

電析バルクナノ結晶 Ni 合金における 粒界安定性と機械的特性の関係

松井 功¹⁾ 尾村 直紀²⁾
山本 剛久^{**} 瀧川 順庸^{***}

1. はじめに

金属材料において、強度と延性はトレードオフの関係にあり、このトレードオフバランスの打開は普遍的な研究課題であるとともに、様々な試みが続けられている⁽¹⁾⁽²⁾。このような中において、約30年間に渡ってナノ結晶金属⁽³⁾の研究が盛んに行われてきた。ナノ結晶金属は、100 nm 以下の結晶粒により構成された多結晶金属材料であり、結晶粒微細化による高強度化と粒界構造を介した変形メカニズムの発現による高延性化が期待される材料である。1990年代は、ナノ結晶金属の作製手法が開発されるとともに、結晶粒サイズと硬さの関係が報告されている⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾。結晶粒が 10-20 nm まで微細化すると硬さが低下する逆ホールペッチ現象も注目度の高いトピックとなった⁽⁸⁾。2000年以降は、作製手法の発展により、試料における形状のバルク化・欠陥フリー化が進み、引張試験の実施が可能になるとともに、年を経るごとに延性が向上していった⁽⁹⁾⁻⁽¹²⁾。実際に、近年、我々の研究グループが作製した電析バルクナノ結晶 Ni 合金においては、引張強度 1.4-1.6 GPa、伸び10-15%程度という優れた特性が実現されている⁽¹³⁾⁻⁽¹⁷⁾。これらの高強度と高延性を両立するための電析プロセスにおける条件決定指針や原理は、既に、まてりあ第55巻(2016)に「新進気鋭」⁽¹⁸⁾として報告している。

これらのマクロフィックな機械的特性評価と平行して、ナ

ノ構造解析が推し進められ、粒界構造を介した変形メカニズムも明らかにされてきた。例えば、粒界からの転位放出⁽¹⁹⁾、粒界すべり⁽²⁰⁾、結晶粒の回転⁽²¹⁾、粒界運動⁽²²⁾などである。各メカニズムの詳細については、Ovid'ko らの解説記事⁽²³⁾を参照されたい。すでに、先述の逆ホールペッチ現象が発現する結晶粒 10-20 nm を境に、従来の変形メカニズムである転位運動から粒界構造を介した変形メカニズムに遷移することが明らかにされている⁽²⁴⁾。さらに、20 nm 以下の微細なナノ結晶粒を有した材料における支配的な変形メカニズムは、その材料の粒径および変形時の温度、応力、ひずみ速度によって決定されると考えられており、これらを反映した変形メカニズムマップが提案されている⁽²³⁾⁻⁽²⁵⁾。今後、これらの変形メカニズムマップを精査していくことによりナノ結晶金属における変形機構を理解・制御することが可能になると思われていたが、ごく最近、Hu ら⁽²⁶⁾が変形メカニズムに影響を与える新たな因子として“粒界安定性”を報告した。

作製ままの状態のナノ結晶金属における粒界は、しばしば、過剰体積などを含む非平衡な構造となっている⁽²⁷⁾⁻⁽²⁹⁾。粒界の非平衡構造は、比較的低温の熱処理を行うことにより、結晶粒サイズや配向性に影響を与えることなく、平衡状態に遷移させることができる⁽²⁷⁾。これらの粒界緩和は、粒界の大角化⁽³⁰⁾や硬さの向上⁽³¹⁾⁻⁽³³⁾をもたらすことが知られている。同時に、熱処理によって粒界拡散が起きるため、粒界緩和とともに溶質や不純物の粒界偏析が起き

* (国研)産業技術総合研究所構造材料研究部門; 1) 研究員 2) グループ長(〒463-8560 名古屋市守山区下志段味穴ヶ洞2266-98)

** 名古屋大学工学研究科材料デザイン工学専攻; 教授

*** 大阪府立大学工学研究科物質・化学系専攻マテリアル工学分野; 教授

Connecting Grain Boundary Stability With Tensile Behavior in Electrodeposited Bulk Nanocrystalline Ni Alloys; Isao Matsui*, Naoki Omura*, Takahisa Yamamoto**, Yorinobu Takigawa*** (*Structural Materials Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Nagoya. **Department of Materials Design Innovation Engine, Nagoya University, Naogya. ***Department of Materials Science, Osaka Prefecture University, Sakai)

Keywords: nanocrystalline metals, electrodeposition, Ni alloys, grain boundary stability, tensile properties

2018年8月2日受理[doi:10.2320/materia.57.479]

る。これらの粒界緩和と粒界偏析の切り分けには、3次元アトムプローブを用いた局所構造解析などが不可欠であり⁽³³⁾、これには労力を要するため、Huら⁽²⁶⁾はナノ結晶メタルにおける粒界緩和状態と偏析状態を包括的に粒界安定性と表現し、定性的に議論を行っている。(念の為申し添えるが、一般に、作製ままの状態が、粒界安定性が低く、熱処理後の状態が、粒界安定性が高い。)彼らは⁽²⁶⁾、電析ままのナノ結晶 Ni-Mo 合金において、粒界構造を介した粒界運動が支配的な変形メカニズムであるのに対して、熱処理後においては粒界構造を介した変形メカニズムが抑制され部分転位による変形が支配的になることを報告している。このように、ナノ結晶メタルは、同程度の粒径を有していたとしても、その粒界安定性によって強度や変形メカニズムが大きく異なる可能性が示された。本稿においては、この提唱されて間もない「粒界安定性」を視点として、これまで我々が開発してきた電析バルクナノ結晶 Ni 合金の引張特性について議論を行う。加えて、電析バルクナノ結晶合金の粒界構造制御において鍵となり得る溶質の微量添加技術について紹介する。

2. 熱処理による粒界安定性の調整

典型例として、図1⁽³⁴⁾に熱処理前後の電析 Ni-W 合金の透過型電子顕微鏡(TEM)観察像を示す。上段が電析ままの状態を、下段が300°C、24 h 熱処理した後の状態を示している。図1(a)は、電析 Ni-W 合金が、30 nm 程度の結晶粒により構成されたナノ結晶組織を有していることを示している。また、高分解能像(図1(b))は、粒界上に析出物やアモルファス層が存在していないことを明らかにしている。これは、熱処理後も同様である(図1(d))。また、熱処理前後の明視野像(図1(a), 1(c))を比べると、熱処理によって若干の

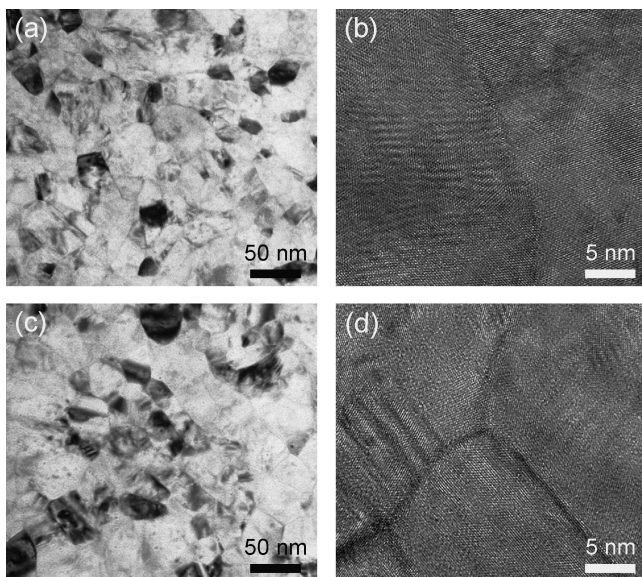


図1 (上段)電析ままおよび(下段)熱処理後の Ni-W 合金の TEM 観察像：(a) and (c)明視野像，(b) and (d)高分解能像⁽³⁴⁾。

粒成長が起きているように見える。さらに、熱処理前後の高分解能像(図1(b), 1(d))の比較においては、電析ままの状態においては極端に言えば粒界が波打っているのに対して、熱処理後には粒界がより直線的になっていた。このような、熱処理後の粒界の明瞭・直線化は、他の文献においても報告されている⁽³³⁾⁽³⁵⁾。前章において述べたとおり、これらの粒界構造の変化は、熱処理による粒界緩和⁽²⁷⁾によるものと考えられる。高分解能 TEM 観察により、粒界構造変化を捉えることは可能であるが、観察像から対象のナノ結晶材の粒界安定性を定量化する方法について言及された例は、著者が知る限り今のところない。

電析バルクナノ結晶 Ni-W 合金に対して熱処理を施して硬さ測定を行った。結果を図2(a)に示す。各熱処理温度における熱処理時間は24 hである。Ni-W 合金の電析ままの硬さは4.77 GPaであり、熱処理温度の上昇とともに硬さが増加し、300°Cの熱処理後に最大値の5.19 GPaに達した。熱処理温度が350°Cになると大幅な硬さ低下が確認された。これは、粒成長に起因するものと考えられる。これらの挙動は、過去の Rupertら⁽³¹⁾や Huら⁽²⁶⁾の報告と一致するものである。本結果に示すように、ナノ結晶メタルに対して粒成長を引き起こさないような温度域において熱処理を加えることにより粒界安定性が向上し、硬さが増加する。また、粒界安定性は粒成長をもたらす一歩手前の温度により最大になると考えられる⁽²⁶⁾。我々は、熱処理前後における硬さ測定が

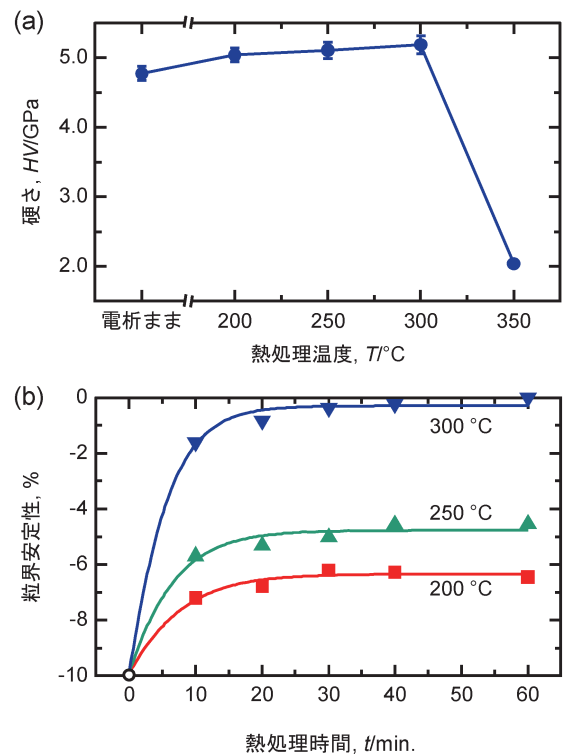


図2 (a)電析バルクナノ結晶 Ni-W 合金における硬さと熱処理温度の関係。各温度における熱処理時間は24 h。(b)電析 Ni-W 合金における粒界安定性と熱処理時間の関係。(オンラインカラー)

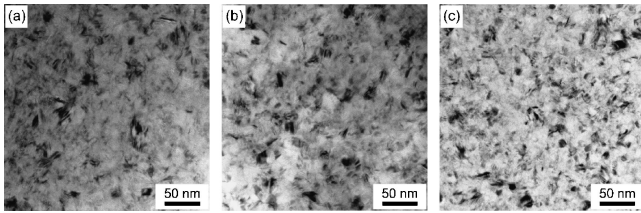


図3 電析バルクナノ結晶 Ni-Fe 合金の TEM 像⁽³²⁾. プロピオン酸の添加量は (a) 0, (b) 1.0, (c) 3.0 g/L である.

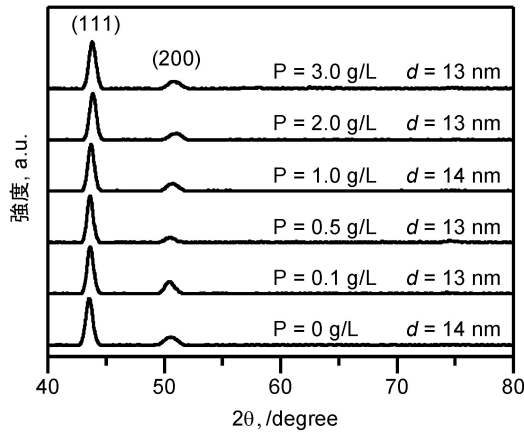


図4 電析バルクナノ結晶 Ni-Fe 合金の XRD パターン⁽³²⁾. 図中の P はプロピオン酸添加量を, d は半値幅から算出した粒径を示す.

ナノ結晶メタルの粒界安定性を知る簡便な方法だと感じている。それゆえ、便宜上ではあるが、硬さを用いた粒界安定性、 G_S の定量化を提案する。

$$G_S(\%) = -(1 - HV/HV_{\max}) \times 100 \quad (1)$$

ここで、 HV は測定した硬さであり、 HV_{\max} は熱処理後の最大の硬さである。式(1)を用いて算出した粒界安定性と熱処理時間の関係を図2(b)に示す。電析ままの状態において、粒界安定性は約-10%であり、熱処理温度・時間が増加するとともにその値はゼロに近づいていった。各温度において、10分の熱処理により粒界安定性は大きく変化しており、粒界安定性の精密な制御には低温かつ短時間の熱処理が必要だと分かる。また、Huら⁽²⁶⁾の報告においては、粒界安定性は結晶粒の微細化とともに低下する傾向が報告されている。

加えて、電析条件が粒界安定性に影響を与える例⁽³²⁾を示す。図3と図4は、0-3.0 g/L の範囲においてプロピオン酸を添加しながら作製した電析 Ni-Fe 合金の微細組織と X 線回折(XRD)パターンである。TEM 像(図3⁽³²⁾)や XRD パターンから概算された粒径(図4⁽³²⁾)からは、一見、プロピオン酸の影響は確認されない。一方で、図5⁽³²⁾に示すとおり Ni-Fe 合金の硬さは、プロピオン酸の添加量が増加するとともに、4.2から 5.0 GPa に大幅に増加している。さらに、これらの試料に対して200°Cの熱処理を施すと、プロピオン酸

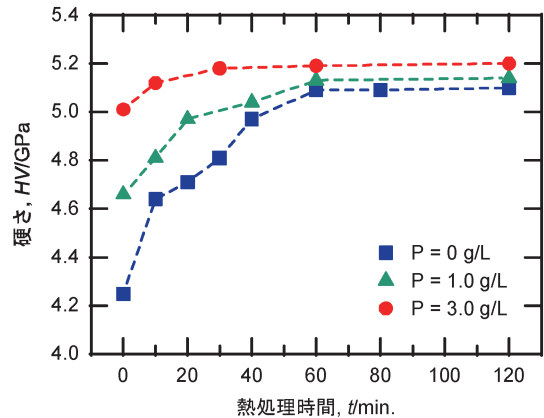


図5 電析バルクナノ結晶 Ni-Fe 合金における硬さと熱処理時間の関係⁽³²⁾. 熱処理温度は、200°Cである。また、図中の P は、プロピオン酸の添加量を示している。(オンラインカラー)

無添加材は、大きく硬さが上昇する。一方で、3.0 g/L のプロピオン酸を添加して作製した Ni-Fe 合金の硬さは、熱処理によってほとんど上昇しない。2 h の熱処理によって各試料の硬さは 5.1-5.2 GPa とほぼ同程度の値に達している。これらの実験結果は、プロピオン酸が電析 Ni-Fe 合金の粒界安定性を増加していると考えたと納得がいく。プロピオン酸無添加材は、電析ままの状態においては、粒界安定性が低いいため硬さも低い値となる。一方で、プロピオン酸添加材は、電析ままの状態においても粒界安定性が高いため、無添加材の熱処理後と同等の硬さを発現可能としている。改めて、図3の明視野像を比較するとプロピオン酸を 3.0 g/L 添加している図3(c)が最も粒界が明瞭となっているようにも見える。残念ながら、プロピオン酸が粒界安定性を増加させる機構については明らかにできていない。粒界安定性に対する添加剤の影響解明については、今後の課題である。

3. 引張特性と粒界安定性の関係

電析バルクナノ結晶 Ni-W 合金の熱処理前後における代表的な応力-ひずみ曲線を図6⁽³⁴⁾に示す。引張試験片のサイズは主に、平行部 12 mm, 幅 3 mm, 厚さ 1 mm である。ここで、各試料に対する熱処理時間は 24 h である。また、得られた引張強度および0.2%耐力、全伸びと熱処理温度の関係を図7に示している。0.2%耐力は、熱処理によって 1.03から 1.28-1.37 GPa に増加し、引張強度も 1.44から 1.57-1.62 GPa に増加した。電析 Ni-W 合金は、電析ままの状態においては、12.3%という優れた伸びを示した。また、200と 250°C の熱処理後においては、それぞれの伸びは、10.8%と 9.4%であり良い伸びを維持した。一方で、300°C の熱処理により伸びは 5.1%まで大きく減少した。電析まま材と 300°C 熱処理材の破断面を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察したが、図8に示すとおり両試験片において延性破壊時に見られるディンプルパターンを形成していた。このことか

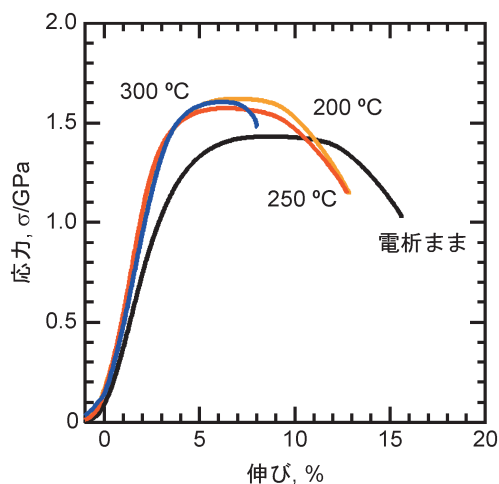


図6 代表的な電析バルクナノ結晶 Ni-W 合金における熱処理前後のS-Sカーブ⁽³⁴⁾. 各温度における熱処理時間は、24 h. (オンラインカラー)

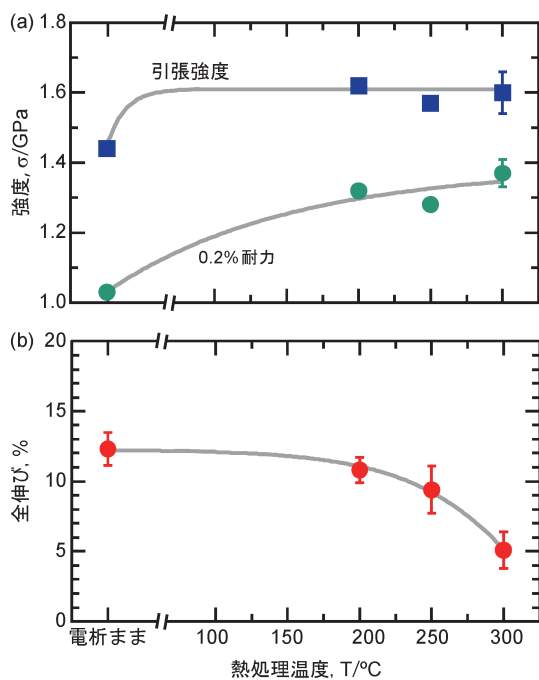


図7 電析バルクナノ結晶 Ni-W 合金における(a) 引張強度, 0.2%耐力および(b) 全伸びに対する熱処理温度の影響⁽³⁴⁾. (オンラインカラー)

ら、本熱処理による伸び低下は、粒界破壊などの脆性的な破壊への遷移によるものではないと考えられた。

各特性値の変化の要因については過去に報告⁽³⁴⁾しており、こちらを参照されたい。ここでは、特に、粒界安定性との関係について議論を行う。図9に電析バルクナノ結晶(a) (b) Ni-W 合金と(c) (d) Ni-Fe 合金の引張特性を粒界安定性に対してプロットした。Ni-Fe 合金は、過去に報告した Ni-Fe 合金電析プロセス⁽¹⁴⁾をベースに作製した試料であり、逆ホールペッチ領域に位置する材料である。それゆえ、Ni-W 合金に比べて、電析ままの状態においては、より低い粒界安

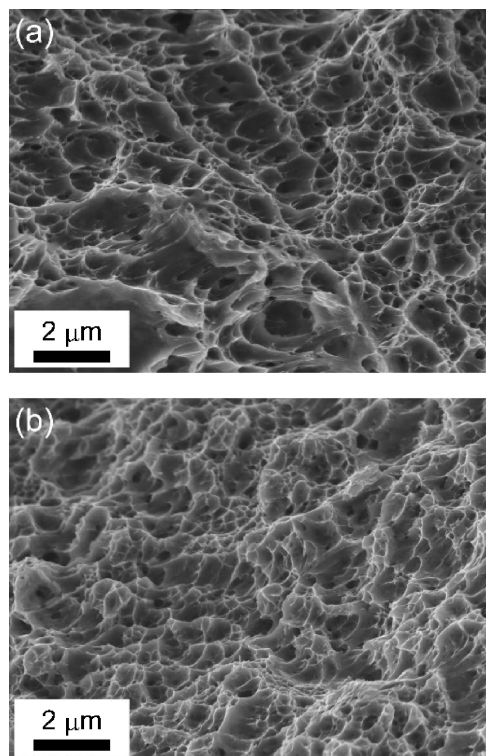


図8 SEMにより観察した引張試験後の破断面⁽³⁴⁾. (a) 電析ままの Ni-W 合金, (b) 300°C, 24 h の熱処理を施した Ni-W 合金.

定性(約23%)を有している。両合金において、粒界安定性の増加とともに0.2%耐力が増加し、伸びが減少する傾向が示された。一見、引張特性と粒界安定性には関連があるように思われるが、一方で、Ni-W 合金と Ni-Fe 合金の粒界安定性は大きく異なっている。さらに、その変化量は、それぞれ約8%と約3%と違いが見られた。

先述のとおり、電析ナノ結晶 Ni-Fe 合金においては、添加剤を用いることにより電析ままの状態においてより高い粒界安定性を有した試料の作製が可能となっている(図5)。そこで、粒界安定性向上の手法である熱処理とプロピオン酸添加の引張特性に対する影響について調査を行った結果を図10⁽³²⁾に示す。通常の Ni-Fe 合金に比べて、電析浴にプロピオン酸を添加して作製した Ni-Fe 合金は、引張強度が約0.1 GPa 向上し、引張伸びも10%程度と同程度の値を示している。一方で、熱処理材(200°C, 2 h)も引張強度は約0.1 GPa 増加したが、引張伸びが5%程度と明確な低下が確認された。

ここまで、粒界安定性の観点から、電析バルクナノ結晶 Ni 合金の引張特性について紹介を行ってきた。各合金において共通しているのは、高い粒界安定性が0.2%耐力の増加をもたらす点である。高強度化においては、粒界安定性の増加は有効な手段であると考えられる。一方で、伸びに対しては、粒界安定性の大小に依らず、熱処理の有無が大きく影響を与えている結果となっている。繰り返しになるが、先行研究⁽²⁶⁾においては、粒界安定性によってナノ結晶メタルの変形メカニズムが変化することが示されている。しかしなが

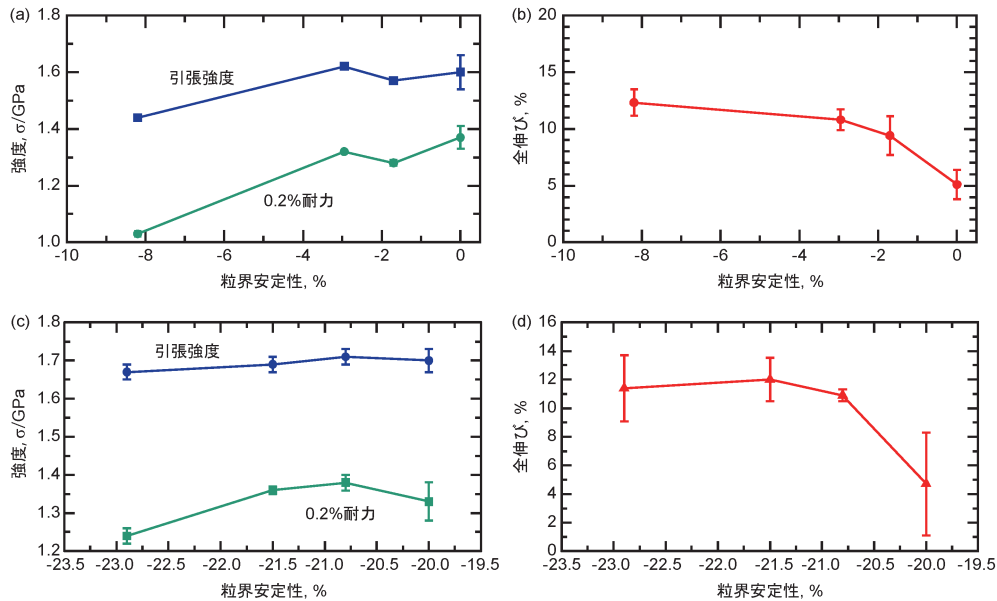


図9 電析バルクナノ結晶(a)(b)Ni-W合金と(c)(d)Ni-Fe合金における引張特性と粒界安定性の関係。(オンラインカラー)

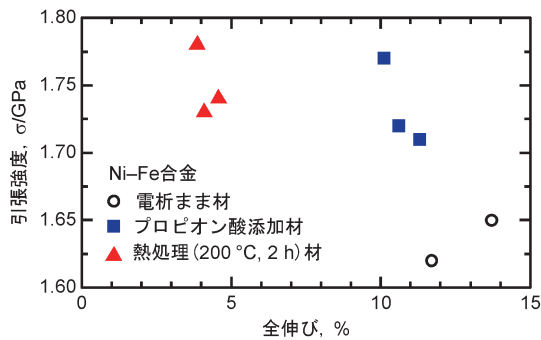


図10 電析バルクナノ結晶 Ni-Fe合金における熱処理とプロピオン酸添加による粒界安定性向上の引張特性に対する影響⁽³²⁾。(オンラインカラー)

ら、本研究の結果からは、粒界安定性の大小によって引張伸びが決定されるわけではないことが示唆されている。高分解能 TEM などにより観察される組織変化から提案された既存の変形メカニズムが、実際の引張伸びを決定するものなのか、今後、さらに検討を進めていく必要があるように感じる。また、これらの件に関連して、Brook ら⁽³⁶⁾が興味深い報告を行っている。彼らは、粒径 10–80 nm の種々の電析バルクナノ結晶 Ni と Ni-Fe 合金を用いて引張試験を行っており、その中において、粒径や Fe 含有量に関わらず、均一伸びが約 4.3% になることを示している。我々が過去に報告した⁽³⁴⁾⁽³⁷⁾電析バルクナノ結晶 Ni-W 合金も同様の水準を示している。

4. 電析における溶質の微量添加技術：断続添加法⁽¹³⁾

粒界安定性をキーワードに電析バルクナノ結晶 Ni 合金の機械的特性を評価した結果、改めて、粒界の状態が、ナノ結

晶メタルの特性を決定する重要な因子であることが示された。もちろん、粒界安定性という指標が提案される以前より、粒界偏析⁽³⁸⁾や粒界緩和⁽³⁰⁾など粒界の状態について多くの研究がなされている。ただその一方で、依然としてナノ結晶メタルにおいて高強度化・高延性化を実現していくうえで明瞭な材料設計指針が示されていないように感じる。2016年に発行された Pineau ら⁽³⁹⁾の解説記事においても言及されているが、この主な要因は、プロセス由来の欠陥がアキレス腱のごとく存在していることにある。本稿において対象としている電析バルクナノ結晶 Ni 合金では、10%前後の優れた引張伸びの発現を可能にしているのは、Ni-Fe合金⁽¹⁴⁾⁽³⁶⁾⁽⁴⁰⁾ならびに Ni-W合金⁽¹⁷⁾⁽³⁴⁾⁽³⁷⁾、Ni-Co合金⁽⁴¹⁾の3種類程度である。他の合金系は依然としてプロセス上の課題を抱えており⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾、バルクナノ結晶合金の作製手法としては依然として改善が必要とされている。同時に、一般的な電析プロセスは水溶液を用いるため、アルミニウムのように水素に比して非常に碑な元素はその析出を得ること自体が困難である。このイオン化傾向に関連した制限の打開には、非水溶液溶媒の発展が必要である⁽⁴⁴⁾⁻⁽⁴⁶⁾。電析バルクナノ結晶 Ni における粒界偏析の影響実証においては、さらなる電析プロセスの発展が不可欠である。本章においては、特に、水溶液プロセスにおける合金元素種が限定される原因の一つである溶質供給源となる試薬の不安定性に着目していきたい。

一般に、Ni, Ni合金電析において、ホウ素による合金化を行うために、ホウ素供給源としてジメチルアミン-ボランやトリメチルアミン-ボラン(TMAB)が用いられる。残念ながら、これらのホウ素化合物は、酸性浴において加水分解し、水素ガスの発生をもたらすことが知られている⁽⁴⁷⁾。実際に、我々が過去に試みた Ni-W-B合金電析においては、TMABが浴中において早期に加水分解するため、試料の成

長方向に対してホウ素が不均一に存在する結果となった⁽⁴⁸⁾。加えて、加水分解時に水素ガスが発生するため、これに起因した欠陥が電析皮膜中に導入され、特性の低下が起きた。このような分解性の高い試薬を溶質供給源として用いるための電析技術として、我々は、新たに“断続添加法”を開発した。図11に一般的な電析プロセスと断続添加法の比較を示す。従来法では、ホウ素供給源であるTMABを電析溶液に建浴時に添加している。対して、断続添加法では、TMABは建浴時には添加せず、電析中に断続的に添加する手法である。この断続添加は、装置による自動添加を容易にするため、TMABを水に溶かしこみ、チュービングポンプにて浴槽への滴下を行っている。また、チュービングポンプをデジタルタイマにより制御することで、その滴下間隔・量を調整した。以降においては、従来法と断続添加法で作製した電析Ni-B合金を比較する。

従来法と断続添加法によって電析Ni-B合金の厚さ1.4 mm程度バルク材を作製した。図12は、グロー放電発光分析(GD-OES)によって得られたホウ素の深さ方向プロファイルである。従来法では、試料の厚さが増すにつれ、ホウ素量が減少している(図12(a))。さらに、表面側からの測定に

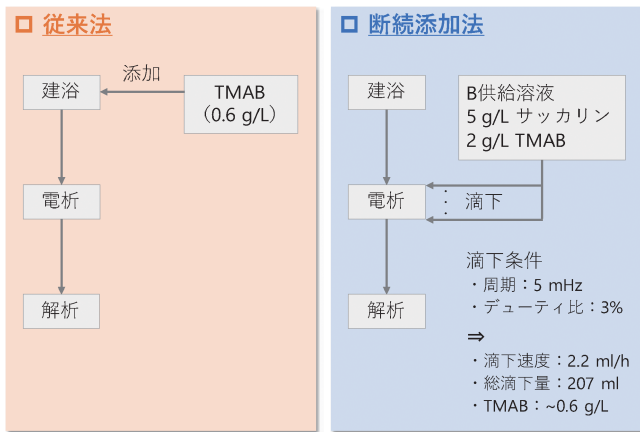


図11 従来法と断続添加法の比較。従来法では溶質供給源を電析前にすべて添加。断続添加法では、溶質供給源を電析中に断続的に添加。(オンラインカラー)

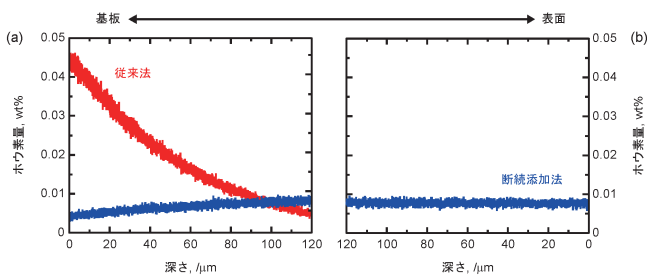


図12 GD-OES から得られたホウ素の深さプロファイル⁽¹³⁾。GD-OESは、試料の(a)基板側からと(b)表面側から実施。従来法で作製した試料では、表面側からの分析においてホウ素が検出されていない。(オンラインカラー)

おいては、ホウ素が検出されてなかった(図12(b))。対して、断続添加法では、0.007 mass% (0.04 at%)のホウ素が試料の基板側および表面側からの分析において均一に検出された。この結果は、断続添加法により分解性の高い試薬を溶質供給源として適用した場合においても、均一なバルク材の作製が可能であることを示すものである。

図13に、各電析バルクNi-B合金のXRDパターンを示している。膜厚方向の均一性を評価するために、XRD測定と機械研磨を繰り返し実施した。図中のLは、XRD測定を行った箇所の基板からの距離を示している(図13(c))。従来法では、基板近傍では、(111)面に配向しており、また、ピークもブロードしていた。表面側に近づくにつれ、(111)面から(200)面に配向が移り変わっていき、ピークもシャープになっていた。これに対して、断続添加法では、膜厚方向による変化はなく、試料全体において、(200)面に配向し、ピークもブロードしていた。ピークのブロード変化については、図13(d)を確認して頂きたい。半値幅から算出した粒径と基板からの距離の関係を示している。この図からも従来法では、試料が成長方向に対して不均一なのに対して、断続添加法では、均一であることがよく分かる。また、断続添加法により作製したNi-B合金の粒径は約28 nmであった。電析Ni合金の粒径は、電析条件などの影響もあるが、主に溶質や不純物濃度によって決定される⁽⁴⁹⁾⁽⁵⁰⁾。本Ni-B合金のホウ素量は、0.04 at%とわずかであるが、粒径を28 nmまで微細化しており、ホウ素の高い微細化能が示されている。過去の報告⁽⁵¹⁾においても同程度の値が報告されている。

図14⁽¹³⁾は、各電析Ni-B合金の応力-ひずみ曲線を示す。

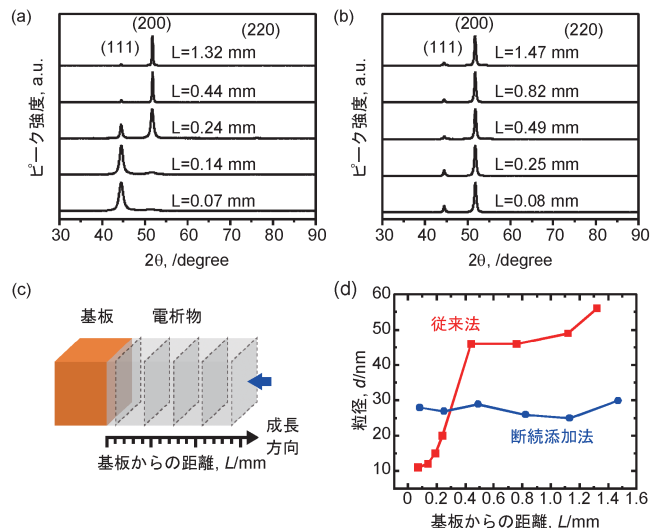


図13 (a) 従来法および(b)断続添加法により得られた電析Ni-B合金のXRDパターン。(c) XRD解析実施方法のイメージ図。矢印は、測定方向を示している。(a)、(b)に示すデータはXRD測定と機械研磨を繰り返すことで得た。図中のLは基板からの距離を示している。(d)得られたXRDパターンより算出した粒径と基板からの距離との関係⁽¹³⁾。(オンラインカラー)

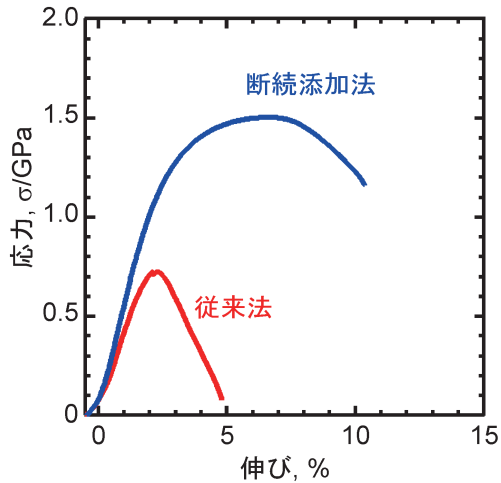


図14 従来法および断続添加法で作製した電析 Ni-B 合金の応力-ひずみ曲線⁽¹³⁾。(オンラインカラー)

従来法から得られた Ni-B 合金は、引張強度 0.75 GPa、伸び 4.5%程度であった。図14からも分かるとおり、従来法により作製した試料は、加工硬化せずに破断した。これに対して、断続添加法により得られたバルクナノ結晶 Ni-B 合金は、引張強度 1.45 GPa、引張伸び 7.6%程度と優れた特性を示した。過去に報告された Ni-B 合金⁽⁵²⁾に比べて、引張伸びにおいて十分な改善が得られた。

これら引張試験片の破断後の平行部ならびに破断面の SEM 像を図15⁽¹³⁾に示す。左側が従来法、右側が断続添加法である。右側の図から、断続添加法から得られた合金は、明確にネッキングしており、破断面に延性破壊時に見られるデンプルパターンが形成していることがよく分かる。対して、左側の図からは、従来法から得られた合金は、十分なネッキングが起きておらず、また、(c)と(e)の図中に赤い破線で示す通り、脆性的な破面と延性的な破面の二相になっている。これは、図12に示したとおり、従来法においては、ホウ素が試料全体で均一でなく Ni-B 合金と純 Ni の二相から成っており、特に、Ni-B 合金層において脆性的な挙動を示したものと思われる。この主な要因は、先述の通り、TMAB の加水分解時に水素ガスが発生することにある。水素ガスは、電析皮膜への侵入と脱離を繰り返すことで、皮膜中に欠陥を形成もしくは大きな内部応力を発生させる。このようなプロセスに起因した欠陥を含んだ Ni-B 合金層において、引張試験の早期にクラックが形成し、応力集中が起きることで加工硬化を生じることなく破断したものと考えられる。一方で、断続添加法においては、TMAB の添加量は、従来法とトータルでは同じであるが、断続的に添加することで分解時の水素ガスなどが非常に微量に抑えられており、これにより試料欠陥が形成しなかったものと考えられる。

5. まとめ

粒界の緩和状態と偏析状態を包括的に表現した粒界安定性

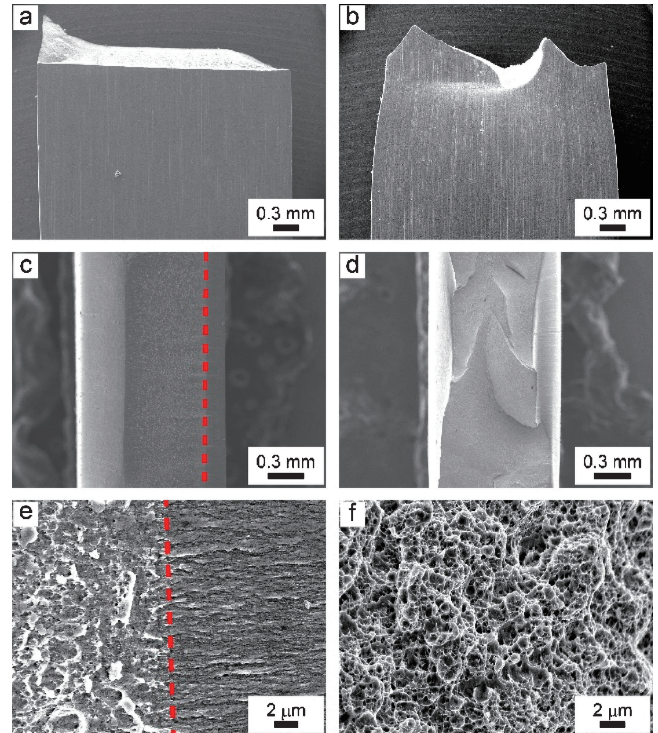


図15 (a), (b) 破断後の平行部および(c)-(f) 破断面の SEM 像：(左側) 従来法、(右側)断続添加法。(c), (e) 図中の赤色の破線は、Ni-B 合金と純 Ni の境界を示している。図中の破線右側が Ni-B 合金、左側が純 Ni である⁽¹³⁾。(オンラインカラー)

が提案されるなど、近年においても、ナノ結晶メタルの特性発現メカニズムに関わる基礎的研究は盛んに行われている。これまでの報告では、粒界安定性と機械的特性の関係は、硬さ測定を通して行われてきた。本稿においては、我々がこれまでに作製してきた高強度と高延性を示す電析バルクナノ結晶 Ni 合金を用いることで、粒界安定性と引張特性の関係について言及を行った。粒界安定性と0.2%耐力の間には相関が見られたが、引張伸びの間には明確な関係は確認されなかった。実際に、引張伸びの大小に影響を及ぼしているのは熱処理の有無であった。この結果は、電析ままの状態の電析合金において特有の微細組織があり、これが伸びを支配している可能性を示しているのかもしれない。他方、電析プロセスを用いたバルクナノ結晶 Ni 合金の作製においては、その作製プロセス固有の課題があり、種々の溶質種による合金化が困難であり、比較試験の実施が難しい状況にある。この状況を打開すべく、分解性が高い試薬を溶質供給源に適用可能とする断続添加法を紹介した。本手法を用いることで、従来は作製が困難であったバルクナノ結晶 Ni 合金の作製が期待される。

本研究の一部は、公益財団法人永井科学技術財団の研究助成によって実施されました。また、TEM 観察は、名古屋大学微細構造解析プラットフォームの支援を受けて実施されました。

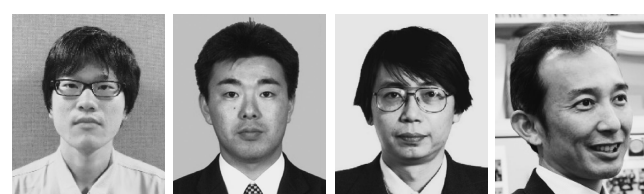
文 献

- (1) X. Li and K. Lu: *Nat. Mater.*, **16**(2017), 700.
(2) E. Ma and T. Zhu: *Mater. Today*, **20**(2017), 323-331.
(3) H. Gleiter: *Prog. Mater. Sci.*, **33**(1989), 223-315.
(4) C. Cheung, F. Djuanda, U. Erb and G. Palumbo: *Nanostruct. Mater.*, **5**(1995), 513-523.
(5) R. Rofagha, U. Erb, D. Ostrander, G. Palumbo and K. T. Aust: *Nanostruct. Mater.*, **2**(1993), 1-10.
(6) A. M. El-Sherik, U. Erb, G. Palumbo and K. T. Aust: *Scr. Metall. Mater.*, **27**(1992), 1185-1188.
(7) T. Yamasaki, P. Schlossmacher, K. Ehrlich and Y. Ogino: *Nanostruct. Mater.*, **10**(1998), 375-388.
(8) J. Schiøtøz and K. W. Jacobsen: *Science*, **301**(2003), 1357-1359.
(9) L. Lu, L. B. Wang, B. Z. Ding and K. Lu: *J. Mater. Res.*, **15**(2000), 270-273.
(10) A. A. Karimpoor, U. Erb, K. T. Aust and G. Palumbo: *Scr. Mater.*, **49**(2003), 651-656.
(11) K. M. Youssef, R. O. Scattergood, K. L. Murty, J. A. Horton and C. C. Koch: *Appl. Phys. Lett.*, **87**(2005), 091904.
(12) K. Fujita, T. Suidu and T. Yamasaki: *J. Japan Inst. Met.*, **75**(2011), 348-354.
(13) I. Matsui, N. Omura, T. Yamamoto and Y. Takigawa: *Surf. Coat. Technol.*, **337**(2018), 411-417.
(14) I. Matsui, M. Kanetake, H. Hosokawa, N. Omura, Y. Takigawa and K. Higashi: *Mater. Trans.*, **59**(2018), 1354-1358.
(15) H. Mori, I. Matsui, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi: *Mater. Lett.*, **175**(2016), 86-88.
(16) I. Matsui, T. Kawakatsu, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi: *Mater. Lett.*, **116**(2014), 71-74.
(17) I. Matsui, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi: *Mater. Sci. Eng. A*, **578**(2013), 318-322.
(18) I. Matsui: *Materia Japan*, **55**(2016), 166-170.
(19) K. S. Kumar, S. Suresh, M. F. Chisholm, J. A. Horton and P. Wang: *Acta Mater.*, **51**(2003), 387-405.
(20) J. Schiøtz, F. D. Di Tolla and K. W. Jacobsen: *Nature*, **391**(1998), 561-563.
(21) L. Wang, J. Teng, P. Liu, A. Hirata, E. Ma, Z. Zhang, M. Chen and X. Han: *Nat. Commun.*, **5**(2014), 4402.
(22) M. Legros, D. S. Gianola and K. J. Hemker: *Acta Mater.*, **56**(2008), 3380-3393.
(23) I. A. Ovid'ko, R. Z. Valiev and Y. T. Zhu: *Prog. Mater. Sci.*, **94**(2018), 462-540.
(24) L. Wang, T. Xin, D. Kong, X. Shu, Y. Chen, H. Zhou, J. Teng, Z. Zhang, J. Zou and X. Han: *Scr. Mater.*, **134**(2017), 95-99.
(25) J. Weissmüller and J. Markmann: *Adv. Eng. Mater.*, **7**(2005), 202-207.
(26) J. Hu, Y. N. Shi, X. Sauvage, G. Sha and K. Lu: *Science*, **355**(2017), 1292.
(27) D. Jang and M. Atzmon: *J. Appl. Phys.*, **99**(2006), 083504.
(28) S. Ranganathan, R. Divakar and V. S. Raghunathan: *Scr. Mater.*, **44**(2001), 1169-1174.
(29) X. L. Wu and Y. T. Zhu: *Appl. Phys. Lett.*, **89**(2006), 031922.
(30) A. Hasnaoui, H. Van Swygenhoven and P. M. Derlet: *Acta Mater.*, **50**(2002), 3927-3939.
(31) T. J. Rupert, J. R. Trelewicz and C. A. Schuh: *J. Mater. Res.*, **27**(2012), 1285-1294.
(32) I. Matsui, H. Mori, T. Kawakatsu, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi: *Mater. Sci. Eng. A*, **607**(2014), 505-510.
(33) O. Renk, A. Hohenwarter, K. Eder, K. S. Kormout, J. M. Cairney and R. Pippin: *Scr. Mater.*, **95**(2015), 27-30.
(34) I. Matsui, T. Yamamoto, N. Omura and Y. Takigawa: *Mater. Sci. Eng. A*, **709**(2018), 241-246.
(35) Y. M. Wang, S. Cheng, Q. M. Wei, E. Ma, T. G. Nieh and A. Hamza: *Scr. Mater.*, **51**(2004), 1023-1028.
(36) I. Brooks, G. Palumbo, G. D. Hibbard, Z. R. Wang and U. Erb: *J. Mater. Sci.*, **46**(2011), 7713-7724.
(37) I. Matsui and N. Omura: *Mater. Trans.*, **59**(2018), 123-128.
(38) F. Tang, D. S. Gianola, M. P. Moody, K. J. Hemker and J. M. Cairney: *Acta Mater.*, **60**(2012), 1038-1047.
(39) A. Pineau, A. Amine Benzerga and T. Pardoën: *Acta Mater.*, **107**(2016), 508-544.
(40) M. Kanetake, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi: *Mater. Trans.*, **59**(2018), 598-601.
(41) L. Qin, J. Lian and Q. Jiang: *J. Alloys Compd.*, **504**(2010), S439-S442.
(42) 松井 功, 尾村直紀, 李 明軍, 村上雄一朗, 多田周二: *表面技術*, **67**(2016), 434-439.
(43) W. H. Safranek: *The Properties of Electrodeposited Metals and Alloys, a Handbook*, 2nd ed., AESF, Orlando, FL, (1986).
(44) I. Matsui, S. Ono, Y. Hanaoka, T. Uesugi, Y. Takigawa and K. Higashi: *Philos. Mag. Lett.*, **94**(2014), 63-71.
(45) I. Matsui, S. Ono, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi: *Mater. Sci. Eng. A*, **550**(2012), 363-366.
(46) S. Higashino, M. Miyake, H. Fujii, A. Takahashi, R. Kasada and T. Hirato: *Mater. Trans.*, **59**(2018), 944-949.
(47) G. E. Ryschkewitsch: *J. Am. Chem. Soc.*, **82**(1960), 3290-3294.
(48) I. Matsui, M. Li and N. Omura: *Mater. Trans.*, **58**(2017), 1038-1041.
(49) Y. Takigawa, S. Wakayama, I. Matsui, T. Uesugi and K. Higashi: *Mater. Trans.*, **52**(2011), 37-40.
(50) I. Matsui, T. Uesugi, Y. Takigawa and K. Higashi: *Acta Mater.*, **61**(2013), 3360-3369.
(51) W. M. Yin, S. H. Whang and R. A. Mirshams: *Acta Mater.*, **53**(2005), 383-392.
(52) W. M. Yin and S. H. Whang: *Scr. Mater.*, **44**(2001), 569-574.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

松井 功
2011年-2014年 日本学術振興会特別研究員(DC1)
2012年4月-8月 トロント大学(留学)
2014年3月 大阪府立大学大学院工学研究科物質・化学系専攻博士後期課程
修了
2014年4月- 現職
専門分野: ナノ結晶材料
◎電析プロセスの開発を通して、バルクナノ結晶合金の作製やその機械的特性の評価に取り組む。最近では、古典的な水溶液プロセスに加えて、非水溶液溶媒を基礎とした新規な電析プロセスの開発にも着手している。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



松井 功 尾村直紀 山本剛久 瀧川順庸