

2018B1758

BL46XU

電解析出法により作製した純 Ni/Ni 合金多層膜中の引張変形中における 応力分配挙動の測定

Measurement of Stress Partitioning Behavior of Electrodeposited Pure Ni/Ni Alloy Multi-Layered Sample During Tensile Deformation

足立 大樹, 栗根 昂也
Hiroki Adachi, Takaya Awane

兵庫県立大学
University of Hyogo

軟質な純 Ni 層と硬質な Ni-W 層を交互に積層した純 Ni/Ni-W 層は高い強度と高い延性を保つ。この原因を明らかにするため、引張変形中の In-situ XRD 測定を行い、室温保持時間や層数の変化による各層への応力分配挙動の変化を調べた。その結果、Ni 層が降伏後も Ni-W 層が応力増加を担うため、加工硬化能を保持することが原因であることが明らかになった。また、層厚が薄くなりすぎると応力増加を担えなくなると考えられる。

キーワード： In-situ XRD 法、応力分配、多層膜

背景と研究目的：

電解析出法を用いて非常に硬質な Ni-W 合金膜を作製することが出来るが、引張延性をほとんど示さず、脆い材料として知られていた[1, 2]。しかし、ブラッシング電析法を用い、また、W 含有量を 16~18%程度とすることにより引張強度 2.5 GPa 以上、最大塑性伸び 7%の高強度高延性材料が得られた[3,4]。しかしながら、室温保持時間が長くなるにつれて、延性が低下するという経時変化を示す[5]。電析 Ni-16~18 at%W 合金中にはナノ結晶相とアモルファス相が存在し、アモルファス相中の自由体積が、塑性変形を担う転位をナノ結晶側に放出する転位源として機能しており、室温保持時間が長くなることによって、熱的に不安定なアモルファス相中の自由体積が減少し、塑性変形能を失うことが原因であると考えられている[4, 5]。

一方、Ni-W 合金と、結晶単相である純 Ni を交互に積層させることによって、経時変化が抑制されることが明らかになった。この理由の一つとして、Dual Phase 鋼のように硬質相（マルテンサイト）と軟質相（フェライト）の両方が存在する時、引張変形中において軟質相の降伏後に両相への応力分配が生じ、硬質相の応力負担量が大きくなることによって、全体の加工硬化能が向上し、均一伸びが増加するということが考えられる[6, 7]。本研究では、この効果が純 Ni（軟質相）、Ni-W 合金（硬質相）からなる純 Ni/Ni-W 多層材においても適用されているかどうかを調べるため、電解析出法により作製した純 Ni/Ni-W 多層膜材に引張変形を加えながら、In-situ XRD 測定を行い、両層の回折ピーク角度のシフト量から弾性変形量の変化を求め、硬質な Ni-W 層と軟質な純 Ni 層それぞれへの応力分配挙動を評価し、さらに、各層の層厚変化による応力分配挙動の違いについても調べることにより、層構造の最適化につなげることを試みた。

実験：

フォトリソグラフィ技術を用い、引張試験片形状に純 Ni 層と Ni-W 合金層を同じ厚さで交互に積層した全厚 20 μm の多層膜材を作製した[1, 3-5]。引張試験片の形状は、平行部幅 3 mm、長さ 12 mm、厚さ 20 μm であり、純 Ni 層と Ni-W 合金層を計 10 層、20 層、60 層積層した。図 1 に 60 層材の断面 SEM 画像を示す。濃い色の層は純 Ni 層、白い色の層は Ni-W 層である。均一な層厚をもつ積層材が作製されており、純 Ni 層と Ni-W 層の層厚はほぼ同じであり、10 層、20 層、60 層材の層厚はそれぞれ平均 2.0 μm 、1.0 μm 、0.33 μm であった。経時変化を抑制するため、電析直後に液体窒素中に保存し、SPring-8 へ輸送した試料と、室温にて 1 か月放置した後に液体窒素中に保存し、SPring-8 に輸送した試料の二種類を用意した。また、比較材として純 Ni 単層材、Ni-W 合金単層材も用意した。

この試験片を BL46XU の多軸回折ステージ上に設置した小型引張試験機に設置した。試験片平行部面に垂直に幅 0.4 mm × 高さ 0.4 mm のエネルギー 30 keV の X 線を入射し、透過方向から 23° 上方、カメラ長 708 mm の位置に DECTRIS 製一次元検出器 MYTHEN を六個直列につなげた検出器を配置した。引張変形の初期ひずみ速度は $4.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 、時間分解能は 2 s で行った[8, 9]。得られた純 Ni の 111 回折ピーク角度と Ni-W の 111 回折ピーク角度の変化からそれぞれの (111) 面間隔を求め、その変化率から (111) 面法線方向の格子ひずみ (以後、111 格子ひずみ) を求めた。

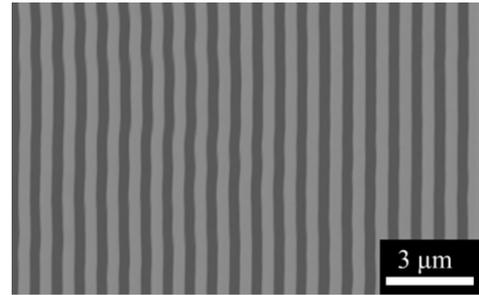


図 1. 純 Ni/Ni-W 60 層材の断面 SEM 写真

結果および考察：

図 2 に 20 層材における引張変形前の XRD 測定結果と、純 Ni 層と Ni-W 層からの 111 回折ピークを分離した結果を示す。純 Ni 層は結晶相であるため 111 回折は強度が強く、ピーク形状もシャープであった。一方、Ni-W 層はナノ結晶/アモルファス二相で構成されているため、111 回折ピークは強度が弱く、ピーク形状もブロードであり、200 回折やさらに高角側の Ni-W 層からの回折は明瞭に観察できなかったため、111 回折ピークのみを解析に用いた。

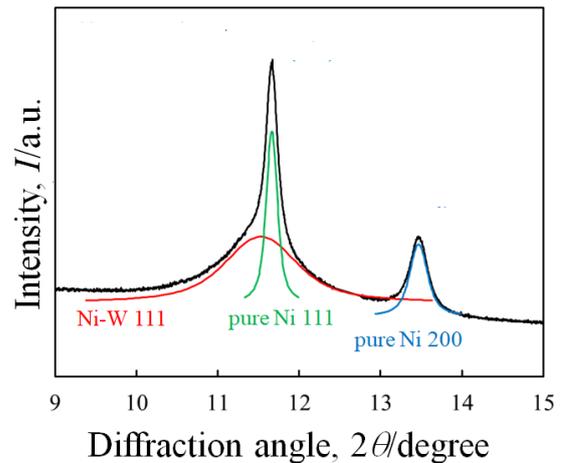


図 2. 純 Ni/Ni-W 20 層材の XRD ピークとピーク分離結果

図 3(a-c)にそれぞれ 10、20、60 層材の電析ままと、室温で一週間、一か月保持した時の公称応力-公称ひずみ曲線の変化を示す。いずれの層数の多層材においても室温保持における明瞭な延性低下も見られなかった。しかしながら、60 層材の塑性伸びは電析ままと状態においても 10 層材や 20 層材と比べて小さく、層厚を薄くしすぎることは延性の低下を招くことが明らかとなった。

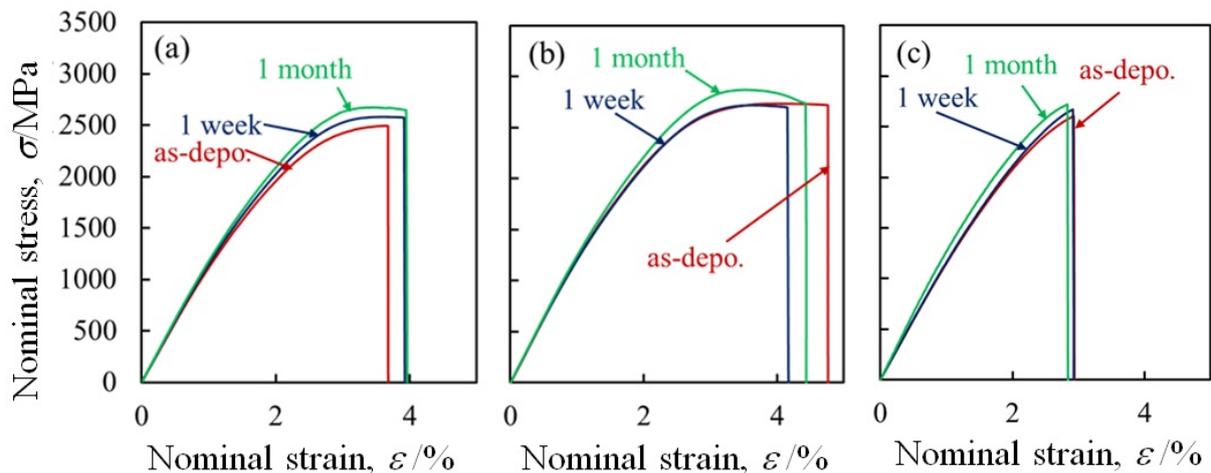


図 3. 純 Ni/Ni-W (a)10、(b)20、(c)60 層材の室温時効時間の変化に伴う応力ひずみ曲線の変化

図 4(a)(b)に比較材である純 Ni 単層材と Ni-W 単層材における 111 格子ひずみの引張変形中における変化を求めた[10, 11]。単層材であるため、試験片に負荷された応力の増加により、格子ひずみが線形に増加し、傾きから Ni 単層材の (111) 面法線方向への弾性率は 250 GPa、Ni-W 単層材の (111) 面法線方向への弾性率は 220 GPa と求められた。

図 5(a-c)にそれぞれ 10、20、60 層材における純 Ni 層と Ni-W 層の 111 格子ひずみの引張変形による変化を求めた。いずれの試料においても 1 GPa 付近までは純 Ni 層と Ni-W 層の格子ひずみは同じ傾きで増加した。多層材の弾性変形領域では、純 Ni 層と Ni-W 層は弾性率が異なっているにも関わらず、同じ弾性ひずみを有することが明らかとなった。1 GPa 付近で純 Ni 層が降伏し、その後、純 Ni 層の 111 格子ひずみ増加量が小さくなり、純 Ni 層への応力分配量が低下する一方で、Ni-W 層の 111 格子ひずみ増加量は大きくなり、Ni-W 層への応力分配量が増加したと考えられる。

この Ni-W 層への応力分配量の増加により、試料全体の加工硬化能の低下が抑制され、均一伸びが室温保持によっても減少しなかったと考えられる。10、20、60 層材のいずれにおいても室温保持による応力分配挙動には大きな違いは見られず、多層化による経時変化の抑制は硬質層と軟質層への応力分配が原因であろうと予想される[6, 7, 11, 12]。また、60 層材では 10、20 層材よりも純 Ni 層と Ni-W 層への応力分配の差が小さかったことから、層厚を薄くしすぎると Ni-W 層への応力分配量が減少するため、試料全体の加工硬化能が低下したことが延性低下の原因であったと考えられる。

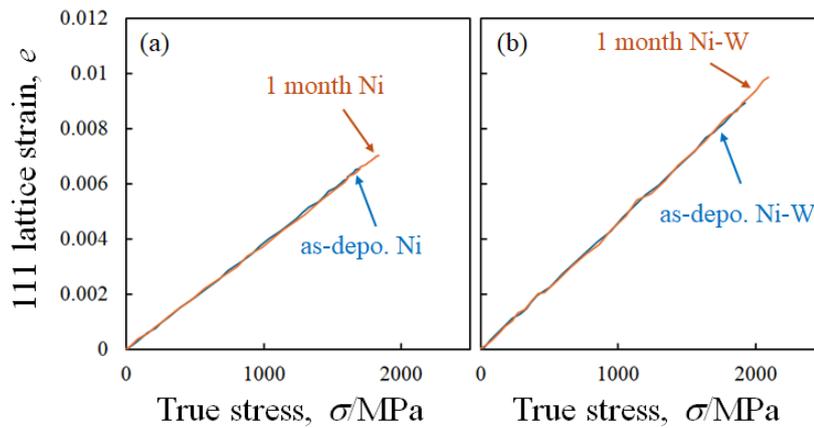


図 4. (a)純 Ni, (b)Ni-W 単層材における引張変形中の真応力と 111 格子ひずみの関係

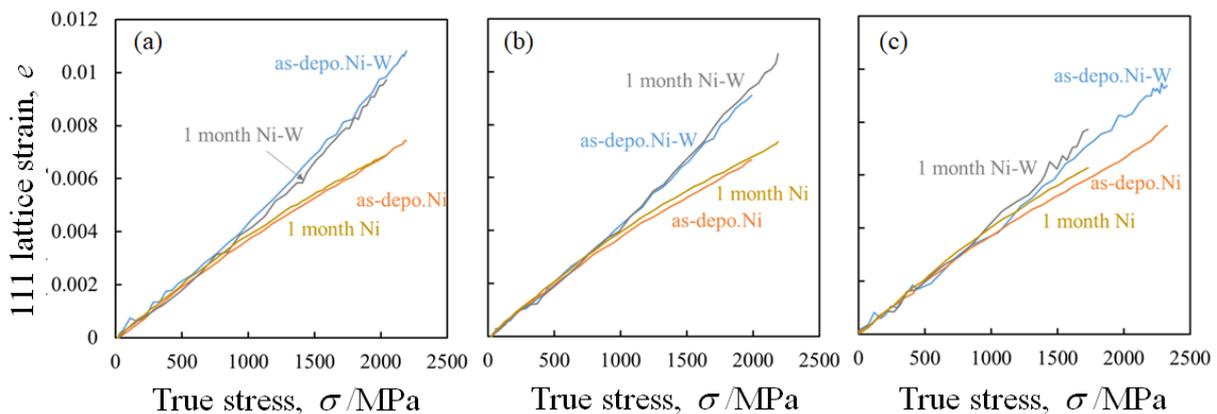


図 5. 純 Ni/Ni-W (a)10、(b)20、(c)60 層材における引張変形中の真応力と各層の 111 格子ひずみの関係

まとめ：

電解析出法によって作製した純 Ni/Ni-W 合金多層膜材において室温保持によって延性が低下しない理由を引張変形中の放射光 In-situ XRD 測定により調べた。その結果、軟質な Ni 層が降伏した後であっても硬質な Ni-W 層が大きな応力を担うことによって、試料全体の加工硬化能を保つことが原因であることが明らかとなった。

参考文献：

- [1] T. Yamasaki, *Mater. Phys. Mech.*, **1**, 127 (2000).
- [2] J. R. Trelewicz and C. A. Schuh, *Acta Mater.*, **55**, 5948 (2007).
- [3] S. Nakayama, H. Adachi and T. Yamasaki, *J. Alloy Compd.*, **643**, S22 (2015).
- [4] S. Nakayama *et al.*, *Sci. Adv. Mater.*, **8**, 2082 (2016).
- [5] 中山翔太、兵庫県立大学工学研究科博士論文、(2017).
- [6] 諸岡聡 *et al.*, 鉄と鋼、**98**, 311 (2012).
- [7] W. Woo *et al.*, *Acta Mater.*, **60**, 6972 (2012).
- [8] H. Adachi *et al.*, *Mater. Trans.*, **57**, 1447 (2016).
- [9] H. Adachi *et al.*, *Mater. Trans.*, **62**, 62 (2021).
- [10] Y. Tomota *et al.*, *Acta Mater.*, **51**, 805 (2003).
- [11] N. Takata *et al.*, *J. Mater. Sci. Technol.*, **178**, 80 (2024).
- [12] S. Gao *et al.*, *Crystals*, **10**, 1115 (2020).

(Received: March 22, 2024; Accepted: April 26, 2024; Published: August 30, 2024)