

相変化の速度論

—その発想と発展—

小岩 昌 宏*

1. はじめに

温度を変化させたとき、それまで存在していた相(母相)よりも他の相の自由エネルギーが低くなるとその相への移り変わりが起こる。これが相変態である。相変態は(i)構造の変化、(ii)組成の変化、(iii)規則度の変化の3種に分類される。構造のみの変化の例としては、純金属の凝固、同素変態、マルテンサイト変態がある。 αFe 中の炭化物の析出は組成の変化、Cu-Au合金の規則-不規則変態は規則度の変化の典型例である。再結晶、粒成長は上にのべた意味での相変態ではない。しかし、相変態を“原子の再配列過程”と広義にとらえると再結晶も相変態の一種とみなすことができる。

これらの相変化は、核形成-成長の段階を経て進行するとされ、その速度論的様相は1940年前後に次の3つのグループにより独立に研究された。

Kolmogorov (1937), Johnson-Mehl (1939),

Avrami (1939-1941)

導かれた表式(相変化終了体積の時間依存性)は、著者の頭文字を取ってKJMA, JMAの式と略称されるが、単に“Avramiの式”と呼ばれることも多い。ちなみにGoogleでキーワードとして“Avrami”を入力してみたら、

Avramiの式 2,040件, Avrami equation 83,100件

Avrami指数 2,730件, Avrami plot 20,200件

と出てきた(2010年2月9日)。この解析法が今なお広く用いられていることを物語る数値である。

本稿の目的は、第一に「核形成-成長過程の速度論」の歴史的発展の経緯とKJMA理論の根幹の概念を紹介することにある(—20余年も前のことであるが—本誌に同じ主題で2

回寄稿している⁽¹⁾⁽²⁾ので、併せて参照していただきたい)。第二はKJMA理論の改良ないし発展として、注目される以下の2つの動向を紹介することにある。

Vandermeerらによる Microstructural path methodology

J. W. Cahnによる Time Cone method

前者は最初の論文が1989年に出され、後者は1996年の論文に発表されたから、決して新しい概念ではない。しかし、邦文での詳しい解説を見かけないのであえて筆を執った次第である。

2. 核形成-成長過程の速度論

(1) 融液の凝固過程—Tammannの研究

溶融金属が凝固すると多数の結晶粒が不規則に寄り集まった多結晶体になる。温度が下がって金属の融点に達したとき(1)結晶の核ができ、(2)それが成長して隣の核から成長してきた粒とぶつかり、成長が停止する、という過程を経てできるからである。Tammannは有機物(光学的に透明であるため、観察に適している)を試料として用い、凝固過程を詳細に観察した。その実験の結果は1900年代に出版された著書:「結晶化と融解」⁽³⁾、「凝集状態」(翌年に第2版)⁽⁴⁾⁽⁵⁾に詳しく記されている。1923年刊行の「凝集状態」(第2版)はR. F. Mehlによって英訳され⁽⁶⁾、広く英語圏の研究者に読まれた。Tammannは金属学の始祖とも云うべき人⁽⁷⁾で、本多光太郎もその研究室に学んだ。

固相における相変態過程—鉄鋼における固溶体の共析分解、冷間加工した金属の再結晶など—も凝固と同じように“核形成-成長”の形式で起こるとして、その速度論解析が行われてきた。

* 京都大学名誉教授(〒520-0246 大津市仰木の里1-18-7)

The Development of the Theory of Kinetics of Phase Changes; Masahiro Koiwa (Emeritus Professor, Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto)

Keywords: *phase changes, nucleation and growth, recrystallization, microstructural path methodology, time cone method, KJMA theory, Avrami equation, extended volume, quantitative microscopy*

2010年8月9日受理

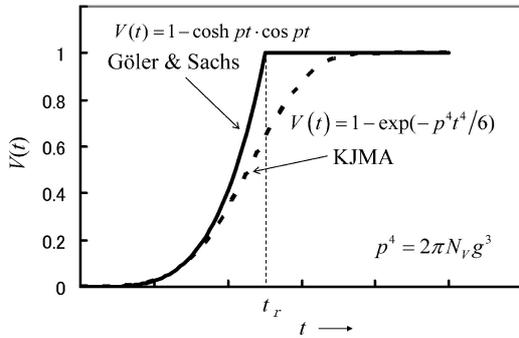


図1 相変化の進行. Göler と Sachs による式(6)と KJMA による式(13)の比較.

(2) 核形成-成長過程の時間則

核形成速度および結晶成長速度が一定である場合の相変化の進行は, Göler と Sachs によって初めて計算された⁽⁸⁾. 体積が V_0 の試料について考えよう. 新たに発生した相粒子は一定の線速度 g で球状に成長すると仮定する. 時刻 τ に発生した粒子の時刻 t における半径は $g(t-\tau)$ であるから体積は

$$v(t, \tau) = (4\pi g^3/3)(t-\tau)^3 \quad (1)$$

と書くことができる. 核形成速度(単位時間, 単位体積当たり)を $N(t)$ とする. 変態終了体積 $V(t)$ は, 「変態が起こっていない部分: $[V_0 - V(t)]$ にのみ核が発生する」ことを考慮して, 次式のように書ける.

$$V(t) = \int_0^t v(t, \tau) N(\tau) [V_0 - V(\tau)] d\tau \quad (2)$$

簡単のため全体積を規格化し ($V_0 = 1$), 核形成速度が時間によらず一定 ($N(t) = N_v$) とし, 式(2)を未変態体積 $U(t)$,

$$U(t) = 1 - V(t) \quad (3)$$

についての式に書きかえ, 次式を得る.

$$U(t) = 1 - (4\pi N_v g^3/3) \int_0^t U(\tau) (t-\tau)^3 d\tau \quad (4)$$

この積分方程式の解は,

$$U(t) = \cosh pt \cdot \cos pt \quad (5)$$

$$V(t) = 1 - U(t) = 1 - \cosh pt \cdot \cos pt \quad (6)$$

$$p^4 = 2\pi N_v g^3 \quad (7)$$

で与えられる. 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 $U(t) = 0$, $V(t) = 1$ となり, 反応が終了することになる. 図1に $V(t)$ の時間依存性を示した.

以上の取扱では, 成長してきた粒子の衝突 (impingement) を考慮していない. したがって式(6)は, 相変化のごく初期(衝突の効果を考えなくてもよいような)の状況は正しく記述しているけれど, 相変化全体の時間経過を正確に表現しているものとはいえない.

(3) Mirkin のシミュレーションと Kolmogorov の理論

モスクワ鉄鋼研究所の Mirkin⁽⁹⁾ は, 凝固による組織形成過程のシミュレーションとして, 次のような実験を行った. 柵目に区切った紙の上に, パラパラと(植物の)種子をふりまく. 種子が落ちた柵目に印をつけ, そこを核形成の中心とする. 結晶はその点を起点として正方形に成長するものと

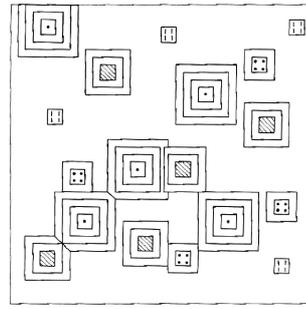


図2 結晶化過程のシミュレーション Mirkin⁽⁹⁾ による.

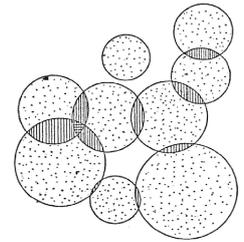


図3 成長する粒子の重なり合い (impingement).

し, 成長する粒子が衝突したときは, その柵目を分割して割りふる. この種子をまく操作(核形成)と正方形を一回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繰り返す(図2). このシミュレーションによって得られる変態終了面積 $A = V(t)$ は次式:

$$V(t) = 1 - \exp(-kt^b) \quad (8)$$

によりよく表されることが明らかになった. 定数 k は $N_v g^2$ に比例し $b=3$ であった.

Kolmogorov(写真1(a))は Mirkin の実験に刺激されて, Göler と Sachs の理論⁽⁸⁾では無視されていた成長する粒子相互の衝突を考慮に入れて式(8)に相当する時間則を導いた⁽¹⁰⁾(3次元の場合には, 定数 k は $N_v g^3$ に比例し $b=4$ となる). その導出は文献⁽¹¹⁾に記されているので, 関心ある向きは参照されたい.

(4) 拡張体積の概念—JMA 理論—

Johnson と Mehl(写真1(b))は“粒子相互の衝突”を次のように扱った⁽¹²⁾. いま, 図3に示すように各粒子が他の粒子に影響されることなく, 相互に重なりあって成長するものと仮想的に考え「2重に重なった部分は2倍に, n 重に重なった部分は n 倍に体積を算え」て求めた変態終了体積を拡張体積 (extended volume: この呼び方は Avrami⁽¹³⁾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 の間にはどういう関係があるだろうか? 「全体積(規格化して1とする)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」は $(1-V)$ である. だから, dV_{ex} が全体積のすべての場所に等しい確率で現れるのであれば,

$$dV = (1-V) dV_{ex} \quad (9)$$

という関係が成立する. この式を積分して,

$$V = 1 - \exp(-V_{ex}) \quad (10)$$

を得る. 「 dV_{ex} が全体積のすべての場所に等しい確率で現れる」ためには, すでに変態が終了した部分にも仮想的に核が形成される(この核を phantom nucleus と呼ぶ)として計算した拡張体積を用いる必要がある. したがって, V_{ex} としは式(2)ではなく, より簡単な次の式

$$V_{ex} = \int_0^t v(t, \tau) N(\tau) d\tau \quad (11)$$

を用いればよい.

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るれば、式(11)より、

$$V_{\text{ex}} = (\pi/3)N_0g^3t^4 \quad (12)$$

$V = 1 - \exp[-(\pi/3)N_0g^3t^4] = 1 - \exp[-(p^4t^4/6)]$ (13) となる。したがって、未変態の領域の体積は

$$U = 1 - V = \exp[-(p^4t^4/6)] \quad (14)^\dagger$$

となる(p は式(7)を参照)。これはKolmogorovの得た式と一致する。図1に、衝突を無視して計算したGölerとSachsによる結果と式(13)を比較して示した。

Johnson-Mehlとほとんど同じ時期にAvrami(写真1(c))も相変化に関する論文を発表した⁽¹³⁾。Avramiは“結晶中には潜在的に核となりうるもの(germ nucleus)があり、それが活性化して有効な核となる”場合を論じた。時刻0における潜在核の数を N_0 とし、一次反応式にしたがって活性化すると考えると、時刻 t での残存潜在核の数は $N_0 \exp(-\alpha t)$ 、単位時間あたりの核発生速度は $\alpha N_0 \exp(-\alpha t)$ で与えられる。相変化の時間的進行は、この場合も

$$V = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (15)$$

の形で表すことにしよう。核発生速度が時間によらず一定(Johnson-Mehlが仮定したように)である場合には n は定数であるが、Avramiの論じたケースでは反応の初期と後期で値が変わってくる⁽¹⁾。変態終了体積の時間変化を表す式(15)は、しばしば「Avramiの式」、「Johnson-Mehl-Avramiの式(理論)」と呼ばれる。しかし、ロシア語で書かれたKolmogorovの論文⁽¹⁰⁾がもっとも早く発表されたものであることが認識され、「Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avramiの式」という呼称が普及してきた。

(5) 再結晶過程とKJMA理論

相変化過程の実験データを解析する場合、しばしば式(15)における n の値が注目される。式(15)は次のような形に変形できる。

$$\ln[\ln(1/(1-V))] = n \ln t + \ln K \quad (16)$$

したがって、変態終了体積 V を時間の関数として測定し、左辺の量を $\ln t$ に対してプロットすると直線が得られ、勾配から n の値が求まる(このプロットをAvramiプロット、 n をAvrami指数と呼ぶ場合がある)。新相粒子の形状に応じて、 n は次の値をとる：塊状3~4、平板状2~3、針状1~2。しかし、このプロットが直線にならないことも多く、また直線になっても n の値が3以下で1付近の値になることもめずらしくない。その原因についてさまざまな考察がなされている⁽¹⁴⁾。

3. KJMA理論を越えて

(1) Microstructural path methodology とは

KJMA理論においては相変化の進行を“変態終了体積” V という1変数のみで表している。したがって、変態を完

[†] この関係式の簡単な導出法。Mats Hillert教授(写真1(d))は「私は永年、学生にはこのように説明している」と講義ノートの1ページ(スウェーデン語で書かれていた)とその英訳を送ってくださった。それはKolmogorov, Johnson-Mehl, Avramiの導出に比べてはるかに簡潔明快である。文献(1)に記したので、関心ある向きは参照されたい。

了した領域が唯一つの大きな粒であるのか、あるいは細かい粒が多数あるのか区別できず、組織変化を記述するには不十分である。Vandemeerらは、2変数あるいは3変数により相変態過程を記述する理論を展開した⁽¹⁵⁾⁻⁽²⁰⁾。Vandemeerは、この解析方法をMicrostructural path methodology (MPM法)と呼んでいる。この名称はDe Hoff⁽²¹⁾によるもので、以下の考え方に由来する。

「ある系の微細組織の状態は、その状態を規定する変数の数が k であるとする、 k 次元空間における1個の点によって代表される。微細組織の時間的変化はこの代表点の軌跡(1次元曲線)により示され、それが相変化過程を表す」

“微細組織を規定する変数”として、Vandemeerらは以下の3変数を用い、再結晶過程の解析を行っている。

V_V : 再結晶した部分の体積分率

S_V : 再結晶粒と、まだ変形状態にある(再結晶していない)領域の界面密度(単位体積あたりの面積)

$\langle \lambda \rangle$: 再結晶粒の平均さしわたし長さ(mean intercept free distance subtending recrystallized grains)

これらの統計的経路パラメーター(statistical path parameters)は、計量形態学(Quantitative Microscopy)^{**}によれば、以下のように評価することができる。

観察する組織写真の視野において、圧延方向およびそれと垂直方向に均等に検査直線を引き、それに交叉する再結晶粒のさしわたし長さ λ_i を測定する。さらに再結晶粒の数 N_C 、界面を横切る回数 n_C を求める。検査曲線の全長を L とすると、上記の経路パラメーターは次のようになる。

$$V_V = \sum \lambda_i / L, S_V = 2n_C / L, \langle \lambda \rangle = \sum \lambda_i / N_C$$

(2) 微視的組織経路パラメーターと関係式

上記の3変数のうち、変態終了体積はKJMA理論で用いられた量である。計量形態学で用いられる標準記法により、この量に関する数式を改めて表記し、続いて新たに導入される量に関する式を示す。

(a) 相変化終了体積 V_V の関係式

(相変化終了体積 $V \rightarrow V_V$, 拡張体積 $V_{\text{ex}} \rightarrow V_{\text{vex}}$)

$$dV_V/dV_{\text{vex}} = 1 - V_V \quad (17)$$

$$dV_{\text{vex}} = N(\tau) \cdot v(t, \tau) \cdot d\tau \quad (18)$$

$$v(t, \tau) = K_V \cdot a^3 \quad (19)$$

ここで、 a は粒子の時間 $t - \tau$ における“半径”(回転楕円体の長半径 major semi-axis)、 K_V は形状因子である。半径 a は界面の移動速度 G と成長時間 t' と次式で関係付けられる。

$$a = \int_{\tau}^t G \cdot dt' \quad (20)$$

式(18)を積分して V_{vex} をもとめ、(17)の解である次の式に代入する。

$$V_V = 1 - \exp(-V_{\text{vex}}) \quad (21)$$

以上がKJMA理論の基本式である。

^{**} 計量形態学に関してはこの書名の本⁽²²⁾がある。また分かりやすい解説として、文献(23)を勧めたい。

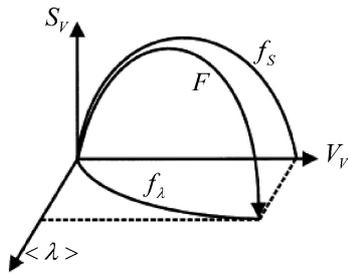


図4 再結晶の際の微細組織形成経路 Vandermeer と Jensen⁽¹⁸⁾による.

(b) 界面面積 S_V の関係式

体積に対する「 V_V と V_{vex} 」と同様、界面面積に関する「 S_V と S_{vex} 」の関係が単純なモデルを用いて次のように得られている⁽¹⁷⁾.

$$S_V = (S_{\text{vex}}) \cdot (1 - V_V) \quad (22)$$

$$dS_{\text{vex}} = N(\tau) \cdot s(t - \tau) \cdot d\tau \quad (23)$$

$$s(t - \tau) = K_S \cdot a^2 \quad (24)$$

これらの式に現れた諸量の意味は次のとおりである。

S_{vex} : 単位体積あたりの拡張界面面積 (extended interfacial area)

$s(t - \tau)$: 時刻 τ に核形成し衝突することなく成長した再結晶粒子の、時刻 $t - \tau$ における界面面積

K_S : 形状因子

(c) 新相粒子の平均寸法 $\langle \lambda \rangle$ の関係式⁽¹⁹⁾

$$\langle \lambda \rangle_{\text{ex}} = \langle \lambda \rangle [- (\ln(1 - V_V) / V_V)] \quad (25)$$

(3) 微細組織経路関数 (Microstructural Path Function)

再結晶の際の微細組織形成の経路は、一般的に次式で表すことができる⁽¹⁹⁾.

$$F\{V_V(t), S_V(t), \langle \lambda(t) \rangle\} = 0 \quad (26)$$

図4は再結晶過程の経路関数の一般的な様相を模式的に示したものである。部分経路関数 (partial path function) は次式により定義される。

$$S_V = f_S(V_V) \quad (27)$$

$$\langle \lambda \rangle = f_\lambda(V_V) \quad (28)$$

これら二つの部分経路関数は、図4に示すように、経路関数 F の $S_V - V_V$ 面、 $\langle \lambda \rangle - V_V$ 面への投影になっている。これまで報告された実験研究では、ほとんどの場合 $S_V = f_S(V_V)$ のみが求められている。この関数についての従来の研究を概観しておこう。

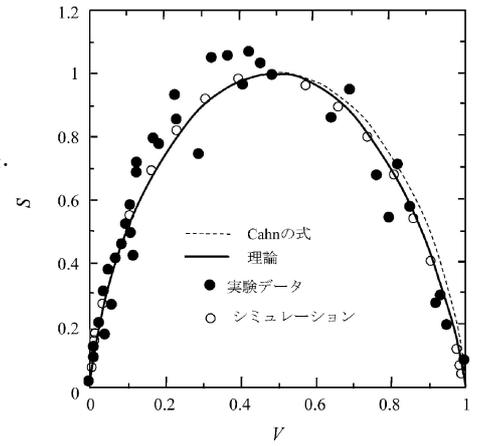
Speich と Fisher⁽²⁴⁾ は Fe-Si 合金の再結晶過程の実験データの解析から

$$S_V = K_{\text{SF}} \cdot V_V(1 - V_V) \quad (29)$$

とした。Cahn は「 V_V が 0 に近い場合 (すなわち再結晶粒が生まれるとき)、この式は“突如として大きな粒が生まれ、その後は余り成長しない”ことを意味し、実際の観察結果と矛盾する」と指摘し、よりもっともらしい式として次式を与えた⁽²⁵⁾.

† 比 V_V/S_V は平均の粒径に比例する量であり、式(29)を用いると $\langle \lambda \rangle \propto V_V/S_V \propto (1 - V_V)^{-1}$ となる。すなわち、 V_V が 0 (に近い) であっても平均粒径 $\langle \lambda \rangle$ が 0 でない値をとることになる。

図5 Microstructural Path 関数⁽¹⁷⁾. Fe 単結晶についての実験結果.



$$S_V = K_C \cdot V_V^{2/3} (1 - V_V)^{2/3} \quad (30)$$

この式は、 $V_V = 1/2$ に関して対称である。このことは「 $(1 - V_V)$ が 0 に近づくとき、すなわち母相 (冷間加工された組織) が消滅するときの状況は、 V_V が 0 に近いとき、すなわち再結晶粒の形成の逆過程 (鏡像関係) である」ことを意味する。Rath は「“マトリックスの消滅”と“再結晶粒の出現”は鏡像関係にあるとはいえない (再結晶粒が球形に成長する場合には、マトリックスはおおむねパンケーキ状に消滅して行く) から、関数 $f(V_V)$ は非対称であるべきである」として、より一般的な形の次式を示唆した⁽²⁶⁾.

$$S_V = K_R \cdot V_V^q (1 - V_V)^p \quad (31)$$

ここで、 p, q は粒の形状に依存する 1 以下の定数である。

以上(29)~(31)の表式は、実験式あるいはその改良として導かれたものである。これに対して Vandermeer らは理論的に以下の表式を導いた⁽¹⁷⁾。(導出の過程を付録1に記した)。

$$S_V = C(1 - V_V) [\ln(1/(1 - V_V))]^q \quad (32)$$

この式は、無限級数を用いて次式のように書くことができる。

$$S_V = CV_V^q (1 - V_V) \left[\sum_{n=0}^{\infty} (1/(1+n)) V_V^n \right]^q \quad (33)$$

この式に含まれる無限級数は第一近似として $(1 - V_V)^{-1/2}$ とすることができるので、式(33)は

$$S_V = CV_V^q (1 - V_V)^{1-q/2} \quad (34)$$

となり、Rath の与えた式(31)に対応する。さらに $q = 2/3$ とすれば、Cahn の式(30)に一致する。

図5は文献(17)に掲載されたもので、冷間加工した鉄単結晶の再結晶過程についての実験データ、カーンの式、理論式、計算機シミュレーション (Mahin ら⁽²⁷⁾によるプログラムを使用して計算したもの) を比較している。図6は商用純度の Al 合金 AA1050 (0.34 mass% Fe, 0.5 mass% Si) に関する実験結果である。同一素材を冷間圧延⁽¹⁹⁾、“熱間圧延”⁽²⁰⁾した場合の結果を比較している**。

** 実際には 400°C で平面ひずみ圧縮したもので、ひずみ速度などの実験条件は、熱間圧延を模擬するよう選ばれている。“熱間圧延”したものは冷間圧延したもの比べて、以下のような違いがある。(1)再結晶温度が少なくとも 120°C は高い。(2)再結晶核の数が少なく、平均粒径が 3 倍程度になる。(3)再結晶粒の平均成長速度は、全期間に亘ってほぼ一定。冷間圧延したものは、再結晶の初期に著しく速い成長段階がある。

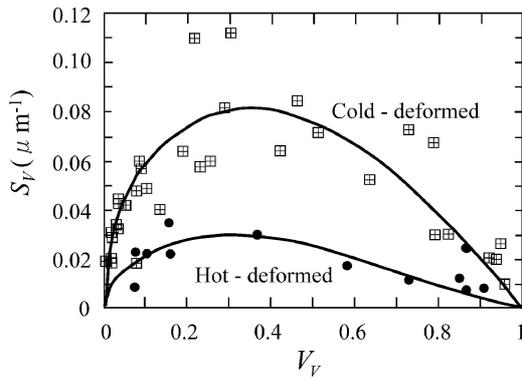


図6 Microstructural Path 関数⁽²⁰⁾.
商用純度の Al 合金についての実験結果.

(4) 界面移動に着目した成長過程の解析

ここで、微細組織経路関数を用いた変態過程の解析例を述べておこう。Cahn と Hagel は、どのような変態過程に対しても、新相(変態終了相)の平均化した成長速度 G は次式で表わされることを示した⁽²⁸⁾。

$$G = (1/S_V) dV_V/dt \quad (35)$$

ここで、 S_V は単位体積当たりの新相-旧相・界面面積である。両辺を積分すると次式を得る。

$$\int_{t_0}^t G dt = \int_{t_0}^t (dV_V/dt) / S_V \cdot dt = \int_0^{V_V} dV_V / S_V \quad (36)$$

ここで、次式により $F(V_V)$ を定義する。

$$F(V_V) = \int_0^{V_V} dV_V / S_V \quad (37)$$

S_V として式(31)

$$S_V = K_R \cdot V_V^q (1 - V_V)^p \quad (31)$$

を用いると次のようになる。

$$F(V_V) = \int_0^{V_V} [K_R \cdot V_V^q (1 - V_V)^p]^{-1} dV_V \quad (38)$$

この式は解析的に積分することができ、 V_V の無限級数の形に表わされる⁽²⁶⁾。成長速度 G が定数 G_0 である場合には、式(36)の右辺の積分を実行して、

$$G_0(t - t_0) = F(V_V) \quad (39)$$

となる。この式は、相変化終了体積 V_V と時間の関係を示すものであるから、いわゆる Avrami の式

$$V = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (15)$$

と対比されるべきものである。関数形は明らかに異なるけれども、両式が compatible である(いずれの式でも結果を表示できる)ためには、指数 p, q, n の間には何らかの関係があるはずである。 p, q は 1 より小さい定数で、多くの場合 p は 0.7 から 0.9 の間にあるが、 q はいろいろな値をとりうる。

Rath は $n=2$ (1次元成長) および $n=3$ (2次元成長) について両式が compatible である条件を検査し、 $p=0.9$ とした場合にはそれぞれ $q \approx 0.5, q \approx 0.7$ を得ている⁽²⁶⁾。このことは、「式(15)のような指数依存性は、ごく限定された条件のときのみに見られる」ものであることを意味する。Rath は、Ag-Cd 合金のマッシュ変態 $\zeta \rightarrow \beta'$ についての実験データを解析し、成長速度 G は一定とみなすことができ、指数 p, q, n は $n=2, p=0.43, q=0.8$ で、この場合には両式が compati-

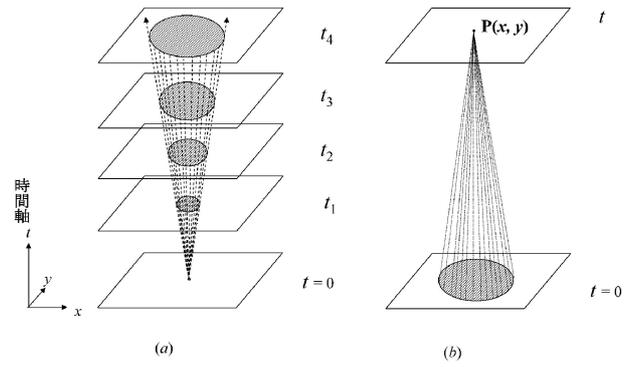


図7 成長コーン(a)とタイム・コーン(b).

ble である条件を満たしていることを示した⁽²⁶⁾。

成長速度あるいは界面移動速度一定の条件は、再結晶過程の場合には満たされない可能性が高い。Speich と Fisher⁽²⁴⁾ は再結晶のごく初期過程からの定量観察を行うために急速加熱装置を開発し、これを用いて Fe-Si 合金についての詳細な実験を行った。界面移動速度は再結晶の進行とともに急速に減少し、ほぼ時間の逆数に比例することを示した。これは旧相(まだ再結晶していない領域)において回復が起こるためとして定量的に説明することができる。

4. 有限寸法試料における核形成-成長過程—タイム・コーン法

いわゆる KJMA 理論は“試料寸法は無限に大きい”と暗黙裡に仮定している。また、Johnson と Mehl、および Avrami は、相変化の速度式を導くのに、拡張体積と仮想核という概念を用いた。J. W. Cahn (写真 1(e)) はこれとは異なる考え方(有限寸法の試料をも取り扱うことができる)で同様な式を導いた⁽²⁹⁾。

2次元(平板)試料の場合についてこの考え方を説明しよう。時刻 $t=0$ で発生した核の成長の様子を、試料面を表す xy 面に垂直に時間軸をとって示したのが図 7 (a) である。この円錐を成長コーン(growth cone)と呼ぶ。時刻 $t=t_4$ において、 xy 面上に任意に選んだ点 $P(x, y)$ が未変態領域にある確率 U を求めるには、それ以前の時刻において“ある領域”内に核が発生しなかった確率を求めればよい。“ある領域”とは、図 7 (b) に示すような円錐の内部である。この円錐をタイム・コーン(time cone)と呼ぶ。

粒の成長速度を $g(\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})$ とすると、タイムコーンの体積 V_{tc} は次式のようにになる。

$$V_{tc} = \int_0^t \pi \{g(t-\tau)\}^2 d\tau = (\pi/3) g^2 t^3 \quad (40)$$

(円錐の底面積: $\pi(gt)^2$, 高さ: t から、直ちに $V_{tc} = \pi g^2 t^3 / 3$ が得られる。)

3次元の試料の場合には次式で与えられる。

$$V_{tc} = \int_0^t (4\pi/3) \{g(t-\tau)\}^3 d\tau = (\pi/3) g^3 t^4 \quad (41)$$

核形成の頻度を N_v (2次元 $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, 3次元 $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) とすれば、タイムコーン中に形成される核の数の期待値は $N_v V_{tc}$ である。

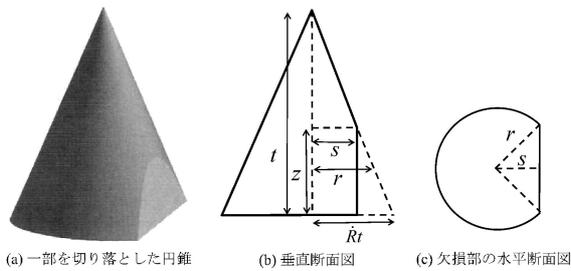


図8 タイムコーンの形状(Balluffi ら⁽³⁰⁾による).

一方、期待値が λ である事象において、事象が n 回起こる確率はポアソン分布[†]

$$P(n, \lambda) = \lambda^n (e^{-\lambda}/n!) \quad (42)$$

で与えられるので、タイムコーン中に核が1個も形成されない($n=0$)確率 p は、

$$p = P(0, N_v V_{tc}) = e^{-N_v V_{tc}} \quad (43)$$

である。これが「任意に選んだ点 $P(x, y)$ が未変態領域にある確率 U 」であるから、変態終了体積の割合 $V=1-U$ は次式で与えられる。

$$2 \text{次元} \quad V = 1 - \exp(-(\pi/3)N_v g^2 t^3) \quad (44)$$

$$3 \text{次元} \quad V = 1 - \exp(-(\pi/3)N_v g^3 t^4) \quad (45)$$

ここに述べた例では拡張体積の概念を用いた従来の方法と差がないように見えるが、系の体積が有限な場合、成膜中など系の体積が変化する場合、の相変化を解析的に計算できるという利点がある。

応用例として、半無限の薄膜(2次元試料)における相変化の進行を考えよう⁽³⁰⁾。試料面を xy 面とし、 $x=0$ が試料の端になっているとする。核形成は一定の速度 N_v で均一に起こり、一定速度 g で成長するとしよう。試料の端から離れた場所での変態終了体積はKJMA式で与えられる。しかし、試料の端に近い領域については、別途計算する必要がある。この場合、タイムコーンが $x=0$ の面で切り落とされるから、変態の進行が遅れる。

図8に示すようにコーンの寸法を定義し、その体積を計算すると次式のようになる。

$$V_c = \frac{1}{3g} \left[\pi g^3 t^3 + 2gst \sqrt{g^2 t^2 - s^2} - g^3 t^3 \operatorname{arcsec}(gt/s) \right] + s^3 \ln[s/(gt + \sqrt{g^2 t^2 - s^2})] \quad \text{for } s \leq gt$$

$$= \frac{\pi}{3} g^2 t^3 \quad \text{for } s > gt \quad (46)$$

図9にこの結果を用いて計算した相変化進行曲線を示す。

5. おわりに

冒頭で述べたように、相変化の速度論はKolmogorov, Johnson-Mehl, Avramiによってその基礎が築かれた。得られた基本式は同一であり、このためKJMAの式と呼ばれる。しかし、一般的にはAvramiの式という呼称が普及している。Kolmogorovの論文はロシア語で書かれロシアの雑誌

[†] ポアソン分布：平均、分散がともに λ である確率分布。起こることが頻繁ではない事象の一定時間内の生起回数の確率分布として用いられる。

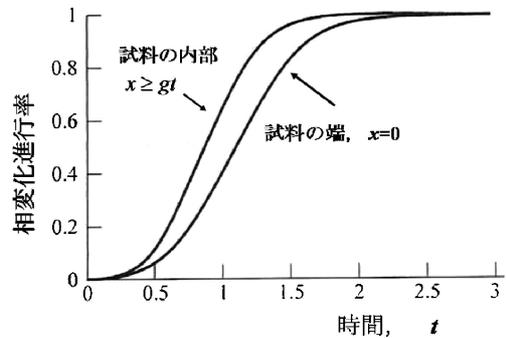


図9 半無限平板試料の相変化進行曲線(Balluffi ら⁽³⁰⁾による).

に発表されたので、広く認知されるのに時間を要した。Johnson-Mehlの論文は米国の金属学会の雑誌Trans. AIMEに“Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth”というタイトルで発表された。

一方、Avramiの論文はJournal of Chemical Physicsに投稿され、1939, 1940, 1941の3年に亘って、表題“Kinetics of Phase Change”のもと下記のサブタイトルで発表された。

I. General Theory

II. Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei

III. Granulation, Phase Change, and Microstructure

プライオリティはJohnson-Mehlにあるにもかかわらず、知名度はAvramiの論文の方が高い。投稿した雑誌(Journal of Chemical Physics)が物理、化学をはじめ広範な分野の研究者によって読まれているためであろう。

KJMAの式は広く使われてきているけれど、その理論の改良・発展の方向が明らかでないこと(筆者には)が永年気になってきた。今にして思えば、Vandermeerらの試みは筆者が以前の解説⁽¹⁾⁽²⁾を書いた時期あたりから始まっていたのである。Microstructural path methodologyは余り大きな広がりを見せず、知名度も低い。邦文の解説が見当たらないのもその所為かもしれない。しかし、KJMA理論の発展の方向を示すものとして注目すべきものと考え、原論文への水先案内としてその理論の大筋を示した。

文 献

- (1) 小岩昌宏：“相変化の速度論の系譜—Johnson-Mehl-Avramiの式をめぐる—”，日本金属学会会報，25 (1986)，640。
- (2) 小岩昌宏：“続 相変化の速度論の系譜—Avramiからの手紙—”，日本金属学会会報，28 (1989)，294。
- (3) G. Tammann: “Kristallisieren und Schmelzen. Ein Beitrag zur Lehre der Änderungen des Aggregatzustandes”, Leipzig, J. A. Barth, 1903.
- (4) G. Tammann: “Aggregatzustände: die Zustandsänderungen der Materie in Abhängigkeit von Druck und Temperatur”, Leipzig, L. Voss, 1922.
- (5) G. Tammann: “Aggregatzustände: die Zustandsänderungen der Materie in Abhängigkeit von Druck und Temperatur” 第2版, Leipzig, L. Voss, 1923.
- (6) G. Tammann: translated by R. F. Mehl, “The States of Aggregation: the changes in the state of matter in their dependence upon pressure and temperature”, London, Constable, 1925. なお、この本はInternet Archiveに所蔵されており、下記の

サイトで読むことができる。

<http://www.archive.org/stream/statesofaggregat030928mbp#page/n0/mode/2up>

- (7) 小岩昌宏：“金相学の誕生と材料科学への発展”，*まてりあ*, **48**(2009), 412.
- (8) F. v. Göler and G. Sachs: *Z. Phys.*, **77**(1932), 281.
- (9) I. L. Mirkin: *Problems of Theoretical Metallography*, モスクワ鉄鋼研究所論文集, No. 10 (1938), 3.
- (10) A. N. Kolmogorov: *Izvestia Akademii Nauk SSSR Otdelenie Matematicheskikh i Estestvennykh Nauk Seriya Matematicheskaja*, **3**(1937), 355.
- (11) 石橋善弘, 河崎達夫訳[原著 G. S. Zhdanov, 1962]: *固体物理学 1, 2*, 東京図書, (1964–1965). (なお, 英語版も刊行されている. *Crystal Physics*, translated and edited by A. F. Brown, Oliver and Boyd, 1965.)
- (12) W. A. Johnson and R. F. Mehl: *Trans. AIME*, **135** (1939) 416.
- (13) M. Avrami: *J. Chem. Phys.*, **7**(1939), 1103; **8** (1940), 212; **9** (1941), 177.
- (14) F. J. Humphreys and M. Hatherly: *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, Pergamon, (1995).
- (15) R. A. Vandermeer and B. B. Rath: *Metall. Trans.*, **20A** (1989), 391.
- (16) R. A. Vandermeer and B. B. Rath: *Metall. Trans.*, **20A** (1989), 1933.
- (17) R. A. Vandermeer, R. A. Masumura and B. B. Rath: *Acta Metall. Mater.*, **39** (1991), 383.
- (18) R. A. Vandermeer: *Scripta Metall. Mater.*, **27** (1992), 1563.
- (19) R. A. Vandermeer and D. Juul Jensen: *Acta Mater.*, **49** (2001), 2083.
- (20) R. A. Vandermeer and D. Juul Jensen: *Acta Mater.*, **51** (2003), 3005.
- (21) R. T. DeHoff: *Annealing Processes—Recovery, Recrystallization and Grain Growth*, edited by N. Hansen, D. Juul-Jensen, T. Leffers and B. Ralph, pp35–52. Risø, Roskilde, Denmark, (1986).
- (22) 牧島邦夫訳：計量形態学, 内田老鶴圃, (1972). (原著 R. T. DeHoff and F. N. Rhines: *Quantitative Microscopy*, 1968)
- (23) 幸田成康：金属学への招待, アグネ技術センター, 1998.
- (24) G. R. Speich and R. M. Fisher: *Recrystallization, Grain Growth and Textures*, p. 563. Am. Soc. Metals, Metals Park, Ohio 1966.
- (25) J. W. Cahn: *Trans TMS–AIME.*, **239** (1967), 610.
- (26) B. B. Rath: *Solid–Solid Phase Transformations* (edited by H. I. Aaronson, D. E. Laughlin, R. F. Sekerka and C. M. Wayman), p. 1097, TMS–AIME, 1982.
- (27) K. W. Mahin, K. Hanson and J. W. Morris Jr: *Acta metall.*, **28** (1980), 443.
- (28) J. W. Cahn and W. C. Hagel: *Acta metall.*, **11** (1963), 561.
- (29) J. W. Cahn: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **398** (1996), 425.
- (30) R. W. Balluffi, S. M. Allen, W. Craig Carter: *Kinetics of materials*, edited by R. A. Kemper, Wiley–Interscience, (2005), 534.

[付録 1] Microstructural Path 関数 $S_v = f(V)$ の導出⁽¹⁶⁾

V_{vex} , S_{vex} , λ_{max} および核形成速度 $N(\tau)$, 粒子寸法 $a(t-\tau)$ はいずれも時間 t のべき乗で表される関数 (power-law function) である場合を考えよう。

$$V_{\text{vex}} = Bt^n, \quad S_{\text{vex}} = Kt^m, \quad \lambda_{\text{max}} = St^s \quad (\text{A1.1})$$

$$N(\tau) = N_1 \tau^{\delta-1}, \quad a(t-\tau) = g_a(t-\tau)^r \quad (\text{A1.2})$$

ここで, N_1 , g_a , δ , r は定数である。もし, 粒子が回転楕円体形状を保って成長するのであれば, $a(t) = \lambda_{\text{max}}/2$ であるから, $r = s$, $g_a = s/2$ である。そのような成長過程については, 上記の数式のべき指数の間に次の関係がある⁽¹⁶⁾。

$$\delta = 3m - 2n \quad r = s = n - m \quad (\text{A1.3})$$

べき指数の値と成長過程の様相の関連は以下のとおりである。

$\delta = 1$ 核形成速度一定 (a constant nucleation rate)

$\delta = 0$ 核形成場所が決まっている場合 (site saturated

nucleation)[†]

$r = s = 1$ 成長速度一定

以上の準備をしたうえで, Microstructural Path 関数を導く。(A1.1) から t を消去し式(10)を用いると次の関係が得られる。

$$S_{\text{vex}} \propto (V_{\text{vex}})^q \propto (\ln(1 - V_V))^q$$

ここで, $q = m/n$ である。さらに式(22)を用いると次式(cf. (27))が得られる。

$$S_V = S_{\text{vex}}(1 - V_V) = C(1 - V_V)(\ln(1 - V_V))^q$$

ここで, C は上記の変形に用いた諸式に含まれる定数によって表現できる定数である。

文 献

[A1.1] A. M. Gokhale and R. T. DeHoff: *Metall. Trans.*, **16A** (1985), 559.

[付録 2] 研究者の横顔(写真 1)

本稿で名前を挙げた研究者のうち, Avrami と Mehl について述べておこう。

(a) M. Avrami

以前の原稿⁽¹⁾⁽²⁾に詳しく記したように, M. Avrami は改名して M. A. Melvin と名乗った。このため「Avrami は女性で, 結婚して姓が変わった」と思い込んだ研究者が少なかつたようで, 彼の研究に言及する際, “her theory” と表現しているケースも見受けられる。京都で「固体–固体相変態国際会議 (PTM'99)」を開催した折, この会議へ招待したいと Melvin 教授に手紙を送ったが, 辞退することとなった(このとき同氏は 86 歳で Santa Barbara 在住)。バンケットの折に彼の改名のいきさつ(科学を大量殺戮–日本への原爆投下–に役立てたことに対する抗議, ユダヤ系の名前ゆえに息子たちが差別を受けることを避ける, の二つの理由から)を紹介し, *Proceedings* の Preface にもそのことを記した。なお, Avrami 理論ならびに上記の改名の経緯などについては, 川崎恭治氏による解説[A2.1]も参照していただきたい。

(b) R. F. Mehl

Johnson–Mehl の論文⁽¹²⁾の末尾には Avrami の長いコメントが付されており, それに対する原著者の激しい口調? の反論も記されている。それについては前報⁽¹⁾に詳しく記したので触れないことにする。この機会に, アメリカの冶金学界に君臨した Mehl の足跡を伝記[A2.2]によって辿ってみよう。

R. F. Mehl (1898–1976) は地元ランカスターのカレッジで化学を学んだのち, 奨学金を得てプリンストン大学に進み, “Al–Mg 合金の電気的性質”に関する研究で ph. D を得た。Harvard 大学 (1925–27), Naval Research Laboratory (1927–

[†] この解析は Gokhale と DeHoff [A1.1]によるラプラス変換を用いる方法により行われた。この解析において, $\delta = 0$ は特異なケースに当たる。すなわち, 核形成速度は“時刻 $t = 0$ で無限大で, $t \neq 0$ においては 0”となる。言い換えると, 「最初に, ある個数の核が存在し, それ以上増加しない」ことを意味する。これを site saturated nucleation と呼んでいる。

