

2 核生成

融液を冷やすと融点で凝固するというのは熱力学的に平衡な場合のことであり、通常は大なり小なり過冷する。これは凝固には核生成を伴うからであって核生成のための駆動力、つまり過冷却が必要なことを意味している。核生成には均一核生成と不均一核生成がある。理論的にも実験的にも興味深いのは前者であるが、均一核生成と呼べるものはこれまでのところ皆無といっても言い過ぎではない。それは地上重力下での融液の保持には容器が欠かせないからであって、容器壁そのものあるいは容器壁から混入した不純物が不均一核生成の優先サイトとなるからに他ならない。この点、液体の保持に容器を必要としない微小重力環境は核生成の研究の格好の場であり、最大過冷却の検証や、そのような過冷状態からの急速凝固現象、非平衡/準安定相の生成など、様々な展開を可能にする。本文ではこの無容器プロセスに的を絞り、地上重力下で無容器プロセスを実現する実験手法ならびにそれらを利用した、核生成現象、急速凝固、非平衡/準安定相研究の現状を紹介し、併せて融液の熱物性値の測定等への応用をも述べる。

過冷融液の熱力学

凝固のような1次の相転移、すなわち温度と圧力を一定のまま液相 固相の変態が進むような系の状態はギブスの自由エネルギーを用いて記述されることが多い。図 2.1 は液相と固相のギブスの自由エネルギー G を模式的に示している。液相は原子配列の長距離秩序をもたないため固相に比べてエントロピー S が大きい。したがって固相の自由エネルギーと液相の自由エネルギーの差は温度 T の低下とともに小さくなり、両者は平衡温度 T_E で交差する、すなわち T_E 以下では 固相が安定となる。しかしながら液相が T_E 以下まで過冷した場合には 液相が準安定相として出現し、さらにガラス遷移温度 T_g まで過冷した場合は液体の無秩序構造が凍結されたガラス相が出現する。液相の自由エネルギー G_L と固相の自由エネルギー G_S の差 $\Delta G = G_S - G_L$ を基本的な熱力学的の表記を使って表せば以下ようになる。

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T\Delta S(T) \quad (2.1)$$

ここで H は液相と固相のエントルピーの差、 ΔS はエントロピーの差であり、同じく比熱の差 ΔC_p により、

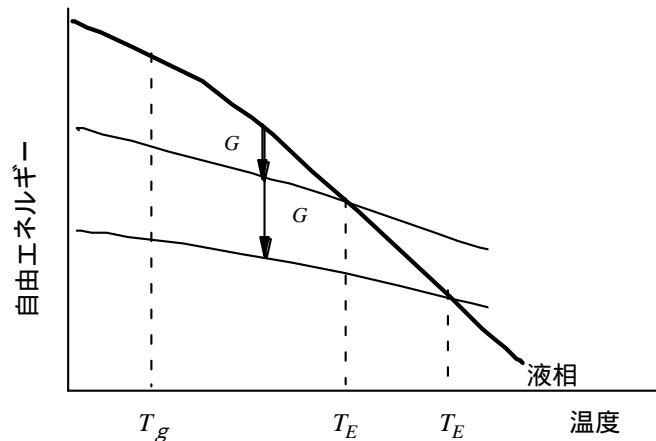


図 2.1 液相と安定相()、準安定相()の自由エネルギー

の関係、

T_E : 液相と 相が平衡する温度、

T_E : 液相と 相が平衡する温度、

T_g : ガラス遷移温度

$$\Delta H(T) = \Delta H_f - \int_T^{T_E} \Delta C_p(T) dT \quad (2.2)$$

$$\Delta S(T) = \Delta S_f - \int_T^{T_E} \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT \quad (2.3)$$

$$\Delta H_f = T_E \Delta S_f \quad (2.4)$$

式(2.2)、(2.3)、(2.4)を代入することにより、式(2.1)は

$$\Delta G(T) = \frac{\Delta H_f \Delta T}{T_E} - \int_T^{T_E} \Delta C_p(T) dT + T \int_T^{T_E} \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT \quad (2.5)$$

となる、ただし $\Delta T (= T_E - T)$ は過冷度である。式(2.5)において $\Delta C_p = 0$ とおけば ΔG は融解熱と過冷度にのみ比例した簡単な式、

$$\Delta G(T) = \frac{\Delta H_f \Delta T}{T_E} \quad (2.6)$$

が得られる。式(2.6)は金属材料の多くで、しかも $\Delta T/T_E < 0.3$ の範囲ではよく成り立つことが知られている。しかしながらガラス相を形成するような物質では過冷度とともに比熱が大きく増加する 경우가多く、 $\Delta C_p = 0$ という仮定は正しくはない。そのような場合は式(2.3)に替わって次式が使えることを、Thompson と Spaepen は示した。

$$\Delta S(T) = \Delta S_f - \int_T^{T_E} \Delta C_p(T) T dT \quad (2.7)$$

と与えられる。ただし ΔH_f 、 ΔS_f はそれぞれ融解に伴うエンタルピー変化およびエントロピー変化であり、

平衡温度 T_E とは以下のような関係にある、

$$\Delta G = \Delta H_f \Delta T - \frac{2T}{T_E(T_E + T)} \quad (2.8)$$

均一核生成

融液中には、結晶相に近い構造の小さなクラスターがたえず形成され消滅するといった局所的な揺らぎが存在する。もしもこの揺らぎによって形成されたクラスターが臨界サイズよりも大きければ、このク

ラスターは消滅することなく成長し、ついには相全体を結晶に変える。核生成とはこのような臨界サイズ

のクラスターを作る揺らぎのプロセスのことである。

熱力学の揺らぎの理論によれば、クラスターの大きさと数はボルツマン分布で与えられる。すなわち

アボガドロ数を N_A 、ボルツマン定数を k_B とすれば、 n 個の原子からなるクラスターのモル当たりの平衡

分布数 N_n^c は次式で表される。

$$N_n^c = N_A \exp\left(-\frac{\Delta G_n}{k_B T}\right) \quad (2.9)$$

ここで ΔG_n はクラスター生成の最小可逆の仕事であり、クラスターを構成する相と初期相の自由エネルギー

差と、クラスターの表面エネルギーの和で与えられる。したがってクラスターの形状を球形と仮定すると、

ΔG_n は次式で与えられる。

$$\Delta G_n = n\Delta G' + (36\pi)^{\frac{1}{3}}\bar{v}^{\frac{2}{3}}n^{\frac{2}{3}}\sigma \quad (2.10)$$

ここで $\Delta G'$ は単位原子当たりの自由エネルギー差、 \bar{v} はモル体積、 σ は単位面積当たりの表面エネルギーである。古典的核生成理論では、小さなクラスターに対してもバルクと同じ $\Delta G'$ と σ を仮定する。前節で

示したように、バルク状態での自由エネルギー差は ΔT にほぼ比例するので、式(2.10)の右辺第1項は $T > T_E$ で正、 $T < T_E$ で負となる。一方 σ は常に正であるから、図 2.2 に示すように ΔG_n は $T < T_E (\Delta T > 0)$ の

とき $n=n^*$ において最大値 ΔG_{n^*} を持つことになる。 n^* は $\Delta G_n / n=0$ から

$$n^* = \frac{32\pi}{3\bar{v}} \frac{\sigma^3}{|\Delta G_v|^3} \quad (2.11)$$

n^* はクラスターの臨界サイズであり、クラスター

の臨界半径 r^* に直すと

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_v} \quad (2.11')$$

となる。ここで、 ΔG_v は単位体積当たりの自由エネルギー差($\Delta G_v = \Delta G' / \bar{v}$)である。 ΔG_v に式(2.6)を代入すると ΔG_{n^*} は

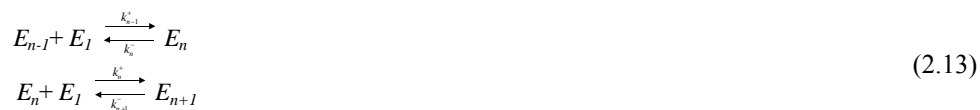
$$\Delta G_{n^*} = \frac{16\pi\sigma^3 T_E^2}{3\Delta H_f^2 \Delta T^2} \quad (2.12)$$

と得られる。 ΔG_{n^*} は核生成のための自由エネルギー障壁、すなわち活性化エネルギーである。すなわち融液中の原子の熱運動によって $n > n^*$ ($r > r^*$)のクラスターが生ずると、このクラスターは消滅する

ことなく成長を続ける。

次にこのような核の生成速度を考えてみよう。

Volmer と Weber(VW)[1]は、クラスター間の反応として次のようなモデルを構築した。



ここで E_n はサイズ n のクラスターを表す、したがって E_1 は1個の原子のことを指す。 k_{n-1}^+ 、 k_n^- は、サイズ n

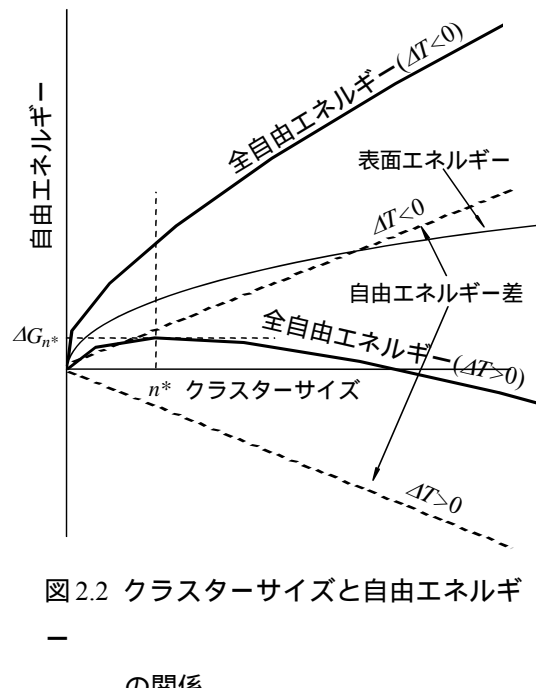


図 2.2 クラスタサイズと自由エネルギー

の関係

のクラスターに原子が付着する速度、クラスターから原子が離脱する速度である。このような反応を仮定

すれば、時刻 t における単位体積当たりのサイズ n のクラスターの数 $N_{n,t}$ は、次の微分方程式の解として

求められる。

$$\frac{dN_{n,t}}{dt} = N_{n,t}k_{n-1}^+ - [N_{n,t}k_n^- - N_{n,t}k_n^+] + N_{n+1,t}k_{n+1}^- \quad (2.14)$$

サイズ n のクラスターの生成速度 $I_{n,t}$ は、サイズ空間における n でのクラスターの流束として次のように

表される。

$$I_{n,t} = N_{n,t}k_n^+ - N_{n+1,t}k_{n+1}^- \quad (2.15)$$

VW は、 $n > n^*$ ($r > r^*$) に対して $N_{n,t} = 0$ 、 $n = n^*$ ($r = r^*$) に対して $N_{n,t}$ の平衡分布数 $N_{n,t}^e$ を仮定することに

より、モル当たりの核生成速度

$$I = N_{n^*}^e k_{n^*}^+ = k_{n^*}^+ N_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{n^*}}{\kappa_B T}\right) \quad (2.16)$$

を導いた。

これに対して Becker と Doering(BD)[2] は、核生成時のクラスター分布は、平衡分布よりも一定の核生成

速度を与える定常分布の方が現実的と考え、定常状態の核生成速度 I^s を、 n 個の原子のクラスターが $n+1$ 個の原子のクラスターになる速度 $N_n^s k_n^+$ と $n+1$ 個の原子のクラスターが n 個の原子のクラスターになる速度 $N_{n+1}^s k_{n+1}^-$ の差に等しいとおくことにより

$$I^s = N_{n^*}^e k_{n^*}^+ \left(\frac{|\Delta G'|}{6\pi\kappa_B T n^*} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.17)$$

を導いた。ここで $k_{n^*}^+$ は n^* の原子のクラスターが n^*+1 の原子のクラスターになる速度である。VW との違いは Zeldovich 係数 ($z = [\Delta G' / (6\pi\kappa_B T n^*)]^{1/2}$) が付け加わったことであるが、 z は通常 0.01 ~ 0.1 であるのでそれほど大きな差とはならない。

Turnbull と Fisher[3]は、核の成長を液相から固相へ原子が界面をよぎって移動する過程ととらえ、 I^s を次式のように与えた、

$$I^s = N_A v_0 \Gamma_z \exp\left(-\frac{\Delta G_d}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_{n^*}}{k_B T}\right) \quad (2.18)$$

ここで $v_0 (= 2\pi k_B T / h)$ は原子の振動数であり、 $\sim 10^{13}/s$ である。また ΔG_d は移動のエネルギー障壁、すなわち拡散の活性化エネルギーである。

なお均一核生成温度 T_N あるいは最大過冷度 ($= T_E - T_N$) は、冷却速度を v_T とすれば単位体積当たりの核の数が 1 となる温度として次式から求められる。

$$\int_{T_E}^{T_N} \frac{I}{v_T} dT = 1 \quad (2.19)$$

上式において T_N は v_T に依存するが、 I^s は過冷度の増加につれて急激に上昇するので、実質的には

質上に生成した核を模式図的に示している。液相と異物質との界面エネルギー $\sigma_{l,c}$ 、核と異物質との界面エネルギー $\sigma_{n,c}$ 、液相と核の界面エネルギー $\sigma_{l,n}$ は、次式の釣り合い条件を満足する、

$$\sigma_{n,c} \cdot \sigma_{l,c} = \sigma_{l,n} \cos \theta \quad (2.24)$$

ここで l, c, n はそれぞれ液相、異物質、核を指している。液相と核の界面面積 $A_{l,n}$ および核と異物質の界面面積 $A_{n,c}$ は、図 2.3 よりそれぞれ

$$A_{l,n} = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta)$$

$$A_{n,c} = \pi r^2 \sin^2 \theta$$

と得られ、異物質を優先サイトとして生成した不均一核の表面エネルギー Φ は

$$\begin{aligned} \Phi &= A_{l,n} \sigma_{l,n} + A_{n,c} (\sigma_{n,c} \cdot \sigma_{l,c}) \\ &= 2\pi r^2 (1 - \cos \theta) \sigma_{l,n} + \pi r^2 \sin^2 \theta (\sigma_{n,c} \cdot \sigma_{l,c}) \end{aligned} \quad (2.25)$$

となる。同様にその体積は

$$V^{het} = \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)}{4} \quad (2.26)$$

であり、したがって異物質を優先サイトとして一個の不均一核が形成されることによる系の自由エネルギーの変化 ΔG_n^{het} は

$$\Delta G_n^{het} = -\Delta G(T) V^{het} + \Phi \quad (2.27)$$

となる。式(2.27)に式(2.6)、(2.24)、(2.25)、(2.26)を代入し均一核生成と同様の手順で計算すると、臨界核の半径 r^* として式(2.11')と同じ式が導かれる。すなわち r^* は濡れ角 θ には依存しないことが分かる。

一方、活性化エネルギー ΔG_n^{het} は、式(2.27)に式(2.12)を代入することにより、

$$\Delta G_n^{het} = \Delta G_n^* \cdot f(\theta) \quad (2.28)$$

と得られる。ただし

$$f(\theta) = 1/4 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (2.29)$$

である。濡れ角の定義($0 < \theta < \pi$)から $0 < f(\theta) < 1$ であり、 $\theta = \pi$ すなわち $f(\theta) = 1$ は均一核生成を意味する。

また $f(\theta)$ は式(2.29)から明らかなように不均一核と均一核の体積の比を表しており、したがって式(2.25)は

以下のように表すこともできる

$$\Delta G_n^{het} = \Delta G_n^* \cdot V^{het} / V^* \quad (2.30)$$

ただし V^{het} 、 V^* は半径が r^* の不均一核、均一核の体積である。

不均一核生成の頻度 I^{hets} は、

$$I^{hets} = N_c V_0 \Gamma_c \exp \left(- \frac{\Delta G_d + \Delta G_n^* \cdot f(\theta)}{k_B T} \right) \quad (2.31)$$

となる。均一核生成との最も大きな違いは核生成の活性化エネルギーに $f(\theta)$ が係数として加わったことであるが、 N_c は優先核生成サイトとなる異物質に面した原子の数であることも大きな違いである。

組成が変化する場合の核生成についての一般的な取り扱い

これまでの議論は純物質を前提としている。AB 二元合金に対しては ΔG を次式のように与えることができる[6]。

$$\Delta G = (\mu_S^A \cdot \mu_L^A)(1 - C_S) + (\mu_S^B \cdot \mu_L^B) C_S \quad (2.32)$$

ここで μ_S^A, μ_L^A は固相と液相における A 原子の化学ポテンシャルであり、また μ_S^B, μ_L^B はそれぞれ B 原子の化学ポテンシャル、 C_S は固相の濃度である。図 2.4 は C_L の組成の液相から濃度

C_S の核が生成する際の ΔG を表している。図から明らかなように、溶質原子を含む場合の ΔG は組成に依存

するが、式(2.32)は C_S については何も与えていない。この問題に対して Hillert[7]は ΔG が最大となるような

組成の核が優先して生成すると考えた。すなわち C_S は次のようにして求められる、まず C_L において液相の

自由エネルギー曲線に接する直線を引き、これを平行に移動させ固相の自由エネルギー曲線と接したところ

が C_S である。いい換えれば核生成の活性化エネルギーは $\mu_S^A \cdot \mu_L^A = \mu_S^B \cdot \mu_L^B$ の時に最小となる。ただし

界面エネルギー σ の組成依存性は考慮されていない。

過冷却と核生成についての具体的な実験結果

図 2.5 は Si-Ge 合金における電磁浮遊法による最大過冷却の実験結果を示している。実線は Si-Ge の平衡状態図を表しており、破線は上述の核生成の古典論において $f(\theta)=0.2$ とした際の最大過冷却の理論

値である。理論値との良い一致が認められる。なお純 Si, Ge の最大過冷却はそれぞれ 320 K, 235 K で

あった[8]。

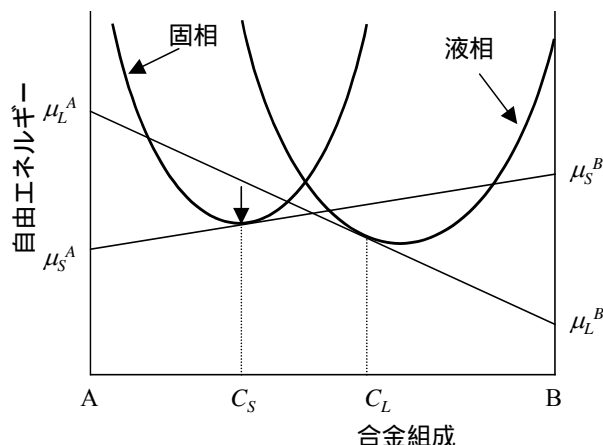


図 2.4 自由エネルギーと組成の関係、 C_L の液相から C_S の核が生成する際の ΔG を表している

到達過冷度を高めるにはいくつかの条件が必要がある。一つは浮遊までのレーザー加熱時間が短いこと、二つ目は浮遊溶融後の試料の温度履歴である。繰り返し溶融凝固させることに加えて、融点より

400-500 K 高い温度への加熱保持が鍵となる。三つ目は冷却速度であり、高純度の He ガスによる吹きつけは他のガスを使用した場合に比べて冷却速度が大きく、最大過冷度も大きくなる傾向が認められる。同様の実験は他の合金系でも行われており、Cu-Ni では $f(\theta)$ として 0.16 ~ 0.19 が報告されている。この場合の不均一核生成サイトは試料表面の NiO と考えられているが、注目すべきは電磁浮遊では液滴の直径が 6 mm と、分散法に比べて 3 桁も大きいにもかかわらず、分散法と同レベル以上の過冷度が報告されている点である。ルツボやフラックス等を使わない無容器プロセスが、核生成の研究にとっていかに有効であることを示す好例といえるだろう。なお Fe-Ni についても同様の報告がある。

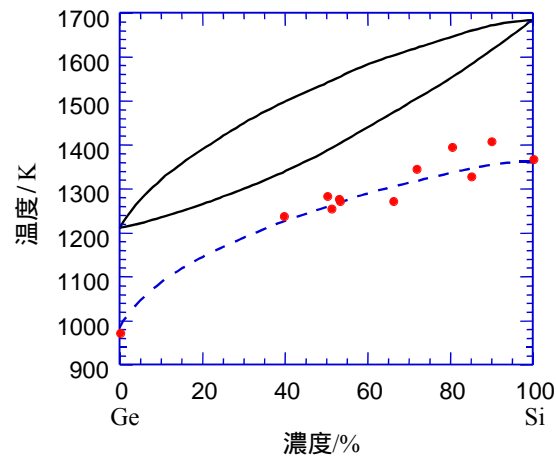


図 2.5 Si-Ge 2 元系平衡状態図 (実線) と最大過冷温度の組成依存性。破線は核生成の古典論において $f(\theta)=0.2$ とした際の理論値。

参考文献

- [1] M. Volmer and A. Weber; *Z. phys. Chem.*, **119** (1926), 227.
- [2] R. Becker and W. Doering; *Ann. Phys.*, **24** (1935), 719.
- [3] D. Turnbull and J. C. Fisher; *J. Chem. Phys.*, **17** (1949), 71.
- [4] D. Turnbull; *Contemp. Phys.*, **10(1)** (1969), 473.
- [5] F. Spaepen; *Acta Metall.*, **23** (1976), 729.
- [6] J. C. Baker and J. W. Cahn; in *Solidification*, ASM, Metals Park, OH, 1973, 23.
- [7] M. Hillert; *Acta Metall.*, **1** (1953), 764.
- [8] T. Aoyama, Y. Takamura and K. Kuribayashi; *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (1998) L687.