

- \subsection{核生成の活性化エネルギー}

▼ \paragraph{背景}

- ▼ 拡散の活性化エネルギーと違って、核生成の活性化エネルギーは原理自身が大変難しい。ここでは、熱統計力学と組み合わせて、固々反応の析出過程で算出した例を紹介する。

古典的核生成論は、多くの教科書に出てくるとおり、1次の相転移において新相の胚(embr-yo)が核として成長する前段階では系のエネルギーは正となり、それを超えるための活性化過程(activation process)があるとする。エンブリオを半径 $r$ の球体として、そのエネルギーを表現する式、

$$\Delta F = -\frac{4}{3}\pi r^3 \epsilon(V) + 4\pi r^2 \sigma(S)$$

\nonumber \\

$$= -\epsilon(n) n + n^{\frac{2}{3}} \sigma(n)$$

\label{Eq:Nucleation}

において、 $r$ が小さいと $r^2$ を含む表面エネルギー $\sigma$ による右辺第二項が、 $r^3$ を含む体積エネルギー $\epsilon$ による第一項を優越し、図\ref{Fig:Nucleation-1}の左パネルに示すように、成長初期には $\Delta F$ が上昇し、エネルギーに山が現れるとされている。半径 $r$ に代わってクラスターサイズ $n$ でとっても同じような式となる。この核生成の自由エネルギーを、金属系材料において一般的な析出過程を対象にして、求めようというのが本節での取り扱いである\cite{Nishitani07}。析出処理は状態図からは図\ref{Fig:Nucleation-1}の右パネルに示すようなものである。高温の焼き入れ温度(quenching temp.;  $T_{\text{q}}$ )の単相領域に保持された試料を、低温に焼き入れた後、時効温度(annealing temp.;  $T_{\text{a}}$ )の2相領域で保持することに相当する。これによって溶質(solute)が過飽和(super saturation)となり、固溶限(solubility limit)からの比によって析出の駆動力(driving force)が働く。

- \begin{figure}[htbp]\begin{center}\includegraphics[width=5in]{./nishitani/Figure/Nucleation-1.jpg}\caption{核生成にともなう自由エネルギー変化のクラスター半径依存性。固体の析出現象の状態図による解説。}\label{Fig:Nucleation-1}\end{center}\end{figure}

- ▼ 析出の核生成の始状態と終状態として図\ref{Fig:Nucleation-2}のようなモデルを考える。析出の初期では、高温の均質固溶体での原子の配置はランダムな状態であり、孤立・分散した溶質原子が溶媒原子中にばらばらに浮いている状態であり、正則溶体あるいはBragg-Williams近似が妥当である。一方、終状態はサイズ $n$ のクラスターを1個作った状態である。すべての溶質原子はこのように反応し、それ以外に残る場合を考えなくてよい。このような系がいくつも存在する集団の平均を取ることが、カノニカルアンサンブルの自由エネルギーを考えることに相当する。この2つの状態のエンタルピー、エントロピー変化を別々に計算することによって、核生成に伴う系の平衡自由エネルギー変化を求めることが出来る。

- \begin{figure}[htbp]\begin{center}\includegraphics[width=5in]{./nishitani/Figure/Nucleation-2.jpg}\caption{析出核の自由エネルギー変化の始状態と終状態を示すモデル。}\label{Fig:Nucleation-2}\end{center}\end{figure}