電析ナノ結晶合金の温間加工による微細組織制御と高性能化

横浜国立大学大学院工学研究院　機能の創生部門　固体の機能分野
助手　小林重昭
（平成 15 年度奨励研究助成 AF-2002021）

キーワード：電析ナノ結晶 Ni-P 合金、温間加工、強度・延性

1. 研究の目的と背景

電析法で作製されたニッケル－リン(Ni-P)合金は、電析時の P 含有量の増加に伴い結晶粒が微細化する。特に 1-5 mass% P の範囲でナノ結晶化し、それ以上でアモルファス化することが知られている [1]。特にナノ結晶化する範囲では、硬さが最大の HV660 に到達し [2]、その後の熱処理による第 2 相の Ni_3P 相の析出に伴って、硬さは最大で HV990 にまで増加する [3]。ナノ結晶電析 Ni-P 合金は、このように非常に硬いことから耐摩耗材料として期待できる。しかし、この材料は室温で著しい脆性を示し、加工性に乏しいことから、応用が下地めっきのような極めて狭い範囲に制限されている現状にある。

ナノ結晶合金では、粒界密度が著しく高いことから中間温度($0.5T_m$ 以下：T_m は融点)程度の比較的低い温度領域でも、粒界すべりが生じて塑性加工できる可能性がある。また、温間加工時に硬質な Ni_3P 相が析出することから、加工と同時に高硬度化が得られるものと考えられる。

そこで本研究では、電析ナノ結晶 Ni-P 合金の塑性加工と同時に、加工後の機械的性質をも向上する微細組織を得るための加工温度を明らかにすることを目的として、中間温度での変形特性を調べた。

2. 実験方法

ナノ結晶 Ni-P 合金試料は、硫酸ニッケル 150 g/l、塩化ニッケル 45 g/l、リン酸 80 g/l、亜リン酸 4 g/l からなる電析浴を用い、pH1.2、電流密度 1500 Am^{-2}、浴温度 338 K、電極間距離 40 mm の条件で十分撹拌を行ないながら 10.8 ks の電析により作製した [4]。陽極および陰極素地には、それぞれ Ni 板および Ti 板を用いた。電析試料の厚さは約 0.3 mm、P 含有量は 4.4 mass%であり、密度は 8.2 g/cm^3 であり、Ti 素地から剥離させて実験に供した。機械研摩および電解研摩により図 1 に示される薄板状の引張試験片を作製した。試験片のゲージ部形状は、長さ 3.5 mm、幅 2 mm、厚さ 0.2 mm とした。

引張試験は、薄板試験片用の取り付け治具および小型電気炉を組み合わせた試験機を用い、ひずみ速度 $1.0\times10^{-2}\ s^{-1}$、室温および 473 K(0.27 Tm; Tm は Ni の絶対温度での融点)から 723 K(0.41 Tm)の範囲で大気中で行なった。

引張試験後の試験片の微小硬さをマイクロビッカース硬さ計によって測定した。硬さ試験は押し込み力 0.49 N、押し込み時間 15 s で、各試験片につき 5 回ずつ行った。このときの圧子サイズは、試験片の厚さ方向に対して約 2 μm であり、試験片の厚さ 0.2 mm に対して十分小さいことを確認した。

電析材および引張試験後の試験片の微細組織評価は、冷陰極型 X 線ディフラクトメーターおよび走査電子顕微鏡を用いて行った。

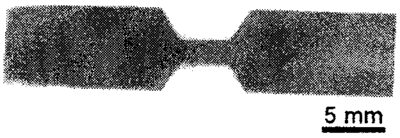

図 1　Ni -4.4 mass% P 合金引張試験片

3. 結果および考察

3.1 初期試験片

図 2 は、初期試験片の XRD 測定の結果である。Ni(111)の強いピークがみられ、他の方位については(222)および(220)のピークがわずかにみられる。fcc 金属の自由表面エネルギーは、最密原子面の(111)で最小となることから、電析時には (111)面が表面になるように優先成長するものと考えられる。Ni-P 平衡状態図 [5]によれば、Ni への P の固溶限は 0.17 mass%であり、本研究の Ni -4.4 mass% P では、Ni_3P が析出するはずであるが、電析ままの試験片では、Ni_3P 相のピークは見られない。Hentschel ら [6]は、

無電解めっきによって作製された Ni -1.9 mass% P 合金において、P は Ni に過飽和に固溶すること、P は Ni の粒界に偏析していることを明らかにしている。本研究で作製した試験片は、さらに P の含有量が多い 4.4 mass%であるが、同様に粒界偏析することによって固溶体となったものと推察される。結晶粒界が 100nm 以下にまで微細化すると粒界層の体積率が極めて高くなるため、過度の P が粒界偏析することが可能となり、第 2 相の Ni_3P が形成されないものと考えられる。

また、得られた XRD パターンの(111)ピークから Scherrer の式を用いて求めた結晶粒径は 37nm であった。

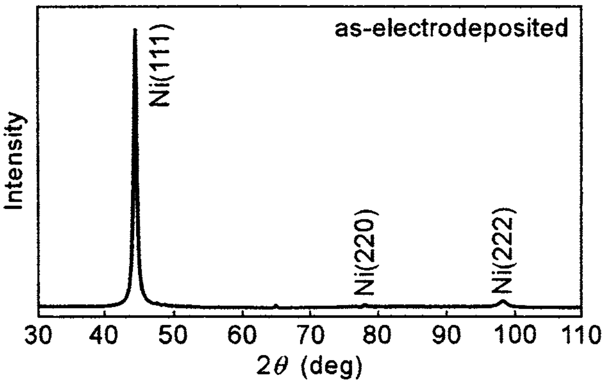

図 2　初期試験片の XRD パターン

3.2 Ni-P 合金の中間温度での変形

図 3 は、ひずみ速度 1.0×10^{-2} s^{-1} 一定の下、引張試験を行なうことによって得られた応力－ひずみ曲線である。室温で変形を行なった試験片は、約 0.9 GPa で降伏し、約 0.2 のひずみを生じた後、脆性的に破断している。473 K で変形させた試験片では破断ひずみが室温の場合に比べ小さくなるが、573 K および 673 K では室温よりも大きい破断ひずみを示している。これらの温度範囲では、より高い温度で引張変形を行なった場合ほど、大きい破断ひずみが得られているが、いずれも降伏後の加工硬化領域で破断していることがわかる。723K で変形を行なった試験片では、応力が最大値に到達した後、加工軟化を示し、約 0.6 の比較的大きい破断ひずみが得られた。

電析 Ni –4.4 mass% P 合金の降伏応力は、室温の場合に比べ中間温度の場合の方が高くなった。473K から 723K の範囲において、降伏応力は温度の上昇に伴ってわずかに減少した。引張応力は試験温度が高くなるのに伴って増加し、723 K で変形を行なった試験片で最大となった。

本実験に用いた電析 Ni -4.4 mass% P 合金について、走査型示差熱(DSC)分析を行なった結果、約 673K に発熱ピークが観察された。また、図 4 は 673K で静的に熱処理した試験片の XRD パターンであるが、第 2 相である Ni_3P 相が析出し、Ni 相もランダムな方位分布をとっていることがわかる。また、SEM/EBSP 解析の結果からも、熱処理後の試験片では、Ni 結晶粒の方位がランダムに分布することが明らかにされた。

これまでの報告から、室温での硬さは Ni_3P 相の析出によって著しく増加するが [3]、673K から 723K の範囲での引張試験における降伏応力は、Ni_3P 相の析出温度以下の場合よりも小さくなった。

図 5 は、ひずみ速度 1.0×10^{-2} s^{-1} 一定の下、引張試験を行ったときの塑性伸びの温度依存性を示している。室温から 473K では、約 2%の小さい塑性伸びを示しているが、それ以上の温度になると著しい伸びの増加がみられる。特に、723K では約 20%の塑性伸びが得られ、室温における伸びの約 10 倍もの塑性変形が可能であった。

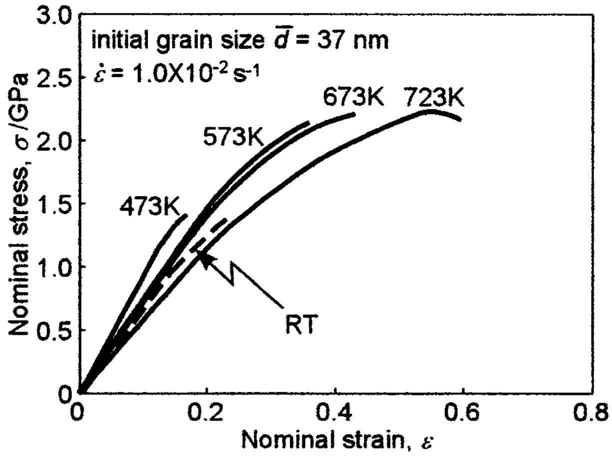

図 3　応力－ひずみ曲線の加工温度による変化

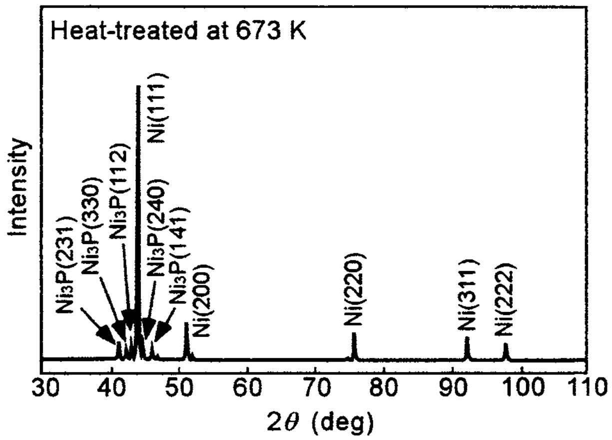

図 4　673 K に加熱した試験片の XRD パターン

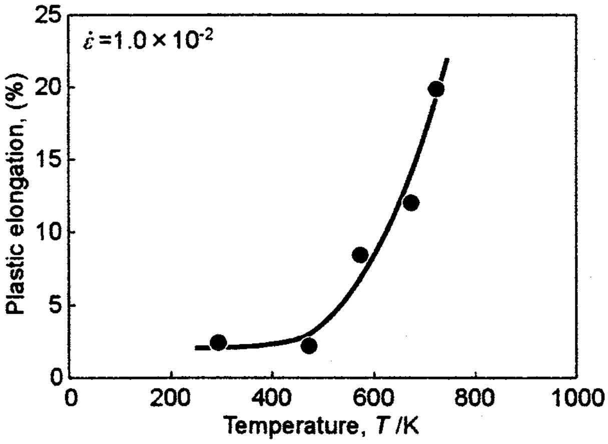

図5　塑性伸びの温度依存性

3.3 温間加工後の Ni-P 合金の硬さ変化

図6は、室温および473 Kから723 Kまでの中間温度で引張変形を行なった後の試験片破断面近傍の硬さと変形温度との関係を示している。第2相のNi_3P相が析出する673 Kまでは、硬さは約HV 660であり、試験温度の上昇に伴って緩やかな増加を示している。673 K以上の温度で変形を行なった試験片では、硬質のNi_3P相の析出により硬さの増加が著しく約HV 780となった。673 Kおよび723 Kでは、試験後の硬さに大きな違いは見られなかった。

さらに、種々の温度で引張変形させた後の試験片について、ビッカース圧子の押込み力を9.8 Nまで増加させて破壊抵抗の変化を調べたが、いずれの試験片においてもクラックの形成は認められなかった。著者らのこれまでの研究においても [4]、Ni_3P 相の析出によって硬さが約HV970と高くなった試験片の室温での破壊抵抗は、析出していない試験片の場合とほとんど変化しないことが明らかにされている。

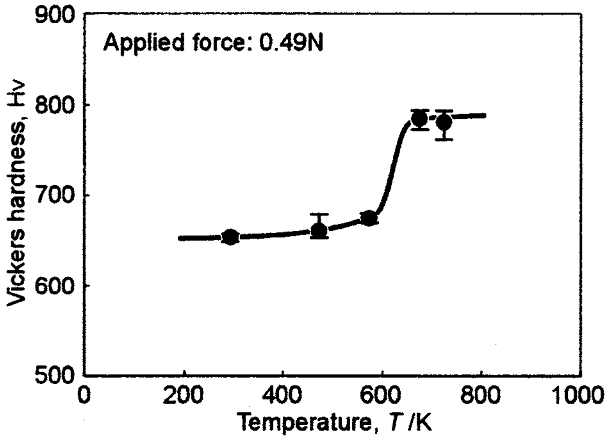

図6　変形後の試験片の硬さと変形温度の関係

3.4 破断の形態と加工温度の関係

図7(a)、(b)および(c)は、電析Ni -4.4 mass% P合金をそれぞれ室温、573 Kおよび723 Kで引張変形させた後の試験片の破断面写真である。応力方向は図の垂直方向である。Ni -4.4 mass% P試験片は、いずれの温度で変形させた場合にも極めて脆性的に破壊している。特に室温で変形させた試験片では、直線的に破壊が進行しており、極めて脆い様子がわかる。変形温度が高くなるのに従って、クラック進展経路が複雑になり、それに伴って破断面も鋸状になることがわかる。

図7(d)、(e)および(f)は上述の破断面上の様子を示しているが、いずれの試験片でも著しい粒界破壊が生じている。673K未満の温度で変形を行なった試験片では、Ni粒界にはPが偏析しており、偏析脆化によって著しい破壊を示したものと考えられる。一方、673K以上の変形温度では、Ni_3P相が析出し2相合金となる。Ni_3P相が析出している場合のNi/Ni粒界はPによる偏析脆性が抑制され、Ni/Ni_3P界面およびNi_3P/Ni_3P粒界に比べて高い破壊抵抗を示す [4]。したがって、673 K以上の変形温度では、破壊抵抗の大きいNi/Ni粒界が試験片の破壊を抑制するために、673 K未満で変形させられた試験片よりも大きい破断ひずみを示したものと考えられる。

3.5 電析ナノ結晶 Ni-P 合金の最適変形温度

ナノ結晶合金では、結晶粒界の密度が著しく高くなるために、比較的低い温度でも粒界すべりが生じ、大きな伸びが得られるものと考えられてきたが、本実験で用いたNi -4.4 mass% P合金においては中間温度(473K; 0.4T_m)においても、超塑性的な伸びは得られなかった。しかし、温度の上昇に伴って塑性伸びは大きくなったことから考えれば、より高い温度域で変形を行なうことによって大きい伸びが得られる可能性は示された。また、中間温度での加工に伴う材料の硬さ変化については、673 K以上のNi_3P相が析出する温度で変形させることによって、硬さが著しく増加することがわかった。

先行研究 [4]において、Ni -4.4 mass% P合金の室温での三点曲げによる塑性変形は、焼鈍によって結晶粒径を約600nmまで成長させた試験片においてはじめて現れた。これに対して、本実験の温間加工を行なった場合では、超微細結晶粒を保持したままでより大きい変形が得られることから、温間加工はNi-P合金の加工プロセスとして大きい意味をもつものと考えられる。

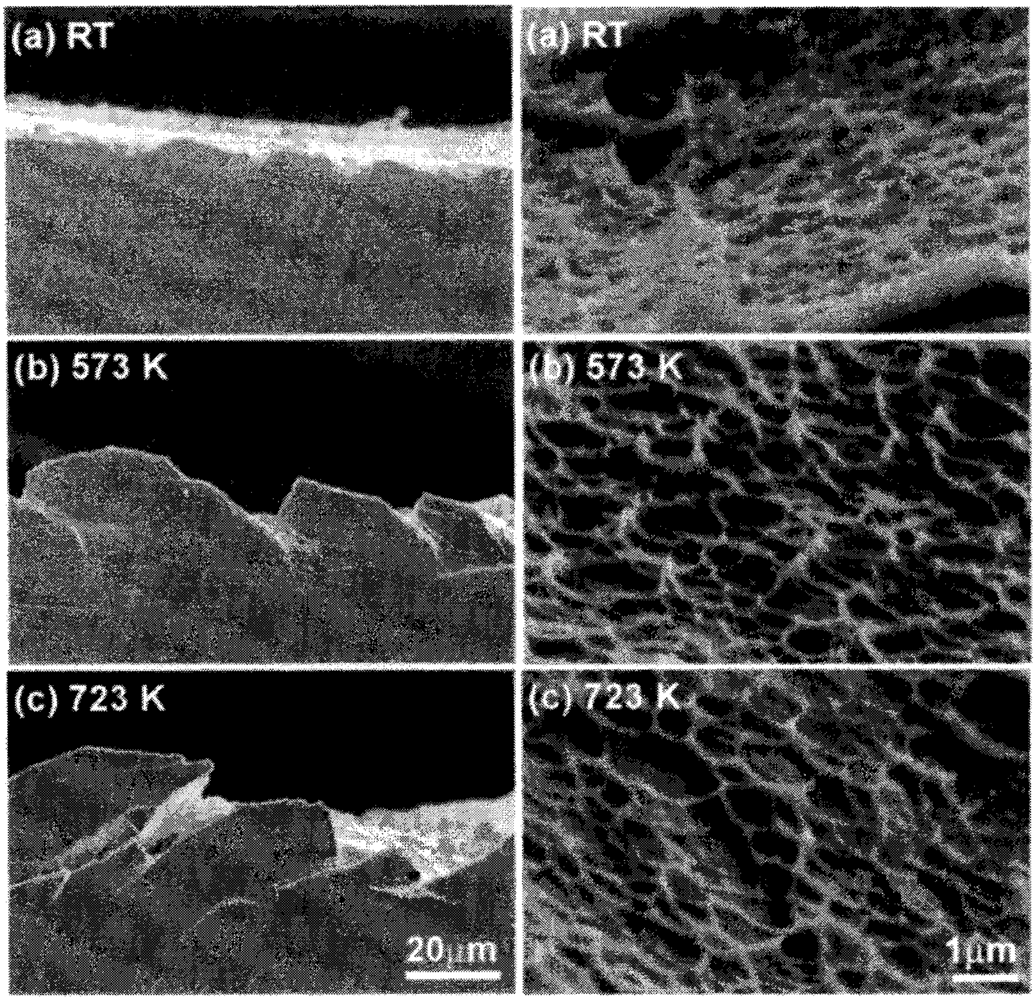

図 7　破断面の SEM 写真

4. 結論

本研究では、電析法で作製したナノ結晶 Ni-P 合金の温間加工による加工成形と高強度化の実現の可能性を模索した。主な結果を以下に示す。

1. 電析ナノ結晶 Ni -4.4mass% P 合金は、室温ではほとんど塑性伸びを示さなかったが、573K から 723 K までの中間温度で引張変形を行なうことによって、変形温度の上昇に伴って塑性伸びが増加することがわかった。
2. 加工後の試験片の硬さは、変形温度が 673 K 以上で硬質の Ni_3P 相が析出することによって著しく増加することがわかった。
3. 電析ナノ結晶 Ni -4.4mass% P 合金は、室温から 723 K の変形温度の範囲では、著しい粒界あるいは異相界面の破壊に起因する脆性破壊によって破断することがわかった。

謝辞

本研究は財団法人天田金属加工機械技術振興財団の奨励研究助成により行なわれたものであり、関係各位には感謝の意を表します。

参考文献

1) G.McMahon, U.Erb, J. Mater. Sci. Lett. 8(1989)865.
2) A.M.El-Sherik, U.Erb, G.Palumbo, K.T.Aust, Scripta Metall. Mater. 27(1992)1185.
3) W.H.Safranik, The Propertiea of Electrodeposited Metals and Alloys, AESF Soc, 1986, p.512.
4) S.Kobayashi,Y.Kashikura,Mater.Sci.Eng. A358 (2003)76.
5) T.B.Massalski, J.L.Murray, in: L.H.Bennett, H.Baker (Eds.), Binary Alloy Phase Diagrams, vol.2, ASM International, Materials Park, OH, 1986, p.1739.
6) T.H.Hentschel, D.Isheim, R.Kirchheim, F.Muller, H.Kreye, Acta Mater. 48(2000)933.