

相変態過程における変態潜熱と熱伝導の効果に関する分子動力学考察

京大エネルギー科学研究科

○上原拓也, 船岡英彰, 井上達雄

1. はじめに

相変態過程では潜熱の発生・吸収に伴い、温度場に変化がもたらされるが、その温度場の変化がまたそれ以降の相変態の進行に影響する。例えば液体からの凝固過程では、融点またはそれ以下に過冷却された状態において液体中に凝固の核が生成して結晶化が進行すると、変態潜熱の発生で固液界面では局所的に温度が上昇する。そうすると界面と周囲の液体部分との温度勾配が大きくなり、さらに結晶化が進みやすくなり、順次結晶化が進行していく。筆者らはこれまでに、熔融・凝固過程における変態潜熱の効果や熱応力の発生について分子動力学シミュレーションによってもそれらが現れることを確認した¹⁻³⁾。本研究では、液体から固体結晶への相変態過程における変態潜熱の発生と、周囲への熱伝導が、固液界面の成長の形状や速度に及ぼす影響を分子動力学的に考察することを目的とする。

2. 固液界面での変態潜熱

まず固液界面での熱的挙動を調べる。原子間ポテンシャルには Lennard-Jones ポテンシャルを用い、無次元化したパラメータを用いる。このモデルにおける融点は $T^*=0.18$ であることを確認している。中央部 ($0.45 < x/L_x < 0.55$) を融点以下の低い温度、それ以外の部分を融点以上となる $T^*=0.20$ に温度制御をして、固液界面をもつモデルを作成する。原子数は 7200 であり、 x, y, z 方向の辺の長さの比率はおよそ 25:3:3 として各方向に周期境界条件を与える。この状態を初期配置として、はじめに速度スケール法で系全体の温度を融点以下である $T^*=0.10$ に 500 step 間保った後、温度制御をはずして計算を進める。

このとき、計算開始から 8000 step 経過した後の温度と熱流量の分布を表したのが図 1 である。横軸には x 方向の辺の長さで無次元化した座標をとり、それに対応した原子配列を同図中に示している。グラフの・印は全原子に対する値、○印は x 方向に 50 分割した領域内での平均値を表す。はじめは系全体が $T^*=0.10$ で均一であったモデルが、この段階では図 (a) に示すような温度分布を生じている。とくに領域平均の温度分布を見ると、固液界面における温度が周りに比べてピークとなる高い温度をとっていることがわかる。これは界面における変態潜熱の発生を表している。また、

界面の液体側には緩やかな温度勾配が生じているのに対し、結晶側ではほぼ均一な温度になっている。図 (b) に表される熱流量を見ると、2 カ所存在する固液界面 ($x^*=0.35, 0.65$ 付近) において正負が逆転している。 $x^*=0.35$ の界面を考えると、その左では負の方向への流れ、右では正の方向への流れを示しており、これは界面で発生した潜熱が周囲へと広がっていることを表している。 $x^*=0.65$ の界面でも同様である。

3. 結晶成長

次に、前節と同様な計算を、 $x-z$ 平面内での二次元的な広がりを持ったモデルで行う。ただし、 y 方向には 4 層の単位セル相当の厚さをもった三次元モデルであり、原子数は 10000 である。前節と同様な手法によってモデルの中心に結晶核が存在した状態を作成し、それを初期配置として計算を行う。なお、結晶核は fcc 構造であり、結晶方位は $x-z$ 平面が (100) 面となっている。

結晶成長の過程を表したのが図 2 であり、図 (a),(b) はそれぞれ各原子のポテンシャルエネルギーと温度 (運

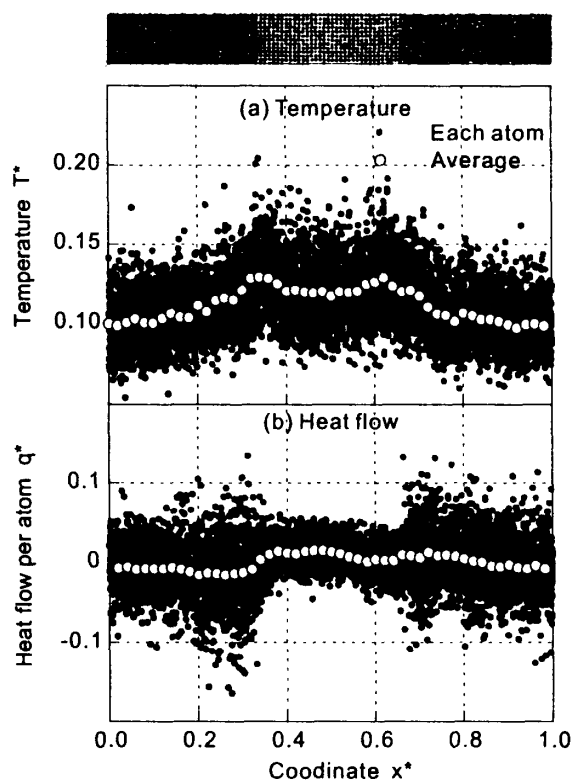


Fig. 1. Distribution of temperature and heat flow.

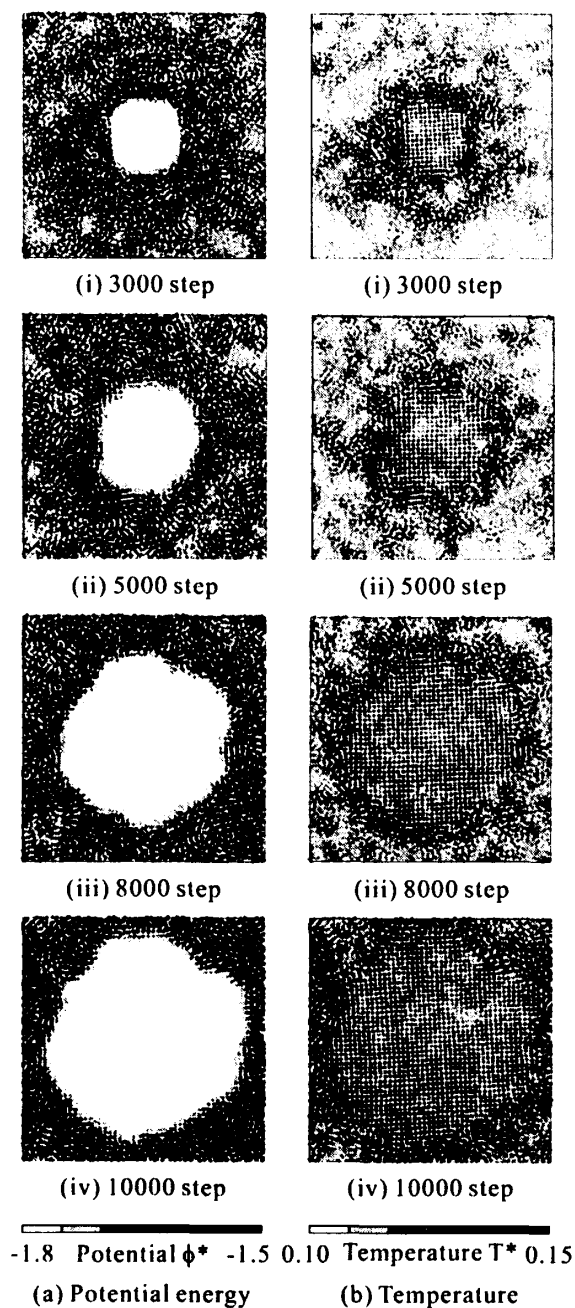


Fig. 2. Crystal growth and induced temperature distribution due to latent heat.

動エネルギー) によって濃淡を付けて表している。図 (a) ではポテンシャルの低い結晶部分と、周囲の液体との境界が明らかであり、結晶核と同じ方位をもった結晶が成長していく様子が表されている。各時間ステップでの界面を見ると数原子層程度の幅をもって結晶領域は完全には円形ではないが、結晶成長に特に異方性は見られず、全体的に見れば等方的に成長しているといえる。また、図 (b) においては固液界面での温度が周囲に比べて高くなっており、最終的には全体的に温度が上昇することがわかる。

次に、同じ大きさのモデルにおいて、初期状態としては結晶核を設けずに同様な計算を行ったときの原

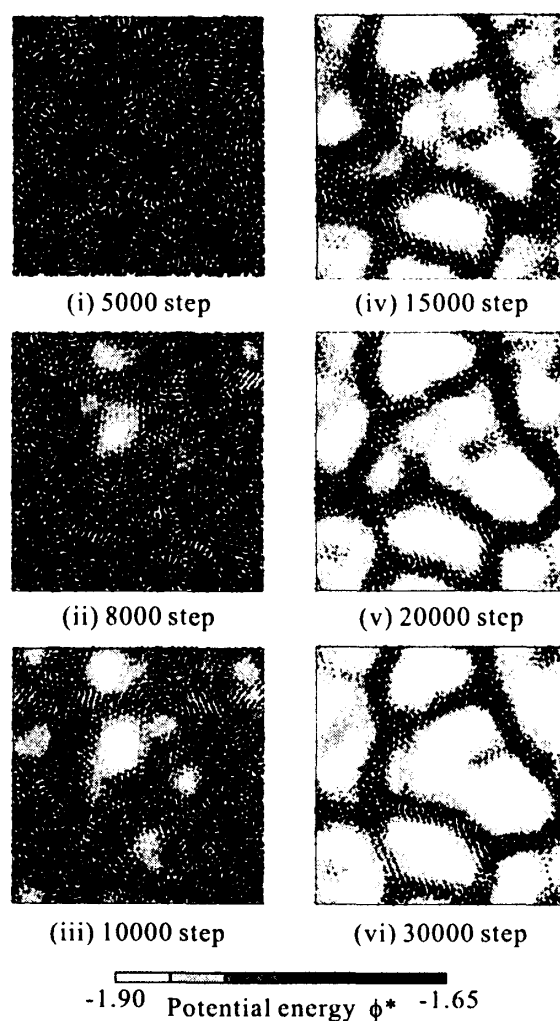


Fig. 3. Crystallization without nucleus and generation of grain boundaries.

子配列の変化をポテンシャルエネルギーによる濃淡とともに表したのが図3である。5000 step までは全体的にほぼ均一な分布になっているが、8000 step になるとポテンシャルの低い原子の集団が数ヶ所現れる。10000 step ではその集団を結晶核として結晶成長が進むとともに、周辺部にも次々と同様な原子集団が現れ、各々の集団が成長していくが、15000 step あたりになると、それらが互いにぶつかり合い、全体としてみるとポテンシャルの高い結晶粒界の存在する多結晶体が形成されている。この粒界のうち、隣り合う結晶の方位が比較的近いものはやがて一方に吸収されるようにして原子の再配列が起こり一つの結晶粒となるが、30000 step までの計算では最終的にもいくつかの結晶粒界が残される。

参考文献

- 1) 上原, 井上, 機論, A63-614 (1997), 2135-2141.
- 2) T. Uehara, T. Inoue, MSRI., 4-1 (1997), 45-72.
- 3) 上原, 井上, 機論, A64-626 (1998), 2448-2455.