

平成 21 年 6 月 5 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19560735

研究課題名（和文） Ni-Wバルクナノ結晶材料の創製

研究課題名（英文） Fabrication of Ni-W Bulk Nanocrystalline Materials

研究代表者

瀧川 順庸 (TAKIGAWA YORINOBU)

大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：70382231

研究成果の概要：電解析出法により、結晶粒径 50nm 以下、粒界アモルファス相を含まない、厚み 2mm 以上、マクロポアの最少化を実現した Ni-W バルクナノ結晶材料の創製を試みた。電流密度、浴組成等を最適化することにより目標値を達成するとともに、硬度のばらつきが 1%以下である非常に均質な材料創製に成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2008 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,400,000	720,000	3,120,000

研究分野：材料設計・制御

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：Ni-W 合金、バルクナノ結晶材料、電解析出法、均質化

## 1. 研究開始当初の背景

近年、構造用金属材料の機械的性質を飛躍的に高め、強度・靱性・寿命などを大幅に向上しようとする研究が盛んにおこなわれている。これを実現する一つの方策が結晶粒の微細化である。最近の研究では、強ひずみ加工により平均結晶粒径が 100nm 程度の超微細結晶粒材料も得られている。しかしながら、強ひずみ加工法においては、数十 nm 以下の結晶粒を有しかつ試料厚みがミリメートルオーダーのバルクナノ結晶材料はいまだ得られていないのが現状である。

ナノ結晶材料の機械的特性に関しては、薄膜による評価がおこなわれている。一般に、結晶粒径を微細化することにより、ホールペ

ッチ則により金属材料の強度は上昇することが知られているが、約 10nm 以下の微細粒を有する薄膜材料においては、結晶粒径の微細化とともに強度が低下するという現象がナノインデンテーション試験により報告されている (C.A. Schuh et al. Acta Mater. (2003))。我々も、引張り試験により同様の結果を確認している (Giga et al. Scripta Mater. (2006))。このような逆ホールペッチの関係は、粒界アモルファス相の存在によるものであることをごく最近確認している。すなわち、ナノ結晶材料の本質的な機械特性を知るためには、粒界にアモルファス相を含まない合金の作製が必要である。

ナノ結晶材料に期待される特性として、強

度・延性の両立が挙げられる。すなわち、結晶粒を微細化することにより降伏応力、破壊応力ともに向上するが、降伏応力が破壊応力より小さくなる脆性 - 延性遷移粒径よりさらに微細にすることにより高強度かつ高延性を有する材料の創製が期待できるというものである (Y. Wang et al. Nature (2002))。しかしながら、現状のナノ結晶材料においては高延性を示すものはほとんど報告されていない。その理由として、現状作製されるナノ結晶材料の厚みは 0.1mm 程度であり、表面および内部の欠陥あるいは不純物元素の影響を受けやすいことが問題となる。すなわち、ナノ結晶材料の延性を明らかにするためには、欠陥あるいは不純物の少ない材料を作製するとともに、十分な厚みを有する合金の作製が必要である。

さらに、結晶粒微細化により疲労限度が上がりき裂進展速度が上がるといった一般的傾向は、超微細粒金属材料においても成り立つことが確かめられている (T. Hanlon et al. Scripta Mater. (2003))。しかしながら、き裂先端での塑性域の大きさが試料厚みに比べて十分に小さい平面ひずみ状態実現のためには、例えば Ni-W 合金においては少なくとも 2mm 程度の厚みが必要となる。すなわち、ナノ結晶材料の破壊靱性値、疲労特性を知るためには、ミリメートルオーダーの厚みを有する材料の作製が必要となる。

これまでの研究から、試料厚みがミリメートルオーダーのバルクナノ結晶材料の作製方法として 2 つの方法が考えられる。一つは気相法によるものである。向井らは、電子ビーム蒸着により厚み 1mm 程度の Al-Fe バルクナノ結晶材料を作製し、その機械的特性を明らかにしている (T. Mukai et al. Acta Mater. (2003))。しかしながら、このような蒸着装置および蒸着にかかるコストは莫大であり、また作製のための難易度も高いため、本方法による材料の開発は進展していなのが現状である。一方、液相法によるバルク作製についても報告されている。Ni-W 合金について、電解析出法によるバルクアモルファス材料の作製に関する特許が公開されている (特開 2001-158998)。これは、可溶性陽極を用い、析出した陽イオン成分を同量補給することにより、浴を劣化させることなく連続的に成膜する方法である。この技術は、従来めっき技術として開発され広く実用化されてきた技術であるため、安価にバルク体が作製可能な方法である。これまでの薄膜作製の研究において、浴温度の制御により結晶粒径の制御が可能であることが明らかになっており、本特許により公開されている手法のバルクナノ結晶材料作製への展開が期待される。

## 2. 研究の目的

電解析出法による Ni-W バルクナノ結晶材料の創製を目的とする。開発要件は下記の通りである。これらを達成するために、アモルファス相生成メカニズム、浴組成およびその劣化挙動、浴内流れ場制御に関する検討をおこなう。

- ・結晶粒径 50nm 以下
- ・粒界アモルファス相を含まない
- ・厚み 2mm 以上
- ・不純物、欠陥量の低減

## 3. 研究の方法

電解析出法のためのめっき浴の模式図を図 1 に示す。めっき浴の陰極には 55×175×3 mm の銅板を、陽極には可溶性 Ni、W、不溶性 Pt の 3 つの極を用いた。可溶性陽極により一定組成において連続的にめっきを行うエレクトロフォーミングプロセスが可能となる。浴槽の大きさは 12.5L であり、浴温 343K、pH=6.3、電流密度 0.01A/cm<sup>2</sup> の条件でめっき膜を作製した。めっき浴の組成については後述する。作製した試料は実験後すぐに真空中で 80℃、48h の脱水素処理を行った。

エレクトロフォーミングにより作製した試料は、厚さ 400~2500μm で平均 W 濃度がそれぞれ 1.6、3.5、4.1、7.1at.% となる試料である。めっき膜の構造を確認するために X 線回折装置 (XRD) を用いた。XRD のピークブロードの幅からシェラーの式により結晶粒径を同定した。また微細組織観察には透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた。試料の厚み方向への均質性を確認するためにエネルギー分散型 X 線分光分析装置 (EDS) を用いた。EDS の測定誤差を小さくするため CPS を 7000 以上、測定時間を 50s 以上に保つようにした。Ni-W 合金の機械的性質を調査するため、マイクロピッカース硬さ試験を試験荷重 1kgf、保持時間 10s として行った。

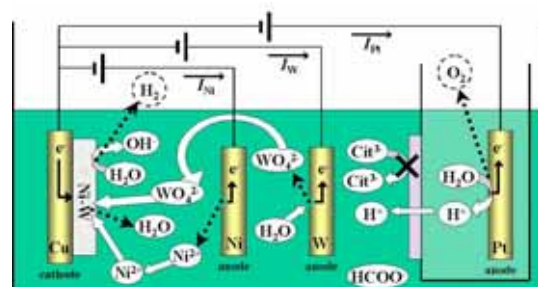


図 1 めっき浴の模式図

## 4. 研究成果

### (1) エレクトロフォーミングプロセス最適化

上述したエレクトロフォーミングプロセスを用い、電解析出法における流速と電極配置の最適化、イオン数の少ないめっき浴組成の採用、電流密度の検討により、厚み 2mm、

W 濃度の変化が 0.72at% 以下、平均結晶粒径約 25nm の Ni-W バルクナノ結晶材料の作製に成功した。得られた試料に対する光学顕微鏡観察の結果、100 $\mu\text{m}$  オーダーのポアは観察されなかった。また、第一原理計算結果から、W は Ni の粒界に偏析すること、W 濃度が 10at% 以上になると W の粒界偏析に起因して粒界にアモルファス相が生じること、そのため W 濃度を 10at% 以下とすることにより、粒界にアモルファス相を含まない合金の作製が可能であることなどを過去の研究結果も踏まえて明らかにした。しかしながら、研究初期に得られた厚み 2mm の試料の濃度を厚み方向に対して測定したところ、W 濃度が上昇傾向にあり、不均質なものとなっていた。この原因は陽極において Ni が溶解しないことにあると考えられる。そこで Ni が溶解する条件を求めるために、次のような手順でめっき浴組成の改良を検討した。

- (1) Ni が溶解しない原因となる物質を探すためにめっき浴を硫酸ニッケルとアンモニア水だけの単純な組成にした。この時 Ni は溶解し、ナノ結晶 Ni を作製することができた。
- (2) Ni-W を作製するためにタングステン酸ナトリウムを追加した。しかしタングステン酸ナトリウムはめっき液に溶解しなかった。
- (3) タングステン酸ナトリウムと錯体を作るクエン酸を必要最低量添加した。この結果、タングステン酸ナトリウムは溶解したが、クエン酸の分解反応が起ってしまい Ni は溶解しなかった。
- (4) Ni 陽極の溶解を促進させる効果を持つ塩化アンモニウムを追加した。この効果により Ni は溶解したが、Ni 陽極の電圧は不安定なものとなった。
- (5) Ni イオンの状態を安定化させるためクエン酸の量を増加した。
- (6) 内部応力増大の原因となる塩化アンモニウムを必要最低量まで減らしていった。

以上の手順により決定した浴組成を表 1 に示す。硫酸ニッケルとタングステン酸ナトリウムの量は合計で 0.2mol/l となるようにし、作製する試料の W 濃度によってその割合を変化させた。

表 1 浴組成

NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.196mol/l
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0.004mol/l
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	0.4mol/l
NH <sub>4</sub> Cl	0.025mol/l
NH <sub>3</sub> aq	pH=6.3

この浴を用いて作製した Ni-W 合金における厚さ方向への W 濃度変化を図 2 に示す。最初に作製した試料は W 析出量と W 溶解量（陽極において W を溶かす量）を同じにするため、溶解濃度が 6.5at.% になるように W を溶かした。しかし図 2 からわかるようにこの時合金中の W 濃度は上昇してしまった。すなわち均質な Ni-W 合金を作製するためにはめっき浴中の W 濃度を減少させていく必要があることがわかる。そこで次に極端に W 濃度を減少させるために Ni のみを溶解させて試料を作製した。この時、合金中の W 濃度は大きく減少する。以上二つの結果から、合金中の W 濃度の傾きが 0 になるような W 溶解量を予測した。溶解させた W 濃度が 6.5at.% の時合金中における W 濃度の傾きは 0.0039at.%/ $\mu\text{m}$  となり、Ni のみ溶かす時は -0.0056at.%/ $\mu\text{m}$  となる。このことから W 溶解濃度を 2.5at.% として実験をおこなったところ、図 2 の結果に示すように合金中の W 濃度が 7.1at.% を保つ均質な試料を作製することに成功した。

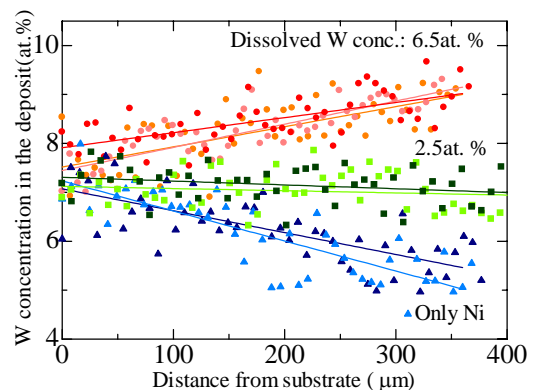


図 2 溶解 W 濃度の違いによる試料中 W 濃度の変化

図 3 に Ni-W 合金を作製するときのめっき浴中の W 濃度変化を示す。W 析出量は EDS を用いた組成分析結果から、W 溶解量は実験前後の W 重量変化から計算した。(a)が W 溶解濃度を 6.5at.%、(b)が 2.5at.%、(c)が Ni のみを溶解させた結果を示したものである。このグラフからめっき浴中の W 濃度を減少させることで均質な試料が得られることがわかる。すなわち W 析出量と W 溶解量を一致させても均質な試料は作製できないので、プロセスを最適化するためにはこの二つの関係を明らかにする必要がある。

合金中 W 濃度と初期めっき浴濃度の関係、合金中 W 濃度と W 溶解濃度の関係は、それぞれ傾き 0.28 および 0.35 の直線関係で表される。すなわち、W 濃度 at.% の Ni-W 合金を作製したい場合、初期めっき浴濃度を 0.28 at.%、W 溶解濃度を 0.35 at.% にすればよいことがわかる。この結果から、合金中 W 濃

度が10at.%以下の範囲ではこの関係を用いることで、自由にW濃度を变化させた均質な試料を作製することができる。

以上のような関係を用いて作製した試料の合金中W濃度変化および最適化前に作製した厚み2mmの合金との濃度変化の比較を図4および図5に示す。どのW濃度においても試料が均質になっていることがわかる。またそれぞれの試料の平均W濃度と標準偏差を表2に示す。過去の結果と比較して標準偏差の値が小さくなっており、より均質な試料が作製されたことが確認できる。

## (2) Ni-W合金の組織解析

X線回折パターンのピークブロード幅より結晶粒径を調べたところ、W濃度が高くなるほど粒径は小さくなることが確認された。

図6にTEMの明視野像と制限回折視野像を示す。(a)は合金中W濃度が1.6at.%、(b)は7.2at.%の時の像である。どちらもXRD結果から算出された粒径とよい一致を示した。

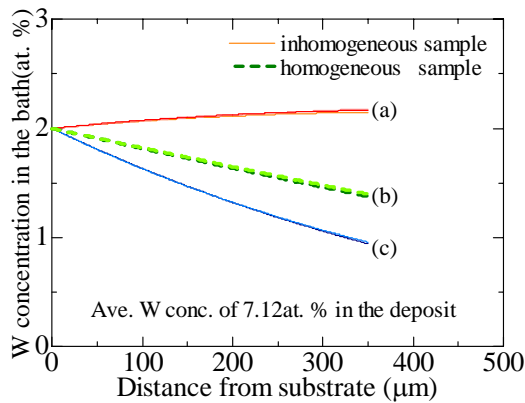


図3 溶解W濃度の違いによる浴中W濃度の変化

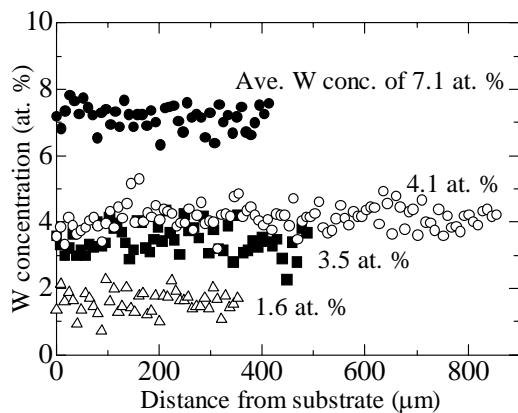


図4 試料中のW濃度プロファイル

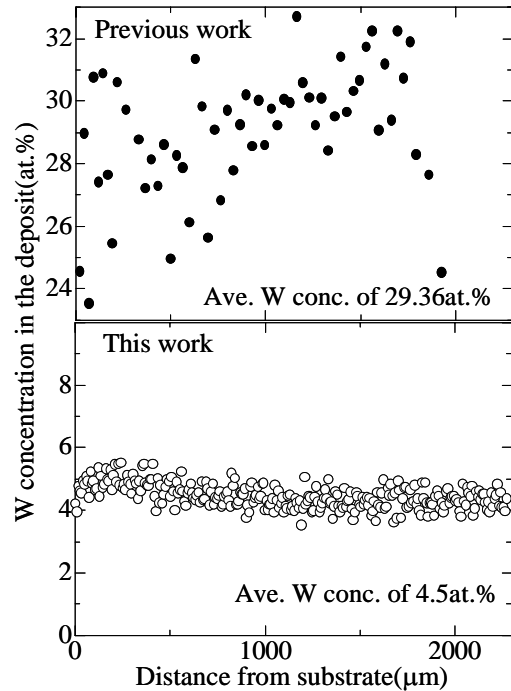


図5 最適化前に作製した厚み2mmの合金との濃度変化の比較

表2 試料中W濃度と試料厚み

	W concentration		Thickness (μm)
	Ave. (at.%)	SD (at.%)	
This work1	1.6	0.4	400
This work2	3.5	0.44	400
This work3	7.1	0.37	400
This work4	4.5	0.39	2300
Previous work1[5]	29	2.1	2000
Previous work2[1]	39.6	9.7	20

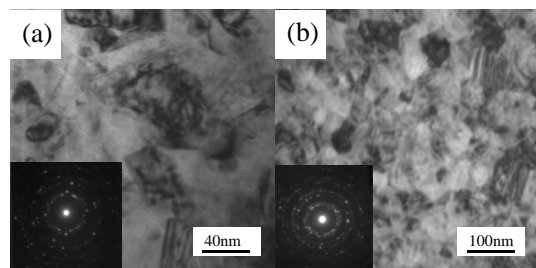


図6 得られたNi-W合金のTEM組織  
(a)1.6at%W, (b)7.1at%W

## (3) 力学的特性の評価

表3は我々の研究室で過去に作製された試料と、最適化されたエレクトロフォーミングを用いて作製された試料の硬さ試験結果、引

張試験結果、またそれぞれの標準偏差を示したものである。硬さ試験結果より、過去の試料と比較して硬さのばらつきが抑制された試料を作製できていることがわかる。これは作製された Ni-W 合金の均質性がマイクロメートル領域内で向上したことを示している。しかしながら、引張試験においては伸び、強度ともばらつきが見られた。破面観察の結果、低強度、低延性を示した試料は内部欠陥から破断していることが明らかになった。このような欠陥は、成膜時に導入される内部応力に起因すると推察され、内部応力を低減させる浴の導入が今後の課題である。

表 3 得られた Ni-W 合金の結晶粒径と機械的特性

	Grain size (nm)	Hardness tests		Tensile tests	
		Ave.	SD	Ave.	SD
		(GPa)	(GPa)	(MPa)	(MPa)
This work1	40	4.8	0.05	482	220
This work2	38	6.2	0.02	974	425
This work3	37	6	0.03	475	534
Previous work1[5]	29	6.8	0.11	-	-
Previous work2[1]	8	7.1	0.66	1238	276

以上の結果から、結晶粒径 50nm 以下、粒界アモルファス相を含まない、厚み 2mm 以上、マクロポアの最少化を実現した Ni-W バルクナノ結晶材料の創製に成功した。また、このように均質な材料を作製することにより、硬度のばらつきが 1%以下に押さえられることが明らかになり、ナノ結晶材料の本質的な機械的特性を知るためには、均質な材料創製が必要であることも明確にした。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2件)

Y. Kimoto, S. Wakayama, A. Fujii, Y. Takigawa and K. Higashi, "Novel Electroforming Process of Bulk Nanocrystalline Ni-W Alloys with Minimized W-concentration Gradient and Fluctuation," Mater. Trans., 48 [6], 1483-1491 (2007). (査読有り)

A. Fujii, Y. Kimoto, S. Wakayama, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi, "Fabrication of Homogeneous Bulk

Nanocrystalline Ni-W Alloys be an Electroforming Process," Advanced Materials Research, 26-28, 691-694 (2007). (査読有り)

[学会発表](計 4件)

藤井珠里, 瀧川順庸, 上杉徳照, 東健司, 均質バルクナノ結晶 Ni-W 合金の作製とその機械的特性, 日本金属学会関西支部材料開発研究会, 2008年12月17日, 堺.  
A. Fujii, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi, "Fabrication of Homogeneous Bulk Nanocrystalline Ni-W Alloys and their Mechanical Properties," 4th International Symposium on Designing, Processing and Properties of Advanced Engineering Materials (ISAEM2008), 2008年11月19日, 名古屋.

藤井珠里, 瀧川順庸, 上杉徳照, 東健司, 電解析出法における均質バルクナノ結晶 Ni-W 合金の作製, 表面技術協会第 118 回講演大会, 2008年9月1日, 大阪.

A. Fujii, Y. Kimoto, S. Wakayama, Y. Takigawa, T. Uesugi, K. Higashi, "Fabrication of Homogeneous Bulk Nanocrystalline Ni-W Alloys be an Electroforming Process," The Sixth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, 2007年11月7日, 済州(韓国).

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

瀧川 順庸 (TAKIGAWA YORINOBU)  
大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：70382231

(2)研究分担者

東 健司 (HIGASHI KENJI)  
大阪府立大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：50173133