

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 26 日現在

機関番号：55501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420093

研究課題名(和文) 摩擦界面における軟質金属層の物性と摩擦・摩耗特性に関する研究

研究課題名(英文) The study on the correlation between characteristics of soft metallic layer in frictional interface and the tribological properties of soft-metal/DLC nano-composite coatings

研究代表者

後藤 実 (GOTO, Minoru)

宇部工業高等専門学校・機械工学科・教授

研究者番号：00435455

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：銀/ダイヤモンドライクカーボンナノコンポジット膜(Ag-DLC)と銅/ダイヤモンドライクカーボンナノコンポジット膜(Cu-DLC)について炭素ターゲットと銀または銅タブレットで構成される同心円複合ターゲットを用いたRFマグネトロンスパッタ法で膜中金属濃度を10at.%以下から50at.%以上の広範囲に変化させる手法を開発し、成膜方法の異なるAg-DLCおよびCu-DLCの物性とトライボロジー特性について比較を行った。その結果、膜の構造と硬さは両成膜法で有意差は無く、摩擦・摩耗特性は膜中金属含有量で変化するしゅう動相手材摩擦面に生成するトライボフィルムの組成に依存して変化することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, a silver/diamond-like carbon nanocomposite coating (Ag-DLC) and a copper/diamond-like carbon nanocomposite coating (Cu-DLC) have been prepared by RF magnetron sputter process using a concentric composite target (CCT) which composed of carbon base target and Ag or Cu tablet. The metal concentration in the coatings varied from less than 10 at.% to over 70 at.%, depending upon the tablet size in CCT. The tribological properties of those coatings were compared with both Ag-DLC and Cu-DLC deposited by different coating method. As a result, it is found that both the structure and hardness of films were not depending on the deposition methods, but tribological properties varied depending on the composition of the tribofilm formed on the counterface of film.

研究分野：トライボロジー

キーワード：トライボロジー 薄膜 ナノコンポジット 銀 銅 複合ターゲット スパッタ

1. 研究開始当初の背景

(1) 接触し相互運動する二固体間の摩擦界面では、摩擦・摩耗現象の本質と密接に関係する極めて複雑な物理的・化学的狀態変化が生じる。その状態変化の適切な制御手法を確立することが固体間摩擦・摩耗制御に対して極めて重要であることは広く認知されている。例えば、摩擦界面現象の適切な制御による摩擦抵抗の低減は、物体の移動に対する省エネルギーに大きく貢献する。また、摩擦界面における摩耗現象の適切な制御は、機械の寿命延長や信頼性向上を通じて、機械の維持・保全に要するエネルギーの削減に貢献する。従って、摩擦・摩耗制御のための基礎技術の確立は、地球規模での省エネルギーおよび環境保全に対して極めて重要であり、持続可能な社会の構築に大きく貢献することを示している。

(2) 一方、優れた低摩擦特性および耐摩耗性を示し、一部で工業的に実用化されているダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜の摩擦・摩耗特性も、摩擦界面に形成されるトライボフィルムの物性や形成過程と密接に関連している。近年では、DLC 膜の摩擦・摩耗特性をさらに向上させ、電気伝導性等の新たな性質を付与する目的で、DLC 膜中に様々な添加元素を分散させる研究が行なわれており、申請者らも物理蒸着 (PVD) 法とプラズマ援用化学蒸着 (PECVD) 法の複合プロセスで成膜した金属/DLC ナノコンポジット膜 (以下、Me-DLC: Me は金属元素を表す) の摩擦・摩耗特性および電気的性質について報告している。

(3) 以上のことから、軟質金属を含む Me-DLC において、DLC マトリクス構造の違いによる軟質金属質トライボフィルムの物性変化を詳細に解析し、成膜基板およびしゅう動相手材との機械的・化学的な相互作用が摩擦・摩耗特性におよぼす効果を明らかにすることが、軟質金属層の工学的応用となる Me-DLC の摩擦・摩耗特性の設計手法の確立に不可欠である。

2. 研究の目的

(1) RF マグネトロンスパッタ法により、複合プロセスとは異なる DLC マトリクス構造を持つ Me-DLC の成膜法を確立し、膜中の軟質金属含有量と膜のナノ構造、機械的性質および摩擦・摩耗特性の関係を明らかにする。

(2) 軟質金属と DLC マトリクスからなるナノコンポジットコーティングの摩擦界面に生ずる軟質金属質トライボフィルムの組成過程を明らかにし、摩擦界面における軟質金属質トライボフィルムの組成・構造および機械的性質が摩擦・摩耗特性におよぼす効果を明らかにする。

(3) 上記のことから、軟質金属とアモルファス炭素からなるナノコンポジット膜しゅう動材料の摩擦・摩耗特性の設計手法の確立に資することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) PVD 法による DLC マトリクス中に異なる金属濃度の Ag または Cu を分散させた Ag-DLC_{PVD} および Cu-DLC_{PVD} を Si (100) 基板およびガラス基板上に成膜する手法を確立する。Ag-DLC_{PVD} および Cu-DLC_{PVD} の成膜は、山口大学大学研究推進機構微細加工支援室 (ナノテクノロジープラットフォーム) 所有の三元スパッタ装置を使用し、申請者が主体となって行う。Ag-DLC_{PVD} 中の銀濃度および Cu-DLC_{PVD} 中の銅濃度を変化させる方法は、DLC マトリクスの原料となる炭素ターゲット上に直径 5~20 mm の銀または銅のタブレットを配置し、アルゴンイオンでスパッタリングすることにより成膜する。膜中の金属濃度は銀または銅のタブレットと炭素ターゲットの面積比に応じて変化すると予想され、その確認には山口大学大学研究推進機構の JST 拠点機器であるサーマル電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM) に付帯するエネルギー分散型 X 線分光装置 (EDS) を用いて定量分析を行う。

(2) 上記 (1) と同様の方法で成膜した Ag-DLC_{PVD} および Cu-DLC_{PVD} について、金属含有量を変化させた場合の DLC マトリクスの構造変化を明らかにする。DLC マトリクスの構造変化はレーザーラマン分光光度計を使用する。

(3) 上記 (1) および (2) の成果を受け、異なる金属濃度の Ag-DLC_{PVD} および Cu-DLC_{PVD} のナノ構造の透過電子顕微鏡 (TEM) 観察を行い、金属濃度の変化に対するナノ構造変化を明らかにする。膜ナノ構造観察に使用する TEM は山口大学大学研究推進機構の JST 拠点機器を使用する。

(4) 上記 (1) ~ (3) の成果を受け、異なる金属濃度および DLC マトリクス構造を持つ Ag-DLC_{PVD} および Cu-DLC_{PVD} の摩擦・摩耗試験を行い、それらの膜中金属含有量とトライボロジー特性をそれぞれ明らかにする。摩擦・摩耗試験は申請者所有の装置および連携研究者が所属する東北大学流体科学研究所所有の装置を使用する。しゅう動相手材は、Ag に対する親和性が低い SUJ2 鋼球の他に Ag と親和性の高い C2700 相当の Cu 合金球を使用し、しゅう動相手材に対するトライボフィルムの生成状態を比較する。

(5) 上記 (1) ~ (4) の成果を受け、しゅう動相手材摩擦面に生成したトライボフィルムの組成・ナノ構造および機械的性質を明らかにする。トライボフィルムの物性を分析・計測するために、しゅう動相手材となるベ어링鋼球を高剛性に保持するベ어링鋼球保持機構と、摩擦・摩耗試験中に摩擦面をベ어링鋼球保持機構の底面 (基準面) と常に平行に保つ接触安定化機構を併せ持つ摩擦・摩耗試験機を使用する。トライボフィルムの組成分析には、山口大学大学研究推進機構の JST 拠点機器である EPMA を用い、ナノ構造観察には同じく JST 拠点機器の TEM

を使用する。また、トライボフィルムの硬さはナノインデントを使用する。

(6) 以上の成果を受けて、しゅう動相手材摩擦面に生成するトライボフィルムの物性と Ag-DLC_{PVD} および Cu-DLC_{PVD} の関係を明らかにする。

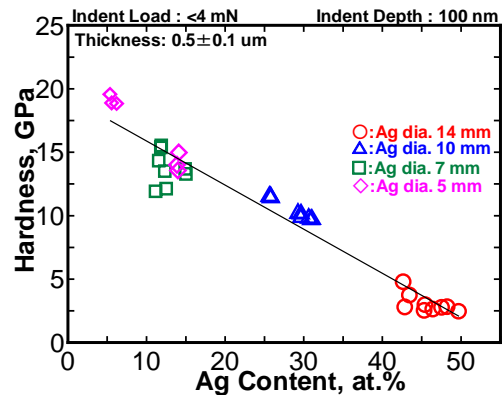
4. 研究成果

(1) 同心円複合ターゲットによる Ag-DLC_{PVD} および Cu-DLC_{PVD} の膜中金属濃度制御法を確立した。各元素のスパッタ率の異なる複合ターゲットを RF マグネトロンスパッタ法で成膜する場合、一般的な複合ターゲットの配置では面積比やスパッタ率だけでなく、プラズマ密度の影響も考慮するため、各元素の含有量の調節が難しくなる。そのため、複合ターゲットのレイアウトを工夫した。一般的に用いられる複合ターゲットの配置は、円形のベースターゲットの上に、三角形の添加元素ターゲット片を配置したレイアウトである。このターゲットを用いて成膜する膜中添加元素濃度は、添加元素プレートと炭素ターゲット露出部の面積比を変えることで変化させることができる。しかし、添加元素が炭素に比べて極めてスパッタ収率の高い銀または銅の場合は、ドーナツ状に形成されるプラズマ高密度領域によってスパッタ率が高くなる領域にも銀または銅が配置されているため、成膜した膜中の銀または銅濃度が高くなりすぎ、膜中銀または銅含有量が極めて低い膜から極めて高い膜までを安定して成膜することは難しい。そこで、スパッタ収率が極めて高い銀または銅のタブレットをスパッタ率が極めて低いターゲット中央部に同心円状に配置した同心円複合ターゲット (Concentric Composite Target: CCT) を考案した。その結果、直径 50 mm の炭素ターゲット上の銀または銅タブレット径を変化させることで、CCT のタブレット径を 5~20 mm に変化させることで、Ag-DLC_{PVD} 中の Ag 含有量を 6~65 at.% に、Cu-DLC_{PVD} 中の Cu 含有量を 7~75 at.% にそれぞれ変化させ得ることが明らかになった。

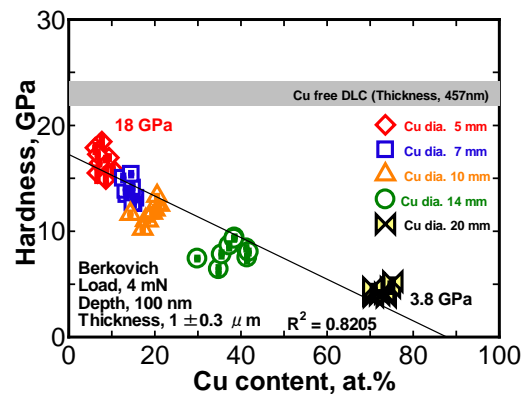
(2) RF 出力を 75, 125 および 175W の条件で成膜した Ag-DLC および Cu-DLC のラマン分光分析を行った析結果、RF 出力の変改によって若干の波形形状変化が認められた。DLC 膜の ID/IG 比は膜中の C ネットワーク構造と関係しているため、RF 出力の変化によって DLC マトリクスの構造が変化している可能性があると考えられる。今後、詳細な解析が必要である。

(3) 各成膜条件において成膜した Ag-DLC_{PVD} および Cu-DLC_{PVD} のナノインデントーションによる膜の硬さと金属含有量の関係を Fig. 1 に示す。膜中の金属濃度の減少に従って膜の硬さが増加し、金属を含まない DLC の硬さへ近づいていくことがわかる。また、同一金属濃度における膜の硬さを比較すると、Cu-DLC_{PVD} の硬さが Ag-DLC_{PVD} の硬さの硬さを

上回り、特に高金属含有量になるほどその差が顕著になることが明らかになった。この差は、成膜過程において膜中の銀または銅に含まれる不純物の影響により成膜後の膜中の銀または銅の硬さが異なるためであると考えられる。



(a) Ag-DLC_{PVD} の膜中 Ag 濃度と硬さの関係



(b) Cu-DLC_{PVD} の膜中 Cu 濃度と硬さの関係

Fig. 1 Ag-DLC_{PVD} と Cu-DLC_{PVD} の膜中金属濃度と硬さの関係

(4) 膜断面の TEM 観察を行った結果、いずれの膜も DLC マトリクス中に Ag または Cu のクラスターが分散した構造であり、金属含有量に応じて粒径が 3 nm 以下~20nm 程度に変化することが確認できた。この構造は、複合プロセスによって成膜した Ag-DLC および Cu-DLC と定性的に同一の構造であった。

(5) Ag-DLC_{PVD} と JIS SUJ2 ベ어링鋼球との摩擦試験の結果、膜中の Ag 含有量に応じてしゅう動相手材である SUJ2 摩擦界面に生成するトライボフィルムの組成が変化し、トライボフィルムの組成によって摩擦係数が変化することを確認した。Ag 含有量が 40 at.% を上回るとトライボフィルムは銀を主成分とする組成となり摩擦係数は 0.2 以下で安定して推移する。膜中 Ag 濃度の低下に伴い、銀を主成分とするトライボフィルムは生成しづらくなり摩擦係数は 0.5 以上まで増加して変動も大きくなる。さらに、膜中 Ag 濃度が 6 at.% 程度まで減少するとトライボフィルムの組成は炭素を主成分として酸素を含むものに変化し、摩擦係数は 0.3 程度で安定することがわかった。また、膜中 Ag 濃度が 30 at.% を超える場合の摩擦試験においては、

銀を主成分とするトライボフィルムはしゅう動相手材がスチールするときよりも銅合金 (JIS C2700 相当) のときの方が安定に生成しやすく摩擦係数も安定しやすい。しかし、膜中 Ag 含有量が 12 at. %程度まで減少すると、Ag-DLC_{PVD} と C2700 の摩擦係数は 0.6 以上に増加することが明らかになった。

(6) Cu-DLC_{PVD} と JIS SUJ2 ベアリング鋼球との摩擦試験の結果、Ag-DLC_{PVD} と同様に膜中の Cu 含有量に応じてしゅう動相手材である SUJ2 との摩擦界面に生成するトライボフィルムの組成が変化し、トライボフィルムの組成によって摩擦係数が変化することを確認した。しかし、Cu-DLC_{PVD} は膜中金属含有量が 19 at. %以上で銅を主成分とするトライボフィルムが安定して生成し、摩擦係数が安定する傾向が認められた。この結果は、しゅう動相手材に対する銀および銅との化学的親和性に起因するものと考察された。

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 2 件)

① Minoru Goto, Kosuke Ito, Julien Fontaine, Takanori Takeno, Hiroyuki Miki and Toshiyuki Takagi, Formation Processes of Metal-Rich Tribofilm on the Counterface During Sliding Against Metal/Diamondlike-Carbon Nanocomposite Coatings, Tribology Online, 査読有, 10, 5 (2015) 306-313, https://www.jstage.jst.go.jp/article/tr/ol/10/5/10_306/_pdf

① Minoru GOTO

Preparations and tribological properties of soft-metal / DLC composite coatings by RF magnetron sputter using composite targets, International Journal of Mechanics and Materials in Design, DOI 10.1007/s10999-017-9376-3.

[学会発表] (計 10 件)

① Minoru Goto, Toshiyuki Takagi, Kosuke Ito, Takanori Takeno, Hiroyuki Miki, Hiroyuki Kosukegawa, Research on the Physical and the Tribological Properties of a Soft Metal Layer Originating in Me-DLC on Sliding Surface, AFI-2014, Oct. 8-10, 2014, 仙台国際センター (宮城県仙台市)

② 小田 稔, 後藤 実, 複合ターゲットによる RF マグネトロンスパッタ法で成膜した銀含有 DLC の摩擦特性, トライボロジー会議 2015 春 姫路, 2015. 5. 27-29, 姫路商工会議所 (兵庫県姫路市)

③ 縄田 哲寛, 後藤 実, 複合ターゲットによる RF マグネトロンスパッタ法で成膜した

銅含有 DLC の摩擦特性, トライボロジー会議 2015 春 姫路, 2015. 5. 27-29, 姫路商工会議所 (兵庫県姫路市)

④ Minoru Goto, Julien Fontaine, Takanori Takeno, Hiroyuki Miki, and Kosuke Ito, The role of metal-rich tribofilm on the load dependent friction behavior of metal diamondlike-carbon nano-composite coatings, 6th ICMDT2015, April 22-24 (2015), 沖縄コンベンションセンター (沖縄県宜野湾市)

⑤ Minoru GOTO, Minoru ODA, and Tetsuhiro Nawata, TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF SOFT-METAL / DLC COMPOSITE COATINGS PREPARED BY RF MAGNETRON SPUTTER USING COMPOUND TARGETS, 42th Leeds-Lyon Symposium on Tribology, September 7-9, 2015, Lyon (France)

⑥ Minoru Goto, Toshiyuki Takagi, Kosuke Ito, Takanori Takeno, Hiroyuki Miki, Hiroyuki Kosukegawa, AFI-2015, Oct. 27-29, 2015, 仙台国際センター (宮城県仙台市)

⑦ Minoru GOTO, PREPARATIONS AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF SOFT-METAL / DLC COMPOSITE COATINGS BY RF MAGNETRON SPUTTER USING COMPOSITE TARGETS, 5th International Conference on Integrity-Reliability-Failure, 24-28 July 2016, Porto (Portugal)

⑧ 小田 稔, 後藤 実, Ag/DLC ナノコンポジット膜の摩擦特性-膜中 Ag 濃度と摩擦係数の関係-, トライボロジー会議 2016 秋 新潟 2016. 10. 12-14, 朱鷺メッセ (新潟県新潟市)

⑨ 縄田 哲寛, 小田 稔, 後藤 実, Cu/DLC ナノコンポジット膜の銅含有量の低下と摩擦・摩耗特性, トライボロジー会議 2016 秋 新潟 2016. 10. 12-14, 朱鷺メッセ (新潟県新潟市)

⑩ 丸山 将尚, 後藤 実, RF マグネトロンスパッタ法による DLC 膜の成膜時 Ar 圧力とトライボロジー特性, トライボロジー会議 2016 秋 新潟 2016. 10. 12-14, 朱鷺メッセ (新潟県新潟市)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

後藤 実 (GOTO, Minoru)

宇部工業高等専門学校・機械工学科・教授
研究者番号: 00435455

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

梅原 徳次 (UMEHARA, Noritsugu)
名古屋大学大学院・工学研究科・教授
研究者番号：70203586

野老山 貴行 (TOKOROYAMA, Takayuki)
名古屋大学大学院・工学研究科・准教授
研究者番号：20432247

加納 眞 (KANO, Makoto)
神奈川県産業技術センター・機械・材料技術部・副部長
研究者番号：50443403

三木 寛之 (MIKI, Hiroyuki)
東北大学大・学術フロンティア研究所・准教授
研究者番号：80325943

竹野 貴法 (TAKENO, Takanori)
東北大学大・大学院工学研究科・助教
研究者番号：00451617

(4) 研究協力者

Julien FONTAINE (FONTAINE Julien)
Laboratoire de Tribologie et Dynamique
des Systèmes, Ecole Centrale de Lyon