

連携記事

DLC膜の水環境下でのトライボロジー特性 および水圧駆動システムへの適用

Tribological Properties of DLC Film in Water Environment and Their Application to Hydraulic Drive System

田中章浩
Akihiro Tanaka

(独)産業技術総合研究所
先進製造プロセス研究部門 トライボロジー研究グループ

1 はじめに

水や土壌の汚染等の自然環境や、生産現場の作業環境等の環境問題や、食品・薬品等の安全・衛生に関わる問題、防災問題への社会の関心は、年毎に高まりを見せている。これらの問題解決のために、広範な科学技術分野で研究開発が行われているが、その1つに水圧駆動システムの研究開発がある¹⁾。従来、機器の駆動システムとしては、油を作動媒体とした油圧駆動システムが多く用いられている。しかしながら、このシステムでは、作動媒体の油の漏洩による自然環境や作業環境の汚染、製品が食品や薬品である場合にはそれらの汚染等の問題を抱えている。さらに、使用済みの油を焼却処分する場合には、地球温暖化の一因ともなる。水を作動媒体とした場合には、これらの問題は解消する。しかしながら、作動媒体として水を使用する場合には、油を使用する場合と比べて技術的問題がいくつもある。具体的には、粘性や潤滑性が乏しいためのトライボロジーの問題、腐食の問題、凍結の問題、微生物発生の問題、水撃の問題、キャビテーションの問題等である²⁾。これらの諸問題の中で、トライボロジー問題の解決のためには、摩擦部にそれ自身で低摩擦性・耐摩耗性・耐食性を示す材料の適用が必要となる。この要求に応えうる材料に、無潤滑下でも低摩擦・低摩耗を示す、ダイヤモンドライクカーボン (Diamond-Like Carbon : DLC) 膜がある³⁾。

本稿では、このDLC膜に着目し、その水環境下でのトライボロジー特性、および考えられる摩擦メカニズムについて紹介する。さらに、DLC膜の水圧駆動システム用機器への適用に関しても紹介する。なお、本稿で紹介する内容のほとんどは、平成14年度～18年度の5年間に渡り実施された、NEDO (新エネルギー・産業技術総合開発機構) プロジェクト「低摩擦損失高効率駆動機器のための材料表面制御技術の開発」の中で得られたものである。

2 DLC膜の水環境下での トライボロジー特性

DLC膜とは、ダイヤモンド構造に対応する sp^3 混成軌道結合した炭素と、グラファイト構造に対応する sp^2 混成軌道結合した炭素とが、不規則に混じり合った被膜である。なお、“カーボン”膜と名付けられているが、水素を含むものが多い。また、“ダイヤモンドライク”と名付けられているが、硬さ、密度、比抵抗等の個々の性質を比較すると、DLCとダイヤモンドとは相当に異なる³⁾。DLC膜は、様々なPVD法、CVD法により作製可能であるが、PDV法ではスパッタ法が、CVD法ではプラズマCVD法が多く用いられている⁴⁾。

DLC膜の摩擦摩耗特性の例として、3種類の異なるプラズマCVD法 (高周波プラズマCVD (Radio Frequency Plasma CVD)、プラズマイオン注入 (Plasma Based Ion Implantation (PBII))、熱フィラメント電子励起型プラズマCVD (Hot Filament Electron-Excited Plasma CVD (HF))) で作製した被膜を、異なる環境 (空気、水、油) 中で摩擦した結果を図1に示す⁵⁾。なお、これらのデータは、ボールオンプレート型往復動摩擦試験機を用い、荷重2N、速度16mm/s、摩擦相手SUS440Cボールの条件下で得られたものである。いずれの成膜法の場合にも、摩擦、摩耗は環境により大幅に異なる。油中での摩擦は空気中と同程度であるが、摩耗は測定限界以下であり極めて小さい。なお、空気中の摩擦摩耗特性は、その湿度によっても大きく異なる^{6,7)}。このようにDLC膜のトライボロジー特性の環境への依存性は大きい。水環境は、摩擦および摩耗が小さくなる環境であるといえる。

2.1 摩擦摩耗特性

2.1.1 膜質の影響

DLC膜の諸性質 (硬さ、水素含有量、トライボロジー特

性、電気特性等)は、成膜法、原料、成膜条件等により異なる。なお、これらの諸性質と成膜法、原料、成膜条件との間には、明瞭な相関関係は認められていないが、DLC膜の諸性質と個々の成膜法等との関係については、文献⁸⁾に詳述されている。

カーボンと水素からなる通常のDLC膜、およびシリコン(Si)あるいはフッ素(F)を添加したDLC(Si-DLC、F-DLC)膜の摩擦摩耗特性を、水中および空気中で調べた結果を図2に示す⁹⁾。なお、これら3種のDLC膜は、いずれも同一のプラズマCVD装置により作製されたものである。図1の場合と同様に、水中での摩擦摩耗は、膜質によらず、空気中に比

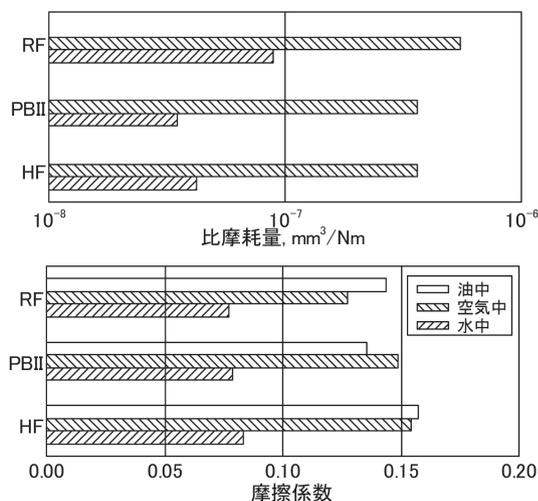


図1 成膜法の異なるDLC膜の空気中、水中、油中での摩擦係数と比摩耗量⁵⁾(RF:高周波プラズマCVD法, PBII:プラズマイオン注入法, HF:熱フィラメントプラズマCVD法)

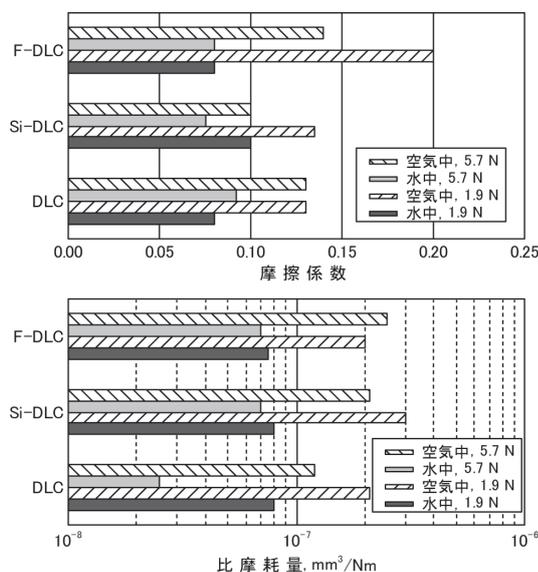


図2 膜質の異なるDLC膜の水中および空気中での摩擦係数と比摩耗量⁹⁾(図中の1.9 N、5.7 Nは負荷荷重の値である)

べて明らかに小さい。摩擦に対する膜質の影響はほとんど認められないが、摩耗はSiやFを添加するとやや増加する傾向が見られる。なお、図2には示していないが、DLC膜の摩擦相手(SUS440C)の摩耗は、水中の方が空気中よりもや大きくなっている。

図3は、硬さの異なるDLC膜の摩耗特性を、ステンレス鋼(SUS630)と黄銅を摩擦相手として水中で調べた結果である¹⁰⁾。これらのDLC膜は、アンバランスマグネトロンスパッタ(Unbalanced Magnetron Sputtering: UBM)法を用い、バイアス電圧を変えて作製されたものである。なお、UBM法には、成膜速度が大きい、イオンアシスト効果があるので被膜の性質の制御がしやすい等の特徴がある。DLC膜の摩耗は、摩擦相手によらず、膜の硬さが増加するに従い減少する傾向が見られる。一方、摩擦相手の摩耗は、DLC膜の硬さが増加すると増える。また、摩耗の絶対量は、硬さの小さい黄銅の方が、SUS630に比べて1桁程度大きい。

2.1.2 摩擦相手の影響

水環境下での使用に適すると考えられる金属(ステンレス鋼(SUS630、SUS440C)および銅合金(Brass、アルミ青銅(Al-Cu))と、プラズマCVD法で作製したDLC膜とを摩擦した結果を、図4に示す¹¹⁾。ステンレス鋼に比べて、銅合金の場合には摩擦係数が大きい。なお、同じステンレス鋼で

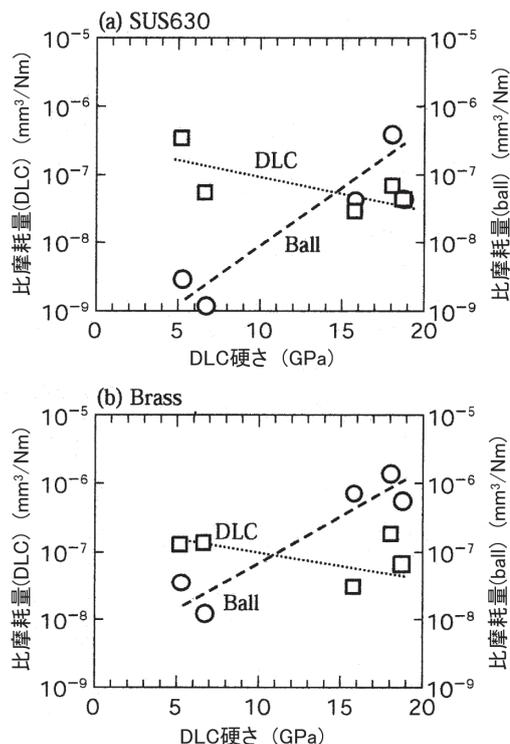


図3 DLC膜と摩擦相手の水中での比摩耗量におよぼすDLC膜硬さの影響¹⁰⁾

はあるが、SUS630 の場合の摩擦は、SUS440C の場合に比べてやや大きい、これは SUS630 には Cu が数% 含まれていることと関係があると考えられている。摩擦についても摩擦相手の材質の影響がある。すなわち、硬さの小さい銅合金の場合には、熱処理のために硬さが大きいステンレス鋼の場合に比べて、自身の摩擦は増えるが、DLC 膜の摩擦は大幅に少ない。なお、黄銅 (Brass) の場合には、DLC の摩擦は測定不能なほど少なかった。

2.1.3 水質の影響

水圧機器システムの作動媒体である水としては、水道水を使用することが現実的である。水道水には、殺菌等のために各種の添加物が加えられるが、それらの種類や添加量は、水道水の供給ユニットにより異なる。すなわち、水道水の水質は、供給ユニット毎に異なる。この水道水の水質が DLC 膜の摩擦摩擦に対する影響が調べられている。図 5 は、東京お

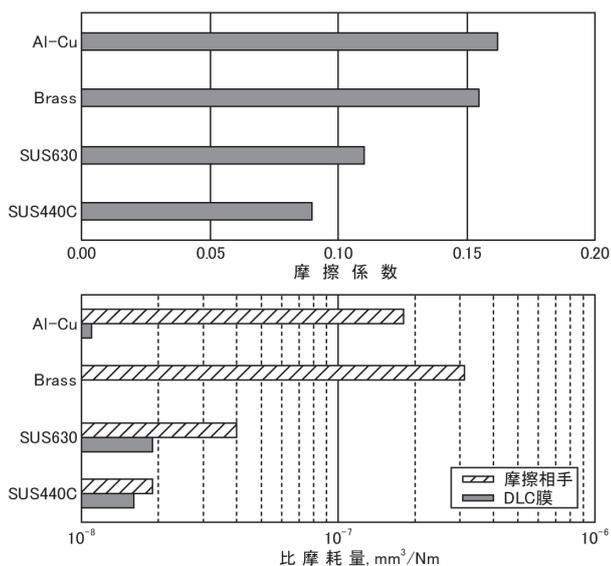


図 4 水中での DLC 膜および摩擦相手の摩擦係数と比摩擦耗量におよぼす摩擦相手の材質の影響¹¹⁾

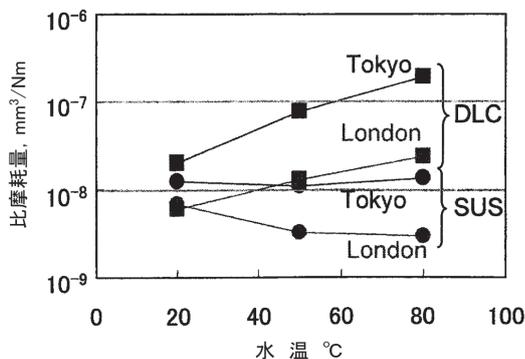


図 5 水道水中で摩擦した時の DLC 膜および摩擦相手の比摩擦耗量におよぼす水質と水温の影響¹²⁾

よびロンドンの水道水を模擬した水環境中で、UBM 法で作製した DLC 膜と SUS630 とを摩擦した結果である¹²⁾。DLC 膜および SUS630 のいずれの摩擦も、ロンドンの水道水中の方が東京の場合よりも明らかに少ない。図には示されていないが、摩擦にも水質の影響が現れ、ロンドンの水道水中では東京の水道水中よりも摩擦は低かった。水温が高くなると、その差は特に大きくなった。なお、ロンドンの水道水は、東京のそれよりも各種添加物の量が明らかに多い¹²⁾。ロンドンの水道水中で摩擦摩擦が小さくなるのは、トライボ化学反応により、摩擦面に Ca を含む反応物が多く生成することによるのであろうと考えられている¹²⁾。

2.2 耐はく離性

はく離の問題は、コーティング膜共通の大きな技術的問題であるが、DLC 膜の場合も例外ではない。はく離の発生は DLC 膜の信頼性を損なうため、実用化の観点から耐はく離性を良くすることが強く求められる。従来、DLC 膜の耐はく離性を向上させるために、(1) 基材と被膜との間に中間層を挿入する、(2) 基材との界面近傍で被膜構造を組成傾斜化する、(3) 被膜中に異元素を導入する、などの方法が用いられている。その 1 例として、(1) と (3) の方法を用いて DLC 膜の耐はく離性を向上させた研究がある¹³⁾。具体的には、SUS630 の基板に対して Fe および C と相性のよい Si 系の中間層を用い、さらに被膜の中に Si が導入された。この Si-DLC 膜の特性を、SUS440C ボールを摩擦相手として評価した結果を図 6 に示す¹³⁾。なお、この研究での耐はく離性は、ある荷重の下で 144m 摩擦した後に、Si-DLC 膜にはく離が生じているか否かにより評価された。図中のはく離荷重とは、144m の摩擦後にはく離が見出された荷重である。被膜の耐はく離性は、Si の添加により明らかに影響を受け、Si を

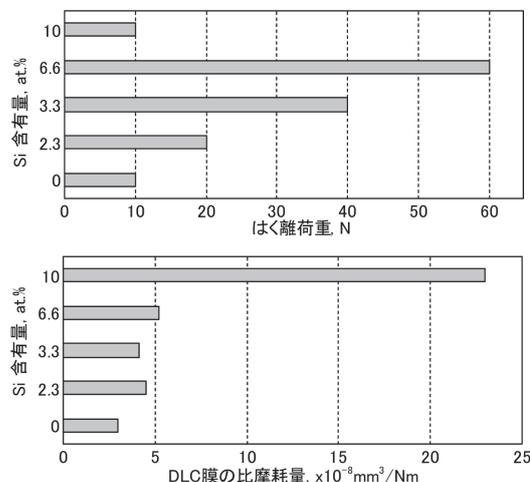


図 6 水中で摩擦した時の Si-DLC 膜のはく離荷重と比摩擦耗量におよぼす DLC 膜中の Si 含有量の影響¹³⁾

6 at.%程度添加した被膜は、無添加の被膜に比べて6倍程度の荷重まではく離を生じない。

また、耐はく離性に対する基板の表面粗さの影響も調べられている。その結果は、多くの研究で行われている鏡面仕上げよりも、むしろある程度表面を粗くした方が、耐はく離性は向上することを示唆した¹⁴⁾。しかしながら、基板の粗さが大きくなると摩擦相手の摩耗が増加する。このため、基板の表面粗さには、耐はく離性と相手側の摩耗の双方を考慮した最適値があると考えられた。なお、基板表面の仕上げを鏡面としなくてよいことは、DLC膜の実用化の際に重要となるコストの点からも好都合といえる。

2.3 摩擦メカニズム

前章で紹介したように、水環境下でのDLC膜の摩擦摩耗は、空気中でのそれよりもさらに小さくなる。このように、水環境下で摩擦摩耗が小さくなるメカニズムを探るために、水中および空気中の摩擦実験で得られた摩擦面や摩耗粉が、様々に観察・分析されている¹⁵⁻²⁰⁾。その概要を以下に紹介する。

まず、摩擦面が光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察された¹⁵⁾。DLCの相手側のステンレス鋼ボールの水中での摩擦面は、青黒く着色した部分と非着色の部分からなり、着色部は虫食い状であった。空気中での摩擦面は、多くは摩擦生成物の存在を示す干渉色の見られる着色部からなっていた。これらのボール摩擦面をラマン分光法で分析した結果を図7に示す¹⁵⁾。摩擦面の非着色部では、環境によらず

DLC特有のピークを持つスペクトルは得られなかった。着色部では、いずれの環境でもDLC特有のスペクトルが得られた。ただし、水中では、DLC膜のスペクトル形状に近いものが得られたのに対し、空気中ではD (Disorder) ピークの存在がより顕著なスペクトルが得られた。なお、Dピークは、グラファイトの結晶性に対応し、結晶性が悪いとピークは大きくなる。さらに、DLC膜および相手のボール摩擦面の断面を、透過型電子顕微鏡 (TEM) により詳細に観察・分析を行った^{16,17)}。図8に示すように、水中でDLC膜と摩擦したボールの摩擦面表層に、摩擦生成物と思われる薄層が明瞭に認められた。その厚さは、場所により違いがあり、一部に100nmを越すところもあったが、約5~20nm程度の薄いところが多かった。この摩擦生成物層をエネルギー分散型X線分光 (EDS) 法により分析した結果、主にC、O、Fe、Crからなっていた。空気中の場合には、摩擦生成物の存在が認められない箇所と認められる箇所とがあった。これらの観察結果は、環境によらず摩擦生成物は生じるが、その分布状態等の詳細は、環境により異なることを示すものと考えられた。なお、DLC膜の摩擦面断面には、摩擦生成物の存在は明瞭には確認されなかった。摩擦面でのナノオーダの生成物をさらに調べるために、飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) による分析が行われた^{18,19)}。この場合には、摩擦環境として、通常のイオン交換水 (H₂O) のほかに、水の影響と空気等の影響を識別するために、安定同位体でラベルされた水 (D₂O および H₂¹⁸O) が用いられた。D₂O 中での DLC 摩擦面の分析から、D (重水素) を含む CD 基と OD 基の存在を示唆

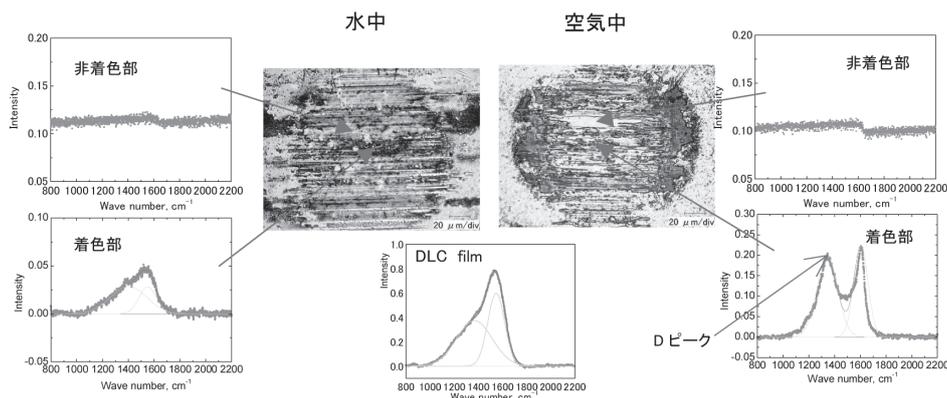


図7 水中および空気中でDLC膜と摩擦したSUS440Cボールの摩擦面の状態と着色部および非着色部のラマンスペクトル¹⁵⁾

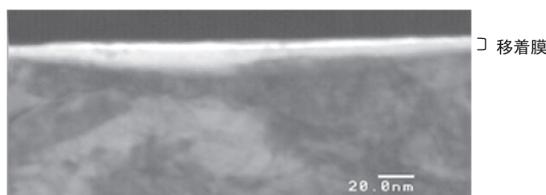


図8 水中でDLC膜と摩擦したSUS440Cボールの摩擦面断面のTEM観察像¹⁶⁾

する結果が得られた。H₂¹⁸O 中での摩擦面の分析からは、¹⁸O-や¹⁸OH-のフラグメントが検出された。これらの結果は、水とのトライボ化学反応により、DLC 膜表面に、水酸基のような親水性官能基が生成したことを示すものと考えられた。また、DLC 膜摩擦面の TOF-SIMS イメージから、水酸基が摩擦面に均一に分布することが示唆された。さらに、OD⁻は CD⁻と同じ分布を示したので、水酸基は、主に膜中の炭素と結合していると考えられた。水酸基の生成は、摩擦相手のボール摩擦面においても認められた。

上述の摩擦面の詳細な観察・分析結果等から、水環境下で DLC 膜とステンレス鋼を摩擦した時の摩擦メカニズムとしては、以下のようなものが考えられている²⁰⁾。DLC 摩擦面には、トライボ化学反応により、ごく表層に、内部とは異なる構造あるいは組成を持つ層(水酸基を多く含むカーボン層)が生成される。摩擦相手の表面には、DLC 膜からの移着が主体であると考えられる摩擦生成物が生じる。生成物は、水素を含むカーボンが主ではあるが、水環境との反応により酸素も多く含むと考えられる。さらに、この生成物には、ステンレス鋼の主構成元素である鉄やクロムも多く含まれる。この生成物の厚さは場所により異なり、数 nm から 100nm を越す範囲の分布を持つ。さらに、ステンレス鋼の摩擦面の最表層にも、水酸基などの親水性の化学種が存在する。摩擦面での親水性の化学種の存在は、真実接触部での水の吸着を促進すると考えられる。この吸着水の薄膜は、DLC と摩擦相手との相互作用を抑制し、結果として摩擦が低下すると考えられる。なお、真実接触部の多くの部分は、吸着水により覆われているが、一部には固体接触部も存在すると考えられる。このために、摩擦摩擦に対して摩擦相手の材質の影響が現れるのではないかと考えられる。

3 水圧駆動システム用機器への適用

水圧駆動システムは、基本的には、作動媒体である水を高圧にするための水圧ポンプ、負荷を駆動するアクチュエータ(直線運動の場合にはシリンダ、回転運動の場合には水圧モータ)、水の圧力や流量を制御するための制御バルブ類、これらの機器の動作を制御するコントローラの各要素機器から構成される。これらの各要素機器には、コントローラを除いて、その内部に軸受やシール等の何らかのトライボロジー部品が組み込まれているが、それらを水環境中で円滑に動作させるためには、特別な対処が必要である。具体的には、材料にセラミックスや特殊プラスチック等を用いることにより対処されている。しかしながら、これらの材料を使用する場合には、加工コストが大幅に上がる、複雑形状の加工や精密加工が難しい、大きな負荷に耐えられない等の問題がある。

このために、水圧駆動システムの実用化は、一部の特殊な分野でしか行われていない。このような水圧駆動システムの抱える問題を克服するための研究開発が、NEDO プロジェクト「低摩擦損失高効率駆動機器のための材料表面制御技術の開発」(平成 14～18 年度)の中で行われた。この研究開発の詳細は、NEDO ホームページよりアクセスできる、当該プロジェクトの「平成 14 年度～平成 18 年度成果報告書」に記載されている。以下のその概要のみを紹介する。

このプロジェクトでは、水圧駆動システムの要素機器として、水圧ポンプ(斜板式アキシャルピストンポンプ)、水圧シリンダ、制御バルブが取り上げられた。これらの要素機器の開発における最終目標は、現行の油圧機器の構成要素と同程度の耐摩耗性を有すること、すなわち各しゅう動部の比摩耗量が $10^{-6} \sim 10^{-7} \text{mm}^3/\text{Nm}$ であることであった。水圧ポンプで対象となったしゅう動部は、バルブプレート/シリンダ、ピストン/シリンダ、シュー/ピストン端部等であった。また、水圧シリンダで対象となったしゅう動部はシール/ロッドであり、バルブで対象となったしゅう動部は、スプール/スリーブおよび駆動部分のチューブ/可動鉄心であった。これらのしゅう動部の材料としては、前述の問題点を回避するために、水圧シリンダのシールを除いて、ステンレス鋼あるいは銅合金のような金属の使用が前提とされた。この場合に、何らかのコーティング処理を行うことが必要となるが、その候補として、水環境下で優れたトライボロジー特性が期待できる DLC 膜と Si 含有膜が挙げられた。両被膜について性能評価が行われた結果、耐焼き付き性の観点から、DLC 膜の方が優れた性能が期待できると判断され、各要素機器のしゅう動部へは UBM 法による DLC 膜が適用された。

DLC 膜をしゅう動部に適用した要素機器の評価結果の 1 例として、水圧シリンダのシール/ロッドにおける結果を図 9 に示す²¹⁾。この場合には、ロッド表面に DLC 膜が成膜され、シール材料には超高分子量ポリエチレンが用いられた。DLC 膜の硬さ、ロッド表面仕上げを適切に選択することにより、耐摩耗性が最も問題となるシールの比摩耗量は $10^{-8} \text{mm}^3/\text{Nm}$ のオーダーとなり、目標値 ($10^{-7} \text{mm}^3/\text{Nm}$ のオーダー) を上回る結果となった。もちろん、DLC 膜に関しても問題は生じなかった。このほか、水圧ポンプ、バルブの各摺動部についての評価結果も、目標値を上回るものであった。さらに、ポンプ、シリンダ、バルブの耐久性試験も行われたが、いずれの要素機器においても良好な結果が得られた。

このような水圧駆動システムの用途としては、河川の水門、浚渫装置、土木・建設機械等の、作動媒体の漏えいが自然環境の汚染に直接つながる分野の機器が考えられる。製造環境の汚染を嫌う半導体製造装置等も水圧システムが適する用途であろう。また、最近、富に関心が高まっている安全、

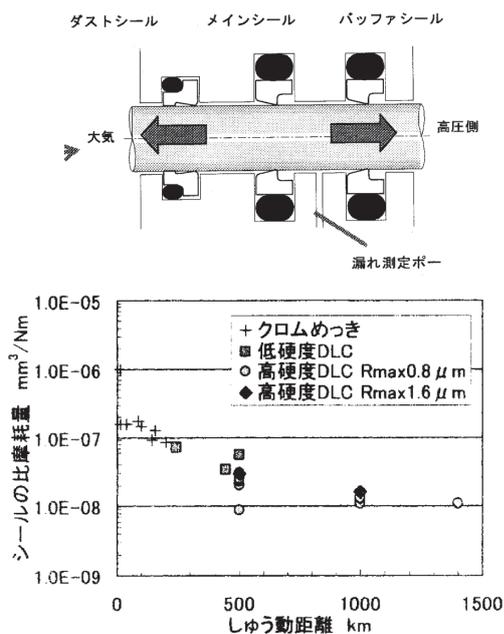


図9 水圧シリンダの摩耗試験におけるバッファシールの比摩耗量²¹⁾

衛生の観点から、食品、薬品等に関わる機器への適用も考えられる。さらに、防災の観点から、金属加工機器や救急機器等への適用も期待できる。

4 むすび

最近、トライボロジー分野において強い関心が持たれている DLC 膜の、水環境中でのトライボロジー特性について紹介した。さらに、その優れた特性を生かして、DLC 膜を水圧駆動システムの各種要素機器に適用した NEDO プロジェクトの成果についても紹介した。今後、NEDO プロジェクトの成果が、環境問題や省エネルギー問題等の解決に貢献することを期待するものである。

引用文献

- 1) 宮川新平, 吉川耕造, 久野孝希, 眞田一志: NEDO H12 年度提案公募事業成果報告会予稿集, (2000)
- 2) 日本フルードパワーシステム学会: 水圧駆動テキストブック, 日本フルードパワーシステム学会, (2003)
- 3) 田中章浩: 電気・電子材料のトライボロジー, リアライズ社, (1999), 214.
- 4) 鈴木秀人, 池永 勝: DLC 成膜技術, 日刊工業新聞社, (2003)

- 5) 鈴木雅裕, 田中章浩, 大花継頼: 日本機械学会関東支部茨城講演会講演論文集, (2003), 23.
- 6) A. Tanaka, T. Nishibori, M. Suzuki, K. Maekawa: Diamond & Related Materials, 12 (2003), 2066.
- 7) A. Tanaka, T. Nishibori, M. Suzuki, K. Maekawa: Wear, 257 (2004), 297.
- 8) DLC 膜ハンドブック, 斎藤秀俊監修, エヌ・ティー・エス, (2006), 49.
- 9) A. Tanaka, M. Suzuki, T. Ohana: Tribology Lett., 17 (2004), 917.
- 10) 山本兼司, 松門克浩: 神戸製鋼技報, 56 (2006), 2.
- 11) 鈴木雅裕, 棚村大作, 田中章浩, 大花継頼, 前川克広, 林 照剛: 日本機械学会関東支部茨城講演会講演論文集, (2004), 23.
- 12) 内館道正, 岩瀬 明, 劉 海波: 日本トライボロジー学会トライボロジー会議予稿集 (佐賀), (2007), 439.
- 13) 呉 行陽, 鈴木雅裕, 大花継頼, 田中章浩: 日本トライボロジー学会トライボロジー会議予稿集 (東京), (2005), 307.
- 14) T. Ohana, M. Suzuki, T. Nakamura, A. Tanaka: Diamond & Related Materials, 13 (2004), 2211.
- 15) 田中章浩, 大花継頼, 呉 行陽, 鈴木雅裕: 日本トライボロジー学会トライボロジー会議予稿集 (東京), (2006), 337.
- 16) T. Ohana, M. Suzuki, T. Nakamura, A. Tanaka, Y. Koga: Diamond & Related materials, 15 (2006), 962.
- 17) T. Ohana, X. Wu, T. Nakamura, A. Tanaka: Diamond & Related materials, 16 (2007), 1336.
- 18) 呉 行陽, 大花継頼, 田中章浩, 久保明生, 七尾英孝, 森 誠之: 日本トライボロジー学会トライボロジー会議予稿集 (東京), (2006), 341.
- 19) W. Wu, T. Ohana, A. Tanaka: Proc. ASIATRIB 2006 KANAZAWA, (2006), 337.
- 20) 田中章浩, 大花継頼, 呉 行陽, 鈴木雅裕, 中村孝子: 日本トライボロジー学会トライボロジー会議予稿集 (佐賀), (2007), 435.
- 21) 山本裕司, 竹村秀樹, 鶴 信幸, 菊谷 功: 中村孝子: 日本トライボロジー学会トライボロジー会議予稿集 (佐賀), (2007), 443.

(2008年6月5日受付)