

## 論 文

UDC 536.421.4 : 536.7 : 669.1 : 669.25 : 669.24 : 532.614.3

鉄, コバルトおよびニッケルの固/液界面自由  
エネルギーの理論計算\*

拜 田 治\*\*・江 見 俊 彦\*\*

Theoretical Calculation of the Solid/Liquid Interfacial Free Energy for  
Iron, Cobalt and Nickel

Osamu HAIDA and Toshihiko EMI

## Synopsis:

Solid/Liquid interfacial free energies,  $\sigma_{sl}$  in iron group transition metals, Fe, Co, and Ni, and Sn and Bi have been calculated by Ewing's theory. Methods of experimental determination of  $\sigma_{sl}$  have also been critically reviewed to yield the conclusion that, despite of known difficulties involved, the method by measuring the critical supercooling for homogeneous nucleation gives the most comprehensive, rather reliable data,  $\sigma_{sl}^{M.S.}$ , to be compared with the theoretical prediction. The values of  $\sigma_{sl}^{M.S.}$ , however, exhibit negative deviations of about 13 to 30% from the corresponding ones determined by the interface intersection method. Temperature correction for at melting point makes the deviation smaller by about 10%, decreasing the maximum probable error to be about 20%. The theoretical prediction after EWING is shown to give much better agreement ( $\pm 10\%$ ) with the temperature corrected values,  $\sigma_{sl}^{M.S.}(T_m)$ , than those after SKAPSKI or ZADUMKIN.

## 1. 緒 言

固/液界面自由エネルギー (以後  $\sigma_{sl}$ ) は, 凝固組織を支配する基本的な物性の 1 つである. 結晶の融点はその曲率に依存する  $\sigma_{sl}$  の効果は, 多くの凝固現象に関する理論にとり入れられている. しかし, 理論の結果と実験結果との比較は  $\sigma_{sl}$  の項については定性的あるいは半定量的になる場合が多い. これは, 合金系の場合  $\sigma_{sl}$  による融点降下量が溶質濃化によるそれより通常かなり小さいことにも起因するが  $\sigma_{sl}$  値の不確かさも大きな原因になっている. 凝固現象に関する研究の最近の急速な進歩に伴い, 特に  $\sigma_{sl}$  が主要な役割を果たすデンドライトの粗大化現象を扱う場合などにおいて,  $\sigma_{sl}$  の正確な値を知る必要性が増している.

$\sigma_{sl}$  の測定は, 一般に融点が高く不透明な金属の場合, 非常に困難である. 一方, 原子レベルでの固/液界面のミクロな構造が知られていないために  $\sigma_{sl}$  に関する理論も進歩が遅れている. このような現状で, できるだけ正確な  $\sigma_{sl}$  値を知るには, 幾つかの実験法によつて得られ

た測定値を各測定法の限界や測定値の内容を考慮しつつ比較したり, 界面構造のモデルや導入される仮定および近似が明確な理論による計算値と比較する必要がある.

最近 EWING<sup>1)</sup> は液体の動径分布関数を用いる  $\sigma_{sl}$  の理論を展開した. 一方, 早稲田ら<sup>2)</sup> は, Fe, Co および Ni の精密な X線回折実験を行ない動径分布関数を求めた. 本研究では, 早稲田らの実験結果を用いて EWING 理論によつて Fe, Co および Ni の  $\sigma_{sl}$  値を計算し実験値と比較した. その際比較すべき実験値の内容を吟味した. さらに, EWING 理論の位置づけをするために Fe, Co, Ni 以外にも 2, 3 の金属について計算を行なった.

2. 過冷実験による  $\sigma_{sl}$  の測定とその問題点

微小液滴の最大過冷度あるいは結晶核の生成頻度を測定し, 均質核生成理論を用いて  $\sigma_{sl}$  値を得る方法である. 金属については TURNBULL と CECH<sup>3)</sup> が最大過冷度を数多く測定した. TURNBULL<sup>4)</sup> は, VOLMER と WEBER<sup>5)</sup> による気-液間の古典的な均質核生成理論を液-固間に拡張した次式<sup>6)</sup> によつて彼らの測定値<sup>3)</sup> を解析して  $\sigma_{sl}$  値

\* 昭和 52 年 1 月 14 日 受付 (Received Jan. 14, 1977)

\*\* 川崎製鉄(株)技術研究所 理博 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 280)

を求めた.

$$J = n \left( \frac{kT}{h} \right) \exp \left( - \frac{\Delta G_A}{kT} \right) \exp \left( - \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\sigma_{sl}^3}{\lambda^2 (\Delta T / T_m)^2} \cdot \frac{1}{kT} \right) \dots \dots (1)$$

- $J$  : 単位時間, 単位体積あたりの均質核生成頻度  
 $n$  : 単位体積の液体中の原子数  
 $k$  : ボルツマン定数  
 $h$  : プランクの定数  
 $T$  : 温度  
 $\Delta G_A$  : 核に原子が着脱する過程の活性化自由エネルギー  
 $\lambda$  : 単位体積あたりの融解エンタルピー  
 $\Delta T$  : 過冷度  
 $T_m$  : バルク結晶の融点

この方法による  $\sigma_{sl}$  の測定には以下の問題点がある.

(A) 過冷実験に係わる問題

- A-1 不均質核の影響— $\sigma_{sl}$  値の下限を与える.  
 A-2  $\sigma_{sl}$  の異方性— $\sigma_{sl}$  に結晶界面による異方性があるとすれば, 全方向についてのある種の平均値を与える.  
 A-3 過冷温度における  $\sigma_{sl}$  値を与える.

(B) (1)式に係わる問題

- B-1 界面の厚みの効果が入っていない.  
 B-2 準平衡状態の理論に基づいている<sup>7)</sup>.  
 B-3 いわゆる LOTHE-POUND の補正項<sup>8)</sup>が入っていない.  
 B-4 核の内部の自由エネルギーを計算するのに過冷度が小さい場合にのみ成り立つ近似を用いている.

A-1の不均質核の影響は, 最大過冷度に加えて核生成頻度の温度依存性を測定して前指数因子を実験的に求め(1)式による理論値と比較することによって推定できる. ただし, 後に述べるごとく前指数因子の理論値には  $10^{10} \sim 10^{12}$  の幅の不確かさがあることを考慮する必要がある.

$\sigma_{sl}$  の理論は, 特定の結晶界面 (通常, 原子の最密充填面) を取り扱う場合が多い. 従つて  $\sigma_{sl}$  の理論値を実験値と比較する際 A-2 が問題になる.  $\sigma_{sl}$  の異方性は, MILLER と CHADWICK<sup>9)</sup> によりいくつかの合金系についてその存在が示された. しかしこれらの合金系でも融点近傍で異方性がなくなる<sup>9)</sup>. 純金属に関してはほとんどデータがないが GLICKSMAN と VOLD<sup>10)</sup> が Bi について限られた方位の範囲内ではあるが  $\sigma_{sl}$  の異方性がほとんどないことを示している. 非金属ではあるが融解エント

ロピーが小さく凝固様式が金属に近いとされる<sup>11)</sup> 柔粘性結晶<sup>12)</sup> に属するカンフェンとサクシノニトリルの  $\sigma_{sl}$  の異方性が融点直下で数%以内であるとの報告もある<sup>13)</sup>. 以上より金属の  $\sigma_{sl}$  の異方性は, 融点近傍では小さいと推定されるが融点との差が大きい最大過冷度における差は推定しがたい.

$\sigma_{sl}$  の温度変化 A-3 は, 界面エントロピー,  $\sigma_{sl}^e$ , と界面エンタルピー,  $\sigma_{sl}^h$ , が既知であればこれらの値が温度により変化しないと仮定して補正するのが第1近似としては妥当であろう.

B-1の効果は, 準熱力学的方法により TOLMAN<sup>14)</sup> によつて最初に指摘された. 彼は, 曲率半径  $r$  の液体の表面自由エネルギー,  $\sigma_l$ , に次式を与えた:

$$\sigma_l = \sigma_l^0 / [1 + (2\delta'/r)] \dots \dots \dots (2)$$

$\sigma_l^0$  : 曲率半径無限大の場合の表面自由エネルギー

$\delta'$  : 表面層の厚み

Fe, Co, および Ni の臨界核の直径は原子直径の約20倍である. 仮に界面の厚みを1原子層とし, 固/液界面にも(2)式が使えるとすれば, 最大過冷度から求めた  $\sigma_{sl}$  値は曲率半径が原子直径より十分大きい場合に比べ約20%小さくなる. (2)式は KIRKWOOD と BUFF<sup>15)</sup> により統計学的に裏付けられたがその後 BUFF<sup>16)</sup> は, 曲率が大きい場合(2)式は使えないとしている.

B-2, B-3 の効果を入れて POUND<sup>17)</sup> は, 液体中での結晶核の生成頻度,  $J$ , に対して次式を与えた:

$$J = n \cdot Z \left( \frac{4\pi r^{*2}}{d^2} \right) \left( \frac{kT}{h} \right) \exp \left( - \frac{\Delta G_A}{kT} \right) \cdot \left\{ \frac{2\pi (2kT)^{3/2} (\pi I^3)^{1/2} \phi}{\sigma_{sym} \cdot h} \right\} \exp \left[ - \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\sigma_{sl}^3}{\lambda^2 (\Delta T / T_m)^2} \cdot \frac{1}{kT} \right] \dots \dots (3)$$

$Z$  : ZELDOWICH 因子<sup>18)</sup> ( $\approx 10^{-2}$ )

$r^*$  : 臨界核の半径

$d$  : 原子直径

$I$  : 臨界核の慣性モーメント

$\phi$  : 臨界核の自由回転が束縛されている程度を示すパラメータ

$\sigma_{sym}$  : 臨界核の対称数

(3)式中  $Z$  が B-2,  $I$  を含む項が B-3 に対する補正項である. 鉛の実験の解析<sup>19)</sup> によると, (1)式の前指数因子は(3)式(ただし  $\phi=1$ ,  $\sigma_{sym}=1$  として)の約  $1/10^{12}$  となり, その結果最大過冷度から(1)式を用いて求めた  $\sigma_{sl}$  値は(3)式を用いた場合より約7%小さい. この約7%の差は, (3)式には含まれていない核の並進自由度をも考慮する必要がある気-液均質核生成の場合の補正

値 15%<sup>20)</sup> の約半分であり、他の金属もほぼ同程度と考えられる。しかし、水蒸気からの水滴出現の実験結果がむしろ古典的均質核生成理論の結果とよく一致すること<sup>20)</sup>、あるいは LOTHE-POUND の補正項は無視しうる程小さいという主張<sup>21) 22)</sup>との論争<sup>23) 25)</sup>も未決着であること、などを考慮すれば、B-3 のため TURNBULL らの  $\sigma_{sl}$  値は 7% 過小である、とは結論しがたい。

B-4 は、液体と結晶の比熱差、 $\Delta c_p$  による融解エンタルピーの温度依存性を考慮して補正できる。JONES と CHADWICK<sup>26)</sup> によると融点、 $T_m$ 、より  $\Delta T$  低温でのバルクの結晶と液体の自由エネルギー差、 $\Delta G_f$  は次式で与えられる：

$$\Delta G_f = [\lambda \Delta T / T_m] - [\Delta c_p (\Delta T)^2 / 2 T_m] \dots\dots (4)$$

(4) 式の右辺第 2 項が (1) 式中の  $(\lambda \Delta T / T_m)$  の補正項となる。

以上概説したごとく本測定法は実験および実験値の解析に用いる理論の双方に多くの問題を含む。しかし、最大過冷度から (1) 式を用いて求めた  $\sigma_{sl}$  値 (以後  $\sigma_{sl}^{M.S.}$ ) が、TURNBULL の経験式<sup>4)</sup> によつて系統的に融解エンタルピーに関係づけられることから、異種金属間の比較にはよいデータを与えていると思われる。 $\sigma_{sl}^{M.S.}$  の絶対値の信頼性は、他の測定法 (特に  $\sigma_{sl}$  の直接測定法) による値との比較や均質核生成理論の進展によつて明らかにされるべき課題である。

### 3. その他の $\sigma_{sl}$ の測定法とその問題点

#### 3.1 凝固実験

3.1.1 純金属の過冷度とデンドライト成長速度測定  
バルク液体の過冷度、 $\Delta T$ 、とデンドライトの成長速度、 $V$ 、の関係を測定して TEMKIN<sup>27)</sup> あるいは TRIVEDI<sup>28)</sup> によるデンドライト凝固の解析解 (式 (5) および (6)) を用いて  $\sigma_{sl}$  値を得る：

TEMKIN :

$$-\frac{V\rho}{2\kappa_l} e^{V\rho/2\kappa_l} E_i\left(-\frac{V\rho}{2\kappa_l}\right) = \frac{C_l}{\lambda [1 + (l_1/\mu_0\rho) + l_2\sigma_{sl}/V\rho]} \dots\dots (5)$$

$\rho$  : デンドライト先端の曲率半径

$\kappa_l$  : 液体の熱伝導率

$E_i$  : 積分指数関数

$C_l$  : 液体の比熱

$T_\infty$  : 固/液界面から十分遠方の液体温度

$l_1, l_2$  : 定数

$\mu_0$  : 線形凝固速度係数

TRIVEDI :

$$\begin{aligned} & \rho l e^{\rho l} E_i(\rho l) \left[ \frac{\sigma_{sl}}{V\rho^2} L_2'(\rho) + \frac{1}{\mu_0\rho} L_1'(\rho) \right] \\ & + e^{\rho l} E_i(\rho l) \left[ 1 - \frac{\sigma_{sl}}{V\rho^2} L_2(\rho) \right] \\ & = (T_m - T_\infty) \frac{C_l}{\lambda} \cdot \frac{[1 - \rho l e^{\rho l} E_i(\rho l)]}{\rho l e^{\rho l} E_i(\rho l)} \dots\dots (6) \end{aligned}$$

$\rho l$  : 液体中の熱ペクレ数

$\rho$  : 液体中および固体中の熱ペクレ数

$L_1, L_2$  :  $\rho$  および位置座標を変数とする関数

$L_1', L_2'$  :  $L_1, L_2$  を  $\rho$  によつて微分した関数

この方法において考慮すべきは以下の諸点である。

C-1 TEMKIN 理論は式の展開途中に近似が入る。

C-2 (5) 式、(6) 式ともに  $\rho$  を未知数として含むのでこれを消去するため最大成長速度の近似を導入する必要がある。

C-3  $\mu_0$  と  $\sigma_{sl}$  の 2 つの未知数を同時に計算しなければならぬ。

C-2 は受け入れやすい仮定である上に、必要とあれば原理的に正しい、エントロピー生成速度最少という条件下の解<sup>29)</sup> を使えるので問題ない。さらに、KOTLER と TARSHIS<sup>30)</sup> は精度良い実験値のある氷の場合、TEMKIN 理論による解析によつて他の実験法とよく一致する  $\sigma_{sl}$  値が得られると報告しており、C-1 も通常ほとんど問題ないと思われる。従つて残る C-3 が、精度良い実験が困難な金属の場合に、実験誤差を拡大する原因になると予想される。なお、TEMKIN 理論、TRIVEDI 理論の出発点である“デンドライト先端の形状が回転放物面である”という仮定は、理論的にも<sup>30)</sup> 実験的にも<sup>31)</sup> 妥当性が示されている。本法により金属の  $\sigma_{sl}$  値を求める試みが最近鈴木ら<sup>32)</sup> により始められている。

#### 3.1.2 摂動理論

平らな界面が不安定になつて生ずる凹凸の波長あるいは振幅の変化速度を測定し、MULLINS と SEKERKA<sup>33)</sup> の摂動理論、あるいはそれを円筒座標系に拡張した理論<sup>34)</sup> の帰結式によつて解析して  $\sigma_{sl}$  値を求める。この方法によつて  $\sigma_{sl}$  を求める研究は、氷についての精度良い実験例<sup>35)</sup> しかなく、最近柴田ら<sup>36)</sup> が金属についても着手している。

#### 3.1.3 デンドライト先端の曲率

デンドライト先端の曲率を測定し GIBBS-THOMSON の式を用いて  $\sigma_{sl}$  値を求める方法である<sup>37)</sup>。この場合必要な固/液界面の過冷度を直接測定することは困難である。従つて、バルク液体の過冷度が代用されるため<sup>37)</sup> 誤差は大きい。バルク液体の過冷度を用いる場合は、(5)、(6) 式あるいはそれを合金系に拡張した JIN と PURDY<sup>29)</sup> の

解によつて解析しなければならない。

### 3.2 結晶粒界と液体の接点における結晶の2面体角測定

過冷実験や凝固実験と異なり  $\sigma_{sl}$  を直接測定する方法であり, データの解析に係わる問題が少ない。この方法がそのまま適用できるためには, (7)式の条件が満足されて2つの固/液界面と1つの結晶粒界の接点安定に存在しなければならない:

$$\sigma_{G.B.} < 2\sigma_{sl} \dots\dots\dots (7)$$

$\sigma_{G.B.}$ : 結晶粒界自由エネルギー

HILLIARD と CAHN<sup>38)</sup>は, (7)式が成り立つとして固/液界面の厚さを議論した。しかし彼らの主張の根拠である“融点下の温度で結晶粒界での融解が起こらない”という実験結果に対して, MILLER と CHADWICK<sup>39)</sup>は疑問を提出している。(7)式は, 少数の例外を除いて成り立たない<sup>40)</sup>。従つて本法により  $\sigma_{sl}$  を測定するには以下のような工夫が必要である。

#### 3.2.1 合金系での測定

合金系では(7)式が成り立ち測定が可能な場合がある。この方法によつて純金属の  $\sigma_{sl}$  値を求める場合には, 界面現象に大きな影響を及ぼす恐れのある組成について  $\sigma_{sl}/\sigma_{G.B.}$  を外挿しなければならぬという欠点がある。

#### 3.2.2 傾角の小さい結晶粒界を用いる方法

Bi の場合傾角が  $15^\circ$  以内であれば(7)式が成り立つ<sup>41)</sup>。このように傾角が小さくなるに従つて  $\sigma_{G.B.}$  の小さい結晶粒界を用いると測定が可能になる。しかし実験の困難さのゆえに Bi<sup>10)</sup>しか測定例がない。

#### 3.2.3 固/液界面に垂直な方向に温度勾配をつける方法

BOLLING と TILLER<sup>42)</sup>によつて示された測定原理に従い JONES と CHADWICK<sup>13)</sup>が水, 白燐, カンフェン, サクシニトリルなどの透明物質の  $\sigma_{sl}$  を測定した。しかしその後は, 最近 SCHAEFERら<sup>43)</sup>がサクシニトリルを本法で再測定しているのみであり, 金属の測定例がない。

以上この章で述べた方法は実験上の制約により測定対象が限られている。

## 4. 実験値相互の比較

Table 1に各種金属の  $\sigma_{sl}$  の実験値を測定法別に示した。核生成頻度測定による値は最大過冷度による値,  $\sigma_{sl}^{\text{max. S.}}$ より 13~39% 大きい。LOTHE-POUND 補正は両者の差の原因になりうるが, この補正值は7%程度であり 13~39% の差は説明できない。水銀の前指数因子が約  $10^{24}$ であり<sup>44)</sup> (1)式による理論値約  $10^{35}$  の約  $10^7$ 倍であることが LOTHE-POUND 理論を支持するという主張もあるが<sup>17)</sup>, Ge, Cu および Au については  $10^{31}$ ~

Table 1. Observed compared with calculated values of  $\sigma_{sl}$  for metals.

	Observed values (erg/cm <sup>2</sup> )				Calculated values (erg/cm <sup>2</sup> )											
	Homogeneous Nucleation		Solidification	Dihedral angle at G.B.	SKAPSKI	ZADUMKIN <sup>49)</sup>	EWING									
	Max. Supercooling	Nucl. Freq.														
Li	30 <sup>61)</sup>	31(1.27) <sup>44)</sup>	(136(Al-Cr) <sup>60)</sup> (62(Al-Ti) <sup>60)</sup>	(192(1.57) (158±30 (1.30) <sup>46)</sup>	27(0.90) <sup>47)</sup>	11.2(0.56)	29.7(0.99) <sup>52)</sup>									
Na	20 <sup>61)</sup>				15(0.75) <sup>47)</sup>		20(1.00) <sup>52)</sup>									
Hg	24.4 <sup>4)</sup>				121(0.99) <sup>52)</sup>											
Al	93 <sup>4)</sup> , 122 <sup>62)</sup>	251(1.39) <sup>45)</sup>	126 <sup>32)</sup>	61.3(1.13) <sup>10)</sup>	32(0.60) <sup>47)</sup>	25.6(0.48)	54(0.99) 53(1.00) <sup>52)</sup>									
Ga	55.9 <sup>4)</sup>				200(1.13) <sup>37)</sup> 143(1.13) <sup>37)</sup>		220-670 <sup>37)</sup> (Fe-C) 91 <sup>23)</sup> 110, 120 <sup>32)</sup>	128(0.72) <sup>47)</sup> 101(0.80) <sup>47)</sup> 121(0.92) <sup>47)</sup>	132(0.75) 85(0.67) 110(0.83)	146(1.16) <sup>52)</sup> 148(1.12) <sup>1)</sup>						
Ge	181 <sup>4)</sup>										170(0.83)	243(1.19)				
Sn	54.5 <sup>4)</sup>												185(0.79) 184(0.72)	284(1.21) 296(1.16)		
Pb	33.3 <sup>4)</sup> , 53 <sup>52)</sup>														236(0.98) <sup>47)</sup>	230(0.96)
Sb	101 <sup>4)</sup>															
Bi	54.4 <sup>4)</sup>															
Cu	177 <sup>4)</sup>															
Ag	126 <sup>4)</sup>															
Au	132 <sup>4)</sup>															
Mn	206 <sup>4)</sup>															
Fe	204 <sup>4)</sup>															
Co	234 <sup>4)</sup>															
Ni	255 <sup>4)</sup>															
Pd	209 <sup>4)</sup>															
Pt	240 <sup>4)</sup>															

( ) = ( $\sigma_{sl}/\sigma_{sl}$  by max. supercooling)

10<sup>32</sup> の前指数因子の値が報告されており<sup>45)</sup>, LOTHE-POUND 補正の必要は依然明らかでない。

凝固実験による値は,  $\sigma_{si}^{M.S.}$  に近い場合もあるが著しく異なる場合も多い。従つてこれらのデータの評価は, 今後のデータの蓄積を待つて下すべきであろう。

合金系の 2 面角測定法による値は,  $\sigma_{si}^{M.S.}$  の約 1.5 倍であるとされ<sup>39)</sup>,  $\sigma_{si}^{M.S.}$  が過小であるとの主張<sup>38)39)</sup>の根拠になつていた。実際, MILLER と CHADWICK<sup>39)</sup>による Al の  $\sigma_{sl}/\sigma_{G.B.}$  の値に  $\sigma_{G.B.}$  の値<sup>46)</sup>をあてはめると,  $\sigma_{sl} = 192 \text{ erg/cm}^2$  となり  $\sigma_{si}^{M.S.}$  の 1.57 倍となる。しかし組成についての外挿の方法を改良した EUSTATHOPOULOS らの最近の研究<sup>46)</sup>によれば, 同じく Al について  $\sigma_{si}^{M.S.}$  の 1.3 倍に下がり両者の差は縮まつた。2 面体角測定による Bi の  $\sigma_{sl}$  値は  $\sigma_{si}^{M.S.}$  の 1.13 倍である。 $\sigma_{si}^{M.S.}$  は, A-1, B-1, B-3 などの理由により真値より小さい値となる可能性があることは既に述べた。信頼度の高い 2 面体角測定による値との比較からその範囲は 13~30% 程度と推定される。 $\sigma_{si}^{M.S.}$  は, 絶対値にこの程度の不確かさはあるが, 多くの金属について測定値があるという点で, 理論値との比較に用いるには最も適当である。

### 5. EWING 理論による $\sigma_{sl}$ の計算

#### 5.1 EWING 理論<sup>1)</sup>

$\sigma_{sl}$  の初期の理論 (SKAPSKI<sup>47)</sup>, JACKSON と CHALMERS<sup>48)</sup>, ZADUMKIN<sup>49)</sup>, KÖTZE と KUHLMANN-WILSDORF<sup>50)</sup>, は, 界面の固体側に重点を置き, 主としてエンタルピー項を考慮した。これに対して TURNBULL<sup>51)</sup>は, 界面の液体側の構造に注目した理論により次式を導いた:

$$\sigma_{sl} = \left( \frac{3}{8} \sim \frac{1}{2} \right) N_s \Delta h_f \dots \dots \dots (8)$$

$N_s$  : 単位面積の結晶界面上の原子数  
 $\Delta h_f$  : 1 原子あたりの融解エンタルピー

最近 EWING<sup>1)</sup>は, TURNBULL<sup>51)</sup>の指摘を考慮した次の界面構造モデルに基づいて  $\sigma_{sl}$  の理論を展開した。すなわち, “結晶側は, 界面まで原子が規則的配列を保つ。界面液体側は, 界面に垂直な  $y$  方向の原子の密度がバルク液体中の動径分布関数で表わされる分布をとる”と仮定した。バルク液体中の一様な密度分布から上に仮定した規則性のある分布に移ることによるエントロピー変化量,  $\Delta S$ , を次式で与えた:

$$\Delta S = -N_l k \int_0^b W(y) \ln W(y) dy \dots \dots \dots (9)$$

$W(y)$  : 動径分布関数  
 $b$  : 動径分布関数が一定値となる十分大きな  $y$  の値  
 $N_l$  : (単位面積  $\times b$ ) の液体中に存在する原子数

(9)式によるエントロピー変化量が界面エントロピーとなる。一方  $\sigma_{sl}$  のエンタルピー項,  $\sigma_{si}^h$ , は SKAPSKI<sup>47)</sup>と同じく最隣接原子間結合近似によつて求めた。バルク結晶中の原子の最隣接原子数を  $\nu$  とし, 界面上の結晶原子の  $\nu$  個の最隣接原子中  $\eta$  個が液体中にあるとする。結晶界面上の原子と液体中の最隣接原子との相互作用が, 結晶中の原子間の相互作用より融解エンタルピー相当分小さくなるため  $\sigma_{si}^h$  が生ずるとして,  $\sigma_{si}^h$  を次式で示した:

$$\sigma_{si}^h = N_s \cdot \Delta h_f \cdot \eta / \nu \dots \dots \dots (10)$$

以上をまとめて  $\sigma_{sl}$  は次のようになる:

$$\sigma_{sl} = \sigma_{si}^h + \sigma_{si}^s = \sigma_{si}^h - T \Delta S \dots \dots \dots (11)$$

#### 5.2 計算方法

計算は Fe, Co, Ni, Na, Al, Sn, Ag および Bi について行なつた。Fe, Co および Ni は, 早稲田ら<sup>2)</sup>の X 線回折の結果が発表されたのを契機に 3d 遷移金属への EWING 理論の適用性を調べるため, Na, Al および Ag は, EWING 自身による計算結果<sup>1)52)</sup>との一致をみるため選んだものである。さらに, 従来の理論計算は fcc

Table 2. Calculated Values of  $\sigma_{si}^s$  and  $\sigma_{si}^h$  by Ewing's theory and data used for the calculation.

	Fe	Co	Ni	Na	Al	Sn	Ag	Bi
Density of liq. at $T_m$ (f/cm <sup>3</sup> )	7.02 <sup>63)</sup>	7.78 <sup>65)</sup>	7.96 <sup>68)</sup>	0.928 <sup>53)</sup>	2.38 <sup>71)</sup>	6.93 <sup>53)</sup>	9.40 <sup>53)</sup>	10.03 <sup>53)</sup>
Lattice const. of cryst. at $T_m$ (Å)	2.93 <sup>64)</sup> (1 425°C)	3.63 <sup>67)</sup> (1 187°C)	3.62 <sup>69)*</sup>	4.28 <sup>70)</sup> (20°C)	4.13 <sup>71)**</sup>	$a = 5.83^{72)}$ $c = 3.18$ (25°C)	4.17 <sup>53)</sup>	
Melting Temp. $T_m$ (K)	1 809 <sup>65)</sup>	1 768 <sup>54)</sup>	1 725 <sup>64)</sup>	371 <sup>54)</sup>	932 <sup>54)</sup>	505 <sup>64)</sup>	1 234 <sup>54)</sup>	544.5 <sup>54)</sup>
Enthalpy of Fusion (J/mol) $\times 10^3$	15.20 <sup>65)</sup>	17.17 <sup>54)</sup>	17.63 <sup>54)</sup>	2.60 <sup>54)</sup>	10.76 <sup>54)</sup>	7.20 <sup>54)</sup>	11.95 <sup>54)</sup>	
$\sigma_{si}^s$ (erg/cm <sup>2</sup> )	140.0	158.6	166.6	11.8	65.1	21.8	80.4	18.3
$\sigma_{si}^h$ (erg/cm <sup>2</sup> )	103.2	123.6	129.1	8.3	56.1	32.2	65.8	

\* Extrapolated to  $T_m$   
 \*\* Calculated from density data

Table 3. Detailed comparison between  $\sigma_{sl}^{calc.}(T_m)$  (Ewing) and  $\sigma_{sl}^{obs.}(T_m)$ .

	$\sigma_{sl}^{M.S.}$ (erg/cm <sup>2</sup> )	Correction for B-4 (erg/cm <sup>2</sup> )	Correction for A-3 (erg/cm <sup>2</sup> )	$\sigma_{sl}^{obs.}(T_m)$ (erg/cm <sup>2</sup> )	$\sigma_{sl}^{calc.}(T_m)$ (Ewing) (erg/cm <sup>2</sup> )	$\frac{\sigma_{sl}^{calc.}(T_m) - \sigma_{sl}^{obs.}(T_m)}{\sigma_{sl}^{obs.}(T_m)} \times 100$ (%)
Al	122	+1.1	9.1	132	121	-9
Sn	54.5	-0.1	4.5	58.9	54	-8
Bi	54.4	-0.2	3.0	57.2	—	—
Ag	126	+0.4	14.8	141	146	+3
Fe	204	-7.3	23.0	220	243	+10
Co	234	-3.7	30.0	260	284	+9
Ni	255	-2.6	31.0	283	296	+5

と bcc 構造の金属に偏っていたので, 正方晶系の Sn と, また  $\sigma_{sl}^{M.S.}$  と 2 面体角測定による  $\sigma_{sl}$  値が揃っている Bi を, それぞれ付加えた. 計算は, EWING に従い原子の最密充填面を結晶側界面とした. なお, 菱面体構造の Bi は明らかに最隣接原子間結合近似が不適当なので  $\sigma_{sl}^A$  を計算しなかつた.

計算結果を  $\sigma_{sl}^{M.S.}$  と詳細に比較する際に,  $\sigma_{sl}^{M.S.}$  に対して A-3, B-4 の補正を行なつた. A-3 補正値は次式より求めた:

$$\Delta\sigma_{sl} = -\Delta T_{max} \cdot \Delta S \dots\dots\dots (12)$$

$\Delta\sigma_{sl}$ : 最大過冷温度から融点までの  $\sigma_{sl}$  の温度補正

$\Delta T_{max}$ : 最大過冷度

$\Delta S$ : EWING 理論による界面エントロピーの計算値 B-4 の補正値は(4)式により計算した. また Fe, Co および Ni については SKAPSKI 理論による  $\sigma_{sl}$  の計算も行なつた.

計算に用いたデータを Table 2 に示す. これ以外に早稲田<sup>53)</sup>による 0.1 Å 間隔の動径分布関数の値, および B-4 補正に文献<sup>54)</sup>の  $\Delta C_p$  の値を用いた.

### 5.3 計算結果

Table 1 に今回の計算結果を含め, 実験値と理論値を比較した. Na, Al, および Ag の EWING の計算結果と今回の計算結果は完全に一致した. SKAPSKI 理論, ZADUMKIN 理論の理論値は共に  $\sigma_{sl}^{M.S.}$  より低値であり, 極端な場合約 1/2 となり定量的な妥当性を欠く. これに対し EWING 理論による計算値は  $\sigma_{sl}^{M.S.}$  と同等もしくはやや高い.

Table 3 に実験値と補正値, および補正した実験値と EWING の理論値との比較を示す. B-4 補正項は Fe 以外は JONES と CHADWICK<sup>20)</sup>が指摘したごとく  $\sigma_{sl}$  の約 1%, A-3 補正項は  $\sigma_{sl}$  の 6~12% である. 補正後の実験値,  $\sigma_{sl}^{obs.}(T_m)$ , は,  $\sigma_{sl}^{M.S.}$  より 5~11% (平均 9%) 大きい. Bi の 2 面体角測定による  $\sigma_{sl}$  値と  $\sigma_{sl}^{M.S.}$  との差 7erg/cm<sup>2</sup> は, B-4, A-3 補正後は 4erg/cm<sup>2</sup> に減少する. 従つて B-4, A-3 の補正を施した後の最大過冷度測

定法による値の真値からの偏りは, ほぼ 7~20% 低値となる可能性が強い.

EWING 理論による計算値,  $\sigma_{sl}^{calc.}(T_m)$ , は 正方晶系の Sn も含めて  $\pm 10\%$  の範囲内で補正後の実験値,  $\sigma_{sl}^{obs.}(T_m)$ , と一致した (Table 3 最右列).

### 5.4 考 察

EWING の固/液界面構造モデルでは, 界面厚みは 1~2d ( $d$  = 原子直径) 程度である. これは CAHN ら<sup>55)</sup>が過冷度と凝固速度の関係を界面運動理論<sup>56)</sup>によつて解析して得た 1~3d と一致する. CAHN ら<sup>55)</sup>の解析に対しては JACKSON ら<sup>57)</sup>の反論もあるが固/液界面より密度変化の激しい気/液界面においても界面厚みは 1~3d 程度であること<sup>58)</sup>から, EWING 理論の界面厚みは妥当と考えられる. HILLIARD と CAHN<sup>38)</sup>が  $\sigma_{G.B.}$  と  $\sigma_{sl}$  の値を比較して推定した Cu の固/液界面厚み ~20Å は厚すぎると思われる.

EWING 理論の特徴の 1 つは  $\sigma_{sl}^A$  と  $\sigma_{sl}^S$  の値がほぼ等しいことである (Table 2). 一方最近 SPAEPEN<sup>59)</sup>は, TURNBULL 理論<sup>61)</sup>を発展させた理論により, fcc および hcp の最密充填面を結晶側界面とする固/液界面に対して次式を得た:

$$\sigma_{sl}^S = 0.46 \sim 0.48 N_s \Delta h_f \dots\dots\dots (13)$$

(13)式による  $\sigma_{sl}^S$  は EWING 理論の約 2 倍でありこれが  $\sigma_{sl}$  の主体を占め,  $\sigma_{sl}^A$  は小さいと考えている. SPAEPEN の固/液界面構造の特徴は, 界面液体側第 1 層の結晶的要素が, EWING 理論より強いことである. 界面構造に関する知識に乏しい現在では, 両者のいずれがより妥当かの判断の基準の 1 つはその汎用性にある. その意味で,  $\sigma_{sl}$  の実験値が多い bcc 金属に対する SPAEPEN 理論の拡張が望まれる.

## 6. 結 言

最大過冷度を測定し, これから  $\sigma_{sl}$  値を求める方法は, 実験および解析に用いる均質核生成理論に多くの問題を含む. このため本法による測定値,  $\sigma_{sl}$ , は真値より

小さい可能性がある。測定法上の問題を検討し、2面体角測定による実験値と比較した結果、 $\sigma_{sl}$ の誤差は10~30%程度と推定された。 $\sigma_{sl}^{M.S.}$ は絶対値には不確かさを含むが、異種金属間での比較には矛盾が少ないと予想され、測定例も多いことから理論値との比較あるいは実験法間の比較の基準に用いるには最適である。

$\sigma_{sl}^{M.S.}$ に可能な補正を施せば、絶対値の不確かさは7~20%に減少する。今回計算した金属については、EWING理論による $\sigma_{sl}$ の計算値は補正後の実験値と±10%の範囲でよく一致した。

以上純金属については $\sigma_{sl}^{M.S.}$ に+10%の補正をすれば、凝固の研究に使つても大過がないこと、EWING理論の計算値もこの補正值とよく一致することが判明した。

しかし、実用上重要な合金の $\sigma_{sl}$ については未知の部分が多い。Al-Ti系<sup>60)</sup>、Fe-C系<sup>37)</sup>の実験結果(Table 1)は、微量な合金元素により $\sigma_{sl}$ が大きく変化する場合があることを示している。今後、この方面の研究が望まれる。

最後に、動径分布関数の詳細なデータを提供され、さらに種々有益なご意見をくださった東北大学選鉱製錬研究所早稲田嘉夫博士に深く感謝する。

#### 文 献

- 1) R.H. EWING: J. Crystal Growth, 11 (1971), p. 221
- 2) 早稲田嘉夫, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 54
- 3) D. TURNBULL and R.E. CECHE: J. Appl. Phys., 21 (1950), p. 804
- 4) D. TURNBULL: J. Appl. Phys., 21 (1950), p. 1022
- 5) M. VOLMER and A. WEBER: Z. Phys. Chem., 119 (1926), p. 277
- 6) D. TURNBULL and J.C. FISHER: J. Chem. Phys., 17 (1949), p. 71
- 7) R. BECKER and W. DÖRING: Ann. Phys., 24 (1935), p. 719
- 8) J. LOTHE and G. M. POUND: J. Chem. Phys., 36 (1962), p. 2080
- 9) W. A. MILLER and G. A. CHADWICK: Proc. Roy. Soc., A 312 (1969), p. 257
- 10) M. E. GLICKSMAN and C. L. VOLD: Acta Met., 17 (1969), p. 1
- 11) K. A. JACKSON: Liquid metals and solidification, (1958), p. 174 [ASM]
- 12) J. TIMMERMANS: J. Phys. Chem. Solids, 18 (1961), p. 1
- 13) D. R. H. JONES and G. A. CHADWICK: Phil. Mag., 22 (1970), p. 291
- 14) R. C. TOLMAN: J. Chem. Phys., 17 (1949), p. 333
- 15) J. G. KIRKWOOD and F. P. BUFF: J. Chem. Phys., 17 (1949), p. 338
- 16) F. P. BUFF: J. Chem. Phys., 23 (1955), p. 419
- 17) G. M. POUND: Energetics in Metallurgical Phenomena, I, ed. by W. M. Mueller (1965), p. 128 [Gordon and Breach]
- 18) J. ZELDOVICH: J. Exp. Theor. Phys. (Russ.), 12 (1942), p. 525
- 19) M. J. STOWELL: Phil. Mag., 22 (1970), p. 1
- 20) J. FEDER, K. C. RUSSELL, J. LOTHE and G. M. POUND: Adv. Phys., 15 (1966), p. 111
- 21) H. REISS and J. L. KATZ: J. Chem. Phys., 46 (1967), p. 2496
- 22) H. REISS, J. L. KATZ and E. R. COHEN: J. Chem. Phys., 48 (1968), p. 5553
- 23) J. LOTHE and G. M. POUND: J. Chem. Phys., 45 (1966), p. 630
- 24) J. LOTHE and G. M. POUND: J. Chem. Phys., 48 (1968), p. 1849
- 25) K. NISHIOKA, G. M. POUND, J. LOTHE and J. P. HIRTH: J. Appl. Phys., 42 (1971), p. 3900
- 26) D. R. H. JONES and G. A. CHADWICK: Phil. Mag., 24 (1971), p. 995
- 27) D. E. TEMKIN: Dokl. Akad. Nauk SSSR 132 (1960), p. 1307
- 28) R. TRIVEDI: Acta Met., 18 (1970), p. 287
- 29) I. JIN and G. R. PURDY: J. Crystal Growth 23 (1974), p. 29
- 30) G. R. KOTLER and L. A. TARSHIS: J. Crystal Growth, 3, 4 (1968), p. 603
- 31) M. E. GLICKSMAN and R. J. SCHAEFER: Acta Met., 14 (1966), p. 1126
- 32) 鈴木俊夫, 梅田高照, 木村康夫: 日本金属学会秋期講演概要集, (1976), p. 355
- 33) W. W. MULLINS and S. R. CORIELL: J. Appl. Phys., 35 (1964), p. 444
- 34) S. R. CORIELL and R. L. PARKER: J. Appl. Phys., 36 (1965), p. 632
- 35) S. C. HARDY and S. R. CORIELL: J. Crystal Growth, 3, 4 (1968), p. 569
- 36) 柴田公博, 佐藤有, 大平五郎: 日本金属学会春期講演概要集, (1976), p. 195
- 37) 大橋徹郎, W. A. FISHER: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 3077
- 38) J. E. HILLIARD and J. W. CAHN: Acta Met., 6 (1958), p. 772
- 39) W. A. MILLER and G. A. CHADWICK: Acta Met., 15 (1967), p. 607
- 40) D. P. WOODRUFF: The solid-liquid interface, (1973), p. 36 [Cambridge Univ. Press]
- 41) M. E. GLICKSMAN: Solidification, (1970), Chap. 6, p. 180 [Amer. Soc. for Metals]
- 42) G. F. BOLLING and W. A. TILLER: J. Appl. Phys., 31 (1960), p. 1345
- 43) R. J. SCHAEFER, M. E. GLICKSMAN and J. D. AYERS: Phil. Mag., 32 (1975), p. 725
- 44) D. TURNBULL: J. Chem. Phys., 20 (1952), p. 411
- 45) V. P. KOVERDA and V. P. SKRIPOV: Fiz. metal. metalloved., 35 (1973), p. 988
- 46) N. EUSTATHOPOULOS, L. COUDURIER, J. C. JOUD. and P. DESRÉ: J. Crystal Growth, 33 (1976), p. 105
- 47) A. S. SKAPSKI: Acta Met., 4 (1956), p. 576
- 48) K. A. JACKSON and B. CHALMERS: Can. J. Phys.,

- 34 (1956), p. 473
- 49) S. N. ZADUMKIN: Fiz. metal metalloved. 13 (1962), p. 24
- 50) I. A. KÓTZE and D. KUHLMANN-WILSDORF: Appl. Phys. Letters, 9 (1966), p. 96
- 51) D. TURNBULL: Liquids: Structure, Properties, Solid Interactions, ed. by T. J. Hughel, (1965), p. 14 [Elsevier Publishing Company]
- 52) R. H. EWING: Phil. Mag., 25 (1972), p. 779
- 53) 早稲田嘉夫: 私信
- 54) K. K. KELLEY: Contributions to the data on theoretical metallurgy, (1960) [US Government Printing Office]
- 55) J. W. CAHN, W. B. HILLIG and G. W. SEARS: Acta Met, 12 (1964), p. 121
- 56) J. W. CAHN: Acta Met., 8 (1960), p. 554
- 57) K. A. JACKSON: J. Cryst. Growth, 1 (1967), p. 1
- 58) M. V. BERRY: J. Phys. A: Gen. Phys., 5 (1972), p. 166
- 59) F. SPAEPEN: Acta Met., 23 (1975), p. 729
- 60) 柴田公博, 佐藤 有, 大平五郎: 私信
- 61) J. W. TAYLOR: Phil. Mag., 46 (1955), p. 867
- 62) G. FALKENHAGEN and W. HOFMANN: Z. Metallk., 43 (1952), p. 69
- 63) L. D. LUCAS: Compt. Rend., 250 (1960), p. 1850
- 64) 足立 彰: 鉄鋼便覧, 鉄鋼便覧編集委員会, (1962), p. 77 (丸善)
- 65) 溶鉄・溶滓の物性値便覧, (1971), p. 181
- 66) 渡辺, 高野, 津, 白石: 金属学会秋期講演大会概要集, (1976), p. 106
- 67) J. B. NEWKIRK and A. H. GEISLER: Acta Met., 1 (1953), p. 456
- 68) T. SAITO, Y. SHIRAIISHI, and Y. SAKUMA: Trans. ISIJ, 9 (1969), p. 118
- 69) H. W. NEWKIRK and H. H. SISLER: J. Amer. Ceram. Soc., 41 (1958), p. 93
- 70) E. ARUJA and H. PERLITZ: Z. Krist., 100 (1938), p. 195
- 71) J. D. EDWARDS and T. A. MOORMANN: Metal Snd., 18 (1921), p. 261
- 72) R. W. G. WYCKOFF: Crystal Structures, 1 [1960] Chap. II T.P. 19 [Snterscience]