

# 一方向凝固の濃度分布

京都大学・工・材料工学 西谷滋人\*

平成 15 年 12 月 11 日

## 1 成長の濃度場

凝固機構をもう一度整理すると、溶湯がモールドから核生成、成長する過程と見ることができ、気固反応や固体からの析出とおなじ過程と捉えることができる。しかし、気固反応と比べて、成長過程はその様相が大いに違う。これは熱移動、物質移動、生成熱がからんで、固液界面が移動する、複雑な移動界面問題 (moving boundary problem) だからである。極めて最近、このような複雑な問題を数学的に解く枠組みが Phase Field 法として盛んに研究されている。ここでは熱移動 (含む生成熱) を無視して、物質移動だけを取り上げた単純なモデルを考える。考える対象は、平滑な界面を持った单相の一方向凝固である。これは実際にマイクロ、マクロの偏析や単結晶作成の機構などの工業的プロセスを考える際に重要な視点を提供してくれる。

## 目次

1 成長の濃度場	1
2 平衡凝固 (equilibrium solidification)	2
3 液相の濃度が一様な場合 (Scheil の式)	3
4 液相に界面拡散層が存在する場合	4
4.1 溶質の分配の定性的な記述	4
4.2 溶質分配の数学的取り扱い	5
4.2.1 定常状態	5
4.2.2 初期遷移状態	6
4.2.3 終期遷移状態	7
4.3 有効分配係数	7
5 単結晶作成と融帯精製	7

---

\*e-mail: nishitani@mtl.kyoto-u.ac.jp

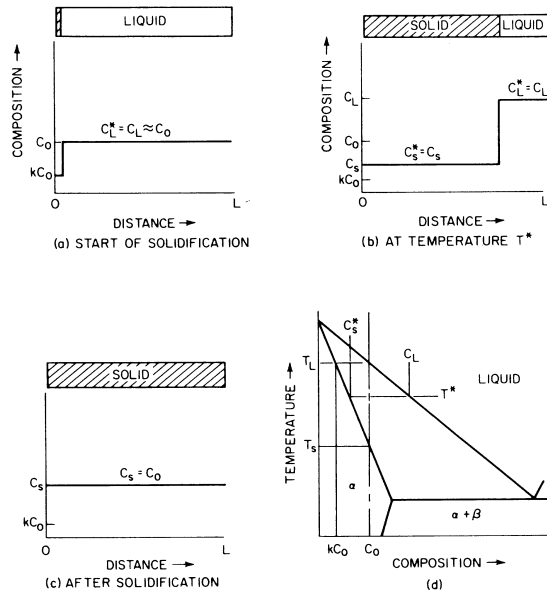


図 1: 平衡凝固での凝固とともに濃度プロファイルの変化. [Flemings, p.33]

## 2 平衡凝固 (equilibrium solidification)

ほとんどすべての金属製品は合金状態で利用される。また、どれほど純度の高い金属でもわずかに不純物を含んでいる。したがって、図 1 に示すような状態図から分かるように、固液相がそれぞれ違った溶質濃度を持つ。まず最初に理想的に凝固が平衡的に進むと考える。つまり液相、固相それぞれの拡散が十分に早く、図 1 のようにそれぞれの相で溶質濃度は一定と考える。

以後の記号では上付きの \* は固液界面での濃度を表す。固相の溶質濃度  $C_s^*$  と液相の溶質濃度  $C_l^*$  は**平衡分配係数 (equilibrium partitioning ratio  $k$ )** を用いて

$$k = \frac{C_s^*}{C_l^*} \quad (1)$$

がなりたつと仮定する。つまり、現実の状態図の固相線、液相線は緩やかに曲がっているが、ここでは直線でその比が一定であると仮定している。溶湯の初期濃度が  $C_0$  とすると、最初に固まる固相の濃度は  $kC_0$  となる。凝固の進行とともに、固相から掃き出された溶質によって液相の濃度が上昇する。

液相と固相のそれぞれの分量を  $f_l, f_s$  とすると  $f_s + f_l = 1$  であり、

$$C_s f_s + C_l f_l = C_0 \quad (2)$$

である。これは単純な equilibrium lever rule である。このように平衡凝固と言えども、凝固中は溶質の再配分が起こっている。凝固の前後では濃度は均質である。<sup>1</sup>

<sup>1</sup>溶液濃度の変化を示しておく。濃度と固相率・液相率の関係を全微分すると

$$d(C_s f_s) + d(C_l f_l) = 0 \quad (3)$$

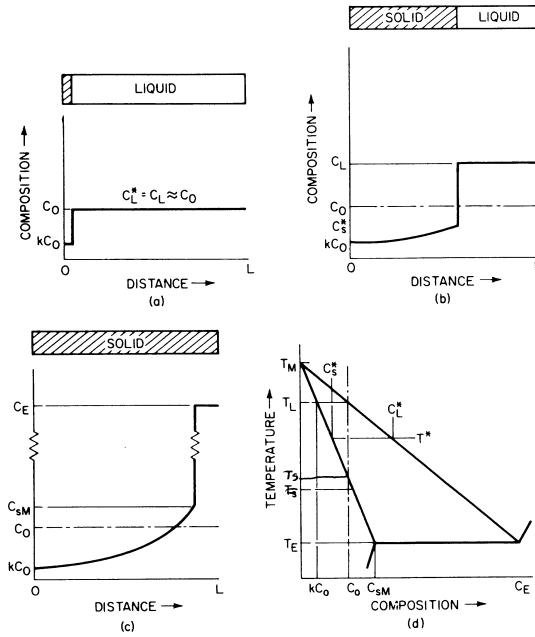


図 2: 液相の濃度が一樣で、固相の拡散が無い場合の凝固にともなう濃度プロファイルの変化 [Flemings, p.35].

### 3 液相の濃度が一樣な場合 (Scheil の式)

液相の濃度が一樣で、固相の拡散が無い場合を仮定する (図 2 参照).

このようなモデルでの物質収支は単純で、固相から掃き出されていく溶質の量 (濃度 × 固相率の変化) と液相の溶質の増加量 (液相率 × 濃度変化) で

$$(C_1 - C_s^*)df_s = (1 - f_s)dC_1 \quad (6)$$

である. 平衡分配係数を使って,  $f_s = 0$  で  $C_s^* = kC_0$  を代入すると,  $C_s^*$  の固相率依存性は

$$C_s^* = kC_0(1 - f_s)^{(k-1)} \quad (7)$$

あるいは, 残液の濃度依存で示すと

$$C_1 = C_0 f_1^{(k-1)} \quad (8)$$

となる. この式は何度も再発見されており, nonequilibrium lever rule あるいは Scheil equation と呼ばれる.

である.  $C_s = kC_1$ ,  $dC_s = kdC_1$ ,  $f_1 = 1 - f_s$ ,  $df_1 = -df_s$  が成り立つ.  $p = 1 - k$  としておいて, 上式を積分すると

$$\int_{C_0}^{C_1} \frac{dC_1}{pC_1} = \int_0^{f_s} \frac{df_s}{1 - pf_s} \quad (4)$$

積分値を入れると

$$\frac{C_1}{C_0} = \frac{1}{1 - pf_s} \quad (5)$$

が得られる.

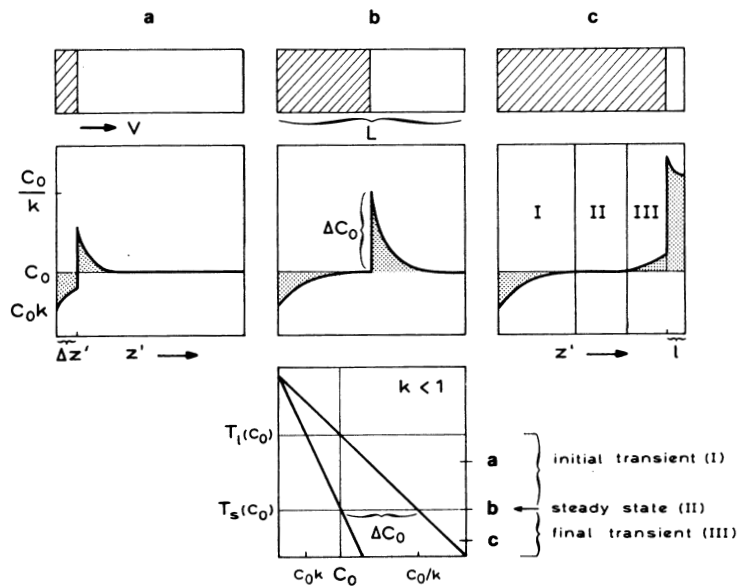


図 3: 液相に界面拡散層が存在する場合の凝固にともなう濃度プロファイルの変化 [KurzFisher, p.119].

## 4 液相に界面拡散層が存在する場合

### 4.1 溶質の分配の定性的な記述

現実的な凝固は図 3 に示したように固液界面前方に濃度勾配を持った拡散層が存在すると考えられる。このような状態での凝固は三つの領域に分けて理解できる。

- 領域 I(初期遷移状態):初期濃度  $C_0$  の溶湯の温度が下がり、液相線にぶつかったところで局所平衡条件 (local equilibrium) を満足するときには、まず平衡分配係数  $k$  をかけた濃度  $kC_0$  の固相が晶出する。液相側には固相から掃き出された溶質が溜まり、濃度が  $C_0$  より高い領域をつくる。
- 領域 II(定常状態):このような初期状態は徐々に定常状態へと遷移していく。定常過程では図 3.b に示したように液相側の濃度は  $C_0/k$  であり、固相が  $C_0$  となっている。
- 領域 III(終期遷移状態):残液が少なくなってくると、液相の濃度はどんどん上がり、それにつれて固相の濃度も上昇して、凝固が完了する。

図 4 は、凝固にともなう濃度プロファイルと状態図の固相線・液相線との対応を示している。状態図が横を向いているのですこし見慣れないが、初期遷移状態や定常状態で、固液界面での固・液相がとるべき濃度が直観的に理解できる。

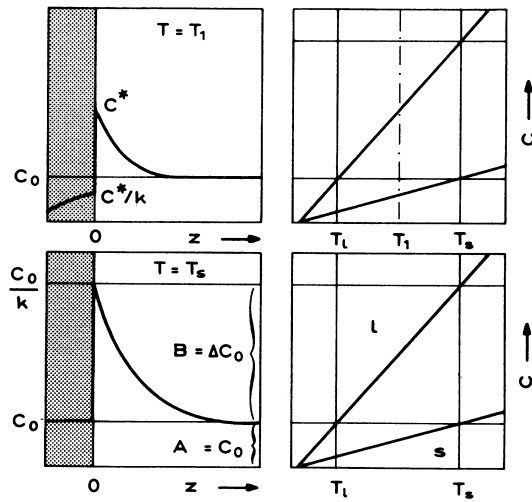


図 4: 凝固の進行にともない変化する固液界面の濃度と状態図の関係 [KurzFisher, p.51].

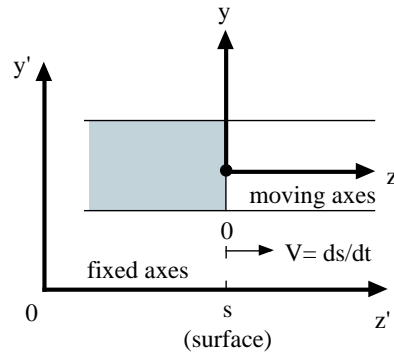


図 5: 移動界面を基準とする座標系への変換.

## 4.2 溶質分配の数学的取り扱い

それぞれの場合についてより定量的な扱いを見ていく.

### 4.2.1 定常状態

定常状態での固液界面近傍の濃度分布を先ず考える.

#### 移動界面問題への拡散方程式の変形:

固定座標の一次元  $z$  の拡散の方程式は一般に

$$\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} \tag{9}$$

である. ここで, 液相側の拡散速度  $D$  とする. この方程式を移動界面を基準座標とする軸  $z$  に変換する. 凝固界面の進行速度が  $V$  とすると, 座標の変換は

$$z = z' - Vt \tag{10}$$

となる。濃度  $C$  は  $w$  と  $t$  の関数であるが、 $z(t)$  と  $t$  の関数になるように変換しなければならない。全微分の chain rule

$$\frac{dC}{dt} = \frac{\partial C}{\partial z} \frac{dz}{dt} + \frac{\partial C}{\partial t} \quad (11)$$

と、 $\partial z/\partial t = -V$  を用いると、拡散方程式は

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = -V \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} \quad (12)$$

となる。定常状態では、時間微分の項が消えるので

$$\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{V}{D} \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (13)$$

となる。

#### 固液界面前方の濃度プロファイル：

この微分方程式の一般解は

$$C_1(z) = A + B \exp\left(-\frac{V}{D}z\right) \quad (14)$$

である。定常状態では界面から遠く離れた場所では  $C(z) = C_0$  なので  $A = C_0$ 。次に固液界面での溶質の出入りを考える。固相から掃き出される溶質と、固液界面から拡散で逃げていく溶質がバランスしている。液相側の溶質濃度を  $C_1^*$  とすると、

$$C_1^*(1-k)V = -D \left. \frac{\partial C_1}{\partial z} \right|_{z=0} \quad (15)$$

14 式で  $z = 0$  を入れると

$$\begin{aligned} C_1^* &= C_0 + B \\ \left. \frac{\partial C_1}{\partial z} \right|_{z=0} &= -\frac{VB}{D} \end{aligned} \quad (16)$$

が得られる。これを 15 式に代入して解くと

$$B = C_0 \frac{1-k}{k} = \Delta C_0 \quad (17)$$

が得られる。したがって、固液界面前方の濃度プロファイルは

$$C_1(z) = C_0 \left\{ 1 + \left( \frac{1}{k} - 1 \right) \exp\left(-\frac{V}{D}z\right) \right\} \quad (18)$$

で記述できる。

#### 4.2.2 初期遷移状態

実際の熱の拡散はそれほど単純では無いが<sup>3</sup>、凝固界面の進行速度  $V$  で、液相側の拡散速度  $D$  のような状態が一気に達成されると仮定する。定常状態の導き方と同様にして (see [KurzFisher, p.275] を参照)

$$C_1^* = \frac{C_0}{k} \left\{ 1 - (1-k) \exp\left(-\frac{kzV}{D}\right) \right\} \quad (19)$$

あるいは

$$\frac{C_s}{C_0} = \left\{ 1 - (1-k) \exp\left(-\frac{kzV}{D}\right) \right\} \quad (20)$$

が得られる。

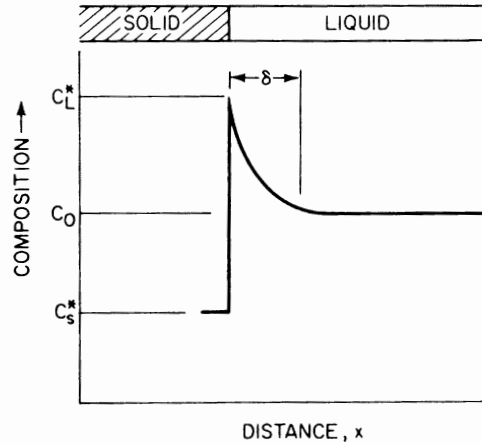


図 6: 溶湯に対流がある場合の濃度プロファイル [Flemings, p.41].

#### 4.2.3 終期遷移状態

終期遷移状態には前に挙げた、液相での拡散が完全な場合のモデルが適用できる。なぜなら、残液の量が少なくなり液相での濃度勾配が全く無いモデル (図 1 参照) に近い状態が達成されていると考えられるからである。これら二つは、固相での濃度勾配にしたがった拡散が起こるか起こらないかの違いがあるが、統一的に導く式も提案されている ([KurzFisher, p.124] を参照)。

### 4.3 有効分配係数

通常の凝固では溶湯には対流が発生し、界面拡散層は薄くなっている。この層の厚さを  $\delta$  とし、固液界面前方の濃度プロファイルを求める。境界条件は図 6 に示したように、 $z = 0$  で  $C_1 = C_1^*$ 、 $z = \delta$  で  $C_1 = C_0$  である。この解は

$$\frac{C_1^* - C_s^*}{C_0 - C_s^*} = \exp(V\delta/D) \quad (21)$$

次に、晶出する固相濃度  $C_s^*$  とバルク液相濃度 (ここでは  $C_0$ ) との比を導入すると便利である。これを**有効分配係数 (effective partitioning ratio  $k'$ )** という。上式に代入すると

$$k' = \frac{k}{k + (1 - k) \exp(-V\delta/D)} \quad (22)$$

が求まる。ここで  $k$  は平衡分配係数。この係数を用いると実際の溶質濃度の分配は形式上 Scheil equation の  $k$  を  $k'$  に置き換えただけで表される。

## 5 単結晶作成と融帯精製

工業界、実験室で実際に使われている手法を概説しておく。

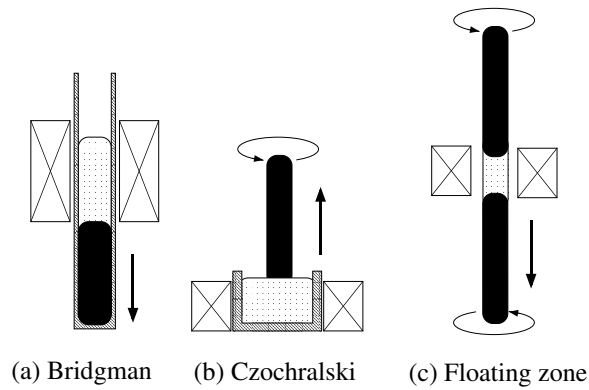


図 7: 種々の単結晶作成法.

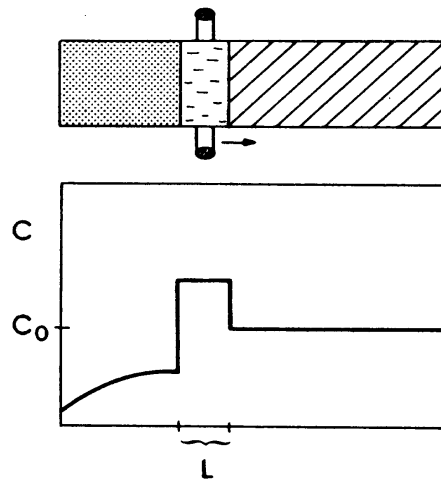


図 8: 融帯精製法の装置構成と濃度プロファイル [KurzFisher, p.132].

- 単結晶作成法

ブリッジマン (Bridgman) 法, チョコラルスキー (Czochralski) 法, 帯溶融 (zone melting) 法などがある. それぞれの装置構成を図 7 に示した. 液相に界面拡散層が存在する場合は詳説したように溶質のコントロールが鍵となる.

- 帯溶融法

帯溶融 (zone melting) 法を使うと, 図 8 に示したような, 濃度プロファイルを取り, 固液相の平衡濃度差によって母材の純度を上げることが可能となる. これを帯精製法あるいは融体精製法 (Zone refining) という. 帯の幅を  $l$  として Scheil equation を導いたときと同じ論理を使うと

$$\frac{C_s^*}{C_0} = 1 - (1 - k) \exp(-kz/l) \quad (23)$$

が得られている. これは Pfann [Pfann] によって導かれた. 帯溶融は一度だけ施すと濃度を均質化することも可能であり, これは zone leveling と呼ばれている. いくども施し



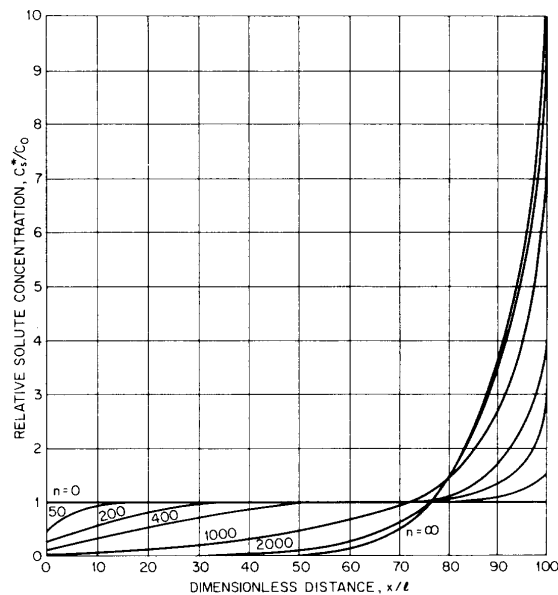


図 9:  $k=0.9524$  で  $n$  回帯溶解を施した場合の規格化した固相濃度  $C_s^*/C_0$  と距離  $x/l$  の計算結果 [Flemings, p.48].

たときの濃度変化を図 9 に示した.

- 分別結晶作用 (fractional crystallization)

以上の金属・半導体の取り扱いと全く同じだが、酸化物などの分野では分別結晶作用と呼ばれる場合がある。その定義は、「任意の組成物の融解もしくは結晶化に際して、生じた液相または固相が何らかの理由で反応系外に出されると、その程度に応じて平衡系で得られたものとは異なる結果がもたらされる。これを分別結晶作用と呼ぶ。」複雑な状態図で、最大分別された場合、すなわち固相と液相との再反応が完全に抑止されている条件での相の晶出過程の模式図を図 10 に示した。特徴としては平衡凝固  $C^0 \rightarrow S^1 + S^2$  とは違った相  $S^3$  が晶出する事である。(鋳物の世界ではよく出会うらしい。)

## 参考文献

[Flemings] Merton C. Flemings, *Solidification Processing*, McGraw-Hill, 1974, New York.

[KurzFisher] W. Kurz and D. J. Fisher, *Fundamentals of Solidification*, Trans Tech Publications, 1984, Switzerland.

[Pfann] W.G.Pfann, Trans. AIME, **194** (1952), 747.

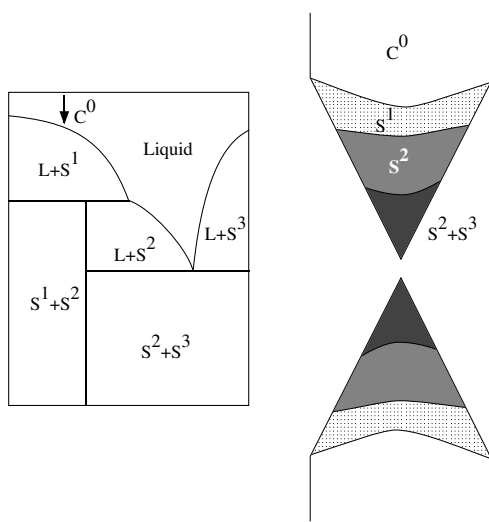


図 10: 模式的に示した複雑な状態図とその場合の最大分別晶出相の様子.