

結晶成長の物理 IV

—溶液からの結晶成長—

齋藤 幸夫*

4.1 はじめに

これまで、一成分だけからなる系を対象として、融液からの結晶成長を考えてきました。けれど、結晶成分を溶かした溶液から純粋物質が結晶成長したり、多成分からなる合金が結晶成長するという溶液成長も重要な結晶成長の方法です。このときには溶液中と結晶中では成分の濃度比が異なるため、結晶界面で濃度に跳びがあります。このため溶液成長では濃度の変化が重要となります。

4.2 合金の化学ポテンシャル

まず、二成分の混ざった系の熱力学について、復習しておきましょう。A分子とB分子が混ざった系の巨視的状态を指定する状態量は、温度 T 、圧力 P の他に、各成分の分子数 N_A 、 N_B があります。これらが少し変わったとき、全系のギブス自由エネルギーの変化は

$dG(T, P, N_A, N_B) = -SdT + VdP + \mu_A dN_A + \mu_B dN_B$ (4.1)
と書かれます。すると、A、B成分の一分子あたりの化学ポテンシャルは

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G}{\partial N_A} \right)_{T, P}, \quad \mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial N_B} \right)_{T, P} \quad (4.2)$$

になります。

ところで、ギブス自由エネルギーは全粒子数(または全モル数)に比例する示量性の量であり、分子数がすべて λ 倍されるとギブス自由エネルギーも λ 倍されるという性質がありますので、

$\lambda G(T, P, N_A, N_B) = G(T, P, \lambda N_A, \lambda N_B)$ (4.3)
という関係が成り立ちます。左辺を λ で微分すれば $G(T, P,$

$N_A, N_B)$ ですが、右辺を λ で微分してから、 $\lambda=1$ と置くと

$$\begin{aligned} & \frac{\partial G(T, P, \lambda N_A, \lambda N_B)}{\partial \lambda N_A} \frac{\partial \lambda N_A}{\partial \lambda} \bigg|_{\lambda=1} \\ & + \frac{\partial G(T, P, \lambda N_A, \lambda N_B)}{\partial \lambda N_B} \frac{\partial \lambda N_B}{\partial \lambda} \bigg|_{\lambda=1} = \mu_A N_A + \mu_B N_B \end{aligned} \quad (4.4)$$

となります。したがって、

$$G(T, P, N_A, N_B) = N_A \mu_A + N_B \mu_B \quad (4.5)$$

が成り立ち、ギブス自由エネルギーは一つ一つの分子の化学ポテンシャルの総和ということになります。

式(4.5)の G を全微分して、その結果と式(4.1)とを比較すると

$$SdT - VdP + N_A d\mu_A(T, P, C) + N_B d\mu_B(T, P, C) = 0 \quad (4.6)$$

というギブス-デュエムの関係式が得られます。ここで、化学ポテンシャル μ_A, μ_B は示強性の量ですので、温度 T 、圧力 P と片方の成分、例えばB成分の濃度 $C = N_B / (N_A + N_B)$ だけの関数のはずだということを用いました。

このA、B二成分系で一粒子当たりの平均のギブス自由エネルギーは式(4.5)より、

$$g = \frac{G}{N_A + N_B} = (1 - C)\mu_A(T, P, C) + C\mu_B(T, P, C) \quad (4.7)$$

のように濃度 C の関数となります。それは例えば図4.1(a)の様になります。ここで、等温等圧($dT = dP = 0$)で濃度を変化させることを考えます。ギブス-デュエムの関係式(4.6)からは

$$(1 - C) \frac{\partial \mu_A(T, P, C)}{\partial C} + C \frac{\partial \mu_B(T, P, C)}{\partial C} = 0 \quad (4.8)$$

が成り立ちます。一方、式(4.7)を C で微分して、式(4.8)を用いると、

* 慶応義塾大学教授；理工学部(〒223-8522 横浜市港北区日吉 3-14-1)

Physics of Crystal Growth IV: Crystal Growth from the Solution; Yukio Saito (Department of Physics, Keio University, Yokohama)

Keywords: equilibrium phase diagram, phase coexistence, dilute solution, isothermal solidification, morphological instability, dendritic growth, surface tension

2009年10月26日受理

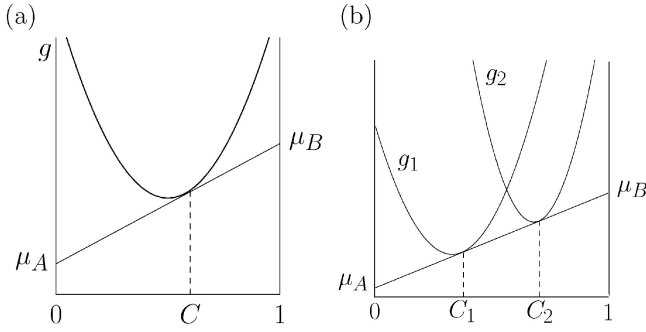


図4.1 (a) 一分子当たりの平均ギブス自由エネルギー g の濃度 C 依存性と各成分 A, B の化学ポテンシャル. (b) 二つの相に対する平均ギブス自由エネルギー g . 二相共存しているときは共通接線が引け、二相はそれぞれ濃度 C_1 と C_2 を持つ.

$$\frac{dg}{dC} = \mu_B - \mu_A \quad (4.9)$$

のように、 g の傾きが化学ポテンシャルの差になっていることが分かります。そこで式(4.7)と式(4.9)を組み合わせると、成分 A と成分 B の化学ポテンシャルはそれぞれ

$$\mu_A(C) = g(C) - C \frac{\partial g}{\partial C}, \quad \mu_B(C) = g(C) + (1-C) \frac{\partial g}{\partial C} \quad (4.10)$$

で決まることが分かります。これは g の濃度依存性を表す図から簡単な解釈ができます。例えば、 g が図4.1(a)の様に表されるとき、 $x=C$ での接線の方程式は

$$y = g(C) + \frac{dg(C)}{dC} (x - C) \quad (4.11)$$

となるので、 $x=0$ では $y=\mu_A(C)$ 、 $x=1$ では $y=\mu_B(C)$ となります。つまり、図4.1(a)に示すように、濃度 C での g の接線が $C=0$ と交わる点が A 成分の化学ポテンシャル $\mu_A(T, P, C)$ を与え、 $C=1$ と交わる点が B 成分の化学ポテンシャル $\mu_B(T, P, C)$ を与えます。

4.3 相平衡と熱平衡相図

次に、二成分 A, B の系が温度 T 、圧力 P の状態にあったとき、二つの相 1, 2 が共存しているとしましょう。例えば、溶液と合金結晶相の共存がその例です。成分 A の分子総数 N_A 個のうち N_A^1 個が相 1、残りが相 2 の状態にあり、成分 B についても同様に N_B 個のうち N_B^1 個が相 1 にあるとします。このときの全系のギブス自由エネルギーは

$$G(T, P, N_A, N_B) = G^1(T, P, N_A^1, N_B^1) + G^2(T, P, N_A - N_A^1, N_B - N_B^1) \quad (4.12)$$

です。ここで、温度や圧力は一定のまま、A 分子の dN_A 個と B 分子の dN_B 個が相 1 から 2 に変化したとき、全ギブス自由エネルギーはどれだけ変わるでしょう。式(4.1)に依れば

$$dG = dG^1 + dG^2 = \mu_A^1(-dN_A) + \mu_B^1(-dN_B) + \mu_A^2(dN_A)$$

$$+ \mu_B^2(dN_B) = (\mu_A^2 - \mu_A^1)dN_A + (\mu_B^2 - \mu_B^1)dN_B \quad (4.13)$$

で与えられます。そこで各成分の化学ポテンシャルが各相で異なれば、化学ポテンシャルの高い相から低い相へ分子の相変化が進行して全系のギブス自由エネルギーを下げるができます。最終的な熱平衡状態ではギブス自由エネルギーが最小となるはずですので、その状態では各成分の化学ポテンシャルは全ての相で等しくなります。これは化学的釣り合いを意味しています。

AB 二成分系で、相 1 の平均のギブス自由エネルギー g_1 と相 2 のもの g_2 が成分 B の濃度 C の関数として、図4.1(b)に示したようになっていとしましょう。このとき、共存する二相の濃度 C_1, C_2 を求める方法を考えましょう。共存するときには成分 A と B の二相の化学ポテンシャルは等しいはずなので、

$$\mu_A^1(C_1) = \mu_A^2(C_2), \quad \mu_B^1(C_1) = \mu_B^2(C_2) \quad (4.14)$$

のはずです。ところが前の節で、一つの相のある濃度での化学ポテンシャルは一分子当たりのギブス自由エネルギー g に接線を引いて $C=0$ と $C=1$ での切片に対応していることが分かりました。二相で化学ポテンシャルが等しいということは、この切片、つまりは接線そのものが重なるということになります。つまり、図4.1(b)に示されているように共通接線を持つことになります。

ギブスのもっと一般的に、成分が c 種類ある系では何個の相が共存することができるかを調べ、ギブスの相律という簡単な規則を導きました。一つの相の状態を表すのには c 個の濃度変数がありますが、全濃度を合計すれば和が 1 に決まっていますので、変えられるのは $c-1$ 成分の濃度です。そこで、 p 個の相があるとき、濃度変数としては $p(c-1)$ 個あります。また、全部の相が釣り合いにあれば、全ての相の温度 T と圧力 P が同じなので、結局この二つを加えた未知数は $p(c-1) + 2$ 個あります。一方、 p 種の相が共存しているということは、各成分 $i (i=1, \dots, c)$ 毎に全ての相 $\alpha (\alpha=1, \dots, p)$ での化学ポテンシャルが等しくなければなりません。

$$\begin{aligned} \mu_1^1(P, T, \{C_i\}^1) &= \mu_1^2(P, T, \{C_i\}^2) = \dots = \mu_1^p(P, T, \{C_i\}^p) \\ &\dots\dots\dots \\ \mu_c^1(P, T, \{C_i\}^1) &= \mu_c^2(P, T, \{C_i\}^2) = \dots = \mu_c^p(P, T, \{C_i\}^p) \end{aligned} \quad (4.15)$$

ここで $\{C_i\}^\alpha$ は α 相での $i=1, 2, \dots, c$ 成分の濃度分布を表しています。このような関係式(等号)は一つの成分に対し $(p-1)$ 個ありますので、全部で c 個の成分に対しては $c(p-1)$ 個あります。つまり、 $p(c-1) + 2$ 個の変数は $c(p-1)$ 個の制限を満たしながらしか変わることができないので、結局自由

$$f = p(c-1) + 2 - c(p-1) = c - p + 2 \quad (4.16)$$

個だけです。これがギブスの相律です。

たとえば二成分系($c=2$)での系の状態は、圧力と温度と片方の成分の化学ポテンシャルという三次元の空間で表されます。もし二相が共存している($p=2$)と、自由度は $f=2-2+2=2$ であり、二相共存領域は面となります。ここで、圧力

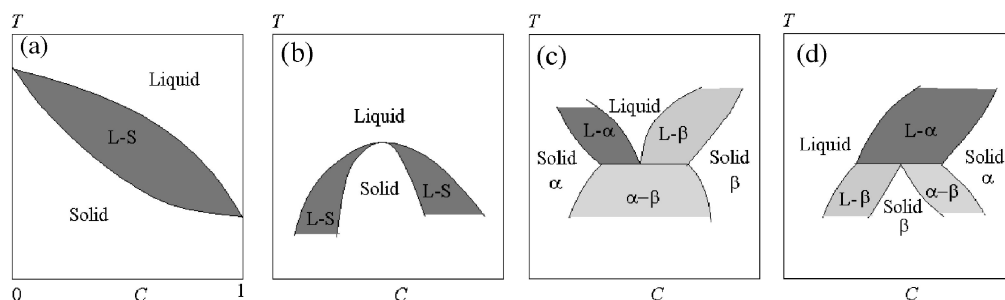


図4・2 T - C 相図中の固液二相共存領域(L-S)。(a) 純粋系と交わって終わる。(b) 一致溶解点を持つ。(c) 共晶点を持つ。(d) 包晶点を持つ。

一定の場合には、 P ＝一定の断面となりますので、二相共存領域は温度-化学ポテンシャル平面中の曲線となります。しかし、一つの成分の化学ポテンシャルより一つの成分の濃度 C を用いる方が実用的です。すると、圧力が一定のとき二相共存領域は T - C 空間のある領域を占めるようになります。

ここで、話を溶液からの結晶成長に戻して、二相としては高温の溶液と低温の結晶相を考えましょう。このとき、温度-濃度相図中の二相共存領域の消え方には、図4・2に示されるように、以下のような何通りかの可能性があります。

(a) 濃度 $C=0$ または濃度 $C=1$ の端で、純粋物質の相転移点に対応する点とぶつかって消える。(b) 二相の濃度が有限で等しくなると一相が消える。(c), (d) 別の二相共存領域とぶつかって消える。

図4・2(b)のような相図のとき、外側の相と内側の相とはつながっていないくて別物であり、性質の異なる二相の濃度がたまたま一致したと考えられます。一般にはこの点を等濃度点といいます。図4・2(b)で外側の相が液相、中の相が結晶という場合には、この濃度を持つ溶液を冷やすとその組成のままに結晶化できるので、この組成を一致溶解組成 (Congruent melt composition) といいます。

もっと一般的には、(b)の場合に相当して、二相共存領域が単純に狭くなって消えるという臨界点を持つことも可能です。しかし、臨界点というのは液相と気相のようにそこを迂回すると、一つの相から別の相に連続的に移り変われるという性質を持っています。しかし液相と結晶相の場合には対称性が違いますので、連続的に移り変わることができないので、臨界点を持つことはできません。

さて、図4・2(c), (d)では二つの二相共存領域がぶつかったときに、液相と二種類の結晶相 α , β の三相が共存しています。ここでは、ギブスの相律から $c=2$, $p=3$ なので $f=1$ となります。これは三相共存領域が、圧力と温度と化学ポテンシャルの空間内では、一つの自由度を持った曲線、三重線、となることを表します。圧力一定の T - μ 空間の断面では温度や化学ポテンシャルの値が決まった一点になります。温度 T -濃度 C の平面内ではある一つの温度で濃度が有限の広がりを持つ線分となります。ですから、図4・2(c), (d)のように、三相共存領域は濃度 C 軸に平行な線分で表されて

いるのです。また、4.1節で導入した平均自由エネルギー g を用いれば、三相の g 全てが共通接線を持つ温度で三相が共存し、接点の三つの濃度が共存濃度に対応することはすぐに理解できるでしょう。

図4・2(c)では、高温での溶液相が、低温で二つの結晶相 α と β に分かれています。三相が共存する温度を T_E と記すと、それは液相が存在可能な最低温度になっています。この液相濃度を C_E として、それを冷やすと T_E で二つの結晶相 α と β が両方出てくるので、この温度 T_E を共晶温度、濃度 C_E を共晶濃度、そして両者で決まる点を共晶点(または共融点, Eutectic point)といいます。

一方、図4・2(d)でも三重点の温度 T_P で二つの結晶相と融液が共存しています。しかし、濃度 C_P より薄い溶液の温度を下げていくと、最初は α 相の結晶しか晶出しません。 T_P よりさらに温度を下げると、この α 相の周りの溶液から β 相が α 相を包み込むように晶出します。そこで、この点 P を包晶点 (Peritectic point)、温度 T_P を包晶温度、濃度 C_P を包晶濃度といいます。

その他に、二種類の液相と一つの結晶相が共存するという三重点も可能で、それは偏晶点 (Monotectic point) と呼ばれます。

4・4 希薄合金の化学ポテンシャル

図4・2(a)のように、二相共存領域が濃度 $C=0$ で純粋物質の相転移点につながって消えているときに、その近くの希薄溶液の熱平衡状態について少し詳しく調べましょう。希薄溶液では、一つの成分の分子数が多くて溶媒と呼ばれ、その他の成分の分子数は少なくて溶質と呼ばれます。今、成分は A , B の二つしかないとして、溶媒 A 分子の数を N_A 、溶質 B 分子数を N_B とします。濃度 $C=N_B/(N_A+N_B)$ は非常に小さいので、 $C \approx N_B/N_A$ と近似します。

熱平衡状態の議論にまず必要なのは、この希薄溶液(または合金)の溶媒と溶質の化学ポテンシャルの表式です。そのため、この系全体のギブス自由エネルギーを考えます。純粋溶媒の化学ポテンシャルを $\mu_A^0(P, T)$ とすると、溶媒分子は N_A 個いるので $N_A \mu_A^0(P, T)$ の寄与があります。ここに、溶質分子を一つ加えたときの化学ポテンシャルの変化を $\phi(P,$

T)としましょう。溶質は希薄なので相互作用はないとして良く、 N_B 個の溶質分子からの寄与は $N_B\phi(P, T)$ となります。このほかに、二種類の分子が混ざることによる混合エントロピー S_{mix} の寄与があります。この寄与は、全体 $N_A + N_B$ 個の分子のうち N_A 個が溶媒分子、 N_B 個が溶質分子であることに由来するもので、第一回の講義で示したように、全部の場合の数 W の対数を取ってボルツマン定数 k_B を掛けて、

$$S_{\text{mix}} = k_B \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \approx k_B [(N_A + N_B) \ln (N_A + N_B) - N_A \ln N_A - N_B \ln N_B] \\ \approx -k_B N_B [\ln (N_B/N_A) - 1] \quad (4.17)$$

と評価されます。ただし、 $\ln (N_A + N_B) \approx \ln N_A + N_B/N_A$ という近似を用いています。混合エントロピーからの寄与 $-TS_{\text{mix}}$ も加えると、全ギブス自由エネルギーは

$$G(N_A, N_B, P, T) = N_A \mu_A^0(P, T) + N_B \phi(P, T) + k_B T N_B [\ln (N_B/N_A) - 1] \quad (4.18)$$

となります。従って、希薄溶液中の溶媒と溶質の化学ポテンシャルは

$$\mu_A(P, T, C) = \frac{\partial G}{\partial N_A} = \mu_A^0 - k_B T \frac{N_B}{N_A} = \mu_A^0(P, T) - k_B T C \\ \mu_B(P, T, C) = \frac{\partial G}{\partial N_B} = \phi + k_B T \ln \frac{N_B}{N_A} = \phi(P, T) + k_B T \ln C \quad (4.19)$$

と定まります。勿論 $G = N_A \mu_A + N_B \mu_B$ となっていることはすぐ確かめられます。

4.5 凝固点降下

濃度 C の小さな希薄溶液と合金が共存しているときの平衡温度や分配係数について考えます。溶液と結晶相が熱平衡にあるということは、両相で溶媒の化学ポテンシャルも溶質の化学ポテンシャルも等しいということです。

そこで、まず溶媒について調べましょう。固相と溶液相にそれぞれ S と L の添え字をつけると、式(4.19)より、

$$\mu_{A,S}^0(P, T) - k_B T C_S = \mu_{A,L}^0(P, T) - k_B T C_L \quad (4.20)$$

が成り立ちます。書き直せば、純粋溶媒の化学ポテンシャルの差が

$$\Delta \mu_A^0(P, T) \equiv \mu_{A,L}^0(P, T) - \mu_{A,S}^0(P, T) = k_B T (C_L - C_S) \quad (4.21)$$

となります。ところで、純粋溶媒だけなら融点 $T_A(P)$ で固液共存して、

$$\mu_{A,S}^0(P, T_A) = \mu_{A,L}^0(P, T_A) \quad (4.22)$$

のはずです。しかし、僅かに溶質分子が混ざったために融点 T は T_A からずれています。温度がずれたことによる純粋溶媒の化学ポテンシャル μ_A^0 のずれは、

$$\Delta \mu_A^0(T) = \frac{\partial \mu_{A,L}^0}{\partial T} (T - T_A) - \frac{\partial \mu_{A,S}^0}{\partial T} (T - T_A) \\ = (s_{A,S}^0 - s_{A,L}^0) (T - T_A)$$

$$= -\frac{\Delta h_A}{T_A} (T - T_A) \quad (4.23)$$

と展開されます。ここで、 $-\partial \mu_A^0 / \partial T$ は式(1.9)(1.11)により純溶媒一分子あたりのエントロピー s_A^0 であり、固相と溶液相のエントロピーの差は式(1.18)のように一分子あたりの潜熱 Δh_A と関係していることを思い出してください。一般に、高温の液体側の方が不規則でエントロピーも大きいので、凝固による潜熱 Δh_A は正です。式(4.21), (4.23)をあわせると、溶液の凝固点 T は純粋溶媒のもの T_A と比べ

$$T - T_A = \frac{k_B T T_A}{\Delta h_A} (C_S - C_L) \approx \frac{k_B T_A^2}{\Delta h_A} (C_S - C_L) \quad (4.24)$$

だけ変化します。もし結晶中に溶質分子が全然溶けこまなければ $C_S = 0$ なので、

$$T = T_A - \frac{k_B T_A^2}{\Delta h_A} C_L \quad (4.25)$$

となり、潜熱 Δh_A が正なため凝固点は下がります。これを凝固点降下といいます。

今度は溶質分子の化学ポテンシャルについて調べましょう。結晶と溶液相とで溶質の化学ポテンシャルが等しいので、

$$\phi_S^0 + k_B T \ln C_S = \phi_L^0 + k_B T \ln C_L \quad (4.26)$$

となります。書きなおせば、溶液中と結晶中の濃度比が

$$\frac{C_S}{C_L} = e^{\Delta \phi / k_B T} = k(P, T) \quad (4.27)$$

となります。これを分配係数または偏析係数と呼びます。ここで、

$$\Delta \phi(P, T) \equiv \phi_L^0(P, T) - \phi_S^0(P, T) \quad (4.28)$$

です。(4.27)の関係式から、結晶と溶液に溶け込んでいる溶質分子の濃度比は、溶質や溶媒の全量とは無関係に、温度と圧力だけで決まることが分かります。これは溶質を溶液相と結晶相に分配する割合を決めるもので、分配の法則と呼ばれます。

また、分配係数 k の温度変化があまりなくて、比が $C_S = k C_L$ と一定ならば、式(4.24)から相境界は直線と見なせて、液相線と固相線がそれぞれ

$$T_L = T_A + m_L C_L, \quad T_S = T_A + m_S C_S \quad (4.29)$$

と書け、液相線と固相線の傾き m_L, m_S はそれぞれ

$$m_L = \frac{dT}{dC_L} = \frac{k_B T_A^2}{\Delta h_A} (k - 1) = k m_S \quad (4.30)$$

と定まります。そこで図4.2(a)のような $k \leq 1$ の場合、液相線と固相線の傾きは負となります。

4.6 一様均一に過冷却された溶液からの結晶成長：不純物の排斥

溶液や合金の熱平衡について復習ができたところで、これ以降、溶液からの結晶成長について考えていくことにしましょう。まずはB成分の濃度 C の小さな希薄溶液を一様に平衡温度よりさげ、過冷却にした場合の結晶成長で生じる界面不安定性について考えましょう。

純粋なA成分結晶の融点は T_A ですが、不純物Bが入

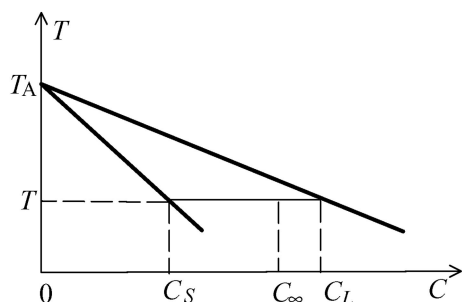


図4・3 希薄溶液の相図．液相線より高温では溶液，固相線より低温では結晶で，その間に固液共存領域がある．

ると凝固点降下により熱平衡温度は少し低くなりました．液相線の傾きを $m_L (< 0)$ として，溶液の濃度が C_L のときの平衡温度は，図4・3に示されるように，

$$T = T_A - |m_L| C_L \quad (4 \cdot 31)$$

です．また，溶液と熱平衡にある結晶中の B 成分の濃度は $C_S = k C_L$ ですので，共存する溶液と結晶には濃度差

$$\Delta C = C_L - C_S = (1 - k) C_L \quad (4 \cdot 32)$$

があります．これを不飽和ギャップまたは溶解度ギャップ (miscibility gap) といいます．

さて，高温 (例えば T_A より高い温度) で用意した濃度 C_∞ の溶液を，温度 T に冷やしたとします．この温度での溶液の平衡濃度は C_L ですが， C_∞ がこれより小さければ，溶液は二相共存領域の状態にいます．そこで低濃度 C_S の結晶を作り出して，残りの溶液の方は高い濃度に移行しようとしします．つまり結晶化が進行します．今考えている系では，結晶の方が溶質 B 成分の濃度が低いので，結晶化が進行すると結晶から成分 B が溶液側に排斥され，界面近くの溶液中の濃度 C_i は C_∞ より高くなります．しかし界面で C_i が平衡濃度 C_L より高くなると結晶は溶けてしまいますので，溜まってくる B 成分を界面から逃がさなくてははいけません．それは，成分 B を濃度拡散によって溶液深くへ運ぶことで行われます．

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_c \nabla^2 C \quad (4 \cdot 33)$$

これは，拡散方程式と呼ばれ， D_c は (物質の) 拡散定数です．ただし結晶中では原子の移動は非常にしにくいので，以下ずっと結晶中の拡散はないとしましょう．

結晶が界面の法線方向へ速度 V_n で成長していると，結晶の濃度 C_S と界面での溶液の濃度 C_i の濃度差のため，単位時間単位面積当たり $V_n (C_i - C_S)$ の物質が結晶界面から排出されます．それを遠くまで運ぶ物質の拡散流れは

$$J_c = -D_c \nabla C \quad (4 \cdot 34)$$

です．そこで界面では

$$(C_i - C_S) V_n = -D_c (\mathbf{n} \cdot \nabla) C \quad (4 \cdot 35)$$

という物質保存則が成り立ちます．

また，結晶界面は原子的に見れば荒れていてウィルソン-フレンケル則が成り立ち，界面での駆動力に比例して結晶が

成長するとすれば，

$$V_n = K_c \frac{C_L - C_i}{\Delta C} \quad (4 \cdot 36)$$

となります．ここで， K_c は溶液成長での運動論の係数です．この二つが，界面での溶液濃度に対する境界条件を与えています．勿論，結晶界面から遠く離れた溶液奥深くでの濃度は C_∞ と決まっています．

(4・33) から (4・36) までの式が，一様均一に過冷却された溶液中での濃度拡散に支配された結晶の成長を記述する基礎方程式になります．しかし，これらは実は熱伝導に支配された純粋融液からの結晶成長とまるで同じ数学的構造をしています．拡散方程式 (4・33) は熱伝導方程式 (3・4) と同じ形をしており，物質保存式 (4・35) はエネルギー保存式 (3・7) と対応しています．また，界面でのウィルソン-フレンケル則 (4・36) は式 (3・6) に対応しています．したがって，結晶が溶液中に B 成分を排出しながら成長しているとき，平らな界面は不安定で，樹枝状結晶形となることが分かります．つまり，突き出た界面の前では濃度勾配がきつくなるため成分 B の拡散流 J_c が大きくなり，界面から沢山 B 成分を逃がせるので，結晶の成長速度が上がり，ますます突き出していくことになるのです．

4・7 界面張力

結晶が突き出して曲面になっていると，界面張力が働いて界面を平らに戻そうとしました．

ここでは，合金の結晶成長に対して界面張力がどんな効果を持っているかを調べましょう．まず純粋物質 A に対する界面張力の効果を復習します．物質 A が平らな結晶界面を持つときには，温度 T_A で液相と熱平衡にあります．しかし半径 R の球結晶では，界面張力のために過冷却されていないと熱平衡を維持できませんでした．その球結晶の融点温度 T は式 (2・8) で

$$T = T_A - \frac{2a^3 \gamma}{R \Delta h_A} T_A \quad (4 \cdot 37)$$

のように与えられていました．

希薄合金の場合でも球状の結晶となれば，やはり界面張力の効果を受けます．濃度 C_L の溶液と熱平衡にある平面結晶の融ける温度は，式 (4・29) により， T_A から $T_A + m_L C_L$ へと下がりますので，そこに上の式の界面張力による温度降下を加えれば，球状結晶の融点温度は

$$T = T_A - \frac{2a^3 \gamma}{R \Delta h_A} T_A + m_L C_L \quad (4 \cdot 38)$$

となります．

この式を別の見方をして，温度 T で半径 R の球結晶と平衡にある溶液の平衡濃度 C_L を与えるものと解釈してみましょう．液相線の傾き m_L が負であることに注意すると， $C_L^0 = (T_A - T) / |m_L|$ は温度 T で平坦界面の結晶と熱平衡にある溶液の濃度です．式 (4・38) で与えられる曲がった結晶界面と平衡な溶液の濃度は，

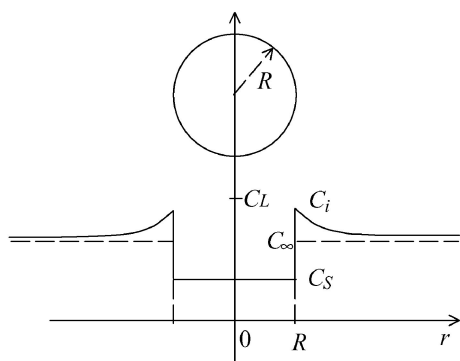


図4・4 成長する球状結晶核の周りの濃度分布．結晶中では C_S だが，溶液深くではそれより濃い C_∞ に設定されているので，溶質が吐き出され，成長界面近くの濃度は C_i と濃くなる．

$$C_L - C_L^0 = \frac{2a^3\gamma T_A}{m_L \Delta h_A} \frac{1}{R} = -\Delta C \frac{2d_c}{R} \quad (4.39)$$

となり，平らな界面の平衡濃度 C_L^0 より低くなくては いけません．ここで溶解度ギャップ

$$\Delta C = C_L^0 - C_S^0 = (1-k)C_L^0 \quad (4.40)$$

を用いて定義した

$$d_c = \frac{a^3\gamma T_A}{|m_L| \Delta h_A \Delta C} \quad (4.41)$$

は，溶液成長のときの界面張力の大きさを表す物質固有の長さで，化学的な毛管長です．

4・8 球 状 結 晶

第三回の講義の融液成長の場合と同じく，過冷却溶液から図4・4に示されたような，半径 R の球状結晶が成長する場合について定量的に調べてみましょう．溶液の温度は一様で T であり，対応する平衡濃度 C_L^0 はももとの溶液濃度 C_∞ より大きいものとします．結晶が球なので溶液の濃度分布は同じく球対称性を持ち，球の中心からの距離 r だけの関数でしよう： $C=C(r)$ ．そこで，拡散方程式(4.33)の定常解は

$$C(r) = (C_i - C_\infty) \frac{R}{r} + C_\infty \quad (4.42)$$

となります．ここで， $r \rightarrow \infty$ で濃度が C_∞ であること，また結晶界面で C_i であるという境界条件を使いました．結晶の中は平衡濃度 C_S^0 になっているとして，物質保存則(4.35)は

$$\Delta C \dot{R} = D_c \frac{C_i - C_\infty}{R} \quad (4.43)$$

と書けます．ここで，左辺に入る濃度の跳びは ΔC 程度の大きなものなので，界面濃度 C_i を溶液の平衡濃度 C_L^0 に置き換えても良い近似が成り立っています．また，ウィルソン-フレンケル則(4.36)からは

$$\dot{R} = K_c \frac{C_L - C_i}{\Delta C} \quad (4.44)$$

となります．ここでは C_i と C_L の差は小さいので，先ほどのような置き換えはできません．また， C_L は界面張力の補正を含んだ式(4.39)で決まるものです．(4.43)と式(4.44)から界面濃度 C_i と球の成長速度 $\dot{R}$ が求まります．特に，速度は

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D_c \tilde{\Delta}}{R + d_K} \left(1 - \frac{2d_c}{R \tilde{\Delta}} \right) = \frac{D_c \tilde{\Delta}}{R + d_K} \left(1 - \frac{R_c}{R} \right) \quad (4.45)$$

のように，式(3.25)と同じ形になります．ここで，溶液成長の場合の無次元化過飽和度を

$$\tilde{\Delta} = \frac{C_L^0 - C_\infty}{\Delta C} \quad (4.46)$$

と定義し，また運動論の長さとして，

$$d_K = D_c / K_c \quad (4.47)$$

を導入しました．このように，熱伝導に支配された融液からの結晶成長と物質拡散に支配された溶液成長は非常に良く対応していることが分かります．したがって，一様均一に過冷却された溶液からの結晶成長の場合でも，界面不安定性が生じて樹枝状結晶ができることがよく理解出来ることと思います．これ以降の解析は，前回のものと同じになりますので，省略します．

(次回V講は「方向性凝固での界面不安定性」)

★★
齋藤幸夫

1976年 東京大学大学院理学研究科博士課程修了．理学博士
1977年 ドイツ，ユーリッヒ原子核研究所固体物理部門研究員
1983年 慶應義塾大学理工学部物理学科専任講師
1987年 同上 准教授
1998年 同上 教授

専門分野：結晶成長理論，表面物理理論，非平衡統計力学
◎非平衡の系が示す動的な不安定性の理論的研究を進めている．対象は結晶成長にみられる樹枝状結晶はじめ様々な構造や，結晶微斜面上のステップの蛇行や束ね合いといった不安定性などである．

★★