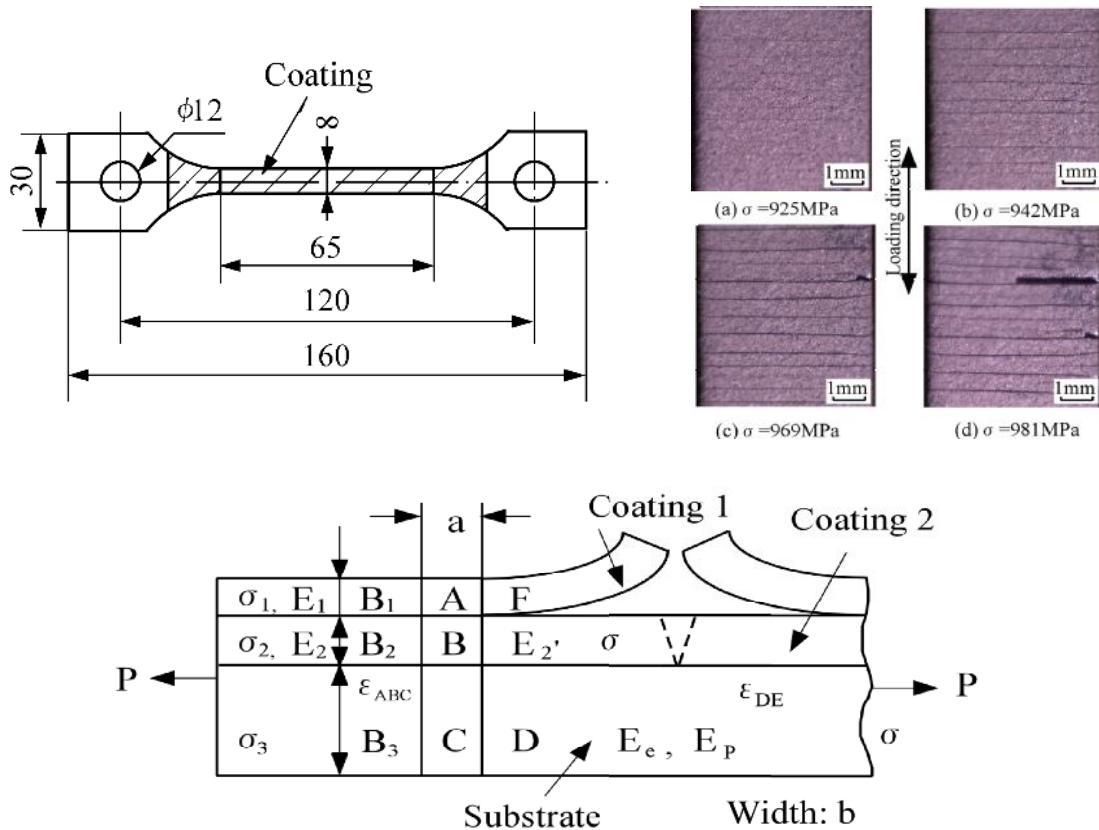


## 皮膜・薄膜のはく離強度評価法（中佐啓治郎）

2つの剥離強度評価法（引張り試験法，エッジインデント法）を以下に説明します。我々は，この方法を用いて，溶射皮膜，スパッタ薄膜のはく離強度について，さまざまな角度から研究しました。詳細は，下記の研究論文と張 東坤 博士の学位論文概要をご参照下さい。

### 引張り試験法

基材が延性材料であるときに適用可



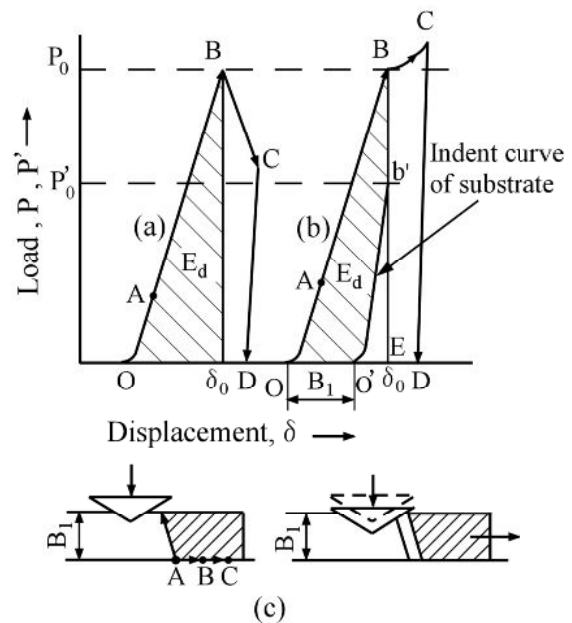
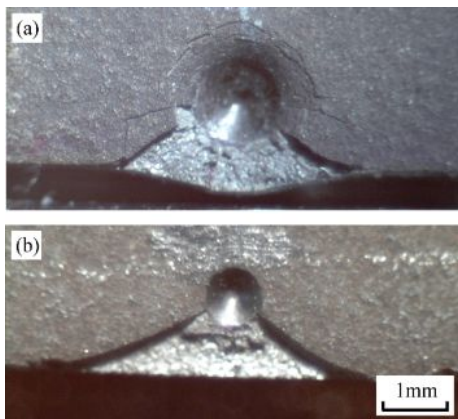
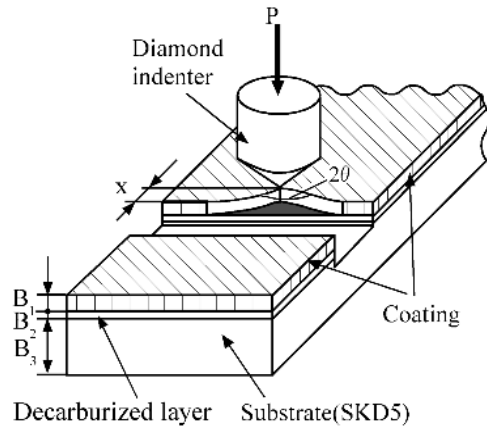
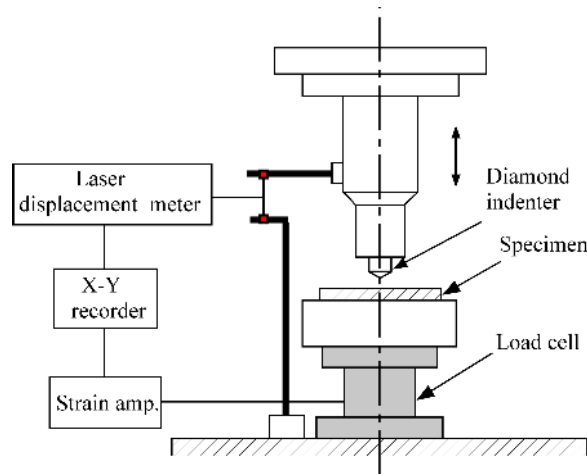
Kendall の式（単層，基材：弾性体）を多層皮膜，基材が塑性変形する場合に拡張し， $i$  番目の皮膜と  $i+1$  番目の皮膜の界面ではく離が起こるときの界面破壊靱性値  $G_{Ci/i+1}$  を表す式として，次式を得ました。 $i$  ( $= 1, 2, \dots$ ) は皮膜， $n$  は基材を表します。

$$G_{Ci/i+1} = \frac{\left\{ P_d - B_n b \sigma_{ysn} \left( 1 - \frac{E_{pn}}{E_{en}} \right) \right\}^2}{2b^2} \cdot \frac{\sum_{k=1}^i B_k E_k}{\left( \sum_{k=i+1}^{n-1} B_k E_k + B_n E_{pn} \right) \left( \sum_{k=1}^{n-1} B_k E_k + B_n E_{pn} \right)}$$

$P_d$  : 皮膜はく離時の荷重， $B$  : 皮膜または基材の厚さ， $b$  : 試験片の幅， $E$  : 弾性係数， $E_{en}$  :

基材の弾性係数,  $E_{pn}$  : 基材の塑性係数,  $\sigma_{ysn}$  : 基材の降伏強度

**エッジインデント法** 基材の硬さに無関係に適用可



エッジから一定の距離離れた位置に圧子押し込むと、三角形に皮膜はく離することを利用。荷重  $P$  変位 曲線の下面積を、はく離に要したエネルギー  $E_d$  とする。

$$E_d = \frac{\int_0^{\delta_0} P d\delta - \int_0^{\delta_0 - B_1} P' d\delta}{S} \times \frac{2\theta}{2\pi}, \quad \theta = \tan^{-1} \frac{S}{x^2}$$

$S$ : はく離面積  $x$ : エッジから圧子押し込み位置までの距離,  $\theta$ : はく離領域を二等辺三角形で近似したときの頂角

張 東坤 博士（現在：豊通マテリアル（株）勤務）の学位論文の概要を、以下に示します。

論文題目：「セラミック溶射皮膜のせん断はく離強度評価に関する研究」

論文概要：

機械・構造物の耐摩耗性，耐熱性，耐食性を向上させるため，セラミック溶射が行なわれているが，溶射部材が熱・応力サイクル，過大荷重を受けると皮膜の割れやせん断はく離が生じ，基材が大きな損傷を受ける．このため，溶射法の改善とともに，適切なせん断はく離強度評価法の開発が重要であるが，従来から提案されているはく離強度評価法には種々の問題がある．本研究の目的は，簡便かつ定量的なせん断はく離強度評価法をあらたに提案し，その有効性を示すことである．

第1章では，本研究を行う背景を説明し，溶射皮膜のはく離強度評価法に関する従来の研究とその問題点，さらに本研究の目的，内容および構成を述べた．

第2章では，溶射試験片に平行な引張り荷重を加えたときの，高速フレーム溶射 WC-Co 皮膜の割れおよびはく離過程を，弾塑性理論と有限要素法を用いて解析を行った．さらに，この解析を用いて皮膜の強度およびはく離強度が同時に評価できることを明らかにした．

第3章では，四点曲げ試験において，均一な曲げ荷重を受ける WC-Co 溶射皮膜の割れおよびはく離過程を，弾塑性理論および有限要素法によって解析した．さらにこの解析を用いて，皮膜の強度およびはく離強度が同時に評価できることを示した．

第4章では，四点曲げ試験による界面破壊靱性値評価法を提案した．すなわち，均一な曲げモーメントを受ける試験片の皮膜の一部がすでにはく離しているとし，皮膜がさらに微小長さをはく離するときの自由エネルギーの変化を考察することによって，界面き裂の破壊靱性値を定量的に評価する解析式を提案した．また，熱間加工用合金工具鋼（SKD62）基材に高速フレーム溶射した WC-Co 皮膜について，この評価法の有効性を確かめた．

第5章では，高速フレーム溶射した WC-Co 皮膜の界面破壊靱性値に及ぼす腐食雰囲気の影響を調べ，腐食が界面破壊靱性値を低下させること，亜鉛メッキによる封孔処理が腐食による界面破壊靱性値の低下防止にある程度有効であることを示した．

第6章では，硬質基材に形成させた溶射皮膜のはく離強度を評価するため，エッジインデンテーション法をあらたに開発した．この方法は，コーティング皮膜に人工的に端部（エッジ）を導入し，その近傍にダイヤモンド圧子を押し込むことにより皮膜を三角形にはく離させ，圧子が与えた単位面積あたりのはく離エネルギー  $E_d$  を用いて，皮膜のはく離強度を評価するものである．高速フレーム溶射により作製した WC-Co 皮膜およびプラズマ溶射により作製した  $Al_2O_3-TiO_2$  皮膜について，この評価法の有効性と問題点を明らかにした．

第7章では，第6章で提案したエッジインデンテーション法について，皮膜のせん断はく離過程を実験的に調べるとともに，有限要素解析により皮膜と基材界面の応力分布を計算した．これらの知見をもとに，破壊力学的に界面破壊靱性値  $G_{C12}$  を定義した．さらに，はく離エネルギー  $E_d$  と界面破壊靱性値  $G_{C12}$  の関係を検討した．

第8章では，高速フレーム溶射 WC-Co 皮膜のはく離強度に及ぼす大気中および真空中加熱

の影響を，本研究で提案したエッジインデンテーション法を用いて調べた．その結果，適切な加熱温度の選択により，はく離エネルギー  $E_d$  が大きく増加することを示した．また，溶射後の加熱後処理による皮膜，基材の軟化特性，界面での元素の拡散および皮膜に存在する残留応力の変化を明らかにした．

第9章は，本研究の総括である．

## 公 表 論 文

### 溶射皮膜

1. 引張り試験によるぜい性コーティング皮膜の界面強度評価，中佐啓治郎，高田宗一郎，市後博造，材料，**44**，321 (1995)．
2. 高速フレイム溶射した WC 皮膜の割れ過程とはく離強度，中佐啓治郎，加藤昌彦，江川史晃，蒲田政信，原信彦，材料，**45**，680(1996)．
3. 高速フレイム溶射した WC 皮膜のはく離強度に及ぼす熱サイクルの影響，加藤昌彦，中佐啓治郎，江川史晃，蒲田正信，原 信彦，材料，**46**，315 (1997)．
4. 高速フレイム溶射した WC-Co 皮膜のはく離強度に及ぼす腐食雰囲気の影響，中佐啓治郎，加藤昌彦，張 東坤，江川史晃，材料，**47**，204 (1998)．
5. エッジインデンテーション法による溶射皮膜のはく離強度評価，中佐啓治郎，加藤昌彦，張 東坤，田坂圭一郎，材料，**47**，413 (1998)．
6. Division and Delamination Processes of WC+Co Film Coated by High-Velocity Flame Spraying, Keijiro Nakasa, Kato and D. Zhang, Key Engineering Materials, Vols.145-149, 907 (1998)．
7. 曲げ荷重を受ける WC-Co 溶射皮膜の割れおよびはく離過程の解析，加藤昌彦，張 東坤，中佐啓治郎，材料，**48**，629 (1999)．
8. 四点曲げ試験によるぜい性コーティング皮膜のはく離強度評価，張 東坤，加藤昌彦，中佐啓治郎，材料，**48**，636 (1999)．
9. 高速フレイム溶射 WC-Co 皮膜のはく離強度に及ぼす大気中および真空中加熱の影響，張 東坤，加藤昌彦，中佐啓治郎，田坂圭一郎，材料，**48**，1065 (1999)．
10. エッジインデンテーション皮膜のはく離強度評価法の破壊力学的検討，張 東坤，加藤昌彦，中佐啓治郎，材料，**49**，572 (2000)．
11. 高速フレイム溶射した WC-Co 皮膜のはく離強度に及ぼす基材硬さの影響，張 東坤，加藤昌彦，中佐啓治郎，丁 象賢，材料，**50**，1262 (2001)．
12. Co 基超合金に形成させた 8mass% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 溶射皮膜のはく離エネルギー評価，加藤昌彦，中佐啓治郎，高 琳，番匠映仁，西田秀高，山口 寛，材料，**50**，532 (2001)．
13. 高圧高速フレイム溶射 WC-Co 皮膜のはく離強度に及ぼす繰返し面圧の影響，李成爲，加藤昌彦，中佐啓治郎，張 東坤，材料，**51**，892 (2002)．
14. 高圧高速フレイム溶射 WC-Co 皮膜のはく離強度に及ぼす基材脱炭層の影響，李成爲，加藤昌彦，中佐啓治郎，材料，**53**，313 (2004)．

### 薄 膜

1. ガス窒化によりチタン基材に形成させた窒化チタン層の割れおよびはく離強度評価，材料，顔 旭，加藤昌彦，中佐啓治郎，材料，**50**，764 (2001)．
2. スパッタ法およびガス窒化法により作製した TiN 皮膜の耐摩耗性に及ぼすはく離強度の影響，加藤昌彦，中佐啓治郎，顔 旭，鶴木一茂，日本機械学会論文集，**67**，1009 (2001)．
3. Evaluation of Delamination Strength of Thin Film Deposited by Sputtering, Xu Yang, Masahiko Kato and Keijiro Nakasa, Materials Science of The 21st Century, The Society of Materials Science, JAPAN, vol. B (2001), pp.197-200.
4. 工業用純チタン試験片に形成させた TiN および AlN スパッタ薄膜の割れ強度およびはく離強度評価，顔 旭，加藤昌彦，中佐啓治郎，材料，**50**，1335 (2001)．
5. ヘリコンスパッタ法により作製したアモルファス SiC 薄膜の摩擦・摩耗特性とはく離強度の関係，加藤昌彦，中佐啓治郎，顔 旭，田中和宏，日本機械学会論文集，**69**，

1731 (2003).

6. 荷重制御下の繰返し圧子押し込みによる TiN および SiC スパッタ薄膜のはく離特性評価, 加藤昌彦, 中佐啓治郎, 李明, 章博, 材料, 第 57 巻, 第 7 号 (2008), pp.718-724.

## 研究回顧 (2011/5/12)

1990 年頃, 界面強度評価の研究を始めるにあたって, 漠然とではあるが, 互いに関連する 2 つのことを考えた。1 つは, 表面改質ができる自前の実験装置がほしい, それができないならば, 近くの企業または研究機関にお願いして, 表面処理を行っている様子を自分の眼で確かめ, 処理条件をいろいろ変えるようにしたい, ということである。そして, ゆくゆくは, 自分で新しい表面処理法を開発したい, という希望である。

2 つ目は, 界面強度の評価に, 既存の方法をそのまま用いるのではなく, 自分で何か新しい強度評価法を開発し, 自分で製造した表面処理層・コーティング膜の割れ強度・はく離強度を評価したい, という願望である。

これらの理由は, 表面改質条件を自由に換え, その効果を適切な評価法で評価しながら, 表面改質法の改善を考える, という一連のサイクルを実行することによって, 表面改質法と評価法の開発・改善の両方を効率化できるはずである, と考えたからである。もちろん, 企業であれば, それらの両方を組織全体で分担して行っているが, 大学では, 研究室の目的が分かれています。材料系学科では表面改質法の開発が主目的, 機械系学科では設計のための界面強度評価, 寿命評価が主目的になっている。同じ大学の異なる学科・研究室, あるいは他大学同士, 大学と企業の共同研究, という形が理想的であるが, お互いの関心が異なるものについては, 自分で両方をやるほうが, 気が楽である (その後, 新しくできた研究室に移り, この方針で本格的に研究を進めることにしたが, 実験装置, 人員, 予算, 実験スペース, をどう確保するかが, 大問題であった)。

第 1 の自分で表面改質をするという目的に対しては, 当時の予算状況では, 高価で高級な装置を購入することは到底できなかったから, 装置を手作りするか, 何かの装置を流用するか, どこかで装置を借りるか, どこかに表面処理を頼むか, しかない。ちょうど, 当時, 退官を間近に控えておられた西村秋典先生 (バドミントンの試合でいつもペアを組んでいただいていた) から, 古い真空蒸着装置をいただいたので, これを改造して何かに使おうと思った (のちにイオン窒化と CVD に使用した)。また, 以前, 鋼の水素誘起割れの研究をしていたときに, (株)大塚器械店 (現在: 大塚機械 (株)) の名越 弘様の仲介で, (株)東洋高压に割安で作製していただいたオートクレーブがあったので, これを高圧ガス窒化装置として使用した。その後, 旧石油公団からいただいた研究費で赤外線真空加熱炉を購入し, 窒素ガスを流してチタンの窒化処理を行った。電解ほう化処理には, ほう砂を熔融するための手造りの坩堝炉に, 古い温度制御盤をつないで用いた。しかし, これらの装置を用いて行った表面改質法は, いずれも古い方法で, 表面改質自体をアピールすることは到底できない。

何とか希望が見えた気がしたのは, 当時比較的新しい方法であった溶射コーティングを行ったときである。恩師である武井英雄先生と古くからお付き合いがあり, 以前から知り合いの加城正義様 (広島県立総合技術研究所西部工業技術センターをすでに退職されていた) にお尋ねとお願いをすると, 広島市工業技術センターを紹介していただき, プラズマ溶射で試験片にセラミックス皮膜をコーティングしていただくことができた。その後, 広

島県西部工業技術センターを紹介していただき、WC-Co サーメットの高速フレイム溶射をしていただいた。さらに、広島大学に近い、(株)共進サーフェーシングを紹介していただき、同社の好意でサーメットの高压高速フレイム溶射をすることができた。加城正義様や溶射を快く引き受けていただいた上記のセンター・企業の方々には、大変感謝している。その後、ガスタービンやジェットエンジンに用いる熱遮蔽溶射皮膜(TBC)の研究を行ったときには、中国電力(株)技術研究センター(現在:エネルギー総合研究所)から共同研究費をいただき、TBCのはく離強度評価・寿命推定の研究が大きく進んだ。その際、中国電力(株)および(株)日立製作所の知人には、大変お世話になった。さらに、三菱マテリアル(株)からは、Ni基超合金の試験片をいただいた。その間、広島大学にあったバンデグラフ型加速器で、チタンの窒素イオン注入を行った。この装置を管理されていた西山文隆助手には、以前にもチタンの水素吸収量を測定していただいたが、イオン注入でもお世話になった。また、当時、日立金属(株)を退職して、岡山のゼノー・テック(株)に勤めていた、大学時代の友人の三島進君には、技術アドバイザー制度を通じて、表面処理関係の情報をたくさんいただいた。お名前は出さないが、その後、広島大学の機械要素学研究室から、古い高周波マグネトロンスパッタ装置を譲り受けた。同じ大講座の材質制御研究室から放電焼結機を、材料複合工学研究室からレーザー装置を借りて、チタン合金基材へほう化チタン化合物のコーティングを行い、耐摩耗性を調べた。また、地域コンソーシアム事業「耐久性・審美性に優れた歯科矯正具の開発と実証」((株)ヤマトメック、広島大学歯学部付属病院、中国経済産業局、(財)ひろしま産業振興機構、西部工業技術センター)では、歯並び矯正用のワイヤに白色スパッタコーティングを行った。その間、大学院特別研究費により、あらたにヘリコンスパッタ装置を導入することができ、摩擦係数の小さいSiC-Ti薄膜などを開発した。さらに、スパッタエッチングにより表面に微細な突起物を高密度で形成する表面改質法を開発した。その他は省略させていただくが、思えば、地元の企業、研究機関、官庁の多くの関係者に大変お世話になった。それらなくして、この方面の研究は進まなかったであろう。

第2の界面強度評価法については、できるだけ簡単で、評価式に物理的意味があり、適用性の広い方法を探したいと思った。材料学会発行の「K値ハンドブック」を調べると、部分のはく離皮膜をもつ試験片に引張り荷重が加わるときのエネルギー解放率(Kendallの式)が使えるように思えた。ただし、この式は、基材も皮膜も弾性変形範囲にあるときしか適用できないが、溶射皮膜では界面強度が大きいので、基材が弾性範囲にある荷重では、はく離が起きない。そこで、この式を基材が塑性変形する場合にも適用できるように拡張し、多くの皮膜についてははく離強度評価を行った。

また、基材が硬い場合には、引張り試験を行うと、皮膜よりも基材が先に破断する。このような硬い基材についても皮膜のはく離強度評価が必要である。そこで、広く用いられている硬さ試験を、何とかはく離強度評価に応用できないかと考えた。もちろん、皮膜に圧子を押し込んで圧痕周辺のはく離を観察する、コーティング試験片を切断し横断面の皮膜と基材の境界に圧子を押し込む、というような方法は、すでに提案されていた。それらには、定性的な取扱いが多かったが、手軽さという点で、硬さ試験は魅力的である。ただ、溶射皮膜に圧子を押し込んだだけでは、圧痕がつくだけで、はく離は起こらないかも知れないし、起こっても、どれくらいの荷重で、どの範囲まではく離が起こったかが分かりに



くいであろう。私の頭の中には、はく離を起こさせるための、ある案があったが（その詳細は略）、まずは、実験してみなければ様子がわからない。そこで、持ち運びの簡単なシヨアー硬度計を戸棚から引っ張り出し、加藤先生（当時助手）と田坂君（当時修士学生）と3人で実験室に行った。記憶が定かではないが、私は何かの用事でいったん研究室に戻った。その後部屋にやってきた二人が、「先生、コーティング試験片の端に近いところに圧子を押し込めば、皮膜がはく離しやすいようです」と言った。はく離しにくい皮膜でも、とにかくはく離させないと界面強度は評価できないから、これは大きな収穫である。これは、私が当初考えていた案と共通点はあるが、こちらのほうが簡単である。まずは、溶射皮膜を対象とし、万能試験機に荷重と変位が測定できる計測器を取り付け、圧子にはロックウエル硬度計のダイヤモンド円錐圧子を用いることとした。最初は、「エッジインデント法」としていたが、端部に圧子を押し込むと、切手の目打ち（インデント）のように、端面がぎざぎざになるように圧痕がつくことから、途中で「エッジインデント法」と短い名前を変えた。

エッジインデント法の問題点は、破壊力学的な取扱が困難なことであり（はく離時のき裂長さや、皮膜に加わるせん断力の測定ができないので、皮膜はく離時の臨界エネルギー解放率が計算できない）、仕方なく、荷重—変位曲線から求めたはく離開始までのエネルギーをはく離面積で割った、単位面積あたりのはく離エネルギーを評価パラメータとした。また、はく離強度の大きい皮膜では、基材が塑性変形しないと皮膜がはく離しないので、その補正が必要である。さらに、はく離面積にばらつきが多く、それがはく離エネルギーの大きなばらつきの原因になっている。この方法には、いろいろの欠点はあるが、簡便さが特徴であり、自分たちで考えた方法であるから、これで突っ走るしかない。

なお、エッジインデント法は、薄膜にも適用できる。最初はマイクロビッカース硬度計を用いようと試みたが、変位の測定が難しく、圧子の形状も角錐である。丁度このころ、弾塑性工学研究室と研究費を出し合って、マイクロインデントを購入した。これなら荷重—変位曲線が容易に得られる。もちろん私は、購入の際、円錐形圧子を特注し、溶射皮膜のエッジインデント法と整合性が取れるようにしておいた。薄膜の端面（溝）は、ベンチャービジネスラボラトリーのFIB装置を借りて付けた。

いずれにしろ、評価法を自分たちで改良・開発して固定化し、これを用いて各種コーティング材の製造条件の良否判定、後処理の効果の評価、コーティング材の寿命評価を行う、という当初の計画は、ある程度は実現したと思っている。

これらの研究には、多くの学部学生・修士課程学生・留学生が携わった。彼らには、大変感謝している。張 東坤 博士以外の、博士課程留学生の研究については、別の項目で紹介する。

PDFの転載は固くお断りします

ホームページに戻る

<http://www006.upp.so-net.ne.jp/nakasa/>