計装化ウルトラミクロトームによる金属材料の機械的特性評価

谷山 明¹ 朝倉健太郎² 丹羽博嗣³ 広畑泰久⁴

¹住友金属工業株式会社総合技術研究所

²東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻

³株式会社三菱化学科学技術研究センター

⁴日本医科大学中央電子顕微鏡研究施設

J. Japan Inst. Metals, Vol. 68, No. 5 (2004), pp. 288-292
Special Issue on Materials Characterization by Advanced Specimen Preparation
Methods and Analytical Electron Microscopy
© 2004 The Japan Institute of Metals

Evaluation of the Mechanical Properties of Metals by means of an Instrumented Ultramicrotome

Akira Taniyama¹, Kentaro Asakura², Hirotsugu Niwa³ and Yasuhisa Hirohata⁴

¹Corporate R & D Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., Amagasaki 660-0891

²Department of Materials Engineering, School of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo 113-8656

³Mitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center, Inc., Yokkaichi 510-8530

⁴Central Institute for Electron Microscopic Researches Nippon Medical School, Tokyo 113-8602

Recently, the instrumented ultramicrotome, which can measure the cutting force required to shave off a thin film for TEM observation with ultramicrotomy, has been developed. In this study, the cutting force of various metals was measured with the instrumented ultramicrotome to reveal their mechanical properties which the measured cutting force reflects. A pure Pb, Al, Zn and Cu were used as specimens. The measured cutting force tended to have a little relationship with Vickers hardness of the specimens. Especially, the cutting force showed almost constant value without depending on the Vickers hardness in the pure Cu specimens whose hardness was varied with a cold rolling and an annealing. Therefore, the shear stress of the specimens, which is needed to deform the thin film, was estimated with assuming that the measured cutting force consists of two elements, the shear stress and the tear force which is needed to remove a thin film from a specimen block. The shear stress was unique to each specimen, and it had a good relationship with the shear modulus of specimen. The value of the shear stress was about 1/60 of the modulus in each specimen. This indicates that dislocations are not concerned with the shear deformation in the thin films of 100~300 nm in thickness obtained with ultramicrotomy.

(Received December 1, 2003; Accepted February 19, 2004)

Keywords: instrumented ultramicrotome, mechanical property, cutting force, Vickers hardness, nano indentation

1. 緒 言

透過型電子顕微鏡(TEM)の試料作製装置の一つであるウルトラミクロトームは、切削により数 10 nm の厚さの超薄切片を作製し、観察に供する¹⁾。この手法は生物系試料や高分子材料の TEM 試料作製に広く用いられている。また、金属材料の分野でも利用され、めっき/母材界面²⁾や酸化物微粒子³⁾などへの適用も報告されている。

近年、ウルトラミクロトームに力検出器を装着して、超薄切片の切削と同時に、切削に要する力(切削力)を測定可能にした「計装化ウルトラミクロトーム(Instrumented Ultramicrotome)」が開発され^{4,5)}、材料の微小領域における機械的特性評価の新しい手法として適用が期待されている。これまで、材料の機械的特性、特に微小領域の機械的特性評価には、超微小ビッカース硬さ試験機やナノインデンテーション

ン⁶⁾が用いられ、圧子の押し込み荷重と押し込み深さの関係や圧痕の大きさから材料の硬さを試験してきた。計装化ウルトラミクロトームでは、これらの測定手法では評価できなかった、切削性に関する情報を得ることができ、金属材料のように切削加工を施して利用される材料の機械的特性評価法として有効に利用されることが期待される。

計装化ウルトラミクロトームはウルトラミクロトームの高精度な駆動機構を利用しているため、切削厚さや切削速度を精度良く設定することが可能であり、切削力を定量的に評価することができる。しかしながら、計測される切削力がどのような機械的特性を反映しているかについては、これまで十分に研究されてこなかった。

そこで本研究では、計装化ウルトラミクロトームを用いて、材料硬さの異なる金属材料、さらには、加工・熱処理により硬さを変化させた同種の金属材料の切削力を系統的に測定し、切削力に反映される機械的特性を明らかにすることを

目的とした。

2. 実験方法

試料には純 Al(99.999%)，純 Cu(99.9%)，純 Pb(99%) および純 Zn(99.9%)の焼鈍材を用いた。各試料のビッカース硬さを Table 1 に示した。純 Al と純 Cu については，冷間加工や熱処理を加え，硬さを変化させた試料を準備した。冷間加工，熱処理条件と硬さの関係を Table 2 に示す。冷間圧延は 30, 50 および 80%の圧延率で行った。また，純 Cu では 50 および 80%の冷間圧延後に 473 K で 2 h の焼鈍を行った。試料は 3 mm×3 mm×10 mm の短冊状に切断後，直径 5 mm の円筒状の樹脂に包埋した。包埋にはエポキシ系包埋樹脂を用いた。包埋後，先端の樹脂を取り除き，包埋樹脂から試料端を露出させた。さらにステンレスナイフ (FEATHER A35) とガラスナイフを用いて，試料先端を 0.3 mm×0.4 mm の矩形状に整形した。

切削力の測定には，市販のウルトラミクロトーム (Sorvall MT-5000) の試料アームに，水晶測定素子の高感度力変換器を装着した計装化ウルトラミクロトームを用いた。計装化ウルトラミクロトームの切削力測定部を Fig. 1 に示す。試料の切削により発生する切削力は力変換器により電圧に変換され，信号増幅とデジタルデータ化を経て，コンピュータに取り

込まれた。力変換器の較正には上皿天秤用の分銅を用い，荷重と出力電圧が直線関係を示すことを確認した。実験では，計装化ウルトラミクロトームから出力される測定値を切削幅で規格化した値を切削力 (F_c) として記録した。試料の切削には 45°の刃角を持つダイヤモンドナイフ (DiATOME Histo) を用いた。切削時の逃げ角は 4°とした。切削速度は 0.5 mm/s，切削厚さは 100~300 nm に設定した。

3. 結果

純 Al 焼鈍材の測定試料の走査電子顕微鏡像と切削力プロファイルを図 2 に示す。切削厚さを 300 nm に設定し，図中の矢印の方向に切削した。切削力プロファイルは，試料にダイヤモンドナイフが接触すると急峻に立ち上がり，切削力が測定されていることがわかる。切削中のプロファイルは平坦ではなく 0.05 N/mm の範囲で変動しているが，これはチャターと呼ばれる切削切片的厚さの不均一が生じたことによるものと考えられる。このような切削力のばらつきは金属のような比較的硬い材料で顕著であった。そこで，切削力プロファイルから得られる値の平均値を切削力として記録した。また，切削力プロファイルを数回採取し，得られた値のばらつきをエラーバーで表示した。

純 Pb，純 Al，純 Cu，純 Zn の各焼鈍材について測定した切削力と各試料のビッカース硬さ (HV) の関係を Fig. 3 に示す。切削厚さは 100 nm に設定した。HV の大きい材料ほど大きな切削力を示す傾向が見られるが，純 Zn よりも小さな HV を示す純 Cu の方が大きい切削力を示すという結果も得られた。

次に，純 Al に冷間加工を施して硬さを変化させた場合の切削力と HV の関係を Fig. 4 に示す。冷間加工により HV が増加するのに伴って，切削力が増加する傾向が見られた。しかしながら，HV17 を示す焼鈍材では，HV30 以上を示す 30 および 50%圧延材とはほぼ同じ切削力を示すという結果も得られ，切削力がビッカース硬さを直接的に反映していると判断するのは難しい。また，切削厚さを変化させても切削力が増加するだけで，切削力とビッカース硬さの関係に大きな

Table 1 Vickers hardness of various materials after fully annealed.

Pb	Al	Zn	Cu
6.5	17.2	45	38

Table 2 Change in Vickers hardness of aluminum and copper after cold rolled.

Rolled ratio	30%	50%	80%	50%*	80%*
Al	32	38	44	—	—
Cu	102	109	123	82	52

* annealed at 473 K for 2 h after cold rolled

Fig. 1 Measurement system of the instrumented ultra-microtome.

Fig. 2 Measured profile of cutting force and specimen shape in pure aluminum.

Fig. 3 Relationship between the Vickers hardness and the cutting force in the fully annealed metals.

Fig. 4 Relationship between the Vickers hardness and the cutting force of the pure aluminum specimens cold rolled, or annealed at 753 K after the cold roll.

Fig. 5 Relationship between the Vickers hardness and the cutting force of the pure copper specimens cold rolled, or annealed at 473 K or 753 K after the cold roll.

変化は見られなかった。

同様に、純 Cu の切削力とビッカース硬さの関係を Fig. 5 に示す。純 Cu では、冷間加工により HV が大きく変化しているのにも関わらず、切削力はほぼ同じ値を示した。また、切削厚さを変化させても切削力が増加するだけで、HV と切削力の関係に変化はなく、ビッカース硬さの変化に伴う切削力の変化は認められなかった。

4. 考 察

計装化ウルトラマイクロトームを用いて各種金属材料の切削力を測定した結果、得られる切削力は材料の HV をあまり良く反映しておらず、材料硬さの指標として用いることは難しいと考えられる。そこで、計装化ウルトラマイクロトームを用いて得られる切削力について切削理論に基づいた考察を行い、切削力に反映される機械的特性の特定を試みた。

計装化ウルトラマイクロトームを用いて試料が切削される際の力の関係を Fig. 6 に示す。ここでは、ダイヤモンドナイフの先端で切削されたときに、試料ブロックから切片を切り離す力は非常に小さいとして無視した。切削された切片は、ナイフの刃に沿って排出されるため、その際に図中の A-B で示したせん断面に沿ってせん断変形される。このため、せん断面に沿ったせん断力 (F_s) とせん断面に垂直な垂直せん断応力 (F_n) が生じる。これらの力は試料とナイフに R で表されるような力を生じるため、これが切削に要する力となる。計装化ウルトラマイクロトームでは、切削に要する力 R の切削方向に沿った成分 (F_c) が検出される。 R は、Fig. 6 に示した各力の幾何学的な関係に基づいて、せん断角 ϕ 、すくい角 α 、摩擦角 β を用いて、

$$R = \frac{F_s}{\cos(\phi + \beta - \alpha)} \quad (1)$$

と表すことができるため、 F_c は次のように求められる。

Fig. 6 Schematic illustration of force diagram during cutting a thin film with a diamond knife.

$$Fc = R \cos(\beta - \alpha) = \frac{Fs \cos(\beta - \alpha)}{\cos(\phi + \beta - \alpha)} \quad (2)$$

ここで、切削幅を b 、切削厚さを t_1 とすると、切削断面面積は bt_1 であるから、せん断面の面積は $bt_1 / \sin \phi$ と表される。したがって、せん断面上の平均せん断応力 (τ_s) は、 $\tau = Fs \sin \phi / bt_1$ と表されるから、式 (2) は、 τ_s と b, t_1 を用いて

$$Fc = \frac{\tau_s bt_1 \cos(\beta - \alpha)}{\sin \phi \cos(\phi + \beta - \alpha)} \quad (3)$$

と表すことができる。

すくい角 α 、と摩擦角 β は実測可能であるが、せん断角 ϕ を実測することは難しい。これまで、 ϕ と α, β の間の関係を求めるための理論的考察がなされてきており、様々な関係式が提唱されているが、本考察では、Merchant による最大せん断応力説により^{7,8)}、

$$\phi = \frac{\pi}{4} - \frac{(\beta - \alpha)}{2} \quad (4)$$

の関係が成り立つとした。切削力の測定に用いられたダイヤモンドナイフの刃先角度は 45° で、クリアランス角は 4° なので、 α は 41° となる。また、金属材料とダイヤモンドの間の β は 25° 程度と見積もられるので⁹⁾、これらの値を式 (3) に代入すると Fc は以下のように表される。

$$Fc = 1.5\tau_s bt_1 \quad (5)$$

つまり、式 (5) は材質が同じであれば、切削力は材料のせん断応力を反映し、また、材料厚さに比例することを示している。

硬さの異なる純 Al を切削した時の、切削力と厚さの関係を Fig. 7 に示した。切削力は切削厚さに比例して増加し、良い直線関係を示しているが、直線は原点を通過しないことがわかる。同様の結果は、他の金属材料や比較的切削性の良い有機高分子材料を切削した際にも見られ¹⁰⁾、これは、切削力が切削厚さに依存しない力を含んでいることを示唆していると考えられる。すなわち、これまでの議論では試料を引き離すのに必要な力を無視したが、 $100 \sim 300 \text{ nm}$ の切削厚さの切削においてはこれを無視することができないことを示唆していると考えられる。そこで、切削力が式 (5) で表さ

Fig. 7 Relationship between the thickness and the cutting force of the cold rolled pure aluminum specimens.

れるせん断応力に起因するせん断力 (shear force) と切片を試料から引き離すのに必要な剥離力 (tear force) で構成されると考え、剥離力 (T_s) を用いて切削力を式 (6) のように修正した。

$$Fc = 1.5bt_1\tau_s + bT_s \quad (6)$$

ここでは、簡単のために τ_s と T_s は独立な力であると考え、線形結合で表されるとした。

純 Al、純 Cu の切削力と切削厚さの関係から、式 (6) を用いて τ_s を求めた結果を Fig. 8 に示す。 τ_s は HV の値によらず材料ごとにほぼ一定の値を示し、純 Al では 0.4 GPa 、純 Cu では 1.1 GPa となった。同様に純 Pb、純 Zn についても τ_s を求めた結果、それぞれ、 0.05 GPa 、 0.7 GPa となった。各材料の τ_s の値と剛性率の関係を Fig. 9 に示す。 τ_s は剛性率と良い直線関係を示した。また、 τ_s は剛性率の約 $1/60$ の値を示し、バルク材料のパイエルス力と比較するとはるかに大きい値であり、理論せん断応力に近い値を示している。これは $100 \sim 300 \text{ nm}$ 厚さの薄片の切削では、切片内に生じるせん断変形には転位がほとんど関与していないこと

Fig. 8 Estimated shearing stress of the pure aluminum and pure copper specimens.

Fig. 9 Relationship between the shear modulus and the shear stress of the fully annealed metals.

Fig. 10 Relationship between the estimated tear strength and the Vickers hardness of the pure aluminum and pure copper specimens.

Fig. 11 Relationship between the estimated tear strength and the Vickers hardness of the fully annealed metals.

を示唆していると考えられる。

次に、式(6)を用いて求められた純 Al、純 Cu の T_s と HV の関係を Fig. 10 に示す。純 Al、純 Cu とともに冷間加工材では、 T_s は HV の増加に伴い増加する傾向を示した。一方、80%圧延された純 Al の T_s は、それよりも大きな HV を示す 30%、50%圧延された純 Cu よりも大きな値を示した。また、Fig. 11 に示すように各材料の焼鈍材の T_s と HV を比較すると、HV が極端に小さい純 Pb では T_s は小さいが、純 Al、純 Cu、純 Zn ではほぼ同じ値を示した。切片を試料から引き離すのに必要な T_s は、材料の引張り強度を反映すると考えられ、原子間の結合力と転位の運動に要する力を要素として含んでいると考えられる。しかしながら、Fig. 10, 11 に示されるように、 T_s は引張り強度を反映すると考えられる HV とは一義的な相関関係が見られない。この要

因の一つとして、測定される切削力がせん断力と剥離力のみで線形結合で表されるとする単純なモデルを用いて解析していることが考えられる。したがって、材料加工に伴う硬さ変化の指標として T_s を利用するためには、さらに検討が必要である。

5. 結 論

本研究では、種々の金属材料を用いて計装化ウルトラマイクロトームを用いて得られる切削力を測定し、以下のような結論を得た。

切削力は材料硬さの指標であるビッカース硬度とは良い相関を示さない場合があり、特に冷間加工や熱処理により硬さを変化させた純 Cu では切削力とビッカース硬度は相関を示さなかった。そこで、計装化ウルトラマイクロトームを用いて得られる切削力が、切削時に生じるせん断応力に起因するせん断力と、切片を試料から引き離すのに必要な剥離力で構成されたと考えて各成分を求めると、得られたせん断応力は材料の剛性率と良い相関を示すことが明らかになった。また、せん断応力は剛性率の約 1/60 の値を示し、ウルトラマイクロトームを用いた 100~300 nm 厚さの切削において、切片内に生じるせん断変形には転位がほとんど関与していないことが示唆される。一方、剥離力はビッカース硬度と明確な相関を示さず、剥離力を材料加工に伴う硬さ変化の指標として利用するためには、さらに検討が必要であると考えられる。したがって、計装化ウルトラマイクロトームは金属材料の剛性率を評価可能な装置であると考えられる。

本研究は計装化ウルトラマイクロトーム研究会(代表：朝倉健太郎)において実施されたものであり、実験を遂行するにあたり多大な御協力を頂いた、タイゴールド(株) 鈴木敏洋氏、コニカミノルタテクノロジーセンター(株) 長澤忠広氏、東芝ナノアナリシス(株) 今村裕子氏に感謝の意を表する。

文 献

- 1) H. F. Moran: Exp. Cell Research **5**(1953) 255-256.
- 2) A. Takahashi, Y. Miyoshi and T. Hada: Surface Finishing Society of Japan **44**(1993) 977-982.
- 3) D. Shindo, G. S. Park, Y. Waseda and T. Sugimoto: J. Colloid Interface Sci. **168**(1994) 478-484.
- 4) M. L. Ericson and H. Lindberg: J. Mater. Sci. **31**(1996) 655-662.
- 5) K. Asakura, Y. Hirohata, M. Hirasaka, T. Nagasawa, T. Suzuki and Y. Hoshino: Electron Microscopy (2004) to be submitted.
- 6) Handbook of Micro/Nano Tribology, ed. By B. Bhushan, (CRC Press, Boca Raton, 1995).
- 7) M. E. Merchant: J. Appl. Phys. **16**(1945) 267-275.
- 8) M. E. Merchant: J. Appl. Phys. **16**(1945) 318-324.
- 9) D. H. Buckley: Surface effects in adhesion, friction, wear and lubrication, Chap. 9 (Elsevier, New York, 1981).
- 10) K. Asakura, Y. Hirohata, T. Suzuki and Y. Hoshino: J. Japan Inst. Metals (2004) to be submitted.