〔基調講演 1〕

薄膜の表面強度評価法（MSE 法）の開発

Development of evaluation technique of surface strength of thin coatings
by a micro slurry-jet erosion (MSE)

正 岩井善郎（福井大学）

Yoshiro IWAI, University of Fukui, 3-9-1 Bunkyo, Fukui, 910-8507

Several different experimental techniques are normally used to evaluate tribological properties of hard thin coatings. However, most of the tests cannot assess properties of coating, substrate and interface independently. Versatile and reliable techniques for evaluation of hard thin coatings are necessary for the development and tribological assessment of new coatings. We have proposed a new type of micro slurry-jet erosion test (MSE), i.e. a solid particle impact erosion test for swift evaluation of surface strength properties of hard thin coatings. We are using new type of MSE test apparatuses, which in the tests were impacted by alumina particles with 1.2 μm in average size. Their performances were evaluated using TiN, TiC/TiN coatings and DLC films. The new MSE test is able to assess the surface strength properties of thin coatings independently from the properties of the substrate, and generate highly reproducible results.

Key Words: Hard thin coatings, Evaluation, Micro slurry-jet erosion, MSE, Surface strength, Erosion

1. まえがき

セラミックス系やカーボン系の硬質皮膜は、機械部品のトライボロジー特性を向上させるために広く実用化されている。さらに新しい皮膜を開発し、それらの機能や信頼性を向上させるためには、皮膜特性を評価する技術の高度化が必要である。中でも、硬質皮膜の表面強度や摩耗特性の評価法は、それらの機能評価のみでなく薄膜開発や薄膜製造における品質管理において不可欠な技術でもある。著者らは 2000 年から、基材に影響されずに薄膜自身の強度特性を評価できる試験法（マイクロスラリージェットエロージョン法；MSE¹⁾法）の開発に取り組んできた。

本稿では、MSE 評価試験法の紹介と TiN 膜、TiC/TiN 二層膜と合わせて現在注目度の高い DLC 膜などの硬質皮膜の評価事例について述べる。

2. 薄膜の評価法の現状

薄膜の「機械的特性とトライボロジー特性」として評価される項目とその使用機器の概略を表 1 に示す。試験法はバルク材料の評価技術を薄膜に展開させたものが多いが、基材の影響が避けられず薄膜と基材のどちらを評価しているか判別できない場合も多い。さらに近年の硬質皮膜では、ナノ多層膜や DLC 膜を代表とするより硬くより薄い皮膜が開発されていて、それらの特性を精密に評価することは一層困難になってきている。

これらの課題を解決する評価技術の一つとして、供試薄膜を硬質粒子により迅速に摩耗させ、その体積や深さを計測して相対評価する手法がある。摩耗させる方式は大別して、アプレシブ摩耗の適用と固体粒子を気体や液体で高速に加速して衝突させることによるエロージョンの適用がある。前者の原理を用いた評価法は種々提案され、その有用性が報告されている。後者では、円板法やプラスト法が試行されているが、大きな固体粒子によるエロージョンを利用することが多

く、薄膜が基材から局所的に剥離する場合が多いことや粒子衝突によるピーニング現象が生じ、薄膜自身の評価は困難とされていた。一般に薄膜を基材に影響されず薄膜単体として評価するには、固体粒子の粒子径は粒子衝突時の侵入深さが膜厚の 1/10 以下であることが必要と考えられる。

そこで著者らは、図 1 に原理を示すように、ウェットブラスト技術を用いて、微小な固体粒子と液体を混合しスラリーをノズルより圧縮空気の膨張力を利用して高速で投射し、供試材料表面に衝突した力で表面物質を摩耗させる方式（マイクロスラリージェットエロージョン（MSE）法）を提案し、その評価の可能性や有用性を研究し、その装置開発を行っている。

3. MSE 評価装置と試験方法

MSE 試験装置には循環式とポット式がある。図 2 に、循環式 MSE 試験装置の外観と構成を示す。ノズルユニットは、構造上 P_{air} と P_{slu} の比に対応してスラリーの投射速度や投射量の特性が変わる。 P_{slu} は循環式では小型遠心ポンプにより、ポット式では圧縮空気により発生させる方式を採用して違いがある。両装置とも P_{slu} はノズルの構造上 P_{air} の 95 %

Fig.1 Principle of the MSE test

Fig.2 Schematic view of the MSE tester²⁾

Table 1 Evaluation items and apparatus

項目	評価装置
硬さ	ナノインデンテーション試験
ヤング率	ナノインデンテーション試験
スクラッチ	マイクロスクラッチ試験
密着力	引きはがし試験
摩擦・摩耗	各種方式試験、エロージョン試験
表面形状	粗さ計、表面形状測定装置

に設定した。

ノズルは、超合金製で出口断面形状は主として 3×3 （一部 1×1 ） mm^2 の正方形である。投射粒子に制約はないが、主として不定形アルミナ粒子WA#8000（平均粒子径 $1.2 \mu\text{m}$ ）を用いた。硬さは、文献によると $\text{HV} = 1800 \sim 2000$ である。水は室温の純水を用いた。試験片はノズル端から 10 mm 離して固定し、ノズルに対する角度は 90° とした。スラリー濃度（以下 c ）は $c = 1 \sim 3 \text{ mass\%}$ とした。

投射粒子の挙動を高速カメラにより観察すると、アルミナ粒子は、スラリージェットの流れが乱流にもかかわらず、ノズル断面にほぼ垂直に投射される³⁾。また、粒子は投射後も水によりノズル断面の領域内に拘束されていて、周辺への拡散が小さいことがわかった。粒子の最高速度は約 140 m/s であった³⁾。そのため、MSE試験では供試材料の表面にはノズル断面積とほぼ同じ大きさの正方形で、その端部を除いてほぼ均一な深さの摩耗痕が生じる。

4. 供試材料

装置の性能や信頼性に関する実験では単結晶Siウエハ（(100)面）を用いた。硬質皮膜としては、種々の方法にて成膜したTiN、TiC/TiN、DLC膜等を用いた。MSE試験に供する前に、表面と断面のSEM観察、XRD回折、GDOES分析、ラマン分光分析、超微小硬さ試験、スクラッチ試験などを実施し、それらとMSE試験結果との対応を考察した。

5. MSE評価法の提案（TiN膜の摩耗曲線）

固体粒子の投射（試験）時間に伴う摩耗痕の形状変化を触針式粗さ計で計測した。PVD-TiN膜の摩耗痕の中心線に沿って計測した断面曲線の変化を図3に示す。試験前の表面からの最大摩耗深さを求め摩耗評価指標とし、その試験時間による変化（摩耗曲線）を図4に示す。摩耗曲線は、傾きの小さいTiN膜の摩耗曲線と、それに引き続いて現れる露出した基材のHSSの摩耗曲線からなる。それぞれの直線を最小二乗法により求め、その傾きを摩耗率とした。試験を繰り返し行い摩耗率とその標準偏差を求めると、試験の再現性が良いことが確認できた。TiN膜の摩耗率は基板温度が高いほど小さくなった。この場合の摩耗率の変化は、硬さよりも結晶の配向性と相関があり、(111)面のほうが(100)面よりも摩耗率が小さくなることがわかった。

6. 市販のコートド工具への適用

MSE評価法の有用性を検討するために、市販のコートド工具のPVD-TiN膜の評価に適用した。供試材料として市販の直径 12 mm のドリルとエンドミルを用いた。また成膜装置内で同時に平板の基材に被覆された参照試料も併せてMSE試験した（図5）。工具の任意の位置でMSE試験が可能で、それらの摩耗率と膜厚の測定結果の再現性はよく、また参照用の平板試料の摩耗率とも類似した結果が得られた。工具等の品質管理に有用であると考えられる。

7. 評価パラメータの検討

摩耗痕の形状は、ノズル断面の形状がほぼ転写された正方形であるが、投射粒子の速度、衝突数および粒子の相互干渉など複雑な要因により、摩耗痕の端部で摩耗量が小さくなる（図省略⁵⁾）。ノズル断面に対応した $3 \times 3 \text{ mm}^2$ の投射面積（ $A_0 [\text{mm}^2]$ ）にスラリー投射量（ $Q [\text{g}]$ ）中の粒子がほぼ垂直に一樣に衝突していると仮定することができるので、供試表面の単位面積当たりの投射粒子量（ $W [\text{g}/\text{mm}^2]$ ）は、設定されたスラリー濃度（ $c [\text{mass\%}]$ ）では、

Fig.3 Surface profiles along the center-line of the square wear scar of TiN-A coating after various test duration⁴⁾

Fig.4 Wear depth of the HSS substrate and TiN coating as a function of test duration⁴⁾

Fig.5 Wear scars generated on a TiN coated drill

Fig.6 Relation between mass of particles and wear depth in TiN coating on HSS⁵⁾

$$W = Q \times c \times \frac{1}{A_0} \quad (1)$$

となる。本試験では、単位面積は摩耗深さの計測点の中央部 $1 \times 1 \text{ mm}^2$ とする。粒子濃度を変えて試験した TiN 膜の摩耗深さを投射粒子量で表示した摩耗曲線を図 6 に示す。摩耗深さは投射粒子量に比例して増加する。また、摩耗深さの計測に単位面積を乗じることによって、摩耗率は体積減少率に置き換えることができる。この手法により、TiN 膜の摩耗特性が従来のエロージョンを用いた ASTM 評価試験法に比べ約 100 倍の感度で評価できることがわかった。

8. TiC/TiN 二層膜の評価と表面から深さ方向の特性の推測

CVD による TiC/TiN 二層膜の MSE 試験では、摩耗曲線は TiN 膜、TiC 膜および基材で明瞭に異なる曲線となったが、TiC/TiN の界面および基材/TiC の界面では複雑な曲線となった（図 7）。GDOES 分析によると、成膜過程において界面では皮膜や基材からの組成元素移動が示唆され、MSE 試験の摩耗率が界面での傾斜組成や強度変化と対応していることがわかった。そこで、各測定点での摩耗深さとその測定区間で求めた各摩耗率の関係を図示すると図 8 のようになる。表面からの深さ方向の距離に対する摩耗率の変化が示され、MSE 試験結果から界面における組成や強度の複雑な変化を簡便に推測できることを示唆している。

9. MSE 試験における TiN 膜の摩耗メカニズム

TiN 膜の MSE 試験面の TEM 観察像を図 9 に示す。摩耗痕の中で皮膜の大部分が摩耗して基材が現れる直前の場所を FIB で切り出して観察すると、わずかに $40 \sim 100 \text{ nm}$ の厚さで残存している TiN 膜の脱落は機械的であることが推察される。MSE による表面の脱落機構は、主として塑性変形と衝撃疲労によるものと考えられる。

10. DLC 膜の評価

UBMS 法でバイアス電圧を $0 \text{ V} \sim 150 \text{ V}$ で変化させて成膜した DLC 膜の摩耗曲線を図 10 に示す。各試験片とも、DLC 膜の厚さと金属中間層の厚さに対応する深さで直線の傾きが異なり、試験時間の経過に伴って順に DLC 膜、中間層、基材の摩耗を示している。バイアス電圧と DLC 膜の摩耗率の関係をみると、バイアス電圧(c-0 と表記)の摩耗率は非常に大きい、バイアス電圧が高くなると急減し、さらに c-50, 100, 150 と高くなると約 $5/8$ ずつ減少する(順に $0.018, 0.011, 0.007 \text{ } \mu\text{m}/\text{min}$)。同じ条件下での TiN 膜の MSE 試験の摩耗率と比べると、DLC 膜の摩耗率は非常に小さい。これらの結果から、DLC 膜も評価できることがわかった。

11. DLC 膜の摩耗メカニズム

DLC 膜の摩耗は非常に小さいので、摩耗メカニズムは新たに開発した AFM による時系列観察手法を駆使して考察した。MSE 試験において定常摩耗過程のある時点での AFM 画像（図では initial surface と表記）と 6 秒間の MSE 試験によって変化した摩耗面を図 11 に示す。画像の明るさはその点の高さに対応している。DLC-0V の摩耗面では、成膜過程で形成された数 $10 \sim 200 \text{ nm}$ 程度の粒子形状の境界付近に投射固体粒子の衝突によると推測されるくぼみが発生し、試験時間の経過にともない水平方向に進展拡大して、6 秒後には最大直径約 400 nm の大きなくぼみが形成されている。これは DLC 膜を構成する粒子形状の境界部の結合が弱く、き裂が境界に沿って進展するためと考えられる。一方、DLC-150V の摩耗面では、画像中央部のくぼみは試験時間の経過に伴いほとん

Fig.7 Wear depth and Sq versus test time for the TiC/TiN coating on WC alloy⁶⁾

Fig.8 Wear rate and Sq versus depth of wear scar of the TiC/TiN coating on WC alloy⁶⁾

Fig.9 The TiN coating is just about to be penetrated (TEM)⁷⁾

Fig.10 Wear curves of DLC films by various bias voltages⁸⁾

ど変化しないが、摩耗粉の発生によって生じたと推察される長さ約 100nm の長方形のくぼみ（図中破線で囲った領域）や投射粒子形状が転写されたような長さ 100~200nm 程度のすじ状のくぼみ（矢印 K）の発生もみられる。これは DLC 膜が硬くち密であるためと考えられる。

DLC 膜での摩耗粉の発生や摩耗痕の形成による摩耗面の変化量を時系列画像の差分により求めた。DLC-150V は、DLC-0V に比べて変化箇所の体積が小さいだけでなく個数も著しく少ない。単位時間当たりの変化箇所の総数は DLC-0V が 19060 個/min, DLC-150V が 1133 個/min であった。各変化箇所の面積についてそれと等しい面積の円に置換えた時の直径（以下相当直径）を算出し、すべての変化箇所の相当直径と最大深さの関係を図 12 に示す。なお、図中の直線は最大深さ L と相当直径 D の比（アスペクト比に相当する）が $L/D=0.05, 0.1, 0.2$ の直線である。このような形状の特徴は、時系列観察で見られたように DLC-0V と DLC-150V の脱落の様子と対応がみられる。以上のように、時系列観察と変化量の測定結果から、バイアス電圧を印加しないで成膜した軟らかい DLC 膜は、成膜過程で形成される粒子形状の境界部に、投射粒子の衝突によるき裂が発生し境界に沿って進展することで表面が破壊・脱落する。これに対して、バイアス電圧 -150V で成膜した硬い DLC 膜は、膜がち密であるために表面の脱落が著しく小さくその頻度も減少したものと考えられる。DLC 膜の MSE 試験によって、DLC 膜の膜質の微妙な違いを識別できることが示唆される。

12. まとめ

MSE 評価法の特徴として、

- ・皮膜、界面、基材を明確に分離して評価できる。
 - ・同じ原理の従来の評価法に比べて、感度が非常に高い。
 - ・同じ組成の皮膜の微妙な膜質の違いを評価できる。
 - ・皮膜の深さ方向の膜質や強度の変化情報が簡便に得られる。
- があげられ、硬質皮膜の表面強度の評価法としての優位性や有用性も期待できる。さらに、新規な皮膜開発およびコーティング工具・金型の開発やそれらの品質管理等におけるスクリーニング法として標準化や、硬質難加工材の表面粗さ制御（表面機能創成）への応用展開を目指して、今後も研究を進めたいと考えている。

謝辞

本研究成果は、2000 年から実施しているマコー株式会社との産学共同研究によるものである。マコー株式会社の松原亨博士（顧問）はじめ関係者および福井大学表面設計工学研究室一同、また研究の契機とその後の共著論文の執筆等において協働頂いている S. Hogmark 教授（Sweden, Uppsala University）、新田勇（新潟大）、春山義夫（富山県大）、神田一隆（福井工大）の各教授に深甚なる謝意を表します。

文献

- (1) 商標登録第 4920728 号 MSE (2006.1.13)
- (2) Y.Iwai, et al. : Wear, 251 (2001) 861-867
- (3) Y.Iwai, et al. : Lubrication Science 2009, 21 (2009) 213-226
- (4) Y.Iwai, et al. : Wear, 261 (2006) 112-118
- (5) 松原・他 : 機論 (C 編) 74, 739 (2008) 218-224
- (6) Y.Iwai, et al. : Wear, 267 (2009) 264-269
- (7) Y.Iwai, S.Hogmark : ECOTRIB 2009, Pisa, Italy (2009-6)
- (8) 岩井・他 : 機論 (C 編) 75, 749 (2009) 171-177
- (9) 水野・岩井 : トライボロジスト, 54, 4 (2009) 273-281

Fig.11 AFM images of sequential observation⁹⁾

(a) DLC-0V

(b) DLC-150V

Fig.12 Relation between equivalent area diameter and maximum depth for the topographical changes of DLC films⁹⁾