

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：33401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560172

研究課題名(和文) CVDダイヤモンドが真空中で超潤滑特性を発現するメカニズムの研究

研究課題名(英文) Study on the mechanism of ultra-low friction coefficient of CVD diamond in vacuum

研究代表者

神田 一隆 (KANDA, Kazutaka)

福井工業大学・工学部・教授

研究者番号：60091675

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円、(間接経費) 1,290,000円

研究成果の概要(和文)：近年、CVDダイヤモンドと金属の真空中での摩擦試験で、0.1以下の低摩擦係数を示す超潤滑現象が見つかった。これまで金属材料は真空中で高い摩擦係数を示すと考えられてきたが、この現象は従来の考えでは説明がつかない。

そこで、本研究では、このメカニズムを明らかにするため、CVDダイヤモンドを用いて様々な金属材料との摩擦試験を行った。その結果、摩擦面の元素分析から、真空中で低摩擦係数を示す場合の摩擦面には炭素と酸素の両方が存在することが明らかとなった。そして、金属表面の酸化膜中の酸素がダイヤモンドを黒鉛化する触媒の役割を果たし、真空中での低摩擦係数を発現していることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Recently, super-lubricity phenomenon showing low coefficient of friction of 0.1 or less were found in the friction test performed in vacuum for the combination of CVD diamond and metals. This phenomenon can't be explained by conventional theory, since almost all metals are thought to show high coefficient of friction under vacuum condition. To clarify the mechanism of this phenomenon, friction tests for the combination of CVD diamond and many kinds of metals were carried out in air, vacuum, and argon. In this experiment, three types of stainless steels with different Ni contents were used for mating material of CVD diamond. From the XPS analysis of sliding surfaces, carbon and oxygen was found for combination of CVD diamond and metals, which show especially low coefficient of friction. From these results, it was clarified that the oxygen in the oxide film play a role as a catalyst for graphitization of diamond, and showing a low coefficient of friction in vacuum.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・設計工学・機械機能要素・トライボロジー

キーワード：ダイヤモンド CVD 摩擦係数 真空 アルゴン 酸化膜

1. 研究開始当初の背景

大気中では潤滑剤を用いることによって容易に 0.1 以下の摩擦係数を実現することができるが、宇宙空間や真空装置内のような真空中では材料同士が溶着しやすいため、それが容易ではなく、長時間にわたって安定して動作する潤滑剤の種類も限られる。

このような状況下で、近年、真空中の摩擦試験で CVD ダイヤモンドとステンレス鋼 SUS304 の組合せが低摩擦係数を示すことが明らかとなった。このことは、真空中で動作可能な無潤滑摺動部材の可能性を示唆するとともに、従来の理論ではこの現象が説明できないため、今後の応用展開に向けてその説明が必要となってきたことを示している。

2. 研究の目的

研究開始当初までに調べた材料の中では、ステンレス鋼 SUS304、インコネル、インコロイなどの Ni と Cr を含有する金属がダイヤモンドに対して低摩擦係数を示し、そうでない金属が高摩擦係数を示す傾向が見られたことから、Cr と Ni でダイヤモンドを黒鉛状物質に変換する金属触媒説が考えられたが、中には Ni-P めっきのように Cr を含まない金属でも低摩擦係数を示す例が見られ、釈然としない状況であった。

この要因を明らかにすることにより、真空中と大気中の両方の雰囲気で使用可能な高性能摺動部材を提供することができることから、本研究はダイヤモンドと特定の金属材料が真空中で低摩擦係数を発現するメカニズムを解明することを研究の目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、上記の目的のため、化学蒸着法で超合金基板上に合成したダイヤモンド (CVD ダイヤモンド) を使い、これと各種の金属材料の摩擦試験を行った。摩擦試験としては東京都立産業技術センターにて 3 球式のボールオンディスク試験を真空中および大気中で行い、福井工業大学ではピンオンプレート試験をアルゴンガス中および大気中で行った。アルゴンガス中の試験は反応性ガスのない真空中の代替試験として行っている。図 1 には東京都立産業技術センターで行った三球式ボールオンディスク試験の模式図を示す。

CVD ダイヤモンドは基板上に合成した後、ダイヤモンド研磨ディスクを用いて鏡面になるまで研磨した。また、CVD ダイヤモンドと摩擦する金属材料としては、Ni の含有量が異なる 4 種類のステンレス鋼、高速度工具鋼を用い、このほか CVD ダイヤモンド同士の摩擦試験を行うため、CVD ダイヤモンドをコーティングしたピンも用いた。金属材料の球の半径およびピンの先端半径は 3mm とした。

摩擦試験を行うと、摩擦痕ができ、摩耗粉が発生するが、この摩耗粉には摩擦で生成されるトライボマテリアルと呼ばれる物質が集まっているので、これを炭素系物質の同定に有効なツールとされるラマン分光分析で

調査した。

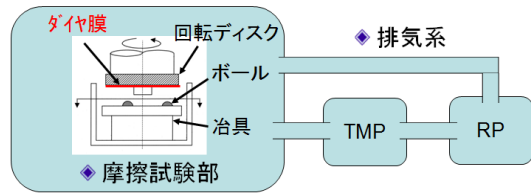


図 1 摩擦試験装置の模式図

4. 研究成果

(1) 真空中での試験

これまでに行ってきた摩擦試験では、Ni と Cr を含有する金属材料が CVD ダイヤモンドとの間で低摩擦係数を示したことから、まず Ni の効果を調べるため、Ni 含有量が異なる 3 種類のステンレス鋼 (SUS430, SUS431Ni, SUS304) 製の球を作製し、真空中で摩擦試験を行った。摩擦試験条件は三球全体の荷重が 100N と 200N、摩擦速度 31mm/s である。これより得られた摩擦係数の時間変化を図 2 に示す。

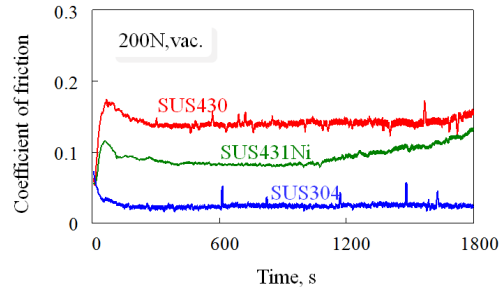


図 2 Ni 含有量の異なるステンレス鋼とダイヤモンドの摩擦係数の時間変化

この図から Ni 含有量の多いステンレス鋼の方が摩擦係数が小さくなることが明らかとなった。しかし、なぜそのような結果になるのか依然不明であった。そこで、それぞれの摩擦面に現れる特徴の違いを調べるため、摩擦部の XPS 分析とラマン分光分析を行った。

図 3 にはボールの摩擦部の電子顕微鏡写真と C と O についての XPS 分析結果を示す。この図に示されるように、低摩擦係数を示す Ni 含有量の多い SUS304 の摩擦面には C と O が

	SUS304	SUS431Ni	SUS430
100N			
EDS(5kV) C Kα			
EDS(5kV) O Kα			

図 3 ステンレス球の摩擦面の XPS 分析結果

多く存在し、摩擦係数が大きい Ni を含まない SUS440C の方には C は存在するが、0 が多くないという特徴的な違いがあることが明らかとなった。

従来の研究から、600 以上に加熱したダイヤモンドに 200Pa 程度の低圧酸素を導入するとその表面が黒鉛化することが知られている。SUS304 は比較した他のステンレス鋼より耐食性が高いことから、厚い不動態膜を形成していると考えられるが、この不動態膜の酸素がダイヤモンドを黒鉛状物質に変換する触媒の役割を果たしていると考えられる。

荷重 200N で高い摩擦係数を示した SUS430 でも荷重を 100N まで下げると、0.1 以下の低摩擦係数を示す。そこで、摩擦面に形成されている物質の違いを見るため、金属球の摩擦面のラマン分光分析を行った。SUS430 について、荷重を変えた時の摩擦面のラマンスペクトルの変化を図 4 に示す。

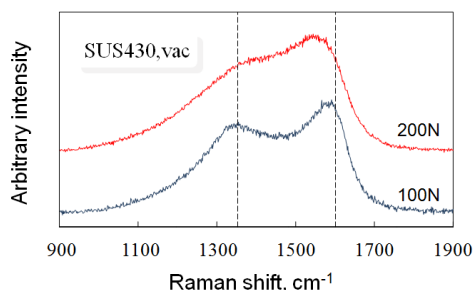


図 4 真空中でダイヤモンドとの摩擦で界面に生成した物質のラマンスペクトル

低摩擦係数を示した摩擦面のラマンスペクトルからは  $1330\text{cm}^{-1}$  の D ピークと  $1550\text{cm}^{-1}$  付近の G ピークが分離した黒鉛状物質の存在が確認される。これは金属入り DLC を加熱し軟化した DLC のスペクトルに類似していることから、CVD ダイヤモンドと SUS304 の摩擦においても同様なトライボマテリアルが生成されていると考えられる。他方、高い摩擦係数を示した SUS430 の方は D-ピークと G-ピークがあまり分離していないラマンスペクトルを示し、これは非加熱の硬い DLC のスペクトルに類似している。このことから、真空中で低摩擦係数を示す条件下では軟質な黒鉛状物質が効果的に生成されていることがわかった。

次に、SUS304 の不動態膜のような金属表面の酸化膜がダイヤモンドを黒鉛状物質化する触媒のような効果を持っていることを確認するため、金属球を 300 で 1 時間加熱してから摩擦試験を行った。図 5 には SUS440C の例を示すが、予想どおり他のステンレス鋼についても同様に摩擦係数が 0.1 以下の時間が長くなった。

## (2) アルゴン中での試験

CVD ダイヤモンドと高速度工具鋼 SKH51、および CVD ダイヤモンド同士の往復式摩擦試

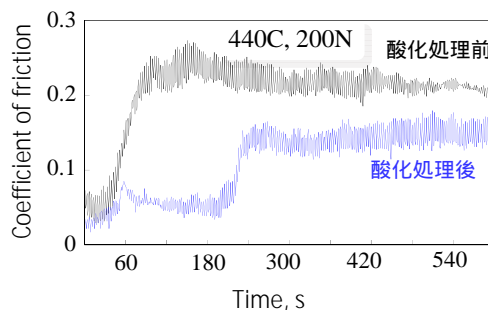


図 5 ステンレス鋼 SUS440C の酸化によるダイヤモンドとの摩擦係数の変化

験を大気中とアルゴン中に行った。アルゴン中の試験は真空の代替として行ったものである。その摩擦試験の模式図を図 6 に示す。

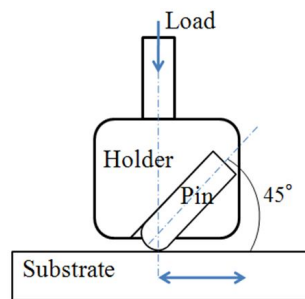


図 6 往復式摩擦試験の模式図

SKH51 と CVD ダイヤモンドの摩擦では、大気中およびアルゴン中ともに安定した低摩擦係数が得られ、荷重が増加すると摩擦係数が低下するという摩擦係数の加重依存性も確認された。しかし、CVD ダイヤモンド同士のアルゴン中での摩擦試験では図 7 に示すように荷重が大きくなると摩擦係数が不安定になった。

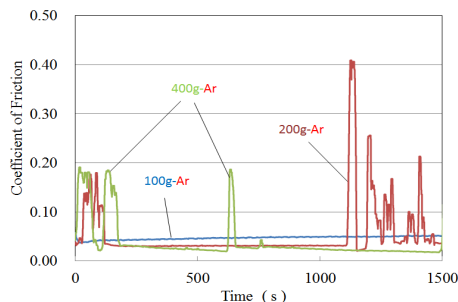


図 7 CVD ダイヤモンドのアルゴン中での摩擦係数の変化

これはダイヤモンドを黒鉛化する触媒の役割を果たす酸素が無いためと考えられる。なお、荷重 100gf では安定して 0.02 程度の摩擦係数を示しているが、これは系内に残る微量の酸素の影響と考えられる。

CVD ダイヤモンド同士の摩擦試験では、大気中では摩擦粉が摩擦部の周囲にほんのわ

ずかしか残らないのに対して、アルゴン中の試験では、燃焼するための酸素がないので、図8の挿入写真に示すように多くの摩耗粉が残る。そのラマンスペクトルを図8に示す。

この図からわかるように、摩耗粉のラマンスペクトルは、DLCの一種であるta-Cに似ている。これは摩擦で高温になった表面で、ダイヤモンドが黒鉛化する前に、急冷されて硬質なDLCの状態が残るためと考えられる。

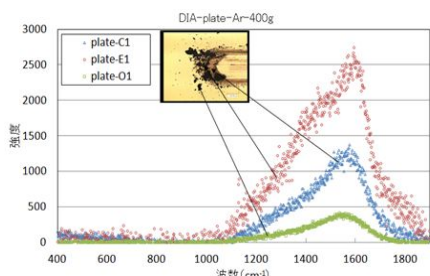


図8 アルゴン中でのダイヤモンド同士の摩擦による摩耗粉のラマンスペクトル

以上のことを結論としてまとめると、CVDダイヤモンドが特定の金属との組合せで0.1以下の低摩擦係数を示す超潤滑現象のメカニズムは以下になる。

金属表層の酸素および酸化膜が真空中でCVDダイヤモンドの黒鉛状物質化を促進し、低摩擦係数を発現する。

酸素がない雰囲気中では、CVDダイヤモンドの黒鉛状物質化反応が起こりにくく、硬質な炭素の摩耗粉が生成されるため、摩擦係数が大きくなる。

以上

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計11件)

神田一隆、ダイヤモンドおよびDLCの摩擦特性、トライボロジー会議2014春東京、2014年5月19日～21日、東京都渋谷区、国立オリンピック記念青少年総合センター。

Kenta Nakamura, Friction characteristics between CVD diamond and stainless steel under un-lubricated vacuum condition, World Tribology Congress 2013, 2013年9月8日～13日, Torino Italy.

中村健太、多結晶ダイヤモンド膜の鋼材との摩擦特性、トライボロジー会議2013秋福岡、2013年10月23日～25日、福岡市アクロス福岡。

中村健太、CVDダイヤモンドとステンレス鋼の真空下の摩擦特性、トライボロジー会議2012秋室蘭、2012年9月16日～18日、北海道室蘭市 室蘭工業大学。

神田一隆、CVDダイヤモンドの摩擦係数の荷重依存性、トライボロジー会議2012春

東京、2012年5月14日～16日、東京都渋谷区 国立オリンピック記念青少年総合センター。

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

神田 一隆 (KANDA, Kazutaka)  
福井工業大学・工学部機械工学科・教授  
研究者番号：60091675

### (2) 研究分担者

玉置 賢次 (TAMAOKI, Kenji)  
(地独) 東京都立産業技術研究センター・  
研究員  
研究者番号：20463052

### (3) 研究分担者

中村 健太 (NAKAMURA, Kenta)  
(地独) 東京都立産業技術研究センター・  
研究員  
研究者番号：20556849