

電解研磨による微小サイズ引張試験片作製法の開発

近藤 幹人^{1,*1} 森橋 遼^{1,*2} 石山千恵美² 曾根正人² 肥後 矢吉²

¹東京工業大学大学院総合理工学研究科材料物理科学専攻

²東京工業大学精密工学研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 71, No. 2 (2007), pp. 170-175

© 2007 The Japan Institute of Metals

Fabrication Method of the Micro-Sized Tensile Specimen for Inspecting Size Effects by Electrolytic Polishing Technique

Mikito Kondo^{1,*1}, Ryo Morihashi^{1,*2}, Chiemi Ishiyama², Masato Sone² and Yakichi Higo²

¹Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Yokohama 226-8503

²Precision & Intelligence Laboratory, Tokyo Institute of Technology, Yokohama 226-8503

The ratio of surface area to volume increases as a material gets smaller. For this reason, the mechanical properties of a micro-sized material are strongly influenced by the surface conditions. To accurately study how the mechanical properties are influenced by the size, we need to test specimens with negligible work-affected layers. However, conventional microfabrication methods are poorly suited for the manufacture of specimens that meet this condition. In order to overcome these problems, we developed a novel method for manufacturing micro-sized tensile specimens with negligible work-affected layers using a precision electrolytic polishing apparatus. A polycrystalline austenitic stainless steel (SUS304) wire with a diameter of 0.5 mm was selected as the material for study. The sample wire (anode) was vertically set at the center of a ring-shaped counter electrode and gripped by a collet chuck. Once the sample was set, a rectangular wave voltage for electrolytic polishing was applied in a flowing electrolytic solution. The apparatus was used to manufacture a tensile specimen with a diameter of 51 μm , i.e., a diameter smaller than the average grain size of the sample. Optical, laser, and scanning electron microscope observations revealed a smooth and mirrored specimen surface. Tensile testing of the specimen by a testing machine for micro-sized materials revealed a clear yield point on a stress-displacement curve. The yield and fracture strength of the specimen were 100 and 180 MPa, respectively, or about the same as those of a single crystal. The specimen deformation observed by scanning electron microscope mainly occurred at single crystal regions placed between grain boundaries.

(Received October 16, 2006; Accepted November 27, 2006)

Keywords: micromachining, size effects, electrolytic polishing, austenitic stainless steel, yield strength, fracture strength, grain boundary

1. 緒 言

物質の寸法が減少するのに伴って、面積は寸法の2乗で、体積は寸法の3乗で減少するため、単位体積あたりの表面積、すなわち比表面積が急激に増加する。そのため微小寸法材料では、通常サイズのものと比較して表面が材料全体の性質に大きく影響を与えると考えられ、この現象はサイズ効果と呼ばれている。このサイズ効果を調査するためには、表面を同一の状態に保ちながら、マクロからマイクロサイズまで幅広い寸法の試験片を加工できる試験片作製法が必要とされる。さらに、試験片作製時における加工プロセスの影響ができるだけ少なく、試験片形状による影響を取り除くために円形断面を持つ試験片の加工が可能である必要がある。一方、引張試験片が作製可能であれば、単軸応力負荷試験が可

能であり、サイズ効果の解析がより単純になる。

従来用いられてきた微小寸法試験片作製法の代表的なものとして、精密切削加工、精密放電加工、集束イオンビームによる加工、フォトリソグラフィを用いた加工などが挙げられる。これらの加工法の中でも特に、集束イオンビームは、他の加工法と比較して、表面の平滑性が優れた微小な引張試験片¹⁾、圧縮試験片²⁻⁴⁾、曲げ試験片⁵⁾の作製が可能のため、盛んに用いられている。しかし、集束イオンビームによるマクロサイズの試験片や円柱状試験片の加工は困難である。さらに加工された試験片表面が非晶質化する問題⁶⁾や、イオン源であるガリウムが試験片の成分と反応したり、試験片表面に残留したりする問題⁷⁾がある。マクロサイズの材料では無視できるこの加工変質層の影響が、マイクロサイズの材料においては顕著になるため、純粋な寸法減少によるサイズ効果を調査することは困難であった。そこで、我々は上記の条件を満たす試験片作製法として、電解研磨に着目した。電解研磨は条件を最適化することによって、原子レベルで平滑な表面を得ることが可能であり、研磨後、試験片表面に加工変質層がほとんど存在しない^{8,9)}。さらに、電解槽内の試料を含む

*1 東京工業大学大学院生(Graduate Student, Tokyo Institute of Technology)

*2 東京工業大学大学院生、現在：川崎重工業株式会社(Graduate Student, Tokyo Institute of Technology, Present address: Kawasaki Heavy Industries, Ltd.)

電場を研磨中に精密に制御することにより、マクロからマイクロサイズまで幅広い寸法の円形断面を持つ引張試験片が加工可能であると考えられる。

本研究の目的は、電解研磨によって再現性良く、寸法を変化させて引張試験片を作製できる方法を確立することである。そのために精密電解研磨装置を開発し、理論的に求めた電位分布に従って電解研磨を進め、引張試験片を作製するための最適条件を決定する。さらに、この装置を用いて試作した微小試験片の引張試験を行う。

2. 実験方法

2.1 供試材

竹内金属箔粉工業株式会社製のオーステナイト系ステンレス鋼(SUS304)ワイヤーを供試材とした。線径 $\phi 0.5$ mm, $\phi 1.5$ mm の 2 種類のものを使用し、電解研磨条件の決定には両試料を、引張試験片の試作には $\phi 0.5$ mm のものを用いた。伸線加工により製造された受入れ材に対して、張力を加えながら、ねじり加工を施すことで、直線状にした。その後、試験片作製に用いる $\phi 0.5$ mm の試料については、1373 K で 60 分間溶体化処理を行い、水焼入れしたものを実験に供した。溶体化処理後の平均結晶粒径は $166 \mu\text{m}$ であった。

2.2 精密電解研磨装置

一般化されたオームの法則は以下の式で表される。

$$i = \kappa \text{ grad } \phi$$

ここで i は電流密度、 κ は比導電率、 ϕ は電位である。この式によると電流密度(研磨速度)は比導電率を一定とすれば、電位勾配によって制御可能である。

Fig. 1(a)に、50 mm 間隔で格子を描いた導電紙上に、陽極・陰極を模した電極を配置し、電位分布シミュレーションを行った結果を示す。図は陰極を基準とし、陽極を 6 V に保持したときの電位分布を示しており、垂直に交差する線は導電紙上に描いた格子を、曲線は 0.2 V 間隔で画いた等電位線を示している。この図に示す陽極・陰極配置で図のような電位分布を実現すれば、電流密度が場所によって不均一とな

り陽極の局所研磨が可能である。さらに、電極の形状を変化させ電位分布を制御することで、その電位分布に従った形状に試料を加工することが可能である。よって、比導電率を一定に保った場において、Fig. 1(b)に示すように、円形の陰極に対して垂直に陽極試料を配置して電解研磨を行えば、局所的にくびれを持つ引張試験片が作製可能であると考えられる。

上記の考えを元に精密電解研磨装置を作製した。作製した装置は制御部と研磨部から構成されている。制御部のブロック図と研磨部の流路図をそれぞれ Fig. 2(a), (b)に示す。制御部ではパソコンを用い、日本ナショナルインスツルメンツ株式会社製の LabVIEW により、電源の出力電圧波形と研磨部に設けた洗浄システムの電磁バルブの開閉を制御している。電源の出力限界電圧は ± 60 V であり、入力波形に比例した出力が可能である。本研究では出力電圧として、一定電圧と矩形電圧を用いた。また、電解研磨中の電圧と電流値の変動はデジタルマルチメータにより記録可能である。研磨部には、流路図の左側に示すように研磨液の循環システムが設けてある。バルブ(V1~2)の開閉とポンプにより、研磨液を循環させることが可能である。研磨液はタンク 1 から電解槽へ流れ、排液ビーカー 1 に排水される。その後、排液ビーカー 1 で氷水冷された研磨液がポンプで引き上げられ、タンク 1 に戻る仕組みとなっている。バルブ 1, 2 の調節で、電解槽に流れ込む研磨液の流量調節が可能である。これにより、研磨が進行するにつれて、陰極近傍に増加する溶出金属イオンを研磨液で流し、試験片表面の溶出金属イオン濃度を常に均一に保つことが可能であると考えられる。本研究では電解研磨液として、過塩素酸と酢酸の混合溶液 ($\text{HClO}_4 : \text{CH}_3\text{COOH} = 1 : 9$) を用いた。陰極には厚さ 0.3 mm, 径 $\phi 4.0$ mm の貫通穴を持つ白金板を用い、穴以外をエポキシ系接着剤(ニチバン株式会社製アララルダイト)でコーティングし、穴の側面以外には電流が流れないようにした。陰極を精密ステージに取り付け、陰極位置を可動にした。尚、XY ステージの精度は $2 \mu\text{m}$, Z ステージの精度は $30 \mu\text{m}$ である。これにより、対称性に優れた試験片を作製するために重要となる陽極試料と陰極の精密な位置決めを可能にした。

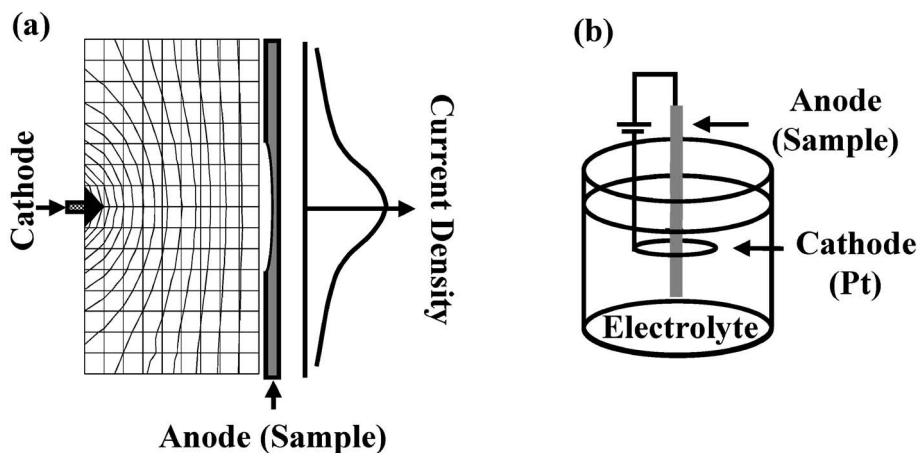


Fig. 1 (a) Simulated electric potential distribution and (b) schematic illustration of the arrangements of electrodes in electrolyte cell.

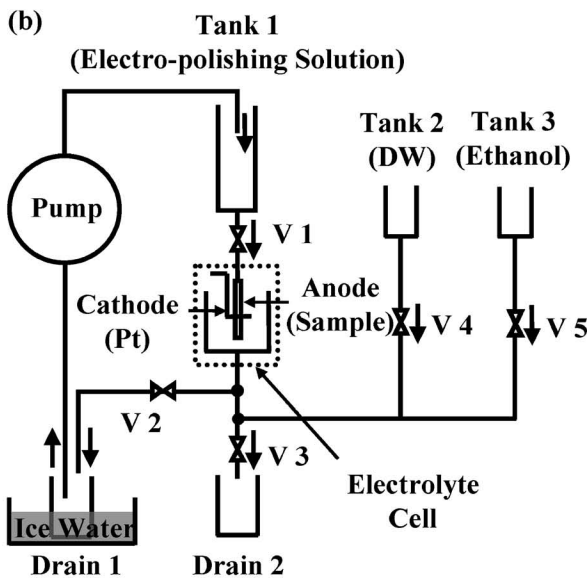
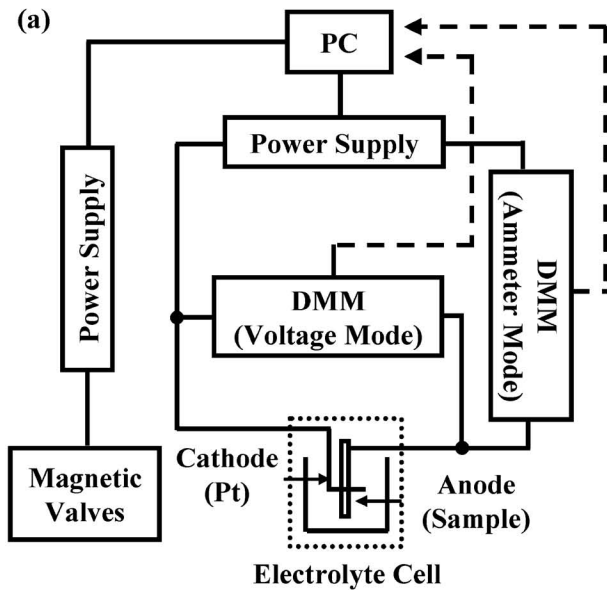


Fig. 2 (a) Control and (b) flow diagrams of the precision electrolytic polishing apparatus. DMM: digital multimeter, DW: distilled water, V1~V5: valve.

研磨部には、流路図の右側に示すように洗浄システムも設けられている。洗浄システムのバルブ(V3~5)は全て電磁バルブであり、コンピュータ制御で自動開閉可能である。洗浄液には蒸留水とエタノールを用いた。研磨終了後に両洗浄液で2回ずつ交互に試験片を洗浄し、洗浄後の液は排水ビーカー2へ排水した。陽極試料を固定し、陰極の移動により試料と陰極の位置決めを行うことによって、さらに研磨部に洗浄システムを設け、試験片を固定したまま洗浄可能にすることによって、微小試験片作製の際に試験片を破壊する原因となる振動や試験片の移動を極力無くした。

2.3 引張試験

引張試験には、本研究室で開発した微小材料評価試験機¹⁰⁾を用いた。引張試験の様子を Fig. 3 に示す。予め試験片上部にスポット溶接した SUS304 製のリングを、L 字型

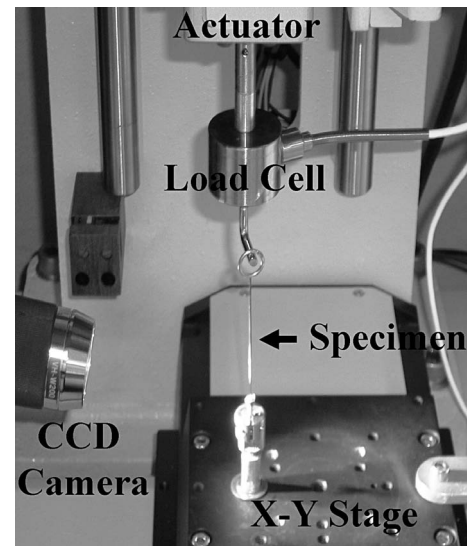


Fig. 3 Photograph of tensile test by the testing machine for micro-sized materials.

の治具に引っ掛け、完全には固定せず自重で軸が出るようにした。試験片下部は、精度 0.1 μm の XY ステージに固定されたつかみ具でつかんだ後、さらに試験片とつかみ具を接着剤(東亜合成株式会社製アロンアルファ 101)で固定した。引張試験は、つかみ具間隔 50 mm, クロスヘッドスピード 2.0 mm/min とし、室温で行った。

2.4 試験片の観察

試験片の組織、表面、破面観察には、実体顕微鏡(Nikon Type 102), 走査型レーザー顕微鏡(レーザーテック株式会社製 1LM21), 走査型電子顕微鏡(株式会社日立製作所製 S-4300 および S-4500)を使用した。結晶粒径測定および組織観察には、60 vol% 硝酸水溶液を用い 12 V で 1 分間電解腐食した試料を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 研磨液の流量による影響

$\phi 1.5$ mm の試料を用いて、電圧を一定に保ち、研磨液の流量を変化させることで、研磨液の流量が試験片形状に与える影響を調べた。一定電圧 9 V, 流量 0 mL/s で 120 分間電解研磨を行った結果を Fig. 4(a) に示す。矢印の示す陰極位置に瘤ができていことがわかる。研磨液が循環していないため、溶出金属イオンが陽極試料と陰極間に滞留し、陰極位置の研磨速度が試験片上下部と比較して相対的に低下したため、このような瘤ができたと考えられる。次に一定電圧 9 V, 流量 1 mL/s で 60 分間研磨を行った結果を Fig. 4(c) に示す。陰極位置にくびれを持つ試験片を作製することができた。研磨液を 1 mL/s で循環させることで、溶出金属イオンの滞留が取り除かれ、陰極位置の局所研磨が進んだと考えられる。それぞれの条件における電解研磨反応の模式図を Fig. 4(b), (d) に示した。研磨液の色の濃淡は、溶出金属イオン濃度と対応しており、溶出金属イオン濃度の高い領域を

暗色で示した．また，黒い矢印は研磨液の流れる方向を，白い破線は研磨後の試験片形状を示している．

3.2 負荷電圧の波形による影響

$\phi 0.5$ mm の試料を用いて，流量を 1 mL/s で一定に保ち，負荷電圧の波形を変化させて，試験片形状に与える影響を調べた．一定電圧 9 V，流量 1 mL/s で 30 分間電解研磨を行った結果を Fig. 5(a) に示す．矢印の示す陰極位置を中心にして試験片上部が細く，下部が太い上下非対称な試験片ができていくことがわかる．これは，一定負荷電圧下で，研磨中に発生する溶出金属イオンが絶えず試験片下部へ流れることにより，上部と比較して試験片下部の溶出金属イオン濃度が相対的に濃くなった結果，下部の研磨速度が低下し，上下非対称な試験片になったと考えられる．次に矩形電圧を用い，最大電圧 9 V，最小電圧 0 V，周期 6 s，デューティーサイクル 33%，流量 1 mL/s で 60 分間研磨を行った結果を Fig. 5(c) に示す．陰極近傍にくびれを持ち上下対称の引張試験片を作製することができた．矩形電圧を用いることで，電圧を印加する毎に発生する陽極試料と陰極間の溶出金属イオン

を電解液で流すことができ，常に試験片表面の溶出金属イオン濃度が均一に保たれたと考えられる．それぞれの条件における電解研磨反応の模式図を Fig. 5(b), (d) に示した．研磨液の色の濃淡は，溶出金属イオン濃度と対応しており，溶出金属イオン濃度の高い領域を暗色で示した．また，黒い矢印は研磨液の流れる方向を，白い破線は研磨後の試験片形状を示している．

3.3 微小引張試験片

以上から理論的に求めた電位分布に従って研磨を進め，上下対称なくびれを持つ引張試験片を作製する条件が求められた．そこで，最大電圧 9 V，最小電圧 0 V，周期 6 s，デューティーサイクル 33% の矩形電圧を用い，流量 1 mL/s で 70 分間研磨を行い，微小引張試験片を試作した．作製した試験片表面のレーザー顕微鏡写真を Fig. 6(a) に示す．試験片表面には研磨液の流れに沿った条痕が残っていた．この条痕を取り除くため，研磨液流量を 0 mL/s とし，最大電圧 9 V，最小電圧 0 V，周期 3 s，デューティーサイクル 33% の矩形電圧を用いて，さらに 10 分間仕上げ研磨を行った試

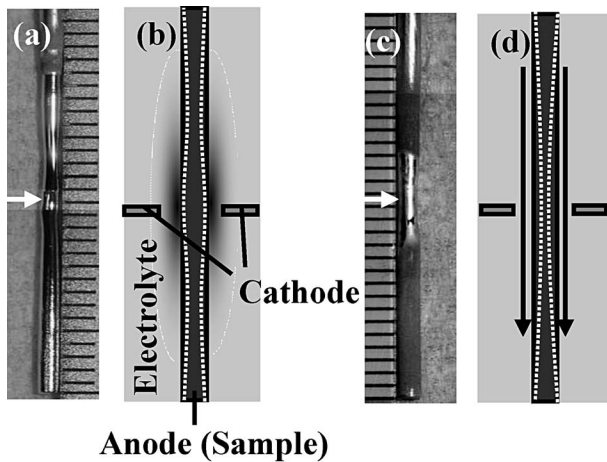


Fig. 4 Optical micrographs of the specimens after electro-polishing in (a) $V=9$ V, 0 mL/s for 120 min, (c) $V=9$ V, 1 mL/s for 60 min and schematic illustrations (b) and (d) indicate the electro-polishing reactions of (a) and (c), respectively. White and black arrows indicate the cathode positions and flow directions of electrolytic solutions, respectively. The shading of electrolyte corresponds to concentrations of dissolved metallic ions and the dark color indicates the higher concentrated area of dissolved ions.

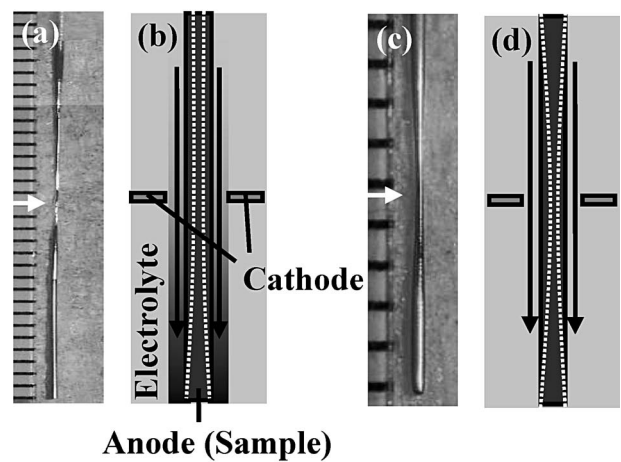


Fig. 5 Optical micrographs of the specimens after electro-polishing in (a) $V=9$ V, 1 mL/s for 30 min, (c) $V_{\max}=9$ V, $V_{\min}=0$ V, 1 mL/s for 60 min and schematic illustrations (b) and (d) indicate the electro-polishing reactions of (a) and (c), respectively. White and black arrows indicate the cathode positions and flow directions of electrolytic solutions, respectively. The shading of electrolyte corresponds to concentrations of dissolved metallic ions and the dark color indicates the higher concentrated area of dissolved ions.

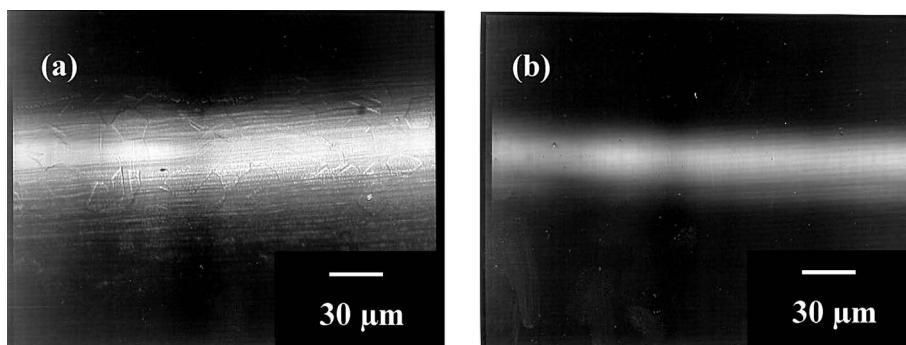


Fig. 6 Laser micrographs of a micro-sized specimen surface (a) before and (b) after final polishing.

験片表面のレーザー顕微鏡写真を Fig. 6(b)に示す. 仕上げ研磨により, 研磨液の流れに沿った条痕を取り除くことができた. 試作した微小引張試験片の実体顕微鏡, 電子顕微鏡写真をそれぞれ Fig. 7(a), (b)に示す. 試験片は平滑かつ光沢のある表面を呈しており, その最小直径は $51\ \mu\text{m}$ であった. 硝酸による電解腐食後のレーザー顕微鏡写真を Fig. 7(c)に示す. 試験片を平均結晶粒径 $166\ \mu\text{m}$ の試料から作製したため, 大部分の結晶粒界が試験片表面を貫通していた.

本研究で確立した方法は, 試料径や陰極径を変化させることにより同じ方法で, マイクロサイズの引張試験片だけでなく, マクロな引張試験片も作製可能である. さらに, 円形断面を持つ引張試験片が加工可能であり, 加工後の試験片表面は鏡面かつ平滑である. その上, 電解研磨により作製しているため試験片表面に加工変質層がほとんど存在しないはずである. よって, 本研究で確立した電解研磨による試験片作製法は, 他の試験片作製法と比較して, サイズ効果を調査するのに適した方法であると考えられる. 単結晶を試料として用いることで, 寸法減少により, 純粋に比表面積が増加することが, 材料の性質に及ぼす影響を明らかにできる可能性がある. また, 本研究で作製した試験片は, 集束イオンビームなどによる加工の影響を調査する試験片として使用できる可能性がある.

本手法は金属材料の表面研磨法として用いられてきた従来の電解研磨法と本質的に違いはない. そのため, 従来の電解研磨法により, 平滑で光沢のある表面を得られる金属材料に対しては, その材料に適した研磨液, 印加電圧, 研磨液流量を選択することで, 本手法を適用可能であると考え. 実際

に筆者らは, 本手法を用いて Zr 基のバルク金属ガラスからも, 微小引張試験片の作製に成功している.

より高精度に微小な試験片を作製するためには, 今後以下に述べる二つの問題を解決する必要がある. 一つは, 試験片作製の再現性に関するものである. 連続して同条件で作製した試験片については, その径を 3% 以内の誤差範囲で再現できたが, 時間をおいて同条件で作製した試験片については, 十分な再現性が得られなかった. この要因としては, 研磨液の温度が影響していると考えられる. より優れた精度で試験片の寸法制御を行うためには, 電解槽内で研磨液の温度を精密に制御する必要がある. 二つ目は, さらなる試験片の微小化に関するものである. $50\ \mu\text{m}$ 以下の試験片作製を試みた際, 研磨中に陰極から発生する水素の気泡が試験片に衝突し, 試験片が破断した. そのため, 現在の装置で SUS304 から作製可能である引張試験片の最小径は $40\ \mu\text{m}$ 程度であると考えられる. さらに微小な試験片を作製するためには, 水素の気泡が試験片に衝突するのを防ぐ必要がある. また, 試験片を引張試験機に固定する際, 自重により試験片が降伏することがあった. さらに微小な試験片の引張試験を行うためには, 引張試験機内に本研究で開発した機構を組み込むか, もしくは電解研磨装置内に引張試験機を組み込み, 試験片の加工から引張試験まで, 試験片を移動させることなく行うことが可能な装置を作製する必要がある.

集束イオンビームにより作製したニッケル単結晶の圧縮試

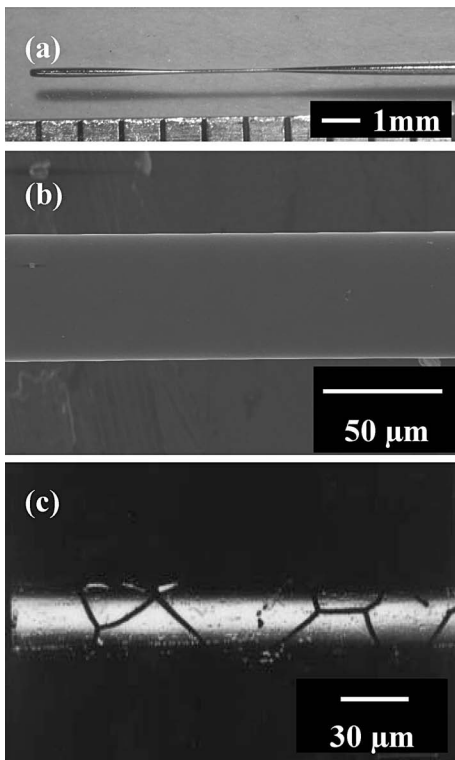


Fig. 7 (a) Optical, (b) scanning electron and (c) laser micrographs of a micro-sized tensile specimen fabricated by electro-polishing.

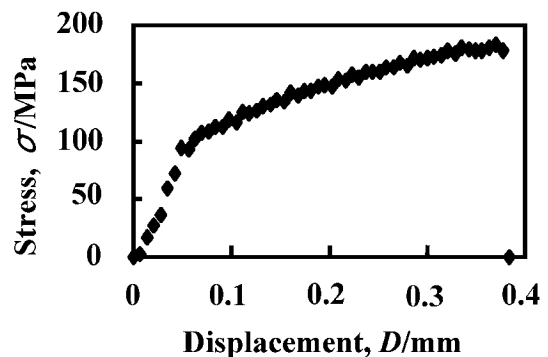


Fig. 8 Stress-displacement curve of a micro-sized specimen.

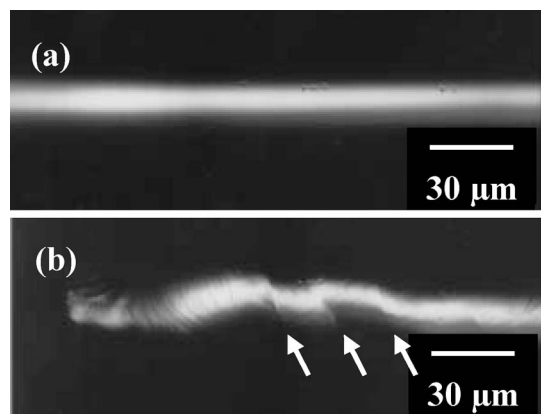


Fig. 9 Laser micrographs of a micro-sized specimen (a) before and (b) after tensile test. White arrows indicate grain boundaries.

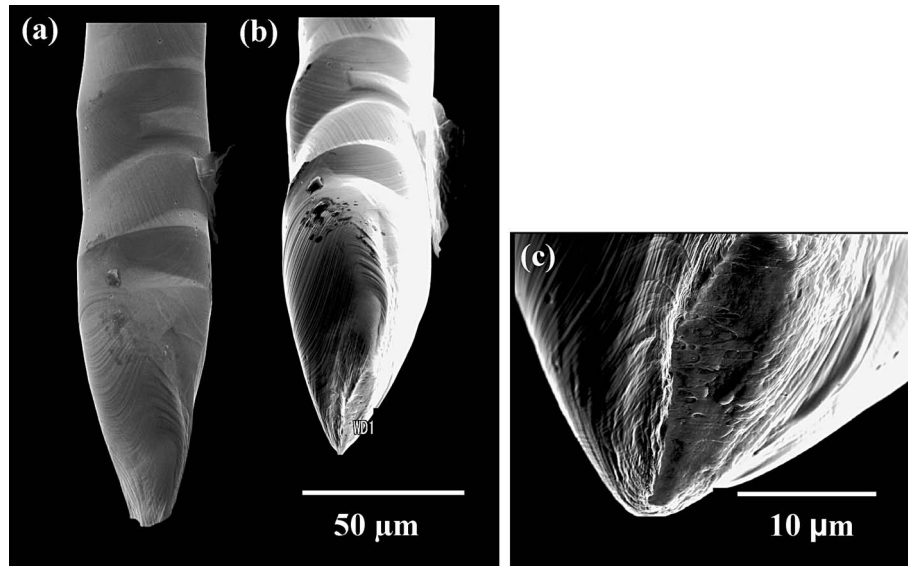


Fig. 10 Scanning electron micrographs of the fracture specimen. (a) Side view, (b) oblique view and (c) tip of fracture surface.

試験片を用いた実験において、直径約 $10\ \mu\text{m}$ の試験片から、寸法に依存して機械的性質が変化することが報告されている²⁾。このことから、サイズ効果を明らかにするには、本研究で確立した方法を用いて、直径 $10\ \mu\text{m}$ 以下の微小引張試験片を作製することが必要である。

3.4 引張試験

試作した試験片の引張試験により得られた応力変位曲線を Fig. 8 に示す。今回作製した試験片には平行部が僅かしかなく、ひずみ計測が困難であったため、変位を計測し、グラフの横軸にはひずみではなく変位を取った。応力変位曲線には弾性変形後、明瞭な降伏点が観察された。降伏強度は $100\ \text{MPa}$ 、引張強度は $180\ \text{MPa}$ であり、単結晶と同等の強度を示した。引張試験前と試験後の同じ場所を撮影したレーザー顕微鏡写真を Fig. 9 に示す。引張試験前には観察されなかった粒界が、試験後は明瞭に観察された。電子顕微鏡により同じ場所を観察した結果を Fig. 10(a) に示し、その試験片を 45° 傾けて撮影した写真を Fig. 10(b) に示す。レーザー顕微鏡写真と同様に、粒界が明瞭に観察された。粒界と粒界に挟まれた部分が塑性変形しているのに対して、結晶粒界はほとんど変形していなかった。破面観察結果を Fig. 10(c) に示す。破面は、特定の方向にくびれが生じ、試験片が異方性のある変形をしたことを示していた。

4. 結 言

理論的に求めた電位分布に従って電解研磨を進め、寸法を

変化させて引張試験片を作製できる精密電解研磨装置を開発し、この装置を用いて試作した微小試験片の引張試験を行った。循環する研磨液の中で矩形電圧を用いることで、理論的に求めた電位分布に従った電解研磨を実現した。開発した装置を用いて、平滑かつ光沢のある表面を持つ直径約 $50\ \mu\text{m}$ の微小引張試験片の作製に成功した。作製した試験片の引張試験の結果得られた応力変位曲線には、弾性変形後に明瞭な降伏点が観察され、単結晶と同等の強度を示した。変形は主に上下を粒界に挟まれた結晶粒で担っており、粒界はほとんど変形をしていないことが示された。

文 献

- 1) M. D. Uchic and D. M. Dimiduk: *Mater. Sci. Eng. A* **400-401**(2005) 268-278.
- 2) M. D. Uchic, D. M. Dimiduk, J. N. Florando and W. D. Nix: *Science* **305**(2004) 986-989.
- 3) J. R. Greer and W. D. Nix: *Appl. Phys. A* **80**(2005) 1625-1629.
- 4) J. R. Greer, W. C. Oliver and W. D. Nix: *Acta Mater.* **53**(2005) 1821-1830.
- 5) C. Motz, T. Schöberl and R. Pippan: *Acta Mater.* **53**(2005) 4269-4279.
- 6) J. P. McCaffrey, M. W. Phaneuf and L. D. Madsen: *Ultramicroscopy* **87**(2001) 97-104.
- 7) J. Yu, J. Liu, J. Zhang and J. Wu: *Mater. Lett.* **60**(2006) 206-209.
- 8) S. Haruyama: *Denkikagaku*, (Maruzen, Japan, 2005) pp. 259-261.
- 9) S. Tajima: *ELECTROPOLISHING AND CHEMICAL POLISHING*, (Sangyotosho, Japan, 1952) pp. 121-128.
- 10) K. Takashima, Y. Higo, S. Sugiura and M. V. Swain: *Materia Japan* **40**(2001) 184-186.