

# ステンレス鋼基板上に成膜した DLC/CrN 複合処理膜の密着性

## Adhesion of DLC/CrN Duplex Coatings on Stainless Steel

國次 真輔・野村 博郎\*

Shinsuke KUNITISUGU, Hirorou NOMURA\*

キーワード DLC (ダイヤモンドライクカーボン) /CrN/ステンレス鋼/スクラッチ試験/ダイナミック硬さ試験

KEY WORDS DLC/CrN/Stainless steel/Scratch test/Dynamic hardness test

### 1 はじめに

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) は低摩擦・高耐摩耗性や高耐食性、ガスバリア性といった特徴をもっており、その特徴を生かした用途展開が広がりつつある。そうした中、ステンレス鋼やアルミニウム合金などの軟質な金属へ DLC 膜を適用したいという要求が高まっている。しかし、基材が軟質であると十分な密着性を確保することが困難であるため、何らかの基材の強化が必要不可欠となる。

そこで本研究では、軟質な SUS304 基板上に硬質な CrN 皮膜を施すことで基材の強化を図り、DLC 皮膜の密着性を向上させることを目的とした。SUS304 基板上に DLC/CrN の複合処理皮膜の密着性は、異なる 3 つの方法により評価した。一つめは、ハードコーティングで最も一般的な手法であるダイヤモンド円錐圧子によるスクラッチ試験であり、二つめは、ロックウェル硬度試験機を用いて圧痕を形成した後圧痕周辺の皮膜の損傷状態を観察するロックウェル圧痕試験である。これらの一般的な密着性評価手法に加えて、三つ目としてダイナミック微小硬度試験機による Berkovich 型ダイヤモンド圧子の押し込み試験による密着性評価を行ったので報告する。

### 2 実験

基材は鏡面研磨した SUS304 基板を用いた。まず AIP (アーカイオンプレーティング) による CrN 膜を形成させ、次に UBMS (アンバランスドマグネトロンスパッタリング) による DLC 膜を形成させた二層構造の複合処理皮膜を作製した。DLC の膜厚は 2 $\mu\text{m}$  一定とし、CrN の膜厚を 2, 10 $\mu\text{m}$  と変化させた 2 つの試料と CrN 皮膜を施さない比較試料を用意した。

スクラッチ試験は、スクラッチ試験機 (CSEM 製 REVETEST) により、先端曲率半径 200 $\mu\text{m}$  ダイヤモンド圧子を用いてスクラッチ速度 10mm/min、負荷速度 100N/min の条件で引っ掻いた。得られたスクラッチ痕を光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡により観察した。ロックウェル圧痕試験は、先端曲率半径が 200 $\mu\text{m}$  ダイヤモンド圧子を 150kgf (1471N) の荷重で押し込むロックウェル C スケールの試験を行い、試験後の圧痕周辺の皮膜の付着状態を観察した。微小押し込み試験は、ダイナミック超微小硬度計 (島津製作所製 DUH201S) を用い、Berkovich 型ダイヤモンド圧子により、最大負荷荷重 20~2000 mN、保持時間 2 秒で押し込み試験を行い、荷重-変位曲線を計測して解析した。

### 3 結果と考察

#### 3.1. スクラッチ試験

DLC/SUS および DLC/2 $\mu\text{m}$ t-CrN/SUS, DLC/10 $\mu\text{m}$ t-CrN/SUS 試料のスクラッチ痕の二次電子像を図 1 に示す。この図から、いずれの試料もまずチッピングが生じ、その次に DLC 皮膜の全部剥離が生じていることがわかる。臨界剥離荷重は、初期の皮膜のチッピングによる剥離が生じる荷重を Lc-1、光学顕微鏡により確認できる

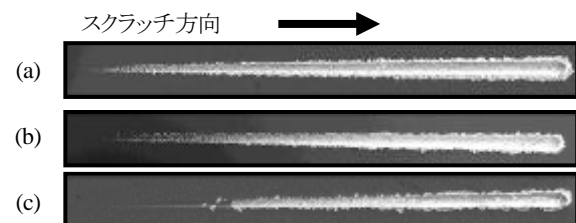


図1 スクラッチ痕の二次電子像

(a):DLC/SUS304, (b):DLC/2 $\mu\text{m}$ t-CrN/SUS304, (c):DLC/10 $\mu\text{m}$ t-CrN/SUS304

\*松山技研

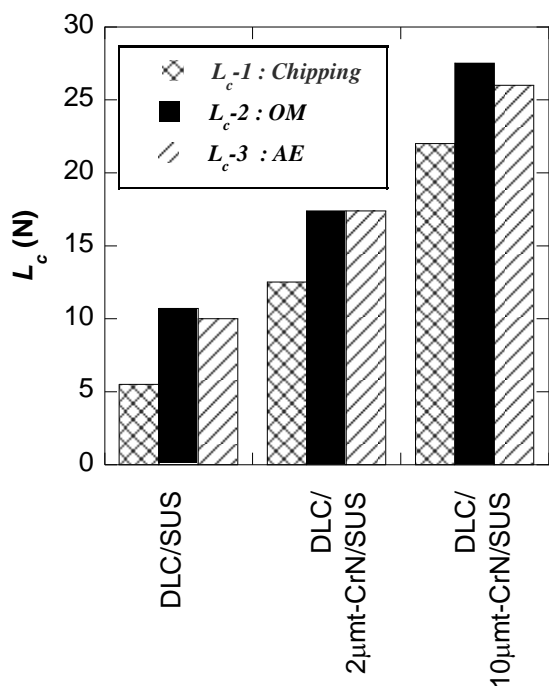


図2 臨界剥離荷重  $L_c$  の変化

DLC 皮膜が全部剥離する荷重を  $L_{c-2}$ 、またスクラッチ試験で同時に測定される AE 信号の急激な立ち上がり点を  $L_{c-3}$  とする。各試料における臨界剥離荷重  $L_{c-1,2,3}$  を図2に示す。DLC/SUS 試料で  $L_{c-1}$  が 5N、 $L_{c-2}$  が 10N であったのに対し、DLC/2µmt-CrN/SUS 試料では、 $L_{c-1}$  が 12N、 $L_{c-2}$  が 17N と向上した。CrN 膜が 10µm 厚の試料では、 $L_{c-1}$  が 22N および  $L_{c-2}$  が 28N とさらに大きく向上した。このようにスクラッチ試験では CrN 被覆による軟質基材の強化が DLC 膜の密着性の向上に寄与すること示唆された。また、AE 信号の急激な立ち上がりを示す  $L_{c-3}$  は、 $L_{c-2}$  と同じかそれより小さいことがわかった。一般的にスクラッチ試験において「同一のコーティング系で  $L_c$  は基材の硬さとともに増加する」と言われており、CrN の膜厚の増加とともに見かけの硬度が増加したため  $L_c$  が増加したと考えられる。

### 3.2 ロックウェル圧痕試験

ロックウェル圧痕試験は、定量的な試験ではないものの、基板の変形に対して皮膜が剥離することなく追跡できるかどうかを判別する業界標準の評価法である。図3にそれぞれの試料のロックウェル圧痕試験後の光学顕微鏡像を示す。上段の低倍観察ではいずれの試料も大差ないが、下段の高倍観察では、DLC/SUS 試料は皮膜の剥離が生じておらず、良好な付き周り性を示した。これに対

し、DLC/2µmt-CrN/SUS 試料は微細な亀裂と一部に皮膜の剥離が見られた。

DLC/10µmt-CrN/SUS 試料では、圧痕の同心円状とその垂直方向に亀裂が生じた。これは CrN 皮膜は硬質であるが DLC 膜と比べ弾性変形能に劣るため、軟質な SUS の変形に対して追従することが出来なかったことに起因すると考えられる。

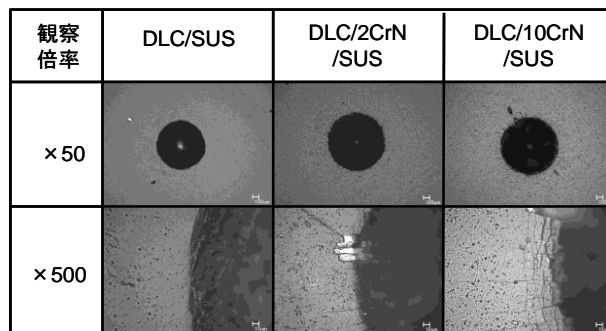


図3 ロックウェル圧痕試験後の光学顕微鏡像

### 3.3 微小押し込み試験

図4に、各試料に対する Berkovich 型ダイヤモンド圧子の押し込み試験より得られた荷重-変位曲線を示す。DLC/2µmt-CrN/SUS 試料は押し込み深さが 0.5µm 程度までは、図4(c)の 10µm 厚 CrN 試料とほぼ同じ挙動を示したが、それより深い領域では、基材の塑性変形が支配的となった。(c)の 10µm 厚 CrN 試料では、他の試料と比較して押し込み深さが減少しており、CrN 皮膜の複合化が軟質基材の強化として有効であることが示された。しかし、荷重が 400mN および 600mN 付近で不連続な挙動(pop-in)を示した。このような不連続な挙動は、密着性の低い軟質基材上の脆性膜(たとえば TiN/steel など<sup>3)</sup>)において知られている。

図5に押し込み試験後の圧痕の二次電子像を示す。DLC/SUS 試料は明瞭な三角錐形状の圧痕が観察され、圧痕内部に亀裂が見られた。DLC/2µmt-CrN/SUS 試料では、DLC/SUS 試料と比較すると圧痕が小さくなっており高硬度化していることがわかる。このことから CrN による基材強化の効果が示された。一方、DLC/10µmt-CrN/SUS 試料の圧痕は、明瞭な三角錐形状が観察されず、皮膜の剥離と思われる損傷が見受けられた。図4で示したような pop-in が生じた試料はすべて剥離が観察されており、また pop-in が生じる押し込み深さは DLC の膜厚と同じ付近であることから、pop-in は DLC 皮膜の剥離に伴って発生すると考えられる。

- 3) M.V.Swain, J.Mencik, Thin Solid Films, 253, (1994), p.204-211

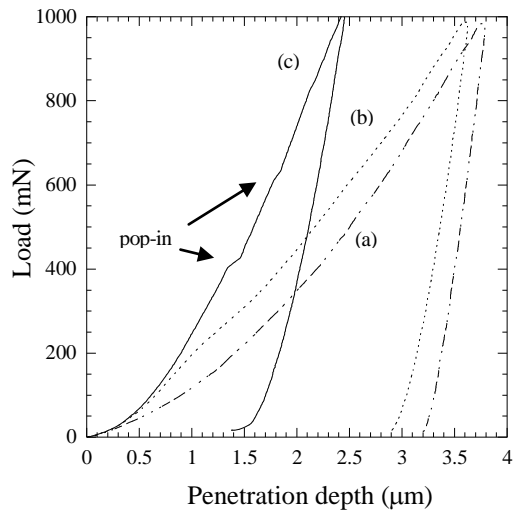


図4 荷重-変位曲線

- (a):DLC/SUS304, (b):DLC/2 $\mu$ m-CrN/SUS304  
(c):DLC/10 $\mu$ m-CrN/SUS304

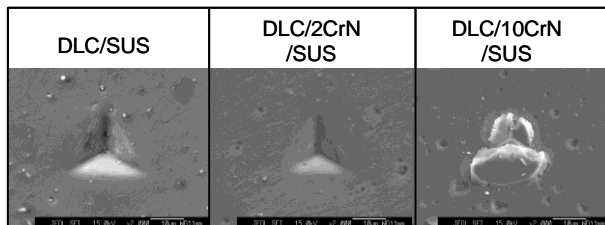


図5 微小硬さ試験後の圧痕の二次電子像

#### 4 まとめ

軟質な SUS304 基板上への DLC 皮膜の適用において、CrN と複合化することにより密着性の向上を試みた結果、次のような知見を得た。

- 1) スクラッチ試験では、CrN 膜の複合化により臨界剥離荷重  $L_c$  は 28N となり向上した。
- 2) ロックウェル試験では、CrN 複合処理した試料は皮膜のクラックや剥離が見られた。
- 3) 微小押し込み試験では、複合処理により基材の強化が示されたにもかかわらず、DLC/10 $\mu$ m-CrN/SUS の試料は、荷重-変位曲線に不連続な挙動 (pop-in) が見られ、それは DLC 膜の剥離に伴った挙動であることがわかった。

#### 参考文献

- 1) 池永勝, 鈴木秀人「ドライプロセスによる超硬質皮膜の原理と工業的応用」日刊工業新聞社, (2000), p.58
- 2) 市村博司, 池永勝「プラズマプロセスによる薄膜の基礎と応用」日刊工業新聞社, (2005),