

一般論文

新型DLC膜 ジニアスコートHAMの組織的特徴と摺動特性

Tribological Properties of New Type DLC Film "Geniuscoat HAM"

森口 秀樹* 柴田 明宣*
 H. Moriguchi A. Shibata
 渡辺 淳*
 J. Watanabe

概要

近年、自動車の燃費規制・環境規制は益々厳しくなっている。このため、摩擦係数低減に効果のあるDLCの自動車部品への採用事例が増加している。潤滑油との相性に優れる水素フリーDLCは特に注目を浴びているが、潤滑油の低粘度化や大荷重の過酷な摺動環境下で、従来型の水素フリーDLCよりもさらに優れた低摩擦性、耐焼き付き性、耐摩耗性を示すDLCが求められていた。日本アイ・ティ・エフ株式会社ではこれらのニーズに対応する新型の水素フリーDLCであるジニアスコートHAMの開発に成功したので、その特徴について報告する。

Synopsis

In recent years, the fuel consumption and environmental regulations of automobiles have become increasingly severe. Therefore the adoption of the DLC coating for the automobile parts which is effective in reducing a friction coefficient becomes popular. The hydrogen free DLC which is excellent in affinity with lubricating oil is particularly attracting attention. However a new DLC which shows lower friction, higher seizure resistance and higher wear resistance compared with the conventional hydrogen free DLC under the severe sliding conditions such as low viscosity lubricating oil or heavy loads has been required. Nippon ITF Inc. succeeded in developing the new hydrogen free DLC "Geniuscoat HAM" which satisfies those requirements. We will report the features of the "Geniuscoat HAM" in this paper.

1. まえがき

DLC (Diamond-Like Carbon: ダイヤモンドライクカーボン) 膜は、無定形炭素膜、i-カーボン膜、ダイヤモンド状炭素膜等、様々な名称で呼ばれており、構造的には結晶ではなく非晶質に分類される炭素からなる薄膜である。そして、図1に示すように、ダイヤモンド結晶に見られる sp^3 結合とグラファイト結晶に見られる sp^2 結合を構成する炭素原子とが混在している。この結果、DLCはダイヤモンドのような高硬度、高耐摩耗性、優れた化学的安定性等といった特徴と、グラファイトのような低硬度、高潤滑性、優れた相手なじみ性等といった特徴を併せ持っており、その性質は sp^3

結合と sp^2 結合の構成比や含有する水素量などによって変化する⁽¹⁾。

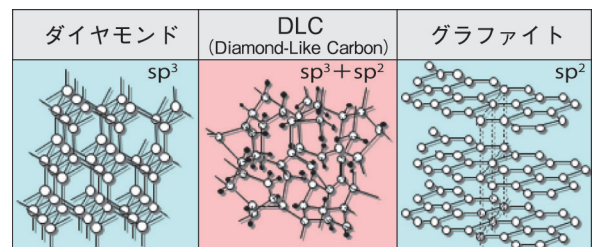


図1 DLCの結晶構造模式図

*日本アイ・ティ・エフ株式会社

また、非晶質であるため平坦性に優れ、相手材料との直接接触に際しての低摩擦性、即ち、小さな摩擦係数や優れた相手なじみ性を備えている。特に固体のグラファイトターゲットを用いてアーク放電PVD法で成膜したDLCは水素を膜中に含まないため、潤滑油との親和性が高く、図2に示すように潤滑油使用環境下で特に優れた低摩擦性を示す⁽²⁾。

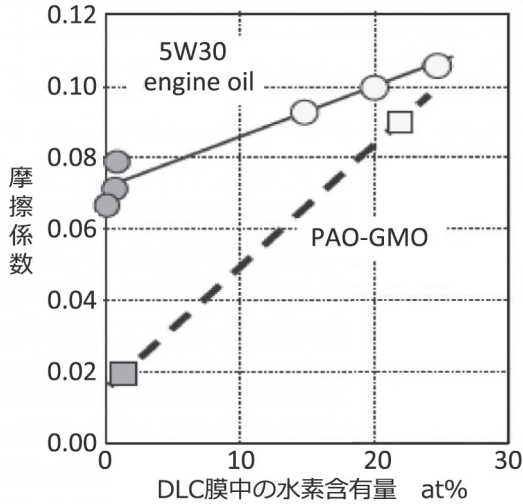


図2 DLC膜中の水素含有量と摩擦係数

このため、DLC膜は摩擦低減や焼き付き防止などを目的として自動車の量産部品への適用が始まっており、日本アイ・ティ・エフ株式会社（以下、ITF）が世界に先駆けてバルブリフター用途に量産化した水素フリーDLC膜⁽³⁾以外にも、ピストンリングやピストンピンなどにDLC膜が適用され、実用化されている。近年、自動車業界では燃費の低減や環境規制への適合を目的として、潤滑油の低粘度化や部品の小型化による負荷荷重の増大など、過酷な摺動環境下でも安定して使用可能な高性能DLC膜への要求が高まっている⁽⁴⁾。ITFでは、そのような過酷な摺動環境下でも使用可能な新しいタイプのDLC膜であるジニアスコートHAMを開発したので、以下に本膜の特徴について報告する。

2. 製造方法

今回開発したジニアスコートHAM-DLCは、図3に示すアーク式PVD成膜装置を用いて製造することができる。具体的にはITF製マルチアークPVD装置M720を用い、固体のグラファイトターゲットにアーク放電を起こすことで水素フリーのDLC成膜を行う。

従来型の水素フリーDLC膜は、基材温度が150℃以上に上がらないように冷却工程を入れながら成膜していたが、HAM-DLCは成膜工程中にヒーターで基材を加熱するなど、基材温度が室温から200℃を超えるまで連続的に上昇するように制御しながら成膜を行う。成膜温

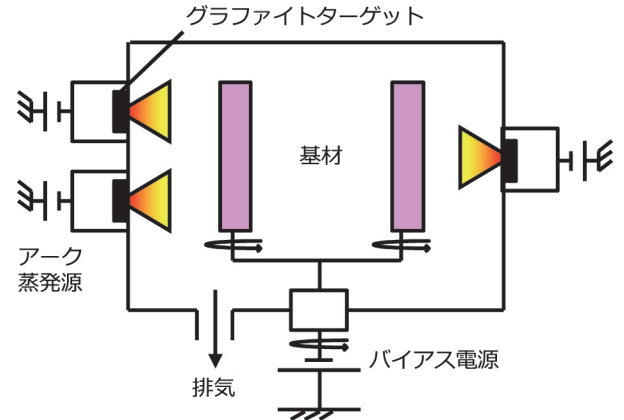


図3 アーク式PVD成膜装置の模式図

度の制御イメージは図4に示す通りである。DLCは成膜温度が高くなると軟化する傾向を有しているので、この特徴を利用して、基材に近い部分の膜硬度は高く、膜表面に近い部分の硬度は低くなるように、膜厚方向で連続的に変化していくように成膜を行う。

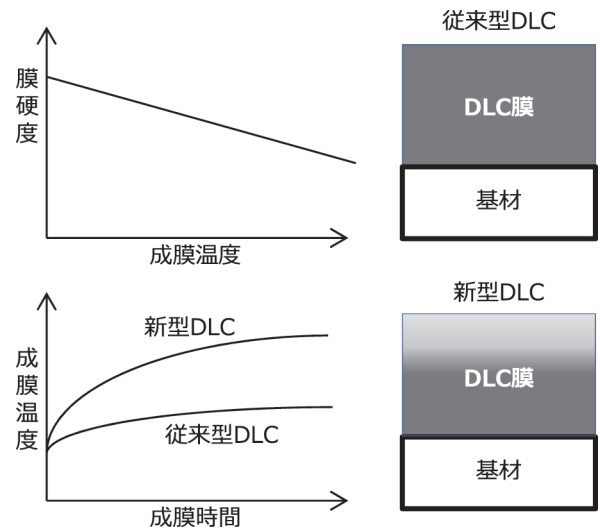


図4 新型DLC膜の製造法と材料コンセプト

3. 膜組織

成膜したHAM-DLCの組織観察を透過型電子顕微鏡により行った。具体的には、FIB (Focused Ion Beam) で加工した試料断面を、日立製透過型電子顕微鏡H9000UHRを用いて加速電圧300kVで観察した。従来型の水素フリーDLC膜と新型の水素フリーDLC膜であるHAM-DLCの明視野像TEM写真を図5と図6に示す。図5から従来型の水素フリーDLC膜には膜厚方向で組織の変化はなく、マクロパーティクルが一部存在するものの非常に均質であることがわかる。一方、HAM-DLCにおいては図6からわかるように、膜の上部1/4の部分に白色の組織が形成されている。図7にその拡

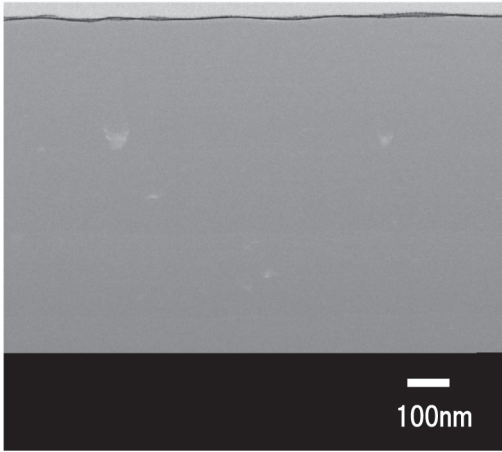


図5 従来型DLC膜の明視野像TEM写真

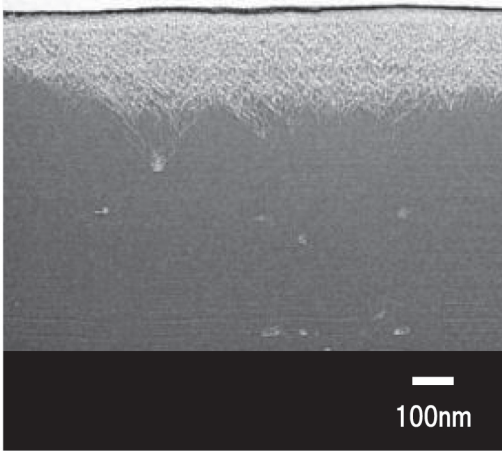


図6 新型DLC膜の明視野像TEM写真

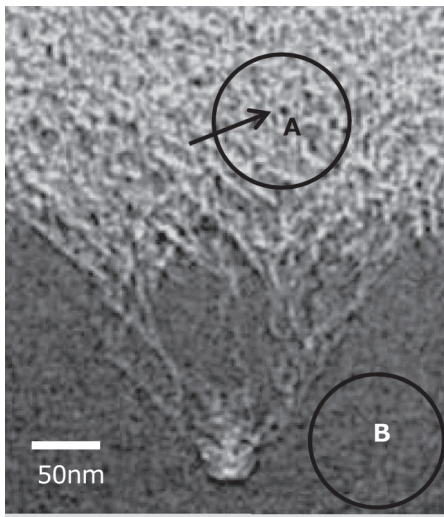


図7 新型DLC膜の網目状組織の拡大写真

大写真を示すが、この白色組織は膜厚方向で扇状に広がっており、その成長起点はアーク法に特徴的に現れるマクロパーティクルである。この白色組織は網目状、樹枝状、うろこ状、梨地状とも形容可能な特徴的

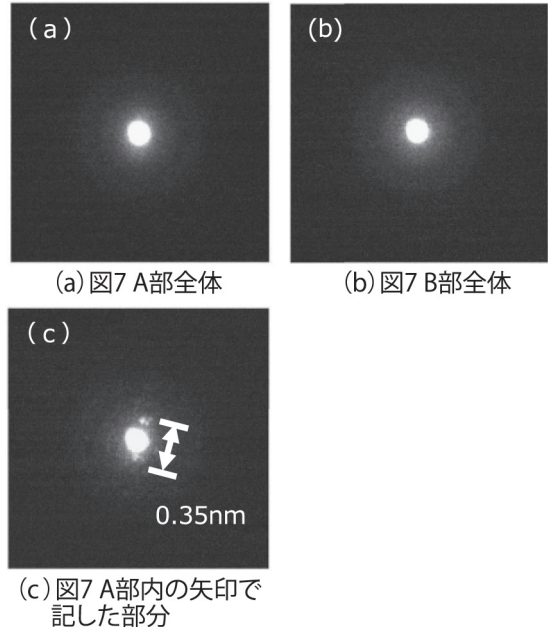


図8 新型DLC膜の網目状組織部の電子線回折結果

な形態を示している。

さらに、日本電子製電界放出型電子顕微鏡JEM2100Fを用いて、加速電圧200kV、試料吸収電流 10^{-9} Aの条件で微小部電子線回折法による膜の結晶性評価を行った。図7中のA部、B部の電子線回折図形を図8に示すが、両部ともに非晶性の散漫散乱パターンが得られた。ただし、A部内に矢印で示した黒色点部で僅かにスポット状の回折像が子午線方向に見られ、これは0.35nm程度の回折スポットであることから、グラファイト結晶が配向して存在していると推定される。一方、従来型の水素フリーDLC膜にはこのような特徴的な組織や回折スポットは確認できず、散漫散乱パターンのみが確認されたことから、非晶質組織のみで構成されていると考えられる。

4. 電気・機械的特性

前述したように、DLCの特性はダイヤモンドの結合形態である sp^3 結合とグラファイトの結合形態である sp^2 結合の構成比によって変化する。そこで、HAM-DLCの膜表面部での sp^3 結合と sp^2 結合の構成比を調べるため、日立製透過型電子顕微鏡H9000UHRを用いてEELS（電子エネルギー損失分光法）測定を行った。EELS測定では π/σ 強度比を求めることができ、検量線を用いて sp^2/sp^3 比率を推定することができる。 π/σ 強度比が大きいほど sp^2/sp^3 比率は大きくなる関係にある。EELS測定は加速電圧200kV、試料吸収電流 10^{-9} A、ビームスポットサイズ $\phi 1$ nmの条件で行い、1nmピッチで得た値を積算して約10nm領域の平均情報から π/σ 強度比を計算した。

また、エリオニクス社製超微小押し込み硬さ試験機ENT1100aを用いて、DLC膜の表面側から荷重300mgf、荷重負荷時間1秒という条件で、ナノインデンテーション硬度の測定を行った。さらに、電気抵抗の測定をDLC膜の表面側から二端子法により行った。

それらの測定結果を表1に示すが、HAM-DLCは従来の水素フリーDLC膜よりもsp²比率が大きくなっている。つまり、HAM-DLCの膜表面部ではグラファイト的な性質が強く出ており、この結果として、膜硬度が低下し、電気抵抗が小さくなったものと考えられる。

表1 従来型と新型の水素フリーDLCの特性

	従来型DLC	新型DLC
π / σ 強度比	0.18~0.22	0.35~0.46
sp ²	40%前後	80%前後
硬度 (GPa)	60	25
電気抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	10000~30000	20~200

5. 摺動特性

従来型水素フリーDLC膜とHAM-DLC膜の摩擦係数測定を往復動型すべり摩擦摩耗試験機の一種であるSRV (Schwingungs Reihung und Verschleiss) 試験により行った。SRV試験は短距離を高速で往復摺動させて摩擦摩耗試験を行う評価法である。直径15mmで長さ22mmのSCM415製円柱材の外径部にDLCを被覆し、ダイヤモンド砥粒を混合した弾性研磨剤で磨いた後、相手材としてSUJ2製円板を用いて、振幅1.5mm、周波数33Hz、荷重100Nの条件で試験を行った。潤滑油として低粘度油0W-16 (Mo-DTC添加有)、油温80℃の条件にて120分間摺動させた後の摩擦係数を測定した。その結果を図9に示すが、従来型水素フリーDLCの摩擦係数が0.14であるのに対して、HAM-DLCの摩擦係数は0.08と従来型DLCよりも約42%低い値であった。

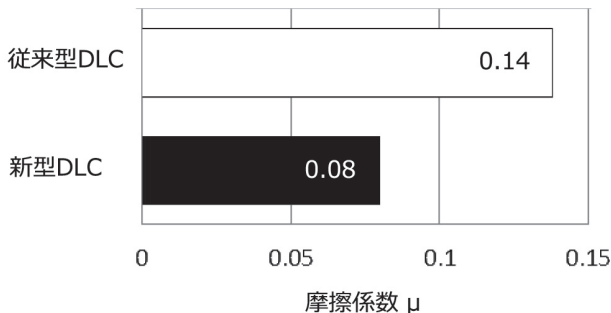


図9 従来型DLCと新型DLCの摩擦係数

さらに、耐焼き付き性と耐摩耗性の評価をブロックオンリング摩耗試験機を用いて行った。直径30mmで高

さ20mmのSCM420製円柱材の端面にDLCを被覆し、ダイヤモンド砥粒を混合した弾性研磨剤で磨いた後、相手材として直径40mmで長さ22mmのFCD600製円柱材を用いて、回転数1000rpm、荷重220Nの条件で試験を行った。潤滑油には低粘度油0W-16 (Mo-DTC添加無)を用い、油切れしやすい環境とするため、試験前に摺動面に一滴だけ潤滑油を滴下し、試験中に送風しながら25分間摺動する試験を3回行った。そして、10分、25分経過時点でのDLC膜側の摩耗深さと焼き付き発生までの時間を計測した。その結果を図10に示す。

従来型水素フリーDLC膜は8分、20分、24分 (平均17分) 経過時点で焼き付きが発生し、25分間の摺動試験を完走することができなかったが、HAM-DLCは3回の試験全てで25分間の摺動試験を完走し、50分経過後も焼き付きは発生しなかった。摩耗深さも25分後に0.04 μm とほとんど摩耗しておらず、HAM-DLCの膜表面部は低硬度であるにも関わらず、高硬度である従来型水素フリーDLC膜よりも優れた耐焼き付き性と耐摩耗性を示した。

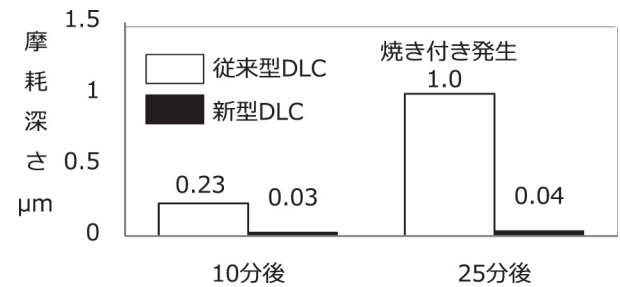


図10 従来型DLCと新型DLCの耐焼き付き性と摩耗量

その原因究明のため、膜の摺動部表面を粗さ測定した結果を図11に示すが、HAM-DLC膜表面の凹凸は、従来型水素フリーDLC表面よりもはるかに小さく、滑らかであることがわかる。HAM-DLCは膜表面部が柔らかいため摺動試験中に平坦化しやすく、潤滑状態が境界潤滑から混合潤滑に移りやすくなったものと考えられる。つまり、HAM-DLCは固体接触状態である境界潤

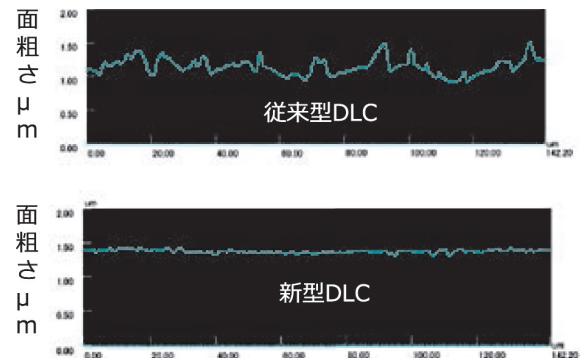


図11 従来型DLCと新型DLCの焼き付き試験後の摺動面粗さ

滑から、油膜を挟んだ潤滑状態である混合潤滑に移りやすいため、低摩擦性を示すと推定される。この現象は一般的には「なじみ」と表現されている。このように、HAM-DLCは従来型水素フリーDLCよりも相手材となじみやすく、その結果として、油膜を挟んだ潤滑となって摩擦係数が低下し、固体接触で起こりやすい膜の損傷を抑制できるため、優れた耐焼き付き性と耐摩耗性を両立できたと考えている。

なお、一部のDLCは摩擦低減材として近年潤滑油に添加されることが多いMoDTC（有機モリブデン化合物）と反応して著しい摩耗が進行すると報告されている⁽⁵⁾。水素を含むDLCではDLC中のC-H結合がMoO₃と反応しやすく、その結果DLC膜の硬度が低下して摩耗しやすくなった可能性が指摘されている⁽⁶⁾。新型DLC膜は水素を含まないが表面硬度は低い。そこで、MoDTCの有無が耐焼き付き性と耐摩耗性に与える影響を確認するため、前述のブロックオンリング摩耗試験を行った。その結果を図12と図13に示すが、新型DLCはMoDTCを含む潤滑油中でも優れた耐焼き付き性と耐摩耗性を維持していることが確認できた。新型DLCは表面硬度は低いものの、水素を含まないDLCであるため優れた耐摩耗性を維持したものと考えられる。

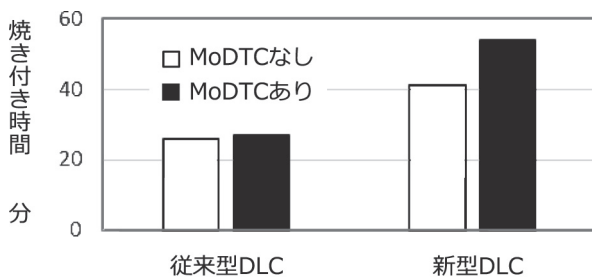


図12 水素フリーDLCの耐焼き付き性に与えるMoDTCの影響

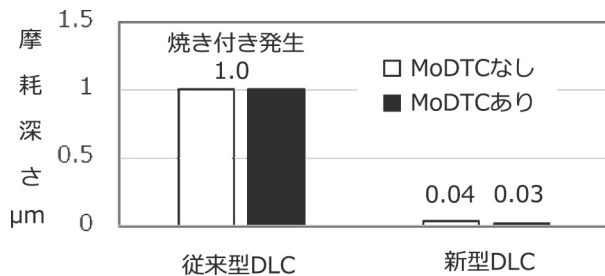


図13 水素フリーDLCの摩耗量に与えるMoDTCの影響

6. むすび

アーク式PVD成膜装置を用いて、新型のDLC膜であるジニアスコートHAMを開発した。HAM-DLCの特徴は以下の通りである。

- (1) 従来型の高硬度水素フリーDLCを下層として、その上層にHAM-DLCが形成される。
- (2) HAM-DLCの表層部にはTEM明視野像でsp²リッチの膜が網目状に形成されており、膜硬度や電気抵抗はグラファイト的である。
- (3) HAM-DLCの摩擦係数は低粘度油中で従来型水素フリーDLCよりも42%低い値を示した。
- (4) HAM-DLCは低粘度油中で、従来型水素フリーDLCと比較して、非常に優れた耐焼き付き性と耐摩耗性を示した。

以上記したように、ジニアスコートHAM-DLCは従来のDLCとは異なる組織を有するユニークな硬質炭素膜であり、従来型水素フリーDLC膜と比較して非常に優れた摺動特性を有している。その特性評価はまだ緒についたばかりであり、今後も継続してその特性を示すメカニズムの解明を進めていく。そして、自動車部品、機械部品、工具など幅広い産業分野への適用可能性を検討していきたいと考えている。

謝辞

本開発は当初、日本ピストンリング株式会社のご協力を得て進められた。ここに深く感謝の意を表します。

参考文献

- (1) 森口他：「DLC製造プロセスの歴史とその応用」SEIテクニカルレビューVol.188(2016)p.38-43
- (2) Y.Yasuda, et al. "Research on Diamond-Like Carbon Coatings for Low-Friction Valve Lifters", SAE Paper 2003-01-1101 (2003)
- (3) 大原他：「バルブプリフター用水素フリーDLCコーティング技術の開発」日新電機技報Vol.53 (2008.10) p.46-50
- (4) 松崎他：エンジンオイル潤滑下での焼き付き現象のその場観察、トライボロジー会議2016春東京 予稿集、(2016)A17
- (5) 杉本他：Mo-DTC含有オイル中におけるDLC固有の摩耗メカニズム、日本機械学会論文集(A編)、78巻786号(2012-2)
- (6) 新吉他：Mo-DTC添加油中におけるDLC膜の摩耗解析、トライボロジー会議2007秋佐賀 予稿集、(2007)F16

✎ 執筆者紹介



森口 秀樹 Hideki Moriguchi
日本アイ・ティ・エフ株式会社
執行役員
技術開発センター長



柴田 明宣 Akinori Shibata
日本アイ・ティ・エフ株式会社
技術開発センター
主任



渡辺 淳 Jun Watanabe
日本アイ・ティ・エフ株式会社
技術開発センター