

材料の組織形成とその理論—第1回—

～組織形成の自由エネルギーと相分解理論の概説～

宮 崎 亨*

ま え が き

材料の微細組織は材料の特性を支配するので、古くから膨大な実験と理論的研究が行なわれてきた。その為、材料組織学は一応の体系をなしたが、その後の基本的な進展はあまりないように思われる。しかしながら、分野によっては、大きく進展し新しい視点から組織形成現象を解析することが行われてきた。最近、フェーズフィールド法など新しい分野が大きく進展している。しかし、これらの進展は、従来の金属学分野のみでなく、その周辺を取り巻く新材料分野に携わっている広範囲の専門分野の研究者によって進展してきた。材料科学の中心として研究をリードしてきた金属材料分野が材料科学の進展に後れをとる懸念を抱かざるを得ない。本講義は若い技術者、学生を念頭に材料科学、特にその中心の一つである組織形成の面白さを示したつもりである。

この講義では、材料組織学の初歩の内容は簡単に説明し、最近の進展領域を重点的に説明し、更に、今後の発展方向にまで視点を伸ばせるように記述した。したがって、本解説では、「初歩の熱力学は或る程度理解できており、それに関連して状態図は理解できる。」ものとして材料組織の形成過程とその基礎的理論を記述する。内容的には現在の研究レベルの現象や理論についても定性的な解説が含まれている。

1. 組織自由エネルギー

1.1 組織自由エネルギーと組織変化過程

金属合金、セラミックス、高分子、いずれの材料においても相変態を利用して、内部に微細組織が形成されている。そのプロセスは合金の自由エネルギーによって決まるから、組

織の変化過程を理解するためには、微細な内部組織を含む合金全体の自由エネルギー G_{sys} (組織自由エネルギー)^{(1)~(3)}を知ることが基本である。なぜなら、組織はこの組織自由エネルギーをできるだけ早く減少させる過程に沿って変化するからである。

組織自由エネルギー G_{sys} は次式のように記述される。

$$G_{\text{sys}} = G_c + E_{\text{surf}} + E_{\text{str}} + \dots \quad (1.1)$$

ここで、エントロピーが関与しているエネルギーについては記号 G を、エンタルピーのみの場合は記号 E を用いることにする。上式の各エネルギーは下記のようなものである。 G_c は合金全体の化学的自由エネルギー、 E_{surf} は組織が形成されたことに起因する界面エネルギー、 E_{str} は組織形成に伴う弾性歪エネルギーである。その他、磁気エネルギー、電磁気エネルギー、更には外部応力に起因する力学的エネルギーも加算される。このように、組織が形成されることに起因する付加的なエネルギーと化学的自由エネルギーの和が組織自由エネルギーである。これらのエネルギーの内、化学的自由エネルギー $G_c (< 0)$ が相変態を起こす駆動項で、他のエネルギーは、多くの場合、正のエネルギーであり、変態を阻止しようとする抑止項である。したがって、阻止項の和をできるだけ小さくして、 G_{sys} ができるだけ早く減少する組織を形成する。したがって、 G_{sys} の評価が組織形成過程を考慮する際の基本となり、正確に評価することが大切である。

次に、各エネルギー項が組織自由エネルギーにどのように加算されるかを簡単に説明する。ここでは、簡単のため、 G_c , E_{str} , E_{surf} のみを取り上げ、相分解に伴う各エネルギー変化を図1.1に模式的に示す⁽²⁾。平均組成 c_0 の過飽和固溶体が組成 c_1 と c_2 の2相に相分離した場合、通常、化学的自由エネルギーのみを考慮すると G_3 から G_0 まで減少すると考えられている。しかし、相分解による新相の形成により、弾性

* 名古屋工業大学名誉教授(〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町)
The Formation of Microstructure in Materials and Its Theoretical Basis (I) ~The Free Energy of Microstructure and an Outline of Phase Decomposition~; Toru Miyazaki (Emeritus Professor, Nagoya Institute of Technology, Nagoya)
Keywords: formation theory of microstructure, free energy of microstructure
2014年3月27日受理[doi:10.2320/materia.53.363]

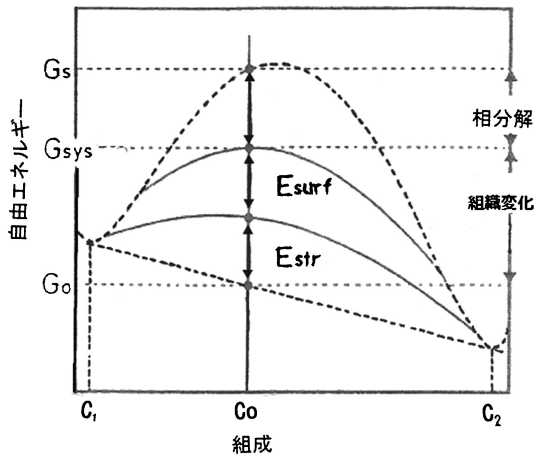


図1.1 相分解および組織形成過程における組織自由エネルギー変化。

エネルギー E_{str} や界面エネルギー E_{surf} が発生し、組織としてはエネルギー G_0 ではなくて、 G_{sys} までしか減少しない。残りの $(G_{sys} - G_0)$ は相分離後の析出物の凝集粗大化や非整合化などの組織変化の過程で減少する。したがって、組織自由エネルギーを考慮することにより、相分離過程のみならず、その後の組織変化の経過に至るまで統一的に取り扱うことができる。組織自由エネルギーは相変態過程や組織形成過程を扱う際の最重要なものである。

1.2 固溶体の化学的自由エネルギー

A-B2 元固溶体の自由エネルギー G_c は以下のように与えられる。

$$G_c = (1/2)NZ(c_A V_{AA} + c_B V_{BB} + 2c_A c_B V) + NkT(c_A \ln c_A + c_B \ln c_B) \quad (1.2)$$

ここで、 T は温度、 N は原子数、 c_A と c_B は濃度、原子配位数を Z 、 V_{AA} と V_{BB} は A-A 原子対および B-B 原子対の結合エネルギー、 V は交換エネルギー (interchange energy) と呼ばれ $Y \langle hkl \rangle$ である。 $(1/2)ZNV_{AA} \equiv G_A$ 、 $(1/2)ZNV_{BB} \equiv G_B$ 、 $Nk \equiv R$ (気体定数)、 $ZNV \equiv \Omega_{AB}$ と書き換えて、最終的に自由エネルギーは次式にて表される。

$$G = G_A c_A + G_B c_B + c_A c_B \Omega_{AB} + RT \{c_A \ln c_A + c_B \ln c_B\} \quad (1.3)$$

G_A と G_B は A 金属と B 金属の各原子をばらばらにするために必要なエネルギーで、A 金属と B 金属の昇華熱 (heat of sublimation) である。式 (1.3) の右辺第 3 項は A、B 原子を混合したことによって発生する内部エネルギー変化で混合自由エネルギー (mixing free energy) と呼ばれる。 Ω_{AB} は最近接原子間相互作用パラメータ (the nearest neighbor interaction parameter) で、 $\Omega_{AB} > 0$ の時、すなわち $2V_{AB} > (V_{AA} + V_{BB})$ の時は同種原子が集合する傾向を持ち、 $\Omega_{AB} < 0$ の時はその逆で異種原子が混じり合って固溶体や規則格子を形成する傾向にある。 $\Omega_{AB} = 0$ の場合はそのような強制力は働かず、理想溶体 (Ideal Solution) と言う。

組成 c_0 の合金が温度 T で c_1 、 c_2 の 2 相に相分解した時の組織 1 mol 当りの化学的自由エネルギー G_0 は、式 (1.3) の固

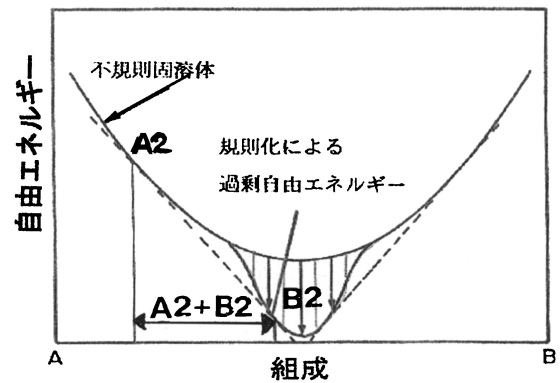


図1.2 規則化による自由エネルギー変化と相分離。

溶体の自由エネルギーを用いて、重み付き平均の式 (1.4) で与えられる。

$$G_0 = [G(c_1, T)(c_2 - c_0) + G(c_2, T)(c_0 - c_1)] / (c_2 - c_1) \quad (1.4)$$

T は絶対温度、 c_1 、 c_2 は 2 相の B 原子濃度である。

1.3 規則格子の自由エネルギー

固溶体の相互作用パラメータ Ω が負で、異種の原子対を作りやすい場合、規則格子 (super lattice) を形成する事がある。規則格子は異種原子が互いに隣合わせに規則的に配列している構造で、例えば FeAl (B2 構造) の様に体心立方格子の角の位置を Fe 原子が占め、体心の位置を Al 原子が占める事により、Fe と Al 原子はすべて最近接原子が異種原子となっている。この様な構造を規則格子と言う。勿論、上記の場合は最も理想的な場合であって、一般には原子数の過不足や熱振動などにより、上記の様に全ての原子に対して上記の関係が成立しているとは限らず、同種原子同志が隣あって同種原子対を作っている場所もある。この様な、どの程度規則化しているかを表すパラメータを、規則度と呼ぶ。規則格子は無秩序な配列に比較して、配列に制約を受け、取り得る原子配列の仕方の数が少ないので、不規則固溶体よりも小さなエントロピーを有し、したがって高温で不安定で、規則格子の温度を上げると無秩序 (不規則) 固溶体に転移する場合がしばしばある。これを秩序—無秩序変態 (order-disorder transformation) という。規則格子を形成する合金の相互作用パラメータ Ω は負なので、不規則固溶体の自由エネルギー曲線は下に凸であるが、ある組成の固溶体が規則化すると規則化による過剰エネルギー (負値) が加算され、図 1.2 に示す様に、不規則固溶体の自由エネルギー曲線からその分だけ垂れ下がる。規則化による自由エネルギーが大きく下がる時、図に示すように、規則相と不規則固溶体の間あるいは規則相と別種の規則相の間で相分離が生じる場合がある。

1.4 弾性歪エネルギー

地相とは異なる弾性係数をもつ析出物が地相 (Ω) 中に存在している不均質系 (Inhomogeneous System) の弾性歪エネルギーは次式で与えられる⁽⁴⁾。

$$E_{\text{str}}(p) = (1/2) \int_{\Omega} \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} dv \quad (1.5)$$

析出粒子の形状を回転楕円体で近似すると、上式は析出物の単位体積当たり、次式のように簡単になる。

$$E_{\text{str}} = -(1/2)f(1-f)\sigma_{ij}^l e_{ij}^{T*} V_m \quad (1.6)$$

一般に、析出によって濃度変化が生じれば、析出相と地相の格子定数が変化して弾性歪が発生する。(式(1.5)(1.6)については第2回4.析出物の安定形状と配向を参照のこと)。

f は析出相の体積分率、 V_m は組織のモル体積、 σ_{ij}^l は無限の母相中に存在する1個の析出粒子の内部応力、 e_{ij}^{T*} はアイゲン(eigen)歪で析出相と母相間の格子ミスフィットに相当し、 $e_{ij}^{T*} = \varepsilon(c_2 - c_1)\delta_{ij}$ ($\varepsilon = (a_p - a_m)/a_m$)で記述される。 a_p と a_m は析出相と母相の格子定数である。 δ_{ij} はクロネッカーのデルタで $i=j$ の時1、 $i \neq j$ の時0の値を取る。

1.5 界面エネルギー

界面エネルギーが結晶方位に対して等方的である場合、組織の単位体積中に存在する析出物と母相間の全界面積を $A(f, L)$ とすれば、組織1 mol 当りの界面エネルギー E_{surf} は式(1.7)で表わされる⁽¹⁾⁽⁵⁾。

$$E_{\text{surf}} = A(f, L)\gamma_S V_m \quad (1.7)$$

γ_S は界面エネルギー密度(interfacial energy density)である。地相と析出相の濃度を c_1 および c_2 として、界面が整合な場合の界面エネルギー γ_S^i は $\gamma_S^i = \gamma_S(c_2 - c_1)^2$ で与えられる。また界面が非整合である場合は、 $\gamma_S^i = \gamma_S^{(5)}$ である。 A は析出物の体積分率 f と最近接の析出粒子間距離 L の関数として近似的に次式のように与えられる。 k は定数である。

$$A(f, L) = kf(1-f)/L \quad (1.8)$$

以上より、組織自由エネルギー G_{sys} は各エネルギーの総和として求められる。 G_0 、 F_{str} および E_{surf} はいずれも分離した2相の濃度に依存するため、 G_{sys} は c_1 と c_2 によって変化し、 E_{str} と E_{surf} は $f(1-f)$ に比例する。

組織形成過程の各段階において G_{sys} は常にその状態での最小値を取ると考えられる。したがって、粒子間距離 L 、界面エネルギー γ_S^i 、 γ_S^j および合金組成 c_0 を固定し、 c_1 、 c_2 を独立に変化させて G_{sys} を最小化することによって、その組織に対する組織自由エネルギーが求められ、この時の c_1 と c_2 がその条件下における2相の平衡組成に相当する。

前出の図1.1はそのようにして算出した各エネルギーの組成に対する変化を図形的に示している。 E_{surf} と E_{str} はいずれも正のエネルギーで相分解を阻止しようとする働きをもっている。したがって、これらのエネルギーが小さくなるような析出粒子の形状や界面構造をとらうとする。

1.6 弾性歪エネルギーによる状態図への影響

析出ゾーンの格子定数が溶質濃度に比例して膨張収縮する最も単純な相変態を考える。濃度変動 $(c - c_0)$ による弾性歪エネルギー変化 E_{str} は次式で与えられる⁽⁶⁾⁽⁷⁾。

$$E_{\text{str}} = \eta^2 Y_{\langle hkl \rangle} (c - c_0)^2 \quad (1.9)$$

$Y_{\langle hkl \rangle}$ は $\langle hkl \rangle$ 方向の弾性率である。

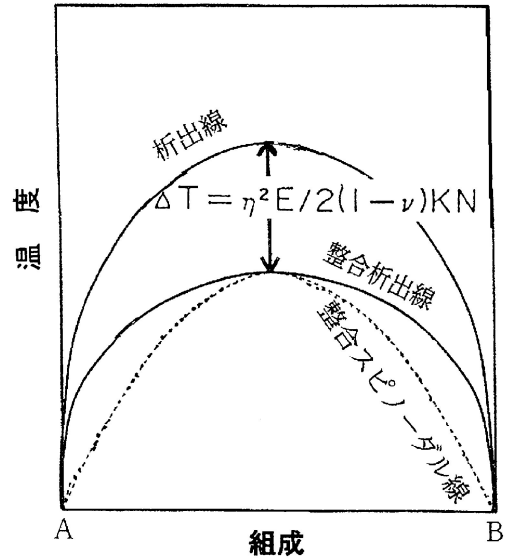


図1.3 整合歪エネルギーによる状態図の変化。

表1.1 格子ミスフィット η の異なる3合金の押し下げ温度。

合金系	$\eta (= (a_p - a_m)/a_m)$	$\Delta T(K)$
Al-Zn	0.0257	40
Au-Pt	0.038	200
Au-Ni	0.15	2000

$$G(c) = \int [G_V(c) + \eta^2 Y(c - c_0)^2 + K(\partial c / \partial x)^2] dV \quad (1.10)$$

ここで η は溶質濃度による格子の膨張係数($\eta = a(\partial a / \partial c)$)で、格子ミスマッチまたは濃度膨張係数ということもある。式(1.10)に関しては式(2.7)を参照していただきたい。弾性歪エネルギーを加算することによって、状態図の相分離領域は縮小する。このことは、濃度に対する2次曲線である $\eta^2 Y(c - c_0)^2$ が化学的エネルギー $G_V(c)$ に加算された状態を図形的に考えれば、容易に理解できるであろう。具体的に状態図上では、図1.3のように示される。Cahnによれば⁽⁶⁾、弾性歪エネルギーによって低温側へ押し下げられる温度変化分 ΔT は中央組成で

$$\Delta T = \eta^2 E / 2(1 - \nu) R \quad (1.11)$$

となる。 ΔT は主として、 η の大小によって左右される。表1.1に幾つかの合金系における η と ΔT の関係を示す。表に見るように、Au-Ni系では $\Delta T = 2000^\circ\text{C}$ であり相分解は実際上整合状態では完結しない。なお、このような弾性歪エネルギーは相分解によって形成された溶質の高濃度域と低濃度域が結晶学的に整合な場合に生じるので、図1.3の低温へ押し下げられたバイノーダル線を整合バイノーダル線(coherent binodal line)または整合析出線、スピノーダル線を整合スピノーダル線(coherent spinodal line)と呼ぶ。これに対して両相が結晶学的に非整合で弾性歪が生じない場合を、純粋に化学的な状態図と言う意味で化学析出線および化学スピノーダル線(chemical spinodal line)と呼ぶ。

1.7 不均一場におけるエネルギーの取り扱い

以上の取り扱いは、場所によって各エネルギーが変動していることを無視し、組織を平均の値を持つ粒子のみで構成されていると仮定していることになる。実際の合金中の組織は不均一であるから、組織エネルギーは場所によって異なる。したがって、不均一場のエネルギーを算出するには、均一と見なせる小領域に分割し、其々の組織エネルギーを算出し、それを積算することによって合金全体のエネルギーを算出する。

化学的自由エネルギー G_c は、固溶体の化学的自由エネルギーを組織全体について積分することによって、与えられる。

$$G_c = \int [G(c_B, T)] dv \quad (1.12)$$

界面エネルギーは小領域の濃度勾配の2乗を組織全体に対して積分しなければならない。

$$E_{\text{surf}} = \int [K(\nabla c)^2] dv \quad (1.13)$$

K は定数である(式(2.7)参照)。式(1.13)は濃度変動による化学自由エネルギーの過剰項である⁽⁶⁾⁽⁷⁾。詳しくは2.3を見ていただきたい。

弾性歪エネルギーについても均一と見なせる小領域で計算し、これらを積算する。

このように、不均一場の取り扱いは極めて複雑で、計算機の助けを借りなければ、多くの場合、解を得ることが不可能な場合が多い。したがって、本講義では、不均一場での取り扱いは非線形スピノーダル分解やフェーズフィールド法でのみ取り扱い、多くの組織形成については平均場理論の取り扱いを行う。これは組織を平均化し、或る場所で生じていることがどの場所でも生じているとするものである。実際の組織は平均的な値を挟んで揺らいでいるので、この方法は不均一場の取り扱いとしては正しくはないが、各過剰エネルギー項の働きを理解しやすい。

2. 析出相の核生成理論

2.1 化学的自由エネルギーと相分解の概略

過飽和固溶体の相分解過程には従来、スピノーダル分解と核生成-成長型分解の2つの分解形式があるとされてきたが、最近の研究から基本的には区分する必要はないと考えられようになってきた。しかしながら、形成される組織は両者でかなり異なっているし、今までの研究報告や教科書が従来の考え方の上にならされているので、この講義でもそのように別々に記載することにする。問題点についてはその都度とりあげることにする。最後に、なぜこのようになったかについても記述する。

図2.1は典型的な相分離型の状態図とその自由エネルギー曲線である。この図を用いて相分解過程を考えてみよう。今、合金組成 c_0 が図2.1(b)のように高濃度域にあれば、 c_0 が c_1 と c_2 に分解すれば、自由エネルギーは G_0 から G_1 へ減

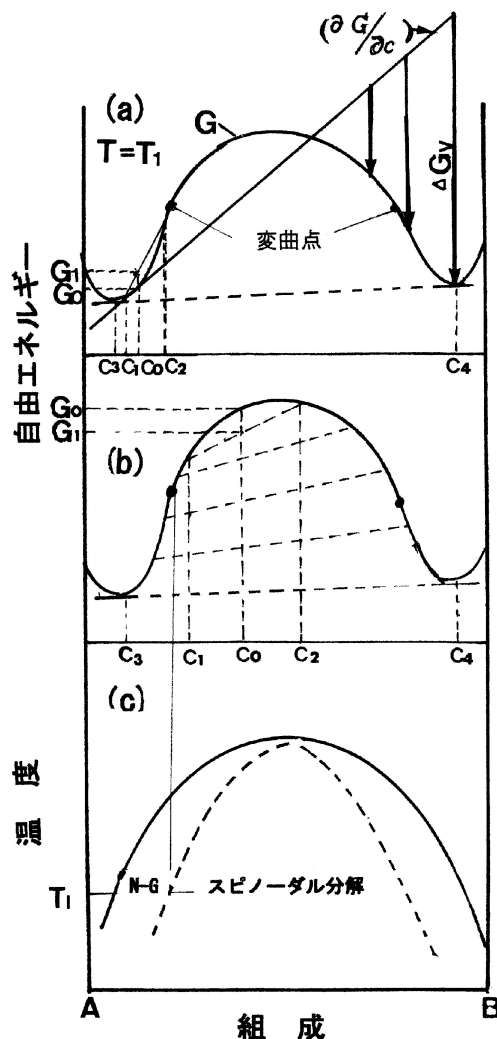


図2.1 相分離型固溶体の自由エネルギー曲線と相分解機構。

少しその微小揺らぎは安定化する。この様にして c_3 と c_4 にまで濃度は到達する。この間、化学的自由エネルギーは減少するのみでエネルギー障壁はない。このような分解をスピノーダル (spinodal) 分解と言う。

一方、合金組成が低濃度の場合には、図2.1(a)のように、系の自由エネルギーは一時的に増加しなければならない。たとえば、 c_0 が c_1 と c_2 に分解すると自由エネルギーは G_0 から G_1 に増加する。したがってこのような分解は不安定であり、熱ゆらぎによって濃度変動が生じたとしても、それは安定には存在せず消滅するであろう。つまり組成を徐々に変えていくような連続的な相分解は非常に困難なことになる。このような場合には、その組成における相分解が正の駆動力をもつ濃度、すなわち組成 c_0 における自由エネルギー曲線 G_c の接線 $\partial G/\partial c$ が G_c より高くなる組成範囲の相を析出する。この関係を図2.1(a)図に示した。矢印は各組成に対する駆動力 ΔG_v の大きさを示す。したがって、この場合には最終平衡組成に近い析出物の核がいきなり形成されることになり、

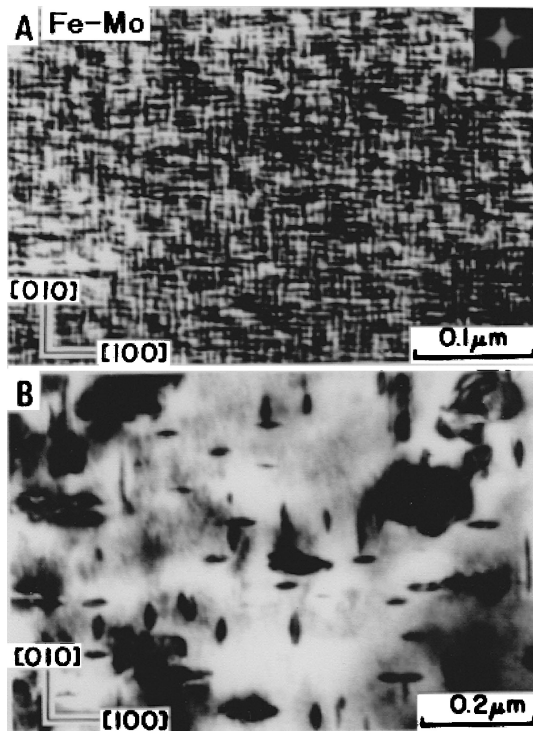


図2.2 Fe-20 at%Mo合金のスピンodal分解(A)と核生成-成長(B)の透過電子顕微鏡組織。

形成された析出物の核は、その後の時効によって組成を大きく変えることなくサイズのみ増加させる。この形式の相分解は核形成-成長型分解(N-G分解)と呼ばれている。この2つの分解形式は自由エネルギー濃度曲線の変曲点($\partial^2 G/\partial c^2 = 0$)で分けられ、($\partial^2 G/\partial c^2 < 0$)の領域でスピンodal分解が生じ、($\partial^2 G/\partial c^2 > 0$)の範囲でN-G分解が生じる。この2つは組織として大きな違いがある。図2.2⁽⁸⁾はFe-Mo合金のスピンodal分解(a)とN-G分解(b)の透過電子顕微鏡写真であるが、同じ合金でも前者が細かい周期構造であるのに対し、後者は粗い組織になっている。

2.2 古典的均一核生成理論

過飽和固溶体から析出核が形成される機構については、組織形成の基本現象であるから、古くから数多くの実験結果と理論的追求がある。それらを大別すると、「明瞭な界面を持つ核の生成を考える古典的な核生成理論」と「界面が緩やかな濃度勾配を有する核生成理論」である。最近の組織形成理論では多くの場合後者の取り扱いがなされている。

2.2.1 明瞭な界面を持つ新相形成の核生成理論(古典的均一核生成理論)

(1) ボルマーとウエバー(Volmer & Weber)の理論

均一核生成の速度論を最初に理論化したのはボルマーとウエバー⁽⁹⁾である。その基本的概念は次のようである。『析出粒子が生ずる原因は、結晶中の溶質原子濃度の熱的ゆらぎであり、ある瞬間に局部的に溶質濃度が高くなった場所が、熱力学的条件を満たせば新相の核へと成長し安定化する』。

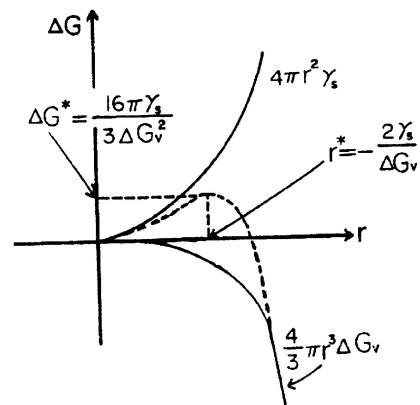


図2.3 核形成時の自由エネルギー変化。

今、地相内の半径 r の球形領域が析出相に変化すると考え、この変化に伴う自由エネルギー変化を $\Delta G_V (< 0)$ とする。新相が形成されるかどうかは、この駆動力のみによって決定されるわけではない。母相中に新相が形成されると必然的に界面エネルギーおよび両相間の格子面間隔の差あるいは体積差に基づく弾性歪エネルギーが発生する。これらのエネルギーは正の値を取ることで相変態を抑制する働きを持つ。体積 V の新相が形成するためのエネルギー変化は次式で示される。

$$\Delta G = V\{\Delta G_c + E(p)\} + S(p)\gamma_s \quad (2.1)$$

S は新相の表面積、 γ_s は単位面積当りの界面エネルギー、 E は単位体積当りの弾性歪エネルギーである。新相の形状を回転楕円体で表わし、 p はその軸比 c/a で、弾性歪エネルギーや界面エネルギーは、 p の関数である。新相が半径 r の球形で、かつ弾性歪がないと仮定すれば、 $E(p) = 0$ であるから式(2.1)は次式となる。

$$\Delta G = (4/3)\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma_s \quad (2.2)$$

新相のサイズ(半径 r)に対する ΔG の変化は図2.3のようになる。図の ΔG の曲線の最大値 ΔG^* は核形成のための活性化エネルギーで、その値に対応する粒子径 r^* を臨界半径と呼ぶ。過飽和固溶体から新相が形成される場合、 r^* より小さいものが局部的濃度ゆらぎによって一時的に形成されても、それは ΔG を増加させるので不安定であり析出核とはなり得ない。 r^* より大きいもののみが安定な析出核となり得る。そのような安定核が形成される確率は、 $\exp(-\Delta G^*/kT)$ で与えられる。 r^* より小さいものをエンブリオ(embryo)と呼び、 r^* より大きいものを核(nucleus)という。 ΔG^* と r^* は図2.3に見るように、 $\Delta G^* = 16\pi\gamma_s^3 / (3\Delta G_V^2)$ 、および $r^* = -2\gamma_s / \Delta G_V$ で与えられる。核生成温度が高くなるかあるいは析出線に近い低組成合金では ΔG_V が小さくなるので ΔG^* と r^* は大きくなる。

(2) ベッカー&デューリング(Becker & Döring)の核生成理論

ベッカーらはウエーバーの理論を発展させて次のような理論を提出した⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。「基本的概念：エンブリオの組成と構造は析出相のそれと等しいと仮定し、エンブリオ生成による

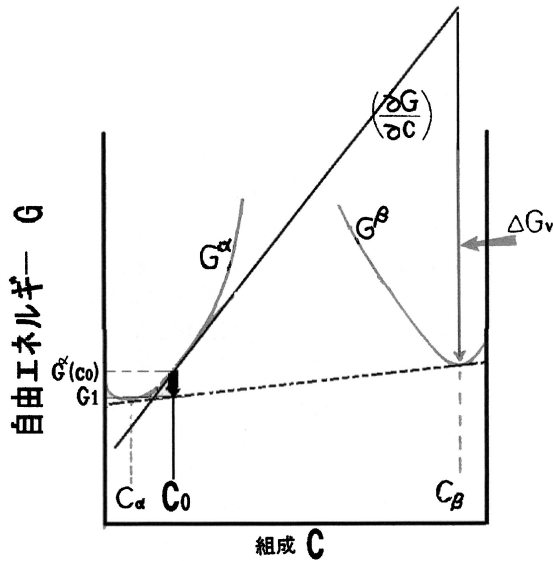


図2.4 核の組成を固定した場合の核生成のための自由エネルギー障壁(Becker & Doring).

自由エネルギー変化はそのサイズにのみ依存するとした。いま、ある温度において、図2.4のような α 相と β 相の自由エネルギー曲線 $G^\alpha(c)$ および $G^\beta(c)$ があるとす。合金組成 c_0 の自由エネルギー $G^\alpha(c_0)$ は不安定状態で、最終的に α と β 相の共通接線で示される c_α と c_β に分解し、 G_1 の自由エネルギー状態まで変化する。 $G^\alpha(c)$ と G_1 の差、すなわち図中の太矢印が $c_0 \rightarrow c_\alpha + c_\beta$ の反応を生じる駆動力である。通常、この駆動力は析出相 β の単位体積当りに換算され、図中の大矢印 ΔG_V で示される。 ΔG_V の大きさは図2.4の幾何学から容易に求められ、それに新相の界面エネルギーを加えて、新相形成に伴う自由エネルギー変化は次式になる。

$$\Delta G = -NV_m[G^\alpha(c_0) - G^\beta(c_\beta) + (c_\beta - c_0)(dG^\alpha(c_0)/dx)] + SZ(c_\beta - c_0)^2V \quad (2.3)$$

ここで、 N : エンブリオ内の原子数、 V_m : モル体積、 S : 界面を形成している原子の総数、 Z : 界面にある原子の配位数、 V は原子間相互作用エネルギーで $V \equiv V_{AB} - (V_{AA} + V_{BB})/2$ である。式(2.3)の右辺第2項は界面エネルギーである。エンブリオ内の原子数(N)と界面の原子数(S)は、エンブリオの形とサイズで与えられる。したがって、形状を表わす幾何学的パラメータを p_k と記して臨界サイズ r^* とその時の活性化エネルギー ΔG^* は次式にて与えられる。

$$r^* = (2/3V_m)p_k(ZV(c_\beta - c_0)^2/\Delta G_V)$$

$$\Delta G^* = (4/27V_m^2)p_k(K_2^3/K_1^2)\{Z^2V^2(c_\beta - c_0)^6/\Delta G_V^3\} \quad (2.4)$$

図2.3と同様に、析出線に近い高温では ΔG_V が小さくなるので、 r^* と ΔG^* は大きくなる。

(3) ボレリウス(Borelius)の核生成理論⁽¹²⁾

これらと全く違う概念を提出したのがボレリウスである。「基本的概念: ベッカーとは逆に、エンブリオの大きさは常に一定として、その組成が析出相の組成へ連続的に変化する場合の化学的自由エネルギー変化を評価することによって、

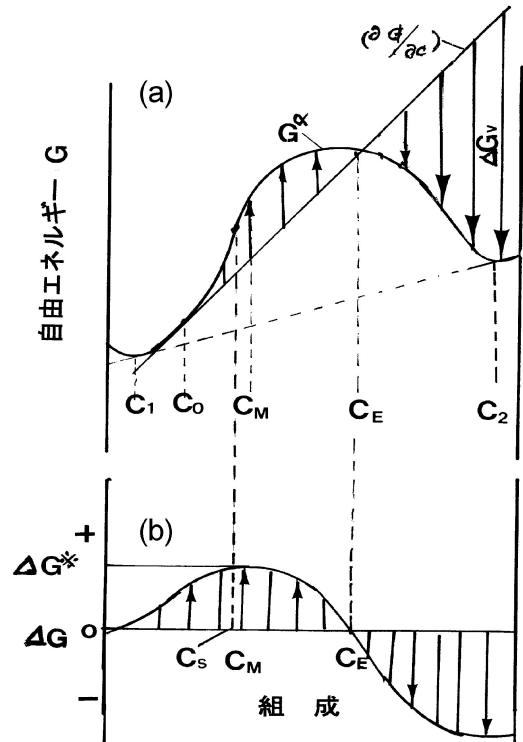


図2.5 核の溶質濃度が変化した場合の核生成のための自由エネルギー障壁(Borelius).

エンブリオの安定性を考察した」。この場合にはベッカーの式の c_β が変化するので、これが変数となる。 $c_\beta \rightarrow c_y$ と置き、界面エネルギー $SZ(c_\beta - c_0)^2V$ を無視して、式(2.4)を次式のように書き直す。

$$\Delta G = -NV_m[G^\alpha(c_0) - G^\beta(c_y) + (c_y - c_0)dG^\alpha(c_0)/dx] \quad (2.5)$$

図2.5(a)から明らかなように、 ΔG の組成に対する変化は図2.5(b)のように変化する。 ΔG^* は核生成のための活性化エネルギーであり、平均組成 c_0 および温度によって変化する。 c_0 がスピノーダル組成 c_s より中央側では、組成に対してエネルギーは単調に減少し、核生成に対するエネルギー障壁を持たない。

(4) ホブシュテッター(Höbštetter)の理論

さらに両者を結合させた理論がホブシュテッター⁽¹³⁾によって提案されている。この理論でサイズまたは濃度の一方のみでなく、両方が変化するとしてエンブリオの安定性を考察した。

$$\Delta G = -NV_m[G^\alpha(c_x) - G^\beta(c_y) + (c_y - c_x)(dG^\alpha(c_x)/dx)] + SZ(c_y - c_x)^2V \quad (2.6)$$

核形成は、組成と半径によって示されるエネルギーの鞍部を越して進行する。これらの値はベッカーやボレリウスの理論で与えられる値ではないが、時効温度が高温になって、析出線に近づくにつれてベッカーの場合と同様に $\Delta G^* \rightarrow \infty$ となる。逆に低温になるにつれて、ボレリウスの理論のように、 ΔG^* は減少しスピノーダル温度以下では $\Delta G^* \rightarrow 0$ となる。

以上の古典的核生成理論では、いずれの理論においても析

