

平成 31 年 4 月 12 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06776

研究課題名(和文) ブラッシング電析法を用いた高強度・高延性ナノ結晶/アモルファス二相合金の開発

研究課題名(英文) Development of nanocrystalline /amorphous dual phase alloy with high strength and high ductility using brushing-electrodeposition technique

研究代表者

足立 大樹 (Adachi, Hiroki)

兵庫県立大学・工学研究科・准教授

研究者番号：00335192

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：ブラッシング電析法により作製したナノ結晶/アモルファス二相Ni-W合金は引張強度2GPa以上の高い強度を示しつつ、十分な塑性変形能を有する。しかしながら、室温以上の温度における長時間保持により塑性伸びが徐々に減少する経時変化を示す。これを抑制するため、本実験では第三元素の添加を試みた。まず、侵入型元素である窒素やボロンの添加を試みたが、固溶した量が少ないため、経時変化を抑制することが出来なかった。次に、置換型元素であるコバルトやモリブデンを添加したところ、Ni-W-Co、Ni-W-Mo三元系合金を作製することが出来、これらの合金では経時変化が抑制された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Ni-W合金は引張強度2GPa以上の強度を示すが、ほとんど延性を示さない脆性材料であった。しかし、ブラッシング電析法を用いることにより電析欠陥をほとんど示さないナノ結晶/アモルファス二相Ni-W合金は最大8%程度の塑性伸びを有する。しかしながら、室温以上の温度における長時間保持により塑性伸びが徐々に減少する経時変化を示す。本研究では、これをアモルファス相の熱的安定度が低いため室温保持により自由体積が低下し、ナノ結晶内において変形を担う転位が生じにくくなるためであることを明らかにし、それを第三元素添加により抑制できることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The nanocrystalline/ amorphous dual phase Ni-W alloys produced by brushing electrodeposition exhibit extremely high strength of over 2GPa and have sufficient plastic deformability. However, by long-term aging at a temperature above room temperature, the plastic elongation gradually decreased. In order to suppress this change, in this study, the third element addition was tried. First, addition of nitrogen and boron, which are interstitial atoms for Ni alloys, were tried. Though, since the amounts of the solute atoms were small, the change with time could not be suppressed. So, addition of cobalt and molybdenum, which are substitutional atoms for Ni alloys, were tried. By brushing technique, Ni-W-Co and Ni-W-Mo with few electrodeposition defects can be prepared and the change of elongation with time can be suppressed.

研究分野：材料組織学

キーワード：ナノ結晶アモルファス二相合金 延性 経時変化 合金元素添加 電析法

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

電析法によって作製した Ni-W 合金は引張強度 2.5GPa 以上の高強度を示すが、ほとんど塑性伸びを示さない脆性材料であった。これは Ni-W 合金が本質的に脆性材料であるのか、それとも電析欠陥が存在するためであるのかはこれまで分かっていなかった。しかしながら、当研究グループが開発した Ni-W ブラッシング電析法を用いることによって電析欠陥を極小化することができるようになったことで Ni-W 合金は本来の機械的特性を発現させ、2GPa 以上の強度と 8% 以上の伸びを示す高強度高延性材料を得ることが出来た。

### 2. 研究の目的

電析ままでは高強度高延性を示す Ni-W 合金であるが、室温以上の温度で保持することによって延性が徐々に低下する経時変化を示すことが明らかとなった。本研究ではこの原因を明らかにし、第三元素の添加によって改善することを試みた。

### 3. 研究の方法

2.5GPa 以上の強度と 8%以上の伸びを示す電析 Ni-W 合金は粒径 5nm 程度のナノ結晶とアモルファス相の複合合金であり、アモルファス相の中に存在する自由体積がナノ結晶/アモルファス界面からナノ結晶中に部分転位のような状態で移行することによってナノ結晶相が塑性変形すると考えられる。よって、経時変化による伸びの低下は、アモルファス相の自由体積の減少によるものであると予想される。この考えのもとに、第三元素を添加することによって、アモルファス相の熱的安定性を向上させ、経時による自由体積の減少を抑制することを試みた。アモルファスを安定化させるための経験則として井上三経験則が知られている。その経験則の一つに原子寸法比が 12%以上異なること、があるため、まず、Ni や W に対して原子半径がかなり小さく、侵入型固溶原子となる N と B を第三元素として用いた。次に、W と原子半径が異なる Co、Ni と原子半径が大きくことなる Mo を用いた。なお、Co と Mo は置換型固溶原子である。

### 4. 研究成果

電解浴は硫酸ニッケル六水和物、タングステン酸ナトリウム二水和物を主成分とした電解浴を用いた。電析中に窒素ガスバブリングを行い、窒素を溶解させた電析浴を用いて Ni-W 合金への N 添加を試みた。Ni-W 合金への B 添加にはジメチルアミンボラン (Dimethylamine Borane: DMAB) 0.05-0.2mol / L を添加した電析浴、Co 添加には硫酸コバルト二水和物 0.001mol / L を添加した電析浴を用いて行った。

まず、Ni-W合金中へN添加を試みた試料では窒素の固溶量はEPMAによって検知できなかった。しかしながら、引張強度は200MPa程度増加したことから、微量ではあるが窒素は添加することができ、Ni-W-N三元合金を作製することができたと考えられる。Ni-W二元合金とNi-W-N三元合金における室温保持による機械的性質の変化を比較したところ、電析まま材の塑性伸びは同程度であったが、1 day 保持材における塑性伸びはNi-W-N三元合金の方が平均1%程度大きかったことから、第三元素添加は経時変化の抑制に有効であることが明らかとなった。しかしながら、605ks保持材では塑性伸びはいずれの試料においても1.5%程度まで減少したことから、窒素添加による経時変化の抑制は十分ではなかったと考えられる。

次にNi-W合金中へB添加を試みた試料ではBの固溶量は最大3at%であり、Ni-W-B三元合金を作製することが出来た。Nよりも多くの量を固溶させることが出来たが、Ni-W合金のタングステン含

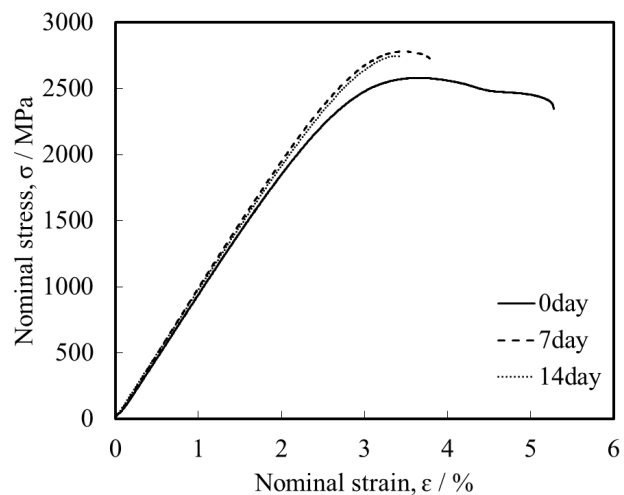


Fig.1 Nominal stress-strain curves for the Ni-13.2at. %W-2.5at. %B alloys and change in the tensile properties by aging at room temperature.

有量19at%であったが、B添加材ではW固溶量が17at%程度まで減少したことが明らかとなった。B量の増加に伴い、W固溶量が低下したことから、WとBは競争的に電解析出すると予想される。熱分析による構造緩和量の評価によるアモルファス相中の自由体積量の評価を行ったところ、B含有により自由体積は変化しなかった。Ni-W二元合金とNi-W-B三元合金における室温保持による機械的性質の変化を比較したところ、電析まま材の強度や塑性伸びは同程度であり、Fig.1に示すように7 day保持により大きく伸びは低下し、14day保持ではさらに低下し、二元合金と同様に経時により減少したことから、B固溶による経時変化の抑制は十分ではなかった。X線回折測定によって、B元素添加により結晶子サイズが増加したこと、および、Ni-W ナノ結晶相の(111)回折ピークが低角側に移行したことから、Bはアモルファス相ではなく、ナノ結晶相に固溶したと予想され、アモルファス相の熱安定性に寄与しなかったと考えられる。

Ni-W合金中へCo, Mo添加を試みた試料ではCoの固溶量は最大5.2%、Moは最大2.5%であり、特にCo添加によって多くの置換型固溶元素を雇用させることが出来た。また、Ni-W-Co, Ni-W-Mo合金では、同程度のWを含有した二元系Ni-W合金の結晶子サイズが4.5nmであるのに対し、Co固溶合金では3.6nm、Mo固溶合金では2.8nmであり、結晶子サイズの減少が見られたこと、さらに、Ni-W ナノ結晶相の(111)回折ピークの低角側への移行は見られなかったことから、CoやMoは主にアモルファス相へ固溶したと考えられる。熱分析による構造緩和量の評価によるアモルファス相中の自由体積量の評価を行ったところ、CoやMoの固溶により自由体積は変化せず、第三元素添加はアモルファス相の自由体積量に大きな影響を与えないことが明らかとなった。Ni-W二元合金とNi-W-Co, Ni-W-Mo三元合金における室温保持による機械的性質の変化をFig.2、Fig.3に示す。Ni-W-Co合金において、電析まま材の強度や塑性伸びは同程度であり、7 day保持による塑性伸びの変化はほとんど見られなかった。28 day保持材においても1.5%程度の塑性伸びが存在し、Ni-W-B合金よりも経時変化は非常にゆるやかであることが分かる。

Ni-W-Mo合金においても7 day保持によってほとんど延性の低下が見られなかった。

以上より、CoやMoの添加は経時変化の抑制に大きな効果があり、Bの添加はほとんど効果がなかったと言える。これは、同じN添加ではわずかではあるが一定の効

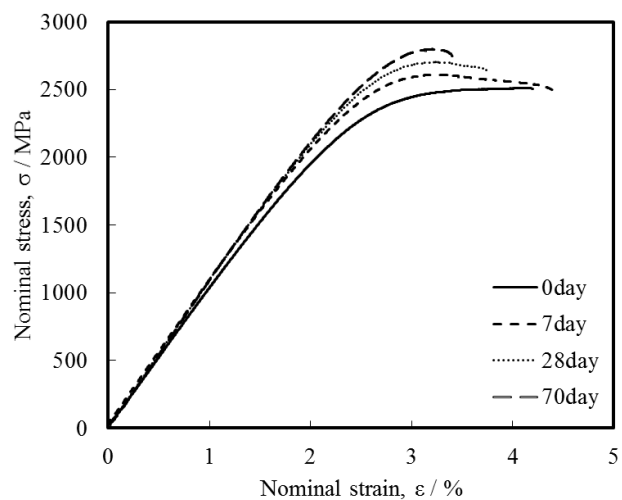


Fig.2 Nominal stress-strain curves for the Ni-13.2at. %W-2.6at. %Co alloys and change in the tensile properties by aging at room temperature.

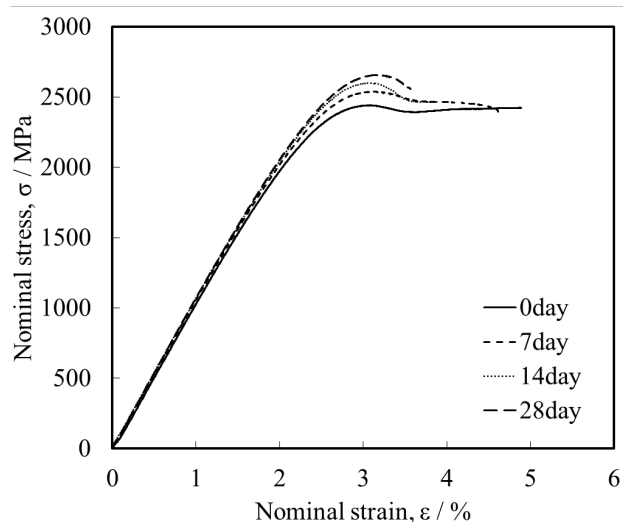


Fig.3 Nominal stress-strain curves for the Ni-13.2at. %W-1.4at. %Mo alloys and change in the tensile properties by aging at room temperature.

果があったことから、侵入型固溶元素よりも置換型固溶元素の方が効果があるということではなく、ナノ結晶相中に主に固溶したBはアモルファス相の安定化にほとんど寄与せず、アモルファス相中に固溶したCoとMoはアモルファス相の安定化に寄与したと考えられる。

今後、Co や Mo のようにアモルファス相に主に固溶する元素を複合添加し、さらにアモルファス相の熱的安定性を向上させることによって、経時変化をさらに抑制することが出来ると考えられる。

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Shota Nakayama, Hiroki Adachi, Takayuki Nabeshima, Tomotaka, Miyazawa and Thoru Yamasaki, Correlation between Mechanical Properties and Microstructure as a Function of W content in Ni-W Dual-Phase Alloys, Science of Advanced Materials, 査読あり, Vol.18, No.18, 2016, pp.2082-2088.

<https://doi.org/10.1166/sam.2016.2825>

〔学会発表〕(計 4 件)

中山 翔太、足立大樹、山崎徹、シングルナノメートルサイズの結晶粒を有した Ni 合金における引張変形中の組織変化観察, 第 159 回日本金属学会(2016)

栗根昂也、足立大樹、山崎徹、安井学、高強度 Ni-W 電鍍金型を用いた超微細粒 Al のナノインプリント加工, 第 161 回日本金属学会(2017)

外園春樹、足立大樹、山崎徹、土谷浩一、電析 Ni-W ナノ結晶/アモルファス二相合金の巨大ひずみ加工による構造若返り、第 163 回金属学会 (2018)

栗根昂也、足立大樹、山崎徹、電解析出法を用いたナノスケール Ni/Ni-W 多層材の作製とその機械的性質、第 163 回金属学会 (2018)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

出願年 :

国内外の別 :

取得状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

取得年 :

国内外の別 :

〔その他〕

ホームページ等

## 6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名 :

ローマ字氏名 :

所属研究機関名 :

部局名 :

職名：

研究者番号（8桁）：

(2)研究協力者

研究協力者氏名：山崎徹

ローマ字氏名：(YAMASAKI, tohru)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。