

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：14501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25630014

研究課題名(和文) 高強度低次元材料の環境強度に関する研究

研究課題名(英文) Strength of Low-dimensional Materials in Detrimental Environment

研究代表者

中井 善一 (Nakai, Yoshikazu)

神戸大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90155656

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では、ナノ結晶Ni電着薄膜の強度に及ぼす結晶粒径の影響を明らかにすることを目的とした。EBSD観察により結晶粒界が大傾角粒界であることがわかった。一方、EBSDによる結晶粒径測定の際は、観察のステップサイズを結晶粒径の十分の一以下にする必要があることが明らかになった。

0.2%耐力、引張強さ、疲労限度と結晶粒径の関係は、結晶粒径が小さくなるほど通常の結晶粒材に対する関係との乖離が大きくなった。この原因として、結晶粒界を面としてではなく領域として考える必要があることがわかった。すなわち、転位の平均自由行程として、結晶粒径から粒界領域の大きさを引いたものを考える必要があった。

研究成果の概要(英文)：In the present project, the effect of grain size on the mechanical strength of electrodeposited nickel thin film was studied. By EBSD analysis, grain boundaries in the material were found to be large twist angle boundaries. In the measurement of grain size by EBSD, the step size should be less than tenth part of grain size.

Either relation between 0.2% proof strength, tensile strength, or fatigue limit and grain size of electro deposited nickel thin film is different from that of bulk nickel plate with conventional grain size, and this difference is large for smaller grain size thin film. This is considered to come from the fact that grain boundary has area with volume, not a face with no thickness. For the consideration of Hall-Petch relationship, mean free path of dislocation should be considered, that is actual grain size minus grain boundary area size.

研究分野：材料力学

キーワード：薄膜 ナノ結晶 環境強度 疲労

1. 研究開始当初の背景

通常の材料は3次元的にマクロな寸法を有しているが、そのいずれかの方向の寸法が微小になったものは低次元材料と称されている。ここで、一つの方向の寸法が微小になったものは膜と呼ばれ、さらにもう一つの寸法が微小になったものは細線と呼ばれている。マイクロマシン、ナノマシンで使用される材料はこのような低次元材料である。研究代表者は、すでに、工業用純鉄、純アルミニウムに注目して、マイクロマテリアルの強度に関する研究を行っていたが、バルク材を加工により微小化した場合、強度は最小断面部に含まれる結晶粒の方位に大きく影響されるため、バルク材とは異なった破壊形態を示すことが明らかになった。これは、結晶粒数が少なくなると粒界によるすべりの阻止効果がなくなるため変形しやすくなるためであり、強度も低下する。このような難点を克服するのがナノ結晶材料であると考えられる。しかしながら、バルク材の高強度化においては環境強度の低下が問題となっている。表面積/体積比の大きい低次元材料では、環境の影響がさらに大きいことが懸念されていた。

2. 研究の目的

ナノ結晶 Ni 電着薄膜は、3 GPa 近い引張強さをもつ極めて高強度の材料であること、および紫外線フォトリソグラフィ法によって精密成形を行うことができることのために、マイクロマシン用材料として注目されている。一方、金属材料に関するこれまでの研究では、高強度材料は環境に敏感で、腐食環境中における強度は、大気中よりも大きく低下する場合の多いことが知られているが、ナノ結晶合金の環境強度については、ほとんど知られていない。特に、低次元材料の場合、環境と接する表面の体積に対する比率がバルク材と比べて極めて大きいため、環境助長破壊を生じやすいものと考えられる。そこで、本研究では、ナノ結晶 Ni 薄膜の強度を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 薄膜の作成

ステファミン酸ニッケル浴を用いて、厚さ約 10 μ m の Ni 電着薄膜を作成した。ここで、光沢剤添加量を変化させることによって、平均結晶を表 1 のように変化させた。

表 1 熱処理材の結晶粒径

電着浴	光沢剤添加量(g/L)	結晶粒径(nm)
A	0	392
B	0.4	316
C	0.8	165
D	1.6	163

(2) 表面観察

光学顕微鏡を用いてニッケル薄膜の表面

を観察した。なお、浴液側の表面に光沢のない A 材と両面ともに光沢のある D 材については、表面状態をより詳細に観察するために原子間力顕微鏡を用いた。分解能は面内 0.3 nm、垂直 0.01 nm、分析範囲は 20 \times 20 μ m で行った。

(3) 結晶方位分析

ニッケル薄膜の結晶粒径を調べるために、電子線後方回折散乱(Electron Backscatter Diffraction: EBSD)により結晶方位を分析するとともに、結晶粒径を測定した。結晶方位の観察範囲は 12.6 \times 9.45 μ m、加速電圧 20 kV とした。

(4) X 線光電子分光分析

作製したニッケル薄膜の表面元素または元素の化学状態を調べるために、走査型 X 線光電子分光分析装置(X-ray Photoelectron Spectroscopy:XPS)を用いた。分析条件はプレスパッタリング:1 kV (1.42 nm/min)、200 s、Pass Energy: 112 eV、eV/step:0.1、sweep:20、cycle:10 である。

(5) 強度評価法

引張り試験は、ひずみ速度 0.001 s⁻¹、室温大気中で行った。

平滑材の疲労試験は室温大気中、試験力制御で行った。応力繰返し速度 $f=20$ Hz、応力比 $R=0.1$ の軸力を負荷し、熱処理材および無熱処理材に対して行った。また、繰返し数 $N=1.0\times 10^7$ cycles に達した時点で破断しなかった試験片については試験を打ち切った。

疲労き裂伝ば試験は、片側き裂試験片の両端を剛性の高いつかみ具で固定し、回転を拘束した状態で行った。このとき、試験片には軸力とともに曲げモーメントが作用しており、両者ともに考慮して応力拡大係数およびコンプライアンスを評価した。き裂開口変位と試験力を超高速・高精度レーザー変位計および引張・圧縮ロードセルを用いて測定し、コンプライアンス法によりき裂長さを求めた。また、読取光学顕微鏡を用いたき裂長さの測定も同時に行った。疲労き裂伝ば試験は、室温大気中、応力繰返し速度 10 Hz、応力比 0.3 で行い、 ΔK 漸減試験とした。本研究では、き裂伝ば速度が 1.0×10^{-11} m/cycle に達した時点の ΔK を下限界値 ΔK_{th} と定義した。

4. 研究成果

(1) 表面形状および微視組織

光学顕微鏡による表面観察

光沢のあった B 材、C 材、D 材は結晶粒界を観察できたが、光沢のない A 材では観察できなかった。A 材に光沢がなかったのは表面が荒れていたためであった。

AFM による表面観察

A 材の浴液側の粗さは 80 nm 程度であった。

結晶方位分析結果

熱処理を 1 h 施したニッケル薄膜の陰極側の分析を行ったところ、光沢剤添加量の増加とともに、結晶粒が微細化した。

なお、熱処理を施していないニッケル薄膜では明瞭な Kikuchi パターンが得られなかつ

たため EBSD 分析を行うことができなかった。この原因は、電着時に生じる残留応力によるひずみであると考えられる。

熱処理材については、EBSD により結晶粒径を測定することができた。その結果を表 1 に示した。

熱処理および陰極側、浴液側による影響
熱処理による結晶粒粗大化の有無を調べるため、C 材に施す熱処理時間を 1 h, 0.5 h とした試料について調べるとともに、2 種類の試料の両面を分析することで陰極側表面と浴液側表面の違いを明らかにした。陰極側の測定結果より、熱処理時間の変化による結晶粒径の変化は見られず、熱処理によって結晶粒は粗大化しないことが分かった。また、EBSD 分析結果からは陰極側と浴液側で結晶粒径に相違は認められなかった。

X 線光電子分光分析結果

薄膜表面に対して X 線光電子分光分析を行った結果、薄膜の陰極側、浴液側共に S 元素(164.0 eV), Na 元素(1071.8 eV)のピークは検出されなかった。このことは光沢剤(C₃H₃NaO₃S)の成分が薄膜に混入していないことを示している。また、Ni 元素(825.7 eV)と O 元素(531.0 eV)のピークが検出されたが、NiO(853.7 eV, 529.6 eV)および Ni₂O₃(856.6 eV, 531.8 eV)のピークは検出されなかった。このことから、どの電着浴から作製したニッケル薄膜においても酸化物は形成されていないことがわかった。また、無熱処理材と熱処理材の分析結果の比較より、250 , 1h, 炉冷の熱処理によって酸化物は形成されないことがわかった。

(2) 引張特性

光沢剤添加量の影響

無熱処理材について引張試験を行った結果を図 1 に示す。光沢剤添加量の増加に伴い、ニッケル薄膜の引張強さが上昇している。これは、光沢剤添加量の増加に伴い結晶粒が微細化したためであると考えられる。

熱処理材の影響

熱処理を施していないニッケル薄膜には残留応力が存在すると考えられるため、熱処理を施した後に引張試験を行った。引張試験から得られたヤング率、引張強さ、破断時の塑性ひずみの平均の値を表 1 に示した。無熱処理材の結果と同様に、光沢剤添加量の増加に伴いニッケル薄膜の引張強さは上昇した。しかしながら、破断ひずみは、熱処理を施す

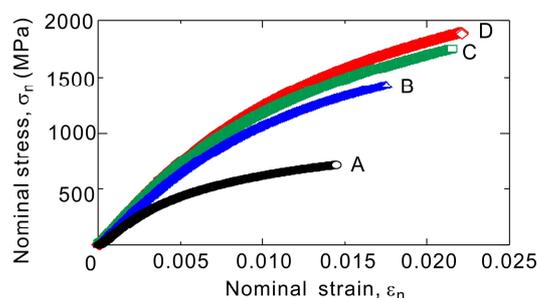


図 1 応力-ひずみ曲線(無熱処理材)。

ことにより低下した。

ニッケル薄膜の引張特性に及ぼす熱処理の影響について検討を加えるため、各電着浴から作製した無熱処理材および熱処理材の引張試験結果を表 2~4 に示した。

表 1 力学的性質

添加剤濃度 (g/L)	ヤング率 E (GPa)	0.2% 耐力 $\sigma_{0.2}$ (MPa)	引張強さ σ_B (MPa)	破断ひずみ ϵ_f (10^{-3})
0	137.1	456	628	14.01
0.4	171.9	-	1058	1.42
0.8	162.1	-	1130	1.34
1.6	176.5	-	1141	0.73

表 2 ヤング率, E (GPa).

材料	A	B	C	D
無熱処理材	124	141	138	146
熱処理材	137	172	162	177

表 3 引張強さ, σ_B (MPa).

材料	A	B	C	D
無熱処理材	769	1433	1690	1815
熱処理材	628	1058	1130	1141

表 4 破断延性, ϵ_f (%).

材料	A	B	C	D
無熱処理材	1.10	0.80	1.18	0.88
熱処理材	1.40	0.14	0.13	0.07

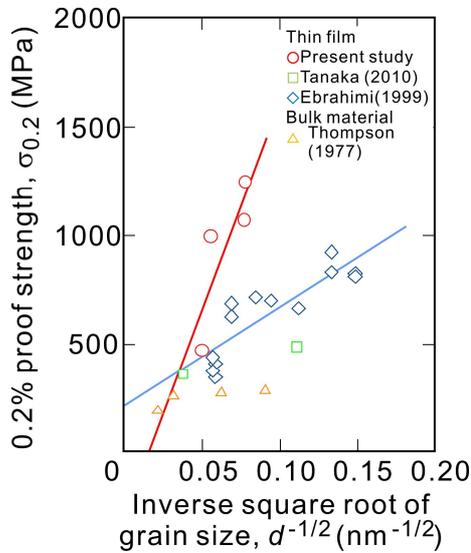
熱処理を施すことにより、ヤング率は上昇し、引張強さは低下している。なお、熱処理による各量の変化率は、光沢剤無添加材において小さい。また、光沢剤添加材の場合には、熱処理を施すことにより破断時の塑性ひずみは低下しているが、光沢剤無添加材においては逆に上昇している。XRD パターンにおいて、熱処理を施すことによりニッケル薄膜の結晶性が増加していたことから、熱処理材の引張強さは増加すると考えていた。しかし、実際には予想に反する結果が得られており、現段階では熱処理による引張特性の変化要因については特定できていない。

結晶粒径の影響

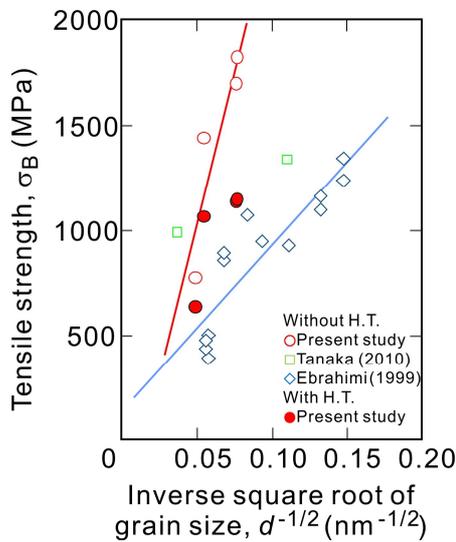
0.2%耐力および引張り強さと結晶粒径の関係を図 2 に示す。ここで、本研究の無熱処理材の結晶粒径は測定できなかったが、熱処理によって結晶粒径は変化しないものとした。

図には、他の研究者による結果も示した。いずれも、いずれも Hall-Petch の関係が成立しており、結晶粒径が小さくなるほど強度は上昇している。一方、結晶粒径の大きい範囲では、Hall-Petch 関係の研究者による相違は小さいが、結晶粒径が小さくなるほど相違が大きくなっている。

その原因の一つとして、結晶粒径測定法の問題がある。田中らは、ナノ結晶粒材では EBSD と XRD で測定した結晶粒径は大きく異なっていることを報告している。また、本研究において、EBSD で測定する場合、ナノ結晶粒材の粒径は方位差の定義にはほとんど



(a) 0.2% 耐力



(b) 引張り強さ

図2 結晶粒径の影響 .

ど依存せず、いずれも方位差 15° 以上の大傾角粒界であることが確認されたが、測定のスリップサイズによって結晶粒径は大きく異なった値となり、正確な測定のためには、スリップサイズは粒径の $1/10$ 程度以下とすべきことが分かった。

図2は、このようにして測定した結果であるが、なお、通常の結晶粒径材の結果とは乖離がある。この原因を図3のように推察した。すなわち、Hall-Petchの関係では、結晶粒径 d を転位の平均自由行程(mean free path)と考えているが、実際には d ではなく $d-\alpha$ である。ここで、 α は粒界領域の幅である。すなわち、結晶粒界は面として考えるのではなく、幅をもった領域と考えるべきである。 d が α よりも十分に大きい場合、 $d-\alpha \approx d$ であるが、ナノ結晶粒材の場合 $d \approx \alpha$ である。例えば本材料の場合、 α は 100 nm 程度である。

(3) 平滑材の疲労特性

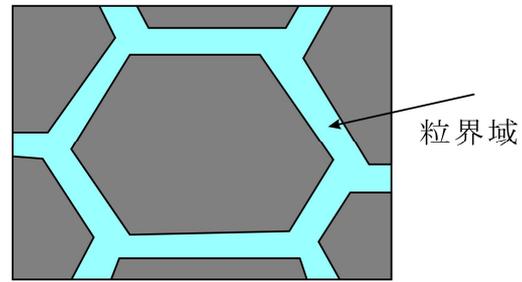


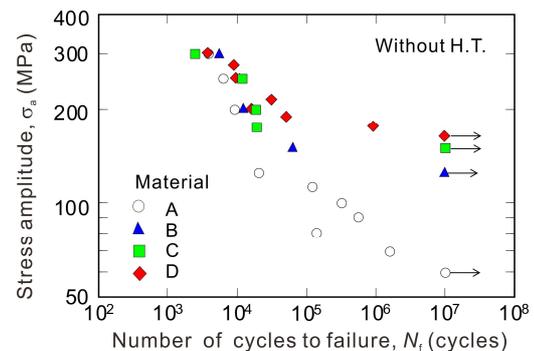
図3 粒界域の模式図 .

光沢材添加量の影響

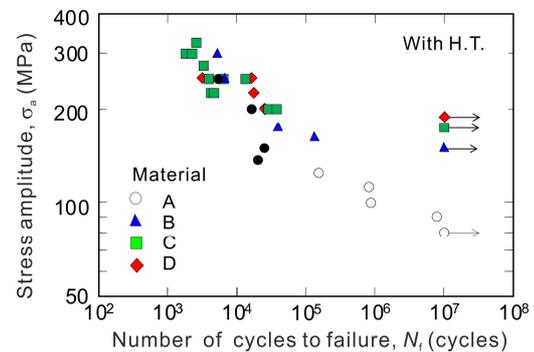
図4(a)に示したように、無熱処理材、熱処理材ともに光沢剤添加量の増加に伴い、ニッケル薄膜の疲労限度が上昇している。これは、前述のように、光沢剤添加により結晶粒が微細化したためと考えられる。しかしながら、有限寿命域における疲労寿命は、光沢剤添加量によらずほぼ同程度である。このことは、結晶粒径はき裂進展抵抗にはあまり影響せず、き裂発生に大きく影響を及ぼしていることを示しているものと考えられる。

一方、疲労限度は、熱処理を施すことにより上昇している。また、熱処理による疲労限度の上昇幅は、光沢剤添加量に関わらず同程度である。無熱処理材に対してはEBSD分析を行うことができなかったことを考慮すると、疲労限度の上昇は熱処理により電着膜の残留応力が取り除かれたためであると考えられる。

また、疲労限度と引張強さの比は、表5に



(a) 無熱処理材



(b) 熱処理材

図4 S-N 曲線 .

示したように、無熱処理材では材料によらず同程度であるが、表 6 に示したように、熱処理材の場合には結晶粒径の低下に伴い増加している。なお、通常材料では、両振り ($R=-1$) の疲労限度が引張強さの 0.5 倍程度であるので、これより $R=0.1$ における引張強さに対する疲労限度の比を Goodman 線図によって計算すると 0.31 となる。ニッケル薄膜の比はこれよりもかなり低く、静的強度に比べて疲労強度の低下が著しい。

表 5 熱処理材の疲労限度比.

材料	A	B	C	D
σ_{w0}/σ_B	0.135	0.148	0.166	0.170

表 6 無熱処理材の疲労限度比.

材料	A	B	C	D
σ_{w0}/σ_B	0.085	0.096	0.096	0.093

疲労限度と結晶粒径の関係

図 5 に示したように、結晶粒径と疲労限度の間には、Hall-Petch 則が成立しているが、この関係は他の研究者によるものとは異なっている。0.2%耐力、引張強さと同様に、疲労限度についても平均自由行程を用いて議論する必要がある。

(3) 疲労き裂伝ば特性

疲労き裂伝ば速度と応力拡大係数範囲の関係を図 6 に示した。高伝ば速度域では材料(結晶粒径)による相違は小さいが、下限界近傍では結晶粒径に大きく依存しており、結晶粒径が小さいほど下限界値 ΔK_{th} が低下する傾向がある。

本研究では、Ni 薄膜については、環境強度を明らかにできなかったが、TiNi 細線について水素吸蔵環境中での疲労強度を調べ、水素吸蔵の影響が大きいことを明らかにすることができた。

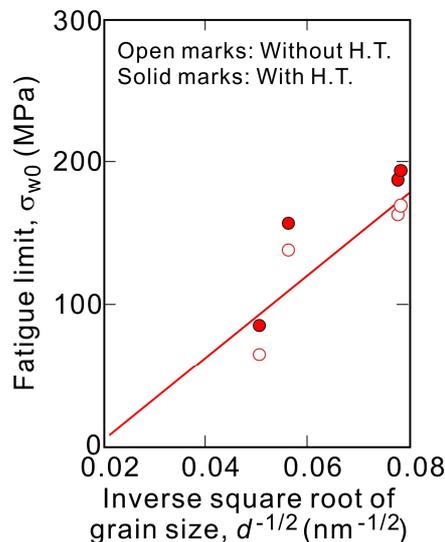


図 5 疲労限度に及ぼす結晶粒径の影響

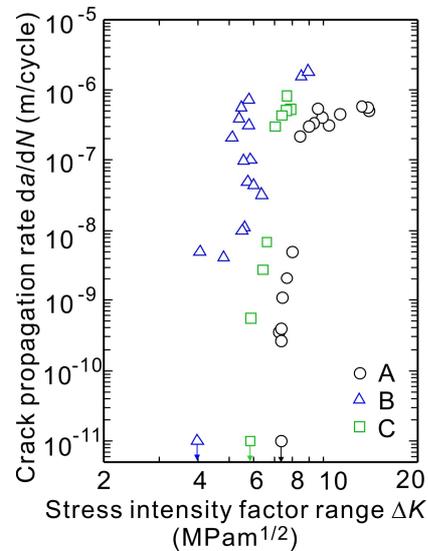


図 6 疲労き裂伝ば特性

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 10 件)

S. Kikuchi, T. Imai, H. Kubozono, Y. Nakai, M. Ota, A. Ueno, K. Ameyama, Effect of harmonic structure design with bimodal grain size distribution on near-threshold fatigue crack propagation in Ti-6Al-4V alloy, International Journal of Fatigue, 査読有, Vol. 83 (2016).

(doi:0.1016/j.ijfatigue.2016.02.038)

T. Makino, Y. Neishi, D. Shiozawa, S. Kikuchi, S. Okada, K. Kajiwara, Y. Nakai, Effect of defect shape on rolling contact fatigue crack initiation and propagation in high strength steel”, International Journal of Fatigue, 査読有, Vol. 83 (2016).

(doi:10.1016/j.ijfatigue.2016.02.015)

D. Shiozawa, Y. Nakai, R. Miura, N. Masada, S. Matsuda, and R. Nakao, 4D evaluation of grain shape and fatigue damage of individual grains in polycrystalline alloys by diffraction contrast tomography using ultrabright synchrotron radiation, International Journal of Fatigue, 査読有, Vol. 82, 2016, pp.247-255.

T. Makino, Y. Neishi, D. Shiozawa, S. Kikuchi, S. Okada, K. Kajiwara, Y. Nakai, Effect of defect length on rolling contact fatigue crack propagation in high strength steel, Fracture and Structural Integrity, 査読有, 34,2015, pp.379-386.

S. Kikuchi, T. Imai, H. Kubozono, Y. Nakai, A. Ueno, K. Ameyama, Evaluation of near-threshold fatigue crack propagation in Ti-6Al-4V alloy with harmonic structure Created by Mechanical Milling and Spark Plasma Sintering Fracture and Structural

Integrity, 査読有, 34, 2015, pp. 282 – 291 .
Y. Nakai, S. Kikuchi, K. Sato, T. Makino, Y. Neishi, In situ observation of rolling contact fatigue cracks by laminography using ultra-bright synchrotron radiation, Fracture and Structural Integrity, 査読有, 34, 2015, pp.267-275.

塩澤大輝, 岡田宗大, 中井善一, 放射光 μ CT イメージングを用いた腐食疲労におけるピットの成長及びき裂発生過程の4D解析, 軽金属, 査読有,第64巻 ,11号 ,2014, pp.564-570.

T. Makino, Y. Neishi, D. Shiozawa, Y. Fukuda , K. Kajiwara and Y. Nakai, Evaluation of rolling contact fatigue crack path in high strength steel with artificial defects", International Journal of Fatigue, 査読有, Vol. 68, 2014, pp.168-177.

D. Shiozawa, T. Makino, Y. Neishi, and Y. Nakai, Observation of rolling contact fatigue cracks by laminography using ultra-bright synchrotron radiation", Procedia Materials Science, 査読有, Vol. 3, 2014, pp.154-164.

D. Shiozawa, Y. Nakai, R. Miura, and S. Matsuda, Evaluation of fatigue damage by diffraction contrast tomography using synchrotron radiation, Materials Science Forum, 査読有 , Vols. 783-786, 2014, pp.2359- 2364.

Y. Nakai, T. Imanaka and D. Shiozawa, Fatigue of ultra-fine grained α -brass, Advanced Materials Research, 査読有, Vols. 891-892, 2014, pp.1125-1130.

D. Shiozawa, Y. Nakai, R. Miura, S. Matsuda, Evaluation of fatigue damage by diffraction contrast imaging using ultra-bright synchrotron radiation, Advanced Materials Research, 査読有 , Vols. 891-892, 2014, pp.600-605.

D. Shiozawa, Y. Nakai, T. Murakami, and H. Noshio, Observation of 3D shape and propagation mode transition of fatigue cracks in Ti-6Al-4V under cyclic torsion using CT imaging with ultra-Bright synchrotron radiation, International Journal of Fatigue, 査読有, Vol.58, 2014, pp.158-165.

[学会発表](計 36 件)

中塚悠太, 榎本寛之, 竹重亮汰, 中井善一, 菊池将一, ナノ結晶電着ニッケル薄膜の疲労特性に及ぼす光沢剤添加の影響, 平成 27 年度関西学生会学生員卒業研究発表講演会, 2016.3.10, 大阪電気通信大学(大阪府).

竹重亮汰, 榎本寛之, 中塚悠太, 中井善一, 菊池将一, ナノ結晶電着ニッケル薄膜の作製とその疲労き裂伝ば特性評価, 日本機械学会平成 27 年度関西学生会学生員卒業研究発表講演会, 2016.3.10, 大阪電気通信大学(大阪府).

堤湧貴, 榎本寛之, 前川将悟, 中井善一, ナノ結晶電着薄膜平滑材の疲労強度に関する研究, 日本機械学会関西支部 第 90 期定時総会講演会, 2015.3.16-17, 京都大学(京都府).

前川将悟, 中井善一, 堤湧貴, 榎本寛之, ナノ結晶ニッケル電着薄膜の作成とその強度評価, 日本機械学会関西学生会平成 26 年度学生員卒業研究発表講演会, 2015.3.16-17, 京都大学(京都府).

Y. Nakai, T. Imanaka and D. Shiozawa, Fatigue of ultra-fine grained α -brass, 11th International Fatigue Congress (Fatigue 2014), 2014.3.2-7, Melbourne (Australia).

中井善一, 今中拓人, 塩澤大輝, α 黄銅超微細結晶粒材の疲労強度, 日本機械学会材料力学カンファレンス M&M2013, 2013, 10.12-14, 岐阜大学(岐阜県).

[図書](計 3 件)

中井善一, 日本材料学会疲労部門委員会, 他20名, 初心者のための疲労用語の解説, CD-ROM, 2015(担当: コメット号の事故).
中井善一, 久保司郎, 朝倉書店, 破壊力学, 2014 184 (1-48, 72-180).

中井善一, 他5名, 材料力学, 2013, 204 (6-12, 14-32, 37-9, 52-74, 80-96, 104-125, 130-140, 148-155, 158-169, 171-181, 188-192).

[その他]

ホームページ等

<http://www.research.kobe-u.ac.jp/eng-fracture/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

中井 善一 (NAKAI, Yoshikazu)
神戸大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 90155656

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし