The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Fe-31.2at.%PdおよびFe3Pt強磁性形状記憶合金のバリアント再配列に及ぼす磁場効果
Author(s)	阪本, 辰顕
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2421
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

Fe-31.2at.%Pd および Fe_3Pt 強磁性形状記憶合金のバリアント再配列に及ぼす磁場効果

2004 年

阪本　辰顕

目次

第 1 章　序論

1.1. 本研究の背景 …… 1

1.1.1. マルテンサイト変態とその磁場効果 …… 1

1.1.2. 磁場下でのバリアント再配列 …… 4

1.1.3. Fe-Pd 強磁性形状記憶合金 …… 6

1.1.4. Fe_3Pt 強磁性形状記憶合金 …… 8

1.2. 本研究の目的 …… 11

1.3. 本論文の構成 …… 11

参考文献 …… 12

第 2 章　Fe-31.2at.%Pd および Fe_3Pt のマルテンサイト変態挙動ならびに母相の磁歪

2.1. 緒言 …… 15

2.2. 実験方法 …… 15

2.3. 実験結果 …… 19

2.3.1.マルテンサイト変態挙動 …… 19

2.3.2. Fe-31.2at.%Pd の母相の磁歪 …… 27

2.3.3. Fe_3Pt の母相の磁歪 …… 28

2.4. 考察 …… 29

2.4.1. 体積磁歪および形状効果に起因する線磁歪 …… 30

2.4.2. 双極子―双極子相互作用による線磁歪 …… 32

2.5. 結論 …… 39

参考文献 …… 40

第 3 章　Fe-31.2at.%Pd 単結晶の巨大磁場誘起歪

3.1. 緒言 …… 41

3.2. 実験方法 …… 41

3.3. 実験結果および考察 …… 44

3.4. 結論 …… 52

参考文献 …… 53

第 4 章　Fe-31.2at.%Pd 単結晶のバリアント再配列に及ぼす磁場方向ならびに温度の影響

4.1. 緒言 …… 55

4.2. 実験方法 ····· 55
4.3. 実験結果および考察 ····· 56
4.3.1. バリアント再配列に及ぼす磁場方向の影響 ····· 56
4.3.2. バリアント再配列に及ぼす温度の影響 ····· 60
4.4. 結論 ····· 64
参考文献 ····· 64

第 5 章　Fe_3Pt 単結晶の巨大磁場誘起歪
5.1. 緒言 ····· 65
5.2. 実験方法 ····· 65
5.3. 実験結果および考察 ····· 67
5.4. 結論 ····· 73
参考文献 ····· 73

第 6 章　Fe_3Pt 単結晶のバリアント再配列に及ぼす磁場方向ならびに温度の影響
6.1. 緒言 ····· 75
6.2. 実験方法 ····· 75
6.3. 実験結果および考察 ····· 75
6.3.1. バリアント再配列に及ぼす磁場方向の影響 ····· 75
6.3.2. バリアント再配列に及ぼす温度の影響 ····· 78
6.3.3. 可逆的なバリアント再配列に及ぼす磁場印加方向ならびに温度の影響 ····· 81
6.4. 結論 ····· 87
参考文献 ····· 88

第 7 章　磁化曲線ならびに応力―歪曲線の温度依存性
7.1. 緒言 ····· 89
7.2. 実験方法 ····· 89
7.3. 実験結果および考察 ····· 91
7.4. 結論 ····· 100
参考文献 ····· 100

第 8 章　磁場によるバリアント再配列のエネルギー論的観点からの評価
8.1. 緒言 ····· 101
8.2. 磁場によるバリアント再配列のエネルギー論的考察 ····· 101
8.3. 結論 ····· 112
参考文献 ····· 113

第 9 章　総括 ····· 115

本研究に関する研究発表 ····· 119

謝辞 ····· 123

第1章 序論

1.1. 本研究の背景

磁歪は磁性体に磁場を印加すると歪が生じる現象であり、1842 年に Joule により見出された[1]。その発現機構は磁気弾性エネルギーと結晶の弾性エネルギーの均衡により説明される。この機構により磁場に対して可逆的な歪が生じ、その大きさに関しては超磁歪材料 Terfenol-D（$Tb_{1-x}Dy_xFe_2$）[2-5]の約 0.2%が現在使用されている磁歪材料の中で最大である。ところが、近年、強磁性の形状記憶合金である Ni-Mn-Ga 合金において磁場を印加することにより、不可逆的ではあるが数%もの巨大歪が発現する現象が見出された[6-9]。この巨大磁場誘起歪は磁場を印加することにより発生するという点では磁歪と同じであるが、歪の原因がマルテンサイト相の結晶学的ドメイン（マルテンサイトバリアント）の再配列であることから、発現機構も歪の大きさも通常の磁歪の場合とは全く異なるものである。そのため、マルテンサイトバリアントの再配列に及ぼす磁場効果の基礎研究、ならびにその現象を利用したアクチュエータならびにセンサー等への応用研究が現在活発になされている。しかしながら、磁場誘起歪と磁場方位ならびに温度との関係および発現機構の定量的妥当性等の極めて重要な問題はほとんど解明されていない。本論文はこれらの問題を明確にすることを主な目的としている。

以下に、これまでに報告されている研究を参照し、磁場誘起歪と密接に関係するマルテンサイト変態、バリアント再配列ならびにこれらに及ぼす磁場効果について記述し、それらを踏まえた本研究の目的について述べる。

1.1.1. マルテンサイト変態とその磁場効果

マルテンサイト変態は原子が拡散することなく、その協力運動により起きる 1 次の構造相転移であり、これまで、金属、合金、金属間化合物およびセラミックスにおいて数多く見出されている[10]。このマルテンサイト変態は結晶学的可逆性の観点から 2 つに分類されており、それらは非熱弾性型マルテンサイト変態ならびに熱弾性型マルテンサイト変態と呼ばれている。前者は鉄鋼ならびに多くの鉄基合金に見られるもので、数 100K という大きな温度ヒステリシスを有する[11]。一方、後者は Ti-Ni に代表される形状記憶合金に見られ、温度ヒステリシスが小さく数 K から数 10K 程度である[12]。前者および後者の変態の例として、Fig.1-1 に非熱弾性型の Fe-Ni および熱弾性型の Au-Cd

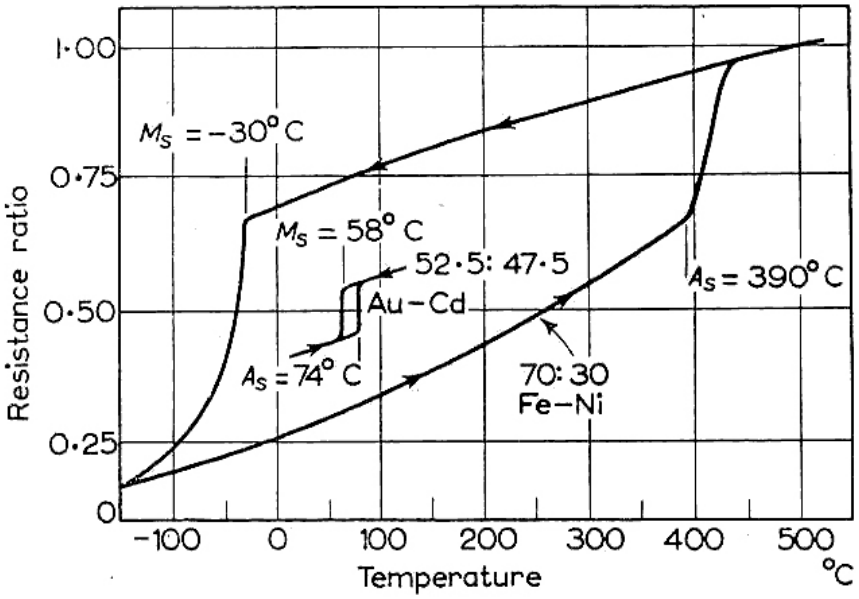

Fig. 1-1 Electrical resistance changes during the cooling and heating of Fe-Ni[11] and Au-Cd[12], illustrating the hysteresis between the martensitic reaction on cooling and the reverse transformation. (after Kaufman and Cohen[13])

の電気抵抗の温度依存性を示す。図中の M_s および A_s はマルテンサイト変態開始温度および逆変態開始温度を示している。

これらのマルテンサイト変態の変態点、結晶構造、生成量ならびに組織は外場（応力、静水圧、電場、など）に著しく影響される[14,15]。したがってこのような外場がマルテンサイト変態に与える影響を調査することは、マルテンサイト変態の起源、核生成・成長機構、カイネティクスなどを明らかにすることにつながるとともに、応用への展開にも重要な役割を果たすことになる。

このような外場の一つとして磁場が存在する。事実、これまでマルテンサイト変態に及ぼす磁場の影響については数多くの研究がなされている。それらの報告を参照し以下に磁場誘起マルテンサイト変態について述べる。Fig. 1-2 に M_s 点を有する Fe 基合金に M_s 点よりも高い温度で磁場を印加したときの磁化曲線を示す。図中の ΔT は $T - M_s$ であり、M_s より ΔT 高い温度で磁場を印加したことを意味している。この図からわかるように矢印で示した磁場でマルテンサイト変態に伴う磁化の増加が観察される。この磁化の増加は、これ以下の大きさの磁場を印加しても観察されないことから、この磁場がその温度（$M_s + \Delta T$）におけるマルテンサイト変態を誘起するのに必要な最小磁場、すなわち臨界磁場（H_c）に相当する。このように応力負荷の場合と同じく、磁場印加によりマルテンサイト変態を誘起することができる。また、上述した系とは異なり、温度ヒステリシスが小さな熱弾性型マルテンサイト変態の場合は A_f 以上の温度で磁場を印加する

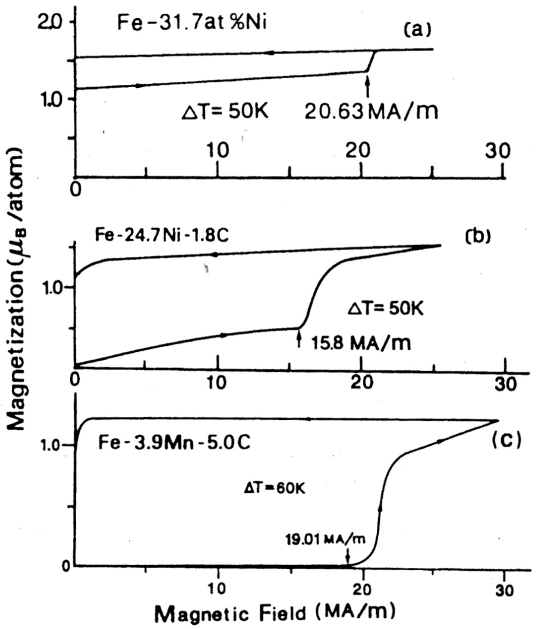

Fig. 1-2 Magnetization curves of (a) Fe-31.7Ni, (b) Fe-24.7Ni-1.8C and (c) Fe-3.9Mn-5.0C. (after Kakeshita et al. [14])

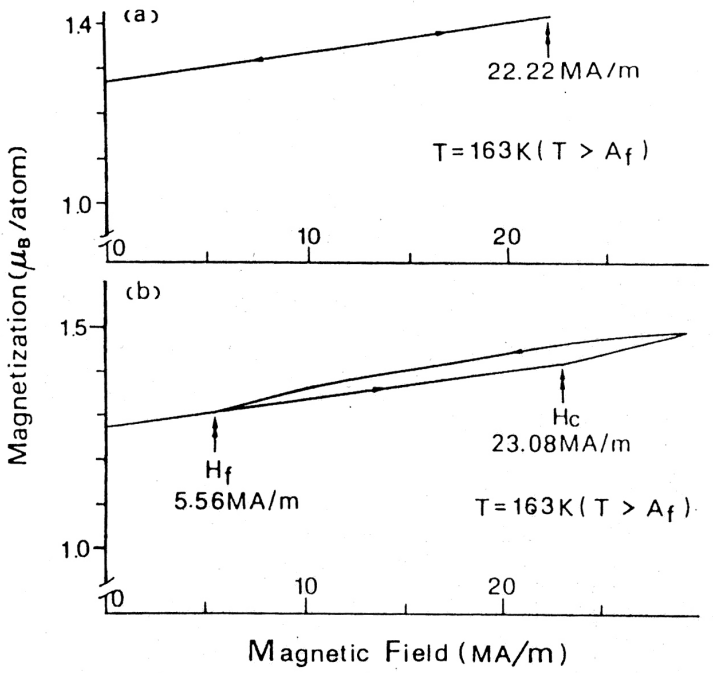

Fig. 1-3 Magnetization curves of an ausaged Fe-Ni-Co-Ti alloy at 163 K above the reverse martensitic transformation temperature A_f. (after Kakeshita et al. [14])

とマルテンサイトが生成し、磁場を除去するとマルテンサイトが消失する可能性がある。この変態を磁気弾性マルテンサイト変態と定義する。事実、この磁気弾性マルテンサイト変態は時効処理を施した Fe-Ni-Co-Ti 合金において見出された[14, 16]。それを Fig. 1-3 に示す。(a)は 22.22MA/mの磁場を印加したときの磁化曲線である。この図からわかるように、磁化の増加は高磁場帯磁率による以外には何も認められない。しかしながら、それ以上の磁場を印加したときに得られる磁化曲線(b)は(a)とは異なり、磁化は H_c で示した磁場から急激に増加し、それは最高磁場にいたるまで増加し続ける。また、その磁化は磁場除去に伴い減少し、H_f で示した磁場で磁場印加時の値に復帰している。この磁化曲線の振る舞いはまさに磁気弾性マルテンサイト変態が実現していることを示している。この現象は外部応力を負荷した場合の変態擬弾性の現象に対応する。以上述べたように、磁場はマルテンサイト変態に影響を及ぼす。

最近になり、磁場はマルテンサイト変態だけではなく、マルテンサイト相におけるバリアントの再配列にも影響を及ぼすことが報告された。それについて以下に述べる。

1.1.2. 磁場下でのバリアント再配列

この節では報告された磁場によるバリアント再配列の現象を記述するが、その前にこの現象と関連する形状記憶効果について説明する。熱弾性型マルテンサイト変態を示す合金のマルテンサイト相におけるマルチバリアント状態に応力を負荷すると、その外部応力を最も緩和するようにバリアント界面が移動し、バリアント再配列が進行する。この再配列に伴いマクロな歪が現れる。歪の最大値は外部応力に対して最も不安定なバリアントから最も安定なバリアントへの再配列が起こるときに得られる。この歪の値はマルテンサイト相が正方晶である場合には $|1-c/a|$ で表され、その値は数%にもなる。この歪は、逆変態終了温度 A_f まで試料を加熱すると消失する。以上の過程を示す現象が形状記憶効果と呼ばれる。この効果で重要な過程はバリアント再配列である。このマルテンサイトバリアントの再配列が磁場印加により実現するという報告が 1996 年 Ullakko らによりなされた[6]。その詳細を以下に述べる。

マルテンサイト相が強磁性である場合には、結晶学的ドメイン（バリアント）のほかに磁気的ドメイン（磁区）が存在する。もし結晶学的ドメインと磁気的ドメインが 1 対 1 に対応しているならば、Fig. 1-4 の左下において示すようなバリアントと磁区の配置が得られる。すなわち、バリアント間の界面は結晶学的には双晶界面であり、磁気的には 90 度磁壁となっている（厳密には、1 つのバリアントの中には 180 度磁壁を介して 2 種類の磁区が存在している．また磁壁には幅がある．）。このマルチバリアント状態に磁場を印加するとバリアント間に磁気的エネルギー差（主に結晶磁気異方性エネルギー）が生じ、応力によりバリアント再配列が起こるのと同様に磁場によりバリアント再配列

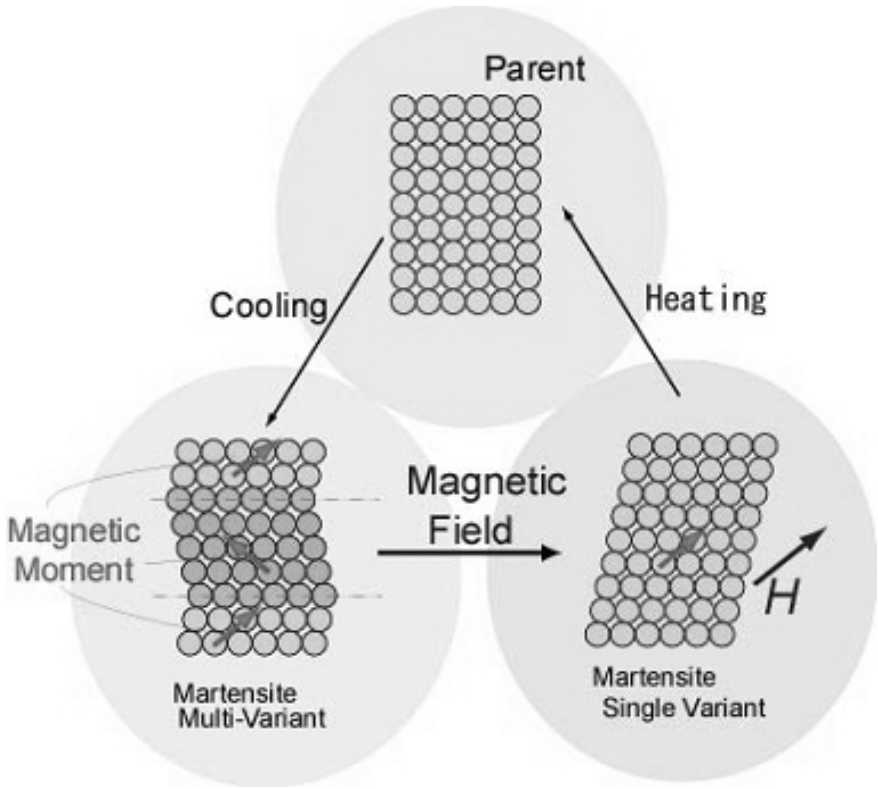

Fig. 1-4 Schematic illustration of the transformation from parent phase to martensite phase and the transition from the multi-variant state to the single variant state by applying magnetic field.

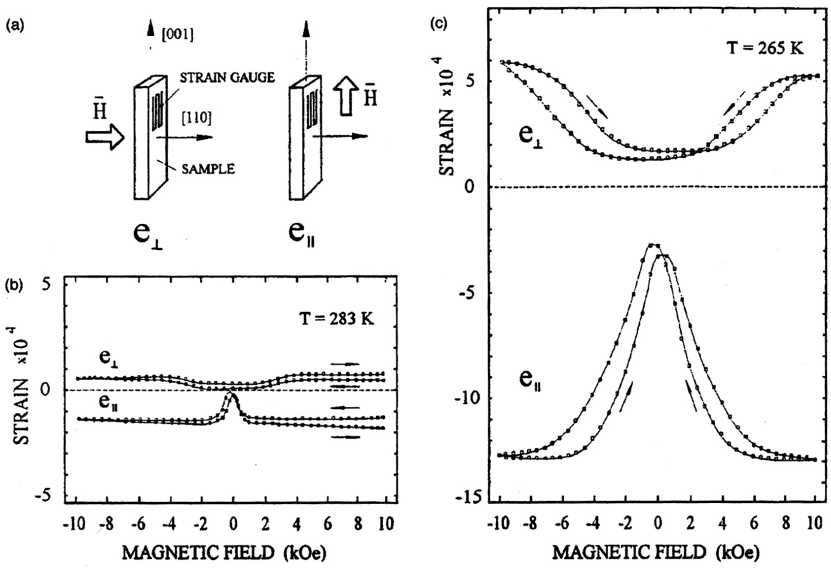

Fig. 1-5 (a) Relative orientation of Ni_2MnGa sample, strain gauge and applied field for measurements shown in (b) and (c). (b) Strain vs. applied field in the $L2_1$ parent phase at 283K. (c) Same as (b) but data taken at 265K in the martensite phase. (after Ullakko *et al.*[7])

が起きることが考えられる。実際、1996 年、Ullakko らにより化学量論組成 Ni_2MnGa 近傍の Ni-Mn-Ga 合金においてバリアントが磁場により再配列することが報告された[7]。その結果を Fig. 1-5 に示す。(c)からわかるようにマルテンサイト相においてバリアントの再配列に伴う約 0.2%の大きな磁場誘起歪が観察される。

先にも述べたように、このバリアント再配列をエネルギー論的観点から考えると、再配列による磁気的なエネルギーの利得、すなわち、この場合には結晶磁気異方性エネルギーによる利得が再配列に必要なエネルギーより大きくなければならない[17-19]。このエネルギーの関係を考慮すると、磁場によるバリアント再配列が起きるためには、バリアント間の界面が動きやすいこと、かつ、結晶磁気異方性が大きいことが必要である。以上のことから、Ni-Mn-Ga 合金以外の候補として、Fe 基形状記憶合金として知られている Fe-Pd[20-24]および Fe-Pt[25-27]が挙げられる。

これらの合金は、形状記憶合金ならびにインバー合金[28,29]として知られており、磁場下でのバリアント再配列を調べる上で必要なマルテンサイト変態ならびに磁性の情報が数多く報告されている。以下に、本研究で用いる合金である Fe-Pd ならびに Fe-Pt のマルテンサイト変態ならびに磁気的性質の詳細について述べる。

1.1.3. Fe-Pd 強磁性形状記憶合金

Fe-Pd 合金のマルテンサイト変態は 1938 年に Pd 濃度が 20at.%以下の合金において見出された[30]。このマルテンサイト変態は f.c.c.母相から b.c.c.マルテンサイト相への非熱弾性型マルテンサイト変態である。一方、熱弾性型マルテンサイト変態である f.c.c.母相からいわゆる f.c.t.マルテンサイト相への変態は Fe-31.2at.%Pd 合金ならびに Fe-30at.%Pd においてほぼ同時期に見出され[20,21]、その後 Fig. 1-6 に示すように f.c.t.マルテンサイトの存在する Pd 濃度範囲が明らかにされた[31,32]。この Pd を約 30at.%含む Fe-Pd 合金はインバー合金としてもよく知られており、磁性に関してもこれまで広く研究が行われている[33-42]。Matsui and Adachi によると、Pd 濃度が約 30%の合金の母相のキュリー点は約 600K である[43]。Fig. 1-7 に Fe-Pd の平衡状態図を示す[44]。Pd が 30at.%程度の場合、約 1350℃より高温では液相、約 750℃から約 1350℃までは全率固溶体の不規則 f.c.c.相、605℃から約 750℃まではαFe とγ相の 2 相領域、605℃以下ではαFe と $L1_0$ 型規則相 FePd との 2 相領域となっている。しかし不規則 f.c.c.相を急冷すると室温においても f.c.c.相が凍結される。この f.c.c.相をマルテンサイト変態点以下に冷却すると、熱弾性型マルテンサイト変態が起こり、通称 f.c.t.のマルテンサイト相が生成される。マルテンサイト相の結晶構造の対称性は母相よりも低いため、マルテンサイト相中には結晶構造は等しいが方位の異なるいくつかの結晶学的ドメイン（格子対応バリアント）が形成される。バリアントの数は、母相の結晶構造に関する点群の位数を *G*、

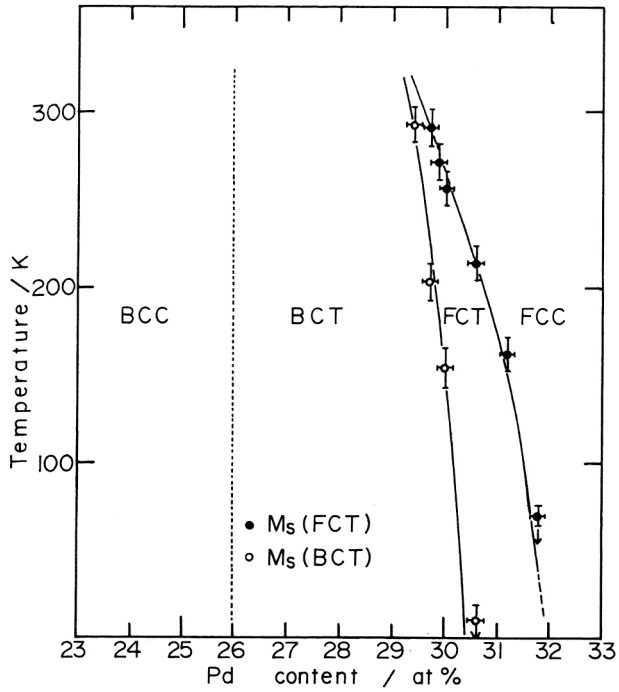

Fig. 1-6 Concentration dependence of martensitic transformation temperature of Fe-Pd. (after Sugiyama *et al*.[31])

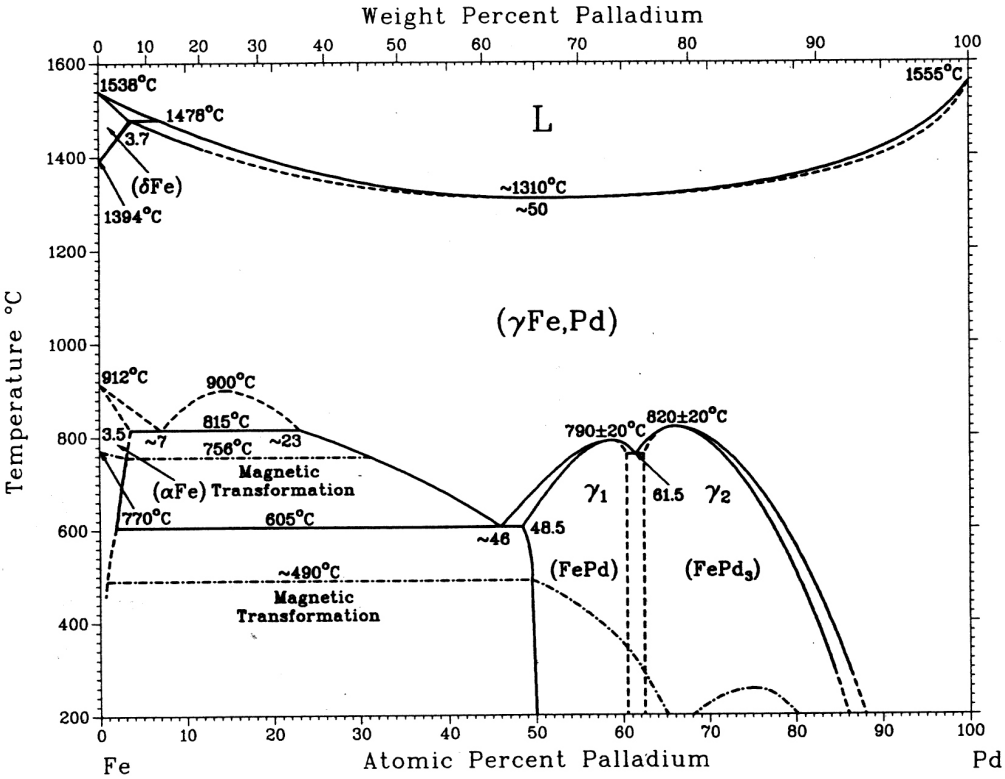

Fig. 1-7 Phase diagram of Fe-Pd[44].

マルテンサイト相の結晶構造に関する点群の位数を H とすると G/H で決定される[45]。すなわち、母相は立方晶でありその点群の位数は 48、マルテンサイト相は正方晶であり点群の位数は 16 であるので、生成される結晶学的ドメインの数は 48/16＝3 種類となる。また、形状記憶合金のマルテンサイト相が母相からベイン変形により生成されるものとして捕らえれば、立方晶がベイン変形により正方晶になるとき、1 つの<100>軸が縮み、残りの 2 つの軸が伸びることになるが、縮む軸が立方晶の中に 3 種類あるために、3 種類の格子対応バリアントが生成されることになる。このように生成された Fe-Pd における 3 種類のバリアントは互いに双晶関係にあり、双晶面は $\{101\}_M$ 面である[31]（M はマルテンサイト相を意味する）。またバリアントの a 軸ならびに c 軸は母相の $<100>_P$（P は母相を意味する）とほぼ平行である。Fe-Pd の f.c.c.－f.c.t.マルテンサイト変態点は Fig. 1-6 に示すように組成に非常に敏感で、1at.%の Pd 濃度変化で 50K から 100K の変態点の変化があり、非熱弾性型マルテンサイト変態である f.c.t.-b.c.t.マルテンサイト変態点の濃度依存性はさらに大きい[31]。その結果、Pd が 30.6 at.%から 32.0 at.%までの領域では b.c.t.マルテンサイトが現れない。本研究においては b.c.t.マルテンサイト相が現れない Fe-31.2at.%Pd を用いた。応用する上では、f.c.c.-f.c.t.変態点が室温以上に存在し、f.c.t.-b.c.t.変態点ができるだけ低温に存在することが望まれる。そのような観点から第 3 元素添加による変態点の制御[46,47]について調べられているが f.c.t.-b.c.t.変態を抑えながら f.c.c.-f.c.t.変態点を上昇させる効果は得られていない。

また立方晶から正方晶へ変態する合金においては、母相でしばしば変態の前駆現象としてツイード組織が現れる[48-53]。Fe-Pd 合金もマルテンサイト変態の前駆現象としてツイード組織を示す[54-59]。これは $\{110\}<1\bar{1}0>$ 方向のせん断変形に対する弾性定数 $c' = (c_{11} - c_{12})/2$ が低下し[50,60]、格子の変調が生じるためである。c' の低下は、中性子回折で測定されたΓ点におけるフォノンのソフト化[61]と一致する。母相における磁歪は磁気弾性エネルギーの減少と格子の弾性エネルギーの増加が均衡することにより生じる。したがって、弾性定数の低下は磁歪の大きさが増加することを示唆している。

1.1.4. Fe_3Pt 強磁性形状記憶合金

Fe_3Pt は Fe 基合金において初めて熱弾性型マルテンサイト変態を示すことが発見された合金である[62,63]。Fig. 1-8 に Fe-Pt 合金の状態図を示す。Pt が 25at.%近傍において、高温では Fe-Pd と同様に不規則 f.c.c.相をとる。高温相を焼入れると低温においても不規則状態となり、その後 1103K 以下の温度で長時間焼鈍すると $L1_2$ 型（Cu_3Au 型）規則構造を形成することが報告されている[64,65]。Fe_3Pt のマルテンサイト変態の様式は f.c.c.構造を有する母相の長範囲規則度 S に強く依存する[66]。すなわち不規則状態では f.c.c.から b.c.c.への非熱弾性型マルテンサイト変態が起きる（Fig. 1-9）が、Fig. 1-10 に示す

ように長範囲規則度の増加とともに b.c.c.への非熱弾性型マルテンサイト変態から b.c.t.相への熱弾性型マルテンサイト変態へと変化し、その変態温度は規則度の増加とともに低下する[67]。さらに、規則度が増加すると、$L1_2$ 型の母相からいわゆる f.c.t.マルテンサイト相へ変態するようになり、規則度が 1 になるとマルテンサイト変態が起きなくなる。この母相から f.c.t.相への変態は熱弾性型マルテンサイト変態で温度ヒステリシスは非常に小さく、この変態に伴った形状記憶効果が確認されている[25]。この f.c.t.マルテンサイト相には Fe-Pd の場合に述べたように 3 種類のバリアントが存在し、バリアントの a 軸ならびに c 軸は母相の$<100>_P$とほぼ平行である。バリアント間は双晶関係にあり、双晶界面は$\{101\}_M$ である[67]。また、Fe_3Pt の母相の磁気的性質に関しては数多くの研究がなされており、規則状態ならびに不規則状態に関わらず強磁性であるならばインバー効果を示すことが知られている[68-73]。母相のキュリー点は S≈0.76 で 421.3K、S≈1 で 446.9K である[74]。

Fe_3Pt も Fe-Pd と同様、マルテンサイト変態の前駆現象としてツイード組織[75,76]、c' の低下[77]、フォノンのソフト化[77-79]を示すことが報告されている。したがって、Fe-Pd と同様、弾性定数 c' の低下に伴う母相の磁歪の増加が期待できる。

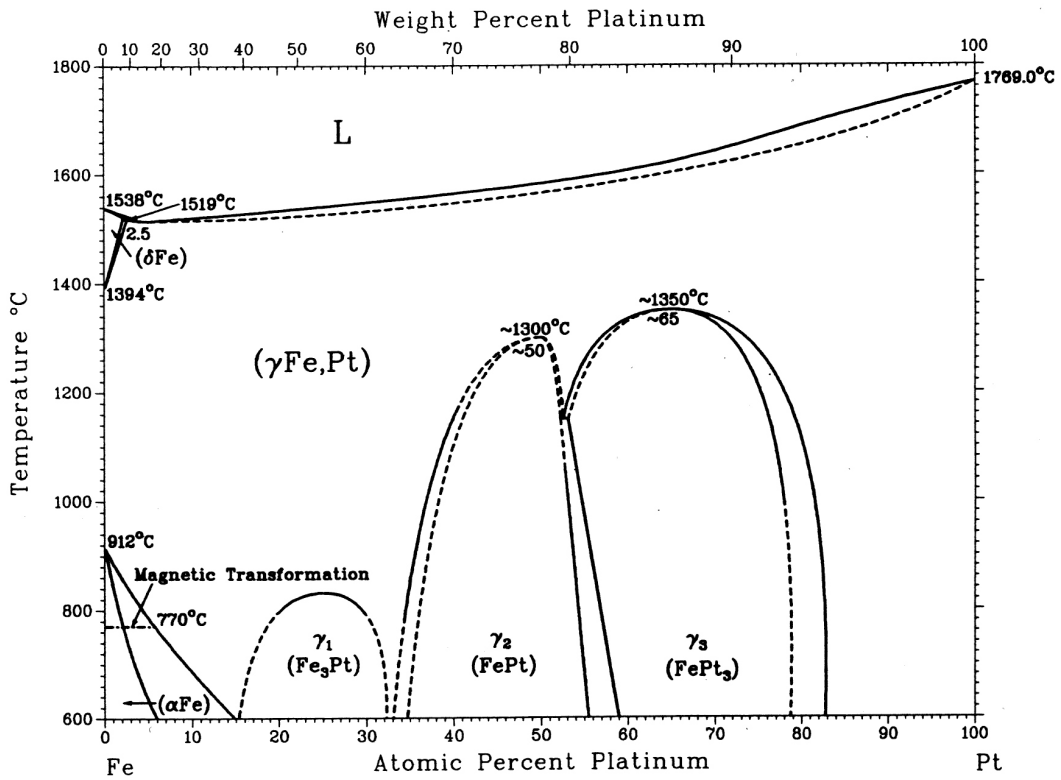

Fig. 1-8　Phase diagram of Fe-Pt.[44]

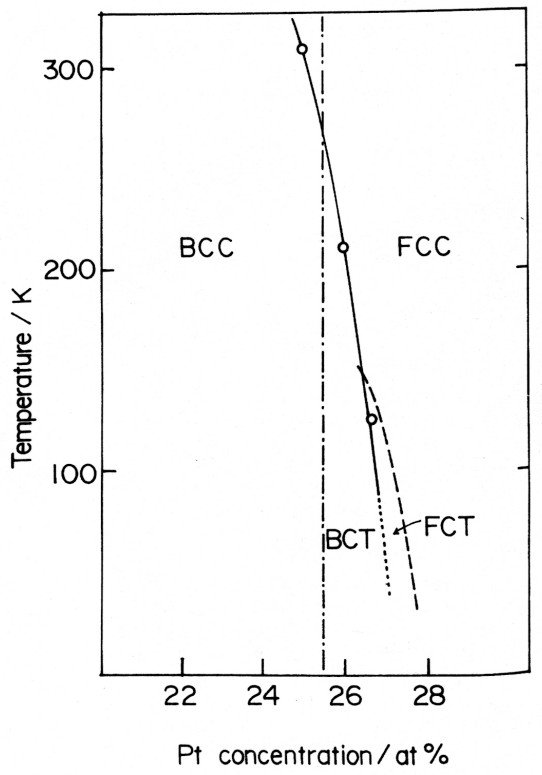

Fig. 1-9 Concentration dependence of martensitic transformation temperature of Fe-Pt. (after Muto *et al.*[67])

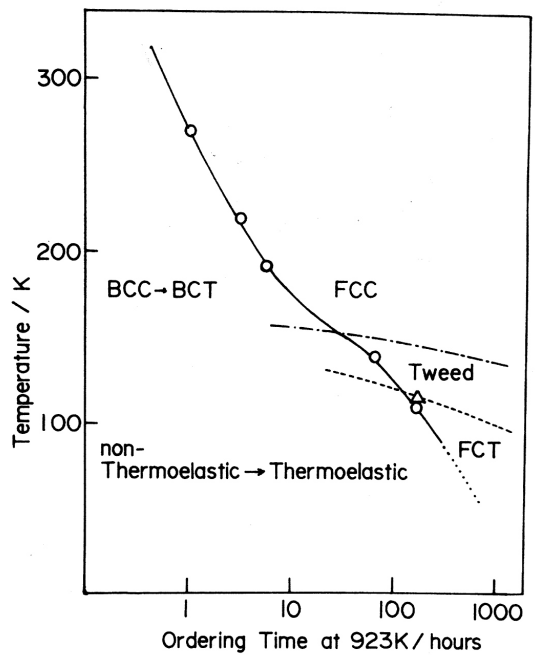

Fig. 1-10 Influence of order-treatment time on martensitic transformation temperature of Fe-24.2at.%Pt. (after Muto *et al.*[67])

1.2. 本研究の目的

上述したように Ni-Mn-Ga 合金のほかに巨大磁場誘起歪を示すことが期待される合金として Fe 基形状記憶合金の Fe-Pd ならびに Fe_3Pt が挙げられる。しかしながら、それら合金のバリアント再配列に伴う磁場誘起歪に関する系統的な研究は皆無である。そこで本研究では、Fe-Pd ならびに Fe_3Pt の巨大磁場誘起歪を詳細に調べ、マルテンサイト相における磁場下でのバリアント再配列を統一的に説明する機構を構築し、その妥当性を定量的に評価することを目的とする。

1.3. 本論文の構成

本論文は以下に示す 9 章により構成されている。

第 1 章の序論では、強磁性形状記憶合金の示す巨大磁場誘起歪とバリアント再配列との関係を述べた。その上で、Fe-Pd 不規則合金ならびに Fe_3Pt 規則合金が巨大磁場誘起歪を示す合金である可能性を示し、これら強磁性形状記憶合金のバリアント再配列に及ぼす磁場効果に関する研究の目的と意義を述べた。

第 2 章では、本研究で用いる Fe-31.2at.%Pd ならびに Fe_3Pt のマルテンサイト変態挙動、ならびに両単結晶の母相の磁歪について調査する。

第 3 章では、Fe-31.2at.%Pd 合金単結晶ならびに多結晶のマルテンサイト状態における磁場誘起歪ならびに磁化測定を行う。また光学顕微鏡観察により磁場下でのバリアント再配列挙動を確認する。

第 4 章では、Fe-31.2at.%Pd 単結晶を用いてバリアント再配列に及ぼす磁場印加方向ならびに温度の影響を調べる。すなわち、いくつかの温度において磁場を$[001]_P$、$[011]_P$ならびに$[111]_P$ 方向（P は母相を示す）に印加した際の磁場誘起歪測定、ならびに磁場中冷却過程における歪測定を行う。

第 5 章では、熱弾性型マルテンサイト変態を示すように規則度を制御した Fe_3Pt 単結晶ならびに多結晶を用いて、マルテンサイト状態における磁場誘起歪測定ならびに磁化測定を行う。また X 線回折法により磁場下でのバリアント再配列挙動を確認する。

第 6 章では、Fe_3Pt 単結晶を用いてバリアント再配列に及ぼす磁場印加方向ならびに温度の影響を調べる。そのために、4.2K から 77K の各温度において$[001]_P$、$[011]_P$ならびに$[111]_P$ 方向の磁場下でのマルテンサイトバリアント再配列の測定、ならびに磁場中冷却過程における歪測定を行う。

第 7 章では、Fe-31.2at.%Pd ならびに Fe_3Pt 単結晶を用いて、磁化曲線ならびに応力―歪曲線の温度依存性を調査し、結晶磁気異方性定数ならびにバリアント再配列に必要な応力の温度依存性を調べる。

第 8 章では、第 3 章から第 7 章で得られた Fe-31.2at.%Pd および Fe_3Pt 単結晶ならびに多結晶の磁場誘起歪の結果を考察して、マルテンサイト相における磁場下でのバリアント再配列を統一的に説明する機構を構築し、その妥当性を定量的に評価する。

第 9 章において、本研究により得られた成果を総括する。

参考文献

[1] J. P. Joule: Ann. Electr. Magn. Chem., **8** (1842) 219-224.

[2] A. E. Clark, H. S. Belson: Phys. Rev. B, **5** (1972) 3642-3644.

[3] A. E. Clark, J. E. Cullen, O. D. McMasters and E. B. Callen: Am. Inst. Phys. Conf. Proc., **29** (1976) 192-193.

[4] A. E. Clark, J. P. Teter and O. D. McMasters: J. Appl. Phys., **63** (1988) 3910-3912.

[5] X. Zhao, G. Wu, J. Wang, K. Jia and W. Zhan: J. Appl. Phys., **79** (1996) 6225-6227.

[6] K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O'Handley and V. V. Kokorin: Appl. Phys. Lett., **69** (1996) 1966-1968.

[7] R. Tickle and R. D. James: J. Magn. Magn.Mater., **195** (1999) 627-638.

[8] S. J. Murray, M. Marioni, S. M. Allen, R. C. O'Handley and T. A. Lograsso, Appl. Phys. Lett., **77** (2000) 886-888.

[9] A. Sozinov, A. A. Likhachev, N. Lanska and K. Ullakko: Appl. Phys. Lett., **80** (2002) 1746-1748.

[10] **西山善次**: **マルテンサイト変態　基本編**, **丸善**.

[11] L. Kaufman and M. Cohen: J. Metals, **8** (1956) 1393-1401.

[12] D. S. Lieberman: *The mechanism of Phase Transformations in Metals*, A symposium organized by the Institute of Metals and held at the Royal Institution, London, on November, (1955) 321-327.

[13] L. Kaufman and M. Cohen: Progress in Metal Physics, 7 (1958) 165-246.

[14] T. Kakeshita, T. Saburi, K. Kindo and S. Endo: Phase transitions, **70** (1999) 65-113.

[15] T. Kakeshita, T. Saburi and K. Shimizu: Mater. Sci. Eng. A, **273-275** (1999) 21-39.

[16] T. Kakeshita, K. Shimizu, T. Maki, I. Tamura, S. Kijima and M. Date: Scr. Metall., **19** (1985) 973-976.

[17] K. Ullakko, J. K. Huang, V. V. Kokorin and R. C. O'Handley, Scr. Mater., **36** (1997) 1133-1138.

[18] K. Ullakko, P. G. Yakovenko and V. G. Gavriljuk: Proc. SPIE Smart Structures and Materials 1996 San Diego, **2715** (1996) 42-50.

[19] K. Ullakko: J. Mater. Eng. Performance, **5** (1996) 405-409.

[20] T. Sohmura, R. Oshima and F. E. Fujita: Scr. Metall., **14** (1980) 855-856.
[21] M. Matsui, H. Yamada and K. Adachi: J. Phys. Soc. Jpn., **48** (0980) 2161-2162.
[22] R. Oshima and M. Sugiyama: J. Phys. Colloq., **C4** (1982) 383-388.
[23] R. Oshima: Scr. Metall., **15** (1981) 829-833.
[24] H. Kimura and T. Sohmura: J. Osaka. Univ. Dent. Sch., **24** (1984) 1-12.
[25] R. Oshima, S. Sugimoto, M. Sugiyama, T. Hamada and F. E. Fujita: Trans. JIM, **26** (1985) 523-524.
[26] N. M. Matveeva, G. K. Dememnsky, L. A. Petrov. Yu. K. Kovneristyi and O. A. Teprov: J. Phys. Colloq., **C4** (1982) 377-382.
[27] M Umemoto and C. M. Wayman: Metall. Trans. A, **9A** (1978) 891-897.
[28] Y. Tino and Y. Iguchi: J. Magn. Magn. Mater., **31-34** (1983) 117-118.
[29] F. Ono, T. Kittaka and H. Maeta: Physica B, **119B** (1983) 78-83.
[30] R. Hultgren and C. A. Zapffe: Nature, **142** (1938) 395-396.
[31] M. Sugiyama, R. Oshima and F. E. Fujita: Trans. JIM, **25** (1984) 585-592.
[32] M. Sugiyama, R. Oshima and F. E. Fujita: Trans. JIM, **27** (1986) 719-730.
[33] A. Kussmann nad K. Jessen: J. Phys. Soc. Jpn. Supplement, **17 B-1** (1962) 136-139.
[34] A. Kussmann nad K. Jessen: Z. Metallkde., **54** (1963) 504-510.
[35] M. Matsui, K. Adachi and S. Chikazumi: J. Appl. Phys. **51** (1980) 6319-6325.
[36] F. Arae, H. Arimune, F. Ono and O. Yamada: J. Phys. Soc. Jpn., **54** (1985) 3098-3105.
[37] O. Yamada, F. Ono, H. Maruyama, K. Ohta and I. Nakai: Inst. Phys. Conf. Ser., **55** (1981) 181-184.
[38] M. Matsui, T. Shimizu and K. Adachi: Physica, **119B** (1983) 84-89.
[39] [39] M. Matsui, T. Shimizu, H. Yamada and K. Adachi: J. Magn. Magn. Mater., **15-18** (1980) 1201-1202.
[40] J. P. Kuang, M. Matsui and K. Adachi: J. Phys. Colloq., **C8** (1988) 135-136.
[41] J. P. Kuang, T. Totani, M. Kontani, M. Matsui and K. Adachi: Proceedings of International Symposium on Physics of Magnetic Materials (1987) 520-523.
[42] J. P. Kuang, M. Kontani, M. Matsui and K. Adachi: Physica B, **149** (1988) 209-216.
[43] M. Matsui and K. Adachi: Phisica B, **161** (1989) 53-59.
[44] B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bennett and H. Baker: Binary alloy phase diagrams, Metals Park, Ohio, American Society for Metals (1986)
[45] K. Aizu: Phys. Rev. B, **2** (1970) 754-772.
[46] K. Tsuchiya, T. Nojiri, H. Ohtsuka and M. Umemoto: Mater. Trans., **44** (2003) 2499-2502.
[47] T. Wada, T. Tagawa and M. Taya: Scr. Mater., **48** (2003) 207-211.
[48] L. E. Tanner: Philos. Mag., **14** (1966) 111-130.
[49] S. M. Shapiro, J. Z. Lasere, Y. Noda, S. C. Moss and L. E. Tanner: Phys. Rev. Lett., **57**

(1986) 3199-3202.
[50] R. Oshima, S. Muto and F. E. Fujita: Mater. Trans. JIM, **33** (1992) 197-202.
[51] T. Onozuka, N. Ohnishi and M. Hirabayashi: Metall. Trans. A, **19A** (1988) 797-801.
[52] L. E. Tanner, A. R. Pelton and R. Gronsky: J. Phys. Colloq., **C4** (1982) 169-171.
[53] M. Foos, C. Frantz and M. Gantois: J. Phys. Colloq. **C4** (1982) 389-394.
[54] S. Muto, S. Takeda, R. Oshima and F. E. Fujita: Jpn. J. Appl. Phys., **27** (1988) L1387-L1389.
[55] **大嶋隆一郎：日本金属学会報，28** (1989) 493-502
[56] K. Tanaka, K. Hiraga and R. Oshima: Mater. Trans. JIM, **33** (1992) 215-219.
[57] M. Sugiyama, R. Oshima and F. E. Fujita: J. Jpn. Inst. Metals, **48** (1984) 881-889.
[58] S. Muto, S. Takeda and R. Oshima: Jpn. J. Appl. Phys., **29** (1990) 2066-2071.
[59] R. Oshima, M. Sugiyama and F. E. Fujita: Metall. Trans. A, **19A** (1988) 803-810.
[60] S. Muto, R. Oshima and F. E. Fujita: Acta Metall. Mater., **38** (1990) 685-694.
[61] M. Sato, B. H. Grier, S. M. Shapiro and H. Miyajima: J. Phys. Colloq., **C6** (1981) 770-772.
[62] D. P. Dunne and C. M. Wayman: Metall. Trans. A, **4** (1973) 137-145.
[63] D. P. Dunne and C. M. Wayman: Metall. Trans. A, **4** (1973) 147-152.
[64] A. Kussmann and G. G. V. Rittberg: Z. Metallk., **42** (1950) 470-477.
[65] M. Foos and C. Frantz: Scr. Metall., **14** (1980) 681-682.
[66] T. Tadaki and K. Shimizu: Scr. Metall., **9** (1975) 771-776.
[67] S. Muto, R. Oshima and F. E. Fujita: Metall. Trans. A, **19A** (1988) 2723-2731.
[68] K. Sumiyama, Y. Emoto, M. Shiga and Y. Nakamura: J. Phys. Soc. Jpn., **50** (1981) 3296-3302.
[69] W. F. Schlosser: J. Appl. Phys., **42** (1971) 1700-1701.
[70] S. Khmelevskyi, I. Turek and P. Mohn: Phys. Rev. Lett., **91** (2003) 037201.
[71] G. Haush and H. Warlimont: J. Phys. Colloq., **C4** (1982) 373-375.
[72] J. W. Taylor, J. A. Duffy, A. M. Bebb, J. E. McCarthy, M. R. Lees, M. J. Cooper and D. N. Timms: Phys. Rev. B, **65** (2002) 224408.
[73] M. Viard and G. Gavoille: J. Appl. Phys., **50** (1979) 1828-1830.
[74] T. Sasaki and S. Chikazumi: J. Phys. Soc. Jpn., **46** (1979) 1732-1739.
[75] S. Muto, R. Oshima and F. E. Fujita: Metall. Trans. A, **19A** (1988) 2931-2937.
[76] R. Oshima, S. Muto and M. Takahashi: Mater. Sci. Forum, **327-328** (2000) 445-448.
[77] K. Tajima, Y. Endoh, Y. Ishikawa and W. G. Stirling: Phys. Rev. Lett., **37** (1976) 519-522.
[78] J. Kästner, W. Petry, S. M. Shapiro, A. Zheldev, J. Neuhaus, Th. Roessel, E. F. Wassermann and H. Bach: Eur. Phys. J. B, **10** (1999) 641-648.
[79] J. Kästner, J. Neuhaus, E. F. Wassermann, W. Petry, B. Hennion and H. Bach: Eur. Phys. J. B, **11** (1999) 75-81.

第 2 章　Fe-31.2at.%Pd および Fe_3Pt のマルテンサイト変態挙動ならびに母相の磁歪

2.1. 緒言

はじめに本研究において重要な Fe-Pd および Fe_3Pt のマルテンサイト変態挙動（変態点、格子定数、軸比、自発磁化、変態潜熱）を調査する。また、これらの単結晶の母相の磁歪についても調査する。

2.2. 実験方法

Fe-31.2at.%Pd（公称組成）の試料を次のように作製した。まず、Fe 棒（純度 99.99%）と Pd 板（純度 99.97%）を Ar 雰囲気中でアーク溶解し、Fe-31.2at.%Pd 合金のインゴットを作製した。組成の均一性を確保するために一旦溶解したのち裏返し、再びアーク溶解することを数回繰り返した。このインゴットを用いてクリスタルシステム社製の四楕円鏡型赤外線加熱焼鈍炉を用いて浮遊帯域溶融法（FZ 法）により単結晶を育成した。その際、融液の対流を促進するため供給棒と種結晶を逆方向に回転（28 rpm）させた。育成速度は 3mm/hour であり、1 から 2*l*/min の Ar 気流中で育成した。その結果、直径約 8mm、長さ約 5cm の棒状の単結晶が得られた。単結晶の方位を背面反射ラウエ法により調べ、4 種類の試料（Specimen A から D）を切り出した。切り出した単結晶試料を Table 2-1 に示す。各試料は石英管に真空封入し、1373K で 24 時間の均一化熱処理を施したのち氷水中に焼き入れた。

また、Fe_3Pt の試料を次のように作製した。Fe 棒（99.99%）と Pt 板（99.95%）を Ar 雰囲気中でアーク溶解し、Fe-25.0at.%Pt 合金（公称組成）のインゴットを作製した。インゴットは Fe-31.2at.%Pd と同様に数回溶解し組成の均一を確保した。このインゴットを用いて Ar 雰囲気中で FZ 法により単結晶を育成した。その際、供給棒と種結晶を逆方向に回転（26 rpm）させ融液の対流を促しながら、育成速度 4 mm/hour にて育成した。育成方向は背面反射ラウエ法によりほぼ[100]方向であることがわかった。得られた単結晶から所定の方位の試料を切り出した。切り出した試料を Table 2-2 にまとめる。各試料は石英管に真空封入し、1373K で 1 時間の均一化熱処理を施したのち 923K まで炉

冷した。その後、熱弾性型マルテンサイト変態が起きるようにするために、923K で 360ks の規則化処理を施したのち氷水中に焼き入れた。この規則化処理により長範囲規則度は約 0.8 となる[1,2]。

帯磁率測定ならびに磁化測定は超伝導量子干渉（SQUID）磁束計（Quantum Design 社製: MPMS XL）を用いて行った。帯磁率測定は、40kA/m の比較的低い磁場のもとで昇降温速度 2K/min の冷却ならびに加熱過程にて行った。

Fe-31.2at.%Pd の X 線回折測定についてはマックサイエンス（現ブルカー・エイエックスエス）社製の MXP3 を用いて行った。陰極には W、ターゲットには Cu を使用し、線

Table 2-1　Single-crystalline specimens of an Fe-31.2at.%Pd alloy

Specimen	Size	Measurement
Specimen A	$1.0\times1.0\times3.0\mathrm{mm}^3$, All plane $\{100\}_P$　(PP)	Magnetic susceptibility
Specimen B	$1.7\times1.8\times1.9\mathrm{mm}^3$, All plane $\{100\}_P$　(PP)	DSC, SM
Specimen C	8mm$f\times$1mm, plane normal: $[001]_P$　(D)	X-ray diffraction
Specimen D	3.7mm ($[001]_P$)$\times$3.1mm ($[110]_P$)$\times$3.1mm ($[1\bar{1}0]_P$)　(PP)	Magnetostriction,, MT
Specimen E	1.6mm ($[111]_P$)$\times$1.9mm ($[1\bar{1}0]_P$)$\times$2.1mm ($[11\bar{2}]_P$)　(PP)	Magnetostriction, MT

PP: parallelepiped, SM: Spontaneous Magnetization, MT: Magnetization

Table 2-2　Single-crystalline specimens of Fe_3Pt

Specimen	Size	Measurement
Specimen F	2.0mm ($[001]_P$)$\times$2.4mm ($[110]_P$)$\times$1.8mm ($[1\bar{1}0]_P$)　(PP)	Magnetic susceptibility, Magnetostriction, MT
Specimen G	2.0mm ($[111]_P$)$\times$2.2mm ($[1\bar{1}0]_P$)$\times$2.2mm ($[11\bar{2}]_P$)　(PP)	Magnetostriction, MT
Specimen H	$1.1\times1.3\times3.4\mathrm{mm}^3$, All plane $\{100\}_P$　(PP)	SM
Specimen I	$0.5\times3.0\times3.0\mathrm{mm}^3$, All plane $\{100\}_P$　(PP)	X-ray diffraction,

PP: parallelepiped, SM: Spontaneous Magnetization, MT: Magnetization

源として CuKα線を用いた。管電圧は 40kV、管電流は 30mA とした。測定は 300K から 77K までの温度範囲において 2*q*/*q*スキャンを 2*q*=40～60deg の範囲でスキャン速度 0.02deg/min で行った。内部標準試料として Si 粉末を用いた。Fe_3Pt の X 線回折測定は慶応大学の 2 軸型回折装置を用いて行い、そのとき線源として CuKαを用いた。X 線回折法にて格子定数の温度依存性を測定したが、そのときの測定条件を Table 2-3 に示す。

示差走査熱量測定（DSC）はマックサイエンス（現ブルカー･エイエックスエス）社製の DSC3100 を用いて行った。その際の試料質量は 50mg であり、試料容器および標準試料には Al を用いた。これらの測定試料ならびに標準試料をセットし、約 100ml/min の Ar 流気中で昇降温速度 20K/min にて測定を行った。

磁歪は歪ゲージ法にて測定を行い、同時に磁化測定も行った。歪の測定方向は磁化の測定方向と等しく、[100]方向ならびに[111]方向とした。歪ゲージ法は、金属（抵抗体）の歪と抵抗値が比例することを利用して、電気抵抗の変化により歪を測定する方法である。測定対象物に歪が発生すると、測定対象物に接着されている歪ゲージ（抵抗体）に歪が伝達される。この歪と抵抗変化との関係は次式のようになる。

$$e = \frac{\Delta l}{l} = \frac{1}{K}\frac{\Delta R}{R}, \qquad (2\text{-}1)$$

ここで、*e*：歪　*l*：試料の最初の長さ　*Dl*：試料の長さ変化　*R*：ゲージ抵抗　*DR*：抵

Table 2-3　Measurement condition of the X-ray diffraction, which is done to obtain the temperature dependence of the lattice parameters

<table>
<tr><th rowspan="2">Temp [K]</th><th rowspan="2">Incident X-ray</th><th colspan="2">200 reflection</th><th colspan="2">002 reflection</th></tr>
<tr><th>Slit [mm]</th><th>Measuring time</th><th>Slit [mm]</th><th>Measuring time</th></tr>
<tr><td rowspan="3">300
↓
95
90
↓
30
14</td><td rowspan="2">40kV, 150mA</td><td rowspan="2">transverse
(0.5/0.5/0.3/0.5)
longitudinal
(- /1.0/- /2.0)</td><td rowspan="3">1sec</td><td></td><td></td></tr>
<tr><td rowspan="2">transverse
(0.5/0.5/0.3/0.5)
longitudinal
(- /- /- /2.0)</td><td rowspan="2">20sec</td></tr>
<tr><td rowspan="2">40kV, 300mA</td><td>transverse
(0.5/0.5/0.3/0.5)
longitudinal
(- /- /- /2.0)</td></tr>
</table>

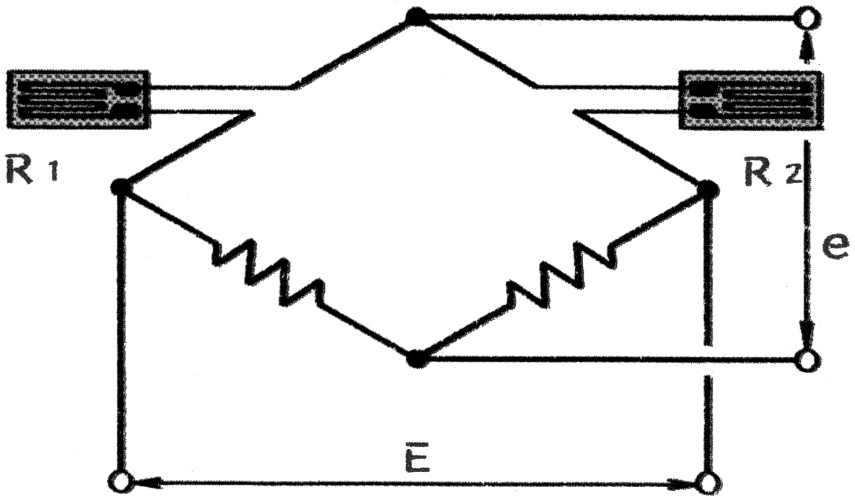

Fig. 2-1　Wheetstone bridge for the measurement of a strain by two-gauge method.

抗変化量　K：ゲージ率である。歪ゲージの抵抗変化は微小な値であるためホイートストンブリッジ回路を用いて電圧に変換する。本研究においては低温で磁場を印加して歪測定を行うため、歪ゲージの熱膨張ならびに磁気抵抗の影響を補償するため、2 ゲージ法を用いた。これは Fig. 2-1 に示すように、歪ゲージを 2 枚使用する方法であり、出力される電圧 e は

$$e = \frac{1}{4}\left(\frac{\Delta R_1}{R_1} - \frac{\Delta R_2}{R_2}\right)E$$
$$= \frac{1}{4}K(e_1 - e_2)E \qquad (2\text{-}2)$$

のように表わされる。したがって出力電圧は 2 つのゲージの歪の差に比例する。本研究においては、歪ゲージの 1 つを測定試料に接着し、もう 1 つを石英に接着した。このようにして無磁場下での熱膨張を測定した場合、測定試料と石英との熱膨張の差が得られ、歪ゲージの熱膨張の影響は相殺される。石英の熱膨張係数は非常に小さく（約 10^{-7}/K）この値よりはるかに大きな熱膨張係数をもつ物質であれば、事実上測定試料の熱膨張が測定されることになる。磁歪を測定する場合も同様で、石英の磁歪はほとんど無いので測定試料の磁歪が測定され、歪ゲージの磁歪の影響は相殺される。また歪ゲージの磁気抵抗の影響も同様に除去される。本研究においては共和電業製歪ゲージ

（KFL-02-120-C1-11）、フェノールレジン系熱硬化型歪ゲージ接着剤（PC-6）、ブリッジボックス(DB-120P)、DYNAMIC STRAIN AMPLIFIER(DPM-711B)ならびに Quantum Design 社製 MPMS XL を用いて磁歪測定を行った。

2.3. 実験結果

2.3.1. マルテンサイト変態挙動

Fe-31.2at.%Pd の磁気的性質を調べるために帯磁率の温度依存性を調べた。その結果を Fig. 2-2 に示す。この図は、40kA/m の磁場を$[100]_P$方向（P は母相を意味する）に印加しながら 330K から 4.2K の温度範囲で冷却ならびに加熱過程にて行ったものである。Fe-31.2at.%Pd の冷却過程において帯磁率は約 230K までわずかに上昇しているが、230K 近傍で急激に減少し始める。この急激な帯磁率の減少は母相とマルテンサイト相の磁気異方性が大きく異なるために現れており（磁気異方性については第 7 章において述べる）、このことからマルテンサイト変態開始温度 T_M が 230K であることがわかる。その後、徐々に帯磁率は減少していく。これは冷却とともに、磁気異方性が徐々に強くなっていくためであると考えられる（これについては第 7 章において後述する）。変態終了温度は、結晶磁気異方性が温度に対して徐々に変化するために Fig. 2-2 において明確に現れないが、後述の光学顕微鏡観察より T_M 直後にほぼ全面にマルテンサイトが見られることから、母相とマルテンサイト相の 2 相混在温度領域は非常に狭いと考えられる。加熱過程の帯磁率は冷却過程とほぼ同じ曲線を描き、変態にともなうヒステリシスは非常に小さい。これは弱い一次の固相―固相変態の特徴である。

Fig. 2-3 に示す Fe_3Pt の帯磁率測定は、80kA/m の磁場を$[100]_P$方向に印加しながら 300K から 4.2K までの温度範囲で冷却ならびに加熱過程にて行った。冷却過程において帯磁率は 85K で減少し始める。急激に帯磁率が低下するのは、一軸結晶磁気異方性を示すマルテンサイト相が生成し、試料が磁化しにくくなったためであり、この温度がマルテンサイト変態開始温度 T_M である。温度の低下とともに徐々に帯磁率が減少するのは異方性が徐々に強くなっているためである（磁気異方性については第 7 章で述べる）。変態終了温度に関しては Fe-31.2at.%Pd 同様 Fig. 2-3 において明確に現れていないが、後述の X 線回折測定の結果から、母相とマルテンサイト相の 2 相混在温度領域は非常に狭いと考えられる。加熱過程の逆変態開始の際、帯磁率はわずかなヒステリシスを示すが、逆変態終了温度は正変態開始温度とほぼ重なる。これは逆変態の開始が試料中の欠陥（例えば、単結晶中に残留する転位など）により妨げられたためであると考えられる。このように Fe_3Pt は Fe-31.2at.%Pd と同様、弱い一次の固相―固相変態の特徴を有してい

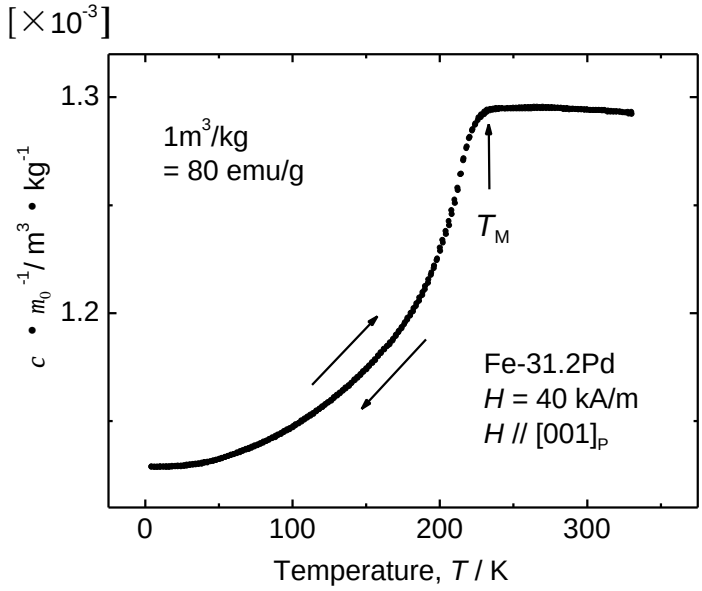

Fig. 2-2 Magnetic susceptibility of an Fe-31.2at.%Pd single crystal under the magnetic field of 40 kA/m applied along $[100]_P$.

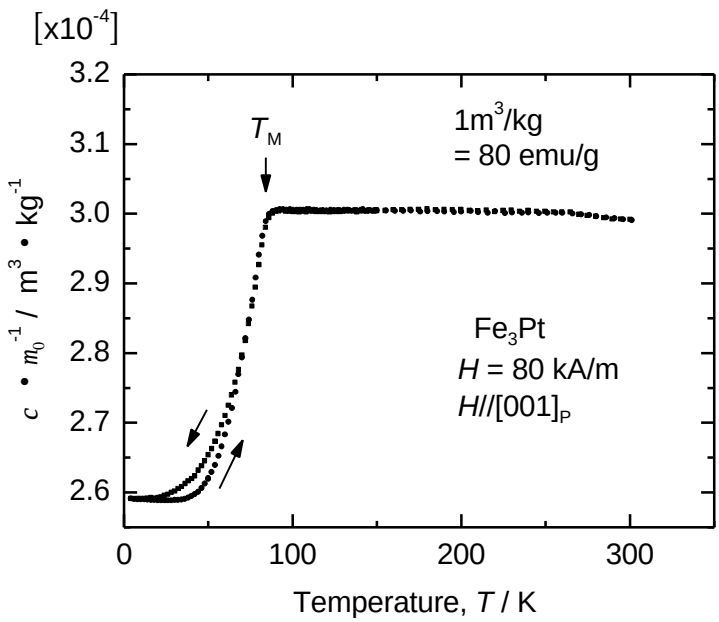

Fig. 2-3 Temperature dependence of magnetic susceptibility of an ordered Fe_3Pt under a magnetic field of 80 kA/m.

る。

Fe-31.2at.%Pd ならびに Fe_3Pt のマルテンサイト変態を X 線回折によっても確認した。Fe-31.2at.%Pd において、冷却過程で X 線回折を行うと 200_P（P は母相を示す）反射は T_M 近傍で 200_M および 002_M 反射（M はマルテンサイト相を示す）に分裂する。これらの反射を用いて格子定数を求めた。得られた格子定数の温度依存性を Fig. 2-4(a)に示す。冷却過程において母相の格子定数 a_0 はわずかに増加するがこれはインバー効果のためである[3]。その後、T_M から a と c の 2 つに分裂し始め、さらに冷却していくと a は徐々に増加していき、c は徐々に減少していく。その結果、c/a は徐々に 1 から減少していく。これは立方晶の母相から正方晶のマルテンサイト相へ弱い一次変態をしていることを示しており、Oshima and Sugiyama の報告[4]とよく一致する。このよう格子定数が徐々に変化する現象は Ti-Ni の R 相変態[5]や立方晶から正方晶へ変態する In-Tl[6]、Mn-Cu[7]ならびに Nb_3Sn[8]、V_3Si[9]などにおいても見られる。また軸比 c/a は Fig. 2-4(b)に示すように、温度の低下とともに徐々に減少し、77K において 0.940 となる（a = 0.383 nm、c = 0.360 nm）。Fe_3Pt においても同様に 200_P 反射の分裂から格子定数を求めた。その結果を Fig. 2-5 に示す。温度が低下するにつれて、母相の a はわずかに増加する。これはインバー効果のためである。また平均体積膨張率は 150K から 300K の間で、約-3x10^{-5}/K である。マルテンサイト変態は弱い一次的であり、温度の低下とともに a は徐々に増加し、c は徐々に低下する。したがって a と c から軸比 c/a を計算すると、c/a は温度が低下するにつれて徐々に減少し、4.2K で 0.945 となる（a = 0.382 nm、c = 0.361 nm）。

Fe-31.2at.%Pd および Fe_3Pt の自発磁化 M_s を調べるために、アロットプロット[10]を行った。このアロットプロットを以下に説明する。

磁化を M、有効磁場を H_{eff} とすると磁気エネルギーE は、

$$E = \frac{a}{2}\left(\frac{T}{T_f} - 1\right)M^2 + \frac{A}{4}M^4 + \frac{B}{6}M^6 + \cdots - H_{eff}M$$

$$= \frac{a}{2}\left(\frac{T}{T_f} - 1\right)M^2 + \frac{A}{4}M^4 + \frac{B}{6}M^6 + \cdots - (H_{ex} - H_d)M \qquad (2\text{-}3)$$

のように展開できる。ここで、a、A、B は定数、T_f はキュリー温度、H_{ex} は外部磁場、H_d は

$$H_d = -\frac{N}{m_0}M \qquad (2\text{-}4)$$

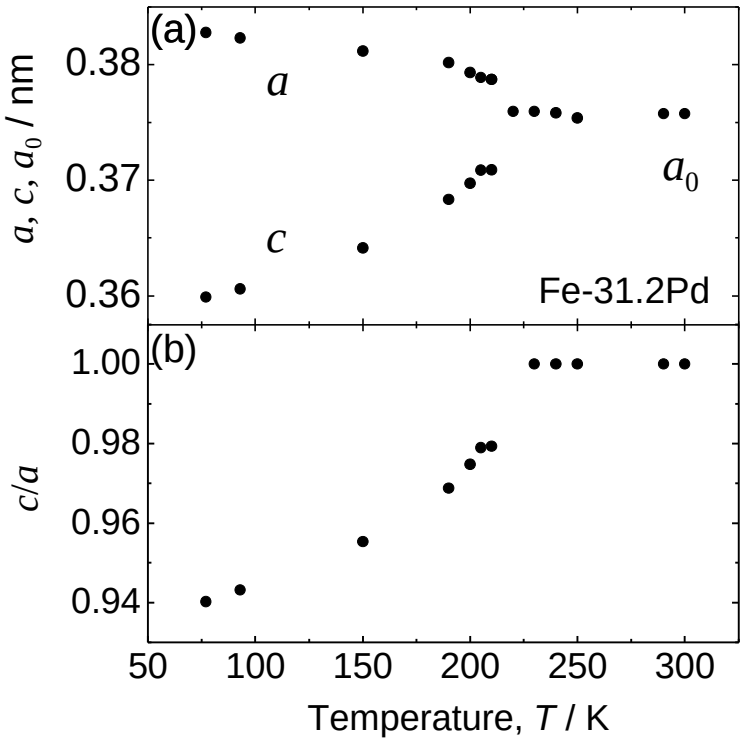

Fig. 2-4 Temperature dependence of (a) lattice parameters and (b) tetragonality of a disordered Fe-31.2at.%Pd.

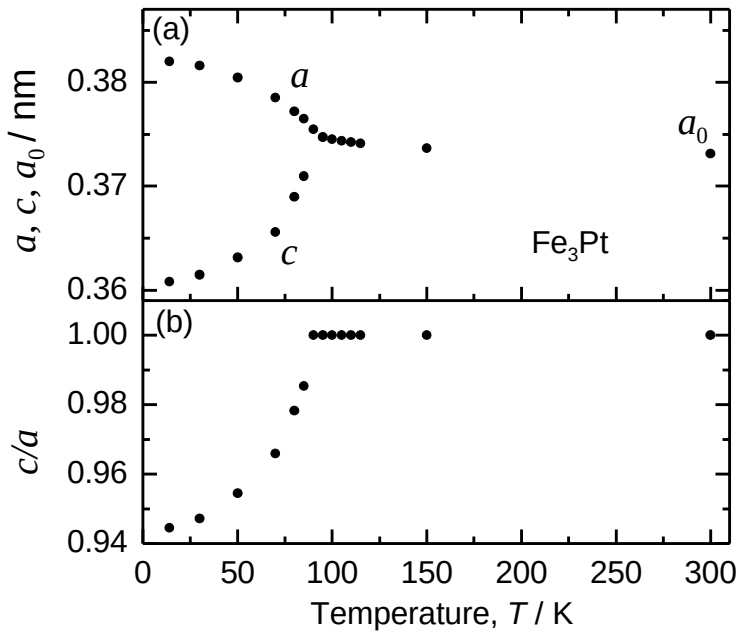

Fig. 2-5 Temperature dependence of (a) lattice parameters and (b) tetragonality of an ordered Fe_3Pt.

で表される反磁場、N は反磁場係数である。E を最小にする条件、

$$\frac{\partial E}{\partial M} = 0 \tag{2-5}$$

から外部磁場 H_{ex} を求めると、

$$H_{\mathrm{ex}} = \left\{ a\left(\frac{T}{T_{\mathrm{f}}} - 1 \right) - \frac{2N}{m_0} \right\} M + AM^3 + BM^5 + \cdots \tag{2-6}$$

となる。ここで BM^5 以上の高次項を無視し、両辺を AM で割ると

$$M^2 = \frac{1}{A}\frac{H_{\mathrm{ex}}}{M} + \left\{ \frac{a}{A}\left(1 - \frac{T}{T_{\mathrm{f}}} \right) + \frac{2N}{Am_0} \right\} \tag{2-7}$$

を得る。したがって、縦軸に M^2、横軸に H / M をとって磁化曲線をプロットしなおすと、直線関係が得られる。このプロット方法をアロットプロットという。自発磁化は切片の平方根から得られる（ただし、その中には反磁場の影響が含まれている）。

上述したアロットプロットを行うために 0.8、1.6、2.4 ならびに 3.2MA/m の磁場を印加し磁化の温度依存性を測定した。その結果を Fig. 2-6 に示す。

この図の 300K から 5K の各温度における 4 つの磁場下での磁化を用いてアロットプロットを行った。そのうちの 5K、100K、230K および 300K における結果を Fig. 2-7 に示す。この図からわかるように、1.6 から 3.2MA/m での磁化の値からはほぼ直線関係が得られるが、0.8MA/m での磁化の値はその直線から外れている。これは 1.6MA/m ではほぼ磁化が飽和しているが、 0.8MA/m の磁場ではまだ飽和してないことを意味している。したがって 0.8MA/m の点を除去して残りの 3 点を通る直線を最小自乗法により決定し、その M^2 切片の平方根から自発磁化を求めた。自発磁化に及ぼす反磁場の影響に関しては、直線の傾き $\frac{1}{A}$ の値が 10^{-8}A/m·T^3 程度であり、式（2-7）から反磁場による影響 $\frac{2N}{Am_0}$ が 10^{-2}T^2 程度となることから反磁場の影響を無視した。その結果得られた自発磁化の温度依存性を Fig. 2-8 に示す。このプロットは変態点近傍である 210K から 250K は 1K 間隔でプロットし、これ以外の温度範囲では 5K 間隔でプロットしたものである。自発磁化は温度の低下とともに増加し、300K において 1.8m_{B}/atom、5K において

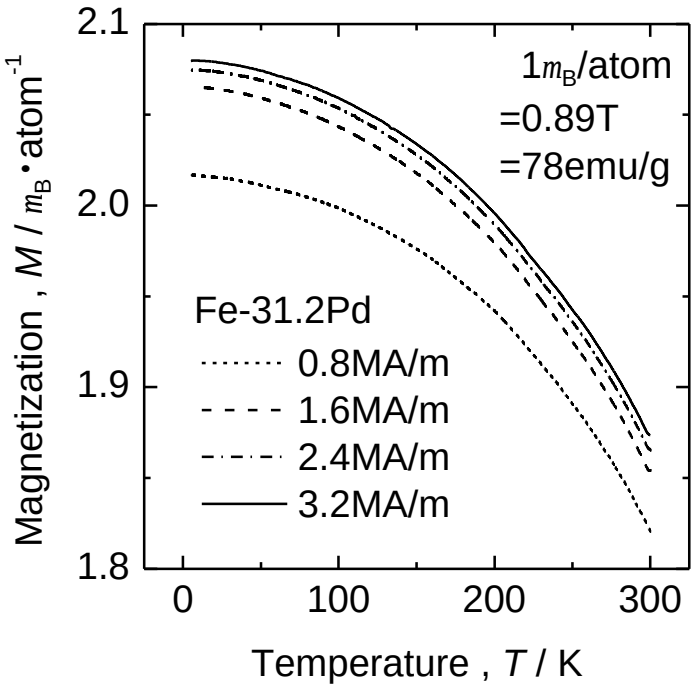

Fig. 2-6 Thermo-magnetization curves of Fe-31.2at.%Pd under magnetic fields of 0.8, 1.6, 2.4 and 3.2 MA/m.

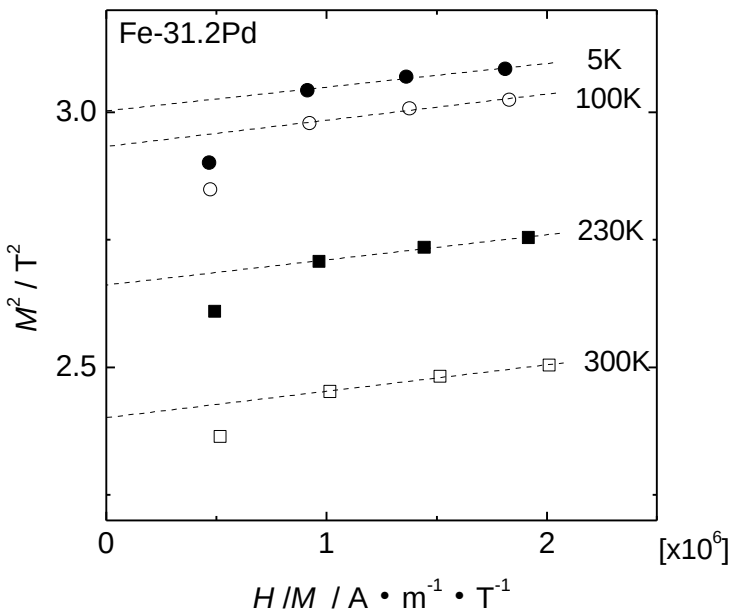

Fig. 2-7 Arrott Plots of Fe-31.2at.%Pd at 5, 100, 230 and 230 K by using the saturation magnetization obtained under magnetic fields of 0.8,1.6, 2.4 and 3.2 MA/m.

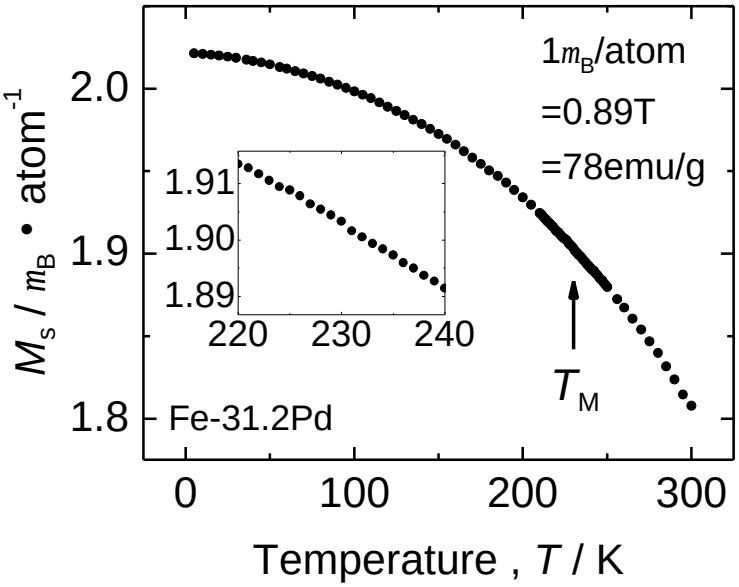

Fig. 2-8 Spontaneous magnetization of Fe-31.2at.%Pd evaluated from Arrott plots. The plots around T_M are magnified in the inset.

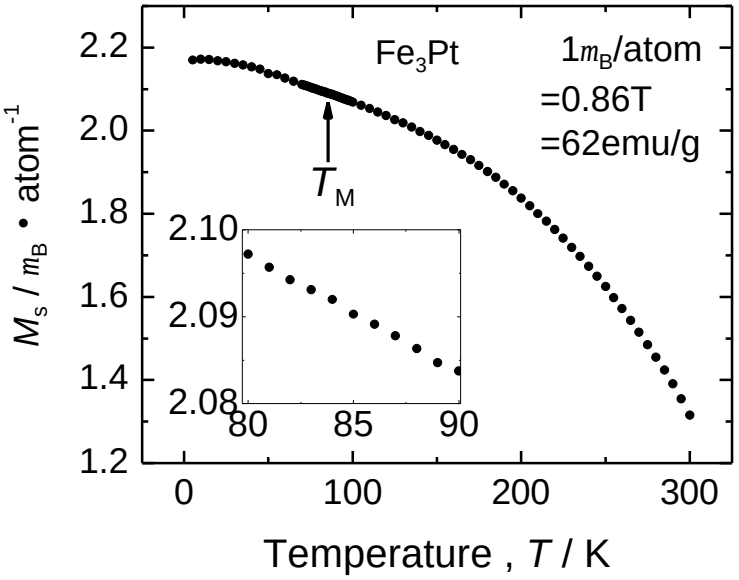

Fig. 2-9 Spontaneous magnetization of Fe_3Pt evaluated from Arrott plots. The plots around T_M are magnified in the inset.

2.0m_B/atom であり、Matsui らの報告とよく一致する[11]。この図からわかるように、約 230K でクニックが見られ、この温度は Fig. 2-2 の帯磁率から求めた T_M と一致する。T_M 前後において母相とマルテンサイト相の自発磁化の差ΔM_s は非常に小さく、その値は 0.003 m_B/atom よりも小さいことがわかる。

Fe-31.2at.%Pd と同様に Fe_3Pt のアロットプロットも行った。その結果を Fig. 2-9 に示す。このプロットは変態点近傍である 65K から 105K は 1K 間隔でプロットし、これ以外の温度範囲では 5K 間隔でプロットしたものである。自発磁化は温度の低下とともに増加し、300K において 1.3m_B/atom、5K において 2.2m_B/atom であり、Sasaki and Chikazumi [12] と Sumiyama et al. [13]の報告とよく一致する。この図からわかるように、約 85K でクニックが見られ、この温度は Fig. 2-3 の帯磁率から求めた T_M と一致する。変態点 T_M 前後における母相とマルテンサイト相の自発磁化の差ΔM_s は非常に小さく、その値は 0.003 m_B/atom よりも小さい。

次に Fe-31.2at.%Pd の熱的性質を調べるために DSC 測定を行った。その結果を Fig. 2-10 に示す。冷却過程において約 230K からピークが現れ始める。この温度は帯磁率測定で求めた温度 T_M とよく一致する。ピーク面積より変態潜熱を求めると、14J/mol となる。また、加熱過程においては小さなヒステリシスを伴って逆変態のピークが現れ、そのピーク面積から変態潜熱を求めると 15 J/mol となり、冷却過程における変態潜熱とほぼ等しい値が得られた。また、変態に伴うエントロピー変化は発熱反応のときを負の値とすると、T_M=230K より約-0.07 J/mol·K であり、Fe-29.6Pd（約-0.30 J/mol·K）[14]、Fe-30.5Pd（約-0.14 J/mol·K）[15]と比較して 1 桁小さい値となる。

Fig. 2-8 および Fig. 2-9 における自発磁化の温度依存性からわかるように、Fe-31.2at.%Pd および Fe_3Pt においては T_M 前後における母相とマルテンサイト相の自発磁化の差が非常に小さいため、磁場下での変態点の移動は非常に小さいと考えられる。そこで、変態点の磁場依存性 $\frac{dT}{dH}$ を Clausius-Clapeyron の式

$$\frac{dT}{dH} = -\frac{\Delta M_s}{\Delta S}, \quad \Delta S = -\frac{Q}{T_M} \tag{2-8}$$

を用いて評価する。ここで ΔM_s および ΔS は、母相からマルテンサイト相へ変態する際の自発磁化変化 $\Delta M_s = M_s^M - M_s^P$、ならびにエントロピー変化 $\Delta S = S^M - S^P$（発熱反応が負）である。結果として、磁場下での変態点の移動量は 0.3 K/(MA/m)以下となる。したがって、本研究で用いた磁場が 4T（3.2MA/m）であることを考慮すると Fe-31.2at.%Pd においては磁場印加による変態点の移動は非常に小さく、本研究における母相の磁歪には本質的に磁場誘起マルテンサイト変態の寄与は無いと言える。

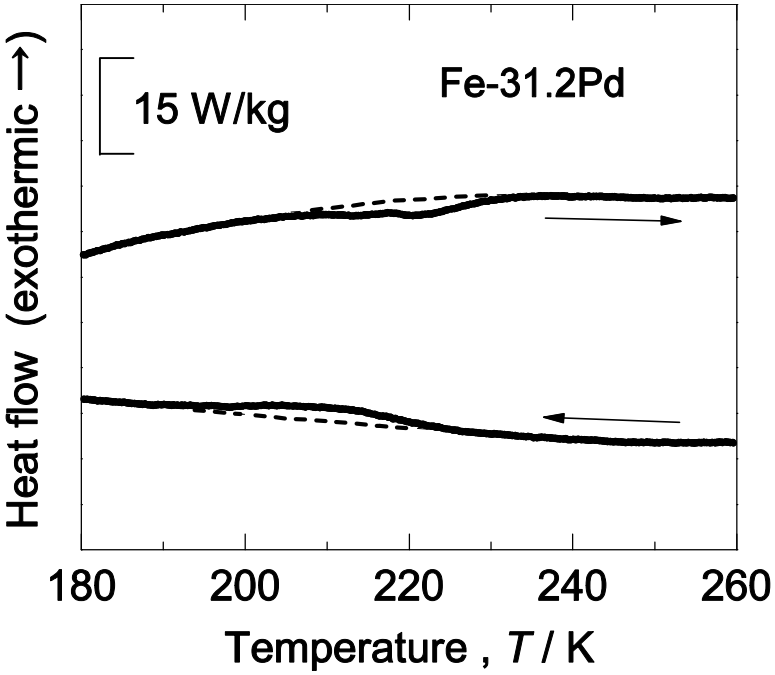

Fig. 2-10　DSC curve of Fe-31.2at.%Pd at the cooling and the heating rate of 20 K/min.

同様に Fe_3Pt の $\frac{dT}{dH}$ を評価した。Fe_3Pt の変態に伴うエントロピー変化ΔS は、Fe-24Pt[16]の文献値を用いて求めた。Fe-24Pt の Q は-34.4J/mol、変態点は 190K であるのでΔS は-0.18 J/mol·K となる。この値とアロットプロットより得られた自発磁化の差を用いて磁場下での変態点の移動量 $\frac{dT}{dH}$ を求めると 0.1 K/(MA/m)以下となる。したがって、Fe_3Pt においても、磁場誘起マルテンサイト変態の母相の磁歪への寄与はほとんど無いと言える。

2.3.2. Fe-31.2at.%Pd の母相の磁歪

Fig. 2-11(a) に、[100]方向に磁場を印加しながら母相の磁歪を測定した結果を示す。その結果、すべての温度で試料は伸びを示し、伸びは温度が低下するとともに大きくなり、240K で 6.4×10^{-4} の歪が得られる。この値は Fe-30Pd（4×10^{-5}）[17,18]ならびに Fe-33Pd（8×10^{-5}）[19]で報告されている値よりも 1 桁大きい。Fig. 2-11(b) に歪と同時測定した磁化曲線を示す。この図より、磁化が飽和すると、歪が飽和することがわかる。

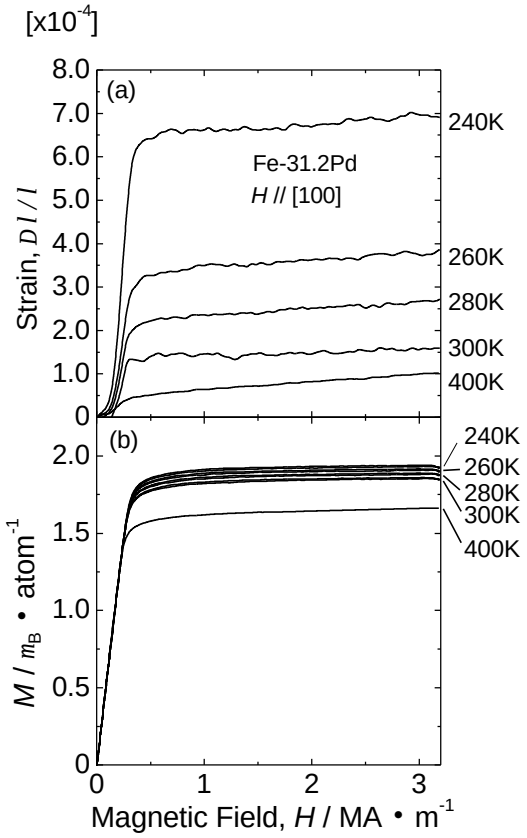

Fig. 2-11 (a) Temperature dependence of magnetostriction of Fe-31.2at.%Pd under [100] field, and (b) corresponding magnetization curves.

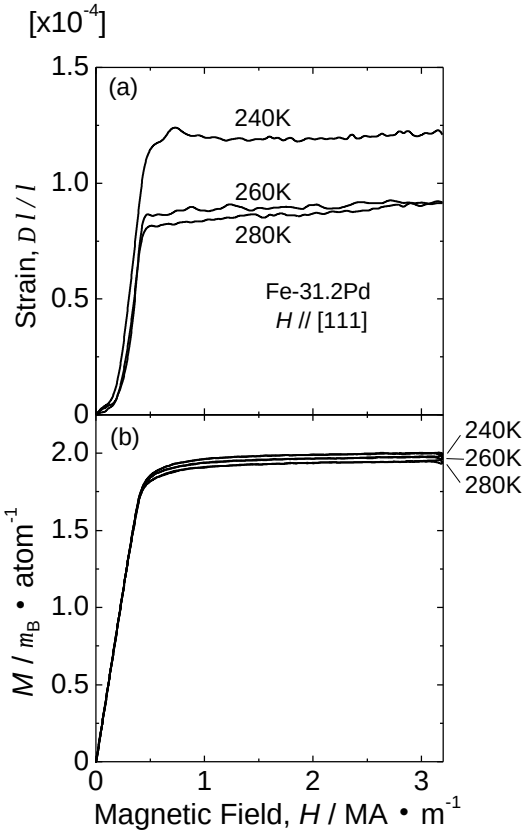

Fig. 2-12 (a) Temperature dependence of magnetostriction of Fe-31.2at.%Pd under [111] field, and (b) corresponding magnetization curves.

また[111]方向に磁場を印加した場合の測定結果を Fig. 2-12(a)に示す。この場合も試料は伸びを示し、温度が低下するにつれて伸びは大きくなり、240K で1.2×10^{-4}の歪が得られる。Fig. 2-12(b) に歪測定と同時に測定した磁化曲線を示す。[100]方向と同様、磁化が飽和すると歪も飽和する。いずれの場合も 10^{-4}程度の歪が得られ、純 Fe の磁歪（10^{-5}程度）と比較すると、1 桁大きな歪が得られることがわかる。

2.3.3. Fe_3Pt の母相の磁歪

Fig. 2-13(a) に[100]方向に磁場を印加しながら母相の磁歪を測定した結果を示す。その結果、全ての温度で、0.2 MA/m の磁場までは伸びを示すが、その後縮みを示す。縮み量は温度が低下するにつれて大きくなり、4.2K で7.4×10^{-4}の歪が得られる。この歪測定と同時に磁化測定を行った。その結果を Fig. 2-13(b)に示す。この図より、磁化が飽

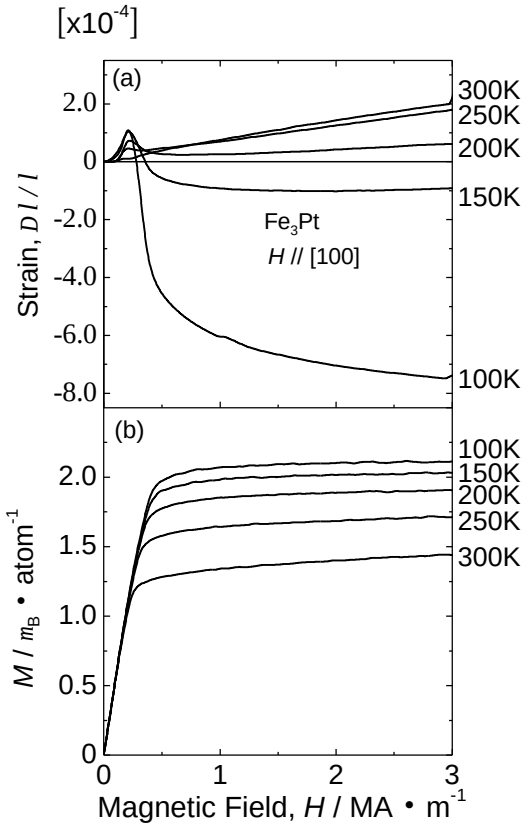

Fig. 2-13 Temperature dependence of magnetostriction of Fe_3Pt under [100] field.

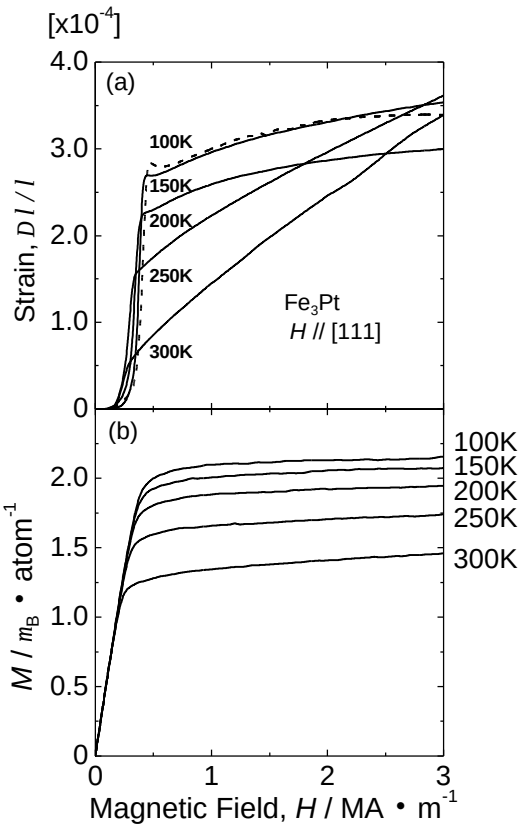

Fig. 2-14 Temperature dependence of magnetostriction of Fe_3Pt under [111] field.

和すると試料の縮みがほぼ飽和することがわかる。また[111]方向に磁場を印加した場合の測定結果を Fig. 2-14(a)に示す。この場合、試料は伸びを示し、温度が低下するにつれて伸びは大きくなり、240K で 3.4×10^{-4} の歪が得られる。Fig. 2-14(b) より、磁化の飽和と歪の飽和がほぼ同時に起こっていることがわかる。以上より Fe_3Pt も Fe-31.2at.%Pd と同様 10^{-4} 程度の比較的大きな歪が得られることがわかった。

2.4. 考察

Fig. 2-11 から Fig. 2-14 で示した磁歪には試料固有の線磁歪のほかに、体積磁歪および試料の形状効果から生じる線磁歪が含まれている。そこで試料固有の線磁歪（双極子―双極子相互作用に由来する線磁歪）を評価するため、体積磁歪および試料の形状効果から生じる線磁歪の影響をについて考察する。

2.4.1. 体積磁歪および形状効果に起因する線磁歪

まず、体積磁歪について考える。体積磁歪には、形状効果、結晶効果、強制体積磁歪の 3 種類がある。それぞれ磁化過程と対応させると、形状効果は磁化が飽和するまでに現れる体積磁歪で、反磁場による静磁エネルギーを下げるために生じる。結晶効果は、磁化の回転が起こるときに生じる体積磁歪で、結晶磁気異方性エネルギーを下げるために生じる。強制体積磁歪は磁化が飽和したあとに現れるもので、外部磁界によって強制的にスピンが揃えられるときに生じる。以下にこれら 3 種類の体積磁歪について考察する。

まず、強制体積磁歪について述べる。強制体積磁歪は体積変化をwとすると $\frac{\partial w}{\partial H}$ で定義される。Fig. 2-11 および Fig. 2-12 の Fe-31.2at.%Pd の結果より、磁化の飽和と磁歪の飽和はほぼ同時であり、磁化の飽和後の歪の増加量は歪の飽和値と比較して非常に小さく、$\frac{\partial w}{\partial H}$ の値は 10^{-12} から 10^{-11} m/A 程度である。したがって、Fe-31.2at.%Pd の場合、強制体積磁歪の寄与は小さいといえる。それに対して、Fe_3Pt の場合、$\frac{\partial w}{\partial H}$ の値は 10^{-10} m/A 程度であり、Fe-31.2at.%Pd より 1 桁大きく、磁化飽和後の歪の増加が著しい（Fig. 2-13 および Fig. 2-14）。このため磁化が飽和した後の線磁歪への強制体積磁歪の寄与が大きいことがわかる。

次に形状効果による体積磁歪を考える。この体積磁歪は以下の式で表される。

$$\frac{dv}{v} = \frac{NI^2}{2cm_0}, \tag{2-9}$$

ここで、v は試料の体積、N は反磁場係数、I は磁化、c は体積弾性率、m_0 は真空の透磁率である。Fe-31.2at.%Pd の計算において、c は Fe-30Pd[20]の文献値（55～140GPa）を引用し、N は 1/3 と仮定した。得られた体積歪の 1/3 を形状効果による伸び歪とした。その結果、形状効果による歪は 10^{-7} から 10^{-6} 程度の値となる。したがって、Fe-31.2at.%Pd において、形状効果による体積磁歪の寄与は無視できるほど小さいことがわかった。

Fe_3Pt においても同様の計算により、形状効果を評価した。c は Fe_3Pt[21]の文献値（210～250GPa）を引用し、N は 1/3 と仮定した。その結果、10^{-7} 程度の形状効果となる。このことから Fe_3Pt においても形状効果による体積磁歪の寄与小さいことがわかった。

次に結晶効果による体積磁歪について考える。この体積磁歪は単純立方格子の場合、

$$\frac{dv}{v} = -\frac{1}{c}\frac{\partial K_1}{\partial w}(a_1^2 a_2^2 + a_2^2 a_3^2 + a_3^2 a_1^2)$$

$$= -\frac{1}{c}\frac{\partial K_1}{\partial H}\frac{\partial H}{\partial w}(a_1^2 a_2^2 + a_2^2 a_3^2 + a_3^2 a_1^2) \tag{2-10}$$

と表される（単純立方格子と面心立方格子の結晶効果は同程度と考えられる）。ここで、c は体積弾性率、K_1 は立方異方性定数、wは体積歪、a_i はスピンの方向余弦である。この式を用いて Fe-31.2at.%Pd の結晶効果を評価する際、c は Fe-30Pd[20]、$\frac{\partial K_1}{\partial H}$ は Fe-31.9Pd[22]の文献値を用い、a_i は $1/\sqrt{2}$ とした。得られた体積歪の 1/3 を結晶効果による伸び歪とした。その結果、結晶効果による歪は 10^{-6} 程度となる。したがって結晶効果の寄与は無視できることがわかった。

Fe_3Pt に関しても、結晶効果による歪を評価した。その際用いた、c は Fe_3Pt[21]、$\frac{\partial K_1}{\partial H}$ は Fe-26.5Pt[22]の文献値を用い a_i は $1/\sqrt{2}$ とした。その結果、結晶効果による歪は 10^{-6} 程度となる。したがってこの場合も結晶効果による歪は非常に小さいことがわかった。

以上から体積磁歪は、Fe_3Pt の強制体積磁歪以外は無視できることがわかった。

次に線磁歪に及ぼす形状効果を調べる。この効果は反磁場による静磁エネルギーを下げるために生じ、

$$e_{xx} = \frac{1}{2m_0}\frac{aNI^2}{c_{11} - c_{12}} \tag{2-11}$$

と表される。ここでm_0 は真空の透磁率、N は反磁場係数、I は磁化、c_{11} および c_{12} は弾性定数であり、a は、

$$a = \frac{2\ln 2k - 3}{\ln 2k - 1} \tag{2-12}$$

で表される量であり、k は回転楕円体の長さ l と直径 d の比 l/d である。この形状効果は、磁化が飽和するまでに生じる現象であるので、磁化が飽和する前の磁歪曲線（Fig. 2-11 から Fig. 2-14）を再現するような形状効果を見積もった。Fig. 2-15 に Fe-31.2at.%Pd の変態点直上の 240K における磁歪に及ぼす形状効果、Fig. 2-16 に Fe_3Pt の変態点直上の 100K における磁歪に及ぼす形状効果を評価した結果をそれぞれ示す。この評価の際、式（2-11）中のパラメータ aN は、測定した磁歪曲線の立ち上がりと形状効果による線磁歪の曲線が重なるように決定した。その結果、k の値は約 1 となり、試料を球体で近

似したこと（N=1/3）とほぼ一致するので、形状効果の評価が妥当であると考えられる。

2.4.2. 双極子―双極子相互作用による線磁歪

Fig. 2-15 および Fig. 2-16 に示すように形状効果による線磁歪を実験で得られた線磁歪から差し引き、双極子―双極子相互作用による線磁歪を求めた。Fe-31.2at.%Pd および Fe_3Pt の測定した線磁歪に関して、形状効果を同様に評価した結果を Fig. 2-17 から Fig. 2-20 にそれぞれ示す。Fe-31.2at.%Pd において磁場を[100]方向に印加した場合、約 0.5MA/m の磁場下で磁歪は飽和し、その値は温度の低下とともに大きくなる。240K における磁歪は 3.7×10^{-4} である。[111]方向の磁場下では、240K と 280K がほぼ等しい磁歪で、260K がそれより小さな値となる。240K では 6.9×10^{-5} となる。Fe_3Pt においては、磁場を[100]方向に印加した場合、磁歪は縮みを示し、その値は温度の低下とともに小さくなる。0.5MA/m の磁場下では 100K において -7.7×10^{-4} の歪が得られる。一方、[111]方向の磁場を印加すると、試料は伸びを示し、温度が下がるにつれて伸びは大きくなる。0.5MA/m の磁場下では 100K において 2.5×10^{-4} .の歪が得られる。

得られた双極子―双極子相互作用による線磁歪は磁場印加前の磁区の配置に依存するため正確な磁歪定数ではないが、今回はこの得られた線磁歪を磁歪定数であると近似し、磁歪定数 l_{100} および l_{111} を双極子―双極子相互作用を用いて表すと、以下に示す 2 つの式、

$$l_{100} = -\frac{1}{6}\frac{N}{c'}\left\{6l + \left(\frac{\partial l}{\partial r}\right)r_0\right\} \tag{2-13}$$

$$l_{111} = -\frac{1}{3}\frac{N}{c_{44}}\left\{2l + \left(\frac{\partial l}{\partial r}\right)r_0\right\} \tag{2-14}$$

となる[23]。ここで、N は単位体積あたりの原子数、$c' = (c_{11} - c_{12})/2$ および c_{44} は立方晶の弾性定数、l は双極子―双極子相互作用の係数、r_0 および r は試料が歪む前と後の最隣接原子間距離である。Fe-31.2at.%Pd および Fe_3Pt の磁歪定数の計算に用いた弾性定数はそれぞれ Fe-30Pd[20]および Fe_3Pt[21]の文献値を用い、l は

$$l = -\frac{3M^2}{4pm_0 r^3} \tag{2-15}$$

の式を用いて評価した。ここで M はスピンの持つ磁気モーメントである。

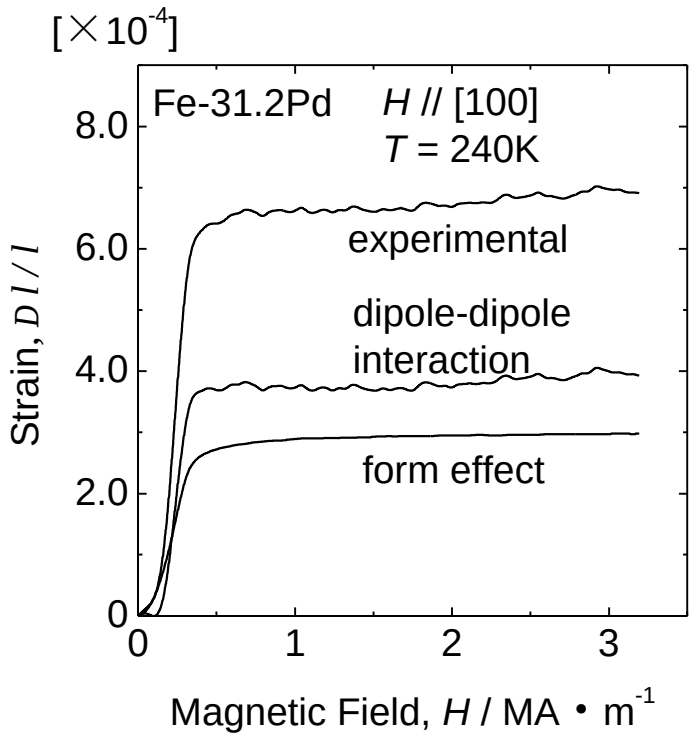

Fig. 2-15 Evaluation of magnetostriction due to dipole-dipole interaction by subtracting the form effect from the experimental data of Fe-31.2at.%Pd at 240 K.

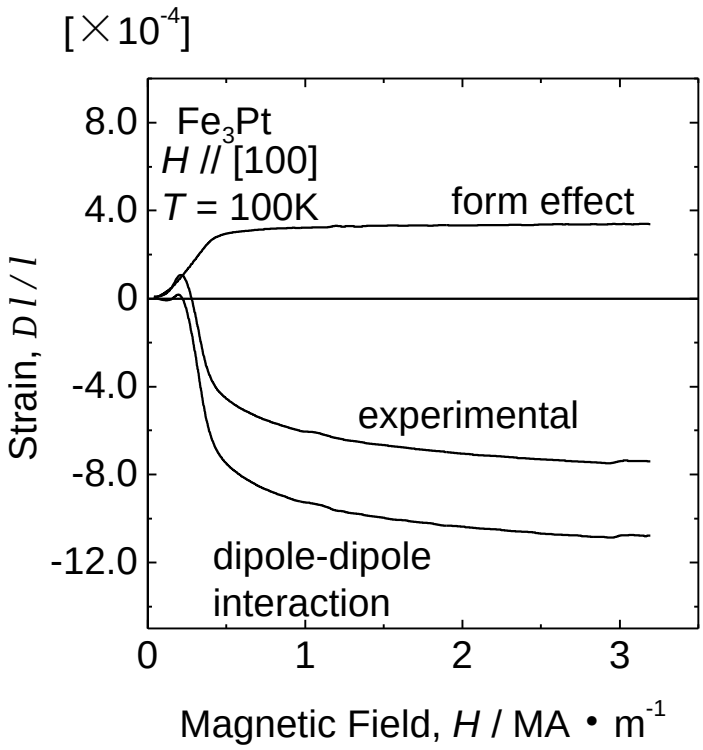

Fig. 2-16 Evaluation of magnetostriction due to dipole-dipole interaction by subtracting the form effect from the experimental data of Fe_3Pt at 100 K.

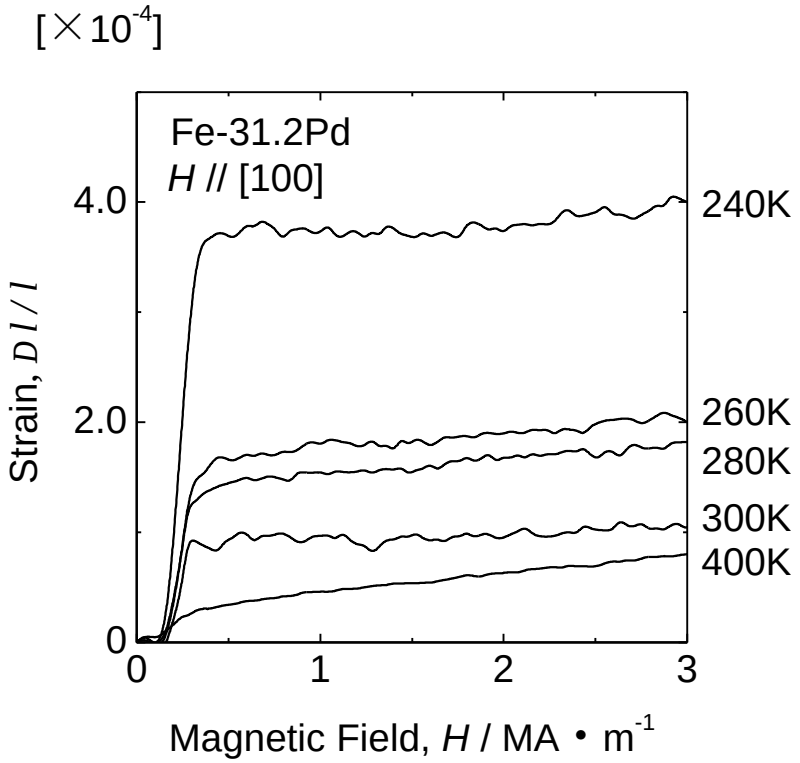

Fig. 2-17 Temperature dependence of magnetostriction due to dipole-dipole interaction of Fe-31.2at.%Pd under the [100] magnetic field.

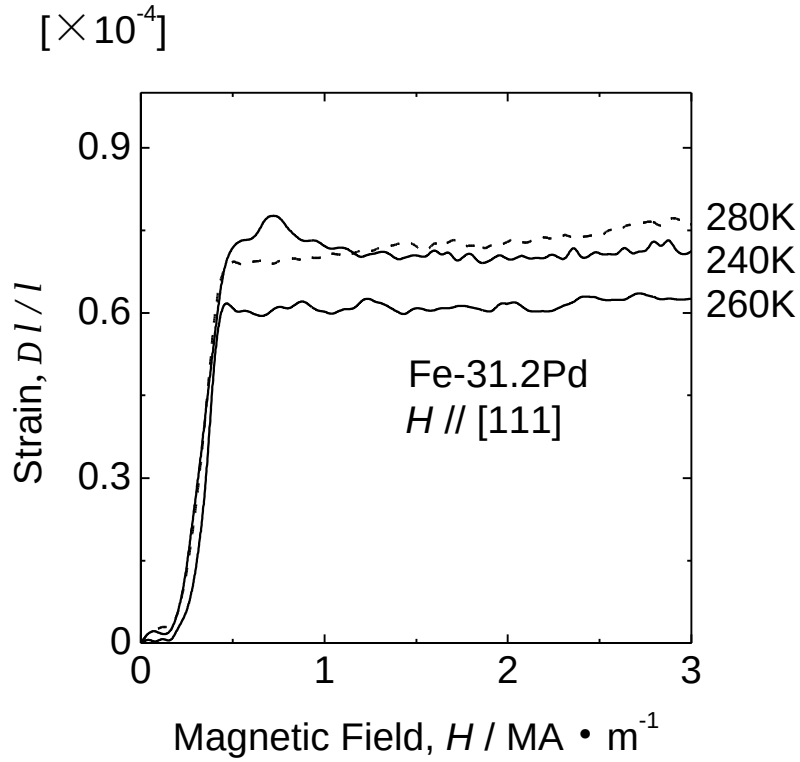

Fig. 2-18 Temperature dependence of magnetostriction due to dipole-dipole interaction of Fe-31.2at.%Pd under the [111] magnetic field.

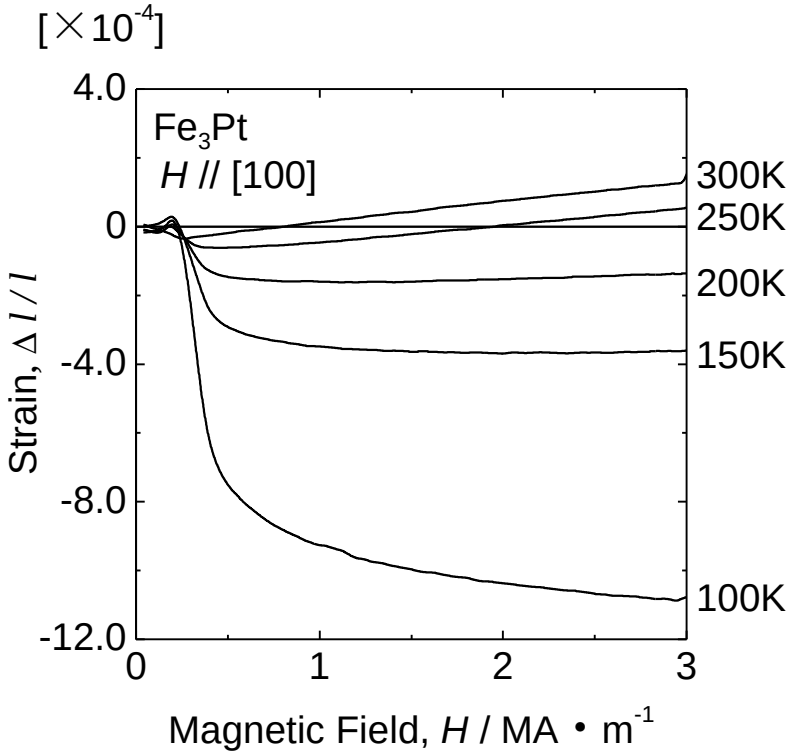

Fig. 2-19 Temperature dependence of magnetostriction due to dipole-dipole interaction of Fe_3Pt under the [100] magnetic field. The contribution of the forced volume magnetostriction is included after the magnetization is saturated.

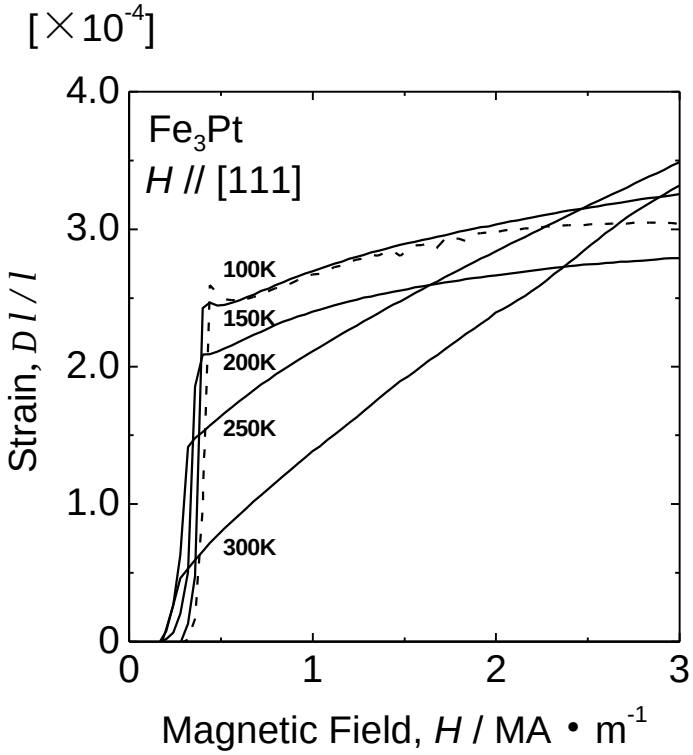

Fig. 2-20 Temperature dependence of magnetostriction due to dipole-dipole interaction of Fe_3Pt under the [111] magnetic field. The contribution of the forced volume magnetostriction is included after the magnetization is saturated.

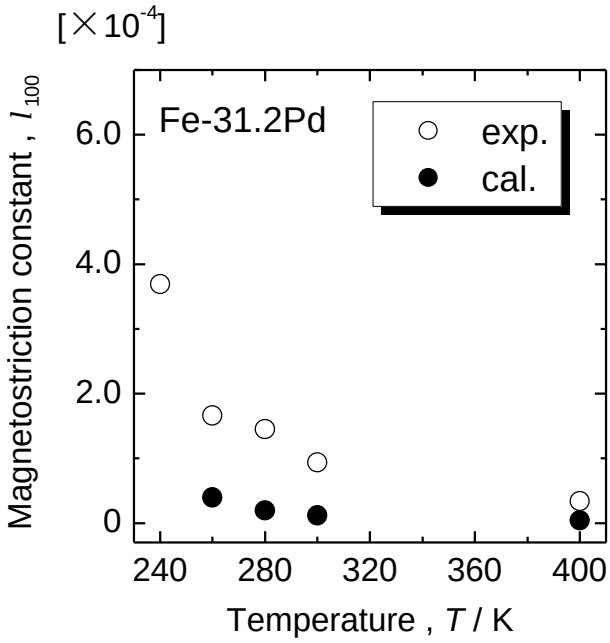

Fig. 2-21 Temperature dependences of the experimental and the calculated magnetostriction constants of Fe-31.2at.%Pd under the [100] field.

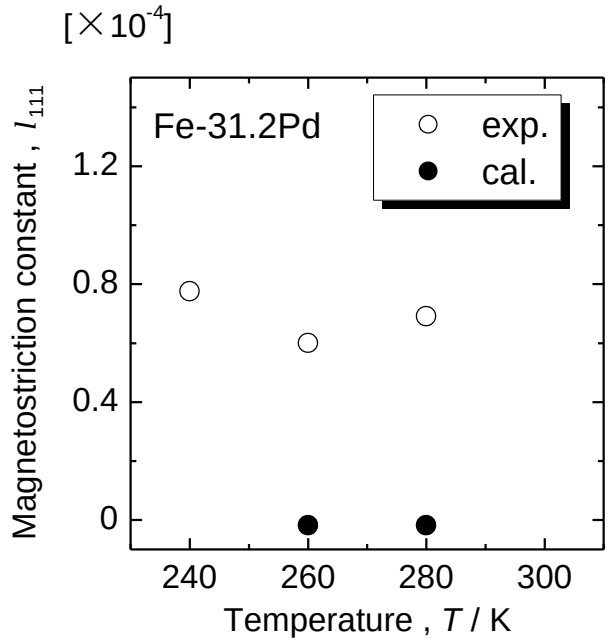

Fig. 2-22 Temperature dependences of the experimental and the calculated magnetostriction constants of Fe-31.2at.%Pd under the [111] field.

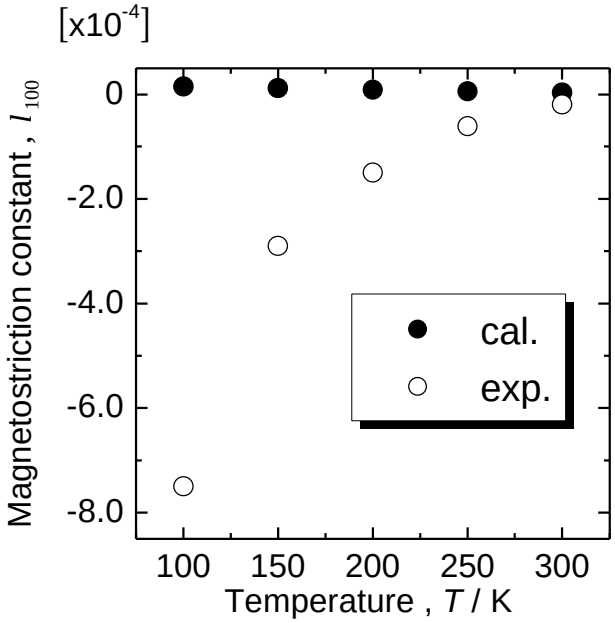

Fig. 2-23 Temperature dependences of the experimental and the calculated magnetostriction constants of Fe_3Pt under the [100] field.

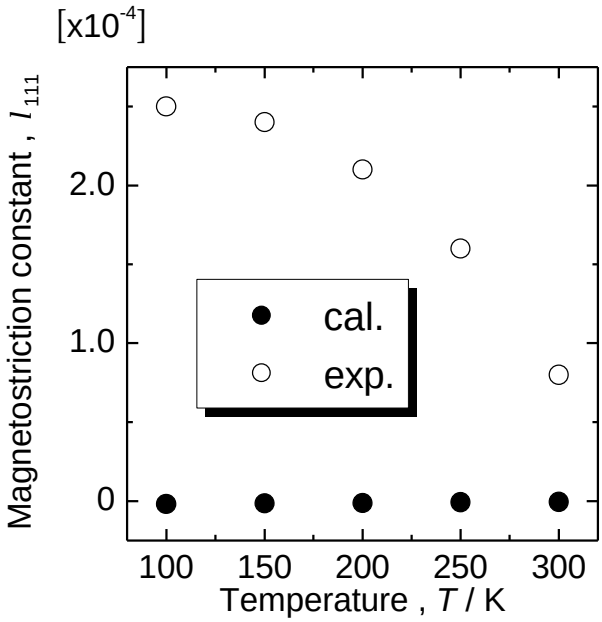

Fig. 2-24 Temperature dependences of the experimental and the calculated magnetostriction constants of Fe_3Pt under the [111] field.

Table 2-4 The experimental and the calculated values of the magnetostriction constant l_{100} of Fe-31.2at. %Pd

Temperature	240 K	260 K	280 K	300 K	400 K
experiment	3.7×10^{-4}	1.7×10^{-4}	1.5×10^{-4}	9.3×10^{-5}	3.4×10^{-5}
calculation	—	3.9×10^{-5}	1.9×10^{-5}	1.2×10^{-5}	4.0×10^{-6}

Table 2-5 The experimental and the calculated values of the magnetostriction constant l_{111} of Fe-31.2at. %Pd

Temperature	240 K	260 K	280 K
experiment	7.8×10^{-4}	6.0×10^{-4}	6.9×10^{-4}
calculation	—	-1.8×10^{-6}	-1.7×10^{-6}

Table 2-6 The experimental and the calculated values of the magnetostriction constant l_{100} of Fe_3Pt

Temperature	100 K	150 K	200 K	250 K	300 K
experiment	-7.5×10^{-4}	-2.9×10^{-4}	-1.5×10^{-4}	-6.1×10^{-5}	-1.9×10^{-5}
calculation	1.5×10^{-5}	1.2×10^{-5}	9.0×10^{-6}	5.5×10^{-6}	3.0×10^{-6}

Table 2-7 The experimental and the calculated values of the magnetostriction constant l_{111} of Fe_3Pt

Temperature	100 K	150 K	200 K	250 K	300 K
experiment	2.5×10^{-4}	2.4×10^{-4}	2.1×10^{-4}	1.6×10^{-4}	8.0×10^{-5}
calculation	-1.9×10^{-6}	-1.6×10^{-6}	-1.3×10^{-6}	9.1×10^{-7}	5.7×10^{-7}

Fig. 2-21 から Fig. 2-24 ならびに Table 2-4 から Table 2-7 にそれぞれ計算した磁歪定数および本研究により得られた 0.5 MA/m の磁場下における双極子―双極子相互作用による線磁歪を示す。いずれにおいても歪の絶対値は実験値の方が計算値より 1 桁大きくなる。この原因として、弾性定数が小さい、双極子―双極子相互作用の係数が大きいということが考えられる。また弾性定数が低下する領域ではツイード組織が観察される[24,25]。ツイード組織は母相の中にわずかな正方歪を有する領域がマルテンサイトの核として分散している状態であると見なすことができる[26]。母相領域の磁歪はこのツイード組織の正方歪が磁場により揃うことによる可能性も考えられる。

2.5. 結論

Fe-31.2at.%Pd および Fe_3Pt 単結晶を用いて、マルテンサイト変態挙動、および母相の[100]方向ならびに[111]方向の線磁歪を詳細に調べ、以下の結果を得た。

Fe-31.2at.%Pd のマルテンサイト変態挙動に関して以下の結果を得た。

(1) マルテンサイト変態温度は T_M=230K である。

(2) 冷却過程において T_M で母相の立方晶（f.c.c.）から正方晶（通称 f.c.t.）へ変態する。変態は弱い一次的であり、軸比 *c/a* は温度の低下とともに徐々に減少し、77K では *a* = 0.383　nm、*c* = 0.360 nm であるので *c/a* は 0.940 となる。

(3) 変態潜熱は約 15J/mol であり、変態に伴うエントロピー変化は約 0.07　J/mol·K である。また、T_M 前後における母相とマルテンサイト相の自発磁化の差は非常に小さく 0.003m_B/atom 以下である。これらの値を用いて Clausius-Clapeyron の式から磁場下での変態点の移動を求めると 0.3K/(MA/m)となる。

Fe_3Pt のマルテンサイト変態挙動に関しては以下の結果を得た。

(1) マルテンサイト変態温度は T_M=85K である。

(2) 冷却過程において T_M で母相の立方晶（f.c.c.）から正方晶（通称 f.c.t.）へ変態する。変態は弱い一次的であり、軸比 *c/a* は温度の低下とともに徐々に減少し、14K では *a* = 0.382　nm、*c* = 0.361 nm であるので *c/a* は 0.945 となる。

(3) T_M 前後における母相とマルテンサイト相の自発磁化の差は非常に小さく 0.003m_B/atom 以下である。これらの値および文献値の変態に伴うエントロピー変化を用いて Clausius-Clapeyron の式から磁場下での変態点の移動を求めると 0.1K/(MA/m)となる。

母相の磁歪に関しては、以下の結果を得た。

(1) Fe-31.2at.%Pd の体積磁歪については、形状効果ならびに結晶効果はいずれもせいぜい 10^{-6} 程度であり、測定される線磁歪への寄与は非常に小さい。強制体積磁歪も 10^{-12} あるいは 10^{-11} 程度であり非常に小さい。一方、Fe_3Pt に関しては形状効果は 10^{-7} 程度、結晶効果は 10^{-6} 程度であり、測定される線磁歪への寄与は非常に小さいが、強制体積磁歪は 10^{-10} 程度であり強い磁場下ではその影響は無視できなくなる。

(2) 体積磁歪ならびに線磁歪に及ぼす形状効果を、測定した線磁歪から除去し、双極子―双極子相互作用による線磁歪を評価した。Fe-31.2at.%Pd に関しては、[100]方向および[111]方向の磁歪はともに伸びを示し、変態点直上の 240K において[100]方向は 10^{-4} 程度、[111]方向は 10^{-3} 程度の磁歪が得られる。Fe_3Pt に関しては[100]方向の磁歪は縮みを示し、[111]方向の磁歪が伸びを示す。磁歪の値はともに変態点直上の 100K

においてどちらも 10^{-4} 程度の磁歪が得られる。

(3) 双極子―双極子相互作用を考慮した理論式から計算した線磁歪は、実験値より非常に小さい。この原因としては、母相における物理定数の異常、すなわち弾性定数が小さい、双極子―双極子相互作用が大きい、あるいはツイード組織の正方歪が磁場により揃うことなどが考えられる。

参考文献

[1] T. Tadaki and K. Shimizu: Scr. Metall., **9** (1975) 771-776.

[2] M. Foos and C. Frantz: Scr. Metall., **14** (1980) 681-682.

[3] Y. Tino and Y. Iguchi: J. Magn. Magn. Mater., **31-34** (1983) 117-118.

[4] R. Oshima and M. Sugiyama: J. Phys. Colloq., **C4** (1982) 383-388.

[5] M. B. Salamon, M. E. Meichle and C. M. Wayman: Phys. Rev. B, **31** (1985) 7306-7315.

[6] L. Guttman: Trans. AIME, **188** (1950) 1472-1477.

[7] O. Nittono, T. Satoh and Y. Koyama: Trans. JIM, **22** (1981) 225-236.

[8] R. Mailfert, B. W. Batterman and J. J. Hanak: Phys. Lett., **24A** (1967) 315-316.

[9] B. W. Btterman and C. S. Barret: Phys. Rev., **145** (1966) 296-301.

[10] A. Arrott: Phys. Rev., **108** (1957) 1394-1396.

[11] M. Matsui, T. Shimizu and K. Adachi: Physica, **119B** (1983) 84-89.

[12] T. Sasaki and S. Chikazumi: J. Phys. Soc. Jpn., **46** (1979) 1732-1739.

[13] K. Sumiyama, Y. Emoto, M. Shiga and Y. Nakamura: J. Phys. Soc. Jpn., **50** (1981) 3296-3302.

[14] J. Cui, T. W. Shield and R. D. James: Acta Mater., **52** (2004) 35-47.

[15] H. Kato, Y. Liang and M. Taya: Scr. Mater., **46** (2002) 471-475.

[16] J. Ortín amd A. Planes: Acta Metall., **36** (1988) 1873-1889.

[17] M. Matsui and K. Adachi: J. Magn. Magn. Mater., **31-34** (1983) 115-116.

[18] T. Nakayama, M. Kikuchi and K. Fukamichi: IEEE Trans. Magn., **MAG-16** (1980) 1071-1073.

[19] K. Fukamichi: J. Appl. Phys., **50** (1979) 6562-6563.

[20] S. Muto, R. Oshima and F. E. Fujita: Acta Metall. Mater., **38** (1990) 685-694.

[21] K. Tajima, Y. Endoh, Y. Ishikawa and W. G. Stirling: Phys. Rev. Lett., **37** (1976) 519-522.

[22] F. Arae, H. Arimune, F. Ono and O. Yamada: J. Phys. Soc. Jpn., **54** (1985) 3098-3105.

[23] L. Néel: J. Phys. Radium, **15** (1954) 225-239.

[24] R. Oshima, M. Sugiyama and F. E. Fujita: Metall. Trans. A, **19A** (1988) 803-810.

[25] S. Muto, R. Oshima and F. E. Fujita: Metall. Trans. A, **19A** (1988) 2931-2937.

[26] J. P. Sethna, S. Kartha, T. Cantán and J. A. Krumhansl: Physica Scripta, **T42** (1992) 214-219.

第 3 章　Fe-31.2at.%Pd 単結晶の巨大磁場誘起歪

3.1. 緒言

Fe-Pd 合金の巨大磁場誘起歪は James and Wuttig により Fe-30at.%Pd 単結晶において初めて確認された[1]。しかしながら、彼らの報告において磁場誘起歪に及ぼす磁場印加方向の影響の系統的な測定はなされていない。また、バリアント再配列後の状態は、結晶磁気異方性エネルギーが最も低いバリアントのみで構成されることが期待されるが、その結果は得られていない。そこで、Fe-Pd 合金における磁場下でのバリアント再配列について更なる知見を得るため、本章においては、Fe-31.2at.%Pd 単結晶を用いて磁場下でのバリアント再配列を調査する。この組成の合金は Fe-30at.%Pd とは異なり、f.c.c.-f.c.t.変態の後さらに冷却しても非熱弾性型である f.c.t.-b.c.t.マルテンサイト変態が起きないので[2-4]、磁場下でのバリアント再配列を調査するのに適している。また冷却温度に制限がないため小さな軸比が得られ[5]、Fe-30at.%Pd より大きな磁場誘起歪の発現が期待できる。

3.2. 実験方法

単結晶試料は第 2 章の実験で用いた Specimen D および第 2 章の実験で作製した

Table 3-1　Single-crystalline and polycrystalline specimens of an Fe-31.2at.%Pd alloy

Specimen	Size	Measurement
Specimen D(S)	3.7mm ($[001]_P$)×3.1mm ($[110]_P$)×3.1mm ($[1\bar{1}0]_P$) (PP)	MT, TE, MFIS
Specimen J(S)	3.7mm ($[001]_P$)×3.1mm ($[110]_P$)×3.1mm ($[1\bar{1}0]_P$) (PP)	OM
Specimen K(P)	3.2×3.2×3.0mm^3 (PP)	TE, MFIS, MT

S: single-crystalline, P: polycrystalline, PP: parallelepiped, MT: Magnetization, TE: thermal expansion, MFIS: magnetic field-induced strain, OM: optical microscope observation

Fe-31.2at.%Pd 単結晶から新たに切り出した Specimen J を用いた。Specimen J には第 2 章で Specimen D に施した熱処理を同様に施した。また多結晶試料はアーク溶解で作製したインゴットから切り出した。Fe-31.2at.%Pd 多結晶試料の平均粒径は、200μm から 500μm 程度である。本章で用いた試料を Table3-1 に示す。

磁化測定は超伝導量子干渉磁束計（SQUID: Quantum Design 社製 MPMS XL）を用いて行った。歪測定については三端子容量法[6,7]を用いて行った。三端子容量法は歪測定の方法の 1 つであり、試料を挟み込んだ 2 枚の金属板間の静電容量が試料の歪によって変化することを利用して、歪を測定するものである。Fig. 3-1 に測定に用いたキャパシタンスブリッジの回路図を示す。ブリッジ回路は交流電流、レシオトランス、位相検波器、基準コンデンサ（C_0）、基準抵抗（R_0）、そして等価回路として純キャパシタンス C_x とコンダクタンス G_x からなる被測定キャパシタンスによって構成される。この回路でブリッジバランスを取ることにより、被測定キャパシタンス C_x とコンダクタンス G_x が測定される。

Fig. 3-2 に熱膨張測定用のキャパシタンスセルとクライオスタットの概略図を示す。図中の斜線部はキャパシタンスを構成する高電位部と低電位部である。斜線部位外はすべてグランド部である。試料はセルに固定された可動試料台の上にワニスで固定され、その上に可動電極がのる。可動電極はばね（圧縮ばね定数約 0.1kgf/mm×3 本）によって押さえつけられる形になっており、試料の長さ変化がキャパシタンスの変化として測定される。

Fig. 3-3 に測定のブロック図を示す。試料の長さ変化に伴う静電容量の変化はキャパシタンスブリッジで測定され

$$\Delta l = \frac{e_0 S}{\frac{1}{C_0} - \frac{1}{C}} \tag{3-1}$$

によって試料長さに換算される。ここで e_0 は真空の誘電率、S は電極の面積、C および C_0 は静電容量の基準値と測定（変化）値である。温度測定は約 50K 以下ではゲルマニウム抵抗温度計（Ge）、それ以上では白金抵抗温度計（Pt）を用い、交流抵抗ブリッジで抵抗変化を測定して温度換算した。測定は断熱セル内に熱交換ガスを入れて目標温度まで冷却した後、熱交換ガスを排気し、ヒーターでキャパシタンスセルと熱シールドを温度コントロールして昇温しながら静電容量と温度をコンピューターでモニターした。温度上昇の間隔は設定温度の約 100 分の 1 に設定した。

磁場印加時の熱膨張測定は、キャパシタンスセルを 8.0T までの磁場を発生できる超伝導マグネット中に置き、300K（室温付近の定点）で 4T の磁場を印加し、冷却速度 1K/min で 77K まで行った。

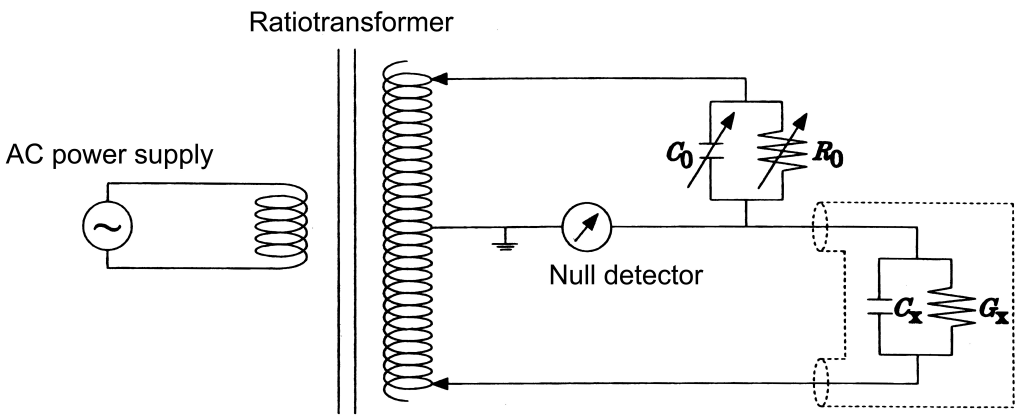

Fig. 3-1 Bridge circuit for three-terminal capacitance method.

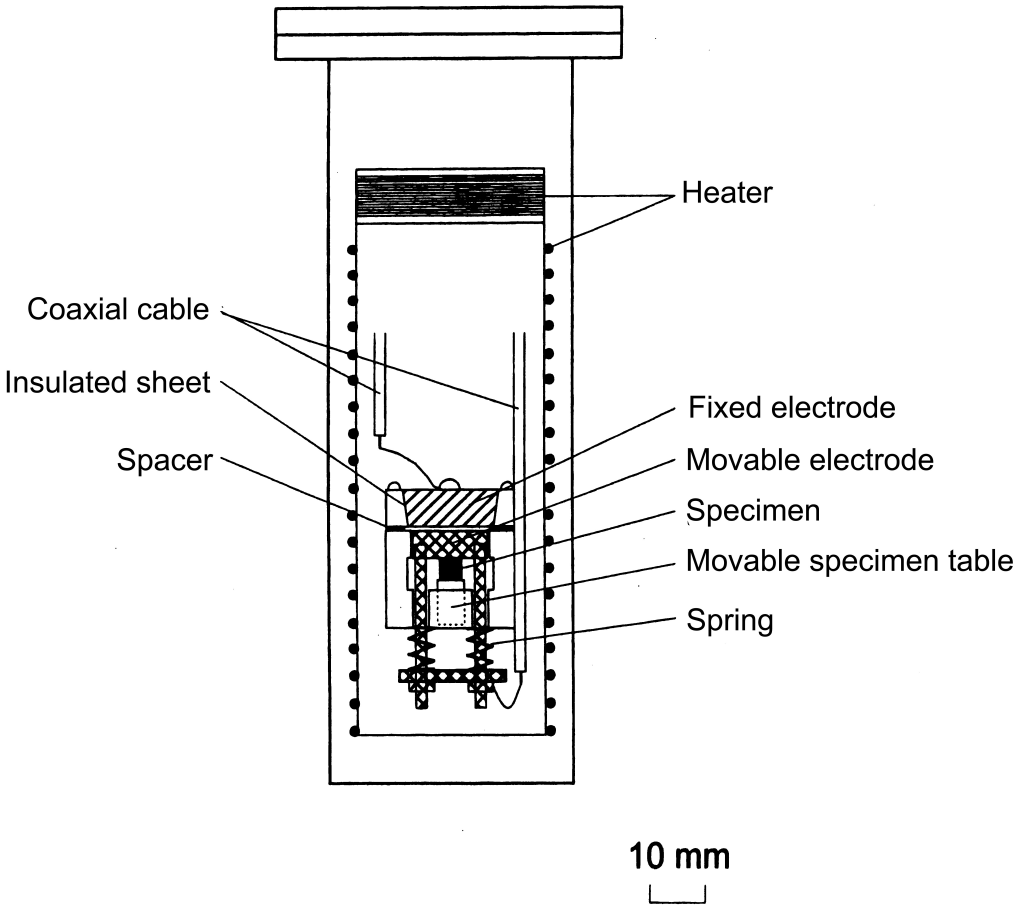

Fig. 3-2 Schematic illustration of the capacitance cell and the cryostat.

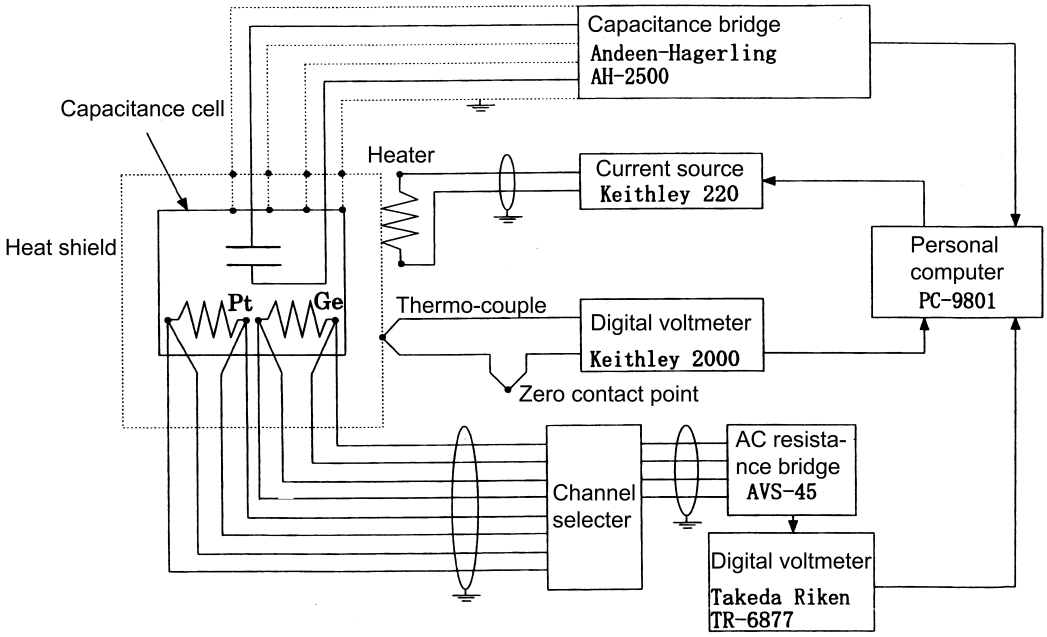

Fig. 3-3　Block diagram of strain measurement by three-terminal capacitance method.

光学顕微鏡観察をノマルスキー型微分干渉顕微鏡法により行った。光学顕微鏡の試料観察台は電磁石のポールピース間の中央に設置されており、最大 1.5T の磁場を印加しながら観察を行うことができる。試料観察台に冷却･加熱ステージを設置し、試料の温度をジャパンハイテック社製の顕微鏡用冷却･加熱装置を用いて制御しながら観察を行った。この冷却･加熱ステージは覗き窓があるアルミニウム合金ならびにステンレス製の容器の内部に設置されており、容器内部を真空中に保ちながら液体窒素を用いて冷却することが可能である。

3.3. 実験結果および考察

磁場下でのバリアント再配列挙動について調べるために、T_M 以下の 77K まで無磁場下冷却し、その後磁場を印加した。磁場の印加方向は、$[001]_P$ とした（P は母相を表す．ここで母相の指数で表記しているのは、Fig. 3-4 に示すように、マルテンサイト相がマルチバリアント状態であるので、各バリアントに印加する磁場方向を一義的に表記できないからである．）。磁場下でのバリアント再配列挙動を定量的に評価するために、熱膨張による歪ならびに磁場誘起歪を測定し、その結果を用いて、バリアントの割合を評価

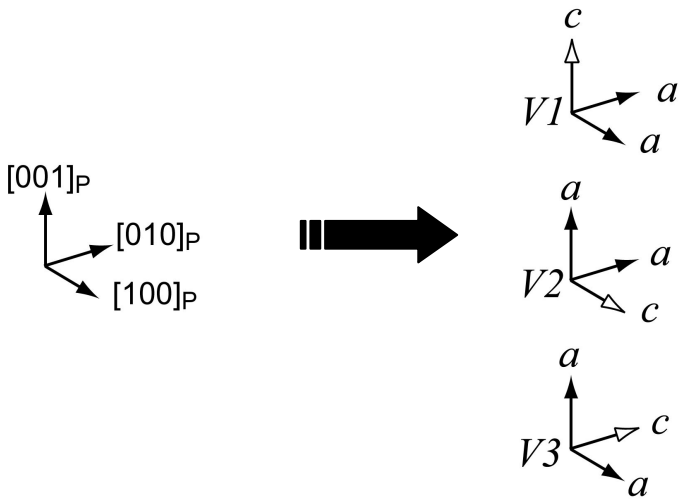

Fig. 3-4 Lattice correspondence between the parent and the martensite phases of Fe-31.2at.%Pd. The <001> directions of the martensite variants (V1, V2, V3) are almost parallel to $<001>_P$.

した。

まず、無磁場下での熱膨張測定の結果を示す。この熱膨張測定は、冷却により導入されるマルテンサイトバリアントの割合を評価するために行った。その結果を Fig. 3-5 に示す。歪の測定方向は、次に行う磁場誘起歪測定において磁場を印加する方向である $[001]_P$ 方向に測定した。冷却過程において、試料は T_M 近傍から収縮し始めることが Fig. 3-5 よりわかる。歪量 $\Delta l/l$ は

$$\Delta l/l = (l_T - l_0)/l_0 \tag{3-2}$$

の式で与えられる。ここで、l_T は温度 T における試料の長さ、l_0 は冷却開始時の試料の長さである。Fig. 3-5 より、77K において、試料は 1.2%の収縮を示すことがわかる。

得られた歪と格子定数を用いることによりバリアントの割合を計算することができる。本研究においては磁場を印加した場合に最も低い結晶磁気異方性エネルギーを有するバリアントに着目し、その割合を評価した。すなわち、磁化容易軸である a 軸（詳細は第 7 章で述べる）が磁場方向と平行なバリアントに着目し、バリアントの割合 $f_{a//H}$ を評価した。バリアントの割合は以下の式、

$$f_{a//H}a_T + (1 - f_{a//H})c_T = a_{300\mathrm{K}}(1 + (\Delta l/l)) \tag{3-3}$$

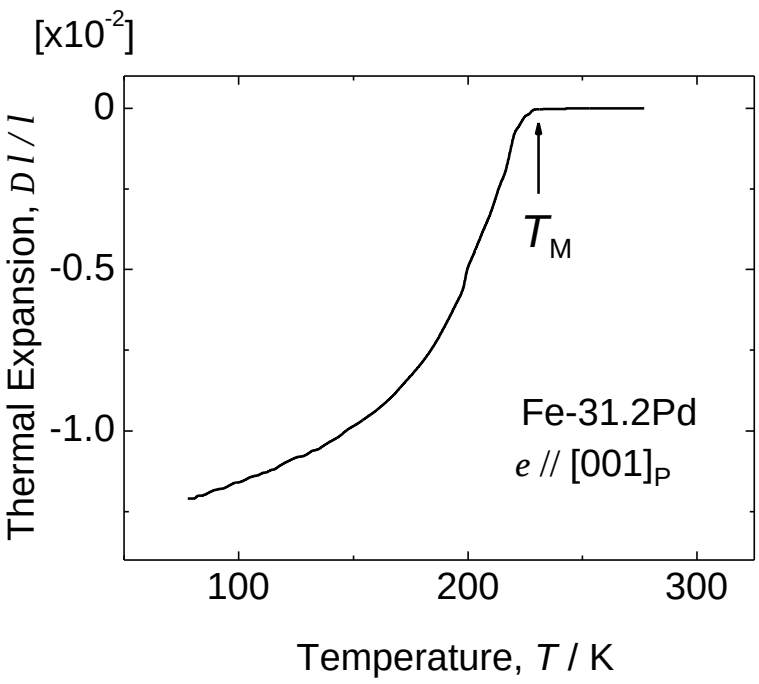

Fig. 3-5 Strain due to thermal expansion of an Fe-31.2at.%Pd single crystal measured before the MFIS measurement under the $[001]_P$ field.

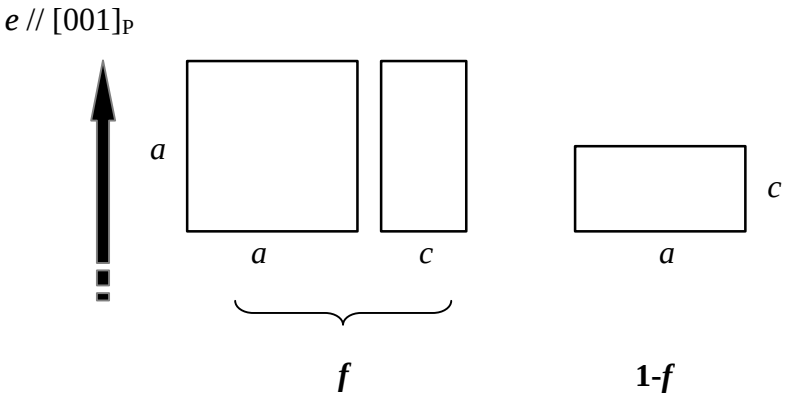

Fig. 3-6 The illustration from which eq. (3-3) for the evaluation of the variant fraction under the strain measurement along $[001]_P$ are derived.

を用いて計算することができる。ここで a_T および c_T は温度 T におけるマルテンサイト相の格子定数、a_{300K} は 300K での母相の格子定数である。式（3-3）は Fig. 3-6 を用いて導出した。すなわち 3 種類のバリアントのうち歪測定方向である$[001]_P$方向に a 軸を有するバリアントの割合を f、c 軸を有する割合を 1-f とすると、l_0 および l_T は、

$$l_0 = Na_{300K} \tag{3-4}$$

$$l_T = N\{fa + (1-f)c\} \tag{3-5}$$

と表すことができる。ここで N は、試料の中で測定方向に並んでいる単位格子の数である。したがって式（3-2）（3-4）（3-5）より式（3-3）が得られる。計算の結果、バリアントの割合 $f_{a//H}$ は 77K において 0.5 となる。3 種類のバリアントがそれぞれ等価に現れるとすれば、この値は 2/3 となる。 $f_{a//H}$ の値が理想値から外れるのは試料中に存在する欠陥のためであると思われる。

冷却によりマルチバリアントのマルテンサイト相を得たので、次に磁場誘起歪を測定するために磁場を印加した。その結果を Fig. 3-7 に示す。磁場は$[001]_P$方向に印加した。磁場を増加していくと、約 0.3MA/m の磁場で伸びが生じ始め、約 1MA/m の磁場で歪が飽和し 3.1%の歪が生じる。この伸び歪は、磁場を除去してもほとんど回復しない。わずかな回復が見られるが、これは試料を測定装置に設置する際、試料を抑えるために 0.3MPa 程度の圧縮応力を磁場方向に印加しているために生じると考えられる。続いて磁場の極性を変えて印加したが、さらなる歪の増加は見られなかった。その後磁場を除去してもほとんど歪は回復しない。以後、磁場を印加しても同様の挙動を示す。

磁場誘起歪が飽和した状態のバリアントの割合を式(3-3)を用いて求めた。 $\Delta l / l$ は磁場誘起歪と熱膨張による歪の合計とした。その結果、磁場印加により $f_{a//H}$ は 50%から 100%へ変化したことがわかった。このことは、磁場印加前には磁場印加方向に c 軸（困難軸）が向いているバリアントが 50%存在していたが、磁場印加後にはそのバリアントがすべて再配列した結果、完全に a 軸が磁場方向に配向したことを示している。すなわち、磁場印加方向に対して結晶磁気異方性エネルギーが最も低いバリアントへの再配列が完全に進行することがわかった。

この磁場下でのバリアント再配列挙動を光学顕微鏡観察においても確認した。その結果を Fig. 3-8 に示す。母相において電解研磨を行ったため、T_M 以上では表面起伏は見られない[Fig. 3-8a]。この試料を無磁場下で冷却し温度が T_M 以下になるとマルテンサイト変態が起こり、表面起伏が現れる[Fig. 3-8b]。双晶界面は$\{10\bar{1}\}_M$であることが知られている[2]が、ここで見られる双晶界面は図中に示した結晶方位から$(101)_M$ あるいは$(0\bar{1}1)_M$ であることがわかる。次に磁場を$[001]_P$方向に印加した。その結果、バリアント間の双晶界面が移動し、一方のバリアントがもう一方のバリアントを侵食しながら成長し[Fig. 3-8c]、最終的に表面起伏は消える[Fig. 3-8d]。したがって磁場下で完全にバリア

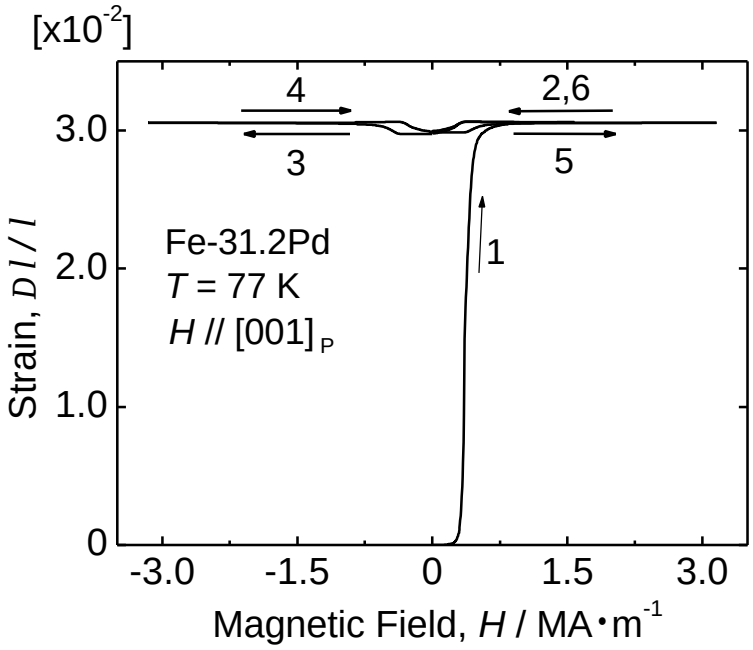

Fig. 3-7 MFIS of an Fe-31.2at.%Pd single crystal measured at 77 K under the magnetic field applied along $[001]_P$ after zero-field-cooling to 77 K.

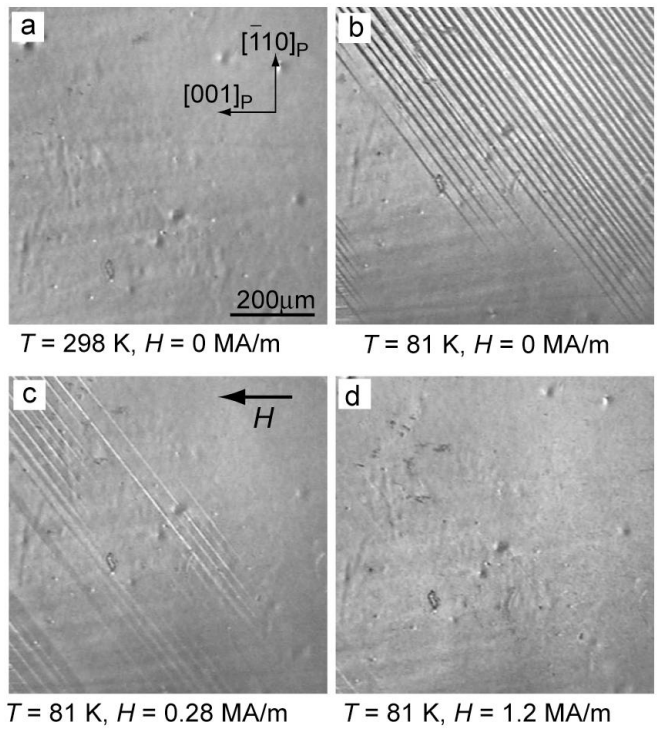

Fig. 3-8 A series of optical micrographs of an Fe-31.2at.%Pd single crystal taken under the $[001]_P$ field after cooling to 81 K without a magnetic field.

ント再配列が起こることがわかった。この結果は磁場誘起歪測定の結果と一致する。James and Wuttig らの報告[1]においては約 0.6%の磁場誘起歪が生じており、この磁場誘起歪の値からバリアント配向量を見積もった。彼らの測定温度である 256K まで 300K から冷却したとき生じる歪は、バリアントが 1/3 ずつ生じたと仮定すると、Sugiyama らの格子定数[4]および式（3-3）を用いて約 0.18%と計算される。この状態で磁場を印加し 0.5%の磁場誘起歪が生じるので、そのときバリアント配向量は約 85%となる。したがって、完全なバリアント再配列は起こっていない。また彼らの光学顕微鏡観察の結果からも完全なバリアント再配列は確認されない。本研究においては磁場誘起歪測定ならびに光学顕微鏡観察により、Fe-Pd 合金における完全なバリアント再配列を初めて確認することができた。

この磁場下でのバリアント再配列に伴う磁化過程をしらべるために 77K において磁化曲線を測定した。その結果を Fig. 3-9 に結果を示す。この測定においては、まず無磁場下で 77K まで冷却したのち$[001]_P$ 方向に磁場を印加した。磁場印加過程において約 0.5MA/m の磁場において磁化の跳びが見られたのち、磁化が飽和する。この跳びは磁化過程においてバリアント再配列に伴い磁場方向を磁化容易軸とするバリアントの割合が急激に増加したことによる。この磁化の跳びは Ni-Mn-Ga の磁化曲線においても見られる[8-13]。磁場除去過程においては、磁化の値は磁場印加過程とは異なる値をとりヒステリシスを示す。このヒステリシスの面積は磁場印加によるバリアント再配列に伴う散逸エネルギーに相当し、その値は 150kJ/m^3 である。この値は、第 1 象限の磁化曲線が容易軸方向ならびに困難軸方向の磁化曲線（第 7 章で後述する）とほぼ重なることから、ほぼ 100%のバリアント再配列に伴う散逸エネルギーであると考えられる。応力―歪曲線から求めた散逸エネルギー（第 7 章で後述する）は 120kJ/m^3 であり、磁化曲線から求めた散逸エネルギー同程度である。

単結晶と比較するために Fe-31.2at.%Pd 多結晶の磁場誘起歪を測定した。Fig. 3-10 に Fe-31.2at.%Pd 多結晶の無磁場下冷却後の磁場誘起歪測定の結果を示す。磁場が約 0.3MA/mのとき歪が生じ始め、約 1MA/m で飽和する。飽和値は約 0.012%である。磁場を除去すると大部分の歪は回復するが、少し残留歪が存在し、またヒステリシスが見られる。これら残留歪およびヒステリシスは磁場印加ならびに除去過程においてバリアント再配列が起こったことを示している。しかしながら歪の飽和値は単結晶の値と比較して非常に小さい。したがって、多結晶においてはほとんどバリアント再配列が起こっていないと考えられる。多結晶の磁場誘起歪は他の組成の Fe-Pd 合金ならびに Ni-Mn-Ga 合金において圧延後焼鈍して作製した試料[14]、急冷リボンで作製した試料[15,16]、特定の方位に配向させた試料[17,18]などで測定され、いくつか報告されているが、いずれの場合も単結晶と比較して非常に小さな値である。このように多結晶においてバリアント再配列が起こらないのは、粒界による拘束のためであると考えられる。Fe-31.2at.%Pd 多結晶の磁場誘起歪と磁化過程との関係を調べるために磁化測定を行った。その結果を

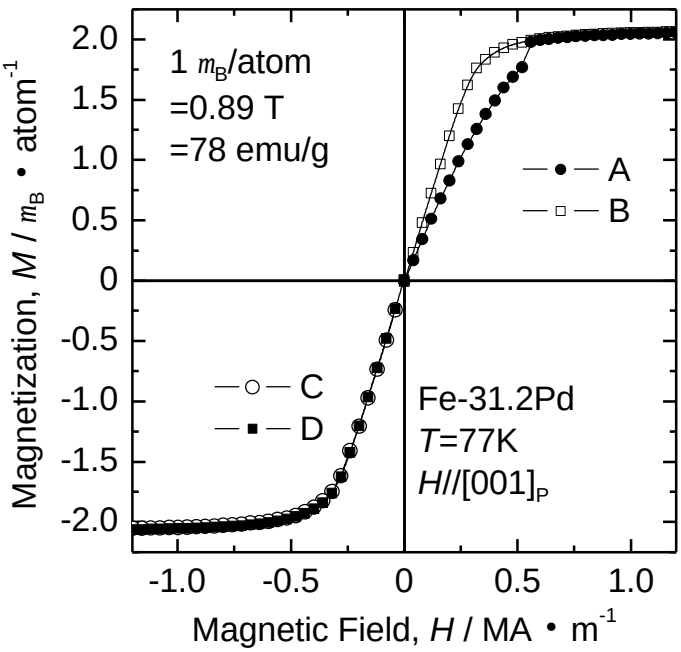

Fig. 3-9 Magnetization curve of an Fe-31.2at.%Pd single crystal measured at 77 K by applying a magnetic field along $[001]_P$.

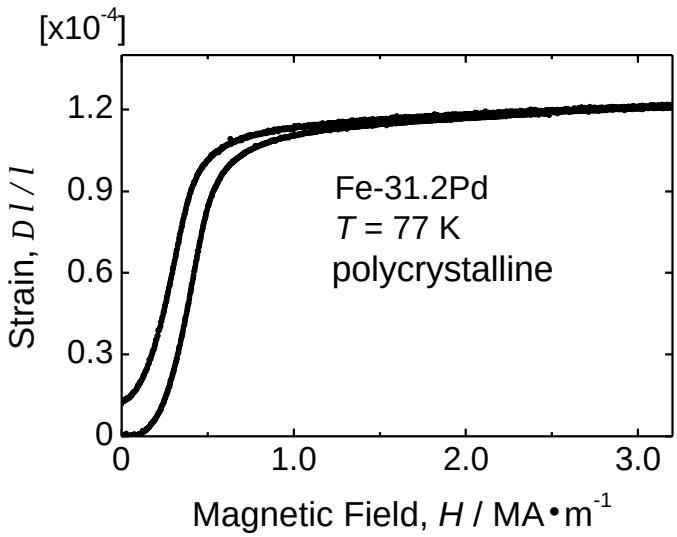

Fig. 3-10 Magnetic field-induced strain of polycrystalline Fe-31.2at.%Pd at 77 K.

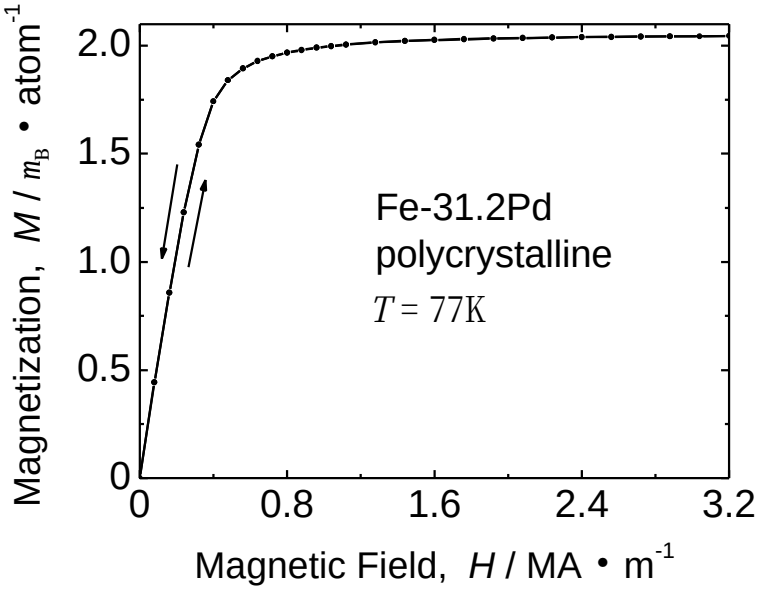

Fig. 3-11　Magnetization curve of polycrystalline Fe-31.2at.%Pd measured at 77 K.

Fig. 3-11 に示す。磁場は試料を無磁場下で 77K まで冷却した後、印加した。磁場印加過程ならびに磁場除去過程の磁化曲線はほぼ重なっており、Fig. 3-9 に示したように単結晶において見られたバリアント最配列に伴う磁化曲線のとびは見られない。またヒステリシスもほとんど見られない。これは他の Fe-Pd 合金多結晶における報告とよく一致する[19]。このように Fig. 3-11 の磁化曲線の結果はバリアント再配列がほとんど起こっていないことを示しており、磁場誘起歪測定の結果と一致する。

磁場誘起歪に及ぼす温度の影響を調べるために、磁場中冷却過程の熱膨張測定を行った。その結果を Fig. 3-12 に示す。比較のために無磁場下での熱膨張測定の結果も示す。無磁場下で冷却した場合、試料は単調に収縮するが、T_M 近傍で熱膨張係数に変化が見られる。T_M より高温では、1.1×10^{-5} K^{-1} であり、Fe-32Pd[20]で報告されている値とほぼ一致する。T_M より低温では、マルテンサイト変態が起こるために 1.3×10^{-5} K^{-1} となる。これに対して、磁場中冷却過程では、無磁場下冷却と比較して母相の熱膨張係数は等しいが、母相における歪が 1×10^{-4} 程度大きい。これは母相の磁歪のためである。磁場中冷却過程と無磁場下冷却過程の間の歪の差は温度が低下するほど大きくなっていき、特にマルテンサイト相では顕著に見られる。これはマルテンサイト相において磁場方向に伸びたバリアントの割合が多いことを示している。しかしながらこの差は単結晶における差（第 4 章で後述する Fig.4-2(a)の無磁場下冷却と Fig. 4-6 の磁場中冷却との歪の差）と比較すると非常に小さい。したがって、磁場中冷却過程において多結晶ではバリアント配列はほとんど起こっていないと考えられる。

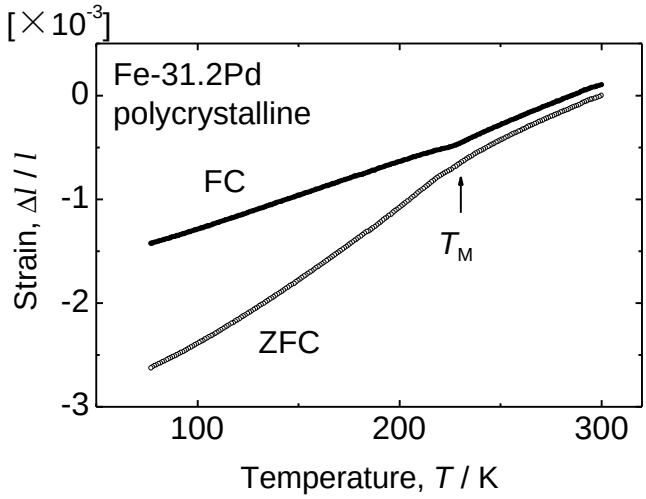

Fig. 3-12　Thermal expansion of polycrystalline Fe-31.2at.%Pd in the field-cooling and the zero-field-cooling processes.

3.4. 結論

Fe-31.2at.%Pd 単結晶の 77K における磁場下でのバリアント再配列を調べた結果、以下の結果を得た。

(1) 無磁場下で 77K まで冷却しマルチバリアント状態を得たのち、$[001]_P$ 方向に磁場を印加すると、最も結晶磁気異方性エネルギーが低いバリアントに完全に再配列が進行する。

(2) 無磁場下で 77K まで冷却したのち磁場下で光学顕微鏡観察を行い、完全なバリアント再配列が起こる。

(3) $[001]_P$ 方向に磁場を印加して得られる磁化曲線において、バリアント再配列に伴う散逸エネルギーに相当するヒステリシスが現れる。

(4) 多結晶においては磁場下でほとんどバリアント再配列が起こらない。また、磁化曲線にヒステリシスがほとんど現れない。

参考文献

[1] R. D. James and M. Wuttig: Philos. Mag. A, **77** (1998) 1273-1299.

[2] M. Sugiyama, R. Oshima and F. E. Fujita, Trans. JIM, **25** (1984) 585-592.

[3] M. Sugiyama, R. Oshima and F. E. Fujita: Trans. JIM, **27** (1986) 719-730.

[4] R. Oshima: Scr. Metall., **15** (1981) 829-833.

[5] R. Oshima and M. Sugiyama: J. Phys. Colloq., **C4** (1982) 383-388.

[6] **竹内徹也：固体物理，33** (1998) 996-1006.

[7] **吉田喜孝，斎藤好民：固体物理，17** (1982) 505-516.

[8] A. A. Likhachev and K. Ullakko: Phys. Lett. A, **275** (2000) 142-151.

[9] O. Heczko, K. Jurek and K. Ullakko: J. Magn. Magn. Mater., **226-230** (2001) 996-998.

[10] O. Heczko, L. Straka, N. Lanska, K. Ullakka and J. Enkovaara: J. Appl. Phys., **91** (2002) 8228-8230.

[11] O. Heczko, N. Lanska, O. Soderberg and K. Ullakko: J. Magn. Magn. Mater., **242-245** (2002) 1446-1449.

[12] V. D. Bichelnikov and S. I. Bosko: J. Magn. Magn. Mater., **258-259** (2003) 497-499.

[13] O. Heczko, L. Straka: J. Appl. Phys., **94** (2003) 7139-7143.

[14] T. Wada, Y. Liang, H. Kato, T. Tagawa, M. Taya and T. Mori: Mater. Sci. Eng. A, **361** (2003) 75-82.

[15] T. Kubota, T. Okazaki, Y. Furuya and T. Watanabe: J. Magn. Magn. Mater., **239** (2002) 551-553.

[16] T. Kubota, T. Okazaki, H. Kimura, T. Watanabe, M. Wuttig and Y. Furuya: Sci. Tech. Adv. Mater., **3** (2002) 201-207.

[17] K. Ullakko, Y. Ezer, A. Sozinov, G. Kimmel, P. Yakovenko and V. K. Lindroos: Scr. Mater., **44** (2001) 475-480.

[18] H. Y. Yasuda, N. Komoto, M. Ueda and Y. Umakoshi: Sci. Tech. Adv. Mater., **3** (2002) 165-169.

[19] A. Steuwer, T. Mori, H. Kato and T. Wada: J. Appl. Phys., **94** (2003) 2761-2763.

[20] M. Matsui, T. Shimizu and K. Adachi: Physica, **119B** (1983) 84-89.

第 4 章　Fe-31.2at.%Pd 単結晶のバリアント再配列に及ぼす磁場方向ならびに温度の影響

4.1. 緒言

前章では Fe-31.2at.%Pd 単結晶を用いて、77K において$[001]_P$方向に磁場を印加したときのバリアント再配列について詳細に調べた。磁場下でのバリアント再配列に主に寄与している磁気的エネルギーは結晶磁気異方性エネルギーであると考えられている[1-3]。この結晶磁気異方性エネルギーは磁場印加方向ならびに温度の影響を受ける。したがって、磁場下でのバリアント再配列も磁場印加方向ならびに温度の影響を受けると考えられる。そこで本章では第 2 章で用いた試料と同じ試料の Fe-31.2at.%Pd 単結晶を用いて、磁場下でのバリアント再配列に及ぼす磁場方向の影響ならびに温度の影響を詳細に調べることを目的とする。

4.2. 実験方法

用いた試料を Table4-1 に示す。これらの試料は第 3 章で用いた単結晶試料（Specimen D、J）および新しく単結晶棒から切り出した Specimen L である。Specimen L にはこれまでと同様の熱処理を施した。熱膨張ならびに磁場誘起歪測定における磁場印加方向な

Table 4-1　Single-crystalline specimens of an Fe-31.2at.%Pd alloy

Specimen	Size	Measurement
Specimen D	3.7mm ($[001]_P$)×3.1mm ($[110]_P$)×3.1mm ($[1\bar{1}0]_P$)　(PP)	TE, MFIS
Specimen J	3.7mm ($[001]_P$)×3.1mm ($[110]_P$)×3.1mm ($[1\bar{1}0]_P$)　(PP)	OM
Specimen L	1.6mm ($[111]_P$)×1.9mm ($[1\bar{1}0]_P$)×2.1mm ($[11\bar{2}]_P$)　(PP)	TE, MFIS, OM

PP: parallelepiped, D: disc, TE: thermal expansion, MFIS: magnetic field-induced strain, OM: optical microscope observation

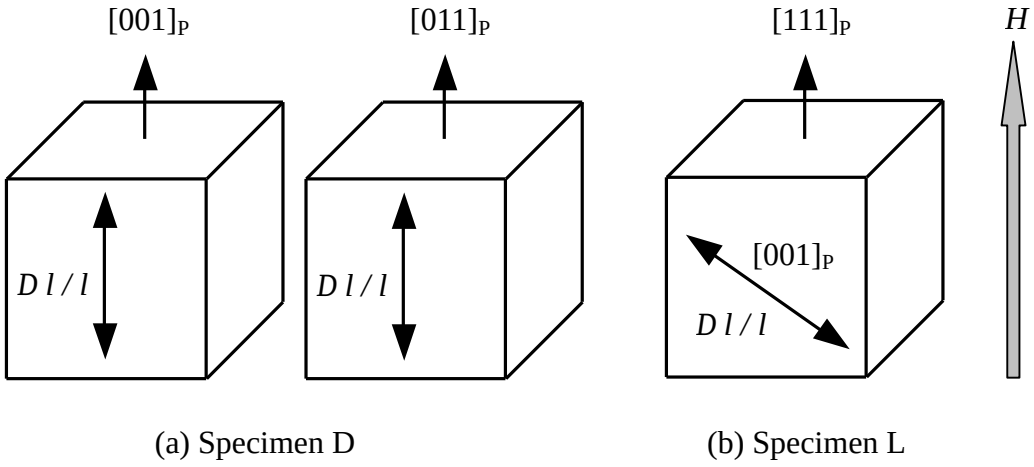

Fig. 4-1　Illustration of specimens for thermal expansion measurement under magnetic field. The directions of the applied magnetic field and the strain measurement are shown.

らびに歪測定方向は Fig. 4-1 に示すよう設定した。磁場を$[001]_P$および$[011]_P$に印加する場合は第 3 章と同様に三端子容量法で歪を磁場方向に測定した。一方、磁場を$[111]_P$方向に測定するときは、$[111]_P$方向に歪を測定するとバリアント再配列が起こったとしてもこの方向に歪が現れないので、歪ゲージ法により$[001]_P$方向の歪を測定した。磁場中光学顕微鏡観察は第 3 章と同じ装置を用いて、ノマルスキー型微分干渉顕微鏡法により行った。

4.3. 実験結果および考察

4.3.1. バリアント再配列に及ぼす磁場方向の影響

まず、マルテンサイト状態を得るために無磁場下で冷却した。そのとき冷却により導入されるマルテンサイトバリアントの割合を評価するために、無磁場下での熱膨張測定を行った。その結果を Fig. 4-2 に示す。比較のために第 3 章で得られた$[001]_P$方向の結果も示した。いずれの場合においても、冷却過程において、T_M近傍から収縮し始める。歪量は第 3 章と同様に

$$\Delta l / l = (l_T - l_0) / l_0 \tag{4-1}$$

の式によって計算した。その結果、77K において、Specimen D および Specimen L は、それぞれ 0.064%の膨張および 0.49%の収縮を示すことがわかった。

得られた歪と格子定数を用いることによりバリアントの割合を計算することができる。本研究においては磁場下で最も結晶磁気異方性エネルギーが低いバリアントに着目し、その割合を評価した。前章において磁場を$[001]_P$方向に印加した場合は a 軸（磁化容易軸（第 7 章で後述する））が磁場方向と平行なバリアントに着目したが、磁場を$[011]_P$方向に印加した場合は c 軸が磁場方向と垂直なバリアントすなわち 2 つの a 軸が磁場方向と 45 度の角度をなすバリアントに着目し、そのバリアントの割合 $f_{c\perp H}$ を評価した。磁場を$[111]_P$方向に印加した場合は、歪の測定方向が$[001]_P$方向であるため a 軸が$[001]_P$方向と平行なバリアントの割合 $f_{a//[001]}$ を評価した。各バリアントの割合は以下の式、

$$f_{c\perp H}a_T + (1 - f_{c\perp H})(a_T + c_T)/2 = a_{300\mathrm{K}}(1 + (\Delta l/l)) \tag{4-2}$$

$$f_{a//[001]}a_T + (1 - f_{a//[001]})c_T = a_{300\mathrm{K}}(1 + (\Delta l/l)) \tag{4-3}$$

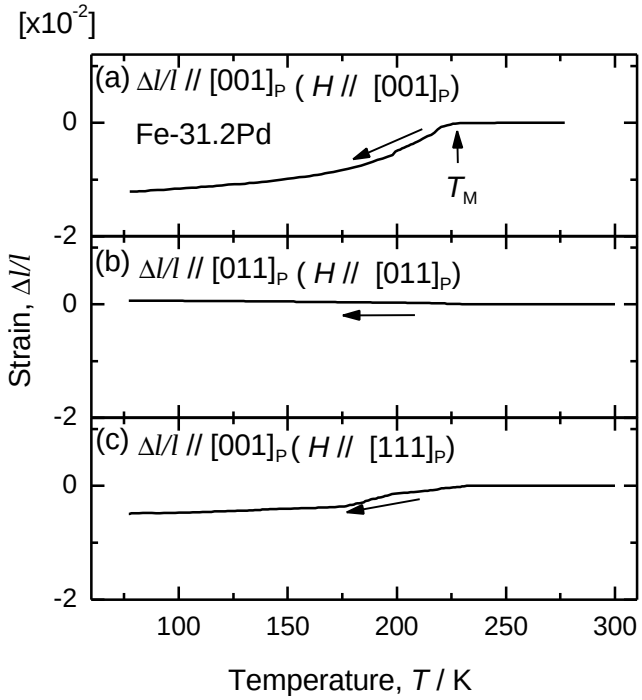

Fig. 4-2　Strains due to thermal expansion of an Fe-31.2at.%Pd single crystal measured before the magnetic field-induced strain measurement under (a) the $[001]_P$ field, (b) the $[011]_P$ field and (c) the $[111]_P$ field.

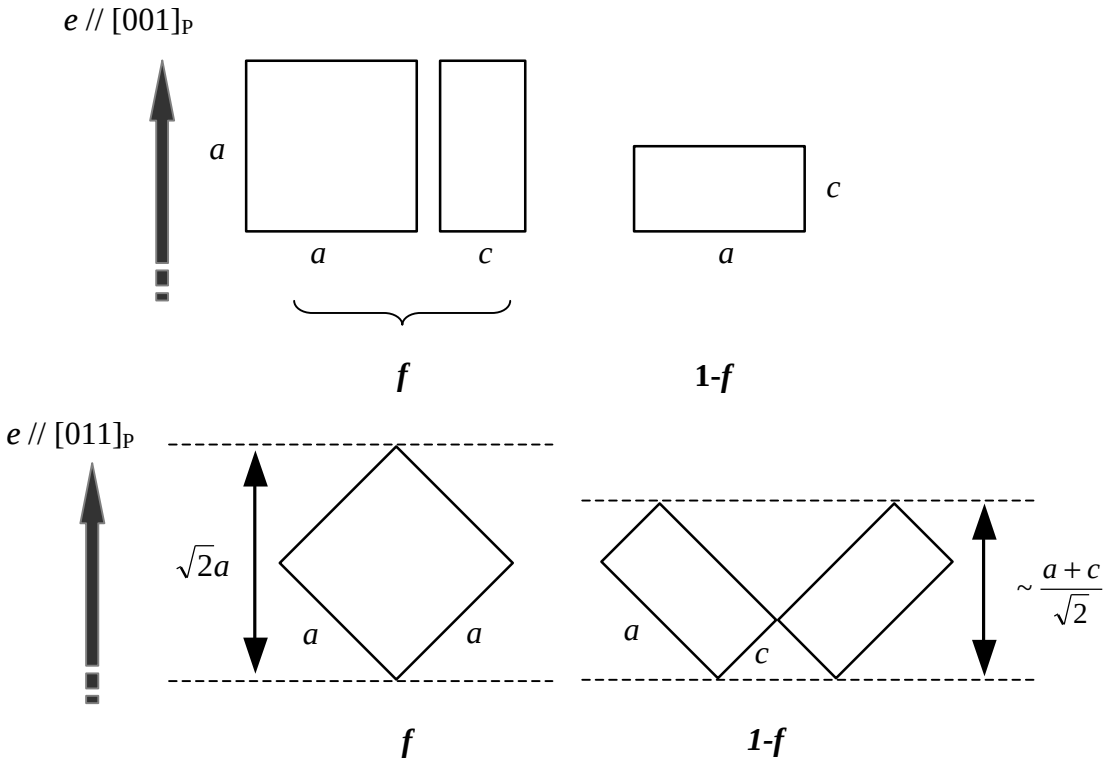

Fig. 4-3 Schematic illustration of the evaluation of the variant fraction under the strain measurement along $[001]_P$ and $[011]_P$.

を用いて計算した。式（4-2）および（4-3）は以下のように導出した。
式（4-2）については Fig. 4-3 の下図より、3 種類のバリアントのうち歪測定方向である $[011]_P$ 方向と c 軸が垂直なバリアントの割合を f、$[011]_P$ 方向と c 軸が 45 度の角度をなすバリアントの割合を 1-f とすると、l_0 および l_T は、

$$l_0 = N \cdot \sqrt{2} a_{300\mathrm{K}} \tag{4-4}$$

$$l_T = N \cdot \left\{ f \cdot \sqrt{2} a + (1 - f) \frac{a + c}{\sqrt{2}} \right\} \tag{4-5}$$

と表すことができる。ここで N は、試料の中で測定方向に並んでいる単位格子の数である。したがって式（3-2）（4-4）（4-5）より式（4-2）が得られる。また式（4-3）に関しては、第 3 章の式（3-3）の導出と同じである。このようにして導出した式（4-2）および（4-3）を用いてバリアント割合を計算した結果、無磁場下で 77K まで冷却した試料におけるバリアントの割合 $f_{c \perp H}$ および $f_{a//[001]}$ はそれぞれ 42%および 60%となった。

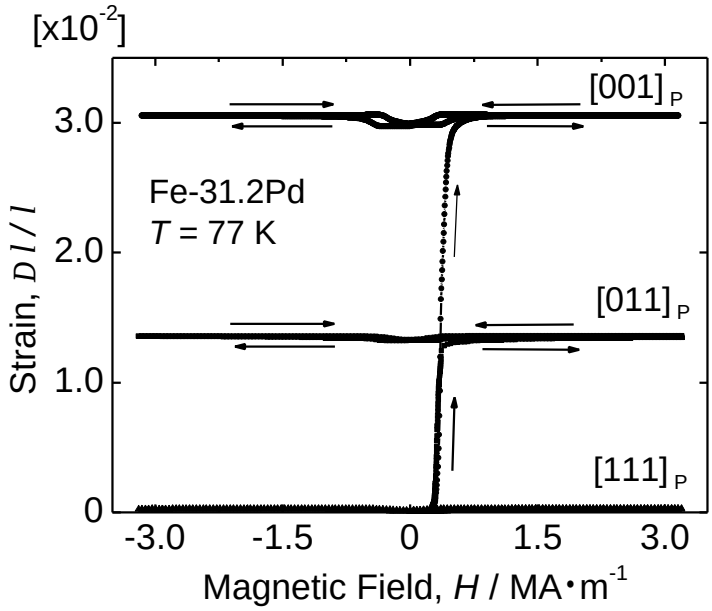

Fig. 4-4　Magnetic field-induced strain of an Fe-31.2at.%Pd single crystal measured at 77 K under the $[001]_P$, the $[011]_P$ and the $[111]_P$ fields.

3 種類のバリアントがそれぞれ理想的に等価に現れるとすれば、$f_{c\perp H}$ および $f_{a//[001]}$ は 1/3 および 2/3 となるが、実験値が理想値から外れるのは試料中の欠陥のためであると思われる。

無磁場下冷却によりマルテンサイト状態を得たので、次に磁場を印加しバリアント再配列に伴う磁場誘起歪を測定した。その結果を Fig. 4-4 に示す。比較のために$[001]_P$の結果も示す。磁場を$[011]_P$方向に印加した場合、約 0.3MA/m の磁場で歪が生じ始め、約 1MA/m の磁場で歪が飽和し、歪の飽和値は 1.4%である。磁場を除去しても$[001]_P$方向の場合と同様にほとんど歪は回復しない。わずかに回復したのは試料を抑えるために 0.3MPa 程度の応力を印加しているからであると考えられる。続いて磁場の極性を変えて印加しても、さらなる歪の増加は見られない。その後の磁場印加･除去に対して磁場誘起歪は同様の挙動を示す。磁場を$[111]_P$方向に印加した場合は 0.03%程度の歪が見られる。

得られた歪の値を用いて、磁場誘起歪が飽和した状態のバリアントの割合を式（4-2）および（4-3）を用いて求めた。ここで $\Delta l / l$ は磁場誘起歪と熱膨張による歪の合計である。その結果、磁場を$[011]_P$方向に印加した場合、$f_{c\perp H}$ は 42%から 86%へ変化した。これは一部のバリアント再配列が起こったが磁場下で最も結晶磁気異方性エネルギーが低いバリアントの割合が 100%には達しないことを示している。磁場を$[111]_P$方向に印加した場合、$f_{a//[001]}$ は 60%で変化しない。すなわち磁場を$[111]_P$方向に印加したときはバリアント再配列は起こらない。

4.3.2. バリアント再配列に及ぼす温度の影響

Fig. 4-5 に 200K まで無磁場下冷却を行ったのち、磁場を$[001]_P$方向に印加して測定した磁場誘起歪の結果を示す。比較のために第 3 章で述べた 77K で行った磁場誘起歪測定の結果も示した。200K において、0.15MA/m の印加磁場で歪が生じ始め、歪は 1.3%で飽和する。このときのバリアント割合を得られた磁場誘起歪、Fig. 4-2(a)の熱膨張曲線の 200K における歪および Fig. 3-4 の格子定数を用いて式(3-3)により $f_{a//H}$ 求めるとほぼ 100%となる。すなわち、200K において結晶磁気異方性エネルギーの最も低いバリアントへほぼ完全に再配列していることがわかった。完全に再配列しているにも拘らず 200K での歪が小さいのは、Fig. 2-4(b)に示すように軸比 *c*/*a* の値が 77K での *c*/*a* より大きいからである。

バリアント再配列に及ぼす温度の影響を調べるために、一定磁場下での磁場中冷却過程における歪測定を行った。その結果を Fig. 4-6 に示す。比較のために無磁場下での熱膨張測定の結果も示す。磁場中冷却過程における印加磁場強度は 3.2MA/m であり、Fig. 3-9 より磁化は十分飽和している。また第 2 章において式(2-8)により評価したとおり、磁場印加による変態点の移動は小さく磁場誘起マルテンサイト変態による歪の寄与はほとんど無い。バリアントの割合を計算する際に着目するバリアントは前述の無磁場下冷却後の磁場誘起歪測定と同様に最も結晶磁気異方性エネルギーが低いバリアントとした。歪の測定方法も同じ方法（Fig. 3-1）を採った。Fig. 4-6(a)より、磁場を$[001]_P$方向ならびに$[011]_P$方向に印加しながら冷却した場合、変態点近傍から伸びが生じ始め、77 K においてはそれぞれ 2.0%ならびに 1.4%の歪が生じる。一方、磁場を$[111]_P$方向に印加しながら冷却した場合、変態点近傍から縮みが生じ始め、77 K においては-0.58%

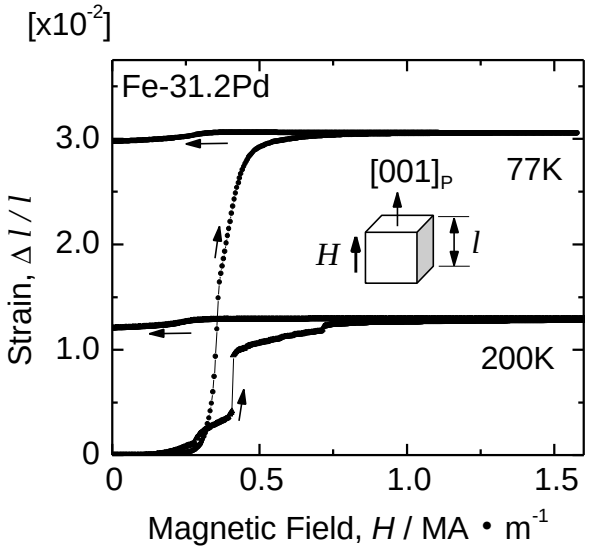

Fig.4-5　MFIS of an Fe-31.2at.%Pd single crystal at 77 and 200 K.

の歪が生じる。磁場中冷却過程に得られた歪および格子定数を用いて式(3-3)、 (4-2)および (4-3)からバリアントの割合を求めた。その結果を Fig. 4-7 に示す。磁場を$[001]_P$方向に印加した場合、 $f_{a//H}$ は 210 K 以下においてほぼ 100%で一定である。すなわち変態点から約 20K の間にすでに容易軸が磁場方向に配向していることを示している。一方、$[011]_P$方向に印加した場合、 $f_{c\perp H}$ は 210 K から 77 K までに 55%から 86%まで徐々に増加する。$[111]_P$方向に印加した場合、 $f_{a//[001]}$ は 210 K から 77 K までほぼ 60%で一定の値を取っている。この結果は、210K から 77K の温度範囲において、$[001]_P$方向の磁場下では完全なバリアント再配列が起こり、$[011]_P$方向の磁場下では部分的なバリアント再配列が起こり、$[111]_P$方向の磁場下ではバリアント再配列が起こらないことを示している。

磁場中冷却過程のバリアント再配列挙動を光学顕微鏡によっても観察した。その結果を Fig. 4-8 から Fig. 4-10 に示す。印加磁場強度は 1.2MA/m とした。したがって、試料の冷却中においては磁化は飽和している。試料はすべて母相で電解研磨したので、母相

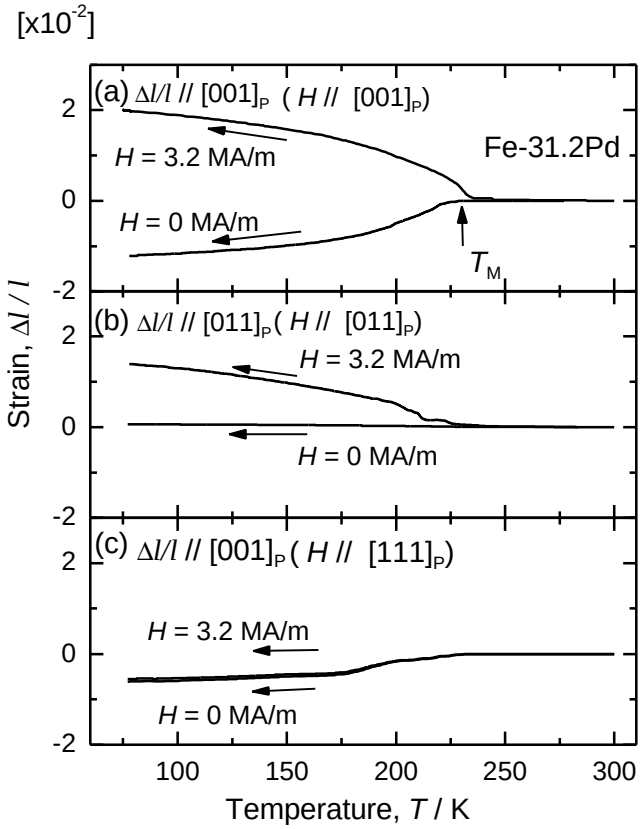

Fig. 4-6 Strains of an Fe-31.2at.%Pd single crystal in the zero-field-cooling process and in the field-cooling process of 3.2 MA/m applied along (a) $[001]_P$, (b) $[011]_P$ and (c) $[111]_P$.

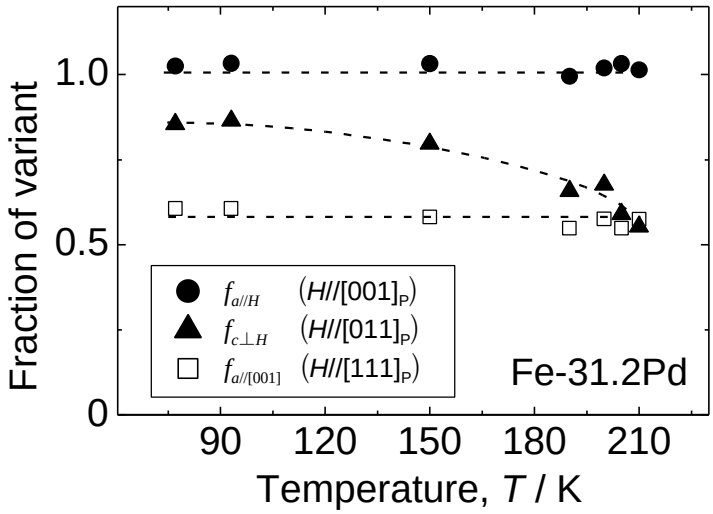

Fig. 4-7 Temperature dependence of the fraction of the variant, which lowers the magnetocrystalline anisotropy energy most under the $[001]_P$ field ($f_{a//H}$), the $[011]_P$ field ($f_{c\perp H}$) and the $[111]_P$ field ($f_{a//[001]}$).

の試料表面には表面起伏は見られない[Fig. 4-8a, Fig. 4-9a, Fig. 4-10a]。磁場を$[001]_P$方向に印加しながら冷却した場合、温度が T_M より低くなると一部表面起伏が見え始める[Fig. 4-8b]。さらに冷却していくと、一方の双晶のバンドの幅が広がっていき、他方のバンドの幅は狭くなっていく[Fig. 4-8c]。最終的にはほとんど表面起伏のコントラストが見られなくなる[Fig. 4-8d]。これは T_M 直下においてすでに磁場方向に磁化容易軸がほぼ配向することを示している。一方、磁場を$[011]_P$方向に印加しながら冷却した場合は、温度が T_M より低くなるとバンド状の表面起伏が現れる[Fig. 4-9b]。双晶界面が$\{101\}_M$であることと[4,5]、この双晶界面のトレースは Fig. 4-9a に示した方位から、$(101)_M$ または $(1\bar{1}0)$ に起因していることがわかる。さらに冷却していくと、一方のバンドの幅が徐々に狭くなり、もう一方のバンドの幅が広くなっていく[Fig. 4-9c]。すなわち、173K においては領域(A)と領域(B)の幅の比は 5：5 であるが、81K では 7：3 に変化する。最終的には表面起伏は消えずに残る[Fig. 4-9d]。これは、冷却に伴いバリアント再配列が起こるが完全ではなく途中で再配列が進行しなくなることを意味している。磁場を$[111]_P$方向に印加しながら冷却した場合も、温度が T_M 以下になると表面起伏が現れる[Fig. 4-10b]。この場合、現れうる双晶界面のトレースは 3 種類であり、ここでは全てのトレースが見られる。さらに冷却しても表面起伏のコントラストは強くなるが、バンドの幅に変化が見られない[Fig. 4-10c,d]。したがって、この場合は冷却に伴うバリアント再配列はほとんど起こっていないことがわかる。これらの結果は、磁場中冷却過程における磁場誘起歪測定の結果とよく一致している。

ただし、$[011]_P$方向の磁場下において、冷却中のバリアントの割合増加には磁場下で

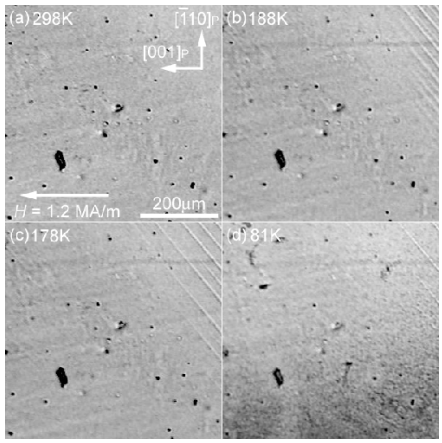

Fig. 4-8 A series of optical micrographs of an Fe-31.2at.%Pd single crystal taken in the field- cooling process under the magnetic field of 1.2 MA/m applied along $[001]_P$.

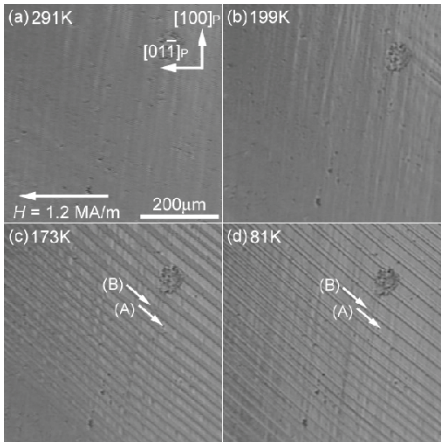

Fig. 4-9 A series of optical micrographs of an Fe-31.2at.%Pd single crystal taken in the field- cooling process under the magnetic field of 1.2 MA/m applied along $[011]_P$.

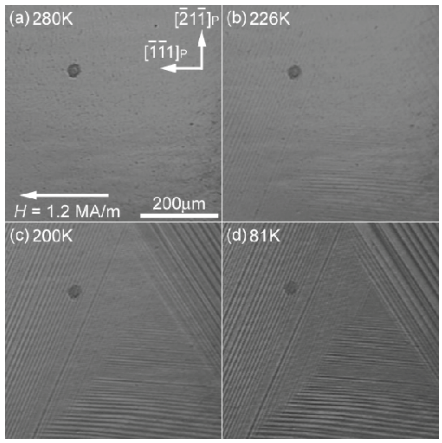

Fig. 4-10 A series of optical micrographs of an Fe-31.2at.%Pd single crystal taken in the field- cooling process under the magnetic field of 1.2 MA/m applied along $[111]_P$.

のバリアント再配列の時間依存性[6,7]の効果が影響している可能性がある。このことを明らかにするためには一定磁場下でのバリアントの割合の時間依存性を調べる必要があるが、今後の課題である。

4.4. 結論

Fe-31.2at.%Pd 単結晶のバリアント再配列に及ぼす磁場方向ならびに温度の影響を調べた結果、以下の結果を得た。

(1) 77K において磁場を$[001]_P$方向に印加した場合、最も結晶磁気異方性エネルギーを下げるバリアントへの再配列が完全に起こる。一方、$[011]_P$方向に印加した場合は最も結晶磁気異方性エネルギーを下げるバリアントへの再配列が部分的に起こる。$[111]_P$方向に印加した場合はバリアント再配列が起こらない。

(2) 磁場を$[001]_P$方向に印加した場合、77K だけでなく変態点直下の 200K においても最も結晶磁気異方性エネルギーを下げるバリアントへの再配列が完全に起こる。

(3) 210K から 77K まで磁場中冷却過程において歪測定を行った結果、$[001]_P$方向の磁場下では変態点から約 20K の間にすでに容易軸が磁場方向に配向し、完全にバリアント再配列が完了する。$[011]_P$方向の磁場下では、バリアント再配列が徐々に進行していくが途中で停止する。$[111]_P$方向の磁場下では、再配列は起こらない。これらの結果は光学顕微鏡観察の結果とよく一致する。

参考文献

[1] K. Ullakko, J. K. Huang, V. V. Kokorin and R. C. O'Handley, Scr. Mater., **36** (1997) 1133-1138.

[2] K. Ullakko, P. G. Yakovenko and V. G. Gavriljuk: Proc. SPIE Smart Structures and Materials 1996 San Diego, **2715** (1996) 42-50.

[3] K. Ullakko: J. Mater. Eng. Performance, **5(3)** (1996) 405-409.

[4] M. Sugiyama, R. Oshima and F. E. Fujita, Trans. JIM, **25** (1984) 585-592.

[5] M. Sugiyama, R. Oshima and F. E. Fujita: Trans. JIM, **27** (1986) 719-730.

[6] N. I. Glavatska and K. Ullakko: J. Magn. Magn. Mater., **218** (2000) 256-260.

[7] N. I. Glavatska, A. A. Rudenko and V. A. L'vov: J. Magn. Magn. Mater., **241** (2002) 287-291.

第 5 章　Fe_3Pt 単結晶の巨大磁場誘起歪

5.1. 緒言

前章まで Fe-31.2at.%Pd の単結晶ならびに多結晶の磁場下でのバリアント再配列を詳細に調べてきた。Pd を約 30at.%含む Fe-Pd 合金と同じく Fe_3Pt 規則合金も強磁性[1]かつ形状記憶効果[2]を示すことが知られている。しかしながら Fe_3Pt の磁場誘起歪の報告はこれまで全くなされていない。そこで本章では Fe_3Pt 単結晶における磁場誘起歪を詳細に調べることを目的とする。

5.2. 実験方法

単結晶試料は第 2 章で用いた Specimen F および I を使用した。多結晶試料はアーク溶解で作製したインゴットから切り出した。本章で用いた試料を Table5-1 に示す。Fe_3Pt 多結晶は柱状晶であり、Cu-Kα線を用いた X 線回折測定の結果、(100)面が多く配向していることがわかった（Fig. 5-1）。コラムの垂直断面の平均粒径は約 90μm である。

磁化測定は超伝導量子干渉磁束計（SQUID: Quantum Design 社製 MPMS XL）を用いて行った。歪測定は三端子容量法ならびに歪ゲージ法を用いて行った。磁場中での X 線回折測定は慶応大学の 2 軸型回折装置を用いて行い、そのとき線源として CuKαを用いた。X 線回折法にて回折反射強度の磁場依存性を測定したが、そのときの測定条件を Table 5-2 に示す。

Table 5-1　Single-crystalline specimens of Fe_3Pt

Specimen	Size	Measurement
Specimen F(S)	2.0mm ($[001]_P$)×2.4mm ($[110]_P$)×1.8mm ($[1\bar{1}0]_P$) (PP)	Magnetization, TE, MFIS
Specimen I(S)	0.5×3.0×3.0mm^3, All plane $\{100\}_P$ (PP)	X-ray diffraction,
Specimen M(P)	3.3×3.3×3.4mm^3 (PP)	X-ray diffraction, MFIS, MT

S: single-crystalline, P: polycrystalline, PP: parallelepiped, TE: thermal expansion, MFIS: magnetic field-induced strain , MT: Magnetization

Table 5-2 Measurement condition of the X-ray diffraction, which is done to obtain the magnetic field dependence of the intensity.

Field [T]		Slit [mm]	200 reflection		002 reflection	
			Incident X-ray	Measuring time	Incident X-ray	Measuring time
UP	0.0 ↓ 4.0	transverse (0.5/0.5/0.3/0.5)	40kV, 10mA	1sec	40kV, 300mA	1sec
DOWN	3.0 ↓ 0.0					

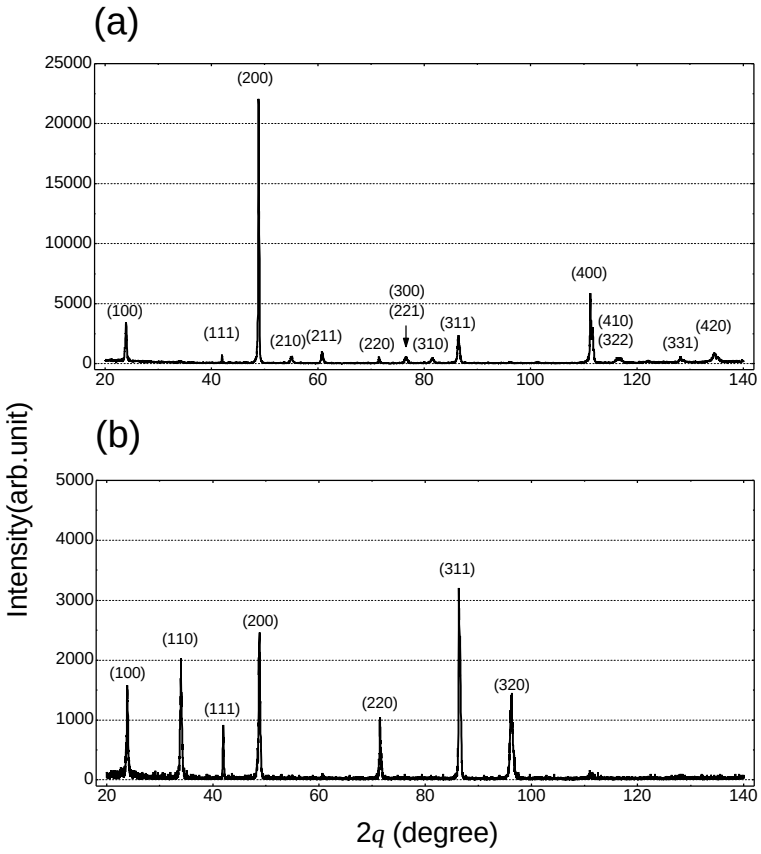

Fig. 5-1 X-ray diffraction profile of the polycrystalline Fe_3Pt: (a) cross-section and (b) side view of the columnar structure.

5.3. 実験結果および考察

マルテンサイト相の磁場誘起歪を以下のように測定した。まず無磁場下で試料を4.2Kまで冷却しマルテンサイト相を生成させた。その際に測定した熱膨張の結果をFig. 5-2(a)に示す。この図からわかるように試料は温度の低下とともに単調に伸び、このときの体積膨張係数は約-3x10^{-5}/Kである。この値はFig. 2-5においてX線回折法によって求めた値とよい一致を示す。マルテンサイト変態に伴って、試料はT_Mにおいて若干縮み、それから温度が低下するにつれて伸びる。得られた歪を用いて、$[001]_P$方向の磁場下において最も結晶磁気異方性エネルギーが低いバリアント、すなわち容易軸であるc軸（詳細は第7章で述べる）が$[001]_P$方向を向いているバリアントの割合f_cを次の式、

$$(1-f_c)a_T + f_c c_T = a_{300\mathrm{K}}(1+(\Delta l/l)) \qquad (5\text{-}1)$$

から計算した。ここでa_Tとc_Tは温度Tにおけるマルテンサイト相の格子定数、$a_{300\mathrm{K}}$は300Kにおける母相の格子定数、$(\Delta l/l)$は冷却開始時の温度T_0から温度Tまでの熱膨張

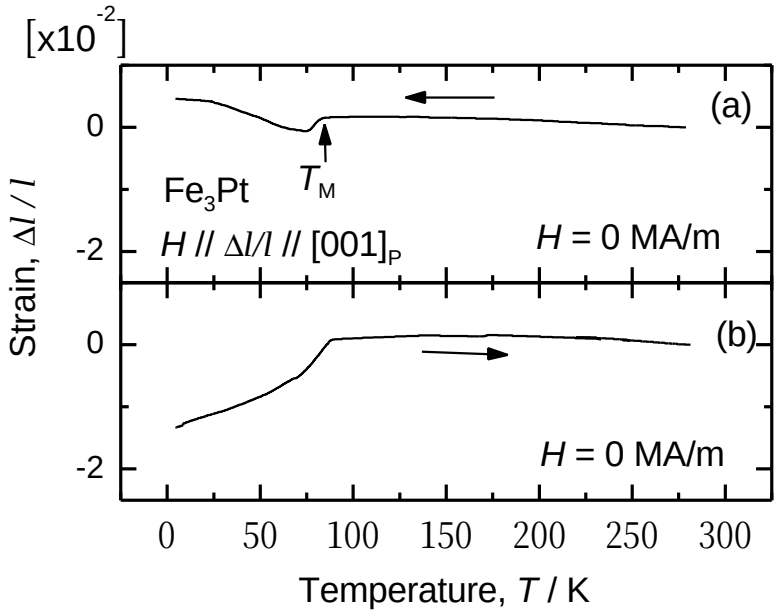

Fig. 5-2 Thermal expansion of an ordered Fe_3Pt (a) in the cooling process and (b) in the heating process without a magnetic field after a magnetic field-induced strain measurement.

による歪である。Fig. 5-2(a)の熱膨張と Fig. 2-5 の格子定数を用いて計算した f_c を Fig. 5-3 に点線で示す。f_c は温度の低下とともに減少し、4.2K では約 0.3 となる。この値は 3 つのバリアントが熱的に等価に誘起された場合に期待される値である 1/3 に近い。

4.2K においてマルチバリアントのマルテンサイト状態を得たので、$[001]_P$ 方向に磁場を印加して磁場誘起歪測定を行った。その結果を Fig. 5-4 に示す。"A"で示した磁場印加過程において、試料は約 0.3MA/m の磁場で収縮し始め、約 3.2MA/m の磁場で飽和する。その飽和値は-2.3%となる。この歪の値と格子定数を用いて、式（5-1）よりバリアント再配列後の f_c を計算した。その際、$(\Delta l/l)$ には温度 T における熱膨張による歪と磁場誘起歪の和を用いた。その結果、f_c の値は約 0.7 となる。この結果は Ni-Mn-Ga[3-6] や Fe-31.2at.%Pd において最も結晶磁気異方性エネルギーを下げるバリアントの割合が 1 になるのと異なる結果である。また特徴的なことは、磁場除去過程("B")において、試料が 0.8MA/m の磁場で伸び始め、完全に磁場を除去すると 0.6%の歪が回復することである。この回復歪は続く磁場印加過程ならびに除去過程（"C"、"D"、"E"、"F"）においても繰り返し見られる。このように大きな回復歪は Ni-Mn-Ga ならびに Fe-Pd においては観察されない。この可逆的な約 0.6%の磁場誘起歪はバリアント再配列によるものと考えられ、その歪の大きさはこれまで超磁歪材料として知られている Terfenol-D（$Tb_{1-x}Dy_xFe_2$）の磁歪[7-10]の約 3 倍である。

Fe_3Pt の磁場によるバリアント再配列を X 線回折法によっても確認した。その結果を Fig. 5-5 に示す。磁場は$[001]_P$ 方向に印加し、試料は 002_M 反射ベクトル（M はマルテンイト相を意味する）と磁場方向が直交するように設置した。まず 14K まで無磁場下で冷却し、その後磁場を印加し 002_M 反射および 200_M 反射の強度を記録した。その結果、0.4MA/m の磁場下で 002_M 反射強度は大きく減少し、磁場を除去すると強度が若干回復する。このとき、磁場誘起マルテンサイト変態のためのピークシフトやピーク分離は見られない。これらの結果より、磁場によりバリアントが再配列していることは明らかである。すなわち、磁場下での 002_M 反射強度の減少は、$f_{c//\Delta k}$（c 軸が散乱ベクトルと平行なバリアントの割合）が減少していることを意味し、002_M 反射強度の回復は $f_{c//\Delta k}$ が回復していることを意味する。以上の結果は磁場誘起歪測定の結果とよく一致することがわかる。

磁場誘起歪測定後、試料を無磁場下で室温まで加熱した。そのときの熱膨張測定の結果を Fig. 5-2(b)に示す。試料は加熱とともに徐々に伸びる。この過程において、f_c はほぼ一定値を取る（Fig. 5-3 の実線）。この結果は、Fig. 5-2(b)に示す熱膨張がバリアントの再配列によるものではなく、主に格子定数の温度依存性によるものであること示している。

磁場誘起歪と磁化過程の関係を調べるために磁化曲線を測定した。その結果を Fig. 5-6 に示す。磁化曲線は 4.2K で測定した。Fig. 5-6"A"に見られるように、0.5MA/m の磁場で磁化の跳びが見られる。この跳びは、磁化過程においてバリアント再配列が起

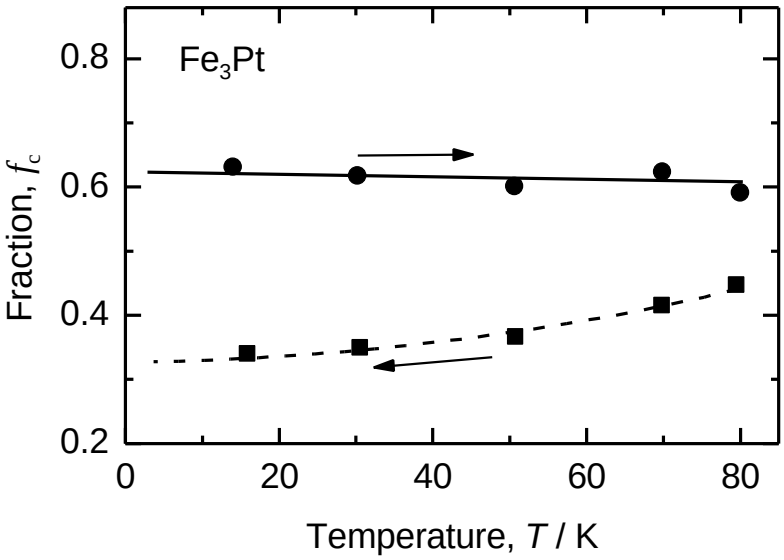

Fig. 5-3 Temperature dependence of the fraction of the variants whose *c* axis lies along $[001]_P$ in the zero-field-cooling process (broken line) and the zero-field-heating process (solid line). Lines are guides for eyes.

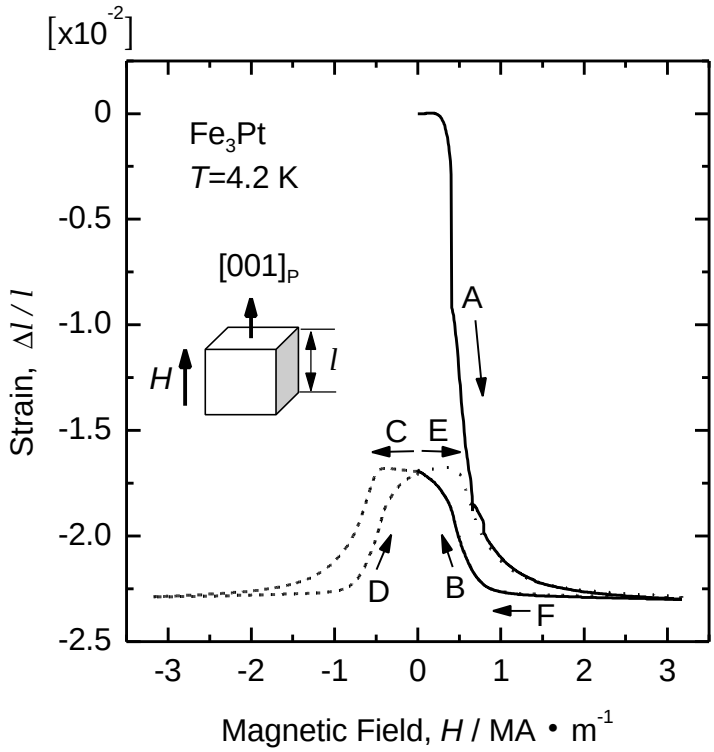

Fig. 5-4 Magnetic field-induced strain of the martensite at 4.2 K. The field was applied and removed in the sequence of A-B-C-D-E-F. The starting point of curve "A" corresponds to the final point of Fig. 5-2 (a), and the final point of curve "F" corresponds to the starting point of Fig. 5-2(b).

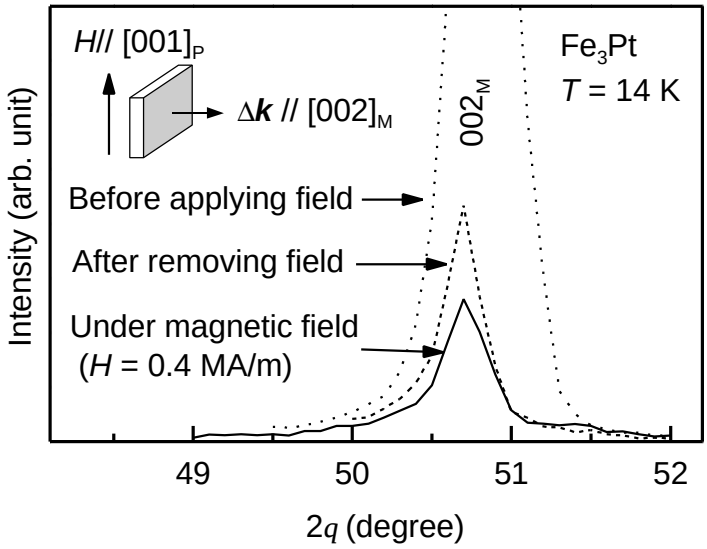

Fig. 5-5 The change of the intensity of the 002_M reflection by the magnetic field. This change in intensity is due to the rearrangement of martensite variants.

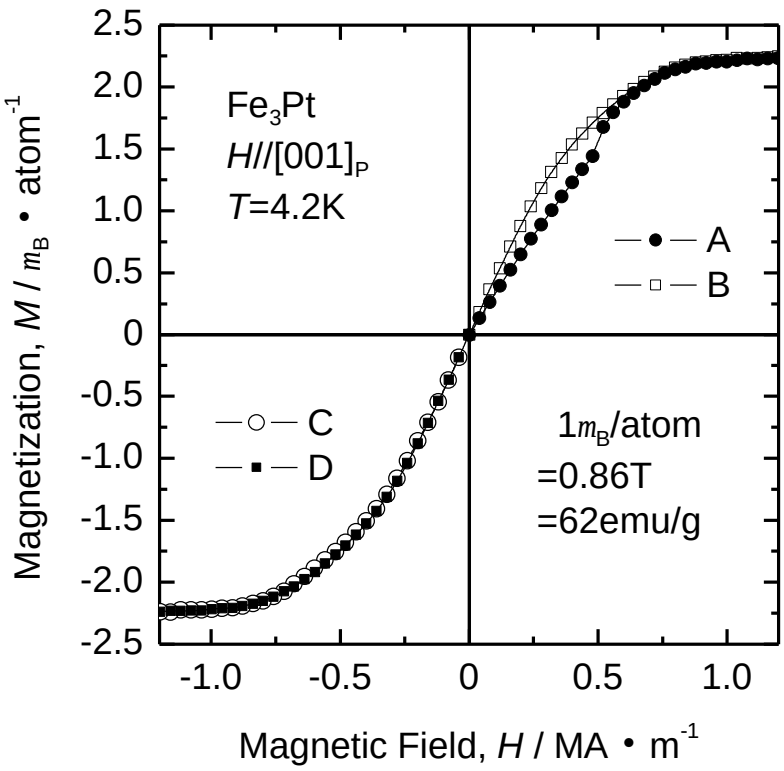

Fig. 5-6 Magnetization curve under the magnetic field applied along $[001]_P$ at 4.2 K. The field was applied and removed in the sequence of A-B-C-D. The sequence of C-D corresponds to the magnetization process where the recoverable rearrangement of variants occurs.

こり磁化容易軸の方向が急激に変化したために生じたものであり、Fe-31.2at.%Pd ならびに Ni-Mn-Ga においても観察される[5,6,11-14]。このような跳びは磁場除去過程"B"では見られない。また曲線"A"と"B"との間にヒステリシスが見られる。この面積はバリアント再配列のために散逸するエネルギーに対応し、その値は約 100kJ/m^3 である。この値は、第 1 象限の磁化曲線と第 7 章で後述する容易軸方向ならびに困難軸方向の磁化曲線とを比較すると、ほぼ 44%のバリアント再配列に伴う散逸エネルギーであると考えられる。したがって 100%のバリアント再配列が生じたならば約 230kJ/m^3 となると考えられる。また、曲線"C"と"D"との間にもわずかにヒステリシスが見られる。このヒステリシスは磁場誘起歪の回復過程（Fig. 5-6 "C"、"D"）と対応している。ヒステリシスの面積を求めると約 10kJ/m^3 であることがわかった。曲線"A"と"B"と同様に曲線"C"と"D"と容易軸方向ならびに困難軸方向の磁化曲線とを比較すると約 10%のバリアントが磁場印加ならびに除去過程においてそれぞれ再配列することがわかる。したがって 100%の可逆的な再配列が起きれば 1 サイクルの間の散逸エネルギーは約 100kJ/m^3 となると考えられ、可逆的でない曲線"A"と"B"の場合と比較して小さな値となる。Fig. 5-6 "E"、"F"に対応する磁化曲線は Fig. 5-6 "C"、"D"に対応する磁化曲線と同様であるが、図の煩雑さを避けるために省略した。

単結晶との比較のために Fe_3Pt 多結晶において磁場誘起歪測定を行った。Fig. 5-7 に Fe_3Pt 多結晶の無磁場下冷却後の磁場誘起歪を示す。測定においては、まず 6K まで無磁場下で冷却しマルテンサイト変態を起こさせた後、コラムに平行に磁場を印加した。その結果、１回目の磁場印加過程で、磁場印加とともに急激に縮み、約 1.6 MA/m で飽和する。その飽和値は-1.2×10^{-4} である。この縮みには、通常の磁歪も含まれており、その値は単結晶の場合と比較して非常に小さい。すなわちバリアント再配列はほとんど起こっていないと考えられる。特定の方位に配向させた Ni-Mn-Ga 多結晶[15]ならびに Fe-Pd 多結晶[16]においても磁場誘起歪が測定されているが、歪の値は単結晶と比較して非常に小さな値である。また、Fig. 5-7 (1.)の磁場除去過程では 1.4 MA/m から 0 MA/m までで 0.65×10^{-4} の歪が回復する。この回復歪はその後の磁場印加除去過程においても見られるが、単結晶よりかなり小さな値となっており、バリアント再配列はほとんど起こっていないと考えられる。Fig. 5-8 にコラム方向の 5K における磁化曲線を示す。磁化曲線にはヒステリシスはほとんど見られない。これはバリアント再配列がほとんど起こっていないことを示しており、磁場誘起歪測定の結果とよく一致する。磁場下でバリアント再配列が起こらないのは、粒界による拘束のためであると考えられる。

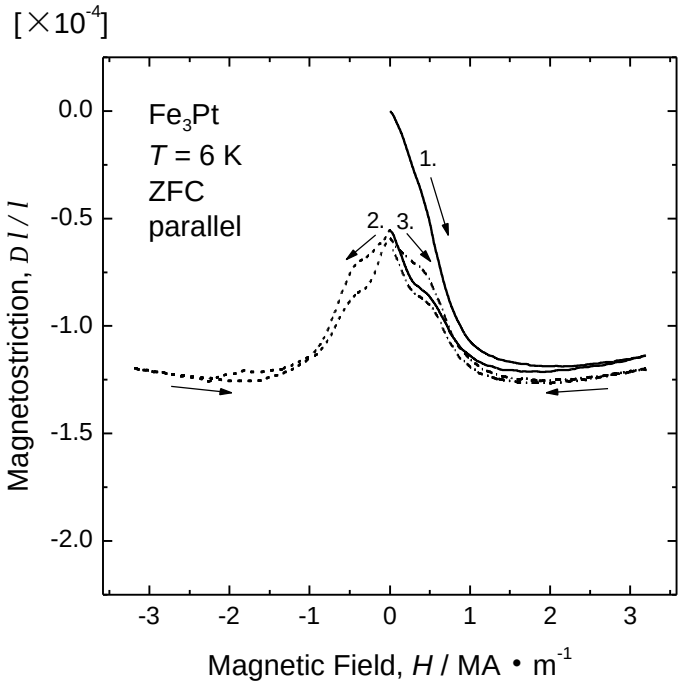

Fig. 5-7 Magnetic field-induced strain of an Fe_3Pt polycrystalline specimen under the magnetic field applied parallel to the columnar direction after zero-field-cooling process.

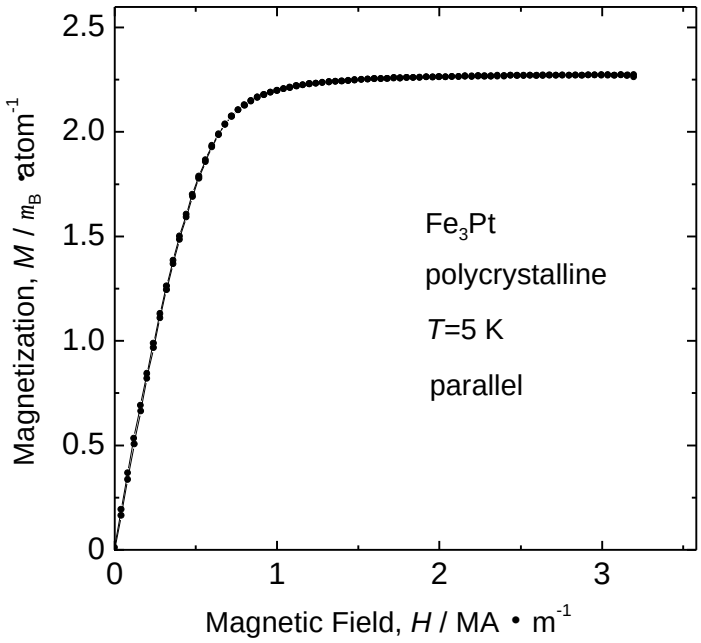

Fig. 5-8 Magnetization curve of an Fe_3Pt polycrystalline specimen at 5 K under the magnetic field parallel to the magnetic field.

5.4. 結論

長範囲規則度が約 0.8 になるように熱処理を施した Fe_3Pt 単結晶の 4.2K における磁場誘起歪を詳細に調べ、次のような結果を得た。

(1) 無磁場下で 4.2K まで冷却した後、磁場を$[001]_P$方向に印加すると収縮を示す。歪が飽和したときの磁場下で最も結晶磁気異方性エネルギーが低いバリアントの割合は約 70%である。

(2) 磁場の印加・除去の繰り返すと、約 0.6%の可逆的な磁場誘起歪が得られる。

(3) 4.2K において$[001]_P$方向に磁場を印加して得られる磁化曲線において、バリアント再配列に伴うヒステリシスが見られる。これはバリアント再配列により散逸したエネルギーであり、その値は約 100kJ/m^3であった。可逆的なバリアント再配列による散逸エネルギーは 10kJ/m^3である。

参考文献

[1] T. Sasaki and S. Chikazumi: J. Phys. Soc. Jpn., **46** (1979) 1732-1739.

[2] R. Oshima, S. Sugimoto, M. Sugiyama, T. Hamada and F. E. Fujita: Trans. JIM, **26** (1985) 523-524.

[3] S. J. Murray, M. Marioni, S. M. Allen, R. C. O'Handley and T. A. Lograsso, Appl. Phys. Lett., **77** (2000) 886-888.

[4] A. Sozinov, A. A. Likhachev, N. Lanska and K. Ullakko: Appl. Phys. Lett., **80** (2002) 1746-1748.

[5] O. Heczko, N. Lanska, O. Soderberg and K. Ullakko: J. Magn. Magn. Mater., **242-245** (2002) 1446-1449.

[6] O. Heczko, L. Straka: J. Appl. Phys., **94** (2003) 7139-7143.

[7] A. E. Clark, H. S. Belson: Phys. Rev. B, **5** (1972) 3642-3644.

[8] A. E. Clark, J. E. Cullen, O. D. McMasters and E. B. Callen: Am. Inst. Phys. Conf. Proc., **29** (1976) 192-193.

[9] A. E. Clark, J. P. Teter and O. D. McMasters: J. Appl. Phys., **63** (1988) 3910-3912.

[10] X. Zhao, G. Wu, J. Wang, K. Jia and W. Zhan: J. Appl. Phys., **79** (1996) 6225-6227.

[11] A. A. Likhachev and K. Ullakko: Phys. Lett. A, **275** (2000) 142-151.

[12] O. Heczko, K. Jurek and K. Ullakko: J. Magn. Magn. Mater., **226-230** (2001) 996-998.

[13] O. Heczko, L. Straka, N. Lanska, K. Ullakka and J. Enkovaara: J. Appl. Phys., **91** (2002) 8228-8230.

[14] V. D. Bichelnikov and S. I. Bosko: J. Magn. Magn. Mater., **258-259** (2003) 497-499.

[15] K. Ullakko, Y. Ezer, A. Sozinov, G. Kimmel, P. Yakovenko and V. K. Lindroos: Scr. Mater., **44** (2001) 475-480.

[16] H. Y. Yasuda, N. Komoto, M. Ueda and Y. Umakoshi: Sci. Tech. Adv. Mater., **3** (2002) 165-169.

第 6 章　Fe_3Pt 単結晶のバリアント再配列に及ぼす磁場方向ならびに温度の影響

6.1. 緒言

本章においては、Fe_3Pt 単結晶のバリアント再配列に及ぼす磁場方向の影響ならびに温度の影響を調べる。また、前章において、Fe_3Pt は約 0.6%もの特徴的な可逆磁場誘起歪を示すことがわかった。この可逆歪は超磁歪材料 Terfenol-D の磁歪[1-4]の約 3 倍である。そこで、この可逆的なバリアント再配列に及ぼす磁場方向の影響ならびに温度の影響についても調べる。

6.2. 実験方法

試料には第 5 章において用いた試料（Specimen F および G）を用いた。本章において使用した試料を Table 6-1 に示す。

歪測定は共和電業製歪ゲージ（KFL-02）を用いて歪ゲージ法により行った。その際の磁場方向と歪測定方向を Fig. 6-1 に示す。磁場は$[001]_P$、$[011]_P$、$[111]_P$ 方向に印加したが歪は全て$<001>_P$ 方向に測定した。

6.3. 実験結果および考察

6.3.1. バリアント再配列に及ぼす磁場方向の影響

まず、マルテンサイト状態を得るために無磁場下で冷却した。そのとき冷却により導入されるマルテンサイトバリアントの割合を評価した結果を Fig. 6-2 に示す。比較のために第 5 章で得られた$[001]_P$ 方向の結果も示した。いずれの場合においても、冷却過程において、T_M 近傍から膨張あるいは収縮し始める。歪量は、第 3 章と同様に

$$\Delta l / l = (l_T - l_0) / l_0 \qquad (6\text{-}1)$$

の式によって計算した。その結果、4.2K において、Specimen F および Specimen G は、それぞれ 0.49%、0.29%の収縮を示すことがわかった。得られた歪と格子定数を用いることによりバリアントの割合を計算することができる。本章においてはいずれの磁場印加方向に対しても歪を<001>$_P$ 方向に測定したので、<001>$_P$ 方向に c 軸を有するバリアントの割合 f_c を評価した。したがって磁場を[011]方向に印加する場合は、結晶磁気異方性エネルギーが最も低いバリアントの割合は 1-f_c となる。各バリアントの割合は式(5-1)から計算した。その結果、Fig. 6-2(b)、(c)において無磁場下で 4.2K まで冷却した試料における結晶磁気異方性エネルギーが最も低いバリアントの割合はそれぞれ 51%および 47%となった。3 種類のバリアントがそれぞれ理想的に等価に現れるとすれば、結晶磁

Table 6-1 Single-crystalline specimens of Fe_3Pt

Specimen	Size	Measurement
Specimen F	2.0mm ($[001]_P$) × 2.4mm ($[110]_P$) × 1.8mm ($[1\bar{1}0]_P$) (PP)	TE, MFIS
Specimen G	2.0mm ($[111]_P$) × 2.2mm ($[1\bar{1}0]_P$) × 2.2mm ($[11\bar{2}]_P$) (PP)	TE, MFIS

PP: parallelepiped, TE: thermal expansion, MFIS: magnetic field-induced strain,

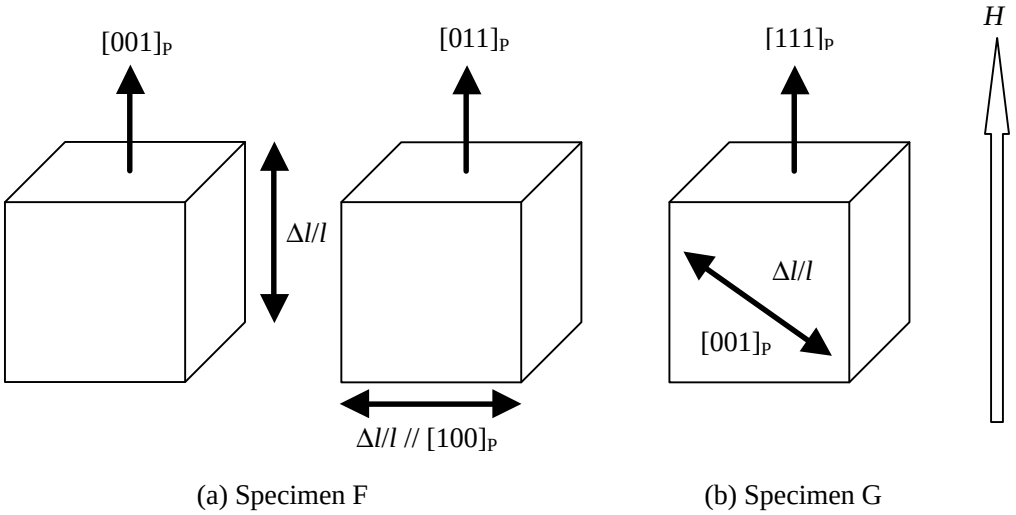

Fig. 6-1 Illustration of specimens for magnetic field-induced strain measurement. The directions of the applied magnetic field and the strain measurement are shown.

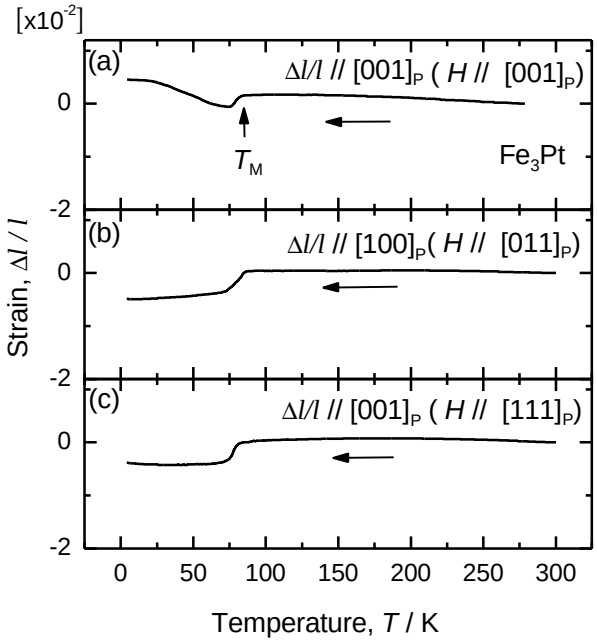

Fig. 6-2　Strains due to thermal expansion of an Fe_3Pt single crystal measured before the magnetic field-induced strain measurement under (a) the $[001]_P$ field, (b) the $[011]_P$ field and (c) the $[111]_P$ field.

気異方性エネルギーが最も低いバリアントの割合は 1/3 となるが、実験値が理想値から外れるのは試料中の欠陥のためであると思われる。

無磁場下冷却によりマルテンサイト状態を得たので、次に磁場を印加しバリアント再配列に伴う磁場誘起歪を測定した。その結果を Fig. 6-3 に示す。比較のために$[001]_P$の結果も示す。磁場を$[011]_P$方向に印加した場合、約 0.3MA/m の磁場で伸びが生じ始め、約 3.2MA/m の磁場で歪が飽和し、歪の飽和値は 0.96%である。磁場を除去すると約 0.2%の歪が回復する。この回復歪は、その後の磁場印加ならびに除去過程においても見られる。磁場を$[111]_P$方向に印加した場合は-0.005%程度の歪が見られる。

得られた歪の値を用いて、磁場誘起歪が飽和した状態の結晶磁気異方性エネルギーが最も低いバリアントの割合を式（5-1）を用いて求めた。ここで $\Delta l / l$ は磁場誘起歪と熱膨張による歪の合計である。その結果、磁場を$[011]_P$ 方向に印加した場合、 f_c は 51%から 66%へ変化した。これは一部のバリアント再配列が起こったが磁場下で最も結晶磁気異方性エネルギーが低いバリアントの割合が 100%には達しないことを示している。磁場を$[111]_P$方向に印加した場合、その割合は 47%のまま変化していない。すなわち磁場を$[111]_P$方向に印加したときはバリアント再配列は起こらない。

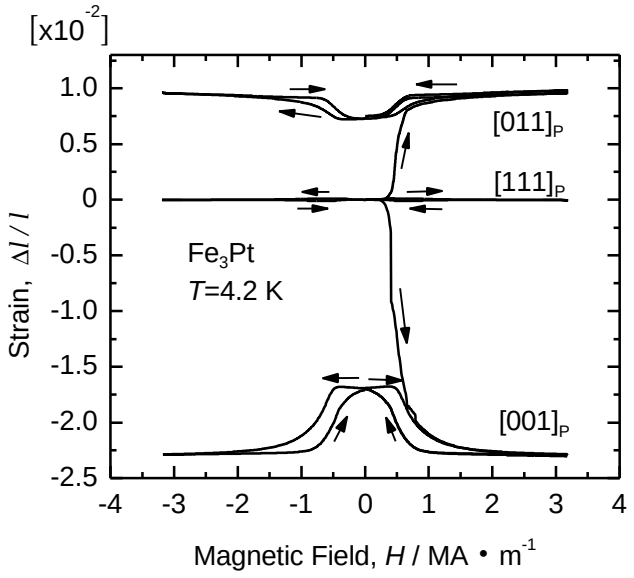

Fig. 6-3　Magnetic field-induced strain of an Fe_3Pt single crystal measured at 77 K under the $[001]_P$, the $[011]_P$ and the $[111]_P$ fields.

6.3.2. バリアント再配列に及ぼす温度の影響

バリアント再配列に及ぼす温度の影響を調べるために、一定磁場下での磁場中冷却過程（FC）における歪測定を行った。その結果を Fig. 6-4 に示す。比較のために無磁場下冷却過程（ZFC）における熱膨張測定の結果も示す。FC における印加磁場強度は 3.2MA/m であり、Fig. 5-6 より磁化は十分飽和している。また第 2 章において式(2-8)により評価したとおり、磁場印加による変態点の移動は小さく磁場誘起マルテンサイト変態による歪の寄与はほとんど無い。また ZFC と FC の曲線を比較すると、変態点より高温において両者の歪に差が見られる。これは母相の磁歪のためである。Fig. 6-4 から得られる歪からバリアントの割合を計算する際に着目するバリアントは前述の ZFC 後の磁場誘起歪測定と同様に c 軸が$<001>_P$方向を向いているバリアントとした。歪の測定方法も同じ方法（Fig. 6-1）を採った。Fig. 6-4(a)ならびに(c)より、磁場を$[001]_P$方向ならびに$[111]_P$方向に印加しながら冷却した場合、変態点近傍から縮みが生じ始め、4.2 K においてはそれぞれ-1.9%ならびに-0.31%の歪が生じる。一方、Fig. 6-4(b)の磁場を$[011]_P$方向に印加しながら冷却した場合は、変態点近傍から伸びが生じ始め、4.2 K において 0.71%の歪が生じる。

FC において得られた歪および格子定数を用いて式(5-1)からバリアントの割合を求めた。その結果を Fig. 6-5 から 6-7 に示す。磁場を$[001]_P$方向に印加した場合、f_c は 77 K から冷却するにつれて徐々に増加し 4.2K で 75%となる。FC における f_c と ZFC における f_c との間には有意な差が認められ、FC において磁場によりバリアントが再配列していることがわかる。$[011]_P$方向に印加した場合は、$1-f_c$ は 77 K から冷却するにつれ

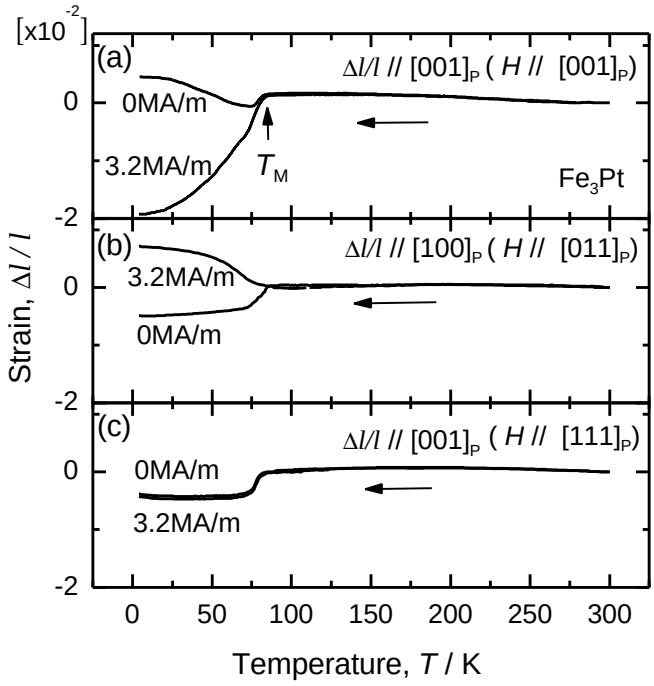

Fig. 6-4 Strains of an Fe_3Pt single crystal in the zero-field-cooling process and in the field-cooling process of 3.2 MA/m applied along (a) $[001]_P$, (b) $[011]_P$ and (c) $[111]_P$.

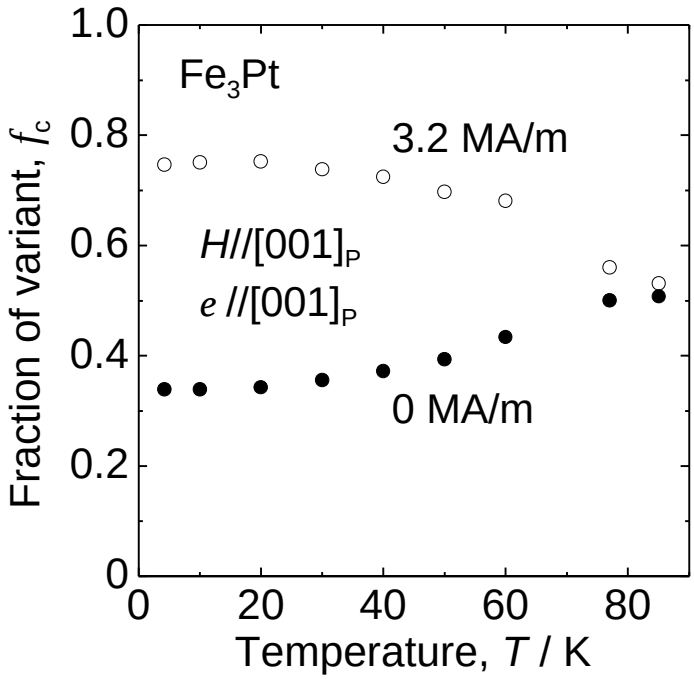

Fig. 6-5 Temperature dependence of the fraction of variant which lowers the magnetocrystalline anisotropy energy most under the $[001]_P$ field, f_c, in the field-cooling process and in the zero-field-cooling process.

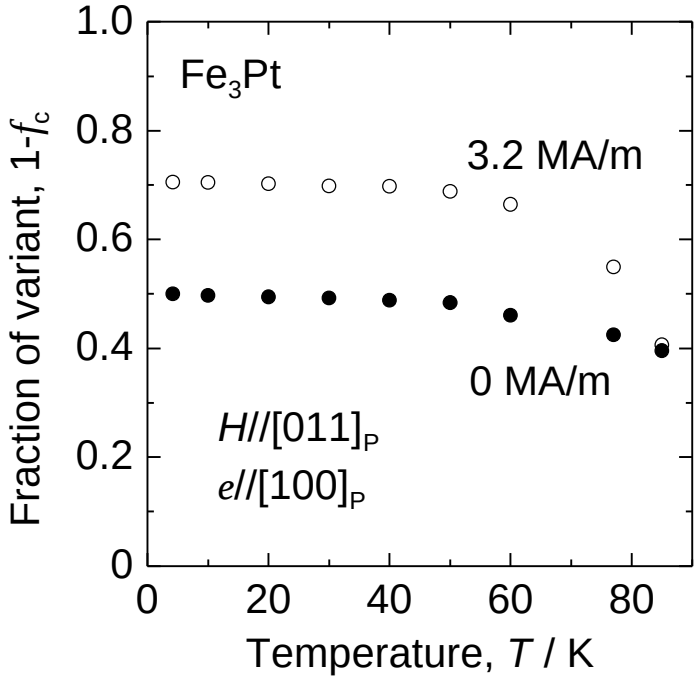

Fig. 6-6 Temperature dependence of the fraction of variant which lowers the magnetocrystalline anisotropy energy most under the $[011]_P$ field, $1\text{-}f_c$, in the field-cooling process and in the zero-field-cooling process.

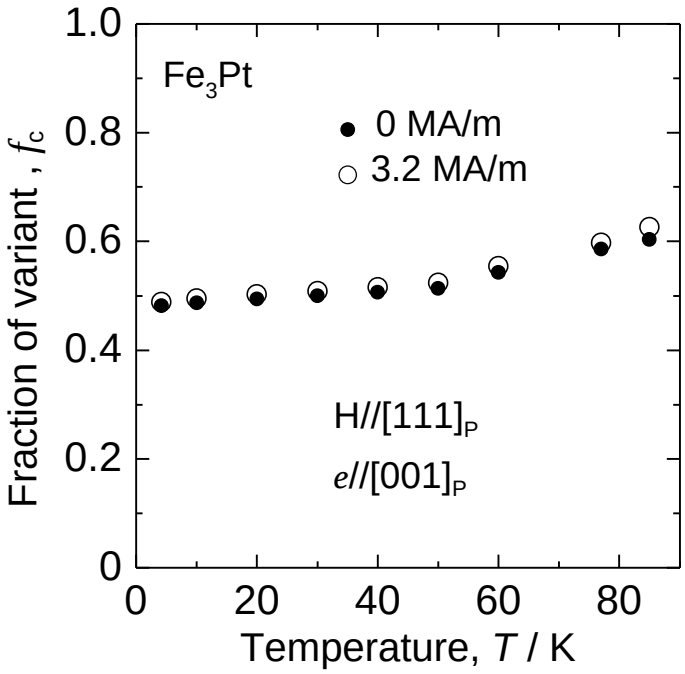

Fig. 6-7 Temperature dependence of the fraction of variant which lowers the magnetocrystalline anisotropy energy most under the $[111]_P$ field, f_c, in the field-cooling process and in the zero-field-cooling process.

て徐々に増加し 4.2K で 70%となる。この場合も FC における $1-f_c$ と ZFC における $1-f_c$ との間には有意な差が認められ、FC において磁場によりバリアントが再配列していることがわかる。一方、$[111]_P$ 方向に印加した場合、f_c は 77 K から冷却するにつれて変化するが FC における f_c と ZFC における f_c とがほぼ等しい値を取っている。この結果は、$[111]_P$ 方向の磁場下によるバリアント再配列が起こらないことを示している。

6.3.3. 可逆的なバリアント再配列に及ぼす磁場印加方向ならびに温度の影響

第 5 章において 4.2K における可逆的な磁場誘起歪の発現を示した。この可逆歪に及ぼす磁場印加方向ならびに温度の影響を調査した。すなわち磁場を$[001]_P$、$[011]_P$ ならびに$[111]_P$ 方向に印加したときの可逆磁場誘起歪の温度依存性を測定した。その結果を Fig. 6-8 から 6-10 に示す。測定はそれぞれ 4.2K から 77K までの各温度にて行った。これらの測定から、可逆歪には明確な温度依存性が存在することがわかる。そこで、磁場が 3.2MA/m のときの可逆歪の絶対値を温度に対してプロットした。その結果を Fig.6-11(a)(b)(c)にそれぞれ示す。磁場を$[001]_P$ ならびに$[011]_P$ 方向に印加した場合は 20K ならびに 50K で最大可逆歪が得られ、その値は 1%ならびに 0.6%に達する。一方、磁

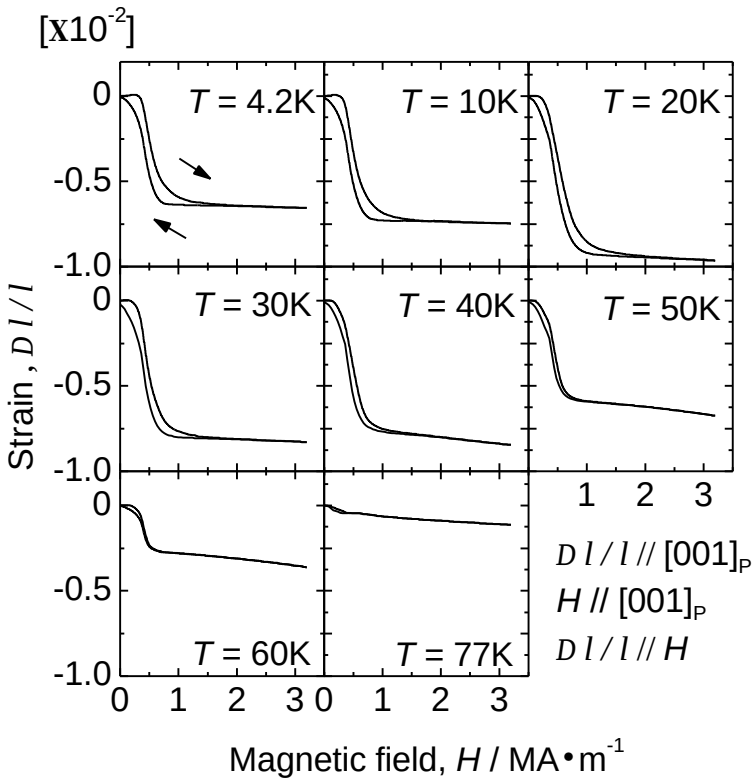

Fig. 6-8 Temperature dependence of the recoverable strain of an Fe_3Pt single crystal under the $[001]_P$ field.

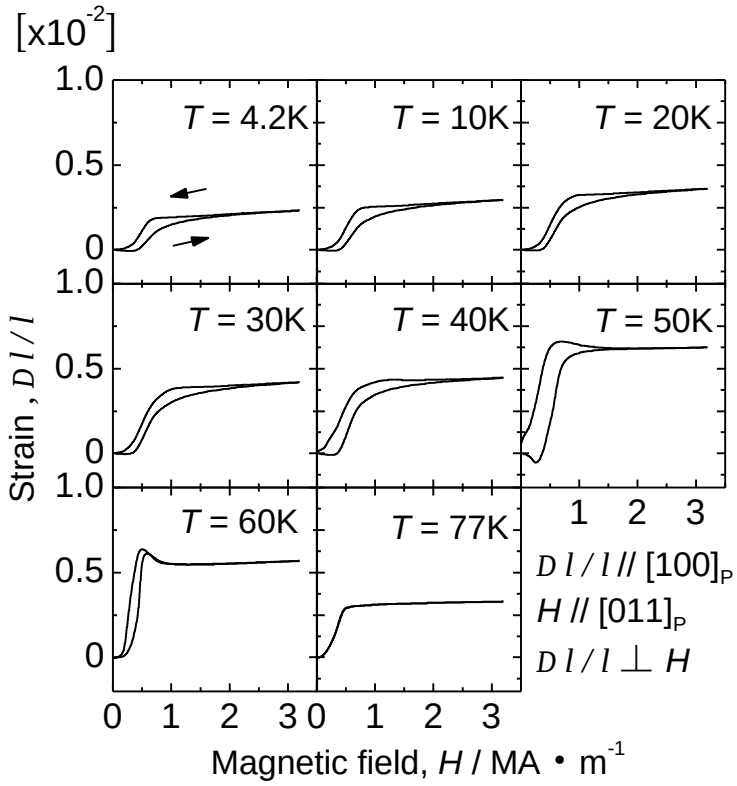

Fig. 6-9 Temperature dependence of the recoverable strain of an Fe_3Pt single crystal under the $[011]_P$ field. The strain was measured along $[001]_P$.

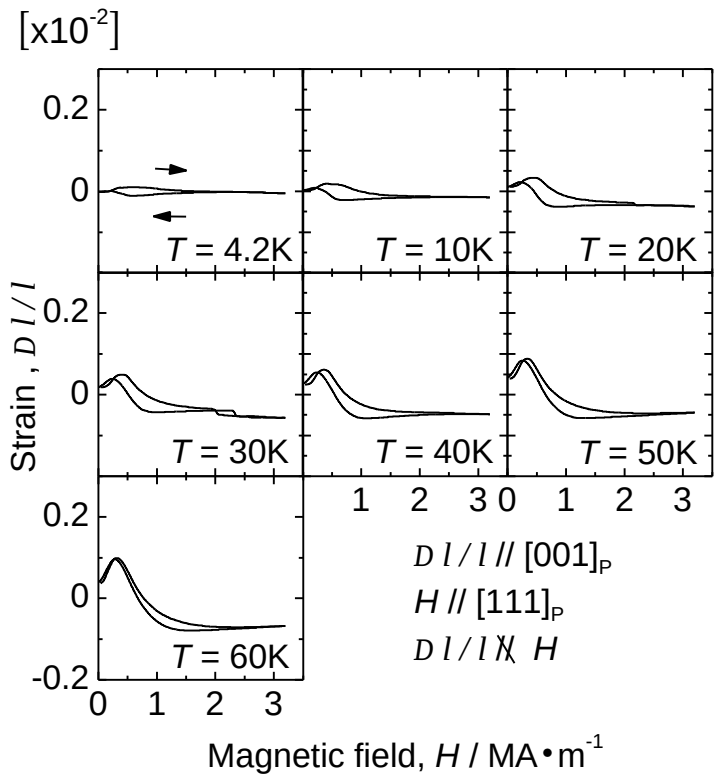

Fig. 6-10 Temperature dependence of the recoverable strain of an Fe_3Pt single crystal under the $[111]_P$ field. The strain was measured along $[001]_P$.

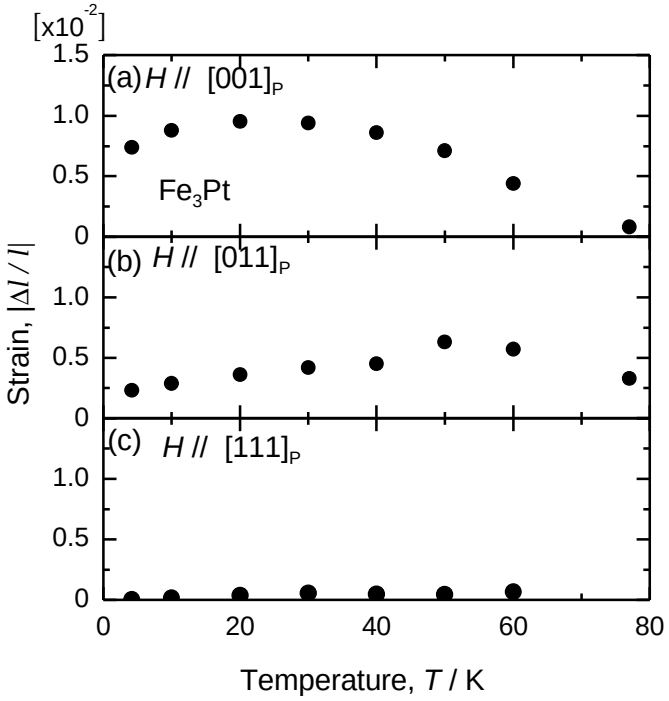

Fig. 6-11　Temperature dependence of the saturation value of the recoverable strain of an Fe_3Pt single crystal under the magnetic field at 3.2MA/m applied along (a) $[001]_P$, (b) $[011]_P$ and (c) $[111]_P$.

場を$[111]_P$方向に印加した場合は$[001]_P$方向ならびに$[011]_P$方向と比較して歪が非常に小さい。可逆歪の絶対値は温度が低下するにつれてわずかに増加する。これは通常の磁歪のために双晶界面に応力が働いたためである可能性が考えられ、本質的に歪は生じないと考えられる。これらの歪の値と格子定数を用いて、$[001]_P$、 $[011]_P$ ならびに$[111]_P$方向に 3.2MA/m の磁場を印加したときのバリアントの存在割合を調べた。ここで、c軸が歪測定方向である$[001]_P$方向に向いているバリアント f_c に着目し、その値を式(5-1)を用いて計算した。その結果得られた磁場下で結晶磁気異方性エネルギーが最も低いバリアントの割合 f_P を Fig. 6-12、6-13 ならびに 6-14 にそれぞれ示す。Fig. 6-12、6-13、6-14 において f_P は、それぞれ f_c、1-f_c、 f_c である。この図から配向量の最大値は $[001]_P$方向の磁場では 30K の 71%、$[011]_P$方向の磁場では 50K の 68%であることがわかる。またバリアント回復量の最大値はそれぞれ 30K の 18%ならびに 60K の 15%である。一方、$[111]_P$方向の磁場では 50%から 60%程度配向しているが、この配向量は無磁場下での熱膨張から得られる配向量とほぼ等しい。またバリアント回復量は非常に少ない。これらのことから$[111]_P$方向の磁場下では本質的に磁場下でバリアント再配列が起こらないと考えられる。

ZFC 後に$[001]_P$方向に磁場印加して得られた f_P と FC により得られた f_P とを Fig. 6-15

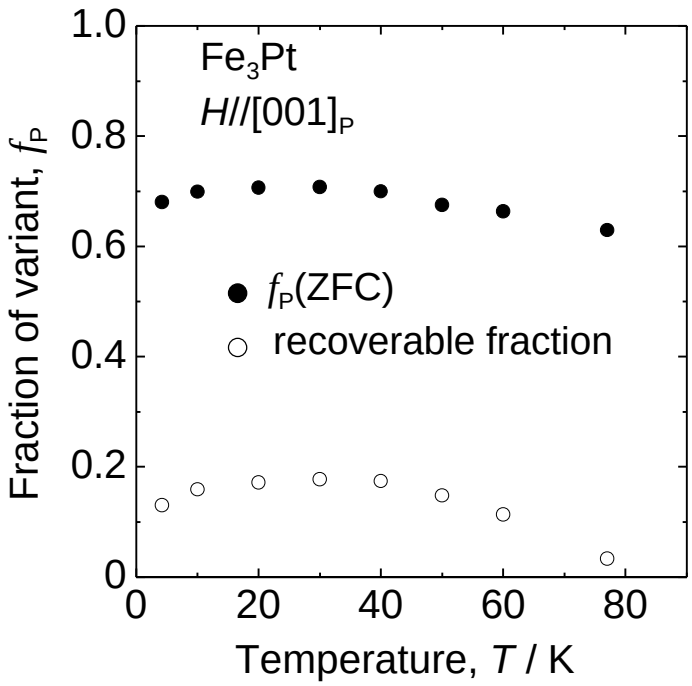

Fig. 6-12 Temperature dependence of the fraction of variant which has the lowest magnetocrystalline anisotropy energy under the $[001]_P$ field（3.2MA/m）after zero-field-cooling, f_P, and the fraction of variant which contributes the recoverable magnetic field-induced strain.

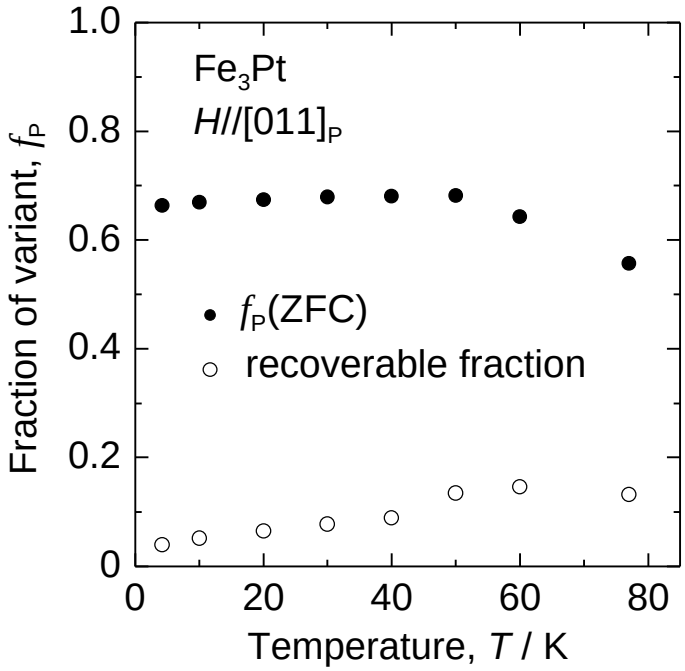

Fig. 6-13 Temperature dependence of the fraction of variant which has the lowest magnetocrystalline anisotropy energy under the $[011]_P$ field（3.2MA/m）after zero-field-cooling, f_P, and the fraction of variant which contributes the recoverable magnetic field-induced strain.

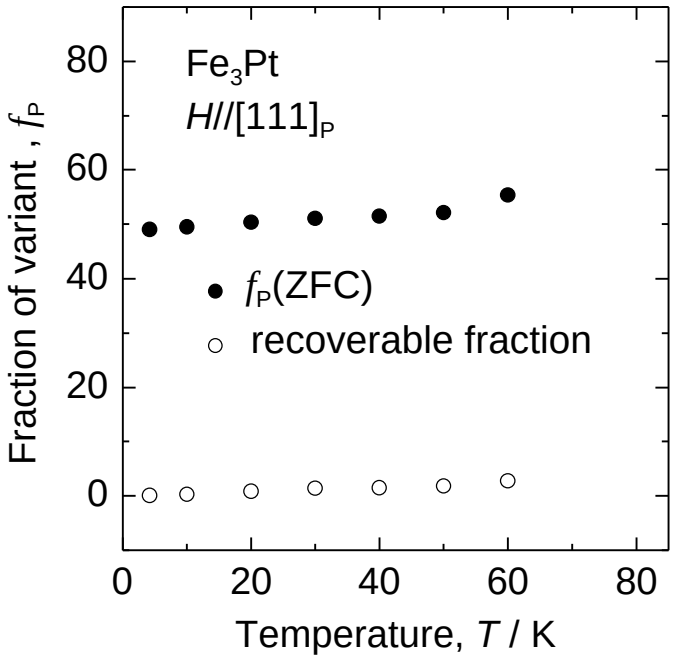

Fig. 6-14 Temperature dependence of the fraction of variant which has the lowest magnetocrystalline anisotropy energy under the $[111]_P$ field（3.2MA/m）after zero-field-cooling, f_P, and the fraction of variant which contributes the recoverable magnetic field-induced strain.

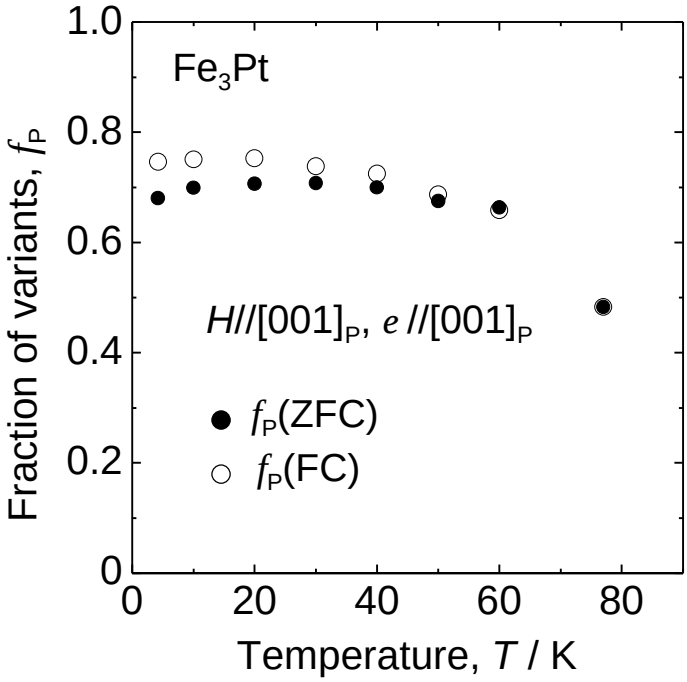

Fig. 6-15 Temperature dependence of the fraction of variant which lowers the magnetocrystalline anisotropy energy most under the $[001]_P$ field, f_P, in the field-cooling process (open circle) and after zero-field-cooling process (solid circle).

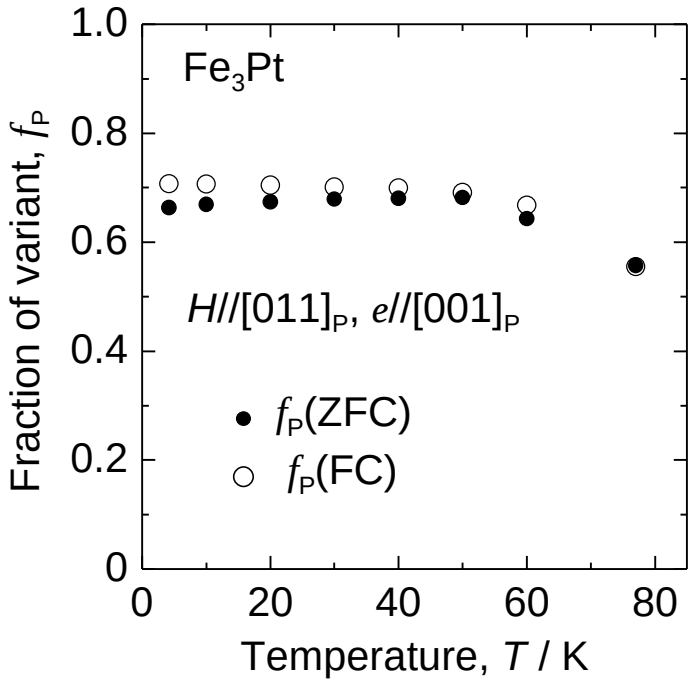

Fig. 6-16 Temperature dependence of the fraction of variant which lowers the magnetocrystalline anisotropy energy most under the $[011]_P$ field, f_P, in the field-cooling process (open circle) and after zero-field-cooling process (solid circle).

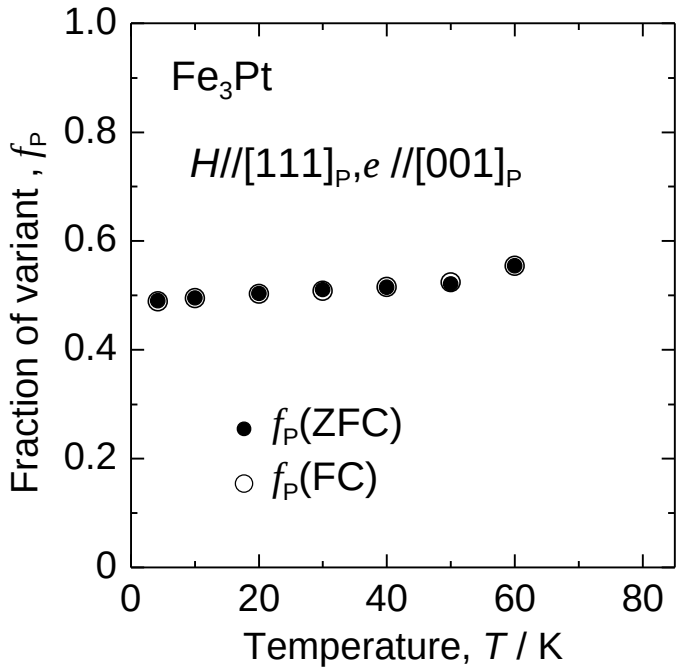

Fig. 6-17 Temperature dependence of the fraction of variant which has the largest magnetocrystalline anisotropy energy most under the $[111]_P$ field, f_P, in the field-cooling process (open circle) and after zero-field-cooling process (solid circle).

に示す。ZFC 後に磁場を印加した場合は温度が下がるにつれて、30K までは割合が増加し、それから割合は減少している。一方、FC の場合は、50K までは ZFC の場合と割合は等しいが、ZFC の場合とは異なり、その後の冷却に伴い割合は増加し、20K で飽和する。そのため ZFC と FC から得られるバリアントの割合は約 40K から低温では ZFC よりも FC のほうが割合が多くなっている。これは FC においては、最もバリアントが再配列しやすい温度を通過した後は、その後の冷却においてもバリアント配向量が保たれるからであると考えられる。

ZFC 後に$[011]_P$方向に磁場印加して得られた f_P と FC により得られた f_P とを Fig. 6-16 に示す。ZFC 後に磁場を印加した場合は温度が下がるにつれて、50K までは f_P が増加し、それより低温ではわずかに f_P は減少している。一方、FC の場合は、50K までは ZFC の場合と割合は等しいが、その後冷却しても割合はほぼ一定となる。そのため ZFC と FC から得られるバリアントの割合は 50K から低温において ZFC よりも FC のほうが f_P が多い。すなわち、50K 以下において FC は ZFC より、磁場下で結晶磁気異方性エネルギーが最も低いバリアントが多くなっている。これは$[001]_P$の場合と同様、FC においては、最もバリアントが再配列しやすい温度を通過した後は、その後の冷却においてもバリアント配向量が保たれるからであると考えられる。

また、Fig. 6-17 に示すように、ZFC 後に$[111]_P$方向に磁場印加した場合は、f_P が FC により得られた f_P とほぼ等しく、ほとんど磁場によりバリアント再配列が起きていないことがわかる。

6.4. 結論

Fe_3Pt 単結晶を用いてバリアント再配列の磁場方位依存性ならびに温度依存性を調べ、次の結果を得た。

(1) 磁場を$[001]_P$方向に印加した場合、20K で最大可逆歪が得られ、その値は 1%である。30K でバリアント配向量が最も多く 71%であり 100%にはならない。可逆歪に伴うバリアント再配列量は 30K で最大 18%である。

(2) 磁場を$[011]_P$方向に印加した場合、50K で最大可逆歪が得られ、その値は 0.6%である。60K でバリアント配向量が最も多く 36%であり 100%にはならない。可逆歪に伴うバリアント再配列量は 60K で最大 15%である。

(3) 磁場を$[111]_P$ 方向に印加した場合、磁場誘起歪は非常に小さく本質的に歪は生じないと考えられる。バリアント再配列量もほとんど無い。

(4) 無磁場下冷却後の磁場誘起歪からバリアント配向量を求めたところ、$[001]_P$ 方向に磁場を印加した場合 30K 近傍で、$[011]_P$方向に磁場を印加した場合 60K 近傍でバリ

アント再配列が起こりやすく、FC においてこれらの温度を通過した後はバリアント配向量が減少せず一定に保たれる。

参考文献

[1] A. E. Clark, H. S. Belson: Phys. Rev. B, **5** (1972) 3642-3644.

[2] A. E. Clark, J. E. Cullen, O. D. McMasters and E. B. Callen: Am. Inst. Phys. Conf. Proc., **29** (1976) 192-193.

[3] A. E. Clark, J. P. Teter and O. D. McMasters: J. Appl. Phys., **63** (1988) 3910-3912.

[4] X. Zhao, G. Wu, J. Wang, K. Jia and W. Zhan: J. Appl. Phys., **79** (1996) 6225-6227.

第 7 章　磁化曲線ならびに応力－歪曲線の温度依存性

7.1. 緒言

第 3 章から第 6 章において、Fe-31.2at%Pd ならびに Fe_3Pt 単結晶の磁場によるバリアンと再配列について調べた。その結果、磁場下でのバリアント再配列には結晶磁気異方性エネルギーが支配的な因子であることがわかった。しかしながら、その値はいまだ求められていない。そこで本章において Fe-31.2at.%Pd および Fe_3Pt 単結晶の磁化曲線を測定し、その磁化曲線から結晶磁気異方性定数を求める。また、バリアント再配列に必要な応力を調べるために応力－歪曲線を測定する。

7.2. 実験方法

用いた試料を Table 7-1 および 7-2 に示す。Specimen N および P は第 2 章の実験と同様に浮遊帯域溶融法により育成した単結晶棒から背面反射ラウエ法にて方位を測定した後、放電加工により切り出した。熱処理条件は第 2 章の実験と同じ条件で行った。Fe-31.2at.%Pd の多結晶試料はアーク溶解で作製したインゴットから切り出した。Fe-31.2at.%Pd 多結晶試料の平均粒径は、200μm から 500μm 程度である。

結晶磁気異方性定数 K_u は容易軸方向の磁化曲線と困難軸方向の磁化曲線で囲ま

Table 7-1　Single-crystalline and polycrystalline specimens of an Fe-31.2at.%Pd alloy

Specimen	Size	Measurement
Specimen D (S)	3.7mm ($[001]_P$) × 3.1mm ($[110]_P$) × 3.1mm ($[1\bar{1}0]_P$)　(PP)	MT
Specimen N (S)	1.6mm (thick), 1.9mm (width), 2.1mm (gauge length)	Stress-strain curve
Specimen O (P)	1.3mm (thick), 3.3mm (width), 9.5mm (gauge length)	Stress-strain curve

S: single-crystalline, P: polycrystalline, PP: parallelepiped, MT: Magnetization

Table 7-2　A single-crystalline specimen of an Fe_3Pt alloy

Specimen	Size	Measurement
Specimen P (S)	$2.5\times2.8\times2.9mm^3$, All plane $\{100\}_P$　(PP)	MT

S: single-crystalline, PP: parallelepiped, MT: Magnetization

れる面積に等しい。そこで、容易軸方向の磁化曲線と困難軸方向の磁化曲線を超伝導量子干渉磁束計（SQUID :Quantum Design 社製 MPMS XL）を用いて測定した。この測定において重要な点が 2 点ある。1 つは容易軸あるいは困難軸を磁場印加方向に完全に揃えることであり、もう 1 つは Fig. 3-9 ならびに Fig. 5-6 の磁化曲線に見られるような困難軸方向の初期磁化過程における磁化のとびが現れないようにするために磁場下でのバリアント再配列を抑制することである。そこで、Fig.7-1 に示す治具を用いて試料を圧縮しながら磁化測定を行った。磁場印加方向は、Fe-31.2at.%Pd の場合 Specimen D の $[001]_P$ 方向、Fe_3Pt の場合 Specimen P の長さ 2.9mm の$[001]_P$ 方向とした。

引張試験は島津製作所製 AG-50kNI を用いて歪速度 5×10^{-5} / sec にて行った。単結晶の引張方向は$[001]_P$ 方向とした。

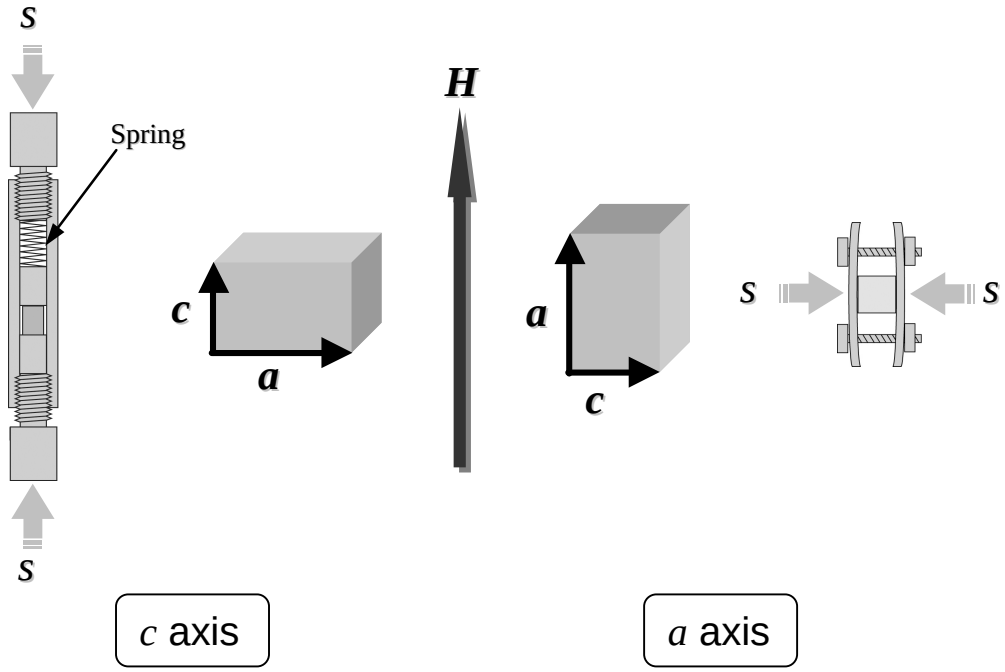

Fig. 7-1　Schematic illustration of specimen settings for measurements of magnetization curves under magnetic field applied along *a* axis and *c* axis of Fe-31.2at.%Pd and Fe_3Pt. Specimens are compressed with jigs made of non-magnetic beryllium bronze and phosphor bronze.

7.3. 実験結果および考察

Fe-31.2at.%Pd の$|K_u|$を求めるために、圧縮治具を用いて *c* 軸方向約 30MPa、*a* 軸方向約 4MPa 圧縮しながら磁化曲線の測定を行った。その結果を Fig. 7-2 に示す。横軸は外部磁場で縦軸は磁化である。この磁化曲線の反磁場補正を行うために、同じ試料形状の焼鈍した純 Fe の磁化曲線を測定した。その結果を Fig. 7-3 に示す。初磁化曲線の傾きより、反磁場係数は 0.23 であることがわかった。この初磁化曲線の傾きは Fig. 7-2 に示す容易軸の磁化曲線の傾きと等しく、Fig. 7-2 において容易軸が正しく測定されていることがわかる。得られた反磁場係数を用いて反磁場補正を行った結果を Fig. 7-4 に示す。全ての温度において *a* 軸が容易軸、*c* 軸が困難軸であることがわかる。この結果は James and Wuttig の Fe-30at.%Pd の結果[1]ならびに Cui らの Fe-29.8at.%Pd の結果[2]と一致するが、Matsui らの Fe-30at.%Pd および Fe-30.5 at.%Pd の報告[3,4]ならびに Muto らによる Fe-29.4at.%Pd および Fe-29.7at.%Pd の報告[5]とは異なる結果となった。困難軸方向の磁化曲線にはバリアント再配列に伴う磁化のとびは見られず、測定時の約 30MPa の圧縮

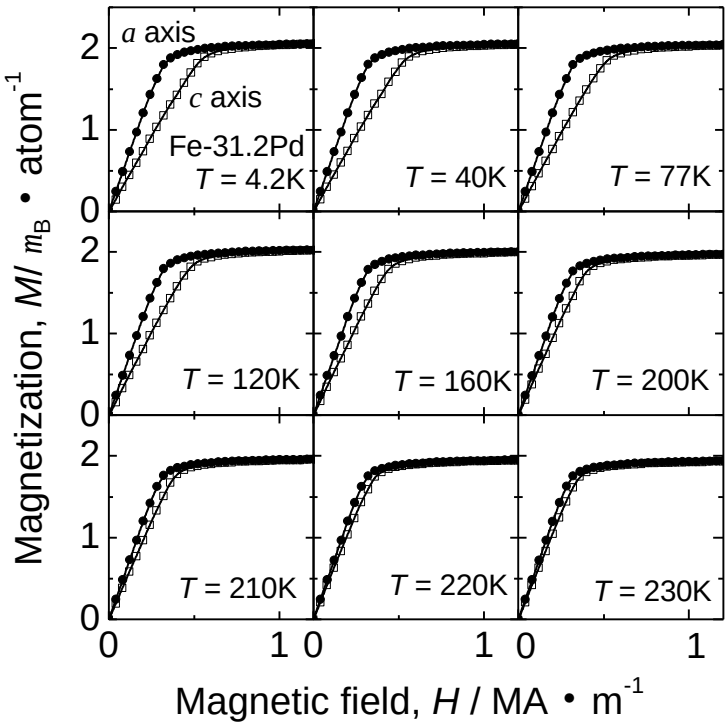

Fig. 7-2　Magnetization curves of an Fe-31.2at.%Pd single crystal measured along *a* axis (solid circle) and *c* axis (open square) from 4.2 to 230 K.

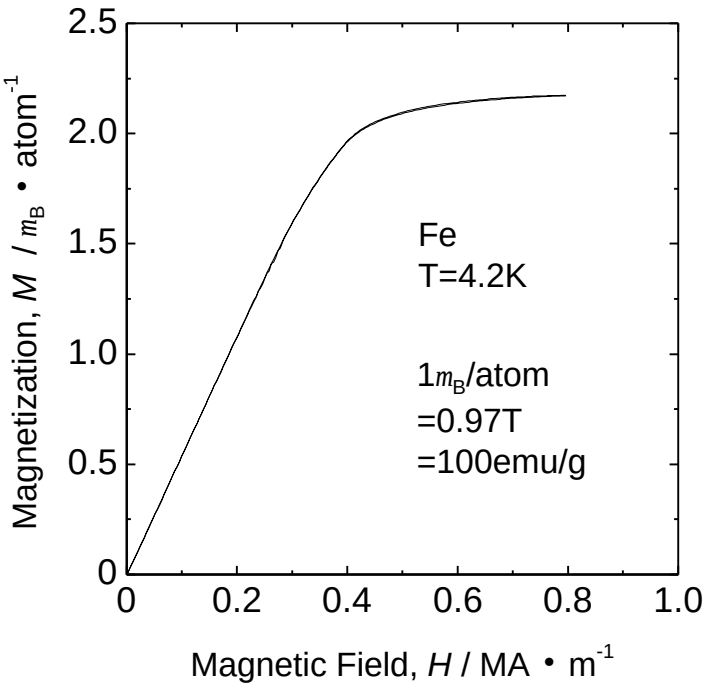

Fig. 7-3 Magnetization curve of an annealed pure Fe with the same shape as Specimen D under the magnetic field along the longest edge. The demagnetizing factor is determined from the gradient of the curve to be 0.23.

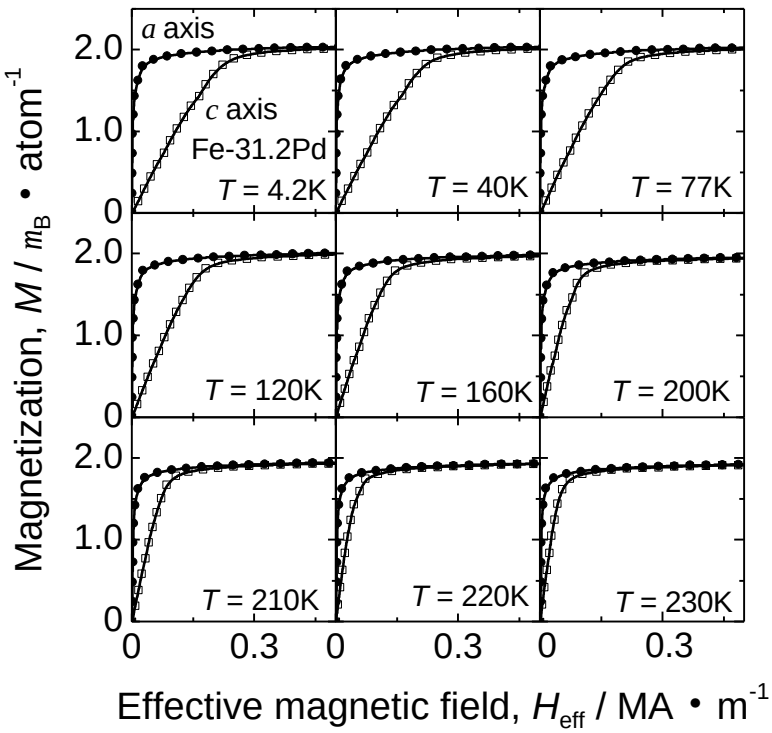

Fig. 7-4 Magnetization curves of an Fe-31.2at.%Pd single crystal measured along *a* axis (solid circle) and *c* axis (open square) from 4.2 to 230 K after demagnetizing field correction.

応力は、後述の応力―歪曲線からもわかるように、試料をシングルバリアントに保ちかつバリアント再配列を抑制するに十分であると考えられる。以上より、容易軸ならびに困難軸方向の磁化曲線が正しく測定された。そこで容易軸および困難軸方向の磁化曲線で囲まれる面積から$|K_u|$を求めた。その結果を Fig. 7-5 に示す。$|K_u|$の値は温度の低下とともに減少し、230K で 43kJ/m^3、4.2K で 200kJ/m^3 となる。この 4.2K の値は Stern らの第一原理計算による結果（300kJ/m^3）[6]の 2/3 程度である。得られた$|K_u|$と軸比の関係を調べるために、$|K_u|$を 1-*c/a* に対してプロットした。その結果を Fig. 7-6 に示す。この図より、$|K_u|$は 1-*c/a* とほぼ直線関係を持っていることがわかった。

同様に、Fe_3Pt における容易軸方向ならびに困難軸方向の磁化曲線を測定した。測定は Fe-31.2at.%Pd と同様に、Fig. 7-1 に示した方法で試料を圧縮（*c* 軸方向約 20MPa、*a* 軸方向約 20MPa）しながら測定した。その結果を Fig. 7-7 に示す。この図から *a* 軸が困難軸であることがわかる。また困難軸方向の磁化曲線には Fig. 5-7 で見られたバリアント再配列に伴う磁化のとびは見られず、測定時の約 20MPa の圧縮応力は、試料をシングルバリアント状態に保ちかつバリアント再配列を抑制するに十分であると考えられる。 容易軸方向の磁化曲線と困難軸方向の磁化曲線に囲まれる面積から K_u を求めると 420kJ/m^3 であることがわかった。

バリアント再配列に必要なせん断応力t_{req}を求めるために、単結晶（Specimen N）を用いて 80K から 200K の各温度で引張試験を行った。その結果を Fig. 7-8 に示す。全ての温度においてプラトー領域が現れ、バリアント再配列が生じていることがわかる。そのときの変形応力t_{req}を Fig. 7-9 に示す。このt_{req}は Fig. 7-8 における変形応力にシュミット因子を掛けることにより求められ、本合金の場合、双晶界面が$\{101\}_M$、シアー方向が$<10\bar{1}>_M$、引張方向が$[001]_M$であるので[7,8]、シュミット因子は 0.5 となる。Fig. 7-9 より、温度が下がるにつれて変形応力は上がることがわかる。これは Fig. 7-10 で求められるシアー量

$$s = \frac{1-(c/a)^2}{c/a} \tag{7-1}$$

の上昇（Fig. 7-11）ならびに弾性定数の上昇と対応していると思われる。また、応力―歪曲線にヒステリシスが見られるが、このヒステリシスの面積はバリアント再配列に伴って散逸したエネルギーである。その値を求めると、80K、120K、160K ならびに 200K においてそれぞれ 55, 36, 25 ならびに 13 kJ/m^3 であり、温度の低下とともに増加する。また、各温度での変換したバリアントの割合を以下のように評価した。Fig. 7-12 に示すように、$e = 0$ の状態で$[001]_P$ 方向に *a* 軸を有するバリアントの割合を *f*、*c* 軸を有するバリアントの割合を 1-*f* とし、$e = e$の状態になるまでに *x* だけ割合変化が生じたとする。このとき、$e = 0$ およびeの状態での試料の長さ l_0 および *l* は、それぞれ

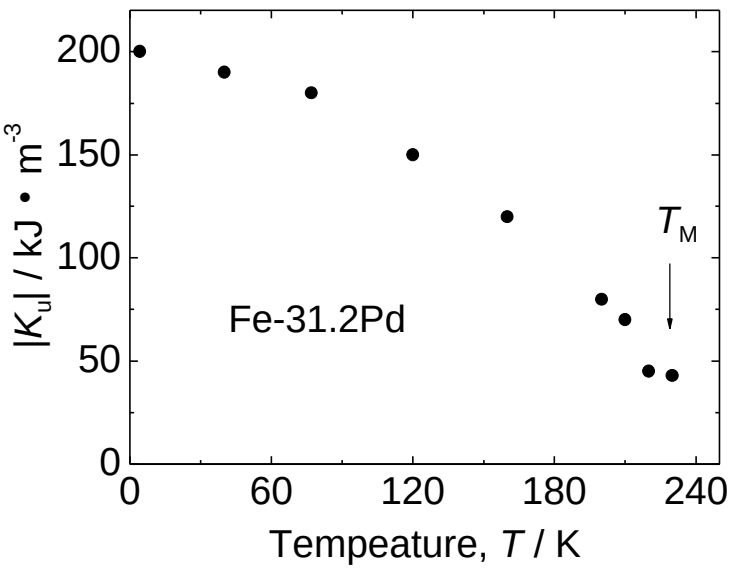

Fig. 7-5 Temperature dependence of the magnetocrystalline anisotropy constant of Fe-31.2at.%Pd.

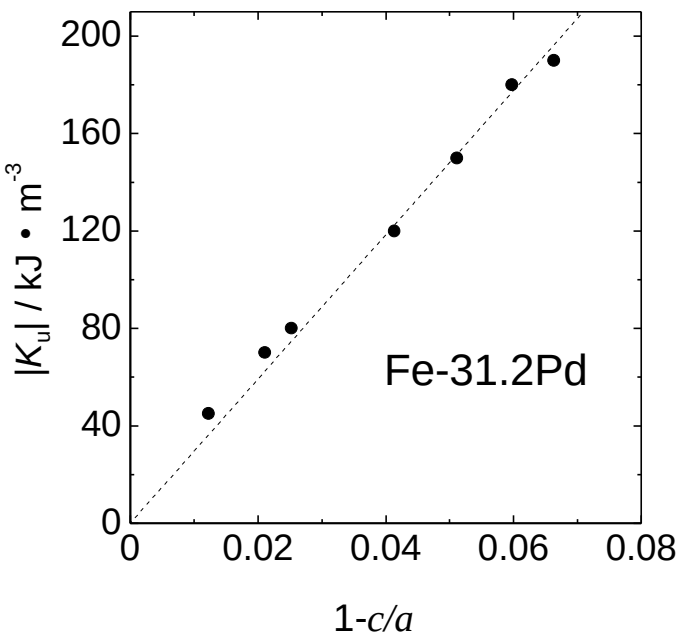

Fig. 7-6 Tetragonality dependence of the magnetocrystalline anisotropy constant of an Fe-31.2at.%Pd.

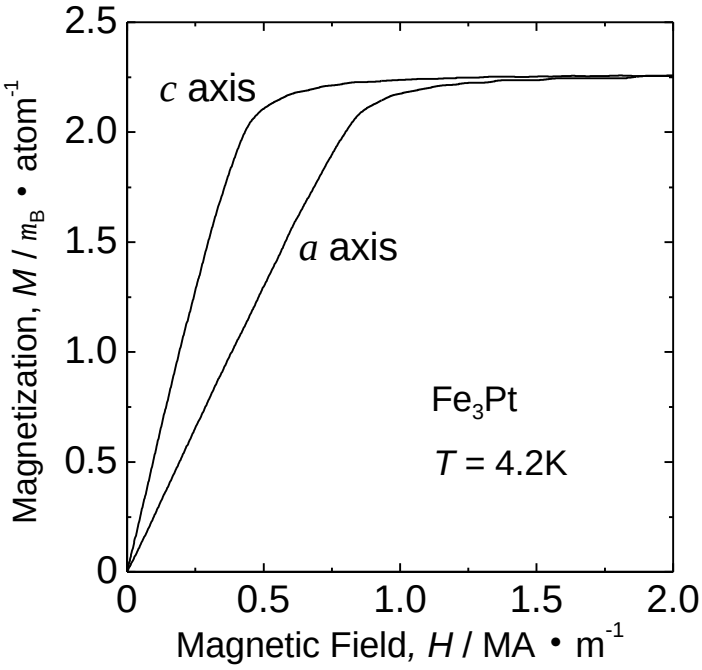

Fig. 7-7 Magnetization curve of an Fe_3Pt single crystal measured along the *a* axis and the *c* axis at 4.2 K.

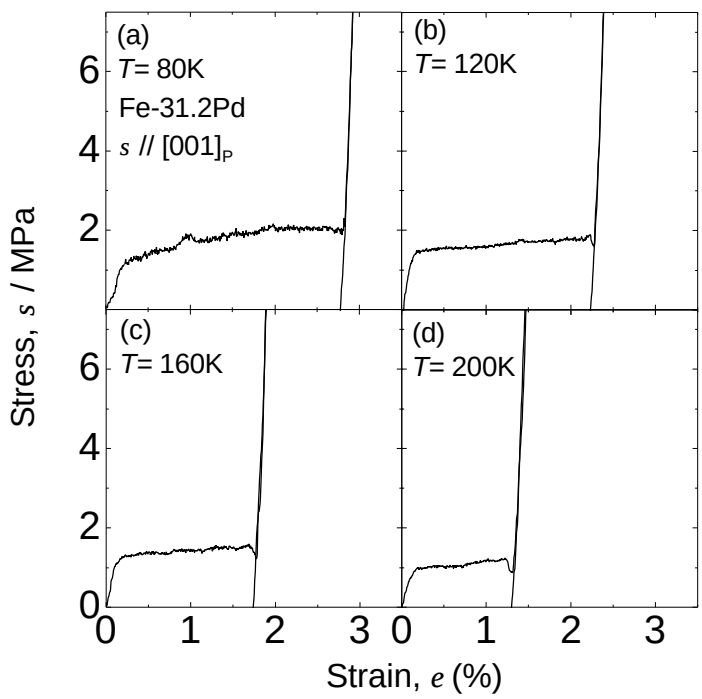

Fig. 7-8 Stress-strain curves of an Fe-31.2at.%Pd single crystal measured by applying an external uniaxial tensile stress along $[001]_P$ at (a) 80 K, (b) 120 K, (c) 160 K and (d) 200 K.

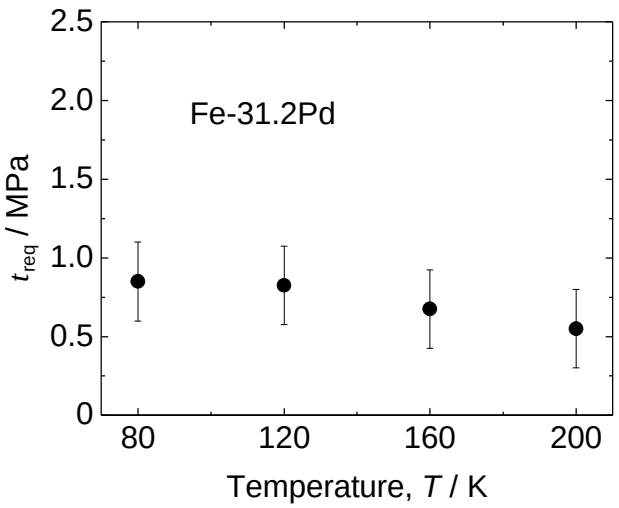

Fig. 7-9 Temperature dependence of the shear stress required for rearrangement of variants, t_{req}, of an Fe-31.2at.%Pd single crystal.

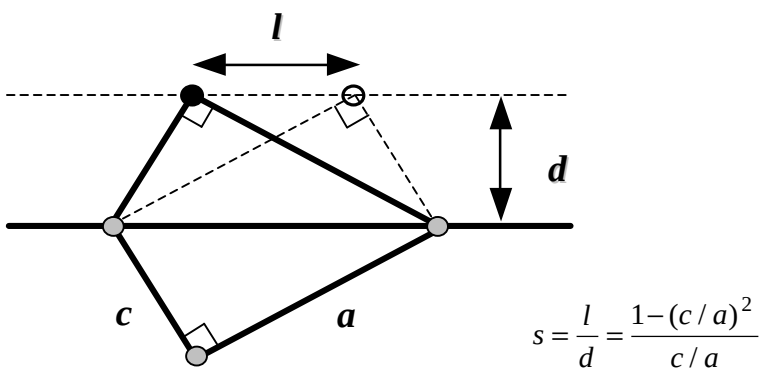

Fig. 7-10 The method for the calculation of the twinning shear.

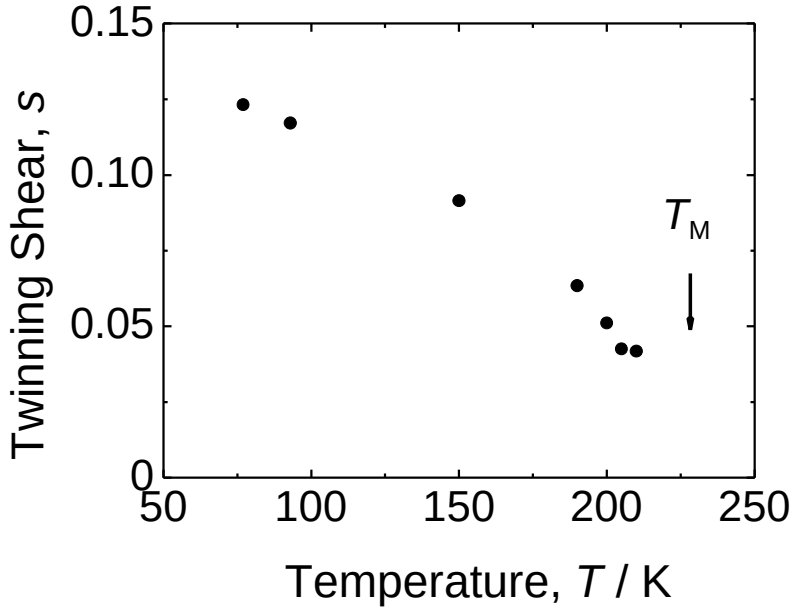

Fig. 7-11 Temperature dependence of the twinning shear of Fe-31.2at.%Pd.

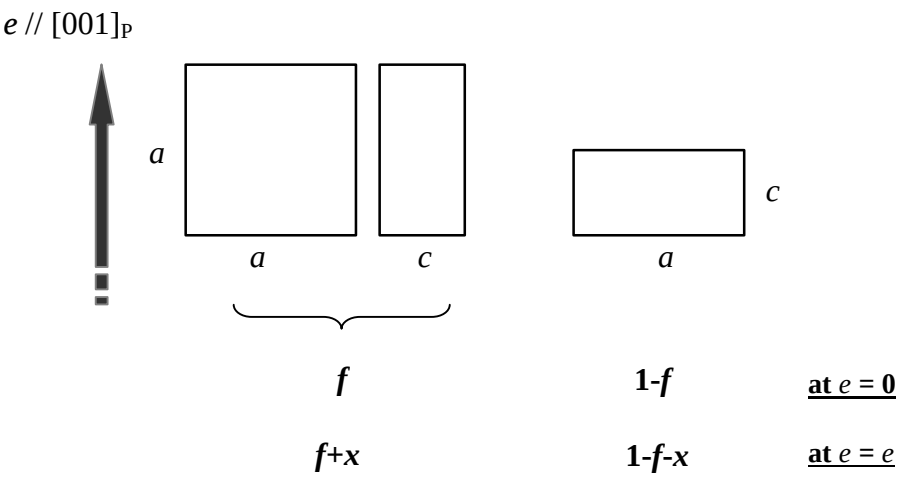

Fig. 7-12 The present method for the evaluation of the change in the variant fraction under the external stress applied along $[001]_P$.

$$l_0 = N\{fa + (1-f)c\} \tag{7-2}$$
$$l = N\{(f+x)a + (1-f-x)c\} \tag{7-3}$$

と表すことができる。ここで N は、試料の中で測定方向に並んでいる単位格子の数である。したがって、

$$e = \frac{l - l_0}{l_0}$$
$$= \frac{x}{f + \dfrac{c}{a-c}} \tag{7-4}$$

となる。ここで、理論上の最大歪e_{max}は

$$e_{\max} = \frac{a-c}{c} \tag{7-5}$$

であるので、

$$x = fe + \frac{e}{e_{\max}} \tag{7-6}$$

となる。本実験においては、f の値を測定していない。しかしながら、f は 10^{-1} 程度、e およびe_{max}は 10^{-2} 程度であるので、式（7-6）の右辺の第 1 項は無視できる。したがって近似的に

$$x \approx \frac{e}{e_{\max}} \tag{7-7}$$

となる。式（7-24）より 80K から 200K でのバリアント変換量はそれぞれ 47、42、41 ならびに 50%である。このことから、100%のバリアント再配列（完全な困難軸配向から完全な容易軸配向への再配列）が起こった場合の散逸エネルギーは、Fig. 7-13 に示すように 120、86、60 ならびに 26 kJ/m^3 となる。80K での値は Fig. 3-9 で求めた磁場下でのバリアント再配列に伴う散逸エネルギーと同程度である。

以上は単結晶の結果である。第 3 章で示したように単結晶と多結晶とでは、磁場誘起歪が大きく異なる。これは多結晶では双晶変形応力が高くなっているためであると考え

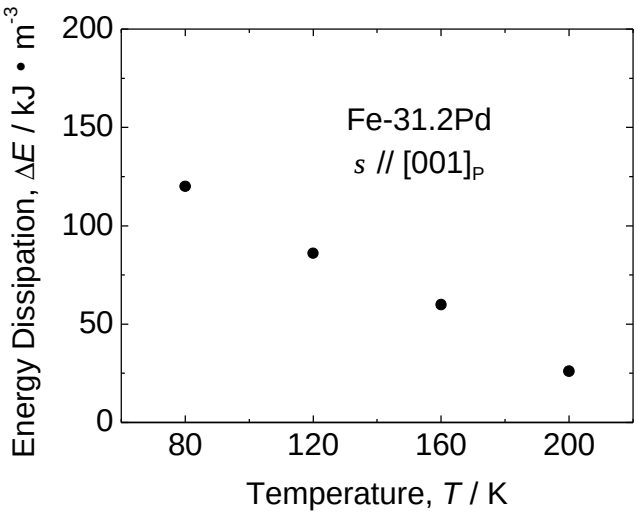

Fig. 7-13 Temperature dependence of the energy dissipation due to rearrangement of variants in an Fe-31.2at.%Pd single crystal.

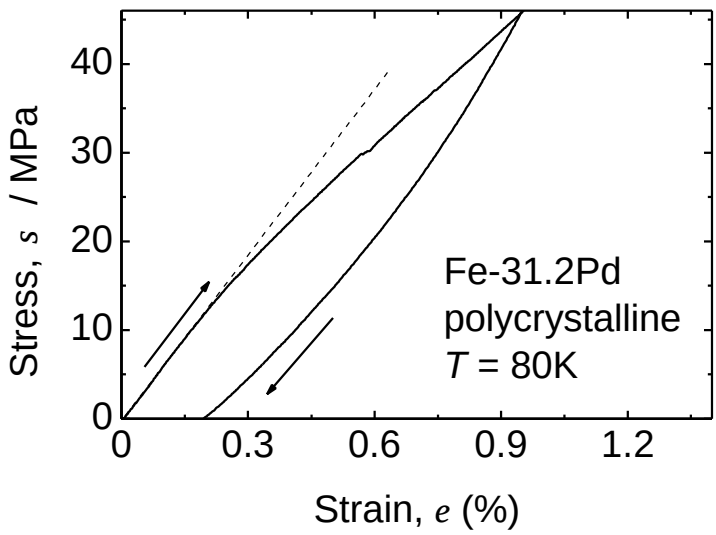

Fig. 7-14 Stress-strain curve of a polycrystalline Fe-31.2at.%Pd obtained by the tensile test at 80 K.

られる。そこで、多結晶における、バリアント再配列に必要な一軸応力s_{req}を求めるために 80K で引張試験を行った。その結果を Fig. 7-14 に示す。この図から約 13MPa で曲線の傾きが変化している。すなわち 80K におけるs_{req}の最小値は約 13MPa であり、単結晶の 6 倍以上であることがわかる。

7.4. 結論

Fe-31.2at.%Pd および Fe_3Pt の *a* 軸ならびに *c* 軸方向の磁化曲線を圧縮治具を用いて測定した。その結果、Fe-31.2at.%Pd に関して以下のことがわかった。

(1) Fe-31.2at.%Pd の磁化容易軸が *a* 軸であり、困難軸が *c* 軸であることを確認した。

(2) 容易軸方向ならびに困難軸方向の磁化曲線の囲む面積から結晶磁気異方性定数$|K_u|$を求めた。$|K_u|$は温度の低下とともに増加し、230K で 43kJ/m^3、4.2K で 200kJ/m^3 となる。

(3) 双晶界面を移動させるために必要なせん断応力は 200K から 80K において冷却とともにわずかに増加し、200K において約 0.6MPa、80K において約 0.9MPa である。

(4) 多結晶の引張試験より、s_{req}の最小値は約 13MPa である。

また Fe_3Pt に関しては以下のことがわかった。

(1) Fe_3Pt の磁化容易軸が *c* 軸であり、困難軸が *a* 軸であることを確認した。

(2) 4.2K において試料を圧縮しながら磁化測定を行い、容易軸方向ならびに困難軸方向の磁化曲線を得た。それらの囲む面積から結晶磁気異方性定数 K_u は 420kJ/m^3 である。

参考文献

[1] R. D. James and M. Wuttig: Philos. Mag. A, **77** (1998) 1273-1299.

[2] J. Cui, T. W. Shield and R. D. James: Acta Mater., **52** (2004) 35-47.

[3] M. Matsui and K. Adachi: J. Magn. Magn. Mater., **31-34** (1983) 115-116.

[4] M. Matsui J. P. Kuang, T. Totani and K. Adachi: J. Magn. Magn. Mater., **54-57** (1986) 911-912.

[5] S. Muto, R. Oshima and F. E. Fujita, Scr. Metall., **21** (1987) 465-468.

[6] R. A. Stern, S. D. Willoughby, A. Ramirez, J. M. MacLaren, J. Cui, Q. Pan and R. D. James: J. Appl. Phys., **91** (2002) 7818-7820.

[7] M. Sugiyama, R. Oshima and F. E. Fujita, Trans. JIM, **25** (1984) 585-592.

[8] M. Sugiyama, R. Oshima and F. E. Fujita: Trans. JIM, **27** (1986) 719-730.

第 8 章　磁場によるバリアント再配列のエネルギー論的観点からの評価

8.1. 緒言

第 3 章から第 7 章において Fe-31.2at.%Pd ならびに Fe_3Pt 単結晶の磁場によるバリアント再配列について調べた。その結果、両合金の単結晶において、磁場下でのバリアント再配列が起きる場合と起きない場合とがあることがわかった。またいずれの合金も多結晶では磁場下でのバリアント再配列がほとんど起きないことがわかった。

本章においてはこれらの単結晶ならびに多結晶の磁場下でのバリアント再配列について、エネルギー論的観点から統一的な機構を構築し、その妥当性を定量的に評価することを目的とする。

8.2. 磁場によるバリアント再配列のエネルギー論的考察

磁場印加によりバリアント再配列が起きるためには、再配列による磁気的なエネルギーの利得、すなわち結晶磁気異方性エネルギーによる利得が、再配列に必要なエネルギーより大きくなければならない[1-3]。実際のバリアント再配列は、あるバリアントが隣り合うバリアントに変換される過程である。この過程において、原子は双晶界面に沿ってせん断的に移動し、それに伴い双晶界面が移動する（Fig. 8-1）。したがって、磁場によりバリアントが再配列するということは、磁場印加により双晶界面にせん断応力（t_{mag}）が働いていることを示唆している[4-8]。したがって上述のエネルギー関係をせん断応力の関係で考えると、磁場下でバリアント再配列が起きるためには、t_{mag} が双晶界面を移動させるために必要なせん断応力（t_{req}）より大きくなっていなければならない。すなわち、$t_{mag}>t_{req}$ の場合は磁場下でバリアント再配列が完全に起き（再配列後の状態は、結晶磁気異方性エネルギーの最も低いバリアントのみから構成される）、$t_{mag}\approx t_{req}$ の場合はバリアント再配列の進行が停止する場合があるので部分的な再配列が起き、$t_{mag}<t_{req}$ の場合はバリアント再配列が起きないことが予想される。そこで本章では、t_{mag} および t_{req} を定量的に求め、上述したエネルギー関係について議論する。

はじめに系に与えられる磁気的エネルギーについて考察する。本系で考察しなければ

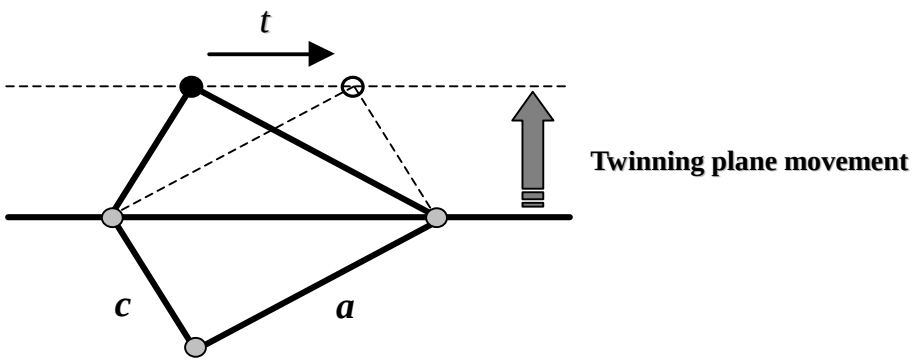

Fig. 8-1 Schematic illustration of rearrangement of variant through the movement of twinning plane across which a shear stress acts.

ならない磁気的エネルギーは 4 つ存在する。それらは、ゼーマンエネルギーU_z、結晶磁気異方性エネルギーU_a、磁気弾性エネルギーU_{magel}および磁壁エネルギーU_{dw}である。したがって、それらの合計をU_{mag}とすると、

$$U_{mag} = U_z + U_a + U_{magel} + U_{dw} \tag{8-1}$$

と表される。次にこれらのエネルギーの大きさを評価する。U_zは、Fig. 3-9 および Fig. 5-6 の磁化測定より 10^6 J/m^3 程度であり、U_aは Fig. 7-4 および Fig. 7-7 の磁化測定より 10^5 J/m^3 程度である。U_{magel}は

$$U_{magel} = B_1\left\{e_{xx}\left(a_1^2 - \frac{1}{3}\right) + e_{yy}\left(a_2^2 - \frac{1}{3}\right) + e_{zz}\left(a_3^2 - \frac{1}{3}\right)\right\} + B_2(e_{xy}a_1a_2 + e_{yz}a_2a_3 + e_{zx}a_3a_1) \tag{8-2}$$

であり、f.c.c.の場合、磁気弾性結合定数 B_1 および B_2 は

$$B_1 = \frac{1}{2}N\left\{6l + \left(\frac{\partial l}{\partial r}\right)r_0\right\}、\quad B_2 = N\left\{2l + \left(\frac{\partial l}{\partial r}\right)r_0\right\} \tag{8-3}$$

である。本研究で用いた試料は f.c.t.であるが、B_1 および B_2 は f.c.c.と同程度と考え、各

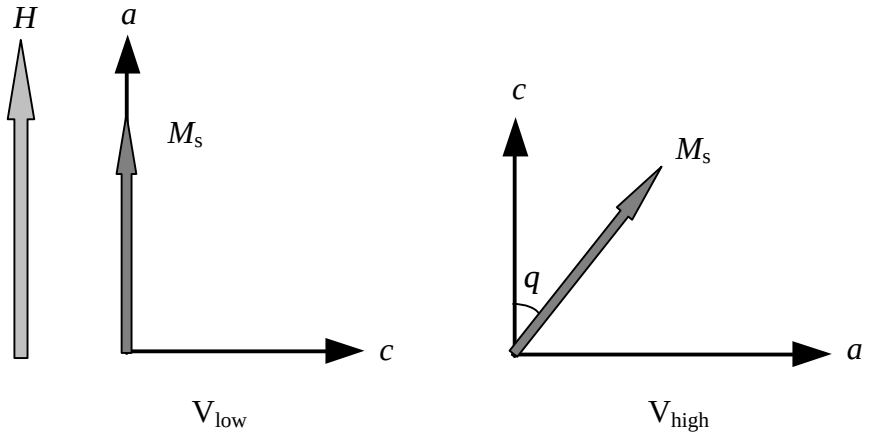

Fig. 8-2　Schematic illustration of two kinds of variant just before rearrangement of variant occurs under the $[001]_P$ field. One variant (V_{high}) has higher magnetocrystalline anisotropy energy than the other (V_{low}) because of the deviation of the spontaneous magnetization from the easy plane (*c* plane).

パラメータに実験値を代入し U_{magel} を算出した。ここで、e_{ij} は歪（磁歪を 10^{-4} 程度と仮定した）、a_i は磁気モーメントの方向余弦（10^{-1} 程度）、N は単位体積あたりの原子数（10^{28} m^{-3} 程度）、l は双極子―双極子相互作用の係数（式（2-8）、（2-9）より 10^{-22}J 程度）、$\left(\frac{\partial l}{\partial r}\right)$ は 10^{-12}J/m 程度、r_0 は再隣接原子間距離（10^{-10} m 程度）である。したがって、U_{magel} は 10^0 J/m^3 程度となり、U_z ならびに U_a と比較して小さいので本研究では無視する。また U_{dw} は鉄の場合と同程度と考えると 10^{-3} J/m^3 程度となり、U_{magel} と同様に無視することができる。したがって、本系では

$$U_{mag} = U_z + U_a \tag{8-4}$$

となる。

磁場を$[001]_P$ 方向に印加した場合には、磁場方向に対して磁気的エネルギーの異なる 2 種類のバリアント、すなわち結晶磁気異方性エネルギーの高いバリアント（V_{high}）と低いバリアント（V_{low}）が存在することになる。これらバリアント間の磁気的エネルギー差について以下に考察する。再配列する直前のこれら 2 種類のバリアントを Fig. 8-2 に図示する。V_{low} および V_{high} が有する磁気的エネルギーは、それぞれ

$$U_{low} = -M_s H + K_u \tag{8-5}$$

$$U_{\mathrm{high}} = -M_s H \cos q + K_{\mathrm{u}} \sin^2 q \tag{8-6}$$

と表せる。ここでqはc軸と自発磁化のなす角である。したがって磁場を$[001]_{\mathrm{P}}$方向に印加した場合のバリアント再配列前後の磁気的エネルギー差ΔU_{mag}は式（8-5）および（8-6）より

$$\Delta U_{\mathrm{mag}} = U_{\mathrm{low}} - U_{\mathrm{high}}$$

$$= -M_{\mathrm{s}} H (1 - \cos q) + K_{\mathrm{u}} \cos^2 q \quad (H \,//\, [001]_{\mathrm{P}}) \tag{8-7}$$

となる。ここで、ゼーマンエネルギーと結晶磁気異方性エネルギーとの均衡を保つように外部磁場を徐々に印加していく場合を考えると

$$\frac{\partial U_{\mathrm{high}}}{\partial q} = 0 \tag{8-8}$$

が成り立ち、磁場がH_1になったときバリアント再配列が起きるとすると、式（8-8）より

$$-M_s H_1 = 2K_{\mathrm{u}} \cos q_1 \tag{8-9}$$

が得られる。ここでq_1は磁場がH_1のときのqである。式（8-9）を式（8-7）に代入すると

$$\Delta U_{\mathrm{mag}} = K_{\mathrm{u}} (2\cos q_1 - \cos^2 q_1)$$

$$\Delta U_{\mathrm{mag}} = K_{\mathrm{u}} f(q_1) \tag{8-10}$$

となる。$f = f(q_1)$のプロットを Fig. 8-3 に示す。この図からfは$q_1 = 0$で最大値 1 を取るので$\left|\Delta U_{\mathrm{mag}}\right|$の最大値は$\left|\Delta U_{\mathrm{mag}}^{\mathrm{m}}\right| = \left|K_{\mathrm{u}}\right|$となることがわかる。

次に$[011]_{\mathrm{P}}$方向に磁場を印加した場合を考える。Fig. 8-4 にバリアント再配列が起こる直前の 2 種類のバリアントを図示する。ここで、自発磁化が a 軸方向を向いた場合と$[011]_{\mathrm{P}}$方向を向いた場合とで結晶磁気異方性エネルギーに差が無いとする（すなわち、c面を容易面と考える）。このとき、V_{low}および V_{high}が有する磁気的エネルギーは、それ

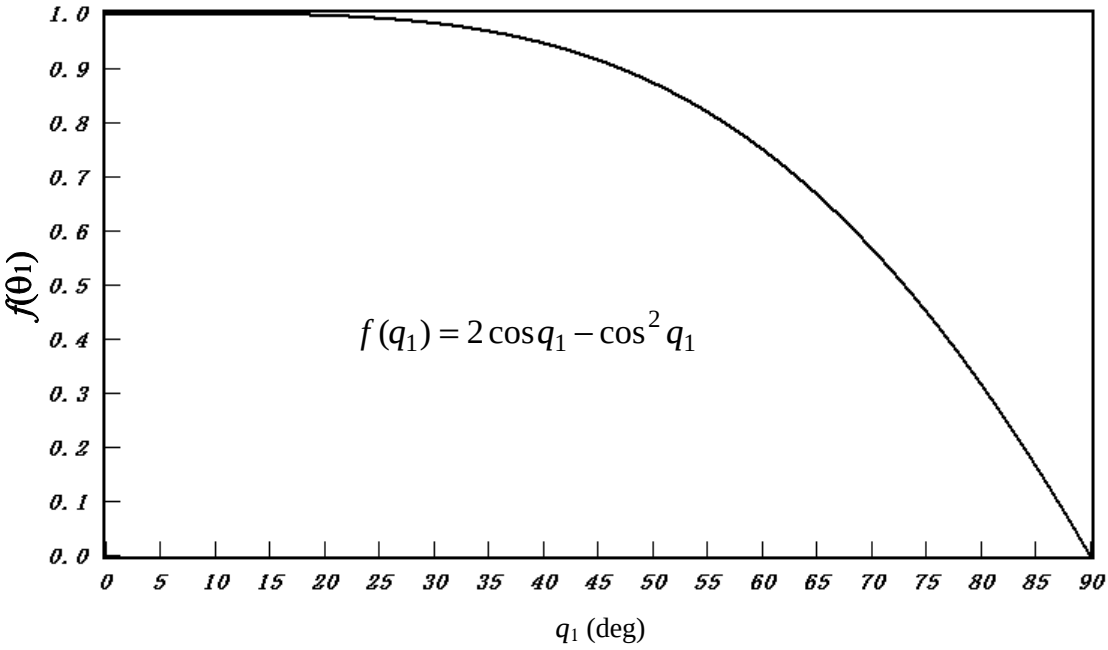

Fig. 8-3　The plot of　$f = f(q_1)$.

ぞれ

$$U_{\mathrm{low}} = -M_s H + K_{\mathrm{u}} \tag{8-11}$$

$$U_{\mathrm{high}} = -M_s H \cos f + K_{\mathrm{u}} \sin^2\left(f + \frac{p}{4}\right) \tag{8-12}$$

と表されるので、バリアント再配列前後の磁気的エネルギー差は

$$\Delta U_{\mathrm{mag}} = -M_{\mathrm{s}} H (1 - \cos f) + K_{\mathrm{u}} \cos^2\left(f + \frac{p}{4}\right) \qquad (H \,//\, [011]_{\mathrm{P}}) \tag{8-13}$$

となる。ここでfは$[011]_{\mathrm{P}}$方向と自発磁化のなす角である。ここで、$[001]_{\mathrm{P}}$方向の場合と同様に、ゼーマンエネルギーと結晶磁気異方性エネルギーとの均衡を保つように外部磁場を徐々に印加していく場合を考えると

$$\frac{\partial U_{\mathrm{high}}}{\partial f} = 0 \tag{8-14}$$

が成り立ち、磁場がH_1になったときバリアント再配列が起きるとすると、

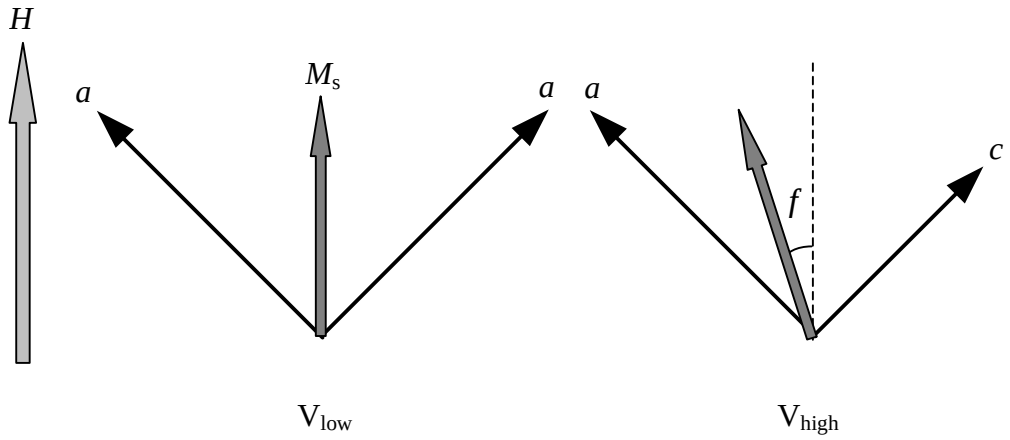

Fig. 8-4　Schematic illustration of two kinds of variant just before rearrangement of variant occurs under the $[011]_P$ field. One variant (V_{high}) has higher magnetocrystalline anisotropy energy than the other (V_{low}) because of the deviation of the spontaneous magnetization from the easy plane (*c* plane).

$$-M_s H_1 = \frac{K_u \cos 2f_1}{\sin f_1} \tag{8-15}$$

が得られる。ここでf_1は磁場がH_1のときのfである。式（8-15）を式（8-13）に代入すると

$$\begin{aligned}\Delta U_{mag} &= K_u\left(\frac{\cos 2f_1 \sin f_1}{1+\cos f_1} + \cos^2\left(f_1 + \frac{p}{4}\right)\right)\\ &= K_u g(f_1)\end{aligned} \tag{8-16}$$

となる。$g = g(f_1)$のプロットを Fig. 8-5 に示す。この図からf =0 で最大値 0.5 をとるので$\left|\Delta U_{mag}\right|$の最大値は$\left|\Delta U_{mag}^{m}\right| = \frac{\left|K_u\right|}{2}$となる。

磁場を $[111]_P$ 方向に印加した場合は、磁場方向が 3 種類のバリアントに対して等価な方向なので、

$$\Delta U_{mag} = 0 \quad (H \,//\, [111]_P) \tag{8-17}$$

となる。以上得られた 3 方向の磁場に対するΔU_{mag}をせん断応力に対応させ、磁気的せ

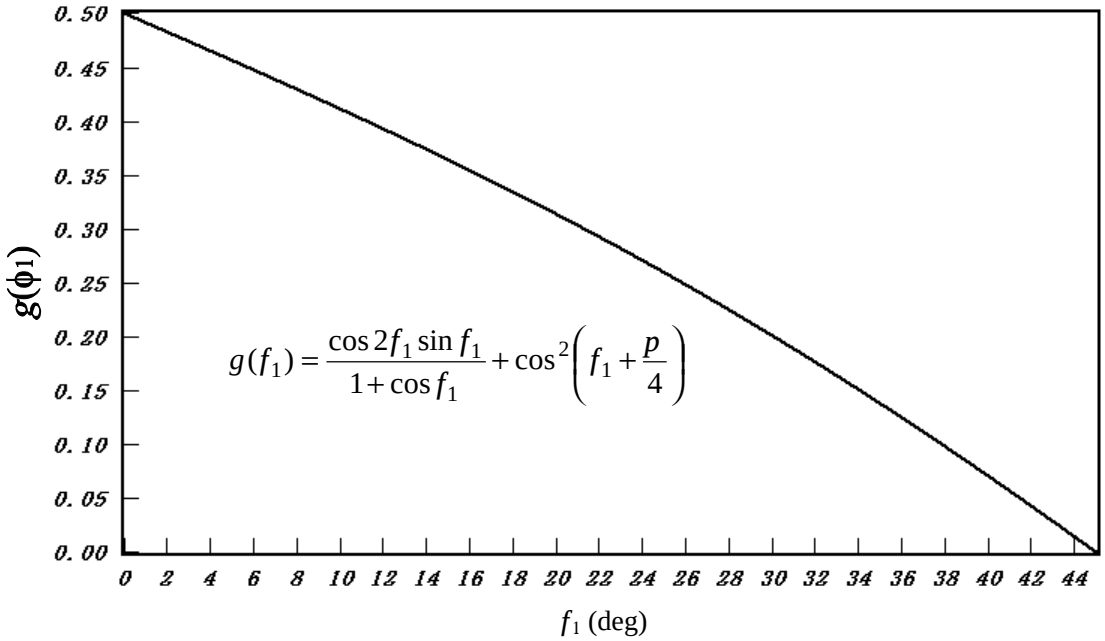

Fig. 8-5　The plot of　$g = g(f_1)$.

ん断応力t_{mag}を

$$t_{\mathrm{mag}} = \frac{\Delta U_{\mathrm{mag}}}{s} \tag{8-18}$$

の関係式によって評価した。ここで s はシアー量である。したがってt_{mag}の最大値$t^{\mathrm{m}}_{\mathrm{mag}}$は

$$t^{\mathrm{m}}_{\mathrm{mag}} = \frac{\left|\Delta U^{\mathrm{m}}_{\mathrm{mag}}\right|}{s} = \begin{cases} |K_{\mathrm{u}}|/s & (H\,//[001]_{\mathrm{P}}) \\ |K_{\mathrm{u}}|/2s & (H\,//[011]_{\mathrm{P}}) \\ 0 & (H\,//[111]_{\mathrm{P}}) \end{cases} \tag{8-19}$$

となる。$|K_{\mathrm{u}}|$および s に第 7 章で求めた値を用いて$t^{\mathrm{m}}_{\mathrm{mag}}$を求めた。その結果を Fig.8-6 に示す。この図から、$t^{\mathrm{m}}_{\mathrm{mag}}$は 80K から 200K において温度に対してほぼ一定であり、磁場を$[001]_{\mathrm{P}}$方向に印加した場合約 1.5MPa、$[011]_{\mathrm{P}}$方向に印加した場合約 0.7MPa、$[111]_{\mathrm{P}}$方向に印加した場合 0MPa となる。

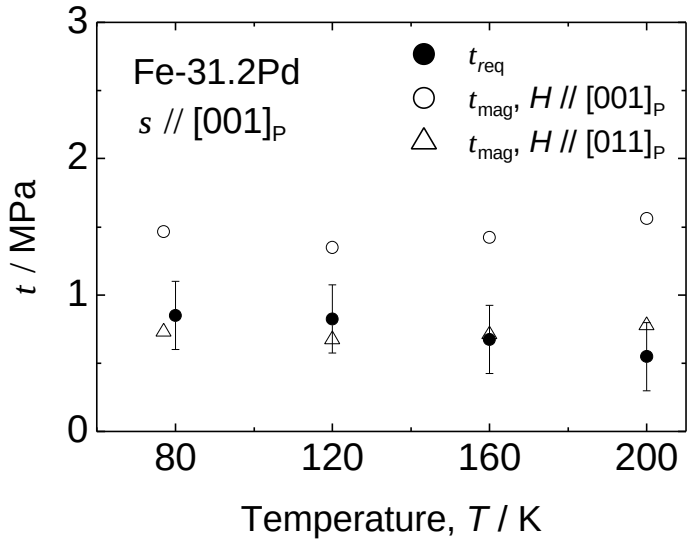

Fig. 8-6 Temperature dependence of the maximum magnetic shear stress, t_{mag}, and the twinning shear stress, t_{req}.

Fig. 8-6 において、t_{mag}^{m} と第 7 章で求めた双晶界面を移動させるために必要なせん断応力t_{req}とを比較した。その結果、77K から 200K の温度範囲において、磁場を$[001]_P$方向に印加した場合$t_{mag}^{m} > t_{req}$、$[011]_P$ 方向に印加した場合$t_{mag}^{m} \approx t_{req}$、$[111]_P$ 方向に印加した場合$t_{mag}^{m} < t_{req}$となる。$t_{mag}^{m} > t_{req}$の関係は、磁場を$[001]_P$方向に印加した場合、磁場によるバリアント再配列によって結晶磁気異方性エネルギーの最も低いバリアントの割合が 100%に達することを意味しており、磁場誘起歪測定（Fig. 3-7、Fig. 4-5、Fig. 4-6）ならびに光学顕微鏡観察（Fig. 3-8、Fig. 4-8）の結果とよく一致する。同様のエネルギー関係が、Ni-Mn-Ga においても報告されている[9]。一方、磁場を$[011]_P$ 方向に印加した場合は$t_{mag}^{m} \approx t_{req}$であるために、再配列の進行が停止する場合があると考えられる。その結果、部分的に再配列が起こるが完全には進行しないことになる。また、磁場を$[111]_P$ 方向に印加した場合は$t_{mag}^{m} < t_{req}$であるのでバリアントの割合に変化が起こらない。これら$[011]_P$方向ならびに$[111]_P$方向の結果も、磁場誘起歪測定（Fig. 4-4、Fig. 4-6）ならびに光学顕微鏡観察（Fig. 4-9、Fig. 4-10）の結果とよく一致する。

同様に、多結晶の磁場下でのバリアント再配列をエネルギー論的観点から考察する。多結晶に関しては、結晶粒によってシュミット因子が異なるため、せん断応力ではなく一軸応力で考察することにする。磁場印加により発生する一軸応力を以下に示すように

求めた。c 軸がそれぞれ x 軸、y 軸ならびに z 軸を向いている 3 種類のバリアント V_x、V_y ならびに V_z が存在し、磁場を$[hkl]_P$ 方向（$h>k>l$）に印加したとすると、それぞれのバリアントの結晶磁気異方性エネルギーU_x、U_y および U_z は、

$$U_x = K_u \sin^2 a$$

$$= \frac{k^2 + l^2}{h^2 + k^2 + l^2} K_\mathrm{u} \tag{8-20}$$

$$U_y = K_u \sin^2 b$$

$$= \frac{l^2 + h^2}{h^2 + k^2 + l^2} K_\mathrm{u} \tag{8-21}$$

$$U_z = K_u \sin^2 g$$

$$= \frac{h^2 + k^2}{h^2 + k^2 + l^2} K_\mathrm{u} \tag{8-22}$$

と表せる。ここでa、bおよびg はそれぞれ V_x、V_y および V_z の c 軸が磁場方向となす角度である。式(8-20) から(8-22)において $K_\mathrm{u}<0$ かつ $h>k>l$ であるので、$U_z< U_y< U_x$ である。したがって、結晶磁気異方性エネルギー差の最大値は

$$\left|\Delta U_\mathrm{mag}^\mathrm{m}\right| = \left|U_z - U_x\right|$$

$$= \frac{h^2 - l^2}{h^2 + k^2 + l^2} \left|K_\mathrm{u}\right| \tag{8-23}$$

となる。したがって、磁場により発生する一軸応力の最大値 $s_\mathrm{mag}^\mathrm{m}$ はシュミット因子を S とすると

$$\left|s_\mathrm{mag}^\mathrm{m}\right| = \frac{\left|t_\mathrm{mag}^\mathrm{m}\right|}{S}$$

$$= \frac{\left|\Delta U_\mathrm{mag}^\mathrm{m}\right|}{s \cdot S}$$

$$= \frac{h^2 - l^2}{h^2 + k^2 + l^2} \left|K_\mathrm{u}\right| \cdot \frac{1}{s \cdot S} \tag{8-24}$$

Table 8-3　Schmid factors of Fe-31.2at.%Pd under the tensile stress applied along $[001]_P$.

Twinning plane and Shear direction	Schmid factor
$(011)_P[01\bar{1}]_P$	$\frac{k^2-l^2}{2(h^2+k^2+l^2)}$
$(01\bar{1})_P[011]_P$	$\frac{k^2-l^2}{2(h^2+k^2+l^2)}$
$(101)_P[10\bar{1}]_P$	$\frac{h^2-l^2}{2(h^2+k^2+l^2)}$
$(10\bar{1})_P[101]_P$	$\frac{h^2-l^2}{2(h^2+k^2+l^2)}$
$(110)_P[1\bar{1}0]_P$	$\frac{h^2-k^2}{2(h^2+k^2+l^2)}$
$(1\bar{1}0)_P[110]_P$	$\frac{h^2-k^2}{2(h^2+k^2+l^2)}$

となる。ここで S は Table 8-3 より

$$S=\frac{h^2-l^2}{2(h^2+k^2+l^2)} \tag{8-25}$$

が最大であるので、(8-25)を(8-24)に代入して、

$$\left|s_{\mathrm{mag}}^{\mathrm{m}}\right|=\frac{2\left|K_{\mathrm{u}}\right|}{s} \tag{8-26}$$

となる。すなわち、磁場により発生する一軸応力の最大値は結晶粒の方位に拘らず一定値となり、その値は、単結晶において磁場を$[001]_P$方向に印加した場合に得られるせん断応力の 2 倍となる。したがって 77K において $s_{\mathrm{mag}}^{\mathrm{m}}=3.0$ MPa となる。また多結晶においては、Fig. 7-14 より s_{req} の最小値が約 13MPa であるので、$s_{\mathrm{mag}}^{\mathrm{m}}<s_{\mathrm{req}}$ が成り立つ。したがって、77K においては、多結晶において磁場下でバリアント再配列が起きない。これは磁場誘起歪測定の結果と一致している。

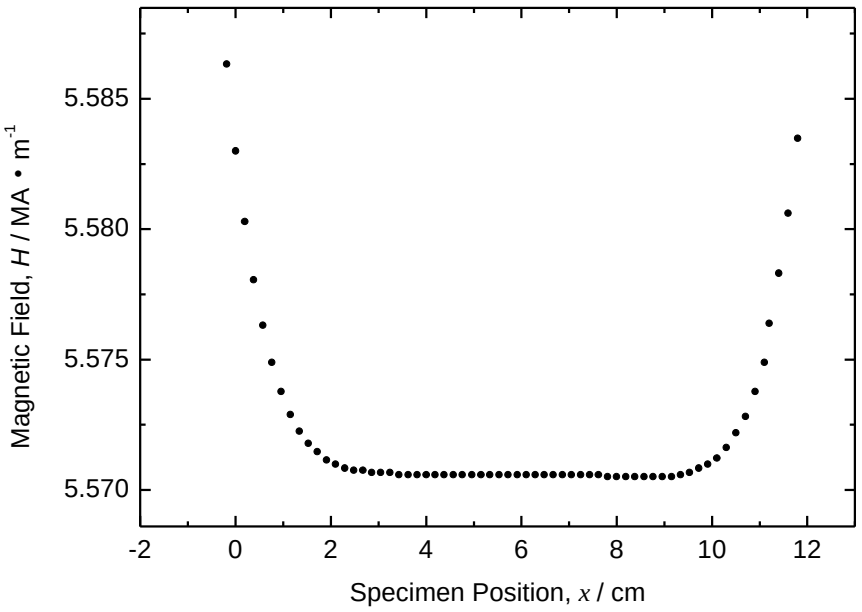

Fig. 8-7 The distribution of magnetic field generated by the magnet installed in MPMS (manufactured by Quantum Design), which is used in the present study.

以上の結果より、Fe-31.2at.%Pd において $t^{\mathrm{m}}_{\mathrm{mag}} > t_{\mathrm{req}}$ の関係が満たされるときのみ、磁場によりバリアント再配列が起きるということを定量評価することができた。

Fe_3Pt においては、第 7 章の結果より 4.2K において K_u が 420kJ/m^3 であり、s が約 0.114 であるので、$t^{\mathrm{m}}_{\mathrm{mag}}$ は約 3.9MPa となる。 Fig. 6-15 に示すように f_c は 100%に達しないのは双晶界面を移動させるために必要なせん断応力 t_{req} が再配列とともに増加し 3.9MPa を超えることを示唆している。この t_{req} の増加の理由は現在のところ不明であるが、試料内部に双晶界面の移動に伴う弾性的相互作用のためのせん断応力 t_{int} が増加してくるためであるかもしれない。t_{int} の存在が Fig. 5-5"C"、"D"に示される回復歪に関係しているかもしれない。この情報を得るためには引張試験あるいは圧縮試験によってバリアント再配列を調べる必要がある。

本研究においては、磁場下でのバリアント再配列は、バリアント間の磁気的エネルギー差に起因する磁気的せん断応力が双晶界面に働くことにより起こると考えたが、磁場勾配に起因する力により起きるという報告もある[10,11]。しかし、本研究において用いた超伝導量子干渉磁束計（SQUID: Quantum Design 社製 MPMS XL）に設置されている磁石の磁場分布は Fig.8-7 のようになっており、試料位置（4cm から 8cm）では均一磁場が得られている。磁場勾配は約 2000A/m^2 である。用いた試料の磁気モーメントが 10^{-5}Wb·m 程度であるので、発生する力は約 0.02N となる。試料の断面積は約 10mm^2 で

あるので、発生する応力は約 2kPa となる。したがって磁場勾配により発生する応力は非常に小さく、本研究において磁場勾配によるバリアント再配列は起こっていないことがわかる。

8.3. 結論

Fe-31.2at.%Pd および Fe_3Pt の単結晶ならびに多結晶の磁場下でのバリアント再配列をエネルギー論的観点から考察した。

その結果、Fe-31.2at.%Pd に関しては以下のことがわかった。

(1) K_u および s から双晶界面に働く最大磁気的せん断応力を求めた結果、80K から 200K において $[001]_P$ 方向の磁場下では $t^{m}_{mag} \approx 1.5$MPa、$[011]_P$ 方向の磁場下では $t^{m}_{mag} \approx 0.7$MPa ならびに $[111]_P$ 方向の磁場下では $t^{m}_{mag} = 0$MPa である。

(2) 80K から 200K において $[001]_P$ 方向の磁場下では $t^{m}_{mag} > t_{req}$ であり完全なバリアント再配列が起き、$[011]_P$ 方向の磁場下では $t^{m}_{mag} \approx t_{req}$ であり部分的なバリアント再配列が起き、$[111]_P$ 方向の磁場下では $t^{m}_{mag} < t_{req}$ でありバリアント再配列が起きないことになる。この結果は磁場誘起歪測定ならびに光学顕微鏡観察の結果と一致する。

(3) 多結晶においては、いずれの結晶粒においても最大磁気的一軸応力 s^{m}_{mag} は等しい大きさであり、その値は $2|K_u|/s$ である。77K においてこの値は約 3.0MPa となる。

(4) 多結晶においては、$s^{m}_{mag} < s_{req}$ であり磁場下でのバリアント再配列は起こらないことになる。この結果は磁場誘起歪測定の結果と一致する。

また、Fe_3Pt に関しては以下のことがわかった。

(1) シアー量 s は 4.2K で 0.114 であるので、K_u および s から双晶界面に働く最大磁気的せん断応力を求めた結果、$[001]_P$ 方向の磁場下では $t^{m}_{mag} \approx 3.9$MPa である。

(2) $[001]_P$ 方向の磁場下で完全なバリアント再配列が起こらないのは、双晶界面の移動に伴う弾性的相互作用のためのせん断応力 t_{int} が増加し、t_{req} が t^{m}_{mag} より大きくなるためであると推論される。

また、本研究においては磁場勾配により発生する応力は小さくバリアント再配列を起こすには不十分であることがわかった。

参考文献

[1] K. Ullakko, J. K. Huang, V. V. Kokorin and R. C. O'Handley, Scr. Mater., **36** (1997) 1133-1138.

[2] K. Ullakko, P. G. Yakovenko and V. G. Gavriljuk: Proc. SPIE Smart Structures and Materials 1996 San Diego, **2715** (1996) 42-50.

[3] K. Ullakko: J. Mater. Eng. Performance, **5(3)** (1996) 405-409.

[4] P. Müllner and K. Ullakko: Phys. Stat. Sol. B, **208** (1998) R1-R2.

[5] P. J. Ferreira and J. B. Vander Sande: Scr. Mater., **41** (1999) 117-123.

[6] P. Müllner, V. A. Chetnenko, M. Wollgarten and G. Kostorz: J. Appl. Phys., 92 (2002) 6708-6713.

[7] P. Müllner, V. A. Chetnenko, and G. Kostorz: J. Magn. Magn. Mater, **267** (2003) 325-334.

[8] P. Müllner, V. A. Chetnenko, and G. Kostorz: J. Appl. Phys., **95** (2004) 1531-1536.

[9] O. Heczko, L. Straka: J. Appl. Phys., **94** (2003) 7139-7143.

[10] A. Steuwer, T. Mori, H. Kato and T. Wada: J. Appl. Phys., **94** (2003) 2761-2763.

[11] Y. Liang, H. Kato, M. Taya and T. Mori: Scr. Mater., **45** (2001) 569-574.

第 9 章　総括

本研究において、鉄基強磁性形状記憶合金である Fe-31.2at.%Pd 不規則合金および Fe_3Pt 規則合金のバリアント再配列に及ぼす磁場効果およびそれに伴う巨大磁場誘起歪について詳細に調査した。以下にその研究成果について総括する。

第 1 章では、本研究の背景を述べた後、Fe-Pd 不規則合金ならびに Fe_3Pt 規則合金が巨大磁場誘起歪を示す合金である可能性を示し、これら強磁性形状記憶合金のバリアント再配列に及ぼす磁場効果に関する研究の目的と意義を述べた。

第 2 章では、本研究で用いた Fe-31.2at.%Pd および Fe_3Pt のマルテンサイト変態挙動、ならびに両単結晶の母相の磁歪について調査し、次の結果を得た。

(i) Fe-31.2at.%Pd および Fe_3Pt のマルテンサイト変態温度 T_M はそれぞれ 230K および 85K である。

(ii) Fe-31.2at.%Pd および Fe_3Pt は冷却過程において T_M で母相の立方晶（f.c.c.）から正方晶（通称 f.c.t.）へ変態する。変態は弱い一次的であり、軸比 c/a は温度の低下とともに徐々に減少し、Fe-31.2at.%Pd は 77K では 0.940、Fe_3Pt は 14K で 0.945 となる。

(iii) Fe-31.2at.%Pd の変態潜熱は約 15J/mol であり、変態に伴うエントロピー変化は約 0.07 J/mol·K である。

(iv) Fe-31.2at.%Pd および Fe_3Pt の T_M 前後における母相とマルテンサイト相の自発磁化の差は非常に小さく、ともに $0.003m_B$/atom 以下である。

(v) Fe-31.2at.%Pd および Fe_3Pt の磁場下での変態点の移動を求めるとそれぞれ 0.3K/(MA/m)および 0.1K/(MA/m)となる。

(vi) Fe-31.2at.%Pd および Fe_3Pt の母相の線磁歪は、ともに約 10^{-4} 程度の極めて大きな値を取る。その値は計算により求めた値よりも 10 倍程度異なっている。これは、母相における物理定数（弾性定数、双極子―双極子相互作用係数）の異常、あるいはツイード組織の正方歪の磁場による配向によることを示唆した。

第 3 章では、Fe-31.2at.%Pd 合金単結晶のマルテンサイト状態における磁場誘起歪を調べた。すなわち、77K で$[001]_P$ 方向（P は母相を示す）に磁場を印加すると、バリアント再配列に伴う巨大磁場誘起歪（数%の伸び）が発現し、磁場を除去しても歪はほとんど回復しないことを明らかにした。また、再配列後の状態において、$[001]_P$ 方向の磁場印加に対して結晶磁気異方性エネルギーが最も低いバリアントの割合が 100%であることを示した。このバリアント再配列挙動を磁場下での光学顕微鏡観察ならびに磁化測定で確認した。一方、同じ合金の多結晶においては磁場下でバリアント再配列はほとんど起きないことがわかった。

第 4 章では、Fe-31.2at.%Pd 単結晶を用いてバリアント再配列に及ぼす磁場印加方向

（ $[001]_P$、$[011]_P$ ならびに$[111]_P$ ）ならびに温度の影響を調べた。その結果、磁場下でのバリアント再配列には明確な方位依存性が存在することがわかった。すなわち、80K から 210K の温度範囲において、$[001]_P$ 方向ならびに$[011]_P$ 方向の磁場下ではバリアント再配列が起こり、$[111]_P$ 方向の磁場下では起こらない。また、再配列後の状態において（H=3.2MA/m）、$[001]_P$ 方向の場合には、その方向に対する結晶磁気異方性エネルギーが最も低いバリアントの割合が温度に拘らず 100%であるが、$[011]_P$ 方向の場合には、その割合は最大でも 80%程度である。

第 5 章では、規則度約 0.8 を有する Fe_3Pt 単結晶ならびに方位配向した多結晶を用いて、マルテンサイト状態における磁場誘起歪測定ならびに磁化測定を行った。その結果、単結晶において 4.2K で$[001]_P$ 方向に磁場を印加するとバリアント再配列に伴う巨大磁場誘起歪（数%の縮み）が発現した。特徴的なこととして、Fe-31.2at.%Pd の場合とは異なり、磁場の除去に伴い誘起した歪のうち約 0.6%の歪が回復することを見出した。この歪はその後の磁場印加ならびに除去に伴い繰り返し見られ、磁場中 X 線回折法によりその原因がバリアント再配列によることを確認した。また、再配列後の状態において、$[001]_P$ 方向の磁場印加に対して結晶磁気異方性エネルギーが最も低いバリアントの割合が約 70%であることがわかった。同じ合金の多結晶においては磁場下でバリアント再配列はほとんど起きないことを示した。

第 6 章では、規則度約 0.8 を有する Fe_3Pt 単結晶を用いてバリアント再配列に及ぼす磁場印加方向（ $[001]_P$、$[011]_P$ ならびに$[111]_P$ ）ならびに温度の影響を調べた。その結果、磁場下でのバリアント再配列には明確な方位依存性があることがわかった。すなわち、4.2K から 77K の温度範囲において、$[001]_P$ 方向ならびに$[011]_P$ 方向の磁場下ではバリアント再配列が起こり、$[111]_P$ 方向の磁場下では起こらない。また、再配列後の状態において（H=3.2MA/m）、$[001]_P$ ならびに$[011]_P$ 両方向の場合とも、その方向に対する結晶磁気異方性エネルギーが最も低いバリアントの割合は温度依存し、最大で 70%程度である。また磁場を除去した際の回復歪も温度依存し、$[001]_P$ 方向の場合には 20K で最大値を取り、$[011]_P$ 方向の場合には 50K で最大値を取る。

第 7 章では、Fe-31.2at.%Pd ならびに Fe_3Pt 単結晶を用いて、圧縮応力下で磁化測定を行い、容易軸方向ならびに困難軸方向の磁化曲線を得た。その結果、Fe-31.2at.%Pd の容易軸は a 軸、Fe_3Pt の容易軸は c 軸であることを確認した。Fe-31.2at.%Pd の結晶磁気異方性定数$|K_u|$は温度の低下とともに増加し、200K で 43kJ/m^3、4.2K で 200kJ/m^3 となる。Fe_3Pt の K_u は 4.2K で 420kJ/m^3 であることがわかった。また Fe-31.2at.%Pd 単結晶ならびに多結晶の応力―歪曲線を測定した結果、双晶界面を移動させるために必要なせん断応力が温度の低下とともに増加し、200K において約 0.6MPa、80K において約 0.9MPa であることがわかった。

第 8 章では、第 3 章から第 7 章で得られた Fe-31.2at.%Pd および Fe_3Pt 単結晶ならびにそれらの合金多結晶の磁場誘起歪測定の結果を考察して、マルテンサイト相における磁場下でのバリアント再配列を統一的に説明する機構を構築し、その妥当性を定量的に評

価した。すなわち、磁場下でバリアント再配列が起こることを考慮すると、磁場印加により双晶界面上にせん断応力が生じると考えられる。この磁気的せん断応力をt_{mag}とし、バリアント再配列に必要なせん断応力をt_{req}とすると、完全なバリアント再配列（再配列後の状態が、印加磁場に対して結晶磁気異方性エネルギーの最も低いバリアントのみから構成されること）が起きるとき$t_{mag} > t_{req}$、部分的なバリアント再配列が起きるとき$t_{mag} \approx t_{req}$、バリアント再配列が起こらないとき$t_{mag} < t_{req}$であることがエネルギー論的機構から推論され、この妥当性をすべての磁場印加方向ならびに温度において定量的に確認した。

以上より、本研究において鉄基強磁性形状記憶合金である Fe-31.2at.%Pd ならびに Fe_3Pt の巨大磁場誘起歪を詳細に調べ、マルテンサイト相における磁場下でのバリアント再配列を統一的に説明する機構を構築し、その妥当性を定量的に評価することができた。

本研究に関する研究発表

投稿論文

(1) Tomoyuki Kakeshita, Takashi Fukuda, Tatsuaki Sakamoto, Tetsuya Takeuchi, Koichi Kindo, Syouichi Endo and Kohji Kishio: Martensitic Transformation in Shape Memory Alloys under Magnetic Field and Hydrostatic Pressure, *Materials Transactions*, **43 [5]** (2002), 887-892.

(2) Tatsuaki Sakamoto, Takashi Fukuda, Tomoyuki Kakeshita, Tetsuya Takeuchi and Kohji Kishio: Magnetic field-induced strain in iron-based ferromagnetic shape memory alloys, *Journal of Applied Physics*, **93 [10]** (2003), 8647-8649.

(3) Tatsuaki Sakamoto, Takashi Fukuda, Tomoyuki Kakeshita, Tetsuya Takeuchi and Kohji Kishio: Crystallographic Orientation Dependence of Magnetic Field-Induced Strain in an Fe-31.2at.%Pd Alloy, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **28 [2]** (2003), 247-248.

(4) Tatsuaki Sakamoto, Takashi Fukuda, Tomoyuki Kakeshita, Tetsuya Takeuchi and Kohji Kishio: Influence of Magnetic Field Direction on Rearrangement of Martensite Variants in an Fe-Pd Alloy, *Materials Transactions*, **44 [12]** (2003), 2495-2498.

(5) Tatsuaki Sakamoto, Takashi Fukuda, Tomoyuki Kakeshita, Tetsuya Takeuchi and Kohji Kishio: Giant magnetic field-induced strain due to rearrangement of variants in an ordered Fe_3Pt, *Science and Technology of Advanced Materials*, **5 [1-2]** (2004) 35-40.

(6) Takashi Fukuda, Tatsuaki Sakamoto, Tomoyuki Kakeshita, Tetsuya Takeuchi, and Kohji Kishio: Rearrangement of Martensite Variants in Iron-Based Ferromagnetic Shape Memory Alloys under Magnetic Field, *Materials Transactions*, **45 [2]** (2004), 188-192.

(7) Tatsuaki Sakamoto, Keiichi Yoshinaka, Takashi Fukuda, Tomoyuki Kakeshita, and Kohji Kishio: Rearrangement of Martensite Variants of Fe-31.2at.%Pd under Magnetic Field, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **29[7]** (2004) 3057-3058.

(8) Takashi Fukuda, Tatsuaki Sakamoto, Tetsuya Inoue, Tomoyuki Kakeshita and Kohji Kishio: Influence of Magnetic Field Direction on Recoverable Strain Due to Rearrangement of Variants in Fe_3Pt, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **29[7]** (2004) 3059-3060.

(9) Takashi Fukuda, Tatsuaki Sakamoto, Tomoyuki Terai, Tomoyuki Kakeshita and Kohji Kishio: Magnetization Process Associated with Rearrangement of Martensite Variants in Iron-Based Ferromagnetic Shape Memory Alloys, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Materials and Devices for Smart Systems, **785** (2004), 421-426.

(10) Tomoyuki Kakeshita, Takashi Fukuda and Tatsuaki Sakamoto: Magnetic Field-Induced Strain of Martensite and Parent Phases in a Ferromagnetic Shape Memory Iron-Palladium Alloy, *Materials Science Forum*, **475-479** (2005) 1999-2004.

(11) Tatsuaki Sakamoto, Takashi Fukuda, Tomoyuki Kakeshita and Kohji Kishio: Rearrangement of Martensite Variants under Magnetic Field Applied along [001], [011] and [111] directions in Fe-31.2mol%Pd, *International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics*, in press.

学会発表（国際会議）

(1) Tatsuaki Sakamoto, Takashi Fukuda, Tomoyuki Kakeshita, Tetsuya Takeuchi and Kohji Kishio
"Magnetic field-induced strain in iron-based ferromagnetic shape memory alloys"
47th annual conference on magnetism & magnetic materials
Tampa, Florida, November, 2002　**（審査有）**

(2) Tatsuaki Sakamoto, Keiichi Yoshinaka, Takashi Fukuda, Tomoyuki Kakeshita and Kohji Kishio
"Rearrangement of Martensite Variants of Fe-31.2at.%Pd under Magnetic Field"
The 8th IUMRS International Conference on Advanced Materials
Yokohama, Japan, October, 2003

(3) Tatsuaki Sakamoto, Takashi Fukuda, Tomoyuki Kakeshita and Kohji Kishio
"Influences of Magnetic Field and External Stress on Rearrangement of Martensite Variants in Fe-Pd"
21st Century COE Program "International COE of Flow Dynamics" International Symposium (1st INABIO)
The First International Symposium on Intelligent Artifacts and Bio-systems
Institute of Fluid Science, Tohoku University, Sendai, Japan, February, 2004 ***ポスター***

(4) Tatsuaki Sakamoto, Takashi Fukuda, Tomoyuki Kakeshita
"Magnetostriction of Fe-Pd and Fe_3Pt with Tweed Structure "
XIII International materials research congress
Cancun, Mexico, August, 2004

(5) Tatsuaki Sakamoto, Takashi Fukuda, Tomoyuki Kakeshita
"Influence of Magnetic Field Direction and Temperature on Rearrangement of Martensite Variants in Fe-31.2at.%Pd"
International Symposium on Advanced Structural and Functional Materials Design
Osaka, Japan, November, 2004 ***ポスター***

学会発表（国内会議）

(1) **阪本辰顕（阪大院）、鈴江文平（阪大院）、福田隆（阪大工）、掛下知行（阪大工）、竹内徹也（阪大低温セ）、岸尾光二（東大工）**
「磁場による Fe-Pd 合金単結晶のマルテンサイトバリアント変換に及ぼす方位依存性」
日本金属学会秋季大会（第 131 回）大阪大学 2002 年 11 月

(2) **村上恭和（東北大多元研）、進藤大輔（東北大多元研）、阪本辰顕（阪大院）、福田隆（阪大工）、掛下知行（阪大工）**
「電子線ホログラフィーとローレンツ顕微鏡法による FePd 合金の磁区構造評価」
日本金属学会秋季大会（第 131 回）大阪大学 2002 年 11 月

(3) **井上哲也（阪大院）、阪本辰顕（阪大院）、福田隆（阪大工）、掛下知行（阪大工）、岸尾光二（東大工）**
「強磁性形状記憶 Fe_3Pt における磁場誘起歪の結晶方位依存性」
日本金属学会春季大会（第 132 回）千葉大学 2003 年 3 月

(4) **葭中圭一（阪大院）、阪本辰顕（阪大院）、福田隆（阪大工）、掛下知行（阪大工）、岸尾光二（東大工）**
「強磁性形状記憶 Fe-Pd 合金における f.c.t.マルテンサイト相の応力－歪曲線」
日本金属学会春季大会（第 132 回）千葉大学 2003 年 3 月

(5) **阪本辰顕（阪大院）、福田隆（阪大工）、掛下知行（阪大工）、竹内徹也（阪大低温セ）、岸尾光二（東大工）**
「Fe-31.2Pd 合金における磁場誘起歪の結晶方位依存性」
日本 MRS 学術シンポジウム（第 14 回）東京工業大学 2002 年 12 月

(6) **阪本辰顕（阪大院）、福田隆（阪大工）、掛下知行（阪大工）、岸尾光二（東大工）**
「強磁性形状記憶 Fe-31.2Pd 合金単結晶の磁場・応力下でのバリアント再配列」
日本金属学会秋季大会（第 133 回）北海道大学 2003 年 10 月

(7) 阪本辰顕（阪大院）、福田隆（阪大工）、掛下知行（阪大工）
「強磁性形状記憶 Fe-31.2Pd 合金単結晶の磁場ならびに応力下でのマルテンサイトバリアント再配列」
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 2003 年度第 1 回研究会
京都大学　2003 年 11 月　***ポスター***

(8) 阪本辰顕（阪大院）、福田隆（阪大工）、掛下知行（阪大工）、岸尾光二（東大工）
「強磁性形状記憶 Fe-Pd 合金のツイード組織領域における磁歪」
日本金属学会春季大会（第 134 回）東京工業大学 2004 年 3 月

(9) 阪本辰顕（阪大院）、福田隆（阪大工）、掛下知行（阪大工）、竹内徹也（阪大低温セ）
「鉄基強磁性形状記憶合金における結晶学的ドメインの磁場制御」
第 3 回強磁場研究会"強磁場科学のフロンティア"　物質材料研究機構　2004 年 6 月

(10) 阪本辰顕（阪大院）
「鉄基強磁性形状記憶合金の磁場誘起巨大歪」
日本鉄鋼協会・日本金属学会 中国四国支部 第 8 回若手フォーラム　[微細組織・微細構造の創製および制御]　愛媛大学　2004 年 6 月

(11) 阪本辰顕（阪大院）、福田隆（阪大工）、掛下知行（阪大工）
「強磁性形状記憶 Fe-31.2at.%Pd 合金の応力－歪曲線ならびに磁化曲線の温度依存性」
日本金属学会秋季大会（第 135 回）秋田大学 2004 年 9 月

(12) T. Fukuda, T. Sakamoto and T. Kakeshita
“Magnetocrystalline Anisotropy Constant and Twinning Stress in an Fe-31.2Pd alloy Exhibiting a Giant Magnetic Field-Induced Strain”
新磁気科学研究会第 8 回シンポジウム　横浜国立大学 2004 年 12 月

謝辞

本研究の遂行と本論文の作成にあたり、終始懇切な御指導と御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科学専攻 掛下知行教授に心より感謝の意を表します。

また、本論文の作成にあたり、ご多忙中にもかかわらず有益な御教示と懇篤な御校閲を賜りました大学大学院工学研究科マテリアル科学専攻 山本雅彦教授、大阪大学産業科学研究所 弘津禎彦教授に深く感謝し厚く御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、大学大学院工学研究科マテリアル科学専攻 福田隆講師には終始熱心な御指導ならびに御助言を賜り、厚く御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、多大な御協力ならびに有益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科学専攻 寺井智之助手に深く感謝致します。

本研究における三端子容量法による歪測定ならびに磁場中光学顕微鏡観察には大阪大学低温センター 竹内徹也助手に多大な御協力を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。また磁場中 X 線回折実験において快く御協力頂きました慶応義塾大学理工学部物理学科 田島圭介教授に深く感謝致します。

本研究を遂行するにあたり、多くご援助頂いた大阪大学大学院工学研究科マテリアル科学専攻 掛下研究室の皆様に深く感謝致します。また大阪大学博士前期課程の 2 年間において、丁寧な御指導ならびに御助言を賜った大阪大学産業科学研究所 石丸学助教授、大久保忠勝助手（現物質材料研究機構）、佐藤和久助手、大阪大学産業科学研究所電子顕微鏡室 花田剛助手（現カールツァイス（株））、石橋武技官、弘津研究室の皆様に深く感謝致します。