論文・Paper

微粉末が保有する余剰エネルギー

猪 股 吉 三

(無機材質研究所)

大形結晶との比較で、同じ組成と構造を有する結晶性微粉末が保有する余剰エネルギーの評価を論理的に行い、以下の結論を得た。

(1) 粒子径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上程度の微粒子系の余剰エネルギーは、系を構成する粒子の総表面エネルギーでよく近似される。

(2) この余剰エネルギーの評価に Thomson-Freundlich の関係式を用いるのは適当でない。

(3) 粒子を微細化しても、粒子内の圧力は上昇しない。

(4) 粒子表面や界面の曲率の局所的な変化が、粒子内に圧力、化学ポテンシャル及び空孔濃度のこう配をもたらすことはない。

(1982 年 11 月 4 日受付)

Excess Energy Stored in the Fine Powder System

Yoshizo INOMATA

(National Institute for Research in Inorganic Materials)
(1-1, Namiki, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki 305)

Excess energy stored in a fine crystalline powder system in comparison with large crystal having same structure and composition with the powder was evaluated theoretically. The conclusions obtained are as follows:

(1) For the system in which the size of particles are larger than ca. $0.1\ \mu\text{m}$, the excess energy can be evaluated by the sum of surface energy of powder particles in the system with good approximation.

(2) It is not adequate to use Thomson-Freundlich equation for the calculation of the excess energy.

(3) The internal pressure of crystalline particle will not increase with decreasing the size of particle.

(4) The pressure, chemical potential and vacancy concentration in the powder particle will not show any gradient caused by the local variation of curvature of the surface and/or interface of the particle.

[Received November 4, 1982]

Key-words: Sintering, Activity of powder, Surface energy, Pulverization, Powder particle

1. 緒 言

焼結の際の諸過程を論ずる際に、微粉末粒子が保有するエネルギーの評価は必須である¹⁾。このエネルギーのとらえ方には、二つの異なった見解が提示されている。一つは、微粒子に付随する表面や界面のエネルギーの総和とするエネルギーの表面への局在に留意した考え方、他は Thomson-Freundlich 式²⁾を用いて、系を構成する物質の化学ポテンシャルとして粒内で一様化してとらえる方法である³⁾。

前者は簡便で理解しやすいが、この取り扱いの完全性はまだ必ずしも保証されたものではなく、後者は明らか

に不適当な考え方を含んでいる。ここでは、まず微粉体が保有するエネルギーを論理的に検討し、この結果をふまえて、二つの取り扱いの妥当性を検討してみたい。

2. 微粒子が保有する余剰エネルギー

以下では、微粒子が保有する余剰エネルギーを、例えば、注目する物質の大形単結晶の保有エネルギーと、微粒子が保有するエネルギーとを同じ温度で対比したときの両者の差と定義し、これをモル当たりで E_{ex} と記すこととする。この章では、表面エネルギーは、表面に一樣に分布していると考え、次章でこの取り扱いを見直す

こととする。表面エネルギーは、表面で微視的な一様性を欠いているからである。

2.1 微細結晶粒子が保有する余剰エネルギー

微細結晶粒子に付随する余剰エネルギーのすべてを挙げれば E_{ex} は次のようになる。

$$E_{ex} = E_s + E_d + E_{st} + E_i \quad (1)$$

ここに添字は次の各項に対応している。

s: 表面エネルギー, d: 転位, 非平衡欠陥に起因するもの, st: 構造に起因するもの, i: 圧縮に起因する内部エネルギーの増分

式中 E_s は、表面に付随するエネルギーで、物質と構造が決まり、表面の結晶学的方位が決まれば、原理的に算出可能な量である。 E_d は非平衡欠陥に起因するもので、 E_{st} とともに粉体の製法と深く関連するが、以下では考察を単純化するため、系を理想化し、 E_d の寄与は考えない。 E_{st} は構造に起因するエネルギーで、微細化することによって、同じ物質の大形結晶と異なる構造が安定となる場合もある⁹⁾ ので付け加えた。以下の記述では、この項の寄与もないものとして系を理想化する。つまり微結晶も、大形単結晶と同じ構造を有すると理想化するのである。

E_i は、粒子内部のエネルギーの変化で、微細化することにより、表面が内部を圧縮するとしたとき^{2), 3)} に期待される内部エネルギーの増加と平衡欠陥濃度の変化に対応するものを考えている。厳密に考えれば、微粒化に伴う比熱の変化の寄与も E_i で考慮する必要があるが、これは省略する。セラミックス中のフォノンの平均自由行程は、常温以上で、100 Å 以下程度である⁴⁾ から、粒子径が 0.1 μm 以下になると考慮する必要が生ずる。

2.2 エネルギーが表面に一樣に分布する微粒子系

後述するように、表面エネルギーは、表面に一樣に分布しているわけではないが、一樣に分布しているとして、前節の前提から、(1) 式が、次のように表される場合を考えよう。

$$E_{ex} = E_s + E_i \quad (2)$$

そして (2) 式の E_i は、表面の圧縮による弾性的ひずみエネルギー、 $(E_i)_e$ と圧縮による平衡欠陥の濃度変化に対応したエネルギー、 $(E_i)_d$ を含んでいると解釈しておこう。つまり、次のように考えるわけである。

$$E_{ex} = E_s + (E_i)_e + (E_i)_d \quad (3)$$

等方的な構造を有する、半径 r_0 の圧縮を受けない球状固体粒子を仮想すると、 E_s は次のように表される。

$$E_s = \frac{3V\epsilon_s}{r_0} \quad (4)$$

ここに V : モル容積

ϵ_s : 表面エネルギー

E_i のうち、弾性的ひずみエネルギー $(E_i)_e$ は、一粒子の圧縮から開放されたときの容積を v_0 、圧縮による容

積変化を Δv として、次のように表される。

$$\begin{aligned} (E_i)_e &= V \int_0^{\Delta v/v_0} \epsilon G d\epsilon = V \left(\frac{\Delta v}{v_0} \right)^2 \left(\frac{G}{2} \right) \\ &= \left(\frac{P^2}{2G} \right) V = 9 \left(\frac{\Delta r}{r_0} \right)^2 \left(\frac{G}{2} \right) V \end{aligned} \quad (5)$$

ここに ϵ : 体積変化率 $\therefore \epsilon_{\text{final}} = (\Delta v/v_0)$

G : 体積弾性率

P : 粒子内部の圧力

Δr : Δv に対応する粒子半径の変化

(5) 式の Δr は、 $(E_i)_d$ の寄与を無視すると、 $(E_i)_e$ とこの変化に伴う E_s の減少、 ΔE_s との釣り合いから求めることができる。つまり、

$$\Delta E_s = -3\epsilon_s \left(\frac{\Delta r}{r_0} \right) V \quad (6)$$

であるから、(6) 式と (5) 式の和を 0 と置き次式を得る。

$$\Delta r = \frac{2\epsilon_s}{3G} \quad (7)$$

セラミックスでは、 ϵ_s が 500~5000 erg/cm² 程度、 G は 10¹¹~10¹³ dyn/cm² 程度であるから、(7) 式から、 Δr は 10⁻⁹ cm (=0.1 Å) 程度と考えられる。この値は粒子径によって変わらない。次に、β-SiC を例に具体的な数値を用い、表面エネルギーの一様性を仮定して、 E_s 、 ΔE_s 及び $(E_i)_e$ を、同様な過程で導いてみよう。

β-SiC 微結晶の平衡形を、一辺 d cm の (111) 面からなる 8 面体とすると²⁾、容積 v は、

$$v = \frac{\sqrt{2}}{3} d^3 \quad (8)$$

表面積 S は、

$$S = 2\sqrt{3} d^2 \quad (9)$$

体積弾性率を 2×10¹² dyn/cm²⁵⁾、密度を 3.19 g/cm³、分子量を 40.10 g/mol、表面エネルギーとして、結晶がガス状の Si 及び C 原子として昇華する際の昇華熱を 300 kcal/mol⁶⁾ として算出される (111) 面の平均的表面エネルギー、3170 erg/cm²³⁾ を用いると、前項と同様にし

$$\left. \begin{aligned} E_s &= 2.93 \times 10^6 \times \left(\frac{1}{d} \right) \text{erg/mol} \\ \Delta d &= 2.59 \times 10^{-9} \text{cm} \\ (E_i)_e &= 7.58 \times 10^{-4} \times \left(\frac{1}{d^2} \right) \text{erg/mol} \\ \frac{(E_i)_e}{E_s} &= \frac{-\Delta E_s}{E_s} = 2.59 \times 10^{-9} \times \left(\frac{1}{d} \right) \\ P &= 1.55 \times 10^4 \times \left(\frac{1}{d} \right) \text{dyn/cm}^2 \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

なる結果が得られる。そして、この取り扱いが正しければ、 d 、 E_s 、 $-\Delta E_s/E_s$ 及び P の関係は、表 1 のようになるはずである。同様な表は、他にも報告されている⁷⁾。表 1 では、 E_s に kcal/mol を、 P には kg/cm² を単位として用いた。 $-\Delta E_s/E_s = (E_i)_e/E_s$ であるから、表 1

Table 1. An example of the relation between d , E_s , $-\Delta E_s/E_s$ and P for β -SiC calculated under the conception, the energy on the surface being uniformly distributed. The conception, however, is not correct by the reason described in chapter 3.

d cm	E_s Kcal/mole	$-\Delta E_s/E_s$ -	P Kg/cm ²
1	7.00×10^{-6}	2.59×10^{-9}	1.58×10^{-2}
10^{-1}	7.00×10^{-5}	2.59×10^{-8}	1.58×10^{-1}
10^{-2}	7.00×10^{-4}	2.59×10^{-7}	1.58
10^{-3}	7.00×10^{-3}	2.59×10^{-6}	15.8
10^{-4}	7.00×10^{-2}	2.59×10^{-5}	158
10^{-5}	7.00×10^{-1}	2.59×10^{-4}	1580
10^{-6}	7.00	2.59×10^{-3}	15800

から、 d が $0.1 \mu\text{m}$ 程度であれば、圧縮による内部エネルギーの増加は、表面エネルギーそのものに比べ小さなもの（約 0.02%）となることが分る。 d が $2 \text{ \AA}$ 程度になると、 E_s はほぼ昇華に要するエネルギーと同程度になるから、計算過程に大きな誤りはないであろう。ちなみに、Si-C の最近接原子間距離は約 $1.9 \text{ \AA}$ である。

3. 考 察

3.1 原子的レベルで考えた表面エネルギー

2.2 節の記述は一見正しそうにみえるが、実は大きな問題を含んでいる。微結晶粒子に注目すると、結晶を構成している原子数は、表面による圧縮を受けても変わらないから、結晶表面に露出している原子数も圧縮の前後で変わらない点である。表面が蓄積するエネルギーは、表面を構成する個々の原子の状態と原子の数に依存している、表面に一様に分布しているわけではないからである。このような視点に立ち、2章で述べた微結晶粒子の表面による圧縮が起こるのかどうかを、結晶中に包有され

たガスを含む気孔との対比で考えてみよう。図 1 (a) に示したように、結晶中に存在する系の平衡圧より低い圧力でガスを含む気孔を考える。ガスの G 値（体積弾性率）は小さいから、系は、表面エネルギーで利得を得ようとして固体の物質移動を介してガスを圧縮し、ガスと接する原子数を少なくすることにより図 1 (b) に示したように表面エネルギーの減少を図る。気孔中のガスが系外に拡散しなければ、このような系の平衡点は、2.2 節で述べた取り扱いを表面とガスに注目して行えばよく、等方的な構造を有する固体中では、ガスの平衡圧 P_G は、

$$P_G = \frac{2\epsilon_s}{r} \tag{11}$$

と表される。液体中でも同じことである。これに反し、図 1 (c) に示した結晶粒子の場合には、圧縮により基本構造が変わらなければ (5) 式あるいは (10) 式に示されるように、格子がわずかに縮むだけで、圧縮による内部エネルギーの変化は期待できても、表面エネルギーの変化 ΔE_s はほとんど期待できないことになる。

2章で、 Δr や Δd が $0.1 \sim 0.2 \text{ \AA}$ 程度であったこと、SiC 結晶の例では、この程度の圧縮では、表面の遊離結合手数や結合手の状態は変わらないと考えられる点などを想起すれば、このことは理解されよう。このような状況下では、内部エネルギー最小の条件が系の状態を規定し、安定な状態は、2章で仮想した表面による圧縮から開放された状態でなければならない。したがって (5) 式や (10) 式に示した Δr , Δd 及び P を、結晶質の中実粒子に考えることは誤りである。そして圧縮から開放された条件下では、2.2 節で論じなかった $(E_i)_d$ もほとんど 0 であろうことも結論される。 $P \sim 0$ だからである。

この節では、これまで結晶を考えたが、ここに述べた事柄は、固体全般についてこのように考えるべきであろうことを示唆している。液体やガラスの場合にも、従来の考え方には問題があると考えられる。

1章で記した Thomson-Freundlich 式は、粒子の微細化に伴う溶解度の増大や蒸気圧の変化等を論ずる際にしばしば引用され、伝統的な焼結理論の基礎概念ともなっているが、この式は、固体や液体中に閉じ込められたガスについて用いるのならよいのだが、固体粒子や液滴の化学ポテンシャルの計算に用いるのは間違いである。

3.2 微粉末が保有する余剰エネルギーと焼結

焼結過程におけるち密化や粒成長及び気孔の消長は、長い間、表面や粒界の張力を基準とし、表面や粒界の曲率と、固体内の空孔の濃度こう配あるいは、化学ポテンシャルのこう配とを関連づけ、この結果を拡散と結合することによって論じられてきた。この取り扱いは、多くの問題を含んでいるが⁴⁾、基本的なものを挙げれば、次

Fig. 1. Schematic illustration of closed gaseous pore in a crystal, (a) and (b). The state (a) shows the pressure in the pore being lower than the equilibrium value of the system. The shrinkage of pore decrease the number of atoms of the solid on the pore surface as shown in (b). The figure (c) is a schematic illustration of crystalline fine particle. It is clear that the number of atoms on the particle surface could not change by the contraction of lattice, if the structure of crystal was essentially the same through the process of compression.

のようになる。

- (1) 張力は、表面や界面のエネルギーに従属していて、少なくとも結晶の表面や粒界では、張力はほとんど働かないこと⁹⁾。
- (2) 前項の記述から、固体粒子の表面や界面が、どのような形をしていようと、粒子内部に表面や界面の形状に起因する圧力こう配は生じないこと。したがって、粒子内に空孔の濃度こう配や化学ポテンシャルのこう配も生じない。

この二つの概念は、伝統的な焼結理論の前提に反するものであり、焼結の諸過程は、表面及び粒界等に蓄積された系の余剰エネルギーと物質移動との関連で論じられなければならない¹⁾。本報では、このような取り扱いの基礎となる微粒子系の余剰エネルギーは、平衡欠陥しか含まない理想的な粉体なら、粒子径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上のとき、粒子系の総表面エネルギーでよく近似されることを示した。

表面と同時に粒界を含む系では、表面エネルギーと粒界エネルギーの総計が、よい近似で系の余剰エネルギーとなることもこれまでの議論から結論できる。

付 記 本研究は、科学技術振興調整費の補助を受けて行ったものの一部である。

文 献

- 1) 猪股吉三, 窯協, **90**, 527-31 (1982).
- 2) R.A. Swalin, "Thermodynamics of Solids", Wiley (1964) p. 143-48.
- 3) 猪股吉三, 松本精一郎, 窯協, **79**, 30-36 (1971).
- 4) W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", second Ed., Wiley (1976) p. 617.
- 5) 斉藤進六, "高純度炭化珪素の研究に関する資料", 無機材質研究所 (1967) p. 68-79.
- 6) J. Drowart, G. De Maria and M.G. Inghram, *J. Chem. Phys.*, **29**, 1015-21 (1958).
- 7) 文献 4) の p. 187.
- 8) 猪股吉三, 窯協, **90**, 242-47 (1982).

論 文・Paper

3 価陽イオンを含むケイ酸塩ガラスの 光電子スペクトル

金子泰成・中村英樹*・山根政博*・溝口数一*・杉之原幸夫*

(大光炉材(株) 研究開発部)
(* 九州工業大学 金属工学科)

$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{A}_2\text{O}_3$ 系 ($\text{A}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Y}$) ガラスの $\text{O}1\text{s}$ スペクトルを測定し、ソーダケイ酸塩ガラスの構造に対する 3 価陽イオンの添加効果について検討した。 $\text{O}1\text{s}$ スペクトルの低結合エネルギー側の強度は、 Al_2O_3 と Ga_2O_3 の添加量が増加するに伴い減少したが、このことは Al_2O_3 と Ga_2O_3 は網目形成酸化物として働くことを示している。 Y_2O_3 の添加量の増加に伴い $\text{O}1\text{s}$ スペクトルの低結合エネルギー側のピーク強度は増加したが、このことは Y_2O_3 が修飾酸化物として働くことを示している。 In_2O_3 は中間酸化物として振る舞うことが分った。

(1982 年 11 月 4 日受付)

Photoelectron Spectra of Silicate Glasses Containing Trivalent Cations

Yasunari KANEKO, Hideki NAKAMURA*, Masahiro YAMANE*,
Kazuichi MIZOGUCHI* and Yukio SUGINOHARA*

(Research and Development Department, Taiko Refractory Co., Ltd.
1-1, Makiyama-shinmachi, Tobata-ku, Kita-kyushu-shi 804
* Department of Metallurgy, Kyushu Institute of Technology)