

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：24402

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05034

研究課題名(和文) 周期的傾斜構造を有する合金めっき膜の作製とその強化原理の検討

研究課題名(英文) Fabrication and strength micromechanism of electroplated alloy films having periodic composition-gradient structures

研究代表者

兼子 佳久 (Kaneko, Yoshihisa)

大阪市立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：40283098

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：種々の傾斜組成を導入したCo-Cu合金膜とNi-Cu合金膜を電気めっき法で作製し、それらの硬さを調査した。傾斜組成Co-Cu合金膜ではCo濃度が成長方向に沿って周期的に変動することを確認するとともに、そのビッカース硬さはCo-Cu均質合金膜やCo/Cu多層膜のそれよりも高い結果を得た。傾斜組成Ni-Cu合金膜の硬さは濃度振幅よりも濃度勾配に強く依存したのに対し、傾斜組成Co-Cu合金膜のそれは濃度振幅に依存する傾向が見られた。硬さ試験およびX線解析の結果から、傾斜組成Ni-CuおよびCo-Cu合金膜では、Misfit転位および内部応力に起因する強化機構がそれぞれ支配的であると推測された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

最近では、バルクナノメタル、長周期積層(LPSO)構造、ハイエントロピー合金など新しい強化原理を掲げた研究が盛んである。本課題の「周期的傾斜構造材料」も新しい強化原理を含んでおり、将来の新分野の種になり得ると期待している。ただし、その強化原理については不明な点が多く残されており、今後の学問的な課題と考えられる。本課題では高濃度勾配の傾斜組成をめっき膜に導入することで硬さが大幅に増加したことから、作業環境が問題となっている硬質クロムめっきを代替できるような構造制御技術になる可能性がある。

研究成果の概要(英文)：Co-Cu and Ni-Cu alloy films with various gradient compositions were prepared by electroplating and their hardness was measured. In a composition-gradient Co-Cu alloy film, we confirmed the triangular change in Co concentration along the growth direction, and its Vickers hardness was higher than that of the Co-Cu homogeneous alloy film and Co/Cu multilayer film. The hardness of the Ni-Cu alloy film depended strongly on the composition gradient rather than the concentration amplitude, whereas that of the Co-Cu alloy film tended to depend on the concentration amplitude. From the results of hardness tests and X-ray analyses, the strengthening mechanisms based on misfit dislocations and internal stress were assumed to be dominant in the composition-gradient Ni-Cu and Co-Cu alloy films, respectively.

研究分野：材料工学

キーワード：電気めっき 傾斜機能材料 合金 薄膜 強度

1. 研究開始当初の背景

結晶粒を極端に微細化させた金属材料は優れた機械的強度を示す。結晶粒の形は、例えば多くの報告がある強ひずみ加工法でつくられた超微細結晶材料では、基本的には等軸形状に保たれたまま微細化されている。一方、ナノ双晶¹⁾やナノ多層膜²⁾のような一次元的な構造微細化でもこの種の高強度化は実現できる。1990年代初めには Ni/Cu 多層膜が優れた引張強度を示すが発見され、その後も種々の組み合わせの多層膜において高い強度が報告されている²⁾。申請者もその優れた強度に着目し電気めっき法での多層膜作製に着手し、高い耐摩耗性、疲労寿命などを実際に確認している。

我々は一連の多層膜研究の中で、米国 John Hopkins 大の Oberle ら³⁾によって報告された Ni/Cu ナノ多層膜の熱処理にともなう硬度変化の論文に興味ある記述を見つけた。この論文では主として焼鈍での硬度低下を報告しているが、その中で短い記述ではあるが、短時間の焼鈍では逆に硬さが増加することを報告している。彼らは、その硬さ増加は Ni/Cu 界面付近の相互拡散領域が関与していると指摘している。しかしながら、相互拡散領域形成にともなう強化は、従来の層界面による強化では説明できない。

[1] K. Lu, L. Lu and S. Suresh: Science **324**(2009) 349-352.

[2] A. Misra, J.P. Hirth and H. Kung: Phil.Mag.A **82**(2002) 2935-2951.

[3] R.R. Oberle and R.C. Cammarata: Scripta Metall.Mater. **32**(1995) 583-588.

2. 研究の目的

電位を時間に対し精密に制御した電位めっき法では、図1に示すように様々な濃度変化を導入することができる。本課題の目的は、濃度勾配や濃度振幅を様々に変化させた傾斜組成合金めっき膜(図1(c))を作製し、高い強度を有する微視的形態を見出すこと、微視的構造観察などを通じて強度発現の原理を提案することである。

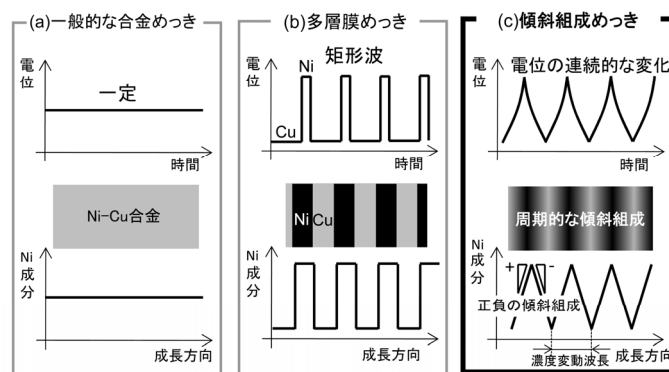


図1 濃度変化を有するめっき膜

3. 研究の方法

2種類の金属イオンを含むめっき液では析出物組成は印加電位に依存する。イオン化傾向はコバルトが銅よりも高いため、高い電位が印加された場合、コバルトおよび銅が同時に析出するが、低電位ではほとんど純銅のみが析出する。ただし、銅イオン濃度がコバルトイオン濃度に比べて極めて低い場合、高い電位(もしくは高い電流密度)であってもCoリッチな合金が析出される。したがって、申請者らは硫酸銅の濃度が硫酸コバルトに比べておよそ100倍低いめっき液を使用した。電気めっき中、めっき液は313Kに保ち攪拌した。電位の負荷にはポテンショスタット(Hokuto-Denko HA-151A)を用いた。電位はAg-AgCl参照電極を用いて測定した。めっき膜のXRD解析およびSEMのEDS分析には基板に白金を使用した。TEMのEDS分析および硬さ試験には973K、1h真空中で焼鈍した銅基板を用いた。すべての基板は、めっき液にさらされる直径9mmの円形部分以外はラッカーで絶縁した。

本課題ではまず3種類の電位波形を使用した。すなわち、一定電位で成膜されるCo-Cu均一合金膜、2つの異なる電位を交互に与えることで得られるCo/Cu多層膜(層厚さ500nm)、および電位を連続的に変化させることで得られる傾斜組成Co-Cu合金膜である。Co-Cu傾斜組成膜のめっきの電位制御は次の通りである。最初に、-655 mV vs SHEを印加した。0.01sごとに消費された電流からその時点での析出厚さをファラデーの法則から見積もった。3次関数で近似したあらかじめ得られた電位とCo含有量との関係を用いて、析出組成が厚さに対して線形的に変化するよう電位を0.01sごとに制御した。傾斜組成めっき膜を得るためのプロセスをまとめると図2のようになる。電位の増加または減少方向はめっき膜の厚さが0.5μmごとに切り替えた。全体の厚さは3μmとした。めっき中、印加電位をおおよそ-655 ≤ E ≤ -625 mV vs SHEの範囲内で周期的に変動させた。薄膜の強度は、Shimadzu DUH-W201を用いてめっきを基板から剥がさ

ない状態でビッカース硬さ試験を行った。

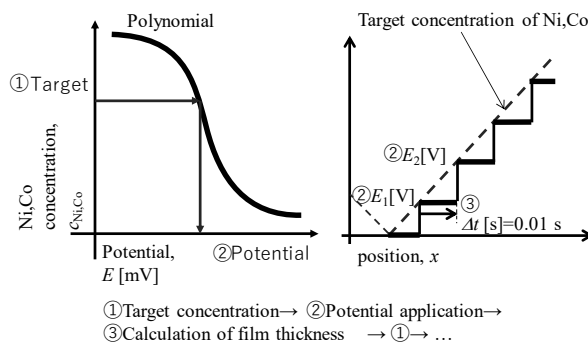


図2 任意の傾斜組成を得るための電位制御プロセス

傾斜組成構造における強度発現は層全体に misfit 転位が分布することや、合金濃度が大きく異なることによって生じる内部応力に起因することが指摘されている。傾斜組成構造では濃度振幅、濃度勾配、平均濃度の3つのパラメータで濃度変動が決定する。3つのパラメータのうち、濃度振幅と濃度勾配はそれぞれ、内部応力と misfit 転位密度に大きく影響すると考えられる。本課題では、この2つのパラメータを変化させた Co-Cu 合金と Ni-Cu 合金の傾斜組成膜を作製し、硬さ試験および XRD 解析による微視的構造の調査を行った。

4. 研究成果

予備的に作製した傾斜組成 Co-Cu 合金膜断面の STEM 観察では、めっき膜内部は粒径が 10~20 nm 程度の細かい微細粒で構成されていた。STEM/EDX 法で傾斜組成 Co-Cu 合金膜断面これら2つの元素の検出強度は成長方向に沿って変動していた。成長方向に沿って測定した Co 濃度の変化を Fig. 3 に示す。Co 濃度は周期的に目標通り三角波状に変化することを確認した。三角波形であることから、この Co-Cu 合金膜は正と負の濃度勾配もつ二種類の層が交互に積層していると見なすことができる。均一合金膜、多層膜、傾斜組成膜の硬さの比較では、Co/Cu 多層膜、高い Co 濃度をもつ均質 Co-Cu 合金膜、Co-Cu 傾斜組成膜の順に硬さは増加した。すなわち、Co-Cu 合金を傾斜組成化することで、強度が向上することが示された。

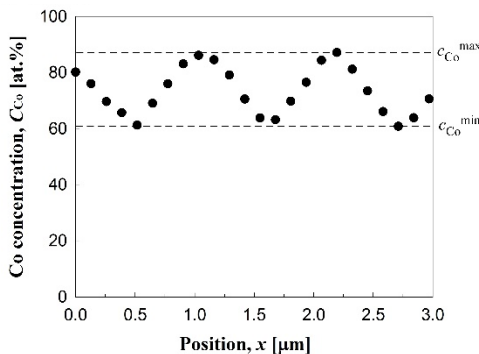


図3 STEM/EDX 法で分析した傾斜組成 Co-Cu 合金膜における Co 濃度の変化

濃度振幅 Δc を 0.8 とし濃度勾配 dc/dx を変化させた種々の傾斜組成膜の硬さを図 4 に示す。Ni-Cu 合金傾斜組成膜では、 $dc/dx = 0.008 \text{ nm}^{-1}$ で極大値となり、456 HV に達した。本課題で作製した傾斜組成 Ni-Cu 合金膜の全てで、Ni-Cu 均質合金膜よりも高い硬さを示した。Co-Cu 合金傾斜組成膜では、 $dc/dx = 0.002 \text{ nm}^{-1}$ の条件で Co-Cu 均質合金膜と同じ硬さを示し、 0.01 nm^{-1} まで硬さが濃度勾配とともに増加したが、それ以上の dc/dx ではほぼ一定の硬さを示した。

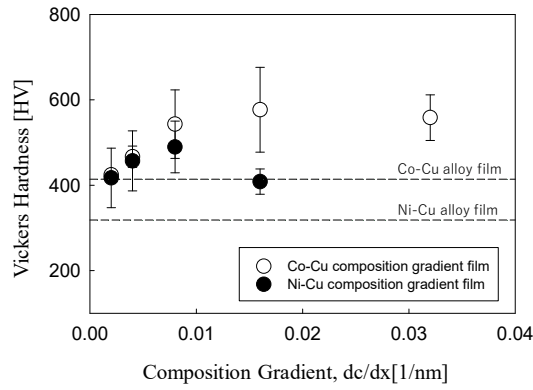


図4 濃度振幅 $\Delta c=0.8$ の条件で dc/dx を変化させた種々の傾斜組成膜の硬さ。

dc/dx を 0.008 nm^{-1} および 0.016 nm^{-1} とし Δc を変化させた種々のNi-Cu合金傾斜組成を有するめっき膜の硬さを図5に示す。また、 dc/dx を 0.008 nm^{-1} 、 0.016 nm^{-1} および 0.032 nm^{-1} とし Δc を変化させた種々のCo-Cu合金傾斜組成を有するめっき膜の硬さを図6に示す。Ni-Cu合金傾斜組成膜では硬さは Δc に依存しなかった。一方、Co-Cu合金傾斜組成膜では、 Δc が増加するにつれて硬さが増加する傾向が見られた。

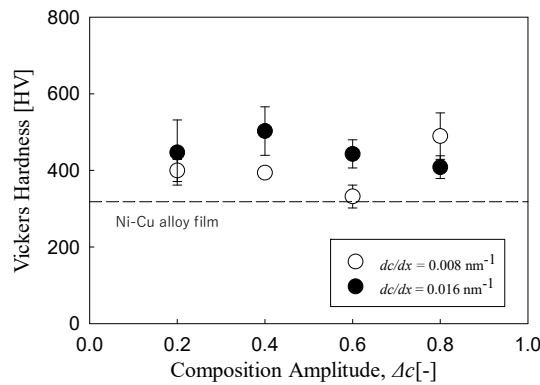


図5 $dc/dx=0.008 \text{ nm}^{-1}$ および 0.016 nm^{-1} に固定した条件で濃度振幅 Δc を変化させた種々の傾斜組成 Co-Cu 膜の硬さ

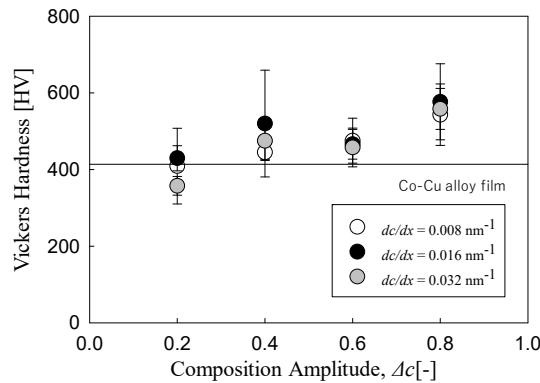


図6 濃度勾配を $dc/dx=0.008 \text{ nm}^{-1}$ 、 0.016 nm^{-1} and 0.032 nm^{-1} に固定した条件で濃度振幅 Δc を変化させた種々の傾斜組成 Co-Cu 膜の硬さ

X線回折では、Ni-Cu合金傾斜組成膜では、濃度勾配が $dc/dx=0.0008 \text{ nm}^{-1}$ と 0.002 nm^{-1} ではfcc(111)回折で2つのピーク、 0.004 nm^{-1} と 0.008 nm^{-1} では台形状のピーク、 0.016 nm^{-1} では単一のピークがそれぞれ検出された。Co-Cu傾斜組成膜では、 $0.0008 \text{ nm}^{-1} \leq dc/dx \leq 0.016 \text{ nm}^{-1}$ の範囲で、左右非対称な広がりをもつ単一のピークが現れたのに対し、 0.032 nm^{-1} では左右対称であった。

多層膜の界面では面間隔の不適合を緩和するために、二次元的なMisfit転位網が形成される。したがって、台形状のピークが現れたNi-Cu合金傾斜組成膜では、Misfit転位が傾斜領域全体に三次元的に分布することで成長方向に対して連続的に格子定数が増加し、その結果X線回折

ピークが台形状となったと考えられる。一方単一のピークが現れた Co-Cu 合金傾斜組成膜では Misfit 転位が存在せず、弾性的なひずみで格子不適合を緩和していると考えられる。

傾斜組成膜は厚さ方向に沿った連続的な濃度変化をもつため、面間隔の変化も連続的に生じる。このような格子ひずみは何らかの形で緩和される。硬さ試験および XRD 解析の結果を基に、傾斜組成領域における格子面間隔の不適合を緩和する方法に着目した 2 つの強化モデルを検討した。

一方は Misfit 転位モデルである。このモデルでは、格子面間隔の不整合が傾斜組成領域に導入される Misfit 転位によって緩和されると仮定しており、分布したミスフィット転位はすべり転位に対して林転位のようにふるまうと考えられる。また、得られた結果から、Ni-Cu 合金傾斜組成膜で適用できると考えられる。

他方は内部応力モデルである。このモデルでは Misfit 転位は形成されず、格子面間隔の不適合は格子の弾性変形によって緩和されると仮定しており、得られた結果から、Co-Cu 合金傾斜組成膜で適用できると考えられる。弾性変形によって面間隔の不整合が緩和されるとすると、Co の格子定数が Cu のそれより小さいため、Co-rich 領域では引張応力が、Cu-rich 領域では圧縮応力がそれぞれ生じる。したがって、傾斜組成領域内部に周期的な応力場が存在し、可動転位が傾斜組成領域を横切るとき相互作用を起こし運動が抑制されることが考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 H. Hagiwara, K. Nakamura, Y. Kaneko and M. Uchida	4. 巻 61
2. 論文標題 Sliding-Wear Properties of Electro-Deposited Films with Cu and Pulse-Plated Ni Multi-Layers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Transactions	6. 最初と最後の頁 1102-1108
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.MT-M2019330	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Y. Kaneko, T. Kubomae, N. Kawakami, H. Hagiwara and M. Uchida	4. 巻 1016
2. 論文標題 Layer-Thickness Dependence of Hardness and Local Bucking Behavior in Electrodeposited Ni-Co-Cu/Cu Multilayered Films	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Science Forum	6. 最初と最後の頁 170-176
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4028/www.scientific.net/MSF.1016.170	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 H. Hagiwara, Y. Kaneko, M. Uchida	4. 巻 60
2. 論文標題 Fabrication and Enhanced Vickers Hardness of Electrodeposited Co-Cu Alloy Film with High Composition Gradient	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Transactions	6. 最初と最後の頁 801-804
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.MT-M2019334	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 H. Hagiwara, N. Kawakami, Y. Kaneko, M. Uchida	4. 巻 60
2. 論文標題 Dependence of Vickers Hardness on Layer Thickness in Electrodeposited Ni-Co-Cu/Cu Multilayered Films	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Transactions	6. 最初と最後の頁 2569-2575
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.MT-M2019165	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 萩原彰, 兼子佳久, 内田真
2. 発表標題 変動する電位条件で作製したCo-Cu合金めっき膜の硬さ
3. 学会等名 日本金属学会2020年秋期（第167回）講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中田宝美, 兼子佳久, 内田真
2. 発表標題 二浴法を用いた三価クロム系多層膜めっきの作製と硬さ
3. 学会等名 日本金属学会2020年秋期（第167回）講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 萩原彰, 兼子佳久, 内田真
2. 発表標題 傾斜組成を有するCo-Cu合金膜の電気めっきによる成膜とその特性
3. 学会等名 日本機械学会関西支部第96定時総会講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 萩原 宏幸, 兼子 佳久, 内田 真
2. 発表標題 周期的傾斜組成を有するCo-Cu合金薄膜の電気めっき法による作製と優れたピッカース硬さ
3. 学会等名 日本金属学会2020年春期(第166回)講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 兼子 佳久
2. 発表標題 周期的傾斜塑性を有するめっき膜の構造と硬さ
3. 学会等名 日本金属学会第2回材料機能特性のアーキテクチャー研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 兼子 佳久, 川上 直文, 萩原 宏幸, 内田 真
2. 発表標題 種々の層厚さを有するNi-Co-Cu/Cu 多層膜のビッカース硬さ
3. 学会等名 日本機械学会M&M2019材料力学部門講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Hagiwara, N. Kawakami, Y. Kaneko, M. Uchida
2. 発表標題 Dependence of Vickers Hardness on Layer Thickness in Electrodeposited Ni-Co-Cu/Cu Multilayered Films
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Kaneko, T. Kubomae, N. Kawakami, H. Hagiwara, M. Uchida
2. 発表標題 Layer-Thickness Dependence of Hardness and Local Buckling Behavior in Electrodeposited Ni-Co-Cu/Cu Multilayered Films
3. 学会等名 THERMEC2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 兼子佳久, 窪前 友宏, 内田真
2. 発表標題 Ni-Co-Cu/Cu 積層膜の圧縮変形に及ぼす隣接する基板結晶の影響
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋季(第169回)講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 萩原 彰, 兼子 佳久, 内田 真
2. 発表標題 種々の傾斜組成を有するNi-Cu 合金めっき膜の成膜と硬さ
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋季(第169回)講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石原歩樹, 兼子佳久
2. 発表標題 内部に孤立した積層構造を有する銅の圧縮変形
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋季(第169回)講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石原 歩樹, 兼子佳久, 内田真
2. 発表標題 ナノ多層膜材料のキンク変形の層厚依存性
3. 学会等名 日本機械学会関西支部第97期定時総会講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松田 陸, 兼子佳久, 内田真
2. 発表標題 三価クロムめっきで成膜されたCr-Co合金膜の硬さに及ぼす組成および結晶構造の影響
3. 学会等名 日本機械学会関西支部第97期定時総会講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 秋原彰, 兼子佳久, 内田真
2. 発表標題 電気めっき法を用いたNi-CuおよびCo-Cu傾斜組成合金膜の成膜
3. 学会等名 日本機械学会関西支部第97期定時総会講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関