

平成 21 年 5 月 13 日現在

研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18360356
 研究課題名（和文） 高強度ナノ結晶電析合金の熱安定性・力学特性と熱可塑性を利用した精密成形加工
 研究課題名（英文） Thermal Plasticity and Formidability of High-strength Nanocrystalline Ni-W Electrodeposited Alloys.

研究代表者
 山崎 徹 (YAMASAKI TOHRU)
 兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：30137252

研究成果の概要：

電解析出法を利用して、高強度ナノ結晶 Ni-W 合金を作製し、その熱安定性と機械的特性をしらべた。また、高強度難加工性のナノ結晶合金は、比較的低温度領域で粒界すべりによるクリープ変形を生ずることから、これら合金の精密成型加工技術の開発を試みた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	9,500,000	2,850,000	12,350,000
2007 年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2008 年度	3,100,000	930,000	4,030,000
年度			
年度			
総計	15,600,000	4,680,000	20,280,000

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：材料加工・処理

キーワード：ナノ結晶合金、電解析出合金、熱安定性、力学特性、成形加工

1. 研究開始当初の背景

電解析出法により作製される Ni-W 合金は、最大で約 30 at. % 程度までの W を固溶することができ、W 含有量の増加とともに硬質化し、アモルファスもしくはナノ結晶構造を有するようになる⁽¹⁾。従来の電析合金の多くが、高硬度を示す反面、極めて脆い状態でしか作製できなかったのに対して、ナノ結晶組織を有する Ni-W 電析合金は、完全密着曲げを行っても塑性変形を生じて破断しない延性的な状態での作製が可能である⁽²⁻⁶⁾。また、表面に、タングステンを主成分とした極薄の酸化皮膜が形成するため、高温での各種のレジスト材料や光学ガラス材料との焼き付き防止効果が生じ、高耐熱性電鍍金型材料としての応用が期待される。溶製した

Ni-W-Mo 合金は、ガラスとの接触面における焼き付き反応が少ないことから、ガラス成形用高温金型として利用されているが、Ni-W 合金は、合金組成がこれと類似していることから、ガラス等の高温微細金型用材料として期待される。

2. 研究の目的

本研究では、電解析出法により作製される Ni-W 合金の基本的な材料特性を検討するとともに、紫外線フォトリソグラフィー技術を用いた微細成形体の作製の実施例を示す。

3. 研究の方法

電解析出法により純 Ni や純 Cu においても、

結晶粒の超微細化が可能であり、純Niの場合、結晶粒径が15 μm から14nmにまで超微細粒化すると、その微細粒化効果により試料のビッカース硬度はHV120からHV640にまで上昇する。純Ni電析材の引張破断強度は、1,000MPaを超える例が報告されているが、100以上の比較的低温雰囲気下でも長時間の使用中に激しい軟化が生じ、実用金型材料としての利用には問題が多い。純Cu電析材においても、ナノ結晶組織の硬質材料の作製が報告されているが、室温においても結晶粒成長による軟化現象が生じ、高温金型材料としては不向きである。このため、合金化による熱安定性の改善が望まれる。

一方、電解析出法により作製したナノ結晶Ni-W合金は熱安定性が高く、後述するように、優れた機械的性質を有する。しかしながら、本合金を作製するための電解浴は、クエン酸と塩化アンモニウムの二種類の錯化剤を用いており、電析中のクエン酸の陽極での酸化や、アンモニアの揮発等による電解液の劣化により、電析合金の機械的特性が大きく変化する。合金中のW含有量および電析材料の機械的性質は、電解浴温度、電解電流密度、pH値および金属イオン濃度等に依存しているため、均質で優れた機械的特性を有するNi-W合金の作製には、これらのパラメータの厳密な管理が必要である。電解析出条件に関する詳細は、後述の文献を参照されたい⁽¹⁻⁴⁾。

4. 研究成果

4-1. 電析Ni-Wナノ結晶合金の組織と機械的性質

図1に、電解析出法により作製した、Ni-17at.%W合金の高分解能透過電子顕微鏡写真を示す。5~10nm程度の結晶粒子からなる組織が観察され、ナノ結晶組織を形成している。結晶粒サイズの超微細粒化により硬質化が生じており、ビッカース硬度がHV600に達している。図2にNi-Wナノ結晶合金を180°完全密着曲げ変形後(曲げ歪量： $\epsilon_f=1.0$)、除荷した後の試料形状の走査電子顕微鏡写真を示す。硬質材料であるにもかかわらず、曲げ変形を行った箇所に多数の線状の変形模様が観察され、塑性変形が局部的に生じていることがわかる。同様の変形模様は液体急冷法等により作製された高強度・高靱性のアモルファス合金においても観察されており、アモルファス化もしくはナノ結晶化による材料の硬質化により、塑性変形時の加工硬化が生じなくなり、塑性変形領域が局部的に制限された結果見られる特徴的な変形挙動と言える。また、図3に示すように、本合金の引張破断強度は約1,600MPaに達している。しかしながら、ナノ結晶組織の形成により、塑性変形が局所化された結果、引張応力の負荷による塑性変形量は極めて小さい。

従来、ナノ結晶組織(結晶粒子サイズが100nm以下)を有する超微細結晶粒材料は、いずれも

非常に脆い材料しか作製することができなかったが^(12,13)。本ナノ結晶Ni-W合金に見られるように、結晶粒子サイズが10nm程度の超微細なナノ結晶組織を有し、高強度・高曲げ加工性を有する材料が見出されたことから、ナノ結晶合金は本質的に優れた機械的性質を有することが明らかにされたと言え、学術的にも興味のある材料として注目されている。

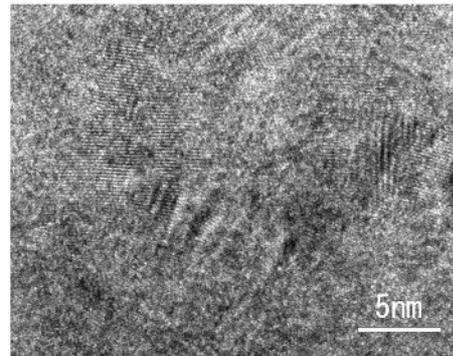


図1 電解析出法により作製したNi-17at.%Wナノ結晶合金の高分解能透過電子顕微鏡写真。直径が5~10nmのナノ結晶組織が観察される。図中の白線は粒界部分をトレースしたものの。

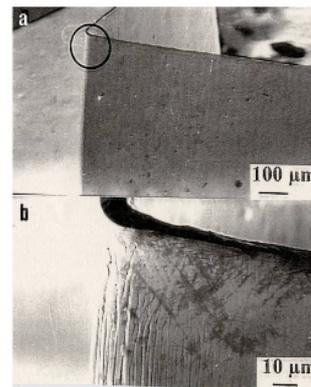


図2 Ni-Wナノ結晶合金の曲げ変形後のSEM写真。常温で180°完全密着曲げ後、除荷後の試料形状を示す。HV600以上の硬質材料であるにもかかわらず、塑性変形を生じて破断していない。

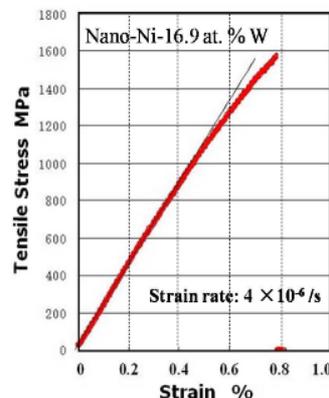


図3 電解析出法により作製したNi-16.9 at.%Wナノ結晶合金の引張試験結果

4-2. 電析 Ni-W ナノ結晶合金の熱処理による機械的性質の変化

図4に、ワット浴により作製した純Ni電析材(結晶粒子サイズ: 15 μm)及び、ナノ結晶Ni-16.9 at. %W電析合金(結晶粒子サイズ: 5~6nm)の熱膨張挙動を、薄膜用の引張型熱膨張計を用いて、10 /minの定速加熱中で測定した結果を示した。図から明らかとなり、Ni-W ナノ結晶合金の熱膨張による伸びは、純Ni材に比べて極めて小さいことが明らかで、金型材料としては高い寸法精度を維持できることを意味している。400 付近の温度領域においては、むしろ試料の収縮が認められ、この原因として、結晶粒サイズの成長による粒界体積率の減少が考えられている⁽¹⁴⁾。また、試料に加える引張応力を2MPaから、30.2MPaに増加すると、クリープ伸び現象が認められるようになり、約400 以上で、試料の軟化によると思われる顕著なクリープ伸びが認められるようになる。以上のことから、ナノ結晶Ni-W合金は、硬質金型材料として、400 付近までの耐熱性能を有していると判断される。

図5に、Ni-25 at. %W電析合金を、種々の温度で1~100時間の加熱処理を行った後、ピッカース硬度を測定した結果を示す。比較のために、Ni-20 at. %P電析合金およびワット浴で作製した純Ni電析材のデータを示している。Ni-W合金は、加熱温度の上昇とともに、硬度の上昇が認められ、加熱温度が600 以上になると、結晶粒サイズの粗大化に伴う軟化現象が観察されるようになる。一方、Ni-P合金は、400 付近から軟化が開始しており、耐熱性能に大きな差があることがわかる。ワット浴により作製された純Ni材は、電析直後の硬度は、HV200~300程度を示すが、加熱処理温度の上昇とともに連続的に軟化が生じ、耐熱性能が大きく劣ることが明らかである。

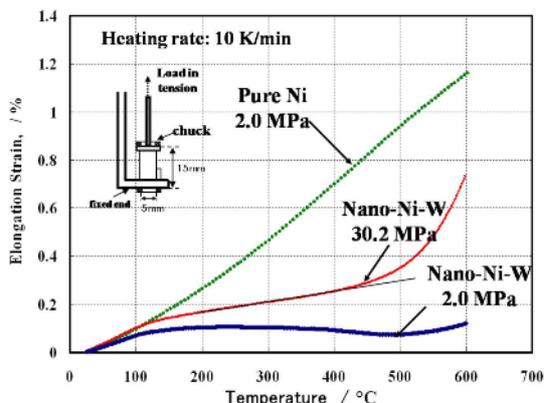


図4 電析法により作製した純Ni及びNi-16.9 at. %Wナノ結晶合金の一定加熱速度(10°C/min.)および定引張応力下での塑性変形伸び曲線(試料平行部の長さは15mm)。

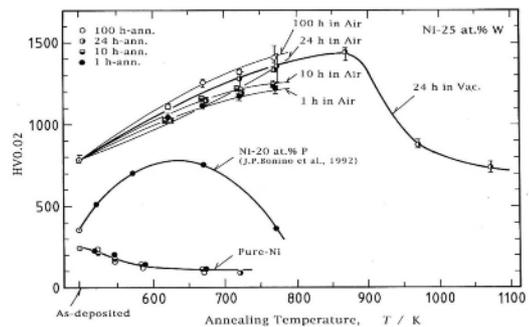


図5 電析法により作製したNi-25.0 at. %W合金、Ni-20 at. %W合金および純Niのピッカース硬度と熱処理温度との関係。

材料の組織や組成を最適化させ、優れた機械的性質や磁氣的性質等の新機能性の発現を目指すものであるが、これら新材料の多くは難加工性のもので、材料創製後の成形加工が難しいために実用化が困難な場合が多い。一方、電析法で創製される金属材料は、電析基板を予め目的の形状にしておけば材料の創製と成形を同時に実現できるという特徴がある。このようなマイクロメータサイズの微細な金属成形法として、電析法とフォトリソグラフィ技術を組み合わせたLIGAプロセスが挙げられる^(15, 16)。LIGAプロセスは1970年代の後半に開発された技術で、ドイツ語のLithographie, Galvanoformung und Abformungの頭文字をとって命名された。すなわち、「リソグラフィ、電析法、および金型成形を組み合わせたマイクロ成形技術」で、高アスペクト比を有するマイクロ金属金型成形法として適している。

図6に標準的なLIGAプロセスの模式図を示す。フォトマスクを通して、導電性基板上に塗布した感光性樹脂(レジスト)に紫外線や放射光を照射すると、露光された部分のレジストは分子鎖が切れ、特定の現像液に選択的に溶解するようになる。この現像処理により基板上にレジストのマイクロ構造体が形成される。次に、レジストが溶解した部分に金属を電析出させた後、残ったレジストを溶剤で取り除くと、金属製のマイクロ構造体が形成される。本方法により従来の機械加工法では困難とされていたマイクロメータサイズの複雑な金属成形が可能となった。一見、簡単に見える技術であるが、実際には多くの複雑なノウハウの積み重ねによって実現したプロセスである。本プロセスは、材料の創製と成形を同時に実現できるという電析法の特徴をうまく利用したマイクロ金属成形技術である。しかしながら、これまでに本プロセスに利用されてきた電析金属材料は、主として電析ニッケルに限定されており、マイクロ金型材料や、駆動・摺動機能を必要とするマイクロ部品用材料として

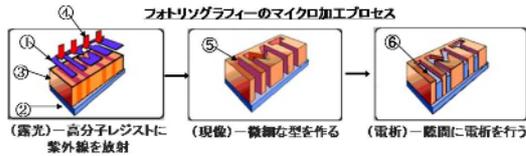


図6 フォトリソグラフィ法と電析析出との組み合わせによるマイクロ金属構造体の作製法

1. 光マスク、2. 基板、3. レジスト材、4. 光源、5. 露光・現像後に残存したレジスト材、6. 電析合金によるマイクロ金属構造体

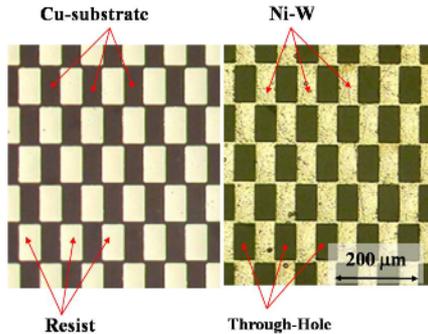


図7 フォトリソグラフィ法により作製したマイクロレジスト構造体と、電析析出後のNi-W合金製マイクロ金属構造体。正確に形状がマイクロ金属構造体に転写されていることがわかる。

利用するには材料強度が不足している。さらに、本プロセスは基本的には2次元の精密成形法であり、3次元成形に対しては不向きであるという問題点を有する。

図7に、高強度・高靱性を有する電析Ni-Wナノ結晶合金を用いて、紫外線を利用したフォトリソグラフィ技術により、マイクロ金属構造体を試作した例を示す。厚さ20μmのNi-W製のシートに、幅50μm、長さ100μmの貫通孔が規則正しく配列したマイクロパターンをしめす。電析合金を本方法でマイクロ成形する時、多くの場合、大きな残留応力の影響により、レジスト剥離が生じ、マイクロ成形が困難な場合が多い。しかしながら、本Ni-W合金の場合には、本例の様なマイクロパターンの成形が可能であり、今後のマイクロ電鍍金型材料としての応用が期待される。

4-4. まとめ

電析析出法により作製されたNi-W合金は、平均結晶粒径が5nm程度のナノ結晶組織を有し、1,600MPaに達する高い引張破断強度と、HV600程度の高いピッカース硬度を有する硬質・難加工性材料である。しかしながら、180°完全密着曲げ変形後も塑性変形を生じて破断しない高曲げ加工性を有し、加熱による熱膨張量も極めて小さく、高温金型材料として有望といえる。しかしながら、電析肉厚を大きくすると、脆化等の問題を生ずる。一方、電析析出法とフォトリソグラフィ法とを組み合わせたマイクロ成形

加工プロセスを適応することにより、材料の創製とマイクロ成形を同時に実現でき、本来は難加工性の高強度ナノ結晶合金を用いて、マイクロメータサイズの精密金型の作製が可能である。これらのことから、Ni-W電析ナノ結晶材料は、優れた機械的性質とマイクロメータサイズの精密成型が可能であることから、マイクロ精密金型として幅広く利用されることが期待される。

参考文献

- (1) T. Yamasaki, P. Schlossmacher, K. Ehrlich and Y. Ogino: *NanoStructured Materials*, **10**, 375 (1998).
- (2) P. Schlossmacher, K. Ehrlich, K. Bade, W. Bacher und T. Yamasaki: *Galvanotechnik*, **90**, 794 (1999).
- (3) T. Yamasaki, R. Tomohira, Y. Ogino, P. Schlossmacher and K. Ehrlich, *Plating & Surface Finishing*, **87**, 148-152 (2000).
- (4) T. Yamasaki, *Scripta Materialia* **44**, 1497-1502 (2001).
- (5) 山崎 徹, *表面技術*, **55**, 242-247 (2004).
- (6) T. Yamasaki, N. Oda, H. Matsuoka and T. Fukami, *Materials Sci. & Eng. A* **449-451**, 833-835 (2007).
- (7) A. Schuh, T. G. Nieh and T. Yamasaki: *Scripta Materialia*, **46**, 735-740 (2002).
- (8) L. Lu, M. L. Sui and K. Lu: *Science*, **280**, 1463 (2000).
- (9) K. Bade, A. Fath, F. Winkler and W. Leskopf: *Abs. of 4th Int. Workshop on High-Aspect-Ratio Micro-Structure Technology*, Baden-Baden, Germany, p.223 (2001).
- (10) 中出卓男, 佐藤眞市, 森川務, 横井昌幸, *大阪府立産業技術研究所報告*, No.20, p.43 (2006).
- (11) Y. Kimoto, S. Wakayama, A. Fujii, Y. Takigawa and K. Higashi, *Materials Trans.*, **48**, 1483-1491 (2007).
- (12) C. C. Koch and T. R. Malow, *Materials Science Forum*, **312-314**, 565 (1999).
- (13) C. C. Koch, D. G. Morris, K. Lu and A. Inoue: *Mater. Res. Soc. Bull.*, **24**, 54(1999).
- (14) N. Oda, H. Matsuoka, T. Yamasaki and T. Fukami, *J. Metastable & Nanocrystalline Materials*, **24-25**, 411-414 (2005).
- (15) W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Loewe, Ch. Schlz and L. Weber, *Proc. of 2nd Int. Conf. of Micro Materials'97*, Berlin (1997), 112.
- (16) 山崎 徹: *金属*, **69**, 404 (1999).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計8件)

- 1) "Study of the structural relaxation-induced embrittlement of hypoeutectic Zr-Cu-Al ternary bulk glassy alloys, Y. Yokoyama, T. Yamasaki, P. K. Liaw and A. Inoue, *Acta Materialis* (2008) in press.

- 2) "Creep Tests of Electrodeposited Nano-crystalline Ni-W Alloys at Elevated Temperatures", T. Yamasaki, H. Yokoyama and T. Fukami, Rev. Adv. Mater. Sci. **18**, 711-715 (2008).
- 3) "Significant Tensile Plasticity of Cold Rolled $Zr_{50}Cu_{30}Ni_{10}Al_{10}$ Bulk Glassy Alloys", Y. Yokoyama, T. Yamasaki, and A. Inoue Rev. Adv. Mater. Sci., **18**, 131-136 (2008).
- 4) "Uniform Plastic Deformation of Electrodeposited Nanocrystalline Ni-W Alloys", T. Yamasaki, M. Sonobe and H. Yokoyama, Proc. of the 9th Int. Conf. On Technology Plasticity, 1836-1841 (ICTP 2008).
- 5) "Plastic-deformation of Electrodeposited Nano-crystalline Ni-W Alloys at High Temperatures", H. Yokoyama, T. Yamasaki and T. Kikuchi, Materials Science Forum, **561-565**, 1295-1298 (2007).
- 6) "Tensile Strength of Electrodeposited Nano-crystalline Ni-W Alloys with Finely Dispersed Micrometer sized Array Through-Holes", T. Yamasaki, N. Oda, H. Matsuoka and T. Fukami, Materials Sci. & Eng. **A449-451**, 833-835 (2007).
- 7) "Microstructure and Mechanical properties of Neutron Irradiated Ultra- fine Grained SUS316L Stainless Steels and Electrodeposited Nano-crystalline Ni-W Alloys", H. Matsuoka, T. Yamasaki, Y. J. Zheng, T. Mitamura, M. Terasawa and T. Fukami, Materials Sci. & Eng. **A449-451**, 790-793, (2007).
- 8) "Formation of High-strength Nano-micro Duplex Structures in Electro- deposited Ni-based Alloys", N. Oda, T. Okada, M. Sonobe, T. Yamasaki and T. Fukami, J of Alloys and Compounds, **434-435**, 283-285 (2007).

〔学会発表〕(計7件)

- 1) "ナノ結晶 Ni-W 合金の引張・疲労特性" 水津泰士、中野浩樹、徳永仁夫、藤田和孝、横山嘉彦、園部昌子、山崎 徹、日本金属学会秋季大会(第144回)講演概要, 2009年3月28日, 東京工業大学.
- 2) "亜共晶組成 Zr 基バルク金属ガラスにおける引張変形挙動と合金組成の関係", 新田勇平、城田明典、徳永仁夫、藤田和孝、横山嘉彦、木村久道、山崎 徹、井上明久, 日本金属学会秋季大会(第144回)講演概要, 2009年3月28日, 東京工業大学.
- 3) "亜共晶 Zr-Cu-Al-Ni 系金属ガラスの過冷却合金液体粘度の合金組成依存性", 山田昌弘(院), 山崎 徹, 横山嘉彦, 井上明久、石川毅彦, 日本金属学会秋季大会(第144回)講演概要, 2009年3月28日, 東京工業大学.
- 4) "Zr-Cu-Al 系金属ガラス合金の過冷却合金液体領域における粘度測定", 谷本陽佑(院), 山田昌弘(院), 山崎 徹, 菊池丈幸, 横山嘉彦, 井上明久, 日本金属学会秋季大会(第143回)講演概要, 2008年9月23日, 熊本大学.
- 5) "Viscous Flow Behaviors of Zr-Cu-Al-Ni Bulk

- Metallic Glasses over the Entire Temperature Range", TMS 2009 Annual Meeting & Exhibition, 2009年2月19日, Moscone West Convention Center, San Francisco, CA, USA.
- 6) "Plastic Deformation of Nanocrystalline Electrodeposited Ni-W Alloys at High Temperatures", T. Yamasaki, H. Yokoyama and T. Fukami, Abstract of Int. Symp. of Metastable, Amorphous and Nanocrystalline Materials (ISMANAM2006) held in Warsaw, Poland, August 27~31, p134 (2006).
- 7) H. Yokoyama, T. Yamasaki, T. Kikuchi and T. Fukami, "Plastic Deformation of Electrodeposited Nanocrystalline Ni-W Alloys at High Temperatures", Abstract of 6th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, held in Jeju, Korea, Nov. 5-9, P-25 (2007).

〔図書〕(計2件)

- 1) 「電解析出法による高強度ナノ結晶合金の作製とマイクロ成形」第5章12節 山崎 徹「ナノマテリアル工学大系・第2巻ナノ金属」監修 井上明久 フジ・テクノシステム pp. 301-307, (2006)
- 2) 「Ni-W 合金電鍍マイクロ金型」第1節、第3項 山崎 徹「詳解・最新電鍍技術」株式会社情報機構 18-24 (2008).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山崎 徹 (YAMASAKI TOHRU)
兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：30137252

(2) 研究分担者

藤田 和孝 (FUJITA KAZUTAKA)
宇部工業高等専門学校・機械工学科・教授
研究者番号：10156862

(3) 連携研究者

該当者なし
研究者番号：