

粒界強度測定のための FIB 装置内引張試験法の開発

Development of micro tensile testing method in an FIB system for evaluating grain boundary strength

藤井 克彦 (Katsuhiko Fujii)*¹ 福谷 耕司 (Koji Fukuya)*¹

要約 粒界強度を測定するための集束イオンビーム (focused ion beam, FIB) 装置内引張試験法を開発した。結晶粒界を含む大きさ $2 \times 2 \times 10 \mu\text{m}$ の微小引張試験片を FIB 加工により作製し、FIB 装置内でその場観察しながら引張試験を行った。荷重は、単結晶シリコンから作製したカンチレバーのたわみを測定し、それから算出した。熱時効により粒界リン濃度を变化させた Fe-Mn-P 合金に開発した方法を適用して、粒界破壊時の応力を測定した結果、粒界リン濃度の増加に伴い粒界強度は低下することが確認できた。

キーワード 微小引張試験, 粒界強度, 粒界リン濃度, 粒界破壊, 集束イオンビーム加工

Abstract A micro tensile testing method for evaluating grain boundary strength was developed. Specimens of $2 \times 2 \times 10 \mu\text{m}$ having one grain boundary were made by focused ion beam (FIB) micro-processing and tensioned in an FIB system *in situ*. The load was measured from the deflection of the silicon cantilever. The method was applied to aged and unaged Fe-Mn-P alloy specimens with different level of grain boundary phosphorus segregation. The load at intergranular fracture decreased with increasing phosphorus segregation.

Keywords Micro tensile test, grain boundary strength, grain boundary phosphorus concentration, intergranular fracture, focus ion beam micro-processing

1. はじめに

金属材料が高温水腐食や中性子等の照射を受けると、水素や酸素、リン等の不純物の結晶粒界への集積や、溶質元素の粒界偏析や酸化等による結晶粒界のミクロ組成の変化、空孔集合体や酸化物等の形成による結晶粒界のミクロ組織の変化が生じる。このような結晶粒界でのミクロ組成とミクロ組織の変化は結晶粒界の強度を低下させ、粒界割れを発生させる。例えば、原子炉容器鋼における不純物リンの結晶粒界への偏析は粒界強度を低下させ脆化に影響することが報告されており^{(1)~(5)}、粒界破壊とリン濃度の関係が実験的に調べられている^{(2)(4)~(6)}。しかしながら、個々の結晶粒界でのリンの偏析量と粒界強度の低下量の定量的な関係は必ずしも明らかになっていない。これは、ミクロ組織、ミクロ組成、粒界性格等のデータを評価した特定の結晶粒界に対してその強度を測定することが従来のマクロスコピッ

クな材料試験技術では非常に難しかったためである。同じ実験的な理由から、結晶粒界に沿って酸化や酸化物形成が生じれば結晶粒界の強度が低下すると一般的に想定されるが、これに対する定量的な関係も必ずしも明らかになっていない。

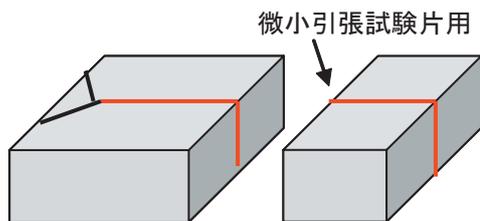
最近、集束イオンビーム (focus ion beam, FIB) 加工技術の進歩とマイクロメートル・サイズやサブマイクロメートル・サイズの試験片に対する試験技術の進歩があいまって、微小な材料の機械的特性の測定が可能になってきている^{(7)~(10)}。しかし、微小な荷重や応力の測定に用いられるナノインデンテーションや走査プローブ顕微鏡のカンチレバーによる方法では、荷重や応力を測定しつつ試験片の変形を直接観察することが困難であった。そこで本研究では、FIB 加工によるマイクロ・ナノスケールの試験片加工技術を活用し、FIB 装置内でその場観察しながら荷重測定が可能な FIB 装置内引張試験法を開発して、個別の粒界の破壊強度を測定する方法を考案

* 1 (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

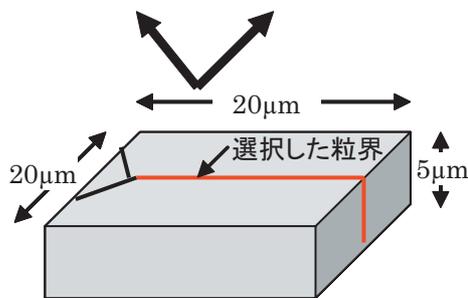
した。また、この方法を結晶粒界にリンを偏析させた Fe-Mn-P 合金（粒界リン偏析材）に適用し、粒界リン濃度と粒界強度の定量的な関係を求めた。

2. FIB 装置内引張試験法の開発

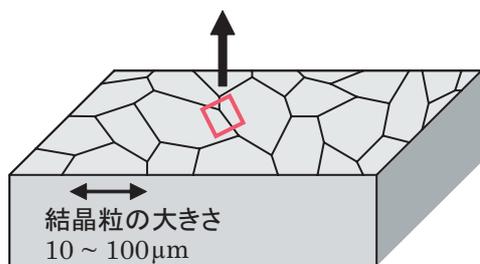
FIB 加工技術を用いて、結晶粒界を含むマイクロメートル・サイズの微小引張試験片を作製した。図 1 に微小引張試験片の採取の模式図を示す。電子後方散乱回折 (electron backscatter diffraction, EBSD) 測定により各結晶粒界の粒界性格を調べ、試験する結晶粒界を選択する。次に、FIB 加工によりその結晶粒界を含む微小なブロック（大きさ $20 \times 20 \times 5 \mu\text{m}$ 程度）を切り出し、その一部から微小引張試験片を加工する。なお、微小引張試験片に使用しなかった残部を用いることで、もしくは同一の結



(3) 微小引張試験片の採取



(2) FIB マイクロサンプリングによるブロック ($20 \times 20 \times 5 \mu\text{m}$) の切り出し



(1) EBSD 測定による結晶粒界の決定

図 1 微小引張試験片採取の模式図

晶粒界から新たな微小な試験片を FIB 加工により採取することで、透過型電子顕微鏡 (transmission electron microscope, TEM) 観察とエネルギー分散分光法 (energy dispersive spectroscopy, EDS) 分析により対象の結晶粒界のマイクロ組織、マイクロ組成、粒界性格等のデータの取得が可能である。

図 2 に FIB 加工で作製した微小引張試験片の一例を示す。EBSD 測定により特定の結晶粒界、ここでは粒界エネルギーが低く粒界偏析等を生じやすい大傾角粒界を選択して、微小引張試験片に加工した。本方法では、特定の結晶粒界を試験片内で任意に配置できる。今回は引張方向に対して粒界面を 45° 傾けて作製した。これは、せん断荷重が粒界面の垂直方向に最大に作用するようにするためである。また、結晶粒界に沿ってスリットを FIB 加工して試験片断面に対する粒界面の割合を減少し、破壊が結晶粒界で起こるようにした。

FIB 装置内引張試験は FIB 装置 (Hitachi FB-2000A) 内でその場観察しながら行った。微小引張試験片に対する変形は、FIB 加工装置に付随するマイクロサンプリング機構のうち、X-Y-Z の 3 軸駆動可能なマイクロプローブ (タングステン製) を利用して付与した。すなわち、マイクロプローブ先

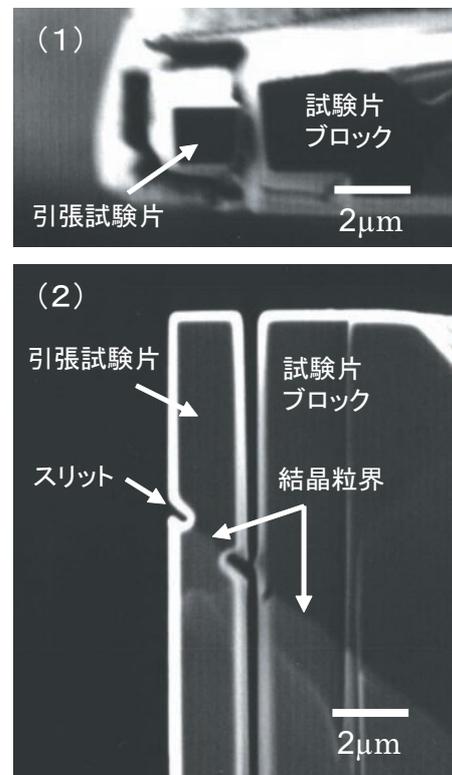


図 2 微小引張試験片の一例

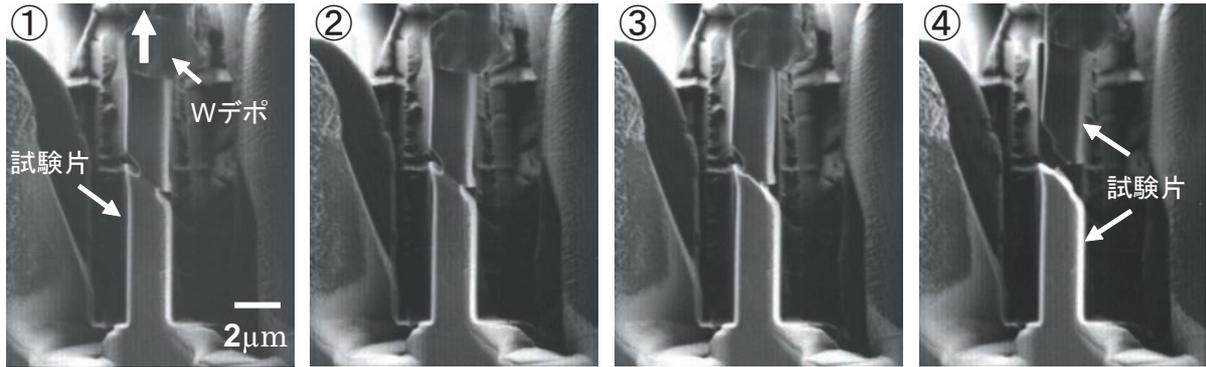


図3 微小引張試験片の引張破壊試験

端を微小引張試験片の一端にタングステン・デポジション (W デポ) により固定した後、マイクロプローブを微小引張試験片の軸方向に動かすことで微小引張試験片に引張変形を与えた。図3に微小引張試験片の引張破壊試験の一例を示す。微小引張試験片の下端は固定されており、引張により試験片のみが変形する。①→②→③→④の順に、マイクロプローブは上方に移動するとともに、微小引張試験片中の粒界に沿って入れられたスリットが開口しており、試験片に対して荷重および変形が付与されていることが確認される。図3に示した像はFIB加工装置で観察される2次イオン顕微鏡 (secondary ion microscope, SIM) 像と呼ばれるものであり、結晶方位の違いが明暗の違いとなって表れるという特徴がある。図3の微小引張試験片においても上方の結晶粒が黒く下方の結晶粒が白くコントラストの違いが明瞭に見られ、結晶粒界が明瞭に識別される。④において微小引張試験片は破断しているが、破断部は直線でありほとんど変形しておらず、破断部を境に明確なコントラストの違いがあることから、最終的には粒界破断したことが分かる。また、破断した試験片を走査電子顕微鏡 (scanning electron microscope, SEM) やTEM等で観察して、破断形態等を確認することが可能である。

FIB装置内引張試験の荷重測定方法としては、単結晶のシリコンウエハから作製した片持ちのカンチレバーのたわみ (d) を測定し、 d から線形弾性論に基づき荷重 ($F=K \cdot d$) を算出した。ここで、 K はバネ定数である。微小引張試験片をカンチレバーの先端に固定すると仮定すると、 K はカンチレバーの大きさから次式で与えられる。

$$K = \frac{Ewt^3}{4l^3} \quad (1)$$

ここで、 E はカンチレバーのヤング率、 l は長さ、 w は幅、 t は厚さであり、バネ定数の正確さはヤング率とカンチレバーの形状の影響を受けることが分かる。図4に作製したカンチレバーの例を示す。この例では、たわみ方向のシリコンの結晶方位は $\langle 110 \rangle$ であり、文献によればシリコン単結晶のヤング率は 170GPa である⁽¹¹⁾。また、バネ定数はその寸法より 80N/m と算出される。しかし、シリコンウエハのヤング率等の物性値は、添加元素により幅があるので、測定により正確な値を決定する必要がある。そこで、使用したシリコンウエハのヤング率をナノインデントで測定した結果、荷重 1mN で得られたヤング率は 280GPa であり、文献値に比べ大きな値であることが確認された。また、バネ定数はカンチレバーの形状の影響も受けるため、カンチレバーに対してナノインデントでバネ定数の測定を行った。図5に、カンチレバーの先端から $5, 10, 15, 20\mu\text{m}$ の位置を最大 $5\mu\text{m}$ 押し込み、荷重 - 変位曲線の傾きから求めたバネ定数を示した。バネ定数は押し込み量が増加するほど小さくなる傾向があるが、 $3\sim 5\mu\text{m}$ の範囲

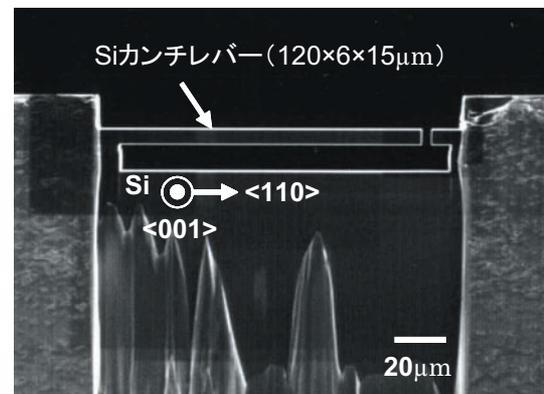


図4 シリコンウエハから作製したカンチレバー

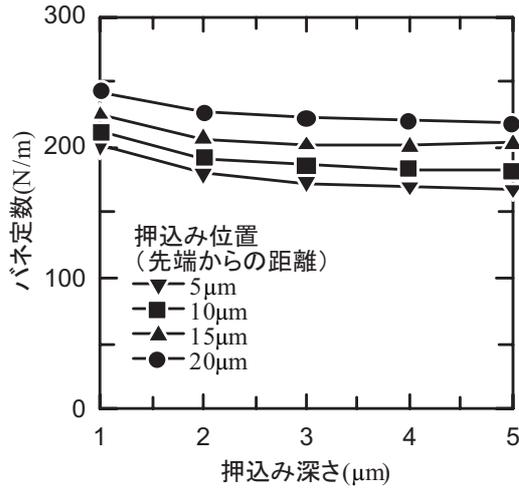


図5 ナノインデントで測定したバネ定数の押し込み位置と押し込み深さによる変化

ではその変化は小さい。また、押し込み位置がカンチレバーの先端に近づくほどバネ定数は小さくなっており、この傾向は線形弾性論に基づく(1)式に整合したものであった。ここでは、微小引張試験片のカンチレバーへの取り付け位置が先端から $5\mu\text{m}$ の範囲であることから、カンチレバーの先端から $5\mu\text{m}$ の位置でのバネ定数の下限値 160N/m を荷重の算出に用いることにした。また、このときのヤング率は 340GPa と評価される。ただし、カンチレバーの形状が大きく異なる場合にはナノインデントによる

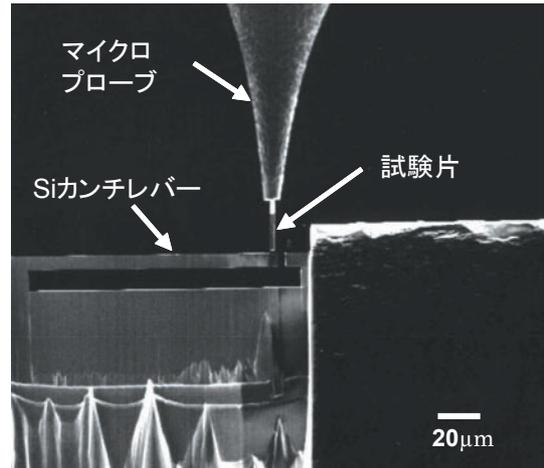


図6 FIB装置内引張試験のセットアップ

校正が必要である。

FIB装置内引張試験のセットアップを図6に示す。マイクロプローブの先端に微小引張試験片の一端が取り付けられており、もう一端はシリコン・カンチレバーの先端にタンゲステン・デポジッションにより固定される。図7に、FIB装置内引張試験をその場観察した一例を示す。SIM像により、微小引張試験片の変形の観察とカンチレバーのたわみから荷重の算出が可能である。粒界が塑性変形することなしに粒界で破断すれば、粒界強度を測定することが可能である。ただし、本方法では、カンチレバーのた

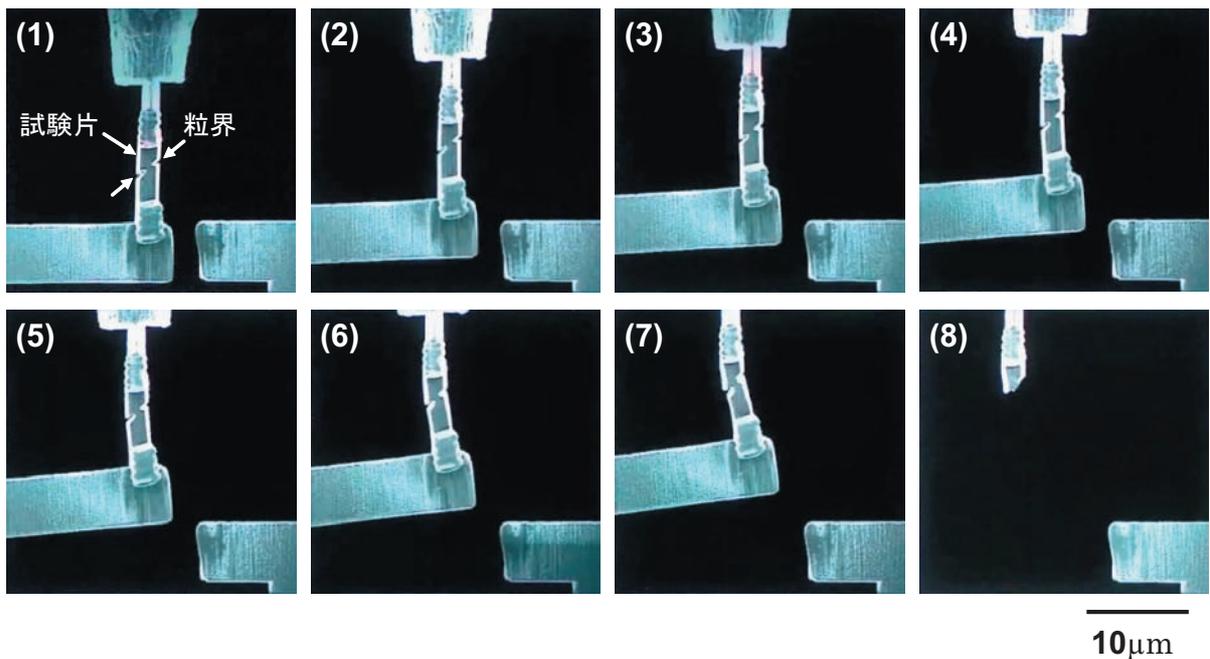


図7 FIB装置内引張試験のその場観察の一例

わみが大きくなるほど大きな曲げモーメントが試験片に作用する。大きな荷重での試験が必要な場合には、カンチレバーのサイズを大きくしてたわみを小さくすることで曲げモーメントの応力への影響を減少させる必要があるとともに、より正確な応力の評価には曲げモーメントを考慮した有限要素解析等の解析が必要である。

3. FIB 装置内引張試験法の粒界リン偏析材への適用

鉄鋼材料において結晶粒界にリンが偏析すると粒界破壊しやすくなることが広く知られており、鉄ではリン含有量 0.09 at% 以上でリン偏析による粒界脆化が生じることが報告されている⁽¹²⁾。Fe-1.27Mn-0.042P 鋼を熱時効 (475°C × 1000hr) して結晶粒界にリンを偏析させた試料を用いて FIB 装置内引張試験法により粒界強度の測定を試みた。なお、測定は大傾角粒界を対象に行った。図 8 に引張試験前後の SIM 像を示す。微小引張試験片はわずかに塑性変形した後、結晶粒界で脆性的に破断した。破断時の荷重は 690 μ N であった。また、EDS 分析の結果、この結晶粒界のリン濃度は 0.26 wt% であり、リンの粒界被覆率を表す Monolayer coverage は 0.31 であった。比較のため、熱時効前の試料中の結晶粒界に対しても同じ微小引張試験を実施した。これらの試験結果を測定したリン濃度とともにまとめて表 1 に示す。公称応力は破断時の荷重を試験前の試験片断面積で除したものであり、粒界への垂直応力は破断時の荷重を試験前の粒界断面積で除したものである。粒界リン濃度が高い熱時効材で粒界破

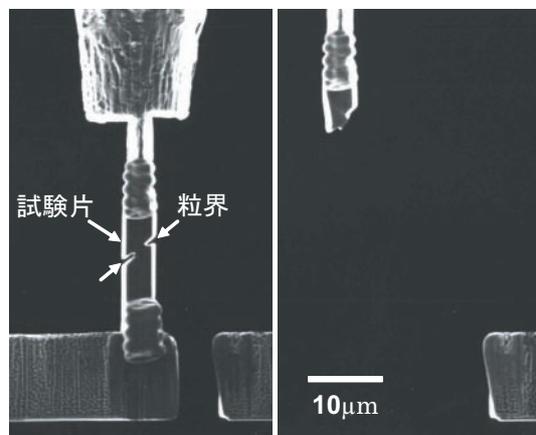


図 8 熱時効材の FIB 装置内引張試験前後の SIM 像

表 1 マイクロ引張試験の結果

	熱時効材	受入材
粒界 P 濃度 (wt%)	0.98	0.26
P monolayer coverage	0.31	0.08
破断時の荷重 (μ N)	690	1320
公称応力 (MPa)	180	340
粒界への垂直応力 (MPa)	270	510

壊時の粒界への垂直応力が低くなっており、粒界リン濃度の増加に伴う粒界強度の低下が確認された。

4. まとめ

粒界強度を測定するための FIB 装置内引張試験法を開発した。開発した方法をリンが偏析した結晶粒界に適用して、粒界リン濃度の異なる結晶粒界の粒界破壊時の応力を測定して粒界強度を比較し、粒界リン濃度の増加に伴い粒界強度は低下することを確認した。今後、酸化した結晶粒界や照射誘起偏析した結晶粒界等に対して本方法を適用し、結晶粒界のミクロ組織とミクロ組成等の変化とその強度の変化に関する定量的なデータを取得する予定である。

文献

- (1) C. A. English, S. R. Ortner, G. Gage, W. L. Server, S. T. Rosinski, *Effects of Radiation on Materials*, ASTM STP 1405, p. 151 (2001).
- (2) R. B. Jones, C. J. Bolton, *Proc. 24th Water Reactor Meeting, organized by USNRC*, Oct. 1996, (1996).
- (3) R. J. McElroy, C. A. English, A. J. Foreman, G. Gage, J. M. Hyde, P. H. N. Ray, I. A. Vatter, *Effects of Radiation Materials*, ASTM STP 1325, p. 296 (1999).
- (4) B. A. Gurovich, E. A. Kuleshovs, Ya. I. Shtrombakh, O. O. Zabusov, E. A. Krasnikov, *J. Nucl. Mater.*, 279, p. 259 (2000).
- (5) H. Nakata, K. Fujii, K. Fukuya, R. Kasada, A. Kimura, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 43, p. 785 (2006).
- (6) C. Naudin, J. M. Frund, A. Pineau, *Scr. Mater.*, 40, p. 1013 (1999).
- (7) K. J. Hemker, W. N. Sharpe Jr., *Ann. Rev. Mater. Res.*, 37, p. 93 (2007).

- (8) D. Kiener, C. Motz, G. Dehm, *Mat. Sci. and Eng. A*, 505, p. 79 (2009).
- (9) D. S. Gianola, C. Eberl, *JOM*, 61 (3), p. 24 (2009).
- (10) S. Orso, U.G. Wegst, C. Eberl, E. Arzt, *Advanced Materials*, 18, p. 874 (2006).
- (11) J. J. Wortman, R. A. Evans, *J. Applied Phys.*, 36, p. 153 (1965).
- (12) K. Abiko, S. Suzuki, H. Kimura, *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 23, p. 43 (1982).