

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2014

課題番号：23246038

研究課題名(和文) 導電性硬質炭素膜によるダメージセンシング

研究課題名(英文) Damage sensing using the conductive hard carbon film

研究代表者

高木 敏行 (TAKAGI, Toshiyuki)

東北大学・流体科学研究所・教授

研究者番号：20197065

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、導電性硬質炭素膜の電気的特性、機械的特性、膜組織構造の繰り返し曲げに伴う経時変化を系統的に評価した。

はじめに、導電性硬質炭素膜の電気的特性への繰り返し曲げの影響と膜の疲労感受性を明らかにした。次に、振動前後における膜の微細構造を観察し、導電性硬質炭素膜の構造特性を詳述した。

その結果、導電性硬質炭素膜の疲労過程を非破壊的な手法で定量化することに成功し、金属を含む非晶質炭素膜の疲労センサとしての有用性を示すことが出来た。

研究成果の概要(英文)：In this study, we studied variations of the electrical and mechanical properties and the film structure of the conductive carbon film after cyclic bending test systematically.

Firstly we clarified the influence of the cyclic bending fatigue on electrical property and the fatigue sensitivity of the film. Then, we observed the microstructure of the film before and after bending and explained structure properties in detail. As a result, we succeeded in quantifying a fatigue process of the conductive carbon film by nondestructive technique and showed the usability as the fatigue sensor of the carbon film including the metal.

研究分野：保全学

キーワード：導電性硬質炭素膜 先端機能デバイス 機能性コーティング モニタリング

1. 研究開始当初の背景

現在の社会基盤の多くが戦後の高度成長期に整備され、そのほとんどが既に建設後20年以上を経過しています。そのため、これらの社会基盤は設計当初に想定していた以上の負荷や構造物の経年劣化、気候の変化等の理由により、しばしば予期せぬ破壊による損害をもたらす事態を引き起こしています。一方で、設計当初から30年～50年の運用を想定した設計によって建築された構造物、例えば原子力発電所や交通インフラなどにおいても、設計後に進んだ技術要求と新たな需要への対応などにより、過去には想定し得なかった負荷や劣化を受けることとなっています。

このような“劣化”したインフラ・構造物について、従来ではスクラップアンドビルドによる更新が一般的であり、常に新しい技術を追い求めてきました。しかし、地球温暖化や限りある資源の有効活用の観点から、あるものあるいはこれから作るものをより長く使い続ける思想へと社会的な背景が変わりつつあります。

長く使い続けるためのキーワードの一つに「保全」があります。「保全」とは、建築物等が完成してから取り壊すまでの間、建築物等の性能や機能を良好な状態に保つほか、社会・経済的に必要とされる性能・機能を確保し、保持し続けることと定義されています。分かりやすい事例としては、ビルや橋、トンネルなどの構造物が故障や破損した後に、それらを補修あるいは交換することによって機能を回復することが「保全」にあたります。

“壊れたら直す”ことも重要ですが、近年では“予期しない”事故を防ぐために、長期的視野に立って状態の変化を漏れなく発見(“状態監視”)し、異常部位を迅速に監視するヘルスマニタリングの概念が非常に重要となっています。

ヘルスマニタリングでは劣化・損傷部位の検出に重点を置いた一次モニタリングと、これらの部位の寸法・状態の検出に重きを置く二次モニタリングに分けて考えることが出来ます。広く用いられている一次モニタリング機器の代表例に、光ファイバー歪センサがあります。これは、光ファイバーセンサーが電磁ノイズに強く、分布型センサであり、なおかつ1本の光ファイバーの敷設で多数の点の計測が可能であるため、普及率などの観点からも利用価値が高いからに他なりません。「歪」はあらゆる構造物の破壊の原点となる物理的な要因であり、応力腐食割れなどの原因として広く知られています。しかし、光ファイバーには(1)システムが高価、(2)敷設は1本でよいが、破断した場合システム全体のモニタリングが出来なくなる、(3)センサ位置から離れた点の損傷は固有振動数変化などを利用するが固有振動数変化は一般に感度が悪いなどの問題があります。また、この光ファイバーは2次元的な測定が出来な

いため、実際の破壊や損傷の時間変化を捉えることが出来ないため、一次モニタリングにおいても事象の分布を測定できるようなセンサの開発が必須となっています。

次に、導電性炭素薄膜とセンサ機能性についてですが、ベースとなる非晶質炭素膜による表面改質技術は、耐摩耗性向上や摩擦係数低減による燃費向上、省資源性やエネルギー効率の改善をもたらす技術として期待されています。それ以外にも、高絶縁性、化学的安定性、高生体適合性という特性が注目されている材料であり、工業分野や医療分野における次世代の被覆材として応用研究が行われています。

化学気相合成法などにより作製される非晶質炭素膜は本来絶縁体ですが、酸素や水素の微量添加、あるいはナノサイズの金属粒を分散させることにより、導電性、さらには温度感受性や磁気感受性、応力感受性を付与することが可能です。そのため、金属を混入することによりセンサとしての機能性、例えば温度センサ、磁気センサといったような、ミクロンスケールの被覆による「センシング被覆技術」の開発が期待されています。

2. 研究の目的

導電性炭素薄膜のセンサ機能性と良好な摩擦摩耗特性に着目し、接触面の動的なモニタリングおよび静的状態モニタリングを実現する機能性コーティングの基礎原理の確立を目的とします。導電性炭素薄膜はナノクラスタ金属と絶縁非晶質炭素の複合材料であり、硬質炭素膜による低摩擦・低摩耗性とグラニューラ構造を形成する金属クラスタによる導電性を融合し、従来は基材の保護が主な目的であったコーティングを多機能化し、“状態監視”が可能なスマートコーティング技術を確立します。

3. 研究の方法

(1) 導電性炭素薄膜の添加元素の検討

非晶質炭素膜に金属を添加した導電性硬質炭素薄膜を成膜し、電気・磁気的特性を評価する。センサとしての基本的な性能を評価し、モニタリング用のセンサとするために、膜に添加する金属種とセンサ形状を最適化する。実施項目は以下の通り。 材料設計：非晶質炭素膜に電磁特性を付与する金属についての材料条件検討、 成膜技術：ナノクラスタ金属を含んだ非晶質炭素膜について成膜プロセスの最適化、 機能評価：原子間の結合状態の評価及び薄膜内部組織の直接観察を行い、薄膜内部に分散する金属クラスタの機能評価

(2) 導電性炭素薄膜の電磁特性評価

非晶質炭素膜に金属を添加した導電性硬質炭素薄膜の外場に対する応答性、機能特性などを評価する。

(3) 疲労プロセスと信号変化の相関評価

センサ薄膜を用いたモニタリングでは、疲労の進行によって変化する微小電流信号を適切に処理し、評価の信頼性を高めることが重要であることから、歪みと信号データとの相関を明らかにする。

(4) 薄膜のマクロ-ミクロ材料特性と疲労プロセスとの関係性評価

高サイクル数における炭素の結合状態、機械的特性の変化を評価する。また、電気抵抗変化を簡便かつ高精度に測定できる計測系を設計し、金属含有量や炭素の結合状態による感度の変化を詳細に評価する。

4. 研究成果

(1) 導電性炭素薄膜の添加元素の検討

平行平板型高周波プラズマ蒸着法及びスパッタリング法を組み合わせた手法を用いて導電性炭素薄膜を成膜した。製膜された膜は走査型電子顕微鏡、電子プローブ・マイクロアナライザー、透過型電子顕微鏡により以下のように評価した。スパッタ電力を固定した場合、作製した膜の膜厚が CH_4 流量の増大に伴って大きくなることが分かった。同様にスパッタ電力を固定した場合、作製した膜に含まれる金属含有率は CH_4 流量の増大に伴って少なくなることが分かった。作製した膜の微細組織を透過型電子顕微鏡 (TEM) にて観察した結果、膜は金属クラスタが分散しているグラニューラ構造 (図 1) であることが分かった。

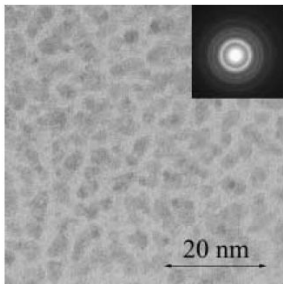


図 1: 導電性炭素薄膜の透過電子顕微鏡像

(2) 導電性炭素薄膜の電磁特性評価

金属を添加した非晶質炭素膜の四点曲げ試験を行い、四端子法抵抗測定装置によって測定した電気抵抗値と歪みの関係からゲージ率を算出し、準静的に与えた歪み感受性を評価した。その結果、膜の電気抵抗値は温度上昇に伴ってほぼ線形的に変化することが示された。実験結果より算出した抵抗温度係数 (TCR) は金属含有率の増大に伴って小さくなることが分かった (図 2)。また、グラニューラ材料の電気伝導モデルを用いて膜の抵抗温度係数を導出し、以下の結果を得た。モデルより導出した TCR と実験結果を比較した結果、定性的に同様の傾向を示し、金属含有率が大きくなる、もしくはクラスタサイズが大きくなることで TCR は小さくなることが分かった。

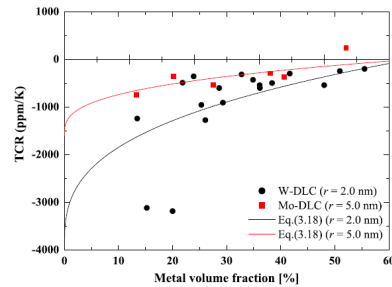


図 2: 添加金属 (W、Mo) 比率と抵抗温度係数の相関

(3) 疲労プロセスと信号変化の相関評価

膜の疲労センサとしての検討として、繰り返し曲げ試験により導電性炭素薄膜の静歪み感受性を評価し、振動試験により動歪み感受性を評価した。さらに、高サイクル歪み試験により膜の疲労強度を評価した。その結果、

振動試験において曲げ回数と共に膜の機械的強度、および膜を構成する炭素間の結合状態が変化することが分かった。膜中の金属クラスタの有無が結合状態の変化と関連し、膜の電気抵抗が変化することの原因として、出力信号の変化が炭素の結合状態に由来する可能性を示し、DLC と金属クラスタ周辺の炭素の結合状態が深く関係していることを見出した。繰り返し歪みを付与する振動試験において、曲げ回数と共に抵抗が増加することを明らかにした。金属含有量や金属の粒径はセンサの感度に大きく寄与し、疲労サイクル数と膜組織変化との間に相関関係 (図 3) を見出した。

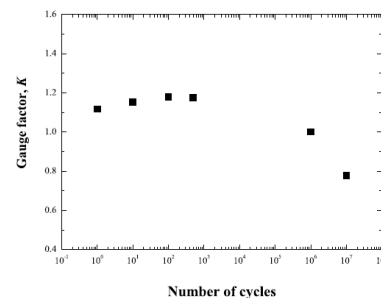


図 3: 高サイクル疲労における繰返し回数とゲージ率の相関

(4) 薄膜のマクロ-ミクロ材料特性と劣化プロセスとの関係性評価

Mo を含む炭素薄膜では、振動試験後の微細組織を TEM により観察した結果、振動の前後で膜の構造的な破壊、同様に金属クラスタの分散状態やサイズに変化は見られなかった。従って、電気的特性の変化の要因は物理的な破壊によるものではないことが示された。そのため、繰り返し歪みによる膜の電気的特性の変化のメカニズムを原子の結合状態の観点から検討し以下の結果を得た。製膜手法と金属含有量の異なる膜を作製し、ラマン分光分析による評価を行った結果、膜内の水素の有無によって炭素の結合状態が異なり、水素を含む膜においても金属を含むことによ

ってラマンスペクトルに変化が現れることを確認した。振動によるラマンスペクトルの変化から、Mo-DLC膜において sp^3 結合比が増大していることが確認された(図4)。

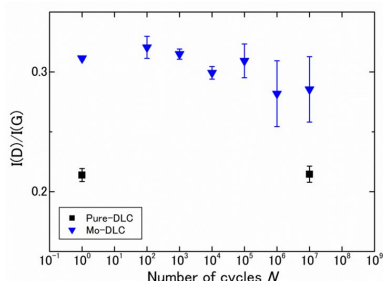


図4：ラマンスペクトルにおける $I(D)/I(G)$ 比と振動回数の相関

以上の結果より、導電性炭素薄膜の繰返し曲げ歪みに対する疲労過程を非破壊的な手法で評価することによって、疲労度合の定量化が可能であることを示した。また、疲労感受性について薄膜構造の観点から明らかにし、膜の疲労センサとして可能性を示すことに成功した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計27件)

高木敏行、疲労センサの研究開発現状、検査技術、査読無、19巻、2014、1-5

Pengfei Wang、Toshiyuki Takagi、Takanori Takeno、Hiroyuki Miki、Early fatigue damage detecting sensors- A review and prospects、Sensors and Actuators、査読有、A198、2013、46-60
10.1016/j.sna.2013.03.025

高木敏行、汪朋飛、三木寛之、竹野貴法、疲労損傷検出センサの現状と展望、非破壊検査、査読無、62巻、2013、311-315

Tetsuya Uchimoto、Toshiyuki Takagi、Keitaro Ohtaki、Yoichi Takeda、Akira Kawasaki、Electromagnetic modeling of fatigue cracks in plant environment for eddy current testing、International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics、査読有、39、2012、261-268
10.3233/JAE-2012-1469

Takeshi Ohno、Takanori Takeno、Hiroyuki Miki、Toshiyuki Takagi、Microstructural design for fabrication of strain sensor utilizing tungsten-doped amorphous carbon coatings、Diamond & Related Materials、査読有、20、2011、651-654
10.1016/j.diamond.2011.03.003

[学会発表](計72件)

三木寛之、高橋真美、小助川博之、竹野貴法、高木敏行、非晶質炭素膜-金属クラス

タ複合材料の繰返し歪みに伴う疲労特性、第28回ダイヤモンドシンポジウム、2014年11月20日、東京電機大学(東京都)

Hiroyuki Kosukegawa、Mami Takahashi、Julien Fontaine、Takanori Takeno、Hiroyuki Miki、Toshiyuki Takagi、Development of Smart Fatigue Sensor using Metal-containing Amorphous Carbon Coatings、The eleventh International Conference on Flow Dynamics(招待講演)、2014年10月9日、仙台国際センター(宮城県・仙台市)

高橋真美、三木寛之、竹野貴法、小助川博之、高木敏行、金属を含む非晶質炭素膜の繰返し歪みに伴う疲労特性評価、日本機械学会東北支部第49期講演会、2014年3月14日、東北大学(宮城県・仙台市)

三木寛之、高橋真美、佐藤廉彦、竹野貴法、小助川博之、高木敏行、An Amorphous Carbon Film-Metal Cluster Composite Sensor for Fatigue Degree Estimation、第23回日本MRS年次大会(招待講演)、2013年12月9日、横浜開港記念会館(神奈川県・横浜市)

Toshiyuki Takagi、Tetsuya Uchimoto、Hiroyuki Miki、Hiroyuki Kosukegawa、Development of Non-destructive Evaluation Technique and Health Monitoring Method of Structures and Understanding of the Functionality and Application to Energy-saving of a Hard Carbon Coating Materials、The 10th International Conference on Flow Dynamics、2013年11月27日、仙台国際センター(宮城県・仙台市)

Hiroyuki Miki、Takanori Takeno、Hiroyuki Kosukegawa、Toshiyuki Takagi、Development of Functional Hard Carbon Coating for Machine and Structural Materials、The 10th International Conference on Flow Dynamics、2013年11月27日、仙台国際センター(宮城県・仙台市)

Mami Takahashi、Hiroyuki Miki、Takanori Takeno、Toshiyuki Takagi、Evaluation of Fatigue Process of Molybdenum-Containing Diamond-like Carbon Coating for Sensor Application、The 10th International Conference on Flow Dynamics、2013年11月25日、仙台国際センター(宮城県・仙台市)

三木寛之、竹野貴法、高木敏行、機械・構造材料のための機能性硬質炭素コーティング、日本機械学会年次大会(招待講演)、2013年9月11日、岡山大学(岡山県・岡山市)

三木寛之、佐藤廉彦、高橋真美、竹野貴法、高木敏行、非晶質金属-金属クラスタ複合材料を用いた薄膜センサの高感度化、日本機械学会年次大会、2013年9月11日、岡山大学（岡山県・岡山市）

Hiroyuki Miki、Takanori Takeno、Hiroyuki Kosukegawa、Toshiyuki Takagi、Metal-containing diamond-like carbon composite films for fatigue frequency monitoring、The 16th International Symposium on Applied Electromagnetics and Mechanics（招待講演）2013年8月2日、Quebec市（カナダ）

Pengfei Wang、Mami Takahashi、Takanori Takeno、Hiroyuki Miki、Toshiyuki Takagi、Evaluation of Mo-DLC coating as a fatigue monitoring sensor、第21回MAGDAコンファレンス、2012年11月22日、仙台市戦災復興記念館（宮城県・仙台市）

高橋真美、竹野貴法、三木寛之、高木敏行、金属を含む非晶質炭素膜の疲労センサとしての機能性評価、第26回ダイヤモンドシンポジウム、2012年11月20日、青山学院大学（東京都）

Hiroyuki Miki、Toshiyuki Takagi、Takanori Takeno、Koshi Adachi、Julien Fontaine、Michel Belin、Sandrin Bec、Thierry Le Mogne、Metal-containing DLC: Toward a Smart Coating、The 9th International Conference on Flow Dynamics、2012年9月20日、ホテルメトロポリタン仙台（宮城県・仙台市）

三木寛之、高橋真美、竹野貴法、高木敏行、モリブデンを含む非晶質炭素膜の繰返し曲げによる電気的特性への影響評価、日本機械学会2012年度年次大会、2012年9月11日、金沢大学（石川県・金沢市）

高木敏行、三木寛之、竹野貴法、ナノクラスタ金属を分散したダイヤモンドライクカーボンを用いたコーティングとそのセンサ応用、第25回ダイヤモンドシンポジウム2011年12月9日、産業技術総合研究所（つくば市、茨城県）

Takanori Takeno、Takeshi Ohno、Hiroyuki Miki、Toshiyuki Takagi、Evaluation of metal-containing diamond-like carbon coatings as a vibration sensor、15th International Symposium on Applied Electromagnetics and Mechanics、2011年9月7日、Naples（イタリア）

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ifs.tohoku.ac.jp/asel/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高木 敏行（TAKAGI, Toshiyuki）
東北大学・流体科学研究所・教授
研究者番号：20197065

(2) 研究分担者

三木 寛之（MIKI, Hiroyuki）
東北大学・学際科学フロンティア研究所・准教授
研究者番号：80325943

竹野 貴法（TAKENO, Takanori）
東北大学・工学研究科・助教
研究者番号：00451617

(3) 連携研究者

松本 康司（MATSUMOTO, Koji）
独立行政法人宇宙航空研究開発機構・総合技術研究本部・主任研究員
研究者番号：10470072

伊藤 耕祐（ITO, Kosuke）
日本大学・工学部・准教授
研究者番号：40420004