

ナノ多結晶ダイヤモンド圧子による超硬質材料のナノインデンテーションの試み

慶應義塾大学理工学部機械工学科 ○ 香西孝司 ◎ 閻 紀旺

要 旨

ナノ多結晶ダイヤモンド(NPD)は単結晶ダイヤモンド(SCD)以上の高硬度、優れた耐熱性を有し、新たなナノインデンテーション圧子としての可能性が秘められているが、NPDのナノインデンテーション圧子としての特性は不明である。本研究ではSCDに対してNPD圧子でナノインデンテーションを行い、圧子の基本特性を明らかにした。NPD圧子はその高硬度により、超硬質材料への押し込みでの劣化が抑えられ、多様な材料変形破壊挙動を引き起こせた。

1. 結論

現在、材料の微小領域での機械的特性を測定する方法として、ナノメートルスケールでの超微小押し込み硬さ試験、すなわちナノインデンテーションが注目されている。ナノインデンテーションを行うことで、微小領域での材料の変形破壊挙動や硬さ値等のデータを簡便に得ることができる。

ナノインデンテーションの圧子材料として、主に単結晶ダイヤモンド(Single-crystalline diamond: SCD)が用いられるが、SCDと同等な硬さを示す超硬質材料に対する正常な測定は、圧子の変形等の理由で困難である。また、SCDの中で最も硬い合成IIa型の超硬面でも、300℃を超える高温では硬度がヌーブ硬さで60 GPa以下まで低下する。このため、パワー半導体やダイヤモンド切削工具などの材料を、使用環境、製造環境と同じ1000℃以上の高温で測定する際には使用できない。

そこで本研究では、SCDに代わる新たな圧子材料として最近開発されたナノ多結晶ダイヤモンド(Nano-polycrystalline diamond: NPD)を提案する。NPDは超高温高压条件下でグラファイトを数nm~数十nmのダイヤモンド結晶粒に直接変換し、その結晶粒同士をバインダーなしで焼結させた多結晶体である⁽¹⁾。NPDのヌーブ硬さは120~145 GPa程度であり、圧子として一般的なIa型天然SCDのヌーブ硬さ70~100 GPaと比べて高硬度である。このため、NPDをナノインデンテーションの圧子として用いることで、超硬質材料に対する正常な測定を行える可能性がある。また、800℃に及ぶ高温においても120 GPa程度のヌーブ硬さを維持でき⁽¹⁾、高温ナノインデンテーションの圧子としての使用も考えられる。しかし、粒径と同じナノメートルスケールの圧子先端での強度など、ナノインデンテーションの圧子としての基本特性は不明である。

本研究では、高温ナノインデンテーションの予備段階としてNPD圧子のナノインデンテーションにおける基本特性の調査、そして超硬質材料の新たな材料特性を明らかにすることを目的とした。そのために、試作されたNPD圧子を用いて、超硬質材料に対する常温ナノインデンテーションを行った。本研究により、超硬質材料のさらなる活用、そして将来的に1000℃を超える高温環境下での、NPD圧子を用いたナノインデンテーション実現に貢献することを目指す。

2. 実験装置および方法

ナノインデンテーションには(株)エリオニクス製の超微小押し込み硬さ試験機 ENT-1100aを使用した。この装置では、最大荷重は98 μN~980 mNの範囲で設定でき、変位は分解能0.3 nmで測定できる。圧子にはNPD製、および比較対象として天然SCD製のバーコピッチ圧子を用いた。

まず、高温高压法で合成されたIb型SCD試料の(100)面に対してナノインデンテーションを実行した。測定は最大荷重3.0, 5.0, 7.0, 10.0 mNで、それぞれ10点ずつ行った。押し込み終了後、荷重-変位曲線と硬さ値 H_{IT} 、さらに圧痕形態について考察した。

さらに、NPD圧子の高硬度特性評価として、SCD試料に対し

て5.0~20.0 mNで計120回押し込み、その前後での圧子先端形状の変化を評価した。評価方法として、走査型電子顕微鏡(Scanning electron microscope: SEM)により圧子先端を観察し、さらに図1のように圧子先端から20 nmにおける幅の変化を走査型プローブ顕微鏡(Scanning probe microscope: SPM)で測定した。この幅は圧子が劣化すると図1のように広がることから、幅の広がり方が甚だしいほど圧子はより劣化したことを意味する。なお、SPMによる圧子先端幅の測定は、無酸素銅に圧痕として転写された圧子先端形状に対して行った。

3. 結果および考察

3.1 ナノインデンテーション特性

図2, 3にNPD圧子およびSCD圧子を、SCD試料に最大荷重3.0 mNで押し込むことで得られた荷重-変位曲線の例を示す。いずれの最大荷重においても、NPD圧子では図2に示す3種の特徴的な曲線が得られた一方、SCD圧子においては図3のような形状の曲線しか得られなかった。一般に塑性変形は転位生成を、pop-inは転位の急激な伝播を伴う⁽²⁾。このことから、圧子によって転位生成量に違いが生じたことが考えられる。そして、転位生成量の違いに関しては圧子の種類が影響したと考えられる。

NPD圧子はSCD試料より硬度が高いため、図4(a)のように押し込み時の圧子先端や稜線の変形を抑え、試料への局所的負荷

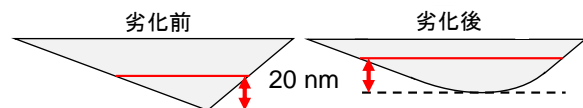


図1 圧子の劣化に伴う同一押し込み深さでの圧子先端幅の変化

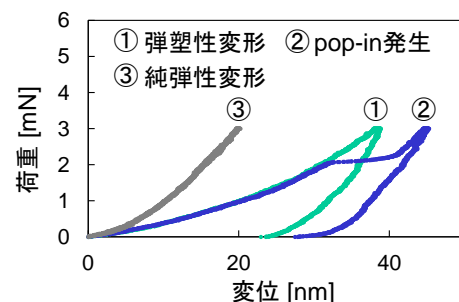


図2 NPD圧子使用時の荷重-変位曲線

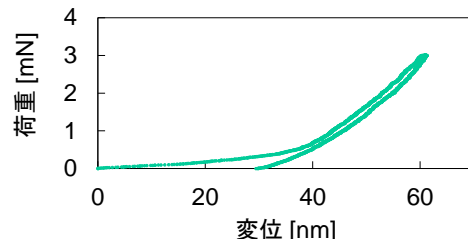
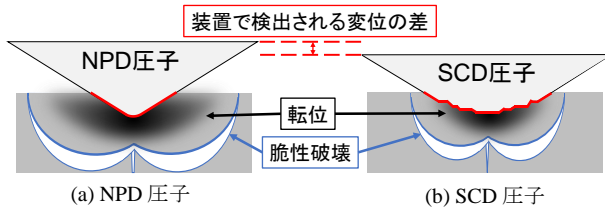


図3 SCD圧子使用時の荷重-変位曲線



(a) NPD 圧子 (b) SCD 圧子

図4 圧子の種類による押し込み時の挙動の違い

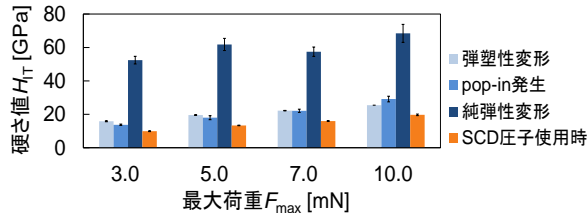


図5 各荷重、荷重-変位曲線における硬さ値

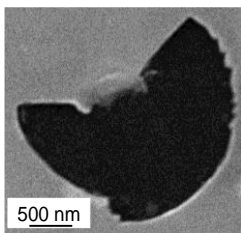


図6 NPD 圧子の圧痕

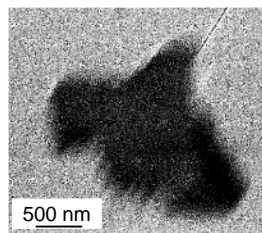


図7 SCD 圧子の圧痕

が大きくなった。その結果、試料内部の転位生成量が多くなったため塑性変形や pop-in が確認されたと考えられる。また、SCD 試料の結晶欠陥や窒素不純物の少ない、局所的に高硬度な箇所では純弾性変形が起きたと推測される。一方、SCD 圧子の硬度は NPD 圧子より低いため、図 4(b)のように圧子先端や稜線が変形や破損により鈍化し、局所的負荷が小さくなったため pop-in は発生せず、さらに圧子自身の変形が変位として記録され、塑性変形を含んだ図 3 のような曲線のみが得られたと考えられる。

また、SCD 試料の硬さ値に関しても図 5 のように圧子によって違いが生じた。ナノインデンテーションにおいて硬さ値 H_{IT} は次のように算出される。

$$H_{IT} = F_{max}/A_p \quad (1)$$

ここで、 F_{max} は最大荷重、 A_p は最大押し込み時における圧子と試料の接触部の投影面積であり、検出された変位から算出される。装置で検出される変位が大きくなると、計算上 A_p が大きくなるため、硬さ値は小さくなる。図 5 のように、NPD 圧子での押し込み時の硬さ値は SCD 圧子より大きくなり、最も差の少ない 7.0 mN での測定でも、NPD 圧子の硬さ値は SCD 圧子の 227% の値となった。これは、NPD 圧子の純弾性変形での硬さ値が大きいこと、そして SCD 圧子は NPD 圧子に比べて変形が大きく、その分だけ図 4 のように装置で検出される変位が増加したことが原因と考えられる。

さらに、SCD 試料上の圧痕を SEM で観察したところ、NPD 圧子では図 6 のような圧痕が、SCD 圧子では図 7 のような圧痕が観察された。なお、図 6、7 の黒い領域は試料が脆性破壊した領域であると考えられる。これら圧痕の黒い領域の面積を imageJ(ver1.45)を用いて測定した結果、NPD 圧子の圧痕面積は、SCD 圧子の 149% の大きさとなった。この原因として、NPD 圧子は高硬度特性により先端と稜線の鈍化が少なく、試料に対する局所的負荷が大きくなり、図 4 のように試料の脆性破壊域が大きくなったと考えられる。

3.2 NPD 圧子の形態変化

SCD 試料への 120 回の押し込み後に圧子先端を SEM で観察したところ、SCD 圧子では図 8 のように、先端を取り囲むような縞模様が観察された。この模様は図 9 の NPD 圧子には表れなかった。今回使用した SCD 圧子の面は (8 8 1) 面に位置し、中心

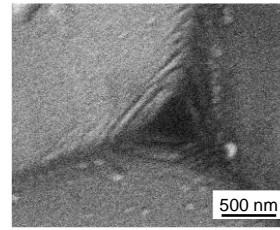


図8 押し込み後の SCD 圧子先端

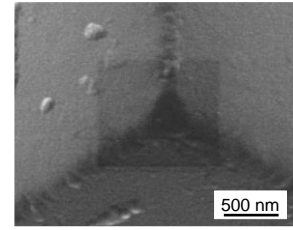


図9 押し込み後の NPD 圧子先端

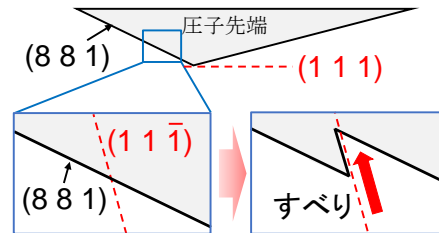


図10 SCD 圧子のすべり変形

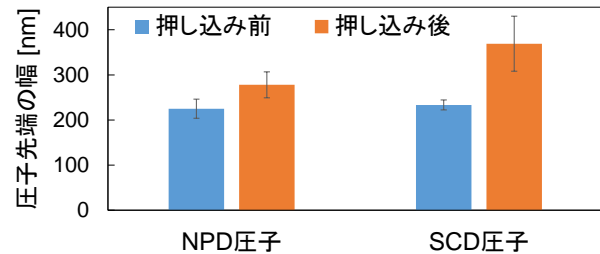


図11 圧子先端幅の変化

軸は (1 1 1) 面に垂直であることから、この模様は図 10 のように (1 1 -1) 面に沿ってすべり変形が起きた痕跡であると考えられる。

また、図 11 に圧子先端幅を測定した結果を示す。図 11 のように、NPD 圧子の方が SCD 圧子より、圧子先端幅の増加量が 82.8 nm、増加率も 34.7% だけ小さくなった。このように NPD 圧子は SCD 圧子より圧子の劣化を小さく抑えられた。

以上の結果から、NPD 圧子はナノインデンテーションにおいて優れた高硬度特性を発揮することが確認された。

4. 結論

Ib 型 SCD 試料に対して NPD 圧子と天然 SCD 圧子をそれぞれ用いた常温ナノインデンテーションを行い、以下の結論を得た。

- (1) NPD 圧子では SCD 圧子と違い、SCD 試料に対する測定から pop-in を含む 3 種の荷重-変位曲線が得られた。
- (2) NPD 圧子で SCD 試料の硬さ値を測定した結果、SCD 圧子による測定値の 227% 以上の値となった。
- (3) NPD 圧子による SCD 試料上の圧痕面積は、SCD 圧子の 149% の大きさとなった。
- (4) 120 回の押し込みで、SCD 圧子先端にのみ周期的模様が表れた。また、NPD 圧子の方が圧子先端幅の増加量を 82.8 nm、増加率にして 34.7% だけ小さく抑えることができた。

以上の結果より、NPD 圧子はナノインデンテーションにおいて高硬度特性を発揮し、圧子先端の劣化を抑制でき、超硬質材料の特性解明に有用であることが確認された。

参考文献

- (1) 角谷均, “合成ダイヤモンドの新展開「高硬度ナノ多結晶ダイヤモンド」,” SEI テクニカルレビュー, No. 180, pp.12-19, 2012
- (2) L. Zhang and T. Ohmura, “Plasticity Initiation and Evolution during Nanoindentation of an Iron-3% Silicon Crystal,” PHYSICAL REVIEW LETTERS, Vol.112, No.14, pp.145504 1-5, 2014