



強磁場装置と強磁場物性

掛下知行*

High Magnetic Field Installation and High Field Physics

Key Words : pulsed magnetic field, martensitic transformation, critical magnetic field, morphology

1. はじめに

物性を研究する上で、物質の状態を常温常圧下で調べることは勿論であるが、まわりの環境、すなわち温度、圧力、電場等を大きく変えて調べることは、物質に対するより深い理解と認識を与えると同時に新しい物性局面を展開することになる。それはまた、自然界に潜む基本原理を通して異分野(物理、化学、材料、生物、医学等)間の融合をはかることにもなる。磁場はこの様な外場の一つであり、その研究は近年の強磁場発生装置の開発とともに益々盛んになっている。筆者らは、ここ数年間、大阪大学極限物質研究センターの強磁場を用いて、主にマルテンサイト型相転移と相安定性の研究を行ってきた。その結果、幾つかの興味ある現象を見出し、あらためて強磁場物性の有効性を強く感じている。そこでこの場をかりて、同センターの強磁場装置をユーザーの立場から紹介するとともに最近の強磁場物性のトピックスについて簡単に紹介する。その後、筆者らが行ってきたマルテンサイト変態に及ぼす強磁場効果の研究を少し詳しく紹介する。

2. 強磁場装置

極限物質研究センターの強磁場パルスマグネットの特徴は、一口で言えば「強く、精密で、使いやすい」という点である。このマグネットは非破壊で世界最高磁場の100Tを出すことのできる多層型という独特の方法を用いている。したがって、物性測定に不可欠な繰り返し測定が可能であり、かつ精密な測定を行うことができる。さらに、他の非破壊型パルスマグネットとは異なり常温で作動するという特徴があり、使いやすさという点で群を抜いている。現在は、内径20φの70T型マグネットと内径60φの50T型マグネットを用いて、0.6K~450Kの温度範囲で磁化を始めとした様々な測定が行なわれている。パルス磁場という渦電流効果で金属などの測定に支障があると考えられがちであるが、約400μsのパルス幅による磁場の表皮深さが1mΩcmの導体の場合に約3cmであることを考慮すると、1mm厚の単結晶の測定が渦電流効果を一切考えずに行える。また、これ以上大きな金属結晶やマイクロ波ESR測定のために、パルス幅の広い(80ms)ロングパルスマグネット(内径18φ, 41T)も開発されている。さらに、強磁場装置と他の装置(電気抵抗測定装置、光磁気測定装置、光干渉を利用した磁歪測定装置、ファラデー回転ならびにコットンムートン効果の測定装置およびマイクロ波によるESR装置等)を組み合わせることも容易で、多彩に物性を調べることができる。



*Tomoyuki KAKESHITA
1952年4月4日生
昭和51年北海道大学・理学部・物理学科卒業
現在、大阪大学工学部、材料物性工学科、助教授、理学博士、材料物性
TEL 06-879-7484

3. 強磁場物性

以下に強磁場を用いて得られた測定結果、特に強磁場が系の電子状態を変えて起こる現象を幾つか紹介する。この例として、まず、4節で詳しく述べるが、Fe-Ni等の多くの鉄基合金およびMnAs等の金属間化合物の磁場誘起マルテンサイト変態が挙げられる。この場合、磁場は電子状態のみならず結晶構造をも変化させる、いわゆる一次の磁気構造相転移を引き起こす。一方、結晶構造変化までは至らないが電子状態を大きく変える例として、イージング軸が磁場中で入れ替わる現象が挙げられる(DyCu₂のa軸とc軸)。また、強い電子相関を持つ系において、強磁場印加によるゼーマンエネルギーが低温で起きる凝縮状態を壊しノーマルな状態にするという現象も見い出されている。具体的には、YbB₁₂の磁場誘起絶縁体-金属転移ならびにURu₂Si₂、UPd₂Au₃における重フェルミオン状態の磁場による消失が挙げられる。さらに、ハルデン物質(NENP, NINO, TMNIN等)のエネルギーギャップは強磁場で消失することが見い出され、それに対応する磁化過程が測定されている。また、結晶場などにより分かれた励起状態が基底状態より大きな磁気モーメントを持つ物質に磁場を印加すると、基底状態と励起状態の入れ替わりが起きることが予想されるが、実際にCrダイマーやトリマーの錯塩においてこの入れ替わりによる多段の磁化過程が観察されている。この他に、磁氣的に興味深いランダムスピン系物質、フラストレーション系物質および高温超伝導系物質等の強磁場による研究が数多くなされ、著しい成果を上げている。

4. マルテンサイト変態に及ぼす強磁場効果

この節では、筆者らが行ってきた磁場誘起マルテンサイト変態の研究について紹介する。マルテンサイト(以下、Mと略)変態とは、原子の拡散をとまわずにその連携的な運動により引き起こされる構造相変態の総称であり、これまでに数多くの金属・合金およびセラミックス等に見いだされている。このM変態は固相における一次相転移として学問的に非常に興味深いばかりでなく、Mが構造材料である鋼中で最初に見いだされたことからわかるように、工業的にも非常に重要な現象として、実用面からも研究の対称となっている。さらに、最近では、機能性として注目を集めている形状記憶効果や擬弾性がM変態との密接な関連において出現することが明らかとなり、M変態は活発に研究されている。ところで、このM変態の開始温度(M_s)および生成M相の結晶構造ならびにその形態は系に与えられる外場(温度、一軸応力、静水圧等)に強く依存することは良く知られている⁽¹⁾⁽²⁾。磁場はこのような外場の一つである。というのは、母相とM相の磁化が異なるため、両相の自由エネルギーは磁場下で異なる変化をするからである。本節では、 M_s 温度に及ぼす磁場効果⁽³⁾および磁場印加・除去にともないM相が生成・消滅する磁気弾性M変態⁽⁴⁾ならびにM変態のkineticsに及ぼす磁場効果⁽⁵⁾⁽⁶⁾について簡単に紹介し、さらに磁場誘起M相の組織⁽⁷⁾ならびにフラクタル次元⁽⁸⁾についても合わせて紹介する。

4.1 マルテンサイト変態開始温度に及ぼす磁場効果

本研究で用いた合金系は、いくつかの鉄系合金でM変態における結晶構造変化はいずれの場

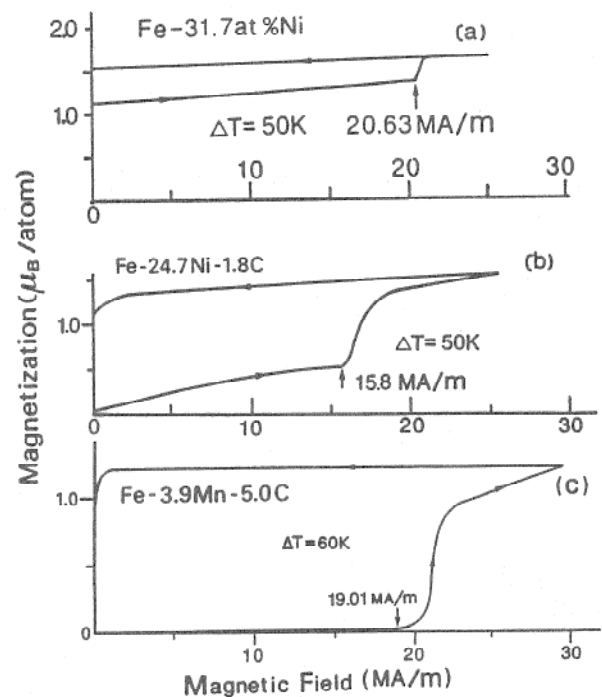


図1 磁化曲線

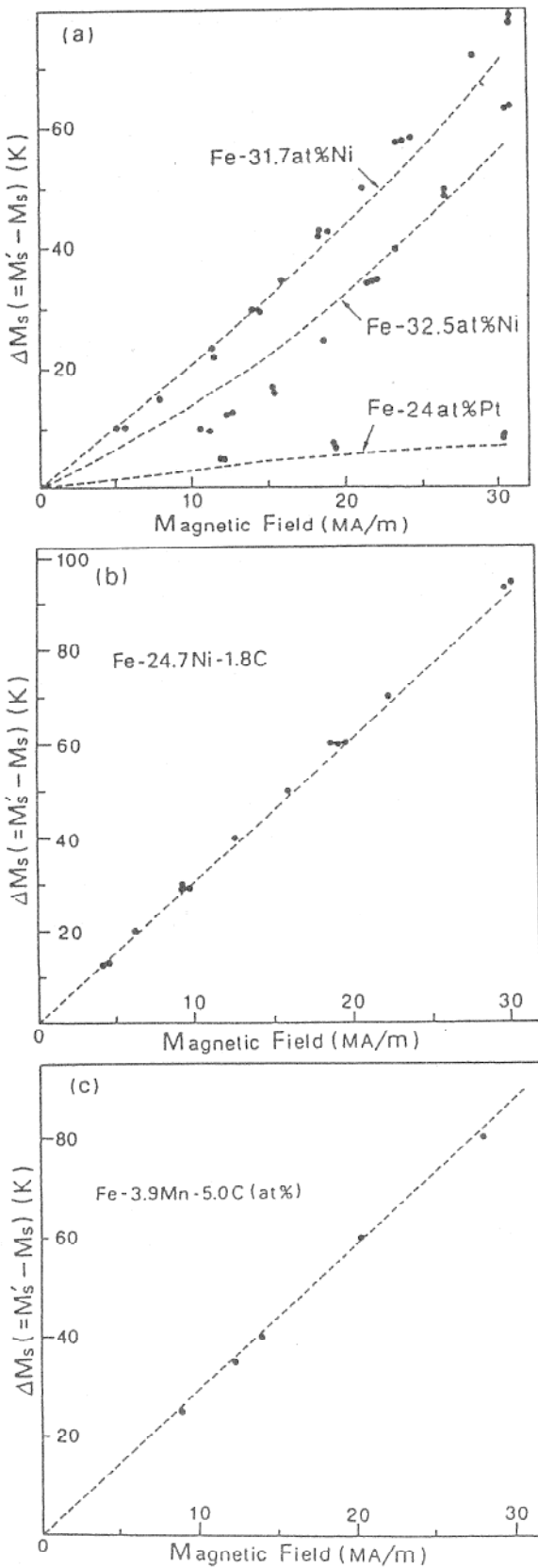


図2 ΔMsと臨界磁場の関係 ●は実測値, ---は計算値を示す。(a)インバー効果を有する系(b),(c)インバー効果を有しない系

合も基本的にはfccからbccへのものである。図1に、インバー効果を有するFe-31.7at%Ni合金およびインバー効果を有しないFe-24.7Ni-1.8CならびにFe-3.9Mn-5.0C(at%)合金の磁化曲線を示した。図中のΔTはT-Msである。この図から分かるように、いずれの場合も矢印で示した磁場で、M変態にともなう磁化の増加が観察される。この磁化増加は、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M変態を誘起するのに必要な最小磁場、すなわち臨界磁場(Hc)に相当し、温度(Ms+ΔT)がその磁場での変態点(Ms')に相当する。このようにして求めた変態温度の変化、ΔMs(=Ms'-Ms)を臨界磁場に対して整理した結果を図2の黒丸で示した。この図から、Fe-Pt以外の合金の変態温度の上昇は極めて大きく30MA・m⁻¹の磁場で約80K程度にも達することが分かる。得られた臨界磁場と温度の関係に対して熱力学的な考察を行い、Ms点の磁場依存性を決める式として下記のもの新しく導出した⁽³⁾。

$$\begin{aligned} \Delta G(M_s) - \Delta G(M_s') &= -\Delta M(M_s') \cdot H_c \\ &\quad - (1/2) \cdot \chi_{hf}^p(M_s') \cdot H_c^2 \\ &\quad + \epsilon_0 \cdot (\partial \omega / \partial H) \cdot B \cdot H_c \quad \dots\dots\dots(1) \end{aligned}$$

ここで、ΔG(=G^p-G^m)は母相(G^p)とM相(G^m)のGibbsの自由エネルギー差、ΔMは両相の自発磁化の差、Hcは臨界磁場、χ_{hf}^pは母相の高磁場帯磁率、ε₀はM変態時の体積変化、ωは強制体積磁歪、Bは母相の体積弾性率を表す。この(1)式の右辺の第1、第2および第3項はそれぞれ以前に報告された静磁エネルギーならびに筆者らが新たに提唱した高磁場帯磁率および強制体積磁歪によるエネルギーを表わしている。これらの項の中で、インバー合金の場合には特に第3項が重要になる。それは、インバー合金の∂ω/∂Hが非インバー合金のそれに比べて大きな値となるからである。この式を用いて計算した結果を図2の点線で示した。いずれの合金においても実験値と計算値はよい一致を示し、このことから提唱した磁場効果ならびに(1)式の正当性が評価された。

4.2 磁気弾性マルテンサイト変態

これまで述べてきたM変態は規則度の高いFe-Pt合金を除くとすべて結晶学的可逆性を有しない非熱弾性型のものである。以下ではオースエイジを施して熱弾性M変態を起こすようになったFe-31.9Ni-9.8Co-4.1Ti (at %)合金における磁場効果について紹介する。この熱弾性M変態の特徴は、一旦生成したM晶が温度の下降・上昇に伴い母相との界面の整合性を保ちながら成長・収縮することであり、非熱弾性のもとは明確に異なっている。また、この熱弾性M変態を示す合金系においては、 A_f 点 (M相から母相への逆変態が完了する温度) 以上の温度で擬弾性を示すことが報告されている。すなわち、一軸応力を負荷した時にM晶が応力誘起されるが、応力を除去した時にはそのM晶が母相に逆変態して、変態歪が消失する現象である。したがって、熱弾性M変態におけるそのような温度と応力の効果を考慮すると、 A_f 点以上の温度で磁場の印加・除去に伴いM晶が生成・消滅する磁気弾性M変態が実現される可能性があり、事実、それを見いだした⁽⁴⁾。すなわち、先に述べたような磁気弾性M変態を実現するために、 A_f 点以上の温度で強磁場を印加した。その時に得られた磁化曲線を図3に示した。(a)は22.22MA・m⁻¹の磁場を印加した時のものである。この図から分かるように、磁化の増加は

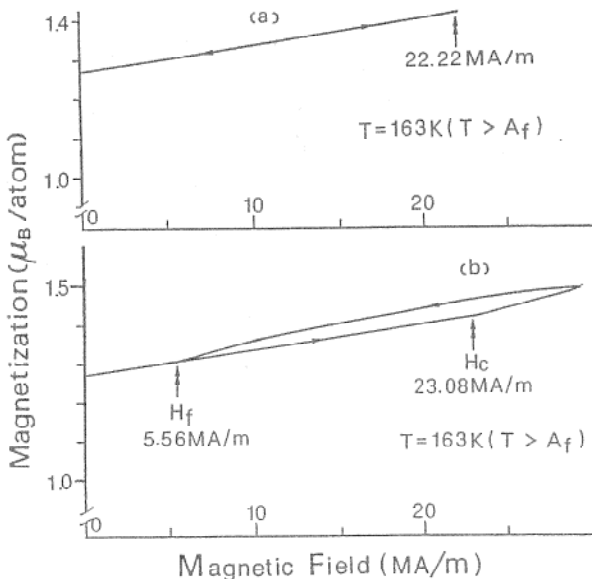


図3 磁気弾性マルテンサイト変態を示す磁化曲線

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時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、それは最高磁場に至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。この磁化曲線の振舞いは、まさに磁気弾性M変態が実現していることを示している。

4.3 マルテンサイト変態の kinetics に及ぼす磁場効果

M変態はその kinetics に時間因子をあらわに含む等温変態とその kinetics に時間因子をあらわに含まない非等温変態の2種類に分類することができ、この kinetics の違いはM変態の基本的な問題である核生成・成長機構ならびに変態の起源と密接に関連していると考えられる。図4にFe-24.9Ni-3.9Mn (mass %)合金の等温Mの0.1%生成量に要する時間と温度の関係を示した。特徴的なことは、0.1%生成量に必要な時間が150K付近で100秒程度となりそれ以上および以下の温度で長くなり、いわゆるC曲線を描くことである。しかしながら、強磁場下ではMが非等温変態と同様に瞬時に生成することが分かった⁽⁵⁾。このことは、等温Mの kinetics が強磁場下で非等温変態のそれに移行することを意味しており、両 kinetics が密接に関連

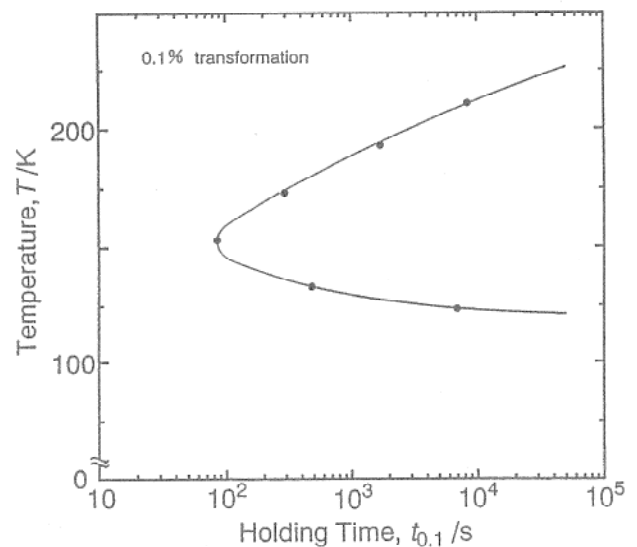


図4 0.1%マルテンサイト生成量に要する時間と温度の関係

していることを示唆している。ごく最近、両 kinetics を統一的に解釈できる理論を構築することができた⁶⁾。

4.4 磁場誘起マルテンサイト晶の組織ならびにそのフラクタル次元

磁場誘起M晶を光学顕微鏡で観察した。その結果、内部組織をも含めた形態は、生成温度および印加磁場の大きさに依存せず熱誘起M晶のそれと同じであった。また、Fe-Ni合金単結晶を用いた研究において、磁場誘起M晶のマクロな分布に関して興味深い結果を得た。それは、単結晶のいずれの方位においても、磁場誘起M晶の中に数は少ないが磁場方向に平行に長く伸びたものが観察されたことである⁷⁾(熱誘起M晶にはこのように長く伸びたものは観察されない)。その一例として、 $\langle 110 \rangle$ 方位の場合の磁場誘起M晶の組織を図5の(a)に示した。また、

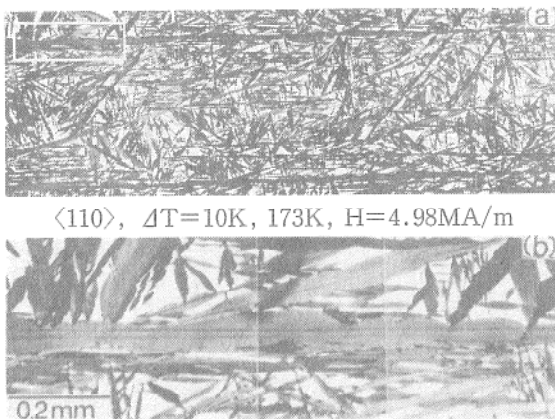


図5 磁場誘起マルテンサイト晶の分布

(a)の実線で囲んだ領域を拡大した(b)から分かるように、このM晶は他のM晶の成長を阻止している。このことは、磁場方向に平行に伸びたM晶が磁場印加により、はじめに生成したことを示している。このように、磁場は生成するM晶の分布にも影響を及ぼすことが分かったが、その原因は不明である。しかしながら、一つの可能性として、形状磁気異方性による効果が考えられる。また、母相に生成したマルテンサイト晶の分布はフラクタルを示し、そのフラクタル次元は、良く知られている拡散型相変態の場合のほぼ1.6よりも高い1.8次元であることを明らかにした⁸⁾。この数値の物理的な意味は今

後の課題となるが、あえてその意味を持たせるとすると、M晶の分布は無拡散変態によることを反映しており、三次元的なローカルストレスがその分布を支配しているために拡散型変態の次元よりもより高次元性をもたらしていると考えられる。

5. おわりに

上述したように、強磁場物理は電子状態を大きく変えて得られる新しい物理現象を次々と発見しており、今後、強磁場と他の外場(圧力、極低温等)を組み合わせることにより益々発展するであろう。

本解説で紹介したマルテンサイト変態に及ぼす強磁場効果の研究を行うにあたって、数々の御指導ならびに御助言を賜りました大阪大学名誉教授清水謙一先生(現金沢工業大学教授)ならびに大阪大学工学部教授佐分利敏雄先生に心から御礼申し上げますと同時に、共同実験者として数々の御協力を賜りました大阪大学名誉教授伊達宗行先生(現日本原子力研究所東海研究所先端基礎研究センター長)に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) J. R. Patel and M. Cohen : Acta Metall., 1 (1953), 531.
- 2) V. D. Sadovsky, L. V. Smirnov, Ye. A. Fokina, P. A. Malinen and I. P. Soroskin : Fiz. metal. metalloved., 27 (1967), 918.
- 3) T. Kakeshita, K. Shimizu, S. Funada and M. Date : Acta Met., 33 (1985), 1381.
- 4) T. Kakeshita, K. Shimizu, T. Maki, I. Tamura, S. Kijima and M. Date : Scripta Metall., 19 (1985), 973.
- 5) T. Kakeshita, K. Kuroiwa, K. Shimizu, T. Ikeda, A. Yamagishi and M. Date : Materials. Trans., JIM, 34 (1993), 415.
- 6) T. Kakeshita, K. Kuroiwa, K. Shimizu, T. Ikeda, A. Yamagishi and M. Date : Materials. Trans., JIM, 34 (1993), 423.

7) T.Kakeshita, S.Furikado, K.Shimizu,
S. Kijima and M.Date : Trans. JIM,
27 (1986), 477.

8) K. Kindo, K. Hazumi, T. Kakeshita,
K. Shimizu, H. Hori and M. Date :
Physica B155 (1989), 207.

