

# 核生成と界面

京都大学・工・材料工学 西谷滋人\*

平成 15 年 12 月 11 日

## 概要

凝固現象は熱伝導度や溶質分配などのバルクの物性によってその主要な点の多くは理解できる。しかし、現象をより深く理解し新たな展開をおこなっていくうえでは、原子レベルから見ておく必要がある。前半の気-固反応の講義と重複するところはあるが、今一度、凝固現象に関連するミクロな知識を最初にまとめておく。

## 目次

1 核生成と界面	1
1.1 液体状態	1
1.2 自由エネルギー	2
1.3 融解のエントロピー変化	3
1.4 均質核生成	3
1.5 不均質核生成	5
1.6 固液界面形状 (Jackson model)	6
1.7 優先成長方位	6
A 不均質核生成の濡れ角の影響	7

## 1 核生成と界面

### 1.1 液体状態

物質の三体の中で、固体と気体という比較的理解しやすい状態の間にある液体状態をいかに理解するかは難しい問題であり、現在でも理論的、実験的研究は続けられている [Ziman].  
いくつかの共通する特徴

- 高い流動性 (fluidity), 低い粘性 (viscosity)
- 一般に体積は固体より大きい (Free volume)(表 1 参照)
- 無秩序構造 (random structure)

---

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

表 1: 凝固収縮量

Metal	Shrinkage [%]
Fe	4.0
Al	6.6
Cu	4.9
Mg	4.2

[Flemings, Appendix B].

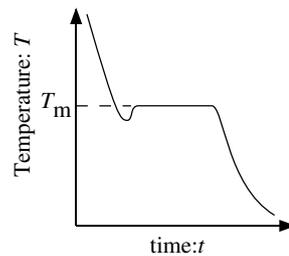


図 1: 冷却曲線の模式図

- 配位数は 12 程度 (短範囲規則度 (short range order) がある)

がある。これらの事実から液体状態は、隣接する原子とは次々と結合を変えながら、ゆるく結合していることがうかがえる。もっとも単純な液体モデルは剛体球による **ランダム稠密充填 (random close-packed)** で、**Bernal モデル**と呼ばれている。これはパチンコ玉を風船のなかに詰めたような状態と考えればよい。粘性を除いたこのような特徴は液体金属に特有のものではなく、固体のガラス状態でも見られる。

## 1.2 自由エネルギー

系の自由エネルギーから凝固現象を見ておこう。系を冷やしていくと図 1 で描いたような冷却曲線が得られる。ここで  $T_m$  で記したところが熱平衡的な **融点 (melting temperature:  $T_m$ )** であっても、一般的には固相が生成するには **過冷却 (super cooling or under cooling)** を必要とする。また、固体が生成すると **融解熱 (heat of fusion, あるいは潜熱 latent heat:  $H_m$ )** が放出され温度が上昇し、凝固が進行中はほぼ  $T_m$  を保持した後、全系の凝固が終了すると再び温度を下げしていく。

系の自由エネルギーは模式的には図 2 のように描ける。高温では、液相の自由エネルギー  $G_L$  曲線が固相の自由エネルギー  $G_S$  曲線よりも低く、液相が安定であることを示している。温度の低下とともにこの 2 本の曲線は融点あるいは凝固点  $T_m$  で交差し、 $\Delta G = 0$  となる。それ以下の温度では固相が安定であり、 $\Delta G = G_S - G_L$  は負になる。

後の議論で使う、過冷にともなう自由エネルギーの変化は、以下のように見積もることができる。

$$\Delta G = G_S - G_L = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

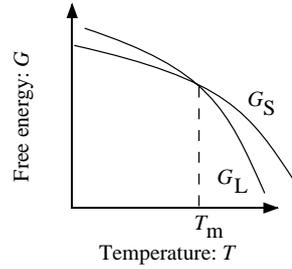


図 2: 自由エネルギーの模式図

ここで  $\Delta H$  はエンタルピー変化,  $\Delta S$  はエントロピー変化,  $T$  は温度を表す. 潜熱  $H_m = H_L - H_S = -\Delta H$  の定義とは符号が逆になっていることに注意して,  $T = T_m$  で  $\Delta G = 0$  よりエントロピー変化は

$$\Delta S = -\frac{H_m}{T_m} \quad (2)$$

である. 温度が下がっても  $\Delta S, H_m$  が一定と仮定すると

$$\Delta G = -H_m + T \frac{H_m}{T_m} = -\frac{H_m \Delta T}{T_m} \quad (3)$$

が得られる.

### 1.3 融解のエントロピー変化

融解のエントロピー変化は  $\Delta S_f \simeq 2n \text{ cal/K/mol} \simeq 8.4n \text{ J/K/mol}$  で与えられるという **リチャーズの法則 (Richards' rule)** がある. ここで  $n$  は 1 分子を構成する原子数で, 例えば NaCl では  $n = 2$  である. この経験則はあまりあっていないが, 目安としては使い, 金属では若干大きな値 ( $9 \sim 11 \text{ J/K/n-mol}$ ) でほぼ一定, イオン性の化合物ではそれよりやや大きく ( $\simeq 14 \text{ J/K/n-mol}$ ), 半導体ではさらに大きな値 ( $\simeq 30 \text{ J/K/n-mol}$ ) を取る. 不一致の原因は固相と液相の原子配列・電子構造の変化が結合性によって大きく異なるためである.

### 1.4 均質核生成

液体状態からなんの基底もないところで固体ができる現象を **均質核生成 (homogeneous nucleation)** と呼ぶ. 核生成は表面エネルギー  $\sigma$  の自由エネルギーへの寄与が大きいことから大きな駆動力 (driving force) を必要とする.

半径に依存する自由エネルギー変化を見積もる. 半径  $r$  の粒の自由エネルギーは

$$\Delta G = \Delta G_v \frac{4\pi r^3}{3} + 4\pi r^2 \sigma \quad (4)$$

自由エネルギーは図 3 に示したように, 越えなければならないエネルギー障壁をもつ. **臨界半径 (critical radius)  $r^*$**  は  $dG/dr = 0$  より

$$r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v} = \frac{2\sigma T_m}{H_m \Delta T} \quad (5)$$

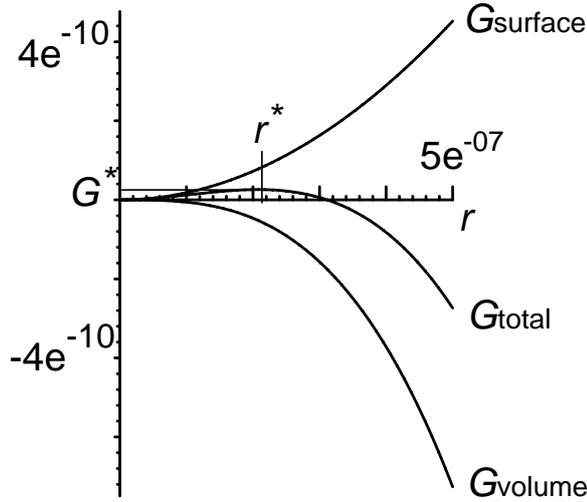


図 3: 球状核の生成と自由エネルギー変化

となる。ここで最後の式への変形には (3) 式を用いた。このときの**エネルギー障壁 (energy barrier or activation barrier  $G^*$ )** は

$$G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{\Delta G_v^2} = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3 T_m^2}{(H_m \Delta T)^2} \quad (6)$$

である。

Cu の場合に具体的にどのような値になるかを見ておく。Cu の融点は 1356 K、表面エネルギーは  $1.44 \times 10^2 \text{ erg/cm}^2$ 、融解潜熱は  $1.88 \times 10^{10} \text{ erg/cm}^3$  である。図 3 は過冷度が 100K とした場合の核半径と自由エネルギーの関係である。

曲率が負、つまり液相側に曲率中心がある場合は加熱 (over heating) が可能となる。通常では融解は表面から起こるため、加熱は観測されない。

核生成頻度  $I$  はこの臨界核の平衡分布とそこへさらに一個の原子が加わる確率  $Z$  から求めることができる。すると

$$I = N_n^* Z \quad (7)$$

$N_n^*$  は核の平衡分布で

$$N_n^* \propto \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (8)$$

である。また、液体から核のなかへ原子が入る活性化エネルギーを  $\Delta G_d$  とすると

$$I \propto \exp\left(-\frac{(\Delta G^* + \Delta G_d)}{kT}\right) \quad (9)$$

となる。定性的には核生成頻度関数は  $\exp(-1/T\Delta T^2)$  と  $\exp(-1/T)$  とで変化する関数の積となっている。ここから考えられる **TTT 図 (Time-Temperature-Transformation diagram)** は図 4 のようであり、急冷によって液体構造を凍結することが可能であることを示唆している。純物質では観測されていないが、合金系によっては急冷凝固によって液体状の結晶構造を有する非晶質 (amorphous) 金属が得られることが知られている。

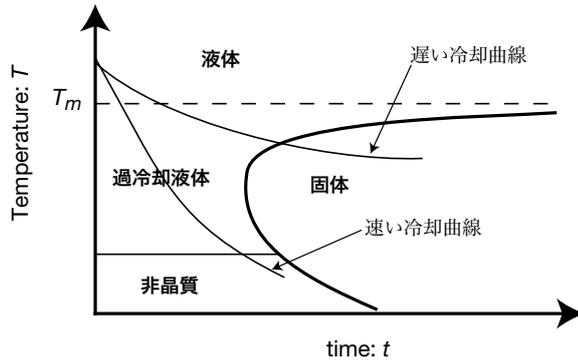


図 4: 液体-固体変態での模式的な TTT 図

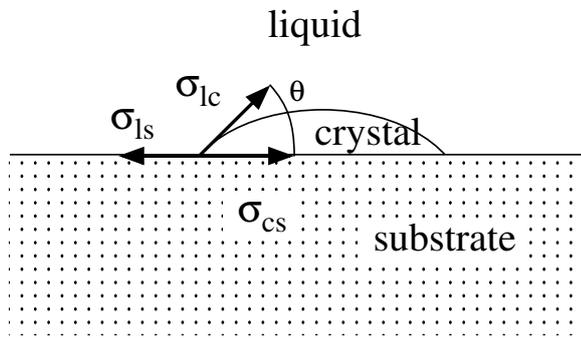


図 5: 不均質核生成の場合の界面エネルギーと接触角の関係

### 1.5 不均質核生成

現実の凝固過程においては均質核生成の起こる可能性はほとんどない。例えば、るつぼの壁面や溶湯中の不純物粒子などから核生成を起こす。これを**不均質核生成 (inhomogeneous nucleation)**という。この様子を見ておく。

ここで重要となるのが表面張力である。図5は下地 (substrate:s) の上に固体の核 (crystal:c), 溶湯 (liquid:l) があるとする。それぞれの界面エネルギーを添え字にして表示している。接触角 (contact angle) $\theta$  とすると、このエネルギーはバランス条件

$$\sigma_{ls} = \sigma_{cs} + \cos \theta \sigma_{lc} \tag{10}$$

をみます。体積と表面積の自由エネルギーへの寄与は、均質核生成の場合に加えて

$$\Delta G_{hetero} = \Delta G_{homo} f(\theta) = (\Delta G_v 4\pi r^3 / 3 + 4\pi r^2 \sigma_{lc}) \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \tag{11}$$

となる (Appendix 参照)。

この関数は  $\theta$  が小さいとき、つまり結晶と下地がよく濡れ (wet) しているときには非常に小さな値をとる。臨界半径は変わらないが、臨界エネルギーは非常に小さくなり、核生成が容易になる。

鑄鉄 (凝固温度を下げるために Si を加えた鉄-炭素合金) において整った結晶核を作る目的でフェロシリコン、カルシウムシリコン等を添加する接種 (inoculation) はメカニズムが違うので注意せよ。

## 1.6 固液界面形状 (Jackson model)

熱平衡的に、結晶とその融液との界面はどのような形状になるのか。フラットな界面を smooth surface あるいは facet とよび、荒れた界面を rough surface あるいは non-facet とよぶ。成長界面がどちらをとるかは Jackson が示した単純なモデルから理解できる。

彼は界面を一層のレイヤーとして考え、レイヤーへの原子の配置を議論している。したがって、原子のエネルギーは横方向の隣接する原子間の相互作用だけを考える。\$N\$ 個の界面サイトに \$N\_A\$ 個の固相原子がばらまかれていると、界面のエンタルピー増加は隣に原子がないためにその分だけエネルギーが上昇していると考ええる。one layer の隣接原子数を \$Z\_S\$ とすると、隣接サイトに固化した原子が来る確率は

$$\left(\frac{N - N_A}{N}\right) Z_S \quad (12)$$

固体のボンド総数は、固化した原子数が \$N\_A\$、ボンドあたりの結合エネルギー \$\epsilon\$ をかけて、

$$\Delta H = N_A \left(1 - \frac{N_A}{N}\right) Z_S \epsilon \quad (13)$$

となる。エントロピーの変化は \$N\$ 個のサイトに \$N\_A\$ 個の原子を配置するエントロピーであるから、場合の数は

$$W = \frac{N!}{N_A!(N - N_A)!} \quad (14)$$

である。ボルツマンの関係 \$S = k\_B \ln W\$ にスターリング近似 (Stirling's approximation) \$\ln N! = N \ln N - N\$、充填率 \$\gamma = N\_A/N\$ を使えば

$$\Delta S = -k_B N \{(1 - \gamma) \ln(1 - \gamma) + \gamma \ln \gamma\} \quad (15)$$

となる。原子の結合数 \$Z\_c\$ と一原子当たりの潜熱 \$L\_0\$ との関係を

$$L_0 = Z_c \epsilon \quad (16)$$

と仮定すると、界面の自由エネルギーは

$$\frac{\Delta G}{N k_B T_m} = \alpha \gamma (1 - \gamma) + \{(1 - \gamma) \ln(1 - \gamma) + \gamma \ln \gamma\} \quad (17)$$

$$\alpha = \frac{L_0}{k_B T_m} \frac{Z_s}{Z_c} \quad (18)$$

となる。規格化した自由エネルギーを占有率に対して、種々の \$\alpha\$ でプロットすると図 6 となる。これから \$\alpha\$ 値が 2 より小さいときには荒れた界面となり、大きいときにはフラットな界面となることが読み取れる。

## 1.7 優先成長方位

実際の界面成長を考えるとときには運動論的な効果を取り入れなければならない。たとえば、前半の気相成長のテキストの図 3-7 あたりに記述のある界面成長速度の違いから、速い成長速度の面に囲まれた方向が成長容易方向となる。このあたりの言葉の定義は難しく、古いテキスト [Chalmers] 等には混乱が見られるので注意せよ。一般的な金属のそれぞれの結晶系の優先成長方向を表 2 に記しておく。

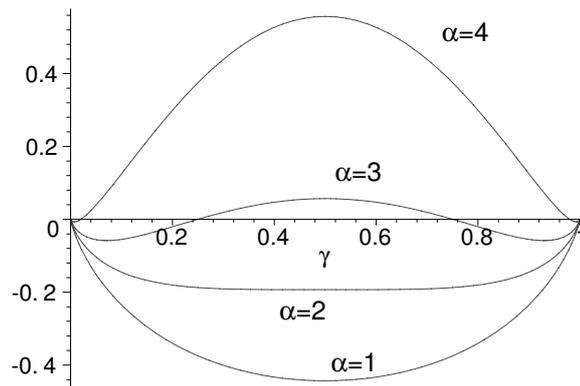


図 6: 格子点の充填率による界面の自由エネルギー変化

表 2: 針状晶の成長方向

System	Orientation
fcc	$\langle 100 \rangle$
bcc	$\langle 100 \rangle$
hcp	$\langle 10\bar{1}0 \rangle$
bct	$\langle 110 \rangle$
diamond	$\langle 112 \rangle$

## 参考文献

- [KurzFisher] W. Kurz and D. J. Fisher, *Fundamentals of Solidification*, Trans Tech Publications, 1984, Switzerland.
- [Chalmers] Bruce Chalmers, *Principles of Solidification*, John Wiley & Sons, Inc., 1964, New York. 「金属の凝固」 岡本平, 鈴木章共訳, 丸善株式会社, 1971.
- [Flemings] Merton C. Flemings, *Solidification Processing*, McGraw-Hill, 1974, New York.
- [Ziman] J. M. Ziman, *Models of disorder*, Cambridge University Press, 1979. 「ザイマン 乱れの物理学」 米澤富美子, 渡部三雄共訳, 丸善株式会社, 1982.

## A 不均質核生成の濡れ角の影響

$A$  をそれぞれの面積とすると

$$\Delta G_{\text{interface}} = A_{lc}\sigma_{lc} + A_{cs}\sigma_{cs} - A_{cs}\sigma_{ls} \quad (19)$$

$$\Delta G_{\text{interface}} = A_{lc}\sigma_{lc} + \pi R^2(\sigma_{cs} - \sigma_{ls}) \quad (20)$$

ここで  $R = r \sin \theta$ .

$$\sigma_{lc} = \sigma_{cs} + \sigma_{ls} \cos \theta \quad (21)$$

を使えば,

$$\Delta G_{\text{interface}} = A_{lc}\sigma_{lc} - \pi R^2 \cos \theta \sigma_{ls} \quad (22)$$

となる。結晶の全エネルギーは

$$\Delta G_{\text{interface}} = \Delta G_{\text{volume}} + \Delta G_{\text{interface}} = v_c \Delta G_v + (A_{1c} - \pi R^2 \cos \theta) \sigma_{1s} \quad (23)$$

ここで結晶の体積  $v_c$  は円積分を使って、

$$v_c = \frac{\pi r^3 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)}{3} \quad (24)$$

と求まる。球面の部分面積は

$$A_{1c} = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta) \quad (25)$$

であるから、最終的に

$$\Delta G_{\text{hetero}} = \Delta G_{\text{homo}} f(\theta) = (\Delta G_v 4\pi r^3 / 3 + 4\pi r^2 \sigma_{1c}) \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \quad (26)$$

となる。ここで

$$f(\theta) = \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (27)$$

である。