B.C.C. 構造をもつ金属の融解熱および融解のエントロピー

竹 内 栄*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 52, No. 11 (1988), pp. 1039-1042

Latent Heat of Fusion and Entropy Change on Melting for Metals with B.C.C. Structure

Sakae Takeuchi*

The entropy change on melting ΔS for metals with the B.C.C. structure is about 0.75 of ΔS for metals with the F.C.C. structure. The mean distance between neighbouring atoms $\bar{R}$ observed experimentally in the liquid state of F.C.C. metals is very close to the atomic distance R_s in the solid state at the melting temperature, but $\bar{R}$ in the liquid state of B.C.C. metals is considerably larger than R_s . The atomic distribution in liquid state of B.C.C. metals is shown to be in the random close packed arrangement same as that in the liquid state of F.C.C. metals. From this fact, it is supposed that B.C.C. metals transform to the liquid state through a transient stage of the F.C.C. structure on melting. The latent heat of transition from the B.C.C. structure to the transient stage reduces the thermal energy necessary for fusion of B.C.C. metals. From this point, the latent heat of fusion and the entropy change on melting for B.C.C. metals are evaluated.

(Received May 6, 1988)

Keywords: transient stage of face-centered cubic structure, latent heat of fusion, entropy change on melting, liquid state of body centered cubic metals, structure change associating with melting

I. 緒 論

著者は先に金属結晶の融解の機構⁽¹⁾を明らかにし、融点 T_m は結晶の 0 K における凝集エネルギーを一原子あたり L_0 とすれば

$$\frac{9}{8} \frac{kT_m}{L_0} = 0.0344$$

で与えられ、さらに f.c.c. および h.c.p. 構造をもつ金属の融解熱 ΔE は

$$\Delta E = 1.173 N k T_m = 9.816 T_m \text{ (J/mol)}^\dagger$$

で記述され金属の融点 T_m に比例して増大することを示した。しかしこの式は b.c.c. 構造をもつ金属の融解熱には適用されない。b.c.c. 構造をもつ金属ではこれより低い値を与える。例えば同じような温度範囲に融点をもつ Ba と Mg, あるいは Fe と Ni の場合を比較すると

	T_m (K)	ΔE (kJ/mol)		T_m (K)	ΔE (kJ/mol)
Ba	1000	7.66	Fe	1809	13.77
Mg	932	8.95	Ni	1726	17.49

の如くである。

金属液体の構造とその流動性に関する前報告⁽²⁾に示された如く、Na, K の如き b.c.c. 構造をもつ金属においてもその溶融状態は Al, Pb の如き f.c.c. 構造をもつ金属の液

体状態と同じように原子分布は無秩序ではあるが最密充填型に近い配列の状態にありその中に多数の空孔が存在し、これらの空孔は隣接原子と絶えずその位置を交換しながら系内を容易に移動し、これによって流動性を生ずる構造が明らかになった。空孔濃度 $\alpha(T)$ は、融点では $\alpha(T_m) = 0.033$ で与えられ、温度上昇と共に増大する。このような液体の状態は熱力学的には $(1-\alpha)N$ 個の原子は振動運動の状態に αN 個の原子は飛行運動の状態にあると考えることができる。

本報告では上記の見地に立って b.c.c. 構造をもつ金属について融解の潜熱 ΔE および融解に伴うエントロピー変化 ΔS を算出し、b.c.c. 構造をもつ金属の融解のエントロピーおよび融解熱が f.c.c. 構造をもつ金属のそれより小さくなる根拠を明らかにする。

II. 融解の潜熱 ΔE

I 節で述べたように b.c.c. 構造をもつ金属結晶が融解し液体状態になると f.c.c. 構造をもった金属の液体状態と全く同じように原子分布は無秩序であるが最密充填型に近い配列になる。しかし f.c.c. 金属の液体状態においては平均の隣接原子間距離 $\bar{R}$ は融点近くの温度の結晶における原

* 東北大学名誉教授 (Emeritus Professor of Tohoku University)

† $\text{kJ} \times 0.239 = \text{kcal}$.

子間距離 R と比較して殆んど変化がないか、変化があっても非常に小さい、例えば Cu, Pb を取っても見ると次の如くである。

	$R(\text{\AA})$, 結晶	$\bar{R}(\text{\AA})^\dagger$, 液体
Cu	2.556	2.565
Pb	2.501	2.536

しかし b.c.c. 金属が液体状態になると

	$R(\text{\AA})$, 結晶	$\bar{R}(\text{\AA})$, 液体
Na	3.7153	3.83
K	4.524	4.75

の如くであり、平均の隣接原子間距離 $\bar{R}$ は結晶状態における原子間距離 R より相当増大している。液体状態における $\bar{R}$ の値は実験的には構造因子 $S(Q)$ の測定から得られ、その値は原子が最密充填の配列状態にあると仮定して液体のモル体積から計算した値⁽²⁾と非常によく一致する。したがって b.c.c. 金属は融点では融解の機構⁽¹⁾から推定されるように b.c.c. 構造から f.c.c. 構造に遷移する過程を経て無秩序であるが最密充填型の原子分布を取る液体状態になると考えられよう。

それ故 0 K において b.c.c. 構造をもつ金属の凝集エネルギーを $-NL_0$ 、またこの金属が f.c.c. 構造を取る場合のそれを $-NL'_0$ とすれば、b.c.c 構造をもつ金属結晶の全エネルギーは融点 T_m においては

$$\begin{aligned} E_s &= -NL_0 + 3NkT_m \\ &= -NL'_0 + N(L'_0 - L_0) + 3NkT_m \end{aligned} \quad (1)$$

と書くことができる。

次に融点 T_m における液体状態のエネルギー E_L を求める。前述の如く液体状態においては原子分布は無秩序であるが最密充填に近い配列をしており、そのような原子配列の中に空孔が存在している。これらの空孔に隣接する原子は、規則配列をしている結晶の場合とは異なり、非常に容易に空孔の中心へ移動することができ、したがって空孔は殆んど自由に隣接原子と位置を交換しながら液体内を移動している。

このような液体の中において任意の 1 つの原子 i に対して実質的に相互作用を及ぼしている隣接原子の平均数を $\bar{Z}(1-\alpha)$ とする。 α は融点 T_m における液体中の空孔濃度で $\alpha(T_m) = 0.033$ である。これらの隣接原子は原子 i の周りの球殻内に分布している。したがって $\bar{Z}(R)$ を 1 つの原子から半径 R の球面上に見出される原子数とすると次の関係が成立つ。

$$\sum_R Z(R) = \bar{Z}(1-\alpha)$$

1 つの原子とそれから距離 R に存在する原子との間の相互作用のポテンシャルを $u(R)$ とし、ポテンシャルの極小位置までの距離を R_0 とすれば、1 つの原子から R の距離に他の原子が見出される確率 $Z(R)/\bar{Z}(1-\alpha)$ は

$$\dagger \text{\AA} = 10^{-8} \text{ cm} = 0.1 \text{ nm.}$$

$$\frac{Z(R)}{\bar{Z}(1-\alpha)} = \frac{Z(R_0)}{\bar{Z}(1-\alpha)} \exp \left[-\frac{u(R) - u(R_0)}{kT} \right] \quad (2)$$

で与えられる。ここで $Z(R_0)/\bar{Z}(1-\alpha)$ は $u(R)$ が具体的な形で与えられると

$$\int_{-\infty}^{\infty} 4\pi \frac{Z(R)}{\bar{Z}(1-\alpha)} \left(\frac{R}{R_0} \right)^2 d\left(\frac{R}{R_0} \right) = 1 \quad (3)$$

から計算される。

液体状態においては各原子が隣接する原子との相互作用によるポテンシャル $u(R)$ は必ずしも等しくはならない故平均の 2 体ポテンシャル $\overline{u(R)}$ を用いる必要がある。 $N(1-\alpha)$ 個の原子はその周囲の隣接原子との相互作用によるポテンシャル $1/2 \bar{Z}(1-\alpha) \cdot \overline{u(R)}$ の下で振動運動の状態にあり、 αN 個の原子はその周囲の原子の作るポテンシャルの場の中で隣接する空孔へ向けての 1 次元的な飛行運動の状態にある。それ故液体状態での全エネルギー⁽¹⁾は

$$\begin{aligned} E_L &= N(1-\alpha) \frac{\bar{Z}(1-\alpha)}{2} \overline{u(R)} + \frac{2}{3} N(1-\alpha) kT_m \\ &\quad + \alpha N \frac{\bar{Z}(1-\alpha)}{2} \overline{u(R)} + \frac{1}{2} \alpha N kT_m \\ &= N(1-\alpha) \frac{\bar{Z}}{2} \overline{u(R)} + \left(\frac{3}{2} - \alpha \right) N kT_m. \end{aligned}$$

前に述べた如く b.c.c. 構造の金属に対してもその液体状態では f.c.c. 構造の金属の場合のように無秩序ではあるが最密充填に近い原子分布を取る故 $u(R)$ に対して Morse のポテンシャルを用いると $\overline{u(R)}$ は

$$\begin{aligned} \overline{u(R)} &= -\frac{2}{Z_0} L'_0 + \frac{2}{Z_0} L'_0 (\alpha R_0)^2 \\ &\quad \times \left\{ \left(\frac{R-R_0}{R_0} \right)^2 - (\alpha R_0) \left(\frac{R-R_0}{R_0} \right)^3 \right\} \end{aligned} \quad (4)$$

で与えられるが、ここで $Z_0 = \bar{Z} = 12$ と取ってよい。したがって融解熱 ΔE は次式のように書かれる。

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_L - E_s \\ &= -N(1-\alpha) L'_0 + N(1-\alpha) L'_0 (\alpha R_0)^2 \left\{ \left(\frac{R-R_0}{R_0} \right)^2 \right. \\ &\quad \left. - (\alpha R_0) \left(\frac{R-R_0}{R_0} \right)^3 \right\} + N L'_0 - N(L'_0 - L_0) \\ &\quad - \left(\frac{3}{2} + \alpha \right) N kT_m \\ &= \alpha N L'_0 + N(1-\alpha) L'_0 (\alpha R_0)^2 \left\{ \left(\frac{R-R_0}{R_0} \right)^2 \right. \\ &\quad \left. - (\alpha R_0) \left(\frac{R-R_0}{R_0} \right)^3 \right\} - \left(\frac{3}{2} + \alpha \right) N kT'_m \\ &\quad + \left(\frac{3}{2} + \alpha \right) N k(T'_m - T_m) - N(L'_0 - L_0) \end{aligned} \quad (5)$$

ここで T'_m は金属が f.c.c. 構造の状態にある時の融点である。しかるに

$$\frac{9}{8} \frac{kT_m}{L_0} = \frac{9}{8} \frac{kT'_0}{L'_0} = 0.0344 \quad (6)$$

であるから、b.c.c. から f.c.c. 構造への相変態の潜熱に関する係数 β を導入し

$$L'_0 = (1+\beta) L_0 \quad (7)$$

と取ると

$$T'_m = (1+\beta) T_m \quad (7')$$

が成り立つ。かくして ΔE は

$$\Delta E = \Delta E' + \left(\frac{3}{2} + \alpha\right) \beta N k T_m - \beta N L_0 \quad (8)$$

ここに

$$\begin{aligned} \Delta E' = & \alpha N L'_0 + N(1-\alpha) L'_0 (a R_0)^2 \left\{ \left(\frac{R-R_0}{R_0} \right)^2 \right. \\ & \left. - (a R_0) \left(\frac{R-R_0}{R_0} \right)^3 \right\} - \left(\frac{3}{2} + \alpha \right) N k T'_m \quad (9) \end{aligned}$$

$\Delta E'$ は前報告⁽¹⁾で示したように f.c.c. 構造をもった金属の融解熱に対する式である。それ故 $\alpha = 0.033$ を用いると

$$\Delta E' = 1.173 N k T'_m \quad (10)$$

$$a R_0 = 3.847 \quad (11)$$

と取られる。 a の値は液体の圧縮率から計算される係数で R_0 は隣接原子間の平均距離である。式(9)から式(10)の $\Delta E'$ を計算するには平均値 $\{(R-R_0)/R_0\}^2$ および $\{(R-R_0)/R_0\}^3$ の値を求めなければならない。それには式(2)の $u(R)$ に Morse のポテンシャルを代入して分布関数

$$\begin{aligned} \frac{Z(R)}{\bar{Z}(1-\alpha)} = & \frac{Z(R_0)}{\bar{Z}(1-\alpha)} \exp \left[-\frac{2}{Z_0} \frac{L'_0}{k T'_m} (a R_0)^2 \right. \\ & \left. \times \left\{ \left(\frac{R-R_0}{R_0} \right)^2 - (a R_0) \left(\frac{R-R_0}{R_0} \right)^3 \right\} \right] \quad (12) \end{aligned}$$

が得られ、これを式(3)に代入し(6), (11)および $Z_0 = 12$ を代入すると

$$\frac{Z(R_0)}{\bar{Z}(1-\alpha)} = 0.37415 \quad (13)$$

が得られ、これを用いて式(12)から次の平均値を計算することができ、

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{R-R_0}{R_0} \right)^2 &= 0.0079136 \\ \left(\frac{R-R_0}{R_0} \right)^3 &= 0.0011534 \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

これを式(9)に代入すると式(10)が得られる。式(8)と(10)および(6)からの $L_0 = 32.7035 k T_m$ を用いると

$$\begin{aligned} \Delta E &= 1.173 N k T'_m + \beta \left\{ \left(\frac{3}{2} + \alpha \right) - 32.7035 \right\} N k T_m \\ &= 1.173 N k T'_m + \beta (1.173 + 1.533 - 32.7035) N k T_m \quad (15) \end{aligned}$$

β は(7), (7')から b.c.c. $\rightarrow$ f.c.c. への相変態の潜熱に関する係数で

$$\beta = \frac{L'_0 - L_0}{L_0} = \frac{T'_m - T_m}{T_m} \quad (16)$$

と定義される。Fe の 1184 K における b.c.c. から f.c.c. への変態熱は 1.05 kJ/mol 程度であり、したがって β は 0.002 程度が考えられるが、しかし前述のように b.c.c. 金属の溶融状態は、融解に際して b.c.c. から f.c.c. 構造への遷移過程を経て無秩序であるが最密充填に近い原子分布になると考えることができるが、安定相としての f.c.c. 構造が融解に際して実際に観測されている訳ではなく、遷移状態として仮定されるのである。それ故 $(L'_0 - L_0)/L_0$ の値は 0.002 より当然大きくないと考えられ、

$$\beta \leq 0.01$$

と考えてよい。ここでは

$$\beta = 0.0096$$

と取って計算を進める。したがって式(15)は

$$\begin{aligned} \Delta E &= (1.173 - 0.2879) N k T'_m \\ &= 0.8851 N k T'_m \quad (17) \end{aligned}$$

$$= 7.4067 T'_m \text{ (J/mol)} \quad (17')$$

が得られる。Fig. 1 にアルカリ金属、アルカリ土類金属、その他 Tl, および Fe の如き b.c.c. 金属の融解熱 ΔE の測定値が融点の実測値 T_m に対して図示してあり式(17')はこれらの測定値とよい一致を示している。

Fig.1 Latent heat of fusion ΔE as a function of the melting temperature T_m for metals with the f.c.c. and b.c.c. structures.

Ⅲ. 融解に伴うエントロピー変化 ΔS

融解に際してのエントロピー変化は熱的エントロピー変化 ΔS_1 とポテンシャルエネルギー準位の多重度起因するエントロピー変化 ΔS_2 の和から成り立っていると考えられる。

融解に際して結晶状態の熱的エントロピーは式(3)における $N(L'_0 - L_0)$ は変態熱として作用するから

$$\frac{N(L'_0 - L_0)}{T_m} + 3Nk = \beta \frac{NL_0}{T_m} + 3Nk$$

$$= 32.7035\beta Nk + 3Nk. \quad (18)$$

液体状態においては $N(1-\alpha)$ 個の原子が振動運動の状態に、 αN 個の原子が1次元的な飛行運動の状態にあるから T_m における液体の熱的エントロピーは

$$3N(1-\alpha)k + \alpha Nk = (3-2\alpha)Nk \quad (18')$$

で与えられ、したがって融解に際しての熱的エントロピーの変化 ΔS_1 は(18), (18')から

$$\Delta S_1 = (3-2\alpha)Nk - 3Nk - 32.7035\beta Nk$$

$$= -2\alpha Nk - 32.7035\beta Nk \quad (19)$$

次に液体および結晶状態におけるポテンシャル・エネルギー準位の多重度をそれぞれ W_L および W_S で表わすと、エントロピー変化 ΔS_2 は

$$\Delta S_2 = k \log_e W_L - k \log_e W_S$$

で与えられる。しかし結晶状態では各原子は同一のポテンシャル・エネルギー状態にあると考えられるから $W_S = 1$ と取ってよい、それ故

$$\Delta S_2 = k \log_e W_L.$$

液体状態においては無秩序な原子配列の状態にあるから、ポテンシャル・エネルギー $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_i, \dots$ をもつ原子数をそれぞれ $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots$ とすると平均のポテンシャル・エネルギー $\bar{\varepsilon}$ は

$$N\bar{\varepsilon} = \sum_i n_i \varepsilon_i$$

で与えられるから、 $\bar{W}_L$ は

$$W_L = \frac{N!}{\pi n_i!}$$

しかるに

$$\frac{n_i}{N} = \frac{Z(R_i)}{Z(1-\alpha)} \quad (20)$$

とおくことができる故⁽¹⁾

$$\Delta S_2 = k \log_e W_L$$

$$= -Nk \sum_i \frac{n_i}{N} \cdot \log_e \frac{n_i}{N}$$

$$= -Nk \sum_i \frac{Z(R_i)}{Z(1-\alpha)} \cdot \log_e \frac{Z(R_i)}{Z(1-\alpha)}$$

積分形にして式(12)を用いると

$$\Delta S_2$$

$$= -Nk \int_{-\infty}^{\infty} 4\pi \left(\frac{R}{R_0}\right)^2 \frac{Z(R)}{Z(1-\alpha)} \log_e \frac{Z(R)}{Z(1-\alpha)} d\left(\frac{R}{R_0}\right)$$

$$= -Nk \log_e \frac{Z(R_0)}{Z(1-\alpha)}$$

$$+ \frac{2L'_0}{Z_0 k T_m} (aR_0)^2 \left\{ \left(\frac{R-R_0}{R_0}\right)^2 - (aR_0) \left(\frac{R-R_0}{R_0}\right)^3 \right\} Nk$$

式(19)の ΔS_1 を用いると

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$= \left[-\log_e \frac{Z(R_0)}{Z(1-\alpha)} + \frac{2L'_0}{Z_0 k T_m} (1+\beta)(aR_0)^2 \right.$$

$$\times \left\{ \left(\frac{R-R_0}{R_0}\right)^2 - (aR_0) \left(\frac{R-R_0}{R_0}\right)^3 \right\} - 2\alpha \left. \right] Nk$$

$$- 32.7053\beta Nk \quad (21)$$

$\beta \ll 1$ の条件下では式(13), (14)の関係は T_m においても近似的に成立つ故上式に式(11), (13), (14), (6)を代入し $Z_0 = 12$, $\alpha = 0.033$, $\beta = 0.0096$ を用いると

$$\Delta S = [0.98309 + 0.28314 - 0.066 - 0.31395] Nk$$

$$= 0.8863 Nk \quad (22)$$

が得られる。一方、式(17)から

$$\Delta S = \frac{\Delta E}{T_m} = 0.8851 Nk$$

が得られ式(22)とよく一致する。

Ⅳ. 結 言

(1) b.c.c. 構造をもつ金属の融解の潜熱、融解のエントロピーは実験的には同じような温度範囲に融点をもつ f.c.c. 構造の金属のそれよりも系統的に低い値を取る。

(2) b.c.c. 金属の液体について実験的に得られた隣接原子間の平均距離は、含まれる空孔の体積を除いた液体のモル体積を原子が最密充填配列していると仮定して計算された隣接原子間距離と非常によく一致することから、b.c.c. 金属の液体においても f.c.c. 金属の液体と全く同じような無秩序であるが最密充填に近い原子の配列分布を取ると考えられる。

(3) 上記の事実に対し、b.c.c. 金属は融解に際して遷移過程として f.c.c. 構造の状態を経由して無秩序な原子分布の液体になると考えることができ、したがって b.c.c. 金属は融解に際し b.c.c. 構造から遷移状態への転移熱が融解熱の一部として寄与することになり、f.c.c. 構造の金属より低い融解熱を与える。

(4) b.c.c. 金属の液体状態でのエントロピーは当然 f.c.c. 金属の液体状態でのそれと全く同じになるが、融点 T_m における固体状態でのエントロピーは上記の転移熱に由来する熱的エントロピーの部分だけ増大する故、融解に伴うエントロピー変化はそれだけ減少することが定量的に示される。

文 献

- (1) S. Takeuchi and H. Hayasaka: Trans. JIM, 27 (1986), 923.
- (2) 竹内 栄: 日本金属学会誌, 52(1988), 1031.