

ダイヤモンド状カーボン膜の水素含有量と摩擦係数の関係

神田 一隆*、岸上 恭兵**、橋本 賢樹***、石神 龍哉****、岩井 善郎*****

Relation between Friction Coefficient and Hydrogen Contents in Diamond Like Carbon Films

Kazutaka Kanda, Kyohei Kishigami, Masaki Hashimoto,
Ryoya Ishigami and Yoshiro Iwai

The pin-on-plate friction test was performed by using various kinds of DLC films to clarify the relation between the hydrogen content and the friction coefficient of DLC. As the test piece, twelve kinds of commercially available DLC coated specimens were prepared. Their hydrogen contents were determined by elastic recoil detection analysis (ERDA) method using 2 MeV of He ion beam from the tandem accelerator. As a result of the friction test, it became clear that the coefficient of friction tended to increase with increase of hydrogen content of DLC. By the Raman spectrum analysis, the debris adhered around the wear track were assigned as worn-out mixture of DLC and pin materials. Generation of this material was presumed to be the cause of low coefficient of friction discovery of DLC.

Keywords: Diamond like carbon, DLC, Friction coefficient, Friction test, Hydrogen content, ERDA

1. 緒言

近年、環境問題への意識の高まりに伴って自動車、家電、製造業などの分野で省エネルギー、省資源、有害物質の低減への取り組みが行なわれている。特に自動車業界では、排出ガスの削減や省エネルギーの観点から自動車の燃料消費量の低減が求められている。機器の効率を低下させる要因の一つは摩擦損失であり、したがって、機器の摺動部の摩擦係数の低減がエネルギー消費の削減には効果的である。近年、これらの分野では耐摩耗特性や潤滑特性に優れたダイヤモンド状カーボン (DLC) が注目されている。DLC 膜は高硬度であり、無潤滑下でも耐摩耗性が高く低摩擦係数であることから切削工具、金型、各種摺動部品など多彩な用途で実用化されている。また自動車部品への適用も始まっており、今後さらなる用途拡大が予想されている。しかしながら、DLC は製造法によって様々な形態のものが生成され、さらに膜の種類によって耐摩耗性や摩擦係数が大きく異なるという特徴を持っている^{1,2)}。

*機械工学科、 **機械工学科学生、 ***福井県工業技術センター

****若狭湾エネルギー研究センター、 *****福井大学 大学院

水素含有量で DLC を分類すると、①水素を含有する DLC、②水素をほとんど含有しない水素フリーDLC、および③それらに金属を含有させた DLC に分けられる。従来の試験から、①は無潤滑下で良好な摩擦特性を示し、②と③は潤滑油中で良好な摩擦特性を示すと言われている¹⁾。しかし、無潤滑下で 0.1 以下の低摩擦係数を示すと言われている水素含有 DLC でも摩擦条件によっては 0.3 程度を示す²⁾ものがあり、その理由は明らかではない。

そこで、本研究では様々な種類の DLC 膜を用いてピンオンディスク法による摩擦試験を行ない、DLC の水素含有量と摩擦特性の関係を明らかにする。

2. 実験方法

2.1 試験片の作製

摩擦試験には高速度工具鋼 SKH51 製のピンと高速度工具鋼 SKH4 に DLC をコーティングしたプレート状の試験片を用いた。ピンの寸法は直径 6mm、全長 15mm、先端半径 3mm である。また、DLC コート試験片の寸法は 6mmx6mmx63mm で、その長手方向の 1 面は試験面として鏡面仕上げされている。DLC コーティングは国内のコーティング受託加工業者 7 社へ依頼し、12 種類の試験片を作製した。それらの試験片一覧を Table 1 に示す。それぞれの試料にはコーティング方法と組成を各社から入手できる範囲で記載した。

Table 1 Property of DLC coated test specimens.

| Specimen No. | Coating method | Composition | Specimen No. | Coating method | Composition |
|--------------|----------------|-------------|--------------|----------------|-------------|
| 1 | UBMS | C:H | 7 | PCVD | C:H:Si |
| 2 | UBMS | C:H | 8 | PCVD | C:H:Si |
| 3 | UBMS | C:H | 9 | AIP | C |
| 4 | UBMS | C | 10 | UBMS | C:H |
| 5 | AIP | C | 11 | UBMS | C:H:Me |
| 6 | PCVD | C:H | 12 | MS | C:H |

UBMS: Unbalanced magnetron sputtering, AIP: Arc ion plating,

PCVD: Plasma assisted chemical vapor deposition,

MS: Magnetron sputtering, Me: Metal

2.2 弾性反跳粒子検出 (ERDA) 法による水素含有量の定量

DLC の水素含有量は若狭湾エネルギー研究センターのタンデム加速器を用いて弾性反跳粒子検出法 (ERDA 法) で評価した。その測定原理と配置を Fig. 1 に示す。

ERDA 法では二価の He イオンを 2.0 MeV まで加速して DLC 表面へ照射し、これにより前方へ反

跳される水素原子核すなわち陽子の数を半導体検出器でカウントし、DLC 内の水素原子数比率を求め。本研究では、He イオンを試料面に対して 10° の角度で入射させ、前方 10° 方向に反跳された陽子の数を測定した。検出器の前には散乱 He を止めるための Ti フィルターが配置されている。反跳陽子の数は入射 He イオン数に比例するので、その量を知るためにファラデーカップを用いて二価の He イオンの電流値を測定した。ただし、ファラデーカップの測定値は反射二次電子の影響があるので、参考値とした。反跳陽子の角度依存微分散乱断面積は比較的精度よく求められているので、入射 He イオンの C と H と Ar から成る DLC 膜でのエネルギー減衰と散乱による減衰効果を考慮し、さらに反跳陽子の DLC 膜中でのエネルギー減衰と散乱による減衰を考慮し、さらに検出機の前に置かれた Ti フィルターによる散乱と減衰の効果を考慮して、反跳陽子のエネルギースペクトルを計算した。反跳陽子の正確な数は、実際に得られた反跳陽子スペクトルと、計算で求められた反跳陽子スペクトル（バックグラウンドを除いた後）を比較し、測定値に誤差が入らないエネルギー範囲で両者をフィッティングして求めた。実際に求めたい値は C:H の比率であるので、C による散乱 He イオン数を入射 He イオンビーム方向に対して 150° 方向に置かれた検出器を用いて ERDA 法の測定と同時にラザフォード後方散乱 (RBS) 法で測定し、C 数を測定した。C と He の角度依存微分散乱断面積は正確に求められているので、これに ERDA 法と同様に He イオンの DLC 膜中でのエネルギー減衰と散乱の効果を計算で考慮し、散乱 He のエネルギースペクトルを求めた。この計算値と実測値を用いて、反跳陽子数の決定と同様な手法で散乱 He 数を求めた。以上の手順により得られた RBS 法による C 数と ERDA 法による H 数の比から、C:H 比を求めた。

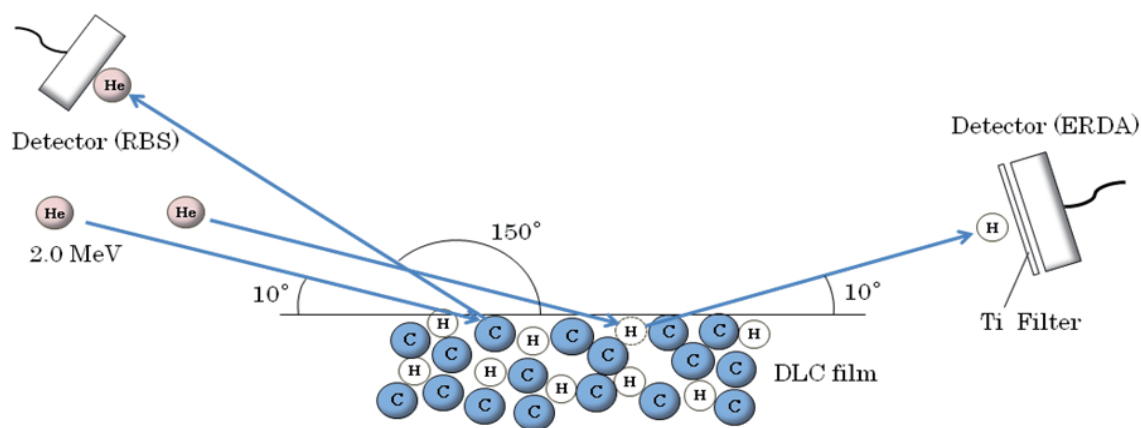


Fig. 1 Experimental arrangement of ERDA.

2.3 往復式摩擦試験による DLC の摩擦係数の測定

本研究では摩擦試験には HEiDon 社製の往復式摩擦試験装置トライボギアを用いた。Fig. 2 にその写真を示す。

摩擦試験は往復運動するステージに DLC を被覆した試験片を取り付け、その上から荷重をかけ

たピンを押しつけて行った。ピンは 45° 傾斜してホルダーに取り付けられ、測定ごとに中心軸のまわりにピンを回転させることで、1個の試料で複数回の摩擦試験を行うことができる。摩擦力を計測するひずみゲージからの信号はキーエンス社製のデータ取り込み装置を使ってデスクトップパソコンに取り込んだ。実験条件はトライボギアの操作パネルおよび計測ソフト Wave Logger から入力され、本実験ではそれらを Table 2 のように設定した。

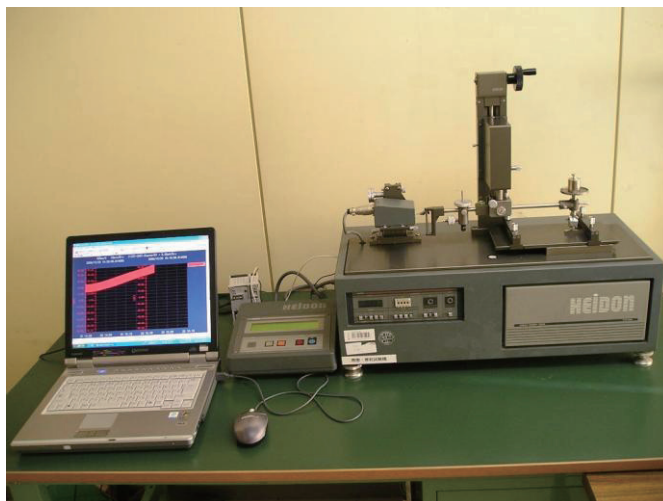


Fig. 2 Friction test equipment.

Table 2 Experimental condition of friction test.

| | |
|--------------------|-------------|
| Load | 200 gf |
| Atmosphere | Air |
| Sliding speed | 1200 mm/min |
| Stroke | 10.0 mm |
| Sampling frequency | 10Hz |

3. 実験結果および考察

3.1 ERDA 法による水素含有量の定量結果

ERDA 法では、Fig. 3 に示すような反跳陽子のエネルギースペクトルが得られる。(Fig. 3 は試料 1 のスペクトル) 図中の実線は計算値を示し、これと実験値を高エネルギー領域で一致させるようにフィッティングし、反跳陽子の数 (=水素原子数に比例) を求めた。

Fig. 4 には DLC 膜中の炭素原子数を求めるために ERDA 法と同時に行われた RBS 法による試料 1 の後方散乱 He イオンのエネルギースペクトルを示す。エネルギーの高い領域 ($0.6 \sim 1.4 \text{ MeV}$) に見られるカウントは膜中に含まれている Ar によるものであり、このデータから DLC 膜中の Ar 数を知ることができる。図中の実線は Ar と C により He イオンが 150° 方向に散乱された時のエネルギースペクトルの計算値である。この実験値と計算値をスペクトルの高エネルギー部分 ($0.4 \sim 0.55 \text{ MeV}$) が合致するようにフィッティングし、C 原子数を計算した。

ERDA と RBS の結果から C と H の比率が計算され、Ar を含む膜についてはその比率も計算される。各 DLC について得られた結果を Table 3 に示す。

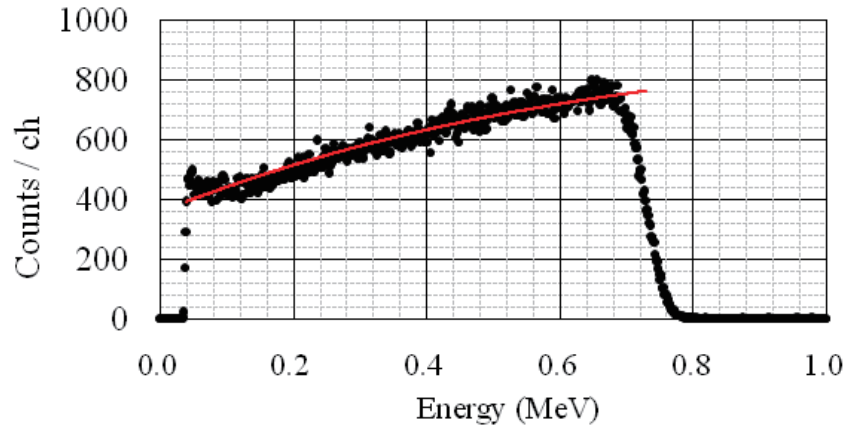


Fig. 3 Energy spectrum of recoiled proton from DLC specimen 1 measured by ERDA method. Red line shows the calculated spectrum.

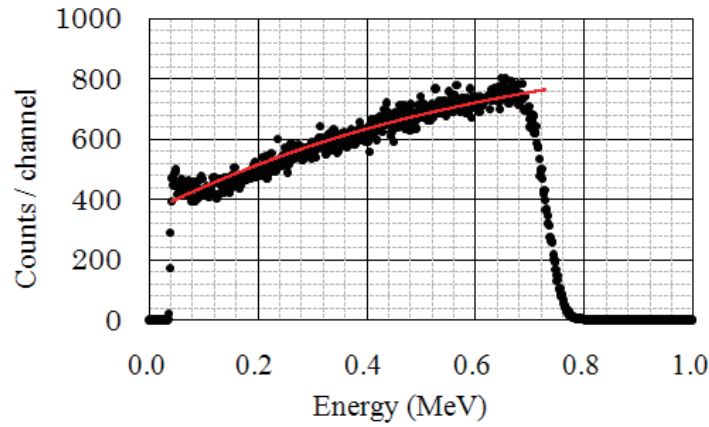


Fig. 4 Energy spectrum of scattered He ion from DLC specimen 1 measured by RBS method. Red line shows the calculated spectrum.

Table 3 Hydrogen content of DLC films obtained by ERDA method.

| No. | C | H | Ar | (H/(C+H))*100 |
|-----|-----|-----|----|---------------|
| 1 | 97 | 29 | 3 | 23 |
| 2 | 97 | 24 | 3 | 20 |
| 3 | 97 | 17 | 3 | 15 |
| 4 | 97 | 4 | 3 | 4 |
| 5 | 100 | 0 | 0 | 0 |
| 6 | 100 | 17 | 0 | 15 |
| 7 | 100 | 23 | 0 | 19 |
| 8 | 100 | 17 | 0 | 14 |
| 9 | 100 | 0.5 | 0 | 0.5 |
| 10 | 100 | 20 | 0 | 17 |
| 11 | 97 | 28 | 3 | 22 |
| 12 | 100 | 24 | 0 | 19 |

3.2 往復式摩擦試験による DLC の摩擦係数

3.2.1 摩擦係数の導出方法

往復式摩擦試験では摩擦力が往側と復側で方向が逆転する。このため、摩擦係数の導出には若干の計算が必要である。使用した実験装置の構造により、ひずみゲージの出力を負側に出力することができないので、常に出力が正になるようにバイアスして測定した。次いで、得られたデータから、半周期隣のデータどうしの引き算をすることによって、往側と復側の摩擦係数の差すなわち片側の摩擦係数の約 2 倍の摩擦係数を得ることができる。この結果を使って 10 秒毎にその付近の最大の摩擦力を選び、これを 2 で除し、さらに別の実験で求めた校正係数を乗じて摩擦係数を求めた。その結果を Fig. 5 に示す。

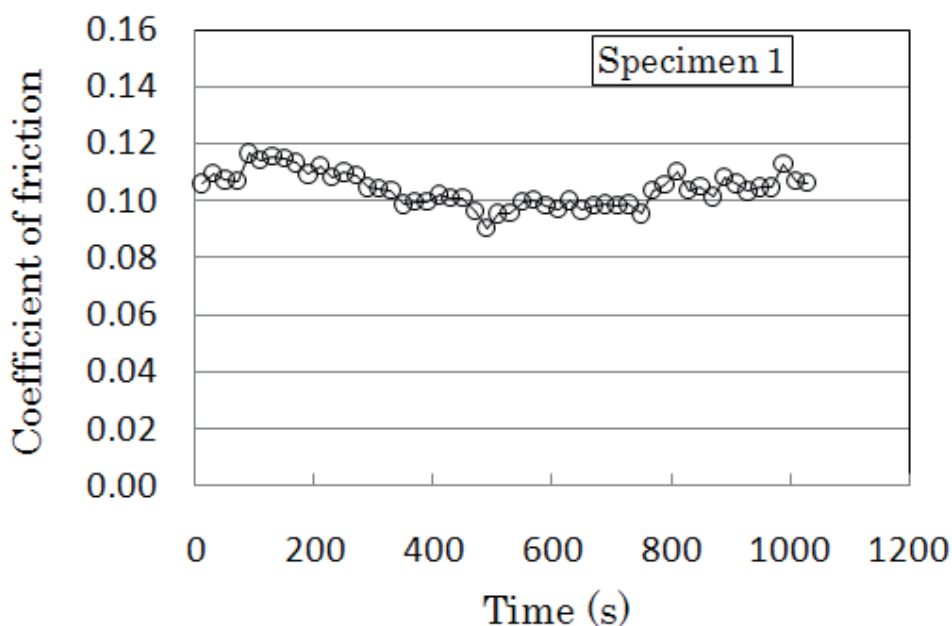


Fig. 5 Time dependent friction coefficient of DLC coated specimen 1.

3.2.2 摩擦部および付着物のラマン分光分析

摩擦試験終了後にピンおよびプレートの摩耗部および付着物のラマン分光分析を行った。試料 1 のピンの摩耗部の写真と部位別分析結果を Fig. 6 に示す。この図から、ピンの中心部は酸化した鉄と思われるスペクトルのみであるが、摩耗部の周辺部のラマンスペクトルには、 $1200\sim 1700\text{cm}^{-1}$ に熱影響を受けて変質したと思われる DLC の存在が確認された。この DLC はプレートから摩耗して移着したものである。

同様に Fig. 7 には摩擦試験後の試料 1 のプレートの摩擦痕およびその周囲の付着物のラマン分光分析結果を示す。摩擦痕の外側のラマンスペクトルはコーティングしたままの状態を示している。摩擦痕の左端部にも黒い付着物が見られるが、それを透過して下地の DLC を観察していると考えられる。左下部の黒い付着物には明らかに元の DLC とは異なる種類の DLC が観察されている。これは先にピンの摩耗痕の外周に付着していた物質と同様に変質した DLC と摩耗後に酸化した鉄の混合物が付着したものと考えられる。

以上のことから、DLCの低摩擦係数は変質したDLCが摩擦面に付着して引き起こされているものと考えられる。

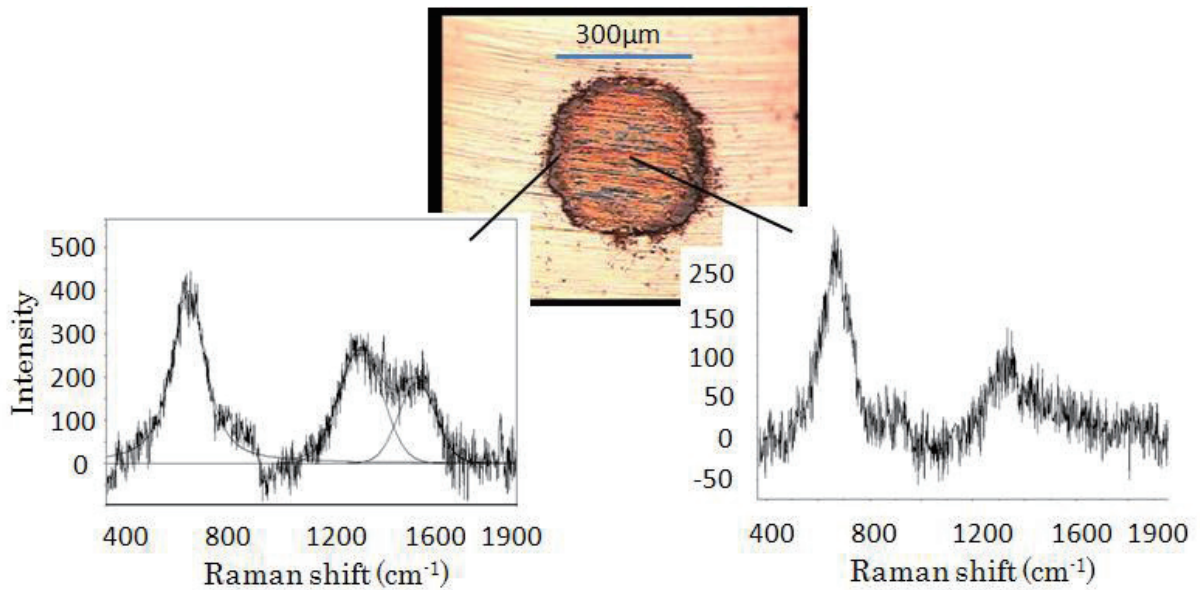


Fig. 6 Raman spectroscopy of wear trace of pin specimen.

Solid lines in Raman spectrum show results of peak separation.

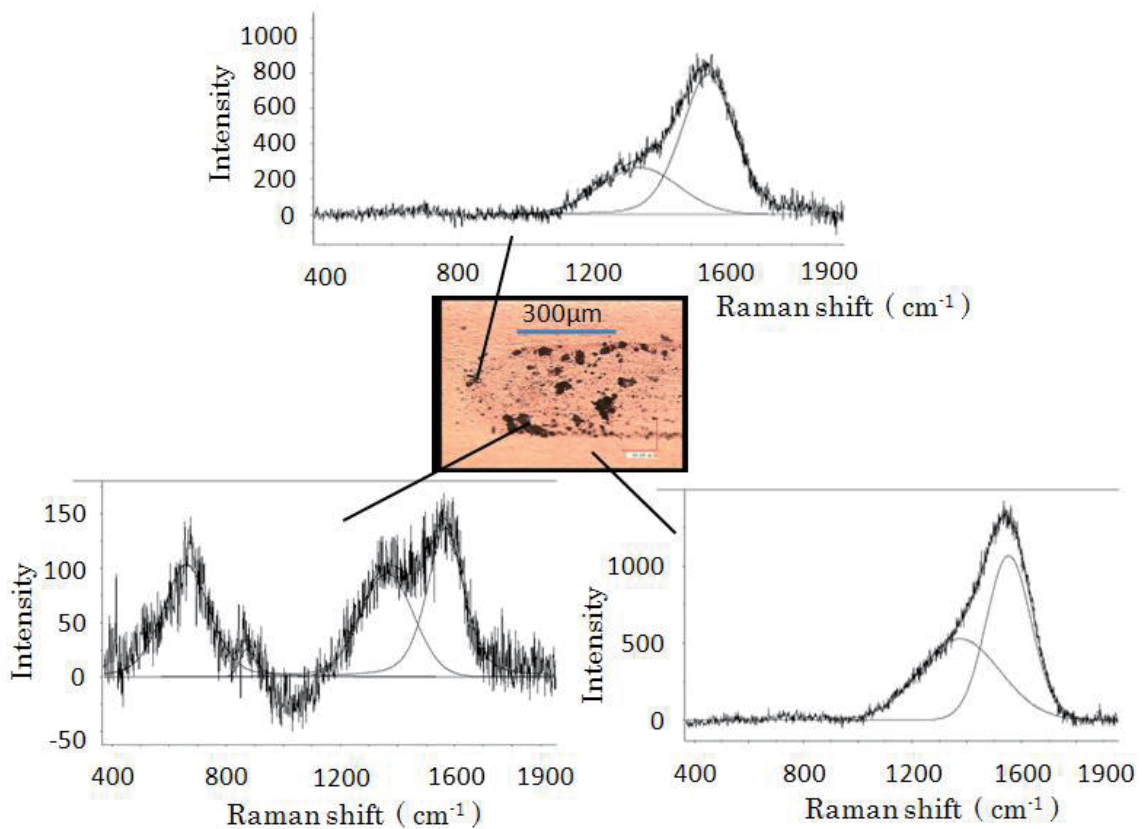


Fig. 7 Wear trace and Raman spectroscopy of debris adhered on DLC coated specimen 1.

Solid lines in Raman spectrum show results of peak separation.

3.2.3 各 DLC の水素含有量と摩擦係数の関係

これまでに試料 1 を例として、水素含有量の測定方法、摩擦係数の導出方法について述べてきた。同様にして得られた全 DLC の摩擦係数と水素含有量の関係を Table 4 および Fig. 8 に示す。なお、摩擦係数は表面粗さの影響が大きい摩擦試験開始直後ではなく、摩擦試験の終盤の 1000 秒付近の値をとった。この結果から、DLC 中の水素含有量が増加するとともに、摩擦係数が増加する傾向があることが分かる。ただし、水素含有量が約 4% の DLC (試料番号 4) は膜内で水素含有量が変化する硬軟二層構造をとっており、水素含有量が正しく反映されていない。また、市販の DLC には試料番号 4 のものを除いて 1~14% の範囲の水素含有量を持つ DLC が存在しないこともわかった。

Table 4 Coefficient of friction of each DLC sample.

| Specimen No. | Hydrogen content (%) | Coefficient of friction |
|--------------|----------------------|-------------------------|
| 1 | 23 | 0.11 |
| 2 | 20 | 0.12 |
| 3 | 15 | 0.08 |
| 4 | 4 | 0.10 |
| 5 | 0 | 0.07 |
| 6 | 15 | 0.09 |
| 7 | 19 | 0.10 |
| 8 | 14 | 0.10 |
| 9 | 0.5 | 0.06 |
| 10 | 17 | 0.10 |
| 11 | 22 | 0.14 |
| 12 | 19 | 0.16 |

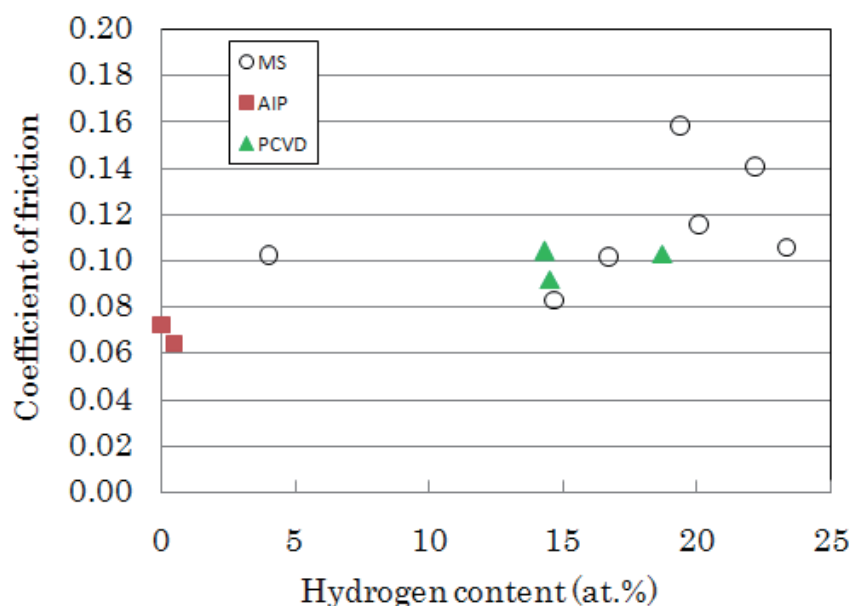


Fig. 8 Relation between the coefficient of friction and hydrogen contents in DLC film.

MS: Magnetron sputtering, AIP: Arc ion plating, PCVD: Plasma assisted CVD.

5. 結論

本研究では、DLC の水素含有量と摩擦と摩耗の関係を調べるため、若狭湾エネルギー研究センターのタンデム加速器からの He イオンビームを用いて各種 DLC の水素含有量を ERDA 法で測定した。これらの DLC について、往復式摩擦試験により DLC と高速度工具鋼との摩擦係数を測定し、DLC の水素含有量と摩擦係数の関係を求めた。その結果、DLC 中の水素含有量の増加とともに摩擦係数が増加する関係が得られた。一般に DLC 膜中の水素含有率が増すと摩擦係数が下がる¹⁾と考えられているが、本研究の結果からは必ずしもこの傾向に従わないケースがあることが明らかとなった。

水素含有量と摩擦係数の関係について、大きな傾向は把握されたものの、個々に見ると同程度の水素含有量でも大きな違いを示しているデータがある。なぜこのような違いが表れるか、その理由は依然として不明である。その違いを明らかにすることでより良い機械的特性を示す DLC の開発につながることを期待される。

また、本研究で調査した DLC の水素含有量は 0%付近から 14%までの範囲が抜けており、これが偶然であるのか、その領域の DLC が生成されないのか、あるいは機械的特性が良好ではないために選択されていないのか不明である。この領域についてのデータを測定し、特性を明らかにすることで、DLC についての正しい理解と特性の改善につながることを期待される。

本研究は財団法人若狭湾エネルギー研究センターとの共同研究として行われたものです。また、本研究の一部は福井工業大学の特別研究の助成を受けて実施しております。ここに、両機関に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 大竹尚登監修：DLC の応用技術，シーエムシー出版（2007）2-8, 203-205.
- 2) 神田一隆，真柄宏之，橋本賢樹，青山幸太，白崎信介，古田真一：福井工業大学研究紀要，第 39 号（2009）123-130.
- 3) S. Aisenberg and R. Chabot: J. Appl. Phys., Vol.42 (1971) 2953.

(平成 22 年 3 月 31 日受理)