鋼材基板に作製した研磨多結晶ダイヤモンド膜の摩擦特性評価*

筒井 淳 司^{*1}, 三 木 寛 之^{*2}
竹 野 貴 法^{*3}, 高 木 敏 行^{*4}Evaluation of Friction Properties in Polished Polycrystalline
Diamond Films on Steel SubstratesAtsushi TSUTSUI, Hiroyuki MIKI,
Takanori TAKENO and Toshiyuki TAKAGI^{*5}^{*5} Institute of Fluid Science, Tohoku University,
2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi, 980-8577 Japan

CVD diamond films are expected to become a solid lubricant coating without any maintenance. However, substrates on which diamond film can be deposited are limited to silicon, tungsten carbides (TiC) and so forth. If diamond films can be deposited onto steel substrates, possible applications will increase in number. In this study, diamond film was deposited on a steel substrate with an interlayer and was partly polished. Tungsten and titanium were selected as materials for an interlayer between the diamond film and the SUS 440 C substrate. In a friction test, low and stable friction coefficients were obtained between the pair of diamond film and SKD 11 pin, with a friction coefficient of 0.1 in the steady-state regime. The diamond films on steel substrates show good friction properties similar to conventional diamond films on TiC substrates. Therefore, diamond films on steel substrates prove useful in obtaining solid lubrication films for sliders.

Key Words: Diamond Film, Friction, Interlayer, Stainless Steel

1. は じ め に

化学気相合成法 (Chemical Vapor Deposition :CVD) によって作られる多結晶ダイヤモンド膜は高硬度、低摩擦係数、耐摩耗性、化学的安定性などの特性から機械摺動部に用いる固体潤滑剤としての応用が期待されている。

しかし、CVD ダイヤモンド膜が製膜可能な基板材料はシリコン、タングステン、モリブデンなどに限定され、それぞれ、脆い、難加工、難焼結、重いなどの理由で使い勝手が良くないことから実用の幅を狭くしている。

また、一般に CVD 法によって製膜されたダイヤモンド膜は表面が粗く、相手材を著しく摩耗させるため、摩擦係数が高くなる傾向がある⁽¹⁾⁽²⁾。そのため、CVD

ダイヤモンド膜を機械摺動部へ適用するには、ダイヤモンド膜の表面を平坦に研磨することや表面が平滑な膜を作製することが必要である^{(3)~(7)}。

著者らは、これらの問題への解決策の一つとして、新しい基板材料の提案及び研磨可能なダイヤモンドの製膜とその摩擦特性評価を実施している。ダイヤモンド膜の密着性が良く、加工性に優れ、さらに高硬度を有するチタンカーバイド (TiC) 基板を作製⁽⁸⁾、その TiC 基板上に製膜したバラスダイヤモンドにおける表面の平滑化に成功している⁽⁹⁾。作製した TiC 基板は多孔質であるため通常の切削工具で加工可能である。その他にも電気伝導度、熱伝導度がチタンよりも大きい、1000℃までの耐酸化性、原料の合成が容易で1300℃で焼結できるなどの優れた特徴が示されている。

また、バラスダイヤモンドはナノサイズの微小結晶ダイヤモンドの周囲を非晶質炭素が半球状に覆う構造を有する多結晶ダイヤモンドの一種であり⁽¹⁰⁾、結晶性のダイヤモンドと比較して研磨が容易であることから、比較的容易に平滑な表面に加工することができる。

この TiC 基板上の研磨されたバラスダイヤモンド

* 原稿受付 2009年9月18日。

^{*1} 東北大学大学院工学研究科(☎980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉6-6)。^{*2} 正員、東北大学流体科学研究所(☎980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1)。^{*3} 正員、東北大学国際高等研究教育機構国際高等融合領域研究所(☎980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉6-6)。^{*4} 正員、フェロー、東北大学流体科学研究所。

E-mail: takagi@wert.ifs.ac.jp

膜と鋼材の間では乾燥空気中における摩擦係数が 0.08-0.15 程度の摩擦特性を示すことをこれまでに報告している⁽¹¹⁾。

しかし、TiC 基板であっても一般的な構造材と比較すると汎用性が高いとは言えない。一般に鋼材は加工性に優れ、費用対効果が高く、工業分野において広く用いられている。研磨可能なバラスダイヤモンドをこの鋼材上に作製することができれば、ダイヤモンド膜の工業的な応用範囲が飛躍的に高まることが期待される。

一方で、鋼材基板上に直接ダイヤモンド膜の製膜を行うことは困難であることが報告されている⁽¹²⁾。その原因として以下の3点が知られている。(1) 鉄の触媒効果によるグラファイトやセメンタイトなどの炭化物の生成、(2) 鋼材内部への炭素原子の拡散による核生成密度の低下、(3) 鋼材とダイヤモンドとの熱膨張率の差による大きな残留応力の発現が主たる要因で、ダイヤモンド膜の剥離や密着性の悪化を引き起こすとされている⁽¹²⁾⁽¹³⁾。

これらの問題の解決策の一つとしてダイヤモンド膜と鋼材基板との間に中間層を入れる方法がある。中間層を設けることにより、炭化物の生成や炭素の拡散を防ぎ、残留応力を緩和させることで鋼材へのダイヤモンド膜の製膜が可能である^{(13)~(15)}。このように中間層を用いることにより鋼材基板上へのダイヤモンドの製膜が可能になるが、現時点では何らかの中間層上に製膜されたダイヤモンド膜の摩擦特性の評価は行われていない。ダイヤモンド膜は本来機械摺動部への応用が期待されることから、摩擦特性の評価は不可欠である。

そこで、本研究では中間層を用いて鋼材基板上に作製したダイヤモンド膜を研磨し、その摩擦特性を評価することで、膜の固体潤滑剤としての応用の可能性を検証した。

2. 実 験

2.1 ダイヤモンド膜の製作 本研究で用いる鋼材基板には予めマグネトロンスputtering法を用いて中間層を製膜している。基板は表面を研磨した厚さ 5 mm、20 mm 角の SUS 440C を用い、中間層はタングステン (W) とチタン (Ti) を用いている。W は一般にダイヤモンドの製膜が可能な基板として知られており、Ti はダイヤモンド製膜の中間層としてしばしば用いられている⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾ことから本研究において、中間層として選定している。製膜した中間層の厚みはそれぞれ W では 3.0 μm 、Ti では 2.0 μm であった。

次に中間層上にダイヤモンド膜を製膜する。本研究

Fig. 1 Schematic illustration of HFCVD equipment

Table 1 Condition of HFCVD equipment

H ₂ flow	168.9 Pa·m ³ /s
CH ₄ flow	3.9 Pa·m ³ /s
Gas pressure	11 kPa
Filament power	2 kW
Filament temperature	1750-1850 °C
Filament/substrate distance	5 mm
Deposition time	5 h

では核生成密度の向上のために製膜前処理として、基板をダイヤモンド粒子の入ったエタノール中で超音波洗浄し、ダイヤモンド粒子を基板に付着させている。

本研究では熱フィラメント (Hot Filament CVD: HFCVD) 装置としてダイヤモンド膜合成装置 (大亜真空株式会社製) を使用する。HFCVD 法の実験装置の概要図を図 1 に示す。HFCVD 法は減圧したチャンバー内に原料ガスとしてメタンと水素を流入させ、加熱したフィラメントにより熱的に励起し、フィラメントの下に置いた基板上にダイヤモンドを合成させる方法である。この HFCVD 法では基板温度によってダイヤモンドの成長プロセスが異なることが知られている⁽¹⁶⁾。一般的に基板温度が高ければ結晶質となり、研磨が難しくなる。逆に、基板温度が低すぎると核が成長するのみでダイヤモンド膜は形成されにくい。研磨の容易なバラスダイヤモンドは基板温度が高くても低くても製膜されない。その製膜条件として表 1 に示すパラメータを用いる。

作製したダイヤモンド膜は同様の方法で作製した研磨用のダイヤモンド膜と擦り合わせることによって表面を研磨して仕上っている。

それぞれのダイヤモンド膜に対し研磨の度合いを評価するために表面粗さを計測した。測定には触針式表面粗さ試験器 SurfTest SJ400((株) ミットヨ製) を用いた。また、表面粗さを定量的に評価するために算術平均粗さ R_a を用い、各膜について異なる 10 点の測定値の平均を膜の表面粗さとした。

Fig. 2 XRD spectra of CVD diamond films; (a) on W interlayer, (b) on Ti interlayer

Fig. 3 Raman spectra of CVD diamond films; (a) on W interlayer, (b) on Ti interlayer

W を中間層とした試料は製膜時の $Ra = 2.73 \mu\text{m}$ から $Ra = 1.77 \mu\text{m}$ に, Ti を中間層とした試料は同様に $Ra = 1.72 \mu\text{m}$ から $Ra = 0.78 \mu\text{m}$ にそれぞれ表面を仕上げた. Ti を中間層とした試料ではさらに研磨を行い $Ra = 0.52 \mu\text{m}$ に仕上げた. 中間層の違いにより, 研磨前のダイヤモンド膜の表面粗さが大きく異なっているが, この違いがダイヤモンドの構造に与える影響について以下で考察する.

2.2 ダイヤモンド膜の評価 W 及び Ti 中間層上に製膜された SUS 440C 基板上ダイヤモンド膜の構造を以下の手法で評価する.

はじめに, X 線回折 (X-ray Diffraction: XRD) によるダイヤモンド相の同定を行う. 測定に D8 DISCOVER (Bruker axs 社製) を使用し, 管球には Cu (波長 $1.5406 \text{ \AA}$) を用いる. XRD で得られた測定結果を図 2 に示す. (a) が W を中間層に用いたもの, (b) が Ti を中間層に用いたものである. それぞれの測定結果から, $2\theta = 44^\circ, 75^\circ, 92^\circ$ にシャープなピークが得られた. これはダイヤモンドの (111), (220), (311) に起因す

Fig. 4 SEM photograph of polished diamond film on W interlayer

Fig. 5 SEM photograph of polished diamond film on Ti interlayer

るピークであり, 膜中に結晶質のダイヤモンドが存在していることが確認できた. また, W を中間層としたダイヤモンド膜からは $32^\circ, 36^\circ, 48^\circ$ にタングステンカーバイド (WC) のピークが得られた. Ti を中間層としたダイヤモンド膜からは $43^\circ, 62^\circ$ に鉄チタン (FeTi) のピークが得られた. これらは中間層およびダイヤモンドの作製時に中間層が基板や炭素と反応して生成されたものだと考えられる.

次にラマン分光分析によりダイヤモンド膜の構造を評価する. 測定には顕微ラマン分光装置を使用し, 測定は室温大気中で固体励起半導体レーザー (波長: 532 nm , 出力 25 mW) を用いて行う. ラマン分光分析ではダイヤモンドによるピークは 1333 cm^{-1} に表れる. また, 非晶質炭素は 1350 cm^{-1} 付近に存在する D ピークと 1580 cm^{-1} 付近に存在する G ピークの重ね合わせにより, ブロードなピークとして表れることが知られている⁽¹⁷⁾. ラマン分光分析で得られた測定結果を図 3 に示す. 図 3(a) が W を中間層に用いたもの, (b) が Ti を中間層に用いたものである. それぞれの測定結果から 1333 cm^{-1} 付近にダイヤモンドに起因するピークが得られ, 1350 cm^{-1} から 1580 cm^{-1} にかけて非晶質炭素に起因するブロードなピークが得られた. 以上のことから, これらのダイヤモンド膜にはダイヤモンドとともに非晶質炭素が含まれていることが分かった.

次に走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Micro-

Fig. 6 Schematic illustration of pin-on-disk test system

scope: SEM) を用いて研磨後のダイヤモンド膜の表面状態を観察する。測定には JSM-6510(日本電子株式会社製)を用いる。

研磨した後のダイヤモンド膜の SEM 画像を図 4, 5 に示す。これらの画像より膜表面に多くの半球状の塊が不規則に集合している様子が観察された。また、膜表面の一部ではダイヤモンドの結晶面も観察されている。さらに一部の膜表面に図 4, 5 中に示すように平坦な領域が見られるが、これはダイヤモンド膜が研磨されている領域である。

以上の XRD, ラマン分光分析, SEM の結果から考えると、中間層上に製膜された膜は非晶質炭素を含むバラスダイヤモンド膜であると結論できる。

また、W と Ti の 2 種類の中間層上のダイヤモンド膜についてそれぞれ評価を行ったが、両者の結果に大きな差異は見られなかった。基板の表面粗さがダイヤモンドの構造に影響を与えないことが報告されており⁽¹⁸⁾、両者のダイヤモンド膜は同様の構造を持つダイヤモンド膜であると言える。

以上より、W, Ti 中間層を設けた SUS 440C 基板上に研磨が容易なバラスダイヤモンド膜を作製し、そのダイヤモンド膜がで研磨可能であることを示した。次の摩擦試験ではこれらの鋼材基板上に作製した研磨ダイヤモンド膜を用いた。

3. 結果と考察

3.1 摩擦試験 鋼材基板上に作製した研磨ダイヤモンド膜の摩擦特性を評価するために摩擦試験を行った。薄膜のすべり摩擦を評価する方法としては、一般に Pin-on-disk 試験や Ball-on-disk 試験が用いられているが、本研究では直動軸受への適用を想定して面接触における摩擦特性を評価している。摩擦試験機として TRB-DU-J000 (CSM 社製)を用いているが、図 6 に示すように従来の Ball-on-disk 試験に改良を加え、ボールとディスクの間にピンを挟み込むように配置した Pin-on-disk 試験を実施した。

Fig. 7 Friction properties of polished diamond films (Test 1)

Fig. 8 Friction properties of diamond film on Ti interlayer (Test 2)

本研究ではダイヤモンド膜の摺動相手材として、ビッカース硬さ 200 以下の SUS 304 と同 653 以上の SKD 11 の 2 種類を用い、ピン硬度の違いによる摩擦特性の比較を行った。全てのピンは表面状態による摩擦試験結果に対する影響を最小限に抑えるため、表面粗さ $Ra = 0.04\mu\text{m}$ 程度まで鏡面研磨している。本研究では TiC 基板上の研磨ダイヤモンド膜における摩擦挙動との比較のために以下のパラメータを用いた。垂直荷重 1 N、すべり速度 0.05 m/s、測定回転数 10,000 回、温度 20~30 °C、湿度 20~25 %。

始めに W 中間層上の $Ra = 1.77\mu\text{m}$ 、Ti 中間層上の $Ra = 0.78\mu\text{m}$ の 2 種類のダイヤモンド膜と SUS 304、SKD 11 の 2 種類のピンについて摩擦試験を行い、この試験を試験 1 として図 7 に測定結果を示す。

さらに研磨した Ti 中間層上のダイヤモンド膜 ($Ra = 0.52\mu\text{m}$) について摩擦試験を行っているが、この試験を試験 2 として図 8 に測定結果を示す。

試験 1、試験 2 後のダイヤモンド膜を観察した結果、

Fig. 9 Optical microscope images of worn surface of pins; (a) & (b) in Test 1, (c) & (d) in Test 2

ダイヤモンド膜に剥離は確認できなかった。一方、鋼材ピンの表面は明らかな摩耗痕が確認された。試験1と試験2において、Tiを中間層としたダイヤモンド膜と試験を行ったピンの表面の光学顕微鏡写真を図9の(a), (b)及び(c), (d)に示す。

3.2 考察 試験1においては、Tiを中間層としたダイヤモンド膜がW中間層の膜に比べて低い摩擦係数を示した。また試験2においてダイヤモンド膜の表面粗さをさらに小さくした場合、摩擦係数が再研磨前に比べて低下した。特に試験2においてSKD11ピンとの間の摩擦係数が0.1以下の比較的低い摩擦係数を示している。

得られた摩擦特性の違いについて、始めに表面粗さによる要因を検討する。

試験1, 2で用いた3種類の表面粗さを持つダイヤモンド膜はピンの種類によらず、表面粗さが小さいほど低い摩擦係数を示した。摩擦の凝着説から考えると、摩擦力は凝着項と掘り起こし項の和によって与えられることから、表面粗さが大きなダイヤモンド膜の場合、ダイヤモンド膜の突起がピンに深く押し込まれ、ピンを大きく掘り起こしていると考えられる。これは図9の試験1と試験2の試験後のピン表面を比較すると、試験1の(a),(b)に比べて、試験2の(c), (d)が比較的摩耗が少ないことから確認できる。従って、ダイヤモンド膜の表面粗さを小さくし、掘り起こし項が抑制されたことによって、摩擦係数が低下したと考えられる。

次にピンの材質による違いについて考察する。試験1においてはSKD 11ピンとの間の摩擦係数がSUS 304との間の摩擦係数より高く、一方、試験2におい

ては反対にSKD 11ピンとの間の摩擦係数は低くなっている。前述した通り、試験1ではダイヤモンド膜の表面粗さが大きく、掘り起こし項の影響が大きい。掘り起こし項は掘り起こされる金属が硬いほど大きくなるため、高硬度のSKD 11において高い摩擦力を示したと考えられる。一方、試験2においてはダイヤモンド膜とSKD 11ピンとの間の摩擦係数が比較的低くなっているが、この時のピンの摩耗部の表面粗さを測定すると、SUS 304ピンでは $Ra=0.11\mu\text{m}$ 、SKD 11が $Ra=0.08\mu\text{m}$ とSKD 11ピンではSUS 304に比べ、掘り起こしが小さくなっていることが分かった。

また、再研磨によってダイヤモンド膜の表面粗さが小さくなったために、相対的に掘り起こし項が小さくなり、凝着項の影響が大きくなったと考えられる。凝着項の摩擦力は硬さに反比例するため、SKD 11の方が凝着項が小さく、これらの凝着項の低下と掘り起こしの減少によりSKD 11ピンとダイヤモンド膜間の摩擦力が小さくなったと考えられる。従って、低摩擦を示すためには高硬度のピンを用いることとダイヤモンド膜の表面粗さ制御が重要だと考えられる。

これらの表面粗さと摩擦係数との関係や高硬度のピンにおいて低摩擦を示すといった摩擦特性は、著者らがこれまでに行ってきたTiC基板上に作成した研磨ダイヤモンド膜と同様の摩擦特性を示している⁽¹¹⁾。従って、中間層を用いて鋼材基板上に作製したダイヤモンド膜においても、研磨によって、表面粗さをある程度小さくすることで、優れた摩擦特性を示すことが明らかになった。

4. ま と め

本研究では、ダイヤモンドの直接製膜が難しいSUS 440C基板上にW, Ti中間層を用いてバラスダイヤモンド膜を製膜した。また、製膜したダイヤモンド膜を膜同士で研磨し、研磨ダイヤモンド膜と鋼材ピンとの間で摩擦特性の評価を行った。その結果、ダイヤモンド膜は試験中に剥離することなく、安定した摩擦係数を示した。特に、Ti中間層上の $Ra=0.52\mu\text{m}$ の研磨ダイヤモンド膜とSKD 11ピンとの間で摩擦係数0.1程度の低い摩擦係数を示した。以上より、鋼材基板上にTiC基板上と同様に優れた摩擦特性を持つダイヤモンド膜を作製可能なことが示され、鋼材基板上ダイヤモンド膜の固体潤滑剤としての応用の可能性を示すことができた。

謝 辞

本研究は文部科学省グローバルCOEプログラム「流動ダイナミクス知の融合教育研究世界拠点」のご支援

を頂きました。また、東北大学工学部・工学研究科技術部 合同計測分析班にはラマン分光分析についてご支援頂きました。また、東北大学流体科学研究所佐藤武志技術室室長には全ての実験においてご支援頂きました。ここに記し感謝の意を表します。

文 献

- (1) Hayward, I.P., Friction and wear properties of diamond and diamond coatings, *Surface and Coating Technology*, Vol.49, (1991), pp.554–559.
- (2) Hayward, I.P., Singer, I.L. and Seitzman, L.E., Effect of roughness on the friction of diamond on CVD diamond coatings, *Wear*, Vol.157, (1992), pp.215–227.
- (3) Boglia, U., Blatterb, A., Pimenovc, S.M., Obratzovac, E.D., Smolinc, A.A., Maillatd M., Leijalad, A., Burgerd, J., Hintermann, H.E. and Loubnine, E.N. Tribological properties of smooth polycrystalline diamond film, *Diamond and Related Materials*, Vol.4, (1995), pp.1009–1019.
- (4) Pimenov, S.M., Smolin, A.A., Obratzova, E.D., Konov, V.I., Bogli, U., Blatter, A., Loubnin, E.N., Maillat, M., Leijala, A., Burger, J. and Hintermann, H.E., Tribological properties of smooth diamond films, *Applied Surface Science*, Vol.92, (1996), pp.106–114.
- (5) Erdemir, A., Bindal, C., Fenske, G.R., Zuiker, C., Krauss, A.R. and Gruen, D.M., Friction and wear properties of smooth diamond films grown in fullerene + argon plasmas, *Diamond and Related Materials*, Vol.5, (1996), pp.980–931.
- (6) Erdemir, A., Haltera, M., Fenskea, G.R., Kraussa, A., Gruena, D.M., Pimenovb, S.M. and Konovb, V.I., Durability and tribological performance of smooth diamond films produced by Ar-C₆₀ microwave plasmas and by laser polishing, *Surface and Coating Technology*, Vol.94–95, (1997), pp.537–542.
- (7) Hollman, P., Wanstrand, O. and Hogmark, S., Friction properties of smooth nanocrystalline diamond coatings, *Diamond and Related Materials*, Vol.7, (1998), pp.1471–1477.
- (8) Konoplyuk, S., Abe, T., Takagi, T. and Uchimoto, T., Hot filament CVD diamond coating of TiC sliders, *Diamond and Related Materials*, Vol.16, (2007), pp.609–615.
- (9) Takeno, T., Komoriya, T., Nakamori, I., Miki, H., Abe, T., Uchimoto, T. and Takagi T., Tribological properties of partly polished diamond coatings, *Diamond and Related Materials*, Vol.14, (2005), pp.2118–2121.
- (10) Haubner, R. and Lux, B., Deposition of ballas diamond and nano-crystalline diamond, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol.20, (2002), pp.93–100.
- (11) Miki, H., Yoshida, N., Bando, K., Takeno, T., Abe, T. and Takagi, T., Atmosphere dependence of frictional wearing properties of partly-polished polycrystalline diamonds, *Diamond and Related Materials*, Vol.17, (2008), pp.868–872.
- (12) Buijnsters, J.G., Shankar, P., Ter Meulen J.J., Direct deposition of polycrystalline diamond onto steel substrates, *Surface and Coatings Technology*, Vol.201, (2007), pp.8955–8960.
- (13) Polini, R., Pighetti Mantini, F., Braic, M., Amar, M., Ahmed, W. and Taylor, H., Effects of Ti- and Zr-based interlayer coatings on the hot filament chemical vapour deposition of diamond on high speed steel, *Thin Solid Films*, Vol.494, (2006), pp.116–122.
- (14) Fan, Q.H., Fernandes, A. and Gracio, J., Diamond coating on steel with a titanium interlayer, *Diamond and Related Materials*, Vol.7, (1998), pp.603–606.
- (15) Gowri, M., Li, H., Kacsich, T., Schermer, J.J., van Enckevort, W.J.P. and ter Meulen, J.J., Critical parameters in hot filament chemical vapor deposition of diamond films on tool steel substrates with CrN interlayers, *Surface and Coatings Technology*, Vol.201, (2007), pp.4601–4608.
- (16) Zhou, S., Zhihao, Z., Ning, X., Xiaofeng, Z., Study of the growth rate of diamond film by hot-filament CVD, *Materials Science and Engineering: B*, Vol.25, (1994), pp.47–52.
- (17) Ferrari, A.C., Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman spectroscopy *Diamond and Related Materials*, Vol.11, (2002), pp.1053–1061.
- (18) Wako, H., Abe, T., Takagi, T., Ikohagi, T., Comparison of diamond film adhesion on molybdenum substrates with different surface morphologies, *Applied Surface Science*, Vol.256, (2009), pp.1466–1471.