

博士學位論文

内容の要旨

及び

審査の結果の要旨

第 22 号

令和 3 年 3 月

足利大学

は し が き

本号は学位規則（昭和 28 年 4 月 1 日文部省令第 9 号）第 8 条による公表を目的として、令和 3 年 3 月期に本学において博士の学位を授与した者の論文内容の要旨及び論文審査結果の要旨をここに公表する。

目 次

学位の種類	学位記番号	氏 名	論 文 題 目	頁
博士(工学)	博甲第 18 号	ZHANG SHUZHE	電析ナノ結晶鉄-ニッケル合金の 多層構造制御と多機能・高性能構造 材料の開発 1

氏名（本籍）	ZHANG SHUZHE （中国）
学位の種類	博士（工学）
学位の番号	甲第18号
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位授与の日付	令和3年3月18日
学位論文題目	電析ナノ結晶鉄－ニッケル合金の多層構造制御と 多機能・高性能構造材料の開発
学位論文審査委員	主査 足利大学教授 小林重昭 副査 足利大学学長 荘司和男 副査 足利大学教授 安藤康高 副査 足利大学教授 中條祐一

論文内容の要旨

電析法により得られるナノ結晶金属・合金は優れた強度特性をもつことから、近年、世界的に開発が進められている微小電子機械システム（Micro Electro Mechanical Systems, MEMS）用構造材料としての応用が期待されている。MEMS用構造材料の要件として、均質な微細組織、高い強度と靱性および多くの機能をもつことなどが挙げられるが、ナノ結晶金属・合金単体は、一般に靱性に問題があり、また多くの機能を持たせることは困難である。そこで、本論文は、優れた強度特性とともに、化学組成の制御により極めて低い線膨張係数や優れた透磁率を示す鉄－ニッケル合金に注目し、本合金の直流めっき法を用いたナノ結晶化プロセス、多層化プロセスを確立し、さらに強靱化のための多層構造設計・制御の指導指針を得ることを目的として行われた。本論文は、以下の6章で構成される。

第1章では、本研究の背景、従来の研究、本研究の目的と論文構成について述べた。

第2章では、電析法による鉄－ニッケル合金の結晶粒径制御および化学組成制御の方法について実験的に調べた。電流密度を系統的に変化させて電析した

結果、電流密度を高くするにつれて結晶粒径が微細化することがわかった。電流密度が最も高い条件の 3.0 mA/mm^2 のとき、平均結晶粒径が最も小さい 18 nm のナノ結晶合金試料が得られた。また、電流密度が 2.0 mA/mm^2 以下の範囲では、鉄固溶体を主たる相とする鉄-ニッケル合金が得られるのに対し、電流密度が 3.0 mA/mm^2 以上の範囲ではニッケル固溶体を主たる相とする合金が得られた。特に、電流密度が 2.0 mA/mm^2 の条件では、ニッケル含有量が $34\text{mass}\%$ となり、インバー合金に近い化学組成をもった鉄-ニッケル合金が得られた。

第 3 章では、異なる化学組成と結晶構造をもつ 2 種類のナノ結晶鉄-ニッケル合金（インバー合金と非インバー合金）の多層化プロセスを検討した。各合金層が優先的に析出する電流密度の条件を交互に切替えてめっきすることより、インバー合金層と非インバー合金層からなる多層合金が得られることを明らかにした。両層の成膜速度を定量的に評価し、両層の厚さ比および積層数を制御するナノ結晶合金の多層化プロセスを確立した。

第 4 章では、非インバー合金層/インバー合金層の順に 3 層~33 層まで交互に積層させた多層ナノ結晶鉄-ニッケル合金の引張特性を評価した。インバー合金層一層あたりの厚さが $3.2 \text{ }\mu\text{m}$ になるまでは、積層数の増加、すなわち積層厚さの低下に伴って最大引張強さが増加することを明らかにした。インバー合金層一層あたりの厚さが $3.2 \text{ }\mu\text{m}$ の試験片では最大引張強さが 2.4 GPa となり、多層化の効果により、ナノ結晶合金の更なる高強度化が可能であることが示された。さらにインバー合金層の厚さが減少すると引張強さは減少したが、伸びは大きく増加すること明らかにした。インバー合金層一層あたりの積層厚さを $1.5 \text{ }\mu\text{m}$ としたとき、約 2GPa の極めて高い引張強さと 15% もの変形が可能な多層ナノ結晶鉄-ニッケル合金が得られた。

第 5 章では、インバー合金層と非インバー合金層の界面近傍の化学組成の分布および硬さの分布から、インバー合金層と非インバー合金層の界面近傍に化学組成と結晶構造が傾斜した合金層が形成されること、その傾斜合金層近傍で変形の拘束が生じることによって強化が生じる、新しい材料強化機構を提案した。さらに、高強度と高延性を両立する多層構造設計・制御方法をまとめた。

第 6 章では、本研究で得られた主な知見をまとめて述べ、今後の展望と課題について述べた。

**Multilayered structure control for obtaining nanocrystalline iron – nickel alloy
with multifunction and high performance**

ZHANG SHUZHE

Summary

Nanocrystalline metals and alloys have been expected to be applied as structural materials for micro electro mechanical systems (MEMS), because of their superior strength. Although the MEMS structural materials are required homogeneous microstructure, high strength, high toughness and many functions, the nanocrystalline metals and alloys are generally brittle and difficult to give many functions. It is well known that iron – nickel alloys have many superior functions, such as low thermal expansion coefficient and high permeability as well as their high strength. This thesis was carried out to establish a nanocrystallization process and multilayering process of the iron – nickel alloys with different chemical compositions. Moreover, the purpose of this thesis is to obtain a guideline of design and control of the multilayered structure of iron – nickel alloys. This thesis consists of six chapters as follows.

In chapter 1, the background, the related prior researches, the objectives and the contents of this thesis are shown.

In chapter 2, the process of controlling the grain size and the chemical composition of the iron-nickel alloy by the electrodeposition was experimentally investigated. As a result of electrodeposition by systematically changing the current density, the average grain size decreased with increasing current density. The nanocrystalline alloy specimen with the finest average grain size of 20 nm was obtained by the highest current density condition of 3.0 mA/mm². In the range of current density of less than 2.0 mA/mm², an iron-nickel alloy having an iron solid solution as a main phase can be obtained, whereas in a range of current density of more than 3.0 mA/mm², a nickel solid solution occurred as a main phase. In particular, iron-nickel alloy having a chemical composition close to that of the Invar alloy layer was obtained under the condition of a current density of 2.0 mA/mm².

In chapter 3, the multilayering process of nanocrystalline iron – nickel alloys possessing different chemical compositions and lattice structure, namely Invar and non-Invar alloys, was established by alternately switching the conditions of the current density in which each alloy layer is preferentially deposited. The electrodeposition rate

of both layers was quantitatively evaluated, and a multilayering process of nanocrystalline alloy was obtained in which the thickness ratio of both layers and the number of layers were controlled.

In chapter 4, the tensile property in the multilayered nanocrystalline iron – nickel alloys with layer number of 3 – 33 layers was investigated. The tensile strength of the multilayered nanocrystalline Fe–Ni alloy increased with the decrease in the Invar alloy layer thickness ranging from 3.2 to 11.0 μm . The tensile strength decreased when the Invar alloy layer thickness further decreased to less than 2.6 μm . The elongation in the multilayered nanocrystalline Fe–Ni alloy decreased with the decrease in the Invar alloy layer thickness ranging from 3.2 to 11.0 μm . The elongation was increased with the decrease in the Invar alloy layer thickness ranging from 2.6 to 1.5 μm . Specimens showing a high tensile strength of approximately 2 GPa and high elongation of approximately 15 % can be produced through multilayering by optimizing the thickness of the Invar, non-Invar, and gradient alloy layers.

In chapter 5, a new strengthening mechanism in multilayered nanocrystalline alloy was proposed from the chemical composition distribution and hardness distribution near the interphase boundary between the Invar and non-Invar alloy layers. The gradient layers in which chemical composition and lattice structure gradually changed were formed between the interphase between the Invar and non-Invar alloy layers. The multilayered nanocrystalline alloy can be strengthened by constraint of deformation at the gradient layers.

In chapter 6, the findings in this study were summarized and the prospects and the problems in the future were suggested.

論文審査結果の要旨

1. 本論文の内容と評価

電析ナノ結晶金属材料は、通常が多結晶材料に比べ著しく高い硬さと強さをもつことから、微小電子機械部品等への応用が期待される。しかし、結晶粒の微細化による強化には限界があり、また延性に乏しいなどの問題をもつ。本論文は、これらの問題解決の糸口を得るために、ナノ結晶鉄－ニッケル合金に対し、多層化が機械的性質に及ぼす影響を明らかにするものである。特に、本合金の多層化プロセスの確立と高強度化と高延性化の両立のための多層構造設計・制御の指導原理を得ることを目的としている。

本論文は、以下の 6 章で構成されている。

第 1 章では、本研究の背景、従来の研究、本研究の目的と論文構成を示している。

第 2 章では、電析法による鉄－ニッケル合金のナノ結晶化と化学組成制御方法について実験的に調べ、系統的に電流密度（電圧）を変化させて電析することにより、単一の電析浴から異なる化学組成をもったナノ結晶鉄－ニッケル合金を得られることを明らかにしている。特に、電流密度を高めることにより、合金のニッケル含有量が増加すること、および結晶粒が微細化することを示している。

第 3 章では、化学組成と結晶構造が異なる 2 種類のナノ結晶鉄－ニッケル合金（インバー合金に近い化学組成をもつインバー合金とニッケル含有量が高い非インバー合金と記述される）の多層化プロセスを検討した。各層が形成される電流密度の条件を交互に切替えて電析を行うことにより、インバー合金層と非インバー合金層からなる多層合金が得られることを明らかにしている。両層の成膜速度を定量的に明らかにし、両層の厚さ比および積層数を系統的に変化させた多層ナノ結晶鉄－ニッケル合金を作製し、多層構造制御プロセスを得た。

第 4 章では、非インバー合金層／インバー合金層の順に 3 層～33 層まで交互に積層させた多層ナノ結晶鉄－ニッケル合金の引張特性について述べている。

積層数が増加しインバー合金層一層あたりの厚さが約 $3\mu\text{m}$ になるまでは、積層数の増加に伴って最大引張強さが約 2.4 GPa と極めて高い値にまで増加することを明らかにしている。さらにインバー合金層の厚さが減少すると引張強さは減少したが、伸びは大きく増加することを示している。各層の積層厚さを最適化することにより、約 2GPa の極めて高い引張強さと 15% もの変形が可能な多層ナノ結晶鉄-ニッケル合金を得た。

第 5 章では、インバー合金層と非インバー合金層の界面近傍の化学組成の分布、微小硬さ試験の結果から、多層ナノ結晶鉄-ニッケル合金において発現する新しい強化機構を提案している。さらに、高強度と高延性を両立する多層構造設計・制御をまとめている。

第 6 章では、本研究で得られた主な知見をまとめて述べ、今後の展望と課題について述べている。

以上のように本研究は、ナノ結晶鉄-ニッケル合金の高強度化と高延性化のための多層化プロセスの確立から、多層構造設計・制御方法の検討まで行った研究であり、当該研究領域に対する学術的貢献が大きく、工学的実用性も高いものと評価することができる。

2. 論文審査の結論

本学位申請論文に対し、情報・生産工学専攻による令和 2 年 11 月 12 日の予備審査、令和 2 年 12 月 25 日の審査委員会による本審査（最終審査）を経て、令和 3 年 2 月 13 日に公聴会を実施し、十分審議され、かつ検討された。

公聴会終了後に審査委員会を開催して審議した結果、本論文は独創性に富み、学術的に価値があり、工学の面から見て十分に有用性があると認められた。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として十分な価値を有するものと認められ、審査委員会全員一致で合格と判断した。