

電析ナノ結晶ニッケル合金の加工性改善

小林重昭

1. はじめに

一般に、多結晶材料の強度は、結晶粒径の微細化に伴って増加する。これは、(1)式に示されるホール・ペッチの関係として良く知られている。

$$\sigma_y = \sigma_0 + k d^{-1/2} \quad (1)$$

ここで、 σ_y は降伏応力、 σ_0 と k は材料によって異なる定数、 d は結晶粒径である。ナノ結晶金属・合金は、結晶粒径が100nm以下の多結晶体であり、ホール・ペッチの関係で示されるように極めて高い強度を示す^{1),2)}。しかし、ナノ結晶金属・合金は比較的低い温度で結晶粒成長を生じ高温までナノ結晶組織を維持できないこと³⁾、室温では著しい脆性を示すことなどの問題をもっている。これらの問題を解決することによって、ナノ結晶金属・合金の広い分野での応用が期待されている。

著者らは、これまでに電析法を用いて作製したナノ結晶ニッケル-リン (Ni-P) 合金の高強度化と加工性の向上に関する研究を行ってきた^{4),5)}。電析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し、1-5 mass% Pの範囲でナノ結晶化、それ以上でアモルファス化することが報告されている⁶⁾。特にナノ結晶組織をもつとき、硬さは最も高くHV660となり、さらに、時効処理を行なうことによって、第二相のNi₃P相の析出し、硬さはHV1000程度にまで増加する⁷⁾。このように電析Ni-P合金は非常に硬く、また耐食性にも優れることから、コーティング材や構造材料等としての利用が期待されている。

本報では、電析法により作製したナノ結晶Ni-P合金の加工性改善に対する粒界・異相界面制御の可能性⁵⁾、および中間温度での変形特性の評価を行なった著者らの最近の研究を紹介したいと思う。

2. 電析ナノ結晶 Ni-P 合金

2.1 電析ナノ結晶 Ni-P 合金の作製

ナノ結晶Ni-P合金は、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で構成される電析浴を用い、pH1.2、電流密度 1500 Am⁻²、浴温度 338K、電極間距離 40 mmの条件で十分攪拌を行ない作製した⁵⁾。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。陽極および陰極ともに形状は、50mm×6mm×1mmとした。素地にTiを用いることにより、電析したNi-P合金は素地から容易に剥離させることができた。10.8ksの電析によ

り厚さ約 0.3 mmのナノ結晶Ni-P合金単体の試料が得られた。Ni-P合金試料中のP含有量は 4.4 mass%であり、密度は 8.2 g/cm³であった。

2.2 電析ナノ結晶 Ni-P 合金

図1は、電析法を用いて作製した Ni-4.4mass%P合金の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。(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。fcc金属のNiでは、最密原子面の(111)で自由表面エネルギーが最小となることから、試料表面が(111)に強く配向したものと考えられる。

Ni-P二元系平衡状態図⁸⁾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合金では、第二相のNi₃P相が析出するはずであるが、電析ままの試料では、Ni₃P相のピークは見られない。結晶粒がナノ結晶化すると材料組織に占める粒界および粒界三重点の体積率が著しく高くなる⁹⁾ため、4.4mass%ものPが粒界に偏析することが可能となり、過飽和固溶体となったものと考えられる。

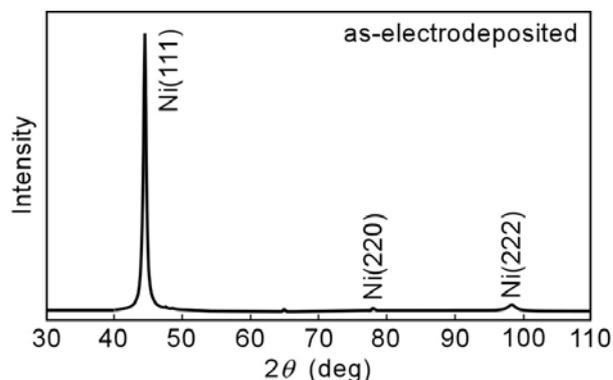


図1 初期試験片のXRDパターン

2.3 Ni₃P相の析出

図2は、作製されたNi-4.4mass%P合金のDSC測定の結果を示している。約380Kで結晶粒成長に起因する熱量の変化が認められ、約658KでNi₃P相の析出と思われる熱量の変化が見られる。約0.38T_m (T_mは絶対温度で示した融点)まで、過飽和固溶体が維持されることがわかる。

図3は、電析Ni-4.4mass%P合金を673Kで時効処理することによって得られた試験片のXRD測定の結果である。第二相となるNi₃P相のピークが認められ、電析時に(111)に強く配向していたNi結晶粒の表

面方位も結晶粒成長に伴いランダムな分布となった。

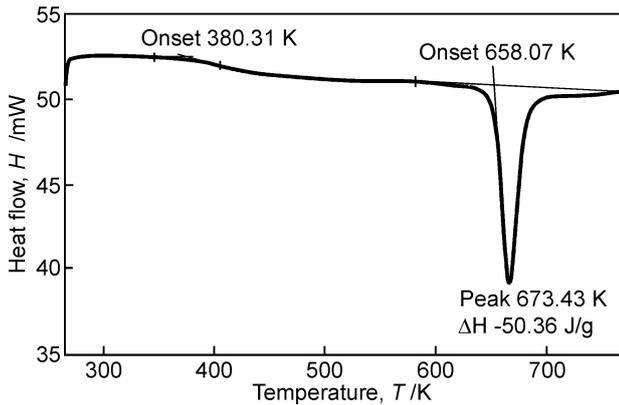


図2 電析ナノ結晶 Ni-4.4mass%P 合金の DSC 曲線

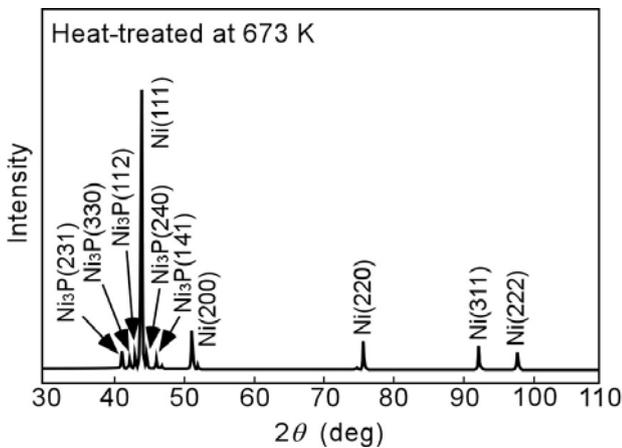


図3 673 K に加熱した試験片の XRD パターン

2.4 電析 Ni-P 合金の破壊

図4は、電析ナノ結晶Ni-4.4mass%P合金を熱処理することによって得られたNi-Ni₃P二相合金の曲げ試験後の破断面近傍の写真である。図中で、黒く見える結晶粒はNi結晶粒、白く見える結晶粒はNi₃P結晶粒である。試験片は顕著な粒界破壊によって破断していることがわかる。特にNi/Ni₃P界面およびNi₃P/Ni₃P粒界においてクラックが優先的に形成されている。

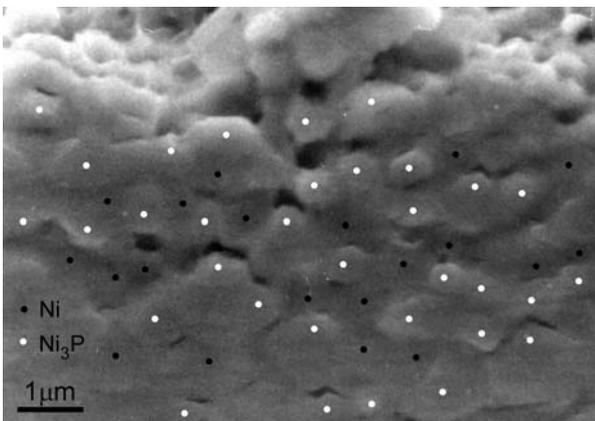


図4 破断面近傍でのクラック形成の様子

3. 粒界・異相界面の制御による加工性の向上

最近、異なる性質をもった粒界(異相界面を含む)の多結晶体における存在頻度(粒界性格分布¹⁰⁾)およびそれらが連結する粒界三重点の性格を制御することにより、多結晶材料の巨視的な機械的性質を向上しうることが明らかにされつつある^{10),11)}。

前述のように、時効処理後のNi-P合金の破壊は、Ni/Ni₃P界面およびNi₃P/Ni₃P粒界で優先的に生じた。そこで、これらの粒界・界面の連結性を制御することによる加工性向上の可能性を調べた。

3.1 ナノ結晶組織からの熱処理による組織制御

電析法によって作製したNi-P過飽和固溶体を873K - 1073Kで種々の時間、真空中で時効処理することによって得られた微細組織写真を図5 (a)-(f)に示す。図5 (a)および(b)は、電析ままの試験片を、それぞれ873K、4.7ksおよび973K、60sで時効処理することによって得られた試験片であり、ともに平均粒径は300nmである。両試験片とも時効処理によって黒く見えるNi結晶粒と白く見えるNi₃P結晶粒の二相によって構成されている。また、Ni結晶粒とNi₃P結晶粒は、それぞれいくつかの結晶粒がつながってクラスターを形成しているが、結晶粒の連結数は熱処理温度によって異なることがわかる。図5には、約300個の結晶粒に対してNi₃P結晶粒の平均連結数 N を調べた結果も合わせて示した。温度の低い873Kで時効処理した試験片では $N=3.4$ であるのに対して、973Kで熱処理した試験片では $N=6.6$ であった。低い温度で長時間の時効処理を行った場合の方が、クラスターを形成するNi₃P結晶粒の平均連結数が小さくなった。また、図5 (c)および(d)は、それぞれ電析ままの試験片を873Kおよび973Kで時効処理することによって、結晶粒を420nmまで成長させた試験片の微細組織写真である。Ni₃P結晶粒の平均連結数は、時効温度によって異なり、図5 (c)の873Kで時効処理した試験片では $N=2.4$ 、図5 (d)の973Kで時効処理した試験片では $N=3.8$ となり、この場合も同様に時効温度が低く長時間熱処理した試験片においてNi₃P結晶粒の平均連結数は小さくなった。図5 (e)および(f)は、973Kおよび1073Kで時効処理することによって、結晶粒を600nmまで成長させた試験片の微細組織写真である。温度が低い場合の方がNi₃P結晶粒の平均連結数はわずかに小さくなっていることがわかる。

図6は、Ni₃P結晶粒の平均連結数と平均粒径(Ni結晶粒とNi₃P結晶粒を合わせた平均粒径)の関係の時効温度依存性である。873K - 1073Kで時効処理した試験片において、いずれの場合もNi₃P結晶粒の平均連結数は平均粒径が大きくなるほど低下している。また、低い温度で時効処理を行った場合ほど、同じ結晶粒径をもった試験片におけるNi₃P結晶粒の平均連結数は小さくなることがわかった。

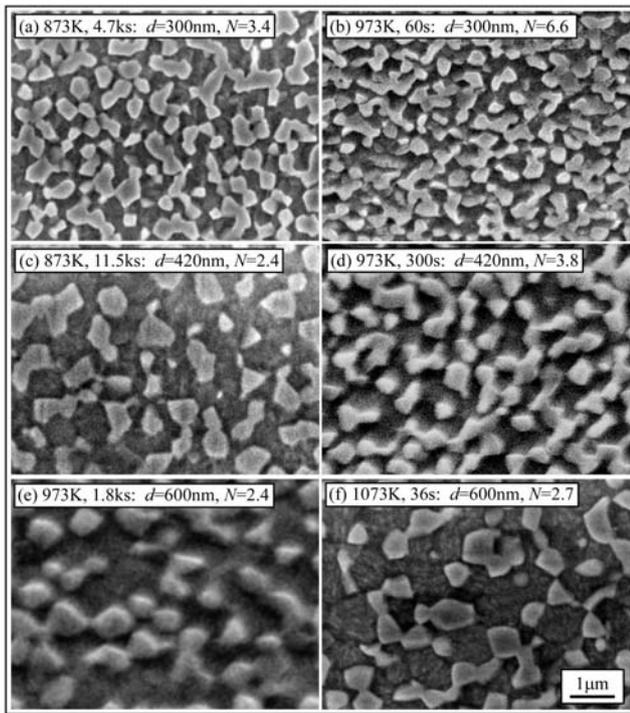


図5 873K–1073K で時効処理した電析 Ni-P 合金の組織写真

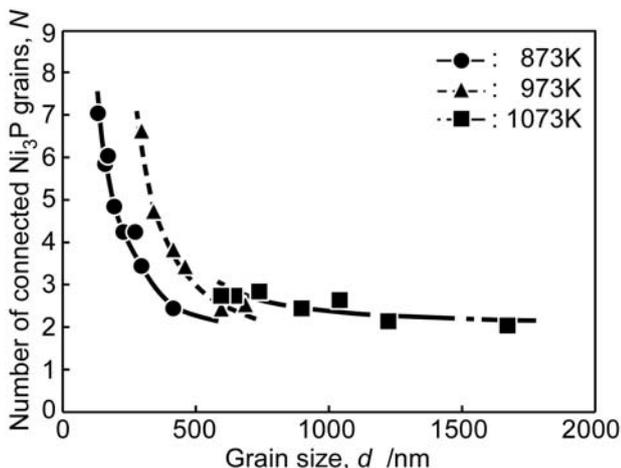


図6 Ni₃P結晶粒の平均連結数と平均粒径の関係

3.2 粒界・異相界面の連結性と加工性の関係

図7は、平均粒径が300nm、420nmおよび600nmで、それぞれの平均粒径に対してNi₃P結晶粒の平均連結数が異なるNi-P合金を3点曲げ試験することによって得られた応力-ひずみ曲線である。図中には電析ままの試験片の結果も合わせて示した。電析ままの試験片は、弾性変形後直ちに破断した。このときの破断応力は約2.5GPaであり、破断ひずみは約1.2%であった。873Kあるいは973Kで時効処理することによって平均粒径が300nmまで成長した試験片では、電析したままの試験片と同様に、弾性変形直後に破断に至っている。破断ひずみは、873Kで時

効処理した場合は約1.2%であるのに対して、973Kで時効処理した場合には約0.9%とより小さいひずみで破断した。Ni₃P結晶粒の平均連結数と破断ひずみとの関連でみると、Ni₃P結晶粒の平均連結数が小さい試験片においてより大きな破断ひずみが得られている。平均粒径が420nmまで成長した試験片は、矢印の点で降伏し、塑性変形が生じている。この場合もNi₃P結晶粒の連結数が小さい試験片ほど大きい破断ひずみを得られている。Ni₃P結晶粒の連結数がN=3.8の973Kで時効処理した試験片の破断ひずみが約1.0であるのに対して、N=2.4の873Kで時効処理した試験片では、破断ひずみ約1.4と前者に比べて40%大きい破断ひずみを得られている。さらに平均粒径が大きい600nmまで成長した試験片では、973Kおよび1073Kで時効処理した場合ともに、Ni₃P結晶粒の連結数はN=3以下と小さくなり、ひずみ約2.0% (曲げ角度90度)に到達しても破断しない大きいひずみを得られた。

以上のように、Ni-P合金はNi₃P結晶粒の平均連結数を小さくすることによって、強度を低下させずに延性(加工性)を向上できる可能性が示された。Ni₃P結晶粒の連結数は、クラックの優先サイトとなるNi/Ni₃PおよびNi₃P/Ni₃P界面の連結性に関連付けられることから、Ni₃P結晶粒の連結数が小さい試験片ほど、クラックが生じにくく、あるいはクラックが生じても進展しにくくなるために破断ひずみが大きくなったものと考えられる。

しかしながら、Ni₃P結晶粒の平均連結数が同じかわずかに大きい場合であっても平均粒径が大きい試験片においてより大きいひずみを得られた。これは、平均粒径が大きくなることによって、Ni₃P結晶粒クラスター間の間隔が大きくなることによって、破壊に対して抵抗の大きいNi/Ni₃P粒界が長くなり、クラックが進展しにくくなるためと考えられる。

以上の結果から、時効温度を低くしてNi₃P結晶粒の平均連結数、すなわちNi/Ni₃P界面およびNi₃P/Ni₃P粒界の連結性を小さくすることによって、結晶粒径および強度を変えずに、延性(加工性)を向上しうる可能性が新たに見出された。

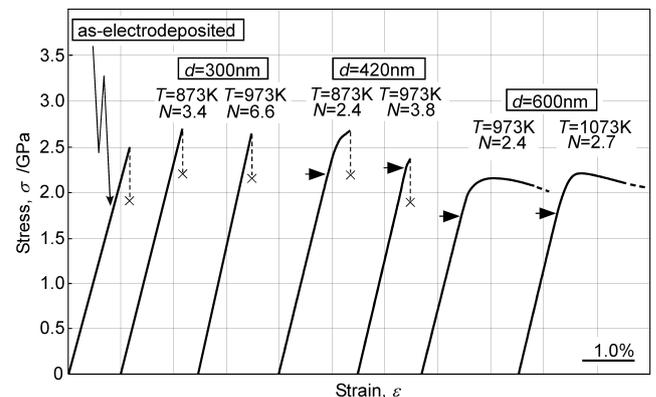


図7 電析 Ni-P 合金の曲げ強度および破断ひずみ

に及ぼす Ni₃P 結晶粒の平均連結数の影響

4. Ni-P 合金の温間加工による機械的性質の改善

ナノ結晶合金では、粒界密度が著しく高いことから⁹⁾、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と考えられる。さらに、本研究で用いる電析Ni-P合金では、温間加工時に硬質なNi₃P相が析出することから、加工と同時に高硬化が期待できる。そこで、電析ナノ結晶Ni-P合金の中間温度での変形特性とその後の組織および機械的性質を調べた。

4.1 塑性伸びと変形温度の関係

図 8 は、ひずみ速度 $1.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 一定の下、室温から 723K までの温度範囲で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 で降伏した後、脆性破壊を示した。473 K で変形させた試験片では、塑性変形を生じずに破壊に至っているが、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、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。さらに温度の高い 723K で変形を行なった試験片では、約 0.2 の比較的大きな塑性ひずみが得られた。

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。

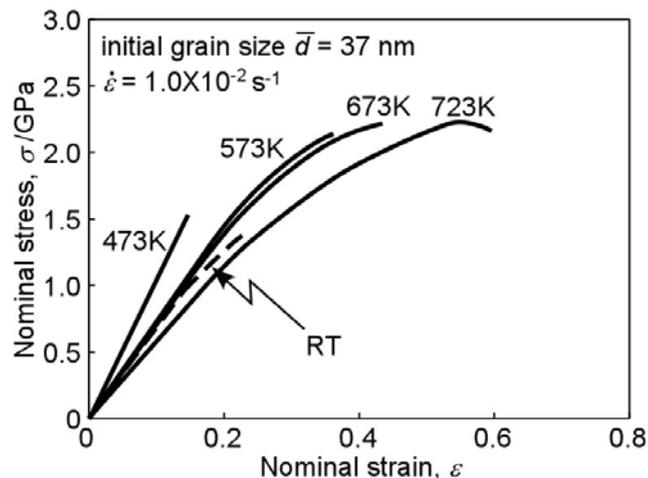


図 8 応力-ひずみ曲線の変形温度による変化

図 9 は、ひずみ速度 $1.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 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。室温および 473K では、約 2% 以下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。

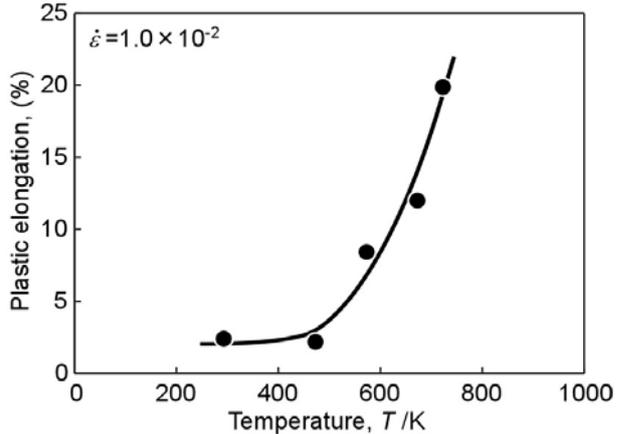


図 9 塑性伸びの温度依存性.

4.2 温間加工後の Ni-P 合金の硬さ変化

図 10 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の硬さと変形温度との関係を示している。第二相の Ni₃P 相が析出する 658 K 以下の温度で変形させた試験片では、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 Ni₃P 相の析出に起因するものと考えられる著しい硬さの増加が認められ、約 HV 780 となった。673 K および 723 K で変形を行なった試験片では、試験後の硬さに大きな違いは見られなかった。

以上の結果から、電析ナノ結晶 Ni-P 合金は、室温ではほとんど加工できないが、中間温度以上で加工することにより、比較的大きな塑性加工が可能となること、その後の機械的性質の改善に対して有効であることが示された。したがって、温間加工は電析ナノ結晶 Ni-P 合金の加工プロセスとして大きい意義をもつものと考えられる。

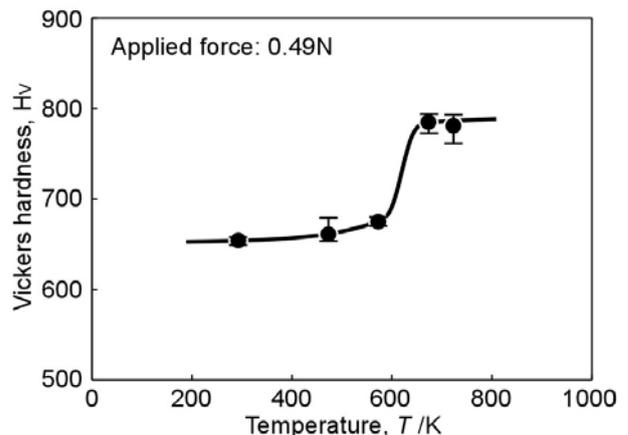


図 10 変形後の試験片の硬さと変形温度の関係

5. まとめ

加工性に乏しいナノ結晶金属・合金の加工性改善に関して、Ni-P 合金を用いた我々の最近の研究について述べてきた。以下の結論が得られた。

- (1) 電析ナノ結晶Ni-P合金は、658 K以上の時効処理によってNi結晶粒とNi₃P結晶粒によって構成される二相合金となった。
- (2) Ni-Ni₃P二相合金では、Ni/Ni₃P界面およびNi₃P/Ni₃P粒界において、クラックが優先的に形成された。
- (3) 時効温度によりNi₃P結晶粒の平均連結数が制御でき、Ni₃P結晶粒の平均連結数を小さくすることにより加工性が向上した。
- (4) 電析ナノ結晶 Ni-P 合金は、変形温度が高くなるほど、大きい塑性伸びが得られ、723K で変形させることにより約 20%の伸びが得られた。
- (5) 673K以上の温度で加工した場合、Ni₃P相の析出により、加工後の硬さを向上できた。

謝 辞

本研究の一部は、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(AF-2002021)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) A.M. El-Sherik, U. Erb, G. Palumbo, K.T. Aust, *Scripta Metall. Mater.*, 27 (1992) 1185.
- 2) G. Palumbo, U. Erb and K. T. Aust, *Scripta Metall. Mater.*, 24 (1990) 2347.
- 3) U. Klement, U. Erb, A.M. El-Sherik and K.T. Aust, *Mater. Sci. Eng.*, A203 (1995) 177.
- 4) S.Kobayashi, Y.Kashikura, *Mater.Sci.Eng.*, A358 (2003) 76.
- 5) S. Kobayashi, *Scripta Mater.*, 49 (2003) 99.
- 6) G.McMahon, U.Erb, *J. Mater. Sci. Lett.*, 8 (1989)865.
- 7) W.H. Safranik, *The properties of electrodeposited metals and alloys. AESF Soc*; 1986. p. 512.
- 8) 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.
- 9) G. Palumbo, S.J. Thorpe and K.T. Aust, *Scripta Metall. Mater.*, 24 (1990) 1347.
- 10) T. Watanabe, *Res Mechanica*, 11 (1984) 47.
- 11) T. Watanabe and S. Tsurekawa, *Acta Mater.*, 47 (1999) 4171.