ダイヤモンド膜の耐摩耗性に及ぼす圧縮応力の効果

竹 内 貞 雄*, 村 川 正 夫*

Effect of Compressive Stress on Diamond Film Wear Resistance

Sadao TAKEUCHI* and Masao MURAKAWA*

We studied the effect of compressive stress on the wear resistance of polycrystalline diamond films synthesized by hot-filament chemical vapor deposition (CVD) method using ethanol as the precursor. Samples were (a) a film coated onto a tungsten carbide substrate to give the highest compressive stress to the film, (b)~(d) films brazed onto tungsten carbide substrates, and (e) a film glued onto a tungsten carbide substrate to make the film almost stress-free. Compressive stress in the film sample was measured by X-ray diffraction and found to range from -300 to -1500 MPa depend on the sample. Films then were subjected to a wear test involving application of a rotating diamond wheel to the film surface. Results showed that the higher the compressive stress in the film, the greater the wear resistance. Film having an absolute compressive stress of ≥ 1000 MPa, for example, showed wear resistance about three times higher than that of a stress-free diamond film or sintered diamond.

Key Words : Diamond Film, Residual Compressive Stress, Wear Resistance, Wear Test

1. 緒 言

ダイヤモンドは全物質中で最も硬く優れた耐摩耗性を有する材料であり、気相法で合成される膜状ダイヤモンドも工具などの耐摩耗部材としての利用が始まっている¹⁾。ダイヤモンド膜は多結晶構造で、その耐摩耗性はアモルファス成分の混入などによる結晶性の良否や結晶粒径の影響を受ける²⁾ことが知られている。一方、金属やセラミックス材料では圧縮応力を残留させることで耐摩耗性が向上する。コーティングされたダイヤモンド膜については膜中に残留する圧縮応力の効果として、ダイヤモンド表面からのクラックの進展を阻止して、脆性的な破壊を防止すること、ならびに耐摩耗性を向上させる効果があることが報告³⁾されている。しかし、気相法により合成されるダイヤモンド膜の利用方法は、コーティングのみならず、自立膜を単独で利用したり、ろう付けにより固定する方法などが提案されている。利用方法が異なれば膜中に残留する圧縮応力にも違いが生ずるはずで、圧縮応力の違いが耐摩耗性にどのように影響するのかについては明らかにされていない。

本研究では、異なる圧縮応力を有するダイヤモンド膜の摩耗試験を行い、ダイヤモンド膜の耐摩耗性に及ぼす圧縮応力の効果について検討するとともに、既存の焼結

ダイヤモンドや単結晶ダイヤモンドとの摩耗形態の比較も行った。

2. 実験方法

2. 1 圧縮応力の異なるダイヤモンド膜の作製

ダイヤモンド膜の合成には、エタノールを原料にした熱フィラメント方式の合成装置⁴⁾を用いた。合成条件を表1に示す。気相法により合成されるダイヤモンド膜に残留する応力はコーティングや接合時の基板との熱膨張係数差に起因する熱応力と、結晶欠陥に起因する内部応力よりなっている⁵⁾。圧縮応力状態の異なるダイヤモンド膜を得るために熱応力を利用した。すなわち、ダイヤモンド膜を同膜よりも熱膨張係数の大きな基板に1100 K以上の温度でコーティングあるいは接合すれば、室温までの冷却過程で熱膨張係数差に応じた圧縮応力をダイヤモンド膜に残留させることができる。具体的には、ダイヤモンド膜を超硬合金基板(Co:6 wt%, 12.7×12.7×3 mm)に直接コーティングした試料(コーティング膜厚:30 μ m)のほか、別に合成した自立ダイヤモンド膜を前記超硬合金基板にろう付けした試料も作製した。

Table 1 Conditions for synthesizing diamond.

Filament temp. K	2450
Flow rate of H ₂ sccm*)	150
Ethanol/H ₂ vol. %	1~2
Synthesis pressure kPa	13.3
Substrate temp. K	1173
Deposition rate μ m/h	2~3

*) 1 sccm = 1.68875 × 10⁻³ Pa · m³/s

* 日本工業大学 材料試験研究センター (〒345-8501 埼玉県南埼玉郡宮代町学園台 4-1)
Nippon Institute of Technology (4-1, Gakuendai, Miya-shiro-machi, Minami-saitama-gun, Saitama 345-8501)
** 日本工業大学 機械工学科 (〒345-8501 埼玉県南埼玉郡宮代町学園台 4-1)
Nippon Institute of Technology (4-1, Gakuendai, Miya-shiro-machi, Minami-saitama-gun, Saitama 345-8501)

Fig. 1 Schematic view of the brazed diamond film showing the occurrence of residual compressive stress.

なお、自立膜はダイヤモンドとの付着力が低いモリブデンを基板(ϕ 10, $t=5$ mm)とし、合成後の冷却過程で自然に基板からはく離することで得た。ダイヤモンドの膜厚は 100, 250, 600 μ m の 3 種類で、いずれの自立膜にも反りはほとんど認められなかった。同膜を YAG レーザにより 5 $\times$ 5 mm の大きさに切断し、その成長面を超硬合金基板にろう付けした。なお、ろう付けは、チタンを含む活性金属ろう (WESGO 社、商品名: Ticusil) を用いてアルゴン雰囲気中で 1200~1250 K の温度で行った。

図 1 にろう付け試料の概略を示す。ダイヤモンド膜の大きさに対して超硬合金基板が十分に大きいため、基板の変形は無視できると仮定すると厚いダイヤモンド膜ほど変形が小さくなり、膜厚に応じた異なる圧縮応力が得られる。しかし、このような接合形態では、ろう材との接合界面で圧縮応力は最大となり、膜厚方向に応力勾配が生じる可能性を考慮する必要がある。このほか、熱応力に起因する残留応力を排除した試料を得るために自立ダイヤモンド膜をエポキシ系の接着剤(セメダイン、商品名: ハイスーパー30)で超硬合金基板に室温で接着した試料も用意した。

2. 2 ダイヤモンド膜の結晶性評価と残留応力の測定

ダイヤモンド膜の結晶性の評価と残留応力の測定は、後述する摩耗試験の接触箇所に対応する試料の中央部分

について行った。ダイヤモンド膜の結晶性の評価は、表面性状ならびに断面の観察を行うとともにラマン分光分析を用いてアモルファス成分の混入の程度を確認した。測定は、スポット径を 10 μ m として、ダイヤモンド膜の成長面ならびに自立ダイヤモンド膜については合成時の基板面についても行った。

ダイヤモンド膜中の残留応力の測定は X 線回折法により行った。X 線照射範囲は 2 $\times$ 3 mm であり、ダイヤモンド結晶の配向(柱状成長)の影響を低減するために試料を回転させながら残留応力の測定を行った。測定条件を表 2 に示す。なお、X 線応力定数を決定するためのヤング率(E)、ポアソン比(ν)は多結晶ダイヤモンド膜の実測値⁶⁾である $E=1050$ GPa, $\nu=0.2$ を用いた。

2. 3 摩耗試験

ダイヤモンド膜の摩耗試験には、市販の切断用のダイヤモンド膜の摩耗試験機を改造して用いた。図 2 に摩耗試験機の構造の概略を示す。ホイールには ϕ 100 mm、厚さ 0.7 mm の #100 相当のレジンボンドダイヤモンドホイールを使用した。摩耗条件は、ホイールの周速: 37.5 m/s、押付け力: 8 N とし、摩耗時の温度上昇を防止するために水溶性の冷却液を用いた。摩耗時間は 600 s とし、この間ホイールの目詰まりを防止するために、30 s ごとにドレッシングを行った。得られたダイヤモンド膜の摩耗痕の幅 (b) と長さ (l) を工具顕微鏡で測定し、

Table 2 Measurement conditions for X-ray diffraction.

Measurement system	Iso-inclination method
Target	Cu k α
Voltage	30 kV
Current	8 mA
Diffraction angle	140.8 deg. (331)
Psi angle	$\psi = 0, 18, 27, 33, 39, 45$ deg.
Rotating speed	10 rpm
Stress constant	-2589.5 MPa

Fig. 2 Schematic view of the wear tester.

ダイヤモンド膜の摩耗量(除去体積)を算出した。また、比較のために、市販の焼結ダイヤモンド(平均粒径: $25\text{ }\mu\text{m}$, Co: 12 vol%), と天然の単結晶ダイヤモンド [100] 面も用意した。

3. 実験結果と考察

3. 1 ダイヤモンド膜の観察および結晶性の測定結果

図3に膜厚 $250\text{ }\mu\text{m}$ の自立ダイヤモンド膜の観察結果を示す。(a)のSEM写真によれば、成長面にはダイヤモンド結晶特有の自形が明瞭に認められる。(b)にはダイヤモンド膜の断面を回転する銅鉄板とダイヤモンドペーストを用いて研磨(スカيف研磨)した時の微分干渉顕微鏡観察結果を示す。合成時の核発生密度は $2\sim 3\times 10^6$ 個/ cm^2 で、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 程度の膜厚までは微細な結晶構造を有している。しかし膜厚が $30\text{ }\mu\text{m}$ を越えて成長すると、急激に結晶が粗大化することも認められる。このことは今回のダイヤモンド合成条件の場合、合成時の基板界面から $30\text{ }\mu\text{m}$ 以内の深さ範囲においては、膜厚に関係なく微細な結晶構造のダイヤモンド膜が得られることを示している。

後述する摩耗試験における摩耗面は、コーテッド試料

Fig. 3 SEM (a) and Optical (b) micrographs of a $250\text{ }\mu\text{m}$ thick diamond film synthesized by the hot filament CVD method.

Fig. 4 Raman spectra of a $250\text{ }\mu\text{m}$ thick diamond film.

ではダイヤモンドの成長面、一方ろう付け・接着試料に対しては基板面であり、それぞれ異なっている。しかし、コーテッド試料の膜厚が $30\text{ }\mu\text{m}$ 程度と薄いこと、および摩耗痕深さが $10\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ であることから、いずれの試料においても膜厚にほとんど依存しない微細結晶部が摩耗試験の対象となっていることがわかる。

図4に得られたダイヤモンド膜のラマン分光測定結果を示す。(a)は先に示した膜厚 $250\text{ }\mu\text{m}$ の自立ダイヤモンド膜の成長面、(b)は同じく基板面のラマンスペクトルを示す。いずれのラマンスペクトルにも、アモルファス成分の存在を示す 1550 cm^{-1} 付近のブロードなピークはほとんど認められず、良好な結晶性が得られていることがわかる。図示はしないが、他の膜厚のダイヤモンドからもほぼ同等のスペクトルが得られた。

これらの測定結果より、膜厚は異なるものの、摩耗試験部分については結晶構造、結晶性がほぼ等しいダイヤモンド膜が得られたことがわかる。

3. 2 ダイヤモンド膜の応力測定結果

一般にX線回折法による応力測定の場合、測定試料の結晶配向の有無やその程度が測定値の信頼性に影響を及ぼすことが知られている。今回のダイヤモンド膜の場合、柱状成長に起因する強い配向を有しており、測定値の信頼性を低下させる可能性がある。図5に柱状成長による配向の影響が最も顕著に現れる膜厚 $600\text{ }\mu\text{m}$ のダイヤモンド膜に関する応力測定結果($2\theta\text{-}\sin^2\psi$ 線図)を示す。(a)はろう付け前の基板の束縛の無い状態で、(b)はろう付け後の結果である。いずれの場合も回帰直線に対するプロットの分布に特定の傾向(例えば上に凸)は認められず、変動幅も少ない。図示はしないが、一般的な揺動法による測定よりも変動幅が少なく良好な結果が得られた。すなわち、測定時に基板を回転させたことで、結晶配向に起因する測定値の信頼性の低下を軽減できたことがわかる。なお、今回の測定条件におけるX線の侵入深さは試料への入射角(ψ 角: $0\sim 45\text{ deg.}$)により

Fig. 5 Relationship between 2θ (θ) and $\sin^2\psi$ in a $600\text{ }\mu\text{m}$ thick diamond film.

異なるが、平均すると $250\mu\text{m}$ 程度であり、前述した残留応力の測定値はダイヤモンド膜の表面から深さ方向 $250\mu\text{m}$ 前後の平均値を示している。さらに、良好な回帰直線が得られたことは、膜厚方向 $250\mu\text{m}$ の応力勾配が少なかったことも示唆していると考えられる。

表3に接合前の自立ダイヤモンド膜の基板面側の残留応力、すなわち基板の束縛の無い内部応力だけを測定した結果を示す。厚さ $100\mu\text{m}$ の自立膜が $-126\pm 103\text{MPa}$ の値を示したのに対して、厚さ $250\mu\text{m}$ 以上の自立膜は $-250\pm 200\text{MPa}$ 前後の値となり、膜が厚くなると残留する圧縮応力が増大するという膜厚依存性が認められた。すなわち、今回実験に用いたダイヤモンド膜には $-120\sim -250\text{MPa}$ 程度の圧縮の内部応力が残留していることが明らかになった。

次に、これらのダイヤモンド膜を超硬合金基板にろう付け、あるいは接着した試料ならびにコーティングした試料の残留応力測定結果を図6に示す。(a)超硬合金基板に直接コーティングした試料は最も高い $-1545\pm 215\text{MPa}$ の圧縮応力を示した。ろう付した試料では(b)膜厚 $100\mu\text{m}$ の試料が $-1087\pm 192\text{MPa}$ の応力を示し(c)膜厚 $250\mu\text{m}$ の試料は $-736\pm 237\text{MPa}$ 、(d)膜厚 $600\mu\text{m}$ では $-511\pm 112\text{MPa}$ と膜厚が厚くなるにつれて残留応力は低下した。また、(e)室温で接着剤で接合した試料

Table 3 Measured residual stress in the free standing diamond films(with the scattering of stress values being treated with statistical method).

Thickness (μm)	Residual stress (MPa)
100	-126 ± 103
250	-232 ± 228
600	-255 ± 171

Fig. 6 Measurement results of residual stress of various diamond films.

は $-316\pm 173\text{MPa}$ の応力であり、接合前とほぼ同等の応力値を示した。これらのことより、 $-1545\sim -316\text{MPa}$ までの異なる圧縮応力の残留する膜が得られたことがわかる。

3. 3 摩耗試験結果

図7に代表的な摩耗例として膜厚 $250\mu\text{m}$ のダイヤモンド膜をろう付けした試料の摩耗痕の様子と摩耗痕中央部のラマン分光分析結果を示す。 1550cm^{-1} 付近のアモルファスカーボンの存在を示すブロードなピークはほとんど認められず、 1332cm^{-1} にあるダイヤモンドピークの相対強度は摩耗前 [図4(b)] よりも高くなっている。すなわち、摩耗部の温度上昇によるダイヤモンドのグラファイト化(化学的摩耗の痕跡)は認められず、今回のダイヤモンド膜の摩耗は、主にアブレッシブな摩耗であることを示している。

図8に摩耗試験より得られたそれぞれのダイヤモンド膜の摩耗量と圧縮応力の関係を示す。圧縮応力が高くなるにつれてダイヤモンド膜の摩耗量は低下する傾向が認められ、 -1000MPa 以上の圧縮応力を有するダイヤモ

Fig. 7 Raman spectrum of a worn surface in a $250\mu\text{m}$ thick diamond film.

Fig. 8 Relationship between residual stress of diamond films and wear volume.

Fig. 9 Wear volume of PCD(sintered diamond), ND(natural diamond) and various diamond films.

ンド膜の摩耗量は-316 MPaの圧縮応力のそれに比較して約1/3程度を示した。すなわち、高い圧縮応力が残留するダイヤモンド膜は優れた耐摩耗性を示すことがわかる。

図9には、これらのダイヤモンド膜の摩耗量を、焼結ダイヤモンド(平均粒径: 25 μm , Co: 12 vol%), ならびに天然の単結晶ダイヤモンド [100] 面と比較した結果を示す。なお、焼結ダイヤモンドの残留応力は -288 ± 280 MPaであった。ほぼストレスフリーと考えられる焼結ダイヤモンド(PCD), と気相法による多結晶ダイヤモンド膜(e)の摩耗量はほぼ等しく、天然単結晶ダイヤモンド [100] 面(ND)は最も大きな摩耗量を示した。そして、 -1000 MPa以上の圧縮応力の残留するダイヤモンド膜は、焼結ダイヤモンドの1/3程度の耐摩耗量を示した。

図10に各種ダイヤモンドの摩耗痕を水素プラズマ中で軽くエッチング⁸⁾した時の光学顕微鏡観察結果を示す。最も大きな摩耗量を示した(a)単結晶ダイヤモンドの摩耗痕にはクラックが多数認められるとともに、大きくチップングした痕跡も認められる。これに対して、いずれも多結晶構造である、(b)焼結ダイヤモンド、(c)、(d)の両ダイヤモンド膜の摩耗痕には明瞭なクラックは認められず、程度の違いはあるものの摩擦方向に平行なスクラッチ痕が観察される。すなわち、今回の摩耗条件における、これらダイヤモンドの摩耗形態は、アブレッシブなこすれ摩耗だけでなく、程度の違いはあるもののチップング摩耗も併発していたと考えられる。さらに、チップング摩耗の相違が摩耗量の違いに大きな影響をおよぼしたものと考えられる。

次に残留した圧縮応力と摩耗形態の関係であるが、ほぼストレスフリーと考えられる(c)接着試料(-316 ± 173 MPa)と、最も高い圧縮応力が残留していた(d)コーテッド試料(-1545 ± 215 MPa)の摩耗面を詳細に比較すると、圧縮応力の低い(c)試料には明瞭なスクラッチ痕

Fig. 10 Optical micrographs of worn diamond surfaces after plasma etching.

が認められるとともに、結晶粒界が起点と思われる微細な欠損あるいはクラックも多数認められる。これに対して、圧縮応力の高い(d)試料にはわずかなスクラッチ痕が認められるものの、摩耗面は平滑で微細な欠損などはほとんど認められない。これらの観察結果より、ダイヤモンド膜中に残留する圧縮応力がアブレッシブ摩耗に伴うクラックの発生あるいは開口を阻止して、チップング摩耗を低減させていると考えられる。さらにこの効果は、実用的な見地から見ると、ダイヤモンド膜をろう付けして使用する切削工具など(-500 MPa程度の残留圧縮応力)においても耐摩耗性の向上に寄与することが推察される。

4. 結 論

気相法により合成したダイヤモンド膜に、異なる圧縮応力を付与して摩耗試験を行い、その摩耗形態を単結晶ダイヤモンド、焼結ダイヤモンドと比較検討した結果、以下のことが明らかになった。

- (1) ダイヤモンド膜は -500 MPa以上の圧縮応力を付与することで耐摩耗性の向上効果が期待できること、さらに -1000 MPa以上の圧縮応力を有するダイヤモンド膜は、ストレスフリーの自立ダイヤモンド膜、ならびに市

販の焼結ダイヤモンドに比べて3倍程度の耐摩耗性を有することが明らかとなった。

(2) ダイヤモンド膜中に残留する圧縮応力が高くなるということは、摩擦に伴う亀裂の発生あるいは開口を阻止して、チッピング摩耗を低減させるということ、またこのことが前述の耐摩耗性の向上に寄与していると推察される。

謝 辞

実験に協力してくれた、本学卒業研究生の黛達也、諸岡裕介の両君にお礼申し上げます。

(Received May 26, 1998; Accepted February 4, 1999)

文 献

- 1) C. H. Shen; Proc. Third Intl. Conf. Applications of Diamond Films and Related Materials, p.175 (National

Institute of Standards and Technology, 1995)

- 2) A. Alahelisten, M. Olsson and S. Hogmark; *Tribologia*, 11, (3), 34 (1992)
- 3) J. Gunnars and A. Alahelisten; *Surface and Coatings Technology*, 80, 303 (1996)
- 4) M. Murakawa, S. Takeuchi, H. Miyazawa and Y. Hirose; *Surface and Coatings Technology*, 36, 303 (1988)
- 5) H. Windischmann and G.F. Epps; *Diamond and Related Materials*, 1, 656 (1992)
- 6) C.A. Klein and G.F. Cardinale; *Diamond and Related Materials*, 2, 918 (1993)
- 7) 日本材料学会編: X線応力測定法, p. 141(養賢堂, 1990)
- 8) 戸倉 和, D. Liang, 奥住文徳, 平田 敦, 吉川昌範; 精密工学会誌, 62, 1167 (1996)