

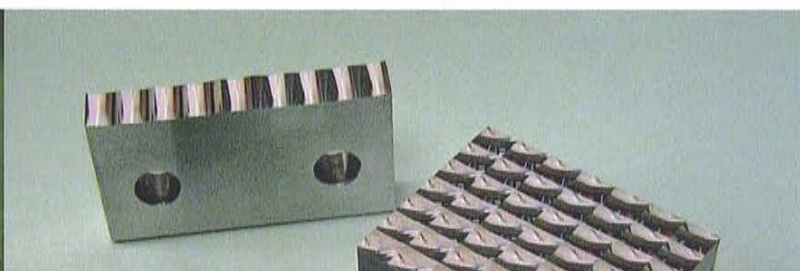
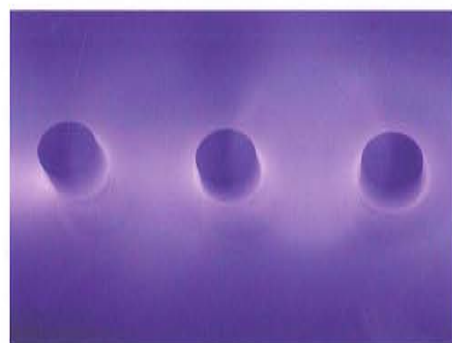
特集

DLC コーティングの現状と今後の展望

セルテスDLCコーティングは進化します!

2013年春 新世代装置増設

- ▶ 被膜ラインアップ拡大
- ▶ コーティングエリア拡大
- ▶ 耐疲労性・耐衝撃性アップ



DLCコーティングの密着性における試験・評価方法

(株)不二WPC 技術部 部長 熊谷 正夫

1. はじめに

ダイヤモンドライクカーボン (DLC: diamond-like carbon) は、バイト、ドリルなど加工用工具、塑性加工用金型や摺動部材など機械構造用部材の耐摩耗、低摩擦材料として広く使用されてきている。また、生体適合性による医療用部材やガスバリアー性を利用した PET ボトルの内面被膜など適応範囲の拡大もなされている。そうした DLC 膜の適応分野の拡大に伴い、密着性など DLC 膜が有する課題も明らかになってきている。

機械構造用部材に対する DLC 膜の主たる使用目的も、高硬度膜としての工具や金型応用から、低摩擦特性を利用した自動車用部材など摺動部材への展開に拡大してきている。DLC 膜を摺動部材に用いる場合、DLC 膜の相手攻撃性や剥離片による摩耗の促進など、工具や金型とは異なる諸課題についての検討がより必要となる。とりわけ、DLC 膜の密着性の確保は重要である。DLC 膜の低摩擦発現は、DLC が共有結合性の高い炭素 (C) を主成分としているため、機械構造材料に使用される金属材料とは化学結合様式が異なり、凝着等が起きにくいと考えられている。反面、そうした DLC 膜の優れた特性は基材 (部材) に対する密着性の確保が難しいといった関係にある。密着性確保のために金属ならびに DLC 膜と相性の良い中間層を挿入する等の処理がなされているにもかかわらず、DLC 膜の産業応用におけるトラブルの多くは、膜はく離が要因となっているのも現実である。

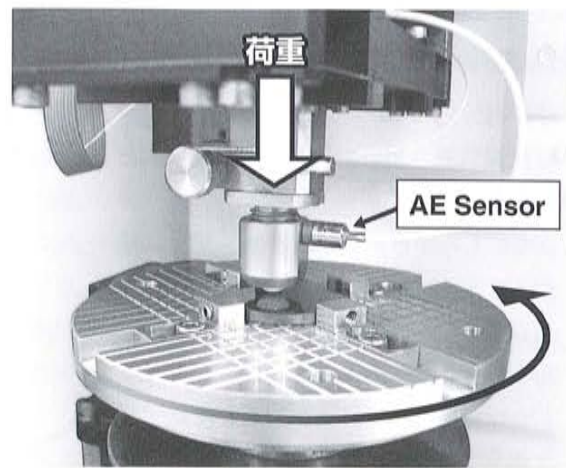
現在、成膜プロセスや条件により、異

なる特性を有する DLC 膜の作製が可能となっている。また、DLC 膜の産業部品への使用においては、様々な基材への DLC 被覆が必要となるとともに、相手材や使用条件 (負荷、接触面積や潤滑剤など) も多岐にわたる。そうした中で、実用的には、使用条件に合わせた膜種や膜特性の選択など密着性の評価が重要である。さらに、はく離過程の解明など DLC 膜の密着機構の解明などを通じた密着性向上の取り組みに関しても、評価法の検討は大きな課題である。本稿では、そうした観点から、DLC 膜の評価として、膜の密着性に注目して述べる。

2. DLC 膜の密着性評価について

2.1 DLC 膜の密着性評価法

実用的な視点から DLC 膜 (硬質薄膜) の密着性を考えると、密着性は基材・膜の接合強度、膜の基材の変形に対する追従性、摺動による膜・基材界面のせん断力 (摩擦係数が関与する) への抵抗性など、様々な要素が複雑に関係している。現在行われている密着性評価法としては、ロックウェル圧痕試験やスクラッチ試験などがある。ロックウェル圧痕試験は、球形圧子の押し込みにより、基材に塑性変形を起こし、主として DLC 膜の変形追従性を評価するもので、簡易的な手法として成膜状態の管理評価として広く用いられている。スクラッチ試験は鋭利 (200 μm 以下) なダイヤモンド圧子により、荷重を増加させながら引っ掻き、はく離発生時の荷重により密着性を評価する方法である。はく離荷重は摩擦係数、アコースティックエミッション (AE) や光学観察などにより評価す



荷重増加式密着性評価装置

る。定量化が可能なことや亀裂の形態により膜物性が評価できることなどの特長がある。スクラッチ試験は引っ掻くことによる界面へのせん断力で評価する方法であるが、低摩擦である DLC 膜の評価においては、下地変形の影響も大きくなる。その他、プル試験や曲げ試験などによる密着性の評価も試みられている。

2.2 繰り返し摺動を加えた DLC 膜の密着性評価

密着性の評価として、ロックウェル圧痕試験やスクラッチ試験などがなされているが、それらの結果が必ずしも実機での結果と一致していないのも現実である。その要因として、実際の摺動では、基材や相手材が様々であり、表面粗度、加工痕と摺動方向の関係や潤滑の有無等、様々な要因が膜の密着性に関与していることによる。また、前述の試験がいずれも、1 回の摺動や静的な負荷により密着性を評価していることも挙げられる。実際の摺動では、膜・基材に繰り返しの負荷が加えられる。そのため、膜や膜・基材界面の亀裂の進行など疲労的な現象の発生の可能性がある。また、DLC 膜の場合は、繰り返し摺動によるグラファイト化なども生起する可能性がある。通常、繰り返し摺動の膜特性などはボール・オン・ディスクなどの摩擦・摩耗試験で評価が可能であるが、DLC 膜の場合、膜の損傷に至るまで長時間を要し、多数の試料を処理するには限界がある。

上記の点を考慮した膜の密着性評価の方法として、繰り返し摺動を考慮した手法について示す。本手法は**タイトル写真**に示

すように、ボール・オン・ディスク式の摩擦・摩耗試験機を用い、負荷荷重を連続的に増加させ膜の密着強度を評価する方法である。したがって、ロックウェル圧痕試験やスクラッチ試験と摩擦・摩耗試験の中間的なものと言える。本手法の特長は、使用するボールの種類、径を容易に選択することが可能であり、負荷荷重の増加速度を選択することにより繰り返しの負荷量も選択できるため、比較的容易に実機に近い状況を模擬することが可能である。

本手法を用いて、表1に示す典型的な3種のDLC膜(ta-C, a-C, a-C:H)について密着性の評価を行った結果を図1に示す。本測定では、荷重増加に伴う摩擦係数の変化と膜損傷に由来するAE信号を測定し、膜の損傷ならびにはく離を評価している。ta-Cの場合、急激な摩擦係数の上昇とAE信号の検出の後、摩擦係数の

低下とAE信号の減少が観測される。これは、初期的な負荷で膜に亀裂が発生し、膜が微細な薄片になることにより、下地変形に追随したと考えている。DLC膜の使用において、膜亀裂の発生が必ずしも使用限界を決定するとは言えず、使用条件と損傷形態の評価が重要である。この様に、本手法では繰り返し負荷による膜の損傷を過程的に評価することも可能である。

3. 各種DLC膜の密着性評価の比較ならびに膜の構造

種々の密着性評価の特長ならびに評価結果と膜の構造を関連付けるため、前述のDLC(ta-C, a-C:H, a-C)について、種々の評価法による比較を行った。評価法として、ロックウェル圧痕試験やスクラッチ試験ならびに前述の繰り返し摺動の評価を行った。繰り返し摺動では回転

ならびに往復摺動の2種類の試験を行った。また、回転試験では、負荷荷重の分布影響をみるために1/6, 1/16 inchの2種類のボールを使用した。なお、使用したボールは耐摩耗性ならびに耐凝着性を考慮してアルミナ(Al₂O₃)のボールを使用した。得られた結果を各膜種の密着性の序列として表2に示す。表から明らかに各評価法や試験条件により異なる結果が得られることが分かる。これは、負荷荷重や荷重分布の違いによる基材の変形、繰り返し摺動の回数や摩擦係数などが膜の密着性の評価に影響を与えることを示している。本結果は、各評価法の優劣を示すものではなく、評価法や条件を選択することにより、実機に近い条件に近づけることが可能であることを示唆している。また、試験法の選択には、摺動部の面圧、滑り量、表面粗度や相手材などを

表1 評価した各種DLC膜の物性

| | Type | Process | Hardness(Gpa) | Elastic modulus(Gpa) | Thickness(μm) |
|-----------|-------|----------|---------------|----------------------|---------------|
| Coating A | ta-C | Vac.-Arc | 60 | 330 | 0.3 |
| Coating B | a-C | UBMS | 13 | 140 | 1.0 |
| Coating C | a-C:H | PCVD | 21 | 170 | 1.0 |

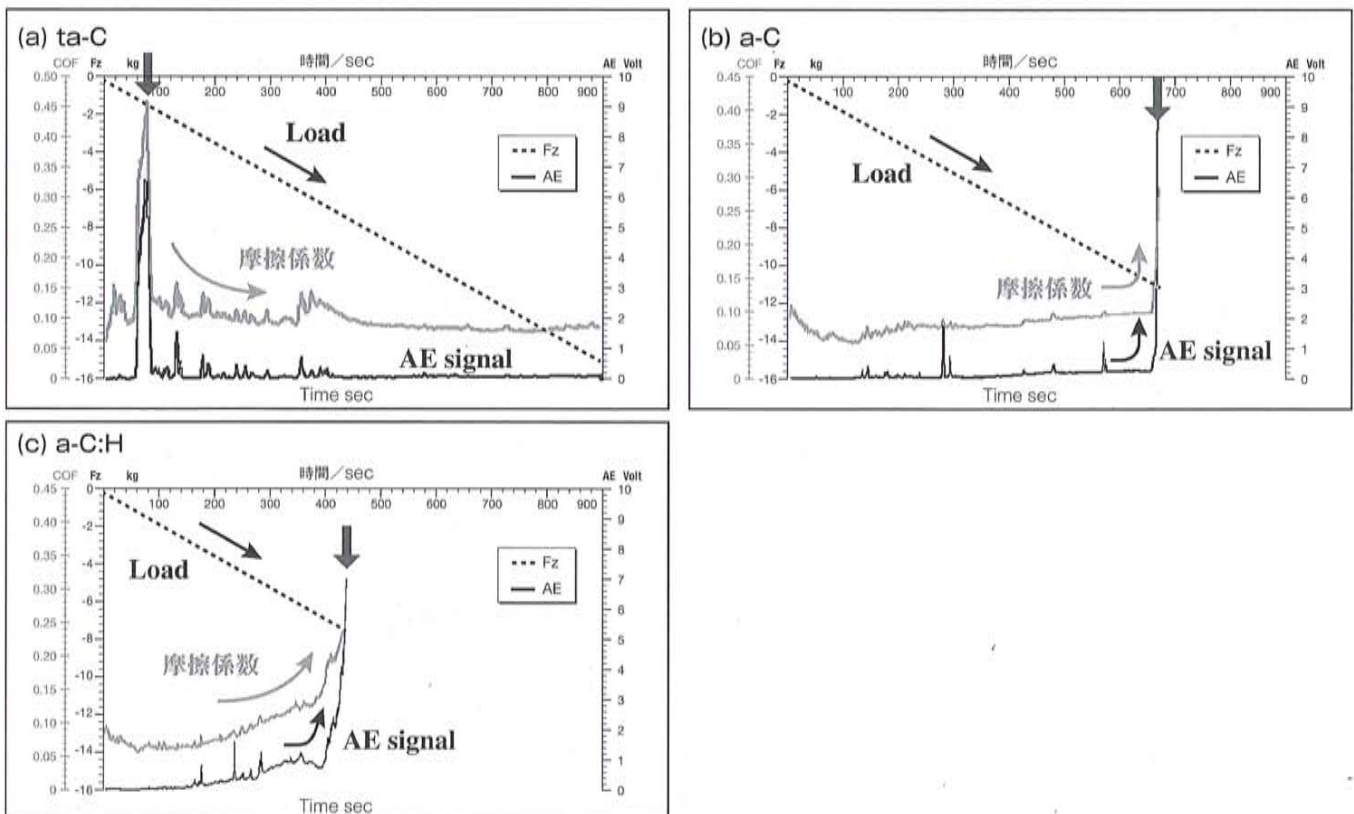


図1 荷重増加式密着性評価装置による測定例

考慮した摺動モデルを構築し、試験条件を決めることが重要であることが分かる。

DLC 膜の密着性評価にあたっては、臨界荷重などの密着力の大きさを論じるだけでなく、はく離(損傷)の状態の観察が重要である。上記試料の繰り返し摺動試験後の走査電子顕微鏡観察の結果を図2に示す。観察結果から、ta-C は多くの微細な亀裂、a-C:H では大きな破片(はく離)により膜損傷が起きていること、軟質な a-C では擦り減り摩擦により損傷が起きていることが確認される。筆者らの知見では、DLC 膜の構造として、ta-C は均一な構造を有しており、a-C:H は不均一な構造を有することが示唆されており、膜構造と破壊の形態が関係づけられる。ta-C は圧縮応力が高く、構造的に均一なため、臨界荷重以上の負荷により一斉に亀裂が発生し、多くの微細な亀裂が発生する。一方、a-C:H は構造的に不均一なため、容易に破壊起点が生成し、大きな破片となりはく離したものと考えられる。また、a-C は硬度が低いいため、摺動によ

り摩擦し擦り減り摩擦となったと考えられる。密着性の評価や摩擦・摩擦試験などでは、単なる密着力の臨界荷重や摩擦係数の評価に留まらず、表面観察や断面観察などによる損傷のモード解析や DLC 膜の相変換などの解析評価が重要である。

4. 今後の課題

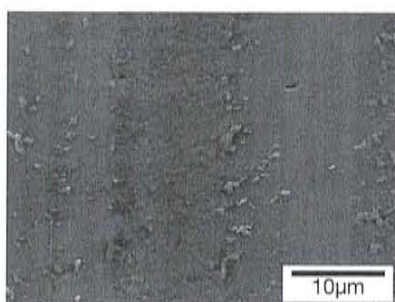
本稿ではドライ摺動について論じているが、多くの場合は摺動だけでなく、機械加工や金型でも潤滑油が使用されている。DLC 膜を潤滑油存在下で使用する場合、基油や添加剤による反応膜の生成や表面の損傷なども報告されている。また、繰り返し負荷下では非圧縮性液体による亀裂の進行なども予想され、極めて複雑な現象となる。潤滑油存在下の DLC 膜の反応膜の作用や損傷機構については、種々のモデルや提案がなされているが必ずしも明確になってはならず、今後の実験的知見の蓄積と機構解明が必要である。

本稿では、DLC の密着性評価法について述べたが、最大の課題は、DLC の

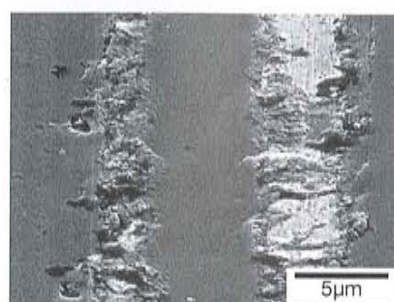
密着性の向上にある。DLC 膜の密着性向上のための方法としては、Si 系、Ti 系などの中間層を挿入する、下地に窒化処理などの熱処理やショットピーニングなどを施し硬化層を形成し、変形を防ぐなどの手法が用いられている。また、下地の表面形状に関しても、使用条件の多様化に対して、鏡面ではなくマイクロディンプルなどの微細構造を形成することにより密着性が向上することも確認されている。したがって、使用条件に対応した下地の形成から膜形成までの材料設計的な取り組みが重要である。さらには、本質的な問題であるが、種々の検討がなされているに係らず、金属系基材への DLC の密着の機構もまた明瞭になっているとは言い難く、化学結合やバンド構造などの検討も含めたミクロスコピックな DLC の密着機構の解明にまで踏み込むことも必要であり、密着性評価の手法もそれらの課題に対応可能な形で高度化が必要であると考えられる。

表2 各種 DLC の評価法の違いによる密着性の評価結果の違い

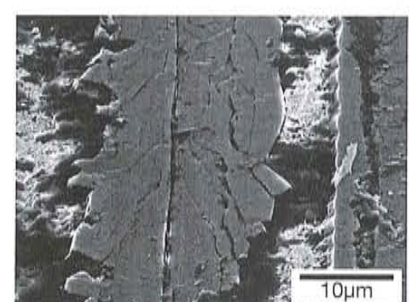
| | cycles | Load (deformation) | A(ta-C) | B(a-C) | C(a-C:H) |
|--------------------------|--------|--------------------|-------------|-------------|-------------|
| Rockwell test | 1 | large | Good | Fair | Poor |
| Scratch test | 1 | small | Poor | Good | Fair |
| wear test rotating(1/6) | many | small | Poor | Fair | Good |
| wear test Rotating(1/16) | many | middle | Poor | Good | Fair |
| wear test reciprocating | middle | small | Not clear | Not clear | Not clear |



(a) ta-C



(b) a-C



(c) a-C:H

図2 はく離後の損傷状態の SEM 観察

参考文献

- 1) T. Horiuchi, K. Yoshida, M. Kano, M. Kumagai, T. Suzuki: Plasma Process. Polym. 6, 2009, p410
- 2) T. Horiuchi, K. Yoshida, M. Kano, M. Kumagai, T. Suzuki: Tribology Online 5(3), 2010, p129
- 3) T. Horiuchi, M. Kano, K. Yoshida, M. Kumagai, T. Suzuki: Tribology Online, 5(3), 2010, p136