

## ナノ組織材料の構造と性質

荻野 喜清

Structure and Properties of Nanocrystalline Materials

Yoshikiyo OGINO

**Key words :** nanocrystalline material ; nanophase material ; nanostructure material ; grain boundary ; mechanical property.

### 1. はじめに

多結晶材料の結晶粒度を極端に微細化し、数ナノメートルから数十ナノメートルの大きさにすると、材料はどのような性質を示すであろうか。平均結晶粒径が数ナノメートルになると、粒界に存在する原子の割合は非常に高くなり50%以上にもなる。また一つの結晶粒内に含まれる原子数は僅かに数千個になり、通常材における $\sim 10^{16}$ 個にくらべ極端に少ない。このようなナノ組織材料は通常が多結晶と著しく異なる性質を示すに違いない。1980年代の中葉にGleiter<sup>1)</sup>により超微粉末から作成したナノ組織バルク材の新奇な性質が報告されて以来、平均粒径が数ナノメートルから数十ナノメートルのナノ組織材料は大きな関心を集め、すでに新材料の開発に結びつくことが期待される数多くの興味深い性質が見出されている。Karch<sup>2)</sup>により最初に報告された靱くて低温で塑性加工が可能なるTiO<sub>2</sub>ナノセラミックスはその一例である。しかしながら、この分野の研究はまだ発展の初期段階にあり、とくにナノ組織の粒界構造と関連する性質に関して研究者による測定結果の不一致あるいは見解の相違がみられる。

ナノ組織は組織的には等軸粒からなる三次元ナノ組織、繊維状のナノ結晶からなる二次元ナノ組織および多層薄膜からなる一次元ナノ組織に分類される。また金属、セラミックスおよび半導体の単相あるいは複相ナノ組織材料が研究されているが、本報では金属およびセラミックスの三次元ナノ組織材料に限り、その構造と機械的性質を中心にこれまでの研究で得られている知見を紹介したい。

### 2. ナノ組織材料の作製法

ナノ組織材料は、種々の方法<sup>3)</sup>で作製される超微粒の固化成形、メカニカルアロイング法(MA)により作製した粉末の固化成形、非晶質の結晶化、電解析出などの方法により作

製されている。これらのうち、Gleiter<sup>5)</sup>により初めて示唆されたinert gas condensation法により作製された超微粉末を圧粉固化成形する方法(GC法)が最も多く用いられている。次章以下で紹介する研究はとくに断らない限り、この方法によるものである。Fig. 1に示すように、この方法では不活性ガス中で蒸発源から金属を蒸発したときに気相中で形成される原子クラスターを冷却板上に捕集し、得られた超微粉末を超高真空下で圧粉し固化成形する。酸化物セラミックスの場合は、蒸発雰囲気酸化雰囲気により、あるいは金属超微粉末を酸化することにより得た酸化物超微粉末を固化成形する。固化成形は多くの場合、室温で1~5 GPaの圧力で行われており、単結晶の70~90%の密度の成形体

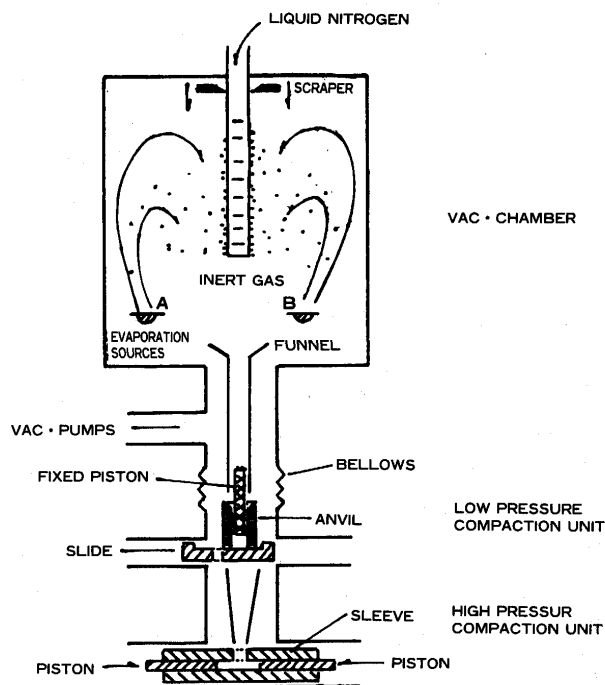


Fig. 1. Schematic drawing of a gas-condensation chamber for the synthesis of nanocrystalline materials (Ref. 4).

平成6年2月21日受付 平成6年3月4日受理 (Received on Feb. 21, 1994; Accepted on Mar. 4, 1994) (依頼解説)

\* 姫路工業大学工学部 (Faculty of Engineering, Himeji Institute of Technology, 2167 Shosha Himeji 671-22)

が得られる。従来の研究の多くは、室温で固化成形したナノ組織材料で行われている。加熱すると焼結が進み高密度になるが、焼結による密度の増加速度は結晶粒径の3~4乗に逆比例するから、通常粉末にくらべ焼結温度は著しく低下する<sup>9)</sup>。

MA法においては、ボールミルにより金属粉末を粉砕混合することにより結晶粒度が数ナノメートルから数十ナノメートルの内部組織をもつ粉末が得られる。異種元素の混合粉末をミリングすると高濃度の過飽和固溶体を先ず形成し、ついで準安定、安定化合物相あるいは非晶質相が形成される。非晶質相は大きな負の混合熱をもつ合金系で形成され、一般に非晶質化前に組織は数ナノメートルの平均粒径まで超微細化する。ナノ(n-)炭化物、窒化物、けい化物、ほう化物あるいはこれらと金属相からなるナノサーメット粉末もMAにより容易に作製される。GC法では実用に供し得るほどの多量の粉末が得難いのに対し、MA法では多量の粉末が容易に得られる。

ナノ組織は粒界エネルギーによる高い蓄積エネルギーをもつ。にもかかわらず多くのナノ組織材料で、数十ナノメートル以下の粒径のナノ組織が比較的高温まで安定に保たれ、高密度のナノ組織焼結体が得られている。このような熱的安定性は、ナノ組織における狭い粒径分布<sup>4)</sup>、溶質原子の平衡偏析による粒界エネルギーの著しい低下<sup>7)</sup>、第2相粒子、粒界三重線、微小空洞による粒界移動阻止効果<sup>8)9)</sup>などによると考えられている。第2相粒子による細粒化効果については、~30nmの粒径までZenerの関係 $D=2d/3f$  ( $D$ は結晶粒径、 $d$ と $f$ は第2相粒子の粒径と体積分率)が成立することが報告されている<sup>10)</sup>。また、互いに溶け合わない相からなる多相ナノ材料においては、高温までナノ組織が安定に保たれる。たとえば、液体窒素中でMAにより作製されたAl-AINはAlの融点近くまでナノ組織(<50nm)が保たれる<sup>11)</sup>。

### 3. ナノ組織材料の構造と物理的性質

Fig. 2 に結晶粒径が5nmのナノ組織の模式図を示す。この図は粒界の幅を1nmとして、その割合で描いてある。これから分かるように、平均粒径が数ナノメートルのナノ組織では粒界に存在する原子の割合が非常に高くなる。Fig. 3 に示したように、Palumboら<sup>12)</sup>の計算によれば、たとえば平均粒径が5nmのとき、約50%の原子が粒界(粒界面と三重線)に存在する。三つの粒界面の交線、すなわち三重線に存在する原子の割合も非常に高くなり、約2nm以下の粒径では、粒界面より三重線に存在する原子の方が多くなる。また2nm以下になると、三重線の交点、すなわち四重点の割合が急増する<sup>13)</sup>。さらにナノ組織においては、粒界の原子配列も粗粒材と異なる可能性がある。すなわち、粒界において原子は最も安定な状態に緩和した配列をとろうとするが、緩和の仕方は粒界の方位関係や傾きによって異なるために、ナノ

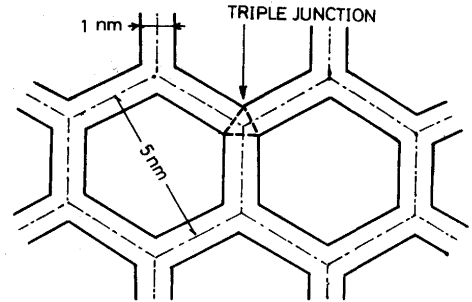


Fig. 2. Schematic representation of the nanocrystalline structure with grain size of 5 nm.

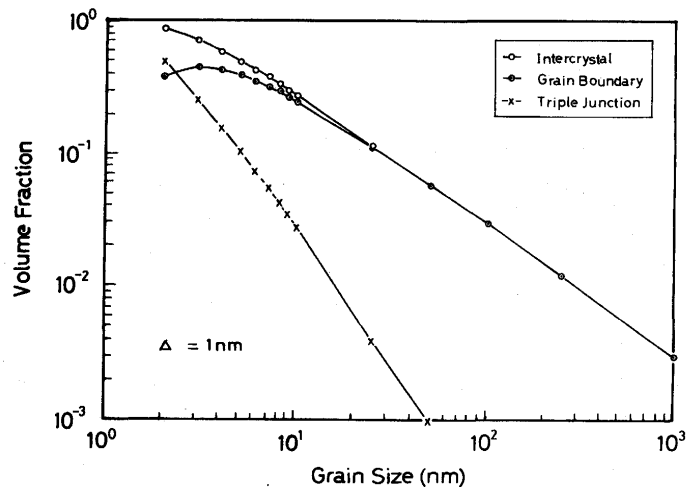


Fig. 3. Volume fractions for intercrystalline regions, grain boundaries and triple junctions calculated as a function of grain size, assuming a grain boundary thickness of 1nm (Ref. 12).

組織では緩和しようとする粒内に大きな歪みを生じることになり、構造緩和が起こりにくいと考えられる<sup>4)</sup>。

Gleiterらは金属のナノ組織構造をX線回折<sup>14)</sup>、EXAFS<sup>15)</sup>、およびメスバウアー分光<sup>16)</sup>により調べた。n-Fe(平均粒径6 nm)のX線回折においては、干渉関数の測定から粒界は原子が格子位置から最隣接原子間距離の最大50%の距離だけランダムな方向に変位した構造をもち、粒界成分の2体分布関数はFig. 4のように気体に類似した形をとることを示した。EXAFS、メスバウアー分光測定からも、X線回折結果を支持する結果を得た。またWürschumら<sup>17)18)</sup>は、陽電子消滅により粒径10~40nmのn-Al, Cu, Pd, Ni, Fe, Moの欠陥構造を調べ、粒界の自由体積は平均寸法が原子空孔程度の大きさで分布しており、また三重線には10原子程度の大きさの空洞が存在することを明らかにしている。他に超微粉末粒子の大きさの空洞が僅かに存在する。原子空孔の大きさの粒界自由体積は粗粒材のそれより大きい。またその熱的安定性からも原子空孔の大きさの自由体積はナノ組織粒界に固有のものであることがわかる<sup>17)</sup>。これらの研究から、Gleiterらは、ナノ組織の粒界構造は粗粒材の粒界と異なり長範囲あるいは短範囲の規則性をもたず、原子間距離に広

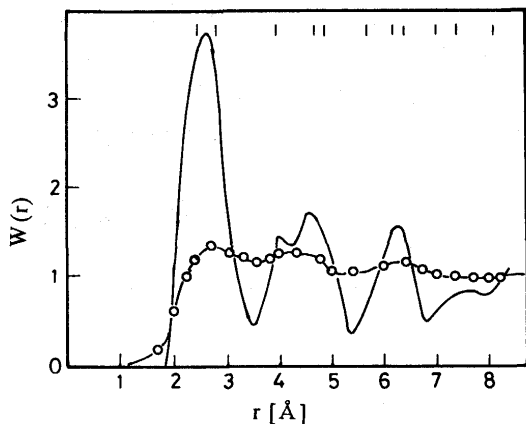


Fig. 4. Probability functions  $W(r)$  of the interatomic distances computed for a short-range ordered structure (—) and for the interfacial structure (○) of n-Fe which is simulated by two randomly displaced outer shells of a model crystal, the calculated interference function of which fits the experimental X-ray diffraction results (Ref. 14).

い分布をもち、またそれは粒界の方位関係と傾きによりそれぞれ異なると結論している。ナノ組織の粒界が通常の粒界と異なる構造をもつことは、n-Pdの高分解能電子顕微鏡(HRTEM)観察においても認められている<sup>19)</sup>。

他方、ナノ組織の粒界構造は通常多結晶組織のそれと較べ本質的な差はないとの報告も多くみられる。Fitzsimmonsら<sup>20)</sup>によるn-PdのX線回折結果においては、Gleiterらのいう粒界の“気体状”の不規則構造は認められていない。n-PdのHRTEM観察においても、粒界構造は粗粒材と同様であった<sup>21)</sup>。また、Eastmanら<sup>22)</sup>はn-Pdの中性子線およびX線回折結果から、n-材料の熱膨張係数や粒界の自由体積は粗粒材のそれと比較して差がないことを明らかにし、従来の報告における大きな自由体積は残存する空洞によると結論している。Gleiterは、従来の研究における不一致の原因として、粒界構造が元素によって異なり、また不純物元素の平衡偏析や構造緩和により変化する可能性を指摘している<sup>23)</sup>。

ナノ組織材料は粗粒材と著しく異なった性質を示す。拡散係数についてみると、空孔機構による原子の拡散は著しく促進される。たとえば、平均粒径8nmのn-Cuの自己拡散係数は粗粒材に較べ $10^{14} \sim 10^{16}$ 倍大きく、また粒界自己拡散係数は粗粒材のその $10^3$ 倍の大きさである<sup>24)</sup>。また、n-Cu中(粒径10nm)のBiの拡散係数は373Kにおいて粗粒材より $10^{11}$ 倍高い値を示す<sup>25)</sup>。ただし、373Kで長時間焼きなますと構造緩和による自由体積の減少のために低下する。n-ZrO<sub>2</sub>のO<sup>2-</sup>イオンの拡散においても、数オーダー高い拡散係数が報告されており、低温で使用できるZrO<sub>2</sub>酸素センサーあるいは燃料電池への応用が示唆されている。Fe中のB、TiO<sub>2</sub>のTi等の侵入型溶質原子については、拡散の顕著な促進効果は認められない<sup>25)</sup>。n-Pd(粒径6nm)の比熱は、粗粒材に

較べ300Kで約40%高い値を示す<sup>26)27)</sup>。またヤング率と剛性率は15%以上低下する<sup>28)</sup>。それらはナノ組織内に残存する空洞によるものではなく、粒界における低い原子密度と弱い原子間結合によるとされている<sup>23)</sup>。磁性においても粗粒材と著しく異なる挙動を示す<sup>29)</sup>。たとえばn-Fe(粒径6nm)の飽和磁化は粗粒材より40%低下する。この低下はナノ組織特有の自由体積の大きい粒界構造によるものと考えられ、そのことから逆に、非強磁性材料がナノ組織化により強磁性化する可能性が示唆されている<sup>23)</sup>。

ナノ組織材料は合金化あるいは形成相の熱力学的安定性においても通常多結晶材料と著しく異なった挙動を示す。粒界相における溶質の溶解度が大きいから、たとえば平均粒径10nmのn-Cuには約4at%のBiが固溶する<sup>29)</sup>。これは粗粒材の固溶限の凡そ $10^4$ 倍である。またAg-Feのように液相においても全く溶け合わない合金系においてさえ粒界あるいは異相界面とその周辺に高濃度に固溶することがメスバウアー分光により確かめられている<sup>30)31)</sup>。このことは、ナノ組織化により互いに溶け合わない合金相からなる多相ナノ組織合金の作製が可能であることを示している。また、n-Y酸化物(粒径8nm)において、粒界張力によるGibbs-Thomson効果のために、高压相である $\gamma$ -Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が形成されることが報告されている<sup>32)</sup>。MoelleとFechtは粒界の原子空孔モデルに基づく熱力学的考察から、ナノ組織材料における相間の平衡関係は通常材の平衡状態図から大きく偏るべきことを示し、その例証としてn-金属の大きな融点降下とn-Nbの室温におけるHの固溶限が10倍以上も拡大することを示している<sup>33)</sup>。

#### 4. 機械的性質

多結晶材料の降伏強さは次式のHall-Petchの関係にしたがう、平均結晶粒径の1/2乗に逆比例して増加する。硬さもこの関係にしたがう。ナノ組織材料の機械的性質を考えるうえで、この関係がどの程度の粒径まで成立するかが問題である。

$$\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-1/2} \dots\dots\dots (1)$$

H-Pの関係の機構については諸説があるが、かりに粒界が転位のすべり運動の障壁になることによるとすれば、粒界への転位の集積が可能な限界の粒径以下においてはH-Pの関係は成立しえないことになる<sup>34)35)</sup>。他方、n-組織においては、室温でも粒界に起因する応力緩和を生じることが考えられる。それが粒界拡散クリープ(Cobleクリープ)によるとすると、その歪み速度は $D_b/d^3$ ( $d$ は結晶粒径、 $D_b$ は粒界拡散係数)に比例するから、n-材料においては、室温においても拡散クリープによる変形が無視できなくなる。たとえば、粒径が10 $\mu$ mと10nmの場合を比較すると、10nmでは歪み速度は $10^9$ 倍になる。さらに、Cuにおいて報告されているよう

に、n-材料の粒界拡散係数が粗粒材のそれより $10^3$ 倍大きいとすれば、歪み速度は $10^{12}$ 倍にも増大することになる。また、粒径が数nmになると急増する粒界三重線および四重点が軟化に寄与することが考えられる。Palumboらによれば、微細化がすすみ三重線の割合が増加すると、しだいに非晶質と類似の機構で変形するようになり、軟化すると考えられる<sup>36)</sup>。

ナノ材料の強さに関する実験的研究は、主としてGC法によるナノ組織材料でマイクロビッカース硬さの測定により行われているが、Fig. 5に測定例<sup>37)~45)</sup>を示すように、同種の材料でも互いに矛盾した結果が報告されている。Chokshiら<sup>37)</sup>はPdとCuのナノ組織材の硬さと粒度の関係を調べ、6~16nmの粒径においてH-Pの関係とは逆に微細化にともなって軟化することを見出し、これを粒界拡散クリープによるものと推定している。同様の逆H-P関係はこの他にもいくつ報告されている。しかし、最近の研究においては、数ナノメートルの粒径まで結晶粒の微細化にともなって硬化するという報告が多くみられる。Niemanら<sup>40)</sup>はChokshiらと同じくGC法によるn-Pdとn-Cuについて調べ、5~50nm粒径においてH-Pの関係が成立することを示している。ただし、硬さの粒度依存性は粗粒域におけるよりかなり低い。また、ある臨界粒径までは微細化にともなって硬化し、それ以下で軟化することも観察されている。筆者ら<sup>46)</sup>は、MAにより作製したFe-TiN (TiN63vol%)およびNi-TiN (TiN20~60vol%)の2相ナノ組織合金粉末(粉末粒径~0.2 $\mu$ m)を火薬による衝撃加圧(圧力約40GPa)により固化成形し硬さを測定した。これらのナノ組織材料は1370Kまで50nm以下の細粒を保つ。そこで種々の温度に加熱して結晶粒度を変え、マイクロビッカース硬さを測定した。Fig. 6に示すように、Ni-TiN合金では15nmの粒径まで著しく硬化し、

それ以下で軟化の傾向を示す。Fe-TiN合金でも同様に12nmの粒径で硬さは最高値を示した。Fig. 7に示すように、高温ビッカース硬さを測定すると、結晶粒が微細化するほど低温から軟化し、20nm以下の粒径では400K付近から顕著な軟化が認められる。

以上のように、従来の測定結果は研究者による不一致が大きいが、十分に緻密なナノ組織材料では、材質に依存して数十ないし数ナノメートルの臨界粒径まで硬化し、それ以下で軟化の傾向を示すようである。結晶粒が超微細化し転位によるすべり変形応力が高くなると、別の変形機構が働きだす。それが粒界拡散クリープないしは粒界すべりによるものとするれば、ナノ組織化による粒界密度の著しい増大、自由体積の大きい粒界構造、粒界三重線の増加およびそこにおける微小空洞の存在は変形を促進すると考えられる。このような軟化機構の存在は、ナノ組織化による脆性

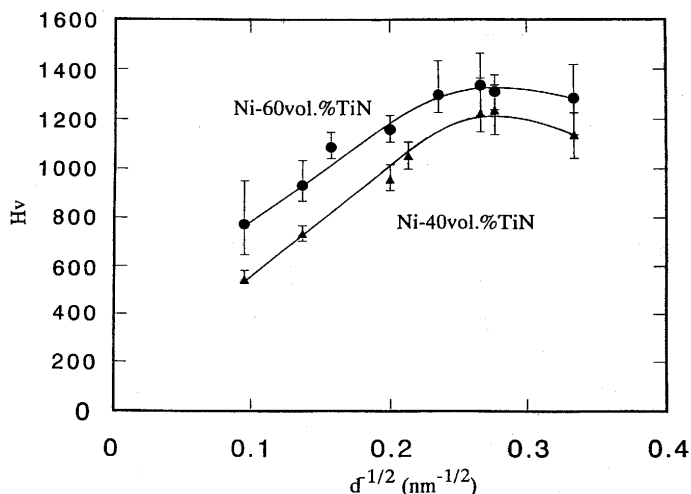


Fig. 6. Vickers microhardness of nanocrystalline Ni-60vol.%TiN and Ni-40vol.%TiN as a function of  $d^{-1/2}$ .

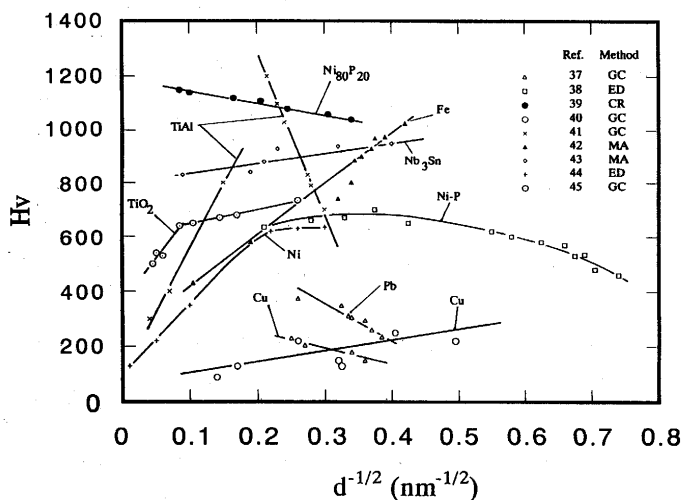


Fig. 5. Hardness versus reciprocal square root of grain size for nanocrystalline metallic and ceramic materials. GC: inert gas condensation and compaction. MA: Mechanical alloying. CR: Crystallization of amorphous alloys. ED: Electrodeposition.

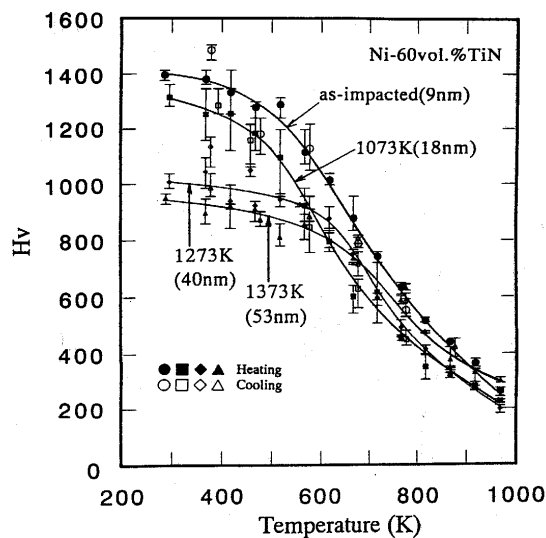


Fig. 7. High temperature Vickers microhardness of nanocrystalline Ni-60vol.%TiN with various grain sizes as a function of temperature.

材料の靱性向上の可能性を示唆している<sup>23)47)</sup>。Milliganら<sup>48)</sup>によるスパッタリング法により作製したn-Ag(粒径8-25nm)薄膜およびn-Ag/Si複合薄膜の変形挙動の電顕内その場観察結果によれば、破断の際にクラック近傍においても転位はみとめられず、観察された変形挙動から変形は拡散機構によることが結論されている。またその結果から脆いマトリックス中に靱いn-粒子を分散することによる靱性の著しい向上が示唆されている。Changら<sup>41)</sup>はn-TiAlは470Kまで温度上昇にともなって徐々に軟化し、それ以上の温度で急激に軟化することを見出している。この軟化はAshbyとVerrall<sup>49)</sup>の粒界スイッチングモデルによる粒界拡散クリープ機構によりよく説明される。このことからn-TiAlは優れた靱性と塑性変形能をもつと推定される<sup>41)</sup>。

セラミックスにおいてもナノ組織化による靱性の著しい増大が報告されている。Karchら<sup>3)</sup>は粒径約10nmのn-TiO<sub>2</sub>は高い靱性を有し、また室温で塑性変形が可能であることを見出し、この変形を高速粒界拡散をともなった粒界拡散クリープにより説明している。しかしながら、Höflerら<sup>25)</sup>によれば、TiO<sub>2</sub>中のTiは侵入型原子として挙動し、その拡散係数はナノ組織と通常の組織とで大差がない。またGC法によるナノ粉末を室温で固化成形した試料では、残存する空洞の影響を無視できない。Mayoら<sup>50)</sup>はn-TiO<sub>2</sub>とn-ZnOの室温における歪み速度感受性指数( $m = d \ln \sigma / d \ln \dot{\epsilon}$ )を測定し、Fig. 8に示す結果を得ている。ナノ領域においてm値は微細化にともなって急増するが、最高値でも0.04程度であった。拡散クリープによるとすれば、 $m=1$ にならねばならないことから、Mayoらは拡散クリープではありえないと結論している。しかしながら、室温でのこのようなm値の増大は、超微細化による靱性の著しい向上を示唆している。

微細粒超塑性の歪み速度は次式により表される。

$$\dot{\epsilon} = \frac{A}{kT} \left( \frac{b}{d} \right)^p \left( \frac{\sigma}{\mu} \right)^n D_0 \exp(-Q/kT) \quad \dots \dots \dots (2)$$

Aは材料定数、bはバーガースベクトル、dは結晶粒径、 $\mu$

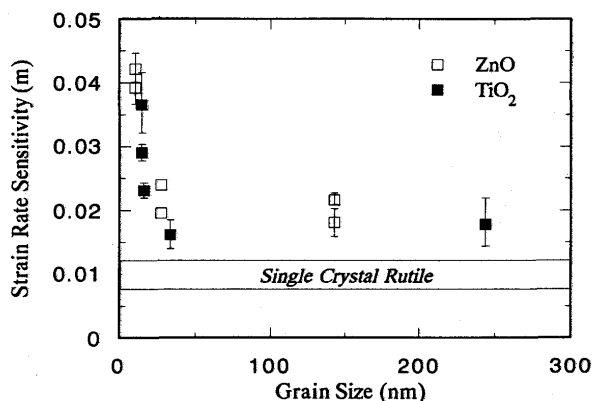


Fig. 8. Strain rate sensitivity of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> and ZnO as a function of grain size. The strain rate sensitivity was measured by a nanoindentation method (Ref. 50).

は剛性率、Qは変形の活性化エネルギーで、粒界自己拡散の活性化エネルギーに近い値をとる。D<sub>0</sub>は振動数因子、kはボルツマン定数である。応力指数nはm値と $m=1/n$ の関係にあり、超塑性変形は $m>0.5$ のときに生じる。粒径指数pは2~3の値をとる。微細粒超塑性変形は金属およびセラミックスで結晶粒がそれぞれ1 $\mu$ mおよび0.1 $\mu$ mの大きさになると $\sim T_m/2$ ( $T_m$ は融点)以上の温度で生じるが、その歪み速度はそれぞれ $10^{-3}s^{-1}$ および $10^{-4}s^{-1}$ 程度で非常に低い。またセラミックスでは変形温度と変形応力が高いことも実用上の難点である。結晶粒径が10nmに微細化すれば、(3)式から歪み速度は金属およびセラミックスでそれぞれ $10^4 \sim 10^6$ および $10^2 \sim 10^3$ 倍に増加することになり、また変形温度と変形応力の低下が期待される。金属材料では、MAあるいは非晶質の結晶化により作製された100nm前後の平均粒径のAl合金は $1 \sim 100s^{-1}$ の高歪み速度で超塑性変形することが知られている<sup>51)</sup>。金属間化合物、セラミックスなどの難加工材料の超微細化による加工性の向上は、とくに興味深い。KarchとBirringer<sup>52)</sup>によればn-TiO<sub>2</sub>は1170Kにおいて超塑性により望みの形に加工することができ、破壊靱性値は2倍に増加する。Hahnらは粒径がそれぞれ40および18nmのn-TiO<sub>2</sub>およびn-TiO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は973~1073Kで超塑性により変形することを示している<sup>53)</sup>。Mayo<sup>54)</sup>は粒径80nmのn-ZrO<sub>2</sub>-3mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の超塑性変形挙動を粒径0.3 $\mu$ mの場合と比較して調べた結果、n-材料では通常材より約250K低い温度から超塑性変形し、同一温度における歪み速度は34倍に増加した。この増加は(2)式で $p=3$ のときに粒径の変化から予想される値と一致している。したがって(2)式の関係は少なくとも数十ナノメートルの粒径までは成立すると考えられ、15-20nmの粒径では、金属材料と同程度の温度と歪み速度での超塑性変形が予測される<sup>54)</sup>。

これらの結果からみると、ナノ組織化は脆性材料、難加工性材料の靱性、加工性の改善法として有望と考えられる。ただし、耐熱材料では高温強度が低下するから、塑性加工後高温加熱により結晶粒を成長させねばならない。表面加熱により表面のみを粗粒にし、内部にナノ組織を残すことにより強靱なセラミックスが作製される可能性がある<sup>4)</sup>。これに関連して、セラミックスの拡散接合への応用が報告されている<sup>55)56)</sup>。n-セラミックスと粗粒のセラミックスとの接合においては、n-セラミックスの粒界密度が高いために、接合界面において比較的低温で粗粒材の結晶粒がナノ組織を食って成長する。その結果、きわめて優れた接合が形成される。また、金属-n-セラミックス接合においては、低温での拡散接合が可能で、n-セラミックスによる熱応力緩和により、優れた接合体が得られる。

## 5. おわりに

ナノ組織材料の研究はまだ歴史が浅いが、これまでに報

告されている諸性質のみからみても、多くの分野で革新材料の開発をもたらす大きな可能性を秘めていることが分かる。新奇な性質の多くは従来の多結晶材料の延長線上では考え難いものであり、材料科学に究明すべき多くの課題を提供している。それらの新しい性質は結晶粒の寸法効果とともに、粒界構造に支配されるであろうが、ナノ組織材の粒界は作製法や作製条件等に依存して異なる構造をとりうる。また残存する微小空洞の影響も無視できない。従来の研究においてしばしばみられる結果の不一致はこれらの組織因子の相違による場合が多いと思われる。今後の研究においては、これらの組織因子を明確にし、それに基づいて諸性質の発現機構を明らかにすることが重要と思われる。また従来の研究はもっぱらGC法によるナノ組織材料で行われているが、実用的にはナノ組織材料をより経済的に大量生産する方法が求められる。この意味においても、新しい作製法の探究とともに、MAや非晶質からの結晶化など他の作製法によるナノ組織材料の研究のいっそうの進展が期待される。

## 文 献

- 1) R. Birringer, H-Gleiter, H-P.Klein and P.Marquardt: Phys. Lett., **102A** (1984), p.365
- 2) R. Birringer, U. Herr and H. Gleiter: Trans. Japan Inst. Met., **27** suppl. (1986), p.43
- 3) J. Karch, R. Birringer and H. Gleiter: Nature, **330** (1987), p.556
- 4) H. Gleiter: Progress in Mater. Sci., **33** (1989), p.223
- 5) H. Gleiter: In Deformation of Polycrystals, Mechanisms and Microstructures, ed. by N. Hansen *et al.*, (1981), p.15 [Roskilde: Riso Natl. Lab.]
- 6) H. Hahn, J. Logas and R. S. Averback: J. Mater. Res., **5** (1990), p.609
- 7) J. Weissmüller: Nanostruct. Mater., **3** (1993), p.261
- 8) K. Boylan, D. Ostrander, U. Erb, G. Palumbo and K. T. Aust: Scripta Metall. et Mater., **25** (1991), p.2711
- 9) M. J. Mayo, D. C. Hague and D-J. Chen: Mater. Sci. and Eng., **A166** (1993), p.145
- 10) D. G. Morris and M. A. Morris: Mater. Sci. and Eng., **A134** (1991), p.1418
- 11) M. J. Luton, C. S. Jayanth, M. M. Disko, S. Matras and J. Wallone: Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **132** (1989), p.79
- 12) G. Palumbo, S. J. Thorpe and K. T. Aust: Scripta Metall. et Mater., **24** (1990), p.1347
- 13) Ning Wang, G. Palumbo, Zhirui Wang, U. Erb and K. T. Aust: Scripta Metall. et Mater., **28** (1993), p.253
- 14) X. Zhu, R. Birringer, U. Herr and H. Gleiter: Phys. Rev. B, **35** (1987), p.9085
- 15) T. Haubold, R. Birringer, B. Lengeler and H. Gleiter: J. Less-Comm., Met., **145** (1988), p.557
- 16) U. Herr, J. Jing, R. Birringer, U. Gonser and H. Gleiter: Appl. Phys. Lett., **50** (1987), p.472
- 17) R. Würschum, W. Greiner and H. E. Schaefer: NanoStructured Mat., **2** (1993), p.55
- 18) H. E. Schaefer, R. Würschum, R. Birringer and H. Gleiter: J. Less-Comm. Met., **140** (1988), p.161
- 19) W. Wunderlich, Y. Ishida and R. Maurer: Scripta Metall. et Mat., **24** (1990), p.403
- 20) M. R. Fitzsimmons, J. A. Eastman, M. Müller-Stach and G. Wallner: Phys. Rev. B, **44** (1991), p.2452
- 21) G. J. Thomas, R. W. Siegel and J. A. Eastman: Scripta Metall. et Mater., **24** (1990), p.201
- 22) J. A. Eastman, M. R. Fitzsimmons, L. J. Thompson, A. C. Lawson and R. A. Robinson: Nanostruct. Mater., **1** (1992), p.465
- 23) H. Gleiter: Nanostruct. Mater., **1** (1992), p.1
- 24) J. Horváth, R. Birringer and H. Gleiter: Solid State Commun., **62** (1987), p.319
- 25) H. J. Höfler, H. Hahn and R. S. Averback: Defect and Diffusion Forum, **75** (1991), p.195
- 26) J. Rupp and R. Birringer: Phys. Rev., **B36** (1987), p.7888
- 27) E. Hellstern, H. J. Fecht, Z. Fu and W. L. Johnson: J. Appl. Phys., **65** (1989), p.305
- 28) D. Korn, A. Morsch, R. Birringer, W. Arnold and H. Gleiter: J. de Physique, **49** (1988), p.C5-769
- 29) H. Hahn, H. Höfler and R. S. Averback: Defect and Diffusion Forum, **66-69** (1989), p.549
- 30) U. Herr, J. Jing, U. Gonser and H. Gleiter: Solid State Commun., **76** (1990), p.197
- 31) J. Kuyama, H. Inui, S. Imaoka, S. Nasu, K. N. Ishihara and P. H. Shingu: Japanese J. Appl. Phys., **30** (1991), p.L854
- 32) G. Skandan, C. M. Foster, H. Frase, M. N. Ali, J. C. Parker and H. Hahn: Nanostruct. Mater., **1** (1992), p.313
- 33) C. Moelle and H-J. Fecht: Nanostruct. Mater., **3** (1993), p.93
- 34) A. Lasalmonie and J. L. Strudel: J. Mater. Sci., **21** (1986), p.1837
- 35) T. G. Nie and J. Wadsworth: Scripta Metall. et Mater., **25** (1991), p.955
- 36) G. Palumbo, U. Erb and K. T. Aust: Scripta Metall. et Mater., **24** (1990), p.2347
- 37) A. H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch and H. Gleiter: Scripta Metall. et Mater., **23** (1989), p.1679
- 38) G. McMahon and U. Erb: Microstructural Sci., **17** (1989), p.447
- 39) K. Lu, W. D. Wei and J. T. Wang: Scripta Metall. et Mater., **24** (1990), p.2319
- 40) G. W. Nieman, J. R. Weertman and R. W. Siegel: J. Mater. Res., **6** (1991), p.1012
- 41) H. Chang, C. J. Altstetter and R. S. Averback: J. Mater. Res., **7** (1992), p.2962
- 42) J. S. C. Jang and C. C. Koch: Scripta Metall. et Mater., **24** (1990), p.1599
- 43) C. C. Koch and Y. S. Cho: Nanostructured Mater., **1** (1992), p.207
- 44) A. M. El-Sherik, U. Erb, G. Palumbo and K. T. Aust: Scripta Metall. et Mater., **27** (1992), p.1185
- 45) H. G. Höfler and R. S. Averback: Scripta Metall. et Mater., **24** (1990), p.2401
- 46) 荻野喜清, 山崎 徹, 飯沼輝明, 厚見直也: 材料とプロセス, **5** (1992), p.745
- 47) R. W. Siegel: Nanostruct. Mater., **3** (1993), p.1
- 48) W. W. Milligan, S. A. Hackney, M. Ke and E. C. Aifantis: Nanostructured Mater., **2** (1993), p.267
- 49) M. F. Ashby and R. A. Verrall: Acta Metall., **21** (1973), p.149
- 50) M. J. Mayo, R. W. Siegel, Y. X. Liao and W. D. Nix: J. Mater. Res., **7** (1992), p.973
- 51) K. Higashi, T. Mukai, S. Tanimura, A. Inoue, T. Masumoto, K. Kita, K. Ohtera and J. Nagahora: Scripta Metall. et Mater., **26** (1992), p.191
- 52) J. Karch and R. Birringer: Ceramics International, **16** (1990), p.291
- 53) H. Hahn, J. Logas, H. J. Höfler, P. Kurath and R. S. Averback: Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **196** (1990), p.71
- 54) M. J. Mayo: Proc. of a NATO-ASI on Mechanical Properties and Deformation Behavior of Materials Having Ultrafine Microstructures, ed. by M. Nastasi *et al.*, (1993), p.361 [Dordrecht, The Netherlands: Kluwer]
- 55) T. H. Cross and M. J. Mayo: Nanostruct. Mater., **3** (1993), p.163
- 56) M. J. Mayo: News Letter (Published by the Center for Advanced Materials with Gas Research Institute and Pennsylvania State Univ. support), p7