粒界閉気孔の形状に及ぼす気相の影響

金 哲鎬・朴 順子

国立ソウル大学無機材料工学科, 韓国ソウル 151-742

The Effect of Gas Pressure on the Shape of Closed Pores on Grain Boundaries

Zhegao JIN and Soon Ja PARK

Department of Inorganic Materials, Seoul National University, Seoul, 151-742, Korea

[Received December 6, 1991; Accepted January 24, 1992]

By the condition of system free energy minimization, it is theoretically proven that the dihedral angle of a closed pore on grain boundaries does not depend on the internal gas pressure of closed pores, and that it would satisfy the Young-Dupré equation at equilibrium state. In the measurement of dihedral angle, it is pointed out that the equilibrium state would be changed with transformation from closed pores to open pores. Moreover, the distribution of measured dihedral angle caused by sectioning and the change in the measured value of dihedral angle at high temperature are discussed.

Key-words : Equilibrium state, Closed pore, Open pore, Gas pressure, Dihedral angle, Dihedral angle measurement

1. はじめに

焼結体中の粒界気孔を論議するとき, 一般的に Young-Dupré 式に基づいて二面角を統計的に測定するが¹⁾, この Young-Dupré 式の意味をよく考えず無造作に適用するのは危険である. 既に猪股²⁾によって指摘されたように Young-Dupré 式は表面及び界面エネルギーの関係式であり, 系のエネルギーミニマムから得られ, 平衡状態においてのみ有効である.

粒界閉気孔に不溶解ガスが存在する場合, 気孔容積が縮むにつれて内部圧力の増加が起こると一般的に考えられている. その際の閉気孔内の圧力と二面角との関係は Kingery と Francois³⁾によって二次元的な近似から次のように誘導された.

$$\cos\left(\frac{\Phi}{2}\right) = \frac{\gamma_b + P(L) \cos(\Phi/2)}{2\gamma_s} \quad (1)$$

ここで, Φ は二面角, γ_b と γ_s は粒界及び表面エネルギーであり, $P(L)$ は気孔内の圧力である. (1)式によると気孔の二面角は内部の圧力の増加につれて減少し, この結果が実際測定した高温で二面角の増加現象をよく説明できるとされている⁴⁾. しかしながら, (1)式は, $P=0$ のとき $\cos(\Phi/2) = \gamma_b/2\gamma_s$ を与えるが, $P=0$ は真空状態に対応するから, この系の平衡状態では気孔は消滅しなければならない. このとき $\Phi=0$ が正しい解でなければならない. この根本的な矛盾から(1)式は誤りであると結論される.

本文では粒界閉気孔を三次元的に考え, 系の自由エネルギーミニマム条件によって, 粒界閉気孔の二面角が平衡状

態で気孔内の圧力と関係なく, Young-Dupré 式を満足することを理論的に証明し, 二面角の実際測定における気孔の平衡状態の変化と切断位置による二面角の実測値のばらつき及び高温での変化を討論した.

2. 系の平衡状態

図1に示した粒界閉気孔を考える. 気孔の容積 (V) と表面積 (S) は

$$V = (2\pi/3)(r-x)^2(2r+x) \quad (2)$$

$$S = 4\pi r(r-x) \quad (3)$$

気孔内のガスが理想気体で, 固相に不溶だと仮定すればこの系の自由エネルギー (E) は

$$E = 4\pi r(r-x)\epsilon_s + A_b\epsilon_b - \pi(r^2-x^2)\epsilon_b - nRT \ln(V/V_0) \quad (4)$$

ここで, ϵ_s : 気孔の表面エネルギー

ϵ_b : 粒界エネルギー

A_b : 気孔がなくなったときの粒界面積

V_0 : 初期気孔の容積

V : 気孔の容積

n : 気孔内気相のモル数

R : 気体定数

T : 絶対温度

(2)式を(4)式に入れて整理すると, 次のようになる.

$$E' = \left(\frac{E}{\pi\epsilon_s}\right) = 4r^2(1-X) + \frac{A_b\alpha}{\pi} - r^2(1-X^2)\alpha - \left(\frac{nRT}{\pi\epsilon_s}\right) \ln\left(\frac{r^3(1-X)^2(2+X)}{r_0^3(1-X_0)^2(2+X_0)}\right) \quad (5)$$

ここで, $\alpha = \epsilon_b/\epsilon_s$, $X = x/r$ で, 系の自由エネルギーは r と X の関数である.

Fig. 1. Geometry of a closed pore on grain boundary.

平衡状態では系の自由エネルギーは r と X についての偏微分でゼロになる。

$$\frac{\partial E'}{\partial r} = 2r(\alpha X^2 - 4X + 4 - \alpha) - 3A/r = 0 \quad (6)$$

$$\frac{\partial E'}{\partial X} = r^2(2\alpha X - 4) + \frac{2A}{1-X} - \frac{A}{2+X} = 0 \quad (7)$$

ここで $A = nRT/\pi\epsilon_s$ で、定数である。(6)式から r を分離して、(7)式に入れると、 X に関する二次方程式が得られる。

$$\left. \begin{aligned} &\frac{3A(2\alpha X - 4)}{2(\alpha X^2 - 4X + 4 - \alpha)} + \frac{2A}{1-X} - \frac{A}{2+X} = 0 \\ &2X^2 - (\alpha + 2)X + \alpha = 0 \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

(8)式から $X = \alpha/2$ が求まるが、書き換えれば $\cos(\Phi/2) = \epsilon_b/2\epsilon_s$ で、Young-Dupré 式を満足する。

平衡状態の気孔内の圧力は気孔の初期状態によって異なるが、初期状態を $P_0 = 1$ atm, $r_0 = 10 \mu\text{m}$, $X = 0.5$, $\alpha = 0.5$, $\epsilon_s = 3000$ と仮定すれば、平衡状態での表面の曲率半径は $r_e = 4.08 \mu\text{m}$, 圧力は $P_e = 10.87$ atm となる。もっとも、この取り扱いでは、ガス圧力の増加により、気孔の表面エネルギーは変化しないと仮定したことになるが、増加したガスの圧力が表面エネルギーにどんな影響を及ぼすかはまた別の問題である。増加したガスの圧力によって表面エネルギーが多少減少すると仮定すれば、Young-Dupré 式により二面角がある程度増加するとも考えられるが、顕著な差は出ないのではなかろう。

3. 二面角の測定における問題点

二面角は一般的に焼結体を機械的に研磨、化学あるいは熱エッチングした後に統計的に測定する。Francois と Kingery⁴⁾は微量の C を添加した UO_2 焼結体の二面角を統計的に測定した。平均値は 92° で、 $87^\circ \sim 97^\circ$ の範囲に分散していたが、 1800°C , 50時間加熱した試料表面の二面角の測定値は 140° になった。この二面角の増加は(1)式によって気孔内の圧力変化に帰結されたが、ここで注意しなければならないのは閉気孔が開気孔に変わったことにより系の平衡状態も変わった点である。この変わった系は表面、粒界及び雰囲気の間で新しい平衡状態を形成する。平衡状態で図2に示したように新たに形成された二面角 ϕ_2 で、はじめに形成されていた開気孔の二面角 (ϕ_1) は必ずゼロになるはずである。一定時間試料を加熱して、気孔の二面角が変化しないことから、平衡状態の二面角が実現したと認めるのには問題がある。

統計的に測定した二面角の分布、高温加熱による変化の原因として、気孔の切断位置を考えなければならない。実際に二面角の測定値は図3(A)に示したように切断位置によっても変化するのである。気孔は焼結体中にランダムに分布しているから種々の切断方位に対応した開気孔が同時に出現し、統計的に測定した二面角に幅広い分布をもたらすが、A, D, E, F の位置で切断した開気孔の二面角が高温で増加することは簡単に予想できる(図3(B))。しかし

Fig. 2. The new equilibrium state among free surface, grain boundary and atmosphere will be constructed, where the equilibrium dihedral angle is ϕ_2 . The dihedral angle of open pore (ϕ_1) will be equal to zero at this equilibrium state.

Fig. 3. The measured value of dihedral angle and the shape of open pore change with sectioning position (A), and the measured values of dihedral angle of the open pores sectioned in A-A, D-D, E-E and F-F will increase at high temperature (B).

この二面角の増加は系が自身の平衡状態に移行して行く途中にある訳で、この状態で測定値には特別の意味はないのである。

4. 結 論

- (1) 粒界閉気孔の二面角は平衡状態で気孔内のガス圧力と関係なく、Young-Dupré 式を満足する。
- (2) 粒界上の閉気孔が切断により表面に露出した場合の開気孔の二面角に対応する“露出気孔の二面角”は平衡状態でゼロである。
- (3) 統計的に測定した二面角は切断位置により幅広く分布し、高温で増加した二面角は開気孔の平衡二面角ではない。

文 献

- 1) W. D. Kingery, *J. Am. Ceram. Soc.*, **37**, 42 (1954).
- 2) 猪股吉三, 表面科学, **4**, 233 (1983).
- 3) W. D. Kingery and B. Francois, “The Sintering of Crystalline Oxides, I—Interactions Between Grain Boundaries and Pore”, *Sintering and Related Phenomena*, G. G. Kuczyski, W. Hooten and C. Gibson, Eds., Gordon & Breach, New York (1967) pp. 471–96.
- 4) B. Francois and W. D. Kingery, “The Sintering of Crystalline Oxides, II—Densification and Microstructure Development in UO_2 ”, *ibid.*, pp. 499–525.