

ナノスケール周期構造を付与した DLC 膜の摩擦特性

本田 知己*

Frictional Properties of DLC Films with the Nano-scale Periodic Structures

Tomomi HONDA*

(Received September 29, 2020)

Higher performance hard coatings such as diamond-like carbon (DLC) films with textured surfaces are paid attention to their friction reduction properties. In the present study, the frictional properties of DLC films with the periodic structures were investigated using a block-on-ring type sliding friction tester and cylinder-on-plate type reciprocating friction tester under lubrication. These periodic structures have been generated on the DLC surfaces by means of a polarized femtosecond laser of energies near the ablation threshold. Periodic structures have a mean spacing of about 100 nm with a length of 200-2000nm. Worn surfaces were observed by using an AFM, and the volumes of convex and surface area were calculated. As a result, we found the friction coefficient decreased in the case that the surface area is small and the volume of convex is large.

Key Words : Diamond-like carbon (DLC), Periodic structures, Femtosecond laser process, Volumes of convex, Surface area

1. 緒言

近年の環境問題から、CO₂などの温室効果ガスの排出低減が急務の課題となっており、自動車エンジンにも摩擦低減による燃費向上が求められている。DLC (Diamond-like carbon) 膜は、ダイヤモンド結合 (sp³) とグラファイト結合 (sp²) が混在する炭素構造をもち、ダイヤモンドと同等の硬度を有しながら表面の平滑性にも優れ、その低摩擦性から自動車のしゅう動部品への適用が始まっている。一方、表面に微細な凹凸を形成して潤滑油の保持機能を高めることで、ピストンスカートなどの摩擦低減が図られている^[1]。機械部品の表面への凹凸の付与による摩擦摩耗特性の向上は古くから行われてきた。近年、リソグラフィ加工、レーザ加工、マイクロプラスト加工など、規則正しい表面テクスチャリングも可能となり、新たな表面テクスチャにより発現するトライボロジー特性が注目されている。表面テクスチャによるトライボロジー特性への効果には、流体力の発生、潤滑剤の保持、摩耗粒子の捕捉があり、摩

擦摩耗特性の向上が図られている^[1]。

自動車部品への表面テクスチャの適用例を示す。摩擦力低減を目的とした表面処理技術として、ピストンスカート部へのショットピーニング加工^[2]や、ピストンリングへのレーザ加工^[3]などが行われている。前者では、粒径 50 μm のセラミックビーズを 100 m/s 以上の速度で投射し、深さ数 μm のくぼみ (ディンプル) を付与することで、最大で 2.6 %の摩擦低減効果が得られた。後者では、レーザをスポット照射しピストンリングの側面に 10 μm 程度の深さのディンプルを付与することで、摩擦損失を最大で 25 %低減させた。また、フェムト秒レーザを用いて DLC 膜などの硬質薄膜へナノサイズの周期的な凹凸が付与できることが発見された^[4]。様々な科学技術分野においてフェムト秒域のパルス幅をもつ超短パルスレーザが、物質の制御や加工に広く利用されるようになった。この超短パルスレーザによる物質の制御・加工では分子振動や格子振動周期と同程度のごく短時間に高密度なエネルギーを注入できるため、物質内でエネルギーの空間的な拡散を極端に小さくできる^[5]。その結果、熱影響の小さい高精度な加工が可能になった。またレーザ照射部の周囲では

* 機械工学講座

* Department of Mechanical Engineering

盛り上がりが出現し、その付近にはナノスケールの周期構造が形成されやすい^[6]。この現象は、フェムト秒レーザーを加工しきい値近傍のフルエンスで照射することによって生じ^[7, 8]、この周期構造は入射光によって励起された表面プラズモンと入射光との相互干渉によって生じると考えられている^[9]。またレーザー波長の 1/10~1/5 のサイズの微細な周期構造が形成される。周期構造のサイズと形状は、レーザーパルスの偏光特性、レーザー波長、フルエンスに依存して変化する^[10]。

ナノスケールの周期構造を付与した表面の摩擦特性を評価した研究では、軸受鋼^[11]やステンレス鋼^[12]、超硬合金^[13]、セラミックス^[14, 15]が用いられ、潤滑剤には純水^[12, 14]や摩擦調整剤添加油^[16]が用いられており、DLC 膜を用いた評価は少ない。また、周期構造を付与した DLC 膜の油潤滑下の評価では、周期構造形成後に MoS₂ を被膜した研究^[17]が行われているが、周期構造を無添加基油中でしゅう動させ、摩擦摩擦の過程、耐久性を評価した研究はない。

本研究では、DLC 膜にフェムト秒レーザーを照射することでナノスケール周期構造を付与した DLC 膜の一方すべり摩擦試験と高速往復動摩擦試験を行った。また、摩擦係数の挙動と試験前後の表面形状を詳細に観察し、周期構造が摩擦摩擦特性に及ぼす影響を調べた。

2. 試験方法および供試材料

2.1 実験装置

Fig. 1 に一方すべり摩擦試験の概略を示す。摩擦試験は、潤滑油中で回転するリング試験片にブ

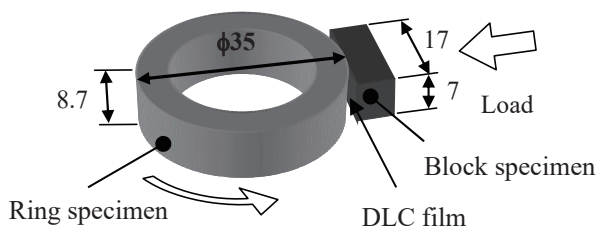


Fig. 1 Schematic of the block-on-ring type tester.

Table 1 Test conditions of block-on-ring type test.

Load, N	10, 50
Sliding velocity, m/s	1.1
Sliding distance, km	5, 30
Block specimen	DLC
Ring specimen	Ni-Mo steel
Lubricant oil	Paraffinic base oil
Oil temperature, °C	80 (6.65mm ² /s @ 80 °C)

ック試験片を押し付けるブロックオンリング方式で行った。ブロック試験片には DLC を成膜した SUS304、リング試験片には表面粗さを $R_a = 0.05\mu\text{m}$ まで研磨した Ni-Mo 鋼 (AISI4620) を用いた。試験条件を Table 1 に示す。リング試験片を取り付けたスピンドルの回転数は 600 rpm で周速は 1.1 m/s 一定とし、リングを回転させてから接触させるランニングイン方式で行った。摩擦力と油温の測定間隔は、1 秒 (すべり距離 1.1 m 間隔) とした。垂直荷重は 10 N、すべり距離は 5 km と 30 km とした。

Fig. 2 に高速往復摩擦試験の概略を示す。本装置は様々な試験条件や接触状態に対応し、高速での往復運動 (~50 Hz) が可能であるため、自動車産業をはじめ薄膜や合金などの幅広い分野で摩擦摩擦特性の評価に用いられている。試験条件を Table 2 に示す。プレート試験片をステージに固定し、円筒試験片を 50 N で押し付け、振幅 10 mm、振動数 20 Hz で 20000 回往復させた。摩擦試験は、DLC が成膜された SUS304 のプレート試験片に、SUJ2 の円筒試験片を押し付けすべり摩擦させる、シリンダオンプレート方式で行った。

両試験ともに潤滑油にはパラフィン系工業用無添加基油を使用し、 80 ± 4 °C の温度範囲でしゅう動部が完全に浸かるように満たした。80 °C での動粘度は 6.65 mm²/s であった。

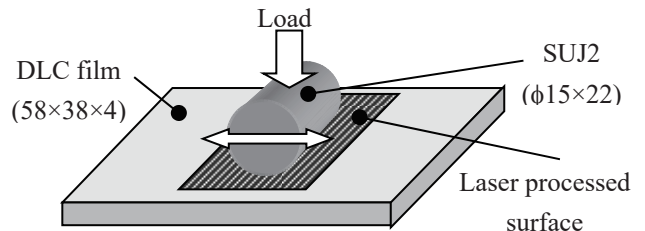


Fig. 2 Schematic of the cylinder-on-plate type tester.

Table 2 Test conditions of cylinder-on-plate type test.

Load, N	50
Amplitude, mm	10
Frequency, Hz	20
Number of cycle	20000
Cylinder specimen	SUJ2
Plate specimen	DLC
Lubricant oil	Paraffinic base oil
Oil temperature, °C	80 (6.65mm ² /s @ 80 °C)

2.2 供試材料

DLC は物理蒸着 (PVD) 法の一つである非平衡マグネトロンスパッタリング法を用いて成膜された。ナノスケールの周期構造は、直線方向に偏光された

フェムト秒レーザを加工しきい値近傍のフルエンスで照射することによって偏光方向に対して直角方向に形成された。レーザ発振条件は、波長 800 nm, 最大出力 1.0 W, 周波数 1 kHz, パルス幅 180 fs である。試料表面でのレーザビーム径(スポット径)は約 560 μm であった。本試験で用いる周期構造は、レーザを照射しながら X 軸方向にステージを移動させ、Y 軸方向に 60 μm ずつずらして平行に直線状にステージの移動を繰り返して、Fig. 3 に示すような平面状に形成された。またレーザの加工出力や送り速度を変化させることで、形状の異なる周期構造が形成された。

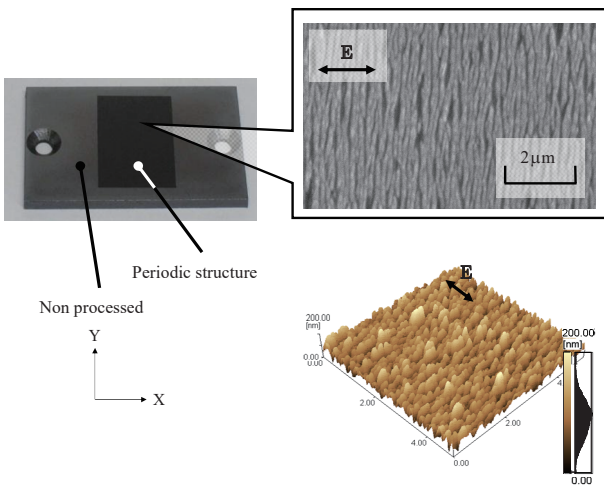


Fig. 3 Periodic structure after laser processing.

3. 試験結果および考察

3.1 一方向すべり摩擦試験

一方向すべり摩擦試験結果を Fig. 4 に示す。未加工 DLC 膜では約 20 km, 周期構造付与 DLC 膜では約 3 km のしゅう動で定常状態に遷移した。また、30 km のしゅう動で常に周期構造付与 DLC 膜は、未加工 DLC 膜よりも低い摩擦係数を示した。未加工 DLC 膜と周期構造付与 DLC 膜の試験前、すべり距

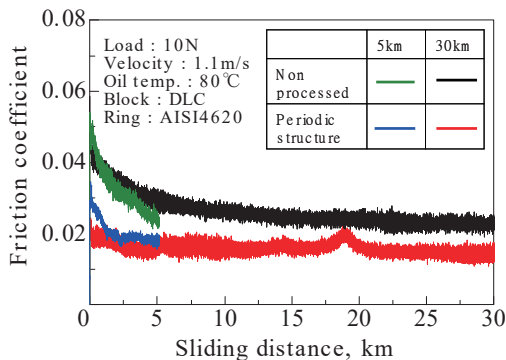


Fig. 4 Variation of friction coefficient as a function of sliding distance.

離 30 km 地点の表面形状を Fig. 5 に示す。未加工 DLC 膜は表面形状の変化が小さく 30 km のしゅう動でも試験前の凸部の大部分が残り、先端が 10 nm 程度平面的に摩耗した。一方周期構造付与 DLC 膜では、摩擦係数の減少とともに平滑化され、数十 nm 程度の深さのくぼみがみられた。

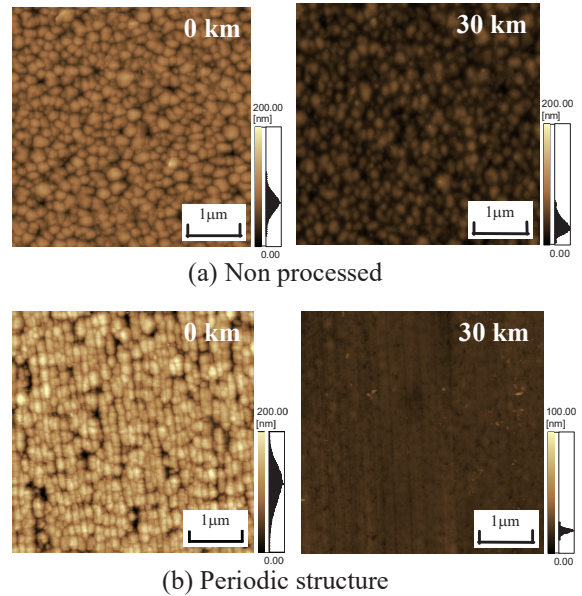


Fig. 5 AFM images of the initial and worn surfaces.

3.2 高速往復動摩擦試験

3.2.1 周期構造と表面形状

レーザの加工出力と送り速度を Table 3 のように変化させることで、Fig. 6 に示すように溝深さや溝同士の間隔の異なる周期構造が形成される。出力の増加に伴い溝同士の間隔は大きくなり、送り速度の増加に伴い間隔は小さくなる傾向にあった。

Table 3 Laser processing conditions.

Specimen	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
Laser power, mW	370	440	440	440	470
Feed rate, mm/s	4	2	4	8	4

3.2.2 試験時間に伴う摩擦係数の変化

Fig. 7 に往復動摩擦試験の結果をレーザ出力と送り速度に着目して示す。試験開始時の表面形状の違いにより、摩擦係数の絶対値に差が生じ、未加工 DLC 膜より低摩擦、高摩擦を示す表面形状が存在した。未加工 DLC 膜は約 4000 サイクルで定常状態へ遷移するのに対して、周期構造付与 DLC 膜では、約 400 サイクルで定常となった。また定常状態に遷移した後の摩擦係数の振れ幅は 0.01 程度となった。一方向すべりと往復動でしゅう動方法は異なるが、周

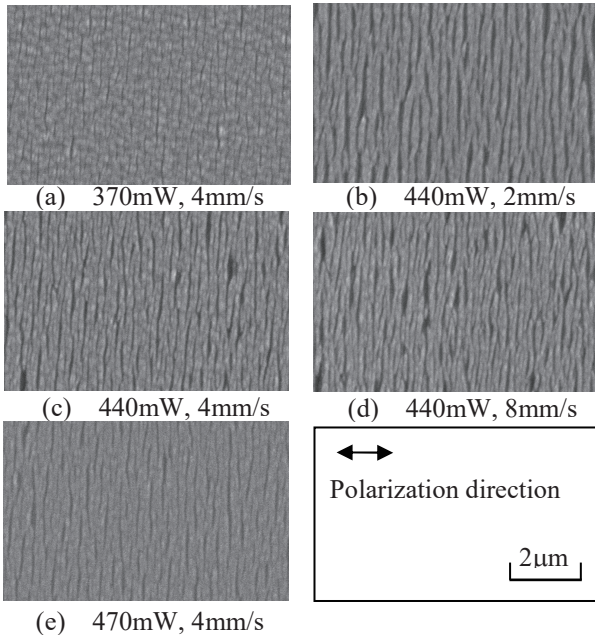
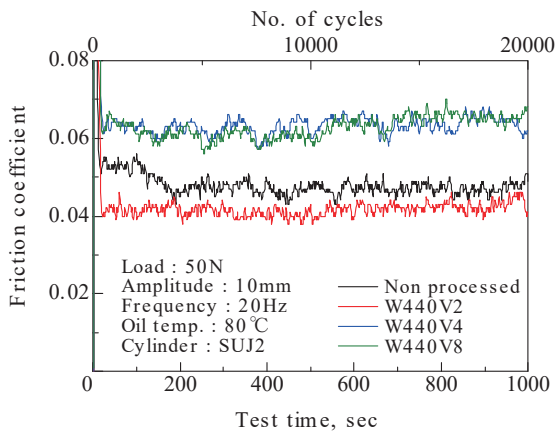
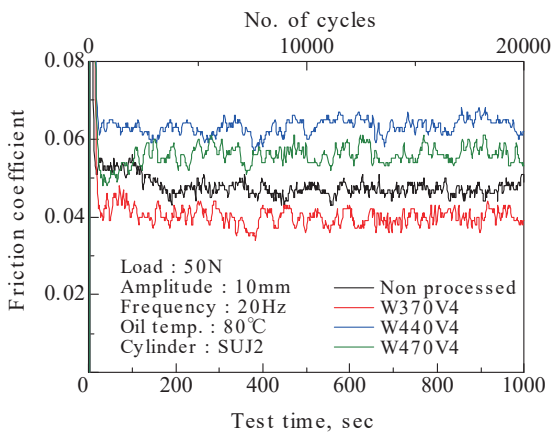


Fig. 6 SEM photos of periodic structures.



(a) Feed rate dependence



(b) Laser power dependence

Fig. 7 Variataion of the friction coefficient as a function of test time.

期構造を付与することにより接触面がなじみやすく、早く定常状態に遷移した。

3.2.3 原子間力顕微鏡(AFM)による摩耗こん観察

未加工 DLC 膜と低摩擦を示した W370V4 と W440V2, 高摩擦を示した W440V8 と W470V4 の 5 種類の摩耗こんの AFM 画像を Fig. 8 に示す. 未加工 DLC 膜は, 球状の凸部の先端が摩耗した程度であった. 一方, 周期構造付与 DLC では, W440V2 が中でも最も全面的に平滑化してレーザー加工による溝が約 50nm の深さまで摩耗した. 対照的に高摩擦を示した W470V4 では周期構造の大部分が摩耗せずに初期の形状を維持していたことがわかる. また W470V4 では摩耗や平滑化はほとんど起こらず試験前の形状が残存していた. W370V4 と W440V8 はそれらの中間の摩耗状態を示した. 表面の凹凸の大部分が平滑化された周期構造が低摩擦を示す傾向にあった.

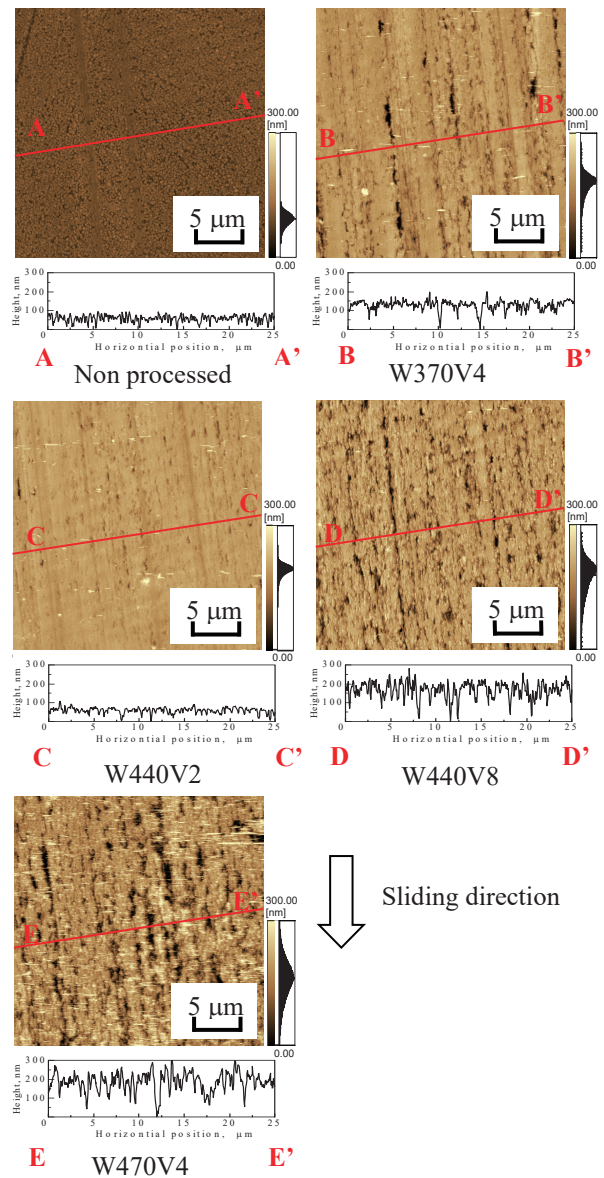


Fig. 8 AFM images of the worn surfaces.

4. 考察

4.1 表面形状を表す新パラメータの提案

往復動摩擦試験後の表面の算術平均粗さ R_a と摩擦係数の間には明確な関係は見られず、微小な表面形状の違いを評価する他のパラメータを考案する必要がある。Fig. 8 で示した $25 \times 25 \mu\text{m}$ の AFM 画像は、 512×512 点の高さ情報を結ぶことで表面形状を形成している。そこで、高さ情報から 3 次元メッシュを作成し、谷底から山頂までの体積と表面積を求めた。これらの 2 つの関係を Fig. 9 に示す。未加工 DLC 膜は表面積、体積ともに小さくグラフの左下に位置し、対照的に摩耗がほとんど進行せず高い摩擦係数を示した W440V8 と W470V4 は右上の位置した。一方低摩擦係数を示した二つは、全面的な平滑化と周期構造の溝の残存により、表面積に対して体積が大きく、左上に位置する傾向がみられた。

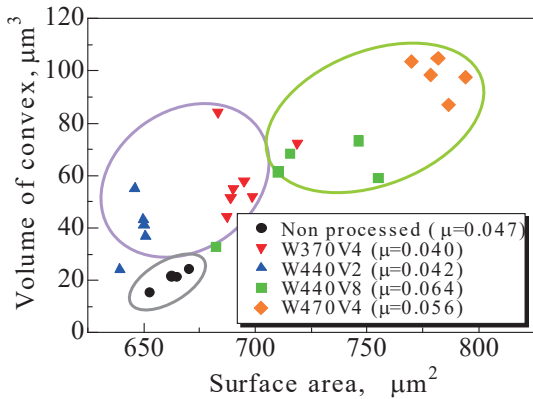


Fig. 9 Relationship between surface area and volume of convex.

4.2 表面形状のモデル化

低摩擦を示す最終面の探索のため三角波の溝断面をもつモデルを作成し、溝深さと溝数を変化させ表面積と体積の関係を調べた。表面形状は Table 4 に示すように変化させ、それらの結果を Fig. 10 に示す。

Table 4 Surface profiles of models.

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
Depth, nm	0	50	100	150	100	100
No. of groove	0	50	50	50	25	10

(a) の条件は完全平面を示し、表面積は $625 \mu\text{m}^2$ 、体積は $0 \mu\text{m}^3$ となる。溝数を固定し深さを変化させた (b), (c), (d) では、溝深さの増加に伴い表面積と体積が増加する。また溝深さを固定し溝数を変化させた (c), (e), (f) では、溝数の減少に伴い表面積は減少するが体積は増加する。モデル化により得られた溝深さと溝数の表面積・体積に与える影響は、実際の往復動摩擦試験においても同様の傾向がみられた。ま

た (e) と (f) のモデルは三角波の先端が平面的に取れて高原形状化 (プラトー形状化) したとみることができ、これらと同等形状である DLC 膜は W370V4 と W440V2 であり、両者で低摩擦を示した。このように、プラトー形状化により低摩擦が実現されたことが確かめられた。

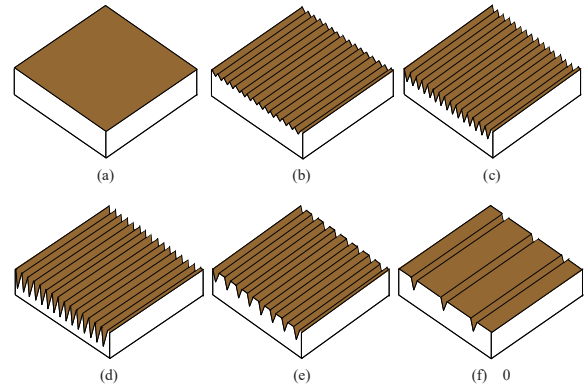
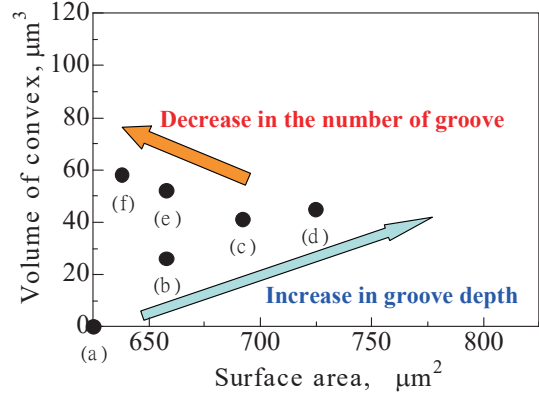


Fig. 10 Relationship between surface area and volume on the model.

4.3 一方向すべりにおける表面積と体積の関係

3.1 章で示した一方向すべり摩擦試験における試験後の表面形状における表面積と体積の関係を Fig. 11 に示す。一方向すべりでは往復動と比較して、DLC 膜上の摩耗この面積が小さく周期構造が摩

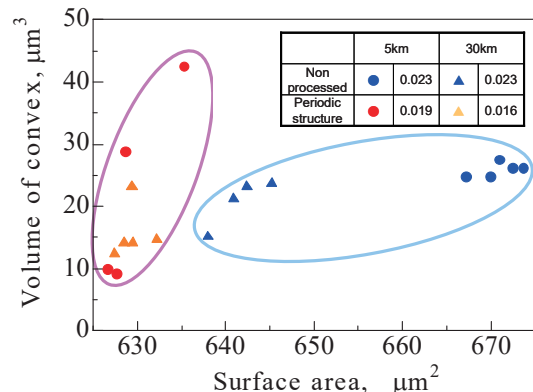


Fig. 11 Relationship between surface area and volume on the one way sliding frictional test.

耗し平滑化されやすい状況にある。周期構造付与 DLC 膜では、表面積は未加工 DLC 膜より小さいが、表面積に対して体積は大きい値を示した。試験方法の違いから一方向すべりでは往復動よりも摩擦や平滑化がされやすい状況にあるが、両者で同様の摩擦特性を示した。

4.4 油膜厚さと表面形状

ブロック試験片とリング試験片が弾性流体潤滑 (EHL) 下において線接触する場合の最小の油膜厚さは(1)式で表され^[18]、本試験の条件では約 99 nm と算出される。

$$\frac{h_{\min}}{R} = 2.65 \left(\frac{\eta_0 u}{ER} \right) (\alpha E)^{0.54} \left(\frac{W}{ERL} \right)^{-0.13} \quad (1)$$

R : 等価半径[m] α : 粘度の圧力係数[Pa⁻¹]
 u : 転がり速度[m/s] η_0 : 大気圧下での粘度[Pa·s]
 L : 接触長さ[m] W : 垂直荷重[N]
 E : 等価縦弾性係数[Pa]

しかし実際の表面には粗さがあり、油膜厚さを上回ると物体間の突起同士が固体接触し摩擦係数は上昇する。EHL 領域での突起干渉の程度を評価するパラメータとして(2)式に示す膜厚比 Λ が一般に使用される^[18]。 R_{q1} と R_{q2} はブロック試験片とリング試験片の二乗平均平方根粗さを示す。

$$\Lambda = \frac{h_{\min}}{\sqrt{R_{q1}^2 + R_{q2}^2}} \quad (2)$$

3.1 章で示した試験における各試験片の粗さを Table 5 に示す。そこから未加工 DLC 膜と周期構造付与 DLC 膜の膜厚比は 1.30, 1.34 と算出され、摩擦係数は約 0.03, 0.02 となる。(2)式と Table 5 の各試験片の粗さを比較すると、ブロック試験片の粗さの違いが摩擦係数に影響を与えたと考えられる。

Table 5 Each roughness of specimen after tests.

	Non processed	Periodic structure
Block roughness R_{q1} , nm	13.1	7.5
Ring roughness R_{q2} , nm	74.9	73.5
Film parameter Λ	1.30	1.34

4.5 表面形状と組成の変化

試験後の周期構造の組成をラマン分光光度計を用いて分析した。一般に DLC 膜を測定後に波形分離すると、1350 cm⁻¹ (D-peak) と 1590 cm⁻¹ (G-peak) 付近にピークが観察される。これらの強度比 ID/IG 値の変化から sp²/sp³ 組成比に関する情報が得られる^[19]。また、sp² 結合の割合の増加とともに、硬度は低下する。

Fig. 12 にブロックオンリング試験のすべり距離に伴うラマンスペクトルの変化を示す。試験前の周期構造付与 DLC 膜は、全体の波形で他に比べ D ピークが高く ID/IG 値は大きい。すべり距離に伴い ID/IG は減少し波形も未加工に近づく。このことから周期構造形成時の凸部先端や表面では sp² 結合の割合が多くなる。一方、摩擦によりしゅう動面が深さ方向に進むにつれて、sp³ 結合の割合が増加し、硬度が高くなることが考えられる。

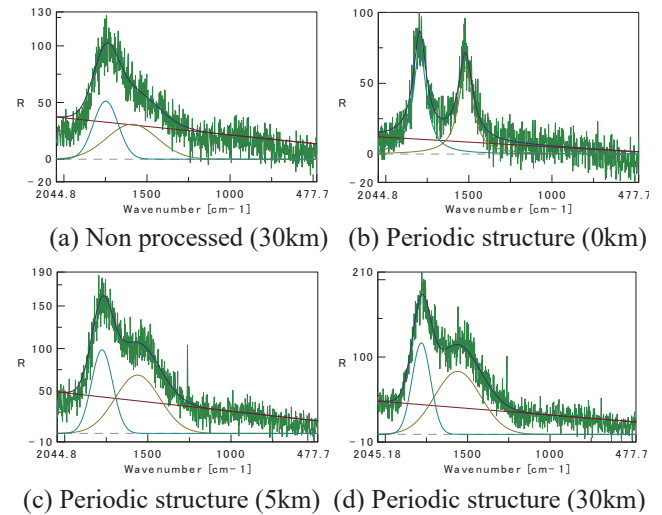


Fig. 12 Comparison of Raman spectra for each sliding distance.

表面形状の観察と組成分析より、摩擦試験初期では高い接触面圧と硬度の低い DLC 膜表層の組み合わせにより容易に摩擦が進行する。すべり距離に伴い周期構造が摩擦・平滑化され接触面積が増加することで面圧は低下する。それと同時に、しゅう動面で硬度の高い部分が現れ摩擦進行速度が低下する。定常状態に遷移後は、平滑化された表面により極めて薄い油膜が形成されることで低い摩擦係数を示す。さらに、しゅう動面に残存した周期構造の溝やくぼみにより潤滑油が保持されることで焼付きが抑制されて、低摩擦係数を維持したと考えられる。

5. 結言

フェムト秒レーザーにより周期構造を付与した DLC 膜に対して一方向と往復動の摩擦摩擦試験を行い、周期構造が摩擦摩擦特性に及ぼす影響を調べた結果、以下の結言を得た。

- (1) 一方向すべり摩擦試験と高速往復動摩擦試験ともに周期構造を付与することで、接触面がなじみやすく未加工 DLC よりも早く定常状態に遷移する。
- (2) 表面形状の新しいパラメータとして導入した表面積と体積の関係から、表面積に対する体積が大きい場合に摩擦が低くなることが明らかになった。

(3) 周期構造が摩耗して平滑化することで、潤滑膜の形成が容易になると同時に谷部が油溝として働き、低摩擦係数が低下した。

謝 辞

本研究における測定のおおくは福井大学大学院生の白川泰道氏(現 川崎重工業株式会社)により実施された。ここに謝意を表します。また、試料の加工や DLC 膜の各種機器分析にあたり、千徳英介氏(福井工業高等専門学校)に多大なるご協力を頂いた。ここに感謝の意を表する。

参考文献

- [1] 梅原徳次：表面マイクロパターニングによるトライボロジー特性の改良，機械の研究，60-8, 843 (2008).
- [2] 荻原秀実：MD 処理によるエンジンしゅう動抵抗の低減，日本トライボロジー学会トライボロジー会議予稿集, 2001-5, 327 (2001).
- [3] G. Ryk : Testing piston rings with partial laser surface texturing for friction reduction, *Wear*, 261, 792 (2006).
- [4] 荻原秀実：MD 処理によるエンジンしゅう動抵抗の低減，日本トライボロジー学会トライボロジー会議予稿集, 2001-5, 327 (2001).
- [5] 宮崎健創：フェムト秒レーザーアブレーションによるナノ構造生成と表面改質，未来材料，5-9, 28 (2005).
- [6] 新井武二：はじめてのレーザープロセス，美研プリンティング株式会社 (2004).
- [7] 安丸尚樹，宮崎健創，木内淳介：特開 2003-211400 (2003).
- [8] N. Yasumaru, K. Miyazaki, J. Kiuchi : Glassy carbon layer formed in diamond-like carbon films with femtosecond laser pulses, *Applied Physics A*, 79, 425 (2004).
- [9] Y. Shimotuma : Self-Organized Nanogratings in Grass Irradiated by Ultrashort Light Pulses, *Physical Review Letters*, 91-24, 247 (2003).
- [10] 安丸尚樹：フェムト秒レーザーによる硬質薄膜表面のナノ構造形成と制御，レーザー研究，33-8, 519 (2005).
- [11] 沢田博司：スラスト玉軸受の転がり摩擦係数に及ぼす表面周期構造の影響，トライボロジスト，53-11, 762 (2008).
- [12] 沢田博司：フェムト秒レーザーによる周期構造の形成と表面機能，レーザー学会誌，29-1, 8 (2004).
- [13] 沢田博司：フェムト秒レーザーによる機能表面の創成，精密工学会誌，72-8, 951 (2006).
- [14] 沢田博司：炭化ケイ素の水潤滑特性に及ぼす表面周期構造の影響，トライボロジスト，52-4, 310 (2007).
- [15] 足立幸志：水中における超低摩擦発生のための表面設計，日本機械学会 2009 年年次大会公演論文集(8), 2009-9, 199 (2009).
- [16] 七尾英孝：表面形状によるトライボ化学反応と摩擦特性の制御(第三報)，日本トライボロジー学会トライボロジー会議予稿集，2008-5, 467 (2008).
- [17] 安丸尚樹：フェムト秒レーザー誘起ナノ構造による硬質薄膜のトライボロジー特性制御，レーザー研究，37-7, 504 (2009).
- [18] 山本雄二，兼田楨宏：トライボロジー，理工学社 (1998).
- [19] A. C. Ferrari : Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Physical Review B*, 61-20, 14095 (1999).