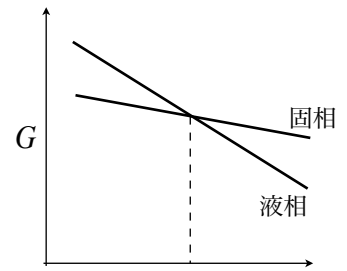


固相-液相平衡

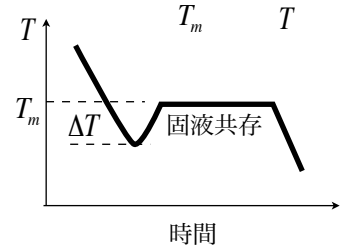
液相, 固相の自由エネルギーは, 温度の変化に伴って右図のように変化する。一般的に液層のエントロピー, エンタルピーは固相のそれらより, 値が大きく, 両者の自由エネルギーはある温度で交差する。この温度が融点で, 熱力学は融点以下で固相, 以上で液相を選択すると教える。相変態論(3年)の立場からは, 凝固は一次相転移であり, 自由エネルギーの温度微分が融点で不連続になることから, 潜熱が発生すること, 核生成, 成長という過程を経て, 状態変化が進行することを示唆する。



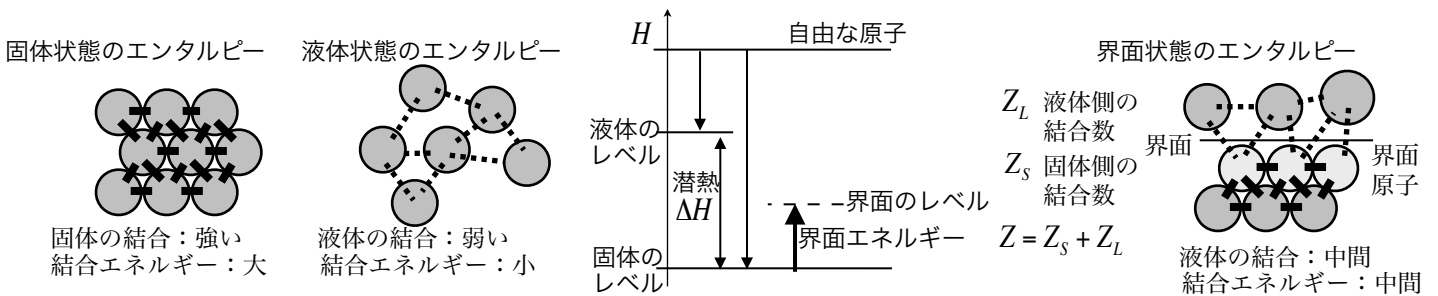
問題1 融点における固体状態と液体状態でのエントロピーの差 ΔS を導出し, その意味について考えてみましょう。

固相, 液相の結合エネルギー

純金属の凝固を考えてみよう。熱分析などの実験から, 溶けた金属を冷却すると, その温度は右図のように融点を下回っても凝固せず, ある程度過冷した後に, 温度が回復し, 凝固が進行する。これをリカレッセンスといい, 多かれ少なかれ必ず現れる現象である。このとき融点より下がった温度幅を過冷度といい, ΔT で表す。(実験(基礎編)実験3 熱分析)



凝固現象の本質: 液体の中に固体が出現し, 成長する。
考えるべきこと: 固-液の界面形成!!



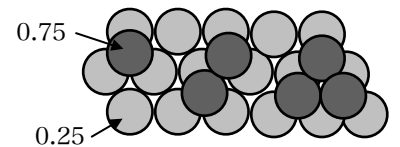
さて, 配布資料2にあるように, 潜熱と界面エネルギーの間には, 明快な関係がある。これは, 上の図からも理解できるように, 最隣接原子の数Zのうち, 界面を挟んで固体側にある原子(結合の数 Z_S)と液体側にある原子(結合の数 Z_L)に分けるとすると, 体心とか面心に関わりなく, 隣接原子の液体原子と固体原子の比率がほぼ一定であることがわかる。

界面原子のエントロピー

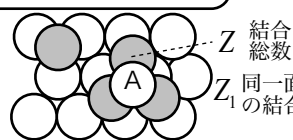
液体状態と固体状態のエントロピーの差は問題1で考えた通りであるが, 界面に並んでいる原子はどうだろうか? ここで, 2つの概念に着目する。1つは, 界面原子そのものの揺らぎによるエントロピーで, これはほぼ, 固体状態と同じと考えることができる。もう1つは, 界面原子の並び方自体の乱雑さによるエントロピーであり, これにより, 全体のエントロピーはやや大きくなる。この寄与が大きくなると界面が乱れてくる。これについては第3回でもう一度考える。

課題1 生活の中や自然現象でも, 凝固, 融解, 蒸発, 昇華などの相変化が活用されたり原因になっていることがあります。自分でもいろいろ調べてみましょう。作用物質は何か? 融点や沸点は? どのようなことなのか? など

問題2 配布資料2の図にあるように, 界面エネルギーと潜熱の関係にはその比が0.45にならない原子もあります。配布資料2や右図に示されているように, それらの界面原子の配列状態(固体の結合と液体の結合の比率や界面のエントロピーなどを考えて)はどのようになっていると考えますか?



ミクロ的な結晶成長



凝固界面が白の原子の面として, そこに新しい原子(黒)が固体となって付着するというミクロ的な結晶成長を考える。この際, Aのようにさらに新しい面に原子が付着するかしないか, によって界面の形態が異なる。物質の界面エネルギーが大きい場合Aの位置には付着せず, 黒の原子面が形成されてから次の面が形成されてゆく。この場合は水晶のようにマクロ的な結晶面が形成されることになる。このような成長をファセットという。

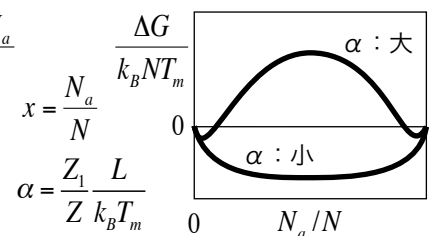
平坦な界面に次の原子面が形成されるモデル (Jackson's model) $\Delta G = \Delta E - T_m \Delta S$
原子面にN個の結合サイトがあり, N_a 個の原子が結合する。

ΔE 界面エネルギーの増加
 ΔS 界面エントロピーの増加
原子1個あたりの潜熱

$$\Delta E = L \frac{Z_1}{Z} N_a \left(1 - \frac{N_a}{N}\right) \quad \Delta S = k_B \ln \left(\frac{N!}{N_a!(N-N_a)!} \right) = k_B N \ln \frac{N}{N-N_a} + k_B N_a \ln \frac{N-N_a}{N_a}$$

スターリングの式 $\ln k! = k \ln k - k$

$$\frac{\Delta G}{k_B N T_m} = \frac{\alpha N_a (1 - N_a)}{N^2} - \ln \frac{N}{N-N_a} - \frac{N_a}{N} \ln \frac{N-N_a}{N_a} = \alpha x(1-x) + x \ln x + (1-x) \ln(1-x)$$



問題3 α の値は物質や結晶形態によって異なる。シリコン(ダイヤモンド構造)と鉄(体心立方)の値をそれぞれ $3.6 \times (Z_1/Z)$, $0.9 \times (Z_1/Z)$ として左のようなグラフを描いて下さい。(Z1/Z)は考え方が難しいので, ここでは1として下さい。

授業の内容(シラバス)

他の講義との関連

- | | |
|--------------------------------------|----------------|
| 1. 凝固現象とマテリアルプロセッシング(11.11) | (1.2, 2.1) |
| 2. エネルギーの観点からみた固相と液相、界面とその必然性(11.11) | (2.3, 参考書4の4章) |
| 界面のエントロピーを考慮した自由エネルギー, ファセット | |
| 3. 同質(均一)核生成と過冷却の必然性(11.18) | (2.3, 参考書4の4章) |
| 4. 異質核生成, マクロ組織の形成(11.25) | (2.3, 参考書4の4章) |
| 5. 合金の凝固と溶質の再分配と組成的過冷界面の不安定性,(12.2) | (2.3.3) |
| 6. 界面の不安定性とマクロ的凝固組織(12.2) | (2.3.3) |
| 7. 連続鋳造, 一方向凝固, 半溶融凝固, 急速凝固(12.9) | (5.1, 5.3) |
| 8. 鋳鉄の鋳造とその基本的な組織, 凝固欠陥(12.16) | (3章) |
| 9. まとめと確認テスト(1.13) | |
| 期末試験(2.3) | |

3年 粉体プロセス工学
製錬プロセス工学
相変態

2年 凝固工学 + 溶接工学
移動速度論

1年 熱力学基礎

テキスト

機械系大学講義シリーズ24 「溶融加工学」 大中逸雄, 荒木孝雄 共著, コロナ社 ¥3000

参考文献

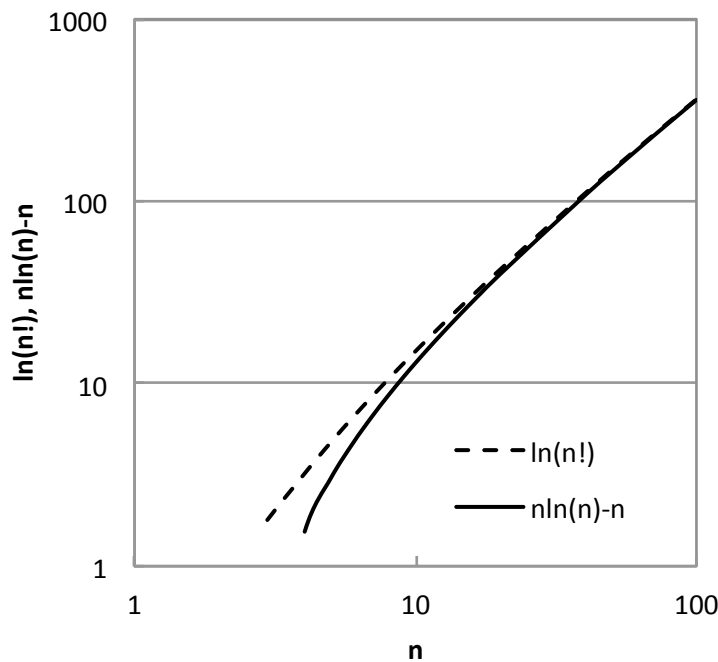
- 1) 「Principles of Solidification」 B.Chalmers 1964
- 2) 「金属の凝固」 岡本 平、鈴木 章 共訳 丸善 1971
- 3) 「Solidification Processing」 M.C.Flemings McGRAW-HILL, 1974
- 4) 「結晶成長と凝固」 中江秀雄著, アグネ承風社, ¥3200
- 5) 「講座・現代の金属学材料編10「鋳造凝固」, 日本金属学会¥2100

評価方法

期末試験80%, 宿題レポート(確認テスト含む) 10%, 毎回の講義レポート10%

本講義の目標

1. 熱力学から相変態としての凝固現象を理解した上で, 固体-液体の界面の形成とそれに基づく, 核生成理論と過冷却について理解する.
2. 合金の凝固において, 溶質の挙動と組成的過冷について理解する.
3. 凝固組織とそれを支配する因子について理解する.
4. 実際の凝固プロセスについて概略を理解する.



スターリングの式の正当性