

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：34419

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K21354

研究課題名（和文）高温環境下におけるガラス成形用金型離型膜の密着力および耐久性評価技術の確立

研究課題名（英文）Evaluation of adhesion quality and durability of die mold releasing agent for glass press molding at high temperature

研究代表者

伊藤 寛明 (ITO, Hiroaki)

近畿大学・工学部・講師

研究者番号：70534981

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：ガラスモールド成形用金型離型膜として一般的に用いられているダイヤモンドライクカーボン（DLC）皮膜の高温環境下での密着力及び成形耐久性を定量的に評価するために、レーザスポレーション試験、熱衝撃試験、およびインデンテーション試験など種々の手法に取り組んだ。熱衝撃試験は、高温環境下におけるDLC膜の密着性状および表面損傷を評価するのに有効な手法であり、また、密着性状に及ぼす中間層構造の影響を評価することが可能であった。さらにインデンテーション試験では、300℃までの高温環境下においてDLC膜の密着性状は低下すること、および繰り返し負荷に対しては高温ほど損傷しやすいことが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：To evaluate adhesion quality of diamond-like carbon (DLC) film for the life prediction of the die for glass press molding, laser spallation technique, thermal shock test and indentation test were carried out. Cyclic thermal shock test was useful to evaluate the adhesion quality and surface damage of the DLC film at high temperature, and was possible to estimate the influence of the intermediate layer structure on the adhesion quality. In the indentation test, the adhesion quality of the DLC film at high temperature up to 300℃ was decreased with temperature increasing. The cyclic number to crack initiation for the sample in 300℃ was smaller than that in room temperature.

研究分野：材料力学，超精密加工

キーワード：密着性状 金型離型膜 ガラス成形 耐久性 熱応力 レーザ超音波

### 1. 研究開始当初の背景

ガラス製光学レンズはプラスチック製光学レンズと比較して、高価ながら高い透過率と優れた熱的特性、耐環境性を備えるため、需要は益々拡大している。これらガラス製光学レンズは、一般にガラスモールド成形法によって作製される。ガラスモールド成形は、所望の形状が付与された上一対の金型を用いて、金型形状をガラスに転写させる手法であり、ガラスが比較的軟らかく粘性挙動が顕著となる温度域にて行われることが多い。

ガラスモールド成形用金型は、超硬合金や炭化珪素 (SiC) 基材表面に離型膜としてダイヤモンドライクカーボン (DLC) が 0.3~3 $\mu\text{m}$  程度の厚さで成膜される。DLC 膜の存在により、高温域でのガラスと金型との固着、およびガラス/金型界面の摩擦抵抗を抑制することで良好なガラス成形が可能となる。しかしながら、数千回を超える成形が繰り返されるうちに、DLC 膜は 600 $^{\circ}\text{C}$  程度の高温から室温までの熱サイクルによる熱応力と、ガラスを変形させるための圧縮荷重を複合的に受け、最終的に基材から剥離してしまう。生産性の向上には、金型耐久性、つまり DLC 膜と基材との密着力の向上が不可欠である。

密着力の改善に対して、現在までに数多くの特許が公開されている。基材と DLC 膜との界面に中間層を挿入する手法や、膜中にシリコンなどの第 3 種元素を添加する手法などが提案されており、これにより基材と DLC 膜との密着力が向上するとの報告がなされている。しかしながら、これら報告の多くは、密着力評価にスクラッチ法や圧痕法、引張法を用いており、これらは定性的な評価にすぎない。また、ガラスモールド用金型離型膜の密着力の定量的評価を可能とするためには、(a) 600~700 $^{\circ}\text{C}$  程度の高温での密着性状評価、および (b) 実成形を模擬できるような繰り返し応力負荷環境下での密着力 (金型寿命) 評価が求められるが、これを実現できる測定手法は確立されていないのが現状である。

### 2. 研究の目的

本研究では上記の研究背景を受け、ガラスモールド成形用金型離型膜として一般的に用いられているダイヤモンドライクカーボン (DLC) 皮膜の高温での密着力及び成形耐久性 (金型寿命) を定量的に評価することを目的とする。

DLC 膜の耐久性は高温環境かつ繰り返し応力負荷環境で評価される必要があるため、本研究ではこれらを可能とすることができるレーザスポレーション法を採用し、既存の装置に加熱システムを導入することで離型膜の高温密着性状および破壊靱性の定量評価の実現を目指す。さらに成形耐久性に優れた DLC 膜構造を明らかにするため、今回は特に中間層構造に着目し SiC 単層、および Ti/C 傾斜層からなる 2 種類の DLC 膜を作製し評価を行う。

ここで、レーザスポレーション試験において皮膜/基材界面に付与される応力は、レーザエネルギー、および皮膜厚さに依存する。ガラス成形用離型膜としての DLC 膜の厚さは 0.3  $\mu\text{m}$  程度と極めて薄いことから、本手法でははく離に至るために十分な引張応力を界面に付与できない可能性がある。そのため本課題では、熱衝撃試験、およびインデンテーション試験を併行して実施することで、DLC 膜の高温環境下での密着性状評価、および高温環境下での繰り返し負荷試験によって金型寿命を定量的に評価することを目指す。

### 3. 研究の方法

#### (1) DLC 試験片

試験片には厚さ 4 mm の SUS304 基材および超硬合金 (WC) 基材上にイオン化蒸着法によって DLC 膜を成膜した後、ワイヤー放電加工にて直径 10mm の円柱形状に切り出したものを用いた。DLC/基材界面での密着性状は中間層の構成元素によって大きく異なるため、(a) SiC 単層膜、(b) C/Ti 傾斜膜の中間層の異なる 2 種類の試験片を用いた。以降ではそれぞれの DLC 膜を DLC/SiC、DLC/TiC と表記する。

#### (2) レーザスポレーション試験方法

レーザスポレーション法は YAG レーザをアブレーション層 (モリブデングリース) に照射し熱膨張を発生させることで、引張応力を有する縦波弾性波を励起させ、伝搬した縦波弾性波により、薄膜/基材界面に引張応力を付与し薄膜をはく離させる手法である。

通常のレーザスポレーション試験は室温環境下で実施されているため、本課題では加熱システムを新たに追加した。図 1 に改良後の装置の模式図を示す。具体的にはセラミックヒータによって DLC 膜表面から試験片全体を加熱するとともに、赤外線ランプによってレーザ照射部の DLC 表面を局所加熱することで、300 $^{\circ}\text{C}$  程度までの高温環境下での試験を可能とした。また、試験片裏面で検出される各ショットでの面外変位速度波形をレーザドップラー振動計で計測し、原波形との相関係数を算出することで、DLC 膜のはく離を非接触で検知できるシステムを構築した。

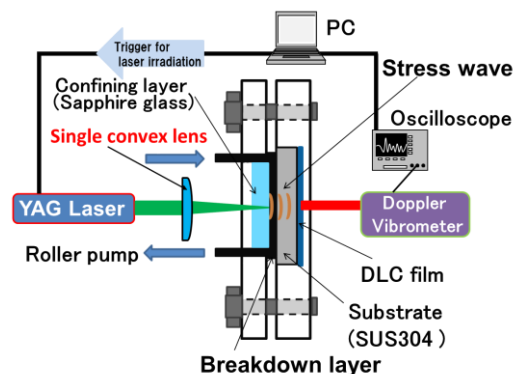


図 1 高温環境対応レーザスポレーション装置

### (3) 熱衝撃試験方法

ガラスモールド成形において DLC 膜は、室温～600℃以上の高温までの熱サイクルを繰り返し受けるため、熱応力によってははく離してしまう。そこで、金型耐久性を評価するために、繰り返し熱衝撃試験を実施し DLC 膜の耐熱疲労性を評価する。

ただし DLC 膜はおよそ 300℃で酸化し膜が消失するため、試験片をガラス管で真空封入することで熱衝撃試験を可能とした。真空封入後の DLC 試験片の外観写真を図 2 に示す。真空封入後の試験片を電気マuffle 炉にて 610℃にて加熱した後、直ちに 20℃に保持した水中にガラス管ごと投入する。その際、ガラス管は急冷されることで破壊し、DLC 試験片が水と接触し急冷される。急冷中において DLC 膜には試験片半径方向に高い圧縮応力が作用し、皮膜のはく離や損傷が発生する。試験後の表面損傷およびはく離をレーザ顕微鏡および SEM によって観察するとともに、ラマン分光分析によって熱衝撃試験回数に伴う構造変化を評価し、金型耐久性の加速評価を可能とした。

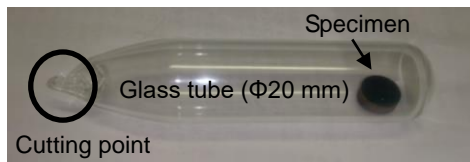


図 2 真空封入後の DLC 試験片の外観

### (4) インデンテーション試験方法

上記、熱衝撃試験は熱応力による DLC 膜の損傷を評価しているが、実際のガラスモールド成形においては、圧縮荷重を繰り返し受けることで DLC 膜の損傷が生じる。そこで圧縮荷重による DLC 膜の損傷を評価するために、ロックウェル圧子 (C スケール, 先端曲率半径 0.2 mm, 円錐頂角 120°) によるインデンテーション試験を実施した。ただし、既存の手法は室温環境での評価であるため、前述のレーザスポレーション試験と同様、高温環境下での試験を可能とするために装置の改良が必要となる。そこで試験片下部にセラミックヒータおよび銅板を配置することで試験片を均一に加熱できるように改良した。図 3(a) に装置外観の模式図を示す。この装置を用いることで 350℃程度までの高温環境下での試験が可能となった。

インデンテーション試験中に DLC 膜の損傷およびはく離が発生するが、この発生タイミングを正確に捉えることは非常に難しい。そこで、今回はアコースティックエミッション (AE) 法を併用することでこれを可能とした。特に高温下では、AE 計測用のセンサを試験片に直接設置できないため、図 3(b) のように試験片側面 4ヶ所に円筒ウェーブガイドを設置し、ウェーブガイドの先端に AE センサを設置した。

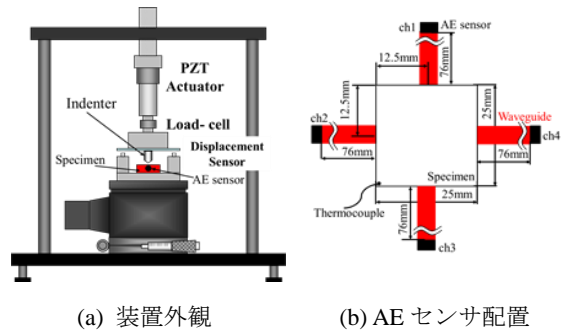


図 3 高温対応インデンテーション試験装置

## 4. 研究成果

### (1) レーザスポレーション試験

高温加熱機構を追加した新規レーザスポレーション試験装置を用いて、DLC 膜に対して繰り返し試験を実施した。使用した DLC 膜は膜厚が 0.8 μm (中間層厚さを含む) と薄いので、レーザエネルギーを高く設定しなければ界面に高い引張応力を作用することができない。そのため、片凸レンズを用いてレーザを集光することとした。レーザエネルギー 330 mJ で照射した際の面外変位速度波形の一例を図 4 に示す。なお、片凸レンズで集光することでレーザエネルギー密度が約 3 倍向上することが分かった。

図 4 の実験波形を用いて、差分法の 1 種である FDTD 法によって界面に作用する引張応力を推定した。数値解析の結果、DLC 膜表面は自由表面であるため応力は 0 であり、表面から内部 (基材側) になるほど作用する応力値が高くなることが分かった。つまり、DLC 膜の膜厚が厚いほど界面に作用する応力は高くなる。なお、今回用いた膜厚 0.8 μm の場合、DLC 膜/基材界面に作用する応力は約 21 MPa と推察された。ただし、レーザエネルギー 330 mJ で繰り返し照射を続けた場合には、拘束層であるサファイアガラスが損傷し多くとも 500 ショット程度しか繰り返し照射することができなかった。DLC 膜をはく離させるためには、高いレーザエネルギーで照射する必要があるが、一方でサファイアガラスの損傷を速める結果になってしまうため、この点は今後の改良が必要である。

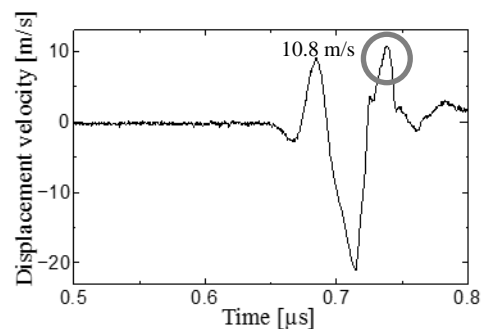


図 4 面外速度変位波形 (レーザエネルギー:330 mJ)



図5にレーザーエネルギー100 mJ（界面負荷応力：3.6 MPa）にてDLC膜に繰り返し照射を行った際の面外速度波形の変化を示す。なお、レーザー照射の繰り返し周波数は1 Hzとした。また、試験片にはあらかじめ減圧環境下、550°Cにて1時間の加熱処理を施すことで密着性が低下していると予想されるDLC/SiC膜を用いた。繰り返し回数が増加とともに面外変位波形には変化が見られた。しかし、20000ショット後のDLC試験片断面をSEMで確認しても界面での剥離は確認できなかった。つまり、波形の変化は拘束層であるサファイアガラスの経時的な損傷によるものと考えられた。この結果から、少なくとも、3.6 MPa、20000回の繰り返し応力負荷環境ではDLCの損傷および剥離は発生しないことが分かった。

レーザーポレーション試験によってDLC膜を剥離させるためには、前述の通り、より高い応力を界面に付与する必要があるため、高エネルギー密度のレーザーを使用することが望ましいが、併せて拘束層の材種を検討する必要がある。レーザーの透過率を損なわずにサファイアガラスよりも破壊靱性値の高い拘束層を用いることで当初の目的である高温環境下におけるDLC膜の耐久性の評価が可能であると考えている。

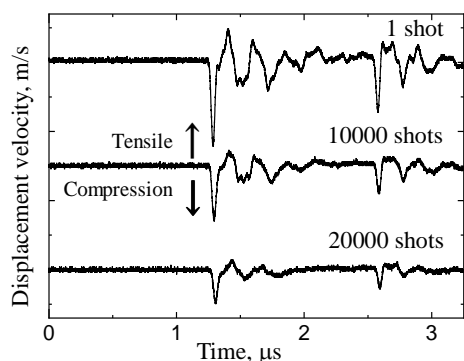


図5 繰り返しレーザー照射に伴う面外変位速度波形の変化

## (2) 熱衝撃試験

DLC膜の耐熱疲労性を加速的に評価するため、繰り返し熱衝撃試験を実施した。図6に中間層及び基材の異なる3種類のDLC試験片に対して、熱衝撃試験を8回繰り返した後の表面のレーザー顕微鏡写真をそれぞれ示す。なお、(a)、(b)はいずれもSUS304基材であり、中間層構造が異なる。また、(c)は超硬合金基材である。この結果から、中間層構造がSiC単層の場合では試験片外周部には剥離が発生したが、C/Ti傾斜層とした(b)では剥離は発生しておらず密着性が高いことが分かった。これは、(b)の傾斜構造中間層ではDLC膜と基材との線膨張係数の差から生じる熱応力を低減させたためである。同様に(c)の超硬基材はSUS304基材と比較して線膨張係数がDLC膜のそれと近いために熱応力が

低減し耐久性が向上した。つまり、DLC膜の密着性状を改善し金型耐久性を高めるためには、中間層を傾斜構造とすること、およびDLC膜と近い線膨張係数を有する基材を用いることが好ましいことが確認された。

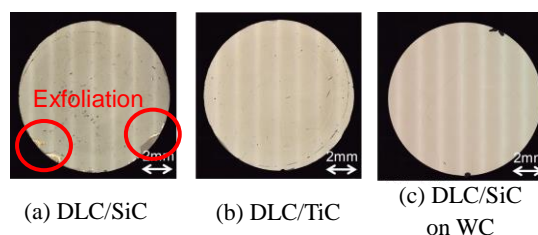


図6 熱衝撃試験8回後の試験片表面写真

熱衝撃試験中には、界面は剥離以外にDLC膜表面の損傷も確認された。この表面損傷も金型耐久性に影響を及ぼすため、熱衝撃試験回数とDLC膜の表面損傷面積との関係を調査した。結果を図7に示す。表面損傷に関しては、中間層構造の影響は顕著に見られず、基材の影響のみが現れた。ラマン分光分析結果から、DLC膜は熱衝撃試験を繰り返すたびにsp<sup>2</sup>結合割合が増加することが明らかになっており、これは試験回数の増加に伴いDLC膜のグラファイト化が進行し皮膜強度が低下していることを示唆している。表面損傷面積が超硬基材の場合には小さかった理由は、試験中にDLC膜表面に作用する熱応力がSUS304基材と比較して小さかったためと考えられる。この結果からもDLC膜と基材との線膨張係数の差が金型耐久性に大きく影響しており、DLC膜と線膨張係数の差が小さい基材を選定することが望ましい。なお、有限要素法解析によって、DLC膜表面に作用する半径方向応力（せん断応力）を算出した結果、SUS304基材の場合には最大2 GPa程度、超硬基材の場合には0.4 GPa程度であり両者には5倍程度の差が認められた。

以上のように、熱衝撃試験を行うことでDLC膜の剥離および表面損傷を評価することが可能であった。なお、実際のガラスモールド成形後の金型表面においても熱衝撃試験結果と同様に剥離膜の剥離や損傷が確認されていることから、熱衝撃試験を繰り返し行うことによって金型耐久性を加速的に評価することが可能となった。

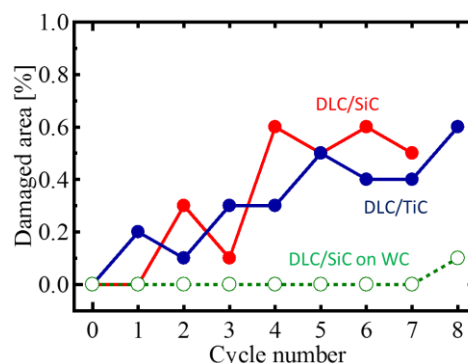


図7 熱衝撃試験回数に伴う損傷面積の変化

(3) 高温環境下でのインデンテーション試験  
 インデンテーション試験は、試験片表面が目標温度に到達後、1 時間以上定常状態であることを確認した後に行った。試験温度は室温、100°C、200°C、および 300°Cとした。図 8 に各試験温度における試験時の  $F-h$  曲線を示す。なお図中には AE の検出タイミング (▼) を併せて示す。いずれの試験も AE 検出の直後に試験を終了した。AE 発生荷重は室温で 5.94 N と最も高く、100°C で 5.31 N、200°C で 4.14 N、300°C で 2.13 N と低下している。試験後の圧痕の外周部にはいずれの場合においてもリングクラックのみが観察されており、これが AE に対応していると考えられる。

AE 検出時の荷重を DLC 膜に付与した際に DLC 膜内に作用する応力分布を有限要素法解析によって算出した。また、膜中に生じる熱応力も併せて算出した。その結果を表 1 にまとめる。表中に示す最大半径方向応力から熱応力を減算した値を DLC 膜の真の強度として示す。推定した DLC 膜の真の強度は、温度上昇に伴って約 7.0 GPa から 5.5 GPa に単調に低下した。一方で、試験後にラマン分光分析にて構造変化を調査したところ、300°C までの温度範囲において顕著な構造変化は確認できなかった。つまり、DLC 膜の強度は構造変化がない場合でも低下することがわかった。

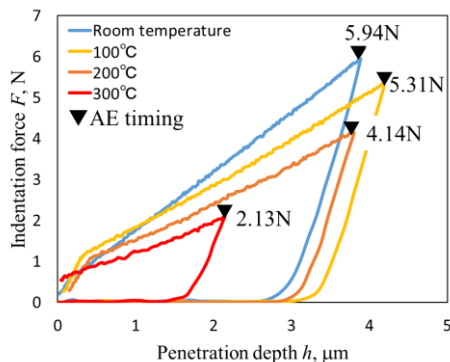


図 8  $F-h$  曲線および AE 発生タイミング

表 1 FEM 解析によって求めた各試験温度における半径方向応力および熱応力

	Indentation force (N)	Maximum radial stress (GPa)	Thermal stress in DLC (GPa)	True strength (GPa)
20°C	5.94	7.90	-0.851	7.11
100°C	5.31	7.49	-0.478	7.01
200°C	4.14	6.69	0	6.69
300°C	2.13	4.99	0.491	5.48

次に、300°Cにおいて、最大荷重 3 N、荷重比 0.1、繰返し周波数 50 Hz にて繰返しインデンテーション試験を実施し DLC 膜の耐久性を評価した。図 9 に代表的な繰返し負荷

回数での圧痕部のレプリカ写真を示す。なお、圧痕内部に見られる白い部分は気泡である。圧痕は繰返し回数の増加とともに大きくなった。また、圧痕寸法の増加速度は室温での試験に比べて速かった。また、圧痕の外周部にはリングクラックが生じているが、はく離は生じていなかった。一方、試験後 ( $4.0 \times 10^6$  サイクル) の圧痕内部には、圧子と擦れたような黒い部分や DLC 膜のはく離が見られた。AE は高周波数成分を有する波形と低周波数成分を多く含む波形の 2 種類が検出されており、AE の周波数は破壊形態に関係すると考えられるが現状では不明である。

図 10 に繰返し数の増加に伴う AE の累計数 (□, ●) および圧痕直径の変化 (△, ▲) をそれぞれ示す。なお、図中には室温にて 6 N (50 Hz) で繰返し試験を実施した結果についても併せて示す。高温 (300°C) 試験では AE は  $1.0 \times 10^4$  サイクル以前から発生し、その後も断続的に発生していることから損傷が繰返し負荷とともに進展していることが分かる。また、最初の AE が検出された繰返し数は室温での試験において最初に AE が発生したサイクル数よりも 1 桁以上小さい。つまり高温環境下では DLC は繰返し負荷によって損傷しやすいことが分かった。

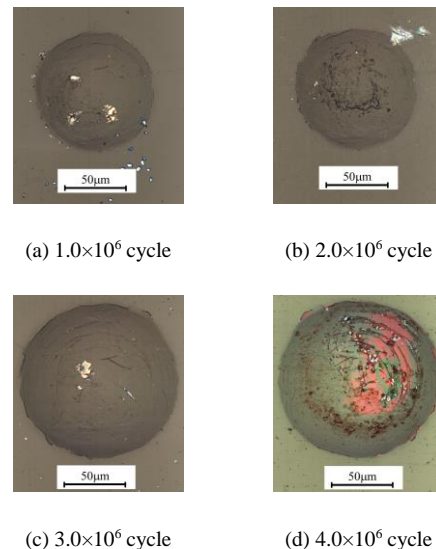


図 9 繰返し回数に伴う圧痕の変化 (at 300°C)

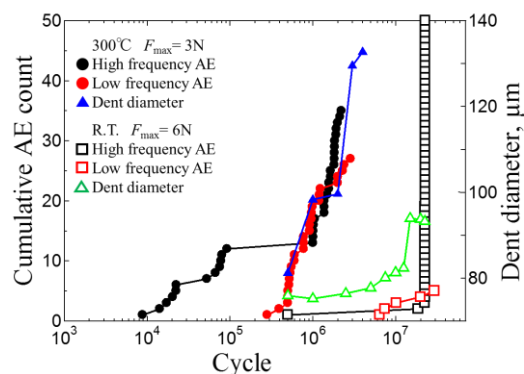


図 10 AE 累計数および圧痕直径の関係

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計3件)

- ① 伊藤寛明, 大井清二, 長秀雄, 熱衝撃試験による金型離型用DLC膜の損傷評価, 日本機械学会M&M2016材料力学カンファレンス, 2016.10, 神戸大学(兵庫県, 神戸市).
- ② 横山賢介, 伊藤寛明, 長秀雄, AE法を併用した高温環境下でのインデンテーション試験によるDLC膜の密着性状評価, 日本機械学会2016年度年次大会, 2016.09, 九州大学(福岡県, 福岡市).
- ③ Hiroaki ITO, Seiji OI and Hideo CHO, Damage evaluation of DLC film for die mold releasing by thermal shock test, 2016 M&M International Symposium for Young Researchers, 2016.08, State University of New York at Stony Brook (New York, USA).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

伊藤 寛明 (ITO, Hiroaki)

近畿大学・工学部・講師

研究者番号：70534981

### (2) 研究分担者

なし