

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*

森田辰郎^{*1}, 平野靖典^{*2}, 富田幸太^{*3}
熊切 正^{*4}, 加賀谷 忠治^{*5}, 池永 勝^{*6}

Fatigue Properties of Stainless Steel Coated by DLC Multi-Layer

Tatsuro MORITA^{*7}, Yasunori HIRANO, Kouta TOMITA,
Tadashi KUMAKIRI, Chuji KAGAYA and Masaru IKENAGA^{*7} Department of Mechanical & System Engineering, Kyoto Institute of Technology,
1 Hashigami-cho, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585 Japan

This study was conducted to investigate effect of DLC (diamond-like carbon) multi-layer coating on fatigue properties of stainless steel SUS304. The DLC multi-layer of 2.2 μm thickness possessed a laminated structure composed of very thin DLC layers in which hardness was different. This structure was selected to prevent loss of the functionalities of the DLC layer through fracture or peeling which could occur under impact force. The DLC multi-layer was generated by UBMS (unbalanced magnetron sputtering) method. The result showed that microstructure of the substrate was unchanged by the DLC multi-layer coating conducted at relatively low temperature, so that the mechanical properties was maintained to the same level of the untreated material. The fatigue strength was improved by the DLC multi-layer coating since the layer having a high strength sufficiently adhered to the substrate and prevented initiation of fatigue cracks from the surface. However, its fatigue strength was slightly lower than that of the material coated by DLC single-layer. Such difference in the fatigue strength between the materials coated by the DLC multi-layer and single-layer would result from the difference in the fracture strength of the layers.

Key Words: Surface Improvement, Iron and Steel, Fatigue, Coating Material, DLC Multi-Layer, SUS304, Adhesion, Mechanical Properties, Sustainability

1. 緒 言

近年, 温室効果ガスの削減に向けた取り組みが精力的に進められており, このような背景の下で, 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重要となっている. この問題の解決へ向けた具体的な一方策としては, 表面改質により機械部品の耐摩耗性を改善すると同時に摩擦係数を低減し, 各種機械製品の高効率化を図ることが考えられる.

種々の表面改質技術の中でも, 特に注目すべきは DLC 被覆処理であり, 同処理は摩擦係数を低減させる上で優れた効果を有するため, 近年, その用途は急速に拡大している^{(1)~(6)}. しかしながら, 摺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いこと

から, 安全性を保障する上で, DLC 被覆処理が各種金属材料の疲労特性に及ぼす影響について十分に検討する必要がある. そこで著者らは, 前報において DLC 被覆処理を施したステンレス鋼 SUS304 およびチタン合金 Ti-6 Al-4 V の疲労特性に関する検討を行った^{(7)~(9)}. これらの鉄系および非鉄系モデル材に関する詳細な検討の結果, DLC 被覆処理により耐摩耗性等を改善する上で有効な表面層が形成されるだけでなく, 機械的性質を維持しつつ疲労強度を改善できることが明らかとなった.

上述の研究では, UBMS (unbalanced magnetron sputtering) 装置を用いて DLC 被覆処理を行った. この PVD 装置は製膜速度が高く, また比較的自由に表面層の組成や構成を制御できるという優れた特徴を有している. 近年には, 上記の UBMS 装置の特徴に着目し, 高硬さを有する極薄い DLC 層と比較的低硬さを有する極薄い DLC 層を交互に積層させることにより, 表面層の破壊靱性を改善する試みがなされている. これにより衝撃力等の作用にともなう表面層の破壊を防止できれば, 比較的大きな作用力下で使用される機械部品に対しても DLC 被覆処理を適用することが可能となり, さらなる応用範囲の拡大と機械製品の省エネルギー化が期待される.

* 原稿受付 2008年9月26日.

^{*1} 正員, 京都工芸繊維大学大学院機械システム工学部門 (☎ 606-8585 京都市左京区松ヶ崎橋上町1).^{*2} 京都工芸繊維大学大学院機械システム工学専攻.^{*3} 京都工芸繊維大学大学院機械システム工学専攻[現:(株)東芝].^{*4} (株)神戸製鋼所機械エンジニアリングカンパニー(☎ 676-8670 高砂市荒井町新浜2-3-1).^{*5} 正員, 中部大学工学部機械工学科(☎ 487-8501 春日井市松本町1200).^{*6} 関西大学先端科学技術推進機構(☎ 564-8680 吹田市山手町3-3-35).

E-mail: morita@kit.ac.jp

以上の背景から、本研究では上述の積層化した DLC 層(以後、DLC 積層)を UBMS 装置により生成させたステンレス鋼 SUS304(以後、DLC 積層材)に関し、主として疲労特性に関する検討を行った。具体的には、DLC 積層材について表面近傍の様相および母材部組織を縦断面上で観察するとともに、表面から内部へ硬さ分布を測定した。また、カロ試験およびスクラッチ試験等を通じて、DLC 積層の硬さや密着力などの基本的な特性値を調べた後、DLC 積層材の機械的性質および疲労特性について検討した。さらに、以上の実験を通じて得られた結果と前報⁽⁷⁾⁽⁸⁾で報告した単層の DLC 層(以後、DLC 単層)を形成させた材料(DLC 単層材)の結果を比較した。

2. 供試材および実験方法

本研究では、表 1 に示す化学成分を有するオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 を元材として用いた。このステンレス鋼は、前報⁽⁷⁾⁽⁸⁾で用いた材料と同一バッチの材料である。微視組織を均一にするため、上記のステンレス鋼に 1 373 K、1.2 ks の条件で溶体化処理を施した後、図 1(a)~(c)に示す 3 種類の試験片形状に機械加工した。表面層の性状を調べるために使用したボタン型試験片については、一方の平面部をエメリ研磨(#100~#2 000)およびバフ研磨(アルミナ粉末、#3 000 および #10 000)により鏡面状に仕上げた。また、引張試験片および疲労試験片については、試験部をエメリ研磨および電解研磨により鏡面状に仕上げた。

DLC 被覆処理は、UBMS 装置を用いて次に述べる

Table 1 Chemical composition of SUS304 [mass%]

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
0.06	0.35	1.68	0.034	0.027	8.30	18.7	Bal.

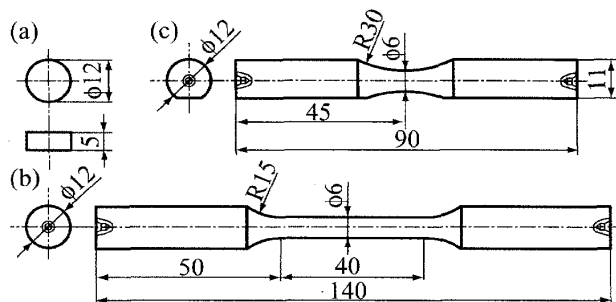


Fig. 1 Configurations of specimens [mm]: (a) button-type specimen, (b) tensile specimen (JIS Z 2201, No. 14), (c) fatigue specimen (JIS Z 2274, No. 2)

方法で行った。まず、全ての試験片を真空中(2.6×10^{-3} Pa)において 773 K、1.8 ks の条件で予加熱し、Ar により被処理材表面を清浄化した後に Cr 系中間層を生成させた。その後、503 K、16.8 ks の条件で高硬さ(3 000 Hv)および比較的低硬さ(1 000~1 500 Hv)を有する極薄い DLC 層(1 層の厚さ: 10 nm)を交互に積層させた。参考のため、図 2 に表面層の模式図を示す。

上述の DLC 積層材について、カロ試験により表面層の厚さを測定するとともに、粗さ計を用いて表面粗さを測定した。また、ナノインデントを用いて DLC 積層のヤング率および硬さを測定した。さらに、スクラッチ試験により同層の密着力を測定した。なお、以上の試験は、すべてボタン型試験片を用いて行った。

表面層の観察は、ボタン型試験片を平面部と垂直な方向に切断し、切断面をエメリ研磨およびバフ研磨により鏡面状に仕上げた後、光学顕微鏡を用いて行った。また、マイクロビッカース硬さ計(試験力 0.49 N)を用いて、表面から深さ 100 μm までの硬さ分布を測定した。その際、各深さで硬さを 5 点測定し、平均値を各深さでの硬さとした。さらに、母材部の組織観察を 10% シュウ酸溶液を用いて電解腐食させてから光学顕微鏡を用いて行った。

引張試験は、万能試験機を用いて逐次的に試験力を上昇させ、各段階でのひずみをひずみゲージにより測定する方法で行った。引張試験後には、試験片の側面および破面を走査型電子顕微鏡(以後、SEM)により観察した。疲労試験は、室温・大気中で繰返し速度 25 Hz、応力比 $R = -1$ の条件で行った。疲労試験の形式は平面曲げとしたが、き裂発生部の特定が容易であるため、試験片形状は丸棒状(図 1(c))とした。試験後には、SEM を用いて疲労き裂の発生部を破面上で

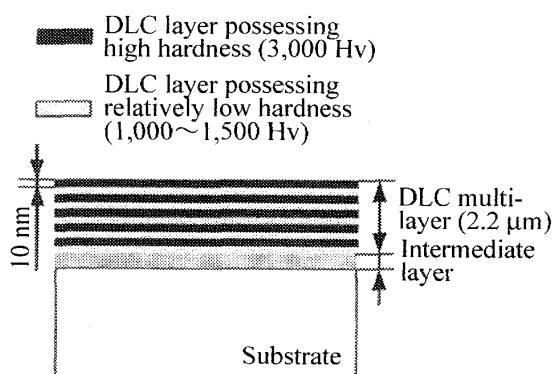


Fig. 2 Schematic illustration of the DLC multi-layer

Table 2 Fundamental characteristics of the DLC single-layer and multi-layer

	Thickness (μm)	Surface roughness (nm)	Young's modulus (GPa)	Hardness (GPa)	Adhesion force (N)
DLC single-layer ⁽⁷⁾⁽⁸⁾	1.9	$R_a=4$ $R_z=500$	365	59.3	25
DLC multi-layer	2.2	$R_a=13$ $R_z=842$	255	40.8	22

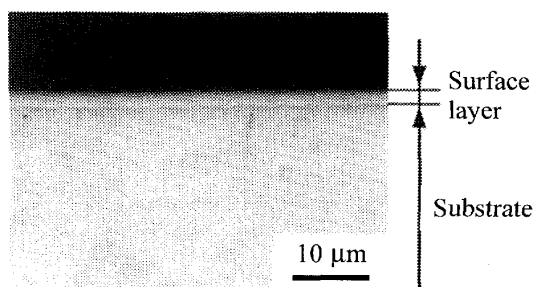


Fig. 3 Feature of the DLC multi-layer observed on the cross-section

観察した。

3. 実験結果および考察

3.1 表面層の性状と母材部組織 図3に、縦断面上で観察した DLC 積層の様相を示す。また、表2に DLC 積層の厚さ、硬さおよび密着力等の各種特性値を、さらに図4には縦断面上で調べた硬さ分布を示す。なお、表2および図4には、比較のため、前報で報告した DLC 単層の結果を併せて示してある。

図3に示すように、DLC 積層材には厚さ約 $2\mu\text{m}$ の表面層が形成されていた。この値は、表2に示すカロ試験の結果とほぼ一致していた。一方、表2に示すように、DLC 積層は比較的低いヤング率および硬さを有する層を含むため、同層のヤング率および硬さは DLC 単層の場合の7割程度であった。また、DLC 積層の密着力は DLC 単層の場合と同程度であり、3.2節で説明するように DLC 積層の場合にも引張試験時に割れ落ちることなく中間層を介して母材部へ十分に密着していた。さらに、図4から理解されるように、DLC 積層材(Δ)には、前報で報告した DLC 単層材(\bullet)の場合と同様、表面層直下から $50\mu\text{m}$ の深さまで硬さの上昇が認められた。このような母材部における硬さの上昇は、DLC 層あるいは中間層の構成元素の拡散によると推察される。

図5に、未処理材の組織および DLC 積層材において表面から約 2mm の位置で観察した母材部組織を

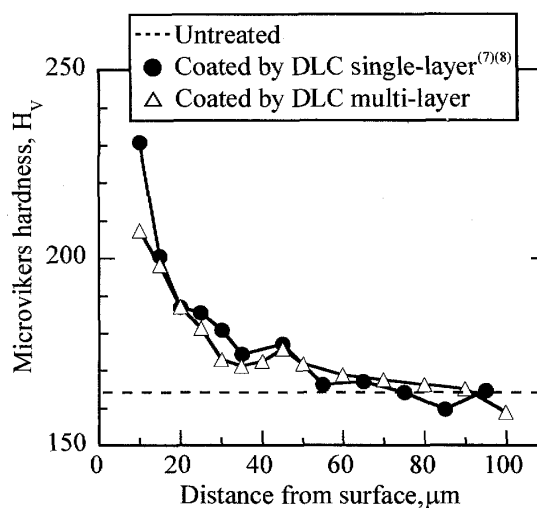


Fig. 4 Hardness distributions measured on the cross-section from the surface to the inside

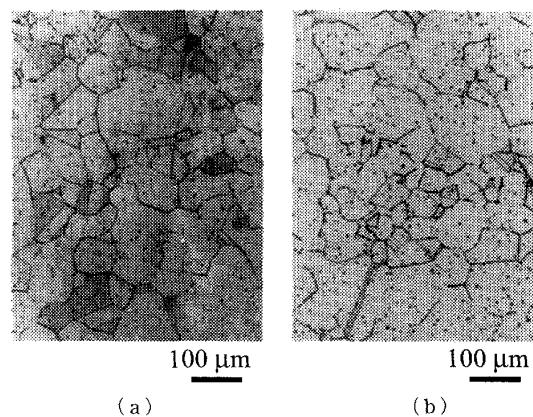


Fig. 5 Microstructures of the substrates: (a) untreated, (b) coated by DLC multi-layer

示す。同図に示すように、両材の組織形態に相違は認められず、また後述する表3から解されるように、未処理材および DLC 積層材の母材部結晶粒径は同程度であった。このように、DLC 被覆処理が比較的低温で実施されたため、同処理が母材部の微視組織に顕著な影響を及ぼすことはなかった。

3.2 機械的性質 表3に、DLC 積層材の機械的性質および母材部結晶粒径を、前報で報告した未処理

Table 3 Mechanical properties and grain size (diameter) of the materials untreated and coated by DLC single-layer or multi-layer

	Young's modulus (GPa)	Yield strength (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Reduction in area (%)	Grain size (μm)
Untreated ⁽⁷⁾⁽⁸⁾	188	244	598	68	78	58
Coated by DLC single-layer ⁽⁷⁾⁽⁸⁾	195	238	591	70	77	56
Coated by DLC multi-layer	185	250	590	73	75	57

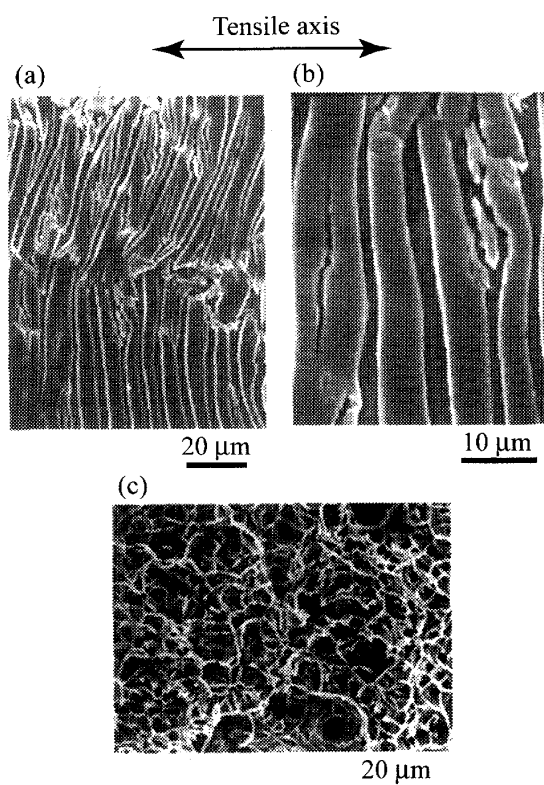


Fig. 6 Features of the material coated by the DLC multi-layer after the tensile test: (a) side feature, (b) its enlarged feature, (c) tensile fracture surface

材および DLC 単層材の結果とともに示す。図 6 には、引張試験後に行った DLC 積層材の試験片側面および破面の観察結果をまとめて示す。

図 6 に示すように、DLC 積層材の表面層には、引張試験にともない試験片軸方向と垂直な方向へ微細な割れが生じていた。しかしながら、中間層が塑性変形して表面層の脱落を防いでおり、同層は母材部へ十分に密着していた。また破面観察の結果、上述の割れからき裂が材料内部へ進展する様子は観察されず、破面全域に渡ってディンプルが認められた。このような DLC 積層材で観察された破面様相は、前報で報告し

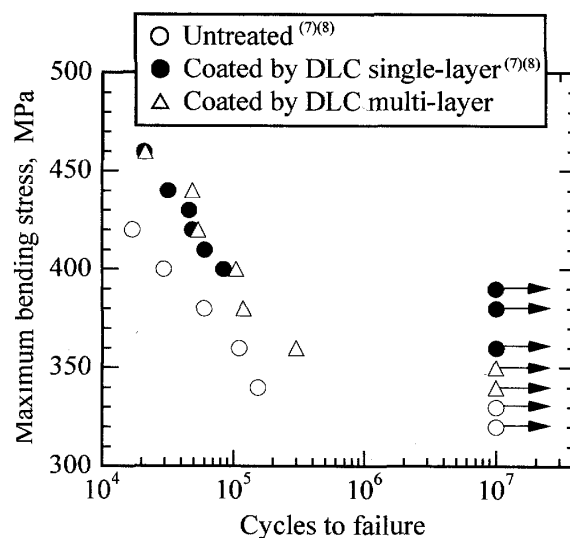


Fig. 7 S-N curves

た DLC 単層材の場合と同様⁽⁷⁾⁽⁸⁾であり、両材の間に相違点は認められなかった。

一方、表 3 から理解されるように、未処理材と DLC 積層材のヤング率、降伏応力および引張強さは同水準にあり、DLC 被覆処理にともなう顕著な変化は認められなかった。また、伸びおよび断面収縮率もほぼ同じであり、被覆処理にともない延性が損なわれることもなかった。このような DLC 積層材の機械的性質に関する結果は、前報において報告した DLC 単層材の場合と同様であった(表 3 参照)。以上のように、DLC 積層材の場合にも、被覆処理にともなう母材部組織の顕著な成長は生じず、また DLC 積層から母材部へき裂が急速に進展することもなかったため、機械的性質は未処理材と同程度であった。

3.3 疲労特性 図 7 に、DLC 積層材の S-N 曲線を、前報で報告した未処理材および DLC 単層材の結果と併せて示す。また図 8 には、DLC 積層材の疲労き裂発生部の様相を示す。

図 7 に示すように、DLC 積層材における疲労寿命

のばらつきは小さく、本研究で実施した溶体化処理および DLC 被覆処理が全疲労試験片に対して適切に実施されたことが理解される。また同図より、DLC 積層材(Δ)の $S-N$ 曲線は未処理材の $S-N$ 曲線(\circ)よりも上方に位置しており、DLC 積層の形成にともないステンレス鋼の疲労寿命および疲労強度が改善されたことがわかる。

一方、図 8 に示す破面様相から、DLC 積層材では表面層付近から疲労き裂が発生し、その後は同層を選択的に進むことなく内部へ向かって放射状に進展したと考えられる。また、破面上で DLC 積層が剝離している様子は認められなかったことから、DLC 積層は繰返し応力の作用下でも母材部へ十分に密着していたと言える。さらに、 10^7 回の疲労繰返し後に破断に至らなかった DLC 積層材の試験片表面を観察したところ、停滞き裂は認められなかったことから、DLC 積層材の疲労強度はき裂の発生限界により支配されていると考えられる。

以上より、中間層の存在のために母材部へ十分に密

着した DLC 積層が繰返し応力の作用下でも剝離することなしに、母材部のすべりが表面に達して疲労き裂が発生することを抑制した結果、未処理材の場合よりも疲労寿命および疲労強度が改善されたと考えられる。また、DLC 積層材において停滞き裂の存在が認められなかったことから、同材の疲労強度は表面層の破壊限界により支配されていると推察される。なお、DLC 積層材の中間層下に形成された硬化層領域(図 4)の存在もまた、母材部のすべりが中間層や各 DLC 層に及ぼす影響を低減すると考えられ、疲労寿命および疲労強度を上昇させる一要因として挙げられる。

次に、上述の DLC 積層材の結果と前報で報告した DLC 単層材の結果について比較する。図 7 に示すように、DLC 積層材の $S-N$ 曲線(Δ)と DLC 単層材(\bullet)の $S-N$ 曲線を比べると、両材の疲労寿命は同程度である。このことから、DLC 単層および DLC 積層ともに表面からの疲労き裂の発生を抑制し、疲労寿命を改善する効果を有する点では同様であることが理解される。

その一方で、疲労強度については DLC 単層材よりも DLC 積層材において比較的低い値となっている。3・1 節で説明したように、両材における相違点は表面層の性質のみであり、その他の密着力や母材部組織等に相違は認められなかった。このことから、上記の疲労強度の相違は、DLC 積層の破壊強度が DLC 単層の場合よりも低いことに起因すると推察される。しかしながら、疲労寿命が DLC 単層材と同積層材で同程度である一方で両材の疲労強度が異なっていることは、DLC 被覆処理材の疲労寿命と疲労強度を支配する要因が異なっていることを示唆しており、この点に関しては、今後、さらに検討を要すると考えている。

4. 結 言

本研究では、UBMS 装置によりオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 の表面に形成させた DLC 積層の性状に関して詳細に調べるとともに、同層の生成にともなう機械的性質および疲労強度の変化について検討した結果、以下の結言を得た。

(1) 本研究で調べた DLC 積層は、比較的低いヤング率および硬さを有する層を含むため、そのヤング率および硬さは DLC 単層の場合の 7 割程度であった。一方、DLC 被覆処理にともない母材部組織の成長は生じず、また表面に形成された DLC 積層から内部へき裂が急速に進展することもなかったため、同被覆処理にともない機械的性質の変化は生じなかった。

(2) DLC 積層の形成にともない疲労寿命および

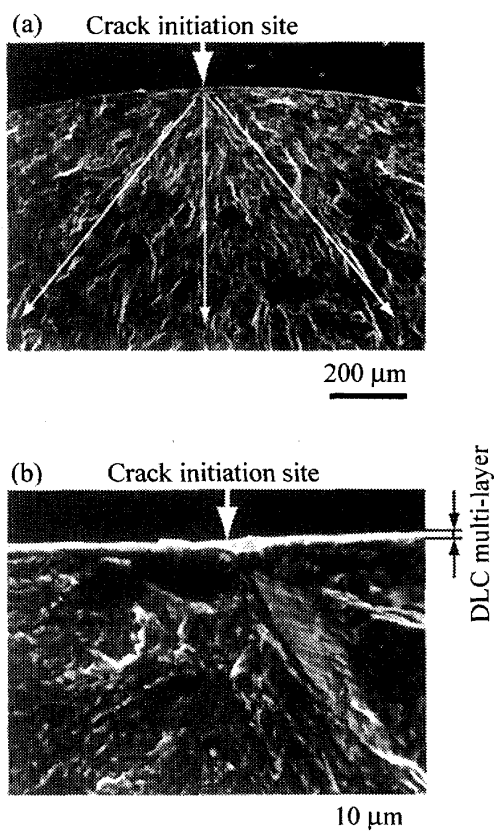


Fig. 8 (a) Feature of the fatigue crack initiation site observed on the fracture surface of the material coated by the DLC multi-layer ($\sigma_a=380$ MPa), (b) its enlarged feature

疲労強度が改善された。このような改善は、密着性が高い DLC 積層が繰返し応力の作用下でも剥離や破壊が生ずることなしに疲労き裂の発生を抑制したためと考えられる。

(3) 有限疲労寿命域(疲労繰返し数 10^7 未満の領域)では、前報で報告した DLC 単層材と今回調査した DLC 積層材の疲労寿命は同程度であった。このように、DLC 単層および DLC 積層ともに表面からの疲労き裂の発生を抑制し、疲労寿命を改善する効果を有する点では同様であった。しかしながら、疲労強度については DLC 単層材よりも DLC 積層材は比較的低い値であった。このことは、両材における表面層の破壊強度の相違が原因であると推察された。

文 献

- (1) Cellier, F. and Nowak, J. F., Diamond-Like Carbon Film Deposition on Plasma Nitrided Steel Substrate, *Diamond & Related Materials*, Vol. 3 (1994), pp. 1112-1116.
- (2) Rosado, L., Vinod, K. J. and Hitesh, K. T., The Effect of Diamond-Like Carbon Coatings on the Rolling Fatigue and Wear of M 50 Steel, *Wear*, Vol. 212 (1997), pp. 1-6.
- (3) Strondl, C., Kolk, G. J., Hurkmans, T., Fleischer, W., Trinh, T., Carvalho, N. M. and Hosson, J. M., Properties and Characterization of Multilayers of Carbides and Diamond-Like Carbon, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 142-144 (2001), pp. 707-713.
- (4) Schiffmann, K. I., Phenomena in Microwear Experiments on Metal-Free and Metal-Containing Diamond-Like Carbon Coatings: Friction, Wear, Fatigue and Plastic Deformation, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 177-178 (2004), pp. 453-458.
- (5) Corbella, C., Polo, M. C., Oncins, G., Pascual, E., Andujar, J. L. and Bertran, E., Time-Resolved Electrical Measurements of a Pulsed-DC Methane Discharge Used in Diamond-Like Carbon Films Production, *Thin Solid Films*, Vol. 482 (2005), pp. 172-176.
- (6) Kano, M., Application of DLC Coating to Sliding Parts in Engine, *Tribologists*, Vol. 47, No. 11 (2002), pp. 23-28.
- (7) Morita, T., Tomita, K., Kagaya, C., Kumakiri, T. and Ikenaga, M., Fatigue Properties of DLC Coated Stainless Steel, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A*, Vol. 72, No. 722 (2006), pp. 126-131.
- (8) Morita, T., Tomita, K., Kagaya, C., Kumakiri, T. and Ikenaga, M., Fatigue Properties of DLC-Coated Stainless Steel, *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, Vol. 2, No. 5 (2008), pp. 645-653.
- (9) Morita, T., Hirano, Y., Tomita, K., Kumakiri, T., Kagaya, C. and Ikenaga, M., Fatigue Properties of DLC-Coated Ti-6 Al-4 V Alloy, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A*, Vol. 74, No. 741 (2008), pp. 693-699.