

## 電析ナノ結晶 Ni における引張り変形中の転位増殖挙動の観察 Observation of Dislocation Multiplication Behavior during Tensile Deformation in Electrodeposited Nano-Crystalline Ni

足立 大樹, 唐松 佑衣, 中山 翔太, 山崎 徹  
Hiroki Adachi, Yui Karamatsu, Shota Nakayama, Tohru Yamasaki

兵庫県立大学  
University of Hyogo

本実験は引張変形をしながら in-situ XRD 測定を行うことにより、ナノ結晶 Ni における変形の進行に伴う転位増殖挙動を観察し、ナノ結晶材の変形機構を明らかにすることを目的として行った。その結果、結晶粒径 18nm のナノ結晶 Ni では従来粒径材とは異なり、転位源は粒界であることが分かった。また、塑性変形に伴う転位増殖量は結晶粒径の減少により増加し、それに伴う加工硬化量も増加したことから、ナノ結晶材は従来の報告とは異なり、非常に加工硬化量が大きい材料であることが明らかとなった。

キーワード： Ni 合金、ナノ結晶、転位、電析、一次元検出器 MYTHEN

### 背景と研究目的：

近年、強ひずみ加工法により結晶粒サイズがナノサイズのナノ結晶材を得ることが容易になっている。金属材料の強度は Hall-Petch 式に表されるように、結晶粒径の減少により増加することが知られており、ナノ結晶材料は非常に高い強度を示す。一方、それとともに非常に特異な力学的性質も示すことが報告されており[1]、これは変形を担う転位の挙動が従来粒径材と異なっているためであると考えられている。例えば、従来粒径材では粒内の林立転位が Frank-Read 源として働くとされているが、ナノ結晶材では結晶粒界が転位源なのではないかという説がある[2]。これは結晶粒径の減少とともに活動可能な転位源長さが減少し、転位源が活動するために必要な応力は転位源長さに反比例するため、粒内転位源がナノ結晶材では働きにくくなるためとされている。しかしながら、ナノ結晶材において転位源が粒界であると実験的に証明された例はない。これは強ひずみ加工によって作製されたナノ結晶材にはかならず粒内に Frank-Read 源となりうる転位を含むことがその一因である。よって、本研究では、電解析出法により粒内に初期転位がないナノ結晶材を作製し、in-situ XRD 測定により引張変形中の転位増殖挙動を観察することを目的とする。さらに、強ひずみ加工材における転位増殖挙動と比較することにより、ナノ結晶の変形機構に関する考察を行うことを目的とする。

### 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、硫酸ニッケルを主成分とした電析浴を用いて電析を行うことにより Ni 引張試験片を作製した[3]。試験片形状は、平行部長さ 12 mm、幅 3 mm、厚さ 100  $\mu\text{m}$  である。また、強ひずみ加工の一種である繰り返し接合圧延 (ARB) 法を用いて厚さ 1 mm の Ni 板に 6cycle の ARB 加工を行った後、放電加工機により平行部長さ 12 mm、幅 3 mm、厚さ 500  $\mu\text{m}$  の引張試験片を作製した[1]。これらの結晶粒径を透過電子顕微鏡および電子後方散乱回折 (EBSD) を用いて測定したところ、それぞれ 18 nm および 267 nm であった。

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 21° 上方に一次元検出器 MYTHEN を 6 台つなげたものを設置した。試料と MYTHEN 間の距離は 719.21 mm であり、MYTHEN の前に幅 3 mm のスリットを置いた。その後、初期ひずみ速度  $8.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  で引張変形を施しながら in-situ XRD 測定を行った。測定における時間分解能は 1.29 s 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

いて不均質ひずみを求め、転位密度を算出した[4]。

### 結果および考察：

Fig.1 に強ひずみ加工材と電析材の公称応力-公称ひずみ曲線と、in-situ XRD 測定から得られた(111)回折ピーク FWHM の公称ひずみによる変化を示す。公称ひずみは引張試験機のストローク変化から算出しているため、引張試験機の変形量も含んでいる。強ひずみ加工材の 0.2%耐力は 655 MPa、引張強度は 725 MPa であり、電析材の 0.2%耐力は 1070 MPa、引張強度は 1537 MPa であった。

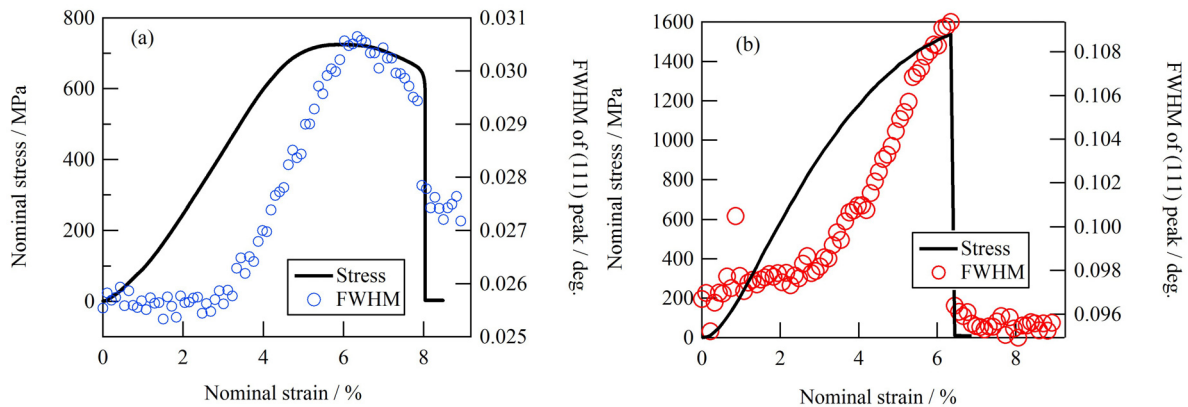


Fig.1. 公称応力および(111)回折ピーク FWHM の公称ひずみによる変化 (a)強ひずみ加工材、(b)電析材

転位周りには不均質ひずみが発生することから、転位が増殖することにより FWHM が増加する[4]。Fig.2 に Williamson-Hall の式から求めた不均質ひずみが全て転位に由来するものであると仮定した場合の転位密度変化を示す。基本的には転位密度と FWHM の変化は似ていることが分かる。

強ひずみ加工材では引張変形当初は FWHM もほぼ一定であり、転位もほとんど変化していないため、この領域は弾性変形領域であると言える。3.2%ひずみを超えると急激に FWHM と転位密度が増加することから、Fig.1(a)より 3.2%ひずみを示す時の応力 465MPa がマイクロ降伏応力であると言える。マイクロ降伏応力とは、材料の中で最も弱い部分が塑性変形をし始める時の応力であり、FCC 金属において通常、降伏応力として扱っている 0.2%耐力はマクロに塑性変形が開始されるマクロ降伏応力に相当すると考えられるため、マイクロ降伏応力は 0.2%耐力よりも小さい値を示す。塑性変形の進行に伴う公称ひずみの増加より FWHM と転位密度は増加し、Fig.2(a)より転位密度は最大  $1.2 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$  程度増加した。また、公称ひずみ 8%における破断により FWHM が大きく減少し、転位密度も  $0.8 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$  程度減少した。このことから引張変形により増殖した転位の多くは破断に伴う応力除荷により消滅したと考えられる。

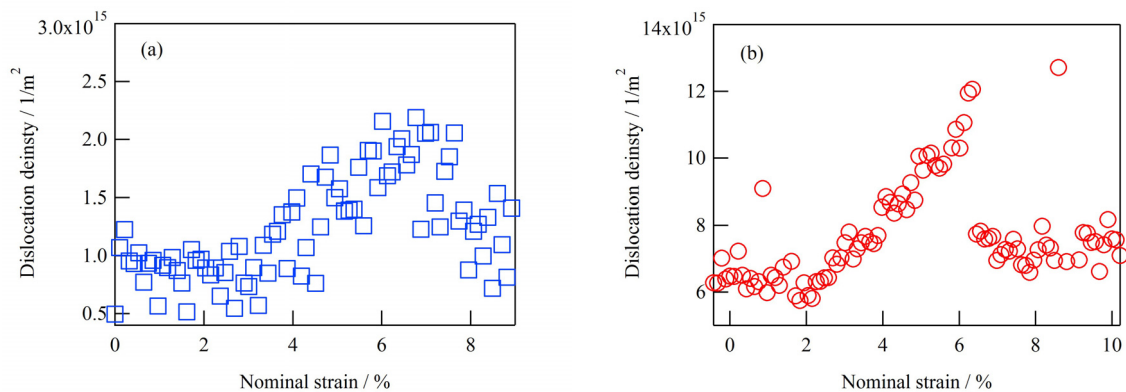


Fig.2. 転位密度の公称ひずみによる変化 (a)強ひずみ加工材、(b)電析材

一方、電析材では、FWHM の変化から求められるマイクロ降伏応力は Fig.1(b)にて 3.2%ひずみ時の 880MPa 程度であり、強ひずみ加工材よりも高かった。また、塑性変形の進行に伴う転位密度の増加量は最大  $6 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$  程度であり、強ひずみ加工材と比べ、転位密度の増加量は 5 倍程度であった。最大転位密度も電析材の方が 6 倍程度大きかった。W. G. Johnston らによると[5]、塑性変形におけるせん断変形速度は

$$dy/dt = b\rho v \quad (1)$$

で表される。b はバーガースベクトルの長さ、 $\rho$  は転位密度、v は転位の運動速度である。通常、FCC 金属における転位の運動速度は非常に速いため、従来粒径材 Ni では転位密度が大幅に増加することなく塑性変形が進行することが出来る。しかしながら、一本の転位が容易に運動できる長さはせいぜい結晶粒径程度であるため、転位の単位時間あたりの平均速度は結晶粒径の減少に伴い減少すると予想される。よって、ナノ結晶材料では、転位の単位時間あたりの平均運動速度 v が非常に小さく、所定のせん断変形速度で変形するためには転位密度の大幅な増加が必要となる。このことから、強ひずみ加工材よりも結晶粒径の小さい電析材の最大転位密度が高くなったと考えられる。言い換えれば、所定のせん断ひずみ速度で変形が可能な転位密度になるまで転位は急激に増殖したとも言える。

転位密度の増加による加工硬化量は Bailey-Hirsch の式によって表されるように転位密度の 1/2 乗に比例することが知られている。Bailey-Hirsch の式を用いて転位密度変化から求められる強ひずみ加工材と電析材の加工硬化量の差は 2.6 倍であり、強ひずみ加工材における引張強度とマイクロ降伏応力の差、つまり加工硬化量は 260 MPa であり、電析材における加工硬化量はその 2.8 倍の 720 MPa であることから、加工硬化量の差は概ね転位密度の増加量の違いで説明できる。これらの観点からは、ナノ結晶材料は結晶粒径が小さいほど非常に大きく加工硬化する材料であるということが出来、ナノ結晶材料は加工硬化しづらいために均一伸びが小さく、局所変形しやすいという従来の予想[1]とは逆であることが分かる。

また、強ひずみ加工材と同様に破断に伴い転位密度の大きな減少が見られた。転位の減少率は電析材の方が大きく、塑性変形の進行により増加した転位のほとんどが破断により消滅したことになる。このことから、増殖した転位は粒界をシンクとして消滅したのではないかと予想される。電析材の方が強ひずみ加工材よりも結晶粒径が小さく、粒界の面積が大きいことから、引張変形に伴い増殖した転位の多くが消滅しやすかったと考えられる。このことは、ナノ結晶材では変形除荷後の組織が変形中の組織とは大きく異なっており、ナノ結晶材料の変形特性を理解するためには今回行ったような変形中の in-situ 測定が必須であることを示唆している。

マイクロ降伏応力、つまり、転位が増殖しはじめる応力は強ひずみ加工材では 465 MPa、電析材では 880 MPa であった。従来粒径材では転位が増殖は粒内の林立転位が Frank-Read 源として働くことによると考えられており 転位が増殖しはじめる応力は最もシンプルな Orowan タイプの(2)式により求めることが出来る。

$$\sigma = \frac{M\mu b}{l} \quad (2)$$

ここで l は転位源長さ、M はテイラー因子、 $\mu$  は剛性率、b はバーガースベクトル長さである。また、T. Ohashi らによると、l の最大値は結晶粒径の 1/3 であることから[6]、

$$\sigma = \frac{3M\mu b}{d} \quad (3)$$

と表される。ここで d は結晶粒径である。

(3)式より計算される応力は強ひずみ加工材では 655 MPa、電析材では 9700 MPa である。強ひずみ加工材では測定されたマイクロ降伏応力と同程度のオーダーであり、マクロ降伏応力である 0.2% 耐力と一致する。(3)式に代入した結晶粒径は平均結晶粒径であったため、マクロ降伏応力に近い値になったと考えられる。しかし、電析材ではオーダーが大きく異なることから、結晶粒径 18 nm の電析材では粒内の Frank-Read 源が転位源として活動しているのではないと考えられる。

一方、粒界が転位源である時の転位増殖応力は M. Kato らにより提唱された KFO モデルにより(4)式により計算できる[2]。ここで  $\lambda$  は FCC 金属では 10 nm 程度の値である。(4)式より計算される

転位増殖応力は強ひずみ加工材では 353 MPa、電析材では 1332 MPa であり、電析材では粒内転位源と考えるよりも粒界が転位源と考える方が妥当であることが分かる。強ひずみ加工材では測定されたマイクロ降伏応力、マクロ降伏応力よりもやや小さい値となった。

$$\sigma = \frac{3M\mu b}{2\pi(d+2\lambda)} \ln\left(\frac{d+2\lambda}{30b}\right) \quad (4)$$

#### 今後の課題：

今回の実験からナノ結晶材では変形除荷後の組織が変形中の組織が大きく異なっていることが明らかとなり、変形中の *in-situ* 測定がナノ結晶材料の変形特性を理解するために非常に有用な方法であることが分かった。また、実験の結果、強ひずみ加工材では転位源は粒界と粒内の両方が考えうるのに対し、電析材では転位源は粒界であることが分かったが、強ひずみ加工材の結晶粒径は 267nm であるのに対し、電析材の粒径は 18 nm と一桁小さく、結晶粒径というパラメータも考慮する必要があったため、粒内初期転位の有無による影響のみを調べることが出来なかった。今後は同じ結晶粒径の強ひずみ加工材と電析材を作製し、粒内初期転位の有無による影響のみを調べることが必要であると考えられる。

#### 参考文献：

- [1] N. Tsuji, et al., *ISIJ Inter.*, **48**, 1114 (2008).
- [2] M. Kato, et al., *Mater. Trans.*, **49**, 1278 (2008).
- [3] C. A. Schuh, et al., *Scr. Mater.*, **46**, 735 (2002).
- [4] G. K. Williamson and R. E. Smallman, *Phil. Mag.*, **1**, 34 (1956).
- [5] W.G. Johnston and J.J. Gilman, *J. Appl. Phys.*, **30**, 129 (1959).
- [6] T. Ohashi, et al., *Inter. J. Plasticity*, **23**, 897 (2007).