

Mg₃In合金の秩序化過程 (II)

阪大基礎工 野田幸男, 小西啓之, 山田安定

§ 1. Introduction

単純な無秩序-秩序相転移を示すA₃B型合金は、散乱実験による相転移の秩序化過程の研究に非常に適している関係から、種々の物質で実験が行なわれている。¹⁾⁻⁴⁾ここでは融点(T_m)と無秩序-秩序相転移温度(T_c)が比較的接近したMg₃In合金を取上げ、最近行なっている実験を紹介する。

Mg₃In合金は図1中で示したごとくMg, In原子がランダムに面心立方格子点を占めた無秩序相から一定の配置をとる秩序相(やはり立方格子)へと相転移を行う。この時、秩序度に対応した新しい散乱強度(超格子反射とよばれる)が現われるので、この散乱強度、あるいは散乱関数を測定することが、合金の秩序相の構造的理解に重要となる。図1a)にMg₃In合金で出現する(110)超格子反射積分強度の温度変化を示す。また、図1b)にこの相転移に伴う格子定数の温度変化を示す。相転移は強い一次の転移にもかかわらず立方格子-立方格子の相転移に伴う体積変化は $\Delta V/V \sim 4 \times 10^{-3}$ で非常に小さいことがわかる。

この小文の主題である秩序化過程の研究とは、試料を突然に無秩序相から秩序相(T < T_c)へと温度変化をさせた後どのように秩序相が形成されていくかを調べることにある。本質的には準安定状態におかれた系がどのようにして安定状態へと移っていくかを調べることであり、実験的には急激な温度変化後の(110)Bragg反射の散乱プロファイルI(q, t; ΔT)の時間発展の様子を時々刻々測定することである。ここでqは(110)Bragg反射のまわりの逆格子ベクトル、tが実時間、ΔTはquench depthとよばれる量で系の非平衡度を表わし、この場合は最終の温度T_fと相転移温度T_cとの差で定義されている。

実験には一次元比例計数管(PSPC)を利用した位置敏感時分割型X線回折装置を使用した(実験装置及び試料に関しては文献4)を参照していただきたい。ここで特に強調しておくべき点は、試料として100μm程度の非常に結晶性の良い領域(単一grain)のみを選んで実験を行ったこと(X-ray diffraction from the selected area)、種々のgrainを同時に“見た”実験ではここで述べる現象はすべてぼやけてしまう。以下に実験結果と現時点でのデータ解析を示す。

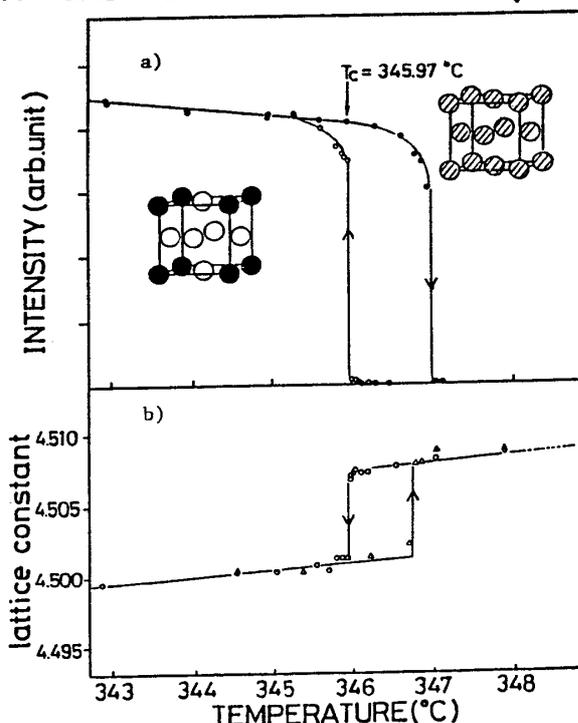


図1. 秩序変数と格子定数の温度変化

§ 2. 実験結果及び解析

図 2 a) に quench depth $\Delta T = 0.5\text{K}$ の場合の (110) Bragg 反射の積分強度の時間変化の様子を示す。時間の原点は試料表面の温度が T_f に達した時刻にとってあり、温度ジャンプに要する時間は 5 ~ 10 秒である。実験結果によれば、相転移は一定の待ち時間 τ_{inc} (incubation time) 後、全く突然に起こるのであり、古典的な核生成-成長では説明できないことは明らかである。同じ grain を使用し、 ΔT を一定にした実験を様々な温度で 5 ~ 10 回程度繰り返した結果、 τ_{inc} は 10% 以内で一定値をとり決して統計的に広く分布しているのではないことが判明した。図 2 b) は時間分解能を 0.2 秒として τ_{inc} 近傍を詳しく調べた結果であるが、待ち時間 τ_{inc} 後、X 線の見ている grain 全領域が秩序相に転移していく時間 τ_v が存在することがわかる。 τ_v についても良い再現性を示す。また、この秩序化過程における散乱プロファイルは常に分解能関数の形をしていて固有の巾は存在しなかったため、以下の議論はすべて積分強度で行うこととする。

次に ΔT を系統的に変えた実験を行った。(110) Bragg 反射強度の時間変化は図 2 と同様の変化を示すが、 ΔT を小さくすると τ_{inc} と τ_v は長くなり、 ΔT を大きくすると τ_{inc} と τ_v は短くなる。ここで、図 2 a) に示された階段状の時間変化が $\tau = t/\tau_{inc}$ としてスケールされることは自明であり、事実時間に関してスケールされた実験データは universal curve にのるように見える。通常行なわれる、古典的な核生成-成長に伴う volume fraction X の時間発展を表わす式

$$X(\tau) = 1 - \exp(-\tau^n) \quad (n = \text{次元} + 1) \quad (1)$$

との比較を行うと、得られた universal curve は $n \sim 200$ となり、当然このような描像は正しくないことがわかる。そこで、 τ_{inc} を時間の原点だと見なしてそれ以降の時間発展の様子を τ_v でスケールすることを試みた。結果を図 3 に示す。 τ_{inc} 、 τ_v の誤差は大きい種々の ΔT に対してやはり universal curve にのっているように見える。図中の実線は (1) で $n = 4$ (3 次元) としたものであるが、 Mg_3In で起っている現象が (1) 式を求めるための単純な核生成-成長のモデルで説明できるのかは定かでない。非常に単純に、球状の grain の壁にできた一つの核が球状に成長していくとして計算した場合を破

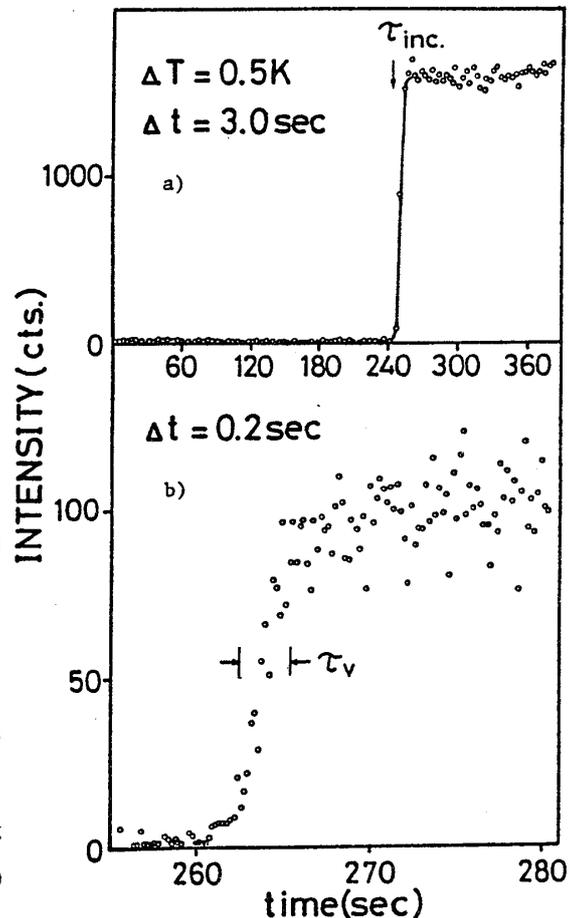


図 2. (110) Bragg 反射の時間変化

線で示す。この実験の精度では、どのようなモデルが良いといえる段階ではないことは明らかである。

上記実験で得られた $\tau_{inc}(\Delta T)$ 、 $\tau_v(\Delta T)$ を ΔT に対して両対数でプロットした図を図4に示す。結果はほぼ直線となり

$$\begin{aligned} \tau_{inc}(\Delta T) &\sim \Delta T^{-\beta_1} \quad (\beta_1 = -0.67) \\ \tau_v(\Delta T) &\sim \Delta T^{-\beta_2} \quad (\beta_2 = -0.62) \end{aligned} \quad (2)$$

と得られた。grain を変えて同様の実験を行うと、

- 1) T_c がわずかに異なる、
 - 2) τ_{inc} の値が異なる、
 - 3) β_1 の値は一致する、
- ことがわかった。このことが、多数の grain を同時に“見た”実験では今回示した実験データとは異った結果が出る原因と考えられる。

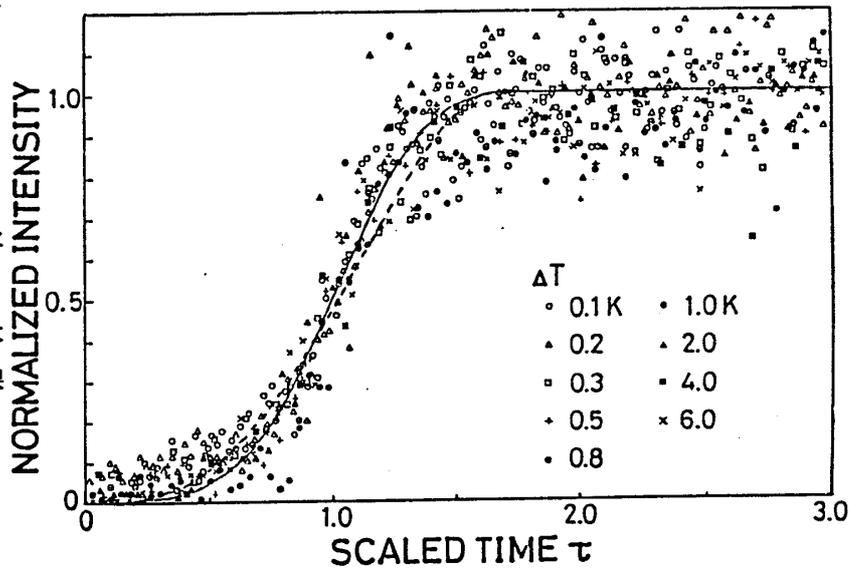


図3. τ_{inc} 後のスケールされた時間発展過程

§ 3. 結論

Mg_3In の相転移過程においては二つの特徴的時間長さ τ_{inc} と τ_v があることがわかった。 τ_{inc} 、 τ_v を使用して時間をスケールすると相転移過程はそれぞれ一つの universal curve にのるように見えるが、

この二つの過程は違った階層の現象と考える方がよい。しかしながら、 τ_{inc} 、 τ_v の quench depth ΔT に対する振舞いは非常に似ていて臨界指数がそれぞれ 0.67, 0.62 と得られた。現在のところ τ_{inc} がなぜ存在するのかは良くわかっていないが、注意すべき点として成長速度 v が非常に大きいであろうことと転移潜熱が大きいであろうという点をあげることができる。前者は $T_c \sim T_m$ という性質あるいは拡散係数が大きいということと関係しており、実際、相転移の時間スケールも秒から分のオーダーである。今、 τ_v の

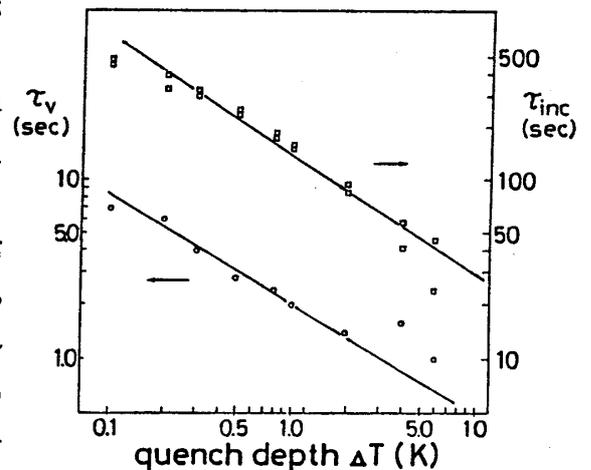


図4. τ_{inc} 、 τ_v の臨界指数

源を、単一核の成長と考えて grain の大きさからその成長速度を見積ると v ($\Delta T = 0.5$ K) $\sim 18 \mu\text{m}/\text{sec}$ と大きな値となる。このような場合、次々と核発生がおこることはもはや不可能となるであろう。一方、転移潜熱は $\Delta S / \Delta V$ で評価されるが、 Mg_3In だけが A_3B 型合金の中で異常に大きいと考えるのは不自然である。また、結晶表面の温度が T_f に達した時刻を時間の原点としているので、潜熱のために τ_{inc} が生じたとも考えにくい。一つの τ_{inc} の解釈としては、水の過冷却の実験⁵⁾ 及びそれに対する理論⁶⁾ を参照すると、微視的な秩序相の核生成と成長という駆動力と巨視的な種から出発する成長過程という別の駆動力を導入することにより、前半の過程が測定できていないとして説明できることになる。もちろん、この2種類の駆動力とは何かは何ら説明されていない。もう一つの可能性は、試料中にある不純物や転位が種になると考えることである。これは、例えば Sn や氷が完全に純粋だと相転移しにくい(しない)ことを思いおこさせる。この時、 τ_{inc} はこの不純物サイトを活性化するのに、あるいは、エネルギーフローが終了するのに必要な時間と言え変えることができるものと思われる。

ここでは詳しく触れなかったが、秩序化の逆の過程、秩序相の壊れていく過程でもやはり τ_{inc} が存在しており興味深い。ただし、この場合は ΔT に対する τ_{inc} の臨界指数が 2.5 と非常に違っていることと散乱プロファイルに巾の時間変化が見られる点が大きく異なっている。現在、より精度と確度の高い実験を計画中である。

最後に Mg_3In 合金の試料作成に対して東北大学の岩崎博氏、渡辺洋右氏、大阪大学の那須三郎氏から貴重な御教示をうけ、また、九州大学の太田隆夫氏、関本謙氏から有意義な討論を受けましたので、ここに感謝の意を表します。

(参考文献)

- 1) T. Hashimoto, K. Nishihara and Y. Takeuchi: J. Phys. Soc. Jpn. 45 (1978) 1127.
- 2) Y. Noda, S. Nishihara and Y. Yamada: J. Phys. Soc. Jpn. 53 (1984) 4241.
- 3) S. Katano, M. Iizumi, H. R. Child and R. M. Nicklow: JAERI-M レポート, 85-112 (1985) 55.
- 4) Y. Noda, H. Konishi and Y. Yamada: 物性研究 45 No.6 (予定).
- 5) F. Broto and D. Clausse: J. Phys. C 9 (1976) 4251.
- 6) Y. M. Wong and P. H. E. Meijer: Phys. Rev. A26 (1982) 611