オイル潤滑下でのセグメント構造 DLC 膜の トライボロジー特性評価*

足立 雄介^{*1}, 青木 佑一^{*2}, 大曾根 祐樹^{*3}
村上 碩哉^{*2}, 大竹 尚登^{*4}

Tribological Property of Segment-Structured DLC Film Under Oil-Lubrication Condition

Yusuke ADACHI^{*5}, Yuichi AOKI, Yuki OHSONE,
Hiroya MURAKAMI and Naoto OHTAKE

^{*5} Graduate School of Engineering, Tokyo Institute of Technology,
2-12-1 O-okayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552 Japan

Diamond-Like Carbon film (DLC film) shows excellent tribological properties. However, due to its brittleness, conventional DLC coating can not be applied to a tribological coating on soft substrates. To overcome this problem, a segment-structured DLC (S-DLC) coating has been suggested. In this technique, DLC film is divided into small segments by grooves. On the other hand, requirement for tribological application of DLC film under lubricant condition. However, sufficient research efforts have not been devoted toward S-DLC under lubricant condition. In this study, lubricated S-DLC film, which composed of S-DLC with grooves filled with grease, was investigated. Tribological properties of lubricated S-DLC were evaluated for various types of grease and segment shapes. It was shown that excellent tribological properties were obtained by combination of low viscosity grease and S-DLC coating with large size segments and narrow grooves.

Key Words: Diamond-Like Carbon, Segment, Tribology, Lubricant, Wear, Friction Coefficient

1. 緒言

DLC膜は多くの材料に対してドライ環境下で0.1程度の小さな摩擦係数を示し、かつ耐摩耗性に優れているために機械分野で大きな注目を集めている^{[1][2]}。DLCの応用技術の中で青木ら^[3]はセグメント構造を用いることでドライ条件下でのDLC膜の摺動特性が向上することを示している。

ドライ条件でも十分に良好な摩擦特性を示すDLC膜であるが、駆動機器の軸受等の、より過酷な条件下で安定した摺動を得るために潤滑剤を用いたウェット条件下での応用が求められている。

本論文はセグメント構造DLC膜に着目し、潤滑条件下で優れた耐摩耗性、低摩擦係数を示す表面処理法を開発することを目的とする。セグメント構造はセグメント間に溝部分を有しているため、この溝部分に潤滑剤を取り込み、溝部分からの油の供給により連続膜に比べ、長時間の摺動に対しても油切れを起こすことなく低い摩擦係数を長時間安定して維持することが可能であることが期待できる。潤滑剤には定量を塗布す

ることが容易で、応用時に重要となる潤滑剤の長時間に渡る維持が可能であることから半固体潤滑剤のグリースを用い、連続膜とセグメント構造膜、セグメント構造の形状、グリースの特性により摩擦係数及び耐摩耗性にどのような差異があるかについて検討を行った。

2. 実験装置

2.1 試験片の作製 本研究では連続膜とセグメント構造を有する膜について摺動特性を評価している。図1に連続膜とセグメント構造膜の概念図を示す。連続膜とは通常用いられるDLC膜を1枚の膜として基板にコーティングしたものを指す(図1(a))。これに対しセグメント構造とは格子状に分割された、小さな正方形のDLC膜(これをセグメントと呼ぶ)を敷き詰めた形にコーティングしたものである。図1(b)に示されるようにセグメント構造ではセグメント間に溝部分が存在する。

DLC膜の合成はマイクロパルス電源を用いたパルスプラズマCVD法により行った。合成条件を表1に示す。試験基板にはA5083材をバフ研磨し用いた。表面粗さは $Ra=50nm$ である。切り出された基板はアセトン中で10分間の超音波洗浄を行った後、チャンパー内の基板台に置かれる。基板台の面積は $4.5 \times 10^{-2} m^2$ である。その後チャンパー内でアルゴンによるスパッタエッチングを20

* 原稿受付 2007年5月8日。

^{*1} 学生員, 東京工業大学大学院理工学研究科(☎231-0859 東京都目黒区大岡山2-12-1)。

^{*2} 正員, 東京工業大学大学院理工学研究科。

^{*3} 東京工業大学大学院理工学研究科。

^{*4} 正員, 名古屋大学大学院工学研究科(☎464-8603 名古屋市千種区不老町)。

E-mail: y-adachi@stu.mech.titech.ac.jp

分間行い、酸化層など表面に存在する不純物層を除去する。DLC 膜を合成する前段階として、DLC 膜と基板の密着性を上げるために中間層を作製する段階を設けた。中間層にはテトラメチルシラン (TMS, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) を用いて a-C-Si-H 膜を形成した。中間層の合成時間は10分間とし、合成時には TMS の分解を促進するためにアルゴンガスを同時に導入している。中間層の厚さは約 50nm である。その後アセチレンを用いて膜厚が $1\mu\text{m}$ となるよう合成を行った。全ての行程において合成圧力は 3Pa, 印加電圧 5kV(測定値), デューティー (1 サイクルのうちの電圧が印加されている時間) 50 μs , 周波数 2kHz である。

セグメント構造は図 2 に示すようにあらかじめメッシュによるマスキングを基板に施すことで作製する。今回はあらかじめ連続膜を 0.5 μm コーティングした上にセグメント構造膜を 0.5 μm 合成するハイブリッドセグメント構造を採用した。これは摺動特製評価に用いているボールオンディスク試験を行う際に、溝部分でボールが基板に接触し削れることでセグメント構造膜の特性が発揮されなくなることを防ぐためである。

作製されたハイブリッド構造膜の光学顕微鏡写真を図 3 に、ラマン散乱分光分析の結果を図 4 に示す。マスキングに用いたメッシュの形状に応じたセグメント構造が作製されており、またラマン散乱分光分析の結果も連続膜とハイブリッド構造膜で大きな違いはなく、両者とも 1580cm^{-1} 付近の G バンドに 1330cm^{-1} 付近の D バンドのシヨルダーがみられた。DLC 膜に特有なピークを示していることがわかる。

2.2 摺動特性評価 ボールオンディスク (Ball-on-Disk, BoD) 試験, ピンオンディスク (Pin-on-Disk, PoD) 試験の二つの試験方法により、潤滑条件での摺動特性を評価した。BoD 試験の条件を表 2 に、PoD 試験の条件を表 3 示す。試験片及びボール、ピンの表面は、エタノール洗浄により汚れを取り除いた後、試験片上にグリースを塗布して摺動試験を行い、摩擦係数と比摩擦量の測定を行った。相手材の材質は SUJ2 材、潤滑剤にはグリースを油膜厚さ 0.2mm で塗布して、室温、大気雰囲気下で摺動試験を行った。

BoD 試験では連続膜、ハイブリッド構造膜について摺動特性を評価した。また使用するグリース、セグメントの形状が摺動特性に与える影響についても評価を行った。使用したグリースの特性を表 4、セグメント形状を表 5 に示す。特に指示がない場合、グリースは(C)グリース、セグメント形状は SegC64 を用いることとした。SegC64 の Seg はセグメント構造を意味し、C64 は、DLC の表面被覆率 C: (セグメントサイズ) 2 / (セグメントサイズ + 溝幅) 2 が 64% であることを示している。使用したグ

リースの特性を表 4、セグメント形状を表 5 に示す。

PoD 試験では接触がほぼ点とみなせる摺動である BoD 試験に対し、面と面の摺動の観点から連続膜とハイブリッド構造膜の摺動特性を評価した。

Fig. 1 Schematic illustration of sample specimens
(a) Continuous film (b) Segment-structured film

Table 1 Deposition parameter

Deposition Method	Pulse plasma CVD
Pressure [Pa]	3
Bias Voltage [kV]	-5
Frequency [kHz]	2
Duty [μs]	50
Cleaning Gas (Flow rate [sccm])	Ar (15.0)
Cleaning Time	20
Source Gas (Flow rate [sccm])	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (10.0)
Activation Gas (Flow rate [sccm])	Ar (15.0)
Deposition Time [min]	10
Source Gas (Flow rate [sccm])	C_2H_2 (14.0)
Deposition Time [min]	Proper time

Fig. 2 Deposition method of segment-structured DLC film

Fig. 3 Photograph of hybrid-structured film

Fig. 4 Raman spectra of specimens

Table 2 Condition of BoD test

Ball material	SUJ2
(ball diameter)	($\phi 6$)
Load [N]	1
Sliding radius [mm]	4
Rotation speed [rpm]	450
Velocity [m/s]	0.188
Number of revolutions	100000
Lubrication	Grease
Atmosphere	Air
Temperature [$^{\circ}\text{C}$]	22-24
Humidity [%]	25-35

Table 3 Condition of PoD test

Pin material	SUJ2
(Pin diameter)	($\phi 4$)
Load [N]	1
Sliding radius [mm]	4
Rotation speed [rpm]	298
Velocity [m/s]	0.125
Number of revolutions	8000
Lubrication	Grease
Atmosphere	Air
Temperature [$^{\circ}\text{C}$]	22-24
Humidity [%]	25-35

Table 4 Characteristics of greases

Characteristics of greases	(A)	(B)	(C)	(D)
Base oil	synthetic ether oil	synthetic hydrocarbon oil	synthetic ether oil	synthetic ether oil
Thickener	aromatic diurea	special calcium soap	lithium included	urea included
Cone penetration of grease [1/10 mm]	280	280	315	280
Kinematic base oil viscosity at 40°C [mm ² /s]	103	30	100	103
Torque at low temperature [mN·m]	300	-	220	304
at start	180	-	40	177
during running	310	-	329	329
Mixture stability [1/10 mm]				

Table 5 Dimensions of segment structure of sample specimen

Sample	Segment size L [μm]	Groove width t [μm]	Coverage C [%]
Continuous film	-	-	100
SegC25	100	100	25
SegC44	200	100	44
SegC56	300	100	56
SegC64	400	100	64
SegC43	150	80	43
SegC31	150	120	31
SegC23	150	160	23
SegC19	150	190	19

Fig.5 Result of BoD test with different coating pattern

Fig.6 Wear track of slid specimens after ball-on-disk test (a):Continuous film, (b):Hybrid-structured film

3. 結果と考察

3.1 ボールオンディスク試験結果 ボールオンディスク試験の結果を図5に示す。試験片には連続膜、ハイブリッド構造膜及びDLC膜未コーティングの基板をそれぞれ(C)グリース潤滑したものを用いた。DLC膜のコーティングにより、摩擦係数が小さく維持されていることが見て取れる。これはDLC膜未コート試験片では露出した基板が軟らかいため表面が傷つきやすく、境界潤滑に移行した場合に基板上にあるグリースも基板とともに削り取られ摺動状態が不安定になると考えられる。これに対しグリースとDLC膜とを組み合わせただけでは10万回摺動しても摩擦係数が低い状態が持続され、その振幅も小さく安定している。これはDLC膜が存在することで摺動面が変形、摩耗しにくく、流体潤滑から境界潤滑への移行を抑制するためと考えられる。

グリースと連続/ハイブリッド構造DLC膜を組み合わせた試験片を比較すると(図5中の△印と□印)、ハイブリッド構造膜にグリースを塗布した試験片では摩擦係数が約30%小さく、摩擦係数の振幅についてもハイブリッド構造膜で若干小さくなっている。摺動後の連続膜、ハイブリッド構造膜の摺動面の光学顕微鏡写真を図6に示す。連続膜では摺動面にグリースによる干渉が見られ大きく傷ついていることから、油切れを起こしていることが分かる(図6(a))。これに対してハイブリッド構造膜では摺動面にわずかなが

らグリースによる干渉が見られ傷も少なく、油切れが防止されていることが確認される(図6(b))。

続いてDLC膜の摩耗について考える。連続膜とハイブリッド構造膜の摩耗状態について図6を見ると、摺動後の表面の傷はハイブリッド構造膜の方が少なくなっていることが観察される。これを定量的に表すために比摩耗量(比摩耗量[mm³/N·m]=摩耗体積[mm³]/(摺動距離[m]×荷重[N]))を用いて評価する。

測定した比摩耗量を図7に示す。比摩耗量は摺動試験を行った後、表面粗さ計により摺動したDLC膜の断面形状を測定し、それに摺動距離を掛け合わせて測定している。表面のグリース、摩耗粉はあらかじめ洗浄し取り除かれており、断面形状測定に影響は与えない。

改めて図7を見ると、比摩耗量は連続膜で $3.66 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ 、ハイブリッド構造膜で $3.15 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ となっており、ハイブリッド構造膜を用いることで連続膜に比べ約14%比摩耗量が低減されている。また参考までに、基板にグリースを塗布したのみの基板では比摩耗量が $1.47 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ と大きい値であったことから、グリース潤滑にDLC膜を併用することで約3桁小さな比摩耗量を得られることが分かった。

3.2 グリース種による摺動特性の差異 各グリースを用いた場合の試験結果について図8に示す。摩擦係数に関しては、(A)が最も摩擦係数が高く、(B)が最も摩擦係数が低い。これは基油の動粘度が大きく影響していると考えられる。途中から摩擦係数の振幅が大きくなっている

Fig.7 Volume of wear debris when it slid on continuous/hybrid film

Fig.8 Results of BoD test with continuous film

Fig.9 Volume of wear debris when it slid various grease

部分があるが、これは摺動面で油切れを起こしたために流体潤滑が保たず、混合潤滑になり、基板との接触により摺動状態が不安定になったためと考えられる。

次に各グリースを用いた場合の比摩耗量について測定を行った(図9)。摩擦係数と同様に動粘度の高い(A)グリース($\nu=103$)の場合が最も比摩耗量が大きく、動粘度の低い(B)グリース($\nu=30$)が最も比摩耗量が小さい。摩擦係数が小さいほど摺動面で受けるせん断力が小さいため摩耗量も小さくなっているものと考えられる。

3.3 セグメント形状による摺動特性の差異 摩擦係数を測定した結果について図10に示す。セグメントサイズは摩擦係数にはほとんど影響が無いと言える。次に、比摩耗量がDLCの被覆率Cによってどのように変化するかをまとめて図11に示す。ハイブリッド構造DLC膜ではDLC

(a): Relationship between Friction coefficient and segment size

(b): Relationship between Friction coefficient and groove width

Fig.10 Effect of segment size and groove width on Friction coefficient

Fig.11 Volume of wear debris when ball was slid on hybrid film of different film coverage

の表面被覆率Cが大きいくほど、すなわちセグメントサイズが大きく、溝幅が小さいほど、比摩耗量が小さいことが分かる。これは一つのセグメントあたりで受ける摩擦力の大きさが変わるためと考えられる。つまり摩擦力が等しいとして、膜の単位面積にかかるせん断応力の大きさは被覆率が大きいほど小さくなるために比摩耗量はCの値の増加とともに減少する。また、被覆率40%以下では連続膜よりも比摩耗量が大きく、セグメント構造化の効果が見られない。

3.4 ピンオンディスク試験結果 試験結果を図12に示す。面接触はあらかじめ感圧紙により確認している。セグメント構造膜では連続膜に比べ摩擦係数が低くなっている。その差は摺動回数が5000回転付近から顕著に現れてくることが分かる。これは油切れによるグリース膜の有無が摩擦係数の差として現れているのではないかと予測される。摺動後の試験片表面の光学顕微鏡写真を図13に示す。

Fig.12 Result of PoD test with Al substrate

Fig.13 Wear tracks of sample specimens after PoD test

(a):Continuous film (b):Hybrid-structured film

Fig. 14 Volume of wear debris for unit length and unit load on PoD test

連続膜ではグリースによる干渉が見えないが、ハイブリッド構造膜の溝部分を見ると全ての部分でグリースによる干渉が観察され、溝部分がグリースで満たされていることがわかる。DLC 膜表面のグリースもこの溝部から供給されたものと考えられ、摩擦係数が小さいほど摺動面で受けるせん断力が小さいため摩擦耗量も小さくなっていると考えられる。

次に比摩擦耗量の測定結果を図 14 に示す。連続膜の比摩擦耗量は $1.1 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 、ハイブリッド構造膜では $5.7 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ であり、比摩擦耗量が約 49% 低減されていることがわかった。これにより BoD 試験で確認されたセグメント構造が持つ摩擦の低減効果が面摺動になった場合にも変わらず発揮されていることが確認できた。

また、BoD 試験における比摩擦耗量の低減効果は 14% 前後であったが、PoD 試験で低減量は 49% とそれを大きく

上回っている。この理由として、溝部分に存在するグリースの量の違いが挙げられる。点接触とみなしてよいボールとの摺動と違い、広い面で接触し摺動すると溝部分への沈み込みがなくなる。これにより溝部分に入っているグリースが余分に掻き出されることがなく、摺動中も溝が十分な潤滑剤保持効果を発揮し、摩擦に応じて安定したグリースの供給が期待できるためと考えられる。

このことからセグメント構造は面での摺動で特に効果を発揮することが示唆され、セグメント構造を使用するときには溝幅が無視できる程度に摺動面が大きい場合に特に有効であることが示唆される。

4. 結 言

ハイブリッド構造DLC膜を合成し、潤滑条件下で点接触摺動試験(BoD試験)、面接触摺動試験(PoD試験)の2種類の摺動試験を行い、以下の結果を得た。

1. セグメント構造を用いると溝部にグリースが取り込まれ、摺動中に摺動面へ供給されることにより、連続膜に比べ流体潤滑状態を長時間維持できることを示した。
2. 潤滑剤としては低粘度のものを用いた場合に耐摩擦性を長時間維持できる
3. セグメント構造 DLC は、摺動時の摺動方向の接触長さ (PoD ではピンの直径) が溝幅と比較して十分に大きい摺動条件で特に低摩擦係数、高耐摩擦性を長時間維持する効果を発揮する。摺動部の接触長さが溝幅と同程度かそれ以下の場合には、溝部分に入り込んだ接触部によって溝部分に埋められた潤滑剤が必要以上に掻き出され、溝部分基材に触れてしまうために連続膜と同程度の効果となる。

参考文献

1. C. Casiraghi, A. C. Ferrari, R. Ohr, D. Chu, and, J. Robertson, Surface properties of ultra-thin tetrahedral amorphous carbon films for magnetic storage technology, *Diamond Relat. Mater.*13, (2004), 1416-1421,
2. Narendra B. Dahotre, and S. Nayak, Nanocoatings for engine application, *Surf. Coat. Technol.*, 194, (2005), 58-67,
3. Y. Aoki, and N. Ohtake, Tribological properties of segment-structured diamond-like carbon films, *Tribo. Int.* 37,(2004), 941-947,