

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5月21日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560090

研究課題名（和文） DLC被覆を最終処理とする次世代複合表面改質プロセスの確立

研究課題名（英文） Establishment of New Hybrid Surface Modification Including DLC Coatings as Final Treatment

研究代表者

森田 辰郎（MORITA TATSURO）

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・准教授

研究者番号：90239658

研究成果の概要（和文）：本研究は、DLC被覆を最終処理とする複合表面改質プロセスを確立し、機械製品の高性能化・高効率化に寄与する基盤技術を社会へ提供するために実施された。対象材料は、耐摩耗性に劣る一方で優れた機能性を有するチタン合金およびステンレス鋼とした。本研究により、各種DLC層の性状や下地処理の有無と摩擦摩耗特性、機械的性質および疲労特性の関係について系統的な結果が蓄積された。

研究成果の概要（英文）： This study was conducted to establish a new process of hybrid surface modification which can contribute for improving performance and efficiency of mechanical products. The process was composed of various DLC coatings (Me-DLC, multi-layered DLC) and pre-treatments. The objective materials were a titanium alloy and stainless steel possessing poor wear resistance but fine functionalities together. This study accumulated systematic results concerning the effects of the DLC coatings and pre-treatments on the friction-wear properties, mechanical properties and fatigue properties.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：機械工学

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：DLC被覆、複合表面改質、耐摩耗性、疲労

1. 研究開始当初の背景

世界トップクラスのエネルギー効率を達成している我が国では、継続的な工業発展と大幅な温室効果ガスの削減を同時に実行することは極めて困難であることから、全産業分野における精力的な取組みが必要となっている。機械工学分野では、具体的な一方策として、精緻な表面改質プロセスにより機

械部品の摩擦係数低減を図り、各種機械製品のエネルギー効率をより一層向上させることが望まれている。

一方、DLC (diamond-like carbon) 被覆は金属材料の摩擦係数を低減させる上で特に優れた効果を示す。近年には、DLC層の耐久性の向上および高機能化を目的として、同層の多層化や被覆時に金属元素を混入させる

Me-DLC 技術などが注目されている。さらには、DLC 層を下支えする上で適切な母材素地の効果についても検討がなされつつある。

しかしながら、上記の点に関しては必ずしも系統的なデータの蓄積がなされておらず、適切な表面創成のための模索が引き続き進められている。また、しゅう動部に使用される機械部品は繰返し応力を受けることが多く、安全性や耐久性を保障する上で各種の DLC 被覆が金属材料の疲労特性に及ぼす影響についても十分に検討する必要がある。

2. 研究の目的

以上の背景から、本研究は DLC 被覆およびその複合化技術に係る学術的知見の蓄積を通じて、DLC 被覆を最終処理とする次世代複合表面改質プロセスを確立し、機械製品の高性能化・高効率化に寄与する基盤技術を社会へ提供するために実施された。このプロセスでは、最表面に各種 DLC 層を生成させ、被処理材のしゅう動特性および耐摩耗性を飛躍的に改善するだけでなく、プラズマ処理による下支え層としての硬化層の形成を通じて DLC 層の耐久性を高め、同時にしゅう動部に使用される機械部品でしばしば問題となる疲労破壊を効果的に防止しようと試みた。

研究期間内には、上記の表面改質技術の複合化が金属材料の摩擦摩耗特性、機械的性質および疲労特性に及ぼす効果について総合的に検討した。特に本研究の範囲では、高い機能性を有するにも関わらず、耐摩耗性に劣る問題点のために用途が限定されている高強度チタン合金およびステンレス鋼を主な対象材料とした。

なお、併せて DLC 層の多層化、プラズマ処理後の CrN 被覆（第二層）や微粒子衝突処理の効果などについても検討したが、以下では主な結果について報告する。

3. 研究の方法

(1) 供試材

本研究では、代表的な α - β チタン合金である Ti-6Al-4V 合金およびステンレス鋼 SUS316 を供試材とした。表 1 および表 2 に、各材の化学成分をそれぞれ示す。

表 1 チタン合金 Ti-6Al-4V の化学成分 (mass%)

Al	V	Fe	O	H	C
6.14	4.17	0.22	0.20	0.0043	0.0004
N	Ti				
0.003	Bal.				

表 2 ステンレス鋼 SUS316 の化学成分 (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Ni
0.05	0.21	1.34	0.034	0.019	10.02
Cr	Mo	Fe			
16.88	2.00	Bal.			

以上 2 種類の材料を、ボタン型試験片 ($\phi 10 \times 5$ mm)、引張試験片 (JIS Z 2201, No. 14) および疲労試験片 (JIS Z 2274, No. 2) に機械加工した。試験部は、エメリ研磨およびバフ研磨により鏡面状に仕上げた後、次に説明する各種表面処理を施した。

(2) 材料の種別

チタン合金 Ti-6Al-4V については、未処理材 (Untreated)、プラズマ窒化材 (PN)、DLC 被覆材 (DLC)、プラズマ窒化/DLC 被覆材 (PN/DLC) 材の 4 種類の材料を準備した。なお、上記括弧内の記号は、以降に示す図表等において材料を表記する際に使用する記号である。

プラズマ窒化は 1023 K、14.4 ks の条件で一括して施した。DLC 被覆には UBMS (unbalanced magnetron sputtering) 装置を用いた。詳細には、 2.6×10^{-3} Pa の真空中で予加熱後に Ar による表面の清浄化を行い、さらに中間層および DLC 層 (単層) を生成させた。

ステンレス鋼 SUS316 については、まず未処理材 (Untreated) およびプラズマ窒化材 (PN) を準備した。プラズマ窒化は 673 K、14.4 ks の条件で施した。また、PN 材に単層 DLC を被覆した材料 (PN/DLC)、Si あるいは Ti をドーピングしつつ Me-DLC 被覆した材料 (PN/Si-DLC、PN/Ti-DLC) を作製した。

(3) DLC 層の特性評価・硬さ分布

各種 DLC 層の厚さは、カロ試験により測定した。また、DLC 層のヤング率および硬さはナノインデンテーション法により測定した。さらに、DLC 層の密着性はスクラッチ試験により、AE 信号の急激な上昇が生じた際の試験力として求めた。

DLC 層下の硬さ分布は、マイクロビッカース硬さ計を用いて調べた。その際、試験力は 98 mN とし、5 回測定した値の平均値を各深さでの硬さとした。

(4) 摩擦摩耗試験

摩擦摩耗試験はボールオンディスク形式とし、相手材として直径 3 mm のアルミナ球を用いた。表面層の耐久性について検討するため、試験力は比較的高い 19.6 N (3 kg) とした。その他の試験条件は、回転直径 3 mm、線速度 40 mm/s、無潤滑、室温・大気中とした。摩耗痕については、SEM により観察するとともに炭素に関して EDS 分析を行った。

(5) 引張試験・疲労試験

引張試験には、変位制御型試験機を用いた。ひずみは試験部に添付したひずみゲージを用いて測定した。疲労試験の形式は平面曲げとし、応力比 $R=-1$ 、繰返し速度 25 Hz の条件で行った。

4. 研究成果

(1) チタン合金に関する結果概要

図1に、DLC材およびPN/DLC材の縦断面上で観察した表面近傍の様相を示す。また表3に、DLC層の厚さ、硬さおよび密着性等の特性値をまとめて示す。

図1に示すように、DLC材およびPN/DLC材には表面層が形成されていた。表面層内で、輝度が内部に向かって変化しているが、これは傾斜的に組成を変化させて中間層を形成させたためである。以後、上記の表面層を中間層を含めて単にDLC層と称する。

一方、表3に示すように、DLC層の厚さは1.7μmであった。DLC層のヤング率は母材であるTi-6Al-4V合金(表4)の約2.9倍と高く、また硬さも極めて高かった。また、DLC層の密着力は十分に高く、引張試験時にもDLC層が広範に割れ落ちることはなかった。

図2に、縦断面上で測定した各材の硬さ分布をまとめて示す。同図から理解されるように、プラズマ窒化により厚さ60μmの硬化層が形成され(PN)、その後にDLC被覆を施した場合(PN/DLC)にも硬さ分布に変化はなかった。

図3に、DLC材とPN/DLC材の摩擦摩耗試験の結果を、しゅう動距離と摩擦係数の関係にまとめて示す。未処理材およびPN材の摩擦

係数はともに0.4程度であり、プラズマ窒化による摩擦係数の低減は生じなかった。その一方で、DLC材およびPN/DLC材の摩擦係数は0.1を下回り、DLC被覆により大幅な摩擦係数の低減がなされた。

しかしながら、DLC層の耐久性はDLC材よりもPN/DLC材の方が高く、PN/DLC材ではより長いしゅう動距離までDLC層の機能性は維持された。これは、下地処理として施したプラズマ窒化により形成された硬化層が、高い面圧下で生じるDLC層の変形を抑制し、結果として局所的な摩耗が防止された結果であると考えられる。

表4に、各材の機械的性質をまとめて示す。未処理材と比較すれば、PN材の静的強度および延性値は約9%低下した。このような低下は、プラズマ窒化により若干、母材組織が成長したこと、および硬化層に割れが生じたことに起因していた。しかしながら、DLC被覆が未処理材およびPN材の静的強度および延性を低下させることはなかった。

図4に、各材のS-N曲線をまとめて示す。未処理材(○)とPN材(□)の結果に注目すると、プラズマ窒化により疲労強度は若干、低下したことが理解される。これは、プラズマ窒化による脆弱な化合物層の形成と母材

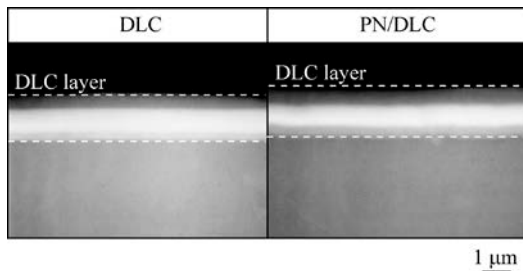


図1 DLC層の様相 (Ti-6Al-4V)

表3 DLC層の特性値 (Ti-6Al-4V)

Thickness (μm)	Young's modulus (GPa)	Hardness (GPa)	Adhesion force (N)
1.7	293	74	43

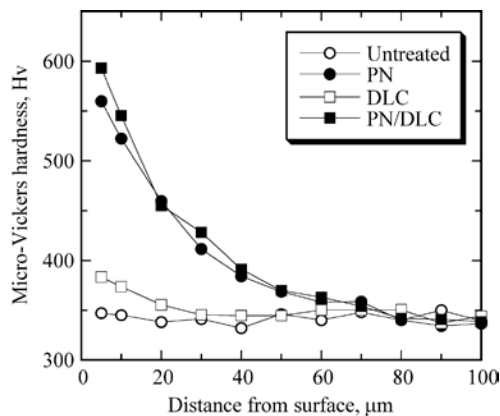


図2 硬さ分布 (Ti-6Al-4V)

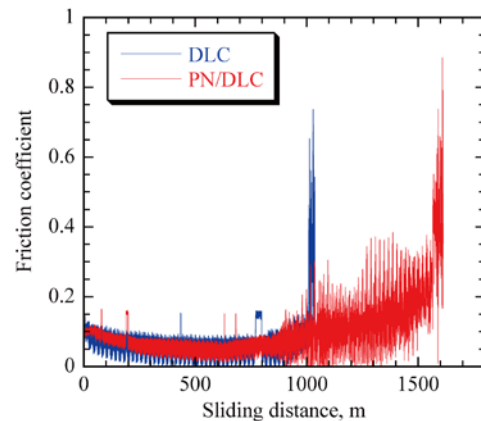


図3 しゅう動距離と摩擦係数の関係 (Ti-6Al-4V)

表4 機械的性質 (Ti-6Al-4V)

	Young's modulus (GPa)	Yield strength (MPa)	Tensile strength (MPa)
Untreated	102	961	1076
DLC	106	983	1091
PN	111	933	1008
PN/DLC	104	921	982

	Elongation (%)	Reduction in area (%)
Untreated	43	13
DLC	42	14
PN	36	9
PN/DLC	37	9

組織の成長によると考えられる。

一方、DLC材 (●) および PN/DLC材 (■) の疲労強度は未処理材の場合よりも改善した。このような改善は、DLC層が表面からの疲労き裂の発生を抑制した結果であると考えられる。しかしながら、DLC材よりもPN/DLC材の疲労強度は低い水準となった。これは、プラズマ窒化により硬化層が形成されたものの、組織成長などにより母材部の疲労強度が低下したためと推察される。

(2) ステンレス鋼に関する結果概要

図5に、各種DLC材の縦断面上で観察した表面近傍の様相をまとめて示す。また表5に、各DLC材について調べたDLC層の厚さ、硬さおよび密着性等の特性値をまとめて示す。

図5に示すように、PN/DLC材、PN/Si-DLC材およびPN/Ti-DLC材には表面層が形成された。先に示したTi-6Al-4V合金の場合と同様、上記のDLC材にも傾斜的に組成を変化させた中間層が層内部に認められた。

表5に示すように、各材のDLC層の厚さは1.4~1.6 μmとほぼ同じであった。また、DLC

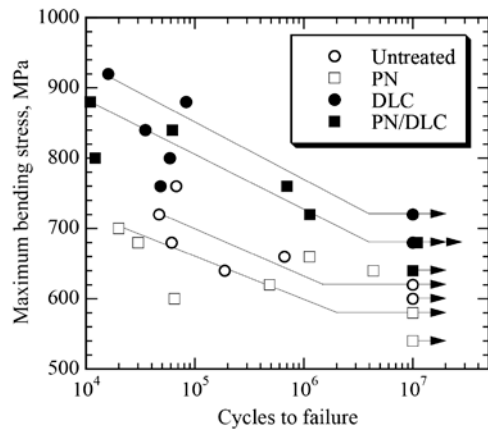


図4 S-N曲線 (Ti-6Al-4V)

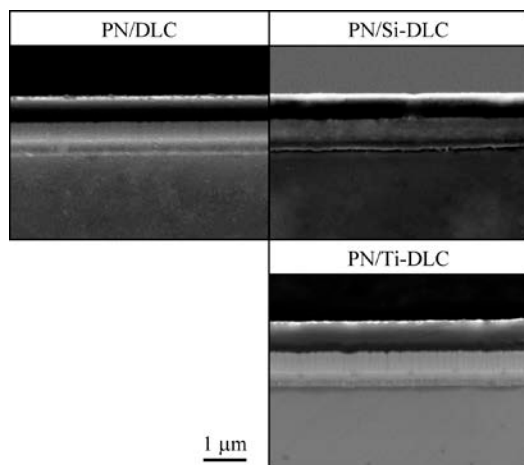


図5 DLC層の様相 (SUS316)

層と Si-DLC 層のヤング率および硬さは同程度であったが、Ti-DLC 層のそれらは比較的低い値を示した。なお、各 DLC 層の密着力は同程度であった。

図6に、縦断面上で測定した各材の硬さ分布をまとめて示す。プラズマ窒化により厚さ30 μmの硬化層が形成され、その後に各種のDLC被覆を施した場合にも硬さ分布に変化はなかった。

図7に、各材の摩擦摩耗試験の結果をしゅう動距離と摩擦係数の関係にまとめて示す。また、図8には、摩耗痕と併せて炭素分布をまとめて示す。

表5 DLC層の特性値 (SUS316)

	Thickness (μm)	Young's modulus (GPa)	Hardness (GPa)	Adhesion force (N)
PN/DLC	1.4	300	66	45
PN/Si-DLC	1.5	284	62	48
PN/Ti-DLC	1.6	183	26	55

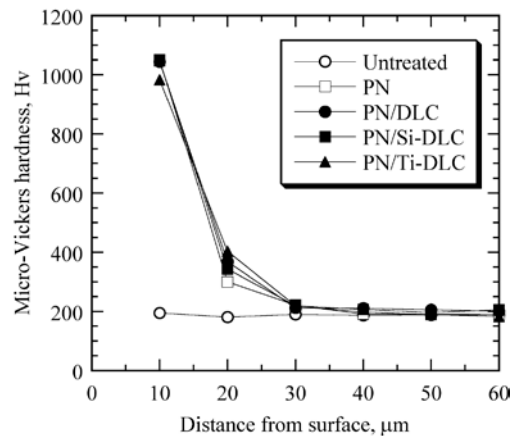


図6 硬さ分布 (SUS316)

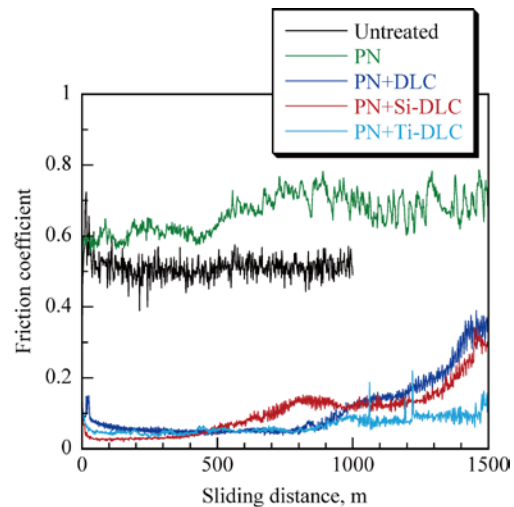


図7 しゅう動距離と摩擦係数の関係 (SUS316)

プラズマ窒化により、ステンレス鋼の耐摩耗性は改善した。しかしながら、未処理材の摩擦係数が0.5であったのに対し、PN材の摩擦係数はアブレッシブ摩耗の発生などにより返って上昇し、0.6以上となった。

一方、各種DLC被覆により摩擦係数は大幅に低減し(図7)、同時に耐摩耗性も著しく向上した(図8)。すなわち、PN/DLC材ではしゅう動距離800mまで安定して低い摩擦係数を示したが、その後はDLC層の磨滅・剥離のために摩擦係数は上昇した。PN/Si-DLC材では、しゅう動距離500mまで顕著に低い摩擦係数を示した。しかしながら、同材では磨滅・剥離が比較的顕著に生じ、DLC層の耐久性という観点では若干劣っていた。一方、PN/Ti-DLC材は、しゅう動距離1500mの時点でもDLC層が残存しており(図8)、耐久性という点で最も良好であった。

表6に、各材の機械的性質を母材部の結晶粒径とともにまとめて示す。また図9に、各材のS-N曲線を示す。

表6に示すように、ステンレス鋼の場合にはプラズマ窒化の処理温度を比較的低下させることが可能であったこともあり、同処理にともなう組織成長は生じなかった。また、各種DLC被覆にともなう組織成長も生じなかった。その結果、プラズマ窒化および各種DLC被覆した場合においても、機械的性質は未処理材と同じであった。

図9に、各材のS-N曲線をまとめて示す。疲労強度に及ぼすプラズマ窒化の効果は、形

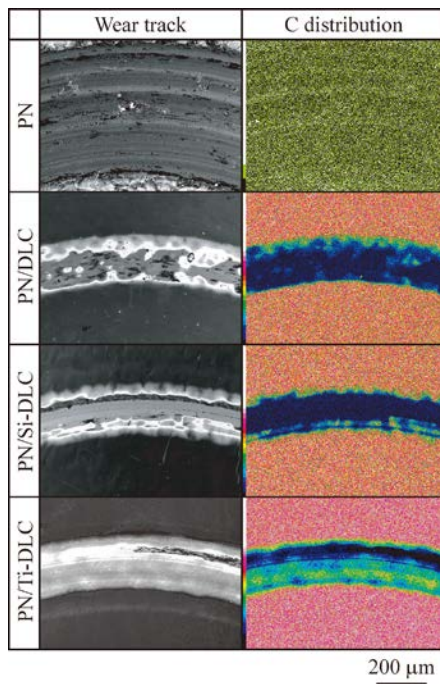


図8 摩耗痕およびC分布(しゅう動距離:1500m, SUS316)

成された硬化層が薄いにもかかわらず顕著であった。すなわち、PN材(□)の疲労強度は未処理材(○)に対して50%改善し、同時に疲労き裂の発生起点は硬化層下に認められた。PN材の疲労き裂の発生起点が内部であったため、その後に各種DLC層を形成させた場合にも(●, ▲, ■), 疲労強度は高水準に維持された。

(3) 総括

本研究で提案した複合表面改質が、チタン合金Ti-6Al-4Vおよびステンレス鋼SUS316の摩擦摩耗特性・耐久性、機械的性質および疲労特性に及ぼす効果に係る実験結果が系統的に蓄積された。また、現在まで個別に報告されていた各種の特性に対するDLC被覆や下地処理の効果を、総合的に評価可能な基礎的知見が得られた。

表6 機械的性質および母材部結晶粒径(SUS316)

	Young's modulus (GPa)	Yield strength (MPa)	Tensile strength (MPa)
Untreated	192	246	574
PN	194	232	568
PN/DLC	196	241	571
PN/Si-DLC	191	240	574
PN/Ti-DLC	192	245	576

	Elongation (%)	Reduction in area (%)	Grain size (μm)
Untreated	65	73	55
PN	64	73	52
PN/DLC	65	72	52
PN/Si-DLC	63	72	50
PN/Ti-DLC	60	71	56

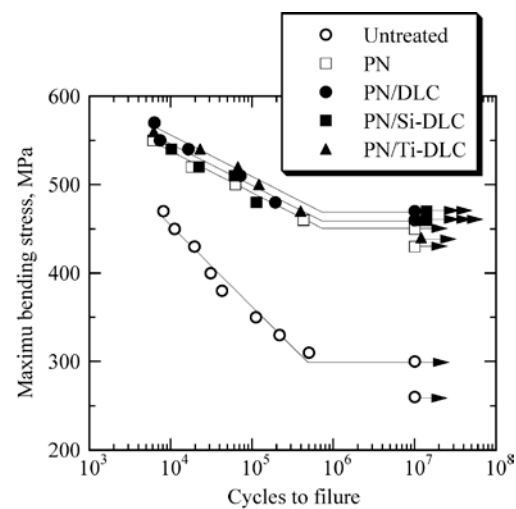


図9 S-N曲線(SUS316)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計5件)

- (1) 森田辰郎, 表面改質および組織制御によるチタンの高性能化, チタン, 査読無, 60, 2012, 40-43 (解説記事).
- (2) X. Ding, T. Morita, S. Hirota, M. Ikenaga, C. Kagaya, Effects of Plasma-Nitriding and Ti-DLC Coating on Friction-Wear Characteristics and Fatigue Properties of Stainless Steel SUS316, Proceedings of The Second China-Japan Joint Symposium on Fatigue of Engineering Materials and Structures, 査読有, 2011, 107-108.
- (3) 森田辰郎, 平野靖典, 富田幸太, 熊切 正, 加賀谷忠治, 池永 勝, 積層構造を有する DLC 層を被覆したステンレス鋼の疲労特性, 日本機械学会論文集(A), 査読有, 75-751, 2009, 327-332.
<http://repository.lib.kit.ac.jp/dspace/handle/10212/2020>
- (4) 森田辰郎, 加賀谷忠治, 表面改質材の疲労強度の考え方と最近の研究, 金属, 査読無, 79-72, 2009, 21-26 (解説記事).

〔学会発表〕(計7件)

- (1) 森田辰郎, Ti-6Al-4V 合金の摩擦摩耗特性, 機械的性質および疲労強度に及ぼす DLC 被覆および複合処理の効果, 日本金属学会機能性チタン合金研究会第4回講演会, 2011年12月16日, 東京都(招待講演).
- (2) 森田辰郎, 表面改質および組織制御によるチタン合金の高性能化, 日本チタン協会平成23年度表彰式・記念講演会, 2011年11月14日, 東京都(招待講演).
- (3) 森田辰郎, DLC 被覆処理と金属材料の疲労強度の関係, 京都府中小企業技術センター第3回 DLC 製膜技術研究会, 2011年11月2日, 京都市(招待講演).
- (4) 丁 驍騰, 森田辰郎, 廣田悟史, 池永 勝, 加賀谷忠治, プラズマ窒化および Ti-DLC 被覆処理を施したステンレス鋼 SUS316 の摩擦特性および疲労特性, 日本機械学会 2011 年度年次大会講演会, 2011年9月12日, 東京都.
- (5) 安達晃一, 森田辰郎, 廣田悟史, 池永 勝,

加賀谷忠治, プラズマ窒化および Si-DLC 被覆処理を施したステンレス鋼の摩擦特性および疲労特性, 日本材料学会疲労部門委員会第30回疲労シンポジウム, 2010年10月29日, 高知市(日本材料学会疲労部門委員会第30回疲労シンポジウム優秀研究発表賞).

(6) 彭 峰, 安達晃一, 森田辰郎, 廣田悟史, 大和敬司, 加賀谷忠治, 池永 勝, プラズマ窒化および DLC/CrN 被覆したステンレス鋼の摩擦特性と疲労特性, 日本機械学会 2010 年度年次大会, 2010年9月7日, 名古屋市.

(7) 浅倉圭太, 森田辰郎, 平野靖典, 加賀谷忠治, 池永 勝, 大和敬司, 熊切 正, 田中信一, DLC 被覆を最終処理とする複合表面改質を施したステンレス鋼 SUS316 の疲労特性, 日本材料学会第58期学術講演会, 2009年5月24日, 松山市.

〔その他〕

<http://www.cis.kit.ac.jp/~morita/jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森田 辰郎 (MORITA, TATSURO)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・准教授

研究者番号: 90239658

(2) 研究分担者 ()

研究者番号:

(3) 連携研究者 ()

研究者番号:

(4) 研究協力者

熊切 正 殿 (KUMAKIRI, MASASHI)

株式会社 神戸製鋼所産業機械事業部・課長

廣田悟史 殿 (HIROTA, SATOSHI)

株式会社 神戸製鋼所産業機械事業部・課員

池永 勝 殿 (IKENAGA, MASARU)

アイエス技術研究所・所長