

称号及び氏名	博士（工学） 松井 功
学位授与の日付	平成 26 年 3 月 31 日
論 文 名	<p>「Development of an electrodeposition process for producing bulk nanocrystalline metals with high strength and high ductility</p> <p>(電析プロセスの構築による高強度・高延性バルクナノ結晶材料の創製)」</p>
論文審査委員	<p>主査 東 健司</p> <p>副査 近藤 和夫</p> <p>副査 沼倉 宏</p> <p>副査 瀧川 順庸</p>

論文要旨

エネルギー・資源問題に代表される環境問題の解決と同時に今後の社会発展を支えていくための革新的な基盤構造材料の開発が必要である。これらの材料には、普遍的な材料の使用とともに従来の材料以上の強度・靱性が求められている。実際に、我が国（日本）においても、2012年、文部科学省と経済産業省の共同運営による産学官連携の新施策「未来開拓研究プロジェクト」が立ち上げられた。そして、2013年、未来開拓研究プロジェクトの一環として、アルミニウム、チタン、マグネシウム、および鋼等、輸送機器の主要な構造材料の高強度化等に係わる技術開発と、これらの材料に適用可能な革新的接合技術の開発等を行う「革新的新構造材料等技術開発」がスタートした。このような中で、近年、高強度・高延性を両立する革新的材料の一つとして、「ナノ結晶メタル」に注目が集まっている。

1989年、Gleiterによって100 nm以下の結晶粒で構成された金属材料、ナノ結晶メタルの作製が行われ、特異な性質が予見された。①極めて高い強度、従来のマイクロオーダーの結晶粒を有する粗粒材料に比して、結晶粒を10 nm程度まで微細化することで2-10倍の強度を有する。②延性の向上、結晶粒の微細化による粒界や三重点の割合増加

に伴い、粒界構造に起因した変形メカニズムを発現する。Gleiter によるナノ結晶メタルの提唱は世界中の注目を集め、現在に至るまで、数多くのナノ結晶メタルの作製とその機械的性質の評価が行われてきた。2000 年までに報告されたナノ結晶メタルは、期待されるような極めて高い強度を示す一方で、その強度において、大きなばらつきが見られた。また、延性においても、ばらつきが見られるとともに、その値のほとんどは、5%程度であり我々の期待を裏切る結果であった。強度における“ばらつき”に対して、Koch らは、作製プロセスの課題点として、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、焼結を用いない One-step プロセスによる作製を推奨した。また、延性における“ばらつき”に対して、Ma は、試料形状の課題点として、試料が非常に薄膜 (<50 μm) であるため欠陥の有無に非常に敏感であることを挙げ、バルク材 (~1 mm) を用いた機械的特性評価の必要性を示唆した。

このような観点から、2000 年中盤以降、ナノ結晶メタル作製プロセスの中でも、バルク材の作製が可能で One-step プロセスである電解析出法（電析）を用いたバルクナノ結晶メタルの作製が注目を集めてきた。特に、電析を用いたバルクナノ結晶 Ni、Ni 合金作製が盛んに行われており、これまでに、電析浴の成分（イオン供給源、錯化剤、添加剤など）や電析条件（電流密度、pH、浴温度など）と得られる試料の①粒径、②硬度、③不純物、④内部応力、の関連性について明らかにされてきた。さらに、作製プロセスの発達とともに、強度の維持・延性の向上を実現し、従来材を上回る特性を示す電析バルクナノ結晶 Ni、Ni 合金が報告されている。しかしながら、これらの電析バルクナノ結晶 Ni、Ni 合金に限っても、強度・延性における“ばらつき”が確認されている。特に、延性においては、“どのような試料が延性を発現するのか？”という問いに対するいくつかの提案がなされているが、それぞれに反例があり統一的な答えは得られていない。また、過去の報告において、塑性変形能を有するバルクナノ結晶メタルの詳細な作製条件（浴成分、電析条件など）は記述されておらず、追試の実施も困難である。

バルクナノ結晶メタルにおける高強度・高延性の実現による次世代材料としての活用の具現化に向け、本論文では、バルクナノ結晶 Ni、Ni-W 合金の電析システムの構築とその機械的性質評価により、バルクナノ結晶メタルにおける①強度の“ばらつき”、②延性発現の“支配因子”、を明らかにするとともに、高強度・高延性を両立する電析バルクナノ結晶メタル設計指針を得ることを目的とした。

本論文は六章で構成されるもので、各章の概要は以下の通りである。

第一章では、研究の背景として「ナノ結晶メタル」への期待と現状を展望し、将来の産業界におけるナノ結晶メタルの実用性を具現化していくために必要不可欠な“高強度・高延性”の実現に向けて、“引張強度”、“引張延性”それぞれに関する課題を概説

した。さらに、その重要性を具体的に示す事で、本研究の意義と目的を明確にした。

第二章では、電析プロセスに由来した軽元素（炭素、硫黄）が、電析バルクナノ結晶メタルの強度に与える影響について、異なる炭素・硫黄量を含有する 8 種類のバルクナノ結晶 Ni の作製と硬度測定、そして、第一原理計算により算出された Ni 基二元系合金における溶解熱とミスフィットひずみを用いて、調査を行った。バルクナノ結晶 Ni の粒径は、硫黄量の増加とともに減少した。また、12 nm 付近に達したとき、ビッカース硬さにおいて、結晶粒微細化（Hall-Petch）効果のみでは説明できない、値のばらつきが確認された。この硬さのばらつきは、炭素量の変動と一致していた。また、第一原理計算の結果より、炭素・硫黄は、ニッケルマトリックス中において、それぞれ侵入型原子（八面体サイト）、置換型原子として存在することが示された。さらに、過去に報告されたミスフィットひずみを用いた置換型固溶原子による固溶強化量の予測式を拡張し、侵入型固溶原子による固溶強化量の予測式を構築した。予測式より、見積もられた硬さへの影響は、置換型硫黄（0.03-0.22 at.%）においては 0.01-0.03 GPa とほとんどなく、一方で、侵入型炭素（0.02-0.78 at.%）においては 0.03-0.42 GPa と非常に大きなものであった。これらの結果より、電析バルクナノ結晶 Ni の強度に対して、侵入型炭素による固溶強化が大きく寄与していること、また、炭素固容量の違いに起因して強度のばらつきが発生することを明らかにした。

第三章では、スルファミン酸浴を用いたバルクナノ結晶 Ni の作製を行うとともに、その引張特性の調査を行った。過去に報告された電析 Ni-W 合金の延性は、2%程度と非常に限られていた。その延性低下の原因として低電流効率、高内部応力であることが考えられた。そこで、本研究では、これらの課題を解決しうるスルファミン酸浴を選定した。実際に、スルファミン酸浴は、90%程度の高電流効率を示した。また、得られた試料において、高内部応力に起因した試料の反り返りやクラックなどは確認されなかった。スルファミン酸浴から作製したバルクナノ結晶 Ni は、引張強度 1.0 GPa, 引張延性 8.8% を示した。さらに、サッカリンナトリウムを添加することで引張強度、引張延性は、それぞれ 1.2 GPa, 12%に向上した。以上の結果より、電析バルクナノ結晶メタルの延性発現において、電流効率の改善が重要であることが示唆された。さらに、添加剤が、電析バルクナノ結晶メタルの引張特性に大きな影響を与えることが示された。

第四章では、バルクナノ結晶 Ni-W 合金の延性改善に向け、スルファミン酸浴をベースに、新規な Ni-W 電析浴の開発を行うとともに、得られた電析バルクナノ結晶 Ni-W 合金の引張特性の調査を行った。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る事で、80%を超える電流効率を示す Ni-W 電析浴の開発に成功した。さらに、添加剤として、サッカリンナトリウムを加えた電析浴（SPG 浴）から作製したバルクナ

ノ結晶 Ni-W 合金は、約 5%の引張延性を示した。一方で、添加剤無添加浴および 2-ブチン-1,4-ジオールを加えた電析浴から作製したバルクナノ結晶 Ni-W 合金は、弾性領域内にも関わらず破断が起きた。以上の結果において、バルクナノ結晶 Ni-W 合金の延性発現と電流効率の改善や Nano-twin の有無との間に直接的な関係は、確認されなかった。一方で、塑性変形を示した試料は(200)配向性を持ち、早期に破断の起きた試料は(111)面と(220)面に強く配向しており、配向性が電析バルクナノ結晶メタルの延性発現に参与している可能性が浮上した。

第五章では、電析条件を変化させ SPG 浴から、異なる配向性を有するバルクナノ結晶 Ni-W 合金の作製を行い、その引張特性と配向性の関係について調査を行った。引張試験において、バルクナノ結晶 Ni-W 合金の延性は、0-13%の範囲で大きく変化した。さらに、(200)面配向度が増加するとともに、引張延性の値が増加する傾向が確認された。引張延性を配向性で整理できた要因として、電析物の配向性が、電析中の成長モードに強く影響を受けていることが考えられた。例えば、(111)面配向、(200)面配向、(220)面配向は、それぞれ inhibited-lateral growth、free-lateral growth、inhibited-out growth の成長モードによって形成することが知られている。また、inhibited-lateral growth、inhibited-out growth において、それぞれ水素ガス、水素原子が、電析反応を阻害すると考えられている。実際に、(220)面配向を示すバルクナノ結晶 Ni-W 合金において、多量の水素が検出された。また、(111)面配向を示すバルクナノ結晶 Ni-W 合金の断面組織において、水素ガスの巻き込み、脱離により形成されたと考えられるナノクラックが観察された。一方で、(200)面配向を示すバルクナノ結晶 Ni-W 合金の断面組織においては、ナノクラックは確認されなかった。以上の結果から、電析バルクナノ結晶メタルの延性発現は、電析時の成長モードに強く影響を受けていることが明らかにされた。さらに、本研究の結果から、成長モードと電析条件の関係を明らかにし、高延性バルクナノ結晶メタルを得るための作製条件設定指針の提案を行った。

第六章では、本研究で得られた主要な研究成果を総括し、本研究成果の今後の展望を示した。今後の環境問題やエネルギー、資源問題に関連して、普遍的な材料の使用とともに、従来材料における強度・延性のトレードオフをブレイクスルーしていく“革新的構造材料”への要求がますます重要になっている。こうした新規材料の創出を実現していくうえで、本研究の主たる成果のひとつである高強度・高延性バルクナノ結晶メタルの作製技術が貢献できるものと期待される。

審査結果の要旨

ナノ結晶材料は極めて高い強度を有し、大きな延性を発現する材料として期待され、多くの研究が行われてきた。しかしながら、これまで、作製プロセスの問題から、強度において大きなばらつきが生じているとともに、**5%**程度の比較的延性しか得られていなかった。これにたいする課題として、プロセスに起因した試料中の欠陥や内部応力の低減が挙げられるとともに、延性発現の支配因子の明確化が求められている。

本研究は、バルクナノ結晶メタルにおける高強度・高延性の実現による次世代材料としての活用の具現化に向け、バルクナノ結晶 **Ni**、**Ni-W** 合金の電析システムの構築とその機械的性質評価により、バルクナノ結晶メタルにおける**(1)**強度の“ばらつき”の原因、**(2)**延性発現の“支配因子”、を明らかにするとともに、高強度・高延性を両立する電析バルクナノ結晶メタルの設計指針を得ることを目的として行っており、以下に述べるような研究成果を得ている。

- ① 炭素含有量の異なる電析バルクナノ結晶 **Ni** の強度について、第一原理計算により算出された **Ni** 基二元系固溶体合金における溶解熱とミスフィットひずみを用いて解析した結果、電析バルクナノ結晶 **Ni** の強度にたいして侵入型炭素による固溶強化が大きく寄与していること、炭素固溶量の違いに起因して強度のばらつきが発生することを明らかにした。
- ② バルクナノ結晶 **Ni-W** 合金の延性発現の支配因子を検討した結果、塑性変形を示した試料は**(200)**配向性を有しており、早期に破断した試料は**(111)**面と**(220)**面に強く配向していることから、配向性が電析バルクナノ結晶メタルの延性発現に関与していることを明らかにした。
- ③ バルクナノ結晶 **Ni-W** 合金の延性と配向性の関係を解析した結果、電析バルクナノ結晶メタルの延性発現が電析時の結晶成長モードに強く影響を受けていることを示した。さらに、結晶成長モードと電析条件の関係を明らかにし、高延性バルクナノ結晶メタルを得るための作製条件設定指針を提案した。

本研究成果は、従来材料における強度・延性のトレードオフを打開していく一つの方法としての高強度・高延性バルクナノ結晶メタルの作製指針を示しており、工業的にも大いに期待できる有益な知見であり、材料技術の一層の高度化に貢献するところ大である。さらに、申請者が自立して研究を行うに十分な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。