

Title	Kinetics of martensitic transformation in a Ni ₄₅ Co ₅ Mn _{36.5} In _{13.5} and magnetic transition in an FeRh
Author(s)	Lee, Yong-hee
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/27570
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	李 容 喜 (Yong-hee Lee)
博士の専攻分野の名称	博士 (工学)
学位記番号	第 26201 号
学位授与年月日	平成 25 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科マテリアル生産科学専攻
学位論文名	Kinetics of martensitic transformation in a $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}$ and magnetic transition in an FeRh ($\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}$ におけるマルテンサイト変態ならびに FeRh における磁気転移のカイネティクス)
論文審査委員	(主査) 教授 掛下 知行 (副査) 教授 荒木 秀樹 教授 安田 秀幸 准教授 福田 隆 講師 寺井 智之

論文内容の要旨

In the present study, kinetics of martensitic transformations has been investigated by using a $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}$ alloy whose martensitic transformation can be suppressed by the application of magnetic field. In addition, time dependent nature of a first order magnetic transition has been investigated by using an FeRh alloy.

In chapter 1, the background and problems in the interpretation of kinetics of martensitic transformations are introduced.

In chapter 2, the influence of magnetic field on the martensitic transformation of the $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}$ alloy is clarified. The martensitic transformation temperature decreases with increasing magnetic field, and the transformation is completely suppressed under 2 T field. Furthermore, the martensitic transformation does not occur at 4.2 K even if the magnetic field is removed. However, the martensitic transformation initiates in the heating process after the transformation in the cooling process is suppressed at 4.2 K.

In chapter 3, the time dependent nature of the martensitic transformation in the $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}$ alloy has been investigated by holding experiments under fixed temperatures and fixed magnetic fields. As a result, it is found that the transformation initiates after a finite incubation time. In addition, it is demonstrated that the *TTT* diagram of the transformation shows a clear *C*-curve under the magnetic field of 2 T with a nose located near 150 K.

In chapter 4, the obtained *C*-curve in *TTT* diagram is quantitatively analyzed by using a phenomenological model and the free energy difference between the parent and martensite phases obtained by a heat capacity measurement. It is found that the potential barrier of the $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}$ alloy does not disappear at 0 K even at zero magnetic field. In addition, it is shown that the traditional interpretation of driving force for martensitic transformation cannot explain the supercooling behavior of martensitic transformation in $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}$ alloy.

In chapter 5, it is shown that the M_s temperature strongly depends on the cooling rate in $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}$ alloy. The influence of the cooling rate on M_s is explained based on the time dependent nature of martensitic transformation.

In chapter 6, it is demonstrated that the first order ferro-antiferro magnetic transition in FeRh shows clear time dependence as observed in martensitic transformation of the $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}$: the transformation initiates after a finite incubation time, and transformation, which initiates in the heating process if the transformation is suppressed in the cooling process.

It is concluded from the present results that the first order transformation are essentially proceeds by a thermal activation process regardless of the its type. In diffusionless transformation such as martensitic transformation and first order magnetic transition, we may neglect the influence of atom diffusion if they occur below 100 K; nevertheless, the nucleation of the product phase requires a thermal activation process.

論文審査の結果の要旨

L2_1 型を有する Ni-Co-Mn-In 系の磁性形状記憶合金は、温度低下にともない強磁性の母相から反強磁性のマルテンサイト相へと 1 次の構造相変態 (マルテンサイト変態) し、磁場によりそのマルテンサイト変態が制御可能な形状記憶合金として近年注目されている。また、 B2 型構造を有する FeRh 合金は強磁性から反強磁性へと 1 次の磁気転移を示す代表的な合金として知られている。本論文は、 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}$ (at.%)合金と FeRh 合金を用いることにより、マルテンサイト変態ならびに 1 次の磁気転移のカイネティクスを系統的に調査したものであり、以下の知見を得ている。

- $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}$ 合金は、零磁場下において 2K/min で連続冷却すると $M_s = 214\text{K}$ でマルテンサイト変態を開始するが、2T 以上の磁場を加えるとマルテンサイト変態が 4.2 K まで抑制されることを示すと同時に、4.2K においては、磁場を除去しても変態が進行しないことを明確にしている。また、変態を抑制した合金を零磁場下において 2K/min で加熱すると $M_s = 80\text{K}$ においてマルテンサイト変態が開始することを見出している。 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}$ 合金のマルテンサイト変態は熱活性化により進行する等温変態である可能性を議論している。
- $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}$ 合金を M_s より数 K 高い温度ならびに M_s' より数 K 低い温度において零磁場下で等温保持すると、明瞭な潜伏時間の後にマルテンサイト変態が進行することを見出すとともに、2T の磁場下で等温保持した場合には、約 150K にノーズを持つ C 曲線が *TTT* 図に現れることを示している。また、磁場印加により C 曲線が長時間側に移動することを示し、この変態が等温マルテンサイト変態であることを明確にしている。
- $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}$ 合金におけるマルテンサイトの核生成確率を、熱活性化モデルにより解析することで、上記 2 における *TTT* 曲線の磁場依存性を定量的に説明している。その解析により導出されたパラメータの値と、比熱測定により求めた自由エネルギーをもとに、ポテンシャルバリアの大きさの温度依存性を求めることで、4.2K ではマルテンサイト変態が進行しない理由を説明すると同時に、 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}$ 合金におけるマルテンサイトの核の大きさが 5nm^3 程度であることを評価している。
- FeRh 合金における強磁性から反強磁性への磁気転移もまた、 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}$ 合金におけるマルテンサイト変態と同様に、潜伏時間を経たのちに変態が開始し、変態量は時間とともに増加することを明確にしている。この結果と、上述した結果より、1 次の相変態は基本的に熱活性化を経て進行するという考え方の妥当性を示している。

以上のように、本論文はマルテンサイト変態ならびに 1 次の磁気転移のカイネティクスを $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}$ 合金ならびに FeRh 合金における磁場下での変態を調査することにより明確にしたものであり、学術的にも、磁場下での相変態を工業的に利用する上でも有用な知見を多く含んでおり、材料工学の発展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。