



Title	Alloy Phase Formation in Isolated Nanometer-sized Particles in Tin-based Alloy Systems
Author(s)	李, 正九
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44204
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名 李 正 九

博士の専攻分野の名称 博士(工学)

学位記番号 第 17875 号

学位授与年月日 平成 15 年 3 月 25 日

学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当
工学研究科マテリアル科学専攻

学位論文名 Alloy Phase Formation in Isolated Nanometer-sized Particles in
Tin-based Alloy Systems
(スズ合金系の孤立したナノサイズ粒子における合金相形成)

論文審査委員 (主査)
教授 森 博太郎
(副査)
教授 白井 泰治 教授 弘津 禎彦

論文内容の要旨

本論文は、透過電子顕微鏡の中で真空蒸着法によって作製したスズ合金系の孤立した直径 10 nm 前後の粒子における合金相形成を調べ、その実験結果に基づいてナノサイズ合金粒子における相平衡の支配因子を明らかにすることを目的として行ったものである。本論文は以下に示す 7 章から構成されている。

第 1 章は序言であり、研究背景を述べるとともにナノサイズ粒子研究における本研究の位置づけ、目的および論文の構成について記述した。

第 2 章では、透過電子顕微鏡の中でナノサイズ粒子の形成と観察を同時に行うために開発した双源蒸着装置と双源蒸着ホルダー、ナノサイズ粒子形成方法、温度測定など全般的な実験方法について記述した。

第 3 章では、In-Sn 系のナノサイズ粒子における合金相形成を粒子サイズと組成の関数として調べた結果を述べた。バルクでは In_3Sn と InSn_4 の二相が現れる共晶組成を持った直径約 10 nm より小さい合金粒子においては室温で液相が安定相として出現することを見出し、ナノサイズ合金粒子における融点(共晶点)降下の観点から考察した。

第 4 章では、Sn-Bi 系のナノサイズ粒子における合金相形成を粒子サイズと組成の関数として調べた結果と、形成された合金相の熱的安定性を調べた結果について述べた。室温で形成された共晶組成近傍のアモルファス相が熱的に安定であることを示すとともに、熱力学計算の結果と比較検討した。

第 5 章では、ナノサイズ合金粒子の相平衡に及ぼす固液界面の影響を Sn-Bi 系を用いて調べた結果を述べた。ナノサイズ合金粒子における固液二相共存領域はバルクのそれと大きく異なることを実験的に明らかにした。

第 6 章では、ナノサイズ合金粒子におけるアモルファス相⇌液相遷移について、Au-Sn 系と Sn-Bi 系を用いて調べた結果を記述した。ナノサイズ合金粒子において形成される熱的安定なアモルファス相は、ナノサイズ合金粒子における低下した融点、ガラス遷移温度、室温(観察実施温度)の三者の相対的位置関係に基づいて矛盾なく説明されることを明らかにした。

第 7 章では、以上で得られた知見を総括し、結論を述べた。

論文審査の結果の要旨

直径が数ナノから数十ナノメートルのいわゆるナノサイズ粒子はここ十数年間に急速に注目を浴びるようになった。それは、こうしたナノサイズ粒子は対応するバルク材料に比べて著しく異なる構造や性質を示すと共に、最近の加工・評価技術の著しい進歩によって、ナノスケールの粒子を容易に取り扱うことができるようになったためである。

しかし、これまで、ナノサイズ粒子の微視的構造に関する研究は主に純物質を対象として行なわれており、応用上より重要な合金粒子における研究は少ない。本研究は、このような観点から、電子顕微鏡その場観察法を用いて、ナノサイズ合金粒子における微視的構造とそれをもたらす相平衡について調べたものである。試料としては、スズ基2元系合金が用いられている。主な成果を要約すると以下のとおりである。

(1)バルクでは In_3Sn と InSn_4 の二相が現われる In-Sn 系の共晶組成において、合金粒子の直径を約 10 nm 以下に小さくすると、室温で液相が安定相として出現することを見出し、ナノサイズ合金粒子においては、100 K 以上の大幅な融点（共晶点）降下が生じることを明らかにしている。

(2) Sn-Bi 系の直径約 8 nm 以下の合金粒子においては、共晶組成近傍で流動性のあるアモルファス相が形成されること、このアモルファス相は熱的に安定であることを見出している。こうした熱的に安定なアモルファス相の形成は、熱力学的な計算結果からも支持されることを明らかにしている。さらに、この系を用いて、ナノサイズ合金粒子の相平衡に及ぼす固液界面の影響を調べ、ナノサイズ合金粒子においては、系の自由エネルギーにおよぼす固液界面エネルギーの寄与が相対的に増加するために、固液二相共存領域はバルクのそれとは大きく異なることを実験的に明らかにしている。

(3)ナノサイズ合金粒子におけるアモルファス相⇌液相遷移について系統的な検討を行ない、ナノサイズ合金粒子において特徴的に現われる熱的に安定なアモルファス相は、ガラス遷移温度、ナノサイズ合金粒子における降下した融点（共晶点）、室温（観察実施温度）の三者の相対的位置関係に基づいて矛盾なく説明されることを明らかにしている。

以上のように、本論文は、ナノサイズ合金粒子における微視的構造とそれをもたらす相平衡について新しい知見を与えており、材料工学分野の発展に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。