

	いしかわ かずひろ
氏 名	石川 和宏
授 与 学 位	博士(工学)
学位授与年月日	平成14年 9月11日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第2項
最 終 学 歴	平成4年3月 東北大学大学院工学研究科材料物性学専攻博士課程前期課程修了
学 位 論 文 題 目	Ti, Ni, Co 基 bcc アルミナイトの規則化と ホイスラー相の安定性
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 石田清仁 東北大学教授 花田修治 東北大学教授 丸山公一 北見工大教授 青木 清

論文内容要旨

Cu_2AlMn ホイスラー型合金が室温で強磁性を示すことが見い出されて以来、ホイスラー合金はその特徴的な機能が注目を集めている。近年は、半導体特性、形状記憶特性等の新しい機能が見い出され、「新素材」としての立場も確立されつつある。

ところが、ホイスラー合金に関しては、その機能に注目が向くあまり、相平衡や安定性に関する研究は積極的に行われてこなかった。そのため、すでに存在が知られているホイスラー合金のみの機能を対象とした研究に限られており、特性を改善したりあるいは新たな機能の発現させるのも限界に近づきつつある。そのため、ホイスラー合金に関する相平衡および相安定性に関する知見を踏まえた合金設計指針の確立が強く望まれている。

ホイスラー合金は bcc を基本格子とする L2_1 構造を有する。bcc 構造には 3 つの異なった規則状態を持つ相、A2, B2, L2_1 があり、これらが温度、合金組成の変化とともに互いに影響を及ぼし合いながら規則-不規則変態を呈する。そのため、 L2_1 相の安定性を明らかにするには、B2 相の安定性についても把握する必要がある。そこで本論文では、Ti, Ni および Co 基 bcc 相を中心とした相平衡、規則-不規則変態について調べ、(1) Ti-Al 2 元系において B2-TiAl が存在することを実験的に明らかにすること、(2) Bragg-Williams-Gorsky (BWG) モデルを用いた理論解析により、 B2-TiAl の安定性および A2/B2 変態が他相との相平衡に及ぼす影響について明らかにすること、(3) Ni-Al 基および Co-Al 基系における相平衡を実験的に決定し、 B2 型 NiAl および CoAl が極めて安定な化合物であることを明らかにすること、(4) A2/B2 変態が B2-L2_1 変態に及ぼす影響について理論的に考察すること、(5) X-Al-Ti (X: Fe, Co, Ni, Cu) 系における B2-L2_1 平衡を実験的に決定するとともに、 X_2AlTi の安定性が X サイトを占有する元素の電子濃度とともに直線的に高まることを示し、任意の系、温度、組成における B2-L2_1 平衡を予測する手法について考察すること、(6) X-Al-Y (X: Co, Ni, Y: Ti, V, Cr, Mn) 系において、 X_2AlY の安定性が Y サイトを占有する元素の電子濃度とともに直線的に低下することを示し、 X_2AlY の安定性について考察すること、(7) Co_2AlY の磁気変態点を調べ、 B2-L2_1 平衡に及ぼす影響について考察すること、を目的とする。

まず、Ti-Al 基 bcc 相の規則化について調べた。酸素量を低減した Ti-Al 2 元系合金の DSC 曲線には小さな吸熱ピークが観察される。このピークの成因を調べるために、Ti-Al-Cr および Ti-Al-Fe 系において、TEM 観察および拡散対法により 1273K における Ti 側等温断面の決定を試みた。まず、拡散対を用いた A2/B2 変態点決定方法が妥当であるかを調べるために、拡散対試料の TEM 観察を行った。その結果、濃度プロファイルの勾配が急に変わる点と TEM 観察により決定される A2/B2 変態点が一致することから、拡散対法により A2/B2 変態点を決定する方法が妥当であることを確認した。これら 3 元系では β -Ti 相内に A2/B2 2 次変態点が存在し、広い範囲で B2 相が安定であることを明らかにした。BWG モデルを用いた解析により、3 元系で現れる A2/B2 変態線は 1273K で 23.5 %付近で Ti-Al 2 元系と交わり、Ti-Al 2 元系において準安定 A2/B2 変態が存在することを明らかにした。さらに、この準安定 A2/B2 変態点と熱分析で観察されたピーク温度が、BWG 理論から導かれる A2/B2 変態温度曲線上に乗ることから、DSC 曲線中の吸熱ピークは β -Ti の A2/B2 変態によるものと結論づけられる。本研究では、2 元系 Ti-Al 系において B2-TiAl が存在することを実験的、理論的に初めて明らかにした。また、化学量論組成における B2-TiAl の A2/B2 変態温度は約 1750K と見積もられた。さらに、A2/B2 変態点において、 α または α_2 相との 2 相領域の形状、分配係数の傾向が変わることから、A2/B2 変態が他相との平衡に大きな影響を及ぼすことを示した。これは A2 相の自由エネルギー曲線（曲面）に規則化エネルギーを付加することで、他相の自由エネルギー曲線（曲面）との共通接線（接面）によって決まる平衡組成が変わるためにあると考えられる。

次に、Ni-Al-X および Co-Al-X 系 ($X: Ti, V, Cr, Mn, Fe$) bcc 相の A2-B2 平衡を中心に調べた。これらの系は、耐熱合金として重要であるが、相平衡に関しては不明な部分が多い。その結果、 $X=Ti$ の場合を除き平衡状態で A2+B2 島状 2 相分離が形成されることが分かった。この 2 相分離領域は温度の上昇とともに狭まり、A2/B2 2 次変態へと変わる。また、この 2 相分離は A2/B2 変態線に沿って現れるところから、規則化に伴う 2 相分離であると言える。BWG モデルを用いた計算の結果、NiAl-X および CoAl-X 擬断面上では Ni-Al および Co-Al の結合が他の原子間の結合よりはるかに強いので、この断面上の A2/B2 変態は X 濃度に対し直線的に低下し、X 元素に依存しない。この断面上の相平衡から外挿した結果、NiAl および CoAl の $T_c(A2/B2)$ はそれぞれ 3400K、3300K 程度と見積もられ、これらが非常に安定な B2 相であること明らかにした。Co-Al-Ti 系では CoAl- β -Ti の平衡は存在しないが、CoTi- β -Ti は 2 相領域を介して平衡することを明らかにした。このことは、Fe-Ti 系と同様に Co-Ti 2 元系においても準安定 CoTi+ β -Ti 2 相領域が存在することを示唆している。また、Ti 側では複数の不变系反応が存在するため、相平衡は温度とともに複雑に変化することを明らかにした。

次に、X-Al-Ti ($X: Fe, Co, Ni, Cu$) 系における B2-L2₁ 平衡について調べた。これらの系では、XAl-XTi 組成断面上に B2-L2₁ 平衡が現れることが分かっている。各系での B2-L2₁ 平衡を調べた結果、 $X=Fe$ の場合は約 1100K 以上では B2/L2₁ 2 次変態が現れ、かつ DSC 測定により Fe_2AlTi の B2/L2₁ 規則-不規則変態温度 $T_c(B2/L2_1)$ は 1483K であった。一方、 $X=Co$ の場合は 1373K 以上で B2/L2₁ 2 次変態が、 $X=Ni$ の場合は液相線温度まで B2+L2₁ 2 相分離が安定に存在する。次に、B2/L2₁ 変態に及ぼす A2/B2 変態の影響を明らかにするため、BWG 理論を用いてモデル計算を行った。その結果、 $X=Ni$ および Co のように B2 相の安定性が極めて高い場合は、B2/L2₁ 変態点において B2 相としての規則度はほぼ完全な状態に保たれていることが分かった。つまり、この場合の B2/L2₁ 変態は第 2 近接距離での Al と Ti のみの配置換えによって生じ、X 原子は変態に関与しない。一方、 $X=Fe$ のように B2 相の安定性がそれほど高くない場合は、B2/L2₁ 変態点において B2 相としての規則度が低下している、つまり、第 1 近接距離における X 原子の配置換えも起こり、X, Al および Ti 3 原子の配置換えによって B2/L2₁ 変態が進行

している。従って、B2 相の安定性が低い場合は B2/L2₁ 変態と A2/B2 変態が同時に起こり、B2/L2₁ 変態に大きな影響を及ぼしていると言える。次に、X-Al-Ti 4 元系において各系における Tc(B2/L2₁) および 2 相分離開始温度 (T_t) を求めたところ、これらが X サイトを占有する原子の電子濃度とともに直線的に上昇することを明らかにした。つまり、Fe₂AlTi, Co₂AlTi, Ni₂AlTi, Cu₂AlTi の順に Tc(B2/L2₁) が上昇する。そして、この事実と BWG モデルを組み合わせることにより、任意の組成、温度における B2-L2₁ 平衡、規則-不規則変態点、Tc(B2/L2₁)、T_t を予測することが可能となった。従来より、相平衡や相安定性については「やってみなければわからない」とされてきたが、電子濃度というパラメータを用いることで、これらの結果をうまく整理できることを初めて見い出した。

第6章では X-Al-Y (X: Co, Ni, Y: Ti, V, Cr, Mn, Fe) 系における B2-L2₁ 平衡と Co₂AlY の磁気変態について述べた。Ni-Al-(Ti, Y) および Co-Al-(Ti, Y) 系における組成 3 角形上の B2-L2₁ 平衡を決定した。Ni-Al-Ti 系に V を添加すると、B2/L2₁ 変態線は NiAl-Ni₂AlV 軸方向に向かい、Ni-Al-V 3 元系において B2/L2₁ 変態が存在することを明らかにした。一方、Mn を添加した場合は、B2/L2₁ 変態線が Ni₂AlTi-Ni₂AlMn 軸方向に向かい、この断面上で B2/L2₁ 変態が起こることが分かった。Co 系の場合も同様に、CoAl-Co₂AlV 断面、および Co₂AlTi-Co₂AlMn 断面に B2/L2₁ 変態がそれぞれ存在する。次に各系における Tc(B2/L2₁) を求めたところ、Y が Ti～Mn までは、Ni 系、Co 系ともに Tc(B2/L2₁) が Y サイトを占有する元素の電子濃度とともに直線的に低下することを見い出した。つまり Ni₂AlTi, Ni₂AlV, Ni₂AlCr, Ni₂AlMn の順で Tc(B2/L2₁) は低下する。また、組成 3 角形上における B2-L2₁ 平衡も電子濃度で整理できることを明らかにした。その結果、Y₁, Y₂ を任意の Y 元素としたときの NiAl-Ni₂AlY₁-Ni₂AlY₂ 組成 3 角系の B2/L2₁ 平衡を予測することが可能となった。一方、Y が Mn 以降の元素については、Tc(B2/L2₁) がこの直線から外れるが、これは磁気変態の影響と考えられる。Co₂AlY の磁気変態点 Tc(mag) は、Y 元素の電子濃度とともに上昇する傾向が見られた。そのため、温度の上昇とともに低電子濃度側では L2₁(ferro) → L2₁(para) → B2(para) の順で変態が起こるが、Y=Mn 付近で Tc(B2/L2₁) と Tc(mag) が交差し、Mn より高電子濃度側では L2₁(ferro) → B2(ferro) → B2(para) の順に変態が起こるようになる。前章の結果と合わせると、X₂AlY ホイスラー合金の Tc(B2/L2₁) は X サイトおよび Y サイトを占有する元素の電子濃度の影響を強く受けたことを示した。この結果より、電子濃度をパラメータとして計算した X₂AlY の Tc(B2/L2₁) は、実測値とよい一致を示した。

以上のように、本研究では、これまで十分に明らかにされていなかった bcc アルミナイトの相平衡、B2 相および L2₁ 相の相安定性について系統的に明らかにした。

論文審査結果の要旨及び学力確認結果の要旨

論文提出者氏名	石川 和宏		
論文題目	Ti, Ni, Co 基 bcc アルミナイトの規則化とホイスラー相の安定性		
論文審査及び学力確認担当者	主査 教授・石田 清仁 教授・丸山 公一 教授・花田 修治 教授・青木 清（北見工業大学）		

論文審査結果の要旨

ホイスラー型金属間化合物 (L_2 構造) は、磁気的性質、形状記憶特性、半導体特性などを示し、そのユニークな特徴から工業的にも注目されている。本論文は、Ti, Co, Ni 基 bcc アルミナイトの相平衡を実験的に調べ、bcc 型規則相の相安定性について系統的に明らかにし、ホイスラー型合金の合金設計指針について示したものであり、全編 7 章より構成される。

第1章は本研究の序論であり、本研究の背景と目的および本論文の構成について述べている。

第2章は実験方法であり、試料作製方法、相平衡決定方法について述べている。

第3章では、Ti-Al 基合金における bcc 相の規則化について述べている。Ti-Al 2 元系、Ti-Al-Cr, -Fe 3 元系において β -Ti 相の規則／不規則変態組成を決定し、Ti-Al 2 元系において B2 型 TiAl が安定に存在することを、実験的、理論的に明らかにしている。

第4章では、Ni, Co 基 bcc アルミナイトの A2-B2 相平衡と B2 相の安定性について述べている。Ni-Al 基および Co-Al 基 3 元系における平衡状態図を決定するとともに、平衡状態で現れる A2-B2 平衡から B2 型 NiAl および CoAl の安定性を見積もり、これらが非常に安定な B2 型化合物であることを明らかにしている。

第5章では、X-Al-Ti (X: Fe, Co, Ni, Cu) 系における B2-L2₁ 相平衡と L2₁ 相の安定性について述べている。まず、B2/L2₁ 変態温度に及ぼす A2/B2 規則化の影響について、BWG (Bragg-Williams-Gorsky) 理論を用いたモデル計算を行った。その結果、B2 相の安定性が高くない X=Fe の場合には、B2/L2₁ 変態温度が第1近接における原子配置の乱れを受けて低下することを示している。また、B2-L2₁ 平衡から見積もられる X_2AlTi 合金の安定性は、X サイトを占有する元素の電子濃度とともに高まることを見い出している。

第6章では、X-Al-Y (X: Co, Ni, Y: Ti, V, Cr, Mn) 系における B2-L2₁ 相平衡と L2₁ 相の安定性について述べている。Y サイトを変化させた際の B2-L2₁ 相平衡測定により、 X_2AlY ホイスラー合金の安定性は、Y サイトを占有する元素の電子濃度とともに低下することを見い出している。そして、 X_2AlY ホイスラー合金の安定性および B2-L2₁ 相平衡が、電子濃度を用いて予測できることを明らかにし、ホイスラー型アルミナイトの合金設計指針を示している。

第7章は本論文の総括である。

以上要するに本論文は、Ti, Ni, Co 基 bcc アルミナイトの相平衡、相安定性を明らかにし、ホイスラー型アルミナイトの合金設計指針について新たな知見を与えたものであり、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

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。

学力確認結果の要旨

平成 14 年 6 月 24 日、審査委員ならびに関係教官出席のもとに、学力確認のための試問を行った結果、本人は金属工学、材料物性学に関する十分な学力と研究指導能力を有することを確認した。なお、英学術論文に対する理解力から見て、外国語に対する学力も十分であることを認めた。