

Title	陽電子消滅法によるNi-Ti合金のマルテンサイト変態前駆現象に関する研究
Author(s)	勝山, 仁哉
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/2810">https://hdl.handle.net/11094/2810</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

氏名	かつ 勝 やま 山 じん 仁 や 哉
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 18199 号
学位授与年月日	平成 15 年 11 月 27 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科学専攻
学位論文名	陽電子消滅法による Ni-Ti 合金のマルテンサイト変態前駆現象に関する研究
論文審査委員	(主査) 教 授 白井 泰治  (副査) 教 授 馬越 佑吉 教 授 掛下 知行

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、電子構造を敏感に検出する陽電子消滅法（陽電子寿命法、2次元角相関法、同時計数ドップラー幅広がり法）を用いて、Ni-Ti 系形状記憶合金におけるマルテンサイト変態前後の電子状態変化について実験と理論計算を行ない、マルテンサイト変態前駆現象について得られた知見をまとめたものである。

第1章では、本研究の背景および目的について述べている。

第2章では、陽電子消滅法の原理と解析方法、また第一原理計算による陽電子寿命評価の方法について述べている。

第3章では、マルテンサイト変態を起こす2元系 Ni-Ti 合金について、陽電子寿命法を用いてマルテンサイト変態前後の格子欠陥や電子状態の変化を観測し、陽電子寿命の異常な負の温度依存性を見出している。さらに、マルテンサイト変態を抑制した2元系 Ni-Ti 合金の陽電子寿命の温度変化から、その負の温度依存性について考察を行っている。

第4章では、変態挙動を変化させるために時効処理を施した2元系 Ni-Ti 合金および第3元素を添加した Ni-Ti 系合金を用いて、変態経路の違いが陽電子寿命の温度変化に及ぼす影響について明らかにしている。

第5章では、第一原理計算により陽電子寿命を求め、第3章および第4章で得られた実験結果と比較し検討を加えている。その結果、Ni-Ti 合金において観察される陽電子寿命の負の温度依存性は相変態の前駆現象によるものであり、Ni-Ti 合金におけるフォノンのソフト化にともなう電子状態の変化および陽電子-電子相互作用による陽電子の局在化の競合によることを示唆している。実験値が理論値よりも 25 ps 以上も長いことから、Ni-Ti 合金中の陽電子は軟化した格子間で自己捕獲現象（セルフトラップ）を起こしていると考えられる。

第6章では、この陽電子寿命の負の温度依存性の起源についてより詳細に検討するため、Ni<sub>52</sub>Ti<sub>48</sub> 合金の電子構造の温度変化を2次元角相関法および同時計数ドップラー幅広がり法を用いて調べている。温度の低下にともない陽電子と伝導電子の消滅比率が増加すること、Ni-Ti 合金中の陽電子は1原子容よりも大きいサイズで局在化していることを示す結果を得ている。また、LCW 法により2次元および3次元の電子運動量分布を再構成し、その結果は第一原理計算で求められた Fermi 面とよく一致することを確認している。

第7章では、本研究で得られた結果を総括している。

## 論文審査の結果の要旨

優れた形状記憶効果を示すことでよく知られる Ni-Ti 合金は、その熱弾性型マルテンサイト変態機構解明のための研究が盛んであるが、従来の研究のほとんどが格子系に関するものである。本論文は、物質の電子状態（電子密度、電子の運動量分布等）を高精度に知ることのできる陽電子消滅法（陽電子寿命、二次元角相関、同時計数ドップラー幅広がり）を用い、実験結果と理論計算結果を比較検討することにより、Ni-Ti 合金におけるマルテンサイト変態前後の電子状態変化について詳細に調べ、マルテンサイト変態とその前駆現象について得られた知見をまとめたものである。その成果を要約すると以下のとおりである。

- (1) 2 元系 Ni-Ti 合金では構造空孔は存在せず、Ni 過剰 Ni-Ti 合金では化学量論組成からのズレは Ni 不正原子が Ti サイトに置換されることにより B2 構造は保持されることを明らかにしている。
- (2) 2 元系 Ni-Ti 合金において、マルテンサイト変態（正・逆）時に残留格子欠陥が導入されないことを明らかにしている。一方、マルテンサイト変態温度よりも 100 K 以上も高い温度から温度低下とともに陽電子寿命が異常に長くなるマルテンサイト変態前駆現象を見出し、B19' 相における陽電子寿命は理論計算により求められる陽電子寿命よりも 25 ps 以上も長いことを発見している。さらに、Ni 濃度を増やすことによりマルテンサイト変態を抑制した 2 元系 Ni-Ti 合金においても、同様に陽電子寿命の負の温度依存性が存在することを見出している。
- (3) 2 元系 Ni-Ti 合金と異なる相変態経路を有する 3 元系  $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{X}_x$  ( $\text{X}=\text{Fe}$  ( $x<4$ ),  $\text{Mn}$  ( $x<2$ ),  $\text{Co}$  ( $x<3.5$ ),  $\text{Cu}$  ( $x<20$ )) 合金について、B2-R-B19' 相変態および B2-B19'-B19' 相変態する場合においても、B19' 相変態の  $M_s$  点以上の広い温度域で陽電子寿命の負の温度依存性が見られることを明らかにしている。
- (4)  $\text{Ni}_{52}\text{Ti}_{48}$  合金を用いて、二次元角相関法および同時計数ドップラー幅広がり法により、温度の低下にともない低運動量電子との対消滅比率が増加し、結晶格子異方性が小さくなることを明らかにしている。これは、格子緩和のため陽電子が局在化し、陽電子と伝導電子の消滅比率が増加することを示している。
- (5) LCW 法により 2 次元および 3 次元の運動量分布を還元ブリルアン域に畳み込むことにより再構成し、B2 型 Ni-Ti 合金の Fermi 面を実験的に初めて決定することに成功している。この結果は第一原理計算で求められた Fermi 面とよく一致する。

以上のように、本論文は Ni-Ti 形状記憶合金におけるマルテンサイト変態とその前後における電子構造の変化について、陽電子消滅法により初めて直接的な情報を得たものである。本研究の成果は、熱弾性型マルテンサイト変態における核生成過程の起源解明への糸口を与えるだけでなく、形状記憶合金として実用する際に問題となる構造空孔や相変態時に導入される格子欠陥の有無について明らかにするなど、多くの重要な知見を得ており、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。