

平成 22 年 5 月 1 日現在

研究種目： 基盤研究(A)  
 研究期間： 2007 ～ 2009  
 課題番号： 19206020  
 研究課題名(和文) 硬質膜のなじみ過程制御による超低摩擦と超耐摩耗を両立した硬質膜設計指針の確立  
 研究課題名(英文) Establishment of design method for ultra low friction and high wear resistant hard coating with the control of running-in process in friction  
 研究代表者  
 梅原 徳次 (UMEHARA NORITSUGU)  
 名古屋大学・大学院工学研究科・教授  
 研究者番号： 70203586

## 研究成果の概要 (和文)：

次世代自動車部品では、潤滑油無しで摩擦係数が 0.01 以下でかつ著しく耐摩耗性に富む部品表面が求められている。摩擦に伴う極表面層の構造変化及び平滑化をともなう「なじみ過程」を制御する手法として、アモルファス窒化炭素膜に数 nm のカーボンオーバーコートが付与する方法、紫外線を照射する方法の提案、なじみ過程を詳細に観察するコンパクト摩擦対による評価法の提案を行い、それらの有効性も実証した。

## 研究成果の概要 (英文)：

Ultra low friction and ultra high wear resistant hard coatings have been attention for advanced automobile industries. Some new processes for the control of running-in process in friction were proposed and verified as promising processes with extra carbon thin overcoat on a-CNx coatings and irradiation of the ultra violet ray to the a-CNx coatings. Also new experimental method with compact friction pair system was proposed for the SEM observation of wear scar after repeated impacts.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	17,000,000	5,100,000	22,100,000
2008 年度	9,500,000	2,850,000	12,350,000
2009 年度	2,700,000	810,000	3,510,000
年度			
年度			
総計	29,200,000	8,760,000	37,960,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・設計工学・機械機能要素・トライボロジー

キーワード：トライボロジー，機械要素，硬質カーボン膜

## 1. 研究開始当初の背景

次世代の自動車部品において、摩擦係数が 0.01 以下の超低摩擦と比摩耗量が  $10^{-8} \text{mm}^3/\text{Nm}$  以下の超耐摩耗を両立するしゅう動面が求められている。しかし、一般に超

低摩擦のために固体潤滑膜などの軟質膜をコーティングした場合、軟質であるため耐摩耗性は乏しい。また、固体潤滑膜は低表面エネルギーの材料で相手面との凝着を防ぐため、基板との密着性が乏しくはく離しやすく

なる。以上の理由から超低摩擦で超耐摩耗表面は実現していない。

このような摩擦が小さく耐摩耗性に富む次世代のトライボ被膜として、カーボン系の DLC 膜やアモルファス窒化炭素膜(a-CN<sub>x</sub> 膜)が注目されている。1998 年, DLC 膜において, 米国のアルゴン国立研究所やフランスのリヨン工科大学において、特有の DLC 膜が超高真空中でも 0.01 以下の超低摩擦係数が得られることを報告している。一方, 日本においては, 研究代表者は, 1998 年 5 月, 米国のグループと同時期に, 更に高硬度で耐摩耗性が期待されるアモルファス窒化炭素膜(a-CN<sub>x</sub> 膜)において, わずか 10%at の窒素含有でも 0.007 の超低摩擦が無潤滑条件で得られることを「コーティングと薄膜の国際会議」において世界で初めて発表した。このような DLC 膜や CN<sub>x</sub> 膜は実験室等の安定した実験条件下では良好なデータをだすが, 接触部や摩擦材料としては致命的な欠陥があることが明らかになってきた。それは, 高硬度の膜は一般に脆性でありかつ高剛性であるため初期のなじみ過程が適切であれば, 少ない摩擦繰り返し数で超低摩擦や耐摩耗となるが, 不適切である場合は摩耗が激しく使用できない事である。しかし, 硬質膜のなじみ過程制御の指針は全くない。そのため超低摩擦と超耐摩耗を両立させるためにはなじみ過程に有利な硬質膜の設計指針を確立することが急務の課題である。

## 2. 研究の目的

次世代の自動車部品で求められている超低摩擦, 超耐摩耗しゅう動面の開発のために, カーボン系硬質膜である a-CN<sub>x</sub> 膜と DLC 膜のなじみ過程の制御方法を提案し, その有効性を明らかにする。また, 衝突摩耗における塑性変形を伴う摩耗におけるなじみ過程を明らかにする。具体的には,

- (1) a-CN<sub>x</sub> 膜に事前に数 nm のカーボン膜をオーバーコートする事によるなじみ過程促進方法を提案し, なじみ過程の促進効果を実証する。
- (2) a-CN<sub>x</sub> 膜と DLC 膜に種々の波長の紫外線を照射し, a-CN<sub>x</sub> 膜の摩擦摩耗特性及びなじみ特性に及ぼすに効果を明らかにする。
- (3) 硬質膜の衝突摩耗における「雰囲気制御なじみ過程観察装置」を試作し, 摩擦繰り返し実験と FE-SEM 等による詳細な観察, なじみ過程における微小突起の変形と摩耗モデルの提案を行う。

## 3. 研究の方法

(1) 次世代の自動車部品の硬質膜として期待されている a-CN<sub>x</sub> 膜において超低摩擦の発現するメカニズムから, なじみを促進する表面創製方法として a-CN<sub>x</sub> 膜の極表面に数 nm の炭素層(カーボンオーバーコート)を成膜時に形成することを提案する。本手法の有効

性を実証するために, 異なるカーボンオーバーコート厚さの a-CN<sub>x</sub> 膜試験片を作製し, カーボンオーバーコート厚さが初期摩擦係数

(摩擦試験開始 1 サイクル目の摩擦係数)に及ぼす影響, なじみ期間(摩擦係数が 0.05 以下, かつ摩擦係数の変動幅が 0.02 以下の安定した摩擦係数を維持するまでの期間)に及ぼす影響, なじみ期間終了後の安定した摩擦係数に及ぼす影響を明らかにする。次に, カーボンオーバーコート膜及び a-CN<sub>x</sub> 膜の表面を原子間力顕微鏡 (AFM) により観察し, 摩擦後の摩耗痕観察から比摩耗量を明らかにする。また, これらの膜の極表面硬さ, 摩擦前後の構造変化を明らかにするため, ナノインデンテーションテスター及びラマン分光分析手法を用いて硬さの測定と I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 比及び G ピーク位置の変化を明らかにする。

(2) a-CN<sub>x</sub> 膜の超低摩擦発現のメカニズムは, 窒素雰囲気下での摩擦による a-CN<sub>x</sub> 膜表面のグラファイトのような構造への変化, 及び相手材料表面に形成される移着膜が重要であると報告されている。そこで, 従来摩擦により引き起こされる構造変化を簡便に行う手法として紫外線照射による a-CN<sub>x</sub> 膜摩擦特性向上の可能性について検討した。紫外線のエネルギーは,  $E=h(c/\lambda) \times N_A$  ( $h$  はプランク定数,  $c$  は光速,  $\lambda$  は光の波長,  $N_A$  はアボガドロ数)により算出され, C-N 結合以上のエネルギーにより結合を切断し, a-CN<sub>x</sub> 膜に含有される窒素原子の膜外への脱離に伴う, グラファイトのような構造を有する a-CN<sub>x</sub> 膜の取得について検討した。具体的には, 窒素含有量の異なる a-CN<sub>x</sub> 膜に(窒素含有量を x 部分に表記)紫外線を照射し, 窒素雰囲気下, 大気中紫外線照射下, PAO(ポリアルファオレフィン)潤滑下における摩擦試験を行った。紫外線照射が CN<sub>x</sub> 膜表面の構造に及ぼす影響, 及び種々の雰囲気下における摩擦特性に及ぼす影響を明らかにした。

(3) 硬質膜の衝突摩耗におけるなじみ過程による表面の様子を詳細に観察するためには, 摩擦繰り返しに伴う両面の様子を SEM 内で詳細に観察することが必要である。しかし, SEM チャンバー内での摩擦実験であるため, 無潤滑下での摩擦条件であり, 実際のエンジン内と同様の潤滑下でのその場観察は困難である。そこで, 本研究では繰り返し摩擦試験機を試作し, 所定の摩擦条件下で摩擦した後, FE-SEM により, ディスク摩擦面とピン先端を 50 万倍までの高倍率で詳細に観察し, 面圧, 接触角度を変えた実験条件下での, 摩耗形態が, 「微小突起の塑性変形に基づく摩耗」, 「微小突起の疲労破壊による摩耗」, 「微小突起の酸化等の化学反応に伴う反応生成物の摩耗」あるいは「摩耗粒子によるアブレシブ摩耗」であるかを明らかにし, 摩耗モデルの提案を試みる。なお, 摩擦面の微小突起

の摩擦繰り返し数に伴う変形と破壊の連続観察を行うために、図1に示すような「コンパクト摩擦試験対」として、摩擦繰り返し試験後、摩擦試験対ホルダごと FE-SEM 内でディスク摩擦面とピン先端をホルダからはずさずに同じ箇所を正確に観察する事が可能である。また接触の角度が変更可能である。

さらに、ピンとディスク先端の塑性変形を有限要素法によりシミュレーションし、塑性変形量と摩耗体積の区別を試みた。

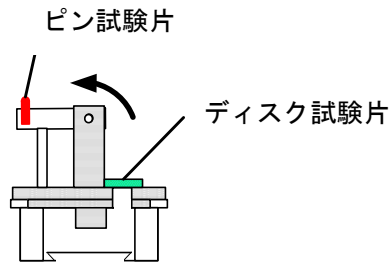


図1 衝突摩耗面の繰り返し観察のための「コンパクト摩擦試験対」

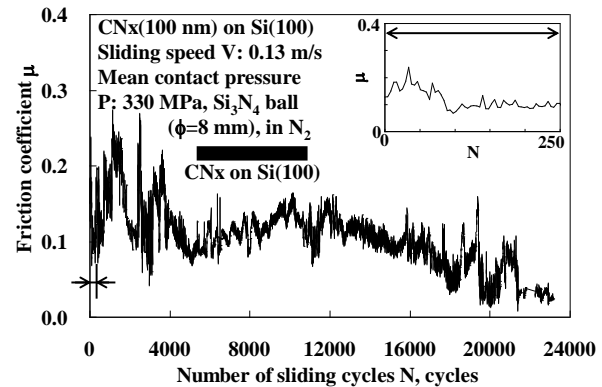
#### 4. 研究成果

(1) 図2(a)と(b)に a-CN<sub>x</sub> 膜だけの場合と 3nm の厚さのカーボンオーバーコートを成膜した CN<sub>x</sub> 膜の場合の窒素中における摩擦繰り返し数に伴う摩擦係数の変化を示す。CN<sub>x</sub> 膜のみを成膜した場合、図2(a)に示すように初期摩擦係数は 0.12~0.25 程度であった。その後、摩擦を繰り返すと摩擦係数は 0.05-0.27 の範囲で大きく変動し、12000 cycles 程度から摩擦係数は徐々に減少し、約 21000 cycles となったところで 0.04 程度の摩擦係数を示した。一方、図2(b)に示すように、CN<sub>x</sub> 膜表面にカーボンオーバーコートを 3 nm 成膜した場合、初期摩擦係数は約 0.08 であり、40 cycles 後には 0.05 以下の低摩擦係数を示した。その後、130 cycles 程度からさらに摩擦係数は減少し、400 cycles 程度繰り返し摩擦した後は 0.01-0.015 程度まで摩擦係数が減少した。これらの図からなじみ期間（摩擦係数の値が 0.05 以下でかつ摩擦係数の変動幅が 0.02 以下）に及ぼすカーボンオーバーコートの影響を検討した。a-CN<sub>x</sub> 膜のみの場合 21000cycles であったのが、3nm のカーボンオーバーコート 400cycles になりなじみ過程の著しい短縮に成功した。また、比摩耗量においては、窒素中摩擦試験後の比摩耗量を測定した結果、カーボンオーバーコートを 3 nm 成膜した場合に最も低い約  $1.8 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  が得られ、CN<sub>x</sub> 膜のみの場合に比べ約 1/3 倍に減少し超耐摩耗を達成した。

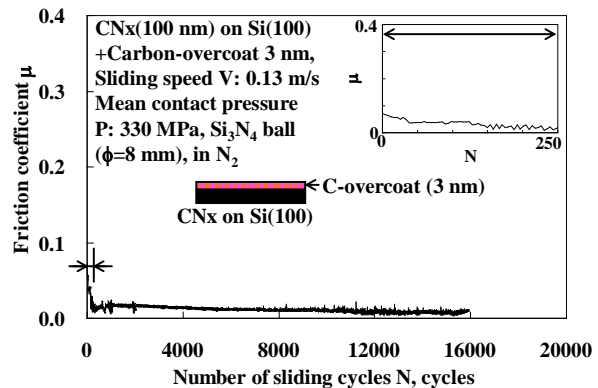
これらの試験片において摩擦試験前後で  $I_D/I_C$  比は増加し、カーボンオーバーコートをした試験片でも G ピーク位置が  $1560 \text{ cm}^{-1}$  程度に増加した。CN<sub>x</sub> 膜表面に 3 nm のカーボンオーバーコートを成膜した場合、 $I_D/I_C$  比の増

加量はすべての試験片の中で最も大きく 0.87 から 0.91 に増加した。また G ピーク位置の摩擦前後での変化量も 3 nm の場合、 $1534 \text{ cm}^{-1}$  から  $1560 \text{ cm}^{-1}$  まで増加していた。これらの結果は、CN<sub>x</sub> 膜極表面がグラファイトのような構造へ変化したことを示しており、従来報告されている CN<sub>x</sub> 膜の超低摩擦現象発現時と一致する結果となった。

(2) a-CN<sub>x</sub> 膜に紫外線を照射し、その後の組成分析を行った。AES 分析の結果、CN<sub>0.09</sub> 膜の極表面における窒素含有量は、紫外線照射により減少したことが明らかとなった。特に 365 nm の紫外線照射により、CN<sub>0.09</sub> 膜の表面から窒素原子の脱離が顕著に起きたことが明らかとなった。次に、紫外線照射によるなじみ短縮の効果を調べた。ここでは、摩擦係数が 0.05 以下で安定するまでの期間をなじみのための摩擦繰り返し数と定義し、CN<sub>0.19</sub> 膜における各波長の紫外線照射後のなじみのための摩擦繰り返し数と照射時間の関係を調べた。その結果、紫外線の波長が 254nm, 314nm 及び 365nm の何れにおいても、



(a) a-CN<sub>x</sub> 膜 (カーボンオーバーコート無し)



(b) a-CN<sub>x</sub> 膜 (3nm カーボンオーバーコート)

図2 乾燥窒素中の a-CN<sub>x</sub> 膜の摩擦特性

CN<sub>0.19</sub> 膜のなじみ過程は短縮され、最大で 60% 減少したことが明らかになった。安定して得られる平均摩擦係数も紫外線照射により減少し、312 nm の紫外線を 120 min 照射した場合、摩擦係数は 0.01 以下となった。次

に、PAO 潤滑下における CN<sub>0.12</sub> 膜の 25000 ~30000 cycles の平均摩擦係数を図 3 に示す。図 3 より、as-deposit CN<sub>0.12</sub> 膜の摩擦係数が 0.040 であったのに対し、254 nm の紫外線を 240 min 照射することで摩擦係数が 0.016 まで減少する事が明らかになった。

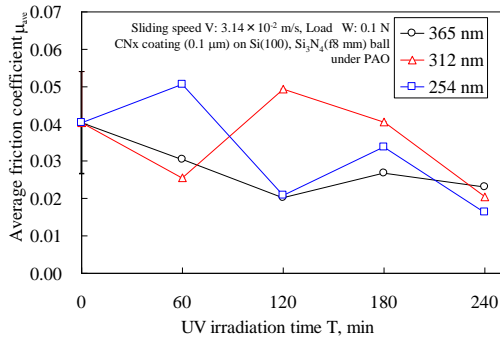
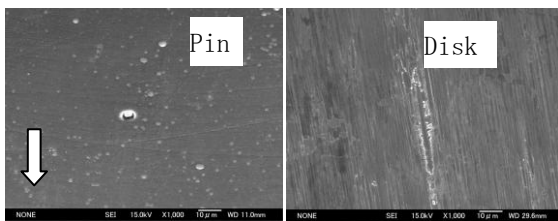
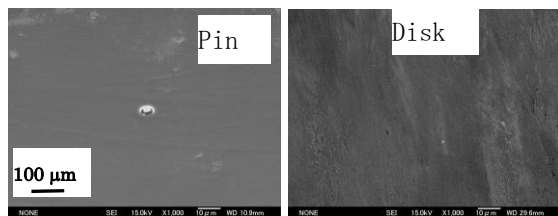


図 3 PAO 中の a-CN<sub>x</sub> 膜の平均摩擦係数に及ぼす照射紫外線の波長と照射時間の影響

(3) DLC を成膜したピンと炭素鋼ディスクの衝突摩耗試験において「コンパクト摩擦試験対」を用いて衝突繰返し数に伴う摩耗面の形態を詳細に観察した。図 4 (a) 及び (b) に、衝突角度 45°、最大衝突荷重 220N における衝突回数 200 回と 10000 回のピン及びディスクの SEM 写真をそれぞれ示す。摩耗初期、初期 DLC ピン表面の粒子によるディスクのアブレシブ摩耗が観察された。摩耗がさらに進行すると、ピン表面の粒子は摩耗により消滅し、ピンとディスクの摩耗痕表面が徐々に平坦化することが見られた。初期摩耗では潤滑の効果は乏しく摩耗形態はアブレシブ摩耗と考えられるが、定常時は凝着摩耗と考えられた。SEM 観察結果から推定された塑性変形に



(a) 衝突繰返し数 200 回後



(b) 衝突繰返し数 10000 回後

図 4 衝突後の DLC 膜ピンと炭素鋼ディスクの SEM 像

伴うなじみ過程進行の可能性の検討のために有限要素法によりピンが衝突した場合のディスクの塑性変形のシミュレーションが行われた。得られた結果の例を図 5 に示す。

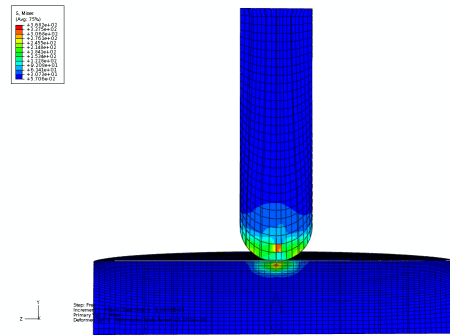


図 5 DLC 膜への炭素鋼ピンの衝突に伴う Mises 応力分布

## 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王懐鵬, 野老山貴行, 梅原徳次, 不破良雄, CN<sub>x</sub> 膜の摩擦摩耗特性に及ぼすカーボンオーバーコートの影響, 日本機械学会論文集 (C編), 75, 754, pp.1859-1865, (2009) (査読有り)

〔学会発表〕(計 3 件)

① Takayuki Tokoroyama, Makoto Kamiya, Noritsugu Umehara and Yoshio Fuwa, The effect of ultra violet ray irradiation frictional properties of carbon nitride coatings in nitrogen gas, Proc. of the World Tribology Congress 2009, p.398, (2009 年 9 月 7 日), Kyoto, Japan

② Takayuki Tokoroyama, Makoto Kamiya, Yoshio Fuwa and Noritsugu Umehara, Ultraviolet ray irradiation effect on frictional property of Carbon Nitride coating, Proc. 3rd Int. Conf., Manufacturing, Machine Design and Tribology (ICMDT2009), p.149, (2009 年 6 月 25 日), Jeju, Korea

③ Takayuki Tokoroyama, Makoto Kamiya, Noritsugu Umehara and Yoshio Fuwa, The effect of Ultraviolet ray irradiation CN<sub>x</sub> coating's tribological properties, Proc. the 2009 JSME-IIP/ASME-ISPS Joint Conf. on Micromechatronics for Information and Precision Equipment, pp. 87-88, (2009 年 6 月 17 日), Tsukuba, Japan

〔図書〕(計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

梅原 徳次 (UMEHARA NORITSUGU)  
名古屋大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：70203586

### (2) 研究分担者

上坂 裕之 (KOUSAKA HIROYUKI)  
名古屋大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：90362318

野老山 貴行 (TOKOROYAMA TAKAYUKI)  
名古屋大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：20432247

吉野 雅彦 (YOSHINO MASAHIKO)  
東京工業大学・理工学研究科・教授  
研究者番号：40201032

木村 秀彦 (KIMURA HIDEHIKO)  
名古屋大学・大学院工学研究科・講師  
研究者番号：60345923

赤垣 友治 (AKAGAKI TOMOHARU)  
八戸工業高等専門学校・機械工学科・教授  
研究者番号：20149909

### (3) 連携研究者

無し