

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5682560号
(P5682560)

(45) 発行日 平成27年3月11日 (2015. 3. 11)

(24) 登録日 平成27年1月23日 (2015. 1. 23)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 3 C 14/06 (2006. 01)
 C 2 2 C 38/00 (2006. 01)
 C 2 2 C 38/60 (2006. 01)
 C 2 2 C 38/22 (2006. 01)

C 2 3 C 14/06 N
 C 2 2 C 38/00 3 O 2 Z
 C 2 2 C 38/60
 C 2 2 C 38/22
 C 2 3 C 14/06 F

請求項の数 19 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2011-522811 (P2011-522811)
 (86) (22) 出願日 平成22年7月13日 (2010. 7. 13)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2010/061812
 (87) 国際公開番号 W02011/007770
 (87) 国際公開日 平成23年1月20日 (2011. 1. 20)
 審査請求日 平成25年1月29日 (2013. 1. 29)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-166778 (P2009-166778)
 (32) 優先日 平成21年7月15日 (2009. 7. 15)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000005083
 日立金属株式会社
 東京都港区芝浦一丁目2番1号
 (74) 代理人 110000855
 特許業務法人浅村特許事務所
 (74) 代理人 100066692
 弁理士 浅村 皓
 (74) 代理人 100072040
 弁理士 浅村 肇
 (74) 代理人 100117569
 弁理士 亀岡 幹生
 (74) 代理人 100107504
 弁理士 安藤 克則
 (74) 代理人 100122655
 弁理士 浅野 裕一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 皮膜密着性に優れた表面被覆摺動部品およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

質量%で、C : 0 . 5 ~ 0 . 8 %、S i : 0 . 1 ~ 1 . 5 %、M n : 0 . 2 ~ 1 . 0 %、C r : 8 . 0 ~ 1 3 . 5 %、M o および / または W を (M o + 1 / 2 W) として : 0 . 5 ~ 4 . 0 %、N : 0 . 0 1 ~ 0 . 1 % を含有し、残部は F e および不純物からなる母材の表面に硬質の物理蒸着皮膜が被覆されている摺動部品であって、物理蒸着皮膜は、チタン金属皮膜が被覆され、その上にダイヤモンドライクカーボン皮膜が被覆されている皮膜密着性に優れた表面被覆摺動部品。

【請求項 2】

前記の母材は、質量%で、C r : 9 . 0 ~ 1 1 . 0 % を含有する請求項 1 に記載の皮膜密着性に優れた表面被覆摺動部品。

【請求項 3】

前記の母材は、質量%で、S : 0 . 1 % 以下、C a : 0 . 1 % 以下、M g : 0 . 0 3 % 以下のうちの 1 種以上を含有する請求項 1 または 2 に記載の皮膜密着性に優れた表面被覆摺動部品。

【請求項 4】

前記の母材は、質量%で、C u : 0 . 5 % 以下、N b : 0 . 3 % 以下、N i : 1 . 0 % 以下のうちの 1 種以上を含有する請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の皮膜密着性に優れた表面被覆摺動部品。

【請求項 5】

前記の母材は、硬さが 5 8 H R C 以上である請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の皮膜密着性に優れた表面被覆摺動部品。

【請求項 6】

前記の物理蒸着皮膜は、ダイヤモンドライクカーボン皮膜の表面硬さが 1 0 0 0 H V 以上の硬質である請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の皮膜密着性に優れた表面被覆摺動部品。

【請求項 7】

前記の物理蒸着皮膜は、チタン金属皮膜とダイヤモンドライクカーボン皮膜の間に、ダイヤモンドライクカーボン皮膜側に向かって前記チタンの含有率が漸減するチタンと炭素の混合傾斜皮膜を被覆した請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の皮膜密着性に優れた表面被覆摺動部品。

10

【請求項 8】

質量％で、C : 0 . 5 ~ 0 . 8 %、S i : 0 . 1 ~ 1 . 5 %、M n : 0 . 2 ~ 1 . 0 %、C r : 8 . 0 ~ 1 3 . 5 %、M o および / または W を (M o + 1 / 2 W) として : 0 . 5 ~ 4 . 0 %、N : 0 . 0 1 ~ 0 . 1 % を含有し、残部は F e および不純物からなる母材の表面に硬質の物理蒸着皮膜を被覆する摺動部品の製造方法であって、母材には、チタン金属皮膜と、次いで表面層となるダイヤモンドライクカーボン皮膜からなる物理蒸着皮膜を、スパッタリング法によって被覆する皮膜密着性に優れた表面被覆摺動部品の製造方法。

【請求項 9】

20

前記の物理蒸着皮膜を被覆する前の母材には、アルゴンガスボンバード処理を行う請求項 8 に記載の皮膜密着性に優れた表面被覆摺動部品の製造方法。

【請求項 1 0】

前記の物理蒸着皮膜を被覆する前の母材には、アークイオンプレーティング法によるチタン金属イオンボンバード処理を行った後に、チタン金属皮膜と、次いで表面層となるダイヤモンドライクカーボン皮膜からなる物理蒸着皮膜を被覆する請求項 8 に記載の皮膜密着性に優れた表面被覆摺動部品の製造方法。

【請求項 1 1】

前記のチタン金属イオンボンバード処理を行う前の母材には、アルゴンガスボンバード処理を行う請求項 1 0 に記載の皮膜密着性に優れた表面被覆摺動部品の製造方法。

30

【請求項 1 2】

前記のチタン金属イオンボンバード処理を行った後には、該処理後の母材を処理チャンバ内に維持した状態で、前記のスパッタリング法による物理蒸着皮膜の被覆処理を連続して行う請求項 1 0 または 1 1 に記載の皮膜密着性に優れた表面被覆摺動部品の製造方法。

【請求項 1 3】

前記の母材は、質量％で、C r : 9 . 0 ~ 1 1 . 0 % を含有する請求項 8 ないし 1 2 のいずれかに記載の皮膜密着性に優れた表面被覆摺動部品の製造方法。

【請求項 1 4】

前記の母材は、質量％で、S : 0 . 1 % 以下、C a : 0 . 1 % 以下、M g : 0 . 0 3 % 以下のうちの 1 種以上を含有する請求項 8 ないし 1 3 のいずれかに記載の皮膜密着性に優れた表面被覆摺動部品の製造方法。

40

【請求項 1 5】

前記の母材は、質量％で、N b : 0 . 3 % 以下、N i : 1 . 0 % 以下、C u : 0 . 5 % 以下のうちの 1 種以上を含有する請求項 8 ないし 1 4 のいずれかに記載の皮膜密着性に優れた表面被覆摺動部品の製造方法。

【請求項 1 6】

前記の母材は、調質硬さが 5 8 H R C 以上である請求項 8 ないし 1 5 のいずれかに記載の皮膜密着性に優れた表面被覆摺動部品。

【請求項 1 7】

前記の物理蒸着皮膜は、ダイヤモンドライクカーボン皮膜の表面硬さが 1 0 0 0 H V 以

50

上の硬質である請求項 8 ないし 16 のいずれかに記載の皮膜密着性に優れた表面被覆摺動部品の製造方法。

【請求項 18】

前記の物理蒸着皮膜は、非平衡マグネトロンスパッタリング法によって被覆する請求項 8 ないし 17 のいずれかに記載の皮膜密着性に優れた表面被覆摺動部品の製造方法。

【請求項 19】

チタン金属皮膜とダイヤモンドライクカーボン皮膜の間に、ダイヤモンドライクカーボン皮膜側に向かって前記チタンの含有率が漸減するチタンと炭素の混合傾斜皮膜を被覆する請求項 8 ないし 18 のいずれかに記載の皮膜密着性に優れた表面被覆摺動部品の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、機械装置や自動車等に使用される各種の摺動部品において、その表面に硬質皮膜が被覆された摺動部品と、その製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

金属製の母材表面に、例えばダイヤモンドライクカーボン（以下、DLCとも記す）やセラミック系の硬質皮膜を被覆（コーティング）した部品は、耐摩耗性や摺動性等の特性を向上させることができるため、過酷な環境で使用される摺動部品に適用されている。中でも、ピッカース硬さが2000HVから3000HV以上にも及ぶDLC皮膜で被覆した摺動部品は耐摩耗性、摺動性に優れているため、幅広く使用されてきている。

20

【0003】

DLC皮膜の成膜手法として代表されるのは、化学蒸着（以下、CVDとも記す）法と物理蒸着（以下、PVDとも記す）法である。しかし、被覆時の温度が1000 以上にも達するCVD法の場合、母材の変形が大きくなる。そして特に、本件の技術分野に最適な、工具鋼に代表される鋼系母材の場合では、CVD法だと、その被覆後には通常行う焼入れ焼戻し熱処理で発生する熱処理歪みが問題となる。よって、部品自体の形状にも精度の求められる本件の技術分野においては、比較的低温での成膜が行え、かつ成膜後の上記熱処理も要しないPVD法が有利である。

30

【0004】

しかし、PVD法であっても、母材に対する皮膜の密着性には配慮が必要である。そこで、該密着性の様々な改善手法が提案されている。例えば、皮膜と工具鋼母材の密着性を向上させるためには、その母材表面をアルゴンガスによりボンバード処理した後に、スパッタリング法によってダイヤモンドライクカーボンを被覆する手法が提案されている（特許文献1）。そして、ボンバード処理においては、この照射物質をチタン等とする金属ボンバード処理としたことに加え、更には工具鋼母材との密着性に優れた中間金属皮膜を介して、DLC皮膜を被覆するという手法も提案されている（特許文献2）。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0005】

【特許文献1】特開2005-068499号公報

【特許文献2】特開2003-082458号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献1、2に示される各種のボンバード処理は、母材に対する物理蒸着皮膜の密着性を向上させる根本的手法として有効である。そして、これに加えては、特許文献2に示される中間金属皮膜の被覆も、上記密着性の更なる向上に大きな効果を発揮するものである。しかしながら、PVD法の分野でDLC皮膜の密着性を向上させるとなると、それは

50

特許文献 1、2 のような「PVD 条件」を改良する一方では、その「母材自体」を最適に改良することも有効である。

【0007】

つまり、DLC 皮膜のような硬質皮膜を被覆する場合は、その被覆前の母材がたとえ高硬度を有していたとしても、被覆中の加熱によって母材が軟化することで DLC 膜が剥離し易くなることは、当業者の知るところである。PVD 法は、CVD 法よりも低温での被覆処理が可能であり、その DLC 皮膜を成膜時の母材温度も 200 程度であるが、これに上記のボンバード処理も実施すれば、その実施時の母材温度は 300 以上、それこそ衝突エネルギーの高い金属ボンバードだと 400 以上にも達する。よって、このときの母材には、500 の高温であっても軟化し難く、具体的には 58 HRC 以上の高いロッキウエル硬度を保つ材料が求められる。

10

【0008】

そこで、主に切削工具を対象とした特許文献 1 では、その母材に使用している高速度工具鋼は、Mo、W、V、Nb 等の合金元素が多量に添加されていることから、PVD 成膜中の母材硬さも高く維持される。しかし、高速度工具鋼は、高価な合金元素の多量添加を要する割には、耐食性が不十分であることから、使用環境が限定され、やはり本件の技術分野において根本的な改良を要する母材であった。

【0009】

そこで、本発明は、PVD 法によって母材に DLC 皮膜を被覆するにおいては、その際にメタルボンバード処理を実施した場合であっても、優れた皮膜密着性の達成された摺動部品と、その製造方法を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、皮膜密着性の優れた表面被覆摺動部品を提供するために、詳細な検討を重ねた。その結果、DLC 皮膜を PVD 被覆する前には、上記の中間金属皮膜を被覆する手法は採用すべきであることを見出した。そして、その前には、母材への金属ボンバード処理が有効であるとの知見も得た。よって、金属ボンバード処理を実施しない場合は勿論のこと、本処理を実施した場合でも高硬度の維持される、すなわち、好ましくは 500 以上の高温処理下でも 58 HRC 以上の調質硬さが保たれる結果、密着強度が維持される母材を見いだしたことで、本発明の表面被覆摺動部品を完成した。更には、上記の金属ボンバード処理と、それに続く中間皮膜の被覆方法には、特別かつ有効な組合せ条件があり、その成膜前処理条件をも特定したことで、特に硬質皮膜の密着性が飛躍的に改善される、本発明の表面被覆摺動部品の製造方法を完成した。

30

【0011】

すなわち、本発明は、質量%で、C：0.5～0.8%、Si：0.1～1.5%、Mn：0.2～1.0%、Cr：8.0～13.5%、Mo および / または W を $(Mo + 1/2W)$ として：0.5～4.0%、N：0.01～0.1% を含有し、残部は Fe および不純物からなる母材の表面に硬質の物理蒸着皮膜が被覆されている摺動部品であって、物理蒸着皮膜は、チタン金属皮膜が被覆され、その上にダイヤモンドライクカーボン皮膜が被覆されている表面被覆摺動部品に係わる。母材は、Cr：9.0～11.0% を含有することが好ましい。そして、母材は、S：0.1% 以下、Ca：0.1% 以下、Mg：0.03% 以下のうちの 1 種以上を含有することが好ましく、あるいはさらに、V：1.0% 以下、Nb：0.3% 以下、Ni：1.0% 以下、Cu：0.5% 以下のうちの 1 種以上を含有することが好ましい。

40

【0012】

前記の母材は、硬さが 58 HRC 以上であることが望ましい。そして、前記の物理蒸着皮膜は、ダイヤモンドライクカーボン皮膜の表面硬さが 1000 HV 以上の硬質であることが望ましい。あるいはさらに、前記の物理蒸着皮膜は、チタン金属皮膜とダイヤモンドライクカーボン皮膜の間に、ダイヤモンドライクカーボン皮膜側に向かって前記チタンの含有率が漸減するチタンと炭素の混合傾斜皮膜を被覆したことが望ましい。

50

【 0 0 1 3 】

そして、本発明は、質量％で、C : 0 . 5 ~ 0 . 8 %、S i : 0 . 1 ~ 1 . 5 %、M n : 0 . 2 ~ 1 . 0 %、C r : 8 . 0 ~ 1 3 . 5 %、M o および / または W を (M o + 1 / 2 W) とし て : 0 . 5 ~ 4 . 0 %、N : 0 . 0 1 ~ 0 . 1 % を含有し、残部は F e および不純物からなる母材の表面に硬質の物理蒸着皮膜を被覆する摺動部品の製造方法であって、母材には、チタン金属皮膜と、次いで表面層となるダイヤモンドライクカーボン皮膜からなる物理蒸着皮膜を、スパッタリング法によって被覆する表面被覆部品の製造方法にも係わる。前記の物理蒸着皮膜を被覆する前の母材には、アルゴンガスボンバード処理を行うことが望ましい。

【 0 0 1 4 】

また、上記の物理蒸着皮膜を被覆する前の母材には、アーキオンブレーティング法によるチタン金属イオンボンバード処理を行った後に、物理蒸着皮膜を被覆することが望ましい。そして、前記のチタン金属イオンボンバード処理を行う前の母材にはアルゴンガスボンバード処理を行うことが、さらに望ましい。前記のチタン金属イオンボンバード処理を行った後には、該処理後の母材を処理チャンバ内に維持した状態で、前記のスパッタリング法による物理蒸着皮膜の被覆処理を連続して行うことが好ましい。

【 0 0 1 5 】

母材は、C r : 9 . 0 ~ 1 1 . 0 % を含有することが好ましい。そして、母材は、S : 0 . 1 % 以下、C a : 0 . 1 % 以下、M g : 0 . 0 3 % 以下のうちの 1 種以上を含有することが好ましく、あるいはさらに、V : 1 . 0 % 以下、N b : 0 . 3 % 以下、N i : 1 . 0 % 以下、C u : 0 . 5 % 以下のうちの 1 種以上を含有することが好ましい。また、母材は、調質硬さが 5 8 H R C 以上であることが望ましい。

【 0 0 1 6 】

前記の物理蒸着皮膜は、ダイヤモンドライクカーボン皮膜の表面硬さが 1 0 0 0 H V 以上の硬質であることが望ましい。また、前記の物理蒸着皮膜は、非平衡マグネトロンスパッタリング法によって被覆することが望ましい。そして、チタン金属皮膜とダイヤモンドライクカーボン皮膜の間に、ダイヤモンドライクカーボン皮膜側に向かって前記チタンの含有率が漸減するチタンと炭素の混合傾斜皮膜を被覆することが望ましい。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 7 】

本発明によれば、その物理蒸着による D L C 皮膜を被覆する前工程には、金属メタルボンバード処理を実施した場合であっても、母材が高硬度を維持するので、皮膜密着性に優れた摺動部品を提供することが可能となる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 8 】

【 図 1 】 実施例で行った皮膜の密着性試験において、本発明例である試料 N o . 1 7 の皮膜に付けた圧痕の顕微鏡写真である。

【 図 2 】 実施例で行った皮膜の密着性試験において、本発明例である試料 N o . 1 8 の皮膜に付けた圧痕の顕微鏡写真である。

【 図 3 】 実施例で行った皮膜の密着性試験において、比較例である試料 N o . 6 の皮膜に付けた圧痕の顕微鏡写真である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 9 】

[本発明の表面被覆摺動部品について]

最初に、本発明の表面被覆摺動部品が有する物理蒸着皮膜は、その D L C 皮膜の下にチタン金属でなる中間皮膜が被覆されていることが前提となる。つまり、硬質である D L C 皮膜の硬さは概ね 1 0 0 0 H V 以上、更には 1 5 0 0 H V 以上、2 0 0 0 H V 以上にも達する。よって、この母材と D L C 皮膜との間には、皮膜の内部応力に起因する密着強度の劣化が生じやすい。そこで本発明においては、この応力差自体を低減するための根本的な手段として、母材と D L C 皮膜の間にはチタン金属皮膜を挟むことで、この中間金属皮膜

10

20

30

40

50

はDLC皮膜よりも硬さが低いことから、母材とDLC皮膜間に生じる応力差を緩衝できる。チタン金属皮膜は、金属製母材との密着性がよいことに加え、その200~300HV程度の適度な硬さを有することから、上記の応力緩衝効果に優れる。そして、被覆処理中の酸素補足作用も大きいことから、好ましい金属種である。

【0020】

そして、DLC皮膜のPVD被覆前処理として、母材に行われるボンバード処理は、その母材表面の清浄化作用によって、皮膜密着性の向上に有効である。しかし一方では、その実施時の昇温によって母材の硬度が過度に低下すれば、これは逆に皮膜密着性の劣化を来す。つまり、PVD被覆処理される部品の最終使用硬さは、通常、その被覆処理前の母材の時点で調質される。そして、鋼製部品であれば、調質は焼入れ焼戻し熱処理によって行われるところ、狙いとする調質硬さが58HRC以上ともなると、それを達成できる焼戻し温度域は100 程度の低温から500 超の高温に亘り、鋼種によって様々である。よって、上記の58HRC以上の硬さが得られる焼戻し温度が、例えば200 程度の鋼種であれば、PVD被覆処理前にはそれを58HRC以上の狙い硬さに調質したとしても、次のボンバード処理では母材が昇温して、該焼戻し温度を大きく上回れば、母材が軟化してしまうのである。

10

【0021】

そこで、本発明の特徴の1つは、このボンバード処理を実施しても硬度に影響の少ない母材である。つまり、具体的には58HRC以上、更には59HRC以上、60HRC以上といった高い調質硬さを達成しながらも、それが高い焼戻し温度で安定して得られることから、金属ボンバード処理を想定した500 の高温化でも該硬さが維持される母材の合金組成にある。しかも、この新規の母材は、従来の高速度工具鋼に比べて廉価であり、かつ優れた耐食性を有していることから、機械油等による高腐食環境下でも十分な使用に耐え得る摺動部品となる。その成分組成につき、以下に説明する。

20

【0022】

C: 0.5~0.8質量%(以下、単に%と表記)

Cは、母材の基地の硬さを高めかつ、高温焼戻しによってCrやMo、Wとの炭化物を形成して母材の耐摩耗性を確保する元素である。しかし、多すぎると母材の靱性を劣化させる。さらには、炭化物の形成によって母材中の固溶Cr量が減少すると、耐食性も劣化する。逆に少なすぎると上述の添加効果が得られない。よって、Cは0.5~0.8%に限定する。好ましい下限は0.55%であり、更に好ましくは0.6%である。好ましい上限は0.75%であり、更に好ましくは0.7%である。

30

【0023】

Si: 0.1~1.5%

Siは、脱酸元素として添加する他、本発明においては高温焼戻し時の硬さを高める元素である。しかし、過剰に添加しても上記効果の向上は頭打ちとなり、かえって靱性や熱間加工性を阻害する。よって、Siは0.1~1.5%とする。好ましい下限は0.4%であり、更に好ましくは0.6%、そして0.8%である。好ましい上限は1.3%、更に好ましくは1.1%である。

40

【0024】

Mn: 0.2~1.0%

Mnは、靱性を劣化させることなく鋼の強度を増し、高温焼戻し時の硬さも改善する元素である。しかし、過度の含有は、加工性、低温靱性を低下させる。また同時に、加工硬化しやすくなり、加工時に材料の弾性限界点、降伏点、引張り強さ、疲労限界等が増加して、伸び、絞りが減少する。更に、焼戻し時の脆化要因ともなる。よって、Mnは0.2~1.0%とする。好ましい下限は0.4%であり、更に好ましくは0.6%である。好ましい上限は0.8%である。

【0025】

Cr: 8.0~13.5%

Crは、焼入れ性を向上し、適正な上下限を管理することで高温焼戻しによる硬さを最

50

大に高める。そして、母材の耐食性も向上させることから、摺動部品の汎用性を高める重要元素である。過度の添加は、加工性、低温靱性に悪影響を及ぼすことから、8.0～13.5%とする。好ましい下限は9.0%である。好ましい上限は12.0%、さらには11.0%である。

【0026】

Moおよび/またはWを $(Mo + 1/2W)$ として：0.5～4.0%

MoおよびWは、固溶強化や炭化物の析出硬化により、高温焼戻し後の軟化抵抗を向上させ、耐摩耗性、耐熱疲労性を改善する元素である。更には、硬質な炭化物を形成し、硬さを向上させる元素でもあり、単独または複合で添加できる。含有量は、WはMoの約2倍の原子量であることから $(Mo + 1/2W)$ で管理できる。そして、Mo、Wは多すぎると、被削性の低下や、炭化物の富化による靱性の劣化を招くので、本発明では0.5～4.0%とする。好ましい下限は1.0%、そして好ましい上限は3.0%である。

【0027】

N：0.01～0.1%

Nは、固溶強化、窒化物の析出硬化、そして結晶粒を微細化する作用を有し、母材の硬さを高める重要元素である。また、高温焼戻しによる硬さやクリープ特性の改善に有効な元素でもある。しかし、過度の添加は、加工性、低温靱性を低下させる。よって、0.01～0.1%とする。好ましい下限は0.03%であり、更に好ましくは0.04%である。好ましい上限は0.08%であり、更に好ましくは0.07%である。

【0028】

そして、上記の元素の他には、通常の鋼には不可避免的に混入されるS、Ca、Mg、そしてV、Cu、Nb、Niについても、本発明の母材においては、必要に応じて添加することができる。

【0029】

S：0.1%以下、

Ca：0.1%以下、

Mg：0.03%以下のうちの1種以上

Sは、母材中のMn等と硫化物を形成して被削性を改善するため、必要に応じて添加できる。但し、過多の含有は、熱間加工性、耐溶接高温割れ性、耐食性に悪影響を及ぼすので、添加するとしても0.1%以下が望ましい。好ましい下限は0.001%であり、更に好ましくは0.004%である。好ましい上限は0.08%、更には0.05%であるが、できる限り0.01%以下に抑えることが望ましい。

【0030】

一方で、CaやMgは、種々の介在物を形成する他には、上記のSと硫化物を形成することでも、被削性を改善する元素である。よって、必要に応じては、上記のSも合わせての、1種または2種以上の複合添加も可能である。添加する場合、Caは0.001%以上、Mgは0.0002%以上が好ましいが、介在物の富化による靱性等の劣化防止のためには、Caは0.1%以下、Mgは0.03%以下に規制することが好ましい。望ましくは、Caは0.01%以下に、そしてMgは0.005%以下に抑えるべきである。

【0031】

V：1.0%以下、

Nb：0.3%以下、

Ni：1.0%以下、

Cu：0.5%以下のうちの1種以上

その他、本発明の母材には、V、Nb、Ni、Cuを選択元素として、1種以上を添加することも可能である。Vは、軟化抵抗を向上させ、硬さと強さ、そして靱性と言った特性を向上させる効果があることから、1.0%以下の範囲で添加してもよい。Nbは、高温焼戻し時の結晶粒粗大化を防ぐ効果があることから、0.3%以下の範囲で添加してもよい。V、Nbは高価であるので、添加の如何を問わず、上記の範囲内で規制することが望ましい。靱性や焼入性を改善するNiは、1.0%以下の範囲で添加してもよい。そし

10

20

30

40

50

て、Cuは、耐食性等を向上させる効果があることから、0.5%以下の範囲で添加してもよい。

【0032】

上記の母材は、400～500、あるいはそれ以上の高温に加熱しても58HRC以上の良好な硬さを維持できる。よって、表面にDLC皮膜をPVD被覆してなる摺動部品においては、特にその被覆前にボンバード処理を行うものについてこそ、最適な母材である。

【0033】

そして、この新規の母材に被覆される物理蒸着皮膜については、好ましくは、上記のチタン金属皮膜とDLC皮膜との間には、DLC皮膜側に向かって前記チタンの含有率が漸減するチタンと炭素の混合傾斜皮膜を被覆する。従来、DLC皮膜は、その内部応力が大きいため密着強度が低いという欠点がある。そこで、本発明においては、上記の通り、この応力問題を緩和するためのチタン金属皮膜を中間皮膜に導入している。そして、これに加えては、このDLC皮膜とチタン金属皮膜との間には、DLC皮膜側に向かって前記チタンの含有率が漸減するチタンと炭素の混合傾斜皮膜を被覆することが望ましい。これにより、応力差の更なる緩和作用が得られ、母材-物理蒸着皮膜間のトータルの密着性が向上する。そして、この場合、この中間金属皮膜の金属種（つまり、チタン）が傾斜構成金属種となるから、トータルとしての皮膜構成の設定および調整も容易である。

【0034】

以上をもって説明した本発明の物理蒸着皮膜の厚さは、そのチタン金属皮膜からの総皮膜厚さにて約0.5～3μmに制御することが、皮膜の機能と密着性の両立の上で望ましい。

【0035】

[本発明の表面被覆摺動部品の製造方法について]

そして、本発明のもう1つの特徴は、ボンバード処理を行う場合にも最適な上記のPVD用母材を提案できた上では、それに実際に行うべきPVD皮膜の被覆処理の最適条件をも提案したことで、皮膜密着性に優れた表面被覆摺動部品の製造方法を確立できたところにある。つまり、DLC皮膜の密着性を向上させるには、その被覆前処理である母材へのボンバード処理は有効であるとしても、それに続く中間金属皮膜の被覆こそが不可欠の要件である（上記の通りである）。すなわち、本発明においては、ボンバード処理の有無は問わず、DLC皮膜の被覆前には、その母材にチタン金属からなる中間皮膜を被覆する。

【0036】

そして、平滑なDLC皮膜を得るためには、このチタン金属皮膜はスパッタリング法で被覆することが有効である。つまり、チタン金属皮膜をアークイオンプレーティング法で被覆した場合、皮膜の蒸発源となるチタン金属ターゲットから溶融粒（ドロップレット）が発生しやすく、これが皮膜内部に含有されると、チタン金属皮膜の面粗度が粗くなる欠点がある。チタン金属皮膜の面粗度が粗いと、これに従って、その上に被覆されるDLC皮膜の面粗度も粗くなる。こうなると、耐焼付性がやや劣化する恐れがある。

【0037】

上記のチタン金属皮膜を被覆した後は、次いでスパッタリング法によりDLC皮膜を被覆する。スパッタリング法を適用することによって、平滑かつ欠陥の少ないDLC皮膜が得られる。ここで、DLC皮膜を被覆するにおいては、その際の母材に印加するBias電圧を調整することも望ましい。つまり、これらのDLC皮膜は、その被覆時のBias電圧（負圧である）を低めに設定すれば、硬度が下がる（すなわち、軟化する）につれて、密着性が向上する。しかしながら、チタン金属皮膜の導入に加えては、例えば後述のボンバード処理も併用することで、既に十分な皮膜密着性を達成している本発明にとっては、このBias電圧を高めに設定し、DLC皮膜の硬度を高めても、それは十分な皮膜密着性を維持できる。

【0038】

また一方では、上記のBias電圧を低め過ぎると、DLC皮膜自体の形成が困難とな

10

20

30

40

50

る。そして、逆に高め過ぎると、被覆操作中の装置温度が過度に上昇して、装置の不良や皮膜自身の劣化、そして母材の軟化こそが懸念される。これらの事項を踏まえて、本発明のDLC皮膜を被覆する際の該Bias電圧は-40~-250V程度が好ましい。そして、このDLC皮膜を被覆する前の、上述のチタン金属皮膜や、好ましくは混合傾斜皮膜を被覆する際のBias電圧は、このDLC皮膜を被覆時のBias電圧を踏襲しても差し支えない。

【0039】

チタン金属皮膜およびDLC皮膜でなる物理蒸着皮膜は、上述したスパッタリング法のうち、非平衡マグネトロンスパッタリング法で被覆することが好ましい。従来、DLC皮膜を含む物理蒸着皮膜を母材上に被覆する手段としては、スパッタ源の磁場を意図的に非平衡にすることで、母材へのプラズマ照射を強化して、緻密で密着性の高い皮膜の形成に有利な非平衡マグネトロンスパッタリング法が適用されている。よって本発明においても、チタン金属皮膜およびDLC皮膜を含む物理蒸着皮膜の形成には非平衡マグネトロンスパッタリング法の適用を好ましいとする。非平衡マグネトロンスパッタリング法は、溶融粒の発生を皆無にできるため、平滑な皮膜が得られる。

【0040】

そして、これらの物理蒸着皮膜を被覆する前の母材には、従来のアルゴンガスボンバード処理を行ってもよい。アルゴンガスボンバード処理を行う場合、その際の母材に印加するBias電圧は-100~-600V程度とすることが望ましい。

【0041】

さらに、DLC皮膜の密着性を向上させるには、上記の物理蒸着皮膜を被覆する前の母材に金属ボンバード処理を実施する場合、それに続く中間金属皮膜の被覆条件との間には特別かつ有効な組合せ条件がある。すなわち、DLC皮膜の被覆前には、その母材にアーキオンプレーティング法を用いたチタン金属イオンボンバード処理を行い、その上にスパッタリング法にてチタン金属からなる中間皮膜を被覆することである。

【0042】

上述の中間金属皮膜も含めた、本発明の物理蒸着皮膜を被覆する前の母材には、アルゴンガスボンバード処理のみで前処理を行ったただだと、場合によっては、皮膜と母材との界面に酸素が多く存在してしまい密着性が劣ってしまう。この界面に存在する酸素は、専ら母材表面に最初から形成されている酸化膜に起因するものであり、アルゴンガスボンバード処理では除去しきれていない残存元素である。

【0043】

これに対し、本発明の金属イオンボンバード処理であれば、アルゴンガスボンバード処理よりもそのイオン元素の比重が大きいため、衝突エネルギーが高く、母材表面の酸化膜の除去が容易である。そして、これをアーキオンプレーティング法によるものとするにより、スパッタリング法に比しては、母材に衝突するイオン発生量も、勿論、遥かに多くなる。これによって、母材表面からの酸化膜の除去能力が向上して、皮膜と母材との密着性が増す効果が得られる。故に、金属イオンボンバード処理後の母材には、後述のスパッタリング法による物理蒸着皮膜（つまり、チタン金属皮膜とDLC皮膜）を被覆する本発明は、その一連の被覆処理にはスパッタリング法を適用するところ、金属イオンボンバード処理のみにはアーキオンプレーティング法を用いるところにも特徴を有する。なお、金属イオンボンバード処理の際、母材に印加するBias電圧は-400~-1000V程度の高い負圧域とすることが、上記の効果をj得る上で望ましい。

【0044】

さらには、この金属イオンボンバード処理に用いる金属種は、チタンであることが望ましい。チタンは酸素との反応性が高いことから、上記の物理的作用に加えては、化学的作用からも、更なる酸化膜の除去が可能である。そして、本発明のチタン金属イオンボンバード処理を行う前には、従来のアルゴンガスボンバード処理を行ってもよく、この併用が好ましい。アルゴンガスボンバード処理を行う場合、その際の母材に印加するBias電圧は-100~-600V程度とすることが望ましい。

【 0 0 4 5 】

母材とチタン金属皮膜との密着性について言えば、その被覆前の母材には既に上記のチタン金属イオンボンバード処理が行われていることに加えて、同ボンバード処理で使用した金属元素と同種の金属皮膜とすることで、それは更に向上する。これは、同ボンバード処理にアークイオンプレーティング法を用いる本発明にとっては、その処理後の母材上には微量のチタン金属元素が残存する可能性があるため、その上に被覆する中間金属皮膜も同種のチタン金属からなる層で形成することは、異種金属層を適用するよりも、母材と中間金属皮膜の親和性を高める要素となるからである。したがって、金属イオンボンバード処理にチタンを用いた場合、中間金属皮膜にもチタン皮膜を被覆することが、望ましい組み合わせである。

10

【 0 0 4 6 】

そして好ましくは、アークイオンプレーティング法によるチタン金属イオンボンバード処理を行った後には、該処理後の母材を処理チャンバ内に維持した状態で、スパッタリング法による被覆処理を連続して行う。被処理物（母材）をチャンバ内に設置して被覆処理を行う物理蒸着装置においては、その金属イオンボンバード処理後の母材を処理チャンバから取り出してしまうと、母材上に再び酸化膜や汚れが形成されてしまう。よって、前記金属イオンボンバード処理と、それに続くスパッタリング法による被覆処理は、母材を処理チャンバ内に維持した状態で連続して行うことが望ましい。加えては、最後のDLC皮膜の被覆処理までを一連のチャンバ内で行うことが最善である。このため、本物理蒸着装置は、ボンバード処理も含め、適用する一連の物理蒸着処理に必要な、アークイオンプレーティング用蒸発源、スパッタリングターゲット等の設備を有している。

20

【 0 0 4 7 】

なお、上記一連の処理工程では、ボンバード処理の実施有無は問わず、被覆処理工程の前において、母材表面の付着物を除去するための昇温工程を入れることが好ましい。これは特に、母材が切削等の機械加工を経て準備される、本発明の技術分野に属する摺動部品にとっては、その母材表面に付着した油等の除去のために望ましく、それこそ500 以上にも達する高温での加熱工程は重要である。そこで、この点においても、本発明に供される母材は、もとより耐高温軟化特性に優れていることから、やはり被覆後の皮膜密着性を高く保つことができる。

【 実施例 】

30

【 0 0 4 8 】

表面処理を行う母材として、所定の調質硬さに調整した表1の成分組成でなる円盤状試験片（直径20mm×厚み5mm）を準備した。母材No. 3は、JIS-SUJ2である。調質のための熱処理条件は、全ての母材が58HRC以上を達成できるものを選択した。その結果、焼戻し温度は、母材No. 3および15を除いた母材が500 超であったことに対して、母材No. 3および15は200 近辺の低温域でなくてはならなかった。これらの試験片平面を鏡面機械研磨した後、アルカリ超音波洗浄を行った。

【 0 0 4 9 】

【表 1】

母材		成分組成 (mass%) []内数値は ppm																備考	
No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	W	V	Nb	Cu	Al	N	[Mg]	[Ca]	[O]	Fe※	
1	0.67	1.00	0.71	0.022	0.003	0.10	9.84	2.04	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05	0.046	1	<1	27	残部	
2	0.64	0.99	0.69	0.004	0.018	<0.01	13.29	1.96	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05	0.073	2	<1	27	残部	
3	1.03	0.25	0.25	0.020	<0.001	0.10	1.45	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05	0.003	<1	<1	18	残部	
4	0.65	1.43	0.32	0.022	0.003	0.09	9.90	1.99	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.005	0.035	<1	<1	28	残部	
5	0.64	1.40	0.30	0.023	0.005	0.10	10.24	1.96	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.001	0.050	<1	<1	54	残部	
6	0.65	1.03	0.30	0.024	0.004	0.11	10.20	1.98	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.002	0.049	<1	<1	34	残部	
7	0.67	1.03	0.70	0.019	0.003	0.10	9.36	0.01	4.18	<0.01	<0.01	<0.01	0.004	0.045	<1	<1	67	残部	
8	0.65	1.02	0.68	0.026	0.003	0.10	9.90	1.01	1.99	<0.01	<0.01	<0.01	0.002	0.048	<1	<1	47	残部	
9	0.67	0.99	0.70	0.024	0.002	0.11	10.01	2.01	<0.01	0.04	0.002	0.02	0.020	0.042	<1	<1	10	残部	
10	0.66	1.01	0.68	0.022	0.002	0.08	10.00	2.01	<0.01	0.03	0.004	0.02	0.023	0.045	1	<1	17	残部	
11	0.64	0.98	0.69	0.022	0.008	0.06	9.93	2.03	<0.01	0.04	0.005	0.02	0.028	0.045	4	1	8	残部	
12	0.64	1.05	0.67	0.020	0.006	0.07	10.02	2.00	<0.01	0.04	0.002	0.02	0.027	0.047	4	50	64	残部	
13	0.71	0.27	0.36	0.025	0.065	<0.01	7.31	0.92	<0.01	0.22	0.10	<0.01	0.030	<0.01	<1	<1	15	残部	
14	1.45	0.25	0.40	0.025	0.001	<0.01	12.00	1.00	<0.01	0.25	<0.01	<0.01	0.020	<0.01	<1	<1	20	残部	
15	0.65	0.35	0.70	0.030	0.005	<0.01	13.00	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.020	<0.01	<1	<1	20	残部	

【0050】

作製した母材 No. 1 ~ 15 をチャンバ容積が 1.4 m^3 (処理品の挿入空間は 0.3 m^3) の非平衡マグネトロンスパッタリング装置内に設置して、温度 773 K 、圧力 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ の真空中で加熱脱ガスを十分行った後、 723 K の温度において、 2.0 P

10

20

30

40

50

aの圧力でアルゴンガスプラズマによるボンバード処理を、B i a s 電圧： - 2 0 0 V ~ - 5 0 0 V にて5分間行った。そして、一部の母材に対しては、次に、温度723 K、B i a s 電圧： - 5 0 0 V ~ - 8 0 0 V で2分間の、金属にチタンを用いたアーキイオンプレーティング法による金属イオンボンバード処理を行った。

【0051】

そして、上記に続けては、母材を同チャンバ内に維持した状態のままで、最後のDLC皮膜までのPVDコーティングを行うことで、評価試料No. 1 ~ 30の摺動部品を作製した。コーティングは、チタンターゲットとグラファイトターゲットを用い、所定のB i a s 電圧に設定した非平衡マグネトロンスパッタリング法により、523 Kの温度にて行った。まず、中間金属皮膜にチタン層を形成した。その上に、チタン含有率が漸減する一方では、炭素の含有率は漸増する、チタンと炭素の混合傾斜皮膜、そして最表層にDLC皮膜の順で、総皮膜厚さの目標が1.5 μ mの被覆処理を行った。なお、DLC皮膜の硬さは、その被覆処理時のB i a s 電圧が - 5 0 V のものが2000 HV程度、同 - 2 0 0 V のものが3500 HV程度である。試料No. 1 ~ 30の、上記ボンバード処理およびコーティング処理時のバイアス電圧条件、皮膜硬さについて、表2に纏めておく。

【0052】

【表 2】

試料 No.	母材 No.	バイアス電圧(V)※負圧					皮膜 硬さ (HV)	備考
		コーティング前処理		コーティング処理				
		Arボンバード*	Tiボンバード*	中間 Ti 皮膜	Ti/C 傾斜皮	DLC 皮膜		
1	1	200	800	50	50	50	2100	本発明
2		200	500	50	50	50	2150	
3		500	500	50	50	50	2205	
4		500	500	50	50	200	3490	
5	2	200	500	50	50	50	2025	
6	3	200	500	50	50	50	2240	比較例
7	4	200	実施せず	50	50	50	2200	本発明
8		200	500	50	50	50	2200	
9	5	200	実施せず	50	50	50	2200	
10		200	500	50	50	50	2200	
11	6	200	実施せず	50	50	50	2200	
12		200	500	50	50	50	2200	
13	7	200	実施せず	50	50	50	2200	
14		200	500	50	50	50	2200	
15	8	200	実施せず	50	50	50	2200	
16		200	500	50	50	50	2200	
17	9	200	実施せず	50	50	50	2200	
18		200	500	50	50	50	2200	
19	10	200	実施せず	50	50	50	2200	
20		200	500	50	50	50	2200	
21	11	200	実施せず	50	50	50	2200	
22		200	500	50	50	50	2200	
23	12	200	実施せず	50	50	50	2200	
24		200	500	50	50	50	2200	
25	13	200	実施せず	50	50	50	2200	比較例
26		200	500	50	50	50	2200	
27	14	200	実施せず	50	50	50	2200	
28		200	500	50	50	50	2200	
29	15	200	実施せず	50	50	50	2200	
30		200	500	50	50	50	2200	

【 0 0 5 3 】

表 3 には、試料 No. 1 ~ 30 の摺動部品について、その上記調質時および被覆処理後の母材硬さを示す。また、各試料の皮膜表面 (DLC 皮膜) に対しては、ロックウェル硬さ試験機 (ミットヨ製 AR-10) にて C スケールで付けた圧痕部位を光学顕微鏡にて観察し、その圧痕の周辺に発生するクラックの程度を評価することで、皮膜の密着性を評価した。

【 0 0 5 4 】

10

20

30

40

【表 3】

試料 No.	母材 No.	母材硬さ (HRC)		備 考
		調質時	被覆処理後	
1	1	61.5	61.5	本発明
2		61.5	61.5	
3		61.5	61.5	
4		61.5	61.5	
5	2	60.5	60.5	比較例
6	3	63.5	47.0	
7	4	61.5	61.5	本発明
8		61.5	61.5	
9	5	61.7	61.7	
10		61.7	61.5	
11	6	61.8	61.5	
12		61.8	61.8	
13	7	61.6	61.6	
14		61.6	61.6	
15	8	61.0	61.0	
16		61.0	61.0	
17	9	61.2	61.0	
18		61.2	61.2	
19	10	61.3	61.5	
20		61.3	61.3	
21	11	61.4	61.5	
22		61.4	61.4	
23	12	61.2	61.0	
24		61.2	61.0	
25	13	58.5	58.5	比較例
26		58.5	58.5	
27	14	59.5	59.0	
28		59.5	58.0	
29	15	59.7	59.7	
30		59.7	57.0	

10

20

30

40

【 0 0 5 5 】

最適な母材を選択した試料 No. 1 ~ 5 (母材 No. 1、2) および 7 ~ 24 (同 4 ~ 12) は、その被覆後の母材硬さが、調質硬さに対して実質低下しておらず、母材温度が 400 以上にも達する金属イオンボンバード処理を実施した場合でも、依然として 58 HRC 以上の高い硬度を維持していた。そして、これに加えては、チタンよりなる中間金属皮膜を介して、高硬度の DLC 皮膜を被覆した試料 No. 1 ~ 5 および 7 ~ 24 は、上記試験による圧痕の周囲に生じているクラックが少なく、密着性に優れていた (図 1 および 2 は、試料 No. 17 および 18 の各皮膜に付けた圧痕の顕微鏡写真である)。

【 0 0 5 6 】

50

一方、本発明の成分組成を満たさない母材を選択した試料No. 6（母材No. 3）および25～30（同13～15）では、その一連の被覆工程に金属イオンボンバード処理を実施しなかったときの母材硬さは、被覆後も58HRC以上を維持した。しかし、金属イオンボンバード処理を実施すると、低温焼戻しで調質した母材No. 3、15を用いた試料No. 6、30の母材硬さは58HRCを維持できなかった。特にCrが低く、MoやWを添加しない母材No. 3を使用した試料No. 6は、母材硬さが著しく低下し、上記による圧痕の周囲には多くのクラックが生じた（図2）。

【0057】

そして、58HRC以上の母材硬さを維持できた試料No. 25～29（母材No. 13、14）であっても、Crの低い母材No. 13は、その調質の時点からして59HRC

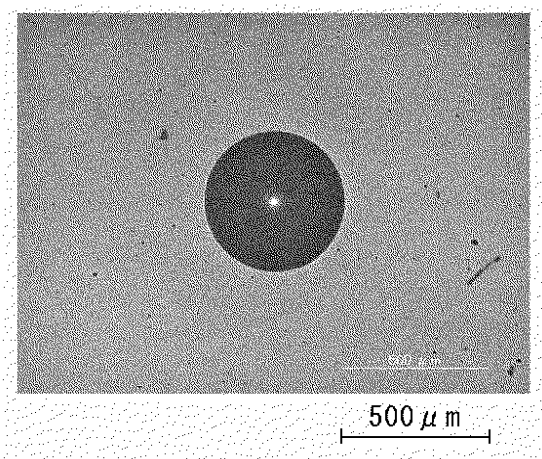
10

【産業上の利用可能性】

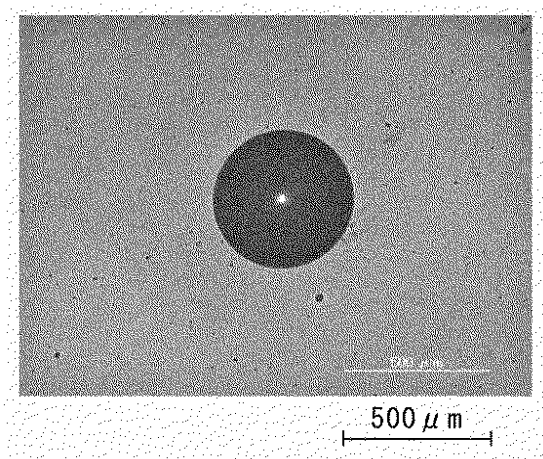
【0058】

本発明は、摺動部品に適用できるところ、その摺動相手としては、金属に限らず、プラスチック、木材のほか、硬質皮膜の特徴を必要とするあらゆる対象に適用できる。より具体的には、バルブリフターやニードル、またはプランジャーといった自動車部品製品への適用も考えられる。

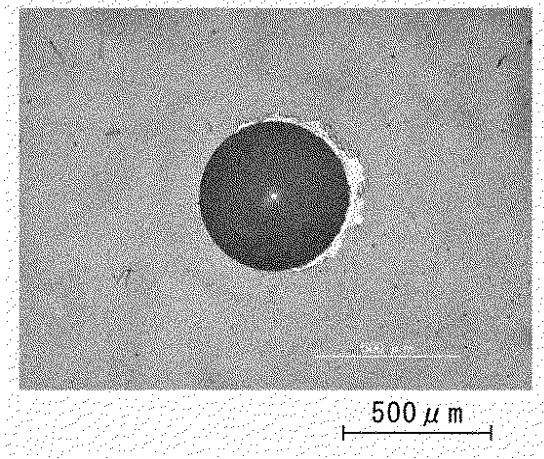
【図1】



【図2】



【図 3】



フロントページの続き

- (74)代理人 100149799
弁理士 上村 陽一郎
- (74)代理人 100166109
弁理士 田続 誠
- (72)発明者 本多 史明
島根県松江市北陵町 2 2 番地 日立ツール株式会社 基盤技術研究センター内
- (72)発明者 横山 健児
島根県安来市安来町 2 1 0 7 番地 2 日立金属株式会社 冶金研究所内
- (72)発明者 井上 謙一
島根県松江市北陵町 2 2 番地 日立ツール株式会社 基盤技術研究センター内
- (72)発明者 久保田 邦親
島根県安来市安来町 2 1 0 7 番地 2 日立金属株式会社 冶金研究所内
- (72)発明者 上原 利弘
島根県安来市安来町 2 1 0 7 番地 2 日立金属株式会社 冶金研究所内
- (72)発明者 大野 丈博
島根県安来市安来町 2 1 0 7 番地 2 日立金属株式会社 冶金研究所内
- (72)発明者 大石 勝彦
島根県安来市安来町 2 1 0 7 番地 2 日立金属株式会社 冶金研究所内

審査官 今井 淳一

- (56)参考文献 特開平 0 9 - 0 7 8 1 9 9 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 1 6 3 4 3 0 (J P , A)
特開 2 0 0 9 - 0 4 0 9 2 7 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 0 8 2 4 5 8 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
- | | |
|---------|-----------|
| C 2 3 C | 1 4 / 0 6 |
| C 2 2 C | 3 8 / 0 0 |
| C 2 2 C | 3 8 / 2 2 |
| C 2 2 C | 3 8 / 6 0 |