

塗膜の物性評価 (2)

～塗膜表層物性：硬度～

Physical Properties of Coating Film (2)

～ Surface Properties : Hardness of Coating Film ～



分析センター
第1部
田中淳一
Junichi
Tanaka



分析センター
第1部
原 義則
Yoshinori
Hara

1. はじめに

近年、産業界では製品の高付加価値・高機能化が急速に進められており、新しい材料科学と材料特性に対する研究に注目が集まっている。塗料業界においても塗料・塗膜の高機能化が求められており、それに伴い塗料・塗装・塗膜に関係する諸現象の評価・解析技術の高度化が必要となっている。例えば、耐擦り傷性塗料の開発に対しては、塗膜の極表層における物性の評価技術が求められており、走査型プローブ顕微鏡 (SPM : Scanning Probe Microscope) を使った解析技術の有効性が報告されている¹⁾。SPMのナノインデントーション測定では表層1 μm未満の深さでの塗膜硬度を評価することができ、最大荷重での押し込み深さと除荷時の残留深さを求めることができる。但し、この方法は荷重制御による押し込み試験であるため、押し込み深さを予め調整し深さ方向の硬度の定量的測定は困難であった。他方、1972年に極表層での硬度を定量的に測定する試験装置が西堀・木下²⁾によって開発された。これは真空蒸着膜の硬さ測定を目的として、三角錐圧子を用い、1～100 mNの荷重を加えることができる装置であった。その後改良を重ねられ、現在ではナノインデントーションとして市場に出されている。本稿では、始めに従来の塗膜表層の硬さを測定する手法とその問題点について述べ、次にナノインデントーションによる極表層での硬さ測定事例を紹介する。

2. 従来の塗膜表層物性の評価手法と課題

塗膜表層物性として、「硬さ」の評価が一般的に最もよく利用されている。これは、一定の荷重で塗膜表面を押し込んだ際に、どの程度変形するかを表わす指標である。実際の試験で得られる硬さは圧子の形状により異なり、図1に示すような種類がある。標準的な試験では、試料の表面と垂直方向に一定の時間内で、ゆっくりと圧子を押し付けて変形痕を形成させる。変形痕のうち、主に塑性変形によって生じたもののサイズを光学顕微鏡を用いて計測し、押し込み荷重と変形痕サイズから硬さを算出する。

ビッカース硬さは一般的によく使われている硬さである。

これは対面角136°のダイヤモンド正四角錐の圧子を試料表面へ垂直に押し込み、加えた荷重を除荷後の変形痕の表面積で割った値を用いている。試料の厚みは変形痕対角線の長さの1.5倍以上を必要とする。また、一つの試料で複数回の測定を行う場合、変形痕間の距離は鋼材で3倍以上、鉛や錫などの軟らかい材料で6倍以上を必要とする。

ヌープ硬さ計は圧子の形状が対面角172°30'と130°のひし形ダイヤモンド四角錐を使う。測定方法はビッカース硬さと同じであるが、同じ荷重でできる変形痕はビッカース硬さ計より浅く、対角線長さは長くなる。このため、試料面の硬さの変化に敏感であり、変形痕が2方向に対称ではないことから、試料の硬さの異方性を求めるのに有利とされている。

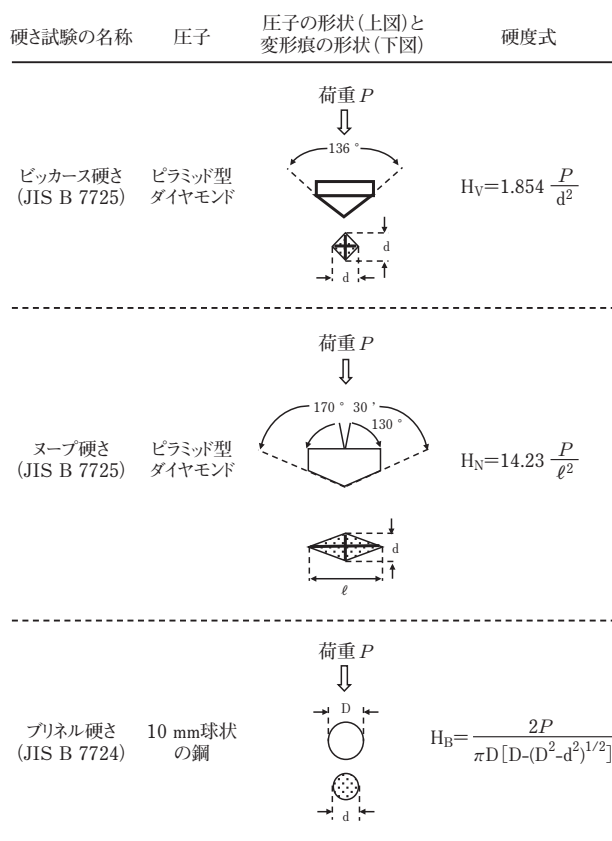
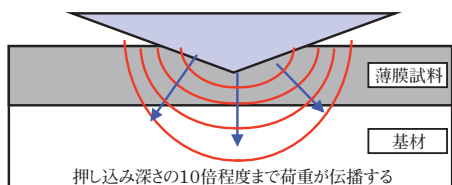


図1 硬さ試験の種類

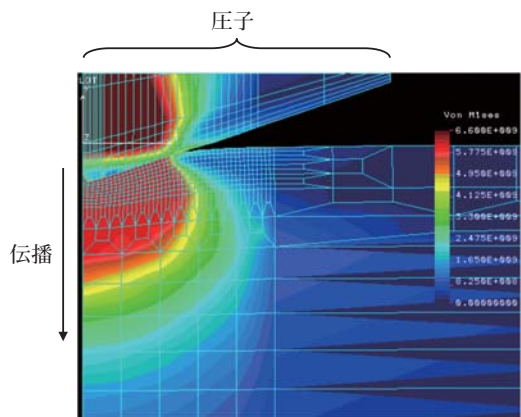
ブリネル硬さは球形の超合金圧子を試料に押し込み、加えた荷重を除荷後の変形痕の表面積で割った値を用いている。数mmの大きな変形痕をつけるので、不均一な組織をもつ試料の平均硬さの測定に適している。

その他に、ロックウェル硬さ(JIS B 7726)、ショア硬さ(JIS B 7727)などがあるがそれぞれの規格を参照されたい。

これまで述べてきたように、硬さは、試料の表面に圧子を一定荷重で押し付け、その時に認められる変形痕の面積(投影面積)を測定することで求められる。これらの圧子の押し込み法では、薄膜の硬さを測定する場合、試験荷重が大きいと押し込み深さが薄膜そのものの変形量を超えてしまい圧子が膜を貫通する。逆に荷重を小さくすると、変形痕のサイズも小さくなり、サイズ測定の誤差の影響が大きくなる。また、押し込み時の変形の影響は弾性変形や塑性変形を含めて変形部周辺の広い範囲に及んでおり、**図2**に示すように荷重は押し込み深さに対し約5～10倍に及ぶ半球形状の領域が影響を受けていることが分かっている(ただし、この値は経験値であり、下地と薄膜の物性に依存して変化すると考えなければならない。このため、薄膜の硬さ測定は、変形痕の深さが膜厚の1/10を越えないことが望ましいとされている)。この経験則に従うと、厚さ数 μm の薄膜の測定では、数十～数百nmスケールでの押し込み深さで制御しなければならない。従って、薄膜あるいは塗膜の極表面の硬さを測定するには従来の押し込み試験方法では困難で、荷重および位置制御の優れた押し込み試験装置が必要となる。



a) 応力伝播の概略



b) 有限要素法による押し込み試験時のミーゼス応力コンター図

図2 押し込み時の荷重伝播

3. 塗膜極表面における硬度測定

3.1 ナノインデンテーション

塗膜の極表面の物性を定量的に測定する場合、従来のピッカース硬度計やヌーブ硬度計による硬さ測定では、光学顕微鏡の精度や押し込み深さの制御に限界があるなどの問題点がある。近年の半導体デバイスや微小な電子部材に用いられる薄膜は、膜厚がnmオーダーに至ることがあり、その硬さは従来の方法で測定できなかった。このような状況に対し、産業界からのニーズも高まり、超薄膜の硬さ測定に優れたナノインデンターが開発され、物性測定が可能となりつつある。

ナノインデンテーション法は、押し込み荷重を μN オーダーで制御し、押し込み時の圧子深さをnmの精度で追跡する方法で超微小硬さ試験法とも呼ばれている。また、従来の方法では最大荷重に対応した変形痕(塑性変形痕)の大きさしか測定できなかったが、ナノインデンテーション法では自動的に連続的に測定することで**図3**のように押し込み荷重と押し込み深さの関係を得ることができる。そのため、従来のような変形痕を光学顕微鏡で目視測定するときの個人差がなくなると考えられる。圧子を押し込んでいくと荷重は**図中**の曲線Aのように変化する。一定の押し込み深さ(h_{max})に達した後、荷重を徐々に減らしていくと、試料の弾性により荷重は曲線Bのように変化する。試料が完全弾性体の場合には曲線AとBは一致するが、完全塑性変形の場合には、曲線BはX軸に垂直に落ち、深さ h_{max} の変形痕がそのまま残ることになる。ほとんどの物質は弾性と塑性を併せ持った変形が起きているので、除荷曲線は**図中B**のような形状になる。前号でも述べたが塗膜の場合、粘性の影響を無視することができなく現象は更に複雑になるが、本稿では割愛する。

押し込み荷重を P とすると、硬さ H は次式で与えられる。

$$H = \frac{P}{A} \quad (1)$$

ここで、 A は荷重負荷時の圧子と試料との接触面積であり、押し込み深さ hc の関数となる。ナノインデンターはバーコピッチ型と呼ばれる三角錘圧子(稜間角 115° 、**図4**)が用いられており、幾何学的形状から次の関係式が成り立つ。

$$A = 24.56h_c^2 \quad (2)$$

ただし、(2)式は幾何学的に理想的なバーコピッチ圧子の場合であり、実際の圧子は加工時の形状誤差があるため、圧子作製時に実験的に求められる補正項を加えた式(3)で算出する³⁾。

$$A = 24.56h_c^2 + f(hc) \quad (3)$$

総説・解説

図5に押し込み時の表面の概念図を示す。圧子押し込み時、試料は圧子の形状通りに変形するのではなく、その周辺の圧子と接触していない表面も変形するため、押し込み深さを補正しなければならない。本来の押し込み深さを h_s とすると、測定される圧子の押し込み深さ h と接触深さ h_c との関係は次式のように表わされる。

$$h_c = h - h_s \quad (4)$$

図3のように押し込み荷重と押し込み深さの関係から、荷重除荷時の曲線Bの傾き dP/dh から求められるスチフネス S を使って、

$$h_c = h - \epsilon \frac{P}{S} \quad (5)$$

となる。ここで、 P は押し込み時の荷重、 ϵ は圧子形状に関する定数であり、バーコピッチの場合は $\epsilon = 0.75$ という値が用いられる³⁾。

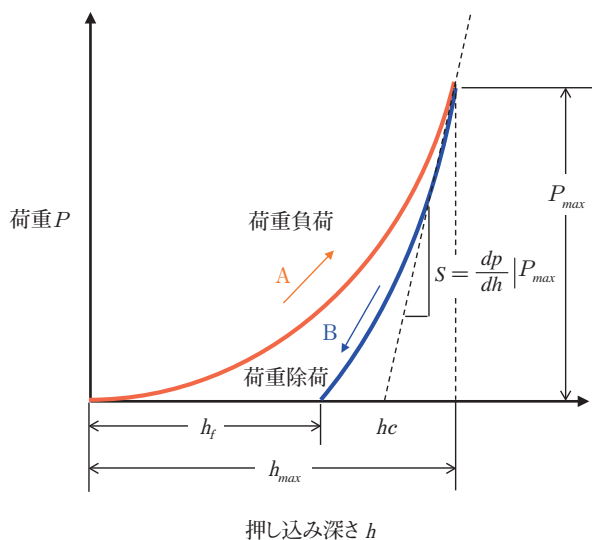


図3 圧子押し込み時の荷重と押し込み深さとの関係

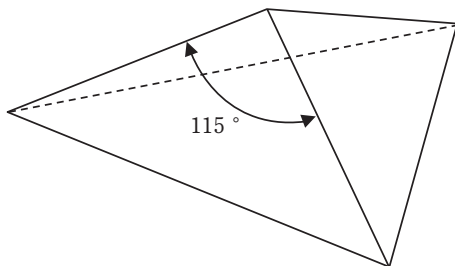


図4 バーコピッチ圧子

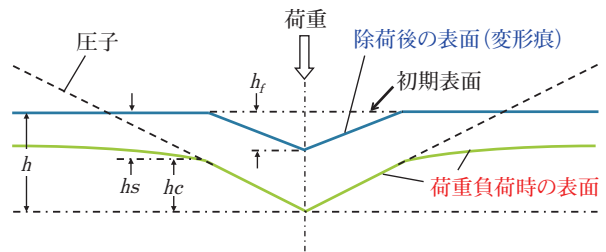


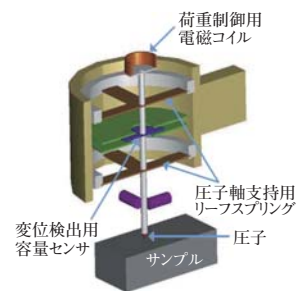
図5 圧子押し込み時の表面変形概念図
(h : 押し込み深さ, h_s : 表面の変位, h_c : 接触深さ, h_f : 変形痕の深さ)

図6にAgilent Technologies社製 ナノインデントシステムの概略を示す。押し込み試験法の精度は、荷重と変位をどれだけ精密に制御できるかが重要である。ナノインデントシステムでは、線形性の優れた電磁コイルと容量センサーを用いることによりこれを実現している。近年、ナノインデントを用いた計装化押し込み試験方法がISO 14577-1, 2, 3, 4で規格化されている。また、押し込み荷重を加えながらサンプルステージを一軸方向に動作させることで、塗膜極表面のナノスクラッチ試験を行うことができる。このときに圧子に加わる水平力を検出すれば、動摩擦係数を評価することも可能である⁴⁾。

<装置外観>



<システム概略>



「荷重制御機構・変位センサー」
(株)東陽テクニカ ホームページより転載⁵⁾

図6 ナノインデントシステム

3.2 ナノインデントによる塗膜の極表面における硬さ測定

モデル塗膜のナノインデントによる荷重-押し込み深さ曲線の測定例を図7に示す。表層数百nmの荷重-除荷曲線が得られ、同じ押し込み深さでも表層が硬い塗膜と柔らかい塗膜では前者の方が大きい荷重が必要なこと等が定量的に測定できた。本測定では、最大押し込み深さを500 nmとした。得られた特数値を表1に示す。また、圧子が最大押し込み深さまで達した後にその荷重を維持し、押し込み深さの経時変化からクリープ現象を評価することも可能である。

上市されているナノインデントには、圧子をnmオーダーの振幅で微小振動させ、動的な押し込み試験を行うことにより深さ方向の剛性データ(図3の S に相当)を連続的に得ることができる機能を有しているものもあり、(1)、(3)、(5)式から図8のように深さ方向の硬さ変化を測定することができる。

このような測定は、表面に特殊な加工がされている膜の表面物性解析や、膜厚方向に物性の変化があると考えられる多層膜の深さ方向に対する物性の解析に有効であると考えられる。

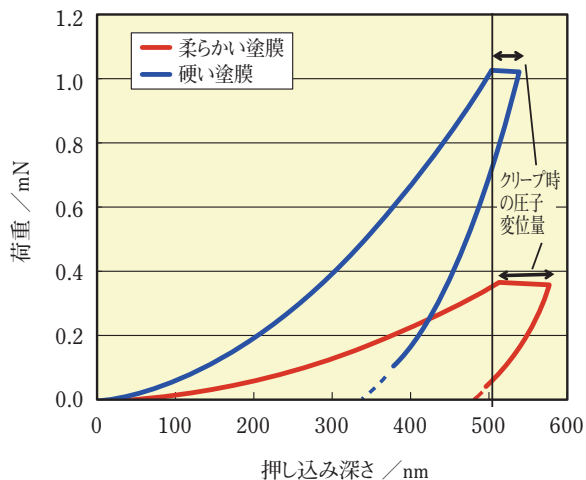


図7 一般的な塗膜の荷重－押し込み深さ曲線

4. おわりに

薄膜の硬さ測定方法の中で、ナノインデンテーション法を中心に紹介した。測定技術としてはSPMの技術に近いが、従来よりもさらに極表面の物性を定量的に解析できる。今後、塗膜には基本的な機能である材料の保護の他に、様々な機能が求められ高付加価値化が進められる。そのためには、今回取り上げたナノインデンターを始め、微細な領域での評価手法が必要になると考えている。

参考文献

- 1) 原義則:塗料の研究、**149**、8-15 (2008)
- 2) M.Nishibori, K.Kinoshita :Thin Solid Films, **48** [3], 325-331 (1978)
- 3) 佐々木信也:トライボロジスト、**47** [3]、177-183 (2002)
- 4) 吉武淳也、原義則:2008年度 色材研究発表会講演要旨集、98-99 (2008)
- 5) “薄膜機械的測定評価” (株)東陽テクニカ ホームページ、<http://www.toyo.co.jp/spm/nii.htm> (参照2010/5/30)

表1 荷重－除荷曲線から得られる特数値

| 試料 | 500 nmでの荷重[mN] | 硬さ[GPa] | 弾性回復エネルギーの割合[%] |
|--------|----------------|---------|-----------------|
| 硬い塗膜 | 1.02 | 0.24 | 38.90 |
| 柔らかい塗膜 | 0.35 | 0.08 | 18.23 |

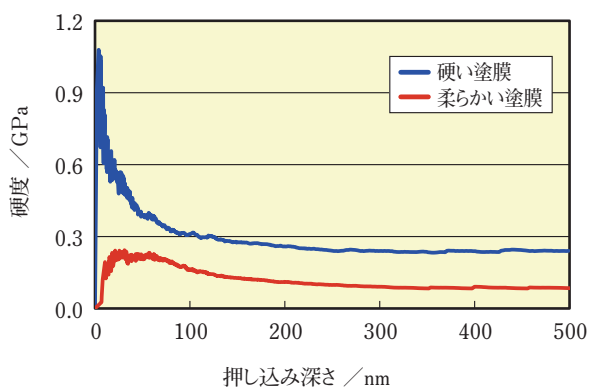


図8 連続剛性測定法による深さ方向の硬度変化