一般論文

自動車エンジン部品用DLC膜「HC-DLC」の開発

Development of “HC-DLC” that is DLC Film for Engine Parts

大　城　竹　彦　　三　宅　浩　二
T. Oshiro　　*K. Miyake*

概要

当社では、アークイオンプレーティング法により作製されるDLC膜に、水素を含有させた新膜「HC-DLC」を開発した。適切な量の水素を含有させたことで、高硬度・高耐摩耗かつ耐焼き付き性が非常に高い一方、相手攻撃性が極めて低いという、これまでにない特徴を持たせることに成功した。特にピストンピンに適用することで高い性能が得られることから、2019年秋に量産が開始され、さらに次世代高効率エンジンへの適用検討が進んでいる。

Synopsis

We have developed the new film “HC-DLC” that is DLC film produced by vacuum arc deposition process and contain hydrogen. By containing an appropriate amount of hydrogen, we succeeded in that the attackability of HC-DLC is extremely low, in spite of the hardness, wear resistance and seizure resistance of it are very high. Because high performance can be obtained especially by applying HC-DLC to piston pins, mass-produce of HC-DLC started in the fall of 2019, and further studies on application to next-generation high-efficiency engines are in progress.

1．はじめに

自動車の電動化は今後急速に進む見通しであるが、2050年段階でもエンジンとモータを組み合わせた車両が大多数を占め、エンジンを搭載する車両は現在よりも増えると予想されている。そのエンジンにおいては、小型化・高効率化により、ピストンピンにかかる負荷が増大しており、より高い耐焼付き性・耐摩耗性を持ったピストンピンが求められるようになっている。

近年、ピストンピンにDLC（Diamond Like Carbon）膜をコーティングすることで、耐焼付き性・耐摩耗性の向上が行われている。ピストンピンに用いられている水素を含有するDLC膜は、エンジンオイルの添加剤の一種であるMoDTC（Molybdenum Dithiocarbamate）と反応して異常摩耗することが知られている[(1)]。

一方で、真空アーク蒸着法などにより作製される水素を含有しない高硬度のDLC膜であれば、MoDTCが添加されたエンジンオイル中でも異常摩耗することは無い。しかし、相手攻撃性が高く、ピストンピンのような軟質金属との摺動には使用しにくいといった欠点があった。

そこで当社は、MoDTCが添加されたエンジンオイル中において異常摩耗が発生せず、軟質金属に対して相手攻撃性の低いDLC膜「HC-DLC」の開発を行った。

2．HC-DLC膜の概要

DLC膜は、炭素を主成分としたアモルファス構造の薄膜であり、ダイヤモンド構造（sp^3構造）とグラファイト構造（sp^2構造）からできている。このsp^3構造とsp^2構造の比率や、構造中に取り込まれた水素の比率により様々な特徴を持たせることができる。それらの比率を基にしたDLC膜の概念図としてA. C. FerrariとJ. Robertsonによって提唱された3元相図がある（**図1**）[(2)]。

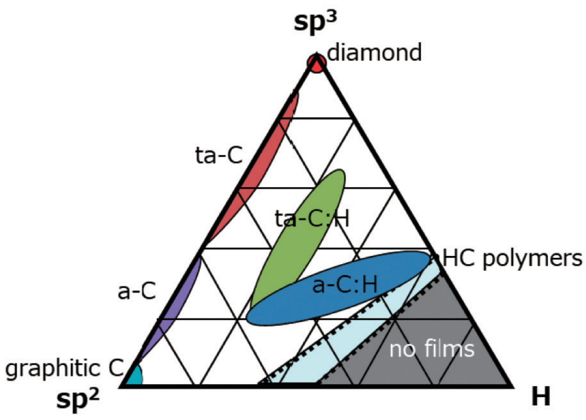

図1　DLCの3元相図

水素を含有するDLC膜では、主にプラズマCVD法やスパッタリング法により作製されるa-C:H（水素化アモルファスカーボン）膜が、ピストンピンをはじめ多くの部品に使用されている。水素を含まないDLC膜では、真空アーク蒸着法により作製されるta-C（テトラヘドラルアモルファスカーボン）膜が主に使用されている。a-C:H膜とta-C膜を比較すると、どちらも優れた摺動性を有しているが、sp^3構造を多く含むta-C膜の方が高硬度で、耐熱性にも優れている。また、a-C:H膜はエンジンオイルの摩擦調整剤としてよく用いられるMoDTCと反応して異常摩耗することが知られており、ピストンピンには使用しにくい場合がある。一方で、ta-C膜は製法上、ドロップレットと呼ばれる硬質な粒子を多く内包しており、成膜後のラッピング工程で除去が行われるものの、完全には除去できず、使用環境によっては使用中に脱落したドロップレットによるta-C膜自身や摺動相手の損傷が問題となる。

ピストンピン向けDLC膜として考えた場合、摺動相手がアルミや銅といった軟質金属であるため相手攻撃性が高いta-C膜は使用しにくい。また、さらなる低燃費化のためにエンジンオイルにMoDTCが添加されることが多くなっており、a-C:H膜も使用しにくくなってきている。

当社で開発したHC-DLCは、真空アーク蒸着法にてDLC膜を作製する際に、成膜雰囲気中に炭化水素ガスを導入することで膜中に水素を取り込ませたta-C:H（水素化テトラヘドラルアモルファスカーボン）膜となっている。DLC膜の構造としては、ta-C膜とa-C:H膜の中間的な構造になっている。構造の最適化を進めた結果、MoDTCが添加されたエンジンオイル中でも異常摩耗せず、アルミや銅といった軟質金属への相手攻撃性が低い、ピストンピン向けDLC膜として優れた特徴を持たせることに成功した。

3．HC-DLC膜の性能評価

3．1　DLCの諸特性

表1にHC-DLCと、従来のDLCとの諸特性の比較を示す。

表1　HC-DLCと従来のDLCの諸特性比較

	HC-DLC (ta-C:H)	ta-C	a-C:H
作製方法	真空アーク蒸着法		プラズマCVD法
原料	グラファイト 炭化水素ガス	グラファイト	炭化水素ガス
膜厚	1μm	1μm	3μm
水素 含有量	13at%	−	26at%
硬度	39GPa	56GPa	23GPa

HC-DLCは、ta-C膜と同じ成膜装置で作製されており、炭化水素ガスを導入することで膜中に水素が取り込まれている。今回の試験において、HC-DLCとta-C膜は、DLC膜のみの違いを比較するために、基材との密着層は同じ条件で作製している。また、真空アーク蒸着法で作製したDLC膜はドロップレットにより表面が粗くなるため、HC-DLCとta-C膜は成膜後に同じ条件でラッピング処理を行っている。

3．2　HC-DLC膜の耐摩耗性

MoDTCの添加によりHC-DLCに異常摩耗が発生するかを確認するために、MoDTCが添加されたエンジンオイル（MoDTC有）とMoDTCが添加されていないエンジンオイル（MoDTC無）を用いてボールオンディスク試験（**図2**、**表2**）を行った。 その結果を

図３に示す。

HC-DLCとta-C膜ではMoDTCの有無で摩耗に大きな変化はみられないが、a-C:H膜ではMoDTCを添加することで摩耗の著しい増加がみられる。これより、a-C:H膜で異常摩耗が発生する摺動環境下においても、HC-DLCは異常摩耗が発生しないことがわかる。

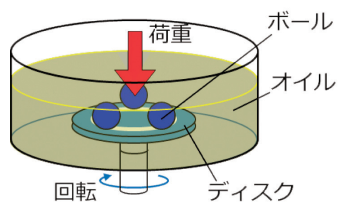

図２　ボールオンディスク試験概要

表2　ボールオンディスク試験条件

ディスク	SCM415（DLCコート）
ボール	SUJ-2、φ3/8インチ、固定
荷重	250 N
回転	1500 rpm、φ15 mm
オイル	エンジンオイル（5W-30）、 80℃、MoDTC 無or有
時間度	40分

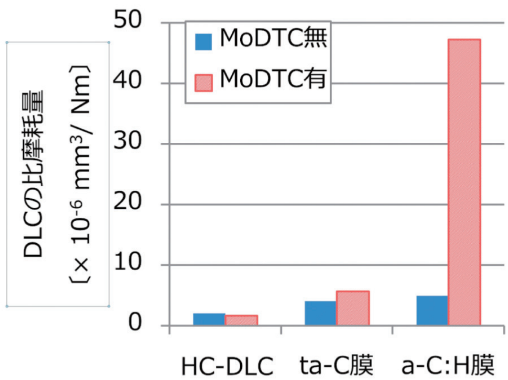

図３　ボールオンディスク試験結果

３．３　HC-DLC膜の相手攻撃性

HC-DLCの軟質金属に対する相手攻撃性を確認するために、シリンダーオンディスク試験（**図４**、**表３**）を行った。その結果を**図５**に示す。

HC-DLCは、相手材がAl合金、Cu合金いずれの場合においても、ta-C膜よりも相手材の摩耗量が小さくなっており、軟質金属との摺動する環境ではta-C膜よりも相手攻撃性が低い。

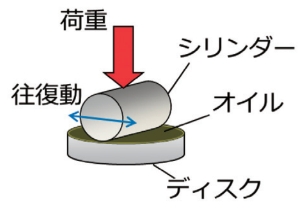

図４　シリンダーオンディスク試験概要

表3　シリンダーオンディスク試験条件

シリンダー	SCr415（DLCコート）、φ33 mm×22 mm
ディスク	Al合金 又は Cu合金
荷重	100 N
往復動	振動数：28 Hz、振幅：3 mm
オイル	エンジンオイル（0W-16）、 80℃、MoDTC有
時間	30分

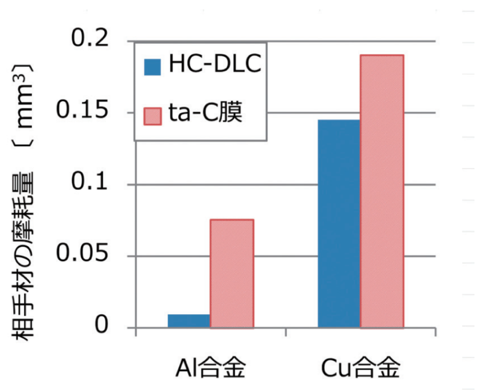

図５　シリンダーオンディスク試験結果

試験前のHC-DLCとta-C膜の表面形状をSPM（走査型プローブ顕微鏡）で確認すると、HC-DLCとta-C膜は同じ条件でラッピング処理を行っているにも関わらず、微細な突起の量に大きな差が見られる（**図６**、**図７**）。HC-DLCは、適度に水素を含有させたことにより、ドロップレットの除去が容易になり、相手攻撃性が低減されたと思われる。

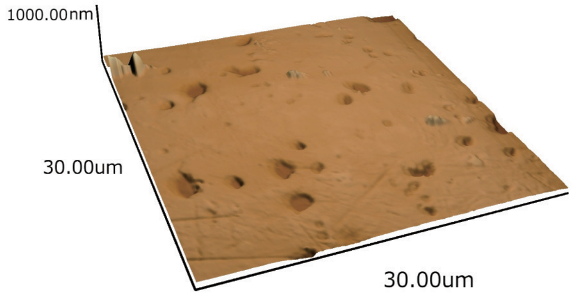

図６　HC-DLCのSPM像（粗さRz=0.32μm）

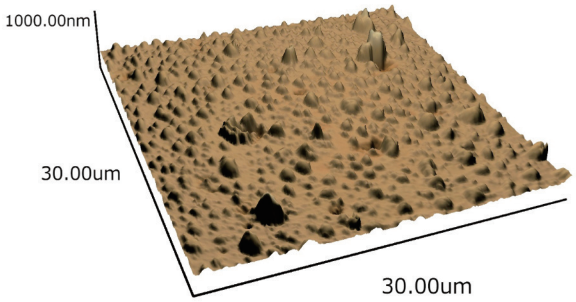

図７　ta-C膜のSPM像（粗さRz=0.70μm）

表4　焼付き試験条件

ピン	SAE 3135、（DLCコート or 未コート）
Vブロック	AISI 1137
荷重	3kN/minで増加
回転	500 rpm
オイル	エンジンオイル（0W-20）、 80℃、MoDTC有

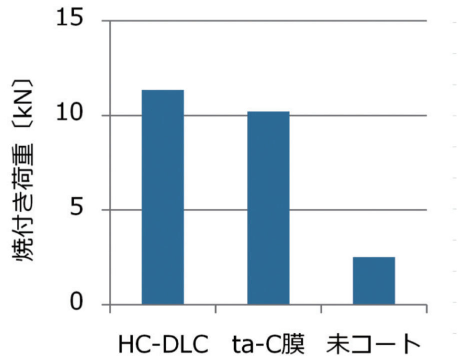

図９　焼付き試験結果

３．４　HC-DLC膜の耐焼付き性

HC-DLCの耐焼付き性を確認するために、MoDTCが添加されたエンジンオイルを用いて焼付き試験を行った（**図８**、**表４**）。この試験では、荷重を増加させていき、真鍮ピンが折れた瞬間の荷重を焼付き荷重としている（**図９**）。その結果、HC-DLCは、ta-C膜よりも耐焼き付き性が高いことが確認された。

その原因調査のために、荷重5kNで試験を停止し、DLC膜の表面状態をマイクロスコープにて観察したところ、HC-DLCでは、脱落したドロップレットによるスクラッチ痕がta-C膜と比べて、非常に少ないことが確認された（**図10**、**図11**）。HC-DLCでは、ドロップレットの除去が容易になったことにより、相手攻撃性が低下しただけでなく、DLC膜自体の損傷も抑制されおり、結果として耐焼付き性が高くなったと思われる。

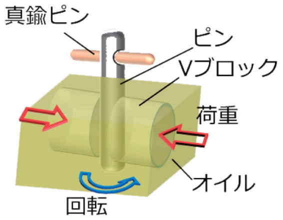

図８　焼付き試験概要

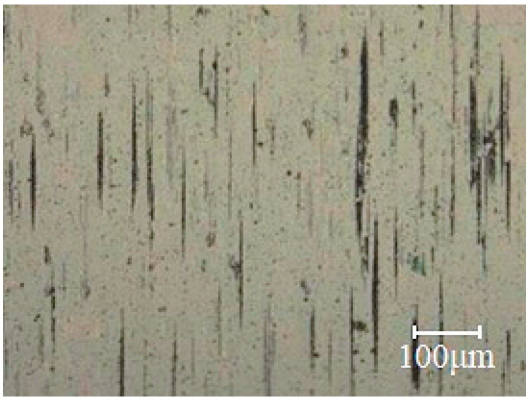

図10　荷重5kN停止時のHC-DLC表面

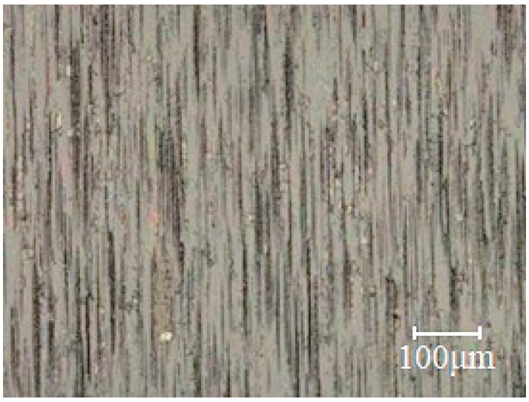

図11　荷重5kN停止時のta-C膜表面

4．まとめ

当社の開発したHC-DLCは、MoDTCの添加によりa-C:H膜で異常摩耗が発生する摺動条件下においても異常摩耗が発生しないため、MoDTCが添加されたオイルが使用される摺動部にも使用可能である。また、ta-C膜よりも軟質金属に対する相手攻撃性が低く、さらに耐焼付き性も高くなっている。そのため、HC-DLCは、軟質金属と摺動するピストンピンのようなエンジン部品の保護膜に適している。

参考文献

（1） T. Shinyoshi, Y. Fuwa & Y. Ozaki, “Wear Analysis of DLC Coating in Oil Containing Mo-DTC”, SAE Technical Paper, 2007-01-1969(2007)

（2） A. C. Ferrari and J. Robertson, “Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon”, PHYSICAL REVIEW B Vol.61 No. 20, pp. 14095-14107 (2000)

✎執筆者紹介

大城　竹彦 Takehiko Oshiro
日本アイ・ティ・エフ株式会社
技術開発部　主査

三宅　浩二 Koji Miyake
日本アイ・ティ・エフ株式会社
技術開発部長