

DLC のトライボ特性に対する下地処理の効果

Effect of the Substrate treatment for the tribological properties of DLC

熊谷正夫

Masao Kumagai

(株)不二 WPC

Fuji WPC Co., ltd.

1. はじめに

ダイヤモンドライクカーボン(DLC)は低摩擦硬質薄膜として工具、摺動部材など幅広く用いられてきている。一般に、硬質薄膜は DLC 膜もふくめて、工具応用から始まり摺動部材への適応へと使用範囲が拡大される。工具応用から摺動部材への拡大に伴い、必要な膜特性や基材の処理が異なってくる。工具では硬質薄膜を被覆する基材として、超硬合金をはじめとした高硬度な材料が使用されている。また、表面形状も研磨等を施した鏡面に近いものがほとんどである。一方、歯車、軸受けなどの摺動部材は工具と比較して低硬度の材料を用いている事や表面形状も切削あるいは研削のまま用いられているのが主となっている。また、自身の耐摩耗性だけでなく相手攻撃性に関しても注意を払う必要がある。

とりわけ、DLC 膜の摺動部材への適応にあたっての大きな課題は密着性の確保である。基材として低硬度な基材を使用する場合、DLC 膜/基材界面の密着強度の向上だけでなく、下地変形に対する追従性の確保や基材の表面改質による基材の変形量を低下させる事が有効である。また、基材の表面形状も DLC 被覆部品の摩擦特性や密着性に影響を与える。

ここでは、微粒子投射処理(FPB: Fine Particle Bombarding)を中心に、実用基材の表面改質が DLC 被覆部材の摩擦特性や密着性に与える効果について紹介する。

2. 微粒子投射処理について

2.1 微粒子投射処理の概要

微粒子投射処理(FPB: Fine Particle Bombarding)は、ショット・ピーニングの一種であり、投射粒子の粒径が小さい事や投射速度が速い事が特徴である(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10m/sec.~100m/sec.であるが、微粒子投射処理では、数10 μ m以下の微細粒子を、数100m/sec.で投射する)。また、微粒子投射処理は工業的にはWPC処理®として幅広く用いられている。WPC処理の特徴は、投射粒径が小さく、高速なことにより、非投射材表面に大きな塑性変形をもたらすことである。ショット・ピーニングとWPC処理によりもたらされる材料表面の変形の模式図を図1に示す。WPC処理では材料表面に大きな塑性変形をもたらすため、投射材、非投射材の硬度や延性など機械的特性の

ちがいにより種々の表面改質が可能となる。具体的には、硬い（加工硬化性の高い）材料に硬い粒子を投射すれば、非投射材表面に比較的均一なナノ結晶層^{1,2)}や微結晶層の形成、基材表面部への大きな残留応力の付加が可能である。また、軟質の微粒子を硬質の基材に投射することにより、表面被覆が可能であり、二硫化モリブデン（MoS₂）やスズ（Sn）の投射による潤滑膜の形成などが行われている。さらに、軟質粒子を軟質材料に投射すれば、軟質材同士の複合表面の形成なども可能で、アルミニウム合金の表面改質^{3,4)}などに適応されている。

また、トライボロジー的観点からは、WPC処理は微細ディンプル(凹凸)の形成など、表面形状の形成に対して有用な手法である。WPC処理により形成される表面形状は、投射粒径が数 μm から数10 μm であることから、平面では10 μm 程度、凹凸で μm オーダーであり、油保持性の向上による焼き付き防止など潤滑において重要なスケール領域となっている^{5,6)}。各種粒子投射により形成される表面形状の模式図を図2に、WPC処理により形成される表面の観察結果を図3に示す。

WPC処理をDLC被覆の下地処理として用いる場合、基材の硬化による実質的な密着性の向上と表面形状の形成によるトライボ特性の向上などの効果が予想される。

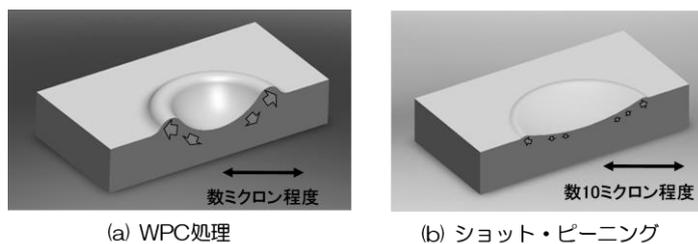


図1 WPC処理(a)とショット・ピーニング(b)による基材の変形の模式図

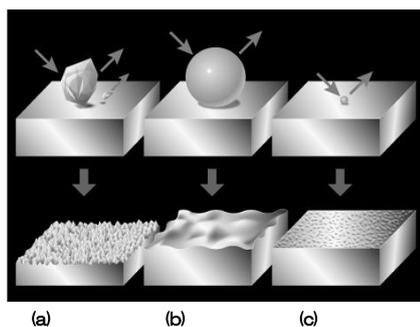


図2 各種粒子投射により形成される表面形状の模式図
(a)ブラスト (b) ショット・ピーニング (c) WPC処理



図3 WPC処理面の観察像

2.2 微粒子投射処理による表面硬化層の形成

WPC処理は金属の表面層に大きな塑性歪を加えるため、材料の表面部に大きな圧縮応力を付加することができる。また、大きな塑性歪は動的再結晶などによる、金属表面層の結晶の微細化・ナノ結晶化^{1,2)}なども誘起する。材料表面に付与された圧縮残留応力や微結晶化は、主として、疲労破壊に対して有効に作用するため、バネ材、歯車など繰り返し応力が付加さ

れる機構部品に適応されている。

圧縮残留応力の付与や金属組織の微結晶化(ナノ結晶化)は同時に表面層の硬度上昇ももたらす。SCM420 浸炭焼入鋼に WPC 処理を施した試料の残留応力ならびに硬度分布の測定例を4図に示す。表面層に 1700MPa 程度の圧縮残留応力が付加され、表面硬度もピッカース硬度(Hv)で 750 程度から 1000 程度に上昇していることが確認される。また、同試料の電子顕微鏡像 (TEM 像) を図5に示す。試料の表層が 0.5 μm の範囲でナノ結晶化していることが確認される。

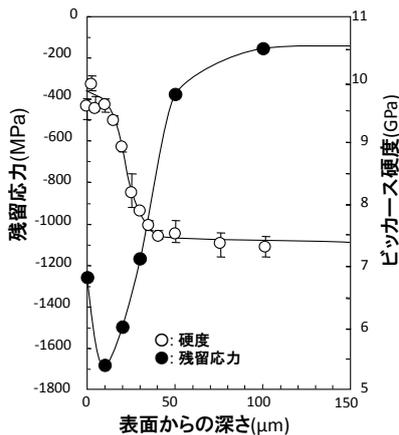


図4 SCM420 浸炭焼入鋼に WPC 処理を施した試料の残留応力ならびに硬度分布

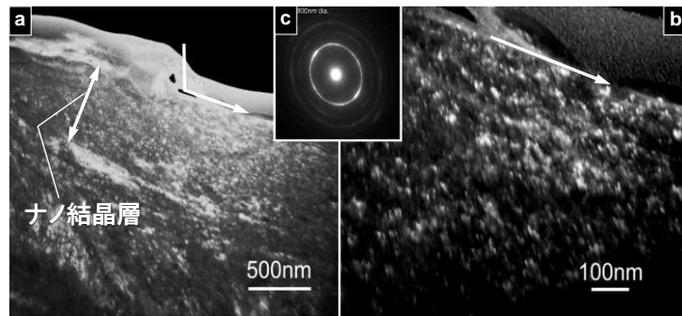


図5 SCM420 浸炭焼入鋼に WPC 処理を施した試料の (a)TEM 像 (b)暗視野像 (c)電子線回折パターン

2.3 微粒子投射処理による表面形状の形成

WPC 処理は粒子の断続的な投射により表面に塑性変形をもたらす事から、被投射材料の表面に凹凸(ディンプル)形状を形成する。形成される凹凸(ディンプル)の形状は投射する粒子の粒径ならびに投射速度に依存する。WPC 処理により形成される典型的なディンプル形状のレーザ顕微鏡による観察・計測例を図6に示す。WPC 処理で通常用いられる 50 μm ϕ 程度の粒子を投射した場合、凹み(ディンプル)は径 10 μm ~20 μm 、深さ 0.1 μm ~0.2 μm 程度である。形成されたディンプルの形状は自動車部材、機械構造用部品の潤滑油等の油ダマリの形成に適したオーダーと考えられる。また、WPC 処理により形成されるディンプル形状は塑性加工により形成されるため、レーザ加工などの様に熱的な影響を受けない事やしゅう動に影響を与えるシャープ・エッジを形成しないなどの利点がある。さらに、実用的には、歯車や金型など異形材や内面への処理が

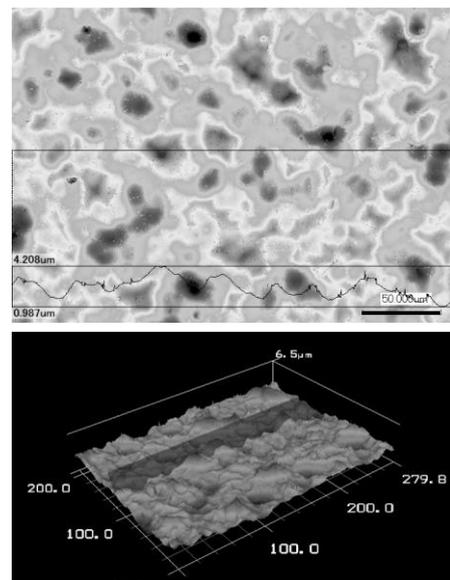


図6 WPC 処理により形成されたディンプル形状のレーザ顕微鏡による観察・計測例

容易である事、低コストである事なども長所である。

3. 微粒子投射処理と DLC 被覆の複合処理について

3.1 複合処理による DLC の密着性向上

既に述べたように、DLC 膜は硬質潤滑材料として工具などの加工用治具をはじめしゅう動部材にまで急速に使用範囲が広がってきている。また、DLC 膜は製造プロセスや成膜条件により、高硬度の ta-C、低硬度の a-C、水素を含有する a-C:H をはじめとして、第三元素として Si, N などを添加しているものまで、様々な特性を付加する事が可能な材料である。それら優れた特性を有している DLC 膜の最大の課題は、基材への十分な密着性の確保が難しい事である。DLC 膜の密着のメカニズムは十分に解明されているとは言い難いが、中間層の工夫や膜の多層化など実用的な試みがなされている。

DLC 膜の密着性向上のための下地処理(基材の表面改質)では、密着性が膜・基材の接着ならびに基材の変形に対する追随性に関与する事から、基材の硬化処理(降伏荷重の上昇)が有効であり、浸炭や窒化などの熱処理による硬化層の形成が行われている。WPC 処理は図4に示す様に、材料表面の硬度上昇をもたらす事、熱処理などと複合化が容易な事、硬化の機構としての結晶粒微細化硬化は基材の脆化をもたらさない事など DLC 被覆の下地処理として有効な処理である。そればかりでなく、WPC 処理で形成される表面形状もまた密着性に影響を与える。

表面形状が密着性に与える効果について示す。DLC 膜は様々な特性を有しているため、膜特性により効果が異なると考えられる。ここでは、摺動部材への適応を想定し、膜の回り込み、膜硬度などを考慮して、プラズマ CVD により形成した a-C:H による評価結果について示す⁷⁾。成膜装置の模式図を図7に、作製した DLC 膜の物性を表1に、ラマン分光、ERDA の測定結果を図8,9に示す。表ならびに図から典型的な a-C:H であることが確認される。

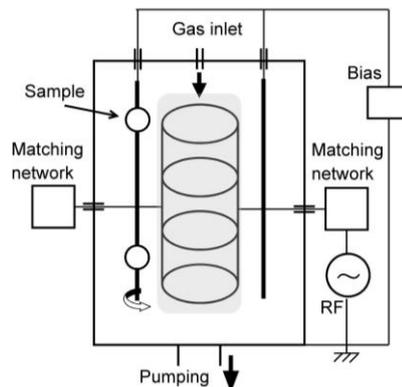


図7 DLC 成膜装置の模式図

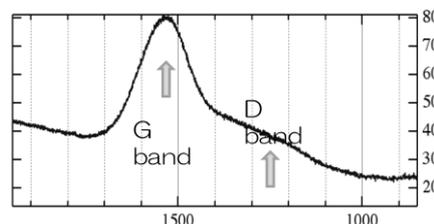


図8 使用した DLC 膜のラマンスペクトル

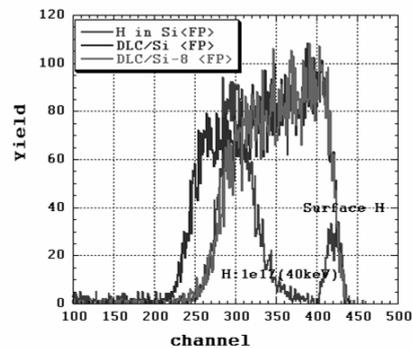


図9 使用した DLC 膜の ERDA

表1 DLC 膜の特性

製法	水素量(%)	硬さ(GPa)	残留応力(GPa)
PCVD	20~22	20~23	1.5~1.8

WPC 処理・DLC 複合処理による密着性に対する影響について検討した結果を示す。基材としてハイス鋼(SKH51)を用い、鏡面ならびに WPC 処理により表面形状を形成した試料を作製し、上記の特性を有する DLC 膜を被覆した。その際、WPC 処理では表面に硬化層が形成されるため、その影響を低減させるため、両試料表面に TiCN 膜を形成し、DLC 被覆を行った。密着性評価は Ball on Disk 試験機を用いて、負荷荷重を増加させながら繰り返し負荷を与える連続荷重法 8,9,10)ならびにロックウェル圧痕試験を用いた。

連続荷重法では、Ball の摩耗や凝着を防止するために 4.0mm^φ のアルミナ (Al₂O₃) ball を使用した。連続荷重法による密着性評価の結果を図 10 に、試験後の表面観察の結果を図 11 に示す。鏡面に DLC を被覆した試料では、10N の荷重で剥離が発生しているが、表面に微粒子投射法 (WPC 処理)を行い、微細な凹凸を形成した試料では 15N まで、摩擦係数の上昇と破壊に伴う AE 信号は観察されていない。しゅう動痕の観察結果でも、WPC 処理を施した試料では微少な剥離が観察されているが、鏡面試料では全面にわたって剥離が進行していることが確認される。また、試験終了時の ball の摩耗面の観察を図 12 に示す。最大負荷荷重ならびに試験時間が、鏡面試料(10N, 1200sec), WPC 処理(15N, 1800sec)と異なるにもかかわらず、摩耗径が小さく、摩耗面も綺麗である。ロックウェル試験による変形追随性を評価した結果を図 13 に示す。鏡面試料と WPC 処理試料とを比較すると剥離や膜浮きの状態が大きく異なり、WPC 処理試料の密着性が良好である事が確認され、変形に対する追随性も良好なことが確認される。微粒子投射法(WPC 処理)による表面形状形成による密着性向上

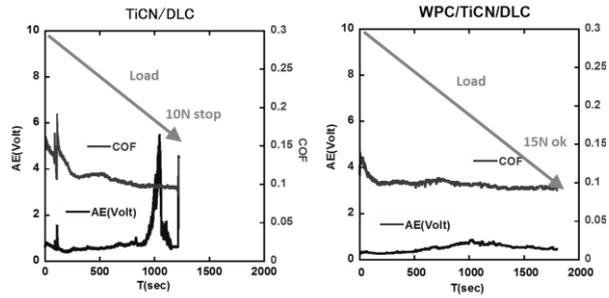


図 10 鏡面試料、WPC 処理試料の密着性試験結果

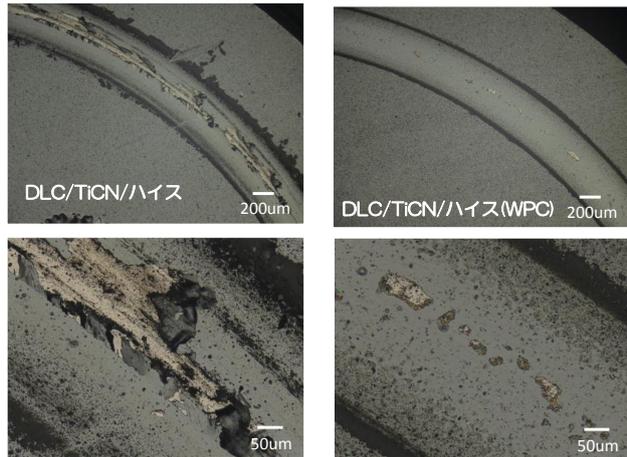


図 11 密着性試験後の試験片の表面観察結果



図 12 密着性試験後の ball の表面観察結果

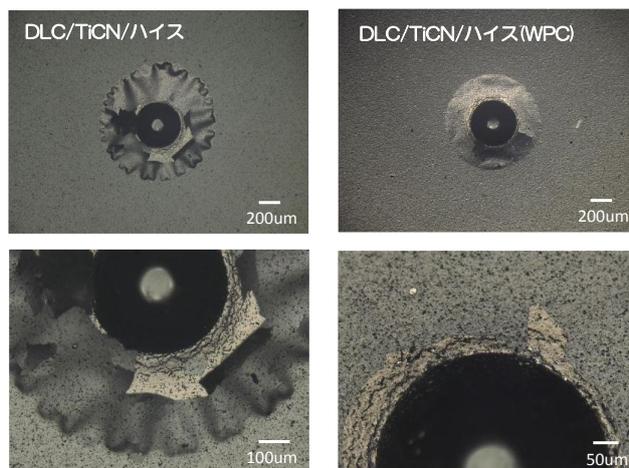


図 13 ロックウェル試験による変形追随性の評価

のメカニズムとしては、表面の凹凸形状による負荷時の膜に対する応力分布の不均一性が DLC 膜に微細な亀裂を生成し変形追従性や亀裂伝播を防いだと考えられる。

本結果では、表面形状の形成により相手攻撃性は低下しているが、相手材料の硬度や DLC 膜の種類により相手攻撃性が増加する場合も考えられ、WPC 処理・DLC 複合処理にあたっては、使用条件の最適化が必要である。

3.2 WPC・DLC 複合処理のトライボ特性

WPC・DLC 複合処理では、材料表面の硬度上昇とともに表面形状が形成される。表面形状形成による摩擦・摩耗特性などのトライボ特性に与える影響について示す。

クロムモリブデン鋼(SCM415)にWPC処理による表面テクスチャ形成後DLC被覆を行い、表面形状による摺動特性の違いについて調べた。試料(粗さ)は鏡面試料(Ra0.04; Rz0.4), 研削面試料(Ra0.6; Rz3.7), WPC処理2条件(Ra0.4; Rz0.27, Ra0.6; Rz3.7)ならびに未被覆試料(研削面 Ra0.6; Rz3.7)である。試験試料の光学観察(デジタル・マイクロスコープ)の結果を図14に示す。しゅう動特性は無潤滑(dry)条件でボールオン試験により摩擦係数を測定した。測定条件を表2に示す。摩擦摩耗試験の結果を図15に示す。鏡面研磨試料の場合、摩擦係数の変動が大きく、再現性も良くない。一方、表面テクスチャ形成を施した試料は摩擦係数の変動も小さい。これは、鏡面試料では水分の吸着などを要因としたスティックスリップ現象が起きているためと考えられる。WPC処理による表面形状の形成によりスティックスリップ現象の抑制やしゅう動特性の向上が確認される。また、WPC処理条件で摺動特性が異なるが、試験時の面圧や下地の変形等に依存したものと考えられ、実際に使用する条件と表面テクスチャに関する知見の蓄積が必要である。

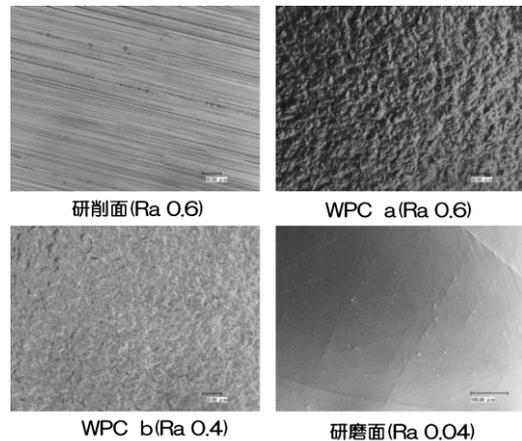


図 14 摩擦・摩耗試験に用いた試験の表面観察結果ならびに表面粗さ

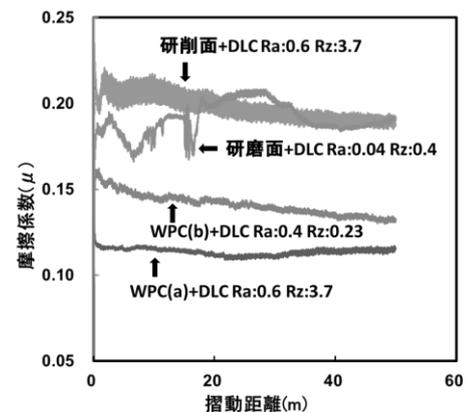


図 15 摩擦・摩耗試験結果

表 2 ボールオンディスク試験条件

測定条件		試料		ボール		環境	
半径	4mm	表面処理	WPC, DLC	表面処理	無	温度	20°C
速度	10cmm/s	基材	SCM415	寸法	6mm	雰囲気	大気
荷重	5.0N					湿度	35%

3.3 WPC・DLC 複合処理の実部材への適応

上記の知見に基づき、自動 2 輪用ギヤボックスを用いた性能評価を行った。投射微粒子を選択し、未処理ならびに比較的粗め、微細の 2 種類のディンプル形状を形成したギヤを用いて、作製した試験装置によりしゅう動試験を行った。試験後の外観観察の結果を図 15 に示す。ギヤ試験の結果、使用した市販ギヤの表面の

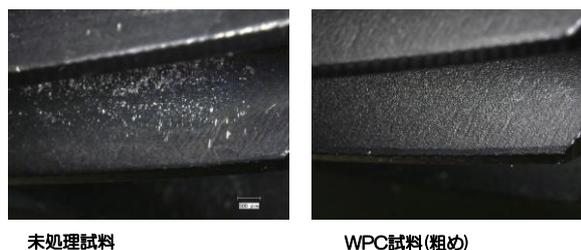


図 15 歯面のしゅう動試験後の歯面の観察結果

加工精度の影響や各刃面の当たり具合によるバラつきがあるものの WPC 処理では未処理と比較して刃面の損傷(膜剥離)が低減していることが確認される。

本評価では、未処理試料の加工形状が明確ではない事や潤滑状態での試験であり、必ずしも、これまでの結果とは対応していないが、DLC 膜の密着性に対して表面状態など基材の改質が重要な要素となっていることが確認される。

4. おわりに(今後の課題と展望)

WPC 処理や DLC 被覆などの表面改質は、多くの未解決な課題を有しながらも、実用的に様々な分野で用いられてきている。現実の使用では、その効果は様々であり、顕著な改善効果がみられるものや殆ど効果が得られない物などが存在しているのが現実である。WPC 処理や DLC 被覆などの表面改質の使用状況では、工具、金型や潤滑部材など使用目的も様々であり、使用される面圧、潤滑の有無(潤滑剤、添加剤の種類)などの使用条件も異なっている。また、大きな問題として使用者から処理メーカーへのフィード・バックが十分でないなどの課題がある。

処理効果のバラつきは、言うまでもなく効果発現や損傷のメカニズムが完全には明らかになっていないことによる。WPC 処理や DLC 被覆の効果メカニズムの解明については、徐々にではあるが明らかになってきている。効果メカニズムの解明に関しては、評価法や計測法の確立が必須であり、メカニズムの解明とあわせて今後の課題と考えられる。

表面処理(改質)は、これからますます拡大する分野であり、WPC 処理・DLC 複合処理に限らず、各種の複合処理が重要となってくると考えられる。複合処理の進展にあたっては、固有技術を有する企業間のオープンな連携などがますます重要である。

参考文献

- 1) 高木 眞一, 熊谷 正夫, 伊藤 裕子, 小沼 誠治, 下平 英二: “微粒子ピーニングによる SCr420 浸炭焼入れ鋼表面のナノ結晶化”, 鉄と鋼 92, 5, 318-326, 2006
- 2) 高木 眞一, 熊谷 正夫: “FPB 処理による表面ナノ結晶化”, 精密工学会誌 72(9), 2006, p1079
- 3) T. Horiuchi, M. Kano, K. Yoshida, M. Kumagai, T. Suzuki: “Method of Applying DLC Coating on Aluminum Alloys”, *Tribology Online*, 136, 5(2), 2010

- 4) 中村紀夫, 高木 眞一: “微粒子ピーニングにより工業用純アルミニウムの表面近傍に形成されたナノ複合組織”, 軽金属, 155,61(4), pp155-159, 2011
- 5) 熊谷正夫: “WPC 処理によるトライボ特性の向上”, 潤滑経済,10, 12, 2011
- 6) 佐々木信也: “表面改質によるトライボマテリアルの創製”, 潤滑経済, 2, 6, 2009
- 7) 熊谷正夫, 高木 眞一, 矢ヶ部 文哉, 神保 嘉雄, 長谷川 祐史: “DLC 被覆による転動疲労寿命の延長”, 表面技術, 428,57(6),2006
- 8) T. Horiuchi, K. Yoshida, M. Kano, M. Kumagai, T. Suzuki: “Evaluation of DLC Coating Damage in the Delamination and Wear Test” *Tribology Online*, 5(3), 2010, p129
- 9) T. Horiuchi, K. Yoshida, M. Kano, M. Kumagai, T. Suzuki: “Evaluation of Adhesion and Wear Resistance of DLC Films Deposited by Various Methods” *Plasma Process. Polym.* 6, 2009, p410
- 10) 熊谷正夫: “DLC コーティングの密着性における試験・評価方法” *Mechanical surface tech*, (12), 23-25, 2013