銀ナノ結晶の構造と熱的安定性

木塚 徳志* 市野瀬英喜** 石田 洋一**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 55, No. 3 (1991), pp. 233-240

Atomic Structure and Thermal Stability of Nanocrystalline Silver

Tokushi Kizuka*, Hideki Ichinose** and Yoichi Ishida**

Atomic structure of grain boundaries in nanocrystalline silver was investigated by high resolution electron microscopy. Nanocrystalline silver was prepared by compacting ultrafine particles produced by gas condensation technique at mechanical pressures of 250 MPa and 2 GPa in a vacuum of 10^{-6} Pa. Isochronal annealing was performed in the temperature range from ambient temperature to 1073 K. Vickers microhardness was also measured for samples which were compacted from 250 MPa to 2 GPa and annealed isochronally increasing the temperature.

Coherent twin boundary was dominant in as-compacted nanocrystalline silver. Voids from 3 to 5 nm in size were observed not in the grain but on the grain boundary especially at the grain boundary triple point. Microstructural difference between the specimens compacted at 500 MPa and 2 GPa was small. However, the surface defects of the order of 1 μm in size decreased with increasing compacting pressure. Vickers microhardness (H_v) of as-compacted specimens increased with compacting pressure. The H_v decreased rapidly with an increase in temperature to about 473 K. Grain coarsening started upon heating. The grain shape was mostly isotropic with a diameter of 20-50 nm and occasionally elongated 100-300 nm when twins were aligned. The average grain diameter of the specimen, however, remained below 1 μm even up to 1073 K.

(Received August 30, 1990)

Keywords: nanocrystal, silver, high resolution electron microscopy, grain boundary, thermal stability, Vickers microhardness, twin, void

I. 緒 言

粒界の平均的な構造を持つ性質を結晶粒の超微細によって強調すれば従来にはない材料を作れる可能性がある。

超微細粒材料の作成はすでにいくつかの方法で試みられている。Gleiter らはナノ結晶として典型的な粒径 5~20 nm の材料(以下 n- をつけて表示する)を、ガス中蒸発法⁽¹⁾によって生成した超微粒子を真空中で圧縮成形することで作製した⁽²⁾。これを X 線回折(n-Fe)⁽³⁾、Mössbauer 分光(n-Fe)⁽⁴⁾、EXAFS(n-Cu, n-Pd)⁽⁵⁾、中性子小角散乱(n-Pd)⁽⁶⁾などで測定し、ナノ結晶の粒界の平均的な構造では隙間が大きく密度がバルクの 2 分の 1 であると説明した。これに対し Eastman らは X 線回折(n-Pd)を行い、その結果は空隙や粒界周辺の構造の緩和を考慮することで隙間の大きい粒界構造⁽²⁾⁻⁽⁶⁾を想定してなくてもナノ結晶の小さな密度は説明できることをコンピュータシミュレーションとの対比から示した⁽⁷⁾。陽電子消滅寿命法の実験結果(n-Fe, n-Pd)⁽⁸⁾⁽⁹⁾も、こうした結晶粒程度の空隙の存在

を示唆している。また Siegel らも n-TiO₂(rutile)のラマン散乱⁽¹⁰⁾と中性子小角散乱⁽¹¹⁾を行い、その粒界構造は rutile の局所的な構造秩序と同じであることを報告している。このようにナノ結晶は新しい機能を期待されているが、その内部構造は明確にされたとはいえない。この原因はこれまでの構造研究に高分解能電子顕微鏡が十分に利用されていなかったためである。ナノ結晶の構造を理解するためには平均的な構造を解析するだけで不十分で、高分解能電子顕微鏡による個々の粒界の原子レベルでの構造解析が不可欠である。また熱的に安定しない状態にあるナノ結晶の物性や機械的性質は微視的に観察した組織と対応させて理解しなければならない。

本研究ではナノ結晶構造を高分解能電子顕微鏡によって観察するために、銀のナノ結晶を成形圧力を変えて(250 MPa~2 GPa)作成した。その後、等時焼鈍(室温~1073 K)を行い、ビッカース微小硬度の変化を調べ、焼結挙動を考察した。一方、500 MPa と 2 GPa で成形圧縮し、同じ条件で焼鈍した試料の組織変化を観察した。

* 東京大学大学院生(Graduate Student, University of Tokyo, Tokyo)

** 東京大学生産技術研究所(Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Tokyo)

II. 実 験 方 法

1. 銀ナノ結晶の作製

(1) 作製手順

Fig. 1 はナノ結晶作製装置の模式図である。まず容器内を真空(10^{-6} Pa)にし、不活性ガス(ヘリウム, 99.9999%, 1.33×10^2 Pa)を導入した。抵抗加熱によって銀(99.999%)を蒸発させ、銀超微粒子を生成した。粒成長を妨げるためと捕集効率を高めるために金属筒を液体窒素温度に冷却し、その表面に付着した超微粒子を捕集した。再び容器内を真空(10^{-6} Pa)にして、スクレイパーで超微粒子を削り落とし円盤状(直径 5 mm, 厚さ約 0.4 mm)に圧縮成形した。一連の過程は不純物の混入を防ぐために真空装置内で行った⁽²⁾。超微粒子を捕集する位置を選択することで超微粒子の粒径分布が制御できる。成形は 10 MPa~3 GPa の圧力範囲で行った。容器から放出されるガスやリークの影響を極力少なくするために超高真空対応の容器を使用している⁽²⁾。

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus of preparation of nanocrystalline materials. ① pump, ② gas, ③ evaporation sources, ④ liq. N₂, ⑤ scraper, ⑥ compaction unit.

2. ビッカース微小硬度測定

ビッカース微小硬度測定は室温、印可荷重 9.8×10^{-1} N, 印可時間 20 s で行った。試料の端は低密度であるので円盤状試料の中心から半径 1.5 mm 内の比較的均一な表面状態の領域でダイヤモンド圧子を付加して硬さを測定した。また粒の粗大化と欠陥の導入を避けるため、表面には研磨処理を施さなかった⁽¹²⁾。成形圧力が 250 MPa, 500 MPa, 1 GPa, 1.5 GPa, 2 GPa である試料を測定に用いた。比較のために銀の粗粒多結晶(粒径約 100 μ m)をナノ結晶

の試料と同様な形状に加工(約 100%)したものを用意した。焼鈍は真空中(10^{-2} Pa), 373 K から 1073 K まで 100 K ごとに温度を上げ 1.8 ks 間行った。

3. 高分解能電子顕微鏡観察用薄膜試料の作製

電解研磨法とイオン研磨法によって観察用薄膜試料の作製を行った。銀ナノ結晶の電解研磨では条件によって化合物粒子や非晶質相が形成されることがあったが、イオン(Ar⁺)研磨法ではこのようなことはなかった。イオン研磨法による薄膜試料作製では不純物の影響を避けるためにイオン研磨前後の処理は全くしなかった。イオン研磨は加速電圧 3.5 keV, 傾斜角 20°で行った。500 MPa, 2 GPa の各圧力で圧縮成形して作製した試料を室温および各温度で焼鈍し観察した。焼鈍条件はビッカース微小硬度測定の場合と同じである。使用した電子顕微鏡は JEM-200CX である。

III. 結 果 と 考 察

1. 圧縮成形前の銀超微粒子の形態と構造

Fig. 2 は捕集位置にプラスチックマイクログリッドを置いてその上に捕集した銀超微粒子の明視野像である。その多くが多重双晶粒子になっており、直径は 1~15 nm であった。Fig. 3 は酸化マグネシウム上に捕集した銀多重双晶粒子の高分解能像である。

2. 成形圧力と試料表面の欠陥

Fig. 4 と Fig. 5 に 250 MPa~2 GPa で圧縮成形した試料表面の光学顕微鏡像および走査電子顕微鏡像を示す。試

Fig. 2 Ultrafine silver particles.

Fig. 3 Multiple twin silver particle.

Fig. 4 Optical micrograph of surface of nanocrystalline Ag. Compacting pressure is (a) 250 MPa, (b) 500 MPa, (c) 1.0 GPa, (d) 1.5 GPa, (e) 2.0 GPa.

料表面には約 $1\ \mu\text{m}$ のき裂状の欠陥が存在し、これが成形圧力の上昇ともなって減少している。こうした欠陥の分布は試料の中心付近では変わらないが、端部では増加する。このことは端部では中心部より相対密度が低いことを示唆している。3 GPa で圧縮成形した試料表面の状態では

Fig. 5 Scanning electron micrograph of surface of nanocrystalline Ag. Compacting pressure is (a) 500 MPa, (b) 2.0 GPa.

2 GPa のものとはほとんど変わらず、相対密度は 2 GPa のときにはほぼ飽和していることを示している。アルキメデス法で測定した平均的な相対密度はバルクに対し 60~90% であった。表面観察では Fig. 4 と Fig. 5 のように成形圧力の上昇ともなって表面の欠陥が減少したが、測定した相対密度はこれに対応して単調に上昇するわけではなかった。これは試料が少なく(約 30 mg)、測定精度が十分でなかったためと推定される。このような傾向は他の研究者により測定された金属ナノ結晶(成形圧力 1~5 GPa)の場合と同じであり⁽²⁾⁽¹²⁾、室温での圧縮成形に共通なものとみられる。

3. 高分解能電子顕微鏡による粒界構造観察

イオン研磨法によって薄膜化した試料の明視野像と制限視野電子線回折図形を Fig. 6 に示す。また高分解能像を Fig. 7 に示す。この方法で作製した試料では異種粒子やアモルファス相は観察されなかった。電子線回折図形は面心立方構造の多結晶体を示すリング図形であり、アモルファス相の存在を示すハロー図形とは異なる。X 線回折図形においてもハロー図形や銀以外のピークは検出できなかった。

高分解能格子像から得た銀ナノ結晶の粒径は 5~20 nm であり、圧縮成形前の超微粒子の粒径分布 1~15 nm (Fig. 2) に比べて大きくなっている。これは観察までの過程で 1~4 nm 径の粒が粗大化したことを示し、銀ナ

Fig. 6 Bright field image (a) and selected area diffraction pattern (b) of nanocrystalline Ag. (Compacting pressure is 2 GPa)

Fig. 7 High resolution electron micrograph of nanocrystalline Ag. (Compacting pressure is 2 GPa)

ノ結晶が室温，もしくは室温に近い低温で構造変化を起こすような熱的に不安定な状態にあることを示唆している。

高分解能観察した粒界では，Fig. 7 に示すように双晶粒界 ($(111)A/B\Sigma=3$) が高頻度に観察された。双晶粒界は約 1 nm の金の超微粒子⁽¹³⁾や電解研磨されたパラジウムナノ結晶においても観察されている⁽¹⁴⁾。また各粒が $\langle 110 \rangle$ を共有して形成される五角十面体の多重双晶粒子⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾がナノ結晶に観察されたことから，超微粒子の生成時に形成された粒子内の双晶粒界の多くはそのままナノ結晶の粒界になっていると考えられる。粒径が 5~8 nm の比較的小さい粒が観察されるのはこのような場合であった。双晶粒界の外に大傾角粒界も観察され，その高分解能観察の解析結果の一例を Fig. 8 に示す。粒 a，粒 b，粒 c はそれぞれ電子線入射方向と $\langle 110 \rangle$ とがほぼ平行である。粒 a と粒 c は $\langle 110 \rangle$ 方位に対して 21° 回転関係にある。これは $\langle 110 \rangle$ 回転系で $\Sigma=19$ までの規則粒界では記述できない方位関係に

Fig. 8 Structure analysis of nanocrystalline Ag. (Compacting pressure is 500 MPa)

ある。この粒 a と c の粒界が G_{ac} である。また粒 a と粒 c は粒 b を介して粒界 G_{ab} , G_{bc} で連結している。 G_{ab} は周辺の格子が湾曲しているが、方位関係から $\Sigma=11$ 規則粒界に欠陥が重畳した構造と解釈できる。 G_{bc} は整合双晶粒界 ($(111)A/B\Sigma=3$) である。 G_{ab} と G_{bc} はエネルギー的に比較的低い粒界である。 G_{ac} は $\Sigma=17b$ の方位関係にあるが、湾曲していて特定の結晶面に平行ではない。粒 a の他の粒界は 16° の傾角粒界であり、 G_{ac} と同様に湾曲していて特定の結晶面に平行ではなかった。

500 MPa で成形圧縮した銀ナノ結晶の陽電子消滅寿命測定では寿命スペクトルは約 90% を占める 245 ± 5 ps の寿命成分と約 10% を占める 613 ± 30 ps の寿命成分の 2 成分に分解できた⁽¹⁷⁾。この結果は銀ナノ結晶中に数原子程度の大きさの微小空隙状の欠陥とともに 3 nm 以上の比較的大きい空隙状の欠陥が存在することを示している。鉄ナノ結晶の陽電子消滅寿命測定では 140 MPa~4.5 GPa の成形圧力の範囲で解析された寿命成分因子に大きな変化はみられなかった⁽⁸⁾。本実験で作製した試料の成形圧力の範囲 (250 MPa~2 GPa) は十分にこの中に含まれる。成形圧力が 250 MPa~3 GPa の範囲では Fig. 4 と Fig. 5 にみられるように圧力の上昇とともに表面層の 1 μm 程度のき裂状の欠陥は減少した。しかし、高分解能電子顕微鏡で観察する限り 500 MPa と 2 GPa で圧縮成形した試料内部の微視的な組織はあまり変わらなかった。この範囲での成形圧力の差は微視的な構造にではなく、表面層の大型欠陥と形成に影響を与えるといえる。これは超微粒子の収集時に超微粒子同士がある程度の大きさまで凝集を起こしていて、試料はこの凝集塊を圧縮成形した状態になっているためであると考えることができる。つまり試料表面にみられた約 1 μm の欠陥の分布にはほとんど関係なく銀ナノ結晶中に数原子程度の大きさの微小空隙状の欠陥とともに 3 nm 以上の比較的大きい空隙状の欠陥が存在することを示す。3 nm 以上の比較的大きい空隙の像が観察されるのは粒内ではなく Fig. 8 に示されるような粒界や粒界多重点上であった。陽電子消滅法の実験からその存在が示される比較的大きい空隙は粒内ではなく粒界や粒界多重点に存在すると結論される。2 GPa 以上の高圧力で圧縮成形した銀ナノ結晶では表面に約 1 μm の欠陥がほとんどみられないにもかかわらず、その相対密度は粗粒多結晶に比べて低い。このような場合のナノ結晶の相対密度の減少にはこうした空隙の存在が影響している。

ナノ結晶の粒界構造は X 線回折、Mössbauer 効果、EXAFS、中性子線小角散乱などの実験結果から個々の粒界の構造が広く分布し、粒界の密度バルクの半分であるような平均的には隙間の大きい構造を有していると説明された⁽²⁾⁻⁽⁶⁾。電気化学測定からその粒界は 0.7~1.1 nm の幅で結晶格子が歪んでいるとされてきた⁽¹⁸⁾。しかしながら本実験の銀ナノ結晶の高分解能観察では双晶粒界が高頻度に観察された。つまりこの双晶粒界の密度はバルクのもの

とはほとんど変わらず、平均的な粒界の密度の減少には大きく寄与しない。このため銀ナノ結晶の平均的な粒界の密度が中性子小角散乱で説明されたようにバルクの半分程度とすれば、粒界上に高分解能観察では検出されないような数原子程度の微小空隙が存在するか、もしくは他に極端に密度を低下させる粒界が存在するはずである。陽電子消滅法の結果はこのようなナノ結晶中の微小空隙が存在することを示している⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹⁷⁾。ナノ結晶の X 線回折の結果は隙間の大きい構造⁽²⁾⁻⁽⁶⁾を想定しなくても粒界上の空隙や粒界周辺の構造の緩和を考慮することでも説明できることがコンピュータシミュレーションとの対比から示されている⁽⁷⁾。しかし粒界の密度の減少をただちにすべて微小空隙の存在に結びつけるのは無理がある。Fig. 8 の G_{ac} のような一般粒界では粒界の原子の間隔がバルクより大きく、微小空隙を考慮しなくても粒界の低い密度を説明できるからである。粒界の原子の間隔が大きいために密度が減少するのは、低 Σ 値の方位関係にあり特定の結晶面がでて、面間隔が異なる場合⁽¹⁹⁾だけでなく、Fig. 8 の G_{ac} のように両側の粒の間の距離や方位関係が主に周囲の安定な粒界の影響で決められる結果として、低 Σ 値の方位関係から大きくずれて湾曲し規則性の無い場合にも実現する。このように銀ナノ結晶の粒界の密度の低下には粒界上の微小空隙や粒界の原子の間隔が大きい場合を考えることができ、X 線回折スペクトルを説明するために提出された、それぞれの立場にたつ構造モデルでは単純には理解できない。ナノ結晶の構造はこの両方の要素を兼ね備えた構造モデルを構築して考察するべきである。

4. 組織の熱的安定性

Fig. 9(a)(b) に 2 GPa で成形圧縮し 473 K と 673 K で焼鈍した試料の明視野像を示す。473 K 付近ですでに粒の粗大化が進行している。この温度での粒の粗大化は Fig. 9(a) のように双晶を 20~50 nm の層状に形成しながら一方向に粒が 100~300 nm の大きさまで成長する場合と形状の大きな異方性をもたずに粒径が 20~50 nm になる場合がある。組織観察は後者のものが圧倒的に多い。陽電子消滅法による実験結果は粒の粗大化がすでに約 373 K で生じていることを示している⁽¹⁷⁾。

673 K で焼鈍した試料では粒の粗大化はさらに進行し、また双晶の層状組織が増加していた (Fig. 9(b))。このときの最大粒径は 80~300 nm であった。双晶の層状組織での面間隔は 20~50 nm であり、この方向には粒はほとんど成長していなかった。このような領域の高分解能写真は Fig. 10 に示す。双晶面上には粗大化にとり残されている粒は存在していない。873 K での最大粒径は 200~800 nm であり、673 K に比べ急激に粗大化していた。パラジウムナノ結晶やチタニア (rutile) ナノ結晶でみられた組織の熱的準安定性⁽¹²⁾⁽²⁰⁾は本研究では認められていない。1073 K では最大粒径は 500~1000 nm であった。バルク

Fig. 9 Bright field image of the specimen annealed at 473 K (a) and 673 K (b). (Compacting pressure is 2 GPa)

Fig. 10 High resolution electron micrograph of twins in the specimen annealed at 673 K. (Compacting pressure is 2 GPa)

の融点の3/4を越える 1073 K で焼鈍した試料の粒径は粗粒多結晶の粒径(約100 μm)に比較して 10^{-2} 程度と小さい。この試料においても双晶が層状になった領域が頻繁に観察された。Fig. 11はその明視野像とこのような領域からの電子線回折図形である。こうした双晶面は整合で面間隔は20~100 nmであり673 Kで観察されたものと構造的には同様な組織であった。粗大化が止まっているのは、こうしたエネルギー的に安定な双晶面が高密度に形成され

Fig. 11 (a) Bright field image of twins in the specimen annealed at 1073 K. (Compacting pressure is 2 GPa)
(b) Selected area diffraction pattern.

るためであると考えられる。

5. 粒の粗大化が起こらない領域の観察

各温度で焼鈍した試料では粒径分布が圧縮成形時のそれとあまり変化していない領域が局所的に観察され、その比

率は電子顕微鏡観察から見積もと面積比で 673 K の試料では数%程度, 873 K の試料では 1%程度, 1073 K の試料では 0.1% 以下である. バルクの熔点の 1/2 を越える 873~1073 K の温度で焼鈍した試料の中ですらこのような微細組織が局所的に観察される理由は今のところ明確ではないが, 昇温時の拡散速度や駆動力, 粒の回転とともにナノ結晶中に含まれるガス原子などの不純物の影響を考慮する必要がある. つまり, ガス中蒸発法で超微粒子を作成し圧縮成形するナノ結晶中には粒界にヘリウムや他の残留ガス原子が 1% 程度含まれ⁽²⁾, 焼結や粒の粗大化にともなう粒界の比率が減少するさいに粒界に存在していたガス原子が集中しその濃度が局所的に高まり空隙が粒界移動を阻止しているのかもしれない. この理由を明確にするためには構造解析とともに元素分析が必要である.

6. ビッカース微小硬度

(1) 成形圧力依存性

成形圧力の関数として各焼鈍温度でのビッカース微小硬度の変化を Fig. 12 に示す. 成形時の銀ナノ結晶のビッカース微小硬度は成形圧力の上昇とともに増加している. その値は 2 GPa で圧縮成形したものではよく焼鈍した粗粒多結晶のそれに対し 5 倍である. すでに述べたように圧縮成形した銀ナノ結晶の観察された微視的な組織は成形圧力を変えても大きく変わらないが, 約 1 μm のき裂状の欠陥は成形圧力の上昇にともない小さくなり数も減少した. Fig. 12 にみられる硬度の上昇は成形圧力の上昇による微視的な構造の変化よりも, 主としてこのような欠陥の減少によるものと推定される. また銀ナノ結晶の硬度

Fig. 12 Relationship between compacting pressure and Vickers microhardness. Annealing temperature is (○) as compacted, (◐) 373 K, (◑) 473 K, (□) 573 K, (◒) 673 K, (●) 773 K, (◓) 873 K, (◔) 973 K, (⊗) 1073 K.

の測定値の標準偏差が粗粒多結晶のものより大きいのは, 測定される位置での約 1 μm の欠陥の存在が硬度の拡がりを与えるためであろう⁽¹²⁾.

(2) 粒径分布との関係

温度依存性を明らかにするために各試料のビッカース微小硬度の焼鈍温度による変化を Fig. 13 に示す. すべての試料のビッカース微小硬度がバルクの熔点の 1/3 程度の 373~473 K で降下を開始している. 473~673 K では各試料の硬度がさらに減少している. パラジウムナノ結晶では熔点の 1/2 以上の温度から急激にビッカース微小硬度が減少し⁽¹²⁾, 銀ナノ結晶の場合とは異なる.

Hall-Petch の関係が試料の粒径 (d) とビッカース微小硬度 (H_v) の間に成立すると仮定すれば,

$$H_v = H_{v0} + k_p d^{-1/2}$$

である. ここで H_{v0} と k_p は定数である. 500 MPa と 2 GPa で圧縮成形した試料について, それぞれの硬度の $d^{-1/2}$ に対する変化を Fig. 14 に示す. Fig. 14 中には試料の粒径を各焼結温度で測定したすべての点 (室温~1073 K) から得られる最近似直線を破線で示した. しかし粒径が 1 μm 以下の領域の組織で Hall-Petch の関係が成立することは理論的に立証されていない. Fig. 14 でも最近似直線からはずれた測定点が多く, 本実験においても Hall-Petch の関係が成立しているとは言い難い. Fig. 12 では 873 K の焼鈍温度付近までは各試料のビッカース微小硬度は成形圧力の上昇とともに増加する傾向にあるが, 973~1073 K ではこのような傾向はみられない.

473~873 K の温度領域におけるビッカース微小硬度の

Fig. 13 Change of Vickers microhardness as a function of annealing temperature. Compacting pressure is (▲) 0.25 GPa, (●) 0.5 GPa, (□) 1.0 GPa, (△) 1.5 GPa, (○) 2.0 GPa, (◇) deformed coarse grained Ag.

Fig. 14 Relationship between $d^{-1/2}$ (d : grain diameter) and Vickers microhardness. Compacting pressure is (a) 500 MPa, (b) 2 GPa. Annealing temperature is (○, △) as-compacted, (●, ▲) 473 K, (⊖, △) 673 K, (●, ▲) 873 K, (●, ▲) 1073 K.

減少は主に粒の粗大化が寄与していると考えられる。また 873 K 付近までは圧縮成形時にできた表面の約 $1 \mu\text{m}$ の欠陥が硬度に対して大きく影響を及ぼしていると考えられる。

IV. 結 言

銀ナノ結晶粒子をガス中蒸発法によって作成し、そのナノ粒子塊を成形圧力を変えて (250 MPa~2 GPa) 作成し、その構造を高分解能電子顕微鏡観察法により調べた。またビッカース微小硬度を測定した。焼結挙動を考察するために等時焼鈍を行い硬度の変化を調べ、500 MPa, 2 GPa で成形圧縮した試料を同じ条件で焼鈍してその組織を観察した。結果をまとめると以下ようになる。

(1) 銀ナノ結晶は室温にちかい低温で構造の変化が生じするような熱的に不安定な状態にある。銀ナノ結晶中の個々の粒界構造は広く分布するのではなくエネルギー的に安定な双晶粒界 ((111)A/BΣ3) が多い。

(2) 粒界の密度の低下には粒界上に微小空隙が存在する場合と粒界の原子の間隔が大きい場合の両方が考えられる。また、銀ナノ結晶中には 3 nm 以上の比較的大きい空隙が粒界、粒界多重点に存在する。

(3) 250 MPa~3 GPa の範囲での成形圧力の差は微視的な構造よりも主に巨視的な欠陥形成に影響を与える。これは超微粒子の収集時に超微粒子同士がある程度の大きさまで凝集を起こしていて、試料はこの凝集塊を圧縮成形した状態になっているためであろう。

(4) 成形時の銀ナノ結晶のビッカース微小硬度は成形圧力の上昇とともに増加した。その値は 2 GPa で圧縮成形したものでは粗粒のそれに対し 5 倍である。成形圧力の

上昇にともなう硬度の上昇は主として約 $1 \mu\text{m}$ の欠陥の減少によるものである。

(5) 成形圧力 250 MPa~2 GPa で作成したすべての試料のビッカース微小硬度がバルクの融点の 1/3 程度の 373~473 K で降下する。これはこの温度付近ですでに一部の粒が急激に粗大化しているためである。

(6) 銀ナノ結晶を 473~1073 K で焼鈍した場合、整合した双晶が 20~50 nm の間隔で層状になった組織が局所的に多く形成された。1073 K で焼鈍した試料の最大粒径は 500~1000 nm であり、通常の粗粒多結晶 (粒径約 100 μm) とは異なる組織になった。粗大化が止まっているのは、エネルギー的に安定な双晶面が高密度で形成されるためであると考えられる。

文 献

- (1) K. Kimoto, Y. Kamiya, M. Nonoyama and R. Ueda: Jpn. J. Appl. Phys., **2**(1963), 702.
- (2) R. Birringer, U. Herr and H. Gleiter: *Proc. 4th JIM Int. Symp. on Grain Boundary Structure and Related Phenomena*, The Japan Institute of Metals, Suppl. to Trans. JIM, Vol. 27 (1986), 43.
- (3) X. Zhu, R. Birringer, U. Herr and H. Gleiter: Phys. Rev., **B35**(1987), 9085.
- (4) U. Herr, J. Jing, R. Birringer, U. Gonser and H. Gleiter: Appl. Phys. Lett., **50**(1987), 472.
- (5) T. Haubold, R. Birringer, B. Lengeler and H. Gleiter: Phys. Lett., **A135**(1989), 461.
- (6) E. Jorja, H. Franz, J. Peisl, G. Wallner, W. Petry, R. Birringer, H. Gleiter and T. Haubold: Phil. Mag., **B60**(1989), 159.
- (7) J.A. Eastman and L. J. Thompson: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **153**(1989), 27.
- (8) H. -E. Schaefer, R. Würschum, R. Birringer and H. Gleiter: Phys. Rev., **B38**(1988), 9545.
- (9) H. -E. Schaefer, W. Eckert, O. Stritzke, R. Würschum and W. Templ: in *Proceedings of the 8th International Conference on Positron Annihilation*, Ed. by L. Dorikens-Vanpraet, M. Dorikens, D. Segers (1988, World Scientific, Singapore), p. 79.
- (10) C. A. Melendres, A. Narayanasamy, V. A. Maroni and R. W. Siegel: J. Mater. Res., **4**(1989), 1246.
- (11) J. E. Epperson, R. W. Siegel, J. E. White, T. E. Klippert, A. Narayanasamy, J. A. Eastman and F. Trouw: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **132**(1989), 15.
- (12) G. W. Nieman, J. R. Weertman and R. W. Siegel: Scrip. Met., **23**(1989), 2013.
- (13) S. Iijima and T. Ichihashi: Phys. Rev. Lett., **56**(1986), 616.
- (14) W. Wunderlich, Y. Ishida and R. Mauer: Scrip. Met., **24**(1990), 403.
- (15) K. Mihama and Y. Yatsuda: J. Phys. Soc. Jpn., **21**(1966), 1166.
- (16) S. Ino: J. Phys. Soc. Jpn., **27**(1967), 941.
- (17) T. Kizuka, T. Ohata, I. Kanazawa, H. Ichinose, T. Iwashita, H. Murakami and Y. Ishida: to be published.
- (18) T. Mütschele and R. Kirchheim: Scrip. Met., **21**(1987), 315, 1101.
- (19) G. J. Thomas, R. W. Siegel and J. A. Eastman: Scrip. Met., **24**(1990), 201.
- (20) R. W. Siegel, H. Hahn, Li. Zongquan, Lu Ting and R. Gronsky: J. Mater. Res., **3**(1988), 1367.