

# DLC 膜の密着性に及ぼす SiC ショットブラスト処理の影響

三木靖浩<sup>\*1)</sup>、谷口正<sup>\*2)</sup>、松岡敬<sup>\*3)</sup>、佐々木建治<sup>\*4)</sup>、福士剛好<sup>\*4)</sup>、結城保<sup>\*5)</sup>、合志博之<sup>\*5)</sup>、堀野裕治<sup>\*6)</sup>

## The Influence of SiC Shot Blasting on Adhesion of DLC Film

MIKI Yasuhiro<sup>\*1)</sup>, TANIGUCHI Tadashi<sup>\*2)</sup>, MATSUOKA Takashi<sup>\*3)</sup>  
SASAKI Kenji<sup>\*4)</sup>, FUKUSHI Takayoshi<sup>\*4)</sup>, YUKI Tamotsu<sup>\*5)</sup>, GOSHI Hiroyuki<sup>\*5)</sup> and HORINO Yuji<sup>\*6)</sup>

Diamond-like-carbon (DLC) films were deposited on the surface of shot blasted SKD11 substrates using silicon carbide powder in order to improve adhesion of DLC films. DLC films were deposited on the blasted substrates by plasma-based ion implantation and deposition (PBIID) method using CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> as reactant gas. The adhesion of DLC films were evaluated by the critical load in scratch test. The critical load has improved four times by pretreatment of shot blasting with silicon carbide powder to the substrate surface, and DLC films peeled area has decreased clearly by this pretreatment. The adhesion of DLC films were improved as the compressive residual stress, silicon ingredient and roughness of substrate surface increased.

### 1. 緒言

現在、材料表面に種々の機械的特性もしくは物理的特性を付与するために、PVD(Physical Vapor Deposition)法やCVD(Cheical Vapor Deposition)法などの表面処理技術を利用して盛んに薄膜形成が行われている。これらの方法を用いて作製した皮膜の中でも、c-BN 膜、CN<sub>x</sub> 膜および DLC(Diamond-Like-Carbon)膜といったダイヤモンド膜に匹敵する皮膜が注目されている<sup>1), 2)</sup>。とくに、DLC 膜は非晶質炭素膜であるため、ダイヤモンド膜では困難とされている表面平滑性に優れており、高硬度であり、かつ電気的特性および化学的特性にも優れている。そのため、低摩擦、低摩耗を目的とした摺動部材のみならず、塑性加工工具、磁気記録材等への高機能性膜として応用されている<sup>3), 4)</sup>。

しかしながら、通常、DLC 膜は大きなビッカース硬さおよび圧縮残留応力を有しているため、膜内部での割れや基板界面での剥離が生じ易く<sup>5)</sup>、基板との密着性が不十分な場合が多い。そのため、基板上に Si および SiC などを中間層に用いることによって密着性の向上を図っている<sup>6)</sup>。本研究では、簡便な方法で DLC 膜の密着性を向上させることを目的として、ショットブラスト法を用いて鉄鋼材料基板表面への下地処理を行い、基板表面近傍に及ぼすショットブラスト処理の影響および DLC 膜の密着性に及ぼすショットブラスト処理の影響等について検討した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 基板および DLC 膜の調製

基板には、58~59HRC に調質した合金工具鋼(JIS SKD11、22×4.5mm)を使用した。成膜面を P120 から P1500 までのエメリー紙で研磨した後、平均粒径 3 μm のダイヤモンド

ペーストを用いて鏡面研磨した基板(以下 SKD-A という)と、鏡面研磨後に平均粒径約 40 μm の炭化珪素(SiC)粉末を用い基板表面と垂直な方向から 10 秒間ショットブラスト処理した基板(以下 SKD-B という)を、それぞれ調製した。なお、SKD-B 基板表面を平均粒径 3 μm のダイヤモンドペーストを用いて鏡面研磨した基板(以下 SKD-BP という)を調製した。SKD 基板の成分分析の結果および主なショットブラスト処理条件を、それぞれ Table 1 および Table 2 に示す。DLC 膜の成膜には、Fig.1 の概要図に示したようなプラズマイオン注入・成膜(PBIID)装置<sup>7)</sup>を用いた。真空チャンバは寸寸が 650×L450mm のステンレス鋼板製であり、排気装置はロータリーポンプ、メカニカルブースターポンプおよびターボ分子ポンプの 3 系統から構成されている。13.56MHz の高周波(RF)パルス電源を用いてプラズマを生成し、高電圧パルス電源を用いてイオン注入および DLC 膜を成膜した。主な成膜条件を Table 3 に示す。反応ガスには、CH<sub>4</sub>(純度 99.9%)および C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(純度 99.0%)を使用した。本研究では、RF パルス幅を 0.5 μs、RF 出力を 500W とし、SKD-A 基板、SKD-B 基板および SKD-BP 基板上にそれぞれ膜厚約 2.0 μm の DLC 膜を成膜した。なお、SKD-B 基板上に約 2.5 μm の DLC 膜を成膜したものを、平均粒径 3 μm のダイヤモンドペーストを用いて再研磨した試験片(以下 SKD-BDP という)を調製した。

Table 1 Chemical composition of SKD11 substrate (wt%).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
1.47	0.25	0.47	0.025	0.010	12.20	0.85
W	V	Ni	Cu			
0.12	0.36	0.32	0.03			

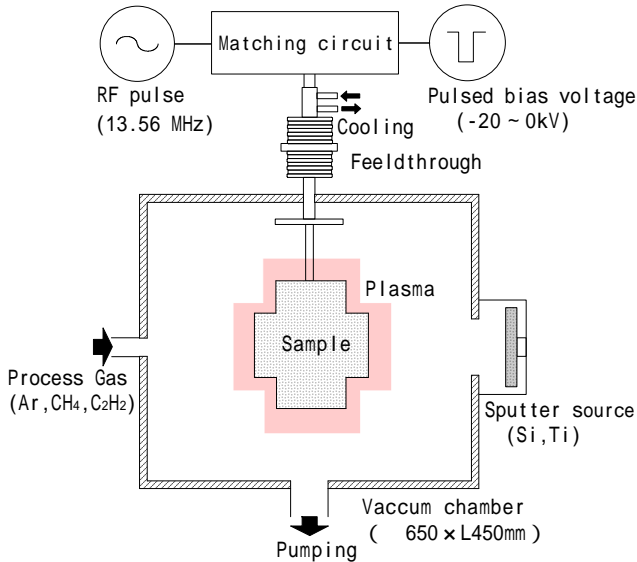
\*1) 機械・材料技術チーム(現：繊維・高分子技術チーム) \*2) 機械・材料技術チーム(現：機械・電子・情報技術チーム)

\*3) 同志社大学大学院工学研究科 \*4) 佐藤薬品工業株式会社 製造支援グループ

\*5) 佐藤薬品工業株式会社 開発部 \*6) 独立行政法人産業技術総合研究所 産学官連携推進部門

**Table 2** The condition of shot blasting.

Material	Pressure	Distance	Time
SiC powder (~40 μm)	0.5MPa	100mm	10sec

**Fig.1** Schematic illustration of the apparatus for PBIID method.**Table 3** The condition of DLC coating.

	Step1	Step2	Step3
Process gas	Ar / H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Flow rate (ccm)	12 / 24	40	70
Time (min)	30	60	235
Pressure (Pa)	0.5	0.5	1.0
Pulsed voltage (kV)	-10	-20	-10
Pulse width (μs)	10	5	5
Cycle frequency (kHz)	3	2	4

## 2.2 DLC膜のラマン分光測定、硬さ試験、スクラッチ試験および表面粗さ測定

日本分光(株)製 NRS-2100 型レーザーラマン分光測定装置(励起波長: 532nm)を用い、後方散乱法により波数範囲 900 ~ 1900cm<sup>-1</sup> において DLC 膜のラマンスペクトルを測定した。また、CSEM 社製ボール研磨式測定器(カロテスト)を用い、各基板上に成膜した DLC 膜の膜厚を測定した。基板表面近傍の硬さ試験には(株)アカシ製 MVK-300A2 型超微小硬さ試験機を用い、DLC 膜の硬さ試験には HYSITRON 社製ナノインデントを用い、パーコピッチ型ダイヤモンド

三角錐圧子を 9.8mN の荷重になるまで押し込んだ際の荷重・除荷曲線から、下記の(1)、(2)式に基づき DLC 膜の硬さ H を算出した。

$$A = 24.56 \cdot \{h_{\max} - 0.75(h_{\max} - h_r)\}^2 \quad (1)$$

A : 弾性接触投影面積 (m<sup>2</sup>)

$h_{\max}$  : 押し込み最大深さ (m)

$h_r$  : 除荷開始時の近似直線と深さ軸との交点 (m)

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (2)$$

H : DLC 膜の硬さ (N/m<sup>2</sup> = × 10<sup>-6</sup> GPa)

皮膜の密着性(密着強さ)とは、外力によって皮膜を破壊させるのに必要な力である。本研究ではその密着力を評価する試験として代表的なスクラッチ試験法を用い、DLC 膜と基板との密着性について評価した。スクラッチ試験機には CSEM 社製 REVETEST を使用し、先端半径 200 μm のロックウェル型ダイヤモンド圧子を荷重・荷重速度 100N/min、走査速度 10mm/min で走査して試験を行った。

なお、DLC 膜および基板の表面粗さの測定には、(株)アルバック製 Dektak6M 型表面形状測定装置を用い、算術平均粗さ Ra を測定した。

## 2.3 基板表面近傍の残留オーステナイト量の測定および X線残留応力測定

SKD-BP 基板をエメリー紙およびダイヤモンドペーストで研磨し、研磨深さを 0 ~ 230 μm とした数種類の試験片を調製した。この試験片を用い、ショットブラスト処理によって生じる基板表面近傍の残留オーステナイト量の測定および X 線残留応力測定を行った。残留オーステナイト量の測定には(株)ブルカー・エイエックス製 M03XHF22 型 X 線回折装置を使用し、Mo-K 線による Fe(200)、Fe(211)、Fe(200)、Fe(220)および Fe(311)回折線の各強度比を求め、残留オーステナイト量を算出した。一方、残留応力の測定には(株)ブルカー・エイエックス製 M18XCE 型 X 線回折装置を使用し、(社)日本材料学会 X 線応力測定標準に準拠し、Cr-K 線による並傾法にて Fe(211)回折線から基板表面近傍に存在する残留応力を求めた。主な X 線残留応力測定条件を、Table 4 に示す。

**Table 4** The condition of stress measurement by X-ray.

Characteristic X-ray	Cr-K
Diffraction line, hkl	211
Diffraction angle (deg)	156.4
Tube voltage (kV)	35
Tube current (mA)	100
Filter	Vanadium

### 3. 結果および考察

#### 3.1 基板表面近傍に及ぼす SiC プラスト処理の影響

SKD-BP 基板の深さ方向に対する硬さ分布を、Fig.2 に示す。ショットプラスト処理によって基板表面近傍には加工硬化層が形成され、ピッカース硬さは 830HV まで大きくなっている。基板表面から深くなるにしたがってピッカース硬さは小さくなり、約 30  $\mu\text{m}$  より深いところでは未処理基板である SKD-A 基板のピッカース硬さ 580HV になっていることがわかる。SKD-BP 基板の深さ方向に対する残留オーステナイト量の分布を Fig.3 に示す。約 30  $\mu\text{m}$  の深さから基板表面に向かって浅くなるにしたがい残留オーステナイト量が 22% から 13% にまで減少していることがわかる。これは、ショットプラスト処理を施すことによって基板表面の残留オーステナイトが加工誘起マルテンサイト変態することに起因しているものと考えられる。

一方、SKD-BP 基板の深さ方向に対する残留応力分布を、Fig.4 に示す。ショットプラスト処理を施すことによって基板表面近傍に存在する圧縮残留応力の値は急激に増大し、約 1GPa にまで達していることがわかる。また、基板表面

から約 30  $\mu\text{m}$  深いところでは未処理基板である SKD-A 基板の圧縮残留応力の値 0.2GPa になっていることがわかる。表面近傍における圧縮残留応力値の増大は、加工誘起マルテンサイト変態にともなう体積膨張に起因するものと考えられる。また、基板表面近傍でのピッカース硬さの増加にともなう圧縮残留応力の値も増加していることから、基板表面近傍での体積膨張と圧縮残留応力の増加が硬さの増加を引き起こしているものと考えられる。

SiC 粉末を用いてショットプラスト処理を施すことによって基板表面には微小な凹凸が形成され、表面粗さ Ra は約 0.05  $\mu\text{m}$  から 0.23  $\mu\text{m}$  まで粗面化しており、基板表面近傍での Si もしくは Si 化合物の存在割合が約 16 倍まで増加していることがわかった。SKD-B 基板断面の SEM 像およびエネルギー分散型 X 線分析装置による面分析の結果を、Fig.5 に示す。基板表面近傍のみで Si 元素の輝度が増加していることから、ショット材として用いた SiC 粉末が基板表面に圧入され、微小な粒子として残留しているものと考えられる。電子線プローブ微小領域分析(EPMA)装置を用いて SKD-B 基板表面を観察した結果、3~5  $\mu\text{m}$  程度の SiC 粒子が基板表面に残留していることがわかった。

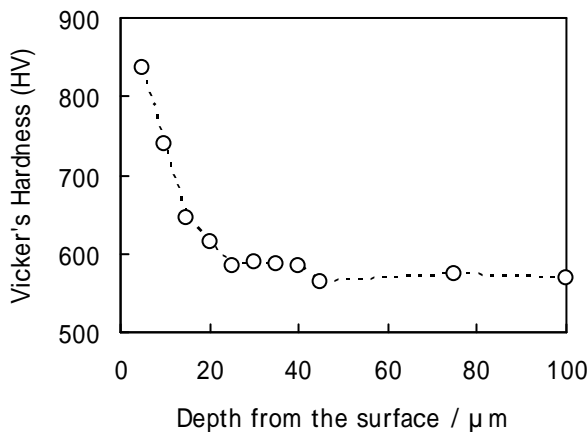


Fig.2 Hardness distribution of cross-section of substrate after SiC shot blasting.

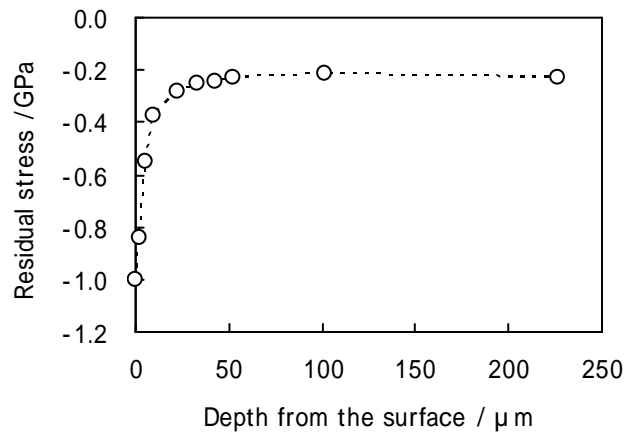


Fig.4 Residual stress distribution of cross-section of substrate after SiC shot blasting.

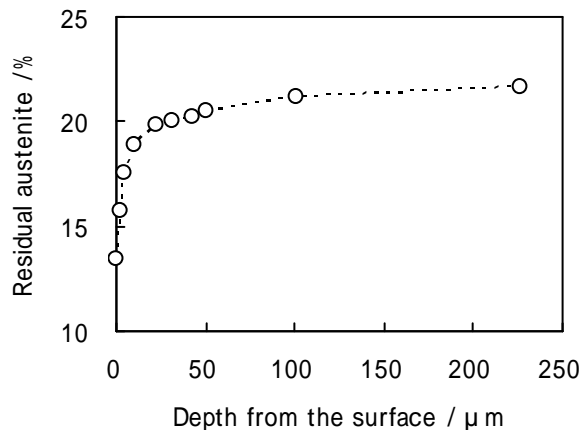


Fig.3 Residual austenite distribution of cross-section of substrate after SiC shot blasting.

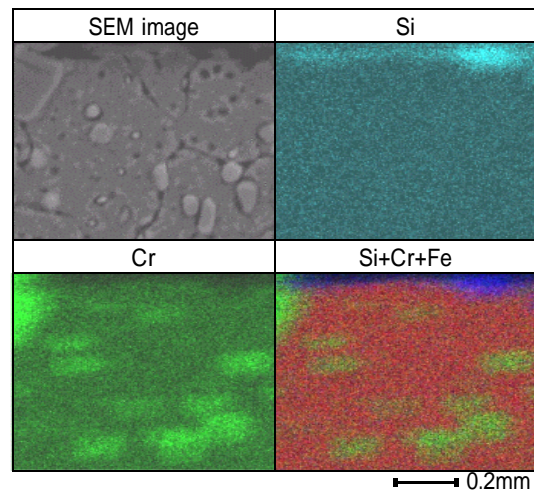


Fig.5 SEM image and elemental analysis of SKD-B substrate

3.2 DLC膜の密着性に及ぼすSiCプラスト処理の影響

SKD-A基板およびSKD-B上に成膜したDLC膜のラマンスペクトルを、Fig.6に示す。いずれのラマンスペクトルにおいても典型的なDLC膜のスペクトルを示しており、 $1550\text{cm}^{-1}$ および $1400\text{cm}^{-1}$ 付近に二つのバンドを有する非対称なスペクトル形状となっている。上記試験片において得られたDLC膜のラマンスペクトルをGピークおよびDピークに分離し、Gピークのラマンシフト、ならびにGピークとDピークの積分強度比( $I_D/I_G$ )を算出した。その結果を、Table 5に示す。SKD-B基板上的DLC膜に生じるGピークのラマンシフトは、SKD-A基板上的DLC膜のGピーク的位置よりも $10\text{cm}^{-1}$ 大きく、積分強度比( $I_D/I_G$ )の値にはほとんど変化がないことがわかる。同一の条件で成膜した場合、GピークのラマンシフトとDLC膜中に存在する圧縮残留応力との間には相関があることがわかっている<sup>8)</sup>。しかしながら、SKD-B基板の表面粗さ( $R_a$ )はSKD-A基板の値よりも大きく、ラマン散乱強度が未処理基板の強度よりも小さいことを考慮すると、DLC膜の表面性状の違いがGピークに与える影響について詳細に検討する必要がある。

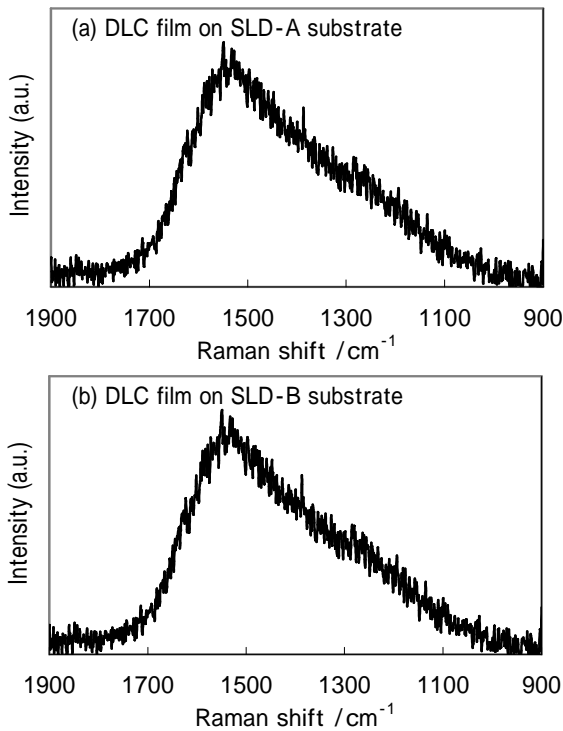


Fig.7 Raman spectra of DLC films on polished substrate (SKD-A) and SiC shot blasted substrate (SKD-B).

Table 5 G-peak position and the integrated intensity ( $I_D/I_G$ ) of D-peak and G-peak of DLC films.

Surface treatment of substrate	G-peak position / $\text{cm}^{-1}$	$I_D/I_G$
Polished substrate	1568	2.5
SiC shot blasted substrate	1578	2.3

一方、SKD-A基板およびSKD-B基板上に成膜したDLC膜の硬さは、どちらも約16GPaであった。

SKD-BP基板をエメリー紙およびダイヤモンドペーストで研磨し、研磨深さを0~100 $\mu\text{m}$ とした6種類の試験片上にDLC膜を成膜した。この試験片を用いてスクラッチ試験を行った。成膜したDLC膜は非晶質であり、吸収係数( $\mu$ )値が小さく、X線浸入深さが大きい。Fig.7は、 $\sin^2$ 値を0および0.7とした場合の基板表面から得られるX線強度比(回折強度/入射強度:  $I_D/I_0$ )を、DLC膜の厚さに対して算出したものである。約10 $\mu\text{m}$ の厚さを有するDLC膜を基板上に成膜しても、基板界面からのX線回折強度は80%以上の強度で得られていることがわかる。そのため、成膜後においても基板界面近傍に存在する残留応力の値を容易に測定することが可能である。

基板表面近傍に存在する残留応力とDLC膜が局所的な剥離を開始する臨界荷重との関係を、Fig.8に示す。基板表面近傍に存在する圧縮残留応力の値が増加するにともない、DLC膜が剥離を開始する臨界荷重の値も増加していることがわかる。また、ショットプラスト処理による効果が無

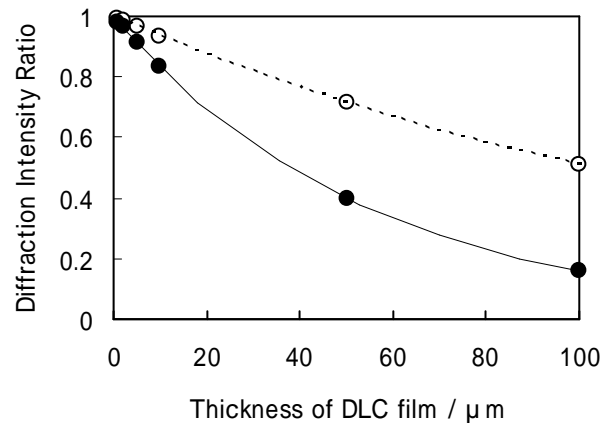


Fig.7 Relationship between thickness of DLC film and diffraction intensity ratio ( $I_D/I_0$ ) of substrate. (○:  $\sin^2 = 0$ , ●:  $\sin^2 = 0.7$ )

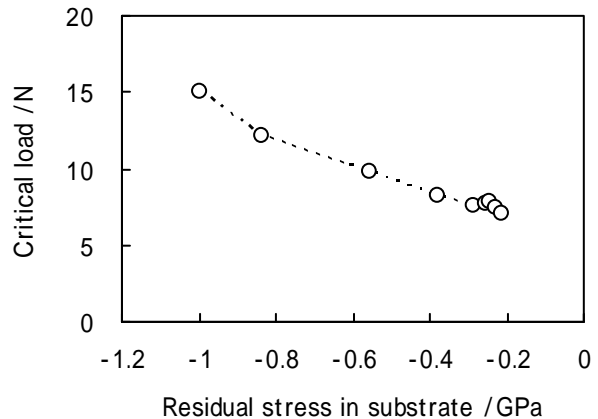


Fig.8 Relationship between critical load of DLC film and residual stress in substrate.



いものと考えられる研磨深さを 100 μm とした試験片では、約 8N の臨界荷重を示しており、SKD-A 基板上に成膜した DLC 膜とほぼ同じ臨界荷重であった。

試験片に対し得られた臨界荷重を、Fig.9 に示す。未処理の SKD-A 基板上の DLC 膜が局所的な剥離を開始する臨界荷重が約 8N であるのに対し、ショットブラスト処理した SKD-B 基板上の DLC 膜の剥離荷重が約 38N の値を示しており、大幅に密着力が増大していることがわかる。上記の各試験片に対するスクラッチ痕を観察した結果を、Fig.10 に示す。未処理の SKD-A 基板上に成膜した DLC 膜はスクラッチ痕の溝部周辺の広範囲にわたり貝殻状に剥離していることがわかる。このような剥離形態は皮膜と基板との密着力が皮膜の強度よりも小さい場合に生じ易く、密着力が小さいほど剥離する面積が大きくなると考えられている<sup>9)</sup>。一方、ショットブラスト処理を施した SKD-B 基板上に成膜した DLC 膜はスクラッチ痕の溝部周辺でのみ剥離していることがわかる。ショットブラスト処理を施した SKD-B 基板の場合、基板表面に形成される微細な凹凸は

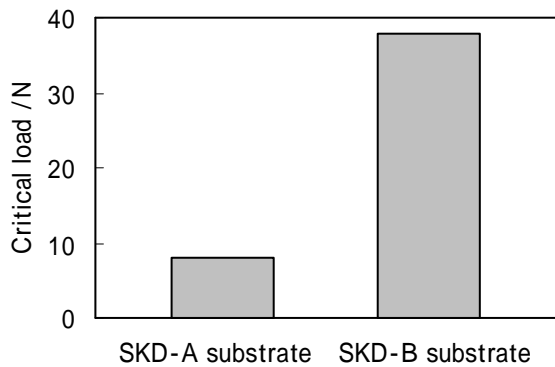


Fig.9 Critical loads of DLC films on polished substrate (SKD-A) and SiC shot blasted substrate (SKD-B).

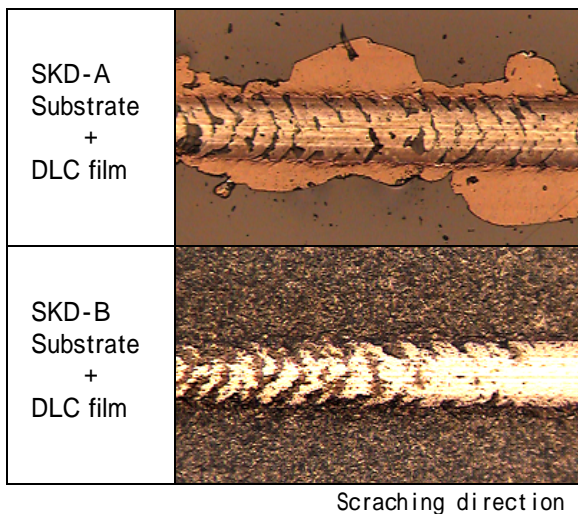


Fig.10 Photograph images of scratched DLC films on polished substrate (SKD-A) and SiC shot blasted substrate (SKD-B).

DLC 膜の表面性状にも反映されており、その凹凸の幅はスクラッチ試験に使用したダイヤモンド圧子の先端半径よりもはるかに小さい。そのため、微細な凹凸の変形による応力緩和が生じ、DLC 膜の亀裂の発生および剥離の伝搬を制御しているものと考えられる<sup>10)</sup>。

SKD-BDP 試験片は、ショットブラスト処理を施した基板(SKD-B)上に約 2.5 μm の DLC 膜を成膜したものを平均粒径 3 μm のダイヤモンドペーストを用いて再研磨し、表面粗さ Ra を 0.1 μm 以下とした試験片である。SKD-BDP 試験片および SKD-B 基板上に DLC 膜を成膜した試験片の臨界荷重は、それぞれ約 26N および約 38N であった。DLC 膜の表面を再研磨することによって臨界荷重が約 2/3 まで減少していることがわかった。

### 3.3 錠剤成形用金型(杵)への適用

錠剤成形用金型(上杵・下杵)を SiC 粉末を用いてショットブラスト処理し、その有用性について検討した。(株)菊水製作所製コレクト 19 型回転錠剤成形機を用いて、打錠圧 19kN、成形速度 50rpm、充填重量 0.25g、試験時間 11 時間の条件で酸化マグネシウム製剤粉による打錠試験を行い、杵面の損傷状態について検討した。Fig.11 は、硬質クロムメッキを施した杵を用いて打錠した際に、寿命と判断している下杵の先端部の様子を拡大した写真である。外周部から内側の約 1/4 径のところリング状の摩耗痕が生じているのがわかる。R型の杵で打錠する場合、錠剤の厚さは中心部よりも外周部の方が小さいため、杵の先端部では中心部よりも外周部において充填する粉末と杵表面との間でかなり大きな摩擦力が生じる。したがって、打錠時間が長くなるにつれて、杵先端部では外周部においてメッキ等の表面処理物質の剥離や摩耗が促進することになる。

打錠試験した後の下杵先端部の様子を、Fig.12 に示す。硬質クロムメッキを施した下杵では外周部の約 0.2mm 幅が摩耗し、型寿命に達しているものと判断でき、Fig.11 に示したリング状の摩耗痕も肉眼でわずかに確認することができた。また、窒化クロム膜を成膜した下杵の場合、外周部から内側約 1/4 径のところ窒化クロム膜の剥離が認められ、型寿命に達しているものと判断できる。一方、SiC

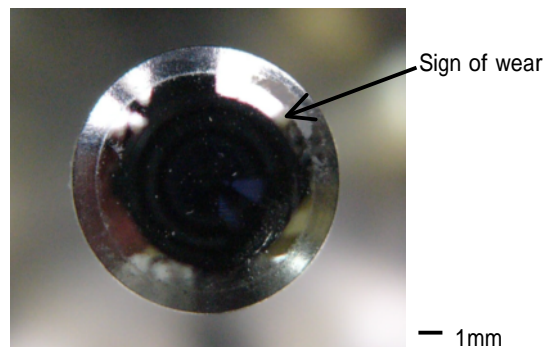
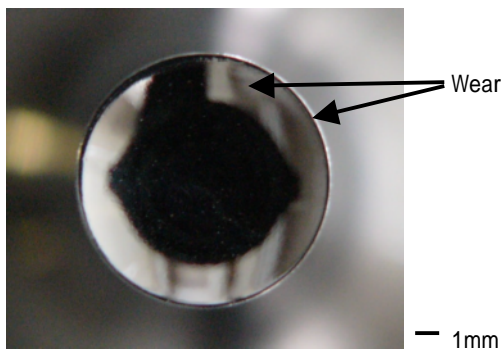


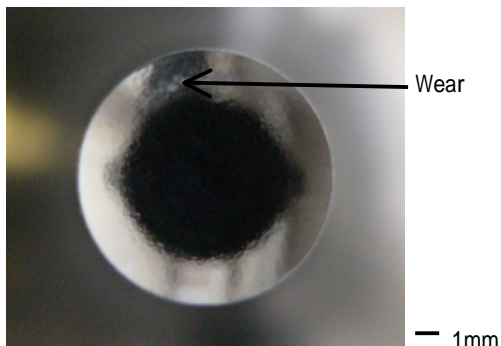
Fig.11 Photograph of the defective lower pestle coated by hard chromium plating.

粉によるショットブラスト処理した基材に DLC 膜を成膜した下杵の場合、外周部での型摩耗、リング状の摩耗痕および DLC 膜の剥離はほとんど認められないことがわかる。

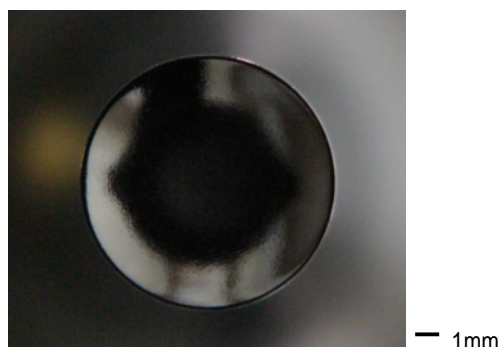
打錠試験後の各下杵先端部における外周部から内側の約 1/4 径近傍での表面粗さ Ra を、Table 6 に示す。型寿命と判断した硬質クロムメッキを施した杵の表面粗さ Ra は、試験前の Ra と比較して 20 倍以上大きくなっていることがわかる。一方、型寿命に達していないショットブラスト処理を施した基材に DLC 膜を成膜した杵の場合、打錠試験前後の Ra 値は 3 倍までに留まっている。打錠試験前後で Ra 値が 10 倍に達した時点をも型寿命と仮定し、打錠時間に比例して摩耗が促進され、かつ硬質クロムメッキを施した杵の型寿命を 1 とすると、ショットブラスト処理を施した基材に



(a) Lower pestle coated by hard chromium plating.



(b) Lower pestle coated by chromium nitride plating.



(c) Lower pestle treated by SiC shot blasting and DLC coating.

Fig.12 Photograph of the lower pestle after tablet fabrication.

DLC 膜を成膜した杵および窒化クロム膜を成膜した杵の寿命は、それぞれ約 3 および約 2 となる。

Table 6 Average roughness(Ra) of the under pestle after tablet fabrication.

Surface treatment	Average roughness(Ra) / $\mu\text{m}$	
	Before	After
Hard chromium plating	0.06	1.22
Chromium nitride coating	0.10	1.15
SiC shot blasting + DLC	0.28	0.40

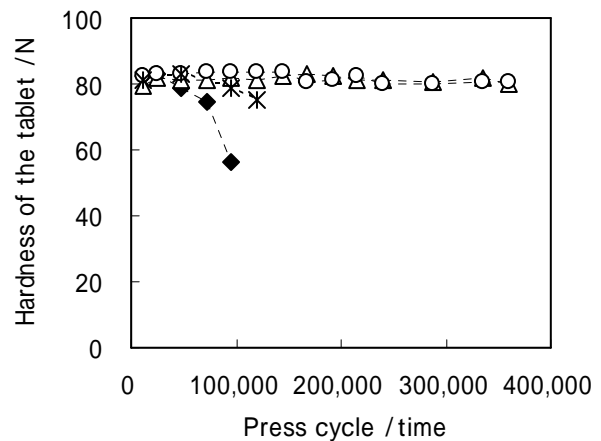


Fig.13 Hardness of the tablet after tablet fabrication.  
(○ : CrN coated pestle, \* : Hard Cr coated pestle)  
(□ : SiC shot blasted and DLC coated pestle)

引き続き、同様の条件で連続打錠試験を行い、随時、錠剤重量および錠剤硬さ等について調査した。打錠回数に対する錠剤硬さの推移を、Fig.13 に示す。SKD11 材の上に窒化クロム膜を成膜した杵の場合、約 96,000 回の打錠回数において錠剤硬さは大きく減少していることがわかる。SKD11 材の上に硬質クロムメッキを施した杵の場合は、窒化クロム膜を成膜した杵よりもわずかに打錠回数が多いものの、約 100,000 回の打錠回数を超えると、錠剤硬さが減少していることがわかる。窒化クロム膜を成膜した杵および硬質クロムメッキを施した杵のいずれの場合も、杵面への打錠粉の貼り付き(ステッキング)によって錠剤の厚さおよび重量が大きく減少するため、錠剤硬さも大きく減少していることを確認した。

一方、ショットブラスト処理した基材上に DLC 膜を成膜した杵の場合、約 360,000 回の打錠回数までほぼ一定の硬さを有する錠剤を打錠することが可能であることがわかる。打錠回数の増加にともない僅かながら錠剤の厚さが増加している傾向が認められたが、窒化クロム膜を成膜した杵および硬質 Cr メッキを施した杵の場合と比較して、ショットブラスト処理した杵上に DLC 膜を成膜した杵では、ステッキング現象等の打錠障害を生じることはなかった。

#### 4. 結言

イオン注入法とプラズマ CVD 法とを複合したプラズマイオン注入・成膜 (Plasma-based ion implantation and deposition ; PBIID)法を用い、SiC 粉末によってショットプラスト処理を施した合金工具鋼 (JIS:SKD11)製の基板の上に DLC 膜を成膜した。基板表面近傍に及ぼすショットプラスト処理の影響および DLC 膜の密着性に及ぼすショットプラスト処理の影響について検討した。なお、得られた結果を基にして、あらかじめショットプラスト処理した鋳削成形用金型 (杵) 上に DLC 膜を成膜し、酸化マグネシウム製剤粉による打錠試験を実施し、金型寿命等について検討した。その主な結果は、以下のとおりである。

- (1) SKD 基板をショットプラスト処理することによって、加工誘起マリテンサイト変態にともなう表面近傍での体積膨張によって、圧縮残留応力値および硬さが増大した。
- (2) SKD 基板をショットプラスト処理することによって生じる基板表面近傍の圧縮残留応力値の増大が、G ピークのラマンシフトの変動を起こしていることを確認した。
- (3) SKD 基板をショットプラスト処理することによって生じる微細な凹凸は、DLC 膜の表面性状にも反映されていることを確認した。
- (4) SKD 基板をショットプラスト処理することによって、基板と DLC 膜との密着性は大幅に増大し、スクラッチ試験の結果、約 38N の密着力を有していることがわかった。
- (5) SKD 基板をショットプラスト処理することによって生じる微細な凹凸は、DLC 膜の剥離の周辺部への伝搬を抑制していることを確認した。
- (6) 打錠試験の結果、硬質クロムメッキを施した杵には外周部において約 0.2mm 幅が摩耗し、リング状の摩耗痕も肉眼で確認することができた。また、打錠回数が約 10,000 回を超えると、ステッキングが生じ、大幅な鋳削硬さ等の減少が生じた。
- (7) 打錠試験の結果、窒化クロムを成膜した杵の場合、外周部から内側の約 1/4 径のところでは窒化クロム膜の剥離が認められた。また、打錠回数が約 7,200 回を超えると、ステッキングが生じ、大幅な鋳削硬さ等の減少が生じた。
- (8) 打錠試験の結果、ショットプラスト処理した基材上に DLC 膜を成膜した杵の場合、外周部での型摩耗、リング状の摩耗痕および皮膜の剥離は殆ど認められなかった。また、打錠回数が約 300,000 回を超えても、ステッキン

グおよびキャッピング等の打錠障害を起こすことなく、鋳削成形用金型 (杵) の寿命を向上させることができた。

#### 謝辞

本研究の一部は、独立行政法人産業技術総合研究所から委託された「鋳削成形用精密金型の高寿命化」における研究開発成果である。本研究開発を実施するにあたり、始終熱心なご指導、ご支援を賜りました独立行政法人産業技術総合研究所ダイヤモンド研究センターの藤森直治センター長に感謝の意を表します。なお、本研究開発期間中、鋳削成形用精密金型 (杵および臼) のご提供など、種々ご協力いただきました株式会社栗田製作所の栗田好雄代表取締役役に感謝の意を表します。

なお、本研究において DLC 膜の成膜に使用した装置は、社団法人日本自転車振興会から競輪収益の一部である機械振興資金の補助金により設置したものである。



#### 参考文献

- 1) 三宅正二郎, トライボロジスト, **41**, 9, 754 (1996).
- 2) M.T.Laugier, J. Mater. Sci., **21**, 2269 (1986).
- 3) B.Oral, K.H.Ernst and C.J.Schmutz, Diamond Relat. Mater., **5**, 932 (1996).
- 4) 河東田隆, レーザラマン分光法による半導体の評価, (1989)東京大学出版会.
- 5) 片平和俊, 前濱文人, 砥粒加工学会誌, **49**, 152 (2005).
- 6) 仁平宣弘, 三尾淳, 東京都立産技研究センター研究報告, **25** (1996).
- 7) Y.Nishimura, A.Chayahara, Y.Horino and M.Yatsuzuka, Surf. Coat. Technol., **156**,50 (2002).
- 8) 三木靖浩, 足立茂寛, 西村芳実, 杉原雅彦, 堀野裕治, 第 39 回 X 線材料強度シロジ 弘講演論文集, 190 (2004).
- 9) 鴨志田武, 茨城県工業技術センター研究報告, **21**, 43 (1993).
- 10) 川添裕介, 中村守正, 松岡敬, 平山朋子, 三木靖浩, (社)表面技術協会第 112 回講演大会要旨集, 74 (2004).