

セラミックス材料のミクروسケール力学特性の直接測定

高橋 拓実、南 大地（機械・材料技術 材料物性グループ）

矢矧 束穂（川崎技術支援部微細 構造解析グループ）

多々見 純一（横浜国立大学）

1. はじめに

次世代エネルギー社会を支えるセラミックス材料の開発が進められており、信頼性や耐久性の向上の要求が年々高まっている。一方、定量的な材料設計の基盤となる破壊現象への理解は十分ではない。現象を理解するためには、その素過程を明らかにする必要がある。

破壊の素過程は構成要素の破壊である。一般的なセラミックス材料の構成要素はミクروسケールの粒子や粒界である。また、SOFCやコンデンサのように数 μm 厚のセラミックス材料が異種材料と積層した構造をもつ部材では、積層界面も重要な構成要素である。すなわち、ミクروسケールの力学特性の直接評価は多様なセラミックス材料の破壊の素過程を解明する強力な手段であり、破壊現象を理解する大きな一助になると期待できる。

近年、材料のミクروسケール力学特性を評価する手法として、集束イオンビーム（Focused Ion Beam：FIB）加工とナノインデンテーション装置を組み合わせた手法が様々な提案されている。著者らはこれまで、マイクロカンチレバー法によりセラミックス中の粒子や粒界の力学特性の測定を初めて報告して以来、様々なセラミックス材料に本法を展開してきた¹⁻⁴。成果の詳細はそれぞれの報告を参照いただきたい。本稿では、本法の基本的な原理と試験方法について説明するとともに、現在取り組んでいる研究および並行して進めている国際標準化での取り組みを評価事例として簡単に紹介する。

2. マイクロカンチレバー法の原理

マイクロカンチレバー法の構成を図1に示す。測定したい局所領域を最大の引張応力が作用する固定端に設定した片持ち梁状試験片（カンチレバー）の先端に集中荷重（ P ）を印加し、破断するまでの荷重、荷重点変位（ d ）、さらに試験片の形状と寸法を用いて、梁理論よりヤング率と曲げ強度を算出する。梁理論の対象は等方的な連続体の対称曲げであるため、荷重点印加方向の横断面の対称性が高くなるようにカンチレバーの形状を設計し、荷重点距離（ l ）の横断面において幾何学的対称性と負荷対称性とを両立する対称軸の延長線上に荷重点印加点を設定する必要がある。また、線形弾性理論による断面不変、平面保持、微小ひずみ、微小変形の仮定の成立が前提条件である。

一般的なセラミックス材料は、構成粒子の結晶方位がランダムであるために必ずしも等方体でなく、また高荷重側では室温での塑性変形など非線形弾性が現れる場合があ

る。したがって、構成要素（粒子や粒界）とカンチレバーの相対的な大きさや、 ZrO_2 でみられるように応力場が作用することで結晶相が変化（応力誘起相変態）する物質では、その影響を考慮する必要がある。

3. マイクロカンチレバー法の試験方法

マイクロカンチレバー法は曲げ試験であるため、従来のマクロな試験法である三点曲げや四点曲げ試験と同様、材料表面の凹凸が試験結果に影響する。そこで、カンチレバーを作製したい面を機械研磨で鏡面仕上げにするか、またはクロスセクションポリッシャー（Cross section Polisher：CP）で平滑な断面とする。

加工面に適切な導電処理（コーティング層が分厚くなると、曲げ試験結果に影響を及ぼす）を施した後、FIB加工装置やFIB機能が付属する走査電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope：SEM）により加工を行う。カンチレバーの形状や寸法は、梁理論を適用して算出する力学特性

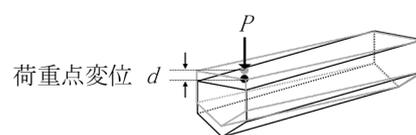
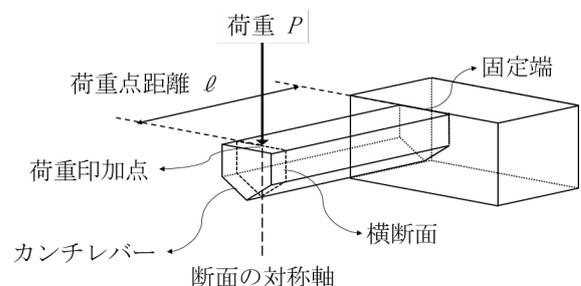


図1 マイクロカンチレバー法の構成

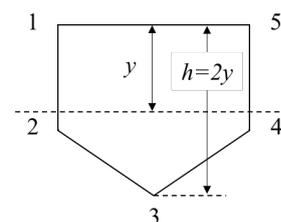


図2 カンチレバーの横断面の形状

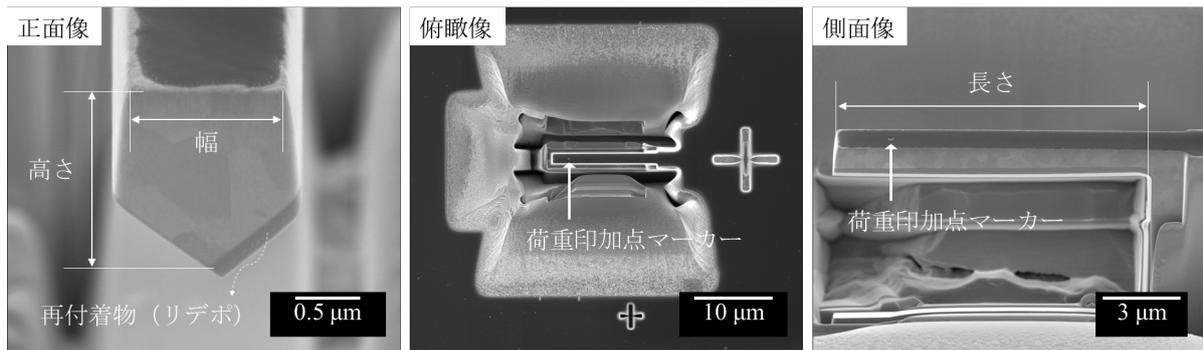


図3 カンチレバーの外観

値を左右する重要な因子である。そのため、使用する装置のイオンビームの軸調整などを行い、加工中の座標ズレを回避する対策をとることが重要である。カンチレバーの横断面の形状を図2に示す。横断面の形状は、前述した梁理論の適用範囲、FIB加工の難易や効率を考慮すると、四角形や五角形が望ましい。五角形の場合、梁理論による応力分布から、下部の頂点(図2の2~4)が横断面の高さ(h)の半分(カンチレバーの長軸方向を横断する中立面に対応)よりも下に位置するように注意する。

著者らが実際に作製したカンチレバーの外観を図3に示す。設計寸法は、幅 $1\mu\text{m}$ 、高さ $1.5\mu\text{m}$ 、長さ $12\mu\text{m}$ であるが、概ね所望の寸法で作製できている。また、正面像で確認できるように、FIB加工ではエッチング物質の再付着(リデポ)も起こる。リデポ層がカンチレバーの高さに対して十分に薄い場合は大きな影響はないと考えられるが、必要に応じて(あるいは理想的には)除去することが望ましい。また、ナノインデンテーション装置で適切に荷重を印加するために、荷重点マーカーを付与する。マーカーの形状は特に制限されないが、ナノインデンテーション装置の走査型プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscope: SPM)モードで探索しやすい形状が望ましい。図3では点状としたが、先端ならびに側部の三ヶ所に浅い線状マーカーを付与して、これらの延長線上の交点を荷重印加点としてもよい。いずれのマーカーでも、圧子圧入で試験片を破壊する破壊源にならないように深さや大きさに注意する。なお、カンチレバーの正面像、俯瞰像、側面像から形状と寸法の測定を行うため、必ず取得する。また、同一条件の加工でもバラつきが生じるので、カンチレバーそれぞれで観察、画像解析を行い、曲げ試験結果と対応させる必要がある。

カンチレバーの曲げ試験を行うナノインデンテーション装置は、 μN オーダーの荷重と nm オーダーの変位の制御と同時計測を行い、材料のミクロスケールの硬さや弾性率、密着性などを測定、評価するために用いられる装置である。市場に流通している製品ラインナップも様々あるが、マイクロカンチレバー法による力学特性評価においては、

- 長時間の測定でドリフトがなく、小荷重領域での安定性が高い測定ができること
- カンチレバーごとに設定された先端近傍の荷重印加点

の素早い探索機能をもつこと

- 押し込み位置を高精度かつピンポイントで設定できること

という性能が特に重要である。実際の試験時間を大きく左右するプロセスは荷重印加点の探索である。最近では SEM の中に設置するナノインデンテーションシステムも市場展開されている。観察しながら曲げ試験を行えるため、より正確性の高い試験が期待できる。

ここで、弊所のナノインデンテーション装置(ブルカー ジャパン(株)製、Hysitron TI 980)について、簡単に紹介する。荷重と変位を検出するトランスデューサーは静電アクチュエーター式で、駆動電圧が低く、長時間測定での発熱によるドリフトが生じにくい。また、質量が小さく、小荷重領域での感度や応答性に優れる特長がある。荷重を印加する圧子と同じ圧子で取得した表面形状像上で押し込み位置をピンポイントで指定できる SPM モードも搭載している。これにより、ミクロスケールのカンチレバーの損傷を回避しながら、先端近傍に設けられた小さな荷重印加点のマーカーを円滑に探索し、数十 nm の精度でアプローチすることができる。さらにオプションとして、大荷重試験用のトランスデューサーも利用でき、従来のマクロな力学特性とミクロスケールの力学特性とを接続する領域の試験も可能である。

曲げ試験で使用する圧子は、パーコピッチ、キューブコーナー、コンカル圧子のいずれでもよいが、集中荷重を印加する点で、より先鋭なキューブコーナー圧子が望ましい。試験条件は、荷重または変位制御のいずれでも良いが、ミクロスケールのカンチレバーが破壊に至る荷重(荷重が大きく低下するまでの最大荷重)は数百 μN オーダーと小さいため、荷重印加速度 ($\mu\text{N/s}$ または nm/s) に注意が必要である。なお、曲げ試験でもカンチレバーへの圧子の圧入は起こるため、生データだけでは真の荷重点変位 (d) は得られない。そこで、カンチレバーがない領域でインデンテーション試験を行って、カンチレバーに圧子が圧入された分の変位を補正する必要がある。

試験後のカンチレバーの破面は SEM で観察し、破壊した場所と破面の情報を取得しておく。また、応力とひずみの関係に変換して、曲げ強度とヤング率を算出する方法は

本稿では割愛するが、梁理論から容易に導出できる。既報を参照いただきたい¹⁴。

3. 評価事例

最近取り組んでいる 2 つの事例を紹介する。1 つは、3mol%-Y₂O₃ 安定化正方晶 ZrO₂ (3Y-TZP) を対象にした研究である。3Y-TZP は、高強度と優れた破壊靱性を示す材料であり、身近には医療用のインプラント材料や光ファイバーなどに応用され、産業分野でも広く用いられている重要なセラミックス材料の一つである。他方、3Y-TZP のアキレス腱として、水との化学反応が起点となり、体積膨張を伴う正方晶相 (t 相) から単斜晶相 (m 相) への相変態で粒界にマイクロクラックが発生し、マクロな力学特性が著しく低下する低温劣化 (Low Temperature Degradation : LTD) 現象が知られている。安定化剤を添加された ZrO₂ セラミックス材料の LTD 現象は 1984 年に初めて報告⁵され、以来、40 年近く精力的に研究されているが、未だに全容が明らかになっていない。特に、LTD 現象が起こる表面近傍の力学特性の変化については、これまで評価する手法がなく未解明である。著者は、共同研究者の多々見純一教授がチームリーダーであるセラミックス材料の劣化の学理構築を目指す研究 (科学技術振興機構の戦略的創造研究推進事業 CREST) の一環で、3Y-TZP の LTD 現象にミクロスケールの力学的特性の変化からアプローチし、ナノ構造やマクロな力学特性との相関解明を進めている。

3Y-TZP の LTD 現象は水熱下で進行する。そこで、水熱処理 (HT) 前後の 3Y-TZP を作製し、LTD 現象の進行の目安となる m 相分率を XRD 解析から評価した。本実験で作製した 3Y-TZP の HT 前後の m 相分率は 0% と 36% であり、HT 中に相変態が進行したことを確認した。また、SEM による微構造観察から、HT 後の 3Y-TZP では粒界にマイクロクラックが発生していることを確認した。カンチレバー (幅 1 μ m、高さ 1.7 μ m、長さ 12 μ m) は、いずれの場合もき裂や気孔などの表面欠陥がない領域を選定し、かつ特定の粒子や粒界は狙わずに作製した。

図 4 は、HT 前後の 3Y-TZP 表面に作製したカンチレバーの荷重変位曲線である (破線が生データ、実線が圧子圧入分を補正したデータ)。HT 前は変位の増加とともに荷重が線形に増加した後、非線形に変形して破壊した。HT 後は、変位の増加とともに荷重が線形に増加する過程で破壊した。梁理論を適用して応力とひずみの関係に変換し、平均曲げ強度を算出した結果、HT 後は表面近傍の強度が大幅に低下 (HT 前の 38%) していることがわかった。図 5 は、HT 前後のカンチレバーの曲げ試験後の破面である。HT 前の破面には平均粒子径 (0.36 μ m) よりも微細な凹凸が形成されたが、HT 後の破面は典型的な粒界破壊を示した。このように、カンチレバーの破面形態は HT 前後で大きく異なり、破壊の過程 (き裂の進展経路) が全く違うことが見て取れる。すなわち、HT によって粒界強度が顕著に低下したことが強く示唆された。

もう 1 つの事例として、マイクロカンチレバー法の国際標準化 (ISO 化) に向けた取り組みについて紹介する。著

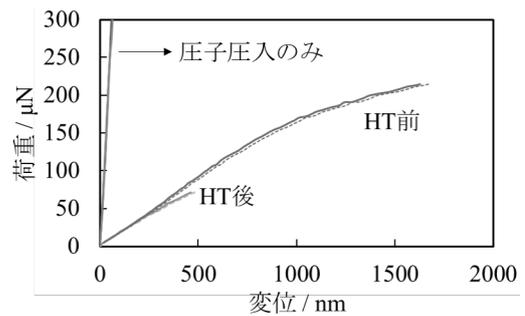


図4 HT前後の3Y-TZP表面に作製したカンチレバーの荷重変位曲線

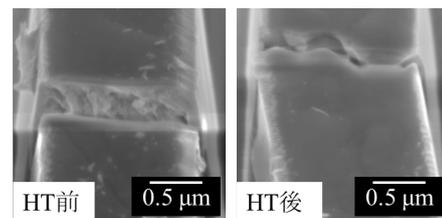


図5 HT前後の3Y-TZP表面に作製したカンチレバーの曲げ試験後の破面観察

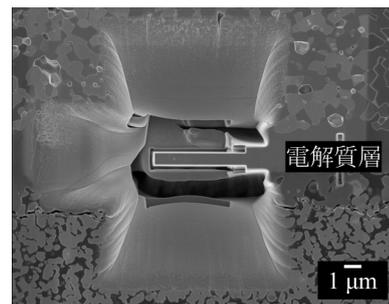


図6 市販 SOFC 単セルの電解質層 (1 μ m) に作製したカンチレバーの外観

者は現在、「固体酸化物形燃料電池セル用セラミックス材料の弾性率試験方法と構造評価法に関する国際標準化」の WG3 微小部力学特性評価方法の委員としても活動している (多々見純一教授が WG3 委員長)。WG3 では、SOFC の構成要素の中で最も力学特性が重要な電解質層 (8YSZ) を対象にしている。最終的に目指す規格では、パワーエレクトロニクス基板材料、耐摩耗硬質コーティング、超軽量・高強度構造材料、蓄電池、MLCC 等の電子材料など、広範なセラミックス材料への適用を目指している。

事業が始動した令和 3 年度は、マイクロカンチレバー法の試験プロトコルを作成し、さらに弊所の FIB 加工装置で 3 種類の市販 SOFC 単セル中の電解質層にカンチレバーを作製して 3 機関 (横浜国立大学、産業技術総合研究所、神奈川県立産業技術総合研究所) でのラウンドロビン試験を実施した。図 6 は、作製したカンチレバーの一例である。図 6 の製品はアノード支持型で、微構造が異なる 3 つの層

が観察された。試験のターゲットである電解質層は中心部にあり、加工面内では $1\mu\text{m}$ 程度だったが、幅 $0.5\mu\text{m}$ 、高さ $0.8\mu\text{m}$ 、長さ $5\mu\text{m}$ のカンチレバーを電解質層にピンポイントで作製することに成功した。得られた曲げ強度、ヤング率を機関間で比較すると、第一原理計算から見積もられる電解質層 (8YSZ) の力学特性の結晶方位依存性を考慮すれば、概ね良い一致を示すことがわかった。

4. 今後の展開

マイクロカンチレバー法を駆使した先端的な研究として、CREST では 3Y-TZP の LTD 現象の解明に取り組んでいる。現在、本成果の論文化を進めている都合上、紹介できるデータはごく一部に限られてしまう点は恐縮だが、「粒界」が鍵となる興味深い結果が様々得られているので、引き続き報告していく。また、セラミックス材料を構成する粒子の結晶方位は通常、ランダムであるが、粒子や粒界の大きさに対応するミクロスケールの力学特性を評価するマイクロカンチレバー法では、結晶方位依存性が顕在化する。そこで、後方散乱電子回折 (Electron Back Scatter Diffraction : EBSD) とマイクロカンチレバー法を組み合わせ、結晶方位を特定した粒子や粒子間の粒界を狙ったカンチレバー (図7) を作製し、ミクロスケール力学特性との相関解明を進めている。本成果は令和4年度の日本セラミックス協会秋季シンポジウムなどで発表する。さらに高応力を印加したカンチレバーの TEM 観察も行い、ミクロスケールの力学特性とナノ構造の相関解明も進める。

国際標準化では、各機関でカンチレバーの作製から試験までを一貫して取り組み、規格化する上での課題抽出を進めている。また単結晶での試験も行い、試験法としての精度と材料としてのバラつき、試験装置の影響等を切り分けて整理していく。これらの結実として、先端ナノ計測拠点としての弊所のプレゼンスを向上させていく。

【参考文献】

1. J. Tatami, M. Katayama, M. Ohnishi, T. Yahagi, T. Takahashi, T. Horiuchi, M. Yokouchi, K. Yasuda, D.K. Kim, T. Wakihara, K. Komeya, *J. Am. Ceram. Soc.*, 98 (3), 965-971(2015)
2. S. Fujita, J. Tatami, T. Yahagi, T. Takahashi, M. Iijima, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 37 (14), 4351-4356 (2017)
3. T. Yamaguchi, J. Tatami, T. Yahagi, H. Nakano, M. Iijima, T. Takahashi, T. Kondo, *J. Mater. Sci.*, 55 (17), 7359-7372 (2020)
4. J. Tatami, Y. Imoto, T. Yahagi, T. Takahashi, M. Iijima, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 40 (7), 2634-2641 (2020)
5. K. Kobayashi, H. Kuwajima, T. Masaki, *Solid State Ionics*, 3-4, 489-493 (1984)

【外部発表】 口頭発表 2 件、 論文発表 4 件

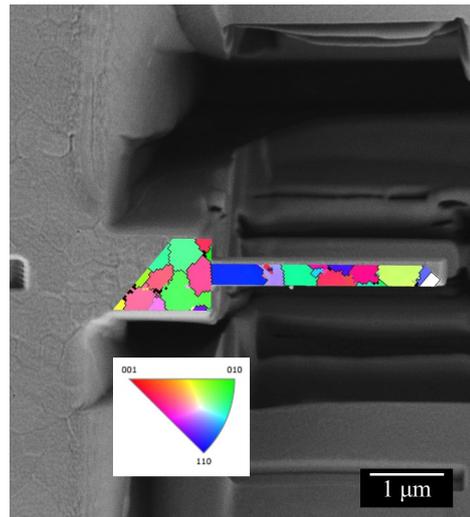


図7 3Y-TZP 中で結晶方位を特定した粒子間の粒界をターゲットにしたカンチレバー