

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 4月18日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560086

研究課題名（和文） 厚膜DLCの複合皮膜化による高耐食性・生体適合性マグネシウム合金部材の開発

研究課題名（英文） Development of biocompatible magnesium alloy with high corrosion resistance using hybrid coating consisting of thick DLC film

研究代表者

植松 美彦 (UEMATSU YOSHIHIKO)

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号：80273580

研究成果の概要（和文）：マグネシウム合金 AZ80 に対し、厚膜 DLC、多層 DLC、密着性改善型 DLC、低アーキング制御型 DLC を被覆して、大気中と 3%NaCl 水溶液中で疲労試験を行った。その結果、DLC 皮膜によって生体環境のような腐食環境での強度を向上するには、DLC 皮膜の多層化と、低アーキング製膜が重要であることを明らかにした。次に、厚膜 DLC を WC-12Co 溶射皮膜と複合化して試験を行い、複合皮膜化によって耐摩耗性だけでなく、疲労強度が大きく向上することを示し、中間層である溶射皮膜の厚さには最適値が存在することを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Thick DLC, multi-layered DLC, high adhesion type DLC and low arching type DLC were deposited on magnesium alloy, AZ80, and fatigue tests were performed in air and 3%NaCl solution. It was found that both multi-layered and low arching deposition played important roll to improve fatigue strengths under corrosive environment. Subsequently, WC-12Co was thermally sprayed between DLC film and substrate as an interlayer. The hybrid coating could well improve both wear-resistance and fatigue strength. The optimal thickness of an interlayer was proposed based on the fatigue tests.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・機械材料・材料力学

キーワード：疲労, DLC 皮膜, 複合皮膜, 腐食疲労, 材料強度, 生体環境

1. 研究開始当初の背景

(1) マグネシウム (Mg) 合金は比較的古くから生体材料として注目されており、1930～40年代には整形外科用材料として試行されたが、水素発生によって埋入周辺組織に空孔が形成されるために普及しなかった。しかし最

近でも、例えば京都大学の堤定美教授らの研究グループは、イットリウムを含有する生体適合 Mg 合金の開発などを行うとともに、酸化膜形成手法による耐食性向上も行っている。また、Mg 合金の永続的な耐食性向上が可能であれば、生体材料としての利用も可能で

あり、種々の表面処理手法が提案されている。一般的な手法はアルミニウム合金でも多用される陽極酸化処理である。例えば D. Guojun らは、陽極酸化処理によって Mg 合金の分極曲線が高耐食側に推移することを示した。しかし、硬組織代替部位には運動により繰返し荷重が負荷され、特に下肢の骨や筋肉に埋入された材料には体重の数倍の力がかかることが知られている。このため、医療デバイスとしての金属材料も、通常の機械構造材料と同様の疲労強度評価が必要となっており、静的な分極特性では評価の難しい腐食疲労強度が向上できなければ、有効な表面処理として生体材料に適用することができない。実際に申請者は、陽極酸化処理によって Mg 合金の耐食性向上を試みたが、皮膜中の欠陥によって腐食疲労強度の向上が困難であることを示した。また陽極酸化処理は、皮膜中の空孔や割れが原因となり、大気中での疲労強度すら低下する報告例も多くあり、酸化皮膜系の表面処理手法には限界がある。その中で、申請者は DLC 皮膜に着目した。DLC 皮膜は硬度、緻密性、耐食性、基材への密着性などに優れ、低摩擦係数で相手攻撃性が低い。中でも緻密性と高耐食性は腐食疲労強度の向上に有効と考えられ、さらに低い摩擦係数や相手攻撃性は、関節等の摺動部で有利となる。また、DLC そのものに細胞毒性はない。

(2) 汎用 DLC 皮膜の厚さはサブミクロンから $1\mu\text{m}$ 程度と薄く、耐食性の向上には不利であるが、近年開発された低温プラズマ CVD 法を利用すれば、 150°C 程度の低温で最大 $400\mu\text{m}$ の超厚膜 DLC が製膜可能である。しかしここで問題となるが、基材の Mg 合金と DLC 皮膜の機械的特性の相違である。すなわち Mg 合金の弾性係数は約 45GPa であり、骨組織に非常に近く、硬さも HV70~100 程度である。これに対し、DLC 皮膜は弾性係数が $200\sim 300\text{GPa}$ 、硬さ HV2000~4000 であり、特性のミスマッチが激しい。すなわち Mg 合金のように基材が軟らかい場合、その変形に対して皮膜には高応力が生じ、最終的には変形に追従できずに割れが発生する可能性があり、インプラントのような荷重分担部位には適さない。この傾向は、耐食性を高めるために膜厚を厚くするほど顕著となると思われる、Mg 合金と DLC の変形のミスマッチを低減する必要がある。

2. 研究の目的

(1) 本研究は、Mg 合金上に溶射によって中間層を形成し、その上に硬質な厚膜 DLC を製膜することによって複合皮膜を創製することに注目した。硬さと弾性係数が中程度の中間層を導入し、傾斜性を持たせることで、耐食性があり、かつ関節部での摩擦がない生体に適した Mg 合金部品を創製することが可能で

あると考えられる。

(2) 複合皮膜の場合、破壊を律則するパラメータが多岐にわたることが予想されるが、中でも重要になると思われるのは中間層膜厚である。本研究の目的は、まずは基材となる Mg 合金の基礎的腐食疲労特性、厚膜 DLC 皮膜および溶射皮膜のそれぞれを単独で被覆した材料の基礎的疲労特性を明らかにすることである。さらに複合皮膜材については、中間層を汎用の WC サーメットとし、中間層厚さを変化させて疲労試験を実施することで、破壊に關与する中間層厚さの影響に関するデータを系統的に取得すること、強度上昇が可能な最適複合皮膜条件を見出すことを目的としている。

3. 研究の方法

(1) 送液ポンプと恒温水槽を組合せ、純水環境下での疲労試験環境を構築する。基材を Mg 合金 AZ80 とし、大気中および腐食環境中にて回転曲げ疲労試験を実施し、DLC 皮膜による疲労強度や耐食性向上のメカニズムを明らかにする。

(2) AZ80 に多層 DLC 皮膜を製膜し、その際、密着性改善型や低アーキング型の DLC 皮膜を利用することで、疲労強度や耐食性向上に有効な製膜条件を同定する。

(3) WC サーメット (WC-12Co) の HVOF 溶射皮膜を基材上に製膜してこれを中間層とする。中間層上に DLC 皮膜を製膜して複合皮膜材を作製し、各種疲労試験を実施する。その際、中間層厚さを変化させ、強度特性に与える中間層厚さの影響を明らかにし、最適な中間層厚さを有する複合皮膜を提案する。

(4) AE センシング試験や X 線 CT スキャンなどの非破壊検査手法を利用し、疲労試験中の破壊過程を非破壊で計測し、複合皮膜に特有な破壊機構を解明することで、複合皮膜を利用した機械部品の信頼性設計を可能とする。

4. 研究成果

(1) DLC 被覆 Mg 合金の疲労挙動

膜厚 $1\mu\text{m}$ の DLC 皮膜を 3 回に分けて $3\mu\text{m}$ に積層した多層 DLC 皮膜を Mg 合金に被覆し、大気中および腐食環境中 (純水中) での疲労試験を行った。皮膜としては通常 DLC、密着性改善型 DLC、低アーキング型 DLC の 3 種類を用いた。密着性改善型と低アーキング型 DLC の結果を図 1 に示すが、母材に比べ、大気中の疲労強度は密着性改善型、低アーキング型のいずれもが向上した。しかし純水中については、大気中に比べて疲労強度が低下する傾向があるが、低アーキング型 DLC 材のみ

純水中においても大気中と同程度の疲労強度が得られている。多層皮膜材と単層皮膜材の比較では、同一膜厚の場合には多層皮膜の方が強度や耐食性向上に有効であることも同様の試験で明らかにしており、DLC 皮膜のみを被覆する場合、腐食疲労強度の向上には DLC 皮膜を多層化することと、製膜時のアーキング発生を極力低下させる事が重要であることを明らかにした。

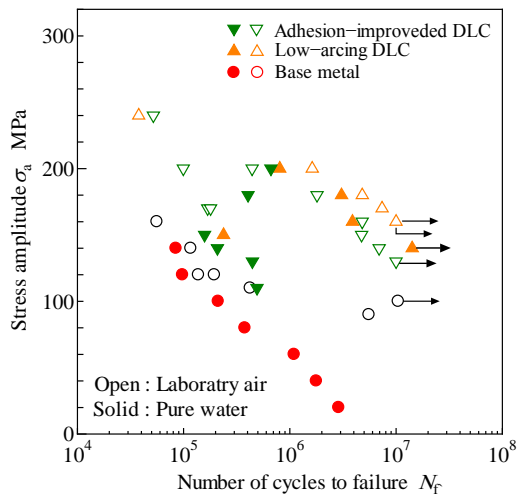


図1 DLC 皮膜 Mg 合金の $S-N$ 線図

(2) DLC/WC-12Co 複合皮膜 Mg 合金の疲労挙動

①複合皮膜様相

Mg 合金基材に製膜した皮膜は、DLC 皮膜は膜厚 3 および 15 μm 、WC-12Co 皮膜は 15、50 および 80 μm として組み合わせ、DLC 皮膜と WC-12Co 皮膜がそれぞれ 3 μm と 15 μm の D03W15 材、15 μm と 50 μm の D15W50 材および 15 μm と 80 μm の D15W80 材の 3 種類を用意した。また、皮膜のない基材と 15 μm の DLC 皮膜のみを被覆した D15 材を比較材とした。

図2は複合皮膜材 (D15W50) の断面様相である。溶射前のブラスト処理は施していないが、軟質な Mg 合金に WC-12Co を溶射したため、基材表面が粗面化していることがわかる。また、中間層が十分に形成されているとともに、中間層上に厚い DLC 皮膜が製膜され、複合皮膜となっている。一方、図3に示すように、複合皮膜材では表面から基材に達するような中間層割れが認められた。DLC 製膜時の温度は 150 $^{\circ}\text{C}$ まで上昇するが、基材の Mg 合金の線膨張係数が WC-12Co よりも大きいため、製膜時の基材の熱膨張によって中間層に割れ (図3) が生じたと考えられる。EDX による成分分析により、中間層の割れの内部にまで DLC が充填されていることが確認され、中間層割れが疲労破壊の起点となることはなかった。しかし、この中間層割れは、複合皮膜としては欠陥として作用する可能性があるため、基材の線膨張係数、あるいは製膜時

の温度を下げる必要があることが判明した。

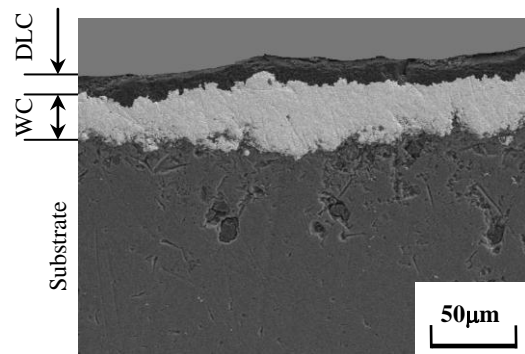


図2 複合皮膜の断面様相 (Mg 基材)

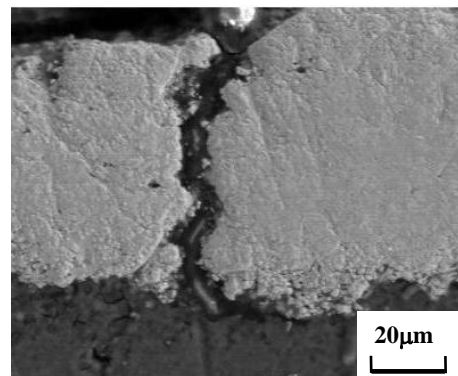


図3 複合皮膜の中間層割れ (Mg 基材)

②疲労試験結果

図4に各材の $S-N$ 曲線を示す。ここでは、応力振幅を最小断面部直径に複合皮膜厚さを加えて算出している。繰返し数 10^7 回における疲労強度を疲労限度とすると、基材に厚さ 15 μm の DLC 皮膜のみを被覆した場合、疲労限度は著しく向上することがわかる。しかし、複合皮膜化すると、D15W50 材、D15W80 材ともに D15 材よりも疲労限度は低下するが、基材よりはわずかに高い。一方、有限寿命域における疲労強度は、D15 材および D15W50 材では基材と同程度であるのに対し、D15W80 材では向上する。しかし、DLC 皮膜と中間層のいずれもが薄い D03W15 材では、有限寿命域における疲労強度および疲労限度ともに基材より低下する。き裂発生起点の詳細観察を行ったところ、複合皮膜材では、全て WC-12Co を溶射した際に基材に生じる凹部での応力集中によって、疲労き裂が発生することが確認された。

膜厚 15 μm の DLC を単層製膜すると、基材に比べて疲労限度は著しく向上したが、これは硬い DLC 皮膜が、基材におけるすべり変形を拘束するためである。これに対して複合皮膜材では、皮膜が厚い場合、疲労限度は基材よりわずかに高いが、皮膜が薄いと基材より低下した。この原因として、溶射処理による表面の粗面化が挙げられる。D03W15 材では、

溶射による凹部の応力集中によりき裂が発生するが、中間層も DLC 皮膜も薄いためにき裂発生を抑制できず、疲労限度と有限寿命域における疲労強度がいずれも基材より低下したと考えられる。

これに対して、中間層と DLC 皮膜が厚い D15W50 および D15W80 材では、基材に比べてわずかに疲労限度は上昇し、D15W80 材では有限寿命域における疲労強度も向上した。複合皮膜材の破壊機構としては、中断試験より、まず基材にき裂が入った後に皮膜が割れることが判明している。すなわち、D15W50 および D15W80 材は、複合皮膜全体で 65 μm および 95 μm の膜厚があり、皮膜が有効に応力を分担する結果、き裂の発生が抑制され、凹部の応力集中にもかかわらず基材よりも若干高い疲労限度が得られたものと考えられる。特に、膜厚の厚い D15W80 材においてその効果が顕著に表れ、有限寿命域における疲労強度も向上した。DLC 単層では、厚い中間層のように荷重分担できないため有限寿命域での効果は小さい。なお、厚い複合皮膜材の疲労限度は DLC 単層皮膜の場合よりも低く、繰返し曲げ荷重下における疲労限度向上のみを考えれば、平滑な基材表面に硬い DLC 皮膜を高密度力で製膜した場合に高い効果が得られる。しかし、基材の弾性係数が低いことから、面圧が高い部位では中間層は有効であると考えられる。また、中間層上に製膜される DLC 皮膜は、疲労試験中の中間層の割れを抑制する効果もあると考えられる。

以上の結果から、複合皮膜にはある程度厚い中間層が有効であることが判明した。しかし、その場合、図 3 に示したように DLC 皮膜の製膜時に発生する中間層の割れに留意する必要がある。

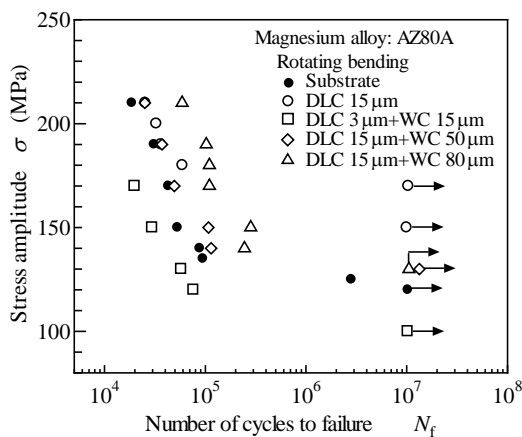


図 4 複合皮膜 Mg 合金の S-N 線図

(3) DLC/WC-12Co 複合皮膜 Al 合金の疲労挙動

①複合皮膜様相

図 3 で示したように、Mg 合金基材に WC-12Co を中間層として溶射し、その上に DLC

を被覆した場合、基材の熱膨張係数が中間層よりも大きいため、中間層割れが生じた。そこで、基材を線膨張係数の小さい Al 合金 A5052 にすると共に、DLC 製膜時の温度を 80 $^{\circ}\text{C}$ とした。中間層は HVOF 法で WC-12Co を溶射し、膜厚は 25, 70, 120 μm の 3 種類である。溶射皮膜上の DLC 皮膜は 15 μm の膜厚で製膜した。また比較材として、25, 70, 120 μm の膜厚で WC-12Co を単層で溶射した材料、DLC を単層で 15 μm 製膜した材料、皮膜のない基材を用意した。以降、膜厚 15 μm の DLC と 120 μm の WC-12Co を複合した皮膜を有する試験片の場合、D15WC120 の用に記述する。

図 5 に中間層厚が 70 μm の複合皮膜を有する材料 (D15WC70 材) における皮膜断面様相を示す。図より、基材上には WC-12Co 中間層と DLC 層からなる複合皮膜が形成されており、線膨張係数の差に起因する中間層割れは全く観察されなかった。すなわち、複合皮膜製膜時の割れを抑制するには、基材と中間層の熱膨張係数差および DLC 製膜温度の低減が必要であることが判明した。

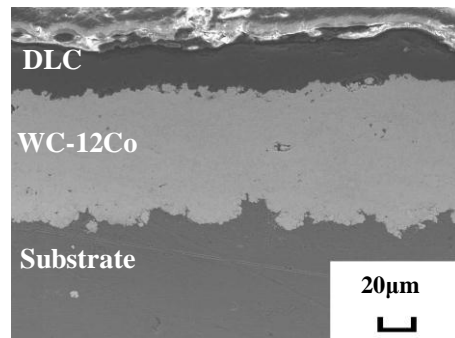


図 5 複合皮膜の断面様相 (Al 基材)

②疲労試験結果

各試験片の S-N 曲線を図 6 に示す。応力振幅は皮膜厚さを含めた直径を用いて算出した公称値である。基材の疲労限度は 130MPa である。DLC 単層皮膜 (D15) 材は、基材と比較して疲労強度は向上している。中実印で示す WC 単層皮膜材でも疲労強度は向上し、膜厚の増加とともに疲労強度は上昇する。さらに WC 皮膜の上に DLC を製膜し複合皮膜化することにより、疲労強度はより一層向上した。複合皮膜材の疲労強度を WC 単層皮膜材と比較すると、中間層が 25 μm の場合、有限寿命域強度および疲労限度ともに強度向上が大きい。一方、中間層が 70 μm の場合は、主に有限寿命域において強度が大きく向上している。最も厚い中間層 120 μm の場合にも強度の向上が認められるが、中間層の薄いものに比較するとその効果は小さい。なお破面観察より、D15 材を除く全ての試験片で、WC-12Co 溶射時に生じる基材の凹部にて疲労き裂が発生することが確認された。

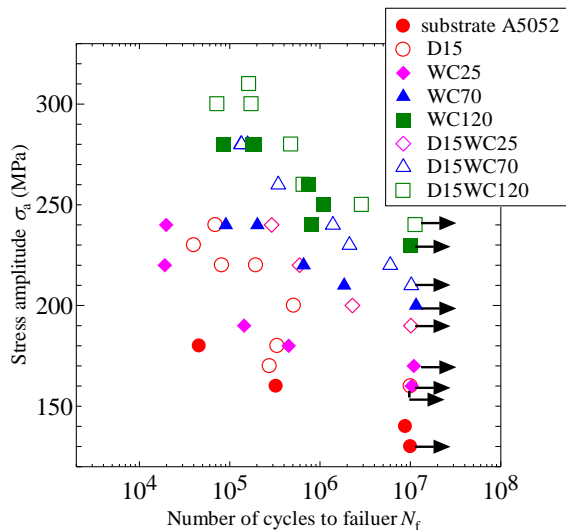


図6 複合皮膜Mg合金のS-N線図

③非破壊検査試験

疲労試験中に皮膜にき裂が入った後に試験を中断し、き裂部をX線CTスキャンにより観察した。複合皮膜を裏面から非破壊で観察した例を図7に示す。皮膜の裏面には、表面と同一長さのき裂が観察され、皮膜の破壊が両層同時に生じることが判明したが、タングステンの原子量が大きいためにX線が透過せず、基材でのき裂発生様相は確認できなかった。

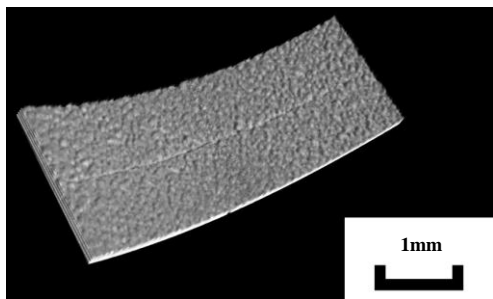


図7 複合皮膜割れのX線CTスキャン像

次に、被覆材にAEセンサを取り付けて疲労試験を行った。センサによりAE波を検出し、フィルタリング後に振幅が30dBを超えたものを1Hitとし、その時の最大振幅を記録した。図8はWC-12Co単層皮膜材の結果である。 $N/N_f=1$ で試験片の最終破断により大きなAEが発生しているが、最終破断の前に、○印で示すように複数のAEが定期的にカウントされ、溶射皮膜に徐々にマイクロクラックが発生していることを示唆している。一方、複合皮膜材の結果を図9に示す。同図は横軸が $N/N_f=0.9$ 以降の拡大図となっているが、矢印で示す $N/N_f=0.99$ 付近にAEが突発的に発生している。このように、複合皮膜材では溶射皮膜単層材と異なり、疲労寿命末期の破断直

前に大きな突発型のAEが一回発生し、AE試験を行ったすべての複合皮膜材で同様の傾向が得られた。また、この突発型AE発生直後、試験を中断し皮膜表面を観察したところ、試験片表面にき裂の発生が確認された。

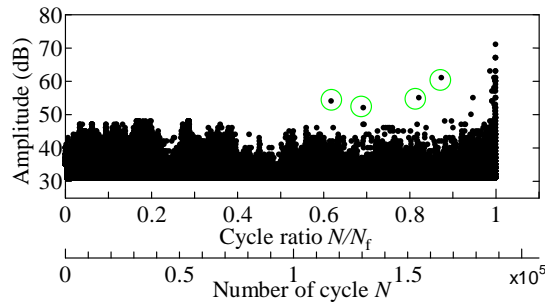


図8 溶射皮膜単層材のAEセンシング結果

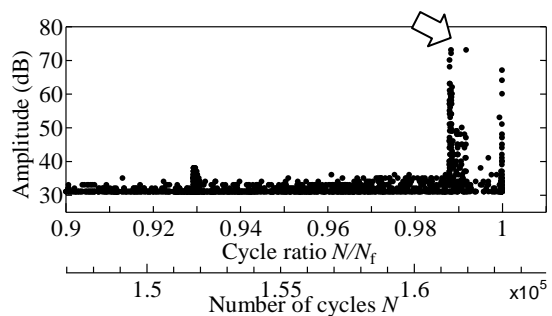


図9 複合皮膜材のAEセンシング結果

④中断試験結果

複合皮膜材の疲労試験において、一定サイクル毎に倍率1000倍のデジタルマイクロスコップで試験片表面のき裂の有無を確認した。その結果、すべての試験片で疲労寿命末期にて、表面にき裂のない状態から3000~5000cycles ($N/N_f=0.015\sim0.05$)の非常に短い期間に3~12mmの大きなき裂が表面に現れる傾向を示した。このことより、皮膜表面におけるき裂は、ある段階から急激に発現して速い速度で成長することがわかる。またその際に、AE検出試験にて確認されたような突発型のAEが発生するものと思われる。

突発型のAEが発生した直後表面に出現したき裂の内部様相の観察を行った。表面き裂確認後、試験片を静的に曲げて破断させ、破面をSEMで観察した。観察結果を図10に示す。(a)は試験片表面(DLC層表面)のき裂、(b)はWC層表面のき裂、(c)は静的破断させた破面である。(a)、(b)よりDLCおよびWC層表面ともにき裂長さは4.1mmでその違いは見られず、X線CTスキャン結果と一致した。(c)では高倍率観察により、白い線が疲労破面と静的破面の境界と確認された。基材の界面部におけるき裂長さは約1.6mmであるが、これはDLCおよびWC-12Co層表面で確認されたき裂長さ4.1mmよりも短い事がわかる。

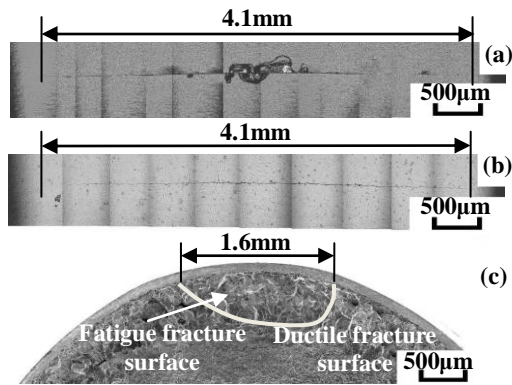


図 10 複合皮膜材のき裂様相

中断試験結果より、複合皮膜材の破壊機構は以下のようにまとめられる。まず基材凹部に疲労き裂が発生し、中間層が割れることなく内部方向に向かって進展する。これによって皮膜下に内部き裂が形成されるが、ある程度き裂が進展すると皮膜-基材界面部のき裂先端における応力拡大係数が増加し、皮膜の破壊じん性値を超えた段階で、急激に皮膜にき裂が発生すると思われる。また、そのような急激な皮膜の割れが、図 9 における AE 信号に対応していると考えられる。複合皮膜化による疲労強度向上については、AE 結果に見られるように、複合皮膜材ではマイクロクラックの発生が検出されなかった。すなわち、DLC 皮膜が中間層のマイクロクラックの発生を抑制する結果、疲労試験中の応力を複合皮膜が有効に負担する事でき裂発生寿命が向上し、溶射皮膜単層材よりも高い疲労強度が得られたと考えられる。また図 6 に示したように、中間層厚さ厚くなるに従って、複合皮膜化の効果は小さくなった。これは中間層が DLC 皮膜に比べて相対的に厚くなり、DLC 皮膜が複合皮膜のマイクロクラックを抑制できないためであり、DLC 皮膜 15 μm に対し、中間層厚さは DLC 皮膜と相対的に同程度の 25 μm 程度が最適と考えられる。

(4) まとめ

比較的厚い DLC 皮膜と溶射皮膜を組み合わせた複合皮膜については世界的に研究例が無く、X 線 CT や AE センシングなどの非破壊計測を通して明らかにされた破壊機構や強度の向上機構は、工学的に重要な知見である。また、本研究では中間層として汎用的な WC-12Co の HVOF 溶射皮膜を利用したが、溶射皮膜の製膜はコストがかかるため、陽極酸化皮膜など今後は低コスト化も狙った複合皮膜の構成とその強度特性を把握する必要がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

- (1) Y. Uematsu, T. Kakiuchi, T. Teratani, Y. Harada, K. Tokaji, Improvement of corrosion fatigue strength of magnesium alloy by multilayer diamond-like carbon coatings, Surface and Coatings Technology, 査読有り, 205, 2011, 2778-2784.
- (2) 岡田博成, 植松美彦, 寺谷武馬, 小林圭史, 原田良夫, DLC/WC-12Co 溶射複合皮膜を有するマグネシウム合金 AZ80A の疲労挙動, 日本機械学会論文集 A 編, 査読有り, 76, 2010, pp. 500-505.

〔学会発表〕(計 6 件)

- (1) 武川 誠, DLC/WC-12Co 溶射複合皮膜を有するアルミニウム合金 A5052 の疲労挙動に及ぼす中間層厚さの影響, 日本機械学会 東海支部第 61 期総会講演会, 2012 年 3 月 16 日, 名工大.
- (2) 柿内利文, DLC/WC-12Co 溶射複合皮膜を有するアルミニウム合金 A5052 の疲労挙動, 日本機械学会 2011 年度 年次大会, 2011 年 9 月 13 日, 東工大.
- (3) 植松美彦, 低アーキング条件下で製膜した多層 DLC 皮膜を有するマグネシウム合金 AZ80 の疲労挙動, 日本材料学会 第 60 期学術講演会, 2011 年 5 月 26 日, 大阪大.
- (4) 柿内利文, 多層 DLC 皮膜を有する展伸マグネシウム合金 AZ80 の大気中および純水中における疲労挙動, 日本機械学会 2010 年度 年次大会, 2010 年 9 月 7 日, 名工大.
- (5) 柿内利文, DLC 皮膜を有する展伸マグネシウム合金 AZ61 の疲労挙動に及ぼす膜弾性係数の影響, 日本材料学会 第 59 期学術講演会, 2010 年 5 月 23 日, 北海道大.
- (6) 久保田文也, 多層 DLC 皮膜を有する展伸マグネシウム合金 AZ80 の大気中および純水中における疲労挙動, 日本材料学会 東海支部第 4 回学術講演会, 2010 年 3 月 5 日, 名古屋大.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

植松 美彦 (UEMATSU YOSHIHIKO)
岐阜大学・工学部・教授
研究者番号：80273580

(2) 研究分担者

戸梶 恵郎 (TOKAJI KEIRO)
岐阜大学・工学部・名誉教授
研究者番号：80021616