

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 27 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560726

研究課題名（和文） ナノ結晶材料の延性・靱性解明のための Ni 基バルクナノ結晶材料創製

研究課題名（英文） Fabrication of Ni-based Bulk Nanocrystalline Materials for the understanding of ductility and toughness in 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（和文）：電解析出法プロセスの最適化により、均質でかつ内部応力を低減した厚み 2mm 以上の Ni 基バルクナノ結晶材料を創製した。その延性を評価した結果、バルクナノ結晶 Ni においては引張強度 1.2 GPa、伸び 15 %が、バルクナノ結晶 Ni-W 合金については引張強度 1.4GPa、伸び 13%が得られた。破断伸びと組織因子との関係を調べた結果、塑性変形能が増加するとともに、試料の(200)配向度が増加する傾向が見られた。これは結晶成長メカニズムに起因したものであると考えられ、コロニー組織の形成に関連するものであると示唆された。

研究成果の概要（英文）： Bulk nanocrystalline Ni-based materials with a millimeter thick and minimized internal stress, concentration gradient and fluctuation were fabricated by electrodeposition, and improvement of tensile ductility was demonstrated. We obtain tensile strength of 1.2GPa and tensile elongation of 15% in Ni and 1.4GPa and 13% in Ni-W. There was the relationship between tensile ductility and the orientation index for the (200) plane in the bulk nanocrystalline Ni-W alloys. This result should be related to the crystal growth mechanism, and this study point to that the colony structure of electrodeposits has an effect on the tensile ductility.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	900,000	270,000	1,170,000
2011 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2012 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	2,500,000	750,000	3,250,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：Ni 基バルクナノ結晶材料、電解析出法、高強度、高延性、内部応力、配向性

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う一般的傾向は、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。

申請者らはこれまでに、可溶性陽極を用いた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エレクトロフォーミングプロセスを構築し、そのプロセスを最適化することにより、①結晶粒径 50nm 以下、②粒界アモルファス相を含まない、③厚み 2mm 以上、④マクロポアの最少化を実現した、試料内の組成のばらつきが 0.4at%以下のバルクナノ結晶 Ni-W 合金の作製に成功している。しかしながら、これまでに得られた試料では、硬度のばらつきは 1%程度であるものの、作製時に導入された内部応力の影響により、マクロな強度、延性は十分に評価できていない。これは、試料作製時に導入された内部応力によるものであると推察された。これまでのプロセスでは一般的なクエン酸浴を用いており、浴組成の検討・最適化により、内部応力を最小化したバルクナノ結晶材料の作製が次の課題である。

2. 研究の目的

本研究では、浴組成の検討・再検討により、均質かつ内部応力を低減した厚み 2mm 以上の Ni 基バルクナノ結晶材料を創製することを目的とする。また、この健全なバルク試料に対して延性、靱性を評価することにより、

ナノ結晶材料の機械的特性の本質に迫ることを目指す。

これまでに、一般的なクエン酸浴を用いた均質バルクナノ結晶 Ni-W 合金の作製には成功している。これまでに検討を行っていない①金属塩の種類の影響、②pH 緩衝剤の種類の影響、③レベリング剤、応力緩和剤の影響を調べ、それぞれの浴に対してこれまでと同様の手法でプロセスの最適化を行い、以下の条件を満たしなおかつ内部応力を最も低下させる浴組成を明らかにし、プロセスを構築する。

- ・ 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
- ・ 厚み方向の組成のばらつき 0.5at%以下
- ・ レーザー顕微鏡で明瞭に観察されるマクロな欠陥を含まない

得られた最適プロセスにより作製された Ni および Ni-W バルクナノ結晶材料に対し引張試験、破壊靱性試験を行い、ナノ結晶材料において結晶粒微細化に伴う強度上昇が延性、靱性の低下につながるのか、あるいはプロセスの問題を解決すれば強度と延性、靱性を両立した高信頼性を示すのかという点を明らかにする。

3. 研究の方法

本研究における課題は、均質かつ内部応力を低減した厚み 2mm 以上の Ni 基バルクナノ結晶材料を創製することである。その遂行は、以下の研究内容により達成される。

① 金属塩の種類の影響

これまでは硫酸ニッケルをニッケルの供給源として用いてきた。一方、スルファミン酸ニッケルを供給源とした場合に得られる被膜では内部応力が小さくなるのが最近報告されている。そこで、スルファミン酸ニッケルを供給源とした浴におけるプロセスを最適化し、これまで用いてきた硫酸ニッケルを供給源とするワット浴、クエン酸浴との比較を行う。

② pH 緩衝剤の種類の影響

従来、緩衝剤として主にホウ酸が用いられてきたが、水質汚濁防止の観点から、代替材料として様々な緩衝剤が用いられている。これらの中で、めっき膜中のピット数が減少することが報告されているいくつかの緩衝剤 (プロピオン酸など) について①で検討したクエン酸浴、スルファミン酸浴に適用し、優れた組み合わせを明らかにする。

③ レベリング剤、応力緩和剤の影響

内部応力減少のもう一つの手段として、光沢剤の一種で応力緩和剤と呼ばれる添加剤

による方法がある。また、ピット数の減少のためには、同様に光沢剤の一種であるレベリング剤の使用も考えられる。上述した組み合わせに対し、さらにこれらの効果を検討し、マクロな欠陥を含まずかつ内部応力を低減した浴組成を明らかにする。

これらの検討については、以下の3つのステージにより行う。

- ・ ステージ I

より単純な Ni 単相のナノ結晶材料（厚み 0.5mm 程度）の作製により検討する。これにより、個々の薬剤の効果を明らかにし、優れた3種類程度の組み合わせを選択し、ステージ II へ進む。

- ・ ステージ II

ステージ I で絞り込んだ3種類程度の浴組成を、Ni-W 合金作製のための合金浴に適用し、ナノ結晶 Ni-W 合金（厚み 0.5mm 程度）を作製し、欠陥減少、内部応力低下に対する効果を明らかにする。

- ・ ステージ III

優れた特性を示した浴を用いてバルクナノ結晶 Ni-W 合金（厚み 2mm 以上）を作製し、その機械的特性評価を行う。得られた結果をプロセスにフィードバックし、最適化する。

4. 研究成果

平成 22 年度は主に Ni 単相のナノ結晶材料作製条件の検討を行った。それまでに、硫酸ニッケルをニッケルの供給源としクエン酸を pH 緩衝剤として用いたクエン酸浴を用いたナノ結晶 Ni の作製プロセスについてはすでに検討していた。そこで、スルファミン酸ニッケルを供給源としたスルファミン酸浴を用いた作製プロセスの最適化を行った。Ni の錯化剤としてプロピオン酸、クエン酸の2種、光沢剤としてサッカリンナトリウム（サッカリン）、2-ブチン-1,4-ジオール（ブチン）、アリルスルホン酸ナトリウム（アリル）の3種を用いて7種類の電析浴を用意し、電析浴組成と得られるバルクナノ結晶 Ni の関係について検討を行った。いずれの浴から作製した試料においても、試料中の 10 ミクロンオーダーの欠陥はほとんど観察されなかった。また、内部応力もほとんどない試料が得られた。XRD 回折および TEM 観察による粒径測定の結果、粒径が 25~50nm 程度のバルクナノ結晶材料が得られた。硬さ試験の結果、浴の変化により、300-700 Hv の範囲で様々な硬さを示すバルクナノ結晶 Ni の作製が可能であることが明らかになった。引張試験の結果、強度 1.2 GPa、伸び 15% という優れた引張特性が得られた。得られた結果および過去の微細結晶粒 Ni との強度と伸びの関係の比較を図 1 に示す。

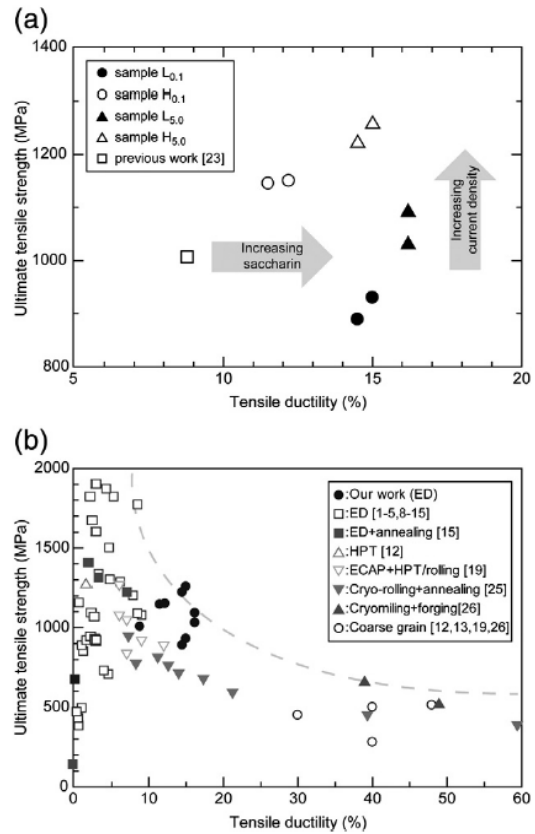


図 1 (a) バルクナノ結晶 Ni の強度と伸びの関係、(b) 様々な手法により作製された微細結晶粒 Ni の強度と伸びの関係

平成 23 年度は、平成 22 年度に引き続きバルクナノ結晶 Ni の室温引張特性に及ぼす浴組成の影響について検討するとともに、平成 22 年度に得られたバルクナノ結晶 Ni の結果を参考に、Ni-W 合金のナノ結晶材料作製条件の検討を行った。バルクナノ結晶 Ni の浴組成の室温引張特性に及ぼす影響として、光沢剤の影響について検討した。その結果、光沢剤の違いによる強度、延性の変化は、光沢剤に含まれる不純物元素に起因することが明らかになった。例えば、強度の変化は炭素の固溶による固溶強化、図 2 に示す結晶粒微細化によるものである。一方、延性については図 3 に示すように結晶粒径との相関性はなく、延性の変化は硫黄の粒界偏析による粒界すべり特性変化によるものであると考えられる。

Ni-W 合金のナノ結晶材料作製条件の検討においては、スルファミン酸浴を用いた Ni-W 作製プロセスの最適化を行った。Ni の錯化剤としてプロピオン酸を用いて電析を行った。その結果、結晶粒径が 20-40nm 程度であり、従来の浴組成と比較して内部応力の小さいバルクナノ結晶試料が得られた。引張試験の

結果、強度約 1.5GPa に対して約 3%の伸びが得られ、Ni-W 合金においても浴組成を最適化し、内部応力を低減することにより延性を改善できる可能性を示すことができた。

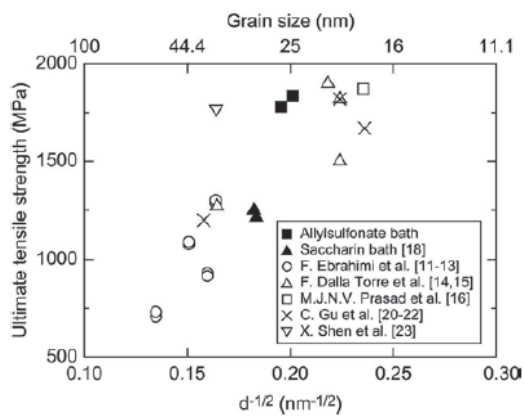


図 2 電解析出法により作製されたナノ結晶 Ni の結晶粒径と引張強度の関係

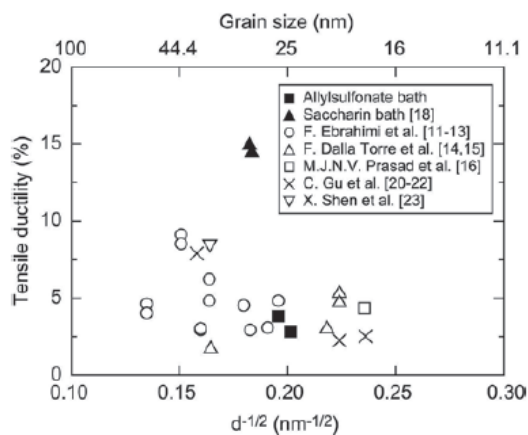


図 3 電解析出法により作製されたナノ結晶 Ni の結晶粒径と延性の関係

平成 24 年度は平成 23 年度に引き続き、スルファミン酸浴を用いた Ni-W 作製プロセスの最適化を行った。Ni の錯化剤として、平成 23 年度に引き続きプロピオン酸を用いて電析を行った。その結果、添加剤、温度を変化させることにより、結晶粒径、W 濃度が変化した。浴組成、電析条件の最適化の結果、図 4 に示すように最大で引張強度 1.5GPa、伸び 13%が得られ、Ni-W 合金においても浴組成、電析条件を最適化することによりさらに延性を改善できる可能性を示すことができた。様々な電析条件下で得られた試料について、破断伸びと組織因子との関係を調べた結果、伸びと粒径や W 濃度との間に相関性は見ら

れなかった。また、内部応力に関連する電流効率についても、一定の値以上であれば延性は発現することから、必要条件ではあるが必要十分条件ではないことが明らかになった。一方、図 5 に示すように、電析バルクナノ結晶 Ni-W 合金の塑性変形能が増加するとともに、試料の (200) 配向度が増加する傾向が見られた。このような傾向は過去に報告されている Ni-Fe 合金についても見られた。これは結晶成長メカニズムに起因したものであると考えられ、電析析出プロセスにおいて生成されるコロニー組織に関連した現象であると考えられる。これらの結果から、試料の (200) 配向度が水溶液からの電析析出合金における延性を支配するパラメータである可能性が示唆された。

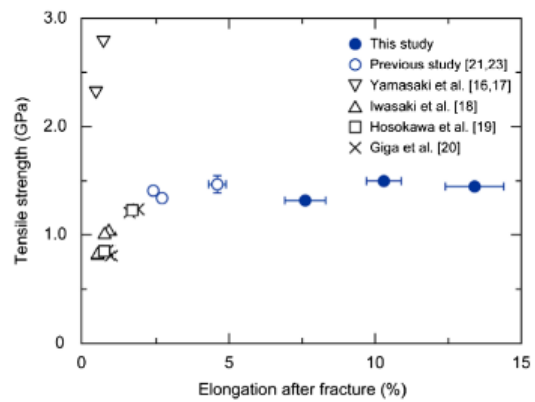


図 4 バルクナノ結晶 Ni-W 合金の強度と伸びの関係

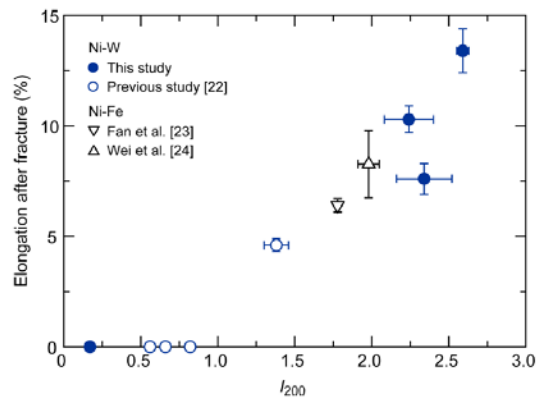


図 5 バルクナノ結晶 Ni 基合金の強度と (200) 配向度の関係

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 8 件)

- ① I. Matusi, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi: “Effect of orientation on tensile ductility of electrodeposited bulk nanocrystalline Ni-W alloys,” Mater. Sci. Eng. A578, 318-322 (2013). (査読有り)
- ② I. Matusi, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi: “Effect of additives on tensile properties of bulk nanocrystalline Ni-W alloys electrodeposited from a sulfamate bath,” Mater. Lett., 99, 65-67 (2013). (査読有り)
- ③ I. Matusi, T. Uesugi, Y. Takigawa and K. Higashi: “Effect of interstitial carbon on the mechanical properties of electrodeposited bulk nanocrystalline Ni,” Acta Mater., 61, 3360-3369 (2013) (査読有り)
- ④ I. Matusi, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi: “Improvement in Tensile Ductility of Electrodeposited Bulk Nanocrystalline Ni-W by Sulfamate Bath using Propionic Acid,” Microelectronic Eng., 91, 98-101 (2012). (査読有り)
- ⑤ 松井功, 岩見英明, 瀧川順庸, 上杉徳照, 東健司, “各種光沢剤を添加したスルファミン酸浴から作製したバルクナノ結晶 Ni の引張特性,” 表面技術, 62 [12], 686-690 (2011). (査読有り)
- ⑥ I. Matusi, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi: “Enhanced Tensile Ductility in Bulk Nanocrystalline Nickel Electrodeposited by Sulfamate Bath,” Mater. Lett., 65, 2351-2353 (2011). (査読有り)
- ⑦ I. Matusi, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi: “Influence of Bath Composition on Tensile Ductility in Electrodeposited Bulk Nanocrystalline Nickel,” Mater. Trans., 52 [2], 142-146 (2011). (査読有り)
- ⑧ I. Matsui, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi: “Tensile Properties of Bulk Nanocrystalline Ni and Ni-W Fabricated by Sulfamate Bath,” Mater. Sci. Forum, 654-656, 1114-1117 (2010). (査読有り)

[学会発表] (計 19 件)

- ① Y. Takigawa, I. Matsui, T. Uesugi and K. Higashi: “Fabrication of Bulk Nanocrystalline Ni and Ni-W by Electrodeposition,” The 5th International Symposium on Designing, Processing and Properties of Advanced Engineering Materials (ISAEM-2012), 2012年11月06日, 豊橋.
- ② 瀧川順庸, 松井功, 岩見英明, 上杉徳照, 東健司: “電解析出法によるバルクナノ結晶 Ni の作製とその室温引張特性評価,” 日本金属学会第150回春期大会, 2012年3月28日, 横浜国立大学(横浜).
- ③ H. Iwami, I. Matsui, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi: “Influence of Gloss Agents on Mechanical Properties of Electrodeposited Bulk Nanocrystalline Ni,” International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics 2011 (ATEM'11), 2011年9月19日, ポートピアホテル(神戸).
- ④ Y. Takigawa, I. Matsui, T. Uesugi and K. Higashi: “Fabrication of Bulk Nanocrystalline Ni-W Alloy with Minimized W-concentration Fluctuation,” ‘THERMEC’ 2011 International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials (招待講演), 2011年8月2日, Quebec city, Canada.
- ⑤ I. Matsui, H. Iwami, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi: “Effect of Gloss Agent on Mechanical Property in Electrodeposited Bulk Nanocrystalline Ni,” THERMEC’ 2011 International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials, 2011年8月2日, Quebec city, Canada.
- ⑥ 松井功, 瀧川順庸, 上杉徳照, 東健司, “電解析出法による高延性を示すバルクナノ結晶 Ni の作製,” 第12回関西表面技術フォーラム, 2010年12月2日, 京都大学宇治おうぼくプラザ(京都).
- ⑦ 松井功, 瀧川順庸, 上杉徳照, 東健司, “電解析出法によるバルクナノ結晶 Ni-W 合金の作製とその引張特性,” 日本金属学会 2010年秋期(第147回)大会, 2010年9月25日, 北海道大学(北海道).
- ⑧ 松井功, 瀧川順庸, 上杉徳照, 東健司, “高強度と高延性を両立する均質バルクナノ結晶 Ni-W 作製プロセスの開発,” 表面技術協会第122回講演大会, 2010年9月6日, 東北大学(宮城).
- ⑨ I. Matsui, Y. Takigawa, T. Uesugi and

K. Higashi: “Tensile Properties of Bulk Nanocrystalline Ni and Ni-W Fabricated by Sulfamate Bath, “The 7th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM-7), 2010年8月2日, Cairns, Australia.

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://www2.mtl.osakafu-u.ac.jp/list.htm>

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

(3) 連携研究者

なし