一次相転移のカイネティクス

防衛大学校材料物性工学教室 阿部 洋

筑波大学物理工学系 大嶋建一

Hiroshi ABE and Ken-ichi OHSHIMA: Kinetics of the First-Order Phase Transition

A characteristic waiting time appears at fixed temperature above T_c or M_s for elements, alloys and polymers, where T_c is the usual first-order phase transition temperature and M_s is the normal martensitic phase transition temperature. This waiting time is called incubation time and related with the nucleation probability derived from a nucleation barrier. That is why nucleation process is regarded as thermal activated process at the non-equilibrium state. In particular, such a long incubation time of In-Tl alloys has a good agreement with experimental results by using Roitburd method. Furthermore, detailed and accurate experiments enable us to be aware that two dimensional growth occurs above T_p , where peculiar temperature, T_p , controls the time development of diffraction patterns and appears above M_s in this system.

In contrast to soft phonon model, incubation time is essential property of the first-order phase transition and the key to resolve nucleation and growth process.

1. はじめに

我々は自然現象を眺めていると、「結晶は生きている」と思わず声を出してしまう。その表情を端的に表してくれるのが相転移である。古くに Ehrenfest が相転移の定義を行っており、現在もそれを用いて諸現象を分類している。現在までに、一次および二次の相転移は見い出されているが三次以上の相転移の報告例はない。その中で、水の液体-固体転移、気体-液体転移、強誘電体の構造相転移、形状記憶効果を示すマルテンサイト変態、液晶の液体-液体転移や、金属-絶縁体転移 (Mott 転移) などの身近なものほとんどの相転移が一次相転移と見なされる。^{*} 最近注目を集めている C_{60} の回転配向転移や準結晶-結晶転移もやはり一次相転移である。一方、 C_{60} の回転凍結転移は二次相転移となり、同じ系でも一次相転移と二次相転移が起きる場合がある。ここで、一次相転移と二次相転移の違いは何に起因するのかという疑問がまず浮かぶだろう。現象論的な方法であるが秩序変数, ϕ , で表される自由エネルギー, G , を導入すると、2つの種類の相転移を簡単に比較、分類することができる。さらに、自然現象における自発的な多様性の発現である「対

称性の破れ」も説明することができる。以下簡単のため話を「変位型構造相転移」(原子の拡散を伴う秩序-無秩序転移は含まない)に限る。

自由エネルギーに現れる一次/二次相転移の差とは、ある温度領域で母相と低温相の秩序変数の間に自由エネルギーのバリア, Δ , が存在するかどうかである。二次相転移にはこのバリアがなく、示強変数 (温度, 圧力, 電場, 磁場など) に対し連続的に相転移が進み、体積変化を伴わない。また、フォノン (振幅が小さく長距離に及ぶゆらぎ) の凍結によって相転移機構を説明することができる。一方、一次相転移にはこのバリアが存在するので、線型理論を適用することができない (図1)。さらに、体積変化を伴って相変化の不連続性を引き起こす。つまり、一次相転移の初期状態においては局所的な非調和なゆらぎから低温相の核生成が行われると考えられる。この時、相転移の不連続性から母相と低温相の間に界面が形成されて二相共存状態になっている。さらに、母相とは関係ない低温相が出現するので、ミクロな相転移機構の解明には非平衡状態の時間発展を追う必要性がある。相転移という現象は新たな秩序がダイナミックに形成されることなので、時間軸上で秩序変化を動的に観察するのは当然の成り行きである。

カイネティクスに関する核生成・成長過程を定量的に

^{*}松原武生, 日本結晶学会誌 14, 201 (1972) 参照。

図1 一次相転移の自由エネルギーの温度変化. Δ は核生成バリアで, ΔG は母相と低温相の自由エネルギーの差で, それぞれ特定の温度で, $\Delta(M_s) = 0$, $\Delta G(T_0) = 0$ となる.

記述する試みは古くから行われ, 最初に, Kolmogorov¹⁾ や Johnson and Mehl²⁾ によって独自に導入された. このモデルは, 与えられている系の中で空間・時間的にランダムに核生成が起き, 核生成速度が一定で, かつ, 他のドメインと出会うまでは等速・等方的に成長するというものであった. さらに, Avrami³⁾ によって核生成数が制限された条件のモデルに拡張された. また, Cahn は, 多結晶を用いた時に核生成位置によって成長の時間依存性が変わると示した.⁴⁾ 一方, Cahn and Hilliard の拡散方程式⁵⁾ は, 成長過程が指数関数的な時間発展をする予測した. さらに, 古川は核生成・成長過程のスケール則を定式化した.⁶⁾ これらの理論の詳細は数多くの優れた解説に譲る.^{7) - 11)} 一方, 計算機の発達により計算物理がここ数年で大きな進歩を成し遂げた. 例えば, 拡散方程式の応用例として結晶成長における表面の原子ステップの計算機シミュレーションなどが積極的に行われている. さらに, 構造相転移のカイネティクスについては鈴木¹²⁾ が非調和性を取り入れて相転移が始まるまでに時間がかかることを計算機シミュレーションで示した.

しかし, 一次相転移に現れる非線型性の上に非平衡状態が絡むのでいまだに核生成問題が解かれていないのが現状である. このように核生成過程は複雑な現象であるが, 複雑であればあるほど個々の現象よりも現象の普遍性を求めるのが世の常である. 例えば, グリフィスによって定式化されたスケール則¹³⁾ からウィルソンのくりこみ群理論¹⁴⁾ への発展, マンデルブロウのフラクタル幾何学の相転移のパターン形成への適用,¹⁵⁾ ハーケンの「対称性のやぶれ」の立場からのパターン形成や自己組織化現象を取り扱うことなどが挙げられる.¹⁶⁾ 一方,

相転移とは異なるが, 流体に見られる自律的なゆらぎが引き起こす多彩なパターン変化は, 非平衡開放系の散逸構造と呼ばれて一つの分野を確立している. このように非平衡状態のゆらぎに関する研究は個別に発展してきたが, この流れは物理にとどまらず化学・生物・医学にもおよび新たに一大分野を切り開こうとしている. 以下ではまず相転移におけるカイネティクスの研究の歴史的変遷を述べ, 次にはその中でも我々が特に興味を持ったマルテンサイト変態に関しての実験結果を詳細に報告する.

2. 相転移におけるカイネティクスの研究の進歩

一次相転移はすぐに相転移が終了してしまうので, 実験は理論に比べてかなり立ち後れていた. そのため, 位置敏感比例計数管 (PSPC), 半導体検出器 (SSD), イメージングプレートなどの検出器を用いて一挙に回折パターンを測定する手法や, 放射光などの強力な X 線源を用いる工夫がとられた. まず, 実験で行われた手法は, 前者の PSPC を用いて, さらに, 突然, 相転移の起こる環境に変化させて平衡状態になるまでの観察であった. 例えば, NaNO_2 ¹⁷⁾ や $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ¹⁸⁾ の不整合相の転移点直上で電場を加えて強制的に強誘電相に相転移させた. ミリ秒のオーダーの時間で相転移が終わるため通常の X 線発生装置を用いると, 測定を数千回繰り返して衛星反射強度を積算して $I(q, t)$ を求める必要性があった. さらに, 緩和時間で時間をスケールすると電場の強さにかかわらずユニヴァーサル曲線になることが示された. また, 秩序-無秩序相転移については転移点 T_c の上から T_c 以下の温度 T に急冷 (温度ジャンプ) 後, 温度を一定に保ち, Cu_3Au の秩序化過程の測定^{19), 20)} が行われた. 秩序-無秩序転移は比較的遅く相転移が進むのでインキュベーション・タイム (潜伏時間) が観測された. インキュベーション・タイムとは温度一定の条件で相転移が始まるまでの待ち時間のことである. 時間とともに低温相からの超格子反射の半値幅の $\Gamma(t; \Delta T)$ が小さくなり, 徐々に秩序相のドメインが成長していくのがわかる. ここで, $\Delta T = T_c - T$ となる. また, ある時間 τ_c からの半値幅の時間変化は次式で表される.

$$\Gamma(t; \Delta T) \propto t^{-1/2} \quad (t > \tau_c(\Delta T)) \quad (1)$$

さらに, $t = \tau_c$ のときの半値幅を Γ_c として, τ_c と Γ_c でスケールすると ΔT に依存しないユニヴァーサル曲線が得られる.

次に, 高圧で NaCl 構造から CsCl 構造に相転移する RbI のカイネティクスが中性子回折実験を利用して行われた. 温度・圧力・時間の系統的な測定²¹⁾ が行われて, Kolmogorov モデル²²⁾ を用いて圧力に対する臨界半径と核生成バリアが求められた. ここで, 臨界半径とは, 高圧相の核生成に必要な大きさである. つまり, 臨界半径

を越えると高圧相の核生成が起こり核成長が始まるが、臨界半径以下のものは消滅する。Kolmogorov モデルは、インキュベーション・タイムの間の局所ゆらぎの大きさと振幅を考慮していないので古典的な核生成・成長モデルと見なされる。一方、逆転移にもインキュベーション・タイムが観測された。また、以前に“相転移の時間変化の研究”という内容が本誌で報告されている^{23), 24)} これらの実験では、一つの成長曲線にスケールされることによるスケーリング則の検証が研究の中心だった。

さらに、実験技術の進歩により広い逆格子空間に分布する弱い散乱強度のX線散漫散乱の時間分割実験が可能になった。この先駆的な仕事は複雑な相転移をするAg-Zn合金を用いて高輝度の放射光X線源と高感度のイメージングプレートを組み合わせて行われた²⁵⁾ 高温でbcc構造のAg-Zn合金を転移点(530K)以下に急冷すると準安定のCsCl構造に相転移をする。さらに、330K以上に加熱すると安定相の六方晶系構造が現れる。特に、準安定相から安定相への転移において、散漫散乱強度分布の顕著な時間変化は見られず、原子の部分的な拡散と(111)面のシフトが局所的に整然と起きていることが明らかになった。今後、このような複雑な相転移をするものでいまだに相転移機構のわからないものでも時間発展実験によって解明される可能性がある。

3. 最近のカイネティクスの研究

3.1 Fe-Ni 基合金

マルテンサイト変態は、原子の拡散を伴わず、低温相が母相と一定の方位関係を保ちながら連携的に変態が進む典型的な一次相転移である。特に形状記憶効果(熱弾性型マルテンサイト変態に限る)を示すことから古くから興味が持たれて、工業的な応用とともに構造相転移に関する基礎研究が行われてきた。カイネティクスの見地からマルテンサイト変態は、等温マルテンサイト変態と非等温マルテンサイト変態に分類される。前者は、変態量が図2のように温度と時間に依存するのに対し、後者は温度だけに依存する。ここで注目すべき点は、等温マルテンサイトは時間と温度の関数で表されて、温度一定の条件下でインキュベーション・タイムが観測されることである。掛下らは、現象論的なモデルを導入して非等温・等温マルテンサイト変態を両カイネティクスを統一的に解釈している²⁶⁾ 例えば、等温マルテンサイトのFe-Ni-Mn²⁷⁾ やFe-Ni-Cr²⁸⁾ に強磁場を印加すると非等温マルテンサイト変態になったり、非等温マルテンサイトのFe-31.5Ni-0.5Mn (at %)²⁹⁾ に静水圧をかけると等温マルテンサイトになる。また、Fe-31.7Ni³⁰⁾ , Cu-28.6Al-3.2Ni (at %)³¹⁾ などの時間に依存しないはずの非等温マルテンサイトにも転移点以上でインキュベーション・タイムが観測された。これらの実験結果は、核生成過程を熱活性

図2 Fe-24.9Ni-3.9Mn合金の (a) 等温マルテンサイトの生成量と保持時間, (b) 各温度での0.1%の生成量のインキュベーション・タイム²⁷⁾

化過程と見なした確率論的なモデルで説明されている³²⁾ このモデル計算から1.5nm立方程度の臨界サイズが求められた。相転移の起こる環境への突然の変化の実験ではないので、インキュベーション・タイム自体に意味があり、核生成過程が遷移過程であることを実証した。また、強磁性、反強磁性、スピングラスなどの磁性の立場からカイネティクスを議論している点も興味深い。

3.2 稀土類

稀土類金属は複雑な磁気転移を示すことはよく知られている。例えば、Dyは、らせん-強磁性転移を示し、Erはネール点($T_N=84K$)以下でスピンのサイクロイド構造になり、19Kで円錐らせん配列をとる。稀土類を用いたカイネティクスの研究は、Dy4%Y合金³³⁾ やDy³⁴⁾ で行われた。しかしながら、10Kに下げてもスピンのらせん配列と強磁性の二相共存状態で安定な単相にはならなかった。さらに、Dy4%Y合金は、狭い温度範囲でしかカイネティクスが見られなかったため、安定な単相に相転移をするErを用いて系統的なカイネティクスの実験が行われた³⁵⁾ Erの構造は六方晶系で結晶構造の変化はないが19KでC軸の格子定数がDyに比べて2倍程度不連続に変化する。この実験では、各温度($\Delta T = |T - T_c|$)でPSPCを用いて逆格子空間の二次元測定してブラッグ反射の積分強度の時間変化を求めた。ここで、 T_c は、転

移点と逆転移の中間の温度でErでは18.5Kと評価された(図1の T_0 に相当する)。なお、ヒステリシスは2Kと小さいが温度は0.05K以内で制御されている。詳細な実験結果からインキュベーション・タイムが19Kに近づくにつれて発散する。これは、非等温マルテンサイトに見られる現象と同じ振る舞いで、逆転移においてもインキュベーション・タイムが同様に観測された。さらに、成長曲線は、強誘電体のBaTiO₃の常誘電体(立方晶)から強誘電体(正方晶)のカイネティクスで用いられたChandraの核生成・成長モデルで説明することができた。というのは、稀土類の磁気モーメントが一軸上の格子変位と強く結びついているためである。

3.3 高分子

次に、金属、合金とはまったく異なる高分子の分野でもインキュベーション・タイムが観測されている。高分子における核生成問題とは、ランダムに絡み合った高分子鎖がどのような秩序形成をするのかという点である。最近、今井らは、結晶化速度の遅いポリエチレンテレフタレート(PET)を用いて非晶質状態からの核生成過程の初期段階の動的な構造形成を明らかにした。^{36) - 38)} 時間分割小角X線散乱実験により結晶化が始まる前のインキュベーション・タイムの間に、何らかの規則的な長距離秩序の形成・成長が見られたと報告した。さらに、インキュベーション・タイム間の秩序形成が前期過程と後期過程の二段階に分けられることを見出した(図3)。特に、前期過程は現象論的な線型理論範囲内で記述することができ二相分離過程のカイネティクスと非常によく似ている。一方、後期過程は1節で述べた非線型な古川のモデルとよく一致する。つまり、ゆらぎの振幅が一定になり、その反面、ゆらぎの大きさが大きくなっていくことに対応する。その結果、後期過程ではゆらぎの大きさだけでスケールすることができる。

また、この他にコロイド結晶、ガラス転移やゾルゲル転移など多くのカイネティクスに関する研究が行われている。

4. 我々の研究：金属ナトリウムとIn-Tl合金

リチウムとナトリウムは、bcc構造から9R構造にマルテンサイト変態をする。さらに、カイネティクスの見地からは、非等温マルテンサイトと見なされる。³⁹⁾ アルカリ金属は、合金に必ず現れる組成ゆらぎが無視できるので前駆現象という立場から中性子非弾性散乱実験が精力的に行われてきた。^{40), 41)} しかし、bcc-9R相転移で予想されていたTA₂ [$\zeta\zeta0$] フォノンモードの $\zeta=1/3$ のソフト化は見られなかった。しかし、リチウム⁴²⁾ では数分、ナトリウム⁴³⁾ では約2時間のインキュベーション・タイムが観測された。図4がナトリウムの母相の110_{bcc}ブラッグ反射の半値幅の時間変化である。温度を38 K(転移点

図3 高分子のインキュベーション・タイムの間の散乱ピーク位置の時間変化。³⁶⁾

図4 ナトリウムの110_{bcc}ブラッグ反射の時間変化。

は35 K)にして一定に保つと、約2時間のインキュベーション・タイムの後にブラッグ反射の半値幅が増大した。このときの半値幅の不連続な増大は、低温相の発生により母相が歪んだ結果である。また、核生成が起こると同時に核成長も数分の内に終了することがわかる。さらに、相転移終了後に110_{bcc}ブラッグ反射回りの2次元測定を行うと、2つの低温相のバリエーションの009_{9R}ブラッグ反射と熱散漫散乱(TDS: Thermal Diffuse Scattering)およびTDSとは異なる散漫散乱が観測された(図5(b))。散漫散乱の温度変化を考慮すると、母相の中に低温相のクラスターが形成されることによって母相が歪み、その静的な歪みからのHuang散漫散乱(HDS: Huang Diffuse Scattering)と考えられる。しかし、逆転移後($T=70$ K)で完全に相転移前の散乱分布に戻らない。つまり、バースト的な核成長が塑性変形(非可逆的な転位・欠陥)を引き起こし、逆転移後も存在している。そこで、この塑性変形による歪みからの散漫散乱をEDS(Extra Diffuse Scattering)と呼ぶことにする。さらに、同じ試料をもう一度相転移させると10Kで14分のインキュベーション・タイムとゆっくりとした低温相の成長過程が観測された。まず転移点の低下は、通常のバリアの上に塑性変形の歪

図5 各温度での 110_{bcc} ブラッグ反射まわりの強度分布。(a) 相転移前, (b) 相転移後, (c) 逆転移後, (d) 二回目の相転移後。

みエネルギーが加算されるためである。また、短いインキュベーション・タイムと遅い成長過程は、塑性変形がピンニング的な役割をしてバースト的な自由な核成長を抑えていると考えられる。2回目の相転移後の強度分布(図5 (d))からも、より多くの塑性変形が発生しているがわかる。これらをふまえると強度式は、

$$I = I_{\text{Bragg}} + I_{\text{TDS}} + I_{\text{EDS}} + I_{\text{HDS}} + (I_{\text{EDS}} * I_{\text{HDS}}) \quad (2)$$

となる(*はコンボリューション)。最初の相転移では、転位・欠陥による歪みと低温相のクラスターのまわりの母相の歪みの干渉が弱く($I_{\text{EDS}} * I_{\text{HDS}}$)を無視できるが、2回目の相転移のときにはこの項を無視することはできない。そこで、コンボリューションの項を考えないでHuang 散漫散乱理論⁴⁴⁾に基づいて計算をすると、実験結果をよく再現している(図6)。ゆえに、インキュベーション・タイムは良質な結晶にしか現れないということがわかる。この原因に転位や欠陥が多いとランダムに発生するはずの核がそこに優先的にトラップされることが考えられる。

よく知られている通りに、アルカリ金属は、非常に柔らかいので内部応力の影響を受け易く、不可逆的な塑性変形が発生する。そのため、逆転移させても結晶性が完全に元に戻らない。その上、外からの応力にも敏感で、固定の仕方によって転移点が20K ~ 38Kと変動する(化学的に反応しやすく接着剤で固定することができない)。結局、実験のたびに新しい結晶を使用しなければならない

図6 モンテカルロ法で計算された Huang 散漫散乱強度分布。

いのでサンプル依存性が無視できなくなり、系統的なカイネティクスの研究には適さない。一方、熱弾性型のIn-Tl合金は相転移前後の体積変化がわずかで逆転移後も完全に元の結晶性に戻るため、同じサンプルを用いて何回でも繰り返して実験ができる。これらの理由で、我々は系統的なカイネティクスの研究をIn-Tl合金に対して行った。なお、詳細な中性子非弾性散乱測定が行われているがフォノンのソフト化は報告されていない。⁴⁵⁾

試料としてIn-23at % Tl合金の単結晶を用いてX線時間分割実験が行われた。⁴⁶⁾ 波長は、Moの $K\alpha$ ($\lambda = 0.07107\text{nm}$) がHOPG (Highly oriented pyrolytic graphite) モノクロメーターで選択された。各温度サイクルの前に室温で12時間アニールした。また、精密温度制御装置によって、265 Kから1 K/minの冷却速度でオーバーシュートせずにインキュベーション・タイムの測定温度に到達することができる。ここでの265 Kは逆転移点($A_s = 261.8\text{ K}$)よりも高い温度である。温度の安定性は $\pm 0.05\text{ K}$ であり、0.5 K間隔のインキュベーション・タイムの測定が十分可能になった。図7 (b)を見ると、ある温度以上ではX線回折パターンの時間変化に再現性(必ず同じ角度に2つの低温相のピークが出現し、何回実験を繰り返してもその位置は変化しない)があるのに対し、ある温度以下では図7 (a)のように再現性もなく、その上、複雑な回折パターンの時間変化をすることがわかった。この原因にIn-Tl合金のX線の侵入長が $20.3\text{ }\mu\text{m}$ となり表面効果が考えられたので、中性子回折実験を行った(波長 $\lambda = 0.235\text{nm}$ で侵入長が 1.36mm)。中性子回折パターンにも、ある温度を境に顕著に回折パターンの時間変化が現れた(図7 (c), (d))。したがって、バルクでもこのように異なる核生成・成長が実現しているので、境目となる温度を特性温度 T_p と定義する。 T_p 以下の回折パターンが複雑な時間変化をするので途中でどれが母相でどれが低温相になるのかがわからなくなる。その結果、 T_p 以下の成長曲線を求めるのは不可能になる。一方、In-Tl合

図7 HOPG モノクロメーターを用いたときのX線回折パターンの時間変化 (a) $T < T_p$, (b) $T > T_p$. 中性子回折パターンの時間変化 (c) $T < T_p$, (d) $T > T_p$.

図8 Siモノクロメーターを用いたときのX線回折パターンの時間変化.

金の相転移前後の体積変化が非常に小さいので母相のブラッグ反射の近くに低温相のブラッグ反射が現れる。インキュベーション・タイムおよび成長曲線を正確に求めるためにそれぞれのピークの分離ができる高分解能な光学系を使わなければならない。Moの $K\alpha_1$ をSi(311)のモノクロメーターで選択した高分解能の光学系では、 220_{fcc} ブラッグ反射と2つのバリエントの 202_{fct} ブラッグ

図9 各温度の成長曲線。 $t \rightarrow \infty$ で積分強度が1になるように規格化してある。

図10 $t_{1/2}$ 曲線。 T_0 に近づくにつれてインキュベーション・タイムが発散する。

反射を完全に分離することができた (図8)。このときの母相の 220_{fcc} ブラッグ反射の半値幅は 2.0° で、光学系の分解能関数は $30''$ であった。なお、各温度で母相のピークが残っているのは、非常にインキュベーション・タイムが長いので途中で測定を打ち切っているためである。

母相の積分強度が出発点のそれと比較して半分に減少すると、低温相の積分強度が完全に低温相になった時の強度の半分に増大する。そこで各温度の成長曲線の強度を(3)式のようにスケールすると図9のようになる。

$$X(t) = \{I(t) - I(0)\} / \{I(\infty) - I(0)\} \quad (3)$$

低温相の成長曲線 $X(t)$ は、設定温度を高くするにつれてインキュベーション・タイムが長くなるのがわかる。さらに $X(t) = 1/2$ になるような時間を $t_{1/2}$ とすると、設定温度と $t_{1/2}$ の関係は図10のようになる。 $t_{1/2}$ は、 T_0 に近づくにつれて発散して、かつ、逆転移にも T_0 を中心に非対称であるが、同じようなインキュベーション・タイムが見られた。ここで T_0 は、 $\Delta G(T_0) = 0$ と母相と低温相の自由エネルギーの差が0になる温度 (図1参照) で、図

図11 Roitburdによる二次元の多層ドメイン・マルテンサイト.⁴⁷⁾それぞれ、バリエント1からなるドメイン1とバリエント2からなるドメイン2が周期的に並んでいる。

10 から $T_0 = 258.0$ K とした。

Roitburd は、転移点 (M_s) 以上で多層ドメイン・マルテンサイト (不均一マルテンサイト) の核生成バリアの方が単層ドメイン・マルテンサイト (均一マルテンサイト) よりも小さくなると計算した。⁴⁷⁾ これは、強磁性体の磁区と同じ考えで弾性論的に適用されている。界面では、2つのバリエントがなめらかに接続している。このなめらかに接続している部分だけが低温相の構造とは異なる。まず、 $L \times L \times H$ の板状単層マルテンサイトを考えると自由エネルギーは、

$$G = \{-\Delta g + e(n)\} HL^2 + e_L H^2 L + \Gamma L^2 \quad (H \ll L) \quad (4)$$

と表せる。 Δg は、母相と低温相の自由密度エネルギーの差である。 Γ は、 $L \times L$ 面の単位面積当たりの界面エネルギーで、他方、 e_L は $H \times L$ 面の端の弾性場の界面エネルギーである。一方、多層ドメイン・マルテンサイトの場合は、図11のようにバリエント1からなるドメイン1とバリエント2からなるドメイン2が交互に2次的に並んで周期ドメイン構造を形成している (現在、3次元多層ドメイン・マルテンサイトは解析的に解けない)。まず、ドメイン2の体積比を α とし、ドメイン1とドメイン2の1組の厚さを D とすると、

$$G = \{-\Delta g + e(\alpha)\} HL^2 + e_L(\alpha) H^2 L + \Gamma L^2 + \{2\gamma H/D + 2\alpha^2(1-\alpha)^2 e_s D\} L^2 \quad (5)$$

となり、(4) 式に (5) 式の後ろの2項が加わっている。ここで、 γ はドメイン1とドメイン2の界面エネルギーで厚さ D に反比例する。また、 e_s はミクロな応力による弾

(a)

(b)

図12 (a) Roitburdの方法で計算された核生成バリア。(b) 核生成確率。曲線1は単層ドメイン・マルテンサイトで曲線2は多層ドメイン・マルテンサイト。

性エネルギーである。実際に、In-23at. % Tl の場合について計算すると、図12 (a) のようにそれぞれ単層、多層ドメイン・マルテンサイトの核生成バリアが求められる。温度が T_0 に近づくにつれて核生成バリアは発散する。さらに核生成バリアを $\Delta(T)$ とし核生成過程がボルツマン因子で記述される熱活性化過程と見なすならば、核生成確率 p は

$$p \propto \exp\{-\Delta(T) / k_B T\}, \quad t \propto 1/p \quad (6)$$

となる。²³⁾ 式 (6) で求められた核生成確率は、図12 (b) のように T_0 以上で0になる。一方、 $T_p < T < T_0$ の温度範囲ではわずかながら核生成確率があり、インキュベーション・タイムを計算すると図10の実線となる。

5. 新しい考えに基づくカイネティクスの解釈

In-Tl 合金で、なぜ T_p を境に回折パターンの時間発展が異なるのだろうか？この疑問に答えるために以下のような仮定1, 2を導入すると始めて実験結果をうまく説明することができる。

仮定1. T_p 以上の温度範囲では変態駆動力が核生成確率に比例して小さくなり、発生した核は自分自身で大きくなることができない。その結果、表面のポテンシャルの影響を受けやすく表面から核生成・成長がおこり、図13のような二次元的な成長が起こる。

仮定2. T_p 以下では結晶内部から核生成がおこり、通常のドメイン壁が動く古典的な核生成・成長が起きている。

仮定1 から、 T_p 以上での回折パターンの時間変化に再

図13 核生成・成長過程の仮定 (a) $T > T_p$, (b) $T < T_p$.

現性は、核生成・成長の空間的制約に起因する。実際に、相転移終了後の低温相のブラッグ反射の測定によって二次元的な成長が裏付けられた。例えば、 T_p 以下で3つのバリエーションのブラッグ反射が観測されたのに対し、 T_p 以上では4軸回折計を用いて逆格子空間を3次的に測定しても2つのバリエーションのブラッグ反射しか見られなかった。さらに、この仮定はもう一つの疑問であった”中性子散乱実験で観測された $t_{1/2}$ の方がX線の実験に比べて長い”にも明確な答えを与えてくれる。中性子回折実験の方が散乱に寄与する体積が大きくなるので表面から成長することを考慮すると、成長量が散乱体積の半分になるまでの時間 $t_{1/2}$ は中性子回折実験の方が長くなることが受け入れられる。

これに対し、通常の成長過程と比べると一層明らかになる。古典的な核生成・成長モデルは、低温相のドメインの成長とともに半値幅が減少し、各成長曲線をインキュベーション・タイムで時間をスケールすると一つのユニヴァーサル曲線になることが期待される。しかし、 T_p 以上の低温相の半値幅の時間変化はほぼ一定で、その上、図14のように時間をインキュベーション・タイムでスケールしても、成長曲線は一つのユニヴァーサル曲線にならない。したがって、このことから、 $T > T_p$ でドメイン壁の移動で記述される古典的な理論とは異なる成長が実現していると思われる。結局、仮定1, 2の両方を用いて一連の実験結果を説明することができる。また、仮定1だけをふまえた二次元的な理想化された核生成・成長モデルが提案されている。⁴⁸⁾

図14 インキュベーション・タイムで時間をスケールした各温度の成長曲線。

6. おわりに

In-Tl合金で相転移前駆現象の多くの報告がなされたが、もしかしたら T_p 以上の通常と異なる成長過程を観察していたのかもしれない。つまり、相転移が起きないと考えられていた温度領域で時間を待てば相転移が起こってしまうことが明らかになったからである。すると、今後、時間軸を考慮した転移点の再定義が必要で、今までの転移点 M_s よりも T_0 の方が適切だと思われる。なぜならば T_0 以上の温度範囲では熱力学的（マクロ）に相転移が起こらないからである。また、結晶学において構造解析は物理・化学・生物・鉱物の各分野にわたる共通言語であるように、カイネティクスも将来このような役割を果たすだろうと思われる。

謝 辞

最後に、本研究を行うにあたり、筑波大を退官なされた星埜慎男教授、鈴木哲郎教授、奈良女子大の松尾欣枝教授、阪大工学部の掛下知行助教授、東大物性研の加倉井和久助教授、今井正幸助手に御指導、有益な助言をいただき感謝します。

文 献

- 1) A. N. Kolmogorov: *Bull. Acad. Sci. U.S.S.R., Phys. Ser.* **3**, 555 (1937).
- 2) W. A. Johnson and R. F. Mehl: *Trans. AIME* **135**, 416 (1939).
- 3) M. Avrami: *J. Chem. Phys.* **9**, 177 (1941).
- 4) J. W. Cahn: *Acta Metall.* **4**, 449 (1956).
- 5) J. W. Cahn and J. E. Hilliard: *J. Chem. Phys.* **31**, 688 (1959).
- 6) H. Furukawa: *Adv. Phys.* **34**, 703 (1985).
- 7) 川崎恭治: 日本物理学会誌 **38**, 919 (1983).
- 8) 好村滋洋: 固体物理 **19**, 711 (1984).
- 9) 山田安定: 固体物理 **20**, 151 (1985).
- 10) 太田隆夫: 物理学最前線 **10**, “界面の不安定性とパターン形成”, 共立出版 (1985).

- 11) 宮崎 亨, 小山敏幸: 日本金属学会会報 **34**, 434 (1995).
- 12) T. Suzuki: *Metall. Trans. A* **12A**, 709 (1981).
- 13) R. B. Griffiths: *Phys. Rev. Lett.* **14**, 623 (1965).
- 14) K. G. Wilson: *Phys. Rev.* **B4**, 3174 (1971).
- 15) 高安秀樹: “フラクタル科学”, 朝倉書店 (1987).
- 16) H. ハーケン著, 牧島邦夫, 小森尚志訳: “共同現象の数理”, 東海大学出版会 (1980).
- 17) Y. Yamada: *Ferroelectrics* **35**, 51 (1981).
- 18) S. Komori, S. Hayase and H. Terauchi: *J. Phys. Condens. Matter* **1**, 3789 (1989).
- 19) Y. Noda, S. Nishihara and Y. Yamada: *J. Phys. Soc. Jpn.* **53**, 4241 (1984).
- 20) R. F. Shannon Jr, S. E. Nagler, C. R. Harkless and R. M. Nicklow: *Phys. Rev.* **B46**, 40 (1992).
- 21) N. Hamaya, Y. Yamada, J. D. Axe, D. P. Belanger and S. M. Shapiro: *Phys. Rev.* **B33**, 7770 (1986).
- 22) J. D. Axe and Y. Yamada: *Phys. Rev.* **B34**, 1599 (1986).
- 23) 森井幸生, 片野進: 日本結晶学会誌 **36**, 107 (1994).
- 24) 古坂道弘, 藤川辰一郎: 日本結晶学会誌 **36**, 113 (1994).
- 25) H. Iwasaki, Y. Matsuo, K. Ohshima and S. Hashimoto: *J. Appl. Cryst.* **23**, 509 (1990).
- 26) 掛下知行, 山岸昭雄, 遠藤将一: 日本金属学会会報 **32**, 591 (1993).
- 27) T. Kakeshita, K. Kuroiwa, K. Shimizu, T. Ikeda, A. Yamagishi and M. Date: *Mater. Trans. JIM* **34**, 415 (1993).
- 28) T. Kakeshita, T. Saburi and K. Shimizu: ICOMAT-95 (1995) in press.
- 29) T. Kakeshita, K. Shiba, T. Fukuda, T. Saburi and S. Endo: *Mater. Trans. JIM* **37**, to be published.
- 30) T. Kakeshita, T. Fukuda and T. Saburi: *Scripta Metall.* **34**, 147 (1996).
- 31) T. Kakeshita, T. Takeguchi, T. Fukuda and T. Saburi: *Mater. Trans. JIM* **37**, 299 (1996).
- 32) T. Kakeshita, K. Kuroiwa, K. Shimizu, T. Ikeda, A. Yamagishi and M. Date: *Mater. Trans. JIM* **34**, 423 (1993).
- 33) K. Oguchi, K. Tajima and Y. Shinoda: *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 2371 (1991).
- 34) K. Tajima, Y. Shinoda and M. Tadakuma: *J. Magn. Magn. Mater.* **140-144**, 765 (1992).
- 35) M. Tadakuma, K. Tajima and G. Masada: *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 2074 (1995).
- 36) M. Imai, K. Mori, T. Mizukami, K. Kaji and T. Kanaya: *Polymer* **33**, 4457 (1992).
- 37) M. Imai, K. Kaji and T. Kanaya: *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4162 (1993).
- 38) 今井正幸, 梶 慶輔: 表面 **32**, 436 (1994).
- 39) R. Berliner, O. Fajen, H. G. Smith and R. L. Hitterman: *Phys. Rev.* **B40**, 12086 (1989).
- 40) G. Ernst, C. Artner, O. Blaschko and G. Krexner: *Phys. Rev.* **B33**, 6465 (1986).
- 41) O. Blaschko and G. Krexner: *Phys. Rev.* **B30**, 1667 (1984).
- 42) H. G. Smith: *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1228 (1987).
- 43) H. Abe, K. Ohshima, T. Suzuki, S. Hoshino and K. Kakurai: *Phys. Rev.* **B49**, 3739 (1994).
- 44) P. H. Dederichs: *J. Phys. F* **3**, 471 (1973).
- 45) T. R. Finlayson and H. G. Smith: *Metall. Trans. A* **19A**, 193 (1988).
- 46) H. Abe, M. Ishibashi, K. Ohshima, T. Suzuki, M. Wuttig and K. Kakurai: *Phys. Rev.* **B50**, 9020 (1994).
- 47) A. L. Roitburd: *Mater. Sci. Eng.* **A127**, 229 (1990).
- 48) H. Abe, K. Ohshima and T. Suzuki: *Mater. Trans. JIM* **36**, 1200 (1995).

プロフィール

阿部 洋 Hiroshi ABE

防衛大学校材料物性工学教室, 〒239 横須賀市走水 1-10-20

Department of Materials Science and Engineering, National Defense Academy, Hashirimizu, Yokosuka 239, Japan

E-mail: ab@cc.nda.ac.jp

最終学歴: 1995 年 筑波大学大学院博士課程工学研究科物理工学専攻

専門分野: 相転移

現在の研究テーマ: 一次相転移のカイネティクス

趣味: 大嶋先生と藤井先生のものまね

大嶋建一 Ken-ichi OHSHIMA

筑波大学物理工学系, 〒305 つくば市天王台 1-1-1

Tsukuba University, 1-1-1 Tennoudai, Tsukuba 305, Japan