

整理番号	2021-J-007	報告者氏名	曙 紘之
------	------------	-------	------

研究課題名 : 元素拡散を援用した高耐久性自己潤滑薄膜成膜技術の開発

<代表研究者> 機関名: 広島大学 職名: 教授 氏名: 曙 紘之

<共同研究者> 機関名: 職名: 氏名:  
 機関名: 職名: 氏名:  
 機関名: 職名: 氏名:  
 機関名: 職名: 氏名:

<研究内容・成果等の要約>

近年の地球環境問題を背景として、稼動時の摺動特性を改善することによるエネルギー損失の削減、すなわち高エネルギー効率化を目指す技術開発が急務となっている。これを実現する一つの方法として、近年、摺動時・接触時のエネルギー損失を大幅に減少することができる「自己潤滑薄膜 (Self-Lubrication Coating: SLC)」が環境親和型表面改質技術として注目されている。しかしながら、基材との密着力低下が起因となる低い耐久性が懸念されており、自己潤滑薄膜 SLC の今後さらなる実用範囲拡大のためには、飛躍的に基材密着性を改善することによる優れた高耐久性を実現することが必須課題である。これを踏まえ本研究では、自己潤滑薄膜 SLC 成膜前処理として、申請者が独自に開発した「金属拡散ピーニング処理」に注目し、これにより自己潤滑薄膜 SLC と化学的親和性が高いクロム(Cr)、およびタングステン(W)から成る金属拡散層を形成することにより、従来にない高い密着力を有する高耐久性自己潤滑薄膜被覆材料の創製を目指した。母材に一般炭素鋼 S45C を用い、これに対して金属拡散ピーニング処理による金属拡散層の形成、その後自己潤滑薄膜 SLC を成膜し、摩擦摩耗試験機により摺動試験、動的負荷試験機による耐久試験を実施した結果、以下に示す成果を得た。

- ・金属拡散ピーニング処理は投射粒子の主成分からなら金属拡散層を形成可能であるものの、金属拡散層が形成されない金属元素もあること、また金属拡散層の形成には、高い噴射圧、且つ長い加熱保持時間が必要であることが明らかとなった。

- ・本研究で提案した手法により成膜した自己潤滑薄膜 SLC 被覆試験片は、長期繰返し摺動を受けても大きな損傷を生じることはなく、極めて安定した摩擦係数を長期間維持可能である。

- ・本研究で提案した手法により成膜した自己潤滑薄膜 SLC 被覆試験片は、金属拡散層により密着性が飛躍的に向上したことに起因し、繰返し負荷に対しても割れや剥離などを生じず、高い耐久性を示す。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

特になし。（来年度 2023 年度，講演会での発表を検討中）

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

## 1. 研究目的

近年の地球環境問題を背景として、稼動時の摺動特性を改善することによるエネルギー損失の削減、すなわち高エネルギー効率化を目指す技術開発が急務となっている。これを実現する一つの方法として、近年、摺動時・接触時のエネルギー損失を大幅に減少することができる「自己潤滑薄膜 (Self-Lubrication Coating: SLC)」が環境親和型表面改質技術として注目されている。しかしながら、基材との密着力低下が起因となる低い耐久性が懸念されており、自己潤滑薄膜 SLC の今後さらなる実用範囲拡大のためには、飛躍的に基材密着性を改善することによる優れた高耐久性を実現することが必須課題である。

ここで現在、薄膜の密着力向上手法は、大きく次の2種類に大別される。

①基材と薄膜の間に W, Cr, Ti などの異種金属を中間層として成膜する手法。

②基材と薄膜の機械的性質の差異を抑制するため、薄膜自体に異種元素を添加することにより、比較的軟質な薄膜を成膜する手法

現在、①による成膜手法が広く一般的に用いられている。同手法により、基材に直接薄膜を成膜した場合に比べ、大幅に密着力が改善されることは分かっているが、この手法は成膜過程が複雑になる上、「弱部となる界面の増加」が不可避であり、繰返し摺動負荷により界面部がはく離するという多数の報告例がある。

②の成膜手法でも密着力改善が達成されるが、異種金属を添加した軟質な薄膜であるため、薄膜本来の特徴である「高硬度による高い耐摩耗性」を失う。(一般的な薄膜が 3000HV 以上の硬さなのに対し、異種金属を添加した軟質薄膜は 1000HV 程度まで硬さが低下してしまう)

これを踏まえ申請者らは、自己潤滑薄膜 SLC 被覆部材に関するこれまでの一連の実験的検討により、自己潤滑薄膜 SLC の基材密着力を大幅に改善するためには、基材と自己潤滑薄膜 SLC 間に強固な化学的親和性を付与することが効果的である、との知見に至った。そこで本申請研究では、自己潤滑薄膜 SLC 成膜前処理として、申請者らが独自に開発した「金属拡散ピーニング処理」に注目した。金属拡散ピーニング処理は、緻密に制御された不活性ガス雰囲気中で、被処理材を高周波誘導加熱により加熱しながら微粒子を衝突させる表面処理法であり、これにより被処理材表層に衝突微粒子の金属元素が均一、且つ安定して存在する金属拡散層を形成することが可能となる。

金属拡散ピーニング処理により、自己潤滑薄膜 SLC と化学的親和性が高いクロム(Cr)、およびタングステン(W)から成る金属拡散層を形成することにより、従来にない高い密着力を有する高耐久性自己潤滑薄膜被覆材料の創製を目指す。本研究により著しく高い耐久性を有する自己潤滑薄膜 SLC 被覆部材の創製が可能となれば、自己潤滑薄膜 SLC の実用範囲は加速度的に拡大するものと期待される。前述したように、自己潤滑薄膜 SLC 被覆部材は省エネルギー化・低炭素化社会に貢献することのできる環境親和型技術であることから、本申請研究の成果は地球環境問題へ大きく寄与することができるものであり、その意義は大きい。

## 2. 研究結果および考察

### ① 試験片加工

供試材には、一般炭素鋼 S45C (調質材) を用いた。同材を(a)円柱型試験[直径 30 mm, 厚さ 5mm], および(b)砂時計型試験片[長さ 150mm, R20mm, 最小径 6mm]に機械加工した後、表面をエメリ紙およびアルミナ砥粒により鏡面状に研磨し、一定の表面性状に整えた。

## ② 金属拡散ピーニング処理による金属拡散層の形成

金属拡散ピーニング処理により 2 種類(Cr および W)の金属拡散層の形成を目指した. ここで「金属拡散ピーニング処理」とは, 緻密に制御された不活性ガス雰囲気中で, 被処理材を高周波誘導加熱により加熱しながら微粒子を衝突させる表面処理法であり, これにより被処理材表層に衝突微粒子の金属元素が均一, 且つ安定して存在する金属拡散層を形成することが可能となる. 金属拡散ピーニング処理により, 自己潤滑薄膜 SLC と高い化学的親和性を有するクロム(Cr), およびタングステン(W)から成る金属拡散層を形成することにより, 従来にない強固な密着力を達成できる可能性がある. さらに本研究では, 金属拡散ピーニング処理時の噴射圧 P, および加熱保持時間 T を各 2 種類ずつ変更 (噴射圧 P: 0.2MPa, 0.6MPa, 加熱保持時間 T: 60 秒, 300 秒) することにより, 金属拡散層厚さ, および拡散濃度の異なる全 8 シリーズの試験片の作成を行った.

## ③ 金属拡散層の分析

まず, 金属拡散ピーニング処理を施した円柱型試験片の表層断面を走査型電子顕微鏡にて観察した. その結果, 金属拡散ピーニング処理を施した試験片表層近傍 50  $\mu\text{m}$  程度に, 母材組織とは異なる改質層が認められた. そこで, エネルギー分散型 X 線分析装置 EDX を用い, 表層の元素分析を行った結果, 図 1 に示す通り母材組織と異なる層には, Cr 元素が多く存在することが明らかとなった. このことから, 金属拡散ピーニング処理の投射粒子として用いた Cr 粒子の主成分である Cr 元素が母材表層に拡散し, 母材表層近傍に Cr から成る金属拡散層が形成されていることが明らかとなった. なお, 金属拡散ピーニング処理条件を変更したその他の試験片についても同様の観察を行ったが, 投射粒子に Cr 粒子を用いた試験片の内, Cr 拡散層の形成が認められたものは 1 条件 (噴射圧 0.6MPa, 加熱保持時間 300 秒) のみであり, また投射粒子に W 粒子を用いた試験片については, どの処理条件においても W 拡散層の形成は確認されなかった. このことから, 金属拡散ピーニング処理は投射粒子の主成分からなら金属拡散層を形成可能であるものの, 金属拡散層が形成されない金属元素もあること, また金属拡散層の形成には, 高い噴射圧, 且つ長い加熱保持時間が必要であることが明らかとなった.

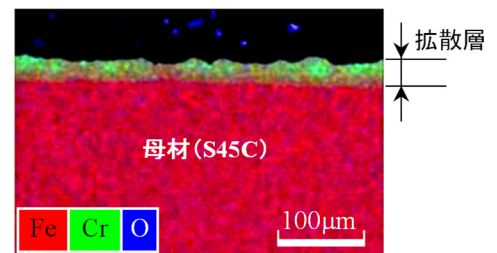


図1 EDX分析結果  
[Cr粒子, 噴射圧0.6MPa,  
加熱保持時間300秒]

## ④ 自己潤滑薄膜 SLC の成膜

Cr 金属拡散層が形成された上記試験片に対し, 自己潤滑薄膜 SLC を成膜した. なお, 自己潤滑薄膜 SLC としては炭素系硬質薄膜を選定し, UBMS(Unbalanced Magnetron Sputtering)装置により, 一般的な膜厚 2  $\mu\text{m}$  に成膜した. なお, 成膜に用いた UBMS 法とは, 非平衡磁場により基板近傍のプラズマ密度を高めることにより, 基板へのイオンアシスト効果が増大することから, 従来のマグネトロンスパッタリング法に比べ, 高密度, 高密着性の薄膜を成膜することが可能である. これにより外見上, および断面観察からも界面の剥離や欠陥などがない高品質な自己潤滑薄膜 SLC が成膜できていることが確認されている.

## ⑤ 摺動負荷に対する耐久性評価試験

作製した自己潤滑薄膜 SLC 被覆試験片 (円柱型) に対し, 往復摺動型摩擦摩耗試験機により摺動負荷を与え, その摺動特性評価を行った. また比較のため, 鏡面状に研磨した S45C ままについても同様の摩擦摩耗試験を行い, その結果を比較している. なお相手材(ボール材)にはアルミナ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を

用いた。摩擦摩耗試験の結果より、自己潤滑薄膜 SLC を被覆していない母材のみの試験片の摩擦係数は、摺動開始から大きく変動する不安定な摩擦係数を示し、その平均値も 0.5 程度と極めて高いことが明らかとなった。これに対して、金属拡散ピーニング処理により表層に Cr 金属拡散層を形成した後、自己潤滑薄膜 SLC を成膜した試験片は、摺動開始から摩擦係数 0.15 程度と非常に優れた摩擦係数を安定的に示し、さらに、往復摺動回数 30,000 回までこの傾向は続き、自己潤滑薄膜 SLC の損傷や剥離に伴う摩擦係数の急激な上昇も認められないことが明らかとなった。

さらに、摺動回数 30,000 回後の摺動部を走査型電子顕微鏡にて観察した結果、図 3(a)に示す通り、自己潤滑薄膜 SLC を被覆していない母材のみの試験片の摺動部は摺動により大きく削られ、目視でも明らかな溝形状が形成されているのに対し、図 3(b)に示す通り自己潤滑薄膜 SLC を被覆した試験片の摺動部には、自己潤滑薄膜 SLC の剥離や損傷は認められず、成膜した自己潤滑薄膜 SLC が十分に残存していることが明らかとなった。さらに摩耗量の定量的評価のため、レーザー顕微鏡により摺動試験後の摺動部プロファイルを取得したが、この結果からも繰返し摺動による損傷は全く認められず、長期摺動負荷に対して高い耐久性を発現していることがわかる。以上の実験結果より、金属拡散ピーニング処理により形成した Cr 金属拡散層により、自己潤滑薄膜 SLC との密着性が大きく向上し、摺動負荷に対して高い耐久性を発現可能であることが明らかとなった。

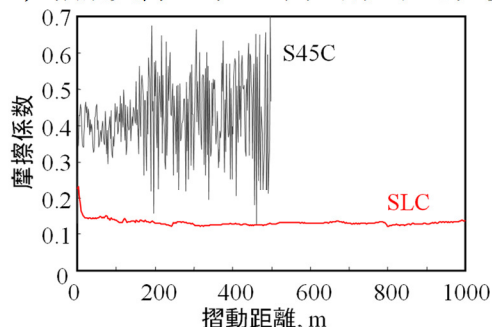
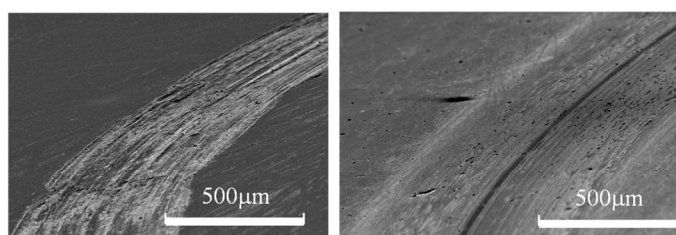


図2 摩擦摩耗試験結果



(a) SLC成膜有

(b) SLC成膜無

図3 摺動部の観察結果

#### ⑥ 動的負荷に対する基材密着性評価

作製した自己潤滑薄膜 SLC 被覆試験片(砂時計型)に対し、動的負荷を与えることによりその密着力・耐久性について実験的検討を行った。なお、金属拡散ピーニング処理により表層に Cr 金属拡散層を形成した後、自己潤滑薄膜 SLC を成膜した試験片とは別に、金属拡散ピーニング処理を施さず自己潤滑薄膜 SLC のみ成膜した試験片も別に準備し、比較検討を行った。負荷応力振幅  $\sigma_a=200$  MPa、負荷繰返し数 100,000 回を与えた試験片の表面を観察した結果、金属拡散ピーニング処理による Cr 金属拡散層を形成していない試験片では、負荷方向に対し直角方向に直線状の被膜の割れ(図 4)が多数確認された。これは、母材 S45C と自己潤滑薄膜 SLC の密着性が不十分であるため、繰返し負荷に伴い自己潤滑薄膜 SLC が割れていることを示している。

これに対し、金属拡散ピーニング処理により表層に Cr 金属拡散層を形成した後、自己潤滑薄膜 SLC を成膜した試験片の場合、局所的に小さな浅い薄膜の割れは認められるものの、上述した大きな割れは確認されなかった。このことは、金属拡散ピーニング処理により表層に形成した Cr 金属拡散層により、自己潤滑薄膜 SLC との密着性が飛躍的に向上したことを示唆するものである。

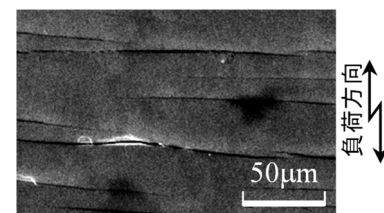


図4 SLCの割れ

以上の実験的検討結果より、本研究で提案した金属拡散ピーニング処理により、Cr から成る金属拡散層を形成することにより、自己潤滑薄膜 SLC との密着性が大きく向上可能であり、その結果、摺動負荷や動的負荷に対し高い耐久性を有する高耐久性自己潤滑薄膜 SLC 被覆部材の創成が可能であることが明らかとなった。