

# 極限状態下(強磁場, 高圧力)におけるマルテンサイト変態, 拡散変態および1次の磁気転移とそれらの電子論的解釈\*

掛下知行\*\*

## 1. はじめに

これまで材料の機能発現・組織制御において根幹となる基礎研究を、従来から用いられている温度・応力のみならず強磁場、高圧力の外場を新たに加えることで得られる実験結果に対して多次元的现象理解および電子論的解釈を通して、これまで未解決な問題の解明ならびに新規現象の発見と解明を行ってきた。その分野は、主に変位型相変態・磁気転移ならびに第一原理計算に基づく電子論に関するものであり、以下に示す4つの分野、すなわち、(i)極限状態下(強磁場、高圧力)のマルテンサイト変態ならびに拡散変態(ii)マルテンサイト変態のカイネティクスならびに巨大ひずみと臨界点(iii) d電子系セラミックス(マンガナイト)ならびにf電子系金属間化合物(DyCu, DyAg)の磁性と電気伝導特性(iv)相安定性の電子論的解釈に関連している。本稿では、これらの分野における筆者らの研究成果のいくつかを簡単に紹介する。

## 2. 極限状態下(強磁場, 高圧力)のマルテンサイト変態ならびに拡散変態

外場として強磁場(60 T)および超高静水圧(100 GPa)を用いて、これら外場のマルテンサイト変態ならびに拡散変態(鉄の $\gamma$ - $\alpha$ 変態等)に及ぼす影響について系統的に調べてきた。その結果、磁場ならびに静水圧は、変態開始温度に著しい影響を与えることがわかった<sup>(1)-(5)</sup>。例として、マルテンサイト変態開始温度に及ぼす磁場ならびに静水圧の影響について紹介する。マルテンサイト変態は“原子の拡散を伴わずにその連携な運動により引き起こされる1次の相変態である”。したがって、変態に伴い体積ならびに潜熱が大きく変

化する。この変態は固相における1次相転移の物理を明確にできる現象として、金属学者・物理学者・数学者らにより盛んに基礎研究が行われている。また、応用的な観点からもマルテンサイト変態は重要であり、鉄鋼材料の強化・形状記憶効果・擬弾性などにおいて極めて重要な役割を果たしている。

典型的なマルテンサイト変態を示すFe基合金のマルテンサイト変態温度と磁場の関係を図1に<sup>(1)</sup>、また、Fe-Ni合金の変態温度と静水圧の関係を図2に示した<sup>(6)</sup>。図1から、30 MA/m(~38 T)の磁場印加はFe-Ni合金のマルテンサイト変態温度を約80 Kも上昇させることがわかる。一方、Fe-Ni合金において1.5 GPaの圧力負荷は変態温度を100 K程度も下降させる。Fe基合金において磁場印加により変態温度が上昇するのは、実験を行った温度範囲においてマルテンサイト相の磁気モーメントが母相のそれよりも大きいため

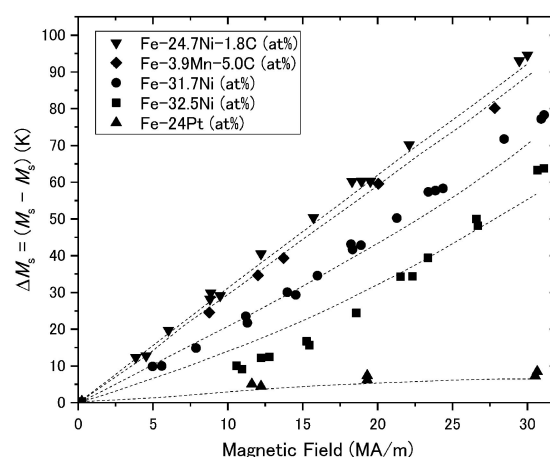


図1 Fe基合金におけるマルテンサイト変態開始温度と臨界磁場の関係<sup>(1)</sup>。

\* 2018年3月19日、千葉工業大学新習志野キャンパスにおける本会第162回春期講演大会において講演

\*\* 大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻；教授(〒565-0871 吹田市山田丘2-1)

Martensitic Transformation, Diffusional one and First-order Magnetic Transition under Extreme Conditions (High magnetic field, High pressure) and Their Interpretation from Electronic State; Tomoyuki Kakeshita (Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita)

Keywords: phase transformation, martensite, magnetic field, hydrostatic pressure, ferrous alloys, shape memory alloys, magnetic structure, electronic structure

2017年12月1日受理[doi:10.2320/materia.57.209]

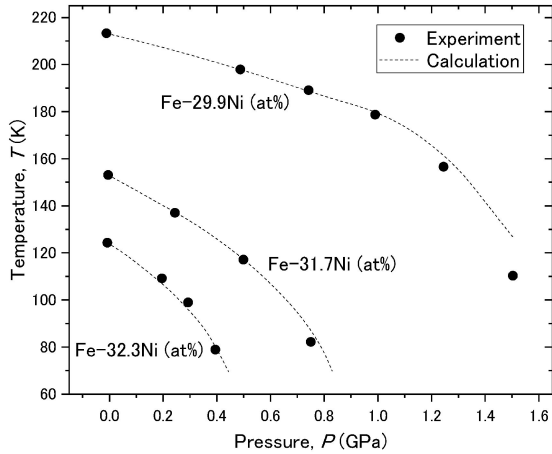


図2 Fe-Ni合金における $M_s$ 温度の静水圧依存性<sup>(6)</sup>. ●は測定値, 点線は計算値.

である. 一方, 静水圧負荷により変態温度が減少するのは, マルテンサイト相の原子容が母相のそれよりも大きいためである. これらの実験事実を考慮して, 変態開始温度の磁場依存性ならびに圧力依存性を決める式を, PatelとChen<sup>(7)</sup>によって示された変態温度に及ぼす外場の影響, 特に, 応力の影響を考慮して, 導出した(PatelとCohenは, マルテンサイト変態は非平衡であり, かつ, Fe基金金の多くは数百Kもの温度ヒステリシスがあるため, クラウジウス-クラペイロンの式が満たされないと考えた. そこで, マルテンサイト変態温度は, 実験的に求められる変態温度における両相のギブス自由エネルギー差に依存し, それは, 外場に依存しないと仮定した. この仮定により, 外場下における変態温度の計算ができることになる. その妥当性を確かめるには, 多くの実験が必要であると考えられる.). この仮定を考慮して導出した変態温度の磁場依存性を決める式(式(1))と変態温度の静水圧依存性を決める式(式(2))を以下に示した<sup>(1)(2)</sup>.

$$\Delta G(M_s) - \Delta G(M_s^0) = -\Delta M(M_s^0) \cdot H_c - \frac{1}{2} \chi_h^p \cdot H_c^2 + \varepsilon_0 \cdot \left( \frac{\partial \omega}{\partial H} \right) \cdot H_c \cdot B^p \quad (1)$$

$$\Delta G(M_s) - \Delta G(M_s^0) = \int_0^p \left\{ \frac{1 + \omega_s(M_s^0, P')}{1 + \omega_s(M_s^0, 0)} \cdot V^p \cdot (M_s^0) \cdot \left( 1 - \frac{P'}{B^p} \right) - V^m(M_s^0) \cdot \left( 1 - \frac{P'}{B^m} \right) \right\} dP' \quad (2)$$

ここで,  $\Delta G = (G^p - G^m)$ は母相とマルテンサイト相のギブス自由エネルギー差,  $\Delta M$ は両相の自発磁化の差,  $H_c$ は臨界磁場,  $\chi_h^p$ は母相の高磁場帯磁率,  $\varepsilon_0$ はマルテンサイト変態時の体積変化,  $\omega$ は強制体積磁歪,  $\omega_s$ は母相の自発体積磁歪,  $V^p, V^m$ はそれぞれ母相, マルテンサイト相の体積,  $B^p, B^m$ はそれぞれ, 母相, マルテンサイト相の体積弾性率を表す.

これらの式を用いて計算した値を, 図1, 図2の点線で示している. 計算結果が, 実験結果とほぼ一致していることがわかる. ここでは示さないが, この一致を, 他のFe基金金, 形状記憶効果を示すCu基, Ti基などに生成する数多くのマルテンサイト変態においても確かめている<sup>(1)(2)</sup>. この

ことから, 筆者はPatelとCohenのなした仮定は妥当性があると考えている. また, 式(1)の右辺の第3項は, 新たに導出したもので, 強制体積磁歪に起因するエネルギーである. 特にこの項は, その値が大きいインバー効果を示す系では, 変態温度に著しい影響を与え, その値は磁場による静磁エネルギーとほぼ同程度であることを明確に示した<sup>(1)</sup>.

一方, 強磁場あるいは高圧力下で生成したマルテンサイト組織は, 同組成の熱誘起マルテンサイト変態のそれと同じであること<sup>(1)(2)</sup>(応力下で生成した組織は, 生成温度に依存するが, その結果は磁場あるいは静水圧下の場合と異なっている. その理由は今後の課題である.)ならびにマルテンサイト組織のフラクタル次元は, 拡散変態の組織のそれ(1.6次元)とは異なり1.8次元であることを明確にしている. このことから, マルテンサイト組織は, 岩石を砕いた時に生ずるクラック伝搬組織と同様に応力に支配された組織であることを示している. さらに, 磁場は, 温度や静水圧とは異なり方向性を有しているため, 形状磁気異方性あるいは結晶磁気異方性を通して組織制御を可能とすることは良く知られている. 事実, Fe-Ni単結晶では, 数は少ないが磁場印加方向に長く伸びたマルテンサイトが最初に生成すること<sup>(1)</sup>, また, CoPtあるいはFePdの規則化処理を磁場下で行うと単結晶規則相が得られることを示した<sup>(8)</sup>. 前者の場合は, 形状磁気異方性が原因であると考えている. 後者の場合は, 規則相が結晶磁気異方性を有しているため, 磁場印加方向に有意なバリエーションの初期生成量が他のバリエーションのそれよりも多くなり, その違いが成長過程の際に働く応力のダイポール-ダイポール相互作用により, 結果的に単結晶規則相化を促していると考えているが, その詳細は今後の課題である. この結晶磁気異方性が原因となる組織制御として, Ni-Mn-In系あるいは筆者らが初めて見出したFe-Pt, Fe-Pd系強磁性形状記憶合金<sup>(9)(10)</sup>の磁場によるマルテンサイト相のバリエーション再配列があげられる. すなわち, マルテンサイト相は大きな結晶磁気異方性を有しており, 磁場印加方向に有意なバリエーションが生成し, 時には, 単一バリエーションが得られる(バリエーション間は双晶関係にあり, 磁場によりその双晶界面の移動が起きる). 筆者らは, この現象のメカニズムは, 結晶磁気異方性のエネルギーが双晶を動かすのに必要なエネルギーと同程度にあることに起因することを提唱し, 磁場によるせん断ひずみを導入して定量的に解析し, その妥当性を確認した. この変換に伴い, 数%にも及ぶ伸びあるいは縮みが生じるため(伸縮は $a$ 軸と $c$ 軸の格子定数の違いによる.), すなわち, 非接触で形状を変化できるので, その応用が多数考えられている. 図3に, 筆者らが見出したFe-Pt合金における磁場印加による大きなひずみの変化を示す<sup>(9)</sup>.

### 3. マルテンサイト変態のカイネティクスならびに巨大ひずみと臨界点

#### (1) マルテンサイト変態のカイネティクス

マルテンサイト変態は多くの1次相変態と同様に, 核生成・成長により進行することは良く知られているが, マルテ

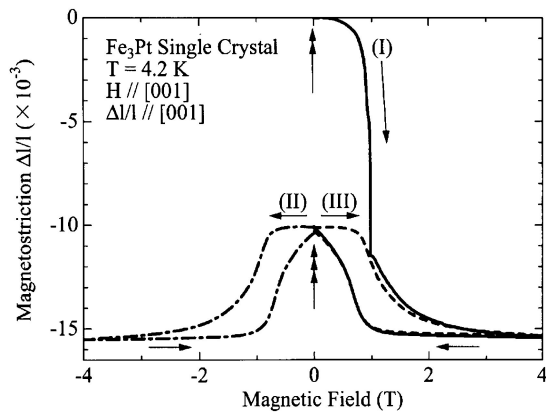


図3 Fe<sub>3</sub>Ptにおける磁場誘起歪<sup>(9)</sup>。(I)は初期磁場誘起歪。(II),(III)は磁場印加除荷によるリバーシブルな磁場誘起歪。

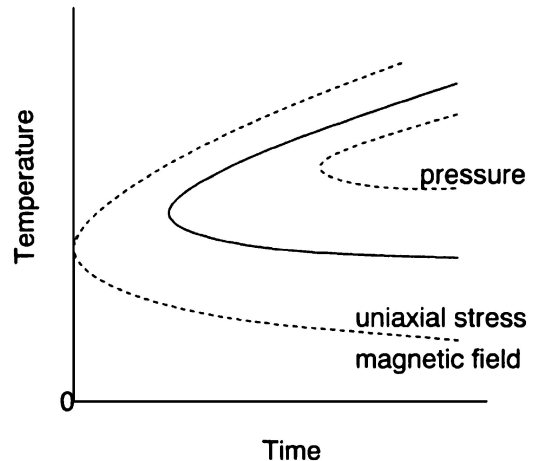


図4 Fe基合金におけるマルテンサイト変態のTTT図。外場(静水圧, 磁場, 一軸応力)により潜伏時間ならびにノーズ温度が変化する。

サイトの核がどのようなものであるかは、未だ十分に明らかになっていない。この未解決なマルテンサイト変態の核生成について、その核生成と密接に関連する変態のカイネティクスと外場(磁場・静水圧)の関係を調査して、新たな知見とモデルを展開しつつある<sup>(11)-(14)</sup>。すなわち、これまで変態過程が異なるものとして認識されている非等温マルテンサイト変態(変態開始は瞬時に起きる。)と等温マルテンサイト変態(変態開始に数秒あるいは数時間の有限な時間が存在する。この時間は温度に依存し、最も短い時間で変態が開始する温度が存在する。これをノーズ温度という。)は(図4)、磁場印加により等温変態が非等温変態に<sup>(11)</sup>、静水圧負荷により非等温変態が等温変態<sup>(12)</sup>に移行することを実験的に明らかにし、非等温変態と等温変態の違いは本質的なものではなく、本来統一的に考えることができ、等温マルテンサイト変態が本質であると提唱している。そこで、この等温マルテンサイト変態挙動をモデル解析することで核の大きさについて議論をした。それを以下に述べる。

モデルの構築<sup>(13)</sup>にあたり、2つの仮定を行っている。すなわち、すべてのマルテンサイト変態は熱活性化過程により起きることならびにポテンシャルバリア(活性化エネルギー)は外場に依存すると仮定し、統計熱力学を用いてマルテンサイト変態の起きる確率式を導入し、その逆数が時間に対応するというモデルを構築した。以下に、そのモデルを簡単に説明する。

マルテンサイト変態は $m^*$ 個の原子からなるクラスター(これが核に対応すると考えている。)が、このポテンシャルバリア( $\Delta$ )を乗り越えることにより進行すると考えると、その確率 $P$ は次式のように表すことができる。

$$P = A \exp\left(\frac{-m^*\Delta}{N_A k_B T}\right) \cdot \exp\left\{-B \exp\left(\frac{-\Delta}{N_A k_B T}\right)\right\} \quad (3)$$

ここで、 $k_B$ はボルツマン定数、 $N_A$ はアボガドロ数、 $A, B$ はパラメータである。また、 $\Delta(T) = \delta - \Delta g(T)$ で(仮定)、 $\delta$ は母相とマルテンサイト相との熱力学的平衡温度 $T_0$ における1モルあたりのポテンシャルバリアの大きさであり、 $\Delta g(T)$ は、温度 $T$ における1モルあたりの母相とマルテン

サイト相との自由エネルギー差である。潜伏時間は、このような確率を導入しているので $P^{-1}$ で表されることになる。このモデルの妥当性を、このモデルから予想される現象を実験的に示すことで確認した。予想される現象は、以下の2つである。(i)明瞭な $M_s$ 点を有する合金、いわゆる非等温変態を示す系においても、変態開始温度 $M_s$ 以上でかつ熱力学的平衡温度 $T_0$ 以下の温度において等温保持すると、マルテンサイト変態が起きる。(ii)静水圧負荷のTTT図において、静水圧を負荷していない場合のそれと較べると、ノーズ温度が上昇し、潜伏時間が長時間側に移動することになる。また、磁場印加の場合、ノーズ温度が減少し、潜伏時間が短時間側に移動する(図4)。これらの現象の存在確認ならびに式(3)を用いた計算と実験値の一致は、数多くの系で得られた。一つの例を図5に示した<sup>(14)</sup>。したがって、筆者は、式(3)の妥当性があると考えている。また、この式に含まれる $m^*$ から見積もったマルテンサイトの核の大きさが、ナノサイズ(2~5 nm)であり、その値は古典論による値と2桁も違うことがわかった<sup>(11)</sup>。今後は、この大きさの違い(例えば界面エネルギーとは何か)が持つ物理的意味とその緩和時間(核からマルテンサイト相への成長時間)について調査することが課題であろう。

## (2) 巨大ひずみの出現と臨界点の存在

2節で述べたように、多くのFe基合金ならびに代表的な形状記憶合金であるTi-Ni合金やCu系合金では、1次変態であるマルテンサイト変態に伴い体積ならびに潜熱が大きく変化する。また、その変態は、3(1)節で述べたように核生成・成長により進行する。ところで、変態に伴う体積ならびに潜熱が極めて小さく、ほぼゼロとみなせる変態が、Fe-Pd<sup>(15)</sup>、Fe-Pt合金<sup>(16)</sup>において観察されている。いわゆるFCCからFCTへの変態である。筆者らはこのような変態を、弱い1次のマルテンサイト変態あるいは極めて2次に近いマルテンサイト変態と称している。この場合、変態は1次なので核生成で起きるが、外場を与えると1次変態から2

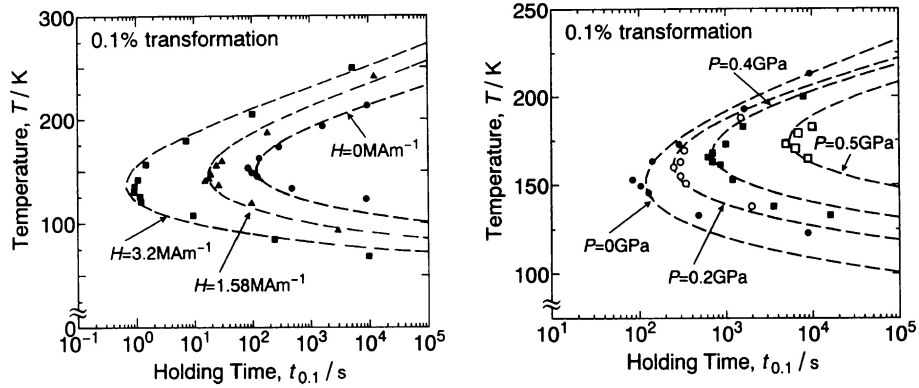


図5 Fe-24.9Ni-3.9Mn合金のTTT図に及ぼす磁場効果(左)と静水圧効果(右)<sup>(14)</sup>.

次変態に移行することがあり、したがってその変態の起源を電子状態に求めることができると考えている。事実、これらの合金では、高温相の弾性定数  $c' = (c_{11} - c_{12})/2$  が、変態温度に向かい減少し、変態温度では、ほぼゼロになるというソフト化が報告されている。著者は、このソフト化は変態様式が1次から2次となることに起因しており、それは、1次変態のいわゆる前駆現象ではないと考えているが、その妥当性は将来の課題であろう。このような、2次に近い変態では、ソフト化を考慮すると、新規な現象として巨大ひずみの出現と水の3態で良く知られている臨界点の存在が予想できる。事実、それらを実験的に初めて明らかにしたので、簡単に紹介する。

2次に近い変態を示す Fe-31.2Pd 合金や Fe<sub>3</sub>Pt (規則度は 0.8) においては、図6に示すように変態点における格子定数の変化が小さく変態点以下で格子定数が連続的に変化する<sup>(17)</sup>。このような Fe-31.Pd 合金や Fe<sub>3</sub>Pt において、変態点付近の温度で  $c'$  の影響が最も顕著に表れる [100] 方向に応力を加え、応力-ひずみ曲線を測定した。例として、Fe-Pd 合金の場合を図7に示す(すなわち、 $c'$  が小さいので、わずかな応力で大きなひずみを得ることができると考えた。)<sup>(18)</sup>。この図から、応力が低い場合には、プラトーが観察され、変態が1次で起きている様子がわかる。しかしながら、さらに応力を負荷すると、ヒステリシスの小さな弾性的な変形を示し、その値は、予想した通り大きな値で6%にも達する。これは、変態が1次から2次へと変わり、応力下での構造変化が連続的となっていると考えられる。その妥当性を中性子線回折実験で、構造、回折反射の位置、強度により確かめている<sup>(19)</sup>。また、このソフト化の原因、すなわち、2次転移の起源を第一原理計算により求めた<sup>(20)</sup>。その結果、この起源は、バンドヤーン・テラー効果に起因していることがわかり、この効果のために逆空間の原点 ( $T$  点) における格子軟化が生じ、弾性定数  $c'$  がマルテンサイト変態温度に向かってゼロに近づくことになると推論した。しかしながらその定量性には問題があり、今後の課題となる。さらに、これらの系においては、変態開始応力がソフト化のために極めて低いことならびにすべり変形にのみに関与する弾性定数 ( $c_{44}$ ) が十分大きな値となるため、これらの系では臨界点の

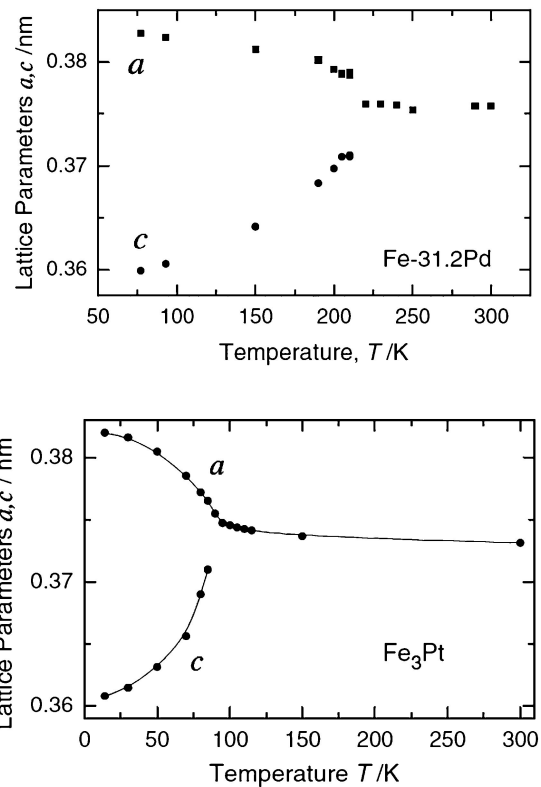


図6 Fe-31.2Pd (at%) 合金ならびに規則度0.78の Fe<sub>3</sub>Pt における格子定数の温度依存性<sup>(17)</sup>。

存在が予測される(変態応力は低く、降伏応力は数百 MPa 程度となり大きい)。そこで、Fe-Pd 合金における一定応力下での温度-ひずみ曲線を実験で求めた。得られた結果を図8に示した<sup>(21)</sup>。この図からわかるように、確かに臨界点が存在し、その温度と応力はそれぞれ 280 K, 40 MPa となった。また、この連続的変態を考慮すると、応力による熱量効果が数百 K もの広範囲の温度領域で存在することが期待され、事実それを初めて明らかにし、かつその大きさを定量評価した。

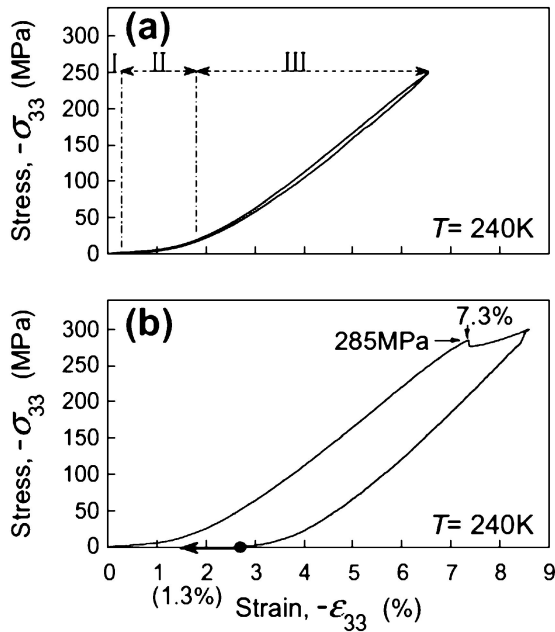


図7 Fe-31.2Pd 合金における応力-歪曲線。Iは母相の弾性域、IIは応力誘起マルテンサイト変態によるステージ、IIIはマルテンサイト相における弾性変形<sup>(18)</sup>。

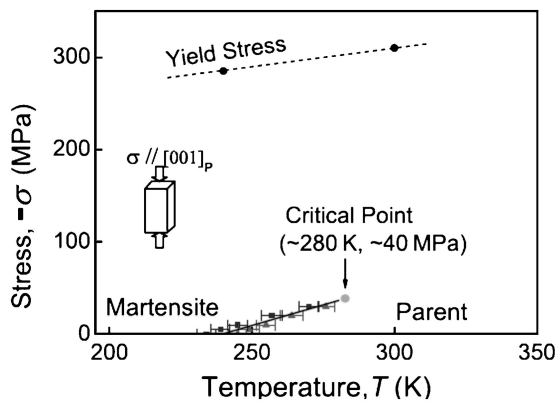


図8 Fe-31.2Pd 合金における応力-温度相図。母相とマルテンサイトの境界が臨界点で消滅する<sup>(21)</sup>。

#### 4. d 電子系セラミックス(マンガナイト)ならびに f 電子系金属間化合物(DyCu, DyAg)の磁性と電気伝導特性

次世代の抵抗変化メモリ等の機能性材料として有望視されているペロブスカイト型マンガ산화物の磁氣的・電氣的性質は、主に二重交換相互作用と超交換相互作用の競合関係により支配されることは良く知られている。これまでは、これらの競合関係に基づく電氣的・磁氣的性質が交差因子のみに依存するとされてきた。しかしながら、本研究において、数多くの系の詳細な磁化と電気抵抗測定を行ない解析した結果、電氣的・磁氣性質は、交差因子のみならず Mn-O-Mn 結合角の分散にも強く依存することを明らかにし、MnO<sub>6</sub> 八面体歪が、それらの性質に極めて重要な役割を担うことを明

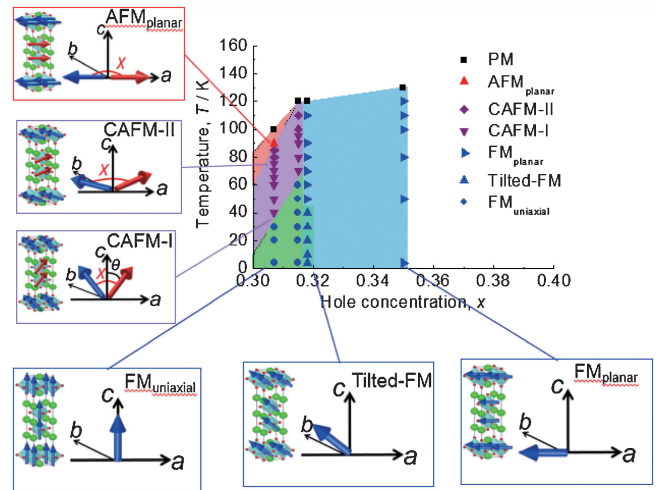


図9 層状ペロブスカイト型マンガ산화物  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $0.30 \leq x \leq 0.35$ ) 単結晶の相図。

確にした<sup>(22),(23)</sup>。この MnO<sub>6</sub> 八面体歪と磁氣的性質、特に磁氣構造との相関についてさらに知見を得るために、層状ペロブスカイト型マンガ산화物  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $0.30 \leq x \leq 0.35$ ) 単結晶の磁氣構造と MnO<sub>6</sub> 八面体内の Mn イオンの e<sub>g</sub> 電子の軌道占有状態(これが八面体のひずみを生ずる)との相関を中性子回折、粉末放射光回折、磁化測定等により調査した<sup>(24)</sup>。その結果、従来に報告されている2つの強磁性(FM)構造ならびに反強磁性(AFM)構造以外に、Mn イオンの磁氣モーメントが傾いたキャント反強磁性(CAFM)構造が存在することを初めて見出し、xが0.3付近の磁氣相図(図9)を決定した(特に、磁氣構造が、温度ならびに組成に対して連続的に変化することを示した)。この磁氣構造の変化は、MnO<sub>6</sub> が正八面体に近づくにつれて e<sub>g</sub> 電子が 3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup> 軌道から x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup> 軌道へ移り(電子雲分布が球状になる)、1 イオン異方性による c 軸方向への強い 1 軸結晶磁氣異方性がほぼ消失すること、ならびにその消失により磁氣双極子相互作用が相対的に強くなり、Mn イオンの磁氣モーメントが ab 面内へ向くことにより説明されることを示した。さらに x = 0.315 の静水圧下の単結晶中性子回折実験から、MnO<sub>2</sub> 磁性金属層の層間距離のわずかな変化により各層の磁氣モーメントが平行から反平行に変化することを見出した<sup>(25)</sup>。以上より、本系での複雑な磁氣構造は八面体ひずみに関係する 1 イオン異方性と MnO<sub>2</sub> 磁性金属層の層間相互作用により、半定量的ではあるが説明できると結論した。その詳細は、今後の課題である。

また、磁氣冷凍材料として有望視されている B2 構造の Dy 系金属間化合物、特に DyCu, DyAg の磁氣構造は、複雑な <111> 伝搬ベクトルの triple-q 構造を有している。この磁氣構造は単に交換相互作用では説明ができないことから、他の相互作用の存在が示唆されている。本研究では、この相互作用が四極子相互作用であることを、強磁場下で観察される多段階メタ磁性転移の方位依存(図10)とその転移磁場を調査ならびに中性子線回折によりいくつかのメタ磁性構造の同定を行い、明確にしている。このことについて以下に簡単に述

べる。まず、四極子相互作用を含む次式のハミルトニアンを考えた<sup>(26)–(28)</sup>。

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{i,j} -2J(\mathbf{r}_{i,j}) (S_x(\mathbf{r}_i)S_x(\mathbf{r}_j) + S_y(\mathbf{r}_i)S_y(\mathbf{r}_j) + S_z(\mathbf{r}_i)S_z(\mathbf{r}_j)) \\
 & + \sum_{i,j} -G(\mathbf{r}_{i,j}) (O_{yz}(\mathbf{r}_i)O_{yz}(\mathbf{r}_j) + O_{zx}(\mathbf{r}_i)O_{zx}(\mathbf{r}_j) + O_{xy}(\mathbf{r}_i)O_{xy}(\mathbf{r}_j)) \\
 & + \sum_i g_j \mu_B \mu_0 (S_x(\mathbf{r}_i)H_x + S_y(\mathbf{r}_i)H_y + S_z(\mathbf{r}_i)H_z) \quad (4)
 \end{aligned}$$

ここで  $J$  および  $G$  は交換相互作用係数および四極子相互作用係数であり、 $S_x, S_y, S_z$  および  $O_{yz}, O_{zx}, O_{xy}$  はスピンベクトルおよび四極子テンソルの各成分、 $g_j, \mu_B$  および  $\mu_0$  はランダウの  $g$  因子、ボーア磁子および真空透磁率である。

この式にある交換相互作用係数と四極子相互作用係数に対して第2近接まで考慮した分子磁場近似を行ない、それらの係数(2つの未知数となる)を、磁場下での中性線回折で決めたいくつかのメタ磁性構造の2つの転移磁場を用いて、決定した。次に、主要3軸方向のすべてのメタ磁性相を適切な仮定を置き構築し、式(4)を用いメタ磁性の磁化曲線を計算した。得られた DyCu の磁化曲線を図10の点線で示した。この図から、いずれの方向においても、少しは異なる

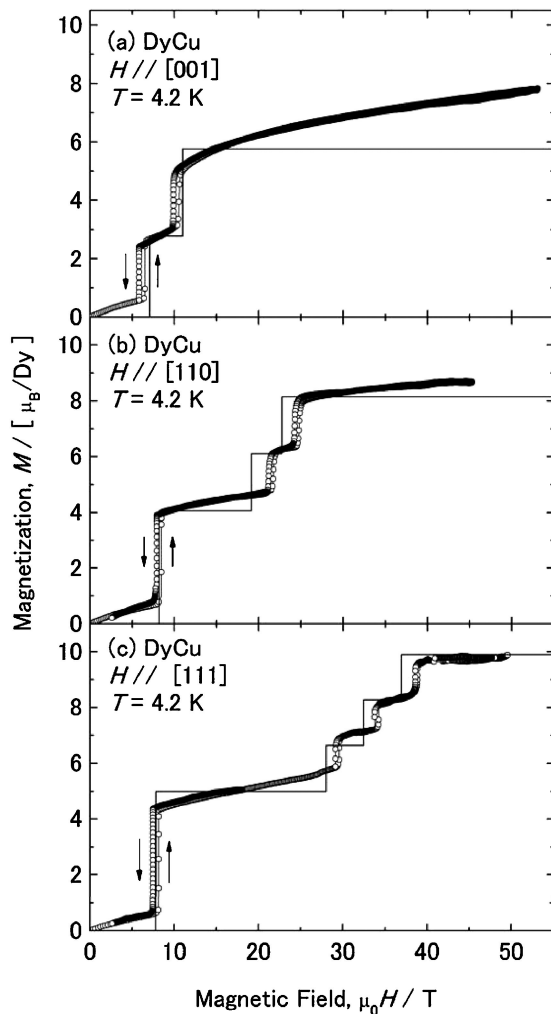


図10 DyCu の[100], [110], [111]方向の磁化曲線<sup>(26)</sup>。

が、おおむね実験を再現しているといえる。この結果から、四極子交換相互作用の妥当性が得られたと考えている。また、DyCu の交換相互作用係数は 79 K であり四極子相互作用係数は 45 K と解析され、それらの大きさが同程度であることから、この系では四極子相互作用が大きな役割を担うと結論づけている。その詳細は原著論文を参考していただきたい<sup>(26)</sup>。

## 5. 相安定性の電子論的解釈

筆者は、2次転移であれば、基本的には電子論的な解釈でその起源を明確にできると考えている。したがって、3-(2)節で述べたマルテンサイト変態、具体的には、Fe-Pd および Fe<sub>3</sub>Pt 系で観察される、いわゆる、FCC-FCT 変態に関しては、応力下で2次変態になることから電子論的起源があるとして述べてきた。すなわち、FCC-FCT 変態は、FCC の  $\Gamma$  点に異常有しており( $c'$ のソフト化)、その起源はバンドヤーン・テラー効果であることを明らかにしている<sup>(20)</sup>。しかしながら、FCT の全エネルギーは FCC のそれと比べると、わずかではあるが常に大きい<sup>(29)</sup>。この結果は、実験事実と矛盾するが、それは計算上の問題ではなく、むしろ FCT の構造に問題があると考えている。すなわち、FCT という格子系がないことから、この構造の原子位置および格子系の決定が必要であると考えており、その解明は将来の問題としている。

また、Ti-Ni 合金あるいは Ti-Ni-Fe 合金の高温相である母相に生成するナノドメイン構造はこれまで多くの研究者が報告している。この起源に関して筆者らは、フェルミ面のネスティングを指摘しており、その  $q$  は、ほぼ  $1/3\langle 110 \rangle$  であることを提唱している<sup>(30)</sup>。すなわち、Ti-Ni 合金の電子構造を第一原理に基づき計算し、これをもとに一般化感受率を計算すると、感受率がピークとなる波数が存在しそれが上で述べた  $q$  であることを明らかにした。また、この波数  $q$  は、電子顕微鏡による回折図形から得られる衛星反射のベクトルと一致していることを明確にしている(図11)<sup>(31)</sup>。さらに、この一致は、組成を変えた Ti-Ni-Fe 合金においても同様に得られている。以上のことから、Ti-Ni 系のナノドメイン構造の起源はネスティングであり、 $q$  がネスティングベクトルであると結論づけている。さらに、Ti<sub>50</sub>Ni<sub>46</sub>Fe<sub>6</sub> 合金において  $q$  が温度依存し、約 180 K で  $1/3\langle 110 \rangle$  に凍結することを見出し、この相転移が整合-不整合転移である可能性を示唆している。また、この温度付近で、フォノンがぼやけ、そのエネルギーが、ほぼゼロの可能性を中性子線非弾性散乱の実験で得ている<sup>(32)</sup>。以上に述べたナノドメイン構造の生成起源に関しては、他にもいろいろな解釈があり<sup>(33)</sup>、その解決は将来の課題と考えている。

## 6. 結 び

本研究結果が、若い研究者の方々の参考になるとすれば大変光栄に思います。また、本稿で述べた将来への課題が解決

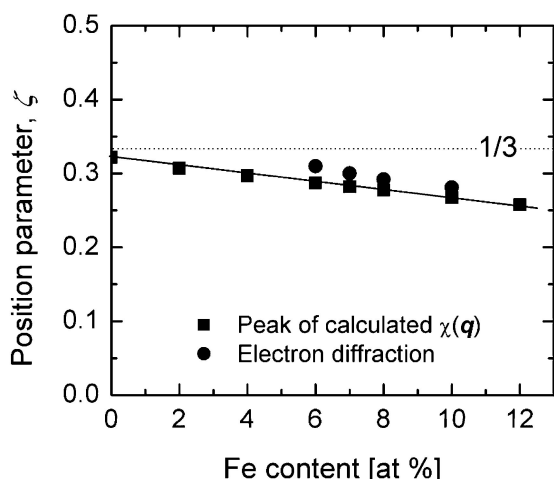


図11 Ti-(50-x)Ni-xFe合金における一般化感受率のピーク位置(フェルミ面のネスティングベクトルの大きさに対応)と電子回折図形における散漫散乱位置との関係<sup>(31)</sup>。

することも期待したいと思っております。

本稿を結ぶにあたり、恩師である故宮原将平先生、故藤田英一先生、大嶋隆一郎先生、清水謙一先生、唯木次男先生、故 Prof. C. M. Wayman、伊達宗行先生、故金森順次郎先生、遠藤将一先生ならびに佐分利敏雄先生に心より厚く御礼申し上げます。また、研究室の福田 隆先生、佐藤和則先生、寺井智行先生、百瀬英毅先生ならびに新日鐵住金共同研究講座の糟谷 正先生、杉山昌章先生および掛下研の卒業生・学生諸君、さらには、歴代の秘書の方々に心より厚く御礼申し上げます。最後になりましたが、これまでいろいろな議論とお世話をいただきました材料系教室ならびに学会関係の先生および企業の方々に、この場をお借りしまして心より厚く御礼申し上げます。また、本稿を書く機会を与えて下さいました日本金属学会の関係者の方々に心より厚く御礼申し上げます。

## 文 献

- (1) T. Kakeshita, T. Saburi, K. Kindo and S. Endo: Phase Transitions, **70**(1999), 65-113.
- (2) T. Kakeshita and K. Shimizu: Mater. Trans., JIM, **38**(1997), 668-681.
- (3) T. Fukuda, M. Yuge, J-h. Lee, T. Terai and T. Kakeshita: ISIJ Int., **46**(2006), 1267-1270.
- (4) S. Farjami, M. Yuge, T. Fukuda, T. Terai and T. Kakeshita: Mater. Trans., **48**(2007), 2821-2825.
- (5) K. Shimizu and T. Kakeshita: ISIJ Int., **29**(1989), 97-116.
- (6) T. Kakeshita, T. Yamamoto, K. Shimizu, S. Nakamichi, S. Endo and F. Ono: Mater. Trans., JIM, **36**(1995), 483-489.
- (7) J. R. Patel and M. Cohen: Acta Metall., **1**(1953), 531-538.
- (8) S. Farjami, T. Fukuda and T. Kakeshita: ISIJ Int., **49**(2009), 1610-1614.
- (9) T. Kakeshita, T. Takeuchi, T. Fukuda, M. Tsujiguchi, T. Saburi, R. Oshima and S. Muto: Appl. Phys. Lett., **77**(2000), 1502-1504.

- (10) T. Sakamoto, T. Fukuda, T. Kakeshita, T. Takeuchi and K. Kishio: J. Appl. Phys., **93**(2003), 8647-8649.
- (11) T. Kakeshita, K. Kuroiwa, K. Shimizu, T. Ikeda, A. Yamagishi and M. Date: Mater. Trans., JIM, **34**(1993), 415-422.
- (12) T. Kakeshita, T. Saburi, K. Kindo and S. Endo: Jpn. J. Appl. Phys., **36**(1997), 7083-7094.
- (13) T. Kakeshita, K. Kuroiwa, K. Shimizu, T. Ikeda, A. Yamagishi and M. Date: Mater. Trans., JIM, **34**(1993), 423-428.
- (14) T. Kakeshita, T. Yamamoto, K. Shimizu, K. Sugiyama and S. Endo: Mater. Trans., JIM, **36**(1995), 1018-1022.
- (15) M. Sugiyama, R. Oshima and F. E. Fujita: Trans. Jpn. Inst. Metals, **10**(1986), 719-730.
- (16) S. Muto, R. Oshima and F. E. Fujita: Metall. Trans. A, **19**(1988), 2931-2936.
- (17) T. Fukuda, T. Sakamoto, T. Kakeshita, T. Takeuchi and K. Kishio: Mater. Trans., **45**(2004), 188-192.
- (18) F. Xiao, T. Fukuda and T. Kakeshita: Acta Mater., **61**(2013), 4044-4052.
- (19) T. Yamaguchi, T. Fukuda, T. Kakeshita, S. Harjo and T. Nakamoto: Appl. Phys. Lett., **104**(2014), 231908.
- (20) T. Yamamoto, M. Yamamoto, T. Fukuda, T. Kakeshita and H. Akai: Mater. Trans., **51**(2010), 896-898.
- (21) F. Xiao, T. Fukuda and T. Kakeshita: Philos. Mag., **95**(2015), 1390-1398.
- (22) T. Terai, T. Kakeshita, T. Fukuda, T. Saburi, N. Takamoto, K. Kindo and M. Honda: Phys. Rev. B, **58**(1998), 14908-14912.
- (23) T. Terai, T. Kakeshita, T. Fukuda, K. Kindo, M. Honda and K. Kishio: Philos. Mag. B, **82**(2002), 1099-1111.
- (24) H. Sonomura, T. Terai, T. Kakeshita, T. Osakabe, K. Kakurai, Y. Kuroiwa, C. Moriyoshi, T. Okubo, K. Kato, J. Kim and M. Takata: Sol. Sta. Phenom., **172-174**(2011), 1301-1306.
- (25) H. Sonomura, T. Terai, T. Kakeshita, T. Osakabe and K. Kakurai: Phys. Rev. B, **87**(2013), Article number 184419.
- (26) T. Kakeshita, T. Terai, H. Sonomura, M. Yasui, T. Kida and M. Hagiwara: Physica B: Cond. Mat., **420**(2013), 32-35.
- (27) M. Yasui, T. Terai, T. Kakeshita and M. Hagiwara: J. Phys. Conf. Ser., **165**(2009), 012059.
- (28) S. Yoshii, H. Nakanishi, T. Kakeshita and K. Kindo: Mater. Trans., **44**(2003), 2582-2588.
- (29) S. Yamamoto, T. Yokomine, K. Sato, M. Ogura, T. Fukuda, T. Terai, T. Kakeshita and H. Akai: Proc. Inter. Conf. on Solid-Solid Phase Transformation in Inorganic Materials (2015), 949-950.
- (30) T. Yamamoto, T. Fukuda and T. Kakeshita: Mater. Trans., **47**(2006), 594-598.
- (31) T. Yamamoto, M-S. Choi, S. Majima, T. Fukuda, T. Kakeshita, E. Taguchi and H. Mori: Philos. Mag., **88**(2008), 1027-1035.
- (32) T. Fukuda, M-S. Choi, T. Kakeshita and T. Ohba: Mater. Sci. Eng. A, **481-482**(2008), 235-238.
- (33) S. Sarkar, X. Ren and K. Otsuka: Phys. Rev. Lett., **95**(2005), 205702.



掛下知行

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
1978年に、北海道大学大学院理学研究科 物理学専攻を修了後、2000年に大阪大学教授に就任し、2011年に工学研究科長および工学部長に就任した後、2015年8月に離任し、現在に至っている。2013年に金属学会会長を、また、2014年に8大学工学系連合会の会長を務めた。理学博士(1987年)  
専門分野：材料科学  
◎温度・応力のみならず強磁場、高圧力の外場を新たに加えることで得られる実験結果に対して多次元現象理解および電子論的解釈を通して、材料科学の未解決な問題(マルテンサイト変態・1次の磁気転移等)の解明を行っている。  
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★