

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008 ～ 2010

課題番号：20360380

研究課題名（和文） 硬質炭素膜を用いた極限環境適応型スマートコーティング

研究課題名（英文） Smart coating for the extreme environment adaptation using a 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

研究成果の概要（和文）：

本研究ではナノクラスタ金属を分散させた硬質炭素膜（Me-DLC）について耐環境機械特性及び電気伝導性を制御し、硬質炭素の特性を生かした摺動部材としての極限環境に適応可能なスマートコーティング技術を確立することを目的とする。本研究により、1）硬質炭素膜のナノスケール接触モードと電気伝導の関係評価、2）硬質炭素多層膜の高真空環境摩擦摩耗特性の評価が可能となり、3）硬質炭素膜の電気伝導モデルを構築した。

研究成果の概要（英文）：

This research aims at establishing the hard carbon film which distributed nano cluster metal inside as smart coating which can be adapted for extreme environment. The hard carbon film which controlled environment-proof nature and electrical conductivity has the possibility as new smart coating.

The following items became clear with this work.

- 1) Correlation between the nanoscale contact mode of a hard carbon film, and an electrical conduction mechanism.
- 2) Evaluation of the high vacuum environmental friction wear characteristic of a hard carbon multilayer film.
- 3) The proposal of the electrical conduction model of a hard carbon film.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	8,500,000	2,550,000	11,050,000
2009年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2010年度	2,100,000	630,000	2,730,000
年度			
年度			
総計	13,400,000	4,020,000	17,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・航空宇宙工学

キーワード：トライボロジー、硬質炭素膜、耐環境性、スマートコーティング

1. 研究開始当初の背景

人工衛星や月面基地などに使用される機器には、長年の経験と実績からこれらのミッションに適した材料が選ばれ実装されているが、近年の非常に期間の長いミッション

(10年以上の期間もそれほど珍しいものではない)ではこれまでの経験が全く通用しない状況になることもあり、技術面でハードルが高い。

地上・宇宙を問わず、機器の不具合になど

動作が上手く行かなくなる原因には、①回路や油圧などのシステム故障、②材料そのものの劣化による機能性低下に起因する動作障害、③それらが複合的に作用した原因、によって起こるトラブルに大別できる。①のシステム上の不具合にはバックアップシステムの構築やシステム設計の変更など根本的な対策が採られる場合が多い。一方、②のような問題では部品1個の設計変更であってもシステム全体に影響を及ぼすことになるため、部分的な改良では問題解決には至らない場合が多い。機構部に組み付けられた部品の劣化・損傷などがそれに該当し、例えば、ロボットアームの曲げ伸ばしに必要なヒンジなどは摩耗や潤滑剤の欠乏により固着を起して動かなくなる等がある。この現象を回避するために新機構の設計は可能であるが、それに伴って周辺全体を新たに設計する必要が生じる。③は①と②が同時にあるいは連続して生じる場合である。

この様な不具合をある技術で代替することにより完全にあるいはそれ以上に補完することができれば効率的であり、信頼性も容易に確保が可能である。航空宇宙技術に限るものではないが、先に述べたように新しいシステムを再構築するには新しいリスクを抱え込むことになるため、従来技術を生かしつつ機器の性能向上を目指す手法の検討が重要であると考えた。

本研究で注目した「表面改質技術」はその選択肢の一つである。表面改質という手法は湿式メッキや塗装といった一般的なものから溶射や浸炭などの表面熱処理に至るまで様々であり、現在では何らかの表面処理を施した材料以外は使われないといっても言い過ぎではない。中でも、硬質炭素膜コーティングはここ数年、自動車部品や時計などの民生品に広く使われるようになった比較的新しい技術である。特に乾燥摩擦条件における低摩擦と耐摩耗の両立は特筆に値し切削工具への応用が先行していたが、近年は油潤滑条件下で用いられる自動車部品など種々の応用が広がりつつある。また、改質前後の寸法差が数100nmであることも特徴である。他にも固体潤滑剤として摩擦抵抗低減、異音防止等に効果があることもよく知られている。

固体潤滑剤の多くは、層状構造を有しているか、または、構造は層状ではないが非常にせん断強さが小さいといった特徴があるため、潤滑効果を発揮する。潤滑材として二硫化モリブデン(MoS₂)、グラファイト、雲母、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)などのフッ素樹脂や軟質金属などが挙げられるが、添加後すぐ効果を表し、徐々に薄れて行く傾向が多く、長期にわたる信頼性が問題になる場合がある。これに対し、硬質炭素膜の

ように、ダイヤモンドあるいはそれに似た構造を持つ硬度のきわめて堅い炭素膜を金属面にコーティングすることによって摺動部が削れることも少なく、いつまでも初期の状態に近い性能を保つことが可能と考えられている。

そのため、航空宇宙技術へ硬質炭素膜を適用する研究は以前より行われているが実用展開には至っていないため、適用性の検討も含めた技術の確立が必要であった。

2. 研究の目的

本研究では、衛星や宇宙ステーションなどの極限環境下でも低摩擦摩耗特性及び実用的な耐久性を有するこれまでにない硬質炭素膜の開発および特性評価を行う。硬質炭素膜は導電性を有し、宇宙環境における導電性と摩擦摩耗特性の関係性評価が本研究の主たる課題である。添加金属の種類と量によって膜の機械的・電気的特性が制御可能であることが期待され、スマートコーティングとして新たな機械要素を構築するために不可欠な材料と成りうる。

以上のように本研究では、航空宇宙用次世代コーティングを最終目標に、潤滑油を必要としない摺動部材としての耐環境機械特性及び電気伝導性を制御したスマート材料としての耐環境機能性の定量評価に基づき、硬質炭素膜を基盤とする極限環境(高温, 低温, 高真空, 粉塵環境)に適応可能なスマートコーティング技術を確立する。

3. 研究の方法

(1) 硬質炭素膜のナノスケール接触モードと電気伝導の関係評価

①硬質炭素膜の電気伝導モデルの構築：現象論的な物理的モデルに基づき、導体(金属クラスタ)－絶縁体(DLC)複合材に関する電気伝導モデルを構築する。ここでは、マイクロ構造であるナノスケールの金属クラスタがDLC膜中に均一分散するマクロな電動電気伝導モデルを用いて実験値を解析し、定量的な電気伝導モデルを確立する。

②硬質炭素膜のナノスケール接触モードと電気伝導の関係評価：従来の摩擦摩耗現象の計測では動的現象である摩擦を静的なパラメータを代用的に用いている。ここでは、摩擦摩耗現象を動的に計測し、摩擦に伴う機械的・化学的特性の変化によってもたらされる接触抵抗の変化機構を詳細に検証することによって、硬質炭素膜の組成パラメータと摩擦現象の相関を明らかにし、接触抵抗の変化機構を解明する。

(2) 硬質炭素膜の高真空環境摩擦摩耗特性の評価

硬質炭素膜の真空環境下でピンオンディ

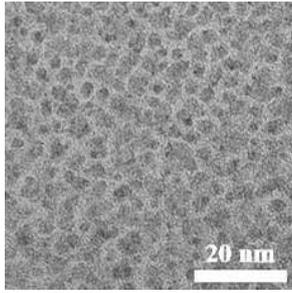


図1 W-DLC の透過電子顕微鏡像

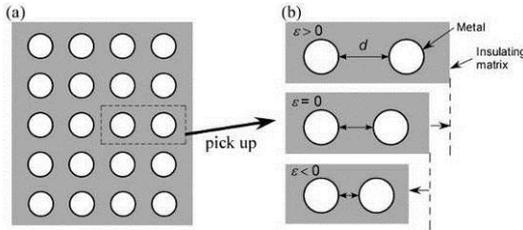


図2 W-DLC の応力・電気伝導モデル

スク試験を行い、摩擦摩耗特性の特性評価を行う。摩滅や剥離など真空中での材料の耐久性について主に試験を行う。試験初期と試験後期の摩耗粉の状態の違いや、含有金属種や金属量による摩耗粉の違いなどを分析し、摩耗過程の定量化を行う。

4. 研究成果

(1) 硬質炭素膜のナノスケール接触モードと電気伝導の関係評価

①硬質炭素膜の電気伝導モデルの構築：

作製した試料を透過型電子顕微鏡で観察した結果を図1に示す。本図において、白い部分が DLC、黒い部分がタングステンクラスタである。W-DLC 膜は、DLC 中に数 nm のタングステンクラスタが分散した構造であることが分かった。

電子顕微鏡写真から、図2(a)のように Me-DLC 膜の微細組織は絶縁体である DLC 膜中に金属クラスタが均等に分散している構造であると考えた。さらに、ひずみ印加時における Me-DLC 膜の電気伝導モデルを図2(b)のように仮定し、構築したモデルの Me-DLC 膜のひずみ印加時における電気伝導特性を示す式を導出した導出したゲージ率 K を式(1)

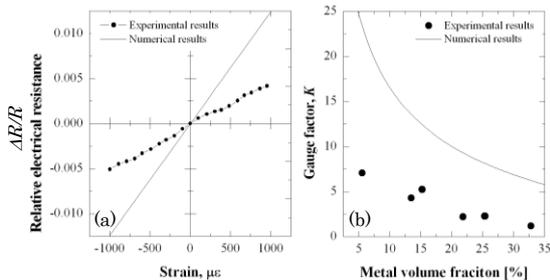


図3 W-DLC の電気抵抗値の応力依存性評価

に示す。

$$K = \frac{4r\sqrt{mW}}{\hbar} \left[\left(\frac{0.64}{\zeta} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] + 2 \quad (1)$$

ここで、 ζ 、 r 、 W 、 m 、 \hbar はそれぞれ金属含有率、クラスタの半径、絶縁体の仕事関数、電子の有効質量、プランク定数である。これらの式はグラニューラー構造の電気伝導の温度依存性の式にひずみの関係式を適応することで得た式である。また、抵抗温度係数 TCR を式(2)に示す。

$$TCR = \frac{1}{T_2 - T_1} \left\{ \exp \left[\frac{e^2}{2\epsilon_d r} \left[1 - \left(\frac{\zeta}{0.64} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right] - 1 \right\} \quad (2)$$

ここで、 T 、 e 、 ϵ_d はそれぞれ温度、電荷素量、絶縁体の誘電率である。

四点曲げ試験及び式(1)より求めた電気抵抗値の変化率を図3(a)に示す。式(1)より算出した電気抵抗値の変化率は実験値と同様に圧縮ひずみを印加していくと抵抗値は小さくなり、引張りひずみを印加していくと抵抗値は大きくなった。実験値及び式(1)より求めたゲージ率と金属含有率の相関を図3(b)に示す。ゲージ率は金属含有率が減少するほど高い値を示し、式(1)より算出したゲージ率は実験値と同様の傾向を示した。

以上より、ゲージ率や TCR を左右すると考えられる原因について薄膜の微細組織の観点から電気伝導特性をモデル化し、高ゲージ率・低 TCR となる微細組織条件を示した。製膜条件の異なる W-DLC を作製し、そのひずみ感受性を評価し、ひずみ印加時における W-DLC 膜の電気伝導モデルを構築した。さらに、ゲージ率を導出し、実験値と計算値を比較することで有用性を検討し、構築したモデルと導出したゲージ率は有用であることを明らかにした。

②硬質炭素膜のナノスケール接触モードと電気伝導の関係評価

Ir-DLC 膜の導電性摩擦試験結果を図4に示す。摩擦試験を、Ir-DLC 膜上の異なる2箇所において行い、一回目の試験を 1st Run、2回目を 2nd Run とした。図4より、Ir-DLC 膜では、安定した摩擦係数 0.05 の低摩擦かつ 24 Ω以下の低接触抵抗の状態(1st Run)と、不安定な高摩擦係数かつ電気抵抗の状態(2nd Run)が観測された。図5に示す試験後

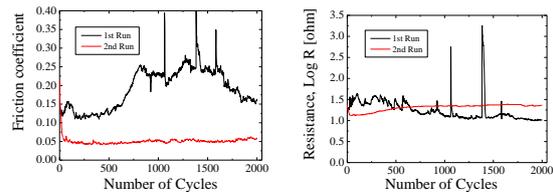


図4 Ir-DLC の接触抵抗同時測定摩擦試験結果 (左：摩擦係数、右：接触抵抗値)

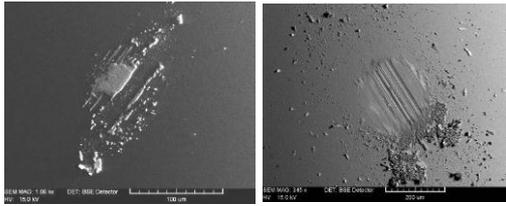


図5 Ir-DLC の摩擦試験により形成された移着膜 (左: 1st-Run, 右: 2nd-Run)

の相手材ボールの摩耗痕の観察結果より、低摩擦を示した 1st Run では、ボール側に移着層が形成され、ボールがほぼ摩耗していない一方で、高摩擦係数を示した 2nd Run の場合はボールが摩耗していることが確認できる。以上より、摩擦試験の過程で、ボール側に移着層が形成されることにより、Ir-DLC 膜では摩擦係数が低くなることが示された。

以上より、本研究では金属基板上製膜した Ir-DLC 膜の動的な電気抵抗を測定しながら摩擦試験を行うことによって、導電性摩擦特性を評価するとともに、金属を含有する硬質炭素膜の潤滑機構を明らかにした。Ir-DLC 膜において、安定した低摩擦係数と不安定な高摩擦係数の二種の傾向が観測されたが、摩擦試験後の摩耗痕の観察結果より、ボール側への移着層の形成の有無により、摩擦係数の挙動が大きく異なり、移着層が形成された場合、安定した低摩擦・低接触抵抗になることを明らかにした。

(2) 硬質炭素膜の高真空環境摩擦摩耗特性の評価

DLC 膜の真空中摩擦挙動特性には、DLC 膜と金属基板の間に中間層を置くことにより、DLC 被膜の真空中における特性が飛躍的に改善できることが知られていることから、中間層に金属をドーパした DLC 被膜 (Me-DLC) を中間層として用いた場合の真空中摩擦摩耗挙動を評価した。

図 6 に金属種の異なる中間層を用いた DLC/中間層/SUS440C 多層膜の摩擦係数の推移と試験後の摺動面、移着層の結果を示す。

添加した金属、成膜条件により摺動回数が数 10 回から 200 回程度と膜寿命が短い傾向を示すものがあるが、従来の金属基板上に製膜した DLC の試験と比較すると、大きな改善が確認された。

図 6 (a) の W-DLC 中間層では比較的短い寿命ではあるが、真空中摩擦係数が 0.01-0.02 と非常に低い値を示した。図 6 (b) の Mo-DLC 中間層と図 6 (c) の Si-DLC 中間層では類似した摩擦挙動を示したが、Si-DLC 中間層膜に摩耗および磨滅の傾向がみられ、下地に DLC 中の金属種により真空中の摩擦挙動が大きく異なることが示された。一方、図 6 (d-f) の Si、Cr-DLC、Ni-DLC 中間層では、いずれも長寿命かつ低摩擦係数を

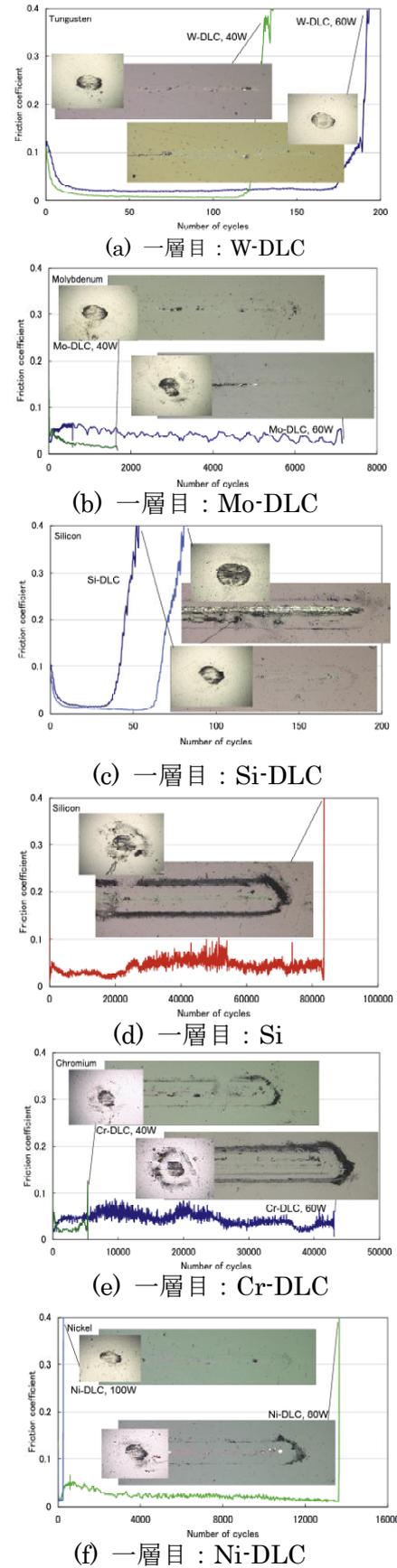


図6 真空中摩擦係数と試験後の摩耗痕の光学顕微鏡観察結果

示し、膜の磨滅まで安定した摩擦摩耗挙動を示すことが明らかになった。観察された摩耗粉は試験時間（寿命）が長くなるにつれて顕著に見られるようになり、多層膜が真空中で徐々に摩耗する傾向にあることが示された。

特に、寿命に関しては試料間の差異が大きくばらつく傾向が見られた。成膜の不均一性や試験環境の再現性などの問題は他の報告でも認識されており、試験条件と結果の関係性把握に課題が残っている。

比較的長寿命が得られた膜について水前方散乱分析により、水素量、金属量の定量分析を行った。一般に DLC は膜中の水素含有量が多いほど真空中摩擦挙動が良いことが知られているが、我々が作成した試験片では中間層によらず 35% 程度と水素量を有していることが明らかになった。しかし、中間層を用いない DLC 直接成膜では良好な摩擦挙動は得られず、金属あるいは金属を含む DLC 中間層を基板と表層 DLC との間に設けることによる真空中摩擦挙動が安定化への有用性を示すことができた。

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 15 件)

- ① Toshiyuki Takagi, Takanori Takeno, Hiroyuki Miki, Metal-containing Diamond-like Carbon Coating as a Smart Sensor, 査読有, Materials Science Forum, 638-642, 2010, 2103-2108.
- ② Takanori Takeno, Takeshi Ohno, Hiroyuki Miki, Toshiyuki Takagi, Fabrication of copper-nanoparticle embedded in amorphous carbon films and their electrical conductive properties, 査読有, International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics, 33, 2010, 935-940.
- ③ Takeshi Ohno, Takanori Takeno, Hiroyuki Miki, Toshiyuki Takagi, Evaluation of electrical properties of metal-containing amorphous carbon coatings for strain sensor application, 査読有, International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics, 33, 2010, 705-711.
- ④ Takanori Takeno, Shingo Abe, Koshi Adachi, Hiroyuki Miki, Toshiyuki Takagi, Deposition and structural analyses of molybdenum-disulfide (MoS₂)-amorphous hydrogenated carbon

(a-C:H) composite coatings, 査読有, Diamond & Related Materials, 19, 2010, 548-552.

- ⑤ Hiroyuki Miki, Kosuke Ito, Toshifumi Sugawara, Julien Fontaine, Takanori Takeno, Maxime Ruet, Michel Belin, Koshi Adachi, Toshiyuki Takagi, Friction and Electrical Contact Resistance of Iridium-Containing DLC Coatings for Electrically Conductive Tribo-Elements, 査読有, Tribology Online, 4, 2009, 60-65.
- ⑥ Takanori Takeno, Toshifumi Sugawara, Hiroyuki Miki, Toshiyuki Takagi, Deposition of DLC film with adhesive W-DLC layer on stainless steel and its tribological properties, 査読有, Diamond & Related Materials, 18, 2009, 1023-1027.
- ⑦ Hiroyuki Miki, Takanori Takeno, Toshiyuki Takagi, Tribological properties of multilayer DLC/W-DLC films on Si, Thin Solid Films, 査読有, 516, 2008, 5414-5418.

[学会発表] (計 4 6 件)

- ① Hiroyuki Miki, Toshifumi Sugawara, Maxime Ruet, Kosuke Ito, Takanori Takeno, Julien Fontaine, Michel Belin, Toshiyuki Takagi, Tribological Behaviour of Nanocluster, Silicon - Containing Diamond-like Carbon Coatings under Different Load Conditions, Seventh International Conference on Flow Dynamics, 平成 22 年 11 月 1 日, 仙台市.
- ② Masanori Iwaki, Shingo Obara, Shuichi Watanabe, Takanori Takeno, Hiroyuki Miki, Toshiyuki Takagi, Concurrent Use of Diamond-like Carbon Coating and Multiply-alkylated Cyclopentane for Vacuum Lubrication, Seventh International Conference on Flow Dynamics, 平成 22 年 11 月 1 日, 仙台市.
- ③ Takanori Takeno, Julien Fontaine, Minoru Goto, Maxime Ruet, Thierry Le. Mogne, Hiroyuki Miki, Toshiyuki Takagi, Michel Belin, Tribological behavior of Cu-DLC nanocomposite coatings in ultra-high vacuum, 5th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured

Materials”, NANOSMAT-5, 平成 22 年 10 月 22 日, Reims, フランス.

- ④ Koji Matsumoto, Takanori Takeno, Hiroiyuki Miki, Tribological Properties of DLC Films with Metal-doped Under Layer in Vacuum, 5th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials”, NANOSMAT-5, 平成 22 年 10 月 20 日, Reims, フランス.
- ⑤ Takeshi Ohno, Takanori Takeno, Hiroiyuki Miki, Toshiyuki Takagi, Fabrication of strain sensor utilizing tungsten-doped amorphous carbon, 21th European Conference Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes and Nitride, 平成 22 年 9 月 6 日, Budapest, ハンガリー.
- ⑥ Takeshi Ohno, Takanori Takeno, Hiroiyuki Miki, Toshiyuki Takagi, Evaluation of strain sensitivity in metal-containing amorphous carbon coatings for strain sensor application, 14th International Symposium on applied Electromagnetics and Mechanics, 平成 21 年 9 月 22 日, 西安, 中国.
- ⑦ Takanori Takeno, Takeshi Ohno, Hiroiyuki Miki, Toshiyuki Takagi, Fabrication of copper-nanoparticle embedded in amorphous carbon films and their electrical conductive properties, 14th International Symposium on applied Electromagnetics and Mechanics, 平成 21 年 9 月 21 日, 西安, 中国.
- ⑧ Takanori Takeno, Shingo Abe, Koshi Adachi, Hiroiyuki Miki, Toshiyuki Takagi, Deposition and structural analyses of molybdenum-disulfided (MoS_2) - amorphous hydrogenated carbon (a-C:H) composite, 20th European Conference Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes and Nitrides, 平成 21 年 9 月 8 日, アテネ, ギリシャ.
- ⑨ (招待講演) Toshiyuki Takagi, Takanori Takeno, Hiroiyuki Miki, Metal-containing Diamond-like Carbon Coating as a Smart Sensor, International Conference on

PROCESSING & MANUFACTURING OF ADVANCED MATERIALS, 平成 21 年 8 月 27 日, ベルリン, ドイツ.

- ⑩ Takanori Takeno, Takao Komiyama, Hiroiyuki Miki, Toshiyuki Takagi, Takashi Aoyama, XPS and TEM study of W-DLC/DLC double-layered film, ThinFilms2008, 平成 20 年 7 月 14 日, Singapore.
- ⑪ 竹野貴法, 菅原敏文, 三木寛之, 高木敏行, 歪みセンサへの応用を目指した金属ナノクラスタを分散した非晶質炭素膜, 日本保全学会 第 5 回学術講演会, 平成 20 年 7 月 12 日, 水戸.

[その他]

<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・流体科学研究所・講師
研究者番号: 80325943

竹野 貴法 (TAKENO TAKANORI)

東北大学・国際高等研究教育機構・助教
研究者番号: 00451617

足立 幸志 (ADACHI KOSHI)

東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 102222621

(3) 連携研究者

岩木 雅宣 (IWAKI MASANORI)

独立行政法人宇宙航空研究開発機構・総合
技術研究本部・研究員
研究者番号: 20421860

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・研究員
研究者番号: 10470072