

## マイクロビーム X 線回折法を用いたナノ結晶 Ni-W 電析合金における 塑性変形中の組織変化観察

### Observation of Microstructure Change during Plastic Deformation in Electrodeposited Nano-Crystalline Ni-W Alloys by Using Micro-Beam XRD

足立 大樹<sup>a</sup>, 中山 翔太<sup>a</sup>, 山崎 徹<sup>a</sup>, 宮澤 知孝<sup>b</sup>  
Hiroki Adachi<sup>a</sup>, Syota Nakayama<sup>a</sup>, Tohru Yamasaki<sup>a</sup>, Tomotaka Miyazawa<sup>b</sup>

<sup>a</sup>兵庫県立大学, <sup>b</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>University of Hyogo, <sup>b</sup>JASRI

電析により作製した Ni-W ナノ結晶合金は引張強度 3GPa の高い強度を示すが、ほとんど塑性伸びが得られない脆性的な材料であった。しかしながら、ブラッシングと呼ばれる加工電析法を用いることによって、塑性伸び 3%以上を示す高強度高延性 Ni-W 合金を作製することが出来る。本実験では、この新規 Ni-W 電析合金の塑性変形がどのようにして生じているのかを明らかにするため、引張変形中の In-situ XRD 測定、および局所変形領域におけるマイクロビーム XRD 測定を行った。その結果、局所変形領域において応力集中に伴う結晶粒成長が生じ、逆 Hall-Petch の関係に従って局所変形領域が硬化することにより、塑性変形量が増加することが明らかになった。

キーワード： Ni-W 合金、ナノ結晶、応力誘起粒成長、マイクロビーム、MYTHEN

#### 背景と研究目的：

ナノサイズの結晶粒を有するナノ結晶材料は非常に高い強度を有することが知られており、電析出(電析)法を用いることにより比較的容易に作成することが出来る。さらに、電析基板をあらかじめ目的の形状に成形加工しておけば、材料の作製と成形が同時にできることから、フォトリソグラフィ技術などの半導体精密加工技術と組み合わせることにより、マイクロ金属構造体の量産が容易であり、実用化に非常に適した技術であるということが出来る。

例えば Ni-W 電析合金は 5nm のナノ結晶を有し、引張強度 3GPa の高強度を示す。しかしながら、塑性変形をほとんど示さない脆性的な材料であり、構造体としての信頼性に欠けるという実用上の大きな問題点があった[1]。

最近、本研究室では、試料表面を機械的に琢磨しながら電析を行う「ブラッシング」と呼ばれる加工電析法を開発することにより、大きな塑性変形を有する Ni-W 電析合金を得ることに成功した。ブラッシング材では、弾性変形後、応力低下が生じ、その後、3%強の塑性変形が生じる。しかしながら、ブラッシングを施すことによってなぜ塑性伸びが得られるようになったのかについては未だ明らかになっていない。よって、本研究では、Ni-W 電析合金において、引張変形中における In-situ XRD 測定を行うことにより均一変形領域における構造変化を、マイクロビーム XRD 測定により局所変形領域における構造変化を調べることによって、ブラッシング材の塑性変形メカニズムを明らかにすることを試みた。

#### 実験：

フォトリソグラフィ技術を用いて試験片形状にレジスト加工した銅基板を作製し、ブラッシングを施しながら電析を行うことにより Ni-W 合金を作製した。試験片形状は、平行部長さ 4mm、幅 0.5mm、厚さ 20 $\mu$ m である。硫酸ニッケルおよびタングステン酸ナトリウムを主成分とした電析浴を用い、pH=6.0 もしくは pH=7.3 で電析を行った。以後、前者の条件で作製した試料を酸性浴材、後者をアルカリ浴材と呼ぶ。

これらの試験片を BL46XU のゴニオメータ上に設置した引張試験機に取り付けた。用いた X 線のエネルギーは 30keV であり、平行部の中央部分に X 線があたるように位置調整し、透過方向から 23°上方に一次元検出器 MYTHEN を設置した。試料と MYTHEN 間の距離は 707.94mm であり、MYTHEN の前に幅 3mm のスリットを置いた。その後、初期ひずみ速度  $4.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  で引張変形を

施しながら In-situ XRD 回折を行った。測定における時間分解能は 3s であった。

均一変形から局所変形に移行した後は、引張変形を停止し、マイクロビーム XRD 測定により局所変形領域近傍の構造変化を調べた。試料の上流側のスリットサイズを縦 20 $\mu\text{m}$ 、幅 35 $\mu\text{m}$  に変更することによりビーム形状を成形し、CCD カメラにより局所変形近傍にマイクロビームが当たるように位置調節した。そして、局所変形領域外から局所変形領域内にかけて、20 $\mu\text{m}$  ステップで位置を移動しながら局所変形領域近傍における構造変化の測定を行った。各測定時間は 120s であった。得られた回折ピークプロファイルから半値幅 (FWHM) を求め、Williamson-Hall の式を用いて結晶子サイズと格子ひずみを求めた。

### 結果および考察：

アルカリ浴材、酸性浴材の応力ひずみ曲線をそれぞれ Fig.1, 2 に示す。均一変形の後、せん断帯の形成に伴い応力低下が生じ、それ以後はせん断帯近傍の局所変形が進行した。局所変形がある程度進行した後、引張変形を停止した。予備実験から、アルカリ浴材の方が酸性浴材よりも局所変形量が小さいことが分かっているため、アルカリ浴材では、局所変形早期で引張変形を停止した。

均一変形が進行している際には、弾性変形による格子定数の変化は観察されたが、アルカリ浴材、酸性浴材ともに結晶子サイズ、格子ひずみに大きな変化はみられなかった。

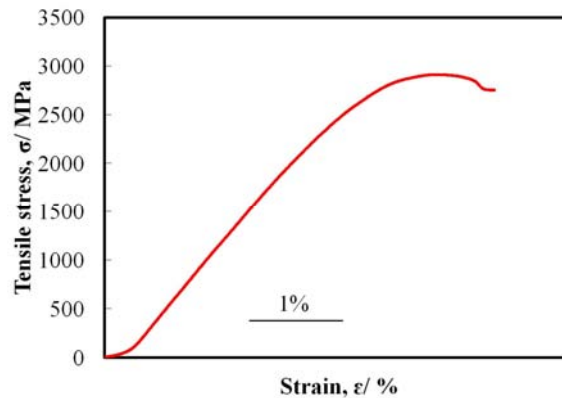


Fig.1. アルカリ浴材の応力ひずみ曲線

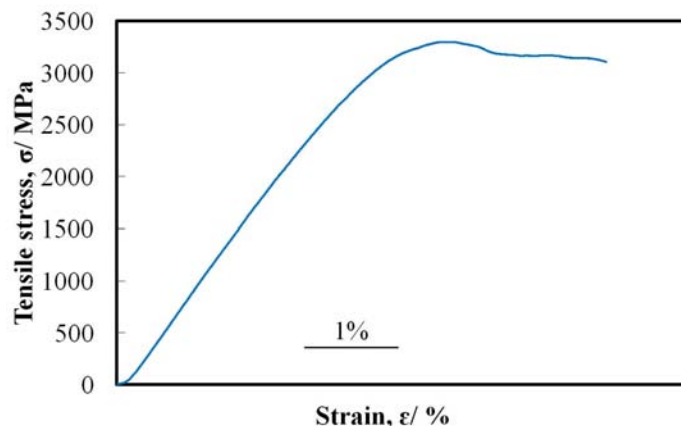


Fig.2. 酸性浴材の応力ひずみ曲線

アルカリ浴材、酸性浴材の局所変形領域近傍のマイクロビーム XRD 測定結果をそれぞれ Fig.3, 4 に示す。写真内の矢印で示す領域がせん断帯であり、赤のラインに沿って 20 $\mu\text{m}$  ステップで測定を行った。アルカリ浴材、酸性浴材いずれも 11.4° 付近にブロードなピークが見られた。これは Ni(111)面の回折ピークである。局所変形領域内では、この(111)回折ピークの強度が増加し、半値幅が減少していることが分かる。また、それに伴い、局所変形領域外では見られなかった(200)面回折ピークが 13° 付近に現れた。回折ピークの形状変化はアルカリ浴材よりも酸性浴材の方が顕

著であったが、酸性浴材の方が大きな局所変形量を示し、せん断帯幅も広いことと関連があると予想される。

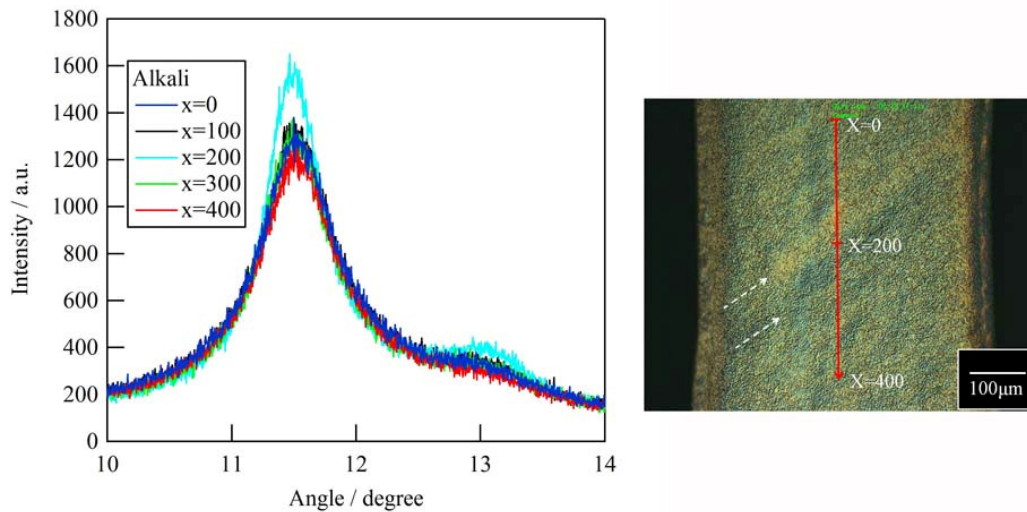


Fig.3. アルカリ浴材の局所変形領域近傍における XRD 測定結果

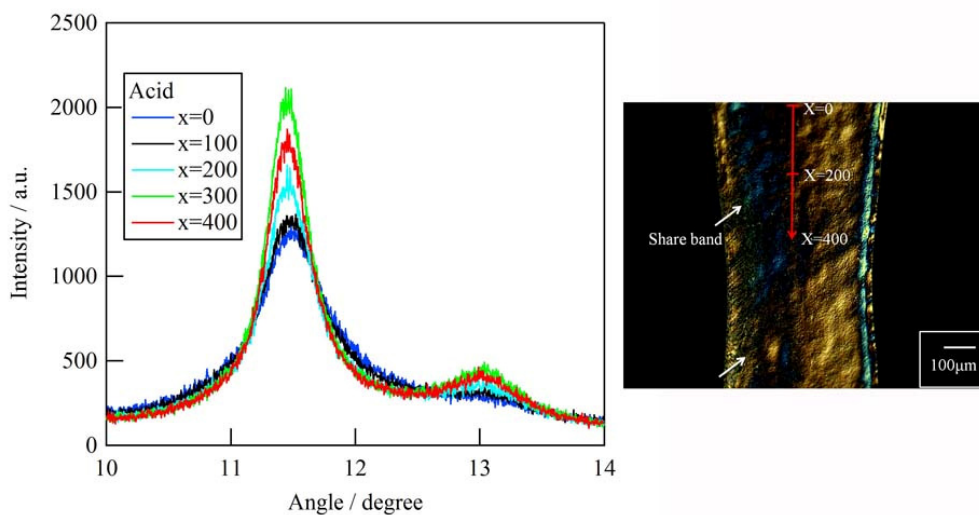


Fig.4. 酸性浴材の局所変形領域近傍における XRD 測定結果

局所変形領域近傍における結晶子サイズの変化を Fig.5, 6 に示す。アルカリ浴材では局所変形領域外では局所変形領域外では 3nm 程度であった結晶子サイズが局所領域内では 4.2nm 程度まで増加した。一方、酸性浴材では 5.6nm 程度まで増加した。これらのことは、局所変形領域内において応力集中に伴う結晶粒成長が生じていることを示唆している。Ni 合金において粒径 20nm 以下の領域では、結晶粒径が減少する Hall-Petch の関係とは反対の逆 Hall-Petch の関係が生じることが報告されており [2]、結晶粒成長により局所変形領域内は硬化していると考えられる。そのため、局所変形が進展し、断面積が減少しても局所変形領域が応力を負担することが可能であるため、容易に破断せず、局所変形が進行することが出来ると考えられる。また、酸性浴材の方が結晶粒径の成長が大きいことから、局所変形量も大きくなったと考えられる。

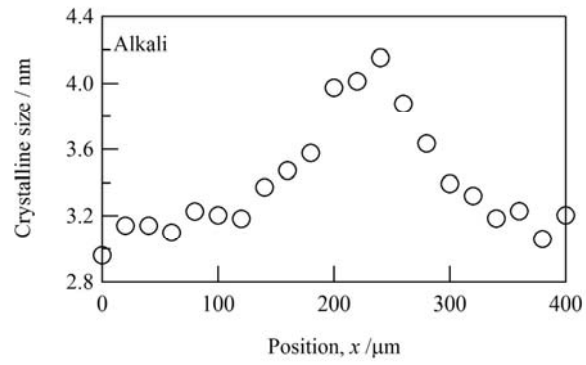


Fig.5. アルカリ浴材の局所変形領域近傍における結晶子サイズ変化

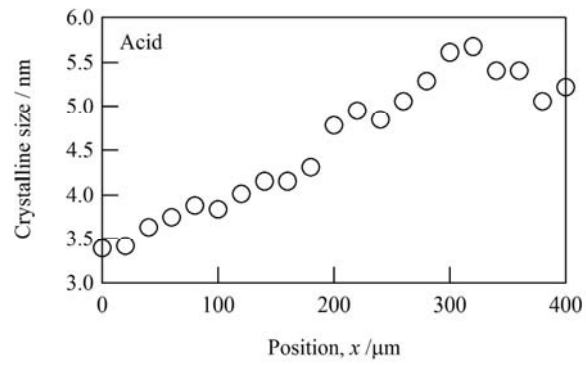


Fig.6. 酸性浴材の局所変形領域近傍における結晶子サイズ変化

参考文献：

- [1] T. Yamasaki, *Scri. Mater.* **44**, 1497 (2001).
- [2] C. A. Schuh, et al., *Scr. Mater.* **46**, 735(2002).