

***i*-MSE 法を用いた各種コーティング膜の界面強さ分布の可視化技術 ーサブマイクロメートルオーダーの薄膜内部の解析事例ー**

New technique to visualize the strength distribution of interfaces of various coatings using *i*-MSE method - Cases of the strength distribution of sub-micrometer order thin coatings -

福井大（正）*岩井 善郎 福井大（非）福間 慎治 福井大（正）高澤 拓也

Yoshiro Iwai*, Shinji Fukuma*, Takuya Takazawa *

* University of Fukui

1. はじめに

筆者らは、微小な固体粒子の投射により生じるエロージョン摩耗の表面形状変化を高分解能で計測して、材料の表面と深さ方向の機械的強さ（以下、強さ）の微妙な違いや変化を評価できるマイクロスラリージェットエロージョン表面強度評価法（MSE）を開発した。次いでそれらを情報工学との融合により、内部の強さに基づく微細構造可視化の手法（innovative MSE; *i*-MSE 法）に発展させた。両手法による皮膜ならびに界面の強さの評価の解析事例について報告する。

2. 表面強度評価法（MSE 法）の開発

液体中に含まれる固体粒子が材料表面に衝突して破壊・損傷させる摩耗現象をスラリーエロージョン（液体がない場合はサンドエロージョン）と呼ぶ。微小な固体粒子による表面破壊はナノ・マイクロメートルスケールであるが、大量の粒子を衝突させると表面の形状変化が明瞭になる。そこで、エロージョン面の断面形状（プロファイル）を高分解能表面形状測定器で計測し、エロージョンの深さ方向の進展速度として単位粒子投射量（あるいは投射時間）当たりのエロージョン量（エロージョン率）を求めるとその面の機械的特性を評価できると考えられる。筆者らはこのような着想から、材料の表面強さの違いや分布を見える化する新しい材料評価試験法（MSE 法）の開発に取り組んできた^{1, 2)}。

Figure 1 に MSE 試験装置の概略を示す。スラリーを MSE ガンに導き圧縮空気でミキシング加速してノズルから噴射し試料に衝突させ、エロージョンを発生させる。ノズル出口の形状は $1 \times 1 \text{ mm}^2$ の正方形である。粒子の投射速度は超高速度カメラで観察すると最大約 100 m/s にも達する³⁾。標準 MSE 試験条件で使用する粒径 $1.2 \text{ }\mu\text{m}$ の多角形状アルミナ粒子（1 個の質量はピコグラム）による損傷深さは小さいが、粒子衝突数はおよそ 100 億個/秒で、大量の粒子衝突により短時間でエロージョンが進行するので材料の強さの加速試験が可能になる。

Figure 2 にエロージョン深さの計測と解析の概略を示す。触針式形状測定器で試験前の試料面の形状を測定し、同じ箇所に一定量のスラリー（粒子）を投射してエロージョン痕の断面プロファイルを取得する。それらを重ね合わせ最大深さ位置（中央部）での深さ変化量をエロージョン深さとして算出する。このような試料の同一箇所への投射と形状計測を繰り返すことにより投射量とエロージョン深さ変化の関係が得られる。試験には MSE 自動機（株パルメソ）を用いた。この装置では、粒子投射、表面洗浄、形状計測を自動で繰り返し、形状データはデジタル値で取得・保存する。測定分解能は、深さ方向において 20 nm 程度（表面形状測定器の分解能）、水平方向の標準化幅は $0.5 \sim 2 \text{ }\mu\text{m}$ で設定する（標準的には $1 \text{ }\mu\text{m}$ ）。

MSE 試験結果の一例として、Fig.3 に金型などに使用される硬質皮膜の TiC 膜（超硬合金の基材に化学蒸着法（CVD）により成膜）に、粒径 $1.2 \text{ }\mu\text{m}$ の多角アルミナ粒子を 5 g 毎の投射と形状測定を繰り返して得られた形状

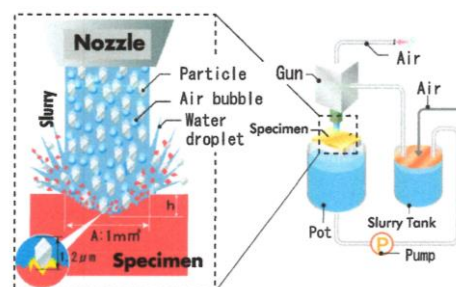


Fig. 1 Schematic view of MSE test

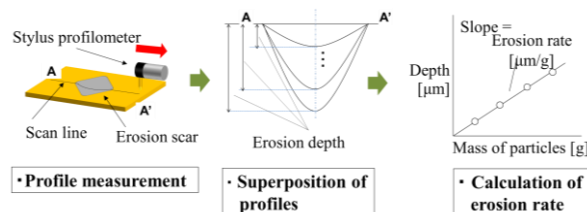


Fig. 2 Surface profile and erosion depth measurements, and calculation of erosion rate

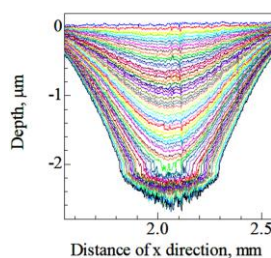


Fig.3 Profiles of eroded surface of CVD TiC coating (Each profile shows surface projected by every 5 g of $1.2 \text{ }\mu\text{m}$ alumina particles)

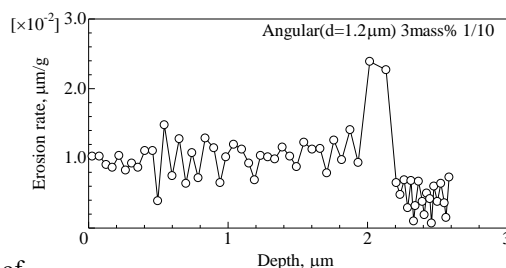


Fig. 4 Variation of erosion rate as a function of depth from the surface, which was obtained by Fig.3

曲線の変化を示す。形状群の最も深い位置（エロージョン痕の中央部）での深さを測定して投射粒子量に対して図示すると深さはほぼ直線的に増加している（図省略）。それらの直線の傾き（最小二乗法で算出）は平均的な進展速度（エロージョン率）を示す指標になる。さらに各深さ位置でのエロージョン率を計算して、表面からの深さを横軸に取った図にプロットすると Fig. 4 のようになる。エロージョン率は TiC 膜ではほぼ一定で推移するが、基材との界面付近で急激に増大しその後基材の超硬合金で低い値となることから、界面における弱い層の形成を示唆している。

3. 内部構造の可視化（i-MSE 法）の開発

薄膜内部は組織変化、欠陥や異物偏析など均一でないことが多い。そこで、任意の位置における局所的なエロージョンの進展速度（新たに局所エロージョン速度 $[\mu\text{m/g}]$ と呼ぶ）を注目箇所近傍のエロージョン率を用いた Sliding Window 回帰による局所的な単回帰係数として算出する。次に、局所エロージョン速度をカラーマップで可視化する場合、評価対象の断面積について画像処理する必要がある。Figure 5 に本研究で用いた表示したい断面データを量子化し、カラーテーブルのインデックスに対応付けることでカラー画像として提示するプロセスを示す。開発した可視化法は **i-MSE**（innovative MSE）法と呼ぶ（詳細は文献^{4, 5}）を参照頂きたい。

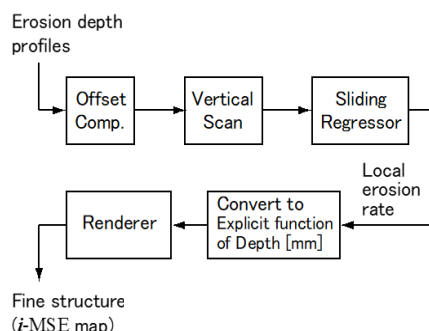


Fig. 5 i-MSE processing

前述の TiC 膜のエロージョン痕 (Fig. 3) の中央部分の幅 $150\mu\text{m}$ 領域について局所エロージョン速度を算出しレンダリングした可視化画像を Fig. 6 に示す。図の横軸に幅方向の位置 $[\mu\text{m}]$ ，縦軸に深さ $[\mu\text{m}]$ をとり、カラーマップは緑や青ほどエロージョン速度が大きく（低強度），茶色ほど小さい（高強度）ことを示す。また図中の白線は、幅方向の各位置でのエロージョン曲線（投射量に伴うエロージョン深さの変化）を解析幅（ $150\mu\text{m}$ ）について平均した曲線である。硬質薄膜と界面近傍の弱い層および基材が明瞭に現れていて、わずかに数 μm の硬質薄膜内部は強さが不均一であり、基材との界面には脆弱な層が存在（ η 相を示唆）することが明瞭にわかる。解析結果は、SEM 観察や EDS 元素分析等の結果とも対応している。

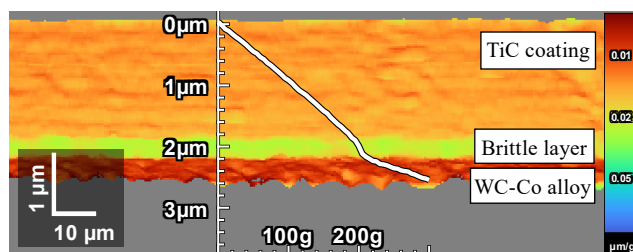


Fig. 6 i-MSE image of CVD TiC coating
(analysis width is $150\mu\text{m}$)

MSE 法と **i-MSE** 法は様々な材料の強さに係わる評価に適用可能である。これまでに、硬質皮膜や軟質の樹脂皮膜、各種バルク材料、複合材料等の内部の微細構造と局所強さ分布などの評価例を集積している。一例として、Fig. 7 に樹脂コーティングの解析結果を示す。SEM 観察ではわからない内部の強さ分布、特に裏金の金属と樹脂コーティング膜の界面の様相が可視化された。その他の解析事例は発表当日に紹介させて頂く。

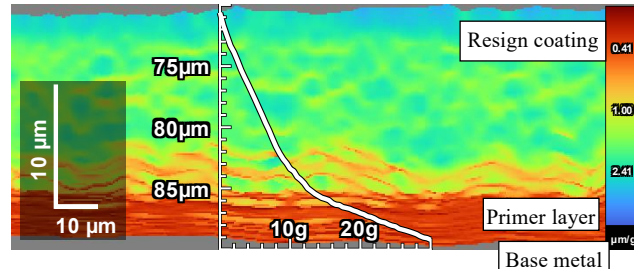


Fig. 7 i-MSE image of resin coating
(analysis width is $150\mu\text{m}$)

4. まとめ

材料の表面・内部の機械的強さの変化や分布を評価する方法として、微小な固体粒子投射によるエロージョンを利用した **MSE** 試験法、ならびに従来の一次元（線）深さ変化での評価法を発展させ、広い領域について局所的なエロージョン進展速度を算出し描画（レンダリング）することで材料内部の微細構造を可視化する新たな手法 **i-MSE** (innovative MSE) 法を紹介した。機械工学、材料工学、情報工学などとの異分野融合により、サブマイクロメータオーダーの界面での強さの評価を可能にする技術としてさらなる展開が期待できると考えている。

文献

- 1) Y. Iwai et al.: Evaluation of wear resistance of thin hard coatings by a new solid particle impact test, *Wear*, 251 (1-12) 2001, pp. 861-867
- 2) 岩井・松原：セラミックス硬質薄膜の特性評価，*トライボロジスト*，55, 8 (2010) 556-562
- 3) Y. Iwai et al.: Development of a new type micro slurry jet erosion (MSE) tester for evaluation of wear properties of hard thin coatings, *Lubrication Science*, 21(6) 2009, pp. 213-226
- 4) 岩井・福岡：マイクロスラリージェットエロージョン（MSE）法による薄膜表面下微細構造の可視化, 日本トライボロジー会議 2022 秋福岡, C13, pp. 164-165
- 5) S. FUKUMA, Y. IWAI, S. MORI: i-MSE: A Fine Structure Imaging for Surface and Its Inside of Solid Material with Micro Slurry-jet Erosion Test, *IEICE TRANSACTIONS on Fundamentals of Electronics, Communications and Computer Sciences*, E106-A, 2023 Nov., pp. 1376-1384