

	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 アルミナイドの規則化と 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 $B2\text{-TiAl}$ 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、 $B2\text{-TiAl}$ 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 $B2\text{-}L2_1$ 平衡を実験的に決定するとともに、 $X_2\text{AlTi}$ 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 $B2\text{-}L2_1$ 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、 $X_2\text{AlY}$ 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、 $X_2\text{AlY}$ 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、 $B2\text{-}L2_1$ 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、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であると考えられる。

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ことから、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 相であることが明らかにした。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 側では複数の不変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 Fe₂AlTi の B2/L₂₁ 規則-不規則変態温度 $T_c(B2/L_{21})$ 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 (Tt) 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で、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)、Tt 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ることを示した。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 アルミナイドの相平衡、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。

