

# 結晶成長の物理 И

—共晶中の構造—

## 齋 藤 幸 夫\*

## 6.1 はじめに

これまで溶液からは一種類の結晶が成長してくるときを考 えてきましたが、図6・1に示されるような相図を持つ共晶合 金を一方向凝固すると、結晶が2種類共存可能なので、一 つの溶液から二つの結晶相が成長してくることがあります. この二相の結晶は互いに分離して、周期構造をはじめとして いろいろな形態を示すことが知られています.最も簡単なパ ターンの例として、共晶溶液を図6・2(a)に見られるような薄 いへリーショー・セルに挟んで二次元的に成長させると、図 6・2(b)のような周期構造が現れますが、その周期について 考察しましょう.



図6・1 共晶合金の相図. 共晶温度 *T*<sub>E</sub>では三つの相, 溶液 L と二つの結晶相 α と β, が共存する. *T*<sub>E</sub> 以上では L と α または L と β が共存し, *T*<sub>E</sub> 以 下では α と β が共存可能である.

#### 6·2 共 晶

図6・1のような相図を持つ共晶合金は、共晶点 E で融点が 一番低くなっています. そこで、純粋なままでは融点が高す ぎて融かせないようなものも、合金として結晶化できます. この共晶点は三重点ですので、温度  $T_{\rm E}$  では濃度  $C_{\rm E}$ の溶液 と二つの結晶相、 $\alpha \ge \beta$ が共存できます. それで、濃度  $C_{\rm E}$ の溶液の温度を下げると、低濃度  $C_{\rm S}^{\rm g}$ の  $\alpha$ 相と高濃度  $C_{\rm S}^{\rm g}$ の  $\beta$ 相が相分離しながら成長します. 特に、一方向凝固を行っ て、平らな界面を持った結晶が成長すれば、物質保存の為に  $\alpha$ 相と $\beta$ 相が同時にできなければなりません. 結晶が定常成 長するとすれば、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相の間の界面は固液界面に垂直に 成長すると予想されます.

それでは両相の割合はどうなっているでしょう. 定常成長 をすれば、 $\alpha$ 相の割合 $\eta$ と $\beta$ 相の割合 $1-\eta$ は、物質保存から、

$$C_{\rm E} = \eta C_{\rm S}^{\alpha} + (1 - \eta) C_{\rm S}^{\beta} \tag{6.1}$$

を満足するはずです.しかし,この割合は全体を平均したものですので,実際の空間構造はこの関係だけでは決まりません.一様に混ざった溶液から成分 B の多いβ相と成分 Bの



\* 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 VI: Structure Formation during Eutectic Growth; Yukio Saito (Department of Physics, Keio University, Yokohama) Keywords: eutectic crystal, directional solidification, Hele-Shaw cell, minimum undercooling, off-eutectics, oscillatory structures, tilted lamellae

Keywords: eutectic crystal, airectional solialification, Hele–Shaw cell, minimum undercooling, off–eutectics, oscillatory structures, tilted lamellae 2009年10月26日受理

少ないα相に分かれるのには、物質の移動が必要です.し たがって、結晶の成長速度と物質の拡散の速さに応じて空間 構造が決まるでしょう.実際、割合ηが非常に小さいか1 に近い場合には少数派の相が棒状の柱(rod)構造になり、多 数派の相が周りを取り囲む構造になります.一方、割合が 1/2 に近いと、二つの相が交互に層状になった層状(lamella)構造となります(図6・2(b)).そのほか、固液界面の荒れ 具合のよって、様々な不規則な組織となることもあります. ここでは解析的に最も良く調べられている、二次元での周期 構造の場合をまとめることにしましょう<sup>(2)(3)</sup>.

#### 6·3 二次元周期構造

図 $6\cdot 2(a)$ のように薄いヘリーショー・セルの中に溶液を入 れ,温度勾配の中を低温側に引っ張れば,低温側に薄い共晶 結晶,つまり二種類の結晶相が成長します.厚み方向の変化 は生じないとして,これを二次元の結晶と見て良いでしょ う.結晶は溶液より低濃度のα相と高濃度のβ相の二相 が,図 $6\cdot 2(b)$ のように交互に周期的に並びます.図 $6\cdot 3(a)$ のように、α相とβ相を合わせた周期をλとすると、α相の 幅は $\eta\lambda$ ,β相の幅は $(1-\eta)\lambda$ となります.それではセルを 引っ張る速度 $V_0$ を決めたとき、周期 $\lambda$ は幾つになるでしょ うか?

ところで,液相,  $\alpha$ 相,  $\beta$ 相の三相が交差している三重点 では,図6·3(a)に描かれているように,三枚の界面の間の 張力  $\gamma_{L\alpha}$ ,  $\gamma_{L\beta}$ ,  $\gamma_{\alpha\beta}$  が釣り合っているはずです.ということ は,結晶の成長界面は平らであるわけにはいきません.界面 が熱平衡にあると想定すれば,液相と二つの結晶相の間の界 面は,図6·3(a)のように円弧の一部分となります.そし て,液相 –  $\alpha$ 相の界面の曲率半径  $R_{\alpha}$  と,液相 –  $\beta$ 相の界面 の曲率半径  $R_{\beta}$  は,図6·3(a)に示したように,三相の間の角 度  $\theta_{\alpha}$ ,  $\theta_{\beta}$  と幾何学的に関係しています.

 $2R_{\alpha}\sin\theta_{\alpha} = \eta\lambda$ ,  $2R_{\beta}\sin\theta_{\beta} = (1-\eta)\lambda$  (6·2) 一方,三重点での力の釣り合い表すヤングの関係式を縦成分 と横成分に分けて書くと,角度 $\theta_{\alpha}$ , $\theta_{\beta}$ を用いて



図6·3 (a) 共存する二相を上から見たところ. 三相が 共存する三重点では界面張力が釣り合っている (左側). 二つの結晶相の前面で濃度差が生じる ので,横方向の拡散流れが生じる(右側). (b) 共晶合金の相図上で,過冷却となった状態での 準安定な液相線(破線).

 $\gamma_{L\alpha} \sin \theta_{\alpha} + \gamma_{L\beta} \sin \theta_{\beta} = \gamma_{\alpha\beta}, \quad \gamma_{L\alpha} \cos \theta_{\alpha} = \gamma_{L\beta} \cos \theta_{\beta}$  (6·3) となります. この式から決まる角度  $\theta_{\alpha}, \theta_{\beta}$ を用いて,式(6·2)から曲率半径  $R_{\alpha} \ge R_{\beta} \ge \delta$ が周期  $\lambda$ に比例して決まります.

さて、このような微妙な出っ張りのある結晶界面が、速度  $V_0$ で成長していきます.このとき、濃度  $C_E$ の溶液から  $\alpha$ 相が結晶化すると、B 原子が余分となり、 $\alpha$ 相の前面に排出 されます.したがって、 $\alpha$ 相の前面の溶液濃度は図 $6\cdot3(a)$ の ように、 $C_L^{\alpha} > C_E$ と高くなります.一方、 $\beta$ 相が結晶化する と B 原子が余分に結晶に組み込まれるので、図 $6\cdot3(a)$ のよ うに、 $\beta$ 相の前面では B 原子が少なくなります.つまり、  $C_L^{\beta} < C_E$ です.これは、図 $6\cdot3(b)$ に示されているように、界 面が過冷却されていることに相当します.したがって界面の 温度は

$$T_{i} = T_{\rm E} - m_{\alpha} (C_{\rm L}^{\alpha} - C_{\rm E}) - \frac{\gamma_{\rm L\alpha} a^{3} T_{\rm E}}{\Delta h_{\alpha}} \frac{1}{R_{\alpha}}$$
$$= T_{\rm E} + m_{\beta} (C_{\rm L}^{\beta} - C_{\rm E}) - \frac{\gamma_{\rm L\beta} a^{3} T_{\rm E}}{\Delta h_{\beta}} \frac{1}{R_{\beta}} \qquad (6 \cdot 4)$$

となります.ここで、 $-m_{\alpha}$ は結晶  $\alpha$  相と共存する液相線の 傾きで、 $m_{\beta}$ は結晶  $\beta$  相と共存する液相線の傾きです.また、第三項目は、結晶界面が曲がっているために界面張力に よるギブス-トムソン効果を受け、界面の温度が下がること を表しています.

さて、隣り合う  $\alpha$ 相と $\beta$ 相に接する溶液中で濃度差が生じました.  $C_{L}^{\alpha} > C_{L}^{\theta}$ なので、図6·3(a)のように  $\alpha$ 相の前から  $\beta$ 相の前に物質の拡散流が生じます.二相の中心間の間隔は  $\lambda/2$ なので拡散流束は大雑把に見積もって  $-D_{c}(C_{L}^{\alpha} - C_{L}^{\theta})/(\lambda/2)$ に比例するでしょう.この流れ込みは、結晶化に伴う 界面での物質出入りの過不足を補います.例えば、 $\alpha$ 相前面 では、濃度  $C_{L}^{\alpha}$ の溶液から濃度  $C_{S}^{\alpha}$ の $\alpha$ 相の結晶が成長する ので、物質保存則は

$$-Q_{\alpha}D_{c}\frac{C_{L}^{\alpha}-C_{L}^{\beta}}{\lambda/2} = (C_{L}^{\alpha}-C_{S}^{\alpha})V_{n} \approx (C_{E}-C_{S}^{\alpha})V_{n}$$
$$= (1-\eta)\Delta CV_{n} \qquad (6\cdot5)$$

と近似されます. ここで  $Q_{\alpha}$ は実際の濃度変化が広い空間に 渡って起きていることを考慮した形状因子です. また,液相 と結晶相の濃度差は大きいので,式(6·5)の近似式は溶液濃 度  $C_{\rm L}^{\alpha}$ を共晶濃度  $C_{\rm E}$  で置き換えています. ここで, $\Delta C = C_{\rm S}^{\rm G} - C_{\rm S}^{\rm G}$ は結晶である  $\alpha \ge \beta$ 二相の濃度差ギャップです. 一 方,  $\beta$ 相の前での物質の出入りも,上と同様に考えて

$$-Q_{\beta} D_{c} \frac{C_{\mathrm{L}}^{\beta} - C_{\mathrm{L}}^{\alpha}}{\lambda/2} = (C_{\mathrm{L}}^{\beta} - C_{\mathrm{S}}^{\beta}) V_{n} \approx (C_{\mathrm{E}} - C_{\mathrm{S}}^{\beta}) V_{n}$$
$$= -\eta \, \Delta C V_{n} \qquad (6 \cdot 6)$$

となります.すると、二つの形状因子は $Q_{\alpha}/(1-\eta) = Q_{\beta}/\eta$ = $P(\eta)$ という関係を満たしているはずです.これはもっと 詳しい計算で確かめられています<sup>(2)</sup>.式(6·4)から $C_{L}^{\alpha} - C_{E}$ と $C_{L}^{\beta} - C_{E}$ を界面の過冷却度

$$\tilde{\varDelta} = (T_{\rm E} - T_i) / T_{\rm E} \tag{6.7}$$

と曲率半径の関数として求め、それを引き算して式(6·5)の  $C_{\rm L}^{\beta} - C_{\rm L}^{\alpha}$ に代入し、整理すると、界面の過冷却度 $\tilde{\varDelta} = (T_{\rm E} - T_i)/T_{\rm E}$ が

$$\tilde{\Delta} = a_{\rm D} \frac{\lambda}{l_{\rm D}} + a_{\rm K} \frac{d_{\rm E}}{\lambda} \tag{6.8}$$

と表せます.ここで、 $\lambda$ は結晶相の周期、 $l_{\rm D}=2D_{\rm c}/V$ は拡散 長,

$$d_{\rm E} = \left( (1 - \eta) \, \frac{2\gamma_{\rm L\alpha} \, a^3 \sin \theta_{\alpha}}{m_{\alpha} \, \Delta h_{\alpha}} + \eta \, \frac{2\gamma_{\rm L\beta} \, a^3 \sin \theta_{\beta}}{m_{\beta} \, \Delta h_{\beta}} \right) \frac{T_{\rm E}}{\Delta C} \quad (6 \cdot 9)$$

は共晶系の毛管長です. また,係数 a<sub>D</sub> と a<sub>K</sub> はそれぞれ,

$$a_{\rm D} = \frac{m_{\alpha} m_{\beta} \Delta C}{(m_{\alpha} + m_{\beta}) T_{\rm E}} \frac{1}{P(\eta)}, \quad a_{\rm K} = \frac{m_{\alpha} m_{\beta} \Delta C}{(m_{\alpha} + m_{\beta}) T_{\rm E}} \frac{1}{\eta(1-\eta)} \quad (6 \cdot 10)$$
  
 
$$\geq \mathcal{I}_{\rm K} \ b \neq j, \quad \zeta \subset \mathcal{C}, \quad P(\eta) \mid \sharp$$

$$P(\eta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin^2(\pi \eta n)}{(\pi n)^3} \approx \frac{3}{2\pi} \eta^2 - \frac{\eta^2}{\pi} \ln(2\pi \eta) + \cdots \qquad (6 \cdot 11)$$

と計算される $\eta$ の関数です. 界面の過冷却度 $\tilde{\Delta}$ は式(6·8)か ら分かるように、周期λが小さくなっても大きくなっても 発散し,途中のλで最小値を持っています(図6·4). 過冷却 度  $\tilde{\Delta}$  が小さいということは、界面の温度が  $T_{\rm E}$  以下で最も高 いということです. ヘリーショー・セルには一定の温度勾配  $G_T > 0$ が付いていて、温度分布が  $T = T_0 + G_T z$ の形をして いるので、界面が最も高温であるということは、界面が溶液 中に可能な限り最も突き出していることを意味します. 最も 溶液中に突き出していれば、容易に物質の補給を受け、他の 構造より安定になるでしょう.したがって、 $\tilde{A}$ が最小となる 構造が実現している構造となるでしょう. この最小過冷却度 条件はジャクソンとハントにより提案されました(2). このと き  $d\tilde{\Delta}/d\lambda = 0$  より、  $\alpha$  相と  $\beta$  相の周期  $\lambda$  とそこでの過冷却度 Ĩ lt

$$\lambda = \sqrt{\frac{a_{\rm K} \, l_{\rm D} \, d_{\rm E}}{a_{\rm D}}} \propto \frac{1}{\sqrt{V_0}}, \quad \tilde{\Delta} = 2 \sqrt{\frac{a_{\rm D} \, a_{\rm K} \, d_{\rm E}}{l_{\rm D}}} = 2a_{\rm K} \frac{d_{\rm E}}{\lambda} \qquad (6 \cdot 12)$$

のように決まります. 周期λは引っ張り速度 V<sub>0</sub>の平方根に 反比例していることが期待されます.

つまり,物質さえ決めれば

 $(6 \cdot 13)$ 

 $V_0 \lambda^2 = - 定$ という規則が成り立つはずです. また界面での過冷却温度 △T は周期に反比例し、速度の平方根に比例しているはずで す. これらの結果は、色々な実験で確かめられています.



図6.4 界面過冷却温度  $\tilde{\Delta}$  の周期  $\lambda$  依存性. 拡散による λに比例する寄与と,界面張力によるλに反比 例する寄与との和になっているので,両方の寄 与が等しいとき $ilde{A}$ は最小となる.

#### 6·4 周期構造の安定性

前節では、二つの結晶相の周期が界面過冷却度 $\tilde{A}$ を最小 とする様に決まるという理論を紹介しました. しかし結晶成 長のさせ方によっては、その理論からずれた周期構造なども 存在します。例えば、方向性凝固の途中で、結晶を引っ張る 速度を $V_1$ から $V_2$ に変えたとしましょう. 最初の速度 $V_1$ で は周期 $\lambda_1$ が最小過冷却の条件 $V_1\lambda_1^2$ =一定により選ばれてい ました.一方,速度が  $V_2$ に変わった後,本当は  $V_1 \lambda_1^2 =$  $V_2 \lambda_2^2 = -$ 定で決まる過冷却度最小の周期 $\lambda_2 = \lambda_1 \sqrt{V_1/V_2}$ の配 置に移りたいのですが,物質拡散によって広い領域に渡って 周期構造を変えるのは非常に時間がかかります. それでは, 周期は元のλ1のままで留まるのでしょうか?それとも何か の変化が起きるのでしょうか.

#### (1) $\lambda_1 < \lambda_2$ の場合:(図6·5(a))

これは引っ張り速度を下げた場合、 $V_1 > V_2$ に相当してい ます.  $\lambda_1$  に相当する界面過冷却度  $\tilde{\Delta}_1$  は最小値  $\tilde{\Delta}_2$  より大き くなっています.界面の過冷却度 $ilde{A}$ の定義式 $(6\cdot7)$ を見れ ば,界面の温度 T<sub>1</sub>は最適の温度 T<sub>2</sub>より低いということで す. 温度勾配が付いていましたので, 界面の位置は最も最適 の位置より低温側に下がっていることになります(図6・5 (b)). ここで, 揺らぎのため, 図6・5(b)のように周期の広 くなった部分ができたとしましょう. この部分では界面過冷 却度 $\tilde{\Delta}$ は $\tilde{\Delta}_1$ より下がります.これは界面温度Tが $T_1$ より 高いということで、つまり界面が周りより飛び出します. す ると法線方向へ成長する界面は隣へ広がっていきます. こう して周期は $\lambda_2$ まで広がっていくでしょう.

一方, 逆に図6.5(c)のように周期の短いところができた としましょう.図6.5(a)から、そこの過冷却度 $\tilde{\Delta}'$ は $\tilde{\Delta}_1$ より 大きくなければなりません. ということは,狭い部分の界面 温度 T'は T<sub>1</sub>より低く,この部分は低温側の結晶の奥に引っ 込んでいます. すると回りが伸びてくるので, この部分は消 滅してしまうでしょう.やがて一周期分の構造が消え,この 付近の周期はやはり長くなります.

このように、過冷却度最小を与える周期λ2より短い周期



図6.5 (a) 最初の周期 λ<sub>1</sub> が過冷却度最小の周期 λ<sub>2</sub> よ り短い場合の、過冷却度 $\tilde{\Delta} = (T_{\rm E} - T_i)/T_{\rm E}$ と周 期の関係.(b)揺らぎで一箇所だけ広くなった 場合,その部分は出っ張り益々広がる.(c)揺 らぎで一箇所狭くなった場合、さらに狭くなっ て消滅し、周期としては長くなる.

 $\lambda_1$ をもつ構造は揺らぎに対し不安定で、周期は長くなって  $\lambda_2$ に近づいていくでしょう.

#### (2) $\lambda_1 > \lambda_2$ の場合:(図6·6(a))

これは、引っ張り速度を上げ、 $V_1 < V_2$ とした場合に相当 します.上でやったのと同じく、揺らぎで周期の少し短い部 分ができたとしましょう(図6・6(b)).このときは図6・6(a) から、過冷却度が下がります.ということは界面温度が高く なりますから、この部分は他に比べ溶液側に突き出すことに なります.すると法線方向に成長して周りに広がり、元の長 い周期 $\lambda_1$ に戻ってしまうでしょう.逆に、 $\lambda_1$ より更に周期 が長くなると過冷却度が高くなりますので、結晶側に引っ込 み、周りから攻められて周期が短くなるでしょう.このよう に、過冷却度最小の周期 $\lambda_2$ より長い周期をもつラメラ構造 は、一見安定にみえます.

しかし,初期周期が非常に長くて,期待される周期の二倍 以上(λ<sub>1</sub>≫2λ<sub>2</sub>)の時には,図6・6(c)のように広がった構造の 真ん中が窪んで,新しい相が入ることが可能です.そこで, これより長い周期構造は不安定になるでしょう.

以上の議論は Jackson と Hunt による定性的なものでした.実際の実験では、 $\lambda_1 \approx 2\lambda_2$ のところでは、図6·7(a)のような一周期振動(1 $\lambda$ O)が観測されています<sup>(1)</sup>. 一つ一つの相を見ると、幅が一旦広がった後、復元効果が働いて縮み、それを繰り返す振動を行っています. しかし隣り合う二つの相をみると、その振動は互いに位相が $\pi$ ずれています. そこで二相をあわせてみると周期は一定で $\lambda$ のままです.



図6・6 (a)最初の周期λ<sub>1</sub>が過冷却度最小の周期λ<sub>2</sub>より長い場合の,過冷却度と周期の関係. (b)揺らぎで一箇所が狭くなった場合でも,やがて元の広さに戻る. (c)一周期分が非常に広い場合には,二周期分に分裂する.

#### 6·5 オフ共晶形態

これまではちょうど共晶濃度  $C_{\rm E}$  を持つ溶液からの共晶合 金成長を論じてきましたが,溶液の濃度  $C_{\infty}$ が共晶濃度  $C_{\rm E}$ からずれていたときには,どんな現象が起きるでしょうか? これについては,詳しい実験があります<sup>(1)</sup>.

例えば、図6・1の相図で、 $C_{\infty} < C_{\rm E}$ の場合、B原子濃度の 薄い $\alpha$ 結晶相の割合 $\eta$ が多くなります.

$$\eta = \frac{C_{\rm S}^{\beta} - C_{\infty}}{C_{\rm S}^{\beta} - C_{\rm S}^{\alpha}} = \frac{C_{\rm S}^{\beta} - C_{\infty}}{\Delta C}, \quad 1 - \eta = \frac{C_{\infty} - C_{\rm S}^{\alpha}}{\Delta C} \tag{6.14}$$

つまり、 $C_{\rm E}$ の濃度の溶液から成長するときより、 $\alpha$ 相の割 合が増え、 $\beta$ 相の割合が減ります.完全な定常成長を想定す れば、 $\alpha\beta$ 二相をあわせた周期 $\lambda$ はやはり界面過冷却度 $\Delta T$ を最小とするように、 $V_0 \lambda^2 = -$ 定で決まるでしょう.

しかし、初期状態の設定によっては前節でも述べたよう に、過冷却度最小に対応する以外の周期構造も実現します. そして、この構造が不安定なときには様々の組織、形態が実 現します.そのひとつはすでに述べたような一周期振動 ( $1\lambda$ O)(図6·7(a))です.しかし、濃度が共晶濃度からずれて いる場合、図6·7(b)のような二倍周期振動( $2\lambda$ O)が起きま す.これは界面での溶液濃度  $C_E$  と界面から離れたところの 濃度  $C_\infty$ に差があるため、溶液中に濃度拡散の勾配が作ら れ、これにより3·6節で説明したマリンズ-セケルカ型の界 面不安定性が生じるためです.  $\alpha$ 相の割合が大きい場合は、  $\alpha$ 相の界面張力で決まる波長 $\lambda_{MS}$ 程度の界面の高さ変調が起 きます.これが共晶の周期の倍程度になると、図6·7(b)の ように互いに強め合って、倍周期的構造を作ると思われてい ます.逆に  $\beta$  相の割合が大きい場合にも、同じような二倍 周期構造が現れます.

共晶の実際の周期を最小過冷却度のものよりどんどん長く していくと、やがて $\alpha - \beta$ 二相境界が平均として傾きだしま す.ある周期を越えると、 $\alpha - \beta$ の二相境界は振動せずに、 図 $6 \cdot 7(c)$ のように一定の傾きを持って成長するようになり ます.これは $\alpha - \beta$ 境界が左右どちらかに一定速度で流れる ことを意味しています.つまり、左右対称性(パリティ)の破 れが生じたといえます.さらに周期を長くすると、この傾い た構造に 1 $\lambda$ O や 2 $\lambda$ O が重ね合わさってきます.つまり、 $\alpha$ - $\beta$ 二相境界が傾いて、かつ振動するようになります.さら に周期を長くすると、非常に不規則な構造が生じます.ま



図6·7 (a) 一周期振動(1λ0)<sup>(1)</sup>. (b) 二倍周期振動(2λ0)<sup>(1)</sup>. (c) 傾いた構造(T)<sup>(4)</sup>. (d) 共晶と樹枝状構造の共存<sup>(3)</sup>.

た,共晶濃度からのはずれが大きくなると,割合の多い相が 単独でマリンズ-セケルカの界面不安定性を起こし,樹枝状 結晶が共晶構造に混じる構造となります(図6·7(d)).

また,共晶を生み出している A と B の二成分の他に,さ らに第三の成分が僅かにあると,これが不純物として結晶か ら排斥されます.これは前回第5回の講義で扱った,不純 物拡散に支配された一方向凝固の問題と同じになります.そ の結果,結晶成長が速く進むと,組成過冷却による界面不安 定性を引き起こし,共晶結晶の界面が二相を含んだまま,セ ルから樹枝状へと変形します.つまり結晶はあくまで共晶で,  $\alpha$ - $\beta$ 二相が交互に周期的に並んだ結晶の界面が樹枝状に変 形します.

### 6.6 層状(ラメラ)と棒状(ロッド)のどちらが実現?

これまで二次元と見なせるほど薄い結晶の周期構造につい て考えてきました.しかし厚い結晶ができるときには,さら に色々な構造が可能です.

共晶濃度  $C_{\rm E}$ を持つ溶液から定常に成長してできる共晶結 晶は  $\alpha$ 結晶相と $\beta$ 結晶相の二相が混ざっています.その割 合  $\eta$  は式(6·1)により決まっていました.その三次元構造と しては、二次元で得た周期構造を厚み方向に一様に伸ばした 図6·8(a)のような層状(ラメラ)構造が考えられます.けれど も、一つの相が棒状に成長し、もう一つの相がその周りを囲 むという、図6·8(b)のような棒状(ロッド)構造も可能で す.棒状になるのは割合の少ない結晶相です.幾何学的に理 想的な棒状構造は、図6·8(a)に示されているような規則的 な三角格子を作るでしょう.

さて、層状と棒状のどちらが実現するかは、最小界面過冷 却度の規則が決めるだろうと考えられています。層状構造に ついては、先ほどの二次元系で界面過冷却度の周期依存性を 求めました。棒状構造に対しても、基本格子の大きさRの 関数として界面過冷却度 $\hat{\Delta}$ が計算されました<sup>(2)</sup>.そして最 小過冷却度に対応する棒状構造が決定されました。そこで、 層状構造と棒状構造で最小過冷却度の値の大小を比較する と、それは少ない相の割合 $\eta$ によって変わっていました。 $\eta$ が $1/\pi$ 以下では棒状構造の方の最小過冷却度が小さく、棒 状構造になると結論されています。例えば、共晶濃度 $C_{\rm E}$ が  $C_{\rm S}^{\ell}$ に近ければ、 $\eta = (C_{\rm S}^{\ell} - C_{\rm E})/(C_{\rm S}^{\ell} - C_{\rm S}^{\ell})$ は小さくなり、 $\alpha$ 相は少なくなるので、層状構造よりも $\alpha$ 相が棒状になった ほうが界面エネルギーの損が少なく済むというわけです。



6.7 おわりに

駆け足でしたが,成長中の結晶の先端界面が作る様々の形 態について,概観してみました.拡散という,本来全系を一 様にしようとして起きる熱や物質の移動が,かえって結晶界 面の不安定さや細かな周期構造を決めるなど,予想外の現象 を引き起こしていました.これは界面が移動しながら境界条 件も与えているという,非平衡状態に特有の物理現象です. 結果として,結晶中に様々の不均一構造を残します.ある場 合にはそれが材料の強度を増すことになるかもしれません し,欲しい一様性を壊すことになるかもしれません.利用す るにしろ避けるにしろ,まずはどんな現象がどんな機構で起 きるのかを理解することが重要かと思われます.この講義 が,その一助になれば幸いです.

## 文 献

- M. Ginibre, S. Akamatsu and G. Faivre: Phys. Rev. E, 56 (1997), 780–796.
- (2) K. A. Jackson and J. D. Hunt: Trans. Metall. Soc. AIME, 236 (1966), 1129–1142.
- (3) J. D. Hunt and S–Z Lu: Handbook of Crystal Growth, North-Holland, Amsterdam, (1994) Vol. 2b, Ch. 17.
- (4) G. Faivre and J. Mergy: Phys. Rev. A, 45 (1992), 7320–7329.

#### **★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★** 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.

\*\*\*\*\*