アルミニウム基材上への高機能化コーティング

國次 真輔^a, 日野 実^a, 野村 博郎^b

^a 岡山県工業技術センター(〒701-1296 岡山県岡山市北区芳賀 5301)

^b 松山技研(株)(〒386-0407 長野県上田市長瀬 1107)

High Functional Coatings on Aluminum Alloy

Shinsuke KUNITSUGU^a, Makoto HINO^a and Hirorou NOMURA^b

^a Industrial Technology Center of Okayama Prefecture(5301, Haga, Kita-ku, Okayama-shi, Okayama 701-1296)

^b Matsuyama Giken Co., Ltd.(1107, Nagase, Ueda-shi, Nagano 386-0407)

Keywords : DLC, Ni-P, Al Alloy, Scratch Test, Micro Indentation Test, Adhesion

1. はじめに

DLC (ダイヤモンドライクカーボン)はすぐれた耐摩耗性、摺動性を有しており、高機能コーティングとして自動車・産業用機械部品や金型・工具などに広く利用されている。一方で省資源・省エネルギー社会を目指した材料開発が多分野で行われており、軽量のアルミニウム合金へのDLC成膜の要求がますます高まっている。

しかしながら、アルミニウム合金基材へのDLC膜の適用は容易ではない。DLC膜がアルミニウム合金切削工具用コーティングとして多く利用されているのは、DLCとアルミニウムとの反応性が乏しいためであり、この特性が密着性の確保を困難にしている。また、アルミニウム合金のような軟質基材の場合、基材とDLC膜との界面での密着強度を確保できたとしても軟質な基材の変形に追従できないと、薄いDLC膜は容易に剥離を起こしてしまう。したがって、基材の強化が密着性向上のカギとなる。

一般に、皮膜の密着性を改善するためには、皮膜の多層化や中間層の導入、基材の強化などが有効であり、これらを組み合わせた複合表面処理が重要となっている¹⁾。たとえば、著者らはSUS304基板上のDLC成膜において、中間層としてCrN膜を施すことにより、密着性の指標であるスクラッチ試験の剥離臨界荷重が飛躍的に向上されることを示した²⁾。SUS304基板を浸炭窒化により強化すればさらに向上する。したがって、アルミニウム合金の場合も複合表面処理を適用する必要があるが、鉄鋼材料のように浸炭や窒化などの基材強化が容易ではない。したがって中間層を導入しなければならない。

アルミニウム合金の表面硬化処理技術としては、ハードクロムなどの硬質めっき、アルマイトなどの陽極酸化処理、肉盛、溶射、レーザ・電子ビーム・TIGなどの表面焼入れ、蒸着・CVD・PVD法など真空バッチプロセスが挙げられる。DLC膜は、CVDやPVD法など真空バッチプロセスで成膜

されるため、DLC膜の下地処理膜に要求される性能は、高硬度のみならず、平滑性が高い、欠陥が少ない、耐熱性が高い(成膜中のデガスと基材の軟化を生じない)ことが挙げられる。

2. アルミニウム基材上へのDLC複合化処理例

アルミニウム合金上へのDLC膜を適用するための複合化処理例を紹介する。A7075基材上に中間層としてPVD法であるスパッタCr-N膜を用いた場合³⁾、CrN膜およびDLC膜の硬さと膜厚を最適化することにより密着性が大幅に改善した。密着性が低い組み合わせにおいては、有限要素法による解析で、DLCとCrNの界面に大きなせん断応力が発生する荷重領域があることも判明した。

スクロール圧縮機におけるスクロール摺動部材の摺動特性、耐焼付き性向上を目的として、アルミニウム合金上へのDLC膜を検討し、中間層に無電解Ni-Pめっきを適用することでDLC膜の密着性が向上することを示した⁴⁾。この場合、スクラッチ試験による剥離臨界荷重は、Ni-P層厚さとともに増大した。さらに、摩擦摩耗試験の結果、窒化処理した鉄鋼材に対して優れた摺動性と耐摩耗性および低い相手攻撃性を示すことがわかった。

最近では、アルミニウム合金上へW微粒子ピーニング処理により化合物層を形成することで基材強化を行い、DLC膜の密着性を向上させ、エンジンピストンへの適用に成功した例⁵⁾もある。

このように、アルミニウム合金は、浸炭や窒化といった鉄基材では可能な拡散浸透処理による基材強化ができないため、CVD法、PVD法や湿式めっき法などを中間層として付与することが密着性向上に有効である。

本稿では、中間層としてNi-Pめっき膜を用いたDLC膜を作製し、中間層の膜質が密着性にどのように影響を及ぼすか調査した結果⁶⁾を解説する。

3. A7075 基材への Ni-P/DLC 複合膜の適用

3. 1 試料作製

Ni-P 無電解めっき皮膜は、アモルファス構造であるが熱処理によって結晶化するとともに高硬度化することが知られている⁷⁾。この性質を利用すれば、熱処理による基材強化を図ることができ、DLC 膜の密着性の向上が期待できる。基材としては、アルミニウム合金の中で高強度材として知られる A7075 を取り上げた。一方で、高温における基材の軟化は不可避であり、真空プロセス中での温度上昇による基材の軟化が懸念される。また、A7075 の合金元素として添加されている Zn の昇華も懸念される。

A7075 基板の上に Ni-P を下地処理として Ni-P/DLC 多層膜を作製し、DLC 皮膜の密着性に及ぼす Ni-P めっきの熱処理温度の影響について検討した。

まず、A7075-T6 基板をアルカリおよび酸洗浄後、ダブルジンケートを施し、市販の無電解 Ni-P めっき浴(P 濃度: 9 ~ 10%)を用いて Ni-P めっき皮膜を形成した。この試料を、真空加熱イメージ炉により、 10^{-5} Pa 台までターボ分子ポンプにより真空排気した後、150 ~ 400 °C でそれぞれ 1 時間、熱処理を行った。ついで UBMS (アンバランスドマグネトロンスパッタリング) 装置により、Cr 系中間層を形成した後、DLC 膜を形成し Ni-P/DLC 複合処理皮膜とした(図 1)。Ni-P めっき皮膜の膜厚は 21 μm 、DLC + Cr 系中間層は 2 μm とした(図 2)。

図 1 Ni-P/DLC 複合膜のフローチャート

図 2 Ni-P/DLC 複合膜の構成図

3. 2 熱処理温度による Ni-P / DLC 複合皮膜の膜質変化

図 3 に Ni-P めっき膜の熱処理後の XRD 結果を示す。250 °C までの熱処理ではブロードなピークしか見られないことからアモルファス構造であると考えられるが、300 °C 以上の熱処理により Ni_3P および Ni 由来のシャープなピークが観察されることから、結晶化していることがわかる。図 4 に熱処理温度による Ni-P めっきおよび A7075 母材の硬さの変化を示す。Ni-P めっきは、As-depo の状態では 500 HV0.025 であり、250 °C までは熱処理温度の増加とともに徐々に増加した。しかし、300 °C 以上の熱処理では結晶化により 1050 HV0.025 と急激に増加した。一方、母材の硬さは、熱処理なしでは 185 HV1 と高い硬度を示し、150 °C の熱処理では変化しなかったものの、200 °C から徐々に低下し、300 °C では 90 HV1 となった。図 4 には、DLC 成膜後の母材 A7075 の硬さも示しているが、DLC 成膜前後での硬さの変化はほとんどないことから、UBMS の DLC 成膜過程における温度上昇による基材の軟化は生じないことが示された。

3. 3 Ni-P / DLC 複合皮膜のスクラッチおよびロックウェル圧痕試験

DLC 膜をはじめとしたハードコーティングの密着性評価として、スクラッチ試験がよく用いられる。ISO 規格⁸⁾では、

図 3 熱処理した Ni-P 膜の結晶構造

図 4 Ni-P 膜および A7075 基材硬さの熱処理温度変化

図5 Ni-P / DLC 複合膜のスクラッチ試験結果

基板硬さがHRC45～65を用いることと規定がある。したがって、軟質なアルミニウム合金を基材として用いた場合、規定を満たさないが基材が変形し過ぎるので、より過酷な損傷評価となる。ロックウェル圧痕試験(HRC押し込み試験)は、密着性や膜質などを知ることが可能で、その簡便さから現場での品質管理に常用されている。ドイツ技術者協会に規格⁹⁾があり、定量的ではないものの、皮膜の損傷状況に応じて6段階(HF1~6)で評価するように規定されている。

Ni-P / DLC 複合皮膜のスクラッチ試験結果を図5に示す。Lc-Iは皮膜の亀裂を、またLc-IIIは下地のNi-Pが見られDLCが全て剥離した荷重を示す。As depo 試料では、50 N付近でDLC膜の亀裂が見られ、また80 NでDLC皮膜が全て剥離した。剥離荷重 L_c は、熱処理温度の増加とともに増加し、250℃で、Lc-I: 68 N、Lc-III: 93 Nと最大値を示した。しかし、300℃以上の熱処理では、Lc-I, IIIともに劇的に低下した。300℃以降の試料では、スクラッチ初期からDLC薄膜の亀裂および剥離が生じ、また鱗片状の剥離が観察されるようになった。クラックが観察された300℃熱処理試料の10 N付近の断面SIM像を図6に示す。Ni-P膜内部には、表面に進展した垂直方向の亀裂のみならず、水平方向にもラテラルクラックが発生し、亀裂が進展していることがわかった。これは熱処理によるNi-P膜の高硬度化にもとづく靱性の著しい低下によると考えられる。

次に、HRC押し込み試験後のSEM写真を図7に示す。熱処理温度の増加とともに、基材の軟化により圧痕形状が大きくなっていることがわかる。250℃までの熱処理ではDLC皮膜の剥離は全く見られなかったが、300℃以上では圧痕周辺部に大きな亀裂が見られるとともに、DLC皮膜が剥離した。これは、基材変形に対するDLC皮膜の追随性が悪いということよりも、スクラッチ試験の結果と同様にNi-P膜の靱性の低下にともなうヘルツおよびラテラルクラックの進展による剥離であると考えられる。

3. 4 Ni-P / DLC 複合皮膜のマイクロインデンテーション

インデンテーション技術は、微小領域および薄膜化のニーズに対応するために近年目覚ましい発展を遂げてきた。サブミクロンオーダーの膜厚しかない薄膜について、硬さやヤング率といった機械的特性を知ることのできる唯一のツールであるが、さらにハードコーティングへの押し込みでは、密着性に関わる情報を得ることもできる。スクラッチ試験やロッ

図6 Ni-P / DLC 複合膜のスクラッチ痕直下の断面SIM像

クウェル圧痕試験は先端曲率の200 μm のダイヤモンド圧子で数十Nオーダーの荷重を印加し、皮膜の損傷を評価するのに対し、マイクロインデンテーションではせいぜい数N程度までの荷重領域であるが、先端の鋭利なビッカースやBerkovich型のダイヤモンド圧子を用いるために、接触面積は小さく、浅い領域で局所的に皮膜と基板界面に最大せん断応力を発生させることができる。したがって、界面との密着力が不十分な場合、得られる荷重-変位曲線にPop-inと呼ばれるシグナルが現れるとともに、皮膜の剥離が観察される¹⁰⁾。

Berkovich型ダイヤモンド圧子を最大荷重1 Nでの押し込み試験を行った結果を図8に示す。As-depo 試料は連続した荷重-変位曲線を描いており、明瞭な三角錐形状の圧痕が観察され、圧痕内部に圧痕三角形の辺と平行した亀裂(リップルクラック)が見られた。一方、300℃で熱処理した試料は、押し込み深さが2 μm 程度で、DLC膜の剥離によるPop-inが見られ、DLC膜の低い密着性が示された。このようなPop-inにともなう皮膜の剥離は300℃以上の熱処理をした試料では見られたが、150, 200, 250℃で熱処理した試料では生じることにはなかった。この剥離はスクラッチで見られた剥離形態と異なった。Pop-inが見られた試料直下の断面SIM観察では、スクラッチで見られたようなNi-P膜の亀裂は観察さ

図7 Ni-P / DLC 複合膜のロックウェル圧痕試験後のSEM像

図8 Ni-P / DLC 複合膜のマイクロインデンテーション結果

れず、DLC膜のみが剥離していることがわかった。したがって、Ni-P膜が熱処理により結晶化し、高硬度かつ弾性変形能が低下することにより、せん断応力がNi-P膜とDLC膜界面に集中したため、DLC膜が剥離したと考えられる。このようなPop-inをともなう損傷が生じる場合、摺動部材において微細な硬質異物の混入により、数ミクロン程度ではあるがDLC膜が損傷しうことを示しており、この微細な損傷が起点となって大規模な剥離に進展する恐れがあるので十分注意する必要がある。

4. おわりに

東日本大震災以降、省資源・省エネルギーはものづくりにおいても大きな潮流となっている。たぐいまれなる高機能性を持つDLC膜の適用分野の拡大に大きな期待を寄せずにはいられない。

本稿では、アルミニウム合金にDLC膜を適用する場合には中間層の導入による複合処理化が不可欠であり、中間層の膜質や基材の変化が密着性に及ぼす影響についてNi-Pめっきを例として示した。本稿で取り上げた組み合わせ(基材：A7075-T6、中間層：21 μm厚Ni-P、皮膜：2 μm厚DLC + Cr膜)において、密着性が最も良くなったのは熱処理温度が250℃の場合であった。しかしながら、A7075-T6基材では、200℃の熱処理でも基材の軟化が避けられないことから、実製品に適用する場合には熱処理しないか200℃未満の熱処理に限定される。いいかえれば、DLC膜は基材変形の追随性は他の硬質膜と比べて良いので、軟質な基材の場合でも中間層の膜質および膜厚を最適化することによって高機能なDLC膜を適用しうると考えられる。

DLC膜のみならずハードコーティングの密着性の評価は、界面の密着強度のみを定量評価したいと要求されることがあるが、現状はスクラッチ試験やロックウェル圧痕試験など外部応力に対する損傷評価しかない。しかし、実製品における剥離トラブルは、そのほとんどが外部応力による損傷が原因である。ただし、スクラッチ試験やロックウェル圧痕試験はある特定の外力に対する損傷を見ているに過ぎない。これに対してマイクロインデンテーションは、Berkovich型やビッカース型あるいはロックウェル型など異なる接触状態で荷重を任意に変化させることができ、実使用環境で見られる損傷状態に近い応力状態を再現することが可能である。また、Pop-inなどの皮膜損傷をその発生荷重・変位として定量的に評価できる。こうした損傷をFIBなどによる断面観察を行うことで、その損傷が中間層にあるのか基材にあるのか、膜質にあるのかを明らかにし、損傷メカニズムを考察していく必要がある。

以上から、アルミ材のような軟質材料への高機能DLC膜を適用する場合は、中間層の導入による複合処理化が不可欠であり、製品の使用環境に応じた皮膜損傷を予測し、その損傷メカニズムを解明しながら複合膜処理膜を最適化していくことが重要である。

(Received January 10, 2012)

文 献

- 1) 池永 勝, 鈴木秀人; ドライブプロセスによる超硬質皮膜の原理と工業的応用, p.58 (日刊工業新聞社, 2000).
- 2) 國次真輔, 野村博郎; 表面技術, **60**, 527 (2009).
- 3) 野村博郎, 鈴木史人, 横瀬敬二, 戸石光輝; 第118回講演大会講演要旨集, p.114 (表面技術協会, 2008).
- 4) 國次真輔, 日野 実, 野村博郎, 佐藤秀昭; 第116回講演大会講演要旨集, p.148 (表面技術協会, 2007).
- 5) 加納 真, 熊谷正夫, 堀内崇弘, 吉田健太郎; 神奈川県産業技術センター報告, **16**, 44 (2010).
- 6) 國次真輔, 日野 実, 野村博郎; 第118回講演大会講演要旨集, p.112 (表面技術協会, 2008).
- 7) 電気鍍金研究会編; 無電解めっきの基礎と応用, p.37 (日刊工業新聞社, 2004).
- 8) ISO20502; Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics)-Determination of adhesion of ceramic coatings by scratch testing (2005).
- 9) VDI 3824; Quality assurance of PVD and CVD hard coatings Part 4: Inspection planning for hard coatings (2001).
- 10) J. Qi, K. H. Lai, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee, J. B. Luo, S. Z. Wen.; *Diamond and Related Materials*, **10**, 1833 (2001).