

## DLC のトライボロジー特性と水素の関係

### Relationship between tribological properties of DLC and hydrogen

東理大（正）佐々木 信也\* 横浜国大（正）大久保 光\*\*

Shinya SASAKI\*, Hikaru OKUBO\*\*

\*Tokyo University of Science, \*\* Yokohama National University

#### 1. はじめに

近年，DLC 膜の普及が機械部品を中心に急速に進んだことは周知のとおりである [1] その DLC 膜のトライボロジーを考える際，水素の影響を抜きには議論ができないほど，水素と DLC との関係は深い．DLC 膜に含まれる水素，表面炭素原子の水素終端，DLC 表面への水素吸着など，いずれの場合も水素が DLC のトライボロジー特性に大きな影響を与えることが知られている．ここでは，これまでの知見をもとに，DLC 膜のトライボロジーと水素の関係を整理してみたい．

#### 2. DLC 膜の機械的物性と水素含有量

DLC 膜は，CVD や PVD 法によってコーティング処理が行われる．その際，その炭素供給源には，固体状の炭素やガス状の炭化水素が用いられる．固体状炭素の場合は，イオンやレーザーによってスパッタされた炭素原子のみが基板上に堆積して DLC 膜を形成するため，水素を含まない DLC 膜を製膜することが出来る．一方，炭化水素ガスを用いる場合には，プラズマなどの高エネルギーにより炭素と水素に分解され，その炭素が堆積して DLC 膜を形成するため，膜中には水素が含まれることになる．一般に，水素フリーDLC は硬度の高く，水素含有量が増えるほど硬度は低い．これは，アモルファス構造からなる DLC 膜は，ダイヤモンド結合の SP<sup>3</sup> 結合とグラファイト結合の SP<sup>2</sup> 結合からなり，水素含有量と SP<sup>3</sup>/SP<sup>2</sup> 結合比が，水素含有率が低いほど高くなることに起因している．そのため，成膜条件により水素含有量を変化させることにより，DLC 膜質を制御することが可能である．これによって，耐摩耗性に優れた高硬度膜と低摩擦性に優れた低硬度膜の使い分けが可能となる [2, 3, 4]．

#### 3. DLC のトライボロジー特性に及ぼす雰囲気水素の影響

DLC のトライボロジー特性は，膜の構造のほか，雰囲気の影響も大きく受ける．特に水素雰囲気中においては，超低摩擦現象を発現することが知られている [5, 6, 7]．この超低摩擦現象の発現メカニズムについては，表面の炭素原子への水素終端などシミュレーションをもとにしたモデルが提唱されているが，未だ完全には理解されていない部分もある．図 1 に DLC 膜の摩擦に及ぼす低圧水素雰囲気の影響を示す [8]．水素雰囲気圧力が増えるとともに，DLC 膜同士の摩擦係数は低下するが，その値は水素含有 DLC 膜（a-C:H 膜）同士の場合の方が低いことが判る．また，図 2 に示すように，水素分圧の変化による摩擦係数の変化には，両膜において大きな違いが見られた．これらの結果は，水素の影響は摩擦最表面の炭素原子への終端のみではなく，摩擦界面に介在するトライボフィルムの構造変化も大きく関与していることを示すものと考えられる．

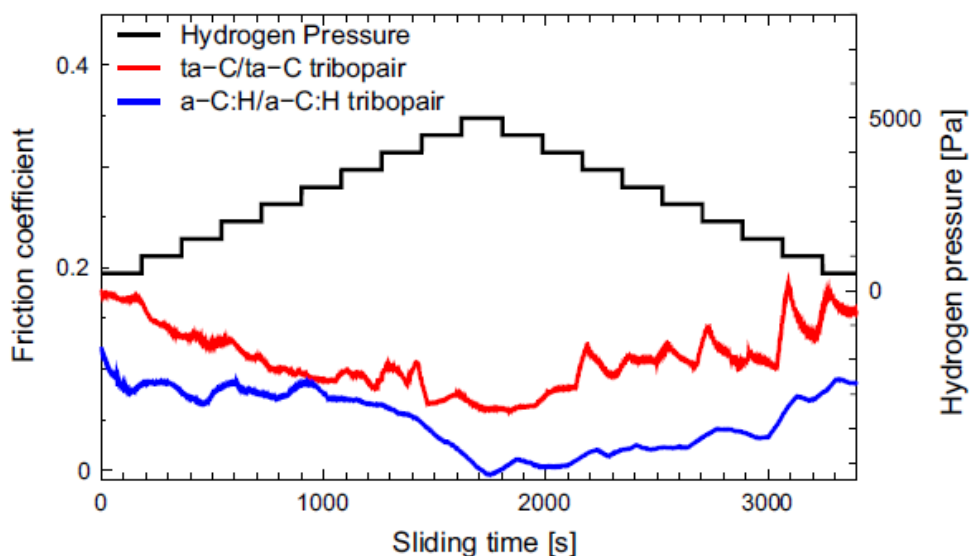


Fig.1 Friction behavior of the DLC films in low-pressure hydrogen conditions [8]

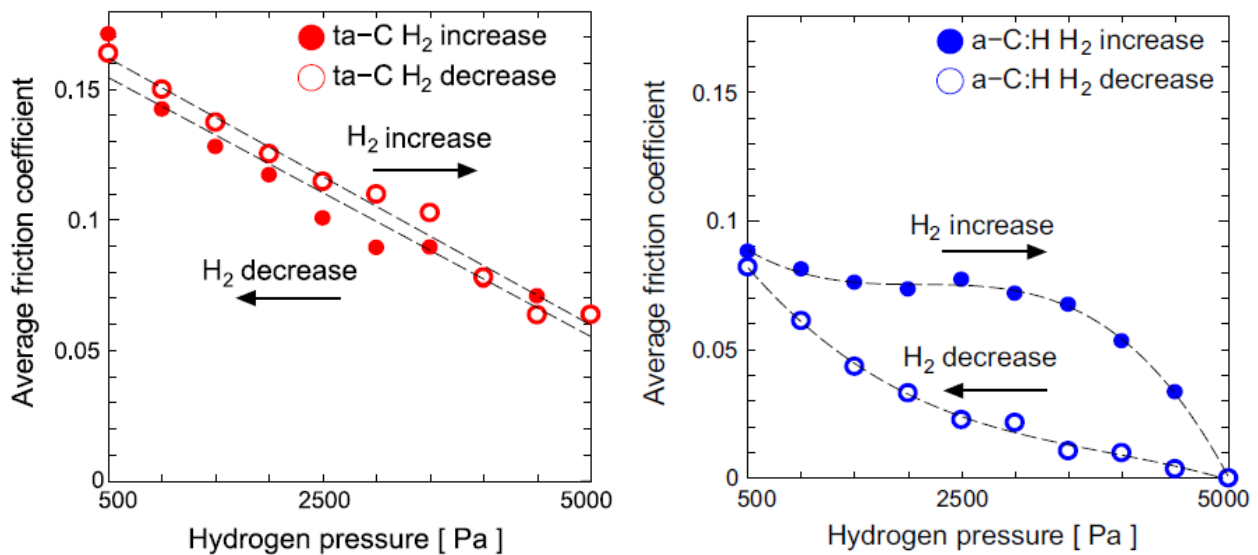


Fig.2 Hydrogen pressure effect on the friction coefficient of the ta-C/ta-C and a-C:H/a-C:H tribopair [8]

#### 4. 液中における DLC の超低摩擦現象

GMO やオレイン酸などの極性添加剤の働きにより、潤滑油中において DLC 膜超低摩擦を示す現象が知られている[9]. ただし、このような潤滑下での超低摩擦現象は、水素フリー-DLC (ta-C 膜) においてのみ観察されることから、ここにも水素が関与しているということが出来る. 図 3 は、極性添加剤 (OA-TMP) 潤滑下において、a-c:H 膜と ta-C 膜を将司多妻, その摩擦前後における表面状態を FM-AFM (周波数変調原子間力顕微鏡) を用いて観察した結果を示したものである[9], a-c:H 膜では摩擦前後での変化は見られないが、超低摩擦を発現した ta-C 膜表面には、10nm 程度の吸着層の形成が観察された. これより、DLC 膜中の水素は、極性分子の表面炭素への吸着膜形成を阻害するものと考えられる.

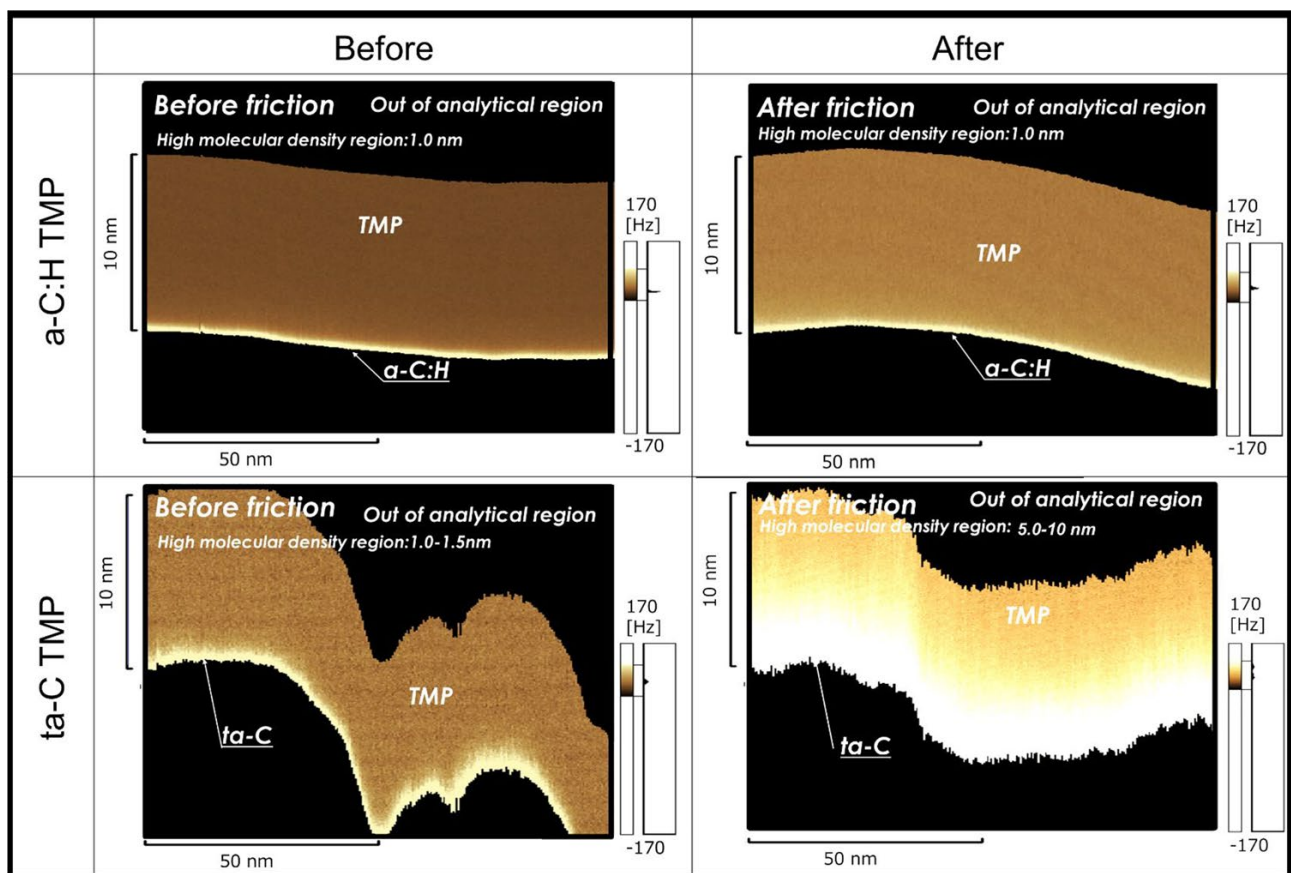


Fig.3 FM-AFM Z-X frequency-shift mapping images for a wide 10 nm scan of the worn DLC surfaces immersed in OA-TMP [10]

## 5. おわりに

DLC 膜のトライボロジー特性より、摩擦面における水素の役割について考えてみた。水素は、最も小さい原子であるが、摩擦面においては水や炭化水素の分解によって容易に供給される元素で、マクロなトライボロジー特性への影響力も大きい。金属材料においては脆性挙動への水素の影響が大きいため、EV 化が進む中で歯車のピッチング対策において、その現象解明に再び注目が集まるものと思われる。小さな水素がトライボロジー特性に及ぼすメカニズムの解明は、これからが本番と言えよう。

## 参考文献

- 1) J. Robertson, “Diamond-like amorphous carbon”, *Mater. Sci. Eng. R* 37 (2002) 129–281.
- 2) A. Grill, “Diamond-like carbon: state of the art”, *Diam. Relat. Mater.* 8 (1999) 428–434.
- 3) A. Grill, “Tribology of diamond like carbon and related materials: an updated review”, *Surf. Coat. Technol.* 94–95 (1997) 507–513.
- 4) C. Donnet, M. Belin, J.C. Auge, J.M. Martin, A. Grill, V. Patel, “Tribochemistry of diamond-like carbon coatings in various environments”, *Surf. Coat. Technol.* 68–69 (1994) 626–631.
- 5) A. Erdemir, O.L. Eryilmaz, G. Fenske, “Synthesis of diamond like carbon films with superlow friction and wear properties”, *J. Vac. Sci. Technol. A* 18 (2000) 1987–1992.
- 6) J. Fontaine, M. Belin, T. Le Mogne, A. Grill, “How to restore superlow friction of DLC: the healing effect of hydrogen gas”, *Tribol. Int.* 37 (2004) 869–877.
- 7) A. Erdemir, “Genesis of superlow friction and wear in diamond like carbon films”, *Tribol. Int.* 37 (2004) 1005–1012.
- 8) H.Okubo, R.Tsuboi, S.Sasaki, “Frictional properties of DLC films in low-pressure hydrogen conditions”, *Wear*, 340-341 (2015) 2-8
- 9) Kano, M., Yasuda, Y., Okamoto, Y., Mabuchi, Y., Hamada, T., Ueno, T., et al.: “Ultralow friction of DLC in presence of glycerol mono-oleate (GMO)”. *Tribol. Lett.* 18(2), 245–251 (2005)
- 10) H.Okubo, S.Sasaki, “Frequency-Modulation Atomic Force Microscopic Observation for Ultralow Frictional Solid–Liquid Interface of Diamond-Like Carbon in an Environmentally Friendly Oil, *Tribology letters*, 67:3(2019) <https://doi.org/10.1007/s11249-018-1105-z>