

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 8日現在

機関番号：82626

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22656161

研究課題名（和文） 高効率メカノケミカルプロセスによる高密着性DLC皮膜の
迅速創製研究課題名（英文） Rapid Fabrication of high-adhesion DLC (Diamond-Like Carbon)
Coatings by the Highly Effective Mechanochemical Process

研究代表者

林 直人 (HAYASHI NAOHITO)

独立行政法人産業技術総合研究所・環境管理技術研究部門・研究員

研究者番号：90396531

研究成果の概要（和文）： 機械振動加速されたボールの繰り返し衝突によってメカノケミカル効果を高効率に発現させる新規プロセス（ボールインパクト法）を開発し、DLC 皮膜の形成を試みた。またプロセス条件最適化のために、離散要素法に基づくシミュレーションモデルの開発を行った。実験装置の運転負荷上の制限により、行った実験範囲では DLC 合成を確認できなかったが、計算により、振動振幅と周波数を大きくすることで最大接触応力を3倍以上に増やす条件を導くことができた。

研究成果の概要（英文）： The novel process, the ball impact process, in which balls are accelerated and impacted repeatedly to activate mechanochemical effect efficiently were developed and the fabrication of DLC coatings was tried. In addition, to optimize process conditions, the numerical simulation model was developed on the basis of the discrete element method. Owing to the limitation of operation load for the experimental apparatus, synthesis of DLC could not be confirmed in the experimental conditions conducted; however, it was estimated by the simulations that the maximum contact stress given can increase up to more than tripled by increases in both the vibration amplitude and frequency.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,500,000	0	2,500,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	240,000	3,540,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：ボールインパクト法, メカノケミカル効果, DLC, 離散要素法

1. 研究開始当初の背景

DLC は Aisenberg と Chabot (1971年)により、イオンビーム蒸着法を用いて初めて作製され、ダイヤモンド構造である sp^3 結合、グラファイト構造である sp^2 結合の炭素原子の両方を含んだ非晶質構造をもち、通常は数%の水素を含んでいる。1 μm 程度の厚さ

の DLC 皮膜表面の摩擦係数は0.1程度と小さく、粗度が0.1 μm であり、ビッカース硬度は3000 Hv に達する。これらの特性により応用範囲が急速に拡大している。

DLC 皮膜は現在、プラズマ CVD 法やマグネトロンスパッタリング法等により作製されており、高エネルギーと高価な成膜装置

が必要で、また形成された皮膜と金属材料基板との密着性が低いことも指摘されている。したがって DLC 皮膜の一層の普及のためには、プロセスの省エネルギー・低コスト化と、基板との密着性の向上が不可欠である。

一方、遊星ボールミルなどを用いたメカノケミカル法は、常温・常圧条件下で活性反応場を供給できるプロセスとして知られているが、通常はその発生確率が小さく、長時間の処理を要する点に問題がある。

2. 研究の目的

本研究では上述した背景を鑑み、DLC 皮膜を、加速されたボールの衝突によって誘起されるメカノケミカル効果を利用して迅速に形成することを目的とする。そのために、まずは鉛直方向に高速振動加速したボールによって繰り返しインパクト処理を行う新規のメカノケミカルプロセス（ボールインパクト法）を提案する。炭化水素雰囲気下等でこのプロセスを行い、DLC の合成と高密着性皮膜の創製を目指す。また、離散要素法に基づく数値シミュレーションにより、プロセス条件の最適化を図る。

3. 研究の方法

(1) ボールインパクト法の開発

ボールインパクト法の概要を Fig. 1 に示す。コップ型の振動チャンバーに ZrO_2 や SUS などからなるボールと成膜用の粉末粒子を入れ、チャンバーにふたをするように金属基板を被せた後、チャンバーに高速な機械的振動を与えることで基板表面に繰り返しボールインパクトを与え、緻密かつ密着性の高い粒子皮膜を迅速に形成するプロセスである。処理は基本的に常温・常圧・空気雰囲気下で行われる。

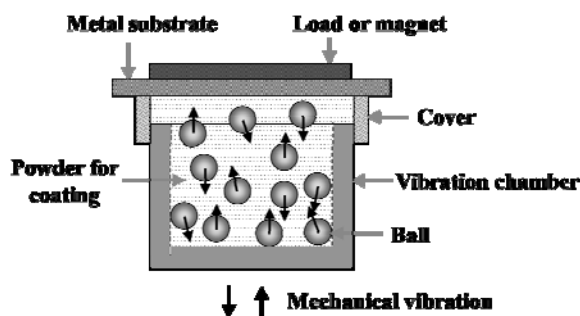


Fig. 1 Concept of the ball impact process

(2) ヒドロキシアパタイト粒子皮膜の形成

ボールインパクト法による粒子皮膜の形成性能を確認するため、作製した実験装置を使用し、コーティングが困難であるヒドロキシアパタイト粉末粒子を Ti 基板上に成膜する実験を行った。チャンバー内に投入するヒ

ドロキシアパタイトの量を 0.50 g とし、さらに Ti 基板表面には予め、エタノールに懸濁させたヒドロキシアパタイト粒子約 0.2 g を塗った後、エタノールのみ揮発させた（プレコーティング法）。チャンバーに対するボール充填率を 19%（質量：50 g）、処理時間を 30 min とした時に、ボール径を 0.50~10 mm まで変化させて実験を行った。

実験後、形成された皮膜の断面をイオンミリングし、反射電子像観察を行った。これにより皮膜-基板間界面の様子を観察すると共に、皮膜の厚さを測った。また、皮膜表面のスクラッチ試験を行うことにより、皮膜-基板間の密着性を測定した。

(3) 離散要素法に基づくシミュレーション

離散要素法に基づいて振動チャンバー内のボール挙動を解析するため、汎用ソフトウェア RFLOW（株式会社アールフロー）を使用し、シミュレーションモデルを作成した。ただし、皮膜を形成するための粉体粒子の存在は考慮していない。

ボールおよびチャンパー壁面の材質を実験と同じ ZrO_2 と仮定し、鉛直方向の弾性係数を $5.5 \times 10^9 \text{ N/m}^2$ 、せん断方向のそれを $2.1 \times 10^9 \text{ N/m}^2$ とした。これらは ZrO_2 ボールの直径 5.0 mm、ポアソン比 0.31、ヤング率 $2.1 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$ を用い、Hertz の弾性接触論より導くことができる。ボール間およびボール-壁間における反発係数は 0.5、摩擦係数は 0.6 と仮定した。タイムステップは計算安定性を考慮し $5.3 \times 10^{-7} \text{ s}$ とした。

まず直径 40 mm、高さ 40 mm の振動チャンパーを模擬した静止円筒内に、所定の個数のボールを等間隔で配置し、自由落下を開始して 1 s 間計算した。1 s 後には全てのボールは着地して静止しており、その堆積状態をボールの初期充填状態とした。その後、所定の振動振幅および周波数を与え、改めて計算を 5 s 間行った。タイムステップごとに、基板表面を示す円筒内部上面に対し垂直に与えられる接触力をその瞬間の接触面積で割った接触応力を全ての接触点に関して算出し、時間変化を得た。

シミュレーションにおいて、ボール充填率およびボール径を変化パラメータとした。今回、チャンパーの振動振幅は 40 mm、周波数は 20 Hz で固定した。まずはボール径を 5.0 mm とし、ボール充填率を 9.3~44% と変化させた。その際のボール質量は 25~120 g、個数は 64~307 個であった。次にボール充填率を 19%（質量：50 g）に固定した上で、ボール径を 1.0~25 mm まで変化させて計算を行った。この時のボール個数は 15921~1 個であった。

(4) DLC 皮膜の形成

雰囲気制御ボックス内を CH_4 ガスで置換し、 ZrO_2 ボールを所定条件にて装入した上で、SUS 基板を用いてボールインパクト法実験を行った。粉末粒子は入れていない。その際、(3) で行ったシミュレーション結果に基づき、より大きなボールインパクトが期待される実験条件 (ボール径: 1~3 mm, ボール充填率: 3.7%, 処理時間: 10 min) を選定した。

4. 研究成果

(1) ボールインパクト法の開発

ボールインパクト法実験を行うため、チャンバーが任意の振幅および周波数にて鉛直方向に正弦波振動するようにした、実験装置を作製した (Fig. 2)。鉛直方向振動は電気モーターの回転を鉛直方向に変換することで与えることができ、最大 50 Hz まで上げられる。振動振幅は 5~50 mm (peak-to-peak 10~100 mm) の範囲で変更可能である。ただし運転負荷には制限があり、振幅および周波数は最大加振力の制限値 (約 3000 N) 以内に収める必要がある。チャンバーとして、遊星ミルなどでよく使用される ZrO_2 製ミルポット (容積: 45 mL, 直径: 40 mm, 高さ: 40 mm) を使用した。装置を囲む雰囲気制御ボックスの中は、任意のガスで置換することが可能である。またこのボックスは騒音を低減させる役割も持っている。

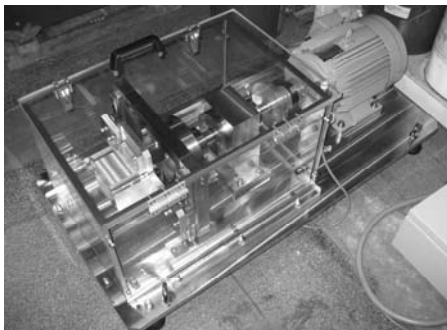


Fig. 2 Experimental apparatus

(2) ヒドロキシアパタイト粒子皮膜の形成

① 膜厚および断面の様子

Fig. 3 (a)-(d)に、ボール径が 1.0~10 mm の場合の皮膜断面反射電子像の例を示した。図において灰色は HAp, 白は Ti, 黒は樹脂または真空を示している。図より皮膜の厚さは明らかに均一でなく、平均をとるのが難しいが、ボール径 1.0, 3.0, 5.0, 10 mm の時にそれぞれ 6, 30, 50, 50 μm 程度であることが分かった。皮膜中には空隙が殆どなく、緻密な粒子皮膜が形成されている。

Fig. 3 (c)において右の円で囲った部分から、基板の中に皮膜が分散しているように見える部分が存在していることが分かり非常

に興味深い。また左の円には、基板の一部が皮膜の間に挟まっているように見える部分を示した。これらは強いボールインパクトにより基板の一部が塑性流動し、皮膜との機械的混合が行われたことを意味している。図 3 (d)の円中においても同じような現象が見られ、皮膜の密着性の向上が期待される。

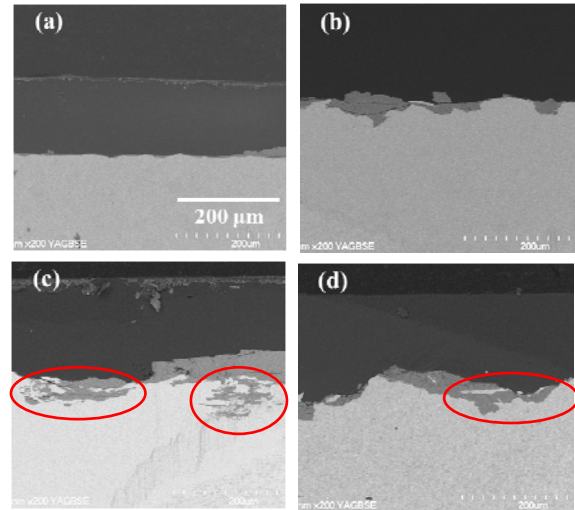


Fig. 3 BSE images of the cross section of coatings fabricated using balls of different diameters ((a) 1.0 mm, (b) 3.0 mm, (c) 5.0 mm, (d) 10 mm)

② 皮膜-基板間の密着性

ボール径 1.0~10 mm の場合に得られたサンプルに対してスクラッチ試験を行った。スクラッチ試験は 1 サンプルにつき 3 回行い、皮膜が完全に露出した時の垂直荷重の平均値を得た。Fig. 4 に結果を示す。ボールが大きくなるほど剥離時の垂直荷重は大きくなり、密着性が向上していることを示している。基板と皮膜の機械的混合はボール径 5.0 mm 以上のサンプルで頻繁に見られており、密着性の向上に貢献しているといえる。

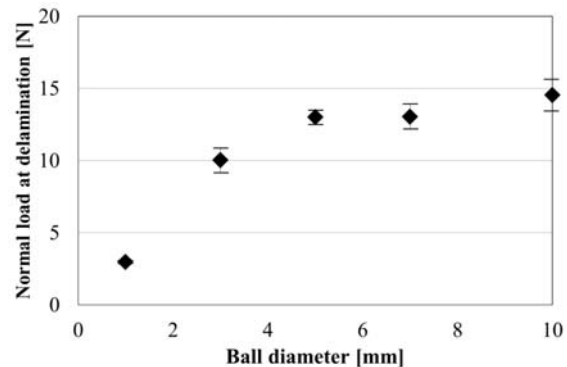


Fig. 4 Effect of the ball diameter on the normal load at delamination of HAp particle coatings

(3) 離散要素法に基づくシミュレーション
① ボールの挙動

Fig. 5 にボール径 5.0 mm, 充填率 19% (質量: 50 g, 個数: 125) の場合における, 計算によるボール挙動の典型的な時間変化を示した。図では右回りに時間が経過しており, 振動周波数が 20 Hz であるため, 1 周期分で 0.05 s かかっている。チャンバー内上面または下面には 0.025 s ごとに衝突する。125 個のボールはバラバラに衝突するのではなく, 毎回ほぼ一塊になって衝突する様子が分かる。

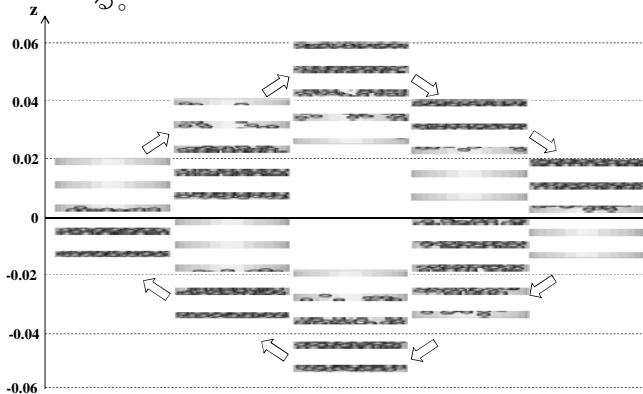


Fig. 5 Simulated movement of balls during vibration (diameter: 5.0 mm, filling fraction: 19%)

② 内部上面に与えられる接触応力

Fig. 6 に前述と同じ場合における, 時間 (4.8~5 s) と内部上面に与えられる接触応力との関係を示す。図より接触応力は一定間隔で出現しており, ボール衝突により内部上面に対し周期的に大きな力積を与えていることが分かる。ピーク値は 12000~14000 MPa に達しており, それぞれの接触半径が 0.5 mm 程度と小さいが, 計算上は 10 万気圧以上になることが予測される。ただし実際は, ボール表面やチャンバー内壁面は滑らかでなく細かい凹凸があり, またコーティングの場合にはボール-壁間に粉体粒子が存在して緩衝材の役割を果たすため, 計算値ほどの接触応力は働かないと考えられる。ボール群が衝突し始めてから完全に離れるまで 0.015~0.02 s 程度かかり, この間はピークに近い値で接触応力が掛かり続けている。

各プロットの接触応力の 4~5 s の平均値をとると 4384 MPa であった。本プロセスでは平均値よりも瞬間的な接触応力の大きさが重要になることも予想される。そこで 4~5 s におけるプロット個数基準の上位 0.1%, 1%, 10% に当たる値を調べたところ, それぞれ 12003 MPa, 9699 MPa, 6671 MPa であり, 平均値の 2.74 倍, 2.21 倍, 1.52 倍であった。

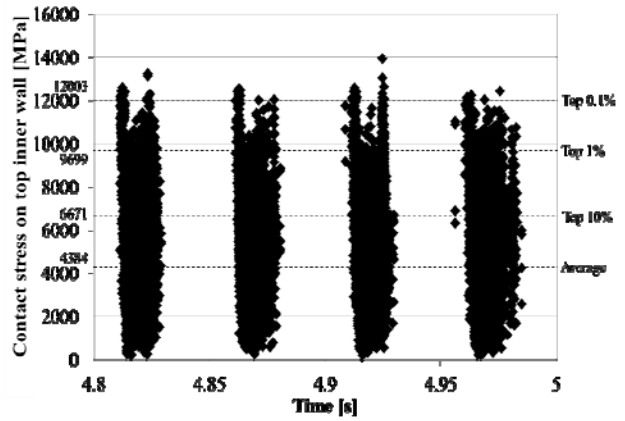


Fig. 6 Time change of the contact stress acting on the top surface of the inner wall (diameter: 5.0 mm, filling fraction: 19%)

③ ボール充填率の影響

Fig. 7 にボール径を 5.0 mm で一定とし, ボール充填率を 9.3~44% (質量: 25~120 g) まで変化させた場合の, 振動チャンバー内部上面に対する接触応力との関係を示した。

図よりボール充填率が大きくなると, 接触応力は徐々に減少し, 大きなボールインパクトを得るためにはボールは少ない方が良いことが分かる。壁面への力積はボール質量と速度の両方が影響するが, ボール量が増すと振動により加速される時間が短くなり, またボール間衝突も増えることでボール速度が減少してしまい, 衝突時の接触応力は減少する結果となることを示している。平均値に対する上位 0.1%, 1%, 10% の割合は, 充填率に余り関係なくほぼ一定となることが分かった。

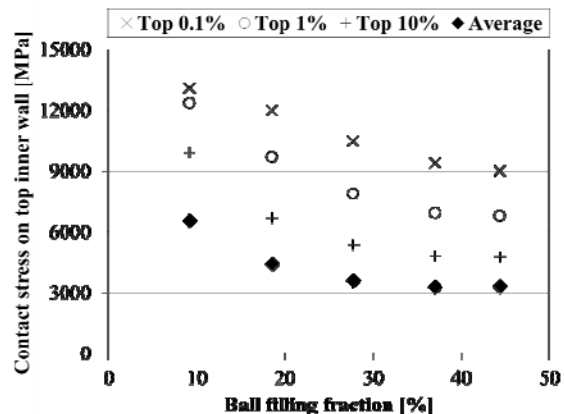


Fig. 7 Effect of the ball filling fraction on the contact stress acting on the top surface of the inner wall (diameter: 5.0 mm)

④ ボール径の影響

Fig. 8 にボール充填率を 19% (質量: 50 g) で一定とし, ボール径を 1.0~25 mm まで変

化させた場合の、チャンバー内部上面に対する接触応力との関係を示した。

図より、ボールが小さい方が接触応力の分布が広く、大きくなるにつれてバラツキが減少する傾向にあると分かる。ボール径が 7 mm 以上では、接触応力の平均値がほぼ 6000 MPa で一定であり興味深い。ボールが大きければ衝突時の垂直方向接触力は大きい、接触面積も大きくなるため、接触応力としては余り変わらなくなることを示している。ただしボールが小さい場合の方がボール個数が多いため、速度の減少も影響している。上位 1% および 10% 値はボール径 7 mm までは増加し、7 mm 以上で徐々に減少している。

一方、上位 0.1% 値はボール径の増大と共に減少する傾向を示しており、ボール径が 1.0 mm の時に最も大きな値となった。これはボール個数が 15921 個と多いために、ごく少数のボールは他のボールとの衝突を免れ、壁面衝突時の相対速度が大きかったことが予想される。壁との接触半径も小さくはなるが計算上、0.03~0.2 mm 程度で分布しており、例えばボール径が 5.0 mm の時 (0.1~0.5 mm) と比べて極端に小さい訳ではない。したがって、メカノケミカル反応の発現境界条件を超えるために大きなボールインパクトを得たい場合には、大きな相対速度を得つつボール間衝突を避けるため、1 mm 程度の小さなボールを少量使用の方が合理的であるといえる。これは③で述べたように、ボール量を減らす方が良いとの考察と一致する。

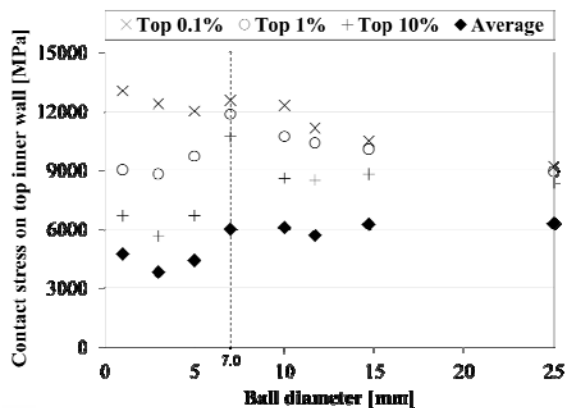


Fig. 8 Effect of the ball diameter on the contact stress acting on the top surface of the inner wall (diameter: 5.0 mm)

(4) DLC 皮膜の形成

最も大きな接触応力が得られ、メカノケミカル効果の発現確率が高まると考えられる条件である、ボール径 1~3 mm, ボール充填率 3.7% として実験を 10 min 行った。実験後、

基板表面のラマン分光分析を行ったが、DLC が形成されると観察される典型的なスペクトル (D バンドと G バンドの重ね合わせ) は確認できなかった。

更に大きなボールインパクトが得られれば DLC 合成の可能性は高まる。しかし今回は、実験装置の運転負荷制限 (最大加振力約 3000 N; 振動振幅 40 mm, 周波数 20 Hz に該当) のために、更に振幅や周波数を大きくした条件で実験を行うことができなかった。

そこで振幅を 40~50 mm, 周波数を 20~200 Hz の範囲で変えた場合のシミュレーションを行うことにより、より大きなボールインパクトが発生する条件を探索した。その際のボール径は 5.0 mm, 充填率は 19% で固定した。その結果、振幅 50 mm, 周波数 200 Hz の時に、ピーク値 40000~45000 MPa の接触応力が得られると予測された。これは (3) ②で述べたピーク値の 3 倍以上であり、今後実験装置の改良を経て実験を行ってゆく予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① Naohito HAYASHI, Shunkichi UENO, Sergey V. KOMAROV, Eiki KASAI and Tatsuya OKI: Fabrication of Hydroxyapatite Coatings by the Ball Impact Process, *Surface and Coatings Technology*, 査読有, Vol. 206, No. 19-20, pp. 3949-3954, 2012, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.03.066

[学会発表] (計 3 件)

- ① 林直人, ロマンコフ セルゲイ, 上野俊吉, コマロフ セルゲイ, 葛西栄輝: ボールインパクト法による HAp 皮膜の形成, 資源・素材学会平成 23 年度秋季大会, 2011 年 9 月 29 日, 名古屋
- ② Naohito HAYASHI, Sergey V. KOMAROV, Eiki KASAI and Tatsuya OKI: Numerical Simulation of the Ball Impact Process, The 11th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology (EARTH2011), 2011 年 11 月 2 日, 台湾
- ③ 林直人, 大木達也, 上野俊吉, コマロフセルゲイ, 葛西栄輝: ボールインパクト法により形成した HAp 粒子皮膜の物理特性, 資源・素材学会平成 24 年度春季大会, 2012 年 3 月 26 日, 東京

[図書] (計 0 件)

〔産業財産権〕

- 出願状況（計 0 件）
- 取得状況（計 0 件）

〔その他〕

該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

林 直人 (HAYASHI NAOHITO)
独立行政法人産業技術総合研究所・
環境管理技術研究部門・研究員
研究者番号：90396531

(2) 連携研究者

葛西 栄輝 (KASAI EIKI)
東北大学・大学院環境科学研究科・教授
研究者番号：50134044
村上 太一 (MURAKAMI TAICHI)
東北大学・大学院環境科学研究科・准教授
研究者番号：80374966