

## 銀[100]小角ネジリ粒界のメスバウアー解析

Mössbauer Analysis of [100] SmallAngle Twist Boundaries in Silver

市野瀬 英喜\*・石田 洋一\*

Hideki ICHINOSE and Yoichi ISHIDA

## 1. 諸 言

結晶粒界構造のその諸性質に及ぼす影響については最近、精力的な研究がなされかなりの実態が明らかにされてきた<sup>1)</sup>。粒界構造自体に関しても著者らが最近行った電顕多波格子像による粒界原子配列の直接観察など実験的あるいは理論的計算による解析に見るべき発展がなされ今や原子配列まで考慮して“粒界設計”を行う段階が近づいたということができそうである<sup>2)</sup>。ここで問題となるのは粒界構造が粒界を記述する上で基礎となるものではあっても、粒界の力学的あるいは熱的諸性質を記述するパラメータとしては最適とはいえないことである。電子状態、格子振動など、より直接的に粒界の性質に關与する定数の測定も望まれる。メスバウアー効果はこれらの情報を与える実験的手段として注目される。実際、小沢らは鉄・アルミニウムなどの諸金属、合金の粒界に<sup>119m</sup>Snをドーピングして粒界における格子振動状態の変化を測定するのに成功した。ただし小沢らの用いた試料は単位体積当たりの粒界面積を大きくするという実験上の制約のため粒径数ミクロンという微細粒合金を調べており、このためさまざまな種類の粒界が測定に含まれることがさげられず、粒界構造の影響をみることができなかつた。そこで蒸着法により、粒界に<sup>119m</sup>Snを単原子層程度有する双結晶を作成して測定してみたのがこの報告である。小角粒界は傾角15°位までは格子転位の網目として解釈できる幾何学的構造をしているから、転位芯を除けば、単に歪みの大きなマトリックスの状態にあると考えられている。このような歪みの大きな格子領域が、電子状態、格子振動状態などの点でどれだけ母相と異なっているかをまず調べてみようというのがこの実験の主旨である。

## 2. 実 験

(100)面を鏡面仕上げした厚さ2mm、面積20mm×20mmの岩塩単結晶をFig.1のような超高真空蒸着装置にセットし、真空度が $4 \times 10^{-8}$ Pa、温度が520Kにな

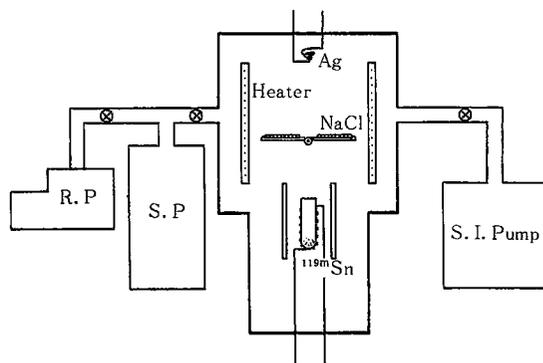


Fig. 1

ったところで図上方より銀をできるだけゆっくり蒸着した。銀は岩塩の(100)面とのエピタキシーが非常に良い事で知られており、この方法で銀単結晶膜が得られる。イオンポンプによる排気をさらに続けて真空度が $1.3 \times 10^{-7}$ Paになったところで新鮮な表面を得るために再度銀を蒸着した。蒸着終了と同時に基板を反転し下方より<sup>119m</sup>Snを1原子層に相当する量(0.2μCi)蒸着後ただちに重ね合わせ、570Kで約1時間加熱した。装置が完全に冷えてから試料を取り出し、岩塩の基板を水で溶かし去って十分水洗いした後アルミ箔上にすくい上げ乾燥した。

でき上がった試料はFig.2に模式的に示すように1原子層程度の<sup>119m</sup>Snを含み、特定のネジリ粒界を有する銀双結晶膜である。この試料膜を試料室がFig.3のような構造をもち温度を液体窒素温度から室温までコントロールできるクライオスタットに装着してメスバウアー測定を行った。

メスバウアー測定の際、本実験のようにメスバウアー核の量が非常に少ない(0.2μCi)と通常のシンチレーションカウンターや比例計数管を使用したのではバックグラウンドにじゃまされて良いスペクトルが得られない(Fig.4(a))これでは事実上測定不可能である。我々は175eVの分解能を有する高純度ゲルマニウム検出器

\*東京大学生産技術研究所 第4部

研究速報

Ag bicrystal with  $\theta=10^\circ$  small angle grain boundary in which  $^{119m}\text{Sn}$  atoms are sandwiched

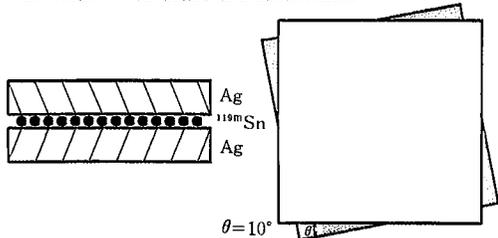


Fig. 2

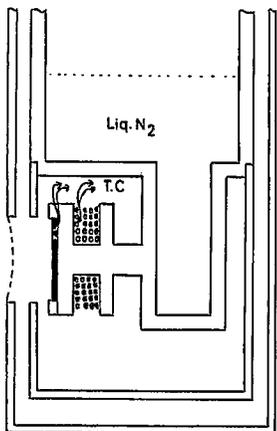


Fig. 3

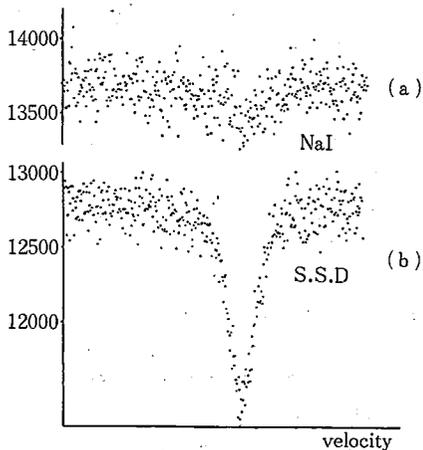


Fig. 4

を使用することによってこの問題を克服した。(Fig.4(b))

3. 結果と考察

最初の測定は多結晶試料について行われた。銀の場合蒸着条件を変えることによって、単結晶膜と多結晶膜とを作り分けることができる。得られたスペクトルをFig

MÖSSBAUER SPECTRUM OF  $^{119m}\text{Sn}$  IN THE GRAIN BOUNDARY OF SILVER POLY-CRYSTALLINE SPECIMEN

$T=300\text{K}$ ,  $P_1=-0.10\text{mm/sec}$ ,  $P_2=2.29\text{mm/sec}$ ,  $\Gamma=1.33\text{mm/sec}$

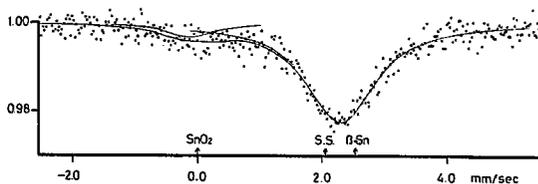


Fig. 5

MÖSSBAUER SPECTRUM OF  $^{119m}\text{Sn}$  IN THE  $\theta=10^\circ$  SMALL ANGLE GRAIN BOUNDARY OF SILVER

$T=300\text{K}$ ,  $P_1=-0.23\text{mm/sec}$ ,  $P_2=2.04\text{mm/sec}$ ,  $\Gamma=0.92\text{mm/sec}$

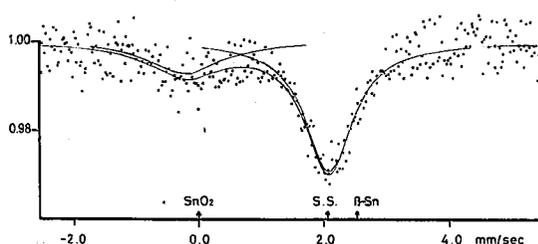


Fig. 6

5に示す。スペクトルは0.0 mm/sec 付近に位置する小さなピークと、2.12 mm/sec に位置する大きなピークより成り、前者は酸化スズによるものであることがすでに判明している。後者はピーク位置が固溶スズの位置と  $\beta$ -Sn の位置との中間にあることと、半値幅が自然幅よりも大幅に増大している(45%)点において小沢らが、Al や Fe の多結晶で見つけた特徴と一致しており蒸着接合法によって作られた結晶の粒界が一般の材料のそれと変わらないことを示している。また固溶体位置にも、 $\beta$ -Sn の位置にもピークが現われていないことは  $^{119m}\text{Sn}$  のほとんどが粒界にいて情報を提供していることを物語っている。

このように多結晶材料によって実験法の信頼性を確認したので、本来の目的である特定粒界を有する双結晶の測定に移った。Fig. 6は  $10^\circ$  のネジリ角をもつ小角粒界の室温におけるメスバウアースペクトルである。小さな酸化スズのピークと大きな粒界ピークとが現われている。粒界ピークの位置は2.04 mm/sec である。固溶スズの位置が2.06 mm/sec であり、両者は誤差の範囲内で一致している。メスバウアーピークの位置は核位置におけるS電子密度を反映するものであるが、このS電子密度は原子を囲む環境の電子状態によって影響を受ける。したがってピーク位置はメスバウアー原子の電子論的環

境の反映と考えると良い。つまり10°の小角粒界における電子状態は結晶中のそれに比べてほとんど変わらないことをこの結果は示している。一方半値幅は0.92 mm/secと多結晶粒界に比べて30%小さくなっており、10°の小角粒界の原子配列の状態分布は多結晶に比べるとかなり整理されたものであることを物語っている。ところで無反跳分率は次のように表わすことができる。

$$f = \exp \left\{ - \left( \frac{6E_r}{k_B \theta_D} \right) \left[ \frac{1}{4} + \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x}{e^x - 1} dx \right] \right\} \quad (1)$$

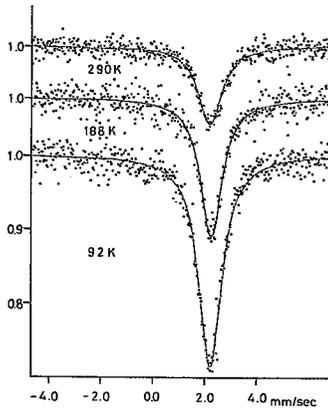


Fig. 7 (a)

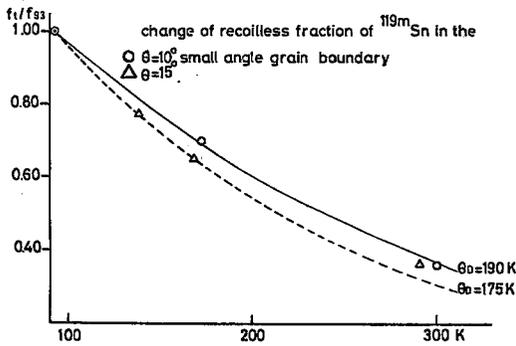


Fig. 7 (b)

表 1

	Poly	15°	10°	S. S Bryukhanov et al.
$4S$ mm/sec	2.29	2.13	2.04	2.06
$\Gamma$ mm/sec	1.33	1.04	0.92	
$\theta_D$		175 K	190 K	210 K

ここに $\theta_D$ はデバイ温度、Tは測定温度である。これより温度を変えて無反跳分率を測定することによってメスバウアー原子の感じるデバイ温度(有効デバイ温度)を知ることができる。10°の小角粒界に関して測定を行った結果がFig. 7(a), Fig. 7(b)である。 $\theta_D = 190$  Kという値は固温したSnの $\theta_D = 210$  Kに比べると20 K低い。これは、10°の小角粒界では周囲との結合が結晶中にくらべてだいぶゆるやかになっていることを示しており、粒界における格子緩和の現れである。

ネジリ角をさらに大きくし小角粒界のほぼ上限である15°のものを含めて今回得られたスペクトルのパラメータをまとめたのが表1である。15°粒界ではピーク位置は2.13 mm/secと高速側に移動し10°の粒界とは異なり粒界の電子状態がもはや結晶中とはかなり異なったものになったことを示している。半値幅は多結晶の1.33 mm/secよりは小さいが、10°粒界の0.92 mm/secよりは大きく1.04 mm/secである。粒界における原子配列が10°のものよりはかなり広い分布になっていることを示すものである。また有効デバイ温度は $\theta_D = 175$  Kに減少しておりネジリ角が大きくなると粒界における原子相互の結合がさらにゆるやかになることがわかる。

ところで小角粒界は転位列(転位網)によって構成されることが知られている。(表紙写真参照)転位は電顕格子像で観察すると<sup>2)</sup>原子配列の乱れは大きい半径がただか数原子程度でしかない芯の部分とその周囲の体積的には大部分を占め、原子配列が結晶中とほとんど変わらない歪場の部分とに大別される。10°の粒界でピーク位置が固溶のものとはほぼ一致しているのはこのことを物語ると考えてよい。それではデバイ温度が結晶中にくらべて低いのは何故であろうか。それにはふたつの要因が考えられる。ひとつは本実験の測定温度領域では芯の部分の格子振動の低いモードが有効デバイ温度により強く効いていること<sup>8)</sup>、そして今ひとつコロイドモデルで見出されたように歪場の部分では、原子配列は結晶中とほとんど変わらないのに結晶中にくらべて低いモードの振動が見られているらしいことである。また銀にとっては不純物である<sup>199m</sup>Snが原子配列そのものに影響することも考えられる。

以上のように今回の実験によって再結晶材料では大きな割合を占める小角粒界の電子論的・格子力学的性質が明らかになったので現在は比較的エネルギーが低く、粒界理論の上でも重要であり、また未知の問題を含んでいる対応粒界に関する測定を行っている。

この研究は昭和53年度選定研究費および54年度文部省科学研究費(一般B)の一部によって行われた。

(昭和54年9月27日受理)

研究速報

参考文献

- 1) たとえば, Proceedings, International Colloquium on Grain Boundaries in Metals. J. de Physique **36** C-4 (1975)
- 2) 市野瀨英喜, 石田洋一, 森実: 日本金属学会誌 **43** (1979) 1056
- 3) R. C. Pond and D. A. Smith Acta. Met. **27** (1979) 235
- 4) 渡辺忠雄 (私信)
- 5) Y. Ishida and T. Ozawa Scripta. Met., **9** (1975) 1103 (1975) 1103
- 6) T. Ozawa and Y. Ishida Scripta. Met., **11** (1977) 835
- 7) V. A. Bryukhanov, N. N. Delyagin and V. S. Shpinel. Soviet Phys. JETP **20** (1965) 55
- 8) K. Mahesh Phys. Stat. Sol. (b) **61** (1974) 695
- 9) Y. Ishida, S. Okamoto and S. Hachisu: Acta Metall **26** (1978) 651

次号予告(2月号)

退官記念講演

機器分析の進歩と今後の展望.....武藤義一

研究解説

金属結晶粒界構造の透過電子顕微鏡解析.....石田洋一

研究速報

半熔融加工に関する実験的研究(第5報)  
—クラッド材の押し出し加工に関する検討・1— ..... {木内学  
杉山澄男

分散処理システム記述用言語..... {浜田 喬  
佐藤 文一

ガラスウールボードで内貼りした無響室..... {大野 進一  
鈴木 常夫

Cyclic Undrained Strength of Sand by Simple Shear Test  
and Triaxial Test II  
(Stress-Strain Condions in Simple Shear Test) ..... {龍岡文夫  
マーシャル L.  
シルバー  
アビチャート  
フクナファン  
アブラミディス  
アナスティス

新たな真直度測定法とその応用に関する研究..... {戸沢 幸一  
佐藤 壽芳  
大駒 掘真敬  
駒崎 正洋

アンカーに繫留された浮体の挙動..... {浦戸 環  
島 敏雄  
高橋 幸伯

多胴船型浮消波堤の開発(第3報)..... {木下 健一  
西條 憲一

A Note on Stochastic Finite Element Method ..... {中桐 滋  
久田 俊明

高炉水砕スラグ・セッコウ系結合材を用いたコンクリートに関する研究(8)  
—空中養生を行った場合の圧縮強度と中性化深さ— ..... {魚本 健人  
小 林 一夫  
星 野 富夫