

## 論文

MSE加工を用いた水素含有DLC膜の  
表面性状制御による摺動特性向上の可能性徳田 祐樹<sup>\*1)</sup> 川口 雅弘<sup>\*2)</sup> 林 英男<sup>\*2)</sup> 渡邊 禎之<sup>\*2)</sup> 佐々木 信也<sup>\*3)</sup>Potential for improved tribological property by surface texturing control  
of hydrogenated DLC film using MSE processingYuuki Tokuta<sup>\*1)</sup>, Masahiro Kawaguchi<sup>\*2)</sup>, Hideo Hayashi<sup>\*2)</sup>, Sadayuki Watanabe<sup>\*2)</sup>, Shinya Sasaki<sup>\*3)</sup>

Diamond-like carbon (DLC) films exhibit excellent tribological properties such as high mechanical hardness, high wear resistance and low friction. DLC films have amorphous structures that are generally composed of  $sp^2$  and  $sp^3$  hybridized orbital carbons as main component that bring about the extraordinary tribological properties. Depending on the deposition method and process conditions, DLC films can take various structures. There are many studies about optimized film structures to reduce friction coefficient. On the other hand the discussion about the relationship between surface topography (roughness and waviness) and tribological properties of DLC films is not enough. In this research, we focus on the effect of surface topography to achieve lower friction coefficient of hydrogenated DLC films, and discuss the roles of surface topography on the tribological properties.

キーワード：トライボロジー, MSE, DLC膜, 表面性状, 摩擦

Keywords: Tribology, MSE, DLC film, Surface topography, Friction

## 1. はじめに

近年, 地球環境負荷の低減を目標として, 潤滑油を必要としない低摩擦摺動部品の開発が求められている。水素含有ダイヤモンドライクカーボン (Diamond-like carbon ; DLC) 膜は高硬度, 高耐摩耗性, 低摩擦係数などの優れた摺動特性を示すことで知られており, 無潤滑環境下における次世代硬質薄膜としての活躍が期待されている<sup>(1)~(4)</sup>。水素含有DLC膜は炭素と水素を主成分とし,  $sp^2$ 結合と $sp^3$ 結合の炭素により構成された非晶質構造を持つ硬質炭素薄膜であり, シンプルな元素構成ながら複雑な化学結合状態を有している。この特異な構造こそが優れた摺動特性をもたらす要因であり, 学術的な関心を集めるのみならず, 切削工具や金型, 各種機械要素部品など産業界への実用化が広く進んでいる<sup>(5)~(8)</sup>。

現在, 水素含有DLC膜の成膜では物理蒸着法 (Physical Vapor Deposition ; PVD) や化学蒸着法 (Chemical Vapor Deposition ; CVD) などの様々な手法が採用されており, それぞれの成膜法や成膜条件の選択により多様な膜構造を形成することが可能である<sup>(9)~(12)</sup>。Grillらは, DLC膜は膜構造次第で異なる特性を示すため, 水素含有量や $sp^3$ 結合および

$sp^2$ 結合の比率の違いによりDLC膜をAmorphous carbon (a-C) やHydrogenated amorphous carbon (a-C:H), Tetrahedral amorphous carbon (ta-C), Hydrogenated tetrahedral amorphous carbon (ta-C:H)などに分類する三元図を提案している<sup>(13)</sup>。Erdemirらは, 水素含有DLC膜は水素含有量により大きく特性が変化すると述べており, 膜表面の終端水素が摩擦界面において重要な役割を担うと報告している<sup>(14)</sup>。このようなDLC膜の多様性を理由に, 現在では使用者の目的に沿った機能を発揮するための最適な膜構造, およびその成膜方法に関する研究が活発に行われている。しかし, 膜構造の最適化のみにより達成される低摩擦化には限界があるため, 昨今では膜構造以外の要因を利用した, 新規のアプローチによりさらなる低摩擦化の実現が求められている。

Liuらは, 水素含有DLC膜の優れた摺動特性を引き出す因子の一つとして, 摩擦により生じる摩耗粒子の存在が重要であると報告している<sup>(15)(16)</sup>。これらの報告では, 生成される摩耗粉は5 nm以下の粒子状となっており, この摩耗粒子が摺動によりグラファイト構造に変化 (グラファイト化) するとともに, 摺動界面に介在することで摩擦係数が低減すると述べている。この報告より, 水素含有DLC膜の摺動過程で発生するグラファイト化した摩耗粉こそが低摩擦化を促進するキーマカニズムであると推察される一方で, この摩耗粉を積極的に活用するための手法は未だ考案されていない。

本研究では, グラファイト化した摩耗粉を活用するため

事業名 平成26年度 基盤研究

\*1) 城東支所

\*2) 高度分析開発セクター

\*3) 東京理科大学 工学部 機械工学科

表1. MSE加工における加工条件

| サンプル名称    | 加工条件           |              | 表面性状パラメーター $Pa$ [ $\mu\text{m}$ ] |       |
|-----------|----------------|--------------|-----------------------------------|-------|
|           | 走査ピッチ $t$ [mm] | 加工繰り返し回数 $n$ |                                   |       |
| 鏡面研磨DLC膜  | -              | -            | 0.006                             |       |
| MSE加工DLC膜 | #1             | 0.1          | 1                                 | 0.036 |
|           | #2             | 0.2          | 1                                 | 0.045 |
|           | #3             | 0.2          | 2                                 | 0.065 |
|           | #4             | 0.5          | 1                                 | 0.070 |
|           | #5             | 0.5          | 2                                 | 0.128 |
|           | #6             | 0.6          | 3                                 | 0.193 |

の新規的手法として、水素含有DLC膜の表面性状の制御に着目した。図1に示すように、水素含有DLC膜の表面に自発的に凹凸形状を形成することにより、凸部の摩擦を誘起することで高効率な摩擦粉の生成が可能となり、かつ表面の凹部に摩擦粉をトラップさせる機構を設けることで、摩擦粉の摺動界面への介在を促進することが可能と推察される。摩擦により生成される摩擦粉はナノメートルオーダーの微小な粒子であると予想されるため、一般的な機械加工で生成されるサブミクロンオーダーの表面凹凸形状では摩擦粉のトラップが困難であると同時に、突起によるアブレシブ摩擦を誘発してしまう可能性が推察される。

そこで本研究では、マイクロスラリージェットエロージョン (Micro Slurry jet Erosion ; MSE) 加工に着目し、表面に数十nm程度の微細な凹凸形状を有する水素含有DLC膜被膜サンプルにおける摩擦粉トラップによる低摩擦化を図ると共に、摺動特性に及ぼす影響について検討する。これにより、水素含有DLC膜の新規的なアプローチによる低摩擦化の可能性について考察する。

## 2. 実験

**2.1 水素含有DLC膜の表面性状制御** 水素含有DLC膜の成膜母材には直径24 mmの高炭素クロム軸受鋼 (JIS-SUJ2)を使用した。成膜母材に対してダイヤモンドパウダーを用いた金属板研磨により鏡面研磨を施し、研磨後の表面に対してMSE加工装置による表面微細加工を行った。MSE加工装置にはMSE-N401 (パルメツ社製)を使用し、図2の概略図に示すように、母材に対して平均粒径1  $\mu\text{m}$ のアルミナ粒子を走査するように投射することで周期構造を作製した。加工後の表面に対してアンバランスドマグネトロンスパッタリング (Unbalanced Magnetron Sputtering ; UBMS)により水素含有DLC膜を成膜することで、表面性状を制御した水素含有DLC膜を作製した。UBMS法は、水素含有DLC膜の成膜に使用される代表的なPVD法の一つである<sup>(17)</sup>。

鏡面研磨面に水素含有DLC膜を成膜したサンプル (鏡面研磨DLC膜とする) および、MSE加工面に水素含有DLC膜を成膜したサンプル (MSE加工DLC膜とする)のそれぞれの摺動特性を比較することで、表面性状の制御による水素含有DLC膜の低摩擦化の可能性について検討した。なお、MSE加工では、アルミナ粒子の走査ピッチ $t$ と加工繰

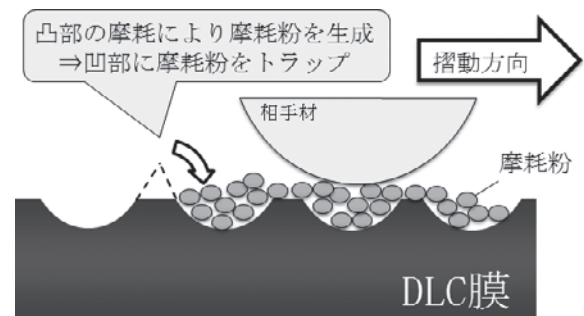


図1. 摩擦粉トラップの概略図

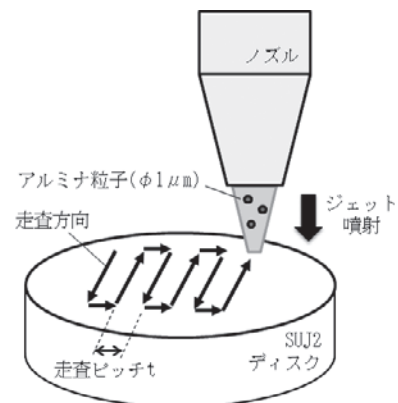


図2. MSE加工の概略図

返し回数 $n$ の組み合わせにより様々な加工を行うことで、断面曲線の算術平均高さである表面性状パラメーター $Pa$  (JIS-B0601に準拠)の異なる6種のサンプル (MSE-#1~#6)を作製した。各サンプルの加工条件および表面性状パラメーター $Pa$ を表1に示す。

**2.2 摩擦試験による摺動特性評価** 鏡面研磨DLC膜およびMSE加工DLC膜の摺動特性を評価するため、摩擦試験にはバウデンレーベン型往復動摩擦試験機を使用した。なお、相手材には直径8 mmのアルミナ球を使用し、荷重を10 N、摺動速度を5 mm/s、摺動距離を5 mm、総サイクル数を100回の条件で無潤滑環境にて試験を行い、摩擦係数を測定した。

**2.3 ラマン分光分析による膜構造の解析** 摩擦・摩擦に及ぼす表面性状の影響について考察するため、摩擦試験後の水素含有DLC膜の表面に対してマイクロレーザーラマ

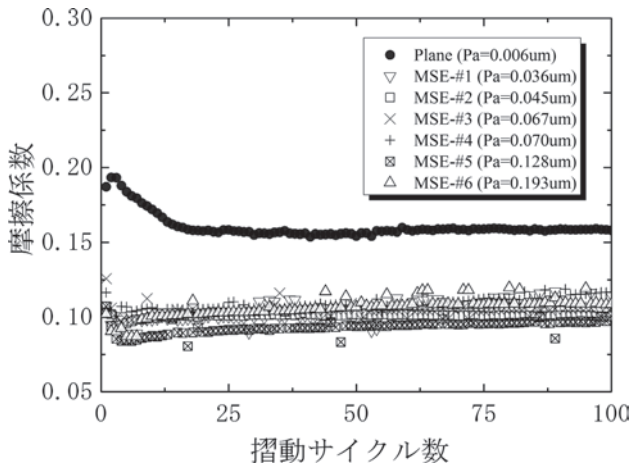


図3. 摩擦試験結果

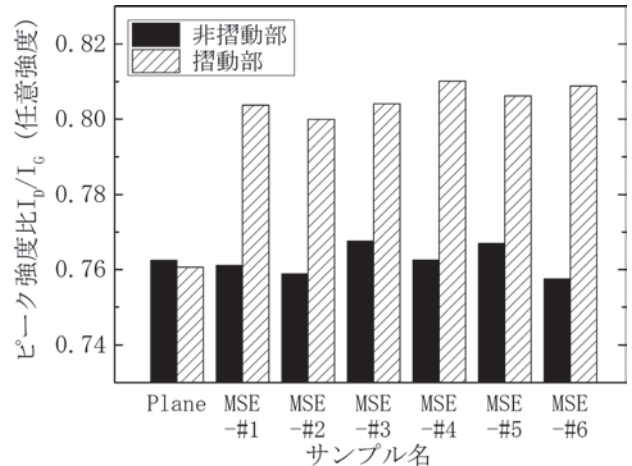


図4. ラマン分光分析結果

ン分光分析 (Micro-Laser Raman Spectroscopy) による膜構造の解析を行った。

### 3. 結果および考察

3.1 MSE加工DLC膜の摺動特性評価 鏡面研磨DLC膜およびMSE加工DLC膜の各サンプルにおける摩擦試験の結果として、摺動サイクル数に対する摩擦係数の挙動を図3に示す。鏡面研磨DLC膜では摩擦試験開始直後から20サイクルまでの間に、初期なじみ期間と見られる摩擦係数の上昇が見られたが、20サイクル以降は安定した挙動を示し、最終的に0.16という摩擦係数を示した。初期なじみ期間とは、相対すべり運動の生じる二物体の界面において、お互いの塑性変形を通じて摩擦面が平滑化することで、摩擦によるせん断抵抗が低下あるいは安定化するまでの期間である<sup>(18)</sup>。一方で、MSE加工DLC膜では初期なじみ期間が短縮し、5サイクル以降で摩擦挙動が安定化することが確認されたことから、鏡面研磨DLC膜とMSE加工DLC膜では摩擦・摩耗プロセスに相違が生じていると推察される。また、最終的な摩擦係数についても、鏡面研磨DLC膜よりも低い0.09~0.12という数値を示した。一方で、MSE加工DLC膜の表面性状パラメーターPaの変化による摩擦係数への影響は小さく、各サンプルにおける最終的な摩擦係数において大きな差異は見受けられない結果となった。

以上の結果より、MSE加工を用いて水素含有DLC膜の表面性状を制御した結果、初期なじみ期間が短縮すると共に、摩擦係数が低下することが確認された。

3.2 ラマン分光分析による膜構造解析 水素含有DLC膜の摩擦された摺動部と、摩擦されていない非摺動部に対してラマン分光分析を行うことで、摺動痕上における摩擦による膜構造の変化について検討した。一般的な水素含有DLC膜より得られるラマンスペクトルは、1380 cm<sup>-1</sup>付近に存在する無秩序構造由来のDピークと、1550 cm<sup>-1</sup>付近に存在するグラファイト構造由来のGピークの2種類のピークにより構成されており、各ピークの強度比やピーク位置などから膜構造を解析することができる<sup>(19)</sup>。摩擦試験後の鏡面

研磨DLC膜およびMSE加工DLC膜におけるDピークとGピークの強度比 $I_D/I_G$ の比較として、摺動部および非摺動部での分析結果を図4に示す。図より、鏡面研磨DLC膜においては、摺動部と非摺動部でピーク強度比 $I_D/I_G$ に大きな差が確認されないことから、膜構造に相違が生じていないことが確認された。一方で、MSE加工DLC膜ではMSE-#1~#6のすべてのサンプルにおいて、非摺動部と比較して摺動部でピーク強度比 $I_D/I_G$ が高い値を示しており、膜構造に変化が生じている可能性を示唆する結果が得られた。一般的に、ピーク強度比 $I_D/I_G$ の値が高いほど膜構造にグラファイト構造の割合が増加している ( $sp^3/sp^2$ 比が低下している) 可能性が高いとされている<sup>(20)</sup>。

この結果より、MSE加工DLC膜の摺動部では、摩擦による膜構造のグラファイト化が生じている可能性が示唆され、摺動特性に影響を与えていたと推察される。

3.3 MSE加工DLC膜の摺動による構造変化 ラマン分光分析の結果より、摩擦試験後の摩耗痕において膜構造のグラファイト化を示唆する結果が得られた。水素含有DLC膜と相手材との摩擦により生じる膜構造変化の要因の一つとして、摺動界面で発生する摩擦熱が挙げられる。一般的に、二物体間での摩擦熱において生じる温度上昇 $\Delta T$ は下記の式(1)より算出される<sup>(21)</sup>。

$$\Delta T = \frac{fPv}{4J(K_1 + K_2)a} \dots\dots\dots (1)$$

式(1)において、 $f$ は摩擦係数、 $P$ は負荷加重、 $v$ は摺動速度、 $J$ は熱の仕事当量、 $K_1$ および $K_2$ は2物体の熱伝導率、 $a$ は真実接触面積である。本研究の試験条件において負荷加重 $P$ 、摺動速度 $v$ 、熱の仕事当量 $J$ 、熱伝導率 $K_1$ および $K_2$ を定数とし、摩擦係数 $f$ および真実接触面積 $a$ のみが変数項であると仮定すると、鏡面研磨DLC膜と比較してMSE加工DLC膜では膜表面が粗面化しているため、相手材との真実接触面積 $a$ が小さい環境であったものと推察される。このことから、鏡面研磨DLC膜よりも高い摩擦熱が生じたため、摺動界面における膜構造のグラファイト化が促進したもの

と推察される。

### 3. 4 MSE加工DLC膜の摺動特性向上のメカニズム 鏡

面研磨DLC膜と比較して、MSE加工DLC膜ではいずれのサンプルにおいても低い摩擦係数を示すとともに初期なじみ期間の短縮が確認され、かつ摺動部における膜構造のグラファイト化を示唆する結果が得られた。一般的に、グラファイトの構造は $sp^2$ 結合炭素により構成された六員環が層状構造に連なっており、層と層の間はファン・デル・ワールス力による微弱な結合力が働いている<sup>(22)(23)</sup>。このため、相手材との摩擦発生時に、グラファイト構造の箇所では層間滑りが発生し、界面での低せん断抵抗化を誘起したと推察される。この層間滑りの効果により、初期なじみ期間における摩擦抵抗の増大を抑制すると共に、定常的な低摩擦化を実現したものと推察される。

## 4. まとめ

本研究では、水素含有DLC膜の低摩擦化を実現する手法として、MSE加工を用いた表面性状制御の手法を考案した。成膜母材へのMSE加工により、微細な凹凸形状を有する水素含有DLC膜に対し、摩擦試験による摺動特性の評価や、ラマン分光分析による膜構造解析を行った。

その結果、水素含有DLC膜の表面性状を制御することで、初期なじみ期間の短縮化および、摩擦係数の低減を実現する可能性を見出した。また、MSE加工DLC膜の摺動痕では膜構造のグラファイト化が確認されたことから、摺動により引き起こされる構造変化が、優れた摺動特性を引き出す要因となったと推察される。一方で、本研究における低摩擦化実現のコンセプトである、摩耗粉のトラップの有無およびその効果に及ぼす $Pa$ の影響については確認が得られていないため、摩耗粉の挙動解析が今後の重要な研究課題であると推察される。また、ラマン分光分析結果より得られた摺動痕上における膜構造のグラファイト化は、①表面凹凸の凹部にトラップされた摩耗粉の構造変化であるか、②膜表面のバルク的な構造変化であるか、という点について解明する必要がある。これらの構造変化の詳細および、摺動に及ぼす役割について検討を行うと同時に、摩擦・摩耗プロセスの解明を目指す。これにより、さらなる低摩擦化を実現する新規技術の確立を目標として研究を推進する。

(平成27年7月6日受付, 平成27年8月6日再受付)

## 文 献

- (1) S. Aisenberg & R. Chabot : "Ion-beam deposition of thin films of diamondlike carbon", J. Appl. Phys., 42, pp.2953-2958 (1971)
- (2) A. Erdemir : "Genesis of superlow friction and wear in diamondlike carbon films", Tribology international, 37, pp.1005-1012 (2004)
- (3) B. Vengudusamy, R.A. Mufti, G.D. Lamb, J.H. Green, H.A. Spikes : "Friction properties of DLC/DLC contacts in base oil", Tribology international, 44, pp.922-932 (2011)
- (4) A. Grill : "Review of the tribology of diamond-like carbon", Wear, 168, pp.143-153 (1993)
- (5) A. Dai, K. Zhou, Z. Yuan, Q. Ding, Z. Fu : "The cutting performance of diamond and DLC-coated cutting tools", Diamond and related materials, 9, pp.1753-1757 (2000)
- (6) A. Vanhulsel, F. Velasco, R. Jacobs, L. Eersels, D. Havermans, E. W. Roberts, I. Sherrington, M. J. Anderson, L. Gaillard : "DLC solid lubricant coatings on ball bearings for space applications", Tribology international, 40, pp.1186-1194 (2007)
- (7) M. Kano : "Super low friction of DLC applied to engine cam follower lubricated with ester-containing oil", Tribology International, 39, pp.1682-1685 (2006)
- (8) C. T. Guo, P. C. Chen : "Amorphous hydrogenated carbon coatings on IC packaging mold by ECR-CVD system", Applied surface science, 253, pp.9191-9197 (2007)
- (9) T. Nakahigashi, Y. Tanaka, K. Miyake, H. Oohara : "Properties of flexible DLC film deposited by amplitude-modulated RF P-CVD", Tribology international, 37, pp.907-912 (2004)
- (10) F. Huang, C. Y. Chan, C. H. Lee, J. Gong, K. H. Lai, C. S. Lee, K. Y. Li, L. S. Wen, C. Sun : "Wear-resistant multilayered diamond-like carbon coating prepared by pulse biased arc ion plating", Diamond and related materials, 10, pp.1850-1854 (2001)
- (11) Y. Taki, T. Kitagawa, O. Takai : "Preparation of diamond-like carbon thin films by arc ion plating", Materials science letters, 16, pp.553-556 (1997)
- (12) R. D. Arnell, P. J. Kelly : "Recent advances in magnetron sputtering", Surface and coatings technology, 112, pp.170-176. (1999)
- (13) A. Grill : "Diamond-like carbon - state of the art", Diamond and related materials, 8, pp.428-434 (1999)
- (14) A. Erdemir : "The role of hydrogen in tribological properties of diamond-like carbon films", Surface and coatings technology, 146-147, pp.292-297 (2001)
- (15) Y. Liu, A. Erdemir, E. I. Meletis : "A study of the wear mechanism of diamond-like carbon films", Surface and coating technology, 82, pp.48-56 (1996)
- (16) Y. Liu, E. I. Meletis : "Evidence of graphitization of diamond-like carbon films during sliding wear", Journal of materials science, 32, pp.3491-3495 (1997)
- (17) 赤理孝一郎 : 「AIP/UBMS法によるトライボロジ皮膜の自動車部品への適用」, 神戸製鋼技報, Vol.54, No.3 (2004)
- (18) 菊池 賢靖, 神谷 修, 齋藤 省律, 熊谷 和雄 : 「繰り返し摩擦におけるなじみ機構について」, 素材物性学雑誌, 第11巻, 第2号, pp.12-20 (1998)
- (19) M. Nakamizo, R. Kammerck, P. L. Walker : "Laser Raman studies on carbons", Carbon, 12, pp.259-267 (1974)
- (20) A. C. Ferrari, J. Robertson : "Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond", The Royal Society, 362, pp.2477-2512 (2004)
- (21) Y. G. Kravchenko, B. I. Peleshenko, A. I. Burya, O. Y. Kuznetsova : "Calculation of the contact temperature of a friction couple with a high speed heat source", Scientific problems of machine operation and maintenance, 4, 160, pp.51-60 (2009)
- (22) Y. Kaburagi, Y. Hishiyama : "Highly crystallized graphite films prepared by high-temperature heat treatment from carbonized aromatic polyimide films", Carbon, 32, 6, pp.773-777 (1995)
- (23) H. Li, T. Xu, C. Wang, J. Chen, H. Zhou, H. Liu : "Annealing effect on the structure, mechanical and tribological properties of hydrogenated diamond-like carbon films", Thin solid films, 515, pp.2153-2160 (2006)