

特集 燃料潤滑下でのCrN膜の特性解析*

—TOF-SIMS分析手法によるコーティング皮膜表面の解析—

Characteristic Analysis of CrN in Fuel Lubrication

—Analysis of the Coating Surface Using the TOF-SIMS Analysis Technique—

宮川 敏彦

Toshihiko MIYAKAWA

池島 昌三

Syozo IKEZIMA

稲吉 成彦

Naruhiko INAYOSHI

越智 文夫

Fumio OCHI

村上 洋一

Youichi MURAKAMI

杉村 和男

Kazuo SUGIMURA

CrN is a coating that exhibits superior ghosting-resistant and wear-resistance qualities in light oil. It is used in pump parts and injector parts of automobiles. Its effectiveness has been clarified by a friction abrasion examination in kerosene lubrication, a worse case than low viscosity diesel fuel.

In this study, the surface free energy on the CrN coating and a product created by the frictional surface between the CrN coating and the apparatus were examined.

Key words: CrN, Lubrication, Tribology, Kerosene, Friction abrasion examination, Surface analysis, TOF-SIMS, Surface free energy, Coating, DLC, NiP, TiN

1. はじめに

近年の自動車製品の小型・軽量化、排出ガス規制対応や燃費の向上といった製品性能の向上等に伴い、しゅう動部材の単位面積当たりの負荷増大、しゅう動速度増加、無潤滑しゅう動など使用環境の厳しさが増し、従来の技術（浸炭・窒化・めっき等）では対応困難な製品も発生している。そのような中、当社では新技術としてPVD（物理的蒸着法）を用いたコーティング技術に着目し、CrNコーティングを1997年12月よりディーゼル燃料噴射部品に適用し始めた。

世間一般においてもしゅう動部材へのコーティングは熱心に研究されており、近年は特に低摩擦特性を特徴とする硬質炭素膜（WC/C、DLC等）への注目が高まっている。当社においてもDLC（Diamond Like Carbon）を主とする硬質炭素膜に関する研究を行っているが、決して万能というわけではなくCrNとDLCだけを比較しても、耐摩耗性はCrNが優れ、耐焼付き性はDLCが優れる等一長一短がある。さらに優れたコーティングを開発していく上では、流動実績のあるCrNの潤滑メカニズムを明らかにしていくことが必要不可欠であるが、その有効性（摩擦摩耗特性）は低粘性ディーゼル燃料を想定した灯油潤滑下での摩擦摩耗試験により明らかにされている¹⁾のみである。

本報では、CrNにおける灯油潤滑下での摩擦面の生成物や表面自由エネルギーと摩擦摩耗特性との関連性について明らかにしたので報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材および試験片形状

試験に供した各種硬質皮膜の仕様をTable 1に、試験片形状の概略をFig. 1に示す。機械加工によりSUS440C焼入れ・焼戻し（HRC57～63）からなるBarbell形試験片を作成しφ14部表面を粗さ0.1Zに仕上げ、その後各種硬質皮膜のコーティングを行った。相手材はSUJ2焼入れ・焼戻し（HRC61～65）のPlate形試験片であり、表面粗さは0.4Zである。

2.2 摩擦摩耗試験

評価装置の概略図をFig. 2に示す。本試験法は当社において標準的に使用している方法であり、円筒線接触形態をとることにより、比較的低温圧条件でも片当りの少ない安定した接触状態が得られる。試験条件をTable 2に示す。試験は低粘性ディーゼル燃料を想定した灯油浸漬下で行い、しゅう動方向のトルクをロードセルにより計測することで摩擦係数を評価した。試験終了後、線接触部の皮膜摩耗痕から摩耗体積を算出し比摩耗量を求めた。

2.3 摩擦摩耗試験後の評価

摩擦によるコーティング表面の変化を評価するために、飛行時間型二次イオン質量分析計（TOF-SIMS: ION-TOF社製 TOF-SIMS IV）を用いて摩擦面を分析した。また、TOF-SIMS分析で検出された成分とコー

* 2007年9月5日 原稿受理

Table 1 The specimen

膜種	製膜方式	膜厚(μm)	表面の粗さRz(μm)	硬さ ^(注1) (GPa)
CrN	イオンプレーティング	2.6	0.47	19.5
DLC	スパッタリング	0.4	0.14	27.7
TiN	イオンプレーティング	3.9	0.05	26.8
NiP	無電解めっき	21.1	0.04	8.9
なし	-	-	0.13	7.5

(注1)ナノインデンタによる測定値(参考値)

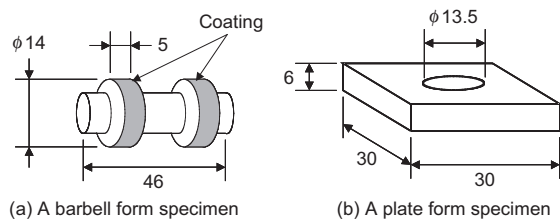


Fig. 1 The specimen form

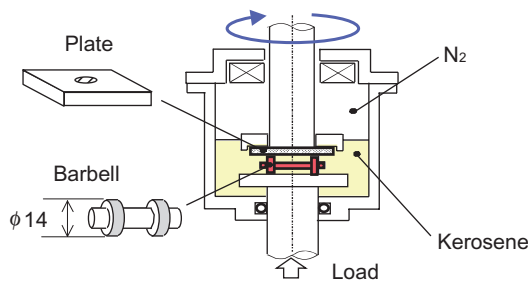


Fig. 2 Experiment

Table 2 The experiment condition

潤滑	灯油浸漬
温度	RT
しゅう動速度(m/s)	1.0
荷重, 時間	50 N, 2 min後, 200 N, 5 min
最大面圧(MPa)	320
雰囲気	N ₂ ガス

ティング皮膜の相性を評価するために、表面自由エネルギー解析装置（協和界面科学製 CA-VA）で表面自由エネルギーを測定した。

2.3.1 TOF-SIMS分析条件および分析試料作成方法

(1) 分析試料作成方法

摩擦摩耗試験（1.2節）終了後、n-ヘキサン中で

超音波洗浄（1 min）し、自然乾燥したものをTOF-SIMS分析試料とした。

(2) 分析条件

分析条件をTable 3に示す。

2.3.2 表面自由エネルギー分析条件および分析試料作成方法

(1) 分析試料作成方法

試験片は摩擦摩耗試験片（Plate形試験片）を用い、中性洗剤にて手洗い清浄した表面の表面自由エネルギーを測定した。また、TOF-SIMS分析で検出された成分（炭化水素、脂肪酸）については、SUJ2のPlate形試験片の上に塗布し（注2）、その表面自由エネルギーを測定した。

(注2) ホットプレート上で銅板を加熱し、その上に炭化水素としてパラフィンワックス・脂肪酸としてステアリン酸を固体のまま数10 mg 乗せ、溶融しPlate形試験片上に広がった後、ホットプレートから下ろし冷却した。

(2) 分析条件

分析条件をTable 4に示す。

3. 評価結果

3.1 摩擦係数および比摩耗量

摩擦摩耗試験結果である試験終了直前の摩擦係数および比摩耗量を関連すると考えられる表面粗さおよび硬さで整理した結果をFig. 3, Fig. 4に示す。比摩耗量は硬さの増加と共に減少する傾向が認められたが、硬さが中程度のCrNは特異的に比摩耗量が少ない結果が得られた。

3.2 摩擦面のTOF-SIMS分析

摩擦摩耗試験後のCrN皮膜表面（しゅう動部および非しゅう動部）のTOF-SIMS分析結果（陽イオン質量

Table 3 The analysis condition of TOF-SIMS

装置		ION-TOF社製 ION-SIMS IV	
一次イオン源	種類	Ga	
	加速電圧	25 kV	
質量分析計	検出器	リフレクトロン型アナライザ	
	分析モード	パンチングモード	
測定条件	測定時間	30 s	一次イオンドーズ量 3.4E+08
	ビーム電流	1.8 pA	
	測定範囲	150 μm × 150 μm	

Table 4 The analysis condition of surface free energy

装置	協和界面科学製 CA-VA
試験液	蒸留水, ジョードメタン, α-プロモナフタレン
計測時間	滴下後100 msで計測
試験液量	1.8 μL
n数	n=3

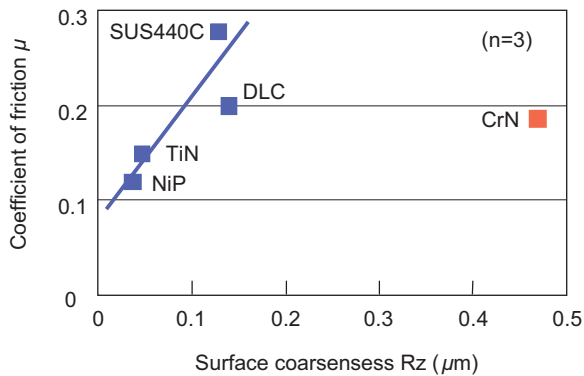


Fig. 3 Relations of friction coefficient and the surface coarseness

スペクトル)をFig. 5, Fig. 6に示す。摩擦摩耗試験後品(特にしゅう動部)から質量数400-800の炭化水素が検出された。

同様に、CrN皮膜表面(しゅう動部および非しゅう動部)の陰イオン質量スペクトルをFig. 7, Fig. 8に示す。摩擦摩耗試験後品から脂肪酸が検出された。摩擦摩耗試験後品(しゅう動面)から検出された質量数400-800の炭化水素検出量(SUS440Cでの検出量を100とした場合の相対検出量)と比摩耗量との関係をFig. 9に、また脂肪酸(注3)(SUS440Cでの検出量を100と

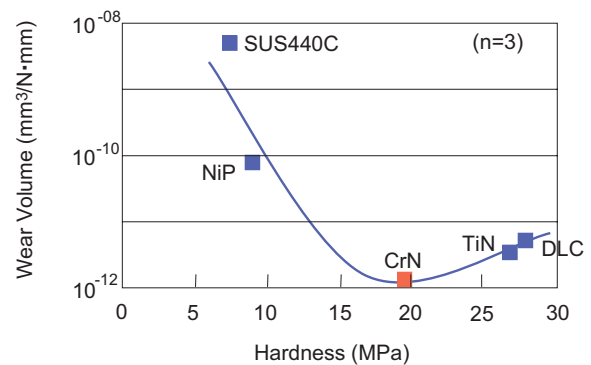


Fig. 4 Relations of wear volume and the hardness

した場合の相対検出量)と比摩耗量との関係をFig. 10に示す。

(注3) 主に検出され、集計した脂肪酸: ミリスチン酸 (mass 227), ペンタデカン酸 (mass 241), パルミトレイン酸 (mass 253), パルミチン酸 (mass 255), パルミチン酸+H? (mass 256), マルガリン酸 (mass 269), オレイン酸 (mass 281), ステアリン酸 (mass 283)

炭化水素や脂肪酸の検出量が多いほど比摩耗量が少ない傾向が認められた。それらの質量数400-800の炭化水素検出量と脂肪酸検出量の和と比摩耗量との関係をFig. 11に示す。このFig. 11では質量数400-800の炭化水素検出量単独(Fig. 9)と脂肪酸検出量単独(Fig. 10)よりも明瞭に比摩耗量に反比例した関係が認められた。このことから質量数400-800の炭化水素と脂肪酸は共に比摩耗量に影響し、CrNはそれらの付着量が多く、良い潤滑性を示したものと考えることができる。

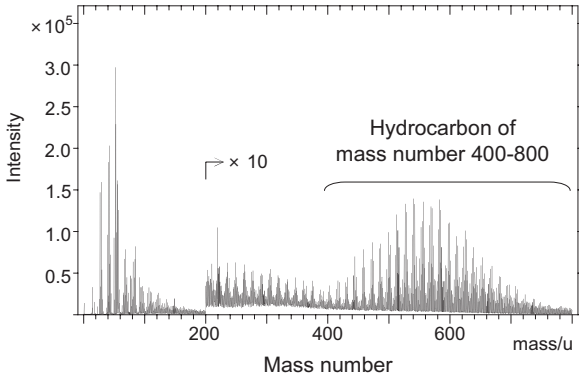


Fig. 5 TOF-SIMS analysis of the CrN surface (sliding surfaces) after the friction abrasion examination (positive ion)

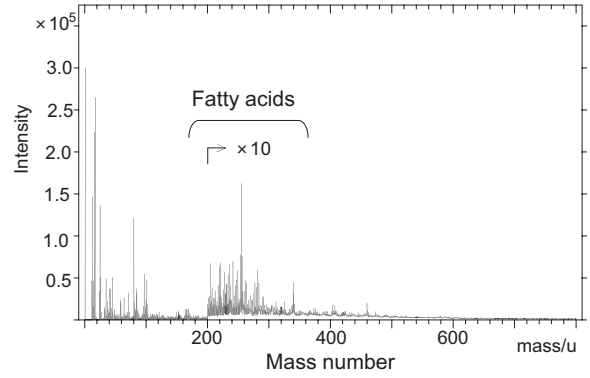


Fig. 8 TOF-SIMS analysis of the CrN surface (non-sliding surfaces) after the friction abrasion examination (negative ion)

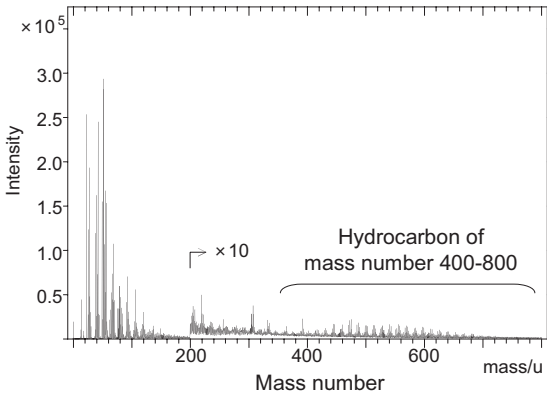


Fig. 6 TOF-SIMS analysis of the CrN surface (non-sliding surfaces) after the friction abrasion examination (positive ion)

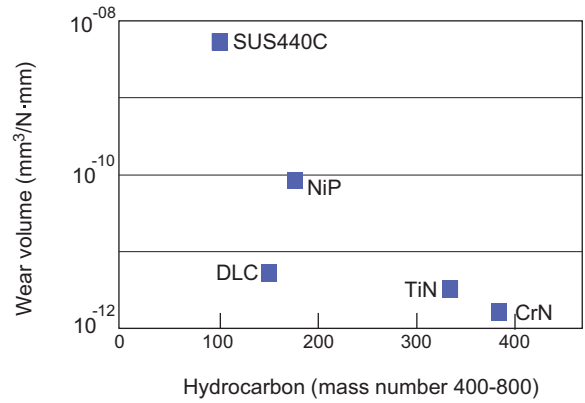


Fig. 9 Relations of hydrocarbon (mass number 400-800) and the wear volume

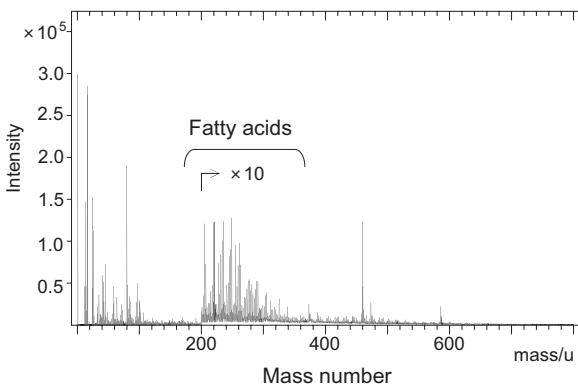


Fig. 7 TOF-SIMS analysis of the CrN surface (sliding surfaces) after the friction abrasion examination (negative ion)

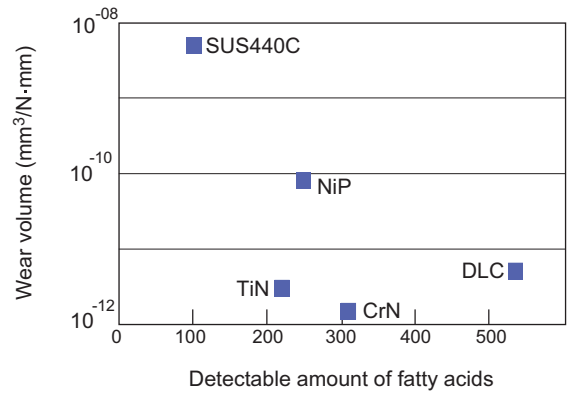


Fig. 10 Relations of fatty acids and the wear volume

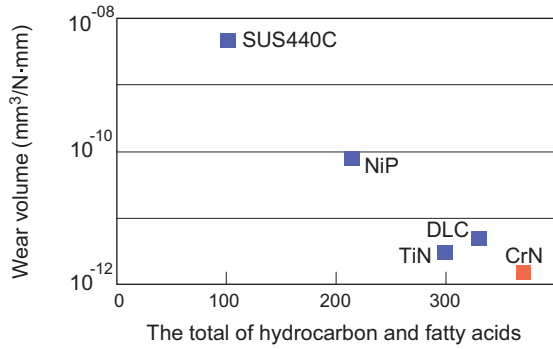


Fig. 11 Relations of detectable amount and the wear volume

4. 効果確認

しゅう動部に付着している炭化水素や脂肪酸が潤滑性に寄与していることが考えられるため、それらを付着させたテストピースにて潤滑効果を確認した。炭化水素としてパラフィンワックス（注4）、脂肪酸としてステアリン酸（注5）を用い、HFRR試験（注6）（High-Frequency Reciprocating Rig）にて摩擦係数潤滑効果を確認した。（試験概略図をFig. 12に示す。）

（注4） m. p. 68-70℃のパラフィン（和光純薬工業）20 mgを50 mLのクロロホルムに加熱溶解させ、SUJ2試験片上に滴下し、ホットプレート上で乾燥させたものを試験サンプルとした。

（注5） ステアリン酸（和光純薬工業、試薬特級）20 mgを50 mLのエタノールに加熱溶解させ、SUJ2試験片上に滴下し、ホットプレート上で乾燥させたものを試験サンプルとした。

（注6） 試験条件：周波数50 Hz、ストローク1 mm、荷重2 N、温度60℃、時間10 min、灯油2 ml

HFRR試験結果をFig. 13に示す。その結果、パラフィンワックスやステアリン酸を塗布したテストピースでは摩耗量・摩擦係数とも小さく、潤滑効果を確認できた。

5. 相性評価及び考察

5.1 表面自由エネルギー

次に、潤滑効果があった炭化水素（パラフィンワックス）や脂肪酸（ステアリン酸）がCrNに付着しやすい理由を確認した。表面自由エネルギーに近い方が相性がよく、付着しやすいと考え、炭化水素、脂肪酸およびコーティング（CrN、DLC、およびSUJ2）の表面自由エネルギーを測定し、その差から付着しやすさを評価した。表面自由エネルギー測定結果をFig. 14に示す。コーティング（CrN、DLC、およびSUJ2）については潤滑成分（炭化水素や脂肪酸）との表面自由エネルギー差も同時に示した。

CrNの表面自由エネルギーはパラフィンワックスや

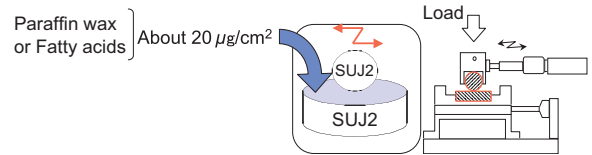


Fig. 12 HFRR test

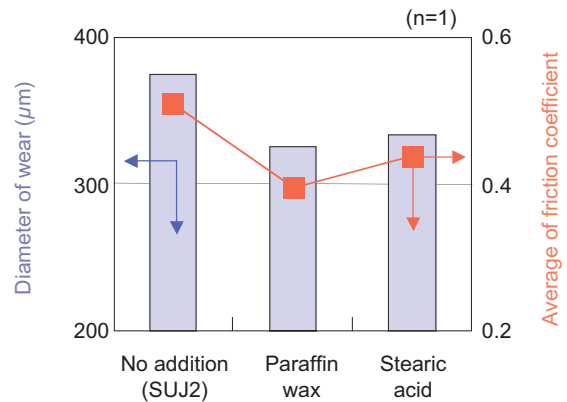


Fig. 13 Result of HFRR test

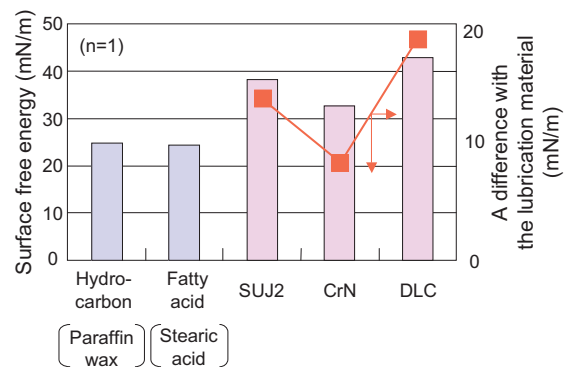


Fig. 14 Result of surface free energy measurement

ステアリン酸に近いことから、親和性が高く、相性がよいことが推測され、このことはCrNが特異的に良い潤滑性を示すことと一致する。

5.2 考察

以上の結果より、コーティングと燃料中成分には相性があり、吸着しやすいものがしゅう動部に吸着し、その皮膜が固体間接触を防止していると考えた。

これらと炭化水素あるいは脂肪酸の構造を考えると、炭化水素や脂肪酸とCrNとの吸着は主に静電的な力（水素結合、イオン結合など）が支配的と考えられる。

6. まとめ

4種類コーティング（CrN, DLC, TiN, NiP）およびSUS440Cについて、灯油浸漬下での基礎的な摩擦摩耗試験を行い、それらの表面をTOF-SIMSや表面自由エネルギーにより評価した。得られた結果を要約すれば次のとおりである。

- (1) 市場実績のあるコーティング（CrN, DLC, TiN, NiP）の中でCrNは灯油浸漬下で特異的な摩擦摩耗試験結果を示した。
- (2) TOF-SIMS分析により、しゅう動面から質量数400-800の炭化水素や脂肪酸などが検出され、その検出量は比摩耗量と反比例する傾向が認められた。（CrNは炭化水素や脂肪酸が多い。）
- (3) CrNの表面自由エネルギーは炭化水素や脂肪酸のそれに近く、相性が良い（付着し易い）と考えられる。

7. おわりに

燃料潤滑下での摩擦摩耗特性は潤滑部に付着している成分により大きく影響を受けることから、実際の環境で付着している成分を正確に把握した上で、その付着成分を制御することが重要である。そのためには①付着成分を特定する分析技術や②潤滑特性を評価する技術の他に③付着成分と潤滑部の材料（素材）との付着メカニズムを明確にすることが非常に重要である。

<参考文献>

- 1) 稲吉・村上・加藤：トライボロジー会議予稿集（2002-10），p. 227.

<著 者>



宮川 敏彦
（みやかわ としひこ）
材料技術部
分析技術および燃料関連の要素
技術開発に従事



稲吉 成彦
（いなよし なるひこ）
材料技術部
トライボロジー分野の要素技術
開発に従事



村上 洋一
（むらかみ よういち）
材料技術部
トライボロジー分野の要素技術
開発に従事



杉村 和男
（すぎむら かずお）
材料技術部
材料分析業務に従事



池島 昌三
（いけじま しょうぞう）
材料技術部
潤滑および燃料に関する研究開発
業務に従事



越智 文夫
（おち ふみお）
材料技術部
PVD・CVDを用いた表面改質技術
研究に従事