



Title	合金ナノ粒子の変位型相変態
Author(s)	安坂, 幸師
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/42328">https://hdl.handle.net/11094/42328</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"&gt;https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> >大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏 名	安 坂 幸 師
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 6 2 2 0 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 13 年 3 月 23 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	合金ナノ粒子の変位型相変態
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 弘 津 禎 彦  (副査) 教 授 掛 下 知 行 教 授 森 博 太 郎 教 授 唯 木 次 男 (大阪女子大学)

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、電子ビーム蒸着法ならびに真空蒸着法により作製した10nm 前後のサイズを有する合金ナノ粒子の変位型相変態、すなわち、マルテンサイト変態を高分解能透過電子顕微鏡法および電子回折により調べ、その変態相の核生成・成長を結晶学的および熱力学的に解明することを目的として行った研究の成果をまとめたものである。本論文は、以下に示す6章から構成されている。

第1章では、ナノ粒子研究の現状を概観し、相変態における変位型相変態の位置づけと問題点を述べるとともに本研究の目的について記述している。

第2章では、バルク状態で典型的な非熱弾性型マルテンサイト変態を起こす Ni 濃度が約30at.%以下の Fe-Ni 合金ナノ粒子を作製し、その変位型相変態を調べた結果について述べている。オーステナイト処理により生成した fcc オーステナイト相ナノ粒子の正変態温度は対応するバルクのものとは比べ著しく低下するが逆変態温度はほぼ同じであること、オーステナイト相と bcc マルテンサイト相の粒子はともに特定の結晶面をファセットとする多面体形状であること、などを明らかにしている。また、両相が同じ粒子に混在する場合についてのファセット面の解析結果から、マルテンサイト相粒子がオーステナイト相粒子の Bain 変形により生成することを見出し、ナノ粒子においてマルテンサイト変態が抑制される要因は両相間の変態時における表面自由エネルギー差にあると考察している。

第3章では、バルク状態において典型的な熱弾性型マルテンサイト変態を起こす等原子比組成近傍の Au-Cd 合金ナノ粒子について透過電子顕微鏡内で冷却ステージによるその場観察を行い、その変位型相変態を調べた結果について述べている。 $\beta_2$ 母相ナノ粒子は粒子の組成に応じてバルクと同様の  $\beta_2 \rightarrow \gamma_2'$  および  $\beta_2 \rightarrow \zeta_2'$  マルテンサイト変態を起こすが、それらの変態温度はいずれもバルクのものとは比べ約300K低下していること、 $\beta_2$ 母相粒子の温度因子は室温で Au バルクのものとは比べ約4倍大きいことなどの結果から、本合金ナノ粒子での変態温度の低下は母相とマルテンサイト相間の熱力学的平衡温度の低下によることを見出している。

第4章では、等原子比組成近傍の Au-Cd 合金の  $\beta_2$ 母相ナノ粒子内において観察された変調構造の解析結果について述べている。変調構造には2種類あり、それらは  $\gamma_2'$  および  $\beta_2'$  マルテンサイト相のそれぞれ 2H (2O) 型および 9R (6M) 型積層構造であることを明らかにし、これらの変調構造はその大きさから  $\gamma_2'$  および  $\beta_2'$  マルテンサイト相の核に相当すると推察している。

第5章では、バルク状態で熱弾性型マルテンサイト変態を起こす In-Pb 合金ナノ粒子の変位型相変態におよぼす

サイズ効果について調べた結果を述べている。粒径が約30nm以上の粒子の構造はバルクと同様のものであるが、粒径が約20nm以下の粒子においては変態温度の低下および構造変化を見出している。

第6章では、本論文を総括し、本研究で得られた研究成果を要約して述べている。

### 論文審査の結果の要旨

近年、新物質探索の一環として、nmサイズの物質に関する研究が盛んに行われてきている。しかしながら、nmサイズ合金粒子についての相変態の有無ならびに相変態機構についてはほとんど研究が行われていない。本論文は、合金ナノ粒子における変位型相変態、すなわち、マルテンサイト変態を高分解能電子顕微鏡法および電子回折により調べ、その変態相の核生成・成長の機構を結晶学的および熱力学的に解明する目的で行った研究の成果をまとめたものであり、得られた結果を要約すると以下の通りである。

- (1) Ni濃度が約30at.%以下のFe-Ni合金ナノ粒子の変位型相変態においては、マルテンサイト変態が抑制されることを明らかにし、変態ナノ粒子のファセット面の解析に基づいた考察により、当変態の抑制要因はオーステナイト相とマルテンサイト相間の変態時における表面自由エネルギー差にあると結論している。
- (2) 等原子比組成近傍Au-Cd合金ナノ粒子の変位型相変態の構造変化は対応するバルクの場合と同様であるが、格子軟化を反映した母相粒子の大きい温度因子の存在にもかかわらず、その変態温度はバルクのものと比べ低下することなどを見出している。これらの実験結果から、Au-Cd合金ナノ粒子の変態温度の低下は両相間の熱力学的平衡温度の低下によることを明らかにしている。また、母相ナノ粒子内に見出された大きさ数nmの変調領域の構造解析により核形成に関する知見を得ている。
- (3) In-Pb合金粒子については主として変位型相変態におよぼすサイズ効果を調べており、粒径が約20nm以下の大きさの粒子については、バルク状態と比較し変態温度の低下ならびに相構造の変化などを見出している。約30nm以上のサイズを持つ粒子についてはバルクの場合と同様な変態挙動を示すことを明らかにしている。

本研究は、バルク状態で典型的な非熱弾性型マルテンサイト変態を示すFe-Ni合金と熱弾性型マルテンサイト変態を示すAu-Cd合金およびIn-Pb合金について、これらの合金ナノ粒子を作製し、ナノ粒子化のマルテンサイト変態の核生成および成長におよぼす効果について調べたものである。非熱弾性型マルテンサイト変態を示す合金のナノ粒子では母相の安定化が支配的となり、一方、熱弾性型マルテンサイト変態を示す合金のナノ粒子では母相とマルテンサイト相間の熱力学的平衡温度の低下が支配的となることをはじめて見出している。これらの知見はナノ粒子における変位型相変態機構を解明する上で重要な指針を与える。

以上のように、本論文は、合金ナノ粒子における変位型相変態の機構を高分解能電子顕微鏡法および電子回折により多面的に調べたものである。これらの成果は合金ナノ粒子の相変態機構の理解を深めるだけでなく、ナノ粒子材料の創製および構造制御に必要な基礎的知見を与えるものであり、材料工学分野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。