ナノインデンテーションと 関連技術への期待*

Prospects of Nanoindentation and Related Techniques

大村孝仁**

Takahito OHMURA

Key words nanoindentation, hardness, steel, microstructure, dislocation

1. はじめに

ナノインデンテーション技術が、材料科学や材料力学の分野で活用される機会を目にすることが多くなった。定着するまでの経緯を振り返ると、1992年に Oliver & Pharr によって発表された1編の論文¹⁾が重要な契機であったといえる。彼らは、荷重-変位データから従来の定義に従った塑性硬さを算出するための方法を提示し、特に技術的な問題とされた圧子先端の不完全性について、面積関数法と呼ばれる方法を提案した。被引用数は9000を超えており、偉大な業績に敬意を表したい。この手法は広く受け入れられ、2002年に制定されたISO規格²⁾の基になっている。これによって、ユーザーはある程度の定量的な議論ができるようになり、急激に応用が広がった。

一方、ハードの発展も目覚ましく、この解析技術の信頼性を支えている。歴史的には、1972年に Nishibori & Kinoshita によって発表された装置³⁾が、世界で初めて depth sensing の原理でサブミクロン領域を測定した実績として知られている。その後、荷重-変位の連続測定が可能となり⁴⁾、上述の Oliver らの手法開発によって拡大したニーズに応えるように、より高性能な装置の開発が進められた。現在は、走査プローブ顕微鏡を併設したイメージング機能付きの装置が主流で、nm の位置決め精度で任意の場所を測定できるようになっており、材料の複雑な組織と変形挙動の関係が詳細に議論されるようになった。測定変位の分解能は、通常の実験室環境における実測で 0.1 nm 程度が達成されている。さらには、透過電子顕微鏡 (TEM) や走査電子顕微鏡 (SEM) 内において、圧入変形をリアルタイムで計測・観察する技術も開発されており、転位組織の変化と力学挙動の関係という本質的な課題にアプローチできる技術として大きな期待が高まっている。

応用に目を向けると、当初の主流であった金属やセラミ

クスなどの硬質な無機材料から、ポリマーなどの比較的軟質な材料への展開が急激に進んでいる。軟質材料への応用の課題は、時間依存型の変形を高精度で測定し、レオロジー解析に供することである。マクロスケールでも容易でない課題をナノスケールで行う試みはチャレンジングであり、今後の発展が期待される分野である。無機材料への応用は、薄膜やナノチューブなどのいわゆるナノ材料が主流であるが、バルク材の微細組織を対象にした応用も進められている。さらに、硬さ測定以外の応用として、荷重-変位関係で得られる変形挙動を直接用いる解析も進められている。例えば、圧入応力で導入される Si の構造相転移^{5)~7)}、金属材料における転位の生成・増殖^{8)~11)}、粒界などの格子欠陥に起因する変形挙動^{12)~15)}などの研究が挙げられる。「超微小硬さ試験」として開発が始まったこの技術は、硬さ試験の枠を超え、今後、ますますその応用が広がるであろう。

以下の章では、筆者らが行ったいくつかの応用例を紹介し、今後の技術発展や応用展開についての期待を述べる。

2. 微細で複雑な組織をもつマルテンサイト鋼の 強化因子の分離

Fe-C マルテンサイトの強度は炭素量に大きく依存することから、強化機構の主因とされるのは炭素の固溶強化やその再配列による炭化物の析出、またマルテンサイト変態時に導入される高密度の転位の相互作用などとされており¹⁶⁾、これらはいずれも主にマトリクスの強化に寄与する因子である。一方、ラスマルテンサイト組織は、4つの特徴的な組織単位 (大きな組織から旧 γ 粒、パケット、ブロック、ラス) から構成されており^{17)~20)}、ラス境界だけが小角とされる。大角境界を粒界と見なすと、最小の結晶粒はブロックであり、そのサイズは小さいもので $1\mu\text{m}$ 以下である。上述の強化機構をより直接的に検討するためには、結晶粒界の寄与がないブロックマトリクスの強度のみを抽出して評価し、粒界の寄与を分離することが必要である。これを可能にする唯一の手法がナノインデンテーションである。以下に、Fe-C マルテンサイト鋼の強化機構解

*原稿受付 平成 25 年 10 月 1 日

**物質・材料研究機構 (茨城県つくば市千現 1-2-1)

図1 Fe-C マルテンサイト鋼における H_v/H_n の焼戻し温度依存性²³⁾。4種類のマークは0.2～0.8 mass%の炭素量を表す。

析に適用した例について述べる。

マクロ強度の強化機構が、よく知られるホール・ペッチの関係²¹⁾²²⁾

$$\sigma_f = \sigma_0 + kd^{-\frac{1}{2}} \quad (1)$$

で支配されると仮定すると（ここで σ_f は流動応力、 σ_0 は定数、 k はロッキング・パラメーター、 d は結晶粒径を表す）、マトリクスの強度は σ_0 に対応し、これをナノインデンテーション法によって粒内強度 H_n として測定する。一方、粒界と粒内の両方を含む強度 σ_f をマクロスケールの強度 H_v で測定し、両者を比較するパラメータ H_v/H_n によって粒界の寄与を評価した。このパラメータ H_v/H_n は、マトリクス硬さ H_n がマクロ硬さ H_v に対して寄与する割合を示しており、比の値が高いほど相対的にマトリクスの寄与が小さく、粒界強化の寄与が大きいことを意味する²³⁾。種々の炭素量の材料について、 H_v/H_n を焼戻し温度に対してプロットしたものが図1である。すべての材料において、400°C付近で顕著な比の減少、すなわち粒界強化の低下が確認でき、高温で焼戻した材料は粒界強化の寄与が低いことを示している。この応用例に関するさらに詳細な内容は、文献²⁴⁾を参照願いたい。

Fe-C マルテンサイト鋼の焼戻し軟化挙動に関する研究は、1970年ごろに盛んに行われた以後は大きな進展はなかった。上述の結果は、ナノインデンテーションという新しい手法がもたらした成果であり、鉄鋼材料のような確立された技術と思われがちな材料においても、まだまだ未踏領域が多いことを示す例である。微細組織の力学挙動評価は、構造材料の組織設計において重要な指針をもたらす手法であり、今後も応用の拡大が期待される。

3. 降伏現象の素過程に迫る特異な荷重-変位関係の解析

材料の降伏現象は、塑性変形の開始として理解される一

図2 荷重-変位曲線の負荷過程に現れる pop-in 現象の例。破線矢印の位置で変位の不連続点が発生している。

方、その素過程として局所的に起こる現象については、組織との関係や定量的な開始応力などについてはほとんど解明されていない。近年、ナノインデンテーションによって得られる荷重-変位曲線上に現れるひずみバースト現象が、局所的な塑性変形開始挙動に対応することが示されている。図2は、Fe-Si合金において得られた荷重-変位曲線の例である。図中の負荷過程に見られる破線矢印で示された不連続点は、pop-in と呼ばれる現象である。この現象は、材料の変形抵抗が急激に低下することに対応して、荷重制御の条件下において変位が瞬時に増加する挙動である。その機構についてはいくつかのモデルが提案されており、試料表面の酸化被膜の破壊²⁵⁾や、粒界などの転位すべり運動の障害物を乗り越える際に発生する²⁶⁾²⁷⁾ことが示されている。最も一般的な現象として理解されているのが、転位の生成・増殖を素過程とする塑性変形の開始挙動である。このモデルの根拠となる重要な知見の一つは、図2に示すように、pop-in 以前の荷重-変位関係が、破線で示された Hertz 接触の式²⁸⁾の曲線に一致することである。したがって、pop-in 前の挙動は、弾性変形が支配的であると判断できる。もう一つの重要な知見は、圧子下の最大せん断応力が、理想強度に近い極めて高い値を示すことである²⁹⁾。圧入変形下における最大せん断応力 $\tau_{\max}$ は、同じく Hertz の接触理論を用いて以下の式で与えられる。

$$\tau_{\max} = 0.18 \left(\frac{E^*}{R} \right)^{\frac{2}{3}} P^{\frac{1}{3}} \quad (2)$$

式(2)における荷重値 P として、図2より見積もられる pop-in の臨界荷重 $P_c = 350 \mu\text{N}$ を代入すると、 $\tau_{\max}$ は約 12 GPa と算出され、剛性率 83 GPa の約 1/7 ほどの極めて高い値であることがわかる。

塑性変形の開始応力が理想せん断強度に近いことは、ある結晶面のせん断に材料の intrinsic な抵抗が関与することを示唆している。理想強度のモデルを定式化して得られる最大せん断応力は、剛性率を G とすると、 $G/2\pi$ と求められる³⁰⁾。すなわち、pop-in が発生する臨界応力は、剛

図3 種々の金属単結晶(001)に対するナノインデンテーション測定で得られる最大せん断応力 $\tau_{\max}$ と剛性率 G の関係³¹⁾.

性率に依存すると考えられる。これを検証するため、種々の材料の単結晶に対するナノインデンテーション試験を行った。図3は、pop-in 荷重から求められる最大せん断応力 $\tau_{\max}$ を、除荷曲線から求められるヤング率から変換した剛性率 G に対してプロットしたものである³¹⁾。いずれの材料も $\tau_{\max}$ と G は比例関係にある。さらに、その関係は、図中の破線で示されるように、理論値の $G/2\pi$ と $G/10$ の間に位置する。この結果は、pop-in 現象のメカニズムが、理想せん断強度が発生する機構、すなわち微小変位に寄与する剛性率と深く関係していることを示す、極めて重要な知見である。

以上のように、負荷曲線上に現れる pop-in 現象は、材料の塑性変形の開始に深く関係する転位の生成・増殖過程に関係した挙動であると考えられており、この挙動と組織や格子欠陥の関係を解析することによって、材料の降伏挙動の機構解明につながることを期待されている。

4. TEM 内その場変形と力学応答同時計測による運動転位と力学挙動の関係

局所領域の力学挙動を精緻に測定できることを前章までに述べたが、材料の挙動をさらに理解するためには、塑性変形の主な担い手である転位運動と力学挙動との関係を解明する必要がある。例えば、bcc 中の転位は、刃状転位に対してらせん転位の易動度が極端に低いことが指摘されており、これが bcc 結晶が低温で高い変形抵抗を示すことや、降伏応力の温度依存性が顕著に現れる原因と考えられている。これまでは、実験手法の限界から転位組織の観察と力学挙動の測定を同時に行うことは困難で、それらの関係を定量的に議論することは難しかった。この課題に対して、透過電子顕微鏡内の微小変形その場観察法の活用が進んできている。以下に、bcc Fe 合金単結晶を用いた TEM in-situ 変形解析によって、転位の易動度と応力の関係を直接的に捉えた例を紹介する。

図4 TEM in-situ 微小圧縮試験における変形中の転位運動の様子³²⁾。(a) 白矢印の刃状転位が (b) の0.03秒後には表面に抜けて消えている。(c) 白矢印のらせん転位は、(d) 数秒後においても移動距離はわずか。

変位制御で行った TEM in-situ 微小ピラー圧縮変形によって、組織観察と同時に得られた荷重-時間曲線上には、荷重の急激な低下が現れる。一方、TEM で観察された転位の運動は、一定速度で移動するのではなく、移動と停止を不定期に繰り返しながら一方向に運動する様子が観察された。荷重-変位の力学データと同期させると、荷重の急激な低下と転位運動が同時に起こっていることが判明した。すなわち、荷重の急激な低下は、塑性変形の進行による弾性ひずみエネルギーの緩和と理解することができる。図4³²⁾は、動画として記録された TEM 像で転位運動の様子を示したスナップショットである。ピラーの長手方向が $\langle 110 \rangle$ に平行であり、バーガースベクトルとして取り得る2つの $\langle 111 \rangle$ の投影方向を (a) 中に示している。運動中の転位の性格を精緻に解析することは難しいが、転位線が $\langle 111 \rangle$ にほぼ垂直か平行かによって、大まかに刃状転位かららせん転位かを判断した。図4 (a) と (b) は、転位線が $\langle 111 \rangle$ にほぼ垂直であり、刃状成分が支配的と判断される。これらの転位が観察されたのは、比較的流動応力が低い領域である。また、動画から判断される転位の易動度は、毎秒30フレームのビデオ取り込み速度では移動速度が測定できないほど速い動きである。一方、(c) と (d) は $\langle 111 \rangle$ に平行であり、らせん成分が支配的と考察され、(a)、(b) よりも応力が高い領域である。易動度を同様に動画から判断すると、このらせん成分が支配的な転位は刃状成分に比べて極端に速度が遅い。これらの結果は、bcc 金属中のらせん転位の易動度が刃状転位に比べて極端に低いことの直接的な証拠である。易動度の高い刃状転位の場合は流動応力が低く、易動度の低いらせん転位の場合に高くなることから、流動応力が転位の易動度に依存して変化することの実証例である。

5. お わ り に

ナノインデンテーション法とその関連技術について、主にバルク材料に応用した例と、今後の応用展開への期待を述べた。測定の対象は、ナノ粒子などのサイズが微小な材料のみならず、バルク材料への応用においても大きな可能性があることを強調したい。今後は、対象となる材料がますます多様化し、それによって活用法も変化する可能性があり、場合によってはハード技術の課題も顕在化するであろう。ニーズによって技術が進歩し、高まった技術が新たなニーズを生む循環を大切にすることによって、この技術が今後もさらに発展することを願う。

参 考 文 献

- 1) W.C. Oliver and G.M. Pharr: Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments, *J. Mater. Res.*, **7** (1992) 1564.
- 2) ISO 14577, (2002).
- 3) M. Nishibori and K. Kinoshita: Ultra-microhardness of Vacuum-deposited Films I: Ultra-microhardness Tester, *Thin Solid Films*, **48** (1978) 325.
- 4) D. Newey, M.A. Willkins and H.M. Pollock: An Ultra-low-load Penetration Hardness Tester, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **15** (1982) 119.
- 5) T. Suzuki and T. Ohmura: Ultra-microindentation of Silicon at Elevated Temperatures, *Phil. Mag. A*, **74** (1996) 1073.
- 6) M.T. Suprijadi, S. Arai and H. Saka: On the Dislocation Mechanism of Amorphization of Si by Indentation, *Phil. Mag. Lett.*, **82** (2002) 133.
- 7) M.M.O. Khayyat, D.G. Hasko and M.M. Chaudhri: Effect of Sample Temperature on the Indentation-induced Phase Transitions in Crystalline Silicon, *J. Appl. Phys.*, **101** (2007) 083515.
- 8) S.G. Corcoran, R.J. Colton, E.T. Lilleodden and W.W. Gerberich: Anomalous Plastic Deformation at Surfaces: Nanoindentation of Gold Single Crystals, *Phys. Rev. B*, **55** (1997) 57.
- 9) D.F. Bahr, D.K. Kramer and W.W. Gerberich: Non-linear Deformation Mechanisms during Nanoindentation, *Acta Mater.*, **46** (1998) 3605.
- 10) W.W. Gerberich, D.K. Kramer, N.I. Tymiak, A.A. Volinsky, D.F. Bahr and M.D. Kriese: Nanoindentation-induced Defect-interface Interactions: Phenomena, Methods and Limitations, *Acta Mater.*, **47** (1999) 4115.
- 11) A.M. Minor, S.A.S. Asif, Z. Shan, E.A. Stach, E. Cyrankowski, T. Wyrobek and O.L. Warren: A New View of the Onset of Plasticity during the Nanoindentation of Aluminium, *Nature Mater.*, **5** (2006) 697.
- 12) W.A. Soer, K.E. Aifantis and J. Th. M. De Hosson: Incipient Plasticity during Nanoindentation at Grain Boundaries in Body-centered Cubic Metals, *Acta Mater.*, **53** (2005) 4665.
- 13) M. Goken, M. Kempf, M. Bordenet and H. Vehoff: Nanochemical Characterizations of Metals and Thin Films, *Suf. Int. Anal.*, **27** (1999) 302.
- 14) Y.M. Soifer, A. Verdyan, M. Kazakevich and E. Rabkin: Nanohardness of Copper in the Vicinity of Grain Boundaries, *Scripta Mater.*, **47** (2002) 799.
- 15) T. Ohmura and K. Tsuzaki: Plasticity Initiation and Subsequent Deformation Behavior in the Vicinity of Single Grain Boundary Investigated through Nanoindentation Technique, *J. Mater. Sci.*, **42** (2007) 1728.
- 16) F.B. Pickering: The Optimisation of Microstructures in Steel and Their Relationship to Mechanical Properties, *Hardenability Concepts with Applications to Steel*, ed. by D.V. Daone and J.S. Kirkaldy, AIME, (1978) 179-228.
- 17) A.R. Marder and G. Krauss: The Morphology of Martensite in Iron-carbon Alloys, *Trans. ASM*, **60** (1967) 651.
- 18) J.M. Marder and A.R. Marder: The Morphology of Iron-nickel Massive Martensite, *Trans. ASM*, **62** (1969) 1.
- 19) A.R. Marder and G. Krauss: The Formation of Low-carbon Martensite in Fe-C alloys, *Trans. ASM*, **62** (1969) 957.
- 20) T. Maki, K. Tsuzaki and I. Tamura: The Morphology of Microstructure Composed of Lath Martensite, *Trans. ISIJ*, **20** (1980) 207.
- 21) E.O. Hall: The Deformation and Ageing of Mild Steel. 3. Discussion of Results, *Proc. R. Soc.*, **B64** (1951) 747.
- 22) N.J. Petch: The Cleavage Strength of Polycrystals, *J. Iron Steel Inst.*, **174** (1953) 25.
- 23) T. Ohmura, T. Hara and K. Tsuzaki: Evaluation of Temper Softening Behavior of Fe-C Binary Martensitic Steels by Nanoindentation, *Scripta Mater.*, **49** (2003) 1157.
- 24) 大村孝仁, 津崎兼彰: 局所力学特性評価によるマルテンサイト鋼の強化機構解析の新展開, 鉄と鋼, **92** (2006) 295.
- 25) W.W. Gerberich, J.C. Nelson, E.T. Lilleodden, P. Anderson and J.T. Wyrobek: Indentation Induced Dislocation Nucleation: The Initial Yield Point, *Acta Mater.*, **44** (1996) 3585.
- 26) M.G. Wang and A.H.W. Ngan: Indentation Strain Burst Phenomenon Induced by Grain Boundaries in Niobium, *J. Mater. Res.*, **19** (2004) 2478.
- 27) T.B. Britton, D. Randman and A.J. Wilkinson: Nanoindentation Study of Slip Transfer Phenomenon at Grain Boundaries, *J. Mater. Res.*, **24** (2009) 607.
- 28) K.L. Johnson: *Contact Mechanics*, Cambridge University Press, (1985) 84.
- 29) A. Gouldstone, H.-J. Koh, K.-Y. Zeng, A.E. Giannakopoulos and S. Suresh: Discrete and Continuous Deformation during Nanoindentation of Thin Films, *Acta Mater.*, **48** (2000) 2277.
- 30) 鈴木秀次: 転位論入門, アグネ, (1967) 213.
- 31) T. Ohmura, L. Zhang, K. Sekido and K. Tsuzaki: Effects of Lattice Defects on Indentation-induced Plasticity Initiation Behavior in Metals, *J. Mater. Res.*, **27** (2012) 1742.
- 32) L. Zhang, T. Ohmura, K. Sekido, T. Hara, K. Nanajima and K. Tsuzaki: Dislocation Character Transition and Related Mechanical Response in a Body Centered Cubic Single Crystal, *Scripta Mater.*, **67** (2012) 388.

大村孝仁

東京大学大学院工学系研究科金属工学専攻博士課程修了, 博士(工学)。専門は材料強度物性, ナノインデンテーション等を活用した金属材料の変形機構の基礎的研究に従事。著書は, 大村孝仁, ナノインデンテーション, 「ナノマテリアル工学大系 第2巻 ナノ金属」, フジ・テクノシステム, (2006) など。