

Title	Ni <sub>55.5</sub> Mn <sub>20.0</sub> Ga <sub>24.5</sub> (at.%)強磁性形状記憶合金に生成する2Mマルテンサイトの局所構造解析
Author(s)	前田, 英史
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/52148">https://doi.org/10.18910/52148</a>
DOI	10.18910/52148
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

## 論文内容の要旨

氏名 ( 前田英史 )

論文題名

$\text{Ni}_{55.5}\text{Mn}_{20.0}\text{Ga}_{24.5}(\text{at.}\%)$ 強磁性形状記憶合金に生成する  
2Mマルテンサイトの局所構造解析

## 論文内容の要旨

Ni-Mn-Ga系合金は、1996年に双晶再配列による巨大磁場誘起ひずみが見いだされて以来、世界的な研究ブームとなった。Ni-Mn-Ga系合金のマルテンサイトは、組成によって母相の{110}面の積層が異なる変調型の10Mと14M、および非変調型の2Mと呼ばれる構造が確認されている。この中で2Mマルテンサイトは巨大磁場誘起ひずみが見られないため、従来研究は少なかったが、最近になって高温形状記材料・磁気熱量効果・磁気抵抗などの優良な特性から、注目を集めている。さらにトレーニングによって磁場誘起ひずみが可能となり、添加元素を加えることで12%もの磁場誘起歪みを得た。しかしながら合金の性質のため、2Mマルテンサイトの透過電子顕微鏡(TEM)観察はほとんど例がない。TEMによる観察を安定的に実行することは、材料学的に非常に重要であるため、本研究ではNi-Mn-Ga合金に生成する非変調型2Mマルテンサイトの透過型電子顕微鏡観察を行い、以下1.~3.に示す新たな知見を得た。

1.  $\text{Ni}_{55.5}\text{Mn}_{20.0}\text{Ga}_{24.5}$ 合金試料を用いた2MマルテンサイトのTEM観察について、観察に伴う材料組織の急激な状態変化を確認した。データ取得にかかる時間を減らすため、明視野のバンドコンターで111方位を特定し、得られた回折斑点間角度の読み取りから結晶の単位格子の軸比を得ることを考案した。本手法に対し立方晶Si試料を用いて精度の検証を行ない、単位格子軸比について1%程度の差は識別可能であることを見いだした。
2. TEM観察に、薄膜部分(50nm厚以下)を排除した厚膜試料(約300~500nm厚)を用いて、試料変形のない安定的な観察が出来ることを見いだした。この厚膜試料によって、2Mマルテンサイトの双晶界面にedge-onした条件で<010>および<111>の両方位から観察し、双晶をなす2結晶に軸比の相違が生じていることを見いだした。この軸比の相違は双晶における組成のゆらぎを原因とすると考え、双晶を介した組成変動を確認した。
3. 結晶組織の構造に濃度ゆらぎが関係していると考え、マルテンサイト組織と凝固初期過程の関係を調査した。 $\text{Ni}_{55.5}\text{Mn}_{20.0}\text{Ga}_{24.5}$ 合金において、高輝度放射光による凝固初期過程の観察を試み、1300K付近で液-固相界面のX線コントラストを検出することに成功し、デンドライト凝固による一方向凝固を確認した。さらに413Kでマルテンサイト変態に際するコントラストを検出した。デンドライト成長方位とマルテンサイト組織の方位とが一致していること、偏析がマルテンサイト組織界面に配列されていることを確認した。これらから凝固初期過程がマルテンサイト生成に影響を及ぼすことを示し、組織の制御要因となる可能性を示唆した。

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 前 田 英 史 )			
	(職)	氏	名
論文審査担当者	主 査	教 授	掛下知行
	副 査	教 授	保田英洋
	副 査	教 授	荒木秀樹
	副 査	准教授	福田 隆
	副 査	講 師	寺井智之
<b>論文審査の結果の要旨</b>			
<p>Ni-Mn-Ga 系強磁性形状記憶合金は、そのマルテンサイト相において磁場誘起巨大変形を示すと共に、磁場誘起マルテンサイト変態に伴い大きな磁気熱量効果が出現する等の特異な性質を有するため、磁場応答の新規機能性材料として世界的に関心を集めている。本論文は、上述した機能の可能性を有する <math>\text{Ni}_{55.5}\text{Mn}_{20.0}\text{Ga}_{24.5}</math> 合金に生成する 2M マルテンサイトの局所構造を、透過電子顕微鏡を用いて解析するとともに、同合金の凝固過程で形成するデンドライト組織とマルテンサイト組織との関連を調査したものであり、以下の知見を得ている。</p>			
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>\text{Ni}_{55.5}\text{Mn}_{20.0}\text{Ga}_{24.5}</math> 合金薄膜を透過電子顕微鏡で観察すると、電子線照射により試料形態が不安定となるため、短時間の照射で局所構造解析を行う必要性を指摘するとともに、<math>\langle 111 \rangle</math> 方向から入射した回折図形の回折斑点間の角度を基に局所構造を解析する手法を提案している。また、その手法によりマルテンサイト相の軸比が十分な精度で得られることを、Si 単結晶を標準試料として用いた解析により明らかにしている。</li> <li>2. 厚さ 400 nm 程度の厚膜を用いることで <math>\text{Ni}_{55.5}\text{Mn}_{20.0}\text{Ga}_{24.5}</math> 合金の組織が電子線照射に対して安定となることを見出し、上述の <math>\langle 111 \rangle</math> 方向から入射した解析方法を <math>\text{Ni}_{55.5}\text{Mn}_{20.0}\text{Ga}_{24.5}</math> 合金に生成する双晶組織に適用している。その結果、電子顕微鏡内で観察される双晶は、軸比が異なる 2 種類の結晶から構成されていることを示している。さらに、同合金の双晶組織について局所組成分析を行い、双晶組織は Mn, Ni が濃化している領域と Ga が濃化している領域から構成されている可能性があることを示し、このことが、軸比の異なる 2 種類の結晶が現れる一因であることを示唆している。</li> <li>3. 放射光の透過コントラストを用いた凝固過程その場観察の手法により <math>\text{Ni}_{55.5}\text{Mn}_{20.0}\text{Ga}_{24.5}</math> 合金の凝固にともなう組織形成の観察に成功している。その結果、凝固速度の上昇により、デンドライト間隔が狭くなるが、20K/min よりも早い冷却速度に達すると、デンドライト間隔は大きく変化しないことを明らかにしている。また、デンドライト組織を形成した合金におけるマルテンサイト変態過程を放射光で観察し、デンドライト組織とマルテンサイト組織に明瞭な対応関係が存在することを示している。また、凝固過程において Mn が液相に濃化することによる偏析が生じ、その偏析に沿ってマルテンサイト相が成長することを明らかにしている。</li> </ol>			
<p>以上のように、本論文は Ni-Mn-Ga 系合金に生成する 2M マルテンサイトの局所構造を透過電子顕微鏡観察により明確にするとともに、凝固過程を制御することで、マルテンサイト組織の制御が可能であることを見出したものであり、学術的にもまた、強磁性形状記憶合金を工業的に実用化していく上でも有用な知見を多く含む。</p> <p>よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。</p>			