

(743)

金属微粒子の融点

名大(工)坂 公恭、西川 宣孝、井村 徹

目的: 金属微粒子はバルクの金属と異なる多くの特性を示すが、中でも、融点が粒径(r)の減少とともに、著しく低下することが知られている。しかし、最近、著者らはAl中に埋め込んだIn微粒子の融点が r の減少とともに、上昇することを見出した。ここでは、その結果を従来の自由表面を有する微粒子の結果と比較検討し、若干の熱力学的考察を試みる。

方法: 液体急冷法で作成した Al-4.5at.%In 合金から電解研磨により電顕試料とし、電顕内加熱・冷却実験により、Al中に埋め込まれたIn粒子の融点および凝固点を r の関数として測定した。

結果: Fig. 1 は融点および凝固点を r の関数として示したもので、融点は r の減少とともに単調に増加するが、凝固点は $r = 13\text{nm}$ 付近で極小を示している。◆■▲▼は自由表面を有する微粒子の融点に関する従来の結果を示したもので、本研究の結果とは明らかに逆の傾向を示している。

Gouchman-Jesser によれば自由表面を有する微粒子の融点 T_{∞} は

$$T_{\infty}/T_0 = 1 - 3(\sigma_s/\rho_s - \sigma_l/\rho_l) / (rl_0)$$

で与えられる。ここで l_0 は融解の潜熱、 σ_s, σ_l は固体、液体Inの表面エネルギー、 ρ_s, ρ_l は密度である。Al中に埋め込まれたInの場合には σ_s, σ_l の代りにAlマトリックスとの界面エネルギー $\sigma_{s\text{-}m}, \sigma_{l\text{-}m}$ を用いる必要があり、さらに融解に伴う歪エネルギー ΔE を考慮して、 $T_{\infty}/T_0 = 1 - 3(\sigma_{s\text{-}m}/\rho_s - \sigma_{l\text{-}m}/\rho_l) / (rl_0) - \Delta E$ となる。ここで $r \rightarrow \infty$ に外挿することにより、Fig. 1 より $\Delta E = 0$ となるため、結局、

$$T_{\infty}/T_0 = 1 - 3(\sigma_{s\text{-}m}/\rho_s - \sigma_{l\text{-}m}/\rho_l) / (rl_0)$$

となる。

固体InとマトリックスのAlとの間にはエピタキシーが存在するため、 $\sigma_{s\text{-}m} < \sigma_{l\text{-}m}$ なる関係が期待される。したがって、 T_{∞} は r の減少とともに増加することになる。以上の考察は表面が薄い皮膜で覆われている粒子についても適用できる。事実、Fig. 1 中★は不活性ガス中での蒸発によって作成した粒子の融点を示すもので、この場合、表面は薄い酸化皮膜で覆われており、その融点はAl中に埋め込まれたInの値に近い。

さて、 $\sigma_{s\text{-}m}, \sigma_{l\text{-}m}, \sigma_{s\text{-}l}$ (Inの固液界面エネルギー)の間には $\sigma_{l\text{-}m} - \sigma_{s\text{-}m} = \sigma_{s\text{-}l} \cos \theta$ なる関係が存在する。ここで θ は接触角。 ρ_s, ρ_l に大きな差は無いからその平均値を ρ で表わすと、 $T_{\infty}/T_0 = 1 - 3\sigma_{s\text{-}l} \cos \theta / (\rho rl_0)$ となり、Fig. 1 より $\theta \approx 84^\circ$ となり、凝固に際しては不均質核形成が起きることになる。その場合の核形成速度は $I \propto A r^2 \exp[-(\Delta G^s_c + \Delta G_A)/kT]$ で表わされることになり(ここで $\Delta G^s_c = 4\pi r^2 \times (\Omega_s)^2 (2 - \cos \theta + \cos^3 \theta)$, ΔG_A はIn原子を1ヶ固液界面を横切って移動させるための活性化エネルギー) I は r の減少に伴い低下するため、過冷度が増すことになる。しかし、 r が非常に小さくなると、界面の曲率を考慮に入れなければならない(Fig. 2)。即ち、界面の曲率が大きくなるにつれて、 ΔG^s_c が減少するため I は増大する結果、過冷度は減少する。

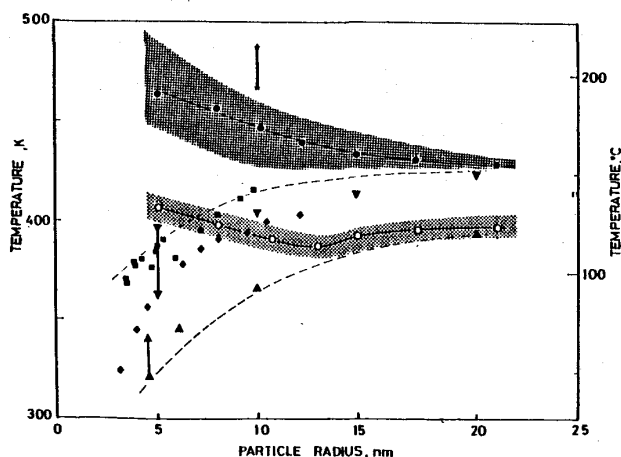


Fig. 1 Melting (●) and freezing (○) points of In particles embedded in an Al matrix. ◆, ■, ▲ and ▼ show the melting point of In particles with free surfaces.

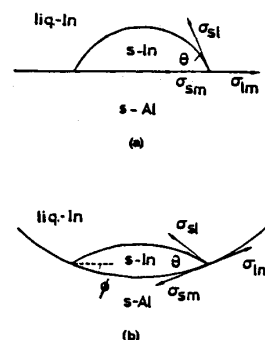


Fig. 2 Effect of curvature of Al/In interface on the heterogeneous nucleation of solid In on cooling.