ガラス状カーボンの微小変形-破壊挙動*

原 宣 宏** Anthony E. GEE***

Micro Deformation and Fracture Characteristics of Glass-like Carbon

Yoshihiro HARA and Anthony E. GEE

Glass-like carbon material has properties suitable for precision parts and indentation tests on samples of the material with a square-based diamond pyramid indenter have been conducted to provide deformation and fracture characteristics. This material was found to be highly elastic-brittle, showing largely elastic deformation at loads lower than 0.1 N. The ratio of plastic-to-elastic deformation is 1-2%, much smaller than in glasses. Cracks were formed at loads of more than 2 N with patterns square and parallel to the edges of the indenter contact area but median and radial cracks (normal crack patterns in brittle materials) were not observed. Using Puttick's equation, the scale of brittle-ductile transition is estimated as tens of nanometres. Sliding indenter tests give lower crack initiation loads than those obtained from the indentation tests.

Key words: glass-like carbon, indentation, elastic deformation, crack, brittle-ductile fracture transition, sliding indenter

1. 緒 言

フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂を、きわめて小さな昇温速度（数℃/h）で焼成した高硬度、緻密なガラス状カーボンは、高い耐熱性、耐食性および軽量、低熱膨張係数等の特徴を有している。特に、2000℃以上の高温でHIP（熱間静水圧プレス）処理されたガラス状カーボンは、従来材で問題となっていた微小空孔が減少するため欠陥のない鏡面を得ることが可能となり、磁気ディスク基板等への適用が検討されている¹⁾。

本材料はぜい性材料であり、仕上精度の高い表面を得るためには従来より研削等による粗加工ののち、ラッピング、ポリッシング等の手法を用いて表面粗さおよびサブサーフェスダメージを小さくしてきた。しかし、切削、研削等を用いた延性モード加工が可能になれば、これらの加工工程を短縮することができ、経済効果も大きいと考えられる。

Siやガラスなどのぜい性材料に関しては、圧子押込み試験によるクラック進展特性²⁾や、切削、研削による延性モード加工条件等^{3,4)}について多くの研究がなされている。これに対して本材料に関しては、微視的な構造や物性について多くの研究がなされているものの⁵⁾、延性モード加工はもとより、通常の機械加工に関するデータは非常に少ない。したがって、切削、研削等による延性モード加工の検討を行う前に、加工を前提とした基本的な材料の性質をまず明らかにする必要がある。

そこで本研究では、ガラス状カーボンの延性モード加工を実現する条件の検討に必要な材料特性を明らかにすることを目的とし、まず圧子押込み試験を行うことにより、本材料の弾性-塑性変形挙動およびクラック進展挙動とぜい性-延性遷移点のオーダー⁶⁾を求めた。また、引っかかり試験を行うことにより、速度効果によるクラック進展形態の変化を調査した。

2. 試 験 方 法

実験に用いた試料は、30 mm 角、0.8 mm 厚さのHIP処理

を行ったガラス状カーボンであり、表面はラッピング、ポリッシングにより表面粗さ1.5 nmRaに仕上げてある。試料の機械的特性を表1に示すが、代表的な硬ぜい材料であるガラス等と比較してヤング率の低いことが特徴として上げられる。

微小硬度計を用いて荷重10~200 mNの範囲で、圧子押込み過程における押込み荷重と圧子変位の関係を調査した。また、マイクロビッカース硬度計を用いて、荷重0.25~10 Nの範囲で対面間の角度136°のピラミッド状ダイヤモンド圧子による押込み試験を行い、圧痕形状およびクラック発生状況の変化を調査した。なお、各荷重とも最大荷重保持時間は15秒とした。さらに、マイクロビッカース硬度計を用い、圧子に荷重を与えた状態で試料と接触させ、試料保持テーブルを0.07~5 mm/sの速度で移動させることにより引っかかり試験を行った。

圧痕形状およびクラックの観察は、ノマルスキー微分干渉顕微鏡およびSEMを用いた。また、圧痕の弾性回復量を見積もるために、WYKO社製形状測定器TOPO-3Dを用いて圧痕の3次元形状を測定した。さらに、材料内部に進展したクラックを観察するために、圧痕の中心を通り圧痕の一边に平行な断面が露出するよう試料を研磨し、断面上のクラック形態を観察した。試料の研磨にあたっては、研磨による端だれ防止と研磨位置の特定を容易にするため、圧痕を形成した試料表面にガラスを接着して研磨を行った。微細なクラックはSEMを用いても観察が困難であるため、表2に示す条件で電解エッチングを行い、クラックを強調して観察を容易にした。

3. 圧子押込み試験

3.1 弾性-塑性変形挙動

図1は、微小硬度計を用いた場合の、圧子押込み荷重と押込

Table 1 Mechanical properties of glass-like carbon

Density	1.8 g/cm ³
Bending strength	290 MPa
Young's modulus	34 GPa
Durable temperature	2500°C
Thermal expansion coefficient	3.0 × 10 ⁻⁶ /°C
Electric resistance	4 × 10 ⁻³ Ωcm

* 原稿受付 平成8年7月8日

** 正 会 員 (株)神戸製鋼所(神戸市西区高塚台1-5-5)

*** School of Industrial and Manufacturing Science, Cranfield University (Cranfield, Bedfordshire, MK 43 0AL, U. K.)

Table 2 Electrolytic etching conditions

Electrolyte	NaOH
Molar concentration	1 mol/dm ³
+ Electrode material	Carbon
Electricity	30 mA
Voltage	4 V

Fig. 1 Relationship between applied load and indenter displacement

Fig. 2 Inverted shape of indentation

み深さの関係を示す。硬さ H と押込み荷重 P 、圧子の投影面積 A および押込み深さ d は式 (1) に示す関係にある。

$$H = \frac{P}{A} = a \frac{P}{d^2} \quad (1)$$

硬さ H が押込み荷重 P の値にかかわらず一定の場合には押込み荷重 P と押込み深さ d は式 (2) に示す関係になり、本試験の場合にも図 1 の実線に示すように式 (2) が成り立つことがわかる。

$$d \propto \sqrt{P} \quad (2)$$

また、0.1 N 以下の押込み荷重では押込み試験後の試料表面に圧痕が観察されなかった。この境界値は圧子先端丸みおよび圧痕測定精度の影響を受けるが、本試験の場合、この押込み荷重領域ではほぼ完全な弾性回復を示すことがわかる。

高い押込み荷重での圧痕形状を TOPO-3 D で測定した結果の一例を図 2 に示す。なお、図 2 では圧痕形状がわかりやすいよう凹状の圧痕を凸状に反転し、高さ方向に拡大して表示して

Fig. 3 Schematic of indentation and elastic recovery

Fig. 4 Relationship between applied load and ratio of plastic deformation over elastic deformation of indentations

ある。圧痕深さは圧子の形状と比較して非常に浅く、圧子稜線にあたる角部の変形量が大きいため、圧痕の斜面は緩やかな曲面となっている。図 2 は押込み荷重が 2 N の例であるが、他の荷重の圧痕形状もすべて同様の傾向を示している。

圧痕の深さが圧子形状と比較して非常に小さいことより、本材料では弾性回復量の大きいことが予想される。図 3 に示すように圧子はある押込み荷重のもとで深さ H まで押し込まれた後、除荷されて圧痕（深さ d_p ）を残す。TOPO-3 D を用いて測定した圧痕寸法 W_i と圧子押込み試験に用いた圧子形状 I_s よりみかけの弾性回復量 d_e を求め、圧痕深さすなわち塑性変形量 d_p との比 d_p/d_e を算出した。なお、みかけの弾性回復量 d_e は真の弾性回復量 D_e より常に小さいため、真の弾性回復量に対する塑性変形量の比 d_p/D_e はみかけの弾性回復量に対する比 d_p/d_e より小さいことになる。図 4 は押込み荷重と d_p/d_e との関係を示す。図よりこの値は荷重のいかんにかかわらずほぼ 1~2% であることがわかる。これは、ガラスおよびアルミニウムに対して真の弾性回復量に対する塑性変形量の比 d_p/D_e を求めた結果がそれぞれ 30~60% および 80% であるのに比べて極めて小さい値である⁷⁾。したがって、本材料は非常に弾性回復しやすいぜい性材料であることがわかる。これは、逆井ら⁸⁾が指摘しているように、本材料が数十 Å の直径を有する中空状の微結晶の連続体から構成されている⁵⁾ことに起因すると考えられる。

3.2 クラック進展挙動

ガラス等の硬ぜい材料に対しビッカース圧子のようなピラミッド形状の圧子を用いた押込み試験を行った場合、まず荷重時に圧痕直下にメディアークラックが発生し、除荷時には圧痕の対角線方向にラジアルクラックが発生することが知られている²⁾。また、Chiang らにより、ラジアルクラックの発生は、前加工等に起因するあらかじめ材料中に存在した欠陥が、ある引張り応力状態で成長することに起因することが明らかにされている⁹⁾。

Fig. 5 Nomarski optical micrograph of typical crack pattern of indentation at load of 1 N

ガラス状カーボンに対して押込み荷重を徐々に増加して押込み試験を行った場合、押込み荷重が1 N以下ではクラックが発生せず、2 N以上では特徴的なクラックが観察される。図5に押込み荷重が10 Nでの圧痕のノマルスキー顕微鏡写真を示す。また、図6(a)に圧痕の断面が見えるよう研磨した後、電解エッチングを行った試料を40°傾けてSEM観察した写真、図6(b)に断面のクラック部を拡大した写真を示す。ガラス状カーボンでは、実験を行った押込み荷重範囲ではガラス等に見られるメディアンクラックやラジアルクラックは観察されず、圧痕を形成する外周4辺にはほぼ平行な方形のクラックが層状に発生する。この方形クラックの本数は、押込み荷重の増加すなわち圧痕寸法の増加に従い増加する。圧痕外周に平行なクラックとしては、ガラスで圧子と試料との接触境界で発生するクラックが観察される例があり¹⁰⁾、これは吉岡らの解析¹¹⁾により接触境界部の引張り応力によると考えられる。これに対し、本材料で観察された方形クラックは圧子と試料との接触境界および接触面内に発生し、その深さも最大約4 μmと非常に浅い。本クラックの発生原因としては、押込み試験がほぼ弾性限度内で行われたと考えることができるため、圧子の除荷過程で圧子と材料との接触面積が減少するに従い、まず接触境界が順次圧痕中心に移動していく。それに伴い、材料内部の欠陥分布に従って接触境界部で引張り応力によりクラックが順次発生したと考えられる。

3.3 ゼい性-延性遷移点

弾塑性変形領域よりぜい性破壊領域への遷移点のオーダーを与えるモデルとして、これまでにいくつかが提案されている。Puttickらは、材料が応力を受けた時にクラックが起こらないで降伏が起こる遷移点のオーダー d_c を与える式として下記を提案している⁶⁾。

$$d_c = \frac{\alpha ER}{\sigma_y^2} \quad (3)$$

ここで、 α は押込み試験の種類によって決まる変数であり、ビッカース押込み試験の場合は6.25である。 E はヤング率、 R はクラックが進展するのに必要な単位面積当たりの仕事、 σ_y は降伏応力である。また、 σ_y はStudmanらにより高い弾性変形を示す材料に対して提案されたモデルより、下記のように与えられる¹²⁾。

$$\frac{P}{\sigma_y} = J + 0.5 + \frac{2}{3} \left(1 + \ln \frac{E \tan \beta}{3\sigma_y} \right) \quad (4)$$

ここで、 P は破壊が生じた時の圧子押込み圧力、 J は圧子形状

Surface ← I → Cross section
(a) General view of indentation

(b) Detail of cracks on cross section

Fig. 6 SEM photographs of cross section of indentation at load of 1 N after electrolytic etching

で決まる係数であり、ピラミッド型圧子に対しては0、 β は圧子と試料とがなす角度である。

上記式(3)、(4)より d_c を計算すると約20 nmとなり、ガラス状カーボンのぜい性-延性遷移点は数十 nm 程度であることがわかる。

4. 引っかき試験

図7は、荷重1 Nでビッカース圧子を試料に押し付け、圧子対角線と平行に5 mm/sの速度で、圧子を試料に対し相対的に図の右方に移動させた時のクラック形態を示す。図7(a)、(b)、(c)はそれぞれ移動開始位置、定常速度状態、停止位置付近での引っかき痕を示す。なお、移動開始時および停止時は速度が所定の値に達していないため、定常状態ではない。図7(a)、(b)より、クラックは塑性変形により形成された浅い溝上に規則的に発生しており、その大きさと形状から後ろ側の2つの圧子側面と試料との接触境界で順次発生したものと推測できる。また、静的な圧子押込み試験において、荷重1 Nではクラックの発生が観察されなかったが、引っかき試験ではクラックの発生が確認できた。Lawnは球状圧子を試料に押し付けて移動させ、圧子が通過した側の引張り応力が高くなることを示

Fig. 7 Nomarski optical micrographs of grooves ruled along contact diagonal direction at a speed of 5 mm/s and load of 1 N

Fig. 8 Nomarski optical micrograph of grooves ruled along contact edge direction at a speed of 5 mm/s and load of 1 N

したが¹³⁾、図 7 (c) で停止した圧痕の先頭側にはクラックが発生していないことから、圧子の移動により、圧子が通過した後ろ側は除荷状態になって引張り応力が高くなり、静的な押し込み試験では発生しない低い荷重でもクラックの発生に至ったと考えられる。なお、実験した引っかかり試験の速度範囲では、速度によるクラック発生形態およびクラックの間隔に変化は認められなかった。

図 8 は圧子を図 7 に対して 45° 回転させ、同一荷重および同一速度で試料を圧子と試料との接触境界と平行に移動させた場合を示す。図 7 と同様に後ろ側の接触境界、つまり曲線を帯びているものの移動方向とほぼ垂直なクラックの発生が観察できる。クラックの発生間隔が図 7 と比較して短いことより、圧子の方向つまり圧子形状の相違で引張り応力の状態が異なることが予想される。

5. 結 言

ガラス状カーボンの材料特性を明らかにするために圧子押し込み試験を行い、本材料の弾性-塑性変形挙動およびクラック進展挙動とぜい性-延性遷移点の範囲を求めた。また、引っかかり試験を行うことにより、速度効果によるクラック進展形態の变化を確認した。

- (1) ガラス状カーボンは、非常に弾性回復しやすいぜい性材料であり、角すい状圧子の押し込み試験によるみかけの弾性回復量に対する塑性変形量の比は約 1~2% と非常に小さい。
- (2) クラックは押し込み荷重 2 N 以上で発生し、その形態は圧子と試料との接触境界と平行でかつ接触面内のみに層状に発生する。
- (3) ぜい性-延性遷移点は数十 nm 程度である。
- (4) 引っかかり試験を行うことにより、圧子と試料との接触境界に発生するクラックが圧子通過側のみに見られる。圧子の移動によるクラックの発生開始荷重は、静的な押し込み試験よりも小さい。

参 考 文 献

- 1) 村松一生、坂下由彦、原 宣宏、大西良彦：高密度ガラス状カーボンの開発と基板材料への応用、R & D 神戸製鋼技報、39, 4 (1989) 35.
- 2) B. R. Lawn and M. V. Swain : Microfracture beneath Point Indentations in Brittle Solids, J. Mater. Sci., 10, (1975) 113.
- 3) P. N. Blake and R. O. Scattergood : Ductile-regime Machining of Germanium and Silicon, J. Am. Ceram. Soc., 73, 4, (1990) 949.
- 4) P. Shore : State of the Art in Damage-free Grinding of Advanced Engineering Ceramics, UK Nanotechnology Forum, W. Drayton, September 1989, Abstracts Pub by DTI, London, (1989) 35.
- 5) 稲垣道夫：炭素材料工学、日刊工業新聞社、(1985) 53.
- 6) K. E. Puttick, M. R. Rudman, K. J. Smith, A. Franks and K. Lindsey : Single-point Diamond Machining of Glasses, Proc. Roy. Soc. Lond. A 426, (1989) 19.
- 7) M. G. Schinker and W. Doll : Turning of Optical Glasses at Room Temperature, Proc. SPIE, 802, (1987) 70.
- 8) M. Sakai, H. Hanyu and M. Inagaki : Indentation-induced Microcracks in Glassy Carbons, Int. Symp. Carbon, (1990) 398.
- 9) S. S. Chiang, D. B. Marshall and A. G. Evans : The Response of Solids to Elastic/Plastic Indentation. II. Fracture Initiation, J. Appl. Phys., 53, 1, (1982) 312.
- 10) C. L. Chao : Investigations of the Machining of Glasses and Other Normally Brittle Materials in the Ductile Regime, Ph. D. Thesis of Cranfield Institute of Technology, (1991) 39.
- 11) 吉岡正人、澤 哲朗、室井邦雄：圧子形状による押し込みクラック形成機構の相違——硬ぜい材料の微視的破壊機構に関する研究(第3報)、精密工学会誌、61, 4 (1995) 566.
- 12) C. J. Studman, M. A. Moore and S. E. Jones : On the Correlation of Indentation Experiments, J. Phys. D : Appl. Phys., 10, (1977) 949.
- 13) B. R. Lawn : Partial Cone Crack Formation in a Brittle Material Loaded with a Sliding Spherical Indenter, Proc. Roy. Soc. Lond. A 299, (1967) 307.