

ナノ・マイクロ金属の疲労学理の構築： マイクロ金属単結晶に対する疲労実験

澄川 貴志*

1. はじめに

一般的に個別の材料の機械特性(変形や強度特性)は寸法に依存せず一定として取り扱われており、小さなサンプル(試験片)で取得したデータを用いて様々な巨大構造物の信頼性設計を行うことができる。しかし、特定のケースでは材料寸法が機械特性に影響を及ぼす場合があり、とくにナノ～マイクロサイズの金属材料では、降伏応力や破壊強度が変化することが報告されている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。図1は、10 μm よりも小さい銅単結晶について、降伏応力と試験片寸法(直径)との関係を模式的に示したものである⁽⁴⁾。シュミットの法則⁽⁵⁾が指摘するように、本来、金属単結晶の降伏応力(活動すべり系の臨界分解せん断応力)は寸法に寄らず一定であり、十分焼き鈍した銅単結晶では、その臨界分解せん断応力は数 MPa 程度として与えられている⁽⁶⁾。しかし、図1では、降伏応力は材料寸法の縮小とともに上昇し、100 nm の直径では1 GPa

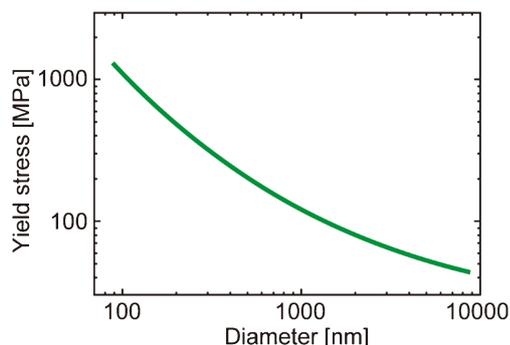


図1 ナノ～マイクロサイズの銅単結晶における寸法と降伏応力の関係⁽⁴⁾。(オンラインカラー)

に達している(“Smaller is stronger”).

ナノ～マイクロサイズの金属単結晶が示す寸法効果には様々な要因があり、主には①初期転位・転位源数の減少⁽⁷⁾、②転位源長さの縮小や single arm 転位源 (single arm dislocation source) の作用⁽⁸⁾⁽⁹⁾ および ③ GN 転位 (geometrically necessary dislocation) などの存在⁽¹⁰⁾ が挙げられる。①について、良く焼き鈍された金属の転位密度は $10^{10} \sim 10^{12} \text{ m}^{-2}$ 程度であることを考慮すると、1 マイクロ平方メートルあたりに転位は多くとも数本しか存在しない。完全結晶ではその降伏応力が理想強度に近づくことを考えれば、微小な材料が高い降伏応力を示すことは容易に想像できるであろう。②について、材料寸法が減少すると、両端がピン止めされたフランク・リード源よりも、片方の端のみがピン止めされもう一方の端は材料表面に抜け出た転位源のほうが存在し易くなる (single-arm dislocation source)。その臨界分解せん断応力は Stochastic dislocation source length model⁽⁸⁾⁽⁹⁾ によって表され、材料寸法の減少に伴い降伏応力は上昇することが示されている。③については、金属材料がすべりによって変形すると、一部の転位は微視組織に蓄積される。この転位は、大きく SS 転位 (statically stored dislocations) および GN 転位 (geometrical necessary dislocations) に分類される。GN 転位は、塑性変形後の形状の成立に要する変形勾配がある箇所が存在すべき“幾何学的に必要な転位”である。例えば曲げ変形では、材料寸法が小さくなるほどひずみ勾配は大きくなり、この領域には極めて高い GN 転位密度を必要とする。このため、巨視的な降伏応力は高くなると考えられている。

一方、産業構造物の重大事故の大半は疲労破壊が原因である。近代社会を支える多くの電子デバイス中には、ナノ～マイクロサイズの無数の金属素子が存在している。プラントや自動車等の高負荷環境下での使用に伴って、微細な金属材料

* 京都大学大学院エネルギー科学研究科；教授(〒606-8501 京都市左京区吉田本町)
Construction of Nano-/Micro-scale Fatigue Theories—Fatigue Experiments on Micro-sized Single Crystalline Metals; Takashi Sumigawa (Graduate School of Energy Science, Kyoto University, Kyoto)
Keywords: *micro-sized metals, fatigue, tension-compression cyclic deformation, extrusion/intrusion, cracking*
2023年8月21日受理[doi:10.2320/materia.63.18]

の疲労強度に関する知見の重要度は益々高まっているが、疲労についても降伏応力と同様に寸法効果が存在すると考えられ、その現象やメカニズムに関する詳細な説明が求められている。

2. 金属の疲労下部組織

金属の疲労現象のメカニズムについては、これまで広く研究されてきた。特に1900年代中期における電子顕微鏡の発明によって、疲労した金属の内部を観察することが可能になり、繰り返し負荷によって生じる自己組織化転位構造に関する理解は飛躍的に深まった⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁵⁾。図2は、単一すべり方位に配向された銅単結晶に対する繰り返し変形試験から得られた繰り返し応力-ひずみ曲線を模式的に示す⁽¹⁴⁾。このグラフの縦軸と横軸は、それぞれ飽和分解せん断応力振幅と塑性せん断ひずみ振幅を表しており、曲線は3つの領域に分けられる。低塑性せん断ひずみ振幅(領域A)では、塑性ひずみ振幅の増加とともに飽和応力振幅は上昇する。このとき、材料の内部には、正負の刃状転位からなる転位双極子が束状に集合したベインおよび低転位密度領域(チャンネル)で構成された構造が現れる。転位の双極子が集まったベインは安定な構造であるため、その形成に伴って金属は繰返し加工硬化を示す。塑性ひずみ振幅が大きくなると、飽和応力振幅が塑性ひずみ振幅に依存しない領域(領域B, plateau 領域)が現れ、材料中の結晶学的なすべり変形は、狭いバンド内に局在化する。バンドの内部には、転位双極子で形成された転位壁が周期的に並んだ構造(はしご状転位構造)が存在する。このような塑性ひずみの局在化領域は、“PSB (Persistent slip band, 固執すべり帯)”と呼ばれ⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁸⁾、転位壁間では、らせん転位の活動によって高い塑性ひずみが受け持たれている。PSBは母相(ベイン+チャンネル)よりも柔らかいため、両者の境界では変形のミスマッチに起因した応力集中を生じる。さらに、PSB内におけるすべり変形の不可逆性は、材料表面に“突き出し/入り込み”と呼ばれる凹凸を生じ⁽¹⁹⁾⁻⁽²³⁾、入り込みの底では形状に起因した応力集中が発生する。疲労き裂は、PSB-母相間の界面や入り込み底での応力集中に起因して発生するため、はしご状転位構造を持つ

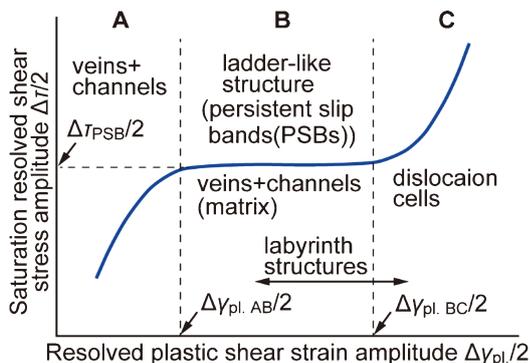


図2 単一すべり方位を有する銅単結晶の繰り返し応力-ひずみ関係⁽¹⁴⁾。(オンラインカラー)

PSBの出現は、疲労において重要な役割を果たす。実際、図2において、PSBの形成に必要な飽和応力振幅(図中「 $\Delta\tau_{PSB}/2$ 」)に達する塑性ひずみ振幅は、疲労き裂発生限界と一致する。さらに塑性ひずみ振幅が大きくなると(領域C)、飽和応力振幅は再び増加を始め、材料内部には微小な結晶方位差を有するセル構造が現れる。これら疲労組織の大きさは材料の寸法に依存せず、1~数マイクロメートルであることが知られている。このことは、マイクロメートルよりも小さい材料の内部には、上述の疲労組織を形成するスペースがなく、特有の疲労挙動が存在することを示唆している。

3. 微小材料に対する疲労試験

代表的なナノ~マイクロ材料として薄膜があるが、薄膜は厚さ方向のみが微小であるため、ここでは三次元的に微小な材料を対象とする。三次元的に微小な材料への負荷実験には、主に圧縮試験が採用されている。変形剛性が極めて低いナノ~マイクロサイズの試験片は、ハンドリングのみならず予ひずみの導入無しでの両端把持が極めて難しいが、圧縮試験では圧子の接触で負荷を与えることができ、その実施は比較的容易である。しかし、座屈の問題を含む圧縮変形では試験片に大きな負荷を与えることはできず、破断強度を取得することが難しい。このため、実験の難度は飛躍的に高まるが、先端をフック形状に加工した圧子に試験片の一端をはめ込む等の工夫をして、引張負荷を与える試験が行われている⁽⁴⁾。これらの実験手法の応用により、材料に対して片振り(圧縮-圧縮あるいは引張-引張)の繰り返し変形を与えることはできる。ただし、疲労強度に影響を与える因子として、重要度の高い順に①応力振幅、②平均応力、③応力勾配および④残留応力が挙げられる。材料の疲労挙動の基礎を得るためには、①のみを取り上げ、他の因子を排除した試験の実施が望ましい。②の平均応力を排除するためには、両振りでの試験を実施する必要がある。これまでに、マイクロサイズの金属単結晶に対して、フック形状に加工した圧子を用いて両振りの繰り返し曲げ変形試験を実施した例はある⁽²⁴⁾。しかし、曲げ試験では、③の応力勾配の影響が現れる。また④の残留応力の影響を排除するためには、基板やサポート材等の保持を利用せず、材料単体の試験片に対して把持と負荷実験を行わなくてはならない。以上の問題をすべてクリアするためには、独立した微小試験片に対する両振りでの引張-圧縮繰り返し変形試験を実施する必要がある。しかし、予ひずみ(残留応力)の導入を排除した試験片把持や圧縮時の座屈を抑制するための厳密な軸調整を行う必要があり、その実現は困難とされてきた。

4. ナノインデーターを用いた引張-圧縮繰り返し負荷への挑戦

微小材料への負荷には、微小押し込み試験機(ナノインデーター)が広く用いられている。ナノインデーターは、薄膜やバルク材表面への押し込み試験に用いられ、材料のヤング

率⁽²⁵⁾だけでなく、次元解析⁽²⁶⁾を用いて構成式を取得することができる。ナノインデントをSEM (Scanning electron microscope, 走査型電子顕微鏡)やTEM (Transmission electron microscope, 透過型電子顕微鏡)などに組み込み、ナノ～マイクロサイズの微小な材料への圧縮試験が行われている。電子顕微鏡内でのその場観察実験を行うことで、単なる荷重-変位関係の取得だけでなく、負荷中の材料の様相の変化を詳細に明らかにすることができる。

ここでは、SEM用ナノインデント(Hysitron, PI85)を用いて、マイクロサイズの銅単結晶試験片への引張負荷繰り返し負荷を試みた結果を紹介する⁽²⁷⁾。結晶粒の粗大化と残留応力の除去のために、真空環境下(800°C, 24 h)で熱処理を行った銅多結晶板(99.999%)に対して、EBSD (Electron Back Scatter Diffraction Patterns, 電子線後方散乱回折法)解析を実施し、基板表面の結晶情報を特定した。所望の結晶方位を有する結晶粒から、FIB (Focused ion beam, 集束イオンビーム)加工装置を用いて土台部、試験部およびつかみ部からなるドッグボーン型微小試験片を作製した(図3(a))。試験部は、一辺が2 μmの正方形断面を有している。金属材料にFIB加工を施した場合、表面には数十nm厚さの加工層が残存する。これまでの検討から、この加工層の存在は疲労損傷に大きな影響を及ぼすことがわかっている。このため、加工層は超低エネルギーのアルゴンイオンミリング処理を施して除去した。図3(b)は、作製した試験片の結晶方位を示すステレオグラフおよび12のすべり系に対するシュミット因子を示す。面心立方金属である銅は、4つのすべり面({111}すべり面)にそれぞれ3つのすべり方向(<110>すべり方向)を有し、計12個のすべり系を持つ。図中では、SchmidとBoasの表記法に従い、4つのすべり面をA~D、6つのすべり方向を1~6で表している。この表記法の下で

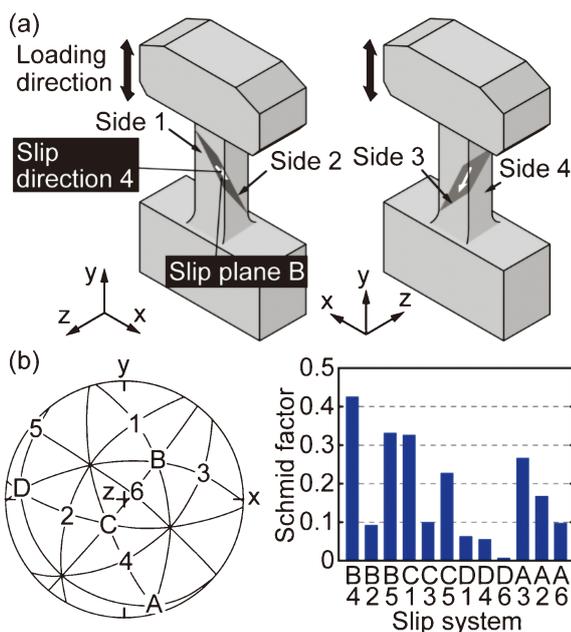


図3 単一すべり方位を有するマイクロ銅単結晶試験片⁽²⁷⁾。(オンラインカラー)

は、主すべり系(最大のシュミット因子を有するすべり系)は、B4(すべり面Bとすべり方向4の組み合わせ)として表される。この単結晶試験片は、一つのすべり系が優先的に活動する単一すべり方位に配向されている。また、試験部の4つの側面をSide 1~Side 4と定義した。本試験片では、主すべり系の活動によるすべりが試験部を貫通する領域の幅は、約400 nmである。

事前検討として、ダイヤモンド製負荷チップの先端をFIBによってC型のフック形状に加工し、試験片のつかみ部にはめ込み、試験片軸方向に引張変位を与える実験を行った。図4(a)は、実験より得られた荷重-変位関係およびその場FE-SEM (Field emission-scanning electron microscope: 電解放出走査型電子顕微鏡)観察像を示す。荷重の増加に伴い、試験部には主すべり系の活動による微細なすべり線が現れ、試験終了時には試験部の広範囲に広がっていた。この荷重-変位曲線から得られる降伏荷重と、活動すべり系の幾何学的配置を考慮して分解せん断応力を算出すると、降伏応力を約58 MPaと見積もることができる。良く焼き鈍されたバルクの銅単結晶の降伏応力は数MPa程度であり⁽⁶⁾、マイクロサイズの試験片は、極めて高い降伏応力を示すことがわかる。降伏後、応力はさらに上昇を続け、約88 MPaに達すると不安定なひずみの急増(ひずみバースト)を生じた。図4(b)は、試験前後の試験片の形状変化および試験後の試験片内部をそれぞれFE-SEM観察およびTEM観察によって得た結果であり、内部には膨大な数の転位が存在している。負荷応力が臨界値を超え、試験片内部で転位の増殖が雪崩的に引き起こされた結果、ひずみバーストを生じたことがわかる。

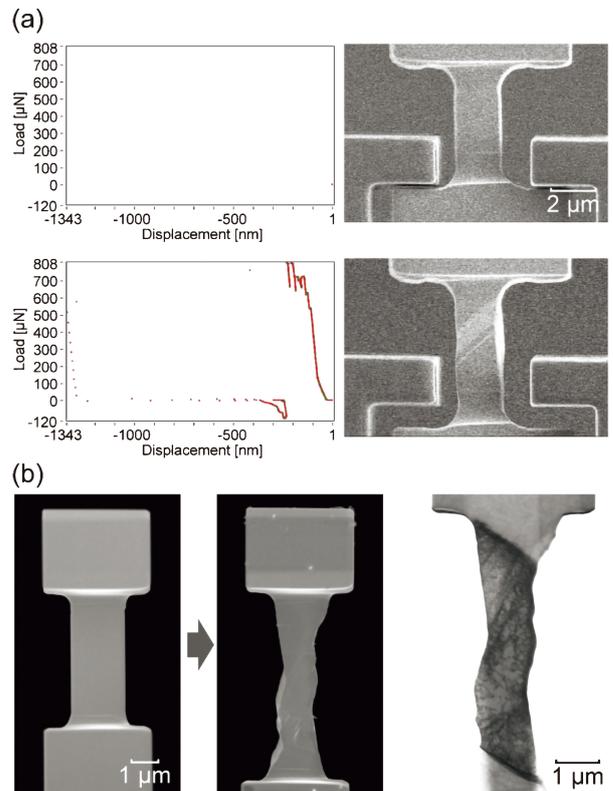


図4 マイクロ銅単結晶の引張試験の結果。(オンラインカラー)

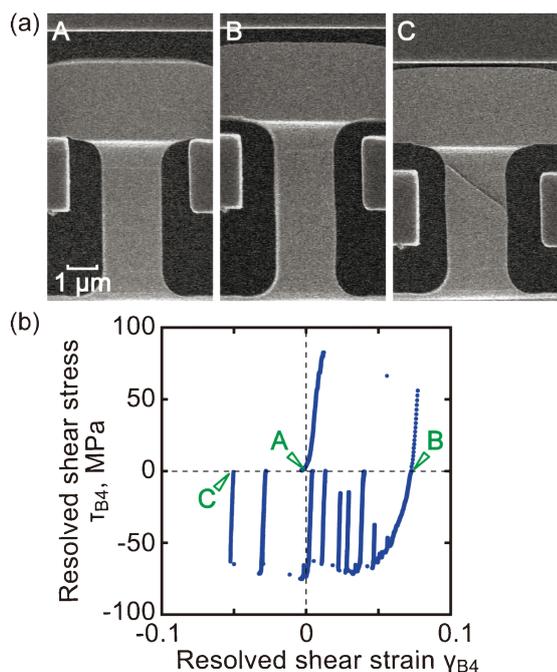


図5 マイクロ銅単結晶の引張-圧縮繰り返し変形試験における1サイクル目のその場観察像および応力-ひずみ関係⁽²⁷⁾. (オンラインカラー)

同様の試験片を用意し、試験片に引張負荷を与えた後、圧子を逆方向へ移動させることによって圧縮負荷を試みた。この試験では、全ひずみ振幅が 7.5×10^{-2} となるようサイクル毎に与える変位量を調整した。図5は、1サイクル目の(a)その場SEM観察像および(b)応力-ひずみ関係を示す。図中のA, BおよびCは、それぞれ負荷前、引張負荷後および圧縮負荷後に対応している。最初の引張負荷では、試験片は弾性変形を示した後、 $\tau = 56$ MPa 近傍で降伏を示し、その後 $\tau = 82$ MPaに達した際、ひずみバーストを生じた。これらの応力値は、事前に実施した引張試験の結果と等しく、良い再現性を示している。続く半サイクルの圧縮負荷では、最初に弾性変形を示した後、 $\tau = -31$ MPaで降伏した。この降伏応力は、1サイクル目の引張負荷時のそれよりも小さく、試験片は降伏点降下現象(ハウジング効果)を示した。さらに負荷を与えると、加工硬化を伴いながら変位振幅の急増と荷重振幅の急減を繰り返し、 $\tau = -75$ MPaで巨大なひずみバーストを生じた。

図6は、特定のサイクル終了時の試験片に対して、低スキャンスピードで取得したFE-SEM観察像を示す。1サイクル目の引張負荷でのひずみバーストによって試験部全体に薄いすべり線が生じ(図6(a))、続く圧縮負荷では局所的なすべりの集中(すべり帯)が見受けられる(図6(b))。2サイクル目のFE-SEM観察像(図6(c))では、1サイクル目で生じたすべり帯から約200 nm下の位置に局所的な太いすべり帯が新たに形成された。4サイクル目(図6(d)および(e))では、異なるすべり帯(図中矢印)が形成されていた。7サイクル目の引張変形終了時(図6(f))には、すべり帯に深い窪みが生じていた。

図7は、試験後の試験片に対するFE-SEM観察像を示

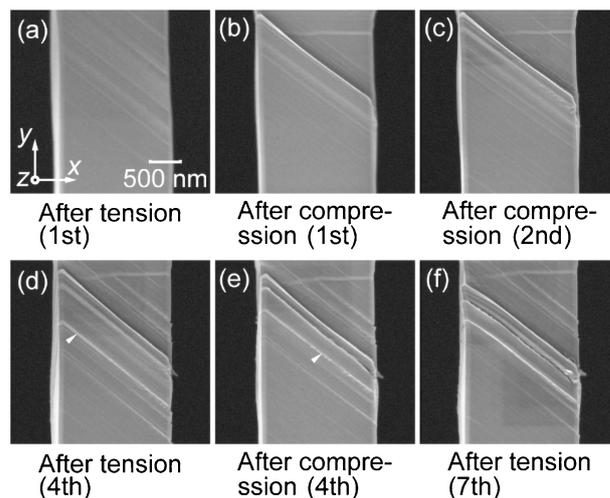


図6 特定のサイクル終了後の試験片に対する観察像⁽²⁷⁾.

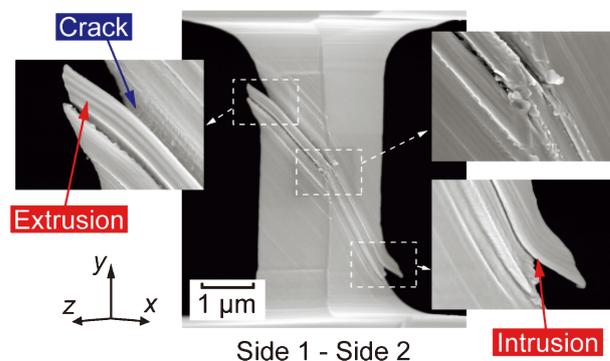


図7 試験後のマイクロ銅単結晶試験片の観察像⁽²⁷⁾. (オンラインカラー)

す。主すべり系B4に沿った100~300 nmの厚さを有する結晶学的なプレートが試験部を貫通している。Side 1とSide 2では、高さ170~430 nmの突き出し/入り込みが形成されている。これらの突き出し/入り込みは、バルクの銅で観察されるもの(幅1 μm程度)と類似の外的特徴を有するが、その幅は狭い。また、突き出し底部では、すべり帯分離による疲労き裂の発生が確認できた。本試験片に与えたような高いひずみ振幅では、通常、試験片には複数のすべり系が活動し、疲労き裂は微細なすべり帯と交差する巨視的な変形帯との衝突によって発生する⁽²⁸⁾ことから、マイクロスケールの試験片は、それとは異なる特有の疲労破壊挙動を示した。

5. 専用装置の開発とマイクロ金属の疲労挙動の解明

マイクロサイズの金属の疲労について一層の検討を進めていく上で、C型のフック形状を有する圧子を用いた手法では、微小な繰り返し変形を高サイクルで与えることは実質不可能であるため、専用の負荷装置を開発することとした。

図8(a)は、開発した引張-圧縮繰り返し変形試験装置を示す⁽²⁹⁾。本装置は、圧電アクチュエータ、ロードセル、変位センサ(静電容量センサ)およびグリッパーから構成される。6つの小型モーターを内蔵しており、直交する三軸方向(x軸、

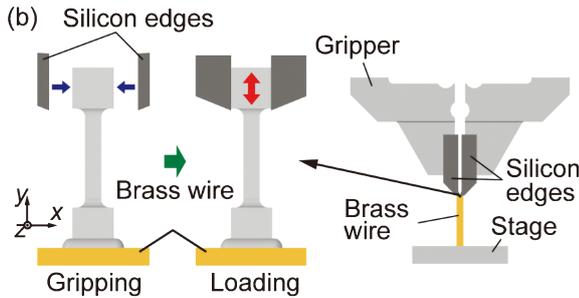
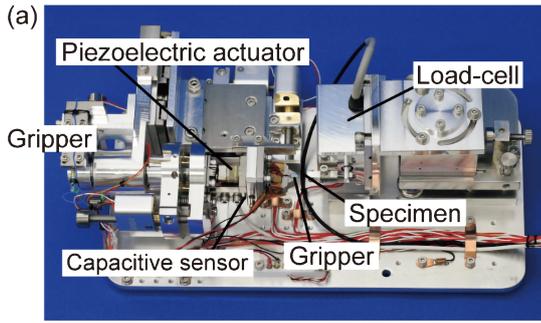


図8 開発した引張-圧縮繰り返し変形試験装置および試験片把持方法⁽²⁹⁾。(オンラインカラー)

y軸, z軸)に対する並進移動と, 軸まわりの回転に関する調整が可能であり, 試験片に対する正確な軸調整を行うことができる. グリッパーには小型ピエゾアクチュエータが内蔵されており, マイクロサイズの試験片端部の把持および解放を自由に行うことができる(図8(b)参照). この負荷装置をFE-SEM内に設置することで, その場観察下で実験を行うことができる.

図9は, 開発した試験装置を用いて, 単一すべり方位を有するマイクロサイズの銅単結晶試験片(試験部: 幅 $2\mu\text{m}$, 奥行き $2\mu\text{m}$, 長さ $10\mu\text{m}$)に対して両振りの引張-圧縮繰り返し変形を加えた際の疲労損傷の様子を示す. 繰り返し数が増加するにつれて, 試験片の形状はすべりによって不可逆的に変化し, バルクの銅と類似の突き出し/入り込みが生じる. 試験終了後(3500サイクル後)の観察では, 入り込みの底部から疲労き裂が発生していた.

図10は, 繰り返し数の増加に伴う突き出し/入り込みの高さ(深さ)の変化を示す. 図10(a)において, 正面から見て試験片右側面の突き出しは左側面では入り込みになっており, 逆に右側面の入り込みは左側面では突き出しとなっている. 図10(b)および(c)から, この突き出しと入り込みのペアの高さと深さは, 左右の側面で完全に連動していることがわかる. バルクの銅単結晶のPSBでは, 材料内部における正負の転位の反応に伴い原子空孔が形成され, 体積膨張が起こることで表面に突き出し/入り込みが発生する⁽³⁰⁾. すなわち, バルク単結晶では片方の側面と対向する側面の突き出し/入り込みは対応しないが, このマイクロ試験片は異なる挙動を示した.

次に, 同じ試験片を複数本用意し, それぞれに異なる変位振幅を与える試験を実施した⁽³¹⁾. 応力-ひずみ関係から飽和時の応力振幅および塑性ひずみ振幅を求めた結果, プロットはバルクの銅単結晶の繰り返し応力-ひずみ曲線には乗ら

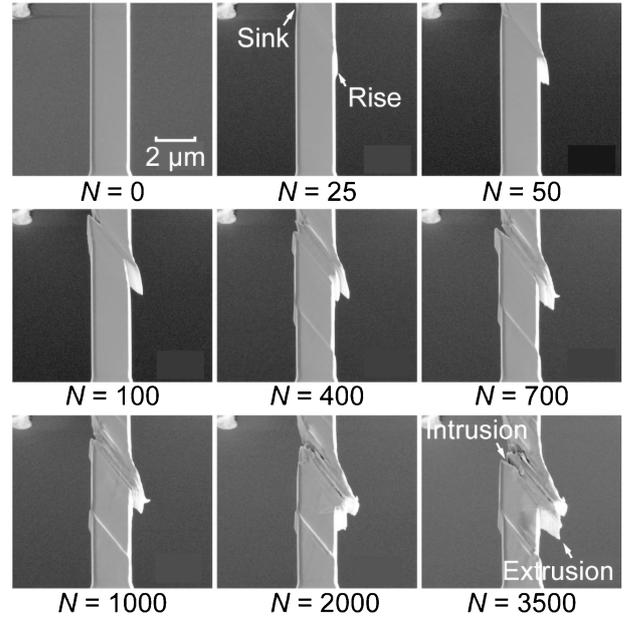


図9 開発装置を用いたマイクロ銅単結晶の引張-圧縮繰り返し変形試験におけるその場観察像⁽²⁹⁾。

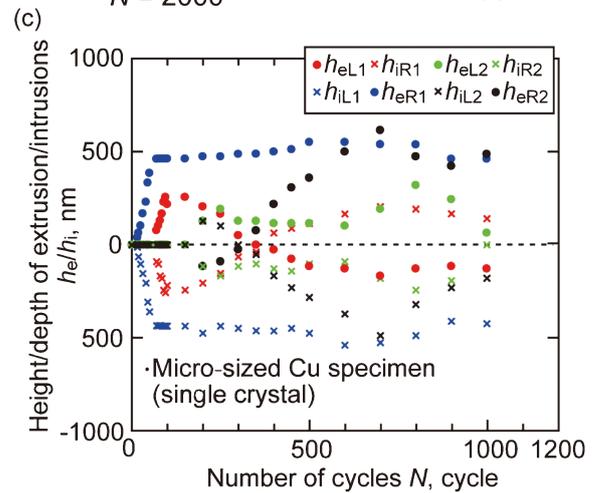
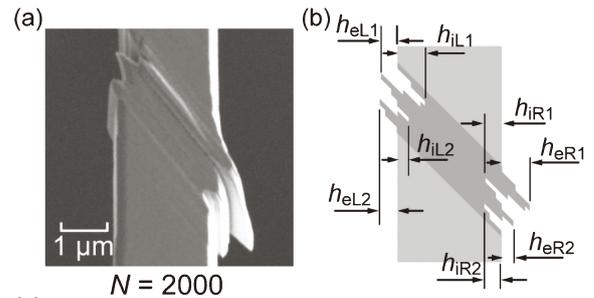


図10 突き出し/入り込みの高さ/深さの変化⁽²⁹⁾。(オンラインカラー)

ず, バルクの疲労き裂発生限界(27.5MPa ⁽¹⁴⁾)より低い応力振幅であっても突き出し/入り込みの形成とともに疲労き裂を生じた(“Smaller is weaker”).

低応力振幅(6MPa)での疲労試験後の試験片の内部をTEMによって観察した結果, 複数の転位が集まった自己組織化構造(幅約 100nm の転位壁+チャンネル)の存在を確認した. この結果は, 引張試験で得られる降伏応力(58MPa)

