

真にナノスケールのインデンテーション試験による複合材料硬度測定法

増田 秀樹*

1. はじめに

複合材料の構造緻密化が進み、材料の機械的性能だけでなく、材料を構成する微細な複合組織までを設計した材料開発が求められている。このため、微細組織構造を観察するとともに、微細組織や組織同士の界面といったナノメートルスケールの構造に対応した物性値を取得して、個々の微細構造の物性と材料全体の性能との関係を明らかにすることが求められている。本稿では、物性値の一例として材料の機械的特性(硬度)に注目する。硬度の計測は、マイクロビッカース硬度試験⁽¹⁾をはじめとして、マイクロメートルスケールではすでによく確立されている⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。例えばマイクロビッカース硬度試験では、決められた四角錐形状のダイヤモンド圧子を使用することで、硬度の直接的な比較が可能になっている。規定の圧子を用いて、 z 方向の高分解能化を行ったのがいわゆるナノインデンテーション法(NI)である⁽⁵⁾。バルクスケール材料や、薄膜材料の解析において活躍している。一方で、たとえばビッカースで規定された圧子の先端開き角は 136° と鈍いため、押し込み深さに対する投影断面積は大きな

り、結果 xy 方向の空間分解能は犠牲になっている。このことは応力が分散して、圧痕を得るために必要な荷重を増加させることにもつながっている。

図1には、マイクロビッカース試験機(Shimadzu, HMV-G)を用いて計測したビッカース圧痕の光学顕微鏡像の例を示している。図1(a)のような一般的な金属では問題はないが、硬く脆性のある SiO_2 においては、押し付けの際に圧痕の端からクラックが生じることがあり、圧痕の計測に影響を及ぼしている可能性がある(図1(b))。また、 $10\ \mu\text{m}$ 程度の球状粒子を析出している球状黒鉛鉄の断面では、圧痕に複数の組織が含まれて、組織ごとの硬度計測ができなくなる(図1(c))といった問題が生じている。

この問題を解決するために、原子間力顕微鏡(AFM)を用いたNIを導入する⁽⁶⁾。AFMで用いるカンチレバーの先端に、先端開き角の小さな鋭いダイヤモンド探針を装着することで、圧痕の微小化を実現している。AFM-NIで用いる圧子は、規定の圧子とは形状が異なる。そこでマイクロビッカース試験の結果と直接比較するために、同じ物質で同じ硬度が計測される際には圧痕の体積が同じ(すなわち荷重が同じ)であると仮定して、圧子の形状の違いを補正し、ナノスケー

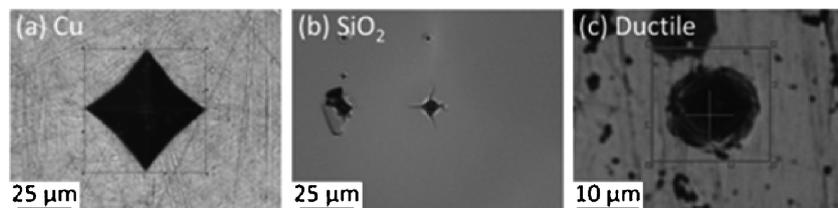


図1 マイクロビッカース試験機による圧痕の光学顕微鏡像。(a) Cu, (b) SiO_2 , (c) ダクタイル鉄の上で計測。

* 物質・材料研究機構；NIMS ポストドク研究員(〒350-0047 つくば市千現 1-2-1)
 Hardness Measurement of Composite Materials Using Nanoscale Indentation Test; Hideki Masuda(Research Center for Advanced Measurement and Characterization, National Institute for Materials Science, Tsukuba)
 Keywords: atomic force microscopy-nanoindentation, spherical graphite, ductile casted iron, Raman spectroscopy
 2016年7月25日受理[doi:10.2320/materia.56.20]

ルの硬度分布計測手法の確立をめざした。本稿では、著者らの行っている研究のうち、AFM-NI からビッカース硬度を得るための換算と、球状黒鉛鋳鉄中での硬度分布計測実施例⁽⁷⁾を紹介する。

2. AFM-NI 法と硬度換算

NI は、市販の AFM (Bruker, multimode8) を用いて行った。圧子には、市販のカンチレバー (Artech Carbon LLC, ART D300) にマウントされているダイヤモンド探針を用いた。探針の形状はほぼ完全な円錐型であり (図 2(a)), その先端開き半角は 5° , 先端曲率半径は約 10 nm であった (図 2(b)). 図 2(c) には、この円錐型探針の形状とビッカース圧子 (4 角錐) の形状を模式的に示している。これらの圧子を用いて同じ力で硬度試験したとき、その硬度にどの程度差異が生じるかを図 2(d) に示す。円錐型の圧子で四角錐型の圧子と同じ硬度を得るためには、 83° ほどの開き半角が必要である。本研究で使用する探針の先端開き半角 (5°) では、7.5 倍ほど大きな硬度が算出されるため、AFM-NI では探針の形状補正が必須となる (後述)。

今回使用したカンチレバーのばね定数はおよそ 40 N/m である。カンチレバーの反り感度は、実験直前にサファイア基板上でキャリブレーションした。インデンテーションは各点でおよそ 1 Hz にて行い、最大荷重はおよそ 30 μ N で行った。AFM で圧痕を直接観察し⁽⁶⁾, 得られた画像からいわゆる 2 軸平均半径を計測し、圧子の形状から押し込み体積と接触面

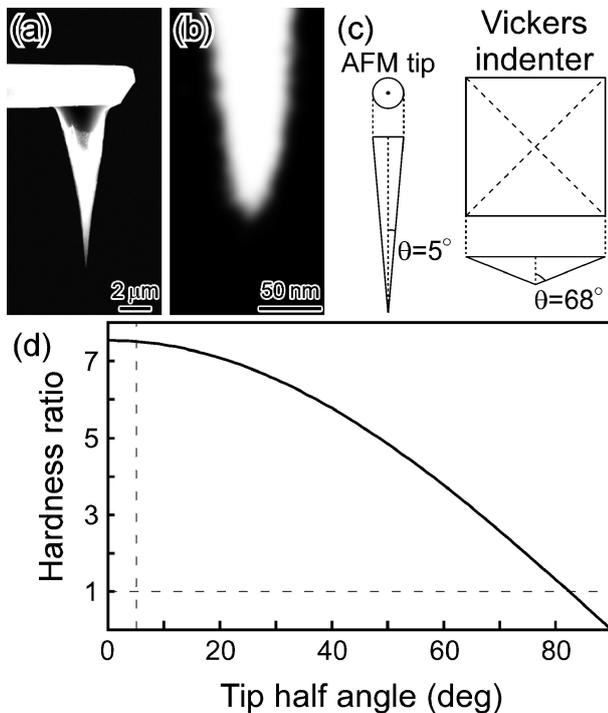


図 2 AFM-NI で用いる探針の形状と効果。(a), (b) 探針の SEM 像, (c) 探針とビッカース圧子の形状模式図, (d) AFM-NI の硬度をビッカース硬度の要領で算出したときの探針形状と硬度の変化。

積を算出した。このとき、特に圧痕のサイズ ($2r_c$) が圧子の先端半径に近づくと、完全な円錐モデル (図 3(a)) では再現できなくなる。先端が半球のモデル (図 3(b)) を用いて補正を行った。図 3(c) には、円錐モデルと先端半球モデル ($r_a = 10$ nm) の体積比を、圧痕投影面積の半径についてあらわしたものである。単純な円錐モデルだけでは、圧痕が小さいほど異常に硬度が低く算出されることを示している。

一般に用いられるビッカース硬度試験では、最大荷重 (P_{\max}) を接触面積 (A_{Contact}) で除して硬度を算出している:

$$H_{\text{Vickers}}(d) = 0.102 \times \frac{F_{\text{Max}}}{A_{\text{Contact}}(d)} = 0.102 \times \frac{2 \sin(68^\circ) F_{\text{Max}}}{d^2} \quad (1)$$

本研究で用いた圧子で得られた硬度をマイクロビッカース試験と直接比較できるように、面積項の変換を行った。

$$H_{\text{Vickers}}(d) = H_{\text{NI}}(r) = 0.102 \times \frac{F_{\text{Max}}}{\alpha} \quad (2)$$

ここで α は、変換によって得られるビッカース圧子での接触面積を表す。この α は、異なる圧子が同じ体積をもつという仮定から定義される。

$$\frac{1}{\alpha} = 8\sqrt{2} \pi \sin(68^\circ) \tan(68^\circ) \left(\frac{r^3}{\tan(5^\circ)} - \frac{r_a^3}{\tan(5^\circ)} + 2r_a^3 \right)^{-2/3} \quad (3)$$

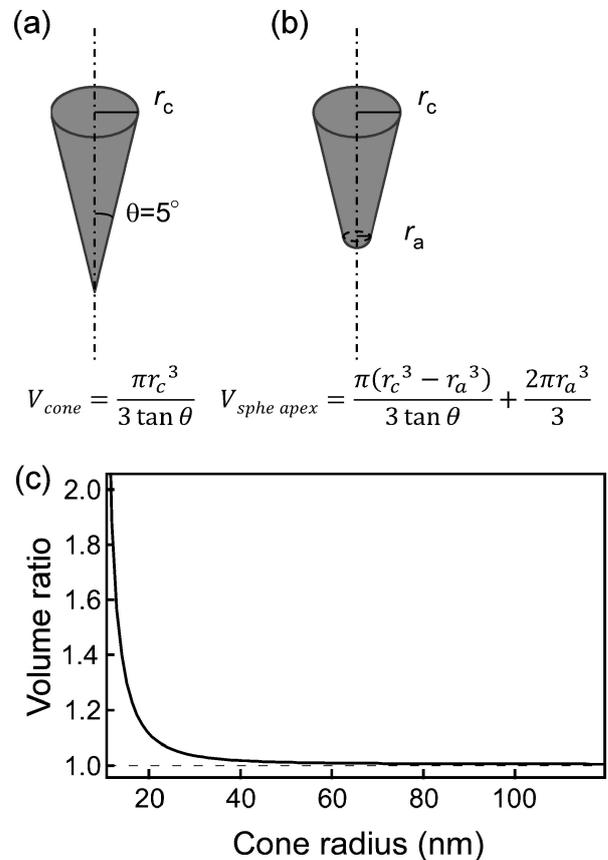


図 3 探針形状モデルと体積の変化。(a) 完全円錐モデル, (b) 先端半球型円錐モデル, (c) 底面半径に対する 2 つのモデルの体積比。

ここで r は圧痕の投影面積の半径であり、 r_a は探針先端の曲率半径を表す。 r_a が含まれる項は、探針の先端形状を再現するための補正項である。実際に鋳鉄のマトリクス上で計測したNI硬度は、式(2)を用いて 150 ± 20 と算出された。この値はマイクロビッカースで計測した値(200 ± 20 , 荷重 245 mN時)と比べてわずかに小さい程度である。

3. 球状黒鉛鋳鉄中の硬度分布計測

球状黒鉛を析出している鋳鉄である、市販のダクタイル棒材を切断・研磨して、AFM-NIによる硬度分布計測に用いた。この材料の組成は、表1に示す通りである。

図4に、NI後の球状黒鉛粒子のAFM像を示す。図4(a)に示すような、 $15 \mu\text{m}$ 程度の球状黒鉛の断面を観察した。黒鉛の形態は、これまで報告されている断面観察の結果と類似している⁽⁸⁾⁽⁹⁾。中央部分にはMgOやMgSなど、球状体の形成核となる粒子が存在している⁽¹⁰⁾。図4(b)はNIを行った箇所の拡大図である。金属酸化物の核粒子を含まないように、ほぼ等間隔に圧痕試験した。図中の c, d, e は、対応する圧痕像を取得したおおよその位置を示す。図4(c)-(e)はそれぞれ、鋳鉄マトリクス、球状黒鉛粒子中、および同粒子中のナノ構造での圧痕像である。図4(e)に示す圧痕は非常に小さい。

図5には、図4(b)の左端から右端にかけて計測した硬度の分布をプロットした。記号 $c-e$ はそれぞれ、図4(c)-(e)の圧痕からの寄与を示す。球状黒鉛領域の硬度は主に、100-200に分布した。この硬度は、鋳鉄マトリクスで計測された硬度に近い(160, marked c)。一方で、2000を超える高い硬度も球状黒鉛領域で計測されている(marked e)この

硬度は、グラファイトというよりはダイヤモンドライクカーボン(DLC)などで計測される値に近い⁽¹¹⁾。これらの結果から、実際にはこの球状黒鉛粒子は図4(d)に示すようなグラファイトナノ結晶の集合体であると予想した。ナノ結晶の境界(図4(e))に、グラファイトより大きな硬度を示す炭素構造を含んでいると考えられる。

ナノカーボンの結晶構造をより考察するために、NI試験した同じ断面で、球状黒鉛粒子のラマン散乱スペクトルを取得した。図6は室温下、532 nmのレーザーを用いてNanophoton, Raman Touch-VIS-NIRで計測したラマン散乱スペクトルを示す。このスペクトルには、D, G, D', およびG'バンドのピークに加えて、 $1000-1700 \text{ cm}^{-1}$ にブロードなピークが観察されている。Gバンドピークは、グラフェ

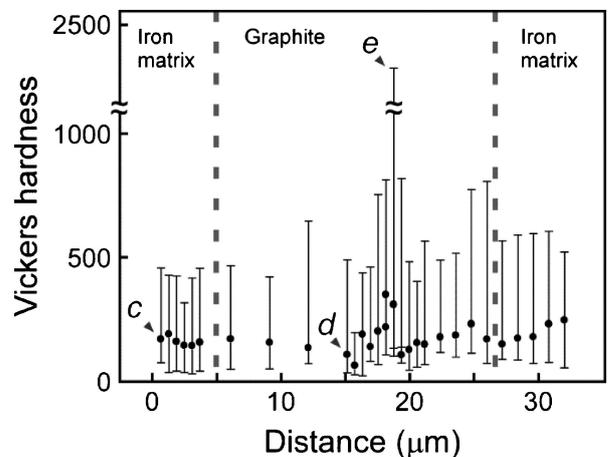


図5 AFM-NIで計測した球状黒鉛のビッカース硬度分布。

表1 本研究で用いたダクタイル鋳鉄の組成(wt%)。

Alloy	C	Si	Mn	Mg	S	N	P	Ce	Al	Ca	Fe
D4	3.63	2.73	0.46	0.02	0.004	0.003	0.022	0.01	0.01	<0.01	balance

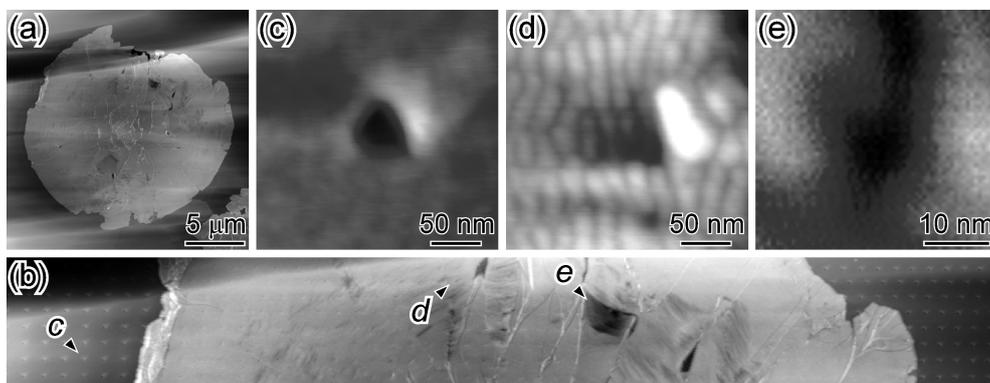


図4 ダクタイル鋳鉄中に析出した球状黒鉛のAFM像。(a) AFM-NI後の粒子全景、(b) 圧痕試験部の拡大図、(c) 鋳鉄マトリクス部分での圧痕、(d) 球状黒鉛部での圧痕、(e) 球状黒鉛部のナノ結晶界面部にてきた圧痕。

