

MSE (Micro Slurry-jet Erosion) 試験法による 材料表面の強度評価

株式会社パルメソ 松原 亨
Tooru MATSUBARA

1. はじめに

ものづくりに求められている技術は社会の動向から影響を受ける。近年はSDGsや地球環境問題そしてデジタル化が大きなテーマで、それらに貢献する技術には軽薄短小への対応や高性能化そして長寿命化などが求められる。これらを実現するためには、従来の延長を超えてさらなる技術の限界を目指すことになる。

材料に的を絞れば、デジタル化に必要なセンサーなどでは、軽薄短小を実現するため高強度化や高機能化そして高精度化といった「高度化」が必須になる。空飛ぶ車はもちろん、モバイルでは軽量化や高性能化が求められ、インフラや医療系でも軽薄短小に加えて長寿命化が大きなテーマになっている。既知の材料や構造アイデアで達成可能なものはあるが、新たな一歩には新しい材料が必要になることも多い。

新しい技術を実用化するためには、それら「高度化」に対応した材料を評価する技術が一つの大きなポイントになると想定される。材料自体がどのような機能や性能を持っているかその寿命はどのくらいかを知ることは必要不可欠である。材料を評価する技術としては観察・分析があり、走査電子顕微鏡 (SEM)、透過電子顕微鏡 (TEM)、X線光電子分光法 (XPS)、フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) そしてその応用機器など多くが利用され、ナノレベルの高分解能での評価が可能となっている。他方、機械的特性試験 (以下強さ試験) では評価基準になる尺度の大きなくくりで、力の尺度とエネルギーの尺度に分けられる。力の尺度では引張・曲げ試験、硬さ試験、インデンテーション試験などがあり、エネルギーの尺度では破壊靱性試験、衝撃試験などがある。これら強さ試験はマクロ的な試験が多く、分析結果が比較可能なより高分解能での「強さの分布計測」が期待されている。

材料強さを測る技術として、筆者らは微粒子投射加工技術を使ったエネルギー尺度の材料強さを測る MSE (Micro Slurry-jet Erosion) 試験法^{1)~3)}を開発した。本稿では、MSE 試験による材料強さの評価について、事例を交えて紹介する。

2. MSE 試験とは

MSE 試験の強さ試験における位置づけ、原理、計測アウトプットについて以下に説明する。

2-1 強さ試験における位置づけ

図-1は代表的な材料の特定の用いられる観察・分析方法と強さ試験法の分類で、MSE 試験はエネルギー尺度の試験法になる。計測は衝突速度一定条件下での微粒子衝突量が増えられたエネルギーに対応し、その時の摩耗量が材料の強さの尺度となる。図-2に他の強さ試験法との比較位置付けを示す。本試験法の試験深さ分解能は10ナノメートル程度で、評価する面積の広さは比較的広いと位置づけされる。

2-2 MSE の原理

材料の強さ試験は大なり小なりの破壊試験で成り立っている。MSE 試験では粒子の衝突による摩耗損傷部と摩耗痕の形状計測部の組み合わせで構成される。図-3に摩耗発生システムの模式図を示す。システムでは微粒子スラリーの循環回路が構成され、その先に投射ガンがある。投射ガンではスラリーと圧縮空気が混合され、ノズルより高速投射が行われる。スラリーは水と粒子から成る混合液で、粒子濃度は標準で3mass%に設定され、ノズルよりの投射速度はおよそ100m/秒である。使用可能な粒子は樹脂、金属、セラミックス材質で平均粒子径10 μ m以下とし、比較可能にするための標準粒子は多角アルミナ1.2 μ m、球形アルミナ

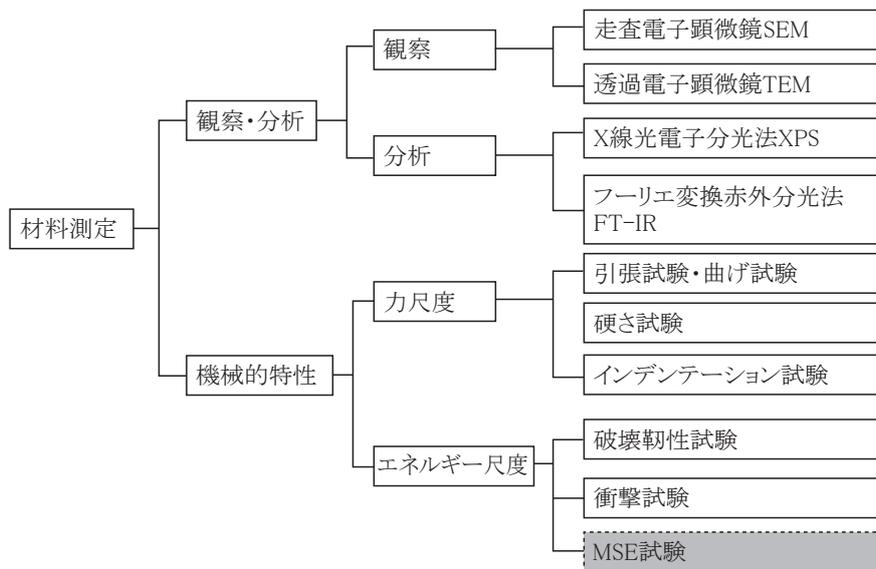


図-1 材料測定における観察・分析と機械的特性試験（強さ試験）の分類

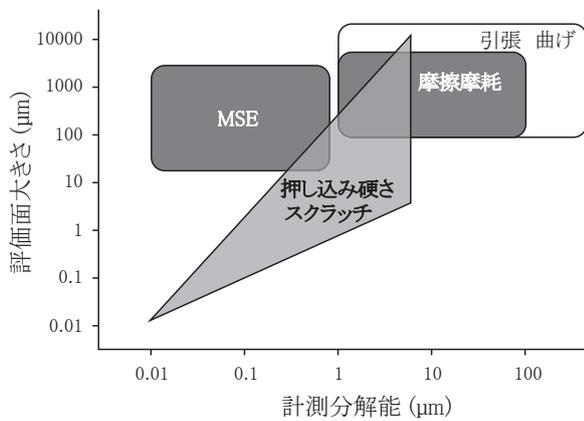


図-2 機械的特性試験の位置づけ

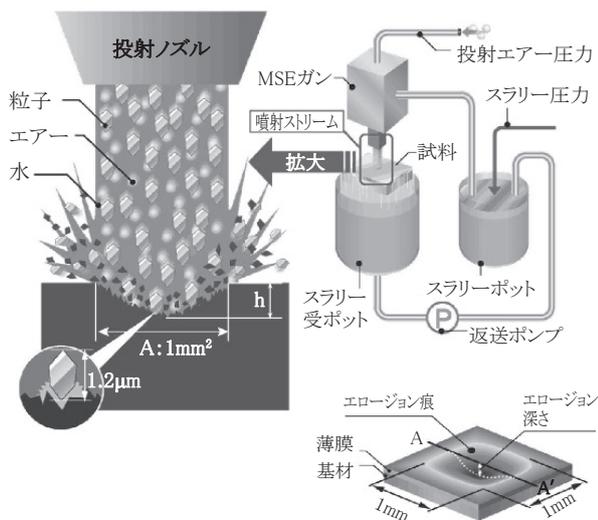


図-3 MSE原理の模式図

3.0 μm および球形シリカ5.0 μm になっている。特別に高精度の摩耗深さ分解能が求められる場合は、粒子サイズをサブミクロンにすることなどの対応を取る。

ノズル投射面積は $\square 1\text{mm}$ で、例えば平均粒子径1.2 μm の粒子一個の摩耗深さは数ナノメートル以下となる。しかし粉体1gの投射ではおよそ粒子1千億個にもなり、試料の摩耗速度はそれなりに早い。水は、粒子を含むスラリーの流量の制御と試料表面粒子の洗浄および加工表面の冷却の用をなしている。

2-3 試験からの計測アウトプット

図-4に装置外観を示す。試験では、一定量のスラリー投射（一定量の粒子投射）と投射痕中央部の形状計測を自動で繰り返して、表面から内部までの連続した計測を行う。

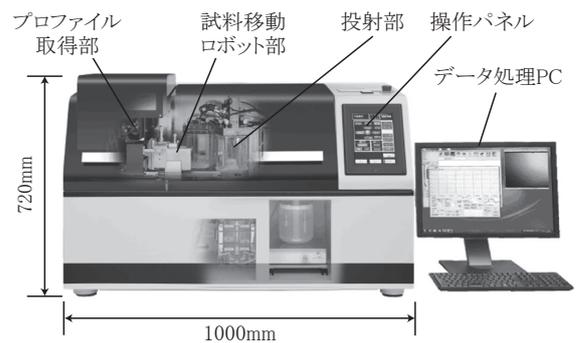


図-4 MSE試験装置

図-5に試料Siウエハと超硬表面のTi系被膜を対象にした計測アウトプットの標準3点を示す。図-5(a)は装置から排出される1次データの形状プロファイルで、試験回数分を積層表示している。各形状プロファイルでは、試験毎に順次深くなっていく様子も観察でき、Ti系被膜では途中から1ピッチ当たりの深さが大きく変化していることがわか

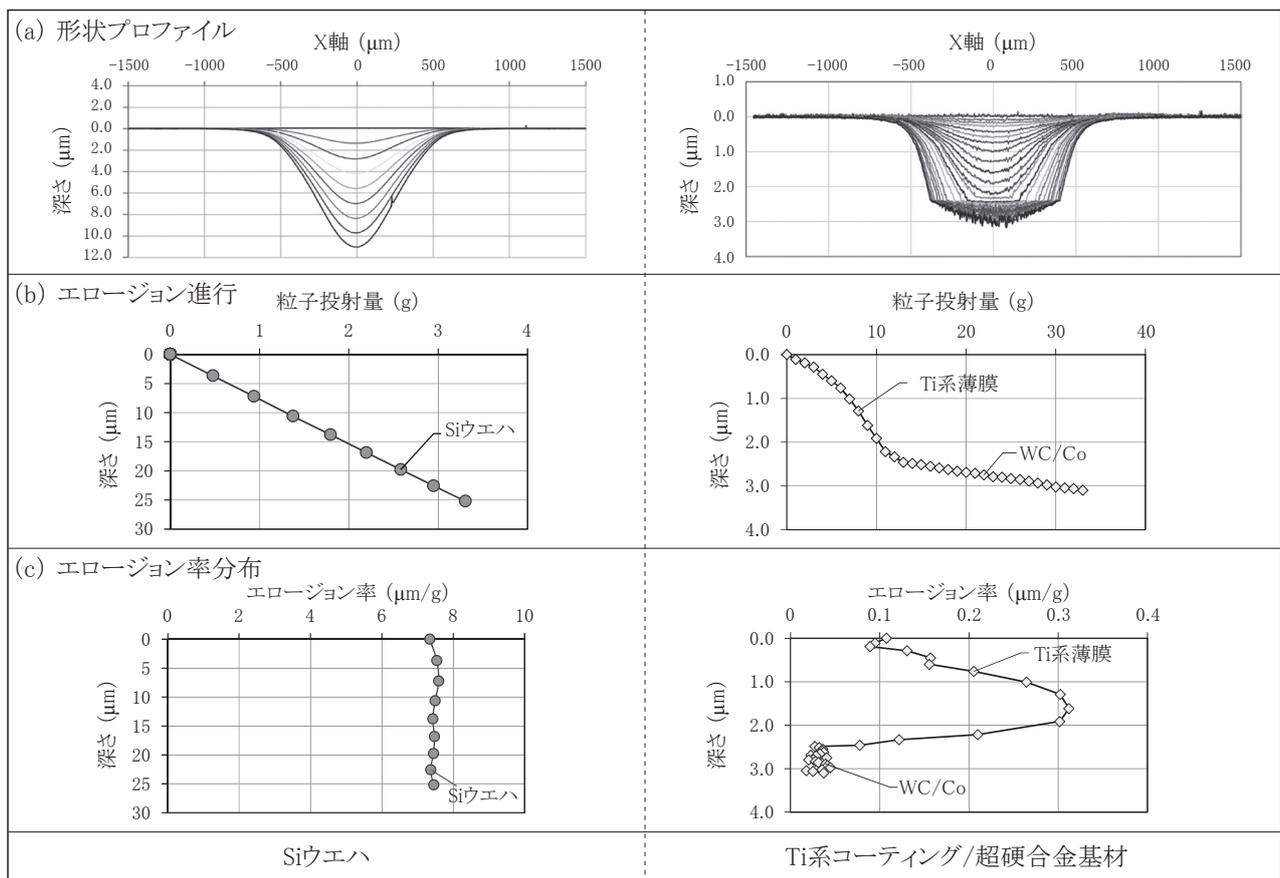


図-5 試験から得られるデータ

る。図-5(b) は前記プロファイルの中心近辺の幅(2本の点線間)を平均化して累積投射粒子量と深さの関係を示したもので、エロージョン進行グラフと呼ぶ。Siウエハでは直線的に摩耗が進み、材料強さ分布の均一さが見て取れ、本試験の校正材料としている。Ti系被膜の場合は被膜部が緩やかな曲線で材料強さ分布が不均一なこと、被膜貫通後の摩耗進行の遅い領域はWC-Co(超硬)であることがわかる。膜と超硬のクリッピングポイントは膜厚として読むことができる。これらグラフの曲線の傾きは強さの尺度となる。図-5(c) は前記(b)の曲線を微分した値(以下エロージョン率:強さの尺度)を横軸に、深さを縦軸に示したものであり、エロージョン率分布グラフと呼ぶ。これは、深さ方向強さの分布を可視化したグラフとなっている。

3. MSE 試験が示す強さについて

これまでの強さ試験で採用されている変形や破断に代わって、摩耗損傷を評価の尺度とした強さ試験では、計測で示される強さが従来と異なる部分があり、以下に実験工学的なアプローチから

データからの解説を行う。

3-1 同じ試験条件でのゴム～樹脂～金属～セラミックスの強さの違い

図-6は均質なゴム～樹脂～金属～セラミックス材料を対象に標準試験条件での多角アルミナ1.2μm粒子による結果を示したものである。縦軸はエロージョン率で横軸はヤング率で左から右に高くなるように並べた。ヤング率とエロージョン率の関係は中央部アクリル樹脂(PMMA)またはSiウエハを頂点として分かれ、金属およびセラミックスはヤング率とエロージョン率との曲線状の順相関を示し、樹脂およびゴムは逆相関を示している。このことはエロージョンメカニズムが変化していることを示唆している。図-7に示す応力ひずみ曲線からは、金属やセラミックスは伸びが少なく弾性限度が高いが、樹脂は伸びが極端に大きく弾性限度は小さいことが分かる。ひとつの考え方として、粒子衝突による損傷量は、衝突エネルギー量が応力ひずみ曲線の面積を超えた分や、衝突による発生応力が弾性限度を超えた大きさにより決まると考えられる。つまり、金属やセラミックスのようにヤング率が高く伸びの少ない材料の場合は

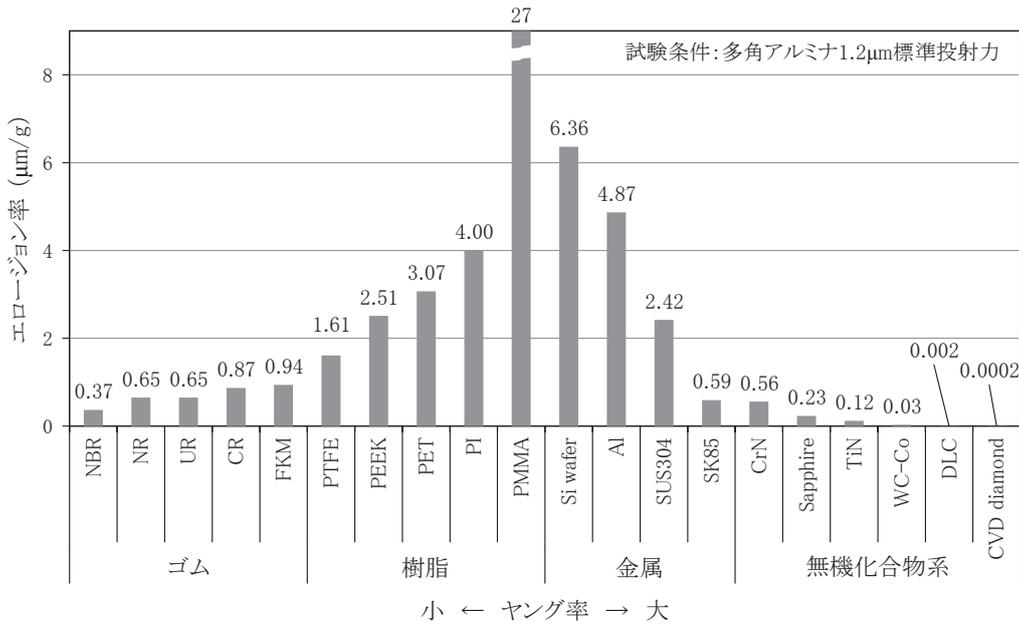


図-6 エロージョン率のランキング

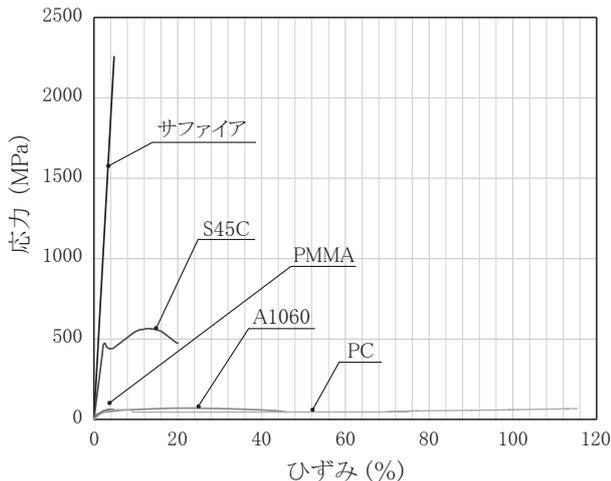


図-7 樹脂、金属、セラミックスの概念的応力-ひずみ線図

原子間の結合強度が高くなるに従い損傷量は少なくなる。一方、樹脂やゴムのようにヤング率は低い伸びが大きい材料の場合は、衝突時の発生応力が低く抑えられ高分子の結合強度が高いほどに損傷量が低くなる。これはエネルギー吸収尺度での評価軸ともいえる。同じ耐摩耗材料として超硬を採用するか、またはゴムを採用するかは求める機能により分かれるが、結果的に摩耗寿命延長につながる選定を行うにあたっては、応力ひずみ曲線の面積比つまりエネルギー尺度により評価可能であることが理解できる。

3-2 異なる粒子を使った材料強度の位置付け

現下で使われている材料は複合材料であったり、内部に欠陥を有していたり、フィラーのような強化機構を内在したりしており、同じような材料で

も強さの何かが異なっている。例えば材料強さを表す言葉では「硬くて脆い」や「硬くて強靱」など2つの性能を組み合わせで表現されている。図-8は金属とセラミックスおよびCVD/PVD被膜を対象に、微小な多角粒子と少し大きい球形粒子(図-9粒子イメージ)の2条件試験結果を、エロージョン率の逆数にしてプロットしたグラフで、MSEマップと呼んでいる。Al₂O₃を例に挙げると、横軸での分布幅は狭く縦軸での分布幅が広がっている。縦軸で最大値をとるのは欠陥のないサファイアウエハであり、逆に最も小さな値を取るのは多孔質の焼結体となっており、その間のいくつかの分布はCVD/PVD被膜となっている。このような分布形態は他の材料でも同様に見られ、横軸は主なる材質単体の特性を示し(例えばヤング率の変化を示唆している)、縦軸は材料内の欠陥を含む複合材としての特性と考えられ、脆さの変化を示唆している。

つまり、多くの材料は主なる材質部(マトリックス材)と内部に分散している別材料(強化材や欠陥)で構成されている複合材とみなすことができる。Al₂O₃において、単結晶(サファイアウエハ)は欠陥がなく主なるマトリックス材質100%で構成され、試験結果は縦軸・横軸とも理論的な強さを示している。一方、縦軸最下部にある多孔質の焼結材は欠陥が多く存在している複合材と考えれば、横軸はマトリックス材と同じであるにもかかわらず縦軸は極端に低くなっている理由が説明できる。中間にプロットされている材料は各種

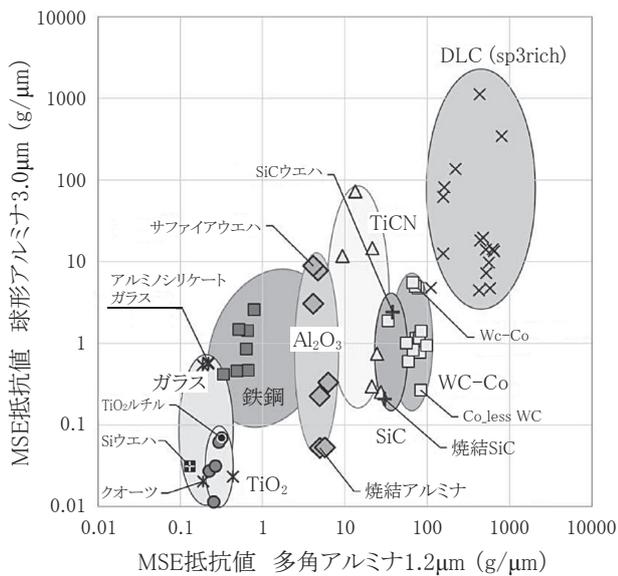


図-8 無機材料のMSEマップ

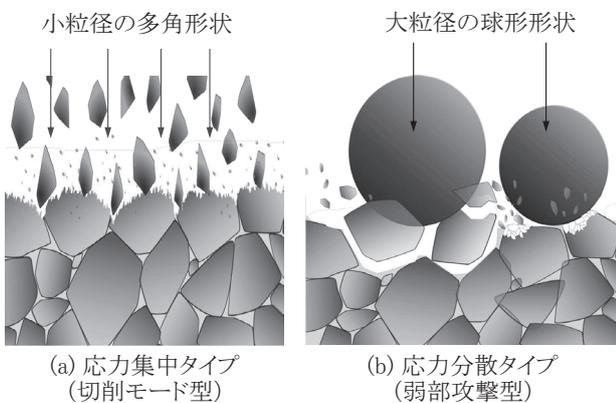


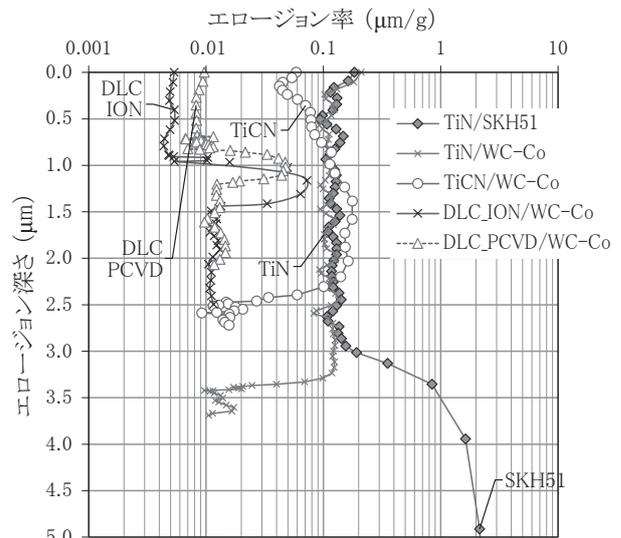
図-9 実態材料をイメージした粒子径と形状違いの損傷概念

コーティングで作成されたものである。このように同一材料系において、別材料（フィラーなどの混合物や析出物およびさまざまな欠陥など）による強度変化は縦軸で示され靱性または脆さに影響を与え、マトリックス材質自体の強度変化（他の元素によるマトリックス材質の変化など）は横軸の変化で示されヤング率や硬さの違いを示唆している。横軸における材料間のわずかな差は製造法などによる差で、引張や硬さ、靱性や脆さ、そして疲労などに関係していると考えられる。MSEマップは強度の2面性を敏感に顕わにし、開発や生産プロセスでのちょっとした変化の数値化や分析に役立つ指標になると期待される。

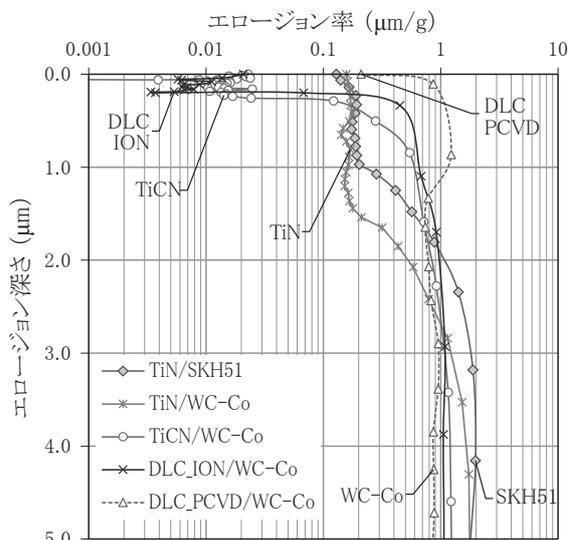
4. 試験評価事例

4-1 硬質薄膜の硬さと脆さの評価

金型を対象とした無機薄膜被膜の評価を試みた結果を図-10に示す。基材は超硬合金（WC-Co）と



(a) 多角アルミナ 1.2μm



(b) 球形アルミナ 3μm

図-10 エロージョン率分布グラフ

SKH51とし、被膜はTiN（PVD法）、TiCN（HCD法）DLC_{ION}（イオン化蒸着法）とDLC_{PCVD}（プラズマCVD法）の4種類である。試験条件については、ヤング率や硬さ傾向を知るための多角アルミナ1.2μm粒子を用いた条件と、靱性や脆さ傾向を知るための球形アルミナ3μmを用いた条件の2種類とした。試験の深さ分解能ピッチはおよそ0.1μmとなっている。4種類の材料の強さ分布は、被膜および界面そして基材それぞれで異なり、また粒子を変化させた2条件での強さ分布形態も大きく異なっている。強さの分布曲線から読み取れる情報は多いが、代表的な被膜および基材の強さおよび膜厚についての評価について次に述べる。

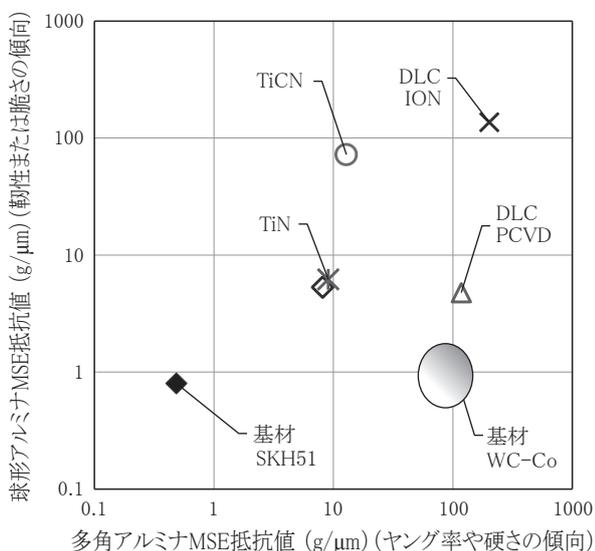
被膜および基材の2条件試験強さを示すMSE抵抗値をマッピングしたMSEマップを図-11(a)に示す。被膜において、DLC_{ION}は硬さと靱性の両方

が強く、DLC_{PCVD}は硬さが高いが靱性が低く、TiCNはDLC_{ION}に次いでそれなりの硬さで粘り強く、TiNの2種は同じ強さで硬さと靱性強さとも比較弱い。基材において、硬さでは超硬(WC-Co)がSKH51に比べて格段に強いが、脆さでは超硬(WC-Co)とSKH51の差はなくなって興味深い結果となっている。基材SKH51上の被膜は硬さと靱性の両方が基材強さを上回っているが、基材超硬上の被膜は靱性の向上のみが見て取れる。

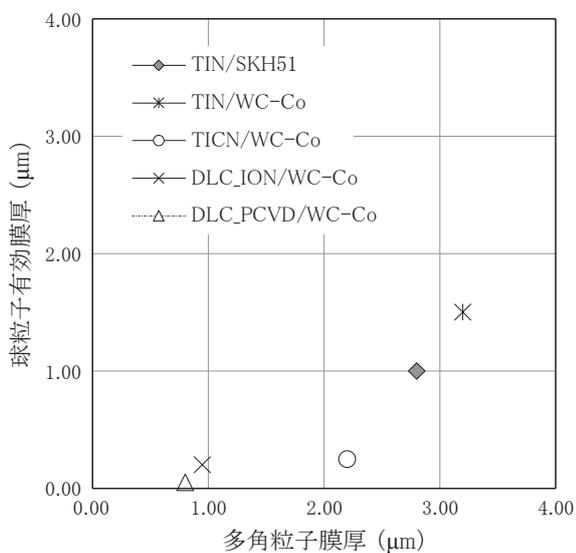
2条件試験における界面部を除く被膜の厚さマップを図-11(b)に示す。多角アルミナ粒子での膜厚は断面SEM観察の膜厚と近似であることが確認されている。それに対して球形アルミナ粒子での試験では4種類の被膜とも膜厚は薄く、TiCNとDLC_{ION}では極端に薄く、DLC_{PCVD}ではさらに

薄くなっている。1.2 μm の多角粒子では粒子衝突による基材への影響が小さくおよそ実膜厚を示し、3.0 μm の球粒子では衝撃力が大きいため、界面近くになると界面の弱さや基材の弱さや脆さの影響を受けた結果と想定される。なお、同じ膜でも外部から働く力の大きさと膜が機能する膜厚に差が出ることから、球形アルミナ粒子試験で示される膜厚を「有効膜厚」と呼んでおり、耐久性に関する指標にしている。どのコーティング被膜も多角粒子有効膜厚よりも球粒子有効膜厚が薄くなり、2種類のDLCは膜自体が特に薄い。DLC_{PCVD}は球粒子有効膜厚がほぼ0となり、衝撃または大応力には弱いことがわかる。

被膜の耐久設計において硬さや靱性を考慮することに加えて、発生する衝撃力や応力の大きさに対応した有効膜厚は重要な指標であると考えられる。



(a) MSEマップ



(b) 膜厚マップ

図-11 MSEマップと膜厚マップ

4-2 樹脂劣化の評価

図-12にはPBT樹脂に環境劣化を想定した熱、紫外線、湿熱の3種類の加速試験を行いその強さ分布変化を示した。湿熱劣化は劣化進行度が最も早く、強さ変化の様相は表面から内部まで同程度の進行形態をとり、劣化時間との関係では72hrまで加速的に進行しその後は劣化度がサチレートし緩やかになっている。熱単体での強さ変化の様相は表面から内部まで同時に進むがその劣化度は湿熱劣化に比べてかなり緩慢である。紫外線劣化での

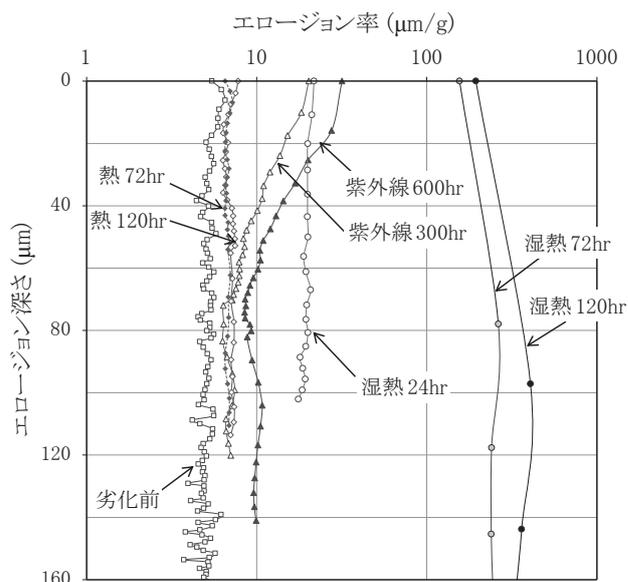


図-12 PBT樹脂の劣化挙動調査

熱劣化：140 $^{\circ}\text{C}$ 、72hr、120hr
 紫外線劣化：カーボンアーク、300hr、600hr
 湿熱：PCT試験、140 $^{\circ}\text{C}$ -75%、24hr、72hr、120hr

強さ変化の様相は先の2つの劣化様相と異なり表面部が進行して弱くなり深くなるに従い劣化度が小さく、また照射時間が増すほどに曲線は相似形状のままに強さ変化の度合いが大きくなることわかる。

図-13はPBT樹脂にカーボンアークによる紫外線を300hr照射することにより加速劣化した試料における、MSE試験強さ分布とFT-IR分析におけるカルボン酸生成量を併記したグラフである。MSE試験強さ変化は表面が最大で深さが深くなるに従い徐々に小さくなり、約70 μm で未劣化強さに近接し紫外線劣化の特徴的なパターンが示されている。カルボン酸吸収強度は表面部が最大で深くなるに従い徐々に小さくなり60 μm 近傍ではほぼ0になっている。エロージョン率とカルボン酸吸収度は良い相関を示していることから、エロージョン率が示す材料強さは酸化劣化などによるカルボン酸生成量すなわち分子量の低下などによる強度の低下による結果といえる。

樹脂劣化の変化度合いを強度設計に用いるための数値化には、表面観察程度では役に立たず、表面から内部までの強さ変化の数値化が必須になる。変化の数値化は劣化度合いからの寿命判断や耐久性設計をより正確なものにできると期待される。

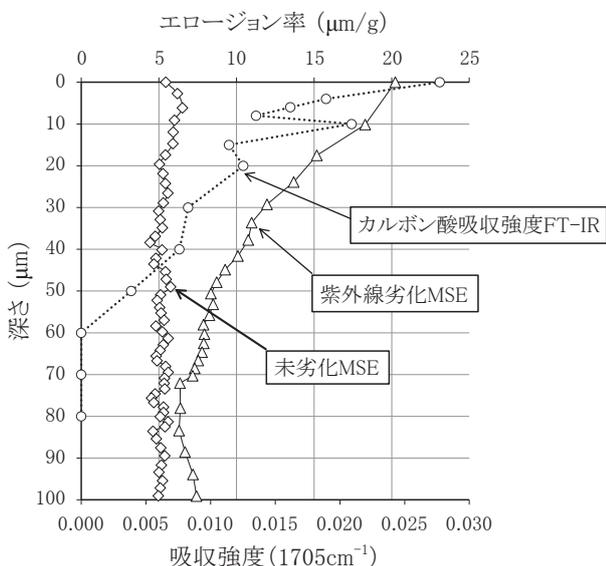


図-13 PBT樹脂の加速劣化における『強さ分布』と『カルボン酸生成量』の関係
紫外線照射：カーボンアーク 300hr
FT-IR：東レリサーチセンター提供

4-3 薄膜多層膜の評価

図-14に異なる2種類の自動車ボディ塗装を対象にプレッシャークッカー試験 (PCT試験) にて加速劣化試験を行い、その前後の強さ変化を探った

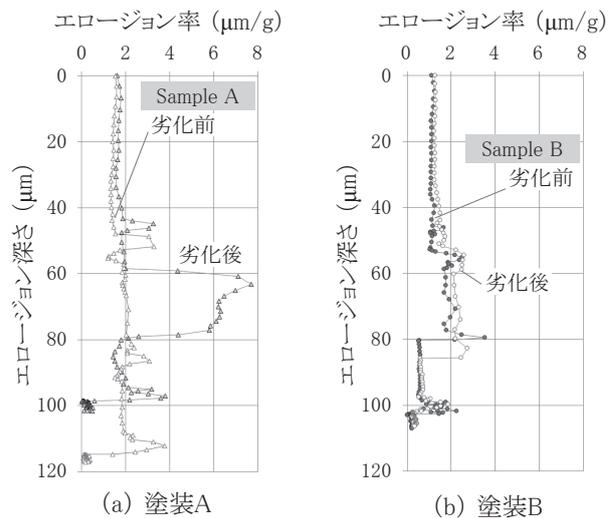


図-14 自動車ボディ塗装の劣化
加速試験：プレッシャークッカー
MSE条件：球形シリカ5 μm 、標準

事例を示す。塗膜 A において、膜厚は劣化試験後に全体膜厚が縮小し、特にクリア・カラー・中塗り・電着の各層がそれぞれ薄くなっている。強さは中塗り層が顕著に弱く変化している。一方、塗膜 B においては、劣化試験の前後で膜厚や強さの変化がほぼないといえる。なお各層の界面強さは劣化試験前後にかかわらず弱いピークの存在が示されている。

このように表面から内部まで連続した強さデータにより、内部の個別各層の様相が分かり、強度は低下しないが縮合するタイプの材料、強度の低下と縮合が同時に起こる材料、強度や縮合に変化のない材料などと明確に峻別できる。また連続した強さ分布はEDXなどの材質分析と併せて問題点の解析や対策に役立つ。

5. おわりに

本試験方法は福井大学特命教授の岩井善郎氏との連携で開発され、そもそもは薄膜の強さを精密に測ることが目的であった。本稿では試験法の発表後に多くの材料の評価ニーズにこたえる形で広がった試験事例の一部を紹介した。精密な強さを測るために工夫したポイントは、これまでの力尺度に代えて微粒子投射を使ったエネルギー尺度を採用したことにある。測る基礎技術が変わったために課題は多く抱えている。一つはメカニズムと強さ尺度の関係定義で、多くの研究者と連携して進めていく必要がある。他には計測事例の積み上げにあり、社内の開発と多くの受託試験の知見から実験工学的な積み上げを図っているところであ

る。SDGsが要求する未来に材料の強さ試験から貢献することを目標に、今後も日々積み重ねを行い、実用情報として提供していきたい。

参考文献

- 1) Y. Iwai, T. Honda, H. Yamada, T. Matsubara, M. Larsson WEAR, **251**, pp.861–867 (2001)
- 2) 松原亨、平井雄一、春日井直生、岩井善郎、日本

機会学会論文集 (C編), **74**(739), pp.710–716 (2008)

- 3) Y. Iwai, T. Miyajima, T. Honda, K. Kanda, S. Hogmark, WEAR, **261**, pp.112–118 (2006)



まつばら とうる
松原 亨
(株)パルメソ
代表取締役

〒940-2024 新潟県長岡市堺町194-7
TEL: 0258-86-0240 FAX: 0258-86-0241
E-mail: t-matsubara@palmeso.co.jp