

8. 融 解 現 象 と そ の 周 辺

京大基研 松 田 博 嗣

本報告においては、原子間相互作用と原子系の示す諸物性（主として融解現象）との間の特徴的な関連について最近得られた知見を述べる。

（I）液体金属と非金属液体の差異

すでに1959年、Furukawa は Van der Waals 液体に関しては多くの理論的研究があるが、液体金属の分子論はそれに比して非常に遅れており、特異な液体と考えられすぎている。しかし実験で得られた2体分布関数を解析すると最近接原子間距離 r_1 と core の直径 σ との関係は、金属、非金属の別なく、融点近傍の単原子液体ではほぼ $(r_1/\sigma)^3 \simeq 15$ であることより、分子を剛体球で近似すると、液体の仮想的面心立方格子の体積は最充填時の体積 V_0 の1.5倍であり、その10%の格子点が空になっていて全体積は $1.65 V_0$ であると仮定して、金属を含む液体の融点近傍の物性の統一的説明を試みた。さらに T_b/T_m (T_b, T_m は沸点と融点) が金属で大きいことなど、金属、非金属液体の差異を原子間対ポテンシャルのやわらかさから理解しようとしている。しかし、このような考え方をあいまいさなく正当化するためには、その後の計算機実験の発展と、その信頼性の確立を待たねばならなかった。

ちょうど同じ頃、Alder と Wainwright は hard sphere の集団は体積 V が $1.6 V_0$ 近傍で固相—液相の相転移を示すことを計算機実験で見出した。Alder はこの系の状態方程式、2体分布関数、輸送現象などの広汎な解析より、hard sphere系は液体の特徴をよく捉えた理想的モデルであるとしている。けれどもこの系は、比熱や固相の弾性的性質等について現実の物質から離れているのみならず、金属、非金属液体のちがいを表わし得ない。

この点を改良して、しかもモデル自体の簡単さを保持しているのは、次のような対ポテンシャルをもつ古典力学に従う N 粒子系である ($N \gg 1$)。

$$\phi(r) = C/r^n - \alpha r^3 \exp(-\gamma r) \quad [C > 0, n > 3, \alpha \geq 0, r \rightarrow 0+] \quad (1)$$

まず $\alpha = 0$ の場合を考える。このとき、この系は長さの単位を

$$\ell = (V/N)^{1/3} = v^{1/3}, \quad (2)$$

時間の単位を

$$\tau = \ell (m/kT)^{1/2} \quad (m \text{ は粒子の質量}) \quad (3)$$

とすると、与えられた還元原子容

$$v^* = (kT/c)^{\frac{3}{n}} v \quad (4)$$

の下で、初期条件をカノニカル分布で与えられた N 粒子系の代表点の組は、この単位で測られた位相空間内を、パラメータ n のみで定まる運動をしていることが示される。従ってこの運動によって表わされる物理量に対しては次元解析が可能となる。この結果

(I) 融解に関する Lindemann 仮定は同じ n をもつ系に対し厳密に成立つ。

異なる n についても Lindemann 因子はほぼ 0.13 と 0.15 の間である。

(Hoover らの計算機実験)

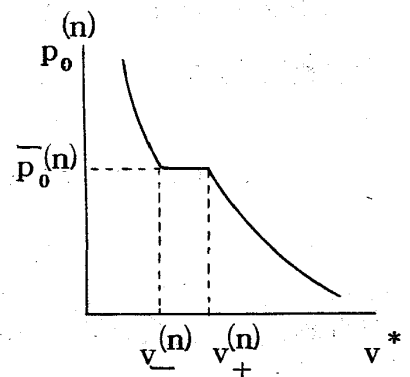
(II) 圧力 p は $p_0^{(n)}(v^*)$ を v^* のみの関数とすると、

$$p = (kT)(kT/c)^{\frac{3}{n}} p_0^{(n)}(v^*) \quad (5)$$

で表わされる。 $p_0^{(n)}(v^*)$ は第 1 図のようになり、融解に関連する $v_{\pm}^{(n)}$, $\bar{p}_0^{(n)}$ はいずれも n のみで定まる定数である。したがって(4)より融解温度とそこでの液相、固相の原子容 $v_{\pm}$ の間には

$$v_{\pm} = (c/kT)^{\frac{3}{n}} v_{\pm}^{(n)} \quad (6)$$

なる関係が成立する。これを実測値と比較すると、分子結晶(主として不活性気体)では $n \simeq 1.5$, アルカリ金属では $n \simeq 4$ として fit 出来る。



第 1 図

(iii) 自己拡散係数 D , 粘性係数 η は

$$D = \frac{C^{\frac{1}{n}}}{\sqrt{m}} (kT)^{\frac{1}{2} - \frac{1}{n}} D_n(v^*) \quad (7)$$

$$\eta = \frac{\sqrt{m}}{C^{2/n}} (kT)^{\frac{1}{2} + \frac{2}{n}} \eta_n(v^*) \quad (8)$$

で与えられる。ここに $D_n(v^*)$, $\eta_n(v^*)$ は v^* のみの関数である。融点の液相固相では $v^* = v_{\pm}^{(n)}$ であるので, (7), (8) は融解線に沿っての D , η の温度依存性を与えている。また融点 $T = T_m$ で (6) を (8) に用いると, 液相で

$$\eta = \frac{\sqrt{m} \sqrt{T_m}}{v_+^{2/3}} \eta(v_+^{(n)}) \quad (9)$$

となり, Andrade 型の式が厳密に成立つ。

次に $\alpha > 0$ の場合を考える。この場合圧力は

$$p = (kT) (kT/c)^{3/n} \bar{p}_A^{(n)}(v^*) \quad (10)$$

$$p_A^{(n)}(v^*) = p_0^{(n)}(v^*) - \frac{A}{v^{*2}} \quad (11)$$

$$A = 4\pi\alpha C - \frac{3}{n(kT)} - 1 + \frac{3}{n} \quad (12)$$

となる。ここに $\bar{p}_A^{(n)}(v^*)$ は $p_A^{(n)}(v^*)$ を Maxwell の等面積則で補正したものを表わす。 $\alpha = 0$ に対する Hoover らの計算機実験を上式により解析すると, このモデルは三重点, 臨界点をもつことが判る。それに対応する量を suffix t, c で表わすと, (10), (11) より判るように A_γ ($\gamma = t, c$) は n のみで定まる定数である。よって (12) より

$$kT_\gamma = \left(4\pi\alpha/A_\gamma C^{\frac{3}{n}} \right)^{\frac{n}{n-3}} \quad (13)$$

$$\text{が得られ, } T_c/T_t = (A_t/A_c)^{\frac{n}{n-3}} \quad (14)$$

となる。計算機実験より A_t, A_c を求めると, T_c/T_t は n の減少と共に増加し, $n = 4$ のときは $n = \infty$ のときの約 5 倍である。

式(10), (11) より $\alpha > 0$ のときの融点における液相固相の原子容 v_l, v_s の $v_{\pm}$ よりのずれを調べる事が出来る。 $T > T_t$ でそのずれは高々 6% 以下である。元来, D, η のように物体表面とか体積変化をその定義に含まぬ物理量は T, v を独立変数とする限り, α にはよらないが, 上のことより, 融解線に沿っての D, η の温度依存性も $\alpha = 0$ のときとそう変りがないであろう。

一方, 融点における $p_A^{(n)}(v^*) = \bar{p}_A^{(n)}$ はよい近似で

$$\bar{p}_A^{(n)} = \bar{p}_0^{(n)} - A/(v_-^{(n)} v_+^{(n)}) \quad (15)$$

となり, n に属する任意の物質 b の融解線は a を標準物質として,

$$y = C_1(a) - C_2(a)x \quad (16)$$

で表わされる。ただし

$$\left. \begin{aligned} x &\equiv T_m^{-1 + \frac{3}{n}} (\alpha(b)/\alpha(a)) (c(b)/c(a))^{-\frac{3}{n}} \\ y &\equiv (P_m/T_m^{1 + \frac{3}{n}}) (c(b)/c(a))^{\frac{3}{n}} \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

$$C_1(a) = k^{1 + \frac{3}{n}} \bar{p}_0^{(n)} C(a)^{-\frac{n}{3}},$$

$$C_2(a) = 4\pi k^{\frac{6}{n}} (v_-^{(n)} v_+^{(n)})^{-1} \alpha(a) C(a)^{-\frac{6}{n}} \quad (18)$$

で, $\alpha(a), C(a)$ 等は物質 a に対する α, C の値である。(16) に実測値が fit するよう $C_1(a), C_2(a)$ を定め, それより物質毎に適当なパラメータ n, c, α を与える事が出来る。これを用いて Hiwatari - Matsuda は種々の物理量について理論値と実測値との比較を行なった。その結果, 分子結晶とアルカリ金属のちがいは第一近似として n のちがいに帰着して理解し得ることが判った。しかし, アルカリ金属でも融点極大近傍の物性を表わし得ないこと, 金属は一体に分子結晶よりかなり大きい T_c/T_t をもつにも関わらず, Cd, Zn, Al のように(6)より解析した n は分子結晶のように大きい値をもつ金属が存在し, このモデルの限界を示している。

(Ⅱ) 加圧による融点降下現象

どのような原子間相互作用が、例えば Cs に見られるような融点降下現象を引起しているのかを解析することは興味深い。

現在までの所、提出されたモデルは two-species モデルと one-species モデルに分類される。前者は 1967 年 Klement, Rapoport によって提唱されたもので、液体中では加圧が進むと原子の有効半径の小さい species が次第に現われて、大きい species と小さい species の混合物となるが、固体では相転移を起して小さい species の結晶になるまでは大きい species がほとんど残存するので、液相の方が却って密度が低くなる領域が現れ、それが融点降下を与えるとするものである。最近 Kuramoto は固相においてもこのような 2 種の原子が存在すると仮定して、一般化された Lindemann 則より融点降下現象を導いている。しかしこの 2 種の原子の状態なるものにどの程度の実体的な意味を持たせ得るのかはよく判っていない。

一方 2 つの原子状態を仮定しなくても、softening を示す適当な対ポテンシャルを仮定すれば、融点降下を導くことが出来る。先に Yoshida - Okamoto は

$$\phi(r) = \epsilon \exp(-r/r_0) \quad (\epsilon, r_0 \text{ は定数}) \quad (19)$$

なる対ポテンシャルを仮定し、LJD モデルを用いて Rb, Cs の融点極大を解析したが、最近 Yoshida - Hamakura はさらに現実に近いと考えられる対ポテンシャルとして

$$\phi(r) = A \left[\exp \{ a(1-r) - b(1-r)^\ell \log r \} - r^{-d} \exp \{ c(1-r) \} \right] \quad (20)$$

(A, a, b, c, d は正又は 0 の定数, ℓ は偶数)

を考え、その融解をいわゆる expandable lattice model を用いて調べた。例えば $b=6$, $d=3$, $\ell=4$ とすると、他のパラメータを適当にきめて、かなりよく Cs, Rb の融点極大附近を現わし得ることが示される。

今後融解を導くための近似の信頼性を確認して行くことにより、対ポテンシャルの特性と融点降下現象の関連を明確にすると共に、two-species,

one — speciesいずれのモデルが実体を捉えているかを追求していくことが期待される。

なお最近 Mori, Okamoto, Isa は expandable lattice model に新しい近似法として mean correlation の近似を導入し, Lennard — Jones のポテンシャルをもつ系の熱力学的性質をくわしく調べており, 従来の近似にくらべてかなりの改良が期待されるようである。

9. ニッケル — カーボン糸の一方方向凝固

東 北 大 金 研 松 本 昇

東北大大学院 (工) 三 沢 輝 起
(現在 住友金属工業 K. K)

Ni — C 合金 (共晶濃度附近) は, 鑄鉄の場合と同様, 凝固時に黒鉛を晶出するが, この黒鉛の顕微鏡的形態には球状および片状の二つがあることが知られている。両形態の生成機構を研究する段階で, 150 ppm 程度の硫黄を添加した Ni—C (飽和) 溶湯を, 下端に水冷銅ブロックを当てた管状鑄型に注ぎ, 一方方向凝固したところ, 得られたインゴットの縦断面に, 球状および片状黒鉛が別々に晶出した層が凝固方向に垂直に交互に配列した縞状マクロ組織が現われた。そこでこの縞状組織の生因について実験的に検討した。

その結果, 凝固速度が $5 \sim 30 \text{ mm/min}$ のとき, 硫黄濃度が $50 \sim 200 \text{ ppm}$ で縞状組織が発達し, この濃度が低いとインゴット全体の黒鉛形態は球状に高いと片状となる。また縞模様の特徴として, 片状層および球状層の厚さはそれぞれ $1 \sim 3$ および $1 \sim 30 \text{ mm}$ であり, 片状層内には凝固方向に成長した多数のデンドライトがある。凝固の順序で, 片状層から球状層に移り変わる境界は, 多少の凹凸はあるが, 判然としている。一方, 球状部から片状部に変る境界には黒鉛の両形態が混在する領域がある等のがわかった。

さらに放射性同位元素 ^{35}S を用いたオートラジオグラフで硫黄の分布状態