

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：13401

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24246031

研究課題名(和文)あらゆる薄膜のナノ単位の強度評価を表面から内部まで連続で可能にするMSE法の確立

研究課題名(英文) Establishment of MSE method enabled to evaluate surface strength on nano scale in the direction of depth from the surface for every thin films

研究代表者

岩井 善郎 (Iwai, Yoshiro)

福井大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40115291

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,800,000円

研究成果の概要(和文)：MSE(マイクロスラリージェットエロージョン)法の確立を目的として、エロージョン量の自動計測が可能なMSE試験装置の製作、種々の薄膜と超硬合金の表面特性とエロージョン率(評価パラメータ)の関係の解明、エロージョン(表面微小破壊)のメカニズムの解明について研究した。その結果、VC膜、AlCrSiN傾斜膜の膜質の違いや特徴を明瞭にできたこと、DLC膜のエロージョン率が水素含有率と高い相関性があること、超硬合金ではエロージョン粉の解析により投射粒子の大きさにより破壊形態が遷移すること、また数値シミュレーションによる損傷メカニズムと影響因子の考察結果を示した。以上を総括してMSE法の有用性を示した。

研究成果の概要(英文)：In order to establish a MSE (micro slurry-jet erosion) evaluation method for surface strength, we investigated following subjects in this study such as production of MSE Tester enable to measure the amount of erosion automatically, analysis of the relationship between surface property and erosion rate (evaluation parameter) of various thin coatings and WC-Co alloy, and analysis of mechanism of erosion (nano or micro scale fracture and damage). As a result, the strength properties of VC coatings and AlCrSiN gradient coating became clear and also the good relationship between erosion rates of DLC films and hydrogen content were found. In addition, as for WC-Co alloy, we analyzed erosion debris and revealed that failure mode changes depending on the size of the impacted particles. Furthermore, we have shown consideration of damage mechanism and influence factors by numerical simulation. From the above, the usefulness of MSE method became clear.

研究分野：工学

 キーワード：マイクロスラリージェットエロージョン MSE 硬質皮膜 DLC膜 傾斜膜 超硬合金 スクリーニング
試験法 表面強度評価

1. 研究開始当初の背景

現在、各種の表面改質材、高強度材の開発が急速に進展しているが、それらの表面強度や耐摩耗性等を評価できる新しい手法の開発が学界・産業界から強く要望されている。

本研究代表者が評価原理を發明したマイクロスラリージェットエロージョン（微小粒子を含む水噴流）による表面の微細な破壊現象を利用した MSE 評価法を確立し有用性を高めるためには、自動計測機能を有する MSE 評価装置の開発、評価メカニズムおよび評価パラメータと材料特性の関係等の解明、またそれらのデータ集積等に関する研究が必要である。

2. 研究の目的

(1) エロージョン量の自動計測機能を有する MSE 評価装置を完成させる。

(2) 種々の薄膜、超硬合金について表面強度特性とエロージョン率（評価パラメータ）の関係を解明する。

(3) 微小粒子衝突によるエロージョン（表面の微小破壊と脱落）のメカニズムの解明。

以上を総括して、高水準の表面強度評価法として MSE 評価法を確立する。

3. 研究の方法

各研究課題とその方法を図 1 に示す。各研究方法の詳細については、省略する。

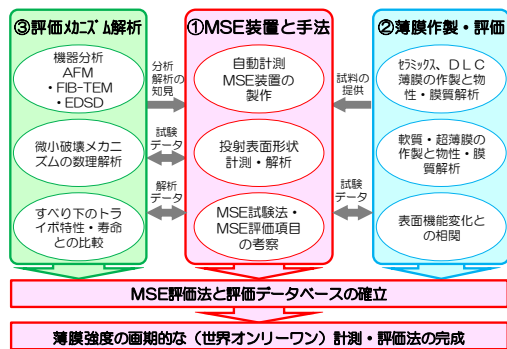


図 1 研究課題とその方法

4. 研究成果

(1) 自動計測が可能な MSE 試験装置の製作

① 摩耗量をインプロセス計測できる新規の MSE 装置の概念設計を行い、メーカーに依頼して製作した (図 2)。性能を調べて、設計にフィードバックし、装置の高度化を図った。



図 2 新規に設計・製作した MSE 装置の外観

(2) 各種薄膜、超硬合金の MSE 評価

①② 種類の成膜方法 (PVD 法、TD 処理法) で作製された VC 皮膜に対して、平均粒径 1.2 μm の不定形アルミナ粒子と 10~30 μm のジルコン粒子を投射した MSE 試験のエロージョン曲線を図 3、図 4 に示す。

粒径 1.2 μm の不定形アルミナ粒子の場合では、膜の深さ方向の強さが一様であること、また両試料のエロージョン率がほぼ同じであることから膜の微視的強度はほぼ同じであることが推察される。一方、粒径 10~30 μm のジルコン粒子の場合では、PVD 試料は TD 処理試料よりもエロージョンの進行が早く、また基材に達するまでの時間も短くなったことから、TD 処理膜の方が、繰り返しの衝突に対するはく離に対して強いことが示唆された。併せて、この結果から、硬質薄膜を MSE 評価する場合には、評価したい膜特性に応じて最適な投射粒子の大きさや形状の選定が重要であることがわかった。

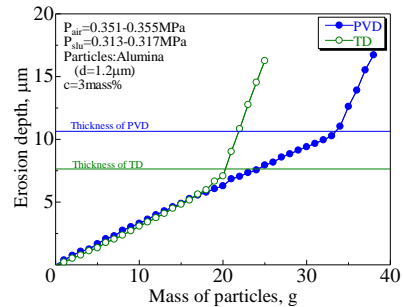


図 3 エロージョン進行曲線 (1.2 μm アルミナ粒子)

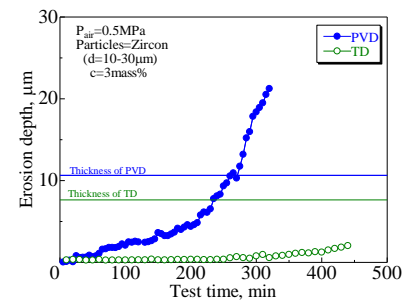


図 4 エロージョン進行曲線 (10~30 μm ジルコン粒子)

② 図 5 は Si 濃度を 13~18% で傾斜的に変化させた AlCrSiN 膜の MSE 試験のエロージョン曲線と表面から深さ方向のエロージョン率の分布である。エロージョン率は Si 濃度が高い膜厚 50~100% 位置の間で最大値を示し、Si 濃度が低くなる 25~50% の間で最小値となるが、それ以上の深さでは増大する傾向を示す。これらの結果は、膜断面の TEM 観察や電子線回折結果から結晶組織の変化に起因するものと考えられる。MSE 試験によって、数 μm の硬質薄膜の深さ方向の組成変化による強度の違いを可視化できることがわかった。

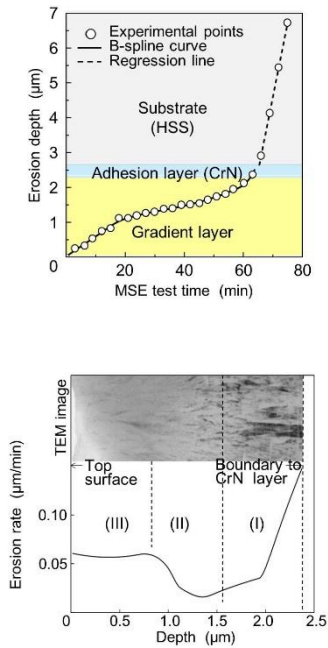


図5 AlCrSiN膜のエロージョン曲線および深さ方向のエロージョン率の変化

③ダイヤモンド状カーボン(DLC)膜の代表的な成膜法であるプラズマCVD法(PCVD法)とアンバランスドマグネトロンスパッタリング法(UBMS法)による多数のDLC膜のMSE試験を行い、DLC膜のエロージョン率は一般的には硬さの増加に伴い減少するが、硬さがほぼ同じでも著しく異なるDLC膜も存在することがわかった(図6)。そこで、水素含有率をERDA法により計測した。エロージョン率は水素含有率の増加に伴い一義的に大きくなること、またDLC膜の違いは水素含有率によって1000倍にも及ぶことが明らかになった(図7)。

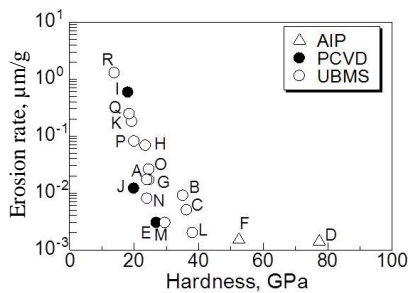


図6 硬さとエロージョン率の関係

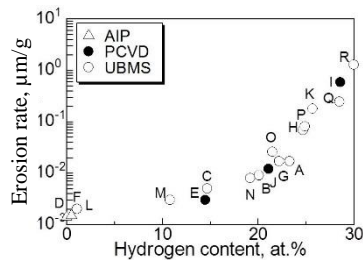


図7 水素含有率(ERDA法)とエロージョン率の関係

④MSE試験のDLC膜とアルミナ投射材の関係を模擬して、各種のDLC膜を成膜したピンと焼結アルミナ板を用いてピンオンプレート式摩擦試験を行った。また、粒界のない単結晶アルミナ(サファイア)板を用いてアルゴン中で同様の摩擦試験を行った。その結果、DLC膜とアルミナでの摩擦係数と、MSEのエロージョン率の間に相関が見られ、摩擦係数の増加とともにエロージョン率が大きくなることがわかった。(図8)

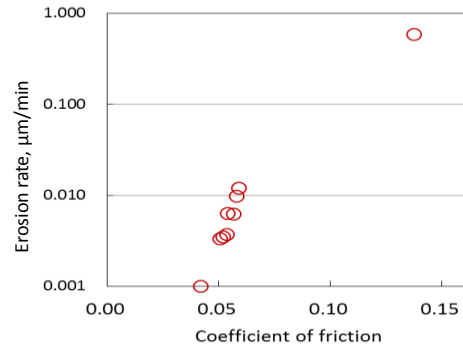


図8 DLC膜と焼結アルミナ板の摺動における摩擦係数とMSEエロージョン率の関係

⑤WC-Co系超合金に平均粒径の異なる不定形アルミナ粒子を投射材としたMSE試験を行い、Co含有率の増大に伴ってエロージョン率が増加すること、その増加の程度やCo含有率の影響のあらわれ方は粒径1.2μmの粒子と41μmの粒子で異なることがわかった。(図9)また、投射粒子の大きさにより損傷機構が異なり、1.2μmの粒子ではCo相の選択的損傷(主として切削)、41μmの粒子ではWCとCo両者の破壊・脱落(主として衝撃力による脆性破壊)が支配的であることがわかった。

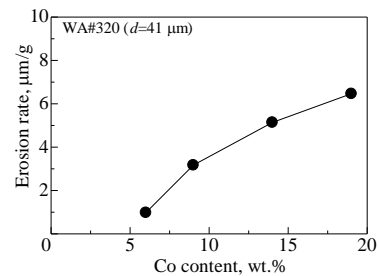
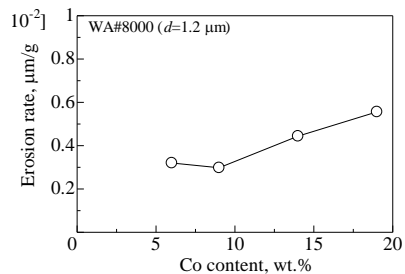


図9 粒径1.2μmと41μmの投射粒子におけるCo含有率とエロージョン率の関係

⑥WC 粒径 0.6~0.8 μm で Co 含有率を 6~19% の範囲で変化させた超硬合金について、粒径 41 μm の不定形アルミナ粒子を投射して MSE 試験を行い、発生したエロージョン粉を回収、分析し、表面や断面の観察結果を総合して損傷機構を考察した。その結果、MSE 法の損傷機構は粒子衝突の衝撃力またはその作用による変形によって生じる WC/WC 界面あるいは WC/Co 界面における粒界破壊が支配的であること、エロージョン率は WC 間の Co 相厚みを表す指標である平均自由行程(mean free path:m. f. p.)の増大に伴って指数関数的に増加することが明らかになった。(図 10、11)

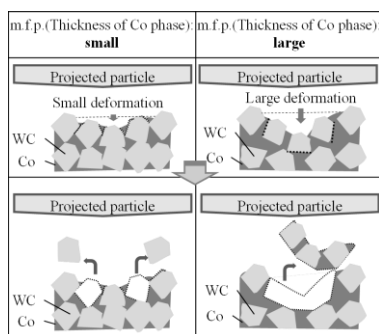


図 10 粒径 41 μm の投射粒子を用いた MSE 試験の損傷機構

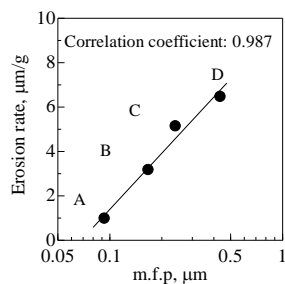


図 11 m. f. p. とエロージョン率の関係 (粒径 41 μm の投射粒子による結果)

(3) 表面微小破壊を考慮した材料創出
 ①20 μm 程度の粒径を持つ LaNi₅系水素吸蔵合金微粒子表面に、1 μm 程度の Ni-PTFE 複合めっき皮膜を成膜し、アルカリ水溶液中での耐食性の向上を確認した。その上で、水素の吸蔵放出サイクル中に、ベース金属粒子の体積膨張/収縮により皮膜の剥離が起こることに対し、MSE 測定結果を利用して皮膜の硬さや剥離メカニズムを考慮し、めっき金属組成や複合粒子量等を決定した。図 12 に各種組成のめっき皮膜を形成した水素吸蔵合金粒子に対する充放電(水素吸蔵放出)サイクル特性を示す。金属組織の柔軟性に加えて、複合材である PTFE (プラスチック微粒子)の添加による皮膜の柔軟性向上により、より初期活性の高いニッケル水素電池電極活物質用 Ni-PTFE めっき皮膜付水素吸蔵合金粒子の作製が可能となった。

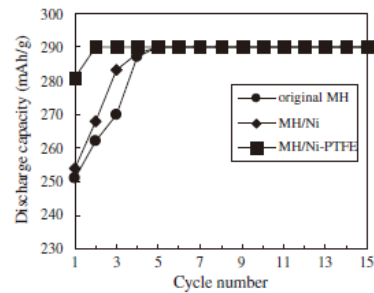


図 12 めっき皮膜付水素吸蔵合金を用いたニッケル水素電池の充放電サイクル特性

(4) MSE 法における損傷および影響因子に関する数値シミュレーション

①ガラス単一粒子の衝突によって生じる銅板の衝突痕について、離散要素法 (DEM 法) による数値シミュレーションを行い (図 13)、粒子衝突による塑性変形の形状を正確に再現できることがわかった (図 14)。この手法により、セラミックや DLC 膜等の脆性材料だけでなく、金属や樹脂材料のような延性材料についても MSE 衝突痕を正確に再現でき、あらゆる材料に対して複数粒子のランダム衝突による MSE 摩耗痕の再現シミュレーションが可能となった。

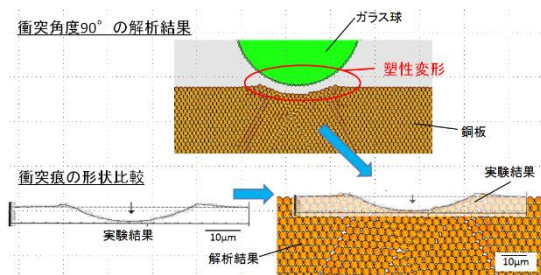


図 13 実験結果と DEM 解析の比較例 (銅板、投射速度 100m/s、投射角度 90 度)

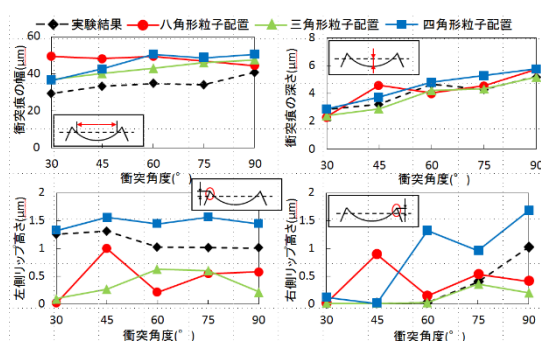


図 14 衝突痕形状の詳細な比較結果 (衝突痕の幅、深さ、左右のリップ高さ)

②MSE 法における影響因子を明らかにするために、有限要素法による粒子衝突時のシミュレーションを行った。その結果、粒子衝突時のメカニズムに対して特に粒子と基材の間の硬さ比が影響を及ぼし、ある硬さ比以上では、

その影響 (図 15) が一定となることを明らかにした。また、この結果は実験結果とも一致する傾向を示し、シミュレーションは信頼性があることが示唆された。

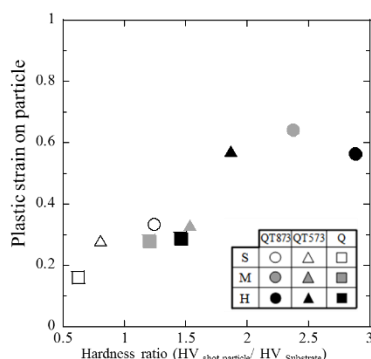


図 15 基材塑性ひずみと硬さ比の関係

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 16 件)

- ① Y. Nanjo, K. Okazaki, E. Sentoku, Y. Iwai, Evaluation of the distribution of the strength properties in AlCrSiN gradient coating by a Micro Slurry-Jet Erosion (MSE) method, *Surface and Coatings Technology*, 査読有, Vol.291, 2016, pp.172-178, DOI:10.1016/j.surfcoat.2016.02.037
- ② S. Kar, H. Kousaka, L. L. Raja, Spatio-temporal behavior of microwave sheath-voltage combination plasma source, *Journal of Applied Physics*, 査読有, Vol.117, 2015, pp.183302-1~7, DOI: 10.1063/1.4920993
- ③ 山本康博, 高澤拓也, 岩井善郎, 超硬合金の耐表面損傷性の評価法開発に関する研究-マイクロスラリージェットエロージョン (MSE) 試験結果-, *日本設計工学会誌*, 査読有, Vol.49, No.12, 2014, pp.651-657
- ④ S. Kimura, F. Nishimura, J. Kim, S. Yonezawa, M. Takashima, Surface fluorination effects on TiAl particle oxidation resistance, *Journal of Fluorine Chemistry*, 査読有, Vol.166, 2014, pp.22-27, DOI:10.1016/j.jfluchem.2014.07.002
- ⑤ 岩井善郎, 坂野薫, 朴鐘輝, 柴田賢一, 本幡護, 神田一隆, 宮島敏郎, 橋本賢樹, 石神龍哉, 安田啓介, MSE 法を用いた DLC 膜の表面強度特性の評価 -水素含有率と表面強度の関係-, *精密工学会誌*, 査読有, Vol.80, No.8, 2014, pp.771-776, DOI:10.2493/jjspe.80.771

⑥ 岩井善郎, 松原亨, 勝俣力, 複合硬質膜の新しい特性評価法 (MSE: マイクロスラリージェットエロージョン試験), *トライボロジスト*, 査読有, Vol.59, No.2, 2014, pp.32-37

⑦ H. Kousaka, Y. Takaoka, N. Umehara, Ultra-high-speed coating of Si-containing a-C:H film at over 100 $\mu\text{m}/\text{h}$, *Procedia Engineering*, 査読有, Vol.68, 2013, pp.544-549, DOI:10.1016/j.proeng.2013.12.219

⑧ 岩井善郎, セラミック硬質薄膜の表面強度特性評価, *セラミックス*, 査読有, Vol.48, No.9, 2013, pp.727-731

⑨ J. Kim, K. Yamamoto, S. Yonezawa, M. Takashima, Effects of Ni-PTFE composite plating on AB5-type hydrogen storage alloy, *Materials Letters*, 査読有, 82, 2012, pp.217-219, DOI:10.1016/j.matlet.2012.05.108

[学会発表] (計 81 件)

- ① M. Abo, K. Horikawa, M. Higa, S. Kakunai, The Simulation of Plastic Deformation in Micro-Slurry-jet Erosion Test using Discrete Element Method, *International Tribology Conference, Tokyo 2015*, 2015.9.16~20, Tokyo University of Science (東京都葛飾区)
- ② T. Miyajima, T. Otao, N. Horikawa, T. Kashi, Yoshiro Iwai, Evaluation of Surface Strength of the Vanadium Carbide Coatings by MSE Method Using Two Kinds of Impact Particles, *International Tribology Conference, Tokyo 2015*, 2015.9.16~20, Tokyo University of Science (東京都葛飾区)
- ③ T. Takazawa, Y. Iwai, Evaluation of the surface strength of WC-Co alloy by a micro slurry-jet erosion (MSE) test - Discussion on erosion mechanism by debris analysis -, *International Tribology Conference, TOKYO 2015*, 2015.9.16~20, Tokyo University of Science (東京都葛飾区)
- ④ K. NAMBU, H. Toya, H. Usami, Y. Takizawa, K. Chou, M. Saito, Y. Yamada, M. Ando, Erosive Wear Mechanisms of Metal on Fine Particle Peening Process, *The 6th International Conference on Manufacturing, Machine Design and Tribology*, 2015.4.22 ~ 25, Okinawa Convention Center (沖縄県宜野湾市)

- ⑤千田裕紀, 本田知己, 岩井善郎, ウェットブラスト加工による低摩擦テクスチャリング表面のトライボロジー特性, トライボロジー会議 2014 秋 盛岡, 2014. 11. 5~8, アイーナ いわて県民情報交流センター (岩手県盛岡市)
- ⑥神田一隆, 岩井善郎, 木幡護, 高澤拓也, 石神龍哉, 安田啓介, MSE 試験および摩擦試験による DLC 膜の摩耗特性の比較, トライボロジー会議 2014 秋 盛岡, 2014. 11. 5~8, アイーナ いわて県民情報交流センター (岩手県盛岡市)
- ⑦K. Sakano, Y. Iwai, T. Miyajima, H. Ito, K. Yamamoto, Evaluation of DLC Films Deposited by Various CH₄ Gas Flow Rate Using a Micro Slurry-Jet Erosion(MSE) Test, The 5th International Conference on Manufacturing, Machine Design and Tribology, 2013. 5. 22~25, Busan(Korea)
- ⑧山野源宜, 春山義夫, 河村新吾, 石井淳哉, 堀川教世, 岩井善郎, 岩坪聡, TiN/TiCN 2 層膜のトライボロジー特性, 日本機械学会北陸信越支部第 50 期総会・講演会, 2013. 3. 9, 福井大学 (福井県福井市)
- ⑨岩井善郎, 産学・地域連携による薄膜部材の表面強度評価法の開発, 日本設計工学会北陸支部第 37 回特別講演会, 2012. 6. 30, 金沢大学 (石川金沢市) (招待講演)
- ⑩岩井善郎, マイクロスラリージェットエロージョン (MSE) を用いた薄膜強度評価法の開発 -現状と展望-, トライボロジー会議 2012 春 東京, 2012. 5. 14~16, 国立オリンピック記念青少年総合センター (東京都渋谷区) (招待講演)
- ⑪Y. Iwai, T. Matsubara, K. Yamamoto, Development of a New Type Micro Slurry-Jet Erosion (MSE) Test Method for Evaluation of Surface Strength of Hard Thin Coatings, The International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films 40th Anniversary Symposia & Exhibition, 2012. 4. 25, San Diego(USA) (招待講演)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 耐摩耗性評価方法
 発明者: 山本兼司, 岩井善郎, 高澤拓也
 権利者: 株式会社神戸製鋼所
 国立大学法人福井大学
 種類: 特許
 番号: 特願 2015-230241

出願年月日: 平成 27 年 11 月 26 日
 国内外の別: 国内

[その他]

MSE 研究・推進センターホームページ
<http://msecenter.hisac.u-fukui.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岩井 善郎 (IWAI, Yoshiro)
 福井大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号: 40115291

(2) 研究分担者

春山 義夫 (HARUYAMA, Yoshio)
 富山県立大学・工学部・教授
 研究者番号: 00019225

堀川 教世 (HORIKAWA, Noriyo)
 富山県立大学・工学部・准教授
 研究者番号: 10363871

阿保 政義 (ABO, Masayoshi)
 兵庫県立大学・工学研究科・准教授
 研究者番号: 40231980

神田 一隆 (KANDA, Kazutaka)
 福井工業大学・工学部・教授
 研究者番号: 60091675

宮島 敏郎 (MIYAJIMA, Toshiro)
 富山県立大学・工学部・講師
 研究者番号: 60397239

米沢 晋 (Yonezawa, Susumu)
 福井大学・産学官連携本部・教授
 研究者番号: 80242585

本田 知己 (HONDA, Tomomi)
 福井大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号: 80251982

上坂 裕之 (KOUSAKA, Hiroyuki)
 名古屋大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号: 90362318

南部 紘一郎 (NAMBU, Koichiro)
 鈴鹿工業高等専門学校・機械工学科・助教
 研究者番号: 20610942

木幡 護 (KOHATA, Mamoru)
 福井大学・大学院工学研究科・特命助教
 研究者番号: 90711432

土屋 能成 (TSUCHIYA, Yoshinari)
 岐阜大学・複合材料研究センター・特任教授
 研究者番号: 10394404