

レポート解答と Gibbs-Thomson 効果補足

京都大学・工・材料工学 西谷滋人*

2004年1月19日

1 レポート解答

1.1 Scheil の式の導出

式の変形だけを記す。記号の意味などはテキスト参照。

$$(C_1 - C_s^*)df_s = (1 - f_s)dC_1 \quad (1)$$

より,

$$\frac{df_s}{1 - f_s} = \frac{dC_1}{(C_1 - C_s^*)} \quad (2)$$

$C_s^* = kC_0$ を右辺に使うと簡単化すると,

$$\frac{dC_1}{C_1(1 - k)} = \frac{1}{1 - k} \frac{dC_1}{C_1} \quad (3)$$

記号が重複してしまうが, f_s が $0 \rightarrow f_s$ につれて C_1 が $C_0 \rightarrow C_1$ と変化するとすると,

$$\begin{aligned} \int_0^{f_s} \frac{df_s}{1 - f_s} &= \int_{C_0}^{C_1} \frac{1}{1 - k} \frac{dC_1}{C_1} \\ -[\ln(1 - f_s)]_0^{f_s} &= \frac{1}{1 - k} [\ln C_1]_{C_0}^{C_1} \\ -\ln(1 - f_s) &= \frac{1}{1 - k} (\ln C_1 - \ln C_0) \\ (k - 1) \ln(1 - f_s) &= \ln C_1 / C_0 \\ \frac{C_1}{C_0} &= (1 - f_s)^{k-1} \\ C_1 &= C_0(1 - f_s)^{k-1} \\ C_s^* &= kC_0(1 - f_s)^{k-1} \end{aligned} \quad (4)$$

*e-mail: nishitani@mtl.kyoto-u.ac.jp

1.2 共晶凝固の組織

共晶凝固で現れる組織形態には、以下に掲げた特徴がある。それぞれの理由を考察せよ。

1. どちらの相の体積率も同じ程度の場合には、組織はラメラ組織となり、一方の体積率が低い場合にはロッド状の組織となる。
2. どちらの相もエントロピー変化が小さい場合には、組織は non-faceted/non-faceted(regular と称す) である。低体積率の相の凝固のエントロピー変化が大きいとき、共晶組織は non-faceted/faceted (irregular と称す) となる。
3. 二相間の界面エネルギーに強い異方性がある場合には、体積率が低くともラメラ組織が現れる。

解答 いずれも界面エネルギーの性質から理解できる。

1. ラメラ組織とロッド状（ファイバー状）組織では界面面積の体積率依存性が違う。すなわち体積率が小さいとロッド状の界面面積がラメラ組織のそれよりも小さくなる。単純な幾何学的計算より 0.28 がその境目となる。
2. エントロピー変化が大きいと潜熱が大きくなる。すると「核生成と界面」の Jackson model で述べたように smooth な界面となる。Fe-C, Al-Si などの工業的に重要な合金系では低体積率の相 (Fe₃C などの金属間化合物や Si などの半導体) の凝固のエントロピー変化が大きく、共晶組織は non-faceted/faceted となる。
3. ロッド状では周回方向のすべての面がでる必要があるので、界面エネルギーに強い異方性がある場合には損となる。その場合に低体積率の相は界面エネルギーの低い特定の面で囲まれた板状になりたがり、系全体はラメラ組織となる。前述の Fe-C, Al-Si 系がこの状況に相当し、特徴的な組織（骸骨や中国文字）を呈する。

注意 速度論的な議論から理解しようとしている解答が多数見られたが、これらの特徴を説明するのは困難であろう。なぜなら、拡散が十分に起こるようにゆっくり冷やしても上記の特徴が観測されるからである。さらにエントロピー変化が大きいと反応が早く進むという記述が見られたが、エントロピー変化などは熱平衡の話であるので、直接速度論とは関係しない。エントロピー変化は核生成のエネルギー障壁を通じて速度論と結びつけられる。

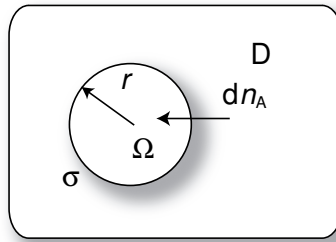


図 1: 半径 r の球面に囲まれた領域 Ω を含む系 D の相平衡. Gibbs-Thomson 効果は界面エネルギーを σ として, 周辺領域から Ω へ A 原子 dn_A モルの移動による自由エネルギー変化から導かれる.

2 Gibbs-Thomson 効果

自由エネルギーは表面エネルギーによって変化し, 液体の表面が外向きに凸である場合, その表面付近は界面が平面であるときに比べて蒸気圧が大きくなる. これを Thomson の法則あるいは Kelvin の法則と呼ぶ. この効果は以下のようにして導かれる¹.

界面では原子の配列が乱れており, 余分のエネルギーを有する. これを界面エネルギーと呼び, 界面の単位面積あたり σ の大きさとする. 界面の存在により, 界面に囲まれた小領域は周辺と自由エネルギー差が生じるようになる. これを A 原子 1 モルあたり ΔG_A とする. 周辺領域から小領域へ原子を dn_A モルだけ移すと, 系の自由エネルギー変化は

$$dG = \Delta G_A dn_A \quad (5)$$

と書き表される. この操作によって界面面積は dA だけ増加するから, 変化は

$$dG = \sigma dA = \sigma \frac{dA}{dV} dV = \frac{2\sigma}{r} V_m dn_A \quad (6)$$

となる. V_m は A 原子のモル体積である. これから,

$$\Delta G_A = \frac{2\sigma}{r} V_m \quad (7)$$

が成り立つ. これは

$$\Delta G = \Delta H + \Delta PV - T\Delta S \quad (8)$$

より, 小領域の圧力が周辺より

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r} \quad (9)$$

だけ高いことを意味する.

¹榎本正人「金属の相変態」(内田老鶴圃, 2000) の記述に従う