

報告番号	甲 第 11894号
------	------------

主論文の要旨

論文題目 カーボン系硬質膜の摩擦面その場観察による低摩擦発現メカニズムの解明
(The clarification of low friction mechanism for carbonaceous coating by in-situ observation of friction area)

氏 名 西村 英典

論文内容の要旨

低環境負荷・エネルギー高効率利用社会の実現のために、風車やアイドリングストップ車などの起動-停止を繰り返す機械の活用が期待されている。しかしこの機械を油潤滑で駆動する場合、機械の再起動時には摩擦しゅう動部の潤滑被膜が枯渇するため高摩擦となってしまう。つまり起動-停止を繰り返す機械の活用のためには高面圧及び低速度領域において低摩擦係数を発現する潤滑手法が求められる。

この問題に対して、カーボン系硬質膜を摩擦しゅう動部へコーティングするという解決策が考えられる。カーボン系硬質膜は主に炭素を主成分とする薄膜であり、成膜手法や添加元素により様々な特性をもつカーボン系硬質膜が得られる。硬度の高いカーボン系硬質膜は耐摩耗性に優れるため、ハードディスク表面や工具等にコーティングされている。またカーボン系硬質膜は自動車エンジン内バルブリフターの摩擦面にコーティングされており、高面圧下でもカーボン系硬質膜を利用することが期待できると考えられる。さらにカーボン系硬質膜は油中及び乾燥ガス中において摩擦係数 $\mu=0.05$ を下回る低摩擦を発現することが報告されている。梅原らは Si 基板上に成膜された窒化炭素膜と Si_3N_4 球を乾燥窒素ガス中で摩擦させたとき、摩擦係数 $\mu=0.009$ まで減少したと報告している。榊原らは Si 基板上に成膜された窒化炭素膜同士を潤滑油中で摩擦させたとき、摩擦係数が 0.05 を下回る低摩擦を発現したと報告している。Eldemir らは水素含有 DLC(Diamond-Like Carbon)膜同士を乾燥窒素ガス中で摩擦させたとき、摩擦係数 $\mu=0.003$ の低摩擦を発現したと報告している。さらに機械部品のしゅう動部にカーボン系硬質膜をコーティングしたところ、従来のコー

ティング無しの場合の摩擦係数は $\mu=0.1$ 以上であったのに対しコーティングしたときの摩擦係数は $\mu=0.02\sim 0.08$ であった。以上より摩擦しゅう動部へのカーボン系硬質膜のコーティングにより摩擦損失が低減したと報告されている。以上より、カーボン系硬質膜は耐摩耗性に優れ、高面圧下での利用が期待でき、そして低摩擦を発現する材料であることから、起動-停止を繰り返す機械の摩擦しゅう動面へのコーティング材料としては最適な材料である。

一方で、カーボン系硬質膜の低摩擦発現メカニズムは明らかとなっていない。野老山らは、乾燥窒素ガス中で窒化炭素膜が低摩擦を発現した後の摩耗痕の極表面に、窒化炭素膜よりもグラファイト化し低せん断な層（構造変化層）が 10 nm 程度の厚さで形成されたと報告している。さらにその構造変化層は低せん断で窒素が脱離しており、この低せん断な構造変化層が低摩擦を発現した要因であると報告している。しかし構造変化層が摩擦係数に与える影響は定量的には明らかとなっていない。また窒化炭素膜の油中摩擦及び水素含有 DLC 膜の乾燥ガス中における摩擦においては、低摩擦発現のためには構造変化層の形成が重要であるという説と構造変化層が形成されずとも低摩擦を発現するという説がそれぞれ提案されており、構造変化層が摩擦係数に与える影響は不明である。したがってカーボン系硬質膜が低摩擦を発現するときの摩擦面の詳細な状況が明らかとなっていないため、カーボン系硬質膜の低摩擦発現メカニズムが明らかにならないのである。この原因として、過去の研究では摩擦試験後の摩耗痕に対する分析のみからカーボン系硬質膜の低摩擦発現メカニズムを推定していることが挙げられる。摩擦試験後の分析からは、低摩擦発現メカニズムによって変化した複数の量が観測されるため、低摩擦を発現させる様々な可能性が考えられるために低摩擦発現メカニズムを決定できないのである。

そこで、摩擦中に摩擦面をその場観察することがカーボン系硬質膜の低摩擦発現メカニズムを解明に必要であると考え。摩擦中に摩擦面を観察することで低摩擦発現時の様子が明らかとなり、このことが低摩擦発現メカニズム解明につながると考えたからである。さらに摩擦中摩擦面その場観察のための手法として、反射分光分析を用いることを提案する。反射分光分析は試験片にコーティングされている薄膜の厚さ及び光学定数を測定する手法である。薄膜の厚さ及び光学定数は試験片の可視光線領域における絶対反射率スペクトルを測定し、このスペクトルを光学モデルから計算される反射率スペクトルとフィッティングさせることで得られる。この分析手法は摩擦中に非破壊で測定できるため、摩擦面に影響を与えない分析手法である。またカーボン系硬質膜の摩擦特性は環境により変化するため、摩擦面の環境が変化しても分析できる手法が必要である。反射分光分析は使用環境の制限はなく、乾燥ガス中でも油中でも利用可能な分析手法である。以上から、本論文では反射分光分析を用いてカーボン系硬質膜の摩擦中摩擦面その場分析を行うことで、カーボン系硬質膜の低摩擦発現メカニズムを解明することを本研究の目的とする。

第 2 章ではカーボン系硬質膜の低摩擦発現メカニズムを明らかにするために反射分光分析による摩擦中摩擦面その場測定手法を提案し、その手法による構造変化層及び油膜の摩

擦中測定可能性を検討した。まずカーボン系硬質膜の低摩擦発現メカニズムを明らかにするために摩擦中に測定すべき量の抽出を行い、それらが反射分光分析により測定可能であることが明らかとなった。さらに摩擦中における反射分光分析によるその場測定手法を新たに提案し、その手法の摩擦中測定可能性について検討した。

第3章では反射分光分析による摩擦中摩擦面その場観察を行い、CN_x膜の低摩擦発現メカニズムを明らかにした。まず乾燥ガスをCN_x膜の摩擦面に吹き付けながら反射分光分析による摩擦中摩擦面その場観察摩擦試験を行い、乾燥ガス中における構造変化層が摩擦係数に与える影響を明らかにした。そしてこの結果から乾燥ガス中の摩擦における低摩擦発現メカニズムを提案した。また油中でのCN_x膜の摩擦において反射分光分析による摩擦中摩擦面その場観察試験を行い、油中における構造変化層及び油膜が摩擦係数に与える影響を明らかにした。そしてこの結果から油中摩擦における低摩擦発現メカニズムを提案した。さらに提案されたメカニズムに再現性があるかどうかを検証するために再びその場観察試験を行い、CN_x膜の乾燥ガス中及び油中における低摩擦発現メカニズムを明らかにした。

第4章では反射分光分析による摩擦中摩擦面その場観察を行い、a-C:H膜の低摩擦発現メカニズムを明らかにした。まず乾燥ガスをa-C:H膜の摩擦面に吹き付けながら反射分光分析による摩擦中摩擦面その場観察摩擦試験を行い、乾燥ガス中における構造変化層が摩擦係数に与える影響を明らかにした。そしてこの結果から乾燥ガス中の摩擦における低摩擦発現メカニズムを提案した。さらに提案されたメカニズムに再現性があるかどうかを検証するために再びその場観察試験を行い、a-C:H膜の乾燥ガス中及び油中における低摩擦発現メカニズムを明らかにした。得られた主な結論を以下にまとめる。

1. カーボン系硬質膜の低摩擦発現メカニズム解明のためには、反射分光分析により構造変化層厚さ、化学結合割合、分極率体積と油膜厚さ、分極率の計5種類の量を摩擦中に測定する必要があることを明らかにした。また反射分光分析による上記5種類の量の測定手法を提案し、構造変化層厚さは9.5%、構造変化層の化学結合割合は7.1%、分極率体積は3.4%の誤差で測定可能であることが明らかとなった。
2. 乾燥アルゴンガスをCN_x膜の摩擦面に吹き付けながら行った摩擦試験において、構造変化層は1600 cyclesから形成され、摩擦試験終了までに10.2 nmまで増加したことが明らかとなった。さらにCN_x膜のC-Csp³結合割合から膜硬さを推定する手法を提案し、摩擦中の構造変化層硬さを推定した。その結果、構造変化層硬さは摩擦繰り返し数に伴い減少し、構造変化層硬さは最小4.2 GPaまで減少した。そしてHallingらの提案する摩擦モデルに構造変化層厚さと硬さの結果を代入した。その結果、Hallingらの提案する摩擦モデルから計算された摩擦係数が実際に測定された摩擦係数とよく一致した。ここからCN_x膜の乾燥ガス中における低摩擦発現メカニズムが明らかとなった。
3. CN_x膜の油中における摩擦試験において、油膜厚さは摩擦繰り返し数に伴い増加し、最大で42.0 nmまで増加した。また油膜の分極率体積は摩擦繰り返し数に伴い増加し、特

に 4800 cycles からは急激に増加した。また油の分極率体積の結果から油が摩擦中に酸化したことが明らかとなった。さらに油の酸化メカニズムが明らかとなり、油の酸化によって摩擦中に油の粘度が増加したことが明らかとなった。このことより、CN_x 膜が油中で低摩擦を発現した理由は、摩擦中に油の酸化による粘度増加に伴い油膜厚さが増加し、潤滑状態が境界潤滑から混合潤滑に変化したためであることが明らかとなった。

4. 乾燥窒素ガスを a-C:H 膜の摩擦面に吹き付けながら行った摩擦試験において、構造変化層は 200 cycles から形成され、摩擦試験終了までに 15.8 nm まで増加したことが明らかとなった。また摩擦繰り返し数の増加に伴い構造変化層の C-Csp² 結合割合は増加し、C-Csp³ 結合割合及び C-H 結合割合は減少したと明らかにした。さらに構造変化層の化学結合割合から充てん率を計算し、充てん率が摩擦繰り返し数の増加に伴い上昇したと明らかにした。ここから、構造変化層は a-C:H 膜よりも硬質であることが明らかとなった。また a-C:H 膜に最表面に形成された構造変化層の表面エネルギーを測定し、水素結合成分が a-C:H 膜よりも減少したと明らかにした。ここから、構造変化層表面は疎水性であり、水素終端表面が存在していると示唆された。以上より構造変化層上の摩擦面に水素終端表面が形成されたことによるせん断抵抗の減少と、硬質な構造変化層の形成による真実接触面積の減少という 2 つの現象が発生したことが a-C:H 膜の低摩擦発現の要因であるという低摩擦メカニズムが明らかとなった。