

# 表面物性評価方法

## Surface physical property evaluation method

材料技術部 金属・物性科 佐藤 浩樹

DLC 評価のニーズが増えているため、当所では摩擦摩耗試験機、スクラッチ試験機、ナノスクラッチ試験機を導入した。本研究ではこれらの試験機を用いて硬さの異なる2種類のDLC膜の耐摩耗性、滑り性、膜密着力、膜擦傷性を評価した。またCAE解析から膜の破壊のメカニズムを明らかにした。

**Key words:** 摩擦摩耗、スクラッチ、ナノスクラッチ、DLC、構造解析、ヤング率

## 1. 緒言

DLC (Diamond-Like Carbon) の評価について県内企業からの相談が多いことから、当所ではDLC評価に適する装置として令和6年度に株式会社レスカ社の摩擦摩耗試験機 FPR2200 及びナノスクラッチ試験機 CSR5100、令和7年度にAnton Paar GmbH 社スクラッチ試験機 (RST) 100 を導入した。

DLC はダイヤモンドとグラファイト両方の結合構造を併せ持ち、硬さと滑り性を兼ね備える。近年では水素や他の金属元素によって様々な物性を付与できるためバリエーションが多い。

本研究では硬さが違う2種類のDLC試験片の耐摩耗性、滑り性、密着性、擦傷性の確認をおこなった。耐摩耗性と滑り性の評価のために摩擦摩耗試験機、膜の密着力と擦傷性の評価のためにスクラッチ試験機、ナノスクラッチ試験機を使用した。また膜の硬さとヤング率の確認のためにダイナミック硬さ試験機、摩耗痕の測定をするために非接触三次元測定機を使用した。

## 2. 実験

### 2. 1. 試験片作成

表面物性に及ぼす基材の影響を小さくするために硬度が高く変形しづらいV30超硬合金(ヤング率300[GPa])を基材とした。基材の寸法は40[mm]×20[mm]×10[mm]の直方体で、膜つけは40[mm]×20[mm]の面とした。表面物性には基材面の表面粗さも影響するため鏡面仕上げしている。

表1に試験対象とした2種類のDLCの仕様を示す。DLCの膜種は硬度の違いに注目し硬度が高いDLC(ta-C)(カタログ値HV4000~7000)と硬度が低いDLC(a-C:H)(カタログ値HV500~2000)とした。膜厚はナノスクラッチ試験機及びスクラッチ試験機の両方の測定範囲である1[μm]とした

表1 DLC仕様

DLC組成	ta-C	a-C:H
公称硬さ(HV)	4000~7000	500~2000
公称ヤング率(GPa)	500~600	80~140
公称膜厚(μm)	1	
水素含有	なし	あり
成膜法	PVD (イオンプレーティング)	CVD (プラズマ)

### 2. 2. ダイナミック硬さ試験法

ダイナミック硬さ試験機は三角すい圧子を目標荷重で押し付ける。試験開始後、荷重を徐々に上昇させ、一定時間荷重を保持、その後除荷をするといった時間経過とともに荷重を変えることができる。押し込み深さと時間、荷重を計測することで材料の変形具合や硬さが評価できる。

### 2. 3. 摩擦摩耗試験法

摩擦摩耗試験機は固定されたボール圧子を回転している試験片に押し付け、一定荷重でこすり付ける、ボールオンディスク方式である。動摩擦係数の変化や大小から、膜の摩擦摩耗特性を評価する。図1に摩擦摩耗試験機の模式図を示す。

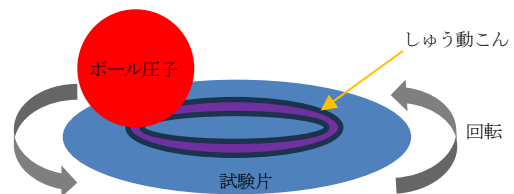


図1 摩擦摩耗試験機模式図

### 2. 4. スクラッチ及びナノスクラッチ試験法

スクラッチ試験機及びナノスクラッチ試験機は先端曲率半径が1[mm]以下の小さい圧子を試験片に押し付け、加える荷重を徐々に強くしながら膜を引っ掻いて膜を剥がす。膜表面に傷がつく荷重(凝集破壊)や膜

と基材のはく離が生じる荷重(界面破壊)を顕微鏡情報と併せて評価する。

## 2. 5. スクラッチ試験とナノスクラッチ試験の違い

ナノスクラッチ試験とスクラッチ試験は測定対象に適した膜厚の範囲が異なるため、試験荷重、圧子サイズ、励振(引っ掻き方向に対して90度方向に振動)の有無が異なる。概ね膜厚が1[ $\mu\text{m}$ ]を境に試験に適した試験機が分かれており、適切に試験機を選ばないと膜が剥がれなかったり、膜がすぐに剥がれ破壊現象を捉えられないなど適切に試験ができないおそれがある。表2に各試験機の仕様を示す。図2に各試験機の模式図を示す。

表2 各試験機仕様

	スクラッチ試験機	ナノスクラッチ試験機
対象とする膜厚	1 $\mu\text{m}$ 以上	膜厚数 $\mu\text{m}$ 以下
最大試験力	200N	1500mN
圧子先端半径	200・400 $\mu\text{m}$	5・10・15・25・50・100 $\mu\text{m}$
励振	なし	あり

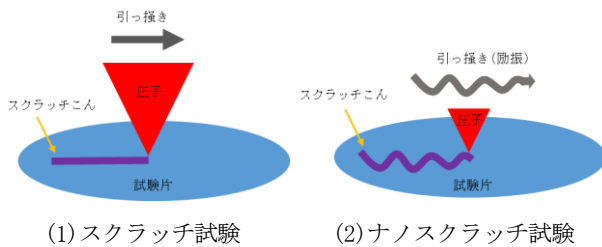


図2 各試験機の模式図

## 2. 6. 試験機結果画面

図3にスクラッチの試験結果画面の例を、図4にナノスクラッチの試験結果画面の例を示す。

画面上段では試験後にスクラッチこんを顕微鏡で観察した画像が得られる。画面下段は横軸が時間、縦軸が試験中の荷重などのセンサーの測定値のグラフを示しており、膜にきずの発生や膜のはく離が生じるとグラフの変化として表れる。最終的に観察画像とグラフを照らし合わせることで凝集破壊荷重や臨界破壊荷重を求めることができる。

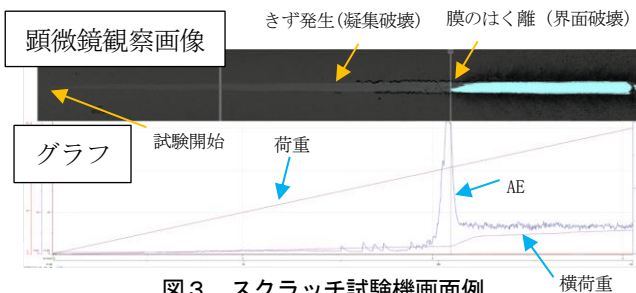


図3 スクラッチ試験機画面例

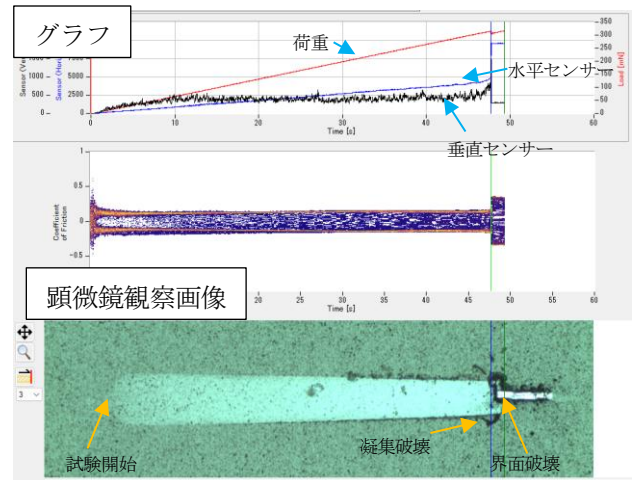


図4 ナノスクラッチ試験画面例

## 2. 7. 破壊形態

高強度の薄膜を対象としたスクラッチ試験規格である ASTM C1624-05<sup>1)</sup>に膜の破壊形態について記載がある。

膜の破壊形態は破壊の生じる部位により2つに分けられ、表面の膜に傷が入る凝集破壊(図5)と膜と基材のはく離する界面破壊(図6)に分かれる。

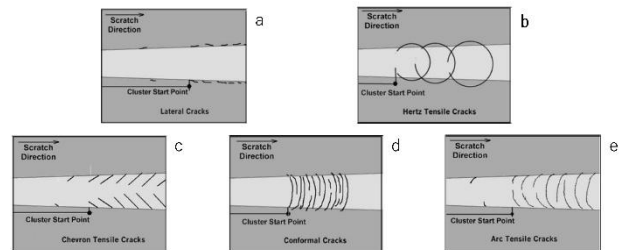


図5 凝集破壊(引用図にaからeを付与)

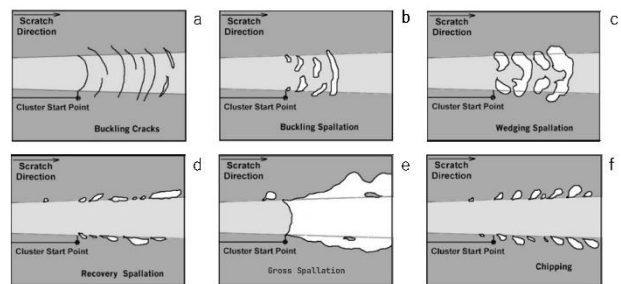


図6 界面破壊(引用図にaからfを付与)

## 3. 結果

### 3. 1. ダイナミック硬さ試験

#### 3. 1. 1. 試験結果

表3に DLC(ta-C)と DLC(a-C:H)の硬さ及びヤング率を示す。硬さは押し込み硬さ Hit から換算ビッカース HV\*を使用した。

DLC(ta-C)はヤング率が平均 647[GPa]、硬さが平均 HV\*5150であった。カタログ値よりヤング率は10[%]

高く、硬さは範囲内であった。表面形状が若干粗く、凹凸があるため数値が安定していない。

DLC(a-C:H)はヤング率が平均108[GPa]、硬さが平均HV\*924であった。いずれもカタログ値の範囲内であった。

表3 ダイナミック試験結果

DLC	物性値	単位	1	2	3	4	5	平均	カタログ値
DLC(ta-C)	Eit(ヤング率)	[GPa]	561	621	729	637	687	647	500~600
	HV*	-	4565	5392	5810	5292	4692	5150	4000~7000
DLC(a-C:H)	Eit(ヤング率)	[GPa]	107	95	122	93	124	108	80~140
	HV*	-	986	718	1026	732	1157	924	500~2000

### 3. 2. 摩擦摩耗試験

DLC膜を対象とした摩擦摩耗の試験規格であるISO 18535<sup>2)</sup>の条件(負荷荷重500[g]、線速度0.1[m/s]、しゅう動半径3[mm]、しゅう動時間10000[s]、直径9.5[mm]SUJ2ボール圧子)で試験を実施した。また試験後に摩耗痕の測定は非接触三次元測定機を使用した。

図7にDLC(ta-C)の摩擦係数グラフを示し、図8に試験後の摩耗こん測定の結果を示す。

摩擦係数は試験開始0[s]時の0.6から300[s]時の0.3まで減少した第一区間、300[s]時の0.3から1700[s]時の0.2に徐々に低下する第二区間、1700[s]時の0.2以降の第三区間に分けられる。なお第二区間では変動が大きくなるのが特徴である。

表面形状の結果から幅0.2[mm]の範囲で凸部先端が減少し、膜は多少けずれているが、摩耗こんの幅、深さの測定は粗さに隠れてしまい数値として示せない。

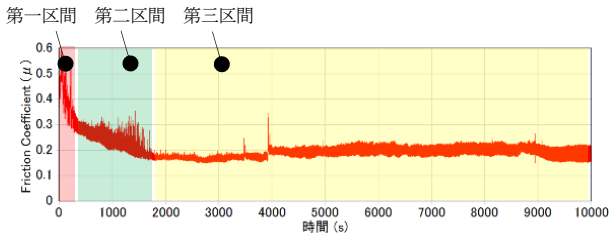


図7 試験中の摩擦係数の変化(DLC(ta-C))

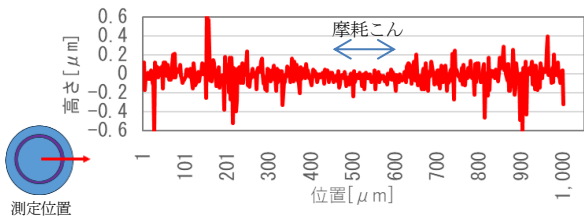


図8 試験後の摩耗こん測定(DLC(ta-C))

図9にDLC(a-C:H)の摩擦係数グラフ、図10に試験後の摩耗こん測定の結果を示す。

摩擦係数は試験開始0[s]時の0.4から100[s]時の0.15までの第一区間、200[s]時の0.15から2200[s]時の0.3まで徐々に増加した第二区間、2200[s]時以降の0.25前後の第三区間に分けられる。

表面形状の測定は幅約0.2[mm]、深さ約0.2[μm]の

溝があり、基材までは達していないがDLC膜の摩耗が進んだことが確認できた。

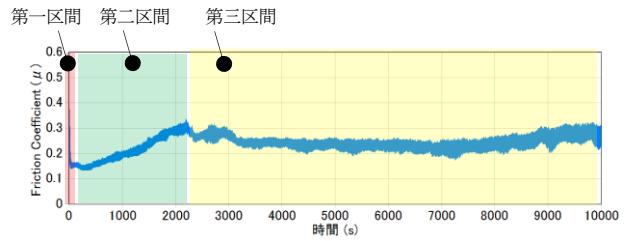


図9 試験中の摩擦係数の変化(DLC(a-C:H))

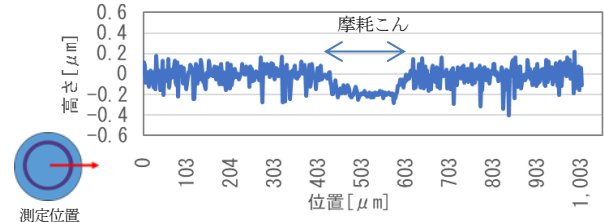


図10 試験後の摩耗こん測定(DLC(a-C:H))

### 3. 3. スクラッチ試験

2種類のDLCに対し徐々に荷重を上げる線形荷重、圧子は400[μm]条件の結果を示す。

図11に試験後のDLC(ta-C)の顕微鏡観察画像を示す。凝集破壊荷重は平均106[N]、界面破壊荷重は平均124[N]であった。

図12に試験後のDLC(a-C:H)の顕微鏡観察画像を示す。凝集破壊荷重は平均75[N]、界面破壊荷重は平均100[N]であった。

2種類のDLCの比較ではDLC(ta-C)の方が凝集破壊荷重、界面破壊荷重ともに高い結果となった。

DLC(ta-C)の凝集破壊の形態は図5-d、界面破壊の形態は図6-eと類似している。

DLC(a-C:H)の凝集破壊の形態は図5-b、界面破壊の形態は図6-eと類似している。



(1) 1回目測定

凝集破壊荷重100[N]、界面破壊荷重114[N]



(2) 2回目測定

凝集破壊荷重110[N]、界面破壊荷重121[N]



(3) 3回目測定

凝集破壊荷重109[N]、界面破壊荷重138[N]

図11 スクラッチ試験結果(DLC(ta-C))(3点)

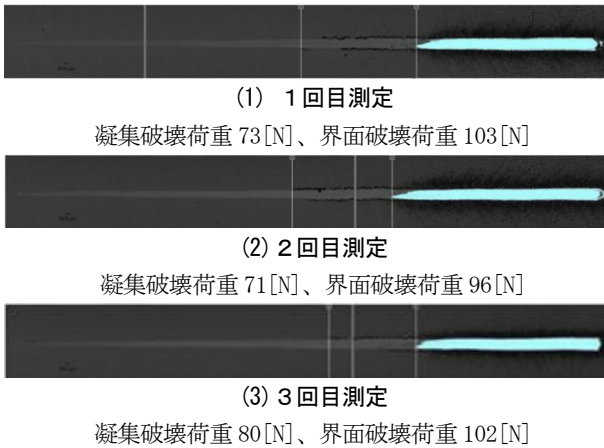


図 1 2 スクラッチ試験結果(DLC(a-C:H)) (3点)

### 3. 4. ナノスクラッチ試験

2種の DLC に対し徐々に荷重を上げる線形荷重、圧子は  $5[\mu\text{m}]$ 、励振ありの条件の結果を示す。

図 1 3 に DLC(ta-C) の顕微鏡画像を示す。引っ掻き距離が進むと引っ掻きこんの幅が狭まっていった。スクラッチこんの端に黒い点が集合して観察されたことから DLC 膜の凸先端部は削れていると思われる。凝集破壊及び界面破壊は起きなかった。

図 1 4 に DLC(a-C:H) の顕微鏡画像を示す。引っ掻き距離が進んでも引っ掻きこんの幅はあまり変わらない。また膜の色が薄くなっており、白色となった部分で基材に到達したと思われる。

平均  $309[\text{mN}]$  で凝集破壊が起き、平均  $327[\text{mN}]$  で界面破壊した。

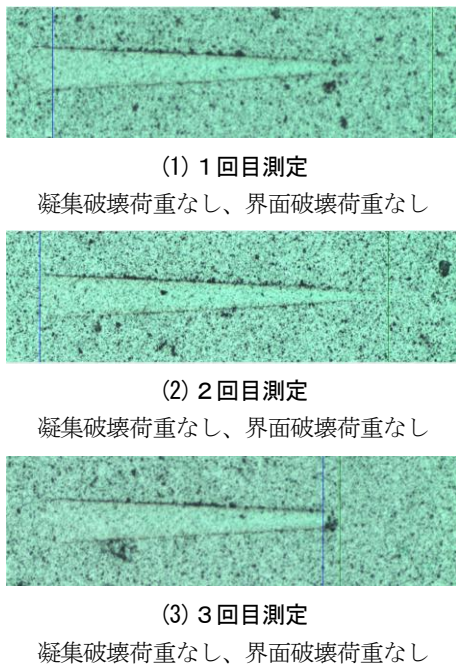


図 1 3 ナノスクラッチ試験結果(DLC(ta-C)) (3点)

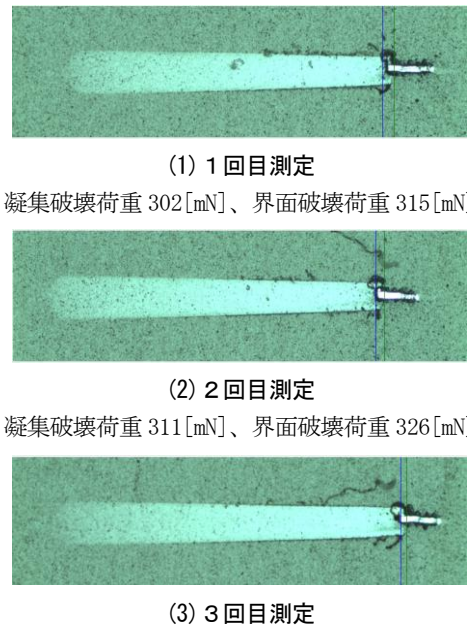


図 1 4 ナノスクラッチ試験結果(DLC(a-C:H)) (3点)

## 4. 考察

### 4. 1. 摩擦摩耗グラフの解釈

摩擦係数のグラフに表れた三区間についてどのような解釈すべきか、しゅう動部で生じた現象を考察した。

図 7 の DLC(ta-C) と SUJ2 の組合せの場合にはどちらもある程度硬いため凸部先端がなかなか削られず摩擦係数が高い第一段階に時間を要し、第二段階で膜もボール圧子も変形が起きずらいためなじむまで摩擦係数の変動が大きくなり、その後ボール圧子の摩耗が進む第三段階に移行すると考えられる。

図 9 の DLC(a-C:H) と SUJ2 の組合せの場合には DLC 膜は硬度が低いため、摩擦係数が高い第一段階で凸部先端は短時間で削られ、第二段階で膜が変形し接触面積が増えゆるやかに摩擦係数が上昇、その後徐々に膜の摩耗が進む第三段階に移行すると考えられる。

### 4. 2. ナノスクラッチの励振幅

DLC(ta-C) と DLC(a-C:H) の顕微鏡画像において、引っ掻きこんの挙動が異なったため、その項目について考察した。

DLC(ta-C) は荷重が増えても DLC 膜の硬度が高く削れないため、励振の抵抗になり、徐々に幅が狭まる。一方で DLC(a-C:H) は DLC 膜の硬度が低く、荷重が増えれば膜が削れるため、励振の抵抗にならない。若干狭まっているのは深く入っていくため、接触面積が増加するためと考えられる。

#### 4. 3. ヤング率の違いと凝集破壊・界面破壊

試験片のヤング率は DLC(a-C:H) 108[GPa]、基材 300[GPa]、DLC(ta-C) 647[GPa]、ダイヤモンド圧子 1000[GPa]の順で大きい。

ヤング率の影響を調べるために CAE 構造解析をおこなった。図 1 5 にナノスクラッチ試験を再現する鉛直下向きの 300[mN]の荷重を与えたときのひずみ分析の結果を同一のカラースケールで示す。

両者を比較すると膜のヤング率が違うことでひずみ及び分布が大きく異なることがわかった。

DLC(ta-C)は膜、基材と圧子で同程度のひずみであった。膜と基材のヤング率は約2倍違うためひずみの分布は界面を境にやや不連続である。

DLC(a-C:H)は膜のひずみが顕著に高くなっており、膜自体の強度破壊である凝集破壊の発生と関わりがあると考えられる。膜と基材のヤング率が約3倍違うので、ひずみの分布は不連続の程度が大きい。

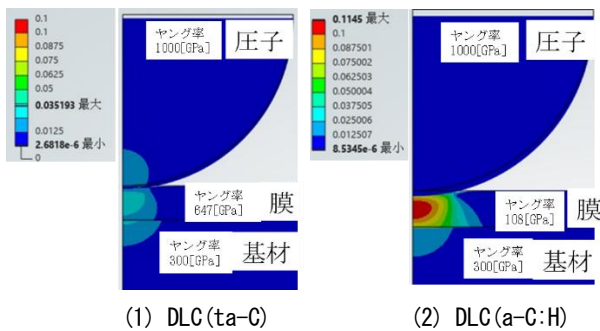


図 1 5 2種類のDLCのひずみの結果

界面を境にひずみの分布が不連続であったため、界面の応力状態に着目した評価を行った。

図 1 6 は、図 1 5 と同一の解析結果をせん断応力で評価した結果である。

圧子直下から少し離れた位置でせん断応力が高くなっている。この応力は界面破壊の発生と関わりがあると考えられる。

実際のナノスクラッチ試験はさらに横方向に荷重が加わるため、せん断応力が加算され、今回の計算以上の応力がかかっていると見込まれる。今後精度を高めた解析を行っていく。

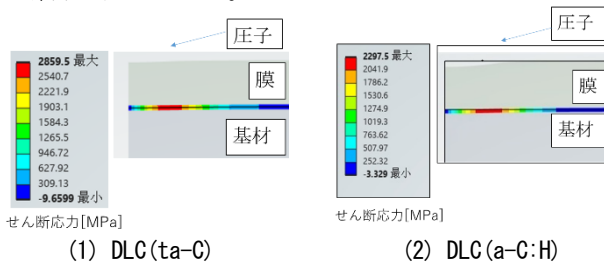


図 1 6 2種類のDLCと基材のせん断応力(MPa)

#### 4. 4. スクラッチ試験とナノスクラッチ試験の選定

スクラッチ試験では2種類のDLC膜ともに凝集破壊荷重、界面破壊荷重を測定することができたが、ナノスクラッチ試験ではDLC(ta-C)はいずれの破壊も起きなかった。

ナノスクラッチ試験は試験荷重が低く、試験片の膜深くまで大きな応力を加えることができないため、膜がはがれなかったと考えられる。

スクラッチ試験はより荷重の大きい条件で試験することができるため、ナノスクラッチ試験機スペック上限のときや膜厚が明確でないサンプルの時はスクラッチ試験機から試すべきである。

### 5. 結言

本研究では硬さの異なる2種類のDLC膜の耐摩耗性、滑り性、膜密着力、膜擦傷性を評価した。またCAE解析から膜の破壊のメカニズムを明らかにした。

- ・摩擦摩耗試験ではヤング率が低い試験片は荷重の影響で変形が起き接触面積が増えるためにゆるやかに摩擦係数が上昇することがわかった。表面が硬い場合は表面凸部先端が削られず、摩擦係数の変動が大きくなることがわかった。
- ・CAE構造解析の結果、膜と基材と圧子のヤング率のバランスにより、応力・ひずみ分布が大きく変わることがわかった。またCAE結果における、膜のひずみが膜自体の破壊である凝集破壊の発生、膜と基材のせん断応力から界面破壊の発生と関わりがあると考える。
- ・ナノスクラッチ試験機スペック上限のときや膜厚が明確でないサンプルの時はスクラッチ試験機から試すべきである。

#### 参考文献

- 1) ASTM C1624-05 (2015) Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing
- 2) ISO 18535 (2016) Diamond-like carbon films Determination of friction and wear characteristics of diamond-like carbon films by ball-on-disc method