

# ナノメートル超微細粒化による金属間化合物の変形能の改善

名古屋大学工学部応用物理学科、難処理人工物研究センター

講師 木塚徳志

(平成8年度奨励研究助成AF-96034)

キーワード：超微細粒材料、高分解能電子顕微鏡、粒界すべり

## 1. 研究の目的と背景

材料の結晶粒径をナノメートルレベルにまで微細化した材料、超微細粒材料では、その機械的特性が粗大粒結晶材料に比べて著しく変化する。最も注目すべき変化は、硬度の上昇と超塑性現象による延性化である。このような超微細粒化による効果は、これまでの金属間化合物の変形能改善の方法、例えば第三元素の添加、とは異なり、材料の組成や導入される転位の種類などに全く影響されない。実際に、これまでの研究より、金属間化合物、金属、セラミックスなどの材料においても超微細粒化によって、その変形能と強度特性が革新的に改善されることが示されている。

しかしながら、材料設計の基礎となる超微細粒材料の構造については未だに明らかとなっていない。これは結晶界面が局所的な2次元構造をもっているため、X線回折などの従来の平均的な構造解析法が適用できないためである。現在のところ、高分解能電子顕微鏡法は、唯一、この超微細粒材料の構造を原子レベルで明らかにすることができる手法である。さらに変形時の構造変化を調べるには、原子レベルの空間分解能と1/60秒の時間分解能をもつ時間分解型(動的)高分解能電子顕微鏡法以外にはないといえる。本研究の目的は、この時間分解型電子顕微鏡法によって、超微細粒金属間化合物の変形挙動を解析し、金属間化合物の変形能の改善に関する知見を得ることである。

## 2. 実験方法

### 2.1 実験装置の概要

#### 時間分解型高分解能透過電子顕微鏡法

結晶材料の原子配列変化を動的に観察するためには、静的観察仕様の0.2nm以下の空間分解能をもつ高分解能

電子顕微鏡に、試料の環境を変化させる方法・装置と、その変化に対し十分な時間分解能をもつ画像記録装置を組み入れることが必要である。倍率10万倍以下の観察で、かつ構造変化の間隔が数分以上の場合には、記録装置として静的観察に採用されている写真乾板方式を用いることができる。これに対し1秒以下の間隔で構造解析するときには、映画フィルム記録方式やTVカメラ-VTR方式などの記録装置が採用される。TVカメラ-VTR方式では観察中にコントラスト調整や平均化などの画像処理を施し、実時間で構造変化を認識することができる。観察後、記録したビデオテープを1フレーム(1/30秒)に、もしくはVTRがデジタルフレームメモリー機構を備えているときにはその半分の1フィールド(1/60秒)に分解して原子配列変化を解析する(22)。解析の時間分解能はこの1フレームや1フィールドに対応する時間によって決まる。

### 2.2 試料作製方法

高真空容器の中で、ニッケル(Ni)とアルミニウム(Al)を同時に蒸発させ、岩塩基板状に堆積させ、ナノメートルサイズ粒からなるNi-Al合金薄膜を作製した。堆積膜を水中で剥離し、電子顕微鏡観察用マイクログリッドにのせた。これを電子顕微鏡に入れて観察した。観察中に、不連続膜中の各粒は弱い支持のために、自発的に揺動し始め、2つの粒が接触し、接合し、その後引離れた。この過程を常温で動的にその場で観察し、VTRに記録した。

## 3. 実験成果

図1はL1<sub>2</sub>構造Ni-Al合金多結晶薄膜内で、常温で生じた接合・引っ張り変形過程を観察した高分解能電子顕微鏡像である。この多結晶薄膜内の粒径は2-10nmである。図1(a)は、接合する前の状態で、2つの粒A、B上には{110}と{111}の格子縞が明瞭に現れている。この

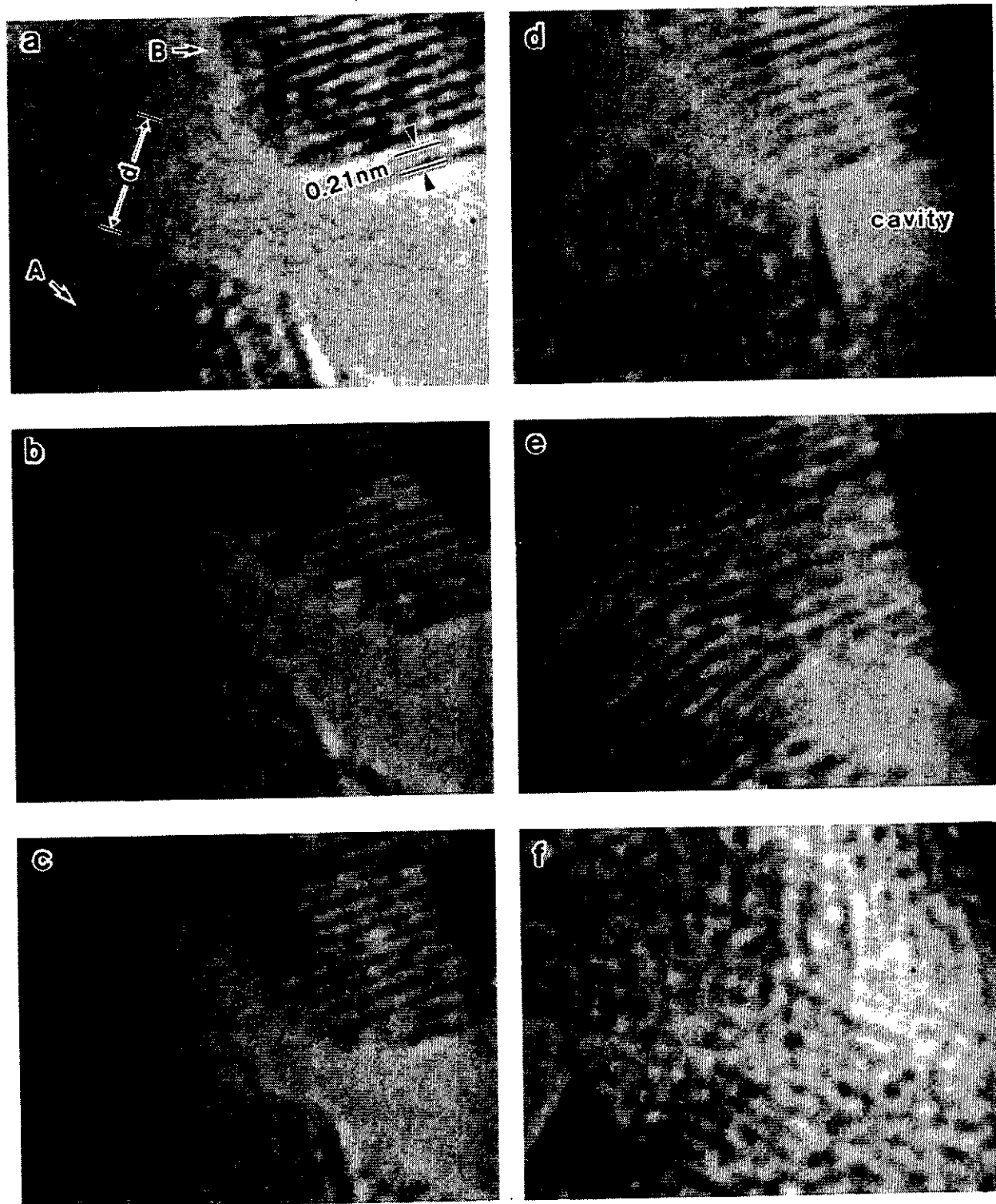


図1 Ni-Alナノ結晶粒変形の高分解能観察像

2つの粒のサイズは5-6nmである。2つの粒は、1.2nm離れている。自発的な揺動によって、2つの粒は、徐々に接近しはじめる(図1(b))。接触寸前に粒あ最表面の構造が変化し、格子面の向きが揃うようになっている(図1(c-d))。このような接触寸前の、最表面の構造変化は、酸化亜鉛や金においても観察されている。その後、2つの粒は接合し、1つの結晶粒界が形成する(図1(e))。粒界形成後は、粒が回転し、粒界すべりが生じる。同時にネック成長によって、隣接するポイドは、埋没する。これらの変形過程で破壊は生じない(図1(f))。これらの結果は、結晶粒が小さくなったことによって、原子拡散が促進されたことに起因すると考えられる。

粗大粒多結晶Ni-Alの低い延性は、粒界の脆性に起因する。この材料では、パーガースペクトルが元々長いために、転位の移動度が低い。さらに、その転位の存在密度が低いために、粒界近傍でクラックが発生・伝播しやすく、粒界が脆くなっている。本研究の結果からわかるように、結晶粒のサイズが小さくなると、粒界近傍が変形しても、すべりが容易に起き、破壊は生じない。したがって、このような微細化によって、第3元素の添加なしに、Ni-Alの延性化を促進することができると期待される。

#### 4. 結言

ナノメートルサイズの微細粒Ni-Alを作製し、その変形過程を、高分解能電子顕微鏡によって直接観察した。粒界近傍の変形中に、破壊は起きないことがわかった。結晶粒の微細化によって、第3元素の添加なしに、Ni-Alの延性化をはかれる可能性が示された。

本助成研究では、この他にピエゾ素子駆動方式の電子顕微鏡変形試料ホルダーを用いて、金やシリコンの変形過程を、原子レベルで観察した。

#### 文献

- Tokushi Kizuka, Noboru Mitarai and Nobuo Tanaka  
High-resolution electron microscopy of nanocrystalline Ni-Al alloys: instability of ordered structures and dynamic behavior of grain boundaries.  
*J. Mat. Sci.*, **29** (1994) 5599-5606.
- Tokushi Kizuka,  
Atomic process of point contact in gold studied by high-resolution electron microscopy.  
*Phys. Rev. Lett.*, **81** (1998) 4448-4451.
- Tokushi Kizuka, Direct atomistic observation of deformation in multiwalled carbon nanotubes  
*Phys. Rev. B* **59** (1999) 4646-4648.
- Tokushi Kizuka, Atomistic visualization of deformation in gold  
*Phys. Rev. B* **57** (1998) 11158-11163.
- Tokushi Kizuka, Direct atomistic observation of structural dynamics at point contacts  
*Recent Research Developments in Applied Physics*, Vol. 1, (Trans World Network, Trivandrum, 1999) p257-273.
- Tokushi Kizuka and Nobuo Tanaka, Atomic process of electron-irradiation-induced grain boundary migration of a MgO [001] S5 boundary  
*Phil. Mag.*, **A 77** (1998) 413-422.
- Tokushi Kizuka, Time-resolved high-resolution transmission electron microscopy using a piezo-driving specimen holder for atomic scale mechanical interaction.  
*Microscopy and Microanalysis*, 1998, **4** (1998) 218-225.