

## エロージョン摩耗を利用した固体材料表面下の微細構造の可視化法 (i-MSE 法)

### Visualization method of microstructure under the surface of solid materials using erosive wear (i-MSE method)

福井大 (正) \*岩井 善郎 福井大 (正) 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

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。岩井ら<sup>1, 2)</sup>が開発した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 法) は、主として粒径 0.3~50  $\mu\text{m}$  のセラミックス微粒子の投射により形成されるエロージョン痕形状曲線から投射ノズル中心位置における最大エロージョン深さを測定し、そのエロージョン率を指標として材料表面の強さ、また表面から深さ方向の強さの分布を評価する手法であり、一次元 (線) での評価であった。しかし、トライボ材料 (例えば、薄膜や表面処理材) の内部や界面は不均一で複雑であることが多く、それらに係わる評価では広い領域を対象として「面」で行うことが重要であり不可欠である。

私達は、トライボロジーと情報工学との融合により、MSE 試験による粒子投射面形状曲線の大量のデジタルデータから局所エロージョン率 (表面の微小破壊の進展速度に対応) を算出して描画 (レンダリング) し、材料内部の強さの分布に基づく微細構造を可視化する手法 (innovative MSE ; i-MSE 法) を開発した。原理ならびに皮膜や界面の強さの評価事例について紹介する。

#### 2. 表面強度評価法 (MSE 法) の開発

Figure 1 に MSE 発生の原理およびエロージョン痕の深さの計測と解析の概略を示す。スラリーを MSE ガンに導き圧縮空気でミキシング加熱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。スラリーは水と微小固体粒子 (セラミックス、ガラス、樹脂、金属等) の混合液で、水はスラリー流量の制御、試験面での洗浄、冷却の役割を担う。ノズル出口の形状は 1x1  $\text{mm}^2$  の正方形で、エロージョン痕もほぼ同じ形状になる。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  $\text{m/s}$  にも達する。標準 MSE 試験条件で使用する粒径 1.2  $\mu\text{m}$  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加速試験が可能になる。

一定量のスラリー (粒子) を投射し高分解能触針式形状測定器でエロージョン痕の断面プロファイルを取得する。同じ場所への精密投射と形状計測を繰り返し、それらを重ね合わせ所定の位置 (従来の MSE 法では中央の最大深さ位置) での深さ変化量をエロージョン深さとする。試験には MSE 自動機 ((株) パルメソ) を用い、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  $\text{nm}$  程度 (表面形状測定器の分解能)、水平方向の標準化幅は 0.5~2  $\mu\text{m}$  (標準的には 1  $\mu\text{m}$ ) である。

#### 3. エロージョン進展の可視化処理<sup>3-5)</sup>

**3.1 可視化** 画像可視化処理の流れを Fig. 2 に示す。前処理によるオフセット補償後の深さを  $d(h; s_i)[\text{mm}]$  とする。ここで  $h$  は水平方向座標 [ $\text{mm}$ ],  $s_i$  は投射粒子量 [ $\text{g}$ ] である。大部分の試験では毎回の投射粒子量を一定とし,  $i=1, 2, \dots, m$  ( $m$  は総投射回数) である。粒子投射による材料のエロージョン過程は、 $s_i$  をパラメータとするエロージョン痕プロファイル  $d(h; s_i)$  のグラフにより可視化できる。一例として、高速度鋼基材上の TiN 膜 (膜の詳細は後述) の結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3(a) は MSE 装置から出力される形状プロファイルを投射回数分重ね合わせた結果である。各プロファイルは投射量に伴い順次深くなり、それらの間隔が途中から広くなっている。

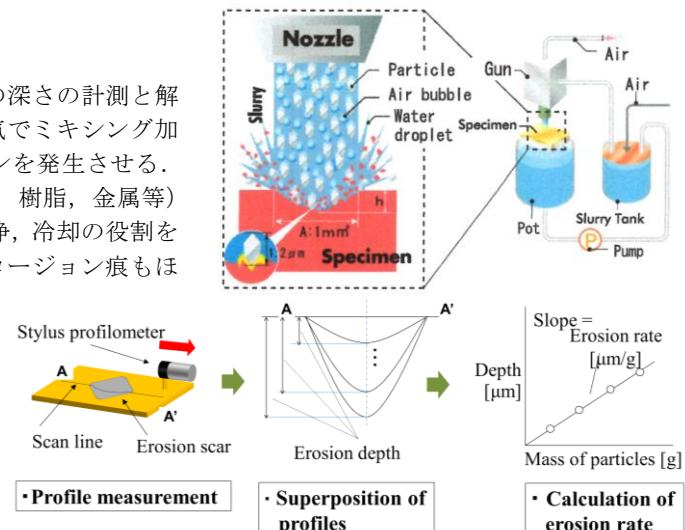


Fig.1 Schematic view of MSE test and data acquisition process

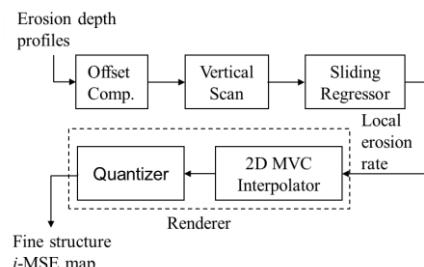


Fig.2 i-MSE processing

基材が現れたことを示唆している。形状曲線の点線位置における累積投射粒子量に伴うエロージョン深さ進展(エロージョン曲線と呼ぶ)をFig.3(b)に示す。直線の傾きをエロージョン率 [ $\mu\text{m/g}$ ] とし、通常最小二乗法で算出する。また、1回の投射毎のエロージョン率の変化をFig.3(c)に示す。従来のMSE法では深さ測定をノズル中心位置に設定しているため、エロージョン痕における局所的な損傷の影響を受けやすくなる。そこで、任意のエロージョン位置と深さでの局所的なエロージョン進展速度を新たにエロージョン速度 [ $\mu\text{m/g}$ ] と呼んで区別し、その近傍の測定データを用いて単回帰分析により算出する。ここでは、注目箇所の近傍データを用いたSliding Window回帰による局所的な単回帰係数としてエロージョン速度を算出する。

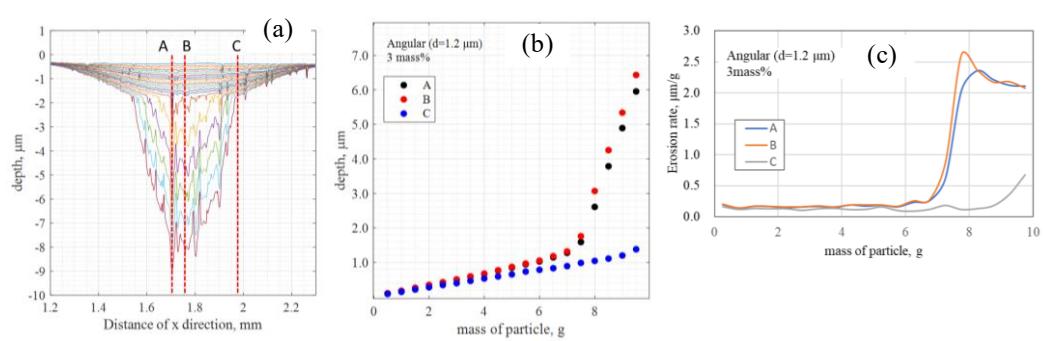


Fig. 3 (a) Erosion profiles, (b) Erosion curves and (c) mass of particles vs. erosion rate

従来のMSE法では深さ測定をノズル中心位置に設定しているため、エロージョン痕における局所的な損傷の影響を受けやすくなる。そこで、任意のエロージョン位置と深さでの局所的なエロージョン進展速度を新たにエロージョン速度 [ $\mu\text{m/g}$ ] と呼んで区別し、その近傍の測定データを用いて単回帰分析により算出する。ここでは、注目箇所の近傍データを用いたSliding Window回帰による局所的な単回帰係数としてエロージョン速度を算出する。

### 3.2 エロージョン速度のラスタライズ

局所回帰係数をFig.3(a)の断面プロファイルにマッピングするためには、測定点以外の箇所(面)のエロージョン速度を算出する必要がある。このような場合、一般に、スプライン補間等の補間処理を利用する。しかし、エロージョン面では塑性変形による盛り上がりや洗浄過程での残留投射粒子などにより、深さ  $d$  はFig.4に示すように粒子投射量に対し必ずしも単調増加とはならず、その測定点は補間の際に外れ値として影響する。そこで本手法では、モーフィング等のコンピュータグラフィクス技術で利用される平均値座標 (Mean Value Coordinate, MVC) により面のエロージョン速度を算出する。MVCは、多角形内部の任意の点を、多角形を構成する頂点座標と重みにより一意に表現する手法である。MVCの特徴として、多角形が凸包ではない (Fig.4下段の⑤-⑥-⑨-⑩) とき、座標重みは負値をとり、このとき多角形の頂点に外れ値を含むことがわかる。*i-MSE*では頂点のエロージョン速度と座標重みを用いて面内の任意の点の速度を補間し、エロージョン速度分布をラスタ化する。なお、外れ値を含む面は補間せず例外処理とし、黒等特定の色で表現している。

### 3.3 正規化と量子化

上記で得られた分布のうち、粒子衝突速度が一定と見なせるエロージョン痕の中央部(幅数百  $\mu\text{m}$ )のデータを量子化し、カラーテーブルのインデックスに対応付けることで疑似カラー画像としてレンダリングする。局所エロージョン速度は非常に広いダイナミックレンジ [ $0, \infty$ ] で分布し得るが、それらを  $2^8 = 256$  のような有限レベルで表現する場合、例えばデータ中の最大値を求めてその値で正規化し量子化することが考えられる。しかし、より多くの材料の構造を同じスケールで可視化し比較するには、相対的ではなく絶対的な量子化が必要になる。本手法では局所エロージョン速度を傾斜角に変換しレンダリングする。これにより、速度は区間  $[0, \pi/2]$  に収まり、これを有限レベルで量子化することにより、異なる材料間での可視化像の絶対的な比較が可能となる。詳細は文献<sup>4, 5)</sup>を参照頂きたい。

## 4. 解析結果<sup>6-8)</sup>

MSE試験は、平均粒径  $1.2\mu\text{m}$  の多角形アルミナ粒子を投射1回あたり  $0.5\text{g}$  とし、全投射回数を最大90回で行った。その試験時間は1時間程度であった。

### 4.1 TiN膜とTiNコーティッドドリル

前述のFig.3に示す高速度鋼(HSS)基材にアーケイオノプレーティング法で成膜されたTiN膜のノズル中心位置付近における*i-MSE*可視化画像をFig.5に示す。図の横軸に表面水平位置(幅方向) [mm]、縦軸に深さ [ $\mu\text{m}$ ] をとり、カラーマップは青いほどエロージョン速度が大きく(低強度)、赤い(茶色)ほどエロージョン速度が小さい(高強度)ことを示す。硬質薄膜、界面、基材が明瞭に現れ、それらの深さ(厚さ)はSEM/EDSによるTiとFeの元素分析結果(図中左に同じ縦倍率で表示)とほぼ一致している。内部の微細構造が不均一であること、またTiN膜と基材との界面には幅方向において局所的に強さの違いが認められる。

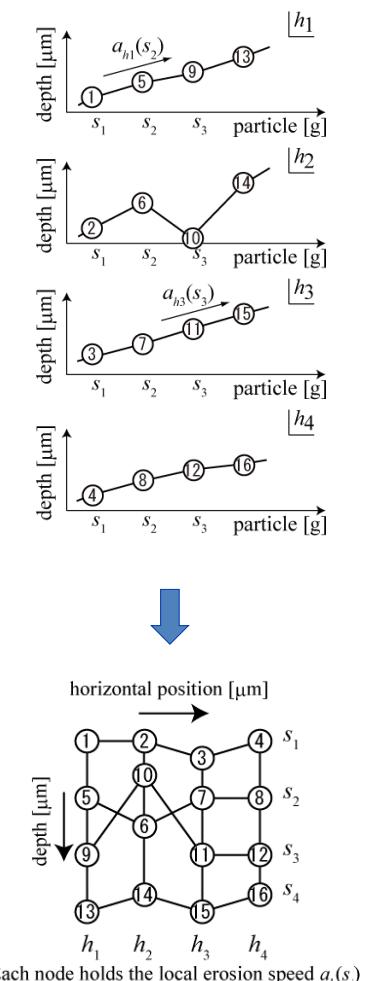


Fig.4 Local erosion rate in 2D with mesh parameterization. Deformed mesh on depth-h plane

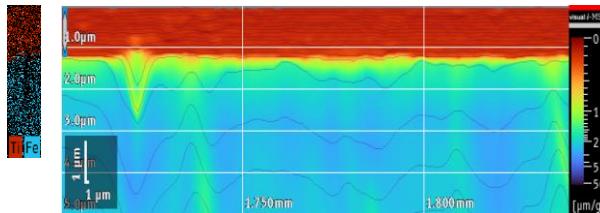


Fig.5 *i*-MSE image of PVD TiN coating (analysis width is 150  $\mu\text{m}$ ). Note that the *i*-MSE and FE-SEM/EDS image do not correspond exactly since both are destructive observation

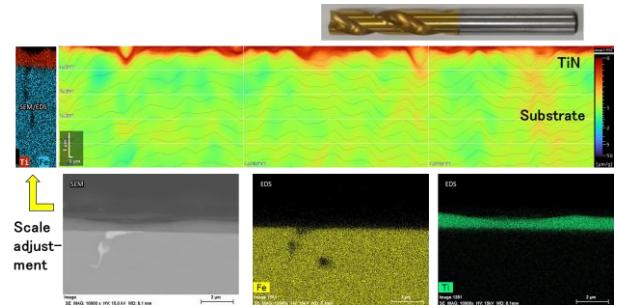


Fig.6 *i*-MSE image of commercially available TiN coated drill

Figure 6 は市販の TiN コーティッドドリル（仕様は不明）の *i*-MSE 画像と比較のために観察した断面の SEM/EDS 分析結果である。SEM では観察幅が小さいので TiN 膜は表面の幅方向に一様な厚さにコーティングされているように見受けられるが、*i*-MSE 画像では皮膜厚さや界面近傍の強さが不均一でばらついていることがわかる。

#### 4.2 欠陥を含む多層硬質薄膜

Figure 7 は PVD 法を用いて高硬度、耐熱性、潤滑性に優れた硬質薄膜の試作過程での Al-Cr-Ti 系窒化多層膜の *i*-MSE 画像である。図には一般的な膜厚測定法のカロテストにより得られたクレーティ痕を合わせて示す。痕跡の色や光沢の違いから膜は 4~5 層から構成されていると推測される。*i*-MSE 画像にカロテストで推測された各層の厚さを図中に赤い線で表示すると、ほぼ一致している。表層から順に、製造メーカが皮膜設計した AlCrTiN, AlTiCrN, AlCrTiN, TiAlN, TiN 層の存在および成膜時に異物などが紛れ込んだ欠陥の存在を示唆している。また、カロテストでは不明瞭な組成比による各層の強さの違いが *i*-MSE 画像では幅と深さの両方向において見られる。

#### 4.3 超硬合金と TiC 膜の界面に生じる脆化層

Figure 8 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）の MSE 試験による形状曲線の変化を示す。エロージョン痕の中央部での深さの測定により得られる投射量とエロージョン深さの関係図（従来の MSE 法で得られるエロージョン曲線、図省略）から、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. 9 のようになる。エロージョン率は表面の TiC 膜ではほぼ一定で進展するが、深さ 2  $\mu\text{m}$  付近で急激に増大しそれ以降基材の超硬合金と推定される低い値となる。この結果は界面における弱い層の形成を示唆している。

Figure 10 に *i*-MSE 法による TiC 膜のエロージョン痕の中央部分の幅 150  $\mu\text{m}$  領域の可視化画像を示す。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。硬質皮膜と界面近傍の弱い層および基材が現れていて、わずか数  $\mu\text{m}$  の硬質皮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することが明瞭にわかる。Figure 11 は同じ倍率で表示した SEM 反射電子像である。界面近傍に白く明るく見える層は W, Co の化合物と推察される。そこで、TEM による観察ならびに元素分析を行った結果を Fig.12 (a)~(c) に示す。界面近傍の層は従来から知られている  $\eta$  層であり、W<sub>6</sub>Co<sub>6</sub>C, W<sub>3</sub>Co<sub>6</sub>C と推定される。それらは超硬合金と TiC の界面で幅方向にはほぼ一様な厚さで存在し、機械的強さが低いことが明らかになった。

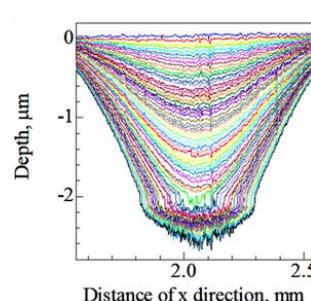
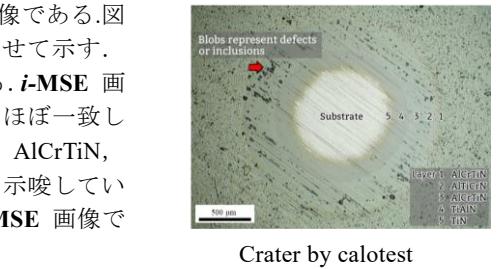


Fig.8 Profiles of eroded surface of CVD TiC coating (Each profile shows surface projected by every 5 g of 1.2  $\mu\text{m}$  alumina particles)



Crater by calotest

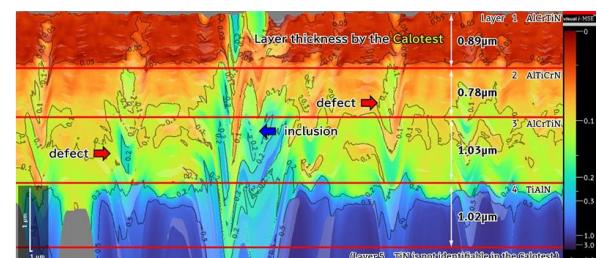


Fig.7 *i*-MSE image of multilayer hard thin coating containing defects. The figure above shows a micrograph image of crater by calotest

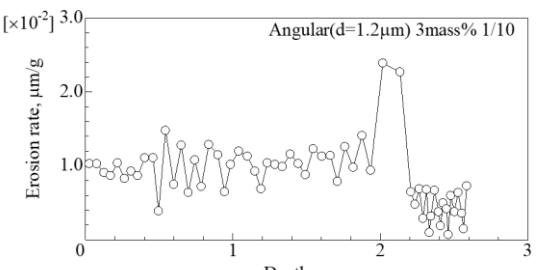


Fig.9 Variation of erosion rate as a function of depth from the surface,

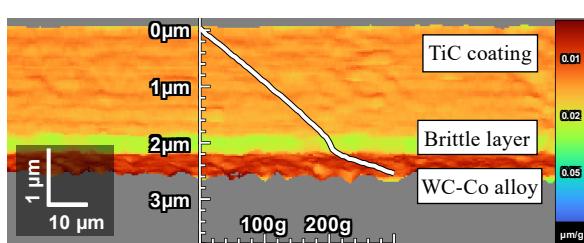


Fig.10 *i*-MSE image of CVD TiC coating (analysis width is 150  $\mu\text{m}$ )

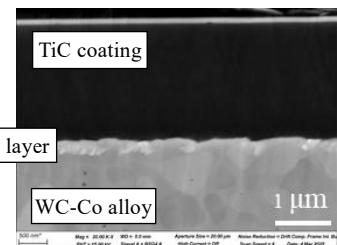
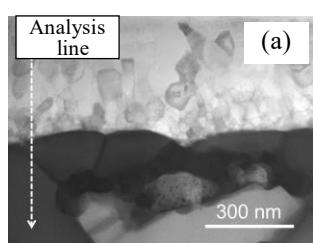
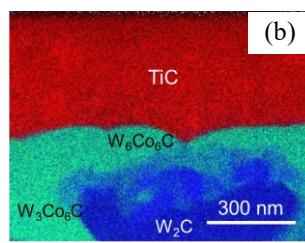


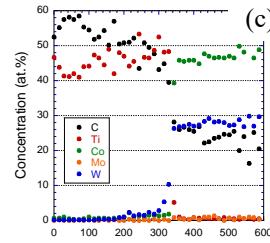
Fig.11 SEM image of CVD TiC coating



(a) Image (BEI)



(b) Element (Ti, W, Co, ) mapping



(c) Quantitative analysis of W, Co, Ti, C

Fig.12 TEM observation of CVD TiC coating (substrate; WC, Co alloy)

**4.4 樹脂コーティング** 銅合金上に施されたプライマー層と微細な固体潤滑剤を樹脂でバインドした2層構造の樹脂コーティング膜(総膜厚10~20  $\mu\text{m}$ )では、疲労試験によりコーティングとプライマー層の層間で破壊が生じた。MSE試験では、表面から深さ方向のエロージョン率の変化を調べると、プライマー層付近の深さにおいてエロージョン率が大きなピークを示した(図省略)。その試料の*i*-MSE画像をFig.13に示す。プライマー層が樹脂コーティング層内に侵入し、界面には低強度領域(図中青色)が存在する。また、類似の様相はMSE試験面近傍の未試験部の断面SEM写真でも見られる(Fig.14)。他方、疲労破壊を生じなかつた試料は両層の境界が明瞭であり、固体潤滑剤が均一に分散していた。そのような両試料の違いは、固体潤滑剤の分散状態(割合)を画像処理で調べた結果にも見られ、プライマー近傍の樹脂コーティング層内に固体潤滑剤の凝集による低強度の存在が疲労破壊の要因であると示唆される。前述のエロージョン率がピークを示す深さはプライマー層と樹脂コーティング層の界面近傍で固体潤滑剤が凝集していた領域とほぼ一致していて、MSEおよび*i*-MSE法の適用により耐疲労性評価が可能であると考えられる。

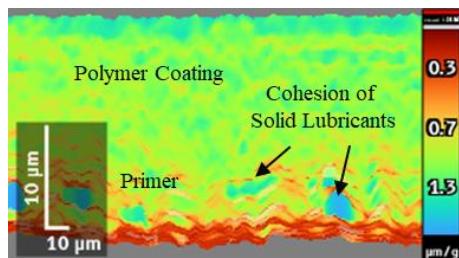


Fig.13 *i*-MSE image of resin coating

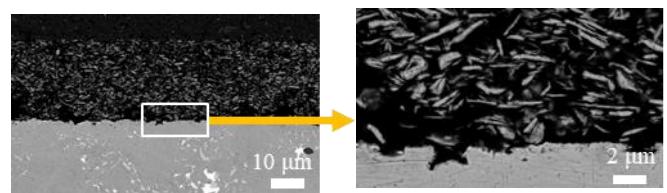


Fig.14 SEM image of resin coating

## 5. 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、さらに表面下の広い断面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)して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、これまでに集積した様々な材料の表面・内部の強さ分布に基づく微細構造の事例を報告した。本手法では、局所エロージョン率が逆正接関数を用いて正規化されていることから、異なる材料や試験条件下における微細構造の比較が可能である。本技術は、トライボロジー分野のみならず、材料強度、加工、表面解析など多様な分野における様々な材料に広く展開でき、革新的な材料表面特性評価法として貢献することが期待される。

## 文献

- 1) Y. Iwai et al.: Wear, 251 (2001) pp. 861-867
- 2) 岩井・松原:トライボロジスト, 55, 8 (2010) pp. 556-562
- 3) 岩井・福間:日本トライボロジー学会トライボロジー会議 2022 秋福井, C13, pp. 164-165
- 4) S. Fukuma, Y. Iwai, S. Mori: IEICE Trans. Fund. Elec., Comm., Comp. Sci., E106-A, 2023 Nov., pp. 1376-1384
- 5) 福間・岩井, 特許第7399504号 固体材料の表面内部評価方法 (2023.12.8)
- 6) Y. Iwai, et al.: ITC Fukuoka (2023.9.28) 28-PO-32
- 7) 岩井・福間・高澤:日本トライボロジー学会トライボロジー会議 2024 春東京, B9, pp. 100-101
- 8) 新美, 神谷, 福間, 高澤, 岩井:日本トライボロジー学会トライボロジー会議 2024 秋名護, C2, pp. 240-241