Ni-W合金めっきの高温特性と加熱相変態

小見 崇*, 馬立 勝*, 山本 久*

Properties and Phase Transformations of Electroplated Ni-W Alloys at High Temperature

Takashi OMI*, Masaru UMATATE* and Hisashi YAMAMOTO*

Hot hardness and dilation curves were measured and the associated X-ray studies were conducted on electroplated Ni-W alloys of 40, 44 and 51wt%W during heating at a rate of 1 °C/min. The increase in hot hardness started at around 200 °C, and softening began at about 600 °C. The 44wt%W alloy showed the highest hot hardness-Hv900-between 450 °C and 550 °C. Along with such well known Ni-W crystals as face centered cubic solid solution, Ni₃W and nearly pure tungsten, a new phase was found to be precipitated. For example in 40wt%W alloy, the new phase had a body centered tetragonal structure with $a=9.136 \text{ \AA}$ and $c=10.268 \text{ \AA} \pm 0.038 \text{ \AA}$, having 74 or more atoms of anomalously small atomic volume in a giant unit cell. Although the new phase appeared first on heating, it was fairly thermally stable and was the predominant precipitate at the peak hardness of the alloys. The origin of the formation of the new phase is discussed, and the precipitation of pure tungsten which was found on heating the 40 and 44wt%W alloys, was experimentally analyzed.

Key Words : Nickel-Tungsten, Hot Hardness, Dilatometry, Amorphous, Intermediate Phase

1. 緒 言

Ni-W合金めっきはW含有率が高いほど耐食性や耐酸性、硬さ、耐磨耗性などが良くなることが知られており、特に最近では高温で使用されるガラス鑄型の最終処理被覆として離型性が良いことでも注目されている¹⁾。

従来Ni-W合金めっき皮膜中のW含有率は40wt%Wまでに限られていた。しかし著者らは前報¹⁾でNi₃Wの化学量論的組成に相当する51wt%WまでのNi-W合金めっきが可能であることを示し、また38~51wt%Wの合金めっきが加熱により硬化することを示した。

Hansenの状態図²⁾によればNi-W合金の熱的安定相は、38wt%Wまでの面心立方(fcc)構造のNi-W固溶体結晶、その他はNi₃W金属間化合物結晶および純粋なWの3つである。一方、Ni-W合金めっきは38wt%Wを越えたとfcc Ni-W固溶体結晶が消えて非晶質相に遷移するが、38wt%Wまではfcc固溶体結晶で熱的安定相と同様であり¹⁾、加熱硬化は期待できないにもかかわらず加熱硬化が生じた。森岡ら³⁾も同様な根拠から20~38wt%のWを含むNi-W合金めっきについて、加熱硬化の起源に注目している。

本報では40wt%以上のWを含むNi-W合金めっきについて、工業的に重要な高温特性および加熱相変態を検討し、加熱硬化の起源を追求した。

2. 実験方法

2.1 合金めっき試料の作製

錯化剤としてクエン酸とアンモニア水を用い、前報¹⁾の結果を参考にして目標組成40, 44および51wt%Wの合金めっき試料を作製した。この3つの組成を選んだ理由は、40wt%W合金はfcc構造の極微細結晶、44wt%Wは合金が非晶質になるW含有率の下限値であり、また安定相として44wt%WのNi₃W結晶があること²⁾、51wt%WはNi₃Wに相当する非晶質である¹⁾などのことから、それぞれの構造に依存して高温特性や熱変化過程が異なると考えたからである。用いた浴組成、電解条件、および分析結果を表1に示した。試薬はすべて和光純薬(株)製特級品で、蒸留水にそのまま溶解して用いた。ここでは20A/dm²以上の高電流密度を採用したが、15A/dm²でも表1の各浴からはほぼ40, 44, 51wt%Wの合金めっきが得られることがわかっている¹⁾。使用した電解槽の構成、Wの分析法などすべて前報¹⁾と同様である。

Table 1 Bath compositions, operating conditions and the yielded alloy compositions.

Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O (g/L)	60	60	60
NiSO ₄ · 6H ₂ O (g/L)	40	27	18
Citric acid (g/L)	80	60	60
Current density (A/dm ²)	20	25	30
Tungsten in alloy (wt%)	40.6	43.5	50.9

Conditions; Bath pH is kept at 7.5 by NH₄OH addition, 80°C, no agitation.

* 大阪府立大学工学部 (〒591 大阪府堺市百舌鳥梅町4-804)
Fac. of Eng., Univ. of Osaka Pref. (4-804, Mozu-Umemachi, Sakai-shi, Osaka 591)

高温硬さ測定用試料は、15mm×20mmのステンレス板 (SUS 304) に厚さ約120 μm までめっき後、下地から機械的にはく離し、5℃以下に保った $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HF}=840/150/13$ の混液中で浴電圧約10Vで電解研磨して得た。サイズは $4 \times 8 \times 0.1 \text{ mm}^3$ である。

熱膨張測定用試料は外径4mmの銅パイプにめっき後、銅パイプを熱濃硝酸で溶解除去して得られた合金めっきパイプで、肉厚約100 μm 、長さ5cmである。

X線回折用試料は前記ステンレス板に各合金を約50 μm めっきし、そのまま用いた。

2.2 高温硬さ測定

到達真空度約10mPaの高温硬度計 (日本光学製, Nikon HT-8) を使用し、真空中で、室温から700℃まで約1℃/minの速度で昇温しながら、荷重100gでビッカース硬さを測定した。所定温度で各5回測定し、その平均値を測定値として採用した。

2.3 熱膨張測定

差動トランスを利用した出力2.52V/cmの手製の熱膨張計と記録計を用い、約10mPaの真空中で、室温と800℃の間の、1℃/minの昇温、降温に伴う熱膨張-収縮を測定した。

2.4 X線回折

約10mPaの真空炉中で1℃/minの昇温速度で試料を加熱し、800℃までの所定温度で試料を石英管真空炉内の未加熱部にとり出し急冷した。ただし、一部の試料については920℃に急速加熱し、15h保持後、同様にして急冷した。X線回折は $\text{CoK}\alpha$ 線 (30kV, 20mA) とFeフィルターを用い、ディフラクトメータ法で行った。回折角の校正には半導体級Siの粉末を用いた。

3. 結果と考察

3.1 高温硬さと熱膨張-収縮

図1に高温硬さ測定結果を示す。各合金とも温度上昇

Fig. 1 Hot hardness of electroplated Ni-W alloys during heating at a rate of 1℃/min.

Fig. 2 Dilatation curves of electroplated Ni-W alloys during heating and cooling at a rate of 1℃/min.

とともに硬化し、最高硬さに到達し平坦部を示したあと軟化している。また高温硬さの極大値の得られる温度と軟化温度は、高融点金属であるWを多く含む合金ほど高くなることからわかる。前報¹⁾で38, 44, 51wt%WのNi-W合金めっきの加熱後の室温硬さを測定したが、3つの合金めっきの中では44wt%W合金が、550℃1h加熱後Hv1350の最高硬さを示した。図1の高温硬さも44wt%W合金が最も高く、450~550℃でHv900を示している。したがって、44wt%W合金めっきを一旦550℃1h加熱すれば、室温から550℃までの温度域においてHv1350~900の硬質めっきとして利用できると考えられる。

図2にNi-W合金めっきの熱膨張-収縮曲線を溶製Niの熱膨張データ⁴⁾とともに示した。3つの合金とも、めっき浴温に相当する、ほぼ80℃から熱収縮を開始しているが、図1で高温硬さの極大値を生じた温度で熱収縮が急速となり (40wt%W合金では300℃, 44wt%W合金では450℃, 51wt%W合金では500℃), 何らかのより安定な相が急速に成長しつつあることを示している。また、特に40および44wt%W合金については、700~800℃でも熱膨張曲線と収縮曲線が重なり合っておらず、これらのNi-W合金の800℃までの加熱では熱的安定相²⁾は得られておらず、何らかの過渡構造を含んでいることがわかる。特に興味深いのは、51wt%W合金の加熱に伴う膨張曲線が、660℃から降温曲線の下につき出しているのが見られることである。これは前報で明らかになったように、この合金を構成する原子のサイズが異常に小さく¹⁾、原子サイズが小さいままでは何らかの、安定相よりも密な構造に変化したこと、また、より高温での膨張曲線の急上昇は、その構造のさらなる熱安定化とともに

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of electroplated Ni-40 wt%W alloy.

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of electroplated Ni-44 wt%W alloy.

原子の平均占有空間が膨張し、安定相が形成されつつあること、などを示している。

3. 2 加熱に伴う出現相構造の解析

図3、図4および図5に40、44および51wt%Wの合金めっきの、1℃/minの速度での昇温による加熱後の急冷構造のX線回折パターンを示した。各図中の温度は図1の高温硬さ、または図2の熱膨張曲線に著変の認められた温度の前で試料を摘出したことを示している。なお、44wt%W合金めっきは、めっきしたままでは図5、RTと同様な非晶質パターンを示したが、試料表面平坦化のためのエメリー紙研磨で図4、RTの微粒fcc

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of electroplated Ni-51 wt%W alloy.

結晶のパターンを示すようになった。また、摘出されたステンレス基板上の合金めっきについて、光学顕微鏡では加熱割れは認められなかった。

溶製Ni-W合金についてのHansenの状態図²⁾によれば、40wt%W合金の熱的安定相は、fcc Ni-W固溶体が主構造で、これと金属間化合物Ni₄Wからなる。44wt%W合金ではNi₄Wが安定相である。51wt%W合金では安定相はNi₄Wが主構造で、これに微量のWがまじる。

ところが図3、図4、図5からわかったことは、Ni-W合金めっきは、800℃までの加熱安定化の途中試料、または920℃15h保持試料について、40、44、51wt%と合金組成が異なるにもかかわらず、すべてについて上記の安定相全部が出現した。すなわち、W結晶の出現するはずのない40および44wt%W合金めっきにおいてWが、またfcc固溶体の出現するはずのない51wt%Wめっきにおいてfcc固溶体があらわれた。Ni-W合金めっきの異常性は上記のことにとどまらず、40、44、51wt%W合金のすべてについて、低回折角まで多数の回折線を生じ、巨大単位胞をもつことを示唆する特異な中間相があらわれた。図3、図4、図5の上下に回折パターンの読みとりの便宜のためにfcc Ni-W固溶体(ss)、金属間化合物Ni₄W結晶、W結晶、および巨大単位胞を持つ中間相(Int)の回折線の出現角度を示した。Intの回折強度は弱く、また回折ピークの数も多いため明瞭には見えないが、例えば図3 700℃の回折パターンの2θ=約31°、および2θ=約42°にあるピークはIntの回折線である。なお、図4に記入したように、2θ=約46°にあるピークは約51°にある強いKαピークのKβ回折であり、2θ=約103°にあるピークも、約118°にある強いKαピークのKβ回折である。

Table 2 Evidence of structure determination of giant intermediate ($a=9.136\text{\AA}$, $c=10.268\text{\AA}$, bct) in electroplated Ni-40wt%W alloy heated up to 700°C at a rate of $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

No	hkl	d_{obs}	d_{obs}	$d_{\text{cal}}-d_{\text{obs}}(\text{\AA})$
5	112	—	4.019	—
6	211	3.834	3.796	-0.038
7	202	3.392	3.412	+0.020
8	220	3.227	3.230	+0.003
9	103	3.170	3.205	+0.035
10	301	—	2.919	—
11	310	2.895	2.889	-0.006
12	222	2.708	2.734	+0.028
13	213	2.617	2.624	+0.007
14	004	—	2.567	—
15	312	2.515	2.518	+0.003
/	/	/	/	/
28	314	1.919	1.919	0(STD)
/	/	/	/	/
32	(431) (501)	1.798	1.798	0(STD)

表2に今回の実験で初めて見いだされた中間相(Int)の構造解析と、中間相の格子定数決定の根拠を、 700°C まで加熱された40wt%W合金めっきについて示した。この構造解析はHull-Daveyチャート⁵⁾を利用して行った。求められた構造は体心正方構造(bct)、格子定数は $a=9.136\text{\AA}$, $c=10.268\text{\AA}$ である。表2のNoはこの中間相が示すべき回折線の出現番号、hklは各回折線のミラー指数、 d_{obs} は実測された面間隔、 d_{cal} は中間相の各指数の面が示すべき面間隔(計算値)である。 $d_{\text{cal}}-d_{\text{obs}}$ の項に示されているように、上記の格子定数は $\pm 0.038\text{\AA}$ 以内の正確さを持つ。なお、 $d_{\text{cal}}-d_{\text{obs}}$ の項で、hkl=314および431・501混合線の誤差がゼロでSTDとししてあるのは、これらの回折線から格子定数を求めたことを意味している。

同様の手順で44wt%W合金の 700°C のIntの格子定数は $a=9.198\text{\AA}$, $c=10.277\text{\AA}$, 51wt%W合金の 800°C のIntについては $a=9.206\text{\AA}$, $c=10.238\text{\AA}$ であることがわかった。

Ni₄W相はEpremianら⁶⁾により、溶製合金について、構造はbct, $a=5.730\text{\AA}$, $c=3.553\text{\AA}$ ($a^2c=116.65\text{\AA}^3$, 帰属原子数10, 1原子の平均占有空間 $11.665\text{\AA}^3$)であることがわかっている。920°C15h加熱後のNi-W合金めっきについて、格子定数を上と同様の手順で求めた結果、40wt%Wめっきについては $a=5.577\text{\AA}$, $c=3.534\text{\AA}$, 44wt%Wめっきでは $a=5.735\text{\AA}$, $c=3.558\text{\AA}$, 51wt%Wめっきでは $a=5.762\text{\AA}$, $c=3.571\text{\AA}$ であり、溶製合金とほぼ同一であることがわかった。

3.3 W結晶の出現について

前節で、溶製合金ではW結晶の出現するはずのない40および44wt%Wの合金めっきで、Wが加熱により出現したことを述べた。図3および図4をみると、これらの合金の約 600°C までの主構造はfcc固溶体(solid solu-

Fig. 6 Change of hard sphere diameter of atoms in electroplated ultra-fine fcc Ni-W alloys heated at a rate of $1^\circ\text{C}/\text{min}$. The arrows indicate the temperatures where the intermediate phase was first detected by X-ray diffraction.

tion, ss)である。前報¹⁾でも述べたように熱的に安定なssのWの固溶限は38wt%である。したがって、40および44wt%W合金めっきはW超過飽和のssであり、加熱安定化に伴って過飽和なWが排出されることは当然考えられる。

図6にこれら2つの合金めっきにおいてssを構成する原子の直径 r_0 の熱変化を示した。ここで r_0 は回折パターンの解析から求めたssの格子定数 a から $r_0=a/\sqrt{2}$ として求めた。図6にみられるように、40および44wt%Wめっきの r_0 は約 $2.52\text{\AA}$ と異常に小さいが、加熱とともに増大し、それぞれ $2.550\text{\AA}$, $2.555\text{\AA}$ の極大を経たあと、熱的にも安定な38wt%W合金のssの $r_0=2.54\text{\AA}$ ($a=3.59\text{\AA}$, $a^3=46.34\text{\AA}^3$, 帰属原子数4, 1原子の平均占有空間 $11.58\text{\AA}^3$)に向かって減少している。40wt%Wめっきの r_0 の極大値 $2.550\text{\AA}$ と44wt%Wめっきの極大値 $2.555\text{\AA}$ は、ゼロ%W(純Ni)の $r_0=2.49\text{\AA}$ と38wt%Wめっきの $r_0=2.54\text{\AA}$ を結ぶ直線¹⁾の延長線上にはほぼのっている。したがって、各合金めっきの図6における r_0 の極大温度まではWは排出されていないこと、極大温度以上でNi($r_0=2.49\text{\AA}$)よりも大きいW($r_0=2.74\text{\AA}$)がssから排出されたことがわかる。

なお、加熱前の r_0 が約 $2.52\text{\AA}$ と異常に小さく、加熱とともに増大して上述の延長線上にのる正常値(例えば40wt%Wめっきの $2.55\text{\AA}$)になるのは、配位数が小さいと原子の大きさが小さくなること⁷⁾(Goldschmidt効果)によるものと思われる。すなわち、加熱前のこれらのめっきは結晶粒が著しく小さいから多量の粒界を含む。一般に粒界では原子の配位数が少ないが、例えば図3のssの 2θ 約 118° 付近の回折線が加熱とともに明瞭になる(結晶粒成長)ことからわかるように、加熱により配位数の少ない粒界構成原子が減少し、それに伴うGoldschmidt効果で r_0 が正常値にもどるものと考えられる。

図6に40および44wt%W合金における前述の中間相

Fig. 7 Phases detected in X-ray diffraction patterns of Ni-W alloys on heating at a rate of 1°C/min.

Intの図3、図4での出現温度(それぞれ520°C, 600°C)を矢印で示しておいたが、Intの出現温度はそれぞれの合金のWの排出温度よりも約100°C低いことがわかる。

3.4 加熱硬化機構について

図7にX線回折線(図3、図4、図5)の解析により認められた加熱出現相構造を、温度を横軸にとり、まとめて示した。図中 H_{max} は各合金の高温硬さ極大の出現温度、Softenは軟化温度を示す。

図7と図1を対照すると、 H_{max} よりも低温側では40および44wt%W合金めっきはともにfcc構造の固溶体(ss), 51wt%W合金めっきは非晶質(Am)のままであるにもかかわらず、析出硬化、または図2に示された密化による硬化が始まっていることがわかる。しかし、 H_{max} 温度を超え、軟化温度(Soften)の前後では明らかに中間相Intが検出されている。一般にX線回折では新たな析出相の量が多くなり、その結晶粒がある程度成長するまでは回折線は微弱で検出できない。したがって、 H_{max} 温度以下で新相がX線的に検出されていないのは、新相が存在しないことを必ずしも意味しておらず、 H_{max} 温度以下での析出硬化はIntの微細粒の分散によるものと考えられる。同様な検出温度の遅れは、例えば40wt%WめっきのWの検出温度は図7では700°Cになっているが図6による推定出現温度は600°Cであることにも見られ、X線的な検出には遅れが生じる。

母相(ssまたはAm)から最初にX線的に検出される析出相は図7にもみられるように中間相Intである。Intは前述のように巨大単位胞を持っている。より高温でIntと共存するssおよびNi₄Wの1原子の平均占有空間(それぞれ11.58Å³, 11.66Å³, とともに前述値)の平均値を基礎にして表2の、 $a = 9.198\text{Å}$, $c = 10.277\text{Å}$ のIntの a^2c から帰属原子数を推定すると約74であり、

fccの4, Ni₄Wの10にくらべて著しく大きい。

結晶強度の理論によると⁸⁾, 結晶に転位を導入するに要するエネルギー E は、ほぼ、

$$E \propto \mu b^2$$

である(ここで μ は結晶の剛性率、 b は転位のバーガースベクトル)。結晶の対称性にもよるが、 b は一般に格子定数が大きいほど大きいので、Intの b^2 は著しく大きく、Intは著しく硬質であると考えられる。したがって、このようなIntが結晶性良く成長してX線的に検出される以前の微細分散段階において、別報⁹⁾で詳述した分散強化機構により、図1の高い高温硬さが得られたものと考えられる。軟化温度(Soften)以前にIntがX線的に認められるほど成長・粗大化した40および51wt%Wめっきの高温硬さは44wt%Wめっきにくらべて低い。

Intは熱的安定相ではないが、920°C 15h加熱後の試料にも残存しており(40, 44wt%Wめっき)、熱的にかなり安定であることがわかる。

また図2で、51wt%Wめっきについて、約660°C~750°Cの熱膨張曲線が降温収縮曲線の下につき出し、安定相よりも原子の平均占有空間の小さい相が生成していることを述べた。この温度域で存在する相は安定相(ss, W, およびNi₄W)と中間相Intである。したがって、原子の平均占有空間の小さい密相はIntであることがわかる。またIntの帰属原子数は74よりも大きいことがわかる(上述の計算基礎値よりも原子の占有空間は小さい)。

3.5 中間相の出現機構について

以上のように40~50wt%W合金めっきの高い高温硬さの原因物質は中間相Intであることがわかった。著者ら¹⁾および森岡ら³⁾は溶製合金では加熱硬化するはずのない20~38および39wt%WのNi-W合金めっきが加熱硬化することを見出ししている。この場合の加熱硬化の主因としてもIntの析出の外に原因は考えられない。したがって、Intの出現組成域は20~51wt%Wと著しく広い。

このように広い組成域で、溶製合金には存在しないIntが出現する理由は以下のように考えられよう。すなわち、20~38wt%Wの合金めっきでも構造はfccで、格子定数も溶製合金と違わない。しかし結晶粒は溶製合金よりも微細である。39~44wt%W合金めっきの結晶は著しく微細である。44~51wt%W合金めっきは非晶質である¹⁾。ここで述べたNi-W合金めっきのすべてに共通し、溶製合金と異なる点は、合金めっきが多量の結晶粒界を含んでいたり、非晶質であったりする点である。一般に結晶粒界や非晶質構造において原子の配位数は少ない。配位数が小さい場合、前述のGoldschmidt効果で原子の大きさは小さくなる⁷⁾。溶製金属とNi-W合金めっきの異なるのはこの点においてであり、異常に収縮したサイズの原子が熱安定化する途中過程で、収縮した

原子により構成される過渡相 Int が生じるのであろう。このことは図 2 の 51wt%W めっきについて、約 660°C ~ 750°C で明らかに見られる通りである。

4. 結 言

40~51wt%W の Ni-W 合金めっきについて高温硬さ測定、熱膨張測定および X 線回折を行った結果、以下のことがわかった。

1. 40~51wt%W の合金めっきはすべて高い高温硬さを示す。特に 44wt%W 合金めっきは、450°C ~ 550°C の高温で Hv 約 900 の最高硬さを示した。
2. 40 および 44wt%W の面心立方構造の合金めっきの加熱に伴い、ほぼ純粋な W、Ni₄W および本実験ではじめて見出された中間相 Int が出現した。W と Int はこれらの合金の熱安定相ではない。また、51wt%W の非晶質めっきの加熱に伴い、ほぼ純粋な W と Ni₄W および fcc 構造の固溶体(ss)が出現した。Int と ss はこの合金の熱安定相ではない。
3. 中間相 Int は格子定数 a が約 9.2 Å, c が約 10.3 Å の巨大な体心正方晶であることを構造解析により見い

出した。また、Int は高温での高い硬さの原因物質であること、非平衡相であるが熱的にかなり安定であること、安定相よりも原子の平均占有空間が小さい、などのことがわかった。

4. W と Int の出現機構の考察を示した。

(1988-8-3 受理)

文 献

- 1) 小見 崇, 中村雅彦, 山本 久; 金属表面技術, 39, 809 (1988)
- 2) M. Hansen; Constitution of Binary Alloys, 2nd Ed., p. 1057 (Mac-Graw Hill, 1958)
- 3) 森岡 進, 沢田可信, 島崎礼次; 金属表面技術, 16, 512 (1965)
- 4) Y. S. Touloukian, E. H. Buyco (Ed.); Thermophysical Properties of Matters, 12, 255 (IFI/Prenum, 1975)
- 5) W. P. Davey; A Study of Crystal Structure and Its Applications, p. 604 (Mac-Graw Hill, 1934)
- 6) E. Epremian, D. Harker; Trans. AIME, 185, 267 (1949)
- 7) W. Hume-Rothery; Elements of Structural Metallurgy, p. 58 (The Institute of Metals, London, 1958)
- 8) 幸田成康; 金属物理学序論, p. 164 (コロナ社, 1964)
- 9) 小見 崇, 山本 久; 金属表面技術, 34, 416 (1983)