

ナノインデントーを用いた材料評価事例 ～硬質材料編～

株式会社東陽テクニカ
ライフサイエンス&マテリアルズ
岩田 敏一
2020年12月9日(水)

- 背景とナノインデンターの概要
- アルマイト処理表面の評価事例
- 硬質膜(DLC, TiAlN)の評価事例
- AlSiの測定例

背景とナノインデンターの概要

- ◆ 機械的性質・・・材料が持つ力学的特性の総称であり、
材料の種類の違いにより外力に対してどの程度の耐久性を持つかの諸性質です。

材料開発や設計の観点から材料加工のしやすさや工業製品の耐久性の尺度として非常に重要な指標となります。

代表的な機械的性質とその評価試験機

機械的性質	測定試験機例
強度	引張試験機
硬さ	ビッカース硬度計、ショア硬さ、デュロメータ
脆さ	シャルピー衝撃試験
クリープ特性	引張クリープ試験機
耐摩耗性	トライボメータ、スクラッチ試験器

- 硬度（硬さ）は、材料の強度・機械特性と相関があることから、工業分野では新規材料の開発や性能・コストを考慮した構成部品の信頼性を推定する材料として認識されています。

➡ 材料の強度・機械特性の**指標**として、硬度測定は幅広く利用されています

硬度 = 材料が支える平均圧力（荷重／面積）

- 材料の変形のしにくさや、物体の傷つきにくさ
- 硬さは定義に従って試験して得られる工業量

縦弾性係数（ヤング率）測定のご役割

ヤング率は物質に固有の機械的性質を示す**物性値**であり、応力の計算時に用いられるパラメータの一つ

ヤング率 = ひずみと応力関係の係数

- 弾性変形のしにくさを表す
- ヤング率は物性値

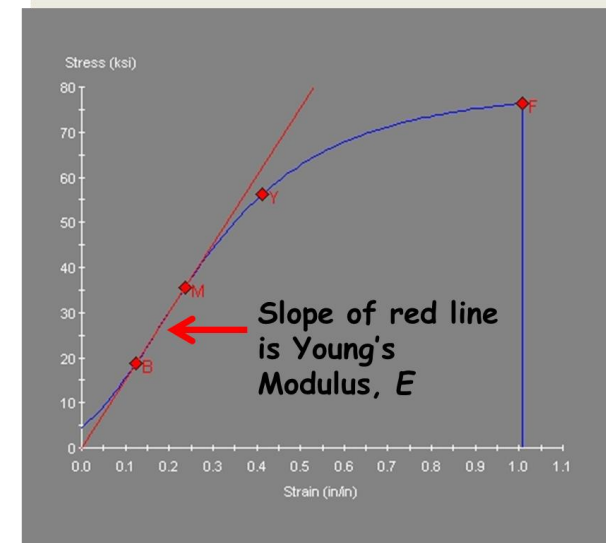
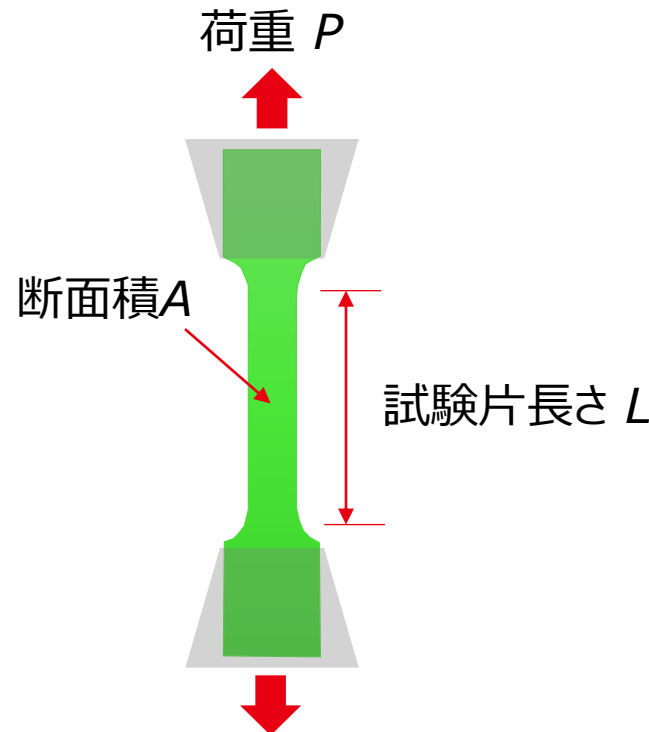
$$\sigma = E\varepsilon$$

$$\text{応力 } \sigma = \frac{P}{A}$$

$$\text{ひずみ } \varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$$

典型的な材料のヤング率	ヤング率(GPa)
ゴム	0.01~0.1
ポリカーボネート	2.3
アルミニウム	70.3
銅	129.8
アルミナ	~400

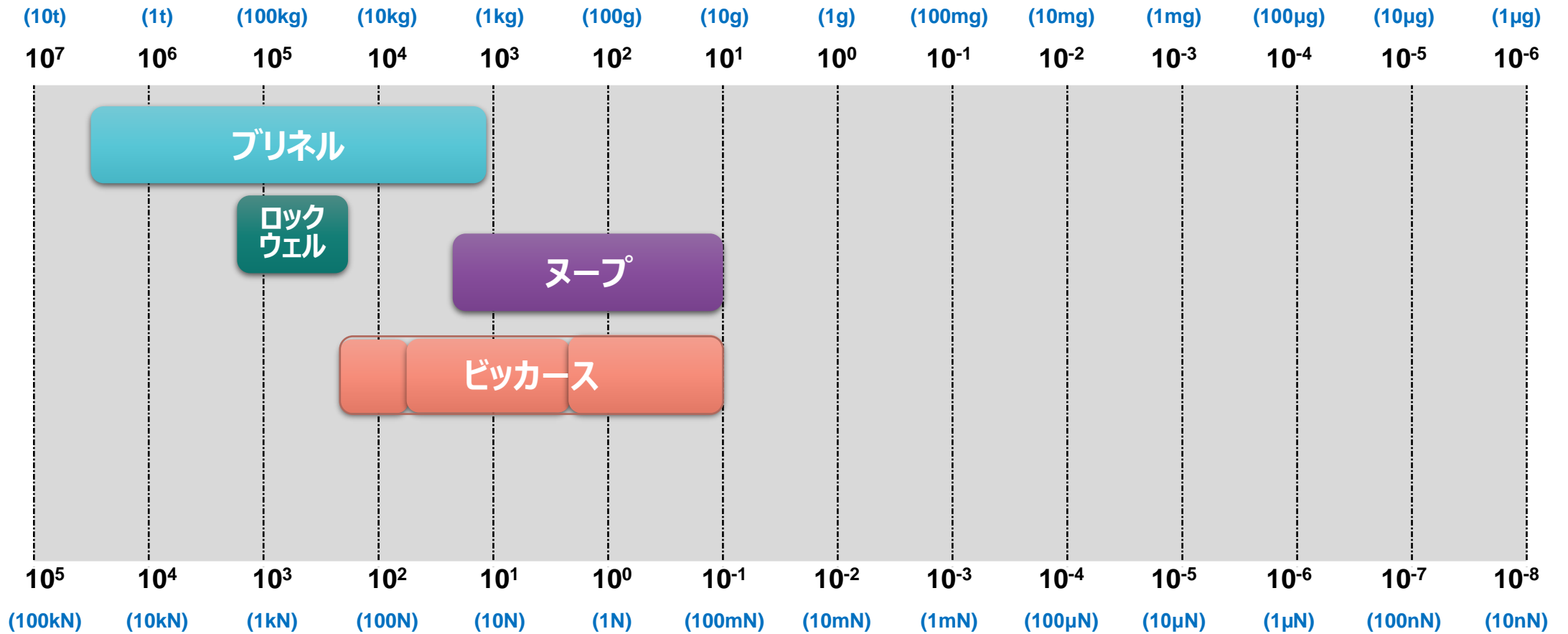
(出典)<https://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%83%A4%E3%83%B3%E3%82%B0%E7%8E%87>



硬度の種類	規格	試験内容	利点
ブリネル (1900年)	JIS Z 2243 ISO 6506	球圧子を試験片に押し込み、圧痕の寸法を計測	圧痕は大きく、広範囲の平均的硬さが求められる
ショア (1907年)	JIS Z 2246	ハンマーを試験面に対して鉛直に落下させた際の跳ね返り高さを計測	安価、小型軽量で可搬型
ロックウェル (1919年)	JIS Z 2245 ISO 6508	円錐または球圧子を試験片に押し込み、変位を計測	自動計測に対応
ビッカース (1925年)	JIS Z 2244 ISO 6507	正四角錐圧子を試験片に押し込み、圧痕の寸法を計測	均一な材料では荷重とは無関係に一定の硬さで求められる
ヌープ (1939年)	JIS Z 2251 ISO 4545	断面が菱形の圧子を試験片に押し込み、圧痕計測の寸法を計測	ビッカースよりも薄膜の硬さに敏感

主な押し込み硬度測定荷重レンジ

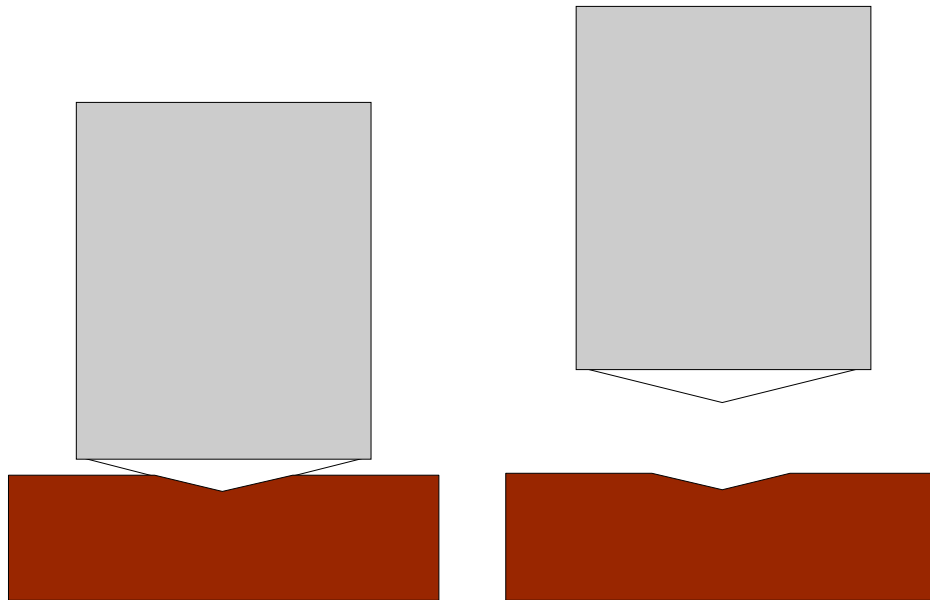
“はかる”技術で未来を創る



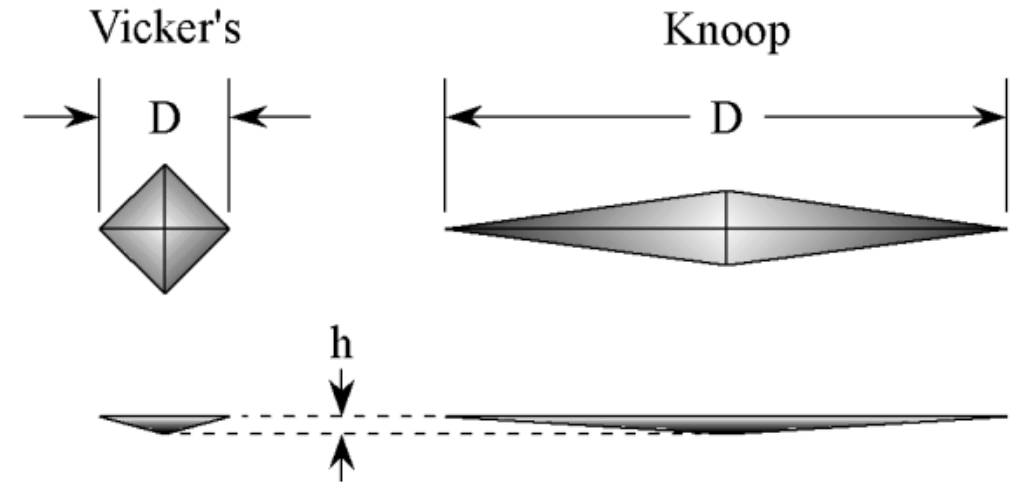
代表的な硬度測定法 (ビッカース・ヌープ)

一定荷重で圧子を
試料に押し込む

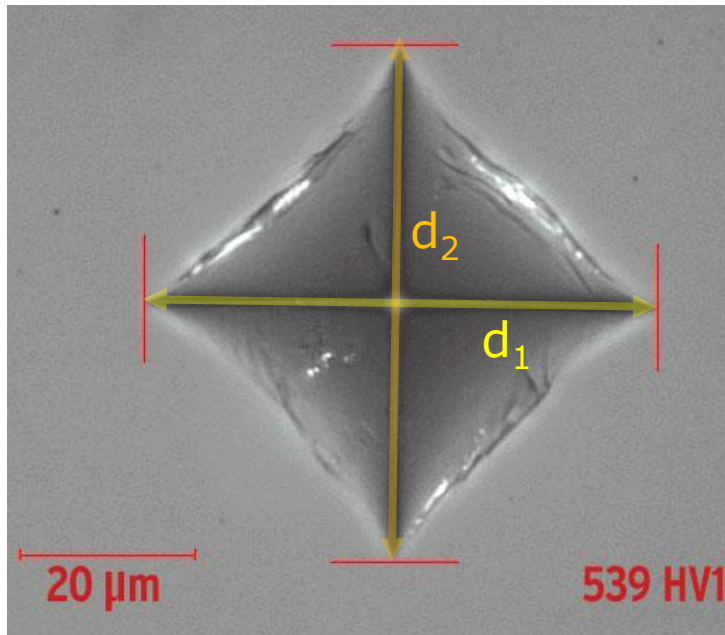
押し込み後の
圧痕を観察



光学顕微鏡で圧痕の大きさを計測する



- 規格: JIS Z 2244、ISO6507で規格化
- 圧痕の対角線を測定 (対角線の長さは20μm以上が望ましい。)

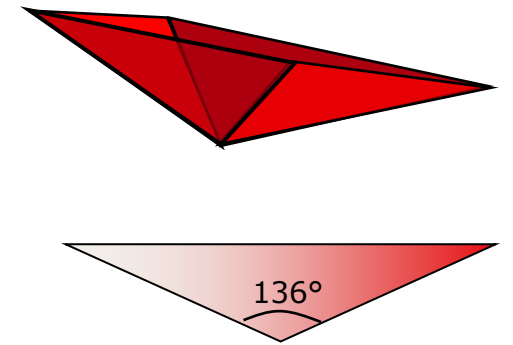


Vickers impression in a ceramic, ASTM
http://www.astm.org/SNEWS/MJ_2010/e0405_mj10.html

$$H_v = \frac{P}{A_s} = 1.8544 \times \frac{P}{d^2}$$

P : 荷重 [kgf]
 A_s : 接触面積(表面積) [mm²]
 d : 対角線の長さの平均値 [mm]

$$A_s = \frac{\left(\frac{d_1 + d_2}{2}\right)^2}{2 \times \sin \frac{136^\circ}{2}} \sim \frac{\left(\frac{d_1 + d_2}{2}\right)^2}{1.8544}$$



薄膜硬度測定における5倍則・10倍則

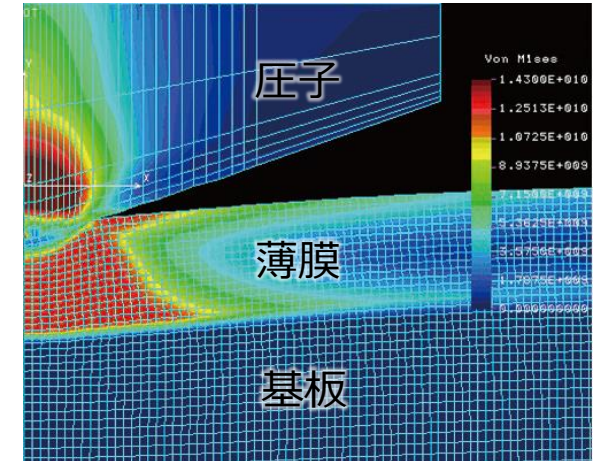
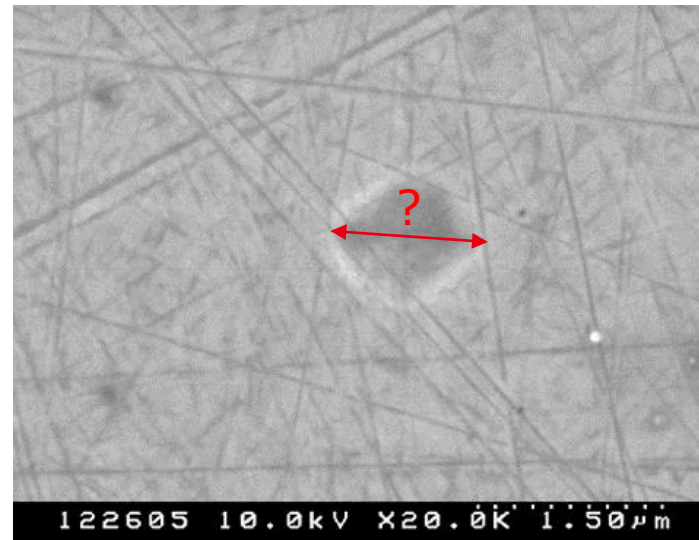
★ 5～10倍則：押し込み深さの5～10倍深いエリアまでの影響を受ける

⇒ 膜の硬度を測定するには膜厚の1/10程度の押し込み深さで評価すべき

※5～10倍則はあくまでも経験則。材料次第ではより下地の影響を受けやすい場合もある。

例) 膜厚1 μm の薄膜の場合、押し込み深さは100nm程度まででない、下地の影響を受けてしまう可能性が高い。

⇒ 圧痕はサブ μm のサイズになり
対角線の長さの計測は現実的ではない



軟らかい基板上的硬質薄膜に対し
押し込み試験を行った場合の有限要素解析例

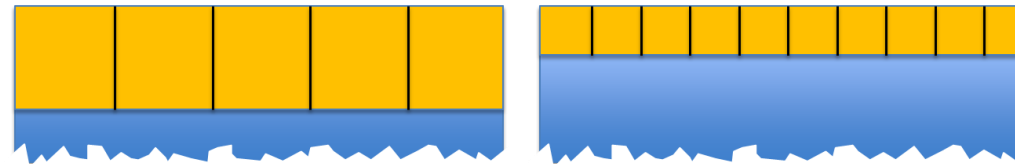
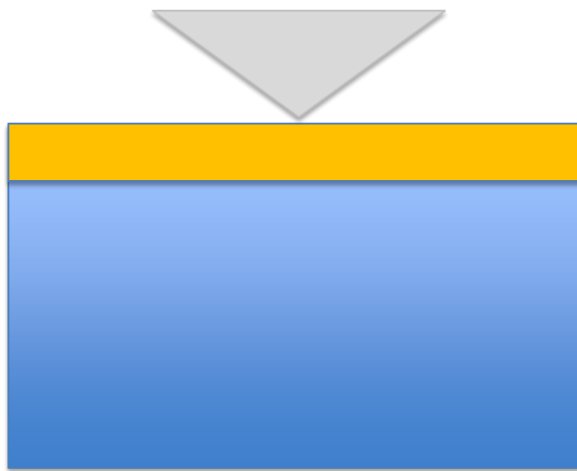
低荷重ビッカース試験時
圧痕の電子顕微鏡像

1. 試験荷重が大きい ⇒ 基材の影響を受けており、薄膜本来の機械特性を正確に測定できない。
2. 人による計測誤差が生じる ⇒ 顕微鏡の精度にも限界があり、測定誤差が生じやすい。
3. 弾性変形・塑性変形の切り分けがない ⇒ サンプルの弾性回復が考慮されていないため、
ゴムや高分子への対応が困難。

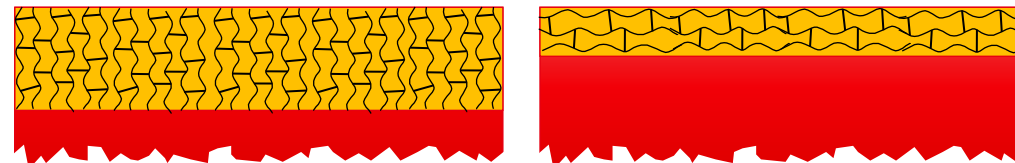
硬度測定をしたいサンプルはそのサイズにより手法に制限が生じる

たとえば・・・

金属の場合、厚みがかわるとグレインが小さくなる



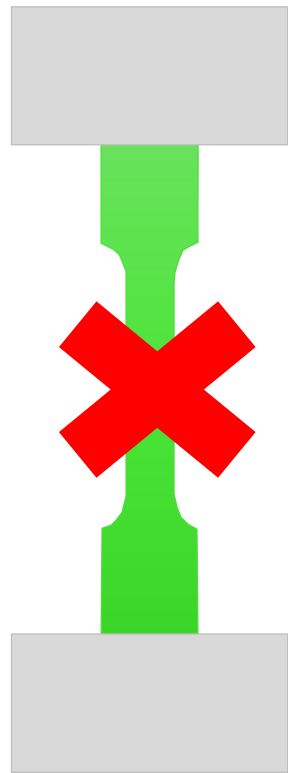
高分子の場合、鎖の状態が変わる



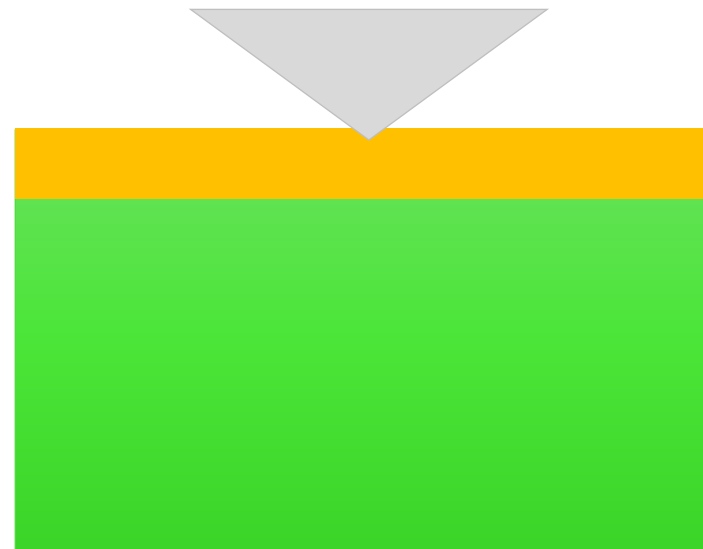
実際に使用するサイズで材料特性を評価することが非常に重要

なぜナノインデントで試験するのか？

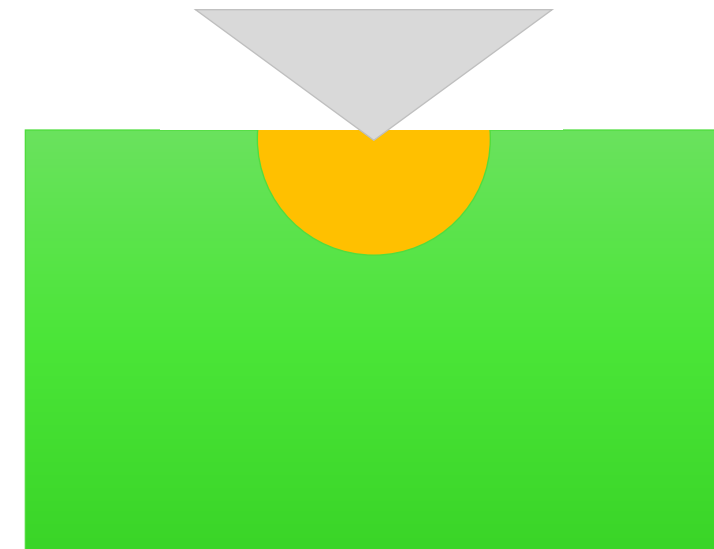
- 引張試験などでは困難な薄膜材料の評価や微小領域の硬度・ヤング率評価が可能
- 測定が容易かつ試験片を複数作製しなくてもN数をかせぐことができる



サンプル作製困難



薄膜・表面処理



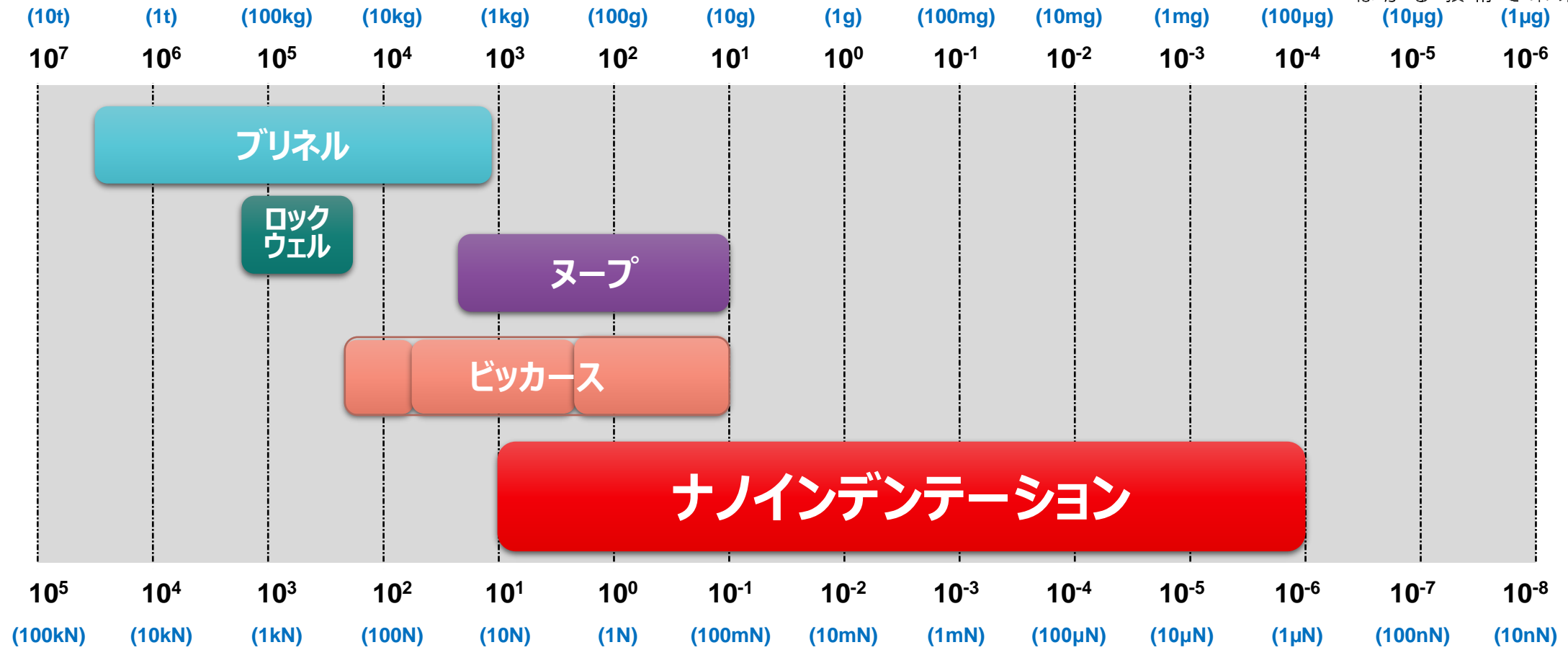
局所領域

伝統的な硬さ試験法とナノインデンテーション法

硬度の種類	規格	試験内容	利点
ブリネル (1900年)	JIS Z 2243 ISO 6506	球圧子を試験片に押し込み、圧痕の寸法を計測	圧痕は大きく、広範囲の平均的硬さが求められる
ショア (1907年)	JIS Z 2246	ハンマーを試験面に対して鉛直に落下させた際の跳ね返り高さを計測	安価、小型軽量で可搬型
ロックウェル (1919年)	JIS Z 2245 ISO 6508	円錐または球圧子を試験片に押し込み、変位を計測	自動計測に対応
ビッカース (1925年)	JIS Z 2244 ISO 6507	正四角錐圧子を試験片に押し込み、圧痕の寸法を計測	均一な材料では荷重とは無関係に一定の硬さで求められる
ヌープ (1939年)	JIS Z 2251 ISO 4545	断面が菱形の圧子を試験片に押し込み、圧痕計測の寸法を計測	ビッカースよりも薄膜の硬さに敏感

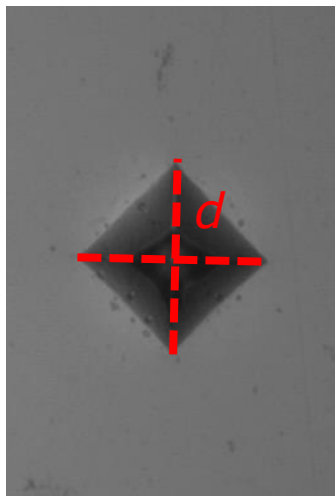
主な押し込み硬度測定の方法の荷重レンジ

“はかる”技術で未来を創る

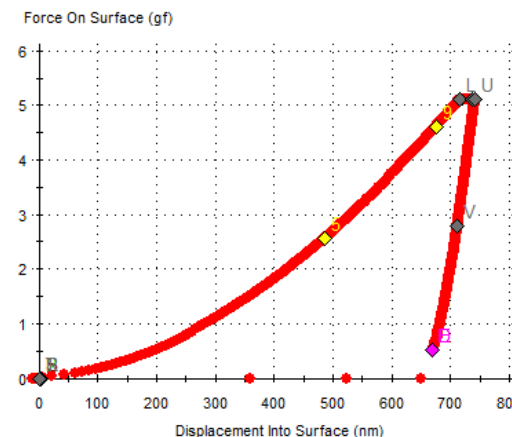


ビッカース硬度とナノインデンテーション硬度

	ビッカース	ナノインデンテーション
規格	JIS Z 2244、ISO 6507	JIS Z 2255、ISO 14577
圧子	ビッカース形四角圧子を常時使用	ビッカース形またはバーコビッチ形三角錐圧子を使用
定義	荷重と 表面 の接触面積の商として定義 $H_V = P / A_f$	荷重と 投影 接触面積の商として定義 $H_{IT} = P / A_p$
方法	面積は光学的に対角線を測定して計算	荷重-変位データから面積を計算
単位	kgf/mm ²	GPa (=10 ⁹ N/m ²)

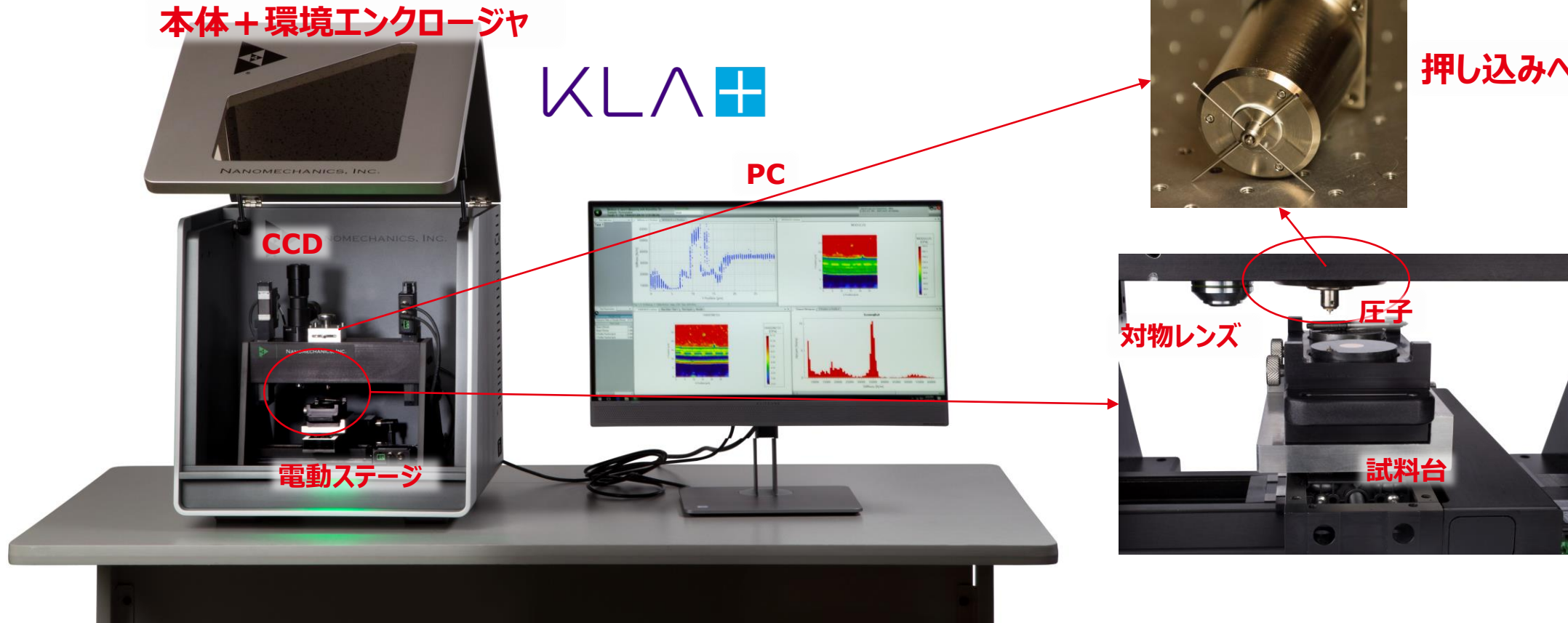


- ヒューマンエラーあり
- 自動測定不可
- $d \geq 20\mu\text{m}$ が望ましい

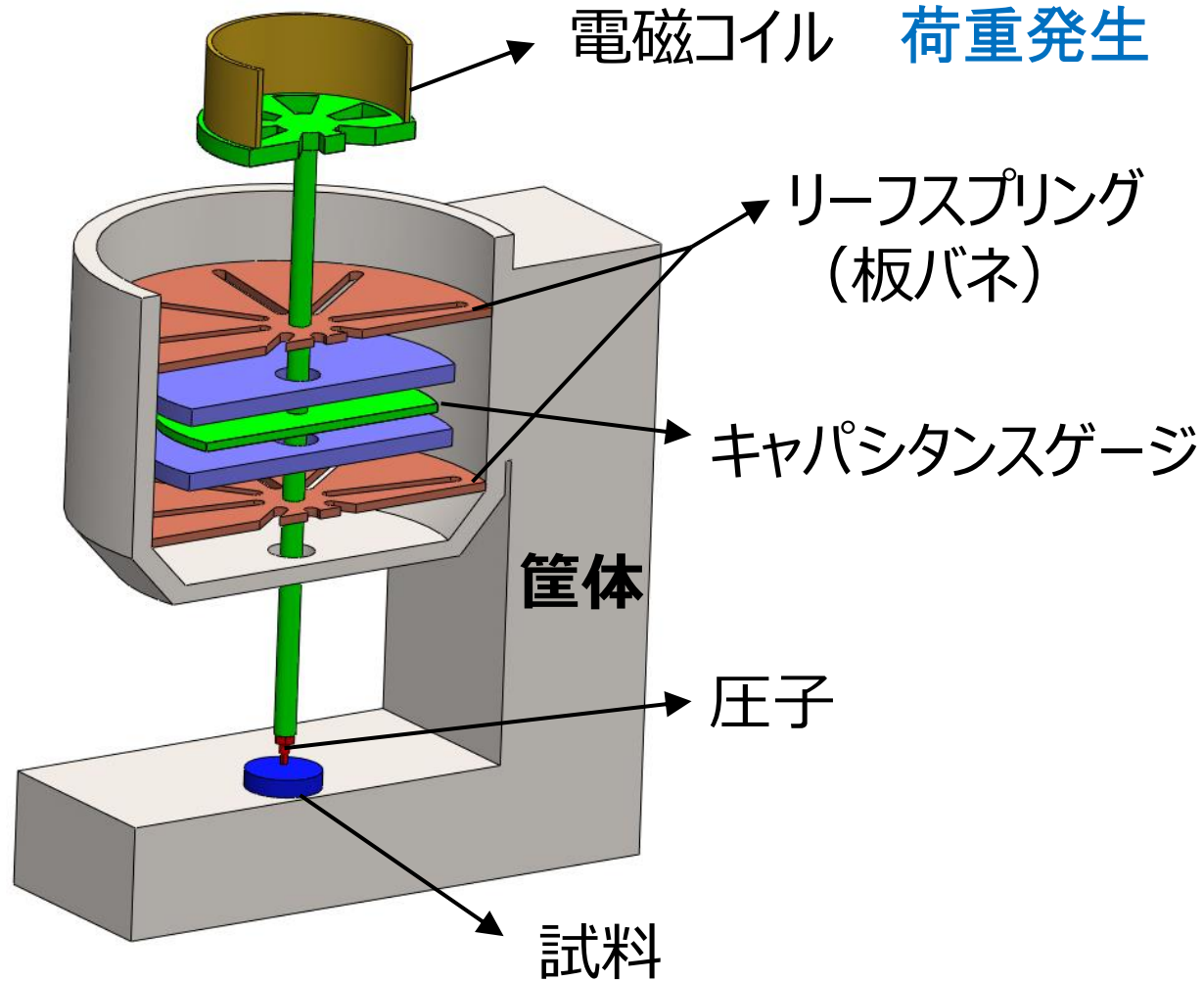


- ヒューマンエラーなし
- 自動測定可能
- 微小押し込み

ナノインデント装置の外観



KLA社製iMicroナノインデント装置



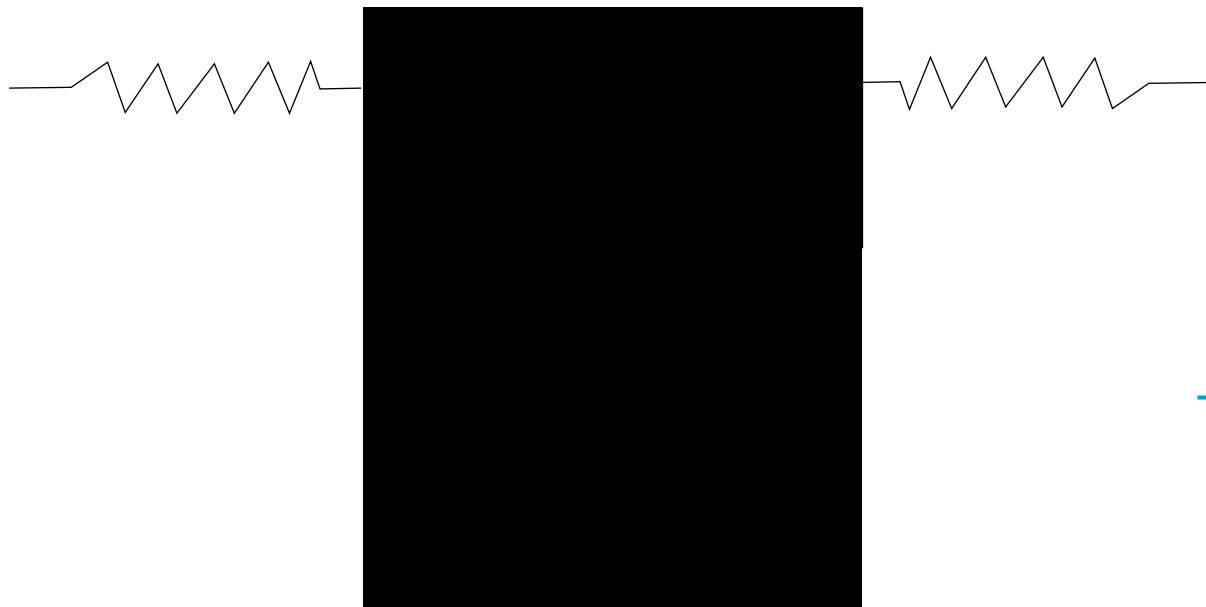
一軸動作

原則 1次元 (Z方向) にしか
動かない構造が重要

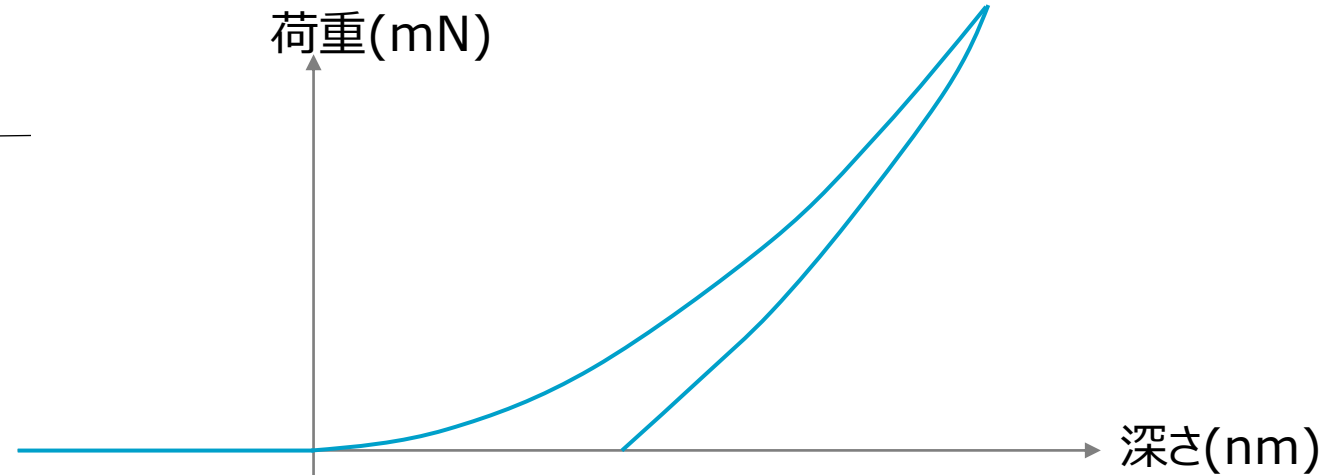
変位計測

準静的荷重除荷インデンテーション試験

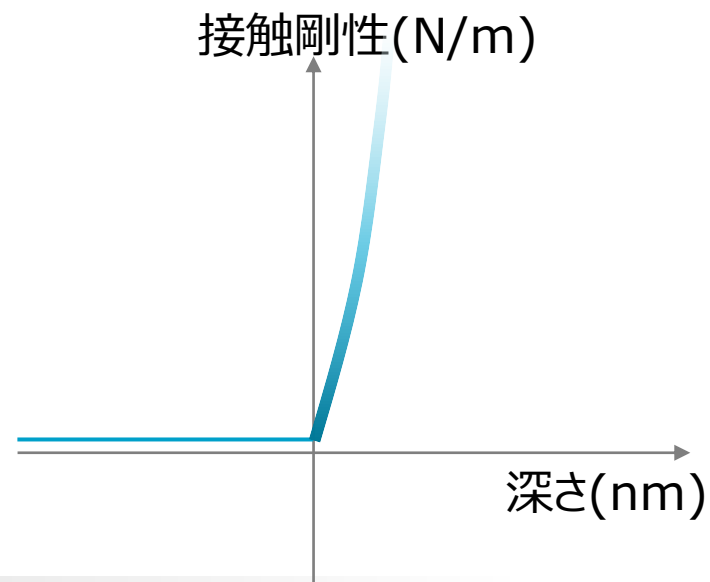
“はかる”技術で未来を創る



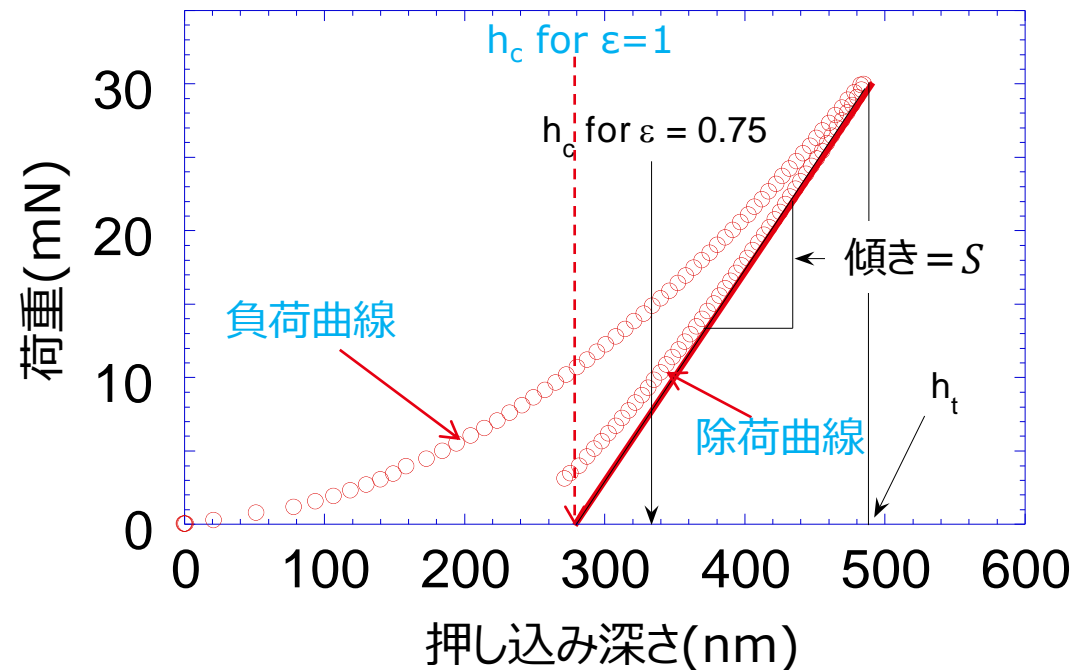
荷重(mN)



接触剛性(N/m)



- 装置によって計測される物理量(荷重と押し込み深さ)から、**計算のみ**で硬度を評価する手法。
- 荷重－変位曲線から接触剛性(スチフネス： S)と接触深さ(h_c)を求める。
- Dr. Warren Oliverらの提唱手法 (JMR Vol.7, No.6, June 1992参照)。
- 国際規格**ISO14577 計装化押し込み試験として標準化。



$$S = \left. \frac{dP}{dh} \right|_{P_{max}}$$

弾性/塑性変形物質の
典型的な荷重-変位曲線
(試料：熱溶融石英)

接触深さ(h_c)とは： 圧痕の弾性回復

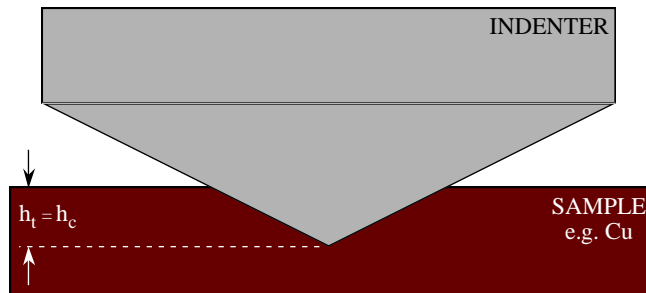
h_t : 計測される押し込み深さ

h_c : 接触深さ(荷重を支える領域)

塑性変形分が圧子と接触し、弾性変形分は接触しないと考える。

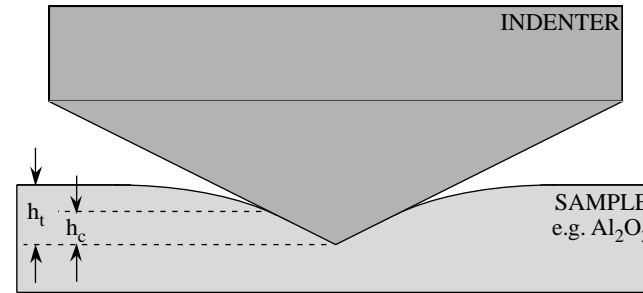
弾性変形がほとんど無い場合

$$h_t \cong h_c$$



弾性変形がある場合

$$h_t > h_c$$



荷重 - 除荷曲線から求められたスチフネス S より、接触深さ(h_c)は

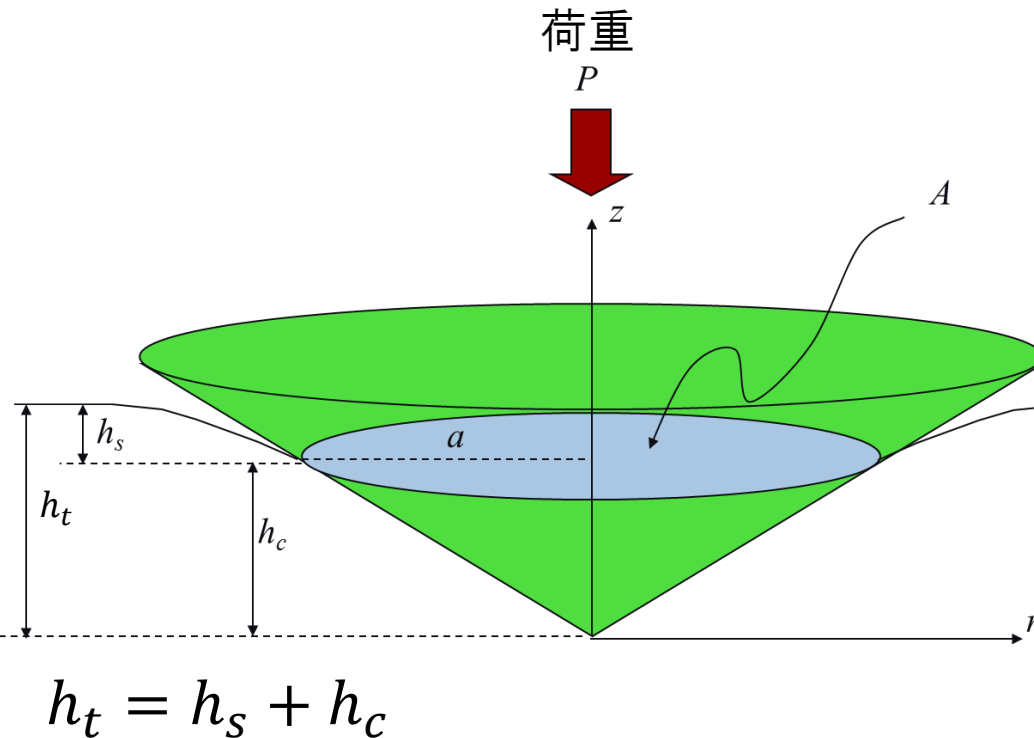
$$h_c = h_t - \varepsilon \frac{P}{S}$$

ε : 圧子形状に関する定数
弾性変形によって圧子周りの
試料が沈み込む割合
(バーコビッチ圧子は0.75)

接触投影面積 A は接触深さ h_c から算出

$$A = 24.56h_c^2$$

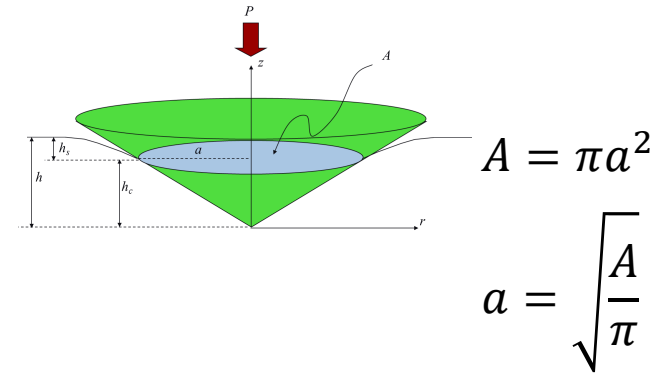
左記の計算式は幾何学的理想状態（先端が無限に鋭い）のバーコビッチ圧子の場合の面積関数。



硬さと弾性率 (ヤング率)

インデンテーション硬さ H_{IT} は材料が耐える平均圧力

$$H_{IT} = \frac{P}{A} \quad \begin{array}{l} \text{(荷重)} \\ \text{(接触投影面積)} \end{array}$$



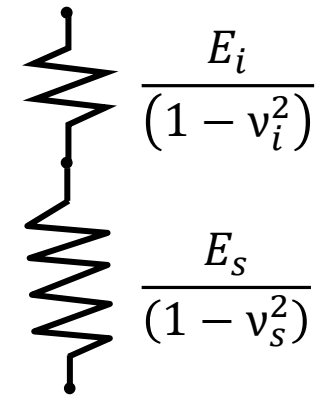
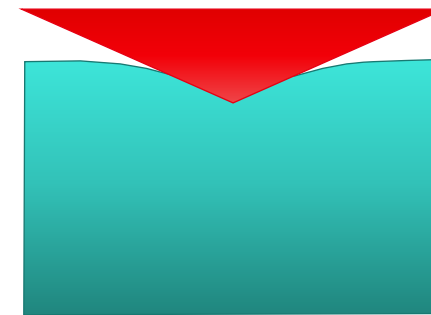
$$S = E_r \times 2a$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}}$$

試料の弾性率 E_s は複合弾性率 E_r から算出

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A}$$

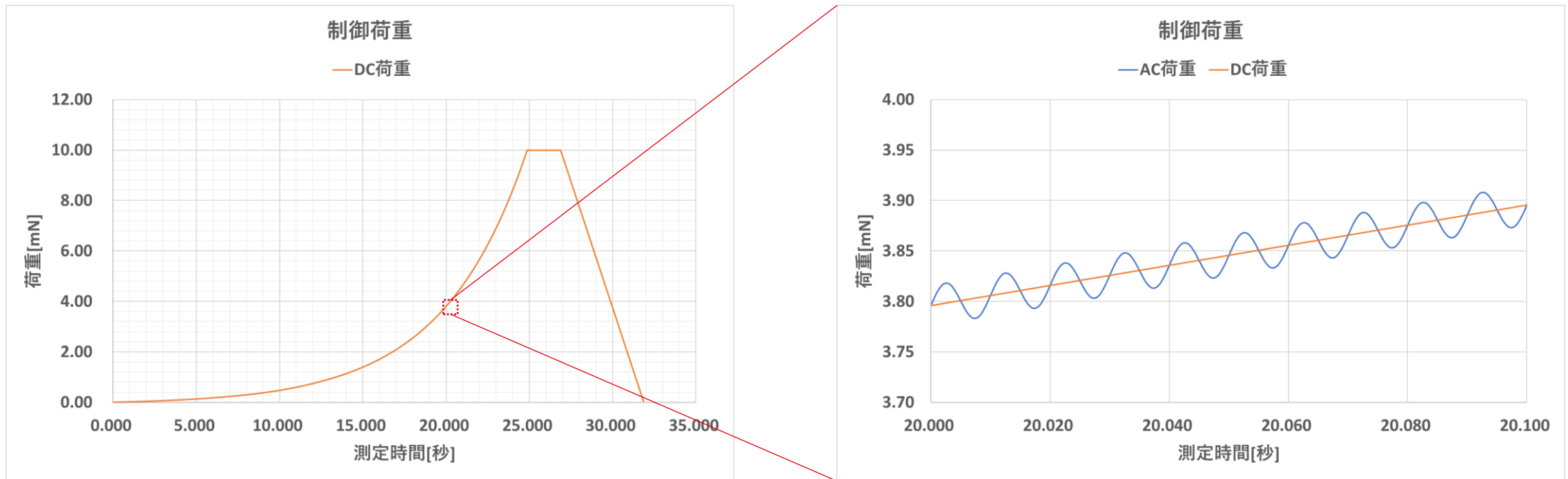
$$E_r = \left[\frac{(1 - \nu_s^2)}{E_s} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \right]^{-1}$$



E_i : 圧子の弾性率, ν_i : 圧子のポアソン比, E_s : 試料の弾性率, ν_s : 試料のポアソン比
(ダイヤモンド: $\nu_i = 0.07$, $E_i = 1141\text{GPa}$)

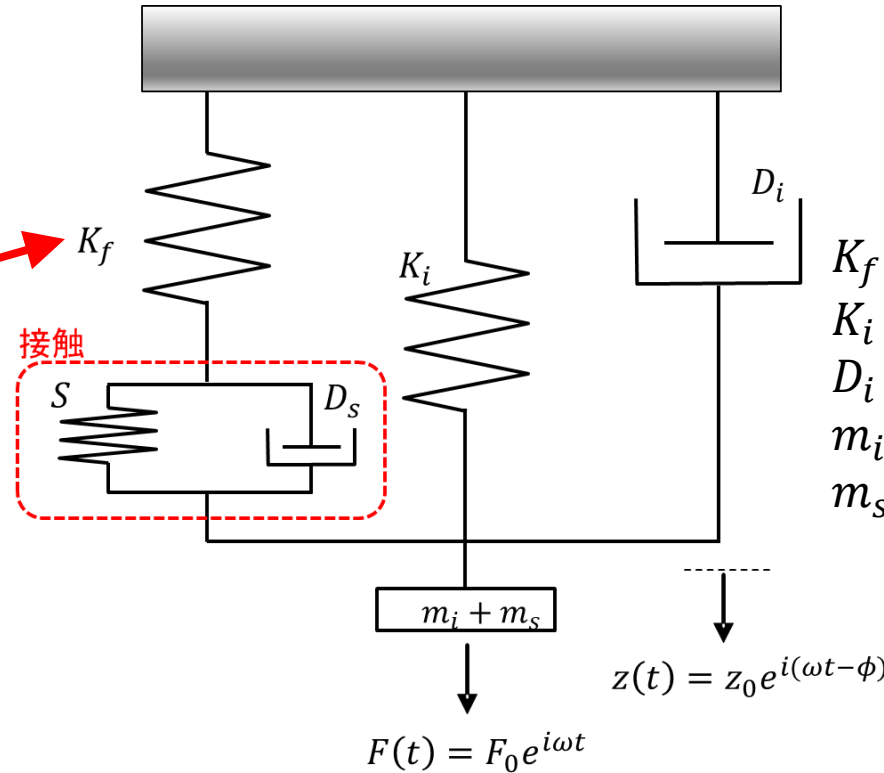
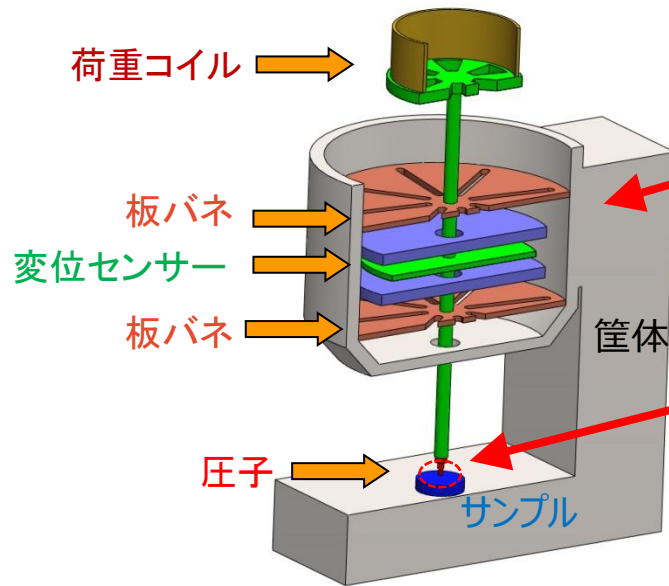
連続剛性測定法での荷重印加

準静的な試験荷重に微小AC荷重を重畳。AC荷重の応答から押し込み深さに対する接触剛性を連続的に算出。



連続剛性測定法(CSM)でのスチフネス算出

ナノインデンターの構造と力学モデル



- K_f : 筐体の剛性
- K_i : 板バネの剛性
- D_i : 変位センサーの減衰
- m_i : インデーター軸の質量
- m_s : サンプルの質量

サンプルの微小振動に対する応答（振幅と位相）を測定することで、常に接触剛性(S)を求めることが可能

$$S = \left[\frac{1}{\frac{F_0}{z_0} \cos \phi - (K_i - m\omega^2)} - \frac{1}{K_f} \right]^{-1}$$

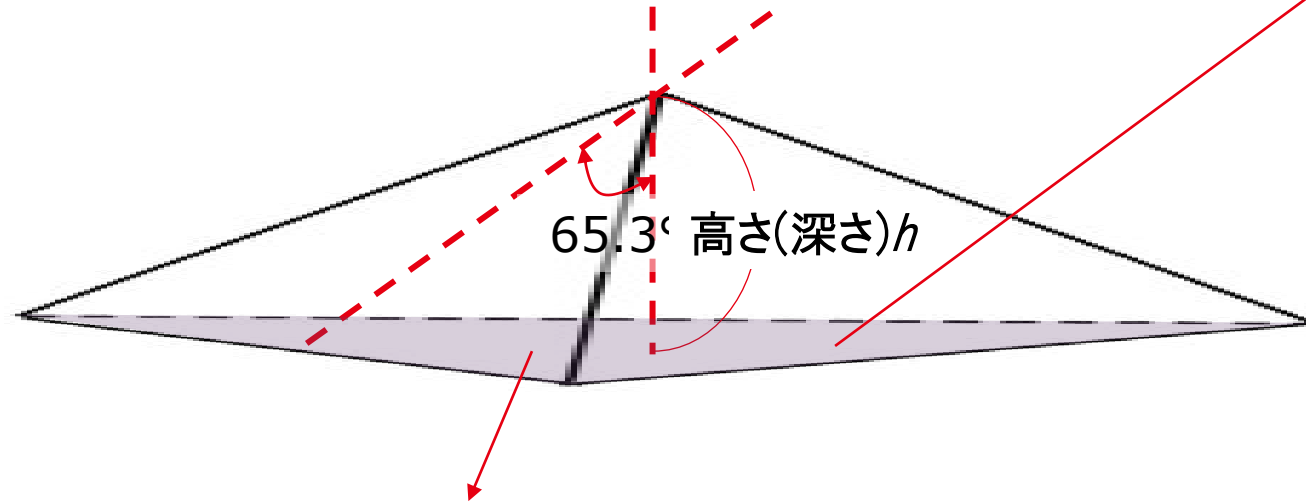
$$D_s \omega = \frac{F_0}{z_0} \sin \phi - D_i \omega$$

ナノインデントーで用いる標準圧子

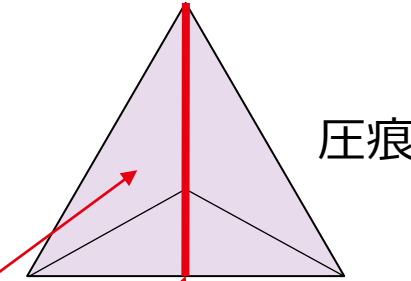
一般的にはダイヤモンドや超硬材料の圧子が使用されます。

バーコビッチ圧子(三角錐)

先端曲率半径：<20nm(ダイヤモンド新品時)



$$\begin{aligned} \text{面積} A &= 3\sqrt{3} (\tan 65.3^\circ)^2 \times h^2 \\ &\doteq 24.56 \times h^2 \end{aligned}$$

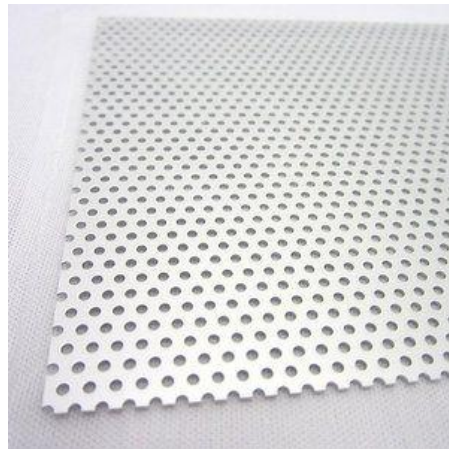


$$\begin{aligned} \text{一辺の長さ} &= 2\sqrt{3} (\tan 65.3^\circ) \times h \\ &\approx 7.53 \times h \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{三角形の高さ} &= \frac{2\sqrt{3} (\tan 65.3^\circ) \times h}{2} \times \frac{1.5}{\cos 30^\circ} \\ &= (\tan 65.3^\circ) \times 3h \approx 6.52 \times h \end{aligned}$$

アルマイト処理表面の評価事例

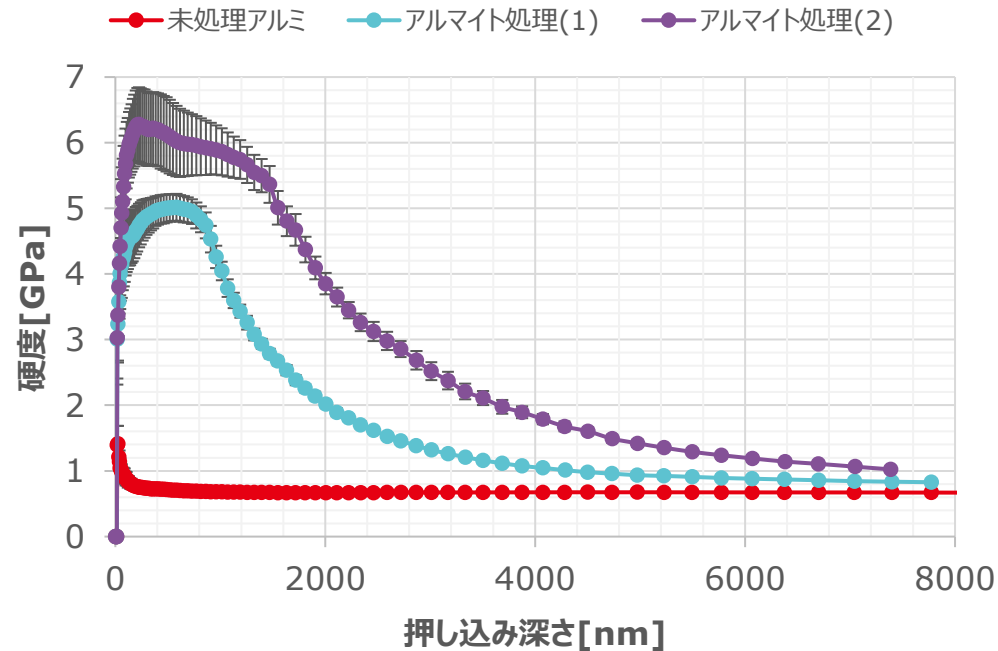
- ◆ 押し込み硬度・ヤング率測定
- ◆ 破壊検出
- ◆ ビッカース硬さ



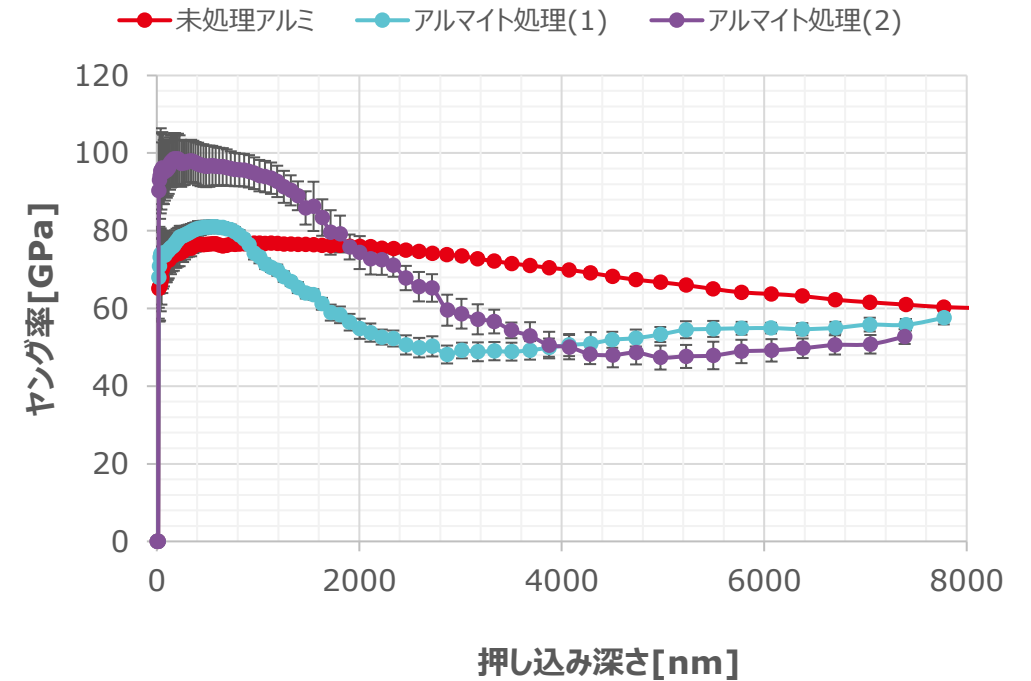
硬度・ヤング率プロファイル

アルマイト処理を行ったサンプルの表面の硬度が大幅に上昇している。
表面のヤング率は同程度。深い領域ではアルマイト処理のサンプルはヤング率が低く計測されている。

硬度の押し込み深さプロファイル

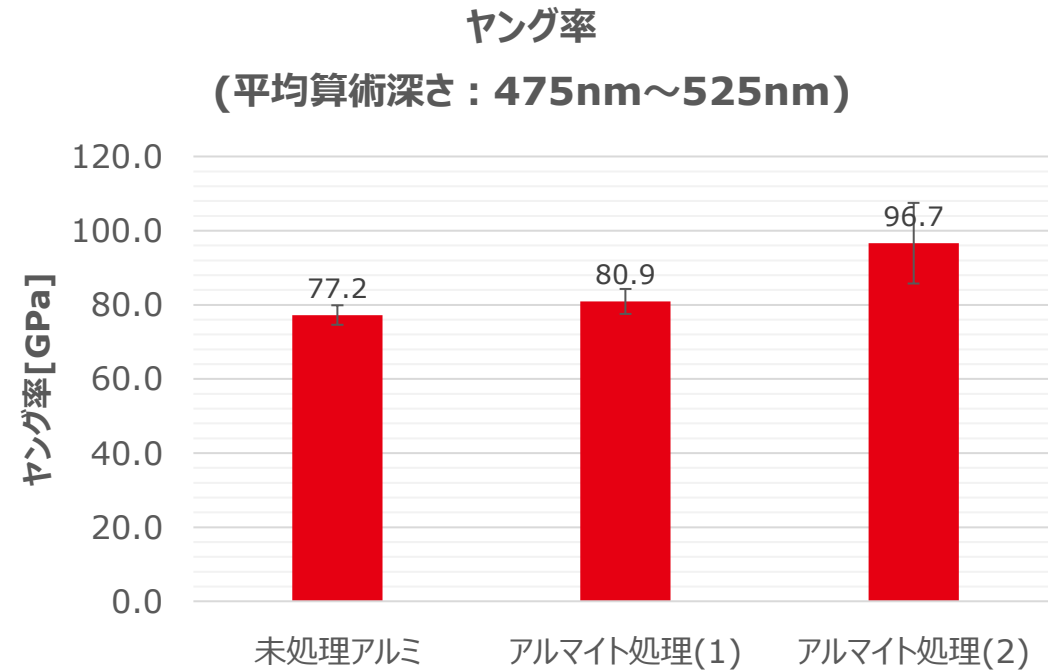
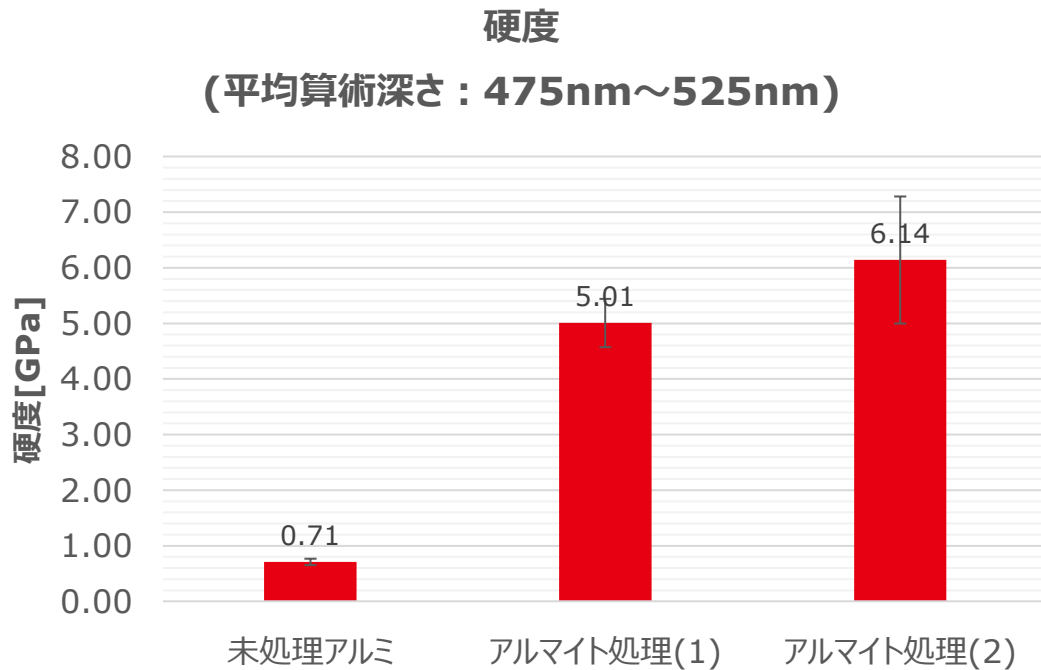


ヤング率の押し込み深さプロファイル



表面の硬度・ヤング率比較

アルマイト処理を行ったサンプルの表面の硬度が大幅に上昇しています。
表面のヤング率も若干アルマイト処理品の方が高い結果となっています。

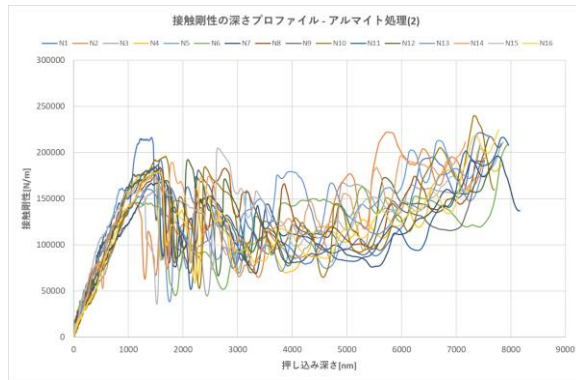
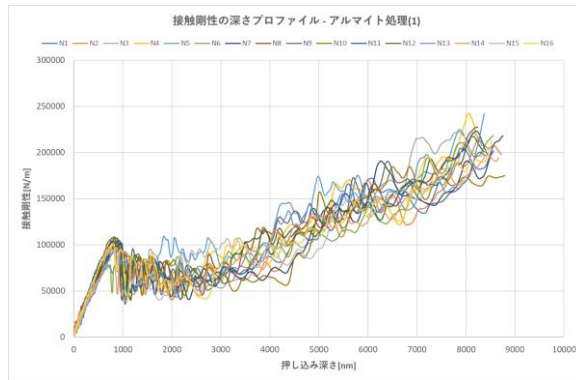
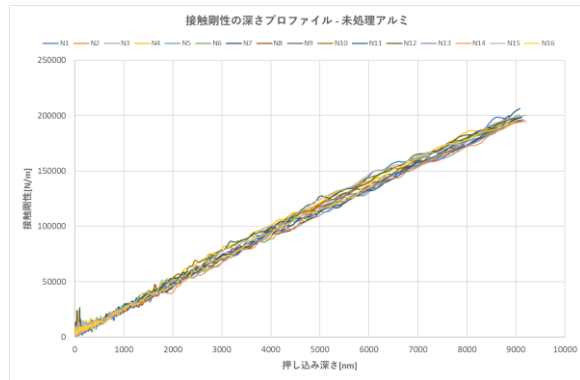
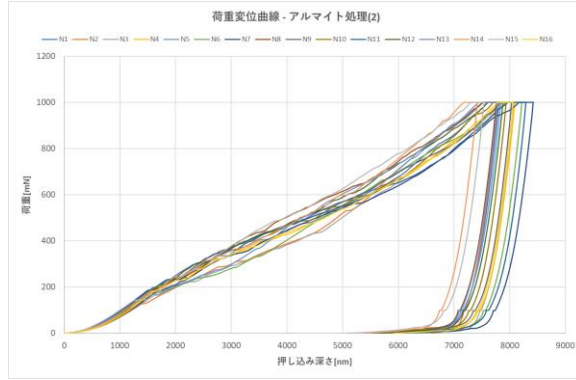
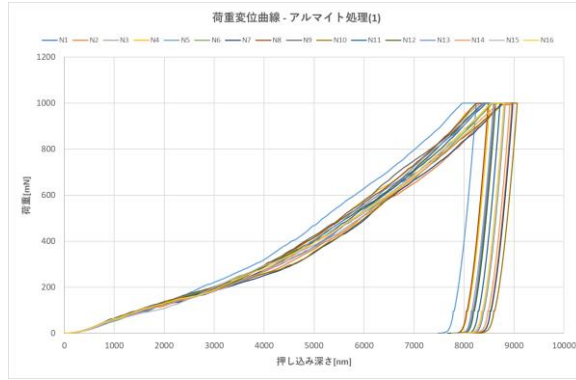
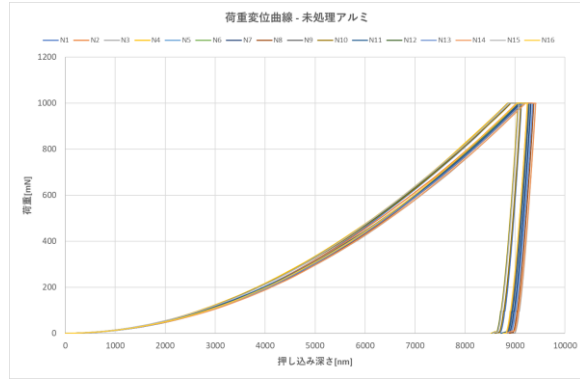


硬度 (平均算術深さ : 475nm~525nm)	未処理アルミ	アルマイト処理(1)	アルマイト処理(2)
平均値	0.71	5.01	6.14
標準偏差	0.06	0.43	1.14
変動係数	8.1%	8.7%	18.6%

ヤング率 (平均算術深さ : 475nm~525nm)	未処理アルミ	アルマイト処理(1)	アルマイト処理(2)
平均値	77.2	80.9	96.7
標準偏差	2.6	3.4	10.9
変動係数	3.4%	4.2%	11.2%

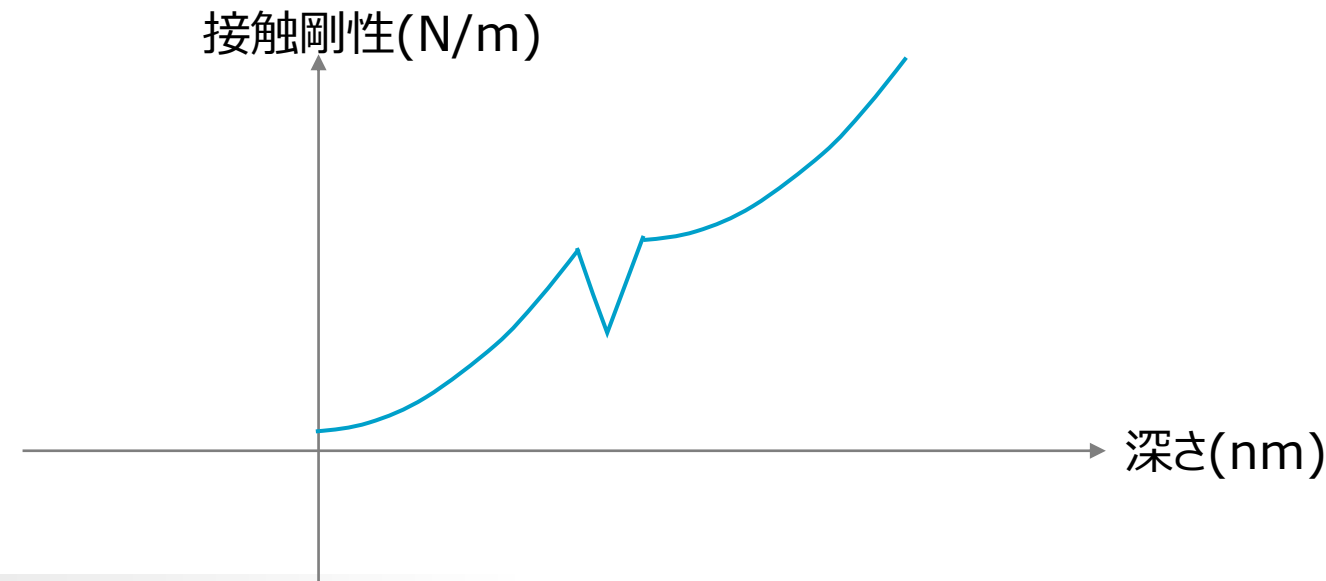
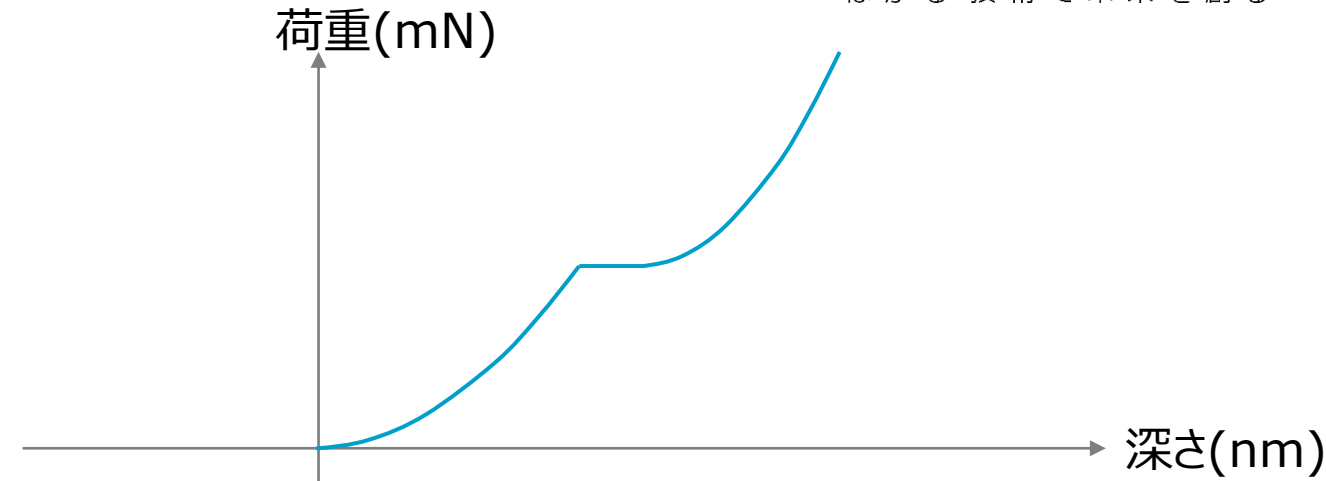
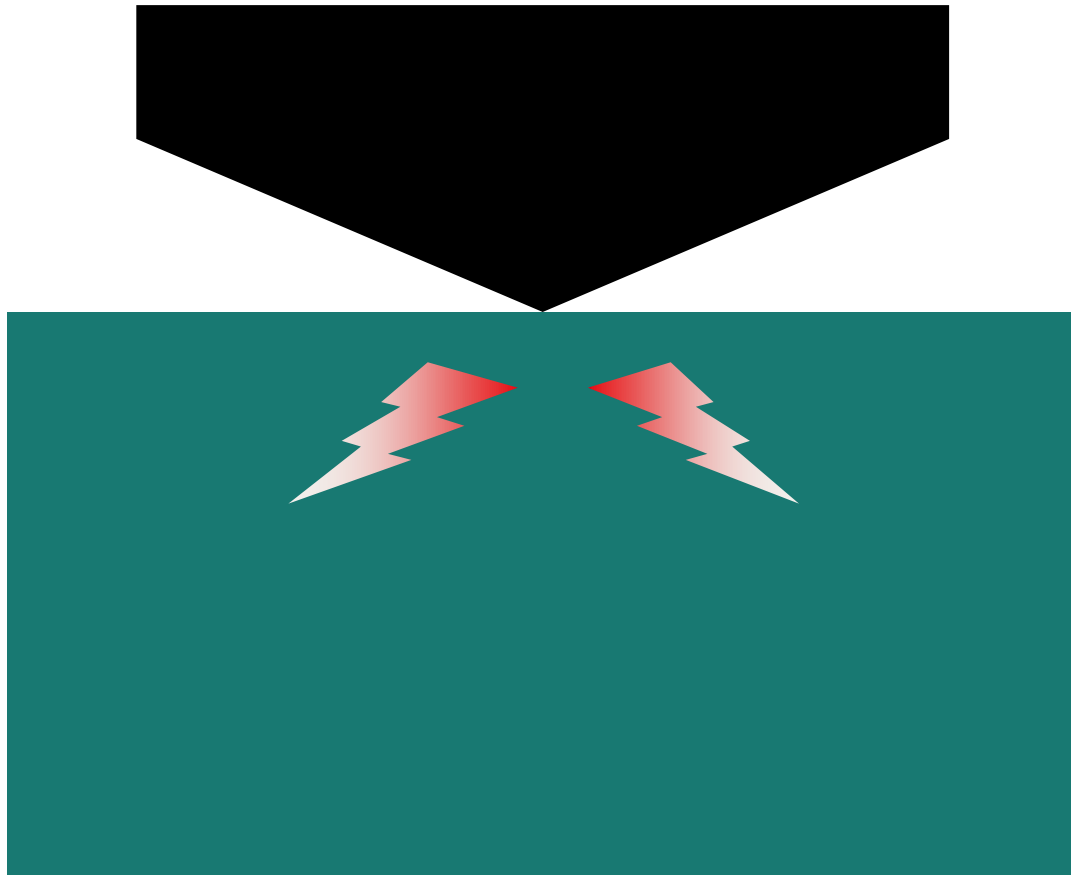
荷重変位曲線と接触剛性

“はかる”技術で未来を創る



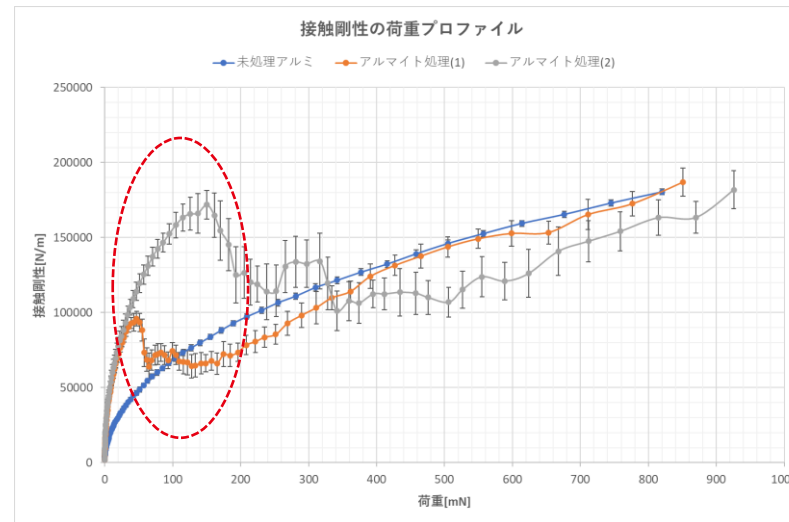
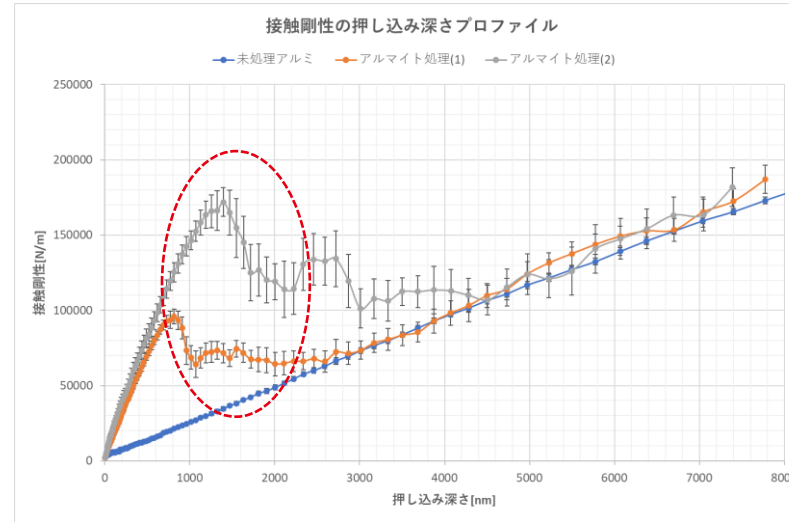
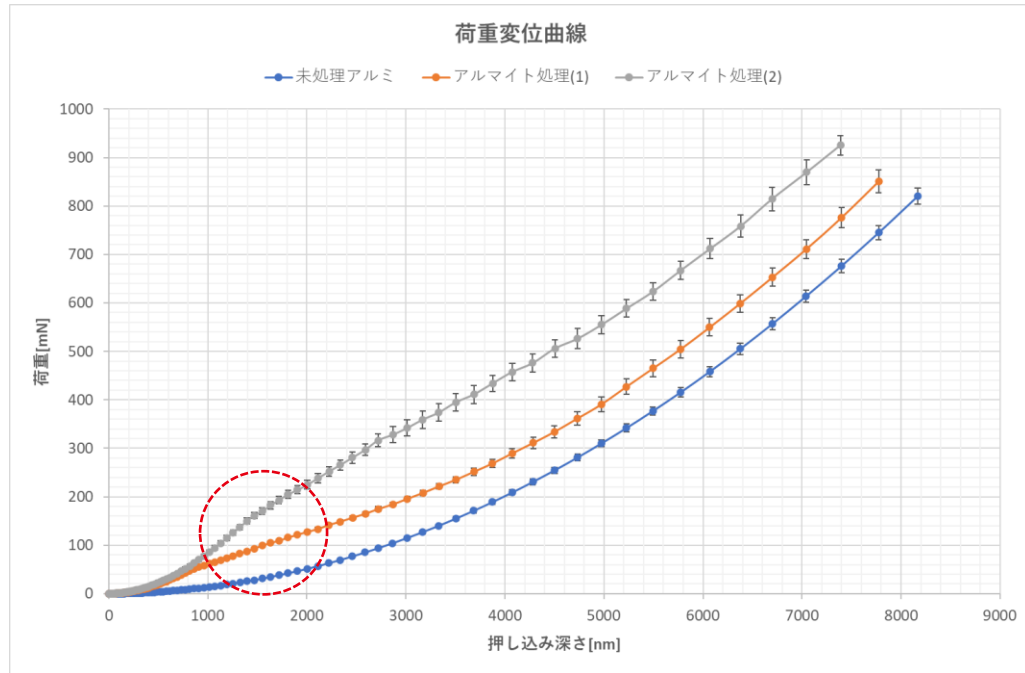
破壊の検出方法

“はかる”技術で未来を創る



荷重変位曲線と接触剛性(平均)

“はかる”技術で未来を創る

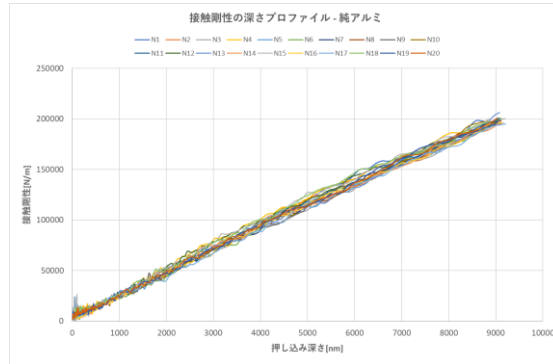


圧痕のSEM像

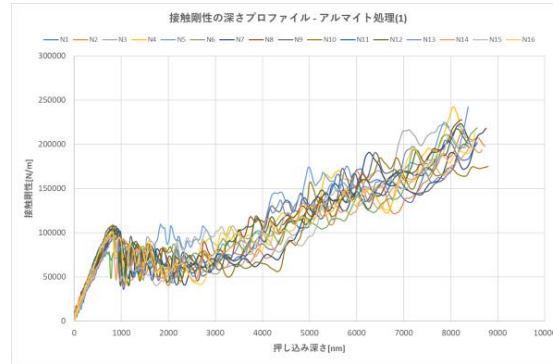
“はかる”技術で未来を創る

接触剛性

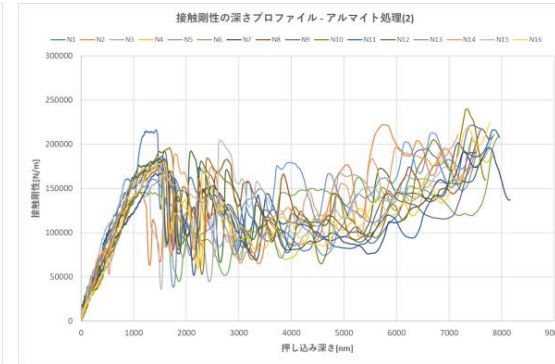
純アルミ



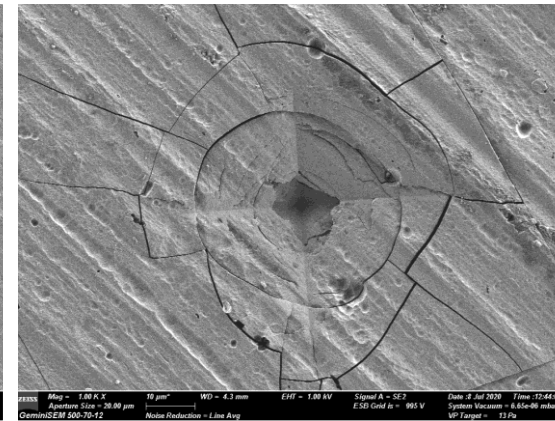
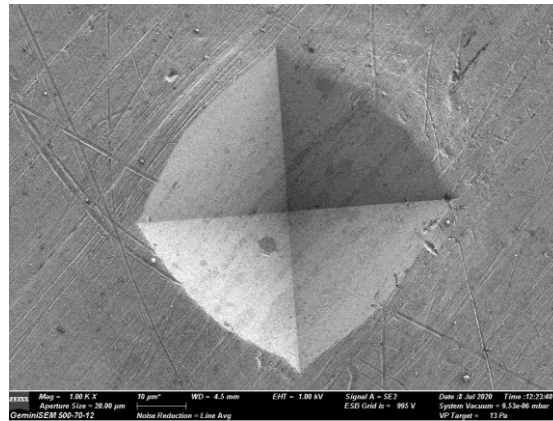
アルマイト処理(1)



アルマイト処理(2)

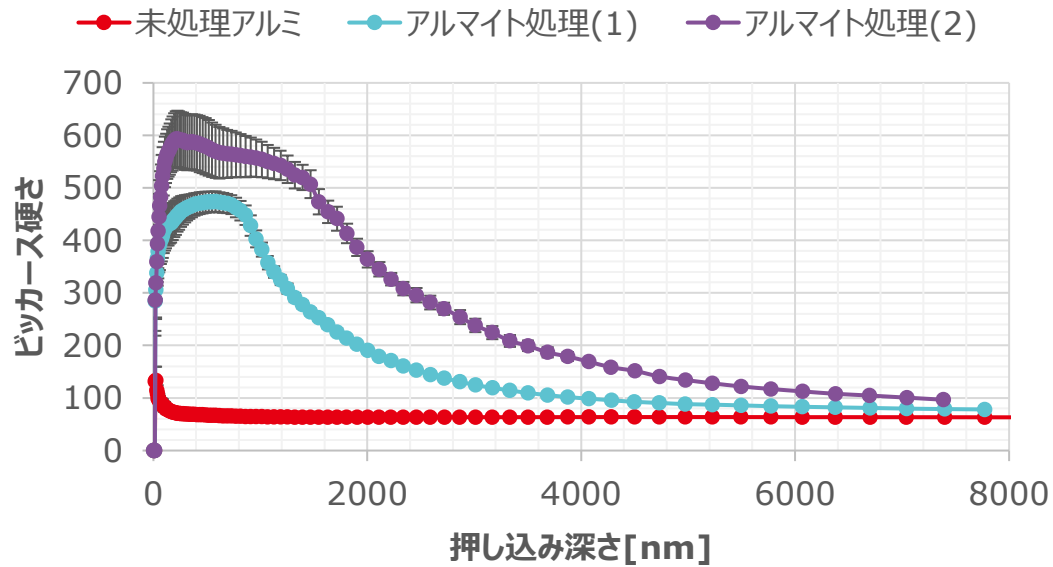


SEM像

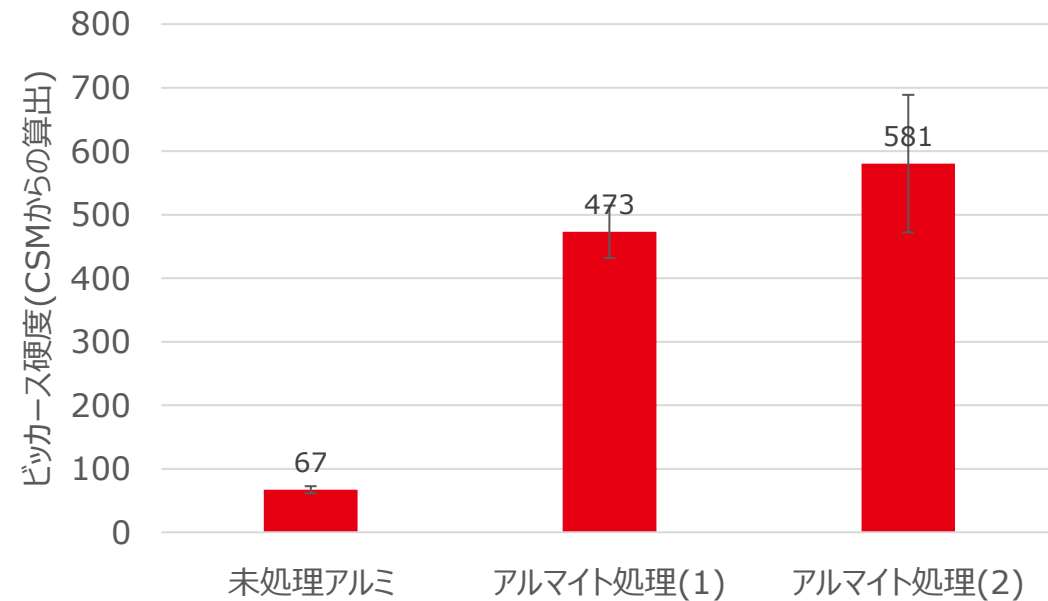


未処理アルミのみ $h_c = h_t$ としています。

ビッカース硬さの押し込み深さプロファイル



ビッカース硬度(CSMからの算出)



ビッカース硬度(CSMからの算出)	未処理アルミ	アルマイト処理(1)	アルマイト処理(2)
平均値	67	473	581
標準偏差	5	41	108
変動係数	8.1%	8.7%	18.6%

硬質膜の測定例

- ◆ 押し込み硬度・ヤング率測定
- ◆ スクラッチ試験



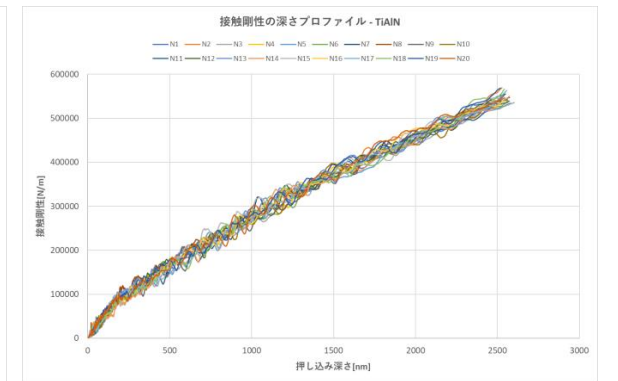
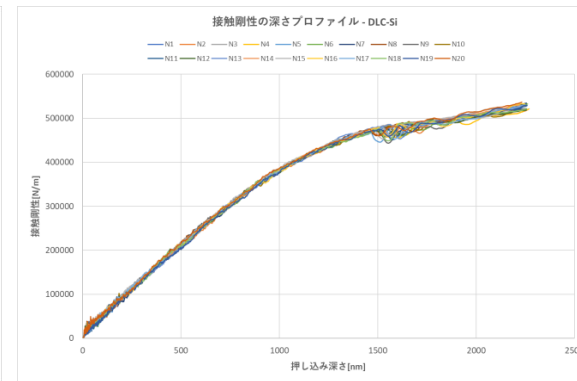
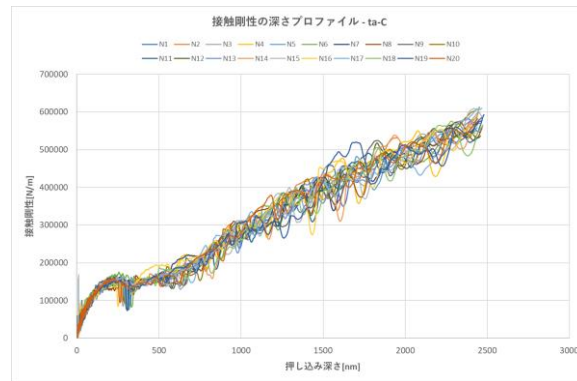
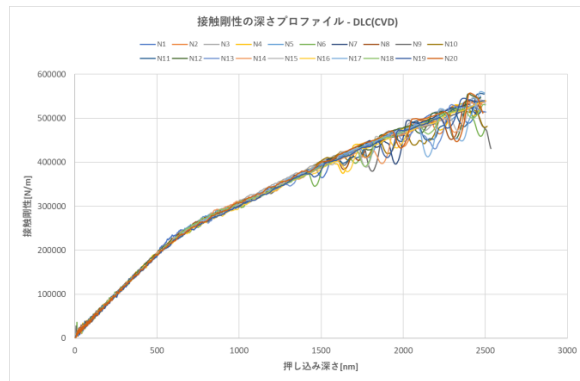
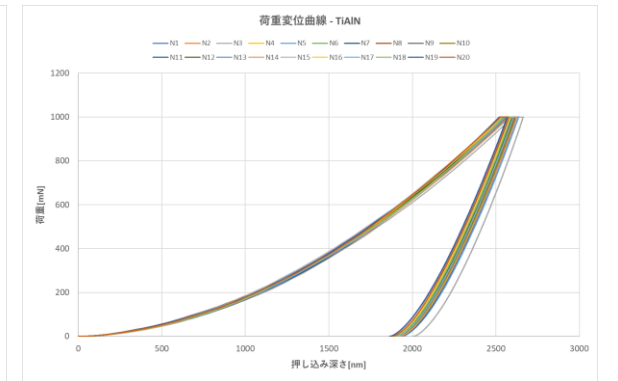
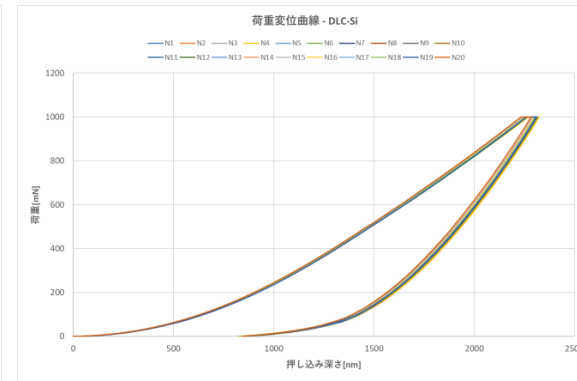
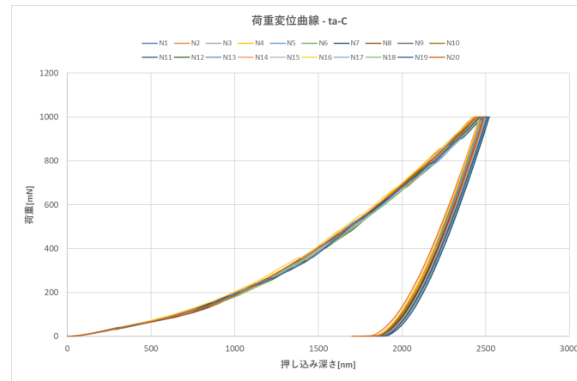
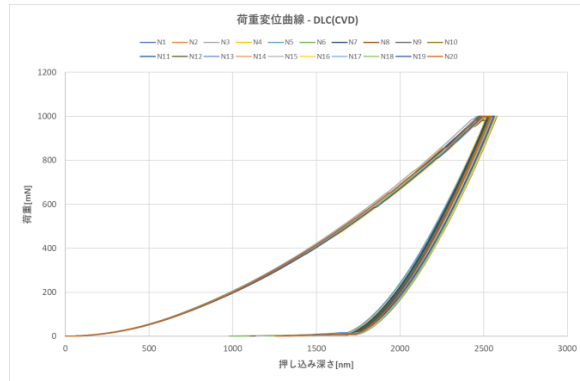
硬質膜の測定例

- ◆ 押し込み硬度・ヤング率測定
- ◆ スクラッチ試験



荷重変位曲線と接触剛性

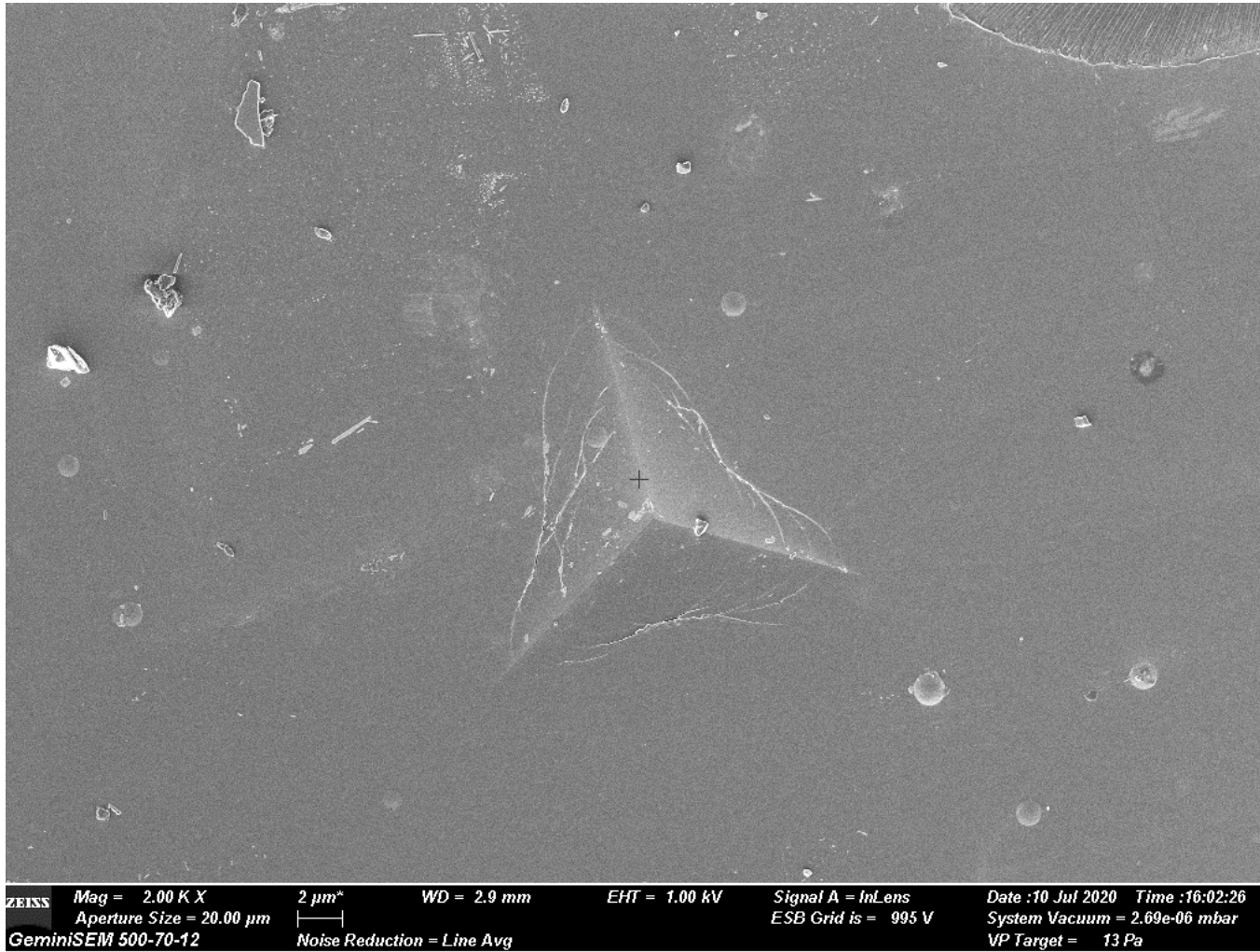
“はかる”技術で未来を創る



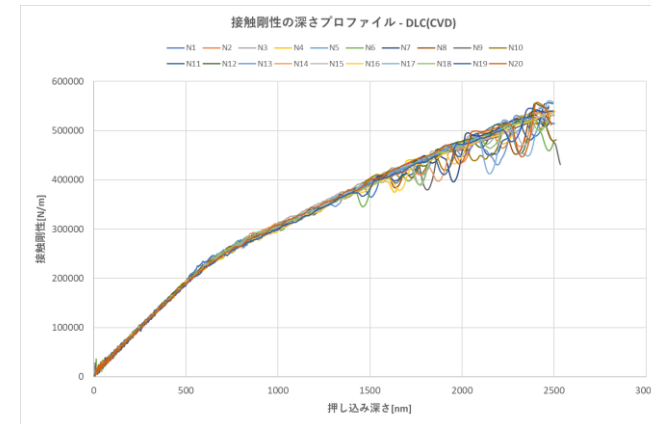
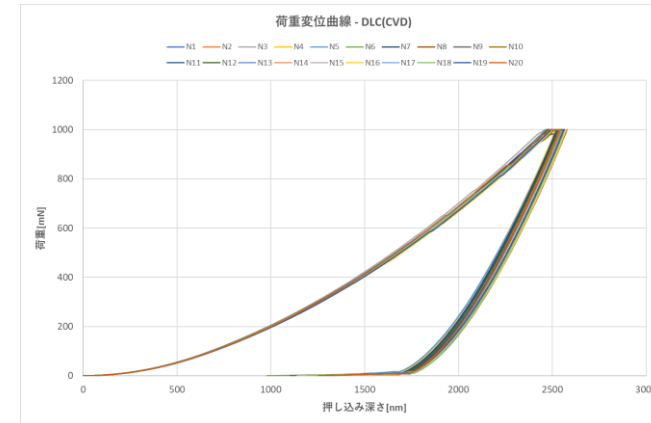
各試料の印加荷重に対する変位量をとその微分(接触剛性)をプロットしました。サンプルに破壊(クラック、崩れ、界面剥離等)が起きると接触剛性の値は一時的に低下します。

DLC(CVD)

“はかる”技術で未来を創る

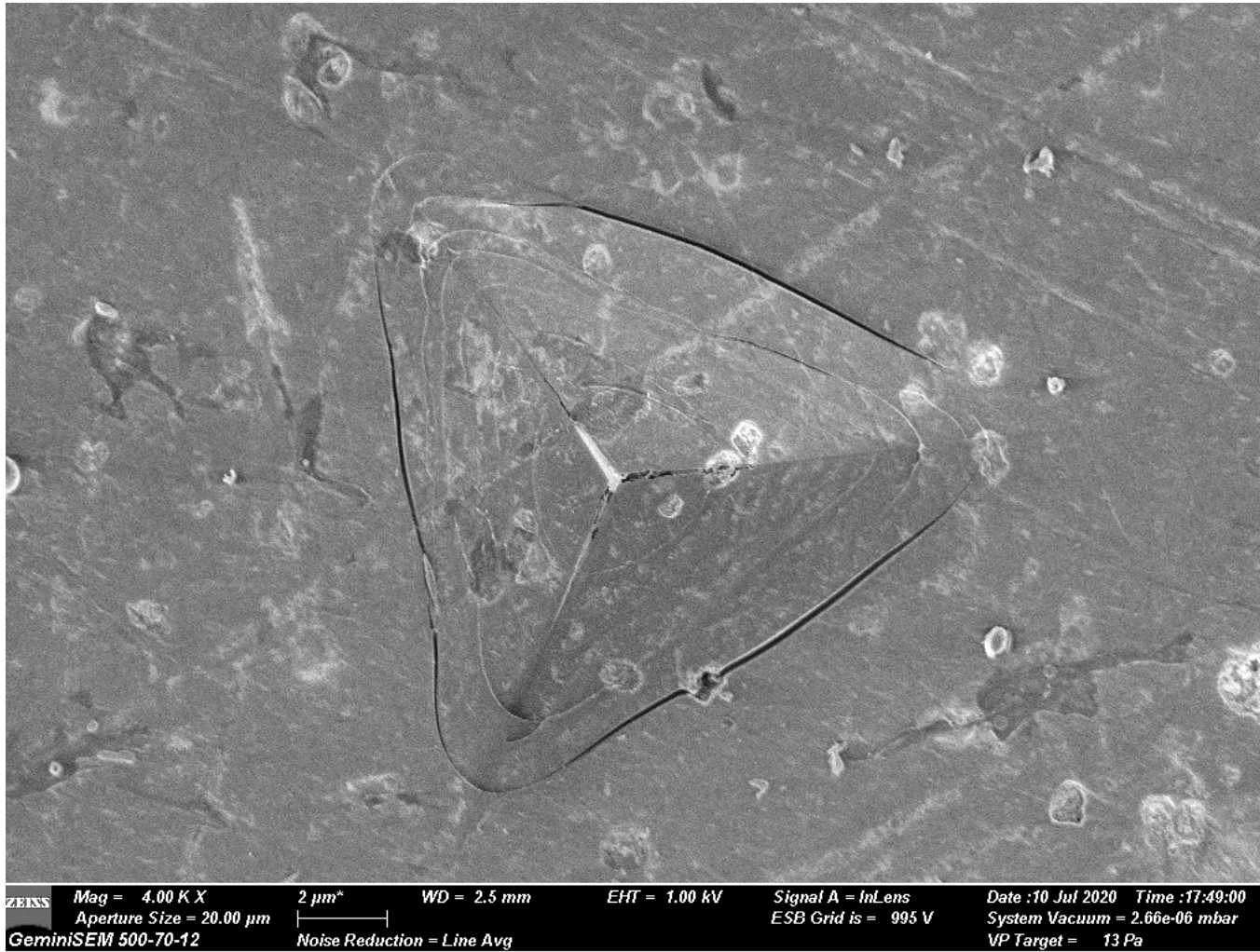


SEM像

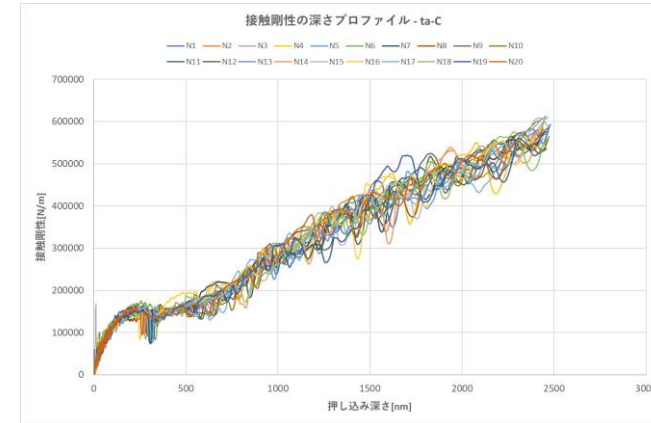
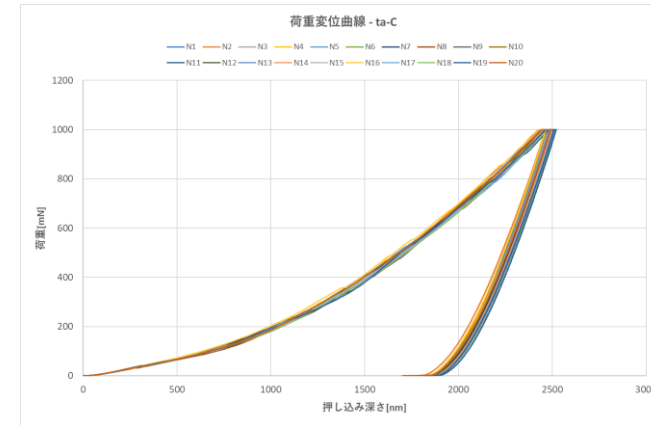


ta-C(水素フリー)

“はかる”技術で未来を創る

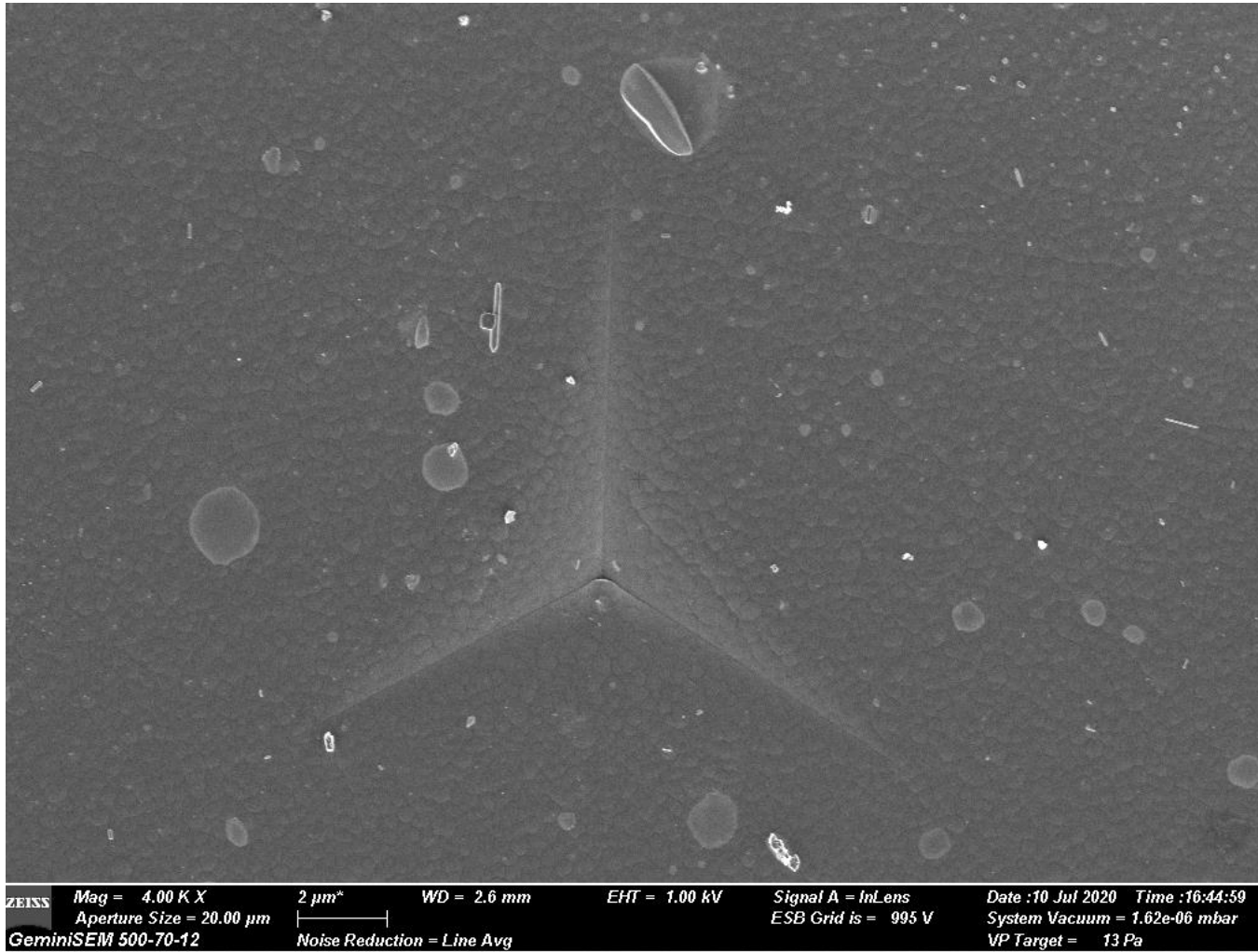


SEM像

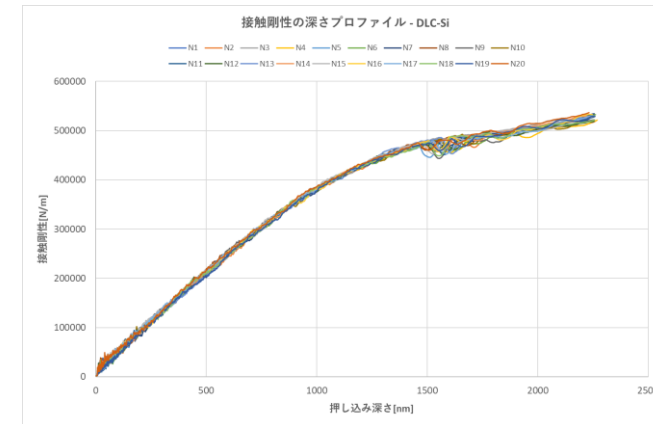
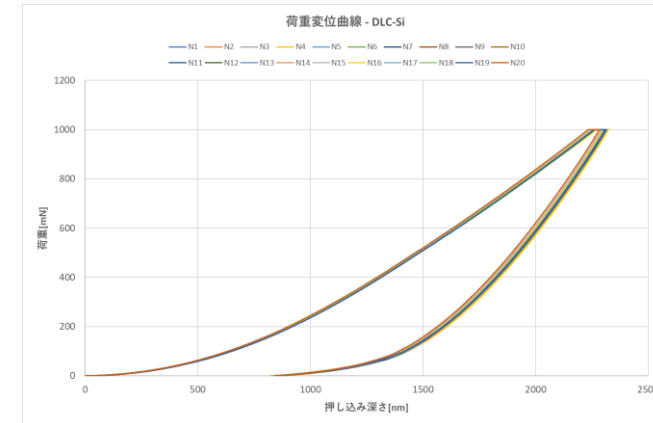


DLC-Si(CVD)

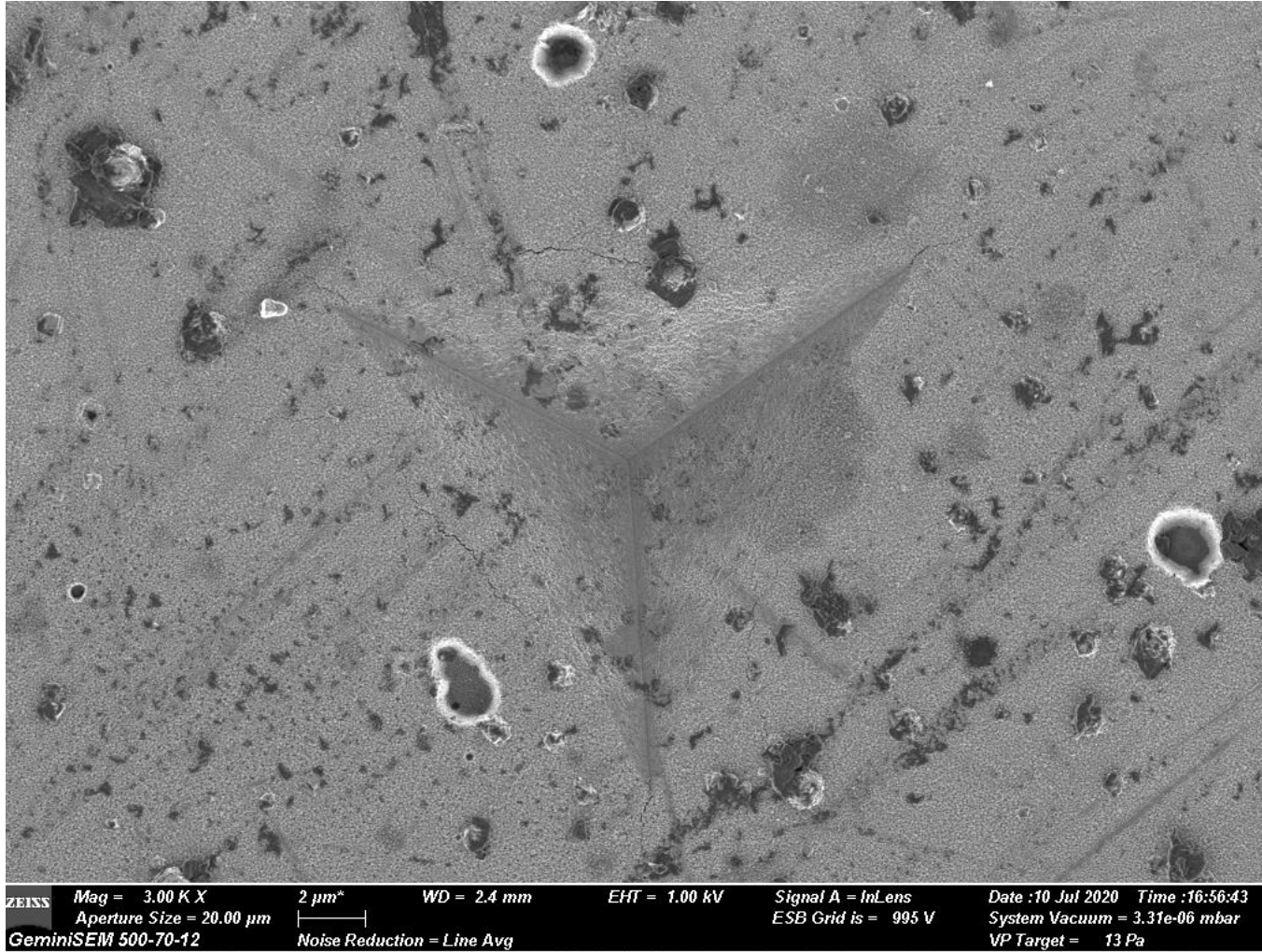
“はかる”技術で未来を創る



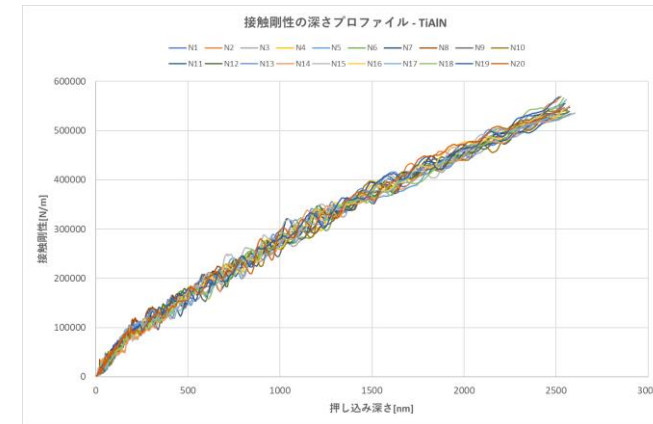
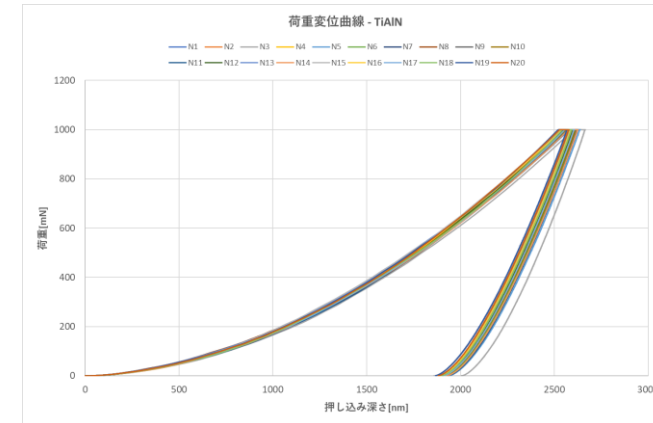
SEM像



“はかる”技術で未来を創る



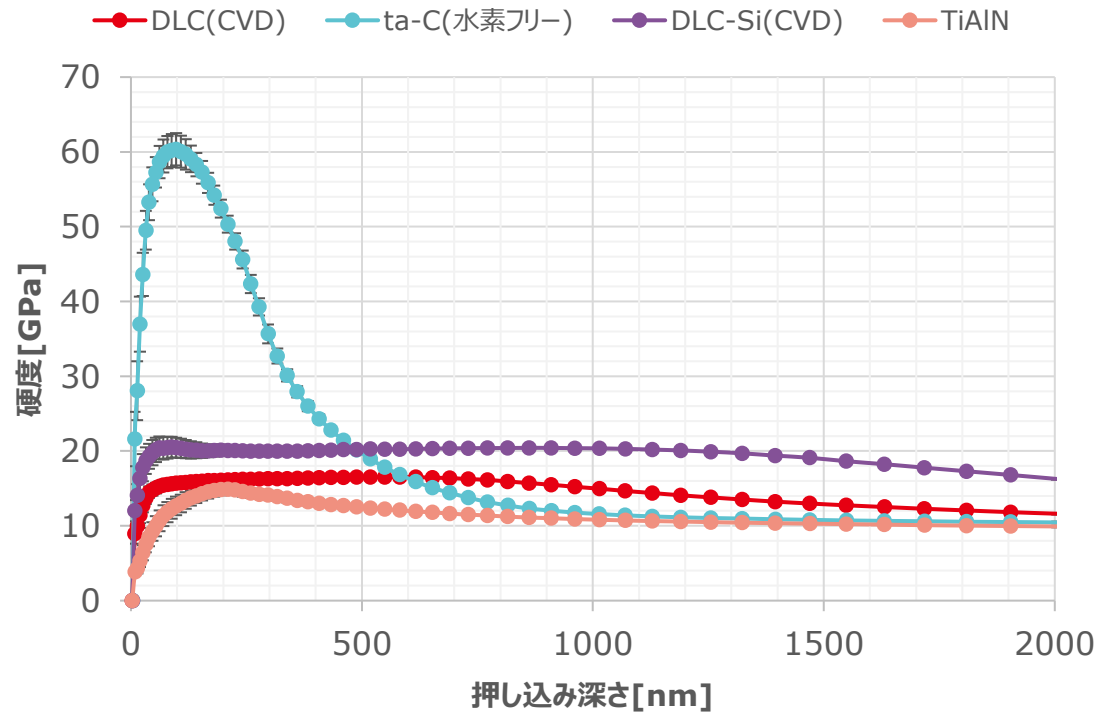
SEM像



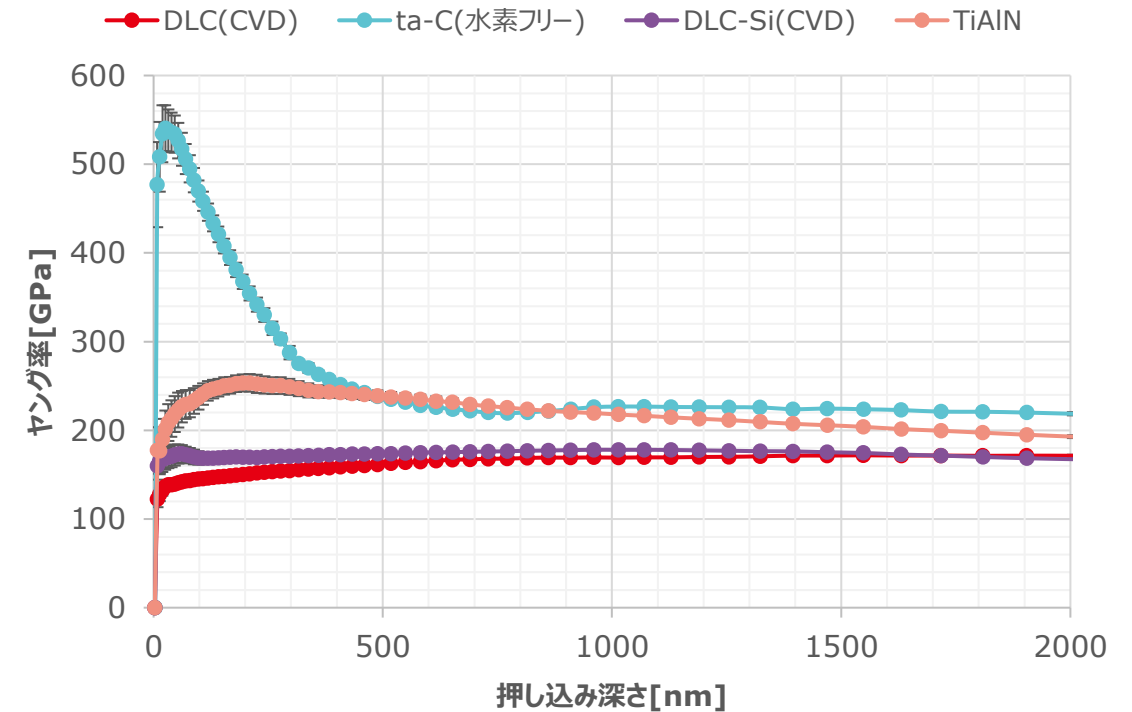
硬度・ヤング率の深さプロファイル

各試料に対し、硬度・ヤング率の深さ方向のプロファイルを取得しました。下記のプロファイルは20点の平均です。

硬度の押し込み深さプロファイル



ヤング率の押し込み深さプロファイル

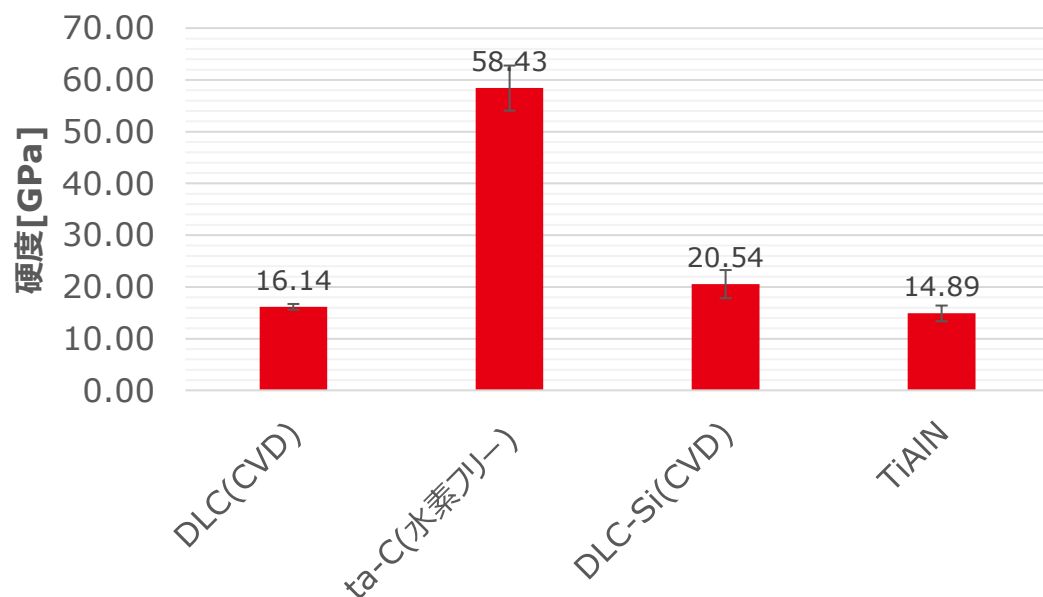


浅い領域は粗さの影響でばらつきが大きくなっています。
深い領域は基板の値に収束しますが、破壊によって値が低下する可能性があります。

硬度・ヤング率の比較

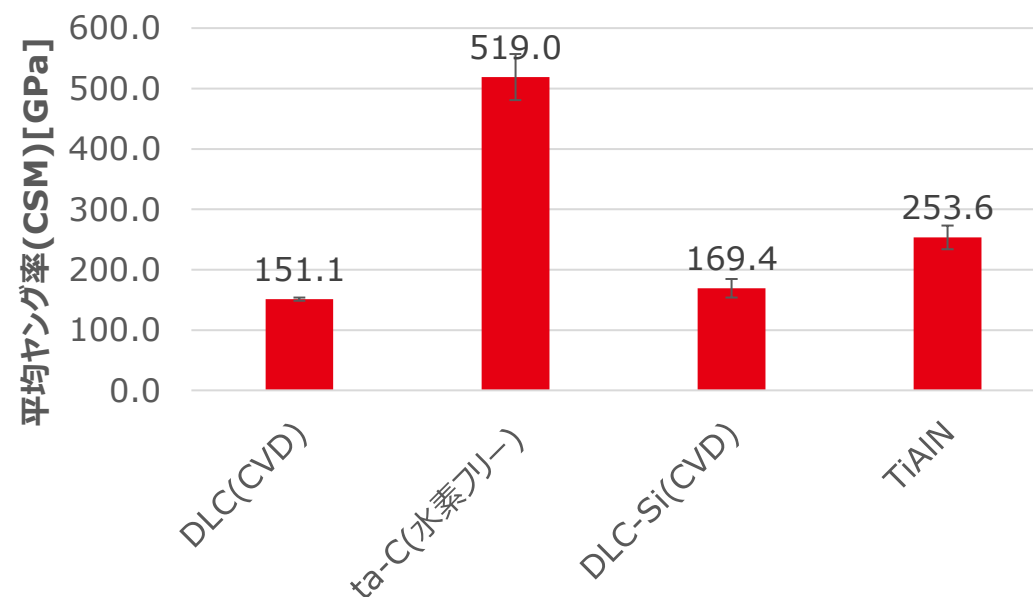
基板の影響の少ない、表層付近の硬度・ヤング率を比較しました。

平均硬度(CSM)



平均硬度(CSM)	DLC(CVD)	ta-C(水素フリー)	DLC-Si(CVD)	TiAlN
平均値	16.14	58.43	20.54	14.89
標準偏差	0.56	4.35	2.72	1.50
変動係数	3.5%	7.4%	13.2%	10.1%

平均ヤング率(CSM)



平均ヤング率(CSM)	DLC(CVD)	ta-C(水素フリー)	DLC-Si(CVD)	TiAlN
平均値	151.1	519.0	169.4	253.6
標準偏差	2.7	38.0	15.3	19.6
変動係数	1.8%	7.3%	9.0%	7.7%

T検定による有意差の検討

硬度・ヤング率のサンプル間での有意差は下記のとおりです。95%未満は有意差無しとしています。

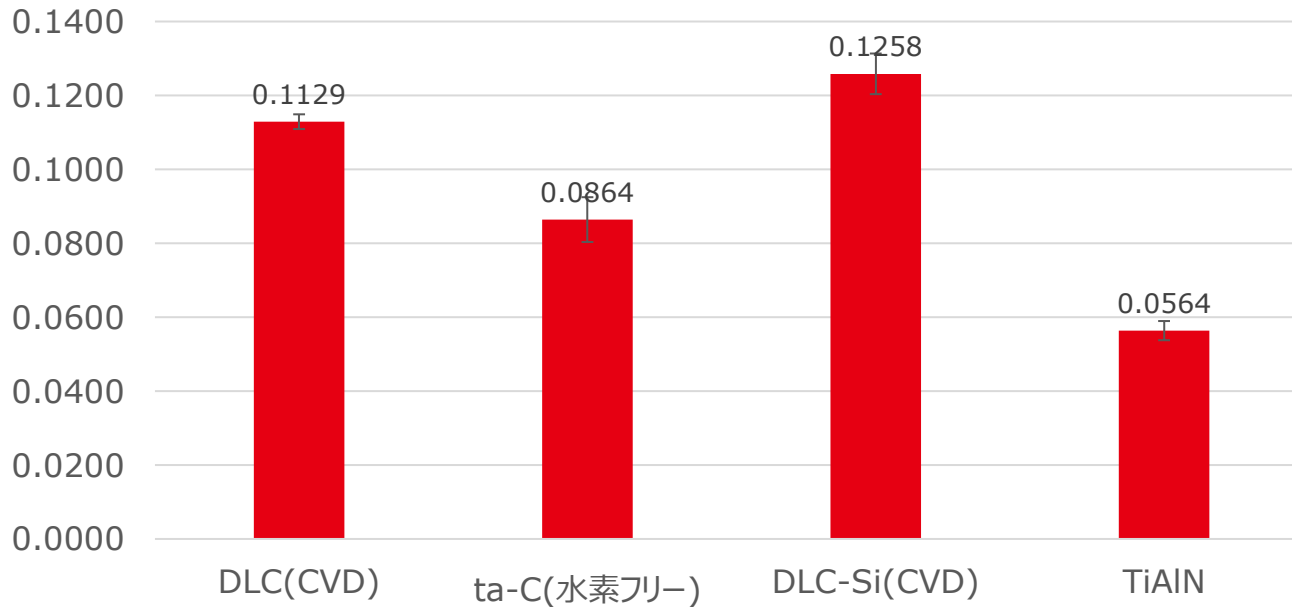
硬度判定	DLC(CVD)	ta-C(水素フリー)	DLC-Si(CVD)	TiAlN
DLC(CVD)				
ta-C(水素フリー)	99.9%			
DLC-Si(CVD)	99.9%	99.9%		
TiAlN	99.0%	99.9%	99.9%	

ヤング率判定	DLC(CVD)	ta-C(水素フリー)	DLC-Si(CVD)	TiAlN
DLC(CVD)				
ta-C(水素フリー)	99.9%			
DLC-Si(CVD)	99.9%	99.9%		
TiAlN	99.9%	99.9%	99.9%	

H/E(硬度とヤング率の比率)

降伏歪みに比例する量で材料の機械特性を評価する上で、一つの指標になると思われます。一般に金属では低く、ガラスで0.13程度です。

H/E



硬度：材料が耐える圧力。塑性変形のしやすさ(しにくさ)。

ヤング率：材料が変形を加えられた際に復元する力。
弾性定数。

同等のヤング率で硬度が低い
⇒H/E(降伏歪みに比例する量)が小さい
⇒弾性域をより早く超えるため傷が残りやすい
材料であると推測できる。

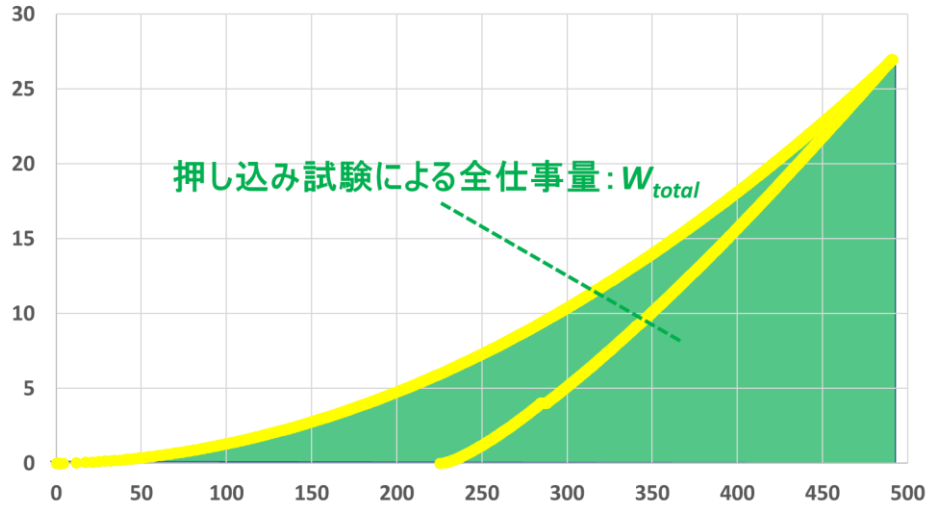
H/E	DLC(CVD)	ta-C(水素フリー)	DLC-Si(CVD)	TiAlN
平均値	0.1129	0.0864	0.1258	0.0564
標準偏差	0.0020	0.0060	0.0055	0.0026
変動係数	1.8%	7.0%	4.4%	4.6%

◆ 弾性変形仕事率 (η_{IT}) : 押し込みによる変形の回復率

$$W_{total} = W_p + W_e$$

荷重変位曲線

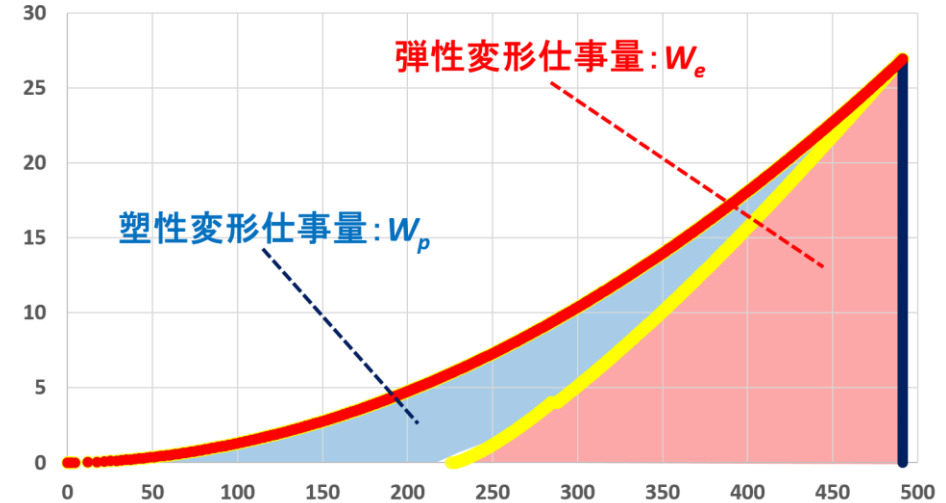
● 一般的な荷重変位曲線



$$\text{弾性変形仕事率 } \eta_{IT} = \frac{W_e}{W_{total}} = 1 - \frac{W_p}{W_{total}}$$

荷重変位曲線

● 一般的な荷重変位曲線 ● 完全塑性変形 ● 完全弾性変形

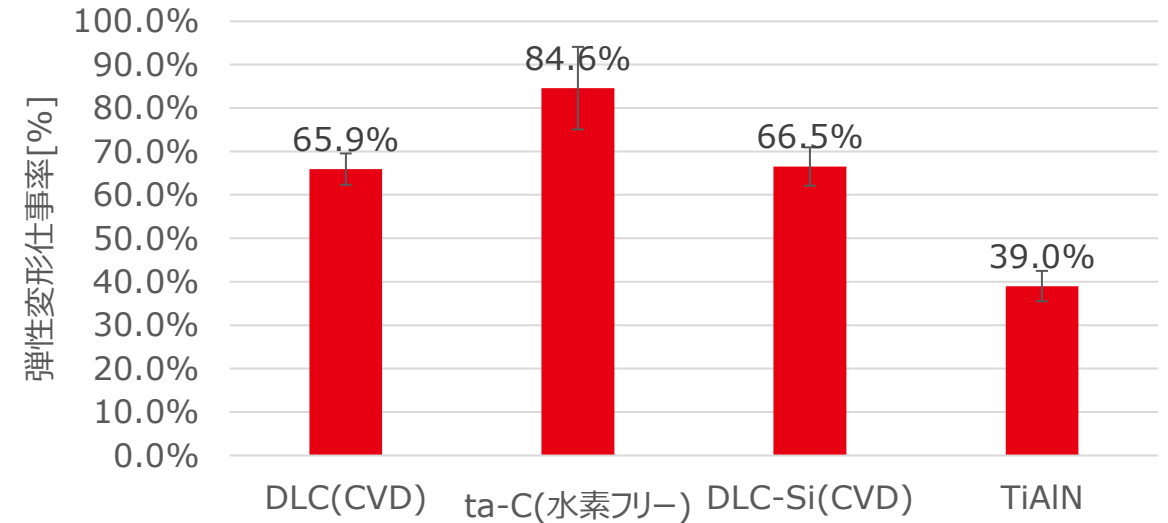


低荷重押し込みと弾性変形仕事率

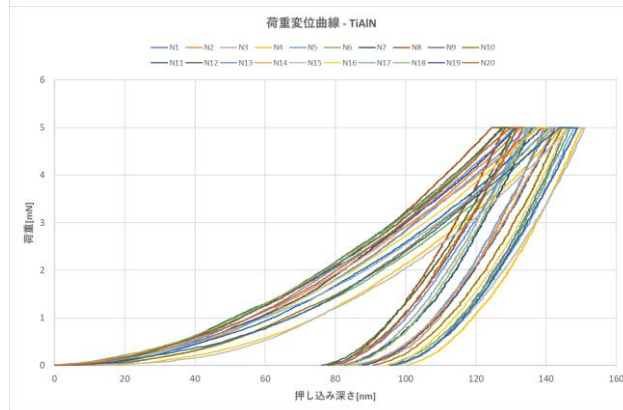
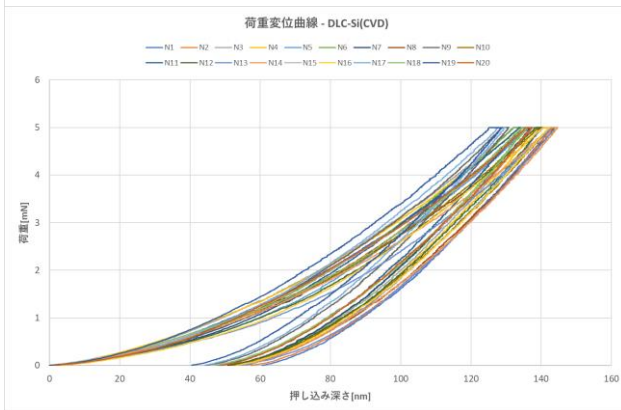
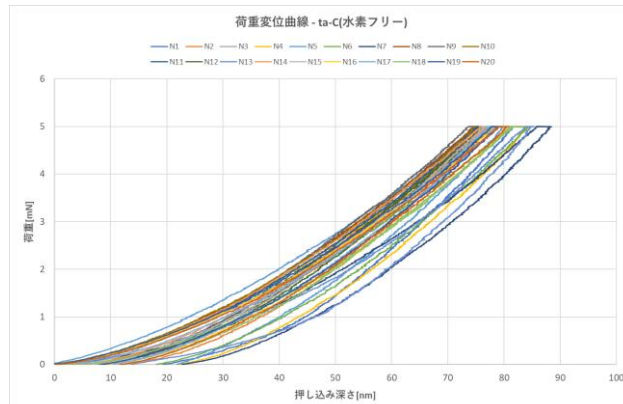
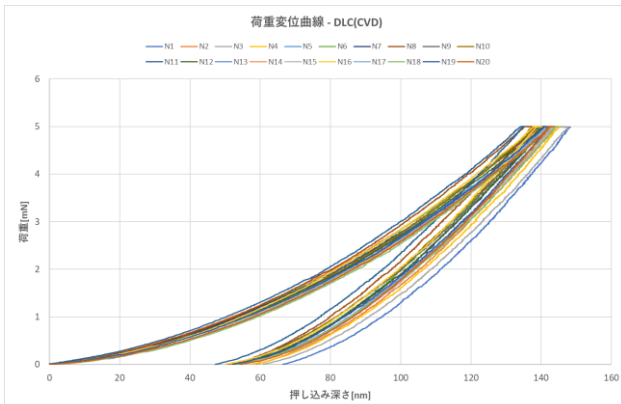
“はかる”技術で未来を創る

5mNの押し込み試験を行い、サンプルの回復性の指標となる弾性変形仕事率を求めました。

弾性変形仕事率



弾性変形仕事率	DLC(CVD)	ta-C(水素フリー)	DLC-Si(CVD)	TiAlN
平均値	65.9%	84.6%	66.5%	39.0%
標準偏差	3.6%	9.5%	4.4%	3.5%
変動係数	5.5%	11.3%	6.7%	9.0%



硬質膜の測定例

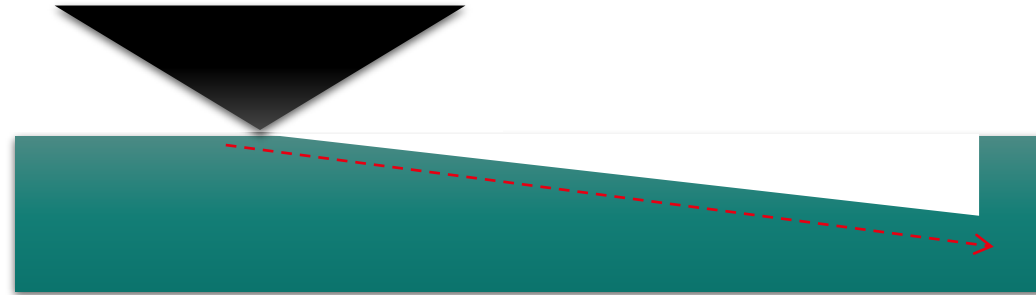
- ◆ 押し込み硬度・ヤング率測定
- ◆ スクラッチ試験



ナノインデントーによるスクラッチ試験の利点

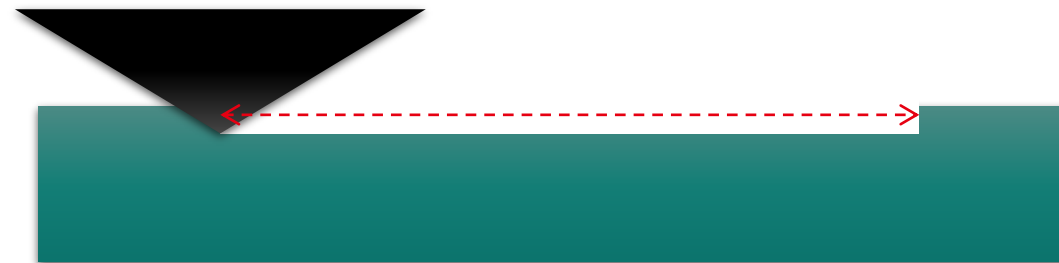
- ✓ 正確な荷重の制御(10 μ N \sim)
- ✓ 高分解能な変位計測(数nm \sim)
- ✓ スクラッチ前後の形状、スクラッチ中の変形が記録可能
- ✓ 光学顕微鏡による残留痕観察が可能
- ✓ スクラッチ中の水平力から摩擦係数の算出が可能

／ **ランプアップ試験**：距離に比例して荷重を増加させる



最大荷重：100mN
圧子：円錐(先端曲率1 μ m)
スクラッチ距離：200 μ m

／ **ウェア試験**：一定荷重で繰り返し摩耗試験を行う

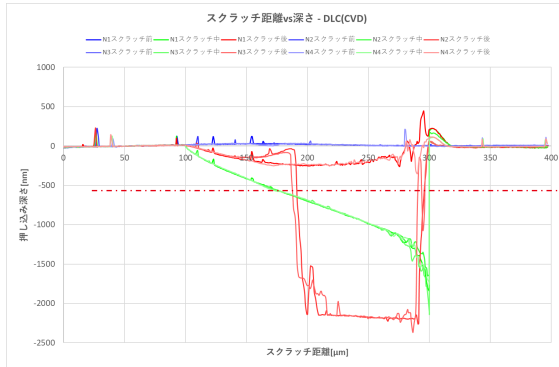


光学顕微鏡像と深さプロファイル

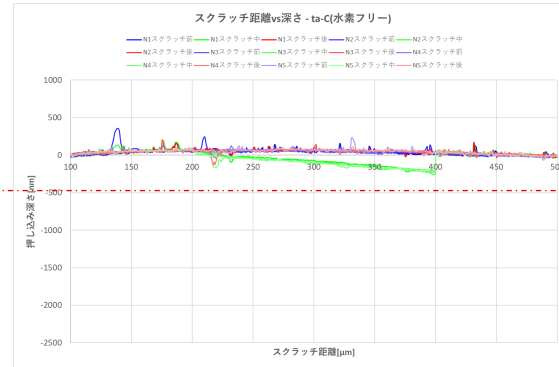
“はかる”技術で未来を創る

プロファイル

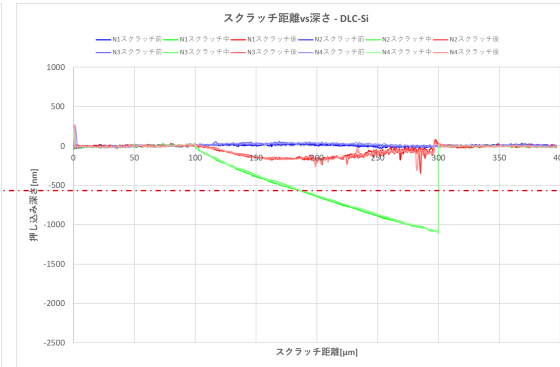
DLC(CVD)



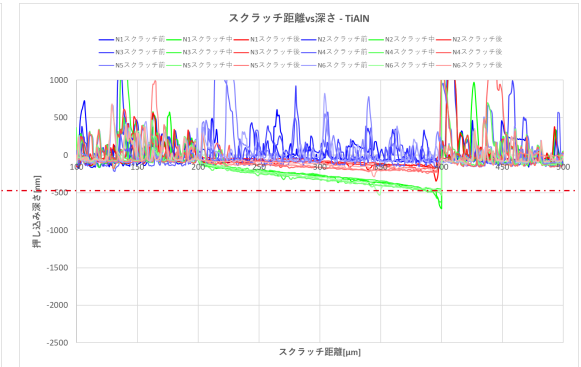
ta-C(水素フリー)



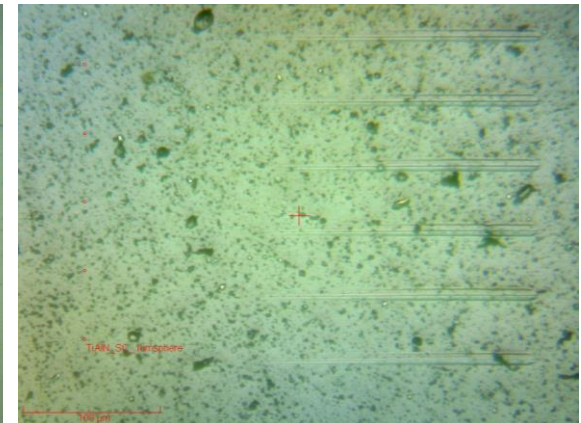
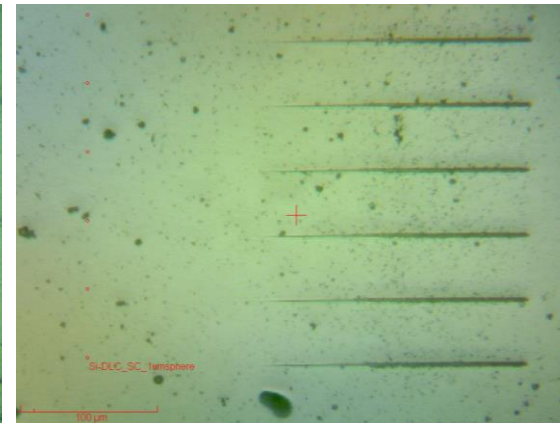
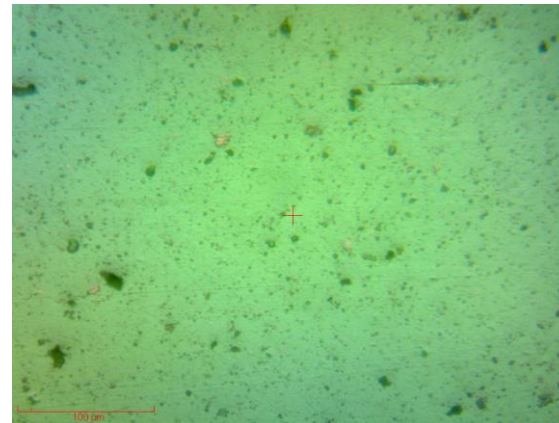
DLC-Si

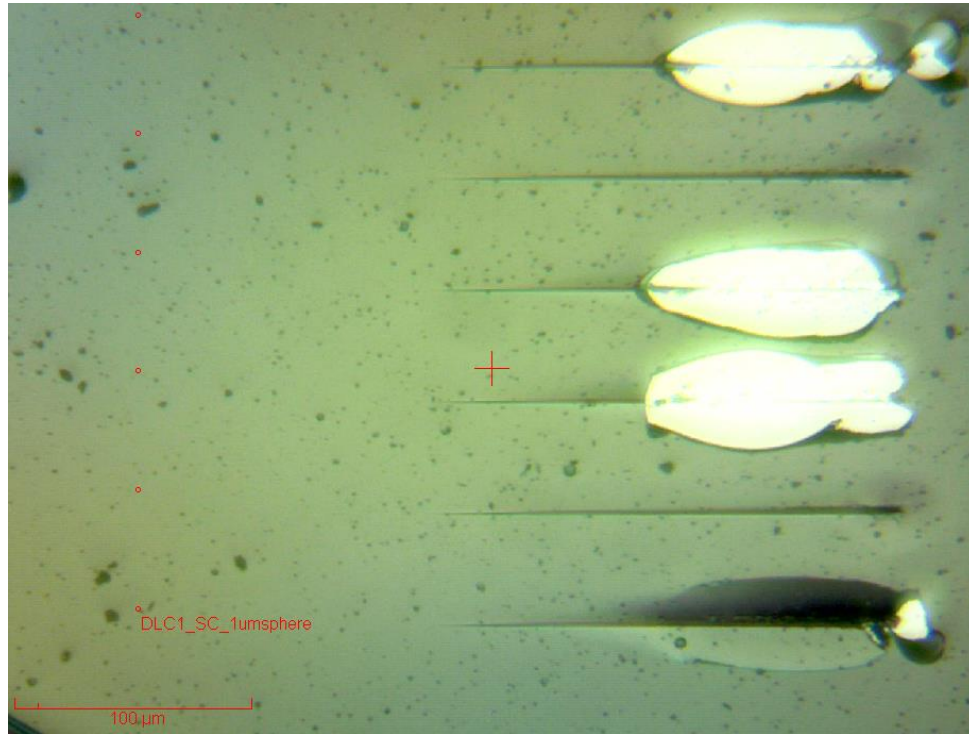


TiAlN

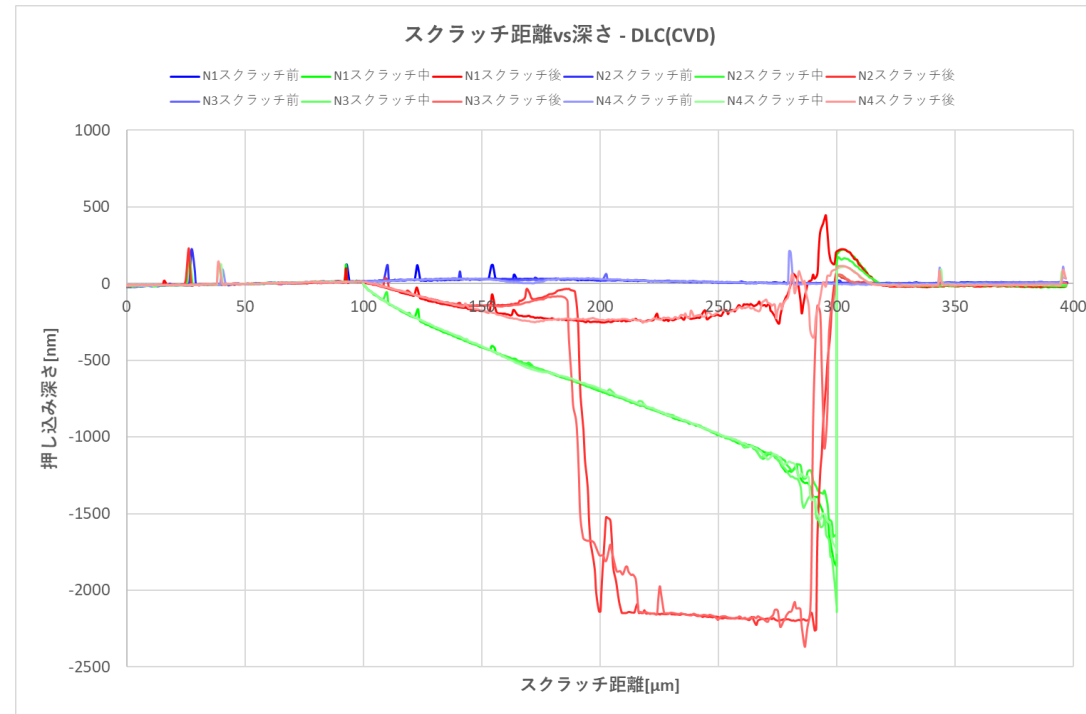


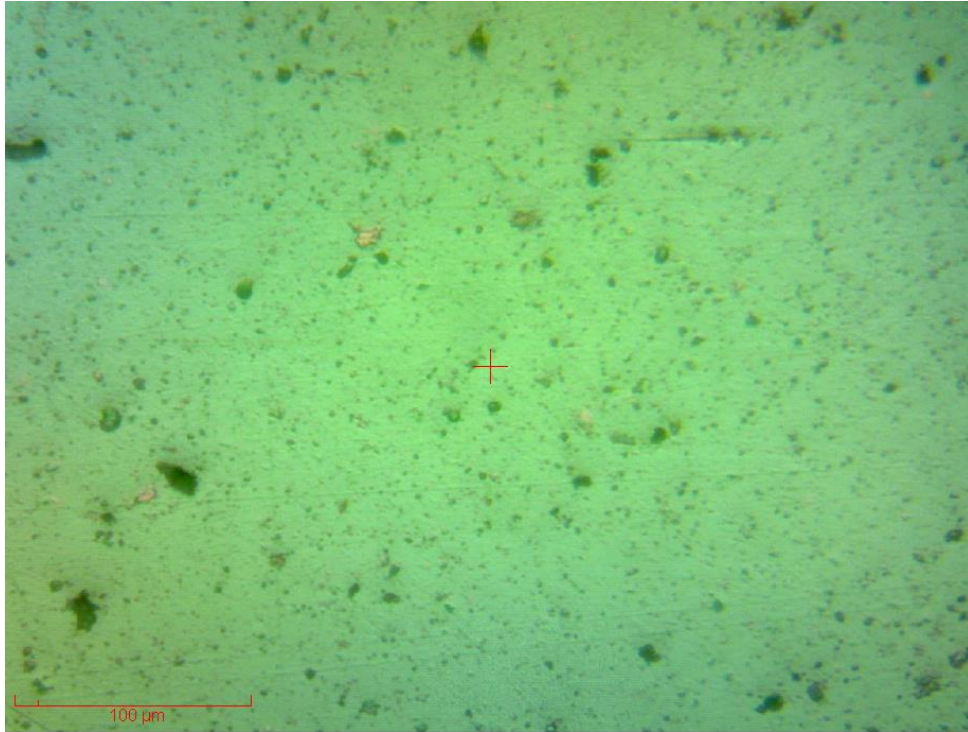
CCD像



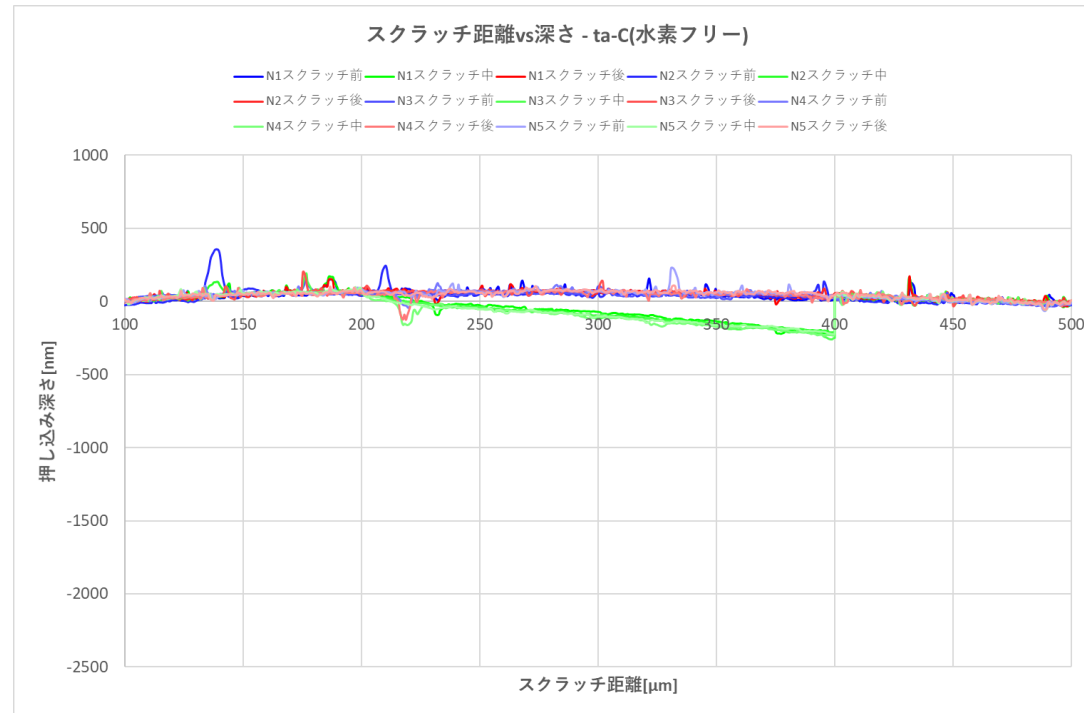


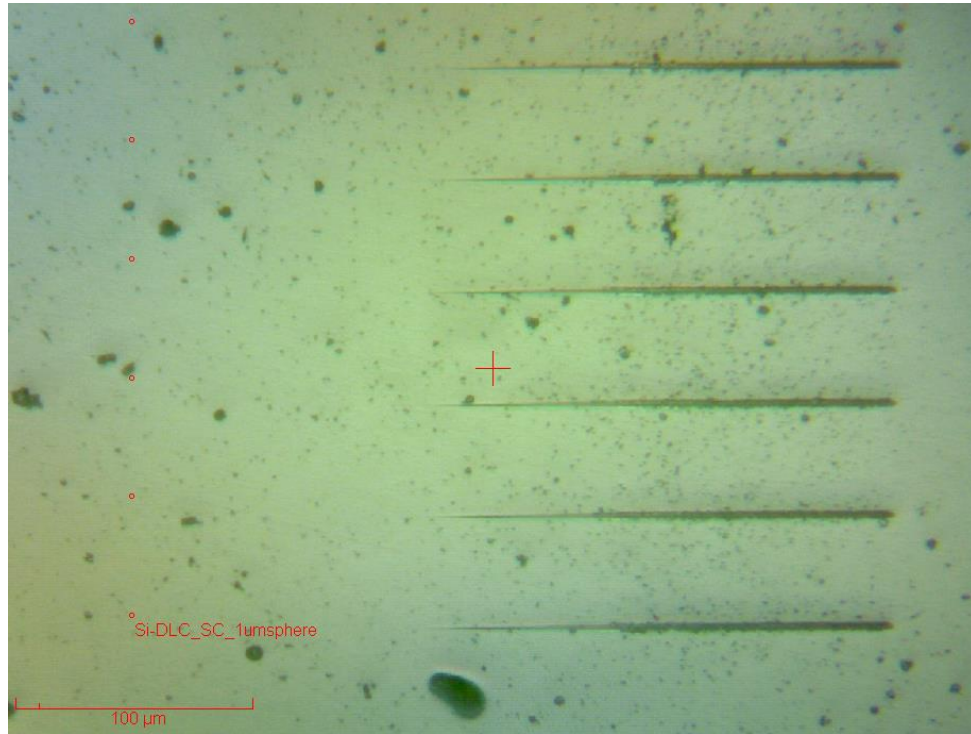
CCD像



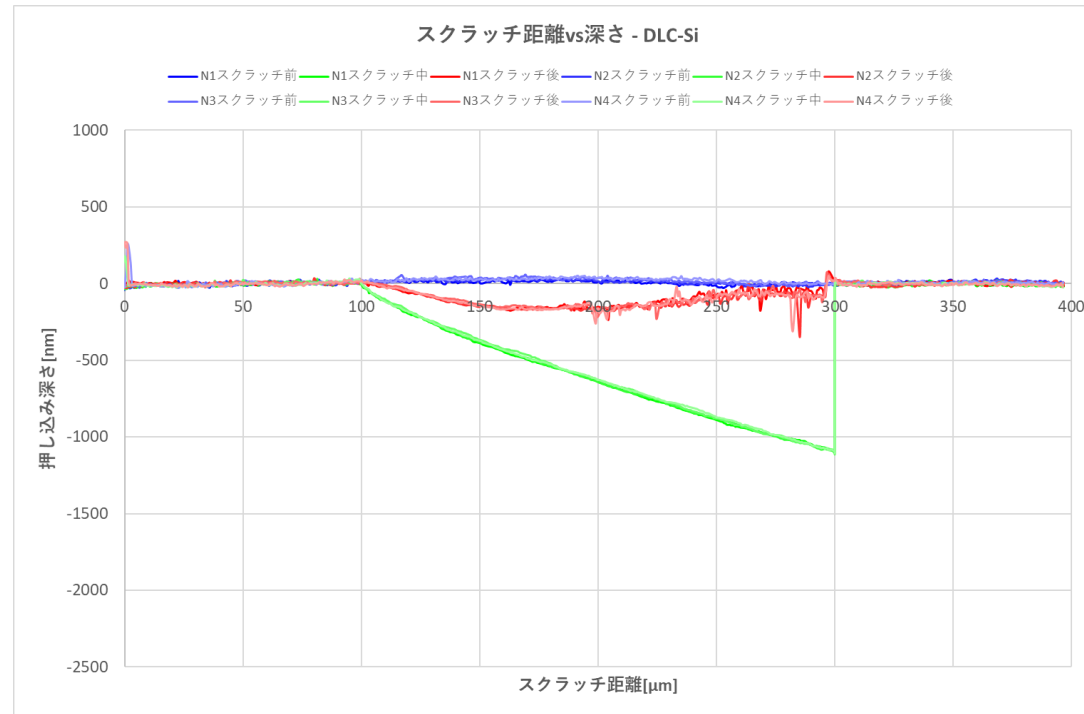


CCD像

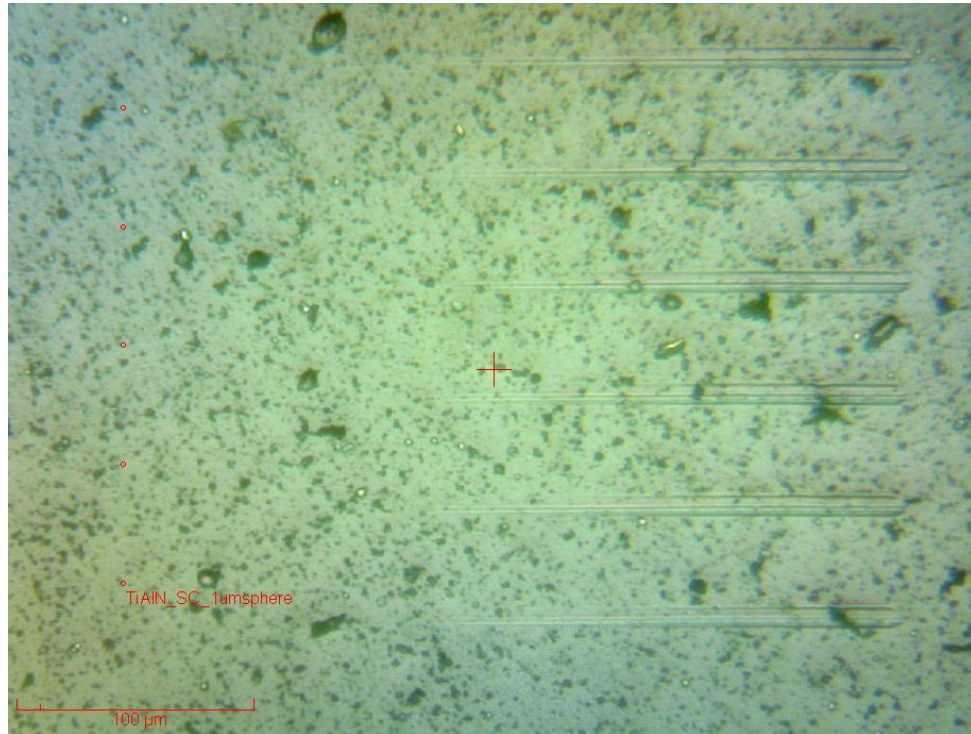




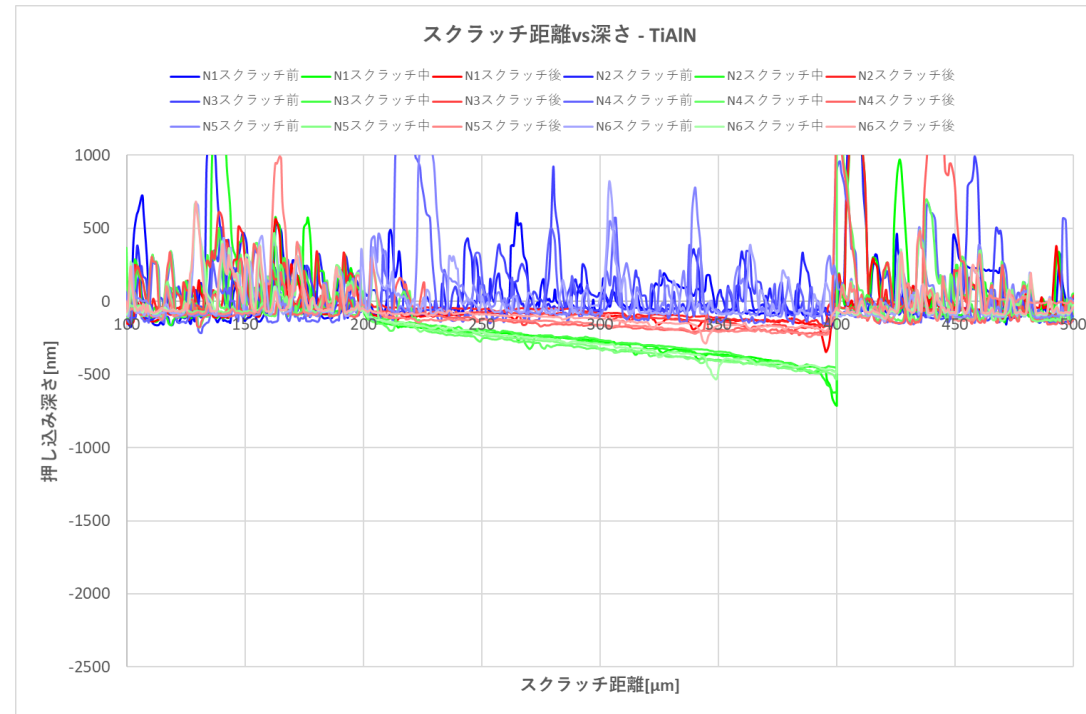
CCD像



“はかる”技術で未来を創る



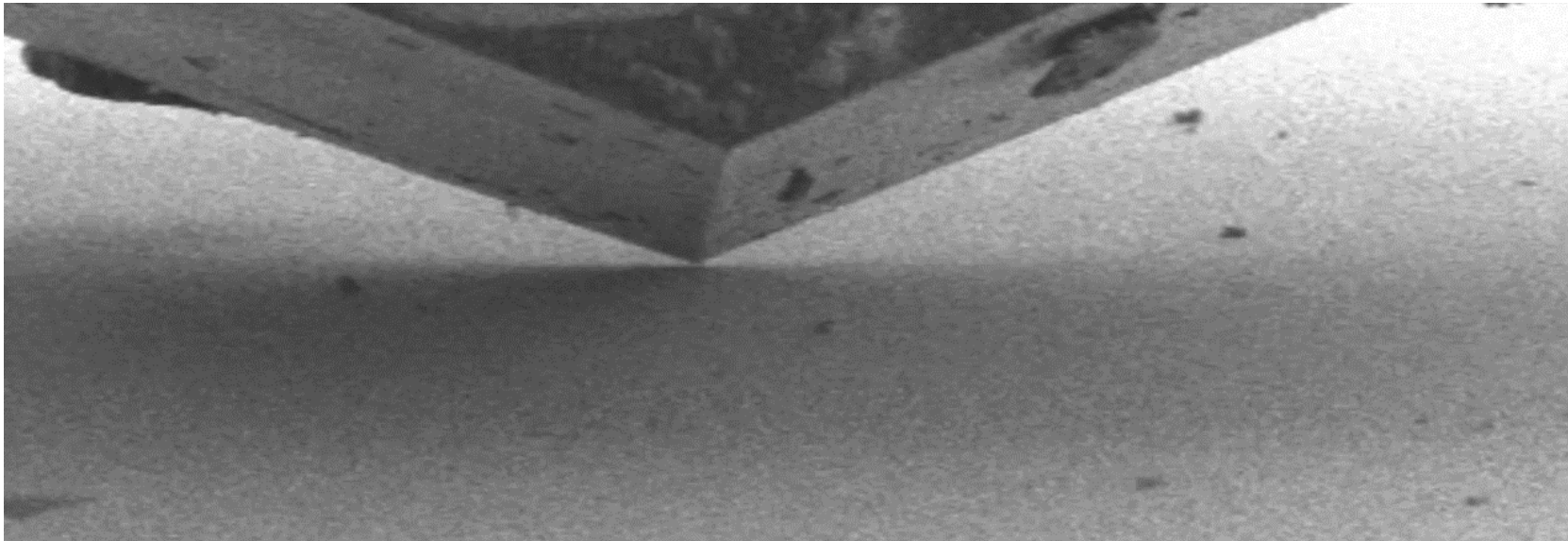
CCD像



AISiの測定例

NanoBlitz3D 2次元高速マッピング

- ／ 1ポイントの測定時間を数秒で実行し、ヤング率と硬度を測定
- ／ Oliver-Pharrの手法(ISO14577)に基づく解析を適用
- ／ 多点測定における統計的解析
- ／ 複合材料に対するヤング率と硬度の分布



AISIの硬度・ヤング率イメージ(2D)

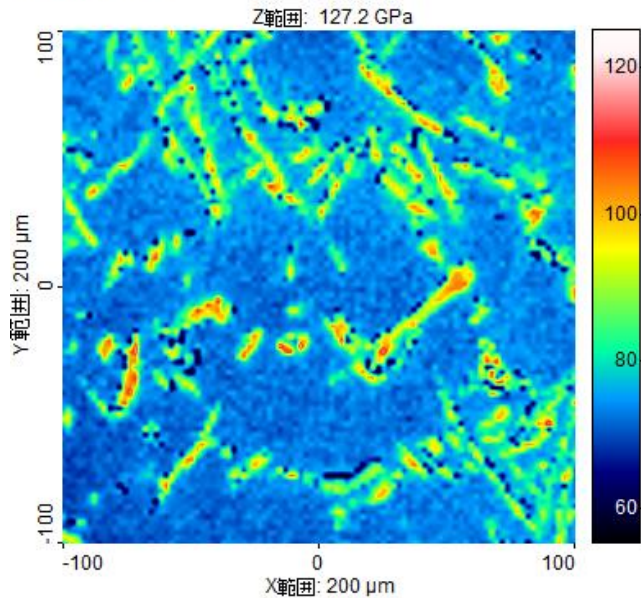
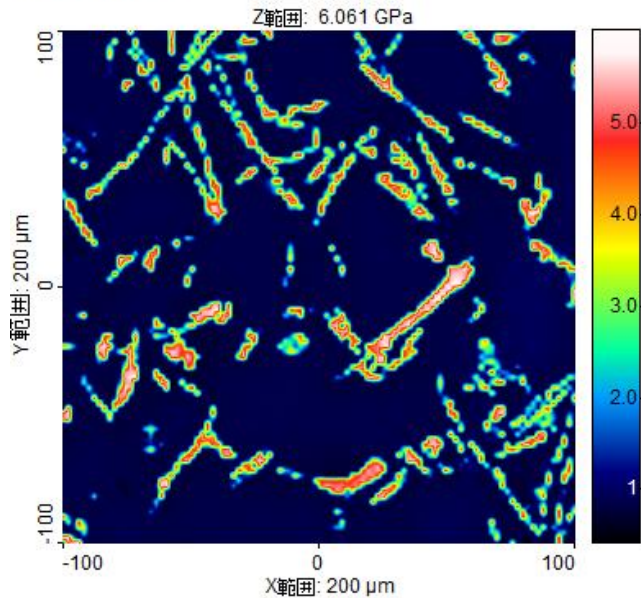
“はかる”技術で未来を創る

硬度

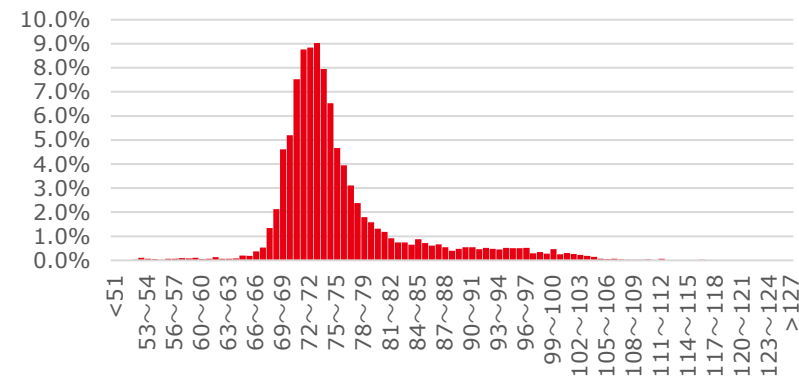
ヤング率

AISI_Hardness.asc

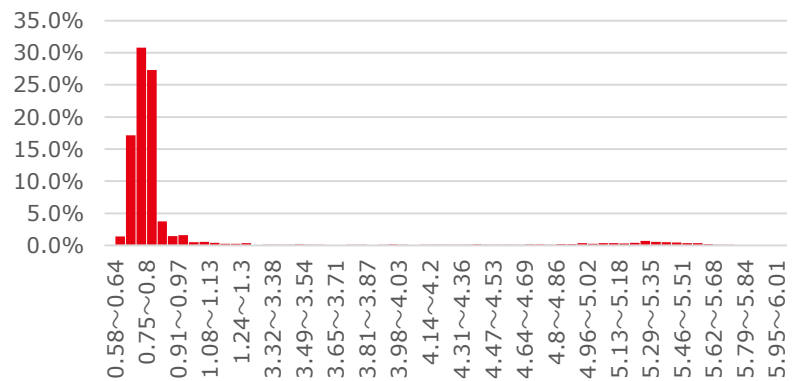
AISI_Modulus.asc



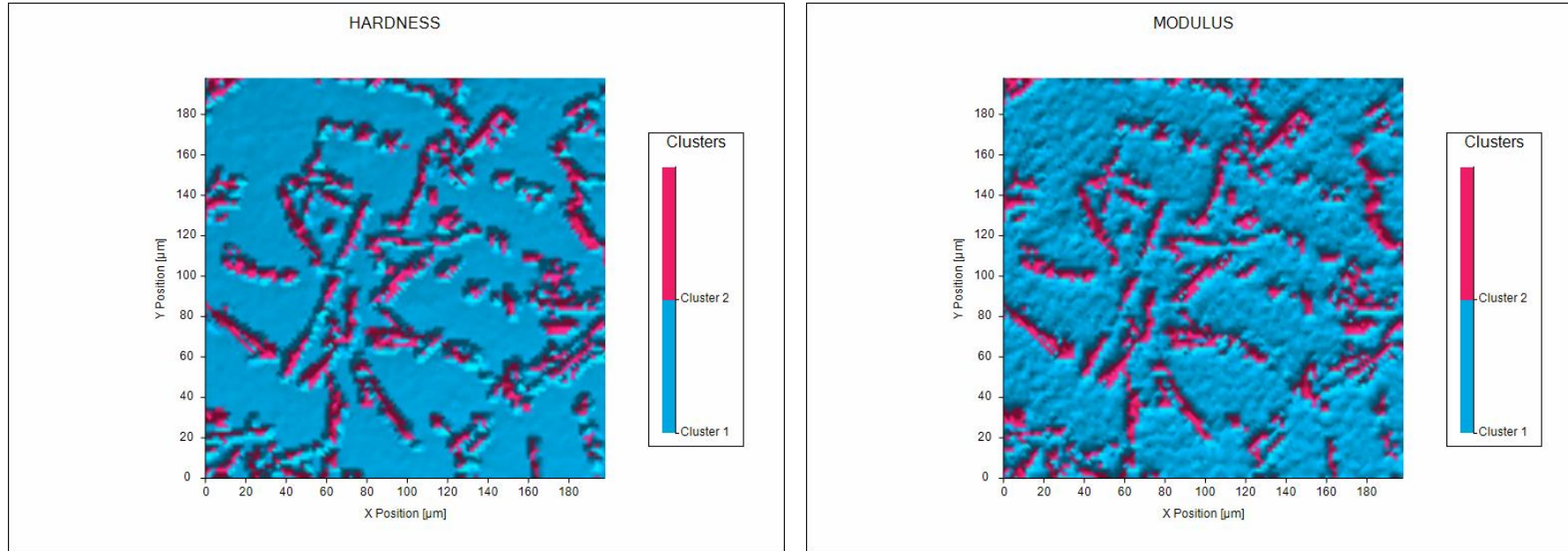
ヤング率ヒストグラム



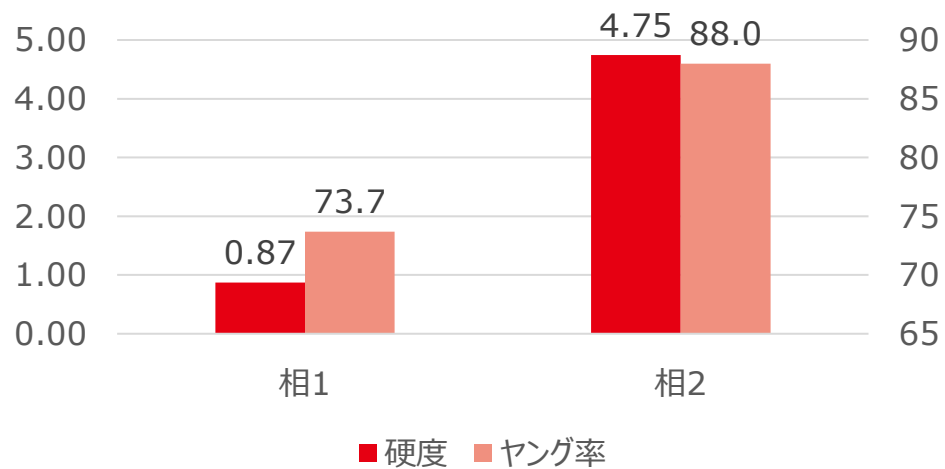
硬度ヒストグラム



“はかる”技術で未来を創る



硬度・ヤング率比較



ご清聴ありがとうございました。

問い合わせ先：
株式会社東陽テクニカ
ライフサイエンス&マテリアルズ
tel : 03-3245-1351
mailto: bunseki@toyo.co.jp

※本資料でご紹介した製品の
デモ測定・受託分析も受け付けております。