プロピオン酸代替物質を用いた高延性バルクナノ結晶 Ni-W 合金電析浴の開発

松井 功* 尾村直紀 李 明軍 村上雄一朗 多田周二

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

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 80, No. 3 (2016), pp. 217–223
© 2016 The Japan Institute of Metals and Materials

Development of Electrodeposition Bath Using a Substitute of Propionic Acid for Bulk Nanocrystalline Ni-W Alloys with High Ductility

Isao Matsui*, Naoki Omura, Mingjun Li, Yuichiro Murakami and Shuji Tada

Structural Materials Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Nagoya 463–8560

A substitute for propionic acid, which is a complexing agent in the Ni-W electrodeposition process for producing bulk nanocrystalline alloys with high ductility, was explored. Bulk nanocrystalline Ni-W alloys were electrodeposited using electrolyte that primarily consisted of nickel sulfamate and sodium tungstate with sodium propionate and/or sodium gluconate. Their W content, impurity contents, microstructure, and mechanical properties were investigated. The Ni-W alloys electrodeposited from conventional bath exhibited tensile strength of 1.66 GPa and elongation of 6.5%. Substitution of propionic acid by sodium propionate enhanced tensile elongation up to 11.3% along with high strength of 1.65 GPa. Also, substitution by sodium gluconate enhanced tensile strength up to 1.80 GPa with elongation of 5.2%. The results of this study demonstrate that the propionic acid in the Ni-W electrodeposition process can be replaced by sodium propionate without property degradation.
[doi:10.2320/jinstmet.J2015052]

(Received August 19, 2015; Accepted September 15, 2015; Published January 22, 2016)

Keywords: electrodeposition, nanocrystalline metals, nickel-tungsten alloys, tensile properties, complexing agent

1. 緒 言

近年、極めて高い強度や硬度を有するナノ結晶材料(結晶粒径 100 nm 以下)^{1,2)}の作製が盛んに行われている。特に、電析析出法(電析)は、ナノ結晶メタルの作製³⁻⁷⁾、および機械的特性評価用のバルク試料の作製⁸⁻¹¹⁾、を行うために広く利用されてきた。これまでの機械的特性に関する研究により、ナノオーダーにおける結晶粒微細化効果¹²⁻¹⁵⁾や固溶強化^{16,17)}について明らかにされてきた。同時に、電析バルクナノ結晶メタルに塑性変形能の付与を行うために、電析浴組成の検討や電析条件の最適化が行われてきた。その結果、従来の高い強度を有するとともに 10%を超える引張伸びを示す高強度・高延性バルクナノ結晶メタルの作製が達成されている¹⁸⁻²¹⁾。実際に、著者の松井らにより開発された Ni-W 電析浴(SPG 浴)は、90%程度の高い電流効率を示すとともに引張強さ 1.5 GPa、引張伸び 13%を示すバルクナノ結晶 Ni-W 合金の作製を可能にしている²⁰⁾。

電析バルクナノ結晶メタルは、現在、その優れた機械的特性に起因して、電鍍金型や MEMS などの微少部材への応用が期待されている。一方で、これまでに報告された多くの電析浴において、錯化剤としてホウ酸が添加されているが、

1999 年にホウ素が、水質汚濁防止法の対象となり、その排出値が、10.0 mg/L 以下と定められた。また、ホウ素を含む排水処理はコストが高く、処理工程が複雑であるなどの問題があり、ホウ酸を使用しない電析浴の研究・開発が行われている²²⁻²⁵⁾。このような背景から、著者の松井らにより開発された SPG 浴では錯化剤として、渡辺ら²²⁾によって行われた Ni 電析におけるホウ酸代替物質の検討を元に、プロピオン酸とグルコン酸ナトリウムを用いてきた²⁰⁾。しかしながら、プロピオン酸は、悪臭防止法の規制対象試薬である。それゆえ、ハンドリングやコスト面で実際の工場における操業が、困難であると考えられる。そこで、本研究では、電析バルクナノ結晶 Ni-W 合金の工業的な応用展開に向けて、高強度・高延性を示すバルクナノ結晶 Ni-W 合金の作製が可能な規制対象試薬を用いない電析浴の開発を目的とした。

2. 実 験 方 法

本研究では、プロピオン酸の代替物質を探索するために 6 種類の Ni-W 電析浴を準備した。従来浴として、光沢剤にサッカリンナトリウム、錯化剤にプロピオン酸とグルコン酸ナトリウムを用いた SPG 浴²⁰⁾を準備した。また、開発浴としてプロピオン酸をプロピオン酸ナトリウムに変更した SPNG 浴、および錯化材をグルコン酸ナトリウムのみにした SG 浴を作製した。SG 浴については、グルコン酸ナトリ

* Corresponding author, E-mail: i-matsui@aist.go.jp

ウムの添加量を 6.4~25.6 g/L の範囲で変化させた 4 種類の浴 (SG6, SG13, SG19, SG26) を用いた。各種電析浴の詳細な浴組成を Table 1 に示す。各種電析浴と 1 L 電析浴槽を用いて 96 時間の電析を行い、50 mm × 30 mm × ~1.2 mm のバルクサンプルを作製した。ただし、SG6 浴においては電析中に皮膜表面にガス発生に起因した電析不良が確認されたため、電析開始から 48 時間後に停止した。本研究では、陽極としてニッケル板 (99.98%) とタングステン棒 (99.95%) を、陰極として銅板 (タフピッチ銅) を用いた。また、タングステン棒はチタンバスケットに入れ使用した。すべての電析は、電流密度 25 mA/cm²、浴温度 50.0 ± 0.5 °C、pH 4.0 ± 0.1 の条件下で行った。電源には、直流電源 (松定プレジジョン製, P4L18-2) を使用した。浴温度は、温調器 (CHINO 製, DB630 (Z 制御アルゴリズム型)) を用いて厳密に制御した。さらに、pH は、pH コントローラー (東興化学研究所製, TDP-51) を用いて一定に保った。また、pH の調整には、1.0 mol/L スルファミン酸と 5.0 mol/L 水酸化ナトリウムを使用した。

電析後に、電流効率 CE を、電析前後における陰極の質量差 w および後述の電析試料における W 含有量 x_W から算出した。算出には以下の式 (1) を用いた。

$$CE = \frac{wnF}{It} \left((1 - x_W) A_{Ni} + x_W A_W \right) \quad (1)$$

Table 1 Bath composition (g/L) for bulk nanocrystalline Ni-W alloys.

Chemicals	SPG	SPNG	SG6	SG13	SG19	SG26
Nickel sulfamate	300.0	300.0	300.0	300.0	300.0	300.0
Sodium tungstate	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7
Nickel chloride	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Propionic acid	20.0	—	—	—	—	—
Sodium propionate	—	20.0	—	—	—	—
Sodium gluconate	6.4	6.4	6.4	12.8	19.2	25.6
Saccharin sodium	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Sodium lauryl sulfate	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

ここで、 n は価電子数であり、 F はファラデー定数であり、 I は電流値であり、 t は電析時間であり、 A_{Ni} と A_W はそれぞれニッケルとタングステンの原子量を示す。電析サンプルのタングステン含有量をエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (EDX, SHIMADZU 製, EDX-8000) にて測定した。また、炭素、硫黄含有量については、高周波燃焼赤外吸収法にて定量した。X 線回折装置 (XRD, Philp 製, X'Pert-MPD) を使用して、Cu-K α 線、管電圧 30 kV、管電流 40 mA の条件下で、結晶配向性を確認した。さらに、得られた回折ピークの半値幅とシェラーの式を用いて電析 Ni-W 合金の粒径を見積もった。算出した粒径が、妥当であるかを確認するために、透過型電子顕微鏡 (TEM, JEOL 製 JEM-2010) による微細組織の直接観察を行った。TEM 用観察試料は、イオンミリング加工により作製を行った。電析 Ni-W 合金の機械的特性評価として硬度試験と引張試験を実施した。硬度試験として、ビッカース硬さを MATSUZAWA 製, MMT-X を用いて荷重 500 g、保持時間 10 s にて測定した。測定点数は、12 点であり、最大値と最小値を除いた 10 点の平均値を算出した。引張試験は、SHIMADZU 製 AUTOGRAPH AG-X plus により、ひずみ速度 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 、室温にて行った。引張試験片は、バルクサンプルの中心部から、放電加工により 2 本切り出した (Fig. 1(a))。試験片の形状および寸法は、Fig. 1(b) に示すとおりである。引張試験片における基板として用いた銅部分については、回転研磨機を使用し機械的に取り除き、その後、平面研削盤により試験片厚さを 1 mm 程度に調節した。また、装置付属の標準つかみ歯では試験中にすべってしまい最終破断まで試験を行えなかったため、Fig. 1(c) に示す専用治具につかみ部をはめ込み試験を実施した。本治具を用いて得られる応力-ひずみ曲線を Fig. 1(d) に示す。本治具を用いた場合、引張試験片が治具に食い込むまでに時間を要するため、試験開始後の応力の立ち上がりが見えなくなる領域が存在する。そこで、0.2% 耐力 $\sigma_{0.2}$ 、引張強度 σ_{UTS} 、引張伸び ε をそれぞれ Fig. 1(d) に示

Fig. 1 (a) Image showing the position of tensile test specimens. (b) Shape of the tensile specimens. (c) Images of the tensile test tool. (d) Stress-strain curve obtained from a tensile test using the tensile test tool.

すように決定した。引張試験後、試験片の破断面を走査型電子顕微鏡(SEM, Hitachi 製 S-4800)にて観察した。

3. 結果と考察

6種類の電析浴を用いて電析を行った。Fig. 2に各種電析浴から得られた試料の外観写真を示す。従来浴であるSPG浴から得られた電析Ni-W合金の表面は、光沢を有した平滑なものであった。錯化剤をグルコン酸ナトリウムのみにしたSG6浴から得られた電析Ni-W合金の表面には、エッジ部を中心にヤケが確認された。SG6浴の電析時には、基板に多数の気泡が吸着していたことから、高電流密度部であるエッジ部において水素ガスが発生し、析出を阻害したものと考えられる。また、電析時の水素ガス発生の一因として、グルコン酸ナトリウムの添加量6.4 g/Lがニッケルイオンおよびタングステンイオンの錯体形成に対して不十分であると考えられた。これに対して、グルコン酸ナトリウムの添加量を増加したSG13浴、SG19浴、およびSG26浴では、電析部の広域にわたって光沢を有した平滑な表面が確認できた。錯化剤をグルコン酸ナトリウムとプロピオン酸ナトリウムにしたSPNG浴から得られた電析Ni-W合金においても、SPG浴から得られた電析Ni-W合金と同様に、電析部全域において、光沢を有した平滑な表面が確認された。また、エッジ部について着目するとSPG浴およびSPNG浴から得られた試料においては絶縁部を巻き込むように被膜が成長しており、その皮膜の成長は基板の裏面にまで達していた。一方で、SG浴から得られた試料においては、SPG浴やSPNG浴のような基板裏面への皮膜の侵入はなく、錯化剤の種類によって皮膜の成長形態が異なる結果となった。

各電析浴の電流効率をTable 2に示す。従来浴であるSPG浴の電流効率は、88%であった。SPNG浴は、SPG浴と同程度の90%を示した。一方で、SG浴では、93%を超える非常に高い電流効率が示された。しかしながら、SG6浴を用いた電析においては、電析中に水素ガス発生が起きるなど析出反応以外の反応が起きていたと考えられた。これらの副反応による生成物を被膜が巻き込むことによって、見かけ上電流効率が高くなっている可能性がある。そこで、各電析試料のタングステン量に加えて、電析プロセスに起因して電析皮膜に混入する炭素、硫黄の含有量について分析を行っ

た。分析結果をTable 2に示す。電析中に水素ガスの発生が起きたSG6浴から得られた試料は炭素、硫黄含有量がそれぞれ0.93 at%、0.21 at%と非常に高い値を示した。一方で、他の試料においては、炭素、硫黄含有量がそれぞれ0.05 at%以下であった。本分析結果より、SG13、SG19、SG26浴の高電流効率は不純物の巻き込みによるものではないと考えられた。

従来浴であるSPG浴から作製した試料のタングステン量は、1.2 at%であり、SPNG浴およびSG13浴から得られた試料がそれぞれ1.2 at%と同様の値を示した。一方で、SG浴から作製した試料のタングステン量は、グルコン酸ナトリウムの添加量の増加とともに減少していき(Fig. 3)、SG26浴から得た試料のタングステン量は0.5 at%と従来浴に比して低い値を示した。また、グルコン酸ナトリウムの添加量が同じであるSPG、SPNG、およびSG6浴を比較すると、プ

Table 2 Summary of current efficiency (CE) of deposition bath and W, C, and S content of bulk nanocrystalline Ni-W alloys.

Bath	CE(%)	C(at%)	S(at%)	W(at%)
SPG	88	0.05	0.05	1.2
SPNG	90	0.04	0.05	1.2
SG6	93	0.93	0.21	3.1
SG13	95	0.03	0.05	1.2
SG19	96	0.03	0.05	0.8
SG26	96	0.03	0.05	0.5

Fig. 3 Effect of sodium gluconate/sodium tungstate molar ratio on the W content of bulk nanocrystalline Ni-W alloys.

Fig. 2 Photographs showing the appearance of Ni-W alloys electrodeposited by varying types of the complexing agents.

ロピオン酸またはプロピオン酸ナトリウムを添加することで、電析試料のタングステン含有量が 3.1 at% から 1.2 at% にまで減少した。これらの結果から、プロピオン酸、プロピオン酸ナトリウム、およびグルコン酸ナトリウムなどの添加量により電析試料のタングステン含有量を制御することが可能であることが示唆された。これらの錯化剤添加量とタングステン含有量の詳細な関係については、別報で報告する予定である。

各種電析浴から得られた電析 Ni-W 合金の X 線回折パターンを Fig. 4 に示す。本研究で得られた試料からは、ニッケル由来の回折ピークのみが確認された。また、各 Ni-W 合金における (111), (200), および (220) 面の配向度を

Fig. 4 XRD patterns of electrodeposited bulk nanocrystalline Ni-W alloys.

Table 3 Measurement data for bulk nanocrystalline Ni-W alloys.

Bath	d/nm	N_{111}	N_{200}	N_{220}	HV/GPa
SPG	25	0.98	1.54	0.04	4.88 ± 0.02
SPNG	24	0.99	1.48	0.09	4.95 ± 0.04
SG6	11	0.09	0.03	7.26	5.21 ± 0.15
SG13	24	1.14	1.14	0.06	4.98 ± 0.05
SG19	26	0.91	1.69	0.05	4.78 ± 0.04
SG26	27	0.85	1.83	0.03	4.71 ± 0.03

Table 3 にまとめた。配向度 N_{hkl} の算出には以下の式 (2) を用いた。

$$N_{hkl} = \frac{I_{hkl}}{I_{111} + I_{200} + I_{220}} \bigg/ \frac{I'_{hkl}}{I'_{111} + I'_{200} + I'_{220}} \tag{2}$$

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。SG6 から作製した試料を除くすべての試料において、(200)面への配向が確認された。また、SPNG 浴から得られた試料は、従来浴の SPG 浴から得られた試料と同程度の配向度を示した。SG 浴においては、グルコン酸ナトリウムの添加量が増加するとともに、(200)面への配向が強まる結果となった。一方で、SG6 浴から作製した試料は、(220)面に非常に強く配向していた。これらの配向性の変化は、電析時のタングステン析出量の減少、水素ガスの発生によりそれぞれ成長モードが free lateral growth mode, inhibited out-growth mode に推移したものと考えられる。特に、SG6 浴から得られた試料において、他の試料と比して炭素、硫黄、タングステン含有量などで異なる値が確認されたが、これは主に成長モードが他の試料と異なることが大きな要因であると考えられる。また、電析 Ni-W 合金における配向性と成長モードの関係については、文献 21) を参照されたい。

さらに、(111)面からの回折ピークにおける半値幅とシェラーの式を用いて粒径の概算を行った結果を Table 3 に示す。過去の報告²⁶⁾と同様に、電析 Ni-W 合金の粒径は、タングステン濃度の増加とともに減少する傾向が確認された。実際に、タングステン量が 0.5 at% から 3.1 at% に増加することで、粒径は 27 nm から 11 nm に減少した。さらに、TEM を用いた直接微細組織観察を行った。Fig. 5 に SPNG 浴と SG13 浴から作製した電析バルクナノ結晶 Ni-W 合金の代表的な明視野像および回折パターンを示す。各 TEM 像において、20~30 nm 程度の結晶粒が多数確認できる。TEM による微細組織観察において、半値幅より算出した結晶粒と同程度の結晶粒を確認することができた。

各種浴から得られた電析バルクナノ結晶 Ni-W 合金の機械的特性評価としてマイクロビッカース硬さ試験および引張

Fig. 5 Bright-field TEM images of bulk nanocrystalline Ni-W alloys electrodeposited from (a) SPNG bath and (b) SG13 bath, with corresponding electron diffraction pattern.

試験を行った．Table 3 に硬さ試験の結果をまとめた．SG6 浴から作製した試料を除き，電析 Ni-W 合金は，4.7～5.0 GPa 程度の硬さを有しており，また，その硬さは非常に均一なものであった．一方で，SG6 浴から作製した試料は，5.2 GPa と他の試料に比して高い硬度を示した．これは，SG6 浴から作製した試料は，他の試料に比べて高いタングステン含有量および微細な結晶粒を有していることに起因している．しかしながら，硬さ試験において圧痕付近に割れが発生したため，その硬度にはばらつきが見られた．SG6 浴から得られた試料において脆性的な挙動が見られたため，以降の実験では SG6 浴以外の浴から得られた試料に対して行った．

ナノ結晶金属材料の強度には，結晶粒サイズ(結晶粒微細化効果)や溶質濃度(固溶強化)に加えて，粒界が平衡状態にあるかどうかの影響を与える．メカニカルアロイングや電析により作製されたナノ結晶材料は，過剰転位，ミスフィット領域，または過剰自由体積を含んだ非平衡な粒界が確認されている．これらの材料に対して，粒界拡散を促す低温熱処理を施すことで，結晶粒成長を伴わずに粒界がより平衡状態に遷移することが報告されている²⁷⁾．さらに，粒界における非平衡状態から平衡状態への遷移により，強度が向上することが粒界緩和強化として報告されている^{18,28)}．それゆえ，ナノ結晶材料に対して低温熱処理を施し，硬さ変化を調査することで，簡易的に粒界の状態を予測することが可能であると考えられた．

そこで，本研究で作製した各試料に対して 200℃ の低温熱処理を施し，硬さの変化を調査した．結果を Fig. 6 に示す．従来浴である SPG 浴から作製した試料においては，熱処理により硬さが，4.9 GPa から 5.0 GPa 程度と 2% 程度の上昇が確認された．他の試料においても，熱処理によって 1% から 4% 程度の硬さの増加が起きた．本結果から，SG6 浴を除く開発浴から得られた Ni-W 合金の粒界に含まれる過剰体積は，従来浴から得られる Ni-W 合金と同程度であると考えられた．また，過去の報告では，粒界緩和により最大で 25% 程度の硬さ上昇が報告されているが²⁸⁾，本研究で作製した Ni-W 合金においては硬さの向上は最大でも 4% 程

度であり，電析ままの状態から粒界が平衡状態に近い状態にあるものと推測された．

Table 4 に引張試験の結果をまとめた．また，Fig. 7 に各種浴から作製した電析バルクナノ結晶 Ni-W 合金より切り出した試験片 A の応力-ひずみ曲線を示す．本研究においては，同一の試料から 2 本の引張試験片 (A, B) を切り出し (Fig. 1(a))，引張試験を行ったが，5 種類の試料すべてにお

Table 4 Tensile properties of bulk nanocrystalline Ni-W alloys.

Bath	Specimens	$\sigma_{0.2}$ /GPa	σ_{UTS} /GPa	ε (%)
SPG	A	1.12	1.66	6.5
	B	1.14	1.62	3.7
SPNG	A	1.07	1.65	11.3
	B	1.08	1.66	7.8
SG13	A	1.19	1.80	5.2
	B	1.16	1.76	3.4
SG19	A	1.18	1.72	5.8
	B	1.15	1.70	4.6
SG26	A	1.08	1.67	8.7
	B	1.20	1.66	5.0

Fig. 7 Stress-strain curves of tensile specimen A obtained from the bulk nanocrystalline Ni-W alloys electrodeposited from various deposition baths.

Fig. 6 (a) Hardness versus annealing time for electrodeposited bulk nanocrystalline Ni-W alloys for annealing temperatures at 200°C. (b) Change in hardness for bulk nanocrystalline Ni-W alloys as a function of annealing time.

いて試験片 A が試験片 B に対して優れた延性を示した。これらの原因として、本研究における電析では、浴中のニッケル、タングステン濃度を一定に保つために可溶性陽極としてニッケル極とタングステン極を用い、2つの陽極にそれぞれに電流を 0.367 A, 0.008 A と不均一に印加していることが挙げられる。実際に、Fig. 2 に示す各試料の外観写真においても左側(ニッケル極側)のエッジ部と右側(タングステン極側)のエッジ部を比較するとニッケル極側の方がより厚く電析されていることが確認できる。基板の左右において電流密度の強弱がおき、結果として延性に影響を与えたものと考えられる。今後は、電流密度の分布が均一になるように陽極の配置を改善していく次第である。また、本試験においては、印加電流の小さいタングステン極に近接した部位から加工を行った試験片 B が低い延性を示した。

以降では、優れた延性を示した試験片 A の結果に基づいて、電析バルクナノ結晶 Ni-W 合金の引張特性について議論を行っていく。従来浴の SPG 浴から得られた試料は、引張強度 1.66 GPa, 破断伸び 6.5%を示した。これに対して、SG13 浴および SG19 浴から得られた電析 Ni-W 合金は、それぞれ引張強度 1.80, 1.72 GPa を示しており引張強度の向上が確認された。また、SPNG 浴から得られた電析 Ni-W 合金においては、従来浴と同程度の引張強度を有しながら、11.3%という優れた引張伸びを示した。Fig. 8 に引張試験後の平行部の外観ならびに破断面の SEM 像を示す。特に、SPNG 浴から得られた試料において、明瞭なネッキングが生じていた(Fig. 8(b))。また、各引張試験片の破断面に延性破壊時に見られるディンプルパターンが形成していた(Fig. 8(f)~(j))。

本研究において、SPG 浴から得られたバルクナノ結晶 Ni-W 合金の引張特性は、過去に報告²⁰⁾した引張特性(引張強度 1.5 GPa, 引張伸び 13%)に比べて、引張強度が高く、引張伸びが低かった。この要因としては、過去の研究で使用した 5 L 電析浴槽と本研究で使用した 1 L 電析浴槽において、攪拌速度が同一でないことが挙げられる。今後は、電析システムに流量計を組み込み、浴流の定量化ならびにその影響の調査を行っていく予定である。

一連の研究結果から、プロピオン酸の代替物質としてプロピオン酸ナトリウムを用いた電析浴から作製したバルクナノ結晶 Ni-W 合金は、従来浴から得られた Ni-W 合金と同程度のタングステン濃度、不純物量、配向性、結晶粒径、および引張強度に加えて、引張伸びの向上が確認された。一方で、グルコン酸ナトリウムのみを錯化剤として用いた電析浴から作製したバルクナノ結晶 Ni-W 合金は、グルコン酸ナトリウム添加量の増加に伴ってタングステン含有量が減少し結晶粒サイズが増加する傾向が確認された。それにもかかわらず、引張試験においては、従来浴から得られた電析合金よりも高い引張強度を示した。電析バルクナノ結晶 Ni 合金の強度を及ぼす因子として、電析プロセスに由来した侵入型炭素による固溶強化¹⁶⁾や粒界緩和強化¹⁸⁾などが挙げられるが、SG6 浴を除く SG 浴から得られた Ni-W 合金の炭素濃度は、0.03 at%と低い値であり強度への影響は無視でき、また、前述のとおり粒界緩和強化についてもその影響は小さい。現

Fig. 8 SEM images showing gauge section (a)–(e) after a tensile test and fracture surfaces (f)–(j) of tensile specimen A obtained from the bulk nanocrystalline electrodeposited Ni-W alloys. (a) (f) SPG, (b) (g) SPNG, (c) (h) SG13, (d) (i) SG19, (e) (j) SG26.

在、この点については、グルコン酸ナトリウムのみを添加した SG 浴とプロピオン酸もしくはプロピオン酸ナトリウムを添加した SPG 浴、SPNG 浴で、電析皮膜の成長形態が異なっていること(Fig. 2)が関与しているのではないかと考えている。今後、これらの影響について明らかにしていく必要がある。

4. 結 言

錯化剤の異なる 6 種類の Ni-W 電析浴を用いてバルクナノ結晶 Ni-W 合金の作製およびその機械的特性評価を行い、プロピオン酸の代替について検討を行った。プロピオン酸ナトリウムを添加した SPNG 浴は、従来浴である SPG 浴と同等の電流効率を示すとともに、タングステン濃度、粒

径, 配向性, および硬度において同程度のバルクナノ結晶 Ni-W 合金の作製が可能であった. さらに, SPNG 浴から得られた電析バルクナノ結晶 Ni-W 合金は, 引張強度 1.65 GPa, 引張伸び 11.3%という優れた引張特性を示し, 従来浴から得られた電析合金に対して引張伸びの改善が確認された. プロピオン酸の添加をせず Ni-W 電析浴の錯化剤をグルコン酸ナトリウムのみにした SG 浴では, 添加量を 12.8 g/L 以上にする事でバルクナノ結晶 Ni-W 合金の作製が可能になった. 従来浴に比して, 得られる電析合金のタンゲステン含有量が減少し粒径が増加しているにもかかわらず, 引張強度が向上した. 本引張強度増加については, 電析時における成長形態の違いによる可能性が考えられた. 本研究により, 従来の SPG 浴は, プロピオン酸ナトリウムを用いた SPNG 浴で代替可能であることが明らかになり, これにより高強度・高延性バルクナノ結晶 Ni-W 合金電析浴における規制対象試薬のフリー化を実現した. 同時に, 延性よりも強度が必要となる場合においては錯化剤としてグルコン酸ナトリウムのみを用いた SG 浴, 特に SG13 浴が有効であることが示された.

本研究は, JSPS 研究活動スタート支援(課題番号: 26886014)の助成によって実施された.

文 献

- 1) M. A. Meyers, A. Mishra and D. J. Benson: Prog. Mater. Sci. **51** (2006) 427-556.
- 2) M. Dao, L. Lu, R. Asaro, J. Dehossan and E. Ma: Acta Mater. **55** (2007) 4041-4065.
- 3) T. Yamasaki, P. Schlossmacher, K. Ehrlich and Y. Ogino: Nanostruct. Mater. **10**(1998) 375-388.
- 4) T. Yamasaki: Scr. Mater. **44**(2001) 1497-1502.
- 5) C. A. Schuh, T. G. Nieh and T. Yamasaki: Scr. Mater. **46**(2002) 735-740.
- 6) K. Fujita, T. Suidu and T. Yamasaki: J. Japan Inst. Metals **75** (2011) 348-354.
- 7) S. Nakayama, H. Adachi and T. Yamasaki: J. Alloy. Compd. **643** Supplement 1 (2015) S22-S26.
- 8) U. Erb, K. T. Aust and G. Palumbo: Electrodeposited Nanocrystalline Metals, Alloys, and Composites, in *Nanostructured Materials: Processing, Properties, and Applications*, ed. by C. C. Koch, (William Andrew, Inc., Norwich, N.Y., 2007) pp. 235-292.
- 9) I. Brooks, G. Palumbo, G. D. Hibbard, Z. R. Wang and U. Erb: J. Mater. Sci. **46**(2011) 7713-7724.
- 10) I. Matsui, S. Ono, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi: Mater. Sci. Eng. A **550**(2012) 363-366.
- 11) I. Matsui, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi: Mater. Lett. **99**(2013) 65-67.
- 12) A. M. El-sherik and U. Erb: J. Mater. Sci. **30**(1995) 5743-5749.
- 13) C. Cheung, F. Djuanda, U. Erb and G. Palumbo: Nanostruct. Mater. **5**(1995) 513-523.
- 14) Y. Zhou, U. Erb, K. T. Aust and G. Palumbo: Scr. Mater. **48** (2003) 825-830.
- 15) D. Wu, J. Zhang, J. C. Huang, H. Bei and T. G. Nieh: Scr. Mater. **68**(2013) 118-121.
- 16) I. Matsui, T. Uesugi, Y. Takigawa and K. Higashi: Acta Mater. **61**(2013) 3360-3369.
- 17) C. A. Schuh, T. G. Nieh and H. Iwasaki: Acta Mater. **51**(2003) 431-443.
- 18) I. Matsui, H. Mori, T. Kawakatsu, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi: Mater. Sci. Eng. A **607**(2014) 505-510.
- 19) I. Matsui, T. Kawakatsu, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi: Mater. Lett. **116**(2014) 71-74.
- 20) I. Matsui, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi: Mater. Sci. Eng. A **578**(2013) 318-322.
- 21) I. Matsui, Y. Takigawa, D. Yokoe, T. Kato, T. Uesugi and K. Higashi: Mater. Trans. **55**(2014) 1859-1866.
- 22) M. Watanabe, Y. Wakuda, Y. Nakamaru, K. Tashiro and H. Honma: J. Surf. Finish. Soc. Jpn. **58**(2007) 317-324.
- 23) Y. Nakamaru, Y. Wakuda, K. Tashiro, M. Watanabe and H. Honma: J. Surf. Finish. Soc. Jpn. **59**(2008) 133-137.
- 24) Y. Wakuda, K. Yoshida, K. Tashiro and H. Honma: J. Surf. Finish. Soc. Jpn. **62**(2011) 131-137.
- 25) I. Kato, Y. Wakuda, K. Tashiro, Y. Umeda and H. Honma: J. Surf. Finish. Soc. Jpn. **63**(2012) 41-46.
- 26) Y. Takigawa, S. Wakayama, I. Matsui, T. Uesugi and K. Higashi: Mater. Trans. **52**(2011) 37-40.
- 27) D. Jang and M. Atzmon: J. Appl. Phys. **99**(2006) 083504.
- 28) T. J. Rupert, J. R. Trelewicz and C. A. Schuh: J. Mater. Res. **27** (2012) 1285-1294.