

ナノ結晶化による難加工材料の変形能の改良

名古屋大学 工学部 応用物理学科

助教授 田中信夫

(平成4年度研究開発助成 AF-92018)

1. はじめに

ナノメートル程度まで微細化された結晶粒からなるナノ多結晶材料は粗大粒材料や非晶質材料にはない構造と特異な性質をもっている。結晶粒径の微細化によって原子配列が単結晶や非晶質とは異なる結晶界面の体積が材料の半数ちかくを占めるようになることがその主因である。現在までに作製されたナノ多結晶材料についてX線回折や中性子回折などの構造解析がなされている。しかし、超微細化によって組織が熱的に不安定性になり、また解析手法の適応が不十分であるため、その構造は明らかになっていない。

ナノ多結晶材料の構造を解明するためには超微細化された結晶と界面の構造の基礎的な研究が必要である。本研究では高融点金属、金属間化合物、セラミック、金属-セラミック複合材料をナノメートル程度に微細化し、その結晶と界面を高分解能電子顕微鏡によって構造解析した。

2. ナノ結晶化によるMo、Wの構造変態と界面構造

単相金属をナノメートル程度に微細化すると、その熱的安定性は著しく低くわずかな温度上昇で粒が急激に粗大化してしまう。ナノ結晶化する材料には極力高融点の金属を選択する必要がある。

体心立方格子を室温安定相とする遷移金属は微細化によって他の結晶構造へ変態する。高融点金属のモリブデンや

タングステンは粒径が $0.1\sim 1\mu\text{m}$ になるとA-15構造(β -W)をとるようになることが知られている。本章の研究では、さらにナノメートル程度まで微細化したときの結晶粒径と構造の関係と界面構造を明らかにした。

真空中(10^{-8}Torr)でモリブデンとタングステンを蒸発させナノ結晶粒超薄膜を作製し高分解能電子顕微鏡(JEM-2010)観察した。

モリブデン薄膜内の結晶は粒径が約5nm以下になると全て面心立方格子構造に変化する。オージェ分光測定から薄膜内の炭素や酸素などの不純物濃度は同じ方法で作製した体心立方格子構造のモリブデン薄膜のそれらと同じ程度である。モリブデンは結晶粒径が約5nmで体心立方格子→面心立方格子変態が起きることが明らかとなった。

タングステン蒸着では体心立方格子構造をもつナノ結晶とA-15構造をもつナノ結晶から構成される混相膜が生成する。図1(a)、(b)はそれぞれこの混相膜の低倍率像と電子回折図形である。図2は混相中のA-15構造をもつナノ結晶の高分解能像の一例である。図2ではA-15構造の[001]軸が電子線入射方向と平行になっている。回折図形には欠陥のないA-15構造では禁制反射である100、110などの反射があらわれている(図中左側、*)。これらの反射に対応する(100),(110)格子縞が高分解能像に現れる。すなわち、このA-15構造は規則的な構造欠陥を含んでい

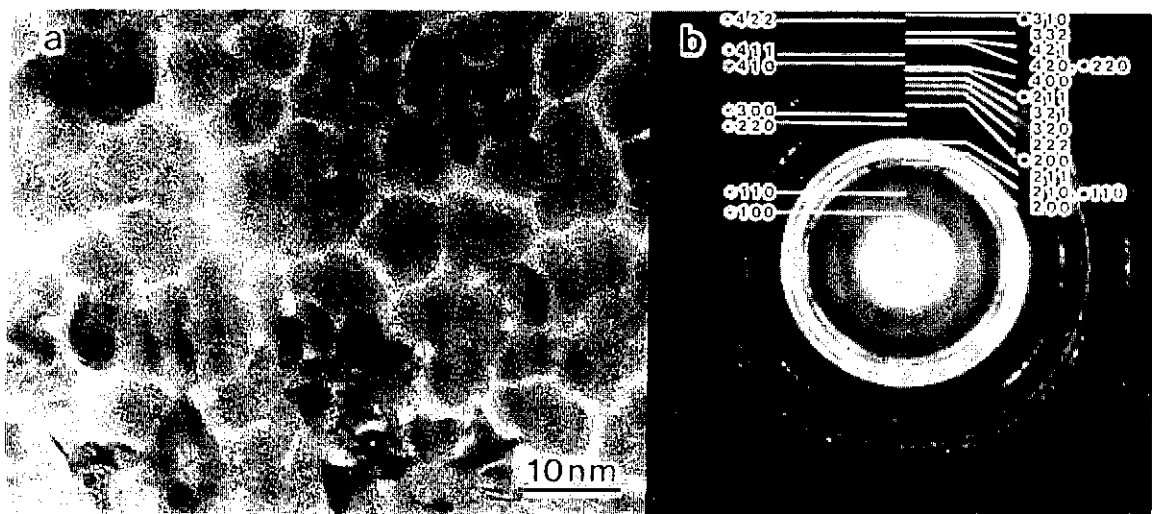


図1 (a) Wナノ結晶超薄膜の低倍率像
(b) Wナノ結晶超薄膜の電子回折図形 (○: bcc, △: A-15)

ることがわかる。図3は高分解能像より求めた混相中の両構造のナノ結晶の粒径分布である。体心立方格子構造、A-15構造のナノ結晶の粒径分布は非常によく一致していることから、両者の熱的安定性は類似したものであることがわかる。タングステンはナノメートル程度まで微細化すると、ある規則的な構造欠陥を含むA-15構造に変態することが本研究より明らかとなった。

A-15構造をもつナノ結晶は数個づつ合体し成長する。図4(a)、(b)はそれぞれその高分解能像とモデル図の一例である。合体した内部にある3つの粒界は $\langle 001 \rangle$ を回転軸としていずれも 30° 回転している傾角粒界である。この粒界は斜線部の同じ三角形構造をもち、その長さは1nm程度である。この回転角は対応格子粒界の $\Sigma 5$ 、 $\Sigma 17$ に相当するが、このような短い粒界では対応格子モデルは意味をもたない。合体した内部の結晶粒内には変位が $1/2 \langle 100 \rangle$ である積層欠陥があり、これらは結晶界面と表面に粒界の回転角と同じ 30° の角度を形成している。合体内部の粒界はこの積層欠陥に強く影響されている。このように1つの格子欠陥が粒界構造全体に影響することはナノメートル程度まで微細化された粒界の特徴である。

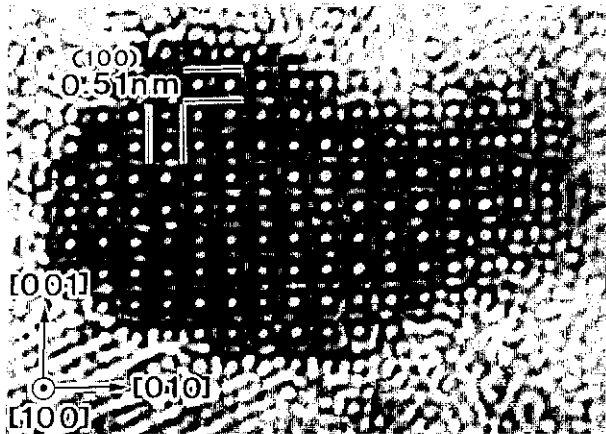


図2 A-15構造Wナノ結晶の高分解能像

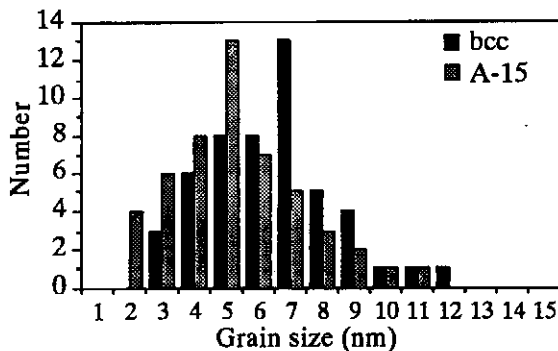


図3 Wナノ結晶超薄膜中の粒径分布

3. ナノ結晶Ni-Al金属間化合物の構造安定性と常温接合

ナノメートルレベルでの組織の微細化によって金属間化合物の強度特性と変形能は著しく改善されると期待される。組織制御の基礎となるナノ結晶粒Ni-Al系金属間化合物の構造と熱的安定性を明らかにした。

真空中 (10^{-8} Torr) でニッケルとアルミニウムをその混合比、蒸着量および基板温度を変化させて蒸着し、試料加熱装置を用いて電子顕微鏡内で室温600℃まで加熱した状態で高分解能観察した。

超薄膜中に生成が確認された相はNiAl、Ni₃Al、Ni₂Al₃およびNiAl₃である。いずれの相も蒸着量を減少させると結晶粒径は小さくなり、NiAl₃以外はそれぞれ粒径1~10nmの単相ナノ結晶粒薄膜を得ることができる。図5に示すように、その中でL1₂型構造(Ni₃Al)の(100)格子縞の現れる最も小さい微結晶の粒径は5nmである。電子顕微鏡内で試料を加熱すると350℃以上でナノ結晶粒は粗大化

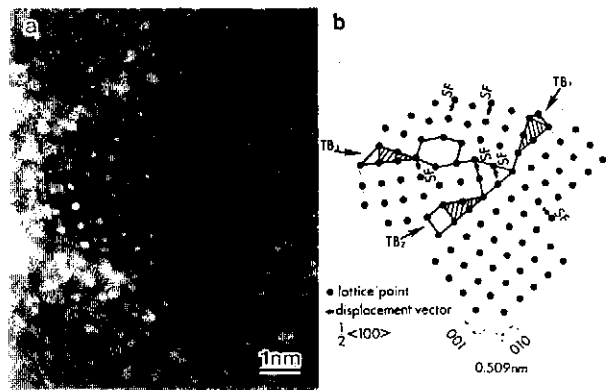


図4 (a) A-15構造合体粒子の高分解能像 (b) モデル図

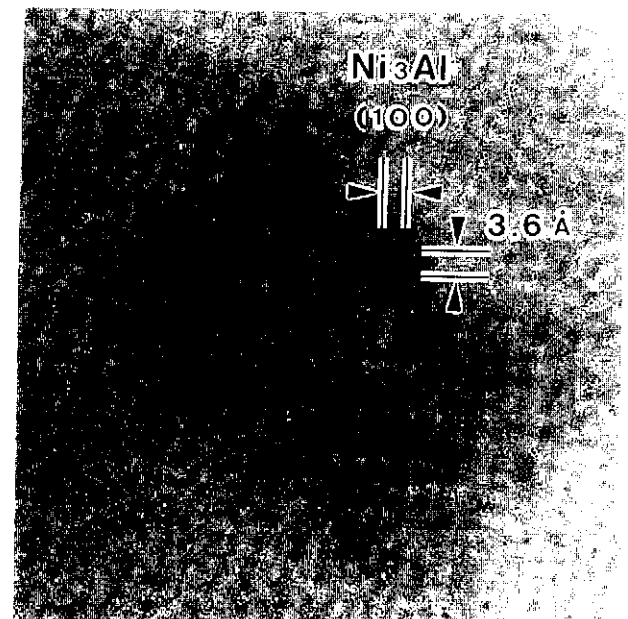


図5 ナノ結晶Ni₃Alの高分解能像

しはじめるが、この臨界値は400℃まで変わらない。すなわちNi-Al系においては粒径5nmのとき、400℃までL1₂型規則構造が安定であるといえる。

空隙の多いナノ結晶粒超薄膜を観察すると個々の結晶粒が弱く支持されているために、それらは相対的に移動する。このときナノ結晶粒間の分離・接合を観察することができる。常温におけるナノ結晶粒Ni₃Alの接合過程では、接合する直前にすでに結晶粒表面近傍の格子縞が湾曲する。接合後は方位がそろう方向に粒が回転し粒界移動が生じる。それとともに接合時に形成された空隙は消滅する。ナノ結晶粒であればNi₃Alは常温に近い温度で緻密に焼結できる可能性がある。

4. ナノ結晶MgOの安定性と大きさによる界面構造の分類

金属の微結晶構造が比較的研究されているのに対し、セラミックのナノ結晶構造はまったく解明されていない。本章の研究はセラミック（酸化マグネシウム、NaCl構造）のナノ結晶の構造安定性を高分解能電子顕微鏡を用いてはじめて直接観察したものである。また、界面構造が大きさの減少とともに変化することをはじめて明らかにした。

真空中（10⁻⁸Torr）で酸化マグネシウムを蒸着し微結晶と超薄膜を作製しテレビカメラをもちいて動的に高分解能観察した。

酸化マグネシウムのナノ結晶は観察中に電子線照射による昇華のために結晶粒径が減少していく。図6はその過程を動的にとらえたものである。図6（a）、（b）、（c）はそれ

ぞれ観察開始直後、2.1分、3.0分後の様子である。図6（d）は（b）のモデル図である。この図より（b）、（c）では微結晶中の原子数はそれぞれ217、123であると推定される。微細化とともに不定形から（100）面に囲まれた形態に変化していることがわかる。酸化マグネシウムではこの観察条件下では粒径1nm程度までバルクと同じNaCl構造が安定であると結論される。

作製した超薄膜中には長さ10nm程度の〔001〕を回転軸とする二種類の傾角粒界が観察される。回転角はそれぞれ30°、35°であり、それぞれ〔001〕Σ17、Σ5対応粒界に相当する。Σ5粒界上には10周期程度連続した規則構造が形成される。この粒界にでている結晶面はこの対応格子点をもっとも密に並ぶ〔210〕面であり、規則構造の周期もこの対応格子モデルのそれに一致する。これに対しΣ17粒界上では規則構造は形成されるが、連続性は3周期程度しか保たれていない。周期もΣ17対応格子モデルのそれだけでなくΣ5対応格子モデルのそれに相当している。この粒界にでている結晶面は対応格子点が密に並ぶ〔410〕、〔530〕面ではなく、不連続な〔210〕面によって構成されている。すなわちこの粒界の規則構造の1周期の長さと同単位構造を構成する結晶面は〔210〕Σ5対応格子粒界のそれらと同じである。Σ5対応方位にちかい酸化マグネシウムの傾角粒界では〔210〕面で構成される規則構造が安定であると結論される。粒界の長さがこのような粗大粒界より短くなり、規則構造の周期と同じ程度の2nm程度になると粒界には規則構造が形成されるもののその構造は変化する（ナノ粒界）。これは周期性を保つことができなくなるためである。粒界がさらに短くなり、結晶構造の単位胞になると、1単位の規則構造すら形成することができなくなる（極限微小粒界）。図7（a）、（b）、（c）はそれぞれ最も短い粒界の高分解能像、原子配列モデル、計算像である。2つの結晶粒はわずか1原子列だけで接続している。この粒界の中心における原子間隔は0.18nmであり、単結晶の最隣接原子間隔（d₂₀₀ = 0.21nm）の約86%になっている。

粒界はこのように大きさによって粗大粒界、ナノ粒界、極限微小粒界の3種類に分類できることが本章の研究によりはじめて示された。

5. 金属/セラミック ナノ界面の動的直接観察

金属/セラミック複合化は両ナノ結晶材料の短所である熱的不安定性と低い充填性を同時に解決する。構造解析の対象となるのはこの材料の性質を支配するのはナノメートル程度の複合界面である。しかし、ナノメートルの大きさしかない金属/セラミック界面の高分解能電子顕微鏡観察は容易ではない。力学的性質、化学的性質の異なる金属と

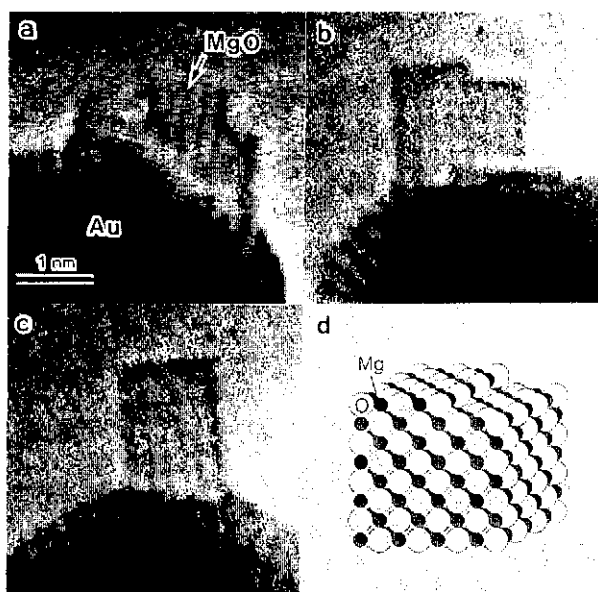


図6 ナノ結晶MgOの動的観察結果
（a）観察開始直後、（b）2.1分後、
（c）3.0分後、（d）（b）のモデル図

セラミックを均一に、しかも歪を導入しないで薄膜化する
のが困難であるうえに、ナノメートルサイズのナノ結晶金
属が観察中に構造変動を起こしてしまうからである。本章
の研究ではナノメートルサイズの金属/セラミック界面を
観察するために必要な試料作製方法を開発し、テレビカメ
ラによる動的直接観察法を適用することによってこれらの
問題を解決した。

試料は金属（金）とセラミック（酸化マグネシウム）を逐
次真空蒸着することによって作製した。テレビカメラを備
えた高分解能電子顕微鏡（JEM-2010）で金/酸化マグネ
シウムナノ界面を断面観察しビデオテープレコーダーに記
録した。記録画像を1/60s間隔のフレームに分解し、15フ

レーム分を画像処理装置（イメージΣ）で平均化した。

酸化マグネシウム上のナノ結晶金は観察中に構造を変動
させながら並進移動する。変動周期は電子線照射量、 $3\text{A}/\text{cm}^2$
のとき0.5sである。酸化マグネシウム膜端に突起があ
るとナノ結晶金はその先端部で並進移動を停止し構造の変
動だけが続ける。構造が次々と変動するにともなって金/
酸化マグネシウム界面の構造も変化する。図8、9はそれぞ
れその中で出現頻度の高い3つの状態の高分解能像（a）、対
応する構造モデルの投影像（b）、外形像（c）である。図8
ではナノ結晶金の構造は単結晶面取り八面体で界面での方
位関係は $(100) [001]_{\text{Au}} // (100) [001]_{\text{MgO}}$ である。図
9ではナノ結晶金の構造は多重双晶五角十面体であり、界面

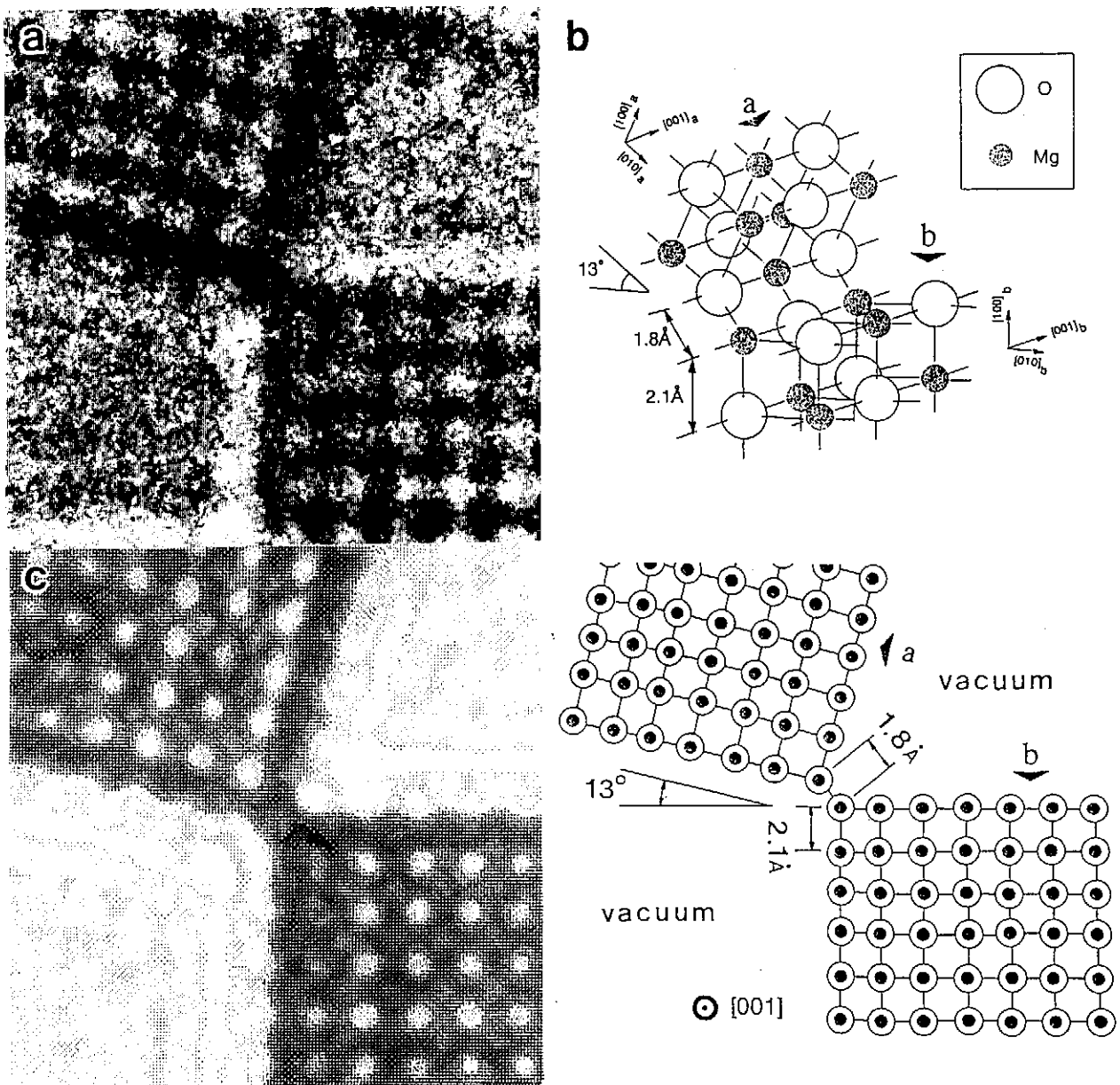


図7 (a) MgO極限微小傾角粒界の高分解能像
(b) 原子配列モデル
(c) 計算像

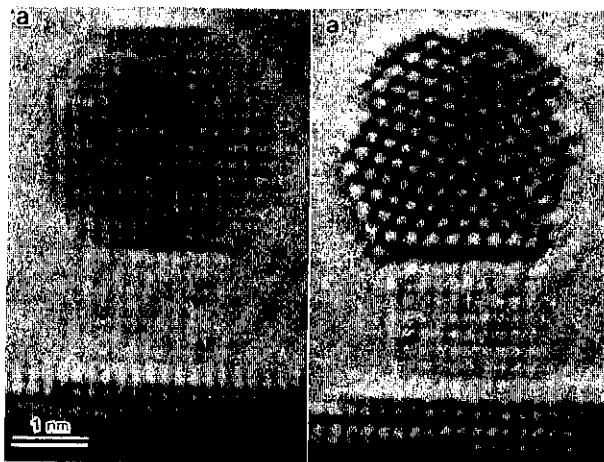


図8 Auが単結晶面取り8面体のときのAu/MgOナノ界面の高分解能像

図9 Auが多重双晶5角10面体のときのAu/MgOナノ界面の高分解能像

での方位関係は $(100) [011]_{\text{Au}} // (100) [001]_{\text{MgO}}$ である。ナノ結晶金の (020) 面間隔が3%拡張し酸化マグネシウムとの間にミスフィットはなくなっている。こうした界面の構造がナノ結晶金の構造全体の安定性に影響していることが本研究より明らかとなった。

この手法を用いれば他の多くのナノメートルサイズの異種界面構造を評価することができると期待される。

6. 結言

ナノ結晶化されたタングステン、ニッケル-アルミニウム系金属間化合物、酸化マグネシウム、金/酸化マグネシウム複合材を高分解能電子顕微鏡観察し、結晶構造と界面構造を解析した。微細化にともなう結晶構造自体の変化、界面構造の変化、結晶粒内部への界面の歪の影響に関する本研究の結果はいずれもナノ結晶材料の構造が粗大粒材料の構造とは大きく異なることを示している。現在までにナ

ノ結晶材料の単純な構造モデルが提案されているが、実際に作製されたナノ結晶材料の構造ははるかに複雑であると推測される。微細化された結晶と界面構造の基礎的な研究をもとにナノ結晶材料の構造を解明する必要がある。

謝辞

本研究は、天田金属加工機械技術振興財団の研究助成によって行われたものである。厚意ある助成にここにあらためて深謝したい。研究の遂行にあたって種々の協力をしてくれた大学院生、坂本雄彦君、御手洗登君及び可知剛君らに感謝する。

研究発表

- (1) T. Kizuka, T. Sakamoto and N. Tanaka : "Growth of fine crystals with A-15 type structure in vacuum-deposited tungsten films studied by high-resolution electron microscopy" J. Cryst. Growth, 131 (1993) 439.
- (2) T. Kizuka, T. Kachi and N. Tanaka : "Effect of interface on structural fluctuation in gold clusters fixed on MgO rods" Z. Phys. D26 (1993). S58.
- (3) T. Kizuka, N. Mitarai and N. Tanaka : "High-resolution electron microscopy of nanocrystalline Ni-Al alloys: Instability of ordered structure and dynamic behavior of grain boundaries" J. Mater. Sci., 29 (1994) 5599.
- (4) T. Kizuka and N. Tanaka : "Dynamic high-resolution electron microscopy of diffusion bonding between ZnO nanocrystallites at ambient temperature" Phil. Mag. Lett., 69 (1994) 135.
- (5) T. Kizuka and N. Tanaka : "Nanometer scale processing of vacuum-deposited MgO films in transmission electron microscopy" Phil. Mag. Lett., 71 (1995) 631.