

ダイヤモンド状炭素膜の摩擦係数の荷重依存性

神田 一隆^{*}、橋本 賢樹^{**}、宮島 敏郎^{***}、岩井 善郎^{***}

Load Dependence of the Friction Coefficient of Diamond-Like Carbon Films

Kazutaka Kanda^{*}, Masaki Hashimoto^{**}, Toshiro Miyajima^{***} and Yoshiro Iwai^{***}

The pin-on-plate friction test was carried out to clarify the mechanism of low friction coefficient of diamond like carbon (DLC) films. DLC films were coated on test specimens by plasma assisted chemical vapor deposition (PCVD) method, and unbalanced magnetron sputtering (UBMS) method. The hydrogen content of former DLC was 14.5% and that of latter was 14.7%. The load on the pin was varied in the range from 50gf to 400gf to measure the load dependency of the coefficient of friction.

As a result of friction test for the combination of non-coated SKH51 pin and DLC coated plate, it became clear that the coefficient of friction tended to decrease with the increase of load. By the Raman spectrum analysis, the debris adhered around the wear scar was assigned as worn-out mixture of DLC film and pin materials. Generation of this material was presumed to be the cause of low coefficient of friction of DLC. The coefficient of friction by the combination of DLC coated pin and DLC coated plate were lower than that of non-coated pin and DLC coated plate. From these results, it was understood that wear products consisted of only carbon materials was preferable to develop a low coefficient of friction.

Keywords: Diamond-like carbon, DLC, Coefficient of friction, Friction test, Load dependence, Hydrogen content, Raman spectroscopy

1. 緒言

ダイヤモンド状炭素 (DLC) 膜は耐摩耗性、摩擦特性、耐食性などに優れた特徴を持つことから、機械、電子、医療、食品など様々な分野から注目を集め、その適用研究が進められるとともに、一部ではその応用が始まっている。特にエネルギー消費の大きい自動車業界では、排出ガスの削減や省資源の観点から自動車の燃料消費量の低減が求められており、その対策として、動弁系や電磁クラッチなどへ耐摩耗特性や潤滑特性に優れた DLC 膜の適用が始まっている。また、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、各種摺動部品などへも適用されている。

^{*}機械工学科、^{**}福井県工業技術センター、^{***}福井大学 大学院

DLC は基本が無定形炭素であるが、これに水素を含有するもの、あるいは金属を含有するものなど様々な組成のものがあり、さらに製造法によって様々な形態のものが生成され、それぞれに異なる特徴を持つことが知られている。また、膜の種類や使用環境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)}。このことから、DLC と総称される物質を再度分類しようという試みも進められている。このような状況の中で、非常に重要なことであるが、DLC が低い摩擦係数を発現する要因が明確になっておらず、さらには耐摩耗性が高く摩擦係数が低いと言われている DLC でも、製造方法や使用環境によっては必ずしもそれらの特性を発揮できない場合がある。

そこで、我々は DLC にとって非常に重要な物性である低摩擦係数を発現するメカニズムの解明に向けて研究を行っている。従来の研究では、摩擦熱によって DLC が黒鉛化し、この黒鉛が DLC と相手材の界面に存在して低摩擦係数を発現しているという結論³⁾を得ている。しかし、一部の摩擦試験では、荷重を変化させても摩擦係数の変化に大きな違いがないという結論も得られていたので、従来のピンに DLC 膜をコーティングして摩擦する方法から、プレートにコーティングする方式へ変更して再度摩擦試験を行った。また、ピンとプレートの両方に DLC 膜をコーティングした組合せについても摩擦試験を行った。

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 製のピン試験片およびこれに DLC 膜をコーティングした試験片と、高速度工具鋼 SKH4 に DLC 膜をコーティングしたプレート試験片を用いた。ピンの寸法は直径 6mm、全長 15mm、先端半径 3mm で、DLC コートピンは丸みをつけた一端に DLC 膜をコーティングしている。プレート試験片の寸法は幅 6mm、厚さ 6mm、長さ 63mm 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 膜は国内のコーティング受託加工業者へ依頼し、プラズマ CVD(PCVD)法およびアンバランスドマグネトロンスパッタリング(UBMS)法にてコーティングしたもので、以下前者を DLC-1、後者を DLC-2 と識別する。Table 1 には用いた DLC 膜の主要な物性を示す。表中の水素含有率(Hydrogen content %)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(ERDA)法およびラザフォード後方散乱(RBS)法を用いて測定した結果である。製造方法による違いを見るため、両 DLC とも水素含有率が約 15%のものを選んだ。

Table 1 Property of DLC coated test specimens

Specimen No.	Coating method	Composition	Hydrogen content %	Indentation Hardness GPa
DLC-1	PCVD	C:H	14.5	34.3
DLC-2	UBMS	C:H	14.7	36.3

UBMS: Unbalanced magnetron sputtering

PCVD: Plasma assisted chemical vapor deposition

2.2 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. 1 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。

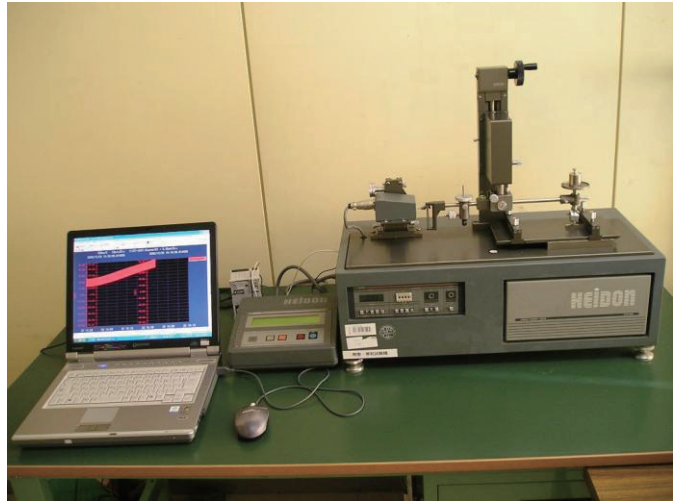


Fig. 1 Friction test equipment

摩擦試験は無コートのピンと DLC コーティングを施したプレートの組合せ、ならびにピンとプレートの双方に DLC コーティングを施した組合せについて行った。前者の場合には界面に存在する摩耗粉は DLC 由来の物質と高速度工具鋼由来の物質から構成されることになり、後者の場合は摩耗して DLC の中間層が露出するまでは DLC 由来の炭素のみの物質から構成されることになる。

Table 2 Experimental condition of the friction test

Load	50 ~ 400gf
Atmosphere	Air
Sliding speed	1200 mm/min
Stroke	20.0 mm
Sampling frequency	20Hz

2.3 摩擦係数の導出方法

往復式摩擦試験では摩擦力の最大値が往復運動の両端で現れるので、出力データにローパスフィルターをかけ、摩擦速度が最大になる付近の値を動摩擦係数として得られるようにした。

また、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。本研究で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。このた

め、測定データはバイアスをかけた状態で得られる。このデータをバイアスがない状態へ変更するため、注目している測定点から 10 秒間の測定データの平均値をとり、これを測定データから差し引いて近似的にバイアスのない測定データを得た。

このデータにひずみゲージ出力と摩擦力を関係づける校正定数を乗じて、摩擦力のデータを得た後、摩擦力の正側の最大値を選び、これを荷重で除して摩擦係数とした。

2.4 摩擦試験後の摩耗痕および摩耗粉の調査

摩擦試験後の摩耗痕および摩耗粉の観察にはキーエンス社製のレーザー顕微鏡 VK-8500 を用いた。また、摩耗粉の分析には Jobin Yvon 社製のラマン分光分析装置 LabRam-10 を用い、励起源は波長 514nm の Ar レーザーとした。

3. 実験結果

3.1 無コートピンと DLC コートプレートの組合せ

Fig. 2 に無コートのピンと DLC-1 をコーティングしたプレートの組合せによる摩擦係数の測定結果を示す。高荷重側では変化が大きいがないが、荷重の増加とともに摩擦係数が低くなる傾向があることがわかる。このことから、荷重の増加に伴い、発熱量が増加し、これによって DLC 膜が黒鉛化し、摩擦係数が低下することが理解できる。

Fig. 3 には無コートのピンと DLC-2 をコーティングしたプレートの組合せによる摩擦係数の測定結果を示す。この結果を見ると、摩擦係数は DLC-1 と同程度であるが、荷重の増加とともに摩擦係数が減少するという傾向は明確ではない。50gf と 100gf では摩擦係数に大きな差はないが、200gf で一旦低下したのち、400gf では再び増加する傾向が見られた。DLC-2 は DLC-1 より相手材であるピンの摩耗速度が大きいため、荷重 400gf で摩耗粉の中に金属成分が多く含まれるようになり、摩擦係数が大きくなったと考えられる。

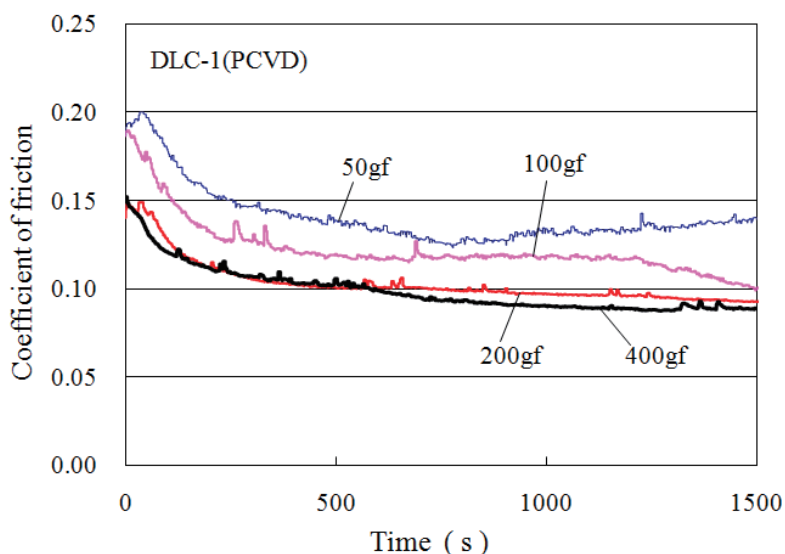


Fig. 2 Load and time dependence of the friction coefficient of DLC-1

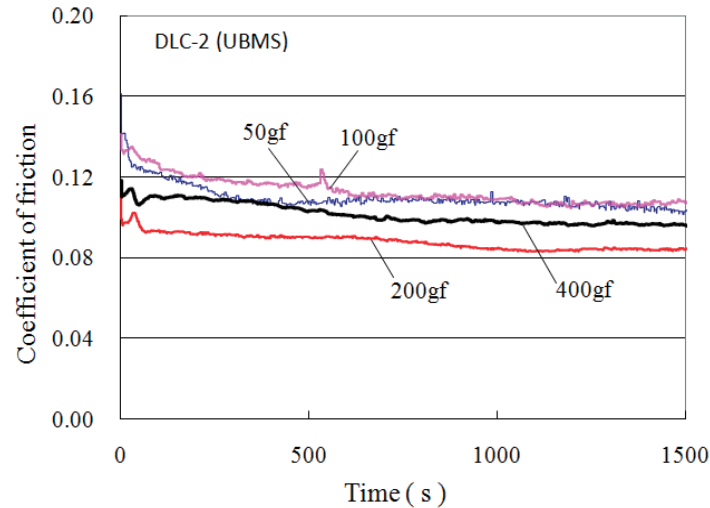


Fig.3 Load and time dependence of the friction coefficient of DLC-2

DLC-1 と DLC-2 の摩擦試験の結果から、表面状態が安定した 1500 秒付近の摩擦係数の平均値を荷重ごとにプロットした図を Fig. 4 に示す。また、図には示さないが、摩擦係数を試験開始から 1500 秒まで平均した値も同様な結果であった。PCVD 法で成膜された DLC-1 の方は荷重の増加とともに摩擦係数が減少する傾向が見られる。しかし、UBMS 法で成膜された DLC-2 の方は、低荷重でも摩擦係数が大きくならなかった。これは先にも述べたように、DLC-2 が DLC-1 に比べて軽荷重でも DLC が黒鉛化しやすいためであり、調査した範囲では高摩擦係数にならなかったものと思われる。摩擦係数の値は製造法が DLC-1 と DLC-2 のように異なっても水素含有率が同程度であれば同程度になることが本実験で確かめられた。

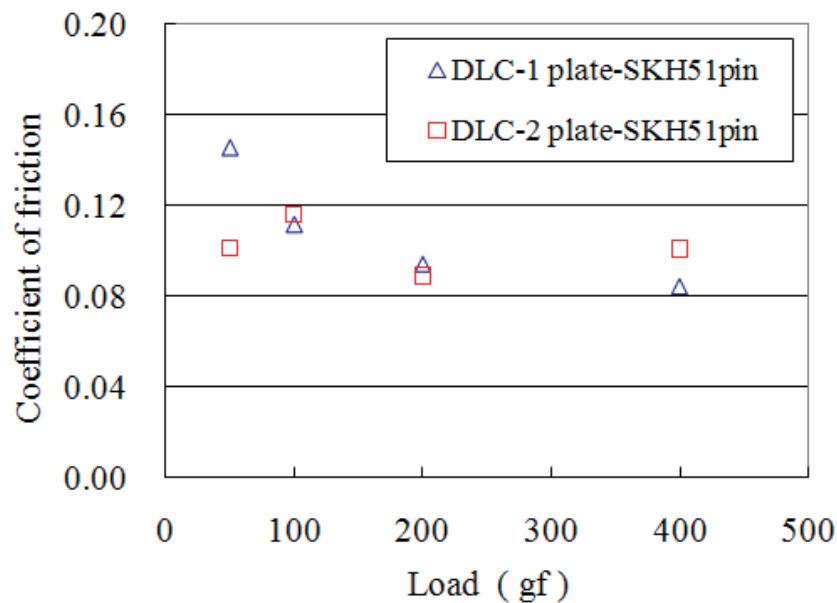


Fig. 4 Load dependence of the friction coefficient of DLC-1 and DLC-2 for the combination of DLC plate and SKH51 pin

Fig. 5 には DLC-1 および DLC-2 プレートについて摩擦試験を行った後の SKH51 製ピンの摩耗痕とその付近に付着した摩耗粉の写真を示す。摩耗痕は DLC-2 と摩擦した方がやや大きい大きな違いではない。摩耗痕の周囲に付着した物質が摩耗生成物であり、これをラマン分光分析で分析した結果を Fig.6 に示す。Fig.6 のスペクトルには DLC-1 と DLC-2 のいずれを相手材とした場合にも本来ピン表面に存在しないはずの黒鉛状物質が 1330cm^{-1} および 1550cm^{-1} 付近に現れており、これはスペクトルから摩耗した DLC とピン材料の混合物からなっていると考えられる。そして、このような物質の生成が DLC と金属との間の低摩擦係数を発現するメカニズムとなっていることがわかる。

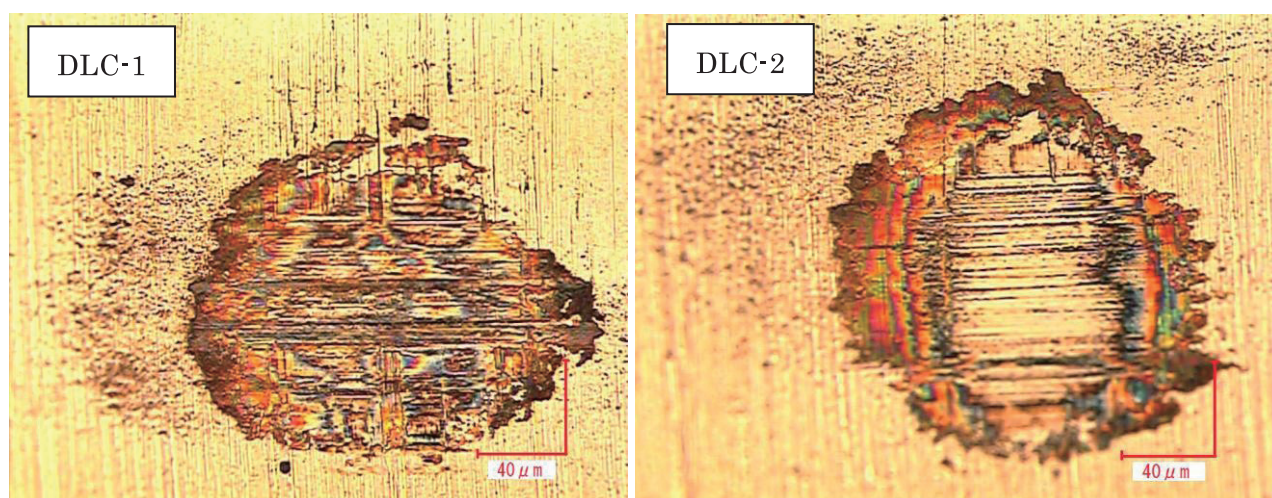


Fig. 5 Wear scar and debris appeared on the SKH51 pin after friction test with DLC-1 (left) and DLC-2 (right)

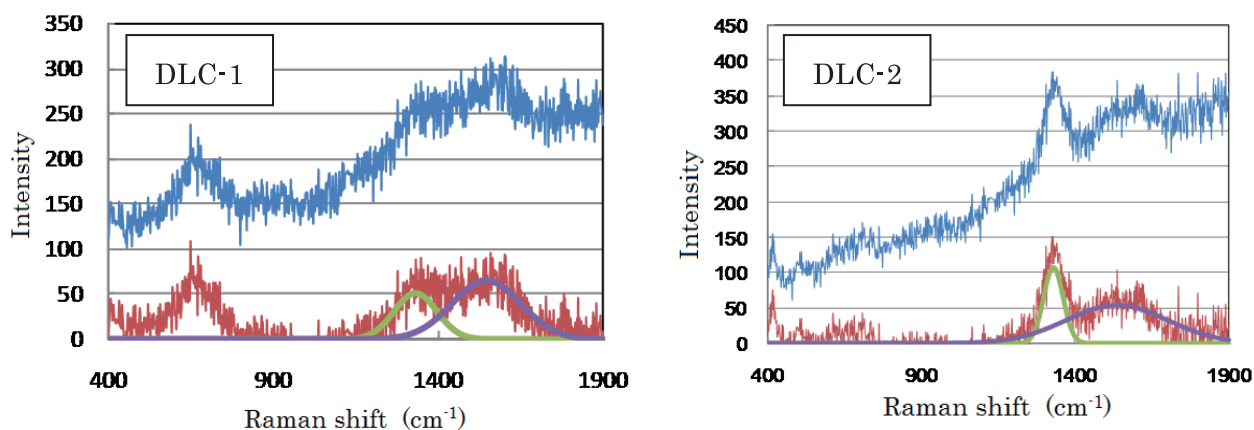


Fig. 6 Raman spectrum of wear debris around the wear scar of pin specimen after friction test with DLC-1 (left) and DLC-2 (right)

Upper spectrum shows raw spectrum, and lower one shows fitted data to D-peak and G-peak after background subtraction

3.2 DLC コートピンと DLC コートプレートの組合せ

本組合せの摩擦試験は荷重が 200gf についてのみ行った。その結果を Fig. 7 に示す。両者の DLC は摩擦係数の値が異なるものの、いずれも DLC と金属の摩擦係数より低い値となっている。そこで、この組合せの摩擦痕およびその周囲の摩耗粉をラマン分光分析で同定しようと試みたが、両方の DLC とも硬い物質であり、摩耗量が少ないこと、さらには少ない摩耗粉の下層が DLC 膜であることから、分析は困難であった。

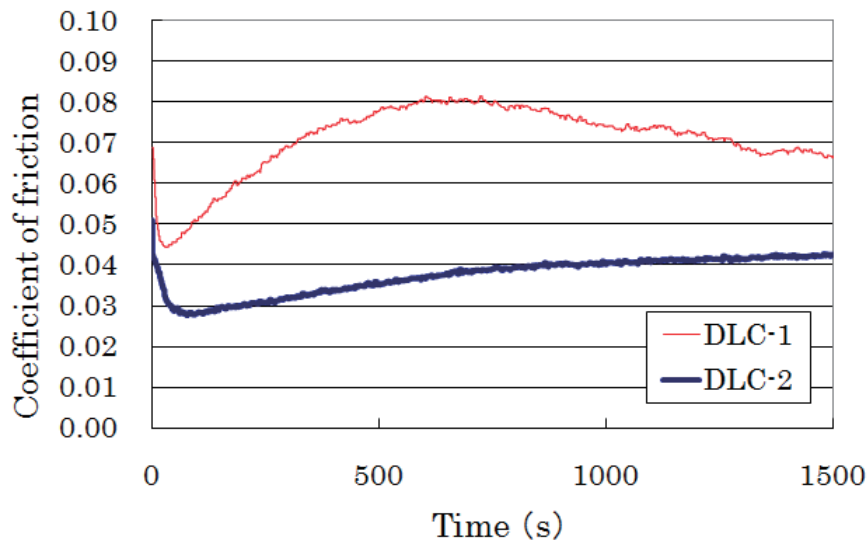


Fig. 7 Coefficient of friction for the combination of DLC coated pin and DLC coated plate

4. 考察

本研究では、これまでの実験から DLC の摩擦においては、DLC が摩擦熱の影響で軟化して黒鉛のような物質になり、これが DLC の低摩擦係数をもたらしていると考えてきた^{2,3)}。そして、他の研究者の実験でもそのような報告⁴⁾がなされている。この黒鉛状の物質は、DLC を用いた摩擦試験において、摩擦部の周囲に付着した摩耗粉をラマン分光分析することによって確認されている。しかし、筆者らの研究でこの摩耗粉が観察されないという結果も得られており、これは、DLC の摩擦においては、摩擦面に熱影響を受けた DLC が存在しなくても DLC が低摩擦係数を示す可能性を示すものである。

そこで、本研究では、DLC が摩擦熱で軟化して摩耗し、低摩擦係数をもたらしているなら、荷重の増加とともに摩擦係数が減少すると考え、荷重を 4 段階に分けて摩擦係数と付着物の性状を調べる実験を行った。その結果、DLC-1 は予想通りに、荷重の増加に伴い摩擦係数は減少した。このことから、DLC-1 は従来から言われているようなプロセスで低摩擦係数をもたらしていると考えられる。これに対して、DLC-2 は荷重による摩擦係数の変化は小さかった。これは、DLC-2 は基本的な機構は DLC-1 と同じであるが、DLC-2 の方が低荷重でも黒鉛化しやすいため、荷重 50gf でも 0.1 程度の低摩擦係数になっているためと考えられる。したがって、より低い荷重では摩擦

係数が高くなる可能性がある。

DLC 膜同士の摩擦試験では、DLC 膜と金属の摩擦よりさらに低摩擦係数となるものの、摩耗量が少ないうえに摩耗粉の下層の DLC 膜があるため、黒鉛状物質を見つけることはできなかった。摩擦熱で黒鉛化した DLC が燃焼したことも考えられるが、詳細は今後の課題である。いずれにしろ、摩耗粉が黒鉛状物質と金属との混合物であるより、黒鉛状物質のみの方が低摩擦係数を発現することは明らかである。

5. 結論

本研究では DLC 膜の荷重と摩擦係数の関係を調べるため、市販の 2 種類の DLC 膜を選び、往復式の摩擦試験装置を用いて摩擦試験を行った。その結果、以下の結論を得ることができた。

- (1) DLC 膜の摩擦係数の荷重依存性を調べた結果、DLC-1 の摩擦係数は低荷重 (50gf) 時に高くなり、荷重の増加とともに小さくなるという荷重依存性が見られた。これより、DLC-1 の低摩擦係数は熱影響で黒鉛化した DLC が介在することによってもたらされていると結論された。しかしながら、DLC-2 は 50gf から 400gf まで荷重を変えても摩擦係数に大きな変化はなかった。これは、DLC-2 が DLC-1 より黒鉛化しやすく、荷重 50gf ではすでに低摩擦係数領域に入っていたためと考えられる。
- (2) DLC 膜が低摩擦係数を示す要因として、黒鉛状物質の存在が必要かどうか不明であったが、本研究結果では DLC 膜そのものが低摩擦係数を示すのではなく、黒鉛状化した DLC 膜が低摩擦係数をもたらしていると結論された。
- (3) DLC 膜同士の摩擦試験では、DLC 膜と金属の組合せより低摩擦係数を示した。このことから、DLC 膜の低摩擦係数の発現には金属を多く含まない黒鉛状物質が好ましいことがわかった。
- (4) DLC 膜同士の摩擦試験では、摩擦部周囲に低摩擦係数をもたらしていると考えられる黒鉛状物質が検出されなかった。摩耗量が少なく、周囲が DLC 膜であることから、検出しにくいことが主たる要因であるが、摩擦部に黒鉛状物質が介在していなくても、DLC 膜が低摩擦係数を発現する可能性が残されている。

本研究は日本学術振興会科学研究費基盤研究 (B) および福井県大学連携リーグ連携推進事業の助成を受けて実施されたものである。

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) 神田一隆, 岸上恭兵, 橋本賢樹, 石神龍哉, 岩井善郎: 福井工業大学研究紀要, 第40号 (2010) 96-104.
- 4) 川口雅弘, 青木才子, 三尾 淳, 崔 竣豪, 加藤孝久: トライボロジー会議2008名古屋予稿集 (2008) 179-180.

(平成 24 年 3 月 31 日受理)