

## 異なる硬さ試験間の変換係数等に関する検討

森田 陽亮<sup>\*1)</sup>, 三木 靖浩<sup>\*2)</sup>, 杉山 友明<sup>\*3)</sup>, 杉原 雅彦<sup>\*4)</sup>

## Investigation on the Conversion Coefficients Between Different Hardness Tests

MORITA Yosuke<sup>\*1)</sup>, MIKI Yasuhiro<sup>\*2)</sup>, SUGIYAMA Tomoaki<sup>\*3)</sup>, SUGIHARA Masahiko<sup>\*4)</sup>

多くの中堅中小企業ではビッカース試験により金属等の硬さ評価が一般的に行われているが、100mN以下の低荷重域におけるナノインデンテーション硬さとビッカース硬さとの変換係数に関する指標についてはほとんど明らかにされていない。本研究では、クロムモリブデン鋼基板およびシリコン基板、ならびにこれら基板上に成膜した窒素ドーパ DLC (a-C:H) 膜に対しナノインデンテーション試験およびビッカース試験を行い、異なる硬さ試験間の変換係数、試験荷重の限界、a-C:H:N 膜の硬さに及ぼす皮膜厚さの限界値などについて検討した。その結果、一定の変換係数を得るためには 20 mN 以上の試験荷重が必要であり、a-C:H:N 膜の場合、膜厚の約 20% までの押し込み深さとなる試験荷重でも硬さ試験が可能であることなどがわかった。

## 1. 緒言

金属材料等の硬さは、その強度特性を評価する一つの指標として広く用いられている。低荷重域における硬さ試験には、主としてナノインデンテーション試験が用いられているが、多くの中堅中小企業では、従来からビッカース硬さ試験により金属等の硬さ評価が一般的に行われている。ナノインデンテーション試験はパーコピッチ型三角錐形状のダイヤモンド圧子を用いた硬さ試験であり、ビッカース試験はビッカース型四角錐形状のダイヤモンド圧子を用いた硬さ試験である。異なる圧子形状による硬さ変換は理論的には可能であるが、実際には圧子形状が異なることによって荷重負荷時に生じる圧子端部の沈み込み幅が異なり、その結果、理論値とずれた変換係数となる。また、低荷重域でのビッカース試験の場合、被試験物表面の粗さが十分に押し潰されずに塑性変形してしまう影響が出てくるため、圧痕長さを正確に読み取ることが困難になってくる。

一方、DLC (Diamond-Like Carbon : a-C:H) 膜はダイヤモンドでは実現が困難とされている表面潤滑性に優れ、高硬度で優れた耐摩耗性を有することから、種々の機械構造部品および金型部品への適用がなされている<sup>1)~3)</sup>。ビッカース硬さに及ぼす皮膜厚さの限界値 (押し込み深さ/皮膜厚さ) については軟質膜では約 0.3 であり、硬質膜では約 0.2 である<sup>4)</sup>とされており、硬質膜上の窒化チタン (TiN) 膜では膜厚までの押し込み深さでも十分に TiN 膜の硬さを試験することができる<sup>5)</sup>とされている。しかし、a-C:H 膜のビッカース硬さに関する知見についてはほとんど見当たらない。

本研究では、100 mN 以下の低荷重域におけるナノインデンテーション硬さとビッカース硬さとの変換係数に関する

指標を得るため、表面を鏡面状態としたクロムモリブデン鋼 (JIS SCM435) 基板およびシリコン (Si<100>) 基板、ならびにこれら基板上に窒素ドーパ DLC (a-C:H:N) 膜を成膜した被試験基板を用いた。ナノインデンテーション試験およびビッカース試験を行い、異なる硬さ試験間の変換係数、試験荷重の限界、a-C:H:N 膜の硬さに及ぼす皮膜厚さの限界値 (押し込み深さ/皮膜厚さ) などについて検討した。

## 2. 実験方法

## 2.1 被試験基板の調製および a-C:H:N 膜の成膜

直径 20 mm φ、厚さ 5 mm のクロムモリブデン鋼 (JIS-SCM435) 基板を熱可塑性樹脂に埋め込んだ後、JIS-SCM435 基板の片面を #120 番手から #1500 番手までのエメリー紙で研磨し、アルミナ粉末懸濁液にてバフ研磨して鏡面加工した。直径 5 インチ φ、厚さ 0.5 mm の面方位 <100> のシリコン基板を、20 mm × 20 mm の大きさに切断した。

切断したシリコン基板および鏡面研磨した JIS-SCM435 基板上に窒素ドーパ DLC (a-C:H:N) 膜を成膜した。a-C:H:N 膜の成膜には、株式会社栗田製作所製 PEKURIS-NA 型のプラズマイオン注入成膜 (PBIID : Plasma Based Ion Implantation and Deposition) 装置を使用した。基板上に成膜する a-C:H:N 膜の主原料にはトルエン (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) およびアミノベンゼン (C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N) を用いた。また、a-C:H:N 膜と基板との密着性の向上を目的としたシリコン系中間層の形成原料には、テトラメチルシラン (TMS : Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) を用いた。アルゴン (Ar) と水素 (H<sub>2</sub>) との混合プラズマで基板表面の洗浄を行った後、TMS/CH<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> プラズマによる Si 系中間層の形成処理を行い、C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N の混合プラズマにより窒

\*1) 機械・計測・エネルギーグループ, \*2) 生活・産業技術研究部, \*3) 株式会社カイバラ, \*4) 株式会社栗田製作所

表 1 窒素ドーピング DLC (a-C:H:N) 膜の主な成膜条件

	Step 1	Step 2	Step 3	Step 4		
Gas	Ar / H <sub>2</sub>	Ar	CH <sub>4</sub> / C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> / TMS	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N / C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> / C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>		
Gas Flow /ccm	10 / 20	20	10 / 10 / 2	①5 / 2.5 / 2.5	②5 / 5 / 5	③0 / 10 / 10
Time /min	30	60	30	①240	②150	③120
Pressure /Pa	0.5	0.5	0.5	1.1		
Pulsed Voltage /kV	10	20	15	10		
Pulsed Width /x10 <sup>-6</sup> sec	5	5	3	5		
Frequency /kHz	3	3	2	4		

素 (N) を含有した a-C:H:N 膜を各基板上に成膜した。メタン (CH<sub>4</sub>) をアシストガスとし、配管を 70°C に加熱して流量 5cc/min で C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N を真空チャンバ内に導入し、所定流量の C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> を加えて、硬さの異なる三種類の a-C:H:N 膜を各基板上に成膜した。主な成膜条件を、表 1 に示す。

## 2.2 ナノインデンテーション試験およびビッカース試験

ナノインデンテーション試験には株式会社エリオニクス製 ENT-2100 型ナノインデンテーションテストを使用し、ビッカース試験には株式会社ミツトヨ製 HM-220C 型マイクロビッカース硬さ試験機を使用した。まず、鏡面研磨した JIS-SCM435 基板およびシリコン基板についてナノインデンテーション試験およびビッカース試験を行った。各硬さ試験の試験荷重を 3 mN, 5 mN, 10 mN, 20 mN, 30 mN, 50 mN および 100 mN とし、各試験荷重に対し任意の 9 箇所の硬さを試験し、得られた硬さの最大値および最小値を取り除いた 7 つの硬さ試験結果を平均化した。得られた試験結果を基にして、同一の試験荷重での硬さを比較して異なる硬さ試験間での変換係数を求めた。その後、表 1 に示した条件で成膜した硬さの異なる三種類の a-C:H:N 膜を用いて各硬さ試験を行い、a-C:H:N 膜に対する硬さ指標の変換係数および a-C:H:N 膜の硬さに及ぼす皮膜厚さの限界値 (押し込み深さ / 皮膜厚さ) などについて検討した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 ナノインデンテーション硬さからビッカース硬さへの変換係数について

図 1 は、試験荷重 3 mN~100 mN で JIS-SCM435 基板および Si 基板をナノインデンテーション試験した場合の試験荷重と押し込み深さとの関係を示している。いずれの基板においても試験荷重の増大にともない圧子の押し込み深さは、二次関数的に増大していることがわかる。また、Si 基板の硬さは JIS-SCM435 基板の硬さの 3 倍程度であるため、Si 基板へのダイヤモンド圧子の押し込み深さは JIS-SCM435 基板の場合よりも小さくなっていることがわかる。

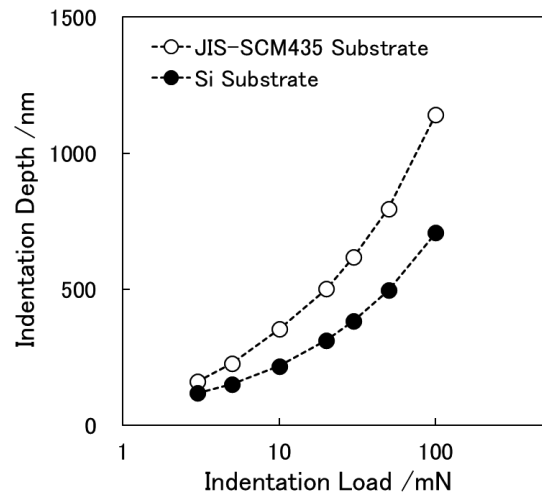


図 1 試験荷重と押し込み深さとの関係 (ナノインデンテーション試験)

図 2 は、各基板に対する試験荷重とナノインデンテーション硬さとの関係を示している。JIS-SCM435 基板の場合、押し込み荷重を 3mN から 100mN にまで増加させると、ナノインデンテーション硬さは約 3.64 GPa から 3.53 GPa へわずかに減少する傾向にあるが、いずれの基板でもほぼ一定のナノインデンテーション硬さを示していることがわかる。

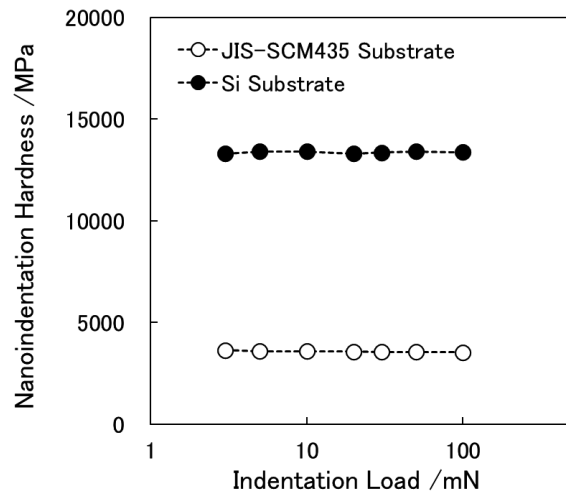


図 2 試験荷重とナノインデンテーション硬さとの関係

図3は、試験荷重 3 mN~100 mN で JIS-SCM435 基板および Si 基板をビッカース試験した場合の試験荷重とビッカース硬さとの関係を示している。いずれの基板においても 20 mN~100 mN の試験荷重ではほぼ一定のビッカース硬さ値を示しているが、試験荷重が 20 mN よりも低荷重になるにつれてビッカース硬さは減少していくことがわかる。ナノインデンテーション試験に使用するダイヤモンド圧子は三角錐形状であり、ビッカース試験に使用するダイヤモンド圧子は四角錐形状である。そのため、ビッカース試験では、四角錐形状のダイヤモンド圧子の方が圧子端部近傍における被試験物表面の沈み込み幅 (Sink-in 幅) が大きくなる。被試験物表面の沈み込み開始近傍の圧痕長さを読み取ることとなり、得られるビッカース硬さが小さくなったと考えられる。また、試験荷重が小さくなるほど圧痕の形状が不明瞭になり、ビッカース硬さは読み取り誤差が大きくなるため、ナノインデンテーション硬さよりもビッカース硬さの方が誤差の大きな試験となっていた。

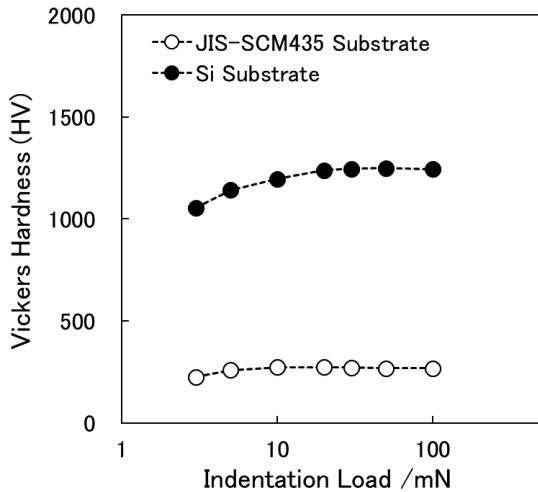


図 3 試験荷重とビッカース硬さとの関係

図4は、図2および図3の結果を基に算出した、試験荷重とナノインデンテーション硬さからビッカース硬さへの変換係数との関係を示している。JIS-SCM435 基板の場合、10mN 以上の試験荷重において約 0.076 の一定の変換係数を示している。Si 基板の場合、20 mN 以上の試験荷重において約 0.093 の一定の変換係数を示している。JIS-SCM435 基板の方がより低荷重まで一定の変換係数を示しているのは、押し込み弾性率が小さい被試験物、すなわち硬さが小さい試験片ほどより低荷重におけるビッカース硬さの変動も小さくなるためであると推察される。図4からわかるように、硬さ試験に用いる基板が異なるとナノインデンテーション硬さからビッカース硬さへの変換係数も異なっている。これは、被試験物表面の弾塑性状態が異なることに起因し、マイヤーの法則に基づく押し込み時のダイヤモンド圧子の接触半径の変化による<sup>9)</sup>と考えられる。また、バフ研磨後の

JIS-SCM435 基板表面の平均粗さ (Ra) は 20 nm の鏡面状態であり、 $\sin^2 \psi$ 法による表面近傍の X 線残留応力値は -4 MPa のほぼ無応力の状態であった。このことから、基板の研磨加工による変質層はほとんど除去されていると考えられる。

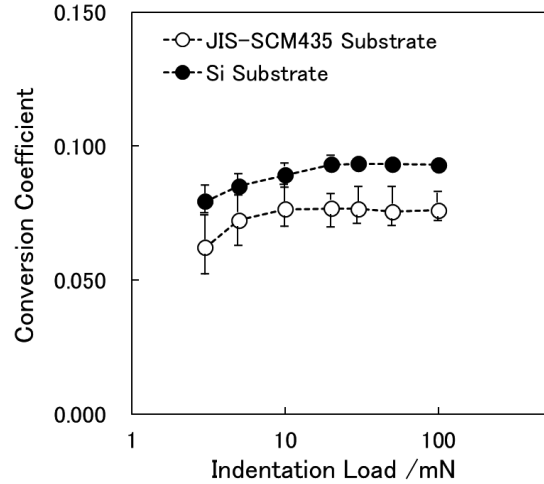


図 4 試験荷重とビッカース硬さへの変換係数との関係

### 3.2 窒素ドーピング DLC (a-C:H:N) 膜への適用について

基板表面を表面改質して硬質膜等で被覆した皮膜硬さを試験する際には、通常、硬さ試験時のダイヤモンド圧子の押し込み深さを皮膜厚さの 1/10 以下になるように設定した荷重で押し込み硬さ試験を行う場合が多い<sup>7)</sup>。表1の条件で成膜した a-C:H:N 膜の破断面の SEM 像および膜厚は、それぞれ図5および表2のとおりである。軟質となる条件で成膜した a-C:H:N 膜 (S\_a-C:H:N 膜) の膜厚は約 2.80 μm、中硬質となる条件で成膜した a-C:H:N 膜 (M\_a-C:H:N 膜) の膜厚は約 1.45 μm、硬質となる条件で成膜した a-C:H:N 膜 (H\_a-C:H:N 膜) の膜厚は約 1.49 μm であることがわかった。

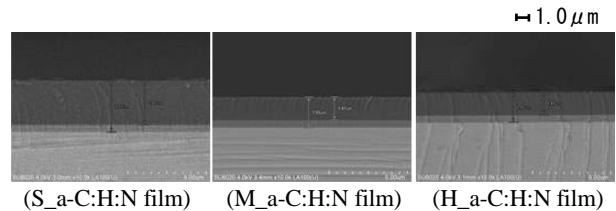


図 5 a-C:H:N 膜の破断面の SEM 像

表 2 a-C:H:N 膜の膜厚 (単位: μm)

Thickness of a-C:H:N films	
Condition① S_a-C:H:N film	2.80
Condition② M_a-C:H:N film	1.45
Condition③ H_a-C:H:N film	1.49

図6は、試験荷重 3 mN~100 mN で JIS-SCM435 基板上および Si 基板上に成膜した a-C:H:N 膜をナノインデンテー

ション試験した場合の試験荷重と押し込み深さを a-C:H:N 膜の膜厚で除した値 (%) との関係を示している。ナノインデンテーション試験時の押し込み深さを膜厚の 1/10 以下にするためには、いずれの基板においても S\_a-C:H:N 膜では約 10 mN 以下, M\_a-C:H:N 膜および H\_a-C:H:N 膜では約 5mN 以下の試験荷重にしなければならないことがわかる。図 6 からわかるように、ナノインデンテーション試験におけるダイヤモンド圧子の押し込み深さは基板の材質や硬さの影響を受けていることから、基板が異なることによる a-C:H:N 膜の弾塑性変動および各 a-C:H:N 膜中に存在する残留応力に違いが生じていると推察できる。

図 7 は、試験荷重とナノインデンテーション硬さとの関係を示している。S\_a-C:H:N 膜の膜厚は他の M\_a-C:H:N 膜および H\_a-C:H:N 膜の膜厚の 2 倍程度であるため、試験荷重範囲 3 mN~50 mN においてほぼ一定のナノインデンテーション硬さを示していることがわかる。一方、膜厚が約

1.5  $\mu\text{m}$  の M\_a-C:H:N 膜および H\_a-C:H:N 膜の場合、いずれの基板においても試験荷重範囲 3 mN~20 mN においてほぼ一定のナノインデンテーション硬さを示している。図 6 の結果から判断すると、ナノインデンテーション試験時の押し込み深さを膜厚の 10%以下にするためには、試験荷重を約 5 mN 以下にする必要があるが、図 7 の結果を考慮すると a-C:H:N 膜に対してはより試験荷重を大きくしても膜硬さを評価できていることがわかる。

そこで、三種類の a-C:H:N 膜に対する押し込み深さ/膜厚とナノインデンテーション硬さとの関係について検討した。その結果は、図 8 のとおりである。JIS-SCM435 基板の場合、a-C:H:N 膜に対しては膜厚の約 20%までの押し込み深さとなる試験荷重でも硬さ試験が可能であることがわかる。また、膜厚の約 20%以上の押し込み深さとなるような試験荷重で硬さ試験を行うと、得られる硬さは基板硬さの影響を大きく受けていることがわかる。一方、Si 基板の場合、Si

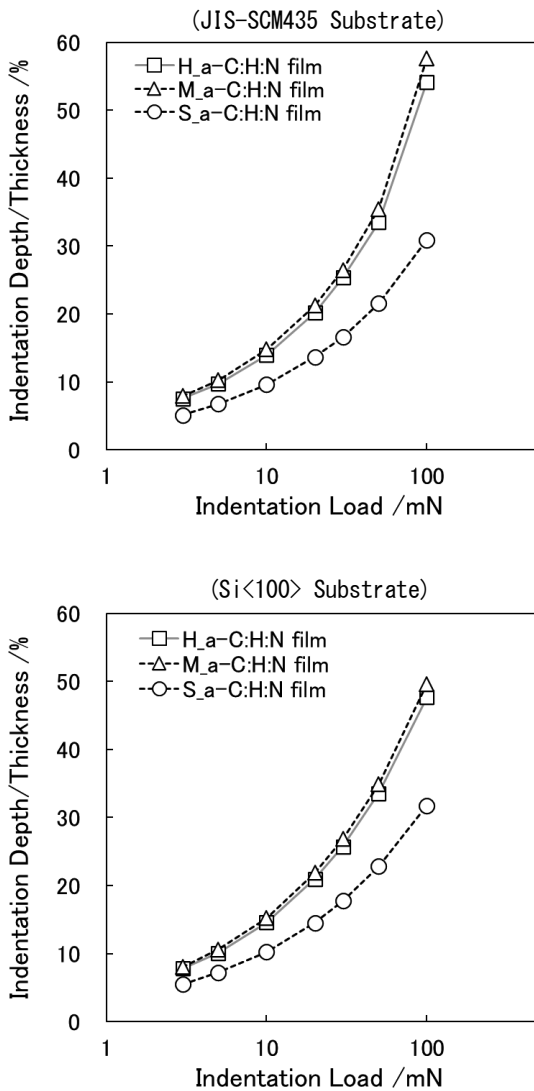


図 6 試験荷重と押し込み深さ/膜厚 (%) との関係 (S\_a-C:H:N 膜, M\_a-C:H:N 膜, H\_a-C:H:N 膜)

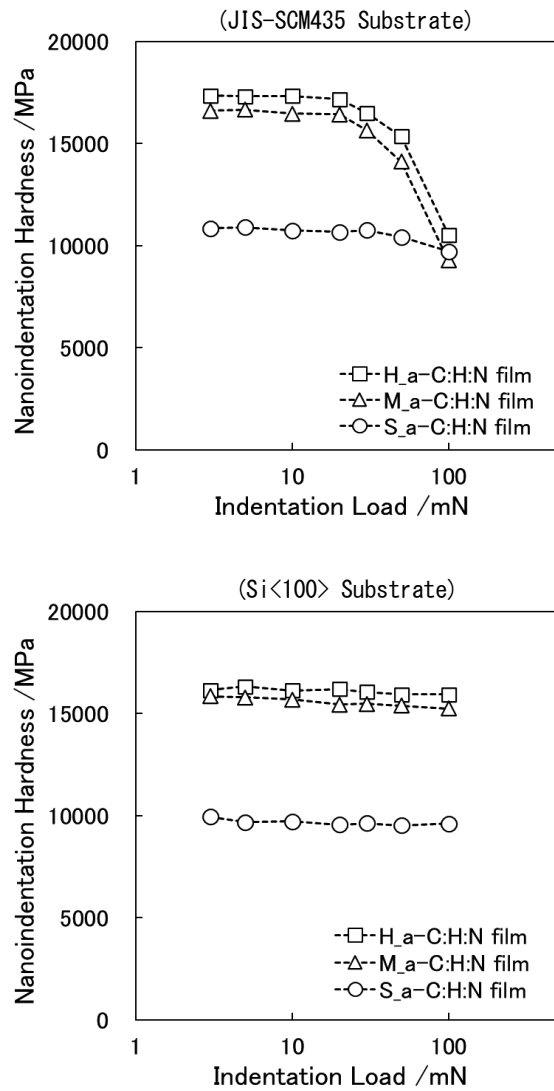


図 7 試験荷重とナノインデンテーション硬さとの関係 (S\_a-C:H:N 膜, M\_a-C:H:N 膜, H\_a-C:H:N 膜)

基板の硬さが a-C:H:N 膜の硬さと同等な値を示していることから、膜厚の 20% を超える試験荷重においてもナノインデンテーション硬さの低下はほとんど確認できていない。

下地より硬いめっき皮膜に対する円錐型圧子による硬さ試験では、次の (1) 式による解析が行われている。

$$\frac{H}{H_b} = 1 + \left( \frac{H_f}{H_b} - 1 \right) \cdot \exp \left[ - \frac{H_f/H_b}{\left( \frac{\sigma_f}{\sigma_b} \right) \sqrt{E_f/E_b}} \left\{ \frac{\delta}{h} \right\} \right] \quad (1)$$

ここで、 $H$  は皮膜厚さ  $h$  で圧子の侵入深さ  $\delta$  の場合の硬さを示し、 $\sigma$  および  $E$  はそれぞれ降伏応力およびヤング率を示している。添え字  $f$  および  $b$  はそれぞれ皮膜および下地を表している。また、(1) 式の限界  $\delta/h$  比は、約 0.2 であるとされている。本研究における a-C:H:N 膜の場合についても上述したとおり限界  $\delta/h$  比は約 0.2 であることから、

圧子形状の異なるビッカース試験においても (1) 式の適用が可能であると推察できる。

以上のナノインデンテーション試験結果および 3.1 節の試験結果を基にして、試験荷重範囲 20 mN~100 mN において三種類の a-C:H:N 膜のビッカース試験を行った。試験荷重を 20 mN とした場合、圧痕形状が非常に不明瞭となったため、圧痕長さを測定することができなかった。試験荷重と a-C:H:N 膜のビッカース硬さとの関係を、図 9 に示す。図 9 からわかるように、JIS-SCM435 基板の場合、ナノインデンテーション硬さの結果と同様に、a-C:H:N 膜のビッカース硬さは試験荷重 30 mN 以上の荷重範囲において大きく減少しており、基板硬さの影響を大きく受けていると考えられる。

図 10 は、試験荷重とビッカース硬さへの変換係数との関係を示している。JIS-SCM435 基板の場合、試験荷重を

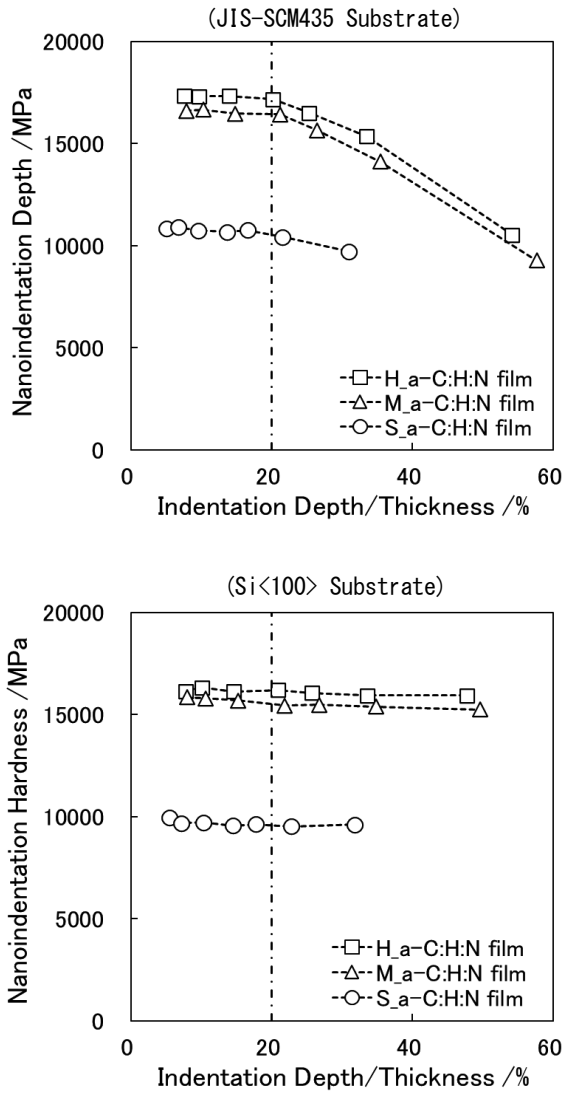


図 8 押し込み深さ/膜厚 (%) とナノインデンテーション硬さとの関係  
(S<sub>a</sub>-C:H:N 膜, M<sub>a</sub>-C:H:N 膜, H<sub>a</sub>-C:H:N 膜)

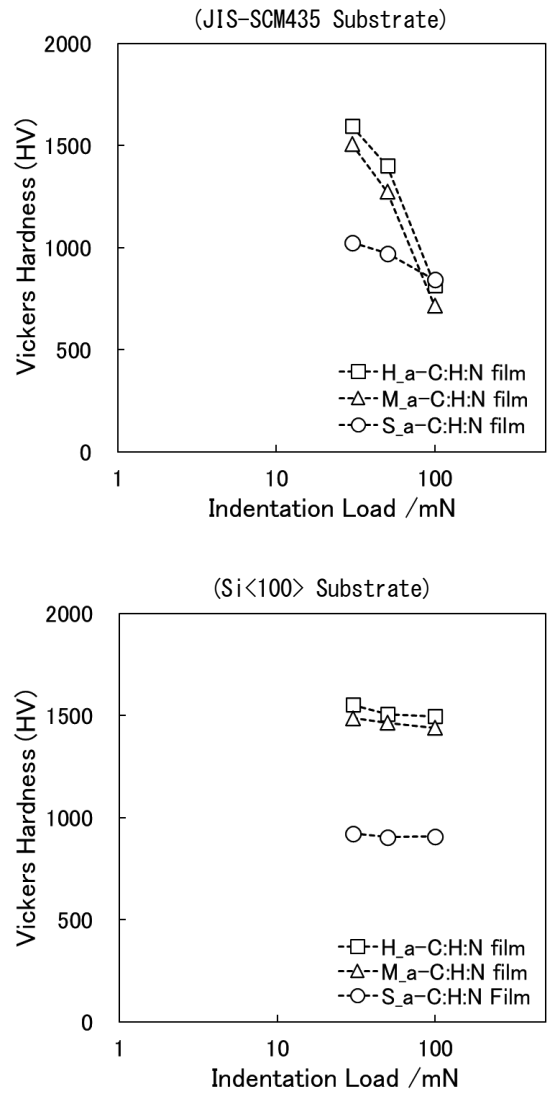


図 9 押し込み深さとビッカース硬さとの関係  
(S<sub>a</sub>-C:H:N 膜, M<sub>a</sub>-C:H:N 膜, H<sub>a</sub>-C:H:N 膜)

30mN よりも大きくすると各皮膜間の変換係数の差も大きくなっていることがわかる。試験荷重 30mN における S<sub>a</sub>-C:H:N 膜, M<sub>a</sub>-C:H:N 膜および H<sub>a</sub>-C:H:N 膜のビッカース硬さへの変換係数はそれぞれ 0.095, 0.096 および 0.096 であり, 非常に良い一致を示していた。

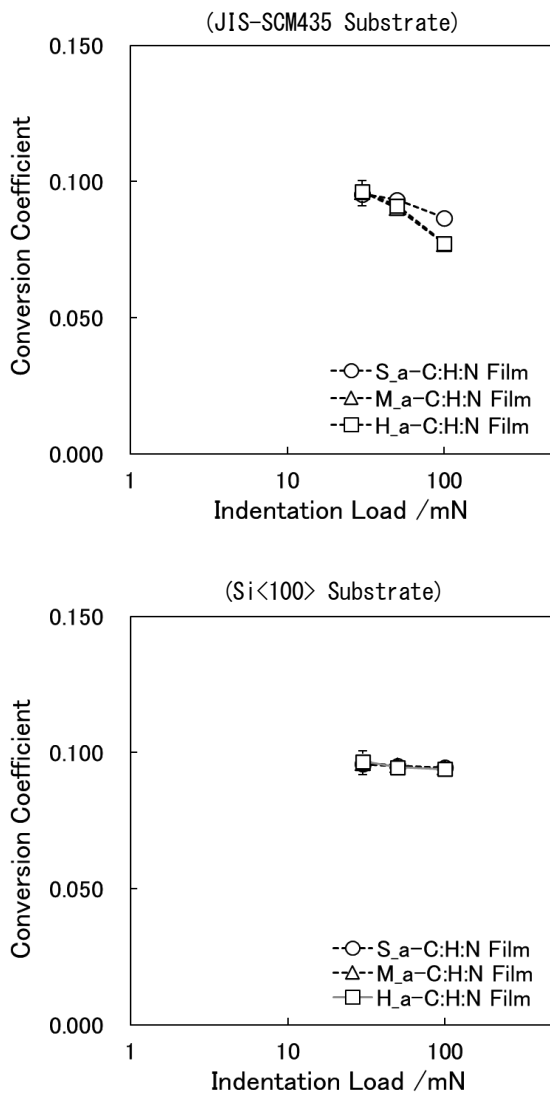


図 10 試験荷重とビッカース硬さとの関係  
(S<sub>a</sub>-C:H:N 膜, M<sub>a</sub>-C:H:N 膜, H<sub>a</sub>-C:H:N 膜)

#### 4. 結言

クロムモリブデン鋼基板およびシリコン基板, ならびにこれら基板上に成膜した窒素ドーパ DLC (a-C:H) 膜に対しナノインデンテーション試験およびビッカース試験を行い, 異なる硬さ試験間の変換係数, 試験荷重の限界, a-C:H 膜の硬さに及ぼす皮膜厚さの限界値などについて検討した。その主な結果については, 以下のとおりである。

(1) クロムモリブデン鋼およびシリコン基板のナノインデンテーション硬さからビッカース硬さへの変換係数は,

- それぞれ約 0.076 および約 0.093 であることがわかった。
- (2) クロムモリブデン鋼およびシリコン基板上に成膜した a-C:H:N 膜のナノインデンテーション硬さからビッカース硬さへの変換係数は, 約 0.096 であることがわかった。
- (3) ナノインデンテーション硬さからビッカース硬さに変換する際には, 20 mN 以上の試験荷重が必要となり, 同一の被試験物ごとに変換係数を求める必要がある。
- (4) a-C:H:N 膜の硬さ試験においては, 膜厚の約 20% までの押し込み深さとなる試験荷重でも試験が可能であるとともに, ビッカース試験する場合には 1.5 μm 以上の膜厚を有する皮膜としなければならないことがわかった。
- (5) 10 GPa を超える a-C:H:N 膜のビッカース硬さを求める場合には, 30 mN 以上の高荷重でかつ可能な限り低荷重域の試験条件で圧痕長さを読み取る必要がある。

#### 5. 謝辞

本研究の実施にあたり, ご助言およびご協力を賜りました関西大学化学生命工学部の西本明生教授, 株式会社カイバラの貝原剛代表取締役社長, 株式会社栗田製作所の猪飼光章代表取締役社長, ならびに元奈良県産業振興総合センターの高橋幸嗣主任研究員に感謝の意を表します。

本研究で使用したマイクロビッカース硬さ試験機は, 公益財団法人 JKA の平成 30 年度「公設工業試験研究所等における共同研究補助事業」により導入・設置したものである。



#### 参考文献

- 1) 三宅庄二郎, “カーボン系薄膜への物質添加によるトライボロジー特性向上”, トライボロジスト, Vol.41, No.9, pp.754-759 (1996).
- 2) M. T. Laugier, “Adhesion of TiC and TiN coatings prepared by chemical vapour deposition on WC-Co-based cemented carbides”, Journal of Materials Science, Vol.21, No.7, pp.2269-2272 (1986).
- 3) “ドライコーティング市場の全貌と将来展望”, 株式会社矢野経済研究所 (2012).
- 4) A. K. Bhattacharya and W. D. Nix, “Analysis of elastic and plastic deformation associated with indentation testing of thin films on substrates”, International Journal of Solids and Structures, Vol.24, No.12, pp.1287-1298 (1988).
- 5) M. Yanagisawa and Y. Motomura, “An ultramicro indentation hardness tester and its application to thin films”, Lubrication Engineers., Vol.43, No.1, pp.52-56 (1987).
- 6) 中村 雅勇, “硬さ試験の理論とその利用法”, 工業調査会 (2007).
- 7) 片山 繁雄, “めっき皮膜の硬さ評価試験技術とその応用”, 表面技術, Vol.58, No.4, pp.206-212 (2007).