

令和 3 年 6 月 9 日現在

機関番号：34310

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K03906

研究課題名(和文) DLC膜の疲労強度に及ぼす膜内特性分布の影響解明-“超”寿命領域を目指して-

研究課題名(英文) Effects of Mechanical and Structural Properties in Plane on Fatigue Strength of DLC Films -For Super Long Life-

研究代表者

中村 守正 (Nakamura, Morimasa)

同志社大学・理工学部・准教授

研究者番号：00464230

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本課題ではDLC膜の力学的特性や物性の分布を調査し、より高疲労強度を有するDLC膜形成のための指針を得ることを目的とした。繰返し押付け試験機は1号機、より利便性と問題点に対応した2号機、さらに低面圧ではあるがより高周波数で押付けが可能なボルト締めランジュバン型超音波振動子を用いた押付け試験機を新たに開発した。試験後の圧痕において、複数の測定位置でのラマン分光分析の結果得られるラマンスペクトルのDピーク位置とGピーク位置の強度比と、Gピーク位置の変化の関係をグラフ化した。その結果、一見DLC膜が損傷していると判断される箇所でも実際には健全であると評価可能と判断される領域があることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

DLC膜の疲労強度と、膜に内在する力学的特性、物性の分布との相関性に着目したことが独自性である。この取り組みはDLC膜のみならず多くの硬質皮膜種にも有益な知見を与えている。一方、将来、他種の皮膜において長寿命、高疲労強度を有する硬質皮膜が開発された場合にも、10の7乗回を超えるいわゆる超寿命領域での損傷形態を把握できる試験法が必要になる。このことから先行して試験法、評価法に着眼し、開発しておくことは独創的であり、学術的ばかりでなく工業的、社会的にも大きな波及効果が期待できる。

研究成果の概要(英文)：This research aimed to obtain information about deposition of Diamond-Like (DLC) films having higher fatigue strength. So that, mechanical and the other properties of DLC films were investigated. 3 types of cyclic indentation test rigs were developed, second one was improved to solve some problems of first one, and third one was fabricated to indent with much higher frequency using the Langevin type ultrasonic transducer. In the indentation impression generated by the cyclic indentation tests, Raman spectroscopy was carried out to various locations in the impressions. And intensity ratio of D peak to G peak and G peaks shift were investigated. As a result, it was found that there are a certain area in that diagram where damaged films in this area could be evaluated as fine and could be used.

研究分野：設計工学・機械要素・トライボロジー

キーワード：硬質皮膜 ドライコーティング 力学特性 破壊

## 1. 研究開始当初の背景

過酷環境下で用いられる金型や歯車歯面などには未だに DLC 膜の適用が進んでいない。それは DLC 膜に大きな繰返し負荷をかけると早期に損傷してはく離するためである。この早期損傷には DLC 膜に内在する残留応力や密着性、硬さ、ヤング率といった力学的特性や密度等の物性、すなわち膜特性の分布が影響しているのではないかと考えた。その解答が見出せれば、DLC 膜の疲労強度向上に繋げることができるはずである。

DLC 膜は低摩擦・高い耐摩耗性を有し、高しゅう動性を要求される機械要素部品をはじめ、理容鋏や、また、そのガスバリア性からペットボトル内面といった生活用品にも適用されてきた。しかしながら高面圧下では比較的容易にはく離や割れが発生し、その機能を十分に発揮できないことが問題となっている。そのため、DLC 膜と基板の間に中間層を導入したり DLC 膜に異種の元素を混入させる多元系皮膜を生成したりといった様々な取り組みがなされてきた。しかしながら、この問題は未だに解決されていない。

これまで、アンバランスドマグネトロン (UBM) スパッタ法で形成した DLC 膜に対して繰返し押付け試験装置を用いて約 2.5GPa の面圧を 5000 回発生させた後にできた圧痕において、DLC 膜のはく離を確認した。これは、DLC 膜自体の強度が低く、発生したき裂が DLC 膜と基板との界面に進展して、はく離を誘起したものと考えざるを得ない。

一方で、これとは異なる場所に同じ条件で繰返し押付け試験を行っても、はく離が確認できない箇所があり試験結果のばらつきが大きいことが確認された。このことは、DLC 膜の密着性、硬さといった力学的特性や、密度といった物性の分布、ピンホールやドロップレットといった皮膜の欠陥などの要因が強く影響していると考えられる。すなわち、高疲労強度 DLC 膜を実現するためには、膜の強度とこれら要因の関係を明らかにしておく必要がある。

そこで、まず同じ一つの DLC 膜において、力学的特性や物性の分布を検討する。さらに、繰返し押付け試験でできた圧痕内部における物性についても調査する。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、DLC 膜の高疲労強度化を目指し、 $10^7$  回の負荷回数でも損傷しにくい DLC 膜を被覆するための指針を得ることである。

## 3. 研究の方法

### (1) DLC 膜の形成

DLC 膜の形成には、アンバランスドマグネトロン (UBM) スパッタ法 ((株)神戸製鋼所製、UBMS202) の他、プラズマ CVD 法 (神港精機(株)製、ACV-1060D) を用いて形成した。ここでは、主として UBM スパッタ法により形成した DLC 膜の評価結果について説明する。DLC 膜形成のための基板材料は、機械要素用鋼材としても用いられる SCM415 である。SCM415 製の基板は寸法が  $40 \times 40 \times t_6$  であり、浸炭焼入れ、焼戻しを行い基板の表面硬さを HRC 約 58.0、有効硬化層深さを 0.8 mm になるよう調製した。その後、皮膜形成面を鏡面にするためにラッピング処理を施した。Table 1 は DLC 膜形成条件を示す。

Table 1 Deposition conditions of DLC films.

Parameter	Cr/C interlayer	a-C:H
Sputtering power, $W_s$ (kW)	Cr: 1.5 → 0.0 C: 0.0 → 3.0	Cr: 0.0 C: 3.0
Substrate bias voltage, $V_b$ (V)	-50	0, -50, -100, -150, -200, -300
Gas flow rate, $V_p$ (ml/min)		Ar: 30 CH <sub>4</sub> : 1.5
Deposition temperature, $T$ (K)		673
Deposition time, $t_d$ (min)	44	220

### (2) 繰返し押付け試験

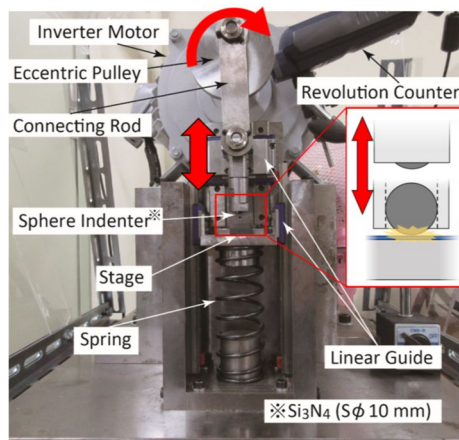


Fig. 1 Cyclic indentation test rig.

Table 2 Test conditions of cyclic indentation.

Parameter	Value
Workpiece material	SCM415
Workpiece size, mm	40 x 20 x 6.0
Substrate bias voltage, V	0, -200
Indenter material	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Indenter size, mm	S φ 10
Indentation load, N	117, 108
Maximum Hertzian contact pressure, GPa	approx. 2.5, 2.3
Rotation speed, min <sup>-1</sup>	120
Number of indentation	3000 - 15000

Fig. 1 は、自作の繰返し押付け試験機（1号機）である。この1号機他、ボイスコイルモータを用いた2号機、さらに、ランジュバン型超音波振動子を用いてより短時間で10<sup>7</sup>回もの回数を押付けることが可能な押付け試験機も製作した。ここでは主として1号機を用いて得た結果について述べる。

繰返し押付け試験機1号機の主な構成部品は、球圧子、円筒型ジグを上下運動させるためのインバータモータ（（株）三菱電機製、SF-HRCA 3.7 kW）、インバータモータに取り付けた偏心プーリと円筒型ジグを結合するためのコネクティングロッド、試験片を保持するためのステージ、球圧子を皮膜に押付けた際に力を作用させるためのコイルばねである。

押付け回数は、3000 から 15000 回までの範囲とし、押付け速度は 120 min<sup>-1</sup>とした。押付け荷重、面圧については、ばね定数 4 N/mm 及び 3 N/mm の 2 種類のコイルばねを用いることによって、荷重はそれぞれ約 117, 約 92 N, 最大ヘルツ面圧では約 2.5 GPa, 約 2.3 GPa を生じさせた。なお、皮膜形成時の膜質のばらつきによる試験結果への影響を可能な限り排除するため、繰返し押付け試験は一連の押付け回数に対して同一試験片上で行った。Table 2 に、繰返し押付け試験条件を示す。押付ける球圧子には、基板よりも硬度の高い窒化ケイ素（Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>）製の直径 10 mm の球（硬さ 1600 HV）を用いた。

### （3） ラマン分光分析

DLC 膜の圧痕に対してラマン分光分析（ナノフォトン株式会社製、Raman Touch、レーザ波長 531.8 nm）を行った。レーザの励起強度は 3.39 mW としたが、この励起強度でレーザを 0V の基板バイアス電圧で形成した DLC 膜に対して照射すると、この条件で生成した皮膜表面にのみレーザ照射による炭化（焦げ）を確認した。そのため、0V で形成した皮膜に対しては、レーザの励起強度を 1.97 mW に低下させて分析した。得られたラマンスペクトルのピークフィット解析にはガウス関数のみを用いて 1350 cm<sup>-1</sup> 付近の D ピークと 1590 cm<sup>-1</sup> 付近の G ピークの 2 種類に着目してピーク分離を行った。なお、ピークフィット解析の結果誤差は約 10 ~ 35 cm<sup>-1</sup> であった。

次に、DLC 膜のラマンスペクトルのピークフィット解析の結果得られる 2 つのピークそれぞれから計算可能なもののうち、DLC 膜のラマンパラメータとして良く用いられている  $I(D)/I(G)$ 、 $FWHM(G)$ （Full Width at Half Maximum of G peak）を用いて評価した。 $I(D)/I(G)$ は、D ピークと G ピークの強度比として定義され、その減少と共に sp<sup>2</sup> クラスターのサイズも低下することが Ferrari らによって説明されている。一方 Issac らは、 $I(D)/I(G)$ は sp<sup>2</sup> 結合炭素の不規則性の度合いを示す特徴量であると報告している。D ピークや G ピーク、それらのデータから計算されるラマンパラメータは、sp<sup>2</sup> 結合炭素の情報を示しているものの、sp<sup>3</sup> 結合炭素の情報を直接内包しているわけではないことに注意しなければならないが、 $I(D)/I(G)$ と後述する G ピーク位置が皮膜に含まれる sp<sup>3</sup> 結合炭素の量と相関があるとされている。一方、 $FWHM(G)$ は G ピークの最大強度の半分の位置におけるピークの幅と定義されている。 $FWHM(G)$ は結合長さや結合角のような構造の不規則性を示す特徴量とされており、値が大きくなるに伴い不規則性が高くなる。

## 4. 研究成果

### （1） 押付け試験後にできた圧痕に対するラマン分光分析

繰返し押付け試験によって生じた圧痕における DLC 膜の構造変化を調査するため、圧痕内部に対してラマン分光分析を行った。ここでは代表例として、押付け回数 3000 回、10000 回、15000 回のものについて示す。圧痕の基準位置（ゼロの位置）は、圧痕が円形ではあるものの歪んでおり精度よく決めることが難しいので、概ねの中心位置とした。

Fig. 2, 3 は、繰返し押付け試験で DLC 膜にできた圧痕の基準位置からの距離と、 $I(D)/I(G)$ の関係を示している。凡例にある例えば“3-3000-0-1”は、“ばね定数-繰返し回数-DLC 膜形成条件の基板バイアス電圧-試料番号”を表しており、以降同様の表記を用いている。ここでは一例として、基板バイアス電圧を 0V で形成したものの結果を示す。Fig. 2, 3 から、 $I(D)/I(G)$ が変化しているのは、圧痕において直接球圧子が接触している約 300 μm の領域内であることが確認できる。特に基準位置から 150 μm 以内、すなわちヘルツ接触幅の領域では、 $I(D)/I(G)$ の変動が大きいことから、圧子が直接接触することで DLC 膜は直接荷重を受けるため、 $I(D)/I(G)$ は変化すると考えられる。また、試験機のコイルばねに 4 N/mm のものを使用したいわゆる高面圧条件では、押付け回数が 10000 回と 15000 回の条件について、 $I(D)/I(G)$ が圧痕の基準位置からの距離約 300 μm の範囲で変化していることが認められる。3 N/mm のコイルばねを使いたいわゆる低面圧条件では、 $I(D)/I(G)$ の変化が成膜時のままの状態に比較すると増加する一方であるのに対して、高面圧条件

では成膜時のままの状態から増加するだけでなく、基準位置から 150  $\mu\text{m}$  以内のヘルツ接触幅の領域においては減少していることが確認できる。 $I(D)/I(G)$ の減少は、 $\text{sp}^2$ 結合炭素のクラスタサイズが減少することで生じるため、高面圧条件で押付け回数が多い 10000 回と 15000 回のヘルツ接触幅領域では  $\text{sp}^2$ 結合炭素が破壊され、クラスタサイズが減少したためであると考えられる。反対に低面圧条件は、 $\text{sp}^2$ 結合炭素のクラスタサイズの減少を生じさせるには面圧が低かったといえる。4 N/mm と 3 N/mm のばねがそれぞれ発生させる面圧の差は約 0.2 GPa であり生じさせた面圧（高面圧の場合）の約 8% と大きいわけでないが、このような小さな面圧の差であっても繰り返し押付け試験は  $\text{sp}^2$ 結合炭素のクラスタサイズを変化させることがわかった。

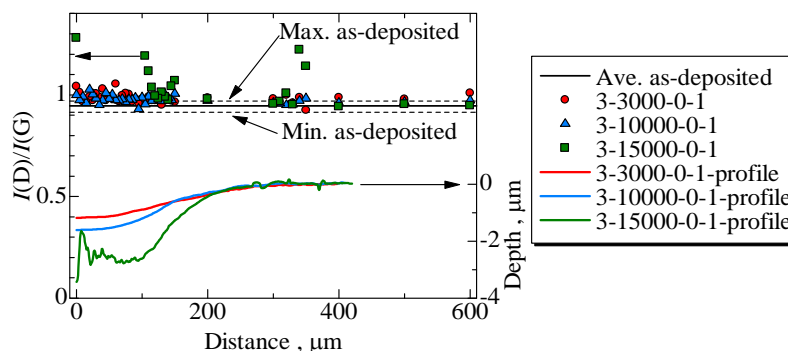


Fig. 2 Changes in  $I(D)/I(G)$  and profile in the indentation impressions on DLC films using coil spring of 3 N/m.

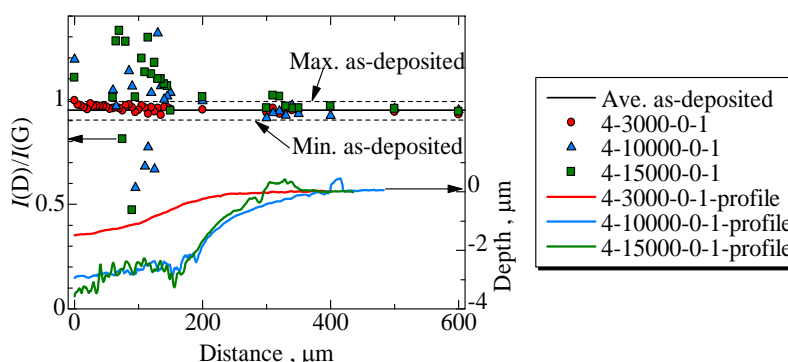
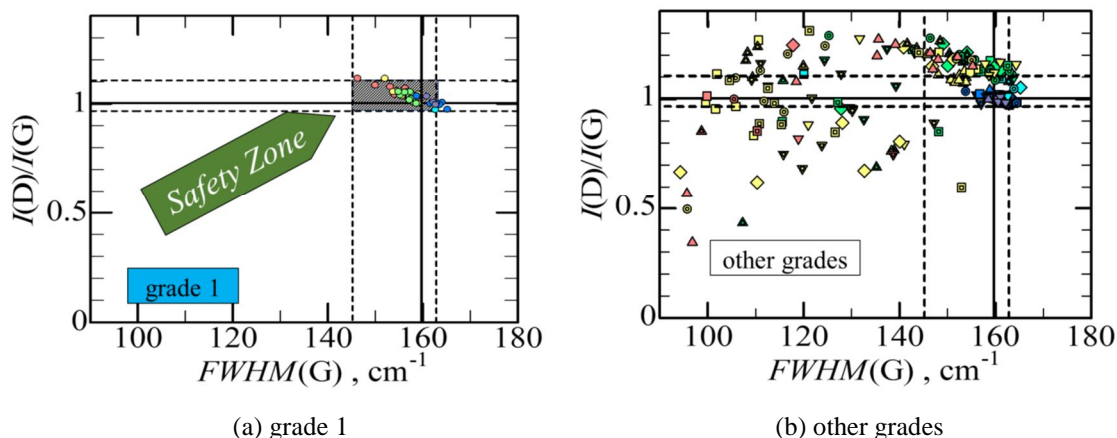


Fig. 3 Changes in  $I(D)/I(G)$  and profile in the indentation impressions on DLC films using coil spring of 4 N/m.

## (2) ラマンパラメータの関係と DLC 膜の健全性の推定

これまで、圧痕における DLC 膜の損傷度合を評価するのに押付け回数を基にしてきたが、押付け回数と圧痕断面積の関係から皮膜種と試験条件ごとに見たところ、押付け回数の増加に伴って概ね圧痕の断面積は単調増加しているが、一部はそうに変化していないことがわかった。これは、基板に硬さの分布があることや、DLC 膜形成条件のうち基板バイアス電圧の変化により生じた膜質の違いなどが要因と考えられる。これらの要因に影響を受けない評価を行うためには、基板の硬さ分布や膜質のばらつきに影響される可能性のある押付け回数ではなく、押付け試験によって皮膜が実際にどれだけ変形したのかを示す圧痕断面積を基にして評価すべきであると考えた。そこで、圧痕断面積を 4 グレードに分類することを試みた。

また、金属顕微鏡画像による圧痕観察や EDX 分析による元素組成マッピングの結果から、基板の露出は圧痕の基準位置すなわち中央付近から生じ、押付け回数の増加に伴ってそれが圧痕外側に向かって拡大していることがわかった。このことから、圧痕断面積といった変形量に加えて、圧痕における位置についても損傷の状態を表す因子の 1 つと考える。そこで、圧痕における基準位置からの距離の位置情報をも考慮することにした。



(a) grade 1 (b) other grades  
 Fig. 4 Classification of grade 1 and other grades of Raman results between  $I(D)/I(G)$  and  $FWHM(G)$  of DLC films and proposal of “safety zone”.

Fig. 4(a), (b)の  $I(D)/I(G)$  と  $FWHM(G)$  の関係は、圧痕断面積を4グレードに分類した後、圧痕の基準位置からの距離に応じてプロットをカラーリングすることによって位置情報を追加したものである。Fig. 4(a), (b)から、全ての条件において圧痕の基準位置に近いほど皮膜形成時のままのDLC膜のラマンパラメータから変化している。このことから、圧痕中心になるほど膜質が成膜時のままの状態から変化していることがわかる。ここで、圧痕断面積が最も小さいものが属するグレード1において、各閾値の範囲内で明瞭な負の相関が認められる。また、 $FWHM(G)$ の大きい方の閾値から小さい方になるにつれプロットのカラーが青から赤に推移していることから、基準位置に近づくにつれ  $FWHM(G)$ の小さい方の閾値により近づいていることも確認できる。

グレード1に属する結果は、皮膜形成時のままのそれぞれのラマンパラメータの最大・最小値で区切られた領域に全て収まっている。このような場合、繰返し押付け試験に起因した皮膜の変質は、皮膜形成時のままの膜質のばらつきの範囲内であると思われる。一方、グレード1以外の結果については、基準位置から300～600μmとより離れた領域のラマンパラメータが成膜時のものの最大・最小値で区切られた領域に収まっているもの、基準位置から300μmまでの領域において多くがばらつきの範囲から外れている。このことから繰返し押付け荷重によって、成膜時から膜質が変化しているといえる。したがって、この領域を繰返し押付け試験後の皮膜の健全性を判定するために用いることができると考え、これを“safety zone”と名付けて提案する。なおここで言う健全性とは、負荷を繰返し作用させた後のラマンパラメータの変化、すなわち膜質の変化が成膜時の状態のばらつきの範囲に収まっており、圧痕だけでなく圧痕の外側も含めて皮膜形成時と同様に機能すると思われる状態を指す。この“safety zone”に属する領域は、一見したところ損傷しており健全な状態とは言えないが、実際には膜質を保った状態ということがわかった。このことから、この領域に属する場合は、まだDLC膜の機能を保持しているといえる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Takagawa Yuka, Nakamura Morimasa, Miura Ken ichi, Kobata Junpei	4. 巻 2020
2. 論文標題 Relationships between Raman parameters obtained from cyclic indentation impressions on DLC coatings	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Surface and Interface Analysis	6. 最初と最後の頁 1, 5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/sia.6780	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Takagawa Yuka, Nakamura Morimasa, Miura Ken ichi, Kobata Junpei
2. 発表標題 Relationships between Raman parameters obtained from cyclic indentation impressions on DLC coatings
3. 学会等名 18th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高川祐加, 中村守正
2. 発表標題 繰り返し球圧子押し付け後のDLC膜構造変化
3. 学会等名 日本塑性加工学会関西支部 平成 30 年度 関西支部 若手技術交流会 兼 関西支部 第 36 回先端塑性加工技術コロキウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 木村一貴, 中村守正, 松岡敬
2. 発表標題 ボイスコイルモータを用いたDLC膜の繰り返し押し付け試験機の開発
3. 学会等名 第22回関西表面技術フォーラム（オンライン）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山元拓真, 中村守正, 松岡敬, 三浦健一, 小島淳平
2. 発表標題 超音波振動子を用いたギガサイクル繰返し押付け試験機によるDLC膜の損傷評価 -損傷形態に及ぼす成膜条件の影響-
3. 学会等名 第22回関西表面技術フォーラム(オンライン)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 木村一貴, 中村守正, 松岡敬
2. 発表標題 ボイスコイルモータを用いたDLC膜の繰返し押付け試験機の開発および圧痕の評価
3. 学会等名 日本機械学会関西支部第96期定時総会講演会(オンライン)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山元拓真, 中村守正, 松岡敬
2. 発表標題 超音波振動子を用いたギガサイクル繰返し押付け試験によるDLC 膜の損傷評価
3. 学会等名 2020年度砥粒加工学会学術講演会, 秋田(オンライン)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	小島 淳平  (Kobata Jyunpei)  (00566424)	地方独立行政法人大阪産業技術研究所・和泉センター・主任 研究員   (84431)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------