電解析出ナノ結晶 Ni-W 合金の疲労特性

藤田 和 孝¹ 長岡 健 太^{2,*1} 水津 泰 士^{2,*2} 鍋 島 隆 行³ 山 崎 徹³

¹宇部工業高等専門学校機械工学科

²宇部工業高等専門学校専攻科生産システム工学専攻

³兵庫県立大学大学院工学研究科

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 77, No. 5 (2013), pp. 192–197

© 2013 The Japan Institute of Metals and Materials

Fatigue Properties in Electrodeposited Nanocrystalline Ni-W Alloy

Kazutaka Fujita¹, Kenta Nagaoka^{2,*1}, Taiji Suidu^{2,*2}, Takayuki Nabeshima³ and Tohru Yamasaki³

¹Department of Mechanical Engineering, Ube National College of Technology, Ube 755–8555

²Advanced Course of Production System Engineering, Ube National College of Technology, Ube 755–8555

³Graduate School of Engineering, University of Hyogo, Himeji 671–2280

The nanocrystalline Ni-W alloy fabricated by an electrodeposition method has a high-strength and high-bending ductility. However, its fatigue properties are not known yet. Therefore, fatigue tests were carried out to clarify the fatigue properties. Nanocrystalline Ni-W alloy specimens containing 16.9 at% W with about 20 μm in thickness, 200 μm in parallel part length, and 100 μm in width were produced by both UV photolithography and electrodeposition methods. The average grain size was about 6 nm in diameter and the tensile strength was about 2.8 GPa. The fatigue test was conducted at a stress ratio of 0.1 and a frequency of 10 Hz. The fatigue limit and fatigue ratio showed 2.1 GPa and 0.74, respectively. Macroscopic fractured morphology showed no necking and perpendicular fracture for the loading axis. However, microscopic fracture surface showed flat and featureless morphology at near the crack initiation region and it showed striations from the region where the striation spacing became more than about 10 nm. The final unstable fracture surface showed dimples with a diameter of 100–200 nm.

[doi:10.2320/jinstmet.J2012067]

(Received November 14, 2012; Accepted February 26, 2013; Published May 1, 2013)

Keywords: nanocrystalline nickel-tungsten alloy, fatigue, ultraviolet (UV) photolithography, electrodeposition methods, fractography

1. 緒 言

電解析出法により作製された純 Cu や純 Ni などのナノ結晶材は、それぞれ延性や強度に優れているとする報告がある^{1,2)}が、それらは熱的安定性に乏しい³⁾。また、同法により作製されたナノ結晶合金やアモルファス合金の多くは、熱的安定性は増すが脆いことが知られている⁴⁾。著者の一人らにより開発された電界析出ナノ結晶 Ni-W 合金^{5,6)}は、熱的安定性と高硬度・高靱性⁶⁻⁸⁾を有する。硬度は結晶粒径を約 15 nm まで微細化するとホールペッチ則に従って上昇し、さらに微細化すると軟化現象が見られ、これは結晶粒界の占める体積率の著しい増加に起因するとされている⁵⁻⁷⁾。引張試験も、平均結晶粒径が 3 nm を有する Ni-20.7 at%W 合金をワイヤカット放電加工機で平行部幅 2 mm、長さ 5 mm の試験片に加工して実施され、引張強さ(σ_B)は最大 2.3 GPa と高強度を示したことが報告されている⁷⁾。さらに、フォトリソ

グラフィ法と電解析出法を組み合わせることにより、材料創性と上記と同一形状の試験片成形を同時に行った結晶粒径が 10–20 nm を有する Ni-16.9 at% W 合金では、 σ_B が 1.7 GPa を示したことが報告されている⁹⁾。本材料はフォトリソグラフィ法と電解析出法で作られるため、上記試験片寸法よりも微小な寸法の部材を高精度で作製できるため微小強度部材として有望である。そこで、同法を用いて結晶粒径が約 6 nm を有する Ni-16.9 at%W で、平行部幅 50 μm 、長さ 4 mm、厚さ 20 μm の小試験片を作製し引張試験を行った結果、 σ_B は平均約 2.8 GPa とさらに高強度を示した¹⁰⁾。しかし、実用上重要となる疲労特性については未だ知られていない。

そこで本研究では、ナノ結晶 Ni-W 合金について、繰返し応力下の疲労試験を行い、疲労特性を調べるとともに、破壊機構をフラクトグラフィ的に検討する。

2. 試 験 方 法

試験片は、紫外線フォトリソグラフィ法と電解析出法を用いて作製したナノ結晶 Ni-16.9 at%W 合金であり、6 nm 程度の結晶が均一に分布した材料である^{9,10)}。結晶構造は放射光による X 線吸収端微細構造解析(EXAFS)の結果、Ni₄W 型の結晶物構造に近い原子配列になることが分かってきてい

*1 宇部工業高等専門学校専攻科生(Advanced Course Student, Ube National College of Technology)

*2 宇部工業高等専門学校専攻科生、現在：三菱重工業㈱(Advanced Course Student, Ube National College of Technology, Present address: Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.)

る¹¹⁾。ビッカース硬さは 5.5 GPa である^{12,13)}。

試験片の形状および寸法を Fig. 1 に示す。平行部長さは 200 μm 、幅は 100 μm であり、試験部両側表面は #2000 の研磨紙で研磨した後、ラッピングフィルムで #4000 を経て #8000 まで試験結果に影響を及ぼさぬよう荷重軸方向に研磨した。研磨後の厚さは約 12 μm 、幅は約 94 μm である。Fig. 2 に試験片表側の研磨後の表面写真例を示す。研磨後の表面粗さ (R_a) は、3D 測定レーザー顕微鏡 (OLYMPUS LEXT OLS4000) を用い試験片平行部の研磨方向に垂直に粗さ解析を行った。その結果、カットオフ値 8 μm 、表面側の評価長さ 90 μm 、側面側の評価長さ 10 μm に対して、 R_a はそれぞれ約 0.02 μm と約 0.05 μm であった。

試験後、走査型電子顕微鏡 (FE-SEM ; 日立 S-4300Y) により破断した試験片の破断部を荷重軸方向から 2000 倍で撮影し (読取誤差 $\pm 0.2 \mu\text{m}$)、破断個所の面積と遠方の断面積を求め、それぞれを真破断面積および初期断面積として応力を計算した。

疲労試験は、電磁力サーボ式微小荷重試験機 (島津製作所 MMT-10N) を用い常温大気中において、応力比 $R=0.1$ の部分片振り、繰返し速度 10 Hz で実施した。指示値に対する実働値の比は平均値が $+0.3 \sim -0.5\%$ 、振幅値が $+0.5 \sim -1.4\%$ であった。

Fig. 1 Configuration and sizes of test specimen.

Fig. 2 Scanning electron micrographs on the specimen surfaces after polishing.

試験片の試験機への取付けは、試験片が非常に薄く、幅も狭いので取付け時に試験片に過負荷がかからないよう十分に注意しながら、試験片固定具に試験機と試験片の芯が一致するように行った。

疲労限度 (σ_w) は、 2×10^6 回まで一定応力振幅を繰返し負荷し、破断しなかった試験片に負荷された最も大きい全応力振幅 ($2\sigma_a = \sigma_{\max} - \sigma_{\min}$) と、それ以下の繰返し回数で破断した試験片に負荷された最も小さい $2\sigma_a$ の中間値とした。また、一部、そのようにして求めた疲労限直下の $2\sigma_a$ を 1×10^7 回まで繰返し負荷し、 2×10^6 回以上において疲労破壊を生じないことを確認した。破断および未破断試験片の観察は上記 SEM および HR-SEM (日立 SU8000) を用いて行った。

3. 結果と検討

Fig. 3 に S-N 曲線を示す。縦軸および横軸は、それぞれ $2\sigma_a$ と破断までの応力繰返し数 (N_f) の対数であり、 σ_w は 2.1 GPa である。この σ_w は、高強度結晶合金で高疲労限度を有する Cr-Mo 鋼 (JIS SCM435) の $\sigma_w = 1.0 \text{ GPa}^{14)}$ や合金工具鋼 (JIS SKD61) の $\sigma_w = 0.9 \text{ GPa}^{15)}$ の 2 倍程度と極めて大きな値である。

また、Fig. 3 の縦軸の $2\sigma_a$ を σ_B で除した値 ($2\sigma_a/\sigma_B$) で S-N 曲線を描いてみると、耐久比 (σ_w/σ_B) は 0.74 であった。これも高強度結晶合金で高耐久比を有する Cr-Mo 鋼 (SCM435) の $\sigma_w/\sigma_B = 0.51^{14)}$ や合金工具鋼 (SKD61) の $\sigma_w/\sigma_B = 0.49^{15)}$ を大幅に超える大きな値を示した。

ただし、今回使用した試験片は寸法が小さいので、軸力試験とは言え、 σ_w に寸法効果が生じる可能性が考えられる。この原因としては、試験片寸法が大きくなると電析時に生じる気泡等の欠陥が材料に含まれる確率が増えること、また試験片寸法が小さいほど断面積に占める、内部より変形しやすいと考えられる表面の面積の割合が増えることなどが想定される。両者はいずれも σ_w を低下させる可能性がある。特に後者は学術的な興味を持たれ、今後、欠陥のないより大きな試験片の作製を試み、軸力片振り引張応力下の微小な試験片の寸法効果がどの程度のものであるかを明らかにしておくこ

Fig. 3 S-N curve in the nanocrystalline Ni-W alloy.

とが必要と考えられる。

疲労限度直下 ($2\sigma_a/\sigma_w=0.97$) の応力を 10^7 回負荷後、試験を中断した試験片表面の平行部全領域を FE-SEM で詳細に観察したが、せん断帯やき裂は観察されなかった。

破断したすべての試験片の疲労き裂は荷重軸に対してほぼ垂直に成長し、破断していた。Fig. 4 に荷重軸方向から FE-SEM で撮影した巨視的破面写真例 ($2\sigma_a/\sigma_w=1.04$) を示す。破面上には荷重軸に垂直な疲労き裂発生部と、それに続く伝ば部、および不安定破壊部が観察される。また、ネッキングも生じておらず、ナノ結晶 Ni-W 合金は巨視的には脆性的に破壊することが分かる。

Fig. 5 にき裂発生部付近の拡大写真を示す。図中の矢印はき裂伝ば方向を示している。発生起点に明確な欠陥は見られず、き裂の発生はコーナー付近である。発生からそれに引続く初期き裂伝ば領域は平坦で無特徴な様相を示している。

Fig. 6 に疲労き裂伝ば部と不安定破壊部と見られる領域の境界付近の写真を示す。同図に記した白い破線部分が境界である。この境界後方 (Fig. 5 の A 部) を拡大したマッピング写真例を Fig. 7 に示す。これらの図より明らかなように、境界付近までき裂が成長して、応力が大きくなると、破面は縞模様とディンプル状の模様から成ることが分かる。Fig. 7 の細かな白い破線は、縞模様の対応する凹部を示している。この写真から、縞模様の凹部と凹部 (黒い部分)、凸部と凸部

(白い部分) が対応しており、またき裂進展に伴う応力の増加とともに縞間隔が広がっており、さらに縞が互いに交わっていないことから、この縞模様はストライエーションと言える。

このストライエーション間隔を疲労き裂伝ば速度 (da/dn) として、応力拡大係数範囲 ($\Delta K/E$) との関係性を求めた結果を片振応力下の各種結晶合金の結果¹⁶⁾ とともに Fig. 8 に示す。ここで ΔK は、コーナー部の 1/4 楕円き裂の解¹⁷⁾ を用いて計算し、ヤング率 E は引張試験の応力ひずみ線図の比例域の勾配から求めた¹⁰⁾。ナノ結晶 Ni-W 合金の $da/dn-\Delta K/E$ 関係は各種結晶合金の同関係の上縁より少し高速度側にあることが分かる。これは、本合金の疲労き裂伝ばにおいてはき裂開口が生じにくいことを示唆している。この原因は、本材料が高強度で延性が大きくないため塑性誘起き裂開口が生じにくく、また、き裂発生起点近傍の低き裂伝ば速度域においても破面様相は極めてフラットであり、ストライエーションが見られる領域の破面様相も比較的スムーズであり、破面あらさ誘起き裂開口も生じにくいためと推測される。

結晶合金のパリス則の m 値は、通常 2~4 を示すことがよく知られており、本ナノ結晶合金の m 値は約 2 を示している。ナノ結晶合金ではき裂は、後述するように Laird 機構によりストライエーションを形成しながら成長していると見られ (Fig. 9, Fig. 10)、この場合、 da/dn は繰返しき裂先端開口変位幅 ($\Delta CTOD$) に比例し、これは有効応力拡大係数幅の 2 乗 ($\Delta K_{eff}^2 \cong \Delta K^2$) に比例するため、 m 値は概略 2 を示したものと考えられる。

Fig. 9 に試験片表面と破面を同時に見れる方向から撮影した写真を示す。試験片表面には、破面上でのストライエーションに対応したせん断帯が確認できる。同図に示すように、試験片表面のせん断帯と荷重軸に垂直な破面のなす角度は約 45° であった。き裂先端における平面ひずみ下の最大せん断応力方向は約 68° であり、 45° となった理由は明らかではないが、き裂先端の鈍化や試験片表面の応力状態の影響が考えられる。

Fig. 10 に延性材の結晶合金においてよく知られたストライエーション形成機構である Laird モデルの概略図¹⁸⁾ を示す。本合金のストライエーションと試験片表面のせん断帯の

Fig. 4 Scanning electron micrograph on the fracture surface after 5.51×10^3 cycles under $2\sigma_a/\sigma_w=1.04$.

Fig. 5 Scanning electron micrograph near the crack initiation region on the fracture surface.

Fig. 6 Scanning electron micrograph near the boundary region between the fatigue and unstable fractures on the fracture surface.

Fig. 7 Matching scanning electron micrographs about striation on the fatigue crack propagation area.

Fig. 8 Relationship between the da/dn and $\Delta K/E$.

Fig. 9 Shear bands on the specimen surface corresponding to the striation on the fracture surface.

関係は、Fig. 10 で見られた Laird モデルと似ており、ナノ結晶合金のストライエーションは Laird モデルと同様なメカニズムで形成されたものと考えられる。

Fig. 11 にき裂発生部付近の HR-SEM による拡大破面写

Fig. 10 Formation behavior of ductile striation.

真例を示す。図中の矢印はき裂伝ば方向を示している。A 部の拡大写真において観察される粒はナノ結晶と見られる。ストライエーションは、この結晶粒径よりやや大きい 10 nm 程度の非常に細かな間隔（ストライエーションの間隔：SS）から見え始め、また、すべりは粒間で生じているように見受けられる。粒界ですべるのは、ナノ結晶は寸法が小さく完全結晶と考えられ、粒界は相対的に完全結晶より弱くせん断すべりを生じやすかったためと考えられる。ストライエーションが粒径よりやや大きい SS になると見え始めたのは、SS が結晶粒サイズを超えることで完全結晶間の粒界に沿ってすべることができたためと思われる。さらにき裂が進展した B、C 部の拡大写真では、ストライエーションがより明瞭に見られる。これは、SS が大きくなると、より直線的に長く粒界中をすべりやすくなるためと考えられる。

Fig. 12 に疲労き裂伝ば部におけるディンプル状の模様注目したステレオマッピング写真を示す。実線の円で囲っている比較的大きい模様に関しては凹と凸が対応しており、これらは粒状の界面で分離し形成されたものと見られる。一方、破線の円で囲っている 4 個の比較的小さな浅いディンプル状の模様（直径 200 nm 程度）に関しては、凹と凹が対応していることから、ディンプルと考えられる。しかし、ディンプル内を観察しても、通常の結晶合金で観察されるディンプルが形成されるのに必要な核となる介在物などは見られな

Fig. 11 Scanning electron micrograph near the crack initiation region on the fracture surface.

Fig. 12 Stereo-matching scanning electron micrographs about dimple pattern on the fatigue crack propagation area (a-b, c-d stereo photographs, a-c, b-d matching photographs).

かった。これらのディンプルの観察結果は、ナノ結晶合金の引張破断面のディンプルの観察結果と同様である。また、ナノ結晶合金の引張破面上のディンプルを HR-SEM で観察した結果、Fig. 11 の疲労破面に見られたと同様の数 nm から 20 nm 程度のナノ結晶とみられる粒が観察され、すべりはこの粒間で生じていると見られた。なお、ディンプルについては凹部の底に核となる物は見られず、例えば粒界の三重点でのすべりにより生じた空洞、あるいはナノ結晶自体が核となって粒界すべりにより生じた可能性が考えられた¹⁰⁾。

以上のことから、ナノ結晶 Ni-W 合金の疲労破壊は巨視的には脆性破壊であるが、微視的には極めて延性的な破壊をしていることが分かる。通常の結晶合金におけるストライ

エーションはよく知られているとおり結晶粒内のすべりにより生じており、またディンプルも微小な析出物や介在物等を核として 3 軸引張応力下で微小空洞が主として結晶粒内のすべりにより成長し生じている。しかし本合金は約 6 nm の完全結晶からなるナノ結晶合金であることから、粒内のすべりは困難であり、ストライエーションおよびディンプルは粒界すべりにより生じたと考えるのが Fig. 11 の観察結果およびナノ結晶合金の引張破断面のディンプルの HR-SEM による観察結果と合わせ妥当と思われる。加えて、ナノ結晶合金の静的引張試験を実施した結果、引張破断面は荷重軸方向に対し約 52° 傾斜しており、試験片表面では破面近傍でこれに平行な多くのせん断帯が生じていた。約 52° は金属ガラスの破断面の傾斜角度と一致しており、このことから、ナノ結晶合金に生じたせん断帯はアモルファス構造と類似した構造を有すると考えられる粒界中で生じたものと推測された¹⁰⁾。

本ナノ結晶合金の疲労は、以上のような粒内の転位を通じたすべりと異なり、抵抗のより大きい粒界すべりにより生じているとみられ、このため σ_w が大きくなったものと考えられる。今後、疲労破面直下の組織を、透過型電子顕微鏡を用いて観察し、これらの形成機構を明らかにする必要がある。

境界前方領域のステレオマッチング観察を行った結果、微視的破面様相は全域が境界後方の疲労き裂伝ば部で見られた模様と同様のディンプルであり、縞模様は見られなかった。よって、境界前方領域は結晶合金と同様に不安定破壊部と考えられた。

このようにナノ結晶 Ni-W 合金は、精密成形性と熱硬化性を有し、高強度、高靱性であり、さらに今回、高疲労限度

を有することが明らかとなり、理想的な機械強度部材となり得ることが示された。

4. 結 言

ナノ結晶 Ni-W 合金の疲労限度 (σ_w) は 2.1 GPa, 耐久比 (σ_w/σ_B) は 0.74 であり, Cr-Mo 鋼や合金工具鋼などの高強度結晶合金の高疲労限度 ($\sigma_w = \text{約 } 1 \text{ GPa}$) ・高耐久比 ($\sigma_w/\sigma_B = \text{約 } 0.50$) 以上の高い値を示した。

ナノ結晶 Ni-W 合金の疲労破面は, 巨視的にはネッキングを起こさず, 荷重軸に対して垂直に破断していることから脆性的な破面様相を示した。疲労き裂発生起点はコーナー部であり, 微視的破面様相は, き裂発生部付近は比較的平坦で無特徴であり, き裂が進展するにつれてストライエーションが見られ, やがてディンプルも混在した様相を示し, 延性的な結晶合金の典型的な疲労破面様相とよく似ており, 疲労破壊であることを示した。ただし, これらのストライエーションとディンプルは, 通常の延性的な結晶合金と異なり, 粒界すべりにより形成されたものと推測された。

文 献

- 1) L. Lu, M. L. Sui and K. Lu: Science **287** (2000) 1463-1466.
- 2) C. A. Schuh, T. G. Nie and T. Yamasaki: Scr. Mater. **46** (2002) 735-740.
- 3) H. S. Cho, W. G. Babcock, H. Last and K. J. Hemker: Abs. of 4th Int. Workshop on High-Aspect-Ratio Micro-Structure Technology, (Barden-Baden, Germany, 2001) p. 201.
- 4) C. C. Koch, D. G. Morris, K. Lu and A. Inoue: MRS Bulletin **24** (1999) 54-58.
- 5) T. Yamasaki, P. Schloßmacher, K. Ehrlich and Y. Ogino: Nanostruct. Mater. **10** (1998) 375-388.
- 6) T. Yamasaki, P. Schloßmacher, K. Ehrlich and Y. Ogino: Mater. Sci. Forum **269-272** (1998) 975-980.
- 7) T. Yamasaki: Scr. Mater. **44** (2001) 1497-1502.
- 8) T. Yamasaki, H. Yokoyama and T. Fukami: Rev. Adv. Mater. Sci. **18** (2008) 711-715.
- 9) T. Yamasaki, N. Oda, H. Matsuoka and T. Fukami: Mater. Sci. Eng. A **449-451** (2007) 833-835.
- 10) K. Fujita, T. Suizu and T. Yamasaki: J. Japan Inst. Metals **75** (2011) 348-354.
- 11) T. Nasu, M. Sakurai, T. Kamiyama, T. Usuke, O. Uemura, K. Tokumitsu and T. Yamasaki: Mater. Sci. Eng. A **375-377** (2004) 163-170.
- 12) H. Matsuoka, T. Yamasaki, Y. J. Zheng, T. Mitamura, M. Terasawa and T. Fukami: Mater. Sci. Eng. A **449-451** (2007) 790-793.
- 13) T. Yamasaki, M. Sonobe, K. Fujita, T. Kikuchi, H. J. Chang and D. H. Kim: Abstract of 17th Int. Symp. Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, (Swiss Federal Institute of Technology, ETH Zurich, Switzerland, 2010) p. 169.
- 14) T. Tanaka (Ed.) et al.: *Data Book on Fatigue Strength of Metallic Materials, 2, Code-Series 251-003*, (The Soc. Mater. Sci., Japan, 1982) p. 1035.
- 15) T. Tanaka (Ed.) et al.: *Data Book on Fatigue Strength of Metallic Materials, 2, Code-series 331-023*, (The Soc. Mater. Sci., Japan, 1982) p. 1305.
- 16) M. Jono (Ed.): *Data Book on Fatigue Crack Growth Rates of Metallic Materials*, (The Soc. Mater. Sci., Japan, 1983).
- 17) Y. Murakami (Chief-Ed.): *Stress Intensity Factors Handbook, 2*, (Committee on Fracture Mechanics, The Soc. Mater. Sci., Japan) pp. 712-715.
- 18) C. Laird: "The Influence of Metallurgical Structure on the Mechanisms of Fatigue Crack Propagation," in *Fatigue Crack Propagation*, (American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pa., 1967).