

令和 4 年 5 月 11 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18H03751

研究課題名(和文)カーボン系硬質膜摩擦時ナノ構造層・潤滑油層誘電率その場評価での超低摩擦指針の提案

研究課題名(英文)Development of design proposal for ultra low friction by controlling of permittivity of nano transformed layer and adsorbed lubricants on carbonaceous hard coating

研究代表者

梅原 徳次(Umehara, Noritsugu)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：70203586

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 33,500,000円

研究成果の概要(和文)：機械の耐摩耗・超低摩擦材としてカーボン系硬質膜の応用が進められている。潤滑油中超低摩擦発現のために、摩擦面のナノ構造変化層と吸着潤滑油層の誘電率が重要と考え、「潤滑油中超低摩擦発現ナノ構造変化層と境界潤滑層の誘電率のその場評価装置」を試作し、カーボン系硬質膜摩擦面のナノ構造層と吸着油層の誘電率と摩擦係数の関係を明らかにした。具体的には、ナノ構造層と吸着油膜の体積分極率が1.4倍増加する事で摩擦係数が20%減少することが明らかとなった。また、摩擦後のナノ構造層と吸着潤滑層のXPS分析と、カーボン系硬質膜の摩擦によるナノ構造層のシミュレーションを行い、誘電率と摩擦係数の関係の妥当性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

耐摩耗・超低摩擦の摺道材としてカーボン系硬質膜の応用が進められている。高面圧での境界潤滑下での摩擦では、境界潤滑膜の強固な吸着が求められ、予備実験から摩擦面のナノ構造変化層と吸着潤滑油層の誘電率が重要と考えられる。そこで、本研究では、カーボン系硬質膜の構造変化層と吸着膜の誘電率に注目し、屈折率と消衰係数の光学特性から誘電率を推定し、摩擦係数との関係を明らかにした。その結果、これらの誘電率の増加と摩擦係数の減少において強い相関性があることが明らかとなり、誘電率が今後の油中超低摩擦面開発のための良い設計指針となる事を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Carbonaceous hard coatings as DLC and CNx are attracted keen attention to show not only high wear resistance but also ultra low friction. However oil lubrication does not provide ultra low friction for DLC. In order to overcome this issue, we measured reflectance spectrum at friction area of CNx in-situ in PAO oil. After the estimation of polarizability of PAO oil and transformed layer, we found that the friction coefficient has strong relationship to the polarizability of PAO oil and transformed layer, that leads to the increasing of van der Waals force between transformed layer and PAO oil. The 1.4 times of increasing of product of both polarizabilities provided 20% reduction of friction coefficient. Also XPS analysis of transformed layer of CNx confirmed the change of bonding status. And then MD simulation showed the possibility of the change of density and bonding structure of Carbonaceous hard coating during friction.

研究分野：機械工学

キーワード：カーボン系硬質膜 摩擦面その場評価 誘電率 ナノ構造層 潤滑油

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

機械の高出力ダウンサイジング化が進むにつれて機械摩擦面で著しい高面圧化が進んでおり、耐摩耗・超低摩擦の摺動材としてカーボン系硬質膜の応用が進められている。研究代表者は、「摩擦面反射分光分析による摩擦時その場ナノ構造変化層の評価方法」を開発し、無潤滑中でのCNxの超低摩擦を摩擦面の光学パラメータからモデル化し設計指針を示した。しかし、潤滑油中では、超低摩擦には至ってなく、超低摩擦を得るための指針が求められていた。高面圧での境界潤滑下での摩擦では、境界潤滑膜の強固な吸着が求められ、研究代表者は、予備実験から摩擦面のナノ構造変化層と吸着潤滑油層の誘電率が重要と考えた。具体的には、誘電率は、摩擦面の凝着の根源となるファンデルワールス力に大きな影響を与えることが知られており、ナノ構造層と潤滑油の分極率が摩擦時に増加することで、ナノ構造変化層に潤滑油分子の吸着層の吸着力が増加し、低摩擦となる事を考えた。

### 2. 研究の目的

そこで、本研究では、「潤滑油中摩擦面その場観察装置」を試作し、CNx膜とサファイア半球の潤滑油中摩擦において、潤滑油中超低摩擦発現ナノ構造変化層と境界潤滑層の誘電率のその場評価を行い、ナノ構造変化層と油膜の屈折率と消衰係数の値からそれぞれの誘電率を推定できるかを明らかにし、得られたそれぞれの誘電率と摩擦係数の関係を明らかにする。さらに、異なる窒素含有率のCNx膜の評価から、誘電率を高め、より高面圧下で低摩擦を得るためのカーボン系硬質膜の設計指針を提案する。

### 3. 研究の方法

#### (1) 「潤滑油中超低摩擦発現ナノ構造変化層と境界潤滑層の誘電率のその場評価装置の開発」

研究代表者らの提案した従来の乾燥窒素ガス中での「超低摩擦発現ナノ構造変化層の摩擦時その場計測装置」の高い信頼性を有する摩擦機構を踏襲した「反射分光法を用いた潤滑油中超低摩擦発現ナノ構造変化層と境界潤滑層の誘電率のその場評価装置の開発」を行う。反射分光膜厚計は、本装置により、種々のカーボン系硬質膜において、摩擦力、ナノ構造変化層と潤滑膜の厚さと光学特性(屈折率と消衰係数)及び表面あらさを同時に計測し、実用的に重要な潤滑油中における超低摩擦発現の必要条件を明らかにする。具体的には、ナノ構造変化層と潤滑膜の比誘電率及び分極率の摩擦力に及ぼす影響を、種々のカーボン系硬質膜において明らかにする。

#### (2) 「カーボン系硬質膜の摩擦後のナノ構造層と吸着潤滑層のXPS分析」

ディスク上のカーボン系硬質膜の摩擦後のナノ構造層及びサファイア半球表面摩擦痕に残った吸着潤滑層をXPS分析し、結合種の割合から誘電率の変化の可能性を明らかにする。実際に潤滑油が分解や酸化を生じ、誘電率や分極率が変化することを計測し、光学的特性からの計測の有効性を実証する。

#### (3) 「量子化学分子動力学法シミュレーションによる摩擦によるカーボン系硬質膜と境界潤滑膜の誘電率と分極率の変化の可能性の実証」

カーボン系硬質膜と境界潤滑膜の誘電率と分極率が予備実験により、それぞれ大きく変化することが明らかになっている。屈折率はカーボンの数密度に依存し、消衰係数は $sp^3$ 及び $sp^2$ 構造の結合子の比に影響を受けることが考えられる。そのため、屈折率と消衰係数の関数である誘電率や分極率は、カーボン系硬質膜と潤滑油の炭化水素のナノ構造に影響を受けることが考えられる。しかし、それぞれの炭化水素の分子構造の変化からそのような大きな誘電率及び分極率の変化が物理現象として起こりえるか不明である。そこで、カーボン系硬質膜の摩擦面のカーボン構造の量子化学分子動力学法シミュレーションを行い、摩擦によるカーボン系硬質膜と境界潤滑膜の誘電率と分極率の変化の可能性を実証する。

### 4. 研究成果

#### (1) ベース油中 CNx の摩擦界面その場反射分光分析による摩擦メカニズムの解明

「潤滑油中超低摩擦発現ナノ構造変化層と境界潤滑層の誘電率のその場評価装置」を図1のように試作し、ベース油中でサファイア半球との摩擦を行い、摩擦繰り返す回数毎の摩擦係数と反射スペクトルを取得し、光学モデルから油膜厚

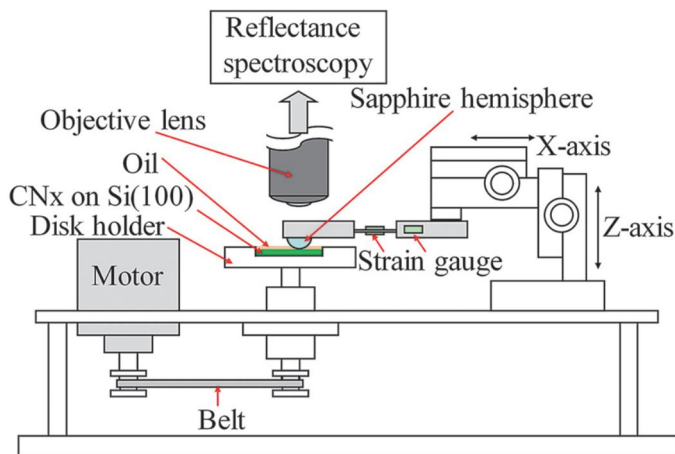


図1 試作した潤滑油中超低摩擦発現ナノ構造変化層と境界潤滑層の誘電率のその場評価装置

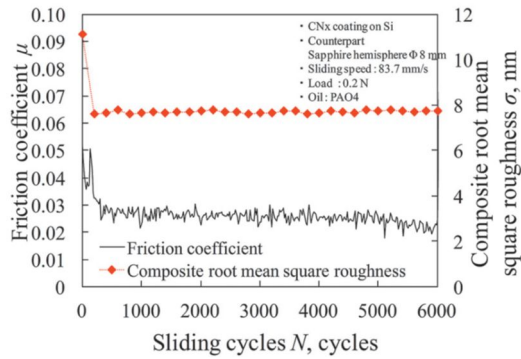


図2 摩擦係数と複合表面粗さの摩擦に伴う変化

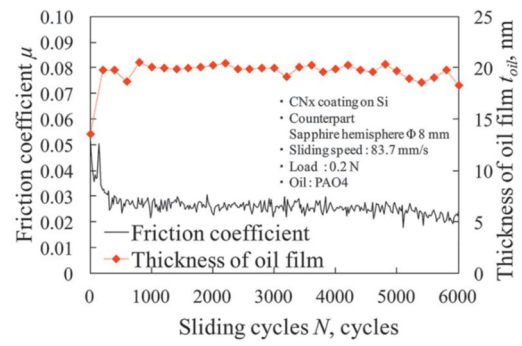


図3 摩擦係数と油膜厚さの摩擦に伴う変化

さ、表面粗さ、構造変化層と潤滑油吸着層の屈折率と消衰係数を推定し、されにそれらから分極率を推定した。図2に摩擦係数と両面の複合表面粗さの変化を示す。図より、表面粗さの減少と共に摩擦係数が減少したことがわかる。図3に摩擦係数と油膜厚さの変化を示す。図より油膜厚さの増加により摩擦係数が減少していることがわかる。また、図4に、摩擦係数とCNx膜の構造変化層の分極率の変化を示す。図より、CNx膜の構造変化層の誘電率が増加し、摩擦係数が減少していることがわかる。以上の結果より、CNx膜とサファイア半球のベース油中での摩擦において、表面粗さが減少し、潤滑状態が境界潤滑から混合潤滑となり、かつCNx膜の構造変化層の誘電率が増加し、油膜厚さが増加したために、摩擦係数が減少したメカニズムが考えられる。

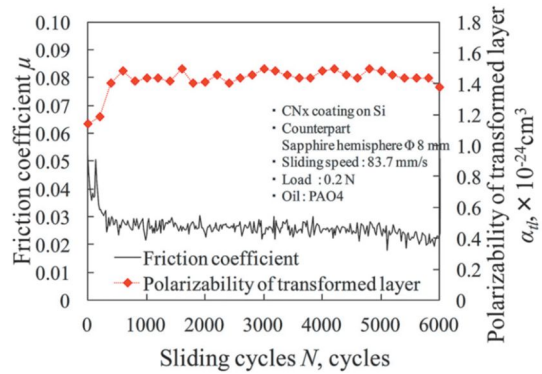


図4 摩擦係数と構造変質層の誘電率の摩擦に伴う変化

**(2) ベース油中 ta-CNx 膜の摩擦時反射分光分析その場観察による低摩擦メカニズムの解明**

「潤滑油中超低摩擦発現ナノ構造変化層と境界潤滑層の誘電率のその場評価装置」を用いて異なる窒素含有率の硬質な ta-CNx において、ベース油中摩擦における誘電率の影響を明らかにした。図5にベース油中での ta-CNx 膜とサファイア半球の摩擦係数の摩擦に伴う変化を示す。図より、窒素含有量が多いほど摩擦係数が摩擦に伴い減少し、小さくなることがわかる。図6に ta-CN<sub>0.14</sub> における摩擦係数と油膜厚さの摩擦に伴う変化を示す。図より、摩擦に伴い油膜厚さが1.5倍に増加していることがわかる。図7に油膜厚さと摩擦係数の関係を示す。図より、異なる窒素含有量の ta-CNx において、油膜厚さの増加と共に摩擦係数が減少し0.02程度の非常に低い摩擦係数まで減少可能であることが明らかとなった。次に、何故油膜厚さが増大したかを構造変化層の誘電率から検討した。

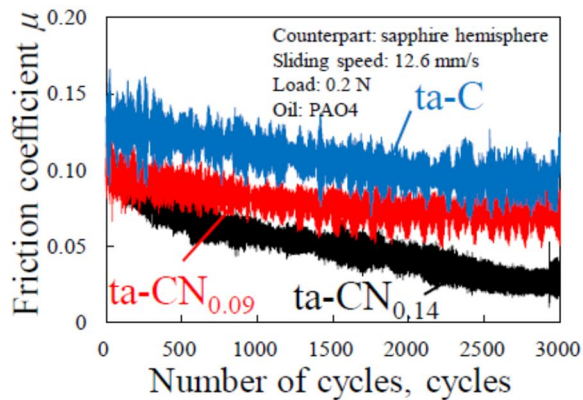


図5 ベース油中摩擦係数に及ぼす窒素含有量の異なる ta-CNx 膜における変化

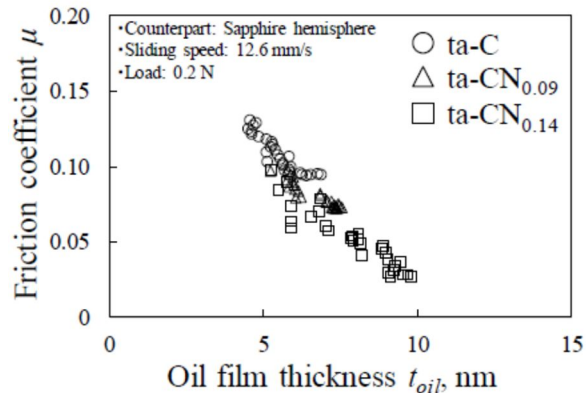


図6 ベース油中摩擦係数と ta-CNx 膜のベース油油膜厚さの関係

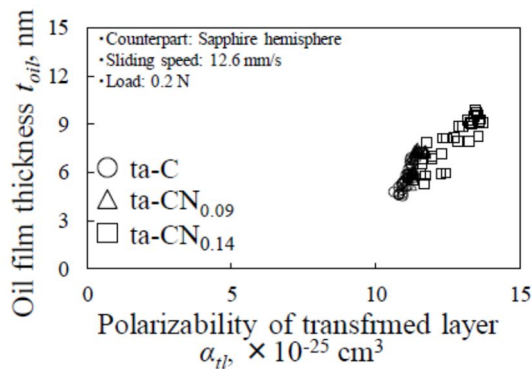


図7 ベース油中摩擦係数と ta-CNx 膜のベース油油膜厚さの関係

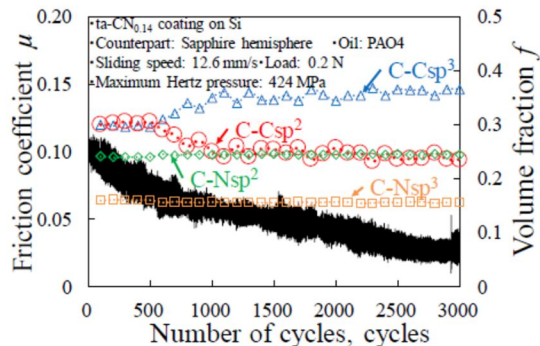


図8 ta-CNx 膜の構造変化層のベース油油膜厚さの関係

図7に油膜厚さと分極率の関係を示す。図より、ta-CNx 膜の構造変化層の分極率が増加するほど油膜厚さが厚くなるのがわかり、これにより潤滑状態における流体膜による荷重分担比が増加し低摩擦となったことが考えられる。次に、何故 ta-CNx 膜の分極率が摩擦により増加し、窒素含有率が多いほどそのように増加したかを、ta-CNx 膜の構造変化層の反射分光による屈折率と消費係数から推定した sp<sup>3</sup> と sp<sup>2</sup> 結合の分析結果から検討する。なお、これらの光学特性から得られた結合種の割合は XPS 分析により検証している。得られた結果から C-Csp<sup>2</sup> 結合の減少と C-Csp<sup>3</sup> 結合の増加により構造変化層の分極率が増加することが明らかとなった。

以上の結果得られた ta-CNx 膜のベース油中低摩擦メカニズムを図9に示す。

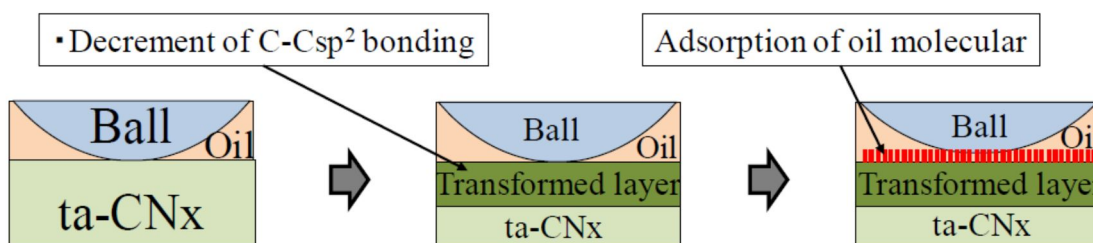


図9 ta-CNx 膜のベース油中低摩擦発現メカニズム

### (3)カーボン系硬質膜の摩擦の量子化学分子動力学法シミュレーション

図10にカーボン系硬質膜の摩擦点シミュレーションの結果を示す。図において機械的摩擦と化学的摩擦が生じ、極表面のカーボン原子の数密度が変化し、それに伴う屈折率と消費係数の変化、および連動した誘電率の変化が推定できる。

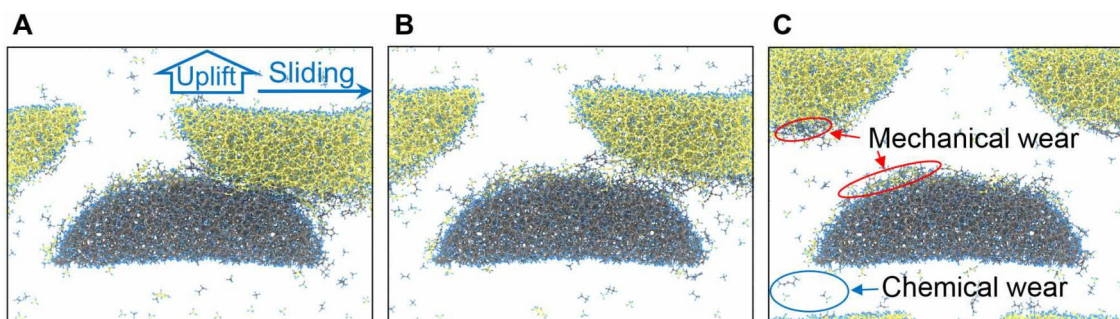


図10 カーボン系硬質膜の摩擦におけるカーボン密度の変化 (Wang et al., Sci. Adv. 2019;5:eaax9301)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 岡本竜也, 梅原徳次, 村島基之, 斉藤浩二, 眞鍋 和幹, 林圭二	4. 巻 63
2. 論文標題 ベース油中CNxの摩擦界面その場反射分光分析による 摩擦メカニズムの解明	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 トライボロジスト	6. 最初と最後の頁 755-767
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.18914/tribologist.17-00023	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 岡本竜也, 梅原徳次, 野老山貴行, 村島基之	4. 巻 85
2. 論文標題 ベース油中ta-CNx膜の摩擦時反射分光分析その場観察による低摩擦メカニズムの解明	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 日本機械学会論文集	6. 最初と最後の頁 1-16
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1299/transjsme.19-00071	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Wang, N. Yamada, J. Xu, J. Zhang, Q. Chen, Y. Ootani, Yuji Higuchi, Nobuki Ozawa, M.-I. De B. Bouchet, J. M. Martin, S. Mori, K. Adachi, M. Kub	4. 巻 5
2. 論文標題 Triboemission of hydrocarbon molecules from diamond-like carbon friction interface induces atomic-scale wear	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 1-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/sciadv.aax9301	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 2件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 村瀬 良, 梅原徳次, 野老山貴行, 村島基之, Lee Wooyoung
2. 発表標題 ta-CNx膜のベース油中摩擦における潤滑油温度の摩擦係数, 油膜厚さ及び構造変化層の分極率に及ぼす影響
3. 学会等名 日本機械学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Noritsugu Umehara
2. 発表標題 In-situ observation of friction surface with reflectance spectroscopy
3. 学会等名 The 8th International Conference on Manufacturing, Machine Design and Tribology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Noritsugu Umehara
2. 発表標題 "FRICTIONLESS" DIAMOND-LIKE COATINGS AND IN-SITU OBSERVATION USING REFLECTANCE SPECTROSCOPY
3. 学会等名 7th International Conference on Integrity, Reliability and Failure (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	野老山 貴行 (Tokoroyama Takayuki)  (20432247)	名古屋大学・工学研究科・准教授  (13901)	
研究分担者	徳田 祐樹 (Tokuda Yuki)  (30633515)	地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター・開発本部 マテリアル応用技術部プロセス技術グループ・主任研究員  (82670)	
研究分担者	川口 雅弘 (Kawaguchi Masahiro)  (40463054)	地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター・開発本部 マテリアル応用技術部プロセス技術グループ・上席研究員  (82670)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	村島 基之  (Murashima Motoyuki)  (70779389)	名古屋大学・工学研究科・助教    (13901)	
研究分担者	久保 百司  (Kubo Momoji)  (90241538)	東北大学・金属材料研究所・教授    (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
韓国	Korean Institute of Material Science			
中国	Shenzen University			