

# マイクロ積層構造を有する2.5GPa級 高強度・高延性合金の創製と超精密部材開発



兵庫県立大学 大学院工学研究科  
材料・放射光工学専攻  
教授（副学長） 山崎 徹



2019年11月12日

# 1. 従来技術とその問題点

ナノ結晶合金、アモルファス合金、金属ガラスは、高強度の硬質材料。

引張変形下では脆性的な破壊挙動が問題

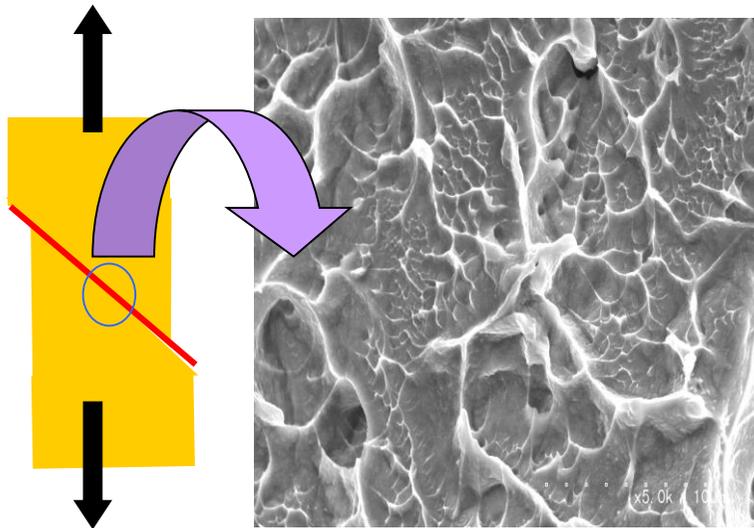
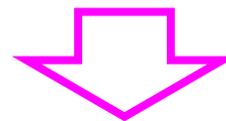


Photo: by Prof. K. Fujita

- 加工硬化が見られず、局所的なせん断帯が発生
- 軟質相との複合化、相分離等による延性の改善が図られているが、十分な引張変形時の延性、加工硬化現象は見られず。



ナノ結晶合金やアモルファス合金の機械的性質の改善のために必要な条件

- 塑性変形中の加工硬化の実現 → 局所的な変形の抑制
- アモルファス相の構造緩和中の抑制 → 硬質化による脆化の抑制

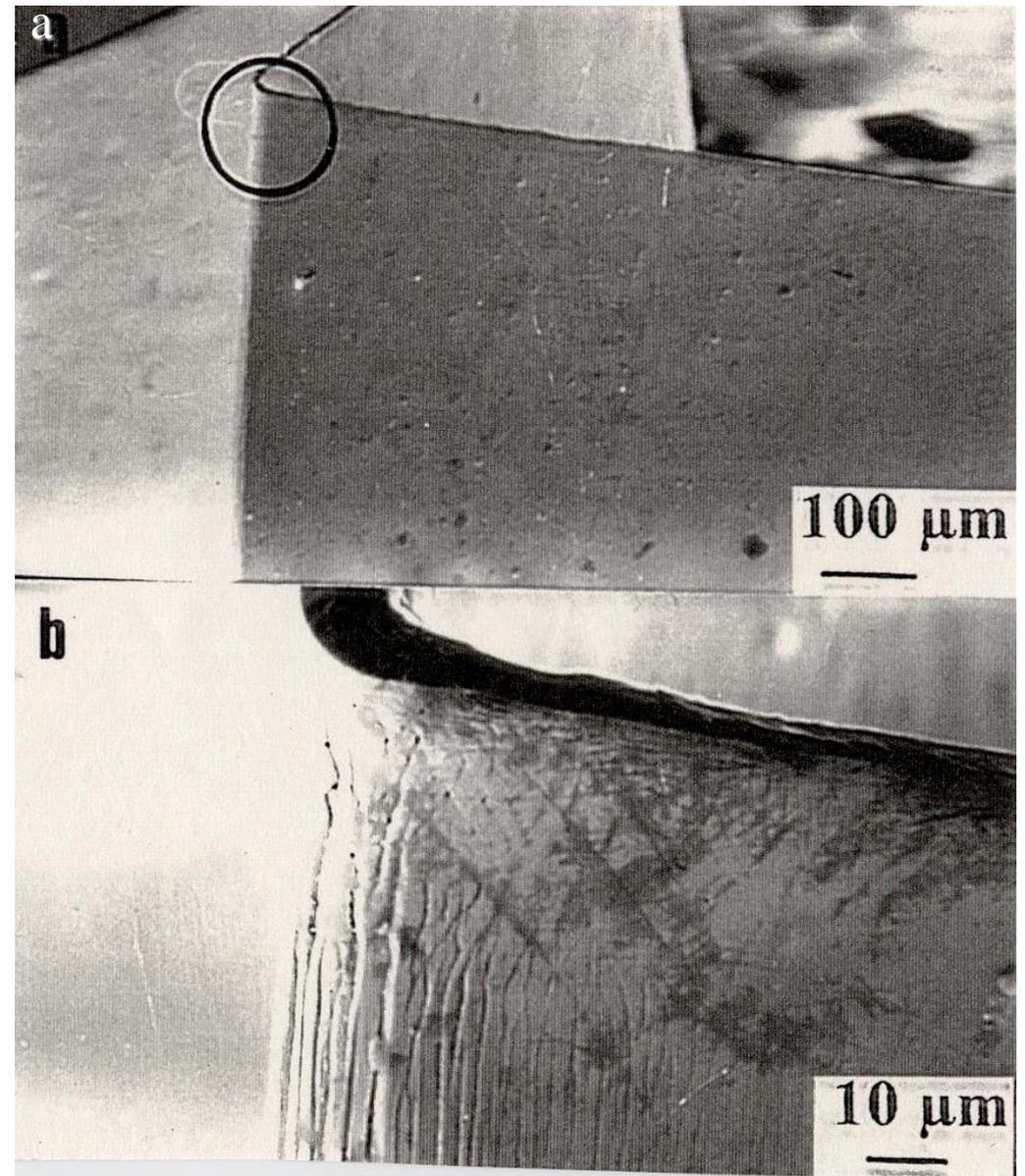
## アモルファスNi-W電析合金の完全密着曲げ後のサンプル形状

Tensile Strength  
2000~3000 MPa

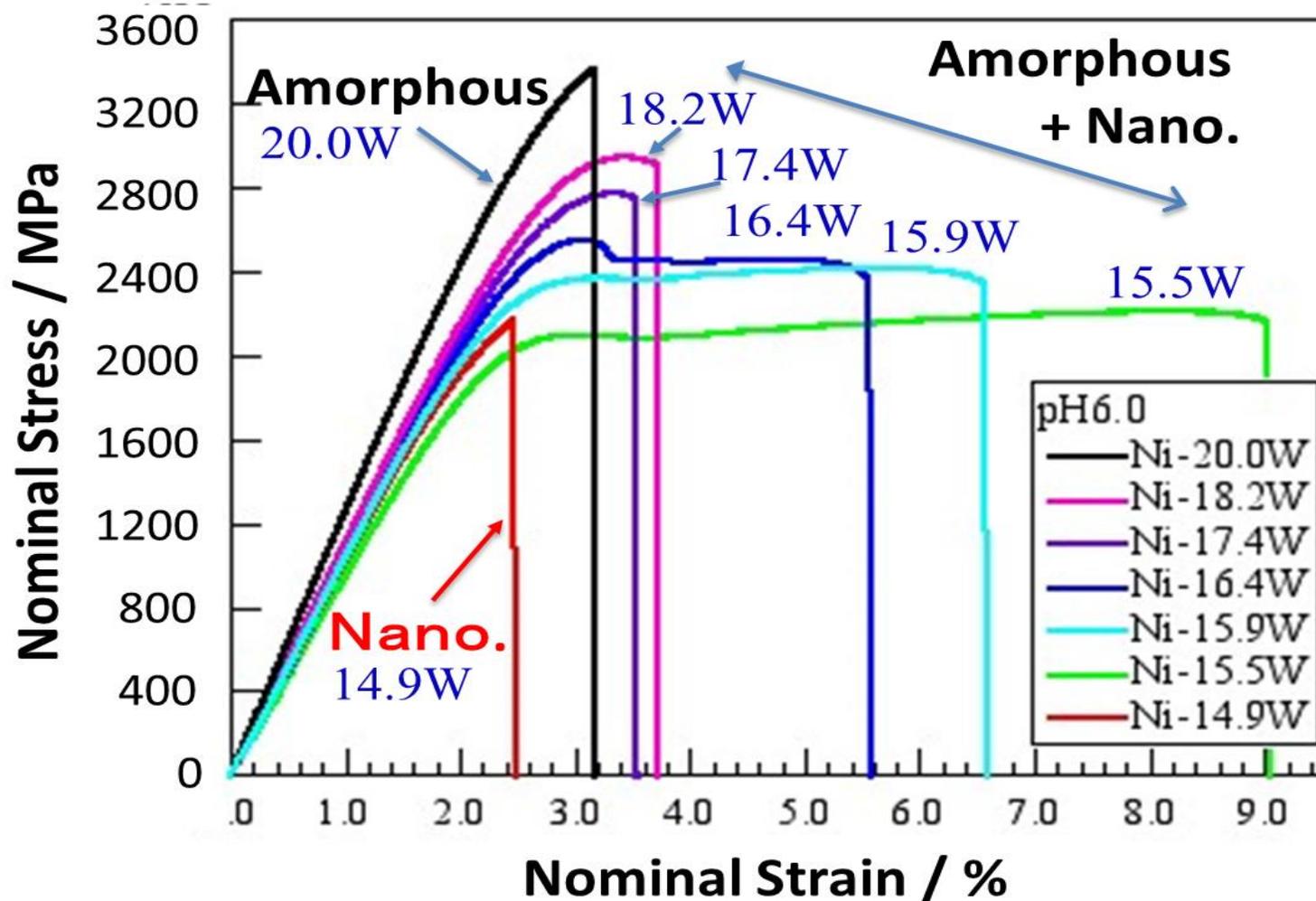
Hardness  
~HV600

Young's Modulus  
~120 GPa

無機ガラス程度の高硬度  
にも関わらず、完全密着  
曲げ後も破断していない。

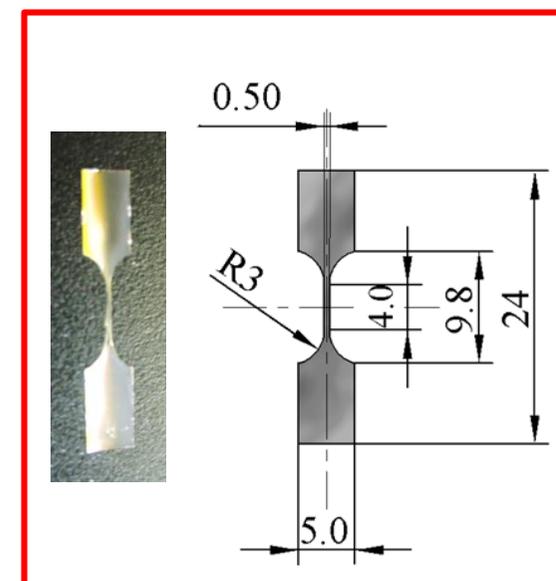


# ナノ結晶/アモルファス複合組織を有する 2.5GPa級高強度・高延性Ni-W電析合金の開発



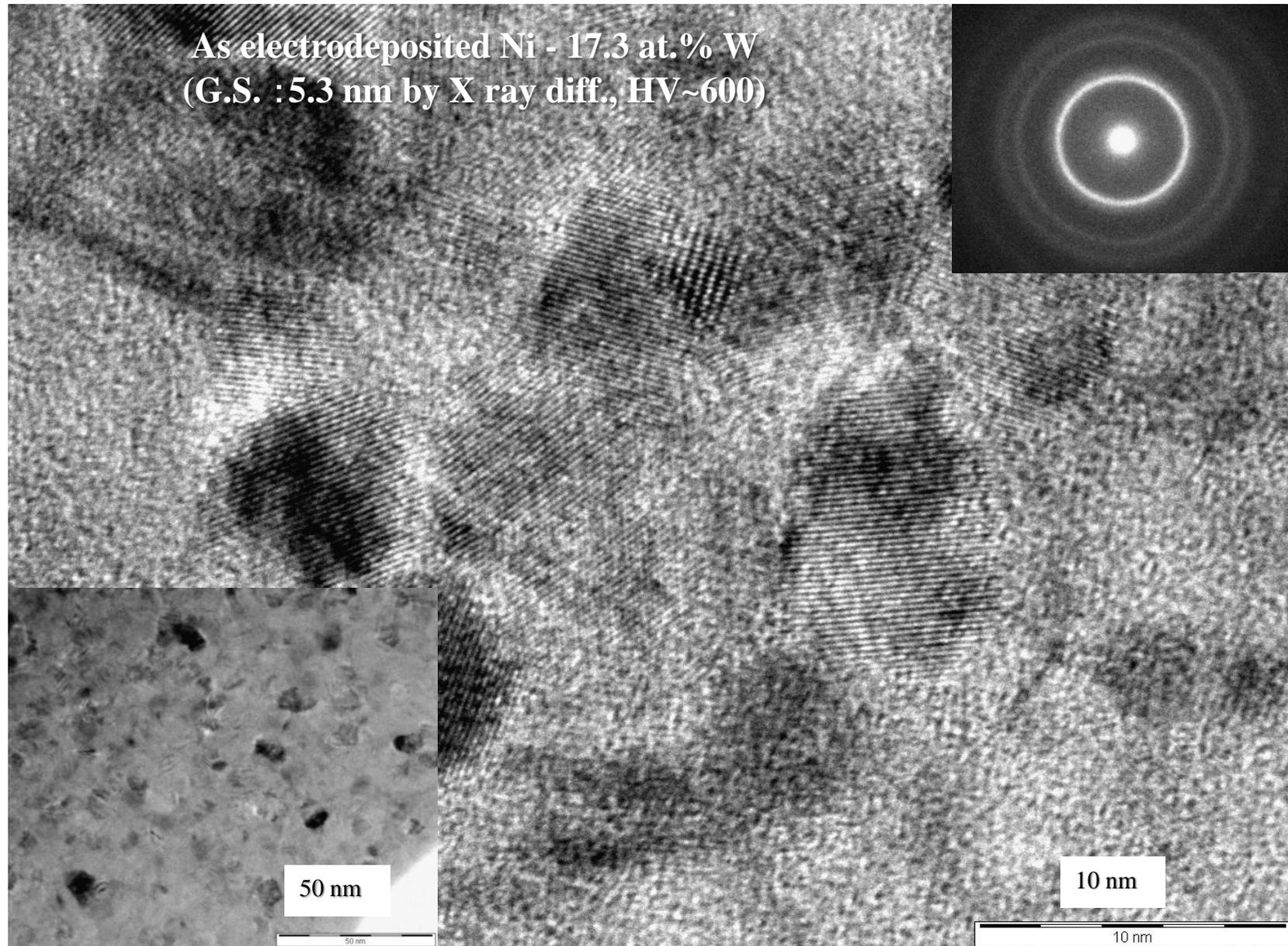
Tensile Test Specimen

Initial Strain Rate;  
 $4.2 \times 10^{-2}/\text{sec}$   
 $\sim 5.0 \times 10^{-6}/\text{sec}$



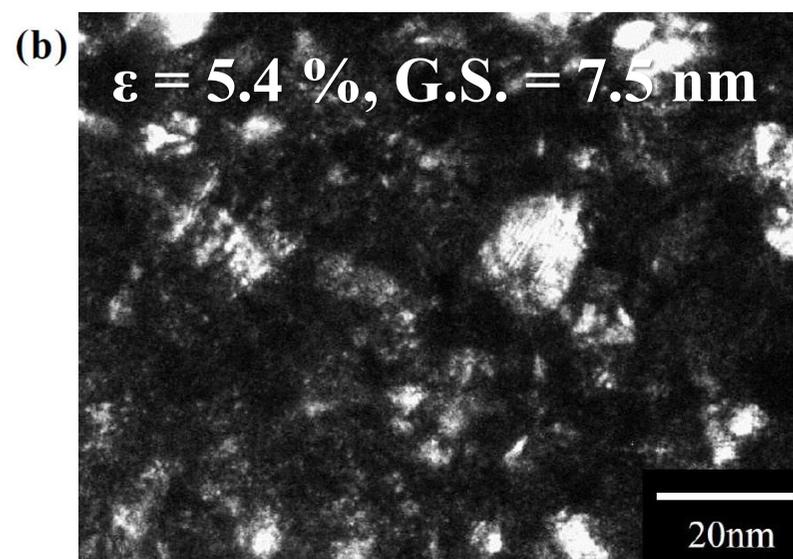
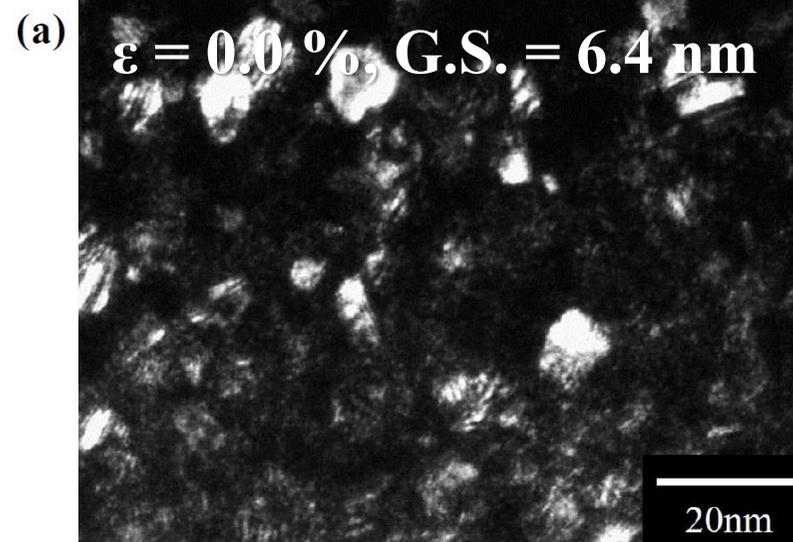
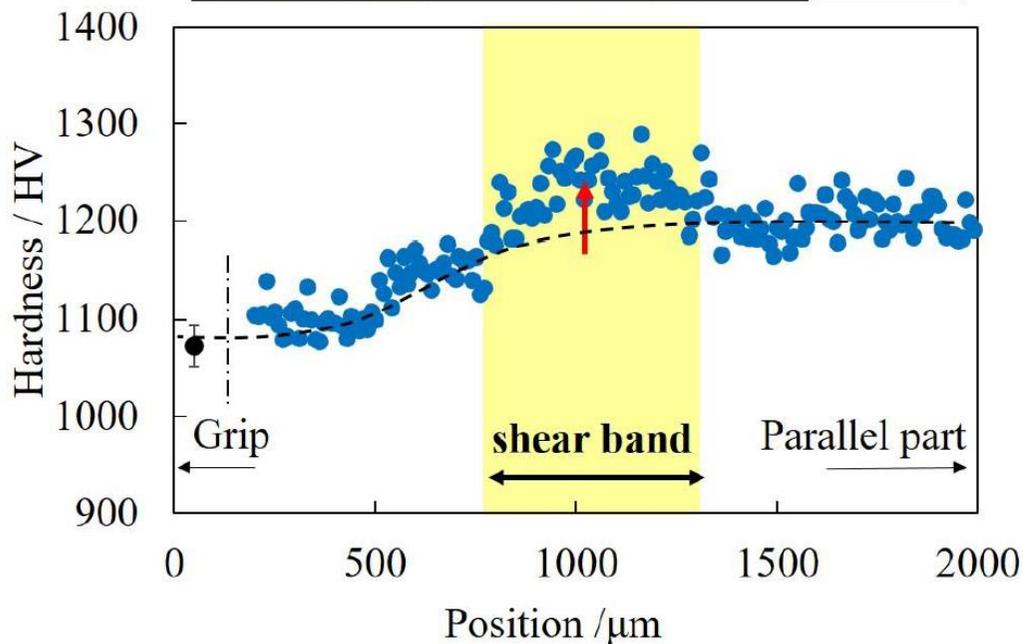
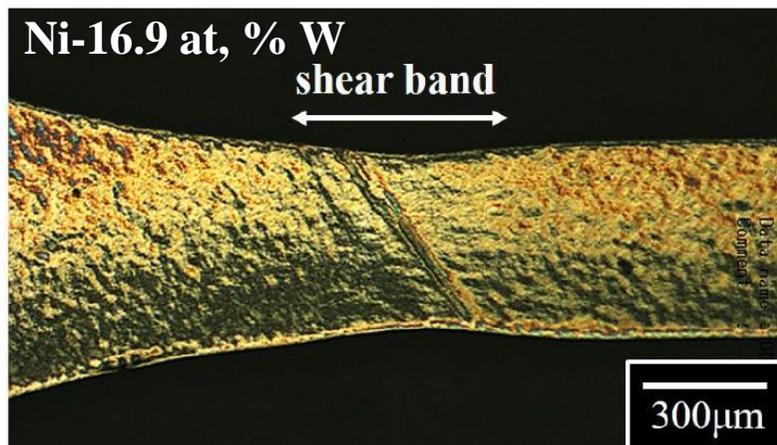
Tensile stress-strain curves of Ni-W Electrodeposits with various W-contents.

# ナノ結晶/アモルファス複合組織を有するNi-W電析合金のTEM観察像



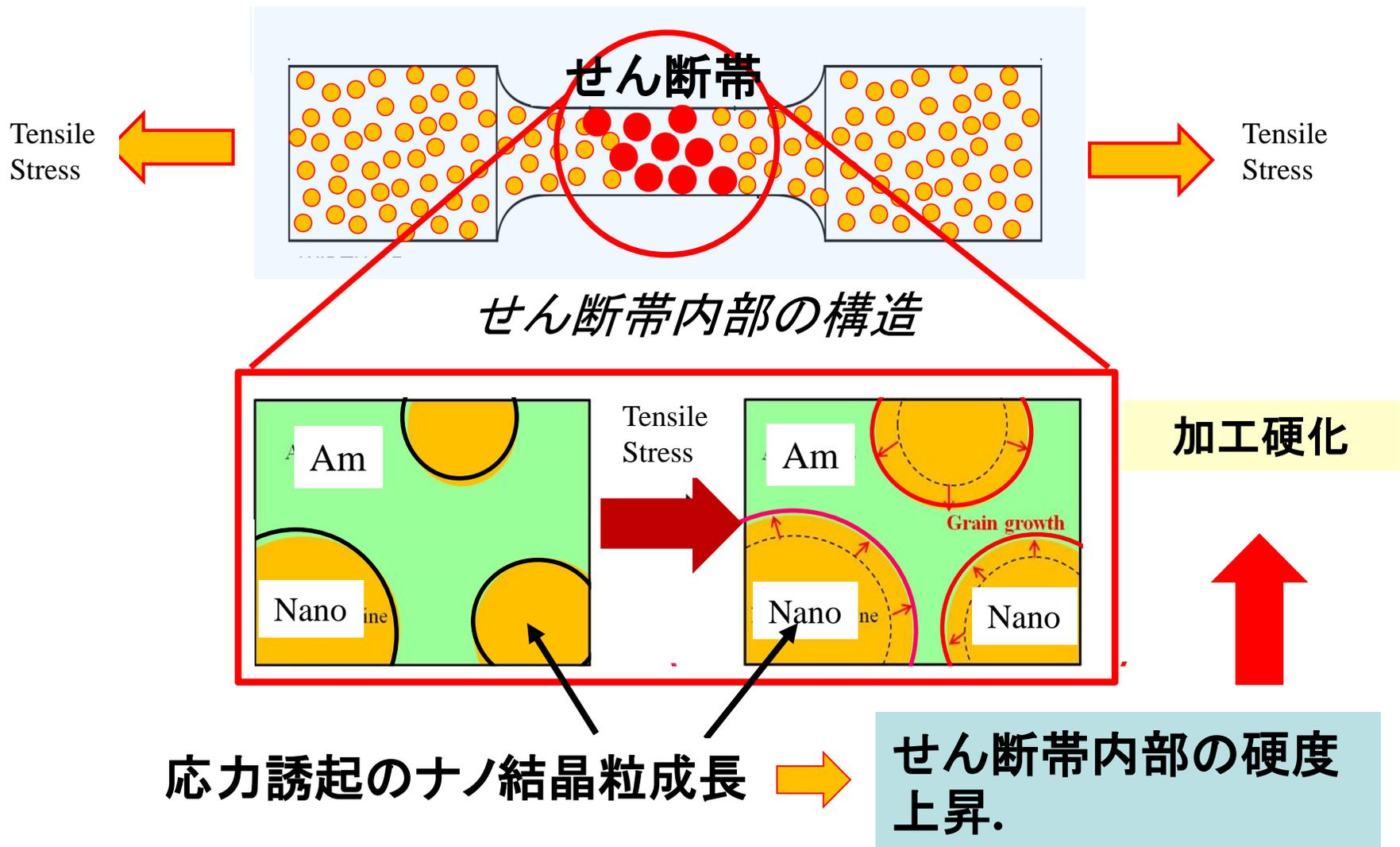
**HR-TEM image of Ni-17.3 at. % W alloys, it consists of amorphous and nanocrystalline dual phase structure.**

# ナノ結晶/アモルファス複合組織を有するNi-W電析合金の 塑性変形部分の硬度とTEM観察像



Ni-16.9 at. W合金の引張時の剪断変形部における硬度とDF-TEM組織写真

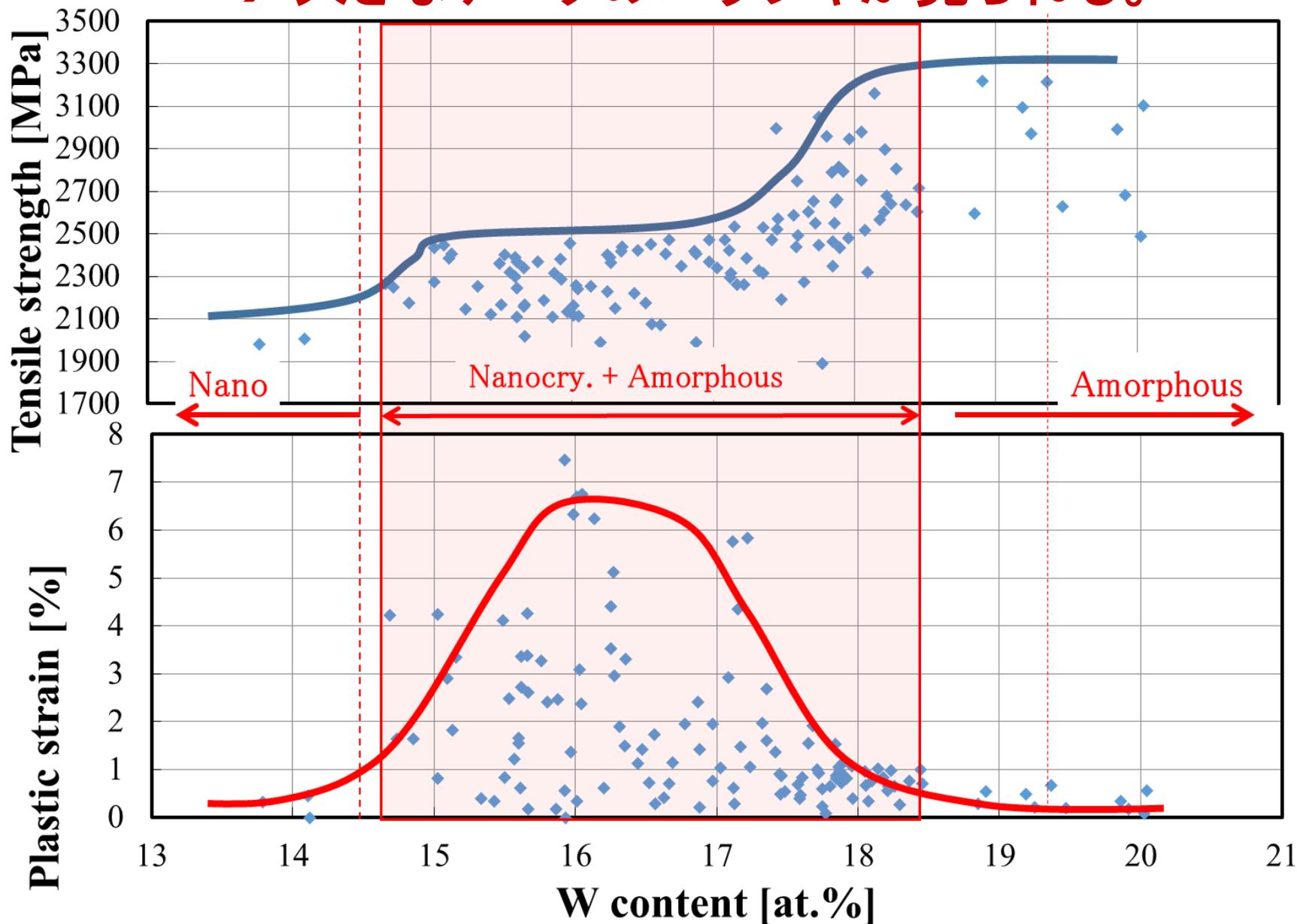
# ナノ結晶/アモルファス複合組織を有するNi-W電析合金の 塑性変形中の加工硬化発現のモデル図



Hardness increases inside the localized shear band.  
This may be due to the stress induced grain growth.

# Ni-W電析合金の引張強度、塑性変形伸びとW含有量との関係

→ 大きなデータのバラツキが見られる。

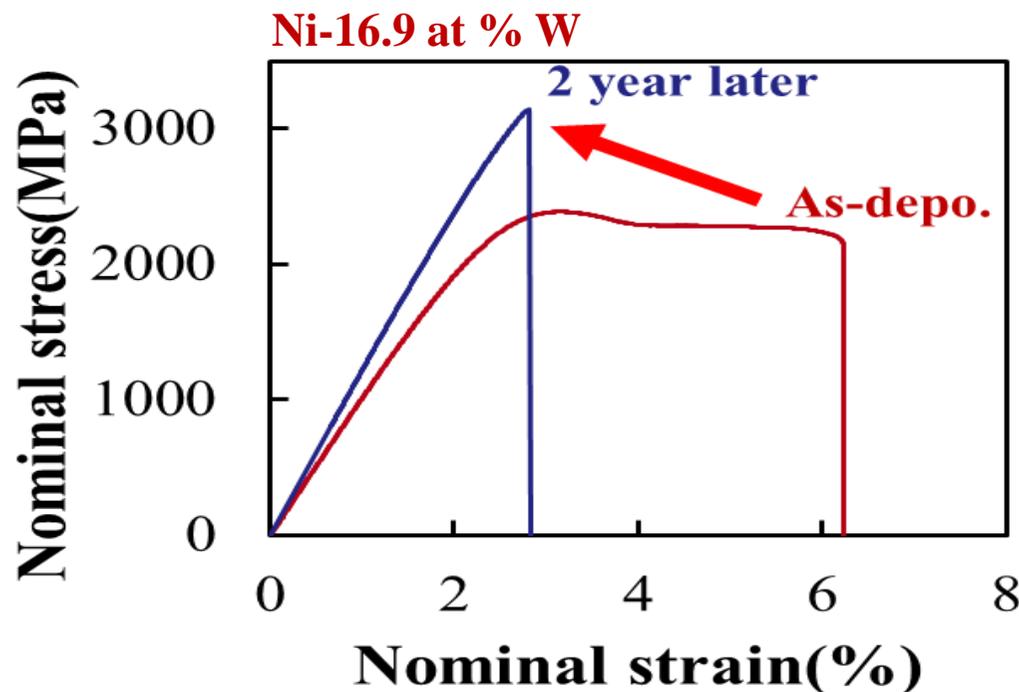


Tensile strength and nominal plastic strain of Ni-W electrodeposited alloys

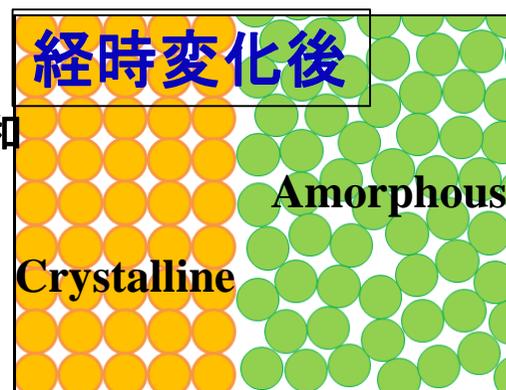
# Ni-W電析合金の引張強度の経時変化のモデル図

## Ni-W合金の室温での経時変化

作製してから室温保管した試料  
→室温時効により、試料の収縮を伴って延性が著しく低下。



構造緩和



自由体積減少

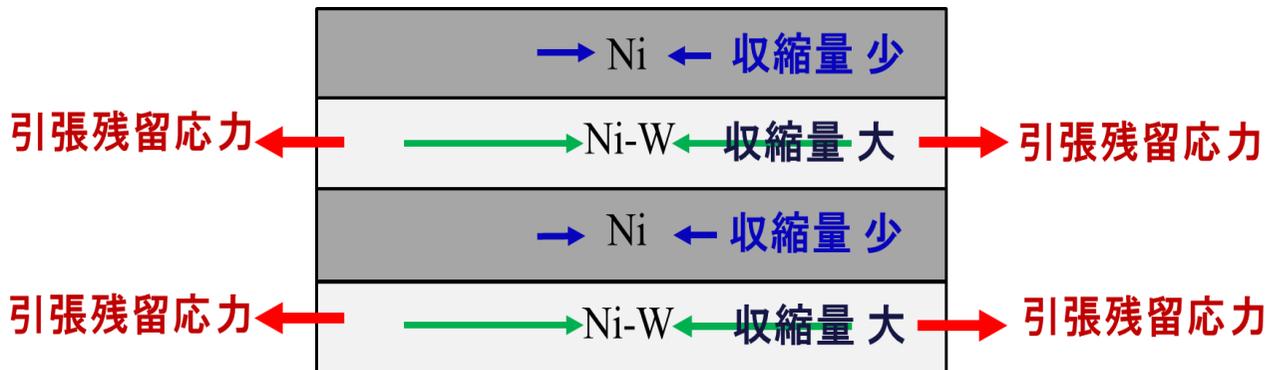


原子の移動が困難

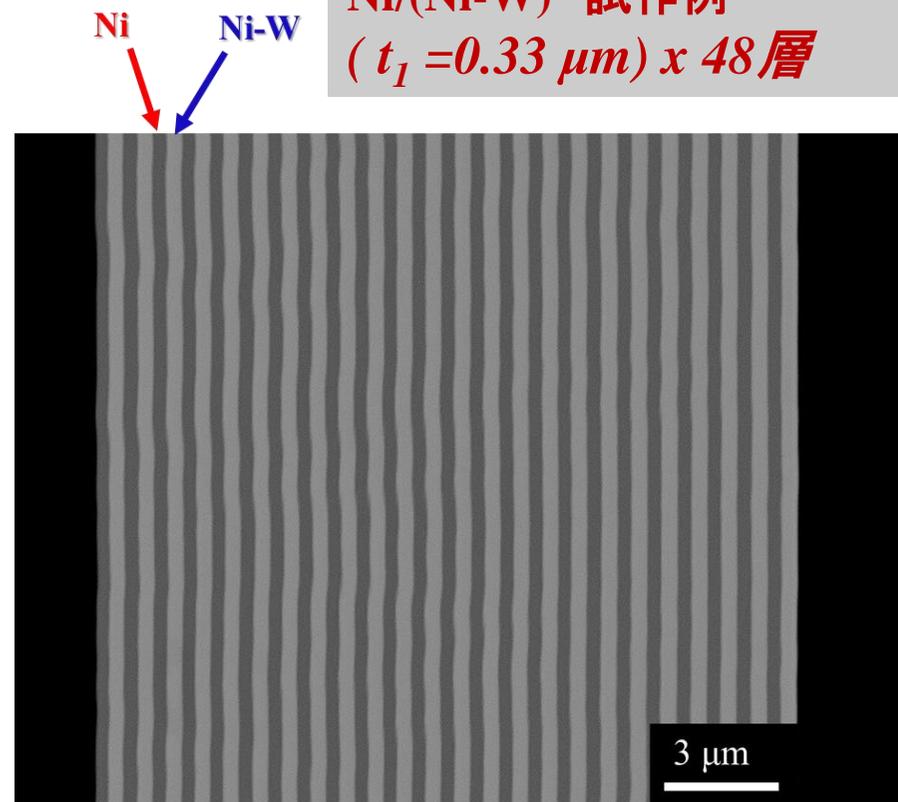
ナノ結晶/アモルファス界面で結晶粒成長が起きず収縮を伴って脆化

## 2. 新技術の特徴・従来技術との比較

ナノ結晶/アモルファス複合組織を有するNi-W合金の室温における収縮を伴う経時変化による脆化を防止するため、最密充填の原子配列(面心立方構造)を有するNi層を、Ni-W層と交互に電析積層処理した。

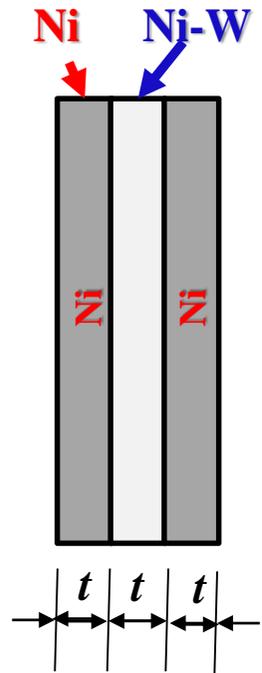


Ni/(Ni-W) 試作例  
( $t_1 = 0.33 \mu\text{m}$ ) x 48層

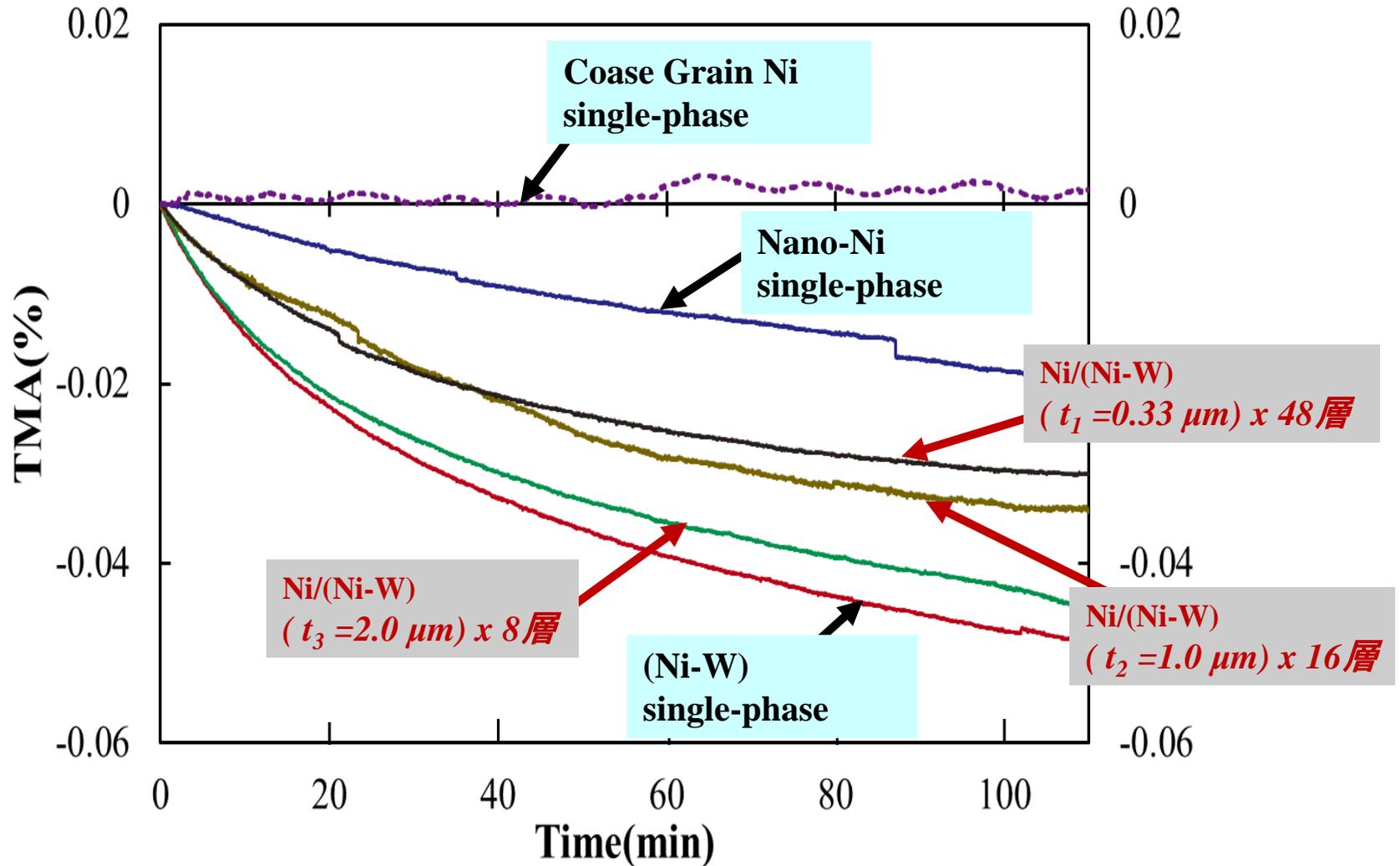


**Ni層の存在でNi-W層の収縮を抑制**

# 純Ni/Ni-W電析積層材の恒温雰囲気下での収縮挙動



$t_1 = 0,33 \mu\text{m}$   
 $t_2 = 1.0 \mu\text{m}$   
 $t_3 = 2.0 \mu\text{m}$



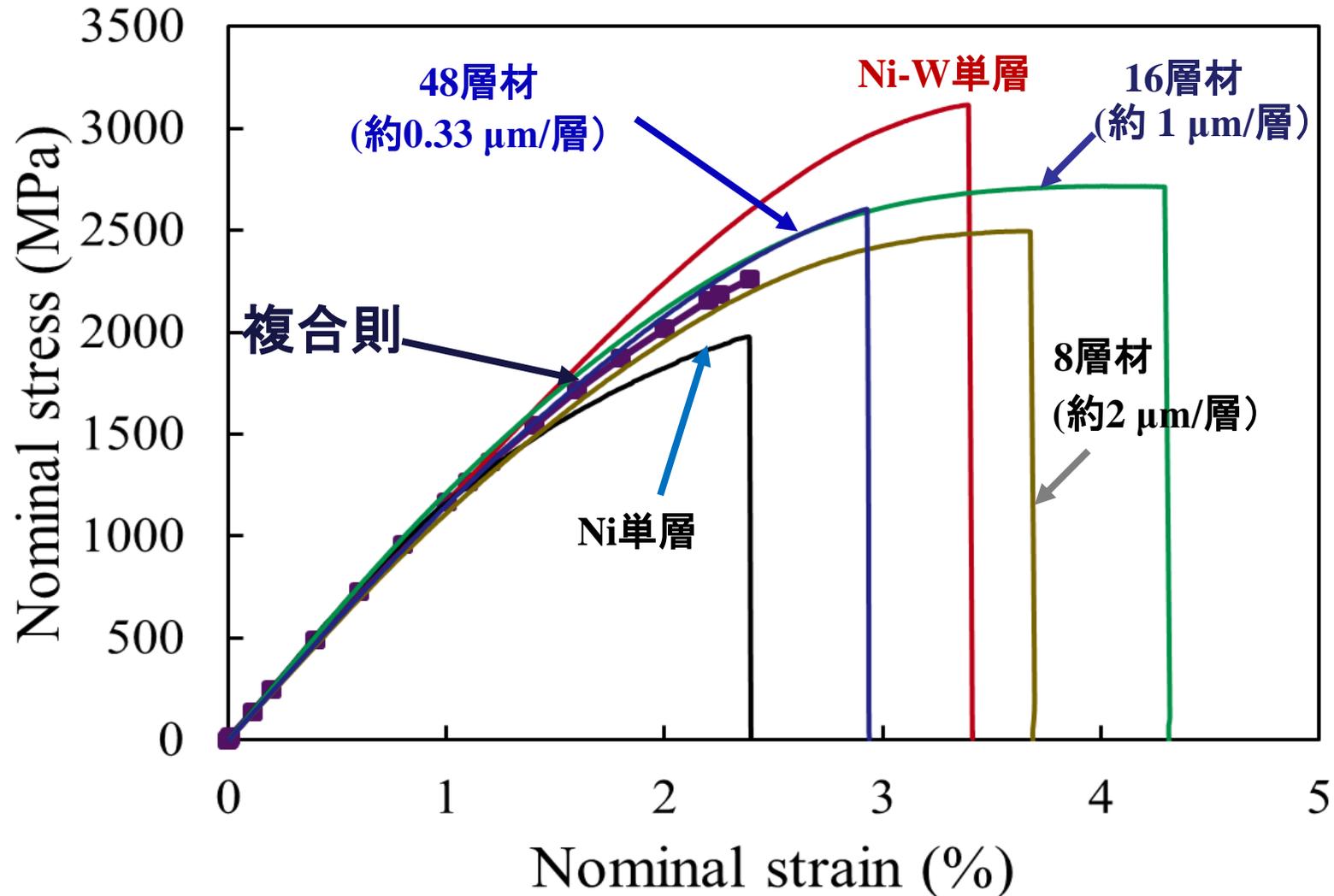
**Annealing Temp. : 317 °C 120min**  
**Tensile Stress : 1.96 MPa,**  
**Sample Size L=10 mm, w=3 mm**

# 純Ni/Ni-W電析積層材の引張試験結果

## 引張試験結果

作製まま材の応力-ひずみ曲線

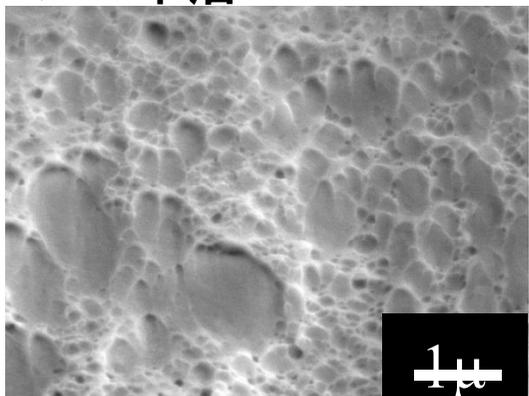
**Ni-16.9 at % W**



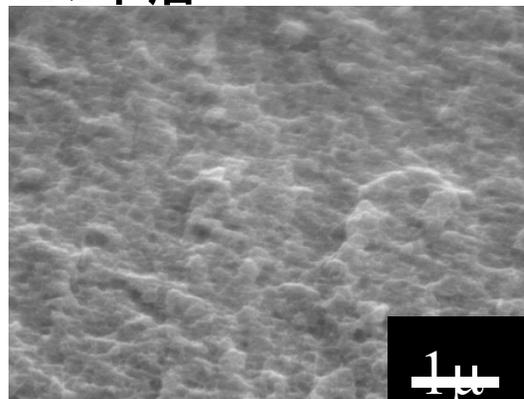
# 純Ni/Ni-W電析積層材の引張破面観察

## 破断面観察

Ni-W単層

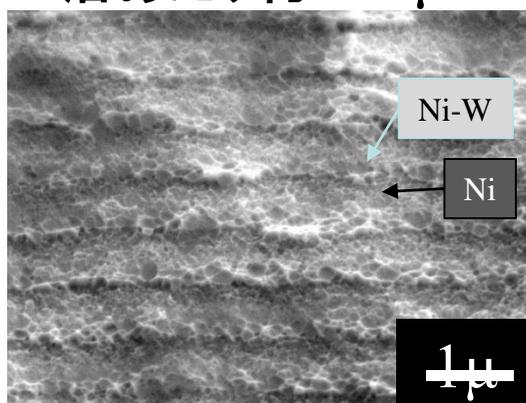


Ni単層

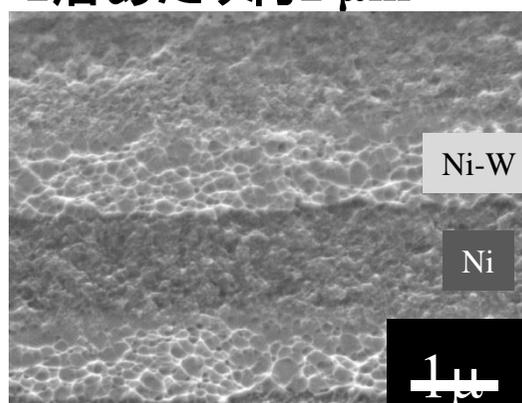


界面剥離は  
生じていない

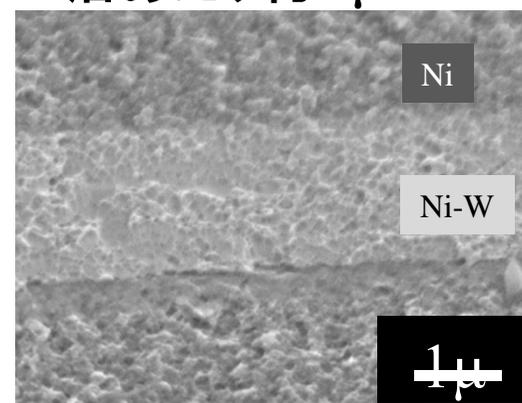
1層あたり約0.33 μm



1層あたり約1 μm



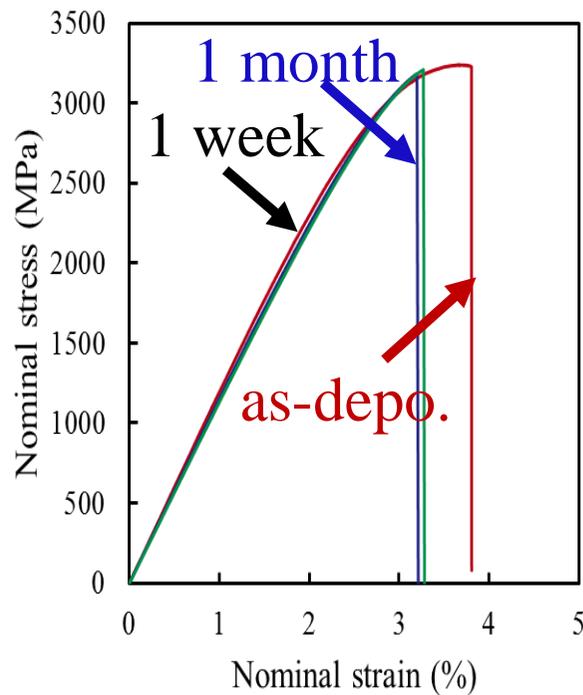
1層あたり約2 μm



破断面の観察からは、多層にすることでNi-W層のディンプルパターンがより細かくなっており延性的に破壊 → 応力-ひずみ曲線の結果と対応

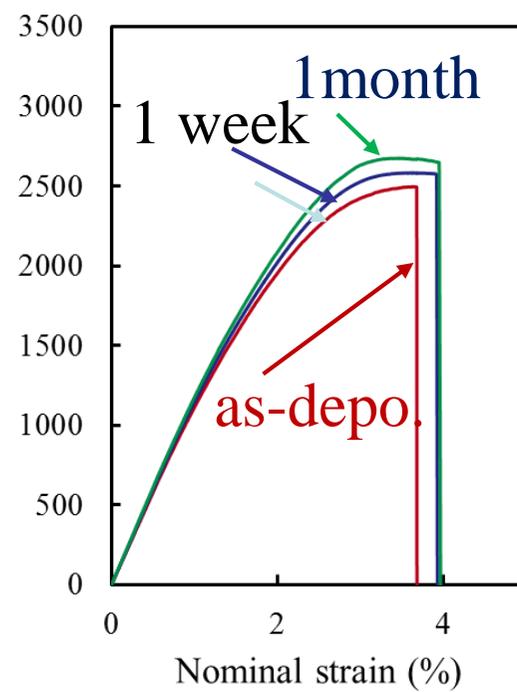
# 室温で時効処理後の純Ni/Ni-W電析積層材の引張試験結果

(Ni-W)  
single-phase



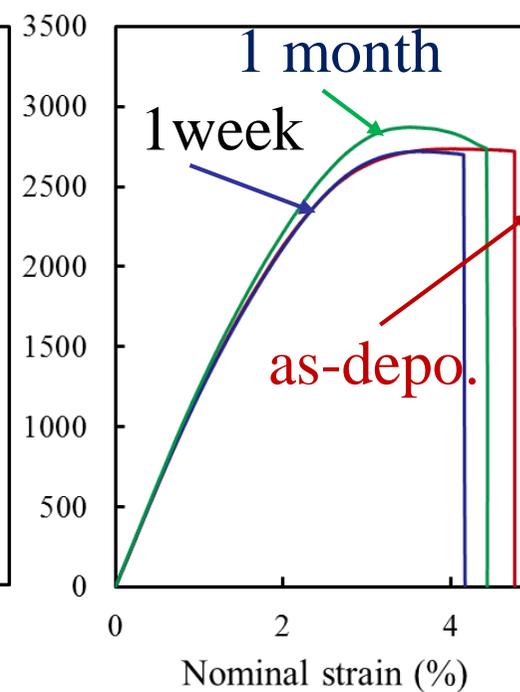
Ni/(Ni-W)

8層材 (約2 μm/層)



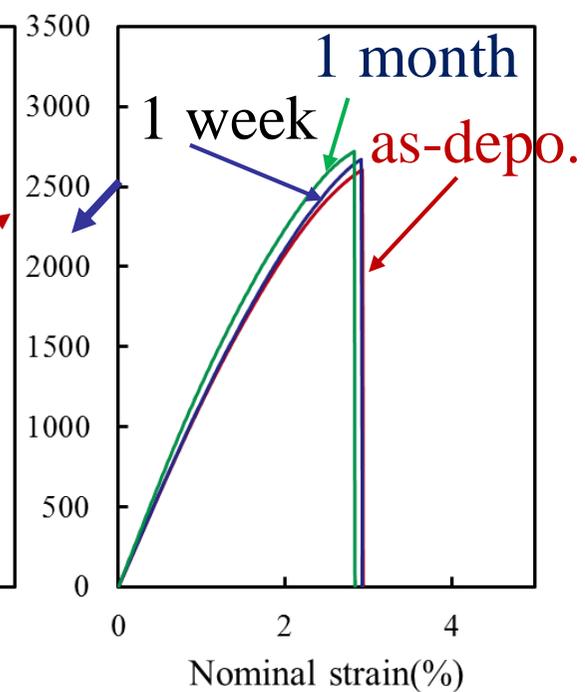
Ni/(Ni-W)

16層材 (約1 μm/層)



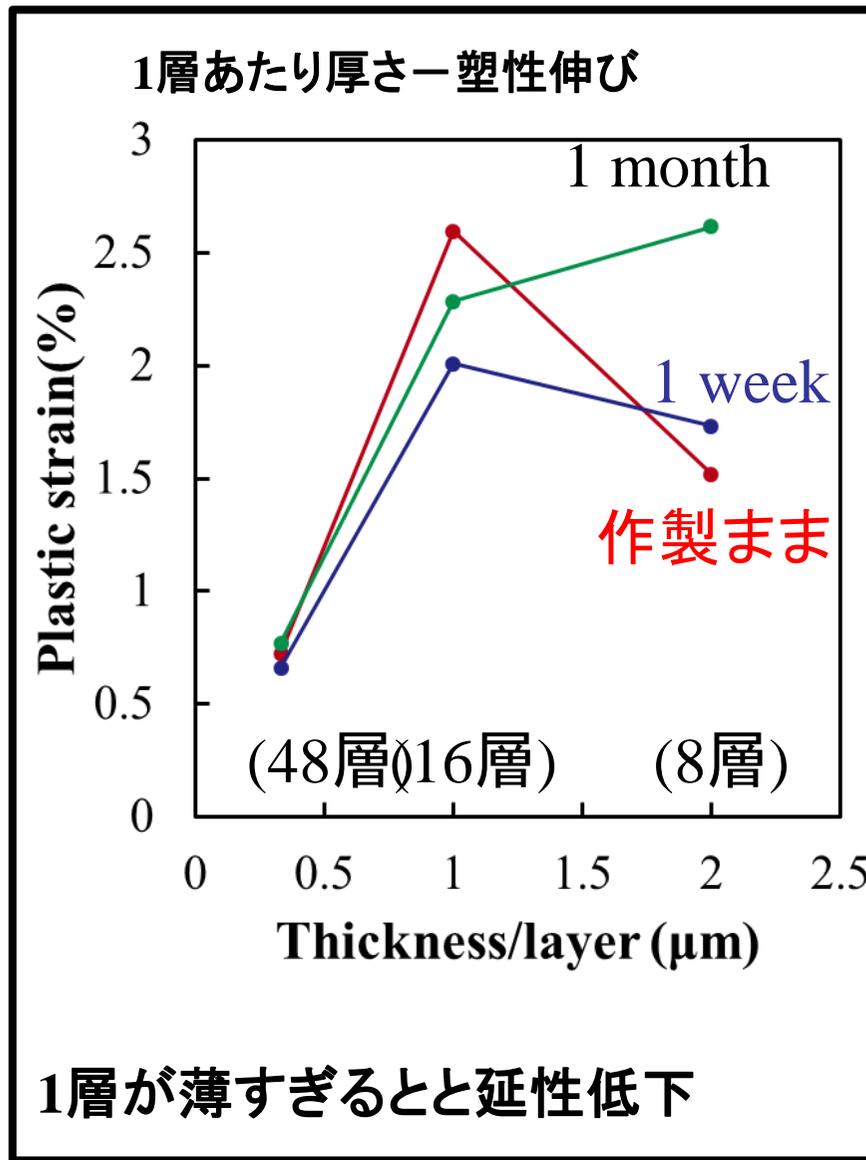
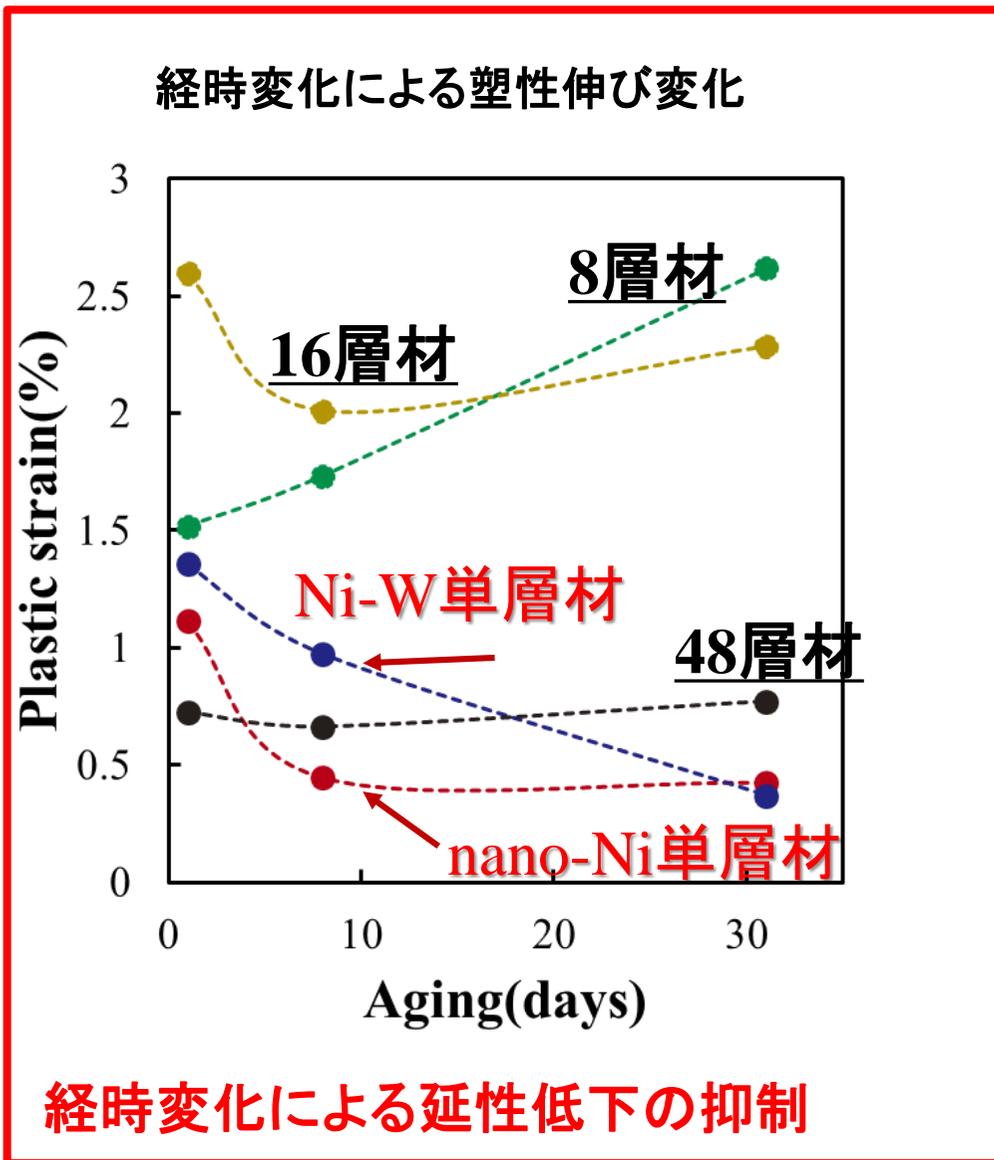
Ni/(Ni-W)

48層材 (約0.33 μm/層)



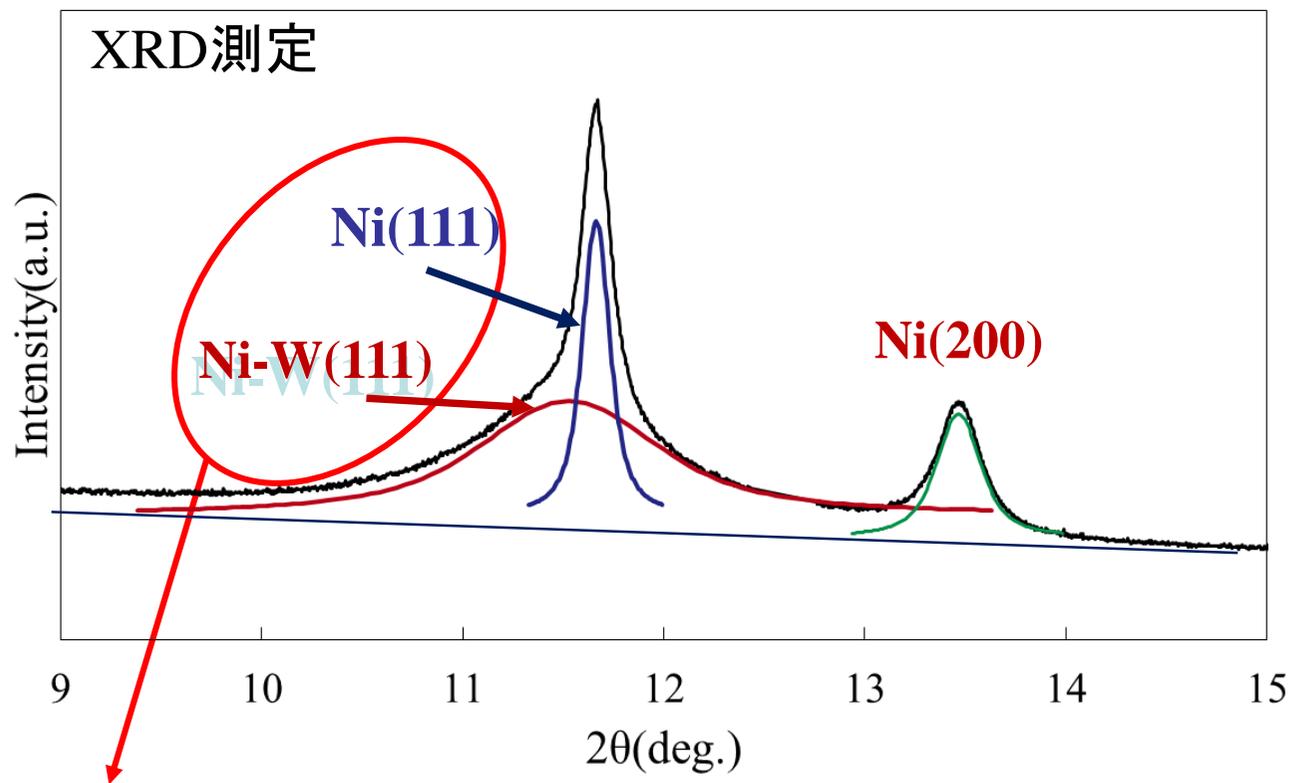
1ヶ月経過後も大きな**塑性伸び**を維持し、  
時間経過で延性の低下があまり見られない

# 室温で時効処理後の純Ni/Ni-W電析積層材の引張塑性伸び



# 純Ni/Ni-W電析積層材のX線回折パターンと、NiおよびNi-W単相材の印加応力と格子ひずみの関係

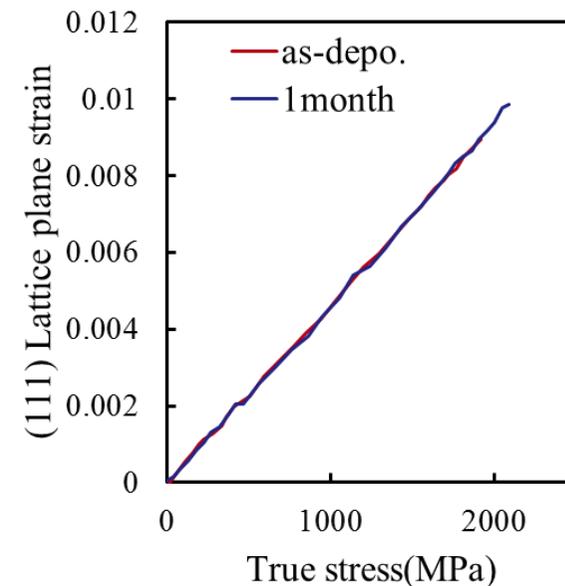
Ni/Ni-W多層材におけるNi-WとNiのピーク分離



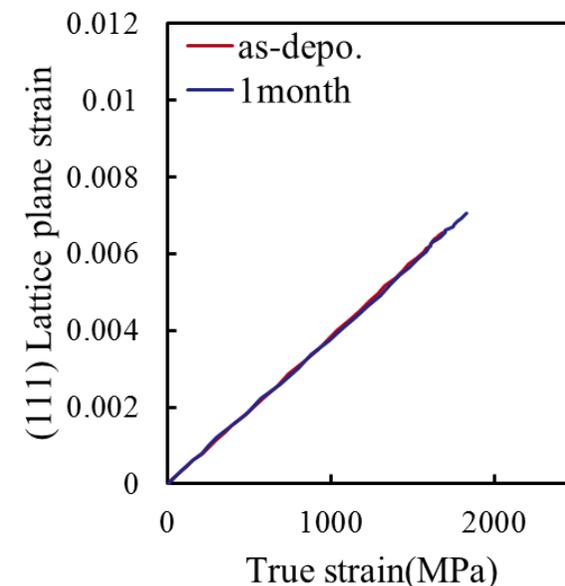
この2つのピークを分離，ピーク位置・半値幅測定

※Ni-Wはアモルファスを含んでおり(111)面という表記は正確ではない。便宜的に(111)面とする

Ni-W単層材

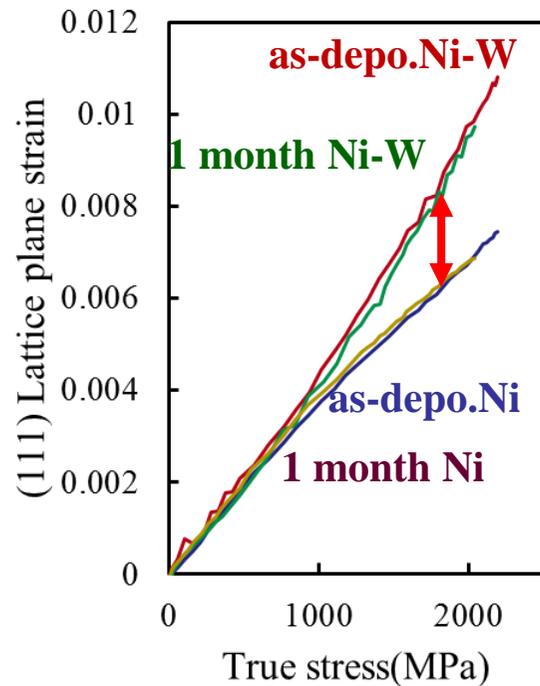


Ni単層材

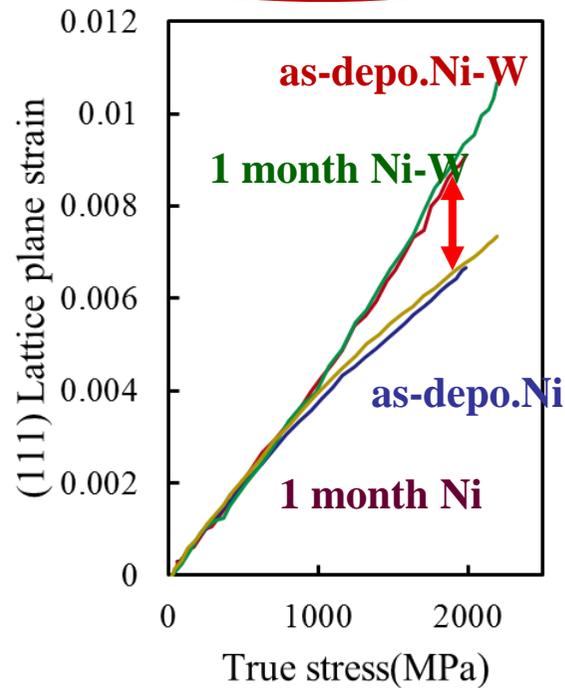


# 純Ni/Ni-W電析積層材における印加応力と格子ひずみの関係

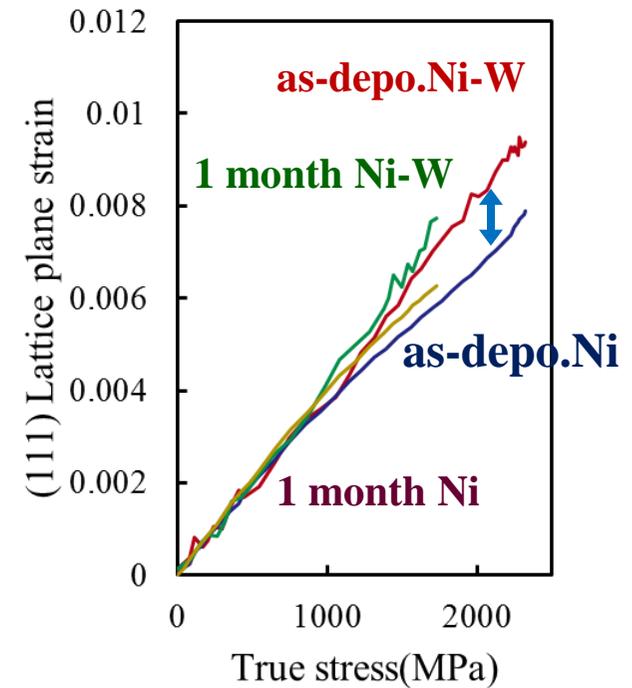
各層厚さ: 2  $\mu\text{m}$



各層厚さ: 1  $\mu\text{m}$



各層厚さ: 0.33  $\mu\text{m}$



1000 MPa手前から純Ni層が降伏したため (応力の負担量に変化(応力分配)、

**1層あたりの層厚(1 $\mu\text{m}$ が最適)**が少なすぎると応力分配が起きづらい

→Ni-W層のせん断帯進展を隣接するNi層で支えきれなくなっている

→Niにも大きな応力が再びかかり, 破断しやすくなった

## 3. 想定される用途

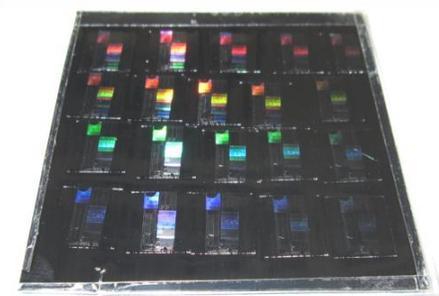
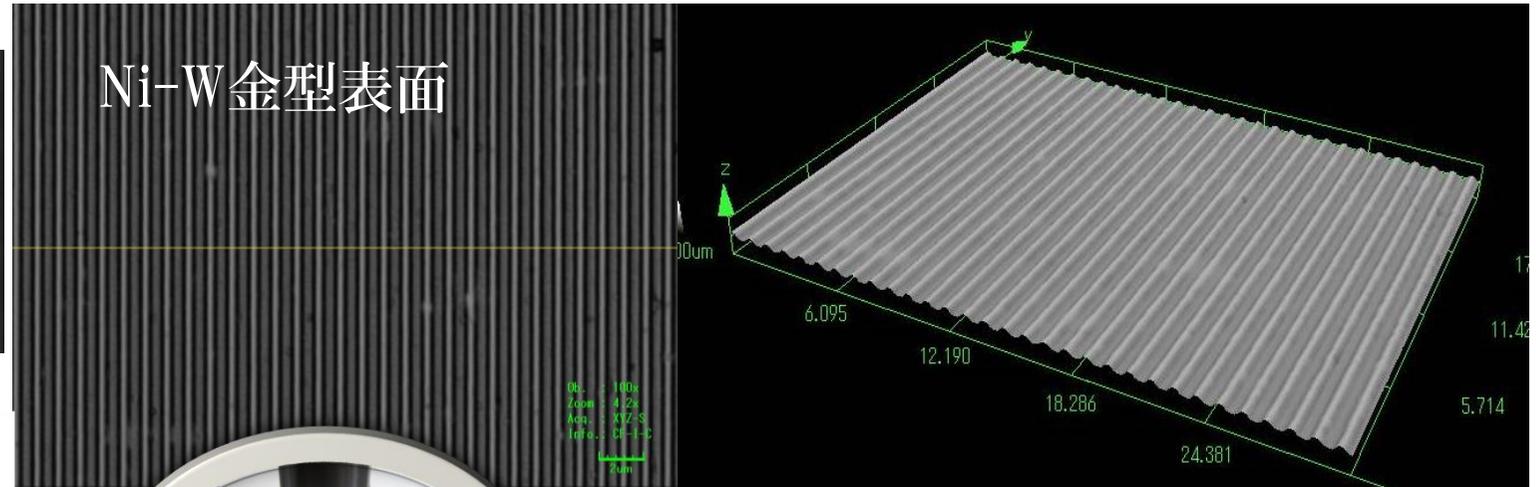
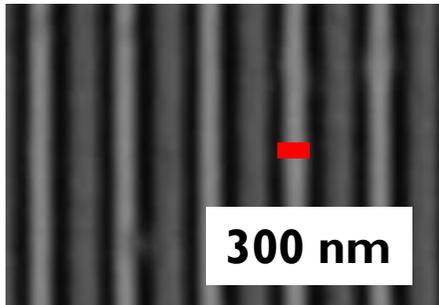
### 【新技術の特徴】

- ・純Ni/Ni-W積層構造（最適値は、各層1 $\mu$ m厚さ）を形成させることにより、安定な2.5GPa級の高引張強度と高い塑性変形性能を実現。
- ・高バネ性能とセラミックスレベルの高硬質・高耐食性。
- ・フォトリソ技術との組み合わせによるマイクロ・ナノスケールの精密成形性。

### 【想定される用途】

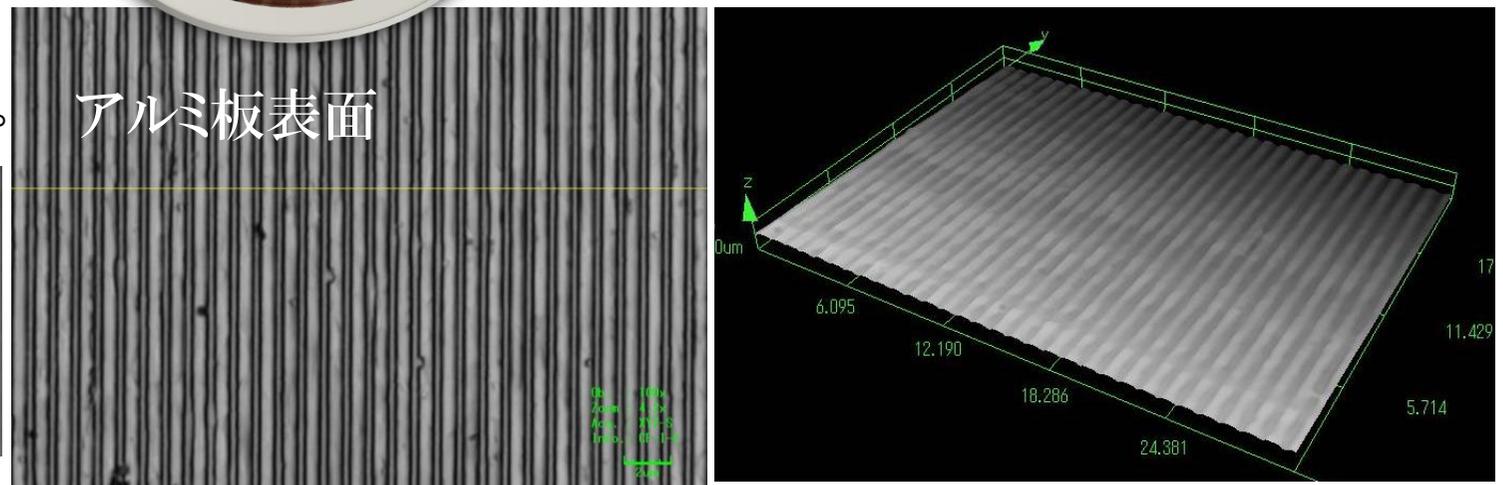
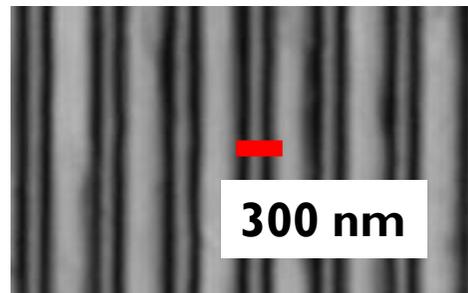
- ・マイクロ・ナノスケールの超精密・高耐久性金型
- ・高硬質・高バネ特性を生かした各種マイクロ精密部材
- ・高耐食性・高耐摩耗性を必要とする摺動部材（印刷用ブレード等）

# 高強度Ni-W合金金型を用いた金属ナノインプリント実施例

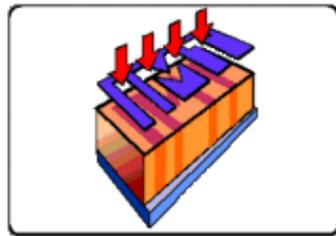


アルミ板へ、室温、350MPaで  
ナノインプレス成形

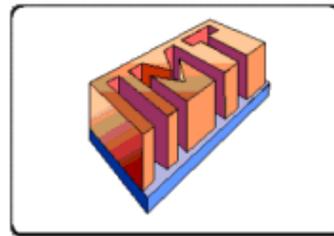
□10 mmのNi-W金型を用いて  
□70 mm の大面積Al板上に、  
連続ナノインプリントした実施例。



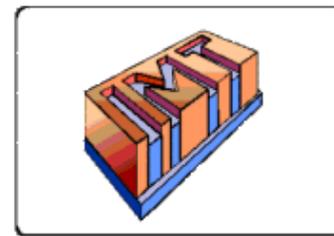
# 紫外線LIGAにより作製したスパイラル型マイクロコネクタ



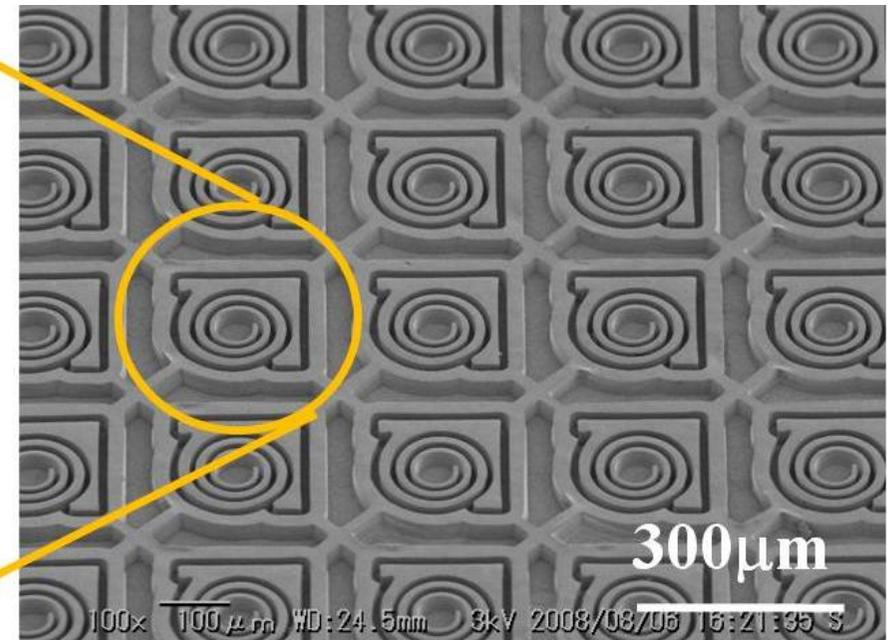
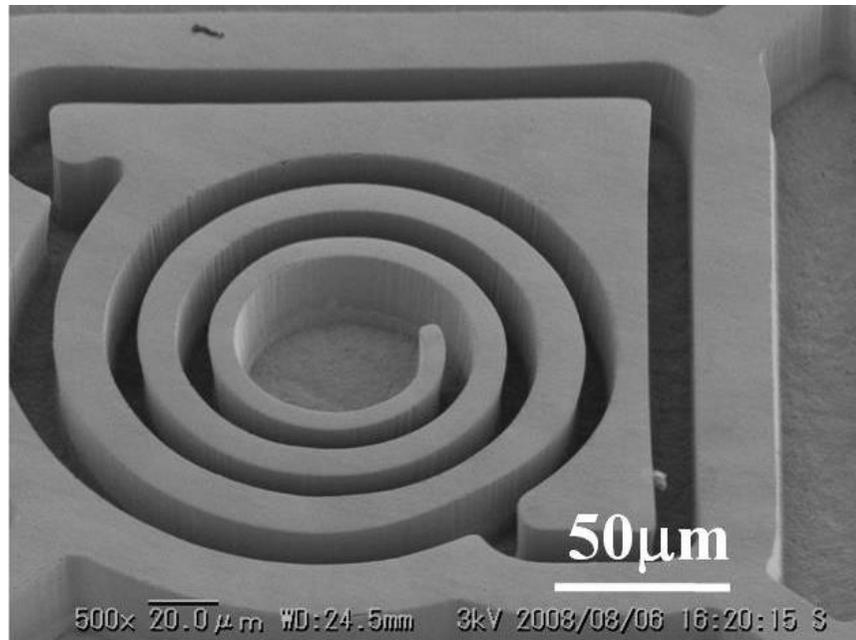
1 Bestrahlung



2 Entwicklung



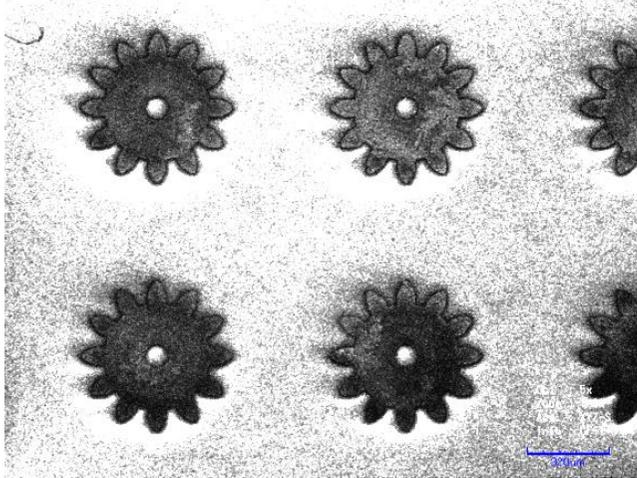
3 Galvanik



**SEM micrographs of the Spiral Contact type 2-Dimensional Array micro-connector by using the high-strength Ni-W nanocrystalline electrodeposits. (by T. Yamasaki )**

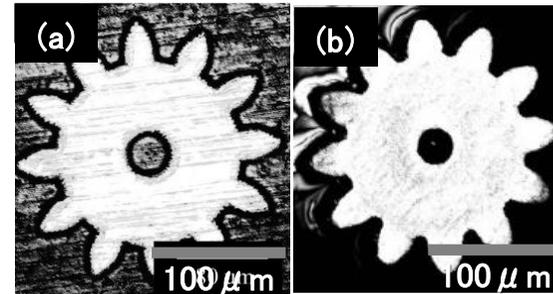
# 紫外線LIGAにより作製したマイクロギア

## ● 基板上的のマイクロギア ( $\phi 0.5$ mm)



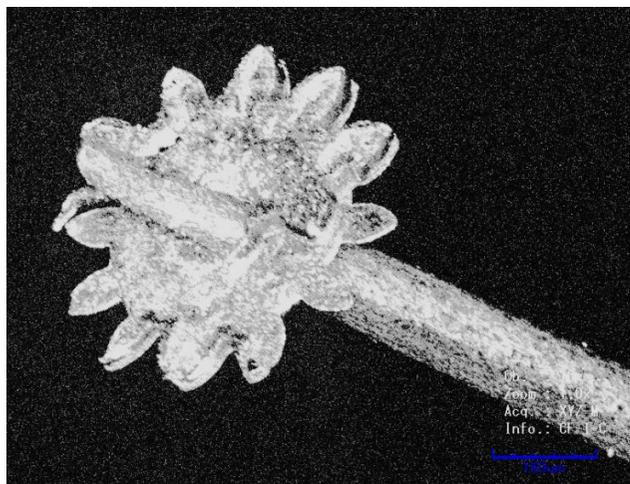
## ● 外径 $\phi 0.2$ mm のマイクロギア

レジスト  $\phi 200 \mu\text{m}$     Ni-W  $\phi 200 \mu\text{m}$

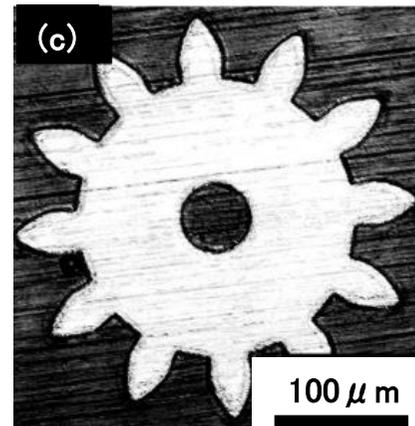


仮に、外径  $\phi 0.2$  mm のマイクロギアを、A4サイズで一括露光すると、**20万個**以上を一度に造形が可能。

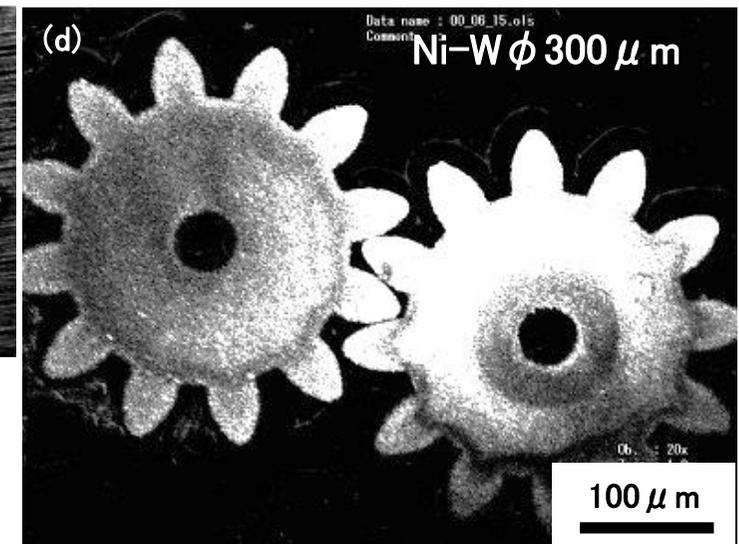
## ● 軸とマイクロギア ( $\phi 0.5$ mm)



## ● 外径 $\phi 0.3$ mm のマイクロギア



レジスト  $\phi 300 \mu\text{m}$



## 4. 実用化に向けた課題

- Ni-W電解浴管理**→ 全ての合金めっきに共通した課題であるが、Ni-W合金の優れた特性を発現するためには、電解浴組成と電析条件を一定に維持することが必要。
- 電解陽極材料**→ 電解Ni-Wめっき浴は繰り返し使用できるが、電解液の陽極における酸化の影響があり、これを防止するための特殊なNi-W合金用陽極を使用する必要がある。
- 材料特性**→ Ni-W合金層は、優れたバネ性能等の機械的性質を有するが、電気伝導性が純Niに比べて、約10倍劣る。また、150°C以上の温度雰囲気では、体積収縮を伴う機械的特性の劣化が生じやすい。
- フォトリソ条件**→ 紫外線や放射光を用いたフォトリソグラフィ技術を用いて各種の高強度精密部材の作製が可能であるが、レジストや基板材料に制限がある。また、エッチング処理を必要とする場合、Ni-W合金の耐食性が非常に高く、エッチング条件の最適化が必要である。

## 5. 企業への期待

- Ni-W合金の耐熱性については、Pbフリーはんだ等による接合時に問題があるが、ナノ銀粒子等の低温接合材の利用等により克服できる。その他の課題は技術的な問題なく、製造プロセスの効率化により克服できる。
- フォトリソ技術を持つ企業との共同研究を希望。高耐久性のナノ・マイクロ金型を用いた金属薄膜等の超微細加工の量産技術の共同開発を希望。
- 精密マイクロギア等の超精密構造部材の開発による各種電子機器の高密度化と高性能化を目指した共同研究。
- 微小で精密な機械部品を必要とする医療機器分野への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。
- 高耐摩耗性を要求される構造部材への表面被覆にも有効。

## 6. 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 多層材及びその製造方法、多層材メッキ方法
- 出願番号 : 特願2019-161565
- 出願人 : 公立大学法人兵庫県立大学
- 発明者 : 山崎 徹



# お問い合わせ先

公立大学法人 兵庫県立大学  
産学連携・研究推進機構  
知的財産コーディネータ  
宮武範夫

[sangaku@hq.u-hyogo.ac.jp](mailto:sangaku@hq.u-hyogo.ac.jp)

- 神戸商科キャンパス
  - 大学本部、経済学部、経営学部、経済学研究科、経営学研究科
  - 会計研究科、経営研究科、政策科学研究所、総合教育機構
  - 学生支援機構、地域創造機構、学術総合情報センター
- 神戸防災キャンパス
  - 減災復興政策研究科、防災教育研究センター
- 神戸情報科学キャンパス
  - 応用情報科学研究科、シミュレーション学研究科
- 明石看護キャンパス
  - 看護学部、看護学研究科、地域ケア開発研究所
- 播磨理学キャンパス
  - 理学部、物質理学研究科、生命理学研究科
  - 高度産業科学技術研究所
  - 附属高等学校、附属小学校
- 姫路工学キャンパス
  - 工学部、工学研究科
- 姫路環境人間キャンパス
  - 環境人間学部、環境人間学研究科
- 豊岡ジオ・コウノトリキャンパス
  - 地域資源マネジメント研究科
  - 自然・環境科学研究所(地域資源マネジメント系)
- 淡路緑景観キャンパス
  - 緑環境景観マネジメント研究科
  - 自然・環境科学研究所(景観園芸系)

兵庫県内全域に広がるキャンパス



☎: 079-283-4560  
☎: 079-283-4561

〒670-0962  
兵庫県姫路市南駅前町123  
じばさんびる3F