研究論文

大気中およびアルゴン中における CVD ダイヤモンド同士の摩擦特性

橋本 賢樹^{a,*}, 神田 一隆^b, 中村 健太^c, 玉置 賢次^d^a 福井県工業技術センター(〒910-0102 福井県福井市川合鷺塚町 61 字北稲田 10)^b 福井工業大学(〒910-8505 福井県福井市学園 3-6-1)^c (地独) 東京都立産業技術研究センター(〒135-0064 東京都江東区青海 2-4-10)^d (地独) 東京都立産業技術研究センター(〒144-0035 東京都大田区南蒲田 1-20-20)

Friction Characteristics between CVD Diamonds in Air and in Argon

Masaki HASHIMOTO^{a,*}, Kazutaka KANDA^b, Kenta NAKAMURA^c and Kenji TAMAOKI^d^a Industrial Technology Center of Fukui Prefecture(61-10 Kawaiwashizuka, Fukui-shi, Fukui 910-0102)^b Fukui University of Technology(3-6-1 Gakuen, Fukui-shi, Fukui 910-8505)^c Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute(2-4-10 Aomi, Koto-ku, Tokyo 135-0064)^d Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute(1-20-20 Minamikamata, Oota-ku, Tokyo 144-0035)

To elucidate the mechanisms of the low friction coefficient of CVD diamond films, a series of pin-on-plate type friction tests was conducted in ambient air and in argon. Both pin and plate specimens were coated with CVD diamond. Their surfaces were polished after deposition. Results of the test show a low coefficient of friction in air and show a decreasing tendency with increasing applied load. However, the coefficient of friction fluctuated unstably at higher loads in argon. More wear debris was generated than by the test in air. Moreover, Raman spectroscopic analysis revealed that the wear debris has a form resembling that of hard diamond-like carbon (DLC). In the experiments to replace the air in friction chamber with argon of different levels of purity, a low coefficient of friction was maintained for a long time with low-purity gas. These results demonstrate that a small amount of oxygen is necessary to convert the diamond to soft graphite-like material by frictional heat. In the absence of oxygen, abrasion powder is regarded as rapidly cooled. Diamond is converted into a material such as a hard DLC, which causes a high coefficient of friction.

Keywords : CVD Diamond, Friction Test, Coefficient of Friction, Raman Spectrum, Argon

1. 緒 言

ダイヤモンドは硬質で摩擦特性が優れることから、時計の軸受け部、線引きダイス、TAB ボンディングツールなどに使われている。ダイヤモンドを摺動部に用いる場合、大気中では優れた摩擦特性を示すが、真空中では摩擦係数が高くなり摩擦材料としては使用できないと考えられてきた^{1)~3)}。ところが、近年気相合成ダイヤモンド(CVD ダイヤモンド)が特定の金属材料に対して真空中でも低摩擦係数を発現する現象⁴⁾が見出された。これは、真空中でも長時間にわたって安定的に動作するこれまでにない摺動材料を提供できる可能性を示すものである。しかしながら、これは従来の摺動理論では説明がつかない現象であり、安定的に利用するためには、ダイヤモンドについての新たな低摩擦係数の発現メカニズムを解明する必要がある。

ダイヤモンドが大気中で様々な相手材に対して低摩擦係数を示す理論的背景は多くの研究^{5)~7)}で示されており、その代表的な根拠は、ダイヤモンドがC-H結合などの安定した表面で形成されているためとされている。しかしながら、真空

中では摩擦により除去された表面が安定な表面に復元しにくいので、この考え方は相容れないものである。

一方、ダイヤモンドと鋼材の真空中における摩擦試験において低摩擦係数を発現する摩擦面には酸素が検出されるという報告⁸⁾があることや、少量の酸素存在下でダイヤモンドを加熱すると表面が黒鉛化するという報告^{9)~11)}があることから、我々はダイヤモンドの低摩擦係数発現には酸素が絡んでいるのではないかと考えた。

そこで、本研究では、大気中および酸素をほとんど含んでいないアルゴン中でCVD ダイヤモンド同士の摩擦試験を行い、CVD ダイヤモンドが低摩擦係数を発現するメカニズムについての検討を行った。なお、摩擦試験にCVD ダイヤモンド同士の組み合わせを用いたのは、アルゴン中試験における摩耗粉には炭素以外の元素が介在しないので摩耗粉の評価が容易と考えたからである。

2. 実験方法

摩擦試験は、ピンオンプレート型の往復動式摩擦試験機(HEIDON, TYPE:14DR)を用いて行った。ピンおよびプレートには、超硬合金(WC-6%Co)に熱フィラメントCVD法(H_2 -1% CH_4)で多結晶ダイヤモンドをコーティングしたものを

* Fax : 0776-55-0665

いた。このダイヤモンドをラマン分光分析した結果、ダイヤモンドピーク(Dピーク)と非ダイヤモンドピーク(Gピーク)の強度比D/Gは5.76であり、若干の非ダイヤモンド成分が含まれている(図6参照)。ピンの寸法は、直径6 mm、長さ15 mm、先端半径3 mmで、CVD ダイヤモンドは先端の半球部にコーティングされている。プレートは、直径25 mm、厚さ6 mmの円板を両側面から研削して幅を15 mmとしたもので、ダイヤモンドはその片面にコーティングされている。ダイヤモンド膜の厚さは、ピン、プレートともに約15 μm である。コーティング後のダイヤモンド表面は粗く摺動面として適切ではないので、表面を滑らかにするため、プレートについては、ダイヤモンド砥石を用いてRa 0.11の鏡面まで研磨した。また、ピンについても、ダイヤモンド砥石を用いてダイヤモンド膜を鏡面まで研磨した。ピンおよびプレート試料は、アルカリ脱脂後、アセトンとエタノールの等量混合液中で超音波洗浄を行い、摩擦試験に使用した。

摩擦条件は、荷重0.98, 1.96, 2.94 および3.92 N、ストローク10.0 mm、往復周波数1 Hzとし、大気中およびアルゴン中の無潤滑環境下で摩擦試験を行った。ただし、荷重2.94 Nの試験は大気中のみ行った。また、摩擦試験後に光学顕微鏡でピンおよびプレートの摩擦部の観察を行い、その周囲の付着物についてラマン分光分析装置(HORIBA Jobin Yvon, RABRAM 1B)を用いて分析を行った。なお、ラマン分光分析の励起源には波長514.5 nmのアルゴンレーザを使用した。アルゴン中の試験は、大気を十分に置換するために、容積が約7 Lのカバー内に置かれた摩擦部に8 L/分以上の流量で純度99.9999%の純アルゴンを20分以上供給した後に摩擦を開始し、試験中も継続して供給を行った。

また、摩擦雰囲気中の残留酸素の影響を調査するため、上記摩擦条件の他に、純度が99.9999% (高純度) および99.99% (低純度)の2種類のアルゴンを用いて、ガス供給と摩擦試験を同時にスタートし、雰囲気大気をアルゴンに置換する条件でも試験を行った。アルゴンガスに含まれる不純物は酸素と窒素であり、高純度ガスは酸素0.1 ppm以下、窒素0.3 ppm以下、低純度ガスは酸素10 ppm以下、窒素40 ppm以下それぞれ含まれている。ガスの供給量は8 L/分で一定とし、摩擦条件は、荷重1.96 N、ストローク10.0 mm、往復周波数1 Hzとした。

3. 実験結果

3.1 大気中での摩擦試験

図1に大気中で測定した各荷重における1500サイクルまでの摩擦係数の変化を示す。最も低い荷重の0.98 Nでは、初期の摩擦係数は0.05程度で、その後は往復回数の増加とともに試験終了まで徐々に増加し、試験終了時は0.07であった。また、1.96 N以上の荷重では、摩擦開始から100サイクルまでに摩擦係数が0.025～0.030程度の低い値となり、試験終了までそのまの低い値を維持した。

荷重と摩擦開始から1500サイクルまでの平均摩擦係数の関係を図2に示す。低荷重の0.98 Nに比べて、高荷重の1.96 N以上の平均摩擦係数が低くなる荷重依存性が見られた。

図3に摩擦試験後のピンおよびプレートの摩擦部の顕微鏡

Fig. 1 Sliding cycle and load dependent coefficient of friction obtained by the friction test carried out in air

Fig. 2 Relation of the load and the average coefficient of friction obtained by the friction test carried out in air

Fig. 3 Micrographs of wear scar of (a) the pin and (b) the plate after the friction test carried out in air

写真を示す。なお、荷重 0.98 N のピンおよびプレート、ならびに荷重 1.96 N のプレートについては、摩耗や摩耗粉が少なく摩擦部が特定できなかったため図示していない。特定できたプレートの摩擦端部には、いずれも少量であるが摩耗粉の付着が観察された。また、荷重が大きいほど、ピンの摩擦痕が大きく、プレートの摩耗粉が多くなる傾向が見られた。

ピンおよびプレートの摩擦部が特定できたものについて、周囲の摩耗粉のラマン分光分析を行った。しかし、摩耗粉は明確に観察されるものの、ラマンスペクトルが下地のダイヤモンドの信号の影響を大きく受けるため、その同定はできなかった。

3. 2 アルゴン中での摩擦試験

図 4 にアルゴン中で測定した各荷重における 1500 サイク

Fig. 4 Sliding cycle and load dependent coefficient of friction obtained by the friction test carried out in argon

Fig. 5 Micrographs of wear scar of (a) the pin and (b) the plate after the friction test carried out in argon

ルまでの摩擦係数の変化を示す。低荷重の 0.98 N は、初期の摩擦係数は大気中の同荷重と同様の 0.05 程度で、そのまま試験終了まで安定してその摩擦係数を維持した。それに対して、高荷重の 1.96 N 以上では、いずれも初期および途中に摩擦係数が不安定に急上昇する現象が見られた。

図 5 に摩擦試験後のピンおよびプレートの摩擦部の顕微鏡写真を示す。いずれの荷重においてもピンおよびプレートの摩擦部周囲に摩耗粉の付着が観察された。摩耗粉は、低荷重の 0.98 N では非常に少量であるが、高荷重の 1.96 N 以上では他の条件に比べて非常に多くの摩耗粉が観察された。

ピンおよびプレートの摩擦痕付近に付着した摩耗粉のラマンスペクトルを図 6 に示す。また、同図には比較のため、摩擦試験前のダイヤモンド膜のラマンスペクトルも併せて示す。荷重 0.98 N については、大気中の結果と同様に摩耗粉の量が少なく、下地の影響が大きいため同定できなかったため図示していない。一方、高荷重の 1.96 N と 3.92 N では、ピンとプレートの両方から硬質なダイヤモンド状炭素(DLC)のようなスペクトルが観察された。

3. 3 残留ガスの影響確認試験

摩擦雰囲気中の残留ガスの影響を確認するため、アルゴンの純度を変えて、雰囲気ガスを大気からアルゴンへ置換しているときの摩擦係数の時間変化を調べた。これは、アルゴンガスには主に酸素と窒素が不純物として含まれているが、その純度が高いほど早期に酸素の影響がなくなることが予想されるので、その影響を調べることができると考えたからである。図 7 にその結果を示す。いずれも、摩擦初期は大気中の結果と同様に低い摩擦係数で安定していたが、純度

Fig. 6 Raman spectra of wear debris adhered around the wear scar of the pin and the plate after the friction test of 1.96 N and 3.92 N carried out in argon

Fig. 7 Changes in the coefficient of friction obtained by the friction test carried out while replacing the air with argon

99.9999%の高純度アルゴンの方は約1250サイクル、純度99.99%の低純度アルゴンの方は約2050サイクルで、それぞれ前記の高純度アルゴン中と同様な摩擦係数が不安定となる現象が見られた。

4. 考 察

大気中の摩擦試験では、荷重が増加するほど平均摩擦係数が低くなる荷重依存性が見られた。これは、摩擦熱でダイヤモンドが低摩擦係数を持つ黒鉛状物質に変化し、荷重が増えることによってそれがより安定的に生成されるようになるためと考えられ、そのような傾向はダイヤモンドの摩擦試験^{12)~14)}やダイヤモンドとは異なるがDLCの摩擦試験^{15)~18)}でも見られている。

他方、アルゴン中の試験では、低荷重の0.98 Nでは試験終了時まで安定して低摩擦係数を示したが、1.96 Nと3.92 Nの荷重では低摩擦係数と高摩擦係数を繰り返す不安定な現象を示した。これは、酸素圧力が50 Pa程度の少量の酸素中でダイヤモンドを加熱するとダイヤモンド表面が黒鉛化するという報告^{9)~11)}をもとに、以下のように説明できる。なお、本試験中の酸素圧力は、高純度アルゴン中では0.01 Pa以下、低純度アルゴン中では1 Pa以下と推測できる。低荷重の0.98 Nの低摩擦係数は、接触面積が小さくピンやプレートの摩擦面に吸着していた少量の酸素でダイヤモンドから低摩擦係数を維持するのに十分な量の黒鉛状物質が生成されたために発現したものと考えられる。しかし、高荷重になるとピンとプレートの接触面積が大きくなり摩耗量が多くなるので、摩擦面やその近傍の吸着酸素のみでは低荷重時のような十分な量の黒鉛状物質が生成できず摩擦初期から高摩擦係数を示したと考えられる。高荷重の試験では、初期に摩擦係数が高くなった後にしばらくの間低荷重時と同様の低い摩擦係数を維持し、再び摩擦係数が急上昇する結果となった。この低摩擦係数は、初期の高摩擦係数で摩擦による発熱が増えたことと摩耗がより進行してさらに接触面積が増えたことで、ピンやプレートの摩擦部近傍から新たな吸着酸素が摩擦面に介在して低摩擦係数を維持するのに十分な量の黒鉛状物質が生成されたために発現し、さらにその後の摩擦係数の急上昇は、その黒鉛状物質が摩擦面から排出されたために起こったものと考えられる。

大気中の摩擦試験では、ピンやプレートの摩擦部周囲に摩耗粉の付着が明確に観察されるものの、その量が少なくラマン分光分析では摩耗粉の同定はできなかった。しかし、この物質はダイヤモンド同士の摩擦により生成されていることから炭素を主成分とする物質に限られ、0.1以下の低摩擦係数を示すことと、前記荷重依存性を示していることから、それらの摩耗粉はせん断力の小さい軟質な黒鉛状物質と推定される。黒鉛状物質の特定については、ダイヤモンドの摩擦試験⁸⁾やDLCの摩擦試験^{15),18)}における摩耗粉のラマン分光分析によりその存在が報告されている。これに対して、アルゴン中の試験では、大気中に比べて摩耗粉が格段に多く生成され、荷重3.92 Nの試験におけるピンの摩耗量は前者の方が後者に比べて約10倍多く摩耗していた。また、摩耗粉のラマンスペクトルから、この摩耗粉は硬質なDLCの形態をとっていることが明らかとなった。そのような形態の摩耗粉が生成されるメカニズムは明らかではないが、摩擦試験の結果からはダイヤモンド表面を黒鉛に変質させるのに必要な酸素が不足する場合には硬質なDLCのような形態の物質が形成されるものと考えられる。そして、このことにより軟質な黒鉛状物質が生成されなくなり、アルゴン中で高い摩擦係数が発現しているものと考えられる。以上のことから、ダイヤモンドが黒鉛状物質へと変化するためには、酸素が必要であり、それが欠乏する場合には硬質なDLC状の物質に変化すると考えられる。

アルゴン中の摩擦において、少量の酸素がダイヤモンドを黒鉛状物質化し低摩擦係数を発現しているということをより確実に確認するため、純度の異なるアルゴンを摩擦部へ供給して、大気を置換しながら摩擦係数の変化を調べる試験を行った。その結果、酸素含有率の少ない高純度アルゴンの方の摩擦係数が早期に不安定になった。このことから、少量の酸素の存在下でダイヤモンド表面が摩擦熱で軟質な黒鉛状物質に変化し、低摩擦係数を発現していると考えられる。

5. 結 言

CVDダイヤモンドが低摩擦係数を発現するメカニズムを調査するため、大気中およびアルゴン中でダイヤモンド同士のピンオンプレート式の往復動式摩擦試験を行った。また、同じ摩擦試験片を用いて、摩擦部の大気を純度の異なるアルゴンで置換しながら摩擦係数の変化を調べる試験を行った。そして、ピンおよびプレートの摩擦痕の観察、ならびに摩耗粉のラマン分光分析を行い、以下の結論を得た。

- (1)大気中におけるダイヤモンド同士の摩擦で摩擦係数が荷重の増加とともに低下する現象から、ダイヤモンドの低摩擦係数は、ダイヤモンドが摩擦熱で黒鉛状物質に変化するために発現すると考えられる。
- (2)アルゴン中における摩擦試験から、ダイヤモンドが摩擦熱で黒鉛状物質に変化するためには酸素が必要であり、酸素が欠乏する条件では、ダイヤモンドが摩擦熱で硬質なDLCのような物質に変化するため、0.1以上の高摩擦係数になると考えられる。

(Received November 18, 2016 ; Accepted February 10, 2017)

文 献

- 1) F. P. Bowden, J. E. Young ; *Proc. R. Soc. A*, **208**, 444 (1951).
- 2) S. Miyake ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **47**, 109 (1996).
- 3) S. Miyake ; *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.*, **18**, 348 (1997).
- 4) A. Motoi, K. Gotou, K. Kanda, S. Takano ; *Jpn. J. Tribology*, **52**, 165 (2007).
- 5) Y. Morita, T. Shibata, T. Onodera, R. Sahnoun, M. Koyama, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, M. Kubo, C. A. Del Carpio, A. Miyamoto ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 3032 (2008).
- 6) H. Guo, Y. Qi ; *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.*, **18**, 034008 (2010).
- 7) F. G. Sen, Y. Qi, A. T. Alpas ; *Acta Mater.*, **59**, 2601 (2011).
- 8) K. Nakamura, K. Kanda, K. Tamaoki ; Proceedings of JAST Tribology Conference 2013 Fukuoka, B3 (USB) (2013).
- 9) C. Phaal ; *Ind. Dia. Rev.*, **25**, 486 (1965).
- 10) S. Shimada, N. Ikawa ; *J. Soc. Mater. Sic. Jpn.*, **34**, 1003 (1985).
- 11) N. Ikawa ; *Jpn. J. NEW DIAMOND*, **4**, 6 (1988).
- 12) S. Miyake, T. Miyamoto, R. Kaneko, T. Miyazaki ; *IEICE Trans. Electron.*, **E78-C**, 180 (1995).
- 13) C. T. Kuo, T. Y. Yen, T. H. Huang, S. E. Hsu ; *J. Mater. Res.*, **5**, 2515 (1990).
- 14) S. Miyake ; *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 1109 (1994).
- 15) Y. Liu, A. Erdemir, E. I. Meletis ; *Surf. Coat. Technol.*, **82**, 48 (1996).
- 16) H. Zaidi, T. Le Huu, F. Robert, R. Bedri, E. K. Kadiri, D. Paulmier ; *Surf. Coat. Technol.*, **76-77**, 564 (1995).
- 17) H. Ronkainen, J. Likonen, J. Koskinen, S. Varjus ; *Surf. Coat. Technol.*, **79**, 87 (1996).
- 18) M. Hashimoto, K. Kanda ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **68**, 48 (2017).

~~~~~