金属微粒子の格子欠陥*

藤 田 英 一**

Francisco Eiichi Fujita: On the Crystal Lattice Defects in Metallic Fine Particles.

Mechanical and thermal stability of crystal lattice imperfections in metallic fine particles were theoretically examined and compared with those in bulk materials. As generally expected, dislocations, grain boundaries and phase boundaries were found to be unstable in fine particles except for a few special cases. The finer the particles, the less stable these imperfections. Because of their very small self-energy, stacking fault layers might be able to survive as the least unstable imperfection after annealing to a considerable extent. In contrast with these imperfections, it is possible to show that vacancies in fine crystal particles could have a thermal equilibrium concentration much higher than that in the bulk crystal at fairly low temperatures. For instance, copper fine particles of 1 micron in diameter could have a thermal equilibrium concentration of vacancies a few hundreds times higher than that in the bulk material at around 300°C, when they have clean spherical surfaces. Application of these calculations to some practical problems, such as the phase transformation, oxidation, and sintering processes of metallic fine particles, were also discussed. The very high thermal equilibrium concentration of vacancies seems to play the main rôle in most of these cases.

(Received September 14, 1965)

I. は じ め に

金属やその化合物の微粒子の工業的利用が、粉末冶金とよばれる歴史的な分野から急速に膨張して、たとえば航宙材、原子燃料、回路素子、超硬材など最も新しい材料の分野にまで拡がり、なおまだ、測り知れない発展の可能性を持つていることは衆知のとおりである。しかし、このように重要な微粒子の性質がよく理解されているとは思えない。最近、金属微粒子の電子状態に関する久保の理論⁽¹⁾、超微粒子の製造と観察に関する上田らの実験⁽²⁾、微粒子の相変態の可知らの実験⁽³⁾、その他が行なわれて、基本的解明に進もうとする兆しが現われたが、微粒子の特性を支配する重要因子の一つである格子欠陥については国の内外を通じて研究がないようである。

本論文では格子欠陥のうち、重要な転位、結晶境界（および相境界）、原子空孔をとりあげて、微粒子中のそれらの特性や挙動を論じ、さらに応用的な問題に言及する。なお、結晶表面は格子欠陥の一つであり、微粒子では疑いもなく重要な役割を持つのであるが、ここでは別に新しい考え方もないので、他の欠陥の議論の中に必要に応じて含ませる。

II. 転 位 と 結 晶 (相) 境 界

この二者は、常識的に考えて、微粒子の中にあることは

** 大阪大学基礎工学部物理教室 (Department of Physics, Faculty of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka)

* ジェフリース賞金応募論文

- (1) R. Kubo: J. Phys. Soc. Japan, **17**(1962) 975; 久保: 金属物理, **8**(1962), 146.
- (2) K. Kimoto, Y. Kamiya, M. Nonoyama and R. Uyeda: Japan. J. Appl. Phys., **2**(1963), 702; 上田: 日本結晶学会誌, **6**(1964), 106.
- (3) S. Kachi, Y. Bando and S. Higuchi: Japan. J. Appl. Phys., **1**(1962), 307; 可知: 化学, **19**(1964), 307.

大きな結晶の中にあるよりもはるかに不安定であつて、消滅しやすいであろう。したがって、二、三の場合を除いては、微粒子の本質的な特性を支えているとは思えない。

まず、Fig. 1 に示すように、正の刃状転位が細い円柱状の結晶の中にある場合を考える。その弾性エネルギーは多

Fig. 1 A filamentary crystal containing an edge dislocation along its axis. r and θ are the cylindrical coordinates.

くの教科書⁽⁴⁾⁽⁵⁾にあるように、連続体の弾性論における平面変形の問題として、方程式

$$\nabla^4 \chi = 0 \quad (1)$$

の解であり、かつ与えられた境界条件を満たすような、エアーリー応力関数 χ を求めることによって、計算することが出来る。たとえば、円柱の半径が r_1 のとき

$$\chi = -\frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \left\{ r \log r \sin \theta - \frac{r^3}{2r_1^2} \sin \theta \right\} \quad (2)$$

ただし μ はこの結晶の剛性率、 b は考えている正の刃状転位のバーガース・ベクトル、 ν はポアソン比であり、 r

† 円柱の中のをせん転位に関しては F. R. N. Nabarro の計算がある [Adv. in Phys., **1**(1952), P 331]. 彼の計算はその範囲では十分厳密であるが、以下の本文のような場合に拡張するには甚だ面倒で、かつ近似も悪くなるので、ここでは刃状転位の簡単な計算法を示す。

- (4) A. H. Cottrell: *Dislocations and Plastic Flow in Crystals*, Oxford University Press, 1953, P 36.
- (5) S. Timoshenko and J. N. Goodier: *Theory of Elasticity*, Engineering Society Monographs, 1951, P 29.

と θ は Fig. 1 のようにとる. 応力関数から結晶内各点における応力を求めるには, つぎの式を利用すればよい.

$$\sigma_{rr} = \frac{1}{r} \frac{\partial \chi}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \chi}{\partial \theta^2}, \quad \sigma_{\theta\theta} = \frac{\partial^2 \chi}{\partial r^2}, \quad \sigma_{r\theta} = -\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \chi}{\partial \theta} \right) \quad (3)$$

{ } 中の第 2 項は円柱の表面での垂直応力 σ_{rr} が 0 でなければならないという条件を満足するために存在する. この他に, 転位の中心部で応力の無限大が生じないために, さらに第 3 の応力関数を加えてもよいが, 転位のエネルギーを評価する現在の目的のためには, それは必ずしも必要ではない.

さて, この転位の弾性エネルギーは, χ から (3) 式によつて $\sigma_{r\theta}$ を求め, 仕事の積分によつてつぎのような結果となる.

$$E = \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} \sigma_{r\theta}(\theta=0) b dr = \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \left\{ \log \frac{r_1}{r_0} - \frac{(r_1^2 - r_0^2)}{2r_1^2} \right\} \quad (4)$$

{ } 中の第 2 項は大体 $\frac{1}{2}$ に等しい. r_0 を $3b$ の程度とすると, その様子は Fig. 2 のようになり, 一見, 微粒子では転位が安定化する傾向を示すようであるが, 実はそうではない. たとえば, いまこの刃状転位を円柱の中心から迂りによつて, Fig. 3 のように移動させてみると, 転位のまわ

Fig. 2 The energy of an edge dislocation vs. the radius of the filamentary crystal containing it.

Fig. 3 Displacement of an edge dislocation by gliding from the center of the filamentary crystal.

りの応力場が $1/r$ の依存性を持つことから, 転位のエネルギーは減少することが判る. ここで上述の応力関数の方法を利用することは極めてむずかしい. 数学的には適当な直交曲線座標系を考えて解く可能性があるが⁽⁷⁾, ここではもつと簡便に大体の様子だけを, つぎのようにして調べる. Fig. 3 で, 中心からのずれを r_d とすると, 点線の円で示した従来の対称的な積分範囲に対して, 破斜線で示した右

側の積分範囲が除かれるとともに, 実斜線で示した左側の積分範囲が新たに付け加えられると考えてよい. これを近似的に扱つてエネルギーを r_d の関数として求めると,

$$E = \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \left\{ \log \frac{r_1}{r_0} - \frac{1}{2} \log \frac{r_1}{r_1 - r_d} + \frac{1}{2} \log \frac{r_1 + r_d}{r_1} \right\} \\ = \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \log \left[\frac{(r_1^2 - r_d^2)^{1/2}}{r_0} \right] \quad (5)$$

{ } 中の第 2 項は Fig. 3 で判るように r_1 から $r_1 - r_d$ までの積分範囲の一部を取除くこと, 第 3 項は同じくつけ加える積分範囲に相当する. 系数 $1/2$ は恐らく $1/3$ 程度にとる方がよいが, Fig. 5 の計算の簡便化のために $1/2$ としておいた. いままで, 計算を容易にするために円柱を考えてきたが, 粒子を円柱から球状にかえて, 転位を置くと, 中心からのずれに対して, Fig. 4 のように, 転位線の長さが

Fig. 4 Spherical fine particle containing an edge dislocation which is displaced by the distance, r_d from the center of the particle.

極大値 $2r_1$ から短くなるから, (5) 式の単位長さあたりのエネルギーに, これを考慮して

$$E = \frac{\mu b^2}{2\pi(1-\nu)} (r_1^2 - r_d^2)^{1/2} \log \left[\frac{(r_1^2 - r_d^2)^{1/2}}{r_0} \right] \quad (6)$$

E と r_d の関係は Fig. 5 のようになり, 刃状転位が球に近い微粒子の中にあるときは著しく不安定で, 迂り運動, ま

Fig. 5 The energy of an edge dislocation vs. the displacement, r_d in the spherical particle.

たは熱的移動(上昇運動)によつて容易に消滅してしまうことが判る. r_1 が小さいほど不安定さは大きくなる. なお, この程度の近似に関する限り, らせん転位もほとんど同じ

(6) A.H.Cottrell: loc. cit., P 38.

(7) たとえば, F.E.Fujita: Acta Met., 6(1958), 543.

に取扱うことが出来る。

つぎに、結晶境界や相境界を考えると、それらに付随したエネルギーは、単独の転位のように周囲に拡がってはいないので、Fig. 6 に示した面積の変化によることだけを考慮

Fig. 6 Grain boundary and phase boundary in a spherical fine particle which has a contact with another particle by a neck. Hatched area represents a new phase surrounded by a phase boundary.

すれば、エネルギーと位置の関係を論じることが出来る。すなわち境界の持つエネルギーを単位面積あたり γ とすると、エネルギーは

$$E = \pi (r_1^2 - r_2^2) \gamma \quad (7)$$

その形は Fig. 7 のようになり、転位の場合と似ているが、エネルギーの絶対値は、大体どのような粒径でも常に結晶境

Fig. 7 The energy of a grain boundary vs. the displacement, r_2 in the spherical particle.

界の方が2桁ほど大きく、したがって(7)式を微分して得られる不安定性の原動力(境界を消そうとする力)も、(6)式を微分して得られる転位のそれよりも一般に大きい。ただし、前述のように転位の場合には、自己拡散の助けをかりないでじり運動で消滅出来るので、転位も結晶境界も、優劣をつけにくく、不安定であると結論せざるを得ない(優劣は温度と、粒径と、ずれの量 r_2 に主として依存して変わる)。

転位や結晶境界が微粒子の中に多少とも残留して何らかの役割を果たしそうな例外が二、三ある。まず、転位に関しては、filing や grinding のような強加工によつて製造された微粒子中では、転位が単独でいるよりも、複数でからみあつたり (tangling)、節 (node) を持つたり、あるいは双

極子配列 (dipole configuration) となつて、やや安定化し、消滅しないで残る場合があり得るであろう。転位が拡張しやすい金属では、積層欠陥の両端の部分転位が、ともに粒外に出て消滅して、積層欠陥だけが粒子を横切つて残存することが考えられる。(7)式の微分から判るように、その受ける力は面のエネルギー γ に比例するから、その値の極めて低い積層欠陥は通常の結晶境界よりもはるかに安定となる。約 1μ 以下の微粒子では積層欠陥の安定性はエネルギー変化的には転位と同程度、またはそれ以下となり、さらに普通のじり運動によつては消滅しないから、いままで述べた欠陥の中では一番安定と考えてよいことになる。もう一つの例外的な安定性はとくに通常の結晶境界や相境界について考えられる。Fig. 6 の右端のように微粒子と微粒子が細いネックによつて接合した状態は焼結の初期などで極く普通に見られるものであるが、この接合部(矢印)は結晶境界によつて非常に安定な位置であることは上述の議論から明らかで、これは微粒子がある程度接合していても相変態が伝播しにくいことを示している。転位ではこのようなことは起らない。

この節の最後に、いままで議論したことを応用して微粒子の相変態を考えてみよう。まず核の形成 (nucleation) を要する変態を考えると、Fig. 6 の左端に示したように境界面積が大きな体積 (bulk) の場合に比べて常に小さくなり、したがって常に核形成は容易になる。つぎに変態領域が臨界寸法を越えて成長する場合には、その難易は微粒子の径や変態領域の位置に依存するが、大体は Fig. 6 のような考察で十分である。微粒子が個々に独立である場合には1ヶの粒子が変態を終了すると、それは周囲に伝播しないで停止するのはもちろんであるが、接合が出来ていても、Fig. 6 の右端のように伝播は困難になる。したがって大きな塊 (bulk) と同じ総体積の微粒子の集団を考えた場合、たとえ同じ確率で核が発生し、あるいは上述のように核の発生が容易でも、変態の伝播が阻止されるために、全体から見た変態速度は極めて遅くなるはずである†。マルテンサイト変態の速度が微粒子系では極めて遅いという実験事

† 接合部(ネック)が変態を阻止するか否かは、相境界がネックを通過するときの系の自由エネルギーの変化によつて判定することが出来る。界面エネルギーに異方性がなく、相境界がネックを通るとき曲面を形成し得るとすれば、変態の核形成の場合の議論と全く同じ取扱いが可能で、阻止し得る臨界のネック部の直径は、 $D_0 = 2\gamma/g$ (ただし γ は界面エネルギー、 g は変態の前後における体積自由エネルギー差) で与えられる。これは普通の物質で数 $100 \text{ \AA}$ の程度である。また、変態の界面が球状に張り出せないような場合には取扱いは面倒になるが、一番簡単なネックの面と界面が平行な場合には臨界の大きさは $D_0 = 2\sqrt{2}\gamma r_1/g$ となることが類似の取扱ひから得られ、数値としては粒半径が $r_1 = 1 \text{ ミクロン}$ なら数 $1000 \text{ \AA}$ となる。これらの数値は焼結を十分に行なわない粒子の集りでは普通に期待される程度である。これよりも大きなネックでも系の自由エネルギーの変化、すなわち駆動力は通過の際必ず低下するので変態は必ずバルクの場合より遅れることになる。

実⁽³⁾は単純にこのような原因によると考えられる。拡散を必要とする規則・不規則変態では微粒子系の方が変態速度がきわめて速いという結果⁽³⁾がある。これは、本来かなり均質的な変態で、核形成と伝播が重要でなく、またつぎに述べる大きな原子空孔濃度に支配されるためであろう。

III. 点欠陥 (原子空孔)

金属微粒子中の点欠陥、とくに原子空孔の濃度が大きな結晶体の場合にくらべて特別に高いか低いかについては、従来確たる考察がない。

大きな結晶体(bulk)の中の原子空孔の熱平衡濃度はよく知られているように

$$n = N e^{-E_f/kT} \quad (8)$$

ただし、 n はこの結晶の中で熱平衡にある原子空孔の数、 N はこの結晶の格子点の総数、 E_f は1ヶの原子空孔をつくり出すのに必要なエネルギー(形成エネルギー)、 k はボルツマン常数、また T は絶対温度である。いま、この式の成立する所以を考えると、 N ヶの格子点の中のどれかをえらび、その上の原子を抜き去って空孔をつくり、抜いた原子を結晶表面に戻して、表面での結合状態にしてやるという操作を n 回行なうことになる。原子1ヶを抜き取つただけの状態でのエネルギー増加分を E_o とし、抜いた原子を表面にもどしたときのエネルギー減少分を E_s とすると、 $E_f = E_o - E_s \approx \frac{1}{2} E_o$ 、 E_o は金属によつてきまつた一定値であり、 E_s は表面の格子点の種類あるいは位置(site)の最も好都合なものによつてきめられる。このような考察は結晶成長の場合の問題と同等であり、そのような好都合な site は Fig. 8 に Kossell 結晶で示した表面上の斜線の位置、いわ

Fig. 8 A step kink (hatched site) on the surface of Kossell crystal.

ゆる step kink であることが知られている。実際に原子空孔が発生するときの機構を考えれば、この step kink のところから発生して内部に移動するのが最も好都合ということになる。(8)式を得るときには step kink の数は n にくらべて圧倒的に少ないので、統計の上に無視されて、結果には現れない。

さて、いま異方性が少なく、ほとんど球状のきれいな表面を持った微粒子を考える。その格子点の総数を N とし、この中に n ヶの原子空孔をつくと、前述の議論から内部エネルギーの増加分は

$$\Delta U = n (E_o - E_s) = n E_f \quad (9)$$

このことは大きい結晶の場合とほとんど同じであるが、エ

ントロピーの増加は、 N ヶの格子点の中から n ヶの原子を抜き出す方法の外に、球状の小さい結晶であるために表面に多数存在する step kink にその n 原子を再び分配する方法の数を考慮しなければならない。粒径が小さいほど、step kink の数 N' は N と比較出来るほどになり、配位のエントロピーとして

$$\Delta S = k \log \left\{ \frac{N!}{(N-n)! n!} \cdot \frac{N'!}{(N'-n)! n!} \right\} \quad (10)$$

ただし、 N' ヶの step kink のどれでもが原子の再分配によつて占有されたと認識出来るとき、はじめてこの統計が成立するので、この点 N' は占有・不占有の明確な内部格子点 N と本質的に異なり、あいまいさを持つている。球に最も近い結晶状態を考えの出発点とすれば、step kink のあり方は確定し、そこに抜いた原子を配れば、占有は基準状態からの deviation として決まるはずであるが、結晶の表面構造自身が熱平衡条件に支配されるから、 N' をどのようにとるべきかは表面のエントロピー、エネルギーを含めた計算から求めなければならない。さて、(9)式と(10)式から、自由エネルギーの変化分、 $\Delta U - T \Delta S$ の最少の条件を求めると、熱平衡における空孔数は

$$n = \sqrt{NN'} e^{-E_f/2kT} \quad (11)$$

N' を非常に小さいとすれば、(10)式から出発して(8)式がえられる。すなわち、普通の原子空孔数の計算では表面はかなり平滑で、step kink site の数を無視していることになる。(11)式の形は空孔と格子間原子の対(Frenkel 対)の数を求める式と形式上全く同じであるが、 N' と E_f の意味は全く異なる。

つぎに、 N' の値を N と比較しよう。小さな球状結晶の表面の N' は本来は上に述べたように熱平衡条件において求めなければならない。その計算は結晶成長の場合の熱平衡の step kink 数を求めるのと原理的に同じであるが⁽⁸⁾、それより複雑となる。いささか大胆であるが、ここではできるだけ滑らかな球状結晶において幾何学的に存在を要求される最少限度の N' を求め、それによつて原子空孔数 n の

Fig. 9 Schematic representation of the step kink structure on the surface of a spherical fine particle.

(8) たとえば、W.K.Burton, N.Cabrera and F.C.Frank: *Discussions of the Faraday Society, "Crystal Growth"*, 5(1949).

評価を行なうことにする。\$N\$ は体積を現わすものであり、\$N'\$ は球の表面に付随したものであるから、大体の傾向は

$$N' = \alpha N^{2/3} \quad (12)$$

と予想出来る。実際、Fig. 9 のように Kossell 結晶をつくり、それが最も球に近い状態での階段状の表面構造から step kink の数を求めると、その結果は (12) 式の形となり、\$\alpha\$ として 1~2 の程度の数値が得られる*。結晶が異方性などのため、粗い階段をもち、球形から外れようとする \$\alpha\$ はそれよりも急激に小さくなる。(11) 式と (12) 式とから

$$n = \alpha^{1/2} N^{5/6} e^{-E_f/2kT} \doteq N^{5/6} e^{-E_f/2kT} \quad (13)$$

これが球状の微粒子の中の原子空孔の数を与える式で、大きな結晶の場合の式 (8) と比較されるべきものである。(13) 式で与えられる空孔数と (8) 式で与えられるそれとの比を \$R\$ とすると、

$$R \doteq N^{-1/6} e^{E_f/2kT} \quad (14)$$

たとえば、少し加熱した銅の微粒子に近い状況を考えて、\$E_f = 1\$ eV、\$kT = 1/20\$ eV (\$T \doteq 600^\circ\$K) とし、粒子の含む格

Fig. 10 Ratio, \$R\$, of the thermal equilibrium concentration of vacancies in the spherical fine particle of that in the bulk material vs. the number and lattice sites, \$N\$, or the radius of the fine particle, \$r\$.

* \$\alpha\$ の数値は Fig. 9 にもとづいて求めることが出来る。図の step の高さを \$a\$ (Kossell 分子の一边) とすれば、半径 \$r'\$ の step ring は大体、\$4r'/a\$ の程度の数の kink を持つから、それをすべての大きさの ring について合計すればよい。すなわち \$N' = 2 \sum_{r'=0}^r (4r'/a) = 2 \sum_{r'=0}^r (4\sqrt{r'^2 - x^2}/a)\$、ただし \$x\$ は球の中心から \$r'\$ なる ring までの垂直距離。これを積分になおすと \$N' = \frac{2}{a} \int_0^r \frac{4\sqrt{r'^2 - x^2}}{a} dx \doteq 2.5 N^{2/3}\$、ただし \$Na^3 = \frac{4}{3} \pi r^3\$ を利用する。この評価はやや過大で近似を進めて過小側に評価すると、\$4r'/a\$ の代りに \$8(\sqrt{2}-1)r'/\sqrt{2}a\$、積分も図の step ring 構造の代りに、立方体の 6 面に相当して 6 ケの ring 層について実施し、

$$N' = \frac{6}{a} \int_0^r \frac{8(\sqrt{2}-1)\sqrt{r'^2 - x^2}}{\sqrt{2}a} dx \doteq 0.8 N^{2/3}$$

したがって、\$\alpha\$ の値は 1~2 の程度で、大体 1 に近いと考えてよい。この方法から、結晶の形が球から外れるときの \$\alpha\$ の値の変化の様子も推定出来る。

子点の数 \$N\$、あるいは粒子の半径 \$r\$ に対して、\$R\$ を求めると Fig. 10 の点線のようになる。これによれば \$1\mu\$ の程度の微粒子は、\$300^\circ\$C 付近では大きな結晶にくらべて 200 倍程度の原子空孔濃度を持つことになる。ただし前述の \$N'\$ のあいまいさのためにこの数値自身には絶対性はない。微粒子ではこの外に表面張力の効果があり、それを考慮すると (13) 式のかわりに

$$n \doteq N^{5/6} e^{-(E_f + \frac{2\Omega\gamma}{r})/2kT} \quad (15)$$

ただし \$\Omega\$ は原子容 (atomic volume)、\$\gamma\$ は単位面積あたりの表面エネルギー、\$r\$ は粒子の半径である。 (15) 式と (8) 式の比として \$R\$ を求め、Fig. 10 に書き入れると実線のようになり、\$R\$ は粒径の減少とともに最初は増加するが、きわめて小さい粒径に至ると急に減少することがわかる。しかし、実用的な微粒子の範囲ではこの減少は問題にならない。したがって、一般には微粒子はかなり低い温度範囲できわめて高い原子空孔の熱平衡濃度を持ち得るといのがこの節の結論である。

実際の金属微粒子では以上のような理想的状態からの外れがある。たとえば、表面エネルギーの異方性が強いと、微粒子は球状から外れて、多面体の形をとる傾向を持ち、したがって表面は平面部分が多くなり、step kink の数は少なくなる。このために内部の原子空孔の熱平衡濃度は減少し、(15) 式よりは (8) 式に近いものになる。実際の金属微粒子でもう一つ考慮しなければならないのは、一般に表面が多かれ少なかれ酸化していることである。酸化によって空孔濃度が増すか減るかは簡単に結論し得ない。金属の微粒子の電子状態に関する久保の理論⁽¹⁾が示すように、粒径が小さくなると結合状態が変化し、したがって \$E_f\$ が変わることも考えられるが、そのような影響が現われるのは表面張力の場合と同じように、\$100\text{\AA}\$ の程度以下の微粒子であろう。

IV. 二、三の応用例

いままでの議論をもとにして、二、三の実用的な問題について考察しよう。すでに述べたように、点欠陥以外は微粒子の中では不安定で重要な役割を持つことが少ないので、第 III 節の議論が大体中心となる。前節の結論の一つである或る温度範囲でのきわめて高い空孔濃度は転位や結晶

† 表面張力の効果はつぎのようにして簡単に導くことが出来る。半径 \$r\$ の小球の中から \$n\$ ケの原子空孔を抜き出して表面におくと、球の体積の増加は \$4\pi r^2 \delta r = n\Omega\$、表面積の増加は \$\delta S = 8\pi r \delta r\$ (ただし \$\delta r\$ は半径の増加分)、したがって系の表面エネルギーの増加は \$\gamma \delta S = 2\Omega \gamma n/r\$、故に \$n\$ ケの空孔をつくることによる小球全体の自由エネルギー増加は

$$\Delta F = nE_f + n \frac{2\Omega\gamma}{r} - kT \log W$$

\$n\$ を分配する方法の数、\$W\$ について (11) 式を適用すれば、(15) 式が得られる。この式の exp の形は曲面上の平衡蒸気圧に関する Thomson の式から導くことも出来る。

境界のような不安定な欠陥の消滅を促進する以外につきのような重要な役割を持つであろう。

1. 酸 化

金属の表面酸化の現象は Mott⁽⁹⁾ によれば、内部の格子欠陥、殊に原子空孔の助けによつて進行するはずである。したがって、微粒子状態になると、一般に原子空孔濃度が高くなるために、bulk のものよりも表面積が増加したという以上に酸化が促進されるかも知れない。また、空孔濃度の温度依存性も、bulk の場合の (8) 式と微粒子の場合の (15) 式では異なるから、酸化の温度依存性もまた、bulk の場合とは自ら異なるであろう。参考のために微粒子と、bulk の場合の原子空孔濃度の温度依存性を Fig. 11 に示

Fig. 11 The thermal equilibrium concentration of vacancies in the spherical fine particle with 1.6 microns in radius (curve (a)) and that in the bulk material (curve (b)); the formation energy of vacancy is taken as 1 eV.

す。ただし $E_f = 1 \text{ eV}$, $N = 10^{15} (r \approx 1.6 \mu)$ とし、微粒子の表面は球状で清浄なものとする。前に述べたように、空孔濃度は表面の形にも依存するから、酸化速度は表面エネルギーの異方性とも強く関係するであろう。このような問題に関する実験は未だないが、その前に微粒子上の吸着酸素のイオン化などについてもさらに綿密な考察が必要と思われる⁽⁹⁾。

酸化に関して、微粒子でもう一つ重要と思われるのは、点欠陥としての酸素の吸蔵(occlusion)であろう。金属の結晶中で酸素がどのような形で存在しているかは一概には論じられないが、たとえば Si 結晶中のように酸素が原子空孔と結合しやすい場合には、微粒子中の高い空孔濃度に伴つて吸蔵された酸素の濃度も高くなり得る。また、酸素が単独で格子間位置に点欠陥として入り得る場合には微粒

子中のその濃度は第 III 節の議論をほとんどそのまま適用することが出来、非常に高い吸蔵量が期待される。このことも微粒子が高い熱平衡格子欠陥(点欠陥)濃度を含むという予想の一種と考えてよいであろう。したがって、金属微粒子に関する内部状態の測定には十分の注意と考察が必要であろう。第 III 節の議論は他の種類の微量の不純物元素の場合にもあてはまり、たとえば、鉄の微粒子の滲炭・滲窒などは、溶解限をはじめ、bulk の場合とはよほど異なつた挙動が期待されてもよいであろう。

2. 非化学量論的效果

以上の議論をさらに延長すると、微粒子では表面の結合状態の異なることやその site の数の比較的多いことから、大きな合金(または金属の化合物)の塊りで、安定な正しい化学量論的組成(stoichiometric composition)を持つものが微粒子では熱平衡で、それから外れてくことも考えられる。その取扱いは第 III 節と大差ない。規則-不規則の変態の場合でも、電子状態を考えなくても⁽¹¹⁾⁽¹⁰⁾、通常の原子間相互作用ポテンシャルの仮定の範囲で、微粒子では統計的取扱いの少し乱れた部分、すなわち表面の部分の量が (12) 式で現わされるように粒径の減少とともに増大するから、たとえば変態点と組成との関係などが bulk のものと異なるような非化学量論的效果が現われてしかるべきである。以上の点は後日詳しく発表するが、それらを解析出来る実験事実はまだない。

3. 焼 結 の 機 構

点欠陥の熱平衡濃度が高いということは、微粒子相互の接合、すなわち、焼結の問題にとつて大きな影響を持つと考えられる。たとえば Fig. 11 の微粒子に対する濃度曲線は、第 III 節で述べたように、粒子の形状と寸法に著しく支配されるから、原子空孔を媒介とした拡散によつて支配される焼結速度も、当然粒形と粒径に依存するはずである。しかし、それに関する定量的な実験は未だないようである。

さて、Fig. 6 のような接合によるネックの形成状態をすぎ、さらに焼結が進み、隙間が閉じて空洞になり、それが消えて行くような過程での準熱平衡的な原子空孔濃度を求めておかなければならない。いま Fig. 6 のような接合がはじまつた状態では、ネックの部分の空孔濃度は表面張力の影響でまわりとは異なつてくる。ただし、曲率半径 r の符号が逆なので (15) 式とは反対に、濃度はつぎのように高くなる。

$$n = \alpha^{1/2} N^{5/6} e^{-(E_f - \frac{2\sigma T}{r})/2kT} \quad (16)$$

この中で α は N' がネックの部分を考えるために、(15) 式のそれとは異なつた値になつてゐるし、また同時に刻々変化してゆく r の部分の面積の関数ともなつてゐる。ネック

(9) N.F. Mott: Proc. Roy. Soc., **A 171** (1939), 944; Trans. Faraday Soc., **35** (1939), 1175; **36** (1940), 472; **43** (1947), 429.

(10) たとえば、立木、寺本: 物理学会誌, **20** (1965), 246.

では表面張力の影響で空孔の形成エネルギーが下り、したがって空孔濃度が上昇することはすでに Kuczynski⁽¹¹⁾ によって指摘されているが、Fig. 10 から判るようにこれはネックの曲率半径 r が $100 \text{ \AA}$ 以下のときはじめて効果があるので、焼結過程で極めて重要であるかどうかは疑わしい。

つぎに、Fig. 12 (a) のように隙間が閉じはじめた状態では、 r の正負が共存し、かつその絶対値がかなり大きいた

Fig. 12 Sintering process of metallic fine particles; (a) the open pore structure in the early stage, (b) the closed pore structure in the later stage.

めに、表面張力の影響は無視される。ただし、第 3 節の他の部分の議論はそのまま当てはまり、隙間の表面の構造の step kink を数えることにより、高い空孔濃度を計算することが出来るはずである。もし表面張力だけが空孔濃度を支配するとすれば、この状態で焼結速度は急速に低下するはずであろう。そのようなことは実際にはあるまい。

Fig. 12 (b) のように隙間が閉じ、さらに球状の空洞になると、原子空孔の準熱平衡濃度がどうなるかを考えよう。球状の小さな空洞はいわば負の結晶 (negative crystal) であり、その内表面の step kink 構造に関しては Fig. 9 の状況と全く同じように扱える。このような焼結の中途の段階での気孔率 (porosity) を p とする。空洞の平均的な容積を

V 、その密度を D とすれば、空洞以外の部分の格子点の数 N と、空洞の内表面の step kink の数 N' はそれぞれ

$$N = \frac{1-p}{\Omega} \quad \text{および} \quad N' = \alpha \left(\frac{V}{\Omega} \right)^{2/3} \\ D = \alpha \frac{p^{2/3} D^{1/3}}{\Omega^{2/3}} \quad (17)$$

したがって第 III 節の方法により、空孔の数は

$$n \equiv \Omega^{-5/6} (1-p)^{1/2} p^{1/3} D^{1/6} e^{-E_f/2kT} \\ = \Omega^{-5/6} (1-p)^{1/2} p^{1/2} V^{-1/6} e^{-E_f/2kT} \quad (18)$$

ただし、 p の極めて小さいところと大きいところではそれぞれ (8) と (15) 式を使用すべきである。(18) 式の様子をえがくと、 D を一定として、 n と p の関係は Fig. 13 のよう

Fig. 13 The function $(1-p)^{1/2} p^{1/3}$ vs. the porosity, p .

になる。焼結速度は大体 n に比例して変つて行くと考えれば、それは p が極めて 0 に近いところ、すなわち、焼結の終了しようとするところ以外では、かなり単調に減少することになる。同図の $p=0$ のところの値 ((8) 式から得られる) は、空洞の最終的密度、焼結温度、空孔の形成エネルギーによつてきまる。

高温から焼入れしたある種の金属では、中間的な温度で過剰の原子空孔が集合して多くの空洞をつくることが知られているが⁽¹²⁾、その消滅してゆく過程も上に述べた議論をあてはめて考えることが出来るはずである。

(11) G.C.Kuczynski; J. Appl. Phys., **20**(1949), 1160; J. Metals, **187**(1949), 169; J. Metals, **185**(1949), 813.

(12) たとえば, S.Yoshida, M.Kiritani, Y.Shimomura and A.Yoshinaka: J.Phys. Soc. Japan, **20**(1965), 628; 吉田, 桐谷: 物理学会誌, **20**(1965), 524.