

貧潤滑下におけるトライボロジー特性
のブラシ構造による改善

河原 真吾

平成26（2014）年度 博士学位論文

貧潤滑下におけるトライボロジー特性
のブラシ構造による改善

河原 真吾

工学研究科 機械理工学専攻 機械科学分野

先端材料・創製工学講座

生産プロセス研究グループ 博士課程後期課程 3年

目次

第 1 章 緒論	1
1.1 貧潤滑下のしゅう動と問題	1
1.2 ブラシ材料の摩擦特性	2
1.2.1 従来のブラシ材料の研究	2
1.2.2 本研究におけるブラシ材料への期待	2
1.3 ポリテトラフルオロエチレンの特徴	3
1.4 ダイヤモンドライクカーボンの特徴	4
1.5 本論文の目的	5
1.6 本論文の構成	5
第 2 章 PTFE マイクロブラシの作製	8
2.1 緒言	8
2.2 マイクロブラシ構造作製のためのイオンビーム照射処理	9
2.3 パルスプラズマアブレーション法によるフッ化炭素膜の成膜	10
2.3.1 パルスプラズマアブレーション法の成膜装置	10
2.3.2 パルスプラズマアブレーション法の成膜原理	14
2.3.3 パルスプラズマアブレーション法による膜と膜の分析	16
2.4 イオンビーム照射処理におけるマイクロブラシ作製に及ぼす材料の影響	20
2.4.1 イオンビーム照射処理によりマイクロブラシを作製する材料の選定	20
2.4.2 パターニングされた PTFE マイクロブラシ構造の作製	24
2.5 PTFE 表面の濡れ性制御のためのプラズマ処理	27
2.5.1 PTFE 表面の濡れ性制御のためのプラズマ処理方法	27
2.5.2 プラズマ処理の PTFE の濡れ性に及ぼす影響	30
2.5.3 プラズマ処理の PTFE 表面構造に及ぼす影響	32
2.6 結言	35
第 3 章 PTFE マイクロブラシの耐焼付き性に及ぼす影響	37
3.1 緒言	37
3.2 耐焼付き性評価のための実験方法	38

3.3	耐焼付き性試験の結果	41
3.3.1	PTFE マイクロブラシ構造の耐焼付き性に及ぼす影響	41
3.3.2	親水化処理を施したPTFE マイクロブラシ構造の耐焼付き性に及ぼす影響	44
3.3.3	パターン底部に作製したマイクロブラシ構造の耐焼付き性に及ぼす影響	49
3.4	結言	54
第4章	カーボンファイバーブラシの貧潤滑摩擦特性	56
4.1	緒言	56
4.2	ループ型カーボンファイバーブラシによる摩擦試験方法	57
4.3	ループ型カーボンファイバーブラシの摩擦係数に及ぼすすべり速度及び潤滑液量の影響	61
4.3.1	PAO 油を用いた場合におけるループ型カーボンファイバーブラシの摩擦係数に及ぼすすべり速度及び潤滑液量の影響の検討	61
4.3.2	ループ型カーボンファイバーブラシの摩擦係数に及ぼす潤滑液粘度の影響の検討	63
4.4	考察	65
4.4.1	貧潤滑条件におけるループ型カーボンファイバーブラシの高摩擦及び摩擦の速度依存性の原因と表面張力の影響	65
4.4.2	炭素繊維と相手面間の液膜をせん断するための粘性力の影響	69
4.4.3	貧潤滑下における炭素繊維と相手面間の接触状態	74
4.5	結言	77
第5章	結論	80
	参考文献	84
	謝辞	

第1章 緒論

1.1 貧潤滑下のしゅう動と問題

近年の地球環境問題に対応していくため、省資源、省エネルギー化が求められており、しゅう動部において潤滑液は少量化、低粘度化される傾向がある。このため、しゅう動面の潤滑に十分な量の潤滑液が供給されず、しゅう動環境は貧潤滑状態^(1,2)になり易くなる。潤滑液の低粘度化は、潤滑液膜の耐荷重性能の低下に繋がり、これに加えて潤滑液が少量になることで、荷重を支えるために十分な潤滑液膜が形成されにくくなり、固体接触の増加や高摩擦のすべりから生じる発熱による焼付きが問題となる。この問題を解決するためには、表面分子構造の制御による潤滑液膜の耐荷重性能の向上や、表面形状の制御による限られた潤滑液の効果的な利用方法を検討する必要がある。また、潤滑液の不足によって、しゅう動面が固体接触による固着とすべりを繰り返すようになると、スティックスリップ⁽³⁾を引き起こす問題がある。スティックスリップは自励振動の一例であり、一般的に静止摩擦係数が動摩擦係数よりも大きい系で発生し易い事が知られている。スティックスリップ現象はすべり速度とも関係があり、摩擦係数がすべり速度に対して負の勾配を示す場合、その系にエネルギーを与え、振動するようになる。一方、摩擦係数がすべり速度に対して正の勾配を示す場合、振動を抑制する力が働き、スティックスリップ現象を抑えることが可能である。これらの問題に対して、しゅう動材料⁽⁴⁾、コーティング⁽⁵⁾及び表面形状^(6,7)等から対策が試みられているが、更なる改善が期待されている。

1.2 ブラシ材料の摩擦特性

1.2.1 従来のブラシ材料の研究

繊維のような細長い形状のもの，もしくは高アスペクト比の突起形状の集合をブラシと呼ぶ．ブラシの用途は様々あるが，摩擦材料としての研究も行われている．

直径 5～7 μm のブラシであるカーボンファイバーブラシの摩擦特性に関する研究では，大気中摩擦において静止摩擦係数と動摩擦係数の差が微小であるためにスティックスリップを起こさない性質を有していること⁽⁸⁾や，炭素繊維端部の接触では折損による摩耗が問題になる事に対して炭素繊維を束ねて円弧状に固定し繊維側面で接触させる場合摩耗量が大幅に減少すること⁽⁹⁾等が報告されている．

また，分子スケールのブラシの研究として，高分子鎖が材料表面に固定されたポリマーブラシに関する研究⁽¹⁰⁾がある．ポリマーブラシの摩擦特性では，高密度にグラフト化したポリメタクリル酸メチルブラシ同士の摩擦において，摩擦係数 $\mu < 0.0005$ という極低摩擦を示すことが報告されている．

これらの例のように，ブラシ材料は一般的なバルク材料とは異なる優れた摩擦特性を示すことが期待される．

1.2.2 本研究におけるブラシ材料への期待

本研究では，バルク材料には無いブラシ材料の特徴を活かし，貧潤滑環境における耐焼付き性の改善及びスティックスリップの抑制について検討を行う．具体的には，貧潤滑下における焼付きの問題に対して，ブラシ材料をしゅう動面に配置し，潤滑液をブラシ同士の間の空隙に保持させることで，常に潤滑液がしゅう動面に保持・供給されることによって，限られた潤滑液を有効に利用し，耐焼付き性が改善されることが期待される．

ブラシを貧潤滑下の過酷な環境で使用するためには、(1)耐摩耗性に乏しいが、耐熱性及び低摩擦特性を有するポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、(2)優れた耐摩耗性、耐熱性及び低摩擦特性を有するダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜、もしくは(3)DLC 膜のような耐摩耗性、耐熱性および低摩擦特性が期待されるフッ化炭素膜のような材料でブラシ構造が作製されていることが期待される。そこで、本研究ではこれら 3 種類の材料をブラシ構造作製のための基板材料として検討する。

また、スティックスリップを抑制するブラシ材料として、カーボンファイバーブラシに注目する。カーボンファイバーブラシは、大気中無潤滑のしゅう動において、動摩擦係数と静止摩擦係数の差が小さいことから、スティックスリップ抑制材料として報告されているが、貧潤滑下においてスティックスリップ抑制効果を示すかは明らかでない。そこで本研究では、カーボンファイバーブラシにおいて、貧潤滑下における摩擦特性を明らかにし、貧潤滑下におけるブラシ材料のスティックスリップ抑制の可能性について検討を行う。ここで、摩擦係数がすべり速度に対して正の勾配を示す場合、スティックスリップによる振動が抑制されることが報告されていることから、本研究ではスティックスリップ抑制効果を評価するために、摩擦係数のすべり速度依存性に注目する。

1.3 ポリテトラフルオロエチレンの特徴

ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) は、耐熱性、耐薬品性、高絶縁性及び潤滑性等、様々な優れた性質を示すフッ素樹脂材料であり、化学装置の配管材料や、絶縁材料及びしゅう動材料といった幅広い分野で応用されている⁽¹¹⁾。PTFE は金属との摩擦係数 0.1~0.2 程度の値⁽¹¹⁾を示し、他の樹脂と比較して低摩擦を示す。これは PTFE の表面エネルギーが低いことや、分子鎖表面が滑らかである事⁽¹²⁾に由来すると言われている。一方摩耗に関して、分子間凝集力が小さいために PTFE は摩耗し易い。このため、しゅう動材として使用される場合、他の材料との複合材として使用される

ことがある⁽¹³⁾。また、PTFE 表面にイオン衝撃を加えた場合、その表面には針状の構造が形成される⁽¹⁴⁻¹⁸⁾ことが知られており、接着性の改善⁽¹⁴⁾等に利用される。

1.4 ダイヤモンドライクカーボンの特徴

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜は、ダイヤモンド構造 (sp^3 結合) とグラファイト構造 (sp^2 結合) を含む非晶質の膜⁽¹⁹⁾であり、高硬度、耐摩耗性、低摩擦などの優れた機械特性を備えている⁽²⁰⁻²²⁾ため、切削工具、金型、磁気ディスク保護膜、自動車しゅう動部品等に適用され、今後利用範囲が広がることが見込まれている。また、DLC 膜に Ti, W, Si を添加することで境界潤滑効果が向上したことなどが報告されており⁽²³⁾、DLC 膜に様々な元素を添加することで、さらなる機械的特性の向上が試みられている⁽²⁴⁻²⁷⁾。

DLC 膜の製法は様々あるが、プラズマ CVD 法と PVD 法に大別できる。プラズマ CVD 法では、RF-PECVD (radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition) 法⁽²⁸⁾が多く用いられており、放電によって反応ガスがプラズマ化される。反応ガスはプラズマ中で主として電子衝撃により励起、イオン化あるいは解離し、励起分子、原子、ラジカル、原子イオンなどを生成し、これらの粒子が基板と反応することで膜が形成される。PVD 法では、電子ビームやイオンによるスパッタリング^(29,30)、レーザー⁽³¹⁾等を利用して固体成膜原料を蒸発もしくは叩き出し、これを堆積させて膜を形成する。

1.5 本論文の目的

本論文の目的は、貧潤滑下における焼付きやスティックスリップ等の問題を解決するためのしゅう動材料としてブラシ材料を用い、貧潤滑下におけるトライボロジー特性のブラシ材料による改善の可能性を明らかにし、トライボロジー特性改善のためのブラシ構造作製指針を提案することである。具体的には、PTFE にイオンビーム照射処理を行うことで、PTFE 表面にマイクロブラシ構造を作製し、このブラシの有無、パターンングおよび濡れ性が耐焼付き性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とする。また、耐摩耗性に優れ、スティックスリップ抑制効果が期待されるカーボンファイバーブラシを用い、直接接触するカーボンファイバーブラシ構造が貧潤滑下のトライボロジー特性、特に摩擦係数の速度依存性に及ぼす影響について明らかにすることを目的とする。

1.6 本論文の構成

本論文は図 1-1 に示すように以下の 5 章から構成される。

第 1 章の「緒論」では、まず貧潤滑下のしゅう動において起こる問題について述べる。次に、ブラシ材料がバルク材料にない特性を示す例として、従来のブラシ材料に関する研究について述べ、この貧潤滑下のしゅう動における問題に対する、本研究でのブラシ材料への期待について述べる。そして、貧潤滑下におけるブラシ材料のトライボロジー特性として、耐焼付き性や摩擦の速度依存性について明らかにする必要性を述べる。

第 2 章の「PTFE マイクロブラシの作製」では、本研究で使用するブラシ試験片材料とマイクロブラシの作製方法について述べる。具体的にはまず、PTFE、DLC およびフッ化炭素膜の 3 種類の材料について、イオンビーム照射処理によるブラシ化の検討を行い、各種の基板材料においてマイクロブラシの発生の有無を確認する。その結果に従い、高密度なブラシ構造が作製された PTFE をマイクロブラシの材料として選定する。イオンビ

ーム照射処理の際は、金属マスクを併用することによって平面とブラシ面によるパターン面作製の検討を行う。また、PTFE 試験片の濡れ性を制御するために、水と Ar ガスの混合雰囲気下でプラズマ処理を行い、プラズマ処理が PTFE の水の濡れ性に及ぼす影響を、水滴の接触角法によって明らかにする。

第 3 章の「PTFE マイクロブラシが耐焼付き性に及ぼす影響」では、耐焼付き性改善のためのブラシ構造の作製指針を明らかにする。具体的には、鈴木式摩擦試験機によって、作製した種々の PTFE ブラシ試験片について耐焼付き性の評価を行い、耐焼付き性に及ぼすブラシ構造の有無、パターンニングおよび濡れ性の影響について明らかにする。

第 4 章の「カーボンファイバーブラシの貧潤滑下摩擦特性」では、第 2 章および第 3 章で使用した PTFE ブラシにおいて摩耗が問題となったため、直接接触に耐えるブラシ材料としてカーボンファイバーブラシを用いた。カーボンファイバーブラシを治具に固定した試験片とディスクの摩擦試験によって、貧潤滑下の直接接触におけるトライボロジー特性の特異性について明らかにする。具体的には、潤滑液量および潤滑液粘度が摩擦の速度依存性に及ぼす影響について明らかにし、ブラシ材料が貧潤滑下のスティックスリップ抑制材料として有効であることを明らかにする。更に摩擦の速度依存性の原因について考察を行う。

第 5 章の「結論」では、第 2 から第 4 章までの結言を総括する。

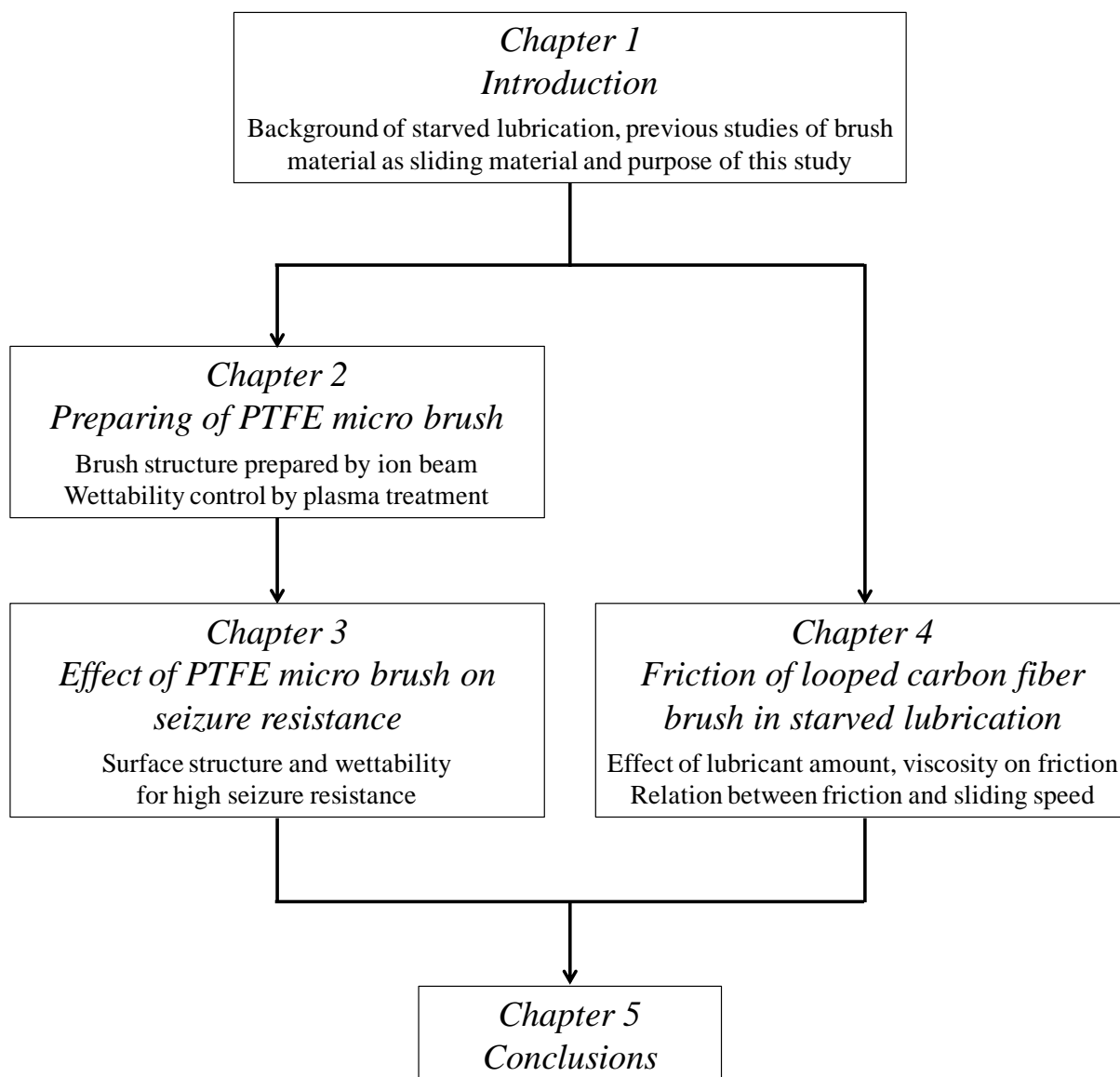


図 1-1 本論文の構成

第2章 PTFE マイクロブラシの作製

2.1 緒言

貧潤滑下では焼付き等の問題が発生することから、しゅう動材料は熱や摩耗等の過酷な環境に曝されると考えられる。ブラシ材料によるトライボロジー特性の改善を試みるに当たり、このような過酷な環境に耐え、かつしゅう動材料として低摩擦特性を有する材料を選定し、更にその材料をブラシ化する必要がある。また、実用化を考えると、材料のブラシ化は簡便な手法で行われることが期待される。

本章では、簡便なマイクロブラシの作製のための手法として採用したイオンビーム照射処理について述べ、耐熱性、耐摩耗性、低摩擦特性やブラシ化の観点から選定する。具体的には、PTFE、DLC 及びフッ化炭素膜の3種類の材料についてイオンビーム照射処理を施し、これらの材料についてブラシ化の可能性を検討する。検討結果に従い、ブラシ化した材料において、イオンビーム照射処理時に金属マスクを併用することによるブラシ面と平面のパターニング処理や、材料の濡れ性を制御するプラズマ処理による親水性・撥水性処理を行い、プラズマ処理の濡れ性に及ぼす影響を明らかにする。

2.2 マイクロブラシ構造作製のためのイオンビーム照射処理

マイクロブラシ構造を作製するための手法として、イオンビーム照射処理を用いた。図 2-1 にイオンビーム照射装置の概略図を示す。また、イオンビーム照射条件を表 2-1 に示す。イオンビーム照射処理は真空チャンバー内で行われる。 1.0×10^{-2} Pa 以下に真空引きしたチャンバーにイオン化ガスとして窒素ガスを 1 sccm 導入してチャンバー内圧力を 2.0×10^{-2} Pa にした後、電子サイクロトロン共鳴プラズマ（ECR プラズマ）を生成して、このプラズマをイオン源とし、加速電極によってイオンに加速電圧

2 kV のエネルギーを与えて試験片表面に向かって照射することによってイオンビーム照射処理は行われた。この際の、イオンビーム照射密度は、 1 mA/cm^2 程度であった。

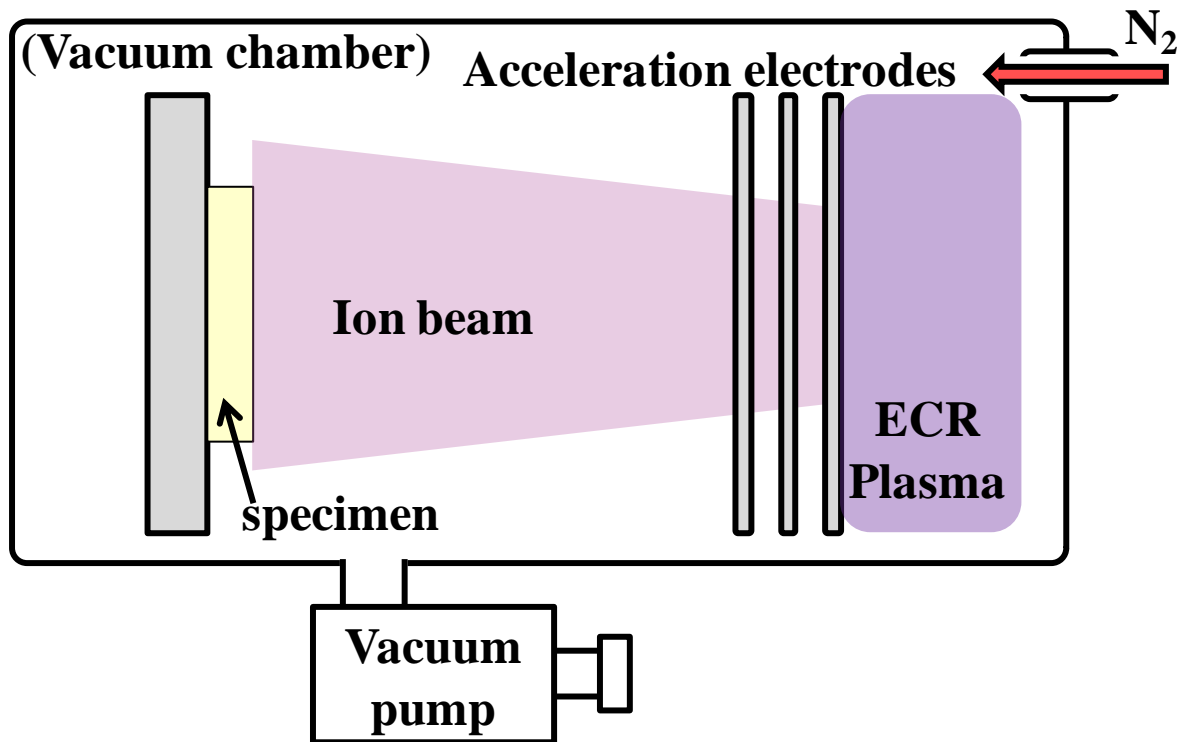


図 2-1 イオンビーム照射装置の概略図

表 2-1 イオンビーム照射条件

Background pressure	$1.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$
Process pressure	$2.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$
Ion source gas	N_2 (1 sccm)
Accerelation voltage	2 kV
Microwave power	70 W
Ion irradiation density	1 mA/cm^2

2.3 パルスプラズマアブレーション法によるフッ化炭素膜の成膜

パルスプラズマアブレーション (PPA) 法は、CF 系ガスを使用せず、固体樹脂 PTFE を成膜原料に用いる成膜手法である^(32,33)。イグナイタの点火によって、PTFE 表面に沿面パルスアーク放電を発生させ、この際に生じる PTFE 由来の昇華ガスと、電磁加速した荷電粒子を基板に衝突させることによって成膜を行う⁽³⁴⁻³⁸⁾。この成膜では、電磁加速粒子の作用を利用しない場合、PTFE 由来の昇華ガスによる 1~2 GPa 程度の軟質なフッ化炭素膜が成膜され、電磁加速粒子の作用を利用する場合 10 GPa 程度の硬度を持つフッ素含有 DLC 膜が成膜可能である⁽³⁹⁾。

ここで、PTFE はイオン衝撃を加える事によってマイクロブラシが作製されることが知られているが、PPA 法で成膜される PTFE 由来のガスを利用した膜は、PTFE と類似の分子構造を含むことが予想されるため、PTFE と同様にイオン衝撃によってブラシ状突起が作製可能である事が期待される。更に、電磁加速粒子の照射を制御することによって、PTFE には無い高硬度や耐摩耗といった特性を付与したマイクロブラシ構造の作製が可能になることが期待される。

以上のことから、PPA 法によるフッ化炭素膜の成膜を行う。

2.3.1 パルスプラズマアブレーション法の成膜装置

パルスプラズマアブレーション装置は主に電極、イグナイタ、コンデンサ、コンデンサ充電用回路から構成される。図 2-2 にパルスプラズマアブレーション装置の構成の模式図を示す。また、図 2-3 に電極固定部の拡大写真を示す。陽極板および陰極板は真空チャンバー内の電極固定部を用いて平行に設置され、成膜材料である PTFE は電極間に配置される。イグナイタは接地されている陰極側に設置する。電極間には銅製のコネクタを介して主放電用のコンデンサ(1.5~3 μF)を取り付ける。また、銅製のコネク

タにはコンデンサ充電用の回路を接続する．コンデンサ充電用の回路は直流電源（松定プレシジョン製 HAR-2P-600-LMs, 最大電圧 2 kV, 最大電流 0.6 A）および制限抵抗を用いた．コンデンサの充電が迅速に行われるように、制限抵抗は最大電流 0.6 A に合わせて選定した．

図 2-4 にパルスプラズマアブレーション装置および基板配置の写真を示す．図 2-4 に示すように、パルスプラズマアブレーション装置および基板は、真空チャンバー内に設置したジュラコン板上に固定した．基板の配置箇所は、電磁加速粒子の作用を受ける方向（Front 方向）と、電磁加速粒子の作用を受けない方向（Side 方向）の 2 方向に設けた．成膜基板には 30×30 mm, 厚さ 1 mm の鏡面仕上げのステンレス鋼（SUS304）を使用した．成膜基板は 30.1×30.1 mm, 厚さ 1 mm の溝が彫られたアルミニウム製の基板ホルダーの溝にはめ込み．基板ホルダーにある M2 ねじ穴をねじ留めすることで M2 ねじの頭部分によって基板を固定した．

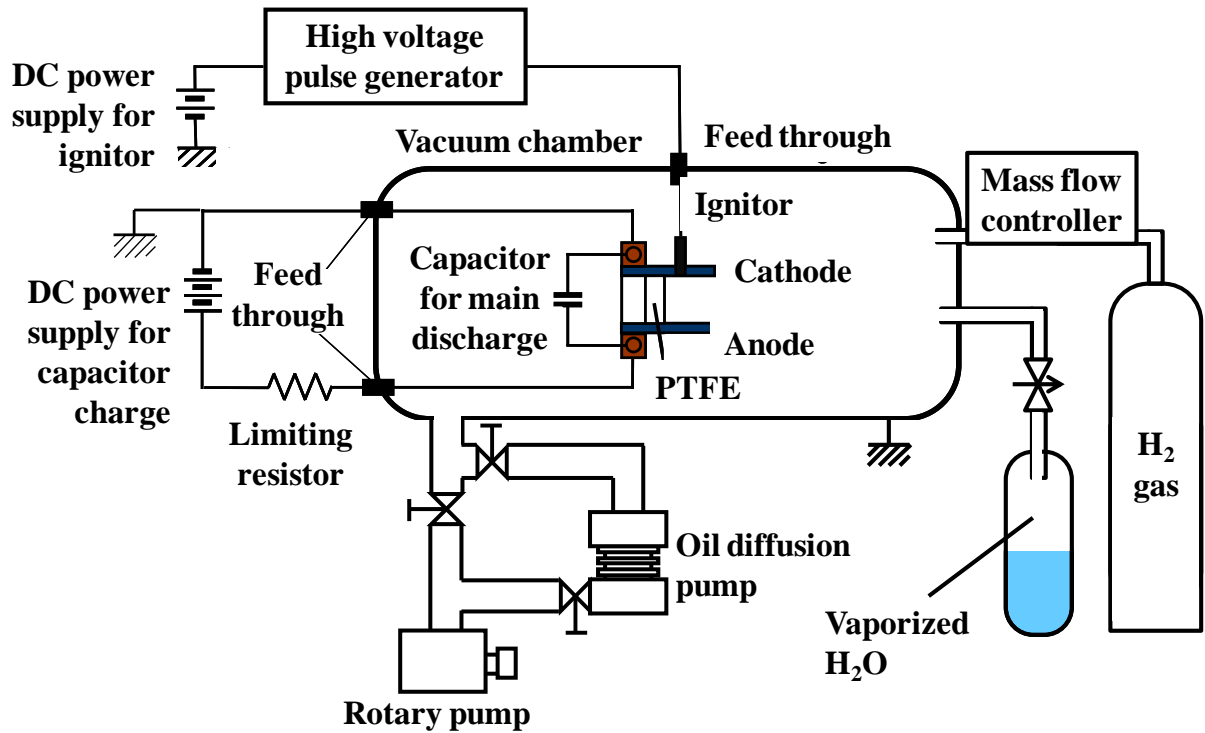


図 2-2 パルスプラズマアブレーション装置の構成の模式図

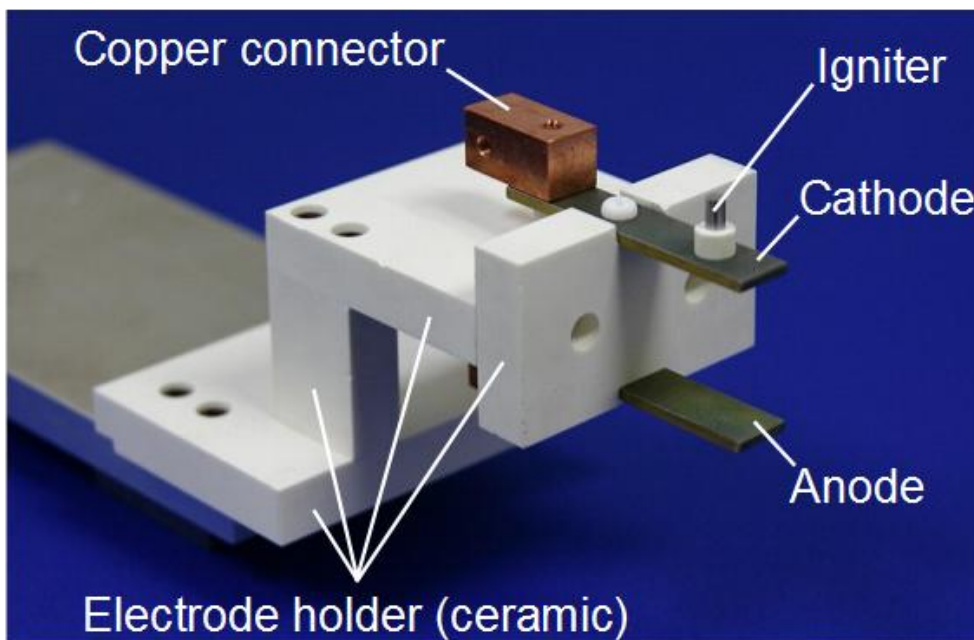


図 2-3 電極固定部の拡大写真

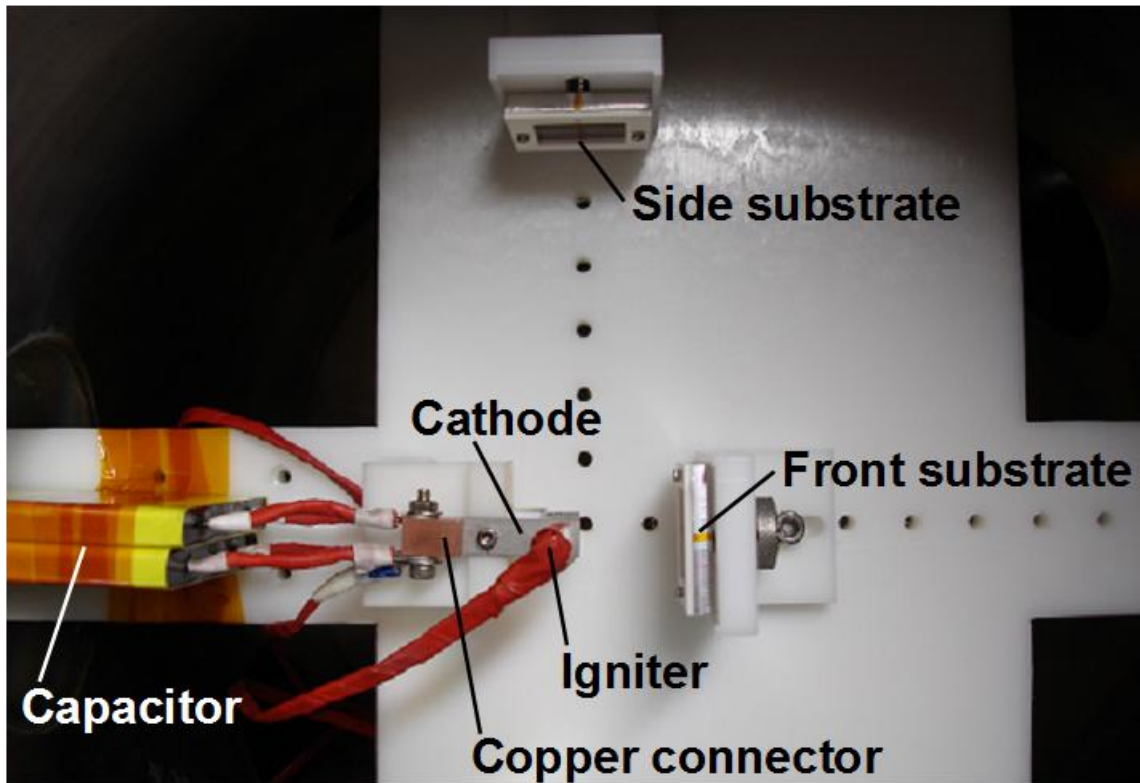


図 2-4 パルスプラズマアブレーション装置及び基板ホルダー配置

2.3.2 パルスプラズマアブレーション法の成膜原理

パルスプラズマアブレーション装置の成膜は、PTFE 沿面で主放電と呼ぶ数 kA から数十 kA の大電流を伴うパルス放電が繰り返されることで進行する。主放電は以下のようにして発生する。

- ①陰極板をグラウンドに接続し、陽極板に 1~2 kV を印加することで、主放電用コンデンサを充電する。
- ②イグナイタに+6~8 kV の高電圧パルス印加し、微小放電を誘発する。
- ③微小放電により、少量の PTFE が昇華し、その一部がプラズマ化する (図 2-5)。
- ④電極間にプラズマが広がり、高導電性の領域が形成され、電極間が絶縁破壊する。
- ⑤電極間が短絡することで、コンデンサに蓄積された電荷が一斉に流れ、主放電が誘起される。

主放電が起こると、主放電の大電流とプラズマの電気抵抗に起因するジュール熱及び、プラズマからの輻射によって、PTFE 由来の昇華ガスが発生し、その一部は電離してプラズマとなる。ここで、放電電流 i 、それによって生じる自己誘起磁場 B とすると、荷電粒子であるプラズマは電磁力 $F=i \times B$ を受けて、電磁力の方向に加速される。なお、電極間の放電電流は自らの作った磁場によって締め付けられるピンチ効果として作用するが、この自己誘起電磁場は同心円状に生じるため、プラズマの加速には寄与しない。プラズマの加速に寄与するのは、回路を流れる大電流によって生じる磁場である。図 2-6 に電磁加速の模式図を示す。

以上のように、パルスプラズマアブレーション法では主放電によって、電磁加速を受けて高速で排出されるプラズマと、電磁加速を受けず気体力学的加速のみによって低速で排出される PTFE の中性昇華ガスが発生する。これらの作用、堆積によって成膜が進行する。

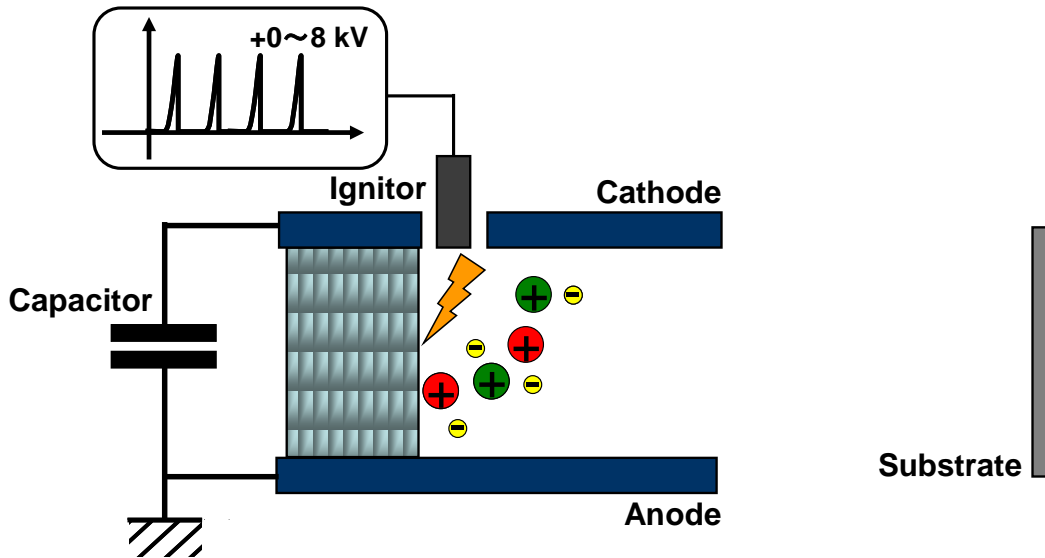


図 2-5 イグナイタの微小放電の模式図

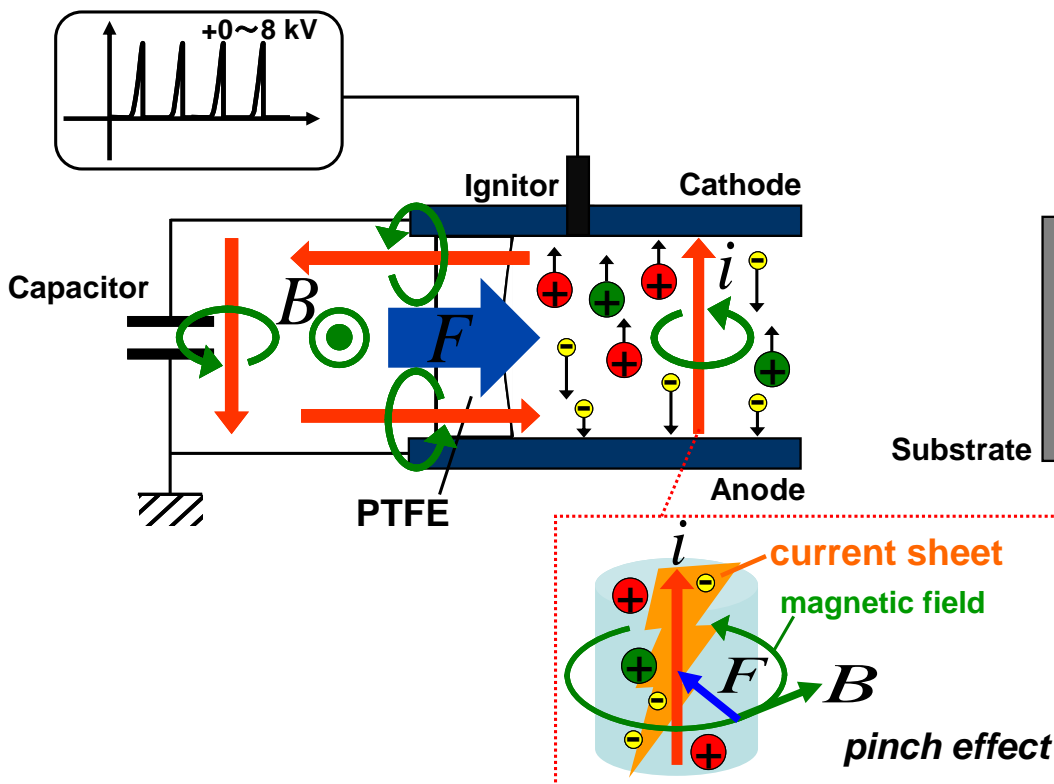


図 2-6 主放電によるプラズマの発生と電磁力の模式図

2.3.3 パルスプラズマアブレーション法による膜と膜の分析

主放電用コンデンサ $3 \mu\text{F}$, コンデンサ充電電圧 1.0 kV , 放電周期 8 Hz , 電極間距離 10 mm の条件で 140 分間成膜を行った。電磁加速粒子の作用が膜質に及ぼす影響を確認するために、電磁加速粒子の作用を受ける **Front** 方向 40 mm の位置と、電磁加速粒子の作用を受けない **Side** 方向 25 mm の位置に成膜基板を配置した。

図 2-7, 図 2-8 に、**Front** 方向基板及び **Side** 方向基板 (図 2-4 参照) で得られた膜にラマン分光分析を行った結果を示す。図 2-7 に見られる 1360 cm^{-1} 及び 1560 cm^{-1} 付近のピークはそれぞれ、典型的な DLC 膜のラマン分光分析で確認される **D** ピーク及び **G** ピークと一致する。一方、図 2-8 ではこれらのピークは確認されなかった。

次に図 2-9(a)及び図 2-9(b)に、**Front** 方向及び **Side** 方向の膜に XPS 分析を行った結果得られた **C 1s** スペクトルを示す。図 2-9(a)に示す **C 1s** スペクトルは、 291.9 , 289.5 , 287.3 , 286.6 及び 284.7 eV の位置でピーク分離され、これらのピークはそれぞれ CF_2 , CF , $\text{C}-\text{CF}_x$, $\text{C}-\text{O}$ 及び $\text{C}-\text{C}$ の結合に起因する⁽⁴⁰⁾と考えられる。一方、図 2-9(b)に示す **C 1s** スペクトルは、 294 , 291.9 , 289.5 , 287.3 及び 285 eV の位置でピーク分離され、これらのピークはそれぞれ CF_3 , CF_2 , CF , $\text{C}-\text{CF}_x$ 及び $\text{C}-\text{C}$ の結合に起因すると考えられる。ここで **PTFE** は CF_2 の分子鎖であるため、**PTFE** の **C 1s** スペクトルには 292 eV 付近に鋭いピークが見られることが知られている。電磁加速粒子の作用を受ける **Front** 方向の膜における CF_2 のピークは小さく、最もおおきなピークは $\text{C}-\text{C}$ に起因するピークであった。この結果から、**Front** 方向で得られる膜は、電磁加速粒子の衝突によって **PTFE** の構造が破壊されていることが示唆された。一方、電磁加速粒子の作用を受けない **Side** 方向の膜における CF_2 のピークは大きく、更にその他の炭素とフッ素の結合に起因するピークも大きかった。この結果から、**Side** 方向で得られる膜は、**PTFE** の構造が維持されていることが示

唆された。

以上の分析結果から、PPA 法による成膜では、電磁加速粒子の作用を調整することで、PTFE 昇華ガス由来のフッ化炭素膜から、フッ素含有 DLC 膜に至るまでの膜を成膜可能であることが明らかとなった。

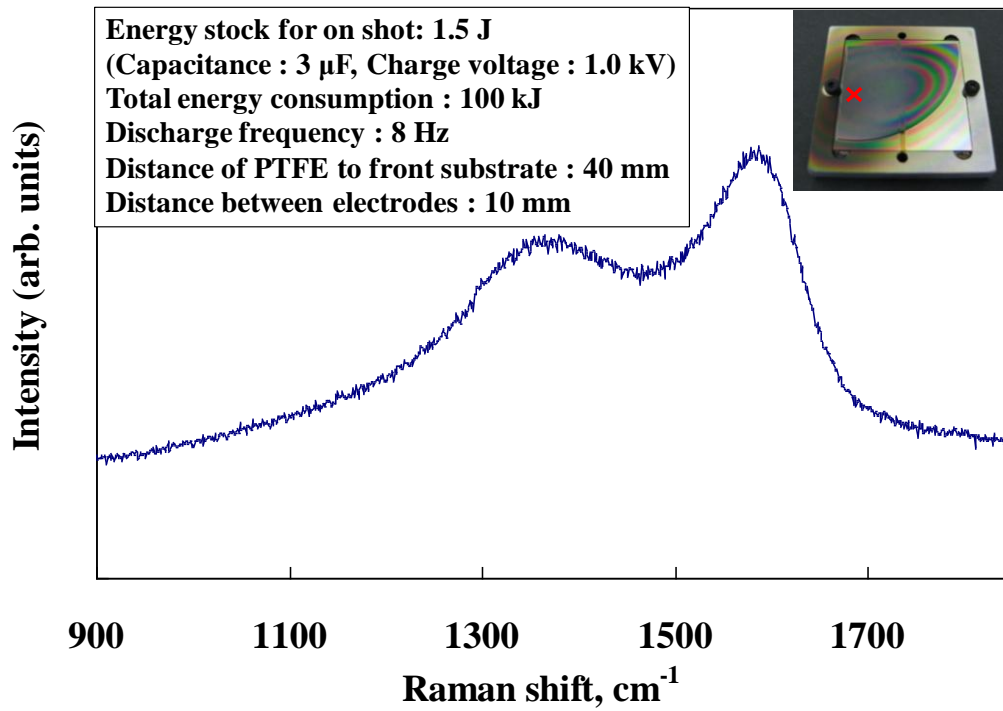


図 2-7 Front 方向に成膜された膜のラマンスペクトル

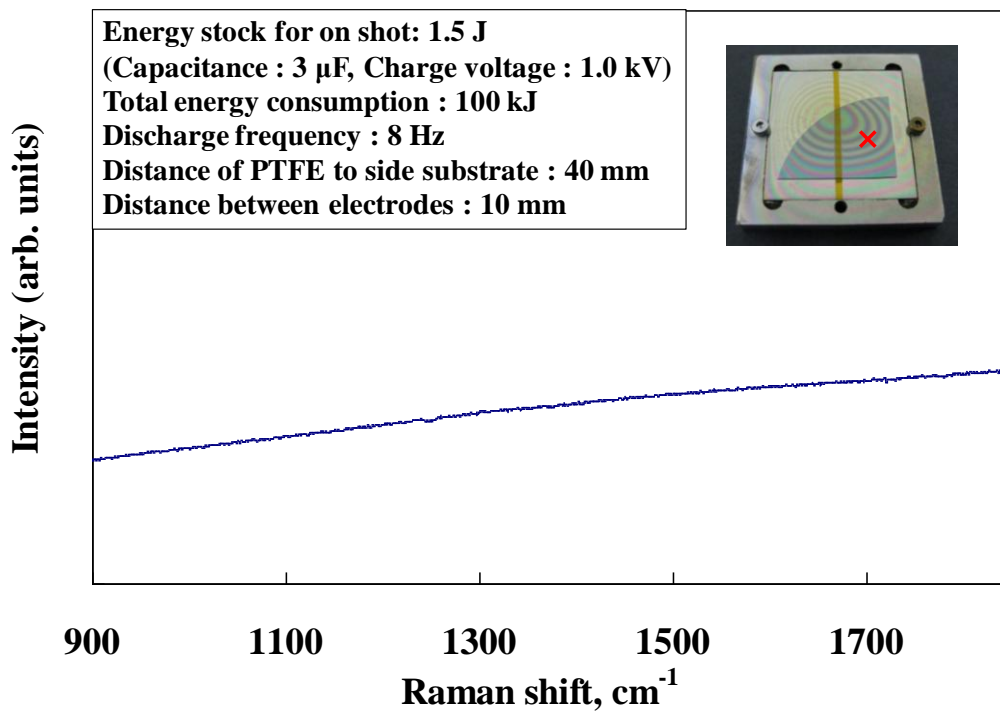


図 2-8 Side 方向に成膜された膜のラマンスペクトル

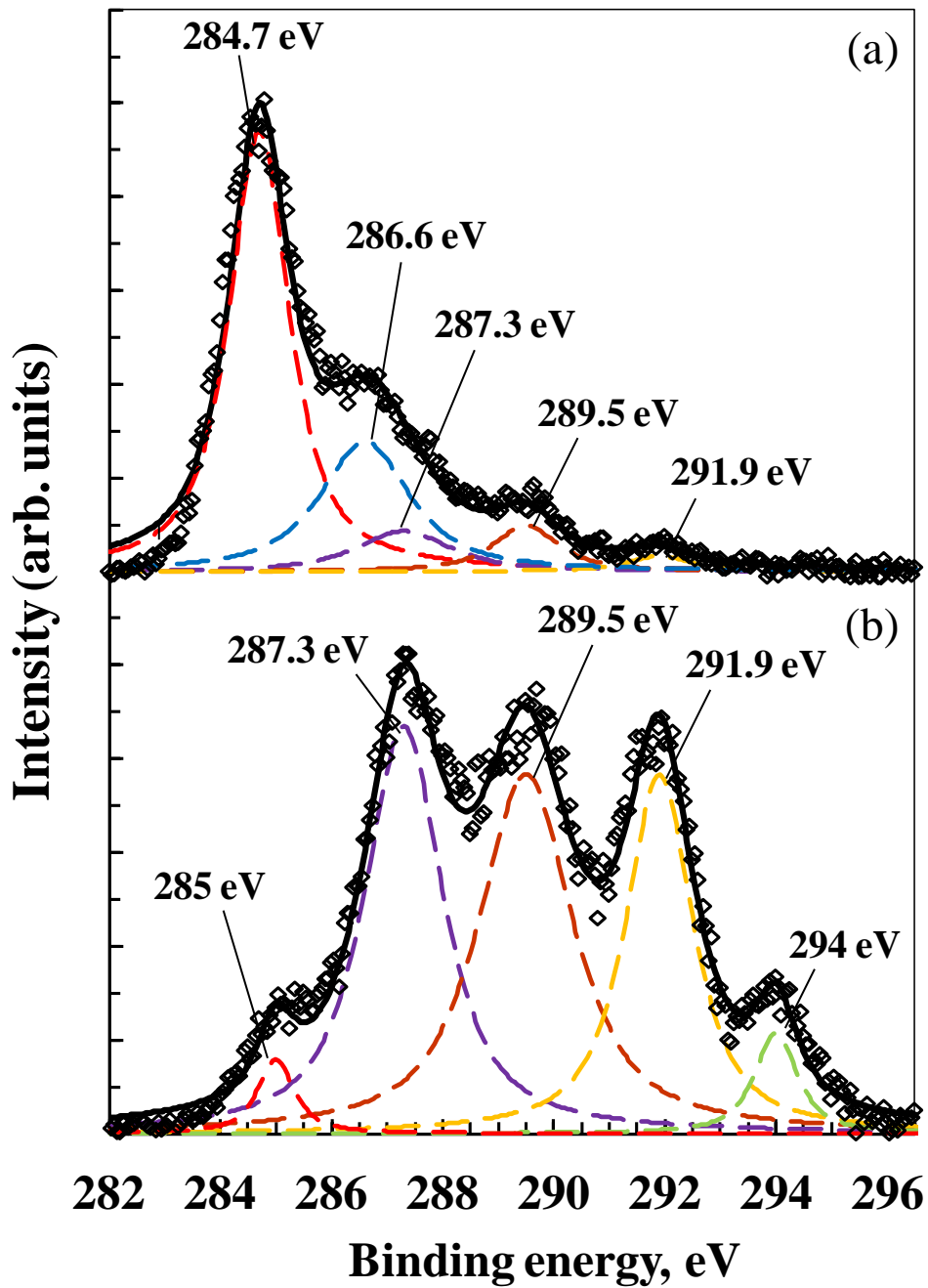


図 2-9 PPA 法による膜の XPS 分析によって得られた C 1s スペクトル
(a)Front 方向に成膜された膜, (b)Side 方向に成膜された膜

2.4 イオンビーム照射処理におけるマイクロブラシ作製に及ぼす材料の影響

イオンビーム照射処理によってマイクロブラシ構造を作製する材料について検討を行う。貧潤滑下における熱や摩耗等の過酷な環境で使用するしゅう動材料となることを考慮すると、ブラシ化を行う材料は、このような過酷な環境に耐え、かつしゅう動材料として低摩擦特性を有する材料である必要がある。そこで、このような条件を満たすような材料の検討を行うこととした。

2.4.1 イオンビーム照射処理によりマイクロブラシを作製する材料の選定

貧潤滑下の過酷な環境に耐え、かつしゅう動材料として低摩擦特性を有する材料、すなわち耐熱性、耐摩耗性、低摩擦特性やブラシ化の観点から優れた基板材料として、まずは PTFE、DLC およびフッ化炭素膜の 3 種類の材料を選定した。

PTFE は耐摩耗性に乏しいが、耐熱性及び低摩擦特性を有し、更に従来の研究によって、イオンビーム照射処理によってマイクロブラシを作製可能であることが報告されていることから、基板材料として選択した。DLC は優れた耐摩耗性、耐熱性及び低摩擦特性を有する材料として広く知られており、貧潤滑下での過酷なしゅう動に使用する材料として適当であると考えられたため、イオンビーム処理によるブラシ化の可能性を検討することとした。フッ化炭素膜は、前節で述べた PPA 法によって成膜したものを使用した。PPA 法の成膜では、成膜原料として PTFE 固体樹脂を使用するため、この手法で成膜されるフッ化炭素膜も、PTFE が示すイオンビーム照射によるブラシ化が可能であることが期待された。一方、PPA 法はフッ素含有 DLC 膜の成膜が可能であることから、この手法で成膜されるフッ化炭素膜には、DLC 膜のような耐摩耗性、耐熱性および低摩擦特性を付

与可能であることを期待し、PPA 法によって成膜したフッ化炭素膜をマイクロブラシの基板材料として選択した。これら 3 種類の材料について、30 分間イオンビーム照射処理を行い、ブラシ作製の可能性を検討した。

イオンビーム照射処理を施した PTFE, DLC 及びフッ化炭素膜の基板における、処理面の SEM 像を、それぞれ図 2-10,2-11 及び 2-12 に示す。図 2-10 に示すように、PTFE のイオンビーム照射処理面には、長さ 20 μm 、直径 2~4 μm 程度の密集したブラシ構造が作製されていることが確認された。DLC のイオンビーム照射処理面には、図 2-11 のように、PTFE 表面で確認されたようなブラシ構造は全く確認されず、本実験のイオンビーム照射条件では DLC 表面のブラシ化は不可能であることが明らかとなった。PTFE と DLC 両者の特徴を持つと推測される、フッ化炭素膜のイオンビーム照射処理面においては、図 2-12 に示すようなブラシ構造が作製可能であることが明らかとなった。しかし、PTFE で確認されたブラシ構造と比較してブラシ密度や大きさは小さく、長さ数 μm 、直径 1 μm 以下の突起が疎らに確認される程度であった。また、フッ化炭素膜のイオンビーム照射処理面では、高エネルギーイオンの衝突によって、大部分の膜が除去される問題があることが確認された。PTFE におけるイオンビーム照射処理では、ブラシ化と同時に数十~百数 μm のスパッタが進行するが、これに対してフッ化炭素膜の厚さが 3~4 μm であることを考慮すると、膜厚が不十分であるために、PTFE で確認されたような高密度なブラシ構造に成長しなかったと推測される。PPA 法は成膜速度が 1 $\mu\text{m}/\text{h}$ 程度と低速であり厚膜化に適していないが、十分な厚さのフッ化炭素膜が成膜できれば、イオンビーム照射処理による高密度なブラシ構造の形成が期待できると考えられる。

以上の結果から、耐摩耗性については問題があるが、密集したブラシ構造を安定して作製することが可能な PTFE をブラシ化材料として選定し、PTFE を用いてブラシ構造が貧潤滑下のトライボロジー特性に及ぼす影響について検討することとした。

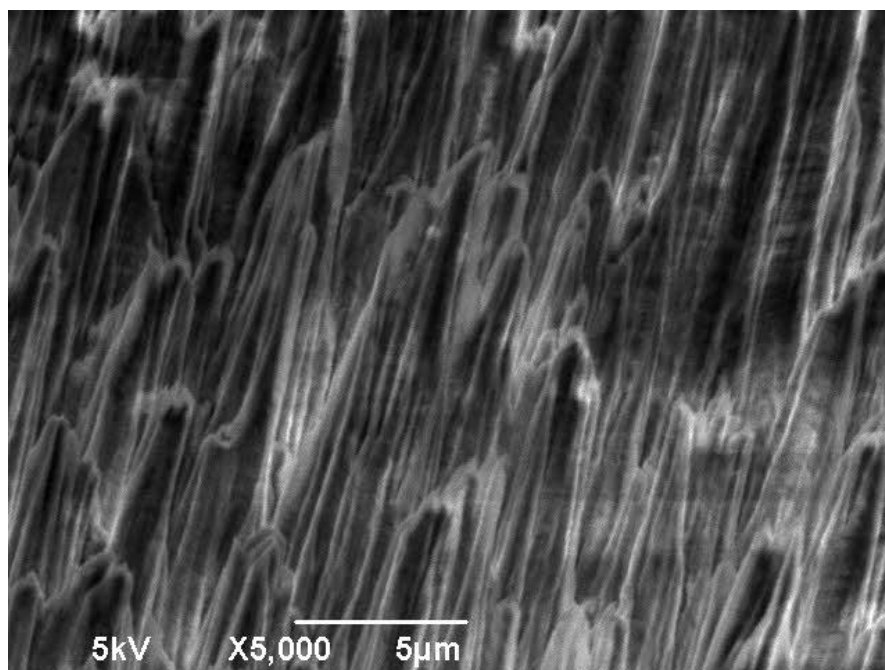


図 2-10 イオンビーム照射後の PTFE 表面の SEM 像
(直径 2~4 μ m, 長さ 20 μ m 程度の突起が密集したブラシ構造)

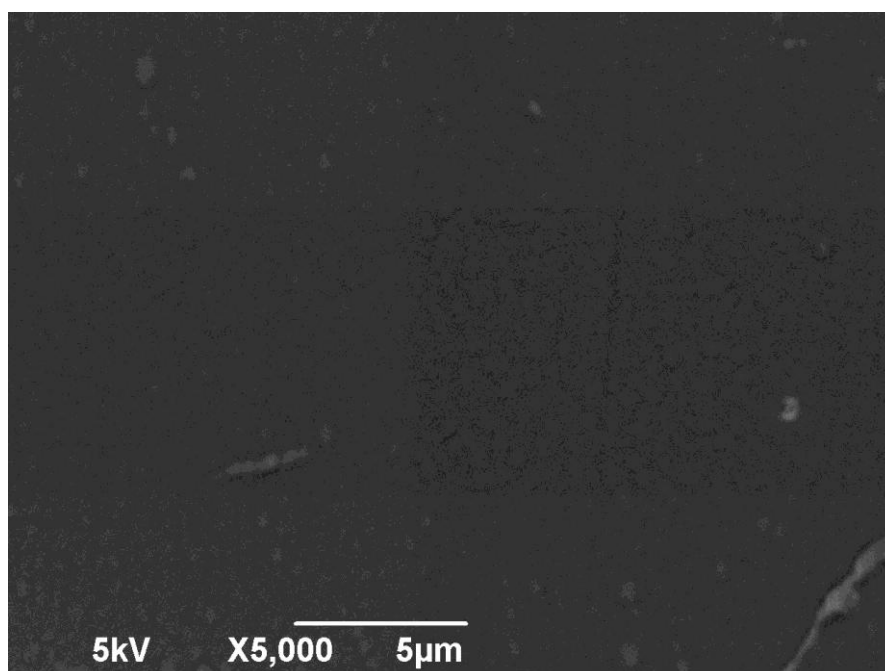


図 2-11 イオンビーム照射後の DLC 表面の SEM 像
(ブラシ構造は確認されない)

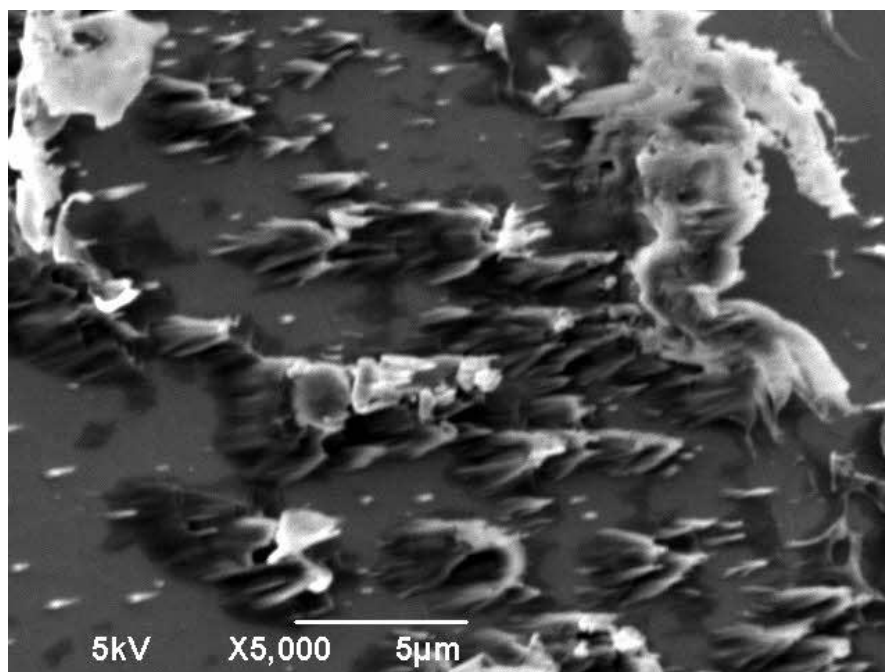


図 2-12 イオンビーム照射後のフッ化炭素膜表面の SEM 像
(直径 $1\ \mu\text{m}$ 以下, 長さ数 μm の突起が疎らに確認される)

2.4.2 パターニングされた PTFE マイクロブラシ構造の作製

前節でブラシを作製する基板材料として選択した PTFE は耐摩耗性が乏しいため、PTFE のマイクロブラシ構造をしゅう動面に作製した場合、ブラシ構造が短時間で摩滅し、トライボロジー特性に及ぼすマイクロブラシ構造の影響を正しく評価できなくなる問題が生じることが推測された。一方、ブラシ構造に期待する機能である、潤滑液の保持と摩擦面への潤滑液供給機能は、ブラシ構造と摩擦相手面が直接接触しなくとも、潤滑液がブラシ構造と接触することができれば発現する可能性があるかと推測される。そこで PTFE 表面がパターニングされ、その溝内部にブラシ構造を作製した場合、ブラシ構造は直接接触による摩耗の問題を回避し、かつ潤滑液の保持供給機能を発現することで貧潤滑下のトライボロジー特性を改善することが期待できると考えられる。そこで、金属マスクを併用したイオンビーム照射処理を行うことによって、PTFE 表面にパターニングを施し、その溝内部にブラシ構造を持つ試験片の作製を検討した。マスクの外観写真とマスクパターンをそれぞれ図 2-13 と図 2-14 にそれぞれ示す。

マスクを用いて作製されたパターンブラシ試験片の外観写真を図 2-15 に示す。イオンビーム照射処理時、金属でマスクされていた PTFE 表面は、イオンビーム処理の作用を受けることなく、元の平面が維持される。一方、マスクをされていなかった部分には、イオンビーム照射処理によって、前節で示したようなブラシ構造が作製されていくのと同時に、照射面は高エネルギーイオンの照射によるスパッタリング作用によって元々の表面よりも低くなる。このため、マスクを併用したイオンビーム照射処理を行うことによって、パターニングとその溝底部へのブラシ構造作製が行われる。2.2 節の表 2-1 に示すイオンビーム照射条件において、パターン深さに及ぼすイオンビーム照射時間の影響を図 2-16 に示す。図 2-16 より、イオンビーム照射時間に対して、パターン深さは線形的に深くなることが明らかとなった。

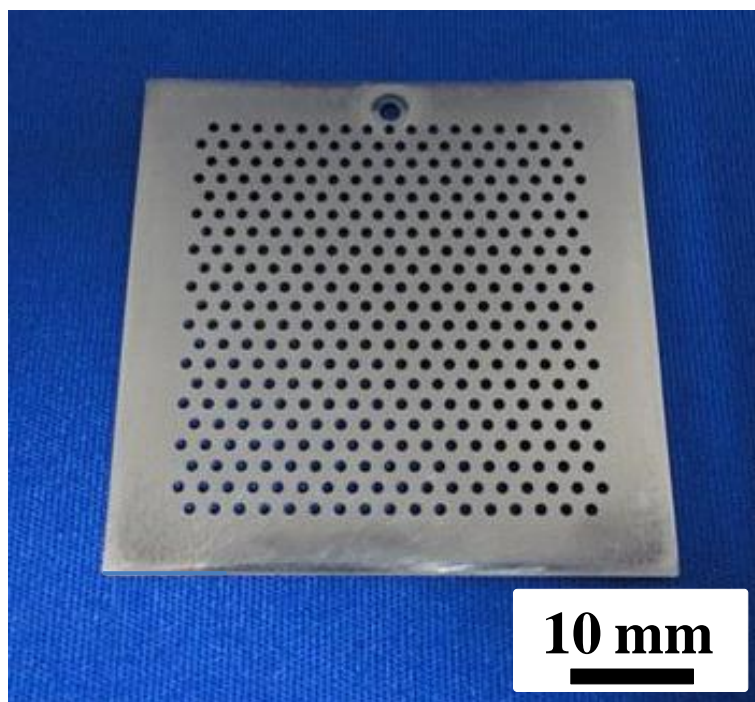


図 2-13 金属マスクの外観写真

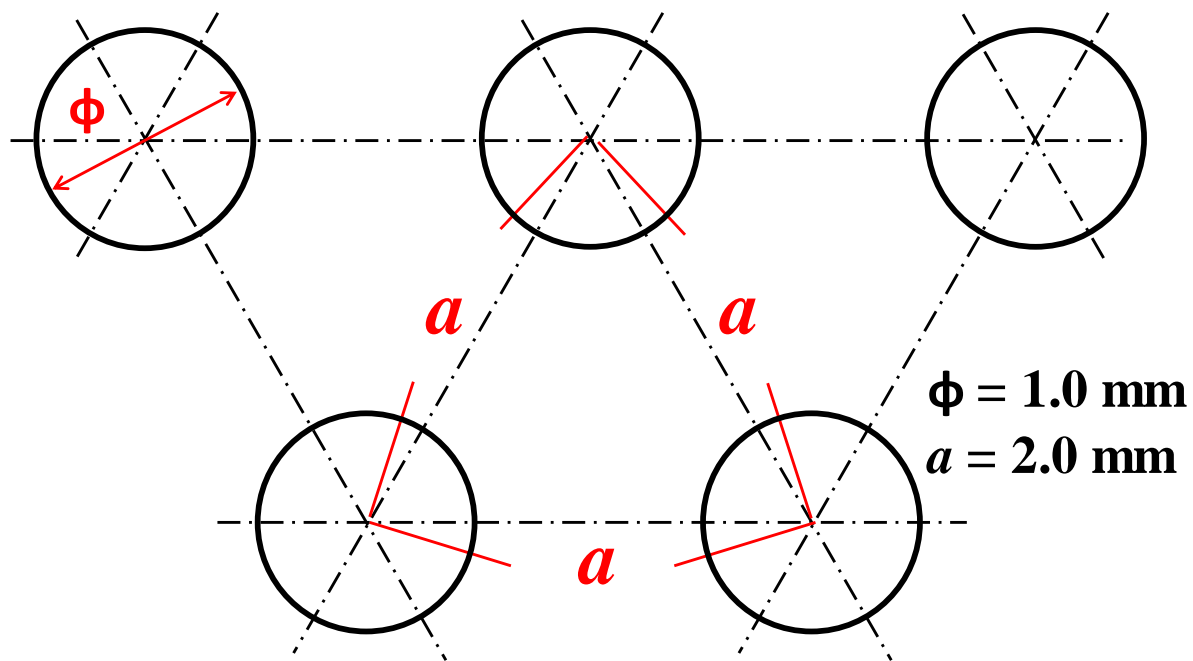


図 2-14 金属マスクのパターン配置

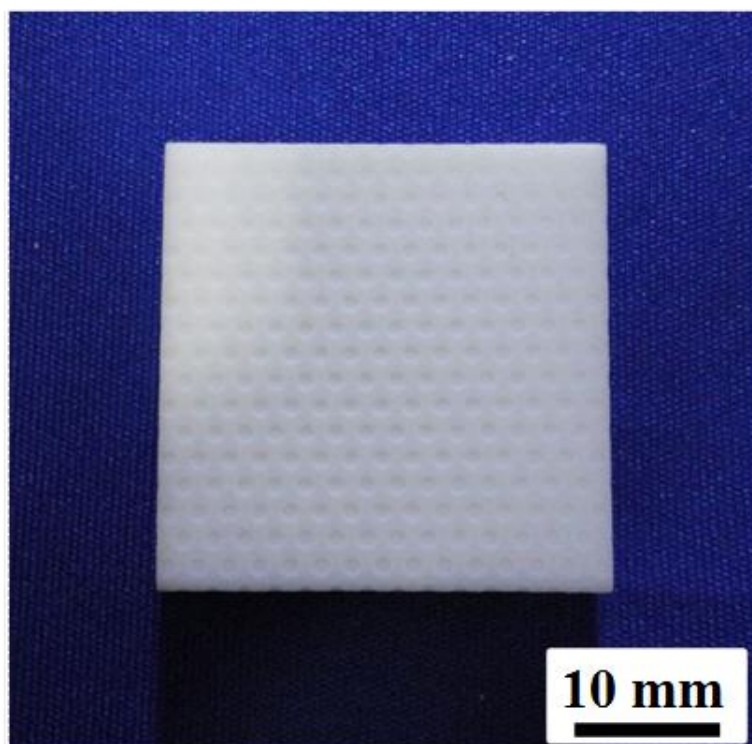


図 2-15 パターンブラシ試験片の外観写真

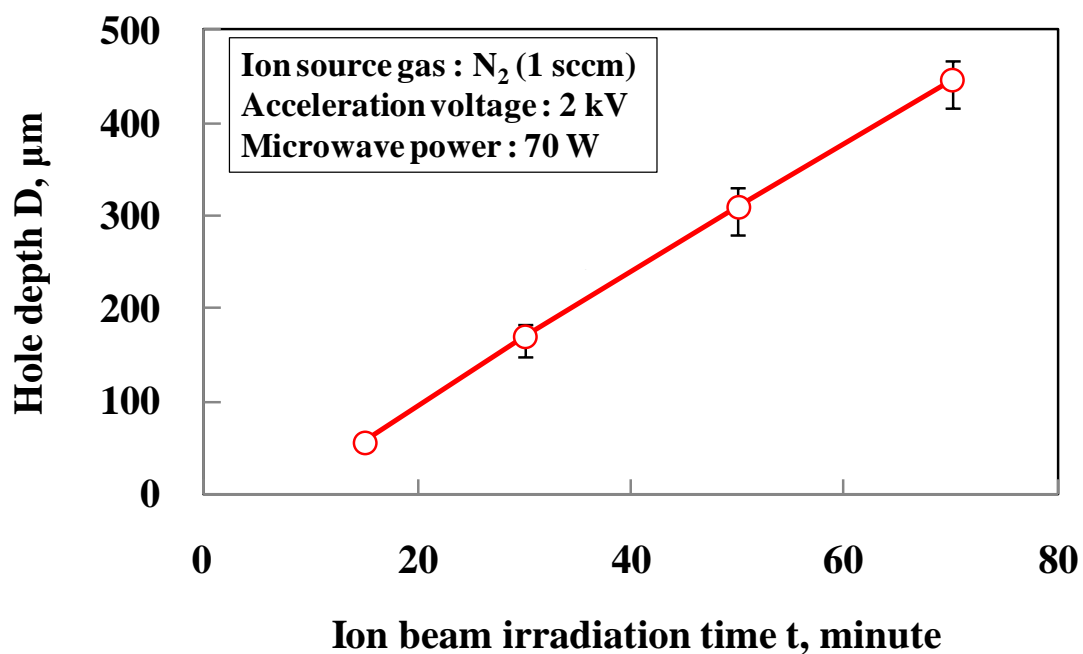


図 2-16 イオンビーム照射時間と作製されるパターン溝の深さの関係

2.5 PTFE 表面の濡れ性制御のためのプラズマ処理

ブラシ構造が潤滑液の保持・供給機能を果たすとすれば、ブラシ構造の貧潤滑下のトライボロジー特性に及ぼす影響として、潤滑液に対するブラシ構造の濡れ性が深く関わりと推測される。このため、ブラシ構造によるトライボロジー特性の改善の可能性を検討するためには、試験片の濡れ性を制御する方法が必要である。そこで本節では、プラズマ処理による PTFE 試験片の濡れ性の制御方法について検討を行う。

2.5.1 PTFE 表面の濡れ性制御のためのプラズマ処理方法

濡れ性を制御する方法として、プラズマ処理による表面改質が有効であることが知られている。そこで、プラズマ処理による PTFE 試験片の濡れ性制御を行うこととした。PTFE は高い撥水性を有する材料であるため、ここでは濡れ性の影響を検討するために、PTFE の親水化処理方法の検討を行う。

フッ素を含有する材料において、フッ素含有量は材料の濡れ性と関係があり、フッ素含有量が多い程高い撥水性を、少ない程親水性を示すことが知られている。このことから、PTFE 表面のフッ素を減少させることで、PTFE の親水化処理を行うことが可能であると考えられる。PPA 法によるフッ化炭素膜の成膜では、成膜雰囲気中に水蒸気を導入することでフッ素含有量が減少することが明らかとなっていることから、PTFE の表面処理においても、フッ素含有量を減少させるプラズマ処理方法として、プラズマ処理雰囲気中に水蒸気を導入する方法が有効であることが期待される。そこで、水蒸気を含む雰囲気内でプラズマを生成し、このプラズマに PTFE 試験片を暴露することによる親水化処理方法を検討することとした。この処理の際、PTFE のような絶縁体表面にプラズマを生成できるような方法として、13.56 MHz の高周波電圧によるプラズマ生成を行った。

図 2-17 に親水化処理のためのプラズマ処理装置の概略図を示す。また、表 2-2 に、プラズマ処理条件を示す。PTFE 試験片は、真空チャンバー内にある高周波電源（13.56 MHz）の接続された電極上に固定した。プラズマは、1 Pa 程度に真空引きしたチャンバーに水を導入して 20 Pa にした後、Ar ガス 10 sccm を導入した雰囲気において、高周波電力 15W を与えることで生成した。親水化のためのプラズマ処理は、PTFE 試験片をこのプラズマに 15 分間暴露することによって行った。

プラズマ処理が PTFE 表面の濡れ性に及ぼす影響を検討するために、イオンビーム照射処理を行っていない PTFE 平板試験片および、イオンビーム照射処理を行った PTFE ブラシ試験片において異なる 2 種類の表面形状の試験片を用意し、これらの試験片において親水化処理前後の水滴の接触角を評価した。

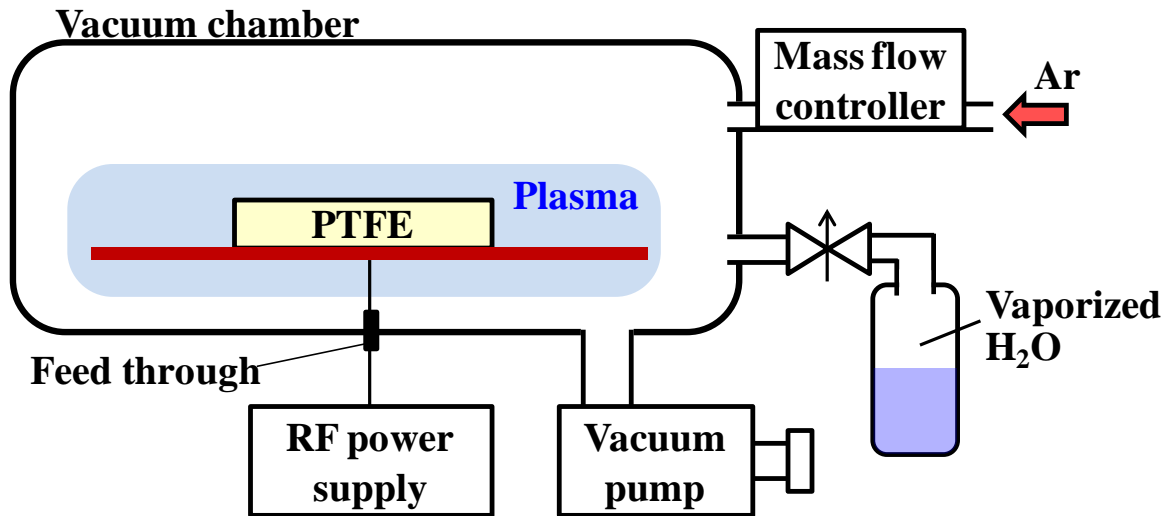


図 2-17 親水化処理のためのプラズマ処理装置の概略図

表 2-2 親水化のためのプラズマ処理条件

Background pressure	~ 1 Pa
Process pressure	30 ~ 40 Pa
Introduced gas	Ar (10 sccm) Water vapor
Power supply	High-frequency power source (13.56 MHz)
Input power	15 W
Process time	15 minutes

2.5.2 プラズマ処理の PTFE の濡れ性に及ぼす影響

図 2-18(a), (b), (c)及び(d)に, それぞれプラズマ処理前の PTFE 平板, プラズマ処理後の PTFE 平板, プラズマ処理前の PTFE マイクロブラシ試験片及びプラズマ処理後の PTFE マイクロブラシ試験片における, 水滴の接触を示す. 図 2-18 より, PTFE 平板において, プラズマ処理によって水滴の接触角は 108 度から 82 度に減少し, PTFE マイクロブラシ試験片において, プラズマ処理によって水滴の接触角は 150 度から 20 度以下に減少することが確認された. これらの結果から, 水蒸気と Ar ガスの混合雰囲気でのプラズマ処理により, PTFE 処理面を親水化することが可能であることが明らかとなった.

材料表面の凹凸が液滴の接触角に及ぼす影響は, 凹部にエアポケットができない範囲では, その材料と液体の接触角の大きさが 90 度より小さい場合はより濡らし, 90 度よりも大きい場合はより弾くように作用することが知られている. ここで PTFE 平板試験片の水滴の接触角は, 処理前後で 90 度を跨いだ変化をしているために, PTFE ブラシ試験片では, ブラシ構造という凹凸が水滴の接触角に及ぼす影響がプラズマ処理前後で変わり, 無処理では水滴の接触角は 150 度と高くなり, 処理後では 20 度以下の接触角という高い親水性を示したと考えられる.

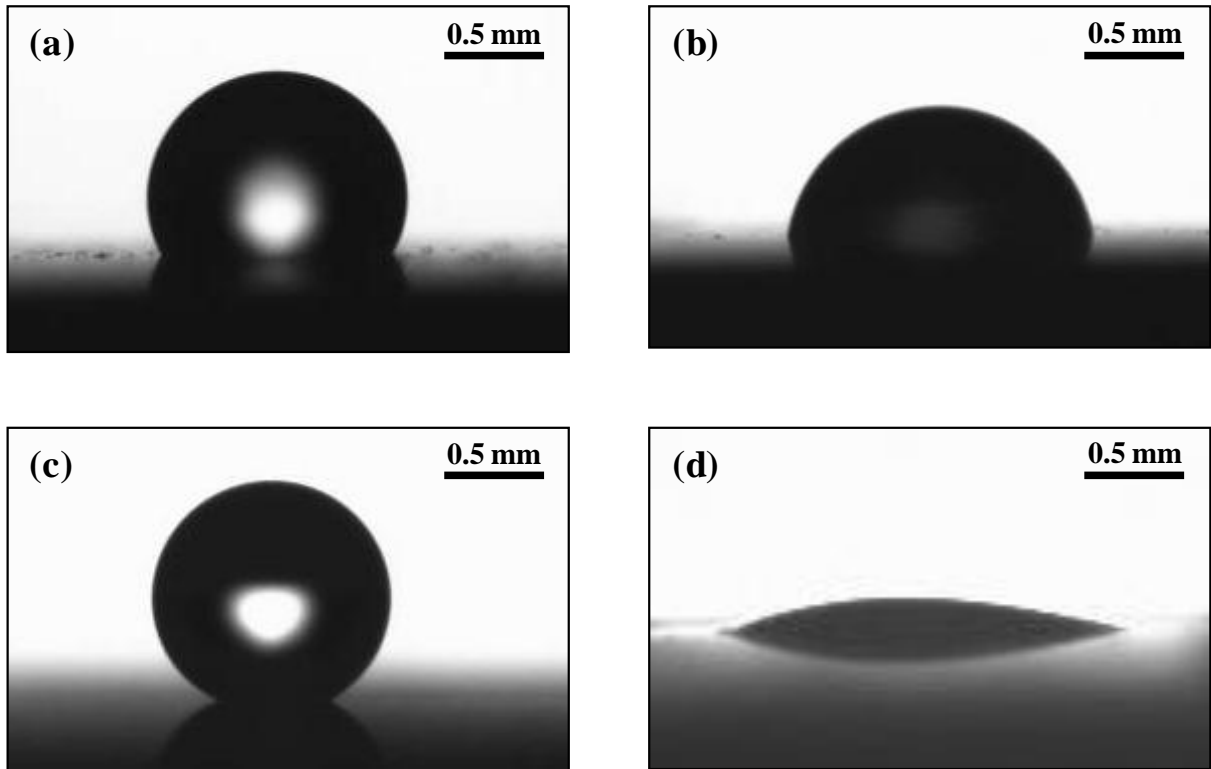


図 2-18 PTFE 試験片と水滴の接触角 (a) PTFE 平板試験片, (b)プラズマ処理により親水化した PTFE 平板試験片, (c)PTFE ブラシ試験片, (d)プラズマ処理により親水化した PTFE ブラシ試験片

2.5.3 プラズマ処理の PTFE 表面構造に及ぼす影響

前節にて、PTFE 表面はプラズマ処理によって親水化することが確認された。親水化の原因を知るために、XPS によって PTFE 表面の分析を行った。図 2-19(a)及び図 2-19(b)に、それぞれプラズマ処理前及びプラズマ処理後の PTFE 平板試験片において、XPS 分析で得られた C 1s スペクトルを示す。処理前のスペクトルである、図 2-19(a)における結合エネルギー 291.9 eV および 284.5 eV のピークはそれぞれ CF_2 および C-C の結合に起因しており^(41,42)、PTFE で得られる典型的なスペクトルである。一方、図 2-19(b)に示す、プラズマ処理後におけるスペクトルでは、結合エネルギー 291.9 eV、289.5 eV および 286.6 eV にピークが確認された。これらのピークはそれぞれ CF_2 、CF および C-O の結合に起因している^(41,42)と考えられる。これらの結果からプラズマ処理によって、PTFE の持っていた CF_2 結合が破壊され、フッ素に代わって酸素原子が導入されていることが明らかとなった。水酸基 OH を持つ水蒸気を利用したプラズマ処理したことを考慮すると、PTFE 表面には C-OH という形で酸素が存在しており、この構造が親水化の原因の一つと考えられる。また、XPS の分析結果から表面の原子組成を計算した結果を図 2-20 に示す。図 2-20 から、プラズマ処理によって PTFE 表面のフッ素原子が減少したことが明らかとなり、これも親水性が高まった原因の一つであると考えられる。

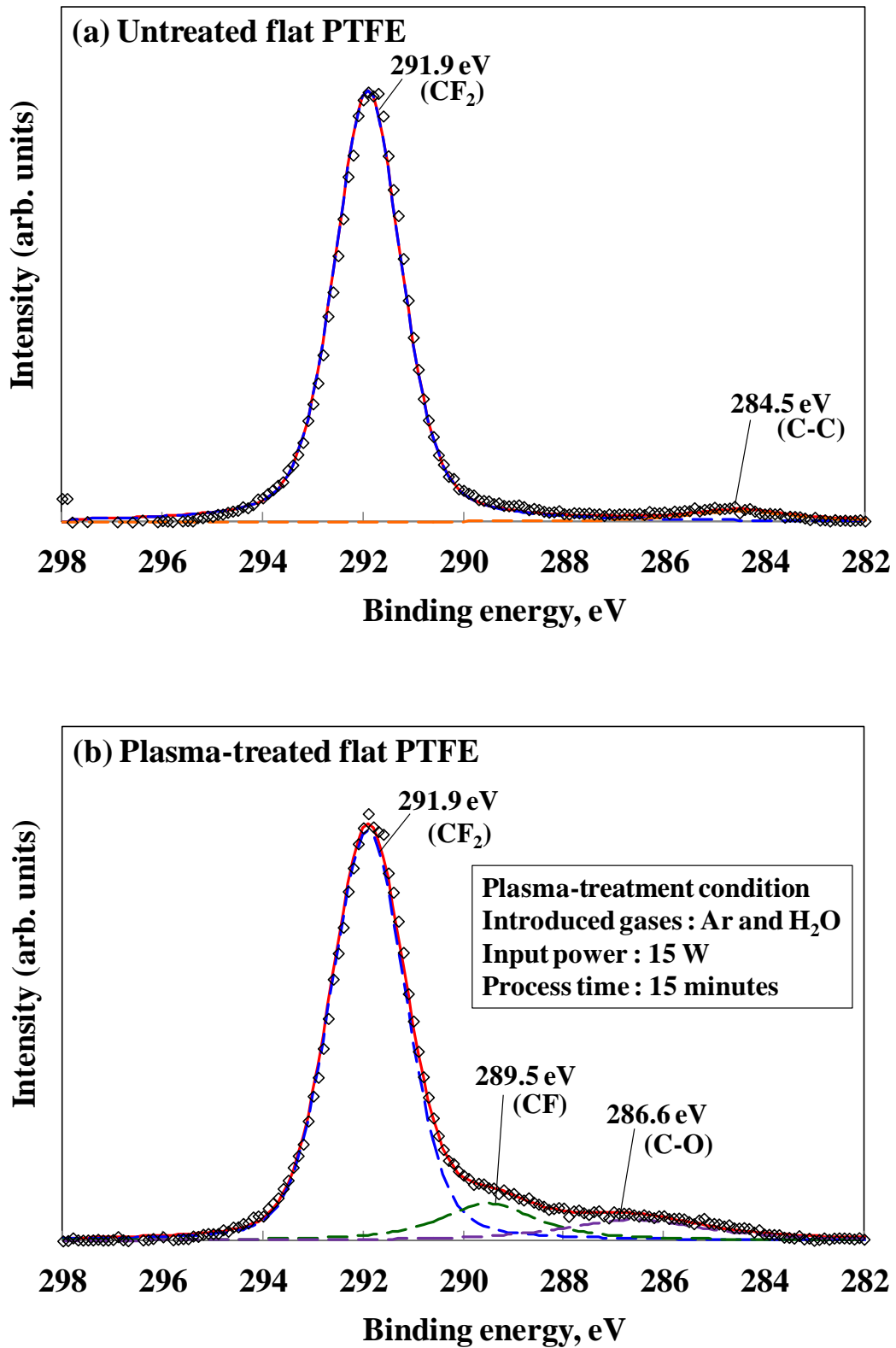


図 2-19 XPS 分析から得られた C 1s スペクトル

(a) PTFE, (b) 親水化処理後の PTFE

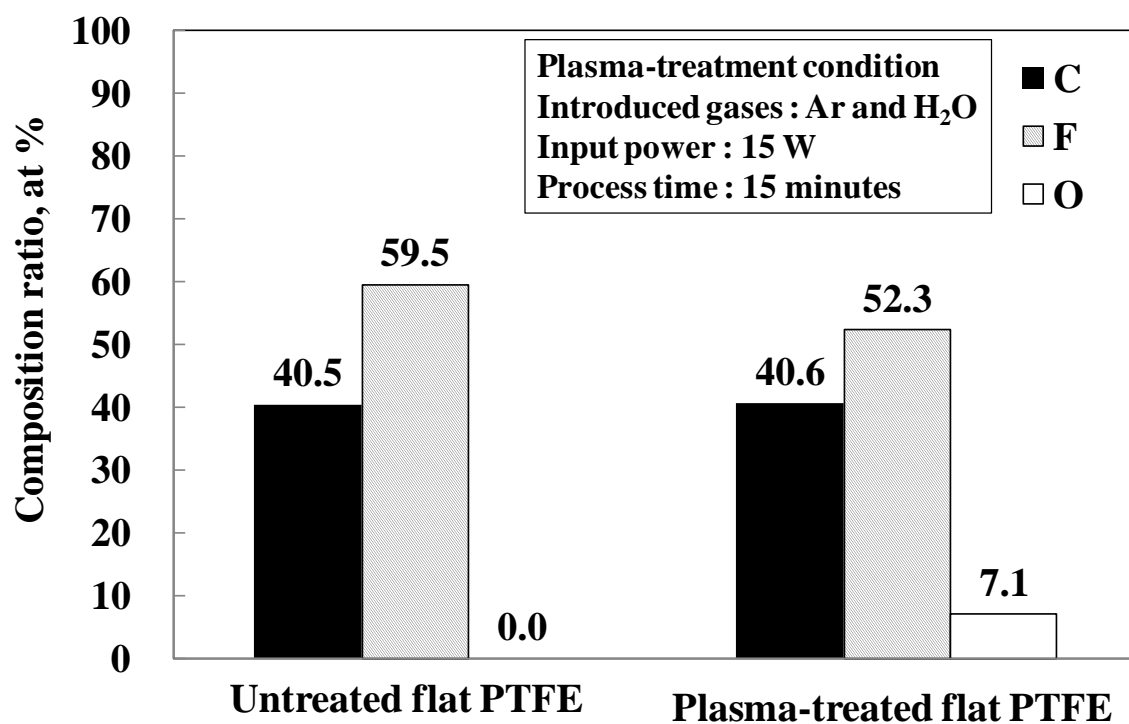


図 2-20 無処理の PTFE および親水化処理後の PTFE の元素組成

2.6 結言

貧潤滑下の熱や摩耗等の過酷な環境でしゅう動に使用するマイクロブラシ材料として、PTFE、DLC 及びフッ化炭素膜の 3 種類の材料について、イオンビーム照射処理によるマイクロブラシ作製の可能性の検討を行った。この結果 PTFE において、長さ 20 μm 、直径 2~4 μm のマイクロブラシ構造が作製されることが明らかとなった。そこで、PTFE をマイクロブラシの基板材料として選択し、更にイオンビーム処理時にマスクを併用することによるブラシ面と平面のパターニング試験片の作製および、水プラズマ処理による PTFE 試験片の親水化の検討を行った。得られた主な結論を以下に示す。

1. PTFE、DLC 及びフッ化炭素膜の 3 種類の材料について、イオンビーム照射処理によるマイクロブラシ作製の可能性の検討を行った。この結果、2 kV で加速された窒素イオンを 1 mA/cm² の密度で 30 分間照射することで、PTFE において長さ 20 μm 、直径 2~4 μm のマイクロブラシ構造が作製されることが明らかとなった。
2. PTFE のブラシ構造がしゅう動時に直接接しないような試験片を作製するために、マスクを併用して、凹部にマイクロブラシを作製するイオンビーム処理を行った。この結果、マスクのためにイオンビーム処理の影響を受けていない平面と、イオンビーム処理によるブラシ化とスパッタリングの影響を受けてできたブラシ構造を底部に持つ溝のパターニングされた試験片を作製できることが明らかとなった。
3. 水蒸気と Ar ガスを原料ガスとするプラズマの作用による PTFE 表面の親水化の可能性について検討を行った。この結果、高周波電力 15 W を投入することで生成したプラズマ処理を 15 分間行うことによって、水滴の接触角は、PTFE 平板試験片では 108 度から 82 度に、PTFE ブラシ試験片では 150 度から 20 度以下になった。この結果よ

り，プラズマ処理による PTFE 表面の親水化が可能であることが明らかとなった．

第3章 PTFE マイクロブラシの耐焼付き性に及ぼす影響

3.1 緒言

昨今の省資源，省エネルギー化の要求から潤滑液は少量化，低粘度化される傾向がある．しかし，このような貧潤滑下の過酷なしゅう動では，焼付きの発生が問題となるため，貧潤滑下における耐焼付き性の改善が課題となる．このような貧潤滑下のしゅう動において，ブラシ構造は潤滑液をブラシ間に保持し，更に摩擦面に潤滑液を供給することによって，耐焼付き性を改善する作用を示すことが期待される．そこで本章では，前章で作製した PTFE マイクロブラシの試験片を用いて，油量を制限した貧潤滑条件下での耐焼付き試験を行い，マイクロブラシ構造の耐焼付き性に及ぼす影響を検討する．耐焼付き試験では少量の蒸留水 1 ml を使用して実験を行う．マイクロブラシの構造が耐焼付き性に及ぼす影響としては，試験中のマイクロブラシの損耗や，マイクロブラシの濡れ性に影響すると考えられる．そこで，摩擦面のくぼみ部にマイクロブラシを作製した「パターンニングマイクロブラシ PTFE」や，親水性を付与するために水プラズマによりプラズマ処理した「親水性マイクロブラシ PTFE」試験片の耐焼付き性を比較することによって，耐焼付き性改善のためのブラシ構造の作製指針の検討を行う．

3.2 耐焼付き性評価のための実験方法

耐焼付き性の評価は、鈴木式摩擦試験機と呼ばれるスラストシリンダー式摩擦試験によって行われた。この試験は円筒端面をブロック試験片に押し付ける面接触方式の摩擦試験方法である。試験装置の概略図を図 3-1 に示す。ポリオキシメチレン円筒 (POM, 内径 20.0 mm, 外径 25.6 mm) を円筒摩擦材として用い、30 mm 角、厚さ 5 mm の PTFE ブロック表面にマイクロブラシの作製、くぼみの作製によるパターン化及び水プラズマによる親水化処理を施したものをブロック試験片として用いた。具体的には、「平板試験片」、「全面ブラシ試験片」、くぼみ内にマイクロブラシを作製した「パターンブラシ試験片」及びくぼみは作製したがくぼみ内にマイクロブラシの無い「パターン試験片」という、異なる 4 種類の表面形状の試験片を用意した。全面ブラシ試験片は、平板試験片試験面の全体にイオン照射処理を行い、試験面全体に PTFE マイクロブラシが作製された試験片である。パターンブラシ試験片は前章で述べたマスクを使用して作製した、凹部底部にマイクロブラシが作製された試験片である。パターン試験片は、パターンブラシ試験片のブラシを除去することで作製した試験片である。

また、マイクロブラシの水潤滑液の濡れ性の耐焼付き性に及ぼす影響を明らかにするために、濡れ性に関して無処理の試験片と、プラズマ処理による親水化を行った試験片を用意した。

図 3-1 に示すように、PTFE のブロック試験片 ($R_a = 30 \text{ nm}$) は試験装置の回転ステージに固定され、ばね荷重 50 N でポリオキシメチレン円筒底面をブロック試験片に押し付けて、円筒試験片を所定の回転速度で回転する事で、円筒試験片端面とブロック試験片の摩擦が行われた。その際、ブロック試験片に作用する摩擦トルクを円筒試験片の平均半径で除することで摩擦係数を算出した。耐焼付き試験は、摩擦面に 1 ml の蒸留水を供給した後に、面圧 0.25 MPa、しゅう動速度 800 rpm において、摩擦繰り返し数を増加させた実験を行い、摩擦係数が 0.3 を越えるまで行われた。

PTFE マイクロブラシが耐焼付き性に及ぼす影響

ここでは、摩擦係数が 0.3 を超えた時点を焼付きと判断し、このときの摩擦サイクル数を焼付き限界サイクル数とした。

表 3-1 耐焼付き性試験条件

Block material	PTFE
Block size	30 mm × 30 mm × 5 mm(T)
Cylinder material	Polyoxymethylene
Cylinder shape	20.0 mm(ID), 25.6 mm(OD)
Load	50 N
Rotation speed	800 rpm
Lubricant	Distilled water
Amount of lubricant	1 ml

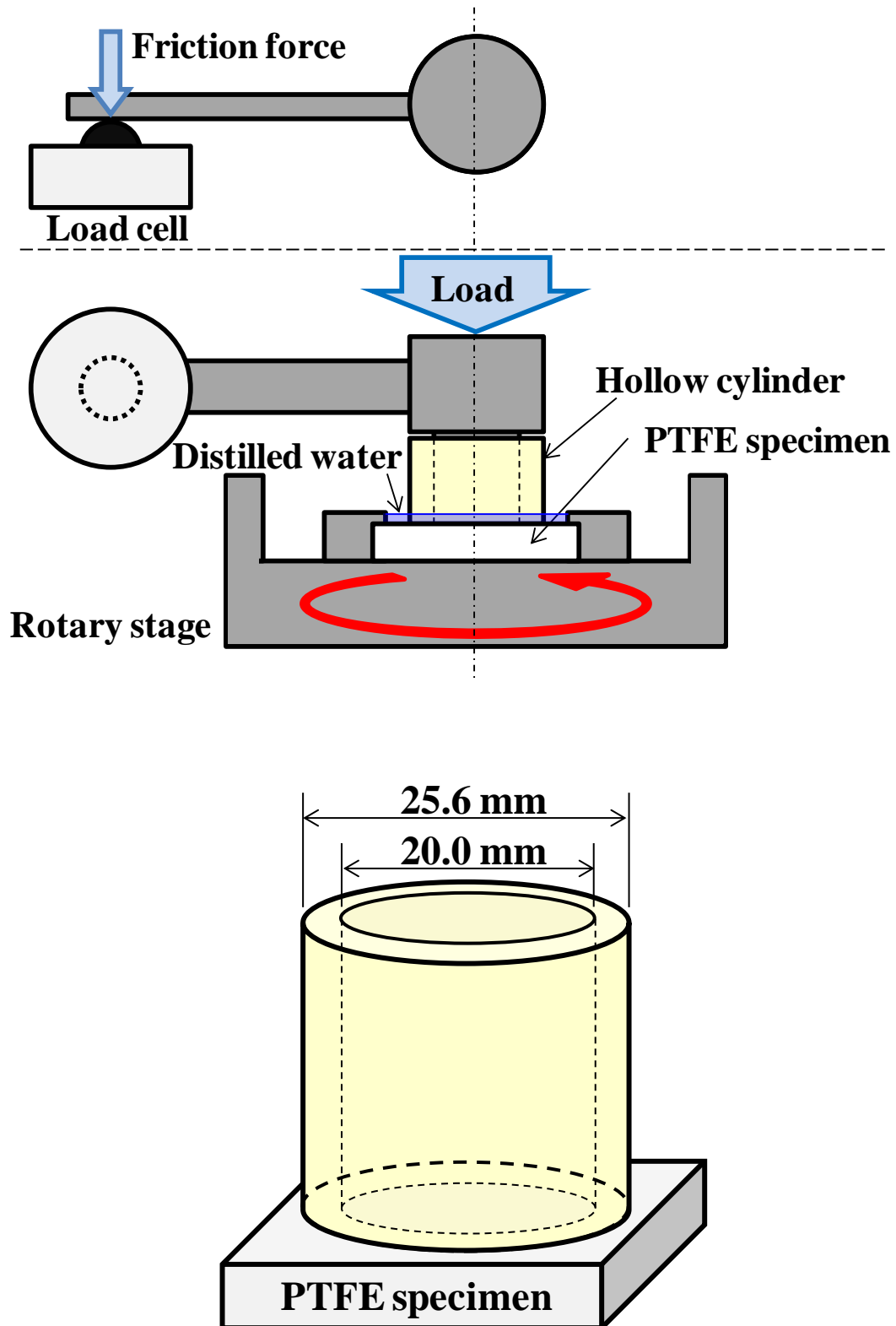


図 3-1 スラストシリンダー式摩擦試験機の概略図

3.3 耐焼付き性試験の結果

3.3.1 PTFE マイクロブラシ構造の耐焼付き性に及ぼす影響

マイクロブラシ構造の PTFE 耐焼付き性に及ぼす影響を検討するために、図 3-2 に示す PTFE の平板、全面ブラシ及びパターンプラシブロック試験片において、ポリオキシメチレン円筒に対する耐焼付き試験を行った。

図 3-3 に摩擦係数と摩擦サイクル数の関係を示す。図より、いずれの表面形状の PTFE ブロック試験片においても、摩擦繰り返し数とともに摩擦係数は増加し、摩擦係数が 0.3 以上の焼付きに達していることが分かる。また、焼付き限界サイクル数は平板、全面ブラシ及びパターンプラシ試験片でそれぞれ 257 回、35 回及び、123 回であった。この結果から、PTFE にマイクロブラシ構造を作製することでは耐焼付き性の改善は見られず、むしろ耐焼付き性は低下することが明らかとなった。

図 3-4 に、平板 PTFE 試験片に対して行われた試験前後のポリオキシメチレン円筒の様子を示す。図 3-4 のように、焼付き発生後のポリオキシメチレン円筒から溶融した痕が確認された。このことから、摩擦係数の急激な増加は、ポリオキシメチレン円筒が溶融し、真実接触面積が急増したためであると推測される。

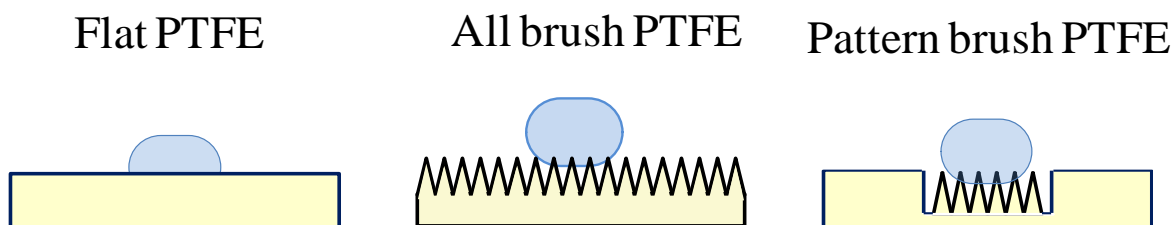


図 3-2 PTFE 平板，全面ブラシ，パターンブラシ試験片のイメージ図

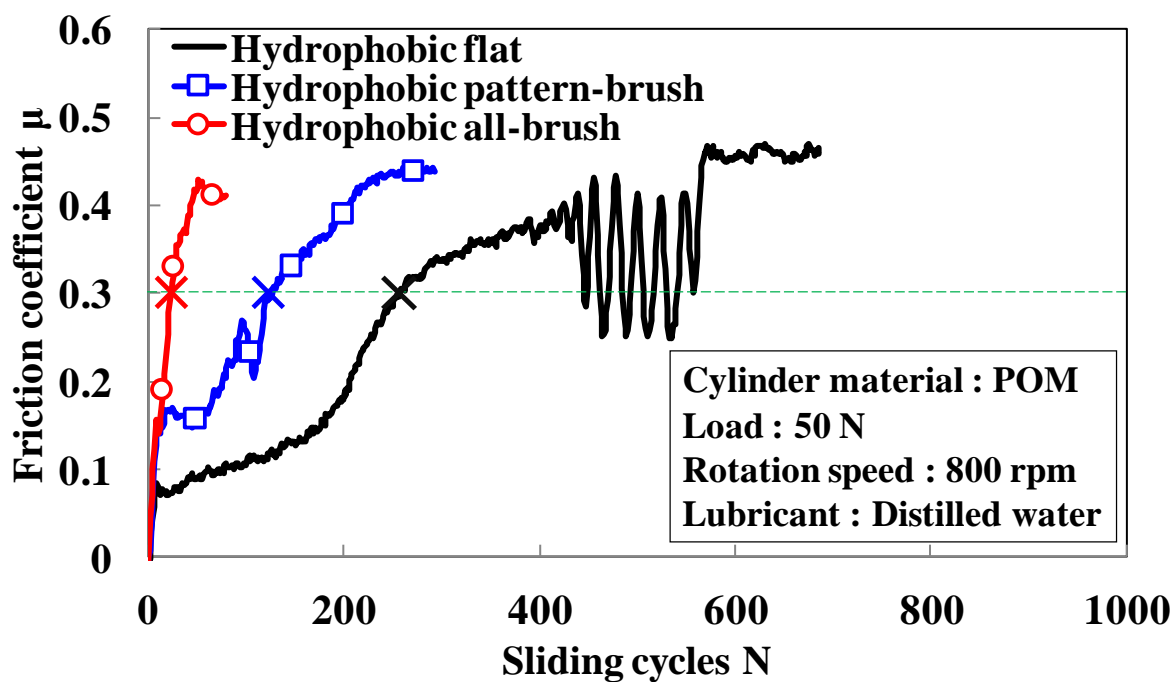
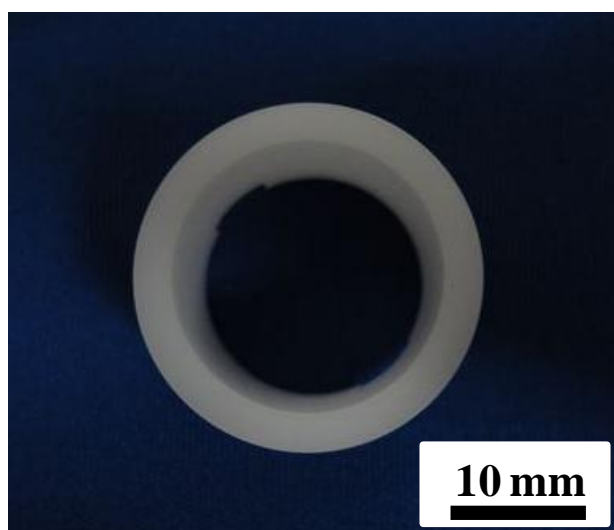
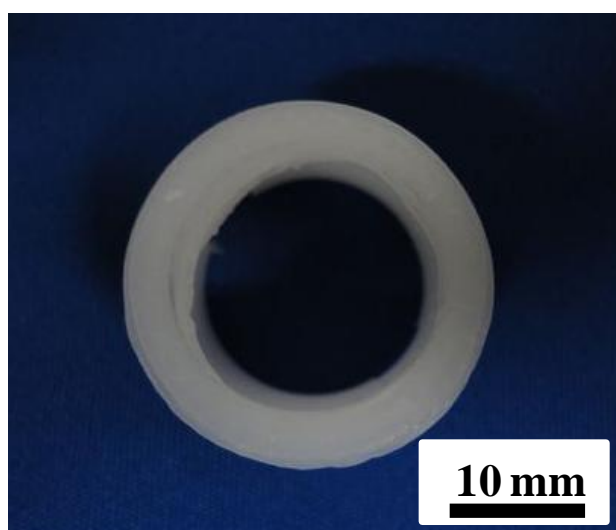


図 3-3 PTFE 平板，全面ブラシ，パターンブラシ試験片の耐焼付き性試験結果



(a)



(b)

図 3-4 ポリオキシメチレン円筒の焼付き試験前(a)及び試験後 (b)の写真

3.3.2 親水化処理を施した PTFE マイクロブラシ構造の耐焼付き性に及ぼす影響

前章で用いた PTFE の平板，全面ブラシ及びパターンプラシ試験片において，水プラズマ処理による親水化を行った「親水化 PTFE の平板」，「親水化全面ブラシ」及び「親水化パターンプラシ」試験片を作製し（図 3-5），前章と同様の耐焼付き試験を行った。

図 3-6 に，親水化処理した 3 種類の PTFE 試験片の水の貧潤滑下におけるポリオキシメチレン円筒に対する摩擦係数と摩擦繰返し数の関係を示す。図より，「親水化 PTFE の平板」，「親水化全面ブラシ」の場合，摩擦係数は摩擦繰返し数とともに増加し，それぞれ 33 回と 37 回で摩擦係数が 0.3 以上となった事が分かる。一方，「親水化パターンプラシ」の場合，摩擦繰返し数 1000 回まででは，摩擦係数の増加は見られなかった。その後，更に多い摩擦繰返し数まで実験を続けたところ，摩擦係数が増加を始め，摩擦繰返し数 15496 回で摩擦係数は 0.3 以上となった。

図 3-7 に，前節の試験結果を含む各試験片で得られた焼付き限界サイクル数 N_s を示す。図より，親水化処理は行わずにマイクロブラシの作製のみを行ったときの試験結果と異なり，親水化処理を施した試験片では，パターンプラシ試験片が最も優れた耐焼付き性能を示すことが明らかとなった。優れた耐焼付き性を示した親水化パターンプラシ試験片は，焼付きが発生するまでの間，数十サイクル程度の間一時的に 0.2 を超える摩擦係数となることがあったが，試験全体としては摩擦係数 0.12 程度の値で安定していた。

親水化処理は，摩擦面への水の供給を促進し，潤滑状態の改善と排熱の促進によって，耐焼付き性が向上する作用があると期待された。しかし実験の結果，試験片の形状によって親水化処理が耐焼付き性に及ぼす影響は異なることが明らかとなった。平板試験片の焼付き限界サイクル数が，親水化処理によって 257 回から 33 回に減少し，親水化処理だけでは耐焼付き性は低下することについて，PTFE はもともと低摩擦で自己潤滑性に優

れた材料であるが、親水化処理によって表面が高摩擦で焼付き易い物質に変化したと推測される。摩擦によって高摩擦な摩耗粉が発生すると共に、処理面の摩耗によって親水化処理の水供給作用が失われた結果、平板試験片では親水化処理によって耐焼付き性が低下したと推測される。これに対して、パターンブラシ試験片の焼付き限界サイクル数は、親水化処理によって 123 回から 15496 回となり、耐焼付き性が大幅に改善されることが確認された。これはまず、パターンブラシ試験片の直接接触部から生じる、親水化処理された高摩擦な摩耗粉がパターン溝内部に逃げ込むことによって、親水化処理の悪影響を無くしているためであると考えられる。さらに、高い親水性を示すブラシ構造がパターン溝内部に設置されているため、摩擦試験時に摩耗することなく親水化処理の効果を継続して、溝内部への水供給を促進し、この水の潤滑及び排熱効果によって、大幅に耐焼付き性が改善されたと考えられる。

なお、親水化した全面ブラシ試験片では、ブラシが水を保持し、摩擦面に供給することによって、耐焼付き性が改善されることが期待されたが、実際には焼付き限界サイクル数は平板と同程度の短い寿命であった。この原因を知るために、試験後の全面ブラシ試験片を SEM により観察した。図 3-8 に、試験前後の全面ブラシ表面の SEM 像を示す。図より、数十サイクルのしゅう動であったにも拘らず、摩擦面に作製した PTFE マイクロブラシは摩滅していることが確認された。この結果から、PTFE ブラシは耐久性の問題があるため、直接接触するしゅう動条件での評価が困難であることが明らかとなった。

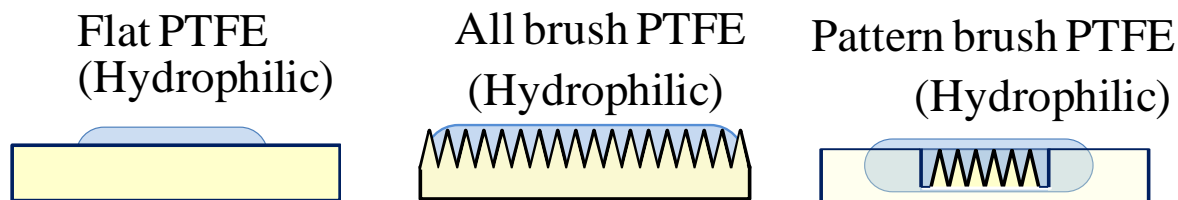


図 3-5 親水化処理後の PTFE 平板，全面ブラシ，パターンプラシ試験片のイメージ図

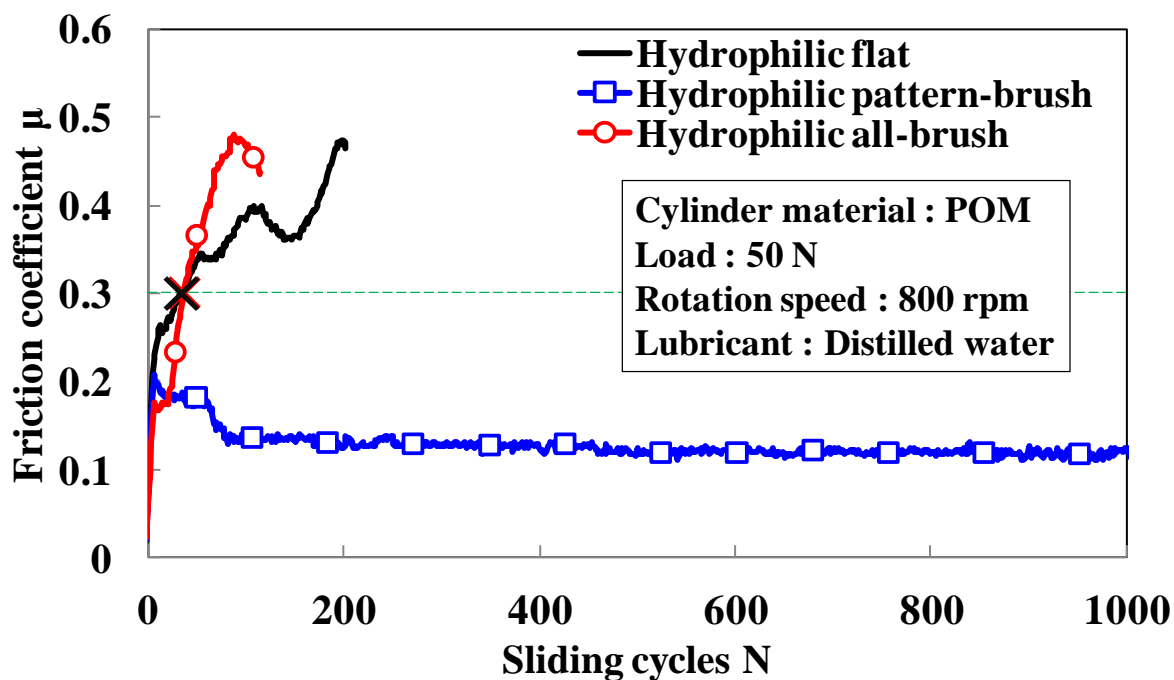


図 3-6 親水化処理後の PTFE 平板，全面ブラシ，パターンプラシ試験片の耐焼付き性試験結果

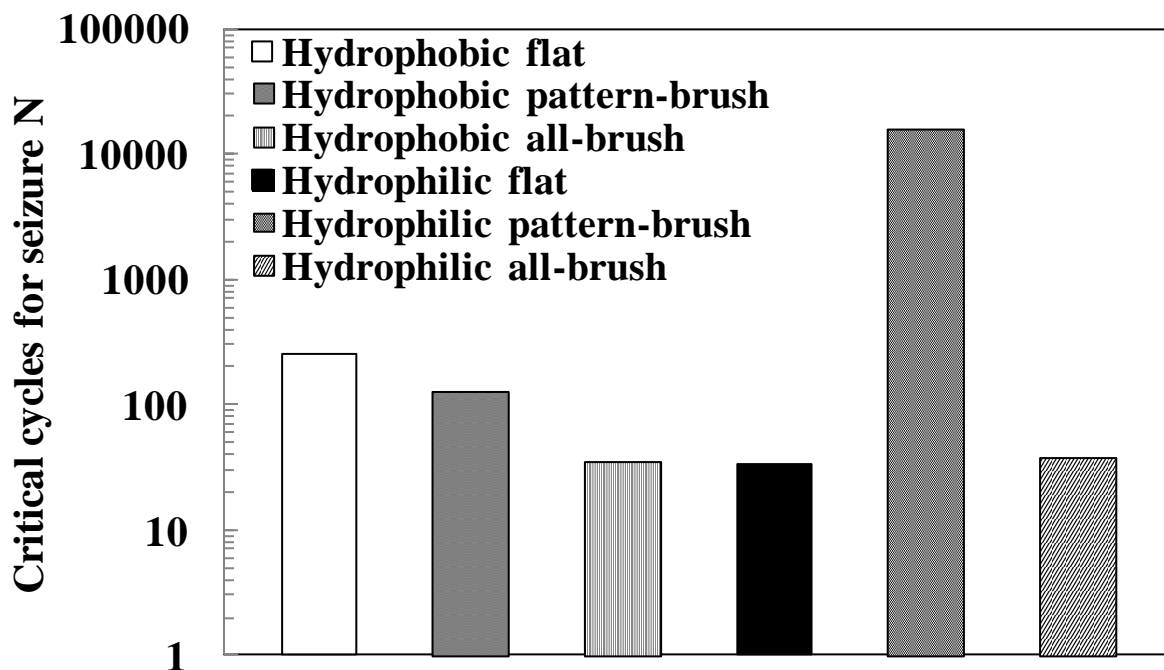
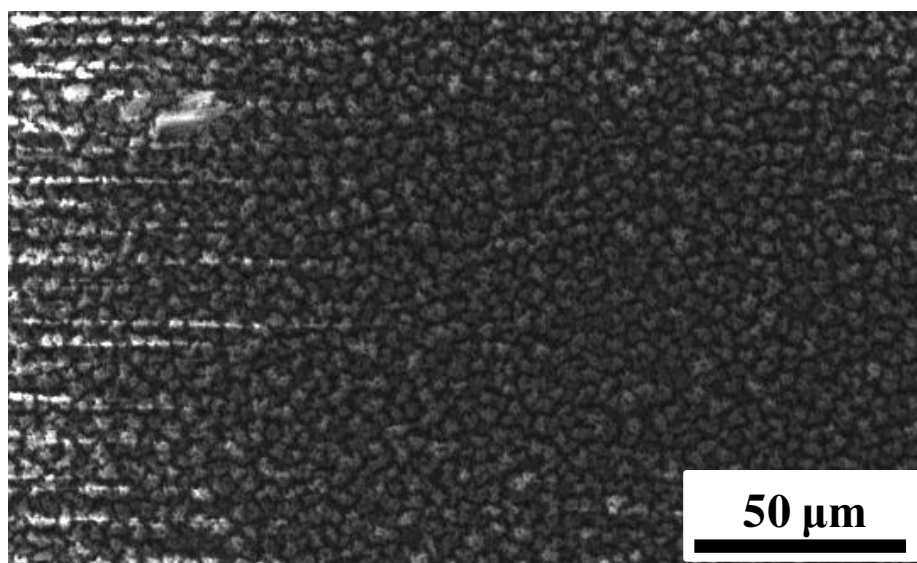
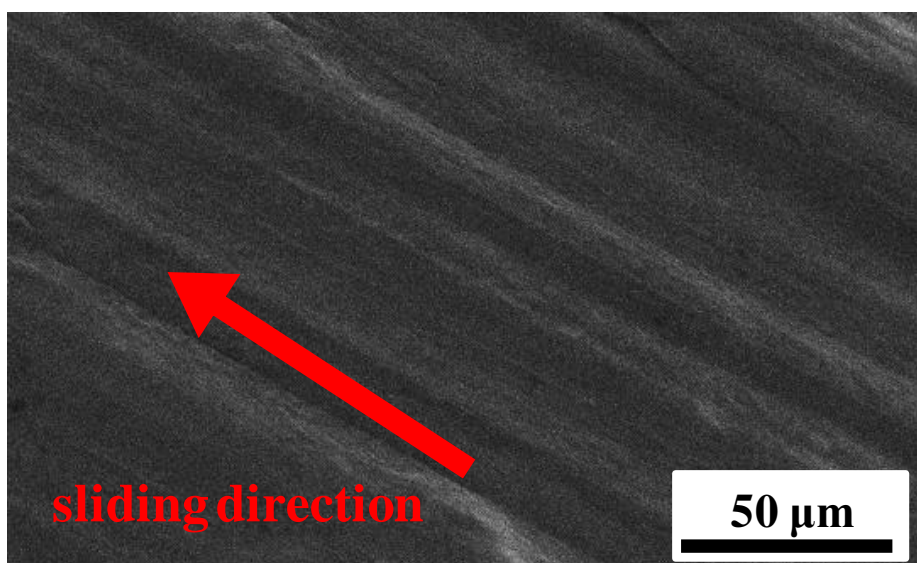


図 3-7 PTFE 平板，全面ブラシ，パターンプラシ試験片およびこれらを親水化した試験片の焼付き限界サイクル数



(a)



(b)

図 3-8 親水化全面ブラシの試験前(a) 及び試験後の摩耗痕(b)の SEM 像

3.3.3 パターン底部に作製したマイクロブラシ構造の耐焼付き性に及ぼす影響

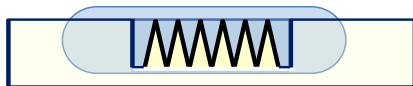
前節の実験から、親水化パターンブラシ試験片において、水の貧潤滑下において優れた耐焼付き性が確認された。表面へのテクスチャリング（パターン）の付与は、焼付きを含むトライボロジー特性の改善に有効であることが従来の研究によって報告されているため、親水化パターンブラシ構造の耐焼付き性に及ぼす影響を明らかにするためには、耐焼付き性に及ぼすパターンの影響とパターン内部のブラシ構造の影響を区別する必要がある。そこで、「親水化パターンブラシ」試験片と、ブラシを除去した「親水化パターン」試験片（図 3-9）において、前章と同様の耐焼付き試験を行い、これらの試験結果を比較することによって、パターン底部の親水化ブラシ構造の耐焼付き性に及ぼす影響について検討を行った。図 3-10 と 3-11 にパターンブラシ試験片とパターン試験片 SEM 像を示す。

イオンビーム照射時間を調整することで作製した、パターン深さが 15, 80 及び 140 μm という深さの異なるパターンブラシ試験片と、更にパターン内部のブラシを除去したパターン試験片を用意し、これらにプラズマ処理を施して親水化を行った後、耐焼付き試験を行った。図 3-12, 図 3-13 及び図 3-14 にパターン深さ 15 μm , 80 μm 及び 140 μm の試験結果を示す。これらも図より、いずれのパターン深さにおいても、パターンの底にマイクロブラシを作製することによって、焼付き限界サイクルが増加することがわかる。親水化パターンブラシと親水化パターン試験片の焼付き限界サイクル数は、パターン深さが 15 μm , 80 μm 及び 140 μm の試験片でそれぞれ 9135 回と 2820 回, 15496 回と 4983 回, 40906 回と 25312 回と、マイクロブラシを付与することで、焼付き限界サイクルは 1.6~3.2 倍に増加した。この結果から、いずれのパターン深さの試験片においても、パターン内部にブラシ構造がある親水化パターンブラシ試験片の方が高い耐焼付き性を示すことが明らかとなった。

図 3-15 に、親水化パターンブラシと親水化パターン試験片における、

焼付き限界サイクル数とパターン深さの関係を示す。図 3-15 から、ブラシの有無によらず、パターンが深くなることで焼付き限界サイクルが増加することが分かる。また、ブラシを付与することで、焼付き限界サイクルが増加する事が明らかとなった。以上の結果から、PTFE の水の貧潤滑において、パターン内部に親水化ブラシ構造を作製することが、耐焼付き性の寿命改善に有効であることが明らかとなった。

Hydrophilic pattern-brush



Hydrophilic pattern

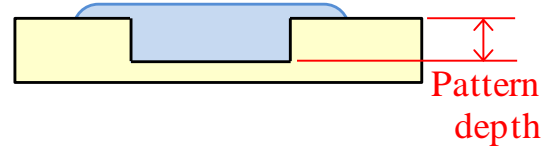


図 3-9 親水化処理後の PTFE パターンブラシおよび PTFE パターン試験片のイメージ図

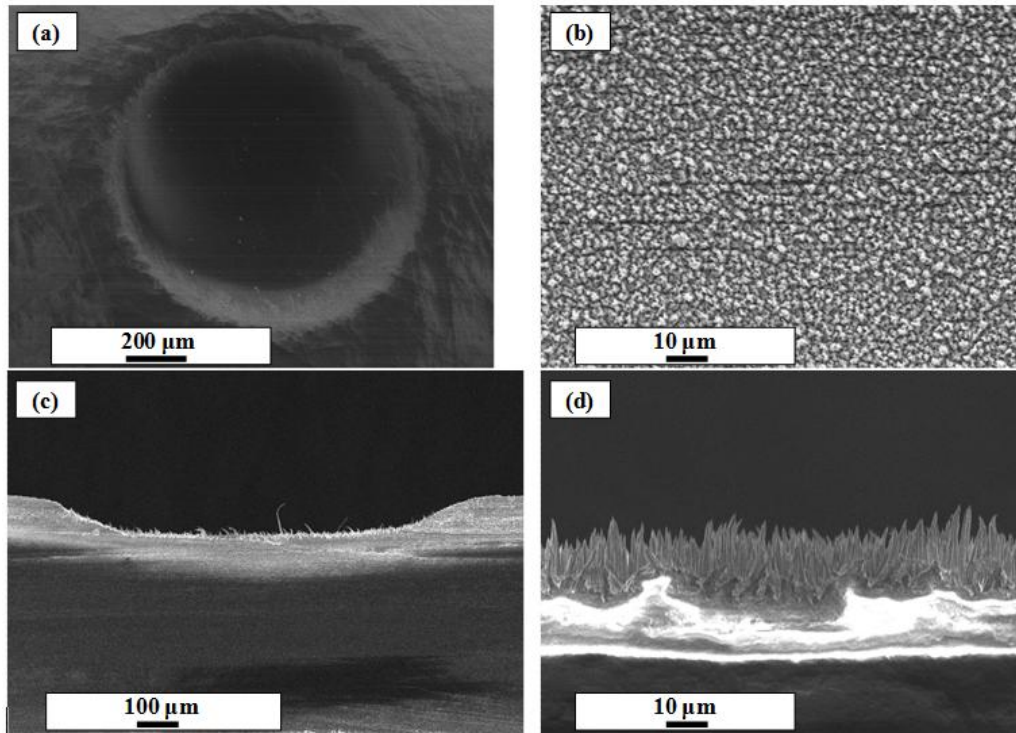


図 3-10 PTFE パターンブラシ試験片の SEM 像 (a)くぼみ全体, (b)くぼみ内部, (c)くぼみ断面, (d)くぼみ断面表面の拡大

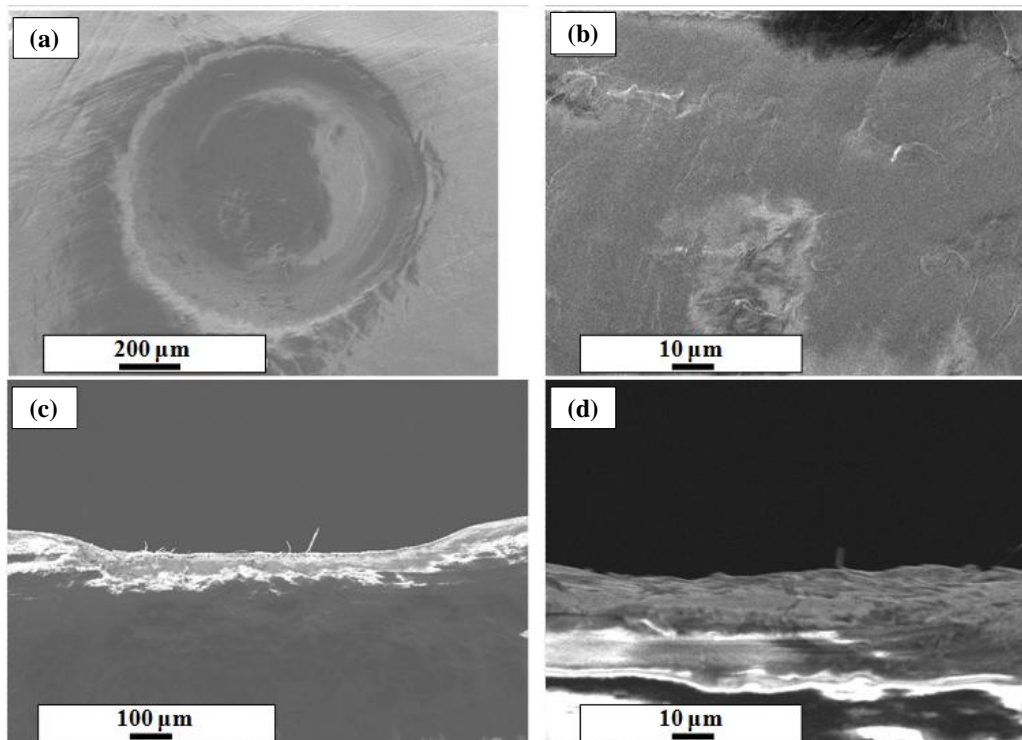


図 3-11 PTFE パターン試験片の SEM 像 (a)くぼみ全体, (b)くぼみ内部, (c)くぼみ断面, (d)くぼみ断面表面の拡大

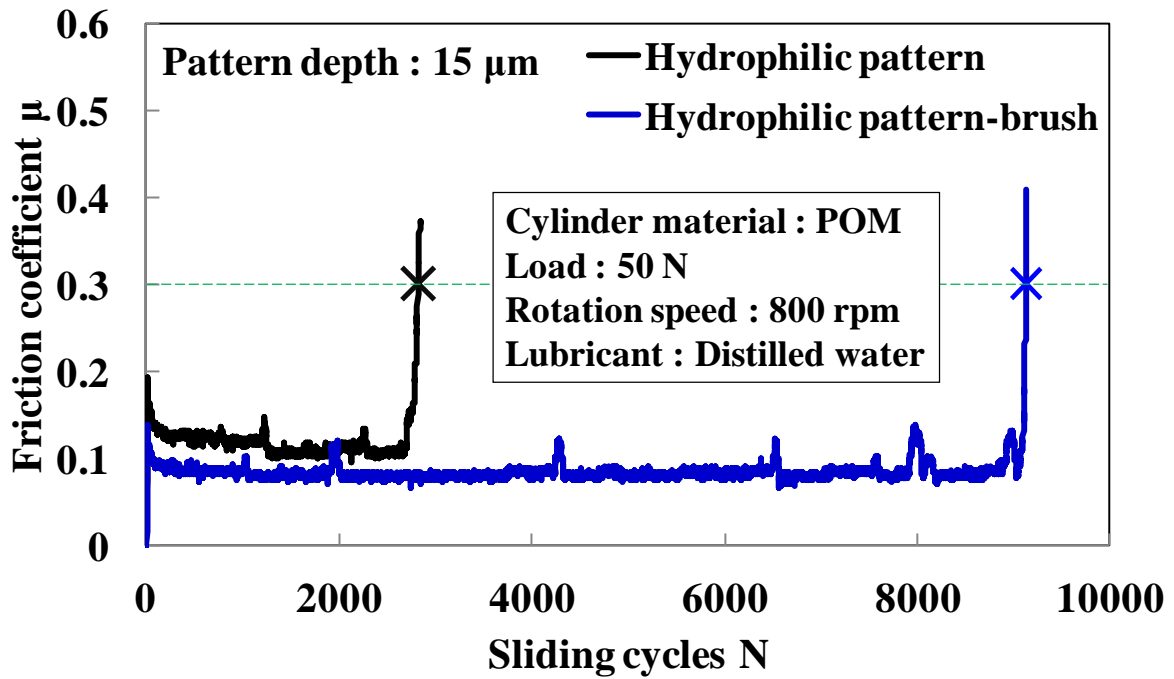


図 3-12 親水化パターンブラシおよび親水化パターン試験片の耐焼付き性試験結果（深さ 15 μm ）

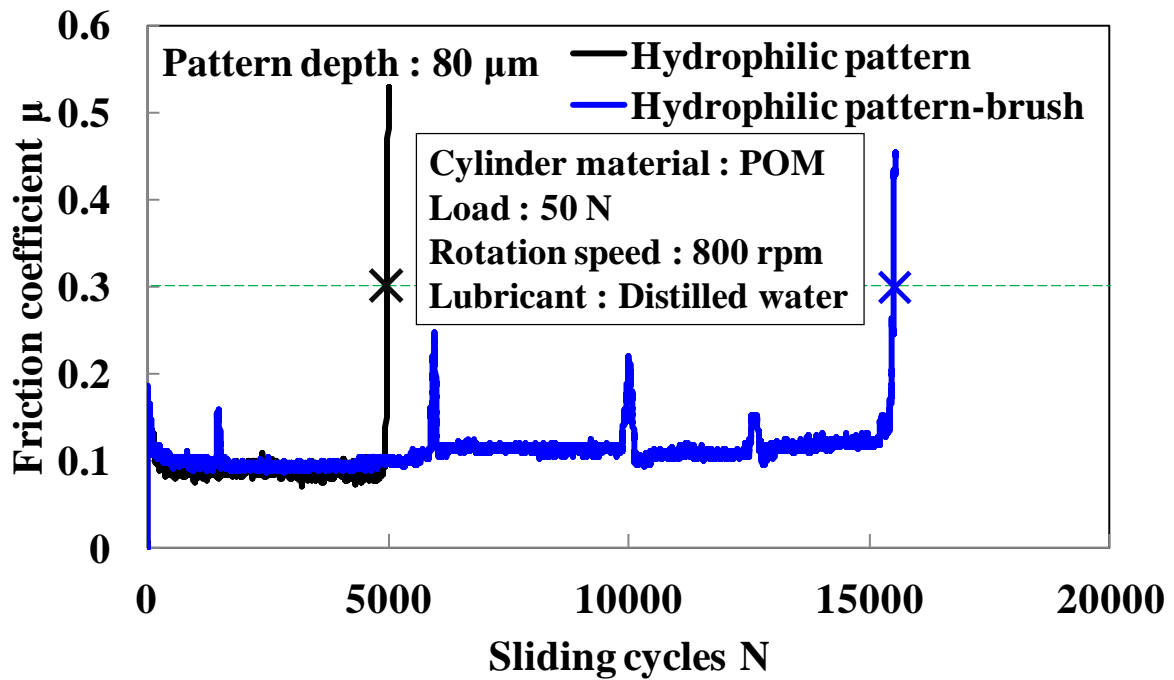


図 3-13 親水化パターンブラシおよび親水化パターン試験片の耐焼付き性試験結果（深さ 80 μm ）

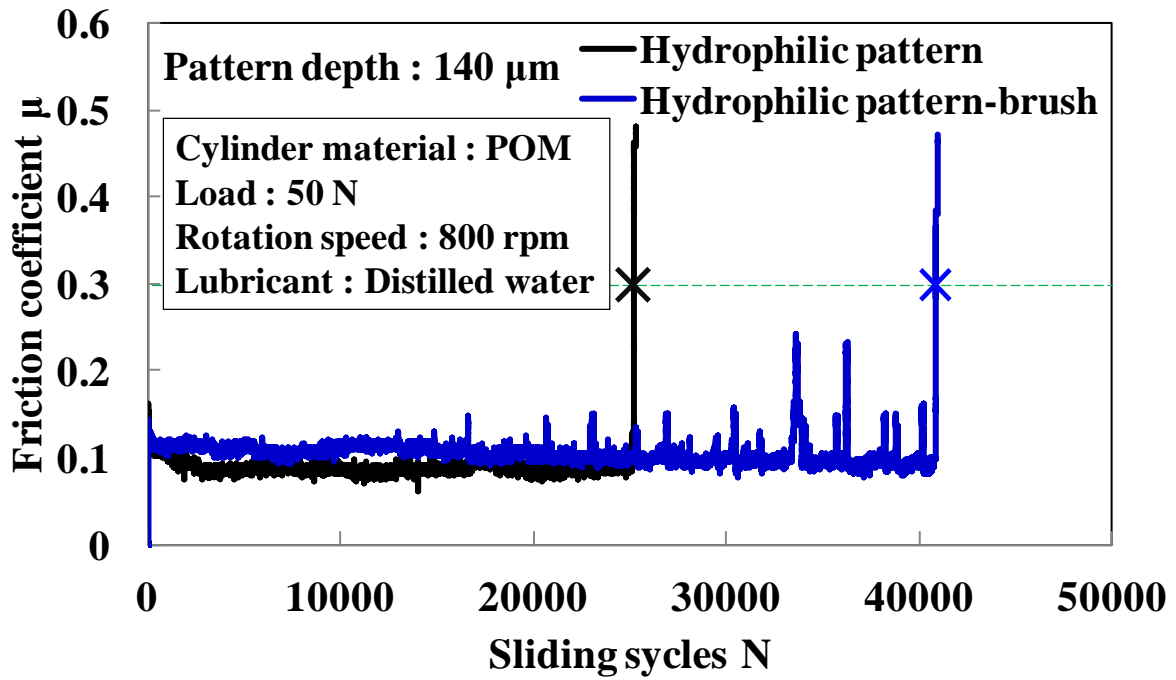


図 3-14 親水化パターンブラシおよび親水化パターン試験片の耐焼付き性試験結果（深さ 140 μm ）

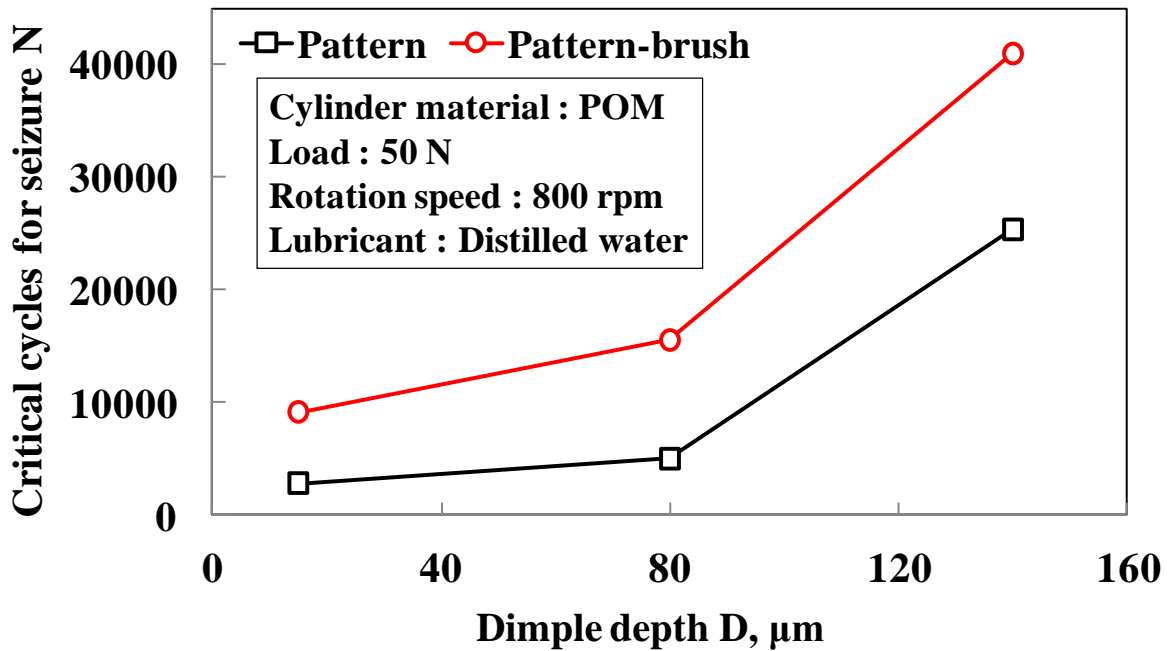


図 3-15 親水化パターン試験片および親水化パターンブラシ試験片のパターン深さと焼付き限界サイクル数の関係

3.4 結言

PTFE ブロック試験片として、平板、全面ブラシ及びパターンブラシ試験片という3種類の異なる表面形状の試験片と、更にそれら3種類の試験片に水プラズマによる親水化処理を行った試験片の計6種類の試験片を用意し、摩擦前にのみわずかな水を付与する貧潤滑下での摩擦試験を、スラストシリンダー式の摩擦試験機で行い、摩擦係数が0.3以上に増加するまでの摩擦繰り返し数（焼付き限界サイクル）を比較した。その結果、親水化パターンブラシ試験片において、高い耐焼付き性が示されることを明らかにした。耐焼付き性の改善に及ぼすパターンニングとマイクロブラシ構造の影響を区別するために、パターン底部にマイクロブラシを作製した親水化パターンブラシ試験片と、パターンはあるがブラシが無い親水化パターン試験片を用意して耐焼付き試験を行った。その結果、ブラシが無い親水化パターン試験片と比較して、親水化パターンブラシ試験片は大きな焼付き限界サイクルを示すことが明らかとなった。この結果から、パターン底部の親水化ブラシ構造が耐焼付き性の改善に有効であることが明らかとなった。得られた主な結果を以下に示す。

1. 貧潤滑下における PTFE マイクロブラシが耐焼付き性に及ぼす影響を明らかにするために、PTFE の平板形状試験片と、イオンビーム照射処理によって表面全体にマイクロブラシ構造を作製した全面ブラシ試験片及び、マスクを通して PTFE 表面の一部にマイクロブラシを作製したパターンブラシ試験片という異なる3種類の表面形状の試験片を作製し、これらの試験片についてスラストシリンダー式の耐焼付き試験を行った。その結果、平板、全面ブラシ及びパターンブラシ試験片の焼付き限界サイクル数はそれぞれ 257 回、35 回及び 123 回であった。この結果から、PTFE にマイクロブラシ構造を作製するだけでは耐焼付き性の改善は見られず、むしろ耐焼付き性は低下することが明らかとなった。

2. 貧潤滑下における PTFE の耐焼付き性に及ぼすマイクロブラシの濡れ性の影響を検討するために、平板、全面ブラシ及びパターンブラシ試験片を水プラズマ処理によって親水化し、これらの試験片の耐焼付き試験を行った。その結果、親水化後の平板、全面ブラシ及びパターンブラシ試験片の焼付き限界サイクル数はそれぞれ 33 回、37 回及び 15496 回となり、親水化パターンブラシ試験片が優れた耐焼付き性能を示した。この結果から、また、マイクロブラシ構造が耐焼付き性に及ぼす影響は、その濡れ性に依存することが明らかとなった。
3. PTFE の親水化パターンブラシ試験片で確認された高い耐焼付き性について、パターンの有効性とパターン内部のブラシ構造の有効性を区別するために、親水化パターンブラシ試験片と親水化パターン試験片を作製し、これらの耐焼付き試験を行った。この結果、親水化パターンブラシと親水化パターン試験片の焼付き限界サイクル数はそれぞれ、パターン深さが $15\mu\text{m}$ 、 $80\mu\text{m}$ 及び $140\mu\text{m}$ の試験片でそれぞれ 9135 回と 2820 回、15496 回と 4983 回及び 40906 回と 25312 回となり、3 種類全てのパターン深さの試験片において、パターン内部にブラシ構造がある親水化パターンブラシ試験片の方が高い耐焼付き性を示すことが確認された。この結果から、パターン内部に親水化ブラシ構造を作製することが、耐焼付き性の改善に有効であることが明らかとなった。

第4章 カーボンファイバーブラシの貧潤滑摩擦特性

4.1 緒言

前章において、親水化パターンブラシのように、ブラシ構造体が相手面と直接接触しない場合において、ブラシが水の貧潤滑下において焼付き限界サイクルを増加させることが明らかとなった。一方、相手面と直接接触する場合においては、PTFEのマイクロブラシは耐久性が乏しいため、摩擦初期に摩滅し、マイクロブラシの貧潤滑下における特性を明らかにする事が不可能であった。

そこで、本章では、貧潤滑下で直接相手面と接触した場合における摩擦特性を明らかにするために、PTFEマイクロブラシよりも高強度なカーボンファイバーブラシを用いた摩擦試験片を作製し、貧潤滑下のトライボロジー特性に及ぼすブラシの影響を検討する。カーボンファイバーブラシとしては、切断面からの摩耗が激しいため、これを克服したループ型カーボンファイバーブラシにおいて検討した。

4.2 ループ型カーボンファイバーブラシによる摩擦試験方法

摩擦試験に使用するループ型カーボンファイバーブラシを図 4-1 に示す。カーボンファイバーは、図 4-2 に示すようにマルチフィラメントで供給され、カーボンファイバーがループ型となるように、治具でフィラメント両端が固定されている。炭素繊維材料は、東レ株式会社の炭素繊維 TC-700SC-12000 である。この炭素繊維は直径 5-7 μm の炭素繊維 12000 本を幅 8 mm 程度に薄く 1 束にまとめたマルチフィラメントである。摩擦試験ではこのマルチフィラメント 3 束を重ね合わせ、摩擦時に炭素繊維側面が相手材料と接触するように治具に固定したものを試験片として使用した (図 4-2)。すべり方向は、炭素繊維と並行な方向とした。図 4-3 に、実験に用いたピンオンディスク型摩擦試験機を示す。平均回転半径が 20 mm となる位置で、ピン側にループ型カーボンファイバーブラシ試験片、回転ステージ側にポリオキシメチレンディスクを固定して、摩擦試験を行った。摩擦係数は、摩擦試験中にロードセルで測定される摩擦力と、試験に使用した重りによる垂直力との比によって算出した。すべり速度を 50-950 mm/s の範囲で変化させ、ループ型カーボンファイバーブラシの摩擦係数に及ぼす摩擦速度の影響について検討を行った。また、摩擦試験に使用する潤滑液として、ポリアルファオレフィン (PAO) を使用し、3 種類の潤滑条件下 (大気中無潤滑, 20 μl 程度を滴下することでしゅう動面に残る薄い液膜によってループ型カーボンファイバー及び摩擦相手面が湿る貧潤滑条件, ループ型カーボンファイバーが十分に液中に浸された浸漬条件) (図 4-4) で摩擦試験を行うことで、ループ型カーボンファイバーブラシの摩擦係数に及ぼす潤滑液量の影響について検討を行った。

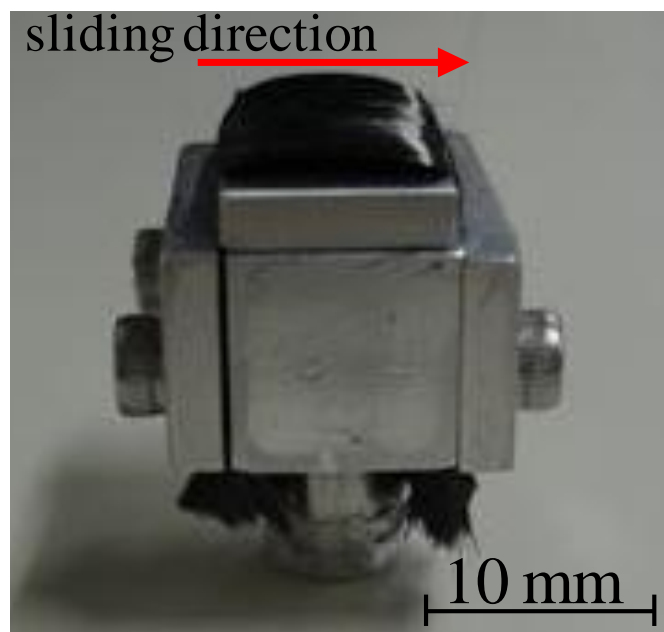


図 4-1 ループ型カーボンファイバーブラシ試験片



図 4-2 摩擦試験に使用した炭素繊維マルチフィラメント

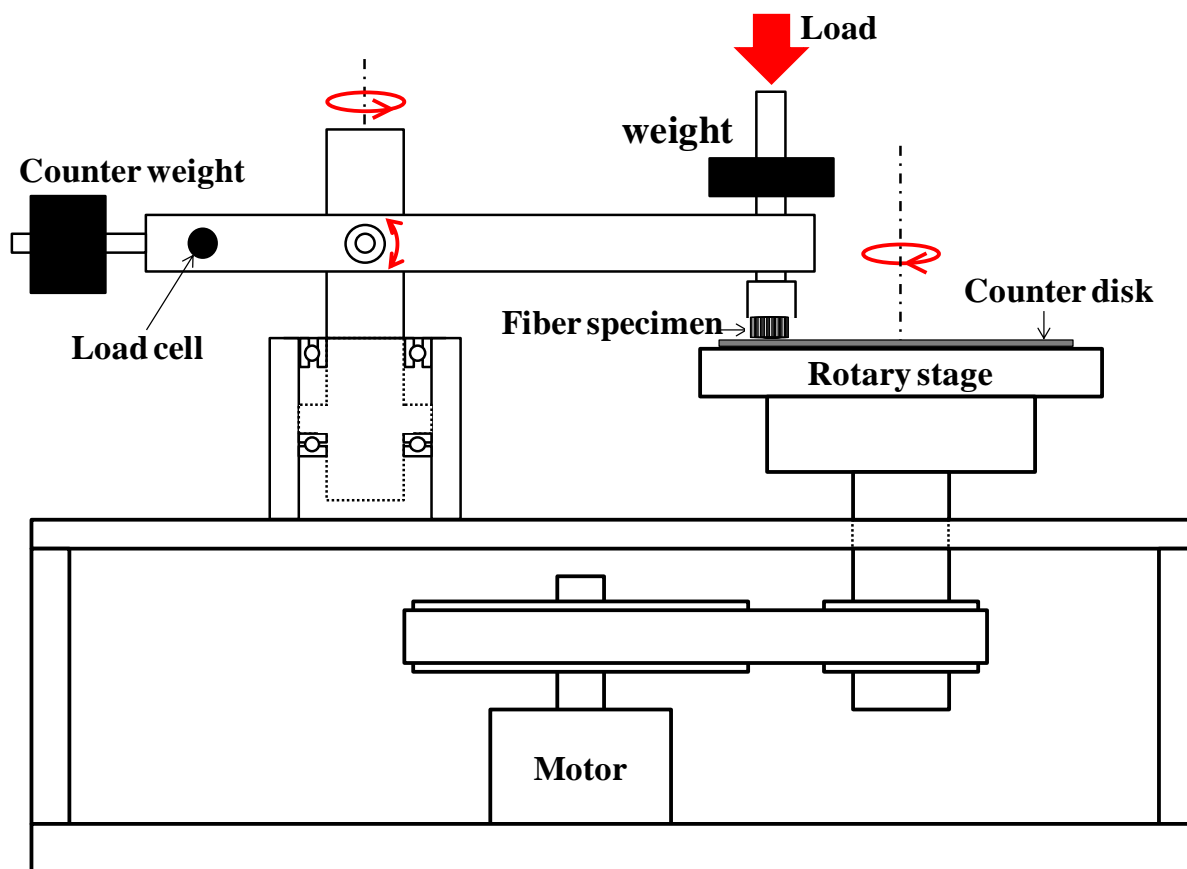
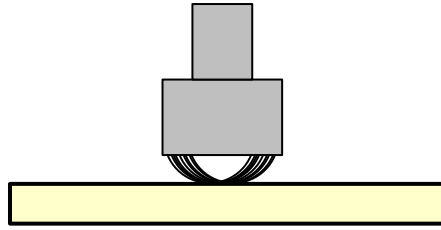
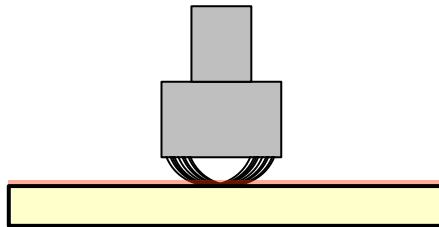


図 4-3 ピンオンディスク摩擦試験機の概略図

(a) In air



(b) PAO (Wet)



(c) PAO (Immersed)

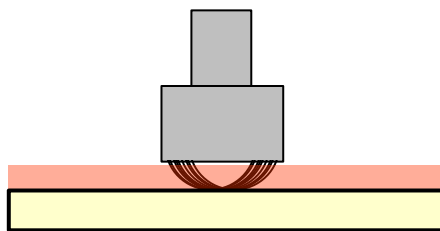


図 4-4 3 種類の潤滑条件

(a)大気中無潤滑, (b)20 μ l 程度の薄い液膜によりループ型カーボンファイバーブラシ及び摩擦相手面が湿る貧潤滑条件, (c) ループ型カーボンファイバーブラシが十分に液中に浸された浸漬条件

4.3 ループ型カーボンファイバーブラシの摩擦係数に及ぼすすべり速度及び潤滑液量の影響

4.3.1 PAO 油を用いた場合におけるループ型カーボンファイバーブラシの摩擦係数に及ぼすすべり速度及び潤滑液量の影響の検討

潤滑液に PAO 油を用い，大気中無潤滑，PAO 油による貧潤滑状態及び浸漬状態の 3 条件の潤滑液量において，すべり速度を 100–950 mm/s の範囲で変化させ，ループ型カーボンファイバーブラシの摩擦係数に及ぼすすべり速度の影響について検討を行った．荷重 0.5 N で，ポリオキシメチレンを摩擦相手材料に用いて行われた摩擦試験の結果を図 4-5 に示す．

図より，大気中無潤滑及び浸漬条件下では，ループ型カーボンファイバーブラシの摩擦係数はすべり速度に依存せず一定であることが明らかとなった．一方，PAO 油による貧潤滑条件では，摩擦係数は明らかな摩擦速度依存性を示し，摩擦速度が増加する程摩擦係数が増大するという特異な摩擦特性を示すことが明らかとなった．

これらの結果から，貧潤滑下において，ループ型カーボンファイバーブラシが，特異な摩擦の速度依存性を示す事が明らかとなった．

この実験で確認された摩擦係数のすべり速度に対する正勾配は，スティックスリップの抑制に有効であると考えられるため，貧潤滑下のスティックスリップの抑制材料として，ループ型カーボンファイバーブラシが優れた特性を示すことが期待される．

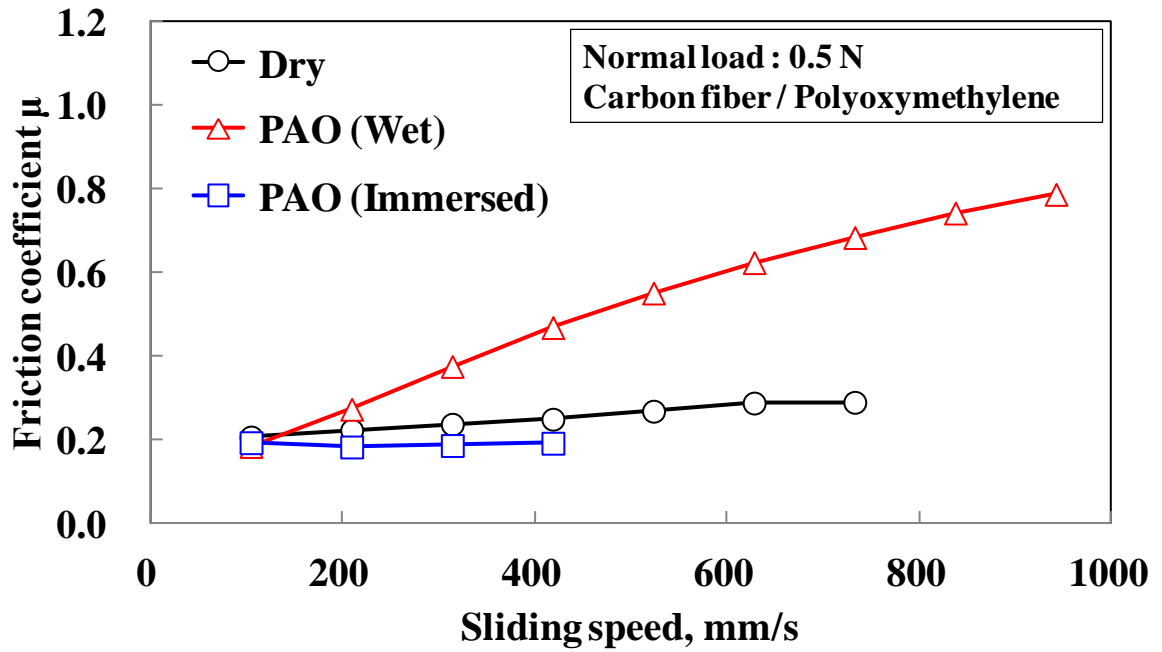


図 4-5 3つの潤滑条件におけるループ型カーボンファイバーブラシとポリオキシメチレン平板の摩擦試験で得られた摩擦係数とすべり速度の関係

4.3.2 ループ型カーボンファイバーブラシの摩擦係数に及ぼす潤滑液粘度の影響の検討

前節で確認された、貧潤滑条件における摩擦係数がすべり速度の増加に伴い増加する現象は、一般的にすべり速度の増加とともに増加することが知られている粘性力が関係している可能性が推測される。そこで粘度の異なる4種類の潤滑液を用い、ループ型カーボンファイバーブラシの摩擦係数に及ぼす潤滑液粘度の影響について検討を行った。粘度の異なる4種類の潤滑液として、プロピレングリコール (56.0 mPa・s)、エチレングリコール (16.1 mPa・s)、ヘキサデカン (3.34 mPa・s) 及びノナン (0.71 mPa・s) を用いた (表 4-1)。荷重 1.0 N、ステンレス鋼基板 (SUS304) を摩擦相手材料に用いた摩擦試験の結果を図 4-6 に示す。

図より、ループ型カーボンファイバーブラシの摩擦係数に及ぼす潤滑液粘度の影響として、粘度の低いノナンとヘキサデカンの摩擦係数の速度依存性はほとんどみられなかったが、これらの潤滑液よりも高粘度なエチレングリコール及びプロピレングリコールでは、PAO 油の実験で確認されたような摩擦係数の速度依存性を示し、その依存性の強さは高粘度である程顕著であった。この結果から、貧潤滑条件における炭素繊維の摩擦係数に及ぼす潤滑液の粘度の影響は、高粘度である程より強く現れ、摩擦係数の速度正勾配が大きくなる傾向がある事が明らかとなった。

表 4-1 粘度の異なる4種類の潤滑液

Lubricant	Viscosity, mPa・s
Propylene glycol	56.0
Ethylene glycol	16.1
Hexadecane	3.34
Nonane	0.71

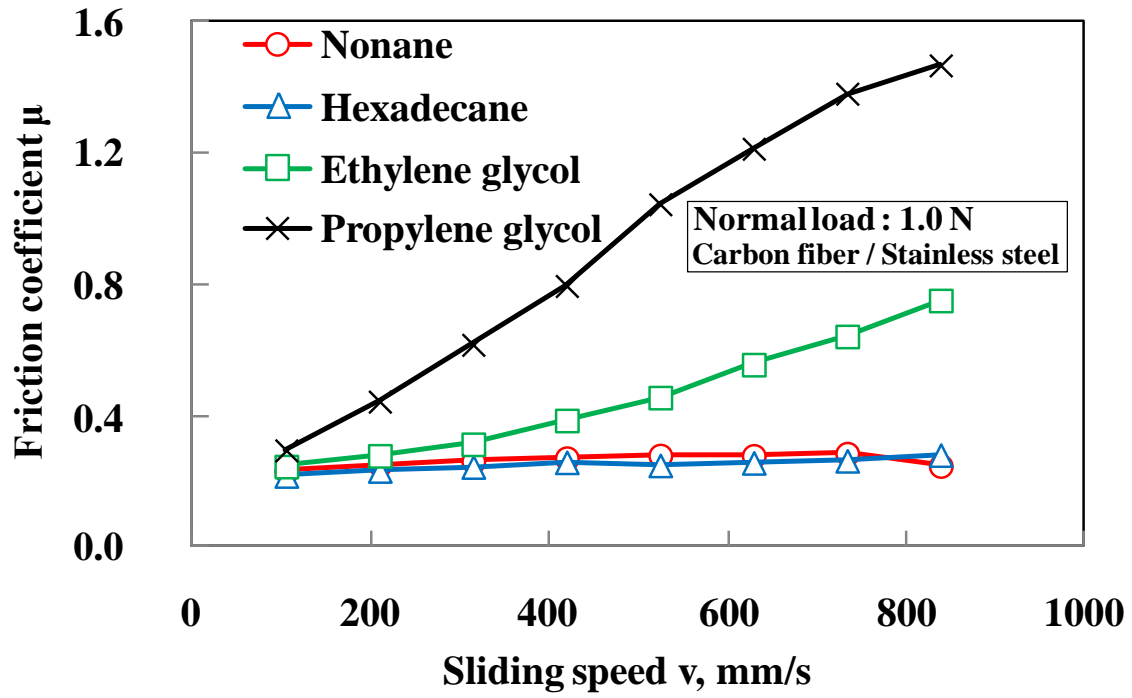


図 4-6 粘度の異なる 4 種類の潤滑液におけるループ型カーボンファイバーブラシの摩擦係数に及ぼすすべり速度の影響

4.4 考察

4.4.1 貧潤滑条件におけるループ型カーボンファイバーブラシの高摩擦及び摩擦の速度依存性の原因と表面張力の影響

貧潤滑条件で発現した、摩擦係数の速度依存性に関して、4.3 節で示された摩擦係数と潤滑液粘度の関係から、粘性力の関与が示唆された。しかし粘性力のみが原因であるとするならば、貧潤滑条件だけでなく浸漬条件においても同様に粘性力が作用して、貧潤滑条件と同様な摩擦係数の速度依存性が示されるはずであるが、実験の結果浸漬条件では摩擦係数の顕著な速度依存性は確認されなかった。このことから、貧潤滑条件における特異な摩擦現象は粘性力のみでは十分な説明はできない。また、貧潤滑条件で測定された摩擦係数の大きさを考慮すると、粘性力が支配的な潤滑条件である流体潤滑状態にあったとも考えられない。一方、潤滑液量に依存し、特に少量の潤滑液条件で発現する力として、メニスカスのような表面張力の影響が考えられる。そこで、炭素繊維と平板の接触点でメニスカスが形成されていると仮定して、その際に発生する力について考察を行う。

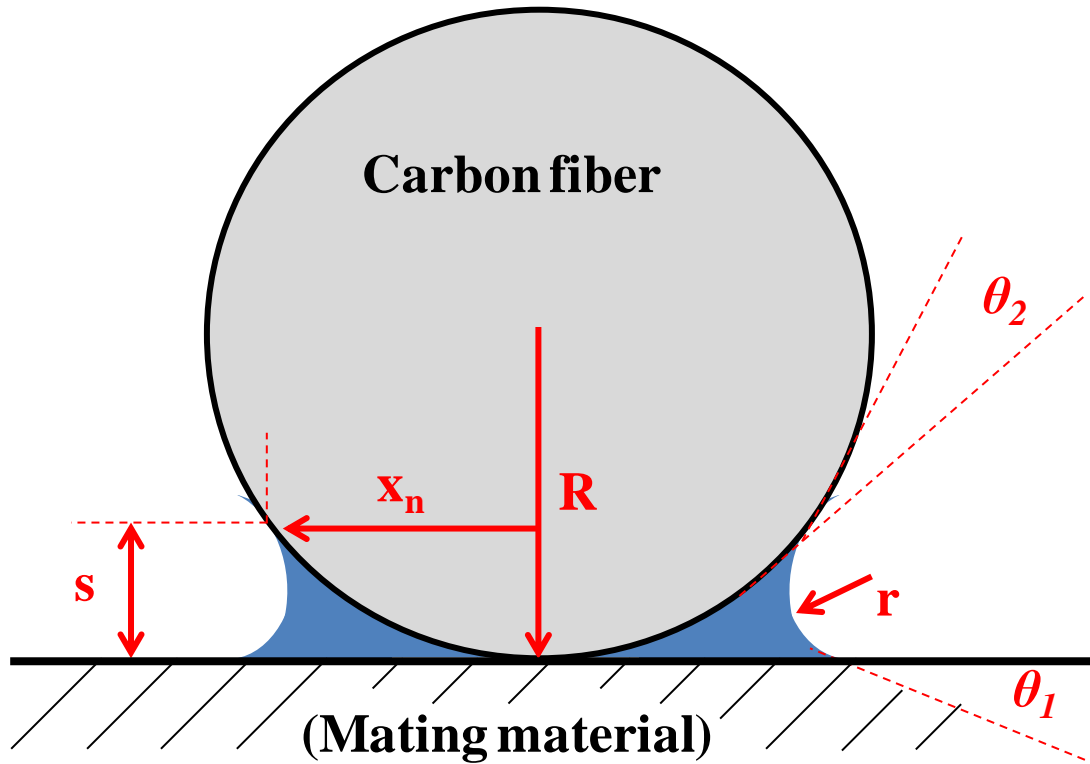


図 4-7 炭素繊維と相手面に形成されると仮定するメニスカス形状

図 4-7 に、炭素繊維と相手面の間に形成されるメニスカスのモデルを示す。このモデルに沿って、ラプラス力 F_L を計算する。ここで、炭素繊維直径 $R=6 \mu\text{m}$ 、相手面と接触する炭素繊維の長さ $L=8 \text{mm}$ 、炭素繊維束全体の幅 $W=10 \text{mm}$ 、液体の表面自由エネルギー $\gamma=30 \text{mN/m}$ とする。また、相手面と潤滑液の接触角 θ_1 、炭素繊維と潤滑液の接触角 θ_2 、メニスカスの曲率半径 r 、メニスカス幅 x_n 、メニスカス高さ s で表わす。

メニスカスが形成されることで発生するラプラス圧力 P_L として、 P_L は式 (4.1) で表わすことができる。

$$P_L \sim \frac{\gamma}{r} \quad (4.1)$$

また、メニスカス高さ s は次式 (4.2) で表わすことができる。

$$s = r(\cos\theta_1 + \cos\theta_2) \quad (4.2)$$

ラプラス圧力が働く炭素繊維全体の面積 A_m を計算するために、 x_n を計算すると式 (4.3) のように表される。

$$x_n = \sqrt{2sR - s^2} \quad (4.3)$$

幅 W の間に隙間なく炭素繊維が敷き詰められていると仮定して、炭素繊維長さ L と接触する炭素繊維束の本数から A_m を計算すると式 (4.4) となる。

$$A_m = L \frac{W}{2R} \sqrt{2sR - s^2} \quad (4.4)$$

ラプラス力 F_L は、ラプラス圧力 P_L と圧力がかかる面積 A_m の積から式 (4.5) のようになる。

$$F_L = L \frac{W \gamma}{2Rr} \sqrt{2sR - s^2} \quad (4.5)$$

ここで、生じるラプラス力 F_L の程度を知るために、 $\theta_1 = \theta_2 = 50^\circ$ と、 $\theta_1 = \theta_2 = 0^\circ$ で仮定した場合の2条件について、ラプラス力 F_L を計算した。図 4-8 に計算結果を示す。図 4-8 に示されるように、ラプラス力 F_L はメニスカス高さ s が小さくなること、もしくはメニスカスの曲率半径 r が小さくなることによって大きくなる。メニスカス高さ s が $1 \mu\text{m}$ 以下になる場合、発生するラプラス力 F_L は実験の垂直荷重 0.5 N と比較して数倍の大きさとなる。

以上のことから、貧潤滑条件でのみ確認された高摩擦の原因は、炭素繊維と相手面の間にメニスカスが形成されることによって、垂直力の数倍の大きさのラプラス力が発生し、垂直方向の内力として作用した可能性が推測された。

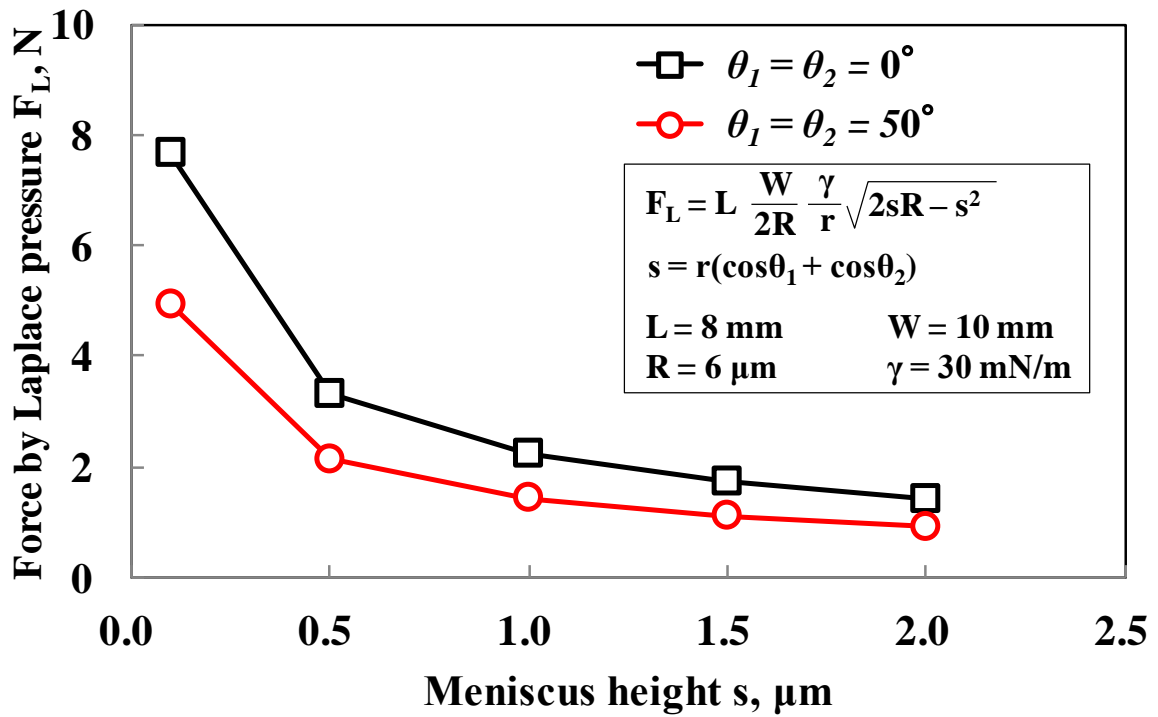


図 4-8 仮定したモデルの計算から求められる
メニスカス高さとラプラスカの関係

4.4.2 炭素繊維と相手面間の液膜をせん断するための粘性力の影響の考察

4.4.1 節で表面張力の影響としてラプラス力の概算を行い、その大きさから貧潤滑条件でのラプラス力の寄与の可能性を指摘した。しかし、概算に用いたラプラス力の式(4.5)はすべり速度とは無関係な式であるため、摩擦係数の速度依存性について説明することはできない。そこで、摩擦の速度依存性を説明する可能性のある粘性力の影響について考察を行う。

クエット流れを仮定した2平板間の流体のせん断力応力 τ 、せん断面積 A とすると、せん断力 F は次式(4.6)で表わされる。

$$F = \tau A \quad (4.6)$$

また、流体の粘度 η 、2平板間距離 h 、せん断速度 v とすれば、せん断応力 τ は式(4.7)のようになる。

$$\tau = \eta \frac{v}{h} \quad (4.7)$$

式(4.6)、(4.7)で示されるように、流体のせん断力 F は、流体の粘度 η およびすべり速度 v に比例するが、これは貧潤滑条件における摩擦係数の速度依存性およびこれに及ぼす潤滑液粘度の影響の試験結果の傾向と一致する。更に式(4.7)から、2平板間距離 h が小さくなるほど流体のせん断力 F は顕著になると考えられるため、貧潤滑条件で確認された高摩擦の説明がつく可能性があると考えられた。

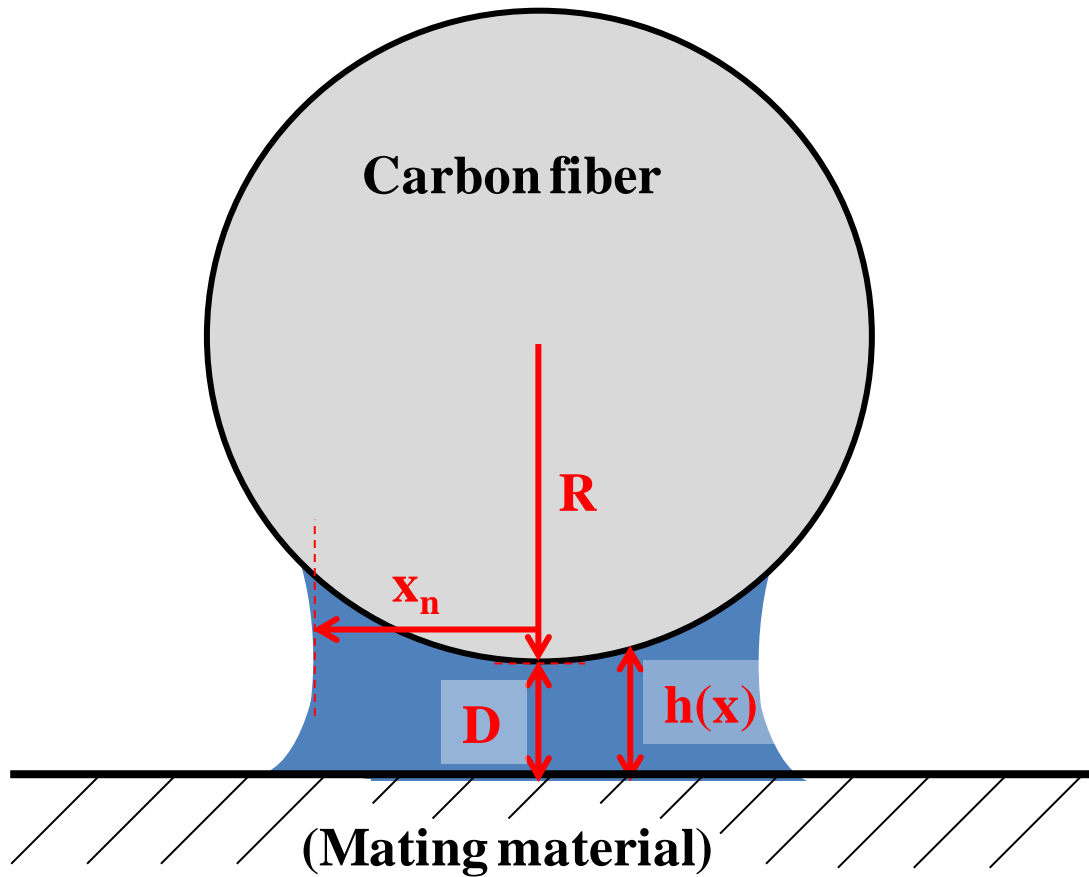


図 4-9 炭素繊維と相手面の間でせん断される液膜のモデル

そこで、炭素繊維が図 4-9 に示すような液膜をせん断すると仮定して、このときせん断により生じる粘性力 F_v を計算する。ここで、炭素繊維直径 $R=6 \mu\text{m}$ 、相手面と接触する炭素繊維の長さ $L=8 \text{mm}$ 、炭素繊維束全体の幅 $W=10 \text{mm}$ 、流体の粘度 $\eta=20 \text{mPa}\cdot\text{s}$ とする。また、炭素繊維と相手面の距離 D として図 4-9 のように $h(x), x_n$ をとると、粘性力に関する次の 3 式 (4.8), (4.9), (4.10) が求められる。

$$dF = \tau dA = \eta \frac{v}{h(x)} dA \quad (4.8)$$

$$dA = L dx \quad (4.9)$$

$$h(x) = (R + D) - \sqrt{(R^2 - x^2)} \quad (4.10)$$

これらの式から、粘性力 F_v は式 (4.11) で表わされる。

$$F_v = 2 \int_0^{x_n} dF_v dx \quad (4.11)$$

図 4-10 に、式 (4.11) を用いて計算される、すべり速度と粘性力を示す。炭素繊維と摩擦面間の距離 D は、 $D = 10, 100, 1000 \text{ nm}$ の 3 条件で計算を行った。図 4-10(a)及び(b)はそれぞれ、炭素繊維直径の 10%の幅 ($x_n = 0.3 \mu\text{m}$) 及び炭素繊維全体 ($x_n = 3 \mu\text{m}$) で流体をせん断すると仮定して計算を行った結果である。この計算結果と実験結果を比較するために、図 4-11 に、PAO 油の貧潤滑条件における速度依存性を持つ摩擦力を粘性力と仮定して求めた、粘性力とすべり速度の関係を示す。図 4-11 に示す実験から求めた粘性力と、図 4-10 に示す計算された粘性力を比較すると、炭素繊維と基板間の距離 D が $100 - 1000 \text{ nm}$ 程度のときに、計算結果と同程度の大きさの力となっていることが分かる。また、式 (4.8) に示されるように、粘性力はすべり速度に比例する関係があるため、摩擦力の支配因子が粘性力であれば、摩擦力の速度依存性の傾向についても説明がつく。

以上の事から、貧潤滑条件における摩擦力の速度依存性は、炭素繊維全体が相手基板に $100 - 1000 \text{ nm}$ の距離まで接近し、薄い潤滑膜をせん断するときの粘性力に起因する可能性が示唆された。

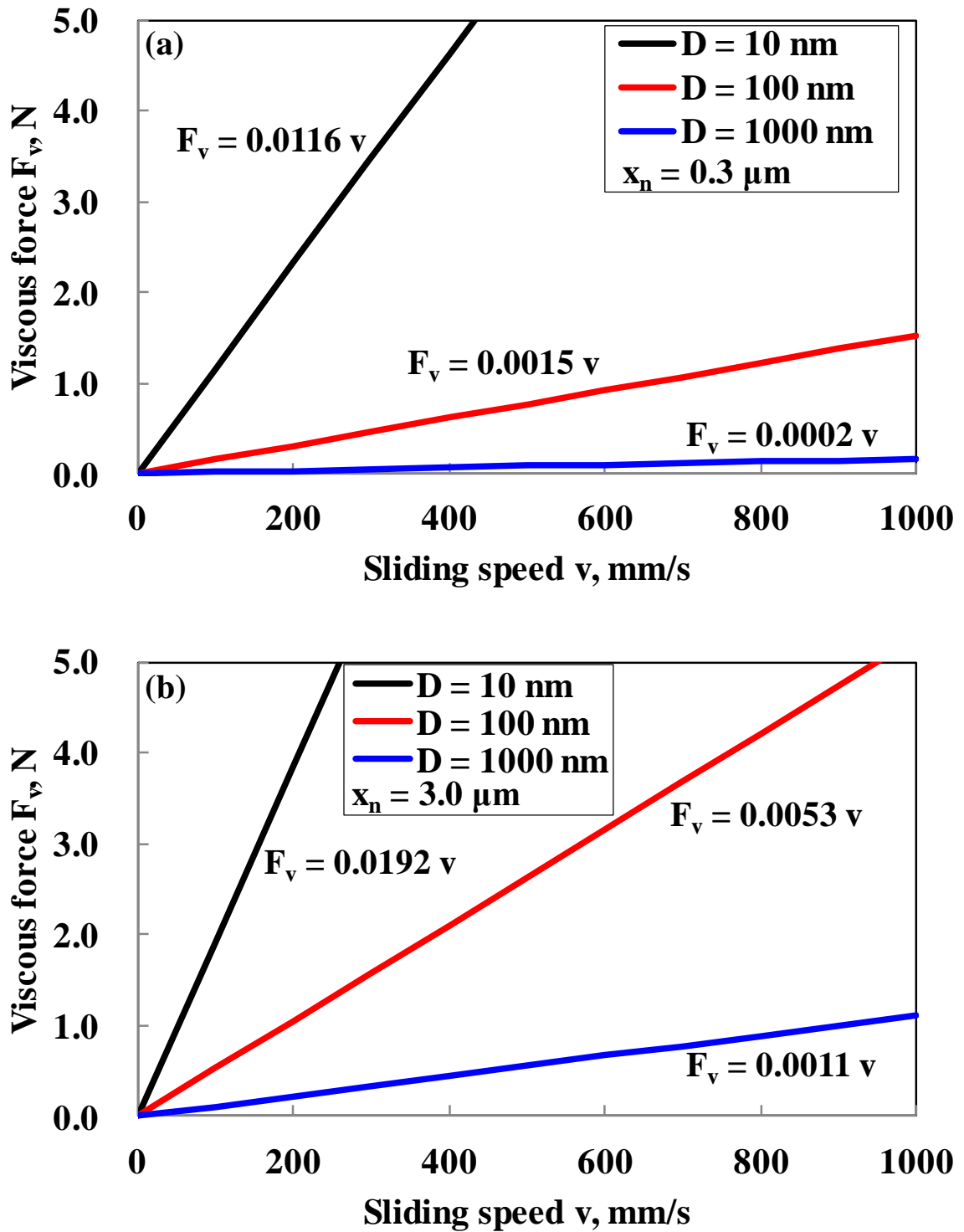


図 4-10 炭素繊維－相手面間に存在する液膜のせん断に要する粘性力
 (a) $x_n = 0.3 \mu\text{m}$, (b) $x_n = 3.0 \mu\text{m}$

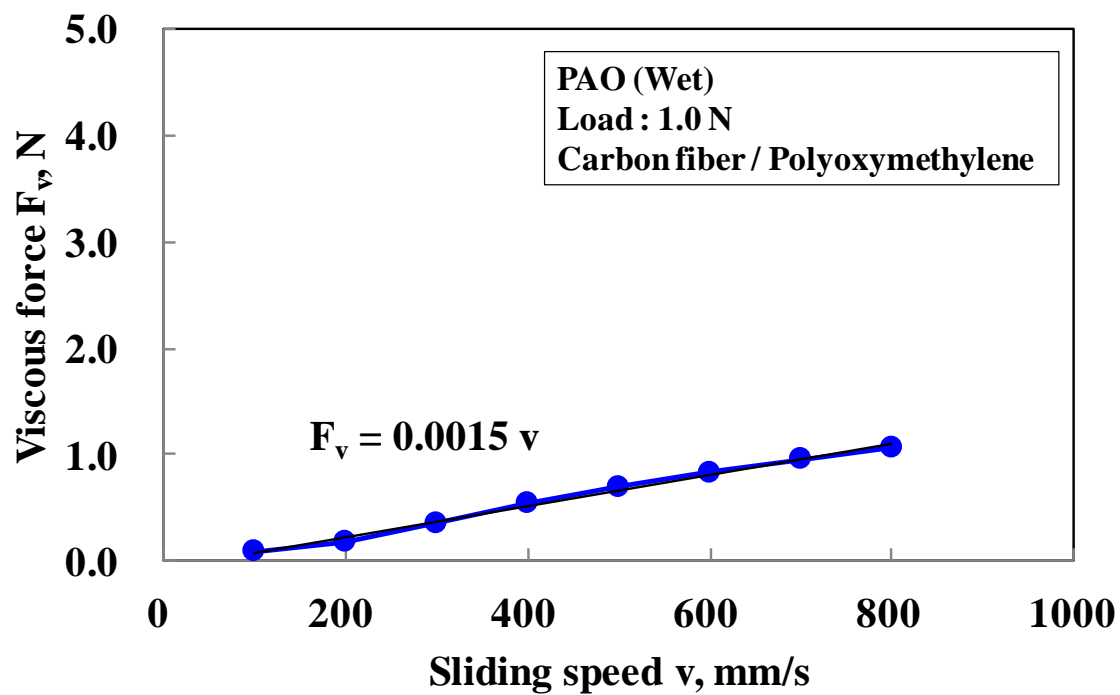


図 4-11 PAO 油貧潤滑条件における粘性力とすべり速度の関係

4.4.3 貧潤滑下におけるループ型カーボンファイバー ブラシと相手面間の接触状態の考察

4.4.2 節の粘性力の考察の結果，貧潤滑下の摩擦の速度依存性に対する粘性力の関与の可能性が示唆された．しかし，粘性力の影響だけを考えるのであれば，貧潤滑条件のみでなく，浸漬条件においても同様に粘性力の影響によって摩擦の速度依存性が顕著に表れるはずである．このことから，貧潤滑条件においてのみ，粘性力の影響が顕在化される接触モデルを考察する必要がある．

先の考察中で述べたように，粘性力の影響が顕在化するためにはループ型カーボンファイバーブラシの炭素繊維は相手面に接近する必要がある．粘性力の影響の顕在化が貧潤滑下では起こるが，浸漬条件下では起こらないとすれば，貧潤滑下でのみ発現するメニスカス力のような表面張力の作用によって，炭素繊維が相手面に引き寄せられているという可能性が考えられる．このことから，貧潤滑下の炭素繊維の接触は，図 4-12 に示すようなモデルが考えられる．

まず，表面張力が作用しない無潤滑もしくは浸漬条件では，垂直荷重は一部分の炭素繊維の真実接触点によって支えられ，それ以外の炭素繊維は相手面に接触することなくメニスカスも形成されないため，垂直荷重もしくは粘性力は発生しないと考えられる（図 4-12(a)）．

一方，貧潤滑条件下では，少量の潤滑液が炭素繊維に沿ってメニスカスを形成すると考えられる．ここで，炭素繊維は一般的なバルク材料とは異なり，繊維それぞれが互いに非拘束であり柔軟な変形ができるため，形成されたメニスカスによる表面張力によって摩擦相手面に引き寄せられると考えられる（図 4-12(b)）．更に，非接触であった炭素繊維が液膜に接触することでメニスカス力が作用し，同様に摩擦相手面に引き寄せられると考えられる（図 4-12(c)）．これらの結果，炭素繊維と摩擦相手面の間の液膜の厚さは無潤滑や浸漬条件と比較して狭く，薄い液膜をせん断する面積は広くなり，粘性力の影響が顕在化することで，貧潤滑下における炭素繊維

維の摩擦の速度依存性が現れたと考えられる。

以上のように、炭素繊維材料の非拘束で柔軟な性質と、貧潤滑下の表面張力の作用が合わさり、炭素繊維の広範囲で相手面との距離が縮まり、潤滑液膜をせん断する際の粘性力の影響が顕在化したことが、貧潤滑下の炭素繊維の摩擦の特異性の原因であると考えられる。

貧潤滑下の摩擦の速度依存性は、一般的なバルクでは報告されていないことも説明できる。また、このメカニズムが正しければ、炭素繊維に限らず、柔軟に変形し互いに拘束されない繊維束のような材料は、同様に貧潤滑下において摩擦の速度依存性を発現するものと考えられる。

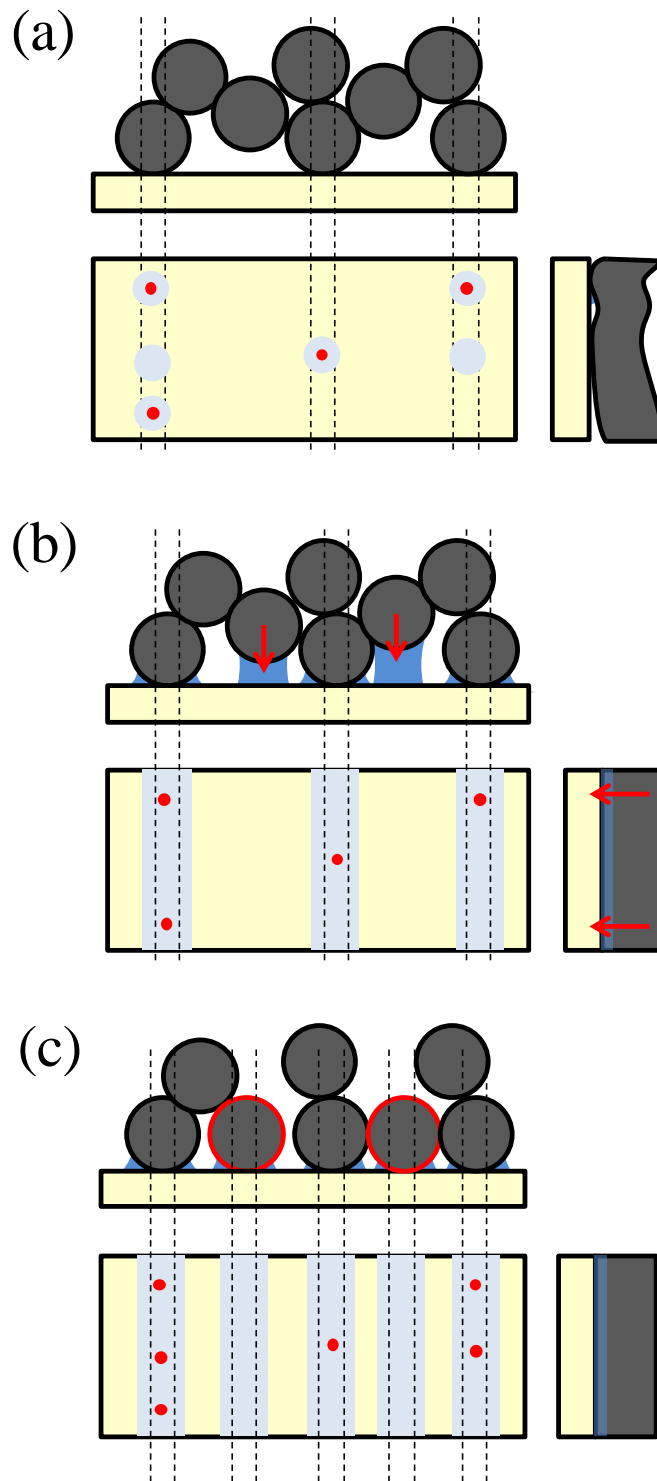


図 4-12 貧潤滑条件における炭素繊維と相手面の接触モデル

(a)真実接触点とその周りに形成されたメニスカス，(b)炭素繊維が柔軟であるため，メニスカスを起点として炭素繊維が相手面に接近する，(c)メニスカス力によって非接触していなかった炭素繊維が相手面に接近する

4.5 結言

炭素繊維 TC-700SC-12000（直径 5-7 μm ，炭素繊維 12000 本を幅 8 mm 程度に薄く 1 束にまとめたマルチフィラメント）をループ型に拘束したループ型カーボンファイバーブラシにおいて，貧潤滑下の摩擦特性に及ぼすすべり速度の影響について検討を行った．

具体的には，ループ型カーボンファイバーブラシの摩擦係数に及ぼすすべり速度の影響を明らかにするために，PAO 油を潤滑液として使用し，すべり速度を 50-950 mm/s の範囲で摩擦試験を行った．また，ループ型カーボンファイバーブラシの摩擦係数に及ぼす潤滑液量の影響を明らかにするために，摩擦試験に使用する潤滑液の量として，大気中無潤滑，20 μl 程度を滴下することでしゅう動面に残る薄い液膜によって炭素繊維及び摩擦相手面が湿る貧潤滑条件，炭素繊維が十分に液中に浸された浸漬条件の 3 水準で摩擦試験を行った．

更に，摩擦係数のすべり速度依存性に及ぼす潤滑液粘度の影響を明らかにするために，異なる粘度の 4 種類の潤滑液としてプロピレングリコール（56.0 mPa \cdot s），エチレングリコール（16.1 mPa \cdot s），ヘキサデカン（3.34 mPa \cdot s）及びノナン（0.71 mPa \cdot s）を用い，摩擦試験を行った．

それらの結果，ループ型カーボンファイバーブラシの摩擦係数のすべり速度依存性の原因の考察として，表面張力および粘性力を概算した．また，これらの作用によって摩擦係数のすべり速度依存性が発現するようなメカニズムについて考察を行った．得られた主な結果を以下に示す．

1. ループ型カーボンファイバーブラシの摩擦に及ぼすすべり速度および潤滑液量の影響について検討を行った．その結果，大気中無潤滑および浸漬条件の摩擦試験ではループ型カーボンファイバーブラシの摩擦係数とすべり速度の間に明確な関係は確認されなかったのに対して，貧潤滑条件では摩擦係数とすべり速度の間には明確な関係が確認され，すべり速度の増加に伴って摩擦係数が大きく増加する

という、摩擦の速度依存性があることが明らかとなった

2. 異なる粘度の4種類の潤滑液を用い、ループ型カーボンファイバーブラシの摩擦係数の速度依存性に及ぼす潤滑液粘度の影響について検討を行った結果、粘度の低いノナンとヘキサデカンの摩擦係数の速度依存性はほとんどみられなかったが、高粘度なエチレングリコール及びプロピレングリコールでは、PAO油の実験で確認されたような摩擦係数の速度依存性を示し、その依存性の強さは高粘度である程顕著であることが明らかとなった。
3. ループ型カーボンファイバーブラシにおける、炭素繊維直径 $R=6 \mu\text{m}$ 、相手面と接触する炭素繊維の長さ $L=8 \text{ mm}$ 、炭素繊維束全体の幅 $W=10 \text{ mm}$ 、液体の表面自由エネルギー $\gamma=30 \text{ mN/m}$ 、炭素繊維および相手面と液体の接触角 $\theta=50^\circ$ と仮定し、相手面と接触する炭素繊維に沿ってメニスカスが形成されたときに生じるラプラス力 F_L を計算した結果、メニスカス高さ s が $1 \mu\text{m}$ 以下になる場合、発生するラプラス力 F_L は実験で用いた垂直荷重 0.5 N と比較して数倍の大きさとなった。この結果から、メニスカス力が内力として垂直荷重に加えて作用し、摩擦係数の大幅な増大に関係している可能性が示唆された。
4. 表面張力は摩擦速度とは無関係であるため、摩擦係数の速度依存性について説明することができなかった。そこで、速度依存性を持つ粘性力の影響について検討を行った。炭素繊維直径 $R=6 \mu\text{m}$ 、相手面と接触する炭素繊維の長さ $L=8 \text{ mm}$ 、炭素繊維束全体の幅 $W=10 \text{ mm}$ 、流体の粘度 $\eta=20 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ とし、炭素繊維が隙間なく敷き詰められて相手面間に液膜を形成していると仮定して、これをせん断するときの粘性力を計算し、実験値との比較を行った。この結果、炭素繊維と相手面の距離が $100-1000 \text{ nm}$ 程度のときに、実験から求められた粘性力の大きさと同程度の力が働くことが確認された。
5. 炭素繊維の摩擦の速度依存性の原因について考察を行った。この結果、炭素繊維材料の非拘束で柔軟な性質と、貧潤滑下の表面張力の

作用が合わさり，炭素繊維の広範囲で相手面との距離が縮まり，潤滑液膜をせん断する際の粘性力の影響が顕在化するというモデルを提案した．

第5章 結論

近年のしゅう動部品の高性能化，省エネルギー化の要求に伴い，しゅう動環境は高面圧化し，潤滑液は少量化，低粘度化する傾向がある．このような貧潤滑条件でのしゅう動では，摩擦面の焼付きやスティックスリップの問題が生じるため，これらの問題の解決策が求められている．そこで本研究では，ブラシ材料による貧潤滑下のしゅう動における問題の改善の可能性について検討を行った．

具体的には，まず実験に使用するマイクロブラシを作製するために，しゅう動に用いるために耐熱性，耐摩耗性及び低摩擦特性等が優れているPTFE，DLC，フッ化炭素膜の3種類の材料を選び，イオンビーム照射処理によるマイクロブラシの作製を検討した．その結果，PTFE基板でのみ，長さ20 μm 程度，直径2～4 μm の密集したPTFEマイクロブラシが作製可能であることが明らかとなった．

作製したPTFEマイクロブラシの耐焼付き性に及ぼす影響を明らかにするために，「平板試験片」，「全面ブラシ試験片」，及びパターンニングを施し，パターン溝底部にマイクロブラシを作製した「パターンブラシ試験片」の3種類の表面形状の試験片と，これらの試験片を水プラズマ処理によって親水化して得た，「親水化平板試験片」，「親水化全面ブラシ試験片」，及び「親水化パターンブラシ試験片」をブロック試験片材料として使用し，鈴木式摩擦試験機を用いて耐焼付き試験を行った．その結果親水化パターンブラシ試験片において高い耐焼付き性が示されることを明らかにした．

親水化パターンブラシ試験片で示された高い耐焼付き性について，PTFEマイクロブラシの耐焼付き性に及ぼす影響を，パターンの耐焼付き性に及ぼす影響と区別するために，「パターンブラシ試験片」のパターン内部のブラシを除去して親水化処理を施した「親水化パターン試験片」を作製し，「親水化パターンブラシ試験片」との耐焼付き性の比較を行った．この結果，溝内部に作製したブラシの耐焼付き性改善に及ぼす有効性を明らかにした．

PTFE マイクロブラシは摩滅が問題となり、貧潤滑環境の改善のためのマクロブラシの有効性の検討が困難であった。そこで、高強度なカーボンファイバーブラシを用いたループ型カーボンファイバーブラシを摩擦試験片を作製し、貧潤滑下のトライボロジー特性に及ぼすブラシの影響の検討を行った。その結果、PAO 油の貧潤滑下において、すべり速度を 50 – 950 mm/s の範囲で、摩擦係数が摩擦速度とともに増加する特異な摩擦特性を示すことが明らかとなった。この現象の原因を明らかにするため、表面張力及び粘性力の影響についても検討を行った。得られた主な結果を以下にまとめる。

1. PTFE, DLC 及びフッ化炭素膜の 3 種類の材料について、イオンビーム照射処理によるマイクロブラシ作製の可能性の検討を行った。この結果、2 kV で加速された窒素イオンを 1 mA/cm² の密度で 30 分間照射することで、PTFE において長さ 20 μm, 直径 2~4 μm のマイクロブラシ構造が作製されることが明らかとなった。
2. ブラシ構造の濡れ性制御は、貧潤滑環境の改善に最適なブラシの作製のために必要であると考えられた。そこで、水蒸気と Ar ガスの混合雰囲気におけるプラズマ処理による、PTFE 表面の親水化の可能性について検討を行った。この結果プラズマ処理によって水の接触角は、PTFE 平板試験片では 108 度から 82 度に、PTFE ブラシ試験片では 150 度から 20 度以下になり、プラズマ処理による PTFE 表面の親水化が可能であることが明らかとなった。
3. PTFE マイクロブラシが耐焼付き性に及ぼす影響を明らかにするために、平板 PTFE 試験片、全面ブラシ及びパターンブラシ試験片について、1 ml の蒸留水による貧潤滑下、面圧 0.25 MPa, しゅう動速度 800 rpm の条件で、ポリオキシメチレン円筒に対する耐焼付き試験を行った。その結果、平板、全面ブラシ、パターンブラシ試験片の焼付き限界サイクル数はそれぞれ 257, 35, 123 回となり、PTFE にブラシ構造を作製するだけでは耐焼付き性は低下するこ

とが確認された。

4. 上記 3 種類の形状の試験片に親水化処理を施し、耐焼付き試験を行った。この結果、親水化後の平板、全面ブラシ及びパターンブラシ試験片の焼付き限界サイクル数はそれぞれ 33, 37 及び 15496 回となり、親水化パターンブラシ試験片において優れた耐焼付き性能が示されることが明らかとなった。
5. 耐焼付き性の改善に対する、パターンとパターン内部のブラシ構造の有効性を区別するために、親水化パターンブラシ試験片と親水化パターン試験片について耐焼付き試験を行った。この結果、親水化パターンブラシ及び親水化パターン試験片の焼付き限界サイクル数は、パターン深さが 15, 80, 140 μm の試験片でそれぞれ 9135 回及び 2820 回、15496 回及び 4983 回、40906 回及び 25312 回となり、3 種類全てのパターン深さの試験片において、パターン内部にブラシ構造がある親水化パターンブラシ試験片の方が高い耐焼付き性を示すことが確認された。この結果から、パターン内部に親水化ブラシ構造を作製することが、耐焼付き性の改善に有効であることが明らかとなった。
6. ループ型カーボンファイバーブラシ試験片の摩擦に及ぼすすべり速度および潤滑液量の影響について検討を行った。その結果、貧潤滑条件でのみ、すべり速度の増加に伴って摩擦係数が大きく増加するという、摩擦の速度依存性があることが明らかとなった。
7. 上記の貧潤滑下の摩擦の速度依存性に及ぼす、潤滑液粘度の影響を明らかにするため、粘度の異なる 4 種類の潤滑液として、プロピレングリコール (56.0 $\text{mPa}\cdot\text{s}$)、エチレングリコール (16.1 $\text{mPa}\cdot\text{s}$)、ヘキサデカン (3.34 $\text{mPa}\cdot\text{s}$) 及びノナン (0.71 $\text{mPa}\cdot\text{s}$) を用い、荷重 1.0 N でステンレス鋼基板 (SUS304) を摩擦相手材料に用いた摩擦試験を行った。この結果、摩擦係数の速度依存性は、潤滑液粘度が高い程、顕著となる傾向が明らかとなった。
8. 相手面と接触する炭素繊維に沿ってメニスカスが形成されたとき

に生じるラプラス力 F_L を計算した結果、メニスカス高さ s が $1 \mu\text{m}$ 以下になる場合、発生するラプラス力 F_L は実験で用いた垂直荷重 0.5 N と比較して数倍の大きさとなることが明らかとなった。また、表面張力が垂直方向の内力として作用し、摩擦係数の大幅な増大に関係している可能性が示唆された。

9. 表面張力は摩擦速度とは無関係であるため、摩擦係数の速度依存性について説明することができなかった。そこで、速度依存性を持つ粘性力の影響について検討を行った。この結果、炭素繊維と相手面の距離が $100 - 1000 \text{ nm}$ 程度のときに、実験から求められた粘性力の大きさと同程度の力が働く事が明らかとなった。

参考文献

- (1) M. Tanaka, "Journal bearing performance under starved lubrication", *Tribology international*, Vol. 33, (2000), pp.259-264.
- (2) D. Xiong, Y. Qin, J. Li, Y. Wan and R. Tyagi, "Tribological properties of PTFE/laser surface textured stainless steel under starved oil lubrication", *Tribology international*, Vol. 82, (2015), pp.305-310.
- (3) S. Kato, K. Yamaguchi, T. Matsubayashi, "Stick-slip motion of machine tool slideway", *ASME Journal of Engineering for Industry*, 96 (1974), pp. 557-566.
- (4) P.K. Rohatgi and C.C. PAI, "Seizure resistance of cast aluminium alloys containing dispersed graphite particles of differing sizes", *Industrial Lubrication and Tribology*, Vol. 32, Issue 4, (1980), pp. 148-152.
- (5) Ph. Hivart, J. P. Bricout, J. Oudin and J. Y. Dauphin, "Seizure Strength Improvement for Phosphate-Stearate Coatings Involved in Cold Forging of Steel ", *Journal of Tribology*, Vol.114, Issue 2, (1992), pp. 248-252.
- (6) X. Wang, K. Kato, K. Adachi and K. Aizawa, "Loads carrying capacity map for the surface texture design of SiC thrust bearing sliding in water", *Tribology International* Vol. 36, (2003), pp. 189-197.
- (7) H. Yamakiri, S. Sasaki, T. Kurita and K. Nagayoshi, "Effects of laser surface texturing on friction behavior of silicon nitride under lubrication with water", *Tribology international*, Vol. 44, (2011), pp.579-584.
- (8) 大塚由佳, 野老山貴行, 梅原徳次, 月山陽介, カーボンファイバーブラシのトライボロジー特性, 日本機械学会 2012 年度年次大会予稿集 (2012), J111025.
- (9) 磯貝司, 野老山貴行, 梅原徳次, カーボンファイバーブラシの静・動摩擦係数と摩耗低減方法, 日本機械学会 2013 年度年次大会予稿集 (2013), J111033.
- (10) H. Sakata, M. Kobayasu, Hideyuki Otsuka and A. Takahara, "Tribological Properties of Poly(methyl methacrylate) Brushes Prepared by Surface-Initiated Atom", *Polymer Journal*, Vol. 37, No. 10, (2005), pp.767-775.

- (11) 里川孝臣, “機能性含ふつ素高分子”, 日刊工業新聞社(1982).
- (12) C. M. Pooly and D. Tabor, “Friction and molecular structure: the behaviour of some thermoplastics”, Proceedings of the Royal Society of London A, Vol. 329, No. 1578, (1972), pp. 251-274.
- (13) J. Khedkar, I. Negulescu and E. I. Meletis, “Sliding wear behavior of PTFE composites”, Wear, Vol. 252, (2002), pp. 361-369.
- (14) M. J. Mirtich and J. S. Sovey, “Adhesive Bonding of Ion Beam Textured Metals and Fluoropolymers”, Journal of Vacuum Science and Technology, Vol. 16, Issue 2, (1979), pp. 809-812.
- (15) B. A. Banks, J. S. Sovey, T. B. Miller and K. S. Crandall, “Ion beam sputter etching and deposition of fluoropolymers”, NASA Technical Memorandum, NASA-TM-78888 (1978).
- (16) J. S. Sovey, “Ion beam sputtering of fluoropolymers”, NASA Technical memorandum, NASA-TM-79000 (1978).
- (17) ChinAn Chang, J. E. E. Baglin, A. G. Schrott, and K. C. Lin, “Enhanced CuTeflon adhesion by presputtering prior to the Cu deposition”, Applied Physics Letters, Vol. 51, No. 2, (1987), pp. 103-105.
- (18) T. Kobayashi, M. Iwaki, T. Ubagai and K. Terashima, “Formation of carbon needles from fluoropolymer by ion irradiation followed by defluorination”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, Vol. 206 (2003), pp.184-188.
- (19) W. Jacob and W. Moller, “On the structure of thin hydrocarbon films”, Applied physics Letters, Vol. 63, No. 13, (1993), pp.1771-1773.
- (20) A. Gangopadhyay, D. G. McWatt, R. J. Zdrodowski, S. J. Simko, S. Matera, K. Seffer and R. S. Furby, “Valvetrain friction reduction through thin film coatings and polishing”, Tribology transactions, Vol. 55, Issue 1, (2012), pp.90-108 .
- (21) Y. Mabuchi, T. Higuchi and V. Weihnacht, “Effect of sp^2/sp^3 bonding ratio and nitrogen content on friction properties of hydrogen-free DLC coatings”,

Tribology international, Vol. 62, (2013), pp. 130-140.

(22) T. W. Scharf, R. D. Ott, D. Yang and J. A. Barnard, “Structural and tribological characterization of protective amorphous diamond-like carbon and amorphous CN_x overcoats for next generation hard disks”, Journal of Applied Physics, Vol. 85, No. 6, (1999), p.3142-3154.

(23) M. Kalin, J. Vizintin, J. Barriga, K. Vervammen, K. Van Acker and A. Arnsek, “The effect of doping elements and oil additives on the tribological performance of boundary-lubricated DLC/DLC contacts”, Tribology Letters, Vol. 17, No. 4, (2004), pp. 679-688.

(24) K. Baba and R. Hatada, “Preparation and properties of metal-containing diamond-like carbon films by magnetron plasma source ion implantation”, Surface and Coatings Technology, Vol. 196, (2005), pp. 207-210.

(25) H.Y. Lee, D.K. Lee, D.H. Kang, J.J. Lee and J.H. Joo, “The effect of r.f. substrate bias on the properties of carbon nitride films produced by an inductively coupled plasma chemical vapor deposition”, Surface and Coatings Technology, Vol. 193, (2005), pp. 152-156.

(26) M. Veres, M. Koos, S. Toth, M. Fule, I. Pocsik, A. Toth, M. Mohai and I. Bertoti, “Characterisation of a-C:H and oxygen-containing Si:C:H films by Raman spectroscopy and XPS”, Diamond and Related Materials, Vol. 14, (2005), pp. 1052-1056.

(27) 沼田俊充, 佐々木信也, 森誠之, “チタン添加 DLC 上における潤滑油添加剤の反応メカニズムの解析”, 日本機械学会論文集, Vol.71, No. 703, (2005), pp. 1097-1101.

(28) K. Trojan, M. Grischke and H. Dimigen, “Network modification of DLC moating to adjust a defined surface energy”, Physica status solidi (a), Vol. 145, Issue 2, (1994), pp. 575-585.

(29) T. Sato, T. Hasebe, S. Yohena, Y. Matsuoka, A. Kamijo, K. Takahashi and T. Suzuki, “Antithrombogenicity of fluorinated diamond-like carbon films”, Diamond and Related Materials, Vol. 14, (2005), pp. 1116-1119.

- (30) G. Tang, X. Ma, M. Sun and X. Li, "Mechanical characterization of ultra-thin fluorocarbon films deposited by R. F. magnetron sputtering", *Carbon*, Vol. 43 (2005), pp. 345-350.
- (31) T. Smausz, B. Hopp and N. Kresz, "Pulsed laser deposition of compact high adhesion polytetrafluoroethylene thin films", *Journal of Physics: D, Applied Physics*, Vol. 35, (2002), pp. 1859-1863.
- (32) E. Hamajima, H. Kousaka, and H. Koizumi, "Plasma coating without supplying source gas by using pulsed-plasma ablation of solid polymer", Presented at the International Conference of Manufacturing, Machine Design Tribology, Sapporo, Japan, (2007).
- (33) S. Kawara, E. Hamajima, H. Koizumi, H. Kousaka, K. Yamada, N. Umehara and Y. Arakawa, "Investigation of affecting factors on the hardness of fluorine-containing amorphous carbon film coated by pulsed-plasma ablation", *IEEE transaction on plasma science*, Vol. 40, No. 7, (2012), pp. 1820-1828.
- (34) W. J. Guman and P. E. Peko, "Solid-propellant pulsed plasma microthruster studies," *Journal of Spacecraft and Rockets*, Vol. 5, No. 6, (1968), pp. 732-733.
- (35) R. J. Vonda, K. Thomassen, and A. Solbes, "Analysis of solid teflon pulsed plasma thruster," *Journal of Spacecraft and Rockets*, Vol. 7, No. 12, (1970), pp. 1402-1406.
- (36) R. L. Burton and P. J. Turchi, "Pulsed plasma thruster," *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 14, No. 5, (1998), pp. 716-735.
- (37) H. Koizumi, R. Noji, K. Komurasaki, and Y. Arakawa, "Plasma acceleration processes in an ablative pulsed plasma thruster," *Physics of Plasmas*, Vol. 14, No. 3, (2007), Article No. 033506.
- (38) G. G. Spanjers, K. A. McFall, F. S. Gulczinski, III and R. A. Spores, "Investigation of Propellant Inefficiencies in a Pulsed Plasma Thruster," in the 32th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, Lake Buena Vista, FL, (1996), AAIA-96-2723.
- (39) A.C. Ferrari, "Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman

spectroscopy,” *Diamond and Related Material*, Vol. 11, (2002), pp. 1053-1061.

(40) S. Yamamoto, H. Kodama, T. Hasebe et al., “Oxygen transmission of transparent diamond-like carbon film”, *Diamond and Related Material*, Vol. 14, (2005), pp. 1112-1115.

(41) S. Iwamori, N. Hasegawa, A. Uemura et al., “Fluorocarbon polymer thin films prepared by three different types of r.f. magnetron sputtering systems”, *Surface and Coating Technology*, Vol. 203, (2008), pp. 59-64.

(42) K.G. Kostov, M. Ueda, I.H. Tan et al., “Structural effect of nitrogen plasma-based ion implantation on ultra-high molecular weight polyethylene”, *Surface and Coating Technology.*, Vol. 186, (2004), pp. 287-290.

謝辞

終わりに臨み，終始懇切丁寧にご指導ご鞭撻を賜りました，指導教員 名古屋大学大学院工学研究科機械理工学専攻 教授 梅原徳次先生に深く感謝の意を表します．

本研究を遂行するにあたり，有益なご指導，ご助言を賜りました名古屋大学大学院工学研究科機械理工学専攻 准教授 上坂裕之先生に深く感謝の意を表します．

本研究を遂行するにあたり快く副査をお引き受け下さり，有益なご指導，ご助言を賜りました名古屋大学大学院工学研究科機械理工学専攻 教授 巨陽先生，名古屋工業大学大学院工学研究科産業戦略工学専攻 教授 中村隆先生に深く感謝の意を表します．

本研究を遂行するにあたり，有益なご指導，ご助言を賜りました秋田大学大学院工学資源学研究科機械工学専攻 准教授 野老山貴行先生に深く感謝の意を表します．

本研究を遂行するにあたり，実験装置の作製，ご助言を賜りました名古屋大学技術職員 千田進幸氏に深く感謝の意を表します．

学生生活を通して常に有益なディスカッションをさせていただいた梅原研究室の大学院生，学部生ならびに卒業生の方々に深く感謝の意を表します．

博士課程の学生生活において，様々な支援を賜りました家族に深く感謝の意を表します．