Cr-Mo 鋼に被覆された DLC 膜の海水中における耐摩耗性改善*

志 摩 政 幸**

根 田 康 弘***

菅 原 隆 志***

伊 藤 聡 史****

地 引 達 弘**

On Improvement of Wear Resistant Properties of DLC Film Coated on Cr-Mo Steel in Seawater

By Masayuki Shima, Yasuhiro Konda, Takashi Sugawara, Satoshi Ito, Tatsuhiro Jibiki

The purpose of this study is to improve the wear resistant properties of DLC film coated on Cr-Mo steel used in seawater. DLC films are often used in sliding systems of machinery, but they are easily fractured and detached because of corrosion of the foundation material when these are used in corrosive environments such as in seawater. In this paper, a cathode rust prevention technique is attempted to prevent corrosion of the steel foundation using Zn material which is coated on the edge of the steel foundation. The wear tests show that DLC films coated on the Zn processed steel foundation possess good anti-wear performance in artificial seawater. Based on these tests and surface observations using several microscopes, the experimental results are discussed.

1. 研究の背景と目的

海洋資源の利活用は今後ますます発展してくるものと考えられ、それに伴い資源探査機器・構造物等の性能や信頼性が重要となっている。これらには多くの摩擦部分や微小すべりを伴う接触部分があり、その摩擦・摩耗や腐食に対する技術的課題の解決が急務である。

海洋環境で使用できる摩擦材に必要とされる条件は、耐食性、低摩擦、耐摩耗性がまず挙げられるが、これらを海洋環境の汚染なく満足する摩擦材は、強度・耐久性にやや難がある高分子材料等を除けばほとんどなく、またこの分野の研究自体きわめて少ないのが現状である。これらを踏まえ、本研究は、強度の高い金属に耐食・低摩擦・耐摩耗性を付与するための表面処理技術に関する基礎研究の一環として、高硬度、化学的に安定かつ相手攻撃性の小さい性質をもつ DLC 膜に注目し、海水中における DLC 膜の耐摩耗性の改善を図ることを目的とした。

周知のように、DLC 膜は工業的にも使われている硬質薄膜であるが、海水中で用いようとするとき、次のような考慮あるいは克服すべき点がある。一般に、DLC

膜にはピンホールが存在し、そこから海水が浸入して基材が腐食することにより DLC 膜を破損する可能性、また、たとえピンホールが存在しなくとも摩擦過程で DLC 膜にクラックなどの損傷が発生し、そこから海水が浸入することにより同様な現象が起こる可能性がある。そのため、海水中で用いられる DLC 膜には耐食性の高い下地（基材）を用いるか、あるいは何らかの方法で基材の耐食性を向上させることが必要である。

本研究は、後者の方法の 1 つとして、カソード防食技術を応用して DLC 膜を有する摩擦材の耐食・耐摩耗性を向上させようとする試みを行ったものである。すなわち、基材としてクロムモリブデン鋼を用い、そこに DLC 膜を付与したのち、基材よりイオン化傾向の高い亜鉛（Zn）を被覆してカソード防食を行うことにより、DLC 膜の欠陥を許容した耐食・耐摩耗性のある摩擦材を開発しようとする。

以下、試験片（Zn 被覆の方法等）、海水浸漬試験、耐摩耗性評価試験（往復動およびフレッチング試験）の結果について報告する。

2. 試験片

基材として用いたクロムモリブデン鋼(SCM435)は、しゅう動部材としてしばしば用いられる材料である。SCM435 には耐食性はないため、本来は耐食性に優れた

*原稿受付 平成23年11月16日。

**正会員 東京海洋大学（江東区越中島2-1-6）。

*** 東京海洋大学（同上）。

**** 東京都立産業技術高等専門学校
（品川区東大井1-10-40）

基材を用い、そこにDLC膜を付与して使用すべきであるが、本研究では長時間の試験を要せずにカソード防食の効果を調べるため、あえて耐食性のない本材料を使用した。なお、耐食性をもつステンレス鋼(SUS304)に付与したDLC膜も、長期使用に耐える耐食性はないことが報告されており¹⁾、本研究はステンレス鋼などの耐食性材料へのDLC膜の耐食性向上も視野に入れた基礎研究である。

試験片の製作方法は、次の通りである。湿式研磨紙で最大高さ粗さ $Ry=0.3\mu m$ 以下に仕上げた直径10mmのSCM435丸棒(硬さHv310、長さ120mm)に、スパッタリング法(アンバランスマグネトロンスパッタリング法)で膜厚約 $2\mu m$ のDLC膜を施し、その後、海水浸漬試験用として長さ10mm、また耐摩耗性評価試験用として長さ25mmに切断した。カソード防食のために付与した亜鉛(Zn)は、切断された断面の一方に深さ約0.2mmの十字溝を付けた後、筆者らが開発した摩擦成膜装置²⁾を利用して図1に示す方法で十字溝が埋まる程度に被覆した。すなわち、回転するZn丸棒に、試験片端面を所定荷重・回転の下で押し付けた。その摩擦により発生する温度を、放射温度計で摩擦面付近が $110\sim 150^{\circ}C$ (Znが軟化する温度域)となるようにZn丸棒および試験片の回転数と押付荷重を選んで約10分間摩擦した。この処理により、十字溝だけでなく切断面全域にZnが被覆される。なお、DLC膜を付与した後に切断面にZnを付けたのは、DLC成膜処理におけるZnによる成膜装置のチャンバー内の汚染を避けるためである。試験片のもう一方の切断面には、市販の防食塗料を塗付して実験に供した。その他の詳細については、以下に試験ごとに示す。

3. 人工海水浸漬試験結果と考察

試験片として、前章で述べたものに加え、DLC膜が施されていない試験片(切断面にZnが付与されている

図1 試験片断面へのZn被覆処理の方法

ものと付与されていないもの) およびDLC膜が施されているもので切断面にZnが付与されていないものの合計4通りの試験片(表1)とし、比較試験を行った。また、いずれも切断面の一方には防食塗料を施した。海水としては、海産微細藻類培養用のもの(成分:表2)を、純水10に36gを加えて溶液とした人工海水を用い、アクリル製の箱(大きさ $45mm\times 58mm$ 、高さ18mm)に、箱ごとに試験片1個を防食塗料を施した切断面を下にして置き、人工海水を上切断面が完全に浸漬するまで注いだ。なお、浸漬試験に先立ち、試験片はアセトン中で超音波洗浄、温風乾燥を行った。浸漬試験時の雰囲気温度は約 $23^{\circ}C$ 、相対湿度は約41%RHである。

目視観察から、何ら処理のなされていない基材(以下、基材と呼ぶ)には、浸漬15分程度でさびが生じ始め、またZnが施されていないDLC膜材(以下、基材+DLC)には30分程度経過後に切断面上部を中心にさびの発生が認められる。このように、これら試験片の人工海水腐食は短時間のうちに進行する。一方、Znを施した基材(以下、基材+Zn)およびZnを施したDLC

表1 試験片

呼び	DLC膜	Zn被覆処理
基材	×	×
基材+Zn	×	○
基材+DLC	○	×
基材+DLC+Zn	○	○

(○は有り、×は無しを意味する。また、切断面の一方はZn被覆、他方は塗装である。)

表2 人工海水成分

成分	含有量 (mg)
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	9,474
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	1,326
$NaSO_4$	3,505
KCl	597
$NaHCO_3$	171
KBr	85
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	34
$SrCl_2$	12
NaF	3
LiCl	1
KI	0.07
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	0.0002
$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	0.008
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	0.005
$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	0.0002
$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	0.02
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	0.0008
NaCl	20,747
計	35,955.1042

(日本製薬株式会社 資料より)

図2 人工海水腐食の様子（浸漬5時間後，人工海水を通して観察）

膜材（以下，基材+DLC+Zn）には，目視できる程の腐食は認められない．浸漬5時間後における状況を，図2に示す．基材にはほぼ全面に茶褐色のさびが生じるのに対し，基材+Znにはさびの発生はほとんどなく気泡が発生している．ただし，後者の人工海水には白っぽい濁りが認められる．基材+DLCでは，上切断面に茶褐色のさびが見られ，また側面にもわずかながらさびが付着している．一方，基材+DLC+Znでは，さびの発生は見られずまた人工海水の濁りもほとんど認められない．予備試験として非電解質液である超純水中でも同様な実験を試みたところ，Zn処理の効果はほとんどなく，さびの発生が認められた．これらの結果を考え合わせると，鋼に比べてイオン化傾向の高いZnの被覆は人工海水中でカソード防食効果をもつ³⁾ことが明らかである．なお，基材+Znで見られた気泡は，カソード防食過程で生じる H_2 の気泡³⁾と考えられる．一方，基材+DLC+Znに気泡がほとんど見られないのは，当該試験片の電位が水素発生電位の近傍かそれ以上である可能性が考えられる．

DLC膜面には，図3に示すように直径数 μm のマイクロピットが存在する．なお，図中断面形状のエッジ部分の突出値は用いたレーザ顕微鏡特有のノイズと考えられる．計測された深さは，膜の厚さ程度であることから，マイクロピットは膜を貫いているものと考えられる．このような微小欠陥部に海水が浸入すると，耐食性のない基材の腐食が試験時間の経過とともに進行し，その結果DLC膜も局所的破壊・剥離を生じる可能性がある．Zn処理が，このような微小欠陥の腐食に対しても効果をもつか否かを見るために，腐食試験前後のマイクロピット（人工海水中で行われた摩耗試験で

用いられた試験片に存在するマイクロピット）の状況を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した．図4にその結果を示す．Zn処理の施された試験片と施されていない試験片では，マイクロピット内部の状況が明らかに異なる．すなわち，後者にはピット内に基材表面の腐食生成物と考えられるミクロンオーダの突起物とその付近から発生したと考えられる微小クラックがみられるのに対し，前者には基材の仕上げ傷に加え，外部からの付着物と考えられる組織が形成されていることがわかる．この付着物と考えられる組織は，人工海水中に溶解出した Zn^{2+} イオンのSCM435基材表面への沈積と考えられる．一方，腐食試験前のマイクロピット内には基材の仕上げ傷が見られる場合が多い．

図3 DLC膜に存在するマイクロピット

図4 マイクロピットのSEM観察

以上に示したようなマイクロピットは、DLC膜表面に散在する程度であり、摩擦面、特に点接触形態の摩擦面内にあらかじめ存在する可能性は極めて低い。しかしながら、DLC膜のような硬質薄膜では、摩擦によりマイクロクラック等の損傷が発生することが多く、たとえ摩擦面内にマイクロピットが存在しなくともこのような微小欠陥部からの海水の侵入により、腐食が進行してDLC膜が破壊・剥離に至る可能性がある。そのため、上述のZn処理によるカソード防食が摩耗にどのような影響を及ぼすかを調べることは、学術的にも、また実用的にも重要である。

図5 往復動試験の形態

4. 耐摩耗性評価試験結果と考察

人工海水中におけるDLC膜の耐摩耗性、特にZn処理による防食が耐摩耗性に及ぼす影響を、往復動試験およびフレッチング試験を実施して調べた。その結果を以下に示す。

4.1 往復動試験 人工海水浸漬試験に用いたものと同種の4種類の試験片を、基材のSCM435に比べて硬度の高いマルテンサイト系ステンレス鋼 SUS440C (硬さ Hv660) を相手材として選び、人工海水中で往復摩擦を行った。なお、比較のために、大気中乾燥摩擦での試験も実施した。試験形態は、図5に示すような交叉円筒形式の点接触往復摩擦とし、試験には既報で報告した試験機⁴⁾を用いた。試験片の組み合わせは、駆動側にSUS440Cを、また固定側に試験片をセットした。実験条件は、荷重4.9N、ストローク2mm、往復速度3Hz一定とし、試験時間は4時間(総繰返し数43200回)とした。なお、人工海水中での試験では、試験部(接触部)を完全に人工海水に浸漬させ、また摩耗に及ぼす海水腐食の影響を顕在化かつ安定化するために、2時間浸漬後に試験を開始した。往復動試験の間、摩

擦係数を常時モニターした。

図6に、大気中乾燥摩擦で生じた摩耗痕の様子および摩耗痕深さを示す。なお、摩耗痕の観察にはレーザ顕微鏡を用い、また摩耗痕深さの測定には触針式粗さ計を用いて摩耗痕の中央部付近を測定した。これより、摩耗痕の大きさ(しゅう動方向と直角な方向の長さ)は、DLC膜を付けることにより約1/2、また摩耗痕深さ(最大深さ)は約1/7になることがわかる。これらの結果は、大気中乾燥摩擦において、SCM435鋼に施したDLC膜は著しく耐摩耗性を向上させることを示している。図7に、乾燥摩擦における摩擦係数の挙動を示す。摩擦係数は、基材/SUS440Cに対して基材+DLC膜/SUS440Cの方が摩擦初期に低く、摩擦回数の増加に伴って前者に漸近する傾向がみられる。

人工海水中で生じた摩耗痕の様子および摩耗痕深さを、図8に示す。この結果をZn処理によるカソード防食効果に注目してみると、まず、基材についてはZn処理を施したもののほうが摩耗痕の大きさおよび摩耗痕深さともにやや小さくなっており、若干の効果が認められる。次に、基材+DLCについてZn処理の効果を見ると、やはり摩耗痕の大きさとその深さはZn処理材の方が小さく、同様な効果があることがわかる。これら

図6 大気中乾燥摩擦で生じた摩耗痕

図7 大気中乾燥摩擦での摩擦係数の挙動
(対 SUS440C)

図8 人工海水中で生じた摩耗痕

の結果を前述の腐食試験の結果と合わせて考えると、Zn 処理により基材の腐食が抑止されて摩耗が低減し、DLC 膜の剥離あるいは脱落が抑えられたものと考えられる。すなわち、Zn 処理による腐食抑制は、DLC 膜の剥離あるいは脱落を抑える効果をもつ。なお、接触面内に DLC 膜のマикроピットが存在する確率は低いが、往復摩擦による DLC 膜の局所的な損傷が生じると、そこに人工海水が浸入することになる。Zn 処理はその過程で効果を発揮するものと推定される。

図 9 に、人工海水中における摩擦係数の経時変化の様子を示す。これより、基材/SUS440C、基材+DLC/SUS440Cともに Zn 処理の有無による摩擦係数の有意差はないことがわかる。

一般に、摩耗試験結果にはばらつきが存在する。そこで、上述の実験結果の再現性を見るために、実験日のみ変えて同一条件で再現試験を行った。その結果、摩耗痕の大きさや深さのデータに逆転はなく、再現性があることを確認している。

以上の結果から、基材表面の耐食性を高めることにより DLC 膜の耐摩耗性が改善されることが明らかであ

る。そこで、SCM435 基材表面に耐海水腐食性をもつ無電解 NiP めっき（厚さ約 $14\mu\text{m}$ ）を施し、その上に DLC 膜を被覆した試験片を作製して、前述の試験と同一条件で試験を行った。図 10 に摩耗痕の様子とその断面曲線を、また図 11 に摩擦係数の経時変化を示す。この結果を図 8 の結果と比較すると、SCM435 基材に NiP めっきを施すことにより損傷は著しく軽減されることがわかる。この基材に無電解 NiP めっきを施し、その上に DLC 膜を被覆した試験片の摩擦係数（約 0.15）は、上記の基材+DLC のそれ（図 9 (B)）と比べると比較的安定しており、また低い。過去、川添らは人工海水中で無電解 NiP を含む防食めっき材のすべり摩耗特性を人工海水中で調べているが、相手材を Al_2O_3 としたとき摩擦係数約 0.15 の値をとることを報告している⁵⁾。これ

図 9 人工海水中における摩擦係数の挙動
(対 SUS440C)

図 10 無電解 NiP 膜上の DLC 膜の人工海水中における耐摩耗性に及ぼす効果

図 11 無電解 NiP 膜上の DLC 膜の人工海水中における摩擦係数

らの結果から、NiP めっき処理が基材の腐食を防ぎ、DLC 膜の密着性を向上させて耐摩耗性を上げる効果をもつとともに、DLC 膜の摩滅後も優れたトライボロジー特性を示すことがわかる。なお、NiP めっき自身も基材に比べれば耐摩耗性に優れていることが推定されるが、本報では言及しない。

4.2 フレッチング試験 人工海水中における DLC 膜の耐摩耗性に、Zn 処理の有無がどのように影響するかをフレッチング試験でも評価した。試験片の組み合わせは、往復動摩擦試験と同様、相手材を SUS440C とする交叉円筒方式、荷重 9.8N、ストローク $100\mu\text{m}$ とし、振動数と繰返し数は往復動試験と同様、それぞれ 3 Hz および 43200 回とした。また人工海水は、接触部が完全に埋没する状態となるように供給した。なお、試験機は筆者らがこれまで用いてきたフレッチング試験機⁶⁾とした。

図 12 に摩耗痕の様子を示し、また図 13 に摩擦係数

図 13 人工海水中における摩擦係数の挙動（フレッチング）

の経時変化を示す。図 12 より明らかなように、Zn 処理が DLC 膜の耐フレッチング摩耗性に与える影響は顕著であり、Zn 処理によりフレッチング損傷は極めて軽

図 12 人工海水中でのフレッチングで生じた摩耗痕

微となることがわかる。摩耗痕の断面形状測定も加味すると、Zn 処理されていない試験片では、接触域内の DLC 膜は摩耗あるいは剥離などにより大部分は消失しているのに対し、Zn 処理された試験片では、DLC 膜は接触域全域にほぼ完全な状態で存在している。これは、前述の往復動試験同様、人工海水中における Zn によるカソード防食の効果と考えられる。摩擦係数は、これら接触域の状況と対応しており、Zn 膜の付与された試験片の方が安定かつ低い値（約 0.08）をとっている。一方、基材に付けた Zn 処理が摩耗に及ぼす影響は顕著ではなく、また摩擦係数にも大きな差異は認められない。DLC 膜の付いていない（基材のみ）の結果は往復動試験の結果とは異なるが、ストロークの小さいフレッチング試験では発生する摩耗粉の接触面間への堆積⁷⁾、あるいは海水中のような腐食性環境では $\text{Fe}(\text{OH})_2$ などの腐食生成物の接触面間への堆積がフレッチング挙動に大きく関与しているためと考えられる。

5. まとめ

クロムモリブデン鋼（SCM435）に DLC 膜を施し、人工海水中での耐食性と耐摩耗性を、カソード防食の効果を期待して摩擦により被覆した Zn の有無に注目して調べた。その結果、次の結論を得た。

- 1) DLC 膜をもつ基材への Zn 処理は、良好なカソード防食効果を有し、DLC 膜に存在するマイクロピット部の腐食を防止する。
- 2) このようなカソード防食は DLC 膜の摩耗にも影響し、往復動摩擦に対してもフレッチングに対しても耐摩耗性を向上させる効果をもつ。
- 3) 耐食性をもつ無電解 NiP めっき膜で基材表面を被覆することにより、DLC 膜の耐摩耗性は著しく向上する。

本研究では、フレッチング試験の一部を除き、比較的短時間のうちに DLC 膜が摩滅したが、これは DLC 膜材の相手材として比較的強度の高い SUS440C を用いたためと考えられる。一方、実用しゅう動材、たとえば銅合金などのトライボロジー特性に優れた軟質材を相手材とすることにより、長期間にわたり DLC 膜が機能することが期待される。相手材の影響については、別途報告する予定である。

謝辞

本研究は、平成 23 年度科学研究費助成事業（課題番号 23560156）による研究の一環として行われたものである。評価試験には、平成 23 年度卒業研究学生、倅田竜馬君、黄童林君および西尾洋祐君の協力を得た。記して厚くお礼申し上げる。

参考文献

- 1) 川口、清水、他 2 名、第 80 回マリンエンジニアリング学術講演会講演論文集、(2010-8)、153-154.
- 2) 志摩、地引、菅原、伊藤、秋田、トライボロジスト、54-5 (2009-5)、343-351.
- 3) 北村、鈴木、防蝕技術（第 2 版）腐食の基礎と防食の実際、(2002)、地人書館、13、36.
- 4) 伊藤、志摩、菅原、地引、他 3 名、日本マリンエンジニアリング学会誌、45-2 (2010-3)、269-275.
- 5) 川添、中島、諸星、奥村、日本マリンエンジニアリング学会誌、39-9 (2004-9)、93-99.
- 6) 日本トライボロジー学会編、摩擦・摩耗試験機とその活用、(2007)、養賢堂、52.
- 7) 志摩、地引、トライボロジスト、53-7 (2008-7)、462-468.