

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-2221

(P2006-2221A)

(43) 公開日 平成18年1月5日(2006.1.5)

(51) Int.CI.

C23C 14/06
F 16 J 9/26(2006.01)
(2006.01)

F 1

C 23 C 14/06
C 23 C 14/06
F 16 J 9/26

テーマコード(参考)

3 J 0 4 4
4 K 0 2 9

C

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願2004-180596 (P2004-180596)

(22) 出願日

平成16年6月18日 (2004.6.18)

(71) 出願人 000005197

株式会社不二越

富山県富山市不二越本町一丁目1番1号

(74) 代理人 100077997

弁理士 河内 潤二

(72) 発明者 橋本 孝信

富山県富山市不二越本町一丁目1番1号

株式会社不二越内

(72) 発明者 神田 一隆

富山県富山市不二越本町一丁目1番1号

株式会社不二越内

F ターム(参考) 3J044 AA02 AA04 BB20 BB28 DA09

4K029 AA02 BA07 BA34 BA55 BB02

BD04 CA05 CA06

(54) 【発明の名称】クロム含有ダイヤモンド状炭素膜及び摺動部材

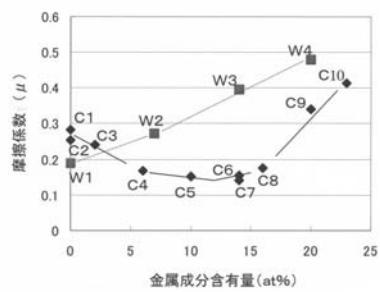
(57) 【要約】

【課題】摺動部材として、無潤滑、劣潤滑下でも低い摩擦係数を確保し、かつ密着性と摺動特性の優れたクロム含有ダイヤモンド状炭素膜、及び摺動部材を提供。

【解決手段】被コーティング材の最表面の被膜がクロムと炭素とを主成分とするクロム含有ダイヤモンド状炭素膜のとする。また、被コーティング材の表面にクロム成分の多い下地層と該下地層上に下地層よりクロム成分の少ない又は漸減するクロムと炭素とを主成分とする中間層を形成し、最表層に中間層の最上層よりクロム含有量が少なく、かつ、クロムの含有率が5～16 at%のクロム含有ダイヤモンド状炭素膜を被覆した摺動部材とする。

【選択図】

図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

被コーティング材の最表面の被膜がクロムと炭素とを主成分とするクロム含有ダイヤモンド状炭素膜であって、前記クロムの含有率が5～16 at %であることを特徴とするクロム含有ダイヤモンド状炭素膜。

【請求項 2】

被コーティング材の表面にクロム成分の多い下地層と該下地層上に下地層よりクロム成分の少ない又は漸減するクロムと炭素とを主成分とする中間層を形成し、最表層に前記中間層の最上層よりクロム含有量が少ない請求項1記載のクロム含有ダイヤモンド状炭素膜を被覆することを特徴とする摺動部材。10

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

この発明は、自動車、機械、電機部品等の摩擦摺動部品に適用される被膜で、特に無潤滑、劣潤滑環境下でも密着性が高く、低い摩擦係数を持つことのできる表面被覆膜に関する。20

【背景技術】**【0002】**

機械部品等の摩擦摺動部に使用される部品には無潤滑、劣潤滑環境になった場合でも高い耐久性を発揮する表面処理が望まれている。このような機械部品、自動車部品はコスト低減のため極力低合金鋼が用いられる。そのため焼入れ処理後焼き戻し処理は一般に180以下で行われる。このような材料からなる部品表面に潤滑性、摺動性を付与し、特に無潤滑、劣潤滑環境でも摩擦摩耗すること無く使用できるよう改善するためには低温で成膜し、表面被膜の低摩擦係数化と、耐久性向上、韌性増大、基材との密着性を向上することが望まれている。20

【0003】

このような要求に対し、例えば特許文献1においては、真空アーク放電蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法などで種々の金属の炭化物、窒化物などの薄膜を形成し、潤滑油下での摺動部材としている。また、特許文献2のものではSiを添加したダイヤモンド状炭素膜(DLC)膜による摩擦係数低減を提案している。また、特許文献3のものにおいては、基材の上にCr層、Cr-Carbon組成傾斜層、DLC硬度傾斜層、硬質DLC層を積層し、耐摩耗性及び密着性に優れた保護膜を有する摺動部材が開示されている。一方、摺動部材用ではないが、特許文献3においては、アルミの凝着摩耗を減ずるため、アルミニウム製ピストン用ピストンリングの表層に硬質皮膜を形成したものが開示されている。このものの硬質皮膜はSi、Ti、W、Cr、Mo、Nb、Vの群から選ばれた1又は2以上の元素が5～40原子%(at%)の割合で分散しているダイヤモンドライカーボンから形成され、皮膜硬度がHV700～2000の範囲内としている。また、製膜はイオンプレーティングにより行った例が開示されている。30

【特許文献1】特開2000-192183号公報**【特許文献2】特開2000-144426号公報****【特許文献3】特開2004-010923号公報****【特許文献4】特許第3355306号公報****【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

しかしながら、特許文献1のものは、潤滑油下であり、無潤滑での場合については効果が期待できない。また、特許文献2のものは、スクラッチ限界やダイナミック硬度に関するSi含有ダイヤモンド状炭素膜の性質については述べられているが、摺動部材の必要特性である摩擦係数については、ヘルツ面圧との関係について述べられているだけである。また、特許文献3のものは、密着性の良好なCrを最下層として、最表層にダイヤモンド40

状炭素膜を形成しているが、最表層のダイヤモンド状炭素皮膜が最も摩擦係数が小さいかどうかについて検証されていない。さらに、特許文献4については、クロム含有ダイヤモンド状炭素膜について述べられているが、アルミの凝着現象の防止が中心であり、摺動部材としての摩擦係数に関しては述べられていない。また、実施例ではW、Siについてであり、Cr、Ti、Mo、Nb、V等については同様の効果があるとの示唆のみで具体的には述べられていない。

【0005】

本発明の課題は、前述したクロム含有ダイヤモンド状炭素膜を使用するにあたり、摺動部材として、無潤滑、劣潤滑下でも低い摩擦係数を確保し、かつ密着性と摺動特性の優れたクロム含有ダイヤモンド状炭素膜（以下「クロム含有DLC膜」という）を提供することである。さらに低摩擦係数の被膜を有する摺動部材を提供することである。10

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者等は、DLC膜に金属を含有させることで DLC膜の内部応力の低減を図り、それに伴う密着性の改善も行ってきた。しかし、前述したように従来のものは剥離性、硬質性について研究されているが、摩擦係数についてはダイヤモンド状炭素膜は低摩擦であるという程度、また、前述したSi、Cr、W等の金属元素の添加量を増やすと摩擦係数が増すという報告がある程度であった。例えば、図1に示すW1～W4のデータは本発明者等がタンゲステン含有ダイヤモンド状炭素膜のタンゲステン（W）の含有量と摩擦係数の関係を調べたものである。図1のW1～W4に示すように、W含有量が0at%で摩擦係数が約0.19、7at%で0.27、14at%で0.40、W含有量が20at%で摩擦係数が0.48と含有量が増大するにしたがって摩擦係数も増大している。しかしながら、本発明者はタンゲステンでなく、クロム含有ダイヤモンド状炭素膜の場合は、クロム含有率が5～16at%に摩擦係数に極小点のあることを知得した。その様子を図1のC1～C10に示す。C4～C8で極小値が発現する理由は不明であるが、クロム含有率が5at%以下ではDLC膜の韌性が低下し、その結果密着性が低下し、使用に耐えられなくなる。またクロム含有量が16at%以上ではDLC膜の摩擦係数が増大し、摺動表面には適さなくなる。20

【0007】

かかる知得により、本発明においては、被コーティング材の最表面の被膜がクロムと炭素とを主成分とするクロム含有ダイヤモンド状炭素膜であって、前記クロムの含有率が5～16at%であるクロム含有ダイヤモンド状炭素膜を提供することにより前述した課題を解決した。30

【0008】

また、クロム金属は鉄系基板との密着性が良好なことから、かかる低摩擦係数のクロム含有ダイヤモンド状炭素膜を用いる摺動部材は、請求項2に記載の発明においては、被コーティング材の表面にクロム成分の多い下地層と該下地層上に下地層よりクロム成分の少ない又は漸減するクロムと炭素とを主成分とする中間層を形成し、最表層に前記中間層の最上層よりクロム含有量が少なくかつクロムの含有率が5～16at%であるクロム含有ダイヤモンド状炭素膜が被覆された摺動部材を提供する。これにより、高い密着性を確保し、最上層に摩擦係数が低いクロム含有ダイヤモンド状炭素膜を有する摺動部材とすることができる。特に、鉄系金属基板上に金属クロム主体の下地層を形成し、その上層に下地層より炭素量を増加した中間層を形成し、表層に前記クロム含有DLC膜を被覆するを形成するのが好ましい。40

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、被コーティング材の最表面の被膜がクロムと炭素とを主成分とするクロム含有ダイヤモンド状炭素膜のクロムの含有率が5～16at%としたので、摩擦係数が0.2以下の極小値を得られる低摩擦係数のクロム含有ダイヤモンド状炭素膜とし、無潤滑、劣潤滑下でも低摩擦で良好な摺動特性が得られ、エネルギー消費の点からも非常に50

有益なものとなつた。

【0010】

さらに、被コーティング材の表面にクロム成分が漸減するようにクロムと炭素とを主成分とする各層を形成し、最表層にクロムの含有率が5～16at%であるクロム含有ダイヤモンド状炭素膜が被覆された摺動部材とし、特に、鉄系金属に対し高い密着性、韌性を確保できるので、低摩擦係数の摺動部材とすることができます。このようなクロム含有ダイヤモンド状炭素膜は、例えば120～180程度、より好ましくは130～170の低温のマグネトロンスパッタ装置、イオンプレーティング装置等で形成できるので、焼入れ処理後焼き戻し処理温度が180以下で行われるような低合金鋼材料からなる部品表面に潤滑性、摺動性を付与し、特に無潤滑、劣潤滑環境でも摩擦摩耗すること無く使用できるものとなり、低合金鋼材料であっても、表面被膜の低摩擦係数化と、耐久性向上、韌性増大、基材との密着性を向上するものとなつた。10

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の実施の形態について説明する。4枚のターゲットを装着可能なマグネトロンスパッタ装置の各ターゲットホルダーにクロムターゲットを取り付け、本発明の実施を行つた。マグネトロンスパッタ装置は、一般的なものであり、説明を割愛する。試験片にはSKH51製の20×5tの円板を用いた。DLC被覆に先立つて、マグネトロンスパッタ装置のチャンバーに試験片を底部を下にして載置し、チャンバーを密閉し、チャンバー内を160で加熱し、脱ガスした。次いでチャンバー内にArガス30cc/minを導入して試験片表層をArイオンでスパッタクリーニングした。20

【0012】

その後、Arガスを導入したまま、各スパッタターゲットに2.0Aの電流を流し、クロム金属をスパッタ蒸発させ、試験片の上部及び側部表面にクロム膜を約0.2μm被覆した。ついで順次アセチレンガス量を0cc/minから20cc/minまで漸増し、炭化クロム(CrC)膜を中間層として形成した。その厚さは0.3～1.2μmとした。下地層の厚さは薄すぎても厚すぎても、最表層のクロム含有ダイヤモンド状炭素膜の密着性を阻害したり、膜破損の原因となる。さらに、最表層には所定の量のクロムを含有するDLC膜を形成した。このとき各ターゲットに流すターゲット電流値を徐々に減ずることによりCrの蒸発量、即ちクロム含有量が漸減するように調整した。30

【0013】

これにより作製したクロム含有DLC膜の最表層の組成をESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)にて分析し、クロム含有率を測定した。さらに、クロム含有ダイヤモンド状炭素膜、特に最表層部のクロム含有率に対する摩擦係数について、ピンオンディスク(Pin on Disk)摩擦摩耗試験装置を用いてDLC膜の摩擦係数を測定した。クロム含有率と摩擦係数の測定結果を表1に示す。また比較例として本発明以外の範囲のクロム量を含有するDLC膜を作成し、その結果を比較例として合わせて表1に示した。

【0014】

【表1】

DLC膜中のCr含有比率と摩擦係数

符号	区分	DLC膜中のCr含有比率at%	摩擦係数
C1	比較例	0	0.28
C2	比較例	0	0.25
C3	比較例	2	0.24
C4	本発明	6	0.17
C5	本発明	10	0.15
C6	本発明	14	0.16
C7	本発明	14	0.14
C8	本発明	16	0.18
C9	比較例	20	0.34
C10	比較例	23	0.41

10

【0015】

表1を図示したものを前述した図1に示す。図1のC1～C10は本発明及び比較例のクロムの含有率と摩擦係数との関係を示す図である。表1及び図1に示すように、本発明C4～C8のクロム含有率が6、10、14、16at%の場合の摩擦係数が0.14～0.18と0.2以下であるのに対し、比較例C1～C3、C9～C10であるそれぞれクロム含有率が0、2、20、23at%の場合の摩擦係数が0.24～0.41と0.2を超える摩擦係数となっている。

20

【0016】

さらに、本発明C4～C8の場合に極小値を含むことがわかる。これは、前述した図1のW1～W4に示すタンゲステンの場合、タンゲステン含有率に比例して摩擦係数が上昇するのとは大きく異なっている。なお、金属含有量がゼロの時に、CrとWとの摩擦係数の値が若干異なるが、これは、膜厚、基体側の下層部の成分状態、不純物の有無等によるものと思われる。しかし、Wの場合とCrの場合とでは、特性が全く異なることがわかる。

30

【0017】

さらに、上記の膜の耐久性について、ピンオンディスク摩擦摩耗試験で調査した。その結果を図2に示す。図2は摩擦試験時間(分)の経過に対する摩擦係数の変化を示した図である。図2からも判るように、比較例C1は初期0.2程度の摩擦係数であるが徐々に摩擦係数が増大し、最大摩擦係数が0.3となり、25分後に剥離、比較例C2は初期摩擦係数は0.25で一度摩擦係数が0.2まで下がるがその後徐々に摩擦係数が0.3まで上がり30分後に剥離、比較例C10は初期から急激に摩擦係数が0.4～0.6に上がり8分後に剥離している。

30

【0018】

これに対し、本発明のC5(Cr含有率10at%)、本発明C7(Cr含有率14at%)は、共に初期摩擦係数は0.2で早期に摩擦係数が0.15程度となり、その後安定した摩擦係数を示し、40分以上問題なかった。また、比較例は摩擦係数の変化がそれぞれ異なる傾向を示しているのに対し、本発明品C5、C7はほとんど同じで安定した傾向を示している。このように、本発明のものにおいては、低摩擦であり、長時間にわたり安定し、かつ耐久性のあるクロム含有ダイヤモンド状炭素膜を提供するものとなった。なお、摩擦係数が異常に高くなった場合は40分に達しない場合であっても試験は中止している。

40

【0019】

また、図3は、前述したピンオンディスク摩擦摩耗試験(40分)後の本発明C7、C5、図4は比較例C1、C3、C10の摩擦トラックの部分拡大写真である。図3に示すように、最も摩擦係数が少なかった本発明C7のものは傷はほとんどなく、摩擦トラック

50

の摩耗幅が小さい。また、本発明のDLC膜は所定時間(40分)摩擦試験後も低摩擦係数膜であるため膜の摩耗は進展しない。これに対し、図4に示すように、比較例C1のものは摩擦係数も大きく、本発明のものと同時間(40分)の摩擦試験時間であっても摩擦トラックの幅が広い。また、比較例C3のものでは DLC膜が脆く、一部に破壊の発生が見られる。また、比較例C10は最も摩擦係数が高く、摩擦トラックの幅も最も広く、焼けが発生し、表面のDLC膜はこすり取られ完全に下地層が露出している。このように、円板の摩擦トラックの摩減量も比較例の被膜に対して、本発明の被膜の方が少なかった。

【0020】

なお、本実施例ではマグネットロンスパッタ法で実施したがイオンプレーティング法など、同様な膜の得られる方法であれば同じ結果が得られる。また、中間層は2層としたがクロム含有量が徐々に変化するように形成してもよい。
10

【図面の簡単な説明】

【0021】

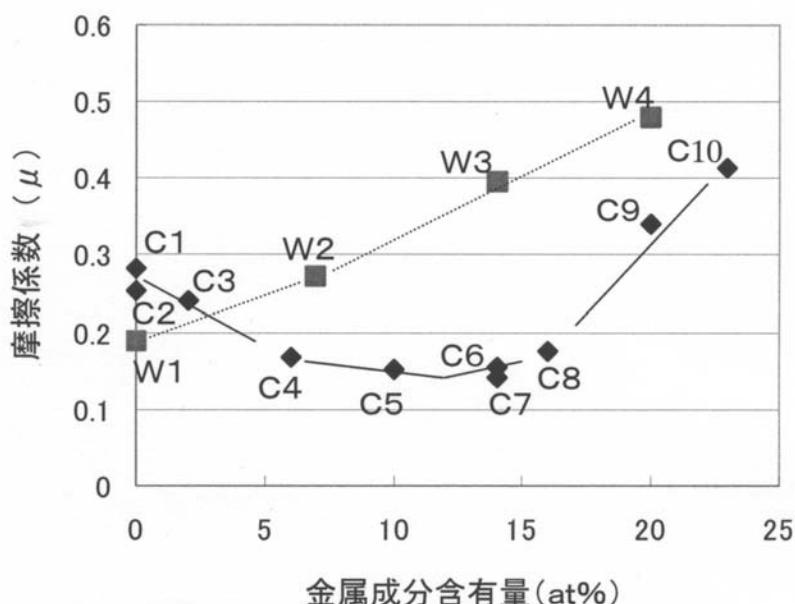
【図1】本発明及び比較例のクロム含有ダイヤモンド状炭素皮膜のクロム含有率と摩擦係数との関係、タンゲステン含有ダイヤモンド状炭素皮膜のタンゲステン含有率と摩擦係数との関係を示す図である。

【図2】ピンオンディスク摩擦摩耗試験で試験した本発明と比較例のクロム含有ダイヤモンド状炭素皮膜の摩擦試験時間(40分)の経過に対する摩擦係数の変化を示した図である。

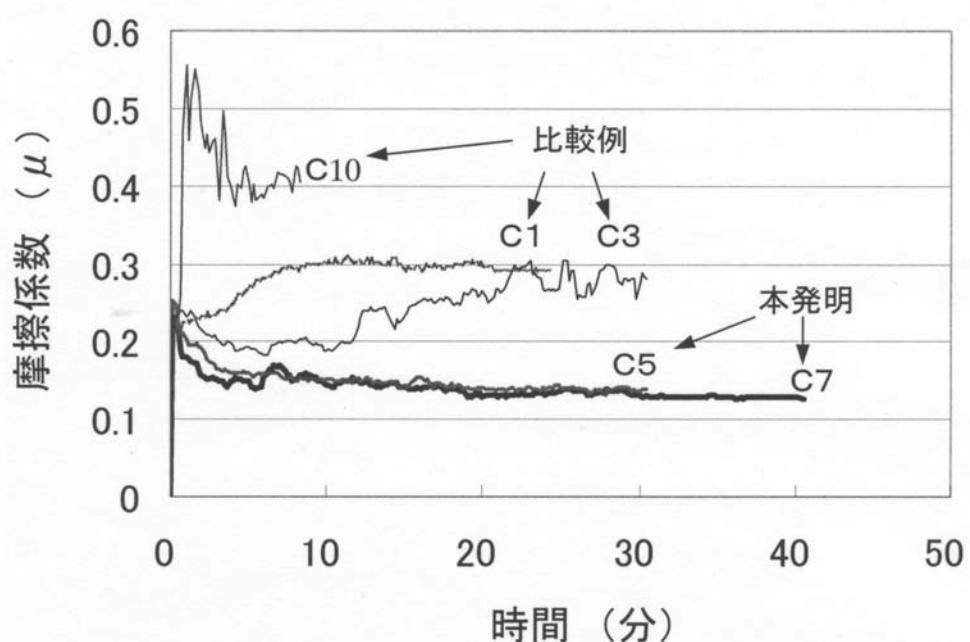
【図3】ピンオンディスク摩擦摩耗試験(40分)後の本発明C7、C5の摩擦トラックの部分拡大写真である。
20

【図4】ピンオンディスク摩擦摩耗試験(40分)後の比較例C1、C3、C10の摩擦トラックの部分拡大写真である。

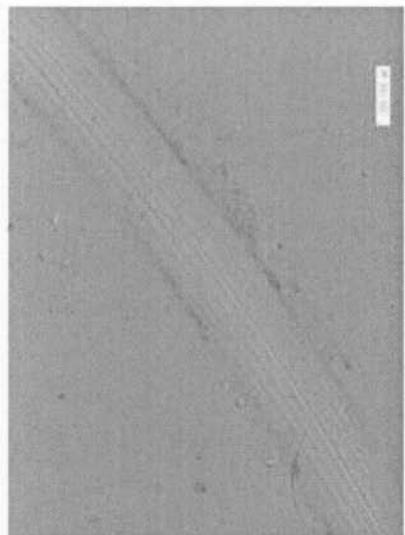
【図1】



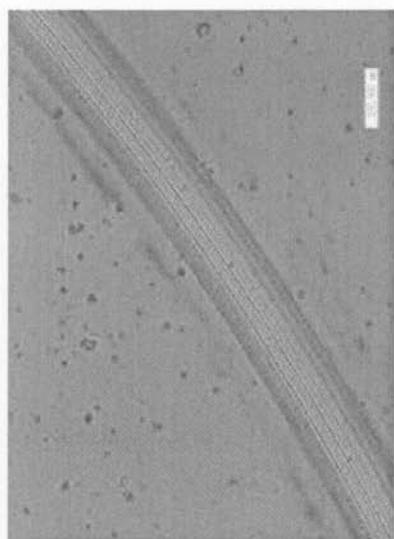
【図2】



【図3】

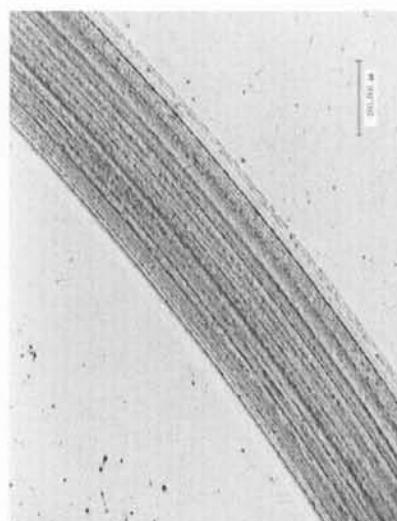


本発明 C7

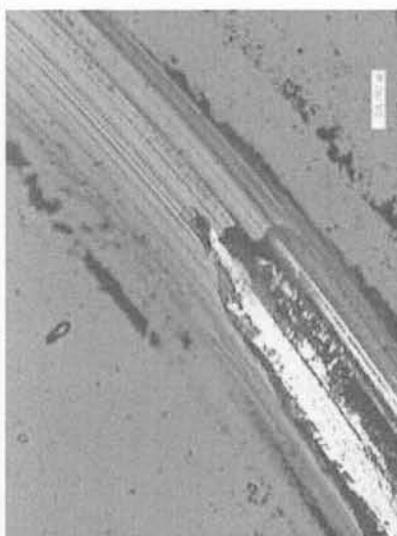


本発明 C5

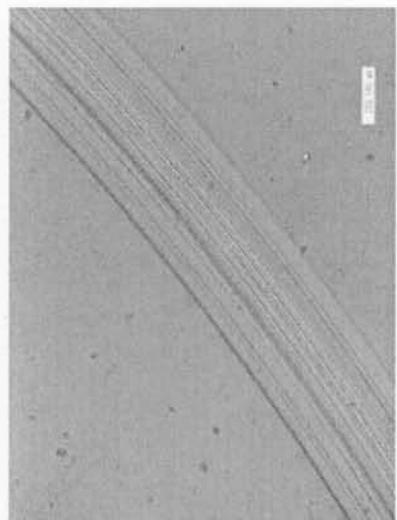
【図4】



比較例 C10



比較例 C3



比較例 C1