

§ 1 Introduction

A₃B型合金の多くはA、B原子がランダムに格子点を占める無秩序相から一定の配置をとる秩序相へと相転移を行なう。この配置に関する相転移は比較的ゆっくりした秩序化過程を伴うのでX線、中性子線によるin situな実験が今までに数多くなされている。特にA₃B型合金が散乱実験に適している理由は、

- 1) 無秩序相、秩序相ともに立方格子であること、
- 2) 無秩序相、秩序相の格子定数が転移温度 T_c でほとんど変化しないこと、
- 3) 秩序化度に対応した新しいBragg反射が出現すること、

にある。秩序化過程の散乱実験とは、この場合、試料を無秩序相($T > T_c$)から急激に秩序相($T < T_c$)へと温度変化させた後、新しく出現し、時々刻々変化していくBragg反射のプロファイルを測定することにある。

秩序化の時間発展過程の話に入る前に平衡状態での秩序パラメーターの温度変化の様子を、Mg₃Inを例として図1に示す。これはX線により測定された(110) Bragg 反射

積分強度の温度変化であり、

図から分るように相転移は強い一次の転移を示す。したがって、ここで取上げる秩序化過程は本質的には準安定状態に置かれた系が安定状態へといかに転移していくかということである。

今までに秩序化過程の散乱実験が行なわれた物質の例としてCu₃Au^{1), 2)}、Ni₃Mn³⁾をあげることが

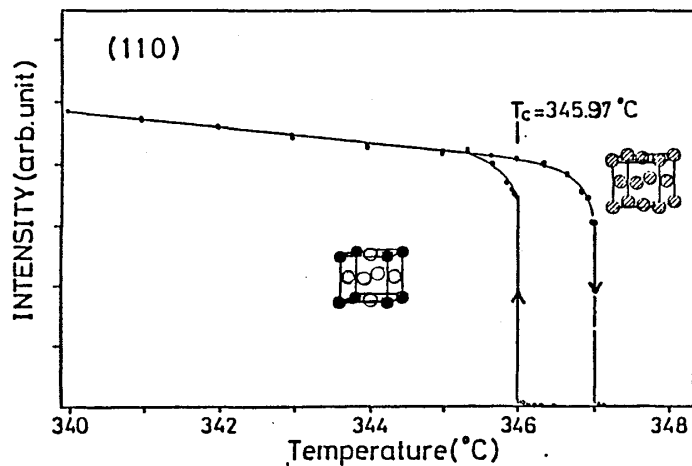


図1. Mg₃Inの秩序パラメーターの温度変化

できる。これらの研究で得られた特徴的なことは、散乱プロファイルにおける幅の時間発展の様子が実験的に観測されていることである。秩序化度、幅、散乱プロファイル等が時間・空間に関してスケールされること及び時間・空間を特徴づけている量 τ_c 、 r_c が quench depth ΔT に対して臨界的に振舞うことも見出されている。特にここで注意しておく点は上記の物質の融点 T_m は相転移温度 T_c と比較して十分高く($T_m \gg T_c$)原子の拡散係数の小さい場合になっていると考えられることである。このことは、その秩序化過程の時間スケールが時間から日のオーダーになっていることと関連している。一方、逆の例としてMg₃Inを上げることができる。この場合、 $T_m \sim T_c$ であり、原子の拡

散係数が非常に大きいと考えられ、事実、秩序化の時間スケールは秒から数分のオーダーである。

我々は、この Mg_3In の速い秩序化過程を調べるために時分割X線回折装置により *in situ* に実験を行った。特にX線照射部を注意深く選ぶことにより単一結晶モザイクのみで実験を行うことを試み、従来とは全くことなった結果を得た。

§ 2 実験装置

使用した時分割X線回折装置は一次元比例計数管(PSPC)、時間制御部(Timing Controller)及び時分割メモリーよりなりDSA(Dynamical Structure Analysis)装置と略称されている⁴⁾。図.2にブロックダイアグラムを示す。ここでPSPCが位置情報(逆格子位置)を与え、時間制御部が時刻情報と外部トリガーを与える。装置の性能として、位置情報に関しては分解能 $330\mu m$ で $50mm/512ch$ で使用した。時間分析に関しては、分解能が $3.2\mu sec/ch$ から $3Ksec/ch$ までプログラムで可変であり時間幅は $128ch$ 固定である。今回の実験では金属以外の物質と比べれば比較的ゆっくりした過程の測定となるため時間分解能は $0.2sec$ から $3sec$ 程度で使用した。また繰返し測定なしでも比較的十分なX線強度が得られた。

Mg_3In 試料はKCIとLiCIのフラックス中で作成しブリッジマン炉により引上げ法で単結晶化した。この単結晶は全体としてモザイクネスが5°程度であるが $0.1\sim 0.5mm$ の非常に結晶性の良いグレインの集合となっていることが分かったのでX線ビームを $0.1m\phi$ に絞り単一モザイク結晶のみを使用した。X線源としては回転

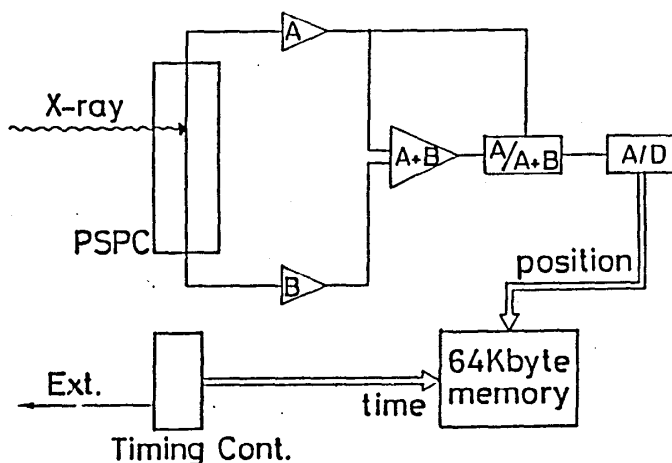


図 2. DSA装置のブロックダイアグラム

対陰極型X線発生装置(RIGAKU: RU200:Cuターゲット、微焦点フィラメント、 $50KV\times 60mA$)を使用し、PG(002)で単色化した。試料は真空雰囲気中の電気炉に取付けられ、マイコンによる温度コントローラーで⁵⁾その温度は $\pm 0.02^\circ$ 程度に制御されており、急激な温度変化も $5\sim 10$ 秒程度でオーバーシュートすることなく実現できている。

§ 3 実験結果

実験は現在予備実験が終了した程度であるが、従来の常識を破るような結果が得られたので簡単に報告する。図3a)にquench depth $\Delta T = 0.5K$ の場合の(110) Bragg 反射の積分強度の時間変化の様子を示す。これによれば相変化は一定の待ち時間 τ_{inc} (incubation time) 後、全く突然に起るのであり、古典的な核生成-成長の理論

(たとえばAvrami理論⁶⁾)で説明できるような成長過程を経ていないことは明らかである。この τ_{inc} の値は同じドメインを使用する限り完全に再現性があり、 ΔT を一定とする実験を繰返しても実験誤差の範囲内で一定であった。又、 ΔT を系統的に変えた実験を行うと

$\tau_{inc}(\Delta T) \sim \Delta T^{\beta_1}$ ($\beta_1 = -0.67$)
 のように、 ΔT に対して発散的に振舞うことが分った。一方、時間分解能を上げて τ_{inc} 付近を詳しく調べた図3b)から分ることはX線の見ている領域すべてが相転移するのに要する時間 τ_v が当然存在していることであり、これも良い再現性を示す。 τ_v を仮に単一核から発生した小さな秩序相ドメインが成長速度 v でX線の見ている単一モザイク結晶全体に広がるのに要する時間だとすると、その成長速度を見積ることができる。 $v(\Delta T) \cdot \tau_v(\Delta T) \sim$ ドメインサイズとして、図3b)での値を見積ると $v(\Delta T) \sim 18 \mu\text{m}/\text{sec}$ となるが、これが実際、成長速度そのものかどうかは

現在のところ定かではない。又、 ΔT を系統的に変えた実験を行うと

$\tau_v(\Delta T) \sim \Delta T^{\beta_2}$ ($\beta_2 = -0.62$)
 が得られやはり発散的に振舞っていることが分った。

このような意外な結果は従来の核生成-成長のモデルの常識を破るように思え、興味ある結果である。今後、試料を変えるなどして詳細な研究を続行する予定である。

最後に Mg_3In の試料作成にあたって東北大学の岩崎博氏、渡辺洋右氏、大阪大学的那須三郎氏から貴重な御教示をうけましたのでここに感謝の意を表します。

(参考文献)

- 1) T. Hashimoto, K. Nishihara and Y. Takeuchi: J. Phys. Soc. Jpn. 45(1978)1127
- 2) Y. Noda, S. Nishihara and Y. Yamada: J. Phys. Soc. Jpn. 53(1984)4241
- 3) S. Katano, M. Iizumi, H. R. Child and R. M. Nicklow: JAERI-H レポート. 85-112(1985)55
- 4) Y. Yamada: 文部省科学研究費補助金一般研究(A)研究報告書 (1981)
- 5) Y. Noda, I. Naiki and M. Kajitani: 日本結晶学会誌. 25(1983)222
- 6) H. Avrami: J. Chem. Phys. 7(1939)1103, ibid. 8(1940)212, ibid. 9(1941)177

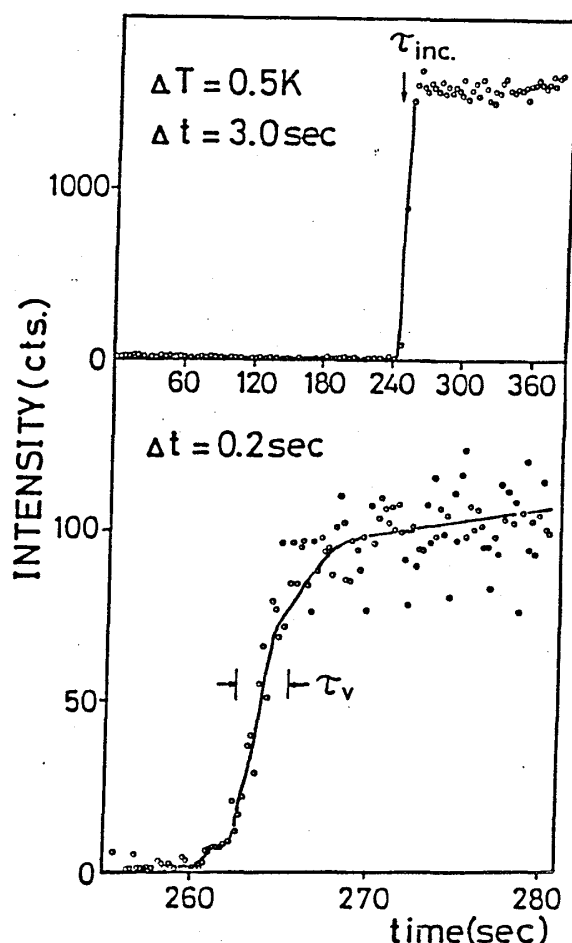


図3. (110)Bragg反射強度の時間発展