### 卒業論文



# 平成 17 年 2 月 神戸大学工学部機械工学科 0164524 T 川崎美生

### 要約

インデンテーション試験は、材料の種々の力学特性を非破壊で評価できる簡 便な手法として広く用いられている.本研究では、金属材料の機械的特性におい て結晶粒が果たす役割を明らかにする基礎的研究として, UFG (Ultra-Fine) Grain) 材ならびに金属ガラスへのマイクロインデンテーションを行った. ECAP 法により作成された純銅(C1100)の UFG 材,ならびに, Zr<sub>55</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub>Cu<sub>30</sub> 合金の バルク金属ガラスそれぞれについて、平滑処理を施した後、最大押し込み力を 100mN, 500mN, 1000mN と変化させて 5 点ずつインデンテーション試験を行っ た. UFG 材については、引張り試験に供した試験片から、(a)処女材、(b)変形初 期の均一変形部,(c)変形後期にせん断帯を生じた部分,(d)破断部近傍,のそれぞ れから採取して押し込み試験を行った.金属ガラスについては処女材のみだが, 100mN~400mNの間で20mN毎にさらに5点ずつインデンテーション試験を行 った. 押し込み力一深さ曲線は, UFG の場合(a)~(c)で大きな差はなかったが, (d)のみ最大押し込み深さが他に比べて大きくなり、また弾性回復量も著しく増加 した. 金属ガラスの試験では、500mN以上の押し込みカー深さ曲線はUFG 材の 破断部近傍のそれと類似した形状となった.一方,100mN以下では金属ガラス の押し込み力-深さ曲線が変化することが示された. 100mN~400mNの間で多 点行った試験から、100mN 近傍で押し込み力-深さ曲線が変わることに再現性 があることが示された.これらの押し込み力―深さ曲線から硬度と接触深さを算 出し,硬度---接触深さ関係を調べた結果,UFG 材の接触深さは 1000mN で7~ 8µm となるが、この接触深さでも硬度上昇領域にあることが示された.一方、金 属ガラスは接触深さ 1μm 以下で硬度上昇が現れた.また,硬度は全体的に金属 ガラスの方が高い値を示したが、これは純 Cu と Zr-Al-Ni-Cu の構成元素の差が 現れたものと考える.

## 目 次

第1章	緒言	1
第2章	実験装置	3
2.1	ナノインデンテーション装置	3
2.2	原子間力顕微鏡	5
第3章	試験片ならびに試験方法	7
3.1	超微細粒結晶粒材料(Ultra Fine Grained Material)	7
3.2	金属ガラス(Metallic Grasses)	10
3.3	試験方法	12
3.4	硬度の算出法	12
3.5	弾性率の推定法	15
第4章	実験結果および考察	16
4.1	インデンテーション試験	16
4.2	硬度-接触深さ関係	21
第5章	結言	23
参考文献		24
付録 A	関連学術講演	25

#### 謝辞

### 第1章

### 緒言

硬度とは、小さな圧痕やスクラッチなどの、局所的な変形に対する材料の抵抗力 の尺度であり、その値から種々の機械的特性が推定できる<sup>(1)</sup>.例えば Tabor はダイ ヤモンド圧子押込みによる硬度および加工硬化指数を用いて、冷間加工されたいく つかの材料に対する降伏応力は硬度の 1/3 に近似されることを示した<sup>(2)</sup>.硬さ試験 は、引張り試験などに比べて試験形状の制限が少ないこと、試料の複雑な前処理が 不必要なこと、破壊の度合が小さく製品の一部をそのまま試験できるなどの利点が ある.また、押込み荷重を小さくすると、圧痕は浅くなり、より表面近傍の特性が 得られることになる.近年、高強度材料における結晶粒や介在物、あるいは半導体 材料に置けるアルミ配線や薄膜などを対象とする構造の代表寸法が、数μm 以下と なっていることから、微細な領域における力学特性評価法の重要性が高まっている. このような理由により、極微小な領域を対象としたインデンテーション試験の工学 的応用性が高まってきた.

カーボンコンポジットやセラミクスなど、新材料の台頭もめざましいが、主要構 造部材としての金属材料の地位にはゆるぎはない.一般に、金属材料の機械的特性 は内部に存在する結晶粒界に大きく影響される. 圧延加工等で粒径を小さくすると 降伏応力は平均粒径の - 1/2 乗に比例して上昇する(Hall-Petchの関係). このため、 高強度化を目的として結晶粒の微細化がなされ、鉄鋼材料では制御圧延・加速冷却 などの技術によりフェライトの結晶を 5µm 程度まで微細化した材料が実用化され ている<sup>(3)</sup>. 最近では、より高強度な新材料を作製する目的で金属の結晶粒径を 1µm 以下に微細化した超微細結晶材料 (Ultra-Fine Grained Materials)の開発が盛ん になされている. UFG 材は、ECAP(Equal Channel Angular Pressing)、 ARB(Accumulative Roll Bonding)、多軸圧縮などの強加工法により作製される. これらの方法は従来の TMCP(Theremo-Mechanical Controlled Process)よりもは るかに大きい歪み(真歪で5程度)を与え,連続的再結晶により結晶をサブミクロ ンオーダーに微細化するものである.さらに,UFG 材は結晶粒がより微細になり ナノメートルオーダーになると,サブミクロンサイズの結晶粒では有しない磁気特 性や超塑性現象,高耐食性などの特性が発現することが見出されている<sup>(4)</sup>.

一方,結晶構造を持たないアモルファス金属は,結晶粒の微細化を進めた極限と とらえることができる.従来のアモルファス金属は,溶解状態から急速に冷却する ことにより作製していたため,薄膜状態に限られていた.他方,比較的遅い冷却速 度でも結晶化せず,バスクアモルファスを生成できる金属が発見され,金属ガラス として注目されている.金属ガラスは,組織の均一性に優れることから機械強度、 耐食性、表面平滑性、精密鋳造性などにおいて結晶化金属材料にはない優れた特性 を示し,様々な分野への応用が期待されている<sup>(5)</sup>.

本研究では、金属材料の機械的特性において結晶粒が果たす役割を明らかにする 研究の一環として、UFG 材ならびに金属ガラスへのマイクロインデンテーション 試験を行った.

 $\mathbf{2}$ 

### 第2章

### 実験装置

押込み試験装置には,島津製ダイナミック超微小硬度計 DUH-201 を使用した. また,試験前後の試験片表面の観察には JEOL 製原子力間顕微鏡 JSPM-5200 を用 いた.以下にこれらの詳細について説明する.

#### 2.1 マイクロインデンテーション試験装置

島津製ダイナミック超微小硬度計 DUH-201 のシステム概要を図 2.1 に示す.ビ ッカース硬度やブリネル硬度などの従来の測定方法では,押込み試験後に試料表面 に残留する圧痕の面積を光学顕微鏡で直接測定することにより硬度を求めていた. 一方,押込み力が微小になるにつれ圧痕の面積を精度よく測定するのが困難となる. そこで,本装置は,試験中に得られる荷重-変位関係から,硬度や弾性率などの機 械特性をダイナミックに測定する方式を採用している. 圧子押込み荷重は 0.1~ 1961mN,負荷および除荷速度は 0.0014~70.6mN/s,荷重保持時間は 1~99s の 範囲で任意に設定できる. なお圧子には稜間隔 115 度の Berkovich 型三角錐ダイ ヤモンド圧子を用いる. その形状を図 2.2 に示す.



Fig.2.1 マイクロインデンテーション試験装置



Fig.2.2 Berkovich 型三角錐ダイヤモンド圧子

#### 2.2 原子間力顕微鏡

図 2.3 に試料表面のプローブ観察に用いた原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope:AFM)のヘッド付近の画像を示す. 図に示したように, (a)光学顕微鏡, (b)SPM ヘッド, (c)SPM ベース, (d)除震台,から構成される.本 AFM の走査領域は最大で 24.8 $\mu$ m×24.8 $\mu$ m,分解能は面内方向 0.024nm,垂直方向 0.01nm である. 図 2.4 にカンチレバー先端のプローブ部の SEM 像を示す. 探針には MIKRO MASCH 社製 AFM 用ウルトラシャープシリコンカンチレバーを使用した. 探針のカンチレバーはマイクロマシニング加工により作成され,円錐型,長さ 10 $\mu$ m,先端の曲率半径 10nm,ばね定数 0.05 N/m の Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>チップである.



Fig. 2.3 SPM ヘッド近傍写真





(b)

Fig. 2.4 AFM 探針の SEM 画像

### 第3章

### 試験片ならびに試験方法

#### 3.1 超微細結晶粒材料(Ultra Fine Grained Material)

ECAP(Equal Channel Angular Pressing)法により作製された純銅(C1100)の UGF 材 を使用した. ECAP 法とは金型の中で交差する断面形状の同じ穴の中に試料を高圧 力で押出し,曲がり角で素材に著しく大きいせん断変形を与えるものである<sup>(6)</sup>. こ の方法で得られる UFG 材は(1)延性が比較的大きい,(2)高密度な粒界転位を有し, (3)非平衡な結晶粒界を形成する,(4)拡散性が高い,などの特徴がある.図 3.1 に, ケラー液(フッ酸:硝酸:蒸留水:塩酸=10:25:50:15)で20秒間エッチングし た UFG 材の表面を示す.数μm の微細な結晶粒が確認できる.

図 3.2 に示したように,引張試験を行った UFG 材について,(a)引張試験前,(b) 負荷中のくびれが生じる前,(c)くびれが生じた後,(d)試験後(破断したもの)そ れぞれから採取してインデンテーション試験に供した.試料は中央の引張力を受け る部分((d)については破断部周辺)から採取した,インデンテーション試験は,それ ぞれの試料に数点,ランダムに平滑な面を選んで行う.試験に際し,試料表面を平 滑加工するため,それぞれの試料にバフ研磨の後,電解研磨を施した.バフ研磨は SiC 湿式研磨ペーパー粒度 320,600,1000,1200,2400,4000(FEPA-規格)を使 用し,その後,電解研磨(電解質:硫酸,4.5~5.0v,15~30分間)を行い,超音波 洗浄器で15分間洗浄した<sup>(7)</sup>.

試験前の試料表面を AFM 観察した例を図 3.3 に示す.また,図 3.3(a)中の A-A' に沿った断面形状を図 3.3(b)に示す.大域的には表面粗さは残るが局所的には数 mm の凹凸となっている.押込み試験では表面粗さが測定長さの 2.5%以下であれ ば表面凹凸が試験結果に及ぼす影響は無視できる.本試験では,最も微小な押込み 力でも押込み深さは 1.0µm 程度となるので,十分平滑な面が得られている.

7



Fig.3.1 (a)UFG 材の結晶粒界 AFM 画像(20µm×20µm)と(b)三次元立体図



Fig.3.2 UFG 材試験片



**Fig.3.3 UFG** 材の(a)試料表面の AFM 観察像(15µm×15µm)と(b)高さプロファイル

#### 3.2 金属ガラス(Metallic Glass)

バルク金属ガラスとして  $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 合金を用いた. 試料は(1)到達真空度 4 ×10<sup>-6</sup>Torr のチャンバー内を Ar ガスで置換して Ti ゲッタを溶解, (2)ガス抜きし た Zr, Al, Ni, Cu をアーク溶解によって合金化, さらに, (3)チャンバー内を到達真 空度 3×10<sup>-5</sup>Torr にした後, Ar ガスで置換して, Ti ゲッタを溶解, (4)アーク溶解 電流値 400A で約 3 分 10 秒間溶解し, これを約 0.23 秒で型締め鋳造装置でプレス 成型というプロセスで作製されている.

試料の寸法を図 3.3 に示す. 先の UFG と同様, SiC 湿式研磨ペーパー粒度 320, 600, 1000, 1200, 2400, 4000(FEPA-規格)を使用しバフ研磨を施した. その後 さらに, 1µm, 0.1µm 粒度のダイヤモンドスプレーを用いて精密研磨した. 試験 前の試料表面を図 3.5 に示す. 図 3.5(a)の A-A'断面形状を表したのが図 3.5(b)であ る.本研究では最も微小な押込み力でも押込み深さは 0.8µm 程度であるので, UGF 材と同様,表面凹凸が試験結果に及ぼす影響は無視できる.



**Fig.3.5** 金属ガラス材の(a)試料表面の AFM 観察像(15µm×15µm)と(b)高さプロファイル



Fig.3.4 金属ガラス試料寸法

#### 3.3 試験方法

ー定速度で負荷-最大荷重点で5秒保持-負荷速度と同じ速度で除荷,を1サ イクルとするインデンテーション試験を行った.最大荷重は UFG 材試料(a)~(d) には 100mN, 500mN, 1000mN と最大負荷荷重を設定し,各荷重毎に5点ずつ 試験を行った.金属ガラス試料については,上記試験に加えて最大負荷荷重 100mN ~400mN の間に 20mN 毎に試験を行った.負荷除荷速度は最大負荷荷重 100mN ~400mN では 13.2mN/s,としたが,500mN, 1000mN の場合のみ 14.12mN/s とした.

#### **3.4** 硬度の算出法

ビッカース硬さやブリネル硬度のように押込みに荷重が大きな硬さ試験では,除 荷後に残った永久くぼみの表面積を測定することにより硬度を求める.しかしなが ら,本試験のように微小荷重を使用する場合,圧痕の表面積は非常に小さくなり測 定は非常に手間がかかる.そのため,簡便に硬度測定を行うには最大荷重点におけ る試験片の圧子との接触面積を直接観察による測定以外の方法で見積もる必要が ある.そこで,本研究では,最大荷重点における接触面積を圧子形状に依存する関 数で見積もるため,最大荷重点における接触深さを Oliver らの提案した方法を用 いて決定する<sup>(8)</sup>.

最大荷重を 100mN にしたときの荷重・押込み曲線の一例を図 3.5 に示す.図 3.6 に示すように,除荷後の圧痕の深さ方向における弾性回復および押込み深さ *h*は,接触深さ*h*と圧子周辺の表面の変位*h*。の和で表され

$$h = h_c + h_s \tag{3.1}$$

となる. h。は以下のように定義する.

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \tag{3.2}$$

ただし、 $h_{\max}$ は最大荷重点における押込み深さ、 $P_{\max}$ は最大押込み荷重、Sは実験 データから得られた負荷曲線の除荷初期過程における剛性で、 $S = \frac{dP_{\max}}{dh}$ で表され、 $\varepsilon$ は圧子形状に依存する定数である. また、 $\varepsilon$ は Sneddon により示された押込み荷重Pと深さhの次式の関係式の指数 mに依存している.

$$P = \alpha h^m \tag{3.3}$$

ただし、Pは押込み荷重、 $\alpha$ は定数である. Oliver らは三角錐圧子を放物面の回転体モデルに近似できるとして、 $m=\frac{3}{2}$ とする式(3.3)より、

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{m}{h}P$$
  
$$\therefore h = m\frac{P}{S}$$
 (3.4)

したがって、圧子と表面の接触境界における表面の深さh。は Sneddon の解より、

$$h_{s} = \frac{1}{2} (h - h_{f})$$

$$= \frac{1}{2} m \frac{P_{\text{max}}}{S}$$

$$= \varepsilon \frac{P_{\text{max}}}{S}$$
(3.5)

となり、 $\varepsilon = \frac{3}{4} = 0.75$ と求められる.

次に、式(3.2)で決定した接触深さから硬度を求める.本試験で用いた超微小硬度 試験機は Berkovich 型三角錐ダイヤモンド圧子を用いており、稜間隔 115 度であ ることから、接触深さ $h_e$ のとき、圧痕の投影面積をAとすると、幾何学関係から  $A = 23.89h_e^2$  (3.6)

と表される.ビッカース硬度などの硬度と同様に,最大押込み荷重*P*max を式(3.6)の投影面積*A*で除し単位面積当たりの圧力としての硬度を次式のように定義する.

$$H = \frac{P_{\text{max}}}{A} \tag{3.7}$$



Fig.3.5 荷重・押込み深さ線図(UFG, Pmax = 100mN)



Fig.3.6 押込み断面の概略

#### **3.5** 弾性率の推定法

Heltzの弾性接触理論から圧子と試料との合成弾性率 Erを以下のように定義する.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - v_{spe}^2}{E_{spe}} + \frac{1 - v_{in}^2}{E_{in}}$$
(3.8)

ここで、 $E_{spe} \ge v_{spe}$ は試料の弾性率とポアソン比、 $E_{in} \ge v_{in}$ はダイヤモンド圧子の 弾性率とポアソン比で、それぞれ $E_{in} = 1050$ GPa、 $v_{in} = 0.2$ である.また、剛性 $S \ge$ 合成弾性率 $E_r$ の関係は、次式のように仮定する.

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \tag{3.9}$$

ただし、Aは圧痕接触部の投影面積である.式(3.9)から、

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \tag{3.10}$$

となり,式(3.8)に代入して試料の弾性率 Espe を得る.

### 第4章

### 実験結果および考察

#### 4.1 インデンテーション試験

図 4.1, および図 4.2 は UFG 試料(a)~(d)のインデンテーション試験における荷 重-押込み深さ線図である.いずれも押込み時は二次曲線状になる.なお,十分な 押込み力では同一試料で最大押込み力を変えると曲線は相似になると予想される が,図(a)および(d)ではずれが認められる.これは押込み力を微小にしたことによ るばらつきと考えられる.(b),(c)のグラフは押込み力を変化させても相似な曲線 をしており,押込みを行う箇所のばらつきが少なかったものと考えられる.破断後 の(d)は最大押込み深さが,他に比べて顕著に変化している.また,弾性回復量も 他に比べ大きい.処女材の(a)および均一変形下の(b)とくびれを生じた部分の(c)を 1000mNの押込み力で比較すると最大押込み深さは(a)<(b)<(c)となり,除荷曲線 はの傾きは延性変形が進むにつれてやや緩やかに,すなわち弾性回復量が多くなっ ている.

図 4.3, は金属ガラスのインデンテーション試験の荷重・押込み深さ線図である. 最 大押込み力を増加に伴って,曲線は相似になっており,ばらつきも見られない. UFG 試料(a)と比べて,金属ガラス材の方が押込み深さが少なく,硬度が高いことが予 測される.弾性回復率も金属ガラスの方が高いことがグラフから確認できる. 図 4.4 およ び図 4.5 に,100mN~200mN と 300mN~400mN を 20mN 間隔で試験をした時 の荷重-押込み深さ線図を示す.100mN 近傍と 500mN 近傍で試験の再現性が示さ れている.

16



Fig.4.1 UFG 材の荷重-押込み深さ線図(a),(b)



Fig.4.2 UFG 材の荷重・押込み深さ線図(c),(d)



Fig.4.3 金属ガラスの荷重・押込み深さ線図



Fig.4.4 金属ガラスの荷重-押込み深さ線図

#### 4.2 硬度-接触深さ関係

3.4 節に示した手順に基づき,接触深さhcならびに硬度を算出した.図4.5 は UFG 材,図4.6 には金属ガラスの硬度・接触深さ関係である.図中のエラーバーは 標準偏差を示す.

UFG 材では,負荷荷重 100mN で(a)~(d)を比較すると接触深さにあまり差は見られないが,引張試験における延性破壊が進むにつれて硬度は低下し,負荷荷重の増加に伴って,接触深さにも差が生じている.特に,破断すると硬度が著しく低下することがわかる.また 1000mN でも,押込み深力を微小にしていった時に現れる硬度上昇領域であったことがわかる.

一方,金属ガラスでは追加実験として試料(a)に最大荷重 1200mN, 1500mN, 1900mNの試験を行ったところ, 300mN以上の力で硬度が 7GPa 近傍に収束していることが確認できた. 接触深さ 1µm から硬度上昇するが, 100mN 近傍では再び硬度が上昇した. ただし,ばらつきが大きくなっていることから,チップ先端形状の影響も考えられる. UFG 材では今回の条件では,バルクの硬度を測定できなかったが,全体的には金属ガラスの方が高い硬度を示した. これは,結晶粒よりもむしろ銅と Zr-Al-Ni-Cu の元素の違いが現れたものと考える.



Fig.4.5 UFG 材の硬度-接触深さ関係



### 第5章

### 結 言

本研究では、金属材料の機械的特性において結晶粒が果たす役割を明らかにする 基礎的研究として、UFG(Ultra-Fine Grain)材ならびに金属ガラスへのマイク ロインデンテーションを行った. ECAP 法により作成された純銅(C1100)の UFG 材,ならびに,Zr<sub>55</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub>Cu<sub>30</sub>合金のバルク金属ガラスそれぞれについて,平滑 処理を施した後,最大押し込み力を100mN,500mN,1000mNと変化させて5点 ずつインデンテーション試験を行った. UFG 材については、引張り試験に供した 試験片から, (a)処女材, (b)変形初期の均一変形部, (c)変形後期にせん断帯を生じ た部分, (d)破断部近傍, のそれぞれから採取して押し込み試験を行った. 金属ガ ラスについては処女材のみだが、100mN~400mNの間で 20mN 毎にさらに5点 ずつインデンテーション試験を行った.荷重・押し込み深さ曲線は, UFG の場合(a) ~(c)で大きな差はなかったが,(d)のみ最大押し込み深さが他に比べて大きくなり, また弾性回復量も著しく増加した.金属ガラスの試験では、500mN以上の押し込 みカー深さ曲線は UFG 材の破断部近傍のそれと類似した形状となった. 一方, 100 mN 以下では金属ガラスの押し込み荷重-深さ曲線が変化することが示された. 100mN~400mNの間で多点行った試験から,100mN近傍で荷重・押し込み深さ曲 線が変わることに再現性があることが示された.これらの荷重・押し込み深さ曲線 から硬度と接触深さを算出し,硬度・接触深さ関係を調べた結果,UFG 材の接触深 さは 1000mN で 7~8µm となるが、この接触深さでも硬度上昇領域にあることが 示された.一方,金属ガラスは接触深さ 1µm 以下で硬度上昇が現れた.また,硬 度は全体的に金属ガラスの方が高い値を示したが、これは純 Cu と Zr-Al-Ni-Cu の 構成元素の差が現れたものと考える.

### 参考文献

- (1) 機械材料学, 日本材料学会, (1991)
- (2) D. Tabor, J. Inst-Metals, 79, (1951), 1
- (3) I. Tamura, H. Sekine, T. Tanaka and C. Ouchi, Theremomechanical Processing of High-Strength Low-Alloy Steels, (1998), Butterworths
- (4) 梅本実, 強加工によるナノ結晶鉄鋼材料の開発, (2003),

http://martens.tutpse.tut.ac.jp/research/description01.html

- (「超強加工による鉄鋼材料のナノ結晶化」 解説文)
- (5) 井上明久編, ナノメタルの最新技術と応用開発, (2003), CMC 出版
- (6) R.Z.Valiev, N.A.Krasilnikov and N.K.Tsenev, *Master.Sci.Eng.*, A137(1991), 35
- (7) 内田裕久,内田晴久訳(Günter Petzouw 原著),組織学とエッチングマニュ アル,(1997),日刊工業新聞
- (8) W.C.Oliver, G.M.Pharr, J.Master.Res., 7-6(1992), 1564-1538

### 謝辞

本研究を遂行するにあたり,終始,懇切丁寧な御指導を賜りました冨田佳宏教授 に最大限の敬意と感謝の意を表します.

本研究の遂行に対し,直接の御指導と貴重な御助言を賜りました,屋代如月助 教授に深く感謝致します.また,有益な議論を賜りました長谷部忠司助教授に感謝 致します。さらに,本研究の実験が終始円滑に進行するように御尽力して頂きまし た,古宇田由夫技術職員に感謝致します.

神戸大学大学院自然科学研究科マルチスケール固体力学研究室の諸先輩方には, 数々の御支援と暖かい激励を頂きました.ここに感謝の意を表します.

日々の生活において,時として互いに刺激し合い,励ましあった,同輩の東圭 佑氏,金井泰寛氏,仙波愛弓氏,中島裕介氏,西村正臣氏,藤野佑一氏,山中晃 徳氏に感謝します.

最後に、4年間の大学生活に対してさしのべられた、父母の多大なる支援と理 解に感謝と敬意の意を表してここに記します.

2005年2月 川崎美生