

	みなくち かずひろ	
氏 名	水 口 知 大	
授 与 学 位	博士 (工学)	
学 位 授 与 年 月 日	平成 27 年 3 月 25 日	
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項	
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属フロンティア工学専攻	
学 位 論 文 題 目	Mn-Ga および Mn-Ga-X ($X = \text{Co}, \text{Cu}$) 合金における相平衡と 相変態	
指 導 教 員	東北大学教授 貝沼 亮介	
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 貝沼 亮介 東北大学教授 杉本 諭 東北大学教授 及川 勝成	

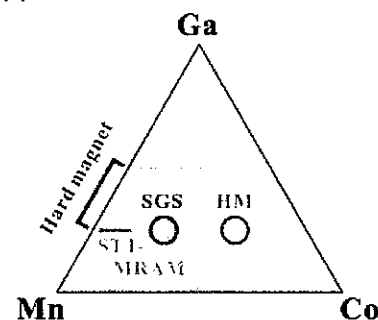
論文内容要旨

Chapter 1: Introduction

Many functional materials, such as ferromagnetic shape memory alloys (FMSAs) and spintronics device materials, have been reported in the Mn-Ga-based alloy system. Especially in recent years, a ferrimagnetic $D0_{22}$ metastable phase and a ferromagnetic $L1_0$ stable phase in the Mn-Ga system are attracting much attention, because reported as candidates of new functional materials, such as rare-earth free permanent magnets and new spintronics device materials. Moreover, FMSAs with $X_2\text{MnGa}$ Heusler-type structure undergoing martensitic transformation also have much attention.

In such Mn-Ga-based materials, some alloy composition regions in the Mn-Ga-Co and Mn-Ga-Cu ternary systems shown in Fig. 1(a) and (b) were selected as targets in the thesis. In the Mn-Ga-Co system, there are some possibilities for practical materials showing a half-metallic ferromagnet (HM) in Co_2MnGa composition region, a spin-gapless semiconductor (SGS) in Mn_2CoGa region and a spin transfer torque magnetic random access memory (STT-MRAM) in $\text{Mn}_{(3-x)}\text{GaCo}_x$ region. In the Mn-Ga-Cu system, the Cu_2MnGa alloy can be expected applying as the FMSA which can be driven at high temperature, because of its high Curie

(a) Mn-Ga-Co 系



(b) Mn-Ga-Cu 系

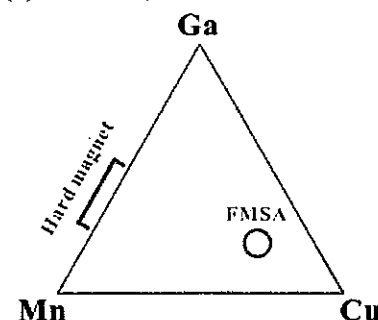


Fig. 1 Composition regions for functional materials in (a) Mn-Ga-Co and (b) Mn-Ga-Cu systems.

phase transition pass as γMn (*fcc*) $\rightarrow \eta'\text{-D0}_{22}$ (*fcc*) $\rightarrow \eta\text{-D0}_{19}$ (*hcp*), where the η' ferrimagnetic phase appears for a metastable phase, can exist, while in the vicinity of 70 at.%Mn, the ϵ (*hcp*) phase directly transforms to the $\eta\text{-D0}_{19}$ with ordered hcp structure via no ferro- or ferri-magnetic metastable phase. Furthermore, in much lower Mn concentration region, the magnetization increases again by the appearance of ferromagnetic stable $\gamma_1\text{-L1}_0$ phase. Thus, the magnetization behavior during ageing reported in the Mn-Ga system can be understood by using this phase diagram. Hence, it is important in order to obtain the metastable phase $\text{Mn}_3\text{Ga-D0}_{22}$ (η' phase) that parent phase before ageing possesses an fcc structure like γMn .

Chapter 4: Determination of Mn-Ga-Co ternary phase diagrams

In this chapter, isothermal section diagrams at 800 °C, 900 °C and 1000 °C, and the order-disorder and ferromagnetic-paramagnetic transitions in the Heusler phase were investigated for the Mn-Ga-Co ternary system.

The β (*bcc*) phase including the Heusler phase exists in wide composition range at high temperatures, and $B2/L2_1$ order-disorder transition temperature shows a maximum value at around stoichiometric concentration, $\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}\text{Co}_{50}$ in both sections of $\text{Mn}_{(50-x)}\text{Ga}_x\text{Co}_{50}$ and $\text{Mn}_{(76-x)}\text{Ga}_{24}\text{Co}_x$. The crystal structure of Mn_2CoGa Heusler alloy, which has been reported as a spin gapless semiconductor, is suggested to be $L2_{1b}$ type by STEM-HAADF observation. This result means that the previous ab-initio calculations suggesting the spin gapless semiconductor do not show real condition of the alloy, since Hg_2CuTi type structure, but not $L2_{1b}$ type, was used for the calculations. Nevertheless, magnetic moment of $\text{Mn}_{(76-x)}\text{Ga}_{24}\text{Co}_x$ ($25 \leq x \leq 50$) alloys well follow the generalized Slater-Pauling rule and magnetization curves seem to be indicate a very small high-field magnetic susceptibility. These behaviors suggest a possibility that the present alloys have a relatively high spin polarization at least.

Moreover, a martensitic transformation was successfully obtained by quenching from β phase region. This martensite is first reported in the Mn-Ga-Co system, and further investigations are required.

Chapter 5: Determination of Mn-Ga-Cu ternary phase diagrams

In this chapter, isothermal section diagrams at 600 °C and 800 °C and the martensitic transformations (especially crystal structures of the martensite phase) in the β (*bcc*) phase were systematically investigated for the Mn-Ga-Cu ternary system.

Four types of martensite phases with 2M-*fcc*, 2M-*fcc*, 2H-*hcp* and 6M-*monoclinic* structures were observed in the specimens quenched from the β phase region at 800 °C shown in Fig. 4. In the Cu-corner, composition dependence of the martensite structures is consistent with that in the Mn-Al-Cu system, i.e., 2H

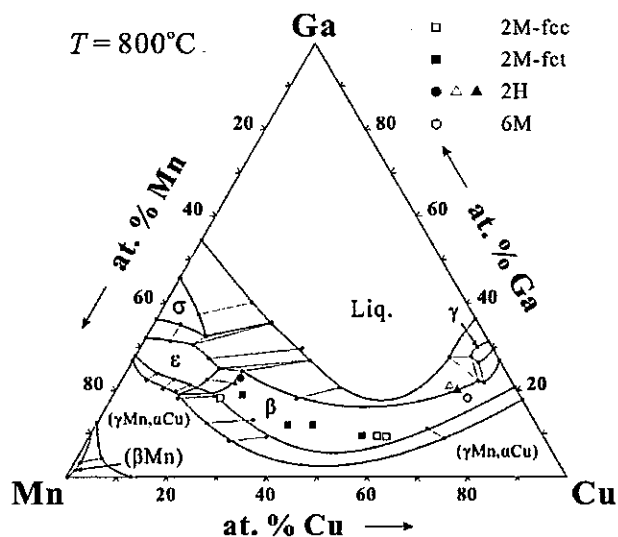


Fig. 4 Mn-Ga-Cu ternary phase diagram at 800 °C. Symbols in the figure show compositions where martensite phase appears.

論文審査結果の要旨

強磁性形状記憶合金やスピントロニクス材料などの機能材料には、Mn-Ga 系を基本とする合金系が数多く存在し、盛んに研究されている。特に近年、Mn-Ga 2 元系に出現するフェリ磁性 $D0_{22}$ 相や強磁性 $L1_0$ 相が、スピントロニクス材料や希土類フリー磁石材料等の新たな機能材料の候補として報告され、大いに注目されている。このような背景から本論文では、未だ確定していない Mn-Ga 2 元系状態図及び Mn-Ga-Co, Mn-Ga-Cu 3 元系状態図を実験的に決定し、これら合金系における機能性材料としての応用の可能性を評価した。また、その中でも特に興味深い特性を示した Mn-Ga-Cu 3 元系を選定し、状態図の情報に基づいた組織制御を通して、保磁力の高い希土類フリー磁石材料の開発を試みた。

第 1 章は序論である。

第 2 章は実験方法である。

第 3 章では、Mn-Ga 2 元系状態図における 50 at.%Mn 以上の領域を実験的に決定した。合計で 13 の安定相が存在し、多くの 2 相域は組成幅が 1 ~ 2 at.%程度と非常に狭く、複雑な平衡状態を呈していた。また低温域にて存在が報告されている準安定相 Mn_3Ga-D0_{22} の出現について、同相を利用する為には、変態前の被生成相として γ -Mn 相の存在が重要であることを示した。

第 4 章では、Mn-Ga-Co 3 元系状態図の 800°C, 900°C, 1000°C等温断面を決定すると共に、スピントロニクス材料として有力視されているホイスラー相の規則-不規則変態についても併せて調査した。特に、スピンギャップレス半導体への応用研究が盛んな Mn_2CoGa ホイスラー合金について、STEM-HAADF 法による構造解析の結果、理論計算で用いられていた従来の結晶構造とは異なる $L2_{10}$ 構造を取ることを示した。また、Mn-Ga 側において、同系として初となるマルテンサイト組織を確認した。

第 5 章では、Mn-Ga-Cu 3 元系状態図の 600°C, 800°C等温断面を決定すると共に、 β (bcc)相に出現するマルテンサイトについて系統的に調査した。その結果、組成に応じて 2M-fcc, 2M-fct, 2H, 6M の 4 種類のマルテンサイトが得られる事、特に 2M-fct の格子定数比 c/a は Cu 濃度に大きく依存する事を示した。

第 6 章では、3 ~ 5 章で決定した状態図を用いて、新たな希土類フリー磁石の候補となる組成域を探索した。Mn-20~25%Ga 合金に対し低温時効により γ -Mn 中に準安定 $D0_{22}$ 相を析出させた微細分散型組織では、Cu の添加により保磁力、残留（質量）磁化ともに 2 元系合金よりも上昇する傾向が得られた。さらに、Mn-Ga-Cu 系に広く出現する 2M-fct マルテンサイトと Mn-Cu 系 γ -Mn 相中に存在するスピノード分解を組み合わせた組織制御により、最大で 25 kOe もの大きな保磁力を付与する事に成功した。この値は、バルク磁石としては Nd-Fe-B 系磁石と同等以上であり、新たな希土類フリー磁石としての可能性を示している。

第 7 章は結論である。

以上、本論文は、Mn-Ga 基合金について、合金開発の基礎となる状態図の決定を行い、新規希土類フリー磁石開発のための新たな組織制御法を提案すると共に、実際に Nd-Fe-B 系磁石に匹敵する保磁力を得る事に成功した。なお、本研究成果の一部は、国際学術雑誌への投稿論文 2 報として纏められている。以上のように、本論文は博士論文として充分な学術的独創性と工学的有用性を有しており、金属フロンティア工学発展への寄与が少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。