

水素フリーおよび水素含有 DLC 膜の摩擦特性

神田一隆*、真柄宏之**、橋本賢樹**、青山幸太***、白崎信介***、古田真一***

Tribological property of hydrogen-free and hydrogen-containing DLC films

Kazutaka Kanda, Hiroyuki Magara, Masaki Hashimoto, Kota Aoyama,
Shinsuke Shirosaki, and Shinichi Furuta

To investigate the cause of peculiar tribological characteristics of diamond like carbon (DLC) film, a pin-on-disk test was carried out using hydrogen-free and hydrogen-containing DLC films. These DLC films were coated on the pin, and the disk made by a high-speed tool steel SKH51 was used for sliding material. Hydrogen-free DLC film was coated by a magnetron sputtering method, and hydrogen-containing DLC film was coated by PCVD. The pin-on-disk test showed that hydrogen-free DLC film softened by frictional heat is adhered to both of the own friction surface and the surface of the disk. This phenomenon is thought to be a reason of the low coefficient of friction of hydrogen-free DLC film. On the other hand, hydrogen-containing DLC film does not have adhesion on itself and the surface of the disk. In addition, hydrogen-containing DLC film damaged the surface of the disk, and showed high coefficient of friction.

1. はじめに

DLC (Diamond Like Carbon: ダイヤモンド状炭素) 膜は高硬度で低摩擦係数を有し、さらに耐食性、光学的特性、電気的特性などにも優れた特性を有するとされている。特に機械分野においては、地球規模での温暖化や環境問題、さらには資源の枯渇に対する対応が迫られている自動車産業の分野ではエネルギー効率を改善するためにこの DLC 膜の特性は魅力的である。すでに一部では自動車への適用^{1,2)}が始まっているが、今後さらに摘要の拡大が進んでいくものと考えられている。また、摩耗が少なくなれば機械装置の寿命が延びることになり、自動車に限らず幅広い分野への適用が期待されている。

DLC は 1971 年に Aisenberg³⁾によってダイヤモンドのように硬い物質として表現された名称であるが、今日ではその種類が増えるとともに、様々な特性を持つ DLC 膜^{4,5)}が作られるようになってきた。その中にはポリマーのように軟らかい DLC 膜から、3000HV を越えるような硬さを持つ DLC 膜まで様々あり、さらに作り方によっては必ずしも低摩擦係数を持たない場合があること

*機械工学科

**福井県工業技術センター

***機械工学科学生

が分かっている。

また、ドライ雰囲気では良好な特性を示す DLC 膜と、油中で優れた特性を示す DLC 膜もあり、バラエティに富んできたことは確かである。しかしながら、DLC の種類によってなぜこのような特性が現れるかが十分に理解されていないのが現状であり、DLC 膜をコーティングする側と利用する側の両方からそれらの解明が望まれている。

そこで、本研究では代表的な DLC 膜である水素フリーDLC 膜と水素含有 DLC 膜を用いて、ピンオンディスク法による摩擦試験を行い、大気中の無潤滑環境でそれらの摩擦係数と摩耗の関係を調べた。

2. 実験方法

2.1 試験片

DLC 膜の種類としては、水素を含有しない水素フリーDLC (以後、 α -C と記述)膜と水素含有 DLC (以後 α -C:H と記述)膜の2種類を用いた。ピン試料には直径 6mm、長さ 15mm、先端半径 3mm のものを用い、DLC 膜はその半球部にコーティングした。

両 DLC 膜とも株式会社不二越で、 α -C 膜はマグネトロンスパッタ法、 α -C:H 膜はプラズマ CVD 法でコーティングされたものである。硬さと膜厚はそれぞれ α -C 膜が約 2100HV、 $0.8\mu\text{m}$ 、 α -C:H 膜が約 2300HV、 $2\mu\text{m}$ である。

ディスク試料には直径 20mm、厚さ 5mm の高速度工具鋼 SKH51 の熱処理材を用い、自動研磨装置で #1200 まで研磨加工したものを用いた。

2.2 摩擦試験

ピンオンディスク法による摩擦試験には CSM 社製のトライボメータを用いた。試験は荷重を 2N、摩擦速度を 30mm/s とし、大気中の無潤滑環境下で行った。また、実験は第1回目を DLC 膜が摩耗して摩擦係数が明確に上昇するまでとし、第2回目以降は摩擦距離をその約 1/3~1/4 とし、同様な手順で第4~5回目まで測定を行った。このとき、ピンは 45° 傾けてホルダーに取り付けられるようになっているので、第2回目以降は摩擦試験を行うたびにピンを約 15° 回転して取り付け、新しい摩擦面が出るようにした。また、ディスクの摩擦部も新しい位置になるように、実験ごとに回転半径を 8mm から順次 0.5mm ずつ小さくした。

ピンは毎回の試験の度に取り付け位置が変わるので、各試験ごとにレーザー顕微鏡を用いて摩擦痕を撮影し、摩擦部およびその周囲の付着物のラマンスペクトルを測定した。ラマンスペクトルの測定には Jobin Yvon 社製の LabRAM HR-800 を用い、レーザー源には 514nm の Ar レーザーを用いた。

ディスクについては1つの試料の合計4~5回の摩擦試験が終わってから、摩擦部のレーザー顕微鏡写真と、摩擦痕およびその周辺の付着物のラマンスペクトル測定を行った。

2. 3 コーティング状態の DLC 膜のラマンスペクトル

摩擦試験を行う前にコーティングしたままの状態で作成した各 DLC のラマンスペクトルを測定した。その結果を図 1 に示す。図中の 2 本の細線は得られたラマンスペクトルからバックグラウンドを直線近似で除いた後、ピーク分離ソフトを使って 1550cm^{-1} 付近の G ピークと 1320cm^{-1} 付近の D ピークに分離した結果である。水素含有の有無でスペクトルに違いが現れ、水素をわずかしき含有しない α -C 膜の方が D ピーク (SP^3 結合に由来するとされている) が大きい。

膜としては水素非含有と水素含有の違いがあるが、ラマンスペクトルや硬さに特徴的な違いが見られるわけではないようである。

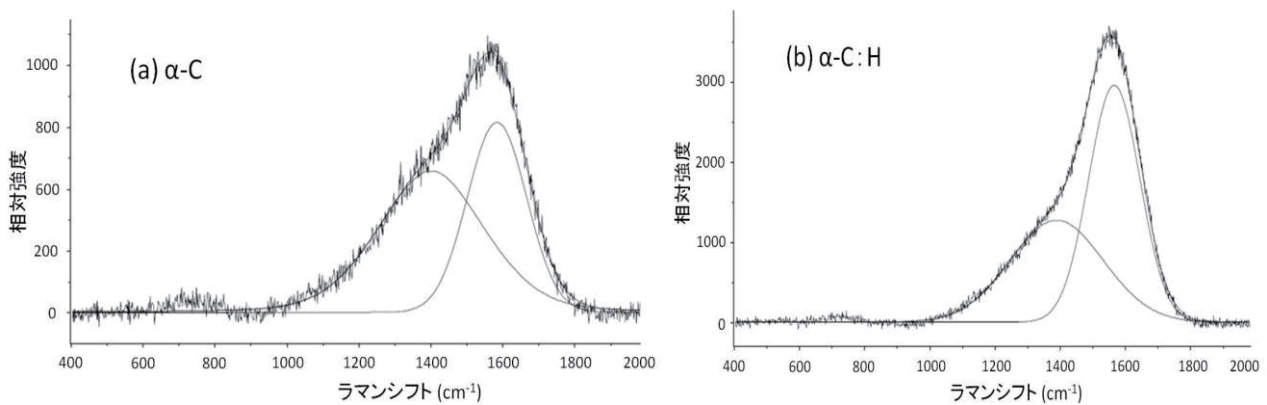


図 1 本研究に用いた(a) α -C 膜と(b) α -C:H 膜のラマンスペクトル

3. 実験結果

3. 1 α -C 膜

α -C 膜について、摩擦距離を変えて摩擦係数を測定したデータを図 2 示す。この図は 4 回行った試験のチャートをまとめたもので、各チャート内には摩擦距離を記載した。摩擦距離の短いデータは実験の再現性が良好であれば、基本的に摩擦距離の長いデータの一部を成しているはずである。図 2 からは、摩擦距離の短いチャートの摩擦係数の大きさや値の変化が、最も長い摩擦距離のチャートの一部と同様な挙動を示していることが分かり、本試験の再現性が良好であることがうかがえる。

図 3 は α -C 膜をコーティングしたピンの摩擦部の摩耗痕を示す。摩擦係数と同様に 4 回分のデータをまとめて示した。これより、摩擦距離とともに摩耗が大きくなり、最長の 288m の摩擦後には α -C 膜が摩耗して基材が露出している様子がわかる。ピンの摩擦部周囲の付着物は α -C が摩耗して付着したものであると思われるが、それは後述のラマン分光分析で明らかになる。

これらのデータのほかに、ディスク面の摩擦痕の写真、およびピンやディスクの付着物のラマン分光スペクトルを測定している。

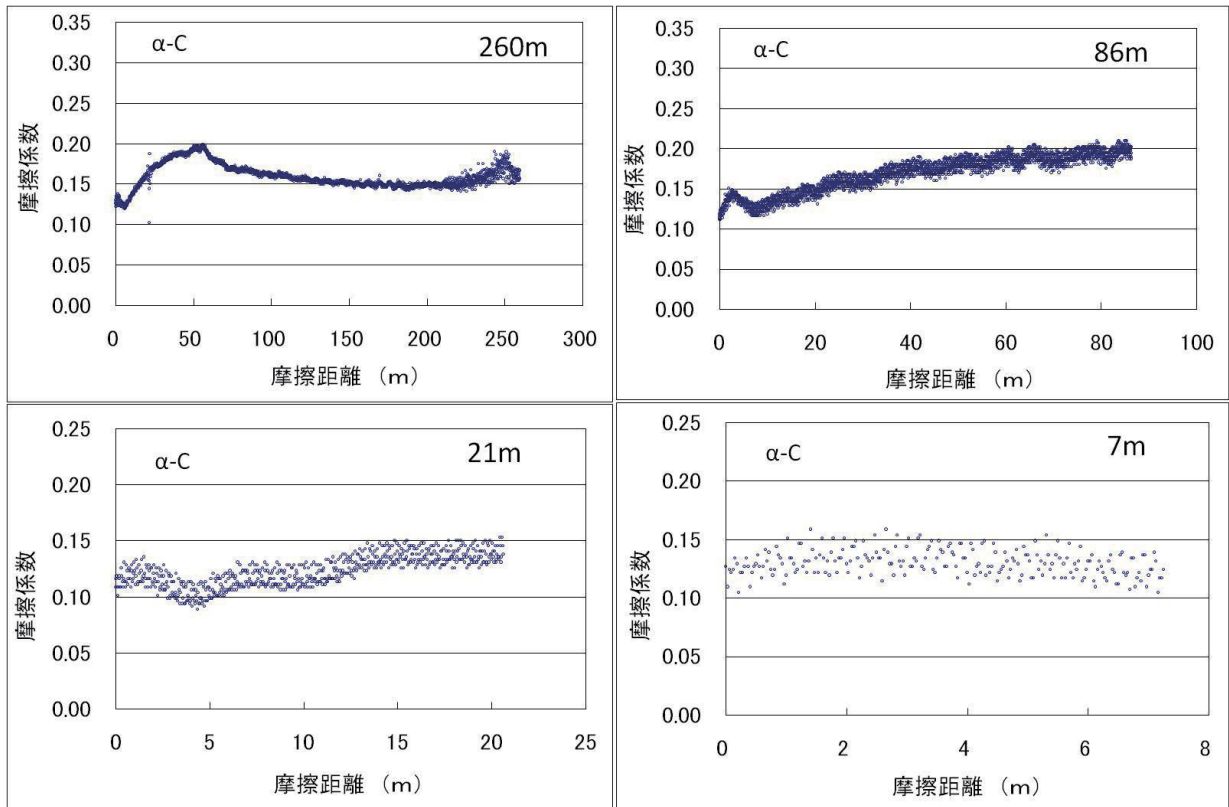


図2 α - C 膜の摩擦係数の変化

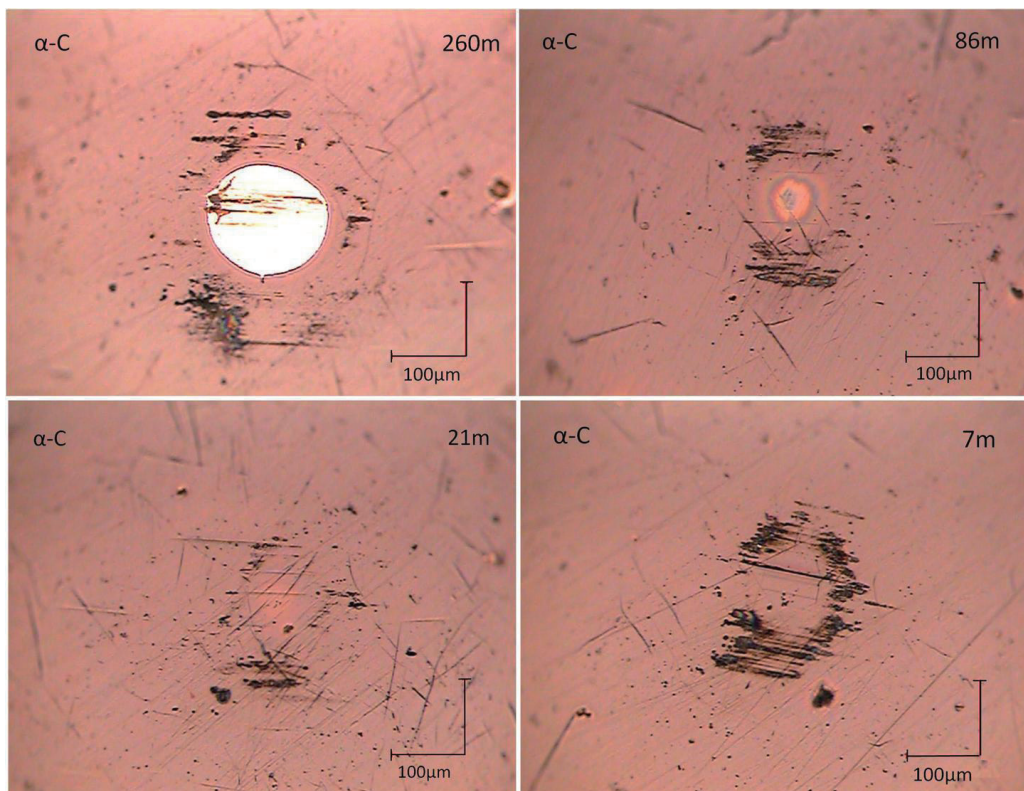


図3 α - C 膜をコーティングしたピンの摩擦部の摩耗痕の変化

摩擦係数とピンの摩擦およびディスク表面の付着物の関係をより分かりやすくするため、最長摩擦時間の摩擦係数のデータにそれぞれの摩擦痕の写真およびラマン分光スペクトルを張り付けたものを図 4 に示す。異なる摩擦試験のデータを 1 つの摩擦係数のデータ上で判断することになるが、前述のように短い距離のデータは長い距離の摩擦の一部を成しており、その値や変化が同じ傾向を示していたので、問題はないと考えられる。

図 4 から、 α -C 膜の場合には初期なじみまで摩擦係数が低下したあと、摩擦係数が徐々に増加するが、ピンの摩擦面周囲への DLC の移着と、ディスク表面への DLC と鉄摩擦粉の混合物と思われる物質の付着が始まると、摩擦係数が低下し始めることがわかる。

ピンの摩擦部周囲の付着物は図 4(c)のラマン分光スペクトルから、コーティングしたまま (as-depo) の膜に比べて D ピークと G ピークの間のくぼみが大きくなっており、これから熱影響を受けた α -C が摩擦部の周囲に付着したものと考えられる。

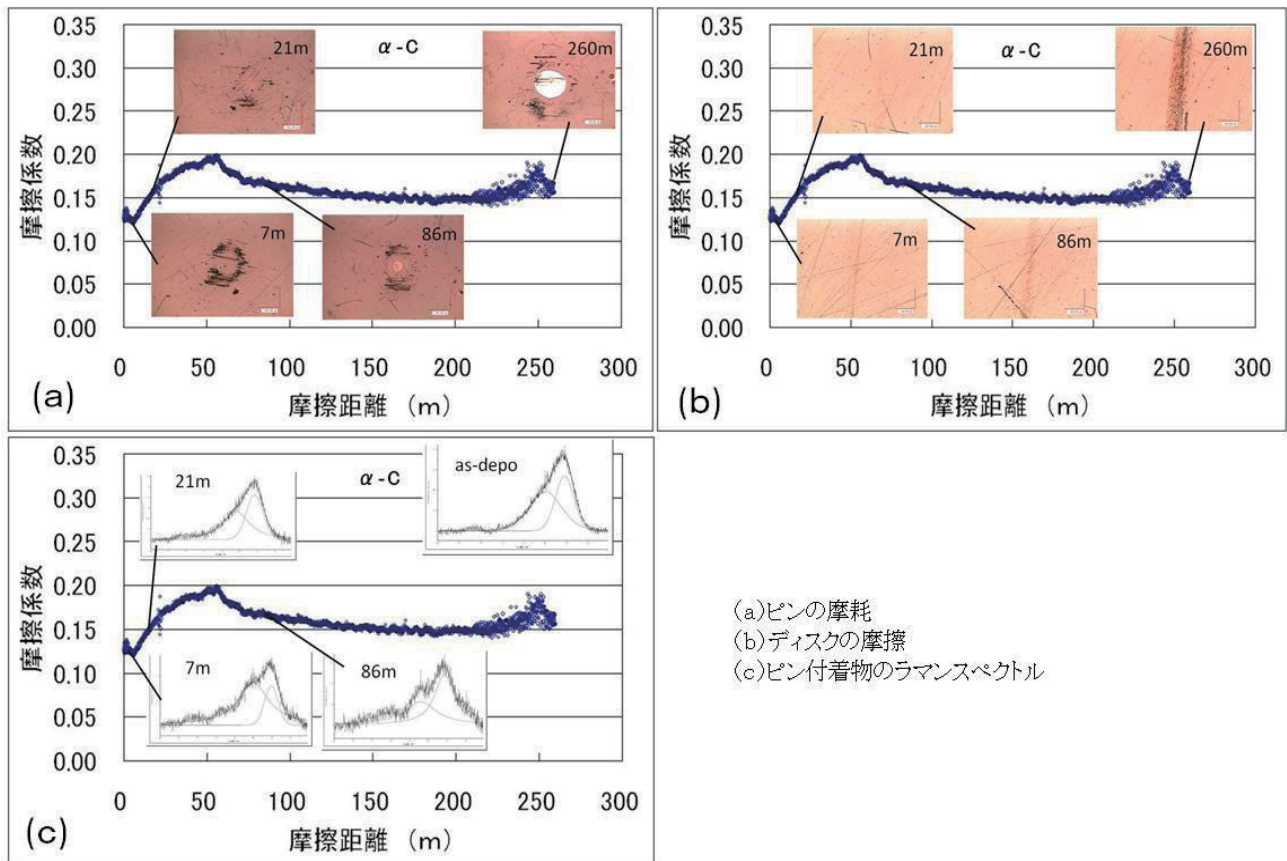


図 4 α -C 膜の摩擦係数と摩擦痕およびピン付着物のラマンスペクトルの関係

3. 2 α -C:H 膜

α -C:H 膜の摩擦試験データを図 5 に示す。 α -C:H 膜の摩擦係数は α -C 膜とは異なり、初期には 0.15 程度の低い値を示すが、その後一方的に上昇する結果となった。摩擦距離が 1079m (1 時間の摩擦) と長くなっても α -C:H 膜が残っており、摩擦係数が高く、耐久性に優れた膜であ

ることが分かった。

α -C:H膜の場合、 α -C膜に見られたようなピンの摩擦部周囲への熱影響を受けて摩耗したDLC膜の付着が少なかった。このため、図5(c)にピンの摩擦部周囲に付着した物質のラマン分光分析を行っているが、この結果は付着物というより、その下層にあるピンにコーティングされた α -C:H膜を観察したものである。

本研究で用いた α -C:H膜に特徴的な現象として、ピンの摩耗部に条痕が見られ、また摩擦の相手材であるディスク表面にも対応する条痕が見られることである。

DLCの摩擦係数は一般的に低いと言われているが、このように自分自身および相手材を削る作用が働いていることから、条痕の本数や深さが増すことによって徐々に摩擦係数が上がっていったものと考えられる。

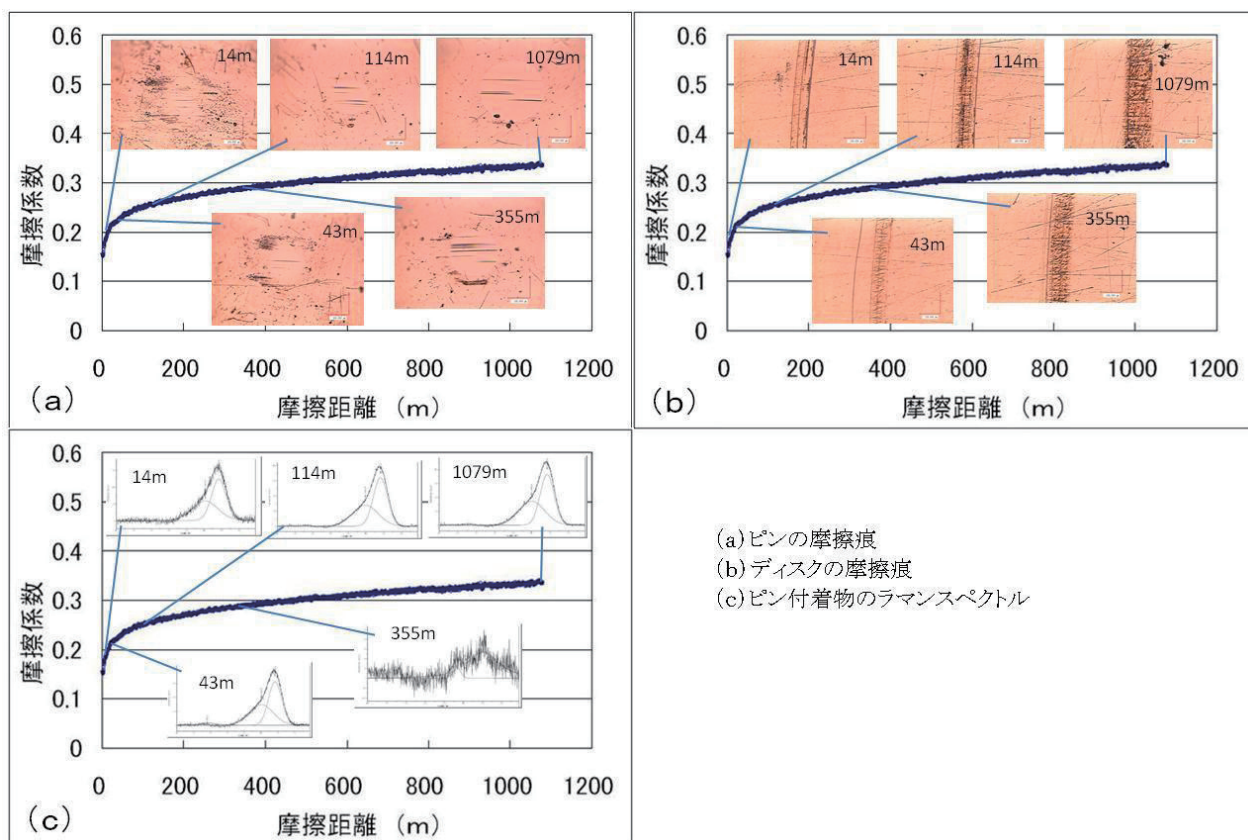


図5 α -C:H膜の摩擦係数と摩擦痕およびピン付着物のラマンスペクトルの関係

4. 考察

水素フリーDLC膜はダングリングボンドが多いので、他の物質と反応しやすく、このため大気中では一般に摩擦係数が大きいと言われている。ただし、大気中に置いた水素フリーDLC膜は水分や吸着物の影響でその表面が安定化しているため、摩擦初期には低摩擦係数を示す。このことから、本研究で用いた α -C膜も摩擦初期にはなじみ効果と安定化した表層の影響で摩擦係数が約0.14から約0.12へ低下するが、さらに摩擦を続けると、安定化していた表面のDLC層が摩耗し、

摩耗面積の増大とともに、 α -C 膜が本来持っている 0.3 程度の高い摩擦係数へと上昇していく傾向を示した。

その後、ピンの周囲には摩耗した α -C 膜が付着し始め、相手材のディスク表面にも摩耗した鉄の酸化物と摩耗した α -C 膜の混合状態と思われるものが付着し、再び摩擦係数が低下し始める。そして、この低摩擦係数は α -C 膜が摩耗してピンの基材が露出するまで続くことになる。

α -C 膜のように硬い物質は室温では摩耗しにくいだが、摩擦によって部分的に温度が高くなり、軟化して摩耗したものと考えられる。摩耗粉となった α -C はダングリングボンドが多いので他の物質と反応しやすく、摩擦痕周囲やディスク表面へ付着して残り、これが低摩擦係数を発現して今回の α -C 膜の特徴を出したものと考えられる。ピンに付着した物質が熱影響を受けた DLC であることは付着物のラマン分光スペクトルから理解される。

水素含有 DLC については、ダングリングボンドが終端されているので、表面が安定化しており、このため一般に大気中や真空中で低摩擦係数を示すと言われている。しかしながら、本研究で用いた α -C:H 膜はこれとは違い、摩擦初期には約 0.15 の低摩擦係数を示したものの、摩擦とともに次第に大きな摩擦係数となった。

摩擦係数が大きい場合、発熱も大きくなるので、約 250°C で軟化する一般的な水素含有 DLC 膜は水素フリー DLC 膜より軟化しやすく、摩耗も速いと予想されたが、結果はこれとは逆であった。ただし、寿命については α -C:H 膜の方が α -C 膜より 2.5 倍ほど厚いので、長短の判断は今回の試験結果からはできない。

本研究で用いた α -C:H 膜が高い摩擦係数を示す原因のヒントは α -C:H 膜自身についての摩擦痕とディスク表面の摩擦部についての深い傷にあると考えられ、大きな摩擦係数はこの傷つけ効果で生じているものと解釈される。相手材に傷をつける効果は、自分自身が硬いことと、相手材との界面に潤滑作用を持つ物質が無いことによって生じる。 α -C:H 膜自身の摩耗粉がピンとディスクの両方に付着していないことから、摩擦熱で α -C:H 膜が摩耗する場合には、 α -C:H 膜にダングリングボンドが少ないため他の物質と反応しにくく、その周囲から外れて行くこと、および軽量の炭化水素となって気化して摩擦系から除去されたことが考えられる。いずれにしろ、界面に潤滑作用を持つ物質を継続的に保持できない状況が発生している。軽量の炭化水素を発生する場合には摩擦熱を消費するので、 α -C:H 膜の温度上昇を抑制し、膜の摩耗速度を遅らせていることも考えられる。

DLC の硬さと水素含有量は相関⁴⁾があり、水素含有量が多いほど軟らかくなると言われている。このことから、本研究で使用した α -C:H 膜の水素含有量は不明であるが、硬い方の分類に入るので水素含有量が 20at%程度以下と推定され、そのような膜は必ずしも低い摩擦係数を示さないとも言われている。したがって、水素含有 DLC 膜でも今回のような高い摩擦係数を示したものと考えられる。

5. まとめ

本研究ではマグネトロンスパッタ法で成膜した水素フリーDLC膜 (α -C膜) と、プラズマ CVD 法で成膜した水素含有 DLC 膜 (α -C:H 膜) を用いて大気中でピンオンディスク試験を行い、それらの摩擦特性を調べた。DLC 膜は先端半径が 3mm のピンにコーティングし、摩擦の相手材には高速度工具鋼 SKH51 製のディスクを用いた。試験の結果、両者の摩擦特性に大きな違いが見られ、その中から以下の結論を得た。

- (1) α -C 膜は摩擦初期に表層の安定層が摩耗するまで低い摩擦係数を示すが、表層が摩耗すると本来の高い摩擦係数へ向かって上昇する。その後、摩擦熱によって α -C 膜が軟化し、これが自分自身および相手材に付着して摩擦系に残り、低い摩擦係数を維持する。
- (2) 本研究で使用した、水素含有量が少なく、硬さの高い α -C:H 膜は摩擦初期に低い摩擦係数を示すが、摩擦とともに高い値へと上昇する。また、 α -C:H 膜自身と相手材の両方に深い引掻き傷が生じ、これが高い摩擦係数を示す原因になっている。この高い摩擦係数は摩耗した α -C:H 膜が摩擦系へ残らないことによって生じている。

謝辞 本研究に用いた DLC 膜は株式会社不二越殿にコーティングしていただきました。また、本研究の一部は福井工業大学の平成 20 年度の特別研究費の助成を受けて行いました。ここに深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 加納 眞 ; DLC コーティングの適用技術と課題, トライボロジスト, **52** (2007) 186-191.
- 2) 安藤淳二、中西和之 ; Si 含有 DLC 膜のトライボロジー特性とその応用, トライボロジスト, **52** (2007) 120-125.
- 3) S. Aisenberg and R. Chabot; J. Appl. Phys., **42** (1971) 2953.
- 4) 斎藤秀俊 ; DLC 膜とは-DLC 膜を整理する-, 表面技術, **53** (2002) 706-710.
- 5) 大竹尚登監修 ; DLC の応用技術, シーエムシー出版 (2007) 1-4.

(平成 21 年 3 月 31 日受理)