

3 デンドライト成長

デンドライト界面の形態とその安定性

デンドライト(樹枝状晶)は金属の融液を凝固させた際に出現する典型的な凝固組織としてよく知られている。Ivantsov は、このデンドライトの形状を回転放物体と仮定して、定常成長中の等温界面を有する放物体に関する拡散場を解析的に導出し、熱過飽和度 Ω_i は Ivantsov 関数と呼ばれる解、

$$\Omega_i = P \exp(P_i) E_i(P_i) = Iv(P_i) \quad (3.1)$$

よって記述されることを示した[1,2]。ここで、 $Iv(P_i)$ は Ivantsov 関数であり、 E_i は次式で与えられる、

$$E_i(P_i) = \int_P^\infty \frac{\exp(-z)}{z} dz$$

積分関数である。また P_i は熱ペクレ数であり、デンドライト先端の成長速度 V 、先端曲率半径 R 、熱拡散率 α により次式で与えられる。

$$P_i = \frac{VR}{2\alpha} \quad (3.2)$$

式(3.1)の解は、熱ペクレ数で与えられるため、これから V あるいは R を独立に求めるには、両者を結ぶ何らかの条件が必要になる。この問題を解く手がかりとして、デンドライトは最大成長速度で定常成長するという仮定(最大成長速度仮説)が提唱されたが、サクシノニトリルを用いた Glicksman ら[3]の精緻な実験から、最大成長速度仮説は成長速度を過大に評価することが明らかになり、現在ではその結果、研究者の関心はデンドライト形態の安定性解析に基づく基準に向けられている。

界面の安定性の解析は、合金の一方凝固時の固液平滑界面前方に、仮想的な液相温度よりも低い温度領域が存在することに基づいた組成的過冷却理論に始まる。しかしながら、この組成的過冷却理論は界面エネルギーの効果を考慮しておらず、平滑界面が不安定になった後の形態の予測には適用できない。

Mullins と Sekerka[4,5,6]は、平滑界面に摂動を与え、この摂動の安定性を解析し、以下のような安定条件を導出した(MS理論)。

$$-\Gamma\omega^2 - G + mG_c f(\omega) < 0 \quad (3.3)$$

$$f(\omega) = \left(\omega_c - \frac{V}{D} \right) / \left(\omega_c - \frac{V}{D}(1-k) \right) \quad (3.4)$$

ここで、 Γ は Gibbs-Thomson 係数($\Gamma = \sigma / \Delta S_f$)、 G 、 G_c はそれぞれ温度勾配、濃度勾配、 D は液体中の原子拡散係数、 k は平衡分配係数である。成長速度が大きい場合、組成的過冷却理論では、平滑界面は必ず不安定化するが、MS理論では、 $G > 0$ の場合、平滑界面が安定になる絶対安定速度 V_a

$$V_a = \frac{\Delta T_0 D}{k\Gamma} \quad (3.5)$$

が導かれる。組成的過冷却が対象とするのは縦方向の安定性のみであるが、MS理論は横方向の安定性にも適用可能である。現在までにさまざまな形状の界面に調べられ、それらに対する解析解は、すべて式(3.3)によって表されること、形状の違いは $f(\omega)$ の記述の違いにのみに依存するこ

とが明らかにされている。デンドライト形態の安定性に関しては、熱拡散による不安定化力と界面エネルギーによる安定化力の釣り合いから先端半径が決まるという仮説から、 $VR^2=\text{const.}$ という概念と、 $\sigma^*=0.02$ という安定化定数が提唱され、そして 1977 年、デンドライト先端形状の時間発展に関する Langer と Müller-Krumbhaar[7]の数値計算により、中立安定性(marginal stability)基準と、安定化定数(stability constant) $\sigma^*=0.025\pm 0.005$ が確立され、この問題は一応決着した。

局所平衡が成り立つ場合のデンドライト成長

過冷融液からの凝固におけるデンドライト成長の成長速度と過冷度の関係を記述する構成式は、局所平衡を仮定した場合、潜熱の放出、溶質分配、界面曲率によって表される。すなわち全過冷度 ΔT は、

$$\Delta T = \Delta T_t + \Delta T_c + \Delta T_r \quad (3.6)$$

熱的過冷度 ΔT_t 、組成的過冷度 ΔT_c 、曲率に起因する過冷度 ΔT_r の和で与えられ、それぞれ

$$\Delta T_t = \Delta T_{\text{hyp}} I_v(P_t) \quad (3.7)$$

$$\Delta T_c = mC_0 \left[1 - \frac{1}{1 - (1-k)I_v(P_c)} \right] \quad (3.8)$$

$$\Delta T_r = \frac{2\Gamma}{R} \quad (3.9)$$

と表される。ただし ΔT_{hyp} 過冷却限界($\Delta H_f/C_p^l$)、 k は分配係数、 $P_c=VR/2D$ は化学ペクレ数であり、 D は溶質拡散率である。さらに V と R を独立に決めるには、先に述べた中立安定性の基準

$$R^2V = \frac{2d_0\alpha}{\sigma^*} \quad (3.10)$$

が加わる。ただし $d_0 = \sigma_d T_E c_p^l / \Delta H_f^2$ は毛細管長さ(capillary length)であり、 $\sigma^* = 1 / (4\pi^2)$ は安定化定数である。

急速凝固

凝固速度は、成長界面から凝固潜熱を抜熱する速度によって律速され、固液界面濃度は局所平衡を仮定しそれぞれ固相線、液相線の濃度をとる。しかしながら大過冷却状態からの急速凝固の場合、固液界面における局所平衡は成立する必要はなく、図 2.4 の自由エネルギーと組成の関係で表されるように、凝固時の全自由エネルギーが負であれば、どの固液界面組成を取ることができると考えられる。すなわち固化時に化学ポテンシャルが増加する溶質原子 B 原子も、全自由エネルギー変化が負であれば、A 原子の大きな駆動力により固体内に取り込まれる solute trapping が生じることが知られている。Aziz[8]は局所平衡からずれた場合の分配係数が成長速度に応じて変化することを示し、以下のような関係を導いた。

$$k(V) = \frac{k + V/V_D}{1 + V/V_D} \quad (3.11)$$

ここで、 $k(V)$ は速度依存の分配係数、 a_0 は原子間距離である。 $V_D(=D/a_0)$ は原子拡散速度であり、10 ~ 数

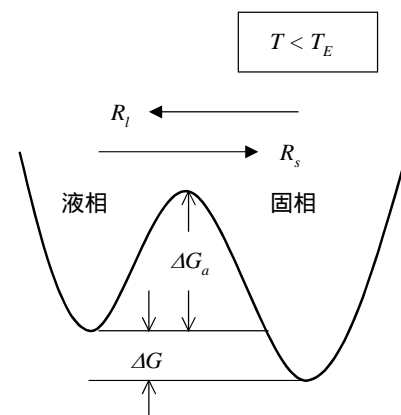


図 3.1 における原子の移動に対するエネルギーポテンシャルの状況を模式図

10m/s のオーダーである。式から明らかなように $k(V)$ は V の増加に伴い、1 に漸近する。式(3.11) は希薄合金に対しては正しいが高濃度合金に対しては幾分ずれが生ずる。

デンドライト成長モデルを急速凝固に拡張するには、式(3.8)中の k を $k(v)$ に替えた

$$\Delta T_c = mC_0 \left[1 - \frac{m^*/m}{1 - \{ -k(V) \} v(P_c)} \right] \quad (3.12)$$

$$\frac{m^*}{m} = 1 + \frac{k + k(V) [1 - \ln \{ k(V)/k \}]}{1 - k}$$

用いる必要があり、加えて、 V が原子拡散速度を超えるような領域では、界面における原子の付着と離脱のカイネティックスを考慮する必要がある。ここで、付着速度と離脱速度をそれぞれ R_s, R_l 、平均原子間距離を δ とすれば、 V は

$$V = \delta(R_s - R_l) \quad (3.13)$$

と表される。図 3.1 は界面における原子の移動に対するエネルギーポテンシャルの状況を模式的に示したものであり、 ΔG は固相と液相の自由エネルギー差、 ΔG_a は原子拡散の活性化エネルギーである。この場合、 R_s, R_l はそれぞれ

$$R_l = v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G + \Delta G_a}{k_B T}\right) \quad (3.14)$$

$$R_s = v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{k_B T}\right) \quad (3.15)$$

と表されるので、式(3.13)は

$$V = \delta v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{k_B T}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \right] \equiv V_D \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \right] \quad (3.16)$$

となる。ただし v_0 は原子の振動数であり、 10^{13} Hz のオーダーである。 ΔG に式(2.6)を代入し、界面カイネティックスに依る過冷度 ΔT_k を導入すると、式(3.14)は、

$$\Delta T_k = \frac{k_B T_E T}{\Delta H_f} \ln\left(\frac{V - V_D}{V_D}\right) \quad (3.17)$$

となる。過冷度が小さい、言い換えると $V > V_D$ として、展開の高次の項を無視することにより、式(3.15)は

$$\Delta T_k \approx \frac{V}{\mu} \quad (3.18)$$

となる。ただし μ はカイネティックス係数であり、 $\mu = \Delta H_f V_D / (k_B T_E^2)$ と与えられる。したがって過冷度と成長速度の関係は、式(3.6)に界面カイネティックスによる過冷度 ΔT_k を加えて、

$$\Delta T = \Delta T_i + \Delta T_c + \Delta T_r + \Delta T_k$$

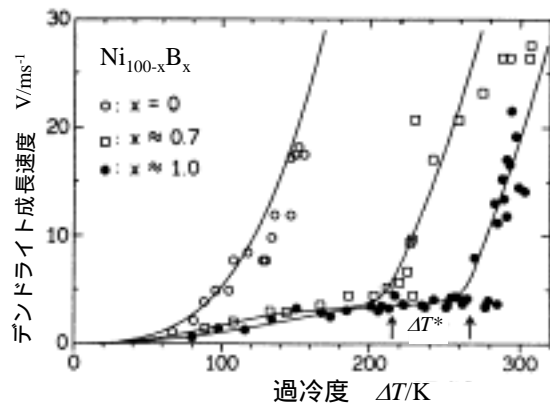


図 3.2 Ni-B 系にける過冷度と成長速度の関係。B を含む試料において急激な成長速度の増加が観察されており、 ΔT の増加に伴って solute trapping が生じたためと解釈されている。

$$= \frac{\Delta H_f}{C_p} Iv(P_i) + mC_0 \left[1 - \frac{m^*/m}{1 - \{-k(V)\} Iv(P_c)} \right] + \frac{2\Gamma}{R} + \frac{k_B T_E^2 V}{\Delta H_f V_D} \quad (3.19)$$

となる。式(316)から明らかなように、 V_D は成長速度の上限を与えるが、もとよりこれは拡散律速成長

(Diffusion controlled growth)の場合であり、Ni では 100m/s を越える成長速度も報告されている[9,10]。この点から、成長速度を決めるのは V_D ではなく音速 V_S とする、衝突限界モデル(Collision limited growth)[11]も提唱されている。実験的には、 μ は稠密な金属で >1 m/sK、半導体で 1 m/sK ~ 0.1 m/sK、金属間化合物 0.1 m/sK ~ 0.01 m/sK、酸化物で <0.01 m/sK がおよそその目安である。例えば Si では 0.4 m/sK、FeSi、CoSi では 0.014 m/sK、0.021 m/sK が報告されている。

図 3.2 は Ni-B 系の ΔT と V の関係を示している。Ni に対する B の平衡分配係数は極めて小さく ($\sim 4 \times 10^{-6}$)、過冷度が小さいところでは、界面における B の再分配に基づく ΔT_c が支配的となるが、高過冷域では solute trapping のため、 ΔT_c は低下し界面カインेटックス支配の成長となり V は急増すると解釈されている[12]。

図 3.3 は Si における過冷度と成長速度の関係を示している。実験値 $\mu=0.4$ m/sK を与えているが、拡散律速成長ではもっと小さな値になり、さらに $\Delta T=200$ K を越える高過冷域ではデンドライト成長モデルからずれが生じている[13]。

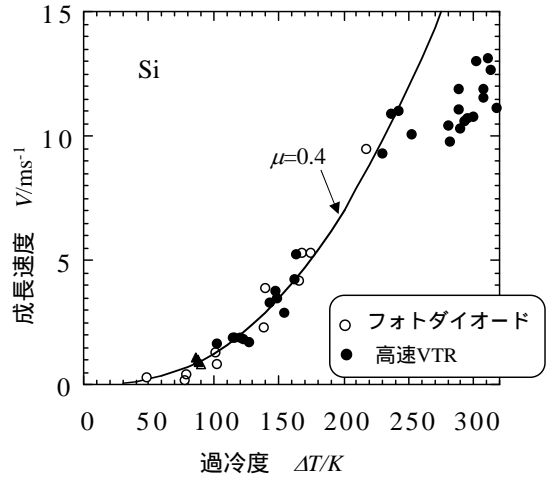


図 3.2 Si における過冷度と成長速度の関係。実験値 $\mu=0.4$ m/sK を与えているが、拡散律速成長ではもっと小さな値になる。

参考文献

- [1] Ivantsov, G. P., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1947, **58**, 567.
- [2] Ivantsov, G.P., in *Growth of Crystals*, Consultants Bureau, NY, 1958, **1**, 76.
- [3] Glicksman, M. E., in *Principles of Solidification and Materials Processing*, Proc. of Indo-US Workshops, Hyderabad, India, 1990, 10.
- [4] Mullins, W. W. and Sekerka, R. F., *J. Appl. Phys.*, 1963, **34**, 323.
- [5] Mullins, W. W. and Sekerka, R. F., *J. Appl. Phys.*, 1964, **35**, 444.
- [6] Sekerka, R. F., *J. Appl. Phys.*, 1965, **36**, 264.
- [7] Langer, J. S. and Muler-Krumbhaar, H., *J. Crystal Growth*, 1977, **42**, 11.
- [8] Aziz, M. J., *J. Appl. Phys.*, 1982, **53**, 1158.
- [9] Walker, J. L., in *Principles of Solidification*, B. Chalmers, ed., John Wiley and Sons, Inc., New York,

NY, 1964, 114.

- [10] Willnecker, R., Herlach, D. M. and Feuerbacher, B., *Phys. Rev. Lett.*, 1989, **62**, 2707.
- [11] Buckel, W., *Z. Phys.*, 1954, **138**, 136.
- [12] Eckler, K., Cochrane, R. F., Herlach, D. M. and Feuerbacher, B., *Phys. Rev. B*, 1992, **45**, 5019.
- [13] Aoyama, T. and Kuribayashi, K., *Acta mater.*, 2000, **48**, 3739 .