

# 鉄基合金のマルテンサイト変態に及ぼす磁場効果

掛下 知行\*・福田 隆\*

Effect of Magnetic Field on Martensitic Transformation in Some Ferrous Alloys

Tomoyuki KAKESHITA and Takashi FUKUDA

**Synopsis :** Magnetic field is one of external fields affecting martensitic transformations. In this paper, we review the change in transformation temperature and morphology by the application of magnetic field in some ferrous alloys with different magnetic properties, and explain their behavior thermodynamically. Besides, the magnetic field-induced strain in some ferromagnetic shape memory alloys is presented briefly. Moreover, kinetics of both isothermal and athermal martensitic transformations is explained based on a phenomenological theory.

**Key words:** thermodynamics; kinetics; first order transition; magnetic moment; shape memory alloys; Invar effect; athermal transformation; isothermal transformation.

## 1. はじめに

近年、大口径の室温ポーアを有する超伝導マグネットの急速な性能向上にともない、10 T (8 MA/m) 程度の強磁場を比較的容易に発生出来るようになった。これにともない、従来はコストの面から非現実的と考えられてきた強磁場を用いた材料の生産プロセスが現実性を帯び始めた。本稿では、鉄鋼材料の高強度化において極めて重要な役割を果たしているマルテンサイト変態<sup>1)</sup>に及ぼす磁場効果について、著者らが強磁場を用いて系統的に行ってきた研究を主に紹介する。特に、磁場は、どのように変態に影響を与えるのかについて熱力学的観点から説明する。また、強磁性形状記憶合金において近年見出された巨大磁場誘起歪についても簡単に紹介する。

## 2. マルテンサイト変態に及ぼす磁場効果

### 2.1 磁場誘起マルテンサイト変態研究の背景

マルテンサイト変態（以下M変態と略する）は“原子の拡散をともなわずにその連携的な運動により引き起こされる1次の構造相転移”と定義されており、固相間の1次の構造相転移の中では最も単純である（無拡散変態であるので組成の自由度を考慮する必要がない）。そのため、学問的にも非常に興味をもたれ、多くの金属学者はもちろんのこと、物理学者や数学者など多くの分野の研究者により今日盛んに研究が行われている。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、1軸応力、静水圧など）に強く依存することが多くの研究者により報告されてきた<sup>2,3)</sup>。外場を

変えて相転移を研究することは、ある意味でいろいろな座標軸をとり、相転移現象をいろいろな角度から調べることに相当するため、転移の特徴をいっそう明らかにすることが出来る。したがって、M変態に及ぼす外場の影響を明らかにすることはM変態の熱力学および結晶学的変態機構を解明する上で重要と考えられる。

そのような外場の1つに、磁場も挙げられる。というのは、多くの鉄系合金においては母相とM相の間に磁化の差があるからである。事実、1965年頃から主にロシアの研究者により、磁場誘起M変態に関する報告がなされてきた<sup>4)</sup>。しかしながら、そのロシアにおける研究の多くは、母相およびM相の磁気的性質ならびにM変態の結晶学等の基礎研究が不十分な実用鋼について行われており、M変態に及ぼす磁場効果はそれほど明瞭にはされなかった。そこで筆者らは、基礎的研究が比較的良好な状態にあるいくつかの鉄系合金に強磁場を印加して磁場誘起M変態を系統的かつ詳細に調べ、変態に及ぼす磁場効果をいっそう明確にしてきた<sup>5,6)</sup>。

### 2.2 マルテンサイト変態の熱力学

はじめに、磁場はなぜ、どのようにしてM変態に影響を与えるのかについて熱力学的観点から説明する。Fig. 1に母相とM相のギプスの自由エネルギーの温度依存性を概略的に示した ( $G^p$ および $G^m$ はそれぞれ母相ならびにM相の自由エネルギーを表している)。M変態は両相の自由エネルギーが等しくなる温度、すなわち熱力学的平衡温度  $T_0$  で起こるのではなく、それよりもさらに過冷された温度で起こる。これは主に母相とM相の界面等の形成などの非化学的エネルギーの存在に起因するもので、その大きさは、過冷された温度  $M_s$  での両相の自由エネルギー差  $\Delta G(M_s)$  で

表わされ、これを変態駆動力と称している。一方、磁場が印加されると磁化と磁場の相互作用により、その分のエネルギーだけM相の自由エネルギーは変化する(後で述べるが、自由エネルギーは磁場下で減少する。また、母相の自由エネルギーも変化を受けるが、簡単のためここではそれが無いとした)。したがって、両相の熱力学的平衡温度ならびに $M_s$ 温度は、Fig. 1のように上昇することになる(変態駆動力は磁場等の外場により影響を受けないと仮定している)。さらに詳しい解説は、文献<sup>2,4)</sup>を参照していただきたい。問題は $M_s$ 温度の変化を与える磁化と磁場の相互作用とはなにか、ということが次節のテーマであり、これに関する筆者らの研究について紹介する。

### 2.3 $M_s$ 温度に及ぼす磁場効果(母相が常磁性・強磁性の場合)

実験に用いた合金系は、母相とM相の間に磁化の差がある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合も基本的には面心立方格子(fcc)から体心立方格子(bcc)へのものである。これらの合金系はその母相がインバー効果を有する有さないかで以下のように分類される(この効果は後で非常に重要になるので、あらかじめこれで分類した。インバー効果とは線膨張係数の温度依存性がある温度範囲できわめて小さくなる効果で、その原因は磁性と関連する)。

インバー効果を有する系としては、Fe-29.9, 31.7, 32.5 at%Ni合金多結晶およびFe-31.6 at%Ni合金単結晶( $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$ )、異なる規則度(s)を有する3種類のFe-24 at%Pt合金多結晶( $s < 0.5$ ,  $s \sim 0.7$ ,  $s \sim 0.8$ )、Fe-28.7Ni-1.8C, Fe-29.0Ni-1.4CおよびFe-27.8Ni-16.6Co(at%)合金多結晶であり、インバー効果を有しない系としては、上の組成とは異なるFe-24.7Ni-1.8CおよびFe-3.9Mn-5.0C(at%)合金多結晶である。用いた磁場は大阪大学極限科学研究センターのパルス強磁場である。本研究で使用した最高磁場値は約31 MA/mであり、この装置の詳細は文献<sup>7)</sup>を参照していただきたい。また、磁場印加用の試料の大きさは、ほぼ3 mm×10 mm×0.3 mm<sup>3</sup>である。この大きさにしたのは、高い磁場を印加したときに生じるジュール熱や表皮効果がほとんど無視出来るからである。

インバー効果を有するFe-31.7 at%Ni合金、またインバー効果を有しないFe-24.7Ni-1.8C(at%)合金およびFe-3.9Mn-5.0C(at%)合金の磁化曲線の例をFig. 2に示した。図中の $\Delta T$ は $T - M_s$ であり、 $M_s$ より $\Delta T$ 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インバー効果の有無にかかわらず、M変態にともなう磁化の増加が観察される(多くの鉄基合金のM相の磁化は、母相のそれに比べて大きくなる)。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、この磁場がその温度( $M_s + \Delta T$ )における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( $H_c$ )

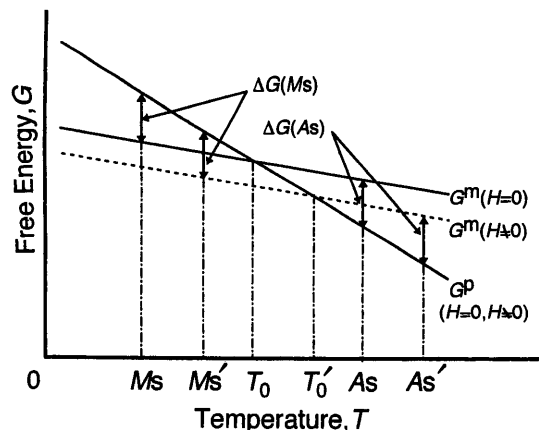


Fig. 1. Schematic illustration showing Gibbs free energy of the parent phase  $G^p$  and that of the martensite phase  $G^m$ .

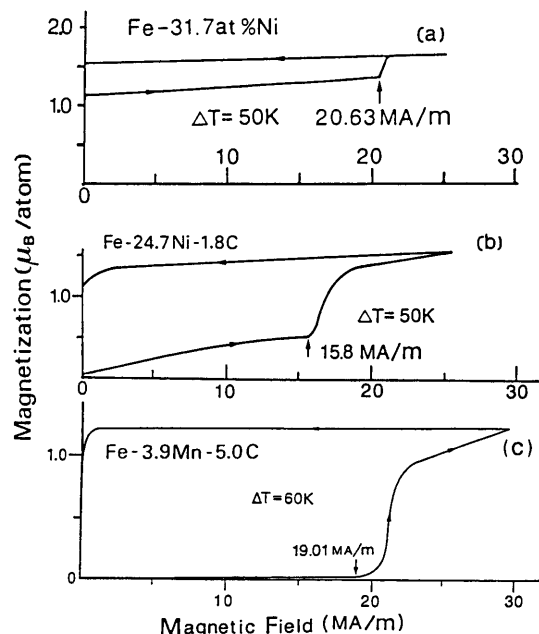


Fig. 2. Magnetization curves of Invar Fe-31.7 at%Ni alloy (a), non-Invar Fe-24.7Ni-1.8C alloy (b), and non-Invar Fe-3.9Mn-5.0C alloys.

に相当する。このことは逆に、この臨界磁場の印加により変態温度が $\Delta T$ だけ上昇したことを示している。このようにして他の合金系についても調査した変態温度の変化、 $\Delta M_s (=M_s' - M_s, M_s'$ は磁場下での変態点)と磁場との関係を整理した結果をFig. 3に黒丸で示した。この図からFe-Ni, Fe-Ni-CおよびFe-Mn-C合金の変態温度の上昇はきわめて大きく、30 MA/mの磁場で約80K程度にも達することがわかる。このような $\Delta M_s$ と磁場との関係から、 $M_s$ 点に及ぼす磁場効果を要約すると以下ようになる。

- (i) インバー合金の $M_s$ の磁場依存性は、非インバー合金のそれとは異なり、単に母相とM相の自発磁化の大きさに依存しない。
- (ii) 規則度の高いFe-Pt合金の $M_s$ は同じインバー効果を有する不規則構造のFe-Ni合金のそれとは異なり、磁場

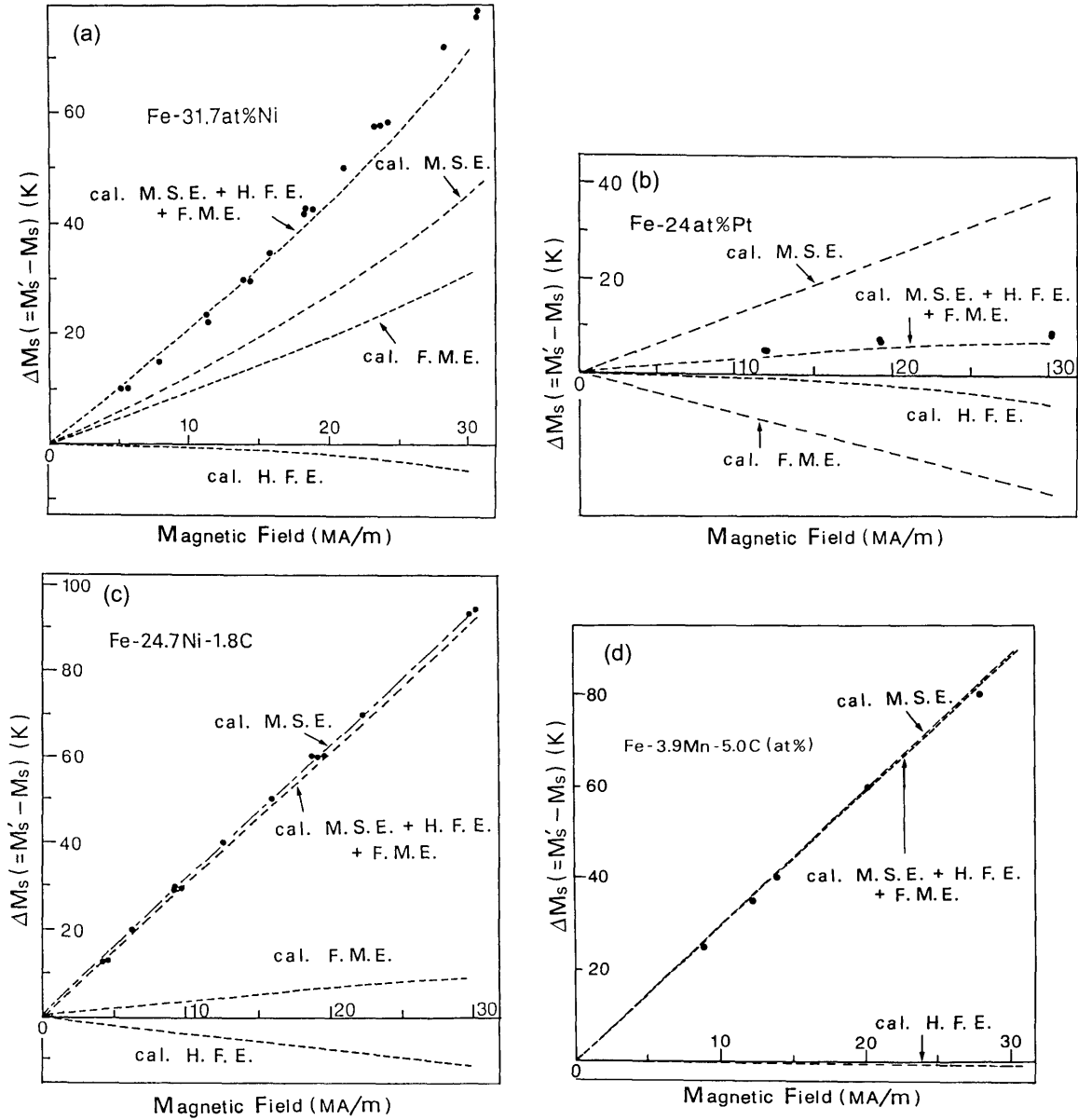


Fig. 3. Relation between  $\Delta M_s$  and critical magnetic field.

の強さに対して飽和するような挙動を示す。

(iii)  $\Delta M_s$ の磁場依存性は結晶方位に依存しない。

これらの特徴を考慮して、変態に及ぼす磁場効果について熱力学的な解析を行った。その解析結果を述べる前にロシアの研究者による結果を紹介する。彼らはM変態に及ぼす磁場効果は静磁エネルギーだけによるとし、Fig. 1で述べた考えに従って  $M_s$  点の磁場依存性を決める式として次式を提唱した<sup>8)</sup>。

$$\Delta G(M_s) - \Delta G(M_s') = -\Delta M(M_s') \cdot H_c \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 $\Delta G (= G^p - G^m)$ は母相とM相のギブスの自由エネルギー差、 $\Delta M$ は両相の自発磁化の差、 $H_c$ は臨界磁場を表わす。Fig. 1を説明した時の考え方によると、この式は次のように解釈出来る。すなわち、臨界磁場  $H_c$  下での変態温度  $M_s'$  は  $M_s$  温度で変態するのに不足なエネルギー

(この式の左辺)と臨界磁場  $H_c$  による静磁エネルギー (この式の右辺)との釣合いで決まることになる。この式は磁場に関して1次関数であるから  $M_s'$  を与えると  $H_c$  は簡単に計算で求めることが出来る。その際この式に含まれる  $\Delta G$  の温度依存性は以前の他の研究を参照し、 $\Delta M$ のそれは本研究で求めた値を用いた。このようにして計算した結果をFig. 3にM.S.E.で表示した点線で示した。この図から、非インバー合金の場合には実験値と計算値がよい一致を示しているのに対し、インバー合金の場合には大きくずれていることがわかる。この結果は、インバー効果が磁場誘起M変態に大きな影響を及ぼしていることを示唆しており、したがって変態温度に及ぼす磁場効果は、上述の静磁エネルギーによる効果だけでなく、インバー効果と関連する効果もあることを示している。そこで我々は、この効果として、インバー効果の特徴としてよく知られている強制体積磁歪

にもとづくものであることを新しく提唱した。すなわちインバー合金の強制体積磁歪は非常に大きく、それは強磁場下での母相の等方的な膨張をもたらす。このことは、負の静水圧を系に負荷したことに同等になる。この効果によるエネルギーは  $\epsilon_0 \cdot (\partial\omega/\partial H) \cdot H_c \cdot B$  と表わされる ( $\epsilon_0$  は M 変態時の体積変化、 $\omega$  は強制体積磁歪、 $B$  は母相の体積弾性率を表わす。その詳細については筆者らの原論文を参照していただきたい<sup>5)</sup>)。さらに、インバー効果と直接の関係はないが、Fig. 2 の磁化曲線からわかるように、磁場により変態前の母相の磁化が増加している。その増加にともなう磁場効果 (高磁場帯磁率による効果) をも考慮し (基本的には静磁エネルギーである)、これらの3つの磁場効果による  $M_s$  点の磁場依存性を決める式として下記のものを導出した<sup>5)</sup>。

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

ここで、 $\chi_{hf}$  は母相の高磁場帯磁率を表わす。なお、(2)式で M 相の強制体積磁歪ならびに高磁場帯磁率を考慮していない理由は、それらの値が母相に較べると無視出来るほど小さいからである。この(2)式の右辺の第1項がロシアの研究者により提唱された静磁エネルギーであるが、第2および第3項は筆者らが新たに提唱したそれぞれ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。それらは数 MA/m 以上の磁場では等方的である。これらの項の中で、インバー合金の場合には先にも述べたように特に第3項が重要になる。それは、インバー合金の  $\partial\omega/\partial H$  が非インバー合金のそれに比べて大きな値になるからである。また、この項は M 変態時の体積変化  $\epsilon_0$  にも依存するので、それが負となる規則度の高い Fe-Pt 合金の場合には、それが正となる Fe-Ni 合金とは異なり、磁場により  $M_s$  点は下がることになる。(2)式の定量評価を行うために、この式に含まれる物理量 ( $\Delta M$ ,  $\chi_{hf}$ ,  $\epsilon_0$ ,  $\partial\omega/\partial H$ ) を合金ごとに測定し、既知な量と合わせてこの式に代入し  $M_s$  点の磁場依存性を求めた (この式は磁場に関して2次なので、解析的に解くことが出来る)。それを Fig. 3 に点線 (M.S.E.+H.F.E.+F.M.E.) で示した。ここで、M.S.E. は静磁エネルギーによる効果、H.F.E. は高磁場帯磁率による効果、F.M.E. は強制体積磁歪による効果の計算値である。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ている。新たに考慮された磁場効果ならびに(2)式の正当性が評価された。Fig. 3(d)には、Fe-Mn-C合金についての結果が示されているが、F.M.E.の計算値がないのは、そのが小さくて無視出来るからである。また、Fig. 3にはFe-Ni-Coインバー合金の結果を示していないが、この合金についても実験値と計算値のよい一致が見られた。

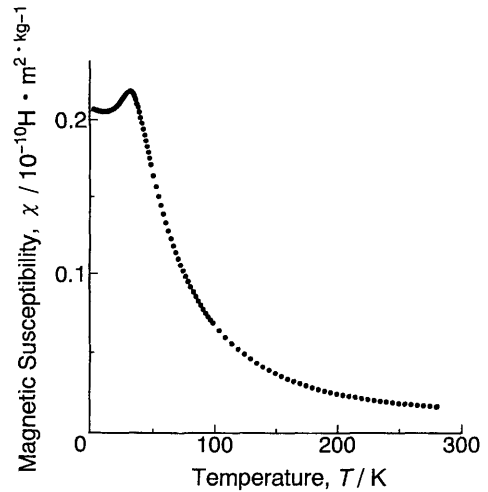


Fig. 4. Temperature dependence of magnetic susceptibility of an Fe-8.0Mn-4.5C alloy.

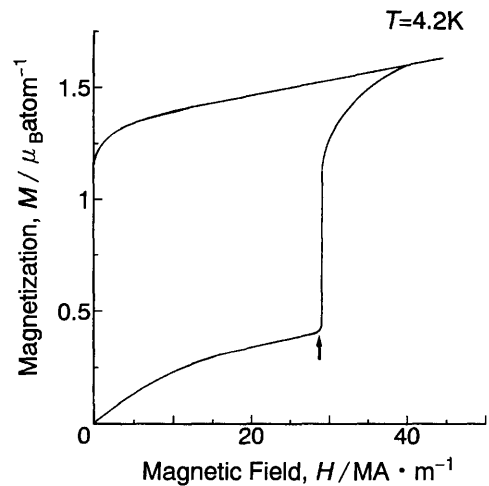


Fig. 5. Magnetization curve of an Fe-8.0Mn-4.5C alloy.

2.4  $M_s$  温度に及ぼす磁場効果 (母相が反強磁性の場合)

前節に紹介した合金系では、いずれも強磁性 (Fe-Ni, Fe-Ptならびに Fe-Ni-C インバー合金等) あるいは常磁性 (Fe-Mn-C 非インバー合金) 母相から強磁性 M 相に変態し、その変態点の磁場依存性は前節に述べた3つの磁場効果でほぼ説明されることがわかった。しかしながら、母相の磁気構造が、それら強磁性あるいは常磁性以外の場合にも同様に説明され得るかどうかについては問題がある。この問題を明らかにするために、母相の磁気構造が常磁性から反強磁性へ転移する Fe-21.0Ni-5.0Mn (at%)合金を用いて、その磁場誘起 M 変態を調べた<sup>9)</sup>。Fig. 4はこの合金系の帯磁率の温度依存性を示したものである。これから、帯磁率の急激な変化がないことより、この合金は冷却だけではマルテンサイト変態しないことがわかる。また、ネール点 (磁気構造が常磁性から反強磁性へ転移する温度) は約30Kであることがわかる。この試料をネール点以下の温度(4.2K)に設定し、強磁場を印加して得られた磁化曲線の例を Fig. 5に示す。この図より、矢印で示した磁場で磁化が急激に

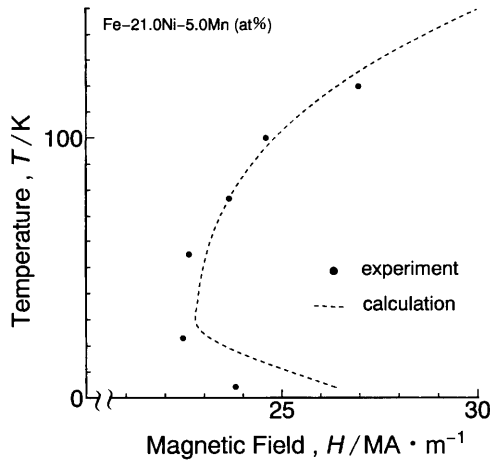


Fig. 6. Relation between  $\Delta M_s$  and magnetic field in an Fe-8.0Mn-4.5C alloy.

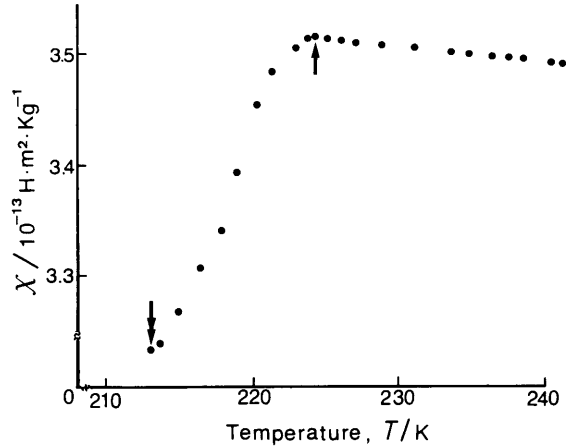


Fig. 7. Temperature dependence of magnetic susceptibility of an Fe-13.0Mn-1.1C alloy.

増加することより、磁場誘起マルテンサイト変態が起きることがわかる。このようにして求めた、設定温度と臨界磁場の関係を Fig. 6 に示す。この図において、臨界磁場と設定温度は C 曲線を描いている。すなわち、臨界磁場はネール点付近で最小となる。この結果は、Fig. 3 の結果と大きく異なる。ネール温度以下でマルテンサイト変態が抑制されるのは、反強磁性磁気秩序に由来する。この磁気秩序によるエネルギーは、前回に示した式の中の母相のギブスの自由エネルギーに付加すべきものである。その定量評価については今後の課題であるが、1つの試みとして平均分子場近似によりこのエネルギーを計算した。その結果、M 変態を磁場誘起するのに必要な磁場強度は Fig. 6 の点線のようになり、実験結果を半定量的に説明出来る。

## 2.5 変態様式の違いが磁場誘起 M 変態に及ぼす影響 (fcc→hcp→bct)

これまでに述べてきた合金系の変態様式は、いずれも fcc 構造の母相から bcc または bct 構造の M 相へのものであった。したがって、その他の変態様式の場合にも、提唱した磁場効果で説明され得るのかについては明らかでない。そこで変態様式が fcc 母相から hcp (最密六方格子) M 相を経て bct M 相へと逐次変態する Fe-13.0Mn-2.1C (at%) 合金を用いて、その磁場効果を調べた<sup>10)</sup>。Fig. 7 にこの合金の帯磁率の温度依存性を示した。Fig. 7 の矢印で示した温度、224K で常磁性母相から常磁性 hcp M 相への変態にともなう帯磁率の減少が観察される。この変態温度は、光学顕微鏡観察 (hcp M 相の特徴的なバンド状の組織が初めて観察される温度) で求めたそれと一致していた。帯磁率の温度依存性から、fcc→hcp M 変態は矢印で示した帯磁率が測定できなくなる温度 (213K) まで、すなわち強磁性 bct M 相の変態温度まで進行する。この温度は、DSC 測定 (M 変態にともなう潜熱を測定する) により求めたそれと一致していた。このような変態様式をもつ Fe-Mn-C 合金を、母相状態あるいは母相と hcp M 相の 2 相混在状態の種々の温度

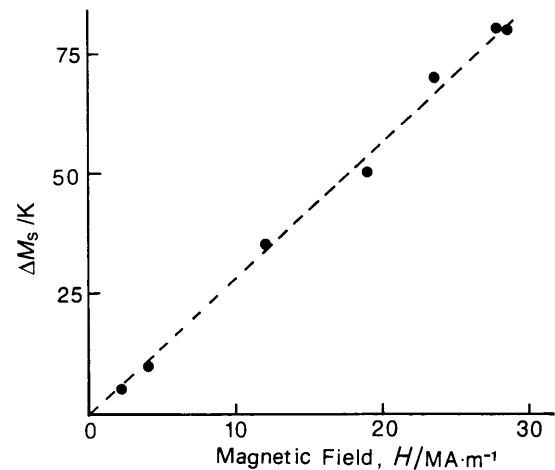


Fig. 8. Relation between  $\Delta M_s$  and magnetic field in an Fe-13.0Mn-1.1C alloy.

に設定し、強磁場を印加してその変態挙動を調べた。その結果、母相状態の温度域では最高磁場 (31 MA/m) を印加しても変態は全く観察されなかったが、母相と hcp M 相の 2 相混在状態の温度域あるいは、いったん hcp M 相を生成させた後に fcc→hcp 変態温度よりも数十 K 高い温度域で磁場を印加すると、hcp M 相内に bct M 相が誘起されることがわかった。しかしながらこの場合でも残留母相から bct M 相の誘起は観察されなかった。Fig. 8 に hcp 相から bct 相に磁場誘起変態した際の、変態点の変化 ( $\Delta M_s = M'_s - M_s$ ,  $M'_s$  は磁場下での変態点) の磁場依存性を示した。この図で黒丸は実験値を表わしており、 $\Delta M_s$  は磁場とともに直線的に増加している。この  $\Delta M_s$  温度の磁場依存性に対して、(2) 式を用いて解析を行なった結果、図の点線で示した計算値は実験値とよい一致を示している。このことは、変態様式が異なっても、変態点に及ぼす磁場効果は提唱した 3 つの効果で説明されうることを示している。また、母相から hcp 相が磁場誘起されない主な原因は、Fig. 7 で示した両相の帯磁率の大きさからわかるように両相の間にマクロ的な磁化の差がないことによると考えられる。事実、提唱した

式で計算すると（高磁場帯磁率による効果）、hcp相の変態点の上昇は最高磁場（31 MA/m）で0.1K以下である。

このように、母相からhcp相ならびにhcp相からbct相への変態に及ぼす磁場効果についても、提唱した式で説明されることがわかった。しかしながら、母相からbct M相が直接に磁場誘起されない原因についてはよくわからないが、この研究で用いた合金組成とほぼ等しいFe-Mn-C合金のネール点は約200Kと報告<sup>11)</sup>されていることを考慮すると、それは前節で述べたように母相の反強磁性転移ともなうM変態の抑制にあると考えられる。前節で触れた分子場近似を用いて、反強磁性母相から強磁性M相を磁場誘起するのに必要な磁場強度（200Kでの値）を求めると約950 MA/mとなり、その大きさを考慮すると本研究で用いた磁場では変態を誘起できないことが分かる。この反強磁性がM変態に及ぼす効果の定量評価は今後の課題であり、それはまた母相が反強磁性となる鉄基形状記憶合金のFe-Mn-Si合金ならびにCu中の析出Fe粒子におけるM変態挙動を明らかにする上でも重要と考えられる。

## 2.6 磁気弾性型M変態の出現

これまで述べてきたM変態はすべて結晶学的可逆性を有しない非熱弾性型についてのものであった。以下ではオースエイジをほどこして熱弾性型M変態を起こすようにした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<sup>12)</sup>。この熱弾性型M変態の特徴は、いったん生成したM晶が温度の下降・上昇にともな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、非熱弾性型のものとは明確に異なっている。また、この熱弾性型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、1軸応力を負荷したときM晶が応力誘起されるが、応力を除去した時その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、熱弾性型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・除去にともないM晶が生成・消滅する磁気弾性型M変態が実現される可能性があり、事実、それを見出したので紹介する。Fig. 9に、この合金の自発磁化の温度依存性を示した。この依存性から求まる $M_s$ ならびに $A_f$ 点は、電気抵抗により求めたそれらと一致している。またfcc母相とbct M相の自発磁化の差は、 $M_s$ 点直下で $0.3 \mu_B$ 程度である。先に述べたような磁気弾性M変態を実証するために、 $A_f$ 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Fig.10に示した。(a)は22.22 MA $\cdot$ m<sup>-1</sup>の磁場を印加した時のものである。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)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、

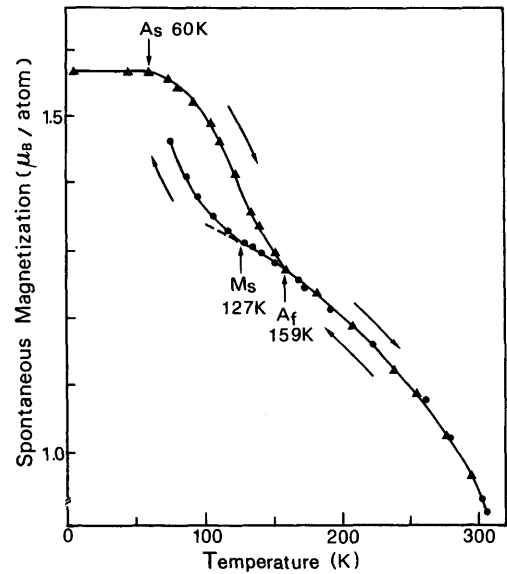


Fig. 9. Spontaneous magnetization as a function of temperature in an ausaged Fe-Ni-Co-Ti alloy.

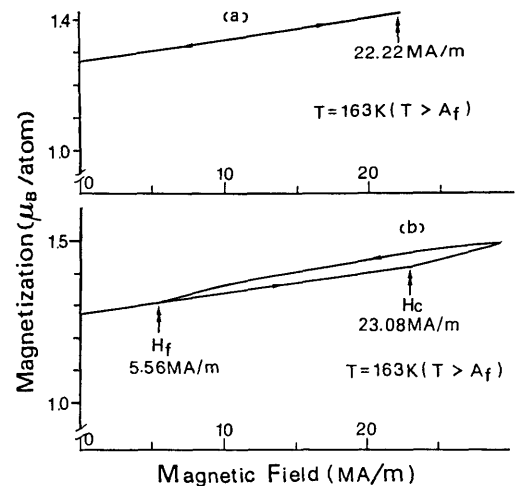


Fig. 10. Magnetization curve of an ausaged Fe-Ni-Co-Ti alloy.

その磁化は磁場除去にともない減少し、 $H_f$ で示した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。この磁気弾性M変態の詳細については原論文<sup>4)</sup>を参照していただきたい。

## 2.7 定常磁場下での変態と磁気抵抗

以前に Livingston と Mukherjee<sup>13)</sup>は、Fe-Ni合金多結晶の横磁気抵抗を測定し、変態点近傍で抵抗の異常を見出した。すなわち、温度低下とともに降下していた抵抗は $M_s$ 点よりも約10K高い温度で上昇し始め、 $M_s$ 点よりも5~6K高い温度から再び減少し、温度に対してピークを形成する。この原因として、彼らはM変態に前駆するエンブリオ（M相の核で、実体はまだわかっていない。この点については4節で述べる。）の生成によると主張した。このいわゆる前駆現象は、M変態の起源だけでなくM相の核生成・成長

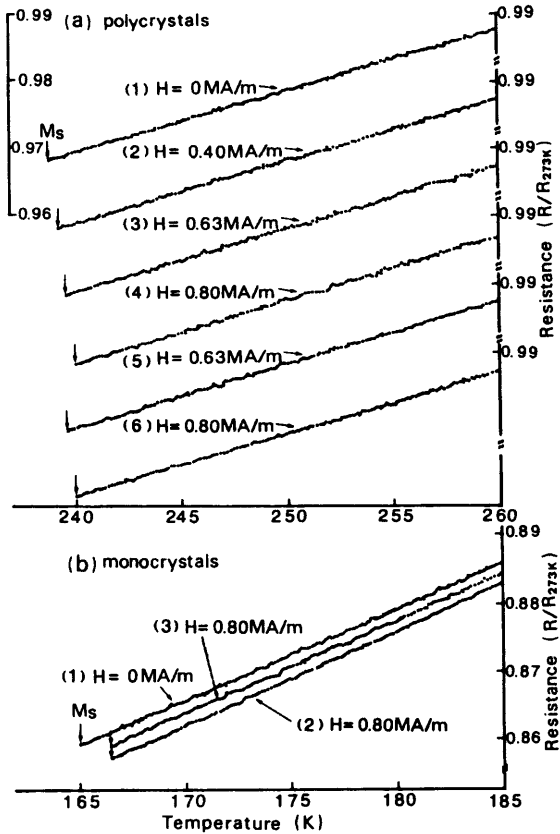


Fig. 11. Temperature dependence of electrical resistivity under magnetic fields in a polycrystalline Fe-29.8Ni (a) and in a single crystalline Fe-31.7Ni (b).

機構を解明する上で重要になるが、今日までこの方法で測定された例がない。そこで筆者らは Fe-29.8Ni 合金多結晶ならびに Fe-31.7Ni 合金単結晶を用いて、横および縦磁気抵抗を精度よく測定した<sup>14)</sup>。その結果を Fig.11 に示す。この図の (a) および (b) は多結晶および単結晶のものである。また、両試料の (1) は磁場を印加しない時の抵抗の温度依存性を示し、(a) の (2)~(4) および (5), (6) は、それぞれ横および縦磁気抵抗を示す。また、(b) の (2) および (3) は横および縦磁気抵抗を示す。この図からわかるように、磁気抵抗の温度依存性は印加磁場の大きさならびに横・縦方向にかかわらず磁場を印加していないときのそれと同様であり、矢印で示した  $M_s$  点までほぼ直線的な減少をしている。この結果は以前の研究とは異なっている。その違いの原因は不明であるが、以前の研究は、断熱的な条件で行なわれたことによると思われる。この点については今後の課題である。また、この図で特徴的なことは、わずかではあるが  $M_s$  点の磁場依存性が観察されることである。しかもその依存性は提唱した式を用いて計算した値とほぼ一致している。この結果は、印加磁場の違い（静磁場またはパルス磁場）は変態点の磁場依存性に影響を与えないことを示唆している。

## 2.8 磁場誘起M晶の組織とフラクタル次元

磁場誘起M晶の組織は、室温で容易に観察出来る。と

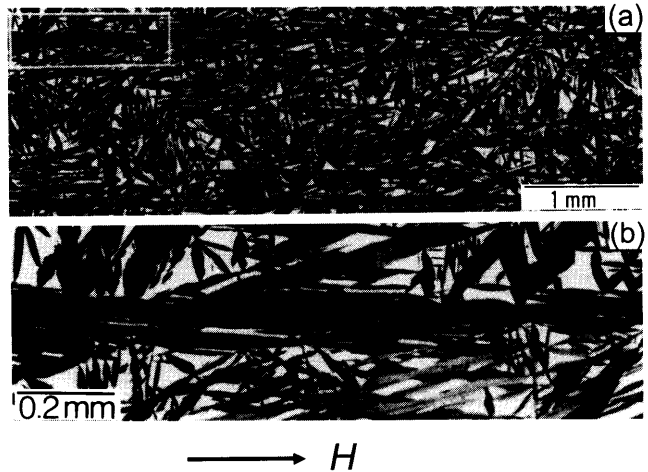


Fig. 12. Morphology of magnetic field-induced martensite. The photo (b) is an enlargement of the framed area in (a).

いうのは、多くの鉄系合金に生成するM晶の逆変態開始温度は室温以上にあるからである。観察の結果、磁場誘起M晶の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<sup>15)</sup>。それは、方位の異なる単結晶に磁場を印加した時単結晶の方位にかかわらず、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（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 Fig.12の(a)に示した。また、(a)の実線で囲んだ領域を拡大した(b)からわかるように、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わかったが、その原因は不明である。しかしながら、1つの可能性として形状磁気異方性による効果（M晶の形状と反磁場による効果）が考えられる。

最後に、マルテンサイト組織のフラクタル次元<sup>16)</sup>について紹介する。母相に生成したM晶の分布を顕微鏡で覗くと、特徴的な固有長がないため、覗いている倍率がいくらであるか見当がつかない。このことは、M晶の分布はフラクタルであることを示している。このフラクタルの度合いを特徴づけるフラクタル次元( $d$ )は、スケール $r$ を変数とした測度 $N(r)$ を測定することにより、 $N(r) \propto r^{-d}$ の関係から求められる。M晶の分布に対してスケージングと呼ばれる手法で $d$ の値を求めると、鉄系合金で1.81と求めた<sup>17)</sup>。この数値の物理的意味は現在のところわかっていないが、あえてその意味をもたせるとすると、M相の分布は無拡散変態であることを反映しており（拡散型相変態の $d$ は1.65）、3次元的な局所応力がその分布を支配しているために、拡

散型変態の  $d$  よりもより高次元性をもたらしているといえよう。

### 3. 強磁性形状記憶合金における巨大磁場誘起歪

上述の2節において、磁場がM変態温度ならびに変態組織に及ぼす影響について述べてきた。本節では、磁場のもうひとつの重要な効果として、強磁性形状記憶合金における磁場によるMバリエントの再配列について述べる。この効果を利用すると磁場により数%もの歪を制御出来るため、強磁性形状記憶合金は新機能性材料として近年盛んに研究が行われている。

磁場によるバリエント再配列を述べる前に、この機構と関連する形状記憶合金における応力負荷によるバリエント再配列について簡単に説明する。形状記憶効果を示す合金は熱弾性型M変態をし、M相は、幾つかのバリエントから構成されている (Fig.13 a→b)。これらバリエント間の界面は比較的容易に移動することが可能な双晶面になっており、外部から剪断応力  $\tau$  を加えると双晶変形により大きな歪が現れる (Fig.13 a→c)。この大きな歪は、高温相に戻す

ことにより消失する (Fig.13 c→a)。これが、通常の形状記憶効果である。M相が強磁性の場合には、バリエントに加えて、磁区が存在する。磁気モーメントは、外部磁場が無い場合は、それぞれのバリエント内でFig.13(b)の矢印で示す磁化容易軸方向を向いている。ここで、一方のバリエントの磁化困難軸方向 (他方にとっては磁化容易軸方向) に外部から磁場  $H$  を印加すると、磁気モーメントが磁化困難軸方向を向いたバリエントは、磁気モーメントが容易軸を向いたバリエントに比べて、エネルギーの高い状態になる (結晶磁気異方性エネルギーため)。その結果、バリエント界面を介して磁氣的な剪断応力 ( $\tau_{mag}$ ) が働き、この  $\tau_{mag}$  が、双晶界面の移動に必要な応力 ( $\tau_{req}$ ) よりも大きいならば、バリエント再配列が起き、大きな歪が現れる (Fig.13 b→c)。以上が磁場によるバリエント再配列が起きる理由についての説明である

現在のところ、Ni-Mn-Ga系<sup>18-21)</sup>、Fe-Pd系<sup>22,23)</sup>、ならびにFe-Pt系<sup>24)</sup>の合金単結晶において磁場による巨大歪が確認されている。これらの合金は、立方晶の母相から正方晶あるいは擬正方晶に熱弾性型マルテンサイト変態する。これらの合金のマルテンサイト相における軸比 ( $c/a$ ) は温度にも依存するが、ほぼ0.94程度である。

磁場誘起歪の例として3種の形状記憶合金Fe-31.2Pd<sup>23)</sup>、Fe<sub>3</sub>Pt<sup>24)</sup>、Ni<sub>2</sub>MnGa<sup>21)</sup>単結晶における結果をFig.14に示す。これらの合金のマルテンサイト変態温度はそれぞれ230K、85K、202Kであり、零磁場下で変態温度以下の測定温度まで冷却した後、[001]方向に磁場を加えて[001]方向の歪を測定している。Fe-31.2Pdでは、磁場方向に伸びているが、Fe<sub>3</sub>PtとNi<sub>2</sub>MnGaでは磁場方向に収縮している。これは、磁化容易軸がFe-31.2Pdでは  $a$  軸であるのに対して、Fe<sub>3</sub>PtとNi<sub>2</sub>MnGaでは  $c$  軸であるためである。Fe-31.2PdとNi<sub>2</sub>MnGaにおいては磁場除去に際して歪は回復しないが、Fe<sub>3</sub>Ptでは0.6%もの歪が回復する。この歪は、その後磁場印加除去に際して可逆的に現れる。歪が回復する理由は、磁場により変形する際に弾性エネルギーが蓄積されるためと考えられるが、その詳細については未だ良く分かっていない。

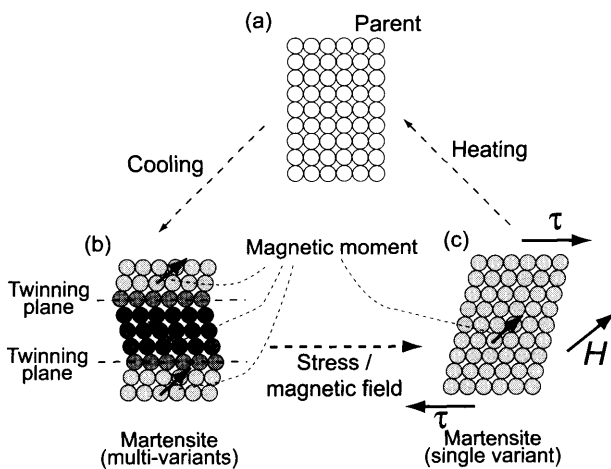


Fig. 13. Schematic illustration showing rearrangement of martensite variants by external stress or by external magnetic field.

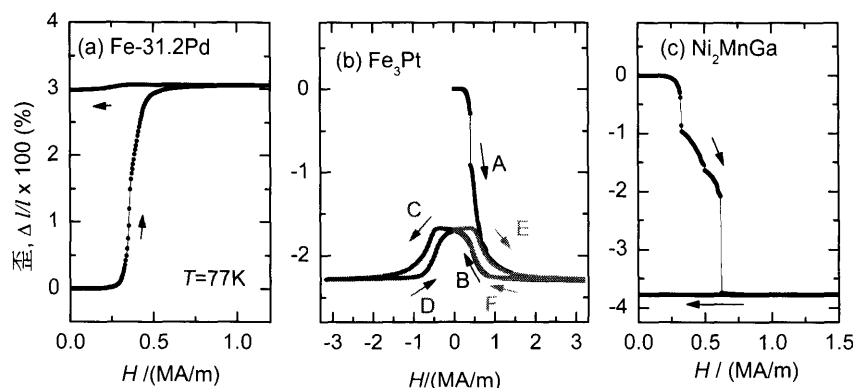


Fig. 14. Magnetic field-induced strain of Fe-31.2Pd (a), Fe<sub>3</sub>Pt (b) and Ni<sub>2</sub>MnGa (c).



バリエーション界面を動かそうとする磁気的な剪断応力  $\tau_{\text{mag}}$  は磁場方向、磁場強度ならびに温度により変化する。その最大値は、近似的に  $|K_u|/s$  で表すことが出来る。ここで  $K_u$  は一軸結晶磁気異方性定数であり、Fig.14に示した3種の合金においては200から400 kJ/m<sup>3</sup>程度の範囲にある（M変態温度より十分に低い温度において）。また、 $s$  は双晶変形の剪断量であり、その値はいずれの合金においても約0.12程度である。したがって、 $\tau_{\text{mag}}$  の最大値は1.5 MPaから3.5 MPa程度となる。これに対して、Fig.14に示した合金におけるバリエーション再配列に必要な応力  $\tau_{\text{req}}$  の値を引張・圧縮試験により求めると、その値は  $\tau_{\text{mag}}$  の最大値の半分程度となる（M変態温度以下の温度において）。したがって、上述したように磁場印加により  $\tau_{\text{mag}}$  が大きくなり  $\tau_{\text{req}}$  を超えることによりバリエーション再配列（双晶変形）が起きると定量的に言える。磁場誘起歪を実用化するには多結晶において磁場誘起歪が現れることが望まれるが、多結晶においては  $\tau_{\text{req}}$  が大きくなるため、磁場によるバリエーション再配列は実質上非常に困難となる。

#### 4. マルテンサイト変態のカイネティクス

##### 4.1 等温マルテンサイト変態と非等温マルテンサイト変態

これまでに2節ならびに3節で紹介してきたM変態は、瞬時に変態が起こるがFe-Ni-MnあるいはFe-Ni-Cr合金においては、等温保持によりM変態が起き、等温M変態と呼ばれる。その挙動はこれまでの非等温M変態のそれと明確に異なる。すなわち、等温変態は、明確な変態開始温度 ( $M_s$ ) をもたず、ある温度である時間保持するとM変態が開始し、その量は時間とともに増加する。この様子を筆者らが調べたFe-Ni-Mn合金<sup>25)</sup>の等温M変態を例に説明する。Fig.15(a)にM相量の時間依存性を温度を変えて測定した結果を示した。この図からわかるように、M相はいずれ

の温度においても時間とともに増加している。この図から得られる0.1%のM相量を生成するのに要する時間（潜伏時間と呼んでいる）と温度の関係を(b)のTTT図に示した。ノーズ温度は153Kであり、非対称なC曲線を描く。たとえば、ノーズ温度よりも60K高い213Kでの保持時間とノーズ温度より30K低い123Kでのそれがほぼ等しくなっている。このように、等温M変態は非等温M変態の場合と異なり、変態のkineticsに時間因子があらわに含まれることが特徴である。しかしながら、非等温M変態は開始時間がきわめて短いだけで、本質的には等温M変態の一部であるという報告ならびに時間因子の起源はM変態の最重要課題の一つである核生成・成長機構と密接に関連するという報告もある<sup>26,27)</sup>。しかしながら、現在に至っても核生成・成長機構を十分に説明出来るモデルは報告されておらず、それらに対する明確な結論は得られていない。

そこで筆者らは、上で述べた問題（なぜ潜伏時間が存在するのか。また、なぜ、等温変態のTTT図はC曲線を描き、非等温変態のそれはC曲線を描かないのか、という問題など）を明らかにすることを最終目的とし、これまで調べられてきた温度<sup>28,29)</sup>以外の外場として磁場および静水圧を用い、Fe-Ni-Mn合金における典型的な等温M変態に及ぼす磁場および静水圧の効果、特にkineticsと関連するC曲線に及ぼすこれら外場の影響を詳細に調べた。さらに同一合金系で起きる非等温M変態についても同様に調べ、それらの結果を考慮して、両kineticsを統一的に解釈出来るモデルを提唱した。さらにこのモデルから予測される現象について考察し、かつ、その実証を行なった<sup>30)</sup>。これらの成果について簡単に紹介する。

##### 4.2 等温および非等温M変態の強磁場効果

用いた合金の組成は、① Fe-24.9Ni-3.9Mnおよび、② Fe-31.4Ni-0.5Mn (mass%)であり、これらはアーク溶解で作製した。合金①は等温変態を、合金②は  $M_s$  温度が約195Kの非等温変態を示した。解析に必要なM変態時の体

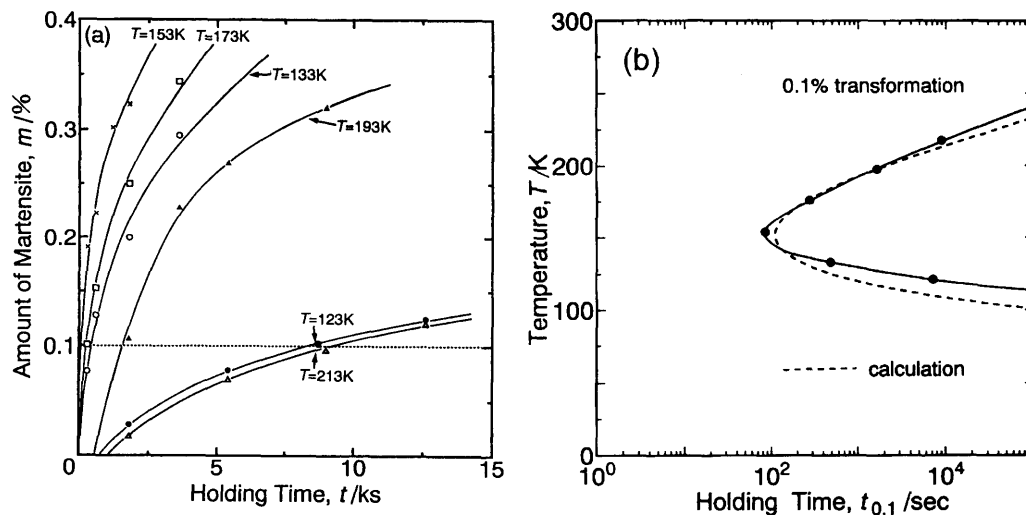


Fig. 15. Relation between holding time and the amount of martensite (a), and the TTT diagram of an Fe-Ni-Mn alloy.

積変化, 母相の強制体積磁歪および帯磁率はそれぞれX線回折, Fabry-Pérot干渉計ならびに磁気天秤により測定した。磁化測定はパルス強磁場 (最大磁場値約31 MA/m) を用いて行なった。

まず, これら合金に強磁場を印加して得られた  $M(t)$ - $H(t)$  曲線 (磁化曲線) の例を Fig.16 に示した。(a) は非等温変態を示す合金②, (b) は等温変態を示す合金①のものである。(a) からわかるように磁化曲線上の矢印をつけた磁場で  $M$  変態にともなう磁化の急激な増加が瞬時に起きている。この様子は, Fig. 2 で紹介した非等温  $M$  変態のそれと同様である。したがって, 矢印で示した磁場が温度 218K で  $M$  変態を誘起するのに必要な磁場 (臨界磁場) に対応する。この変態挙動は (b) 図からわかるように等温  $M$  変態の場合でも全く同様である (矢印で示した磁場で瞬時に  $M$  変態にともなう磁化の増加が観察される。磁場が印加されていない場合, この温度では 24 時間以上の等温保持を  $M$  変態は観測されない)。この結果は,  $M_s$  温度をもたない等温変態が強磁場下ではそれをもつことを示しており, 等温変態の kinetics が強磁場下で非等温変態のそれに移行することを示している。Fig.17 に, 上述した方法で求めた両合金の臨界磁場と温度の関係を示した (白丸および黒丸は, 非等温ならびに等温  $M$  変態の場合の実験値を表わす)。特徴的なことは, 等温変態を示す合金の臨界磁場は, 非等温変態を示す合金の場合と同様に, 温度の低下とともに減少することである。この結果ならびに先に示した等温変態の kinetics が強磁場下で非等温変態のそれに移行するという結果は, 両変態の kinetics が密接に関係していることを示している。

次に, 得られた臨界磁場と温度との関係が筆者らの提唱した (2) 式で説明され得るのかについて調べた。すなわち, (2) 式を用いて本 Fe-Ni-Mn 合金系の変態温度と臨界磁場の関係を計算し, それと実験値とを比較した。はじめに, 非等温  $M$  変態を示す合金②について解析を行なった。(2) 式に含まれる未測定物理量 ( $M_0^p, \chi_{hf}^p, \varepsilon_0, \partial\omega/\partial H$ ) は本研究で調べた。また, (2) 式の左辺における  $\Delta G(T)$  は Kaufman による研究<sup>31)</sup>を,  $M$  相の自発磁化  $M_0^m$  は Slater-Pauling 曲線を参照した。さらに, 体積弾性率は巨海と毛利の Fe-Ni 合金に関する研究<sup>32)</sup>を参照して求めた。計算した臨界磁場と温度の関係を Fig.17 の点線で示した。この図からわかるように実験値と計算値は非常に一致を示している。したがって, 非等温  $M$  変態を示す Fe-Ni-Mn 合金に関してはこれまで紹介した研究と同様, 式 (2) がそのまま適用出来ることが確かめられた。

次に, 等温  $M$  変態を示す合金①について, (2) 式が適用出来ると仮定し, 上で述べた非等温変態の場合と同様の解析を行なった。ただしここで注意しなければならないのは, 等温変態では  $M_s$  温度が有限温度範囲に存在しないため, 変態駆動力  $\delta$  (これは非等温変態の  $\Delta G(M_s)$  に相当する) が

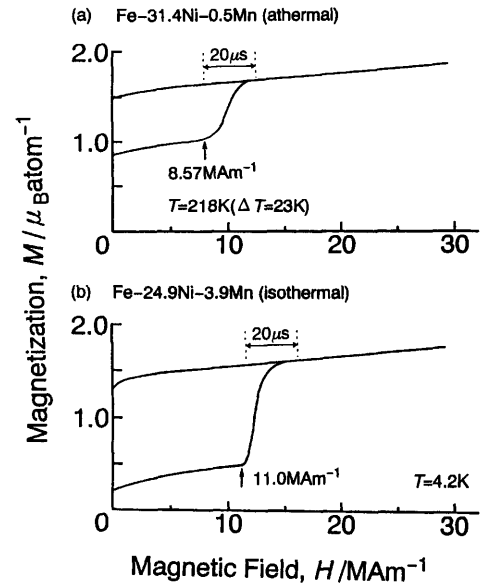


Fig. 16. Magnetization curve showing magnetic field-induced martensitic transformation in an alloy exhibiting athermal transformation (a) and that exhibiting isothermal one (b).

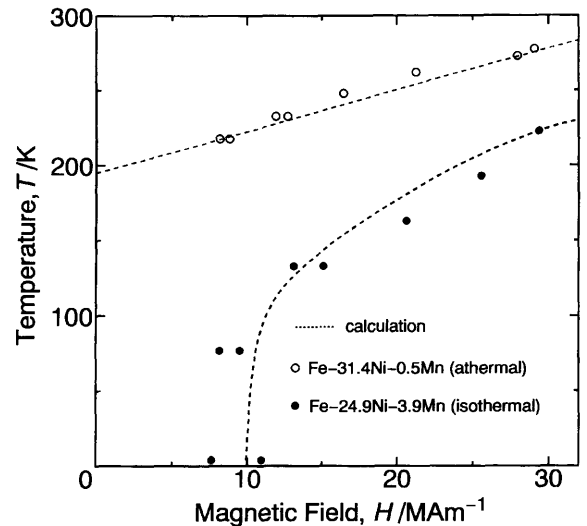


Fig. 17. Relation between set temperature and magnetic field.

直接に計算できないことである。そこで (2) 式を変形した次式に, 本実験で得られた 223K での臨界磁場 29.4 MA/m を代入して  $\delta$  を求めた。

$$\delta = \Delta G(M_s') - \{M_0^p(M_s') - M_0^m(M_s')\} \cdot H_c - 1/2 \cdot \chi_{hf}^p(M_s') \cdot H_c^2 + \varepsilon_0 \cdot (\partial\omega/\partial H) \cdot H_c \cdot B$$

その結果,  $\delta$  は 1574 J/mol と求められた。したがって, 0K における  $\Delta G(T)$  が 1384 J/mol であることから, Fig.18 に示すように合金①では, 0K においてもなお 190 J/mol の変態駆動力が不足していると考えられる。このようにして得られた変態駆動力を用いて非等温  $M$  変態の場合と同様に臨界磁場と温度の関係を計算し, それを Fig.17 の点線で示した。この図からわかるように非等温  $M$  変態の場合と同

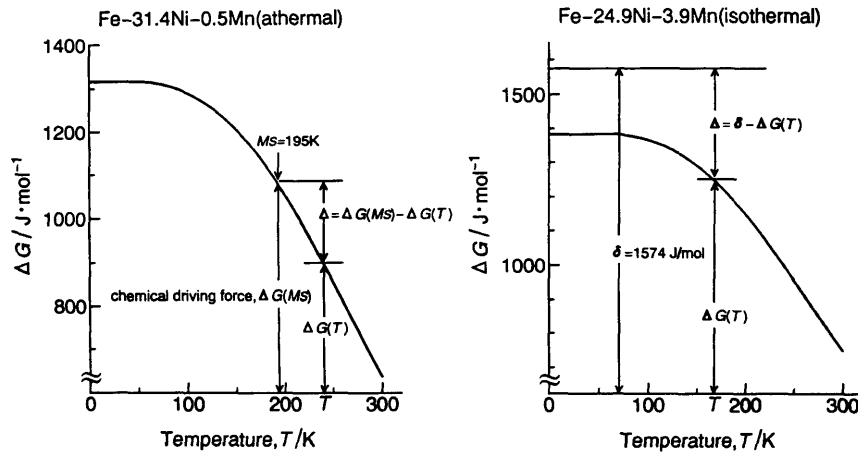


Fig. 18. Gibbs free energy of Fe-31.4Ni-0.5Mn and Fe-24.9Ni-3.9Mn alloy as a function of temperature.

様、実験値と計算値はほぼよい一致を示している。このことは非等温M変態に対して提唱された(2)式が等温M変態の場合にも適用出来ることを示している。この結果ならびに先に示した等温M変態のkineticsが強磁場下で非等温M変態のそれに移行するという結果は、両変態の速度論が密接に関連していることを明確に示しており、したがって、この結果を説明し得れば両kineticsの差異の起源を解明出来ると考えられる。以下にこの問題に対して、筆者らが提唱した1つのモデル<sup>30)</sup>を簡単に紹介する。

#### 4.3 等温および非等温変態のkineticsを統一的に解釈するモデル

このモデルでは非等温M変態および等温M変態のkineticsは同じ起源を有するという立場をとり、PatelとCohen<sup>1)</sup>により示された変態駆動力の概念と、M変態の非平衡性を考慮して導出しており、具体的には次の三つの仮定から成っている。

(1) バリヤーに関する仮定をする。非等温M変態においては $M_s$ 温度より高く $T_0$ 温度より低い温度で、等温M変態においては $T < T_0$ を満たすあらゆる温度で、M変態を誘起する前に越さなければならないポテンシャルバリヤーが存在する。そのバリヤーの大きさ $\Delta(T)$ とする。それは $\Delta(M_s) + (\Delta(T) - \Delta(M_s))$ と変形出来る。ここで、 $\Delta(T) - \Delta(M_s)$ は母相のM相に対する熱力学的不安定さの尺度を示す $\Delta G(M_s)$ と $\Delta G(T)$ の差の一乗に比例するとして次式のように表されると仮定する。

$$\Delta(T) = \Delta G(M_s) - \Delta G(T) + \Delta(M_s) \quad (3)$$

ここで、 $M_s$ 点でのポテンシャルバリヤー $\Delta(M_s)$ は小さいと仮定し、それを簡単のため0とする。この仮定から、(3)式は

$$\Delta(T) = \Delta G(M_s) - \Delta G(T) \quad (4)$$

となる。

(2) 粒子(原子、電子)はこのバリヤーを遷移し、そ

の一原子あたりの遷移確率 $P_e$ は次式のようにボルツマン因子に比例するとすると、 $P_e = P_0 \exp(-\Delta/k_B T)$ 。ここで、 $k_B$ はボルツマン定数である。 $P_0$ は、M変態の特徴である連携的な運動を考慮した定数で、例えば、原子変位( $\Delta(T)$ は同じ)のうちM相になる変位の確率を表す。

(3) M変態は $\Delta=0$ はもちろんのこと $\Delta \neq 0$ の時でも、母相中のある場所に幾つかの粒子が同時に励起しクラスターを形成したときに開始する。この仮定もM変態の特徴である連携的な運動を考慮したものである。

上記の3つの仮定に基づいて、M変態の起こる確率( $P$ )を導入した。その際、 $P_e$ は極めて小さいと仮定している。その詳細は原論文<sup>30)</sup>を参照して頂きたいが、結果のみを書く以下ようになる。

$$P = \sum_{m(\geq n \geq n^*)}^N \sum_{n(\geq n^*)}^m f(N, m, n, n^*) \cdot P_e^m (1 - P_e)^{N-m} \\ \approx \sum_{m(\geq n \geq n^*)}^N \sum_{n(\geq n^*)}^m f(N, m, n, n^*) \cdot P_e^m \quad (5)$$

ここで $N$ と $n^*$ はそれぞれ全粒子数およびM変態開始に必要なクラスターを構成する最小の粒子数である。 $f(N, m, n, n^*)$ は $m$ 個の励起粒子中で $n$ 粒子からなるクラスターが出来る場合の数を表している。潜伏時間は、良く知られているエルゴード仮説(ある事象の確率が高いほどその事象が起きる時間が短くなる)がこの場合にも成り立つとして、この式の逆数 $P^{-1}$ に比例するとして評価する。問題は、導出した $P^{-1}$ が非等温ならびに等温変態のプロセスの違いに対して果たして満足いく説明を与えるか、すなわちこの式が等温M変態ではC曲線を描き、非等温M変態ではC曲線を描かないことを説明し得るかということになる。そこで、この式を温度で微分し潜伏時間の温度依存性を両合金に対して調べた。その結果を模式的にFig.19に示した。(a)は非等温M変態の起こる確率 $P$ の温度依存性を表したものであり、それは温度の低下と共に単調に増加し、 $M_s$ 点で最大値を持っている。したがって、潜伏時間

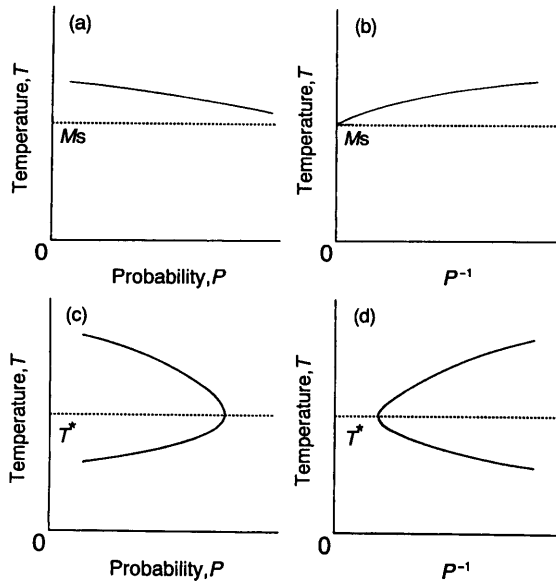


Fig. 19. Schematic diagram of relations between the probability ( $P$ ) and temperature and between incubation time ( $P^{-1}$ ) and temperature.

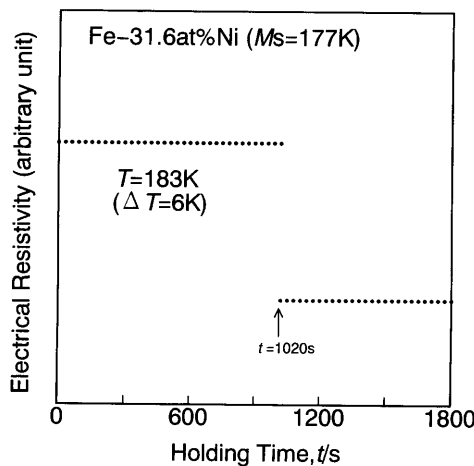


Fig. 20. Electrical resistivity as a function of isothermal holding time at Fe-31.6Ni alloy. The set temperature is 6K above the martensitic transformation start temperature  $M_s$ .

$P^{-1}$ は(b)で示したようにC曲線を描かないことになる。この場合の特徴は、 $M_s$ 温度より高かつ $T_0$ より低いどの温度でも潜伏時間が存在し、それは温度に依存していることである。これは非等温M変態を示すとされている物質でも、 $M_s$ 温度よりも高い温度で保持すればM変態は開始し得ることを示唆している。事実、非等温M変態を示すFe-31.6Ni(at%)合金を $M_s$ 温度(177K)よりも6K高い温度に保持し電気抵抗の時間依存性を調べたところ、Fig.20に示すように約1020秒間保持後にM変態にともなう電気抵抗の急激な減少が観察された。同様な結果が金属Naの相転移においても見いだされている。他方、等温M変態における確率 $P$ は、(c)図に示したように特別な温度 $T^*$ ( $T^*$ は $dP/dT=d(\Delta/k_B T)/dT=0$ の条件を満足し、ノーズ温度に対応

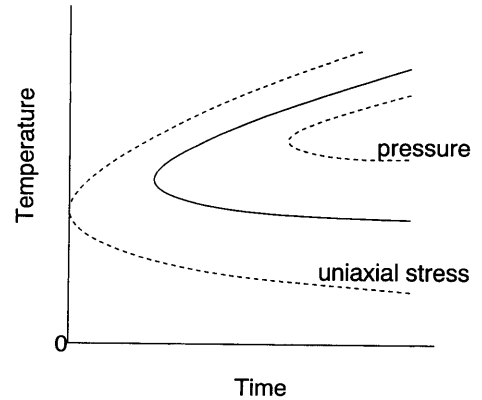


Fig. 21. Schematic  $TTT$  diagrams under magnetic field and hydrostatic pressure.

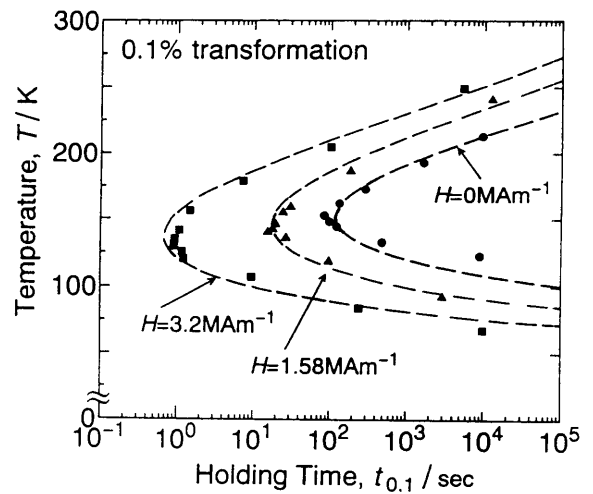


Fig. 22.  $TTT$  diagrams of the isothermal martensitic transformation in an Fe-24.9Ni-3.9Mn(mass%) alloy under static magnetic fields, and the dotted lines represent the calculated  $TTT$  diagram.

する)で最大値を持っている。したがって、 $P^{-1}$ は(d)に示したように $TTT$ 図でC曲線を描く。 $P^{-1}$ がC曲線を描くことは、 $\Delta$ と $k_B T$ の大小関係を考えると良く分かる。すなわち、高温では $\Delta$ の方が $k_B T$ よりも大きくなり、低温では逆になる。したがって、 $P^{-1}$ はある適当な温度で最も大きくなる。このように(5)式は、非等温ならびに等温M変態のプロセスを定性的ではあるが統一的に説明し得る。

また(5)式は、等温M変態の $TTT$ 図に及ぼす定常磁場効果(臨界磁場以下に磁場を印加する)ならびに静水圧効果についても説明出来ることが出来る。すなわち、(5)式を用いるとFig.21に示すように磁場印加により、潜伏時間は短くなりノーズ温度は低温側に移行し、静水圧印加により潜伏時間は長くなりノーズ温度は高温側に移行することが予想される。事実、等温変態を示すFe-24.0Ni-4.0Mn合金の $TTT$ 図に及ぼす磁場ならびに静水圧効果を調べ、この予想が正しいことを確認した。その結果をそれぞれFig.22ならびにFig.23に示す。図中のマークは実験結果であり、点線は計算結果である。これらの図から、 $TTT$ 図は(5)式か

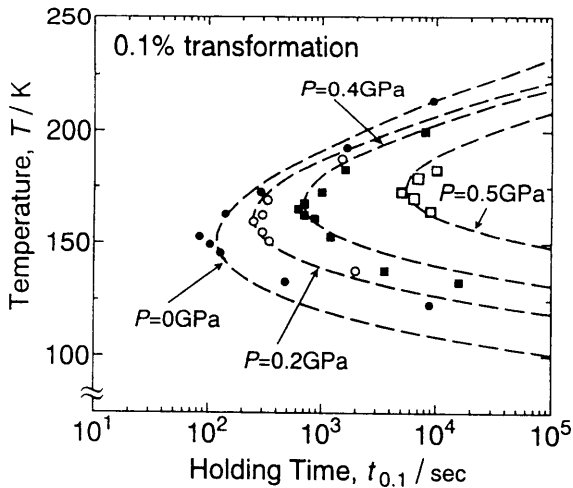


Fig. 23. TTT diagrams of the isothermal martensitic transformation in an Fe-24.9Ni-3.9Mn (mass%) alloy under hydrostatic pressures, and the dotted lines represent the calculated TTT diagram.

ら計算したものと同一挙動をしていることがわかる。また、この現象論より定量的に議論出来るノーズ温度の磁場ならびに静水圧依存性は  $(d(\Delta/k_B T)/dT)=0$  となる温度、実験値と極めて良い一致を示した。以上の結果は、提唱した現象論の妥当性を強く支持するものである。また、再現に用いたパラメータのうちM変態開始に必要なクラスターの大きさの上限を与える  $m^*$  は約1000個となった。

本解説で述べたM変態の時間依存性はMの核生成・成長の問題を明らかにする一つの手がかりであると考えられる。しかしながら紹介した時間因子に関する解釈は現象論的なものであり、今後はもう一步踏み込んだ解釈、特に電子論的解釈が必要であろう。

## 文 献

- 1) 西山善次：マルテンサイト変態（基本編），丸善，東京，(1971)。
- 2) J.R. Patel and M.Cohen: *Acta Metall.*, **1** (1953), 531.
- 3) K.Otsuka, H.Sakamoto and K.Shimizu: *Acta Metall.*, **27** (1979), 585.
- 4) V.D.Sadovsky, L.V.Smirov, Ye.A.Fokina, P.A.Malinen and I.P.Soroskin: *Fiz. Met. Metalloved.*, **27** (1967), 918.
- 5) T.Kakeshita, K.Shimizu, S.Fukuda and M.Date: *Acta Metall.*, **33** (1985), 1381.
- 6) T.Kakeshita and K.Shimizu: Proc. ICOMAT-86, Jpn. Inst. Metals, Sendai, (1986), 230.
- 7) M.Date, M.Motokawa, K.Okuda, H.Hori and T.Sakakibara: Physics in High Magnetic Fields, ed. by S.Chikazumi and N.Miura, Springer, New York, (1981), 44.
- 8) M.A.Krivoglaz and V.D.Sadovsky: *Fiz. Met. Metalloved.*, **18** (1964), 502.
- 9) T.Kakeshita, H.Shirai, K.Shimizu, K.Sugiyama, K.Hazumi and M.Date: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **29** (1988), 553.
- 10) T.Kakeshita, K.Shimizu, M.Ono and M.Date: *Mater. Trans., JIM*, **33** (1992), 461.
- 11) Y.Endo and Y.Ishikawa: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **30** (1971), 1614.
- 12) T.Kakeshita, K.Shimizu, T.Maki, I.Tamura, S.Kijima and M.Date: *Scr. Metall.*, **19** (1985), 973.
- 13) H.Livingston and K.Mukherjee: *J. Appl. Phys.*, **43** (1972), 4944.
- 14) T.Kakeshita, K.Shimizu, H.Honda and M.Date: *Scr. Metall.*, **25** (1990), 603.
- 15) T.Kakeshita, S.Furikado, K.Shimizu, S.Kijima and M.Date: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **27** (1986), 477.
- 16) B.B.Mandelbrot: The Fractal Geometry of Nature, Freeman, San Francisco, (1982).
- 17) K.Kindo, K.Hazumi, T.Kakeshita, K.Shimizu, H.Hori and M.Date: *Physica*, **B155** (1989), 207.
- 18) K.Ullakko, J.K.Huang, C.Kantner, R.C.O'Handley and V.V.Kokorin: *Appl. Phys. Lett.*, **69** (1996), 1966.
- 19) R.Tickel and R.D.James: *J. Magn. Magn. Mat.*, **195** (1999), 627.
- 20) P.Mullner, V.A.Chernenko, M.Wollgarten and G.Kostorz: *J. Appl. Phys.*, **92** (2002), 6708.
- 21) N.Okamoto, T.Fukuda, T.Kakeshita, T.Takeuchi and K.Kishio: *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **5** (2004), 29.
- 22) R.D.James and M.Wutting: *Philos. Mag.*, **A77** (1998), 1273.
- 23) T.Sakamoto, T.Fukuda, T.Kakeshita, T.Takeuchi and K.Kishio: *J. Appl. Phys.*, **93** (2003), 8647.
- 24) T.Kakeshita, T.Takeuchi, T.Fukuda, M.Tsujiguchi, T.Saburi, R.Oshima and S.Muto: *Appl. Phys. Lett.*, **77** (2000), 1502.
- 25) T.Kakeshita, K.Kuroiwa, K.Shimizu, T.Ikeda, A.Yamagishi and M.Date: *Mater. Trans., JIM*, **34** (1993), 415.
- 26) G.V.Kurdjumov and O.P.Maximova: *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **61** (1949), 83.
- 27) G.V.Kurdjumov and O.P.Maximova: *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **61** (1950), 95.
- 28) S.R.Pati and M.Cohen: *Acta Metall.*, **19** (1971), 1327.
- 29) S.K.Gupta and V.Raghavan: *Acta Metall.*, **23** (1975), 1239.
- 30) T.Kakeshita, K.Kuroiwa, K.Shimizu, T.Ikeda, A.Yamagishi and M.Date: *Mater. Trans., JIM*, **34** (1993), 423.
- 31) L.Kaufman: Calculations of Binary Phase Diagrams, Proc. Int. Conf. on Metallurgical Thermochemistry Fundamentals, Brunel Univ. and NPL, London, (1971).
- 32) G.Oomi and N.Mōri: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **50** (1981), 2924.