

特 集 論 文

自動車エンジン部品用DLC膜の開発

Development of Diamond Like Carbon (DLC) Films for Automotive Engine Parts

三宅 浩 二* 大城 竹 彦*
K. Miyake T. Oshiro
辻 岡 正 憲*
M. Tsujioka

概要

自動車の燃費改善や環境規制に対する要求はますます高まっており、低摩擦性などの優れた特性を有するダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜に注目が集まっている。日本アイ・ティ・エフ株式会社では2004年に量産を開始したバルブリフター用水素フリーDLC (ジニアスコートHA) 膜を皮切りとして、自動車の様々な摺動部品にDLC膜のコーティングを行ってきた。

本稿では最近開発した高耐摩耗・低相手攻撃性など優れた特徴を持つ新しいDLC (ジニアスコートHC) を中心に、エンジン部品用DLC膜について紹介する。

Synopsis

Requirements regarding the vehicle fuel economy and environmental regulations are becoming severer every year. Diamond Like Carbon (DLC) films having several unique characteristics, such as low friction and high-hardness, are paid attention to solve these issues. Starting with the mass-production of the hydrogen-free DLC ("Geniuscoat HA") coated valve-lifters in 2004, we have been developing and producing various kinds of DLC films for some sliding parts of the automotives.

In this paper, we will describe the DLC films for the engine sliding parts, especially a recently developed new DLC film named "Geniuscoat HC".

1. まえがき

地球温暖化問題や環境問題を背景として、自動車の燃費規制・環境規制が年々厳しさを増していることは周知のとおりであり、エンジンにはさらなる高効率化と燃費向上が求められている¹⁾²⁾。また一方では英仏で2040年までにガソリン車とディーゼル車の販売を禁止することが発表されるなど、急速に電動化が進んでいるが、その電力を全て火力発電や原子力発電に求めることは非効率で実現が難しく、当面は発電機としての小型・高効率エンジンのニーズが高まると言われている。

オイル中で水素フリーDLCの摩擦係数が大きく下がることが発見されたことにより、2004年に動弁系摺動部品であるバルブリフターに水素フリーDLC (ジニアスコ

ートHA) が採用され³⁾、その後、ピストンリングにも適用が広がった。また単純に摩擦抵抗を下げることで摺動損失を低減するだけではなく、小型軽量化・高圧縮比化など燃焼効率を高めるためのエンジン機構の改良も進められた結果、耐焼き付き性を上げる必要が生じた摺動部品にDLCが採用されるという事例も増えてきている。

本稿では、まず水素フリーDLCの特徴とさらなる改良開発について概説した後、特に耐摩耗性に優れ、アルミや銅などの低硬度材料に対して、相手摩耗量が極めて小さく、耐焼き付き性に優れた新しいDLC (ジニアスコートHC) について紹介する。

*日本アイ・ティ・エフ株式会社

2. 水素フリーDLCの特徴と応用、改良

DLCはダイヤモンドやグラファイトのような結晶構造を持たない非晶質の物質であるが、微視的にみるとグラファイトの骨格構造 (sp^2 結合) とダイヤモンドの骨格構造 (sp^3 結合) が混在している。また一部の炭素同士の結合が切れていたり (ダングリングボンド)、製法によってはカーボン以外の元素として水素がカーボンの結合手を終端したりしている。この構造の模式図を図1に示す。DLCは sp^2 結合と sp^3 結合の比率や水素含有量などによって特性が大きく変わることから、図2に示すような疑似三元系状態図が2007年にRobertsonらによって提唱されている⁴⁾。

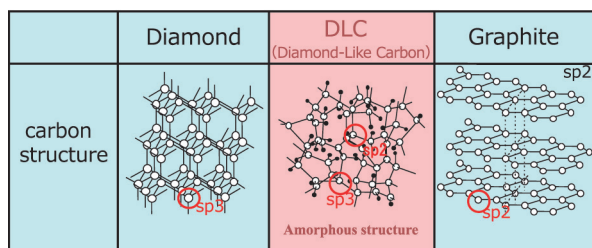


図1 DLCの構造模式図

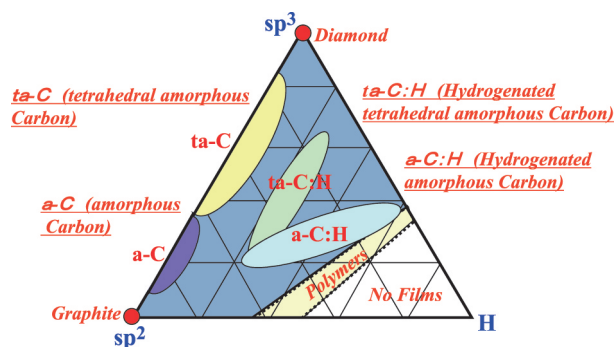
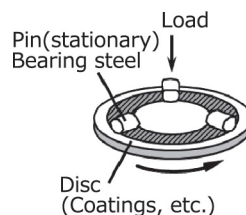


図2 DLCの疑似三元系状態図

ジニアスコートHA (HA-DLC) は、図2において水素を含有せず sp^3 比率が最も高いta-C (テトラヘドラルアモルファスカーボン) に分類される。DLCの成膜手段としては、PVD法、CVD法ともに様々な方法が知られているが、この膜の量産には、グラファイトを原料として、極めてイオン化率の高いアーク式PVD成膜装置を用いている。

ta-Cは水素を含有していないため、表面がカーボンの結合手が切れた活性な状態にあり、潤滑剤中のOH基を有する極圧剤 (摩擦、摩耗の減少や焼き付き防止のために加えられる添加剤) などの分子と結合して、表面にせん断力が小さいトライボ膜を形成することで、摩擦係数が大きく低下していることが確認されている。図3に各種被膜のエンジンオイル中での摺動試験結果を示すが、摩擦係数は未コーティング鋼材の0.12と比較して0.07と大幅



	Dry	Lubricated
Rotational Speed (sliding velocity)	30 rpm (0.03 m/s)	30 rpm (0.03 m/s)
Load (contact pressure)	490 N (0.7 Gpa)	490 N (0.7 Gpa)
Engine oil Oil temperature	Air R. T.	5W-30 SJ oil bath 80 °C
Test duration	10 min.	60 min.

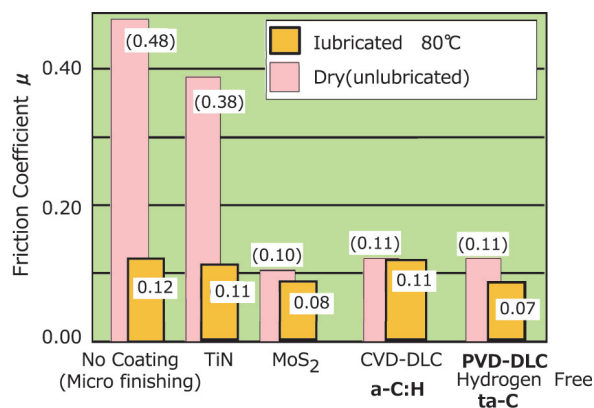


図3 ドライ及びエンジン油中での各種被膜の摩擦係数⁵⁾

に低減している。

大幅な摩擦係数低減効果が得られたことから、バルブリフターやピストンリングなどのエンジン部品へと適用が広がったが、近年ではエンジンオイルの低粘度化やエンジンの小型軽量化による燃費向上が急激に進んだ結果として、摺動条件が厳しくなり、DLCにもさらに高い耐久性が求められている。

HA-DLCは sp^3 比率が高く膜自身は極めて高硬度 (ナノインデント硬度>50GPa (Hv>4000相当)) であるが、基材表面が粗いと、凸部で面圧が高くなって割れが発生したり、高硬度ドロップレットの脱落により摩耗が促進したりする場合がある。ここで、ドロップレットとは原料であるグラファイトの破片が表面に付着し、これを起点に成長した sp^3 リッチな粒状成長物のことである。

この課題を解決するために、成膜プロセスの改善を進めた結果として開発された膜が、ジニアスコートHAM (HAM-DLC) である。HAM-DLCは、HA-DLCの表層0.3 μm程度の領域で成膜条件を変えることで、図4に示すように網目 (Mesh) 状の構造を成長させた被膜である。この網目状部分では sp^2 比率が80%前後で硬度も25GPa程度となっており、図2のa-Cに分類される膜が形成されている。摺動評価ではHA-DLCと比較して高い耐焼き付き性と耐摩耗性が確認されており、a-C化によるなじみ効果とドロップレット成長抑制効果によるものと考えている。詳細は参考文献を参照されたい⁶⁾。

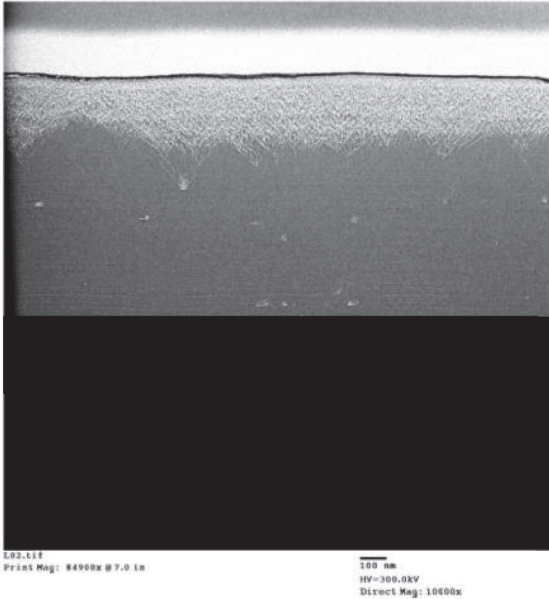


図4 HAM-DLCの明視野像TEM写真

3. 低摩擦・低相手攻撃性新型DLC (ジニアスコートHC) の特徴と応用

HA-DLCは高硬度・高耐摩擦で摩擦係数も低く、エンジン摺動部品の表面被膜として非常に優れているが、前述したように被膜と同等硬度の粒状成長物(ドロップレット)が多数存在するため、as-depoでは相手攻撃性が非常に高いという欠点がある。そこで、鋼材と摺動する部品の場合などには成膜後にラップすることでドロップレットを除去しているが、小さなものまで完全に除去することは困難であり、アルミや銅合金などの低硬度材料に対しては相手摩擦量が非常に大きいという問題がある。この解決手段として、プラズマ・イオンの輸送経路を曲げて成膜段階でドロップレットの核となるグラファイトの付着を防止するフィルタード法⁷⁾を利用することも可能であるが、成膜エリアが小さく成膜速度も遅いため量産が困難である。これらの欠点を解決した新型DLCがジニアスコートHC (HC-DLC) である。

HC-DLCは、図2においてta-C:Hに分類される。HA-DLCに水素を含有させた時のsp³比率 (sp³ / (sp²+sp³)) とインデンテーション硬度の関係を図5に示す。参考として一般的なCVD法によるa-C:Hのsp³比率と膜硬度の範囲も図示する。水素含有量はRBS/ERDA法で測定しており、sp³比率はラマン分光法によるID/IG比測定結果に基づいて、NMRによるsp³比率測定結果との間で作成した検量線を用いて計算している。

図5から、水素を13atom%まで含有させても、sp³比率、膜硬度ともに水素0atom% (HA-DLC) 対比で20%以内の低下にとどまっていることがわかる。HC-DLCの最大の

特徴は成膜後のラップ時にドロップレットが脱落しやすく、結果として面粗度が早く改善される点にある。

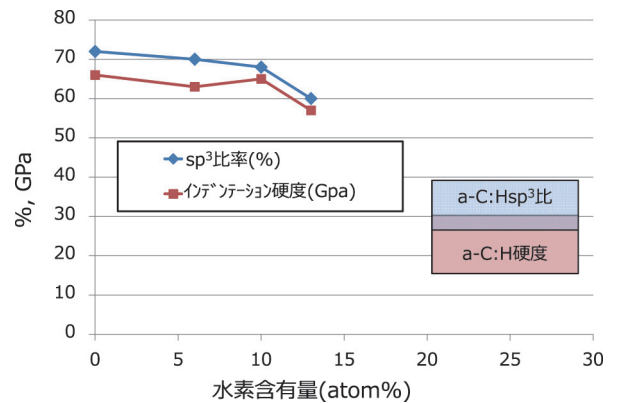


図5 HC-DLCの水素含有量とsp³比率、インデンテーション硬度との関係

図6にエアロラップ^(注)による成膜後のラップ時間に対する面粗さR_{pk}の変化を示す。また図7にエアロラップを240秒間実施した後のAFM表面画像を示す。

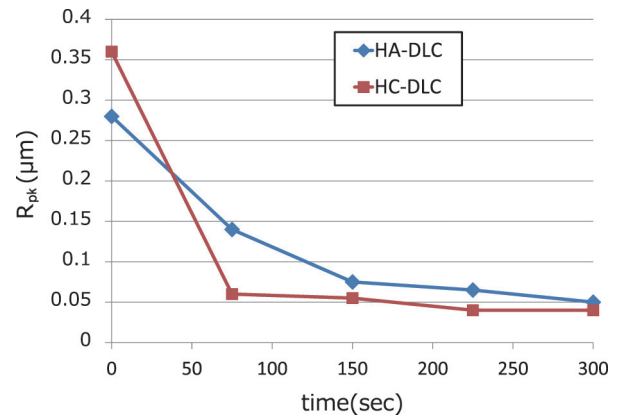


図6 成膜後ラップ時間と表面粗さR_{pk}との関係

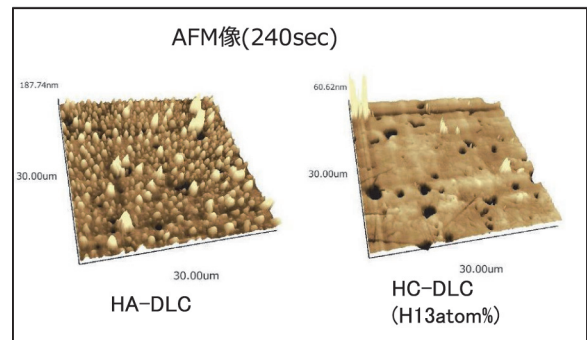


図7 エアロラップ240秒後のAFM表面画像

(注)エアロラップは日本スピードショア株式会社のラップ方法、装置

HC-DLCは75秒間程度の短時間ラップで、HA-DLCの300秒間ラップ時点と同程度まで R_{pk} が減少していることがわかる。またAFM画像で表面粗さを比較すると差は歴然としており、HAは細かい突起が多数残存しているのに対して、HCはドロップレットの抜けた凹みが多数あるものの、非常に平滑な表面であることがわかる。

この結果、アルミ合金など軟らかい相手材との摺動では、相手摩耗量に非常に大きな差が生じる。図8に、ピンオンディスク試験における相手摩耗量の評価結果を示す。ピンにはAC8のφ10ピン、ディスクにはSCr415（硬度HRC60、粗さRa<0.1μm）を用い、ディスク側に各種DLCをコーティングして測定した。比較のため、図2でa-C:Hに分類されるHT-DLC（CVD法により作製）の試験も行った。HA及びHCに対しては、エアロラップを60秒間実施しており、HTは未ラップである。荷重は600N、ストローク30mmで160cpmでピンを往復摺動させた。雰囲気はエンジンオイル（ILSAC GF-4規格5W-30）中とし、MoDTC（モリブデンジチオカーバメイト）を700ppm含むものと含まないものを用いた。

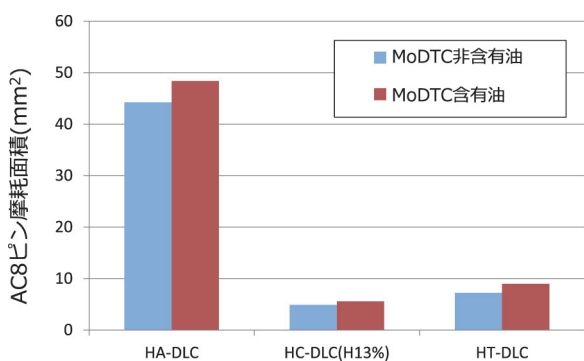


図8 ピンオンディスク試験におけるピン摩耗量

図8からHCはHAと比較して、ピン摩耗量が大幅に減少していること、また、CVD法で成膜したHTよりもピン摩耗量が小さいことがわかる。

日本国内では、摺動摩擦抵抗を下げるために、エンジンオイルに摩擦調整剤であるMoDTCを含有させることが一般的であるが、CVD法で成膜された sp^3 比率が高いDLCを、MoDTCを含有するエンジンオイル中で鋼材と摺動させた場合、面圧や温度などが一定条件を超えると急速に摩滅することが知られている。図9にSRV往復動摩擦摩耗試験機を用いたエンジンオイル中での摺動試験の結果を示す。SCM420浸炭（HRC60、Ra<0.05μm）ディスクに各種DLC膜を形成し、φ14×L22（FCD700）の円柱シリンダを押し付けて、100℃のエンジンオイル中で荷重400N、振幅1.5mm、回転速度50Hzの条件で60分間摺動させて摩耗状態を観察・測定した。エンジンオイルにはILSAC GF-4規格5W30のMoDTCを700ppm含有するもの

と全く含有しないものを用いた。

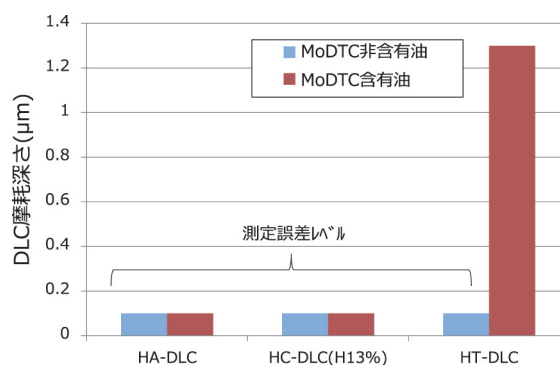


図9 SRV往復摺動試験におけるDLC摩耗量

CVD法によって形成されたHTは、MoDTC含有エンジンオイル中で鋼材と今回のような条件で摺動させると大幅に摩耗するが、HCはHAと同様に、摺動痕は確認されるものの、その深さは<0.1μmで、ほとんど摩耗しないことが確認された。これは、図5で示した通り、HCの sp^3 比率が高い（ sp^2 比率が低い）ことに起因していると推定される。

以上、述べたように、HCはMoDTCの有無にかかわらずエンジンオイル中で鋼材と摺動しても異常摩耗が生じず、また、アルミ合金のような低硬度相手材と摺動させてもCVD-DLCと同等以下の相手攻撃性（相手摩耗量）しか示さない。よって、この被膜は、例えばアルミ合金製ピストン、銅合金製ブッシュ、あるいは、ブッシュを外した時に鋼であるコンロッドと摺動するピストンピンなどの部品に適しているといえる。

4. むすび

自動車エンジン部品に好適なDLC膜として、ジニアスコートHCを開発した。ジニアスコートHCは以下の特徴を持つ新しいDLCである。

- (1) アーク式PVD成膜装置によって形成される被膜であり、水素含有量13atom%の条件でも、 sp^3 比率：約60%、膜硬度>50GPaという性能を持つta-C:Hである。
- (2) ドロップレットが非常に脱落しやすいという特徴を有し、ta-CであるHA-DLCと比較して、同等のラップ時間（エアロラップ60秒間）で相手材AC-8（アルミ合金）の摩耗量を約1/10に低減することが可能である。
- (3) sp^3 比率が高いため、エンジンオイル中にMoDTCが含有されていても異常摩耗を引き起こさない。

このように、ジニアスコートHCは、エンジンオイルの種類や相手材質を選ばず、ピストンピンをはじめとする様々なエンジン部品の被覆に好適なDLCであるといえ

る。ドロップレットが脱落しやすい原因の解明や、ピストンピンなどの実部品での評価を、現在も引き続き進めており、今後、さらなる特性改良にも取り組んでいく所存である。

参考文献

- (1) 鈴木：トライボロジスト,第61巻,第2号,p.109(2016)
- (2) 三原：トライボロジスト,第61巻,第2号,p.71(2016)
- (3) 大原、内海 他：日新電機技報 Vol.53 No.2 p.46 (2008.10)
- (4) J. Robertson, et. al., Diamond-Like Carbon for Data and Beer Storage, Materials Today, 10 (2007) 44.
- (5) 加納：トライボロジスト,第58巻 第10号 p.773 (2013)
- (6) 森口、柴田 他：日新電機技報 Vol.62, No.2 p.30(2017.5)
- (7) 村上、岡崎 他：日新電機技報 Vol.47, No.1 p.15(2002.3)

✎ 執筆者紹介



三宅 浩二 Koji Miyake
日本アイ・ティ・エフ株式会社
新製品開発室長



大城 竹彦 Takehiko Oshiro
日本アイ・ティ・エフ株式会社
新製品開発室



辻岡 正憲 Masanori Tsujioka
日本アイ・ティ・エフ株式会社
常務取締役