

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月15日現在

機関番号：24506

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760082

研究課題名（和文） ダイヤモンドライクカーボン膜の構造と無潤滑下での摩擦特性

研究課題名（英文） Frictional Properties without lubricant and structure of diamond-like-carbon coatings

研究代表者

松田 聡（MATSUDA SATOSHI）

兵庫県立大学大学院・工学研究科・准教授

研究者番号：40316047

研究成果の概要（和文）：無潤滑状態で摩擦係数 0.05 以下の低摩擦を実現したダイヤモンドライクカーボンコーティング膜の低摩擦現象発現機構について検討を行った。高い圧力であるほど、ダイヤモンドライクカーボン膜間の摩擦係数は減少する傾向がみられた。また、構造中の欠陥を多く含む膜ほど安定した結果となった。各種分析の結果、コーティング膜への水分子の吸脱着が摩擦係数に大きく影響を及ぼすことを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：The aims of this study is to clear the mechanism of the nearly-frictionless diamond-like-carbon coatings without lubricant. The friction coefficient between coatings decreased as compressive load increased. The several analyses revealed that the presence of water molecules on the coating surfaces affected the friction coefficient.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・機械材料・材料力学

キーワード：材料設計・プロセス・物性・評価・DLC

1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンドライクカーボン（DLC）膜は、高硬度であるが低摩擦係数で耐摩耗性に優れ、相手材を傷つけない特徴を有しており、摺動部品への適用が期待されているコーティング膜である。これまで、国内・国外において成膜方法や膜の特性など多くの研究が行われており、自動車エンジンのシリンダなどに利用されている。DLC は非晶質炭素とも呼ばれ、sp² 型の炭素結合、sp³ 型の炭素結合、水素（C-H 結合）が混在する炭素材料の

総称である。これまでの DLC 成膜の研究では、まず物理蒸着法（PVD）や化学蒸着法（CVD）など様々な成膜方法が検討されてきた。その初期には膜のはく離の改善が大きな課題であり、中間層の導入などが行われてきた。その後、摩擦・摩耗特性をはじめとする膜の機械的特性が研究対象となった。しかしながら、摩擦特性の評価は DLC をコーティングした平板と金属・セラミックス球との組み合わせがほとんどであり、DLC と DLC 間の摩擦特性の研究は一部で行われているの

みで系統的に研究が進んでいるとはいえない。これまで、兵庫県立大学では八束充保名誉教授が中心となって、プラズマイオン注入による表面処理とプラズマ CVD 法を組み合わせた RF・高電圧重畳プラズマイオン注入成膜法 (PBIID) 法を開発し、研究を行ってきた。この手法は三次元形状に均一な厚さ (最大 $400\mu\text{m}$) で DLC を成膜することが可能であり、基板と膜との接着性が著しく高いことも明らかとなった。申請者も共同で、整形外科治療法の一つである人工股関節の摺動面に DLC を成膜し、摩擦低減を図る研究を行い、DLC が摩擦低減に効果があることを明らかにしてきた。さらに申請者らは、大気中無潤滑下での DLC 間の摩擦現象に着目し研究を行ってきた。その結果、ボールと金属平板のいずれかに DLC を成膜した場合の摩擦係数は $0.25\text{--}0.35$ であるのに対して、両方に DLC 成膜した場合、大気中で 0.01 の摩擦係数となる超低摩擦現象が起こることを確認した。DLC と DLC の間での摩擦特性の報告では Erdemir らが真空中で行った 0.006 には及ばないものの、大気中無潤滑下での摩擦係数としては著しく低い値となった。また、成膜中の条件 (負荷電圧) を変えることによって、摩擦係数 $0.01\text{--}0.06$ の範囲で変化することも明らかとなった。

2. 研究の目的

本研究では、RF/高電圧重畳プラズマイオン注入成膜法を用いて、平面および球面にダイヤモンドライクカーボンをコーティングし、無潤滑下での DLC-DLC 間の摩擦特性を調べる。成膜条件を変化させることにより、DLC の組成 ($\text{sp}^2, \text{sp}^3, \text{H}$ の比率) を制御し、DLC 膜の構造と摩擦特性の関係を明らかにすることを目的とする。また、摩擦測定時の環境条件 (温度・雰囲気) を変化させ、DLC 間の無潤滑下での摩擦におけるメカニズムを明らかにする。特に、分子間力の効果を定量化し、摩擦係数と DLC 分子構造との関係を明らかにする。

3. 研究の方法

直径 30mm の高硬度耐熱耐蝕鋼平板および直径 9.5mm の SUS440C ボールを使用した。平板は鏡面研磨を行い、表面あらさを 7nm 以下とした。

DLC 薄膜の成膜は RF・高電圧パルス重畳方式プラズマイオン注入・成膜法 (PBIID 法) を用いた。成膜の前処理として、超音波洗浄機を使用し試料の超音波洗浄を行った。試料の洗浄は蒸留水での 5 分間の洗浄を 2 回、アセトンでの 5 分間の洗浄を 3 回行った。DLC 成膜のプロセスは試料表面のアルゴンイオンスパッタリングによる洗浄、接着強度向上のための 2 種類の間層形成、DLC 成膜の 4

つのプロセスである。成膜電圧を $-5, -10, -15, -20\text{kV}$ と変化させ試料を製作した。膜厚が $1\mu\text{m}$ になるように成膜時間を制御した。

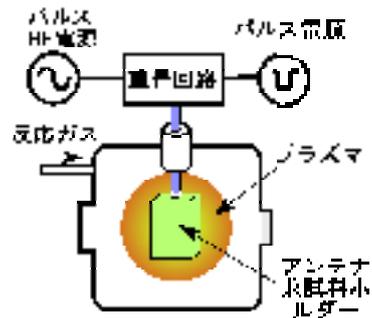


図 1 DLC 成膜装置概要

基板 - ボール間の摩擦係数を測定するために、ボールオンプレート型摩擦・磨耗試験機を使用し摩擦係数を測定した。試験方法はボールをホルダーに固定し、その上から一定の荷重を与え、基板を往復運動させた。

負荷荷重は一回の測定中は一定とし、 $50\text{--}1000\text{gf}$ まで変化させ、相対速度は $2\text{mm}/\text{min}$ とした。また、温度・湿度を変化させられるように、試験機に改良を加えた。

4. 研究成果

図 2 に摩擦係数と負荷荷重の関係を示す。負荷荷重が小さいとき、DLC 間であっても摩擦係数は 0.3 を超え、金属間よりも大きい値となった。負荷荷重が高くなるにつれて、摩擦係数は減少し、 500gf 以上でほぼ横ばいになることがわかった。また、その値は 0.05 以下の超低摩擦状態となった。この結果は、DLC 間の摩擦係数としてはじめて得られる結果であり、DLC を産業界に応用する場合に重要な知見を与えるものである。

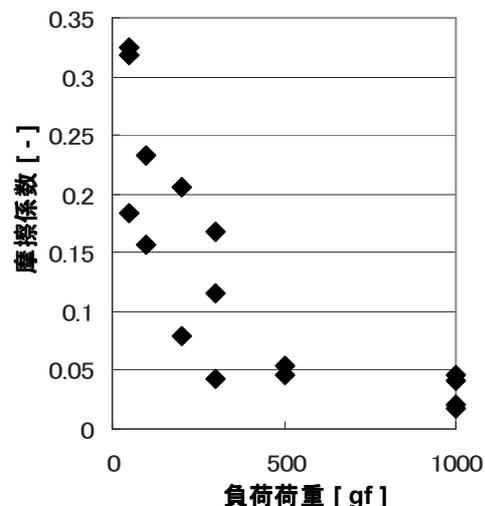


図 2 負荷荷重と摩擦係数の関係

図3に摩擦係数に及ぼす摩擦試験時の温度の影響を示す。負荷荷重 1000gf では、摩擦係数は資料の表面温度に依存せず摩擦係数 0.05 以下の超低摩擦状態であった。これに対し、負荷荷重 100gf では 100℃未満では摩擦係数 0.2 と高い摩擦係数を示したが、100℃以上では急激に摩擦係数が減少した。100℃をしきい値として、摩擦係数は大きく変化した。

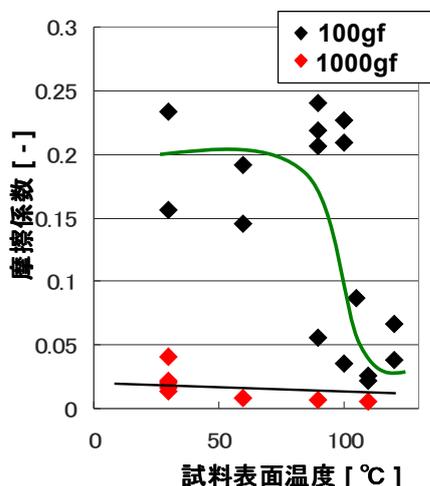


図3 摩擦試験時の温度が摩擦係数に及ぼす影響

図4, 5に表面分析の結果を示す。図4は摩擦試験前後のラマン分光スペクトルの比較である。ダイヤモンドライクカーボンの炭素主骨格の結合は無秩序構造に由来する D-バンド, グラファイト構造に由来する G-バンドの複合ピークとして表され, 主骨格の構造に変化があるとラマンスペクトルに変化が現れる。図より, 摩擦試験前後でラマンスペクトルにまったく差がみられないことから, 炭素の結合状態変化が摩擦係数減少の原因ではないことが明らかとなった。

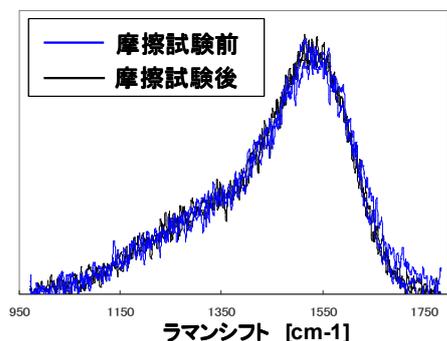


図4 摩擦試験前後のラマンスペクトルの比較 (開始時の摩擦係数 0.2, 終了直前の摩擦係数 0.05)

図5に試験開始前の X 線光電子分光分析の結果を示す。結合エネルギー 300eV 付近では

炭素の結合ピーク, 550eV 付近で酸素由来の結合エネルギーのピークが存在する。この材料は高い摩擦係数を示す。アルゴンで表面をエッチングすると酸素の結合ピークは消失し, 酸素原子は表面極近傍にのみ存在することがわかった。この場合, 摩擦係数は超低摩擦状態となる。

摩擦係数が 100℃以上で超低摩擦状態となること, 上記の分析結果から超低摩擦状態であるかどうかは水分子の有無がキーポイントとであり, 水分子を取り除くことで超低摩擦状態となりうることが示唆された。

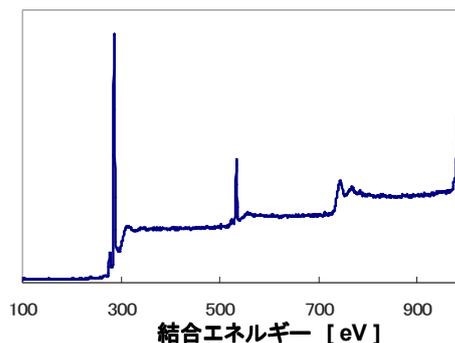
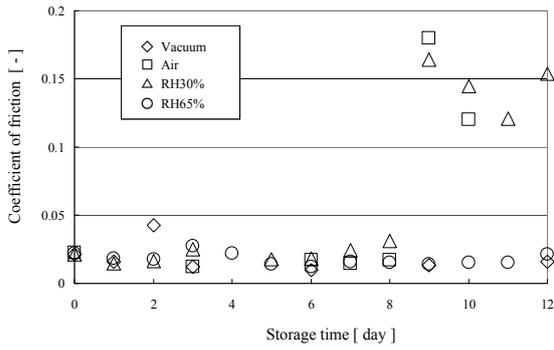


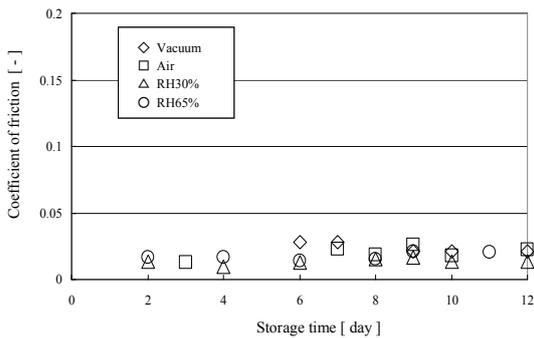
図5 表面の X 線光電子分光分析結果

成膜した DLC を湿度を一定に保った状態で保管した後, 摩擦試験を行った。各保管方法で保管した試料の摩擦係数の変化を図6に示す。(a)は-5kV で成膜したサンプルの結果, (b)は-15kV で成膜したサンプルの結果である。-5kV では, 真空中に保管していた試料は日数が経過しても摩擦係数は 0.02 という低い値を維持した。しかし, 大気中, または湿度 30%の環境下に置いていた試料では試験開始から 9 日目を境に摩擦係数が 0.02 から 0.16, または 0.18 に上昇し, その後日数を経ても高い値のままであった。また試料を湿度 65%で保管すると, 真空中で保管した場合と同じく 0.02 という低い摩擦係数を維持する結果となった。これに対し, -15kV では, 日数が経過してもどの保管方法の試料も摩擦係数が低い値を維持した。

図7に濡れ性試験から得られた接触角とそれぞれ保管方法の異なる試料の摩擦係数の関係を示す。すべての試料は成膜電圧-5kV で成膜したものである。接触角は保管時の湿度が高くなるにつれて低下することから, 湿度が高くなるにつれて水分子の吸着が進んでいることが明らかとなった。しかしながら, 摩擦係数は接触角とは相関せず, 水分子の吸着量ではこの問題は説明できなかった。水分子の吸着厚さがある値を超えると, 水分子間でのすべりが生じ, 摩擦係数が低下し超低摩擦となることが示唆された。



(a) 成膜電圧-5kV



(b) 成膜電圧-15kV

図6 保管時の湿度が摩擦係数に及ぼす影響

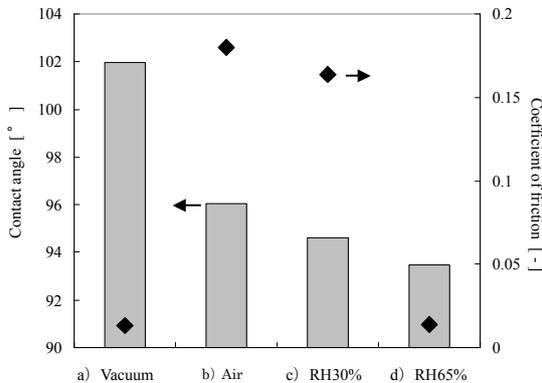


図7 水接触角と摩擦係数の関係

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)

[雑誌論文] (計0件)

[学会発表] (計1件)

Satoshi Matsuda, Etsuo Fujiwara, Kazumi Maeshima, Hajime Kishi and Mitsuyasu Yatsuzuka, Friction properties between DLC-DLC by Plasma-based Ion Implantation Deposition Method, Interanational Conference on Processing and Manufacturing of Advanced Materials

(Thermec 2011), CD-ROM

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

○取得状況 (計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松田 聡 (MATSUDA SATOSHI)

兵庫県立大学大学院・工学研究科・准教授

研究者番号: 40316047

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: