DLC 表面改質・PEEK 材の硬さ試験による表面特性評価*

川名 淳雄^{*1}, 渡辺 裕^{*2}, 鈴木 秀人^{*3}
中村 雅史^{*3}, 池永 勝^{*3}Estimation for Surface Properties of DLC Coating on PEEK
at Hardness TestAtsuo KAWANA, Yutaka WATANABE, Hideto SUZUKI^{*4},
Masashi NAKAMURA and Masaru IKENAGA^{**} Ibaraki University, Dept. of Engineering,
4-12-1, Nakanarusawa-cho, Hitachi-city, Ibaraki, 316-8511 Japan

Estimation for surface properties has been studied for diamond-like carbon coated PEEK [poly (etheretherketon)]. Especially, Relationship between DLC coating and impression patterns in the hardness test were experimentally investigated. As the results, Vickers hardness of DLC coated PEEK increased. It was found that the factors of the increase of Vickers hardness occurred because of lower shearing force by high hardness and low friction of DLC film. Impression patterns at hardness test were classified into the following three types. Type I; Cross type occurred by viscoelasticity, Type II; Lozenge type occurred by viscoplasticity, Type III; Crack type occurred by overload. These impression patterns were depended on indentation.

Key Words: Diamond-Like Carbon (DLC), Engineering Plastics, Surface Modification, Hardness Test, Impression, Micro-Scratch Test, Fractography, Viscoelasticity, Viscoplasticity

1. 緒 言

高分子材料は、成形自由度が高く、構造部材として使用可能かつ低コストという利点から、自動車、建築、電気・電子機器など様々な分野で使用されている^{(1)~(8)}。特に、エンジニアリングプラスチックおよびスーパーエンジニアリングプラスチックは耐クリープ性、耐久性に優れ、摩擦・摩耗環境下となる歯車、軸受などしゅう動部品として使用されることが多くなっている。この状況に対して、高分子材料における表面潤滑性の向上は油脂を塗布するか、内部に添加してきた⁽⁹⁾。しかしながら、これらの方法では油脂がきれると様々な弊害がでてくる。そのため、オイルパウダーレスによる耐摩耗・摩擦性の向上が社会的ニーズの高い重要課題となっている。

そこで、本研究では図1に示すようにスーパーエンジニアリングプラスチック材の表面改質を試みた。特に、著者らのこれまでの研究^{(1)~(8)}により、環境共生型

材料としてリサイクル性に優れていることが明らかとなったポリエーテルエーテルケトン(PEEK)材を用いた。この材料は、マテリアル・リサイクルを施しても強度および疲労寿命の低下が認められないスーパーエンジニアリングプラスチック材である。さらに、表面改質法は各産業界において金属材料に幅広く使用され始めているDLC(Diamond Like Carbon)コーティングに注目した^{(9)~(12)}。このDLCは、薄膜であり、天然ダイヤモンド並の硬さ(Hvが1 000~10 000 Hv)を有するものまであり、この高硬度により耐摩耗性に優れ、低摩擦係数(μ が0.1以下)を有する。加えて、DLCコーティングは他のコーティングに比べて低温(数

Fig. 1 Diamond-like carbon coating

* 原稿受付 1999年6月18日。

^{*1} 正員, 日本コーティングセンター(☎ 242-0001 大和市中鶴間3860)。^{*2} 学生員, 茨城大学大学院。^{*3} 正員, 茨城大学工学部(☎ 316-8511 日立市中成町4-12-1)。

E-mail: belltree@msv.ipc.ibaraki.ac.jp

～数 100°C)で製作することができ、プラスチック材料や紙にも適用できる可能性がある。

したがって、本研究では環境共生型 PEEK 材に DLC コーティングを試み、表面特性の評価を行った。特に、DLC コーティングと硬さ試験による圧痕形状の関係に焦点を当て、実証的研究を行った。

2. 供試材料および評価方法

2.1 供試材料および DLC コーティング方法

供試材料は、マテリアル・リサイクルに優れたスーパーエンジニアリングプラスチック PEEK 材を用いた。なお、この供試材料は射出成形により板材を成形し、機械加工により幅 20 mm×長さ 20 mm×板厚 3.1 mm の形状に仕上げた。

この作成した供試材料に、図 2 に示すようなプラズマ CVD (Chemical vapor deposition) 装置を用いて、DLC コーティングを施した⁽⁹⁾。この装置は、ガス供給部、処理室、高周波電極部、真空排気部から構成されている。プラズマ発生用電源は、変調プラズマの発生が可能な変調高周波数電源を用いている。基板は高周波電極上に設置されるが、この高周波電極は基材の温度上昇を抑えるため水冷されている。プロセス工程は、ベース真空に引いた後、H₂ プラズマクリーニングにより表面の汚れを除去後、CH₄ プラズマにより DLC 膜の成膜が行われる。なお、生成された DLC 膜は 0.3 μm である。

2.2 硬さ試験による表面特性評価 DLC コーティング面 (DLC 面) および非コーティング面 (非 DLC 面) において、ビッカース硬度計 (四角すい圧子) による硬さ試験および SEM (Scanning electron microscope) による圧痕の観察を行った。なお、硬さ試験は押込み荷重 (P) を 25～1 000 g の 16 段階に分け 30 秒間押込みで行った。加えて、一般に皮膜評価試験として行われているマイクロスクラッチ試験機を用いて引っかかり試験を行った。これは、荷重を増加させながら材料表面を球形のダイヤモンド圧子で引っかく試験で

ある。主な試験条件は、引っかかり長さ 10 mm、荷重 0～10 N、引っかかり速度 10.52 mm/min (荷重負荷速度; 10.52 N/min) である。また、ダイヤモンド圧子は、ロックウェル形状の B-51、先端半径 50 μm である。なお、今回のマイクロスクラッチ試験では、アコースティック・エミッション (AE) の測定を同時に行ったが、明瞭な結果が得られなかった。

3. 実験結果および考察

3.1 硬さ試験における特徴的な 3 種類の圧痕形状

DLC 面と非 DLC 面に対して、押込み荷重 P を 25～1 000 g まで変化させた硬さ試験を行った^{(13)～(15)}。その結果を圧痕の対角線長さ (d) と押込み荷重 P の関係に整理し、図 3 に示す。図 3 より、DLC 面の圧痕対角線長さ d は、非 DLC 面のそれより小さくなっていることがわかる。すなわち、DLC 皮膜により硬度が上昇し、押込みに対しての変形が抑制されているものと示唆される。なお、押込み深さを圧痕対角線長さ d の値から計算したところ、最小押込み荷重 $P=25$ g の場合でも DLC コーティングの膜厚を超えていることが確認された。

これらの結果を解明するため、圧痕を SEM により詳細に観察した。その結果、圧痕は図 4 の DLC 面および図 5 の非 DLC 面における SEM 写真が示すように 3 種類の形状に分類することができた。すなわち、

I 形：十字型-圧子の辺の跡のみが現れる。

II 形：菱形-圧子の四角すいに近い形状が現れる。

III 形：割れ型-圧痕内に割れ (き裂) が生じる。

である。十字形は、四角すい圧子の辺だけがうっすらと残っている形状である。菱形は、金属材料で現れるきれいな圧痕ではないが、中心部からほぼ菱形に圧痕が認められる形状である。割れ形は、金属材料での圧痕の周りに現れる割れではなく、圧痕内部もしくは

Fig. 2 Experimental apparatus of Plasma CVD

Fig. 3 Relationship between length of impression and load on PEEK

(a) Type of cross ($P=25$ g) (a) Type of cross ($P=25$ g) (b) Type of lozenge ($P=200$ g) (b) Type of lozenge ($P=150$ g) (c) Type of crack ($P=900$ g) (c) Type of crack ($P=800$ g)

Fig. 4 Scanning electron micrographs of impression on surface of DLC coating

Fig. 5 Scanning electron micrographs of impression on surface of non-DLC coating

十字の部分に微少な割れが発生している形状である。なお、これらの圧痕形状は押込み荷重 P の増加とともに十字形、菱形、割れ形の順で現れることがわかった。加えて、これらの圧痕形状が現れる押込み荷重 P は、図 6(a) に示すように DLC 面と非 DLC 面とで相違が認められた。すなわち、DLC 面での圧痕形状は非 DLC 面に比べ高荷重側で菱形および割れ形が現れ始めた。

しかしながら、それぞれの圧痕形状が現れ始めた押込み荷重 P を圧痕対角線長さ d で整理すると、図 6(b) に示すように DLC 面と非 DLC 面とでほぼ一致

していることがわかった。すなわち、DLC 面および非 DLC 面ともに十字形から菱形へ、菱形から割れ形へ変化する圧痕対角線長さ d はそれぞれ約 $105\ \mu\text{m}$ 、約 $190\ \mu\text{m}$ であった。このことから、3 種類の圧痕形状が現れる要因は、押込み深さ(変形量)に起因し、ある押込み深さを超えると十字形から菱形へ、そして菱形から割れ形へ変化するものと示唆される。なお、圧痕対角線長さ d の値から計算した結果、十字形から菱形へ、菱形から割れ形へ変化する押込み深さは、それぞれ約 $15\ \mu\text{m}$ 、 $28\ \mu\text{m}$ であった。

このように、押込みに対して変形が抑制されている

(a) Relationship between impression forms and load

(b) Relationship between forms and length of impression

Fig. 6 Transformation of impression forms on PEEK

要因は、DLC 皮膜が PEEK 基材上をただ覆っているのではなく、DLC 皮膜の密着性が比較的良好なためであると示唆される。すなわち、DLC 皮膜、PEEK 材がそれぞれ単独で作用しているのではなく、DLC/PEEK という一種の複合材として、変形を抑制しているものと考えられる。これらの結果を踏まえ、3・2 節では一般的に皮膜評価試験として行われている引っかかり試験を行った。

3・2 押込み荷重の増加に伴うスクラッチ痕形状の変化 マイクロスクラッチ試験機による引っかかり試験を行い、SEM によるスクラッチ痕の観察を行った⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。その結果、図 7 に SEM 写真を示すように、非 DLC 面では DLC 面に比べスクラッチ痕内部の凹凸が大きく、き裂(割れ)が多いことがわかる。さらに、き裂が発生する荷重(臨界荷重値： L_c)に相違が現れ、その臨界荷重値 L_c は DLC 面の場合約 120 g であり、非 DLC 面の場合 80 g と低荷重側で現れた。

加えて、DLC 面および非 DLC 面ともにスクラッチ痕は、図 8 の示すように引っかかり荷重の増加に伴い 3 段階の形状が認められた。すなわち、

I 形：スクラッチ痕が認められない初期部。

II 形：スクラッチ痕が明瞭である中期部。

III 形：スクラッチ痕内に割れが生じる終期部。

である。これらのスクラッチ痕は、硬さ試験で観察された 3 種類の圧痕形状とよく対応している。また、それぞれのスクラッチ痕形状が発生したときの深さは、

(a) DLC coating ($P=120$ g) (b) Non-coating ($P=80$ g)

Fig. 7 Scanning electron micrographs of scratch channel

Fig. 8 Relationship between load and patterns of scratch channel

DLC 面と非 DLC 面とでほぼ一致していることがわかった。すなわち、スクラッチ痕の幅より深さを計算すると、I 形から II 形へ、II 形から III 形へ変化するときのスクラッチ痕深さは、2.3 μm 、14.3 μm であった。したがって、引っかかり試験においても硬さ試験同様、3 種類の形状は押込み深さに起因して変化するものとし唆される。

以上の知見より、3・1 節と同様、DLC 皮膜の密着性が比較的良好なため、DLC/PEEK という一種の複合材として、変形を抑制しているものと考えられる。このことから、DLC コーティングを施す以外に供試材

っており、硬度が上昇していた。このように押込みに対して変形が抑制された要因は、PEEK 材と炭素繊維の接着性および PEEK/CF 材と DLC 皮膜との密着性が良好なためであると示唆される。すなわち、PEEK/CF 材、PEEK/CF 材と DLC 皮膜の複合材として、押込みに対して変形を抑制したものと考えられる。

加えて、これらの圧痕を観察したところ、PEEK 材同様に押込み荷重の増加に伴い 3 種類の圧痕形状が認められた。また、それぞれの圧痕形状が現れ始めた圧痕対角線長さ d は、DLC 面と非 DLC 面とでほぼ一致していた。以上の結果に基づき、3・4 節では三つの形状のメカニズムについて検討する。

3・4 3 種類の圧痕形状の発生メカニズム 本研究において、DLC 面および非 DLC 面ともに特徴的な十字形、割れ形を含む 3 種類の圧痕形状が現れた。その要因は、図 10 の模式図に示すように十字形が粘弾性、菱形が粘塑性、割れ形が過大荷重によるものと示唆される^{(18)~(21)}。すなわち、十字形の場合は高分子材料特有の粘弾性効果により、押込み荷重を除去後に変形が回復し、応力集中の高い圧子の辺だけが残ったものと考えられる。特に、この場合の粘弾性は 3 要素で表され、上部の弾性(ばね)の影響により変形が回復したものと考えられる。また、菱形の場合は材料の弾性領域を超えた押込み荷重のため、粘塑性効果により四角すい圧子の形状がほぼそのまま残ったものと考えられる。すなわち、塑性(非線形ばね)の影響により変形が回復しなかった。加えて、割れ形の場合は材料の強度以上の過大荷重により変形に耐えきれず、割れが発生したものと考えられる。

さらに、これらの 3 種類の形状は DLC 面および非 DLC 面において押込み荷重に依存するのではなく、押込み深さ(変形量)に依存する。すなわち、硬さ試験で言えば、DLC 面および非 DLC 面ともにある押込み深さになると、十字形から菱形へ、そして菱形から割れ形へ圧痕形状が変化する。この要因は、図 11 に示すように DLC 皮膜の高硬度および低摩擦係数によるせん断力の低下に起因しているものと考えられる。すなわち、本研究においてコーティングした DLC 皮膜は、押込みや引っかきに対する変形および割れの発生をより高荷重側に移行する効果があるものと示唆された。

以上のように、DLC コーティングを施した PEEK 材は押込みに対する変形および割れを抑制しており、皮膜が良好にコーティングされているものと示唆される。すなわち、DLC コーティングはプラスチック材

における耐摩耗・摩擦の向上のため表面改質として今後の発展が期待される。さらに、マテリアル・リサイクルに優れた PEEK 材ではリサイクル材への DLC コーティングも可能であるものと示唆される。今後、DLC 表面改質・エンブラ材を用いて実際にトライボロジー評価を実施していく所存である。

4. 結 言

マテリアル・リサイクルに優れた環境共生形 PEEK 材に DLC コーティングを試み、表面特性の評価を行った。特に、DLC コーティングと硬さ試験による圧痕形状の関係に焦点を当て、実証的研究を行った。得られた結果は以下のとおりである。

(1) DLC コーティングを施した PEEK 材は、硬度が上昇しており、コーティングが良好であるものと示唆される。

(2) 硬さ試験による圧痕形状は 3 種類に分類することができた。すなわち、I 形：圧子の辺の跡のみが現れる十字形、II 形：圧子の四角すいに近い形状が現れる菱形、III 形：圧痕内に割れが生じる割れ形である。これらの圧痕形状は、押込み荷重の増加とともに十字形、菱形、割れ形の順で現れた。

(3) これら 3 種類の圧痕形状は、DLC コーティングの有無に関わらず押込み深さに依存することがわかった。その要因は、押込み深さによりそれぞれ粘弾性、粘塑性および過大荷重によるせん断が起因しているためであると解釈された。

(4) DLC 面における圧痕が小さい要因は、DLC 皮膜の高硬度および低摩擦係数によるせん断力の低下に起因しているものと考えられた。

本研究の遂行に当たり、茨城大学 SVBL(サテライト・ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー)および(財)化学技術戦略推進機構のご支援を受け、さらにバンドー化学(株)から多大な研究助成を受けたことに對し、感謝の意を表す。

文 献

- (1) 鈴木秀人編, プラスチック等の複合劣化, (財)化学技術戦略推進機構(1999)。
- (2) 渡辺裕・中村雅史・原口忠男・鈴木秀人, 機論, **64**-624, A (1998), 2133-2138。
- (3) 鈴木秀人・中村雅史・奥野雄二・原口忠男, 機論, **64**-619, A (1998), 590-595。
- (4) 中村雅史・原口忠男・鈴木秀人, 機論, **62**-600, A (1996), 1773-1779。
- (5) 鈴木秀人・中村雅史・原口忠男・渡辺裕, 機論, **63**-608, A (1977), 695-700。
- (6) 中村雅史・鈴木秀人・原口忠男・渡辺裕, 機論, **63**-606, A (1997), 213-218。

- (7) 鈴木秀人・中村雅史・渡辺裕・原口忠男, 機論, **63**-607, A (1997), 465-470.
 - (8) 鈴木秀人・中村雅史・渡辺裕, 機論, **63**-612, A (1997), 1601-1606.
 - (9) 中東孝浩・村上泰夫・竹内上・緒方潔・浅儀典生・今井修, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議予稿集, (1998), 366-368.
 - (10) 三宅正二郎, 機誌, No. 102-962 (1999), 15-19.
 - (11) 池永勝, プラスチックス, **48**-12 (1997), 41-45.
 - (12) Li, D. J., Cui, F. Z. and Gu, H. Q., *J. Adhesion Sci. Technol.*, **13**-2 (1999), 169-177.
 - (13) 田中紘一, 金属学会誌, **48**-12 (1984), 1157-1162.
 - (14) 村上敬宜・松田健次, 機論, **57**-539, A (1991), 1665-1673.
 - (15) Diao, D. F., Kato, K. and Hokkirigawa, K., *Trans. ASME, J. Tribol.*, **116** (1994), 860-869.
 - (16) 山本修二・市村博司, 資源・素材学会誌, **107**-8 (1991), 576-580.
 - (17) 市村博司, 資源・素材学会誌, **105**-2 (1989), 159-162.
 - (18) 国尾武, 固体力学の基礎, (1977), 237-262, 培風館.
 - (19) 田代久夫・吉田総仁, 機論, **55**-509, A (1989), 210-215.
 - (20) 田代久夫・吉田総仁, 機論, **55**-514, A (1989), 1500-1505.
 - (21) Krempl, E., *J. Mech. Phys. Solids*, **27** (1979), 377-387.
-