

マイクロビッカース試験による薄膜の硬度測定

羽 木 秀 樹*

Measurement of Micro-Vickers Hardness of Film Specimens

Hideki HAGI

The hardness test under a small load was not always effective for determination of the hardness of thin films, because of large elastic deformation in comparison with plastic deformation, while impressing into film specimens an indenter with a large load caused penetration of the plastic zone around an indentation through the films and did not give intrinsic hardness. In order to establish the method of determining the Vickers hardness of thin films, the hardness of aluminum films with various thicknesses was measured and analyzed by considering the volume of the plastic zone. The dimension of the plastic zone was calculated to be about ten times that of the indentation.

1. 緒 言

家庭用アルミニウム箔や電子回路部品用銅箔など、工業的に各種の金属薄膜が多く用いられるようになってきた。また各種の金属やセラミックスを電気めっき、RFスパッタリング、真空蒸着などによって金属材料に被覆処理、すなわち材料表面に機能性薄膜を被覆して耐摩耗性や耐食性を向上させることが、近年とくに多く行われるようになってきた⁽¹⁾。

薄膜あるいは被覆材料に要求される性質は数多くあるが、とくに高強度（高硬度）が要求される場合が多い。このための薄膜材料の評価法はいくつかあるが、10～300 gの荷重による硬さの測定が最も多く行われている⁽²⁾。しかしこの硬さの測定条件では、くぼみ底部の塑性変形領域が測定面とは反対側の薄膜表面（界面）にまで達していることが多く、薄膜そのものの硬さは測定できない。このために極めて小さな荷重での硬さ試験を行うことのできる硬さ試験機が開発されているが、試験機が高価なことと、試験機によって圧子の形状や荷重負荷方法が異なることに起因した測定値の解析の困難さとのために、超微小荷重での硬さ試験法は広く普及するまでには至っていない。このように薄膜そのものの硬さを測定するための方法は確立されていないのが現状である。

そこで本研究では、金属表面上の薄膜の硬度を測定するための基礎的研究として、薄膜（薄板）の硬さ測定における荷重と膜厚（板厚）の影響を調べて、薄膜そのものの硬さの測定条件を実験

* 機械工学科

的および理論的に検討するとともに、金属（軟鋼）表面上のめっき皮膜（ニッケル薄膜）の硬さ測定を試みた。

2. 実験方法

2. 1 試料

本実験では、(1)市販のいくつかの薄板、(2)圧延によって作製した薄膜試料、(3)薄板にニッケルめっきしためっき試料のピッカース硬さを、荷重を変化させて測定した。薄板試料には、A1050純アルミニウム板(厚さ1.0 mm)、SS41軟鋼板(厚さ0.5 mm)、純ニッケル板(厚さ1.0 mm)の3種類を用いた。薄膜試料は、そのアルミニウム板を0.1~1.0 mmに冷間圧延後、673 Kで真空焼鈍して作製した。

めっき試料用の下地材料は、SS41軟鋼板(厚さ0.5 mm)とした。鋼板を40 mm x 100 mmの大きさに切断し、その片面をスチロール樹脂で被覆した後、他面の40 mm x 80 mmの領域のみにニッケルめっきを施した。ニッケルめっき処理は、電解脱脂—水洗—酸洗—水洗—めっき—水洗—乾燥の順序で行い、めっき浴は大気開放静止浴状態のワット浴とした。めっき皮膜の厚さは、めっきに伴う重量変化から算出した。

2. 2 ピッカース硬さの測定

ピッカース硬さは、松沢精機製DMH-1型試験機(荷重10~1000 g)、島津製作所製HMV-M型試験機(荷重15~1000 g)、明石製作所製AVK型試験機(荷重1~10 kg)によって測定した。

ピッカース硬さ Hv はくぼみの表面積あたりの荷重の値として定義されており、圧子の形状を考慮すると、次式で表わされる。

$$Hv = 1.854 \frac{P}{d^2} \quad (1)$$

ここで、P (kg) は荷重であり、d (mm) はくぼみの対角線長さである。本実験では、P を変化させて d を測定し、Hv を算出した。

3. 実験結果

3. 1 薄板試料の硬さの測定

薄板試料（アルミニウム板、軟鋼板、ニッケル板）のピッカース硬さ Hv を、荷重を変化させて測定した。

図1に示すように、本実験のように極めて大きな荷重範囲で薄板試料での Hv を測定すると、荷重に依存しない Hv の荷重範囲がかなり限られることがわかる。また10

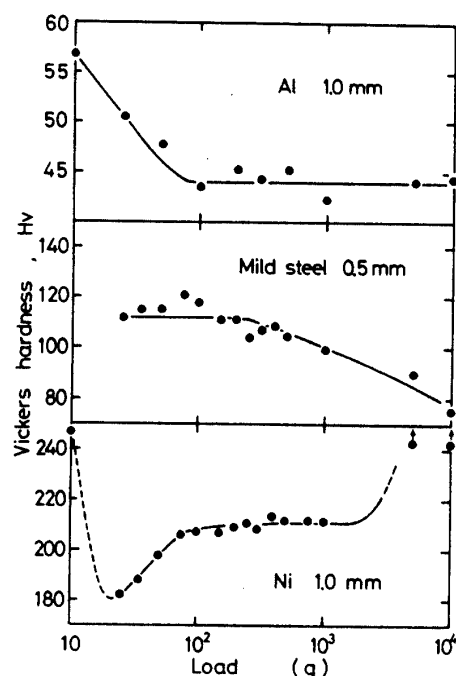


図1 アルミニウム、軟鋼、ニッケル薄板試料でのピッカース硬さの荷重依存性

gと極めて小さな荷重では、大きな荷重での Hv の値と異なる傾向がある。荷重に依存しない領域での Hv の値は、アルミニウム板では $Hv=44.0$ ，軟鋼板では $Hv=112$ ，ニッケル板では $Hv=210$ である。また、大きな荷重での硬さ測定後の試料の裏側表面には、くぼみ底部の塑性変形に起因したふくれが認められる。このように比較的試料厚さの大きな薄板試料であっても、Hv の測定の際には荷重条件を十分考慮しなくてはならないことがわかる。

3. 2 薄膜試料の硬さの測定

荷重を変化させて、膜厚の異なるアルミニウム薄膜試料の Hv を測定した。図2に示すように、膜厚にかかわらず、25~100 gの荷重範囲での Hv はほぼ一定値 ($Hv=25$) であるが、荷重が大きくなるにつれて Hv は小さくなる。大きな荷重での Hv は、膜厚の小さな試料ほど小さくなる傾向にある。

3. 3 めっき試料の硬さの測定

軟鋼板にニッケルめっきした試料の Hv を荷重を変化させて測定した。めっき時間を変化させることによって、めっき膜厚の異なる試料を作製した。図3に示すように、膜厚にかかわらず極めて小さな荷重での Hv は大きく、大きな荷重になるにつれて、めっき試料の Hv は $Hv=120$ に漸近するようになる。

4. 考 察

4. 1 試料の降伏応力と硬さの関係

圧縮降伏応力 σ_y ，降伏を開始する接触圧力 σ_0 の材料において、降伏応力と硬さの関係を検討する⁽³⁾。ビッカース硬さ試験におけるくぼみの投影面積は、 $d^2/2$ であるので、接触応力 σ_0 は次式で表わされる。

$$\sigma_0 = P / (d^2/2) = 2 P / d^2 \quad (2)$$

一方、荷重 P によって圧子が押し込まれ、せん断応力がある限界値になった場合に圧子近傍ですべり変形が起こると仮定する。また、その塑性変形に要するエネルギーと、荷重 P による圧子の移動に要した仕事とが

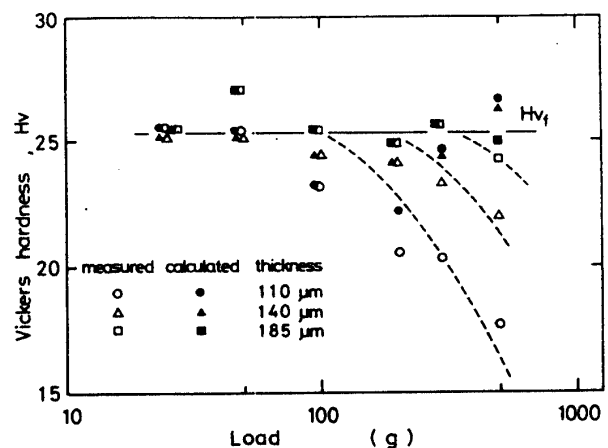


図2 膜厚の異なるアルミニウム薄膜試料でのビッカース硬さの荷重依存性と、それから計算した薄膜そのものの硬さ

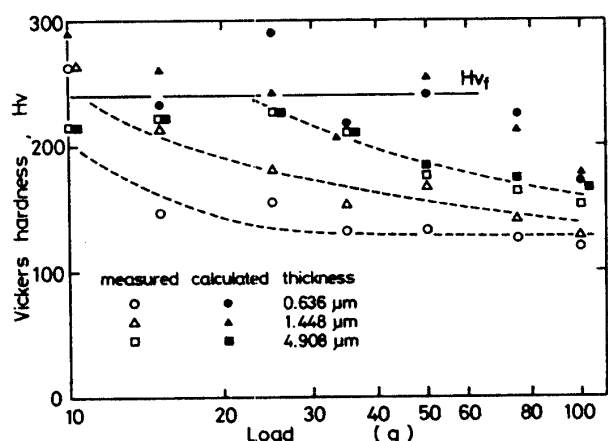


図3 膜厚の異なるニッケルめっき試料でのビッカース硬さの荷重依存性と、それから計算しためっき皮膜の硬さ

等しいとすると,

$$\sigma_0 = 3\sigma_y \quad (3)$$

となる. ピッカース硬さ H_v は式(1)のように定義されるので,

$$3\sigma_y = \sigma_0 = 2P/d^2 = H_v/1.854 \quad (4)$$

となり, 試料の降伏応力 σ_y とピッカース硬さ H_v の関係式として次式が得られる.

$$H_v = 5.56\sigma_y \quad (5)$$

本実験で測定されたピッカース硬さ H_v から, 式(5)を用いて試料の降伏応力 σ_y を算出する. 前述のように軟鋼試料では, $H_v = 112$ であり, アルミニウム試料では, $H_v = 25$ であるので, これらの値を式(5)に代入すると,

$$\sigma_y = 20.1 \text{ kg/mm}^2 = 196 \text{ MPa (軟鋼)} \quad (6)$$

$$= 4.5 \text{ kg/mm}^2 = 44 \text{ MPa (アルミニウム)} \quad (7)$$

となる. これらの値は従来知られている降伏応力値とほぼ一致し, 式(5)の妥当性がわかる.

4. 2 ヤング率と降伏応力からの塑性変形領域の概算

硬さ試験は材料の塑性変形抵抗を測定するものである. 材料に圧子を押し付けることによって, そのくぼみの周辺は塑性変形を起こす. 塑性変形領域の大きさを知ることは, 薄膜の硬さ測定の際には極めて重要である. 球形圧子を用いるブリネル硬さ試験やロックウェル硬さ試験における塑性変形領域の大きさと形状については比較的詳細に, また四角すい圧子を用いるピッカース硬さ試験ではそれらの概略が, それぞれ近年有限要素法を用いて計算されている⁽⁴⁾⁽⁵⁾. しかし実験結果へのその理論の適応にあたっては加工硬化係数の測定を要するなど, かなり困難である.

そこで本研究では, かなり大きな仮定に基づいて塑性変形領域の大きさを求めることにする. つまり, (1)塑性変形領域と圧子すなわちくぼみの形は同じであること, (2)材料は降伏応力 σ_y で塑性変形すること, (3)くぼみの周辺部の盛り上がり部分の体積と, くぼみの体積は同じであることを仮定して, 塑性変形領域とくぼみの大きさの比 α を算出する. ここで図4に示すように, くぼみの体積を V_1 , 試料内部の塑性変形領域の体積を V_2 , 盛り上がり部分の体積を V_3 , くぼみの対角線長さに対応する塑性変形領域の大きさを D とする. 圧子の形状を考慮すれば, V_1 , V_2 , V_3 はそれぞれ次式で表わされる.

$$V_1 = d^3/42.00 \quad (8)$$

$$V_2 = (D^3 - d^3)/42.00 \quad (9)$$

$$V_3 = V_1 \quad (10)$$

また, くぼみと塑性変形領域における変形量が等しいと仮定すると,

$$V_1 = V_2 \cdot (\sigma_y/E) \quad (11)$$

である (E : 試料のヤング率). $D/d = \alpha$

であり, $\alpha \gg 1$ の場合には次式が得られ

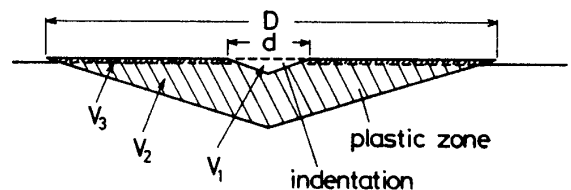


図4 くぼみ近傍の塑性変形領域の模式図

る。

$$\alpha = (E / \sigma_y)^{1/3} \quad (12)$$

式(12)を用いて塑性変形領域の大きさを表わすパラメータ α を、軟鋼試料とアルミニウム試料について算出する。軟鋼とアルミニウムのヤング率 E として次の値が報告されている⁽⁶⁾。

$$E = 211.4 \text{ GPa} \quad (\text{軟鋼}) \quad (13)$$

$$= 70.3 \text{ GPa} \quad (\text{アルミニウム}) \quad (14)$$

一方、降伏応力 σ_y の値は式(6)、(7)で与えられるとすると、式(12)から α の値は次のようになる。

$$\alpha = 10.3 \quad (\text{軟鋼}) \quad (15)$$

$$= 11.7 \quad (\text{アルミニウム}) \quad (16)$$

この結果は、硬さ測定の際の試料厚さとして押し込み深さの約10倍以上が必要であることを示す。JIS⁽⁷⁾によれば、押し込み深さが試料厚さの1/10以下になるようにして硬さ測定を行うことが必要とされており、本結果と一致する。

4. 3 膜厚の異なる薄膜試料での硬さの測定値からの塑性変形領域の概算

圧子を材料に押し込むと、その材料が塑性変形する。薄膜試料の場合には、小さなくぼみであっても、塑性変形領域が裏面にまで達することになる。塑性変形領域の大きさは試料の厚さに依存しないと仮定して、厚さの異なる試料での硬さの測定値から α の値を算出する。

薄膜試料では、荷重の増大とともに塑性変形領域が大きくなって試料の裏側にまで達する。この場合には、図5に示すように、見かけ上体積 V_A に相当する塑性変形領域が試料の裏側に突き抜ける。この体積分を作り出すために、くぼみは大きくなる必要がある。薄膜試料で測定される対角線長さを d_f 、試料の厚さを t 、押し込み深さを $L (=d_f/7.001)$ とすると、 $\alpha L \geq t$ 、 $L < t$ の場合の V_A の体積は、

$$V_A = (\alpha d_f - 7.001 t)^3 / 42.00 \quad (17)$$

であり、この場合の塑性変形領域の体積 V_B は、

$$V_B = (D_f^3 - d_f^3) / 42.00 - V_A \quad (18)$$

となる。ここで、 D_f は塑性変形領域の対角線長さであり、 $D_f/d_f = \alpha$ である。バルク試料で対角線長さが d となる荷重 P を薄膜試料に負荷した際に塑性変形領域が裏側にまで達すると、対角線長さが $d_f > d$ となって、薄膜試料の硬さはバルク試料の硬さとは見かけ上異なることになる。前述の仮定が満足され、同一荷重 P を負荷するとバルク試料と薄膜試料の塑性変形領域の体積が等しくなるものとすれば、

$$\alpha^3 - 21.00 t (d_f^2/d^3) \alpha^2 + 147.0 t^2 (d_f/d^3) \alpha + (-d^3 + d_f^3 - 343.1 t^3)/d^3 = 0 \quad (19)$$

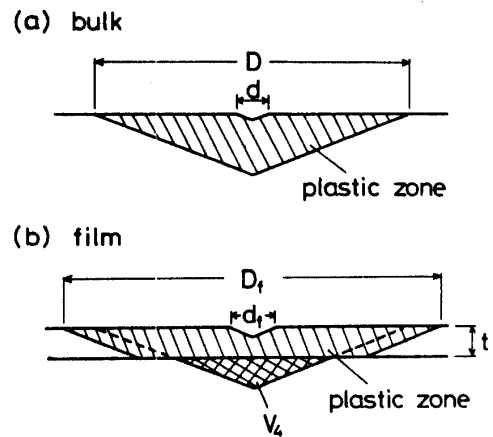


図5 バルク試料と薄膜試料における塑性変形領域の模式図

の関係が得られる。

バルク試料での硬さあるいは d の値が既知の場合、あるいは測定可能な場合には、適当な膜厚 t の試料で測定された d_f の値から、式(19)によって α が算出できることになる。一方、 α の値が既知の場合には、薄膜試料で測定された d_f の値から、式(19)を用いてバルク試料すなわち薄膜そのものの d の値、つまり薄膜の硬さを求めることができる。

4. 4 めっき試料における硬さの測定値からの薄膜（めっき皮膜）の硬さの算出

下地がある場合には、塑性変形領域が大きくなると下地材料も塑性変形を起こすようになる。この場合には、硬さの測定値は下地の硬さの影響を受けるようになる。下地の影響を受けた硬さの測定値から薄膜そのものの硬さを求めることを試みる。

硬さの測定値が下地の影響を受ける場合には、荷重 P は薄膜にかかるもの P_1 と下地にかかるもの P_2 とに分配されることになる。また荷重のかかる部分の面積も薄膜部分の表面積 S_f と下地部分の表面積 S_s に分けられる。この場合、薄膜の硬さ Hv_f と下地の硬さ Hv_s は次式で与えられる。

$$Hv_f = P_1 / S_f \quad (20)$$

$$Hv_s = P_2 / S_s \quad (21)$$

一方、前述のように材料の硬さは塑性変形領域の体積と関係づけられる。そこで薄膜と下地は同じ α の値を持つと仮定して、塑性変形領域の大きさを考慮して、下地の影響を受けた硬さの測定値から薄膜そのものの硬さを求める。ここで、下地の硬さを Hv_s 、薄膜の膜厚を t とし、下地は十分な厚さを持つとする。そして、押し込み深さ L 、塑性変形領域の深さ αL の大きさによって、次の3つの場合に分けて考える。

(a) $\alpha L \leq t$ の場合：

この場合には、硬さの測定値には下地の影響は含まれないので、めっき試料で測定されたくぼみの対角線長さ d_p から薄膜の硬さ Hv_f が容易に求められる。

$$Hv_f = 1.854 P / d_p^2 \quad (22)$$

(b) $L \leq t$, $\alpha L > t$ の場合：

この場合における薄膜中の塑性変形領域の体積 V_6 と下地中の塑性変形領域の体積 V_7 は、

$$V_6 = \{d_p^3(\alpha^3 - 1) - (\alpha d_p - 7.001 t)^3\} / 42.00 \quad (23)$$

$$V_7 = (\alpha d_p - 7.001 t)^3 / 42.00 \quad (24)$$

である。バルク試料において塑性変形領域の体積が V_6 , V_7 となるようなくぼみの対角線長さ d_1 , d_2 を求める。つまり

$$d_1^3 = \{d_p^3(\alpha^3 - 1) - (\alpha d_p - 7.001 t)^3\} / (\alpha^3 - 1) \quad (25)$$

$$d_2^3 = (\alpha d_p - 7.001 t)^3 / (\alpha^3 - 1) \quad (26)$$

硬さ Hv_s の材料で対角線長さが d_2 となる応力 P_2 は、

$$P_2 = (d_2^2 / 1.854) \cdot Hv_s \quad (27)$$

であるので、

$$Hv_f = (1.854/d_1^2) \cdot (P - P_z) \quad (28)$$

となる。

(c) $L > t$ の場合：

同様にして、薄膜中と下地中の塑性変形領域の体積に対応するくぼみの対角線長さ d_3 , d_4 と、下地にかかる応力 P_z を求める。

$$d_3^3 = \{d_p^3(\alpha^3 - 1) + (d_p - 7.001 t)^3 - (\alpha d_p - 7.001 t)^3\} / (\alpha^3 - 1) \quad (29)$$

$$d_4^3 = \{(\alpha d_p - 7.001 t)^3 - (d_p - 7.001 t)^3\} / (\alpha^3 - 1) \quad (30)$$

$$P_z = (d_4^2 / 1.854) \cdot Hv_s \quad (31)$$

であるので、

$$Hv_f = (1.854/d_3^2) \cdot (P - P_z) \quad (32)$$

となる。

下地の硬さ Hv_s は測定可能であるので、種々の荷重 P において d_p の値を測定するとともに、適当な α の値を上記の理論式に代入して、荷重に依存しないような Hv_f を求める。このようにすれば、下地の影響を受けて測定された硬さから薄膜そのものの硬さを算出できる。また下地がない場合には、上記の理論式において $Hv_s = 0$ とすればよい。

4. 5 アルミニウム薄膜とニッケルめっき皮膜の硬さ

図1に示したように、比較的厚さの大きな薄板試料であっても、 Hv の測定値は荷重に大きく依存し、荷重が極めて小さい場合の Hv の測定値は、大きな荷重での値よりも大きくなる傾向にあった。これは、試料の弾性変形による荷重負荷後の変形の回復に起因すると推測される。また大きな荷重になると塑性変形領域が測定面の裏側あるいは下地にまで達して、硬さの測定値が変化する。薄膜の硬さを知るには薄膜の厚さに比べて押し込み深さが十分小さい条件、すなわち極めて小さい荷重で測定すればいいのであるが、前述のように、荷重が小さいと弾性変形、表面の凹凸などの影響を強く受け、そのものの硬さを知るのは非常に難しい。そこでいくつかの荷重でくぼみの大きさを測定し、それから薄膜そのものの硬さを算出することが望ましい。

本実験のアルミニウム薄膜試料で測定された硬さの値から、バルクでの硬さに対応する薄膜そのものの硬さ Hv_f の算出を試みるとともに、前述の理論式（式(19)）の妥当性を検討する：対角線長さの測定値 d_f と適当な α の値を式(19)に代入して d を求め、それに対応する Hv_f を算出した。図2に示すように、 $\alpha = 8$ として計算された $Hv_f (=25)$ は荷重と膜厚に依存しない。このことから、下地のない場合に薄膜の硬さを算出する式(19)の理論式の妥当性が確かめられる。

めっき試料における硬さの測定値（図3）は荷重の増大に伴って小さくなり、下地材料の軟鋼の硬さ（ $Hv = 112$ ）に漸近してくる。そこで下地の硬さを $Hv_s = 112$ として、測定した対角線長さと適当な α の値（ $\alpha = 2$ ）を理論式に代入することにより、ニッケルめっき薄膜の硬さ Hv_f を算出した。図3に示すように、荷重と膜厚に依存しない $Hv_f = 240$ の値が得られる。また、この値

は冷間圧延された市販のニッケル板における $H_v = 210$ に近い。これらの結果は、下地の影響を受けた硬さの測定値から薄膜そのものの硬さを算出する理論式（式(22)～(32)）の妥当性を示唆する。

5. 結 論

薄膜あるいは被覆材料の材料評価を行うためには、薄膜そのものの硬さを知ることが重要である。そこで、それを測定するための方法確立のために、アルミニウム薄膜とニッケルめっき皮膜の膜厚を変化させた試料についてピッカース硬さ試験を行うとともに、その測定値を理論的に解析して、次の結果を得た。

(1) 極めて小さな荷重では、材料の弾性変形の影響を受けて硬さの測定値は大きくなる。このために、薄膜の硬さを測定するために小さな荷重での測定を行うことは、必ずしも常に有効な方法ではない。

(2) アルミニウム薄膜試料の硬さの測定値は、荷重が大きくなるにつれて小さくなる傾向にあった。この現象は塑性変形領域が薄膜試料の裏側にまで達するためである。このような試料の硬さの荷重依存性を理論的に解析することによって、膜厚に依存しない硬さを求めることができた。

(3) 軟鋼とアルミニウムにおける塑性変形領域の大きさは、くぼみの大きさの約10倍となることがわかった。

(4) ニッケルめっきを施した軟鋼試料の硬さの測定値を理論的に解析した。その結果、荷重とめっき膜厚に依存しないめっき皮膜そのものの硬さが求められた。つまり本研究での理論式を用いることによって、下地の影響を受けた硬さの測定値から薄膜そのものの硬さを算出できることがわかった。

参 考 文 献

- (1) 不二越表面強化研究会：知りたい表面強化，ジャパンマシニスト社，(1988)，p.141.
- (2) 小見 崇：機能めっき皮膜の物性，電気鍍金研究会編，日刊工業新聞社，(1986)，p.18.
- (3) 砂田久吉：演習・材料強度学入門，大河出版，(1990)，p.172.
- (4) 村上敬宜，袁 路平：日本機械学会論文集（A編），57(1991)，162.
- (5) 袁 路平，村上敬宜：日本機械学会材料力学講演会講演論文集，Vol.A，(1991-11)，173.
- (6) 東京天文台：理科年表，丸善，(1984)，p.440.
- (7) JIS B 7725，JIS Z 2244.

謝 辞 本実験に協力された平成3年度卒研究生（現在：太平洋工業（株））伊東正徳氏と、本研究に対して研究助成金を交付された（財）北陸産業活性化センターに謝意を表する。

(平成4年12月19日受理)