相変化の速度論の系譜

—Johnson-Mehl-Avramiの式をめぐる—

小 岩 昌 宏*

1. はじめに

融液の凝固，冷間加工した金属の再結晶などにおいては，新たな相粒子の核形成と成長という2つの段階を経て相変化が進行するものと考えられている．この相変化の時間的進行を表すものとして，しばしば Johnson-Mehl-Avrami の名を冠して呼ばれる式が現れる．Johnson と Mehl の論文，Avrami の論文はともに 1939 年に発表されたもので，結果的には同一の式を与えているが，priority を意識してか両者の間には激しいやりとりがあったようである．

筆者は十数年前にこれらの原論文を読んだことがあり，以来相変化の速度論とその発展の経緯に関心を寄せてきた．本稿ではこれら速度論の考え方のあらすじをのべるとともに，そのルーツを探る過程でのさまざまなエピソードを紹介したい．

2. 核形成 - 成長過程の速度論
—Göler と Sachs の取扱い—

一定温度における相変化の進行過程を考えよう．新たに発生した相粒子が一定の線速度 G で立方体の形状で成長すると仮定すると，時刻 τ に発生した粒子の時刻 t における体積 $v(t, \tau)$ は

$$v(t, \tau) = 8G^3(t-\tau)^3 \quad (1)$$

と書くことができる．粒形状が球形であるときは， $8G^3$ の代りに $4\pi G^3/3$ とすればよい．一方，核発生速度を $N(t)$ (単位時間，単位体積あたり) とすると，変態終了体積 $V(t)$ は，

$$V(t) = \int_0^t v(t, \tau) N(\tau) d\tau \quad (2)$$

と書いて良さそうに思われる．しかし，この式には以下の2つの難点がある．

(a) 核発生はまだ変態していない部分についてのみ考えるべきであるから，式(2)は以下のように修正すべきである：

$$V(t) = \int_0^t v(t, \tau) N(\tau) [V_0 - V(\tau)] d\tau \quad (3)$$

ただし， V_0 は全体積である．

(b) (2)，(3)のいずれにおいても成長する粒子相互の衝突(impingement)の効果が考慮されていない．

少なくとも変態の初期においては衝突の効果は無視することができるから，まず式(3)について考えてみよう．簡単のため全体積を規格化し($V_0=1$)†，核発生速度が時間に依らず一定($N(t)=N_v$)として，式(3)を未変態体積 $U(t)$ ($U(t)+V(t)=1$) についての式に書きかえ，次式を得る．

$$U(t) = 1 - 8N_v G^3 \int_0^t U(\tau) (t-\tau)^3 d\tau \quad (4)$$

これは，Volterra 型の積分方程式であり，逐次代入法により，

$$U(t) = 1 - \frac{4p^4 t^4}{4!} + \frac{(4p^4 t^4)^2}{8!} + \cdots + \frac{(-4p^4 t^4)^n}{(4n)!} + \cdots \quad (5)$$

$$(p^4 = 12N_v G^3)$$

を得る．この無限級数は

$$U(t) = \cosh pt \cos pt, \quad (6)$$

と書くことができる．この解が物理的に意味をもつのは $0 \leq t \leq t_r (\equiv \pi/2p)$ の範囲で， $t=t_r$ で $U(t)=0$ となり反応が終了することになる．

上記の取扱いは，古く 1932 年に発表された Göler と Sachs⁽¹⁾ によるもので，核形成 - 成長過程を初めて定量的に扱おうとしたものである．

3. “impingement”(衝突)をどう扱うか？

相変化の速度論の中心課題は，前節の(b)で提起した「粒相互の“衝突”をどう扱うか？」である．Johnson-

† 本稿では，以降すべての取扱いを通じてこの約束による．なお，核発生速度，成長速度もこの約束にしたがって定義されるものとする．

* 京都大学教授；工学部金属加工工学科
On the Development of the Theory of Kinetics of Phase Change; Masahiro Koiwa(Faculty of Eng. Kyoto Univ. Kyoto)
Keywords: kinetics of phase change, nucleation and growth, history, Johnson-Mehl, Avrami, Kolmogorov
1986年1月25日受理

図1 成長する結晶粒子の重なり合い. Avrami の論文⁽³⁾より.

Mehl⁽²⁾と Avrami⁽³⁾は以下の様に考えた. 各粒子が他の粒子に影響されることなく, 図1に示すように相互に重なりあって成長するものと仮想的に考え, 二重に重なった部分は2倍に, n 重に重なった部分は n 重に体積を算えると約束して計算した変態終了体積を拡張体積 (extended volume: この呼び方は Avrami による) と呼び, V_{ex} と書くことにする. 時刻 $t \sim t+dt$ の間の V_{ex} の変化量 dV_{ex} と, 実際に意味のある変態終了体積 V の変化量 dV の間にはどのような関係があるだろうか? 「今考えている全体積 (規格化してあるから1) 内に任意の1点を選んだとき, それが未変態の領域内の点である確率」を考えてみよう. いうまでもなく, それは $(1-V)$ である. だから, dV_{ex} が全体積中のすべての場所に等しい確率で現れるのであれば,

$$dV = (1-V)dV_{ex} \quad (7)$$

という関係が成立するはずである. しかし, dV_{ex} は常に変態が完了した部分の周囲に, 球をとりまく球殻として出現するから, 「全体積中のどの点も等しい確率で含む」という完全ランダムな条件は満たされそうにない.

ここで, 改めて核発生について考えてみよう. 式(3)においては「核発生は未変態の部分でのみ起る」として $(V_0 - V)$ を加えたのであるが, 仮想的に「核発生は変態が終了した部分でも起る」, すなわち phantom nucleus (まぼろしの, あるいはお化けの核) をも考慮して拡張体積 V_{ex} を計算する——式(3)ではなくより簡単な式(2)

図2 核形成-成長過程における衝突. 拡張体積の増分のうち, リング①はすべて有効, リング③はすべて無効, リング②は斜線をほどこした部分のみ有効. Johnson-Mehl の論文⁽²⁾の Appendix より.

を用いる——ことにすれば, 完全ランダムな条件が満たれる……というのが Johnson-Mehl の主張である(図2参照). この議論はやや厳密さを欠くところがあるが, 一応認めることにすると式(7)を積分して

$$V = 1 - \exp(-V_{ex}) \quad (8)$$

が得られる. 核発生速度は時間によらず一定 (N_v) で, 線成長速度 (G) も時間的に不変で球状に成長するものとすれば, 式(2)より,

$$V_{ex} = \frac{4\pi}{3} N_v G^3 t^4, \quad (9)$$

したがって,

$$V = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} N_v G^3 t^4\right) \quad (10)$$

となる. これが Johnson-Mehl の得た式である.

くり返しになるが, 「式(7)が厳密に成立する式なのか, それとも近似式であるのか?」が本稿でとりあげている問題の主要な論点である.

4. Johnson-Mehl の論文

Johnson-Mehl の論文は

Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth

という表題で, 原稿は1938年12月1日に受理, 1939年2月に講演会(New York)で口頭発表され, 1939年の Trans.AIME⁽²⁾に印刷発表されている. 当時, Mehl はカーネギー工科大学冶金学科の主任教授, Johnson は同大学の Molybdenum Corporation of America Graduate Fellow とある. その頃アメリカの金属学会では, 投稿された論文は Metals Technology という雑誌に Technical Publication として早急に印刷されて会員の閲覧に供され, 時間的に間に合えば学会講演時に主発表に対する討論という形で他の研究者からのコメントが発表され, Trans.AIME には本論文とともに written discussion も収録する——というやり方をしていたらしい. Johnson-Mehl の論文の場合は, Metals Technology, 6 (1939), No.5 に T.P.1089 として印刷されているが, これは8月号であるから学会における口頭発表から半年遅れである. Trans.AIME に収録されている17ページにわたる長大な discussion は, 口頭発表時の質疑と, T.P.を読んだ読者の投稿により構成されたものであらう.

Johnson-Mehl の論文の冒頭の Introduction に相当する部分には, なかなか含蓄に富む記述があるので, 少々長くなるが以下に引用することにしよう.

金属内で進行する反応には核の形成とその成長という過程を経て起るものがあることが知られてい

る。Tammann が何年も前に指摘したように、凝固過程はその一例である。…

反応が進行する際に、未反応領域内で濃度変化が起らない場合には、恒温反応曲線の解析は容易である。…

過去においては、これらの恒温反応曲線を、種々の次数の化学反応曲線と比較することがよく行われてきた。Chaudron と Forester は、“FeO”の分解の恒温反応速度は、未分解の“FeO”の量の4乗にしたがって変化すると、Bain はオーステナイトからのパーライトの形成に対する恒温反応曲線を1次反応と比較し、不一致の点もあることを指摘している。同様な比較は Al-Zn 系の β 相の分解について Fraenkel と Goetz が、オーステナイトからのフェライトの出現について McBride らが行っている。このような比較はあまり役立たない。多くの反応の速度がある量のその刻々の値に依存するという形に書くことはできよう。ある場合にはそのような見方をすることが反応機構を明らかにする上で助けになることもあろうが、他の場合——ここで論じようとするものもそのうちに含まれるのであるが——には、それは単に経験的、近似的な表現に過ぎない。気相、液相のような均質単一相における1次反応の場合、反応速度がその時点での反応分子の濃度に依存することは、衝突によるエネルギーの再分布による活性分子の形成確率と関連づけて理解することができる。こういう場合には、1次反応式に現われる諸量は、反応分子と生成分子の濃度という明確な意味をもつ。ところが、上に挙げた反応はどれ1つをとって見ても、真の意味での濃度変数はなく（たとえば、オーステナイトからのパーライトの形成の場合には、反応の全過程を通じて、どちらの相中においても濃度変動はない）、均一相内で進行するいかなる反応とも本質的な類似点はない。ここでとりあげている反応は不均一反応であって、核形成と界面における成長により進行する。そのような反応に対しては、分解速度の定量的表式は真に物理的に意味のある量——すなわち、核形成速度と成長速度——を用いて表すのがもっとも有用である。…

ところで、Johnson-Mehl の論文では、前節にのべた式(10)がいきなり与えてあり、導出は Appendix に記されている。その Appendix は通常のように本論文の末尾にはなく、次のような脚注がある。

*The appendixes A, B, C, D, and E, in which are given the full details of the derivation of this and later equations may be obtained in the form of microfilm, from the American Documentation Institute, 2101 Constitution Avenue,

Washington, D.C. The A.D.I. number is 1182 and the price \$0.45 in microfilm and \$2.70 in photoprint.

1975年7月、筆者はこの Appendix を入手しようと思いついたが、何分にも35年も前の論文で、果たして American Documentation Institute なるものが存続しているかどうか危ぶまれた。東京の国会図書館に問合せたところ、The Library of Congress がその業務を引きついでいることが分かり、25コマのマイクロ・フィルム代 \$3.00、スプール代 \$0.30、送料 \$2.40、しめて \$5.70 で入手することができた。

この論文の面白味は、末尾に収録されている5人の研究者とのやりとりにある。その冒頭で G.E. Doan (Lehigh 大学教授) は次のようにのべている。

この結晶粒成長速度の数学的研究は、Tammann の核形成および粒成長の定性的理論を定量化しようとするものである。本論文は、相律という形で金属の構造についての我々の知識に、より広汎な数学的定義を導入した J. Williard Gibbs の業績を思い起させるものである。…時効硬化、加工硬化、状態図の研究など種々の冶金学的研究の少なくとも99%は実験、記述、それから仮説という形ですすめられていることを考えると、数学的研究はそれ自体非常に高い価値がある。…

いささかほめすぎという気がしないでもないが、当時としては冶金の論文に数式が使われているという点が非常に新鮮な印象を与えたのであろう。この Doan のコメントに対し、Johnson-Mehl は実に適切に次のように応えている。

よく知られている挙動を数学的に解析してみても、実用的に役立つ知見が直ちに得られることはないだろうが、その解析を通じて種々の因子の相対的な重要度がより明確になり、実用的な問題についてより適確な判断を下することができるであろう。また、定量的な解析はしばしば予期しなかった因子の重要性を浮び上らせ、その因子を制御することにより実用的な改良をもできる場合がある。

Discussion のうちもっとも興味深いのは Avrami とのやりとりであるが、これについては後でべることにしよう。

5. Avrami の論文

Avrami の論文は1939～1941年に発表されている⁽³⁾。

Kinetics of Phase Change I : General Theory, J.Chem. Phys., **7** (1939), 1103.

Kinetics of Phase Change. II : Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei, J.Chem. Phys., **8** (1940), 212.

Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III : J.Chem. Phys., 9(1941), 177.

受理年月日は1939年7月5日(I, II), 1940年8月6日(III)である。

Avrami は粒子の impingement について, “ m 次の拡張体積” など種々の量を定義して詳細な数学的議論を展開しているかにみえるが, その論理を克明にたどってみると, 結局のところもっとも肝心な式(7)を証明しているのではなく, 仮定していることがわかる。

拡張体積を核形成速度と成長速度により(2)の形に書き, 実際の変態終了体積と拡張体積の関係として式(8)を用いるというところでは Johnson-Mehl と Avrami は同じであるが, 核形成速度の時間依存性について両者は異なる仮定を採用した。すなわち, Johnson-Mehl は核形成速度が時間にらず一定としたのに対し, Avrami は次のように考えた。結晶中には潜在的に核たりうるもの(germ nucleus)があって, 単位時間あたり一定の割合で現実の有効な核となっていく。もし変態の進行により新相粒子により“喰われてしまう”という事情を無視するならば, 潜在核の数は $N_0 \exp(-nt)$ で与えられ, したがって単位体積(未変態の), 単位時間あたりの核発生速度は $n N_0 \exp(-nt)$ で与えられる——というのである。この場合について, V_{ex} と V を導いてみよう。

簡単のため, 時間 t の代りに $\tau = nt$ を用いることとし, 成長速度 G は時間にらず一定とすると, 拡張体積は次のように書くことができる。

$$V_{\text{ex}} = \sigma \alpha^3 N_0 \int_0^\tau (\tau - z)^3 e^{-z} dz \quad (11)$$

ここで, $\alpha \equiv G/n$, σ は粒子の形状(球, 立方体など)に依存する係数である。積分を実行すると

$$V_{\text{ex}} = \frac{6\sigma G^3 N_0}{n^3} \left[e^{-\tau} - 1 + \tau - \frac{\tau^2}{2!} + \frac{\tau^3}{3!} \right] = \beta_3 E_3(-\tau) \quad (12)$$

となる。ここで,

$$\begin{aligned} \beta_3 &\equiv 6\sigma N_0 (G/n)^3 \\ E_m(-x) &= \frac{1}{m!} \int_0^x (x-z)^m e^{-z} dz \\ &= (-1)^{m+1} \left[e^{-x} - 1 + x \cdots (-1)^{m+1} \frac{x^m}{m!} \right] \end{aligned} \quad (13)$$

である。 E_m と一般的な形に書いたのは, 試料形状が2次元(無限に薄い板状, $m=2$), 1次元(細線, $m=1$)の場合をも考慮したためである。ところで, $e^{-\tau}$ を展開すると,

$$e^{-\tau} = 1 - \tau + \tau^2/2! - \tau^3/3! + \tau^4/4! + \cdots \quad (14)$$

となるから, τ が小さいうちは

$$V_{\text{ex}} \approx \beta_3 \tau^4/4! = \sigma G^3 N_0 n t^4/4 \quad (15)$$

となる。 τ が大きくなると $e^{-\tau}$, τ , τ^2 の項に比して τ^3 の項が支配的になり,

$$V_{\text{ex}} \approx \beta_3 \tau^3/3! = \sigma G^3 N_0 t^3 \quad (16)$$

となる。したがって, 変態の時間的進行は, ほぼ

$$V = 1 - \exp(-V_{\text{ex}}) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (17)$$

の形の式にしたがうことになる。 n の値は3次元成長については3~4, 2次元, 1次元ではそれぞれ3~2, 2~1となる。

6. Johnson-Mehl と Avrami の論争

先にのべたように, Johnson-Mehl の論文の末尾には他の4人の研究者と並んで Avrami の長いコメントが掲載されている。その論点は2つある。第1には, 核形成速度が時間的に不変であるという仮定は実験事実合わない, 第2には拡張体積と実際の変態終了体積の関係を導く際の議論は不正確, あるいは誤まっている, というのである。これに対して Johnson と Mehl はいささか腹に据えかねるといった激しい口調で反論をしている。原文の一部を以下に引用しておこう。

It is probably well to reply in some detail to Mr. Avrami at the risk of repeating a good deal of the paper, for he has misapprehended much of its content and does not appear to understand its purpose. The purpose of the paper is not to provide any information whatever on the rate of nucleation or the rate of growth; its purpose is only to provide derivations of reaction curves in terms of these rates, not only for the case where these rates remain constant during the reaction, which is the simplest case, but also for the case where they vary. It must be obvious that an analytical expression cannot be applied to a process in which the assumptions used in deriving the expression are invalid; for such a case another expression must be developed using assumptions which are valid for the process to which the analysis is to be applied. The treatment is wholly general, providing methods for the introduction of any variation in the rates of nucleation and of growth that experiment might discover.

...

The argument advanced to justify our treatment of the rate of nucleation is by no means in error. Mr. Avrami has apparently misunderstood the argument. It is, of course, quite true that the contribution to the transformed volume of those spheres which appear inside the already transformed regions, is not a fraction of their extended volume “but definitely zero”. We do not imply that the contribution of every shell is the product of its volume by the fraction of the matrix untransformed; only when the average contribution of all the shells is considered may the factor $u(t)$ be used to calculate the average contribution. Thus for each shell that contributes nothing there are

others that contribute a fraction greater than $u(t)$ —the average fractional contribution only is $u(t)$.

このやりとりはどれも Johnson-Mehl に軍配が上がりそうである。第 2 の論点はある意味ではもっともな指摘ではあるのだが、Avrami の取扱いが Johnson-Mehl のそれよりも厳密であるとはいえない。察するところ、ほとんど同時期に同じような発想をしたのに、タッチの差で一足早く発表されてしまった——という口惜しさが、Avrami をしてこのようなコメントをなさしめたと思われる。

7. Avrami 女性説の謎

1983 年 5 月、R.W.Cahn が東北大金研を訪問し、講演の後で昼食を共にした。あれこれ話しているうちに Avrami の論文に話が及び、Cahn は「Avrami は女性だ」という。一月ほど後で手紙を書く機会があったので確かめてみたら、

“About Miss Avrami, she is certainly a woman; I suppose she married and stopped science. I'll make inquiries about her in America”.

という返事である。そこで私は以下の 3 つの理由により、到底女性であるとは信じられない、とまた手紙を書いた。

- (1) J.Chem. Phys. の論文の著者名は Melvin Avrami で、Melvin という first name は男子の名前である。
- (2) 上記の論文の謝辞には、“The author wishes to acknowledge his indebtedness...” とある。
- (3) Johnson-Mehl はその authors' reply で“Mr. Avrami”と呼んでいる。

Cahn 先生からの返事はしばらくの間来なかったが、俄然興味が湧いてきた。上述の 3 論文を書いたときはコロンビア大学冶金学科所属であるが、その後 Avrami はどこでどんな仕事をしているのであろうか？ Science Citation Index を見てみると、この 3 論文は発表後 40 年以上経た現在でも毎年 50~60 回も引用されているが、他には 1938 年に Phys. Rev., 1942 年に J. Appl. Phys. に発表した論文がごくまれに引用されているのみで、「それからの Avrami」に関する手がかりは得られない。Avrami 論文の第 3 報の末尾に「統報を Philosophy of Science (Technical supplements), January (1941) に発表する」旨の予告があり、この論文(表題: Geometry and Dynamics of Populations, p.115~132)のコピーを入手すべく、イリノイ大学に留学中であった N 君に依頼の手紙を書いたとき、誰か old professor で Avrami の消息を知っている人がいないかたずねてくれと頼んで

おいた。早速、Wert 先生がコロンビア大学をはじめ方々に「誰か Avrami を知らないか？」と問い合わせの電話をかけて下さったらしいが、「Avrami disappeared.」で手がかりはなし。

ところが、同じくイリノイ大学の Metzger 先生が貴重な情報を寄せて下さった。Metzger 先生は Avrami と同時期にコロンビア大学に居たことがあり、彼は間ちがいなく男性で、夫人はギリシア人でピアニストだったという。そして、名前を M. Avrami から M. A. Melvin と変えた、だから Who's Who を見れば情報が分かるかも…という示唆である。N 君が早速 American Men and Women of Science の 1966, 1972, 1982 年版の該当ページのコピーを送ってくれた。それによると…

Mael Avramy Melvin は 1913 年 3 月 27 日パレスチナで生れ、シカゴ大学で物理を専攻して 1938 年 Ph.D. を取った後、コロンビア大学、オレゴン大学、フロリダ州立大学を経て 1966 年以降はテンプル大学所属とある。研究分野としては

Symmetry methods in physics; elementary particles and fields; relativity; astrophysics; cosmology; analysis of consciousness (1982 年版)

が挙げられている。1966 年版には dynamics of phase changes も挙げられているから採り続けてきた Avrami と同一人物であることに間違いはない。ここまで調べたのだから、トコトンまで…と思って、テンプル大学と同じくフィラデルフィアにあるペンシルバニア大学に留学中の M 君に依頼して現在の消息 (1983 年 9 月) を聞いてもらった。予想どおり (すでに満 70 才以上) 引退しており、現在どうしているかは不明とのことであったが、苦勞して聞き出してもらった現住所 (Santa Barbara) へて出した手紙 (1984 年 2 月) に返事はない。だから推測の域を出ないが、苗字が変わったのは結婚したためではなく、“アメリカ人らしい” 苗字にするためだったのではなかろうか？ それにしても

Melvin Avrami → Mael Avramy Melvin
と first name が family name に変化したのだから奇妙な話である。

ちなみに、Science Citation Index で M. A. Melvin の論文を調べてみたら、

- Simplification in Finding Symmetry — Adapted Eigenfunctions, Rev. Mod. Phys., **28** (1956), 18.
- Pure Magnetic and Electric Geons, Phys. Lett., **8** (1964), 65.
- Symmetries and metrics of homogeneous cosmologies, J. Math. Phys., **21** (1980), 1938.

などがあつた。Avrami は改名後は宇宙論などの分野の研究を続けていたのである。

8. “Avrami 女性説”の謎は解けた！

1983 年の秋、スウェーデンの王立工科大学、M. Hillert 教授が来日した。面白いことに、彼も Cahn と同意見で Avrami は女性だという。そこで、上述のように 3 つの理由を挙げてそんなはずはないというのをかきしげる。「ではあなたは Avrami に会ったことがあるか？」と聞くと返事は No である。では、「なぜ Avrami は女性だと思うようになったのか？」とたずねると、しばらく考えこんだ挙句、「Progress in Metal Physics の何巻かに Burke と Turnbull が書いた解説がある。あれを見てみたら…」とのこと。早速調べて見たら第 3 巻(3(1952), 220)の J.E. Burke and D. Turnbull の “Recrystallization and Grain Growth” がそれで、224 ページに次の 1 節がある。

Let the total volume of substance be unity and X the volume(or fraction)recrystallized in time t . It is required to find $X=f(t)$. A derivation will be given that follows those of VON GÖLER and SACHS¹⁴, JOHNSON and MEHL¹⁵ and AVRAMI (now MELVIN)¹⁶ for general nucleation growth processes. …

そして Reference を見ると

¹⁶AVRAMI, M. (now MELVIN, M.A.) *J. chem. Phys.* 7(1939), 1103; *ibid* 8(1940), 212; *ibid* 9(1941), 177.

とある(そういえば私も大学院学生の頃、Progress in Metal Physics の論文のいくつかをむさぼり読んだことがあり、これも眼にしたことがあった！)。

“Avrami(now Melvin)”という記述を見る読者のもっとも自然な反応は、「なるほど、Miss Avrami は結婚して Mrs. Melvin になったのだな」というところであろう。Cahn, Hillert だけでなく、“Avrami 女性説”を信じている人は少なくないようで、比較的最近発表された論文でも、“in her study of the kinetics”, “her original derivation”, “The model she studied”と女性扱いしているのをみかけた。

9. Kolmogorov を忘れるな！

Hillert 教授は、「Johnson-Mehl-Avrami の式というけれど、ソ連の Kolmogorovこそ impingement をはじめてきちんと扱った人だ。以前、書いたものに reference として挙げておいた。」とおっしゃる。帰国後、手紙でその書名などを教えてくださった。

1963 年 2 月、Office of Naval Research から、材料研究の展望(Perspectives of Materials Research)と題する 770p の大部の書が刊行された。L. Himmel, J. J. Harwood, W. J. Harris の 3 人が Editor で、数多くの著名な研究者が、いくつかの主題について意見交換し、

相互に原稿を検討し合ってまとめあげたものである。その Part VI (p309~381)は

Phase Transformations in the Solid State

で、M. Cohen, J. W. Cahn, J. W. Christian, P. A. Flinn, M. Hillert, L. Kaufman, T. A. Read が担当メンバーである。この中で、核形成-成長過程における impingement の取扱いに関連して Kolmogorov の名が出ており、文献として

Kolmogorov, 1938, Published by Mirkin, L. L. Sbornik Trudov Moskovskogo Instituta Stali, No. 10.

とある。Hillert 先生は「1961 年頃、レニングラードの図書館から Mirkin の本を借り出したことがあるが、コピーはしなかった。まだ昔のノートをもっているけれど、どうも Kolmogorov の導出を再現することができない。たしか p. 33 あたりに書いてあったから、3~37p のコピーを入手して読んだら…」といてこられた。

10. Mirkin の実験

Hillert 教授に教えていただいた本は、再び N 君をわざわざしてイリノイ大学図書館を通じワシントンの(国会?)図書館から借り出してもらい、コピーを入手することができた。モスクワ鉄鋼研究所論文集 No. 10, 1938 年発行で“理論金属組織学の諸問題”という表題で、5 篇の論文からなる計 188 ページの冊子である。最初の論文が И. Л. Миркин による“結晶化の理論”である。その内容の一部を紹介しよう。

40×40(または 50×50)cm² のマス目に区切った紙の上に、パラパラと木の種をふりまく。種が落ちたマス目に印をつけ、そこを核形成の中心とする。結晶はその点

図 3 結晶化過程のシミュレーション。総面積 40×40 cm², $n=0.003 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, $c=1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ で 4s 後の状態。Mirkin による。

(a)

(b)

図4 (a) $n=0.001 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, $c=1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ の場合. Mirkin による.
(b) $n=0.01 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, $c=1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ の場合. Mirkin による.

図5 相変化の進行曲線. 成長速度 c を一定 ($1 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) にして, 核形成速度を変化させたときのシミュレーションの結果をまとめたもの. Mirkin による.

を起点として正方形で成長するものとし, 成長する粒子が衝突したときは, そのマス目を分割して割りふる. この木の種をまく操作 (核形成) と正方形をひとまわりずつ大きくする操作 (成長) を, 全面積がすべて覆いつくされるまでくり返す. 図3は核形成速度 $n=0.003 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, 成長速度 $c=1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ で4s後の状態を示したものである. 図4(a)と4(b)は $c=1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ で同一であるが, $n=0.001 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, $n=0.01 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ の場合の最終結果である. 図5は変態の進行状況を表す曲線である. 変態終了体積 S は時間 τ の関数として

$$S=1-\exp(-k\tau^b) \quad (18)$$

の形に書け, 定数 k は nc^2 に比例し $b=3$ となった. そして「モスクワ国立大学数学研究所のKolmogorov教授は, 本研究で提起している課題に関心をもち, 確率論を応用してたくみに変態進行の時間則を導いた. 本稿ではKolmogorov教授にならって, 上式を理論的に導いてみる…」などKolmogorovの名がよく出てくるのだが, 文献は挙げられていない.

11. Kolmogorov の論文

なんとかKolmogorovの原論文を入手したいと思ったが, 頼みの綱のHillert先生もMirkinの本しかご存知ないとのことで, 探索の手だてが思い浮ばず半ば諦めかけていた. ところが, 1985年3月, 金研図書室の新着雑誌の棚からなにげなく手にとった「物性研究」(1984-12)に“核生成-成長型の一次相転移過程におけるドメイン構造の時間発展”という関本謙氏の解説が掲載されており, Referenceとして

A.N.Kolmogorov: Bull. Acad. Sci. U.S.S.R., Phys.Ser., **3**(1937), 355.

が挙げてあった. こういう名前の雑誌は確かに存在するのだが, 国会図書館, イリノイ大学図書館で調べてもらったが, 当該ページにその論文はない. 関本氏に問合せた結果, 正しくは

Izvestia Akademii Nauk SSSR
Otdelenie Matematicheskikh i Estestvennykh
Nauk Seriya Matematicheskaya

であることが判明し, この雑誌は京大数理解析研究所にあることがわかった. Kolmogorovの論文はこの第1巻に掲載されている(1(1937), 355). この雑誌には副題として

Bulletin de l'Academie des Sciences de l'URSS

がついているが, これと類似名の雑誌が存在するので, 所在を調べる際には原名によらないと上述のような混乱が起る. なお, この雑誌は1975年以降は中間のOtdelenie……Naukを落した名称になっているので注意を要する.

以下, Kolmogorovの論文の概要をM氏訳, I氏によ

る解説にもとづいて紹介しよう。I 氏のかみくだいた説明で大分原論文よりわかりやすくなっているはずで、数式も同氏の導入したものにしているが、むしろ“Kolmogorov-Ishioke の方法”というべきかも知れない。

核発生の頻度を単位体積あたり $\alpha(t)$ 、結晶の成長速度を $c(\vec{n})v(t)$ と書くことにしよう。 $\vec{n}$ は方向を表すベクトル ($|\vec{n}|=1$) で場所、時間に依存しないものとする。1 つのアナロジーとして、池に雨が降りそれにより生ずる波紋を思い浮べよう[†]。現実の相変化の場合には、成長する新相粒子が相互に衝突するとそこで成長は終るのであるが、仮想的に核発生はすでに変態が終了した部分にも起り(雨はおかまいなしに降ってくる!)、成長する界面は波紋のごとくすれちがい、貫きあってどこまでも進むと考える。今、任意の点 P を考え、その点をはじめて波紋が通過したとき、その点の変態したとみなすことにする。したがって、「いたる所で発生可能な波紋が、いつ点 P をはじめて通過するか？」を考えればよい。

ここで、以下の 2 つの確率を定義する。

$Q(t)dt$: 時刻 $t \sim t+dt$ の間に、点 P を波紋が通過する確率。

$q(t)$: 時刻 t までに 1 度も波紋が通過していない確率。

さて、この 2 つの量の間の関係を考えてみる。時刻 $t \sim t+dt$ の間に、点 P をはじめて波紋が通過する確率は、“時刻 t までにまだ波紋が 1 度も通過していない確率”と“時刻 $t \sim t+dt$ の間に波紋が通過する確率”の積で与えられる。数式で表現すると、

$$\frac{d(1-q(t))}{dt} dt = q(t) \cdot Q(t) dt, \quad (19)$$

すなわち

$$\frac{dq(t)}{q(t)} = -Q(t) dt \quad (20)$$

となる。 $q(0)=1$ であるから、

$$q(t) = \exp\left[-\int_0^t Q(\tau) d\tau\right] \quad (21)$$

が得られる。

次の課題は、 $\int_0^t Q(\tau) d\tau$ の表現をもとめることである。この量は時刻 t までに点 P を通過した波紋の数の期待値を表す。点 P を中心にして、“時刻 t よりも前の t' という時刻に発生した波紋が、ちょうど時刻 t に点 P に到達するような点 P' よりなる閉曲面 S”を考えよう。この S により囲まれる体積 V の中に、時刻 $t' \sim t'+dt'$ の間に発生した波紋は、時刻 t までに必ず点 P を通過する。その体積 V は

$$V = \frac{1}{3} \int_{|\vec{n}|=1} d\vec{n} \left[c(-\vec{n}) \int_{t'}^t v(t'') dt'' \right]^3 \quad (22)$$

と書くことができる。結晶粒が等方的(球状)に、かつ時間的に不変の一定速度 G で成長するときには、

$$V = \frac{4\pi}{3} G^3 (t-\tau)^3 \quad (23)$$

と書け、したがって

$$\int_0^t Q(\tau) d\tau = \frac{4\pi}{3} G^3 \int_0^t \alpha(\tau) (t-\tau)^3 d\tau \quad (24)$$

となる。核発生速度が時間的に不変の場合 ($\alpha(t) \equiv N_V$) には、

$$\int_0^t Q(\tau) d\tau = \frac{\pi}{3} N_V G^3 t^4 \quad (25)$$

$$q(t) = \exp\left[-\frac{\pi}{3} N_V G^3 t^4\right] \quad (26)$$

となる。 $q(t)$ は任意に選んだ点 P をまだ波紋が通過していない(変態していない)確率であるから、変態終了体積 $V(t)$ は

$$V(t) = 1 - q(t) \\ = 1 - \exp\left[-\frac{\pi}{3} N_V G^3 t^4\right] \quad (27)$$

と書くことができ、Johnson-Mehl の得た式(10)と一致する。上述の論理の運びは、Johnson-Mehl, Avrami のそれより明解で、疑問の余地がないと思うがいかがであらうか？ ちなみに、Kolmogorov の論文の受理年月日は 1937 年 4 月 20 日で Johnson-Mehl の 1938 年 12 月 1 日、Avrami (I, II) の 1939 年 7 月 5 日より早い。

なお、Kolmogorov は 1903 年 4 月 12 日生れで、1925 年モスクワ大学を卒業、1931 年に教授に就任している。関数論、偏微分方程式論、関数解析、乱流の理論、確率論、数理生物学、数理言語学など広汎な分野の研究で著名である (Great Soviet Encyclopedia, 3rd edition, 1973, MacMillan Inc. 発行の translated edition による)。1982 年 8 月、グルジア共和国 Tbilisi 市で開催された第 4 回日ソ確率論および数理統計学シンポジウムに出席し、開会の挨拶および On Logical Foundations of Probability Theory と題する講演を行ったとのことである (東大工計数工学科 甘利俊一教授による)。

12. おわりに

Kolmogorov の論文は内容的にもしっかりしており、時代的にももっとも早く発表されたのであるが、ロシア語で書かれており、ロシア語圏と英語圏の学術交流の隔絶のため、ごく一部のみにしか知られて来なかったのであろう。Johnson-Mehl-Avrami の式は、Kolmogorov の名をこそ冠すべきものであろう。

“Avrami 女性説”に関しては、Cahn 先生はその後次のようにいつてこられた。

[†] このアナロジーは I 氏が説明の便宜上、独自に発想したものであるが、Evans(後出)の論文でも同様な説明をしている。

...I spoke to Prof. J.W.Christian in Oxford about this, last week, and he knew nothing about the personal life of this scientist. He is obviously a man. I don't know how the "she" arose! Will ask Prof. C.S.Smith whom I shall visit next month. (1983.10.30).

...When I was in America in November I met David Turnbull and he seemed to agree with your diagnosis of the sex of the mysterious Avrami! (1984.2.16).

また Hillert 先生から例の式の導出について、以下の便りをいただいた(1983.11.18)。

For my students I have now for a long time given a very simple derivation:

Suppose there would at time t be spherical nodules of volumes v_1, v_2 etc. if there was no impingement of any kind. The probability that a certain point is outside volume v_1 is $1-v_1/V$. The probability that it is outside all volumes is $1-f$ but also

$$\prod (1-v_n/V)$$

When each nodule is much smaller than the total system V , we get

$$\ln(1-f) = \sum \ln(1-v_n/V) \cong -\sum v_n/V$$

$\sum v_n = V_{\text{ex}}$ であるから、ただちに

$$f = 1 - \exp(-V_{\text{ex}})$$

となる。なるほどエレガントだ...と感じ入った。

考え直してみると、Kolmogorov, Johnson-Mehl, Avrami も相変化の時間的経過に主眼をおいて問題をとらえているが、実は「空間内にある種の図形をランダムに配置したとき、ある点がそれらの図形内に含まれる(あるいは含まれない)確率は？」といういわば幾何学の問題である。その図形の形状は球でなくても、また一種

類の形状でなく種々様々のものが混在していても上述の式が成立することを、最近関本氏が論じておられる⁽⁴⁾⁽⁵⁾。ついでに、Johnson-Mehl, Avrami と同様な問題を論じたものとして、Evans⁽⁶⁾, Meijering⁽⁷⁾の論文がよく引用されていることを付記しておこう。

本稿をまとめる過程で数多くの方々のご協力を得た。永野 貢氏(現新技術開発事業団)にはイリノイ大学における聞き合せ、各種文献の調査入手に終始お世話になった。箕西靖秀氏(東北大学金研)にはテンブル大学への問合せ、Kolmogorov 論文の翻訳でご協力いただき、徳田昌則氏(東北大選研)には長文の Mirkin 論文の翻訳をしていただいた。石岡俊也氏には箕西氏訳による Kolmogorov 論文の解説をしていただいたほか、Johnson-Mehl, Avrami 論文の評価をはじめ種々の点について討論していただいた。また、石岡、箕西両氏には粗稿を通読していただき、種々のコメントをいただいた。これらの方々ならびに本文中に名前を挙げさせていただいた諸氏に心より謝意を表する。

文 献

- (1) F.v.Göler and G.Sachs: Z.Phys., **77**(1932), 281.
- (2) W.A.Johnson and R.F.Mehl: Trans. AIME, **135**(1939), 416.
- (3) M.Avrami: J.Chem. Phys., **7**(1939), 1103; **8**(1940), 212; **9**(1941), 177.
- (4) K.Sekimoto: J.Phys. Soc.Japan, **53**(1984), 2425.
- (5) K.Sekimoto: Phys. Letters, **105A**(1984), 390.
- (6) U.R.Evans: Trans. Faraday Soc., **41**(1945), 365.
- (7) J.L.Meijering: Philips Res.Rep., **8**(1953), 270.