(Ⅳ) 微粉体の相転移

可 知 祐 次*

Sukeji Kachi: Phase Transition in Fine Particles. Characteristic properties of phase transition particles such as martensitic transformation, order-disorder transition in fine particles of Fe-Ni alloy were discussed in correlation with particle size. The mechanisms of γ - α phase transition of ferric oxide were also suggested from the electron diffraction studies of particles.

In general, diffusionless martensitic transformation, is suppressed with the decreasing of particle size. This effect is explained by the decrease of dislocation density in fine particles. Meanwhile order-disorder transformation which accompanies diffusion is promoted by the excess vacancies introduced by the surface tension effect.

Lastly shape and size effects in the transformation of γ -ferric oxide were described.

(Received June 3, 1961)

I 緒 言

物質が細分化されると、磁性、電気的性質、化学的活性等が著しく bulk と異なってくることは、周知の事実であって微粉体磁石などはその特性を生かしたよい例である。これについては本シムポジウムの高橋氏、山洞氏の講演に見る通りである金属学や結晶化学において重要な問題である。相転移についても bulk と particles とでは著しい相異がある。ここでは、金属特有のマルテンサイト変態、超格子形成、酸化鉄の γ - α 変態について微粉体の相転移の特徴を述べることにする。前二者については本誌講義¹⁾中に詳説したので概略に止める。

II 微粉体のマルテンサイト変態および拡散変態

Fe-Ni 合金はマルテンサイト変態を示す典型的な合金である。マルテンサイト変態 (Martensitic transformation) とは金属の塑性変形、双晶変形に類似した機構で一つの結晶系から他の結晶系へ変わる相変化であって、鋼や金属コバルトや金属チタン、ジルコンにも類似の相変化がみとめられている²⁾³⁾⁸⁾。これらの変態の特徴として⁴⁾変態速度は Arrhenius タイプの速度式に従わない、即ち原子一コークが独立に運動する拡散には支配されずもっと high co-operative なものであることが挙げられる。そしてこの変態の転位論的な裏付けが最近になって略完成された⁵⁾⁶⁾⁷⁾。それに従えばマルテンサイト変態は結晶中の dislocation の運動によって起こる。従ってもしマルテンサイト変態を示すような金属の微粒子をつくれれば、dislocation は表面に diffuse out してしまうか、或

いは存在しても低密度であり、かつ表面の影響で動き難くなるからこの種の変態はおこり難くなることが考えられる。Fig. 1⁸⁾ は Fe-Ni 合金の微粒子を常温或いは液体空気の温度に冷却し、変態した粒子の強磁性を利用し、磁気的に選別して変態量と粒子径の関係をしらべたものであるが、 37μ 以下の粒子では変態が殆んど起こらないことを示している。すなわち変態可能な粒子は一定の臨界粒径以上のものであることを示している。このことは、微結晶では dislocation のような線状欠陥に支配される相転移は先に述べた理由で凍結されてしまうことを示している。

一方粉体の焼結論等にくりかえられているように、微粉体では空格子のような点線欠陥は逆に過剰に含ま

Fig. 1 変態した粒子について個々の粒子の変態量と焼入温度の関係 (Cech & Turubull)

* 京都大学理学部金相学

れていると想像されている。そこで bulk では相互拡散のおそい Fe₃Ni 合金の微粒子を還元法によって生成し、拡散変態である Fe₃Ni 超格子の存否を検討した。X線による同定は、Fe と Ni が等しい散乱因子をもつために困難であるから、比熱測定によってたしかめた。Fig. 2⁹⁾ に見るように、800° 附近に λ 型の吸

Fig. 2 Fe-Ni (30% Ni) 微粉末の比熱温度曲線 (600°C の山は $\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \gamma$ の析出再溶解の山である) (可知, 坂東)

熱が観測される。微粉体として得た γ (f.c.c) 相は準安定のため加熱と共に α (bcc) を一旦析出するが更に昇温すると再び消失する。第一の山はこのときの吸熱に対応する。第2の山は Fe₃Ni なる超格子の形成を立証するものである。Fe₃Ni 超格子はいくたびか今まで示唆されながらも¹⁰⁾¹¹⁾ bulk では確認されなかったものであって、超格子形成のように拡散によって支配される相変化は微粒子中の過剰の空格子によって促進されることを示す。以上二つの例は逆な見方をするなら微粒子の相転移の様相から微粒子の内部構造を窺ったことになる。

Fig. 3 Drawing electron diffraction pattern of γ -Fe₂O₃, α -Fe₂O₃ (Twin Structure) coexistence prepared from γ -FeOOH by dehydration and heating.

III 酸化鉄の γ - α 転移

金属や合金の多形変態では、結晶を構成する原子には自分の占有する格子位置に選択性がないから相転移の機構は原理的にはそれほど複雑でない。ところが化合物の相変化では二種類、或いは三種類の原子が、変態の前後で夫々嗜好性のある位置を占めており、変態の際に、これらの異った原子が如何様に関連して運動するかと云うことは非常に複雑であって、研究例もほとんどない¹⁰⁾。われわれは、電子線の通るような γ -Fe₂O₃ の微単結晶を合成し、これを 400°C に 30 分程加熱して一部 α に変態せしめ、同一の結晶内に γ - α が共存するものにつき、電子廻折を行なって、その方位関係を調べたその結果 (Fig. 3)

γ -Fe ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃
(1 $\bar{1}0$) spinel //	(11 $\bar{2}$) rhomb
($\bar{1}13$) spinel //	(101) rhomb

なる方位関係が存在し、変態の結晶生じた α -Fe₂O₃ は (111) rh を双晶面とする Fig. 4 のごとき多晶構造を有する事がわかった。この方位関係から γ -Fe₂O₃ (Cubic) の 111 面は α -Fe₂O₃ (Rhombic) を Hexagonal 表示するときの (0001) 面に平行であることが判る。一方 Spinel の酸素の (111) 面の stacking は ABCABC... の f.c.c 型、 α -Fe₂O₃ の (0001) 面の酸素の stacking は ABAB... の hcp 型であるから、この変態の機構は

- 1 γ -Fe₂O₃ の酸素からなる (111) 面の二原子面が固着して 11 $\bar{2}$ 方向に $\frac{a}{6}$ だけずつ変位する。(金属コバルトの変態と同様)
- 2 上記二原子面にはさまれた Fe 原子ははさまれ

Fig. 4 γ -Fe₂O₃ より変態に出来た α -Fe₂O₃ の双晶構造

Fig. 5 γ - Fe_2O_3 , γ - FeOOH , α - Fe_2O_3 の方位関係 (Bernal)

たまま動き、一方酸素二原子面同志の界面にある Fe 原子は、それに配位する酸素原子の数が 4 配位のときは 3 配位の面に引きずられる 6 配位の場合は上下 3 配位ずつであるから不動のまま止る。と云う 2 つの原則を立てると、Fe 原子の 1/4 に短距離拡散 (次の位置にある空格子点に移るのみ) を認めるのみで、最小変位の原則を満足して変態の機構を考えることが出来る。

また、変態の結果出来た α - Fe_2O_3 の双晶面は元のスピネルでは {111} 面であるから、Fig. 5 のように 4 つの同種の方向があるわけであるが、試料の短冊面を

向いた 2 つの {111} 面を双晶面とする α - Fe_2O_3 しか回折像の上に認められない。これは変態に試料の形状効果が表われたものと解釈される。

かように微粉体の相転移に寸法や、形状の効果が現われてくることは、粉体の内部構造を窺う手段としても興味がある。

結 論

微粒子では線状欠陥 (Dislocation) が主役をなすような相変化、例えばマルテンサイト変態は阻止されるが、点線欠陥は bulk に比べて過剰に含まれるために拡散変態は促進される。微粒子を用いて化合物の相転移を研究することはこれから興味あるテーマと考えられる。

文 献

- 1) 可知：粉体及び粉末冶金 8 (1961), 4
- 2) W. Christian: Proc. Roy. Soc., A 206 (1951), 51
- 3) W. G. Burgers: Physica 1 (1933-34), 561
- 4) 鈴木(秀)：日本金属学会誌 18 (1954), 168
- 5) F. C. Frank: Act. Met., 1 (1953), 15
- 6) 鈴木秀：Sci. Rep. Rita. A 6 (1954), 30
- 7) J. S. Bowl. & Macheuyie: Acta. Met. 2 (1954), 19
- 8) R. E. Iesh. & D. Turnbull: J. Metals 8 (1956), 124
- 9) 可知, 坂東：日本物理学会 1960 秋分科会
- 10) J. D. Bernal, & Mackay L: Nature. 180 (1957), 645

粉体物性シンポジウム討論概要

第 1 回の粉体物性のシンポジウムとして、粉体の磁性の問題、粉体の触媒化学の問題、相転移の三つをとりあげた。粉体あるいは粉末冶金の歴史は比較的浅いながらも各種の方面に大きくクローズアップされて来た。したがって粉体や薄膜の基礎的問題に焦点を絞って徹底的に討論したいと云うのが関係者の意図するところであった。テーマが比較的偏ってしまった観も無くもないが、物理学、化学、金属学等共通の language が生まれて盛んな討論が出来たことは望外の喜びであった。

山洞氏は微粉体の磁性について、単一磁区磁石の高抗磁力、交換方性等概論をわかりやすくのべられた。氏の研究による E. S. D 磁石の熱処理による抗磁力の増加は、dendrite の除去される為ではないかとの意見が川口氏より提出された。次の梅田氏の研究は Ni 触媒に水素吸着を行なわせた場合の磁性の変化から Ni の d 電子と吸着水素の間に相互作用の存在する事を決論されたのであるが、Ni は微粒子のため super

paramagnetic であるから定量的議論にはもう少し高磁場 (15000 gauss) での測定が望ましいとの意見が高橋、山洞両氏より出された。これに対し大阪府立大学窪川、梅村両氏より定性的にはよいのではないかと云う反論が出され、盛んな討論が展開された筆者の思うにここら辺りに物理と化学のインタレストの焦点、考え方の相異があるのではなかろうか。吸着と共に二段の変化を伴う事は興味ある現象であって今後の発展が望まれる。高橋氏の講演は薄膜の自発磁化、異方性、その応用に関するもので自発磁化の問題は Neugebauer の実験で終止符が打たれたことを先ず述べられた。異方性の問題は薄膜の構造に関連した問題で、薄膜と云えども粉体を二次元的にならべたような構造をもっていることがわかった。粒子の配列ガスの吸着等いろいろの問題について梅村、窪川氏より突込んだ討論が行なわれた。

可知の講演は微粒子になると dislocation の如き線状欠陥は減少し、逆に空格子は増大する事から、