

氏名(本籍)	八木 信 頼 (兵庫 県)		
学位の種類	博 士 (工 学)		
学位記番号	博 甲 第 4255 号		
学位授与年月日	平成 19 年 3 月 23 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当		
審査研究科	数理物質科学研究科		
学位論文題目	面心立方金属ナノ結晶の変形機構と結晶粒界層の研究		

主 査	筑波大学教授	工学博士	水 林 博
副 査	筑波大学教授	理学博士	大 嶋 健 一
副 査	筑波大学教授	工学博士	喜 多 英 治
副 査	筑波大学教授	Ph. D.	宝 野 和 博
副 査	筑波大学助教授	工学博士	谷 本 久 典

## 論 文 の 内 容 の 要 旨

多結晶金属材料の結晶微細化に伴う機械的強度の変化において、ある平均結晶粒径  $d_c$  以下で観測される機械的強度の軟化の原因機構の解明を目的として、金属ナノ結晶のクリープ変形に着目してその原因機構の追求を行った。金ナノ結晶 ( $n$ -Au) の室温でのクリープ変形挙動は、従来の多結晶体で予期される拡散クリープ変形では説明できず、このクリープ変形挙動が、FCC 金属ナノ結晶 (FCC  $n$ -metal) に共通の現象であるか否かを追求する目的で、銅ナノ結晶 ( $n$ -Cu) のクリープ変形挙動を調べた。一方、 $n$ -Au の弾性応答の温度変化は、200K 以下では従来の多結晶金 ( $poly$ -Au) と同じであるが、200K 以上では  $poly$ -Au と異なり、粒界層に起因する大きな擬弾性歪が観測される。この現象が FCC 金属ナノ結晶に共通の現象であるか否かを追求するために、 $n$ -Cu の弾性応答の温度変化を調べた。次に金属ナノ結晶のクリープ変形挙動を更に調べるために、 $n$ -Au の室温でのクリープ変形挙動を調べた。また、弾性応答の温度変化から、200K 以下の粒界状態は、200K 以上と異なると推測でき、液体窒素温度 (77K) でのクリープ変形も調べた。更に、 $n$ -Au の弾性応答の温度変化で観測される閾値温度 200K の原因を熱分析によって追求した。

$n$ -Au,  $n$ -Cu の作成には、ガスデポジション法を用いた。作成された  $n$ -Au の試料密度は  $poly$ -Au と同じ密度であり、 $n$ -Cu の試料密度は  $poly$ -Cu とほぼ同じ密度であった。 $n$ -Cu の試料密度の  $poly$ -Cu に対する相対密度が、 $n$ -Au のものに比べて低い原因は、試料作成時に Cu 超微粒子は Au 超微粒子に比べて再配列し難く、ポアが残留していると推測される。しかし、この  $n$ -Cu 試料はこれまで報告されている  $n$ -Cu 試料の中で密度が最も高い試料である。

$n$ -Cu の室温でのクリープ速度の応力依存性は、 $n$ -Au のものと定性的には同じであり、 $n$ -Au で観測されたクリープ挙動は FCC  $n$ -metal で共通の現象であることが明らかとなった。一方、 $n$ -Cu の弾性応答の温度変化は、 $n$ -Au と定性的には同じであり、 $n$ -Au で観測された弾性応答は FCC  $n$ -metal で共通の現象であることが明らかとなった。

次に、 $n$ -Au の室温でのクリープ挙動を更に調べた。その結果、 $n$ -Au の室温でのクリープ変形挙動で観測される、不均一粒界すべり変形から均一的粒界すべり変形への遷移は可逆的に生じ、クリープ速度は応力

で一義的に決まることが分かった。このことから、FCC *n*-metal の結晶粒界層は 200K 以上では、基底粒界状態と容易変形粒界状態を取りうるといえる。この基底の粒界状態は、固体的であるが大きな擬弾性歪を発現し、擬弾性歪が十分に緩和した基底粒界状態は熱的安定性が高い。また、基底の粒界状態から容易変形粒界状態への遷移、及びその逆遷移は応力により駆動され、クリープ変形後に除荷すると容易変形粒界状態は凍結されるが、より低い応力を印加するとその一部は基底の粒界状態へと戻る。一方、FCC *n*-metal のクリープ変形の素過程は結晶粒を単位とした移動、流動であり、結晶粒の回転を伴うことが明らかとなった。

次に、液体窒素温度での *n*-Au のクリープ変形挙動を調べた。その結果、液体窒素温度でのクリープ変形挙動は室温のものとは全く異なっており、その変形機構は転位の移動あるいは双晶変形であると推測できる。このことは、従来金属で発現する変形機構と、その温度、速度、応力の領域が類似している。すなわち、FCC 金属ナノ結晶の結晶粒界層は、 $\sim 200\text{K}$  以下では従来の多結晶金のそれと類似した性質を示すと考えられる。

これらのことと、弾性応答の観測結果を踏まえると、 $\sim 200\text{K}$  以下では粒界状態は従来の多結晶金属の粒界状態、 $\sim 200\text{K}$  以上では金属ナノ結晶に特有の粒界状態（基底粒界状態と容易変形状態）を取る。このような変化を示すことから、 $\sim 200\text{K}$  を境に金属ナノ結晶の粒界層における熱力学的物性値が変化していると推測でき、作成直後の *n*-Au に対して DSC 測定を行った。その結果、約 200K で従来の多結晶金では観測されない吸熱を観測した。この吸熱は焼鈍により減少したことから、ナノ結晶に特有の現象であり、結晶粒界層に起因するものであると推測できる。DSC 曲線の様相は、金属ガラスのアモルファス相から過冷却液体相への転移で見られる変化と似ている。以上のことから、*n*-Au で観測された吸熱は二次的な相転移であり、粒界層の構造緩和の可能性がある。本研究では、高密度金属ナノ結晶のクリープ変形を調べ、その粒界状態の把握を行った。その結果、金属ナノ結晶の粒界状態は従来の多結晶金属にはない特有の粒界状態への遷移をすることが分かった。このような状態遷移により、金属ナノ結晶では従来金属にはない特有の力学特性を発現すると推測できる。この遷移を決定する原因は不明だが、上記のような粒界状態の遷移が金属ナノ結晶の結晶粒界でのみ観測されることは興味深い。

## 審査の結果の要旨

金属系材料の強度を上げる方策に結晶粒径を小さくする方法があり、結晶粒径でミクロン域までは転位論の予測に従い強度は上昇するが、サブミクロンから nm 域へと結晶粒径を小さくすると強度は逆に低下する。後者は微細結晶粒材料で発現し得る拡散クリープに起因すると推測されていた。一方、金ナノ結晶ではクリープ変形速度の応力依存性は低応力域から高応力域にかけて  $10^8$  倍も増大し、それが、不均一粒界すべりから均一粒界すべりへの遷移によることが近年見いだされた。本研究では、不均一粒界すべりから均一粒界すべりへ遷移するクリープ変形挙動は、面心立方金属ナノ結晶で共通した現象であるか否かを調べると共に、粒界すべり機構の解明を目的として、金ナノ結晶および銅ナノ結晶について実験を行い以下の結果を得ている。

1. 金ナノ結晶および銅ナノ結晶についてガスデポジション法により、高品質の試料作成に成功した。
2. 金ナノ結晶に特有なクリープ変形速度の応力依存性は、銅ナノ結晶においても観測され、文献で報告されている他のナノ結晶の実験結果と共に、不均一粒界すべりから均一粒界すべりへの遷移として統一的に整理できる。
3. 不均一粒界すべりから均一粒界すべりへ遷移するクリープ変形挙動は試料の変形の前後で再現する。  
このことは、結晶粒界層の状態には基底状態と容易変形状態が存在し、応力の関数として可逆的に実現する。
4. 200K 以上では、金ナノ結晶の変形中は、結晶粒径が 50nm の結晶粒を単位として動き、粒界すべりを

起こす。また、拡散クリープが発現しないのは、結晶粒界層における擬弾性が結晶粒における内部応力分布を均一化するためである。

5. 200 K 以下では結晶粒界層状態はバルク多結晶の結晶粒界層に転移し、そこでの変形は転位機構になる。本研究は、金属ナノ結晶の変形機構を世界で初めて明らかにしたものであり、顕著な成果を挙げている。よって、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。