

“Physics of Crystal-to-Glass Transformations”

Solid State Physics, Volume 52

Paul R. Okamoto, Nghi Q. Lam, and Lynn E. Rehn(著),
Academic Press, 1999年

兵庫県立大学大学院工学研究科；教授 永瀬 丈嗣
大阪大学大学院工学研究科；招へい教授
大阪大学超高压電子顕微鏡センター；招へい教授

$$\frac{T_m^d}{T_m^o} = \frac{\theta_d^2}{\theta_o^2} = \frac{G_d}{G_o} = \left[1 - \frac{\langle \mu_{sta}^2 \rangle}{\langle \mu_{cri}^2 \rangle} \right]$$

図2 Generalized Lindemann Melting Criterion の熱力学的記述. 教科書⁽¹⁾に記載された式をそのまま引用した.

この教科書⁽¹⁾は、2008年に大阪大学大学院工学研究科から大阪大学超高压電子顕微鏡センターに異動した際、当時のセンター長であった森博太郎先生から紹介されたものです。当時は、超高压電子顕微鏡を利用した照射損傷の研究、具体的には金属ガラスへの高速電子照射による free volume と anti-free volume (すなわち density fluctuation) 導入に伴う結晶化現象、並びに金属結晶への vacancy と interstitial (すなわち Frenkel pair) 導入に伴う固相アモルファス化(結晶-ガラス転移)に関する研究に従事しておりました。そして、研究目標の一つは、この教科書に記載してある Generalized Lindemann Melting Criterion (日本語訳では一般化リンデマン則)の実験的な検証にあると認識しておりました。

この教科書の核心ともいえる Generalized Lindemann Melting Criterion を図1に示します。図1は、教科書⁽¹⁾の Fig. 2 と Fig. 16を組み合わせ、英語の一部を日本語とし、さらに変更を加えたものになっています。教科書⁽¹⁾では、「固相アモルファス化現象は、理想ガラス転移温度以下における mechanical melting (日本語訳では機械的融解)現象である」と説明されており、固相アモルファス化の条件は式(1)で示されるとしています。

$$\langle \mu_{vib}^2 \rangle + \langle \mu_{sta}^2 \rangle = \langle \mu_{cri}^2 \rangle \quad (1)$$

ここで、 $\langle \mu_{vib}^2 \rangle$ は熱的原子変位(平均二乗原子変位の熱的成分, 熱的な原子振動の振幅に対応), $\langle \mu_{sta}^2 \rangle$ は格子欠陥や溶質原子に対応する静的原子変位に対応します(μ は長さの次元の量)。図1の縦軸は温度, 左側の横軸はギブス自由エネルギー, 右側の横軸は $\langle \mu_{sta}^2 \rangle$ に対応します。図1において、上付きの0は完全結晶を示します。 T_m は融点, T_g はガラス転移温度, T_K はカウツマン温度(理想ガラス転移温度)を示しています。 T_m^0 は完全結晶の融点であり、完全結晶と液体の自由エネルギーの交点に対応します。完全結晶に格子欠陥が導入された結晶, すなわち defective crystal では、エンタ

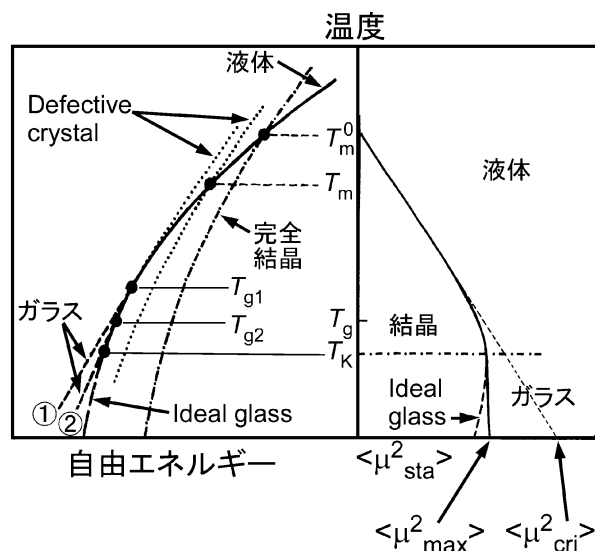


図1 Generalized Lindemann Melting Criterion と自由エネルギーの模式図. 教科書⁽¹⁾を引用改変.

ルピーとエントロピー(自由エネルギーの温度微分・傾きに対応)が増加します。 Defective crystal の融点 T_m は、 T_m^0 より低下しますが、これは左図の自由エネルギー曲線より矛盾無く理解でき、右図において $\langle \mu_{sta}^2 \rangle$ の増加によって融点が降下することに対応しています。金属液体が結晶化しないまま冷却されると、ガラス転移(液体-ガラス転移)によってガラス固化し、金属ガラスが形成されます。金属ガラスのエントロピーとエンタルピーは、内部に含まれる free volume によっても変化し、これはガラス固化する温度の違い(T_{g1} , T_{g2})に対応します。ガラス固化する温度 T_g は、熱力学の第3法則に起因する制約(カウツマンパラドックス)によって T_K 以下となることは出来ないという制約があります。

固相アモルファス化現象は、結晶に欠陥を導入し、結晶が

その構造を維持できなくなったときにアモルファス化すると解釈できます。Defective crystalの自由エネルギー曲線の傾きは、完全結晶よりも大きくなります。熱力学の第3法則(カウツマンパラドックス)により、 T_K 以下では、ideal glassと完全結晶のエンタルピーは一致します。したがって、defective crystalの自由エネルギー曲線の傾きは、 T_K 以下ではideal glassのそれよりも大きいため、 T_K 以下でdefective crystalとideal glassの自由エネルギー曲線は交差します。すなわち、defective crystalは、温度の増加による融解だけではなく、 T_K 以下において格子欠陥(厳密には $\langle\mu_{sta}^2\rangle$)の導入に伴い融解するというように、2種類の融解現象を考えることが出来ます。このうち、前者の温度の増加による融解をthermal melting(日本語訳では熱的融解)、後者の $\langle\mu_{sta}^2\rangle$ の導入による T_K 以下での融解をmechanical meltingという言葉で表現することができます。 $\langle\mu_{max}^2\rangle$ と $\langle\mu_{cri}^2\rangle$ は、結晶がその構造を安定に保つことの出来る臨界値であり、それぞれthermal meltingとmechanical meltingにおける $\langle\mu_{sta}^2\rangle$ の臨界値と対応します。教科書⁽¹⁾では、結晶に格子欠陥(厳密には $\langle\mu_{sta}^2\rangle$)を導入することによる固相アモルファス化現象は、理想ガラス転移温度以下におけるmechanical meltingによる結晶構造の融解と液体凍結現象によるものであると説明しています。図1は、固相アモルファス化だけではなく、結晶に加えることの出来る格子欠陥最大量に対するエントロピーによる制約、孤立ナノ結晶粒子における融点の低下、premelting現象(予融解現象、結晶粒界や表面などで融点よりも低い温度にて溶融が起こる現象)、液体凍結(液体-ガラス転移)および固相アモルファス化の極限と T_K の関係のすべてを、矛盾ない形で美しくまとめています。上段の式は、Generalized Lindemann Melting Criterionの熱力学的記述に関する式⁽¹⁾を、教科書に掲載されたままの形で図2として示しています。ここで、 θ はデバイ温度、 G は剛性率、下付きのdと0はdefective crystalと完全結晶を示します。固相アモルファス化現象の発現を、このような美しくかつ単純明快な式として表現してしまうGeneralized Lindemann Melting Criterionの卓越した考え方に驚かされるとともに、ガラス転移現象や金属ガラスに熱力学を適用しようとする限界までをも感じさせる式となっています。

固相アモルファス化現象に関する解説としては、1995年にMaterials Transactions, JIMにて報告されたH. J. Fecht先生の“Thermodynamic Properties of Amorphous Solids-Glass Formation and Glass Transition”⁽²⁾を思い浮かべられる

方も多いと思われます。教科書⁽¹⁾に示された図1のGeneralized Lindemann Melting Criterionでは、解説記事⁽²⁾と比べ、理論的な進展とその適用範囲の拡大が達成されており、この点については文献⁽³⁾に解説しております。超高压電子顕微鏡HU-2000を用いて達成されたNiTi金属間化合物における高速電子照射誘起アモルファス化現象の電子顕微鏡その場観察に関する1982年の論文⁽⁴⁾は、図1に示す固相アモルファス化理論⁽¹⁾構築の先駆けとなったと考えられます。現在は超高压電子顕微鏡を用いた実験によってこの理論の実験的検証が進められています。たとえば、最近では、これまで高速電子照射ではアモルファス化しないと考えられていた固溶体結晶であっても、一部のハイエントロピー合金では固相アモルファス化が発現する現象⁽⁵⁾が報告されています。ハイエントロピー合金をはじめとする最近の「エントロピー」に注目した研究が、Generalized Lindemann Melting Criterionの検証に新たな見解を与えてくれる可能性が示されています。

固相アモルファス化現象や金属ガラスと直結する「ガラス転移」は、物性物理学に残された最後のフロンティアと言われるほど魅力的で未だ解決されていないテーマです。固相アモルファス化現象は、水素社会の到来とともに直面すべき金属材料の水素誘起アモルファス化、マルチマテリアルの時代では必ず検討すべき課題となる異相界面でのアモルファス相形成現象、カーボンニュートラルを下支えする原子力発電における照射損傷の問題、相変化情報記録技術など、工学的にも重要なテーマです。本解説で紹介した固相アモルファス化現象の理論的教科書⁽¹⁾とMaterials Transactions, JIMの解説記事⁽²⁾は、ともに英語ではありますが、単に固相アモルファス化現象だけではなく、エントロピーの考え方、ガラス転移現象や金属ガラスを学ぶものにとって必読の教科書・解説であると考えております。

文 献

- (1) P. R. Okamoto, N. Q. Lam and L. E. Rehn: Sol. Stat. Phys., **52** (1999), Academic Press, eBook ISBN: 9780080865164.
 - (2) H. J. Fecht: Mater. Trans., JIM, **36**(1995), 777-793.
 - (3) 永瀬丈嗣: 材料, **66**(2017), 251-252.
 - (4) G. Tomas, H. Mori, H. Fujita and R. Sinclair: Scripta Metall. Mater., **16**(1982), 589-592.
 - (5) T. Nagase, A. Takeuchi, K. Amiya and T. Egami: Mater. Chem. Phys., **210**(2018), 291-300.
- (2021年11月29日受理)[doi:10.2320/materia.61.168]