

強度・延性に優れた電析バルクナノ結晶材料を 実現可能にする成長モード制御

松井 功*

1. 高強度と高延性を両立する電析バルクナノ結晶材料

近年、ますます深刻になる資源問題の解決や今後の社会発展を実現していくために、各種製品のエネルギー効率の向上が必要であり、これを可能にするための金属系部材におけるさらなる薄肉化、小型化が求められている。それゆえ、金属材料の強度、靱性、疲労特性などの向上を目的とした研究が盛んに行われている。これを実現する一つの方策が、金属材料における結晶粒の微細化である。1989年、Gleiterによってナノ結晶金属(100 nm以下の結晶粒で構成された多結晶金属材料)の特異な性質として、極めて高い強度と延性の向上の両立が予見された⁽¹⁾。ナノ結晶金属への次世代型構造材料としての期待から、現在に至るまで、数多くのナノ結晶金属の作製とその機械的性質の評価が行われてきた⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。過去に報告されたナノ結晶金属は、硬度試験や引張試験において従来の粗粒材料に比して高い強度を示す一方で、その延性は極めて乏しく、我々の期待を裏切るものであった⁽³⁾。典型的な例として、図1に電析ナノ結晶Ni-W合金の引張強度と引張伸びの関係を示す。過去に報告された電析ナノ結晶Ni-W合金⁽⁵⁾⁻⁽¹⁰⁾の引張伸びは、2%程度と乏しく、延性の付与ならびに向上が課題となっていた。ナノ結晶金属の低延性の要因として、Maは、試料形状の課題点として試料が非常に薄膜(<50 nm)であり欠陥や表面の凹凸に非常に敏感であることを挙げ、バルク材の必要性を示唆した⁽¹¹⁾。また、Kochらは、作製方法の課題点として、焼結を用いるTwo-stepプロセスに起因した試料の低密度や欠陥の存在を挙げ、焼結を必要としないOne-stepプロセスを推奨

している⁽³⁾。

このような背景を受け、近年、著者らのグループでは、バルク材の作製が可能であり且つOne-stepプロセスである電析プロセスに着目し、電析バルクナノ結晶金属の作製およびその引張特性評価を行ってきた⁽¹²⁾⁻⁽¹⁶⁾。先述のNi-W合金電析は、一般的に電流効率が30%-40%程度と低く⁽¹⁷⁾、電析中に副反応として水素ガスが多量に発生する。これらの水素ガスの巻き込み、脱離が繰り返されることで、電析皮膜中に欠陥や高い内部応力が生じることが知られており、電流効率の改善が求められていた⁽¹⁸⁾。また、電流効率の向上により、バルク材の効率的な作製が期待できる。そこで、著者ら

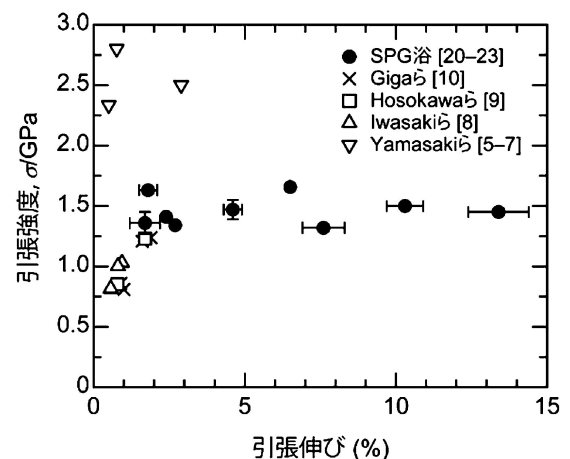


図1 過去に報告された電析ナノ結晶Ni-W合金⁽⁵⁾⁻⁽¹⁰⁾および開発した電析バルクナノ結晶Ni-W合金⁽²⁰⁾⁻⁽²³⁾の引張強度と引張伸びの関係。

* 国立研究開発法人産業技術総合研究所 構造材料研究部門; 研究員(〒463-8560 名古屋市守山区下志段味ヶ洞2266-98)
Controlling the Growth Mode for Producing Electrodeposited Bulk Nanocrystalline Metals and Alloys with Good Combination of Strength and Ductility; Isao Matsui (Structural Materials Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Nagoya)
Keywords: nanocrystalline metals, electrodeposition, Ni-W alloys, tensile properties, orientation index, growth mode
2016年1月18日受理[doi:10.2320/materia.55.166]

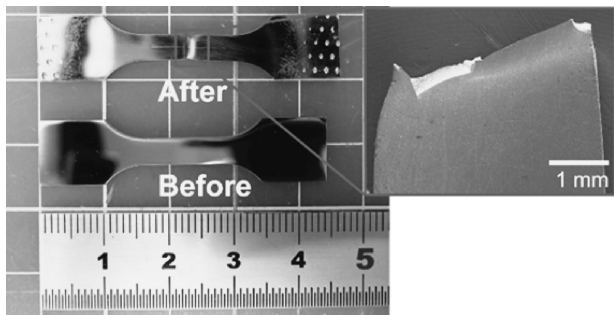


図2 高強度・高延性電析バルクナノ結晶 Ni-W 合金の引張試験片の外観写真⁽²¹⁾ならびに走査型電子顕微鏡像⁽²⁷⁾.

は、まず、高電流効率を示す新規な Ni-W 合金電析浴の開発を行った。Ni-W 合金電析浴の低電流効率は、錯化剤として用いられるクエン酸に起因していることがすでに明らかにされているため⁽¹⁷⁾、クエン酸に代わる錯化剤を検討し⁽¹⁹⁾、さらに内部応力低減に効果のある添加剤の影響について調査を行った⁽²⁰⁾。その結果、内部応力減少剤としてサッカリンナトリウム、錯化剤としてプロピオン酸とグルコン酸ナトリウムを用いた SPG 浴により90%程度の非常に高い電流効率を実現した⁽²⁰⁾。また、SPG 浴から得られる電析バルクナノ結晶 Ni-W 合金は、タングステン含有量1.0 at%程度を示すとともに20–30 nm 程度の結晶粒を有していた。さらに SPG 浴から作製された電析バルクナノ結晶 Ni-W 合金は、引張強度 1.45 GPa、引張伸び13.4%という従来の電析ナノ結晶 Ni-W 合金の高強度に加えて高延性を発現した⁽²¹⁾。図2に高強度と高延性の両立した電析バルクナノ結晶 Ni-W 合金の引張試験片の外観写真と走査型電子顕微鏡像を示す。図2から、電析バルクナノ結晶 Ni-W 合金が優れた塑性変形能を有していることが確認できる。著者らは電析バルクナノ結晶メタルの延性改善に向け、電析浴の電流効率改善という観点から研究を進めてきた。しかしながら、図1に示すように90%程度の高電流効率を示す SPG 浴から作製した電析 Ni-W 合金試料^{(20)–(23)}において、すべての試料が優れた引張伸びを発現しておらず、電流効率改善と延性発現が一対一で対応していないことが示された。

2. 延性と成長モードの関係

先述したように電析浴の電流効率改善はバルクナノ結晶メタルの作製において重要であるが、延性発現の十分条件ではなかった。一方で、Ni-W 合金電析浴に対する添加剤の影響について検討を行った際の結果を比較すると、(111)面に配向した試料は引張試験において弾性領域内で破断し、(200)面に配向した試料は塑性変形能を示しており、延性に対して配向性が何らかの形で関与していることが示唆された⁽²⁰⁾。そこで、電析バルクナノ結晶 Ni-W 合金における(111)、(200)、および(220)面の配向度 N_{hkl} を以下の式(1)を用いて算出し延性との相関性を検討した。

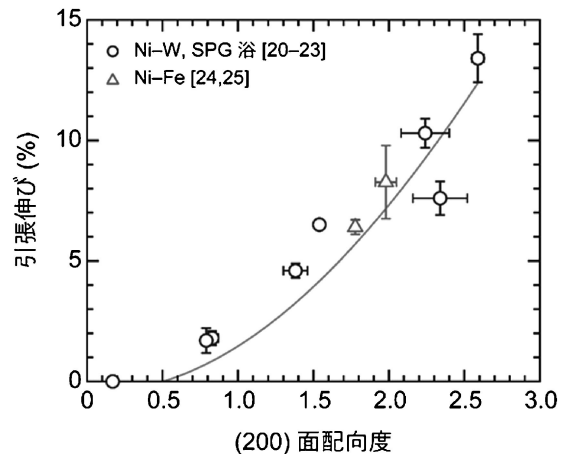


図3 過去に報告された電析バルクナノ結晶 Ni 合金^{(24)–(25)}および SPG 浴から作製した電析バルクナノ結晶 Ni-W 合金^{(20)–(23)}の引張伸びと(200)面配向度の関係。

$$N_{hkl} = \frac{I_{hkl}}{I_{111} + I_{200} + I_{220}} \bigg/ \frac{I'_{hkl}}{I'_{111} + I'_{200} + I'_{220}} \quad (1)$$

ここで、 I_{hkl} は本研究で得られた電析 Ni-W 合金における回折ピーク強度であり、 I'_{hkl} は ICDD のデータベースから得られる標準ニッケルにおける回折ピーク強度を示す。図3に電析バルクナノ結晶 Ni-W 合金の引張伸びと算出した(200)面配向度の関係を示す。電析合金における(200)面配向度の増加に伴い引張伸びが増加する傾向が確認できる。また、過去に報告された電析バルクナノ結晶 Ni-Fe 合金^{(24)–(25)}についても、同様の傾向が図3から確認することができる。この結果は、電析バルクナノ結晶メタルの延性を(200)面配向度にて整理可能であることを示している。

過去に Amblard らは電析被膜の配向性が、電析時における被膜の成長モードによって決定されることを報告している⁽²⁶⁾。具体的には、(111)面配向、(200)面配向、および(220)面配向は、それぞれ inhibited lateral growth, free lateral growth, および inhibited out growth によって形成される。また、inhibited lateral growth, inhibited out growth において、水素ガス、水素イオンがそれぞれ電析反応を阻害するインヒビターとして振る舞うとされている。図4に各成長モードの模式図⁽²⁷⁾を示す。inhibited out growth では、成長面に水素が吸着することで被膜の成長を阻害する。そのため、電析皮膜は水素原子を巻き込みながら成長するため、結果として水素含有量の多い試料となると考えられる。また、吸着水素の存在により皮膜の成長が不均一に行われると同時に、電流密度分布も不均一なものとなる。高電流密度部と低電流密度部が存在するため、溶質原子や不純物元素が局所的に存在しひずみをもたらす。その結果として、試料全体に大きな内部応力が生じマクロな欠陥が生じる。実際に、(220)面に配向した電析 Ni-W 合金試料は、0.44 at%と高い水素含有量を示すとともに表面に多数の亀裂が存在していた。続いて、inhibited lateral growth では、電析皮膜の成長を水素

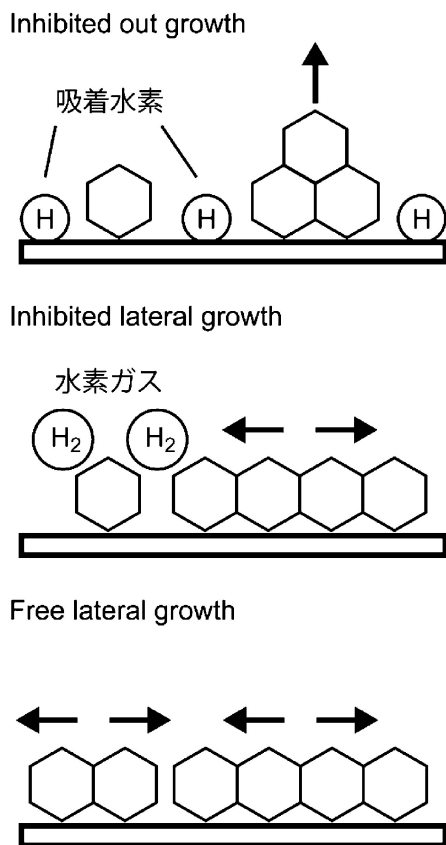


図4 電析時の成長モードの模式図⁽²⁷⁾.

ガスが阻害する。そのため、電析皮膜は水素ガスを巻き込みながら成長する。同時に、水素ガスは電析皮膜から脱離していくため、水素ガスが存在していた場所にナノボイドが形成する。そのゆえ、inhibited lateral growth より得られる試料には多数のナノボイド・ナノクラックが存在しており、引張試験などにおいて、これらの微小な欠陥から亀裂が進展するため早期の破断が起きるものと考えられる。実際に、(111)面に配向した電析 Ni-W 合金試料は0.04 at%と(220)面に配向した試料に比べて低い水素含有量である一方で、引張伸びは2%程度と乏しい値であった。吸着水素や水素ガスなどのインヒビターが存在する成長モードに対して、free lateral growth においては、インヒビターが存在しないため、インヒビターに起因した欠陥を形成することなく皮膜が成長するものと考えられる。実際に、(200)面に配向した電析 Ni-W 合金試料の水素含有量は0.02 at%と他の試料に比べて低く、また、10%を超える引張伸びを有していた。以上の結果から、電析バルクナノ結晶金属の延性発現は、電析時の成長モードに強く影響を受けており、その成長が free lateral growth により行われることで欠陥フリーな高密度な電析試料が作製され高延性の発現がもたらされることが明らかとなった⁽²⁷⁾。

3. 高延性を得るための基本指針

電析バルクナノ結晶 Ni-W 合金の延性と配向性の関係に

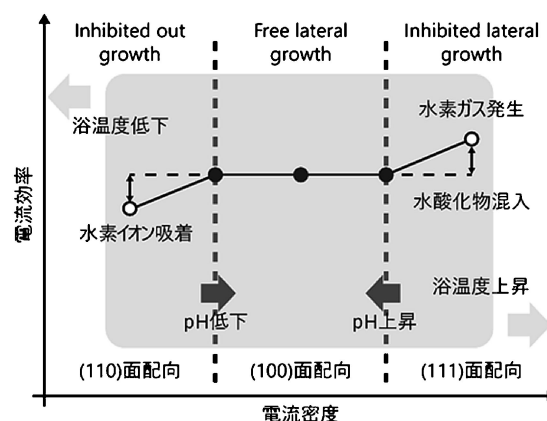


図5 高強度・高延性バルクナノ結晶金属創出のための電析条件設定ガイドライン⁽²⁷⁾.

関する議論から、電析バルクナノ結晶金属の延性発現において電析時の成長モードの制御が必要であることが示された。そこで、著者のこれまでの電析実験の結果に基づいた電析条件と成長モード(配向性)の相関図を図5に示す。本相関図では、電析条件として電流密度、浴温度、pHを、電析後に得られるパラメーターとして電流効率および配向性(成長モード)を挙げている。

電流密度は、低・中・高の3つの領域に分類される。印加する電流密度が低い場合には、所望する電析反応が十分に行われず吸着水素によって電析反応が阻害される。また、この場合には若干の電流効率の低下が確認できる。また、電流密度が高い場合には、水素ガス発生($2H_2O \rightarrow H_2 \uparrow + 2OH^-$)を引き起こし、水素ガスによる被膜の成長阻害ならびに水酸化物の生成および被膜への混入が起きる。これらの生成物の巻き込みによって若干の電流効率の増加が確認できる。このため、電流効率は、電流密度に対して階段状に増加するものと考えられる。このような増加傾向は、過去の報告⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾においても確認できる。

電流密度を3つの領域に分類したが、これらの3つの領域はそれぞれ浴温度に大きく影響を受ける。浴温度の上昇した場合には、電流密度の領域はそれぞれ高電流密度側にシフトし、浴温度の減少は、低電流密度側へのシフトをもたらす。それゆえ、浴温度の上昇によりバルクナノ結晶金属作製の高速化が期待されるが、同時に、水溶液の蒸発が活発になり電析浴の維持が困難になる。さらに、活発な水溶液の蒸発により多量の水蒸気が発生することで、水素ガスによる電析反応の阻害と同様の環境が構築される危険性がある。

最後に、pHについて影響について考察を行う。pHを下げていくと溶液中の水素イオン濃度が増加する。これにより、水素イオンが多量に存在することで、水素イオンによる電析反応の阻害つまり inhibited out growth を誘発することとなる。一方で、pHを上げていくと溶液中の水酸化イオン濃度が増加する。これにより、水酸化物の形成が促進されることとなる。これにより、被膜中への水酸化物の混入が生じるとともに、inhibited lateral growth を助長することとなる。

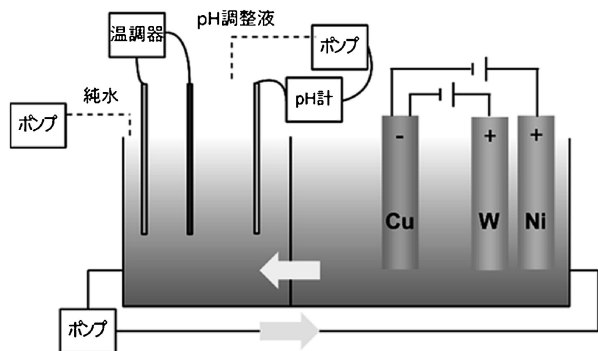


図6 電析装置の概略図。

4. 電析装置と今後の課題

電析における各パラメーターの成長モードに対する影響について、定性的ではあるがまとめを行うとともに相関図(図5)を示した。電析実験は、ピーカー、マグネットスターラー、直流電源および試薬などを準備することで簡単に実験を開始することが可能である。一方で、高強度と高延性の両立に向けて、各研究グループにおいて独自の電析装置が開発されている⁽⁷⁾⁽³⁰⁾⁽³¹⁾。また、著者が使用している電析システムは図6の概略図に示すとおりである。このように各研究グループにおいて異なる電析装置が用いられている。通常、電析時には基板近傍で所望する電析反応を過不足なく得るために金属イオンの供給を目的とした浴液の攪拌が行われている。浴液の流れ方や速度などは、浴槽の形状、用いるポンプ、および各種機器の配置などにより変化するものであり、各電析装置において“固有の攪拌”が存在しており、この攪拌を文献から再現することは困難な状態にある。それゆえ、文献を参考に電析実験を行った場合においても所望する結果が得られない場合が多々起きてしまう。そのため、現状においては、電析バルクナノ結晶メタルにおいて高強度と高延性を得るために、図5に示した相関図に基づきながら、実際の実験において浴槽内をライトで照らしながら基板近傍で気泡が吸着しているかどうかなど電析挙動を逐次確認しながら、各電析システムにおける電析条件の最適値の抽出を行う必要がある。さらなる電析バルクナノ結晶合金作製実験の再現性向上には各装置における“固有の攪拌”の定量化および相関図(図5)への組み込みが重要であると考え、現在、浴流の制御ならびに影響調査に取り組んでいる。

5. おわりに

本稿では、電析を用いた高強度・高延性を有するバルクナノ結晶合金の作製について紹介を行った。電析時における成長モードの制御は、電析バルクナノ結晶合金が高延性を発現するために必須である。成長モードと配向性の関係が明らかにされている面心立方構造を有した系では、本稿で紹介した電析条件と成長モードの関係(図5)を参照することで、高延

性を得るための電析条件抽出の簡便化が期待できる。実際に、著者らのグループでは、Ni-W合金のみならず、高強度と高延性を両立した電析バルクナノ結晶Ni⁽¹³⁾、Fe-Ni合金⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾の作製を可能にしている。さらに、非水溶液の有機溶媒浴から得られる電析Alへの塑性変形能の付与にも成功している⁽³²⁾。今後は、本知見をベースに、高強度・高延性に加えて使用試薬の規制フリー化⁽²³⁾、粒界脆化元素による延性低下の抑制、耐熱性の向上を重点的に推し進め、電析バルクナノ結晶合金の産業界進出への道を拓くことを目指していきたい。

本研究の遂行にあたり、大阪府立大学東健司教授、瀧川順庸准教授、上杉徳照講師には貴重なご指導およびご助言を頂いた。同時に、東研究室に在籍した学生および院生の協力は必要不可欠なものであった。トロント大学U. Erb教授には留学の機会を頂くとともに公私にわたりご助言を頂いた。また、著者の現所属である産業技術総合研究所構造材料研究部門の諸先輩方からもご助力を頂いた。本研究の一部は、JSPS基盤研究(C)(22560726)、同(25390031)、研究活動スタート支援(26886014)などの支援を受けて遂行した。末筆ながら本稿を執筆する機会を与えて下さった関係各位に深く御礼申し上げます。

文 献

- (1) H. Gleiter: Prog. Mater. Sci., **33**(1989), 223-315.
- (2) M. A. Meyers, A. Mishra and D. J. Benson: Prog. Mater. Sci., **51**(2006), 427-556.
- (3) C. C. Koch, K. M. Youssef, R. O. Scattergood and K. L. Murty: Adv. Eng. Mater., **7**(2005), 787-794.
- (4) M. Dao, L. Lu, R. Asaro, J. Dehossan and E. Ma: Acta Mater., **55**(2007), 4041-4065.
- (5) T. Yamasaki: Scr. Mater., **44**(2001), 1497-1502.
- (6) K. Fujita, T. Suidu and T. Yamasaki: J. Jpn. Inst. Met., **75**(2011), 348-354.
- (7) S. Nakayama, H. Adachi and T. Yamasaki: J. Alloys Compd., **643**, Supplement 1(2015), S22-S26.
- (8) H. Iwasaki, K. Higashi and T. G. Nieh: Scr. Mater., **50**(2004), 395-399.
- (9) H. Hosokawa, H. Matsumoto, M. Hakamada and M. Mabuchi: J. Mater. Sci., **41**(2006), 8372-8376.
- (10) A. Giga, Y. Kimoto, Y. Takigawa and K. Higashi: Scr. Mater., **55**(2006), 143-146.
- (11) E. Ma: Scr. Mater., **49**(2003), 663-668.
- (12) I. Matsui, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi: Mater. Trans., **52**(2011), 142-146.
- (13) I. Matsui, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi: Mater. Lett., **65**(2011), 2351-2353.
- (14) I. Matsui, S. Ono, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi: Mater. Sci. Eng. A, **550**(2012), 363-366.
- (15) I. Matsui, T. Kawakatsu, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi: Mater. Lett., **116**(2014), 71-74.
- (16) I. Matsui, H. Mori, T. Kawakatsu, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi: Mater. Sci. Eng. A, **607**(2014), 505-510.
- (17) I. Mizushima, P. T. Tang, H. N. Hansen and M. A. J. Somers: Electrochim. Acta, **51**(2005), 888-896.
- (18) I. Mizushima, P. T. Tang, H. N. Hansen and M. A. J. Somers: Electrochim. Acta, **51**(2006), 6128-6134.
- (19) I. Matsui, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi: Micro-

electron. Eng., **91** (2012), 98-101.
 (20) I. Matsui, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi: Mater. Lett., **99** (2013), 65-67.
 (21) I. Matsui, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi: Mater. Sci. Eng. A, **578** (2013), 318-322.
 (22) I. Matsui, Y. Takigawa and K. Higashi: Adv. Mater. Res., **922** (2014), 497-502.
 (23) I. Matsui, N. Omura, M. Li, Y. Murakami and S. Tada: J. Japan Inst. Met. Mater., **80** (2016), 217-223.
 (24) H. Wei, G. D. Hibbard, G. Palumbo and U. Erb: Scr. Mater., **57** (2007), 996-999.
 (25) G. J. Fan, L. F. Fu, H. Choo, P. K. Liaw and N. D. Browning: Acta Mater., **54** (2006), 4781-4792.
 (26) J. Amblard, I. Epelboin, M. Froment and G. Maurin: J. Appl. Electrochem., **9** (1979), 233-242.
 (27) I. Matsui, Y. Takigawa, D. Yokoe, T. Kato, T. Uesugi and K. Higashi: Mater. Trans., **55** (2014), 1859-1866.
 (28) Y. Wu, D. Chang, D. Kim and S.-C. Kwon: Surf. Coat. Technol., **173** (2003), 259-264.

(29) J.-X. Kang, W.-Z. Zhao and G.-F. Zhang: Surf. Coat. Technol., **203** (2009), 1815-1818.
 (30) Y. Kimoto, S. Wakayama, A. Fujii, Y. Takigawa and K. Higashi: Mater. Trans., **48** (2007), 1483-1491.
 (31) I. Brooks: Ph. D. thesis, University of Toronto, Toronto, Ont., Canada, 2012.
 (32) I. Matsui, Y. Hanaoka, S. Ono, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi: Mater. Lett., **109** (2013), 229-232.



松井 功

★★
 2011年-2014年 日本学術振興会特別研究員(DC1)
 2012年4月-8月 トロント大学(留学)
 2014年3月 大阪府立大学大学院工学研究科物質・化学系専攻博士後期課程修了
 2014年4月- 現職
 専門分野: ナノ結晶材料
 ◎電析によるバルクナノ結晶合金の創製および機械的特性向上に資する研究に従事。
 ★★★