

電解析出法により作製した Ni/Ni-W 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 Ni/Ni-W Multi-Layered Alloy during Tensile Deformation

足立 大樹^a, 粟根 昂也^a, 山崎 徹^a

Hiroki Adachi^a, Takaya Awane^a, Tohru Yamasaki^a

^a兵庫県立大学

^aUniversity of Hyogo

ナノ結晶/アモルファス二相化した Ni-W 合金は高強度高延性を示すが、室温保持により延性が低下することが知られている。しかし、Ni/Ni-W 多層化することによって延性の低下が大きく抑制される。この理由を調べるため、Ni/Ni-W 多層材の引張変形中 In-situ XRD 測定によって各層への応力分配挙動を調べた。その結果、破断時における多層材の Ni 層と Ni-W 層の負担応力は単層材の時よりも大きく、多層化することによって破壊しづらくなることが明らかとなった。

キーワード： Ni-W/Ni 多層材、応力分配、In-situ XRD、引張変形

背景と研究目的：

電析法とフォトリソグラフィを組み合わせることで様々なマイクロ構造部品の量産が可能である。この電析法によって作製した Ni-W 合金は非常に硬質であるが、延性がほとんどない材料として知られていた[1]。この原因は電析中に発生する水素によって電析材内部に気泡が形成され、これが破壊の起点となるためであったため、我々は新規手法であるブラッシング電析法を開発することにより電析欠陥を最小化することに成功した結果、引張強度 2.5 GPa 以上を保ちつつ、最大 7%の塑性ひずみを得ることに成功した[2]。

この Ni-W 合金はナノ結晶/アモルファス二相組織を有しており、これまでの引張変形中の In-situ XRD 実験などから、変形中において Ni-W アモルファス相中の自由体積がナノ結晶相中に部分転位として移行することによって塑性変形が進行できるようになったことが明らかとなった[3]。このように Ni-W 二相合金は高い強度と高い延性を併せ持つ材料であるが、室温保持により機械的性質が延性が大幅に低下し、31 日保持によって、ほとんど延性を示さなくなるという大きな欠点がある。これは Ni-W 合金中のアモルファス相中の自由体積が減少することにより、ナノ結晶相中に部分転位を生成させづらくなり塑性変形しづらくなることに起因すると考えられる。

一方、Fig.1 に示すように、ナノ結晶/アモルファス二相 Ni-W 層と Ni 結晶層を交互に積層させることによって経時変化を緩和することが出来ることが明らかとなった。これは積層化による Ni-W アモルファス層の安定化が原因と考えるよりも、積層化によって各層に対する応力分配挙動が変化したためではないかと予想される。よって、これを明らかにするため、Ni-W/Ni 積層材に引張変形を加えながら、In-situ XRD 測定を行うことにより各層への応力分配挙動の違いを調べた。

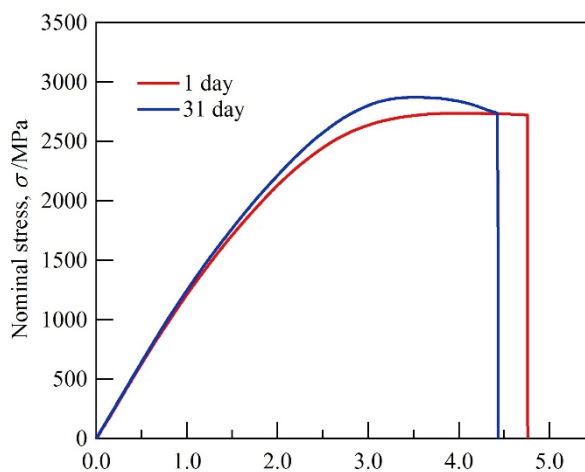


Fig.1 Ni/Ni-W 積層材における室温保持による
応力ひずみ曲線変化

実験：

フォトリソグラフィ技術を用いて引張試験片形状にパターンニングした Cu 基板上に 10, 20, 60 層構造を有する Ni/Ni-W 多層材を電析した。Cu 基板をクロム酸により 1 日かけて溶解し、引張試験片形状の Ni/Ni-W 多層材のみを取り出した。これを以後 1 日保持材と呼ぶ。また、さらに室温で 30 日保持し、経時変化させたものを用意した。これを 31 日保持材と呼ぶ。これらの試料を液体窒素中に保存し、SPring-8 において室温に戻した後、直ちに BL46XU の HUBER 回折ステージ上に設置した小型引張り試験機に設置した。試験片サイズの平行部サイズは、厚さ 20 μm 、幅 3 mm、長さ 12 mm である。透過方向から 23° 上方に 6 連装 MYTHEN 検出器を配置し、(111) (200) 回折ピーク形状の変化を観察した。引張速度 $2.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で引張りながら In-situ XRD 測定を行った。また、比較材として電析により作製したナノ結晶 Ni 単相材およびナノ結晶/アモルファス二相 Ni-W 合金についても実験を行った。入射 X 線エネルギーは 30 keV であり、入射 X 線形状は幅 0.5 mm \times 縦 0.2 mm であった。試料と検出器間のカメラ長は 721 mm であり、MYTHEN 検出器前に 4 mm のスリットを設置し、時間分解能は 2 s とした。

結果および考察：

Fig.2 に Ni/Ni-W 多層材の (111) 回折ピークを示す。ナノ結晶 Ni 層からの回折ピークは比較的シャープであるのに対し、アモルファス Ni-W 層は Ni よりも原子半径が大きい W が固溶しているため、回折ピークは Ni 層のものよりも低角側、かつブロードに出現したため、Voigt 関数によるピークフィッティングにより両層から同指数の回折ピークを分離が可能であった。また、引張変形中に Ni 層と Ni-W 層の格子面間隔がともに低角側に移行したが、応力負荷時であっても同指数のピーク分離は可能であった。

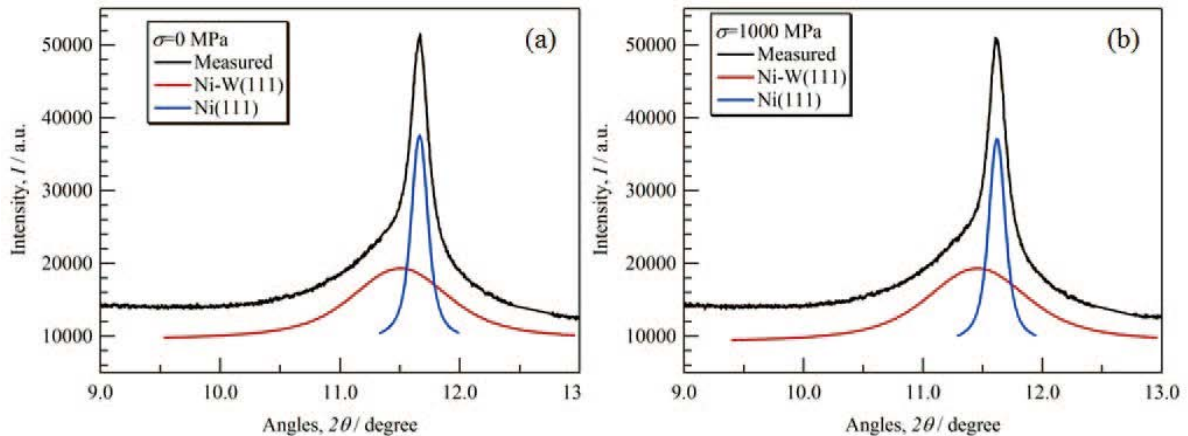


Fig.2 20層構造を有するNi/Ni-W多層材における(111)回折ピークの分離,
(a) $\sigma=0 \text{ MPa}$, (b) $\sigma=1000 \text{ MPa}$

Fig.3 に一日保持をした Ni 単層材および Ni-W 単層材における引張変形中の試験片への負荷応力変化に伴う (111) 格子ひずみの変化を示す。格子ひずみは弾性変形量を示すため、その層が負担している応力に比例するため、いずれの単層材においても応力とひずみが比例し、フックの法則が成り立っていることが分かる。一方、Fig.4 に一日保持、もしくは 31 日保持をした 20 層構造を有する Ni/Ni-W 多層材における Ni-W 層と Ni 層の引張変形中の試験片への負荷応力変化に伴う (111) 格子ひずみの変化を示す。1 日保持材、31 日保持材ともに同様に変化を示し、1000 MPa 付近までは単層材と同様、負荷応力に比例して (111) 格子ひずみが増加し、フックの法則が成り立っていたが、1000 MPa を超えるとフックの法則が示す直線関係 (図中の点線) よりも Ni 層の格子ひずみは小さく、Ni-W 層の格子ひずみが大きくなった。これは Ni 層が 1000 MPa で降伏し、塑性変形が開始されたため Ni 層への応力分配量が小さくなり、依然として降伏していない Ni-W 層への応力分配量が大きくなったことを示している。このような Ni 層と Ni-W 層への応力分配挙動は 10 層材、60 層材においても観察され、層数には依存しなかった。

また、Ni 単層材では (111) 格子ひずみ 0.0065 において破断し、Ni-W 単層材では 0.0089 の時に破断したのに対し、1 日保持の 20 層構造を有する多層材においては Ni 層は格子ひずみ 0.0074、Ni-W 層では 0.01080 の時に破断した。これは多層材における各層の破断応力は単層の時よりも大

きかったことを示しており、多層構造とすることによって各層が破断しづらくなった、もしくは各層の破断がマクロな破断につながりにくくなったことを示している。

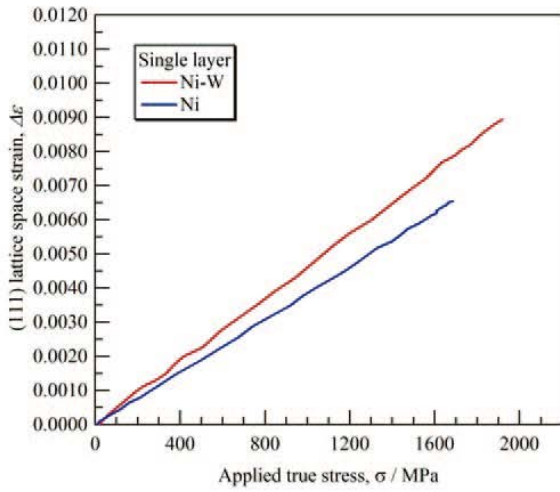


Fig.3 Ni単層材、Ni-W単層材における負荷応力による(111)格子ひずみの変化

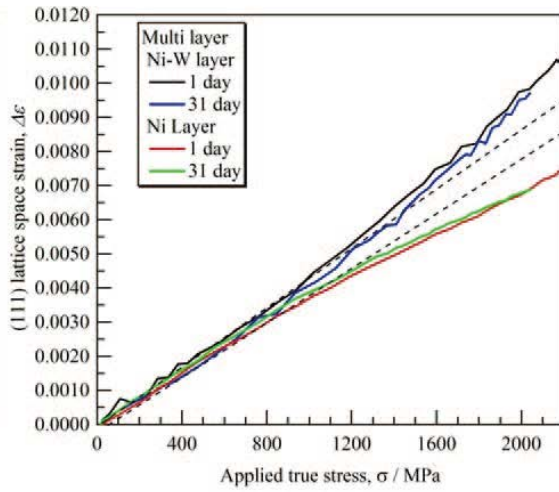


Fig.4 Ni/Ni-W多層材における負荷応力による各層の(111)格子ひずみの変化と室温保持による変化

31日保持の多層材においても破断時のNi層の(111)格子ひずみは0.0069、Ni-W層では0.0097であり、依然として単層材と比べて大きかった。よって、多層化することによって機械的性質の経時変化が小さくなった原因は、多層化によって破断しづらくなり、大きな応力を負担できるようになったためであると考えられる。

参考文献：

- [1] T.Uamasaki, *Mater.Phys. Mech.*, **1**, 127 (2000).
- [2] S. Nakayama, *J.Alloy Comp.*, **643**, 22 (2015).
- [3] S. Nakayama, *Sci. Adv. Mater.*, **8**, 2082 (2017).