

焼結と粒成長理論への 新しいアプローチ

田中英彦*

1. はじめに

焼結と粒成長理論は材料開発の最も重要な科学的基礎理論である。両者とも1950年前後に基礎が構築され、前者はセラミックスで、後者は金属で発展してきたことは知られている⁽¹⁾。著者はセラミックス構造材料の開発に従事してきたが、焼結では緻密化を、粒成長ではその抑制に関心をもって実験をしてきた。

焼結理論は金属粉末冶金で始まり⁽²⁾⁽³⁾、セラミックスで基礎が確立した⁽⁴⁾⁽⁵⁾。近年では数値計算や計算科学による解析が盛んである⁽⁶⁾⁻⁽¹³⁾。セラミックス材料開発は半導体製造に関与して、高純度と微細化へと著しく先進化した。そのため、従来理論に欠陥がめだってきた。焼結理論の見直しの必要が叫ばれて久しが、物質移動原理から考える必要があった。このレビューは、著者がセラミックスを参照材料にして、焼結と粒成長理論を固体の拡散にさかのぼって再検討した結果を報告するものである。

2. 物質移動の自由エネルギー理論と速度式

図1にSiCの粉末が焼結する様子を示した。セラミックスの焼結にはサブミクロンの粉末が必要である(図1の(1))。焼結初期に粉末は接触面積を増やし、合体しながら接合する(同(2))。ち密化には焼結助剤が必須で、図の(3)ではホウ素(B)と炭素(C)を各々0.3と2重量%添加しており、粒は接合し焼結する。しかし、不足すると粒成長が起こって、焼結に必要な粒界は作らない(同(4))。焼結プロセスは、粒の接合により表面が粒界に転じ、粒成長プロセスは粒の合体により表面が消滅することが素過程である。実際の緻

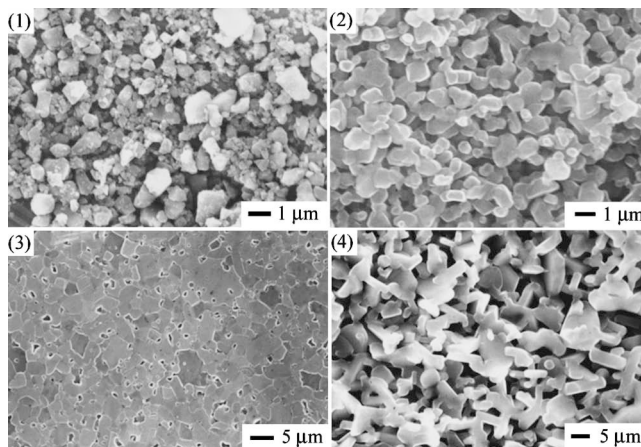


図1 SiC粉末の焼結と組織。(1)原料の $\alpha(6H)$ -SiC粉末(平均粒径 $0.5\mu\text{m}$)、(2)加熱初期、(3)焼結助剤を添加して緻密化したSiC焼結体(0.3%Bと2.0%C, 2150°C)、(4)助剤が不足して粒成長した焼結体。

密化は両者が拮抗して進む。焼結助剤は粒界エネルギーを低めてその接合を有利にしていると理解できる。

表面と粒界に係る粉末(系)の自由エネルギー E_{sys} は

$$E_{\text{sys}} = \epsilon_{\text{sf}} s_{\text{sf}} + \epsilon_{\text{gb}} s_{\text{gb}} \quad (1)$$

である。ここで、 ϵ_{sf} , ϵ_{gb} と s_{sf} , s_{gb} は表面(sf)と粒界(gb)のエネルギー(ϵ)と面積(s)である。 E_{sys} は極小値をもち、そこで系は平衡になり焼結は終わる。この平衡状態と現在の自由エネルギー差が系の過剰なエネルギー ΔG_{sys} で、焼結を駆動する(式(2))。粒成長では系の総表面積が駆動する(式(2'))。

$$\Delta G_{\text{sys}} = (\epsilon_{\text{sf}} s_{\text{sf}} + \epsilon_{\text{gb}} s_{\text{gb}})_{\text{at present}} - (\epsilon_{\text{sf}} s_{\text{sf}} + \epsilon_{\text{gb}} s_{\text{gb}})_{\text{at equilibrium}} \quad \text{for sintering} \quad (2)$$

* 物質・材料研究機構ナノセラミックスセンター主幹研究員(〒306-0044 つくば市並木1-1)

New Approach to Sintering and Grain Growth Theories; Hidehiko Tanaka (National Institute for Materials Science, Nano Ceramics Center, Tsukuba)

Keywords: theory, sintering, grain growth, free energy, material transport

2009年3月9日受理

$$\Delta G_{\text{sys}} = \varepsilon_{\text{sf}} \varepsilon_{\text{sf}} \text{ for grain growth} \quad (2)'$$

一般に系が過剰エネルギー ΔG_{sys} を持つとき、系は平衡に向かって変化する。その物質移動速度に対して Inomata⁽¹⁴⁾ は速度式(3)を提案した。物質移動速度 dv/dt は拡散係数 D_x 、有効拡散面積 a_x を有効拡散距離 λ_x で割った形状因子 (a_x/λ_x) と駆動力 ΔG に比例する。Tanaka は (a_x/λ_x) が系の微小体積が拡散する平均断面積 $a_m(x)$ を拡散距離 $\lambda(x)$ で割った値の体積について調和平均値式(4)で与えられることを示した⁽¹⁵⁾(図2)。これを自由エネルギー理論と言っておく。

$$\frac{dv}{dt} = D_x \left(\frac{a_x}{\lambda_x} \right) \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{\Delta G}{RT} \right) \right\} \approx D_x \left(\frac{a_x}{\lambda_x} \right) \left(\frac{\Delta G}{RT} \right) \quad (3)$$

$$\frac{1}{a_m(x)} = \frac{\int_{x_{\text{out}}}^x \frac{1}{a(x)} dx}{\int_{x_{\text{out}}}^x dx}, \text{ and } \frac{1}{\left(\frac{a_x}{\lambda_x} \right)} = \frac{\int_V \frac{1}{\left(\frac{a_m(x)}{\lambda(x)} \right)} dv}{\int_V dv} \quad (4)$$

式(3)と式(4)のオリジンは次のようである⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。任意の反応は構成する原子の方向が確率的に規定されたジャンプによっておこる(図3)。その速度 u は、原子の振動速度 v_0 、ジャンプの障壁の高さ ΔG^* 、反応のユニット ϕ と駆動エネルギー ΔG に比例し、次式で与えられる。

$$u = v_0 \exp \left(-\frac{\Delta G_m^*}{RT} \right) \phi \left\{ -\exp \left(-\frac{\Delta G}{RT} \right) \right\} \quad (5)$$

拡散では ϕ は体積で、格子定数が l_0 なら原子は体積 l_0^3 を運

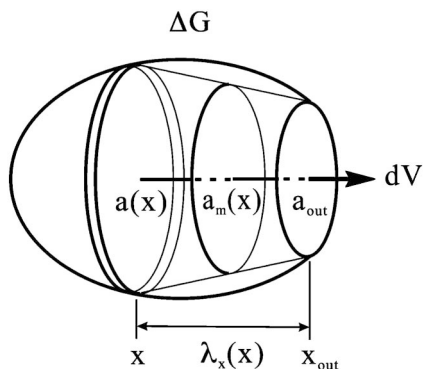


図2 系が過剰な自由エネルギー ΔG を持つ時、 $a(x)$ から平均拡散断面積 $a_m(x)$ 通して拡散距離 $\lambda(x)$ の出口 a_{out} に dv の物質が流れる。

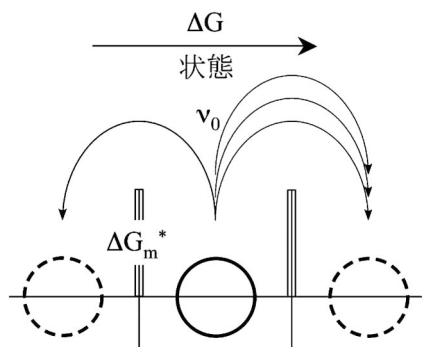


図3 原子のジャンプと物質の流れ。

び、その量は規格化された拡散断面積 a_x/l_0^2 に比例し、距離 λ/l_0 に反比例する。ここで、 ϕ は $\gamma(l_0^3)(a_x/l_0^2)/(\lambda_x/l_0) = \gamma(l_0^3)(a_x/\lambda_x)$ で、 γ はジャンプの幾何形状などに依存する物質定数である。拡散の物質移動速度 dv/dt はこれと式(5)から式(6)である。

$$\frac{dv}{dt} = \gamma l_0^3 v_0 \exp \left(\frac{\Delta G_m^*}{RT} \right) \times \left(\frac{a_x}{\lambda_x} \right) \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{\Delta G}{RT} \right) \right\} \quad (6)$$

右辺4項目までの $\gamma l_0^3 v_0 \exp(-\Delta G_m^*/RT)$ は拡散の原子論⁽¹⁸⁾ から拡散係数 D_x に等しい。式(6)は固体拡散に関する物質移動速度の自由エネルギー理論の式(3)になる。粉末の焼結と粒成長に関わる過剰なエネルギー式(2)と形状因子式(4)を計算して式(3)に代入すれば必要な物質移動量がわかる。

3. 自由エネルギー速度式と Fick の拡散式

もし系の体積に濃度勾配 dC/dx あるいは化学ポテンシャル勾配 $\nabla \mu$ があるときは、図2を参照して、位置 x の微小体積が出口 x_{out} に流出する。その流束 j は Fick の法則に従うことはいうまでもない。定常流の第一法則は

$$j = -D_x \frac{dC}{dx} \text{ or } \frac{1}{a(x)} \frac{dv}{dt} = -D_x \frac{C_A \nabla \mu}{RT} \quad (7)$$

である⁽¹⁸⁾。系全体の物質移動量は、流束式(7)を系全体で積分して得られる⁽¹⁵⁾。まず微小体積では

$$\nabla \mu = \frac{dv}{dt} \frac{RT}{D_x C_A} \frac{1}{a(x)} \text{ then } \int_x^{x_{\text{out}}} \nabla \mu dx = \frac{dv}{dt} \frac{RT}{D_x C_A} \int_x^{x_{\text{out}}} \frac{1}{a(x)} dx \quad (8)$$

であり、系全体ではこれの体積平均値をとる。

$$\frac{\int_{\text{sys}} \int_x^{x_{\text{out}}} \nabla \mu(x) dx dv}{\int_{\text{sys}} dv} = \frac{RT}{D_x C_A} \frac{dv}{dt} \frac{\int_{\text{sys}} \frac{\lambda(x)}{a_m(x)} dv}{\int_{\text{sys}} dv} \quad (9)$$

式(8)で、 $\int_x^{x_{\text{out}}} 1/a(x) dx / \int_x^{x_{\text{out}}} 1/a_m(x) dx = 1/a_m(x)$ と $\lambda(x) = \int_x^{x_{\text{out}}} dx$ である。さらに、 $\int_{\text{sys}} \lambda(x)/a_m(x) dv / \int_{\text{sys}} dv$ は拡散経路の係数 λ_x/a_m であり、 $\nabla \mu(x)$ の平均値 $\int_{\text{sys}} \int_x^{x_{\text{out}}} \nabla \mu(x) dx dv / \int_{\text{sys}} dv$ は系の持つ過剰自由エネルギー ΔG である。以上を式(9)に代入すると自由エネルギー理論の式(3)が得られる。

反対に、式(3)を体積の微小部分で微分する。微小部分では $a_x = a(x)$ と $dx = \lambda_x$ で、濃度を自由エネルギー $\Delta G = dRT \ln C = RT dC_A/C_A$ に書き換えると式(10)で、Fick の式になる。

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} \left(\frac{dv}{dt} \right) &= \frac{d}{dx} \left[C_A D_x \left(\frac{a_x}{\lambda_x} \right) \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{\Delta G}{RT} \right) \right\} \right] \\ &= D_x \left\{ \frac{a(x)}{dx} \right\} C_A \left\{ 1 - \exp \left(\frac{RT dC_A}{C_A RT} \right) \right\} \\ &= -a(x) D_x \frac{dC_A}{dx} \\ j &= \frac{d}{dx} \left(\frac{dv}{dt} \right) \bigg| a(x) = -D_x \frac{dC_A}{dx} \end{aligned} \quad (10)$$

自由エネルギー理論の式(3)と Fick の拡散式(7)は等価で

ある⁽¹⁵⁾.

Fick の拡散式 (7) は定義から、連続な濃度勾配に沿って物質が流れることを原則としている. 一方、自由エネルギー理論の式 (3) と式 (4) は系に過剰な自由エネルギーがあれば平衡状態に向かって物質が移動すると言っている. 全物質移動量は両者とも一致する.

固体粉末におこる焼結と粒成長の特徴は物質移動が表面と粒界エネルギーに駆動されることである. 固体内部と表面と粒界で化学ポテンシャルは連続ではない. Fick の法則を適用するのは難しい. 一方、系の過剰エネルギーは式 (1) で簡単に見積もられ、連続性にこだわらない. 自由エネルギー速度式はこのような場合に有効である.

4. 焼結と粒成長理論への新しいアプローチ

(1) 焼結と粒成長のモデル

自由エネルギー理論式 (3) と式 (4) を焼結と粒成長に適用して速度式を導出しよう. まず図 4 のモデル化から始める⁽¹⁹⁾. 従来理論と同じように、粒径の異なる 2 つの粒 1, 2 が粒界で接する. ただし従来理論の物質移動の駆動源であるネックと曲率を設定することはない. 焼結は図 4(a) のように粒の体積は一定で表面が粒界に変化して粒界が拡張するプロセスである. 粒成長は図 4(b) のように粒界は一定で物質が小粒子から大粒子に移動して表面積が減少するプロセスである. 両者は同時におこって、前者が優先すれば粉末は緻密化し、後者が優先すると組織の粗大化と多孔質化がおこる. 計算では次のパラメーターを使う.

$$R_0 = \frac{r_{01}}{r_{02}}, R_1 = \frac{r_1}{r_{01}}, R_2 = \frac{r_2}{r_{02}}, X_1 = \frac{x_1}{r_1}, X_2 = \frac{x_2}{r_2},$$

$$r_{\text{sys}}^3 = r_{01}^3 + r_{02}^3, \text{ and } \alpha = \frac{\epsilon_{\text{gb}}}{\epsilon_{\text{sf}}} \quad (11)$$

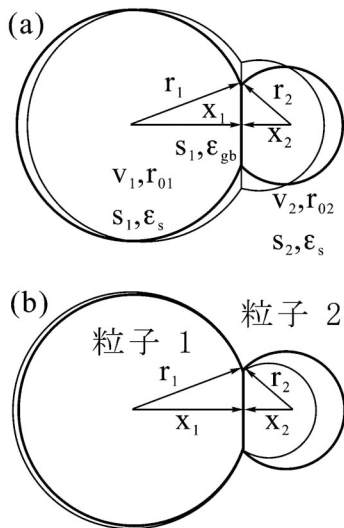


図 4 焼結(a)と粒成長(b)のモデル, 焼結では粒子の体積が一定で粒界が拡張し, 粒成長では粒界が一定で粒子間で物質が移動する.

r_{01}, r_{02} は初期の球の半径, r_1, r_2, x_1, x_2 はそれぞれ粒界を持つ粒 1, 2 の粒径と粒界と粒の中心の距離, r_{sys} は系の半径でその体積 $(4\pi/3)r_{\text{sys}}^3 (= (4\pi/3)(r_{01}^3 + r_{02}^3))$ は一定である. ϵ_{sf} と ϵ_{gb} は表面と粒界エネルギーで、それらの比 $\alpha = \epsilon_{\text{sf}}/\epsilon_{\text{gb}}$ を導入する.

(2) 焼結と粒成長を駆動する過剰エネルギー

系の総エネルギー E_{sys} は式 (1) から, V_{m} を物質のモル体積としてモル当たり式 (12) である.

$$E_{\text{sys}} = \frac{\{\epsilon_{\text{s}}(s_1 + s_2) + 2\epsilon_{\text{gb}}s_{\text{gb}}\}}{(4/3)\pi r_{\text{sys}}^3/V_{\text{m}}} \quad (12)$$

E_{sys} は $X_{1,2}$ あるいは焼結の度合 $(1 - X_{1,2})$ に関して下に凸で, dE_{sys}/dX_1 は $X_1 + X_2 = 2\alpha$ で 0 になり, 極小値 $E_{\text{sys}, \text{min}}$ をとる. E_{sys} の焼結による変化を図 5 に示した. 2 つの粒子が焼結 ($1 - X_1$ が 0 から増加) すると, 自由エネルギーは減少して平衡に達する. ここで焼結は終わる. 現在と平衡状態との差 ΔG は粉末の持つ過剰エネルギーである. α が小さいほど系の過剰エネルギーは大きく, 焼結は進む. 焼結の駆動力 ΔG_{sint} は式 (12) の現在と平衡状態の差をとって式 (13) になる.

$$\Delta G_{\text{sint}} = \Delta \frac{\{\epsilon_{\text{s}}(s_1 + s_2) + 2\epsilon_{\text{gb}}s_{\text{gb}}\}}{(4/3)\pi r_{\text{sys}}^3/V_{\text{m}}} = \left(\frac{3\epsilon_{\text{s}}V_{\text{m}}}{r_{\text{sys}}} \right) F(X_1, R_0, \alpha)$$

$$\text{where } F(X_1, R_0, \alpha) = \Delta \left\{ \frac{R_1^2(1 + X_1) + R_0^2R_2^2(1 + X_2) + \alpha R_1^2(1 - X_1^2)}{2(1 + R_0^2)^{2/3}} \right\} \quad (13)$$

Δ は現在と平衡状態の差を意味する.

一方, 粒成長は表面エネルギーのみに関与し, 二球粒子の合体が平衡状態で, 過剰なエネルギー E_{eg} は,

$$E_{\text{eg}} = \frac{\epsilon_{\text{s}}(s_1 + s_2)}{m_1 + m_2} - \frac{\epsilon_{\text{s}}s_{\text{sys}}}{m_1 + m_2},$$

$$s_{1,2}: \text{ surface areas of grain 1 and 2 } (4\pi r_{01,02}^2),$$

$$s_{\text{sys}}: \text{ surface areas of system } (4\pi r_{\text{sys}}^2) \quad (14)$$

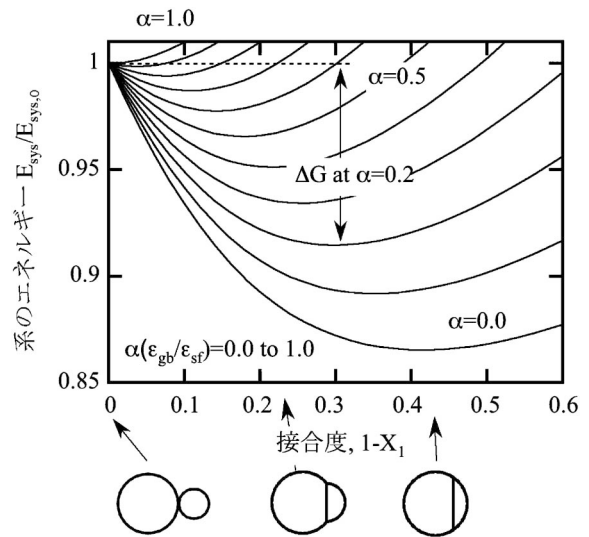


図 5 焼結する二球粒子の総エネルギー E_{sys} と X_1 (図 4). 焼結は $1 - X_1 = 0$ から右へ進み, E_{sys} は $X_1 + X_2 = 2\alpha$ で極小値を持つ.

である。しかし、粒成長を駆動するエネルギーは粒径の大小による表面エネルギーの差に比例するから、粒子が利用できるエネルギーは各々粒子の表面エネルギー E_1 および E_2 に関して平均値まわりに E_{cg} を分配した $E_{1,\text{gg}}$ と $E_{2,\text{gg}}$ である。さらに系の粒成長に関する過剰エネルギー $E_{\text{sys,gg}}$ はそれらの体積(モル)平均値である。各々は式(15)で与えられる。

$$E_1 = \frac{\varepsilon_{\text{sf}} S_1}{m_1}, E_2 = \frac{\varepsilon_{\text{sf}} S_2}{m_2}, E_{12} = \frac{\varepsilon_{\text{sf}} (S_1 + S_2)}{m_1 + m_2},$$

$$E_{1,\text{gg}} = \frac{E_{12} - E_1}{E_{12}} E_{\text{cg}} (\geq 0), E_{2,\text{gg}} = -\frac{E_{12} - E_2}{E_{12}} E_{\text{cg}} (\geq 0), \text{ and}$$

$$E_{\text{sys,gg}} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} E_{1,\text{gg}} + \frac{m_2}{m_1 + m_2} E_{2,\text{gg}} \quad (15)$$

この $E_{\text{sys,gg}}$ が小粒子 2 から大粒子 1 へ移動する体積を駆動する ΔG_{gg} であり、計算すると式(16)になる。

$$\Delta G_{\text{gg}} = E_{\text{sys,gg}} = \left(\frac{3\varepsilon_{\text{sf}} V_{\text{m}}}{r_{\text{sys}}} \right) G(X_1, R_0) \quad \text{where}$$

$$G(X_1, R_0) = \frac{R_0^3}{(1+R_0^3)^{5/3}} \left\{ \frac{R_2^3(1+X_2)}{R_0} - R_1^2(1+X_1) \right\}$$

$$\times \left\{ 1 - \frac{2(1+R_0^3)^{2/3}}{R_1^2(1+X_1) + R_0^3 R_2^2(1+X_2)} \right\} \quad (16)$$

(3) 拡散の経路と必要な物質移動量

緻密化の拡散経路には図 6 に示した体積、表面および粒界拡散が関与するが、ここでは典型として体積拡散が律速すると考える。式(4)の形状因子(a_x/λ_x)は体積に沿って計算して得られる。計算結果は式(17)である。

$$\left(\frac{a_x}{\lambda_x} \right) = r_{\text{sys}} L_v(X_1, R_0), \text{ where } L_v(X_1, R_0)$$

$$= \frac{4\pi}{3} (1+R_0^3)^{2/3} R_1 (1-X_1^2)^{1/2}$$

$$\times \left[R_1^3 \left\{ \frac{1}{2} X_1^2 (1-X_1^2)^{1/2} + \frac{1}{2} X_1 \text{Arc sin } X_1 \right. \right.$$

$$\left. + \frac{1}{4} \pi X_1 + \frac{1}{3} (1-X_1^2)^{3/2} \right\}$$

$$+ R_0^3 R_2^3 \left\{ \frac{1}{2} X_2^2 (1-X_2^2)^{1/2} + \frac{1}{2} X_2 \text{Arc sin } X_2 \right.$$

$$\left. + \frac{1}{4} \pi X_2 + \frac{1}{3} (1-X_2^2)^{3/2} \right\} \Big]^{-1} \quad (17)$$

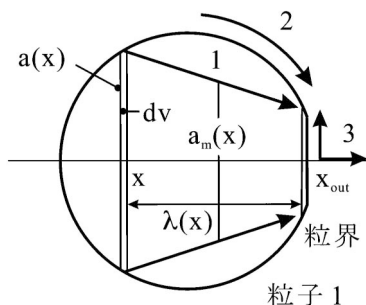


図 6 拡散経路. 1: 体積拡散, 2: 表面拡散, 3: 粒界拡散.

焼結速度は線収縮速度 $d(l/l_0)/dt$ あるいは接合度の変化速度 dX_1/dt で、また粒成長速度は粒径比の変化速度 dR_0/dt で定義できる。焼結は粒界が拡張することによって実現し、粒成長は粒子間の体積移動量によるから、各々に必要な物質移動量 dv/dt は式(18)である。

$$\frac{d(l/l_0)}{dt} = -\frac{1}{r_{01} + r_{02}} \frac{d(x_1 + x_2)}{dt}, \frac{dX_1}{dt} = \frac{d(x_1/r_1)}{dt},$$

$$\text{and } \frac{dv}{dt} = -\pi(r_1^2 + x_1^2) \frac{d(x_1 + x_2)}{dt} \text{ for sintering}$$

$$\frac{dR_0}{dt} = \frac{d(r_{01}/r_{02})}{dt}, \text{ and } \frac{dv}{dt} = 2 \times 4\pi r_{01}^3 \frac{dr_{01}}{dt} \text{ for grain growth} \quad (18)$$

式がだいぶ混み入ってしまったが、厳密に追跡できるようにすべて書き下した。

(4) 焼結と粒成長の速度式

焼結と粒成長の速度式は熱伝導と同じで、移動速度式とその駆動力、形状因子および形状変化に必要な物質移動量から構成されている。各々式(3)(4), (13)(16), (17)(18)で与えられる。これから、次の式が得られる。

$$\frac{d(l/l_0)}{dt} = -\left(\frac{3\varepsilon_{\text{sf}} D_v V_{\text{m}}}{RT} \right) \frac{1}{r_{\text{sys}}^3} \frac{(1+R_0^3)}{\pi(1+R_0)R_1^2(1-X_1^2)}$$

$$\times F(X_1, R_0, \alpha) L_i(X_1, R_0, \delta, r_{\text{sys}})$$

$$\frac{dX_1}{dt} = -\left(\frac{3\varepsilon_{\text{sf}} D_v V_{\text{m}}}{RT} \right) \frac{1}{r_{\text{sys}}^3} \frac{(1+R_0^3)(2-X_1)}{2\pi R_1^2 \{R_1(1-X_1) + R_0 R_2(1-X_2)\}}$$

$$\times F(X_1, R_0, \alpha) L_i(X_1, R_0, \delta, r_{\text{sys}})$$

$$\frac{dR_0}{dt} = -\left(\frac{3\varepsilon_{\text{sf}} D_v V_{\text{m}}}{RT} \right) \frac{1}{r_{\text{sys}}^3} \frac{(1+R_0^3)^2}{8\pi R_0^2} G(X_1, R_0) L_v(X_1, R_0) \quad (19)$$

ここで D_v は体積拡散係数である。

式(19)の焼結速度と焼結収縮量および粒径変化量を図 7(a)(b)(c)に示した。図 7(a)は二球粒子の焼結収縮速度 $-d(l/l_0)/dt$ を接合度 $(1-X_1)$ で表し、図 7(b)(c)の X_1 と R_0 は式(19)の時間変化で、 dX_1 と dR_0 を微小時間で交互に積算した結果である。収縮速度は $\alpha (= \varepsilon_{\text{gb}}/\varepsilon_{\text{sf}})$ 、すなわち粒界エネルギーに強く依存し、 α が小さいほど速度は速い。接合が進む $((1-X_1)$ が増加する)と焼結速度は急速に遅くなり、平衡に達して 0 になる。それ以上は負になり、粒子は逆の焼結をして分離する方が安定になる。実際にはこれは起こりにくい。図 7(b)は接合度 X_1 の時間変化である。(a)と同様に α が小さいと焼結は進む。注意することは X_1 が極小値を持つことで、 α が大きいと焼結には限界があり、焼結しないことを意味している。図 7(c)は粒径比の時間変化である。

図 8 に図 7(b)(c)の結果を図示した。初期に粒径比が 2:1 の二球粒子は焼結と粒成長を同時に起こしながら緻密化していく。粒界エネルギーが小さいとき ($\alpha=0.2$)、粒界を作って緻密化する。大きいとき ($\alpha=0.9$)、表面エネルギーの消費が優先して粒成長を起こす。粒界エネルギーは粉末の緻密化の重要な支配因子である。

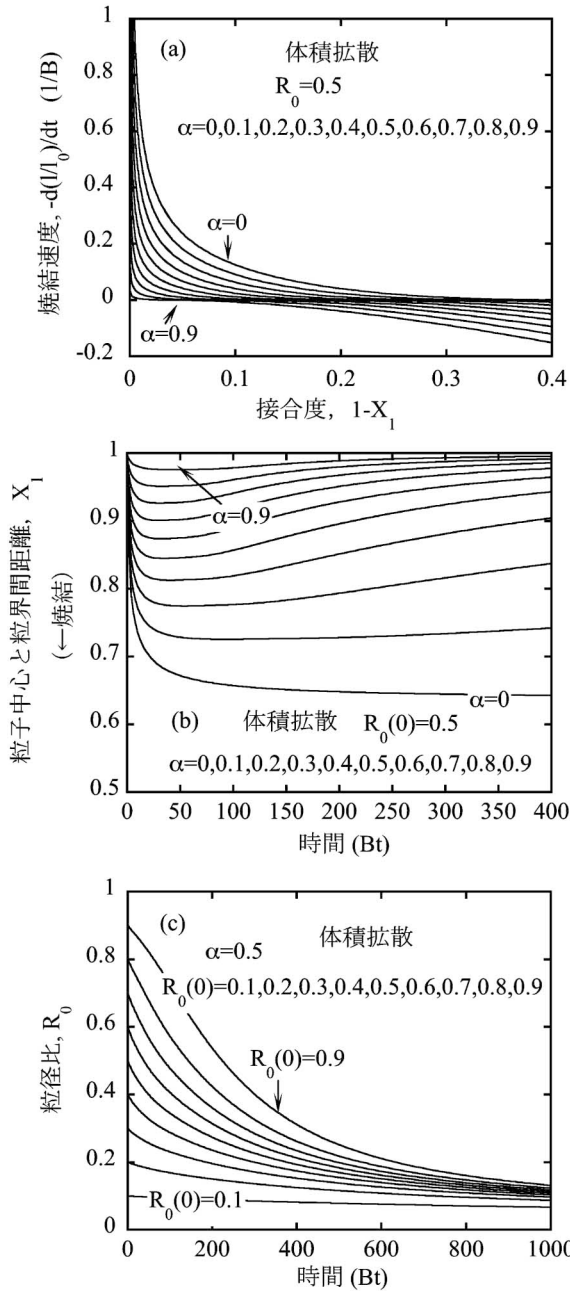


図7 焼結と粒成長の数値計算．(a) 焼結速度 $-d(l/l_0)/dt$ と接合度 X_1 ，(b) 接合度 X_1 および (c) 粒径比 R_0 の時間変化．時間は $B = (3\epsilon_{sf}D_v V_m / RT)(1/r_{sys}^3)$ で規格化した．

5. 従来の焼結理論

(1) 物質移動を駆動する表面の曲率⁽¹⁾⁽³⁾

焼結を二球粒子の接合でモデル化したのは J. Frenkel⁽²⁾ が最初であるが，より明確に理論化したのは G. C. Kuczynski⁽³⁾ であった．その後，W. D. Kingery⁽⁴⁾ と R. L. Coble⁽⁵⁾ によって理論が構築された．W. W. Mullinices と F. A. Nichols⁽⁶⁾⁽⁷⁾ により物理的基盤が整備された．粒成長理論は W. Ostwald⁽²⁰⁾ に始まり J. E. Burke *et al.*⁽²¹⁾，I. M.

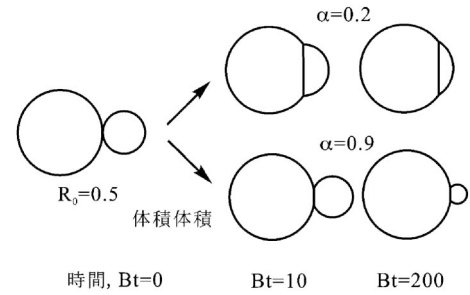


図8 焼結のシミュレーション．粒径比 2:1 の大小二球粒子は，焼結と粒子長をおこしながら接合(緻密化)する．粒界エネルギーが小さい ($\alpha=0.2$) と粒界を形成して緻密化するが，大きい ($\alpha=0.9$) と粒成長が支配的になる． $B = (3\epsilon_{sf}D_v V_m / RT)(1/r_{sys}^3)$ ．

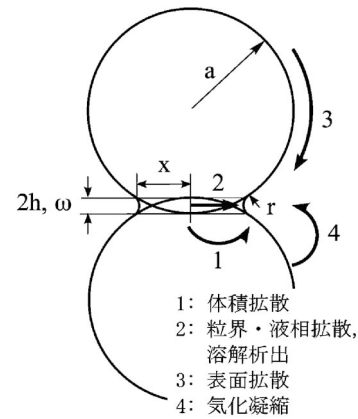


図9 従来理論の焼結モデル．二球粒子は粒界で接合し，ネックを仮定する．1 から 4 の拡散機構がある． a : 粒径， x : 粒界半径， r : ネックの半径， h : 接合の高さ， w : 粒界の厚み ($h = -r = w/2$)

Lifshiz and Slyozov⁽²²⁾ と C. Wagner⁽²³⁾ によって確立された．これらの理論は数値計算とシミュレーションに発展し，多様なモデルの解析が行われている⁽⁶⁾⁻⁽¹³⁾．

Kuczynsky-Kingery-Coble の初期焼結理論⁽³⁾⁻⁽⁵⁾ は，図9に示すように接合する粒子でモデル化し，粒界に負のネックを想定する．物質移動はネックより流れ出る空孔で，速度式は Fick または Nernst の拡散式に従う． C と D_0 を空孔の濃度とその拡散係数とすると流速は式(20)で与えられる．

$$j = \frac{(dv/dt)}{a(x)} = -D_0 \frac{dC}{dx} \text{ or } j = -D_0 \frac{C\nabla\mu}{RT} \quad (20)$$

駆動力はネックの拡散源(source)と表面の拡散先(sink)が作る空孔濃度勾配 dC/dx あるいは化学ポテンシャル勾配 $\nabla\mu$ である． dC と $\nabla\mu$ は Thomson-Freundlich⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾ の関係から，

$$dC = \frac{C_0\Omega}{RT} 2\gamma_{sf}\kappa, \mu = 2\gamma_{sf}\kappa\Omega \text{ and}$$

$$\Delta\mu = \frac{\mu_{\text{source}} - \mu_{\text{sink}}}{\lambda} \text{ or } \Delta\kappa = \frac{1}{r_{\text{source}}} - \frac{1}{r_{\text{sink}}} \quad (21)$$

となる．ここで C_0 は平衡空孔モル濃度で， γ_{sf} ， κ ， r と Ω は各々表面張力，曲率，半径と原子容積である．

(2) 焼結速度式

粒界近傍の体積拡散機構による焼結収縮を例に初期焼結の速度式を計算してみる(図9の1)．粒径 a ，粒界幅 $2h(=\omega)$ とネックの半径 $r(=h)$ とする．モデルから収缩量 $\Delta l/l$ と物質量の幾何関係，濃度勾配と円盤状粒界に対応するFickの式は各々式(22)である．

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{h}{a} \left(= \frac{r}{a} \right) = \frac{x^2}{4a^2} \text{ and } \frac{dv}{dt} = \pi r^2 \frac{dh}{dt} = \frac{\pi r^3}{2a} \frac{dx}{dt},$$

$$\Delta C = \frac{C_0 \Omega}{RT} \frac{\gamma_{sf}}{r} \text{ and } \frac{dv}{dt} \left(= \frac{J}{2r} \right) = 4\pi D_0 \Omega \Delta C 2r \quad (22)$$

$a \gg r$ と $D_v = D_0 C_0 \Omega$ とすると，焼結収縮 $\Delta l/l$ は時間 t と粒径 a のべき乗の関数式(23)で得られる．

$$\frac{\Delta l}{l} = \left(\frac{4D_v \Omega \gamma_{sf}}{a^3 RT} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (23)$$

物質移動には他に粒界・表面・液相内拡散，気化凝縮や溶解析出機構がある(図9の2, 3, 4)．焼結中期と終期焼結もあり，取り扱いと同様にできる．表1に拡散機構と焼結収縮式をまとめた⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾．表面拡散と気化・凝縮機構では粒子の中心間隔が縮まないの緻密化はしないとする．

(3) 従来論と新しい理論の違い

表1の焼結収縮式は次のことを言っている．(a) 粒径が小さいと焼結が早い，(b) 時間のべき乗に比例して焼結収縮はすすむ，(c) 表面張力(表面エネルギーと混同することがある)が焼結を支配し，粒界張力は速度式に現れない．(d) 難

表1 焼結収縮速度

初期焼結		
収縮率 $\Delta l/l$ の時間 t と粒径 a の関数		
$\frac{\Delta l}{l} = \left(\frac{KD_x \gamma_{sf} \Omega \omega^{n-3}}{a^n RT} \right)^{1/m} t^{1/m}$		
	m	n
粒界拡散	3	4
体積拡散	2	3
表面拡散	収縮しない	
気化・凝縮	収縮しない	
粘性流動*	1	3
液相内拡散**	3	4
溶解析出**	2	3
中期・終期焼結		
気孔率 P は時間 t と粒径(稜 l)の関数		
$P = \left(\frac{KD_x \gamma_{sf} \Omega \omega^{n-3}}{l^n RT} \right)^{1/m} (t_f - t)^{1/m}$		
	m	n
中期粒界拡散	1.5	4
中期体積拡散	1	3
終期体積拡散	1	3

K: 定数, D_x : 拡散係数, γ_{sf} : 表面張力, Ω : モル容積, ω : 拡散(粒界)幅, $*RTa^2/D_x\Omega$ を粘性 η に, $**\gamma_{sf}$ を $\gamma_{sf}C_0$ (溶解度) に読み替える．モデルは図9に示した．

焼結性は表面拡散機構が気化・凝縮機構が優先するからである．数値計算による焼結のシミュレーションでもネックや二面角を仮定する限り同様の結果が得られている．

一方，4章の自由エネルギー理論では，上記の(a)は同様で，(b)は形状が時間で変化するから単純なべき乗で表せない．(c)(d)に対しては粒界エネルギーが焼結に強く影響し，難焼結性は粒界エネルギーが大きいからとする．従来論では，粉末を微粉化すれば必ず焼結し，緻密化に熱力学的障壁はないとした．かつて，セラミックス粉末を微粉にすれば助剤なしでも焼結すると考えて，CVD等で超微粉の合成をすることが試みられた．しかし，これは成功しなかった．自由エネルギー理論では，焼結には熱力学的障壁があり，難焼結性は焼結助剤で粒界エネルギーを低めて解決すると結論する．SiCやSi₃N₄のような共有結合性の固体粉末はその典型である．

粒成長に関しては本稿では詳しく述べないが，従来理論では粒子の接触二面角と粒子の曲率(配位数)が支配因子である．自由エネルギー理論では，粒成長と焼結は裏腹の現象で，粒界エネルギーが大きいと粒成長が優先する．

近年の先進的な粉末冶金やセラミックス工業の技術の特徴は原料と組織が微細化し，高純度化したことである．表面エネルギーは大きくなり，粒子は結晶の自形を表し，液相やネックの存在を前提にすることは難しくなった．粒界エネルギーを無視しては現象を理解することはもはやできない．新しいアプローチが必要と考える．

6. 焼結の実際，SiCを例として

高温構造用セラミックスとして重要なSiC焼結体を例に実際と理論を対比してみたい．図10はサブミクロンのSiC粉末に焼結助剤AlB₂とCを添加して焼結した例である．焼結体の密度は添加量に強く依存し，添加剤が不足すると焼結

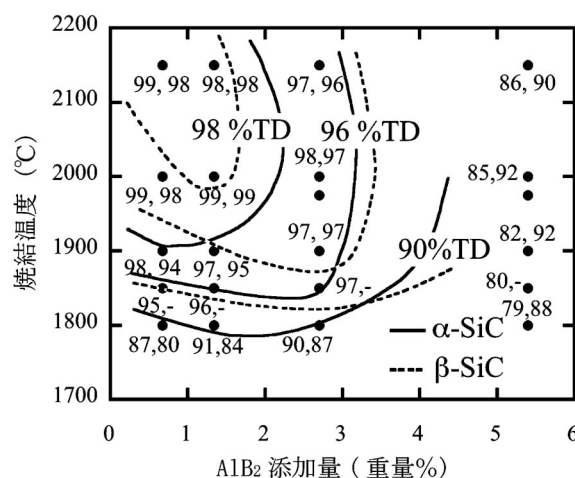


図10 SiC粉末の焼結温度-助剤添加量-密度の関係．図中の数字は焼結体の相対密度．原料は α (6H)と β (3C)-SiC粉末で，助剤AlB₂を添加した．他にCが2重量%含まれている．

しない。組織変化は図1と同様である。添加剤は α を低めている。実際の α はどのくらいであろうか？実測値はないが昇華エネルギーからの推定値や分子軌道法などによる計算値があるので、図11にまとめた。粒界エネルギーは対応粒界(CSL-GB)のものである。値はばらついているが表面と粒界エネルギーの差は大きくはない。

図12はSiCの高純度バイクリスタルと焼結体の粒界構造である。前者では第二期を介さず直接接合した粒界が観察される。高純度SiCのランダム粒界では表面エネルギーが緩和できないこととランダム粒界では α が大きい(≈ 1)ことを意味する。一方、BとCを添加した後者の粒界では無定形

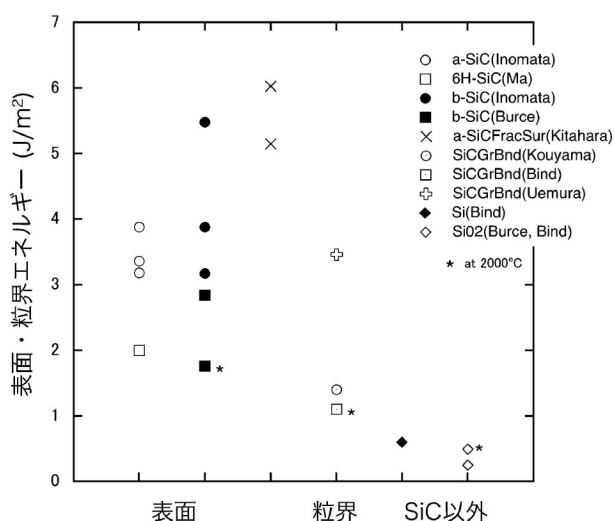


図11 SiCの表面エネルギー(左3列)と粒界エネルギー(右3列)。

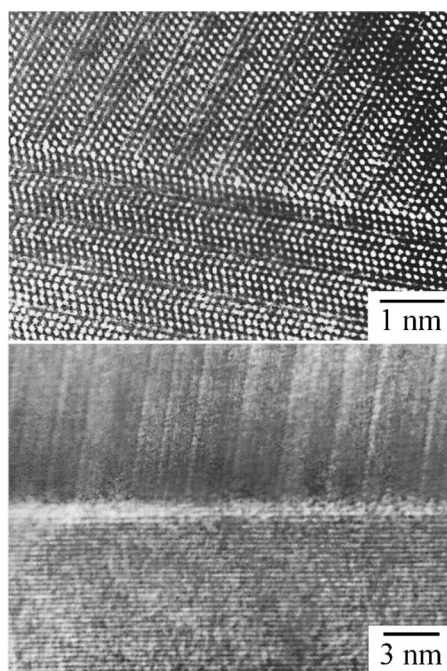


図12 高純度SiC結晶の粒界(上)と0.3重量% Bと2重量% Cを添加したSiC焼結体の粒界(下)。

の第二相が観察される。BとCが析出して粒界エネルギーを緩和し、 α を小さくしている。焼結助剤が緻密化に必須である理由である。

拡散定数に関しては、SiCの拡散係数 D_0 は極めて小さい。しかし、活性化項は大きいので高温にすれば拡散は活性化し、拡散が緻密化の障壁とはならない。粒径は小さい方がよく、サブミクロン粉末が好ましいことはいうまでもない。

7. 考 察

固体粒子の焼結と粒成長は表面・粒界エネルギーが関与する現象で、系の過剰自由エネルギーが駆動力であると仮定し、物質移動速度に遡って新しい速度式(19)を組み立てた。速度式(3)(4)は拡散の原子論に基盤を持ち、Fickの第一法則と等価である。この式によって焼結に粒界エネルギーを合理的に組み入れられ、また粒成長速度が表面エネルギーの一義的関数として得られた。

従来理論では粒子間のネックの曲率と表面張力が作る空孔濃度(化学ポテンシャル)勾配から議論が始まる。新しいアプローチはエネルギーが駆動力となる点が異なる。固体は構造を持ち、表面と粒界は構造の端面で内部と性質や化学ポテンシャルに連続性はないと考えるのが正しい。さらにいうと、固体では表面は液体のように自由に拡大できないから、表面張力と表面エネルギーは次元が同じでも一致しない。焼結や粒成長のモデルで、粒界の二面角を張力の釣り合いのYoung-Dupré式にあてはめて粒子の曲率や配位数を規定することをやる(28)。しかし、Young-Dupré式は平衡でしか成立しない。焼結は非平衡であり、また個体の表面や界面に張力が働くことは疑問である。エネルギーで現象を捉えるほうが誤りはない。この理論で物質移動の駆動力を表面・界面エネルギーにとった所以である。

8. 結 語

金属やセラミックス材料、例えば透明アルミナやサーメット材料の開発に従来の焼結と粒成長理論が大いに貢献し、組織の制御技術の指針となってきた。前述したように、材料がナノ化し、高純度化した現在では従来理論が現実とあわなくなった。固体表面や粒界が関与する物質移動は新しいアプローチから再考しなくてはならないし、解析すべき課題は多い。

著者は本稿の他に自由エネルギー理論をベースにいくつかの拡散現象を解析した。例えば、多粒子集合体に起こる異常粒成長の支配因子(15)、扁平な固体粒子の球状化(17)、平面に付着する微小粒子の消滅(29)、相転移に加速された粒成長(30)などである。もしもご興味をもたれて参照いただければ幸いです。

文 献

(1) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann: Introduction

