

氏名(本籍)	すお	いん	(中 国)
学位の種類	博	士(工 学)	
学位記番号	博 乙 第	2528 号	
学位授与年月日	平成 22 年	12 月 31 日	
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当		
審査研究科	数理物質科学研究科		
学位論文題目	X-ray Diffraction Study of the Ordered Structure and Phase Relation in Pd-Mn Alloy System (Pd-Mn 合金系の規則構造と相の関連性に関する X 線回折学的研究)		
主 査	筑波大学教授	工学博士	木 塚 徳 志
副 査	筑波大学准教授	工学博士	谷 本 久 典
副 査	筑波大学講師	博士(理学)	高 橋 美和子
副 査	筑波大学教授	工学博士	喜 多 英 治
副 査	筑波大学名誉教授	理学博士	大 嶋 建 一

論 文 の 内 容 の 要 旨

合金材料は長年にわたり、人類の生活に多大な貢献をしてきた。20 世紀に入り、それらの合金の構造は X 線、電子線及び中性子を用いた回折学的手段により、原子レベルでの研究が行われ、多くの系で詳細に調べられている。本研究で取り上げた Pd-Mn 合金はそれぞれの元素の持つ性質から、物性的に特異な物性を示すことが知られているので、物性と構造の両面で、研究が行われている。しかし、比較的 Pd を多く含む組成での構造は複雑であり、未だに定まった部分状態図が確定していないのが現状であり、正確な報告が望まれていた。

本研究では部分状態図と出現する規則相の安定性を調べる目的で、準備した合金試料を各種温度で熱処理し、X 線粉末回折法により、強度測定する。そして、その解析にはリートベルト法を用い、それぞれの相にて、正確な原子位置を求め、構造を決定する。さらに、決定した構造の相の温度に対する関連性を論ずる。最後に第一原理計算を用いての各相の安定性を論ずる。以下にそれらの詳細を述べる。

実験ではまず、28at.%Mn から 46at.%Mn の範囲で 7 種類の合金試料を arc-melting 法を用いて作製した後に、1000℃ で均一化の熱処理を行った。得られた試料の組成は EPMA を用いて、決定された。その後、試料を粉末化し、各種温度で熱処理を行った。X 線粉末回折強度は二軸全自動測定装置を用いて、室温にて測定した。そのデータ解析には泉と池田が開発したプログラム RIETAN により、構造パラメーターを精密に求めた。

1000℃ から急冷して得た試料での結晶構造は組成に応じて fcc と $L1_0$ 型構造を有していた。次に、各種組成、温度における結晶構造は以下となる： DO_{23} 型構造 (28.1at.%Mn、500℃ で熱処理)、 Pd_2Mn 型構造 (33.0at.%Mn、400℃ で熱処理)、 Pd_5Mn_3 型構造 (37.5at.%Mn、500℃)、 $L1_0$ 型構造 (45.8at.%Mn、500℃)。以上の情報を元に部分状態図を決定した。引き続き、 Pd_2Mn 型構造および Pd_5Mn_3 型構造の原子位置パラメーターを詳細に検討すると、Pd と Mn 構成原子がそれぞれ、相対的な原子変位を伴うことが判明した。さらに、33.0at.%Mn 組成での温度に対する相の変化 (低温より Pd_2Mn 型 → $L1_0$ 型 → fcc) では構成原子の 2 段階の占有率の変化

を対応させれば、説明が可能になった。また、37.5at.%Mn 組成での相の変化（低温より Pd₃Mn₃ 型 → L1₀ 型 → fcc）の温度依存性も同様な考えで説明できた。

最後に、各相の安定性を議論するために、density functional method より全エネルギーを計算するソフトウェア CASTEP (Materials Studio 4.2) を用いての電子構造の計算から電子密度分布と出現した相の formation energy を求めた。特に、33.0at.%Mn 組成での低温での構造で、Pd₂Mn 型配列にて原子変位のある場合の formation energy は原子変位の無い場合より低く、実験で得られた結果が正しことが立証された。

審査の結果の要旨

Pd-Mn 合金は複雑な構造を有するために、正確な部分状態図が確立されていなかった。しかし、著者は精度の高い回折強度と信頼性の高いソフトウェアを用いて、各相での原子位置を精密に決定し、さらには理論的な計算からその正しさを立証し、当初の目的を達成させたことは高く評価出来る。今後、複雑な構造のために相図が不十分な合金系に対して、著者が行った実験手法および解析方法が適用されることであろう。

論文審査ならびに審議の結果、審査委員全員一致で合格と判定された。

よって、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。