表面改質材の疲労強度評価とその事例

中谷 正憲^a, 高田 知樹^a, 齋藤 竜司^b, 橋爪 佳^b, 村田 俊也^b

^a(株)神戸工業試験場(〒675-0155 兵庫県加古郡播磨町新島47-13)

^b奥野製薬工業(株)(〒538-0044 大阪府大阪市鶴見区放出東1-10-25)

Fatigue Strength Evaluation of Surface Modified Materials and Some Examples

Masanori NAKATANI^a, Tomoki TAKATA^a, Ryuji SAITO^b, Kei HASHIZUME^b and Toshiya MURATA^b

^aKobe Material Testing Laboratory Co., Ltd. (47-13 Nijima, Harima Town, Kako-gun, Hyogo 675-0155)

^bOkuno Chemical Industries Co., Ltd. (1-10-25 Hanaten-Higashi, Tsurumi-ku, Osaka-shi, Osaka 538-0044)

Keywords : Fatigue Test, Ceramic Coating, Electroless Plating, Acoustic Emission

1. はじめに

金属材料は、航空機や自動車、インフラ設備などの機械・構造物において構造材料として広く使用されている。引張や圧縮、曲げなどの力学的負荷だけでなく、腐食性あるいは高温の環境に曝される場合や、部材間の接触による摩擦・摩耗を生じる場合などその使用条件は多種多様なものとなっている。耐食性や耐摩耗性、耐熱性を改善・向上し、実使用条件での信頼性・耐久性を確保するため、材料の変更だけでは限界があることから、めっき処理やセラミックスコーティングなどの硬質皮膜を表面に付与する表面改質が適用されている。硬質皮膜による表面改質は、単に耐食性や耐摩耗性を改善するだけでなく、基材単体に比べて疲労強度も向上させる^{1)~3)}。これは、硬質皮膜が繰返し負荷による基材表面でのすべり変形を抑制するためである。その一方で、硬質皮膜の強度や密着性によっては疲労強度が低下するケースも多く報告されている^{4),5)}。界面での割れや硬質皮膜のはく離が応力集中部となり、疲労き裂発生を加速させるためである。

硬質皮膜の密着性は、基材と硬質皮膜の間に生じる物理特性の不連続性と関連する^{6),7)}。弾性特性、塑性特性、線膨張係数などが異なることによって、同じ機械的・熱的負荷を受けたとしても、基材と硬質皮膜の変形量に差が生じ、界面に特異応力場をもたらす。それによって界面には大きな応力(ひずみ)を生じ、それが許容値を超えると硬質皮膜ははく離する。密着性を評価する方法の一つとして、スクラッチ試験が挙げられる。表面に垂直に立てた圧子に加える荷重を増加させながら、圧子を水平方向に直線移動させ、皮膜のはく離するときの荷重から密着性を評価する手法であり、密着性の大小関係を順序づけることができる。仮に基材と硬質皮膜の物性が同じで、密着性だけが異なる場合には、密着性の良いほうが疲労強度は高いと考えられる。しかしながら、表面改質材の疲労強度は皮膜と基材の組み合わせや処理方法などに依存するため、それを定量的に予測する手法は今のところ確立され

ていない。また、硬質皮膜の処理過程で欠陥が生成する場合がある。欠陥が存在するような場合には、密着性に関係なく、欠陥から早期にき裂が発生する可能性もある。

したがって、繰返し荷重を受ける実機に表面改質を適用する場合には、実働条件に近い環境・条件での疲労試験を実施し、疲労強度特性に及ぼす表面改質の影響を調べるとともに、その破壊プロセスを明らかにすることが望ましい。本稿では筆者らが実施した表面改質材の疲労試験結果を紹介するとともに、試験中の表面改質層の割れやはく離を検出する上で有効と考えられるアコースティック・エミッション法について説明する。

2. セラミックスコーティング材のフレット疲労

セラミックスコーティングは、物理的气相成長法(PVD)や化学的气相成長法(CVD)に大別することができる。いずれも基材に緻密な硬質皮膜を形成することが可能であり、工具や金型、その他耐摩耗性や耐熱性が要求される部材に広く適用されている。しかしながら、使用条件や使用環境が厳しくなるにつれて、割れやはく離が生じやすくなり、その機能を果たさなくなることが課題となっている。これまでにその破壊メカニズムや密着性の改善などさまざまな研究が行われてきた。ここでは、密着性改善のための方法の一つとして、PVDの1種であるイオンビーム支援蒸着法(Ion Beam Assisted Deposition: IBAD)⁸⁾を用いた傾斜機能性コーティングによる表面改質の結果について紹介する。

IBAD法は、図1に示すように、電子ビーム蒸着と同時にイオンビームを照射することにより硬質皮膜を形成する手法である。イオンビーム照射により、基材と硬質皮膜の間に互いの成分が混合した混合層を形成し、それにより界面の整合性が高まり、従来のPVDによるセラミックスコーティングよりも密着性が向上する⁹⁾とされている。しかしながら、混合層の厚さは数10 nm程度であり¹⁰⁾、一般的なセラミックスコーティングの膜厚が数 μm であることを考えると極めて

図1 イオンビーム支援蒸着法の模式図

薄いと言える。そのため、基材とセラミックスコーティングの物性の差が大きい場合には、基材とセラミックスコーティングの界面に生じる特異応力場を十分に緩和できない。

界面近傍における材料特性の不連続性を緩和する方法として、傾斜機能¹¹⁾の概念が挙げられる。これは複合材料など2種類の物性の異なる材料の接合において、その間に組成の異なる材料や中間的な物性の材料を連続的あるいは段階的に形成することによって、元々の物性の差を滑らかに変化させる材料設計概念であり、高温機器や切削工具、生体材料などに適用されている。

図2は、IBAD法によりTiNを成膜したチタン合金Ti-6Al-4V ELI材のボールオンディスク摩耗試験中の摩擦係数の変化¹²⁾を示している。図中の凡例の0.2 keV、2 keVはイオンビームの加速電圧を表している。TiNコーティングを施すことによって、磨耗試験開始後の摩擦係数は低くなっているが、時間の経過とともに摩擦係数は増加する。これはTiNコーティングの磨耗・はく離が進み、基材が露出していることを示している。イオンビームの加速電圧を大きくすることによって、摩擦係数が増加し始める時間が遅くなっていることがわかる。これは、イオンの衝突エネルギーが増加することによって、基材により深くまで打ち込まれ、混合層が厚くなり、密着性が改善するためである。さらに、基材とTiN層の間に傾斜機能層を形成したFG-TiNでは、TiN単層の場合よりも摩擦係数の変化は緩やかになっている。傾斜機能層

図2 TiNコーティングの摩擦係数の測定結果

によって、基材とTiN層の変形特性の不連続性が緩和され、摩耗試験中の剥離が抑制されたと考えることができる。

上述のセラミックスコーティング材に対して、自作の電磁式疲労試験機を用いて、両振りでの4点曲げ疲労試験によりフレットング疲労寿命を評価した。チタン合金Ti-6Al-4V ELI材の平板試験片両面にコーティングを施した後、試験片の中央両面に接触片を接触させ、さらに治具を用いて公称接触面圧が25 MPaとなるように圧力をかけた状態で疲労試験を実施している。フレットング疲労寿命を比較した結果¹²⁾を図3に示す。単層のセラミックスコーティングを施すと、基材のみのフレットング疲労寿命に比べて、約2.5倍に向上した。さらに、傾斜機能コーティング材(FG-TiN)のフレットング疲労寿命は基材のその約5倍にまで向上した。傾斜機能層が界面での機械的特性の不連続性を緩和し、密着性を改善したことによって、フレットング疲労寿命の大幅な改善につながったと考えられる。

フレットング疲労試験後の試験片表面を観察した結果¹²⁾を図4に示す。単層コーティング材では、破面の近傍でコーティングがはく離し、基材が露出している様子が観察された。フレットング疲労のように厳しい応力条件下にある場合に

図3 TiNコーティング材のフレットング疲労試験結果

(a) TiN-2.0kV

(b) FG-TiN

図4 フレットング疲労試験後のTiNコーティング材の表面状態

は、単層のセラミックスコーティングではコーティングのはく離を生じ、それを起点として破壊が生じていた。一方で、傾斜機能コーティング材では、直径 $10\ \mu\text{m}$ 以下の小さなチップ状の摩耗損傷が多数観察された。傾斜機能層の存在が界面の特異応力場を緩和したことにより、摩耗に起因する疲労破壊を生じたと考えられる。したがって、破壊の形態がコーティングの剥離から摩耗に変化したことによってフレッティング疲労寿命が向上したと言える。このように、表面改質材の疲労強度を評価する上では、単に寿命だけの評価ではなく、破壊した試験片を観察し、その破壊プロセスを把握することが重要である。

3. めっき材の低サイクル疲労

耐食性や耐摩耗性、装飾性などの機能性向上のために、めっきは様々な機械部品に用いられ、その歴史はセラミックスコーティングよりも長い。これまでに多くの研究が行われ、その品質の改良が進められてきた。しかし、前述のセラミックスコーティングと同様に部品の使用環境や条件が過酷になるとともに、その信頼性に対する要求も高まっている。

そうした中で、無電解 Ni-P めっきは、内燃機関に使用される回転体への表面改質処理の一つとして注目されている。無電解 Ni-P めっきは、その皮膜に含まれるリン含有率によって、硬さやヤング率、めっき膜の内部応力が変化することが知られている。ここでは、無電解 Ni-P めっきを施したアルミニウム合金の平面曲げによる低サイクル疲労試験結果¹³⁾を紹介する。

市販のアルミニウム合金 A2017 から平板試験片を製作し、試験片の全面に Ni-P めっきを施した後、シェンク式平面曲げ疲労試験機を用いて疲労き裂発生寿命を評価した。試験は角度制御とし、 $0.2\ \text{Hz}$ で正弦波による繰返し負荷を与えた。試験初期にひずみゲージを用いて測定したひずみ範囲は 0.8% である。き裂発生は試験中の曲げモーメントが 1% 低下した時点とした。これは、き裂長さが約 $0.5\ \text{mm}$ に相当することを実顕微鏡によるその場観察で事前確認している。図 5 は、リン含有率と疲労き裂発生寿命の関係¹³⁾を示している。基材のき裂発生寿命に比べて、めっきを施してもき裂

図 5 めっき材の平面曲げ疲労試験結果

発生寿命が長くなる場合と短くなる場合があることがわかる。めっき材と比較すると、リン含有率が $7\ \text{wt}\%$ 、 $1\ \text{wt}\%$ 、 $10\ \text{wt}\%$ の順にき裂発生寿命は長くなった。一般に、Ni-P めっきはリン含有率が減少するほど、硬さは増加し、延性は減少する¹⁴⁾。低サイクル疲労域では、疲労初期から材料全体(曲げの場合には、表面近傍のみ)が塑性変形を伴う。したがって、延性の低い硬質な皮膜では基材の塑性変形に追従できず、早期に割れることで低寿命になり、逆に、リン含有率が高く、延性の高い皮膜のほうが基材に生じる塑性変形に追従することができるため長寿命になったと考えられる。今回、リン含有率 7% の場合、硬さや延性はリン含有率 1% と 10% の中間であると考えられるが、最も短寿命となった。無電解 Ni-P めっきの疲労においては、繰返し負荷によって構造緩和や結晶化が生じると報告されている¹⁵⁾。リン含有率が異なることで、それらの起こりやすさが異なっている可能性もあるが、現時点では十分に明らかになっていない。

なお、高サイクル疲労域では、リン含有率が低く、硬い皮膜のほうが疲労強度は高いことが報告されている¹⁴⁾。高サイクル疲労域では、マクロには弾性変形が支配的で、局所的に繰返しに伴う微小なすべり変形が蓄積し、疲労き裂の核となる。そのため、硬質な皮膜になるほど、すべり変形を抑制する効果が高く、疲労強度の上昇につながると考えられている。

図 6 の疲労試験中の表面観察写真に示すように、基材では 2 つの屈曲を伴ったき裂が発生・進展している。一般に、金属材料の低サイクル疲労では、数 $10\ \mu\text{m}$ のき裂が比較的早

(a) 母材

(b) めっき材(リン含有率10%)

図 6 めっき材の疲労き裂観察例

い段階から複数発生し、それらが成長・合体を繰り返して破断に至る。一方、めっき材では直線的なき裂が観察されている。金属に硬質皮膜を施した場合の低サイクル疲労挙動に関して、硬質皮膜の存在が基材の転位運動を拘束することでき裂の発生を遅延させると考えられている¹⁶⁾。しかし、前述のように、硬質皮膜が基材の変形に追従できなくなると、硬質皮膜は割れてしまう。皮膜自身がぜい性的であるため、そのき裂は急速かつ直線的に拡大し、それを核として基材部のき裂の発生も加速する。

4. アコースティック・エミッション法

めっきやセラミックスコーティングなど硬質皮膜を伴う表面改質の場合には、皮膜自身の疲労強度、とりわけ疲労き裂発生寿命を把握しておくことが重要である。例えば、耐食性の向上を目的としためっきを施したにもかかわらず、それが割れてしまうと、そのき裂の中に腐食性溶液が浸透し、基材に到達する。そのような状況では、基材と硬質皮膜の間でガルバニック腐食を誘起し、基材単体よりも腐食を加速させてしまう可能性がある¹⁷⁾。

前節で紹介したように、疲労試験中にその場で実体顕微鏡により連続観察する方法はある程度大きくなったき裂の観察には有効であり、めっきの違いによって、あるき裂長さまで成長するまでの寿命を比較する分には問題はない。しかし、視認できる長さはmmオーダーであり、上記のような薄い皮膜の場合にはすでに基材まで貫通していると考えられる。そのため、厳密な意味での皮膜自身のき裂発生寿命ではないため、注意が必要である。実験室レベルでのき裂観察の手法としては、他にレプリカ法がよく用いられている。これは、溶剤に浸したアセチルセルロースフィルムを試験片に貼り付け、試験体の凹凸を転写し、そのフィルムを観察する手法であり、電子顕微鏡などを使用すれば微小なき裂も観察することができる。観察のためには試験を中断する必要がある、連続的な観察には時間と手間を要する。

このような表面観察に対して、材料内部に生じる動的な変化を解析する手法として、アコースティック・エミッション(AE: Acoustic emission)法¹⁸⁾がある。AE法は材料の変形やき裂発生に伴う弾性波を検出することで、変形やき裂発生のタイミングを調べる非破壊検査手法である。ここでは、AE法について紹介する。

4. 1 AE法とは

アコースティック・エミッション、AEとは材料の変形時やき裂の発生、伸展時に材料内部のひずみエネルギーが弾性波として放出される現象のことを指す。弾性波とは振動、つまり音なので、木材を折るときに「ポキッ」という音がすることや錫を変形させるときに音が発生する錫鳴り現象は可聴域のAEの一種である。AEによって発生した弾性波をAE波と呼び、AE波は微細な振動として材料内部を伝播する。

図7に示すように、圧電素子などから構成されるAEセンサを材料表面に取り付け、伝播してきたAE波を検出する検査手法をAE法と呼ぶ。AEセンサによって電気的な信号に変換されたAE波を解析し、AE波の発生源について調べるともAE法の目的である。これと似たような現象が、より大

AE 計測装置

図7 アコースティック・エミッション法の測定概略

きな規模で発生したものが地震である。地震では地下深くにおいて発生した地殻の変形などによって、地殻などに溜まっていた巨大なひずみエネルギーが解放され地震波として伝播する。地震波は各地の地震計によって計測され、エネルギーが十分に大きければ地表に居る我々にも知覚することができる。この場合、地殻が材料、地震波がAE波、地震計や我々自身がAEセンサにそれぞれ対応する。

AE波は数十kHz～数MHzの高い周波数成分を持っており、このような高周波域の振動を利用している点でAE法は超音波探傷検査と通ずる部分がある。超音波探傷検査は能動的に超音波を発生させ、材料中の欠陥などを調べる検査法であるのに対し、AE法は材料中で発生した超音波を受動的に捉える検査法である点が異なる。AE法は受動的な検査法であるため、検査対象の製品や構造物に取り付ける必要があるものはAE波を検出するAEセンサだけであり、検査対象に大掛かりな設備を設置する必要がない。そのほかにもAE法の利点としては、以下のような点が挙げられる。

- ・ AE法は材料から発せられるAE波を検出する手法であるので、非破壊的に材料内部で生じている変化を検出する事ができる。
- ・ AEセンサは小型であることから、既存の設備を大きく改変することなく、また、検査時に設備を停止することなく稼働状態のままでも連続的にAE計測および解析による診断などを行うことができる。
- ・ AE波が到達する範囲を検査範囲とするので、1つのセンサで広範囲のモニタリングが可能である。

図8に示すように、AE波は大きく2種類に分けることができ、連続型は塑性変形など比較的小さいエネルギーで連続して生じるのに対して、突発型はき裂の発生や不連続な進展など大きなエネルギーを伴う場合に見られる。したがって、計測中のAE波を解析することで、材料内にどのような変化が生じているかを把握することができる。また、時刻歴からき裂発生のタイミングも調べることができる。さらに、複数のAEセンサを用いることで、それぞれのAEセンサにAE波が到達した時間の差異を調べることで、AE波の発生源の位置を推測することができる。

4. 2 AE法の適用事例

AE法は弾性波を発生させる現象に対応しており、压力容器の欠陥・腐食診断^{19), 20)}や工具や軸受など摩耗・劣化のモニタリング^{21), 22)}、機械・構造物の疲労劣化診断²³⁾など様々な分野で活用されている。

図8 アコースティック・エミッション法により測定されるAE波の例

表面改質材のき裂検出にAE法を利用した研究として、耐熱用の遮熱コーティングやセラミックスコーティングにおける熱疲労²⁴⁾や熱衝撃²⁵⁾に対して適用した事例が複数報告されている。また、密着性の評価に使用されるスクラッチ試験においても、AE計測を同時に行うことで、試験中の割れやはく離を正確に検出することができるようになっている²⁶⁾。

5. おわりに

汎用の金属材料であれば、これまでに多くの疲労試験が行われており、そのデータが多く存在し、データベースとしても公開されている。また、引張強度や硬さなど機械的特性からある程度疲労強度を推定することも可能である。一方、セラミックスコーティングやめっきなどの表面処理を施すと、多くの場合疲労強度は向上する。しかし、その疲労強度を予測・推定する術は現在のところ確立されていない。表面処理を専門とするメーカーでさえも十分なデータを保持しているとは言えない。したがって、表面改質を実機に適用する際には、疲労試験を実施し、疲労強度に問題がないか確認することが望ましい。

表面処理の品質は必ずしも均一ではなく、欠陥が少なからず存在する。中でも基材が露出しているピンホール欠陥は耐食性を劣化させるだけでなく、その欠陥を起点とした疲労破壊を誘発する可能性がある。テストピースを用いた疲労試験では、試験の数が限られることから、いわゆるS-N線図で整理しただけでは、問題が顕在化しないケースがある。特に、耐久試験では、その対象物が壊れなかったということが分かるだけであり、得られる情報は少ない。疲労試験では、“壊す”ことではじめて、それがどこから、どのような過程を経て破壊に至ったかを知ることができる。疲労試験を行い、得られる寿命データも重要ではあるが、それ以上に、き裂がいつ、

どこから発生し、どのように進展しているかを調べることによって、表面改質を施した部材の品質・信頼性を保証し、実働中の不具合を回避することができると考える。

謝 辞

本稿で紹介した研究の一部は、JSPS 科研費 JP25820012 の助成を受けたものである。

(Received March 15, 2019)

文 献

- 1) 泉 久司, 砂田久吉, 近藤幸夫, 山崎 徹; 日本金属学会誌, **44**, (7), 829 (1980).
- 2) 田上道弘, 麻生節夫, 後藤正治, 小池一男; 軽金属, **43**, (5), 281 (1993).
- 3) 塩沢和章, 大島誠司; 材料, **39**, (442) 958 (1990).
- 4) K. Shiozawa, S. Nishino, K. Handa; *JSME Int. J.*, **35**, (3), 347 (1992).
- 5) M. P. Nascimento, R. C. Souza, W. L. Pigatin, H. J. C. Voorwald; *Int. J. Fatigue*, **23**, 607 (2001).
- 6) 岩村栄治; 表面技術, **58**, (5), 260 (2007).
- 7) 神田一隆, 嶋田安広, 蓮井俊介; 福井工業大学研究紀要, **39**, 115 (2009).
- 8) J. K. Hirvonen; *Mat. Sci. Rep.*, **6**, 215 (1991).
- 9) W. Ensinger, A. Schröder, G. X. Wolf; *Nuc. Instr. and Methods in Phys. Res. B*, **80/81**, 445 (1993).
- 10) A. Perez, E. Abonneau, G. Fuchs, M. Treilleux, C. J. McHargue, D. L. Joslin; *Nuc. Instr. Methods in Phys. Res. B*, **65**, 129 (1992).
- 11) M. Koizumi, M. Niino; *MRS Bulletin*, **20**, 19 (1995).
- 12) 中谷正憲, 清水翔太, 原田泰典, 内田 仁; 日本機械学会論文集, **81**, (824), 14-00590 (2015).
- 13) 齋藤竜司, 橋爪 佳, 村田俊也; 表面技術協会第138回講演大会要旨集, 13D-08 (2018).
- 14) 泉 久司, 砂田久吉, 近藤幸夫; 材料, **26**, (281), 164 (1977).
- 15) 山崎 徹, 泉久 司, 砂田久吉, 近藤幸夫; 日本金属学会誌, **45**, (7), 704 (1981).
- 16) 塩沢和章, 韓 玲; 日本機械学会論文集A編, **59**, (559), 733 (1993).
- 17) 塩沢和章, 友坂敏信, 韓 玲, 本林 功; 日本機械学会論文集A編, **60**, (571), 626 (1994).
- 18) 長谷亜蘭; 精密工学会誌, **78**, (10), 856 (2011).
- 19) 湯山茂徳, 山田 實, 関根和喜; 圧力技術, **40**, (4) 176 (2002).
- 20) 前田 穰, 橋本弥古武, 橋脇正浩, 関根和喜, 山田 實; 圧力技術, **51**, (5) 269 (2013).
- 21) 迫 孝司, 吉江 修; 電気学会論文誌D, **132**, (4) 501 (2012).
- 22) 岩田一明, 森脇俊道, 橋本英文, 柴坂敏郎; 精密機械, **46**, (7) 875 (1980).
- 23) 湯山茂徳, 李 正旺, 友清 剛, 吉沢 勝, 魚本健人; 土木学会論文集, **627**, 251 (1999).
- 24) 山崎泰広, 吉田敏彦, 深沼博隆, 大野直行; 材料, **58**, (2), 168 (2009).
- 25) 橋田俊之, 石川 幹, 戸邊 務, 高橋秀明; 日本機械学会論文集A編, **58**, (545), 15 (1992).
- 26) 熊谷 泰, 西口 晃; 金属表面技術, **37**, (9), 575 (1986).