

称号及び氏名	博士（工学） 木元 慶久
学位授与の日付	2007年3月31日
論文名	「Optimization of Electroforming Process in Nanocrystalline Ni-W Alloys Based on Atomistic Structural Analyses」 (原子レベルの構造解析に基づいたナノ結晶 Ni-W 合金電解析出プロセスの最適化)
論文審査委員	主査 東 健司 副査 森井 賢二 副査 西村 六郎 副査 瀧川 順庸

論文要旨

結晶粒微細化強化は、材料の延性を保ちながら金属を強化しうる唯一の方法であると多くの研究者によって信じられてきた。しかし近年、ナノ結晶材料(100 nm 以下の結晶粒径からなる材料)において、結晶粒径約 10 nm 以下のいくつかの材料で強度（硬さ）が低下するという、ホールペッチ則の崩壊が報告された。また、ナノ結晶材料の延性も結晶粒の微細化とともに低下するという多数の報告がある。現在のところ、ナノ結晶領域に至る結晶粒微細化による強度と延性の新たなトレードオフバランスは見い出されていない。

過去のナノ結晶材料の研究に用いられてきた試料の多くは、板厚が数 10 nm～数 100 μm 程度の薄膜である。全く同じ組織を持つ材料であっても、板厚によって強度と伸びは変化する。従来の議論ではこの板厚効果は考慮されなかったため、まず約 50 の文献から収集した引張試験のデータをもとに調査研究を行った。様々な板厚、結晶粒径を持つ純金属と合金の引張試験における強度と伸びを概観すると、板厚 10 μm 以下の薄膜では材料の種類や結晶粒径によらず通常の結晶粒径(50 μm 以上)を持つ純金属の 5 倍以内の強度、5%未満の伸びしか得られず、板厚 10 μm から 100 μm にかけて板厚効果が弱まるにつれて組織の影響が強まり、100 μm 以上の充分大きな板厚では組織の影響のみが現れる傾向が見られた。このことから、板厚効果の影響を受けず、組織が本来持つ真の材料特性を評価するために必要な板厚は約 1 mm であることが明確となり、バルクナノ結晶材料作製の板厚の目標値とした。

これまでのバルクナノ結晶材料には、金属ガラスを結晶化したものと気体急冷法により作製されたものがある。前者は狭い結晶粒径分布を持つ試料の作製が難しくアモルファス相が残存する。また、後者には析出物が含まれることが多い。これまでに 100%結晶相から成る単相バルクナノ結晶材料が作製された例は皆無である。現在のところ、トレードオフからの脱却が有望視される強化方法の一つは、固溶強化と結晶粒微細化強化の組み合わせである。そこで、単相バルクナノ結晶材料の作製に有望と思われる電解析出法を本研究のプロセスとして選択した。

実用構造材料として十分な信頼性を得るためには、特性のばらつきを小さくすることが不可欠である。一般に、薄膜の引張強さには大きなばらつきが見られる。このばらつきの原因として、材料表面の切り欠き効果および材料内部の構成元素濃度の傾斜や揺らぎなどが報告されている。一方、バルク試料が作製できる場合でも、マクロな構成元素の濃度傾斜が充分小さいことが要求される。しかし、ナノ結晶材料の作製プロセス自体が非平衡プロセスであるので、定常状態を持続させ均質な素材を作製することは容易ではない。

以上を踏まえ、本研究では板厚効果が少なくナノ結晶材料が本来持つ機械的性質を明らかにすることができる試料、すなわち、均質な単相のバルクナノ結晶材料の作製を目的とした電解析出プロセスの最適化を行った。

第 1 章では、金属基ナノ結晶材料の機械的性質とそれに及ぼす板厚効果について調査・解析し、本研究の目的と意義を明確にした。

第 2 章では、薄膜ナノ結晶材料の機械的性質とその信頼性（ばらつき）、その根源となる電解析出プロセスの問題点を明らかにした。供試材として、様々な結晶粒径をもつ板厚約 25 μm の薄膜 Ni-W ナノ結晶合金試料を 15 サンプル以上ずつ作製した。試料表面の算術平均粗さはどの結晶粒径の試料においても 0.3~0.4 μm であり、切り欠きとなるような欠陥は観察されなかった。エネルギー分散型 X 線分光分析 (EDS) により薄膜断面の分析を行った結果、結晶粒径 23 nm の試料において基盤側からめっき表面側へ W 濃度が 0.23 at. % / μm の大きな傾斜で増加していることが分かった。また、結晶粒径 5 nm と 8 nm の試料の組織を高分解能 TEM により観察した結果、格子像が数ナノメートル単位で明瞭な領域と不明瞭な領域が認められた。これらの試料を引張試験した結果、引張強さの平均値は結晶粒径 8 nm 付近でなだらかなピークを示し、5 nm で減少した。しかし、各結晶粒径における引張強さは標準偏差 22~47%の大きなばらつきを示し、ナノ結晶材料の機械的性質の本質を明確に示す結果ではなかった。一方、引張強さの結晶粒径依存性と表面粗さの結晶粒径依存性の間には相関関係は見い出されず、ばらつきが切り欠き効果によるものではないことが示された。これらの結果より、従来の電解析出プロセスで得られたナノ結晶材料の引張強さのばらつきは、材料内部の板厚方向の W 濃度変化と、ナノオーダーで存在する組織の不均質性に起因する可能性を指摘した。

第 3 章では、薄膜ナノ結晶材料の強度のばらつきがナノオーダーで存在する組織の不均質性に起因することを特定するために、3次元アトムプローブ (3DAP) とナノビーム回折 (NBD) を用いてナ

ノ構造解析を行った。第2章で引張強さの平均値の減少が見られた結晶粒径 5 nm (公称 W 濃度 18.3 at. %) と 8 nm (同 17.2 at. %) の試料を解析対象とした。3DAP により得られた 12nm×12nm×60nm の直方体領域内の Ni, W 原子の分布には、数ナノメートル間隔で濃淡が見られ、ナノスケールでの局所濃度がマイクロスケールの平均濃度にたいして広く分布していることが示唆された。この解析領域にたいして一連の統計処理を施すことにより、両試料ともバイモーダルな頻度分布を持つことが示され、2相組織を有することが明らかになった。さらに、各相の濃度分布の交点が結晶粒径やフィッティング関数に依らず 18 at. %付近で一致した。この結果、2相の遷移濃度は 18 at. %であると結論づけられた。この2相の構造を同定するため、試料内の任意に選んだ多数の点にたいして NBD パターンをとり、同じ点にたいして EDS により W 濃度を定量した。その結果、デバイ環が得られる点の W 濃度は 18 at. % よりも低く、ハローパターンが得られる点の W 濃度は 18 at. % よりも高いことが分かり、W 濃度の低い相がナノ結晶相、高い相がアモルファス相と同定された。これらの結果から、従来単相の固溶体と考えられていた公称 W 濃度 18.3 at. % と 17.2 at. % の試料がともにアモルファス/ナノ結晶の2相複合材料であることが判明した。電解析出プロセスを用いて作製した Ni-W ナノ結晶材料の強化機構は、従来固溶強化と結晶粒微細化強化に基づいて議論されてきたが、今後はアモルファス相との複合化を考慮して検討する必要がある。一方、決定された遷移濃度 (18 at. %) をもとに公称 W 濃度 18.3 at. % と 17.2 at. % の試料のアモルファス相の体積率を算出したところ、それぞれ 47.6%, 38.6% と見積もられた。この結果から 1 at. % のわずかな公称濃度の変化が 10% 近いアモルファス相の体積率変化をもたらすことが示され、強度のばらつきの大きな要因となることを明らかにした。また、濃度の頻度分布においてアモルファス相が存在しない下限の濃度が約 10 at. % であるので、単相ナノ結晶材料を得るためには公称濃度を最大 10 at. % 以下にする必要があることを明らかにした。

第4章では、前章までで明らかとなった従来の電解析出プロセスにおける諸問題を解決するため、バルクナノ結晶材料作製プロセスの最適化を行った。プロセス最適化の指針を以下に示す。

- ①不均質な組織による特性のばらつきを最小限に抑えるため、板厚方向のマクロな濃度傾斜と局所的な濃度揺らぎを 1 at. % 以内に抑える。
- ②試験片作製の前提として、クラックが無く、ピットの数をも最小限に抑えた、表面状態が良好で均一に電着された板厚 1 mm 以上の試料を得る。
- ③単相ナノ結晶材料が得られる公称濃度の上限が約 10 at. % と推定されたため、これに W 濃度の揺らぎを考慮し、公称濃度が約 8 at. % 以下となるようにする。

まず、①については、過去の報告を参考にして、電解析出プロセス中に浴中の各種イオン濃度を原理的に常に一定に保つことができる装置を設計・製作した。さらに、②を満たすため、多数のプロセスパラメータの最適化を行った。例えば、陰極基盤の端部への電流集中を和らげることにより電解析出の均一性を確保するため、遮蔽板寸法の最適化とマスクング方法の最適化を行った。さらに表面状態

を改善するために、電極の配置と電解液の流速の最適化を行った。その結果、従来の薄膜電解析出プロセスと比べ W 濃度傾斜が 1/10 以下、W 濃度の揺らぎを 60~70%程度 (± 1 at. %) に抑えたバルクナノ結晶材料が作製できた。③については、従来のめっき浴温度を低下させる方法では W 濃度を 8 at. %以下まで減少させることは困難であった。そこで、初期の浴中の W モル比を従来の 0.7 から 0.075 にまで低下させることにより、平均 W 濃度と揺らぎがそれぞれ 6.9 ± 1.02 at. %, 結晶粒径が 14.5 nm のほぼ均質な板厚 2.2 mm の単相バルクナノ結晶材料の作製に成功した。

第 5 章では本研究で得られた主要な成果を総括した。

以上、本研究により、Ni-W ナノ結晶材料の薄膜からバルクへのスケールアップへの障害となる諸問題が解決され、その結果、均質な Ni-W バルクナノ結晶材料を作製することができた。この成果により単相バルクナノ結晶材料の機械的性質にたいする材料学的な本質的理解と、バルクナノ結晶材料の構造材料としての応用への礎を築くことができた。

審査結果の要旨

近年、100nm 以下の超微細な結晶粒を有する金属系ナノ結晶材料が開発されているが、その多くは板厚が 10 ~ 200 μ m 程度の薄膜である。同じマイクロ組織を持つ材料であっても、板厚によってその機械的性質は変化するので、ナノ結晶材料本来の特性を評価することは困難である。本論文では、板厚効果の影響を受けず、ナノ結晶材料が本来持つ材料特性を評価するために必要な板厚 (約 1 mm 以上) を有し、かつ 100%結晶相から成る均質な単相バルクナノ結晶材料を電解析出プロセスの最適化によって創製することを目的としている。

本論文では、以下に述べるような研究成果を得ている。

- ① 100nm 以下の種々の結晶粒径を有する Ni-W ナノ結晶合金薄膜 (板厚約 25 μ m) を作製し、薄膜断面の組成分析を行った結果、断面に沿った W 濃度が 0.23 at. % / μ m の大きな傾斜で増加していること、またナノレベルでの組織観察から格子像が数 nm 単位で明瞭な領域と不明瞭な領域が混在することを明らかにした。
- ② 同様の試料を用いてその薄膜表面粗さ測定および引張試験を実施した結果、各結晶粒径における引張強さは標準偏差 22~47%のばらつきを示すこと、またこのばらつきが切り欠き効果に起因しないことを明らかにした。この結果、ナノ結晶材料の引張強さのばらつきは、材料内部の板厚方向の W 濃度変化およびナノオーダーで存在する組織の不均質性に起因する可能性を指摘した。
- ③ 3 次元アトムプローブとナノビーム回折を用いてナノ構造解析を行った結果、ナノ結晶薄膜の強度のばらつきがナノオーダーで存在する組織の不均質性に起因することを明らかにし、その

オリジンが W 濃度の高低による結晶相とアモルファス相との混合組織に由来することを明らかにした。統計処理による W 濃度の頻度分布の解析結果から、アモルファス相が存在しない単相ナノ結晶材料を得るためには公称濃度を最大 10 at. %以下にする必要性を明らかにした。

- ④ 電解析出を利用したバルクナノ結晶材料作製プロセスの最適化を検討した結果、平均 W 濃度と揺らぎがそれぞれ 6.9 ± 1.02 at. %、結晶粒径が 14.5 nm のほぼ均質な板厚 2.2 mm の単相バルクナノ結晶材料の作製に成功した。

以上の研究成果は、単相バルクナノ結晶材料の機械的性質にたいする材料学的な本質的理解およびその構造材料としての応用に役立つ知見と考えられる。この成果は、工業的にも大いに期待できる有益な技術であり、材料技術の一層の高度化に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究を行うに十分な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。