

(論文)

## 水圧機器用水潤滑PVD膜の特性

### Properties of PVD Coatings for Water Hydraulics



山本兼司\*(工博)

Dr. Kenji Yamamoto



松門克浩\*

Katsuhiro Matsukado

Relationship between PVD coating's properties and tribological properties under water lubrication, including (Cr, Si)N and DLC (Diamond Like Carbon), were investigated and then these coatings were applied in newly developed water hydraulics systems. (Cr<sub>1-x</sub>, Si<sub>x</sub>)N coatings with different Si content  $x$  ( $0 < x < 1$ ) were synthesized with an UBM (Unbalanced Magnetron) sputtering equipment using Si and C target. The tribological properties of (Cr, Si)N under water lubrication varied dramatically depending on the Si content. The friction coefficient and wear rate decreased from 0.5 down to less than 0.1 as the Si content was increased to more than 0.6, which corresponds to the transition composition from a crystalline to an amorphous state. The friction coefficients of UBM deposited on DLC coatings with different hardness values hardly changed. However, the wear rate was dependent on hardness behavior. The wear rate of the DLC coating and counter body showed a trade-off behavior. The wear rate of DLC coating decreased and wear rate of the counter body (stainless steel) increased as DLC hardness increased.

まえがき = 二酸化炭素などに代表されるいわゆる温室効果ガスは、1997年に発効された京都議定書により、日本は1990年のレベルに比較して6%の削減が目標値として定められている。経済産業省(METI)では、この温室効果ガスの削減技術開発のナショナルプログラムを開始しており、その中の一つである“低摩擦損失高効率駆動機器のための材料表面制御技術の開発プロジェクト”においては、三つの異なる駆動機器(CVT(Continuous Variable Transmission), タービン軸受及び水圧機器)を対象に、 $\mu$ (摩擦係数)をコントロールするトライボロジー技術開発により駆動機器のエネルギー効率の向上を図ることで、温室効果ガスの削減を目標としている。当社は、本プロジェクトにおける駆動機器開発において、表面改質技術及び評価解析の担当として参画しており、本研究報告では、本プロジェクトを通じて得られた水圧機器用の水潤滑PVD膜の特性について報告する。

水圧機器とは、通常の水圧機器の圧力媒体である油の代わりに水を作動媒体とする液圧機器の総称である。水圧機器のメリットは、水は油に比べて粘度が低いことエネルギーロスにつながる配管圧力損失が低減でき、また廃油の燃焼廃棄に伴う二酸化炭素ガスの発生がないことが挙げられる。加えて、無害な水道水レベルの水を作動媒体としているために作動媒体の流出に伴う環境汚染の問題がないことから、河川ダム、海洋建築機器及び作動媒体による汚染が許容されない食品関連機器への応用が期待されている。油圧機器の場合には、作動媒体の油そのものが潤滑・防錆効果を有しているために、摺動部分には一般的には表面処理などを施さない炭素鋼などが使用されている。これに対して水圧機器においては、水そ

のものが低粘度であることから流体潤滑膜の形成能が低く、潤滑作用をほとんど有していない。このことから、水圧機器の摺動状態は固体同士の直接接触の割合が高くなるいわゆる境界潤滑となることから、油圧機器に使用されている未処理の金属系材料をそのまま水圧機器に使用することはできない。現在、市場に存在する水圧機器では、Si含有セラミック(SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)あるいはエンジニアリングプラスチック(PEEK, PTFE)を摺動部分に使用しているが、これらの材料は概して高価であり、水圧機器に求められる精密加工が困難であることが水圧機器の普及を妨げているという事情がある。本開発においては、安価で加工性に優れた金属系材料を基材とし、水潤滑性を有する表面処理を適用することで水圧機器摺動部分に低摩擦・摩耗特性を付与することを目標としている。

水潤滑性の表面処理としては、水との反応により水和ゲル化合物を形成し、水潤滑特性を示す<sup>1)~3)</sup>ことが期待される元素であるSiを含有する(Cr, Si)N膜及び自己潤滑性を有するDLC(Diamond Like Carbon)膜を選定し、UBM(Unbalanced Magnetron Sputtering)法により形成したこれらの皮膜の形成条件と皮膜構造及び水環境中における摺動特性の関係を調査した。

#### 1. 実験方法

(Cr, Si)N膜及びDLC膜ともに、2元の対向UBM蒸発源を有する当社製のUBMスパッタ装置(UBMS202)により形成した<sup>4)</sup>。(Cr, Si)N膜の場合には、Cr及びSiターゲットをAr-N<sub>2</sub>の混合雰囲気中(Ar:N<sub>2</sub>=65:35 vol%)で全圧0.6Paとして同時に放電させ、中央の基板ステージ上の基材を回転させることで、CrとSiがほぼ均一に

\*技術開発本部 材料研究所

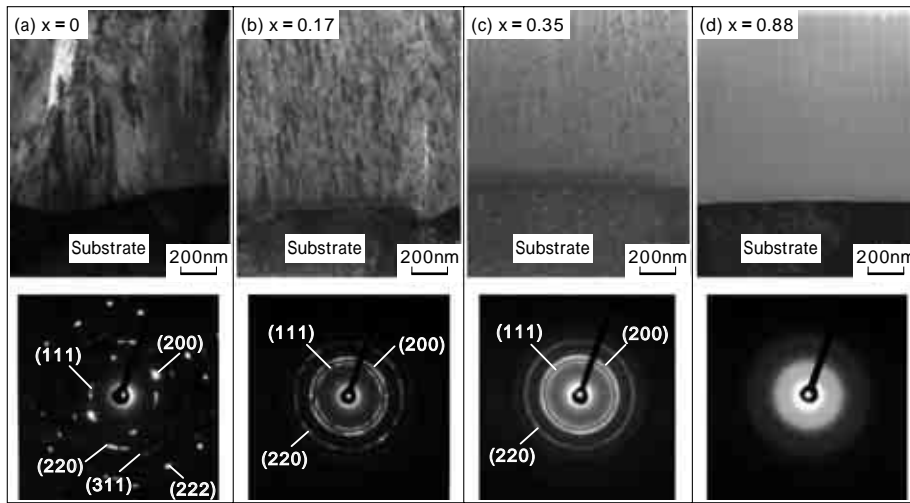


写真1 UBM スパッタ法で形成した Si 含有比率の異なる (Cr, Si)N 膜の断面 TEM 像及び対応する電子線回折パターン  
 Photo 1 Cross-sectional TEM images and electron diffraction patterns of UBM sputter deposited (Cr, Si)N coatings with different Si content

混合したとみなせる (Cr, Si) N 膜を形成した。Si 含有比率  $x (= Si / (Si + Cr))$ ; 原子比) の異なる皮膜を形成する場合には, Si ターゲットを装着した UBM 蒸発源と Cr ターゲットを装着した蒸発源への投入電力を変化させて, 蒸発量を各々変化させた。成膜時の基材温度は約 300 °C であり, 基板への印加バイアスは 50V とした。

DLC 膜の形成には C 及び Cr ターゲットを用い, 基材上に金属 Cr の中間層を約 100nm 形成し, 密着性改善のために Cr-C の傾斜組成層を形成後に DLC 層を約 1  $\mu$ m 成膜した。成膜時のガスは Ar-CH<sub>4</sub> 混合ガス (Ar:CH<sub>4</sub> = 90 : 10) を用い, 全圧 0.6Pa とした。また成膜時のバイアスを 0 ~ 150V の範囲で変化させることにより, 皮膜の硬度を変化させた皮膜を形成した。

形成した皮膜は, ナノインデント (ELIONIX-ENT1100) によりナノ硬度を測定するとともに, 皮膜組成, 結晶構造を各々 EDX, X 線回折及び TEM により同定した。水環境中におけるトライボ特性の評価は, ポールオンディスク型の摺動試験装置 (CSM tribometer) を用い, 室温の蒸留水中で摺動速度 0.5m/s, 垂直荷重 2N とし距離 10,000m まで試験を実施した。ディスクには (Cr, Si) N あるいは DLC を被覆した SUS630 を用い, 相手材には直径 3/8 インチ (約 9.53mm) のボールを用い, (Cr, Si) N の摺動試験時には (Cr, Si) N を被覆した SUS630 ボール, DLC 膜摺動試験時には未被覆の SUS630 ボール及び高力黄銅を使用した。

## 2. 実験結果及び考察

### 2.1 (Cr, Si) N 膜

写真 1 に, Si 含有比率の異なる (Cr, Si) N 膜の断面 TEM 像及びそれに対応する電子線回折パターンを示す。Si を添加しない状態, すなわち CrN 膜の場合には皮膜の断面方向の結晶組織は PVD 皮膜に典型的な柱状晶を示している。これに対して Si を 0.17 及び 0.35 (原子比) 添加した皮膜では, TEM 明視野像からも明らかに, 結晶粒径が小さくなっていることが分かり, 柱状晶から粒状晶構造への変化が認められる。対応する電子線回折パターンもスポット状からリング状に変化しており, 結晶粒

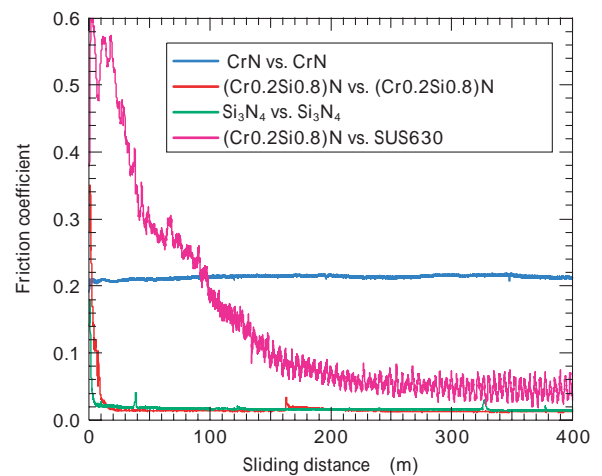


図1 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> バルク材及び CrN, (Cr, Si) N 膜の水環境中における摺動試験時の摺動距離による摩擦係数の変化

Fig. 1 Relationship between friction coefficient and sliding distance of bulk Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic, CrN and (Cr, Si)N coatings under water lubrication

径が小さくなっていることが確認できる。Si 含有比率をさらに増加させて 0.88 とした場合, 明視野像にはコントラストがほとんど認められず, かつ電子線回折パターンにも明瞭な回折パターンが観察されないことから, Si 含有比率の増加により皮膜はアモルファスの状態に移移したことが分かる。

CrN, (Cr, Si) N 及び比較材としてバルク Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 材の水環境中における摺動特性を評価した。摺動試験時の摺動距離と摩擦係数の関係を図 1 に示す。水潤滑特性を示すと報告されているバルク Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 材同士の摺動においては<sup>3)</sup>, 摺動初期の短いなじみ過程後に摩擦係数は急激に低下し, 約 20m の摺動後には摩擦係数は 0.02 程度の極めて低い値を示している。Si を 0.8 (原子比) 添加した (Cr, Si) N 膜はバルク Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 材に類似した挙動を示し, 0.02 程度の極低摩擦係数を得ることができた。これに対して, ディスク側のみ (Cr, Si) N 膜をコーティングしボール側を SUS630 裸材とした場合は, 摩擦係数が一定値に達するまでに数百 m を要し, 収束後の摩擦係数も 0.05 程度と膜同士の組み合わせによる場合の 2.5 倍の値を示した。従って (Cr, Si) N 膜の場合, 安定した摩擦係数を得るため

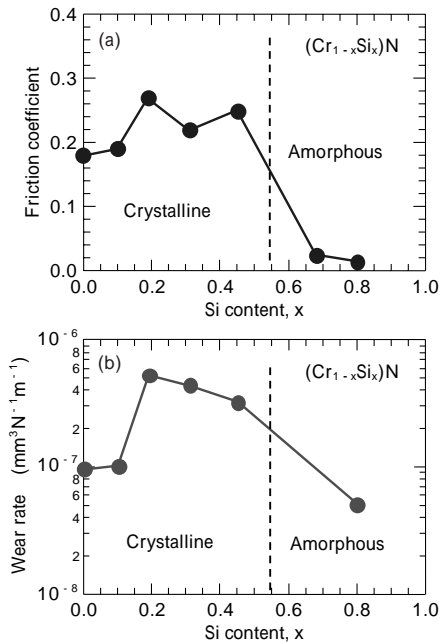


図2 (Cr, Si)N 膜の水環境中摺動試験時における (a) 摩擦係数, (b) 相手材比摩耗量と Si 含有比率の関係  
 Fig. 2 Effect of Si content on (a) friction coefficient and (b) specific wear rate of counter body in (Cr, Si)N coatings

には摺動面の両方に被覆をすることが必要条件と考えられる。一方で, Si を添加しない CrN 膜同士の場合は, なじみ過程はほとんど認められず摩擦係数は初期より安定して一定値を示したが, その値は 0.2 程度と高いレベルにある。

図 2 (a) (b) に,  $0 < x < 1$  の  $(Cr_{1-x}Si_x)N$  膜同士の摺動試験における, Si 含有比率  $x$  と摩擦係数及び比摩耗量 (ボール側) の関係を示す。先述の TEM 解析及び別途実施した X 線回折により,  $(Cr_{1-x}Si_x)N$  膜は  $x$  が 0.55 近傍で結晶質からアモルファスに転移することが分かっているが, 摩擦係数及び比摩耗量ともにその Si 含有比率を境に大きな変化を示している。 $x = 0.55$  では, 摩擦係数は Si 含有比率にかかわらず図 1 に示した CrN 膜と類似した挙動となり, 0.2~0.3 の高い値を示し, かつ比摩耗量は CrSiN よりも 1 桁程度大きな  $10^{-6} \text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$  オーダとなった。この Si 含有比率  $x$  に伴い変化する摩耗摩擦特性は, 摺動界面においてトライボケミカル反応により生成される境界潤滑膜の特性によると考えられ, 極低摩擦係数を示すサンプルでは, Si を含有するせん断強度の低い境界潤滑膜が生成されていると推定している。

## 2.2 DLC 膜

スパッタ法で形成した DLC 膜は, 成膜時に基板に印可するバイアス電圧により皮膜硬度が変化し, そのトライボ特性にも影響を与えられとされる。図 3 に, 成膜時のバイアス電圧とナノインデンタで測定した DLC 膜硬度の関係を示す。DLC の硬度は印加バイアスに対して直線的に増加し, 無バイアス (0V) では約 5GPa 程度であるが, バイアスを 150V 程度印加することにより 20GPa 程度まで上昇する。これら硬度の異なる DLC 膜を被覆したディスクを用いて, SUS630 ボールを相手材として水環境中にて行った摺動試験のディスク及びボールの摩耗量と摺動距離の関係を図 4 に示す。DLC 及びボ

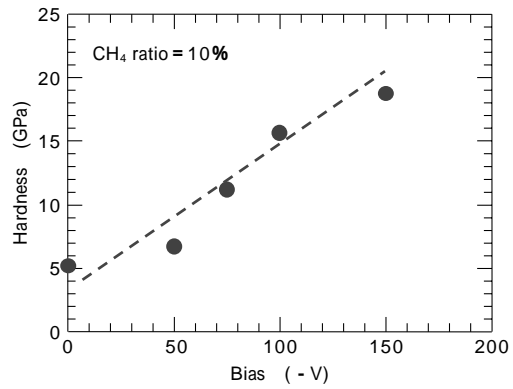


図3 UMB スパッタ法で形成した DLC 膜の基板バイアスとナノインデンタで測定した皮膜硬度の関係  
 Fig. 3 Relationship between substrate bias and indentation hardness of UMB sputter deposited DLC coatings

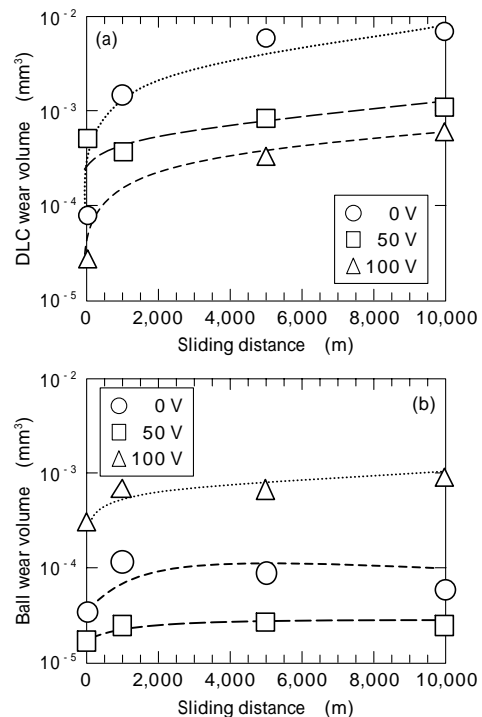


図4 基板バイアスを変えて形成した DLC 膜の摺動距離と (a) DLC 膜摩耗量, (b) 相手材 (SUS630) 摩耗量の関係  
 Fig. 4 Relationship between sliding distance and wear amount of (a) DLC coating and (b) counter body (SUS630) for DLC coatings deposited at different substrate biases

ールの摩耗量は摺動初期に急激に立上がり, その後は増加の傾きが緩やかになる傾向を示している。すなわち, ボールオンディスクの接触形態の場合, 摩耗は接触面圧が高い初期なじみ過程に集中し, なじみ過程が終了し, 接触面圧の低下に伴い減少する。DLC 及び相手材 (ボール) の摩耗量は形成したバイアス電圧によっても変化し, DLC の摩耗量は最も高硬度皮膜となる 100V で最小となり, ボールは 50V で最小となった。また, 図には示していないが, 摺動試験時の摩擦係数は皮膜硬度にほとんど依存せず 0.1~0.15 程度の値を示した。図 5 に, 10,000m 摺動後のディスク (DLC 膜) 及びボール側の比摩耗量と DLC 硬度の関係を, (a) SUS630, (b) 高力黄銅を相手材とした場合において示す。両相手材ともに, DLC とボール側の比摩耗量はトレードオフの関係を示し, DLC 硬度の増加とともにボール側の比摩耗量は増加し, DLC 側の比摩耗量は低下する。相手材 (ボール) が

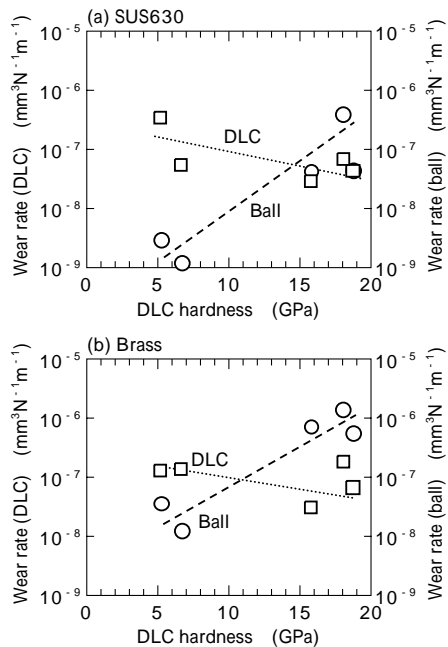


図5 DLC膜及び相手材比摩耗量に及ぼすDLC膜硬度の影響, 相手材 (a) SUS630, (b) 高力黄銅  
Fig. 5 Effect of DLC hardness on specific wear rate of DLC coating and counter body (a) vs. SUS630, (b) vs. high strength brass

高力黄銅の場合, 皮膜の比摩耗量は SUS が相手材の場合とほとんど同じであるが, 相手材の比摩耗量は 1 桁程度多い傾向がある。これは, 相手材の硬度が SUS630 の場合 HV450 程度であるのに対し, 高力黄銅の場合 HV200 程度の低硬度であることに起因していると考えられる。

水圧機器は水の粘度が低く, 油に比較すると摺動部からの作動媒体の流出(リーク)が生じやすいことから, 摺動部の摩耗によるギャップの拡大を極力抑制する必要がある。この点からは低硬度の DLC が望ましいと考えられるが, DLC 膜が摩耗で失われることは, 水潤滑下においては摺動性が失われることを意味しており, DLC 及び相手材の摩耗ともに抑制する必要がある。図 5 に示したように, 単層の皮膜では DLC と相手材の比摩耗量はトレードオフの関係を示すことから, これらの硬度の異なる DLC 膜を組合わせて DLC 及び相手材摩耗の極小化を検討した<sup>5)</sup>。高硬度(約 20GPa)の DLC 上に, バイアスを 0V とした低硬度 DLC を形成した 2 層構造の皮膜を作製し, SUS630 ポール材を相手材として水環境中において摺動試験を実施した。その結果, 10,000m 摺動後の比摩耗量は DLC 及びボール側ともに  $2 \sim 3 \times 10^{-8} \text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$  と低い値を示し, 高硬度/低硬度 DLC の 2 層構造とすることにより, 膜ならびに相手材側の比摩耗量を低減させることが可能であった。

ナショナルプロジェクトにおける水圧機器への開発水潤滑膜の適用は, 当社機械エンジニアリングカンパニーの UBM スパッタ装置を用いて実機相当の水圧機器による耐久試験が進行中である。適用被膜としては Si 含有系膜と DLC を検討しているが, 実用化に向けてはより高耐久性を示した DLC 膜が先行している。写真 2 には開発 DLC 膜を適用した水圧シリンダのカットモデルを示している。



写真 2 開発 DLC を適用した水圧シリンダのカットモデル-DLC 適用部は中心のシリンダロッド部(写真はナブテスコ様のご厚意による)  
Photo 2 Cut model of DLC coated hydraulic cylinder (by courtesy of Nabtesco corporation)

むすび=本研究においては, 水圧機器への適用を目的として UBM スパッタ法で形成した (Cr, Si)N 膜及び DLC 膜の水潤滑下における摺動特性について検討した。(Cr, Si)N 膜の摺動特性は皮膜中の Si 含有比率により大きく変化し, Si 含有比率が約 0.6 以下の結晶質皮膜の領域では 0.2 ~ 0.3 の摩擦係数を示し, 比摩耗量も  $10^{-7} \text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$  台を示した。しかし, 皮膜がアモルファス構造を示す Si 含有比率が 0.6 超の領域においては, 摩擦係数は 0.02 程度の極低摩擦係数を示し, 比摩耗量も Si 含有比率が 0.6 以下の場合に比較して, 1 桁の低下が認められた。

成膜時の基板バイアスを変化させて形成した硬度の異なる DLC 皮膜の場合には, 摩擦係数は基板バイアス, すなわち皮膜硬度にはほとんど依存しない傾向を示すが, 皮膜及び相手材の比摩耗量は皮膜硬度により大きく変化する。すなわち, DLC 硬度の増加とともに相手材摩耗量が増加するトレードオフの関係を示す。このことから, 両者の摩耗量を同時に低減させるために低硬度/高硬度 DLC 膜の 2 層構造膜を考案し, 水環境中摺動試験による検証を行った。その結果, 開発 2 層構造膜により皮膜及び相手材の摩耗低減の両立が可能であることを示した。

水圧機器は, 省エネルギーと環境保護の観点で大きな可能性を秘めた新しいコンセプトの産業機械であり, 平成 18 年度のプロジェクト最終年度を迎えるに当たって, プロジェクトに参画している機器メーカーでは実用化の準備が進んでいる。当社も, これまでに蓄積してきた PVD のコーティング技術及び本ナショナルプロジェクトでの開発成果により, 水圧機器の実用化及び普及のために貢献していく所存である。

謝辞=本研究は, 経済産業省の委託事業である「低摩擦損失高効率駆動機器のための材料表面制御技術の開発」の中で行われたものであり, ここに感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) J. Xu et al. : Wear 245, (2000) p.61.
- 2) S. Jahanmir et al. : STLE Trans. 31, (1986) p.32.
- 3) H. Tomizawa et al. : STLE Trans. 30, (1987) p.41.
- 4) K. Yamamoto et al. : Surface & Coatings Technology 193(2005) p.167.
- 5) 松門克浩ほか: トライボロジー会議 2005 秋, D22(代々木, 東京), p.303.