

DLC 膜の海洋中への適用

川口 雅弘*¹⁾ 清水 綾*²⁾ 梶山 哲人*³⁾ 渡邊 禎之*²⁾
 森河 和雄*¹⁾ 湯川 泰之*⁴⁾

Application of DLC films for marine elements

Masahiro Kawaguchi*¹⁾, Aya Shimizu*²⁾, Tetsuto Kajiyama*³⁾, Sadayuki Watanabe*²⁾,
 Kazuo Morikawa*¹⁾, Yasuyuki Yukawa*⁴⁾

DLC (diamond-like carbon) films have the extraordinary properties of high hardness, low-friction, high wear resistance and so on. Recently, DLC films are utilized in a wide range of friction and wear applications such as cutting tools, mechanical automobile components, die surfaces and hard-disks. On the other hand, DLC films have almost no applications in mechanical components for marine technology although they have good chemical stability. This is caused by presence of pin holes on DLC film surfaces. Particularly the growth of pin holes on the film surface, which implies the degradation of protective ability during the deposition process, causes serious fractures of mechanical components in marine surroundings. In this study, corrosion and wear test of a steel surface coated by the films are accomplished in order to classify the protective ability of the films in marine surroundings. From the results of this study, not only the number of pin holes but also the relative radius of pin holes decrease with increasing deposition time, i.e., the thickness of DLC films. Longer deposition times definitely restrain the growth of pin holes of the films. In addition, the corrosion and wear properties of steel surface in a NaCl solution which simulates marine surroundings are improved by the deposition of DLC films. The size of pin hole expected by SEM (Scanning Electron Microscope) and EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) is discussed in this paper.

キーワード：ダイヤモンドライクカーボン, ピンホール, 高周波一高電圧パルス重畳型プラズマイオン注入成膜法

Keywords : DLC, pin hole, Plasma Based Ion Implantation and Deposition (PBII&D)

1. 背景

船舶や海洋構造物など、海洋・沿岸部で用いられる構造用鋼、機械要素鋼部品などの鋼材は、海水暴露下での長期の使用に耐える必要がある。このような鋼材の耐食性は、①鋼中へ Ni や Cr といった希少元素を高濃度で添加することにより、鋼材そのものの耐食性を向上する手段（高耐食鋼の使用）、②塗装やめっきなどを利用した、犠牲防食、電気防食などの手段、により確保されることが多い。高耐食鋼は基本的にメンテナンスの必要がなく、数十年以上使い続けることができることが利点である。しかしながら、近年の希少元素の枯渇化・高騰化に伴い、耐食鋼の低合金化が進んでおり、耐食性不足による構造物・機械要素部品の破損が問題となっている。低合金耐食鋼について、その組成や組織制御による Ni, Cr の機能向上に関する研究が盛んに行われているが⁽¹⁾、従来の高合金耐食鋼ほどの性能が得られていないのが現状である。一方、塗装やめっきなどによ

り防食する手段は、さまざま方法が検討されており十分期待に応える技術であるが、定期的なメンテナンスを行う必要がある。そのため、常時波の荒い場所や岩場、海中深くなどのインフラ環境の悪い場所では、技術を適用しにくい。

加えて、海洋・沿岸部で用いられる鋼材は、海洋中において過酷な摺動環境にさらされることが多い。また、波に漂う海洋中の物体や、海洋中の生物（フジツボの影響は特に深刻である）が鋼材表面を攻撃することも少なくない。そのため、海洋・沿岸部で用いられる鋼材は、耐摩耗性も必要不可欠な特性といえる。以上より、海洋・沿岸部で用いられる鋼材に求められる特性は、①高耐食性（化学的安定性）、②高耐摩耗性（高寿命）、③メンテナンスフリー、の3点が特に重要である。

一方、DLC (diamond-like carbon) 膜は、近年急激に実用化が進んでいる表面改質技術のひとつであり、その市場規模は2002年から2008年の6年間で約3倍に成長している⁽²⁾。DLC 膜は、硬さ、低摩擦、高耐摩耗などの優れたトライボロジー特性を有することから、表面特性の向上・付与を目的として自動車摺動部品、金型表面、切削工具、ハードディスクなどの製品に適用されている。DLC 膜は、トライボ

*1) 先端加工グループ

*2) 材料グループ

*3) 資源環境グループ

*4) 城南支所

ロジ特性のみならず、優れた化学安定性、電気安定性を有することも知られており、ペットボトル内壁などにも用いられている。本研究では DLC 膜の優れたトライボロジー特性、化学安定性に着目し、海洋中用構造用鋼の防食皮膜としての適用を目指す。DLC 膜に関するこれまでの研究動向を振り返ると、耐食性について、塩水を含めた様々な溶剤における浸漬試験結果がいくつか報告されている⁽³⁾。これらの報告を大まかにまとめると、塩水中や海水中において DLC 成膜による鋼材の耐食性向上を達成するためには、緻密でピンホールの無い膜が必要となる。以上を考慮しつつ、本研究では、プラズマイオン注入成膜法 (PBII&D; Plasma Based Ion Implantation and Deposition) により成膜した DLC 膜の適用の可能性について検討する^(4,5)。

本研究は、海洋・沿岸部で用いられる鋼材に強く求められる特性に対して、DLC 成膜という表面改質処理の観点からアプローチを試みるものである。本研究の最大の利点は、従来海洋・沿岸部などの腐食環境に向かない鋼表面に対しても、DLC 膜を成膜できることである。この技術により、鋼種を問わず、種々の鋼を腐食環境で使用できる可能性を十分に秘める。加えて、本研究で用いる PBII&D は、複雑形状品に対して均一な成膜を行うことができることから、これまで表面改質処理の適用が難しかった機械要素部品などにも適用が可能である。以上より、まずは初期的な研究として、本研究では SUS304 (オーステナイト系ステンレス鋼) 表面上に DLC を成膜し、適用の可能性について検討した。

2. 実験

2.1 実験試料 本研究では、日本工業規格 (JIS; Japanese Industrial Standards) の、SUS304 を試料基板として用いた。試料基板の大きさは $\phi 20$ mm、厚さ 8 mm の円板形状である。試料基板の表面に対して、ダイヤモンドパウダーによる鏡面研磨を行った。さらに必要に応じて、アセトンなどによる超音波洗浄を行った。

2.2 PBII&D⁽⁶⁾ 試料を研磨後、PBII&D により DLC 膜を成膜した。PBII&D の概略を図 1 に示す。本装置では、被加工物は高周波電源および高電圧パルス電源とつながっている。被加工物の周辺を原料ガスで満たし、高周波電源により被加工物を中心としてプラズマを発生させる。つづいて、被加工物に負の高電圧パルス電源を印加し、プラズマ中の正イオンを被加工物に引き寄せる。高周波電源と高電圧パルス電源のタイミングはパルス制御コントローラにより行う。本装置は、被加工物がプラズマアンテナの役目を果たすため、被加工物を中心としてプラズマが発生することが最大の特徴である。したがって、プラズマを被加工物へ導く必要がなく、被加工物周辺に均一な密度のプラズマを形成できる。被加工物表面にプラズマ正イオンを注入できるだけでなく、原料ガス次第で成膜も行うことができる。本研究では、 CH_4 ガスを原料として、0.5~3 時間成膜を行った。DLC 膜厚は 0.2~0.25 μm 、超微小硬さ試験による平均

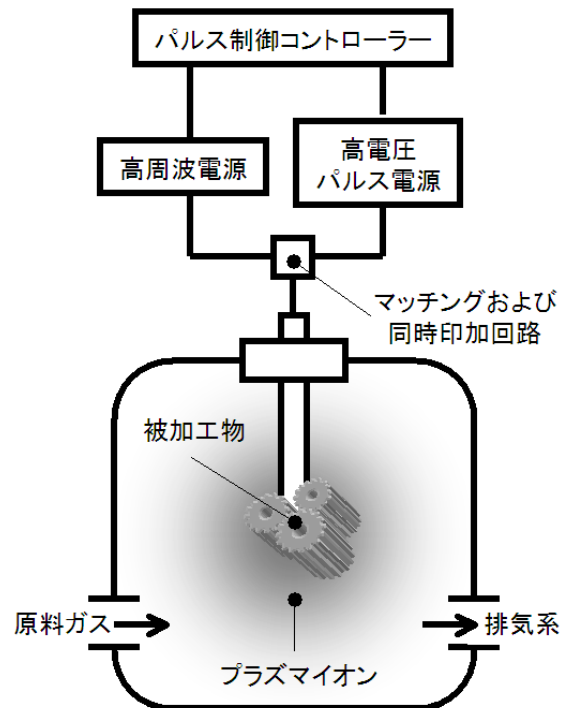


図 1. PBII&D の概略

のインデンテーション硬さは 8~10 GPa (最大負荷荷重 5 mN, 保持時間 1 s で測定) である。

2.3 塩水噴霧試験および摩擦摩耗試験 作成した試料の塩水噴霧試験、塩水中での摩擦摩耗試験を行い、鋼材の耐食性、耐摩耗性に及ぼす DLC 膜の影響を検討した。本研究では、濃度 5 % の塩水で約 7 日間の塩水噴霧試験を行った。摩擦摩耗試験はボールオンディスクタイプの試験機を使用した。負荷荷重、線速度、摺動距離はそれぞれ、0.5 N, 26 mm/s, 300 m である。接触子には $\phi 6$ mm の軸受鋼 (JIS-SUJ2) を用いた。

3. 結果と考察

3.1 塩水噴霧試験 塩水噴霧試験後の試料の走査電子顕微鏡 (SEM; Scanning Electron Microscope) 観察結果を図 2 に示す。観察領域に関してエネルギー分散型 X 線分光分析 (EDX; Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) による元素の面分析を行ったところ、観察像の中央部 (空孔と思われる部分) において、試料表面の DLC 膜由来の炭素元素シグナルの消失に加えて、試料基板由来の鉄、クロム、ニッケルなどの元素シグナルも消失していることを確認した。したがって、図 2 の観察像は、腐食が DLC 膜を貫通して試料基板まで達し、空孔となっている (孔食が起こっている) ことを意味する。このような孔食は、試料全面に点在することを確認した。一方、上述の孔食が起こっていない表面において、黒い斑点模様が観察できた。SEM 観察結果を図 3 に、EDX 面分析結果の概略を図 4 に示す。図 3 より、黒点部を拡大したところ、特に空孔らしき観察像は得られな

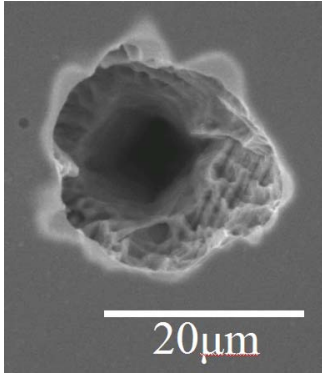


図2. 塩水噴霧試験後の試料表面のピンホール

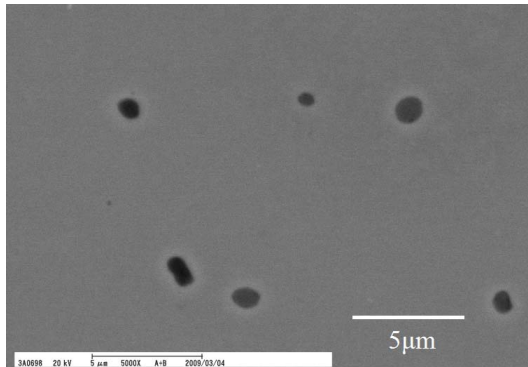


図3. 黒色斑点部

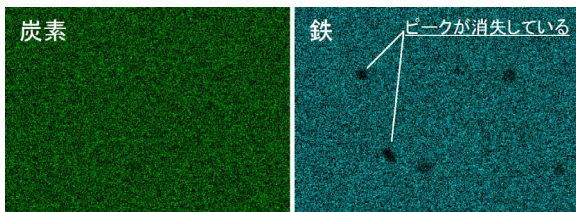


図4. 黒色斑点部のEDX面分析

った。また，図4より得られる特徴的な事実は，①観察領域は全面DLC膜由来の炭素元素シグナルで覆われている，②黒点部は試料基板由来の鉄，クロム，ニッケルなどのシグナルが消失している，である。一方，未処理のSUS304表面に対して観察・分析を行ったところ，このようなピンホールは確認できなかった。を同様にこれらの結果を鑑みると，黒点部はSEMでは観察できない，およびEDXでは検出できない程度の小さなピンホールがDLC成膜時に存在し，そこを起点として試料基板内部に腐食が及んでいるモデルが考えられる。田中らは⁽³⁾，陰分極法と銅めっき法の併用により膜のピンホール部の大きさを定量化している。田中らは，そのサイズは10 μm程度としつつも，試験時のピンホールの成長の影響についても提言しており，ピンホール成長前の膜のピンホールの初期サイズは10 μmよりも小さいことを本文に含意している。本研究における図3，図4の特徴的な事実についても，10 μmよりも小さいピンホールが存在することを示すことから，試料基板の腐食を妨げることができる，膜の限界ピンホールサイズが存在すること

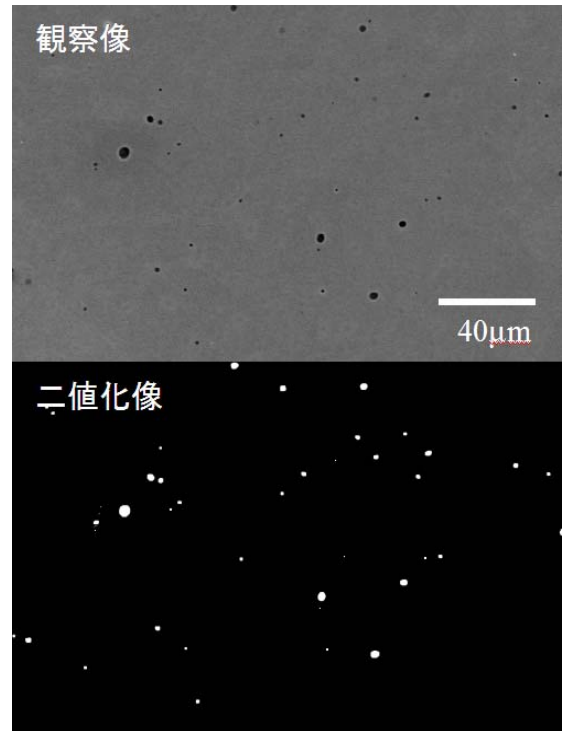


図5. SEM観察像の二値化

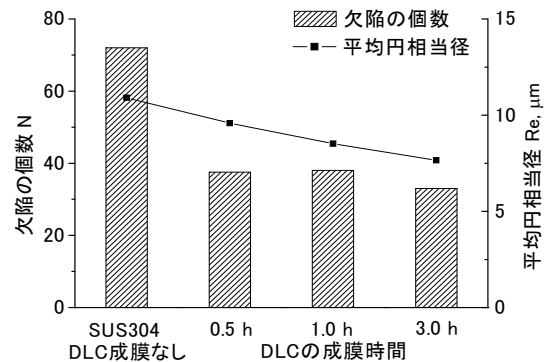


図6. ピンホールの個数およびその平均的な大きさにおよぼすDLC成膜時間の影響

を示唆する。

3.2 画像処理によるピンホールの定量化 ピンホールの定量化は，ピンホールの成長に及ぼす成膜条件・試験条件の影響を明らかにする上で大変重要である。本研究では，SEM観察結果を二値化し，単位観察領域におけるピンホールの個数と大きさを定量化した。SEM観察像とその領域を二値化した結果を図5に示す。二値化した結果の白色部はSEM観察像におけるピンホールを意味する。成膜時間を変化させた試料に関する，ピンホールの個数および大きさの変化を図6に示す。平均円相当径 R_e は，次式で計算した。

$$R_e = \sqrt{\frac{\sum A_i}{\pi N}} \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 A_i は*i*番目のピンホールの面積、 N はピンホールの総数である。したがって R_e は、ピンホールを真円形状と仮定したときの、観察領域における真円の平均的な半径を意味する。DLC を成膜していない場合はピンホールの個数、平均円相当径ともに大きい、DLC を成膜することで、ピンホールの個数、平均円相当径ともに小さくなるのがわかる。これは、DLC 膜が試料基板表面を保護することで、耐食性が増すことを意味する。また、成膜時間の増加に伴いピンホールの個数、平均円相当径ともに減少することから、DLC 膜を厚くすることで試料基板の孔食が低減するといえる。しかしながら、ピンホールの低減は十分ではないため、前述した限界ピンホールサイズの定量化と、成膜時のピンホールの発生メカニズムについて、より深い解明が必要である。

3.3 塩水中における摩擦摩耗試験 本研究では、塩水中における摩擦摩耗試験を行った。その結果を図 7 に示す。DLC を成膜していない試料 (SUS304) に比べて、DLC を成膜した試料 (SUS304+DLC) は摩擦係数が明らかに低下することがわかる。また、SUS304 は摺動試験開始直後より試料表面に摺動痕が目視できたのに対して、SUS304+DLC は摺動距離 200~250 m 辺りから摺動痕が目視できた。したがって、DLC 成膜により塩水中のトライボロジー特性は向上することがわかる。トライボロジー特性が向上した一つの要因として、DLC 膜と SUS304 との表面エネルギーの違いがあげられる^(7,8)。塩水中の試料と接触子の摺動を考えた場合、試料および接触子の摩耗が起こっていることから、摺動界面では少なからず固体接触が起こっていると考えられる。DLC 膜と SUS304 の場合、表面エネルギーは SUS304 の方が大きい、摺動界面の摩擦力におよぼす表面エネルギーの影響は SUS304 の方が大きい。一方、塩水中における DLC 膜の摺動メカニズムをより詳細に解明するために

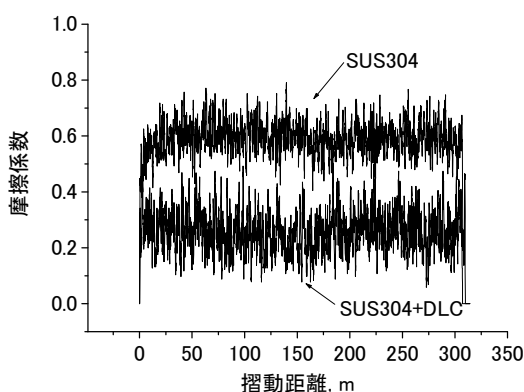


図7. 塩水中における摩擦摩耗試験結果

は、塩水や表面粗さなど、多くの影響因子を考慮する必要がある。

4. 結論

本研究では、DLC 膜の海洋中への適用の可能性を検討するために、PBII&D を用いて SUS304 基板表面に DLC を成膜した。作成した試料の塩水噴霧試験、塩水中における摩擦摩耗試験を行った。得られた結果は以下の通りである。

(1) DLC の膜厚に伴い試料基板の耐食性は向上する。しかし、試料基板の腐食を完全に抑えることはできなかった。さらなる耐食性向上のためには、DLC 膜の限界ピンホールの定量化と成膜時のピンホールの発生メカニズムの解明が必要と考える。

(2) DLC を成膜し、試料基板表面を保護することで、塩水中における試料の摩擦係数は低下する。また、試料の摩耗特性も向上する。

謝辞

本研究の一部は、財団法人日本科学協会の笹川科学研究助成により行なわれました。厚く御礼申し上げます。

(平成 21 年 7 月 6 日受付, 平成 21 年 9 月 11 日再受付)

文 献

- (1) 石井和秀, 石井知洋, 太田裕樹: 「Ni, Mo フリー高耐食フェライト系ステンレス鋼 JFE443CT」, JFE 技報, No.20, 10-15 (2008)
- (2) 斎藤秀俊, DLC 膜ハンドブック, 株式会社 NTS, 495-601 (2005)
- (3) 田中慎一, 斎藤英樹, 森河和雄, 棚木敏幸: 「陰分極法による DLC 膜の欠陥面積の決定」, 表面技術, 45, 7, 710-713 (1994)
- (4) Y. Nishimura, A. Chayahara, Y. Horino, and M. Yatsuzuka: "A new PBIIID processing system supplying RF and HV pulses through a single feed-through", Surf. Coat. Techn., 156, 50-53 (2002)
- (5) A. Mitsuo, S. Uchida, K. Morikawa, M. Kawaguchi, K. Shiotani and H. Suzuki: "Effect of deposition parameter on hardness of amorphous carbon film prepared by plasma immersion ion implantation using C_2H_2 ", Nucl. Instr. Meth. B, 257, 753-757 (2007)
- (6) 川口雅弘, 「プラズマイオン注入法による表面改質技術」: Journal of the JSTP, 50, 582, 639-642 (2009)
- (7) 加藤孝久, 益子正文: 「トライボロジーの基礎」, 培風館, 第 6 章 表面粗さと接触, 第 7 章 固体の摩擦係数, 第 8 章 表面と潤滑剤の相互作用
- (8) F. P. Bowden and D. Tabor: "The Friction and Lubrication of Solids", International Series of Monographs on Physics, Oxford University Press, Chapter 10 Mechanism of Boundary Lubrication