

界面の不安定性，共晶成長

京都大学・工・材料工学 西谷滋人*

平成 15 年 12 月 22 日

1 Introduction

前節で無視した温度勾配の影響について本章で取り上げる．ここでキーとなる考え方は組成的過冷却 (constitutional undercooling) である．これによって，固液界面の不安定性が生じ，セル成長，デンドライト成長が観測される．また，共晶凝固では今までの取り扱いとは違った局所域での溶質の分配が起こっている．その様子と組織形態の違いをまとめて講述する．

目次

1 Introduction	1
2 組成的過冷却	1
3 凝固条件と組織	4
4 共晶凝固	5
A 界面の不安定性 (セル構造の発達)	7
B デンドライト成長	10
C Gibbs 自由エネルギーのサイズ効果 (Gibbs-Thomson 効果)	11
D 球状に成長する場合の拡散方程式	12

2 組成的過冷却

図 1 は濃度，温度勾配と固液界面の形状との対応を示した模式図である．純金属の場合 ($C_0 = 0$) は濃度場を考える必要はなく，温度場だけを考える．ここで温度勾配 $G > 0$ (図 1.a) では，固液界面に凸部ができると融点よりも高くなるため，この凸部は自然に消滅し平坦な界面となる．一方，液相全体が過冷した状態から核生成が起こった場合 (図 1.b) には，固相は融点近傍まで潜熱によって上昇するため，周りとの温度勾配は $G < 0$ となる．この場合は一度出来た凸部はどんどん液相側に進んでいき，界面の凹凸はさらに成長していく．合金の場

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

合 ($C > 0$) には, $G < 0$ では純金属と同じ状況であるが, $G > 0$ (図 1.c) では濃度勾配との大きさによって界面の安定性が違ってくる.

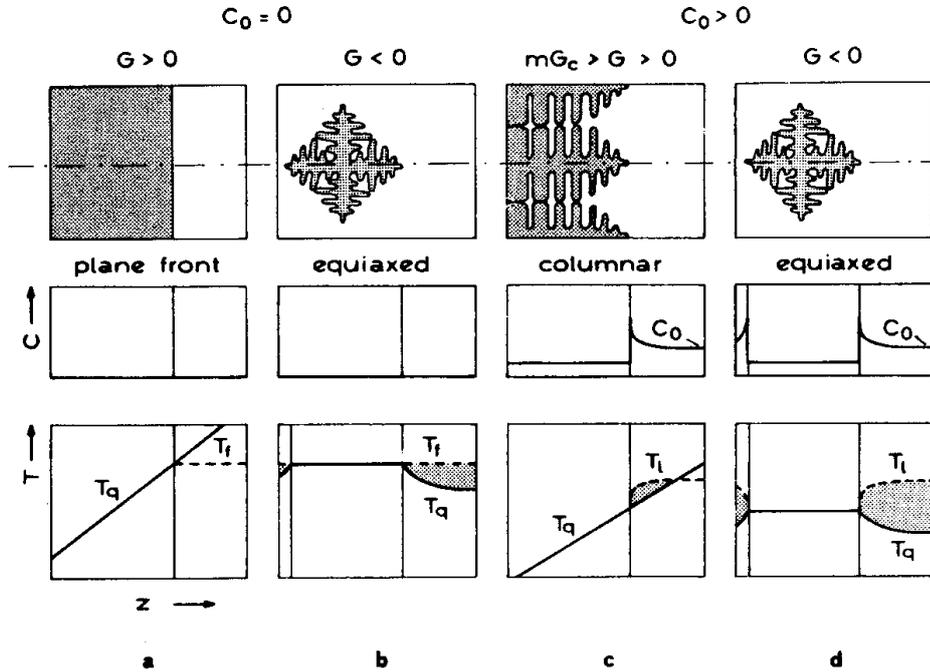


図 1: 固液界面の形状と濃度場, 温度場の様子 [KurzFisher, p.71].

図 2 は $C_0 > 0, G > 0$ の界面近傍の濃度場, 温度場をより詳しく示している. ここでは前章で議論したように, 凝固過程でもっとも広く観測される「固液界面近傍で溶質濃化層が存在する定常凝固の場合」をモデルにしている. 前章図 4 で示した横を向いた状態図を縦に回転して示している. この液相濃度での液相温度を順次プロットすると左下のような温度プロファイルとなる. 実際の固液界面での温度プロファイルが破線であるとすると, 斜線をつけた領域では実際の温度がその液相温度よりも低くなっており, 固相安定領域に入ってしまったことになる. このような状態を組成的過冷却が起こっているという. このような状況では図 3.b に示したように界面はもはや不安定となり, 固相が突出して成長してくる.

このような組成的過冷却が起こる条件を次に求めておこう. もう一度状態図にもどる (図 4, それぞれの記号の定義は自明). 液相線 T_l の勾配 dT_l/dC を液相勾配 m と定義しておく. 「固液界面近傍で溶質濃化層が存在する定常凝固の場合」の濃度プロファイルは

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

である. 固液界面での濃度勾配 G_c による温度勾配は $m \times G_c$ で求まる. したがって, 実際の系の温度勾配 G による平滑界面が不安定になる条件は

$$G < mG_c = m \left. \frac{\partial C_l}{\partial z} \right|_{z=0} = -\frac{m(1/k - 1)C_0}{D/V} = -\frac{m\Delta C_0}{D/V} \quad (2)$$

あるいは

$$\frac{G}{V} = \frac{\Delta T_0}{D} \quad (3)$$

である. もし温度勾配と成長速度の比 G/V が, $\Delta T_0/D$ よりも小さければ不安定界面となる.

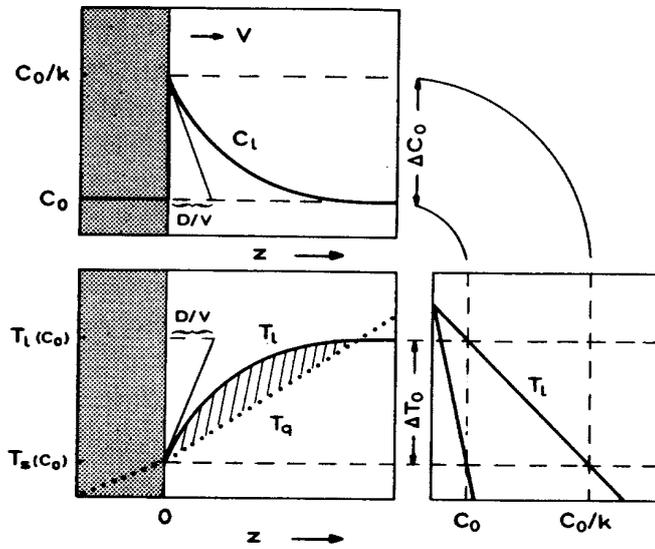


図 2: 組成的過冷却の模式図. 右下: 状態図, 左上: 組成場, 左下: 温度場 [KurzFisher, p.51].

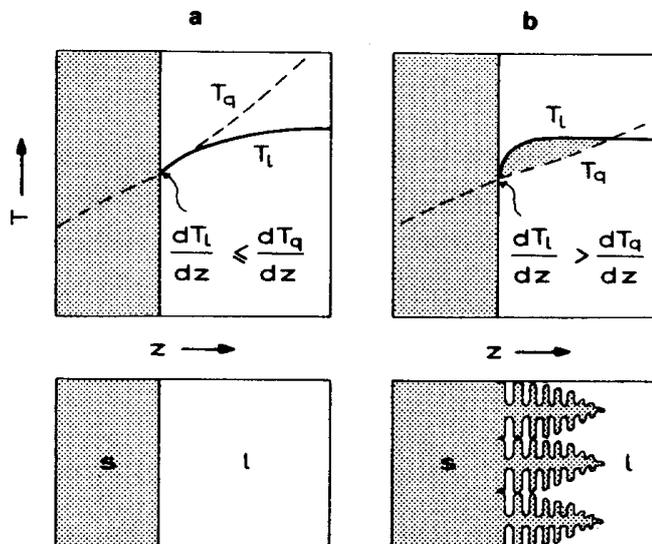


図 3: 組成的過冷却が起こっている場合 (a) と起こっていない場合 (b) [KurzFisher, p.52].

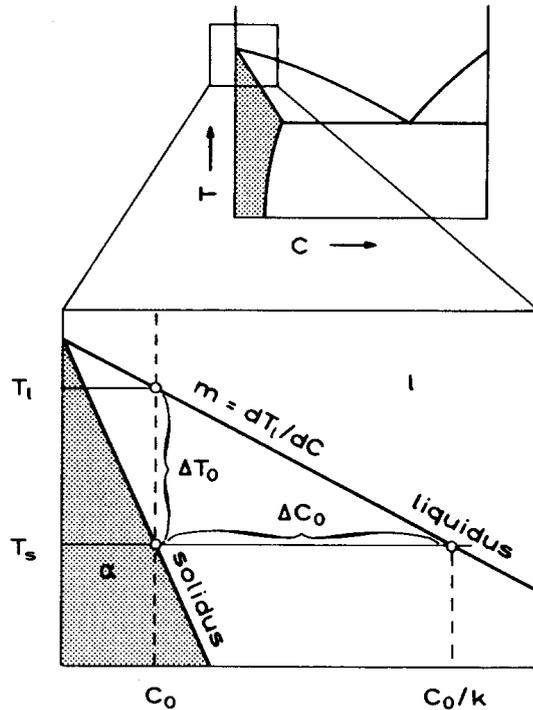


図 4: モデル状態図と文中で使用する組成, 温度の記号 [KurzFisher, p.15].

3 凝固条件と組織

組成的過冷却というモデルで, デンドライト組織が成長する原因が直観的に理解できよう. 凝固速度を上げるとデンドライトの間隔が細くなることが経験的に知られている. これも大きな温度勾配によって界面近傍で組成的過冷却が大きくなり, 界面の不安定性が増すためと直観的には理解できる. しかし, より現実的なモデルから簡単には導けない. 現実の界面形状の変化を取り入れた, より厳密なモデルは Appendix A, B にまとめた. 現在は, 視覚化が容易なフェーズフィールド法による研究が盛んになされている.

図 5 は単相の凝固条件と得られる組織との対応を示している. 一方向凝固の場合には冷却速度 \dot{T} は

$$\dot{T} = -GV \quad (4)$$

である. 成長速度 V , 温度勾配 G , 凝固速度 \dot{T} のコントロールによって, 単結晶, セル組織 (oriented cellular), 柱状デンドライト (Columnar dendrites), 等軸デンドライト (Equiaxed dendrites) が得られ, さらに粒径の大きなものから細かいものまで得ることが出来る.

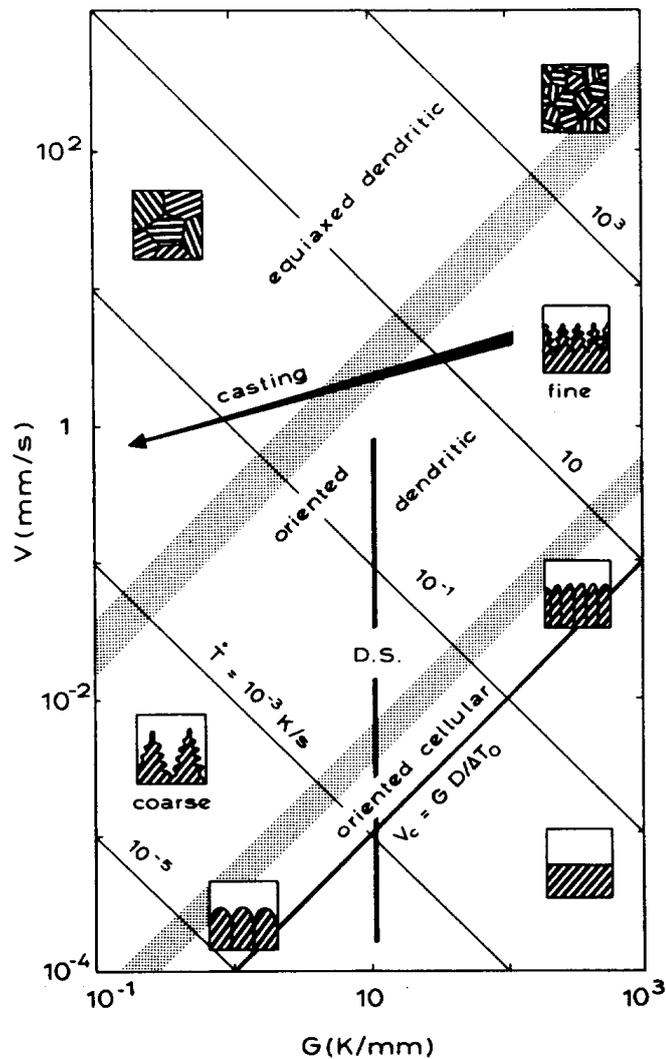


図 5: 単相の凝固条件と組織の対応 [KurzFisher, p.88]. 記号は本文を参照.

4 共晶凝固

共晶凝固を考える場合でも、今までみてきた単相凝固の知識がそのまま使える。図 6 には共晶凝固での組織形態の変化の様子を示した。特徴は、

1. どちらの相の体積率も同じ程度の場合には、組織はラメラ組織となり、一方の体積率が低い場合にはロッド状の組織となる。
2. どちらの相もエントロピー変化が小さい場合には、組織は non-faceted/non-faceted(regular と称す)である。低体積率の相の凝固のエントロピー変化が大きいとき、共晶組織は non-faceted/faceted(irregular と称す)となる。
3. 二相間の界面エネルギーに強い異方性がある場合には、体積率が低くともラメラ組織が現れる。

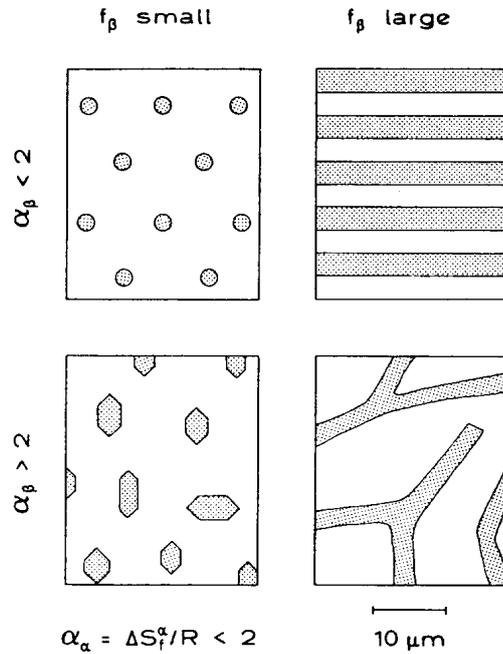


図 6: 共晶凝固での組織形態の変化. f_β は β 相の体積率, α_β は気体定数 R で規格化した融解のエントロピー変化を表す [KurzFisher, p.94].

典型的な共晶組織であるラメラ (lamellar) 組織では, 図 7 に示したような濃度の変化がみられる. α 相と β 相とで晶出組成が違い, その濃度場の振る舞いは逆転している. ラメラ組織では隣り合う α 相と β 相とで溶質がやり取りされ, 図 8 に示したような溶質の拡散が起こっている.

ラメラ間隔 λ と凝固速度 V との間には

$$\lambda^2 V = \text{const.} \quad (5)$$

という関係がある. この導出を示しておこう.

図 8 のようなモデルを考える. これから $\Delta C = C_l^\alpha - C_l^\beta$, 拡散距離は $\lambda/2$. ある相からもう一つの相への拡散する量は

$$J_t = -\frac{2D\Delta C}{\lambda} \quad (6)$$

である. 固液界面から排出される量は

$$J_r = V(C_l^* - C_s^*) \quad (7)$$

である. 定常状態では $J_r = J_t$ より

$$\frac{\Delta C}{(C_l^* - C_s^*)} = \frac{\lambda V}{2D} \quad (8)$$

である. これはデンドライト先端の関係と同等で, 左辺は過飽和度, 右辺は共晶凝固でのペクレ数である. 図 9 から分かる通り濃度差 ΔC は状態図から過冷度を定めることが出来, $\Delta C \propto \Delta T_c$ であるので,

$$\Delta T_c = K_c \lambda V \quad (9)$$

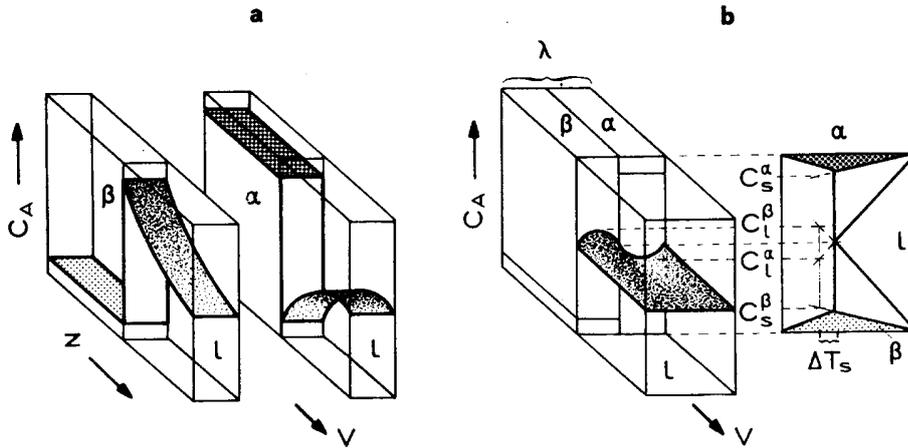


図 7: 共晶凝固での濃度場 [KurzFisher, p.97].

である (K_c は定数).

一方, ラメラ間隔が狭まるとラメラの先端ではサイズ効果による過冷が起こる. これは Appendix C にあるとおり, Gibbs-Thomson 効果により

$$\Delta T_r = \Gamma K \quad (10)$$

となる. 曲率 K はラメラ間隔の逆数に比例するので

$$\Delta T_r = K' / \lambda \quad (11)$$

ここで, K' は定数. 過冷のトータルは

$$\Delta T = \Delta T_c + \Delta T_r = K_c \lambda V + \frac{K_r}{\lambda} \quad (12)$$

となる. このラメラ間隔 λ にたいする過冷度 ΔT の様子を図 9.b に示してある. 凝固界面が成長しているときには, もっとも過冷度が少ないラメラ間隔が自然に選ばれ得る (この辺りは再考察が必要). 極値は

$$\frac{d(\Delta T)}{d\lambda} = K_c V - \frac{K_r}{\lambda^2} = 0 \quad (13)$$

より

$$\lambda^2 V = \frac{K_r}{K_c} = \text{const.} \quad (14)$$

が成立する.

A 界面の不安定性 (セル構造の発達)

界面エネルギーを取り入れた Perturbation analyses (波状解析) をみておこう. 固液界面の形状が perturb (揺動) している場合に, その形状が単純な正弦関数で表されたとする. その場合, 界面の位置は

$$z = \epsilon \sin(\omega y) \quad (15)$$

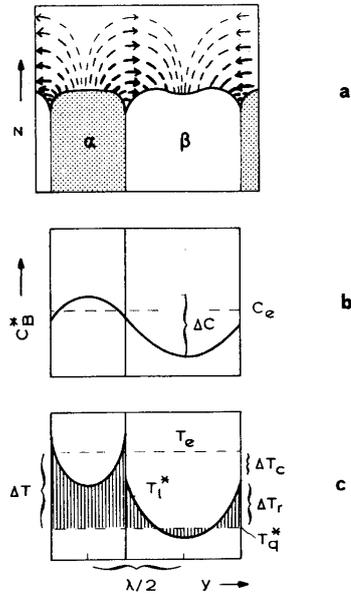


図 8: 共晶凝固での濃度場と温度場 [KurzFisher, p.100].

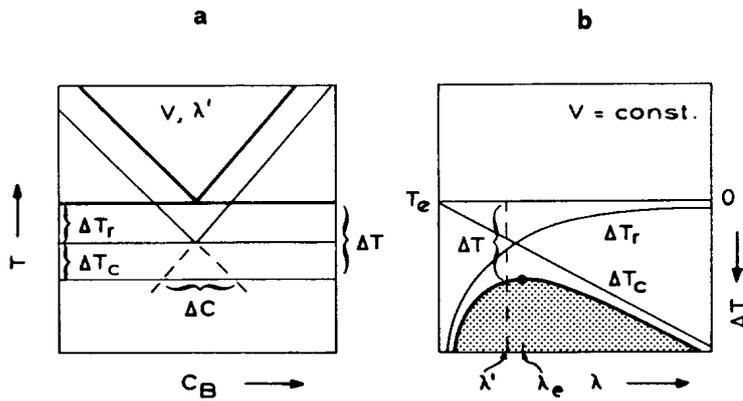


図 9: 共晶凝固での過冷度と状態図の関係 [KurzFisher, p.102].

ここで、 ϵ は振幅の大きさ、 $\omega (= 2\pi/\lambda)$ は波数である。このようなモデルでの界面揺動が成長するか、平滑界面に戻るかの臨界条件を求める。

局所平衡が成り立つ場合の界面の温度 T^* は、界面の濃度と界面の曲率の効果が加わって、

$$T^* = T_f + mC_l^* - \Gamma K^* \quad (16)$$

となる。ここで Γ は界面エネルギーから導かれる Gibbs-Thomson 係数、 K^* は界面の曲率である (Appendix C 参照)。界面の突先 (Tip, t) とくぼみ (depression, d) の温度差を求めると

$$T_t - T_d = m(C_t - C_d) - \Gamma(K_t - K_d) \quad (17)$$

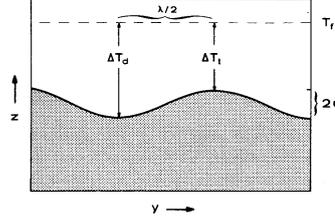


図 10: Perturbation analyses(波状解析) で考えている固液界面の形状 [KurzFisher, p.55].

である。それぞれでの曲率は (15) 式から、

$$K_t = -K_d = \frac{4\pi^2\epsilon}{\lambda^2} \quad (18)$$

である。揺動による勾配の変化が小さいと仮定すると

$$T_t - T_d = 2\epsilon G \quad (19)$$

$$C_t - C_d = 2\epsilon G_c \quad (20)$$

である。18~20 式を 17 式に代入すると

$$\lambda_i = 2\pi\sqrt{\frac{\Gamma}{\Omega}} \quad (21)$$

が求まる。ここで Ω は組成的過冷却の条件で

$$\Omega = mG_c - G \quad (22)$$

組成から得られる液相の勾配 mG_c と熱流の勾配 G との差である。 λ_i は臨界の波長を表し、ここでは濃度拡散と温度拡散の場が一致している。

この界面の成長速度 u は

$$u = V + \dot{\epsilon} \quad (23)$$

で求まる。 V が定常速度、 $\dot{\epsilon}$ が界面の揺動によって成長する速度である。 $\dot{\epsilon}$ は

$$\begin{aligned} \frac{\dot{\epsilon}}{\epsilon} &= \left(\frac{V}{mG_c}\right) \left(b - \frac{V}{D}\right) (-\omega^2\Gamma - G + mG_c) \\ b &= \frac{V}{2D} + \sqrt{\left(\frac{V}{2D}\right)^2 + \omega^2} \end{aligned} \quad (24)$$

と導かれている (導出は give up)。この関数の振る舞いを図 11 に示した。揺動による成長速度の波長依存性が記されている。先程求めた臨界波長 λ_i よりも短い波長域では成長速度は負となり、乱れは自然に消滅する。一方、 λ_i 以上では、乱れは残り、界面は不安定となる。特にもっとも成長速度の速い波長が界面全体で優勢となり、界面全体を覆うことが期待される。この波長の選択の原因は溶質の拡散速度が律速している。凝固条件によってはすべての波長域で成長速度を負に取ることが可能で、その場合は界面は平滑なまま安定である。

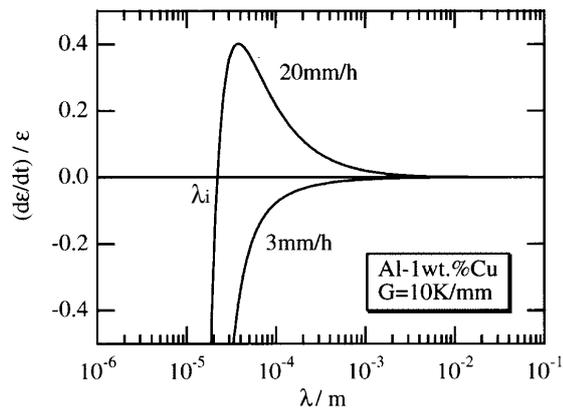


図 11: Al-Cu 合金の物性値を用いて求めた揺動の成長速度 ($\dot{\epsilon}/\epsilon$) と波長 λ の関係 (大阪大学 安田氏による).

B デンドライト成長

デンドライト成長の簡単なモデルとして、半径 R の棒状に成長し、その先端が半球状であると考える (図 12.a). すると棒の断面積 $A = \pi R^2$ と半球の表面積 $A_h = 2\pi R^2$ で与えられる. 成長する棒から掃き出される溶質 J_1 と表面から拡散していく溶質 J_2 は

$$J_1 = AV(C_l^* - C_s^*) \quad (25)$$

$$J_2 = -DA_h \left. \frac{dC_l}{dr} \right|_{r=R} \quad (26)$$

が定常状態ではつり合っている. すると

$$VC_l^*(1-k) = -2D \left. \frac{dC_l}{dr} \right|_{r=R} \quad (27)$$

が得られる. 先端の半球での濃度勾配は球形の拡散方程式から (Appendix D を参照)

$$\left. \frac{dC_l}{dr} \right|_{r=R} = -\frac{C_l^* - C_0}{R} \quad (28)$$

である. すると

$$\frac{VR}{2D} = \frac{C_l^* - C_0}{C_l^*(1-k)} \quad (29)$$

となる. もっと単純に書くと

$$P_c = \Omega \quad (30)$$

となる. ここで $P_c = VR/2D$ は溶質ペクレ (Peclet) 数と呼ばれ, 界面での溶質境界層の厚さに対する系の代表次元の比である. Ω は溶質の過飽和度を意味している.

デンドライト先端の成長速度と先端半径の過飽和度依存性をとると図 13 のようになる. 先程求めた解は diffusion limit と書かれた線である. 過飽和度が一定だと, VR は一定である. つまり, 半径の小さなデンドライトは速く成長し, 半径の大きなデンドライトの成長速度は遅い. デンドライトの半径には最小値 R_0 があり, これは核生成の臨界半径である. したがって, 成長速度 V には最大値が存在する.

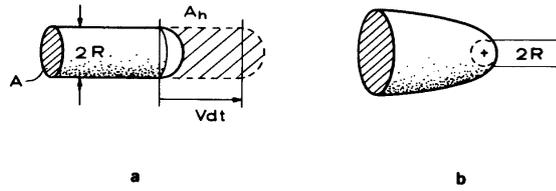


図 12: デンドライトのモデル [KurzFisher, p.241].

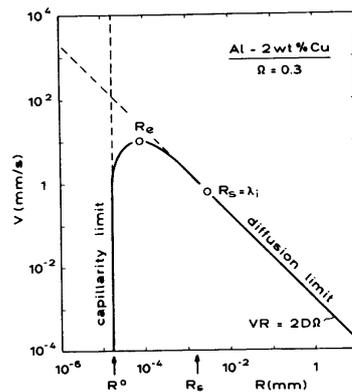


図 13: デンドライト成長における半径と成長速度の関係 [KurzFisher, p.75].

これより凝固速度 V をコントロールすると半径 R が制御できることが分かる。半径はデンドライトの間隔 λ_1 に比例するので、これからデンドライト間隔は、凝固速度に反比例することが期待される（より厳密な取り扱いからは、この関係からずれることが判明している）。

C Gibbs 自由エネルギーのサイズ効果 (Gibbs-Thomson 効果)

液体中の固体の Gibbs 自由エネルギーはそのサイズに反比例する。これは半径 r の曲面による内部圧力の上昇に伴って、粒の自由エンタルピーが上昇するためである。

$$\Delta G_r = v_m \Delta P \quad (31)$$

ここで v_m はモル体積、 ΔP は界面エネルギー σ と曲率 K を用いて

$$\Delta P = \sigma K \quad (32)$$

で与えられる。過冷 ΔT に伴う固液自由エネルギーの差 ΔG は

$$\Delta G = \Delta S \Delta T \quad (33)$$

で与えられることを思い出して、代入すると

$$v_m \sigma K = \Delta S \Delta T \quad (34)$$

$$T_f - T_f^r = \Delta T_r = \Gamma K \quad (35)$$

ここで Γ を Gibbs-Thomson 係数という。

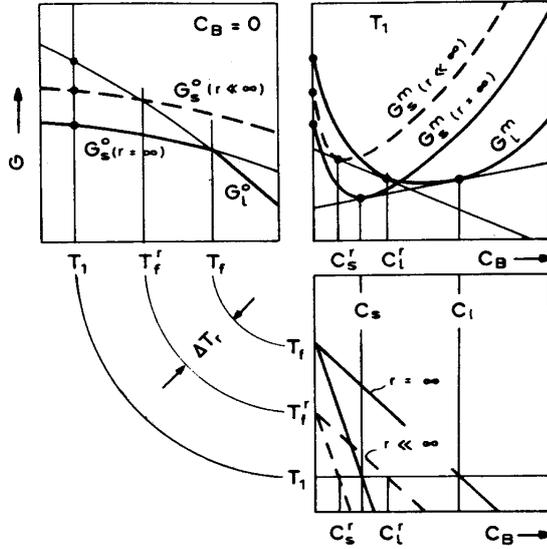


図 14: Gibbs 自由エネルギーのサイズ効果 [KurzFisher, p.203].

一般の 3 次元の場合の曲率 K は体積変化に対する表面積の変化

$$K = \frac{dA}{dV} \quad (36)$$

で定義される。半径 r の球形の粒の場合には、

$$A = 4\pi r^2 \rightarrow dA = 8\pi r dr \quad (37)$$

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 \rightarrow dV = 4\pi r^2 dr \quad (38)$$

より

$$K = \frac{2}{r} \quad (39)$$

である。したがって凝固点の低下量は

$$\Delta T_r = \frac{2\Gamma}{r} \quad (40)$$

である。曲率半径が負の場合、つまり固体中に液滴が浮いている場合には加熱が起こることがこれから分かる。

D 球状に成長する場合の拡散方程式

球座標で拡散方程式を書くと

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (41)$$

ここで r が半径. 定常状態では

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) = 0 \quad (42)$$

この一般解は

$$C = A + \frac{B}{r} \quad (43)$$

境界条件は

$$C = C_0 \quad \text{where } r = \infty \quad (44)$$

$$C = C^* \quad \text{where } r = R \quad (45)$$

$$(46)$$

これより

$$C = C_0 + \frac{R}{r} (C^* - C_0) \quad (47)$$

となる. 濃度勾配は

$$\frac{dC}{dr} = -\frac{R}{r^2} (C^* - C_0) \quad (48)$$

であり, 界面 $r = R$ では

$$\left. \frac{dC}{dr} \right|_{r=R} = -\frac{C^* - C_0}{R} \quad (49)$$

が得られる.

参考文献

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