



Title	Ni _{55.5} Mn _{20.0} Ga _{24.5} (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	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/52148
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

博士学位論文

$\text{Ni}_{55.5}\text{Mn}_{20.0}\text{Ga}_{24.5}(\text{at.}\%)$ 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

前 田 英 史

2014 年 9 月

大阪大学大学院工学研究科

目次

第1章 序論	… 1
1.1 節 本研究の背景	… 1
1.2 節 Ni-Mn-Ga 合金における磁場誘起巨大歪み	… 3
1.3 節 Ni-Mn-Ga 合金に見られるマルテンサイト組織	… 5
1.4 節 2M マルテンサイト $\text{Ni}_{54.5}\text{Mn}_{20.5}\text{Ga}_{25.0}$ 合金	… 7
1.5 節 凝固を利用したマルテンサイトの組織制御	… 10
1.6 節 本論文の構成	… 13
参考文献	… 15
第2章 室温直上に変態点を持つ Ni-Mn-Ga 合金	
2M マルテンサイトの透過型電子顕微鏡観察	… 25
2.1 節 緒言	… 25
2.2 節 実験	
2.2.1 試料作成	… 26
2.2.2 TEM 観察	… 30
2.3 節 実験結果と考察	
2.3.1 TEM 観察における問題点	… 31
2.3.2 111 回折図形を用いた結晶構造の記述	… 33
2.3.3 $\text{Ni}_{55.5}\text{Mn}_{20.0}\text{Ga}_{24.5}$ 合金の TEM による局所構造解析	… 37
2.3.4 TEM out-focus 法による Lorentz 像の観察	… 43
2.4 節 まとめ	… 47
Appendix 1 逆格子空間と 111 回折像図形	… 49
Appendix 2 TEM-111 回折図形での構造解析精度の検証	… 56
参考文献	… 63

第3章 Ni_{55.5}Mn_{20.0}Ga_{24.5}合金における2Mマルテンサイト双晶の構造解析 … 67

3.1 節 緒言	… 67
3.2 節 実験	… 68
3.3 節 結果と考察	
3.3.1 厚膜試料中に見られる組織コントラスト	… 70
3.3.2 双晶の回折図形	… 72
3.3.3 厚膜試料の明視野像、および対応する010回折図形	… 74
3.3.4 TEMによる局所構造解析	… 78
3.3.5 双晶回折図形に現れる非対称性	… 80
3.3.6 双晶回折図形に現れる非対称性の検証	… 81
3.3.7 双晶構造の観察位置への依存性	… 86
3.3.8 2MマルテンサイトのTEM観察例における検証	… 95
3.3.9 双晶構造と濃度ゆらぎ	… 101
3.4 節 まとめ	… 107
参考文献	… 108

第4章 高輝度放射光によるNi-Mn-Ga強磁性形状記憶合金の凝固初期過程 … 111

4.1 節 緒言	… 111
4.2 節 実験	… 112
4.3 節 結果と考察	
4.3.1 高温下における高輝度放射光イメージング	… 117
4.3.2 マルテンサイト相の高輝度放射光イメージング	… 121
4.3.3 高輝度放射光イメージングコントラストの検証	… 124
4.3.4 マルテンサイト組織に配列される偏析の同定	… 128
4.3.5 偏析についての考察	… 130
4.3.6 凝固実験の問題点	… 133
4.4 節 まとめ	… 135
参考文献	… 137

5章 総括	… 139
本論文に関する投稿論文 等	… 143
謝辞	… 155

第 1 章

序論

1.1 節 本研究の背景

Ni-Mn-Ga 系強磁性形状記憶合金は、1996 年に Ullakko¹らによって磁場による巨大磁歪が見いだされて以来、世界的な注目を集めることとなった。この Ni-Mn-Ga 系合金は、磁場によって数%の巨大歪が出現するというユニークな性質が、磁場による高速な応答と相まって、次世代のセンサー・アクチュエーター材料として期待されている²。また磁場下でのマルテンサイト変態に伴う磁気熱量効果を利用した磁気冷凍材料としても期待されている^{3,4,5}。さらに磁気抵抗の優れた特性⁶から磁気センサーへの応用の期待や、室温以上の領域での超弾性⁷や形状記憶効果^{8,9}などにも優れた特性を示し、高温形状記憶合金としても期待されている。Ni-Mn-Ga 系合金のこれらの特性はこの合金におけるマルテンサイト変態と密接に関係している。

Ni-Mn-Ga 系合金の低温相であるマルテンサイトの構造は、代表的なものとして3種類の構造が確認されている^{10,11}。それらは非変調型の2Mマルテンサイト、変調型の10Mマルテンサイト、そして変調型の14Mマルテンサイトである。磁場によるバリエーション再配列がもたらす巨大磁歪については、そのマルテンサイトの構造が大きく関係し、10Mマルテンサイトと14Mマルテンサイトを示す Ni-Mn-Ga 系合金については確認されてきた^{12,13}が、非変調2Mマルテンサイト構

造の Ni-Mn-Ga 系合金では近年まで確認されていなかった¹⁴。この理由として、2M マルテンサイト結晶では、バリエーション間に生じ得る磁気エネルギー差が、双晶界面を移動させるために必要なエネルギーに及ばないためであることが示されてきた¹⁵。

しかしながら、この 2M マルテンサイトにおいても磁場によるバリエーション再配列に起因する磁場誘起歪が近年報告された^{16,17}。また 2M マルテンサイト合金を持つ組成域では、600K 付近で 2 方向形状記憶効果を確認した報告もされている^{18,19}。さらに 2M マルテンサイトでは、変態に伴い磁気熱量効果が大きく現れることが確認された²⁰。これは常磁性のオーステナイトから強磁性のマルテンサイトに直接変態するため²¹、母相とマルテンサイト相の磁化の差が大きく、磁場によるマルテンサイト変態が起きる事に起因する²²。このように 2M マルテンサイト構造を持つ Ni-Mn-Ga 系合金は、魅力的な性質を有すると考えられるが、この非変調 2M マルテンサイトを持つ Ni-Mn-Ga 系合金に限定すると、透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscopy: TEM)での観察例はきわめて少ないといえる。この透過型電子顕微鏡による観察例が極少である原因として、2M マルテンサイト合金が容易に磁場誘起歪の性質を呈さなかったことは大きい。観察に際して試料の変形が顕著に起こることが確認され、観察が非常に困難であることが直接の原因と考えられる。強磁性の 2M マルテンサイト合金の中でも特に、変態点を室温直上に持つ合金においては観察を実行する室温において状態が不安定であり、薄膜においては観察に伴うレンズ磁場の変化といった外因の影響を大きく受けるためではないかと考えられる。このように 2M マルテンサイト構造に対して局所構造解析をするために、正確に透過型電子顕微鏡観察 (以下 TEM 観察とする)を確立することは、いまだに重要な課題として残っている。

このような背景から本研究では、室温直上に変態点を持つ非変調 2M マルテンサイト結晶に対して、解析に足る TEM 観察データを得ることを目的とした。2M マルテンサイト結晶について一般的な TEM 観察をおこなった場合の問題点を抽

出することから始め、試料を厚膜化することで安定的なTEM観察を達成した。さらに111回折図形からの結晶構造解析を提案し、2Mマルテンサイトの双晶に c/a 軸比の違いがあり、対応する濃度ゆらぎの可能性を示唆した。ここから初期凝固過程におけるデンドライト様成長を利用して、生成する2Mマルテンサイト組織を制御するというアイデアを得て、Ni-Mn-Ga系合金の凝固初期過程とマルテンサイト生成との関係を一貫した冷却中に観察するための基礎研究を行なった。

1.2 節 Ni-Mn-Ga 合金における磁場誘起巨大歪み

本研究で取り扱う 2M マルテンサイトに関する研究の歴史を簡単に振り返る。

1984 年に P.J.Webster らによって Ni-Mn-Ga 系合金が低温相において強磁性のマルテンサイト構造を持つことが確認された²³。彼らは中性子線を用いた実験で、Ni₂MnGa 単結晶のヘリウム温度(4.2K)および室温における格子定数、構造変態点(202K)を示し、磁気特性、および磁気モーメントの計測などを行った。

1992 年になって V.V. Kokorin、V.V. Martynov らによって Ni₂MnGa 単結晶について、 $\langle 110 \rangle$ 方向への一軸圧縮による応力誘起マルテンサイト変態²⁴が報告された。単純冷却のみでは現れない、応力付加によってのみ現れる $\beta'_1 \rightarrow \beta''_1 \rightarrow \beta'''_1$ の変化を確認した。同グループは X 線回折を用いて結晶構造を決定し、マルテンサイト相 β'_1 の $\langle 100 \rangle$ および $\langle 110 \rangle$ 方位への応力付加によってマルテンサイト相が変化することを示し、この応力下で現れる β''_1 相は (110)[1-10] の 5 周期構造(10M)、 β'''_1 相は (110)[1-10] の 7 周期(14M) の長周期構造をもつことを確認した。

1996 年に K. Ullakko らは Ni₂MnGa 合金の 10M マルテンサイトに対して、265K(マルテンサイト相)において 10 k Öe の磁場をかけ、単結晶の[001]軸方向に約 0.2%の巨大磁歪の発生を報告した²⁵。彼らは 283K(母相)での磁場印加の場合と比較してマルテンサイト相での歪みの発生が非常に大きいことを示し、双晶

界面の移動による擬弾性機構による変形と考えた。2000年に S.J. Murray らは $\text{Ni}_{49.8}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.7}$ 単結晶の 10M マルテンサイトについて、室温で約 5kOe (400 kA/m) 磁場下で約 6% の磁場誘起歪みを確認した^{26,27}。また 2002 年に A. Sozinov らは $\text{Ni}_{48.8}\text{Mn}_{29.7}\text{Ga}_{21.5}$ 合金の 14M マルテンサイトについて 300K で 9.5% の磁場誘起歪みを確認している¹³。バリエント再配列によって起こり得る最大の歪は理論的に結晶の格子軸比によって与えられ、 $\epsilon_0 = |(1-c/a)|$ で表される。よって結晶学的に可能な歪みの最大値は 10M では約 6%、14M では約 10% であり、10M、14M いずれも実験的に理論値から予想される最大値にほぼ等しい磁場誘起歪を取り出されている。

2M マルテンサイトに関しては、構造は 2000 年頃 B. Wedel¹¹、J. Pons²⁸ らによって X 線回折法 (X-ray diffraction : XRD) を用いて記述されている。2009 年には V.A. Chernenko らが 0.17% の磁場誘起歪を確認しており、回転磁界を用いて双晶界面の運動に熱および磁気による効果的なメカニカルトレーニングを与えることで、磁場誘起歪みを大幅に高められることを示唆した¹⁶。さらに 2013 年になって A. Sozinov らは、2M マルテンサイト合金に Cu、Co を添加することによ

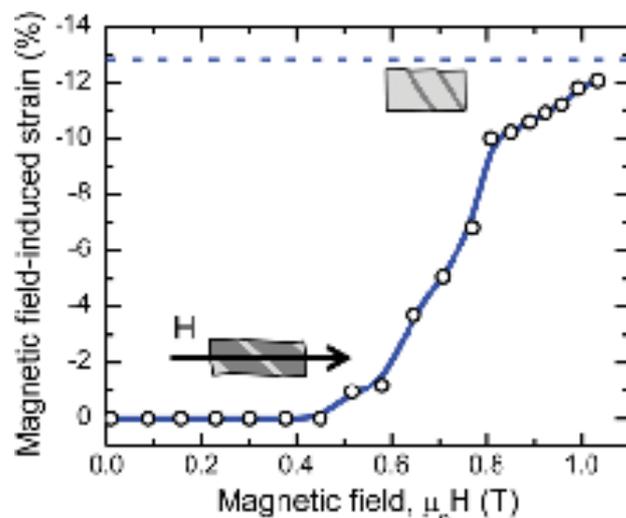


図1.1 $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{22}\text{Co}_4\text{Cu}_4$ 合金で、293Kで得られた巨大な磁場誘起歪
 外部磁場 H は一方のバリエント結晶の c -軸に沿ってかけられ、図中イラストでは組織に対して矢印で示されている。
 $\mu_0 H = 0.5\text{ T}$ から $\mu_0 H = 0.9\text{ T}$ において 12.8% の歪が見られる。
 [A. Sozinov, N. Lanska, A. Soroka, and W. Zou, Appl. Phys. Lett. 102 (2013) 021902]

て、双晶界面の移動させるために必要な剪断力を低下させ、バリエント再配列を可能とした¹⁷。このとき、格子軸比(c/a)がより大きな2Mマルテンサイト合金を用いたことで、さらに巨大な12.8%もの磁場誘起歪みを得ることに成功している(図1.1)。

1.3 節 Ni-Mn-Ga 合金に見られるマルテンサイト組織

Ni-Mn-Ga系合金のマルテンサイト変態温度と生成するマルテンサイト構造は、価電子濃度(e/a)によって整理できることがChernenko^{21,29}やTsuchiya^{30,31,32}らによって報告されている。Ni-Mn-Ga系合金では、構成元素に対する価電子数をNi:(3d)⁸(4s)²、Mn:(3d)⁵(4s)²、Ga:(4s)²(4p)¹と仮定し、価電子濃度は次式で与えら

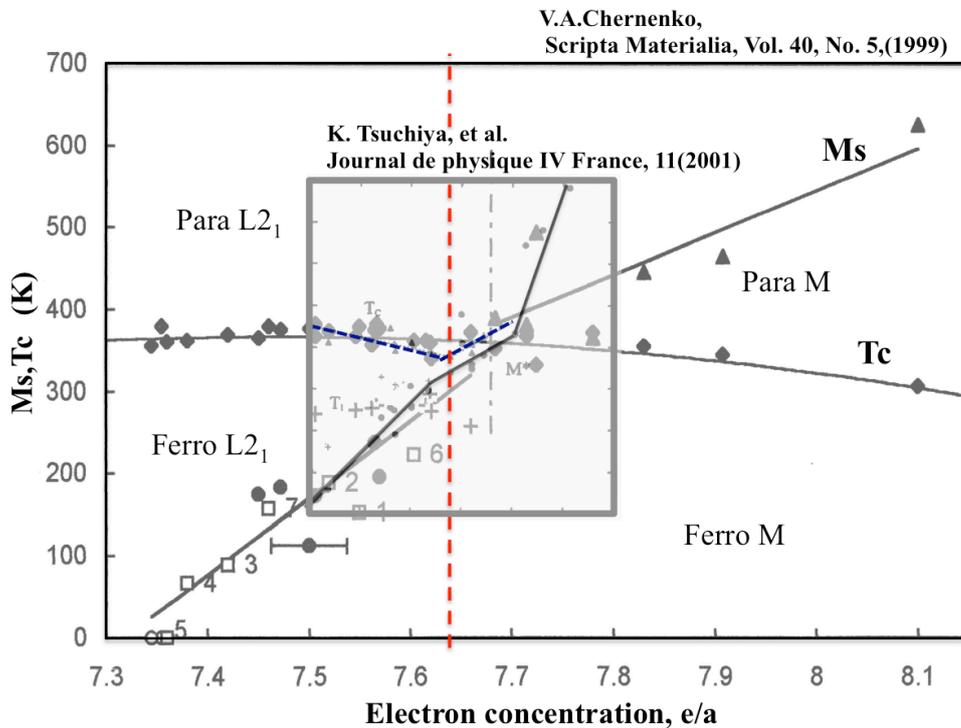


図 1.2 マルテンサイト変態点とキュリー点の組成(価電子濃度)依存性

Para は常磁性、Ferro は強磁性を表し、M はマルテンサイト相、P は母相を意味する。
赤点線は $e/a=7.635(\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga})$

れる。

$$(\text{価電子濃度 } e/a) = \frac{10(\text{Niの原子}\%) + 7(\text{Mnの原子}\%) + 3(\text{Gaの原子}\%)}{(\text{Niの原子}\%) + (\text{Mnの原子}\%) + (\text{Gaの原子}\%)}$$

図 1.2 は V.A. Chernenko²¹ および K. Tsuchiya³³らがまとめた価電子濃度に対するキュリー点(T_C)およびマルテンサイト変態点(M_S)点を示したものである。縦の赤点線は $\text{Ni}_{54.5}\text{Mn}_{20.5}\text{Ga}_{25.0}$ ($e/a=7.635$)組成を示しており、本研究で用いた合金の組成である。合金組成の選択については、次項に述べる。双方のデータは等しいことが見て取れ、価電子濃度の値がおおよそ 7.6~7.7 の時、室温付近で母相あるいはマルテンサイト相の M_S 点と T_C 点が近くなる。

V.A. Chernenko らは Ni-Mn-Ga 合金のマルテンサイト相の構造と変態挙動についても多くの議論を展開している^{34,35,36}。彼らは、 M_S と T_C の相対位置が Ni-Mn-Ga 合金の変態挙動にとって重要であるとし、次のように 3 つのグループに分けられるとした^{37,38}。それらは Group I: ($M_S < T_C$, $e/a < 7.7$)、Group II: ($M_S \approx 300\text{K} < T_C$, $e/a \approx 7.5-7.7$)、および Group III: ($T_C < M_S$, $e/a > 7.7$)とされた。

Ni-Mn-Ga 系合金においては、2M、14M、10M と呼ばれる母相の {110} 面の積層が異なる 3 種のマルテンサイトが確認されているが、Group I の合金組成ではマルテンサイト相は 10M (tetragonal^{*}) および 14M (orthorhombic^{*}) の変調型のマルテンサイトのみが確認された²⁴。Group II および Group III では、非変調型 2M マルテンサイト構造(tetragonal)が観察される。現れるマルテンサイト結晶は慣例的に tetragonal 単位格子、あるいは orthorhombic 単位格子とし、単位格子の短軸と長軸のなす軸比(c/a)について表記されている。変調した 10M、14M マルテンサイトにおいては常に $c/a < 1$ であり、また、非変調 2M マルテンサイトでは、 $c/a > 1$ となる。N. Lanska らは、マルテンサイトの c/a 軸比は合金の組成に対して変化すると報告³⁹している。本論文では、低温相での結晶構造を特徴として、2M、10M、14M マルテンサイトとして表記する。

* 10M、および 14M の構造は正確には正方晶、斜方晶ではなく、擬正方晶、および擬斜方晶である。

10M、14M マルテンサイト構造では、磁区と結晶ドメインの関係が一对一に対応することが、ローレンツ顕微鏡を用いて確認されており、一軸異方性の磁気異方性を持つ事が示されている^{40,41}。2M マルテンサイトでは磁気異方性は面内異方性であることが確認されている⁴²。

1章1節にも述べたように、非変調型 2M マルテンサイトの透過型電子顕微鏡による調査はほとんど行われていない。室温に変態点を持つ強磁性形状記憶合金は、電子顕微鏡観察用薄膜に成形した場合、電子線照射とそれに伴うレンズ磁場の影響を最も受けやすいため様々な変化が起こり、観察データと材料の状態を正確に対応させて論じることが難しいためと考える。本論文では TEM 観察において生じるこれらの問題点を抽出し、解決する観察法を提案することを目的とする。試料は、2M マルテンサイト相を持つ Ni-Mn-Ga 合金を取り扱い、次節ではその試料を選択した経緯について述べる。

1.4 節 2M マルテンサイト $\text{Ni}_{54.5}\text{Mn}_{20.5}\text{Ga}_{25.0}$ 合金

Ni-Mn-Ga 合金の物性、結晶構造について、A.N. Vasil'ev らは $\text{Ni}_{50+x}\text{Mn}_{25-x}\text{Ga}_{25}$ ($x=1.25\sim 5.00\text{at}\%$)を用いて研究を行い、 $x=4.50$ の $\text{Ni}_{54.5}\text{Mn}_{20.5}\text{Ga}_{25.0}$ ($\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$) 組成において M_S 点と T_C 点がほぼ一致すると報告し^{43,44}、磁気特性においても興味深い組成であることを示唆した*。

この $\text{Ni}_{54.5}\text{Mn}_{20.5}\text{Ga}_{25.0}$ 合金単結晶において、K. Inoue らは中性子線^{45,46}および白色 X 線⁴⁷を用いて結晶構造に関する一連の研究を行ない、 $\text{Ni}_{54.5}\text{Mn}_{20.5}\text{Ga}_{25.0}$ 合金単結晶には 10T という大きな磁場下ではあるが、磁場印加による相変態が生じること、かつ磁場除去により逆変態が起こることを確認した(図 1.3)。また A. Planes らによって、この近傍の 2M マルテンサイト合金は磁場によって M_S 点が大きく上昇することが確認され⁴⁸(図 1.4)、この 2M 合金での優れた磁気熱量効果

* 現在では、常磁性の母相から強磁性のマルテンサイト相へと変態する合金であると解釈されている。

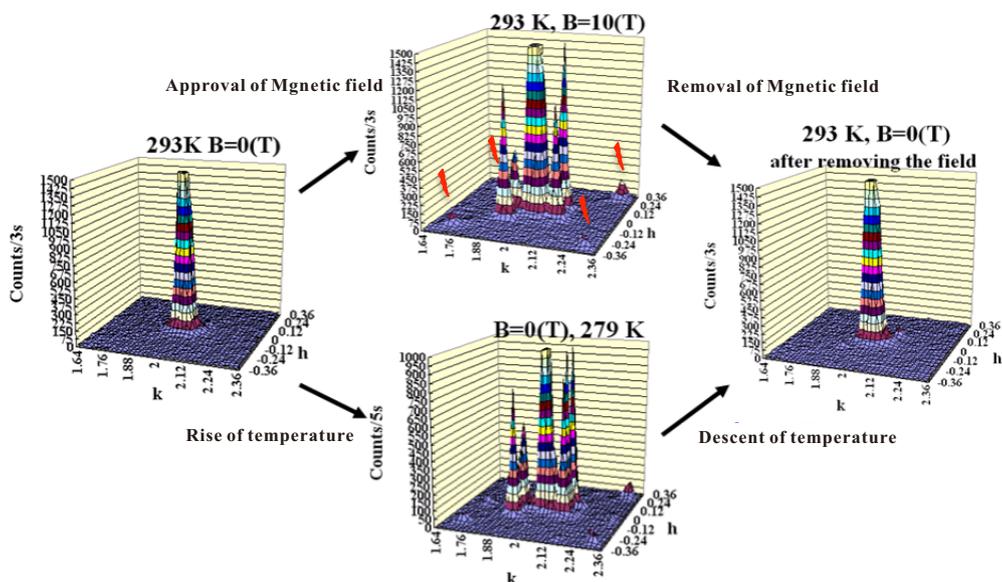


図 1.3 中性子による 200 回折反射ピークの変遷

上側の経路は磁場(10T)の印加と除去に伴う母相→2M→母相の変化、
 下側の経路は試料温度の降下上昇に伴う母相→2M→母相の変化を示している。
 [K. Inoue et al., Materials Science Forum Vols. 539-543 (2007) pp. 3267-3272]

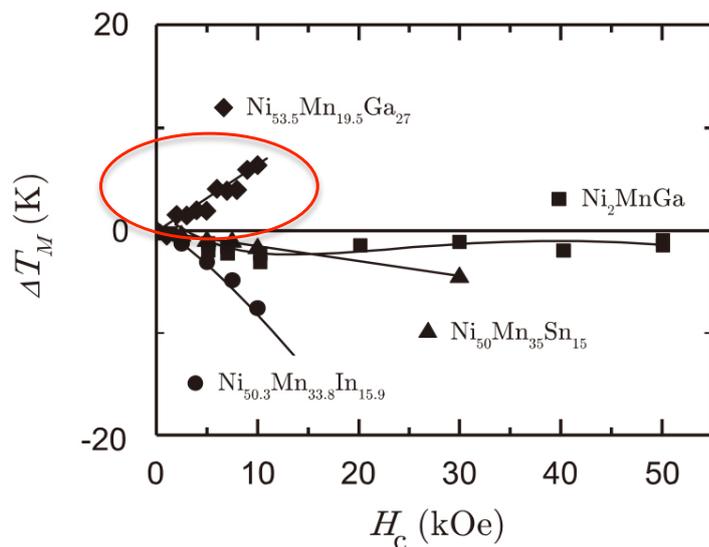


図 1.4 外部磁場に対する変態点の上昇。Ni_{53.5}Mn_{19.5}Ga_{27.0} において磁場の増加に対する M_S 点の急峻な上昇 (赤丸) がみられる。

[A. Planes, et al., J. Magn. Magn. Mater. 310 (2007) 2767-2769]

²⁰を示している。加えて T. Takagi らによって、Ni_{54.5}Mn_{20.5}Ga_{25.0} 焼結体において 2 方向形状記憶効果も確認されている⁴⁹。以上のように、Ni_{54.5}Mn_{20.5}Ga_{25.0} は非常に興味深い合金であり、これを本研究での 2M マルテンサイトの TEM 観察における主要な材料とした。

図 1.3 は単結晶の高温相である立方晶の中性子回折による 200 回折反射のピークを示したもので、変態によるピーク分離によって各結晶構造の存在割合と単位格子の格子定数の温度変化を提示している。このピークによって、磁場の印加と除去によって立方晶(0T)→ 正方晶 (10T)→立方晶(0T)という可逆的な磁場誘起変態を確認し、ピーク分離の形状から 293K(20°C)→ 279K(6°C)→ 293K(20°C)の高温相から低温相への相変態に伴う結晶構造の変化と等価であることを明らかにした。このとき図 1.3 中の低温相および磁場印加相において、200 回折反射位置から<110>方向に基本格子反射間の約 1/3 位置(200 からおよそ $\frac{1}{3}$ [110]、 $\frac{1}{3}$ [1 $\bar{1}$ 0]、 $\frac{1}{3}$ [$\bar{1}$ 10]、 $\frac{1}{3}$ [$\bar{1}\bar{1}$ 0])の 4 位置:図 1.4 中赤矢印)に、リートベルト解析では未知となるピークが現れている。10M/14M マルテンサイトでは<110>方位に長周期構造を持つため、2M マルテンサイトにおいても長周期構造の可能性を示唆した⁵⁰。

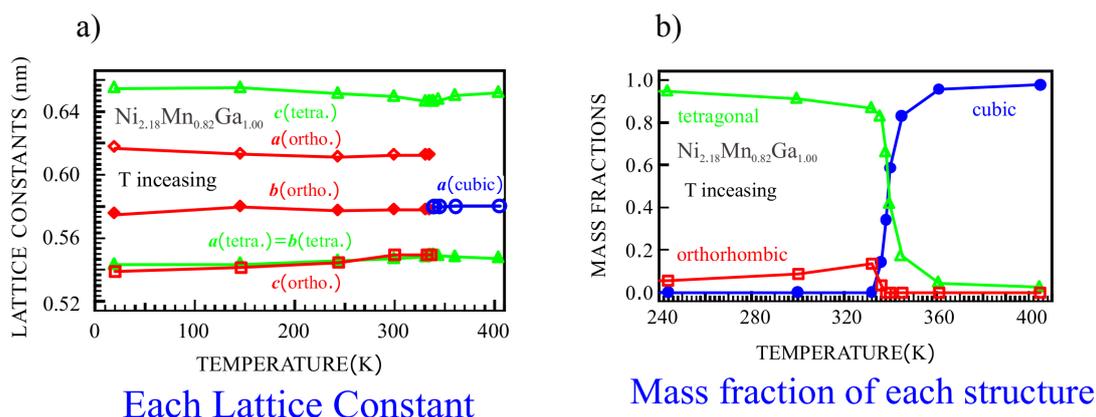


図 1.5 Ni_{2.18}Mn_{0.82}Ga 単結晶における結晶構造の温度変化

a) 格子定数、および b) 基本格子別の質量分率

[K. Inoue et al., Materials Transactions, Vol. 46, No. 6 (2005) pp. 1425-1432]

また、図 1.5 は解析結果で、室温直上かつ変態(M_s)点直下の温度域において、マルテンサイト相中に斜方晶(a 軸(最短軸)約 0.54nm、 b 軸約 0.58nm、 c 軸(最長軸) 約 0.62nm)の存在を確認している。その存在比率は 20%程度となっている。

これらの例でも明らかなように長周期構造を示唆する回折反射に対応する局所的な結晶構造の確認、及び正方晶($c/a \doteq 1.2$)中に約 1/5 程度出現している斜方晶($c/a \doteq 1.15$)の確認と解析(局所軸比)といった問題の解決には、TEM による局所的な観察と解析が必要不可欠である。

しかしながら前節にも述べたように、室温に変態点を持つ強磁性 2M マルテンサイト合金の TEM 観察はごく少数に限られる^{11,28,51,52,53,54,55,56}。

2 章、3 章では K. Inoue らが磁場誘起相変態を観察した $Ni_{54.5}Mn_{20.5}Ga_{25.0}$ 合金試料を用い、TEM による 2M マルテンサイトの組織観察を行う。照射電流を押さえ、データ取得時間を短縮することを始めとし、TEM 観察において導入初期から試料を静止させるための最も有効な条件として試料形状の厚膜化を提示した。この提示した条件下で結晶構造の解析を行い、他の観察方法では平均的な値でしか予測されなかった微細領域の結晶構造を、局所的に捉えた結果を示した。

1.5 節 凝固を利用したマルテンサイトの組織制御

Ni-Mn-Ga 合金のマルテンサイト変態は、本章 1.3 節で述べたように、組成の影響を強く受ける。N. Lanska³⁹らが示した、マルテンサイトの c/a 軸比は合金の組成に対して変化するという報告(図 1.6)に、双晶に対して行った解析結果を重ねると、マルテンサイト組織は凝固時に形成される濃度分布の影響を受けることが予測できる。このように一般には均質化処理により排除したとされる組成揺らぎを凝固組織に関連付け、積極的に利用することでマルテンサイト組織の制御の可能性をアイデアとして見いだした。Ni-Mn-Ga 2M マルテンサイト合金では、そ

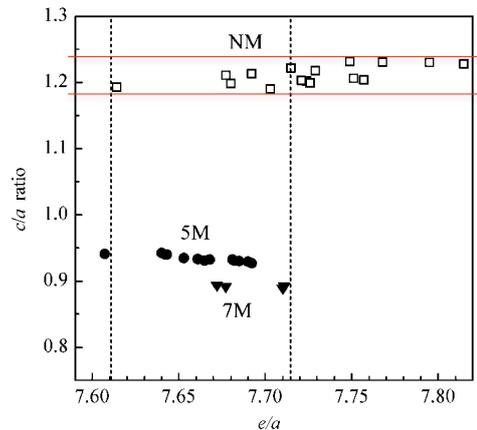


図1.6 Ni-Mn-Ga系合金における組成(価電子濃度)とマルテンサイトの c/a 軸比の関係
(NM : non-modulated 2MS)
[N.Lanska, et al., Journal of Applied Physics **95-12** (2004) 8074-8074]

の機能性を発現させるためには、マルテンサイト組織の初期配列が重要であると考えられる(V.A. Chernenko¹⁶)ため、2M マルテンサイトの合金作製においても非常に重要な知見となると考えられる。これらのためには、凝固初期過程とマルテンサイト組織の関係を検証することが必要かつ重要であると考え、両者の関係を調査するために高温金属の溶融現象を観察できる手法を導入した。

H. Yasuda らは大型放射光施設(SPring-8)においてシンクロトロン放射光による時間発展型イメージング(time-resolved imaging)法⁵⁷を開発した。

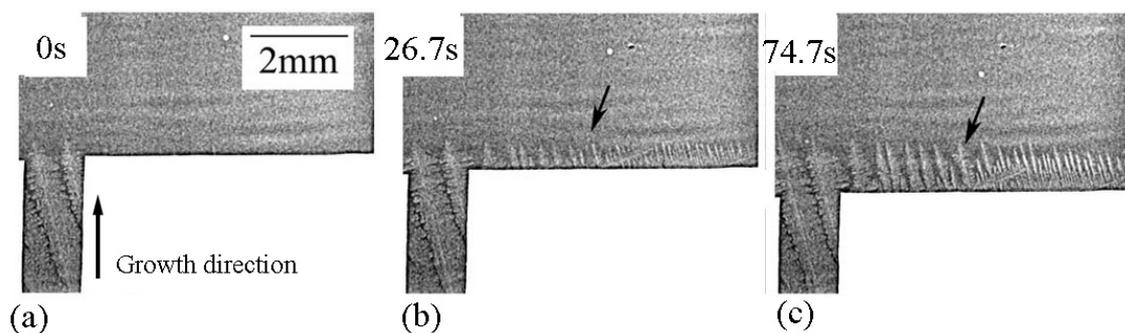


図 1.7 Sn -21mass%Bi 合金のデンドライト一方向凝固
(成長速度 10 $\mu\text{m}/\text{sec}$.の連続写真)

[H.Yasuda, et al., Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes – XI, Edited by Charles-AndreAL Gandin and Michel Bellet, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2006]

1700°C(約2000K)と言う超高温域においてFe系材料の固-液2相間が持つ物質密度差によって生じるコントラストを利用し、凝固過程を時間分解型イメージとして捉えることに成功している。図1.6はYasudaらによって開発された時間分解型放射光イメージングにより、Sn-Bi系合金においてデンドライト成長が観察された例である。同様の例として、同年にG. Reinhartらによる、ESRF(European Synchrotron Radiation Facility)での放射光イメージングを用いたNi合金のBridgman法における円柱晶から等軸晶への遷移に関する研究⁵⁸などがある。

このように近年開発された高輝度放射光X線を用いた高温での熔融金属の状態をイメージとしてその場観察する手法を導入し、Ni-Mn-Ga合金について凝固初期過程の観察を行った。そしてこれらの実験的検証法を用いて、凝固初期過程とマルテンサイト組織生成の関係を調査することを目的とする。生成するマルテンサイトの組織を制御し、あらかじめ変形する方位を限定することで2Mマルテンサイトの機能特性の向上を期待するとともに、均質化処理行程の省略を両立させられるのではないかと考える。

4章では、時間分解型放射光イメージング法を用いNi-Mn-Ga合金における凝固初期過程とマルテンサイト生成に関する観察実験を行うことで、放射光によるNi-Mn-Ga合金の固相-液相コントラスト、および試料の冷却過程観察からマルテンサイト生成に対する放射光イメージが得られることを示した。マルテンサイト生成イメージのコントラスト要因を考察するとともに、デンドライトの成長の方位とマルテンサイト組織の生成方位の一致、および一方向凝固に由来すると考えられる微細な偏析がマルテンサイト結晶の結晶界面に配列されて観察されたことを確認した。

非化学量論組成のNi-Mn-Ga合金においてデンドライト凝固に由来する濃度ゆらぎとマルテンサイト組織の生成との関連性を予測し、凝固初期過程におけるマルテンサイト組織の制御の可能性について提案している。

1.6 節 本論文の構成

上述のように、非変調型2MマルテンサイトNi-Mn-Ga系合金の有用性を考慮すると、それに対する透過型電子顕微鏡での観察、そして組織制御は検討しなければならない重要な課題である。

本論文の構成を再度整理し、下記に示す。

1章では、2Mマルテンサイトを低温相に持つ $\text{Ni}_{55.5}\text{Mn}_{20.0}\text{Ga}_{24.5}$ 合金についての概要をまとめた。

2章では、2Mマルテンサイトを示し、かつ室温直上に変態点を持つ組成の合金として、 $\text{Ni}_{55.5}\text{Mn}_{20.0}\text{Ga}_{24.5}$ ($\text{Ni}_{2.22}\text{Mn}_{0.80}\text{Ga}_{0.98}$: $e/a=7.685$)単結晶の作製をBridgman法で行った。透過型電子顕微鏡用の薄膜試料の作製を行い、TEM観察を行なった。その一連の過程において問題点を明らかにした。同時に、透過型電子顕微鏡によるローレンツ(out-of-focus)法でのTEM観察を行った。また、電子線照射を極力抑えるために111回折図形のみでの簡易な結晶構造解析を提案し、精度を検証した。その概要をAppendixに記した。TEM観察を改善するために最も効果的なのは、試料形状の改善(厚膜化)であることを示唆した。

3章では、2章で得られた知見を元に、透過型電子顕微鏡における厚膜観察法を実施した。そのために $\text{Ni}_{55.5}\text{Mn}_{20.0}\text{Ga}_{24.5}$ 合金の厚膜試料を作製した。厚膜試料とは、試料破壊の起点となる薄膜部分をできる限り除去した試料のことで、エッジ部に急峻な断面を持つ。試料にこのような形状を持たせることによってTEM観察に伴う変形挙動を抑制した。これによって、 $\text{Ni}_{55.5}\text{Mn}_{20.0}\text{Ga}_{24.5}$ 2Mマルテンサイトにおける安定的なTEM観察を達成し、合金の持つ双晶構造について解析を行った。双晶からの111回折図形を用いた軸比解析において、双晶界面を介した c/a 軸比の相違を見いだした。このことから、双晶構造と試料内の組成変動の関係について調査を行った。

4章では、マルテンサイト組織生成に対する凝固初期過程の影響を知るため、凝固温度における高輝度放射光を用いた高密度材料のイメージング法を検討した。1423K(1150°C)付近でのNi-Mn-Ga系合金の初期凝固過程を確認することに成功し、冷却過程においてマルテンサイト組織の生成についても観察することが出来た。マルテンサイト相生成時に得られる放射光コントラストについては、反射電子顕微鏡像などを用いて議論した。これらの結果について、デンドライトの成長の方位とマルテンサイト組織の生成方位について関係があることを示唆し、凝固初期過程におけるデンドライト成長の制御を用いてマルテンサイト組織の成長方位の制御の可能性について提案した。

以上の結果と考察をもとに、第5章にて本研究を総括した。

参考文献

- ¹ K.Ullakko, J.K.Huang, C.Kantner, R.C.O'Handley, V.V.Kokorin:
Applied Physics Letter **69-13** (1996) 1966,
“Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa single crystals”
- ² T.Kakeshita, K.Ullakko:
MRS (Material Research Society) Bulletin **27-2** (2002) 105,
“Giant Magnetostriction in Ferromagnetic Shape-Memory Alloys”
- ³ A.A.Cherechukin, T.Takagi, M.Matsumoto, V.D.Buchel'nikov:
Physics Letters A **326** (2004) 146,
“Magnetocaloric effect in Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga Heusler alloys”
- ⁴ O.Tegus, E.Brück, L.Zhang, Dagula, K.H.J.Buschow, F.R de Boer:
Physica B: Condensed Matter **319** (2002) Pages 174,
“Magnetic-phase transitions and magnetocaloric effects”
- ⁵ K.A.Gschneidner Jr., V.K.Pecharsky, A.O.Tsokol:
Reports on Progress in Physics **68** (2005) 1479,
“Recent developments in magnetocaloric materials”
- ⁶ C.Biswas, R.Rawat, S.Barman:
Applied Physics Letter **86** (2005) 202508,
“Large negative magnetoresistance in a ferromagnetic shape memory alloy: Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga”
- ⁷ V. A. Chernenko, V.L'vov, J.Pons, E.Cesari:
Journal of Applied Physics **93** (2003) 2394,
“Superelasticity in high-temperature Ni–Mn–Ga alloys”

⁸ H.Xu, Y.Ma, C.Jiang:

Applied Physics Letter **82** (2003) 3206,

“A high-temperature shape-memory alloy $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21}$ ”

⁹ V.A.Chernenko, E.Villa, S.Besseghini, J.M.Barandiaran:

Physics Procedia **10** (2010) 94,

“Giant two-way shape memory effect in high-temperature Ni-Mn-Ga single crystal”

¹⁰ V.V.Martynov, V.V.Kokorin:

Journal de Physique III France **2** (1992) 739,

“The crystal structure of thermally- and stress-induced Martensites in Ni_2MnGa single crystals”

¹¹ B.Wedel, M.Suzuki, Y.Murakami, C.Wedel, T.Suzuki, D.Shindo, K.Itagaki:

Journal of Alloys and Compounds **290** (1999) 137,

“Low temperature crystal structure of Ni–Mn–Ga alloys”

¹² Y.Ge, O.Heczko, O.Söderberg, S.-P.Hannula:

Scripta Materialia **54** (2006) 2155,

“Magnetic domain evolution with applied field in a Ni–Mn–Ga magnetic shape memory alloy”

¹³ A.Sozinov, A.A.Likhachev, N.Lanska, K.Ullakko:

Applied Physics Letter **80** (2002) 1746,

“Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase”

¹⁴ A.Sozinov, A.A.Likhachev, N.Lanska, O.Söderberg, K.Koho, K.Ullakko,

V.K.Lindroos:

Journal de Physique IV, France **115** (2004) 121,

“Stress-induced variant rearrangement in Ni-Mn-Ga single crystals with nonlayered tetragonal martensitic structure”

- ¹⁵ N.Okamoto, T.Fukuda, T.Kakeshita:
Materials Science and Engineering: A. **481-481** (2008) 306,
“Temperature dependence of rearrangement of martensite variants by magnetic field in
10M, 14M and 2M martensites of Ni–Mn–Ga alloys”
- ¹⁶ V.A.Chernenko, M.Chmielus, P.Müllner:
Applied Physics Letter **95** (2009) 104103,
“Large magnetic-field-induced strains in Ni–Mn–Ga nonmodulated martensite”
- ¹⁷ A.Sozinov, N.Lanska, A.Soroka, W.Zou:
Applied Physics Letter **102** (2013) 021902,
“12% magnetic field-induced strain in Ni-Mn-Ga-based non-modulated martensite”
- ¹⁸ J.D.Callaway, R.F.Hamilton, H.Sehitoglu, N.Miller, H.J.Maier, Y.Chumlyakov:
Smart Materials and Structures **16** (2007) s108,
“Shape memory and martensite deformation response of Ni₂MnGa”
- ¹⁹ V.A.Chernenko, E.Villa, S.Besseghini, J.M.Barandiaran:
Physics Procedia **10** (2010) 94,
“Giant two-way shape memory effect in high-temperature Ni-Mn-Ga single crystal”
- ²⁰ A.Aliev, A.Batdalov, S.Bosko, V.Buchelnikov, I.Dikshtein, V.Khovailo, V.Koledov,
R.Levitin, V.Shavrov, T.Takagi:
Journal of Magnetism and Magnetic Materials **272-276** (2004) p2040,
“Magnetocaloric effect and magneti Zarubovation in a Ni-Mn-Ga Heusler alloy in the
vicinity of magnetostructural transition”
- ²¹ V.A.Chernenko:
Scripta Materialia **40** (1999) pp.523,
“Compositional instability of β -phase in Ni-Mn-Ga alloys”

- ²² K.Inoue, Y.Yamaguchi, Y.Ishii, H.Yamauchi, T.Shishido:
Materials Science Forum **539-543** (2007) pp.3267,
“Magnetic Field-Induced Martensitic Transformation of Heusler-type Ni₂MnGa System”
- ²³ P.J.Webster, K.R.A.Ziebeck, S.L.Town, M.S.Peak:
Philosophical Magazine B **49** (1984) 295,
“Magnetic order and phase transformation in Ni₂MnGa”,
- ²⁴ V.V.Kokorin, V.V.Martynov, V.A.Chernenko:
Scripta Metallurgica et Materialia **26** (1992) pp.175,
“Stress-induced martensitic transformations in Ni₂MnGa”
- ²⁵ K.Ullakko, J.K.Huang, C.Kantner, R.C.O’Handley, V.V.Kokorin:
Applied Physics Letter **69-13** (1996) 1966,
“Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa single crystals”
- ²⁶ S.J.Murray, M.A.Marioni, A.M.Kukla, J.Robinson, R.C.O’Handley, S.M.Allen:
Journal of Applied Physics **87-9** (2000) 5774,
“Large field induced strain in single crystalline Ni–Mn–Ga ferromagnetic shape memory alloy”
- ²⁷ S.J. Murray, M.Marioni, S.M.Allen, R.C.O’Handley:
Applied Physics Letter **77** (2000) 886,
“6% magnetic-field-induced strain by twin-boundary motion in ferromagnetic Ni-Mn-Ga”
- ²⁸ J.Pons, V.A.Chernenko, R.Santamarta, E.Cesari:
Acta Materialia **48** (2000) 3027,
“Crystal structure of martensitic phases in Ni-Mn-Ga shape memory alloys”

- ²⁹ V.A.Chernenko, E.Cesari, V.V.Kokorin, I.N.Vitenko:
Scripta Metallurgica et Materialia **33** (1995) pp.1239,
“The development of new ferromagnetic shape memory alloys in Ni-Mn-Ga system”
- ³⁰ K.Tsuchiya, A.Ohashi, D.Ohtoyo, H.Nakayama, M.Umemoto, P.G.McCormick:
Special Issue on Effect of Magnetic Field on Phase Transformations and Essential
Physical Properties of Material, Materials Transactions, JIM, **41** (2000) pp. 938,
“Phase Transformations and Magnetostriction in Ni-Mn-Ga Ferromagnetic Shape
Memory Alloy”
- ³¹ K.Tsuchiya, H.Nakamura, D.Ohtoyo, H.Nakayama, M.Umemoto, H.Ohtsuka:
Journal de physique IV France **11** (2001) Pr8-263,
“Phase transition and microstructures in Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory
alloys”
- ³² K.Tsuchiya, A.Tsutsumi, H.Nakayama, S.Isheda, H.Ohtsuka, M.Umemoto:
Journal de physique IV France **112** (2003) 907,
“Displacive phase transformations and magnetic properties in Ni-Mn-Ga ferromagnetic
shape memory alloys”
- ³³ K.Tsuchiya, K.Yamamoto, T.Hirayama, H.Nakayama, Y.Todaka, M.Umemoto:
Symposium Record in Electron Microscopy: Its Role in Materials Science (The Mike
Meshii Symposium), J.R. Weertman, M. Fine, K. Faber, W. King, P. Liaw (Eds.), TMS
(The Minerals, Metals and Materials Society), (2003) 305,
“TEM observation of phase transformation and magnetic structure in ferromagnetic
shape memory alloys”
- ³⁴ V.A.Chernenko, J. Pons, C. Seguí, E. Cesari:
Acta Materialia **50** (2002) 53,
“Premartensitic phenomena and other phase transformations in Ni-Mn-Ga alloys studied
by dynamical mechanical analysis and electron diffraction”

- ³⁵ V.A.Chernenko, E.Cesari, V.Khovailo, J.Pons, C.Seguí, T.Takagi:
Journal of Magnetism and Magnetic Materials **290–291** (2005) 871,
“Intermartensitic phase transformations in Ni–Mn–Ga studied under magnetic field”
- ³⁶ V.A.Chernenko, V.A.L’vov, S.P.Zagorodnyuk, T.Takagi:
Physical Review **B 67** (2003) 064407,
“Ferromagnetism of thermoelastic martensites: Theory and experiment”
- ³⁷ V.A.Chernenko, E.Cesari, V.V.Kokorin, I.N.Vitenko:
Scripta Metallurgica et Materialia **33** (1995) 1239,
“The development of new ferromagnetic shepe memory alloys in Ni-Mn-Ga system”
- ³⁸ V.A.Chernenko, E.Cesari, J. Pons, C.Seguí:
Journal of Materials Research **15** (2000) 1496,
“Phase transformations in rapidly quenched Ni-Mn-Ga alloys”
- ³⁹ N.Lanska, O.Söderberg, A.Sozinov, Y.Ge, K.Ullakko, V.K.Lindroos:
Journal of Applied Physics **95** (2004) 8074,
“Composition and temperature dependence of the crystal structure of Ni-Mn-Ga alloys”
- ⁴⁰ V.C.Solomon, M.R.McCartney, D.J.Smith:
Applied Physics Letters **86** (2005) 192503,
“Magnetic domain configurations in spark-eroded ferromagnetic shape memory
Ni-Mn-Ga particles”
- ⁴¹ L.Straka and O.Heczko:
Journal of Applied Physics **93** (2003) 8636,
“Magnetic anisotropy in Ni–Mn–Ga martensites”

- ⁴² V.A.Chernenko, S.L'vov, Bbesseghini, Y.Murakami:
Scripta Materialia **55** (2006) 307,
“Magnetic Domains in the easy-plane ferromagnetic martensite”
- ⁴³ A.N.Vasil'ev, A.D.Bozhko, V.V.Khovailo, I.E.Dikshtein, V.G.Shavrov:
V.D.Buchelnikov, M.Matsumoto, S.Suzuki, T.Takagi, J.Tani:
Physical Review **B 59** (1999) 1113,
“Structural and magnetic phase transitions in shape-memory alloys $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ”
- ⁴⁴ N.Perov, A.Vasil'ev, M.Matsumoto, T.Takagi, J.Tani:
Journal of Magnetism Society of Japan **23** (1999) 626,
“Magnetic properties of $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ (shape memory alloys)”
- ⁴⁵ K.Inoue, Y.Yamaguchi, Y.Ishii, H.Yamauchi, T.Shishido:
Materials Science Forum **539-543** (2007) pp.3267,
“Magnetic Field-Induced Martensitic Transformation of Heusler-type Ni_2MnGa System”
- ⁴⁶ K.Inoue, Y.Yamaguchi, K.Ohsumi, K.Kusaka, T.Nakagawa:
Materials Transactions **46** (2005) pp.1425,
“Martensitic Transformation of $\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$ Single Crystal Observed by Synchrotron Radiation White X-Ray Diffraction”
- ⁴⁷ K.Inoue, Y.Yamaguchi, Y.Ishii, H.Yamauchi, T.Shishido:
Journal of the Physical Society of Japan **78** (2009) 054601 (6 Pages),
“Magnetic-Field-Induced Martensitic Transformation of Off-Stoichiometric Single-Crystal Ni_2MnGa ”
- ⁴⁸ A.Planes, L.Manosa, M.Acet:
Journal of Magnetism and Magnetic Materials **310** (2007) 2767,
“Magnetocaloric effect in Heusler shape-memory alloys”

⁴⁹ T.Takagi, V.Khovailo, T.Nagatomo, M.Matsumoto, M.Ohtsuka, T.Abe and H.Miki:
International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics **16** (2002) 173,
“Two-way shape memory effect and mechanical properties of Pulse Discharge Sintered
 $\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$ ”

⁵⁰ private communication with K.Inoue: Ryukoku University (2010)

⁵¹ V.A.Chernenko, C.Seguí, E.Cesari, J.Pons and V.V.Kokorin:
Physical Review **B 57** (1998) 2659,
“Sequence of martensitic transformations in Ni-Mn-Ga alloys”

⁵² R.C.Pond, B.Muntifering and P.Müllner:
Acta Materialia **60** (2012) 3976,
“Deformation twinning in Ni_2MnGa ”

⁵³ B.Muntifering, R.C.Pond and P.Müllner:
Extended Abstract, 3rd International Conference on Ferromagnetic Shape Memory
Alloys, Dresden, (2011) pp.159,
“Twinning mechanisms in Non-modulated Ni-Mn-Ga”

⁵⁴ Z.Y.Gao, W.Cai, L.C.Zhao, W.H.Wang, G.H.Wu, B.G.Shen and W.S.Zhan:
Materials Science and Technology **19** (2003) 1622,
“Microstructural evolution in an Ni–Mn–Ga alloy during compression”

⁵⁵ N.Zárubová, Y.Ge, O.Heczko and S.-P.Hannula:
Acta Materialia **61** (2013) 5290,
“In situ TEM study of deformation twinning in Ni–Mn–Ga non-modulated martensite”

⁵⁶ N.Zárubová, Y.Ge, J.Gemperlová, A.Gemperle and S.-P.Hannula:
Functional Materials Letters **05** (2012) 1250006 (4 pages)
“Dislocation Mechanism of Twinning in Ni-Mn-Ga”

⁵⁷ H.Yasuda, I. Ohnaka, A.Sugiyama, T.Nagira¹, N.Tsukihara, K.Kawasaki, K.Umetani:
Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes-XI (Edited by Charles-André Gandin and Michel Bellet), TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), (2006) 375,
“Time-resolved imaging of the microstructure evolution during dendritic solidification by using synchrotron radiation”

⁵⁸ G.Reinhart, H.Nguyen-Thi, N.Mangelinck-Noël, T.Schenk, B.Billia, J.Gastaldi, J.Härtwig, J.Baruchel:
Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes-XI (Edited by Charles-André Gandin and Michel Bellet), TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), (2006) 359,
“*In-situ* observation of transition from columnar to equiaxed growth in Al-3.5 wt% Ni alloy by synchrotron radiography”

第1章 序論

第 2 章

室温直上に変態点を持つ Ni-Mn-Ga 合金 2M マルテンサイトの透過型電子顕微鏡観察

2.1 節 緒言

1.3 節で述べたように $\text{Ni}_{54.5}\text{Mn}_{20.5}\text{Ga}_{25.0}$ 合金の研究は、A.N. Vasil'ev¹、N. Perov² らの研究に始まり、結晶構造については K.Inoue^{3,4,5}らによって様々な研究がなされている。

ここで大きな問題点は、局所観察手法として代表的な透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy: 以下 TEM とする) による構造観察は強磁性合金の観察に関して、元来相性が悪いということである。さらに室温直上に変態点を持つため、観察温度で電子顕微鏡の磁界レンズの試料位置での漏れ磁場が影響していると考えられ、薄膜化した試料では変形が大きく、状態の変化が顕著に表れる。このように $\text{Ni}_{54.5}\text{Mn}_{20.5}\text{Ga}_{25.0}$ 2M マルテンサイト強磁性合金の結晶構造の TEM 観察は困難であると予測でき、多くの研究を調査しても非常に例が少ない原因であると考えられる^{6,7}。室温に変態点を持ち低温相に 2M マルテンサイトを持つ Group II の Ni-Mn-Ga 系強磁性形状記憶合金に限定すると、結晶構

造解析の結果は X 線によるものがほとんどであり^{8,9,10,11,12}、TEM を用いて明視野を明らかにし、対応する回折図形から結晶構造を解析した例はごくわずかである¹³。

以上のことから、本章では室温直上に変態点を持つ $\text{Ni}_{54.5}\text{Mn}_{20.5}\text{Ga}_{25.0}$ 強磁性形状記憶合金単結晶試料を作製し、強磁性 2M マルテンサイトを持つ材料の TEM による組織観察に伴う問題点を整理する。また、少ない電子線照射で結晶状態を記述するために、111 回折図形を用いた基本格子の変形を記述する方法を提案し、Si 単結晶を用いてその読み取り精度を検証する。また漏れ磁場を装置的に避けた out-focus 法による Lorentz 像の取得なども検討し、結晶組織と磁区の関係について観察を試みる。

2.2 節 実験

2.2.1 試料作成

① Ar アーク溶解による合金作製

Ni-Mn-Ga 合金の原材料は、Ni(電解精錬試料、純度は 99.98%)、Mn(電気炉精錬フレーク状試料(純度は 99.98%))を酸洗い後 1 次溶解し、再洗浄)、Ga(半導体用 99.9999%(6N) 試料)を用いた。構成元素となる Ni、Mn、および Ga を、目的と設定した原子比に対し $\pm 0.01\%$ 以内の誤差となるように秤量後、アルゴンガスアーク溶解した。ベースプレッシャーを 5×10^{-5} torr とした後、乾燥 Ar ガスを大気圧近くまで導入したチャンバー内で、アーク溶解を行った。この際、約 7g のボタン状合金を作製し、さらに Bridgman 法に導入するためボタン型合金 3 つを

選んでロッド状 ingot を成型した。合金化時の全体の組成、特に水冷鋳型の盤面に対する合金溶融上下の組成のばらつきを嫌って、初期溶融部を変えながら各 5 回ずつ繰り返し溶解を行なった。

② Bridgman 法による単結晶化、および均質化処理

単結晶化は Ar ガスフロー中で縦型高温融解炉での Bridgman 法を用いた。使用した縦型高温融解炉は NEC 製シリコニット溶解炉で、炉心管径は 5cm である。炉の設定は、るつぼ中心において約 1000°C 以上となる幅が約 2mm となるように炉の出力を設定している。るつぼはアルミナ製で、るつぼ径は 8mm とし、炉心管に対するるつぼ中心は±0.5mm となるように据えた。作製された ingot は約 20g 程度で、出来上がり長さは 5cm 程度となった。るつぼの降下速度は 5mm/hour に設定した。上記設定において、結晶凝固後に試料が 800°C 以上に保持された時間は約 20 時間程度となっている。これをもって均質化処理とする。

③ 異方性エッチングによる結晶粒界の評価

目標値はできあがり組成比で $\text{Ni}_{54.5}\text{Mn}_{20.5}\text{Ga}_{25.0}$ とした。結晶の評価は、まず出来上がり ingot を過塩素酸と酢酸の混合溶液($\text{HClO}_4:\text{CH}_3\text{COOH}=1:9$)で電解研磨し、側面に粒界が現れるか否かをもって判定し、単結晶領域を選択した。次に ingot の断面、及び長手側面について組成の定量分析を行い、断面方向・成長方向の組成のばらつきを評価した。耐水研磨紙#2000 までの機械研磨後バフ処理を施した表面について、EPMA(Jeol 製 JXA8900R type)を用いて定量分析を行った。標準試料には合金作成に用いた原材料に同等な研磨処理を施し用いている。

④ 合金組成の評価と選択

図 2.1 は、得られた試料の成長方向での各元素の組成比と価電子濃度(e/a) の分布の一例を示している。ingot を縦割りにした中心部分に沿って成長方向に定量分析した。Ni、Mn、Ga の原子比と価電子濃度の分布を示している。

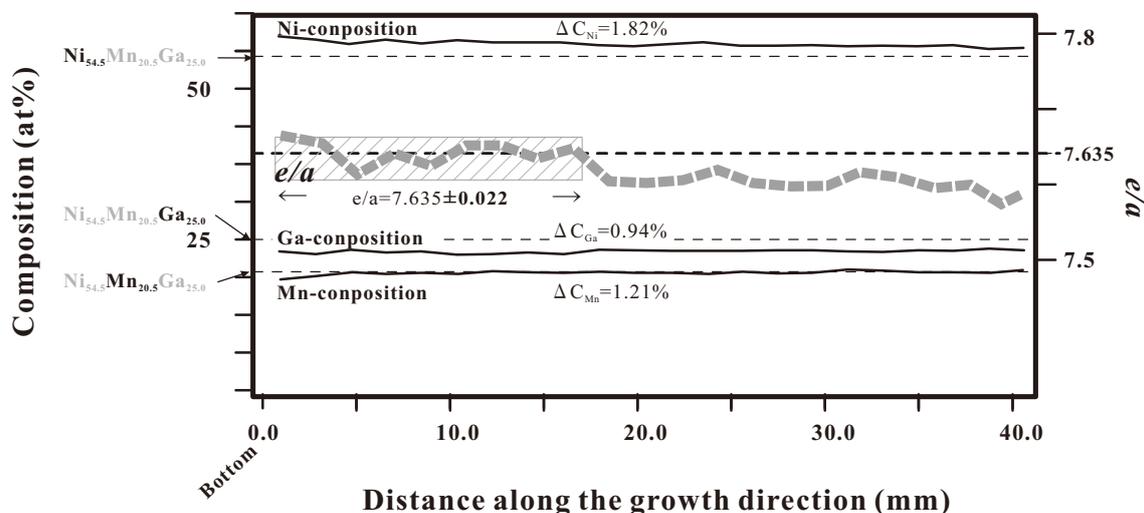


図 2.1 TEM 観察に用いたインゴットの構成元素濃度(at%)のゆらぎ

$$(\text{価電子濃度 } e/a) = \frac{10(\text{Niの原子}\%) + 7(\text{Mnの原子}\%) + 3(\text{Gaの原子}\%)}{(\text{Niの原子}\%) + (\text{Mnの原子}\%) + (\text{Gaの原子}\%)}$$

一連の実験ではるつぼの移動方向の均一性は、価電子濃度としては 7.635 ± 0.022 とり、各元素の原子量%の設定に最大約 2%のずれを持つものであった。また、目的の組成比に対して、Ni が過剰で、Ga が少ないことが見られた。この試料から TEM 観察試料を作製することとし、 7.635 ± 0.022 を達成した図中ハッチングした約 15mm の範囲から TEM 試料を切り出した。さらにこの TEM 試料を、TEM 内に設置された EDX(HORIBA 製 EDX)による TEM 観察時の視野による平均的な計測値で確認したところ、 $\text{Ni}_{55.5}\text{Mn}_{20.0}\text{Ga}_{24.5}$ ($e/a=7.685$)となった。

⑤ 薄膜試料作成

前項 2.2.1④に挙げた $\text{Ni}_{55.5}\text{Mn}_{20.0}\text{Ga}_{24.5}$ ($e/a=7.685$)単結晶*を放電加工により切断し試料作製を行う。φ3mm 径、厚さ 1mm 程度の研磨前ディスク試料を切り出

* 厳密には観察される温度域ではマルテンサイト相であり、双晶構造を含む。高温相である母相が単結晶であると考え、 $\text{Ni}_{55.5}\text{Mn}_{20.0}\text{Ga}_{24.5}$ 単結晶と表記する。

した。これを、耐水研磨紙の#800～#4000 を用いて 100 μ mの厚さになるまで研磨した。テヌポール3を機材とし、twin jet 法による電解研磨を用いて TEM 薄膜作製を行った。研磨液は過塩素酸酢酸+エタノール系で緩衝剤としてブチルセルゾルフを用いた。研磨液流量 30ml/s、試料電流で 20~35mA の条件で研磨した。

⑥ 磁化特性での結晶評価

前項 2.2.1⑤で作製した $\text{Ni}_{55.5}\text{Mn}_{20.0}\text{Ga}_{24.5}$ TEM 試料を用いて磁気的性質(χ -T 曲線)を測定した結果を図 2.2 に示す。0 磁場下と 7T の外部磁場の印加を行い、 χ -T 曲線を測定した。当該試料は外部磁場の印加なしの場合、変態点は 365K とできる。

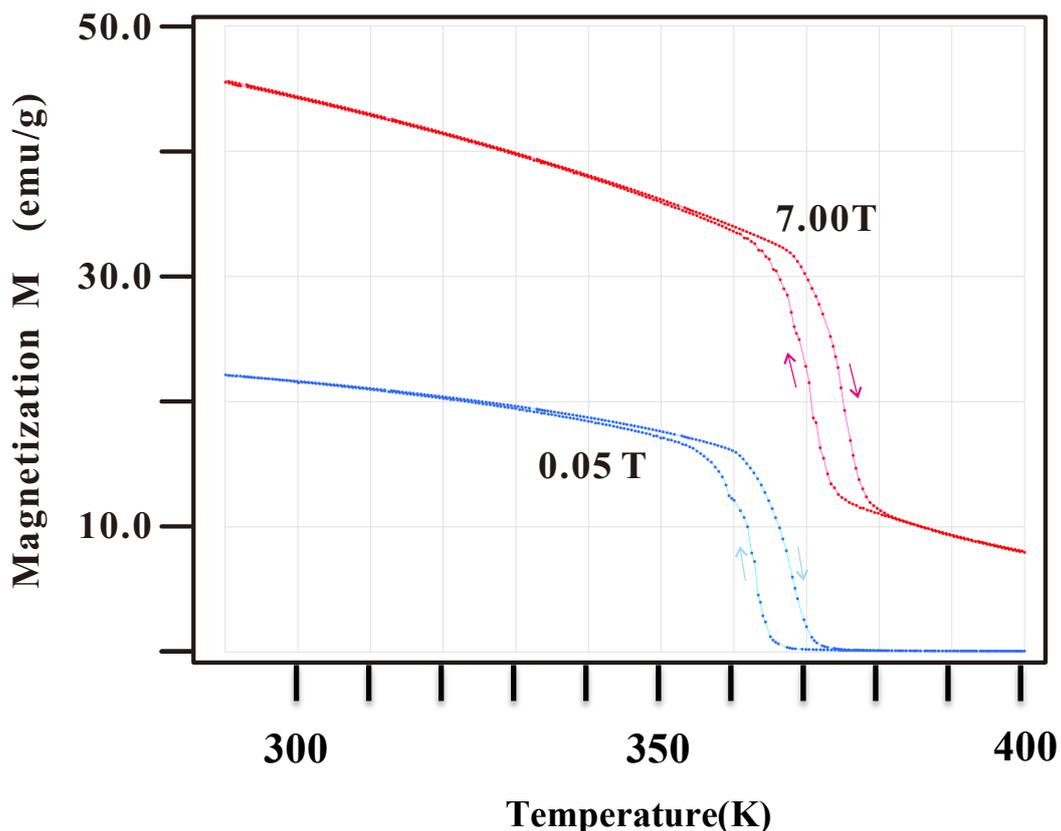


図 2.2 TEM 試料 $\text{Ni}_{55.5}\text{Mn}_{20.0}\text{Ga}_{24.5}$ ($\text{Ni}_{2.22}\text{Mn}_{0.80}\text{Ga}_{0.98}$)の磁化曲線(M-T 曲線)

青い線は 0 磁場下で変態点は 365K とされる。赤い線は 7T の外部磁場の印加を行っており、磁気熱量効果による変態点の上昇(10K 程度)が認められる。

また、7T の磁場下で得た χ -T 曲線から、作成した試料には外部磁場の印加によって約 10K 程度の変態点の上昇が見られる。

2.2.2 TEM 観察

2.2.1 節で作成した $\text{Ni}_{55.5}\text{Mn}_{20.0}\text{Ga}_{24.5}$ 合金試料について TEM 観察を行った。実験には日立製 H-800 透過型電子顕微鏡(TEM)を 200keV で用い、試料回転(rotation)ホルダーを用いて行った。試料回転ホルダーは観察方位に対しての自由度が高く、観察方位を連続的に変えて結晶構造の解析を行うことができる。試料自体はモリブデン(Mo)の単孔メッシュを用いて保持し、導入されている。

TEM 観察はコンベンショナルな明視野・暗視野法、制限視野回折法を用いて行った。観察中の形状の変化を記録するために、スチル画像の他に CCD の信号をビデオカメラに接続して、記録できるようにしている。

また、結晶構造と対応する Lorentz 像の観察を試みた。本章では試験的に、試料位置をフォーカス位置から対物レンズと逆方向に大きく移動させる、out focus 法による Lorentz 像の取得を行っている。このために、試料を光軸に沿って大きく移動させることが可能なトップエントリー型の TEM を使用することとし、日立 H-9000 型高分解能 TEM を用いた観察を行った。

この時 H-9000 のスケールバーはフォーカス位置にあわせて計算表示されるもので、out focus 法で取得されるに実際の画像に対しては大きな狂いを持った値が表示される。このため、試料搬出後に H-800 型 TEM による等価な位置の観察を行い、倍率の補正を行った。本論文中の Lorentz 像に付記・表示されるスケールバーの値は、すべて H-800 型 TEM で観察された像によって補正された値である。

2.3 節 実験結果と考察

2.3.1 TEM 観察における問題点

$\text{Ni}_{55.5}\text{Mn}_{20.0}\text{Ga}_{24.5}$ 合金試料は観察中に様々な原因で移動する。その一例を図 2.3 に示した。図 2.3a)では観察中に割れを生じ視野外に移動した試料片が、照射の輝度を下げることで図 2.3b)のように割れ目の形状を合わせるように元に復元した。さらにもう一度観察の輝度を上げてみたところ、左側組織は再度視野外に移動する現象がみられた。部分的には試料の端部などのように、次第に折れ曲がり元の形状に戻らないことが見られる。

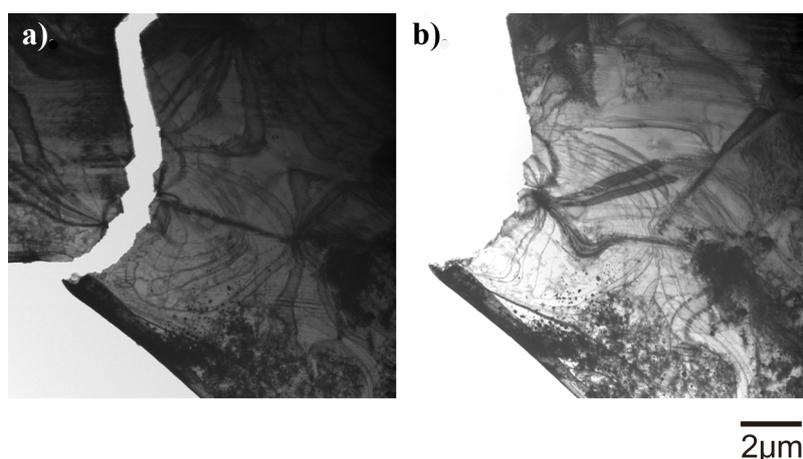


図 2.3 観察中に見られる試料の自発動作。蛍光板輝度の増減(コンデンサレンズの励磁に対応)に伴って左片の移動と復元が a)→b)→a)の様に繰り返される。

図 2.4 は割れの生じた根元部分でベンドコンターの集中部位を数回に分けて観察し、回折像を撮ったものである。スケールは図 2.3 とほぼ同じである。白△は割れの突起形状部をマーキングしており、白丸部分は回折図形を対応させた制限視野絞りの位置を示している。試料が移動しているが、およそ割れ目の起点近傍でほぼ同じ位置を観察していると考えられる。観察に於いて電子線の集中をコ

ンデンサレンズで調整するが、割れの閉じ開きの状態はある閾値をもって非常に敏感であった。回折図形による方位確認では無く、3つのバンド状のバンドコンターの集中部位は入射電子線に対して厳密に垂直になっている部分と解釈でき、低指数 111 回折図形が得られる。この様に3カ所についてほぼ同一試料位置を特定し観察を行い、対応する回折図形を得た。対物レンズの励磁による移動に対して、111 回折図形を得た位置がバンドコンターの集中位置であると考えた。図 2.4a)、b)はほぼ 111 方位からと思われる回折図形が確認できたが、多くの場合、明視野像を得る為にコンデンサレンズの励磁を落とすことで、試料の挙動が収まったが、対物レンズの励磁では試料の変形を回避できなかった。記載したティルトアングルから分かるように、同じ視野でも観察ごとにきわめて激しい回転を伴ったことが分かる。また図 2.4 を見ていくと、a)から c)に行くに従って、次第に試料上に大きな筋状のコントラストが現れてくることも見られた。この様に、試料の移動、回転だけではなく、観察中に材料の組織そのものまで変化してしまうという問題がある。

H-800 型 TEM で機器操作に対して変形が最も顕著に現れる場合は、図 2.3 や

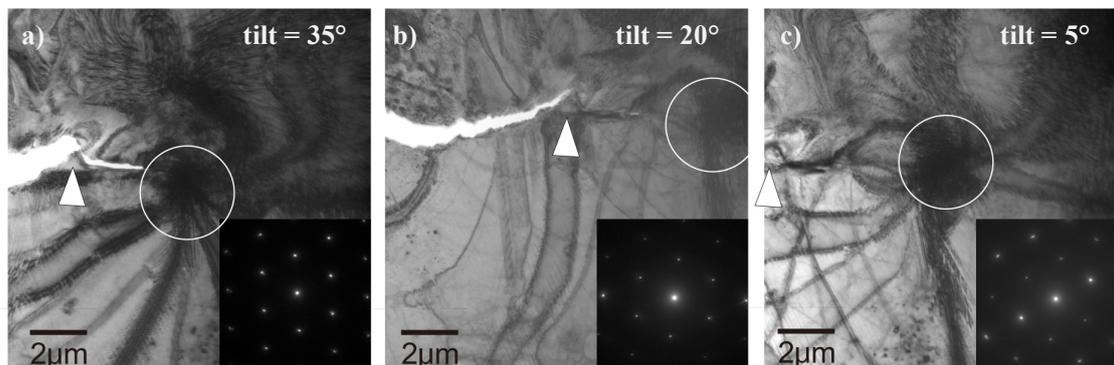


図 2.4 薄膜観察における試料の挙動

明視野像観察における 111 回折図形の取得例

図 2.4 に見られるように、観察輝度の増減に伴う場合である。この変化は繰り返し現れる動作であるため、磁場の変化に伴うものであるとすれば、材料特性としては非常に興味深い。

観察において問題となったのは、明視野で位置を定めた後、回折図形観察のため S.A.モードに切替えた場合に、試料の移動が見られることであった。モード変換と同時に瞬時に移動していると考えられた。観察モード切替えの場合はコンデンサレンズの励磁を伴うはずであるため、コンデンサレンズによるプローブの最大電流値が生み出す磁場を、アンペア周回積分公式に当てはめて見積もった。

$$\Delta B = \frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \frac{I}{r^2} \cdot \sin\theta \cdot \Delta l$$

より、絞られた電子線の周囲 100nm の位置では

$$B = \frac{\mu_0}{2\pi} \cdot \frac{I}{a} = \frac{4\pi \times 10^{-7}}{2\pi} \cdot \frac{10(\mu A)}{100(nm)}$$

より、約 0.02mT の磁場が生じる。

輝度調整のためにコンデンサレンズ電流を変えると照射角度が変わるため、固定絞りに入るトータルの電流量は増減するが、それでも対物レンズの励磁より影響が大きいとは考えられない。観察の Zoom モードから SA モードに変える時に最も考えられる要因は、対物レンズ以下のレンズ系電流がトータルで変化する事が挙げられる。このことが試料上での漏れ磁場を比較的大きく変化させているのではないかと考えられる。

2.3.2 111 回折図形を用いた結晶構造の記述

111 回折図形を用いて結晶構造を記述するために、回折図形と結晶基本格子の関係を考えた(モデルと計算の詳細は Appendix に記す)。低温相のマルテンサイ

ト結晶を tetragonal(正方晶)または orthorhombic(斜方晶)と仮定し、基本格子軸の軸長 a 、 b 、 c について、 $a \leq b < c$ であるとする。この時 111 回折図形では、直接斑点 000 に最近接の 6 つの回折斑点のうち対称位置に現れる 2 つを結ぶ線分のなす 3 つの角度(θ_1 , θ_2 , θ_3)を用いて、 a 、 b 、 c は次式のように表される。

$$\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{\sin\theta_3 \cdot \cos\theta_1}{\sin\theta_1 \cdot \cos\theta_3}} \quad \dots \text{式 A.1}$$

$$\frac{b}{a} = \sqrt{\frac{\sin\theta_2 \cdot \cos\theta_1}{\sin\theta_1 \cdot \cos\theta_2}} \quad \dots \text{式 A.2}$$

ここで、 $a \leq b < c$ であれば θ_1 、 θ_2 、 θ_3 は時計回り[†]にならび、 $\theta_1 \leq \theta_2 < \theta_3$ となる。これにより、111 回折図形のみを撮影と解析によって結晶の基本格子軸比を知ることが出来る。この 111 回折図形は明視野に低倍率からみられるベンドコンターが三回対称に集合している点を観察することで比較的正確な方位からの観察を得ることが出来る事から、短時間の電子線の照射時間でデータ取得することが可能となる。

取得した 111 回折図形における中心角($\theta_1, \theta_2, \theta_3$)の読み取りの有効桁に関しては、Appendix の検証に従い、小数点以下 1 桁とした。それに対応させると基本格子軸の軸比を判別するために有効な最小単位はおよそ 0.002 程度となるため、有効数字は小数点以下 2 桁とした。観察におけるその都度の機器の調整による誤差

[†] 単位格子を $a \leq b < c$ と定義すると、 $\theta_1 \leq \theta_2 < \theta_3$ として θ_1 、 θ_2 、 θ_3 が時計回りの順に並んでいなければならない。これを 111 回折図形とした。回折図形上で $\theta_1 \leq \theta_2 < \theta_3$ の順が反時計回りに並ぶ場合は、111 回折図形を裏面から見た、 $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ 回折図形として区別する。マルテンサイトの局所結晶状態を単位格子の軸比として比較するため、このルール($1 \leq b/a < c/a$ として比較)を遵守する。 $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ 方位から観察したとするデータは、表中灰色の背景色で表す。(Appendix 1)

また、図 2.6 の様にオーステナイト相を表す場合は、同じ視野を比較したマルテンサイト相 (正方晶)の($\theta_1, \theta_2, \theta_3$)に対応する順で並べた。よってオーステナイトの場合は軸長 a 、 b 、 c の大小関係は保存されない場合がある。

も含んだ上で、軸比の値が 0.01 の違いを持てば異なる結晶として十分判別することが出来るとしたものである。本論文に記載するデータは、角度の計測値で小数点以下 2 桁、軸比の表記で小数点以下 3 桁まで表示した。

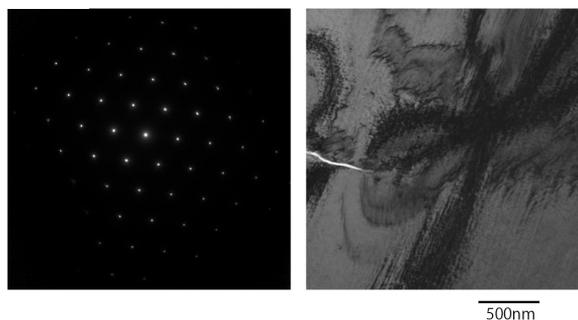
磁性の変化に対応する結晶構造の対応を特定するために、図 2.4 の視野を保持しながら、昇温実験を行ない、図 2.5 にそれぞれの温度における回折パターンと明視野像を示した。加熱による結晶構造の変化は試料台に取り付けた温度センサーの値が 350K を超えた時点で見られた。明視野像に示す割れの終端近傍の 3 本のベンドコンターの集中位置はほとんど動かず、111 回折図形が確認できた。昇温後室温に戻すと、明視野では明らかに元の結晶と同じ状態には戻らないが、回折図形では元と同じ状態に復帰している。

また、明視野を観察していくと、加熱に伴って試料に動きが見られるのは約 350K を超えたあたりからで、355K で取得した 111 回折図形を検証した。図 2.6 は同一視野における室温(300K)と 355K においてデータを取得した明視野像と 111 回折図形である。図中に示すように 111 回折図形で中心斑点近傍の回折斑点間角度($\theta_1, \theta_2, \theta_3$)を計測し、式 A.1、A.2 に当てはめて($b/a, c/a$)を算出する。これより 300K から 355K に昇温した時点で 1.22 の c 軸比であった結晶が 1.01 に変化している事がみられ、正方晶から立方晶への相変態がみられる。この温度は磁気測定で得た変態点より約 10K 低い。これらの例のように、材料の状態を表すためには、明視野像と対応する回折図形を共に示す必要がある。

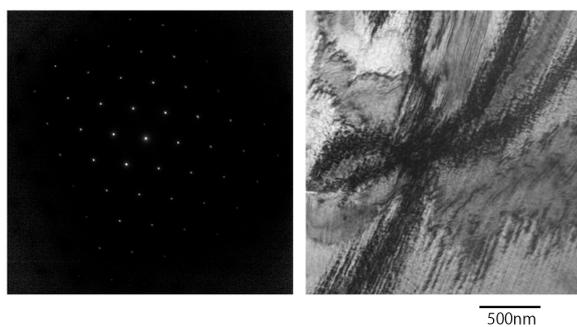
以上より、111 回折図形の解析は Ni-Mn-Ga 系合金の変形を記述することが出来る手法であり、最小の電子線照射量で局所状態を捉える事が出来る為、Ni-Mn-Ga 合金の構造解析に非常に適した手法であると考えられる。

第2章 Ni-Mn-Ga 合金 2M マルテンサイトの透過電子顕微鏡観察

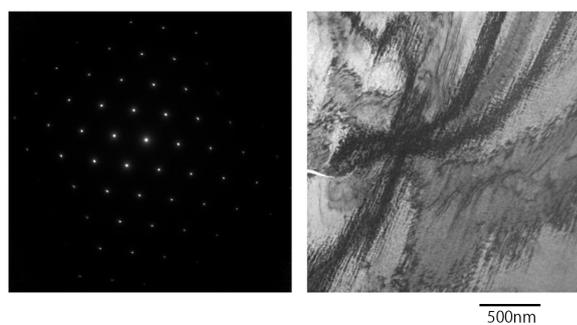
at 400K



at 380K



at 355K



at 300K

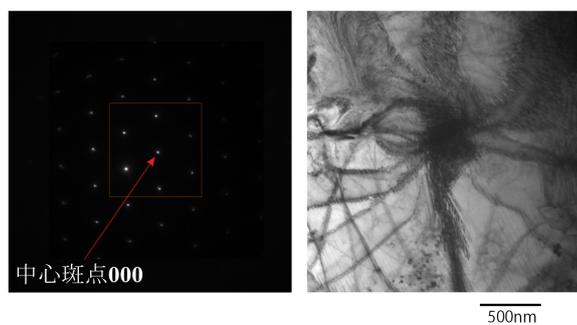
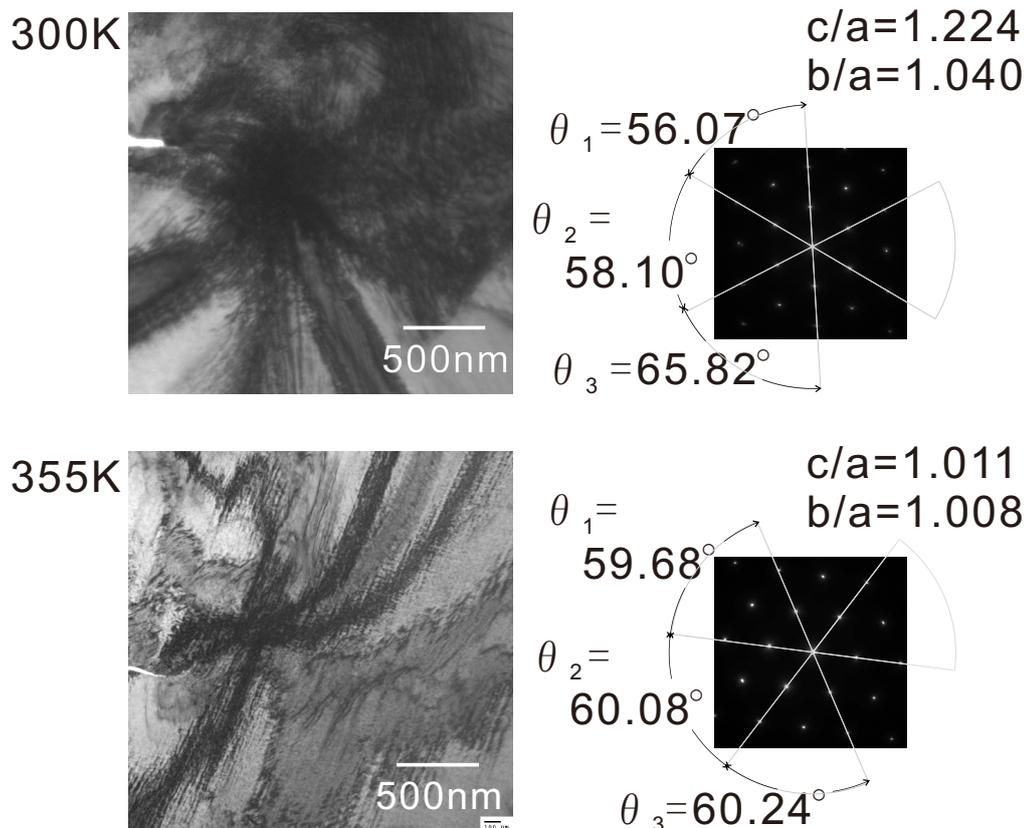


図 2.5 昇温における各温度での明視野像と対応する 111 回折図形



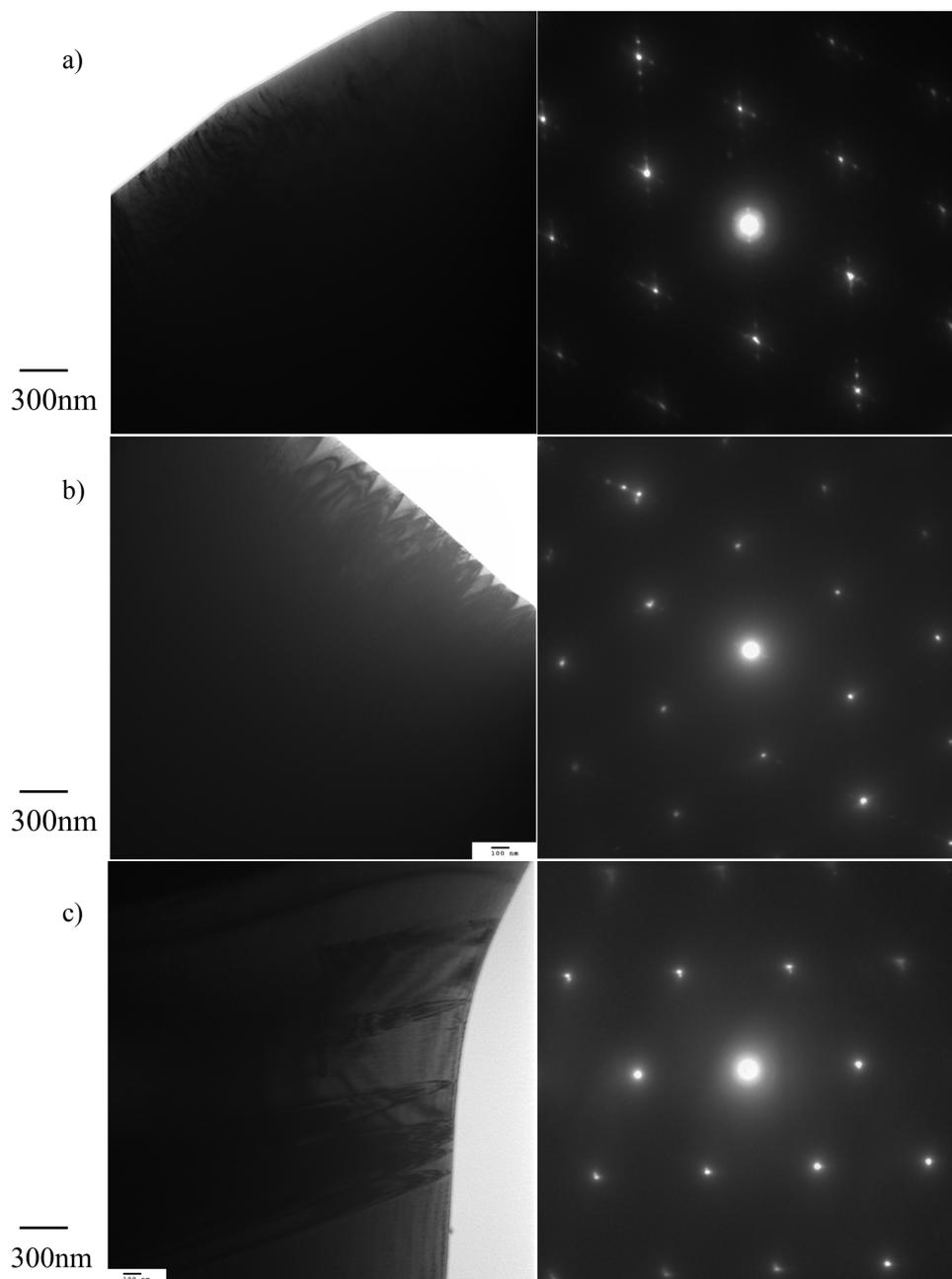
	θ_1	θ_2	θ_3	b/a	c/a
300K	56.07	58.10	65.82	1.040	1.224
355K	59.68	60.08	60.24	1.008	1.011

図 2.6 300K と 355K における明視野像と 111 回折図形

111 回折図形上で単位格子の軸比を求めるための主要な 3 つの回折斑点間角度 θ_1 、 θ_2 、 θ_3 の計測。355K で正方晶から立方晶への変化が見られる。

2.3.3 Ni_{55.5}Mn_{20.0}Ga_{24.5} 合金の TEM による局所構造解析

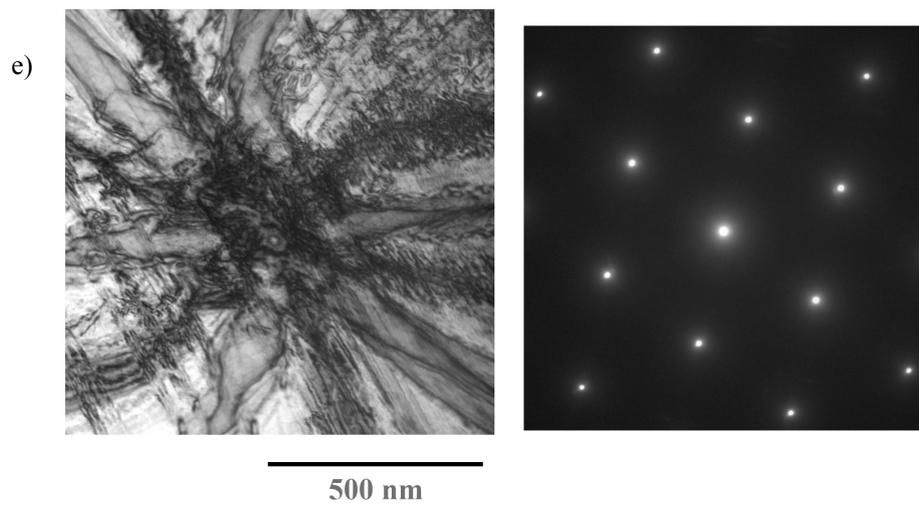
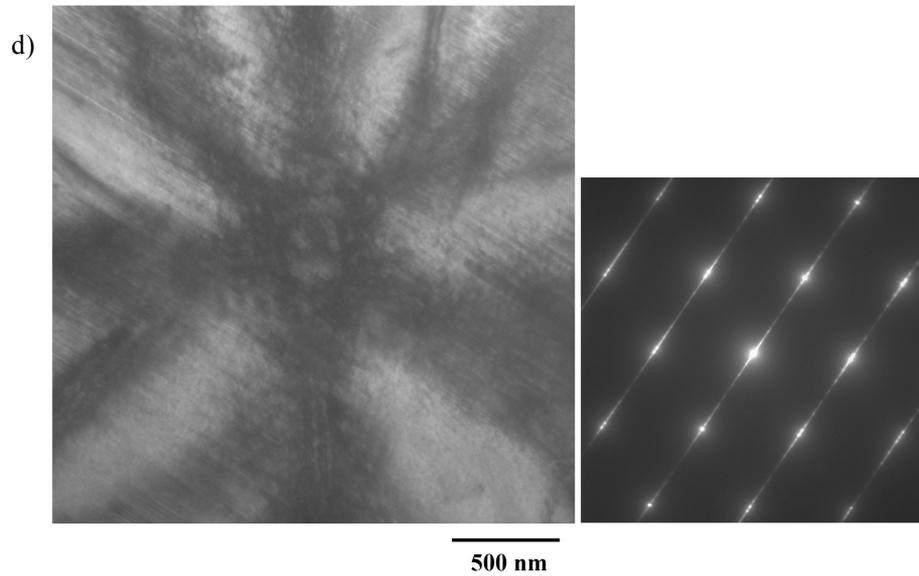
図 2.7 は Ni-Mn-Ga 合金の TEM 薄膜に現れる局所観察例である。すべての例で 111 回折図形を取得して考察した。a)~c)では試料が厚く、比較的自由に電子線の状態を変えても試料は移動しなかったが、最も強度の高い単位格子の回折



	θ_1	θ_2	θ_3		b/a	c/a
a)	58.70	58.98	62.31	179.990	1.006	1.076
b)	57.97	59.16	62.87	180.000	1.024	1.105
c)	57.01	57.08	65.91	180.000	1.001	1.205

図 2.7-1 111 回折像を用いた局所解析

111 回折図形の角度計測から求めた単位格子軸比



	θ_1	θ_2	θ_3		b/a	c/a
d) 7fold	57.35	59.70	62.94	179.990	1.047	1.120
e)	57.16	57.62	65.23	180.010	1.009	1.183

図 2.7-2 111 回折像を用いた局所解析

111 回折図形の角度計測から求めた単位格子軸比

反射(ファンダメンタル)に加えて、サテライト反射や方位の異なる弱い回折反射が見られ、単一結晶領域ではないことがうかがえる。

c)においても TEM 内で初期のコントラストに対して貫入様のコントラストに変化がみられ、回折図形にも視野内に存在する派生した微結晶からの回折が見られる。

d)と e)では通常の TEM 薄膜といえる部分を観察した。試料の変形後に静止した部分を選んで観察している。明視野では、左上から右下への線状のコントラストが見られるが、これは観察中に付加的に現れたものである。バンドコンターを階段状に分離していることから、層状構造に垂直な 180° 磁壁による step-effect が見られていると考えられる¹⁴。また d)を 111 回折図形として捉えると、向かい合う回折斑点($2\bar{2}0$ 系回折反射)のひと組に平行にファンダメンタルを7周期に分ける周期構造を表し、界面は 110 面に平行であることが分かる。e)では生じた平行線状のコントラストに垂直な周期構造は見られず、生じた界面は観察方位に平行ではないことが判る。また a)~b)の明視野像では、くさび形によるとみられる先端形状を持つ事がみられた。次の c)の観察位置では観察中に母相から派生した組織が見られる。そのパターンは a)と b)の試料エッジ形状よりはくさび形が細長くなっている。a)、b)と c)では、マルテンサイト組織として母相から派生した同等の組織が貫入し、くさび形のコントラストとなっていると考えられる。これらの派生した組織も含めた解析は次章に譲る。

図 2.7 の回折図形から基本格子の状態を求めてみる。111 軸回りの回折斑点間角度($\theta_1, \theta_2, \theta_3$)の並びから $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ 方位からの観察と分類し、 $a \leq b < c$ となるよう軸比を算出し、比較している。この時、b)と d)は c/a 軸比が 1.11、1.12、 b/a 軸比がそれぞれ 1.02、1.05 であり、図 1.4b において K. Inoue らによって室温での存在を予測された orthorhombic 結晶(短軸約 5.4\AA 、 b 軸約 5.8\AA 、長軸約 6.2\AA 、 c/a 軸比

約 1.15、 b/a 軸比約 1.07)として分類される結晶構造であると考えられる。

7fold の周期構造を示す部分は回折強度の高い基本回折反射(ファンダメンタル)から軸比を求めた。7fold の周期構造は $\text{Ni}_{55.5}\text{Mn}_{20.0}\text{Ga}_{24.5}$ 合金組成の価電子濃度近傍でもみられる¹⁵ため、本論文で定義した斜方晶単位格子から Lanska らの示す 14M マルテンサイトと同様の単斜晶単位格子に座標を変換して確認すると、 $b/a=0.95$ 、 $c/a=0.89$ となり、この部分では 14M マルテンサイトが生じていることが判る。このように薄膜化に伴う表面自由度の増加に伴う変形、あるいは試料組成が局所的に異なる事なども考えられる。

これらの図 2.7 の明視野像のコントラストは明視野観察初期には、その大部分が確認されなかった組織である。TEM 観察用に単孔を設けた状態で薄膜化した部分が観察されるが、試料作成時の状態に対して後発的に生じた状態変化や 2 次結晶を含んでいると考えられる。図 2.8 には実際に使用した試料の TEM 観察

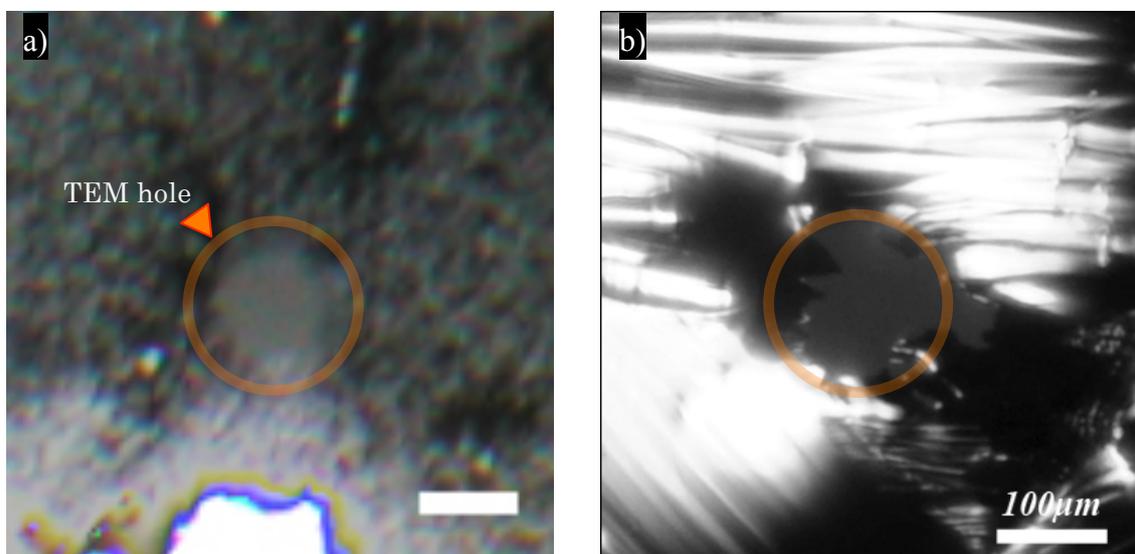


図 2.8 光学顕微鏡による試料状態と TEM 観察用小孔の比較

a) 観察用の単孔(TEM hole:赤丸)の初期状態

b) 観察後の単孔(TEM hole:赤丸)の状態

(下部白い部分は金属面の反射による白飛び、スケールバーは $100\mu\text{m}$)

前後の状態を、光学顕微鏡で観察した例である。観察後の試料には作製当初の観察用の TEM ホールは形状が崩れて大きく広がり、平滑なエッジは消失している。これらのように本章で行われた TEM 観察は、観察された構造の大部分が TEM 観察をすることによって生じる状態の変化であると言わざるを得ない。しかしながら、切り出した試料の持つ構造的な特徴もあるはずであり、この問題を解決することが最重要課題であると考えられる。

図 2.9 は試料中で、非常に厚膜である部分に見られる平行線状の組織とそれに重なる貫入していると思われるレンズ状(くさび形)組織である。結晶を透過するまで輝度を上げていくと貫入組織の一部が動き始めた。ビデオカメラの特性か

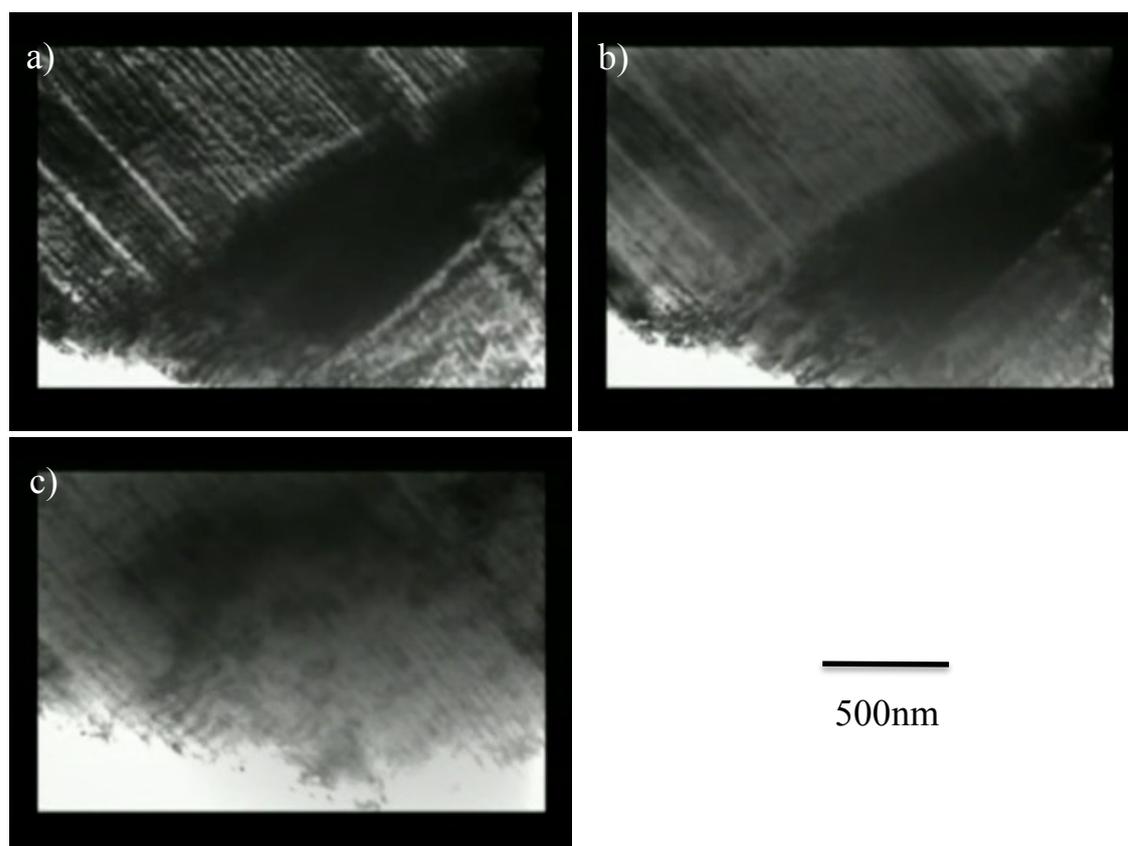


図 2.9 結晶中に見られる線状組織中に貫入したレンズ状組織の変化
コンデンサレンズの可変のみでレンズ状組織は分解し、消滅した。

ら、解像度は非常に悪いデータとなっているが、a)では、平行線状のコントラストが見られる結晶組織にレンズ状(くさび形)組織が貫入している組織が見られた。この状態でコンデンサレンズを励磁し、輝度を上げたところ、b)に見られるように、貫入組織としたレンズ状の部分が、端から枠線がはがれるように分離していく様子が観察された。そして最終的にc)に見られるように、元から見られていた平行線状の組織のみが残った。TEM 試料エッジに見られるレンズ状(くさび形)のコントラスト、および平行線状のコントラストは、合金の変態に深く関わるものである事を示唆している。

これらのことから、試料を厚く成形することで安定的な TEM 観察が可能となるという考察、さらに結晶中に見られるくさび形の貫入組織や平行線状のコントラストが結晶の変形に重要であることが考察された。これらの組織の安定的な解析を行うことが、結晶の変態挙動に重要である事が示唆された。

2.3.4 TEM out-focus 法による Lorentz 像の観察

比較的厚膜の組織に対して見られたくさび形、あるいは平行線状の組織は結晶の変形に深く関わるものであった。これらのコントラストに対し、磁区がどのように対応するかを検証する必要があると考えた。

磁区の観察にはトップエントリー型の H-9000 型 TEM を用いた out focus 法による Lorentz 像の観察を試みた。データ取得については、H-9000 型 TEM を 300keV で用い、試料台を対物レンズ磁場から離れる方向に out focus させ、像コントラストが白黒の 2 重線に分離する位置で観察を行った。この時、必要な移動量が比較的大きく、対物レンズに近づくのを嫌って、機器の制限上ピント位置から下方にしか out focus することが出来なかった。H-9000 型 TEM では、電子線の収束度が高くレンズ磁場も大きいため、変形によって自発的な試料破壊が見ら

れる。out focus 法による Lorentz 像での磁壁の観察は focus 位置から上下2方向に out focus したときに、白黒の2重線が逆転することを確認せねばならず、今回は厳密には正当な評価とはなっていない。磁壁の評価の参考とする

試料の倍率については、out focus に伴って表示から大きく狂うことになる為、補正を行わねばならない。このために Lorentz 像を観察した部位を、H-800 型 TEM を用いて等価な位置を観察し、スケールの補正を行った。

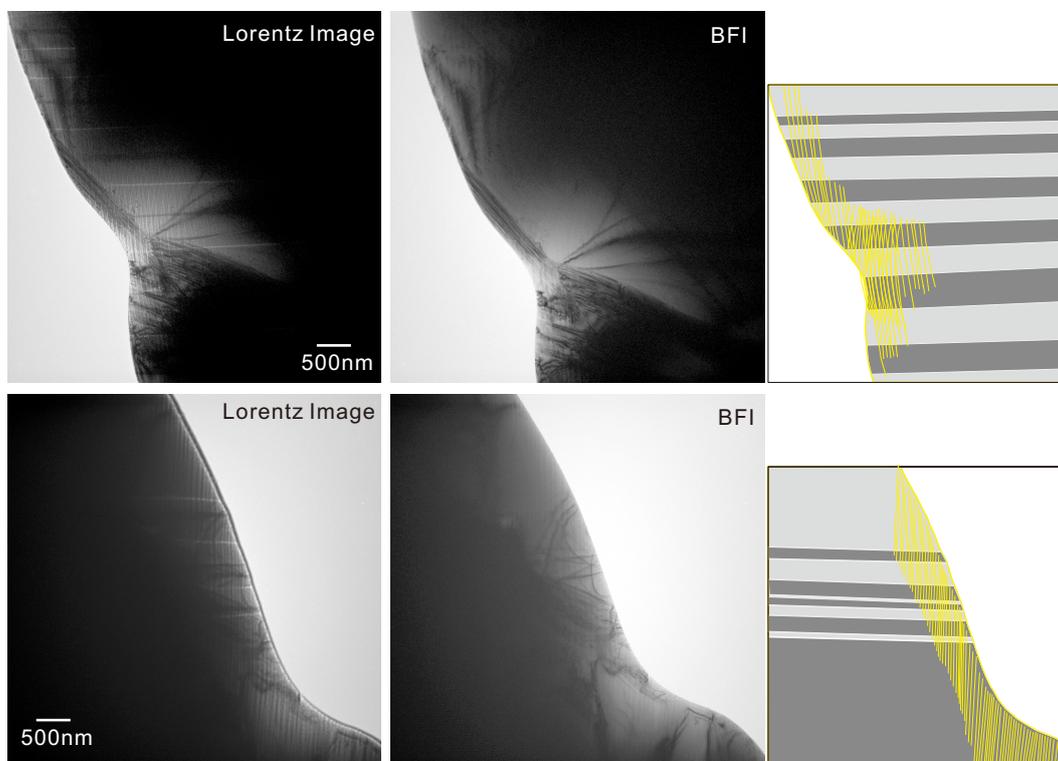


図 2.10 H9000 型 FE-TEM を用いた out focus 法による Lorentz 像と H-800 型 TEM による明視野像(BFI)、及び磁区を複写したモデル図(右端)

図 2.10、図 2.11 は得られた Lorentz 像と明視野像 (BFI : Bright Field Image) を等倍率となるようにマッチングを行い、比較して示したものである。図の上下段は、TEM 試料ホルルの相対する両側で観察した例である。明視野像から結晶

組織を表すと見られるコントラストが確認できる。モデル図中に黄色で描いた線は結晶組織に対応する Lorentz 像上のコントラストを示し、組織に対応した磁区の存在と予測できる。この黄色線で示したコントラストに加えて、グレーの色分けで示した領域の両端にもコントラストの逆転した線が観察され、明確に磁区を表す領域の両端で反転したコントラストと考えられる。試料位置の上下反転に対する磁壁コントラストの反転は見られないが、この out focus 位置で磁区を観察で出来ていると考えられる。しかしながら out focus の為にワーキングディスタンスを大きくとるため倍率が上がらず、黄色で示したコントラストの交代が磁壁に対応するか否かは確認できなかった。ここでは Lorentz 像の観察に於いては、試料に対してレンズ磁場が影響しないことを条件とするため、対物鏡と試料位置の距離(ワーキングディスタンス)が長くなり、また電界レンズの励磁を押さえるために電子線の絞り込みが難しく、倍率を 5000 倍から上に上げることが難しいと結論づける。

図 2.11 では試料内陸部に出来た厚膜透過部分を用いて観察した明視野像と Lorentz 像である。磁壁コントラストらしきデータが得られており、中央部と左上方の領域で明視野像に現れるコントラストと比較的よく対応している。しかしながら Lorentz 像に見られる領域を反転したコントラストの線が囲むというイメージでは無く、組織に対応して反転コントラストが現れている。磁壁のコントラストを示すためにはもう少し倍率を上げる必要があり、磁性が交代した領域の連続を示すのみである。右下方については明視野コントラストと対応せず、波打つような形状の領域が見られ、その領域の両端は反転したコントラストで囲まれている。これらの結果からは、試料位置では複雑な磁場が存在すると考えられ、必ずしも組織に対応した磁区が発生しているとは言えず、また手法

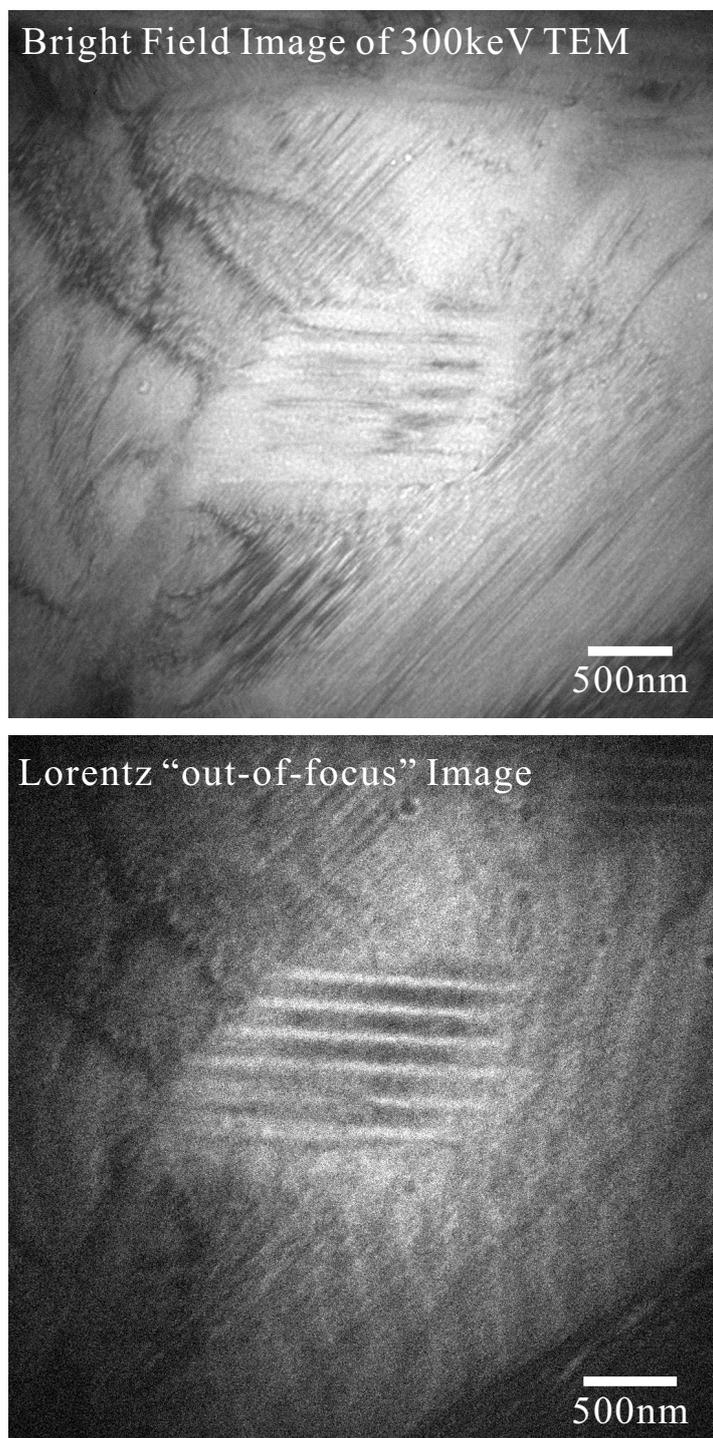


図 2.11 H-800 型 TEM による明視野像と H9000 型 FE-TEM を用いた out focus 法による Lorentz 像の比較②

上の問題で厳密に磁壁を確認できたとも言えない。前節と同じく、厚膜試料の作製と、正確な方位付けに基づいた結晶解析が必要であると考えられる。また、厚膜部を低電子線照射で観察する必要があるため、撮影感度の増加など機器上の工夫も課題として得られた。

2.4 節 まとめ

本研究で用いた $\text{Ni}_{55.5}\text{Mn}_{20.0}\text{Ga}_{24.5}$ 合金は 365K において 2M マルテンサイトへと変態することを確認した。生じる 2M マルテンサイトを TEM 観察する際に、試料の状態の変化に伴い試料の位置の変位、変形、変態点の変化などが生じることを確認した。観察に見られる試料の変形は、観察モード切替えに伴う試料位置へのレンズ磁場の変動のためと推察する。

観察において電子線照射時間の低減が最も重要とし、ベンドコンターを利用し低倍率低照度で取得可能な<111>方向からの回折図形を用い、局所結晶の単位格子の軸比を解析的に導出する方法を考案した。Appendix でその数値的な評価を行い、111 回折図形上の角度の読み値を 0.1° まで有効とすると、軸比で約 0.01 程度の違いを判別することに問題は無いため、111 回折図形を用いた構造解析は、結晶の単位格子の軸比の違いを数%の精度で記述することが出来るとした。Ni-Mn-Ga 合金の母相-2M マルテンサイト相変態の解析をはじめとする、局所構造解析に有効である事を見いだした。

この結果、2M マルテンサイトの軸比は観察場所によって変化していることを明らかにした。

TEM 内にビデオカメラを導入することで、観察輝度(試料磁場)の変化に伴っ

て結晶に見られるレンズ状(くさび形)の枠線が重なったようなコントラストが分離し、平行線状のコントラストに吸収されるように移動・消滅することが観察された。これらが試料の変形に重要な関係を持つこと、および試料の厚膜部で、結晶の変化がゆっくりと見いだせることを確認した。安定的な TEM 観察には結晶試料の厚膜化が有効であると考察し、さらにそこに現れる平行線状またはレンズ(くさび)状に見える組織コントラストの解析を行うことは重要であると考え、3章の課題とする。

Appendix 1 逆格子空間と 111 回折像図形

はじめに Ni₂MnGa 化学量論組成で Ni:Mn:Ga=2:1:1 と考えた場合の高温相(L2₁ 構造)について記述する。L2₁ 構造は各原子種が 4 つの面心格子をそれぞれ一つずつ占有するため、単位胞中の原子位置は、以下のようなになる。

Ni(1)サイト	000	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$	$\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$	$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$
Mn サイト	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$
Ni(2)サイト	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	$11\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}1$	$\frac{1}{2}11$
Ga サイト	$\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$	$\frac{5}{4}\frac{5}{4}\frac{3}{4}$	$\frac{5}{4}\frac{3}{4}\frac{5}{4}$	$\frac{3}{4}\frac{5}{4}\frac{5}{4}$

よって、回折斑点の消滅を決める構造因子は

$$F(hkl) = \sum_j f_j e^{i2\pi(hu_j + kv_j + lw_j)}$$

で与えられる。このとき j は単位胞に含まれる原子種を表し、 (u_j, v_j, w_j) は原子種の並進位置を表す。 f_j は j 原子の原子散乱因子である。1 原子に属する電子雲が回折を起こすとし、位置ベクトル \mathbf{r} とした位置にある微小体積 dV 部分で散乱された回折波の強度(振幅)は \mathbf{r} 位置での電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ に比例すると考え、それらを全空間に渡って積分したものが散乱波の全振幅 f となる。

$$f = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{r} \cdot \Delta \mathbf{k}) dV \text{ と表されるものである。}$$

原子種に Ni、Mn、Ga の区別を与え、それぞれの並進を代入して整理すると、

$$F(hkl) = \sum_{Ni} f_{Ni} e^{i2\pi(hu_{Ni} + kv_{Ni} + lw_{Ni})} + \sum_{Mn} f_{Mn} e^{i2\pi(hu_{Mn} + kv_{Mn} + lw_{Mn})} + \sum_{Ga} f_{Ga} e^{i2\pi(hu_{Ga} + kv_{Ga} + lw_{Ga})}$$

$$= \left(1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(l+h)}\right) \left[f_{Ni} \left(1 + e^{i\pi(h+k+l)}\right) + f_{Mn} e^{i\pi\left(\frac{h+k+l}{2}\right)} + f_{Ga} e^{i\pi(h+k+l)} e^{i\pi\left(\frac{h+k+l}{2}\right)} \right]$$

となる。オイラーの公式から、回折反射の指数 h 、 k 、 l で条件分けし、

- ① h 、 k 、 l のうち一つだけが奇数、または一つだけが偶数である場合、

$$F(100) = F(110) = 0$$

となり、回折斑点は現れない。

- ② h 、 k 、 l がいずれも奇数である場合、

$$F(111) = \left| 4(f_{Mn} - f_{Ga}) \right|$$

の極小の輝点が現れる。

- ③ h 、 k 、 l がいずれも偶数である場合

- ③-1. $\frac{h+k+l}{2}$ が奇数である場合、

$$F(222) = \left| 4(2f_{Ni} - f_{Mn} - f_{Ga}) \right|$$

の小さな輝点が現れる。

- ③-2. $\frac{h+k+l}{2}$ が偶数である場合、

$$F(220) = \left| 4(2f_{Ni} + f_{Mn} + f_{Ga}) \right|$$

の最大の輝点が現れる。

今回の実験では回折斑点の輝度を定量化することは出来ないが、Mn と Ga の元素の配列の区別が乱れた分だけ、②の場合の回折強度が小さくなる事が判る。

この結晶系が相変態した時、基本格子の原子並びは変わらずに、単位格子軸の c 軸が 1.2 倍に伸びた低温相(マルテンサイト相)に相転移すると考える。このとき、

構造因子には格子に対して指数で与えられた原子位置 hkl のみが影響するため、滅則はそのまま引き継がれ、逆格子の軸長のみが変化する。

よって Ni-Mn-Ga 合金系において、面指数 hkl がいずれも奇数である場合またはがいずれも偶数である場合のみ回折斑点が輝度を持ち、 hkl のうち一つだけが奇数、または一つだけが偶数だった場合には回折斑点は生じない。

これを逆格子空間のモデル図として直接斑点 000 近傍を描いたものが図 ap.1.1 となる。これは orthorhombic 結晶を考慮して描かれたもので、結晶系を $a \leq b < c$ 、 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ である正方晶と仮定した逆格子空間である。3つの逆格子ベクトル a^* 、

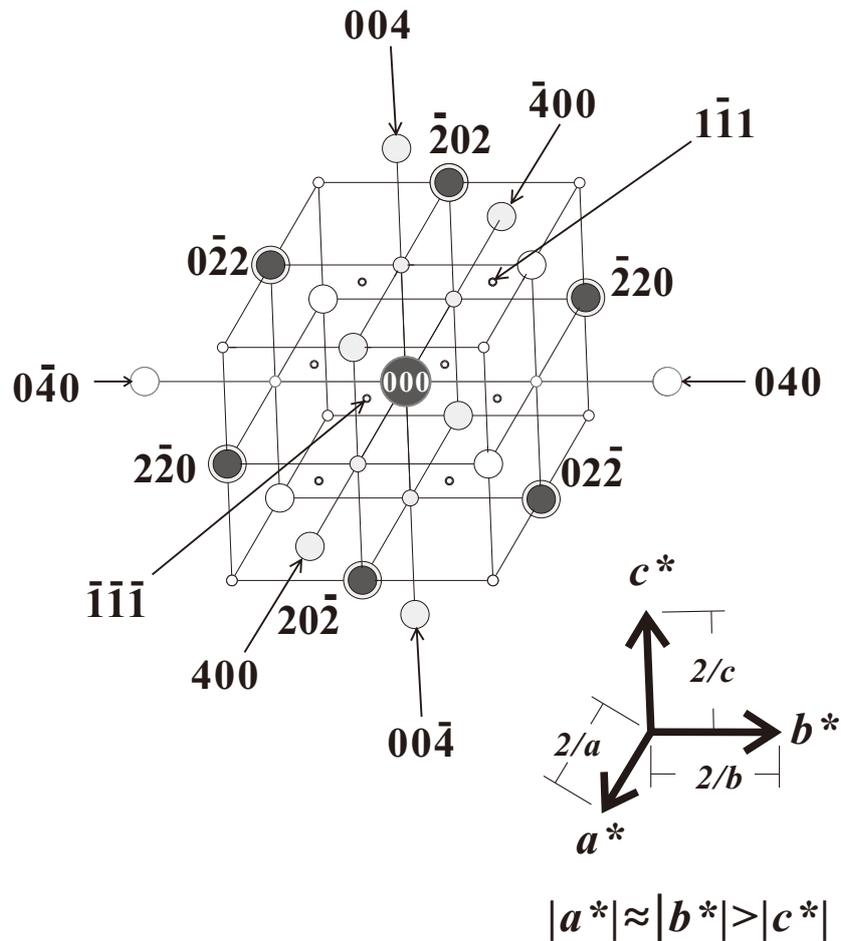


図 ap. 1.1 Ni-Mn-Ga マルテンサイト相に対応する逆格子空間と回折斑点

黒丸は 111 方位の電子線入射に対応して現れる回折斑点

b^* 、 c^* が互いに直角に交わり、逆格子の軸長は逆格子の式に従い軸比が $1/a$ 、 $1/b$ 、 $1/c$ になることを示している。図 ap.1.1 に描かれている逆格子空間のサイズはそれぞれ 3 つの逆格子単位ベクトルの正負 2 倍の空間で、各格子軸上のみ正負 4 単位の格子点迄描いている。格子点における丸は構造因子に対応した、格子点に現れる輝点強度をモデル化し大きさを変えている。逆格子空間に対して[111] 方位から電子線を入射させる時、[111]を晶帯軸とする面系(各面の指数と 111 ベクトルとの内積が 0 となる面)からの反射に回折強度が得られる。それらの中で最も面間隔の小さいものが中心斑点 000 の最近接位置に現れ、図 ap.1.1 のモデル図中の黒丸位置に対応して現れる回折斑点である。

黒丸の格子点は 220 回折斑点に等価な反射であり、逆格子への入射電子線を 111 方位と指数付けすると、111 回折図形に現れる回折斑点はダイレクトビーム周囲に時計回りに $20\bar{2}$ 、 $2\bar{2}0$ 、 $0\bar{2}2$ 、 $\bar{2}02$ 、 $\bar{2}20$ 、 $02\bar{2}$ の各反射が並ぶ。Ni-Mn-Ga 系合金 2M マルテンサイトにおいてこれより面間隔が小さい回折斑点は存在しない。斜方晶をモデルとしたのは、簡単のため軸の交差をすべて 90° と考えた上で、各単位格子軸の長さの関係を一般化するためである。

111 回折図形に現れる、中心斑点 000 に最近接の回折斑点が描く六角形を考える。高温相の $L2_1$ 構造の場合では、立方晶であるため[111]軸回りについて 3 回対称であり、現れる 6 つの回折斑点は正六角形の頂角上に配置されるように並ぶ。合金がマルテンサイトに変態し、立方晶から正方晶に(単位胞(ユニットセル)が立方体から直方体に変った場合でも 111 回折図形の格子点は同一平面上に現れるが、正六角形の頂角上に現れていた回折斑点は近傍にずれて観察される。このとき 6 つの回折斑点を結ぶと、歪んだ六角形が描かれる。

単位格子のそれぞれの軸長に対応させ、回折斑点間の角度を定義したモデル図が図 ap.1.2 である。111 回折図形上には、図 ap.1.2 下段のように六角形の頂角上に回折斑点が現れ、指数付けできる。単位格子の軸の長さを $a \leq b < c$ と仮定しているため、中心斑点に対して隣り合う回折斑点が張る中心角度のうち最小となるのは $20\bar{2}-\bar{2}20$ (または $\bar{2}02-\bar{2}20$) 回折斑点間の中心角であり、最大となるのは $0\bar{2}2-\bar{2}02$ (または $0\bar{2}2-20\bar{2}$) 回折斑点間の中心角である。この最小の中心角を θ_1 とし、最大の中心角を θ_3 とする。そのため 111 方位から見た場合、時計回りに $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ が並ぶことがルールとなり、 $\theta_1 \leq \theta_2 < \theta_3$ 、つまり回折斑点の張る中心角が時計回りに大きさの昇順(小→中→大→小の並び)で現れている回折図形を 111 回折図形と呼ぶこととする。回折斑点の張る中心角が時計回りに大中小の降順、つまり反時計回りに昇順で並ぶ場合を $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ 回折図形であるとし、区別して考える。回折図形上では $(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$ を裏面からの観察に置き換えても軸長に

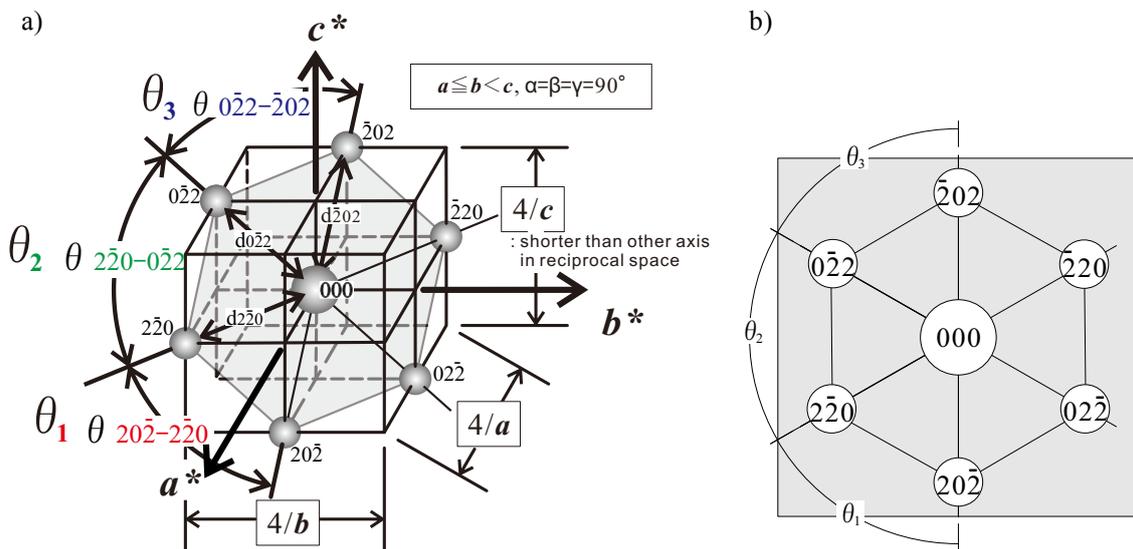


図 ap.1.2 正方晶における逆格子空間と単位格子の軸長との関係、
 および 111 回折図形上に出現する回折斑点

は変化はないが、111 方位観察軸回りの中心角度のローテーションルールを守らないと $a \leq b < c$ の結果が得られず、 b 軸比が c 軸比に影響するため c 軸比の値が大きく変わり、比較検討において支障があるためである。一連の観察で最初に、マルテンサイト相を構成する結晶の基準とする視野に、単位格子軸を $a \leq b < c$ として座標を確定することとする。

そこから連続した変化・対応を定義していく場合には 111 と $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ 方位の区別し、明視野像を用いて基準とした軸方向に対応する軸がどのように変わるかを考慮し、検証する。逆に独立した視野同士で単位格子の軸比の比較などを問題とする場合は、常に裏面から $(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$ が時計回りに小中大と並べて計測し、付表に記することとする。さらにデータに付記する表では、 $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ 方位からの観察であったものを裏面からの計測として 111 方位に置き換えたデータはグレーのバックグラウンドで表す。

以上を 2 章 Appendix の基礎的な定義とし、座標を固定する。この様に観察された回折図形に対して回折斑点間の角度を基準として座標を定め、111 回折図形における回折斑点間の角度の計測から、対応する領域の単位格子軸比を計測することが出来る。

orthorhombic 単位格子の 2 つの面 $(h_1k_1l_1)$ と $(h_2k_2l_2)$ がなす角度の余弦(θ)は格子定数(a, b, c)を用いて

$$\cos\theta = \frac{(h_1h_2/a^2 + k_1k_2/b^2 + l_1l_2/c^2)}{\{(h_1/a)^2 + (k_1/b)^2 + (l_1/c)^2\} \cdot \{(h_2/a)^2 + (k_2/b)^2 + (l_2/c)^2\}}$$

となる。 θ_1 は $20\bar{2}$ と $2\bar{2}0$ 回折斑点間の中心角、 θ_2 は $2\bar{2}0$ と $0\bar{2}2$ 回折斑点間の中心角、そして θ_3 は $0\bar{2}2$ と $\bar{2}02$ 回折斑点間の中心角として、 $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ についての 3 つの方程式を解く形で c/a と b/a の値を決めることが出来る。この時、

$$\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{\sin\theta_3 \cdot \cos\theta_1}{\sin\theta_1 \cdot \cos\theta_3}} \quad \dots \text{式 A.1}$$

$$\frac{b}{a} = \sqrt{\frac{\sin\theta_2 \cdot \cos\theta_1}{\sin\theta_1 \cdot \cos\theta_2}} \quad \dots \text{式 A.2}$$

となる。これにより、111 回折図形を計測することで結晶の基本格子軸比を知ることが出来る。

本手法では、低倍率からみられるベンドコンターが三回対称に集合している点から回折図形を得ることで、111 回折図形を得ることが出来る。つまり低倍率のまま方位セッティングを行う事で試料に対する電子線照射を極力減じ、試料の状態を最小の電子線照射で得ることが出来ると考えた。また、次章では本手法によって双晶構造に見られる僅かな違いを議論した。そのために、回折図形から読み取れる結晶構造の数値的な精度を、次節で検証する。

Appendix 2 TEM-111 回折図形での構造解析精度の検証

本実験では TEM 回折図形を計測することによって、局所的な構造解析を行う事を目的とする。元来、電子顕微鏡はその波長の短さから回折角度が非常に小さく、重なり合う複数の回折現象をそれぞれ記述するための分解能は低いと考えられていた。通常の合金であれば、TEM による局所観察に加え、X 線による構造解析を行ってデータを補完することが常套手段である。しかしながら Ni-Mn-Ga 合金は非常に変形能が大きく、試料の状態によって単位格子の変形が考えられるため、観察と等価な試料で結晶構造のデータを解析することが必要と考える。そのため今回は、データとして得られた単位格子の軸比の計測を行う際のゆらぎを確認し、試料の変形、観察時のセッティングによるものかを検証することとした。

透過した電子線に対して完全な結晶であったとすると、コヒーレントな電子線による回折図形は直接斑点 000 の周囲に対称的な点の羅列によって表現される。しかしながら電子線のエネルギー的なゆらぎや結晶の不完全性によって引き起こされる実結晶における回折斑点の広がり是不可避である。対物絞りを小さくして、完全領域のみを捉えようとしてもピークは広がりを持つことになる。これは回折反射位置の中心の値を持つ完全な小結晶がわずかにずれて配向され、モザイク構造にモデル化される状態を呈しているためと考えられる。回折図形上のピークは理想的には円対称な輝度分布を持つ。それ故に代表値として回折斑点のピーク位置を回折反射の点として捉える。

本実験で用いた CCD では、回折図形は 51mm×51mm の CCD 上に約 2400 pixels × 2400 pixels のデータとして保存される。このとき 1 pixel の一辺は 21 μ m 程度である。実際の回折斑点の広がりを中心斑点に対する中心角で約 1°程度であり、

約 50 pixels×50pixels 程度の広がりを持つ。この CCD 上に $20\bar{2}$ 回折斑点と中心斑点 000 の距離は約 5.5mm で記録される[‡]。輝度の強度分布を円に見立て回折斑点の中心位置とするが、仮に回折斑点の広がりから、中心位置は±2 ピクセルの程度の範囲で読みとれるとする。図 ap.2.1 に示すように、中心斑点から 5.5mm 離れた位置にある赤ピクセルと、そこから 2 ピクセルずつ上方、そして後方に位置する 2 つの青ピクセルをモデルとして考える。赤ピクセルと後方に位置する青いピクセルとの角度差は

$$\tan^{-1}\left(\frac{2 \times 21(\mu\text{m})}{5.5(\text{mm})}\right) - \tan^{-1}\left(\frac{2 \times 21(\mu\text{m})}{5.5(\text{mm}) + 2 \times 21(\mu\text{m})}\right) = 0.0033\dots$$

となる。およそ 50pixels×50pixels で表される回折斑点の中心位置を選択する時の誤差は、ソフト上で計測される小数点以下 3 桁程度の計測までは位置データとして存在し、有意であると考えられる。

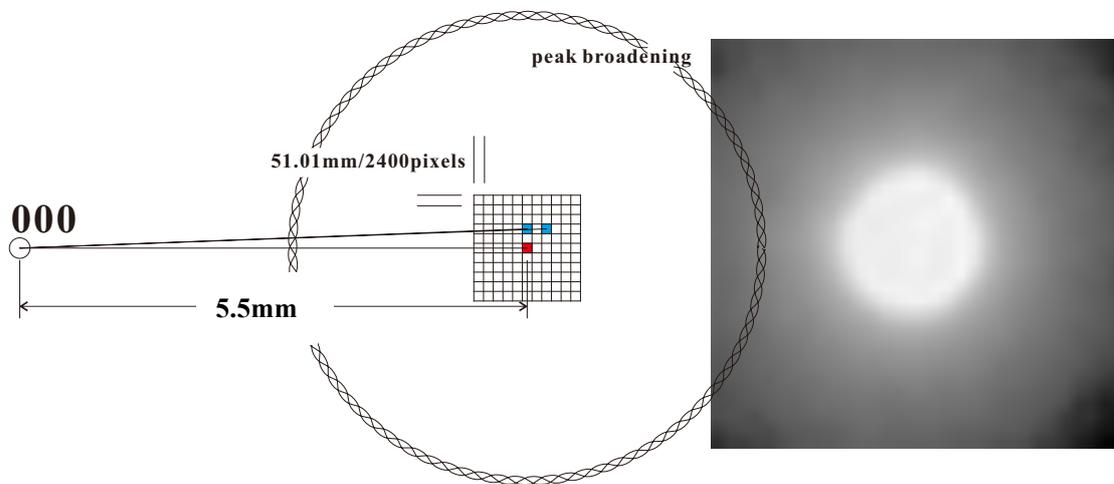


図 ap. 2.1 デジタルデータ上の回折斑点の広がりとピクセルのモデル図、
および標準的な回折斑点のピクセル分解

[‡] $a=5.56\text{\AA}$, $c/a=1.2$ の tetragonal で近似した場合、 $d_{202}=2.14\text{\AA}$ となる。よって、カメラ長 1.2m 加速電圧 200keV で $L \cdot \lambda = 11.832 \text{ mm} \cdot \text{\AA}$ である TEM では、中心斑点 000 と $20\bar{2}$ 回折斑点間の距離は約 5.5mm と計算できる。

計測ソフトは COREL Designer X5 の角度計測機能を用いる。ソフトはすでにおかれた線分、端点や中心点に対して強制的に一致させる機能を持つため、これを無効とし、かつ計測毎に基準線を引き直し、中心位置を決め直して計測を行う事で独立した計測とした。計測は各データに対してそれぞれ複数回行われ、平均値を算出する。これによって、計測された角度は合金の局所変形によるものか、あるいは観察時の試料と入射電子線の設定などの系統的な要因によるものかを検証する。図 ap. 2.1 の検証を踏まえて小数点以下 2 桁まで角度計測し、四捨五入により小数点以下 1 桁のデータとした。

標準試料として用意した結晶は Si (111) である。シリコンは変形しにくい結晶であり、立方晶である。よって Si (111) 試料に対して面ノルマルから電子線を入射させ 111 回折図形を得たならば、中心斑点の周囲に正六角形の頂角上に回折斑点が現れるはずである。この輝点間の中心角度を 60° とする。これを計測する場合にいかほどの読み値のゆらぎがあるかを検証し、本研究で考察した TEM による 111 回折図形上の回折斑点間の角度から、微細領域の結晶構造を記述する場合の精度を定める。

さらに観察時の電子線入射方位の偏向を取り入れた場合に回折図形と回折斑点間角度の計測のどのような影響を及ぼすかを検証した。これには Si (111) 標準試料に対し、ジャスト [111] 方位からの回折図形の輝点間角度を計測した値と、さらに [111] 方位周囲の 5 つの方位に電子線入射を僅かにずらした場合に得られた回折像の輝点間角度を計測し、算出される格子の軸比を比較した。TEM 観察における観察方位選定など、マニュアルでの設定に伴い生じる値のゆらぎを誤差として検討する。

標準試料は超高压電子顕微鏡センター(阪大 UHVEM)から供給された Si(111)

の TEM 用薄膜試料を用いた。読み取りにおける値のばらつきを持って角度計測の誤差とする。今回の実験の場合の各回折斑点の直径に対する中心角度は 1° 程度であることから、読み取りに関しては $1/10$ の 0.1° は読み取れると考える。算出される c/a 軸比と立方晶 Si における $c/a=1.00$ を比較し、その差をもって軸比の誤差とする。

得られた明視野像と 111 回折図形の結果を図 ap.2.2 に示した。本論同様に電子線入射に対して正確に垂直な部分を明視野像におけるバンドコンターから予測し、薄膜中良好な結晶部分から回折図形を得た。さらに図 ap.2.3 には人為的には起こりえない程度の大きな電子線の偏向 (回折図形上でバックグラウンドの明るさが、近傍の回折斑点を中心とするまで電子線入射を偏向)を与え、それに対して得られる回折図形を示し、解析を行った。これを系統誤差として取り入れ、観察条件によって結晶構造の記述が最大でどの程度の差を持つかを検証した。

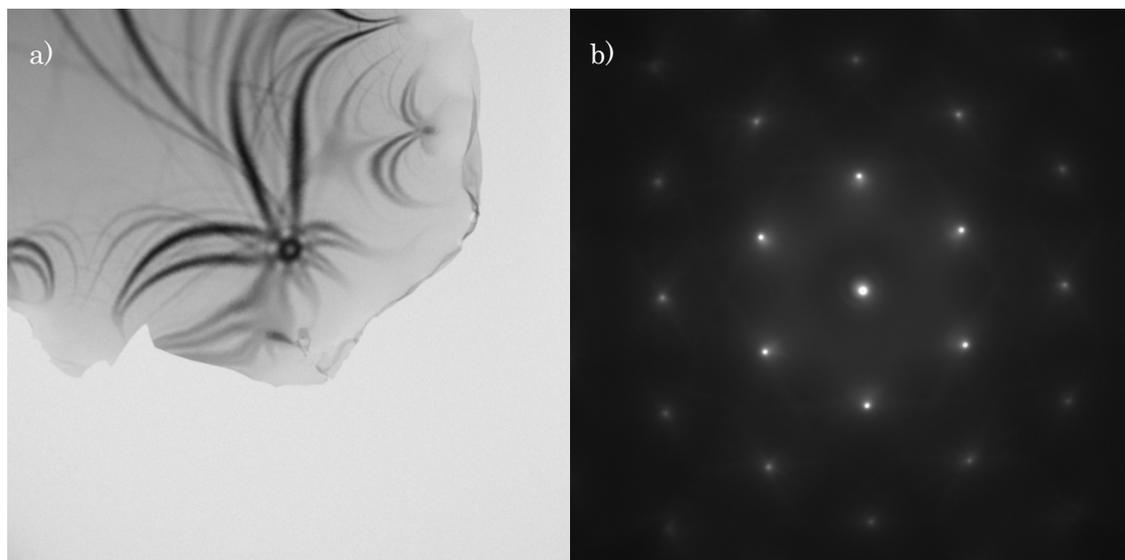


図 ap. 2.2 Si(111) 標準試料 : a) 観察部位の明視野像～バンドコンターの集合部分を観察位置とする。b) 111just 方位からの 111 回折図形

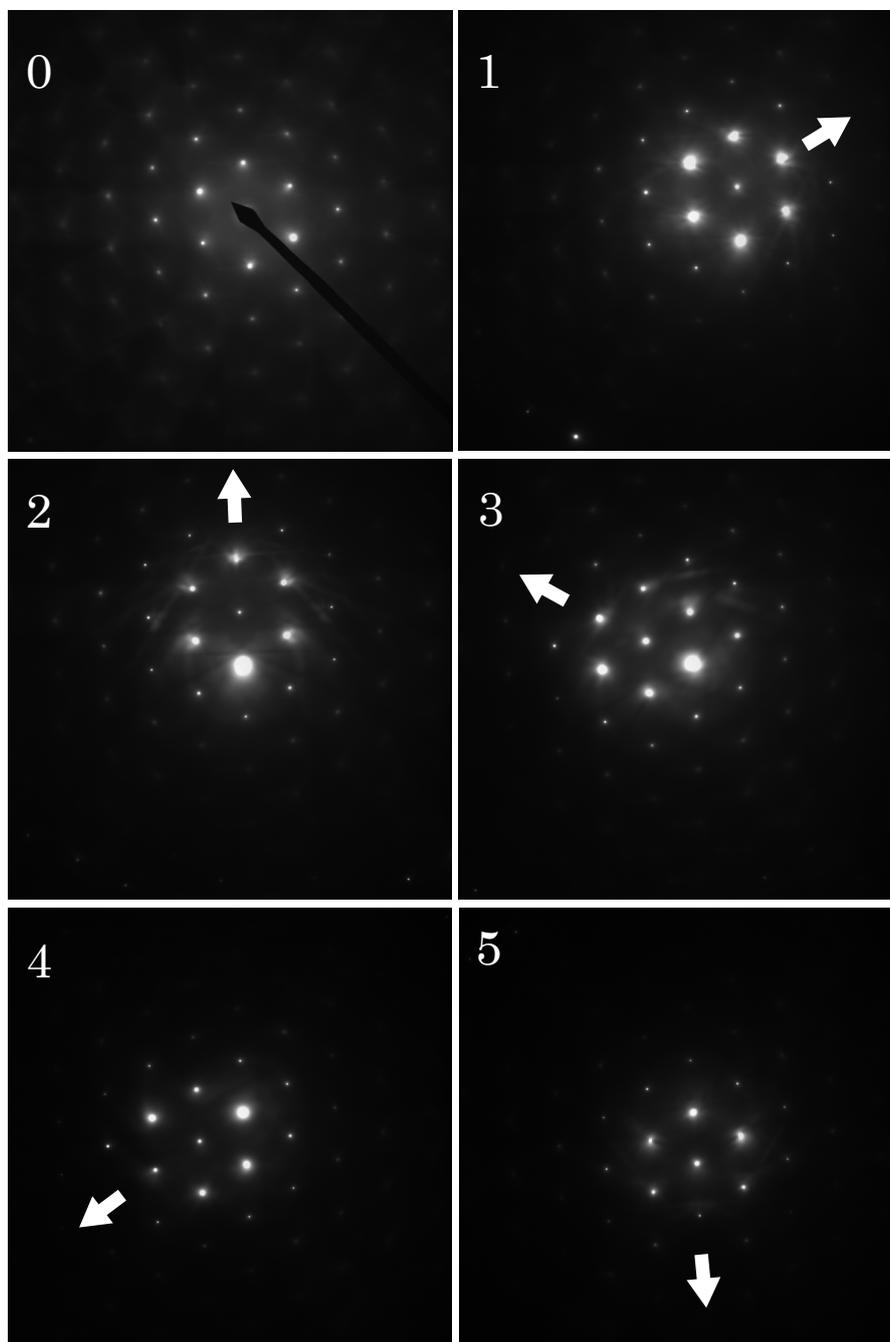


図 ap.2.3 Si(111) に対し電子線入射を垂直からわずかに偏向させた場合の 111 回折図形 (1~5 の回折図形は 0(図 ap. 2.2b))との比較
回折強度の分布がそれぞれ矢印の方位に 202 回折斑点一つ分(約 0.26°)偏向する。

計測の結果、角度の平均と軸比の値をまとめたものが表 ap.2.1 である。それぞれの回折像から算出された($\theta_1, \theta_2, \theta_3$)から軸比を計算し、値のゆらぎを検証した。この際に、角度の読み取りのばらつきは絶対値で 0.2° 以下という結論となった。検証のためのデータは 111 方位を周回するように電子線入射を偏光させており、その平均値として捉えた値が最も標準試料の値($c/a=b/a=1.00$)に近い値となる。それぞれの値と 1.00 との差が、機器設定と計測によって生じる誤差と考えた。

Si(111)の観察から得られた結果は、角度の読み取りとして $\pm 0.1^\circ$ の誤差を考慮すべきであるというものであった。仮に 0.1° の角度の読み値の変化に軸比の算出を対応させると、 $b \cong a$ 、 $c \cong 1.2 \times a$ の条件において、 c/a で ± 0.003 程度、 b/a で ± 0.004 程度の値の変化が見込まれる。その上で、回折図形の読み取り誤差に加え、TEMによる微細構造の観察条件(入射電子線の傾きなど、観察都度の系統

	θ_1	θ_2	θ_3		b/a	c/a
0	59.90	59.96	60.15		1.001	1.005
1	59.82	60.33	59.82		1.010	1.000
2	59.99	60.15	59.86		1.003	0.997
3	60.10	59.78	60.12		0.994	1.000
4	60.05	59.89	60.05		0.997	1.000
5	59.78	60.18	60.00		1.008	1.005

表 ap.2.1 図 ap2.3 上での電子線入射を 111 方位に設定した場合(0)と周囲に偏向した場合(1~5)の Si 111 回折図形の斑点間角度($\theta_1, \theta_2, \theta_3$)計測結果、および ($\theta_1, \theta_2, \theta_3$)の平均測定値と、算出した軸比 (標準値 $c/a=b/a=1.00$ と比較)

誤差)によって生じる誤差を含んだ場合でも、表 ap.2.1 より、 b/a 軸比、 c/a 軸比に生じる最大誤差は 0.008 および、0.005 であった。これらは共に 0.01 以下であると評価でき、軸比の有効桁を小数点以下 2 桁までとした。このことは 111 回折図形における解析では、結晶軸比の持つ 1%の違いを比較するに十分な信憑性を持つとする事の妥当性を示している。

以上より、本研究における TEM によってなされた 111 回折図形の角度の計測は小数点以下 2 桁、軸比の記述は小数点以下 3 桁めまでを記述することとする。有効桁数については角度の読み値で小数点以下 1 桁(0.1°)、軸比の比較においての有効数字は小数点以下 2 桁(0.01)とし、1%までの判別は可能であるとした。

参考文献

- ¹ A.N.Vasil'ev, A.D.Bozhko, V.V.Khovailo, I.E.Dikshtein, V.G.Shavrov, V.D.Buchelnikov, M.Matsumoto, S.Suzuki, T.Takagi, J.Tani: Physical Review **B 59** (1999) 1113, “Structural and magnetic phase transitions in shape-memory alloys $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ”
- ² N.Perov, A.Vasil'ev, M.Matsumoto, T.Takagi, J.Tani: Journal of Magnetism Society of Japan **23** (1999) 626, “Magnetic properties of $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ (shape memory alloys)”,
- ³ K.Inoue, Y.Yamaguchi, Y.Ishii, H.Yamauchi, T.Shishido: Materials Science Forum **539-543** (2007) pp. 3267, “Magnetic Field-Induced Martensitic Transformation of Heusler-type Ni_2MnGa System”
- ⁴ K.Inoue, Y.Yamaguchi, K.Ohsumi, K.Kusaka, T.Nakagawa: Materials Transactions **46-6** (2005) pp.1425, “Martensitic Transformation of $\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$ Single Crystal Observed by Synchrotron Radiation White X-Ray Diffraction”
- ⁵ K.Inoue, Y.Yamaguchi, Y.Ishii, H.Yamauchi, T.Shishido: Journal of the Physical Society of Japan **78-5** (2009) 054601 (6 Pages) “Magnetic-Field-Induced Martensitic Transformation of Off-Stoichiometric Single-Crystal Ni_2MnGa ”
- ⁶ B.Wedel, M.Suzuki, Y.Murakami, C.Wedel, T.Suzuki, D.Shindo, K.Itagaki: Journal of Alloys and Compounds **290** (1999) 137, “Low temperature crystal structure of Ni–Mn–Ga alloys”

- ⁷ V.A.Chernenko, C.Seguí, E.Cesari, J.Pons, V.V.Kokorin:
Physical Review **B 57** (1998) 2659,
“Sequence of martensitic transformations in Ni-Mn-Ga alloys”
- ⁸ V.A.Chernenko, E.Cesari, V.Khovailo, J.Pons, C.Seguí, T.Takagi:
Journal of Magnetism and Magnetic Materials **290–291** (2005) 871,
“Intermartensitic phase transformations in Ni–Mn–Ga studied under magnetic field”
- ⁹ V.A.Chernenko, V.A.L’vov, S.Bbesseghini, Y.Murakami:
Scripta Materialia **55** (2006) 307,
“Magnetic Domains in the easy-plane ferromagnetic martensite”
- ¹⁰ V.A.Chernenko, J.Pons, C.Seguí, E.Cesari:
Acta Materialia **50** (2002) 53,
“Premartensitic phenomena and other phase transformations in Ni-Mn-Ga alloys studied by dynamical mechanical analysis and electron diffraction”
- ¹¹ J.Pons, V.A.Chernenko, R.Santamarta, E.Cesari:
Acta Materialia **48** (2000) 3027,
“Crystal structure of martensitic phases in Ni-Mn-Ga shape memory alloys”
- ¹² V.A.Chernenko, V.A.L’vov, S.P.Zagorodnyuk, T.Takagi:
Physical Review **B 67** (2003) 064407,
“Ferromagnetism of thermoelastic martensites: Theory and experiment”
- ¹³ N.Zárubová, Y.Ge, O.Heczko, S.-P.Hannula:
Acta Materialia **61** (2013) 5290,
“In situ TEM study of deformation twinning in Ni–Mn–Ga non-modulated martensite”

¹⁴ P.B.Hirsch, A.Howie, R.B.Nicholson, E.W.Pashley, M.J.Whelan:
“ELECTRON MICROSCOPY OF THIN CRYSTALS” BUTTERWORTHS & Co.
(PUBLISHERS) LTD. LONDON, (1965) 407,
“Cp16-8 LORENTZ MICROSCOPY of MAGNETICDOMAIN”

¹⁵ N.Lanska, O.Söderberg, A.Sozinov, Y.Ge, K.Ullakko, V.K.Lindroos:
Journal of Applied Physics **95-12** (2004) 8074,
“Composition and temperature dependence of the crystal structure of Ni-Mn-Ga alloys”

第 3 章

Ni_{55.5}Mn_{20.0}Ga_{24.5} 合金における 2M マルテンサイト双晶の構造解析

3.1 節 緒言

2章では 365K に変態点を持つ Ni_{55.5}Mn_{20.0}Ga_{24.5} 合金について、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察中に生じる問題点として、観察各モードでの観察位置(視野)の移動、観察における試料形状の変形、および薄膜化における変態点の変化などを指摘した。

本章では TEM 観察中に試料に生じる変形を阻害するために、薄膜部分を除去した厚膜試料の作製を試みた。薄膜部位を除去することで試料の自己破壊を抑止し、磁場による試料変形を阻害する。また厚膜とすることで TEM 観察における薄膜効果を軽減させることを期待した。これは同時に電子線の透過が困難となることが予測されるため、観察・データ取得系の諸条件を見直した。

これらのことで安定した TEM 観察が得られたため、2M マルテンサイトにおける双晶について、2章で導入した[111]回折図形による構造解析を適用し、精密に解析した。

3.2 節 実験

本章で用いる合金は2章で述べた合金と等しい。本章ではTEM観察における問題点を解決するために、厚膜TEM試料の作製を以下のように行った。

TEM試料の作製には電解研磨法を用いた。この方法では小孔が開いた時点のエッジ部が通常のTEM観察に適した薄膜試料として得られるが、凸部の研磨速度は速いため、研磨を僅かに続行するだけで観察可能領域は溶失する。この性質を利用して通常の観察薄膜部を故意に溶失させ、試料エッジ部断面の立ち上がり急峻な試料とすることで、外因による変形に耐性を示す厚膜試料の作製を検討した。この研磨法では長時間の研磨処理による試料表面の汚染も問題となるが、最も試料に応力を与えない方法であることに鑑み、電解研磨による厚膜試料の作製を試みた。

本章では、通常のTEM薄膜における数10nm以下の薄膜領域をあえて持たせず、試料内陸部にかけて広い範囲で断面厚さをおよそ400nm程度となる観察部位を持つ試料を求めた。このような厚膜試料はマルテンサイトの分野でのTEM観察で良く批判される薄膜効果を軽減させる処置である。Ni_{55.5}Mn_{20.0}Ga_{24.5}合金試料に放電加工機を用いて $t=100\mu\text{m}$ 厚、 $\phi=3\text{mm}$ 径のディスクとした後、耐水研磨紙(#4000)まで手研磨で表面を整え、電解研磨を行った。試料作製に用いた電界研磨機はテヌポール3である。通常では小孔が開いた時点で、対面においたランプの光をセンサーが受光してエッチングを終了させるが、今回はその信号に対しエッチング終了を1~10秒程度ディレイさせ、エッジ部の形状制御を行った。薄膜試料作製と同じく、研磨液を過塩素酸酢酸+エタノール系とし、緩衝剤としてブチルセルゾルフを用いて研磨

速度を調整した。試料ディスクに対するジェットの当たる角度を、薄膜試料作製より高角(入射角約45°)に設定し、流量は20~30ml/secとした。また、研磨電圧は飽和電流値より低い18~23mAに設定して研磨している。

本実験で用いたTEMは、日立製H-800透過型電子顕微鏡である。通常観察の10倍程度の厚膜化によって電子線の透過量が低下することを予想し、TEMの画像取得装置として阪大電子顕微鏡センターで設計された高感度CCDを用いた新型画像取得装置を利用した。本機は従来型のCCD搭載位置をフィルムケース位置とせず、蛍光板直前に挿入したミラーで横方向に光学経路を導くことで目視観察の蛍光板位置と等距離にCCDを配している。従来法に比較して試料位置と検出面の距離が短いため、低輝度の信号でも検出することが出来る。この結果CCDの高性能化と相まって非常に低輝度のTEM像を検出することが可能となった。これにより、照射電流量を減らしながら、観察領域の厚さが400nm程度の厚膜試料を観察出来ることを確認した。また、解析に必要な観察の方位合わせと回折図形の検出にはおよそ5~6時間を費やしたが、それだけの時間を試料ホルダー上でレンズ磁場の影響下に曝され、長時間の電子線照射を受けても、軸比の解析上は厚膜試料に変形が生じていないことが確認できた。

試料ホルダーは観察方位の回転傾斜ホルダーとし、 $\phi=5\text{mm}$ 径のモリブデン製の単孔メッシュを介して試料を固定した。

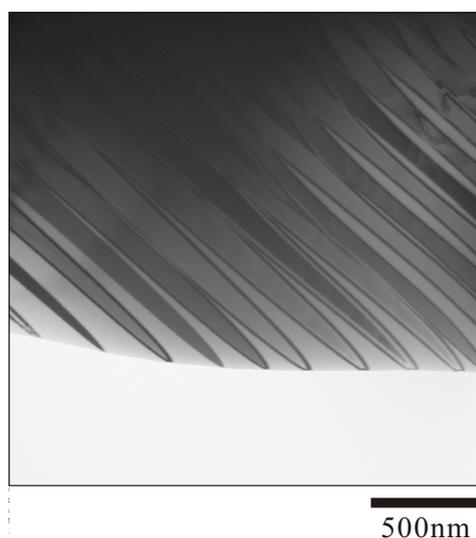


図 3.1 室温で $\text{Ni}_{55.5}\text{Mn}_{20.0}\text{Ga}_{24.5}$ 合金厚膜試料に見られる結晶組織の典型的なコントラスト

さらに観察試料について、局所での組成分析も試みた。この局所組成分析観察では、照射された電子線の広がりを極力狭める目的で、電界放射型の電子銃を持つHF-2000型TEMを用いた。

3.3 節 結果と考察

3.3.1 厚膜試料中に見られる組織コントラスト

Ni_{55.5}Mn_{20.0}Ga_{24.5}合金厚膜試料において得られた典型的な明視野像を図3.1に示す。この像は鳥の羽を重ねた様なコントラストが見られる。この像を鳥の羽に見立てて、羽の芯に沿って試料ホルダーを回転することで得られる観察例を図3.2に示した。図の左から順に試料を回転させながら各方位からの観察を続けた結果で、図3.1の明視野像に現れる鳥の羽状の像領域は界面に対応するものではなく、独立する別の結晶領域であることが判る。

図3に界面にedge-onした低指数方位からの像を得る手順を示す。図3.3a)に、

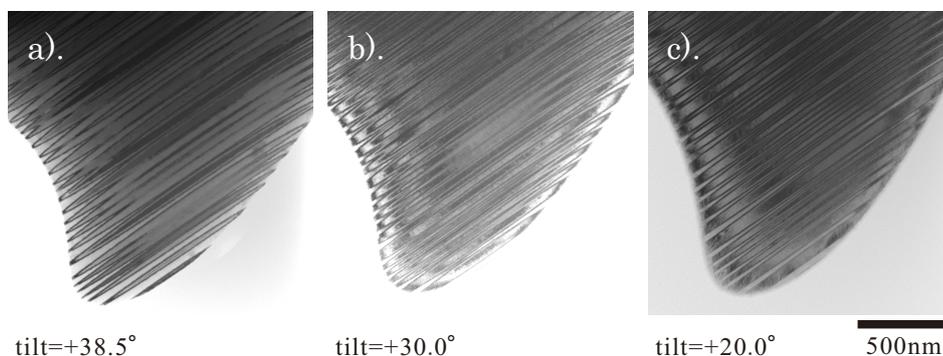


図3.2 Ni_{55.5}Mn_{20.0}Ga_{24.5}合金厚膜試料において、試料回転に伴う結晶組織のコントラストの変化

必要とする TEM 傾斜軸 2 軸(tilting axis 1(鳥の羽の芯)および tilting axis 2)を示した。試料と電子線照射方位の関係が図 3.4b)の状態を初期位置とし、tilting axis 1 の回転から界面に対する edge-on 観察(図 3.4c)) を得て、観察方位を軸として試料を 90°回転すると傾斜軸は tilting axis 2 に変更される。さらに回折像観察モードを用いて tilting axis 2 の回転により低指数の回折図形(図 3.4d))を得た。図 3.3e)では図

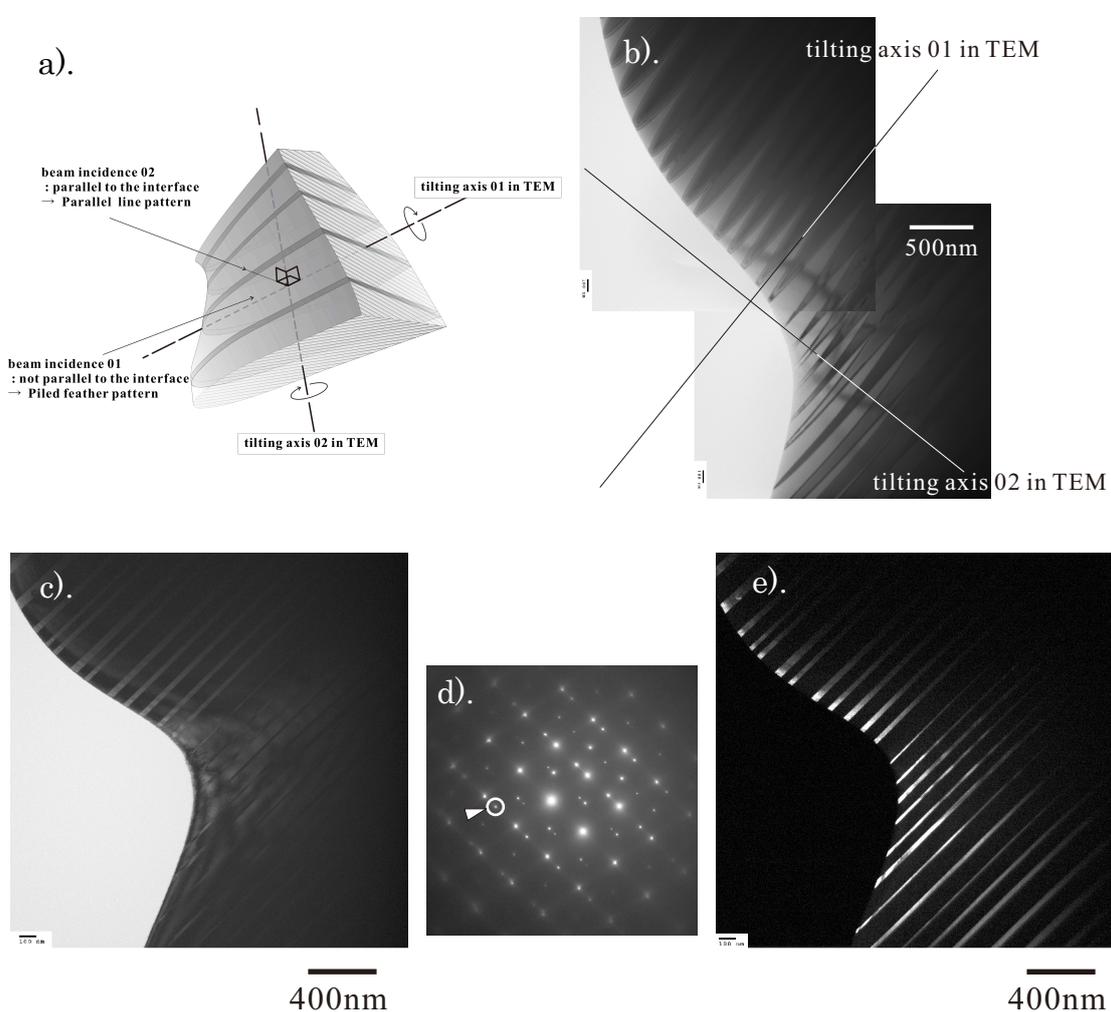


図 3.3 $\text{Ni}_{55.5}\text{Mn}_{20.0}\text{Ga}_{24.5}$ 合金の厚膜試料の解析

- a) 組織解析のための組織パターンと傾斜軸、b) 組織の明視野像と傾斜軸
- c) 厚膜試料に見られる平行界面組織、d) c)に対応する回折図形
- e) 制限視野回折法による暗視野像

3.3d)中の白丸で示した回折斑点に対物絞りを入れる事によって得た暗視野像である。ここでは得られた平行界面で分けられる領域が交互に輝度を持つことが判る。以上のように、平行積層結晶の edge-on かつ低指数方位からの観察が可能となった。

今回作製した厚膜試料での観察を可能とすることで、試料の移動や変形を排除し、安定的な TEM 観察と、解析に必要な回折図形を得る事が出来た。

3.3.2 双晶の回折図形

図 3.3 の組織並びに回折図形は双晶によるものと考えられる。その解析を行うために、本節では双晶の逆格子について考える。2 章の結果を踏まえ、2M マルテンサイトを斜方晶と仮定する。マルテンサイト変態によって結晶の単位格子が立方格子から正方格子(あるいは斜方格子)に変化した場合、ブラベー格子(Bravais Lattice)としては軸の取り方を変えなければならない。しかしながらここでは、立方格子の $L2_1$ 構造と同じ軸の取り方をすることとし、マルテンサイト変態により c 軸がおよそ 1.2 倍の長軸となるように変化したとして単位格子のサイズ(変形)について議論する。

単位格子を tetragonal、または orthorhombic とし、双晶をなす各結晶を T1 と T2 と呼ぶ。単位格子ベクトル a 、 b 、 c の長さを a 、 b 、 c で表すと、扱っている 2M マルテンサイトの実際の結晶構造に鑑み、 $a \doteq b \doteq 1.2c$ かつ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ である。このとき、逆格子軸 a^* 、 b^* 、 c^* の長さは $1.2a^* \doteq 1.2b^* \doteq c^*$ の関係となる。双晶をなす各結晶の関係(指数付け)は Hirsch らの“ELECTRON MICROSCOPY OF THIN CRYSTALS”¹の 6.3 節にならう。すなわち双晶関係にある 2 結晶は双晶界面の法線に対して 180 度の回転対称操作で現されるとした。2M マルテンサイトを持つ

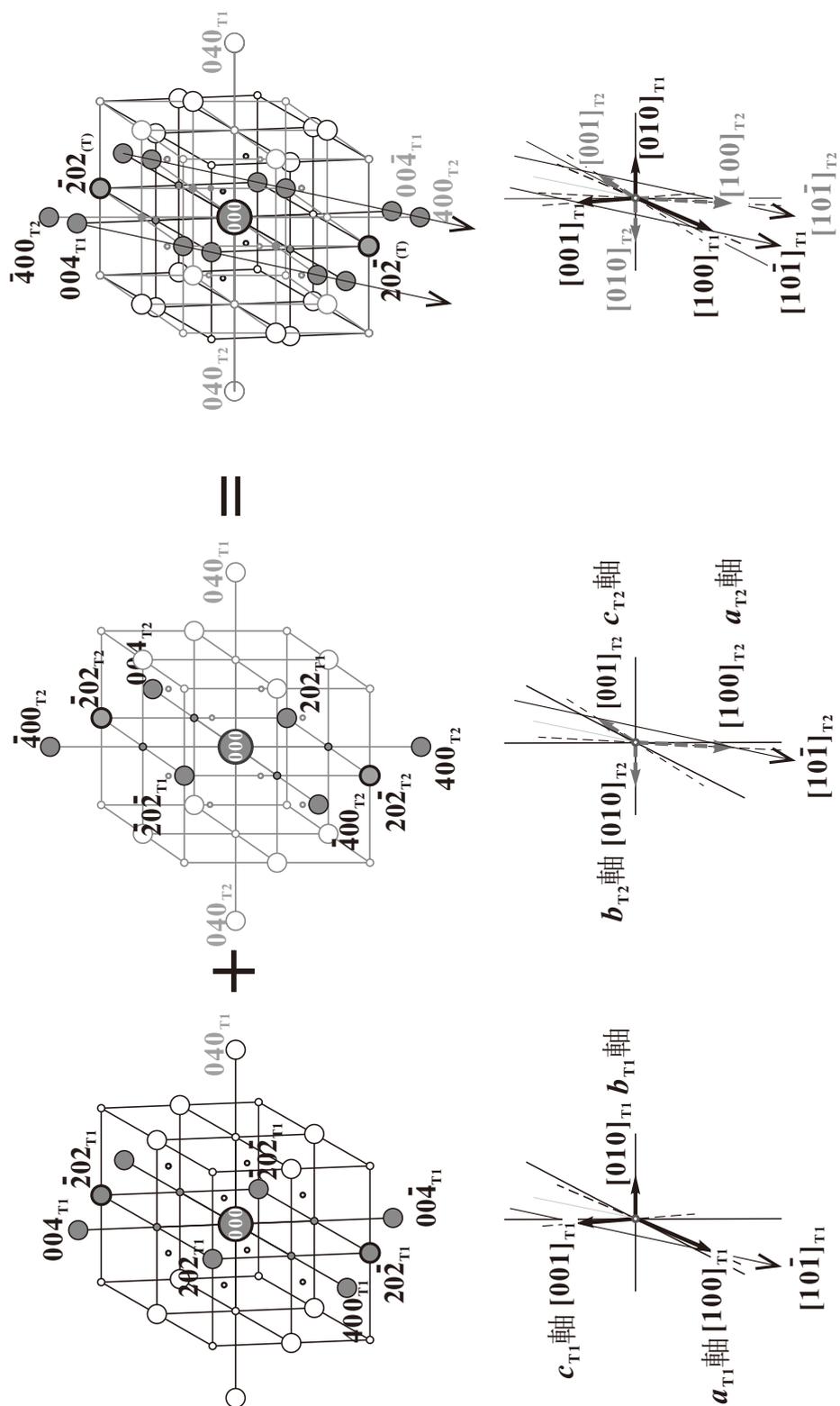


図 3.4 2つの tetragonal($a \cong b \cong 1.2c$)からなる双晶の逆格子空間モデルと、対応する結晶方位(灰丸の格子点は 010 回折図形に現れる輝点)

本結晶においては、このように考えて問題ない。この双晶は Bilby、Crocker らの示す双晶の分類²では、type I 双晶に属する。指数付けについては次節で詳しく述べる。

以上より双晶の逆格子空間のモデルを図 3.4 に描いた。双晶結晶をなす 2 つの結晶の逆格子(左と中央の図)は c^* が短い正方格子の逆格子を描いており、お互いの $[10\bar{1}]$ 軸の周りに結晶を 180° 回転したものであり、これらは $20\bar{2}$ と $\bar{2}02$ 格逆格子点を共通している。これら 2 つの逆格子を重ね合わせたものが、双晶からの逆格子空間のモデルとなる(右の図)。下段に示すのは T1 および T2 それぞれの結晶における単位格子軸である。このモデル図は T1 と T2 において 040_{T1} と $0\bar{4}0_{T2}$ 逆格子点の共通から $b_{T1}=b_{T2}$ 、そして $20\bar{2}$ と $\bar{2}02$ の逆格子点の共通からは $d_{20\bar{2}-T1} = d_{\bar{2}02-T2}$ つまり $a_{T1}^2+c_{T1}^2=a_{T2}^2+c_{T2}^2$ を示しており、双晶界面での T1 と T2 結晶が整合していることと同義である。図中に濃灰色で色づけした丸印で現す逆格子点は、010 回折図形上に現れる回折斑点であり、この輝点配列は図 3. 3d) を良く現している。よって、モデル図が実際の結晶と良く対応しているといえる。

3.3.3 厚膜試料の明視野像、および対応する 010 回折図形

3.3.2 節のモデルを用いて Ni_{55.5}Mn_{20.0}Ga_{24.5} ($T_M=365K$)合金の回折図形の解析を行う。

図 3.5a)は厚膜から得られた結晶の半島状に突起した部位を撮影したものである。この観察領域を領域 1 とし、対応する回折図形を図 3.5b)に示す。これ以降、双晶状組織をなす各結晶を T1 結晶と T2 結晶に分類する。入射線方位などの記述は基本的に

T1 結晶の方位に準ずるとし、T2 結晶の指数付けと方位は併記する。

図 3.5b)の白丸 (T1)に対物絞りを入れた暗視野像を図 3.5c)に、灰丸 (T2)に対物絞りを入れた暗視野像を図 3.5d)に示した。ここでそれぞれの暗視野像に輝度を持つ 2 つの結晶領域がお互いの領域を補完し、組織全体を成立させていることが判る。

以下にこの図 3.5b)の回折図形の解析を行う。使用した H-800 透過型電子顕微鏡の

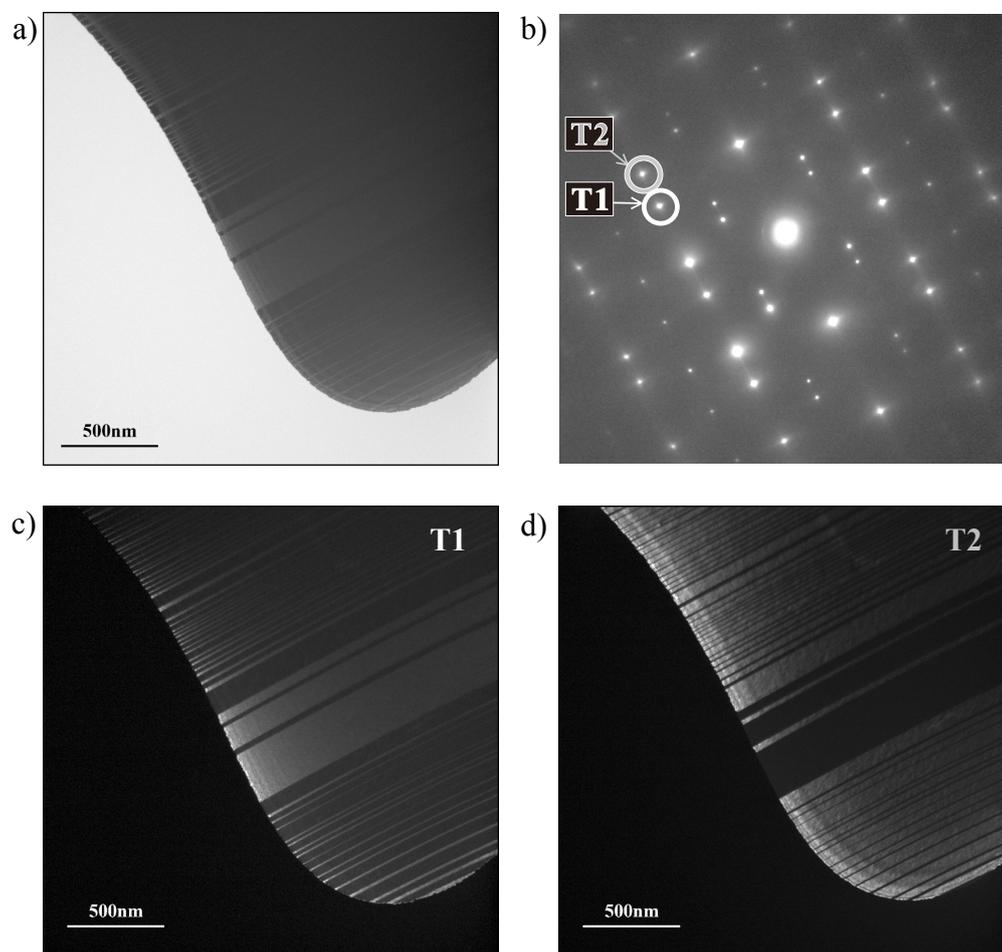


図 3.5 半島状組織(領域 1 : opened area)での edge-on 観察

- a) 明視野像、 b) 明視野像 a)に対応する回折図形
- c)、d) b)に示す回折斑点 T1 および T2 からの暗視野像

カメラ定数と、観察における 200keV の時の電子線の波長から

$$L \cdot \lambda = 11.83 \text{ mm} \cdot \text{\AA} \quad \text{式 2.1}$$

が与えられている*。得られる回折図形は CCD 上で 51.01mm×51.01mm の領域を 2400pixels × 2400pixels のデジタルデータとして取得している。これから実測に用いた回折図形の倍率を求め、中心斑点と各回折点間の距離 R_{hkl} を求め、回折斑点の示す指数の面間角 d_{hkl} は次式で現される。

$$d_{hkl} = L \cdot \lambda / R_{hkl \text{ on } 51.01 \times 51.01 \text{ mm}}^2 \quad \text{式 2.2}$$

これより、図 3.5b)の白丸(T1)に示す回折斑点と中心斑点の実測値より得られる面間距離は $d=1.66\text{\AA}$ 、灰丸(T2)に示す回折斑点から得られる面間距離は $d=1.38\text{\AA}$ であった。

Inoue らによる中性子線での計測³(Ni_{54.5}Mn_{20.5}Ga_{25.0} 合金における tetragonal ユニットセルの軸長平均 a 軸 0.55nm、 c 軸 0.65nm)と比較して、白丸に対応する回折反射は c 軸の約 1/4 に対応し、灰丸に対応する回折反射は a 軸の約 1/4 に対応する。よって白丸(T1)に示す回折反射は 004 反射、灰丸(T2)に示す回折反射は 400 回折反射であるとする。この TEM 回折図形から $c_{T1}=6.64\text{\AA}$ 、 $a_{T2}=5.52\text{\AA}$ と評価出来る。上述のように、図 3.5b)に白丸 T1 で囲った回折斑点は 004 回折斑点と解析でき、T1 結晶からのものであるとする。本章ではこの 004_{T1} をすべての指数付けの基準とした。図 3.5b)に灰丸 T2 で囲った回折斑点は 400 回折反射による輝点であり、暗視野像から T1 とは

* TEM 観察では方位合わせを回折像から厳密に行うため、それに伴う傾斜軸の操作は観察(フォーカス)面の光軸に沿った移動を伴う。この微調整による倍率変化は記録されないため、倍率の厳密な補正は不可能となる。各データには撮影時のカメラ長の変化(=倍率の変化)が含まれるため、回折斑点間の距離から得られる面間隔の絶対値は厳密には撮影毎に異なり、比較解析に使用することは危険である。ここでは回折反射のおおよその位置解析として用い、消滅則と併せて回折反射の hkl を得た。

異なる領域からの回折反射である。この回折斑点は、 004_{T1} を基準とした場合に前節の双晶の定義から $\bar{4}00_{T2}$ とできる。観察方位は、T1 および T2 の双方の結晶

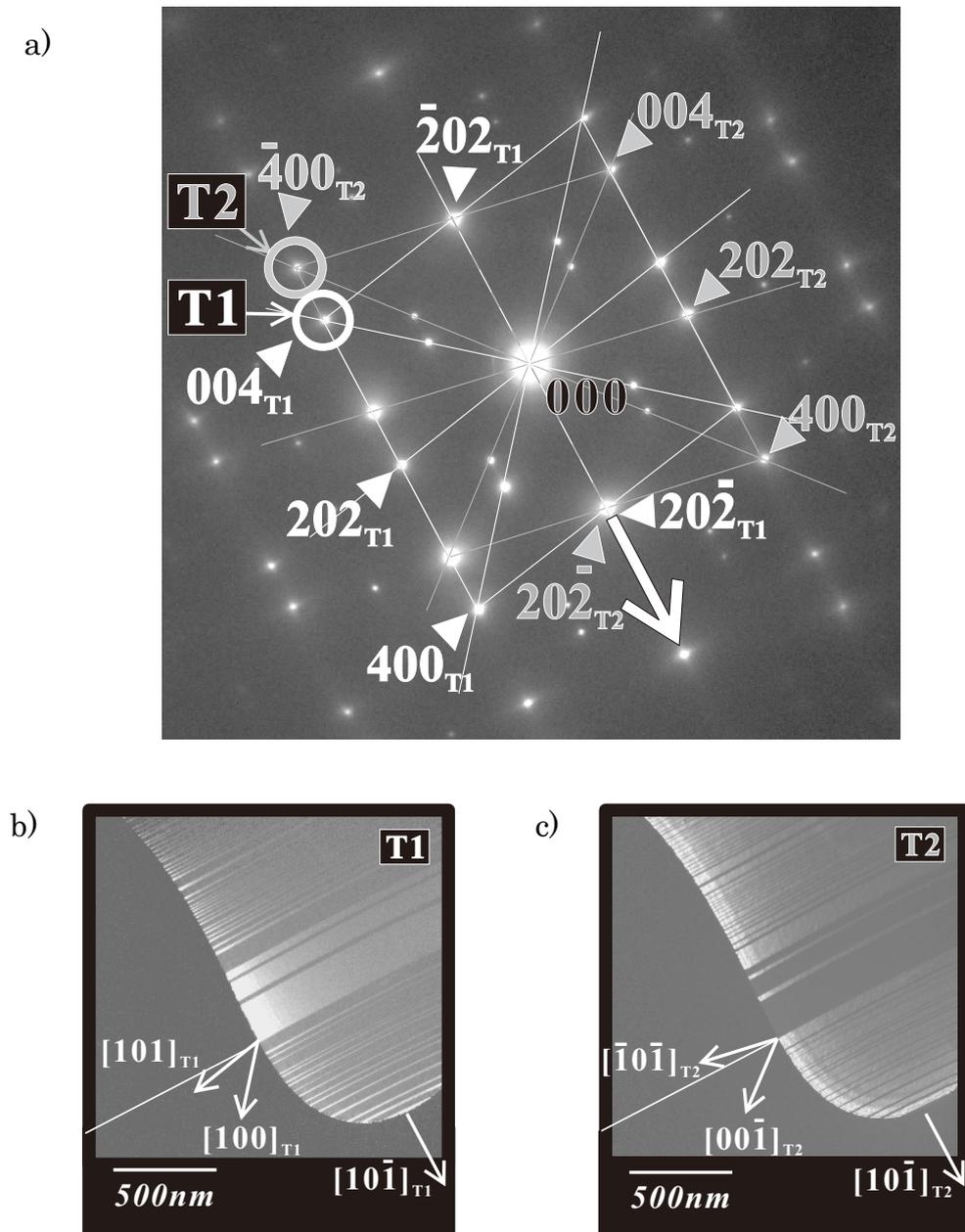


図 3.6 半島状組織(試料 01 : opened area)からの回折図形(図 3.4b)の解析

a) 010 回折図形に対する方位、指数付け

b)、c) 図 3.4c)及び d)に示す暗視野像上に定義した双晶結晶の方位

からの400と004回折斑点を現しているため、T1結晶の[010]方位(T2結晶の[0 $\bar{1}$ 0]方位)から撮影したものである。図3.4のモデル図の指数付けとも整合するため、図3.5b)を010回折図形とした。図3.5b)に現れた回折斑点に指数付けを行ったものを、図3.6a)に示した。図3.6a)には各結晶のネットパターンを白(T1)とグレー(T2)で示している。双晶の定義から、各結晶は双晶面の法線に180°回転対称であるため、回折図形上には中心斑点を通り界面の法線に対して鏡映対称位置に他方の結晶からの同じ指数が現れる。

これらの方位関係を暗視野像上に示すと図3.6b)及び3.6c)のようになる。それぞれ暗視野像に輝度を持つ結晶領域での面内における方位を定義している。

双晶界面(の指数)は $20\bar{2}$ (または $\bar{2}02$)であり、回折図形上双晶をなす両方の結晶で等しい回折斑点を持つ。界面が整合であるためには $b_{T1}=b_{T2}$ かつ、 $a_{T1}^2+c_{T1}^2=a_{T2}^2+c_{T2}^2$ が成り立っていないなければならない。 $b_{T1}=b_{T2}$ はこの回折図形では見えないが、 $20\bar{2}$ と $\bar{2}02$ の逆格子点の共通から $d_{20\bar{2}-T1}=d_{\bar{2}02-T2}$ が見て取れる。このことはorthorhombic格子において少なくとも $a_{T1}^2+c_{T1}^2=a_{T2}^2+c_{T2}^2$ を示している。

さらに、それぞれの結晶における中心斑点と004回折斑点及び400回折斑点を結ぶ線分の交差する角度は $90.0^\circ \pm 0.01^\circ$ であり、いずれの結晶でも直交しているといえる。よって、各T1、T2結晶はいずれもtetragonalまたはorthorhombicであり、2章2.3.2節の仮定は妥当であったといえる。

3.3.4 TEMによる局所構造解析

1章で述べたように、Inoueらは中性子線回折実験において、020ピークから $\langle 110 \rangle$ 方位に基本格子回折(ファンダメンタル)の1/3の位置に未知のピークが現れることを示唆

した (図 1.4⁴中に赤矢印で示したピーク)。本節では、この件について考察する。
 図 3.7 は今回得られた双晶の 010 回折図形(図 3.5a))を $c/a=1.2$ として描いた回折図形のモデル図である。この時 200_{T1} のピーク近傍に $00\bar{2}_{T2}$ が現れることが判る。 $c/a=1.2$ の場合、この $00\bar{2}_{T2}$ 回折斑点は、 200_{T1} 回折斑点より $[\bar{1}01]$ 方向に $x=0.30 \cdot d_{101}$ だけ移動した位置に現れる。このことから、中性子線回折で基本格子反射からおよそ $1/3 \langle 110 \rangle$ の

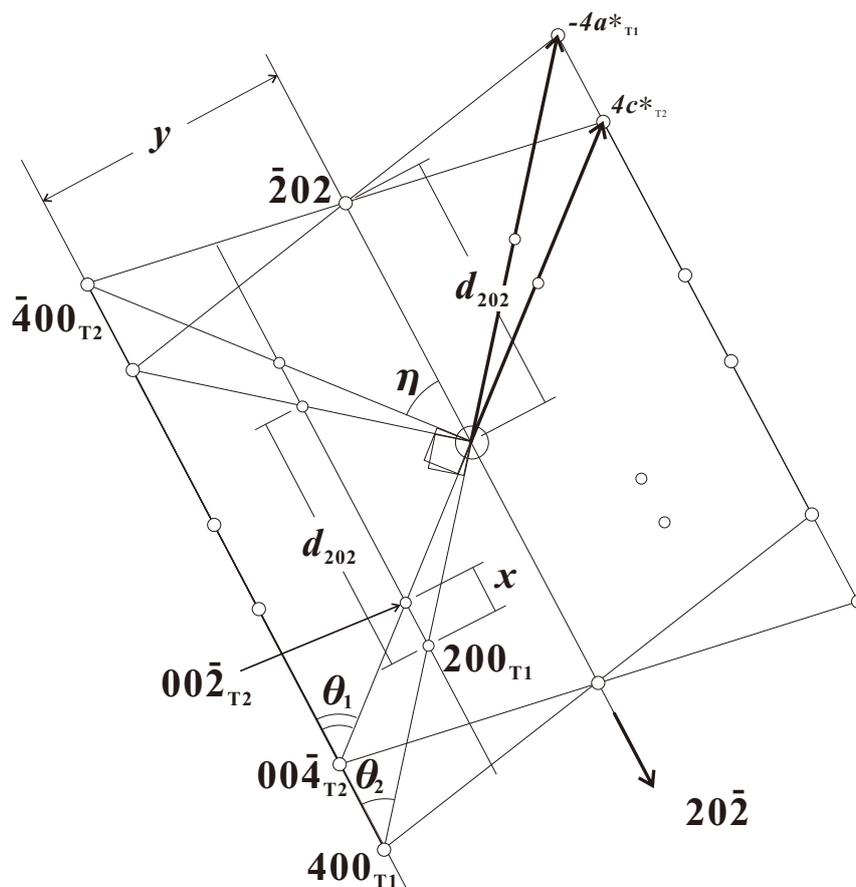


図 3.7 $c/a=1.2$ である 2 つの tetragonal 結晶からなる双晶の 010 回折図形モデル

($c/a=1.2$ より $c^*=1/1.2$ 、 $a^*=1/1$ 、および $\tan\theta_1=1.2$ 、 $\tan\theta_2=1/1.2$ より、

$$\cos\eta = (400) \cdot (202) / |400| |202| = 0.76923 \dots (\text{on } c/a=1.2 \text{ tetragonal})$$

$$\therefore \eta = 39.71^\circ$$

$$y = d_{202} / \tan\eta = 0.83066 \cdot d_{202}$$

$$\therefore x = 1/2 \cdot (1/\tan\theta_2 - 1/\tan\theta_1) \cdot y = 1/2 \cdot (1.2 - 1/1.2) \cdot \tan\eta \cdot d_{202} = 0.305 \cdot d_{101})$$

位置に現れる未知のピークは、合金の双晶化に由来する回折斑点であると解釈できる。この様に TEM 観察においては、局所解析でしか得られない一例を示すことが出来る。

3.3.5 双晶回折図形に現れる非対称性

図 3.6a)の回折図形を詳しく調べると、T1 結晶のネットパターンを $[10\bar{1}]$ 軸に対して 180° 回転した場合、T2 結晶のネットパターンに厳密には重ならず、双晶の幾何学的なネットパターンの対称性はごくわずかに狂いを持つことが見られた。回折斑点の輝度の偏りも見られず、観察における入射電子線と結晶方位の関係も適切であるにもかかわらず、出現する回折斑点位置が対称位置からずれているのは結晶に由来するものであり、T1 と T2 の結晶構造が厳密には異なることが予測される。

このことから中心斑点 000 と各回折斑点間の距離で示される格子面間隔について計測を行った。先に述べたように(3.3.3 節脚注)、中心斑点と各回折点の距離計測における微細な変化については観察におけるカメラ長の変化が問題となるため、それぞれの距離の比を取ることで問題を取り除き、結晶格子の歪みとして捉えた。その結果、回折図形の実測において T1 では c/a 軸比(中心斑点 000 と 004_{T1} 及び 400_{T1} 回折斑点までの距離の比(1.21))が T2 の c/a 軸比(中心斑点 000 と 004_{T2} 及び 400_{T2} 回折斑点までの距離の比(1.19))をわずかに上回るという結果が得られた。2 章 Appendix に従うとこの差は TEM 回折図形から判別可能な差であるといえる。だとすれば、本結晶は厳密に双晶構造といえるものではなく、双方が僅かに格子定数の違いを持つ組織であることを示唆するものである。さらに、上述したが、2 結晶が双晶界面において整合するためには b 軸が双方の結晶で等しく、かつ $a_{T1}^2+c_{T1}^2=a_{T2}^2+c_{T2}^2$ であることが必要十分

条件であるため、T1 と T2 において a_{T1} と a_{T2} 、 c_{T1} と c_{T2} のそれぞれが厳密に等しい値でなくとも界面での整合は成立し、このような僅かな格子定数の違いを持つ変形は起こり得ると考える。

そこで次節では、111 回折図形を得て結晶軸比を算出する(算出方法については 2 章で述べた)。TEM 回折図形における僅かな結晶の変化(軸比で見る 1%の違い)の記述の有意性について、同一試料を 2 方位から計測した場合の整合をもって検証する。

3.3.6 双晶回折図形に現れる非対称性の検証

回折図形に現れる軸比の表記を検証するために、111 方位からの観察を行った。図 3.5 と同一の結晶領域からの 111 方位からの回折図形を取得することで、2 章で論じた軸比の算出を行うことが出来、010 回折図形で読み取れる軸比の値と比較することで、回折図形上で見られる僅かな歪みについて検証する。このことと、各軸の方位関係を併せて、観察結果がすべて整合するか否かを議論する。

図 3.8 は、双晶結晶の逆格子モデル(図 3.4)に 111 回折図形上に現れる輝点配列を示したモデル図とした。また、双晶の逆格子モデル図(図 3.4)との結晶外形上の方位関係(図 3.6)から、結晶外形に対する 010 方位と 111 方位を図 3.9 に描いた。図中の各方位は添え字の T1 または T2 でどちらの結晶に属するかを示している。このモデル図は観察方位を $[010]_{T1}$ 方位から $[111]_{T1}$ 方位とするためには、双晶面の法線(図 3.3a)の tilting axis 2)を回転軸として試料を回転すれば得られる事を示している。結晶の単位格子が $c \doteq 1.2 \times a$ の tetragonal である場合、界面 $(20\bar{2})_{T1}$ の法線を回転軸として 111 方位回折図形を得るために必要な角度は約 52.5° である。

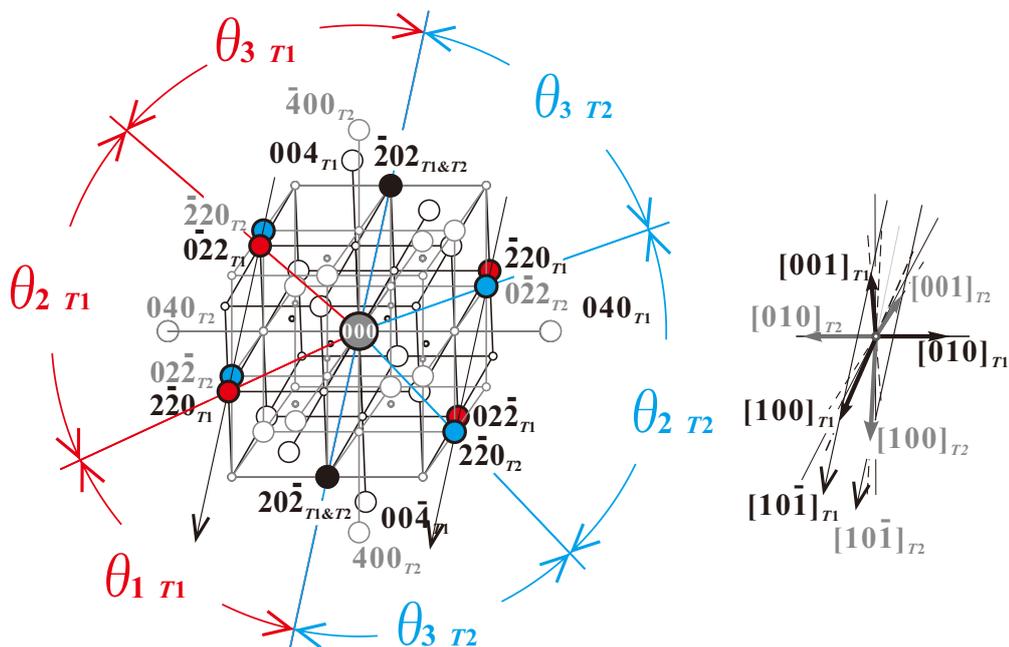


図 3.8 双晶の逆格子空間モデル上に示した 111 回折図形の輝点配列

双晶をなす 2 結晶に由来する回折斑点(赤丸(T1)、青丸(T2)、黒丸(共通))と、軸比を求めるための 3 角度(赤(T1)と青(T2))で示した。
(双晶モデルの構成と結晶各方位は図 3.4 と同等)

上の考察に従って得られた 111 方位から観察した明視野像と回折図形の結果を図 3.10 に示した。3.10a)は明視野像、対応する回折図形を図 3.10b)に、回折図形に示された各回折斑点からの暗視野像を図 3.10c)および d)にそれぞれ示す。暗視野像では明視野に比較して結晶組織のコントラストが良く確認された[†]。T1 および T2 からの回折斑点、結晶の配置は 010 方位からの観察と整合している。

[†] 図 3.10 の明視野像の試料全幅と観察時の傾斜角から試料断面を楕円と仮定し、電子線透過が可能な結晶厚さは最大でも 500nm 程度と考察した。

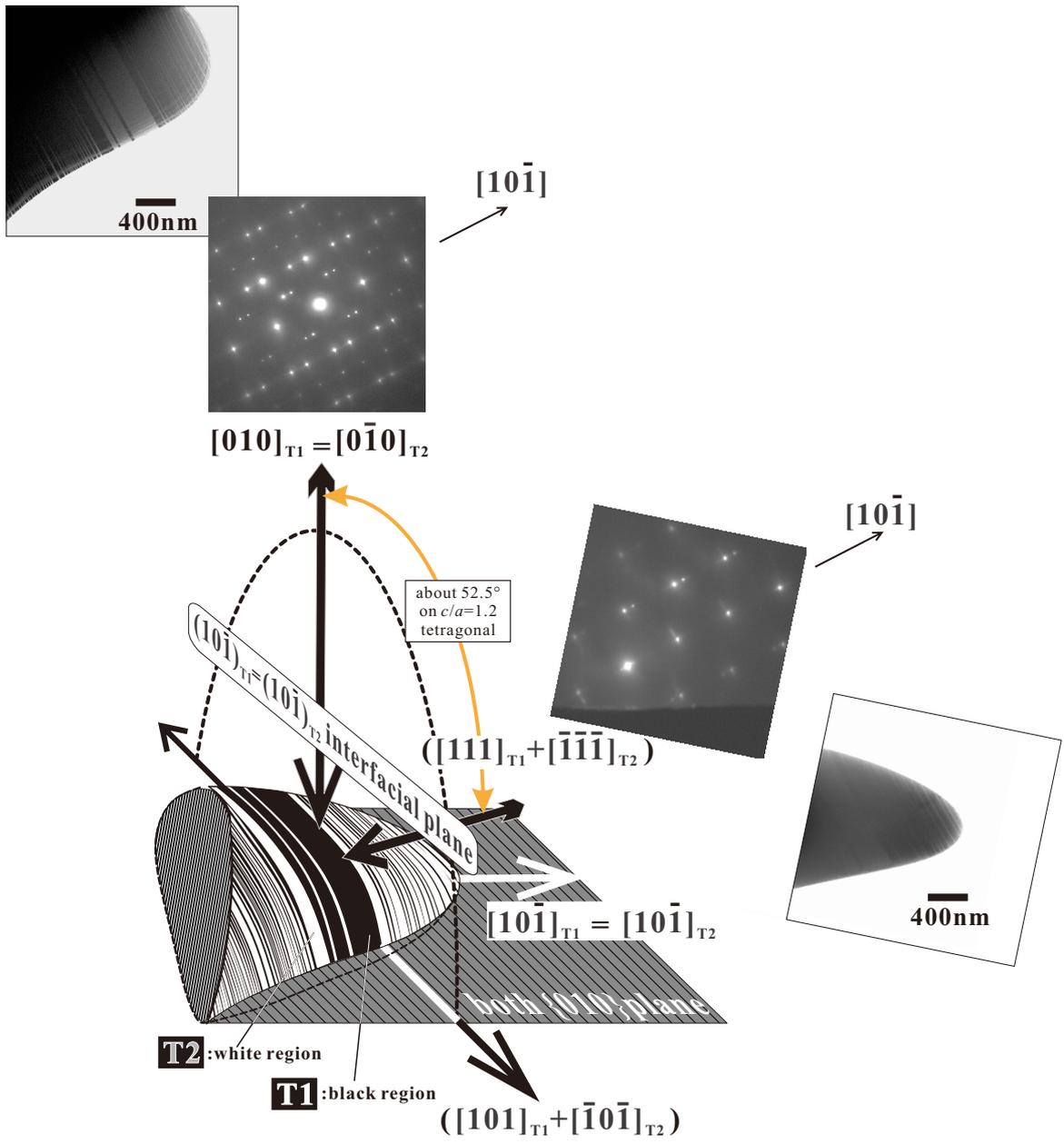


図 3.9 試料外形モデル図上に示した、双晶界面に edge-on した 010 方位
 および 111 方位観察

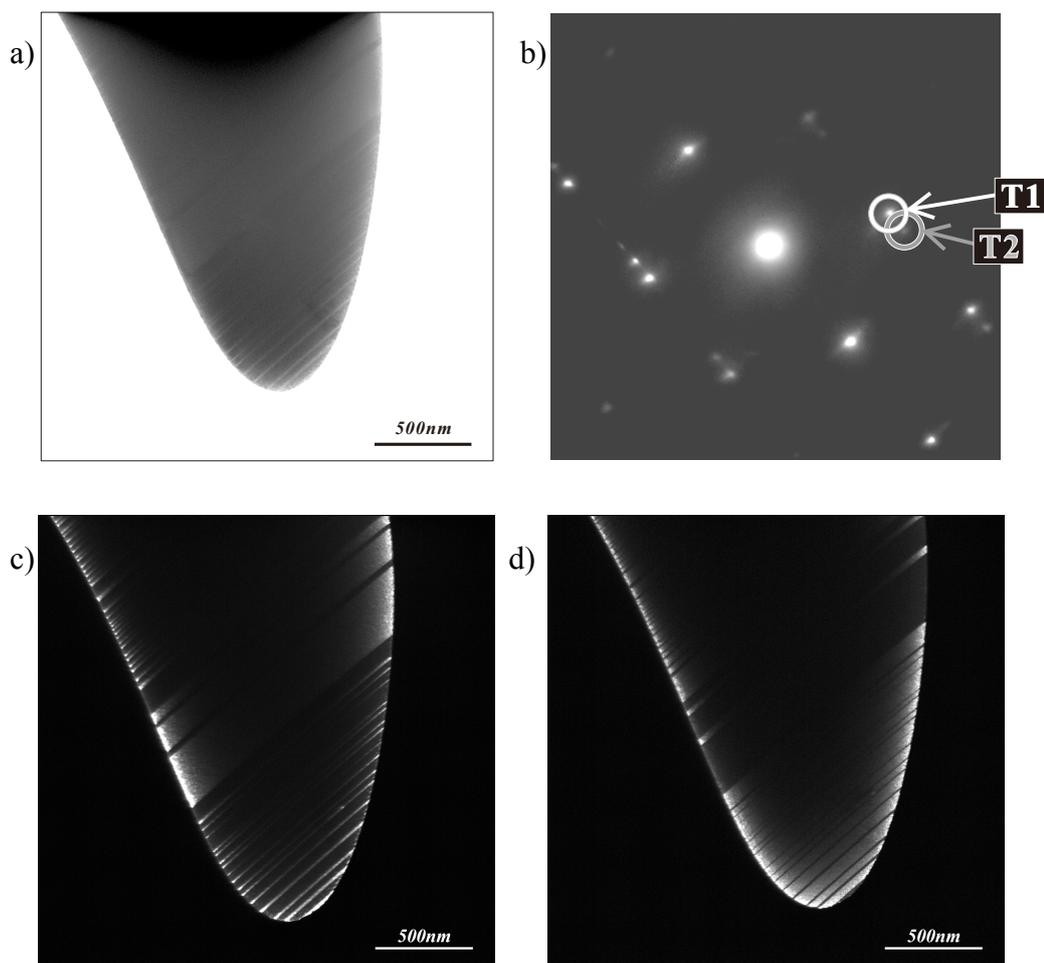


図 3.10 半島状組織(試料 01 : opened area)での 111 方位からの edge-on 観察

- a) 明視野像、 b) 明視野像 a)に対応する 111 方位回折図形
- c)、d) b)に示す回折斑点 T1 および T2 からの暗視野像

図 3.10b)では図 3.8 に示したモデル図から予測された輝点配列が得られ、111 回折図形の六角形のネットパターンが 2 つ重なった双晶回折図形が観察出来た。この回折図形を、組織を構成する双晶結晶からの 111 回折図形として、図 3.8 に従って指数付けした結果が図 3.11a)である。図 3.11a)には暗視野法に用いた T1 及び T2 の回折点に加え、図 3.8 に対応した単位格子軸比を求めるための 111 回

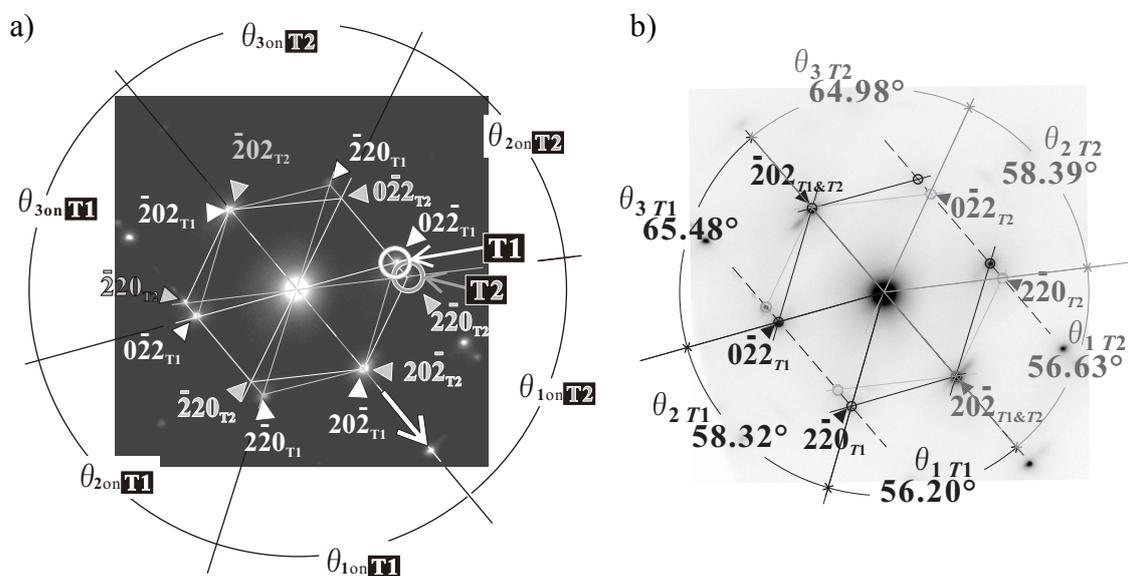


図 3.11 半島状組織(領域 1)での 111 回折図形解析

- a) 111 回折図形の指数付けと軸比算出に必要な回折斑点間角度($\theta_1 \sim \theta_3$)
- b) $\theta_1 \sim \theta_3$ の計測値

折図形上の中心斑点と各回折斑点間の 3 つの角度 $\theta_1 \sim \theta_3$ (2 章 Appendix) を、双晶の 111 回折図形状に示している。111 回折図形上に現れた T1、T2 それぞれの $\theta_1 \sim \theta_3$ を読み取った結果を回折図形上に示したものが図 3.11b) である。図 3.11b) の双晶 111 回折図形上で読み取った斑点間の角度を、前章の式 A.1 および式 A.2 に代入することから軸比を求めた。図 3.6 の双晶 010 回折図形では斑点間の距離の計測値から軸比を求め、それぞれの観察方位での軸比の結果を表 3.1 に示した。この結果、T1 の c/a 軸比が T2 の c/a 軸比に対して大きいことは、2 つの方位からの回折図形に矛盾無く現れ、数値的な評価でも有効数字 3 桁で一致している事が判った。また界面整合の条件に関して、T1 および T2 の b 軸が一致すると仮定し、111 回折図形から算出された軸比をもって (a^2+c^2) の値を算出すると、表 3.2 に示すよう

に3桁の有効数字で良く一致する事も確認できた。以上より、T1結晶の c/a の値がT2結晶のそれとわずかに異なる事が、2方向から観察した回折図形によく現れており、数値的にも一致していることが確認できた。この事から、TEM回折図形から読み取っ

	T1		T2	
	c/a	b/a	c/a	b/a
010回折図形	1.21	-	1.19	-
111回折図形	1.211	1.043	1.188	1.032

表3.1 010回折図形及び111回折図形上に現れる c/a 、 b/a の軸比の整合

	T1	T2
$a^2+c^2=$	$2.26 \times b^2$	$2.26 \times b^2$

表3.2 界面での整合条件($b_{T1}=b_{T2}$ のときのT1とT2での a^2+c^2 の値)

た軸比の記述は、結晶由来の性質を良く現していると考ええる。よって、結晶の持つ軸比の1%の差を111回折図形から読み取ることが可能であると結論する。

3.3.7 双晶構造の観察位置への依存性

前節では双晶結晶それぞれの軸比にわずかな違いがあることを、111回折図形による解析手法を用いて示した。この方法を用い、結晶各部において局所観察を行う。前章では最も長い結晶軸を c 軸、最も短い軸を a 軸となるように観察方位が111かその逆方位 $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ を含めて条件を整えた。本節では、すべて双晶界面が edge-on となる111

方位からの観察であるとし、 b 軸(界面に平行な単位格子軸)が最短軸となるか否かを結晶の性質として記述する。

図 3.12 に示したのは、厚膜試料上に極微小孔を開けた状態で、その周囲領域を観察・解析した例である。a)が明視野像、b)が a)に対応する回折図形、c)、d)は b)に示した回折斑点 T1、T2 からの暗視野像である。明視野像に重ねた円形の陰影は制限視野絞りの位置を示している。これを領域 2 とする。領域 1 は周囲が解放された領域(opened area)であるのに対して、この領域 2 は観察部位がバルクに束縛されている領域(closed area)として対比させるために挙げた。

特徴的なのは、領域 1 と異なり回折図形上の中心斑点近傍の 6 つの回折斑点を結ぶ六角形のネットパターンが反転操作でほぼ完全に重ね合わせることが出来た。回折斑点間の角度計測でも、図 3.12f)に示すように双晶をなす両結晶において非常に良い一致が見られた。すなわち両者の角度の読み値の差は、 0.01° の範囲内で収まっているため、等しい結果であるとした。ここから読み取られる軸比の算出では双方が $(c/a, b/a)_{T1} = (c/a, b/a)_{T2} = (1.19, 0.99)$ となる。双方共に界面に平行な b 軸が最短軸である。

ところで、2 章 Appendix の議論では、軸比で 0.01 の差があれば異なる結晶とし、単位格子が $1.2 \times |b| \cong 1.2 \times |a| \cong |c|$ となる近傍では c/a の最小識別単位は 0.003 と表現した。領域 2 の T1 と T2 両者の軸比の表記をもう一桁増やしてみても、T1 で 1.193、T2 で 1.192 であり、両者の差は最小識別単位以下である。よって 111 回折図形の解析において、領域 2 における T1 と T2 はほぼ等しい結晶であると結論することが出来た。

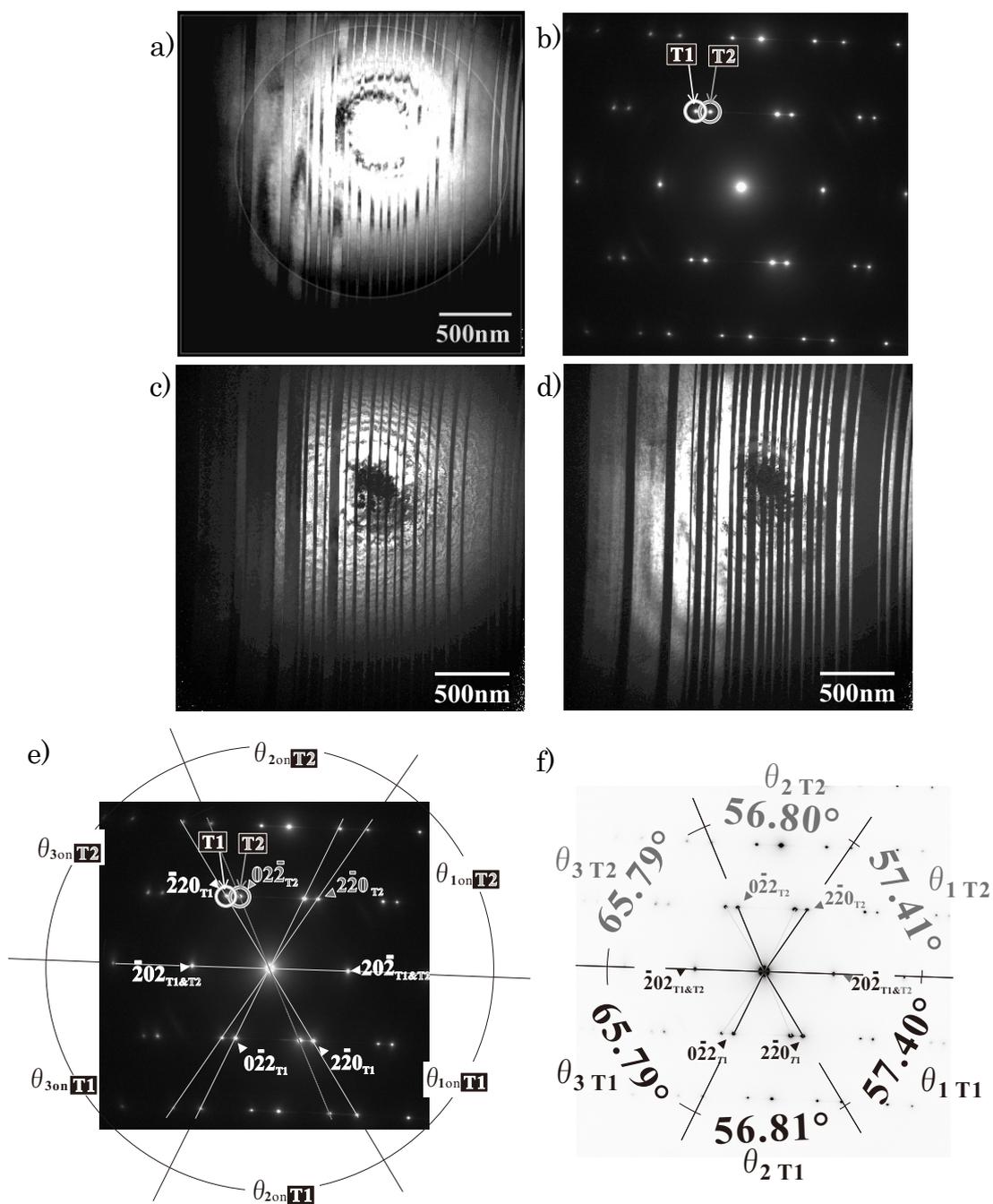


図 3.12 極小孔周辺に見られるバルク組織 (領域 2 closed area)

- a) 明視野像、 b) 明視野像 a)に対応する 111 方位回折図形
- c)、d) b)に示す T1 および T2 回折斑点からの暗視野像
- e) 軸比の算出に必要な、111 回折図形上の 3 つの角度($\theta_1\sim\theta_3$)
- f) 111 回折図形の T1 及び T2 結晶の 3 つの角度($\theta_1\sim\theta_3$)の計測値

図 3.13 に示す視野を領域 3 とする。領域 3 は TEM 厚膜試料内陸部に双晶をなす組織が細く陥入した状態である。この貫入した組織は平行界面を持ち、双晶関係を示す回折像が得られた。暗視野像法によって領域の補完が見られた。双方の結晶共に界面に平行な b 軸が最短軸である。結晶の軸比については $(c/a, b/a)_{T1}=(1.22, 0.98)$ および $(c/a, b/a)_{T2}=(1.26, 0.97)$ の結果を得た。体積的に十分に小さく貫入したように見える組織は、体積の大部分を占める結晶部分に対して双晶関係を持つが、 c/a 軸比が

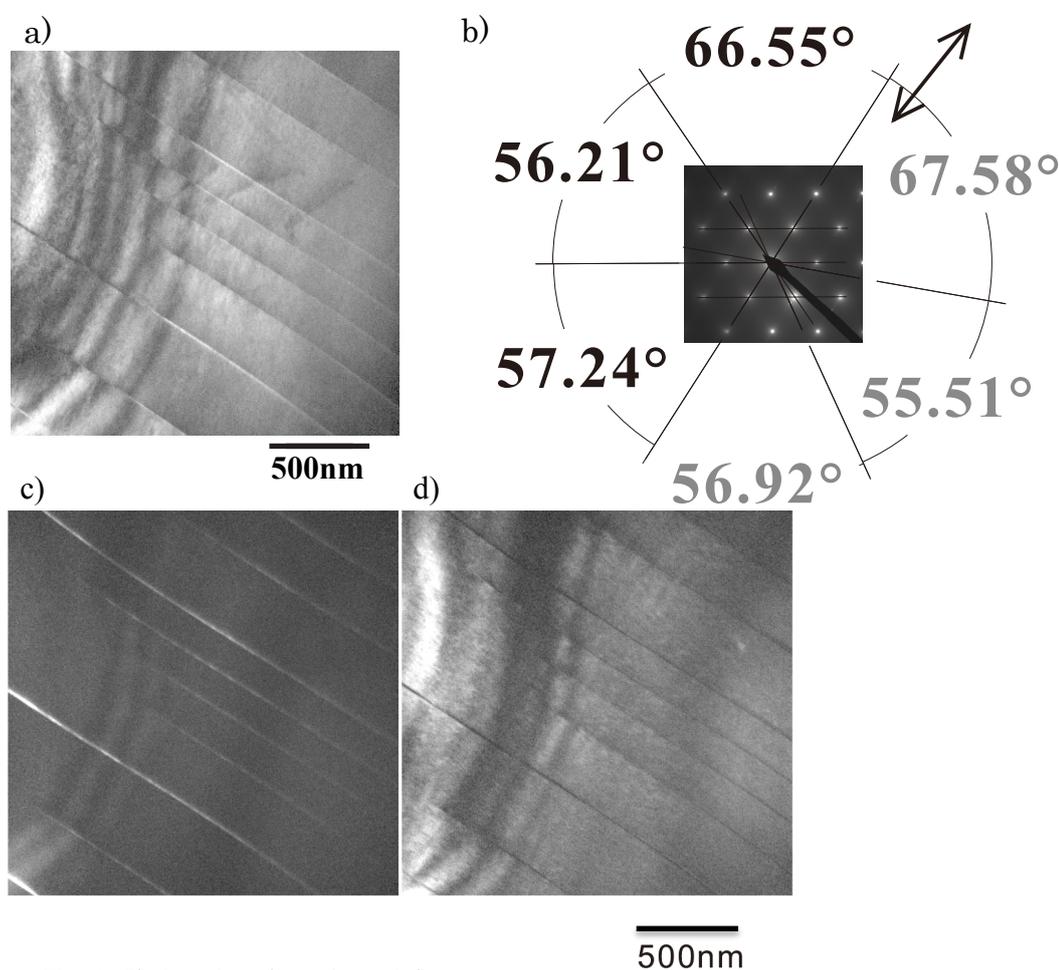


図 3.13 母相に陥入した微細組織 (領域 3 closed area)

- a) 明視野像、 b) 明視野像 a) に対応する 111 方位回折図形
- 界面に垂直な方位矢印と 3 つの角度($\theta_1 \sim \theta_3$)の計測値
- c)、d) 各結晶の回折斑点からの暗視野像

1.26 と大きくなるという特徴がみられた。

図 3.14 と図 3.15 は最もよく見られる厚膜試料の急峻なエッジ部に見られる層状構造であり、これを領域 4 および領域 5 とした。

領域 4 はよく観察すると周期的に複数の双晶が集合している様子が見られ、試料エッジ部にはその組織幅を持った凹凸がわずかに見られる。組織の幅は数 10nm 程度である。

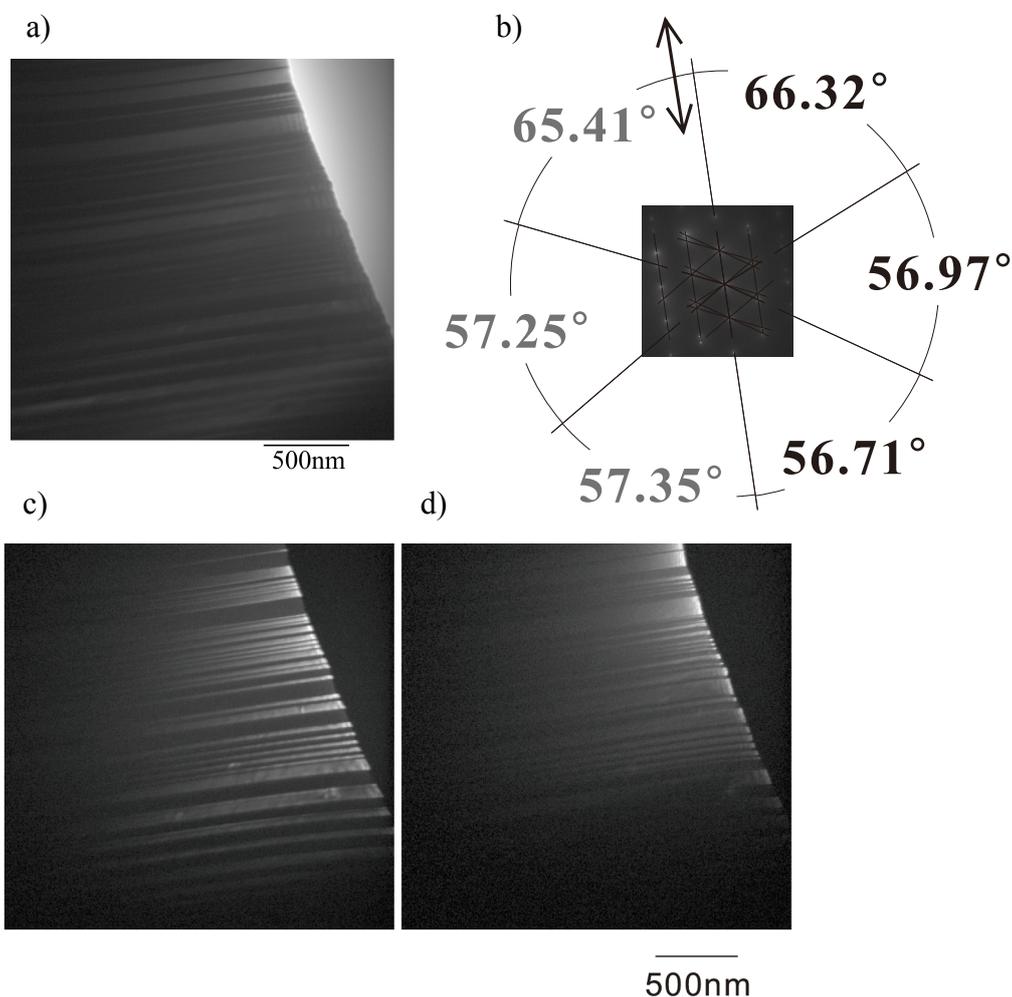


図 3.14 厚膜エッジ部に見られる平行界面組織 (領域 4)

a)明視野像、 b) 明視野像 a)に対応する 111 方位回折図形

界面に垂直な方位矢印と 3 つの角度($\theta_1 \sim \theta_3$)の計測値,及び c)、d) 各結晶の回折斑点からの暗視野像

るが外形の凹凸は数 100nm 幅である。これらのエッジ部の変形は後発的な試料変形によるものと考えられる。明視野像は十分なコントラストが得られなかったが、暗視野像で双晶が確認できた。結晶の軸比は $(c/a, b/a)_{T1} = (1.22, 1.01)$ と $(c/a, b/a)_{T2} = (1.18, 1.00)$ であった。

領域 5 は非常に細かな結晶の配列が見られ、組織幅は 20nm 以下で良く整列してい

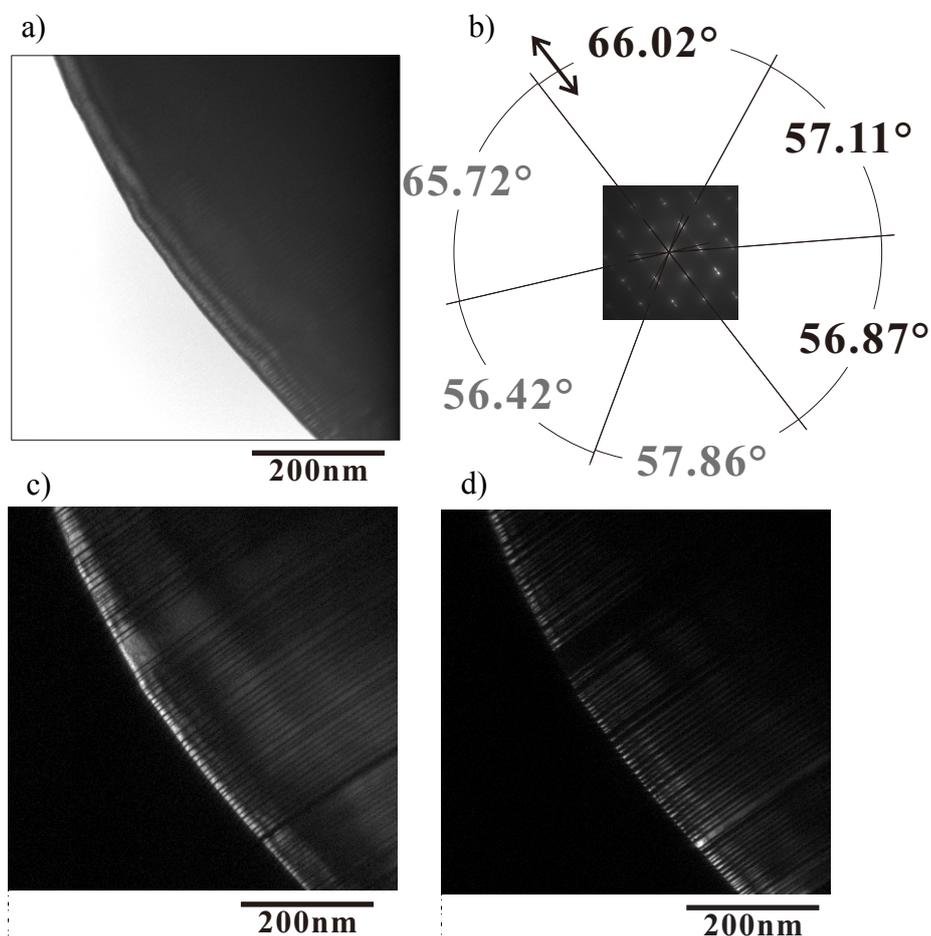


図 3.15 厚膜エッジ部に現れるミクロな平行界面組織 (領域 5 micro twin)

- a) 明視野像、 b) 対応する 111 方位回折図形界面に垂直な方位矢印と 3 つの角度($\theta_1 \sim \theta_3$)の計測
- c)、d) 各結晶の回折斑点からの暗視野像

る。このような細かな層状組織にも双晶構造が形成されていて、暗視野法でよく分離することが出来た。それぞれの領域がお互いを補完して、全体の結晶を形成している事が判る。結晶の軸比は $(c/a, b/a)_{T1}=(1.21, 1.01)$ と $(c/a, b/a)_{T2}=(1.18, 0.97)$ であった。

図 3.16 は 2 章において 400K までの昇温実験により母相にした後に室温まで冷却し、再びマルテンサイト変態によって双晶化した局所部分を観察したものである。

これを領域 6 とする。明視野で層状構造が見られた領域のみを観察する為に制限視野絞りを最小径(6 μ m)とした。このため、回折斑点はディスク状に広がっているが、双晶構造であることは見て取れる。双晶の軸比の算出では $(c/a, b/a)_{T1}=(1.22, 1.02)$ と $(c/a, b/a)_{T2}=(1.19, 1.00)$ となった。

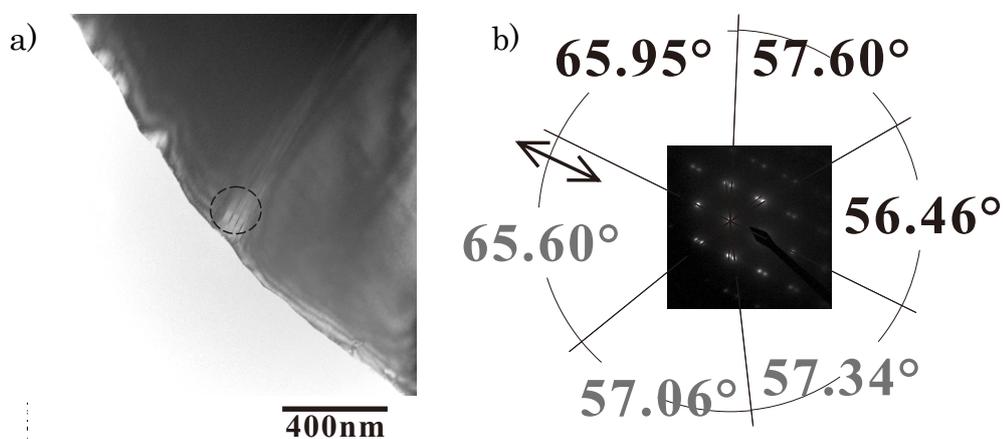


図 3.16 熱処理した母相から再度形成された双晶組織 (領域 6)

- a) 明視野像
- b) 明視野像 a)点線で円状に囲んだ制限視野に対応する 111 方位回折図形 (界面に垂直な方位と 3 つの角度($\theta_1 \sim \theta_3$)の計測)

以上の結果をまとめて表 3.2 に示した。

	T1					T2				
	θ_1	θ_2	θ_3	c/a	b/a	θ_1	θ_2	θ_3	c/a	b/a
領域 1	56.2	58.32	65.48	1.211	1.042	56.63	58.39	64.98	1.188	1.034
領域 2	57.4	56.81	65.79	1.193	0.989	57.41	56.8	65.79	1.192	0.988
領域 3	57.24	56.21	66.55	1.218	0.981	56.92	55.51	67.57	1.256	0.974
領域 4	56.71	56.97	66.32	1.224	1.005	57.35	57.25	65.41	1.183	0.998
領域 5	56.87	57.11	66.02	1.211	1.005	57.86	56.42	65.72	1.180	0.973
領域 6	56.46	57.6	65.95	1.219	1.022	57.34	57.06	65.6	1.189	0.995

表 3.3 試料部位における、111 回折図形から計測したツイーン結晶の軸比

(表の背景を灰色で示した部分は、最短軸が界面に平行な b 軸である。)

この様に、領域 2 の部分では正確に双晶関係をなす(両結晶の c/a 軸比、 b/a 軸比が等しい)部分の存在を観察出来たが、 c/a 軸比が異なる部分ほとんどの場合に双晶の界面を介して一方の結晶の c/a 軸比が他方の結晶の c/a 軸比よりわずかに大きい結果が頻繁に見られた。T1 と T2 を選択するとき、回折斑点強度が僅かでも強い方の結晶を優先的に T1 とした。回折強度が強いとは反射結晶の体積が大きいということに鑑みれば、僅かではあるが体積的に大きい方の双晶結晶の c/a 軸比が大きく観察される傾向が見られた。

母相の組織が均一である場合、マルテンサイト変態は無拡散変態であるため、生じる双晶は方位が異なる等しい結晶で形成(領域2の状態)されるはずである。疑問はこれらがなぜ異なる2種類の軸比に分離されるかという点である。連続しない結晶でありながら必ず2種類の軸比に分離されている。領域2と他の領域を比較すると、試料周囲が開放されることで、後発的に僅かな変形が見られるとも考えられた。しかしながら観察中には明確な変形は見られず、領域4以外では試料エッジでの後発的な変形の痕跡は見られない。また、外因による応力状態が局所によって異なるのなら、それに伴った軸比の連続的な変化が予想される。軸比で0.01(1%)の違いがあれば回折斑点間の角度で0.1°以上違ってくるため、このような現象の観察は容易なはずである。しかしながら、その様な変化も見られない。

Lanskaらによる c/a 軸比が合金の組成に対して変化すると報告⁵⁾によると2Mマルテンサイトの c/a 軸比は価電子濃度(e/a)依存して大きさを変わるとされている。この結果から価電子濃度という表記では、合金の組成の詳細な特徴、すなわち価電子濃度の増加は、3元素の組成比のどのような交代であるかなどは捉えられないが、 c/a 軸が1.18~1.24の範囲でばらつくことが組成の僅かな変動によるものであるという可能性は否定できない。よって本研究における双晶界面を介した c/a 軸比の変化の原因として、組成ゆらぎの存在が考えられる。だとすれば、これは双晶が凝固時に形成される周期的なゆらぎの影響を受けたためでは無いかという仮説が成り立つ。つまり凝固組織が周期的な濃度のゆらぎを持っていた事に起因して双晶分離が起き、それが原因でバリエーションごとに一定の傾向を持った2相に分離、あるいは不整合となるべき内部応力として内包されたのではないかと考えた。

3.3.8 2M マルテンサイトの TEM 観察例における検証

図 3.17 には、R.C. Pond らのデータから、非変調 2M マルテンサイトに得られた双晶の 010 及び 111 回折図形を示す。各回折図形に示された指数の取り方は本論文と異なり、母相の $L2_1$ 構造での単位胞を基準とした単斜晶を単位格子とした指数付けが行われている。さらに、双晶をなす結晶の関係は、対応する双晶界面で鏡映対象になるように指数付けがなされている。Ni-Mn-Ga 合金 2M マルテンサイトにおいては、母相の $L2_1$ 構造を基準にすると、図 3.18 に見られる様に単斜晶がシャフリングした構造となる。この構造に対して単斜晶(図中 monoclinic with shuffling)を単位格

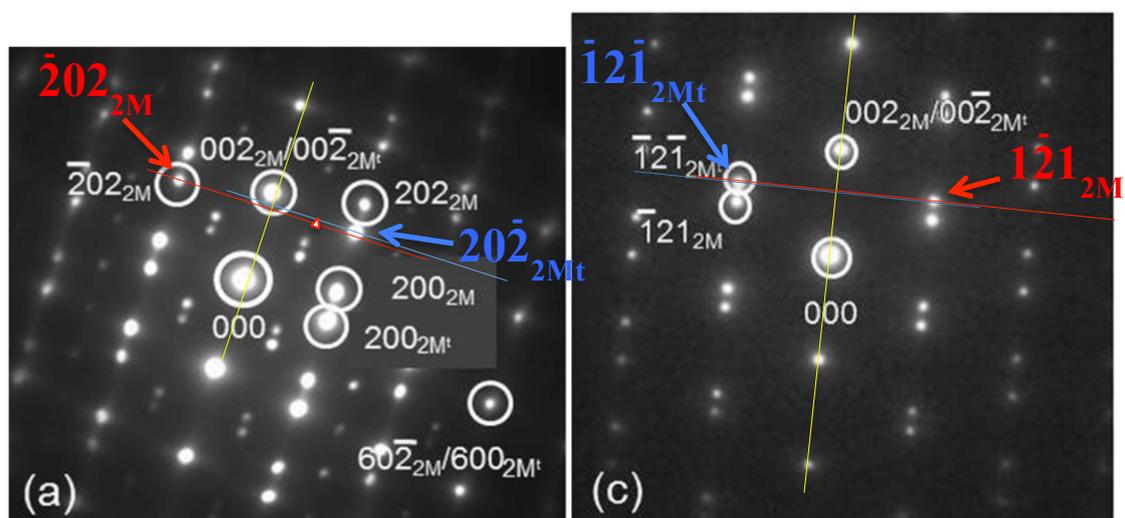


図 3.17 非変調 2M マルテンサイトにおける制限視野回折図形((a) $[010]_{2M/2Mt}$; (c) $[210]_{2M/2Mt}$ 方位から観察)。[R.C.Pond, et al.: Fig.5(a) &(c), Acta Materialia 60 (2012) 3979]

図中の黄線は双晶面となる回折斑点を結んだ直線であり、赤線と青線は双晶をなす 2 結晶 2M および 2Mt(本論文では T1 と T2)に属し、(a)及び(c)に示すそれぞれの回折斑点を通り双晶面に垂直な黄色の直線に垂直に描いている。これらが重ならないことが、各回折斑点が厳密な対称位置に現れない事の簡易な検証となる。

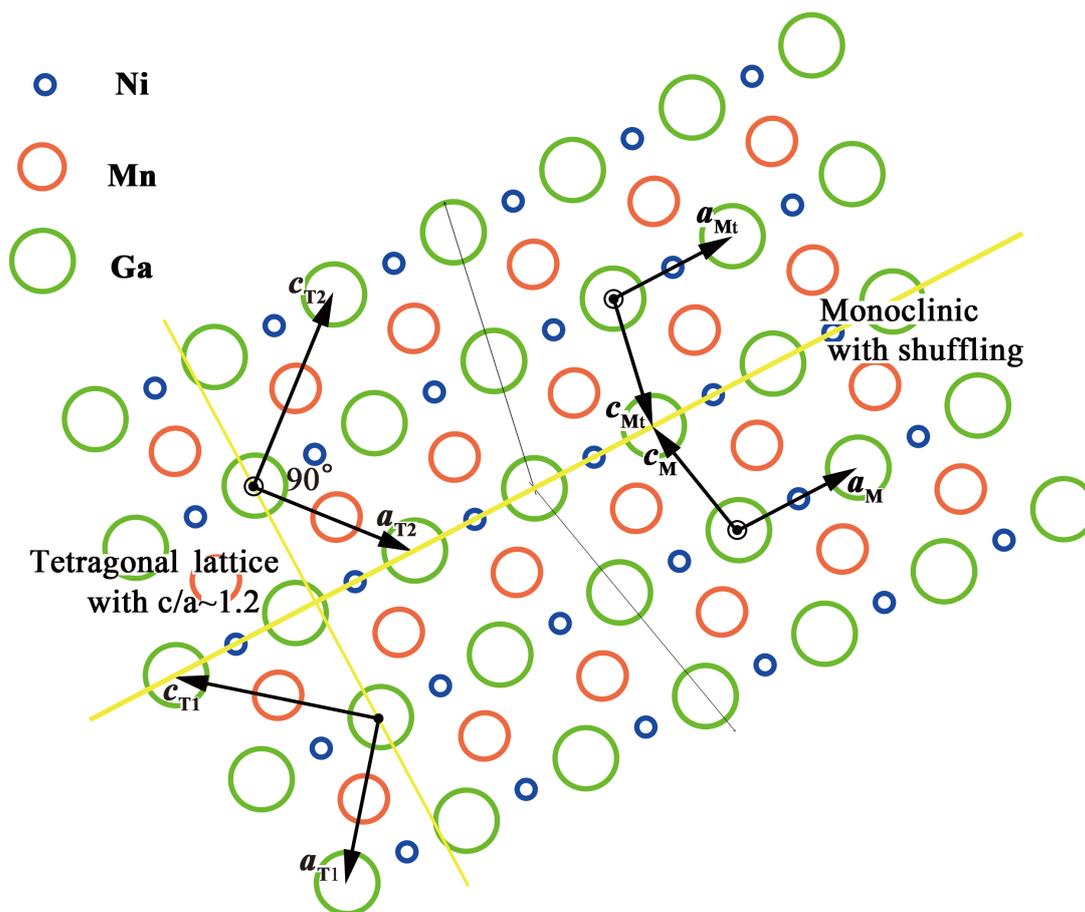


図 3.18 010 方位から見た N-Mn-Ga₂M マルテンサイトの原子配列のモデル図

化学量論組成における L₂₁ 構造の原子配列を 2M マルテンサイトにみられる正方晶単位格子に当てはめたモデルで、最表面を Ga 原子面とし、Mn 原子は格子の 1/2、Ni 原子は格子の 1/4 と 3/4 下方に位置している。

子に取った場合の a 軸と c 軸をモデル図上の右側に示した。この構造は直交する格子軸で正方晶を単位格子として座標を取り直すことが可能で、単位格子の c/a 軸比をもって、マルテンサイト構造の性質を良く現すことが出来る為、本論文ではモデル図の左側に示した正方晶[‡]単位格子軸を設定している(tetragonal lattice with $c/a \sim 1.2$)。図中に黄色で示す線分が双晶面を示し、下側の結晶を T1(M)、

[‡]本論文では正方晶(b/a 軸 $\neq 1$ となる場合を考慮して斜方晶)を単位格子としている。

上側の結晶を T2(Mt)とした。双晶の関係については、本論文では双晶面に垂直な軸回りに回転対称の関係を持つとしているが、R.C. Pond らの論文においては、双晶の 2 結晶間の指数付けは、双晶面に対して鏡映対称位置にそれぞれの等しい指数が現れる様に定義されている。

両者は指数付けのルールのみが異なるもので、座標変換は以下の式で対応し、等価な結晶構造を現していると考えられる。

$$\begin{pmatrix} h_{\mathbf{M}} \\ k_{\mathbf{M}} \\ l_{\mathbf{M}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \\ 0 & -1 & 0 \\ -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_{\mathbf{T1}} \\ k_{\mathbf{T1}} \\ l_{\mathbf{T1}} \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} h_{\mathbf{Mt}} \\ k_{\mathbf{Mt}} \\ l_{\mathbf{Mt}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & 1 & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_{\mathbf{T2}} \\ k_{\mathbf{T2}} \\ l_{\mathbf{T2}} \end{pmatrix}$$

双晶をなす T1、T2 結晶の面指数 $h_{\mathbf{T1}} k_{\mathbf{T1}} l_{\mathbf{T1}}$ 、 $h_{\mathbf{T2}} k_{\mathbf{T2}} l_{\mathbf{T2}}$ にたいして、それぞれ得られる $h_{\mathbf{M}} k_{\mathbf{M}} l_{\mathbf{M}}$ 、 $h_{\mathbf{Mt}} k_{\mathbf{Mt}} l_{\mathbf{Mt}}$ について、010 および 111 回折図形における指数の対応を図 3.19 に示す。

R.C.Pond らのデータにおいても、双晶をなす 2 結晶が異なることは、図 3.17 中に入れた回折斑点を通り双晶界面に垂直な補助線上に見られないことから判断でき、双晶の回折斑点は厳密に対称位置にはない事が見られる。さらに(c)図に示された回折図形は、本論文の 111 方位からの回折図形に等しいとして、回折斑点間の角度を計

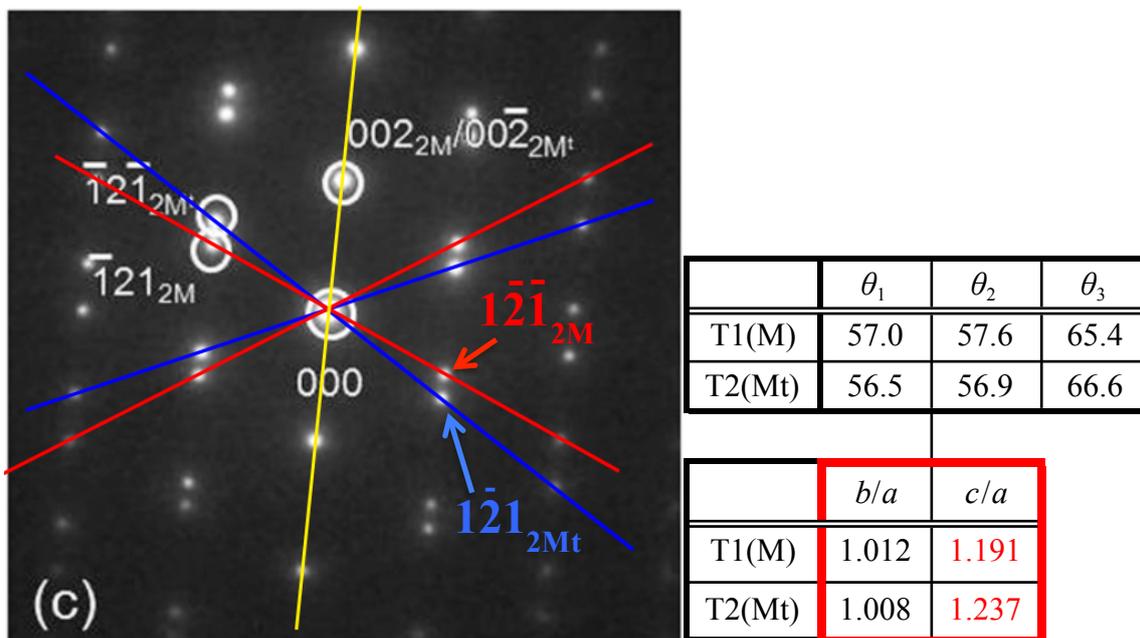


図 3.20 111([210]_{2M/2Mt})回折図形の解析

[R.C.Pond, et al.: Fig.5 (c), Acta Materialia 60 (2012) 3979]

この回折図形は本論文の 111 回折図形と等価であるとし、回折斑点間の角度を計測し、軸比を求めた。本論文に示した結果とほぼ一致する結果が得られた。

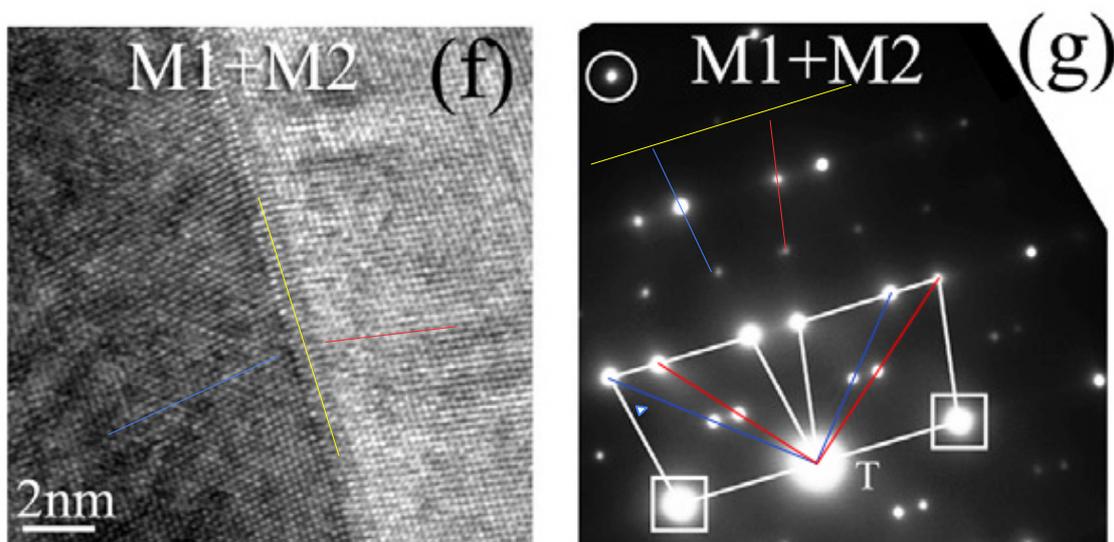


図 3.21 高分解能像と対応する 010 回折図形

[N.Zárubová, et al.: Fig2 (f) & (g), Acta Materialia 61 (2013) 529]

測し、軸比を求めた結果を図 3.20 に示した。双晶をなす 2 結晶の軸比の違いは本論文で見られた軸比の違いと同程度であると確認できる。

図 3.21 に示すデータは N.Zárubová らのデータで、2013 に発表されたものである。得られた回折図形は 010 方位からのものであり、図中に示した赤い線と青い線はそれぞれの結晶の、中心斑点と 400 反射と 004 反射をそれぞれ結んだ線を示しており、その長さの比は、赤で示した線分の比で 1.185、青で示した線分の比で 1.215 となっている。やはりここでも、本論文における結果と同等の値を示すことが出来る。

図 3.22 に示したデータは B.Muntifering らのデータである。ここでは、111 回折図形が見られるが、明視野像に見られる平行線状のコントラストと回折図形から見られる双晶界面の方位が一致せず、 c/a 軸比も 1.16 と 1.31 という値になっている。観察視野での変形が大きいと考えられる。

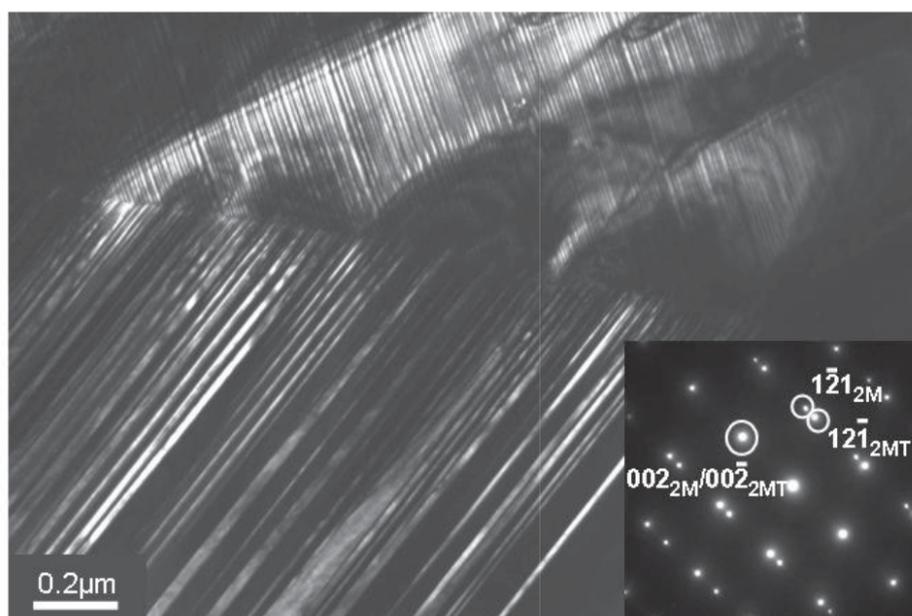


図 3.22 明視野像と 111 回折図形

[B.Muntifering, et al.: Fig.2, Ext. Abs. on 3rd Int. Conf. FMSMA, Dresden, (2011) 159]

これらのように、2M マルテンサイトを TEM 観察したデータにおいても同様に、双晶における軸比の違いが見られる結果となっている。N.Lanska らによると、これらの軸比の値(1.18~1.22)は組成による変化としてまとめられており⁶、R.C.PondらのXRDのデータ⁷でも誤差の範囲となっている。また N.Zárubová らは双晶に見られる関係について、双晶の(対称)操作に加えて僅かな回転を持つ関係としている⁸。

3.3.9 双晶構造と濃度ゆらぎ

双晶構造とは周囲の結晶の原子配列に対して、特定の面(あるいは軸)に関して対称となる様な原子配列を持つ層状の結晶構造と定義され、2つの全く同じ結晶が双晶面を介して方位を変えるのみである。またマルテンサイト変態は無拡散変態であり、均質な母相組織からマルテンサイト変態によって生じた双晶の各結晶は方位のみ異なる等しい結晶であるはずである。しかしながら前節では、合金組織内に現れた双晶をなす各結晶に僅かながら結晶構造(軸比)の相違が見られた。また、非化学量論組成合金における均質な結晶構造については定義されていない。これらに対し、Lanska ら⁵が

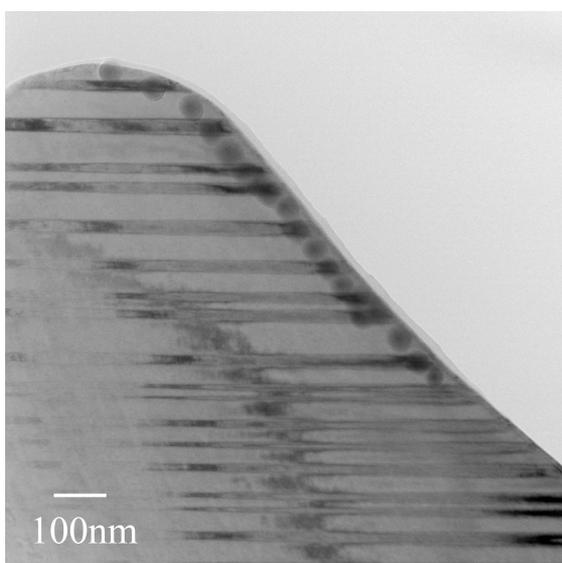


図 3.23 双晶結晶における組成分析後に見られる電子線照射痕

示す組成と c/a 軸比の関係に着目し、双晶組織を介して存在する軸比の変化は、組成の周期的な変化に対応するのではないかと考えた。本合金が非化学量論組成合金だからである。本節では、双晶界面を介した濃度の変化について調査した。

界面に edge-on した試料に対し、電界放射型の電子銃を持つ HF2000 型 TEM を用いて収束電子線による局所の EDX 計測を行うものである。組成分析データは Ni、Mn、Ga をそれぞれ単体で測定し、 $K\alpha$ 線の強度比から重量比を算出し、原子比に換算した。200keV の電子線照射で X 線の取り出し角は 68.1° である。図 3.23 においてデータを取得後の試料表面の照射痕(コンタミ)を確認した。ここから分析時の結晶への照射の影響領域(分析領域)は $\phi =$ 約 50nm 径であると考察した。双晶組織を分解するには大きい範囲であるといえ、各分析値には重複の効果を考えなければならない。

図 3.24a)に示す部分の層状構造について Ni、Mn、および Ga の組成分析を行った。b)には層状組織に対して電子線照射をした位置を示し、番号(N=1~12)を設定した。c)、d)、e)にそれぞれ Ni、Mn、Ga の原子組成(at%)の結果を、各照射位置の番号を横軸にして示している。図 3.5 に示した領域 1 の左上方に連なる試料位置であることから c/a 軸比はおおよそ 1.21 と 1.19 に分離している領域である。使用した機材の制限から組成比の測定と回折図形の取得は同時に出来ないため、連続する視野から順に数えた順により、明視野の観察から奇数番号位置が T1 を示す領域である。

EDX による分析値は観察点によって数%のゆらぎが見られた。各元素とも 7 番以降の位置では、双晶界面を介して増減が見られた。電子線照射による影響領域は 50nm と見繕っており、それ以下の双晶幅では測定領域の重複の影響が大きいと考えられる。このため試料位置の 3~8 に対して双晶を介した増減はランダムに見える。9~12 の位置では双晶界面を介して各原子濃度の増減が双晶の周期によく同調している。図中に

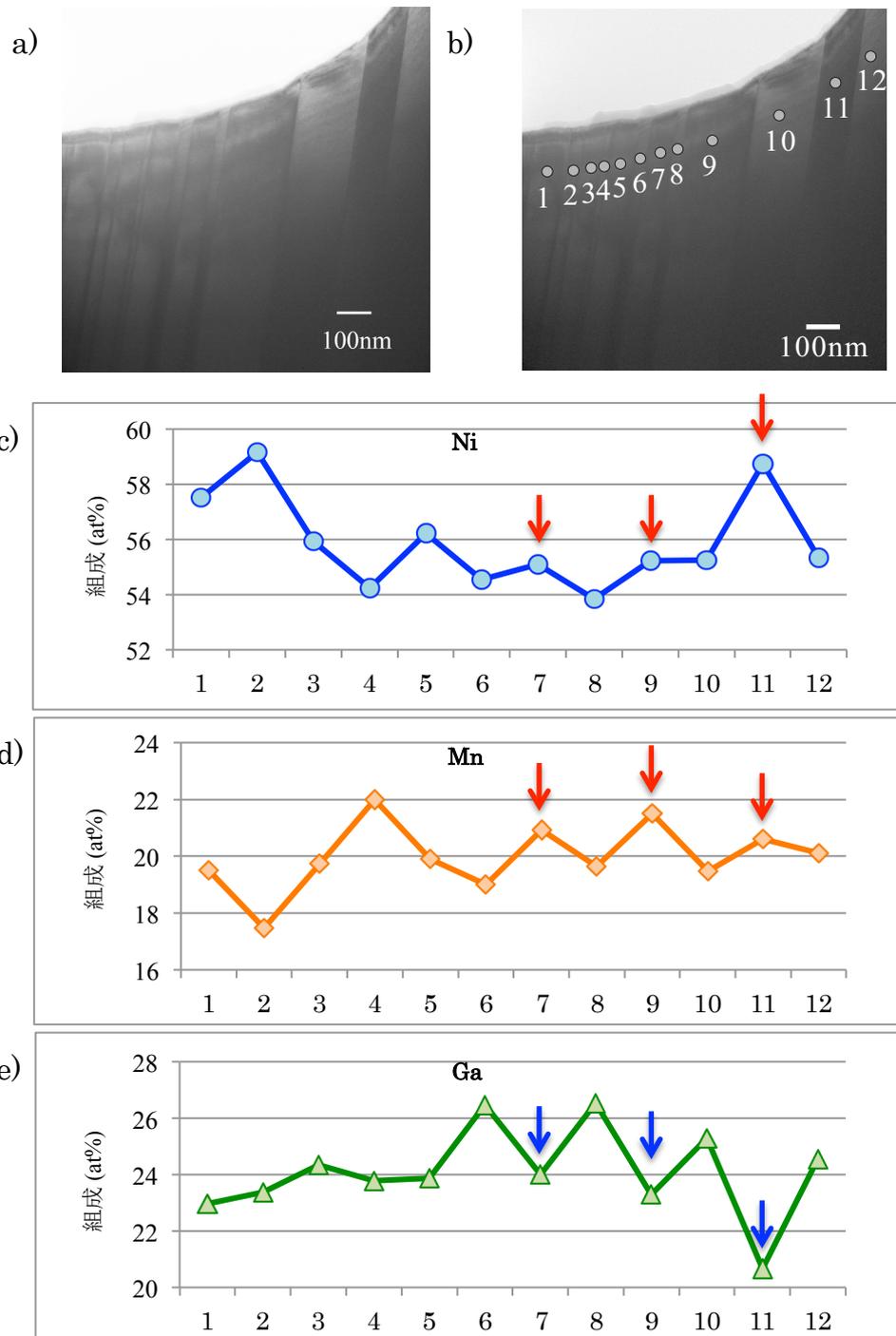


図 3.24 双晶結晶上の組成分析 I

a), b) 双晶組織の明視野像と電子線照射位置(N=1~12)

c), d), e) Ni、Mn、Ga 各元素の位置(N:横軸)における各元素の組成(at%)

矢印で示した奇数番号の位置での分析値は、Ni、Mnが増加し、Gaが減少する傾向が見られ、価電子濃度はともに上昇する傾向を示している。

これらのことより、組成が双晶界面を介して増減している可能性を示した。また、 c/a 軸比が僅かに大きい結晶では、価電子濃度が上昇している傾向を示した。図3.25a)に示した領域はエッジ部に後発的な細かい組織形成が見られる部分である。ここでは電子線の絞り込みによる領域の分離が困難であると考え、この細く陥入する結晶領域を囲むように電子線を照射し、貫入部分の分析値への影響として測定した。つまり、貫入する結晶領域を含む部分と含まない部分に分けて計測し、貫入組織の各元素濃度への影響を見た。b)はおよその照射領域(ϕ =約50nm径)と、陥入する双晶組織位置を青い三角印で現している。

この様な測定の場合、c)~e)に示すように価電子濃度の増減が対応することが見られた。この部分では各原子濃度の増減が双晶界面を介した周期によく同調していることを示した。この領域では偶数番号位置で、Niが増加し、Gaが減少する傾向が見られる。MnもおおよそNiに追随している。図3.24と同様にNiとMnの組成比の増減が同調しており、NiとGaの組成の増減は逆位相で同調している傾向が見られ、その位置では価電子濃度は上昇している。図3.25の場合、貫入した結晶を含む場合、価電子濃度が減少している傾向が見られた。

図3.13に示した領域3に類する領域であり、図3.13の領域では貫入するT2結晶で c/a 軸比が大きくなっていた。ここから類推すると、図3.24の領域とは逆に、 c/a 軸比の大きい奇数位置に含まれる結晶部分で価電子濃度が減少していることが見られた。あるいは、貫入組織を含む界面近傍で価電子濃度が減少していると考えの方が妥当と考える。

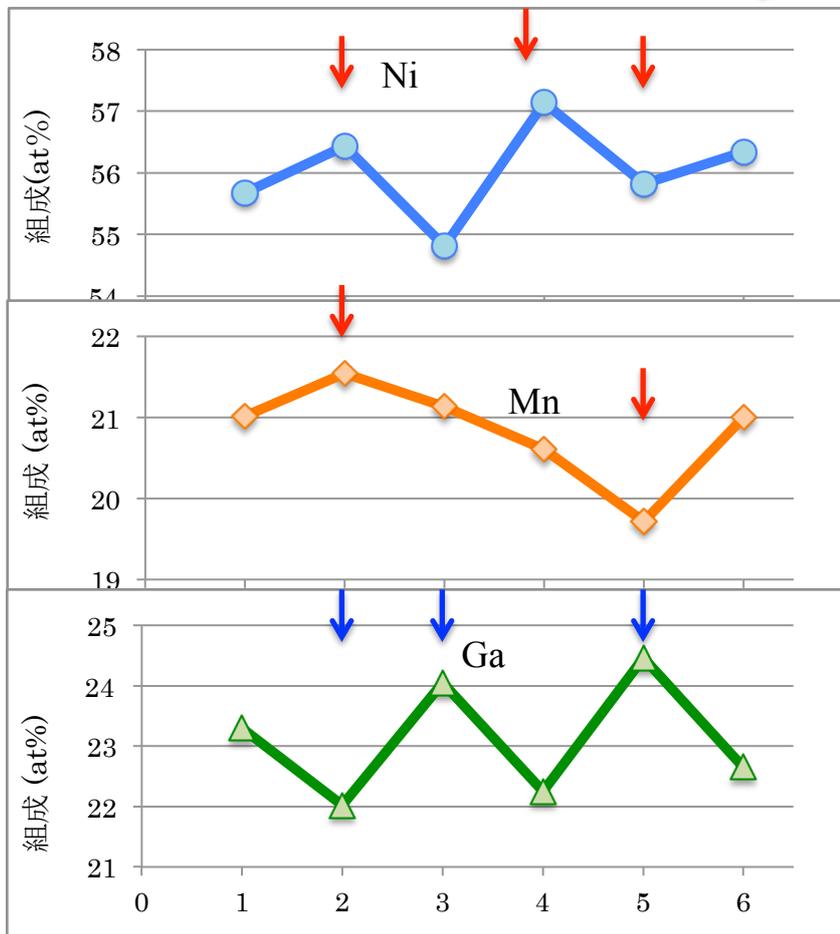
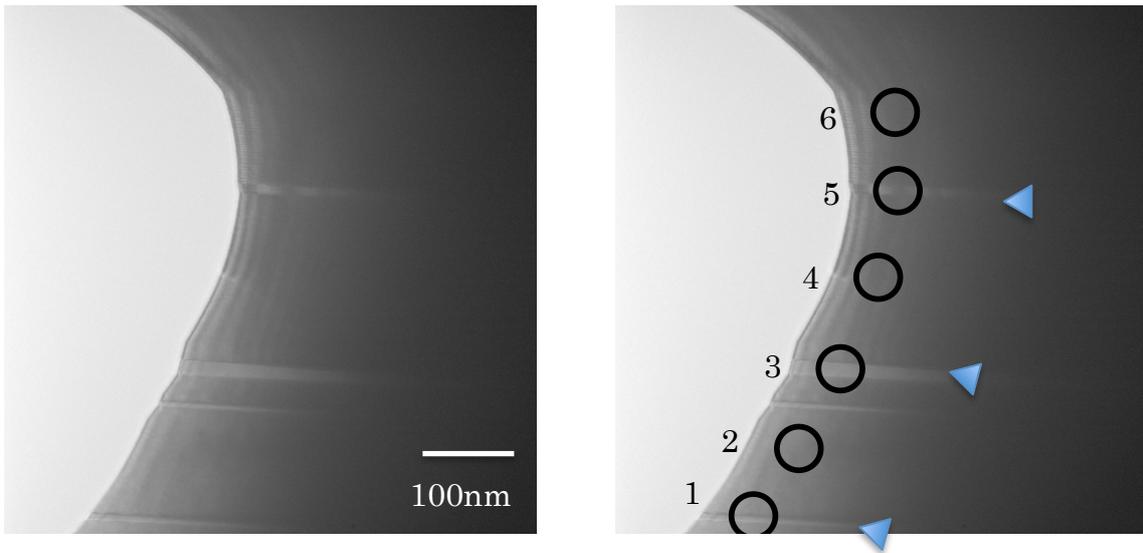


図 3.25 双晶結晶上の組成分析 II

- a)、b) 明視野像:電子線照射位置(黒丸 : N=1~6)と貫入する双晶組織(青三角)
- c)、d)、e) 位置(N:横軸)における Ni、Mn、Ga 各元素の組成(at%)

これらの様に均質であるはずの結晶から生じた双晶において、界面を介して濃度の変動が見られた。ただし本実験では、厚膜試料であるために照射痕(試料上のコンタミ)から判断すると、電子線の照射領域は双晶組織の界面間の幅より狭く照射領域を絞り込むことは出来ていない。厳密に双晶を介した組成の変化と断定することは出来ていないが、双晶を介した各元素の濃度の増減(ゆらぎ)が存在する可能性は示せた。

Ni₂MnGa合金の化学量論組成ではL2₁構造の原子配列を持つことから、非化学量論組成合金においてもL2₁構造を元に結晶構造が論じられており、構成する各元素の原子配列についてはほとんど考慮されていない。しかしながらNi-Mn-Ga合金においては、NiとMnの原子位置の置換が容易であることが中性子回折によって示されており⁹、組成変動も起こりやすいことはよく知られている。今回TEMによる局所領域の解析を行ったことで、非化学量論組成合金である2Mマルテンサイトに形成される双晶結晶の内部において、局所的な濃度の変動がある可能性を示した。これは構成元素の原子配列が双晶を介して異なる結晶構造となることに対応している。ここで確認できているのはc/a軸比とb/a軸比の違いだけであるが、構成元素の配列がNi-richかMn-richかによって単位格子の軸長が変化することが考えられる。均質化処理によって、L2₁基本格子に対して非化学量論組成による余剰な、あるいは不足した各元素が、周期的に配列されていく結果ではないかと考えられる。不均一は小さくはなるが、残留すると考える。この解明には、さらなる高分解能な解析法を確立していく必要がある。

今回の濃度ゆらぎの存在について、マルテンサイト相の生成に伴って生じる可能性は否定し、より高温での凝固初期段階で形成されるものであるとの考え方を指示する。このことを指示するためには、Ni-Mn-Ga合金の凝固初期過程とマルテンサイト相の形成における関係を、調査すべき重要事項と考えた。

3.4 節 まとめ

本章では、 $\text{Ni}_{55.5}\text{Mn}_{20.0}\text{Ga}_{24.5}$ 合金試料作製を電解研磨することで厚膜試料の作製を行なうとともに、TEM の画像検出系を刷新することで、安定的な静止画像を得ることを達成した。010 回折図形を用いて Inoue らが中性子線回折で確認した未知のピーク (図 1.5 赤矢印) は双晶による回折として説明できる事を示した。

回折図形を用いた結晶構造の解析において、単位格子軸比を有効数字3桁(約1%の相違)まで判別可能であるとした 111 回折図形からの軸比算出の有意性を示した。

2M マルテンサイトは $\{101\}$ を界面とした T1 と T2 の 2 つの orthorhombic 結晶からなる双晶構造を形成していることを明らかにした。さらに電子顕微鏡試料において、T1 と T2 は双晶界面を介して単位格子の c/a 軸比、 b/a 軸比が異なることを見いだした。そして、T1 と T2 において b は共通しているとした場合、 a^2+c^2 の値が等しいことが確認された。これより軸比が異なっても界面の整合が保たれていることを示した。

非化学量論組成合金である $\text{Ni}_{55.5}\text{Mn}_{20.0}\text{Ga}_{24.5}$ の双晶組織において、各元素の原子濃度が双晶界面を介して局所変動する、濃度ゆらぎを持つ可能性を示した。

濃度のゆらぎがあったとした場合、温度の考察からマルテンサイト変態に伴って濃度ゆらぎが生じたとは考えにくい。濃度ゆらぎの存在にマルテンサイト組織の形成が影響されたと仮定するならば、証明するためにはマルテンサイト組織の形成と凝固過程との関係を見いだすことが必要かつ重要であると考え。よって次章では、Ni-Mn-Ga 合金の凝固初期過程の観察を試験し、凝固初期過程におけるデンドライト成長とマルテンサイト組織の形成の関係について検証する。

参考文献

- ¹ P.B.Hirsch, A.Howie, R.B.Nicholson, E.W.Pashley, M.J.Whelan:
“ELECTRON MICROSCOPY OF THIN CRYSTALS” BUTTERWORTHS & Co.
(PUBLISHERS) LTD. LONDON, (1965)141,
“Cp6-3 THE DIFFRACTION GEOMETRY FOR TWINNED STRUCTURE”
- ² B.A.Bilby, A.G.Crocker:
Proceedings Royal Society London A **288** -1413 (1965) 240-255
“The Theory of the Crystallography of Deformation Twinning”
- ³ K.Inoue, Y.Yamaguchi, K.Ohsumi, K.Kusaka, T.Nakagawa,
Materials Transactions **46** (2005) pp.1425,
“Martensitic Transformation of Ni_{2.18}Mn_{0.82}Ga Single Crystal Observed by Synchrotron
Radiation White X-Ray Diffraction”
- ⁴ K.Inoue, Y.Yamaguchi, Y.Ishii, H.Yamauchi, T.Shishido:
Materials Science Forum **539-543** (2007) pp. 3267,
“Magnetic Field-Induced Martensitic Transformation of Heusler-type Ni₂MnGa
System”
- ⁵ N.Lanska, O.Söderberg, A.Sozinov, Y.Ge, K.Ullakko, V.K.Lindroos:
Journal of Applied Physics **95** (2004) 8074,
“Composition and temperature dependence of the crystal structure of Ni-Mn-Ga alloys”
- ⁶ N.Lanska, O.Söderberg, A.Sozinov, Y.Ge, K.Ullakko, V.K.Lindroos:
Journal of Applied Physics **95** (2004) 8074,
“Composition and temperature dependence of the crystal structure of Ni-Mn-Ga alloys”
- ⁷ R.C.Pond, B.Muntifering and P.Müllner:
Acta Materialia **60** (2012) 3976,
“Deformation twinning in Ni₂MnGa”

⁸ N.Zárubová, Y.Ge, O.Heczko and S.-P.Hannula:

Acta Materialia **61** (2013) 5290,

“In situ TEM study of deformation twinning in Ni–Mn–Ga non-modulated martensite”

⁹ P.J.Webster, K.R.A.Ziebeck, S.L.Town, M.S.Peak:

Philosophical Magazine **B 49-3** (1984) 295,

“Magnetic order and phase transformation in Ni₂MnGa”

第 4 章

高輝度放射光による Ni-Mn-Ga 強磁性形状記憶合金の凝固初期過程

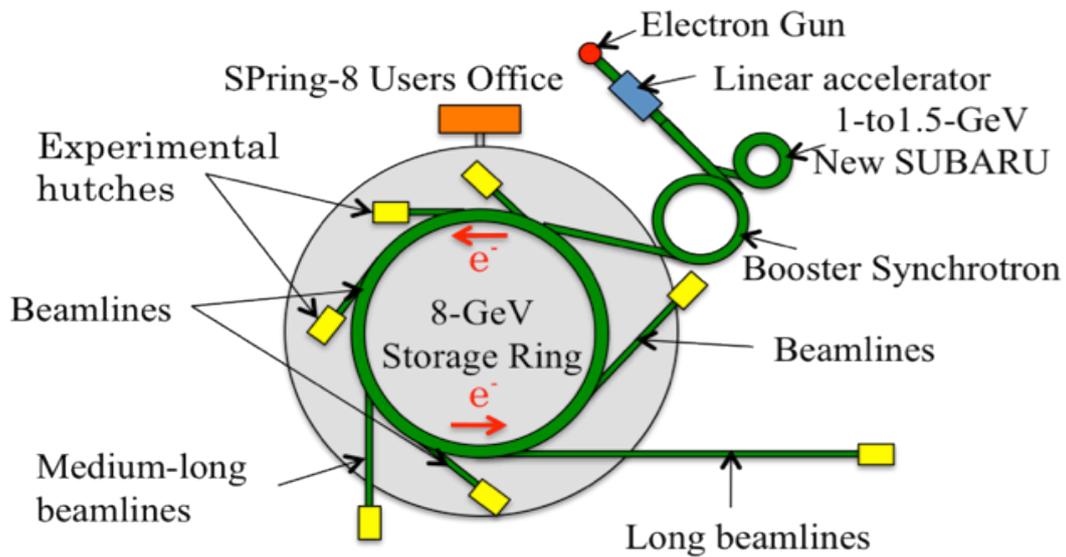
4.1 節 緒言

本来、マルテンサイト変態は無拡散変態であり、均質な組成の母相からマルテンサイト変態による双晶が形成されても、組成の変化はないはずである。しかしながら 3 章で述べたように、Ni-Mn-Ga 合金の各元素の組成比が双晶を介して変動している可能性がみられた。変態温度から考えてもマルテンサイト相の出現時に濃度変動が起きたとは考えにくい。組成ゆらぎが存在するとすれば、凝固の過程で母相に導入され、均質化処理を行っても僅かに残留したものであると考えられる。よってマルテンサイト組織の形成は、凝固時に形成される組成ゆらぎの影響を受けていた可能性がある。もし凝固組織がマルテンサイト組織の形成に影響を及ぼすとすれば、このことは凝固過程で導入される組成ゆらぎを積極的に利用して、凝固組織を制御することでマルテンサイトの組織が制御できる可能性を示唆する。すなわち凝固様式とマルテンサイト相との関係を把握することにより、新しい組織制御法を見いだす可能性でもある。

これらを証明し、制御を具現化するためには、合金の凝固初期過程とマルテンサイト組織との関係について知見を得ることが非常に重要であり、かつ有効な検証となる。本章では、金属などの高密度物質を透過できる高輝度放射光を用いた時間分解型イメージング法によって、2章で作製した $\text{Ni}_{55.5}\text{Mn}_{20.0}\text{Ga}_{24.5}$ 合金を用いて溶解と再凝固による凝固初期過程のその場観察を試行した。2M マルテンサイト Ni-Mn-Ga 系合金において固相と液相の界面を X 線のコントラストとしてとらえられるか、そして一般的なデンドライト凝固が Ni-Mn-Ga 系合金の凝固にも見られるか、デンドライト凝固を制御できるかどうかなどを検証した。さらに試料を連続冷却する過程で、放射光を用いた時間分解型イメージングによってマルテンサイト相生成が検出できるかについて検証した。特にマルテンサイト組織を観察した高輝度放射光イメージングのコントラストについて、反射電子顕微鏡法を用いて検出されるデータとの比較による検証を行った。

4.2 節 実験

凝固初期過程のその場観察については、近年 Yasuda らによって開発されたシンクロトロン SPring-8 での高輝度放射光を用いた時間分解型イメージング(time-resolved imaging)法¹を用いた。高輝度放射光を用いた高温高密度物質の熔融-凝固状態を透過の際の線吸収係数の違いをコントラストとして捉え、1秒間に2画像を得るものであり、2000K(1700°C)での観察も可能で、液相から固相に取り込まれて行く境界の移動をその場観察出来る²。この手法を Ni-Mn-Ga 合金の凝固初期過程の観察に利用し、凝固初期過程を観察する。さらにマルテンサイト相の晶出を連続的な冷却過程で観察する



SPring-8 outline map

図 4.1 大型放射光施設 SPring-8 の施設概略図

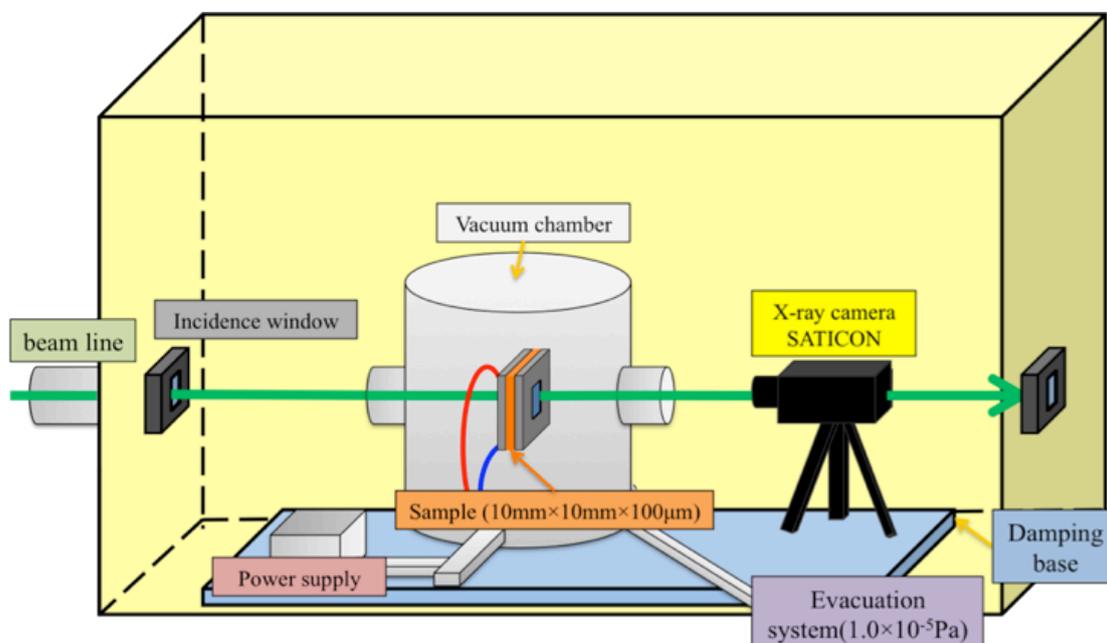


図 4.2 SPring-8/BL20B2 実験ハッチ内に設置した光学系の概略図

試みは、凝固初期過程における現象と出現するマルテンサイト組織の関係を知るために非常に有効な手段であると考えられる。

今回の Ni-Mn-Ga 合金の凝固初期過程の観察は大型放射光施設 SPring-8 の BL20B2 実験ハッチに設置された時間発展型イメージング装置によって観察を行った。実験ハッチ内には、試料ホルダー、ヒーター、試料の酸化を防ぐための真空チャンバ一等を X 線の光路に沿って配置し、経路上に置かれた X 線撮像管(Saticon)によって、試料を透過してきた X 線イメージを検出する。SPring-8 の施設と、ビームライン上に設置される BL20B2 実験ハッチ内の設備の概略図を図 4.1、図 4.2 に示した。

観察する試料は 2 章で Bridgman 法によって作成された $\text{Ni}_{55.5}\text{Mn}_{20.0}\text{Ga}_{24.5}$ 合金を元試料として用いた。 $\text{Ni}_{55.5}\text{Mn}_{20.0}\text{Ga}_{24.5}$ の構造変態点は 2 章において磁化測定から 365K と測定されている。D.L. Schlagel らのデータ³から融点は 1443K

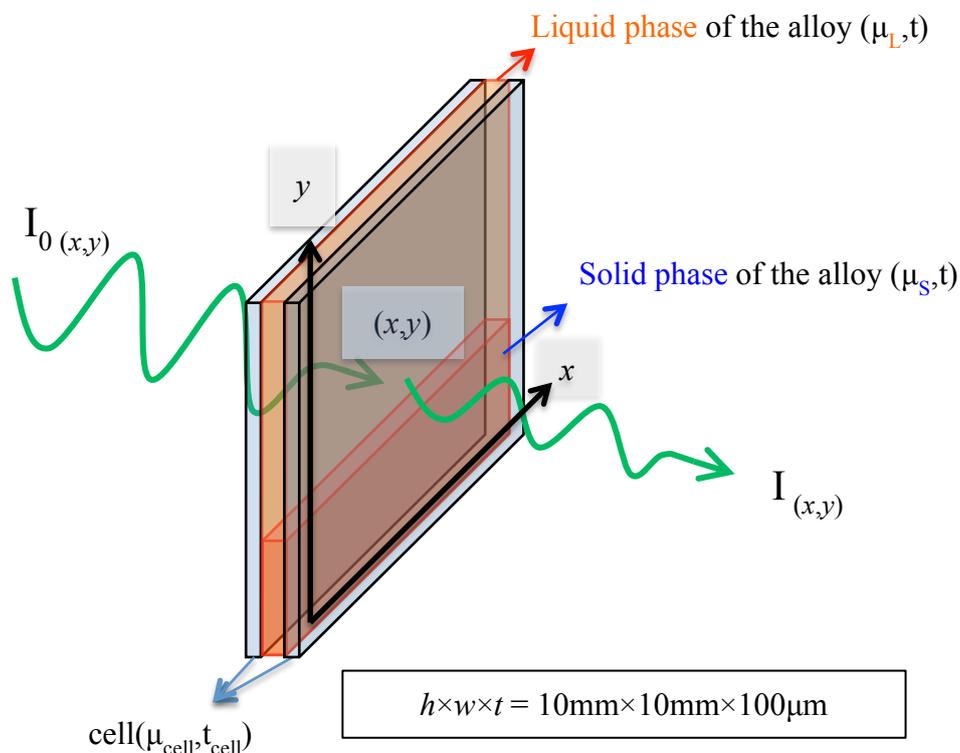


図 4.3 観察用セル、および挟み込んだサンプル溶解時のモデル図

(1170°C)までと考えられる。Bridgman 法によって単結晶化したサンプルから放電加工機を用いて、 $h \times w = 10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 、厚さ $t = 500\mu\text{m}$ の薄片を切り出す。その後、耐水研磨紙#1000 を用いて $100\mu\text{m}$ 程度まで研磨したものである。

図 4.3 に示すように目的の試料を 2 枚の耐熱透過性の膜で挟み込み、観察用セルとした。ヒーターは真空中で 2000 K(1700°C)までセルを加熱できる能力を有し、Ni-Mn-Ga 系合金の融点約 1273K(1000°C)での観察には十分な能力を有している。このセルを真空チャンバー内で 1273K 以上まで上昇させ、セル内で合金を溶解させる。真空チャンバー内は高温下での酸化を防ぐため、 10^{-5}Pa 真空中に保持されている。試料の X 線照射面は約 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ とし、透過可能な厚さは $100\mu\text{m}$ 以下とした。これを放射光の光路に垂直に設置した。チャンバーに備えられたイミド系のウインドウを通して X 線カメラを設置した。X 線カメラは直接変換型の光導電型撮像管サチコン (Saticon) を用いた。撮影データは約 $4\text{mm} \times 4\text{mm}$ で取得され、倍率は 1:1 である。このため空間的な分解能は X 線撮像管の解像度に依存する。撮像は 1 秒あたり 2 枚が可能で、 1024×1024 画素のデータを作成する事が出来る。

一般に X 線の吸収に関する式は線吸収係数を用いて表される。放射光の材料位置 (x,y) への入射強度 $I_0(x,y)$ とし、透過した X 線強度を $I(x,y)$ とすると、X 線の吸収における理論式は式 4.1 の様になる。

$$I(x,y) = I_0(x,y) \cdot \exp(-\mu_{\text{cell}} \cdot t_{\text{cell}}) \cdot \exp[-\mu(x,y) \cdot t(x,y)] \quad \text{式 4.1}$$

ここで、 μ_s , μ_L , t は固相, 液相時の材料の線吸収係数と厚さを表し、 μ_{cell} , t_{cell} はサンプルを封入するセルの線吸収係数、厚さを表す。このとき、質量吸収係数 $(\mu/\rho)_i$ が構成元素 i の固有値であり、Ni-Mn-Ga 合金の質量吸収係数 $(\mu/\rho)_{\text{Alloy}}$ は構成する元素の質量吸収係数 $(\mu/\rho)_i$ の重量比例配分(各元素の重量比 w_i と $(\mu/\rho)_i$ の

積の和)で求められ、

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Alloy} = w_{Ni} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Ni} + w_{Mn} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Mn} + w_{Ga} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Ga} \quad \text{式 4.2}$$

となる。質量吸収係数は状態、結晶構造などによらないため、線吸収係数 μ は密度に比例する係数である。(x,y)の局所では組成が一定とすると、透過した X 線の強度は試料中の密度によって決まるため、物質の状態による密度変化がもたらす透過 X 線強度の比で与えられる。つまり、セル内での Ni-Mn-Ga 合金の溶解-凝固に伴い、固相-液相の物質密度に準じた合金の線吸収係数(μ_S と μ_L)による透過 X 線強度の式は 式 4.1(S)と式 4.1(L)の様になる。

$$I_S(x,y) = I_0(x,y) \cdot \exp(-\mu_{cell} \cdot t_{cell}) \cdot \exp[-\mu_S(x,y) \cdot t(x,y)] \quad \text{in Solid phase} \quad \text{式 4.1(S)}$$

$$I_L(x,y) = I_0(x,y) \cdot \exp(-\mu_{cell} \cdot t_{cell}) \cdot \exp[-\mu_L(x,y) \cdot t(x,y)] \quad \text{in Liquid phase} \quad \text{式 4.1(L)}$$

ここで透過 X 線強度のコントラストは、次式のように式 4.2(S)と式 4.1(L)の比として捉える事が出来る。

$$\frac{I_S}{I_L}(x,y) = \exp\{-[\mu_S(x,y) - \mu_L(x,y)] \cdot t(x,y)\} \quad \text{式 4.3}$$

となる。

この様な原理に従い、1273K 以上という温度範囲で加熱冷却することによって Ni-Mn-Ga 合金における固相-液相の界面を映像化するための条件を調査し、合金の凝固初期過程を観察した。

放射光によるイメージングの実験を行う前後で EPMA (Jeol 8900R)を用いて薄片の組成分析を行った。凝固と熔融を繰り返すため、試料の組成の平均値について検証するためである。そのため定点における定量分析とし、試料上を 500 μm \times 500 μm 間隔で 5 \times 5 カ所の測定を行った。標準試料は各原材料を研磨洗浄して使用した。

この後、上に示す時間発展型イメージング(time-resolved imaging)実験を行った。さらに放射光によるイメージングの実験を行った後の表面状態を、走査型電子顕微鏡(SEM)において反射電子像法(REI)を用いて表面形状や偏析などの情報を検出し、X線透過像と比較検証した。

また、上で行った試料表面での平均組成を、同様の $500\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$ 間隔で 5×5 カ所で定量分析を行った。実験前後での組成測定位置は異なり、試料表面における組成の変化を求めた。

4.3 節 結果と考察

4.3.1 高温下における高輝度放射光イメージング

$\text{Ni}_{55.5}\text{Mn}_{20.0}\text{Ga}_{24.5}$ 合金をセル内で熔融させ、図4.4のように固相と液相のコントラストをとらえることに成功した。イラストにもあるように、画面下部にみられるグレーの濃い部分が固相の領域で、上部のグレーの薄い部分が液層と考えられる。境界線が液相線である。ここでの観察温度はモニターで1423K(1150°C)である。データの画面内には温度分布があり、温度の上下によって、液相線を画面内で上下することが出来る。実際の合金においては、画面の液相線より上が熔融温度を超えていると考えられる。

図4.4の様な固相の結晶種をつくらず、全域が液相の温度状態から冷却した場合は1233K(960°C)以下になるまで固相が現れず、1228K(955°C)付近において一気に画面全体が凝固する過冷却凝固様式をとることが見られた。次に、図4.4のようにセルの下部に固相を形成した場合を初期状態とする凝固においては、

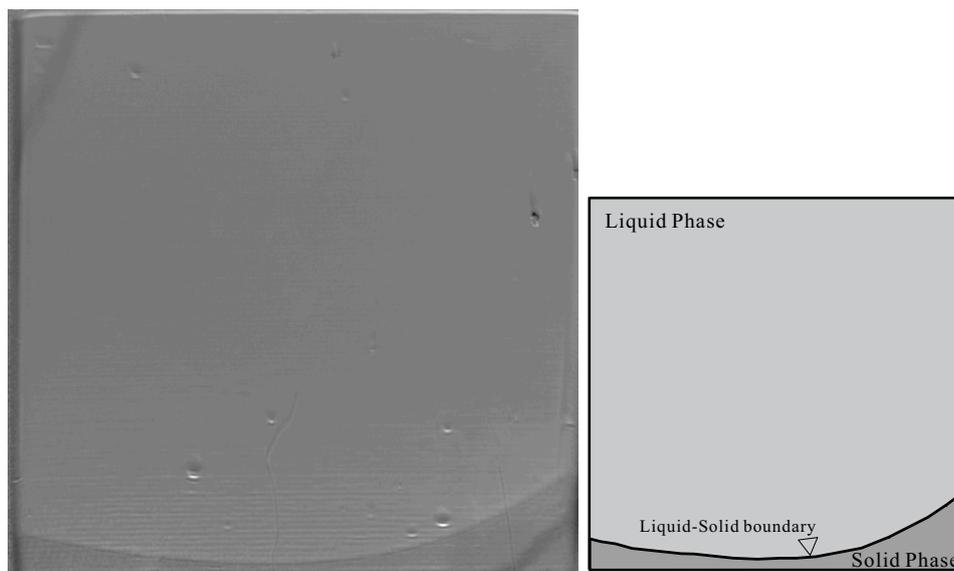


図 4.4 $\text{Ni}_{55.5}\text{Mn}_{19.5}\text{Ga}_{25.0}$ の透過 X 線による固相-液層の透過コントラストとモデル図 (1423K(1150°C) 画面サイズは 4mm×4mm)

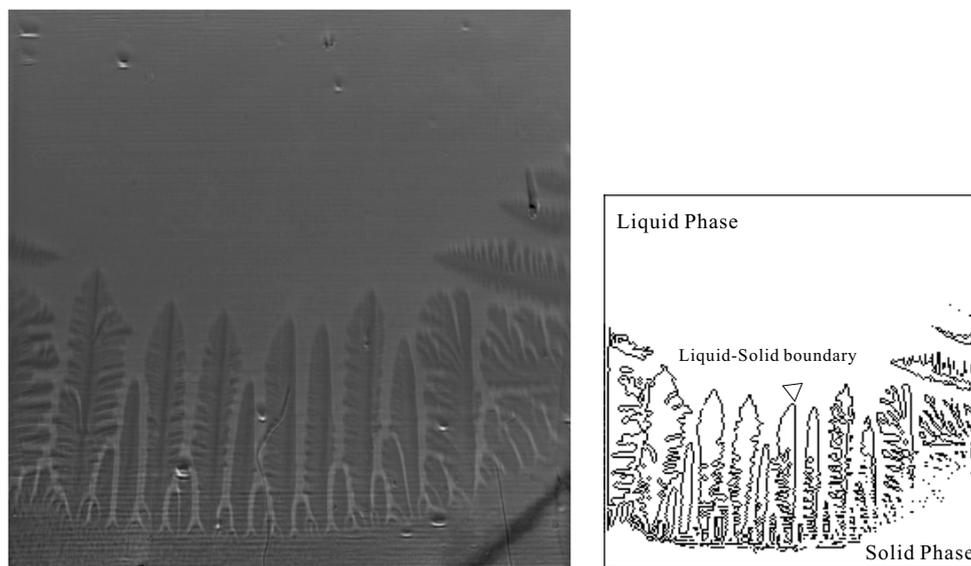


図4.5 $\text{Ni}_{55.5}\text{Mn}_{19.5}\text{Ga}_{25.0}$ の透過X線による固相-液相での透過コントラスト
1423K(1150°C)から2K/min.の冷却条件における dendrait 成長
イラストは液-固相の境界線を示す。

Ni-Mn-Ga系合金においても、固相部分が種結晶となった一方向凝固が起こっていると見ることが出来る。この図4.4の状態から、様々な条件を付加し初期凝固過程を観察することに成功した。

図 4.5 は Ni-Mn-Ga 系合金で得られたデンドライト様式の凝固過程である。実験後の画像処理でコントラストを高めている。冷却温度は 2K/min. で、画像では濃いグレーの部分が固相となる。固-液相の境界が検出できている。

図 4.6 は降温速度を変化させた場合のデンドライト樹間距離の変化を見るために行った実験の結果である。冷却開始温度は 1423K(1150°C)とし、(a)から順に 1 分あたりの冷却温度が 2K、(b)5K、(c)10K、(d)20K、(e)50K と、降温速度を速くしている。データは時間分解イメージングであり、0.5sec.が積分されている。それぞれ画面中央部までデンドライト樹状組織が形成されたタイミングで撮影したものである。また図 4.7 はデンドライトの 1 次アーム間の平均距離を図 4.6 から計測し示した。

毎分5Kまで冷却速度を速めることによって、顕著にデンドライト樹間距離が狭く密になることが判る。また組織の微細化は毎分20K以上で温度降下させた場合において飽和している。さらにこれらの場合、像コントラストの低下も見られる。また各写真の撮影枚数から、デンドライトの一時アームの成長速度は毎分2Kの温度降下では約0.025mm/sec.で、毎分5Kの温度降下では約0.1mm/sec.、毎分50Kの温度降下では約0.35mm/sec.であることが判った。2次アームの成長が1次アームの細密化を阻害することも見られ、冷却速度が速くなると、凝固界面で元素の取り込みと排出に要する十分な時間が無く固化するため、液相-固相の濃度差が小さくなっていることが考察できる。

以上より、今回の高輝度放射光による透過X線イメージングの実験で、1300K付近でのNi-Mn-Ga系合金の初期凝固過程を観察することが可能である事が解った。冷却開始時に種結晶(固相)部分を持たせることで、デンドライト成長を得られる事が判った。実験セル内では冷却速度によるデンドライト組織の微細化が見られた。

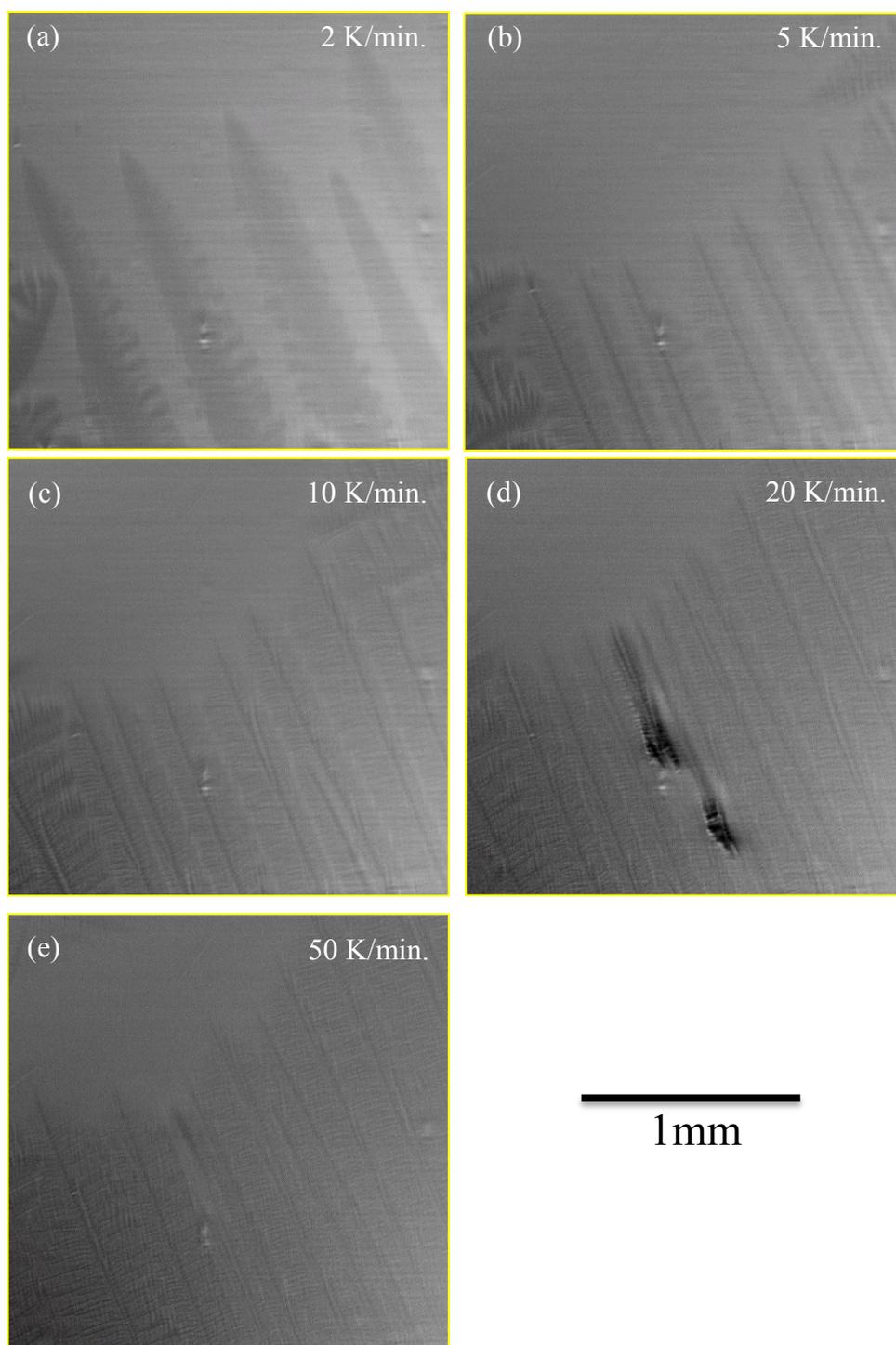


図 4.6 冷却速度の違いによる 1 次デンドライトアームの樹幹距離の変化
冷却速度を上げると液相-固相のコントラスト比が小さくなっている。

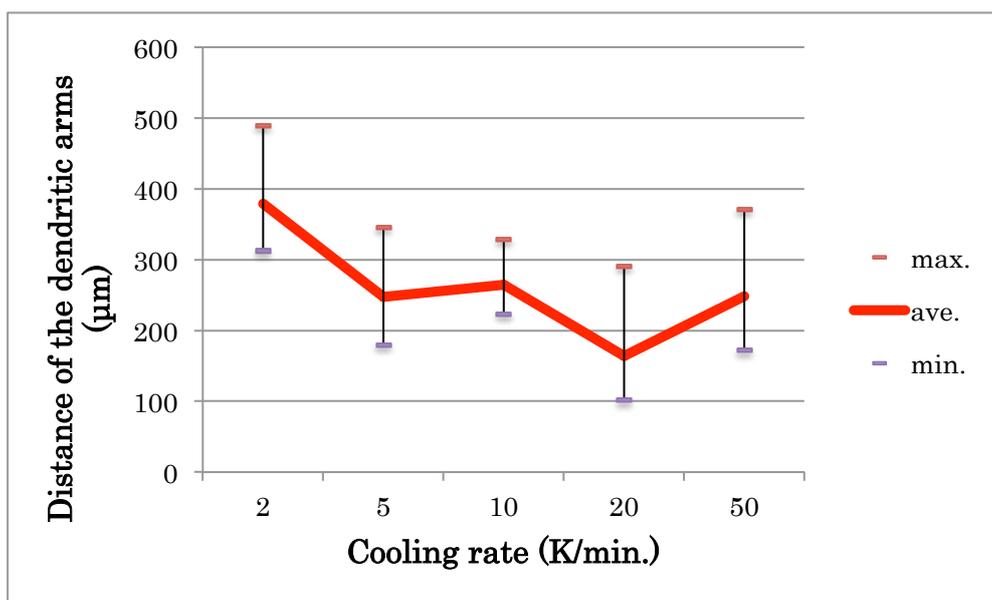


図4.7 冷却速度の変化に対するデンドライトの1次樹間距離の変化

4.3.2 マルテンサイト相の高輝度放射光イメージング

さらに今回、試料を引き続き空冷し観察を続けたところ、400K付近においてマルテンサイト変態によるものと考えられるコントラストの変化が観察された。

マルテンサイト相との比較実験を行う場合の初期凝固条件として組織が密になる 20K/min での冷却速度とした。973K(700°C)から真空チャンバーに大気を導入し、大気圧で降温速度を速めた。413K(140°C)付近まで温度降下した時に、モニター上にコントラストの変化が見られ、マルテンサイト相の出現に対応する層状構造が出現した。この時の観察結果を図 4.8a)に示す。層状組織を横切るコントラストはセルガラスの結晶性によるベンドコンターである。これが移動することからセルガラスの変形が予想され、セルガラスと試料の間に応力が働いていることが予測された。

373K(100°C)まで降温したあと、再び 573K(200°C)まで再加熱しコントラストの消失を確認した。この結果が図 4.8b)である。さらに再度降温し、前回より僅かに低い 398K(125°C)で層状のコントラストの再出現を確認した(図 4.8c))。2 回目はセルガラスのベンドコンターとは関係なく現れている。これは a)とは全

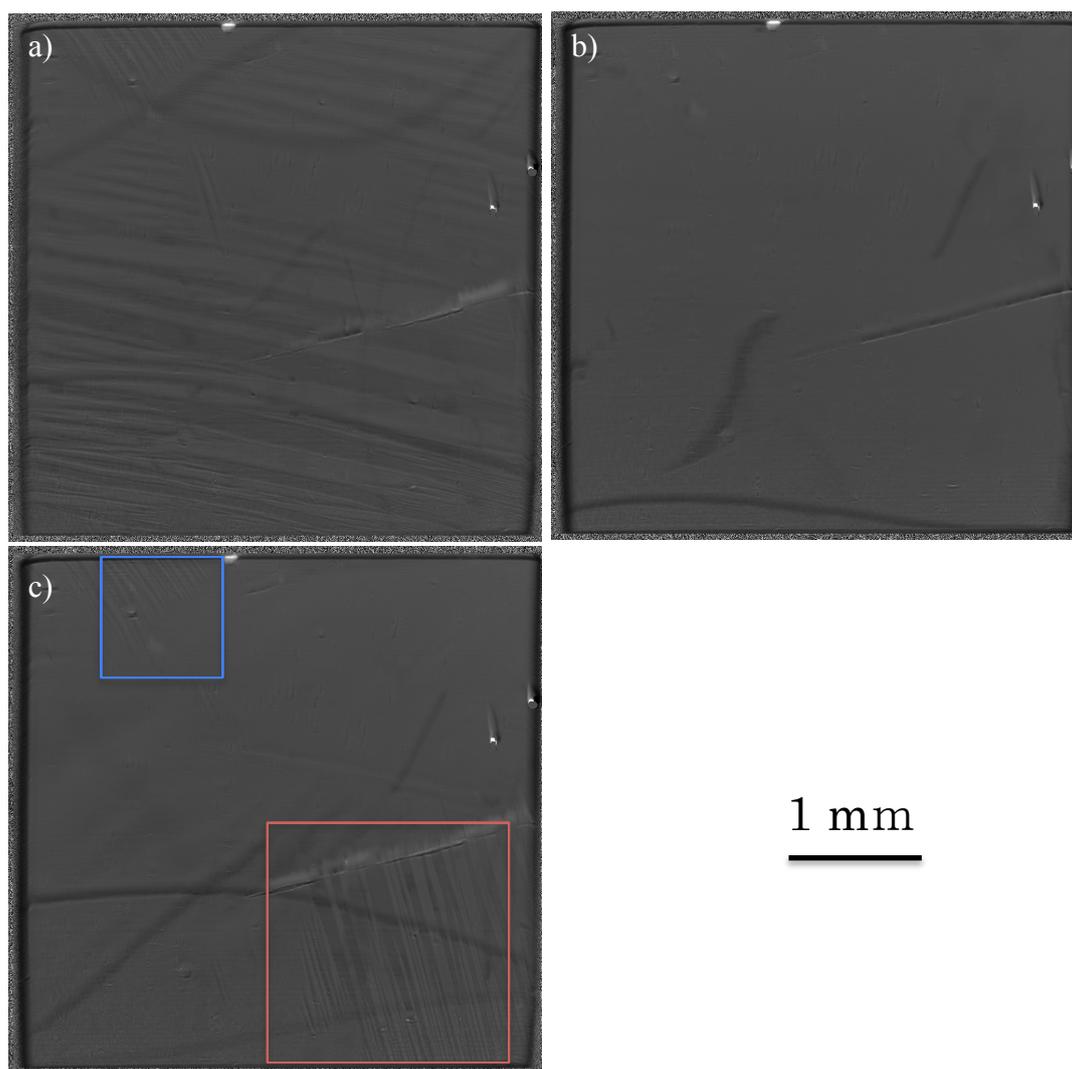


図 4.8 放射光による、試料の連続凝固におけるマルテンサイト相の生成

- a) 140°Cで現れたマルテンサイト相コントラスト
- b) 200°Cまで再加熱
- c) 再度温度を降下して 125°Cで観察されたマルテンサイト相の再生成

く異なる組織となっており、図 4.6 のデンドライトと同じ方向に沿った組織コントラストとなっている。図 4.9 は図 4.8c)の赤枠部分に相当する拡大図である。マルテンサイト生成の速度は速く、現在の時間分解では中間形態は捉えられなかった。

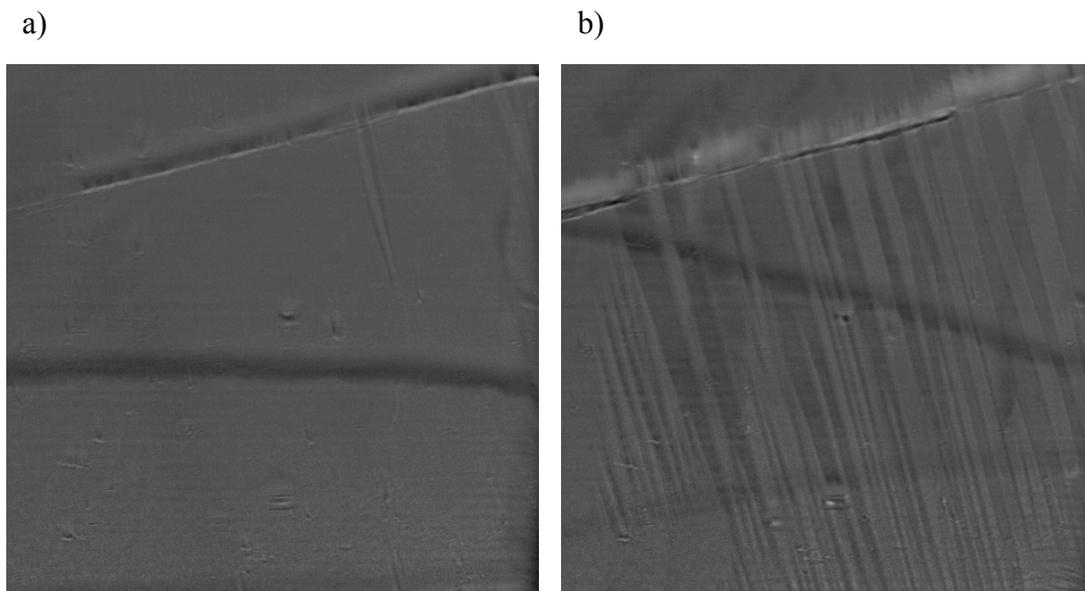


図 4.9 再降温時におけるマルテンサイト相（2次）の出現

フレームは図 4.8 の赤枠部分に対応し、スケールは一辺が 2mm×2mm

しかしながら、以上より放射光 X 線を用いたイメージング装置において、初期凝固過程から低温相のマルテンサイト組織の生成まで、同一視野で捉える事が可能である事を示した。よって、本実験方法は、凝固初期過程とマルテンサイトの生成において、直接的な対応関係を観察することができる手法であることを示した。

4.3.3 高輝度放射光イメージングコントラストの検証

高輝度放射光実験の後、取り出された試料を用いて SEM、EPMA 等の電子顕微鏡観察を行った。撮影した X 線透過像と対比させながら撮影した TP(凹凸像、topo 像)、CP(組成像、compo 像)を検証した。興味深いのは、X 線透過像と反射電子顕微鏡像 (TP、凹凸像)とがほぼ同じコントラストを示すことである。一般に反射電子像の TP 像は表面起伏に敏感とされており、表面の凸凹に X 線透過像がほぼ一致しているという結果である。検証のための試料上の部位を図 4.8c)に青枠と赤枠で指定している。この赤枠で示した部分を図 4.10a)に示し、同じ位置の反射電子による topo 像を並べて示す。図上の方位を合わせるため、topo 像では X 線透過像の外枠をフレームで示している。これらの像を比較すると分かるが、X 線透過像は topo 像のコン

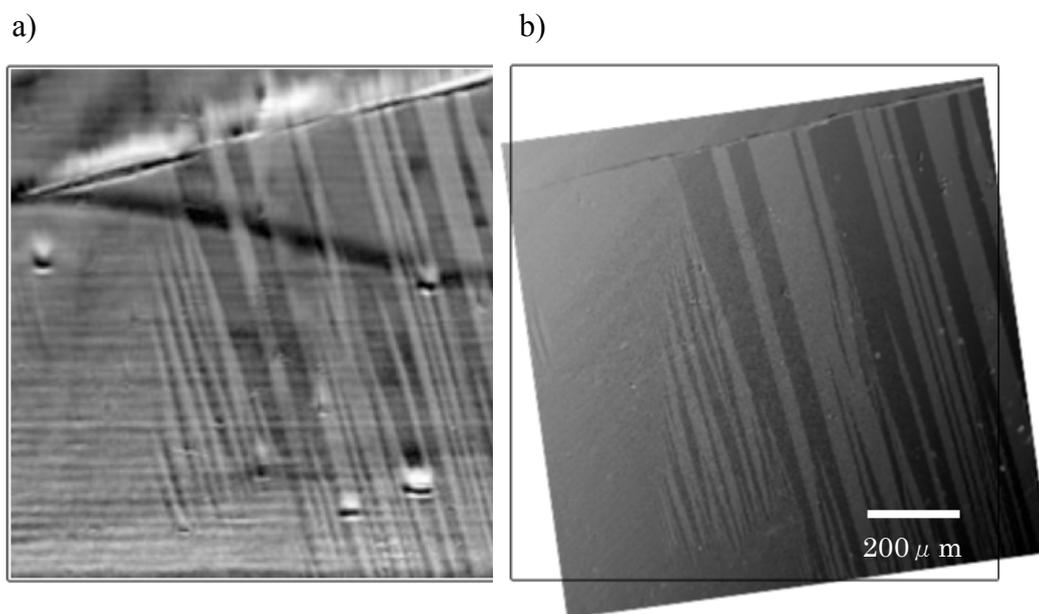


図 4.10 a) 得られたマルテンサイト組織の放射光による透過 X 線像

b) a)に対応する同一視野、等倍率で観測した反射電子像 (topo 像)
視野は図 4.9 に等しい。

トラストと非常に良く一致している。このことから、放射光による透過 X 線像は試料の表面起伏をとらえたものであると考えられる。このことは、SEM 像でも反射電子像の compo 像でも見られない像が、topo 像のコントラストにのみ一致する事からも支持できる。

この原因として、熔融状態でセルに密着していた試料の表面にマルテンサイト変態による起伏が出来たことによって、試料とセルの間に微細な空気層が形成された。この空気層の厚さに応じてピクセルあたりの線吸収係数に違いが生じ、コントラストが得られたと考察した⁴。このイメージを図 4.11 に示す。実際には試料表面のごく僅かな起伏に対応していることから、各観察点での X 線の吸収は空

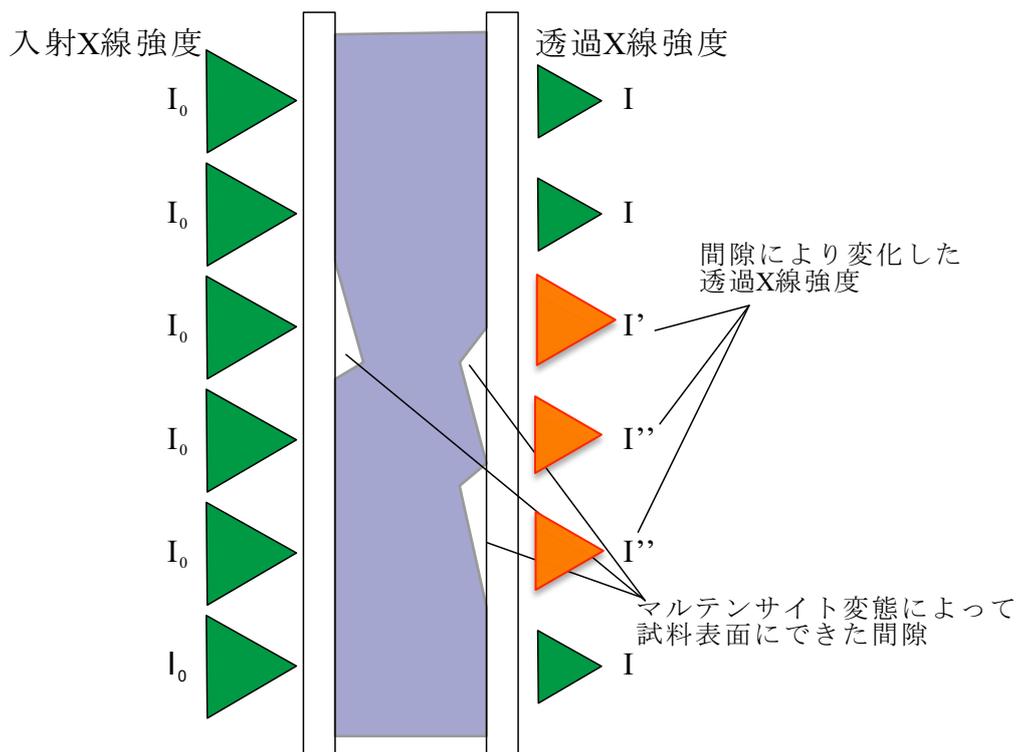


図 4.11 放射光によるマルテンサイト組織の透過 X 線コントラスト

密着していた試料の表面に、マルテンサイト変態による表面起伏が間隙を形成し、生じた空気層の厚さに応じた吸収係数の減少がコントラストとなったと考えられる。

気層の厚さの僅かな違いにも敏感であることが示唆されている。観察用のセル材としては表面の平滑度の高いものの方が、マルテンサイト生成の観察に対して良い結果となった事も同じ理由で説明できる。

さらにこの冷却実験では、デンドライトの成長方位に対して、マルテンサイト組織の生成方位が一致していることが判った。図 4.8 の赤枠は左斜め上方方向にデンドライトの成長が見られた部分で、図 4.9(10)に見られるように、生成されるマルテンサイト組織も同じ方位に生成していることが見られた。また、図 4.8 の青枠部分は、デンドライト相の発生点が視野の左上方にあり、凝固初期過程で左上方から平行に近い方向にデンドライト成長が見られた部分である。この部分でもマルテンサイト組織は、デンドライト組織と同じ方位を向いて形成された事が判る。

図 4.12 には、この部分の反射電子像を示した。topo 像のコントラストは層状の表面起伏によるものと見られ、マルテンサイト組織に対応していると考えら

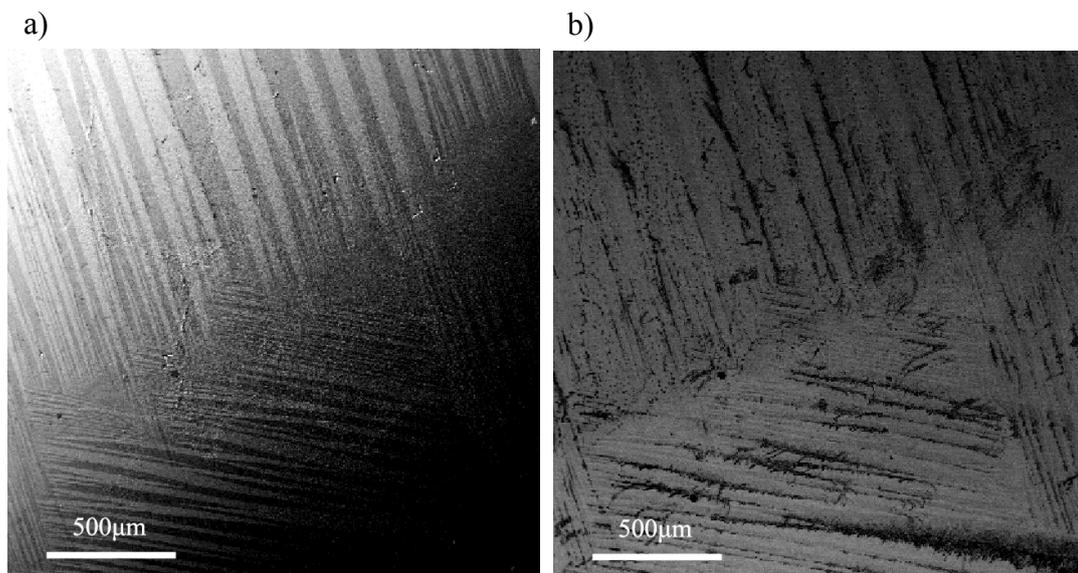


図 4.12 マルテンサイト組織界面に沿った偏析の出現 I

- a) 反射電子像(topo 像)に現れるマルテンサイト組織のコントラスト
- b) 対応する組成像 (compo 像)

れる。この時 **compo** 像に偏析とみられる組成コントラストの配列が見られる事が判る。この偏析はマルテンサイト組織の界面に析出していることが判った。さらに図 4.8 の赤枠部分の一部を拡大した反射電子像を図 4.13 に示す。組織を回転し、水平において観察した例である。ここでもマルテンサイトの組織界面に沿った、偏析の配列が見られる。

これらの結果について、凝固の過程を考えると、デンドライト成長で全面が凝固するのが約 1200K で、その時点で X 線透過コントラストは均一化して見える。4mm/1024pixels の観察分解能のためマイクロな組織は観察できないためその場観察は不可能であるが、200℃以下で見られるマルテンサイト組織の晶出が偏析の配列を生成したとは考えにくい。より高温で、デンドライト成長の一方向凝固に由来する濃度ゆらぎや偏析の配列が生じ、それに応じてマルテンサイト結晶が生成されたのでは無いかと考えられる。偏析が、層状構造の界面に挟み

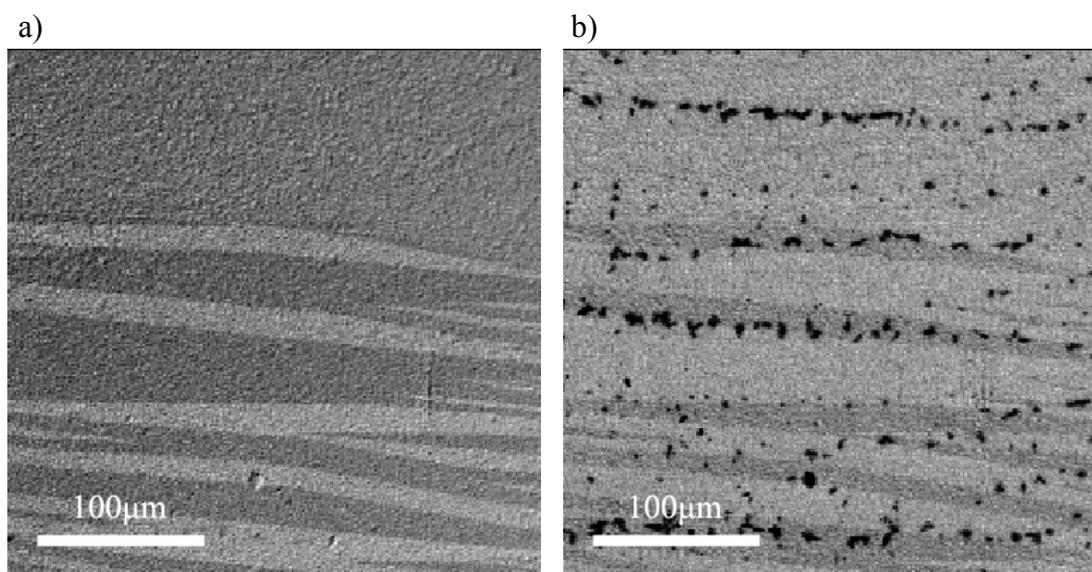


図 4.13 マルテンサイト組織界面に沿った偏析の出現 II

- a) 反射電子像(topo 像)に現れるマルテンサイト組織のコントラスト
- b) 対応する組成像 (compo 像)

込まれているわけではなく、界面に沿うように配列し・分布しているのが見られる。

この様に反射電子像で見られる組成像には、偏析がマルテンサイト組織の結晶壁に沿って存在している部分が多く見られた。これらの偏析はマルテンサイト相の晶出よりも遙かに高い温度で晶出されたと考えるのが妥当であり、少なくとも偏析は、400K 程度で晶出するマルテンサイト晶出の際に界面にはき出される様な現象では無い。形状からもデンドライト成長をした際の偏析と考えられる。

これらの実験結果より、凝固過程がマルテンサイトの生成に何らかの影響を与えると考えられる。しかしながら、表面の組成分布とマルテンサイト変態の分布の関係性については不明な部分が多く、今後さらに実験を重ねて多くのデータを収集し調査していく必要がある。

4.3.4 マルテンサイト組織に配列される偏析の同定

図 4.12 および図 4.13 に於いて観察された compo 像の黒コントラストについて検証する。図 4.14 では、compo 像において見られるコントラストを拡大し、対応する部分を反射電子による topo 像、compo 像と EPMA による X 線像(Ni、Ga、Mn の $K\alpha$ 線マッピング)を取得した。

図 4.14a)の topo 像において、観察場所に大きな凹凸はみられない。画像の表面に、セルガラスに接していたと見られる一様なコントラストの凹凸があることがわかるのみである。b)の compo 像では、topo 像に見られないコントラストの濃い部分がみられた。これを前節では、組織中の偏析であるとした。組成像では、軽元素であるほどプローブ

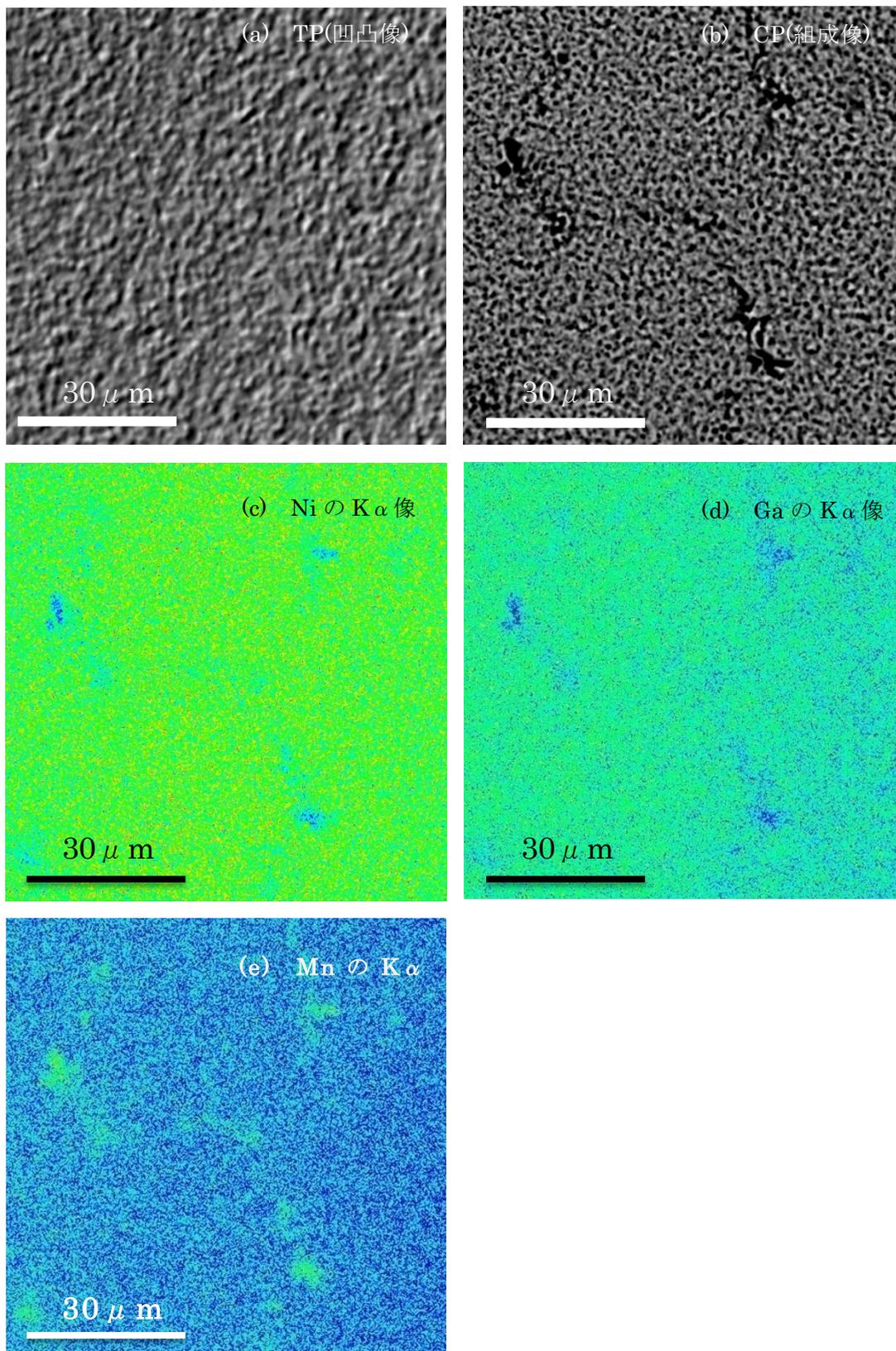


図 4.14 反射電子像と EPMA による Ni、Mn、Ga の $K\alpha$ 線像の比較。

した電子線の吸収が大きいため、元素の分布によるコントラストが得られるが、多元素の位置的な分解は出来ない。しかしながら何らかの組成の偏析が予想されるため、この視野での合金の構成元素である Ni、Mn、Ga の特性 X 線によるマッピングを行った。c)、d)、e)は、それぞれ Ni の $K\alpha$ 線、Ga の $K\alpha$ 線、Mn の $K\alpha$ 線による X 線像であり、c)、d)の両図において、b)の組成像で偏析がみられている部分で $K\alpha$ 線の強度が周囲より小さいこと、e)の Mn の $K\alpha$ 線では、b)の偏析とした部分で Mn 濃度が高いことが判った。よって偏析と考えていた compo 像のコントラストは Mn の濃化した部分である事が示された。

4.3.5 偏析についての考察

Ni-Mn-Ga の 3 元系合金の状態図は Wedel らが作製した⁵(図 4.14)。Ni-Mn-Ga の 3 元系合金において約 1073K (800°C)付近で広く均一相が存在するとされ、また 1273K (1000°C)では液相が広がっているとされている。さらに Schlagel らによっても Ni-Mn-Ga 系合金の溶融-凝固温度が詳しくデータ化されている³(図 4.15)。その中から $Ni_{50}Mn_{50}$ - $Ni_{50}Ga_{50}$ および $Ni_{50}Ga_{25}$ -Mn における液相線と固相線のデータを抜粋した。

Wedel らのデータによると、我々の扱った $Ni_{55.5}Mn_{20.0}Ga_{24.5}$ 近傍(図 4.14 中赤丸)では、1073K および 1273K では結晶学的に均質な β 相とされている。赤丸の位置では、Mn の組成線と垂直方向に状態の変化が見られており、この付近の液相線は 1273K のデータに示す矢印の方向に下がっていることが予測される。よって凝固時には Ni が固相へ取り込まれることが予想され、また Ga は液相へ排出されることがうかがわれる。

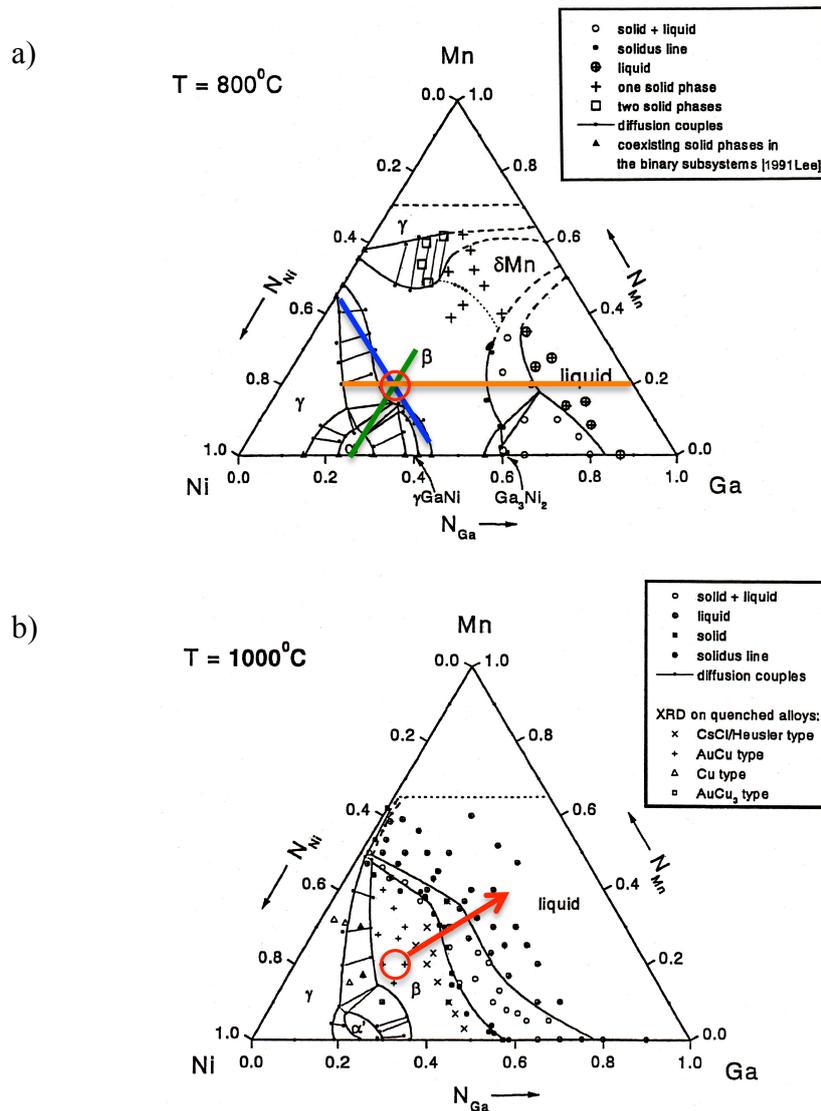


図 4.14 800°C 及び 1000°C における Ni-Mn-Ga 三元系状態図

[C. Wedel, K. Itagaki, J. Phase Equil. 22 (2001) 209-324-330.]

Schlager らのデータ(図 4.15)には $\text{Ni}_{55.5}\text{Mn}_{20.0}\text{Ga}_{24.5}$ から換算し Ga 約 28wt、Mn 約 18wt%に縦線を描き、液相線の降下している方向をそれぞれ矢印で示した。
 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}\text{-Ni}_{50}\text{Ga}_{50}$ のデータでは、当該組成近傍で液相線と固相線が離れていることが見られ、Mn と Ga の分離は大きく、Ga 濃度の変化は温度の下降に伴って固

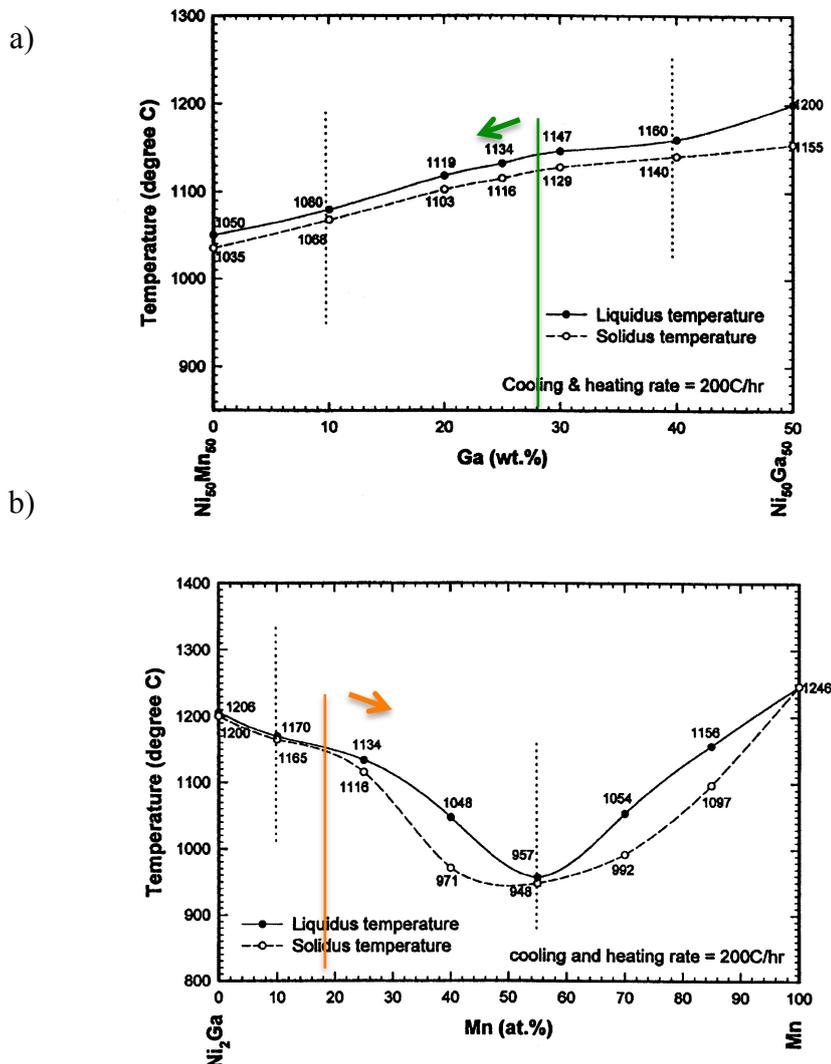


図 4.15 Ni₅₀Mn₅₀-Ni₅₀Ga₅₀ および Ni₅₀Ga₂₅-Mn における液相線と固相線

[D.L.Schlagel, et al., Journal of Alloys and Compounds 312 (2000) 77-85]

相へ取り込まれ、Mn は排出されることを示している。また、Ni₅₀Ga₂₅-Mn のデータからは、液相線と固相線に差が無いことから Mn が高濃度で固相に取り込まれる事は無く、温度の下降に伴って Mn が液相に排出されることが見られる。以上より Ni が最も固相に析出しやすく、Mn が最も液相に排出され易いことが予想される。このことは Mn の偏析が凝固過程で生じている一つの解釈となる。

4.3.6 凝固実験の問題点

前節で示したように、Ni-Mn-Ga 系合金の各構成元素は凝固に関しての性質を異にしている。特に Mn が凝固相の中に取り込まれにくいという性質は試料作製においても問題となる。

今回の実験では、熔融と凝固を繰り返した事による、挿入時の組成とマルテンサイトの生成を観察したときの組成は、大きく異なって違っていることが考えられる。

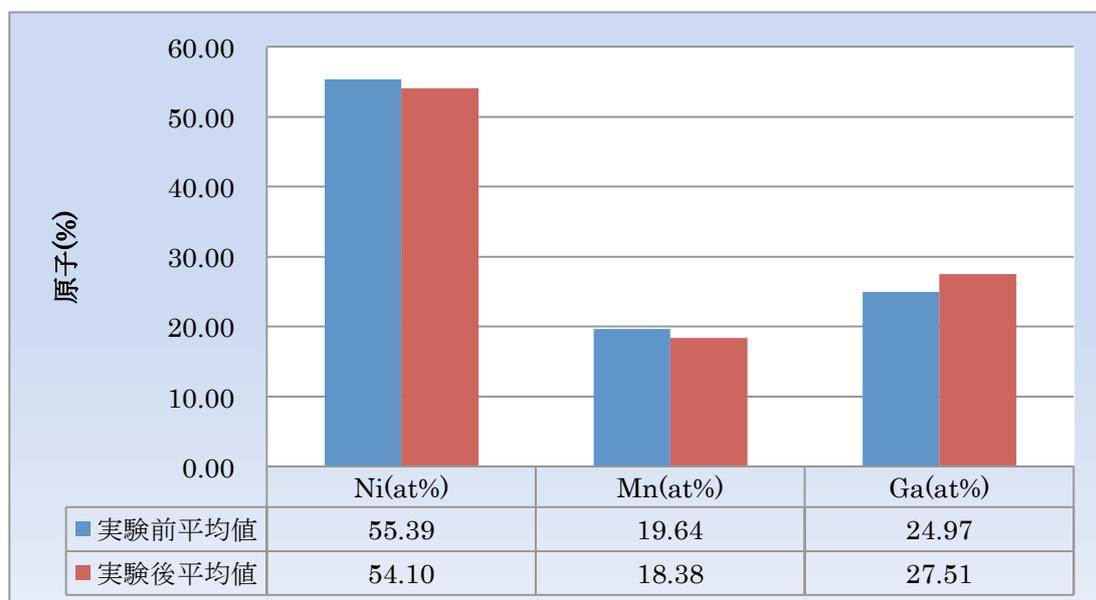
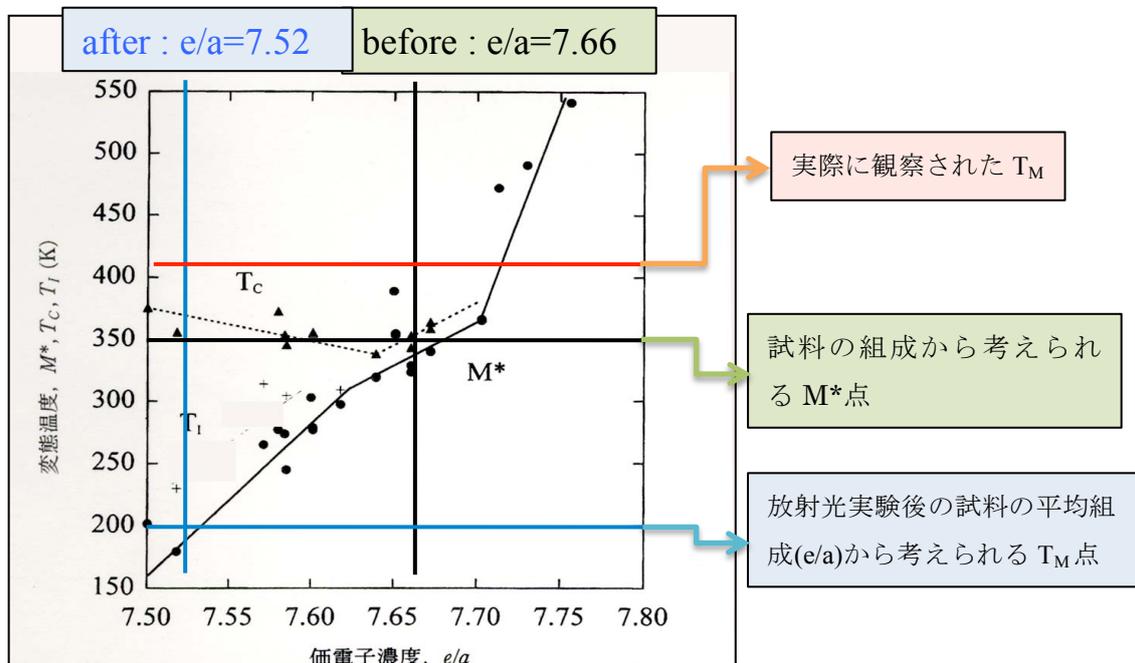


図 4.16 実験前後での Ni-Mn-Ga の原子(%)の変化

図 4.16 には本章の実験を行う前後で試料表面を定量分析し、測定した結果を用いて表面上の組成変化を示した。測定された組成を価電子濃度(e/a)で示すと、実験前が 7.66 であったのに対し、実験後は 7.52 に減少していることになる。

図 4.17 では、Tsuchiya らのデータ上で挿入した試料の組成と実験後の組成の

持つ性質を考察した。溶解-凝固の繰り返し実験により、価電子濃度の平均値が 7.66 から 7.52 に減少していることは、変態温度からみると実験前の変態点を約 360°C 程度であったが、実験後は約 -200°C 程度まで変態点が下がっていると考えられる。さらに実際の実験では、マルテンサイト相の生成が観察されたのは 410 K 付近であった。これらのことから、実験では合金試料に対してセルガラスを通して圧力がかかっていたことが原因として考えられる。セルガラスと合金試料の熱膨張率の差によって、冷却時にいずれかが他方に対し干渉し、圧力の付加が生じていたことによって変態点が上昇したのではないかと考えられる。このことは、冷却中にセルガラスのバンドコンタナーが動いたことと、マルテンサイト生成後に昇温して母相に戻し、再度マルテンサイト変態をさせた場合にはマルテンサイト相の生成温度に低下が見られたことなどから類推した。



K. Tsuchiya, et al., Journal de physique IV France,

図 4.17 Ni_{2.22}Mn_{0.80}Ga_{0.98} の dendritic 様式の成長過程と、降温速度依存性

4.4節 まとめ

本章では、高輝度放射光を用いた時間分解型X線イメージング法を用いて、Ni-Mn-Ga系強磁性形状記憶合金の初期凝固過程に対する観察を行い、現象の検出が可能であることを検証した。特にマルテンサイト組織の生成に際するコントラストの解釈について、電子顕微鏡観察との比較実験を行った。

Ni-Mn-Ga系合金においても液相-固相のコントラストを得ることが可能であった。

溶融点付近で種結晶となる固相を導入した後に冷却を始めることで、デンドライト成長による凝固様式を実現することが可能であった。種結晶がないまま全溶融状態から冷却した場に合は過冷却凝固現象となることが判った。

マルテンサイトの生成が高輝度放射光による透過X線で確認できることが判った。

凝固過程の確認後の同一視野において生成されたマルテンサイト組織は、デンドライト成長方位に等しく形成されることが見られた。

放射光X線によるマルテンサイト生成のコントラストは、反射電子像のトポグラフィ（凸凹像）と類似のコントラストとなることを示した。このことから透過X線コントラストの要因は、マルテンサイト生成時の表面形状と関係すると考察でき、マルテンサイト生成による形状変化でセルと試料の接触面に間隙が生じ、空気層の厚さに応じて検出点のX線の線吸収係数が変化したためであると結論した。

反射電子による組成像においては、生成したマルテンサイト組織の界面に沿ったMn偏析の存在も確認できた。

Ni-Mn-Ga系合金はNiとMnの原子位置の置換が容易とされ⁶、Ni-Mn-Ga合金ではoff-stoichiometric組成の合金について多くの研究がなされてきた⁷。今回の実験で、組織内での偏析は反射電子顕微鏡像でも確認できるほどであり、デンドライト

に由来する組成変化は大きく、不十分な均質化処理では、マルテンサイト生成時に結晶に残留している可能性は高い。そして、生成されるマルテンサイト組織は偏析の配列に沿うように形成されている。

このように、初期凝固過程は形成されるマルテンサイト組織に大きく関わっていると考えられる。今回のデータでは、試料作製時の偏析の配列、つまりデンドライト成長を促すことで、マルテンサイト組織の出現方位を制限できる可能性を示唆した。さらにデンドライトの樹間距離と方位についてはある程度制御できることも判った。しかしながら、初期凝固過程とマルテンサイト組織の関係については、今後さらなる凝固に関する研究を重ねる必要があり、そのことで2Mマルテンサイト合金の初期配列を整え、機能性を高めた試料の作製など、重要な知見が得られると考える。

参考文献

- ¹ H.Yasuda, I.Ohnaka, A.Sugiyama, T.Nagira¹, N.Tsukihara¹, K.Kawasaki, K.Umetani:
Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes - XI, TMS (2006) 375-382,
“Time-resolved imaging of the microstructure evolution during dendritic solidification by using synchrotron radiation”
- ² 杉山明、安田秀幸、柳楽知也、吉矢真人、上杉健太郎、梅谷啓二、大中逸雄:
鑄造工学, 82 [3] (2011) 131-136,
「X線イメージングによる鑄鉄の凝固過程の直接観察」
- ³ D.L.Schlagel, Y.L.Wu, W.Zhang, T.A.Lograsso:
Journal of Alloys and Compounds 312 (2000) 77-85,
“Chemical segregation during bulk single crystal preparation of Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloys”
- ⁴ private communication with H.Yasuda & A.Sugiyama: Spring-8 (2010)
- ⁵ C.Wedel, K.Itagaki:
Journal of Phase Equilibria 22 (2001) 209 324–330,
“High Temperature Phase Relations in the ternary Ga-Mn-Ni System”
- ⁶ P.J.Webster, K.R.A.Ziebeck, S.L.Town & M.S.Peak:
Philosophical Magazine B49 (1984) 295-310,
“Magnetic order and phase transformation in Ni₂MnGa”
- ⁷ V.A.Chernenko:
Scripta Materialia vol.40 (1999) pp.523-527,
“Compositional instability of β -phase in Ni-Mn-Ga alloys”

第 5 章

総括

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うと共に精密な結晶構造解析を試みた。さらに凝固組織を用いた組織制御について検討し、以下の知見を得た。

2章では、2Mマルテンサイトへと室温で変態する $\text{Ni}_{55.5}\text{Mn}_{20.0}\text{Ga}_{24.5}$ ($c/a=7.685$) をBridgman法で作製し、TEM観察を行った。観察における試料の状態変化が顕著であり、観察した試料の状態を特定できないことなどの問題点を明らかにした。特に観察モードの切り替え時に明視野と回折図形の位置ずれることがあり、対応に注意が必要なことなどを示した。このような2Mマルテンサイトの観察中の状態変化を抑制し、安定的なTEM観察を行うためには、試料形状の厚膜化が効果的であることを示唆した。同時に、電子線照射を極力抑えてデータを取得するために、111回折図形を用いた結晶単位格子の軸比を表記する方法を提案した。この解析法について、Si単結晶を標準試料として解析精度を検証し、単位格子の軸比を1%程度の精度で求められることを示した。

3章では、2章で得られた知見をもとに、厚膜試料の作製とTEM観察条件の最適化を行った。TEM試料については、薄膜部分を取り去ることで試料破壊の起点を無くすことで、観察中の変形が抑制されることを見いだした。このことか

ら、薄膜部分を除去した急峻な断面エッジ部を持ち、厚さ300nm～500nmの観察領域を持つ厚膜試料を作製することとし、この厚膜試料を用いて安定的なTEM観察を可能とした。この手法をもって、 $\text{Ni}_{55.5}\text{Mn}_{20.0}\text{Ga}_{24.5}$ 合金に形成される双晶の構造解析を行い、双晶界面を介して各結晶に軸比(c/a , b/a)の相違が見られることを示した。また、双晶界面での整合条件は双晶を成す両結晶において b および a^2+c^2 が一致することによって満たされることを示した。TEM-EDXを用いて双晶組織を介して濃度ゆらぎが存在する可能性を示唆し、この濃度ゆらぎと双晶を介した軸比の相違が対応していることを示唆した。

4章では、2Mマルテンサイトの合金作製における一方向凝固の制御について考察すること、そして3章で問題提起したマルテンサイト組織の持つ濃度ゆらぎの形成と凝固初期過程の関係を知る事を課題とした。このために、Ni-Mn-Ga合金の凝固初期過程の観察について調査した。観察には高輝度放射光による時間分解イメージング法を用い、1300K付近の高温域でNi-Mn-Ga系合金の固相-液相界面のコントラストが検出できることを示した。さらにデンドライト成長の様子を、時間分解イメージングでビデオデータとした。さらにデンドライト成長からの連続した冷却過程において、マルテンサイト相の生成に際するコントラストの変化が検出できることを示した。得られたマルテンサイトのコントラストについて、反射電子顕微鏡、およびX線分光器を用いて議論し、表面起伏の形成に伴って生じた空気層の厚さによる線吸収係数の減少を原因とすることを示唆した。これらの結果、マルテンサイト相組織の生成はデンドライト成長方位に一致すること、凝固初期過程において生じるマイクロな偏析がマルテンサイト組織の界面に沿って配列していることを示した。このことから、凝固初期過程での現象はマルテンサイト組織の生成に影響し、凝固組織を利用したマルテンサイトの組織制御の可能性を示唆した。

以上のように本研究では、2Mマルテンサイトを持つNi-Mn-Ga系合金を透過電子顕微鏡(TEM)によって安定的に観察するためには、試料形状の薄膜部分を除去した厚膜試料を用いることが有効であることを示した。

そして双晶界面にedge-onした明視野像に対応する111回折図形を得ることで、結晶の単位格子の b/a 軸比、 c/a 軸比を1%程度の精度で算出できることを示した。これらを用いて2Mマルテンサイトの双晶構造について、軸比の相違が存在するなど、いくつかの未確認であった特徴を明確にした。

さらに凝固初期過程から、マルテンサイト組織生成を制御できる可能性を示した。

本論文に關係する投稿論文

1. Hidefumi MAEDA, Eiji TAGUCHI, Takashi FUKUDA, Tomoyuki KAKESHITA:
Journal of Alloys and Compounds **577** (2013) S318–S322,
“TEM study of pseudo-twin in an off-stoichiometric Ni₂MnGa”
2. Hidefumi MAEDA, Eiji TAGUCHI, Takashi FUKUDA, Tomoyuki KAKESHITA:
Proc. IMC17(CD) ISBN: **978-85-63273-06-2** (2010) M6.26,
“Martensite-Austenite Phase Transition and Micro Structural Analysis in a
Ni-Mn-Ga Ferromagnetic Shape-Memory Alloy”
3. Kazuko INOUE, Yasuo YAMAGUCHI, Haruhiro HIRAKA, Toetsu SHISHIDO,
Hidefumi MAEDA, Yorihiro TSUNODA:
Journal of the Physical Society of Japan **78** (2009) 034602,
“Neutron Diffraction Study of Martensitic Transformation of Off-Stoichiometric
Single-Crystal Ni₂MnGa”
4. Hidefumi MAEDA, Eiji TAGUCHI, Kazuko INOUE, Akira SUGIYAMA:
Korean Journal of Microscopy **38-4**, SSN1225-6773 (2008) 695-696,
“The structure of striped crystals in Ni₂MnGa alloy”

5. Hidefumi MAEDA, Eiji TAGUCHI, Kazuko INOUE, Akira SUGIYAMA:
Proc. EMC2008 (*S.Richter & A.Schwelt Eds.*) (2008) pp.463-464,
“TEM characterization of microstructures in a Ni₂MnGa alloy”

その他の投稿論文

6. Hidefumi MAEDA, Takashi FUKUDA, Tomoyuki KAKESHITA:
Journal of Alloys and Compounds **509** (2011) pp.7840-7843,
“Effect of hydrostatic pressure on martensitic transformation in a ferromagnetic shape
memory alloy Ni₂MnGa”
7. Takashi FUKUDA, Tomoyuki TERAII, Hidefumi MAEDA, Tomoyuki KAKESHITA:
Materials Science Forum **684** (2011) pp.61-71,
“Stress-Temperature Phase Diagram of Ni₂MnGa and Structural Relations between Its
Constituent Phases”
8. Hidehiro YASUDA, Hirotaro MORI, Hidefumi MAEDA:
Proc. IMC17(CD) ISBN: **978-85-63273-06-2** (2010) M3.39,
“Anisotropic Lattice Coherency in GaAs Nanocrystals Grown on Si (100) Surface”

9. Takashi FUKUDA, Hidefumi MAEDA, Motoyoshi YASUI, Tomoyuki KAKESHITA:
Scripta Materialia **60** (2009) 261-263,
“Influence of magnetocrystalline anisotropy on martensitic transformation under
magnetic field of single-crystalline Ni₂MnGa”

報告書

1. Hidefumi MAEDA:
Annual Report of Handai Multi-Functional Nanofoundry ISIR & UHVEM Osaka
University (2012) F 阪大 H23-123,
“The submicroscopic modification in a Ni₂MnGa alloy by using TEM”
2. Hidefumi MAEDA:
Annual Report of Handai Multi-Functional Nanofoundry ISIR & UHVEM Osaka
University (2012) F 阪大 H23-122,
“The verification of microscopic modification on FMSMA by using TEM.”
3. Hidefumi MAEDA:
文部科学省私立大学研究高度化推進事業 先進複合材料の開発とその応用 (同
志社大学), 平成 23 年度 研究成果報告書,
“TEM による室温磁歪材料の微小変形の解析と評価”

4. Hidefumi MAEDA:

Annual Report of Handai Multi-Functional Nanofoundry ISIR & UHVEM Osaka University (2011) F 阪大 H22-110,

“The magnetization and transformation character of the Ni₂MnGa alloy by TEM observation”

5. Hidefumi MAEDA:

Annual Report of Handai Multi-Functional Nanofoundry ISIR & UHVEM Osaka University (2011) F 阪大 H22-111,

“Effect of the solidification process on the structure of Ni₂MnGa”

6. Hidefumi MAEDA:

文部科学省私立大学研究高度化推進事業 先進複合材料の開発とその応用 (同志社大学), 平成 21 年度 研究成果報告書,

“Ni₂MnGa 系強磁性形状記憶合金の層状組織の精密解析”

7. Hidefumi MAEDA: Annual Report of Handai Multi-Functional Nanofoundry ISIR &

UHVEM Osaka University (2010) F 阪大 H21-131, “The fluctuation in the composition of Ni-Mn-Ga off-stoichiometric ferromagnetic shape memory alloy with phase transition around the room temperature”

8. Hidefumi MAEDA:

Annual Report of Handai Multi-Functional Nanofoundry ISIR & UHVEM Osaka University (2010) F 阪大 H21-130,

“The analysis of the ratio of unit lattice parameters in the Ni-Mn-Ga off-stoichiometric alloy by using the diffraction pattern of TEM”

9. Hidefumi MAEDA:

文部科学省私立大学研究高度化推進事業 先進複合材料の開発とその応用 (同志社大学), 平成 20 年度 研究成果報告書 125,

“Ni-Mn-Ga 系 Ferro-Magnetic Shape Memory Alloy の物性と組織評価”

10. Hidefumi MAEDA:

Annual Report of Handai Multi-Functional Nanofoundry ISIR & UHVEM Osaka University (2009) F 阪大 H20-114,

“Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloy マルテンサイト相における結晶および磁気ドメイン構造の観察”

11. Hidefumi MAEDA:

Annual Report of Handai Multi-Functional Nanofoundry ISIR & UHVEM Osaka University (2009) F 阪大 H20-113,

“Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloy における室温動作のための組成制御と相変態に伴う構造変化の詳細”

12. Hidefumi MAEDA:

文部科学省私立大学研究高度化推進事業 先進複合材料の開発とその応用 (同志社大学), 平成 19 年度 研究成果報告,
“シンクロトロン放射光を用いた Ni-Mn-Ga 系 FMSMA の初期凝固過程とマルテンサイト組織形成の観察”

13. Hidefumi MAEDA:

Annual Report of Handai Multi-Functional Nanofoundry ISIR & UHVEM Osaka University (2008) F 阪大 H19-191,
“TEM observation for magnetic domains on Ni-Mn-Ga alloys by Lorentz (out-of-focus) method at room temperature”

14. Hidefumi MAEDA:

Annual Report of Handai Multi-Functional Nanofoundry ISIR & UHVEM Osaka University (2008) F 阪大 H19-157,
“TEM observation of crystal structure in $\text{Ni}_{2.22}\text{Mn}_{0.80}\text{Ga}_{0.98}$ alloy ($e/a=7.685$)”

学会発表

- (1) Hidefumi MAEDA, Akira SUGIYAMA, Hidehiro YASUDA:
The 18th International Microscopy Congress (*IMC2014*)
Prague, Czech Republic, 2014/5/11-5/13(発表日 9/11,12)
“The broad area detection of Mg micro-core in the graphite of the Spheroidal Graphite Cast Iron”

- (2) 前田英史, 花田遼介, 杉山明:
日本顕微鏡学会第 70 回学術講演会
千葉, Japan, 2014/5/11-5/13(発表日 5/10)
「鑄鉄グラファイト組織中の Mg マイクロコアの広域検出」

- (3) Hidefumi MAEDA, Eiji TAGUCHI, Takashi FUKUDA, Tomoyuki KAKESHITA:
International Conference on Martensitic Transformations (*ICOMAT 2011*)
大阪, Japan, 2011/9/4-9/9(発表日 9/8)
“TEM study of pseudo-twin in an off-stoichiometric Ni₂MnGa”

- (4) 前田英史, 田口英二:
日本顕微鏡学会第 67 回学術講演会
福岡, Japan, 2011/5/16-5/19(発表日 5/16)
「Ni₂MnGa Ferro-Magnetic Shape Memory Alloys の初期凝固過程のマルテンサイト組織形成に及ぼす影響」
- (5) 前田英史, 田口英二:
同志社大学複合材料研究センター2010 年度末成果発表会
京都, Japan, 2011/3/12(発表日 3/12)
「シンクロトロン放射光を用いた Ni-Mn-Ga 系 FMSMA の初期凝固過程とマルテンサイト組織形成の観察」
- (6) Hidefumi MAEDA, Eiji TAGUCHI, Takashi FUKUDA, Tomoyuki KAKESHITA:
The 17th International Microscopy Congress (*IMC17*)
Rio de Janeiro, Brazil, 2010/9/19-9/24(発表日 9/21)
“Mrtensite-Austenite Phase Transition and Micro Structural Analysis in a Ni-Mn-Ga Ferromagnetic Shape-Memory Alloy”
- (7) Hidehiro YASUDA, Hirotarō MORI, Hidefumi MAEDA:
The 17th International Microscopy Congress (*IMC17*)
Rio de Janeiro, Brazil, 2010/9/19-9/24(発表日 9/21)
“Anisotropic Lattice Coherency in GaAs Nanocrystals Grown on Si (100) Surface”

- (8) 前田英史, 田口英二:
日本顕微鏡学会第 66 回学術講演会
名古屋, Japan, 2010/5/23-5/26(発表日 5/24)
「Ni-Mn-Ga 系強磁性形状記憶合金の物性と構造変態」
- (9) 前田英史, 田口英二:
同志社大学複合材料研究センター2009 年度末成果発表会
京都, Japan, 2010/3/18 (発表日 3/18)
「Ni-Mn-Ga 系 Ferro-Magnetic Shape Memory Alloy の物性と組織評価」
- (10) 前田英史, 田口英二, 井上和子:
日本鉄鋼協会・日本金属学会関西支部 材料物性工学談話会
大阪, Japan, 2009/12/18(発表日 12/18)
「室温に変態点を持つ Ni₂MnGa off-stoichiometric alloy の twin 構造～TEM 観察からの構造解析～」
- (11) 前田英史, 田口英二, 井上和子:
第 15 回同志社大学複合材料研究センター発表会
京都, Japan, 2009/11/27(発表日 11/27)
「Ferro-Magnetic Shape Memory Alloy (強磁性形状記憶合金) の 微細組織と物性」

- (12) 前田英史, 田口英二, 井上和子:
日本顕微鏡学会第 65 回学術講演会
宮城, Japan, 2009/5/26-5/29 (発表日 9/28)
「ミクロ領域における Ni₂MnGa 組成の揺らぎ」
- (13) 前田英史, 田口英二, 井上和子:
複合材料研究センター2008 年度末成果発表会
京都, Japan, 2009/3/7(発表日 3/7)
“Precise analysis of the layer structure composed of the martensitic phase of an off-stoichiometric Ni₂MnGa alloy at room temperature”
- (14) Hidefumi MAEDA, Eiji TAGUCHI, Kazuko INOUE, Akira SUGIYAMA:
The 9 th Asia-Pacific Microscopy Conference (*APMC9*)
Jeju, Korea, 2008/11/2-11/7(発表日 11/4)
“The structure of striped crystals in Ni₂MnGa alloy”
- (15) Hidefumi MAEDA, Eiji TAGUCHI, Kazuko INOUE, Akira SUGIYAMA:
The European Microscopy Congress 2008 (*EMC2008*)
Aachen, Germany, 2008/9/1-9/5(発表日 9/4)
“TEM characterization of microstructures in a Ni₂MnGa alloy”

- (16) 前田英史, 田口英二, 井上和子:
日本顕微鏡学会第 64 回学術講演会
京都, Japan, 2008/5/21-5/23(発表日 5/22)
「 $\text{Ni}_{2.22}\text{Mn}_{0.80}\text{Ga}_{0.98}$ ($c/a=7.68$)合金の微細組織解析」
- (17) 前田英史, 田口英二, 井上和子:
日本応用物理学会秋季第 68 回学術講演会
北海道, Japan, 2008/9/1-9/5(発表日 9/4)
「TEM を用いた $\text{Ni}_{2.22}\text{Mn}_{0.80}\text{Ga}_{0.98}$ の微細組織解析」
- (18) 前田英史, 田口英二, 井上和子:
日本顕微鏡学会第 63 回学術講演会
新潟 Japan, 2007/9/4-9/8(発表日 9/28)
「ブリッジマン法により作製した Ni_2MnGa 合金単結晶の微細組織」
- (19) 井上和子、前田英史、山口泰男、石井慶信、山内宏樹、宍戸統悦:
日本金属学会 2006 年春期(第 138 回)大会
東京, Japan, 2006/3/21-23(発表日 3/22)
「 Ni_2MnGa 系単結晶の磁場誘起マルテンサイト変態の観察」

謝辞

本研究の遂行と本論文の執筆にあたり、懇切なご指導とご鞭撻を賜りました、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 掛下知行先生に心より感謝の意をし、厚く御礼申し上げます。

本研究の遂行と本論文の執筆にあたり、多大なご教示と懇篤なご高閲を賜りました、大阪大学大学院 工学研究科マテリアル生産科学専攻、大阪大学 超高压電子顕微鏡センター 教授兼任 保田英洋先生に心よりの感謝の意を表し、厚く御礼申し上げます。

本論文を執筆するにあたり、懇切なご指導とご助言を賜りました、大阪大学大学院 工学研究科附属アトミックデザイン研究センター 教授 荒木秀樹先生に深く感謝し、厚く御礼を申し上げます。

本論文を執筆するにあたり、ご多忙中にもかかわらず、全文に対し終始懇切なご指導と多大なご助言を賜りました、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 福田隆先生に深く感謝し、厚く御礼を申し上げます。

大阪大学大学院 工学研究科マテリアル生産科学専攻 講師 寺井智之先生に深く感謝し、厚く御礼を申し上げます。

また、本論文作成のための直接的な道を拓いていただき、また当初より本論文の中心をなす透過電子顕微鏡の観察において懇切丁寧なご指導ご鞭撻をいただきました、大阪大学 超高压電子顕微鏡センター 名誉教授 森博太郎先生に心よりの感謝の意を表し、厚くお礼を申し上げます。本論文作成にあたっての透過電子顕微鏡観察の直接のご指導を賜りました、大阪大学 超高压電子顕微鏡センター 田口英二先生、大阪大学 超高压電子顕微鏡センター 坂田孝夫先生に心よりの感謝の意を表し、厚くお礼を申し上げます。

本論文4章の実験を遂行するために、先進の観察法を多大なご教示を賜りました、京都大学大学院 工学研究科材料工学専攻 教授 安田秀幸先生に心よりの感謝の意を表し、厚く御礼申し上げます。SPring-8にて多大なご教示を賜り、直接のご指導をいただきました、大阪産業大学 工学部交通機械工学科 杉山明先生に心よりの感謝の意を表し、厚く御礼申し上げます。実験実施に当たって丁寧なご指導をいただきました、大阪大学大学院 工学研究科知能・機能創成工学専攻 助教 柳楽知也先生、(公財)高輝度光科学研究センター 上杉健太郎先生、ならびに梅谷啓二先生に厚く御礼を申し上げます。

論文作成への最初の道を拓き叱咤激励をいただきました、香川大学 名誉教授 角田直人先生に厚くお礼を申し上げます。また終始にわたり多大なご助言と叱咤激励をいただきました、大阪大学 超高压電子顕微鏡センター 名誉教授 鷹岡昭夫先生、大阪大学 超高压電子顕微鏡センター 准教授 西竜治先生、大阪大学 超高压電子顕微鏡センター 吉田清和先生に厚くお礼を申し上げます。

皆様、本当に長い間ありがとうございました。

心より、感謝いたします。