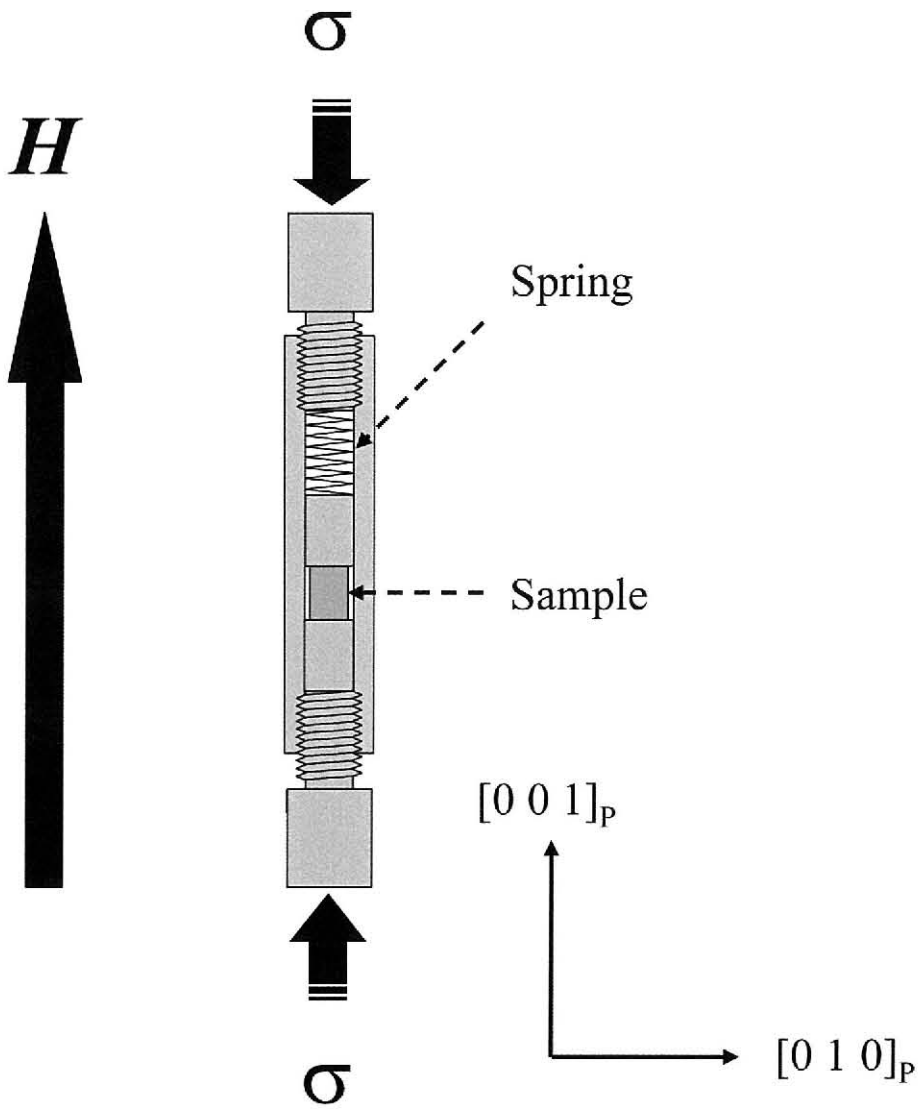


図 2-3　一軸圧縮応力下における帯磁率測定時の試料セッティングの模式図

2.2.4 平衡応力および平衡温度の定義

応力-温度相図の作成のために必要な平衡応力および平衡温度は以下のように定義した。A 相から B 相が応力誘起されるとき、その平衡応力を

$$\sigma_{0,\mathrm{A}\leftrightarrow\mathrm{B}} = \frac{(\sigma_{\mathrm{s,A}\rightarrow\mathrm{B}} + \sigma_{\mathrm{f,B}\rightarrow\mathrm{A}})}{2} \tag{2-2}$$

とする。また、A 相から B 相が熱誘起されるとき、その平衡温度を

$$T_{0,\mathrm{A}\leftrightarrow\mathrm{B}} = \frac{(T_{\mathrm{s,A}\rightarrow\mathrm{B}} + T_{\mathrm{f,B}\rightarrow\mathrm{A}})}{2} \tag{2-3}$$

とする。式中における$\sigma_{\mathrm{s,A}\rightarrow\mathrm{B}}$および$\sigma_{\mathrm{f,B}\rightarrow\mathrm{A}}$はそれぞれ A → B 変態の開始応力および B → A 変態の終了応力を示し、$T_{\mathrm{s,A}\rightarrow\mathrm{B}}$および$T_{\mathrm{f,B}\rightarrow\mathrm{A}}$はそれぞれ A → B 変態の開始温度および B → A 変態の終了温度を示している。これらの定義は Wayman らによる熱弾性型マルテンサイト変態に対する平衡温度の定義方法と同じである [10]。これらの定義に従うと、2.2.1 で示した試料の零応力下における中間相からマルテンサイト相への変態の平衡温度は

$$T_{0,\mathrm{A}\leftrightarrow\mathrm{B}} = \frac{(M_{\mathrm{s}} + A_{\mathrm{f}})}{2} \tag{2-4}$$

から$T_{0,\mathrm{I}\leftrightarrow\mathrm{M}} = 202.5$ K となる。

2.3 実験結果

本章で作成した[0 0 1]$_P$ 方向の一軸圧縮応力下における Ni_2MnGa の応力-温度相図を図 2-4 に示す。図中の P、X、I および M はそれぞれ母相、X 相、中間相およびマルテンサイト相を示す。以降の節において、これらの相境界を示す平衡応力および平衡温度をどのようにして決定したかについて高温領域から低温領域へと説明していく。

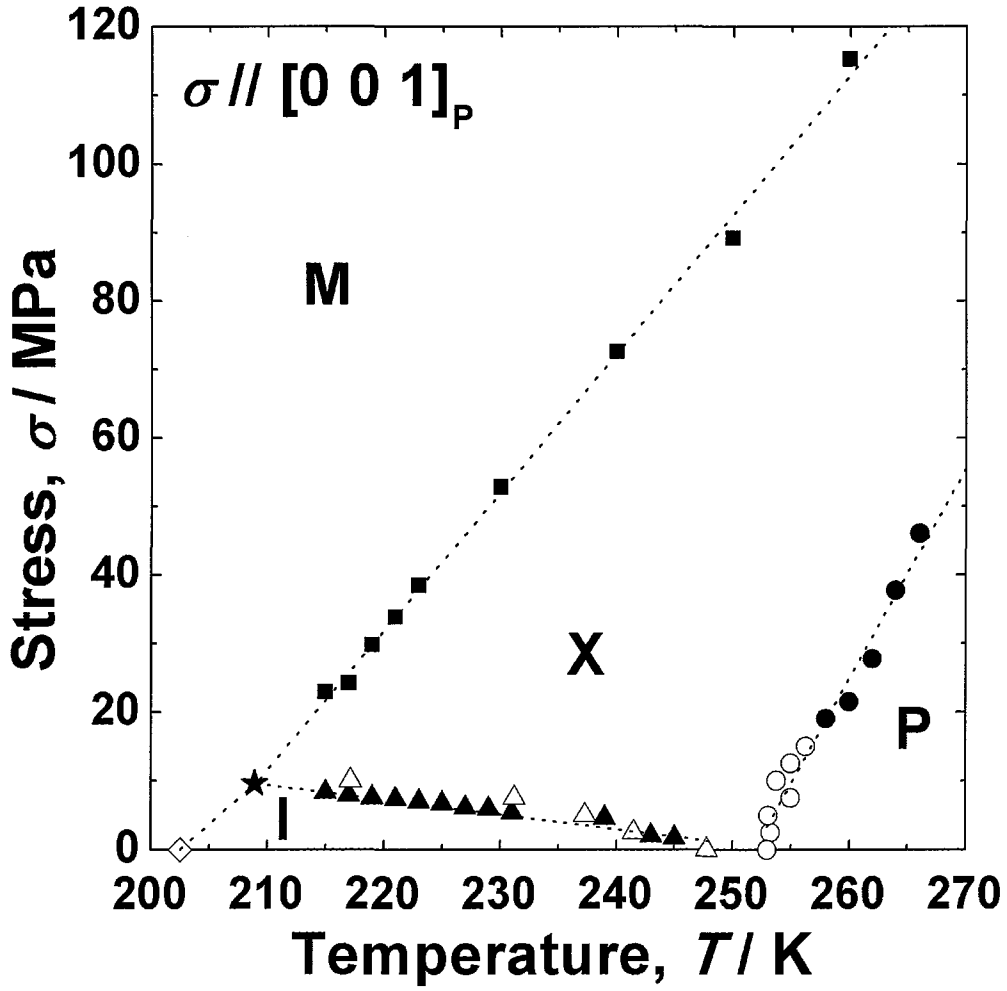


図 2-4　[0 0 1]$_P$ 方向一軸圧縮応力下における Ni_2MnGa の応力-温度相図。図中の P、X、I および M はそれぞれ母相、X 相、中間相およびマルテンサイト相を示す。黒丸、黒三角および黒四角はそれぞれ平衡応力 $\sigma_{0,P\leftrightarrow X}$、$\sigma_{0,I\leftrightarrow X}$ および $\sigma_{0,X\leftrightarrow M}$ を示し、白丸、白三角および白菱は平衡温度 $T_{0,P\leftrightarrow X}$、$T_{0,X\leftrightarrow I}$ および $T_{0,I\leftrightarrow M}$ を示す。また、星印は中間相、X 相およびマルテンサイト相が共存する三重点を示している。

2.3.1　圧縮試験

はじめに、P ↔ X 変態の平衡応力を圧縮試験により求めた例を図 2-5(a)に示す。試験温度は260 K であり、この温度における初期状態は母相である。応力負荷過程において、矢印で示す応力$\sigma_{0,\mathrm{P}\leftrightarrow\mathrm{X}}$ において応力-歪曲線の傾きが変化している。これは P → X 変態によるものである。この傾きの変化は応力除去過程においても同じ応力において現れていることから、この応力$\sigma_{0,\mathrm{P}\leftrightarrow\mathrm{X}}$を P ↔ X 変態の平衡応力と定めた。正変態と逆変態の間に応力ヒステリシスが観察できないこと、ならびに変態に際して誘起される歪が非常に小さいことは P ↔ X 変態が二次に近い変態であることを示唆している。同様にして 258 K ≤ T ≤ 266 K における P ↔ X 変態の平衡応力$\sigma_{0,\mathrm{P}\leftrightarrow\mathrm{X}}$を求め、その値を母相および X 相のヤング率 E_P および E_X とともに表 2-1 に示した。表からわかるように$\sigma_{0,\mathrm{P}\leftrightarrow\mathrm{X}}$ の値は温度低下とともに減少する。また、258 K 以下の温度においては応力歪曲線における傾きの変化が不明確であるために P ↔ X 変態の相境界に対応する平衡応力$\sigma_{0,\mathrm{P}\leftrightarrow\mathrm{X}}$ は圧縮試験から決定することができなかった。この相境界は後述する帯磁率測定によって決定する。

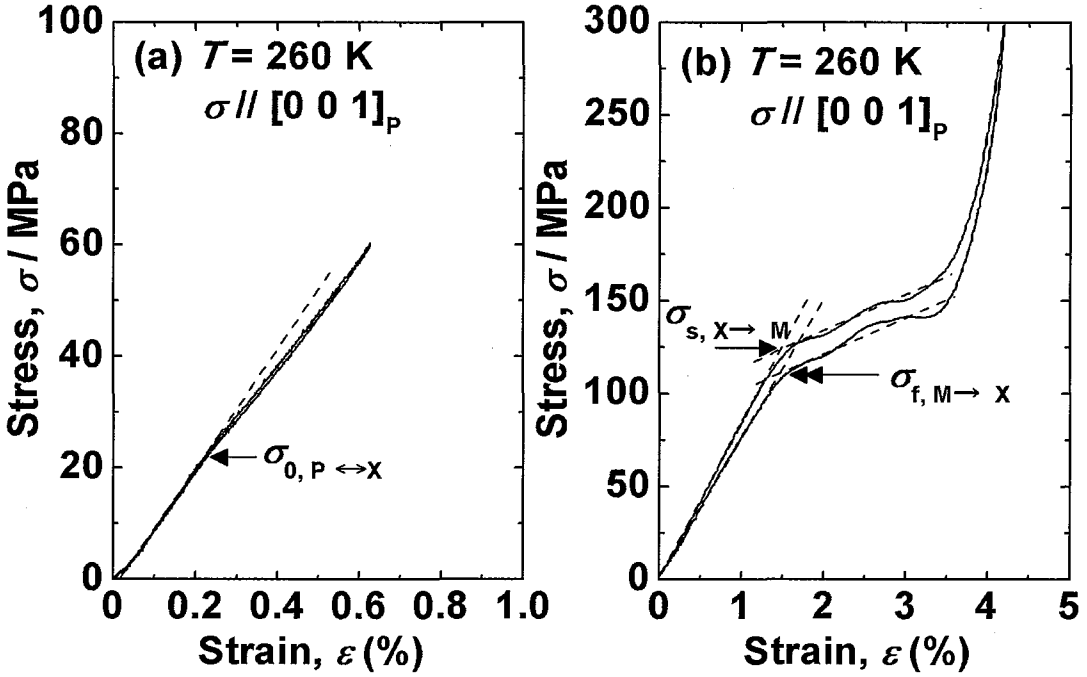


図 2-5　260 K における Ni_2MnGa の$[0\ 0\ 1]_\mathrm{P}$ 方向の応力-歪曲線。歪の値は(a) 歪ゲージおよび(b) クロスヘッドの移動量から求めた。

表 2-1　258 K ≤ T ≤ 266 K の温度範囲における平衡応力$\sigma_{0,\mathrm{P}\leftrightarrow\mathrm{X}}$、ヤング率 E_{P} および E_{X}

T / K	$\sigma_{0,\mathrm{P}\leftrightarrow\mathrm{X}}$ / MPa	E_{P} / GPa	E_{X} / GPa
258	19.0	12.8	9.86
260	21.5	10.1	9.27
262	27.7	11.4	9.88
264	37.7	11.6	10.2
266	46.1	12.1	10.5

母相から誘起された X 相は、さらに応力を負荷することによってマルテンサイト相へと変態する。すなわち、P → X → M という二段の応力誘起変態が存在する。典型的な例として 260 K における応力-歪曲線を図 2-5(b)に示す。図中の歪の値は X → M 変態時の歪が大きく歪ゲージが剥がれてしまうため、クロスヘッドの移動量から求めている。そのため、図 2-5(a)において見られた P ↔ X 変態にともなう傾きの変化は観測できない。その一方で、X ↔ M 変態に対応していると考えられる一つの明確なステージが応力負荷過程および除去過程において現れる。応力負荷過程においてこのステージの始まる応力$\sigma_{\mathrm{s,X\rightarrow M}}$を矢印で示し、応力除去過程においてこのステージが終わる応力$\sigma_{\mathrm{f,M\rightarrow X}}$を二重矢印で示す。前節で定義したように、正変態の開始応力$\sigma_{\mathrm{s,X\rightarrow M}}$および逆変態の終了応力$\sigma_{\mathrm{f,M\rightarrow X}}$から X ↔ M 変態の平衡応力$\sigma_{0,\mathrm{X\leftrightarrow M}}$を求めると 115.2 MPa であった。同様の結果が 250 K においても得られ、その平衡応力$\sigma_{0,\mathrm{X\leftrightarrow M}}$の値は 89.2 MPa であった。

次に I ↔ X 変態の平衡応力を求めるために歪ゲージを用いて圧縮試験を行った。例として 219 K における応力-歪曲線を図 2-6(a)に示す。この温度における初期状態は中間相である。応力負荷過程において、I → X 変態に対応していると考えられる明確なステージが矢印で示す応力$\sigma_{\mathrm{s,I\rightarrow X}}$に現れる。また、応力除去過程においても、X → I 変態に対応する明確なステージが現れる。このステージは二重矢印で示す応力$\sigma_{\mathrm{f,X\rightarrow I}}$において終了している。前述した平衡応力の定義に従い、I ↔ X 変態における平衡応力$\sigma_{0,\mathrm{I\leftrightarrow X}}$を 7.5 MPa と定めた。同様にして、215 K ≤ T ≤ 245 K における平衡応力$\sigma_{0,\mathrm{I\leftrightarrow X}}$を求め、その値を中間相のヤング率 E_{I} とともに表 2-2 に示した。表からわかるように、I ↔ X 変態の平衡応力は温度低下とともにわずかに増加し、その傾き$(d\sigma/dT)_{\mathrm{I\leftrightarrow X}}$は－0.24 MPa/K である。この値は Karaca らの報告にある I ↔ X 相境界の傾き－0.4 MPa/K とおおよそ一致している [7]。同様の傾きが Wu らによる熱膨張測定

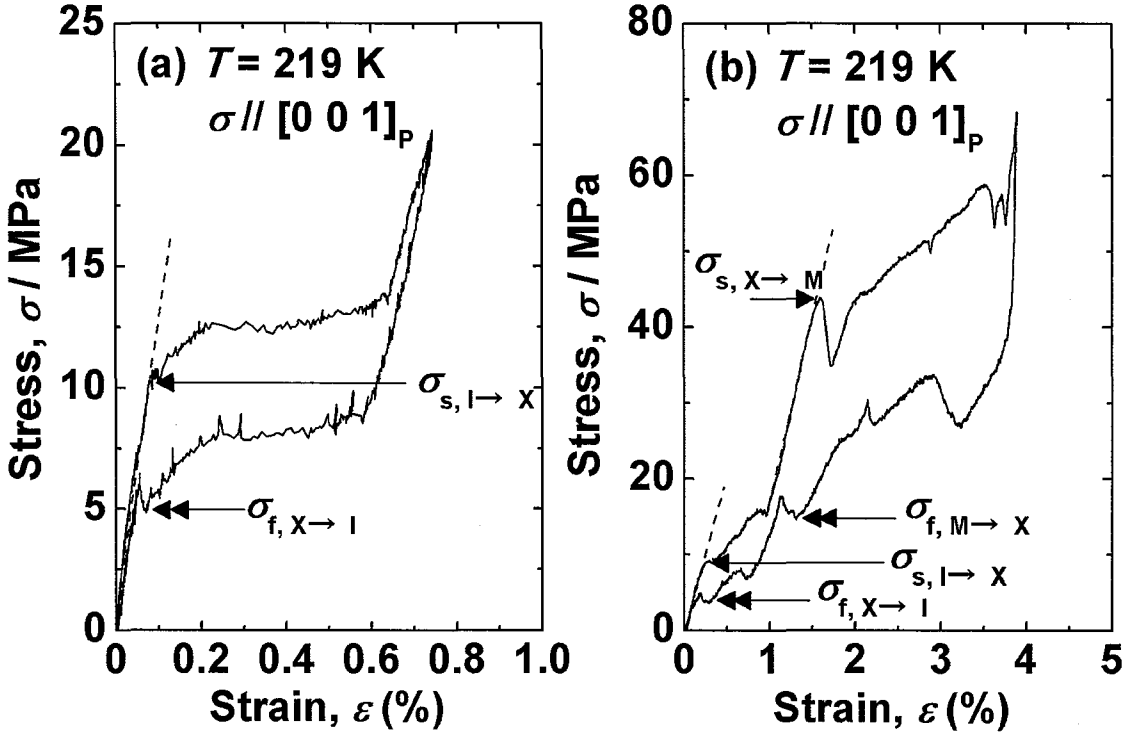


図 2-6　219 K における Ni_2MnGa の$[0\ 0\ 1]_P$ 方向の応力-歪曲線。歪の値は(a) 歪ゲージおよび(b) クロスヘッドの移動量から求めた。

についての報告から導き出される。彼らはキャパシタンス法により中間相変態温度の応力依存性について調査を行い、その傾きが－2.4 K/MPa であると報告している [11]。この値の逆数を取ると約－0.4 MPa/K となり、変態応力の傾きとして考えることができる。彼らは X 相の存在については言及していないが、この値は本研究における I ↔ X 相境界の傾きとおおむね一致することから、X → I 変態温度の応力依存性を示していると考えられる。

中間相から誘起された X 相は、さらに応力を負荷することによってマルテンサイト相へと変態する。すなわち、I → X → M という二段の応力誘起変態が存在する。典型的な例として 219 K における応力歪曲線を図 2-6(b)に示す。図 2-6(b)を見ると、応力負荷過程において二つのステージが現れる。これらはそれぞれ I → X 変態および X → M 変態に対応しており、一つめのステージは$\sigma_{s,\,I\to X}$ の応力で開始し、二つめのステージは$\sigma_{s,\,X\to M}$ の応力で開始している。応力除去過程においても M → X 変態および X → I 変態に対応する二つのステージが現れ、これらは$\sigma_{f,\,M\to X}$ および$\sigma_{f,\,X\to I}$ の応力でそれぞれ終了する。前述したように X ↔ M 変態の平衡応力$\sigma_{0,\,X\leftrightarrow M}$ を定義す

るとその値は 29.8 MPa となる。同様にして 215 K ≤ T ≤ 240K において$\sigma_{0,\mathrm{I}\leftrightarrow\mathrm{X}}$および$\sigma_{0,\mathrm{X}\leftrightarrow\mathrm{M}}$を求め、その結果をマルテンサイト相のヤング率 E_{M}とともに表 2-3 に示した。X ↔ M 変態の平衡応力は温度低下とともに低下し、その傾き$(d\sigma/dT)_{\mathrm{X}\leftrightarrow\mathrm{M}}$ は 2.03 MPa/K である。この値は Karaca らの報告にある X ↔ M 相境界の傾き 2.1 MPa/K とよい一致を示す [7]。また、I ↔ X 変態の平衡応力$\sigma_{0,\mathrm{I}\leftrightarrow\mathrm{X}}$は歪ゲージを用いて求めた場合、ならびにクロスヘッドの移動量から求めた場合のどちらにおいてもほぼ同じ値であり、これらの結果は矛盾しない。

表 2-2　215 K ≤ T ≤ 245 K の温度範囲における圧縮試験により求めた平衡応力$\sigma_{0,\mathrm{I}\leftrightarrow\mathrm{X}}$ およびヤング率 E_{I}

T / K	$\sigma_{0,\mathrm{I}\leftrightarrow\mathrm{X}}$ / MPa	E_{I} / GPa
215	8.3	14.5
217	8.0	14.0
219	7.5	13.9
221	7.4	12.9
223	7.0	12.3
225	6.7	12.1
227	6.1	11.1
229	5.9	10.7
231	5.4	10.3
239	4.6	5.1
243	2.0	6.9
245	1.7	6.3

表 2-3　215 K ≤ T ≤ 240 K の温度範囲における圧縮試験により求めた平衡応力$\sigma_{0,\mathrm{I}\leftrightarrow\mathrm{X}}$ および$\sigma_{0,\mathrm{X}\leftrightarrow\mathrm{M}}$

T / K	$\sigma_{0,\mathrm{I}\leftrightarrow\mathrm{X}}$ / MPa	$\sigma_{0,\mathrm{X}\leftrightarrow\mathrm{M}}$ / MPa	E_{M} / GPa
215	7.1	22.9	33.9
217	7.1	24.2	39.5
219	6.6	29.8	49.7
221	6.1	33.9	52.6
223	5.8	38.5	64.2
230		52.8	28.8
240		72.6	18.0

215 K 以下の温度においては応力除去過程において逆変態が完了しない。例として 210 K および 203 K における応力歪曲線を図 2-7 に示す。どちらの温度においても初期状態は中間相である。図 2-7(a)の応力負荷過程において、矢印で示す応力 $\sigma_{s,\mathrm{I}\to\mathrm{X}}$ および $\sigma_{s,\mathrm{X}\to\mathrm{M}}$ で始まる I → X および X → M 変態にともなう二つのステージが現れる。しかしながら、応力除去過程においては逆変態が完了していない。したがって、圧縮試験からは平衡応力 $\sigma_{0,\mathrm{I}\leftrightarrow\mathrm{X}}$ および $\sigma_{0,\mathrm{X}\leftrightarrow\mathrm{M}}$ を求めることができない。同様の結果が 209 K ≤ T < 215 K において得られた。また、図 2-7(b)の応力負荷過程において、矢印で示す応力 $\sigma_{s,\mathrm{I}\to\mathrm{M}}$ で始まる I → M 変態にともなうと考えられる一つのステージが現れる。図 2-7(a)と同様に、応力除去過程において逆変態が完了せず、圧縮試験からでは I ↔ M 変態の平衡応力を求めることはできない。同様の結果が 203 K ≤ T < 209 K においても得られた。この温度範囲における中間相とマルテンサイト相の相境界は後述する熱力学的計算によって求める。

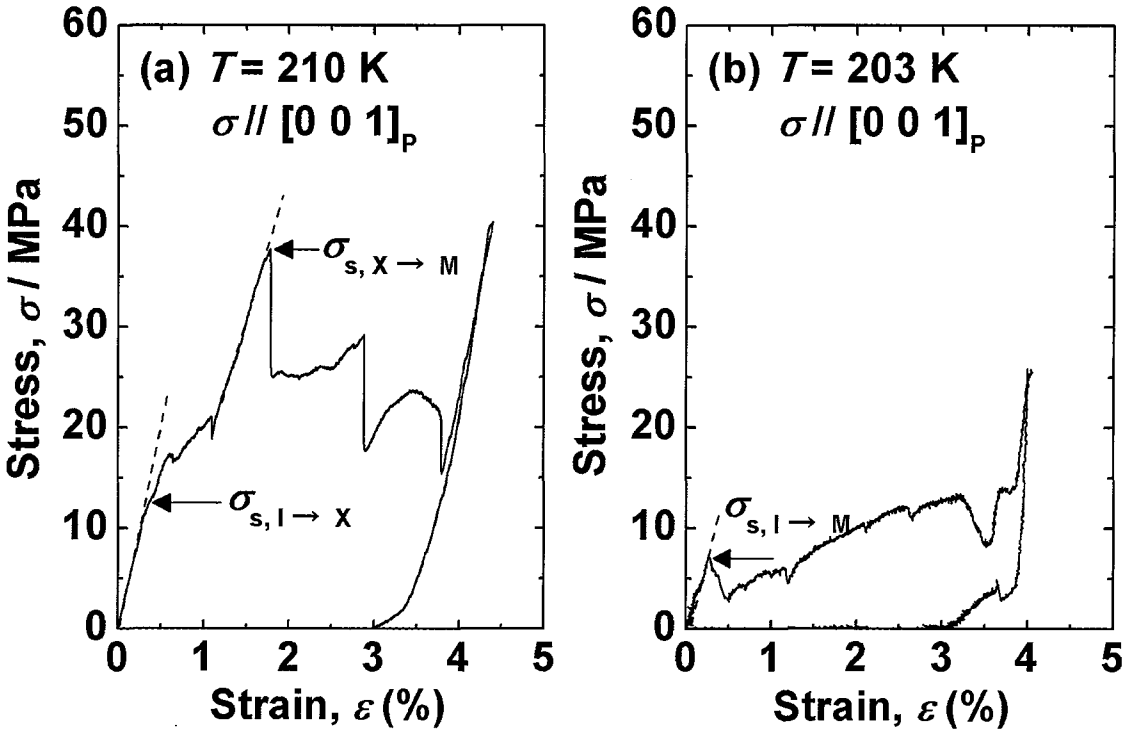


図 2-7　(a) 210 K および(b) 203 K における Ni_2MnGa の $[0\ 0\ 1]_P$ 方向の応力-歪曲線。歪の値は(a) および(b) のどちらもクロスヘッドの移動量から求めた。

2.3.2　一軸圧縮応力下における帯磁率測定

圧縮試験により求めることができなかった 258 K 以下の P ↔ X 相境界を求めるため、変態に対して敏感である帯磁率測定を一軸圧縮応力下において行った。一例として、σ = 7.5MPa および 0 MPa における結果を図 2-8 に示す。図 2-8(a)の冷却過程において、二重矢印で示す温度 $T_{0,\mathrm{P}\leftrightarrow\mathrm{X}}$ において帯磁率の減少が始まっている。さらに冷却すると、矢印で示す温度 $T_{\mathrm{s,X}\rightarrow\mathrm{I}}$ において帯磁率の急激な上昇が確認できる。前節における P ↔ X 変態および I ↔ X 変態の相境界の変態応力と照らし合わせると、これらの帯磁率の変化が P → X 変態および X → I 変態に対応していると考えられる。また、加熱過程において、逆変態による急激な帯磁率の減少があり、矢印で示す温度 $T_{\mathrm{f,I}\rightarrow\mathrm{X}}$ において終了する。さらに加熱すると X → P 変態は P → X 変態と同じ二重矢印で示す温度 $T_{0,\mathrm{P}\leftrightarrow\mathrm{X}}$ において温度ヒステリシスをともなわずに起こる。P → X 変態が冷却過程においても加熱過程においても同じ温度で起こることから、この温度 $T_{0,\mathrm{P}\leftrightarrow\mathrm{X}}$ を P ↔ X 変態の平衡温度と定めた。また、この温度ヒステリシスの不在は、前節において示唆されたように、P ↔ X 変態が二次に近い変態であることを再び示唆している。他方で、定義に従い $T_{\mathrm{s,X}\rightarrow\mathrm{I}}$ および $T_{\mathrm{f,I}\rightarrow\mathrm{X}}$ の値から X ↔ I 変態の平衡温度 $T_{0,\mathrm{X}\leftrightarrow\mathrm{I}}$ を 231.7 K と定めた。同様にして得られた 0 MPa ≤ σ ≤ 15 MPa の範囲における $T_{\mathrm{s,X}\rightarrow\mathrm{I}}$、$T_{\mathrm{f,I}\rightarrow\mathrm{X}}$、$T_{0,\mathrm{P}\leftrightarrow\mathrm{X}}$ および $T_{0,\mathrm{X}\leftrightarrow\mathrm{I}}$ の値を表 2-4 に示す。

冷却過程における P → X → I の連続した変態過程は図 2-8(b)に示されるように零

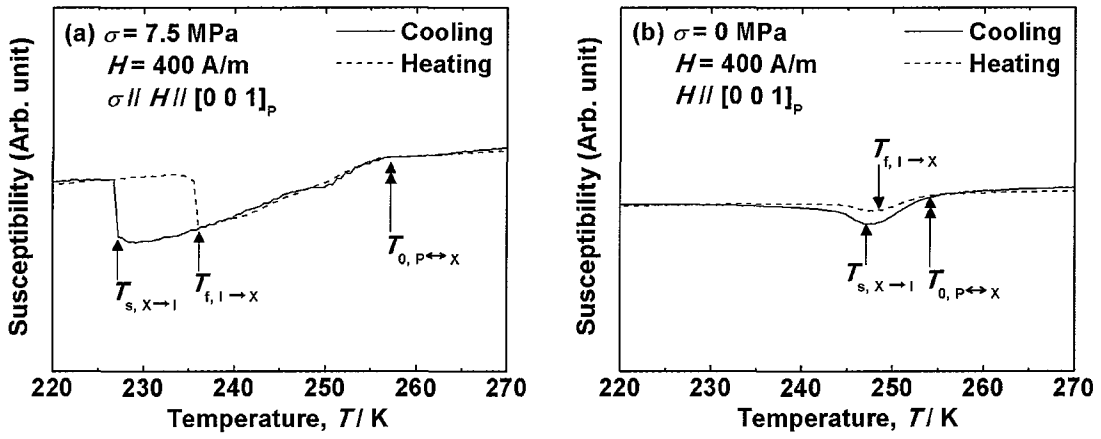


図 2-8　(a) $[0\,0\,1]_{\mathrm{P}}$ 方向 7.5 MPa の一軸応力下および(b) 零応力下における Ni_2MnGa の帯磁率曲線

応力下においても確認される。図 2-8(b)における帯磁率の挙動は図 2-8(a)におけるそれと類似している。すなわち、冷却過程において帯磁率は減少した後、上昇している。この類似は図 2-8(b)における帯磁率の減少が P → X 変態に対応し、それに続く帯磁率の上昇が X → I 変態に対応していることを強く示唆している。言い換えるなら、Ni_2MnGa の零応力下における熱誘起変態の順序は、これまでに報告されてきた P → I → M ではなく[2 - 4]、おそらく P → X → I → M であると考えられる。

表 2-4　0 MPa ≤ σ ≤ 15 MPa の応力範囲における平衡温度 $T_{0,\mathrm{P}\leftrightarrow\mathrm{X}}$ および $T_{0,\mathrm{X}\leftrightarrow\mathrm{I}}$

σ / MPa	$T_{0,\mathrm{P}\leftrightarrow\mathrm{X}}$ / K	$T_{\mathrm{s,X}\rightarrow\mathrm{I}}$ / K	$T_{\mathrm{f,I}\rightarrow\mathrm{X}}$ / K	$T_{0,\mathrm{X}\leftrightarrow\mathrm{I}}$ / K
0	253.0	247.7	247.9	247.8
2.5	253.3	240.3	242.7	241.5
5.0	253.1	235.2	239.4	237.3
7.5	255.0	226.8	235.6	231.7
10.0	253.8	203.2	231.1	217.2
12.5	255.0			
15.0	256.3			

2.4 考察

前節において、圧縮試験および帯磁率測定により P ↔ X、I ↔ X および X ↔ M 変態における平衡応力および平衡温度を定めた。図 2-4 からわかるように、異なる二種類の方法で得られた相境界はよい一致を示す。これは得られた平衡応力および平衡温度が熱力学的に矛盾していないことを示す。また、I ↔ X 変態および X ↔ M 変態における相境界の延長線が約 209 K で交わること、および応力誘起 I → M 変態が 203 K ≤ T < 209 K において確認されることから、203 K ≤ T < 209 K の範囲に I ↔ M 変態の相境界が存在するはずである。さらに、約 209 K において中間相、X 相およびマルテンサイト相が共存する三重点が存在するはずである。この節では I ↔ M 相境界および中間相、X 相およびマルテンサイト相が共存する三重点を熱力学的計算により決定し、Ni_2MnGa における$[0\ 0\ 1]_P$ 方向への圧縮応力下における応力-温度相図を完成させる。

ここで、中間相、X 相およびマルテンサイト相が共存する三重点が存在すると仮定

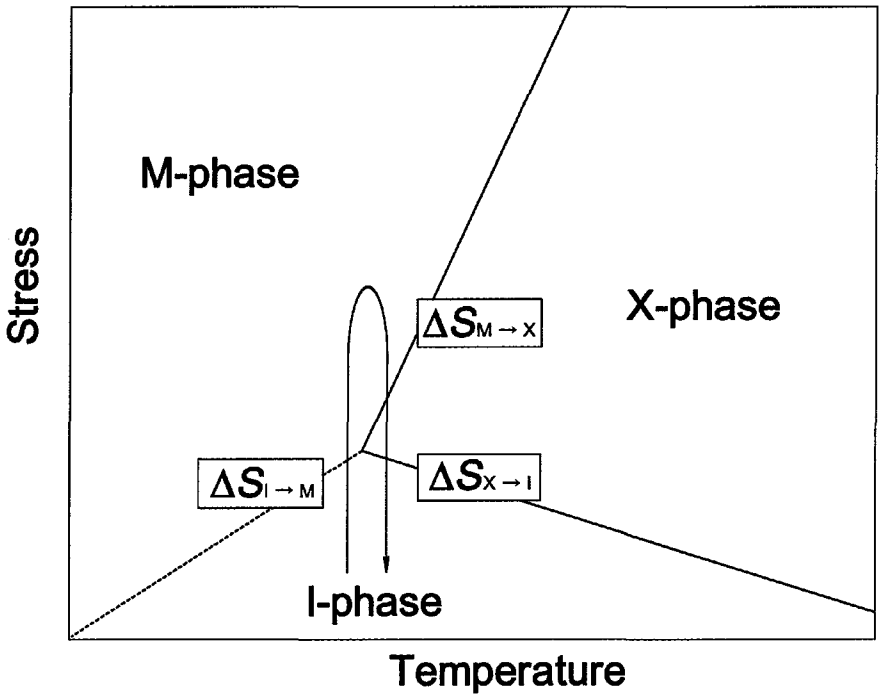


図 2-9　中間相、マルテンサイト相および X 相が共存する三重点近傍における閉じた経路 I → M → X → I の模式図

すると、図 2-9 の模式図に示すように三重点近傍において閉じた経路 I → M → X → I が考えられる。エントロピーは状態量であるので、この閉じた経路におけるエントロピー変化は以下に示すようにゼロとなる。

$$\Delta S_{\mathrm{I}\to\mathrm{M}} + \Delta S_{\mathrm{M}\to\mathrm{X}} + \Delta S_{\mathrm{X}\to\mathrm{I}} = 0 \tag{2-5}$$

ここで式中の$\Delta S_{\mathrm{A}\to\mathrm{B}}$ は A → B 変態時におけるエントロピー変化を示している。また、I ↔ M 変態、X ↔ M 変態および I ↔ X 変態はいずれも一次の変態であることからそれぞれについて Clausius-Clapeyron の式、

$$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{\mathrm{A}\leftrightarrow\mathrm{B}} = -\frac{\Delta S_{\mathrm{A}\to\mathrm{B}}}{\varepsilon_{\mathrm{A}\to\mathrm{B}}} \tag{2-6}$$

が成立する。ここで$(d\sigma/dT)_{\mathrm{A}\leftrightarrow\mathrm{B}}$は A ↔ B 境界の傾き、$\varepsilon_{\mathrm{A}\to\mathrm{B}}$は A → B 変態時に誘起される歪である。式(2-6)を式(2-5)に代入することにより、以下の関係が得られる。

$$\varepsilon_{\mathrm{I}\to\mathrm{M}}\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{\mathrm{I}\leftrightarrow\mathrm{M}} = \varepsilon_{\mathrm{I}\to\mathrm{X}}\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{\mathrm{I}\leftrightarrow\mathrm{X}} + \varepsilon_{\mathrm{X}\to\mathrm{M}}\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{\mathrm{X}\leftrightarrow\mathrm{M}} \tag{2-7}$$

上述したように、I ↔ X 相境界の傾き$(d\sigma/dT)_{\mathrm{I}\leftrightarrow\mathrm{X}}$は－0.24 MPa/K、X ↔ M 境界の傾き$(d\sigma/dT)_{\mathrm{X}\leftrightarrow\mathrm{M}}$は 2.03 MPa/K である。また、各変態によって誘起される歪$\varepsilon_{\mathrm{I}\to\mathrm{M}}$、$\varepsilon_{\mathrm{I}\to\mathrm{X}}$および$\varepsilon_{\mathrm{X}\to\mathrm{M}}$はそれぞれ 3.9 %、0.59 %および 2.9 %である。変態歪$\varepsilon_{\mathrm{I}\to\mathrm{M}}$に関しては 203 K、$\varepsilon_{\mathrm{I}\to\mathrm{X}}$および$\varepsilon_{\mathrm{X}\to\mathrm{M}}$に関しては 215 K における値を用いた。これらの値を式(2-8)に代入することにより I ↔ M 境界の傾き$(d\sigma/dT)_{\mathrm{I}\leftrightarrow\mathrm{M}}$ = 1.47 MPa/K が得られる。

応力を負荷していない状態における I ↔ M 変態の平衡温度 $T_{0,\mathrm{I}\leftrightarrow\mathrm{M}}$ = 202.5 K を起点として傾き$(d\sigma/dT)_{\mathrm{I}\leftrightarrow\mathrm{X}}$ = 1.47 MPa/K を持つ直線を引くと、I ↔ X 変態および X ↔ M 変態の相境界の交点とほぼ同じ場所で交わる。その位置は 208.9 K、9.6 MPa である。これは平衡状態図における三重点の熱力学的要請に矛盾していない。

以上に示したように、203 K ≤ T ≤ 266 K および 0 MPa ≤ σ ≤ 120 MPa の範囲における P ↔ X、I ↔ X、X ↔ M および I ↔ M 変態の相境界ならびに中間相、X 相およびマルテンサイト相が共存する三重点の位置から、$[0\ 0\ 1]_{\mathrm{P}}$ 方向の圧縮応力下における Ni_2MnGa 単結晶の応力-温度相図を完成させた。完成した応力-温度相図は図 2-4 に示したとおりである。

2.5 結言

本章では化学量論組成の Ni_2MnGa において生成する母相、中間相、X 相およびマルテンサイト相の相境界を圧縮試験および一軸圧縮応力下における帯磁率測定により調査し、$[0\ 0\ 1]_P$ 方向の一軸応力下における応力-温度相図を作成した。本研究により得られた知見をまとめると以下のようになる。

(1) 零応力下においても X 相が存在する温度領域があることから、Ni_2MnGa の冷却過程における熱誘起マルテンサイト変態は、これまで考えられてきた P ↔ I ↔ M の順序ではなく、P ↔ X ↔ I ↔ M の順序で進行すると考えられる。

(2) 応力-温度相図において中間相、X 相およびマルテンサイト相が共存する三重点が存在し、その位置は 208.9 K、9.6 MPa である。

(3) 応力誘起変態過程における応力ヒステリシスから、X ↔ M 変態および I ↔ M 変態は明確な一次の変態であり、I ↔ X 変態は弱い一次の変態であることが示される。一方、応力誘起 P ↔ X 変態が応力ヒステリシスを、熱誘起 P ↔ X 変態が温度ヒステリシスをともなわないことから、P ↔ X 変態は極めて二次に近い変態と考えられる。

参考文献

[1] P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, S. L. Town, M. S. Peak: Phil. Mag. B **49** (1984) 295.

[2] A. Zheludev, S. M. Shapiro, P. Wochner, A. Schwartz, M. Wall, L. E. Tanner: Phys. Rev. B **51** (1995) 11310.

[3] V. V. Kokorin, V. A. Chernenko, E. Cesari, J. Pons, C. Segui: J. Phys.: Condens. Matter **8** (1996) 6457.

[4] A. Planes, E. Obradó, A. G. Comas, L. Manõsa: Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 3926.

[5] J. H. Kim, T. Fukuda, T. Kakeshita: Scripta Mater. **54** (2006) 585.

[6] I. Karaman, H. E. Karaca, B. Basaran, D. C. Lagoudas, Y. I. Chumlyakov, H. J. Maier: Scripta Mater. **55** (2006) 403.

[7] H. E. Karaca, I. Karaman, B. Basaran, D. C. Lagoudas, Y. I. Chumlyakov, H. J. Maier: Acta Mater. **55** (2007) 4253.

[8] P. J. Brown, J. Crangle, T. Kanomata, M. Matsumoto, K. U. Neumann, B. Ouladdiaf, K. R. A. Ziebeck: J. Phys.: Condens. Matter **14** (2002) 10159.

[9] L. Righi, F. Albertini, G. Calestani, L. Pareti, A. Paoluzi, C. Ritter, P. A. Algarabel, L. Morellon, M. R. Ibarra: J. Sol. Stat. Chem. **176** (2006) 3525.

[10] C. M. Wayman, H. C. Tong: Scripta Metal. **11** (1977) 343.

[11] X. D. Wu, T. R. Finlayson: J. Phys.: Condens. Matter **19** (2007) 02618.

第 3 章

Ni_2MnGa 単結晶における応力誘起変態の方位依存性

3.1 緒言

第 2 章では$[0\ 0\ 1]_P$ 方向の一軸圧縮応力下における Ni_2MnGa の応力-温度相図を作成し、母相、中間相、マルテンサイト相および X 相の存在範囲を示した。その結果、X 相が零応力下においても存在することが示された。これは X 相が$[0\ 0\ 1]_P$ 方向への一軸圧縮応力下にのみ存在する特殊な相ではなく、中間相およびマルテンサイト相と同様に Ni_2MnGa のマルテンサイト変態過程において生成する本質的な相であることを意味している。したがって、X 相は$[0\ 0\ 1]_P$ 以外の方向に圧縮応力を負荷した場合にも中間相から誘起されると予想される。

そこで本章では異なる方位の一軸圧縮応力下における圧縮試験を行い、Ni_2MnGa 単結晶における応力誘起変態の方位依存性を調査の調査を行い、X 相に関するさらなる知見を得ることを目的とする。

3.2 実験方法

第 2 章と同様の方法で Ni_2MnGa 単結晶試料を作製した。作製した試料は長手方向が$[0\ 2\ 3]_P$ 方向および$[1\ 1\ 0]_P$ 方向に平行な 2 種類の試料である。それぞれの試料名を長手方向と平行な方位に合わせて S023 および S011 と記述する。なお、第 2 章で使用した試料は S001 と記述する。各試料の変態温度は帯磁率測定により求めた。その結果を図 3-1 に示す。図からわかるように、キュリー温度はどの試料においても約 380 K であり、マルテンサイト変態温度は約 200 K である。また、変態の温度ヒステリシスはどの試料においても約 10 K である。各試料の寸法および得られた変態温度を表 3-1 に示す。表からわかるように、S001、S023 および S011 のマルテンサイト変態温度は Webster らによって報告されている変態温度（図 1-1）と良い一致を示す [1]。

圧縮試験は第 2 章と同様に島津製作所社製 AG-50kNI を用いて行った。圧縮試験はそれぞれの試料の長手方位である$[0\ 2\ 3]_P$および$[1\ 1\ 0]_P$に対して行った。歪速度は $5 \times 10^{-5}\ s^{-1}$ とした。また、応力-歪曲線における歪量は歪ゲージを用いて求めた。

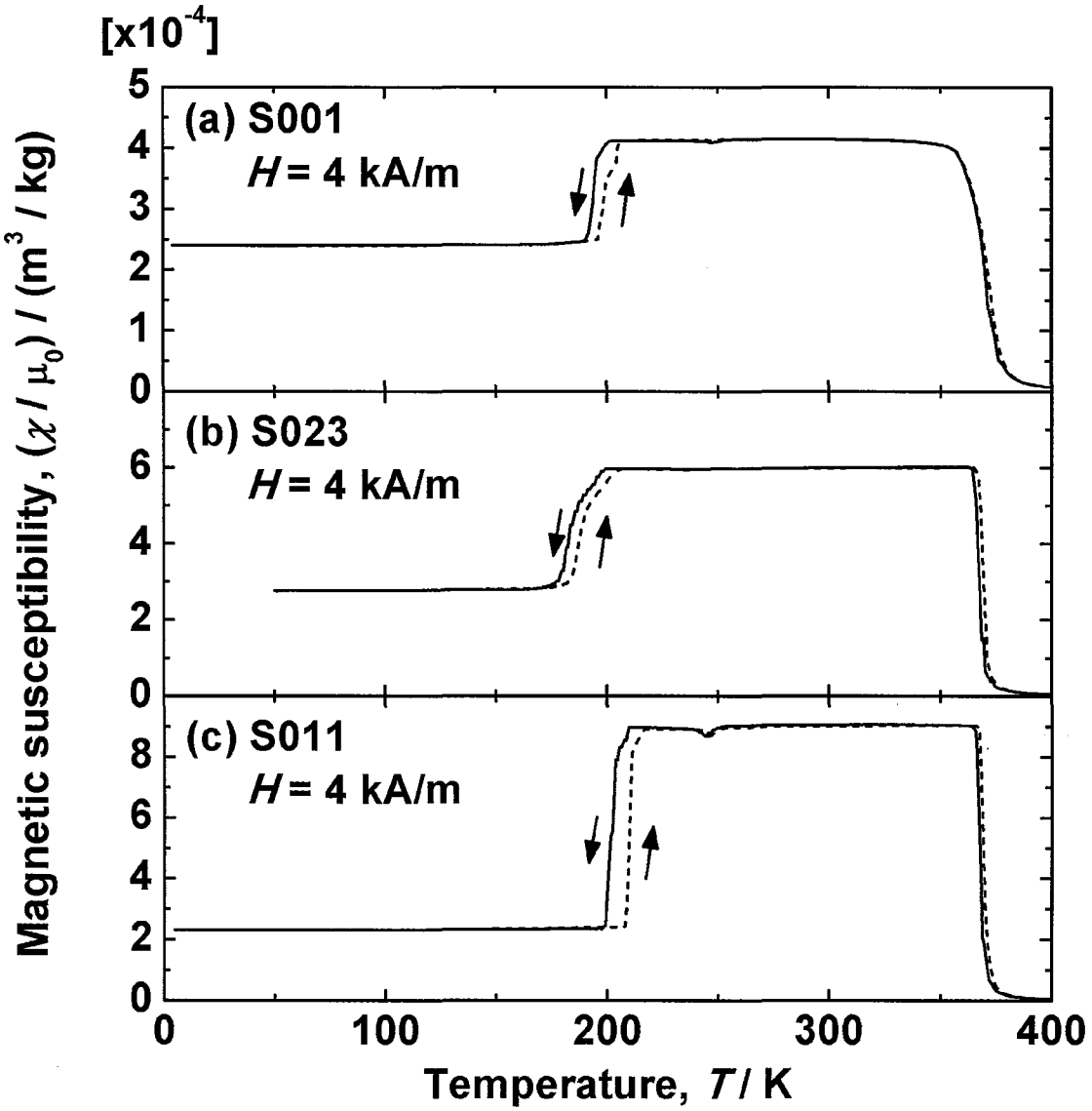


図 3-1　圧縮試験に用いた 3 種の試料(a) S001、(b) S023 および(c) S011 の帯磁率曲線。磁場はそれぞれの試料の長手方向に印加した。

表 3-1　長手方向の異なる Ni_2MnGa 単結晶の試料寸法および変態温度

試料	試料寸法 (mm)	$T_{s,I\to M}$ (K)	$T_{f,I\to M}$ (K)	$T_{s,M\to I}$ (K)	$T_{f,M\to I}$ (K)	$T_{s,X\to I}$ (K)	$T_{f,I\to X}$ (K)	$T_{0,P\leftrightarrow X}$ (K)
S001	1.5 × 1.6 × 7.7	198.9	189.8	196.1	206.0	247.7	249.2	253.0
S023	2.1×3.0×5.0	199.2	173.7	178.5	204.8	236.2	238.3	251.5
S011	0.9×1.9×3.4	205.7	199.1	208.1	212.2	243.5	244.7	254.8

3.3 実験結果

図 3-2 に 221 K における各試料の応力-歪曲線を示す。いずれの圧縮方向においても応力誘起変態にともなう変態歪と応力ヒステリシスが観測された。さらに、いずれの場合も変態歪の値が 1 %よりも小さいことがわかる。第 2 章において、試料 S001 の 203 K における中間相からマルテンサイト相への変態にともなう変態歪が約 3.7 %もの大きな値を示していることから、この応力誘起変態は中間相からマルテンサイト相への変態ではなく、中間相から X 相への変態であると予想される。第 2 章と同様にして、応力-歪曲線における変態開始応力を$\sigma_{s,I\to X}$、変態終了応力を$\sigma_{f,X\to I}$とし、これらの平均値をこの変態の平衡応力$\sigma_{0,I\leftrightarrow X}$として定めた。また、この変態における変態歪を$\varepsilon_{I\to X}$として定めた。各温度における平衡応力$\sigma_{0,I\leftrightarrow X}$および変態歪$\varepsilon_{I\to X}$を図 3-3 および図 3-4 に示す。なお、図中には比較のために第 2 章で求めた試料 S001 における平衡応力および変態歪をともに示している。いずれの場合においても、平衡応力$\sigma_{0,I\leftrightarrow X}$および変態歪$\varepsilon_{I\to X}$の値は温度の上昇にともない直線的に減少する。また、各圧縮方向における平衡応力$\sigma_{0,I\leftrightarrow X}$の温度勾配$(d\sigma/dT)_{I\leftrightarrow X}$は、S001 は－0.24MPa / K、S023 は－0.74MPa / K、そして S011 は－0.87MPa / K である。

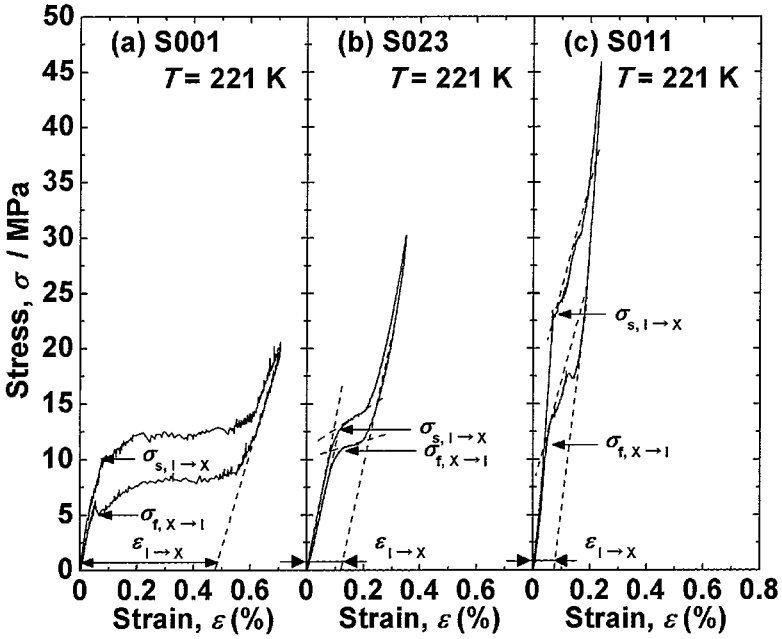


図 3-2　221 K における(a) S001、(b) S023 および(c) S011 の応力-歪曲線

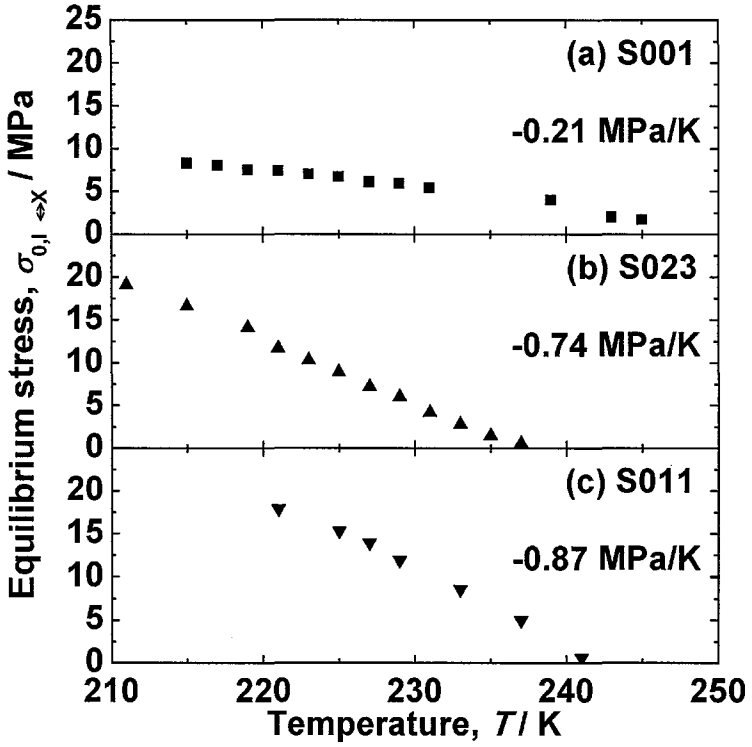


図 3-3　各温度における(a) S001、(b) S023 および(c) S011 の平衡応力$\sigma_{0,I \leftrightarrow X}$

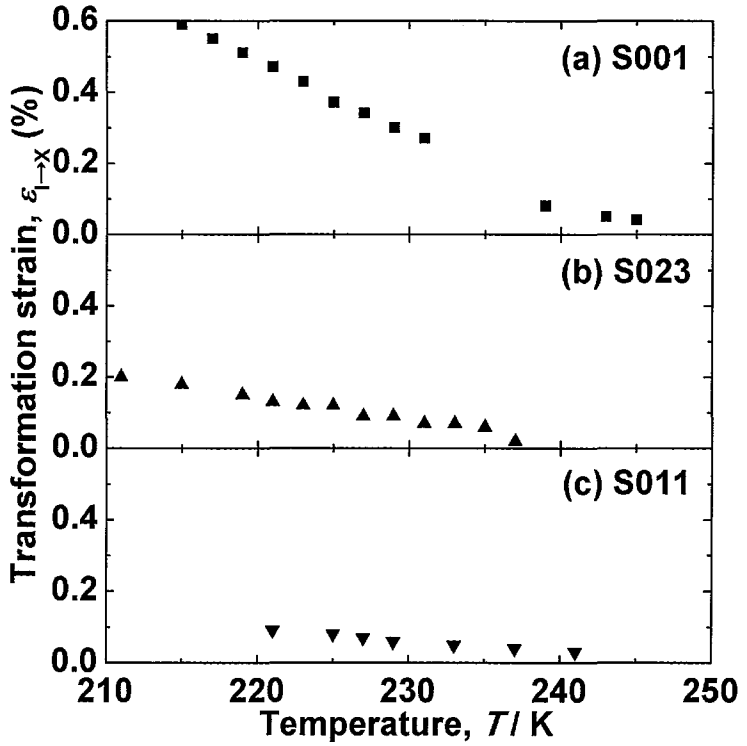


図 3-4　各温度における(a) S001、(b) S023 および(c) S011 の変態歪$\varepsilon_{I \rightarrow X}$

3.4 考察

前節において中間相を$[0\ 0\ 1]_P$方向以外の方向に圧縮した場合においても、応力誘起変態が存在することを示し、その平衡応力および変態歪の温度依存性について示した。これらの応力誘起変態は$[0\ 0\ 1]_P$方向に対する圧縮の場合と同様に$I \leftrightarrow X$変態と予想されるが、図 3-1 に示される応力-歪曲線の形は圧縮する方位によって大きく異なっている。特に変態によって散逸したエネルギーに相当する変態ヒステリシスは圧縮する方位によって大きく異なっていることがわかる。そこで、本節では各方位に圧縮した場合に生じる応力誘起変態が $I \leftrightarrow X$ 変態であることを、変態にともなうエントロピー変化が一致することを示すことにより確認する。

前節において示した各方位に一軸圧縮応力を負荷した場合における中間相からの応力誘起変態にともなうエントロピー変化は一次の相変態において成立する Clausius-Clapeyron の式を用いて次のように表される。

$$\Delta S_{I\to X} = -\varepsilon_{I\to X}\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{I\leftrightarrow X} \tag{3-1}$$

式中の添え字(変態前の相と変態後の相を示す)は中間相から X 相への相変態であると仮定して I および X を用いた。この式の右辺の$\varepsilon_{I\to X}$に図 3-4 の値を、$(d\sigma/dT)_{I\leftrightarrow X}$に図 3-3 における平衡応力の勾配を代入することにより、各温度における変態にともなう試料 1 mol あたりのエントロピー変化$\Delta S_{I\to X}$を求めた。三つの圧縮方向に対する$\Delta S_{I\to X}$の値を図 3-5 に示す。図からわかるように、$[0\ 0\ 1]_P$、$[0\ 2\ 3]_P$および$[0\ 1\ 1]_P$方向へ圧縮した場合のエントロピー変化は、試験を行った温度範囲全域において互いにほぼ等しい値を示す。この結果は各方位に圧縮した場合に生じる応力誘起変態がいずれも同じ$I \leftrightarrow X$変態であることを示している。これらの結果ならびに零応力下においても X 相が存在するという結果は、X 相が$[0\ 0\ 1]_P$方向の一軸圧縮応力下においてのみ存在する特殊な相ではなく、Ni_2MnGa のマルテンサイト変態過程において本質的に生成する相であることを示唆している。また、一軸圧縮応力の負荷は同時に垂直方向に対する引張応力の負荷と考えることもできる。したがって、X 相は引張応力下においても誘起されると考えられる。

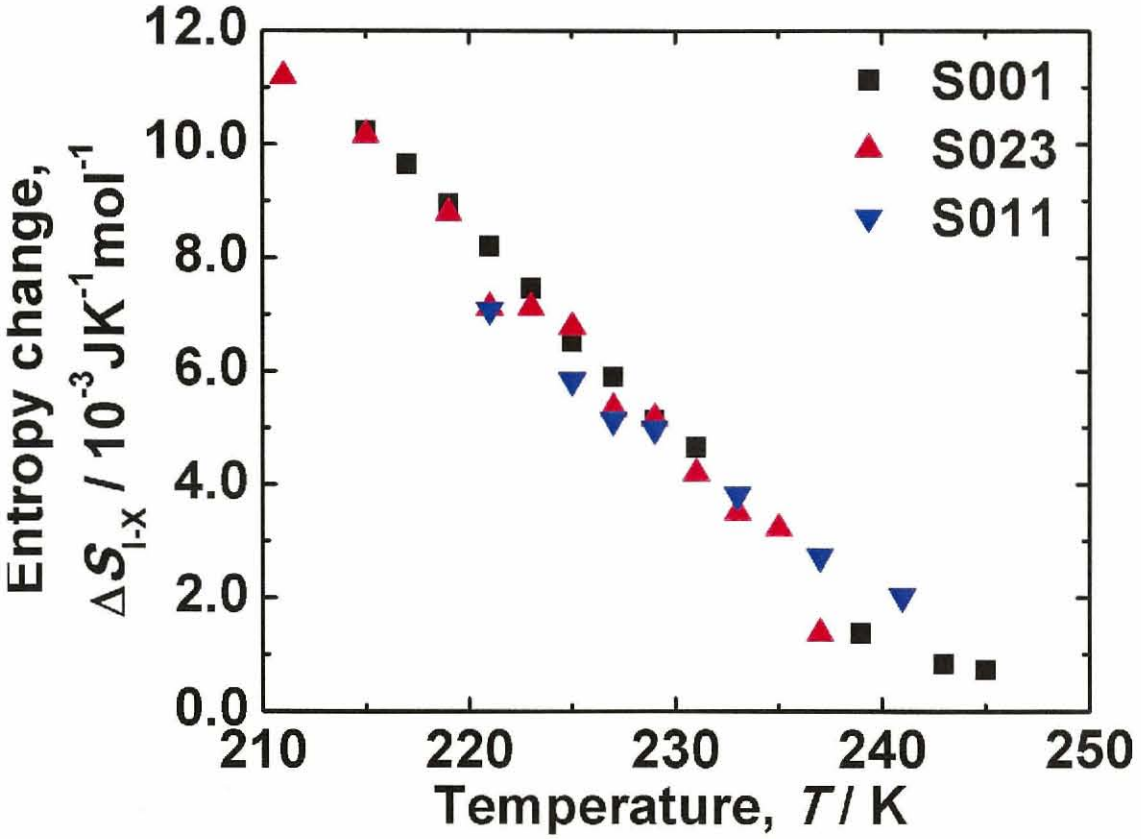


図 3-5　各試料における I → X 変態のエントロピー変化$\Delta S_{I\to X}$の温度依存性

ところで、I → X 変態にともなうエントロピー変化$\Delta S_{I\to X}$にそのときの温度 Tを乗じた値 $T\Delta S_{I\to X}$はその温度における I → X 変態の潜熱 $L_{I\to X}$に相当する。図 3-6 に各試料における I → X 変態の潜熱 $L_{I\to X}$を示す。図からわかるように、$L_{I\to X}$の値は表 3-1 に示した零応力下における I → X 変態の終了温度 $T_{f,I\to X}$付近において約 0.5 $Jmol^{-1}$ 以下であり、温度の低下にともない直線的に増加する。しかしながら、一軸圧縮応力下においても最大で約 2.5 $Jmol^{-1}$ であり、Kim らの報告にある DSC 測定による I → M 変態の潜熱の絶対値（約 |-93| $Jmol^{-1}$）と比較すると非常に小さな値である [2]。この結果は零応力下における I → X 変態が二次に近い変態であることを示唆している。また、Planes らによる報告にある DSC 測定による P → I 変態の潜熱の絶対値（約 |-7| $Jmol^{-1}$）と比べても極めて小さな値である [3]。これは Planes らの実験では P → X → I 変態を通して調べており、P → X 変態にともなう比熱の変化が DSC 測定に影響を及ぼしているためと考えられる。

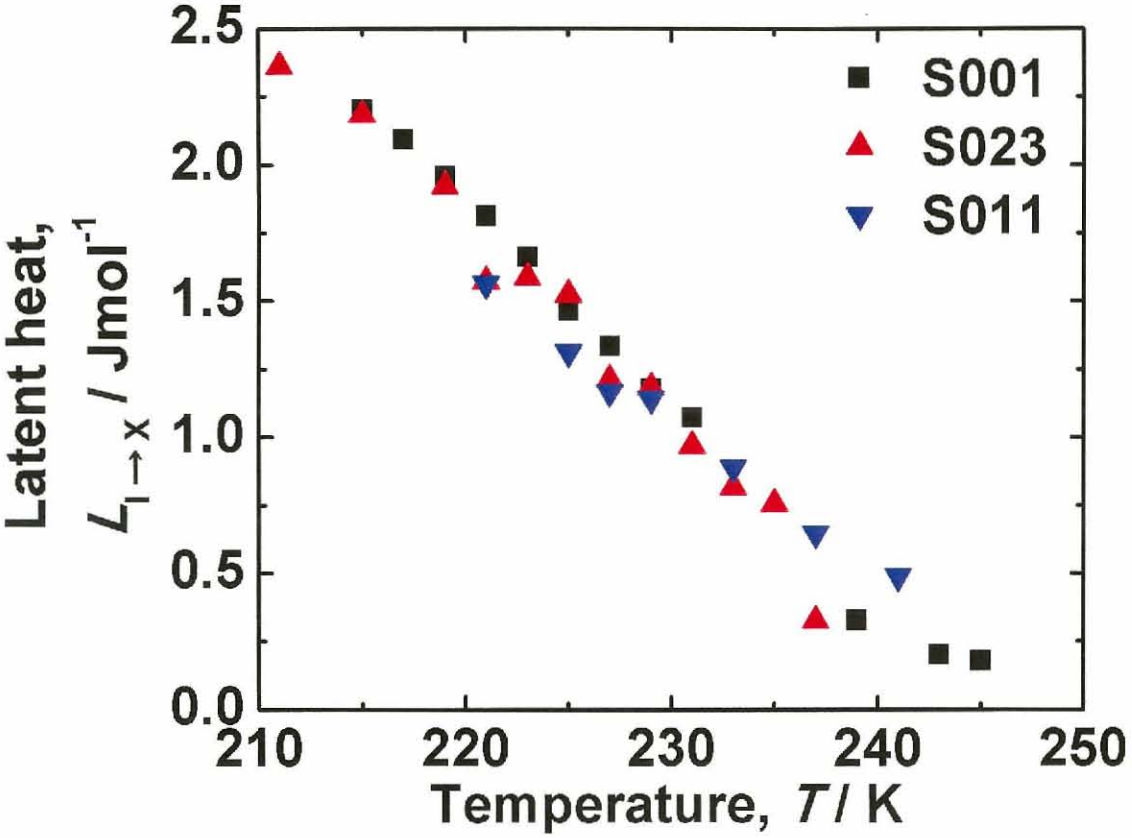


図 3-6　各試料における I → X 変態の潜熱 $L_{I\rightarrow X}$ の温度依存性

3.5 結言

本章では長手方向の異なる 3 種の Ni_2MnGa 単結晶を用いて圧縮試験を行い、中間相から X 相への応力誘起変態の方位依存性について調査を行った。本研究により得られた知見をまとめると以下のようになる。

(1) $[0\ 2\ 3]_P$ および$[0\ 1\ 1]_P$ 方向に圧縮応力を負荷した場合においても $[0\ 0\ 1]_P$ 方向に圧縮した場合と同様に X 相が誘起されることから、X 相は中間相やマルテンサイト相と同様に Ni_2MnGa のマルテンサイト変態過程において本質的に生成される相と考えられる。

(2) $I \leftrightarrow X$ 変態における平衡応力$\sigma_{0,\,I \leftrightarrow X}$ および $I \rightarrow X$ 変態における変態歪 $\varepsilon_{I \rightarrow X}$ の値は$[0\ 1\ 1]_P$、$[0\ 2\ 3]_P$、$[0\ 0\ 1]_P$ 方向の順に大きくなる。また、その値は温度の上昇にともない直線的に低下する。

(3) いずれの方向に一軸圧縮応力を負荷した場合にも中間相から X 相への応力誘起変態にともなうエントロピー変化$\Delta S_{I \rightarrow X}$ および潜熱 $L_{I \rightarrow X}$ はほぼ等しい。また、潜熱 $L_{I \rightarrow X}$ は零応力下における $I \rightarrow X$ 変態終了温度 $T_{f,\,I \rightarrow X}$ 付近において約 0.5 $Jmol^{-1}$ 以下であり、$I \rightarrow M$ 変態の潜熱の絶対値(約 $|-93|$ $Jmol^{-1}$)と比べて非常に小さな値である。

参考文献

[1] P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, S. L. Town, M. S. Peak: Phil. Mag. B **49** (1984) 295.

[2] J. H. Kim, T. Fukuda, T. Kakeshita: Scripta Mater. **54** (2006) 585.

[3] A. Planes, E. Obradó, A. G. Comas, L. Manõsa: Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 3926.

第 4 章

透過型電子顕微鏡観察による Ni_2MnGa 単結晶の中間相、マルテンサイト相および X 相の結晶構造の調査

4.1 緒言

第 2 章において作成した$[0\,0\,1]_P$ 方向(P は母相を示す)の一軸圧縮応力下における Ni_2MnGa の応力-温度相図により、母相、中間相、マルテンサイト相および X 相の存在範囲が明確となった。しかしながら、中間相、マルテンサイト相および X 相の結晶構造は未だ明確となっていない。

これまでの研究において、Ni_2MnGa の中間相の衛星反射は電子回折図形における基本反射から波数ベクトル$\zeta = 1/3\langle 1\,1\,0\rangle^*_P$ の位置に現れ、マルテンサイト相のそれは基本反射間を$[1\,\bar{1}\,0]^*_P$ 方向に 5 等分するように四つ現れることが報告されている。これらの結果から中間相は 6 層周期構造であり、マルテンサイト相は 10 層周期構造であると考えられてきた [1 - 4]。しかしながら、近年、非化学量論組成の Ni-Mn-Ga 合金において、中間相およびマルテンサイト相の衛星反射の位置がこれらの構造から予想される位置とは異なり、さらに温度によって変化するという報告がなされている [5, 6]。これは中間相およびマルテンサイト相が非整合周期構造を持ち、その構造は温度に依存することを示唆している。すなわち、非整合周期構造も含めて結晶構造を考える場合、衛星反射の数だけではなく、その位置も考慮に入れる必要がある。しかしながら、化学量論組成の Ni_2MnGa において電子回折図形に現れる衛星反射の位置およびそ

の温度依存性についての詳細な報告は少ない。また、第 2 章および第 3 章において詳しく述べた X 相の結晶構造についての報告はほとんど存在しない。

そこで本章では透過型電子顕微鏡（TEM）により電子回折図形の調査を行い、中間相、マルテンサイト相および X 相の結晶構造およびその温度依存性についての知見を得ることを目的とする。

4.2 実験方法

第 2 章と同様にアーク溶解法および FZ 法により Ni_2MnGa 単結晶を作製した。出来上がった単結晶を放電加工、機械研磨およびバフ研磨により厚さ方向が $[0\ 0\ 1]_P$ 方向に平行な直径 3 mm、厚さ 200 μm の円盤状に加工し、石英管に高純度アルゴンガスとともに封入し 923 K × 3 h の歪取りを兼ねた規則化処理を施した。その後、ツインジェット電解研磨法により試料中央に穴を開け、薄膜部を作製した。電圧は 10 V とし、電解液の粘性を保つため、電解液の温度を約 230 K に保持しながら電解研磨を行った。電解液には硝酸メタノール(HNO_3 : CH_3OH = 3 : 7)を用いた。また、試料組成の化学量論組成からのずれは ICP 発光分光分析により 0.5 at%以下であることを確認した。

試料の変態挙動を調べるために帯磁率測定を行った。その結果を図 4-1 に示す。図からわかるように試料の変態温度はそれぞれ $T_{0,\mathrm{P}\leftrightarrow\mathrm{X}}$ = 258.3 K、$T_{\mathrm{s,X}\rightarrow\mathrm{I}}$ = 251.2 K、$T_{\mathrm{f,I}\rightarrow\mathrm{X}}$ = 253.4 K、M_s = 204.0 K および A_f = 215.6 K である。

TEM 観察には大阪大学超高圧電子顕微鏡センターの H-9000 UHV-LT を用いた。加速電圧は 300 kV とし、He 冷却ステージを用いて 20 K ≤ T ≤ 276 K において観察を行い、明視野像および電子回折図形を IP フィルムに撮影した。また、電子回折図形の指数付けは、構造相変態にともなう結晶軸の変換(図 1-12)による混乱を避けるため、中間相、マルテンサイト相および X 相においても母相の指数に対応させて行う。

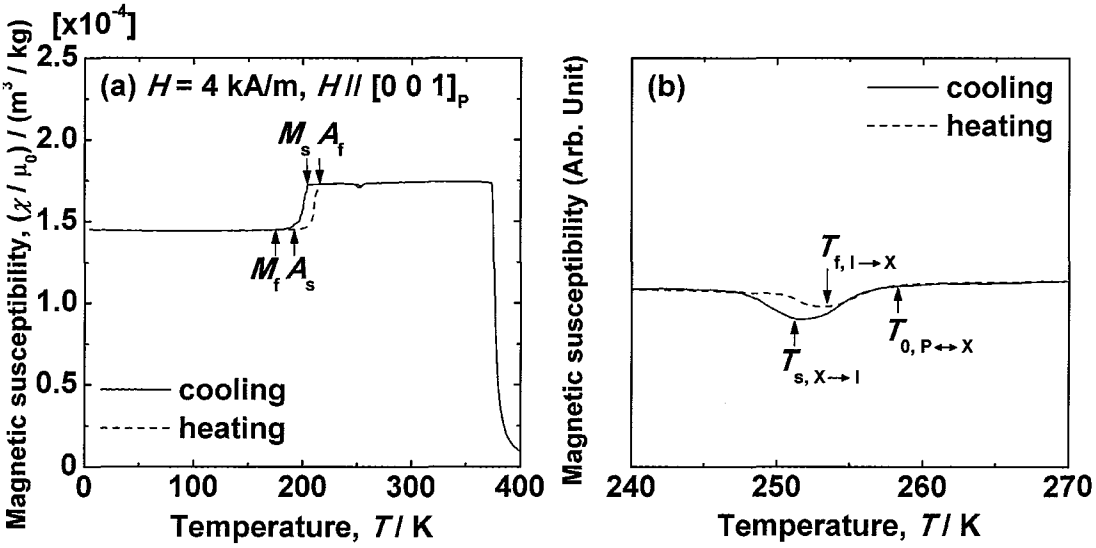


図 4-1 (a) 4.2 K ≤ T ≤ 400 K の範囲における TEM 試料の帯磁率曲線および(b) 中間相変態温度近傍におけるその拡大図

4.3 実験結果

図 4-2(a)に 276 K における母相の電子回折図形を示す。この温度は図 4-1 に示した帯磁率曲線からもわかるように、$T_{0,\mathrm{P}\leftrightarrow\mathrm{X}}$ (= 258.3 K) よりも約 20K 高い温度であり、回折図形は典型的な $L2_1$ 型構造の母相として指数付けすることができる。しかしながら、各反射の周りには$[1\bar{1}0]^*_{\mathrm{P}}$ 方向および$[110]^*_{\mathrm{P}}$ 方向に伸びた十字型の散漫なストリークが現れている。さらに、図 4-2(b)に示す040_{P}反射および400_{P}反射間の強度プロファイルからわかるように、非常に弱くではあるが、矢印で示す$[h\,4\text{-}h\,0]^*_{\mathrm{P}}$ における $h = 1/3$、5/3 および $h = 7/3$、11/3 付近の位置に衛星反射が母相の段階で現れている。これは母相が X 相へと変態するよりも高い温度ですでに長周期構造を有していることを意味し、Zheludev らの報告している Ni_2MnGa の中性子回折プロファイル(図 1-2)において、母相から中間相への変態温度と考えられている 250 K よりも高い温度においても$\zeta = 1/3\ [1\ 1\ 0]^*_{\mathrm{P}}$ 付近に衛星反射が現れていることとも矛盾しない。なお、220_{P}と$\bar{2}20_{\mathrm{P}}$のなす角度β(図 1-6、図 1-12 におけるβに対応する)は 90°である。

256 K まで試料を冷却すると、図 4-3(a)に示す電子回折図形が得られる。この温度は X 相が単独で存在すると予想される温度であり、図 4-3(a)の回折図形は X 相の結晶構造を反映していると考えられる。図 4-3(a)からわかるように、母相から X 相へと変態しても回折図形に大きな変化は現れず、276 K における母相のそれと同様の回折図形が現れていることが確認できる。また、図 4-3(b)に示す040_{P}反射および400_{P}反射間の強度プロファイルからわかるように、矢印で示す 276 K における母相の強度プロファイルと同様の位置に非常に弱い衛星反射が現れている。なお、220_{P}と$\bar{2}20_{\mathrm{P}}$のなす角度βは X 相においても 90°である。

245 K まで試料を冷却すると、図 4-4(a)に示す電子回折図形が得られる。この温度は中間相が単独で存在すると予想される温度であり、図 4-4(a)の回折図形は中間相の結晶構造を反映していると考えられる。図 4-4(a)からわかるように、中間相においても母相や X 相における回折図形と同様の回折図形が現れていることが確認できる。図 4-4(b)に示す040_{P}反射および400_{P}反射間の強度プロファイルからも矢印で示した母相やX相における衛星反射と同様の位置に非常に弱い衛星反射が現れているこ

とがわかる。なお、220_Pと$\bar{2}20_P$のなす角度βは中間相においても 90°であり、中間相が斜方晶系の対称性を有するという報告とも矛盾しない [7]。

213Kまで試料を冷却すると、図 4-5(a)に示す電子回折図形が得られる。この温度もまた中間相が単独で存在すると予想される温度であり、図 4-5(a)は図 4-4(a)と同様に中間相の結晶構造を反映していると考えられる。図 4-5(a)からわかるように、冷却にともない散漫なストリークと衛星反射が完全に区別できるまで衛星反射の強度が増加している。この衛星反射の強度の変化は図 4-5(b)に示す040_P反射および400_P反射間の強度プロファイルにおいて、図 4-2(b)、図 4-3(b)および図 4-4(b)における衛星反射とは異なり、衛星反射が明確なピークとして現れていることからも確認できる。

200 K まで試料を冷却すると、マルテンサイト変態が起こり、図 4-6(a)示す電子回折図形が得られる。図からわかるように、図 4-2 から図 4-5 までの回折図形に現れていた散漫な十字状のストリークは消失し、$[110]^*_P$方向に現れていた衛星反射も消失している。さらに、図 4-6(b)に示す040_P反射および400_P反射間の強度プロファイルからわかるように、マルテンサイト相の衛星反射は基本反射間に六つ現れている。この結果はこれまで報告されてきた 10 層周期構造のマルテンサイト相の衛星反射（基本反射間を 5 等分するように四つ現れる）とは大きく異なっている。さらに、220_Pと$\bar{2}20_P$のなす角度βは 90°からわずかにずれており、マルテンサイト相の結晶構造が単斜晶の対称性を持つという報告とも矛盾しない [2]。なお、マルテンサイト相の電子回折図形において000_Pと$\bar{2}20_P$および000_Pと$2\bar{2}0_P$の間に現れている衛星反射は二重回折によるものである。

21 K まで試料を冷却すると、図 4-7(a)に示す電子回折図形が得られる。図からわかるように、200 Kにおいては強度が弱過ぎて確認することのできなかった衛星反射が回折図形上でも明確に現れている。この変化は図 4-7(b)に示す040_P反射および400_P反射間の強度プロファイルにおける各衛星反射の強度が 200 K に比べて増加していることからも確認できる。

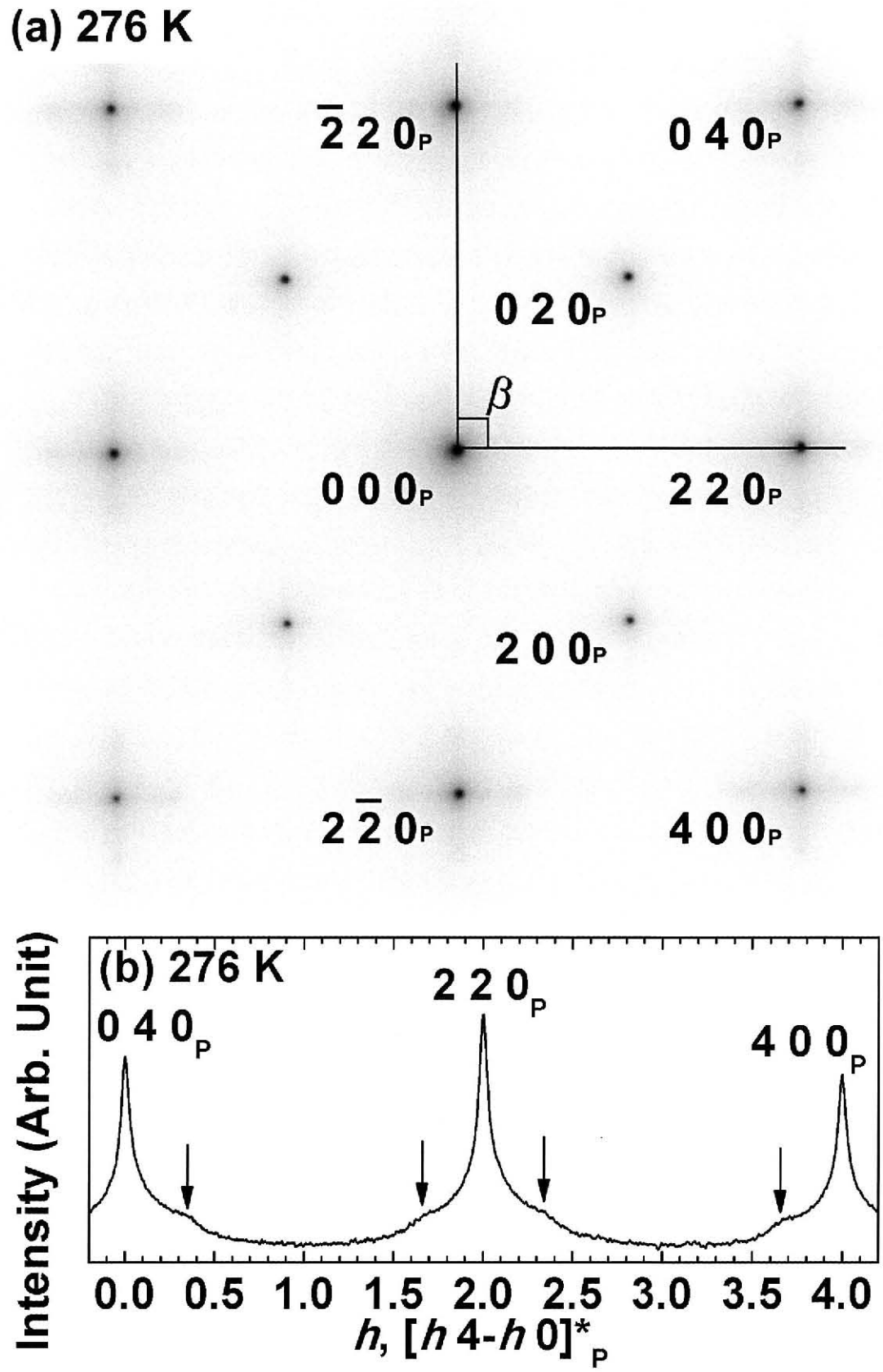


図 4-2　276 K における(a) 制限視野電子回折図形および(b)基本反射間の強度プロファイル

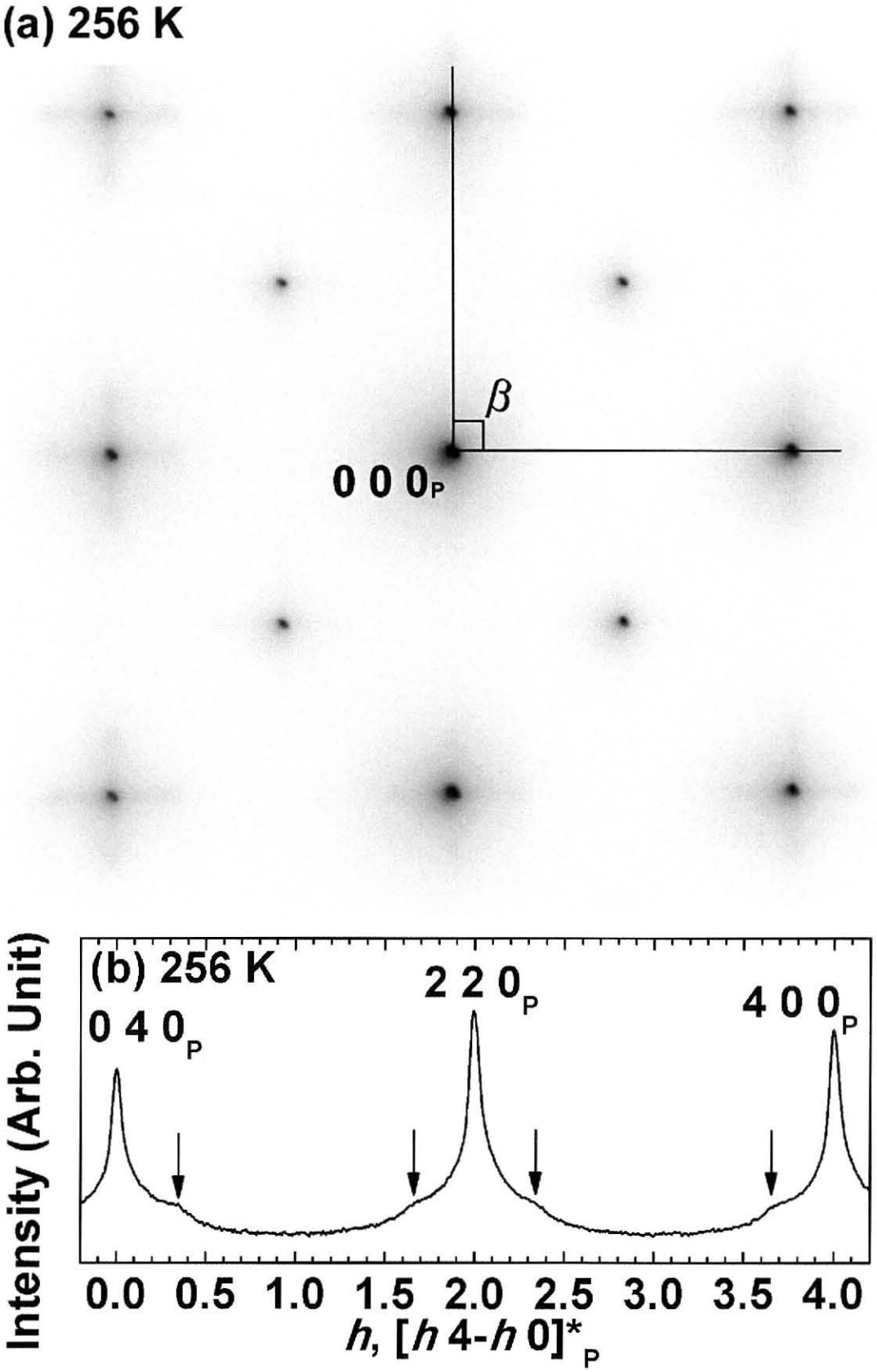
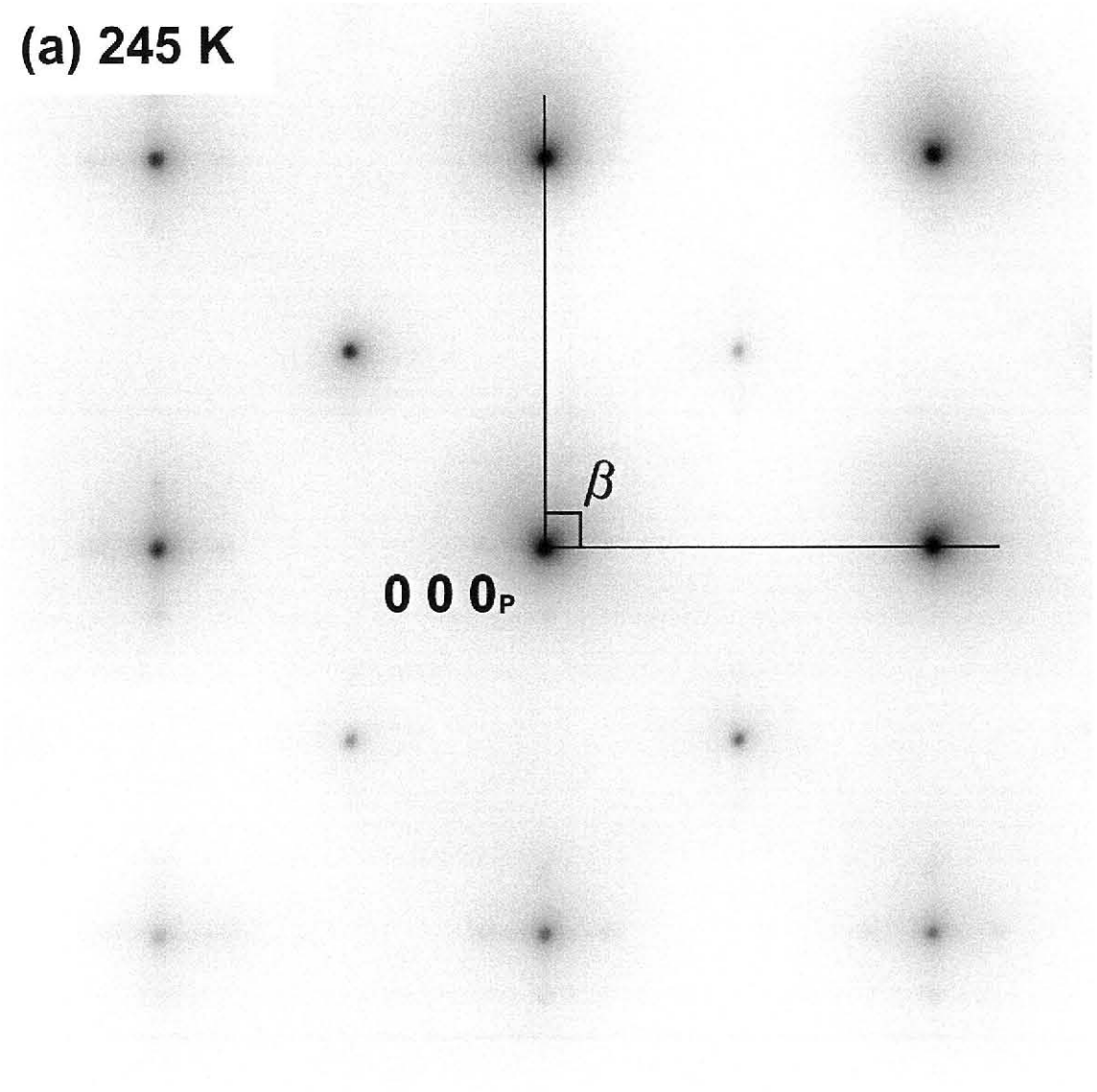


図 4-3　256 K における(a) 制限視野電子回折図形および(b)基本反射間の強度プロファイル



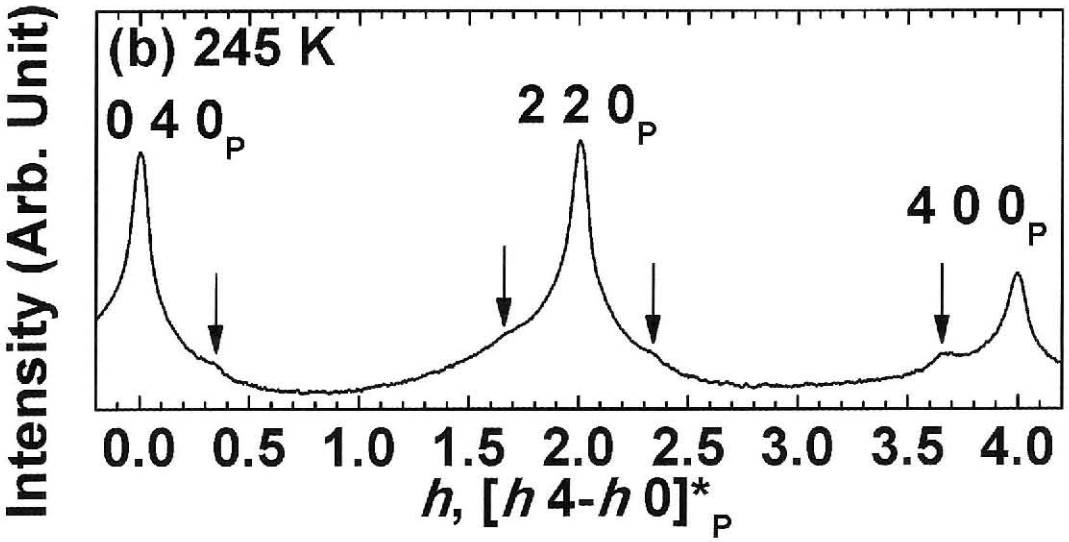
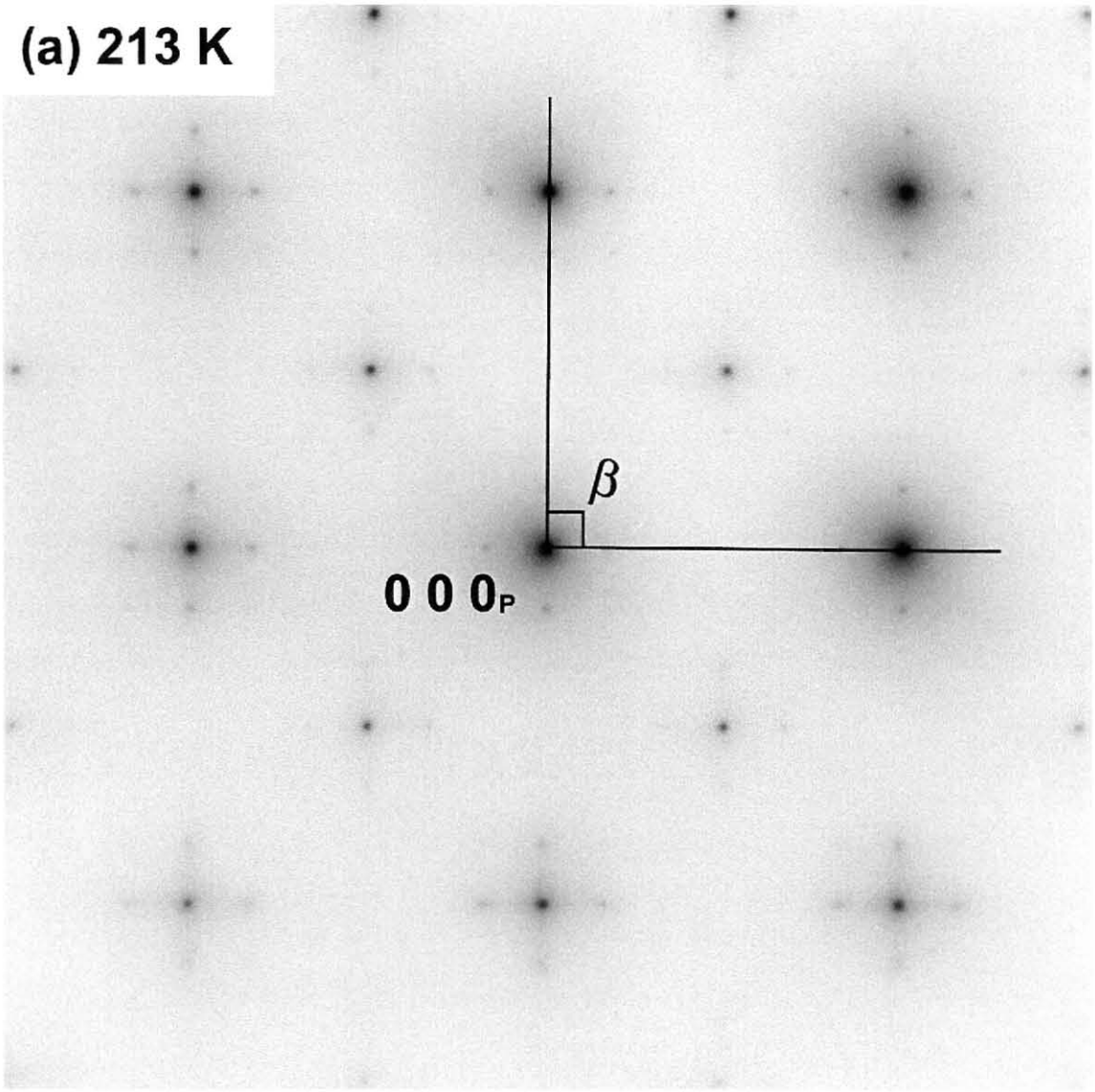


図 4-4　245 K における(a) 制限視野電子回折図形および(b)基本反射間の強度プロファイル



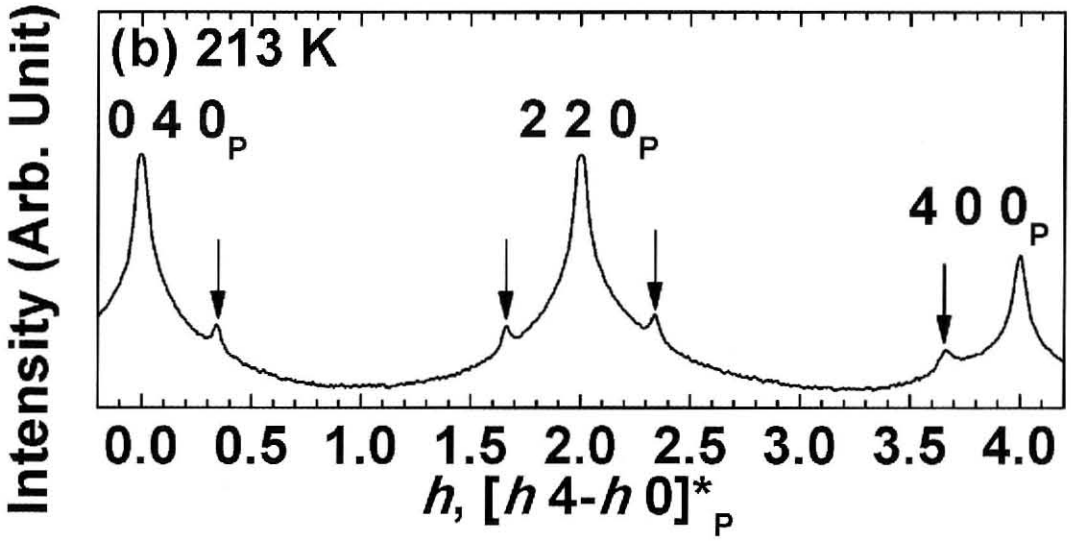


図 4-5　213 K における(a) 制限視野電子回折図形および(b)基本反射間の強度プロファイル

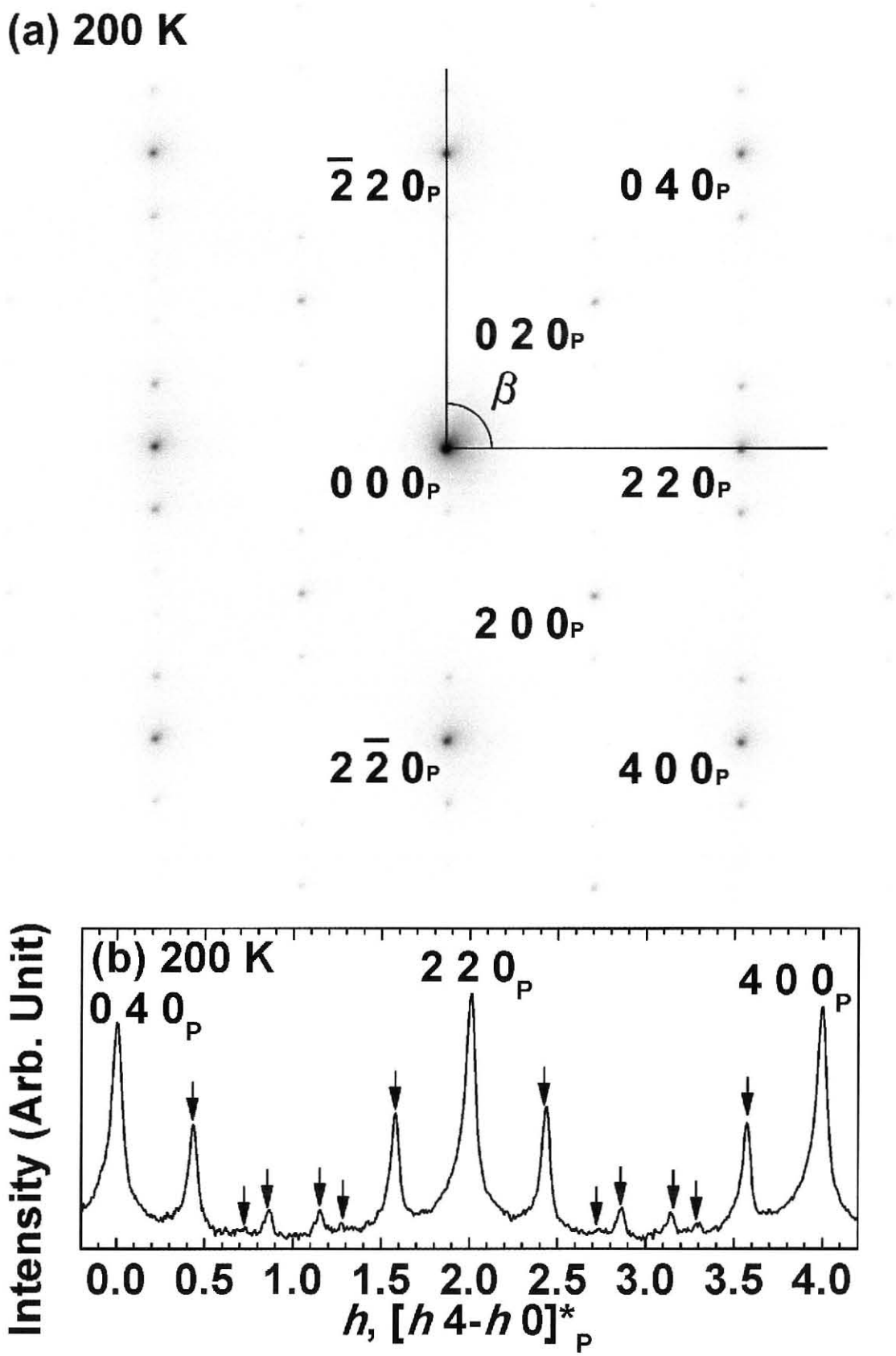


図 4-6　200 K における(a) 制限視野電子回折図形および(b)基本反射間の強度プロファイル

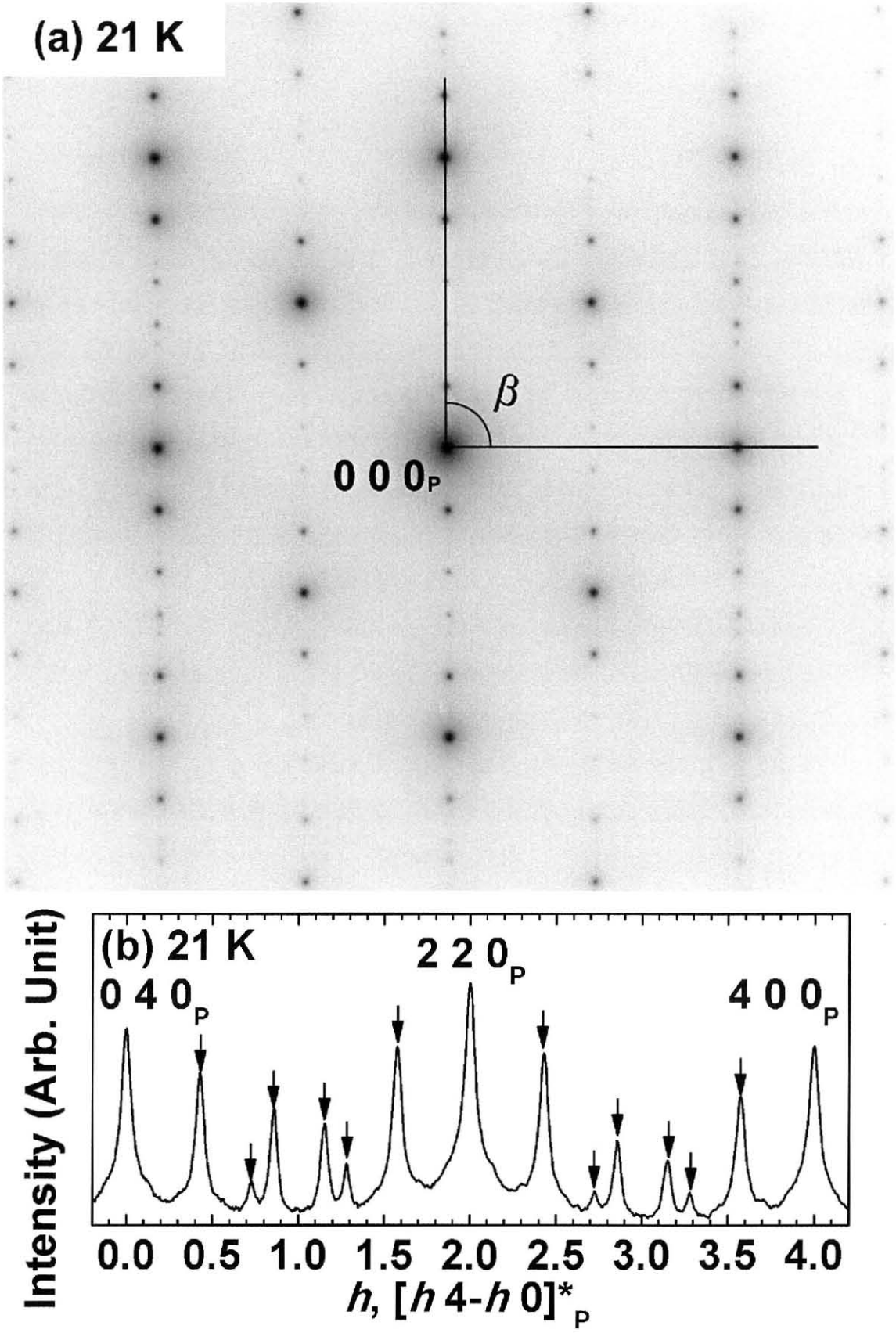


図 4-7　21 K における(a) 制限視野電子回折図形および(b)基本反射間の強度プロファイル

4.4 考察

前節において図 4-2 から図 4-4 に示した母相から X 相、中間相への変態過程における回折図形は、母相において現れた長周期構造が X 相および中間相へと連続的に引き継がれていることを示唆している。母相から X 相へ変態に関しては、第 2 章において応力-歪曲線および帯磁率曲線に応力ヒステリシスおよび温度ヒステリシスが存在しないことを示している(図 2-5 および 2-8)。また、X 相から中間相への変態に関しては、第 3 章において中間相から X 相への変態のエントロピー変化および潜熱が負荷する応力の減少(温度の上昇)にともない低下し、零応力下ではほとんど零となることを示している(図 3-5 および 3-6)。これらの結果はいずれも零応力下においては母相から X 相および X 相から中間相への変態が二次に近い変態であることを示唆している。さらに、第 2 章において作成した応力-温度相図(図 2-4)からもわかるように、零応力下における X 相の存在範囲は非常に狭くなっている。したがって、零応力下において母相と X 相、中間相の電子回折図形を区別することは非常に困難であると予想される。この問題については第 5 章において詳細に議論する。

一方、図 4-5 および図 4-6 からもわかるように、中間相からマルテンサイト相へと変態する場合には回折図形における衛星反射の数、位置および散漫なストリークの形状が大きく変化していることを示した。これは、中間相とマルテンサイト相の結晶構造は大きく異なり、変態にともない結晶構造が不連続に変化するためであると考えられる。

次に、母相、X 相および中間相の各温度における $0\,4\,0_P$ 反射に最も近い衛星反射の位置を図 4-8 に示す。図からわかるように、これらの相の衛星反射はいずれの温度においても 6 層周期構造から期待される $h = 1/3$ の位置から少し離れた非整合な位置に現れている。これは母相、X 相および中間相の結晶構造が非整合周期構造であることを意味している。しかしながら、衛星反射位置の温度依存性については電子回折図形の精度においては確認できず、ほぼ一定とみなせる。

また、マルテンサイト相の各温度における $0\,4\,0_P$ 反射に最も近い衛星反射の位置を図 4-9 に示す。図からわかるように、マルテンサイト相における衛星反射は 3/7 に近いおよそ $h = 0.43$ の非整合な位置に現れている。しかしながら、14 層周期構造のマルテ

ンサイト相の場合、衛星反射が基本反射間を 7 等分するような位置(2/7、4/7、6/7、8/7、10/7 および 12/7)に現れるのに対して [2]、図 4-6(b)および図 4-7(b)に示すマルテンサイト相の衛星反射は約 3/7、5/7、6/7、8/7、9/7 および 11/7 に近い位置に現れている。これはマルテンサイト相の結晶構造がこれまで非化学量論組成の Ni-Mn-Ga 合金において報告されている 14 層周期構造のマルテンサイト相とは異なるためであると予想される [2]。しかしながら、衛星反射位置の温度依存性については電子回折図形の精度においてはほぼ一定とみなせる。

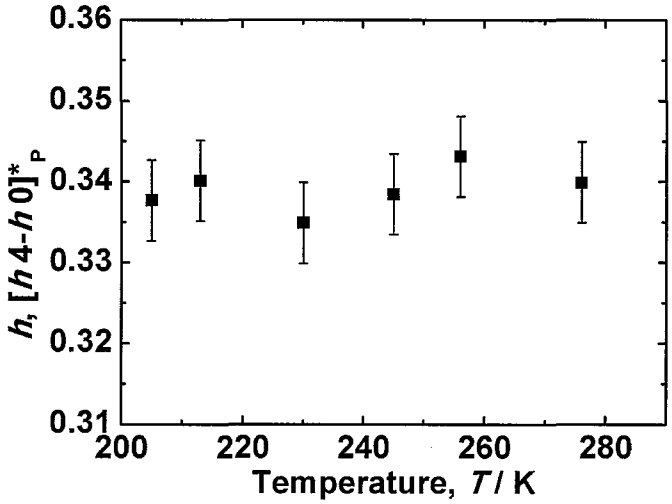


図 4-8　母相、X 相および中間相における 0 4 0_P 反射に最も近い衛星反射位置の温度依存性

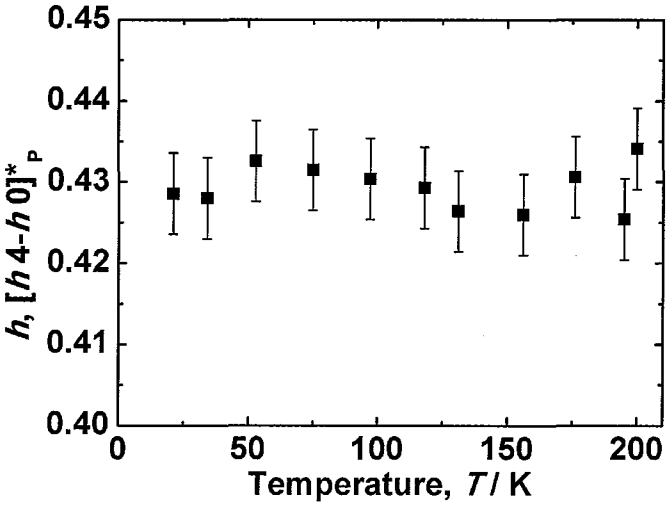


図 4-9　マルテンサイト相における 0 4 0_P 反射に最も近い衛星反射位置の温度依存性

さらに、マルテンサイト相において非整合な位置に現れる衛星反射が本質的な非整合周期構造に起因するものであることを確認するために、マルテンサイト相の組織観察を行った。図 4-10 に 20 K におけるマルテンサイト相の明視野像を示す。図からわかるように、本章における回折図形の撮影を行ったシングルバリアント領域内には微細なストライプや梨地状組織等は確認できない。したがって、マルテンサイト相において非整合な位置に現れた衛星反射は、複雑なマルチバリアント組織や異なる積層周期を持つナノドメインの混在等に起因するものではなく、マルテンサイト相の本質的な結晶構造を反映していると考えられる。

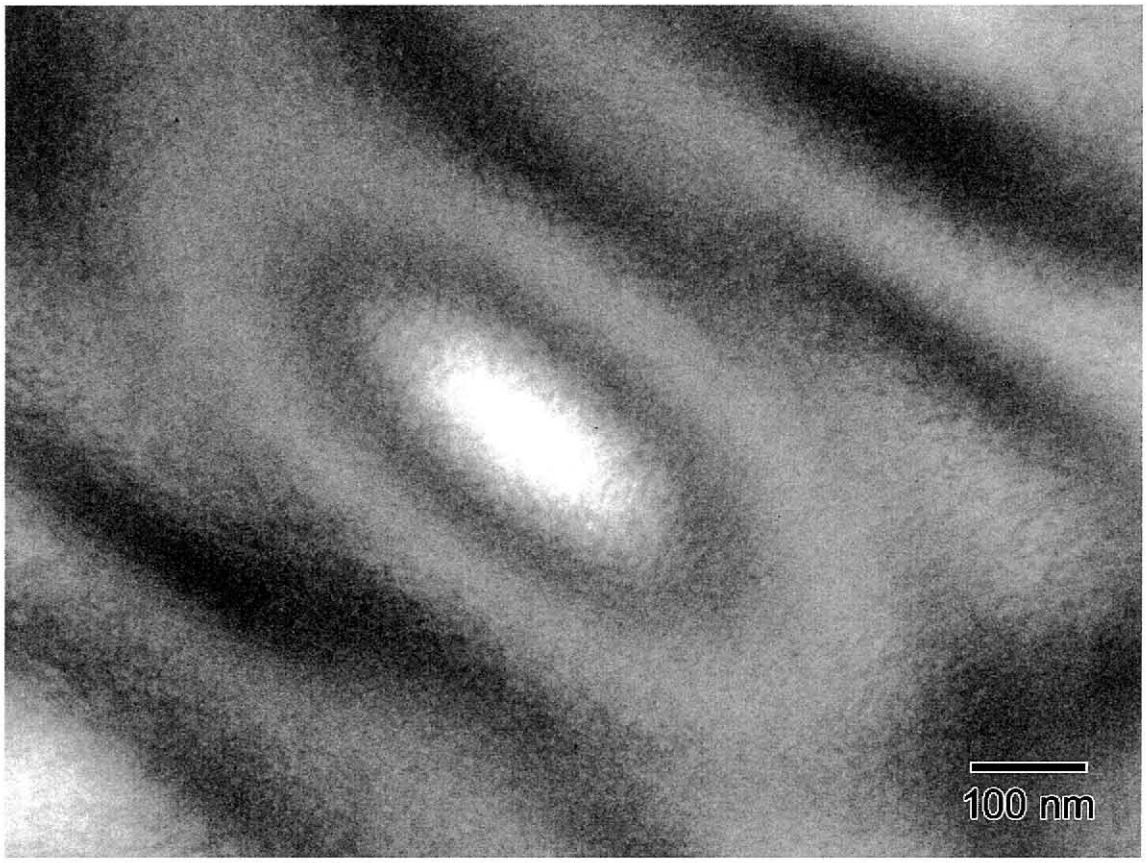


図 4-10　20 K におけるマルテンサイト相の明視野像。

4.5 結言

本章では Ni_2MnGa において生成される X 相、中間相およびマルテンサイト相の結晶構造およびその温度依存性についての知見を得るために TEM 観察および電子回折図形の調査を行った。その結果、以下に示す知見が得られた。

(1) 母相から X 相および中間相へは連続的に変化し、各基本反射の周りの $<110>^*_P$ 方向に十字状の散漫なストリークが、その中に衛星反射が現れる。また、基本反射 040_P に最も近い衛星反射の位置 $h\,4\text{-}h\,0_P$ は $h \sim 0.34$ であり、これらの相が非整合周期構造であることを示唆している。なお、これらの相が存在する温度範囲において 220_P と $\bar{2}20_P$ のなす角 β は 90°である。

(2) マルテンサイト相へと変態すると散漫なストリークおよび $[110]^*_P$ 方向の衛星反射は消失し、基本反射間の $[1\bar{1}0]^*_P$ 方向の非整合な位置に六つの衛星反射が現れる。また、基本反射 040_P に最も近い衛星反射の位置 $h\,4\text{-}h\,0_P$ は $h \sim 0.43$ であり、マルテンサイト相が非整合周期構造であることを示唆している。なお、マルテンサイト相において 220_P と $\bar{2}20_P$ のなす角 β は 90°からわずかにずれている。

参考文献

[1] V. A. Chernenko, C. Segui, E. Cesari, J. Pons, V. V. Kokorin: Phys. Rev. B **57** (1998) 2659.

[2] J. Pons, V. A. Chernenko, R. Santamarta, E. Cesari: Acta Mater. **48** (2000) 3027.

[3] A. Zheludev, S. M. Shapiro, P. Wochner, A. Schwartz, M. Wall, L. E. Tanner: Phys. Rev. B **51** (1995) 11310.

[4] V. V. Kokorin, V. A. Chernenko, E. Cesari, J. Pons, C. Segui: J. Phys.: Condens. Matter **8** (1996) 6457.

[5] K. Tsuchiya, Y. Todaka, M. Umemoto: Mater. Sci. Tech. **24** (2008) 920.

[6] J. C. Bennett, C. V. Hyatt, M. A. Gharghouri, S. Farrel, M Robertson, J. Chen, G. Pirge: Mater. Sci. Eng. A **378** (2004) 409.

[7] T. Ohba, N. Miyamoto, K. Fukuda, T. Fukuda, T. Kakeshita, K. Kato: Smart Mater. Struct. **14** (2005) S197.

第 5 章

中性子回折による Ni_2MnGa 単結晶の中間相、マルテンサイト相および X 相の結晶構造の調査

5.1 緒言

第 4 章において行った TEM 観察による Ni_2MnGa における中間相、マルテンサイト相および X 相の結晶構造についての調査により、母相、X 相、中間相およびマルテンサイト相が非整合周期構造を持っている可能性が示された。

Ni_2MnGa のマルテンサイト相が非整合周期構造である可能性については、実はかなり早い時期から指摘されている。Zheludev らは 1996 年に中性子回折により Ni_2MnGa のマルテンサイト相の衛星反射が $[\zeta\zeta 0]^*_P$ における（P は母相を示す）$\zeta = 0.43$ 付近の位置に現れることから、マルテンサイト相が非整合な周期を持つ可能性を示唆している [1]。しかしながら、Martynov らが 1992 年に単結晶 X 線回折において基本反射間を 5 等分するように四つの衛星反射が現れることをすでに報告していたために [2]、化学量論組成の Ni_2MnGa におけるマルテンサイト相は 10 層周期の整合構造、いわゆる 10M マルテンサイト相であると考えられていた [2, 3]。同様に、中間相は 6 層周期の整合構造と考えられていた [4, 5]。そのため、中性子回折実験において非整合な位置に現れる中間相およびマルテンサイト相の衛星反射に着目した詳細な調査はこれまでに行われていない。

また、第 4 章において零応力下における X 相の存在する温度付近においては母

相、X 相および中間相との間に明確な相違が見られないことが示された。しかしながら、第 2 章において作成した応力-温度相図からもわかるように、X 相は一軸圧縮応力下において広い存在範囲を示し、零応力下における電子回折図形からは区別することができなかった X 相と母相および中間相との相違に関する情報が一軸圧縮応力下においては得られる可能性がある。

そこで本章では零応力下および一軸圧縮応力下における中性子回折実験により Ni_2MnGa の中間相、マルテンサイト相および X 相の結晶構造の調査ならびにその温度依存性および応力依存性について調査を行う。

5.2 実験方法

5.2.1 試料作製

第 2 章と同様にアーク溶解法および FZ 法により Ni_2MnGa 単結晶を作製した。作製した単結晶試料から放電加工により 5.0 × 1.9 × 1.9 mm^3 の直方体形状の試料を切り出した。試料の各辺はいずれも<0 0 1>$_P$ 方向（P は母相示す）と平行である。切り出した試料を石英管に真空封入し 1173 K × 24 h の均一化処理を施し、氷水中に焼き入れた。引き続いて 923 K × 24 h の規則化処理を施し、再び氷水中に焼き入れた。熱処理により試料表面に生じた酸化膜は電解研磨により除去した。電解研磨に使用した電解液は過塩素酸酢酸（CH_3COOH : $HClO_4$ = 95 : 5）である。

中性子回折実験の測定条件を決定するために、帯磁率測定により試料の変態温度を求めた。その結果を図 5-1 に示す。図からわかるように、この試料の各変態温度は

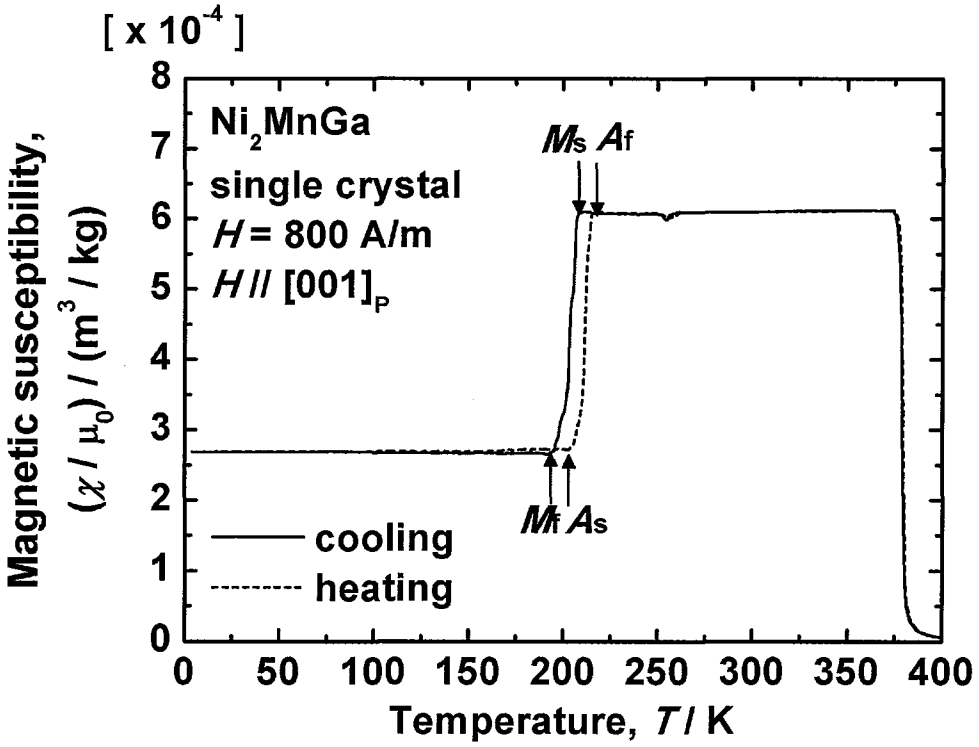


図 5-1　中性子回折実験に用いた Ni_2MnGa 単結晶試料の帯磁率曲線。8 kAm^{-1} の磁場を$[0\ 0\ 1]_P$ 方向に印加した。

$T_C = 378$ K、$T_{0,P \leftrightarrow X} = 259$ K、$T_{s,X \rightarrow I} = 254$ K、$T_{f,I \rightarrow X} = 257$ K、$T_{s,I \rightarrow M} = 207$ K、$T_{f,I \rightarrow M} = 195$ K、$T_{s,M \rightarrow I} = 204$ K および $T_{f,M \rightarrow I} = 215$ K である。これらの結果は第 2 章における試料の変態温度と最大で 9 K 異なるが、ICP 発光分光分析により試料組成の化学量論組成からのずれを確認したところ、第 2 章における試料と同様に 0.5 at%以内に収まっていることから、本章ではこの試料を化学量論組成の Ni_2MnGa と見なすこととする。

5.2.2 中性子回折実験

中性子回折実験は、日本原子力研究開発機構 JRR-3 号炉の 2G 水平実験孔に取り付けられた三軸型中性子分光器(TAS-1)において、波長を 2.36 Å に単色化した非偏極中性子を用いて行った。原子炉内で発生する高調波による影響を除去するために、試料の前後に熱分解黒鉛フィルターを取り付けて測定を行った。コリメーションのセッティングは零応力下、$100\ \mathrm{K} \leq T \leq 255\ \mathrm{K}$ においては open - 40′ - sample - 40′ - 80′ とし、一軸圧縮応力下においては open - 80′ - sample - 80′ - 80′とした。これは一軸圧縮応力を負荷するために用いる一軸応力セルにより入射ビームおよび回折ビームが吸収されてしまうため、同じコリメーションでは充分な強度を得られないためである。

測定は散乱ベクトル $\boldsymbol{q} = [h\ 2\text{-}h\ 0]^*_P$ の線上を $-0.1 \leq h \leq 2.1$ の範囲で走査した。また、一軸圧縮応力下における測定は図 5-2 に示す一軸応力セルを用い、$[0\ 0\ 1]_P$ 方向に一軸圧縮応力を負荷した状態で行った。一軸応力セルの圧縮部および押し棒の自重のため、一軸応力セルを用いた中性子回折実験は零応力下では行うことができず、最低で約 1 MPa の一軸圧縮応力が試料に働く。

コリメーションの変化による回折プロファイルの変化の例を図 5-3 に示す。零応力下の室温における母相の基本反射 $0\ 2\ 0_P$ の回折プロファイルの半値全幅(Full Width at Half Maximum: FWHM)は 0.789°、約 1 MPaの応力下の室温におけるそれは 1.014°となり、コリメーションの角度の増加にともないFWHMが増加していることがわかる。また、どちらのピークにおいてもピーク分裂や大きな非対称ピークは見られず、中性子回折実験に用いる試料が良質な単結晶であることがわかる。

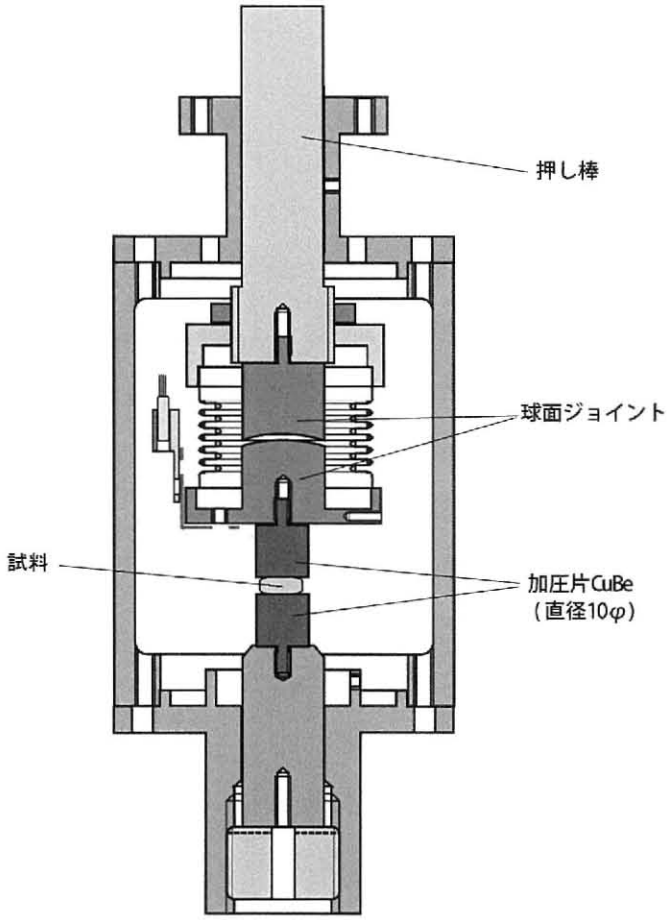


図 5-2　一軸圧縮応力下における中性子回折実験に用いた一軸応力セルの模式図 [6]

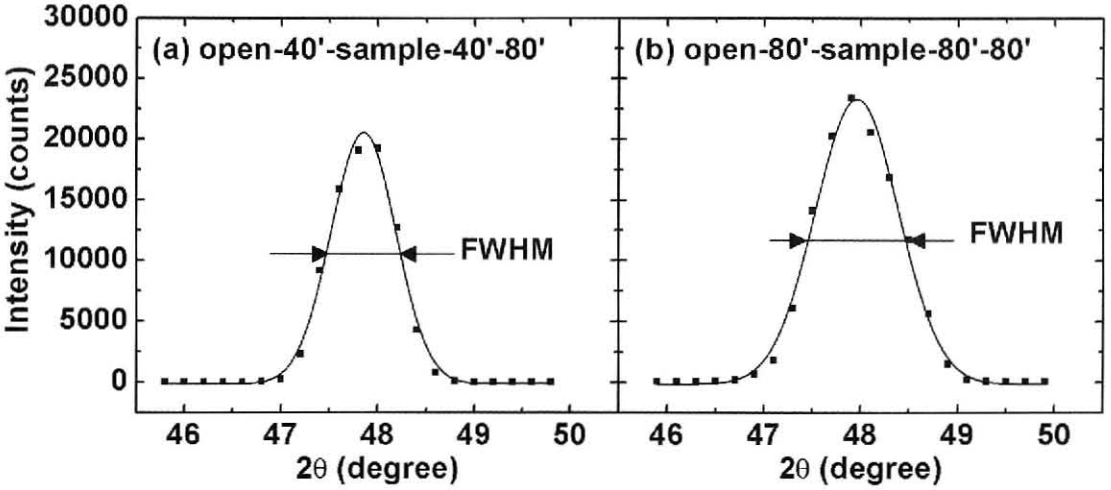


図 5-3　室温における母相の基本反射 $0\,2\,0_P$ の中性子回折プロファイル。コリメーションのセッティングは(a) open - 40′ - sample - 40′ - 80′および(b) open - 80′ - sample - 80′ - 80′である。図中に実線および中矢印はそれぞれガウス関数によるフィッティング結果および半値全幅を示している。(b) は一軸応力セルを用いているため約 1 MPa の応力下にある。

5.3 実験結果

5.3.1 零応力下における中性子回折実験

255 K、245 K、210 K、200 K および 100 K における零応力下の中性子回折プロファイルを図 5-4 に示す。各相における衛星反射を強調するために強度は対数軸で示している。帯磁率測定の結果から、試料は 255 K においては X 相、245 K および 210 K においては中間相、そして 200 K および 100 K においてはマルテンサイト相が単独で存在すると予想される。母相と中間相、マルテンサイト相および X 相との格子対応(図 1-12)を分かり易くするため、中間相、マルテンサイト相および X 相においても散乱ベクトルは母相の指数で示している。したがって、$h = 0$ および 2 で示される $[0\ 2\ 0]^*_P$ および $[2\ 0\ 0]^*_P$ はそれぞれの相における基本反射に対応している。

図 5-4(a)に示す 255 K における X 相の回折プロファイルからわかるように、$h = 0$ および 2 に対応する基本反射の間に明確な衛星反射は確認できない。これは中性子回折における衛星反射の強度が非常に弱く、バックグラウンドよりも小さいためであると思われる。X 相については次節の一軸圧縮応力下における中性子回折において詳細に説明する。

図 5-4(b)に示す 245 K における中間相の回折プロファイルを見ると、$h = 0$ および 2 に対応する基本反射の間に二つの衛星反射が現れる。これらの衛星反射の位置は 6 層周期の整合構造 [4, 5] において期待される $h = 1/3$ の位置から離れた非整合な位置、$h = 0.341$ および 1.659、であり、中間相の結晶構造が非整合周期構造であることを示唆している。これらの衛星反射の位置は第 4 章における中間相の電子回折図形に現れる衛星反射の位置とほぼ一致している。さらに試料を冷却し、M_s よりわずかに高い温度 210 K(図 5-4(c))まで冷却すると、衛星反射の位置は変化しないが、衛星反射の強度が急激に増加していることが確認できる。これは中間相の衛星反射強度が温度に強く依存することを示唆しており、第 4 章における電子回折図形の結果と矛盾しない。

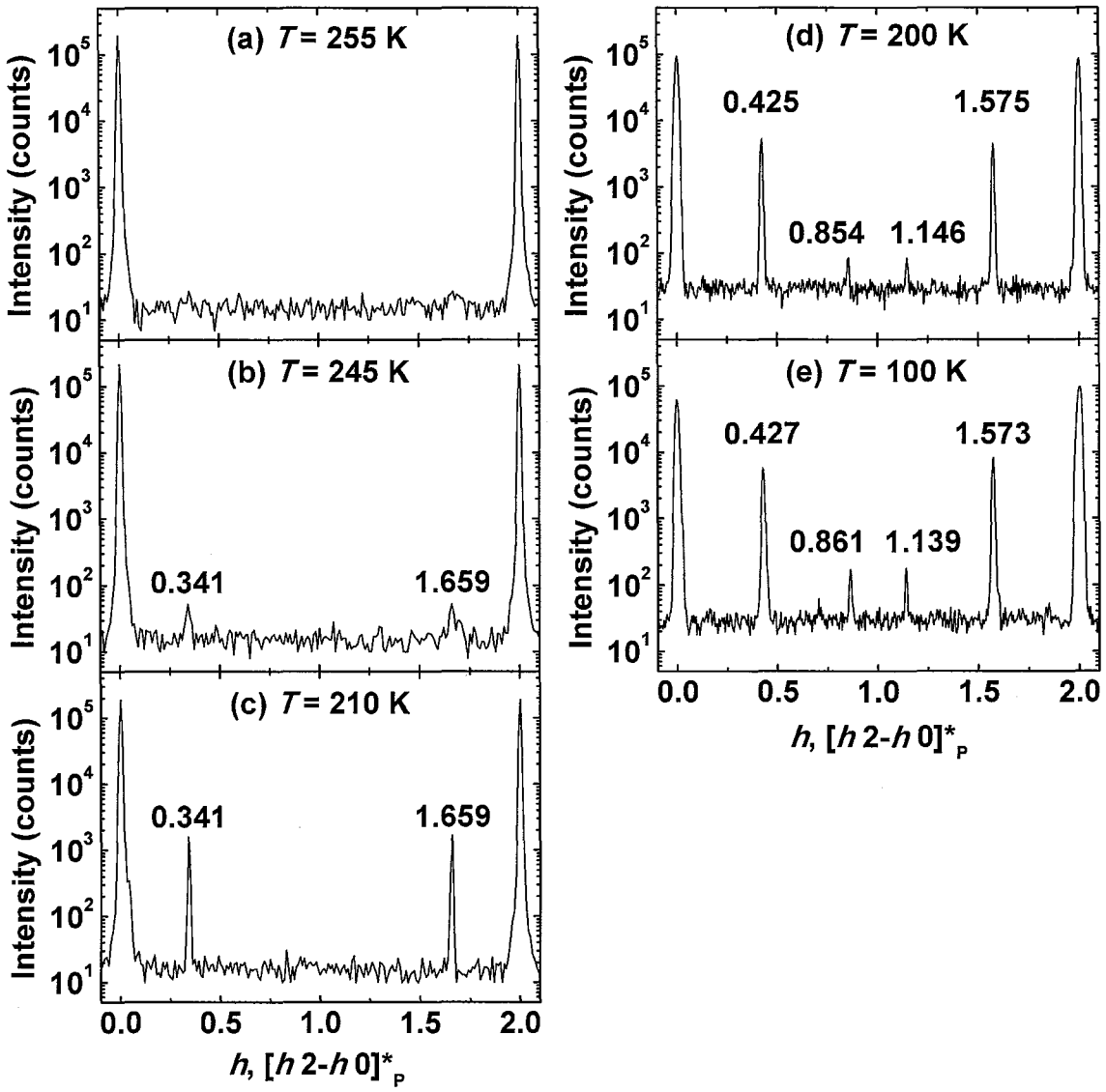


図 5-4　零応力下における(a) 255 K、(b) 245 K、(c) 210 K、(d) 200 K および(e) 100 K の Ni_2MnGa 単結晶試料の中性子回折プロファイル

図 5-4(d)に示す 200 K におけるマルテンサイト相の回折プロファイルを見ると、$h = 0$ および 2 に対応する基本反射の間に四つの衛星反射が現れる。それぞれの衛星反射の位置は $h = 0.425$、0.854、1.146 および 1.575 の非整合な位置である。これらの衛星反射の位置は第 4 章におけるマルテンサイト相の電子回折図形に現れていた衛星反射の位置とほぼ一致している。なお、残り二つの衛星反射は中性子回折では強度が非常に弱くバックグラウンドに埋もれているものと思われる。さらに、試料を 100 K (図 5-4(e))まで冷却すると、衛星反射の位置は $h = 0.427$、0.861、1.139 および 1.573

へと移動し、衛星反射の強度もわずかに増加する。これらの結果はマルテンサイト相の衛星反射の位置および強度が温度依存性を有していることを示唆している。

第 4 章における電子回折図形ならびに中性子回折プロファイルから得られた中間相およびマルテンサイト相の衛星反射位置がほぼ一致していることから、第 4 章で得られた TEM 試料の結晶構造はバルク単結晶試料の結晶構造を反映していると考えられる。また、第 4 章における電子回折図形の精度においては衛星反射の位置の温度依存性は確認できなかったが、中性子回折の精度においてはマルテンサイト相の衛星反射の位置が温度の低下にともないわずかに移動していることがうかがえる。

中間相およびマルテンサイト相の衛星反射の温度依存性を図 5-5 にまとめて示す。図 5-5(a)からわかるように、中間相においては温度の低下にともない衛星反射強度は明確に増加しているが、衛星反射の位置は温度が変化してもほぼ同じ位置を保っている。また、250 K における回折プロファイルにおいて中間相の衛星反射を確認できないことから、X → I 変態温度付近において X 相と中間相の相違を識別することは非常に困難である。一方、図 5-5(b)に示されるマルテンサイト相においてはマルテンサイト変態温度に近い 160 K ≤ T ≤ 210 K の温度範囲においては温度の低下とともに衛星反射の位置が最も近い基本反射 0 2 0_P から離れるように移動し、100 K ≤ T ≤ 160 K の温度範囲においては衛星反射の位置はほとんど変化しない。衛星反射の強度について着目すると温度の低下にともないわずかに増加している。

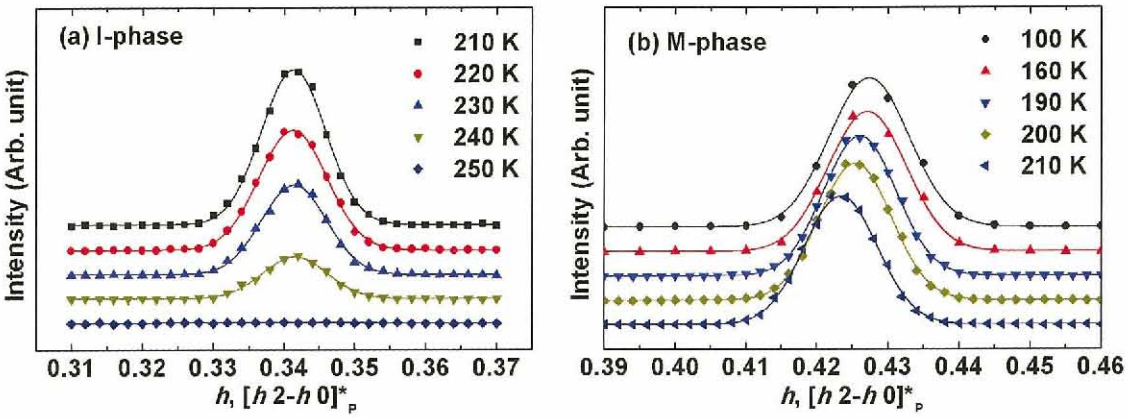


図 5-5　各温度における(a) 中間相および(b) マルテンサイト相の衛星反射の回折プロファイル。図中における実線はガウス関数によるフィッティング結果を示している。

5.3.2　一軸圧縮応力下における中性子回折実験

前節において述べたように、零応力下における X → I 変態温度付近においては X 相および中間相の衛星反射の強度が非常に弱く(図 5-4(a)および図 5-5(a))、X 相と中間相との相違を識別することが出来なかった。そこで、240 K において 30 MPa の応力を負荷した状態で中性子回折プロファイルを測定した。第 2 章において作成した Ni_2MnGa の応力-温度相図(図 2-4)から、この条件は X 相の存在範囲のほぼ中心に位置しており、X 相が単独で存在する。得られた回折プロファイルを図 5-6 に示す。図からわかるように、$h = 0$ および 2 に対応する基本反射の間の非整合な二つの位置、$h = 0.360$ および 1.638 に衛星反射が現れる。この衛星反射の位置は Zheludev らの報告にある一軸圧縮応力下における衛星反射の位置に近い位置である(300 K、95 MPa において $h \sim 0.36$) [7]。彼らは中間相(あるいはそれに類似した相)と報告しているが、応力-温度相図(図 2-4)を考慮すると、彼らが測定した回折プロファイルは中間相の衛星反射ではなく、X 相の衛星反射である可能性が高い。

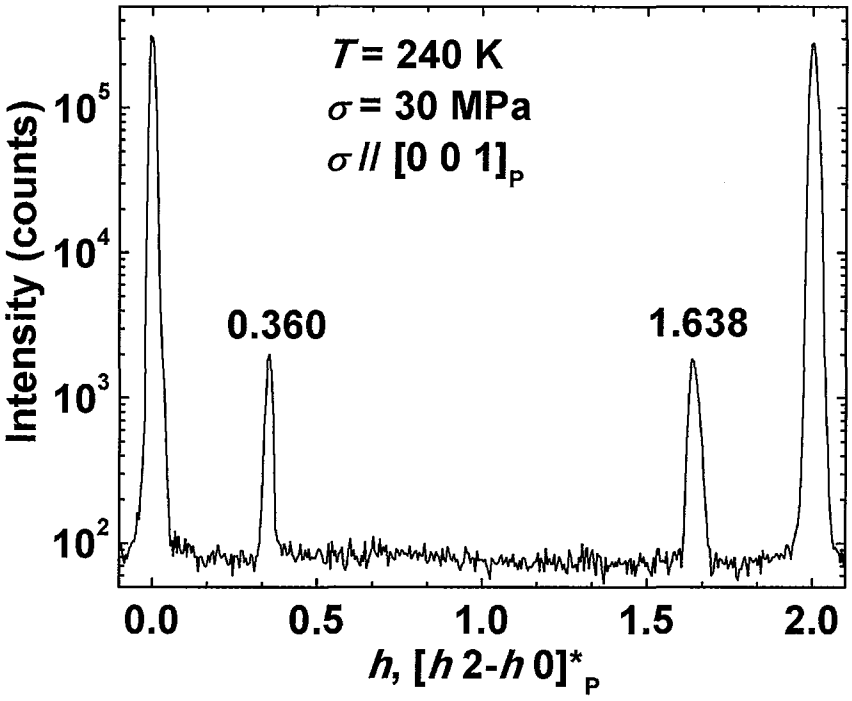


図 5-6　$T = 240$ K、$\sigma = 30$ MPa における X 相の中性子回折プロファイル

図 5-6 で得られた X 相の衛星反射が中間相およびマルテンサイト相のそれとは異なるものであることを確認するために、225 K において I → X → M の連続変態過程における中性子回折プロファイルを測定した。その結果を図 5-7 に示す。応力を負荷していない(σ = 1 MPa)ときには中間相の衛星反射が単独で存在する。約 10 MPa の応力を負荷すると、中間相の衛星反射の強度は大きく減少しているが、その位置は σ = 1 MPa の場合の位置から移動していない。また、それと同時に h = 0.360 付近に新しく反射が現れている。この新しく出現した衛星反射は X 相のものと考えられる。約 25 MPa の応力を負荷すると、中間相の衛星反射は完全に消失し、X 相の衛星反射は h = 0.369 まで移動する。さらに、h = 0.42 付近にマルテンサイト相の衛星反射が現れる。約 10 MPa の応力下においては中間相と X 相の衛星反射が、約 25 MPa の応力下においては X 相とマルテンサイト相の衛星反射が異なる位置に同時に存在していることから、X 相の結晶構造は中間相やマルテンサイト相の結晶構造とは異なっている。また、約 10 MPa の応力下における X 相の衛星反射位置と約 25 MPa の応力下におけるそれが異なる位置に現れている。

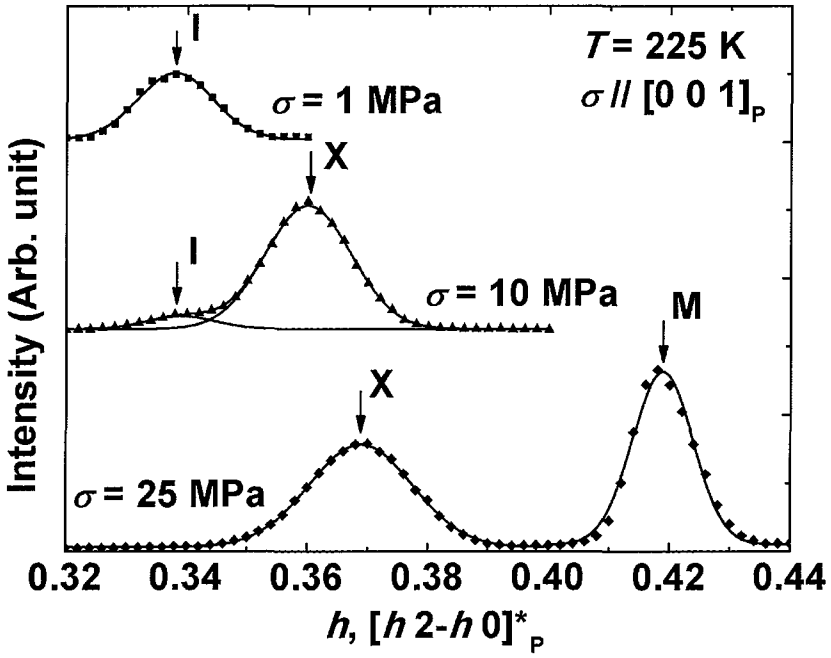


図 5-7　225 K における I → X → M の連続変態過程の中性子回折プロファイル。負荷応力はそれぞれ 1 MPa、10 MPa、25 MPa である。図中の実線はガウス関数によるフィッティング結果を示している。

X 相における衛星反射の応力依存性をより詳しく調査するために、255 K において応力を変化させながら回折プロファイルを測定した。応力-温度相図(図 2-4)を考慮すると、この温度は$[0\ 0\ 1]_P$ 方向の一軸圧縮応力に対して X 相の存在範囲が最も広くなる温度と予想され、応力依存性の調査に最も適していると考えられる。また、中間相、マルテンサイト相および X 相の衛星反射の位置を考慮して、測定範囲は $0.30 \leq h \leq 0.44$ とした。得られた結果を図 5-8 に示す。図からわかるように、負荷する応力が増加すると、X 相の衛星反射の位置は基本反射から遠ざかる方向に移動し、衛星反射の強度も増加する。また、$\sigma = 100$ MPa のプロファイルにおいては X 相とマルテンサイト相の衛星反射が共存している。これはこの応力下において応力誘起 X → M 変態が起こっていることを示しており、応力-温度相図と矛盾しない。さらに、$\sigma = 1$ MPa の回折プロファイルを見ると、零応力下において検出できなかった X 相の衛星反射が $h = 0.341$ の位置に現れていることがわかる。この位置は中間相の衛星反射の位置とほぼ同じで

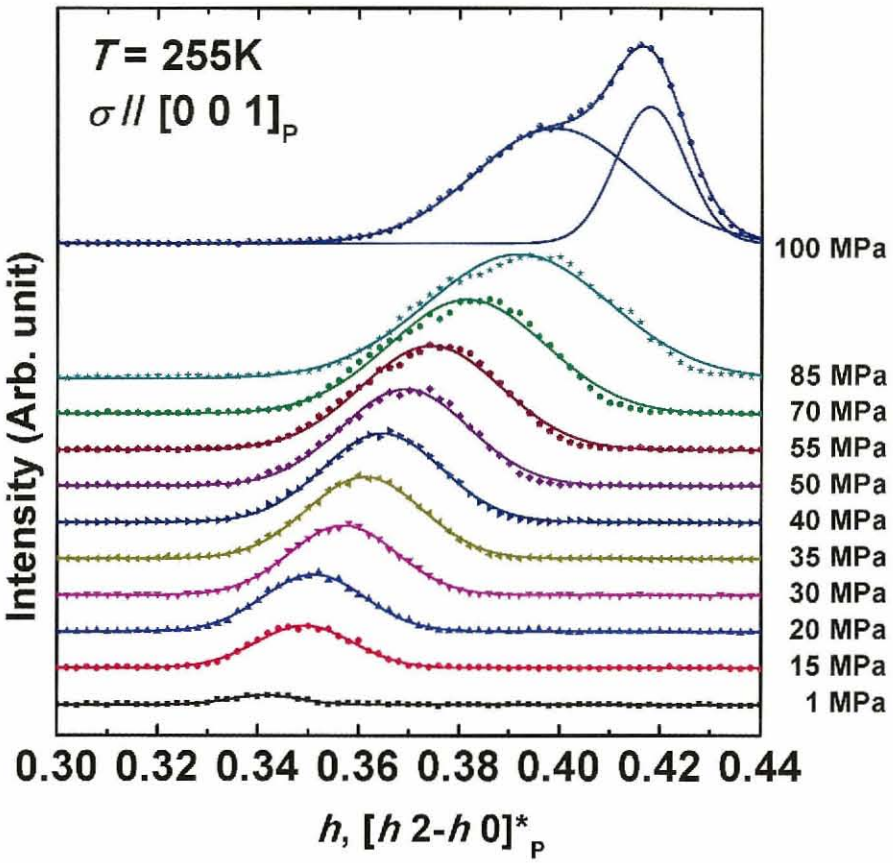


図 5-8　255 K における各応力下の X 相の中性子回折プロファイル。図中における実線はガウス関数によるフィッティング結果を示している。

あるが、応力-温度相図から考えると X 相から中間相が誘起されることはないので、この衛星反射は X 相によるものと考えられる。

次に、マルテンサイト相における衛星反射の応力依存性をより詳しく調査するために、190 K において各応力における中性子回折プロファイルを $0.39 \leq h \leq 0.46$ の範囲において測定した。得られた結果を図 5-9 に示す。図からわかるように、負荷する応力が増加すると、マルテンサイト相の衛星反射の位置は基本反射から遠ざかる方向にわずかに移動し、衛星反射の強度もわずかに増加する。マルテンサイト相における衛星反射の位置および強度は X 相におけるそれらと比較すると小さな応力依存性しか持たないことがわかる。

中間相における衛星反射の応力依存性については、応力-温度相図からもわかるように、一軸圧縮応力下における中間相の存在領域は非常に狭いため、詳細な調査を行うことはできなかった。しかしながら、図 5-7 に示した約 1 MPa の応力下における中間相の衛星反射の位置と約 10 MPa の応力下における中間相の衛星反射の位置がほぼ同じであることから、中間相における衛星反射の位置はマルテンサイト相におけるそれと同様に顕著な応力依存性は持っていないものと考えられる。

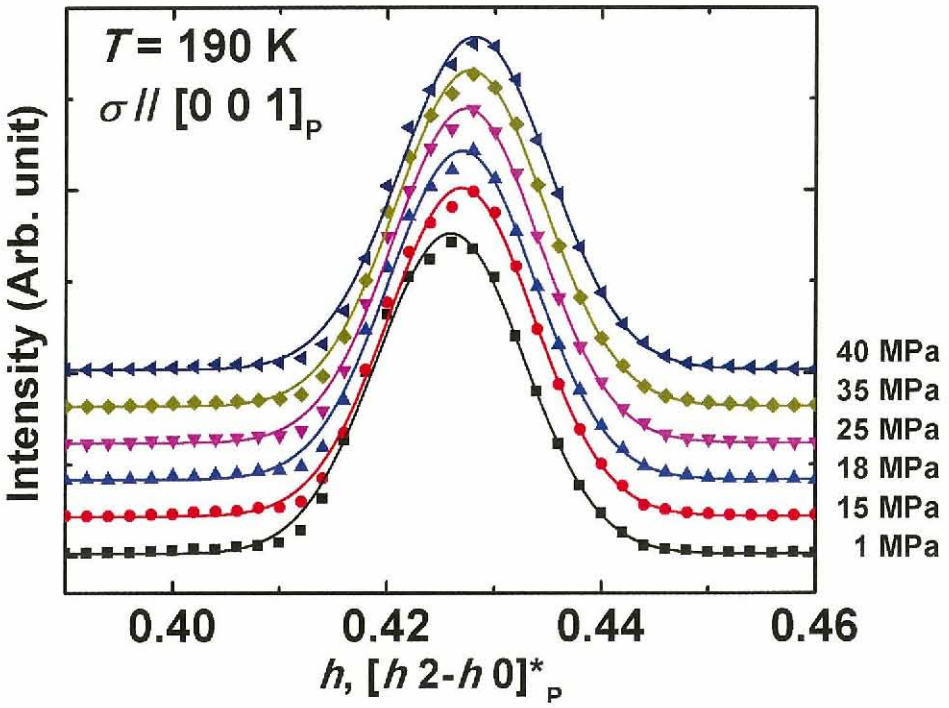


図 5-9　190 K における各応力下のマルテンサイト相の中性子回折プロファイル。図中における実線はガウス関数によるフィッティング結果を示している。

次に、マルテンサイト相および X 相における衛星反射の回折プロファイルの温度依存性について図 5-10、図 5-11 および図 5-12 にまとめて示す。マルテンサイト相については上述したように衛星反射の位置および強度が応力に大きく依存しないため圧縮セルの自重による 1 MPa の応力下についてのみ、X 相については衛星反射の位置および強度が応力に大きく依存するため 10 MPa および 25 MPa の応力下について測定を行った。図 5-10 からわかるように、190 K から 214 K への加熱過程においてマルテンサイト相の衛星反射位置は $h = 0.427$ から 0.424 へとわずかに移動し、衛星反射強度も温度の上昇にともない低下している。10 MPa の応力下（図 5-11）においては、200 K

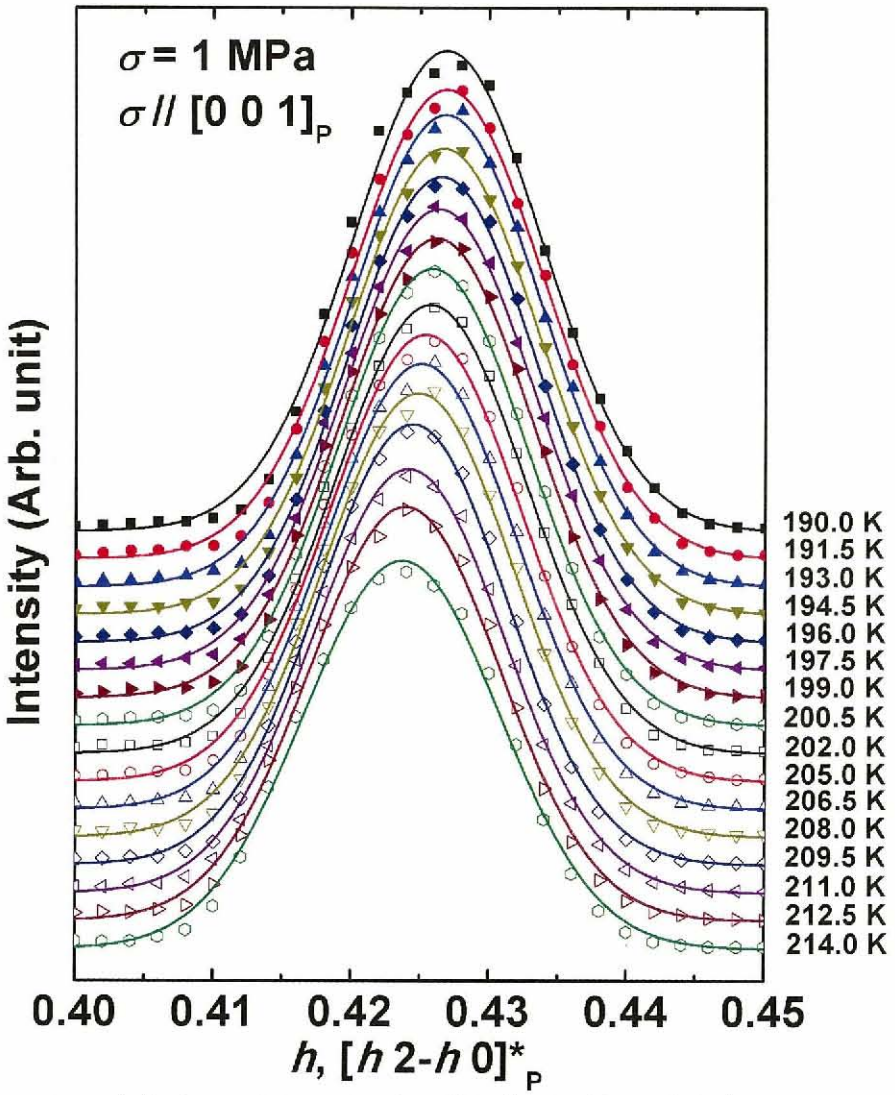


図 5.10　1 MPa の応力下におけるマルテンサイト相の衛星反射の温度依存性。図中における実線はガウス関数によるフィッティング結果を示している。

および 210 K で現れているマルテンサイト相の衛星反射が 220 K ではほとんど消滅し、X 相の衛星反射が現れ始める。その位置は 220 K において 0.361、260 K において 0.345 と温度の上昇にともないマルテンサイト相と比べて大きく移動していることがわかる。さらに、25 MPa の応力下（図 5-12）における X 相の衛星反射の位置は 240 K において 0.360、265 K において 0.350 と 10 MPa の応力下における場合と同様に温度の上昇にともない大きく移動している。

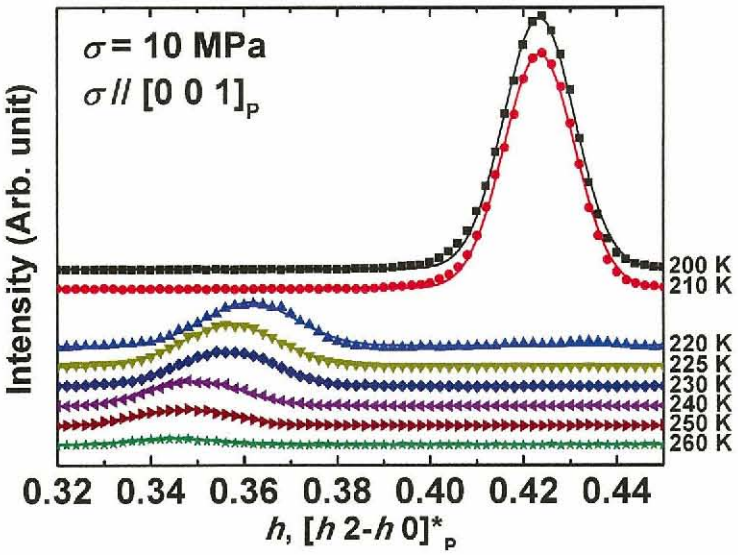


図 5.11　10 MPa の応力下におけるマルテンサイト相および X 相の衛星反射の温度依存性。図中における実線はガウス関数によるフィッティング結果を示している。

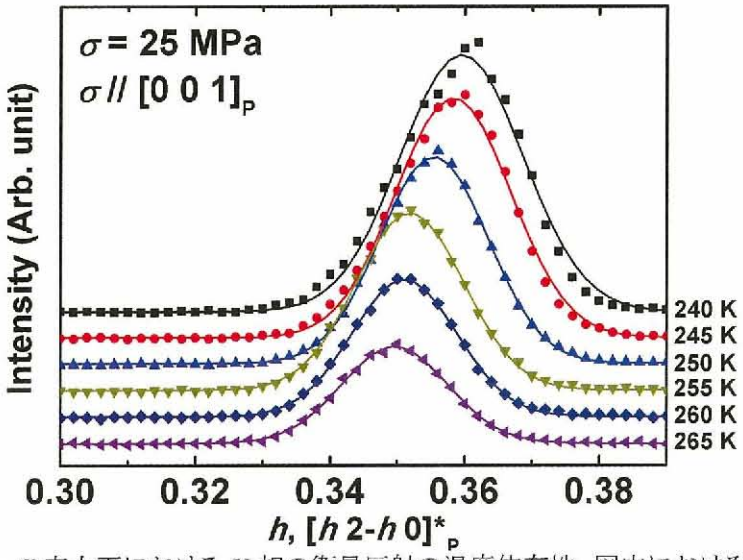


図 5.12　25 MPa の応力下における X 相の衛星反射の温度依存性。図中における実線はガウス関数によるフィッティング結果を示している。

5.4 考察

5.4.1 中間相、X 相およびマルテンサイト相における衛星反射の位置および強度の応力依存性ならびに温度依存性

図 5-8 および図 5-9 から得られた X 相およびマルテンサイト相の衛星反射の位置および基本反射に対する衛星反射の相対強度（I_S / I_F）の応力依存性を図 5-13 にまとめて示す。マルテンサイト相において、衛星反射の位置および強度は約 40 MPa の応力を負荷してもわずかに変化しているだけである。一方、X 相の衛星反射の位置および強度は応力の増加とともに大きく変化している。これは応力の増加にともない X 相のモジュレーションの周期が長くなり、振幅も大きくなっていることを意味している。

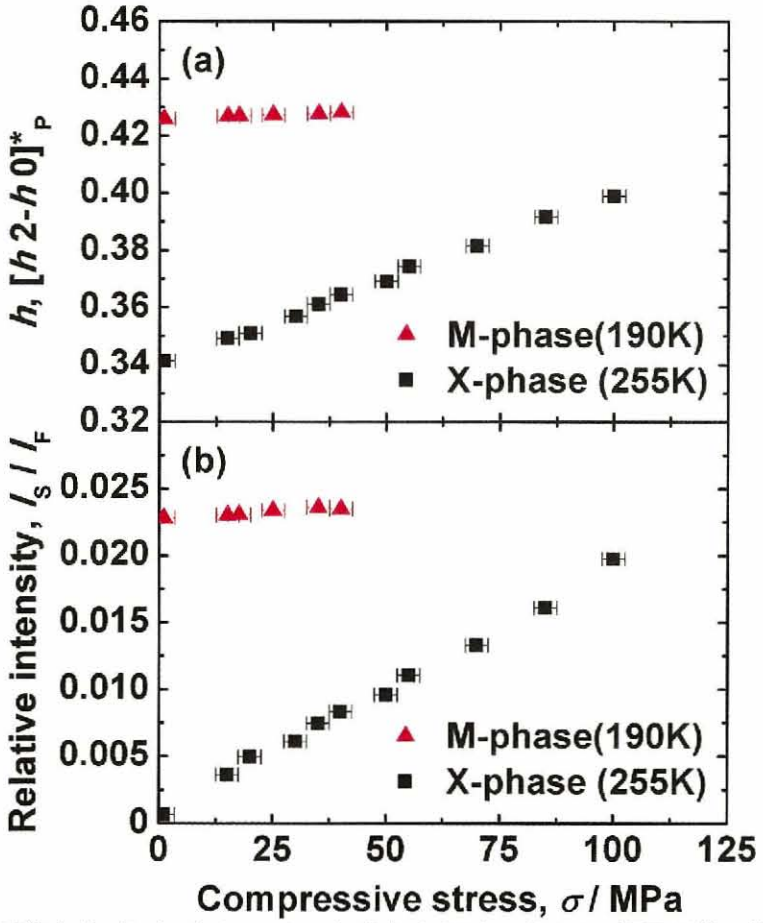


図 5-13 一軸圧縮応力下におけるマルテンサイト相および X 相の(a) 衛星反射の位置および(b) 基本反射に対する衛星反射の相対強度

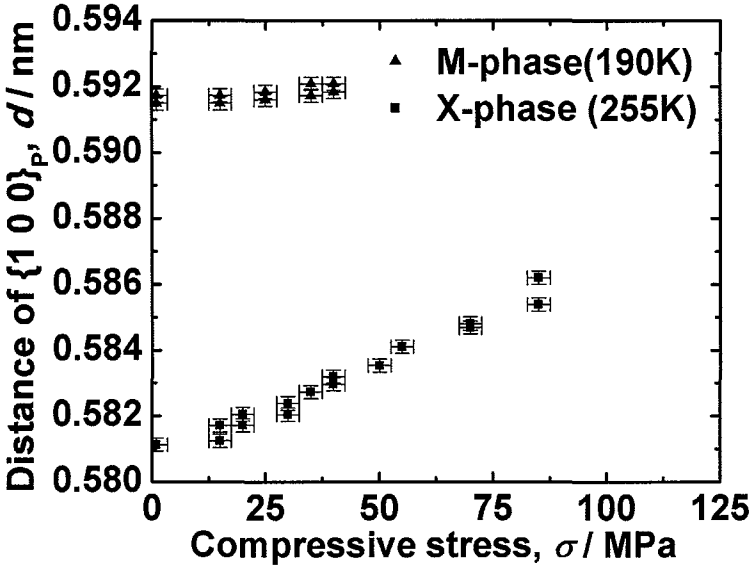


図 5-14　一軸圧縮応力下におけるマルテンサイト相および X 相の$\{1\ 0\ 0\}_P$ 面間隔

また、面間隔の一軸圧縮応力依存性を図 5-14 に示す。この図は$\{1\ 0\ 0\}_P$ 面の面間隔を図 5-8 および図 5-9 と同じ条件で測定することにより求めた。これらの面間隔と X 相およびマルテンサイト相の格子定数の間には、第 1 章において示した母相と長周期構造を持つマルテンサイト相の格子対応（図 1-12）が成立する。図 5-14 からわかるように、マルテンサイト相の$\{1\ 0\ 0\}_P$ 面間隔は約 40 MPa の応力を負荷してもほとんど変化していない。一方、X 相の$\{1\ 0\ 0\}_P$ 面間隔は 85 MPa の応力を負荷することにより、およそ 0.581 nm から 0.586 nm へと約 1 %も変化していることがわかる。これは X 相の格子がマルテンサイト相の格子と比較して非常に軟らかいことを示しており、第 2 章において示した応力-歪曲線（図 2-5(b)、図 2-6(b)）の傾きが X ↔ M 変態前後において大きく変化していることと矛盾しない。

図 5-10 および 5-11 に示したマルテンサイト相および X 相における回折プロファイルから衛星反射の位置および基本反射に対する衛星反射の相対強度の温度依存性を、零応力下において得られた中間相のそれらとともに図 5-15 に示す。また、零応力下において X 相が存在すると考えられる 255 K における各応力下における X 相の衛星反射の位置および基本反射に対する相対強度をともに図 5-15 に示す。既に述べたように、零応力下における中間相の衛星反射の位置は温度に依存せず、衛星反射の強度のみが温度の上昇にともない低下する。一方、図から明らかなように、温度の上昇にともない 1 MPa の応力下におけるマルテンサイト相および 10 MPa の応力下におけ

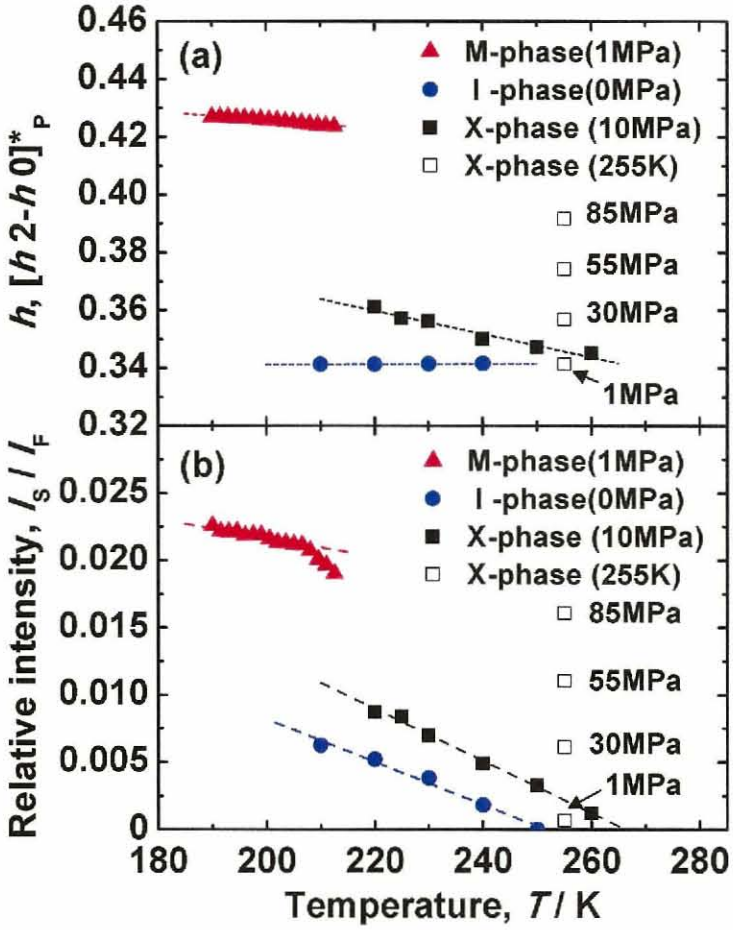


図 5-15　各温度におけるマルテンサイト相、中間相および X 相の(a) 衛星反射の位置および(b) 基本反射に対する衛星反射の相対強度

る X 相の衛星反射の位置は基本反射に近づく方向に移動し、衛星反射の強度は低下する。なお、210 K よりも高い温度においてマルテンサイト相の衛星反射の強度が大きく低下しているのは、M → I 変態が始まりマルテンサイト相と中間相が共存しているためである。さらに、P ↔ X 変態の平衡温度に近づくにともない X 相の衛星反射の位置は中間相の衛星反射の位置に近づくように移動し、衛星反射の強度は零に向かって減少している。これら結果から、零応力下における X 相の衛星反射の位置は中間相のそれと区別することができず、また、衛星反射の強度も検出できないほど小さいことが予想される。これが、零応力下においても X 相が存在するにもかかわらず、これまで行われてきた Ni_2MnGa の中性子、X 線および電子線による回折実験において、X 相が見出されることがなかった原因であると考えられる。

これらの結果と第 4 章の結果を照らし合わせて考えると、衛星反射の位置が中間相

における位置に近づくことは、モジュレーションの周期が図 4-2 に示したような X 相との相境界近傍の母相で現れる $h = 1/3$ に近い非整合な周期に近づいていることを意味し、衛星反射の強度が零に近づくことは、モジュレーションの振幅が本来の母相が持つ $L2_1$ 型構造に近づくために小さくなっていることを意味する。すなわち、温度の上昇および応力の低下により X 相の結晶構造が母相の結晶構造へと連続的に近づくとみなすことができ、P ↔ X 変態が二次に近い変態であることを再び示唆している。

5.4.2 Ni_2MnGa の X 相における非整合周期構造の起源

第 4 章および本章で確認された非整合周期構造は Ni_2MnGa だけに表れる特別な構造ではなく、異なる系の合金においてもその存在が確認されている。そこで本節では、この合金と同様に基本反射間の非整合な位置に散漫散乱のピーク（本論文における衛星反射に対応する）が現れる IC 相の存在が確認されている Ti-(50-x)Ni-xFe 合金の例を取り上げ、Ni_2MnGa に現れる非整合周期構造の起源について考察する。

Ti-(50-x)Ni-xFe 合金の IC 相の非整合な位置に現れる散漫散乱は B2 相（Ni_2MnGa における $L2_1$ 型構造の母相に対応する）から連続的に出現するため、B2 相の不安定性に由来すると考えられている。Yamamoto らは Ti-(50-x)Ni-xFe 合金の電子状態の計算により、$\{1\ 1\ 0\}^*$に平行なフェルミ面にネスティングが存在し、そのネスティングベクトルが IC 相において現れる散漫散乱のピーク位置とよく一致することから、散漫散乱の出現がフェルミ面のネスティング効果に起因する可能性を示した [8]。

これを Ni_2MnGa における X 相と対応させて考えてみる。第 2 章、第 4 章および本章の結果から P ↔ X 変態は二次に近い変態で、母相から X 相は連続的に出現していると考えられる。また、Ni_2MnGa における X 相における衛星反射も Ti-(50-x)Ni-xFe 合金の IC 相におけるそれと同様に$\langle 1\ 1\ 0\rangle_P^*$ 方向の基本反射間の非整合な位置に現れている。これらの類似から Ni_2MnGa の X 相における非整合周期構造もまた母相の不安定性に由来すると予想される。実際に、Zayak らは電子状態の計算により、ホイスラー型（$L2_1$ 型）合金において現れる TA_2 フォノンの異常が電子構造の不安定性に起因すると報告している [9]。

しかしながら、Ti-(50-x)Ni-xFe 合金の IC 相における衛星反射が基本反射間を三等分する 1/3<1 1 0>*に近い非整合な位置に現れるのに対し、Ni_2MnGa の X 相における衛星反射は基本反射間を六等分する 1/6<2 2 0>$_P^*$に近い非整合な位置に現れる点で大きく異なる。このことは二つの合金の間で現れる非整合周期構造の起源が完全に同じではないことを意味する。また、中間相およびマルテンサイト相において現れる非整合周期構造に関しては、これらの相と X 相との変態が一次の変態であることから、母相の不安定性では説明することができない。したがって、これらの相における非整合周期構造の起源に対するさらなる調査が必要である。

5.5 結言

本章では一軸圧縮応力下において中性子回折実験により Ni_2MnGa におけるマルテンサイト相、中間相および X 相の結晶構造、ならびにその応力依存性および温度依存性についての調査を行った。本章で得られた知見を以下に示す。

(1) 零応力下における中性子回折プロファイルに現れる中間相およびマルテンサイト相の衛星反射は零応力下における電子回折図形とほぼ同様の非整合な位置に現れており、第 4 章における電子回折図形がバルク単結晶試料の結晶構造を反映していることが確認された。

(2) 零応力下において X 相の中性子回折プロファイルは変態温度付近の母相および中間相のプロファイルと区別することが困難である。一方、一軸圧縮応力下においては、X 相の結晶構造は中間相ともマルテンサイト相とも異なる非整合周期構造であることが示された。

(2) 温度の低下にともない、マルテンサイト相および X 相の衛星反射の位置は基本反射から遠ざかるように移動し、その強度は増加する。一方、中間相の衛星反射の強度は温度の低下にともない増加するが、その位置は温度に依存せずほぼ同じ位置を保つ。

(3) 応力の増加にともないマルテンサイト相および X 相の衛星反射の位置は基本反射から遠ざかるように移動し、その強度は増加する。また、X 相の衛星反射の位置、強度および $\{1\,0\,0\}_P$ 面間隔はマルテンサイト相のそれらよりも応力に強く依存する。

参考文献

[1] A. Zheludev, S. M. Shapiro, P. Wochner, L. E. Tanner: Phys. Rev. B **54** (1996) 15045.

[2] V. V. Martynov, V. V. Kokorin: J. Phys. (France) III **2** (1992) 739.

[3] J. Pons, V. A. Chernenko, R. Santamarta, E. Cesari: Acta Mater. **48** (2000) 3027.

[4] A. Zheludev, S. M. Shapiro, P. Wochner, A. Schwartz, M. Wall, L. E. Tanner: Phys. Rev. B **51** (1995) 11310.

[5] P. J. Brown, J. Ceangle, T. Kanomata, M. Matsumoto, K. U. Neumann, B. Ouladdiaf, K. R. A. Ziebeck: J. Phys.: Condens. Matter **14** (2002) 10159.

[6] S. Kawarazaki, Y. Uwatoko, M. Yokoyama, Y. Okita, Y. Tabata, T. Taniguchi, H. Amitsuka: Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) 6252.

[7] A. Zheludev, S. M. Shapiro: Sol. Stat. Commun. **98** (1996) 35.

[8] T. Yamamoto, M. S. Choi, S. Majima, T. Fukuda, T. Kakeshita, E. Taguchi, H. Mori: Philo. Mag. **88** (2008) 1027.

[9] A. T. Zayak, P. Entel, K. M. Rabe, W. A. Adeagbo, M. Acet: Phys. Rev. B 72 (2005) 054113.

第 6 章

放射光X線回折によるNi_2MnGa粉末試料の中間相およびマルテンサイト相の結晶構造の調査

6.1 緒言

第 4 章および第 5 章において、Ni_2MnGa の中間相、マルテンサイト相および X 相の結晶構造がいずれも非整合周期構造であること、ならびに衛星反射の位置および強度が温度ならびに応力に依存することを示した。しかしながら、これらの相における Ni、Mn および Ga の原子位置については単結晶を用いて求めることに成功していない。単結晶を用いて構造解析を行うためには多くの逆格子点における散乱強度を必要とするが、中間相およびマルテンサイト相はマルチバリアントを形成するために単結晶状態での強度を得ることは極めて困難である。この問題を解決するためには粉末回折プロファイルを用いた Rietveld 法による構造解析が有効である。

一般に、Rietveld 法による結晶構造解析を行う場合、粗大な結晶粒の残存が回折強度の再現性の低下や一部の反射強度の強調など構造解析の精度・確度に大きな影響を与えるため、10 μm 程度の粉末試料の回折プロファイルを用いることが望ましい。しかしながら、多くのマルテンサイト変態は試料のサイズに影響を受けることが知られているため [1, 2]、本研究の対象となる Ni_2MnGa の結晶構造解析を行う際には、粉末試料のサイズを充分に小さくしても中間相およびマルテンサイト相の結晶構造が単結晶バルク試料における構造と一致することを予め確認する必要がある。

そこで本章では、粉末試料を用いた放射光X線回折実験を行い、先ず粉末試料のサイズにより中間相およびマルテンサイト相の構造が変化しないことを示し、次にRietveld法による結晶構造解析からこれらの相におけるNi、MnおよびGaの原子位置を決定する。

6.2 実験方法

6.2.1 試料作製

第 5 章までの単結晶試料作製と同様にアーク溶解法により Ni_2MnGa インゴットを作製した。1273 K、24 h の均一化処理を施し、氷水中に急冷したインゴットをジルコニア製乳鉢および乳棒を用いて粉砕した。粉砕した試料はステンレス製ふるいにより 100 ~ 74 μm、74 ~ 45 μm および 16 μm 以下のサイズに分類し、試料の酸化を防ぐために Ti 箔に包み、石英管に真空封入した状態で、923 K、3 h の歪取りを兼ねた規則化処理を施した。ICP 発光分光分析により各粉末試料の化学量論組成からのずれはいずれも 0.5 at%以内に収まっていることを確認した。

各粉末試料の変態挙動は帯磁率測定により求めた。測定は 80 kA/m (1000 Oe) の磁場を印加し、4.2 K ≤ T ≤ 400 K の温度範囲における冷却、加熱過程において行った。昇降温速度は 2 K/min である。その結果を第 5 章で使用した単結晶試料の結果とともに図 6-1 に示す。単結晶試料の変態挙動を基準として各試料の変態挙動を比較

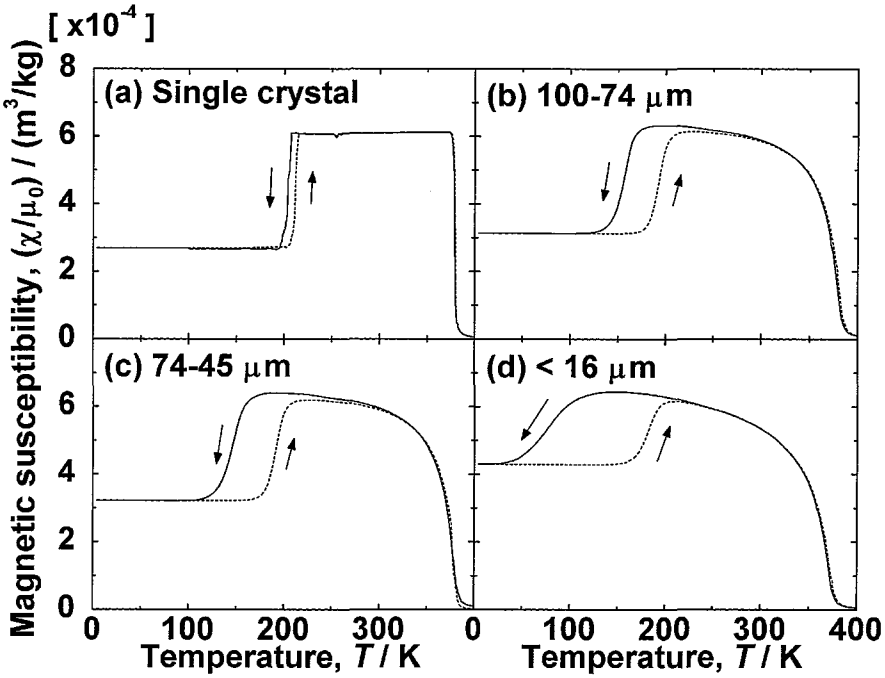


図 6-1 Ni_2MnGa における(a) 単結晶試料、(b) 100-74 μm、(c) 74-45 μm および(d) 16 μm 以下のサイズの粉末試料の帯磁率曲線。

すると、どの試料においてもキュリー温度には大きな違いは見られず、単結晶試料において確認された P → X → I の連続的な変態にともなう帯磁率のわずかな変化は確認することができなくなった。さらに、粉末試料サイズの減少とともに帯磁率の値が減少し始める『見かけ』のマルテンサイト変態開始温度は低下し、変態の温度ヒステリシスは大きくに増大する。これらの結果は、粉末サイズの減少にともない中間相がより低温まで安定に存在するようになることを示唆している。ここで、『見かけの』マルテンサイト変態開始温度と述べたのは、後で述べるように帯磁率が減少し始めるよりも高い温度においてもマルテンサイト相が存在しているからである。

6.2.2 放射光 X 線回折

放射光 X 線回折実験は大型放射光施設 SPring-8 の粉末回折装置(BL02B2)を用いて行った。シンクロトロン放射によって発生した連続 X 線は Si 単結晶{1 1 1} 面により単色化し、ノイズを落とすためにコリメーターに通した。使用した波長はエネルギー分布で強度が最大となる 0.500 Å である。測定は粉末試料を内径 0.3 mm の石英製キャピラリーチューブに充填し、Debye-Scherrer 法により $90\ \mathrm{K} \leq T \leq 280\ \mathrm{K}$ の温度範囲における試料からの回折図形をイメージングプレート(IP)に記録した。その後、IP に記録した画像を 2 次元の回折プロファイルに変換した。また、Rietveld 法による結晶構造解析には RIETAN-2000 を用いた [3]。

6.3 実験結果

図 6-2 に各温度における 100 ~ 74 μm、74 ~ 45 μm および 16 μm 以下のサイズの粉末試料の回折プロファイルを示す。図は微小なピークをわかりやすくするため $15° \leq 2\theta \leq 20°$ の範囲における回折プロファイルを拡大して示している。

図 6-2(a)からわかるように、室温においてはどのサイズの試料における回折プロファイルにおいても母相および不純物 MnO のピークのみが現れる。MnO のピークが 16 μm 以下のサイズの粉末試料において顕著に現れているのは、熱処理の際に粉末サイズが小さいほど酸化しやすいためと考えられる。220 K まで冷却すると(図 6-2(b))、母相のピークは弱まり、新たに中間相のピークが現れる。この温度においてはほぼ中間相の単相状態である。各相の質量分率についての詳細は次節で述べる。190 K まで冷却すると(図 6-2(c))、中間相のピーク強度が弱まり、新たにマルテンサイト相のピークが現れ始める。これは 190 K において帯磁率の値が減少し始めていない 16 μm 以下のサイズの粉末試料においても確認される。この結果は試料のサイズ効果によって『見かけの』マルテンサイト変態開始温度が低下したように見えたとしても、実際にマルテンサイト相が生成し始める『真の』マルテンサイト変態開始温度は単結晶試料のそれとほとんど変わらない可能性を示唆している。さらに冷却していくと、温度の低下とともに中間相のピーク強度は弱くなり、マルテンサイト相のピーク強度は強くなる。そして、16 μm 以下のサイズの試料においては本実験における最低温度 90 K においても中間相のピークとマルテンサイト相のピークの共存が確認された。これは 16 μm 以下のサイズの試料においては 90 K においてもマルテンサイト変態が完了していないことを示唆している。すなわち、マルテンサイト変態温度に及ぼす試料のサイズ効果は、マルテンサイト変態開始温度よりも終了温度に大きな影響を及ぼしていることがわかる。

一方、中間相およびマルテンサイト相のピークはいずれも試料のサイズによらず同じ位置に現れている。したがって、本実験の範囲では粉末試料のサイズを Rietveld 法による結晶構造解析を行うために望ましいサイズにまで小さくしても、中間相およびマルテンサイト相の結晶構造は変化しないと考えることができる。

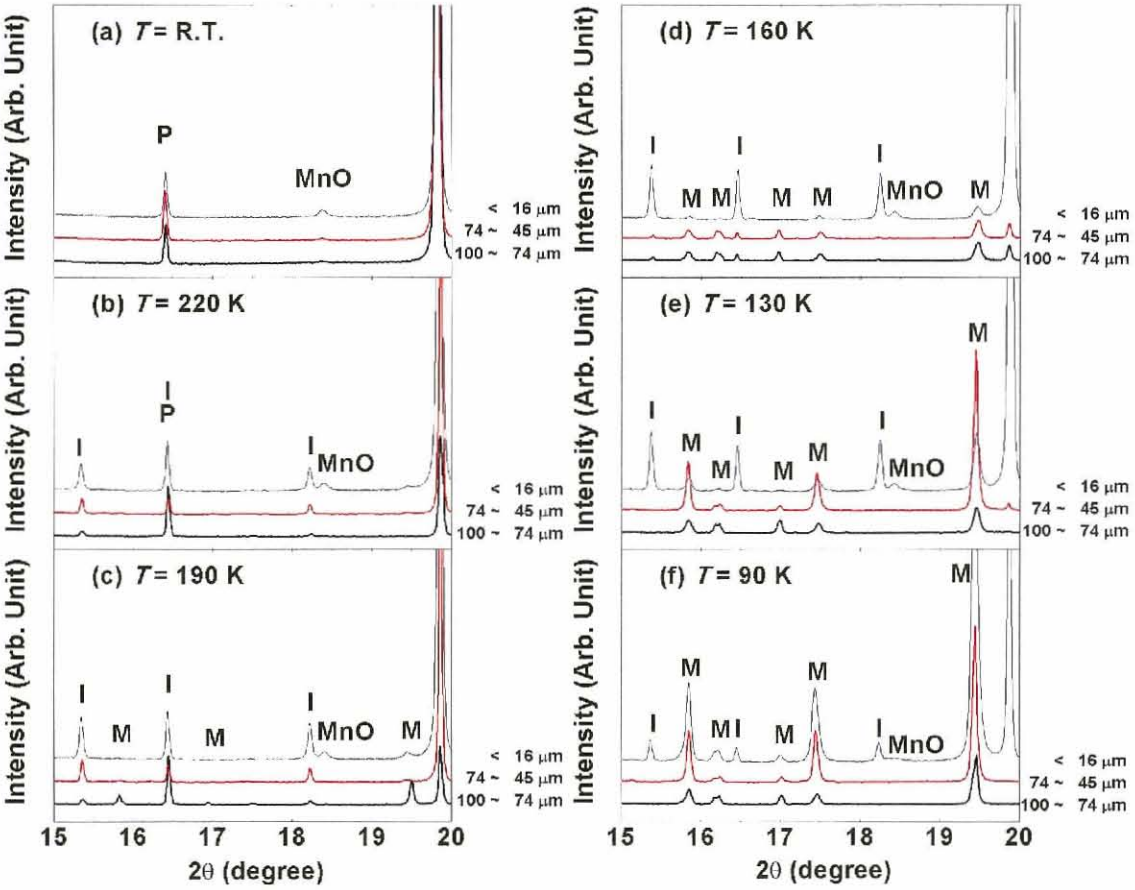


図 6-2　各サイズの粉末試料の放射光X線回折プロファイル。測定温度は(a) 280 K、(b) 220 K、(c) 190 K、(d) 160 K、(e) 130 K および(f) 90 K である。また、図の右側には試料のサイズを示す。

6.4 考察

前節において、本研究の範囲内においては粉末試料のサイズは結晶構造に影響を与えていないことから、粉末試料における中間相およびマルテンサイト相の結晶構造は単結晶バルク試料におけるそれらと同じであることを確認した。そこで本節では 16 μm 以下のサイズの粉末試料における回折プロファイルを用いて Rietveld 法による結晶構造解析を行った。また、第 5 章において、中間相およびマルテンサイト相が非整合周期構造を持つことが示されているため、Rietveld 法による中間相およびマルテンサイト相の結晶構造解析は以下に示す仮定を用いて行った。

はじめに、中間相およびマルテンサイト相は規則度 1 の $L2_1$ 型構造母相の原子面のシアーならびにシャッフリングにより生成すると仮定し、中間相およびマルテンサイト相における Ni、Mn および Ga の各サイトの占有率は全て 1 とした。次に中間相およびマルテンサイト相への変態時に起こる各原子面のシアーならびにシャッフリングは、銅系形状記憶合金のマルテンサイト変態におけるそれと同様の機構とみなし [4, 5]、長周期構造における基底面に対応する各$(1\ 1\ 0)_P$ 面の中で$[1\ \bar{1}\ 0]_P$ 方向にのみ変位すると仮定した。また、第 4 章の TEM 観察の結果から、中間相におけるβは 90.0°に固定し、マルテンサイト相におけるβは 90.2°を初期値とした。最後に第 5 章の中性子回折において、中間相の衛星反射が $h = 13/38$ に近い位置($h = 0.341$)に現れることから、中間相の長周期構造は空間群 $P\,2/m$ の 76 層周期構造で近似できると仮定し、マルテンサイト相の衛星反射が $h = 3/7$ に近い位置($h = 0.427$)に現れることからマルテンサイト相の長周期構造は空間群 $P\,2/m$ の 14 層周期構造で近似できると仮定した。

これらの仮定から、Ni、Mn および Ga の各原子位置について変数とするのは$[1\ \bar{1}\ 0]_P$ 方向への変位に対応する x 座標のみに限定され、$[0\ 0\ 1]_P$ 方向および$[1\ 1\ 0]_P$ 方向に対応する y 座標および z 座標に関しては定数として固定することができる。したがって、Rietveld 法による解析で求めるべきパラメータは、各相における格子定数、各原子の x 座標およびマルテンサイト相におけるβに限定される。

図 6-3 に各温度における粉末回折プロファイルと Rietveld 法による解析結果をともに示す。Rietveld 法による構造解析の結果は以下の式で定義される信頼度因子 R_p および R_{wp} により評価することができる。

$$R_p = \frac{\sum |y_i - f_i(x)|}{\sum y_i} \tag{6-1}$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i \{y_i - f_i(x)\}^2}{\sum w_i y_i^{\,2}} \right]^{\frac{1}{2}} \tag{6-2}$$

式中の y_i および f_i は i 番目の回折点 $2\theta_i$ に対する回折強度および計算強度を、$w_i = 1/y_i$ は統計的な重みを示す。一般に、R_p が 5 %以下および R_{wp} が 10 %以下の値のとき、解析に用いた結晶構造モデルは実験結果をよく説明しているとされる。Rietveld 解析により得られた信頼度因子 R_p、R_{wp} および各温度における母相、中間相、マルテンサイト相および不純物 MnO の質量分率を表 6-1 に、各相における格子定数およびマルテンサイト相におけるβを表 6-2 にそれぞれまとめて示す。

表 6-1　各温度における信頼度因子 R_p および R_{wp} ならびに母相、中間相、マルテンサイト相および不純物 MnO の質量分率

Temperature	Reliability factor (%)		Mass fraction (%)			
(K)	R_p	R_{wp}	P	I	M	MnO
280	4.34	5.35	99.4			0.6
220	3.73	5.26	6.6	92.9		0.5
190	3.87	5.34		98.2	1.3	0.5
160	3.91	5.62		96.7	2.8	0.5
130	4.02	5.78		85.5	14.0	0.5
90	3.54	4.87		23.5	76.0	0.5

表 6-2　各温度における母相(P)、中間相(I)およびマルテンサイト相(M)における格子定数ならびにマルテンサイト相におけるβ

Temperature	P	I			M			
(K)	a_P (Å)	a_I (Å)	b_I (Å)	c_I (Å)	a_M (Å)	b_M (Å)	c_M (Å)	β (°)
280	5.826							
220	5.825	4.119	5.822	156.54				
190		4.115	5.818	156.42	4.213	5.563	29.33	90.17
160		4.112	5.814	156.29	4.213	5.562	29.31	90.18
130		4.109	5.809	156.16	4.211	5.565	29.28	90.11
90		4.105	5.804	156.03	4.210	5.556	29.27	90.11

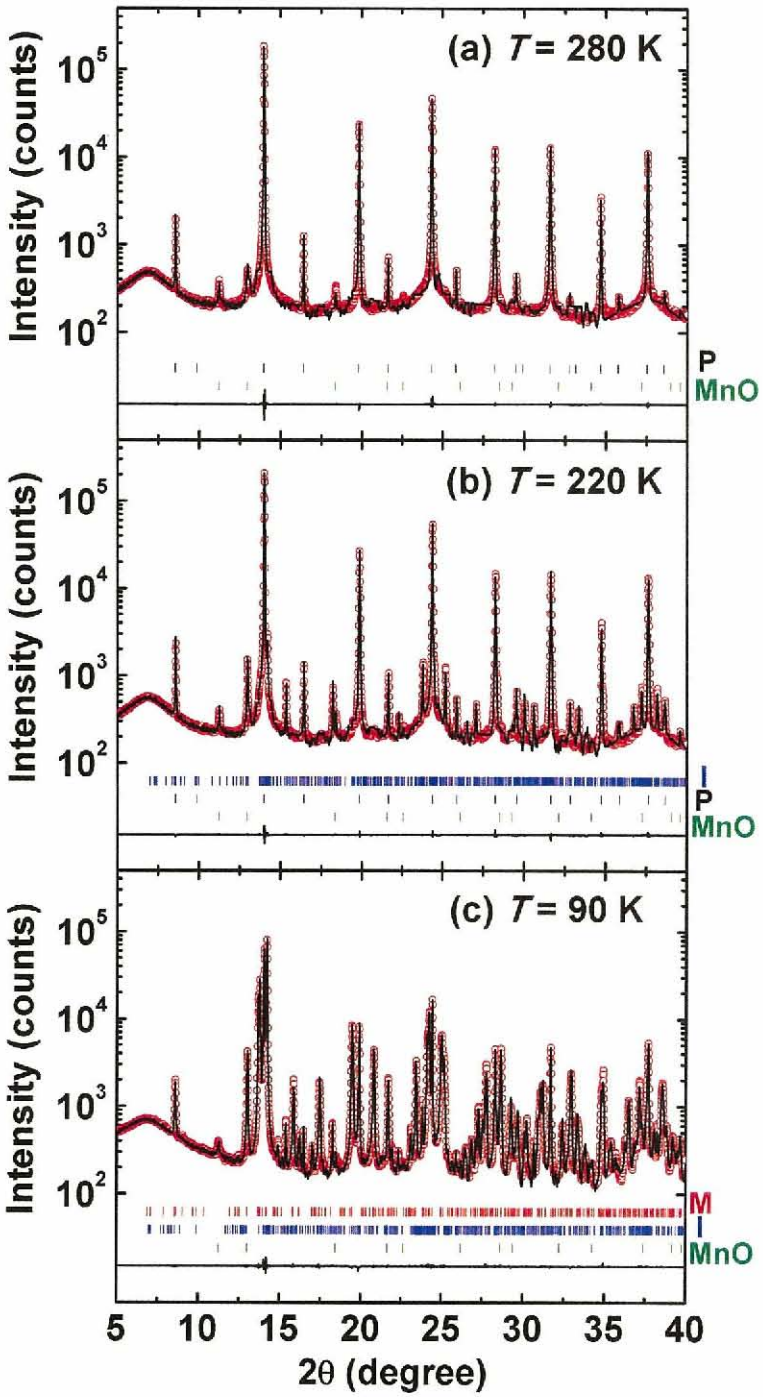


図 6-3　(a) 280 K、(b) 220 K および(c) 90 K における粉末回折プロファイルの Rietveld 法による解析結果。図中赤丸および実線は観測強度および計算強度を示し、プロファイル下に示す縦線および実線は各相のピーク位置および観測強度と計算強度の差を示している。

280 K における回折プロファイル（図 6-3(a)）は $L2_1$ 型構造の母相によりフィッティングすることができた。表 6-1 からわかるように、R_p および R_{wp} の値はそれぞれ約 4 %および 5 %と非常に小さく、計算強度と実験強度がよく一致していることを示している。不純物（MnO）の質量分率は約 0.5 at%であり、これは前節でも述べたように熱処理の際に試料が酸化したものと考えられる。また、この温度における母相の格子定数は a = 5.826 Å であり、これまでの報告の値とよく一致する [6, 7]。

220 K における回折プロファイルは（図 6-3(b)）は 76 層周期構造の中間相および少量の母相でフィッティングすることができた。表 6-1 からわかるように、220 K における R_p および R_{wp} の値はそれぞれ約 4 %および 5 %と非常に小さく、結晶構造解析のために導入した 76 層周期構造モデルは非整合周期構造の中間相をよく近似できている。また、220 K においても母相が質量分率で約 7 at%存在することから、粉末試料のサイズは中間相変態に対しても影響を及ぼしていると考えられる。

190 K から 90 K の温度範囲における回折プロファイルは、図 6-3(c)に示す 90 K における回折プロファイルのように、76 層周期構造の中間相および 14 層周期構造のマルテンサイト相でフィッティングすることができた。表 6-1 からわかるように、各温度における R_p および R_{wp} の値は約 4%および 6%であり、これらの結晶構造モデルは非整合周期構造の中間相およびマルテンサイト相をよく近似できている。また、190 K および 160 K におけるマルテンサイト相の質量分率は約 1 %および 3 %であり、マルテンサイト相は図 6-1(d)に示した帯磁率曲線において帯磁率が減少し始める『見かけの』マルテンサイト変態開始温度よりも高い温度で存在し、実際にマルテンサイト相が生成し始める『真の』マルテンサイト変態開始温度は単結晶試料と比較してもほとんど変化していないことを再び示唆している。一方、90 K における中間相の質量分率は約 24 %であり、単結晶試料における M_f 温度よりも約 100 K 低い温度においても中間相が存在している。すなわち、『真の』マルテンサイト変態終了温度は確実に低下している。

第 1 章に示した母相とマルテンサイト相の格子対応（図 1-12）からもわかるように、表 6-2 に示した中間相およびマルテンサイト相の格子定数 a_I、c_I、a_M および c_M は擬正方晶母相格子の a に対応させて考えることができる。a_I、c_I、a_M および c_M と a との関係は以下の式で示すことができる。

$$a_{\mathrm{I}\to\mathrm{P}} = \sqrt{a_{\mathrm{I}}^{2} + (c_{\mathrm{I}}/38)^{2}} \tag{6-3}$$

$$a_{\mathrm{M}\to\mathrm{P}} = \sqrt{a_{\mathrm{M}}^{2} + (c_{\mathrm{M}}/7)^{2} - 2a_{\mathrm{M}}\cdot(c_{\mathrm{M}}/7)\cos\beta} \tag{6-4}$$

得られた $a_{\mathrm{I}\to\mathrm{P}}$ および $a_{\mathrm{M}\to\mathrm{P}}$ の値を a_{P}、b_{I} および b_{M} とともに図 6-4(a)に示す。中間相およびマルテンサイト相における b 軸は擬正方晶母相格子における c 軸に対応する(図 1-12)ので、$b_{\mathrm{I}}/a_{\mathrm{I}\to\mathrm{P}}$ および $b_{\mathrm{M}}/a_{\mathrm{M}\to\mathrm{P}}$ は中間相およびマルテンサイト相における軸比(c/a)に対応すると考えられる。各温度におけるそれらの値を図 6-4(b)に示す。図からわかるように、中間相の軸比はいずれの温度においてもおよそ 0.999 となり、中間相の格子が母相格子からほとんど歪んでいないことがわかる。一方、マルテンサイト相の $b_{\mathrm{M}}/a_{\mathrm{M}\to\mathrm{P}}$ はおよそ 0.935 となり、マルテンサイト相の格子が大きく歪んでいることがわかる。これら値はこれまでに報告されている値とよく一致する [6 - 9]。

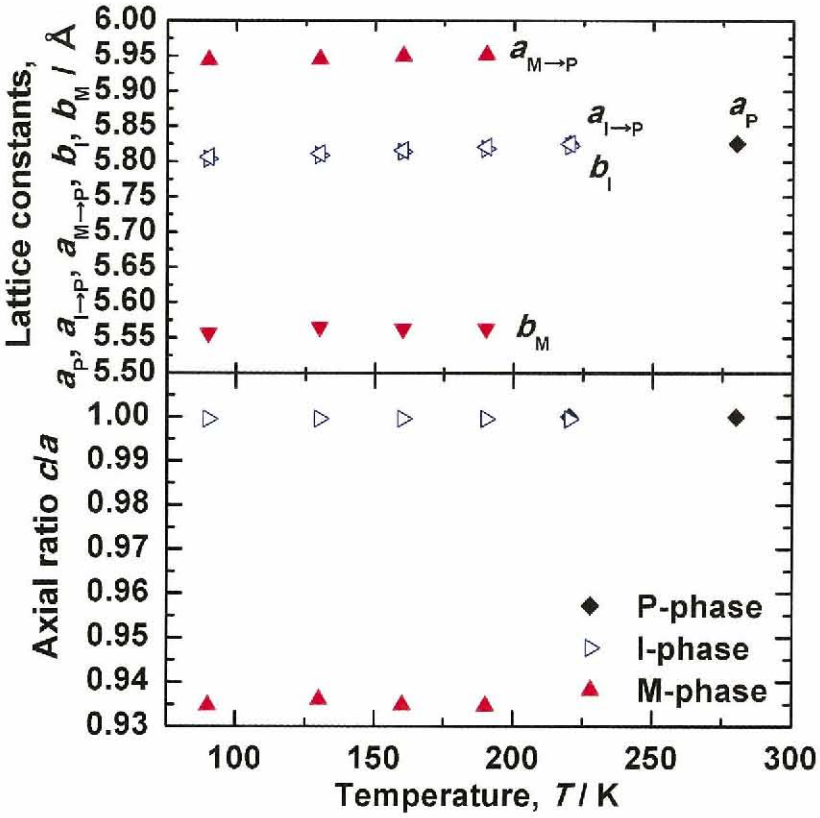


図 6-4　各温度における母相、中間相およびマルテンサイト相の(a) 格子定数および(b) 軸比(c/a)

次に、220 K における中間相および 90 K におけるマルテンサイト相の Ni、Mn および Ga の原子位置から、$(1\ 1\ 0)_P$ 面に対応する各原子層での母相における原子位置からの$[1\ \bar{1}\ 0]_P$ 方向への変位Δx を求めた。その結果を図 6-5 に示す。原子変位Δx は中間相およびマルテンサイト相における格子定数 a_I および a_M で規格化している。図からわかるように、各原子変位は以下の式で示す同じ周期と同じ位相およびほぼ同じ振幅を持つ正弦関数とよく一致する。

$$\Delta x(n) = A_i \sin\left(2\pi \times \frac{13n}{76}\right) \tag{6-5}$$

$$\Delta x(n) = A_i \sin\left(2\pi \times \frac{3n}{14}\right) \tag{6-6}$$

式中の A_i は原子種 i における原子変位の振幅、n は中間相およびマルテンサイト相における n 枚目の$(1\ 1\ 0)_P$ 面に対応する原子層を示している。他の温度においても各原子変位は同様の正弦関数で表され、各温度における各原子の振幅をまとめると表 6-3

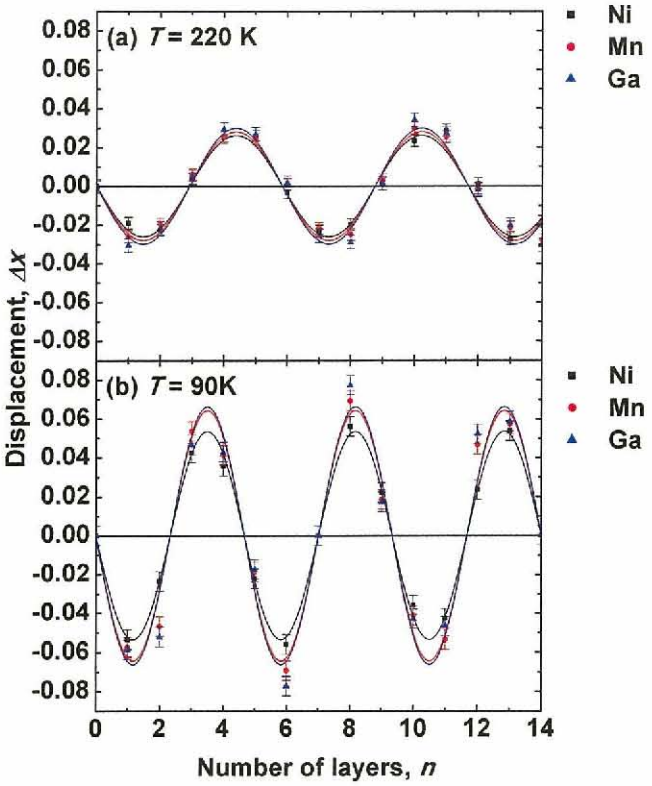


図 6-5　(a) 220 K における中間相および(b) 90 K におけるマルテンサイト相の Ni、Mn および Ga 原子の $L2_1$ 型構造位置からの変位。図中の黒丸、黒三角および黒四角はそれぞれ Ni、Mn および Ga の原子位置を示す。

のようになる。表からわかるように、中間相およびマルテンサイト相のいずれにおいても、温度の低下にともない原子変位の振幅は増加する。

これらの結果と上で述べた76層周期構造モデルおよび14層周期構造モデルの定義を合わせて考えると、中間相およびマルテンサイト相の n 枚目の$(1\ 1\ 0)_P$ 面に対応する原子層におけるNi、MnおよびGaの原子の分率座標は、n が偶数の場合と奇数の場合に分けて、表6-4 に示す単純な関係で表すことができる。なお、中間相について考える場合には $L = 76$ とし、$\Delta x(n)$に式(6-5)を、マルテンサイト相について考える場合には $L = 14$ とし、$\Delta x(n)$に式(6-6)を代入する。

これらの結晶構造モデルをこれまでに報告されているBrownらおよびRighiらのモデルと比較する。図6-5(a)に示した中間相における原子変位は、図1-14(a)に示したBrownらの6層周期構造モデルの中間相における原子変位[7]とは大きく異なっている。Brownらのモデルにおいては NiとMnおよびGaが逆位相で変位しており、各原子変位の振幅もそれぞれ異なっている。一方、図6-5(a)に示したモデルにおいて各原子は同位相およびほぼ同じ振幅で変位している。また、中間相の近似モデルとして76層周期を仮定しているが、図6-5(a)に示すように小区間に分割すると、およそ 6層で一周期の原子変位を持っているように見える。このような類似性が、これまでの研究においても中間相の衛星反射が $1/3\langle 1\ 1\ 0\rangle_P$から離れた位置に現れているにもかかわ

表6-3　各温度におけるNi、MnおよびGa原子変位の振幅

Temperature	Intermediate phase			Martensite phase		
(K)	A_{Ni}	A_{Mn}	A_{Ga}	A_{Ni}	A_{Mn}	A_{Ga}
220	0.026(3)	0.028(3)	0.030(3)			
190	0.031(3)	0.032(3)	0.036(3)			
160	0.036(3)	0.035(3)	0.039(3)			
130	0.037(4)	0.038(4)	0.042(4)	0.054(6)	0.057(6)	0.062(6)
90	0.036(6)	0.038(6)	0.044(6)	0.054(5)	0.064(5)	0.066(5)

表6-4　n 番目の$(1\ 1\ 0)_P$ 面におけるNi、MnおよびGa原子の分率座標

	x		y		z
	n = even	n = odd	n = even	n = odd	
Ni1	$0.50 + \Delta x(n)$	$\Delta x(n)$	0.25	0.75	n/L
Ni2	$0.50 + \Delta x(n)$	$\Delta x(n)$	0.75	0.25	n/L
Mn	$\Delta x(n)$	$0.50 + \Delta x(n)$	0	0.50	n/L
Ga	$\Delta x(n)$	$0.50 + \Delta x(n)$	0.50	0	n/L

らず [10]、これまで中間相が 6 層周期構造と考えられてきた原因であると考えられる。次に、図 6-5(b)に示したマルテンサイト相における原子変位は、図 1-14(b)に示した Brown らが提唱している 14 層周期構造のマルテンサイト相における原子変位 [7] とは大きく異なっている。Brown らのモデルにおいては Ga 原子の変位が他の原子と大きく異なっているが、図 6-5(b)においては、いずれの原子もほぼ同じ変位を示している。この結果は Righi らが提唱している非整合周期構造のマルテンサイト相を擬 14 層周期構造と見なしたときの原子位置から考えられる変位 [9] と良い一致を示す。

ところで、これらの中間相およびマルテンサイト相の近似モデルにおける各原子位置から任意の$(h\,k\,l)$ 面の結晶構造因子 $F(h\,k\,l)$を計算することができる。Ni_2MnGa における結晶構造因子は各原子の分率座標を用いて次のように示すことができる。

$$\begin{aligned} F(h\,k\,l) = {} & f_{\mathrm{Ni}} \sum_{j}^{2N} \exp 2\pi \mathrm{i} \{ h \cdot x_{\mathrm{Ni}}(j) + k \cdot y_{\mathrm{Ni}}(j) + l \cdot z_{\mathrm{Ni}}(j) \} \\ & + f_{\mathrm{Mn}} \sum_{j}^{N} \exp 2\pi \mathrm{i} \{ h \cdot x_{\mathrm{Mn}}(j) + k \cdot y_{\mathrm{Mn}}(j) + l \cdot z_{\mathrm{Mn}}(j) \} \\ & + f_{\mathrm{Ga}} \sum_{j}^{N} \exp 2\pi \mathrm{i} \{ h \cdot x_{\mathrm{Ga}}(j) + k \cdot y_{\mathrm{Ga}}(j) + l \cdot z_{\mathrm{Ga}}(j) \} \end{aligned} \quad (6\text{-}7)$$

式中の f_{Ni}、f_{Mn}、f_{Ga} は Ni、Mn、Ga の原子散乱因子を、$x_{\mathrm{Ni}}(j)$、$y_{\mathrm{Ni}}(j)$、$z_{\mathrm{Ni}}(j)$、$x_{\mathrm{Mn}}(j)$、$y_{\mathrm{Mn}}(j)$、$z_{\mathrm{Mn}}(j)$、$x_{\mathrm{Ga}}(j)$、$y_{\mathrm{Ga}}(j)$、$z_{\mathrm{Ga}}(j)$はそれぞれ j 個目の Ni、Mn、Ga 原子の分率座標を示している。表 6-4 に示した関係から式(6-7)は次の式で示すことができる。

$$\begin{aligned} F(h\,k\,l) = {} & f_{\mathrm{Ni}}(1+\exp \pi \mathrm{i} k) \sum_{n=0}^{(L-2)-1} \exp 2\pi \mathrm{i} \left\{ h \cdot (0.50 + \Delta x_{\mathrm{Ni}}(2n)) + 0.25k + \frac{l \cdot (2n)}{L} \right\} \\ & + f_{\mathrm{Ni}}(1+\exp \pi \mathrm{i} k) \sum_{n=0}^{(L/2)-1} \exp 2\pi \mathrm{i} \left\{ h \cdot \Delta x_{\mathrm{Ni}}(2n+1) + 0.75k + \frac{l \cdot (2n+1)}{L} \right\} \\ & + f_{\mathrm{Mn}} \sum_{n=0}^{(L/2)-1} \exp 2\pi \mathrm{i} \left\{ h \cdot \Delta x_{\mathrm{Mn}}(2n) + \frac{l \cdot (2n)}{L} \right\} \\ & + f_{\mathrm{Mn}} \sum_{n=0}^{(L/2)-1} \exp 2\pi \mathrm{i} \left\{ h \cdot (0.5 + \Delta x_{\mathrm{Mn}}(2n+1)) + 0.5k + \frac{l \cdot (2n+1)}{L} \right\} \\ & + f_{\mathrm{Ga}} \sum_{n=0}^{(L/2)-1} \exp 2\pi \mathrm{i} \left\{ h \cdot \Delta x_{\mathrm{Ga}}(2n) + 0.5k + \frac{l \cdot (2n)}{L} \right\} \\ & + f_{\mathrm{Ga}} \sum_{n=0}^{(L/2)-1} \exp 2\pi \mathrm{i} \left\{ h \cdot (0.5 + \Delta x_{\mathrm{Ga}}(2n+1)) + \frac{l \cdot (2n+1)}{L} \right\} \end{aligned}$$

(6-8)

なお、76 層周期構造の中間相および 14 層周期構造のマルテンサイト相における格

子対応はそれぞれ

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{\mathrm{I}} = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -38/2 & 38/2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{\mathrm{I}} 、 \tag{6-9}$$

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{\mathrm{M}} = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -7/2 & 7/2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{\mathrm{M}} \tag{6-10}$$

で示される。例として第 5 章で測定を行った中性子回折の範囲を式(6-9)および(6-10)を用いて表すと、基本反射 $0\ 2\ 0_{\mathrm{P}}$ は $1\ 0\ 38_{\mathrm{I}}$ あるいは $1\ 0\ 7_{\mathrm{M}}$ と表すことができ、$2\ 0\ 0_{\mathrm{P}}$ は $1\ 0\ \overline{38}_{\mathrm{I}}$ あるいは $1\ 0\ \overline{7}_{\mathrm{M}}$ と表すことができる。

式(6-8)の f_{Ni}、f_{Mn} および f_{Ga} に対して原子散乱因子の代わりに各原子の核散乱因子を用いることにより、Rietveld 法により得られた結晶構造モデルの中性子回折における計算強度を求めることができる。220 K における中間相および 90 K におけるマルテンサイト相の $(h\ 2\text{-}h\ 0)_{\mathrm{P}}$ 面における $|F(h\ k\ l)|^2$ の値を基本反射に対する衛星反射の相対強度 I_{cal} として、第 5 章で得られた中性子回折実験の衛星反射の相対強度 I_{exp} とともに表 6-5 に示す。表からわかるように Rietveld 法による構造解析から得られた原子位置を用いた計算強度と中性子回折により得られた実験強度はおよそ一致する。これはバルク単結晶試料における中間相およびマルテンサイト相の結晶構造が粉末試料におけるそれらとほとんど同じであることを示唆している。

表 6-5　中間相およびマルテンサイト相の基本反射に対する衛星反射の相対強度。I_{exp} は中性子回折により得られた 210 K における中間相および 100 K におけるマルテンサイト相の観測強度を、I_{cal} は Rietveld 法によって導出した原子位置にから計算した 220 K における中間相および 90 K におけるマルテンサイト相の計算強度を示している。ただし、相対強度が 10^{-5} 以下のものは省略した。

Intermediate phase			Martensite phase		
$[h\ 2\text{-}h\ 0]^*_{\mathrm{P}}$	I_{exp}	I_{cal}	$[h\ 2\text{-}h\ 0]^*_{\mathrm{P}}$	I_{exp}	I_{cal}
0	0.67	1.0	0	0.49	1.0
13/38	7.1×10^{-3}	6.2×10^{-3}	3/7	3.5×10^{-2}	2.6×10^{-2}
63/38	6.3×10^{-3}	6.2×10^{-3}	6/7	7.1×10^{-4}	1.6×10^{-4}
2.0	1.0	1.0	8/7	6.4×10^{-4}	1.6×10^{-4}
			11/7	4.7×10^{-2}	2.6×10^{-2}
			2.0	1.0	1.0

6.5 結言

本章では粉末試料を用いた放射光 X 線回折実験により Ni_2MnGa における中間相およびマルテンサイト相の結晶構造について調査を行った。本章で得られた知見を以下に示す。

(1) 粉末試料のサイズが小さくなるにともない、『見かけの』マルテンサイト変態開始温度および終了温度が低下し、変態のヒステリシスが増大する。また、本実験で用いた粉末サイズの範囲においては、中間相およびマルテンサイト相の結晶構造は試料のサイズに依存しない。

(2) 中間相およびマルテンサイト相における Ni、Mn および Ga の原子位置はそれぞれ同じ位相および周期とほぼ同じ振幅を持つ一つの正弦関数を用いて表される。また、原子変位の振幅は温度の低下にともないいずれの相においても増加する。

(3) Rietveld 法により得られた粉末試料の結晶構造モデルの中性子回折における計算強度は単結晶バルク試料の中性子回折により得られた中間相およびマルテンサイト相の実験強度とよく一致する。

参考文献

[1] M. Hayakawa, J. H. Pee, Y. Fujiwara: J. Phys. IV France **112** (2003) 1103.

[2] S. Kachi, H. Asano: J. Phys. Soc. Jpn. **27** (1969) 536.

[3] F. Izumi, T. Ikeda: Mater. Sci. Forum **198** (200) 321.

[4] G. V. Tendeloo, M. Chandrasekaran, F. C. Lovey: Metall. Mater. Trans. A **17** (1986) 2153.

[5] K. Otsuka, T. Ohba, M. Tokonami, C. M. Wayman: Scr. Metall. Mater. **29** (1993) 1359.

[6] P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, S. L. Town, M. S. Peak: Phil. Mag. B **49** (1984) 295.

[7] P. J. Brown, J. Ceangle, T. Kanomata, M. Matsumoto, K. U. Neumann, B. Ouladdiaf, K. R. A. Ziebeck: J. Phys.: Condens. Matter **14** (2002) 10159.

[8] T. Ohba, N. Miyamoto, K. Fukuda, T. Fukuda, T. Kakeshita, K. Kato: Smart Mater. Struct. **14** (2005) S197.

[9] L. Righi, F. Albertini, G. Calestani, L. Pareti, A. Paoluzi, C. Ritter, P. A. Algarabel, L. Morellon, M. R. Ibarra: J. Sol. Stat. Chem. **179** (2006) 3525.

[10] A. Zheludev, S. M. Shapiro, P. Wochner, A. Schwartz, M. Wall, L. E. Tanner: Phys. Rev. B **51** (1995) 11310.

第 7 章

総括

本研究では、化学量論組成の Ni_2MnGa を用いて、この合金における母相(P)、中間相(I)、マルテンサイト相(M)および X 相(X)の存在領域および結晶構造について詳細に調査を行った。以下にその研究成果について総括する。

第 1 章では、本研究の背景を述べた後、目的と意義を述べた。

第 2 章では、Ni_2MnGa 単結晶試料を用いた圧縮試験および一軸圧縮応力下における帯磁率測定により、$[0\ 0\ 1]_P$ 方向の一軸圧縮応力下における Ni_2MnGa の応力-温度相図を作成した。この結果を考慮して、中間相、マルテンサイト相および X 相が共存する三重点が存在することを示した。また、X 相が零応力下においても存在することを示し、零応力下におけるマルテンサイト変態過程が従来考えられてきた $P \rightarrow I \rightarrow M$ ではなく、$P \rightarrow X \rightarrow I \rightarrow M$ である可能性を示した。

第 3 章では、Ni_2MnGa 単結晶試料の$[0\ 0\ 1]_P$、$[0\ 2\ 3]_P$ および$[1\ 1\ 0]_P$ 方向に対して圧縮試験を行い、$I \leftrightarrow X$ 変態の方位依存性について調査を行った。その結果、X 相が中間相やマルテンサイト相と同様に Ni_2MnGa のマルテンサイト変態過程において本質的に生成する相であることを示した。また、$I \rightarrow X$ 変態時のエントロピー変化および潜熱の温度依存性から零応力下における $I \rightarrow X$ 変態が二次に近い変態である可能性を示した。

第 4 章では、Ni_2MnGa 単結晶試料の透過型電子顕微鏡観察を行い、中間相、マルテンサイト相および X 相の結晶構造に関する調査を行った。その結果、各相の結晶

構造が非整合周期構造であるを示した。さらに、母相の結晶構造が X 相および中間相へと引き継がれている可能性があることを示した。一方、中間相からマルテンサイト相への変態の際には大きな不連続が存在し結晶構造が大きく変化すること、ならびに零応力下における X 相の構造を通常の電子線回折実験の精度の範囲において母相および中間相の結晶構造と区別することが困難であることを示した。

第 5 章では、Ni_2MnGa バルク単結晶試料の中性子回折を行い、中間相、マルテンサイト相および X 相の結晶構造に関する調査を行った。その結果、中間相、マルテンサイト相が第 4 章で示した結果と同様の非整合周期構造であることを示し、一軸圧縮応力下における X 相が中間相およびマルテンサイト相とは異なる非整合周期構造であることを示した。さらに、中間相、マルテンサイト相および X 相に出現する衛星反射の位置・強度の温度・応力依存性について以下に示す知見が得られた。(i) 温度の低下にともない、中間相における衛星反射の強度は大きく増加するが、その位置はほとんど移動しない。(ii) 温度の低下および負荷する応力の増加にともない、マルテンサイト相の衛星反射の強度は増加し、その位置は最も近い基本反射から遠ざかる方向に移動する。(iii) 温度の低下および負荷する応力の増加にともない、X 相の衛星反射の強度は大きく増加し、その位置は最も近い基本反射から遠ざかる方向に移動する。X 相の衛星反射はマルテンサイト相のそれよりも温度および応力に強く依存する。

第 6 章では、Ni_2MnGa 粉末試料の放射光 X 線回折を行い、得られた結果ならびに第 5 章で得られた中性子回折の結果を元に Rietveld 法による中間相およびマルテンサイト相の結晶構造解析を行った。その結果、中間相およびマルテンサイト相における Ni、Mn および Ga 原子の $L2_1$ 型構造における位置からの$[1\ 1\ 0]^*_P$ 方向への変位は、それぞれ一つの正弦関数で表されることを示した。すなわち、各原子変位はそれぞれ同じ周期、同じ位相およびほぼ同じ振幅を有していることを示した。

以上に述べたように、本研究により、これまで不明瞭であった Ni_2MnGa における母相、中間相、マルテンサイト相および X 相の存在領域および結晶構造に関しての基礎的な知見を得ることができた。

本研究に関する研究発表

投稿論文

[1] Hiroaki Kushida, Kodai Fukuda, Tomoyuki Terai, Takashi Fukuda, Tomoyuki Kakeshita, Takuya Ohba, Toyotaka Osakabe, Kazuhisa Kakurai, Ken-ichi Kato
"Crystal structure of martensite and intermediate phases in Ni_2MnGa studied by neutron diffraction"
The European Physical Journal Special Topics, **158** (2008) 87–92.

[2] Hiroaki Kushida, Kengo Hata, Takashi Fukuda, Tomoyuki Terai, Tomoyuki Kakeshita
"Equilibrium phase diagram of Ni_2MnGa under [0 0 1] compressive stress"
Scripta Materialia **60** (2009) 96–99.

[3] Hiroaki Kushida, Tomoyuki Terai, Takashi Fukuda, Tomoyuki Kakeshita, Toyotaka Osakabe, Kazuhisa Kakurai
"Neutron diffraction study on stress-induced X-phase in Ni_2MnGa"
Scripta Materialia **60** (2009) 248-250.

学会発表(国際会議)

[1] Hiroaki Kushida, Kodai Fukuda, Tomoyuki Terai, Takashi Fukuda, Tomoyuki Kakeshita, Takuya Ohba, Toyotaka Osakabe, Kazuhisa Kakurai, Ken-ichi Kato
"Crystal structure of martensite and intermediate phases in Ni_2MnGa studied by neutron diffraction"
2007 European Materials Research Society Fall Meeting (E-MRS2007), Warsaw, Poland, September, 2007.

[2] Hiroaki Kushida, Tomoyuki Terai, Takashi Fukuda, Tomoyuki Kakeshita, Takuya Ohba, Toyotaka Osakabe, Kazuhisa Kakurai
"Neutron diffraction study on crystal structure of martensite phases in Ni_2MnGa"
2007 Materials Research Society Fall Meeting (MRS2007), Boston, U. S. A., November, 2007.

[3] Hiroaki Kushida, Kengo Hata, Daisuke Matsuwaka, Tomoyuki Terai, Takashi Fukuda, Tomoyuki Kakeshita
"Stress-temperature phase diagram of single crystal of ferromagnetic shape memory alloy Ni_2MnGa"
International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies (SMST 2007), Tsukuba, Japan, December, 2007.

[4] Hiroaki Kushida, Tomoyuki Terai, Takashi Fukuda, Tomoyuki Kakeshita, Toyotaka Osakabe, Kazuhisa Kakurai
"Neutron diffraction study of stress-induced new phase in Ni_2MnGa"
International Conference On Martensitic Transformations (ICOMAT08),

Santa Fe, U. S. A., June, 2008

[5] Hiroaki Kushida, Kodai Fukuda, Tomoyuki Terai, Takashi Fukuda, Tomoyuki Kakeshita, Takuya Ohba, Toyotaka Osakabe, Kazuhisa Kakurai, Ken-ichi Kato
"Incommensurate structures of intermediate phase and martensite phase in Ni_2MnGa"
International Conference on Advanced Structural and Functional Materials Design 2008 (ICASFMD2008), Osaka, Japan, November 2008.

学会発表（国内会議）

[1] 串田悠彰（阪大院）、福田康太（阪大院）、寺井智之（阪大工）、福田隆（阪大工）、掛下知行（阪大工）、大庭卓也（島根大総合理工）、長壁豊隆（原子力機構量子ビーム）、加倉井和久（原子力機構量子ビーム）
「Ni_2MnGa合金単結晶を用いたマルテンサイト相および中間相の中性子回折」
日本金属学会春期講演大会　千葉大学 2007 年 3 月

[2] 福田康太（阪大院）、串田悠彰（阪大院）、寺井智之（阪大工）、福田隆（阪大工）、掛下知行（阪大工）、大庭卓也（島根大総合理工）、加藤健一（JASRI）
「放射光を用いたNi_2MnGa合金のマルテンサイト相および中間相の構造解析」
日本金属学会春期講演大会　千葉大学 2007 年 3 月

[3] 串田悠彰（阪大院）、福田康太（阪大院）、寺井智之（阪大工）、福田隆（阪大工）、掛下知行（阪大工）、大庭卓也（島根大総合理工）
「Ni_2MnGaにおけるマルテンサイト相および中間相の結晶構造」
日本金属学会関西支部材料物性工学談話会　大阪大学 2007 年 3 月

[4] 串田悠彰（阪大院）、寺井智之（阪大工）、福田隆（阪大工）、掛下知行（阪大工）、大庭卓也（島根大総合理工）、長壁豊隆（原子力機構量子ビーム）、加倉井和久（原子力機構量子ビーム）
「一軸応力下における単結晶中性子回折によるNi_2MnGa合金X相の結晶構造解析」
日本金属学会秋期講演大会　岐阜大学 2007 年 9 月

[5] 畑顕吾(阪大院)、串田悠彰(阪大院)、寺井智之(阪大工)、福田隆(阪大工)、掛下知行(阪大工)
「Ni_2MnGa合金単結晶の相変態に及ぼす一軸圧縮応力の影響」
日本金属学会秋期講演大会 岐阜大学 2007 年 9 月

[6] 串田悠彰(阪大院)、寺井智之(阪大工)、福田隆(阪大工)、掛下知行(阪大工)、長壁豊隆(原子力機構量子ビーム)、加倉井和久(原子力機構量子ビーム)
「中性子回折によるNi_2MnGaのマルテンサイト相、中間相およびX相の結晶構造解析」
日本物理学会秋季大会 北海道大学 2007 年 9 月

[7] 串田悠彰(阪大院)、福田康太(阪大院)、寺井智之(阪大工)、福田隆(阪大工)、掛下知行(阪大工)、大庭卓也(島根大総合理工)、長壁豊隆(原子力機構量子ビーム)、加倉井和久(原子力機構量子ビーム)、加藤健一(JASRI)
「強磁性形状記憶合金Ni_2MnGaにおけるマルテンサイト相、中間相およびX相の結晶構造」
日本金属学会春期講演大会 武蔵工業大学 2008 年 3 月

[8] 畑顕吾(阪大院)、串田悠彰(阪大院)、寺井智之(阪大工)、福田隆(阪大工)、掛下知行(阪大工)
「Ni_2MnGa合金単結晶の応力ー温度相図」
日本金属学会春期講演大会 武蔵工業大学 2008 年 3 月

[9] 串田悠彰(阪大院)、寺井智之(阪大工)、福田隆(阪大工)、掛下知行(阪大工)、大庭卓也(島根大総合理工)
「Ni_2MnGaにおけるマルテンサイト変態に及ぼす試料サイズ効果」
日本金属学会秋期講演大会 熊本大学 2008 年 9 月

謝辞

本研究の遂行と本論文の執筆にあたり、終始懇切な御指導と御鞭撻を賜りました大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻教授 掛下知行先生に深甚な感謝の意を表し、厚く御礼申し上げます。

本論文の執筆にあたり、ご多忙中にもかかわらず有益な御教示と懇篤な御校閲を賜りました大阪大学超高圧電子顕微鏡センター教授 森博太郎先生および大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻教授 中野貴由先生に深謝し、厚く御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり、終始熱心な御指導、御協力ならびに叱咤激励を賜りました大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻准教授 福田隆先生および同助教 寺井智之先生に厚謝し、御礼申し上げます。

電子顕微鏡観察において御協力を戴きました大阪大学超高圧電子顕微鏡センター技術専門職員 田口英次様、中性子回折において御協力を戴きました日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門 加倉井和久様および同 長壁豊隆様、ならびに放射光 X 線回折において御協力を戴きました島根大学総合理工学部教授 大庭卓也先生および高輝度光科学研究センター 加藤健一様に感謝し、厚く御礼申し上げます。

ICP 発光分光分析法による試料組成分析に尽力して戴きました大阪大学科学教育機器リノベーションセンター技術専門職員 田宮滋様、ならびに測定装置に対する継続的な液体ヘリウム供給に尽力して戴きました大阪大学低温センター技術専門職員 牧山博美様および同技術専門職員 大寺洋様に厚く御礼申し上げます。

本研究に対する資金的援助を戴きました 21 世紀 COE プログラム『構造・機能先進材料デザイン研究拠点の形成』ならびにグローバル COE プログラム『構造・機能先進材料デザイン教育研究拠点』関係各位に深く感謝の意を表します。

最後に、有益な御意見、御協力を戴きました大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻の先生方ならびに同掛下研究室の皆様に深く感謝の意を表します。