固液反応法により生成した AlN/Al 複合体の弾性的および機械的性質

水野 愛^{*1} 廣崎 龍児^{*2} 篠田 哲守^{*1} 大塚 寛治 清宮 義博

明星大学理工学部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 72, No. 9 (2008), pp. 733-738
© 2008 The Japan Institute of Metals

Elastic and Mechanical Properties of AlN/Al Composite Synthesized by “Solid-Liquid Reaction Method”

Ai Mizuno^{*1}, Ryuji Hirosaki^{*2}, Tetsumori Shinoda^{*1}, Kanji Otsuka and Yoshihiro Oya-Seimiya

Department of Science and Engineering, Meisei University, Tokyo 191-8506

Elastic and mechanical properties have been measured on an in-situ type AlN/Al composite which is synthesized by the “solid-liquid reaction method”, developed by the present authors. The 0.2% offset proof stress and Young’s modulus of the composite increases with increasing volume fraction of AlN. The 0.2% offset proof stress of this composite is considerably larger than that of commercial aluminum alloy A7075 in the temperature range from R.T. to 700°C. The existence of aluminum boride in the composite, if its quantity attains to several tens of vol%, probably works to lower Young’s modulus of the composite, while small amounts of void in the composite, if it is as small as a few vol%, does not influence so badly.

(Received April 23, 2008; Accepted July 8, 2008)

Keywords: AlN, AlN/Al composite, elastic property, mechanical property

1. 緒 言

AlN は優れた熱伝導性¹⁾を有することから半導体用放熱基板としての応用が期待される一方で²⁾, Al 並みの密度 (Al: 2700 kg/m³, AlN: 3200 kg/m³) と高い強度を持つことから³⁾, 軽量且つ高強度材料としても期待される. しかし現行の AlN 基板は, 約 1800°C, 10 MPa という高温高压条件下で粉体の AlN を生成した後, 焼結助剤を添加し, 再び約 1600°C 以上の高温で焼結し作成されている⁴⁾. また, AlN の焼結体を作成する際, 焼結に用いる焼結助剤や焼結体内部に発生する空孔が熱伝導率の低下や強度の低下を招くと考えられている. この様に, 現行の AlN 基板の作成には多くの製造工程が必要とされ, 製造コスト面で不利な状況である上, 期待する特性が得られていないのが現状である. 一方, 著者らは直接塊状 AlN/Al 複合体を作成する方法を提案してきた⁵⁻⁸⁾. 本研究における複合体生成法はいわゆる *In-Situ* 法であり, この複合体の生成過程を考慮して“固液反応法”と名付けた. 本報では, この固液反応法で作成した AlN/Al 複合体の弾性的および機械的性質について調べ, また現在市場で広く用いられる展伸用 Al 合金 A7075 との比較検討を行ったので報告する.

2. 実 験 方 法

2.1 AlN/Al 複合体の作成

AlN/Al 複合体(以下短に AlN 複合体と呼ぶ)の原料として, BN 粉(純度: 99%, 粒度: 40 μm, 約 15 g)と純 Al の塊(純度: 99.99%, 大きさ: 約 30 mm × 30 mm × 30 mm, 約 76 g)を用いた. これらを前報⁵⁾に詳述したように, BN 粉をアルミナ・ルツボ底に装てんし, その上に Al 塊を置いて, 窒素雰囲気中で加熱し固液反応させた. なお, 雰囲気温度は 1000~1200°C, 雰囲気圧力は 0.1~1 MPa に設定し, 最高到達温度で 0.5~1 h 加熱した⁵⁾. 本実験で用いた複合体の全試料番号と組成等を Table 1 にまとめて示す.

Table 1 Summary of experimental results.

Sample No.	Volume fraction (%)			Void (%)	Young's modulus E/GPa	Poisson ratio	Density ρ/kg/m ³
	AlN	Al	AlB ₁₂				
A	53	33	14	—	—	—	—
B1	21	51	31	2.08	122	0.30	2810
B2	26	52	26	1.48	186	0.23	2850
B3	30	46	29	1.51	164	0.28	2870
B4	37	38	34	0.90	144	0.27	2850
B5	57	21	38	1.47	151	0.30	2850
B6	43	13	44	1.76	149	0.30	2850
C1	36	52	12	—	—	—	—
C2	68	13	19	—	—	—	—

^{*1} 明星大学理工学部研究員 (Researcher of Department of Science and Engineering, Meisei University)

^{*2} 明星大学大学院生 (Graduate Student, Meisei University)

2.2 構成相の体積率と組織観察

インゴットより適宜試料を切り出し、X線回折測定(リガク製 Rint2500)を行い、得られる生成相の同定とその体積率を回折チャートのピーク強度比から算出した(Appendix I 参照). Table 1 に表示した試料 A の X 線回折チャートを Fig. 1 に示す. 六方晶 AlN の回折ピーク, 面心立方晶 Al そして正方晶の α -AlB₁₂ のピークが見られる. この AlB₁₂ は, 原料の BN の B が解離後 Al と結合し化合物を形成したものと考えられる⁵⁾. Fig. 1 の X 線回折より求めた構成相の体積率は, AlN: 53.0%, Al: 33.4%, AlB₁₂: 13.6% であった. 複合体内部には一定量の空孔の存在が避けられない. そこで本実験でも空孔の体積率測定を行ない弾性的性質に何らかの影響を及ぼ

Fig. 1 XRD pattern of the AlN/Al composite (Sample A).

していないかを検討した. なお空孔の体積率測定は, 一般的に密度測定などより直接求める方法はあるが, 構成相の体積率や密度が正確に求められないと空孔体積率を正確に求めることは難しい(Appendix II 参照). そこで本実験では, 試料の表面形態を電界放出型走査型電子顕微鏡(FE-SEM 日立製作所製 S-4700)にて観察し, 空孔の面積率を測定し, それを“見掛けの体積率”と見なした(Appendix III 参照). また, AlN 複合体の表面形態を光学顕微鏡(KEYENCE 製: VHX200)にて観察した. 組織写真の一例を Fig. 2 に示す. 白く写る Al 母相に黒く写る AlN と灰色に写る辺長約 10 μ m 弱の塊 AlB₁₂ が確認できる.

2.3 ヤング率および流動応力等

AlN 複合体の機械的性質を調べる為に, 以下の測定を行った.

2.3.1 ヤング率の測定

ヤング率は超音波速度計(独カールドイチェ社製 ECHOMETER1060)にて超音波が複合体中を進む際の音速を測定し, 以下の式を解くことでヤング率を算出した. なお測定には, Table 1 に示す試料 B1~B6 を用いた. 超音波が固体中を進む際の音速とヤング率: E (GPa) の関係は次式で与えられる.

$$E = \{C_L^2 \rho (1 + \sigma) (1 - 2\sigma)\} / (1 - \sigma) \quad (1)$$

$$\sigma = \{1 - 2(C_S/C_L)^2\} / 2\{1 - (C_S/C_L)^2\} \quad (2)$$

ここで C_S , C_L はそれぞれ縦波と横波の音速 (m/s) であり ρ : 密度 (kg/m^3), σ : ポアソン比である. なお, 試料は厚さ約 5 mm, 断面積約 $30 \times 30 \text{ mm}^2$ であり, 試料の密度はアルキメデス法にて測定した.

Fig. 2 Typical optical micrograph of the AlN/Al composite (Sample A).

2.3.2 圧縮試験における 0.2%流動応力の温度依存性

試料を断面積 3.5 mm × 3.5 mm, 高さ 7.0 mm に切り出し, 島津製作所製オートグラフを用いて室温~650°C の温度範囲で圧縮試験を行い, 0.2%流動応力の温度依存性を調べた. なお, 圧縮応力測定に用いた試料は, Table 1 に示す試料 C1 と C2 である. また, 市販の展伸用 Al 合金 A7075 [組成 (mass%): Zn 5.6, Mg 2.5, Cu 1.6, bal. Al 他] との強度比較を行なった.

3. 実験結果

3.1 ヤング率

Fig. 3 に複合体に含まれる AlN の体積率とヤング率の関係を示す. 図中の純 AlN のヤング率, E_{AN} , は, AlN の物性値 (密度: 3200 kg/m³, 縦波音速: 10127 m/s, 横波音速: 6333 m/s)⁹⁾ から式 (1), (2) より求めた値で $E_{AN} = 303$ GPa を示した. 一方, 純 Al のヤング率, E_A , は Al の物性値 (密度: 2700 kg/m³, 縦波音速 6260 m/s: 横波音速: 3038 m/s)¹⁰⁾ を用いて算出した値 $E_A = 71$ GPa を示した. 周知のように, 2 相複合体のヤング率, E_C , の複合則には最も簡単なものとして

$$\text{並列バネ型: } E_C = E_A(1 - f_{AN}) + E_{AN}f_{AN} \quad (3)$$

$$\text{直列バネ型: } 1/E_C = (1 - f_{AN})/E_A + f_{AN}/E_{AN} \quad (4)$$

が考えられる. 式中 f_{AN} は強化相 AlN の体積率である. 図中には測定値 (黒点) と共に両複合則に基づく計算値を鎖線 (式 (3)) および点線 (式 (4)) で示してある. 楕円体介在物からなる複合体の弾性理論¹¹⁾ などより, より合理的な複合体のヤング率が計算できるが, 本実験の測定値は AlN 以外に AlB₁₂ が含まれている試料に基づくものであり, より踏み込んだ複合則の議論をするのは本論の目的ではない. しかしながら, この様な整理をした結果では, 測定値が $f_{AN} < 30\%$ くらいまでは式 (3) を超えた高い値であるが, それを超えるとむしろ式 (4) に近い値に近づいている. この様な測定値の変化は複合則云々より, むしろ第 3 相の AlB₁₂ の影響が現れた可能性がある.

Fig. 3 Relationship between Young's modulus and volume fraction of AlN in the composite (Samples B1~B6). Dashed and dotted lines are calculated by Eqns. (3) and (4), respectively. Number aside each solid mark (observed data) shows the volume fraction of AlB₁₂.

Fig. 3 に, 各試料における AlB₁₂ の体積率を実験点脇の数字で示した. その体積率は 40% を超える試料もある. この AlB₁₂ については著者らが知る限りではその物性値や機械的特性は不明である. しかしながら, ヤング率に何らかの影響を及ぼす可能性は十分あろう. AlB₁₂ の体積率約 30% を超えると E_C に低下傾向が現れるのは, AlB₁₂ の一定量以上の存在が複合体のヤング率を低下させる働きをしている結果によるものかも知れない.

ヤング率に影響を及ぼすと考えられる第二の要因として, 複合体中の空孔が考えられる. 空孔がより多く存在すればヤング率が徐々に低下すると推測できる. しかし本実験では, 空孔の体積率が Table 1 に示すように, 全て数%しか含まない複合体である. Fig. 4 に (面積率で評価した) 空孔の“見掛けの体積率”とヤング率の相関を示す. 本実験結果を見る限りでは空孔の“見掛けの体積率”が 1~2% レベルでは, その増減によるヤング率への影響はさほど大きくはないと考えられる.

3.2 圧縮試験における 0.2%流動応力

Fig. 5 に 0.2%流動応力と温度の関係を示す. 測定時の雰囲気温度を常温~660°C まで変化させ, AlN 複合体の圧縮試験による 0.2%流動応力を測定した. また, 展伸用 Al 合金 A7075 の引張り試験による 0.2%流動応力の値¹²⁾ と比較し

Fig. 4 Relationship between Young's modulus and “apparent volume fraction” of void, estimated by the area fraction measurement.

Fig. 5 0.2% offset compressive proof stress vs. temperature relationships for the AlN/Al composite (Sample C1 and C2) and Al base alloy A7075.

た. なお, 通常圧縮試験による流動応力は引張試験によるそれより大きく出る可能性があるが, その差は高々数%と考えられる. 常温 20°C における AlN 複合体の応力は試料 C1, C2 共に 800 MPa 以上であり, A7075 は約 370 MPa に満たない. この結果から, 試験法などを考慮しても, AlN の体積率が 30%以上の複合体は A7075 の数倍の強度をもつ材料であることが分かる. さらに測定時の雰囲気温度を上げていくと, A7075 は 100°C 以降著しく強度が低下するが, AlN 複合体は低下の傾向が見られず, 200°C になってようやく緩やかに強度が低下する傾向が見られる. しかし, AlN 複合体にも強度の低下が見られるが, 非常に温度上昇に伴う強度低下率は小さく測定温度が 400°C 付近になっても, 常温時の A7075 の強度と同程度である. また, AlN 複合体だけを比較すると AlN の体積率が 68%である試料 C2 は AlN36%の試料 C1 に比べてより強度が高い. 従って, AlN の体積率が高い程強度は増し, 体積率を制御することで複合体の強度の制御が可能であると考えられる.

4. 結 言

以上, 固液反応法により作成した AlN 複合体の弾性的および機械的性質について検討した結果, 以下の点を明らかにした.

- (1) 約 30%を超える AlB₁₂ の存在は複合体のヤング率低下の原因となる可能性がある.
- (2) 複合体内部に含まれる空孔は, 体積率 1~2%程度であれば複合体のヤング率にさほど影響しない.
- (3) 複合体に含まれる AlN 体積率が増加する事で 0.2%流動応力は増加する.
- (4) AlN 複合体の 0.2%流動応力は展伸用 Al 合金 A7075 と比べ, 極めて高い.
- (5) 固液反応法で生成する AlN 複合体は, 軽量かつ高強度であり, 約 400°C 以上の高温領域でも優れた強度を有する材料と云える.

本研究を行うにあたり, 高温圧縮試験機を提供下さいました東京工業大学 三島教授および関係者各位に深く感謝致します.

文 献

- 1) G. A. Slack: J. Phys. Chem. Solids **34**(1973) 321-335.
- 2) S. Strite and Morkoc: J. Vac. Sci. Technol. B **10**(1992) 1237.
- 3) Cline C. F. and Kahn: J. S., J. Electrochem. Soc. **110**(1963) 773.
- 4) K. Shinozaki, Y. Sawada and N. Mizutani: Ceram. Trans. **71**(1996) 307-21.
- 5) Y. O. Seimiya, K. Onodera, T. Yamaguti and T. Shinoda: Journal of JILM **57**, 9(2007) 405-410.
- 6) Japan patent: 2004079-MU: A Process of Aluminum Nitride.
- 7) International patent PCT: GP33/2005: A Process of Aluminum Nitride Composite.
- 8) A. Mizuno, T. Shinoda, K. Ostuka and Y. O. Seimiya: Collected Abstracts of the 2007 Autumn Meeting, (The Japan Inst. Metals) p. 442.
- 9) D. Gerlich, S. L. Dole and G. A. Slack: J. Phys. Chem. Solids **47**(1986) 437-441.
- 10) Chronological Scientific Tables 2003, (MARUZEN Co., Ltd.) **76**

(2003) pp. 420-421.

- 11) T. Mori and T. Mura: *Micro-mechanics*, (Baihu-kan Book Co. Ltd., Tokyo, 1976) p. 110.
- 12) <http://metal.matdb.jp/JAA-DB/>
- 13) T. Shinoda, A. Mizuno and Y. O. Seimiya: Collected Abstracts of the 2007 Spurring Meeting, (The Japan Inst. Metals) p. 442.
- 14) P. Villars and L. D. Calvert: *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, vol. 1, (ASM Inter., Ohio, 1991), pp. 656-658.
- 15) T. Hhan (ed.): *International Tables for Crystallography*, Vol. A, (Kluwer Acad. Pub., London, 2002) p. 376.

Appendix

I X線回折強度からの複合体中の AlN, Al および AlB₁₂ の体積率の算定¹³⁾

一般に結晶構成相 i の (hkl) 面ピーク強度 $I_i(hkl)$ は下式のように与えられる.

$$I_i = (K \cdot R_i \cdot C_i) / \mu_i \quad (A1)$$

ここで C_i : 構成相 i の体積, μ_i : i の線吸収係数, K : 定数である. そして R_i は

$$R_i = |F_i|^2 p_i [(1 + \cos^2 2\theta) / (\sin 2\theta \cos \theta)] T_i^2 / v_i^2 \quad (A2)$$

で与えられる量であり, θ : (hkl) 面回折角, v_i : 結晶 i のユニットセル体積, T_i^2 : 相 i の温度因子, p_i : 相 i の多重因子, そして $|F_i|^2$ はいわゆる相 i の構造因子である. 三つの構成相 a, b, c の体積をそれぞれ C_a, C_b, C_c とし, それぞれが共通の定数 K を用いて式(A1)で与えられるとすると, それぞれの構成相 i の体積率 $V_i(i)$ は

$$V_i(i) = (I_i \mu_i / R_i) / (I_a \mu_a / R_a + I_b \mu_b / R_b + I_c \mu_c / R_c) \quad (A3)$$

但し i = a, b or c

で与えられる.

相 i の線吸収係数 μ_i は構成原子の質量吸収係数とその原子質量比および相 i の密度から計算される.

温度因子については各相について以下の様な構成式を用いた.

$$\left. \begin{aligned} T_{Al}^2 &= \exp(-2B \sin^2 \theta / \lambda^2) \\ &= \exp(-2B(h^2 + k^2 + l^2) / a^2) \\ T_{AlN}^2 &= \exp\{-2(B_{11}(h^2 + k^2) + B_{12}kl + B_{33}l^2)\} \\ T_{AlB}^2 &= \exp(-2(B_{11}(h^2 + k^2) + B_{33}l^2)) \end{aligned} \right\} \quad (A4)$$

ここで a は Al の格子定数, B および B_{ij} は未知定数であり, PDF データ (Powder Diffraction File) にある測定値と計算値が最も一致するような値を非線形最小二乗法により計算し求めた.

次に構造因子 $|F_i|^2$ を求める方法について述べる. Al および AlN の構造因子は教科書にある方法で容易に計算できる. 問題は Al-Boride の構造因子である. ここで問題となる Al-Boride は α -AlB₁₂ と呼称される正方晶の物質であり, 空間群記号では P4₁2₁2₁ (No. 92) あるいは P4₃2₁2₁ (No. 96) に分類されている¹⁴⁾. 両者は対称性が極めて類似しているため現時点ではいずれかを確定できていないものと思われる. ここでは PDF データの分類に従って空間群 No. 96 と見立てて解析を進めた. Pearson's Handbook より¹⁴⁾, ユニットセル中の Al と B の原子位置 (基本サイト x, y, z およびその対称操作に基づく位置) の数, その位置での平均占有率 (occ.) が求められる.

P4₃2₁2₁ (No. 96) に基づく対称操作は International Tables

for Crystallography¹⁵⁾ に則って行った．こうしてユニットセル中の全ての原子の位置を求め，次式

$$|F_{hkl}|^2 = \left[\sum_{j=1}^M f_j \cdot \exp \{2\pi i(h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j)\} \right]^2 \quad (A5)$$

により Al-Boride の構造因子を求めた．式中， f_j は unit cell 中の j 番目のサイトにある原子の原子散乱因子であり， M は総原子数である．このようにして求めた α -AlB₁₂ の計算回折強度と PDF データとの強度の比較は最大強度を 100 で規格化すると，極めて良く一致することが確認された．

最後に，X 線回折線図より体積率を計算するには，各相のピークより幾つかの代表的ピークを選び相互に比較しなければならない．本計算においては，各相のピークの内 2θ が比較的近く，且つ大きなピーク強度をもつものを四つずつ選び比較することとした．また，こうして求めた体積率は密度測定の結果などと比較検討し，比較的妥当なものであることを確認した．

II Al, AlN, AlB₁₂ の体積率と空孔の体積率の関係

複合体中の構成相 Al, AlN, AlB₁₂ および空孔の体積率をそれぞれ $f_{V,A}$, $f_{V,AN}$, $f_{V,AB}$ および f_V と置けば

$$f_{V,A} + f_{V,AN} + f_{V,AB} + f_V = 1 \quad (B1)$$

が成立する．また Al, AlN および AlB₁₂ の密度をそれぞれ ρ_A , ρ_{AN} および ρ_{AB} と置くと，複合体の密度

$$\rho = \rho_A \cdot f_{V,A} + \rho_{AN} \cdot f_{V,AN} + \rho_{AB} \cdot f_{V,AB} \quad (B2)$$

と置ける．一方

$$\begin{aligned} f_{V,A}^* &= f_{V,A} / (1 - f_V), \quad f_{V,AN}^* = f_{V,AN} / (1 - f_V), \\ f_{V,AB}^* &= f_{V,AB} / (1 - f_V) \end{aligned} \quad (B3)$$

と置けば，式(B1)より

$$\therefore f_{V,A}^* + f_{V,AN}^* + f_{V,AB}^* = 1 \quad (B4)$$

となり，また式(B2)より

$$\therefore \rho_A \cdot f_{V,A}^* + \rho_{AN} \cdot f_{V,AN}^* + \rho_{AB} \cdot f_{V,AB}^* = \rho / (1 - f_V) \quad (B5)$$

を得る．本実験で X 線回折より求めた Al, AlN および AlB₁₂ の体積率は $f_{V,A}^*$, $f_{V,AN}^*$, $f_{V,AB}^*$ に相当し，空孔の体積率は f_V に相当する．式(B5)左辺を ρ^* と置けば

$$\therefore f_V = 1 - \rho / \rho^* \quad (B6)$$

の様に実測により空孔の体積率を求める式を得る．

III 面積率と体積率の関係

対象とする系を十分大きな直方体中に小さな同形の粒子が直方体の一辺(x 軸とする)に等軸に，且つ均質に配列しているものとする．直方体の体積 V ，x 軸に垂直な断面面積 S ，x 軸方向長さ L ，x 軸を切る粒子の長さを d ，粒子総数を N とする．いま x 軸に垂直にはほぼ全ての粒子を一回よぎるように区割り面 S を入れる．それには S を d の間隔で $M (=L/d)$ ヶ入れればよい．よぎった粒子数を S ごとに数え直方体の片面から順に $N_1, N_2, \dots, N_M$ とすれば

$$\sum_{i=1}^M N_i \approx N, \quad V = M \cdot S \cdot d \quad (C1)$$

となる．粒子の体積率 f_V は，いま対象とする系では粒子は同一体積 v_C [m³] (以下[ ]内は次元を示す) であるから

$$f_V = n_C \cdot v_C \quad (C2)$$

となる．ここで n_C は単位体積当たりの粒子数密度で， $n_C =$

N/V [m⁻³] である．

次に面積率 f_S^* であるが，全区割り面で平均化した値として次式

$$f_S^* = \sum_{i=1}^M f_{S,i} / M = \sum_{i=1}^M \left\{ \sum_{j=1}^{N_i} s_{j,i} / S \right\} / M \quad (C3)$$

の様に定義できる．ここで $f_{S,i}$ は S_i 面での面積率であり， $s_{j,i}$ は同面上での j 番目の粒子断面積である．

面 S 上に現れる粒子断面形は 1 粒子を x 軸に垂直に任意の面で切断した形の何れかに対応するはずである．いま粒子長 d の片方の端から x 軸に沿った任意の切断面までの距離を ξ ($0 < \xi < d$) とし，その粒子断面の面積を $s_C(\xi)$ とすると，その面の x 軸単位距離当たりの出現確率密度を $p(\xi)$ [m⁻¹] とし， $s_C(\xi)$ の平均 $\overline{s_C}$ が

$$\overline{s_C} = \int_0^d p(\xi) \cdot s_C(\xi) d\xi \quad (C4)$$

で定義される．1 粒子がどこで切断されるかは全く等しい確率で起こるのであるから， $p(\xi)$ は定数 p_0 と置け

$$\int_0^d p(\xi) d\xi = p_0 \cdot d = 1$$

となる．一方，粒子体積

$$v_C = \int_0^d s_C(\xi) d\xi$$

であるから

$$\overline{s_C} = p_0 \int_0^d s_C(\xi) d\xi = p_0 \cdot v_C = v_C / d \quad (C5)$$

となる．いま， N, M は十分大きな数であり，等軸・同形の多数の粒子が軸に垂直に多数の面で切断される訳であるから，1 粒子を同軸に沿って垂直に多数の面で任意に切断したことはほぼ等価と考えて差し支えないだろう．平均 1 粒子断面積 s_C^* と $\overline{s_C}$ との等価関係 $s_C^* \approx \overline{s_C}$ がほぼ成立し，式(C5)より $s_C^* \approx v_C / d$ [m²] と置ける．

一方，定義より

$$s_C^* \cdot N = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^{N_i} \left(\sum_{j=1}^{N_i} s_{j,i} \right)$$

であるから，式(C1)，(C2)および(B5)を援用して，式(C3)より

$$\begin{aligned} f_S^* &= s_C^* \cdot N / (M \cdot S) \approx \overline{s_C} \cdot N / (M \cdot S) \\ &= (v_C / d) (N / MS) = (N \cdot v_C / V) \approx f_V \end{aligned} \quad (C6)$$

なる f_S^* と f_V の等価関係を得る．

以上は S 面に粒子がほぼ同数顔を出す場合に適用出来る議論である． n_C が小さくなり， S 面間隔 d に比べ平均近接粒子間距離 ℓ_C が大きくなると，ある S 面では殆ど粒子が顔を出さないが，ある面では比較的似たような粒子数が顔を出すといった状況が出現すると考えられる．この様な場合 f_S^* を式(C3)で求めては， M で割って平均を出すため小さくなり過ぎる．そこで少々荒い近似となるが， S 面を粒子の乗る面 S_P と乗らない面とに分け， S_P 面の数を M_P とする． S_P 面を順に $j=1, 2, \dots, M_P$ と番号付けをし， j 番目の S_P 面の粒子数を N_j と置けば，“平均粒子数面密度”として

$$\begin{aligned} n_P^* &= \sum_{j=1}^{M_P} (N_j / S) / M_P = \left(\sum_{j=1}^{M_P} n_{S,j} \right) / M_P \\ &\approx (N / SM) m = n_S^* m \quad [m^{-2}] \end{aligned} \quad (C7)$$

が定義できる．ここで $M_p \cdot m = M$ と置いた． $n_s^* = N / (SM)$ は粒子分布に関わらず巨視的に定義できるいわば見掛けの“平均粒子数面密度”であり， n_p^* は m という粒子分布を表す量を介して定義されるより実際に近い“平均粒子数面密度”とみなせる． $m \approx 1$ ，即ち粒子密度が大きい場合には $n_p^* \approx n_s^*$ となり，式(C6)の $f_s \approx f_v$ が成立する．一方 $\ell_c \gg d$ となり $m > 1$ となると S_p 面上に顔を出した粒子の断面積だけを平均化して“平均粒子断面積” s_c^* を求めることになるが，この場合でも N, M_p が大きければ，やはり上記議論と同様に $s_c^* \approx \overline{s_c} = v_c / d$ が成立すると考えられる．したがって式(C7)の n_p^* を用いて面積率 f_s^* は

$$f_s^* \approx n_p^* \cdot s_c^* \approx (N \cdot m / SM) (v_c / d) = n_c \cdot v_c \cdot m \approx f_v \cdot m$$

の様に関係付けられ，体積率 f_v と面積率 f_s^* の間に比例関係

$$\therefore f_v \approx f_s^* / m \quad (\text{但し } m \gtrsim 1) \quad (\text{C8})$$

が成立する．このような関係は同形・等軸でもない一般的な粒子系の場合でも，近似度は荒くなるが，成立することが誘導できる．

最後に，式(C8)の比例定数 m の量的目安について述べる． $\ell_c \gg d$ のような場合，粒子の集まりを近似的に点集合のように扱える．その様な点集合の格子ユニット・セルとして，最も簡単な4面体を取ってみる．ある S_p 面に平均的に近接する2点(その距離を ℓ_s)，隣の S_p 面に同様な2点(距離 ℓ_s)をとる．面を隔てたそれぞれの2点は同じ平均近接粒子間距離 ℓ_c で結ばれているとする．これら4点は丁度体心立方結晶における4面体と類似の関係にある．この4面体より，簡単な考察から， S_p 面間距離を g と置いて，

$$g^2 + 2(\ell_s/2)^2 = \ell_c^2 \quad (\text{C9})$$

なる関係を得る．本モデルでは $m = g/d$ と置けるから

$$\therefore m = \ell_c \{ \sqrt{(1 - a^2/2)} \} / d \quad (\text{C10})$$

なる関係を得る．ここで $a = \ell_s / \ell_c$ であり，体心立方構造を参考にすれば ℓ_s は ℓ_c より若干大きいと同程度と考えられるから式(C10)からの要請 $a = \ell_s / \ell_c < \sqrt{2}$ は通常満たされるものと考えられる．式(C10)は m が ℓ_c/d と共に増大するという直感的関係を近似的に定量化したものと言える．