

## コロイド結晶の粒界構造と粒界拡散機構の観察

Observation of Grain Boundary Structure and the Boundary Diffusion in Colloid Crystals

石田 洋一\*・岡本 淑子\*\*・蓮 精\*\*

Yoichi ISHIDA, Shyukuko OKAMOTO and Sei HACHISU

## 1. 緒 言

直径数千Åで大きさのバラツキが少ないラテックス球や金の多面体粒子は水中に懸濁させると粒子間反撥力のために面心立方晶構造となり虹彩色を呈するようになる。これを光顕で観察すると、格子振動と似た熱振動をみることができる<sup>1)</sup>。金属結晶の模形としては泡模形が知られており筆者の一人も粒界規則構造や粒界転位を考えるにあたり、この模形のお世話になったものである<sup>2)</sup>。泡模形はなんといっても二次元であり、質量がないから液面を強制的に振動させても熱振動とは様子が異なっていて拡散現象までは観察できなかった。コロイド結晶はこの難点を捕うものとして、すなわち原子拡散をともなった粒界の諸現象……粒界偏析、拡散、移動、すべり、内部摩擦などを原子の尺度で検討する動的模形として期待される。ここでは、これら諸現象のうちで粒界拡散をまずとりあげる。粒界拡散の機構としては、粒界にある原子の尺度のすき間がチャンネルとなるモデル<sup>3)</sup>、稠密原子面の粒界での終端部の先端の原子が活性で移動するモデル<sup>4)</sup>などがあるがいずれも推論の域をでておらず、模形で観察して見当をつけることが有用である。粒界拡散とくに比較的低温度におけるそれは、たとえば最近開発のすすんでいる超LSIの劣化の機構とも関連して重要である。

## 2. コロイド結晶の作成法と観察法

金コロイド粒子は塩化金をサリシル酸で還元して作成する<sup>5)</sup>。直径3000~4000Åの多面体粒子ができる。粒径はあまりそろっていないので $10^{-3}$  mol/l KCl液中で沈降させ結晶化させ、異径の粒子を上部未結晶部分に絞りだし、スポイドでとり除く。この過程を5回くりかえすと粒径のバラツキが標準偏差にして数%程度になる。このようにして単分散状態にできたことが、コロイド結晶の研究が最近進展した秘密である。結晶格子間隔は電解質濃度によりかわるが $4 \times 10^{-4}$  mol/lのとき粒子間隔

が6000Å程度の面心立方晶となる。このコロイド結晶を維持しているのは粒子間の電気的斥力(電気2重層の重なりによる反撥力)と上層にあるコロイド粒子の沈降圧で、この二つの平衡が格子定数をきめている。倒立形の光顕で容器の面より100倍の油浸対物レンズで観察する。光顕の特徴として焦点深度が浅いので結晶内部に焦点をあわせて観察することが可能である。16mm映画は16コマ/秒、各コマの露出時間は1/41秒であった。

## 3. 観察結果

コロイド結晶は床面の板ガラスに対し集合組織を生じている。結晶の大部分は最稠密面である{111}をガラス面に平行にしているが{200}や{220}もみられる。粒界としては[111]を回転軸とする傾角粒界が最も多く観察される。規則粒界も観察され、これは泡模形のそれと粒子間隔も出現頻度も非常によく似ている。写真1は対称

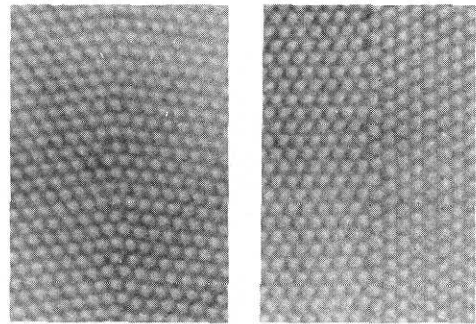


写真1 [111]を回転軸とする対称傾角粒界と稠密面粒界(ラテックス結晶)

傾角粒界と、非対称な稠密面粒界の例である。粒界では粒子配列の対称性が減るため熱振動にも異方性があらわれる。写真2の場合など像の濃淡の分布からこの振巾や異方性を測定できる。中心位置が交互に右、左とずれているのは面白い。粒子配列の変化はそれほどひんぱんではないが露光中における像のボケとなって検出できる。粒子の運動方向はボケからはわからないが16mm映画の各コマを比較して解析できる(写真3)。稠密列方向に数個つらなつた線状のボケが多くみられ、塊状にかたま

\* 東京大学生産技術研究所 第4部

\*\* 東京教育大学光学研究所

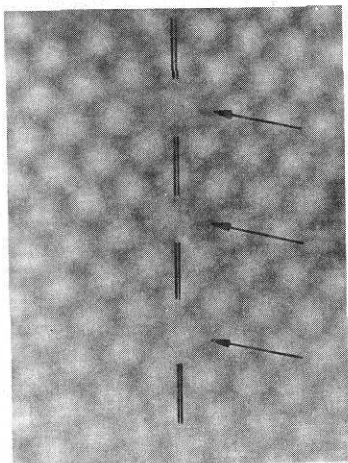


写真2  $\Sigma 7$  対応粒界におけるコロイド粒子の振巾と振動の異方性、露光中の振動が粒子像のボケとしてみえる (ラテックス結晶)

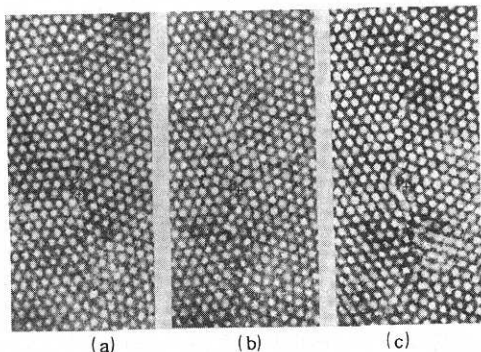


写真3 16mm映画コマ(a)と(b)の重ね合せ図(c)である粒子の移動が像のくいちがいとなって示されている (金コロイド)

て変位することは非常に稀であった。稠密粒子列の集団運動は今まで提唱された粒界拡散モデルのどれにも含まれていない現象である。図1はこれら粒子列運動に参加した粒子数を統計的に調べたもので平均3個の粒子がこの運動にまきこまれており粒子1個だけ運動する例は比較的少ないことがわかる。粒子列運動は決して単に行ったり戻ったりしているわけではない。写真4はこれを示したものであるが、この運動がつり重なるとともに粒子の相互位置が変化してゆく様子が示されている。10個の粒子のうち4, 5, 6番の変位が大きい。XYは結晶の内側より出てきたもの、一方4番は途中で内側へ入ってしまった。これらの挙動から変位 $\delta$ の自乗平均を測定し、この粒界における拡散定数を計算し、 $3.7 \times 10^{-10} \text{cm}^2/\text{sec}$  という値を得た。格子定数と格子振動数のちがいを考慮して金属中の拡散定数に換算すると銀では  $1.3 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{sec}$ 。これは約150℃における銀粒界の拡散定数(外挿

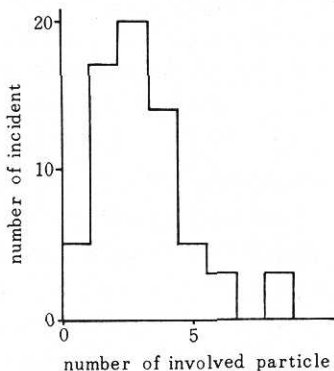


図1 粒子列運動に参加した粒子数の分布

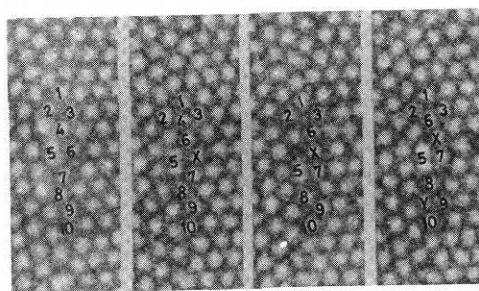


写真4 粒子拡散過程の追跡例  
粒子X, Yは試料内部より、反対に4番目は内部へ移動した(金コロイド)

値)に等しい<sup>6)-10)</sup>。ただし格子振動数 $\nu_0$ は粗密波の速度として水のそれを用い、コロイドの格子定数を6000 Åとして  $3 \times 10^9 \text{sec}^{-1}$  なる値を用いている。

#### 4. 考 察

数個の粒子の粒界にそった列状集団運動で生ずる粒界拡散は次式で記述できる。

$$D = \frac{1}{2} f n \alpha^2 \nu \tag{1}$$

ただし拡散方向としては粒界面に平行かつ観察方向に垂直な成分だけを考慮している。運動する粒子数 $n$ は写真4の粒界では平均3個、 $\alpha$ は変位量の拡散方向成分の平均で粒子間隔の0.5~0.2程度の大きさをもつ、 $f$ は correlation 因子で粒界では幾何学的理由で戻る確率が大きく0.5よりすこし小さいものと考えられる。とすると粒界拡散定数の頻度因子  $\frac{1}{2} f n \alpha^2 \nu_0$  は約  $0.1 a^2 \nu_0$  で、金属結晶ならこの値は  $10^{-3} \text{cm}^2/\text{sec}$  に相当する。実測された粒界自己拡散定数の頻度因子はたとえば銀では  $10^{-1} \sim 10^{-3} \text{cm}^2/\text{sec}$  の範囲に分散している<sup>6)-10)</sup>；ただし測定温度はいずれも400℃以上で、この観察がおこなわれたコロイド粒界の相当温度150℃よりずっとたかいから比較は必ずしも適当でない。

写真4では粒子拡散は観察面に垂直な方向にもおこっている。粒子が試料内部から出てきたのが2回、内部へ入っていったのが1回だから統計量としては充分でないが、その間に観察面に平行な方向に生じた拡散ジャンプ回数が67回であることを考えると、試料表面だということも考慮しても頻度にちがいはあることは明らかであろう。ただし、これが粒界拡散定数の異方性を生じているかという点、 $\alpha$ 値が観察方向とそれに垂直な方向で異なり、これが自乗で拡散定数にかかってくるため簡単でない。実際、アルミニウムの[110]傾角粒界にそった亜鉛の拡散では回転軸方向への粒界拡散がこれに垂直な方向への拡散より数倍大きいという報告<sup>11)</sup>がある。本観察のような[111]傾角粒界では最稠密原子列方向[110]と回転軸とが平行でないから事情は同じではないが、粒界拡散の異方性には(1)式の4個の因子が同程度の力で影響し合っていて複雑なことがうかがわれる。

このような団子列的粒子運動は周囲の粒子にも小規模な配列変化をひきおこしており、1粒子面単位の粒界移動に相当する。またこれらのプロセスを通じて両側の結晶粒は、しだいに相互の位置をかえることが可能で、

けっきょく、粒界にそった拡散、粒界移動、粒界すべりなどは原子的尺度でみれば全て同一の素過程のもたらす諸量として把握することが可能なように思われる。

(1976年12月14日受理)

#### 参考文献

- 1) 蓮精, 高野薫: 日本金属学会会報 15 455 (1976)
- 2) Y. Ishida: J. Materi. Sci. 7 75 (1972)
- 3) H. Gleiter and B. Chalmers.: Progr. in Materials Science, 16 108 (1972)
- 4) M. F. Ashby: Surface Sci, 31 408 (1972)
- 5) 岡本淑子: 東京教育大学学位論文
- 6) R. E. Hoffman and D. Turnbull: J. Appl. Phys, 22 634 (1951)
- 7) L. Slifkin, D. Lazarus and T. Tomizuka: J. Appl. Phys, 23 1032 (1952)
- 8) S. D. Gertsricken and D. D. Tsitsiliano: Fiz. Metall, i Metalloved. 6 89 (1958)
- 9) G. R. Love and P. G. Shewmon: Acta Met. 11 899 (1963)
- 10) A. Sobaszek: Nucleonika, 13 279 (1968)
- 11) I. Herbeval and M. Biscondi: C. R. Acad. Sci. Paris. C 273 1416 (1971)

## 生研ニュース

### ☆ 海外研究機関調査団派遣 ☆

生産技術研究所は大学附置としては唯一のそして最大の総合工学研究所として工学および工業技術の進歩発展に寄与することをつとめてきた。創立以来4半世紀を経て新たな飛躍のときにあたっている。この際海外の有力な研究機関の運営の実状を調査し、当所の充実発展に資するために標記の調査団を派遣した。構成は表1に示す通りで各専門分野とともに事務分野も入っているのが一つの特徴である。

一行は10月17日から11月8日の3週間にわたり表2の各研究機関を歴訪した。幸いにして各機関とも当方の意のあるところをよく理解してくれて周到な準備をもって迎えてくれ、第一線の研究者と研究の管理・運営・支持の責任者との双方から実状をよく聞くことができた。米国の科学研究費の主な供給源であるNSF, NIH, VSGSなどのいわゆるFunding Agenciesの側の話を詳しく聞くことができたのも一つの収穫であった。

各機関とも組織や制度を柔軟に改革しつつ旺盛な意欲をもって研究にはげんでいることに感銘をうけた。大略の報告会は所内に対しては12月8日に、また生産技術奨励会のもとに於て2月1日に行われた。調査団で得られた知見は長期間にわたって生研の将来に反映していくことが期待されている。

表1 調査団名簿

団長 尾上教授(第3部), 幹事 木内助教授(第2部), 田村教授(第1部), 佐藤教授(第2部), 石田助教授(第4部), 高梨助教授(第5部), 滝沢事務部長

表2 訪問先研究機関

- I イギリス
  1. Imperial College of Science and Technology
  2. The University of Sussex
  3. National Physical Laboratory
- II ドイツ
  4. Technical University of Aachen
- III アメリカ
  5. Massachusetts Institute of Technology
    - 5A School of Engineering
    - 5B Lincoln Laboratory
  6. Applied Physics Laboratory, The Johns Hopkins University
  7. National Science Foundation
  8. National Institute of Health
    - 8A Division of Computer Research and Technology
    - 8B National Library of Medicine
  9. University of California, Berkeley
  10. United States Geological Survey
  11. Stanford Research Institute
  12. California Institute of Technology