

## 核生成とスピノーダル分解における問題点

東芝総研 横田 良助

## § 1. はじめに

固液相転移は現実には核生成とその成長過程として起ることが大部分である。また  $\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} = 0$  の軌跡を spinodal といい、その内側では  $\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} < 0$  であって二相に分解する。これは unstable である。これらについての問題点について述べる。

## § 2. 核生成

nucleation theory では droplet theory がその本質である。今まで droplet theory が実験と合うとされているが、どこまで合うかを実験的に Heady & Cahn<sup>1)</sup> は調べた。混合溶液 C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>-C<sub>7</sub>F<sub>14</sub> 系につき細心の注意をして実験した。phase diagram の決定、過冷却度の決定、表面張力の決定、droplet 生成による自由エネルギーの変化分の測定をして、droplet theory が合っているかどうか調べた。nucleation theory より計算で求めた表面張力は実測値と過冷却度の広い範囲にわたって大体あっているが、明らかに実験誤差以上に違っている (図 1)。これは droplet の界面が sharp でなく、diffuse であるとするこゝによって説明される。

この diffuse interface nucleation theory は Cahn & Hilliard<sup>2)</sup> が提唱していたものであるが、この理論は臨界に近いところでの核の性質が実験と一致していない。

この diffuse interface であるということは直接界面の反射率の測定から確められている。<sup>3)4)5)</sup> このときは C<sub>7</sub>H<sub>14</sub> とメタノール混合溶液についてである。

次の問題点として、ガラスなどでよくあることであるが、結晶化するとき、微結晶の核が出来ずに、先づ二相のガラスに分れ、この分離が進行する間に、核は温度や時間によっては結晶化をするのである。即ち glass in glass の相分離が先づ起るわけである。このことは先にのべた liquid in liquid の separation が現実にも意味を持ちうると思われる。

glass in glass separation の例として、SiO<sub>2</sub> 76.1, CaO 11.0, Na<sub>2</sub>O 12.9 (wt %) のガラス<sup>6)</sup> は、SiO<sub>2</sub> の組成の droplet を nucleate する。この droplet はガラスであることは確められている。X 線小角散乱曲線でコロイダルシリカと比較することにより、この SiO<sub>2</sub>

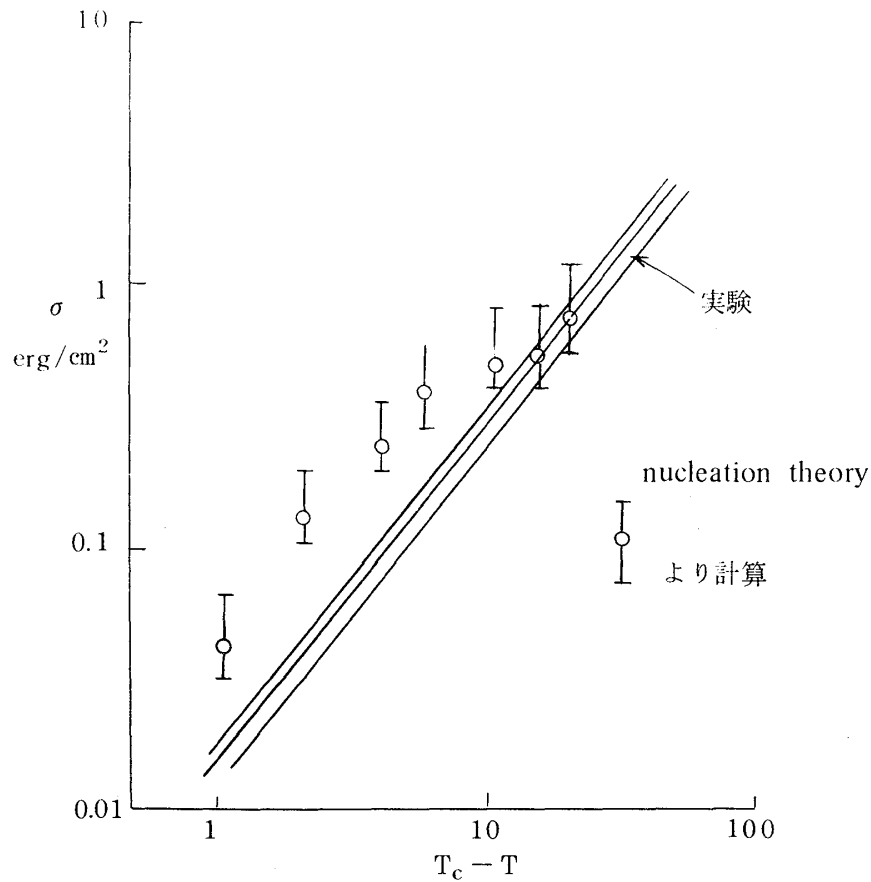


図1.  $\sigma$  対  $T_c - T$  の関係

は比重が  $2.32 \text{ g/cm}^3$  で amorphous silica の normal な値  $2.20 \text{ g/cm}^3$  より大きく、非常に欠陥の多いクリストバライトに近いともいわれている。

次に nucleation theory では組成または密度のゆらぎがあり、核生成の  $\Delta G^*$  をこえたものが核になる。X線小角散乱 (SAXS) 実験ではこのゆらぎの  $k$  スペクトル ( $k = \text{wave number}$ ) が metastable state におけるガラスにおいて観測されている。(Na<sub>2</sub>O - SiO<sub>2</sub> 系ガラスについて<sup>7)</sup>)。このときのゆらぎの SAXS 強度としては

$$\langle |A(k)|^2 \rangle = \frac{k_B T}{V(f'' + 2\kappa k^2)} \quad (1)$$

としてよいのではないか。<sup>8)</sup> ここで  $f'' = \partial^2 f / \partial c^2$ ,  $k_B$  は Boltzman 常数である。

## § 3. スピノーダル分解

組成に gradient がある系では flux  $j$  は、化学ポテンシャル  $\mu$  の差に比例し、 $M$  を mobility として

$$j = M \nabla (\mu_A - \mu_B)$$

で表される。そして

$$\nabla (\mu_A - \mu_B) = (\partial^2 f / \partial c^2) \nabla c - 2\kappa \nabla^3 c$$

である。ここで  $\kappa$  は gradient energy coefficient である。

$c(r, t) - c_0 = \int A(k, t) e^{ikr} d^3 k$  から SAXS 強度  $I(k, t)$  は

$$I(k, t) = I(k, 0) \exp[2R(k)t] \quad (2)$$

$$\text{ここで } R(k) = -(D/f'')(f'' + 2\eta^2 Y + 2\kappa k^2) k^2 \quad (3)$$

$$\partial R / \partial k = 0 \text{ より } k_m = (-f''/4\kappa)^{1/2}$$

$$R = 0 \text{ より } k_c = (-f''/4\kappa)^{1/2}$$

$$\text{故に } k_c / k_m = \sqrt{2}$$

さて、組成のランダムゆらぎの項は (1) 式より

$$L(k) = \langle |A(k)|^2 \rangle = k_B T / [\Omega c_0 (1 - c_0) (f'' + 2\eta^2 Y + 2\kappa k^2)] \quad (4)$$

そうすると (2) 式の代りに、次式 (5) 式が成立する。

$$I(k, t) = [I(k, 0) - L(k)] \exp[2R(k)t] + L(k) \quad (5)$$

組成変動の距離  $d$  と lattice constant  $a$  との比  $d/a$  が 8~10 以上では continuum theory がよい近似であるが、 $d/a \cong 8 \sim 10$  では de Fontaine と Cook による lattice theory がよい。

Al-Zn 合金 (Zn 0.15 原子比) での実験<sup>9)</sup> では、ランダムゆらぎの項を入れた (5) 式でよく実験が説明される。 $R(k)$  対  $k$  曲線は (3) 式で表され、 $k_c/k_m = 1.5$  となる。ゆらぎの項を入れなければうまく行かない。

以上によって、スピノーダル分解の相変化が実際にあることが確認された。(1974年) ガラスでは、スピノーダル分解であるということがなかなか確認できなかった。スピノー

横田良助

ダル分解の初期段階が前述の線型拡散方程式で表せるのであって、初期段階を見出すには試料を急冷しなければならない。急冷すると、ガラスではどうしてもガラス転移域を通過しなければならないから、高温の状態が凍結する。これが(2), (3), (4)式の $f''$ に $f'' = (-s'')(T - T_s)$ を通じて入ってくる。 $T_f$ の温度に凍結されたとする。 $T_f$ を fictive temperatureという。 $T_s$ は spinodal temp.

$\partial R'(k)/\partial k = 0$  から、

$$k'_m = \left\{ (-f''_0/4\kappa) \left( 1 - \frac{T - T_f}{T - T_s} \right) \right\}^{1/2}$$

ここで $T$ は aging 温度である。

$T_f$ は aging 中 $T$ に接近する。

又  $\frac{dT_f}{df} = \frac{T - T_f}{\tau}$        $\tau$  : relaxation time

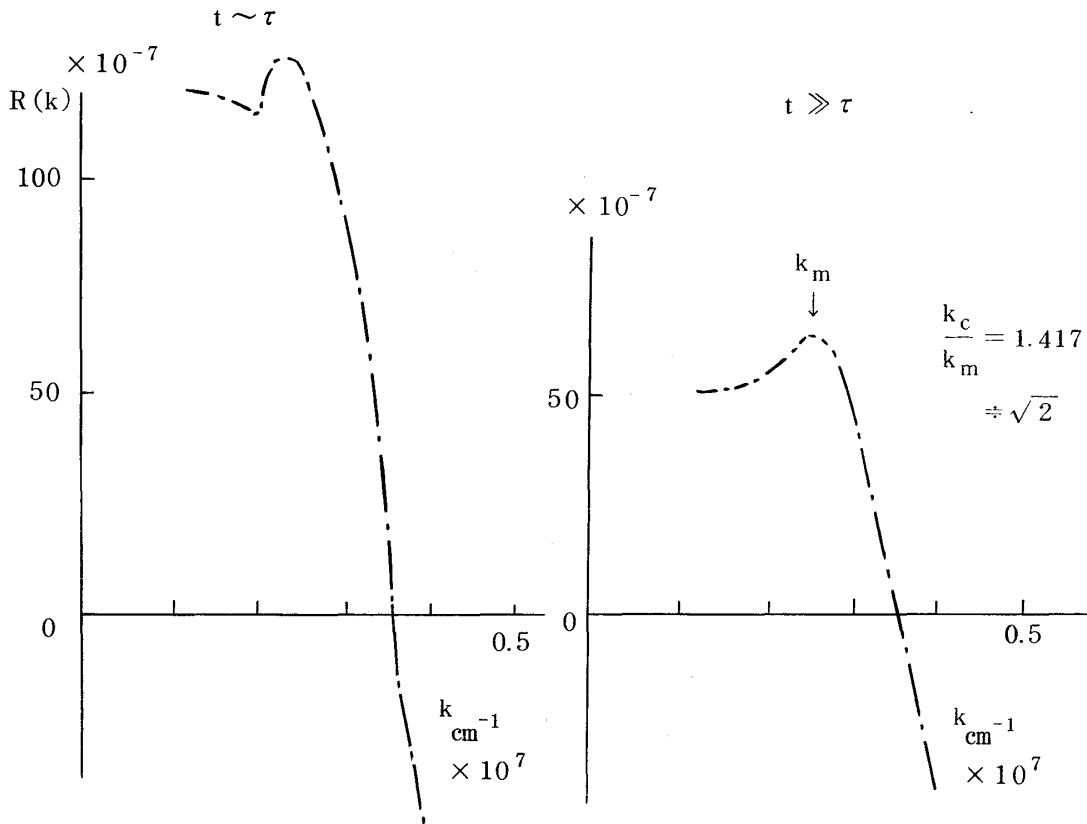


図2.  $R(k)$  対  $k$  曲線,  $t \sim \tau$ , 及び  $t \gg \tau$  のとき

である。

この  $T_f$  の効果として、ガラスのスピノーダル分解の SAXS 曲線を解析する。<sup>10)</sup> 実験<sup>11)</sup> は  $B_2O_3-PbO-Al_2O_3$  ガラスで Craievich が SAXS 曲線を注意深く求めた。

以上のことを考えて、また急冷ガラスでは、はじめ

$$D = D_0 + D' e^{-t/\tau}$$

であることを考えて、解析して実験を説明することが出来た。380°C で 12 時間 aging した値は、 $D = D_0$  となり、 $T_f = T$  となって、正常の  $R(k)$  となる (図 2 参照)。

以上により、ガラスでもスピノーダル分解という相変化が存在することを確認できた。

## 参 考 文 献

- 1) Heady & Cahn, J. Chem. Phys. **58** ('73) 896
- 2) Cahn & Hilliard, J. Chem. Phys. **31** ('59) 688
- 3) G. H. Gilmore, W. Gilmore, J. Hung, W. W. Webb, Phys. Rev. Lett. **14** ('65) 491
- 4) J. S. Hung, W. W. Webb, J. Chem. Phys. **50** ('69) 3677 ~ 3693
- 5) C. Warren, W. W. Webb, J. Chem. Phys. **50** ('69) 3694
- 6) Patel, Schmidt, & Ohlberg, J. Appl. Phys. **43** ('72) 1636
- 7) G. N. Neilson, Phys. Chem. Glasses **13** ('72) 70
- 8) D. D. Landau and E. M. Lifshits: *Statistical Physics*, Pergamon Press (1958);  
戸田他, 液体の構造と性質, 岩波書店 昭 51. p. 158
- 9) Acuna & Bonfiglioli, Acta Met. **22** ('74) 399
- 10) 横田良助: 昭 51, 応用物理学会秋季講演会発表予定.
- 11) A. F. Craievich, Phys. Chem. Glasses **16** ('75) 133

## 質 疑 討 論

二宮: diffuse interface になる原因は?

dislocation theory では  $\Delta E = A(\Delta c)^2$  の項があると、interface が diffuse になるように思えるが、spinodal decomposition では?

横田良助

吉田：どのようなもので実験されているか？

横田：Al-0.15 Zn

Al-□ Ag

Fe-Ni-Cu

Fe-Cr

} magnetic な性質よし