

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5918326号  
(P5918326)

(45) 発行日 平成28年5月18日 (2016. 5. 18)

(24) 登録日 平成28年4月15日 (2016. 4. 15)

|                |              |                   |         |       |         |
|----------------|--------------|-------------------|---------|-------|---------|
| (51) Int. Cl.  |              | F I               |         |       |         |
| <b>C 2 3 C</b> | <b>14/06</b> | <b>(2006. 01)</b> | C 2 3 C | 14/06 | P       |
| <b>C O 1 B</b> | <b>31/02</b> | <b>(2006. 01)</b> | C O 1 B | 31/02 | I O 1 Z |
| <b>F 1 6 J</b> | <b>9/26</b>  | <b>(2006. 01)</b> | F 1 6 J | 9/26  | C       |

請求項の数 7 (全 17 頁)

|           |                              |           |  |
|-----------|------------------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2014-187450 (P2014-187450) | (73) 特許権者 | 000139023<br>株式会社リケン<br>東京都千代田区三番町8番地1 |
| (22) 出願日  | 平成26年9月16日 (2014. 9. 16)     | (74) 代理人  | 100113022<br>弁理士 赤尾 謙一郎                |
| (65) 公開番号 | 特開2016-60921 (P2016-60921A)  | (74) 代理人  | 100110249<br>弁理士 下田 昭                  |
| (43) 公開日  | 平成28年4月25日 (2016. 4. 25)     | (74) 代理人  | 100116090<br>弁理士 栗原 和彦                 |
| 審査請求日     | 平成27年11月19日 (2015. 11. 19)   | (72) 発明者  | 辻 勝啓<br>新潟県柏崎市北斗町1-37 株式会社リケン柏崎事業所内    |
| 早期審査対象出願  |                              | 審査官       | 末松 佳記                                  |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 被覆摺動部材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

潤滑油と接触する環境下で使用される被覆摺動部材であって、母材と、前記母材の表面に形成された硬質炭素被膜とを有し、前記硬質炭素被膜は、  
前記母材の表面に形成され、すべての元素の合計量を100原子%としたとき、水素含有量が2原子%以下であり、炭素含有量が96原子%以上であるダイヤモンドライクカーボンからなる厚さ3 μm以上の第1の硬質炭素層と、  
前記第1の硬質炭素層の表面に直接形成され、すべての元素の合計量を100原子%としたとき、水素含有量が2原子%以下であり、炭素と窒素の合計含有量が96原子%以上であるダイヤモンドライクカーボンからなる第2の硬質炭素層とによって構成され、  
前記第2の硬質炭素層の膜厚が、前記第1の硬質炭素層の膜厚の3～35%である被覆摺動部材。

【請求項2】

前記第2の硬質炭素層の表面のJIS-B0601に従う算術平均粗さRaが0.2 μm以下である請求項1記載の被覆摺動部材。

【請求項3】

前記第2の硬質炭素層の原子%で表した炭素と窒素の合計含有量に対する窒素の割合が3～15%である請求項1又は2に記載の被覆摺動部材。

【請求項4】

前記第1の硬質炭素層の表面のラマン分光分析において、波数 $900 \sim 1900 \text{ cm}^{-1}$ の領域にピークを有し、かつ該ピークを波数 $1200 \text{ cm}^{-1}$ 以上 $1400 \text{ cm}^{-1}$ 以下の範囲に最大値を持つ第1のガウス関数 $I_d$ と、波数 $1450 \text{ cm}^{-1}$ 以上 $1650 \text{ cm}^{-1}$ 以下の範囲に最大値を持つ第2のガウス関数 $I_g$ とにピーク波形分離したとき、

前記第1のガウス関数 $I_d$ の最大値 $I_{cd}$ と、前記第2のガウス関数 $I_g$ の最大値 $I_{cg}$ との比率である $I_{cd} / I_{cg}$ が $0.8 \sim 1.8$ である請求項1～3のいずれかに記載の被覆摺動部材。

【請求項5】

前記第1の硬質炭素層の表面のラマン分光分析において、波数 $900 \sim 1900 \text{ cm}^{-1}$ の領域にピークを有し、かつ該ピークを波数 $1200 \text{ cm}^{-1}$ 以上 $1400 \text{ cm}^{-1}$ 以下の範囲に最大値を持つ第1のガウス関数 $I_d$ と、波数 $1450 \text{ cm}^{-1}$ 以上 $1650 \text{ cm}^{-1}$ 以下の範囲に最大値を持つ第2のガウス関数 $I_g$ とにピーク波形分離したとき、

前記第1のガウス関数 $I_d$ の積分強度 $E_{cd}$ と、前記第2のガウス関数 $I_g$ の積分強度 $E_{cg}$ との比率である $E_{cd} / E_{cg}$ が $1.7 \sim 3.8$ である請求項1～4のいずれかに記載の被覆摺動部材。

【請求項6】

前記第2の硬質炭素層の表面のラマン分光分析において、波数 $900 \sim 1900 \text{ cm}^{-1}$ の領域にピークを有し、かつ該ピークを波数 $1200 \text{ cm}^{-1}$ 以上 $1400 \text{ cm}^{-1}$ 以下の範囲に最大値を持つ第1のガウス関数 $I_d$ と、波数 $1450 \text{ cm}^{-1}$ 以上 $1650 \text{ cm}^{-1}$ 以下の範囲に最大値を持つ第2のガウス関数 $I_g$ とにピーク波形分離したとき、

前記第1のガウス関数 $I_d$ の最大値 $I_{cd}$ と、前記第2のガウス関数 $I_g$ の最大値 $I_{cg}$ との比率である $I_{cd} / I_{cg}$ が $1.5 \sim 2.5$ である請求項1～5のいずれかに記載の被覆摺動部材。

【請求項7】

前記第2の硬質炭素層の表面のラマン分光分析において、波数 $900 \sim 1900 \text{ cm}^{-1}$ の領域にピークを有し、かつ該ピークを波数 $1200 \text{ cm}^{-1}$ 以上 $1400 \text{ cm}^{-1}$ 以下の範囲に最大値を持つ第1のガウス関数 $I_d$ と、波数 $1450 \text{ cm}^{-1}$ 以上 $1650 \text{ cm}^{-1}$ 以下の範囲に最大値を持つ第2のガウス関数 $I_g$ とにピーク波形分離したとき、

前記第1のガウス関数 $I_d$ の積分強度 $E_{cd}$ と、前記第2のガウス関数 $I_g$ の積分強度 $E_{cg}$ との比率である $E_{cd} / E_{cg}$ が $4.0 \sim 6.0$ である請求項1～6のいずれかに記載の被覆摺動部材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、機械部品等の潤滑油と接触する環境下で使用される被覆摺動部材であって、母材表面に硬質炭素被膜が形成された被覆摺動部材に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、自動車エンジンを中心とする内燃機関において、高出力化、長寿命化、燃費向上が求められている。特に燃費を向上させるためには、摺動部材であるピストンリングとシリンダとの間の摩擦損失の低減が求められ、かつ燃焼時の高圧ガスを効果的にシールし、燃焼ガスの膨張エネルギーを効率的に運動エネルギーに変換することが必要となる。このため、ピストンリング外周の表面に摩擦係数の低い硬質炭素被膜を成膜することが適用されている。

特に、実質的に炭素のみで構成された硬質炭素被膜は、ダイヤモンドと同じ結合状態である $sp^3$ 構造の比率が、グラファイトと同じ結合状態の $sp^2$ 構造に比べて高く、高硬度で耐摩耗性が高い。

【0003】

このようなことから、母材の表面に、炭素を用いる真空アーク法（カソードアークイオンプレATING法）により水素を含まない第1のダイヤモンドライクカーボン（DL C

10

20

30

40

50

）薄膜からなる下層を形成し、下層の表面に水素を含む第2のダイヤモンドライクカーボン薄膜からなる上層をプラズマCVD法により形成する技術が開示されている（特許文献1）。この技術によれば、水素を含む高硬度のDLC薄膜を上層として最表面に設け、低摩擦係数を確保すると共に、上層と母材との密着性を高めるためにDLC薄膜自体を下層として設けることで、低摩耗性と密着性を兼備することができる。

又、DLC薄膜は平滑であれば極めて低い摩擦係数を示すが、膜の表面粗さが大きくなると、摩擦係数や相手攻撃性が大きくなる。そこで、母材の表面に、カソードアークイオンプレーティング法によりDLC薄膜を下層として設け、下層の表面に摩擦係数や相手攻撃性が小さい低硬度のDLC薄膜を積層する技術が報告されている（特許文献2）。この技術によれば、下層のDLC薄膜の表面が粗くても摩擦係数や相手攻撃性が小さい摺動特性が得られるとされている。

10

#### 【0004】

一方、潤滑油中ではDLC薄膜の摩擦性能が十分に発揮されず、他の被膜と同等の摩擦性能しか示さないことが知られている。そこで、母材の表面に、熱CVD法によりダイヤモンド多結晶膜を硬質炭素被膜として析出させた後、膜表面を研磨加工して平滑に仕上げ、その後、膜表面に窒素プラズマ処理する技術が報告されている（特許文献3）。この技術によれば、硬質炭素被膜中の水素含有量を10at%以下とし、被膜表面に極性基を多く存在させることによって、潤滑油に含まれる油性添加剤が表面に物理吸着しないしは化学吸着しやすくなり、潤滑油中での低摩擦が実現される。

#### 【先行技術文献】

20

#### 【特許文献】

#### 【0005】

【特許文献1】特開2000-128516号公報

【特許文献2】特開2001-64005号公報

【特許文献3】特開2000-297373号公報（実施例6）

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0006】

ところで、真空アーク法（カソードアークイオンプレーティング法）によりダイヤモンドライクカーボン（DLC）薄膜を成膜する場合、アーク放電によって炭素カソードから炭素の微小粒子が放出され、これが被膜中に取り込まれる。そして取り込まれた微小炭素粒子上にさらに被膜が成膜され、被膜の表面粗さが大きくなるという問題がある。特に、DLC薄膜の厚さが3 $\mu$ m以上になると表面粗さが顕著に大きくなり、摩擦係数や相手攻撃性が大きくなるので、被膜表面を平滑に研磨する必要がある。しかしながら、DLC薄膜の硬度が高くなると、研磨加工が困難になる。

30

これに対し、特許文献1、2記載の技術の場合、下層のDLC薄膜の厚さが約1 $\mu$ mのものしか検討されておらず、被膜厚さを3 $\mu$ m以上として表面粗さが大きくなった場合に研磨加工を容易にする方策が開示されていない。又、特許文献1、2には、潤滑油中で低摩擦を実現する方策も開示されていない。

#### 【0007】

40

一方、特許文献3記載の技術の場合、熱CVD法によりダイヤモンド多結晶膜を析出させた後、膜表面を研磨加工して平滑に仕上げるが、ダイヤモンド結晶であるダイヤモンド多結晶膜は、アモルファス膜であるDLC薄膜に比べて表面が粗くて硬いため、被膜表面の研磨加工はDLC薄膜に比べて極めて困難であり、生産性が大幅に低下するという問題がある。又、特許文献3には、ダイヤモンド多結晶膜に後から窒素プラズマ処理を施して被膜に窒素を取り込むことが記載されている。しかしながら、DLC膜に後から窒素プラズマ処理しても窒素が取り込まれ難いという問題がある。

なお、特許文献3の実施例4には、プラズマCVD法でDLC薄膜を成膜することも記載されているが、このDLC薄膜の厚さは3 $\mu$ m未満であり、上記した研磨加工を容易にする技術を開示するものではない。

50

## 【 0 0 0 8 】

本発明は、上記問題を解決するものであり、母材の表面に水素を含まないダイヤモンドライクカーボンを厚さ  $3 \mu\text{m}$  以上形成した場合の被膜表面の研磨加工を容易にし、潤滑油と接触する環境下で低摩擦と耐摩耗性を実現した被覆摺動部材を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 9 】

上記課題を解決するため、本発明の被覆摺動部材は、潤滑油と接触する環境下で使用される被覆摺動部材であって、母材と、前記母材の表面に形成された硬質炭素被膜とを有し、前記硬質炭素被膜は、前記母材の表面に形成され、すべての元素の合計量を  $100$  原子%としたとき、水素含有量が  $2$  原子%以下であり、炭素含有量が  $96$  原子%以上であるダイヤモンドライクカーボンからなる厚さ  $3 \mu\text{m}$  以上の第1の硬質炭素層と、前記第1の硬質炭素層の表面に直接形成され、すべての元素の合計量を  $100$  原子%としたとき、水素含有量が  $2$  原子%以下であり、炭素と窒素の合計含有量が  $96$  原子%以上であるダイヤモンドライクカーボンからなる第2の硬質炭素層とによって構成され、前記第2の硬質炭素層の膜厚が、前記第1の硬質炭素層の膜厚の  $3 \sim 35\%$  である。

10

## 【 0 0 1 0 】

この被覆摺動部材によれば、実質的に水素を含まず炭素のみによって構成され、高硬度である第1の硬質炭素層の厚さを  $3 \mu\text{m}$  以上とすることで、潤滑油と接触する環境においても長期にわたって耐摩耗性を確保することができる。ここで、ダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜が水素を含まない場合、被膜への潤滑油成分の吸着が阻害され難くなり、摺動面の摩擦係数を低減するトライボフィルムが形成される。

20

一方、高硬度である第1の硬質炭素層の成膜後に表面を平滑に研磨することは困難である。そこで、第1の硬質炭素層の表面に、第1の硬質炭素層より柔らかくて研磨し易い第2の硬質炭素層を設けることで、第1の硬質炭素層の表面の一部(凸部)のみを研磨すれば第1の硬質炭素層が十分に平滑になるので、研磨の困難性を低減し生産性を向上させつつ低摩擦を実現できる。なお、DLC膜である第2の硬質炭素層が窒素を含むと、被膜表面に極性基となる窒素原子が存在し、潤滑油に含まれる油性添加剤が表面に物理吸着ないしは化学吸着しやすくなり、潤滑油中での低摩擦が実現される。さらに、窒素を含まないDLC膜(第1の硬質炭素層)に比べて耐摩耗性が低下し、表面を研磨し易くなる。つまり、第2の硬質炭素層中の窒素は、潤滑油と接触する環境下での低摩擦を実現すると共に、被膜を柔らかくして研磨を容易にするという2つの作用を有する。

30

## 【 0 0 1 1 】

前記第2の硬質炭素層の表面のJIS-B0601に従う算術平均粗さRaが  $0.2 \mu\text{m}$  以下であると、摩擦係数が低減し、相手攻撃性も低減するので好ましい。なお、第2の硬質炭素層の表面のRaは、第2の硬質炭素層の表面を研磨した後の値である。

## 【 0 0 1 2 】

前記第2の硬質炭素層の原子%で表した炭素と窒素の合計含有量に対する窒素の割合が  $3 \sim 15\%$  であると、研磨を容易にし、潤滑油と接触する環境下での低摩擦を実現すると共に、第2の硬質炭素層が柔らかくなり過ぎて耐摩耗性が低下することを抑制できる。

40

## 【 0 0 1 3 】

前記第1の硬質炭素層の表面のラマン分光分析において、波数  $900 \sim 1900 \text{ cm}^{-1}$  の領域にピークを有し、かつ該ピークを波数  $1200 \text{ cm}^{-1}$  以上  $1400 \text{ cm}^{-1}$  以下の範囲に最大値を持つ第1のガウス関数I<sub>d</sub>と、波数  $1450 \text{ cm}^{-1}$  以上  $1650 \text{ cm}^{-1}$  以下の範囲に最大値を持つ第2のガウス関数I<sub>g</sub>とにピーク波形分離したとき、前記第1のガウス関数I<sub>d</sub>の最大値I<sub>c<sub>d</sub></sub>と、前記第2のガウス関数I<sub>g</sub>の最大値I<sub>c<sub>g</sub></sub>との比率であるI<sub>c<sub>d</sub></sub>/I<sub>c<sub>g</sub></sub>が  $0.8 \sim 1.8$  であるとよい。

I<sub>c<sub>d</sub></sub>/I<sub>c<sub>g</sub></sub>が  $0.8 \sim 1.8$  であると、第1の硬質炭素層中の炭素のsp<sup>3</sup>結合とsp<sup>2</sup>

50

結合の割合を適度にし、耐摩耗性を維持しつつ内部応力が小さい硬質炭素層とすることができる。

【0014】

前記第1の硬質炭素層の表面のラマン分光分析において、波数 $900 \sim 1900 \text{ cm}^{-1}$ の領域にピークを有し、かつ該ピークを波数 $1200 \text{ cm}^{-1}$ 以上 $1400 \text{ cm}^{-1}$ 以下の範囲に最大値を持つ第1のガウス関数 $I_d$ と、波数 $1450 \text{ cm}^{-1}$ 以上 $1650 \text{ cm}^{-1}$ 以下の範囲に最大値を持つ第2のガウス関数 $I_g$ とにピーク波形分離したとき、前記第1のガウス関数 $I_d$ の積分強度 $E_{cd}$ と、前記第2のガウス関数 $I_g$ の積分強度 $E_{cg}$ との比率である $E_{cd}/E_{cg}$ が $1.7 \sim 3.8$ であるとよい。

$E_{cd}/E_{cg}$ が $1.7 \sim 3.8$ であると、第1の硬質炭素層中の炭素のsp3結合とsp2結合の割合を適度にし、耐摩耗性を維持しつつ内部応力が小さい硬質炭素層とすることができる。

10

【0015】

前記第2の硬質炭素層の表面のラマン分光分析において、波数 $900 \sim 1900 \text{ cm}^{-1}$ の領域にピークを有し、かつ該ピークを波数 $1200 \text{ cm}^{-1}$ 以上 $1400 \text{ cm}^{-1}$ 以下の範囲に最大値を持つ第1のガウス関数 $I_d$ と、波数 $1450 \text{ cm}^{-1}$ 以上 $1650 \text{ cm}^{-1}$ 以下の範囲に最大値を持つ第2のガウス関数 $I_g$ とにピーク波形分離したとき、前記第1のガウス関数 $I_d$ の最大値 $I_{cd}$ と、前記第2のガウス関数 $I_g$ の最大値 $I_{cg}$ との比率である $I_{cd}/I_{cg}$ が $1.5 \sim 2.5$ であるとよい。

$I_{cd}/I_{cg}$ が $1.5 \sim 2.5$ であると、第2の硬質炭素層中の炭素のsp3結合とsp2結合の割合を適度にし、耐摩耗性を維持しつつ内部応力が小さい硬質炭素層とすることができる。

20

【0016】

前記第2の硬質炭素層の表面のラマン分光分析において、波数 $900 \sim 1900 \text{ cm}^{-1}$ の領域にピークを有し、かつ該ピークを波数 $1200 \text{ cm}^{-1}$ 以上 $1400 \text{ cm}^{-1}$ 以下の範囲に最大値を持つ第1のガウス関数 $I_d$ と、波数 $1450 \text{ cm}^{-1}$ 以上 $1650 \text{ cm}^{-1}$ 以下の範囲に最大値を持つ第2のガウス関数 $I_g$ とにピーク波形分離したとき、

前記第1のガウス関数 $I_d$ の積分強度 $E_{cd}$ と、前記第2のガウス関数 $I_g$ の積分強度 $E_{cg}$ との比率である $E_{cd}/E_{cg}$ が $4.0 \sim 6.0$ であるとよい。

$E_{cd}/E_{cg}$ が $4.0 \sim 6.0$ であると、第2の硬質炭素層中の炭素のsp3結合とsp2結合の割合を適度にし、耐摩耗性を維持しつつ内部応力が小さい硬質炭素層とすることができる。

30

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、母材の表面に水素を含まないダイヤモンドライクカーボンを厚さ $3 \mu\text{m}$ 以上形成した場合の被膜表面の研磨加工を容易にし、潤滑油と接触する環境下で低摩擦と耐摩耗性を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明の一実施の形態に係る被覆摺動部材の断面図である。

40

【図2】実施例1の第1の硬質炭素層の表面のラマン分光分析スペクトル、及びそのピーク波形分離を示す図である。

【図3】第1及び第2の硬質炭素層を形成するための成膜装置の一例を示す断面図である。

。

【図4】実施例1の第2の硬質炭素層の表面のラマン分光分析スペクトル、及びそのピーク波形分離を示す図である。

【図5】被膜表面を研磨加工して平滑化する方法を示す模式図である。

【図6】リングオンブロック摺動試験を示す模式図である。

【図7】第1の硬質炭素層及び第2の硬質炭素層の厚さを測定する方法を示す模式図である。

50

## 【発明を実施するための形態】

## 【0019】

以下、本発明の実施形態について説明する。

本発明の実施形態に係る被覆摺動部材は、潤滑油と接触する環境下で使用されるものである。

図1は、本発明の実施形態に係る被覆摺動部材10の断面図を示す。被覆摺動部材10は、母材12と、中間層16と、厚さ3 $\mu$ m以上の第1の硬質炭素層14と、第2の硬質炭素層15と、をこの順に積層してなる。

母材12としては、鉄、鋳鉄、超硬合金、ステンレス鋼などが挙げられる。特に母材12としてピストンリングを用いる場合はステンレス鋼が好ましい。さらに、母材12の表面に窒化クロムなど金属窒化物系の硬質被膜や窒化処理を施してもよい。母材の表面粗さは特に限定されないが、JIS-B0601に従う算術平均粗さRaが0.1 $\mu$ m以下であることが好ましい。

中間層16は本発明において必須の構成ではないが、中間層16を設けると母材12と第1の硬質炭素層14との密着性が向上する。中間層16としては、クロム、チタン、炭化ダングステン、及び炭化シリコンの群から選ばれる1種以上を含む組成とすることが好ましい。

## 【0020】

第1の硬質炭素層14は、炭素を用いる真空アーク法により形成され、実質的に水素を含まず炭素のみによって構成されたダイヤモンドライクカーボンからなる。

実質的に水素を含まず炭素のみによって構成されたダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜は、ダイヤモンドと同じ結合状態であるsp<sup>3</sup>構造の比率が、グラファイトと同じ結合状態のsp<sup>2</sup>構造に比べて高く、高硬度で耐摩耗性が高くなる。そして、炭素をカソードとして用い、真空アーク法(カソードアークイオンプレーティング法)により炭素カソードから炭素をアーク放電によって蒸発させることで、膜中へは原料からの水素は取り込まれず、実質的に水素を含まないDLC膜が得られる。

## 【0021】

ここで「水素を含まず炭素のみによって構成される」とは、第1の硬質炭素層14を構成するすべての元素の合計量を100原子%としたとき、水素含有量が2原子%以下であり、炭素含有量が96原子%以上であることを意味する。炭素を96原子%以上含むと、第1の硬質炭素層14全体の成分の中で、リークや成膜室内壁に吸着した水分の放出などによって炭素以外の不純物等として含まれる元素が4原子%未満となり少ない。

第1の硬質炭素層14の水素と炭素の含有量は、平坦な面に形成された硬質炭素被膜に対してはRBS(Rutherford Backscattering Spectrometry)/HFS(Hydrogen Forward Scattering Spectrometry)によって評価し、ピストンリング外周面のような平坦でない面に形成された硬質炭素被膜に対してはRBS/HFS及びSIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry)を組み合わせることによって評価する。RBS/HFSは公知の被膜組成の分析方法であるが、平坦でない面に対しては適用できないので、以下のようにRBS/HFS及びSIMSを組み合わせる。

## 【0022】

まず、平坦な面を有する基準試料として、鏡面研磨した平坦な試験片(焼入処理したSKH51材ディスク、25 $\times$ 厚さ5(mm)、硬さがHRC60~63)に、測定対象となる硬質炭素層を形成する。基準試料は、第1の硬質炭素層、第2の硬質炭素層にそれぞれ対応して個別に作製する。第1の硬質炭素層のみを形成した基準試料を「第1の基準試料」と称し、第2の硬質炭素層のみを形成した基準試料を「第2の基準試料」と称する。

第1の基準試料の成膜は反応性スパッタリング法を用い、雰囲気ガスとしてC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、Ar、H<sub>2</sub>を導入して行う。そして、第1の基準試料の被膜に含まれる水素量は導入するH<sub>2</sub>流量及び/又はC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>流量を変えることによって調整する。このようにして水素と

10

20

30

40

50

炭素のみによって構成され、水素含有量の異なる硬質炭素被膜を形成し、これらの第1の基準試料の硬質炭素被膜の組成（水素を含めたすべての元素）をRBS/HFSによって測定する。

次に、第1の基準試料の被膜をSIMSで分析し、水素と炭素の二次イオン強度を測定する。ここでSIMS分析は、平坦でない面、例えばピストンリングの外周面に形成された被膜でも測定できる。したがって、第1の基準試料の同一の被膜につき、RBS/HFSによって得られた水素量と炭素量（単位：原子%）と、SIMSによって得られた水素と炭素の二次イオン強度の比率との関係を示す実験式（計量線）を求めることで、実際のピストンリングの外周面について測定したSIMSの水素と炭素の二次イオン強度から、水素量と炭素量を算出することができる。なお、SIMSによる二次イオン強度の値は少なくとも被膜表面から20nm以上の深さ、且つ50nm四方の範囲において観測されたそれぞれの元素の二次イオン強度の平均値を採用する。

10

#### 【0023】

第2の基準試料の成膜は反応性スパッタリング法を用い、雰囲気ガスとして $C_2H_2$ 、 $N_2$ 、 $Ar$ 、 $H_2$ を導入して行う。そして、第2の基準試料の被膜に含まれる水素量は、導入する $H_2$ 流量又は $C_2H_2$ 流量を変えることによって調整する。そして第2の基準試料の被膜に含まれる窒素量は、導入する $N_2$ 流量を変えることによって調整する。このようにして水素と炭素と窒素によって構成され、水素と窒素のそれぞれの含有量が異なる硬質炭素被膜を形成し、これらの第2の基準試料の硬質炭素被膜の組成（水素を含めたすべての元素）をRBS/HFSによって評価する。

20

次に、第2の基準試料の被膜をSIMSで分析し、水素と炭素、窒素の二次イオン強度を測定する。したがって、第2の基準試料の同一の被膜につき、RBS/HFSによって得られた水素量と炭素量、及び窒素量（単位：原子%）と、SIMSによって得られた水素と炭素、窒素の二次イオン強度の炭素の二次イオン強度を基準とした水素と窒素のそれぞれの強度比との関係を示す実験式（計量線）を求めることで、実際の平坦でない試料について測定したSIMSの水素と炭素、窒素の二次イオン強度から、水素量と炭素量、及び窒素量を算出することができる。なお、SIMSによる二次イオン強度の値は少なくとも被膜表面から20nm以上の深さ、且つ50nm四方の範囲において観測されたそれぞれの元素の二次イオン強度の平均値を採用する。

#### 【0024】

第1の硬質炭素層14の厚さを3 $\mu m$ 以上とすることで、潤滑油と接触する環境においても長期にわたって耐摩耗性を確保することができる。第1の硬質炭素層14の厚さが3 $\mu m$ 未満である場合、潤滑油と接触する環境で長期間使用すると第1の硬質炭素層14が減耗し、耐摩耗性が低下する。第1の硬質炭素層14の厚さを5 $\mu m$ 以上とすると好ましい。第1の硬質炭素層14の厚さの上限は、例えば25 $\mu m$ である。

30

#### 【0025】

図2は、後述する実施例1の第1の硬質炭素層14の表面のラマン分光分析スペクトル、及びそのピーク波形分離を示す。第1の硬質炭素層14の表面のラマン分光分析において、波数900 $\sim$ 1900 $cm^{-1}$ の領域にピークを有し、かつ該ピークを波数1200 $cm^{-1}$ 以上1400 $cm^{-1}$ 以下の範囲に最大値を持つ第1のガウス関数I<sub>d</sub>と、波数1450 $cm^{-1}$ 以上1650 $cm^{-1}$ 以下の範囲に最大値を持つ第2のガウス関数I<sub>g</sub>とにピーク波形分離したとき、第1のガウス関数I<sub>d</sub>の最大値I<sub>cd</sub>と、第2のガウス関数I<sub>g</sub>の最大値I<sub>cg</sub>との比率であるI<sub>cd</sub>/I<sub>cg</sub>が0.8 $\sim$ 1.8であることが好ましい。又、第1のガウス関数I<sub>d</sub>の積分強度E<sub>cd</sub>と、第2のガウス関数I<sub>g</sub>の積分強度E<sub>cg</sub>との比率であるE<sub>cd</sub>/E<sub>cg</sub>が1.7 $\sim$ 3.8であることが好ましい。

40

#### 【0026】

一般に、波数1350 $cm^{-1}$ 付近のピークを持つ第1のガウス関数I<sub>d</sub>は炭素間のsp<sup>2</sup>結合と関係があり、波数1550 $cm^{-1}$ 付近のピークを持つ第2のガウス関数I<sub>g</sub>は炭素間のsp<sup>3</sup>結合と関係があるといわれている。従って、I<sub>cd</sub>/I<sub>cg</sub>及びE<sub>cd</sub>/E<sub>cg</sub>は、第1の硬質炭素層14の炭素間の結合状態の指標となる。

50

$I_{cd} / I_{cg}$  が 0.8 未満、又は  $E_{cd} / E_{cg}$  が 1.7 未満である場合、第 1 の硬質炭素層 14 中の炭素間結合のうち  $sp^3$  結合の割合が高く、ダイヤモンド結晶に近い状態の被膜となるが、ダイヤモンドライクカーボン膜は非晶質であり、ダイヤモンド結晶に比べて結晶性が高くない。このため、ダイヤモンド結晶に近い  $sp^3$  結合が多過ぎると、被膜内に応力が発生する。このため、ピストンリングに代表される剛性の低い摺動部材に適用されると母材が変形する場合がある。

一方、 $I_{cd} / I_{cg}$  が 1.8 を超え、又は  $E_{cd} / E_{cg}$  が 3.8 を超える場合、第 1 の硬質炭素層 14 中の炭素間結合のうち  $sp^3$  結合の割合が低くなり過ぎ、より低硬度の  $sp^2$  結合の割合が増え、被膜の耐摩耗性が低下する場合がある。

従って、 $I_{cd} / I_{cg}$  又は  $E_{cd} / E_{cg}$  を上記範囲に規定することで、被膜中の炭素の  $sp^3$  結合と  $sp^2$  結合の割合を適度にし、耐摩耗性を維持しつつ内部応力が小さい硬質炭素層とすることができる。

#### 【0027】

次に、第 1 の硬質炭素層 14 の成膜方法の一例について説明する。

図 3 は、硬質炭素被膜 3 を形成するための成膜装置 50 の一例を示す。成膜装置 50 は、炭素カソードを備えたカソード放電型アーク式蒸発源を有するアークイオンプレーティング装置である。成膜装置 50 は、真空室 40、真空室 40 の対向する壁面にそれぞれ設置された炭素カソード 56、炭素カソード 56 に接続されたアーク放電電源 58、真空室 40 内に設置された複数の治具 120、各治具 120 を軸心 Ax 周りに回転させるモータ 59、治具 120 に接続されたバイアス電源 52 を有する。

治具 120 には、ピストンリングの母材 12 が複数個、合い口部を同じ向きに揃えて積み重ねて各治具 120 の中心軸に取り付けられている。

アークイオンプレーティング法で、水素を含まない第 1 の硬質炭素層 14 を形成するためには、炭素カソードを用いる必要があると共に、成膜雰囲気中のガスを、分子式中に水素を含まないガス（例えば、アルゴン等の不活性ガス）とする。成膜雰囲気を、ガスを導入しない高真空雰囲気としてもよい。つまり、第 1 の硬質炭素層 14 を成膜する時に、成膜室の内壁に吸着した水分やリークなど不可避免的に成膜室内に流入するガス成分を除き、外部より水素又は水素を構成元素として含む分子成分を導入せずに成膜することで、水素を含まない第 1 の硬質炭素層 14 を形成することができる。

ガスを導入しない高真空雰囲気での成膜では、アーク放電によって生成されたプラズマ中の炭素イオンは衝突によるエネルギー損失が少ないため炭素同士が強固に結びつきやすくなり、形成された硬質炭素被膜の機械的強度が高いがアーク放電の安定性が低下し、放電が停止する頻度が高くなる傾向がある。

これに対して Ar など不活性ガスを導入する雰囲気での成膜では、アーク放電にともなってカソードより放出される炭素イオンなどが被膜を形成する前に Ar 原子やイオンと衝突することでエネルギーを失う頻度が高くなるが、高真空雰囲気の場合と比較してアーク放電が安定して維持されやすくなる。

以上の点から、Ar など不活性ガスは導入しないか、圧力を低くし  $1 \times 10^{-2}$  Pa 以下とすることが好ましい。この圧力を超えて不活性ガスを導入すると被膜が柔らかくなり耐摩耗性が低下する場合がある。

炭素カソードとしては、固体カーボン（例えばグラファイト、HOPG、炭素棒）を使用することができる。

#### 【0028】

そして、アーク放電によって炭素カソードを蒸発させると炭素がイオン化し、電子やガスと衝突してプラズマを発生すると共にイオン流 I となって、治具 120 に保持された母材 12 に向かって流れこむ。この状態で、治具 120 を軸心 Ax に対して回転させながら成膜する。

成膜時の温度は、200 以下が好ましく、より好ましくは、160 以下である。成膜温度が 200 を超えると、形成される被膜がグラファイト化して強度が低下することがある。

10

20

30

40

50

## 【0029】

又、アーク放電によって炭素カソードより炭素の微小粒子（ドロップレット）が放出され、これが被膜中に取り込まれる。そして取り込まれた微小炭素粒子の上にさらに被膜が成膜され、被膜の表面粗さが大きくなる。特に、第1の硬質炭素層14の厚さが3 $\mu$ m以上であるため、表面粗さが顕著に大きくなり、摩擦係数や相手攻撃性が大きくなる。

ここで、ドロップレットを少なくして被膜中への混入を抑制するため、アーク放電電流を低くしたり、例えばドロップレットを選別することができる磁場輸送型フィルタや衝立等のドロップレットを除去する機構を備えることは可能であるが、成膜速度が低下したり、ドロップレット除去機構のメンテナンスが必要になるので生産性が低下する。一方、第1の硬質炭素層14は実質的に水素を含まず炭素のみによって構成され、高硬度であるため、第1の硬質炭素層14の成膜後に表面を平滑に研磨することが困難になる。

10

## 【0030】

そこで、本発明においては、第1の硬質炭素層14の表面に、第1の硬質炭素層14より柔らかくて研磨し易い第2の硬質炭素層15を設けることで、第1の硬質炭素層14の表面の一部（凸部）のみを研磨すれば第1の硬質炭素層14が十分に平滑になるので、研磨の困難性を低減し生産性を向上させつつ低摩擦を実現できる。

すなわち、第2の硬質炭素層15は、炭素を用いる真空アーク法により形成され、実質的に水素を含まず炭素と窒素のみによって構成されたダイヤモンドライクカーボンからなる。

ダイヤモンドライクカーボン（DLC）膜が水素を含まない場合、被膜への潤滑油成分の吸着が阻害され難くなり、摺動面の摩擦係数を低減するトライボフィルムが形成される。これによって低摩擦が実現される。

20

さらに、第2の硬質炭素層15が窒素を含むことで、被膜表面に極性基となる窒素原子が存在し、潤滑油に含まれる油性添加剤が表面に物理吸着しないしは化学吸着しやすくなり、潤滑油中での低摩擦が実現される。

特に摩擦低減剤として知られている脂肪酸エステルを含む潤滑油を用いた場合、摺動部では表面の第2の硬質炭素層が削れ、いずれも水素を含まない第1の硬質炭素層および第2の硬質炭素層の両方が露出するが、上述のように水素を含まないDLC膜は潤滑油成分（エステル）の吸着を阻害し難いので、摩擦低減効果に優れる。上記脂肪酸エステルにはグリセリンモノオレート、グリセリンジオレートなどが挙げられる。

30

一方、本発明者は、DLC膜である第2の硬質炭素層15が窒素を含むと、窒素を含まないDLC膜（第1の硬質炭素層14）に比べて耐摩耗性が低下し、表面を研磨し易くなることを見出した。つまり、第2の硬質炭素層15中の窒素は、潤滑油と接触する環境下での低摩擦を実現すると共に、被膜を柔らかくして研磨を容易にするという2つの作用を有することが判明した。

## 【0031】

ここで「水素を含まず炭素と窒素のみによって構成される」とは、第2の硬質炭素層15を構成するすべての元素の合計量を100原子%としたとき、水素含有量が2原子%以下であり、炭素と窒素の合計含有量が96原子%以上であることを意味する。炭素と窒素を96原子%以上含むと、第2の硬質炭素層15全体の成分の中で、リークや成膜室内壁に吸着した水分の放出などによって不可避免的に炭素以外の不純物等として含まれる元素が4原子%未満となり少ない。

40

第2の硬質炭素層15の水素と炭素と窒素の含有量は、第1の硬質炭素層14と同様、RBS/HFS及びSIMSによって評価する。

## 【0032】

なお、第2の硬質炭素層15の組成は、第2の硬質炭素層15の研磨加工後の最表面をそのまま測定する。一方、第1の硬質炭素層14の組成は、予め研磨剤（粒径0.2~1.0 $\mu$ mのダイヤモンド）を塗布した鋼球を用いて第2の硬質炭素層15を球面研磨して除去し、さらに第1の硬質炭素層14の膜厚の1/3~1/2を除去するまで第1の硬質炭素層14を除去し、露出した第1の硬質炭素層14の表面を測定する。

50

## 【0033】

第2の硬質炭素層15の膜厚が、第1の硬質炭素層14の膜厚の3～35%である。

上記膜厚が3%未満であると、第2の硬質炭素層15の耐摩耗性が高過ぎるため、平滑に研磨することが容易でなくなって凹凸が残り、潤滑油と接触する環境下で相手材を攻撃して摩耗させる。

一方、上記膜厚が35%を超えると、第1の硬質炭素層14に比べて耐摩耗性が低い第2の硬質炭素層15の割合が多くなるため、摺動部材表面の耐摩耗性が劣る。

上記膜厚が10～25%であるとより好ましい。

なお、上記したように、第1の硬質炭素層14表面の凹凸を第2の硬質炭素層15によって埋めるため、第2の硬質炭素層15は第1の硬質炭素層14の表面に直接形成されている。つまり、第2の硬質炭素層15と第1の硬質炭素層14とは直接接している。

10

## 【0034】

そして、第2の硬質炭素層15の表面のJIS-B0601に従う算術平均粗さRaが0.2μm以下であると、摩擦係数が低減し、相手攻撃性も低減するので好ましい。なお、第2の硬質炭素層15の表面のRaは、第2の硬質炭素層15の表面を研磨した後の値である。

## 【0035】

第2の硬質炭素層15の原子%で表した炭素と窒素の合計含有量に対する窒素の割合が3～15%であることが好ましい。上記した窒素の割合が3%未満であると、研磨を容易にする効果が低減すると共に、潤滑油と接触する環境下での低摩擦を実現し難い傾向にある。上記した窒素の割合が15%を超えると、第2の硬質炭素層15が柔らかくなって耐摩耗性が低下し過ぎ、摺動部材として不適となることがある。上記した窒素の割合が5～12%であるとより好ましい。

20

## 【0036】

第2の硬質炭素層15のIcd/Icgが1.5～2.5であることが好ましい。又、第2の硬質炭素層15のEcd/Ecgが4.0～6.0であることが好ましい。これらの値の規定理由は、第1の硬質炭素層14で説明したのと同様であるので説明を省略する。

なお、図4は、後述する実施例1の第2の硬質炭素層15の表面のラマン分光分析スペクトル、及びそのピーク波形分離を示す。

30

## 【0037】

第2の硬質炭素層15の成膜方法は、第1の硬質炭素層14と略同一であるが、さらに窒素を含む成膜原料を導入する。窒素を含む成膜原料としては、例えば窒素ガスが挙げられる。

## 【実施例】

## 【0038】

(実施例1)

母材となる試験片100(幅6.35mm、長さ15.75mm、高さ10.16mm、ASTM試験法準拠、SUS440C、HRC45-50)の一方の面(幅6.35mm×長さ15.75mmの面)を鏡面研磨し、JIS-B0601に従う算術平均粗さRaを0.02μm以下とした。

40

次に、図3に示す成膜装置50内の治具120に、上記試験片を鏡面研磨面が炭素カソード56に対向するようにして取り付けした。そして、成膜装置50の真空室40内を、真空排気機構によって $5 \times 10^{-3}$  Pa以下の圧力に到達するまで真空排気した。

真空排気後、母材12にイオンボンバード処理を実施し、その後、クロムからなる中間層16を母材12表面に形成した(図1参照)。次に、アーク放電によって炭素カソード(炭素99at%以上)56を蒸発させながら、外部よりガスを導入せずに、母材12表面に第1の硬質炭素層14を形成した。これに引き続き、アーク放電を停止しないで窒素ガスを導入し、反応性アークイオンプレーティング法によって窒素を含有する第2の硬質炭素層15を形成した。

## 【0039】

50

(実施例 2 ~ 5)

実施例 2 ~ 5 は、第 1 の硬質炭素層 1 4 の形成時に表 2 に示す不活性ガスを導入したこと以外は、実施例 1 と同様にして第 1 の硬質炭素層 1 4 及び第 2 の硬質炭素層 1 5 を形成した。なお、実施例 2 ~ 5 の第 1 の硬質炭素層形成時において、不活性ガス圧力はそれぞれ  $5 \times 10^{-2}$  Pa 以下とした。

又、実施例 2 ~ 5 は、第 2 の硬質炭素層 1 5 の形成時に窒素ガスの導入圧力を変えたこと以外は、実施例 1 と同様にして第 1 の硬質炭素層 1 4 及び第 2 の硬質炭素層 1 5 を形成した。なお、窒素ガスの導入圧力を高くするほど、第 2 の硬質炭素層が含有する窒素量が増加する。

【0040】

10

(比較例 1)

第 1 の硬質炭素層 1 4 の形成時に不活性ガスとして Ar を  $5 \times 10^{-1}$  Pa 導入したこと以外は、実施例 1 と同様にして第 1 の硬質炭素層 1 4 を形成したが、第 2 の硬質炭素層 1 5 を形成しなかった。

(比較例 2)

第 2 の硬質炭素層 1 5 を形成しなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして第 1 の硬質炭素層 1 4 を形成した。

【0041】

(比較例 3, 5)

第 2 の硬質炭素層 1 5 の形成時に窒素ガスの導入圧力を実施例 1 より高くしたこと以外は、実施例 1 と同様にして第 1 の硬質炭素層 1 4 及び第 2 の硬質炭素層 1 5 を形成した。

20

(比較例 4, 6)

第 2 の硬質炭素層 1 5 の形成時に窒素ガスの導入圧力を実施例 1 より低くしたこと以外は、実施例 1 と同様にして第 1 の硬質炭素層 1 4 及び第 2 の硬質炭素層 1 5 を形成した。

【0042】

(比較例 7)

実施例 1 と同様にして第 1 の硬質炭素層 1 4 を形成した後、アセチレンと Ar を導入しながら高周波パイアス(周波数 13.56MHz)を印加し、高周波放電プラズマを利用したプラズマ CVD 法によって水素を含有する硬質炭素層を第 1 の硬質炭素層 1 4 上に形成した。

この水素含有硬質炭素層は、以下の測定法により水素を 34.3 原子% 含有することが判明した。

30

【0043】

(研磨加工性の評価及び表面粗さ Ra の測定)

次に、図 5 に示すようにして、各実施例及び比較例について、成膜後の被膜表面を研磨加工して平滑化した。図 5 において、平らなガラス定盤 1 1 0 上にラッピングペーパー 1 1 2 (粒度 # 1 2 0 0 のダイヤモンドを砥粒としてコーティングしたフィルム)を配置し、試験片 1 0 0 の第 2 の硬質炭素層 1 5 の表面 1 5 a をラッピングペーパー 1 1 2 に押し付けながら往復動させることにより研磨を行った。試験片 1 0 0 には 3 N の荷重を加え、往復動のストロークを 30 mm、周期を 0.4 秒とし、10 分間研磨した。

次に、ラッピングペーパー 1 1 2 を砥粒の粒度が # 2 0 0 0 のものに交換し、上記と同じ条件で研磨を行った。研磨加工終了後、触診式粗さ計を用いて研磨後の表面 1 5 a の JIS - B 0 6 0 1 に従う算術平均粗さ Ra を、それぞれ違う位置で 10 回測定し、平均値を Ra として採用した。Ra が 0.2  $\mu$ m 以下であれば、研磨加工性が良好であるといえる。

40

なお、第 2 の硬質炭素層 1 5 を形成しなかった比較例 1, 2 の場合、第 1 の硬質炭素層 1 4 の表面につき、上記と同様にして研磨加工を行い、Ra を測定した。

又、比較例 7 の場合、プラズマ CVD 法によって形成した水素を含有する硬質炭素層の表面につき、上記と同様にして研磨加工を行い、Ra を測定した。

【0044】

(硬質炭素層の組成)

50

第1の硬質炭素層14及び第2の硬質炭素層15の水素と炭素と窒素の含有量は、上述のとおり平坦な面に形成された硬質炭素被膜に対する測定法(RBS/HFS)で求めた。

#### 【0045】

(硬質炭素層の膜厚)

真空アーク法によって形成された被膜には、アーク放電にともなって炭素カソードより放出される炭素の微小粒子が取り込まれ、被膜表面は平坦でなく凹凸がある。そこで、第1の硬質炭素層14の厚さ及び第2の硬質炭素層15の厚さは以下の方法で測定した。

まず、試験片100の被膜の最表面の算術平均粗さRaが $0.2\mu\text{m}$ 以下になるよう研磨した。次に、これを集束イオンビーム(FIB)によって、図7に示すように、研磨面に対して垂直な断面を作製した。この断面の母材12と第1の硬質炭素層14の境界線につき、異なる10点の位置P1, P2, P3...の座標を求め、これらの座標から最小二乗法によって境界線を表す二次曲線BWを求めた。なお、母材12と第1の硬質炭素層14の間に介装された中間層16は母材の一部とみなした。

この曲線BW上に無作為に選択した10箇所の位置から、それぞれ垂直方向に第1の硬質炭素層14と第2の硬質炭素層15の境界までの距離L1と、この境界から最表面15aまでの距離L2をそれぞれ測定した。10点のL1, L2をそれぞれ平均し、それぞれ第1の硬質炭素層14の厚さ及び第2の硬質炭素層15の厚さとした。なお、第1の硬質炭素層14と第2の硬質炭素層の境界はEDX(エネルギー分散型X線分析)で窒素の分布を測定し窒素が分布する最も母材12側の境界の位置とした。又、窒素が図7の上方に向けて増加する分布を示し、明瞭な境界が規定できない場合は、窒素含有量が最も多い部位の1/2の窒素含有量を示す部位を境界とみなした。

なお、第2の硬質炭素層15を形成しなかった比較例1, 2の場合は、曲線BWから垂直方向に最表面15aまでの距離の平均を、第1の硬質炭素層14の厚さとした。

#### 【0046】

(硬質炭素層のラマン分光スペクトル)

第1の硬質炭素層14及び第2の硬質炭素層15の表面のラマン分光スペクトルは、レーザラマン分光光度計(日本分光株式会社製の製品名NRS-310、レーザー光波長532nm)を用いて測定した。各層の表面は、上記した硬質炭素層の組成の測定における表面と同一とした。ラマン分光スペクトルは、第1の硬質炭素層14及び第2の硬質炭素層15の表面の場所を変えて5点測定し、その平均値を後述するピークAとした。

そして、図2、図4に示すようにして、得られたラマン分光分析スペクトルのピーク波形分離を行った。具体的には、まず図2の第1の硬質炭素層14のラマン分光スペクトルの波数 $900\sim 1900\text{cm}^{-1}$ のピークAにおいて、波数 $900\sim 910\text{cm}^{-1}$ の領域で実際に複数個得られた観測値に関する波数の平均値 $k_s$ とスペクトル強度の平均値 $I_s$ を算出する。同様に、波数 $1890\sim 1900\text{cm}^{-1}$ の領域で実際に複数個得られた観測値に関する波数の平均値 $k_T$ とスペクトル強度の平均値 $I_T$ を算出する。そして、このようにして求めた2点を結ぶ直線をベースラインBとする。

次に、ベースラインBを差し引いたピークAを波数 $1200\text{cm}^{-1}$ 以上 $1400\text{cm}^{-1}$ 以下の範囲に最大値を持つ第1のガウス関数 $I_d$ と、波数 $1450\text{cm}^{-1}$ 以上 $1650\text{cm}^{-1}$ 以下の範囲に最大値を持つ第2のガウス関数 $I_g$ とにピーク波形分離する。 $I_d$ ,  $I_g$ は、ベースラインBを0点とし、ピークAとの二乗残差の重み付き和が最も小さくなるように演算して決定する。

そして、第1のガウス関数 $I_d$ の最大値 $I_{cd}$ と、第2のガウス関数 $I_g$ の最大値 $I_{cg}$ との比率により、 $I_{cd}/I_{cg}$ を求める。又、第1のガウス関数 $I_d$ の積分強度 $E_{cd}$ と、第2のガウス関数 $I_g$ の積分強度 $E_{cg}$ との比率により、 $E_{cd}/E_{cg}$ を求める。なお、 $E_{cd}$ ,  $E_{cg}$ は、ベースラインBを0点とし、それぞれガウス関数 $I_d$ ,  $I_g$ を波数0から まで積分した積分値である。

#### 【0047】

(耐摩耗性の評価)

図6に示すリングオンブロック摺動試験により、硬質炭素被膜の耐摩耗性を評価した。評価は、試験片100の硬質炭素被膜の表面15a側をリング200(外径:34.99mm、材質:SAE4620)に押し付け、リング200を回転運動させて摺動させて行った。リング200は軸方向を水平にして潤滑油210中に約半分浸漬しており、回転することで摺動部に潤滑油210を供給するようになっている。試験条件は表1に示すとおりである。なお、表1に記載の潤滑油は、市販のエンジンオイルであり、「Eスペシャル」はエステルを含有することを示す。

【0048】

【表1】

| 項目      | 条件   |
|---------|--|
| 荷重      | 300 N  |
| 回転周速    | 0.3 m/sec                                    |
| リング表面粗さ | Rz jis 1.70~2.20 μm<br>(平均1.95 μm)           |
| 潤滑油     | 市販エンジン油 5W-30 SM<br>(品名: SMストロングセーブX・Eスペシャル) |
| 潤滑油温度   | 80℃  |
| 試験時間    | 2000 sec                                     |

10

【0049】

そして、摺動試験終了後の試験片100の硬質炭素被膜の摩耗深さを、触針式粗さ測定器(株式会社東京精密製, SURFCOM1400D)を用いて測定した。測定は、上記摺動試験においてリング200の摺動方向に対して平行方向に触針を移動させ、この方向の摺動部の幅の少なくとも2倍の長さを測定長さとして表面プロファイルを測定して行った。測定は、摺動方向に垂直な方向の異なる5箇所につき行った。この時、摺動部が測定長さの中央に位置するようにした。そして、摺動部の両端の未摺動部の表面プロファイルを基に、最小二乗法で未摺動部の表面を表す直線を求め、この直線をベースラインとして摩耗部の深さの最大値を測定した。

20

一方、リング200は円形であり、その摩耗深さの測定が困難なため、リング200の表面の十点平均粗さ $R_{z\text{ jis}}$ を測定し、試験前の $R_{z\text{ jis}}$ からの増分(変化)である $R_{z\text{ jis}}$ を算出した。なお、十点平均粗さ $R_{z\text{ jis}}$ は、上記触針式粗さ測定器を用い、測定場所や触針の移動方向を変えながら10回以上測定し平均値を採用した。測定条件はJIS B 0633:2001に準拠した。

30

又、摺動試験中の摩擦力を測定し、試験終了前20秒間(試験開始後1980~2000秒)に測定された摩擦力の平均値を、試験時に印加した荷重で除した数値を摩擦係数として算出した。本方法で測定した摩擦係数は、動摩擦係数とみなして良い。

摩耗深さが0.3 μm以下であれば、潤滑油と接触する環境下での耐摩耗性に優れるといえる。

$R_{z\text{ jis}}$ が1.0 μm以下であれば、潤滑油と接触する環境下での相手材への攻撃が低減するといえる。

摩擦係数が0.1以下であれば、潤滑油と接触する環境下での低摩擦性に優れる。

40

【0050】

なお、第2の硬質炭素層15を形成しなかった比較例1, 2の場合、第1の硬質炭素層14の表面につき、上記と同様にして試験及び評価した。

又、比較例7の場合、プラズマCVD法によって形成した水素を含有する硬質炭素層の表面につき、上記と同様にして試験及び評価した。

得られた結果を表2に示す。

【0051】

【 表 2 】

|      | 被膜の合計厚さ [μm] |                    |     |          | 第1の硬質炭素層 |            |      |          |      |          |                |         |            |          | 第2の硬質炭素層 |             |              |                          |      | 耐摩耗性     |  |  |
|------|--------------|--------------------|-----|----------|----------|------------|------|----------|------|----------|----------------|---------|------------|----------|----------|-------------|--------------|--------------------------|------|----------|--|--|
|      | 元素           | 不活性ガス              |     | 組成 [原子%] | 膜厚 [μm]  | ラマン分光スペクトル |      | 組成 [原子%] |      |          | 窒素/(炭素+窒素) (%) | 膜厚 [μm] | ラマン分光スペクトル |          | 膜厚比 (%)  | 最表面のRa (μm) | 被膜の摩耗深さ [μm] | リング側の表面粗さの変化 ΔRzjis [μm] | 摩擦係数 |          |  |  |
|      |              | 圧力 [Pa]            | 水素  |          |          | 炭素         | 水素   | 炭素       | 窒素   | Icd /Icg |                |         | Ecd /Ecg   | Icd /Icg |          |             |              |                          |      | Ecd /Ecg |  |  |
| 実施例1 | —            | —                  | 1.5 | 96.5     | 6.4      | 1.51       | 2.87 | 1.2      | 90.5 | 7.7      | 7.8            | 1.5     | 1.84       | 4.53     | 22.9     | 0.077       | 0.11         | 0.23                     | 0.08 |          |  |  |
| 実施例2 | He           | 6×10 <sup>-3</sup> | 1.8 | 96.3     | 15.7     | 1.73       | 3.77 | 1.7      | 93.1 | 3.3      | 3.4            | 1.1     | 2.22       | 5.82     | 6.8      | 0.129       | 0.09         | 0.31                     | 0.08 |          |  |  |
| 実施例3 | Ar           | 3×10 <sup>-2</sup> | 0.8 | 98.9     | 4.0      | 0.97       | 1.72 | 1.3      | 83.4 | 14.3     | 14.6           | 1.3     | 1.56       | 5.80     | 32.1     | 0.098       | 0.14         | 0.17                     | 0.07 |          |  |  |
| 実施例4 | Ar           | 8×10 <sup>-3</sup> | 0.2 | 99.6     | 9.2      | 1.14       | 2.31 | 1.7      | 92.3 | 5.1      | 5.2            | 1.3     | 2.01       | 5.27     | 14.4     | 0.108       | 0.10         | 0.29                     | 0.07 |          |  |  |
| 実施例5 | He           | 1×10 <sup>-2</sup> | 0.2 | 99.7     | 3.0      | 1.00       | 2.09 | 0.5      | 88.2 | 10.0     | 10.2           | 0.3     | 2.38       | 5.67     | 9.7      | 0.092       | 0.09         | 0.22                     | 0.08 |          |  |  |
| 比較例1 | Ar           | 5×10 <sup>-1</sup> | 1.4 | 97.6     | 5.7      | 1.90       | 4.00 | —        | —    | —        | —              | —       | —          | —        | 0        | 0.101       | 0.39         | 0.33                     | 0.07 |          |  |  |
| 比較例2 | —            | —                  | 0.5 | 98.5     | 5.6      | 0.81       | 1.70 | —        | —    | —        | —              | —       | —          | —        | 0        | 0.287       | 0.06         | 1.38                     | 0.09 |          |  |  |
| 比較例3 | —            | —                  | 1.5 | 98.1     | 4.1      | 1.95       | 3.96 | 0.2      | 83.5 | 16.2     | 16.2           | 1.2     | 2.69       | 6.21     | 30.2     | 0.069       | 0.59         | 0.20                     | 0.08 |          |  |  |
| 比較例4 | —            | —                  | 1   | 97.6     | 4.6      | 0.78       | 1.55 | 2.0      | 93.7 | 2.5      | 2.6            | 0.7     | 1.36       | 3.71     | 16.4     | 0.221       | 0.09         | 1.22                     | 0.13 |          |  |  |
| 比較例5 | —            | —                  | 0.7 | 99       | 5.4      | 1.53       | 2.92 | 1.3      | 82.9 | 14.2     | 14.6           | 0.1     | 1.52       | 6.08     | 2.7      | 0.076       | 0.09         | 1.29                     | 0.10 |          |  |  |
| 比較例6 | —            | —                  | 0.8 | 98.6     | 3.9      | 1.49       | 2.90 | 1.3      | 92.3 | 4.1      | 4.3            | 1.5     | 1.53       | 3.85     | 39       | 0.239       | 0.60         | 0.22                     | 0.14 |          |  |  |
| 比較例7 | —            | —                  | 1.1 | 98.7     | 5.1      | 1.55       | 3.01 | 34.3     | 65.6 | 0.0      | 0.0            | 0.5     | 1.22       | —        | 8.8      | 0.320       | 0.04         | 0.30                     | 0.14 |          |  |  |

10

20

30

40

【 0 0 5 2 】

50

表 2 から明らかなように、水素を含まない第 1 の硬質炭素層と、水素を含まず窒素を含む第 2 の硬質炭素層とを有する各実施例の場合、第 1 の硬質炭素層を厚さ 3  $\mu\text{m}$  以上形成しても最表面の研磨加工が容易となり、潤滑油と接触する環境下で低摩擦と耐摩耗性を実現することができた。

一方、不活性である  $A_r$  を  $1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  を超えて導入した比較例 1 の場合、摩耗深さが 0.3  $\mu\text{m}$  を超え、潤滑油と接触する環境下での耐摩耗性に劣った。これは、炭素イオンが被膜である硬質炭素層を形成する前に  $A_r$  原子やイオンと衝突してエネルギーを失い、被膜が柔らかくなったためと考えられる。又、比較例 1 の場合、 $I_{cd} / I_{cg}$  が 1.8 を超え、 $E_{cd} / E_{cg}$  が 3.8 を超えた。

第 1 の硬質炭素層上に第 2 の硬質炭素層を有しない比較例 2 の場合、最表面の研磨加工が困難となり、研磨後の表面の  $R_a$  が 0.2  $\mu\text{m}$  を超え、潤滑油と接触する環境下で相手材であるリングを激しく攻撃して摩耗させた。

【 0 0 5 3 】

第 2 の硬質炭素層中の炭素と窒素の合計含有量に対する窒素の割合が 15% を超えた比較例 3 の場合、潤滑油と接触する環境下で耐摩耗性に劣った。又、比較例 3 の場合、第 2 の硬質炭素層の  $I_{cd} / I_{cg}$  が 2.5 を超え、 $E_{cd} / E_{cg}$  が 6.0 を超えた。

第 2 の硬質炭素層中の炭素と窒素の合計含有量に対する窒素の割合が 3% 未満である比較例 4 の場合、被膜が硬くなって最表面の研磨加工が困難となり、研磨後の表面の  $R_a$  が 0.2  $\mu\text{m}$  を超え、潤滑油と接触する環境下で相手材であるリングを激しく攻撃して摩耗させた。又、比較例 4 の場合、第 2 の硬質炭素層の  $I_{cd} / I_{cg}$  が 1.5 未満となり、 $E_{cd} / E_{cg}$  が 4.0 未満となった。

【 0 0 5 4 】

第 2 の硬質炭素層の膜厚が第 1 の硬質炭素層の膜厚の 3% 未満である比較例 5 の場合、第 2 の硬質炭素層を研磨しても表面に凹凸が残り、潤滑油と接触する環境下で相手材であるリングを激しく攻撃して摩耗させた。

第 2 の硬質炭素層の膜厚が第 1 の硬質炭素層の膜厚の 30% を超えた比較例 6 の場合、耐摩耗性が低い第 2 の硬質炭素層の割合が多くなり、摺動部材表面の耐摩耗性に劣った。

第 2 の硬質炭素層に代えて、水素を含有する硬質炭素層を設けた比較例 7 の場合、この硬質炭素層が窒素を含有しないため、潤滑油と接触する環境下で摩擦係数が高くなった。

【 符号の説明 】

【 0 0 5 5 】

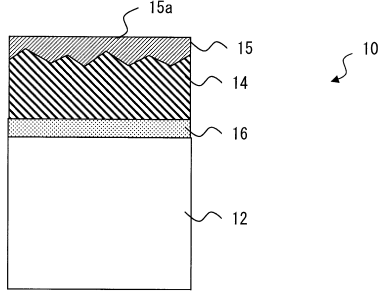
- |       |               |
|-------|---------------|
| 1 0   | 被覆摺動部材        |
| 1 2   | 母材            |
| 1 4   | 第 1 の硬質炭素層    |
| 1 5   | 第 2 の硬質炭素層    |
| 1 5 a | 第 2 の硬質炭素層の表面 |

10

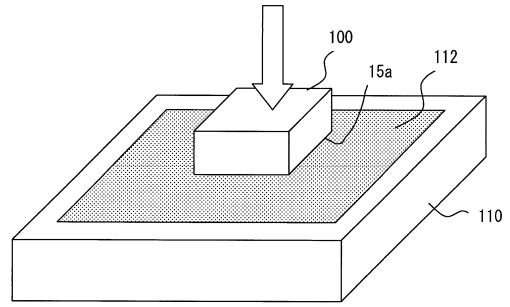
20

30

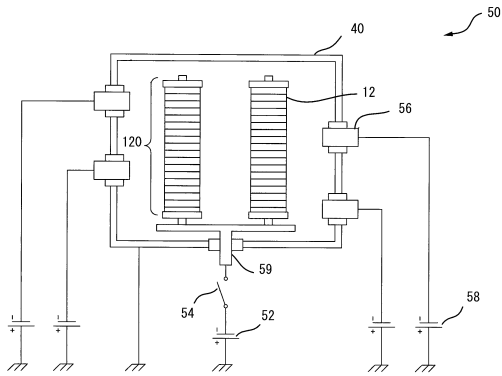
【図1】



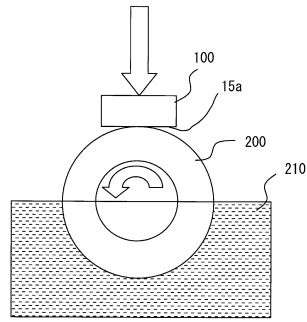
【図5】



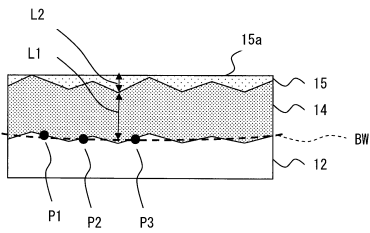
【図3】



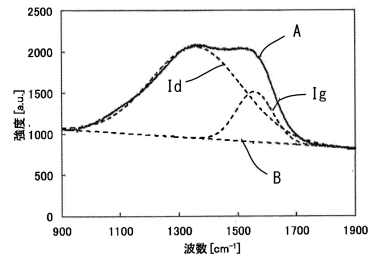
【図6】



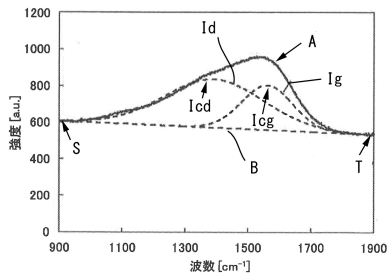
【図7】



【図4】



【図2】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2000-128516(JP,A)  
特開2001-064005(JP,A)  
特開2003-282237(JP,A)  
特開2000-246371(JP,A)  
国際公開第2007/072658(WO,A1)  
国際公開第2013/137060(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 14/00 - 14/58  
C01B 31/02 - 31/06  
F16J 9/26 - 9/28