

ナノ結晶ニッケル薄膜における疲労損傷の微視的解析 Microstructural Analysis on Fatigue Damage Mechanisms in Nano-crystalline Nickel Thin Films

田中 啓介^a, 菖蒲 敬久^b, 田中 浩人^a, 渡邊 勇人^a, 竹下 峻平^a,
長谷川 弘幸^a, 大塚 一史^a, 鈴木 賢治^c, 城 鮎美^d
Keisuke Tanaka^a, Takahisa Shobu^b, Hiroto Tanaka^a, Hayato Watanabe^a, Syunpei Takeshita^a,
Hiroyuki Hasegawa^a, Kazushi Otsuka^a, Kenji Suzuki^c, Ayumi Shiro^d

^a名城大学, ^b(独)日本原子力開発機構, ^c新潟大学, ^d徳島大学
^aMeijo University, ^bJAEA, ^cNiigata University, ^dTokushima University

電着法で創製したニッケルのナノ結晶(NC:nanocrystals)および超微細粒結晶(UFC: ultrafine crystals)薄膜に負荷除荷サイクルを加え、エネルギー 12keV の単色光を用いて、X線回折プロファイルのその場計測をした。回折プロファイルをフーリエ解析し、結晶子サイズの分布および転位密度を求め、NC薄膜におけるひずみの負荷その後の除荷サイクルに伴う転位密度、結晶子サイズの変化挙動を明らかにした。さらに、UFG薄膜の挙動と比較することからNC薄膜の結晶変形の特徴を抽出した。

キーワード： ニッケルナノ結晶、回折プロファイル解析、転位密度、結晶子サイズ

背景と研究目的：

金属薄膜はMEMS(Micro-Electro-Mechanical Systems)あるいは電子デバイスなどの構造材料として多用されており、フレキシブルセンサーや光MEMSのヒンジ部、薄膜アクチュエータなどのように、機械的な繰返し負荷を受ける場合も多く、金属薄膜の高強度化技術とともに、長期使用に対する健全性保証のためには疲労破壊の微視機構の解明が強く求められている。金属薄膜の強化法として、結晶粒のナノ化が注目されており、種々の創製法のなかでも電着法は安価であり、かつ均一な結晶が形成される可能性があり、汎用性が高い。申請者らは独自に工夫した電着法により、ナノ結晶を有するニッケル薄膜を作製し、薄膜は陰極からはがして、フリースタANDING膜として力学的試験を行った[1]。このナノ結晶薄膜は、従来のバルク材に対して約3倍の画期的な疲労限度 750MPaを有しており、引張試験においては、引張強度ばかりでなく延性も向上することが明らかになった。透過電子顕微鏡観察から、製作した膜の結晶粒径約 15nmであり、ほぼ均質でランダムな配向を示し、欠陥が非常に少ない。通常のマクロメータの結晶粒径の金属薄膜の塑性変形は、結晶粒内の転位の運動により支配されており、疲労では転位の不可逆運動の蓄積によりき裂が発生し、それが成長して破壊に至ることが明らかになっている。一方、ナノ結晶では結晶粒界の役割が大きくなることが予想されるが、変形機構および疲労機構の詳細は不明である。

本研究の最終目的は、ナノ結晶ニッケル薄膜における繰返し変形に伴う材料内部構造の変化をX線回折法により測定することを基礎として、繰返し変形と疲労損傷の微視機構を明らかにすることである。本実験では、電着法によるNC薄膜(結晶粒径約 15nm)の負荷除荷変形サイクルにおける内部構造変化を測定し、UFG薄膜(結晶粒径約 670nm)の挙動と比較することからナノ結晶変形の特徴を抽出する。実験では、放射光回折系の試料台疲労損傷を受けた薄膜を試料台に装着し、負荷除荷サイクルにおいて、X線回折プロファイルのその場計測を行う。ついで測定回折プロファイルをフーリエ解析し、結晶子サイズ、微視的ひずみおよび転位密度の挙動を求め、UFG薄膜の挙動と比較することからNC薄膜の結晶変形の特徴を抽出する。

実験：

測定試料は膜厚が 10 μ m の 2 種類の純ニッケル薄膜である。スルファミン酸ニッケル浴を用いた電着法により結晶粒径が約 15nm のナノ結晶(NC)薄膜、および比較材として結晶粒径が約 670nm

の超微粒子結晶(UFC)薄膜を創製した。薄膜は基板から剥離したフリースタANDING薄膜である。この薄膜を引張負荷装置に装着し、負荷装置自体をゴニオメータの試料台 x-y-z ステージ上に搭載した。

エネルギーが 12keV の単色光を使用した。光学系は、入射側に 0.5x3mm スリットを、受光側には 1x3mm のダブルスリットを設置し、シリコン検出器で記録した。Fig. 1 が実験状態である。回折は θ -2 θ スキャンで記録した。また、真空パスにより空気散乱を最小にした。ニッケルの 111, 200, 311, 222, 400 の 5 つの回折プロファイルの測定を行った。一プロファイルを 60 点で計測した。負荷ひずみ零から、段階的にひずみ 1.5%まで増大させ、その後段階的に除荷した。この間、荷重の変化も記録し、応力-ひずみ関係を求めた。

測定回折プロファイルをフーリエ解析し、結晶子サイズ、微視的格子ひずみおよび転位密度を求め、UFG 薄膜の挙動と比較することから NC 薄膜の結晶変形の特徴を抽出する。また、装置による回折角の広がりにはシリコン粉末の回折を用いた。測定したプロファイルの前処理は以下の手順で行った。LP 因子の補正、平滑化、バックグラウンド除去、プロファイルの擬フォークト関数によるフィッティング、装置の広がり除去である。

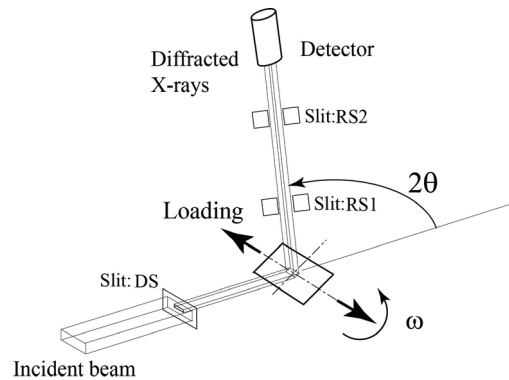


Fig. 1 Experimental set-up.

結果および考察：

結晶子サイズの分布および転位密度の評価には、200-400 の回折ペアを用いた。フーリエ係数の余弦係数 A_L は結晶子サイズによる項 A_L^S とひずみによる項 A_L^D との積で与えられる。結晶子サイズの分布は、 A_L^S と L の関係から、コラム長さ L の面積平均 $\langle L \rangle_{\text{area}}$ および体積平均 $\langle L \rangle_{\text{vol}}$ が求められる。さらに、結晶子サイズの分布関数を対数正規分布と仮定して、これらの量から分布の中央値 D_0 および分散 σ が求められ、さらに、サイズの面積平均 $\langle D \rangle_{\text{area}}$ および体積平均 $\langle D \rangle_{\text{vol}}$ を評価した。Fig. 2 には電着後の NC 薄膜と UFC 薄膜の結晶子サイズの分布を示す。NC 材の中央値は 14nm であり、UFC 薄膜の中央値は 40 nm である。一方、サイズの面積平均は NC 薄膜で 16 nm、UFC 薄膜で 54 nm となる。NC 薄膜のサイズは TEM(透過電子顕微鏡)で測定したサイズにほぼ等しいのに対して、UFC 薄膜のサイズは EBSD(電子線後方散乱回折)で測定したサイズより小さい。

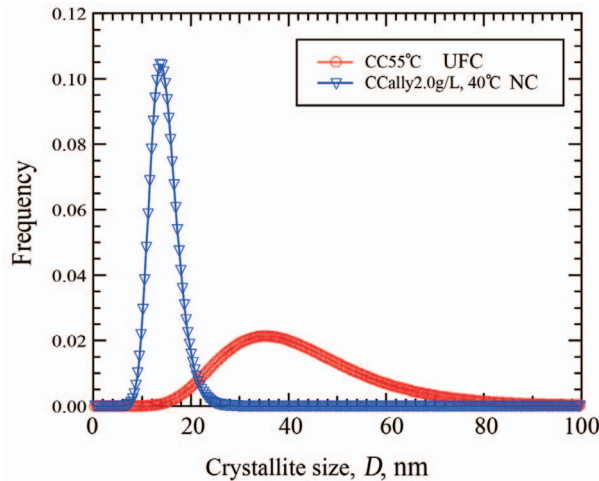


Fig. 2 Distribution of crystallite size of NC and UFC films

一方、転位密度はコントラスト因子を介してひずみと関係する。200-400回折ペアのコントラスト因子は等しくかつ平均値は理論計算されているため、200-400回折ペアを用いて、ひずみ項 A_L^D と L の関係から転位密度の評価を行った。転位密度の引張前からの変化量と荷重ひずみとの関係を Fig. 3 に示す。NC 薄膜ではひずみに対して直線の上昇し、除荷では同じ直線関係で減少し、転位は残る。一方、UFC 薄膜では小さいひずみでは転位密度は増えず、塑性変形とともに上昇し、除荷時には転位密度は減少し、完全除荷後も残留転位が存在する。また、結晶子サイズの変化を Fig. 4 に示す。結晶子サイズは変形とともに減少し、除荷により増大する。完全除荷後は NC 薄膜では初期値に戻るが、UFC 薄膜では粒径は初期値より小さい。このように、フーリエ解析を用いることによって転位密度、結晶子サイズの荷重・除荷サイクルによる結晶変形挙動の相違を明確に捉えることに成功した。

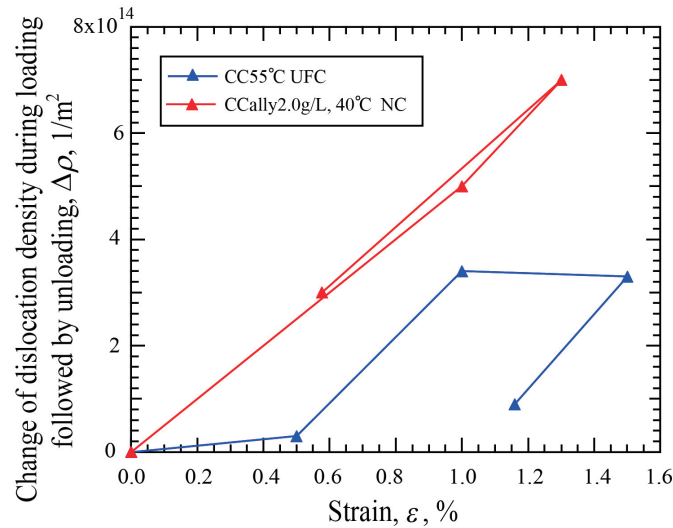


Fig. 3 Change of dislocation density during loading and unloading.

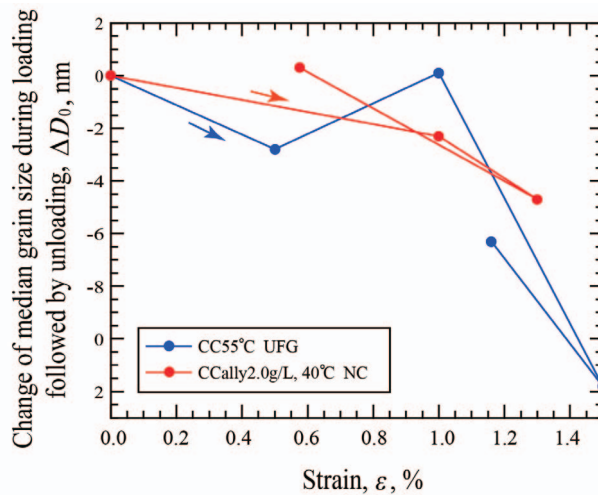


Fig 4 Change of crystallite size during loading and unloading.

今後の課題：

本実験において、一定ひずみの荷重中に荷重が低下する減少が見られた。これは、測定中の材料のクリープ変形によるものであり、より短時間での計測が必要である。また、ひずみステップもさらに小さくしたより精密な測定が必要である。さらに、5つの回折面を全て使用した場合のフーリエ解析手法、および装置の広がり測定法についても、より精度を向上させる必要がある。切欠き、き裂近傍などの局所領域の測定のためには、アンジュレーター光源の使用や2次元検出器の利用が必要となるであろう。

参考文献：

[1] 田中啓介、五十川有紀、浅野博昭、来海博央、材料、**59**(4)、315-321(2010)