

金属ガラスのナノスケール化による 新奇疲労破壊特性発現に関する研究

九州大学 大学院工学研究院機械工学部門

近藤 俊之

1. はじめに

電子機器の小型化・高集積化に加えて、ウェアラブル・ストレッチャブルデバイスやマイクロ・ナノ機械システムなど、新奇デバイスの開発・実用化が進められている。これらのデバイスの微小構造部材として用いられるマイクロ・ナノ材料は、実用環境下では繰返し荷重や振動が作用する状況で長時間使用される。このため、マイクロ・ナノ材料の機械的特性、特に疲労特性を理解することは、長期信頼性設計において不可欠である。

これら微小構造部材の候補として、金属ガラスが挙げられる。金属ガラスは金属でありながら長範囲の結晶周期性を持たない非晶質材料であり、高強度、高弾性限、優れた成形性などの特徴を示す。結晶性金属をマイクロ・ナノスケール領域で用いる場合、微視組織の不均質性が機械的特性に大きな影響を及ぼす。これに対して金属ガラスは結晶粒、粒界、転位組織といった結晶性金属に特有の微視組織を持たないため、微小構造部材として用いた場合も特性ばらつきが比較的小さく、強度設計において高い信頼性を有することが期待できる。

一方で、金属ガラスの変形・破壊挙動は、結晶性金属とは本質的に異なる。すなわち、結晶性金属では主として線状欠陥である転位の生成・運動が塑性変形を担うのに対して、金属ガラスでは転位が存在し得ないため、これに代わって局所的な原子集団の再配列、すなわち *shear transformation zone* (STZ) の活性化を素過程として、せん断変形帯の生成・発達により巨視的な塑性変形が進行する。このように結晶性金属とは異なる微視的塑性変形機構に由来して高い降伏応力を発現する一方で、変形が局所領域に集中するため、巨視的には脆性的な破壊に至りやすい。さらに近年、金属ガラスは寸法をマイクロ・ナノスケールまで小さくすると、バルク材とは異なる変形挙動を示すことが報告されている^{(1),(2)}。すなわち、材料寸法が小さくなり、せん断変形帯の発達が幾何的に制限されると、局所化したせん断変形による不安定破壊が抑制され、より均一な塑性変形や大きな塑性変形能が発現する。

このような寸法効果は、繰返し負荷下における疲労損傷過程にも重要な影響を及ぼすと考えられる。疲労では、局所的な塑性変形、損傷蓄積、き裂発生および進展が寿命を支配するため、せん断変形帯の形成・発達挙動が変化すれば、疲労破壊機構もバルク材とは異なる可能性がある。特に、マイクロ・ナノ金属ガラスでは、結晶性金属における転位組織発達や粒界損傷とは異なる疲労損傷機構が支配的になると考えられる。しかし、マイクロ・ナノスケール金属ガラスにおける疲労特性や、繰返し負荷下でのせん断変形帯の発生・発達、疲労破壊機構については未解明な点が多い。そこで本研究では、金属ガラスのナノスケール化が疲労破壊の機構と強度に及ぼす影響の解明を目的とする。厚さが nm オーダーの金属ガラス薄膜に対する疲労き裂進展試験を実施し、疲労き裂進展特性の評価と疲労破面の観察を基に、金属ガラス薄膜の疲労破壊を明らかにする。これを金属ガラスのバルク材の疲労特性と比較し、金属ガラスのナノスケール化に伴う疲労き裂進展抵抗および破壊機構の変化について検討する。

2. 実験方法

供試材には、Zr 基金属ガラス (ZrCuNiAl) のターゲット材を用いた高周波マグネトロンスパッタリングにより作製した Zr 基金属ガラス薄膜を用いた。膜厚は約 500 nm である。シリコンウェハー上に有機溶剤可溶性樹脂を犠牲層として塗布し、その上に試験片形状を有するメタルマスクを取り付け、金属ガラス薄膜を製膜した。製膜後、メタルマスクを取り外し、試験片にハンドリング用ジグを取り付け、犠牲層を溶解することで、基板から自立した金属ガラス薄膜試験片を作製した。図 1 に自立化後に両端を試験ジグに固定し、たわめた状態の試験片を示す。試験片形状は、チャック間距離 10 mm、平行部長さ 8 mm、平行部幅 2 mm である。集束イオンビーム (FIB) 装置を用いて試験片平行部に片側切欠きまたは中央切欠きを加工した。

疲労き裂進展試験には、図 2 に示す微小荷重用ロードセルとピエゾアクチュエータを搭載した自立薄膜用疲労試験装置を用いた。本装置は荷重 (応力) 制御下で正弦波波形の繰り返し応力を試験片に対して負荷できる。また、装置は大気中および走査型電子顕微鏡 (SEM) の真空中で動作可能である。

試験は室温大気中で実施し、応力比 $R=0.1$ および 0.5 、応力繰り返し速度を 10 Hz とした。疲労き裂の進展過程をデジタルマイクロスコップを用いてその場観察し、き裂長さを測定した。疲労き裂進展試験後に、破壊機構の検討のために破面およびき裂進展経路の SEM 観察を行った。加えて、試験装置を SEM 内に設置して SEM その場観察下疲労き裂進展試験を実施し、き裂先端前方での疲労破壊過程およびき裂開閉挙動の直接観察を行った。

3. 実験結果および考察

$R = 0.1$ における片側切欠き試験片の疲労き裂進展試験結果を図 3 に示す。図 3(a)は疲労き裂の進展過程のデジタルマイクロスコップ観察像、図 3(b)はき裂長さ a と応力繰り返し数 N の関係である。図 3(a)に示すように、貫通切欠きの先端から前方に、FIB 加工で貫通できていなかった領域が含まれるものの、疲労き裂は貫通切欠きの先端から安定進展を開始し、未貫通部

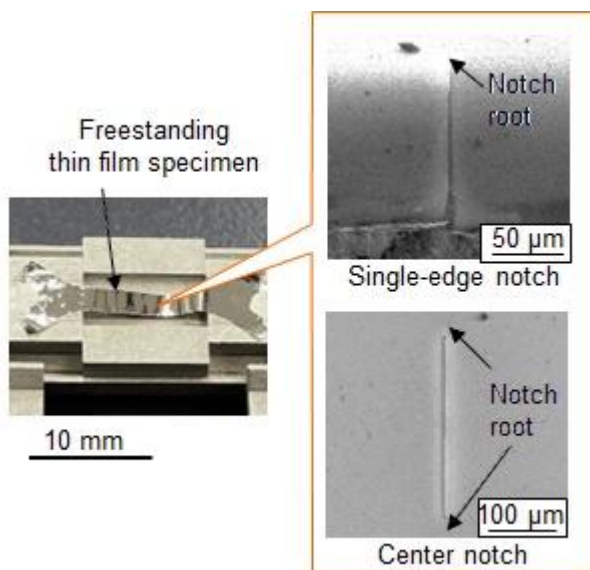


図 1 自立金属ガラス薄膜試験片

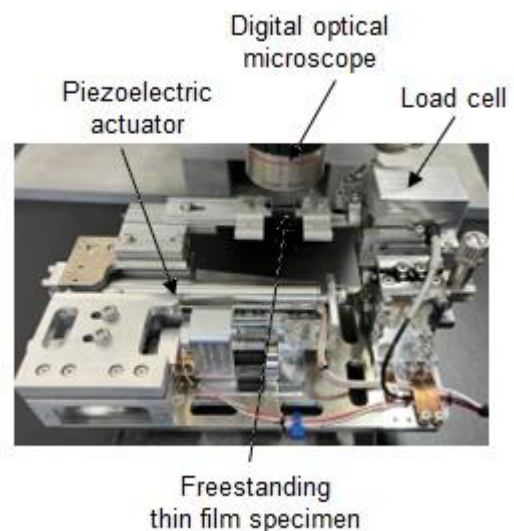


図 2 自立薄膜用疲労試験装置

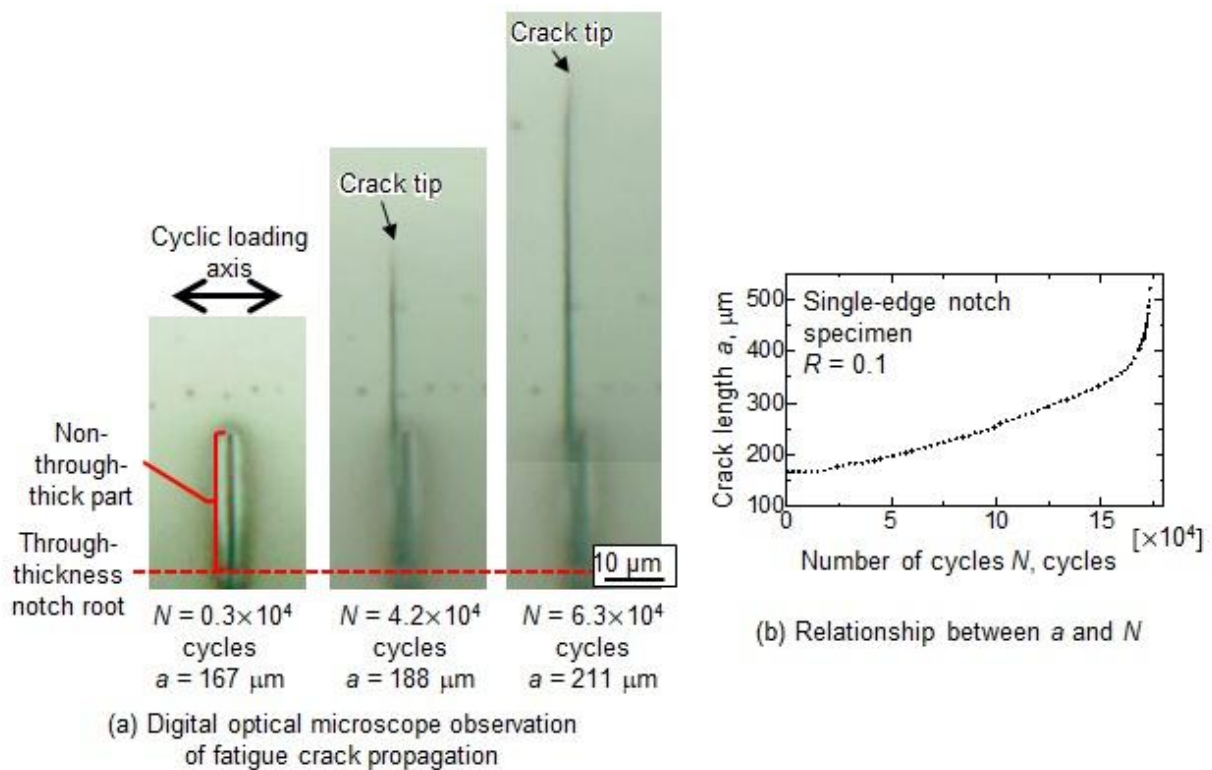


図3 疲労き裂進展試験結果の一例 ($R = 0.1$, 片側切欠き試験片)

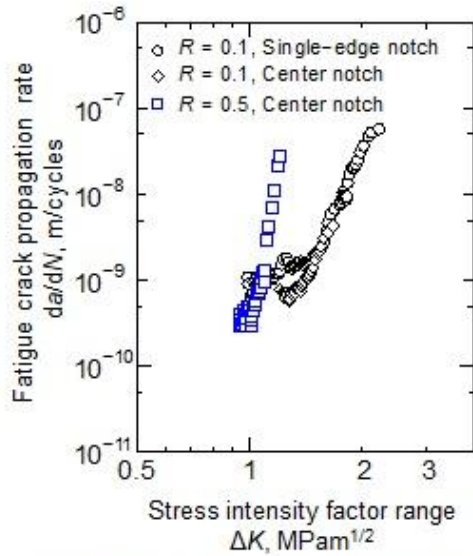
分を避けて疲労き裂が安定進展した。図3(b)に示すように、き裂は数百 μm にわたって安定進展し、徐々に加速した後、不安定破壊に至った。

中央切欠き試験片についても、両端の切欠き先端から疲労き裂が発生し、安定進展した。このとき、同じ N に対してき裂の進展量は同程度であり、均一な応力を繰返し負荷できていたことを示している。また、 $R = 0.5$ においても、定性的には同様の挙動で疲労き裂が進展した。

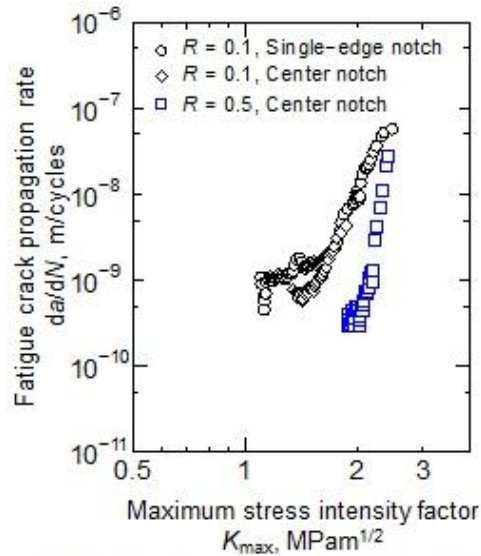
疲労き裂進展特性として、疲労き裂進展速度 da/dN と応力拡大係数範囲 ΔK の関係を図4(a)に、 da/dN と最大応力拡大係数 K_{\max} の関係を図4(b)に示す。図4(a)において、まず $R = 0.1$ の結果に着目すると、片側切欠き試験片の結果と中央切欠き試験片の特性がおおよそ一致していた。これは、金属ガラス薄膜においても、同一の R においてはき裂形状に関わらず疲労き裂進展が ΔK によって整理できることを示している。疲労き裂進展特性は大きく2つの領域に分けられ、 ΔK の増加に対して da/dN がおおよそ一定となる領域と、 ΔK の増加に対して da/dN が急増する領域が見られた。以降、それぞれ低 ΔK 領域、高 ΔK 領域と分類する。 $R = 0.1$ の進展特性においては、 $\Delta K \leq 1.5 \text{ MPam}^{1/2}$ が低 ΔK 領域、 $\Delta K \geq 1.5 \text{ MPam}^{1/2}$ が高 ΔK 領域であり、また、 $R = 0.5$ では $\Delta K \leq 1.0 \text{ MPam}^{1/2}$ が低 ΔK 領域、 $\Delta K \geq 1.0 \text{ MPam}^{1/2}$ が高 ΔK 領域である。

$R = 0.1$ と 0.5 の進展特性を比較すると、特性は一致せず、応力比の影響が見られた。そこで、図4(b)に示すように K_{\max} を用いて再整理したが、依然として応力比の影響が見られた。しかしながら、各応力比で高 ΔK 領域に相当する領域の特性は、 da/dN - K_{\max} 関係上で比較的狭い範囲に分布しており、疲労き裂進展に対して K_{\max} の寄与が大きいことを示唆していると考えられる。また、 da/dN - ΔK 関係に応力比の影響が見られたことは、金属ガラス薄膜においてもき裂閉口が影響を及ぼしていることを示唆している。

破面観察結果について、図5に $R = 0.1$ の破面を、図6に $R = 0.5$ の破面を示す。図5(a)、6(a)は低 ΔK 領域、図5(b)、6(b)は高 ΔK 領域の破面である。まず $R = 0.1$ の低 ΔK 領域(図5(a))



(a) Relationship between da/dN and ΔK



(b) Relationship between da/dN and K_{max}

図4 自立金属ガラス薄膜の疲労き裂進展特性

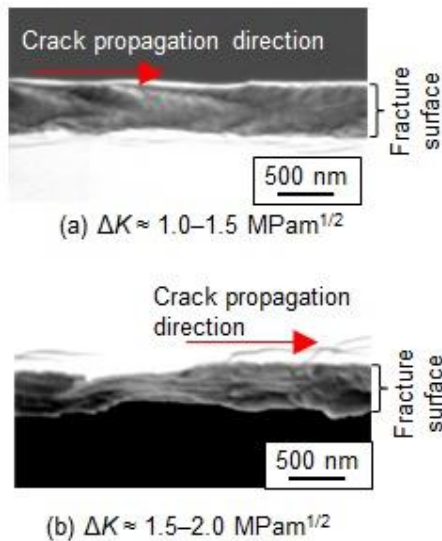


図5 破面観察結果 ($R = 0.1$)

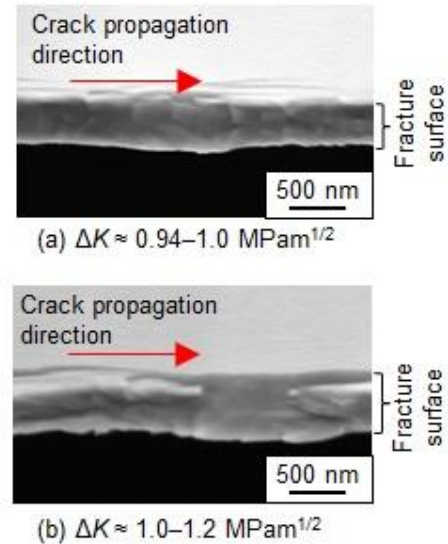


図6 破面観察結果 ($R = 0.5$)

では、破面表面から膜厚中央部へ向かって斜めに伸びる模様が観察された。これは、き裂が単一の平坦な面上を連続的に進展したのではなく、薄膜表面近傍から損傷が形成され、膜厚方向へ発達した後に内部で合体するような進展過程を反映している可能性がある。一方、 $R = 0.1$ の高 ΔK 領域では、低 ΔK 領域とは異なり、ねじれたような凹凸を有する破面が観察された。この領域では da/dN が急増しており、き裂先端前方に形成された損傷が急速に発達・連結することで、き裂が加速的に進展したと考えられる。したがって、 $R = 0.1$ では、低 ΔK 領域では表面起点の損傷形成と損傷蓄積が支配的であるのに対し、高 ΔK 領域では、き裂先端近傍に形成される比較的大きな損傷の発達・連結が支配的になると考えられる。

つぎに $R = 0.5$ の低 ΔK 領域(図6(a))では、破面にうろこ状の模様が観察された。この模様は、 $R = 0.1$ の低 ΔK 領域の破面と同様に、薄膜表面から膜厚内部へ向かって損傷が形成されたことを示唆する。ただし、 $R = 0.5$ では、 $R = 0.1$ の場合と比較して模様が膜厚方向により深く発達しているように見られ、破面性状には応力比による差が見られた。この差の一因として、

同一の ΔK においても $R = 0.5$ では $R = 0.1$ よりも K_{max} が大きくなることが挙げられる。すなわち、 $R = 0.5$ では最大負荷時のき裂先端応力場が大きく、き裂先端近傍に形成される損傷領域がより大きくなった可能性がある。一方、 $R = 0.5$ の高 ΔK 領域では、 $R = 0.1$ の高 ΔK 領域と同様に、ねじれたような凹凸を有する破面が観察された。応力比が異なるにもかかわらず高 ΔK 領域で類似した破面が観察されたことは、この領域では応力比そのものよりも、最大負荷時のき裂先端応力場が破壊過程を支配していることを示唆している。すなわち、高 ΔK 領域では K_{max} によって規定されるき裂先端近傍の損傷形成・発達が支配的となり、その損傷の連結によって疲労き裂が加速的に進展したと考えられる。

上述の破面形成過程を検討するため、SEM 内で疲労き裂進展のその場観察を行った。低 ΔK 領域では、き裂先端前方に顕著な二次き裂や大きな損傷は観察されず、き裂は比較的直線的に進展した。一方、高 ΔK 領域では、き裂先端前方に円弧状の損傷が形成され、それらが発達・連結することでき裂が進展する様子が観察された。この結果は、高 ΔK 領域で観察されたねじれた破面が、き裂先端前方に形成される損傷の発達・連結に起因することを支持している。

Zr 基金属ガラスのバルク材⁽³⁾⁻⁽⁵⁾との疲労き裂進展特性の比較結果を図 7 に示す。本研究で対象とした膜厚 500 nm の金属ガラス薄膜では、金属ガラスバルク材に比べて低い ΔK で疲労き裂が進展し、進展特性そのものはバルク材とは異なった。バルク材ではストライエーション状模様が破面に観察されることが報告されているが、本研究の薄膜では、低 ΔK 領域と高 ΔK 領域で異なる破面形態が観察され、破面全体の特徴および進展特性はバルク材とは異なっていた。これは、ナノスケール化により変形拘束、表面の寄与、損傷形成領域の寸法が変化したためと考えられる。さらに、バルク材では応力比効果が見られた例⁽³⁾と見られない例⁽⁴⁾が報告されており、き裂閉口の影響についてはバルク材においても統一した見解は得られておらず、薄膜におけるき裂閉口の有無のさらなる検討が必要である。したがって、金属ガラス薄膜の疲労信頼性を評価する際には、バルク材の疲労特性を単純に外挿するのではなく、薄膜寸法に固有の疲労き裂進展機構を考慮する必要がある。

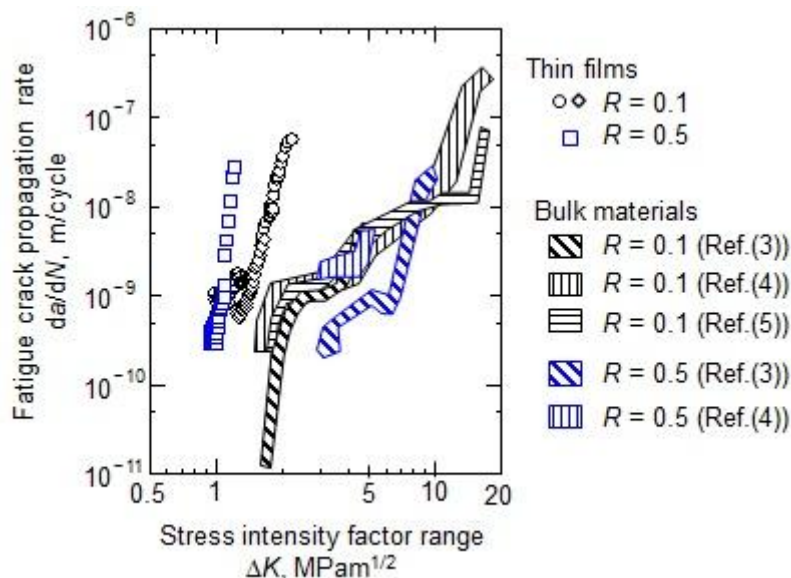


図 7 金属ガラスの薄膜とバルク材の疲労き裂進展特性の比較

4. まとめ

本研究では、金属ガラスのナノスケール化により発現する疲労破壊特性の解明を目的として、膜厚約 500 nm の自立 Zr 基金属ガラス薄膜に対する疲労き裂進展試験を実施した。応力比 $R = 0.1$ および 0.5 の疲労き裂進展特性を評価し、破面観察およびバルク材との比較により破壊機構を検討した。その結果、自立金属ガラス薄膜においても疲労き裂は安定に進展し、進展特性は低 ΔK 領域と高 ΔK 領域に大別された。 $R = 0.1$ と 0.5 の結果は ΔK のみでは一致しなかったが、高 ΔK 領域ではばらつきがあるものの、 K_{\max} に対して比較的狭い範囲に整理され、 K_{\max} がき裂進展に強く寄与することが示唆された。破面観察では、低 ΔK 領域では薄膜表面から膜厚内部へ向かう損傷形成を示す破面模様が、高 ΔK 領域では応力比によらずねじれた破面が観察された。また、本薄膜ではバルク材よりも低い ΔK で疲労き裂が進展し、ナノスケール化に伴う疲労破壊特性の変化が確認された。

以上のように、本研究はナノスケール化した金属ガラス薄膜における疲労き裂進展特性と破壊機構の一端を明らかにした。得られた知見は、非晶質金属材料における疲労破壊の寸法依存性の理解に重要であるだけでなく、微小デバイス用次世代構造部材として期待される金属ガラスの実用化に必要な強度設計基準の確立や長期信頼性の確保に大きく資するものである。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人 天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- (1) D. Jang and J. R. Greer, "Transition from a strong-yet-brittle to a stronger-and-ductile state by size reduction of metallic glasses," *Nature Materials*, Vol. 9 (2010), pp. 215–219.
- (2) M. Ghidelli et al., "Homogeneous flow and size dependent mechanical behavior in highly ductile Zr65Ni35 metallic glass films," *Acta Materialia*, Vol. 131 (2017), pp. 246–259.
- (3) 中井善一, 関誠, "Zr 基バルク金属ガラスにおける疲労き裂伝ばに及ぼす応力比および繰返し速度の影響," *材料*, Vol. 56, No. 3 (2007), pp. 229–235.
- (4) C. J. Gilbert, V. Schroeder and R. O. Ritchie, "Mechanisms for fracture and fatigue-crack extension in a bulk metallic glass," *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 30A (1999), pp. 1739–1753.
- (5) M.E. Launey, R. Busch and J.J. Kruzic, "Effects of free volume changes and residual stresses on the fatigue and fracture behavior of a Zr-Ti-Ni-Cu-Be bulk metallic glass," *Acta Materialia*, Vol.56 (2008), pp. 500-510.