

「合金相分離過程におけるゆらぎと秩序形成」

東北大・理 古坂道弘

合金の相分離過程は、比較的古くから冶金学的興味のもとに研究されてきた。最近、平衡から遠く離れた系(非平衡系)としての立場から研究が見直され、ここ数年の間にかかなりの進歩があった。そのほとんどは、ある程度相分離が進行し、秩序(この場合は析出物のクラスターに対応する)が形成された後のクラスターの大きさ、形の時間変化に関するものである。この場合には(Furukawa[1], Marrow等[2])によるスケーリング関数により現象が良く説明できることが分ってきた。その関数は $F(q) = q_1^3 S(q/q_1)$ という形をもつ。ただし q_1 は相関関数 $S(q)$ の一次のモーメントで時間とともに $t^{-\alpha}$ で変化する。この関数は AlZn[3]、FeCr[4]等の合金、ガラス[5]、溶液[6]などの相分離過程で実際に観測されている。

しかし、秩序形成の初期過程という立場で考える場合にはもっと時間が早い所で、ゆらぎが、出来てくる秩序の芽に比べて相対的に重要な意味を持つような所を研究する必要がある。このようなものの一つとして空間的に一様とみなせる系についてはゆらぎと秩序の時間発展に対する Suzuki のスケーリング理論[7]があり、レーザーの発振、その他の系でかなり一般的に成立することが分っている。しかしながら相分離過程のような空間的に一様ではない系に関しては理論的にも実験的にも非常に難しい問題であり、ほとんど分っていないのが現状である。ここでは合金の相分離過程でゆらぎが重要であるような非常に初期の過程が中性子小角散乱で観測できたこと。また非常に定性的ではあるが、一様な系で成立しているようなスケーリングがやはり存在しそうなことを示す。

まず Fe-40at%Cr を 540 C で時効した時の中性子散乱強度 $S(q)$ の時間変化を log-log プロットしたものを図 1 に示した[8]。12 時間以上の時効をした試料では q の大きい所で散乱強度が q^{-4} に比例していることが分かる。この q^{-4} 則はポロッド則と呼ばれ、クラスター(秩序)が出来、その界面がシャープに変化している時に一般的に出て来るものである。つまり秩序が出来たのに相当しているわけである。この秩序が出来たことに対応して Furukawa 等のスケーリング関数は良く成立し、すべての曲線がほぼ同じ形になる事が図 2 より分る。これはクラスターの大きさは変化するが、その形は平均的にみると変化していない、つまり自己同型的な変化をしていることに対応している。

これに対してもう少し短い時効時間の所を見てみると、散乱関数は q^{-4} 依存性では無くなり、非常に初期には q の大きい所で q^{-2} に依存するようになる。この様子は図 1 の 20 分 - 1 時間時効のところに対応する。このような q^{-2} 依存性を持つばあいには散乱関数はスケーリング関数では説明できない。その一例として 515 C で時効した時(この場合は q^{-2} になっている)のものを図 3 に示したが、これはこのスケーリング関数では説明できないことは明らかである。同様な結果は Al-6.8%Zn の相分離過程にも存在することが確かめられた[9]。このような q^{-2} 依存性

はLanger, Bar-on and Miller[10]の理論で説明されることが分った。この q^{-2} 依存性は系のゆらぎと対応しており、平衡状態にある系では散乱相関長ちを使って $1/(q^2+\xi^{-2})$ で表わされるようなものである。この場合には非平衡系であるため $\xi^{-2} \rightarrow 0$ となり散乱強度は q^{-2} に比例する形になるため臨界点における臨界散乱と似たような事になり、ゆらぎは異常に大きくなる。実際には原子の拡散によって現象が進行するため、時間とともにゆらぎが増大して行くのに対応し中性子散乱強度は q の大きい所で q^{-2} の形を保ったまま強度が増大することになる。

さてSuzukiのスケーリング理論によれば、一様な系が非平衡状態におかれた時にはまずゆらぎが異常に増大して行き、そのゆらぎの中から秩序が芽ばえる。秩序がある程度大きくなるとゆらぎを押さえながらさらに成長して行き、最終的な平衡状態では非常にわずかな熱的なゆらぎを残してゆらぎは減衰してしまい、秩序状態におちついてしまう。このことを相分離する系について具体的に理論の中に取り込んだのがSaitoの理論であり、計算で散乱関数の異常なゆらぎの成分と、秩序を表わす成分の q 依存性を分離して求めている。今まで実験ではこのゆらぎと秩序を分離する手立てが無かった。しかし我々の測定では図1を見ると分るように、12, 50時間時効した後の比較的後期の試料のついで散乱関数を見ると、ピークよりも大きい所では q^{-4} に比例しているが、もっと q の大きい所では q^{-2} に比例した裾が見られる。つまり秩序パラメーターとしては q^{-4} 依存性を持つ成分を見れば良く、ゆらぎに関する成分を見ためにはもっと q の大きい所で q^{-4} の成分が減衰してしまっただけを測定すれば良い。正確には q^{-4} と q^{-2} に依存する部分を別々に分離しなければならないが、これは今後の課題である。このような q の大きい所まで正確に測定可能になったのは、これがパルス中性子源に設置された小角散乱装置(KENS-SAN)によって測定されたため、通常の原子炉における小角散乱装置ではこのような q の広い範囲の測定は非常に困難である。

結果的には次のようになっていることが分かる。つまり、相分離の初期にはゆらぎが増大して行き、それが図1に示した20分-1時間の時効の q^{-2} 依存性を示した部分に表われている。秩序がある程度成長してくると q^{-4} で示される部分が出現し、その裾に q^{-2} 依存性を持った部分が見られるようになる。相分離が進行するに従って q^{-4} で示される成分、つまり秩序成分は非常に大きく成長するが、 q^{-2} で示される部分、つまりゆらぎは減少して行く。

この様に非常に定性的にはあるが非一様な系についてもSuzukiのスケーリング理論と本質的には同じことがおきていることが分かる。つまりこのような現象は非常にユニバーサルであることが示唆される。実験的に q^{-4} と q^{-2} 依存性を持つ成分を正確に分離できるかどうかが今後の最大の焦点であろう。

References

- [1] H. Furukawa, Phys. Rev. 43 (1979) 136.
- [2] J. Marro, J. L. Lebowitz and M. H. Kalos, Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 282.
- [3] M. Hennion, D. Ronzaud and P. Guyot, Acta Metall. 30 (1982) 599.
- [4] Katano and Iizumi, Phys. Rev. Lett.
- [5] A. Craievich and J.M. Sanchez, Phys. Rev. Lett. 47 (1981) 1308.
- [6] Y.C. Chou and W.I. Goldberg, Phys. Rev. A23 (1981) 858.
- [7] M. Suzuki, Prog. Theor. Phys. 56 (1976) 77.
- [8] M. Furusaka and Y. Ishikawa, KENS Report IV (1983) 84.
- [9] Y. Saito, J. Phys. Soc. Jpn, 41 (1976) 1129.
- [10] J.S. Langer, M. Bar-on and H.D. Miller, Phys. Rev. a11 (1975) 1417.

図1. 散乱強度のlog-logプロット。

図2. 後期過程に対するスケーリング。

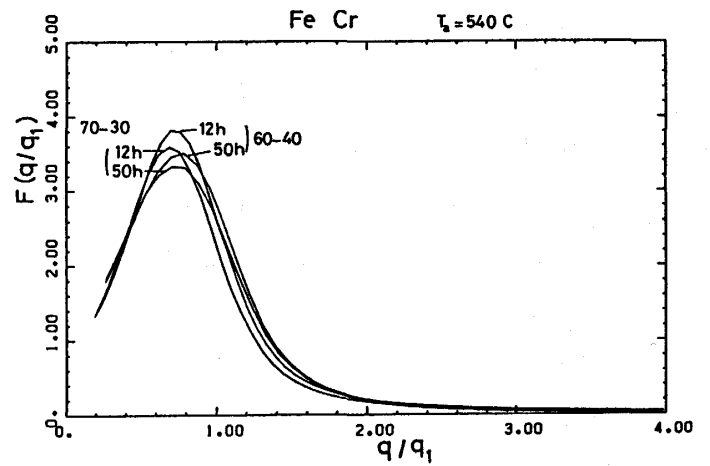
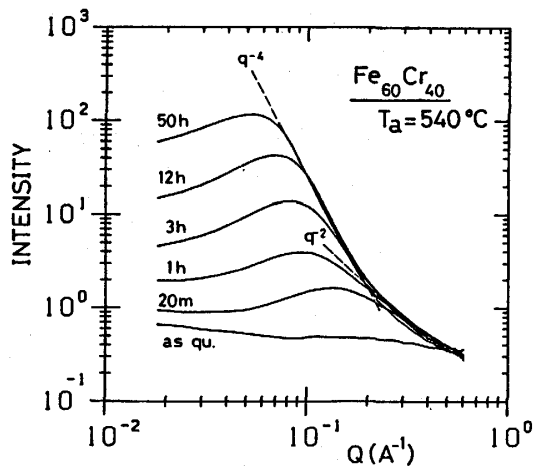


図3. 初期過程に対するスケーリング。

