

MECHANICAL 表面改質&表面試験・評価の技術情報誌

2013

10

# SURFACE TECH

隔月誌  
メカニカル  
サーフェス・テック

<http://surface.mechanical-tech.jp>

No.016

特集

## 自動車における表面改質の適用状況

METAL SURFACE TREATMENT  
**WPC**

## ゼロへの挑戦。

テクスチャーコントロールで進化する WPC 処理

第5回ものづくり日本大賞  
**優秀賞受賞**

案件名「DLC被覆アルミニウム合金製ピストンの開発」



複合処理で常識を打ち砕く DLC コーティング

## 1 $\mu$ mの最終兵器。

**WPC**  
Diamond-Like Carbon

METAL SURFACE TREATMENT  
**WPC**

株式会社 不二WPC

# 自動車部品における微粒子投射処理とDLC被覆の複合処理

(株) 不二WPC

## 1. はじめに

DLCコーティングの実用化にあたっては、その高硬度特性によりバイト、ドリルなどの加工用工具への適応が主であったが、現在では、耐摩耗性、耐焼付き性、摺動性低減などを生かして乗用車などの輸送機器や一般産業機器などの摺動部材への使用が急速に進んでいる。そればかりでなく、ガスバリアー性によるPETボトルなどの内面被覆や生体適合性を生かした医療関係への応用など適応範囲の拡大もされている。しかし、DLC膜は多くの優れた特性を持ちながらも、同時に多くの課題も抱えている。実用上では、様々な工夫がなされているに係らず、密着性に関しては充分とはいえない。また、プラスチック材料との摺動や潤滑油中での摺動や損傷など、明確になっていない課題も多い。本稿では、自動車部品や周辺技術においてDLC膜が求められる特性に焦点をあて、その課題を述べるとともに、微粒子投射処理(WPC処理)を下地として適用した場合の特性について解説する。

## 2. DLC膜の凝着特性と密着性

DLC膜を自動車部品等の摺動部材、または工具類および金型に使用する場合、

金属材料に対する凝着特性の良好さは重要な特性である。摺動部材の摩擦や摩耗の主たる要因として摺動部材の凝着が挙げられる。また、工具や金型の性能や寿命に対しても凝着が大きな要因となっており、DLC膜の適応の重要な分野である。DLC膜の良好な凝着特性に関しては、共有結合で構成されるDLC膜と金属材料の金属結合とが相互作用が少ないため、凝着が起きにくいと理解されている。

一方、DLCの優れた凝着特性は、金属材料にDLC被覆を行う場合、密着性が確保しにくいということを意味している。金属材料に対するDLC膜の密着性に関して(一般的に、薄膜の基材に関する密着性に関して)は、未だ、明瞭となっていないとは考えられない。とりわけ、DLC膜に関しては、他のTi系薄膜(TiNなど)材料との比較で密着性確保が困難であり、対策が急がれている。DLC膜と基材の密着に関しては、DLC膜構成元素である炭素と基材との炭化物形成などが言われているが、例えば、DLC被覆の主要な対象である鉄鋼(遷移金属)材料の炭化物は侵入型であり、鉄鋼基材・DLC膜界面の炭化物形成などは考えにくい。また、炭化物生成を前提にするには、DLC膜の密着性は不充分である。一方、AlやCuなど炭化物を生成しに

くい材料(元素)に対する密着性確保が困難なことも事実である。そうした点からは、DLC膜の密着を考えるに当たっては、表面単位や不純物単位の重なりによる化学吸着など、第一原理計算的なアプローチが必要と考えられる。

また、実践的に密着性を論ずる場合は、界面の密着性だけでなく、負荷に対する変形追随性が重要な要素となる。現実には、薄膜の密着性の評価法(スクラッチ試験、ロックウェル試験など)は、密着も含めた変形追随性を評価している。変形追随性は膜の弾性率、残留応力などにより大きく異なるため、密着性の議論においてはそうした物性的な諸特性を含めた検討が必要である。

密着性向上のための取り組みでは、SiやCrなどの中間層の挿入などがなされている。中間層挿入は実用的に有効な方法であるが、界面が増加するためにはく離要因が増加する、真空プロセスでの中間層材料は膜密度のバルク材料との比較で低下する、膜に構造が出来る等の問題があり、中間層それ自体の強度の確保も課題になる。界面はく離の観察像を図1に示す。本例では、はく離は基材直上での中間層内の破壊と考えられる。実際のプロセスでは、洗浄工程の緻密化、成膜前のプレスパッタなどが密着性は大きく



基材と中間層がはく離

図1 基材/中間層/DLC

影響する。同時に、中間層の形成、構造等は成膜各社のノウハウによってなされているため、その機構や効果などの統一的な理解は出来てはいない。また、一般的に界面の接合状態の評価や薄い中間層の評価などは、解析・分析的に難しく評価法の検討も必要である。

### 3. 表面形状形成による

#### DLC 膜の摺動特性と密着性

##### 3.1 DLC 被覆の下地処理

DLC の実部品への適応にあたっては、下地の硬度や表面形状などが摩擦係数（潤滑性）や密着性に大きく影響する。潤滑下（潤滑油使用）では、油溜まりの形成による潤滑油の保持が有効であり、自動車用エンジンではシリンダーにおけるクロスハッチ加工などが施されている。油溜まりに寄与する表面の形状に関しては、クロスハッチ加工の様な機械加工による線状形状よりも、ディンプル形状の独立した凹凸が有効と考えられる。形状の評価と同時に、形状の作製法が様々に試みられている。形状形成の方法としては、機械加工、レーザ加工などが試みられてはいるが、複雑形状への適応性やコスト的な観点から、微粒子投射処理が幅広く用いられている。

##### 3.2 DLC 被覆の下地処理としての微粒子投射処理

微粒子投射処理は、微粒子衝突法、微粒子ピーニングなどともいわれ、ショット・ピーニングの一種である。通常のショット・ピーニングとの違いは、投射材の粒径と投射速度にある。通常、ショット・ピーニングでは、0.3mm 以上の粒子が用いられ、投射速度も数十 m/sec. ~ 100m/sec. 程度であるが、微粒子投射処理では、数十 $\mu$ m 以下の微細粒子を数百 m/sec. 程度の高速で投射する。微粒子投射処理では、高速な微粒子を投射することにより、材料表面に大きな塑性変形をもたらす。その結果、材料表面の金属組織や表面形状にショット・ピーニングとは異なる様々な効果を与える。

DLC 膜の下地処理として微粒子投射処理を考えた場合、鉄鋼材料と Al 合金などの軽合金では異なる効果がある。鉄鋼材料に微粒子投射処理を施した場合、材料表面に付与される残留応力や形成される微結晶（ナノ結晶）組織による、表面硬化層の形成や疲労強度の向上が主たる効果をもたらす。Al 合金などの軽合金では投射粒子とのメカニカルアロイニングにより基材と投射粒子との混合層が形成される。混合層形成により Al 合金などの軽合金表面に DLC 膜と相互作用の大きい元素による混合層を形成する等、新たな機能を付加することが可能となる。また、混合層はナノレベルまで微細化しており、硬度も高くなっている。さらに、共通するものとして、表面に数十 $\mu$ m から数十 $\mu$ m の範囲の微小ディンプル

（凹凸）を形成することも可能となっている。微小ディンプルは潤滑下での油溜まりに有効なサイズとなっている。微粒子投射処理により形成された表面形状（凹凸）と潤滑下での耐焼付き性の関係を図 2 に示す。潤滑下では、表面形状（凹凸）の形成による油保持性が耐焼付き性の向上に対して有効な処理となっている。

##### 3.3 鏡面処理と微粒子投射処理の下地における DLC の摩擦試験

表面形状が DLC 膜の摺動特性に与える効果を以下に示す。鏡面処理ならびに微粒子投射処理により表面形状（凹凸）を作製し、各基材（SCM415）に DLC 被覆を施し、無潤滑下でボールオンディスクによる摩擦試験を行った。表面のレーザ顕微鏡観察を図 3 に、摩擦試験の結果

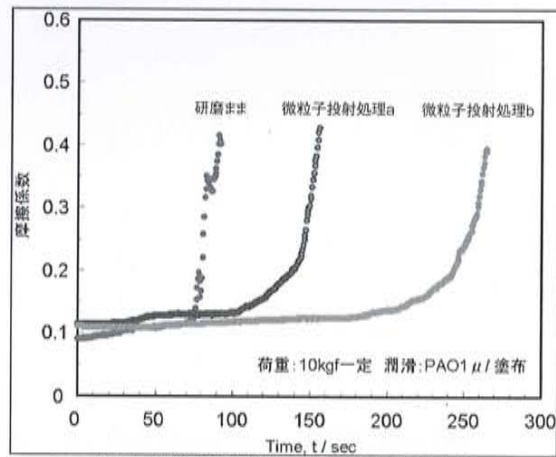


図 2 微粒子投射処理と研磨面の耐焼付き性

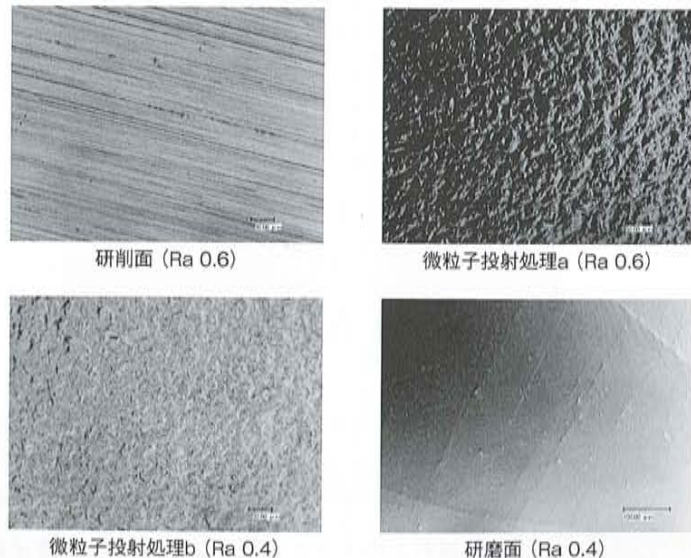


図 3 微粒子投射処理により形成した表面のレーザ顕微鏡観察像

を図4に示す。ボールオンディスクによる摩擦係数測定では、湿度等の試験条件により異なる挙動を示すが、本条件では鏡面状態と比較して、微粒子投射処理により表面形状(凹凸)を形成した試料が低摩擦を示し、かつ安定した摩擦係数の挙動を示した。鏡面試料の摩擦係数の高さならびに不安定さは、吸着した水分等の影響により、スティックスタック現象が起きたと考えられる。ボールオンディスクによる摩擦試験や実部材の摺動においては、負荷面圧、摺動速度ならびに接触面積などにより異なる結果が得られるが、鏡面試料に対して表面形状(凹凸)を形成した試料の再現性も良好であり、湿度等の影響は少ない。また、潤滑下はもとより無潤滑(ドライ)摺動においても、表面形状を形成することにより有効な低摩擦が実現されることが確認される。表面形状の計測ならびに最適化は今後の課題ではあるが、微粒子投射処理とDLC被覆の複合化は、DLC膜の産業適用においてきわめて有効な技術と言える。

#### 4. 潤滑油とDLC膜

DLC膜の自動車部品への使用の拡大から、潤滑油中の使用が増加している。潤滑下でのDLC膜の特性として、膜種による添加剤との反応や摩擦特性の違いなどが報告されている。その多くは、ta-Cとa-C:Hの特性の違いを-Hや-OHの終端の違いによるものとして解釈している。しかし、a-C:Hの水素量が20%程度であることや生成プロセスを考えればta-C, a-C:Hいずれにしても初期的にはH終端されていることなどから、-Hや-OHなどの終端が大きく影響するとは考えにくく、膜密度や疎密で表現される膜の表面構造が影響していると考えるのが妥当だと考えられる。潤滑油中で摩擦に寄与するトライボフィルムは基本的に潤滑油成分や添加剤構成分子の吸着によるものと考えられる。トライボフィルムは元来、金属材料など緻密な表面に構成され吸着分子層によると考えられる。ta-Cは膜密度が高く(90%

以上)緻密な構造を有している。一方、a-C:Hは60%程度の密度しかなく表面構造は非常にルーズなものとなっている。従って、ta-Cは金属材料表面と同様に整列した吸着分子層が形成可能であるが、a-C:Hでは有効な吸着分子層が形成されないと考えるのが妥当である。各表面の吸着状態の模式図を図5に示す。

また、DLCとMoDTC(有機モリブデン)との反応なども報告されており、潤滑下でのDLCの使用に関しては様々な課題がある。MoDTCによるDLCの損傷についての一例を示す。潤滑下の摩擦・摩耗試験としてSRV試験が用いられているが、SRV試験とボールオンディスク試験では異なる結果が得られる場合がある。SRV試験による膜はく離のFIBによる観察例を図6に示す。図からMoDTCによる反応による損傷ではなく機械・力学的な要因による破壊が発生していることが確認される。一方、ボールオンディスク試験では図7に見られるような、亀裂ならびに亀裂部の化学的な損

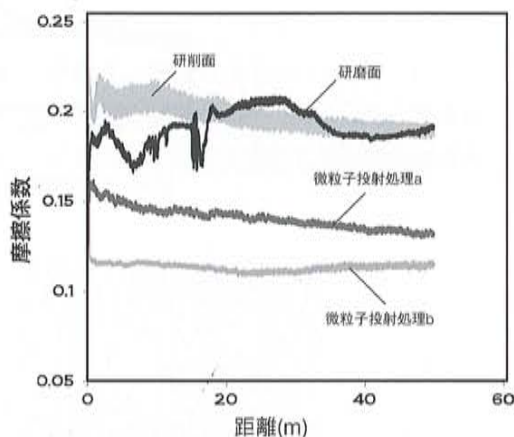


図4 表面形状制御によるDLCの摩擦試験結果

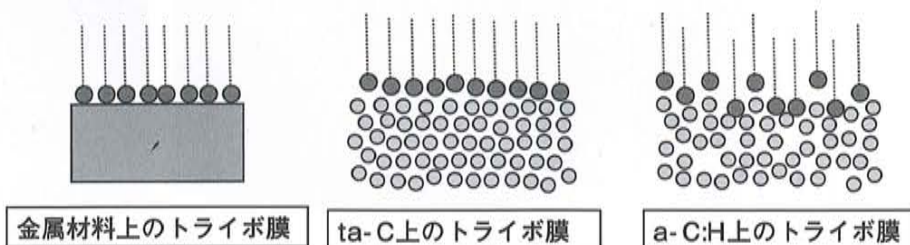


図5 表面不均一によるトライボ膜の構造モデル

傷、**図8**に示すDLC・基材界面の化学的な損傷が観察される。このことは、機械的な損傷はサイクル数に依存し、化学的な損傷は時間に依存するため、DLCとMoDTCとの反応などの検討には低サイクル・長時間の試験による補完が必要ことが確認される。また、この間の検討の結果から、すでに報告されているように、MoDTCによるDLCの損傷に関してはSi添加が有効なことが確認された。さらに、膜損傷と膜亀裂の発生との相関が高いこと、前述のトライボフィルムの生成と同様に添加剤による保護の効果が高いことなどが確認されている。

## 5. おわりに

微粒子投射処理とDLC被覆の複合技術による摺動部材の摩擦の低減やDLC膜の密着性向上は、前述した微粒子投射処理による表面形状（油溜まり）の形成が大きな効果を生んでいる。複合技術の優位性はそればかりではなく、微粒子投射処理による表面硬化層の形成や疲労強度の向上が大きな優位性を有している。材料表面の硬化層形成は硬質薄膜を被覆した場合、負荷による変形を低減させることや硬度分布を傾斜化することで界面にかかる応力を緩和して、密着性に寄与する。

微粒子投射処理は、材料表面の硬化層の形成、残留応力の付与ならびに表面形状の形成が可能である。実際には、それぞれの効果が複合して起きるため、実用的な部材に複合処理を施す場合、DLC被覆の選択も含め、使用条件や使用材料に対応した処理・被覆が求められる。微粒子投射処理とDLC被覆の複合技術を工具や金型に使用する場合は、多くの場合、密着性の向上が主要な課題となり開発課題は比較的明瞭である。しかし、自動車部品などの摺動部材に適用する場合は、密着性の向上だけでなく、相手攻撃性や潤滑油の有無、部材の加工精度や表面粗度などの影響が大きく、適応にあたっては十分な検討が必要である。

(取材協力：下平英二氏、熊谷正夫氏)

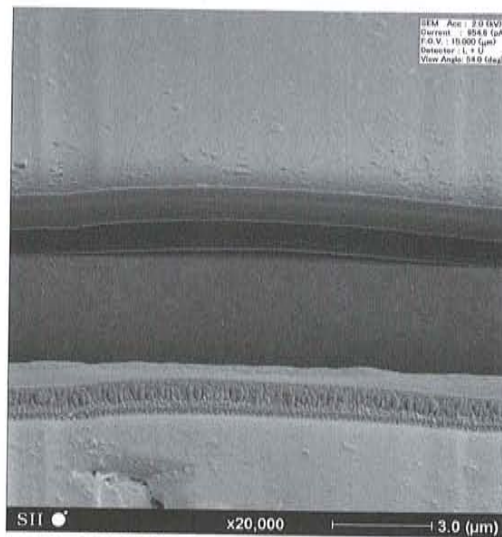


図6 SRV試験によるDLC膜のはく離のFIB観察像

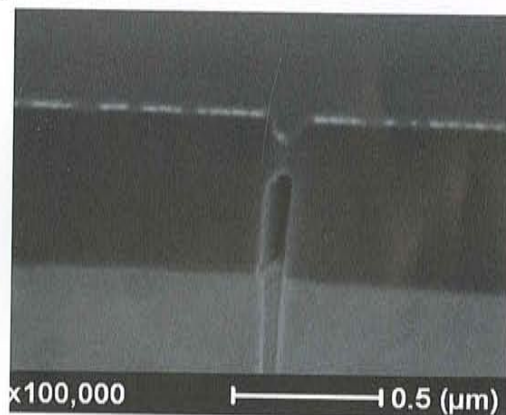


図7 ボールオンディスク試験によるDLC膜の亀裂・損傷のFIB観察像

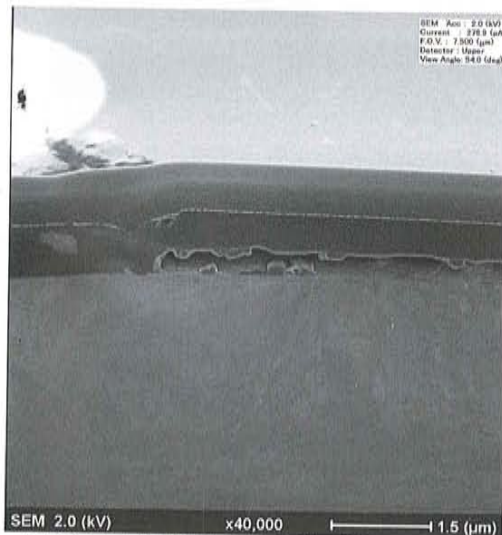


図8 ボールオンディスク試験によるDLC膜・基材界面の損傷のFIB観察像