

氏名	席 特日格楽
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	博 甲 第 8488 号
学位授与年月日	平成 30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	

Characteristic low-temperature behaviors and grain boundary state of FCC nanocrystalline metals
(FCC ナノ結晶の低温特異物性と粒界状態)

主査	筑波大学教授	工学博士	金 熙榮
副査	筑波大学准教授	工学博士	古谷野 有
副査	筑波大学准教授	工学博士	谷本 久典
副査	茨城工業高等専門学校 校長	工学博士	喜多 英治

論 文 の 要 旨

本論文では、粒径が約 30 ナノメートルの金及び銀超微細多結晶材(ナノ結晶材)試料の力学的、電気的、熱的特性の温度変化の測定から、200K 以下で観測される特異物性が粒界層の状態変化であることを主張している。また、物性に差異が見られる試料間では高エネルギー状態で熱的不安定な結晶粒界の幾何学的な分布に相違があるためであり、試料の作製条件によりその幾何学分布が決定されている。これらより、通常が多結晶材料とは異なり、ナノ結晶材における結晶粒界では室温以下の低温でアモルファス材料のガラス転移のような相転移異の状態変化が生じていることを実験的に立証している。

通常の固体物質では数ミクロン以上の大きさの結晶が寄り集まった多結晶状態となっている。結晶間の境界(結晶粒界)では隣接する結晶で結晶方位や相対位置が異なるため、厚さが数原子層程度で乱雑な原子構造になっていると考えられている。しかしながら、長距離周期性が存在しないために X 線回折測定などの有力な構造解析法が利用できない、また物質内での相対量がわずかであることから、その原子レベルでの原子構造や本質的な特性の理解は未だ十分ではない。最近の電子顕微鏡観察や計算機シミュレーションからは、通常が多結晶材料の結晶粒界には局所構造やその周期的配列が存在するとの報告がある一方で、温度による可逆的な構造変化や非晶質状態に類似の原子運動も報告されている。本論文の著者は、これまで金ナノ結晶材で報告されている約 200K 以上での内部摩擦の急増が粒界層の弾性-粘弾性状態変化を示すものと考え、結晶粒界は基本的に乱雑構造でアモルファス固体と類似しているとの立場から、ナノ結晶材での結晶粒界は 200K 以下でガラス転移的な状態変化を起こしているとの仮説を立てた。これに基づき、ガス中蒸発法で作製した超微粒子をガスジェット流により基板上へ直接堆

積固化させるガスデポジション法を用いて高品位ナノ結晶材を作製し、系統性を調べるために金に加え銀のナノ結晶の力学的、電氣的、熱的性質を調べている。

力学的性質の測定では、金及び銀のナノ結晶材試料において約 200K 以上で内部摩擦の急増及び動的弾性率の低下を観測している。この変化は室温以下での昇降温の繰り返しで可逆的に観測されること、さらには 350K 以上の昇温で結晶粒成長が生じた後では変化量が粒成長とともに減少することを観測し、これら変化は結晶粒界での状態変化を反映していると説明している。ここで、アモルファス合金ではガラス転移で固体から過冷却液体状態となり、その内部摩擦の急増及び動的弾性率の急減が報告されている。また、相転移による状態変化では比熱の変化や潜熱の吸放出が期待されることから、著者が行った示差走査熱量分析では、金ナノ結晶材では約 170K 以上で、銀ナノ結晶材では約 150K 以上で温度変化に対して可逆的に観測される比熱の増大を観測している。アモルファス合金のガラス転移でも可逆的な比熱の増大がガラス転移で報告されている。さらに、アモルファス合金のガラス転移では電気抵抗の減少が可逆的に観測されることを踏まえ、金及び銀ナノ結晶材の電気抵抗温度変化を測定したところ、約 130K 及び約 100K 以上で電気抵抗が可逆的にわずかに減少する現象を観測している。これら力学的、熱的、電氣的性質の特異な温度変化はこれまで通常が多結晶材やナノ結晶材でも報告されていない。本研究での高品質試料を用いた精密な測定から初めて実験的に明らかになった現象であり、アモルファス材料のガラス転移での特性変化との類似性から、特に乱雑構造で高エネルギー状態の熱的不安定なナノ結晶材の結晶粒界ではガラス転移のような変化が低温で起きていると主張している。なお、これらの特異変化が生じ始める温度は銀のほうが金よりも低温になっており、それは銀の粒界拡散エネルギーが金よりも低く、粒界での原子移動がより生じやすいためと説明している。

ガスデポジション法では超微粒子を堆積固化させることでナノ結晶材を作製しているが、その超微粒子の堆積速度がある値を超えるとマクロな物性に僅差が生じてくることも報告している。堆積速度が大きな試料では熱的に不安定なナノ構造になっているにもかかわらず、その電気抵抗率は体積速度が小さな試料よりも小さくなっていることを見出し、その組織観察と物性評価から特に高エネルギーで不安定な粒界の分布が異なっていること、さらにそれには超微粒子が堆積固化する際の粒界・界面緩和過程が関与していると主張している。

これらの結果から、ナノ結晶材の結晶粒界は特異な状態となっており、室温以下の低温でガラス転移的な状態変化を起こすことを実験的に初めて明らかにするとともに、その原因として通常が多結晶材に比べて高エネルギー状態となっていること、また結晶粒界の状態変化を反映した特有なマクロ物性がナノ結晶材で発現すると主張している。

審 査 の 要 旨

〔批評〕

本論文は、これまで実験的には確認されていない多結晶材での結晶粒界におけるガラス転移的な状態変化及びアモルファス材料的な挙動を、独自の手法で作製した高品質金及び銀ナノ結晶に対する種々の実験結果から立証しようとするものである。審査委員会において、作製した試料のナノ組織状態に関する評価結果及びその妥当性を検証するとともに、特異な低温物性変化が結晶粒界の挙動を反映したもの

であるか、さらにはアモルファス合金におけるガラス転移と類似と判断してよいかどうかについて詳しい説明を求めた。アモルファス合金でのガラス転移が室温以上で生じるのに対して、ナノ結晶材の結晶粒界で類似の状態変化が室温以下の低温で生じる原因は現時点で完全に解明できていないが、それにはナノ結晶組織に由来して結晶粒界がより高エネルギーで不安定な状態となっていることが関係しているとの説明を受けた。また、異なるマクロ物性を示す試料が得られる原因として、ナノ結晶組織が形成される際に超微粒子の堆積速度によって界面・粒界緩和の進展が変化し、高エネルギー不安定状態の結晶粒界が幾何学的に異なった分布となるためとの説明を受けた。これに関しても、電子顕微鏡観察結果や X 線回折測定結果との整合性などについて質疑し、主張の妥当性を確認した。

これら質疑応答を通じて、著者が主張するナノ結晶材における高エネルギー状態の結晶粒界でのガラス転移の状態変化及び作製条件により高エネルギー粒界の幾何学的分布に相違が生じることが実験的に立証されていること、さらには学術的に未だ構造や挙動が完全に把握できていない結晶粒界に関して新規で有意義な知見が得られていることを確認した。

〔最終試験結果〕

平成 30 年 2 月 9 日、数理物質科学研究科学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、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。