

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2013～2017

課題番号：25220902

研究課題名(和文) 摩擦誘導超低摩擦ナノ構造層によるスマートトライボシステムの開発

研究課題名(英文) Development of Smart Tribosystem with Friction Induced Transformed Thin Layers

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) 121,100,000円

研究成果の概要(和文)：摩擦誘導ナノ構造層による超低摩擦の安定指針を得るため2つの装置を試作し、超低摩擦発現モデルを提案した。「超低摩擦発現ナノ構造変化層の摩擦時その場計測装置」により、カーボン系硬質膜の無潤滑時の超低摩擦は摩擦で形成するナノ構造変化層の厚さ、硬さ及び表面粗さが重要で、それらのパラメータを用いた「薄膜固体潤滑理論」が超低摩擦モデルとして妥当であることを定量的に明らかにした。また、「超低摩擦摩擦面の表面エネルギーのESEM内その場評価装置」により、摩耗痕の表面エネルギーの低減が摩擦低減に有効であることを定量的に明らかにし、超低摩擦が発現した際はナノ構造層の内部で摩擦する超低摩擦メカニズムを提案した。

研究成果の概要(英文)：Carbonaceous hard coatings as DLC and CN_x are attracted keen attention to show not only high wear resistance but also ultra low friction that is less than 0.01 of friction coefficient under severe sliding condition that liquid lubricants can not work. We developed two novel evaluation systems as the evaluation method of transformed layer of carbonaceous hard coatings with a reflective spectroscopy and the evaluation method of surface energy of sliding surface of carbonaceous hard coatings with an Environmental Scanning Spectroscopy. The first evaluation systems showed that thickness, roughness and mechanical properties of transformed layer of coatings governed ultra low friction phenomena with a thin solid film lubrication theory. The second evaluation system confirmed that low surface energy of sliding scar provided low friction properties. From both clear findings for ultra low friction of carbonaceous hard coatings, new carbonaceous hard coatings as ta-CN_x coatings was proposed.

研究分野：トライボロジー

キーワード：超低摩擦 ナノ構造層 カーボン系硬質膜

1. 研究開始当初の背景

高信頼性・低環境負荷の自動車・発電装置の開発において、耐摩耗性に富み、かつ超低摩擦を発現する次世代のトライボ被膜として、カーボン系のDLC膜や窒化炭素膜(CNx膜)が注目されている。1998年、DLC膜において、米国のアルゴンヌ国立研究所や仏国のリヨン工科大学において、特有のDLC膜が超高真空中で0.01以下の超低摩擦係数を得た。一方、日本において研究代表者は、1998年5月の同時期に、更に高硬度で耐摩耗性が期待される窒化炭素膜(CNx膜)において、10 at%の窒素含有で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。さらに、研究代表者は、超低摩擦発現メカニズムとして、摩擦での窒素原子の脱離に伴う数10nmスケールの超低せん断強度ナノ構造変化層の形成である事を、摩擦痕の顕微ラマン、XPS、AES分析及びAFMナノスクラッチ試験で明らかにした(図1参照)。

カーボン系硬質膜の研究は多いが、未だに高面圧下で安定して耐摩耗と超低摩擦が両立し持続する材料はなく、材料や摩擦条件の指針も明らかにされていない。その原因は「超低摩擦発現ナノ構造変化層の厚さ、あらかさ及び硬さ」の高効率評価法がないことが挙げられる。

そこで、研究代表者らは、2012年、DLCのベース油中摩擦で形成されるnmスケールの超低摩擦発現ナノ構造変化層の厚さを、反射型分光分析装置により得られた反射光強度から推定できる事を実証し、「Leeds-Lyonのトライボロジー国際会議」で発表し、高い評価を得た。同様の方法は、英国インペリアルカレッジ等で、潤滑膜のnmスケールの計測に用いられた実績はあるが、構造変化層の評価に用いられた事はなく独創的である。

2. 研究の目的

本研究では、「摩擦誘導超低摩擦ナノ構造層によるスマートトライボシステムの開発」を目的とする。このために研究代表者らの提案した光学特性によるカーボン系硬質膜の構造変化層の厚さの測定法を用いて、ピンオンディスク型摩擦装置と反射分光分析装置複合し

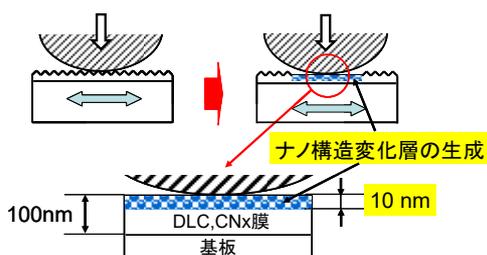


図1 カーボン系硬質膜の超低摩擦発現ナノ構造変化層

た「超低摩擦発現ナノ構造変化層の摩擦時その場計測装置」と「ESEM内摩擦面その場表面エネルギー評価装置」を試作し、超低摩擦発現メカニズムを明らかにする。得られた成果を複合することで、超低摩擦発現ナノ構造変化層を安定して発現する硬質膜を提案し、カーボン系硬質膜による自己潤滑スマートトライボシステムの材料と摩擦条件の設計指針を提案する。

3. 研究の方法

(1) 「超低摩擦発現ナノ構造変化層の摩擦時その場計測装置」の試作と実証

ピンオンディスク型摩擦装置及び反射分光分析装置を複合した「超低摩擦発現ナノ構造変化層の摩擦時その場計測装置」を試作し、摩擦初期からの超低摩擦を発現するまでの、構造変化層厚さ、硬さ及び表面粗さのパラメータのモニタリングの可能性を実証する。

さらに、ナノ構造変化層の厚さ t 、合成表面あらかさの標準偏差 σ^* 及び硬さ H を用いた摩擦係数 μ のモデル式の提案と実証を行う。1979年英国サルフォード大学のホーリングにより提案された以下の薄膜コーティングにおける摩擦係数 μ のモデル式を提案している。

$$\mu = \frac{\tau_s A_s + \tau_c A_c}{H_s A_s + H_e A_c} \quad (1)$$

ここで、 τ はせん断強度であり、 A は真実接触面積である。 s, c 及び e はそれぞれカーボン系硬質膜、ナノ構造変化層及び有効を表している。 $\alpha \tau = H$ と仮定し、 α を定数と置くと以下の式になる。

$$\mu = \frac{1}{\alpha} \frac{\overline{HA} + 1}{\overline{HA} + kH} \quad (2)$$

ここで、 $\overline{H} = \frac{H_s}{H_c}$ 、 $\overline{A} = \frac{A_s}{A_c}$ 、 $k = \frac{H_e}{H_s}$ である。

る。

(2) 「超低摩擦摩擦面の表面エネルギーのESEM内その場評価装置」の試作と実証

研究代表者が提案した表面エネルギーのその場測定法を用いた「超低摩擦摩擦面の表面エネルギーのESEM内その場評価装置」を試作し、種々のカーボン系硬質膜において、摩擦時その場分析を行い、表面エネルギーと摩擦係数の関係を明らかにする。

(3) イオンビームミキシング・フィルタードアーク成膜法による超低摩擦・耐摩耗カーボン系硬質膜の成膜

従来のCNx膜は、硬さが20GPa程度でsp³/sp²比が大きくなかったため、更にsp³結を多く含有するta-Cに窒素を含有させるため、フィルタードアーク成膜法(FCVA法)に窒素イオンビームを同時照射する、イオンビームミキシング・フィルタードアーク成膜法

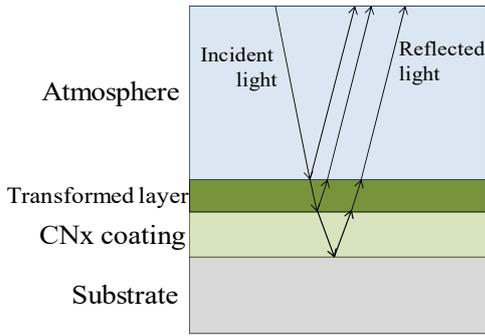


図2 光学モデルの模式図

を提案し、FCVA装置に窒素イオンビーム源を融合した複合成膜装置（イオンビームミキシング・フィルタードアーク成膜装置）を試作し、ta-CN_x膜を成膜し、低摩擦及び耐摩擦性における有効性を明らかにする。

4. 研究成果

(1)「超低摩擦発現ナノ構造変化層の摩擦時その場計測装置」の試作と実証

反射分光法とは、薄膜が成膜された試験片に対して可視光線領域における絶対反射率スペクトルを測定し、このスペクトルから薄膜の厚さや光学定数を測定する分析手法である。ここでカーボン系硬質膜の構造変化層を測定するために提案したモデルの模式図を図2に示す。雰囲気層の下にカーボン系硬質膜から変質した構造変化層、その下にカーボン系硬質膜、そして基板層を設定した。この設定から計算される絶対反射率から構造変化層の厚さ及び光学定数が求められる。さらに構造変化層の光学定数から構造変化層の化学結合割合を測定することができる。CN_x膜の場合、構造変化層の光学特性がC-Csp²、C-Csp³及びC-N結合の3種類の光学特性と体積割合の積の総和で決定されると仮定することにより、構造変化層の化学結合割合を推定した。

図3に摩擦面の構造変化層その場計測装置の概略図を示す。カーボン系硬質膜の相手材としては可視光領域で透過性の高いサファイア半球を用い、摩擦試験中に摩擦面の反射率スペクトルを測定し、構造変化層の厚さ、光学定数及び化学結合割合を測定した。摩擦面に乾燥アルゴンガスを吹き付けながらCN_x膜とサファイア半球を摩擦させたときの試験結果を述べる。まず図4に摩擦繰り返し数に伴う構造変化層厚さと摩擦係数の変化を示す。摩擦係数は摩擦繰り返し数の増加と共に徐々に減少し、1000 cycles付近で摩擦係数 μ が0.05を下回る低摩擦を発現した。構造変化層は1600 cyclesから形成され、摩擦繰り返し数の増加に伴い構造変化層厚さが増加した。図5に摩擦繰り返し数に伴う構造変化層内の各化学結合割合と摩擦係数の変化を示す。摩擦係数の減少に伴いC-Csp²結合割合が増加し、C-Csp³結合割合が減少した。ロバートソンらは、ta-C:H膜のsp³割合が

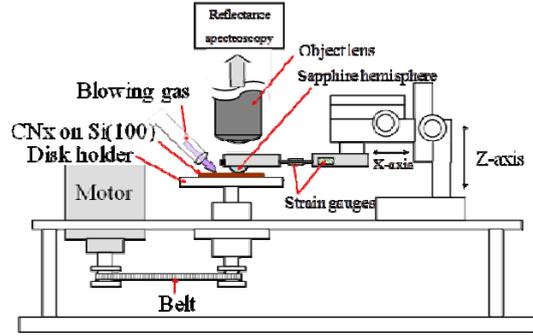


図3 超低摩擦発現ナノ構造変化層の摩擦時その場計測装置の概略図

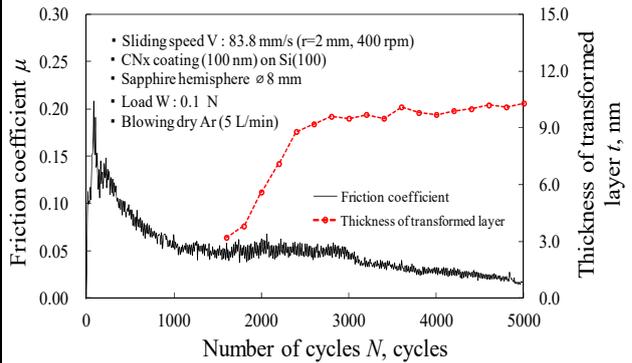


図4 CN_x膜の摩擦時における構造変化層厚さと摩擦係数の変化

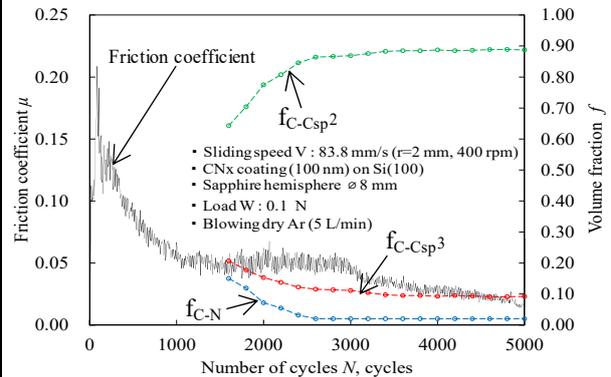


図5 CN_x膜の摩擦時における構造変化層の化学結合割合と摩擦係数の変化

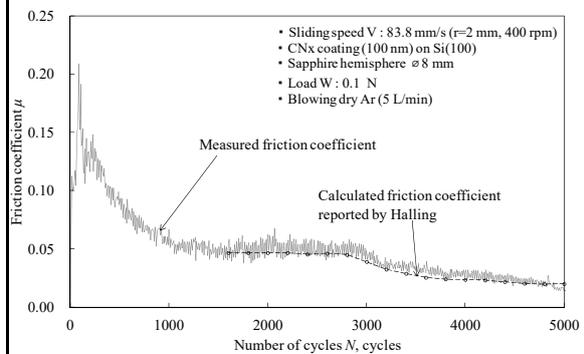


図6 CN_x膜の摩擦時における摩擦係数とホーリングの式に光学特性から導出したパラメータを用いて推定した摩擦係数の比較

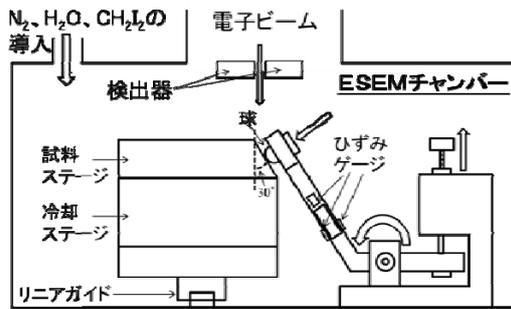


図 7 試作した超低摩擦摩擦面の表面エネルギーの ESEM 内その場評価装置

膜の硬さの 2/3 乗と線形に相関することを報告している。この報告から、反射分光法により測定された C-Csp³ 結合割合から構造変化層の硬さが推定できると考えられる。そこで、反射分光法で得た膜の光学特性より推定される膜の sp³/sp² の割合と、それより推定される膜の硬さと AFM スクラッチ法により得られた硬さの関係から構造変化層の硬さを推定した。

以上の摩擦試験中の反射分光法により求められた構造変化層の厚さと硬さ及び表面粗さからホーリングの(1)と(2)式に構造変化層の厚さと硬さを代入し計算された摩擦係数の結果を図 6 に示す。図より、光学特性から推定された摩擦係数の値と実際に測定された摩擦係数は非常に良い一致をしていることがわかる。以上より CNx 膜の乾燥ガス中においてける超低摩擦メカニズムがホーリングによる「薄膜潤滑理論」によることが明らかになった。さらに、CNx 膜以外の他のカーボン系硬質膜の構造変化層の評価や、油中での評価が行われ、乾燥摩擦のみならず油中摩擦試験において構造変化層及び油膜の評価が可能で有用な結果がでる事も明らかになった。

(2) 「超低摩擦摩擦面の表面エネルギーの ESEM 内その場評価装置」の試作と実証

環境制御型 SEM (ESEM) は試料チャンバー内に水や油のガスを導入しても観察が可能である。そのため、表面エネルギーを測定したい試料を観察時に冷却することで、雰囲気ガスが試料表面に凝縮し、数 μm の凝縮液滴を形成し、その接触角測定から微小な領域の表面エネルギーの測定が可能となる事が研究代表者らにより提案されている。そのため、摩擦装置で形成した 100 μm 程度の幅の摩擦痕の表面エネルギーの測定が可能である。

摩擦には凝着仕事に影響を及ぼすと考えられ、凝着仕事には表面エネルギーの極性成分と非極性成分が影響を及ぼすと考えられる。また、このような表面エネルギーは摩擦繰り返し数により変化することが考えられ、かつ周囲の雰囲気により変化するため、摩擦との関係を明らかにするためにはその場評価が重要と思われる。

そこで、図 7 に示す「超低摩擦摩擦面の表

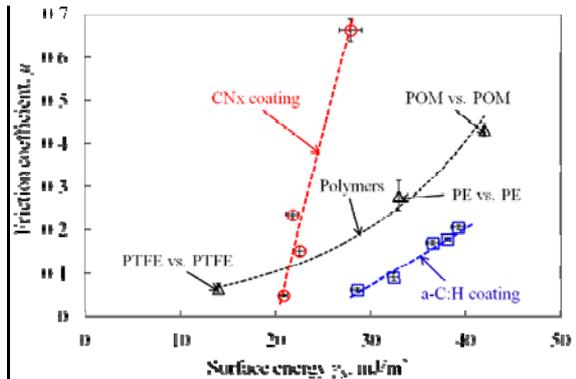


図 8 CNx 膜、a-C:H 膜及び高分子材料の摩擦痕の表面エネルギーと摩擦係数の関係

面エネルギーの ESEM 内その場評価装置」の試作を行い、その有効性を明らかにした

平板試験片は、IBAD 法で成膜された CNx 膜と CVD 法で成膜された a-C:H 膜が用いられた。表面エネルギーは、摩擦試験機の平板試験片のホルダーを冷却ステージとして用いて、カーボン系硬質膜を冷却することで膜表面の摩擦痕内にチャンバー内の雰囲気微小な液滴として凝集させ、その凝集した液滴の画像から接触角の測定を行う。接触角の測定には 3 点法を用いており、液滴の直径と高さから接触角を求めた。本研究では純水とジヨードメタンの 2 種類の液体試料を用いて接触角を求め、Owens と Wendt の式を使用することで固体の表面エネルギーの分散力成分と水素結合成分を分離してカーボン系硬質膜の表面エネルギーの値を求めた。チャンバー内に乾燥窒素を封入し摩擦実験を行った。

その結果、CNx 膜及び a-C:H 膜は全て表面エネルギーが減少するに従って摩擦係数が減少する傾向にある事が明らかになった。その結果を熱可塑性樹脂とともに図 8 に示す。この結果から摩擦係数は表面エネルギーとともに減少するが、カーボン系硬質膜は摩擦係数が理想的に 0 に近づいた時に接触面では有限の表面エネルギーを有した状態にあるということは、摩擦による滑りが接触面の極表面で発生しているのではなく、ある一定の深さを持った内部構造の中で起こっているということが推定された。

(3) イオンビームミキシング・フィルタードアーク成膜法による超低摩擦・耐摩耗カーボン系硬質膜の成膜

種々のカーボン系硬質膜の中でも IBA-ED (Ion Beam Assisted-Electron beam Deposition) 法によって成膜された CNx 膜はベース油中摩擦試験において、他の膜と比較して半分程度の摩擦係数 ($\mu = 0.03$) を示すことが過去に報告されており実用化が期待されている。しかし、この IBA-ED 法による CNx 膜は 21 GPa 程度の硬度で軟質であり、実用化のためには更なる耐摩耗性の向上が求められている。そこで、研究代表者らは、図 9 に示すイオンビームミキシング・フィルター

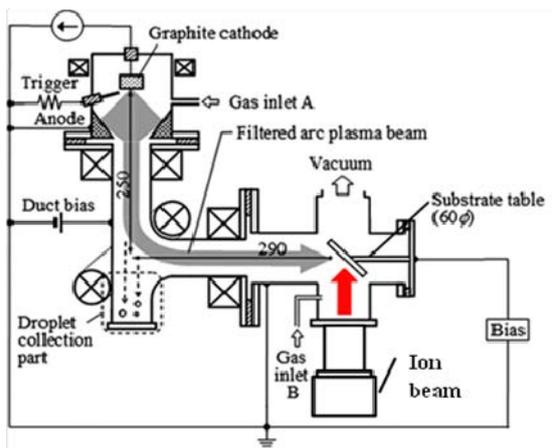


図9 試作したイオンビームミキシング・フィルタードアーク成膜装置

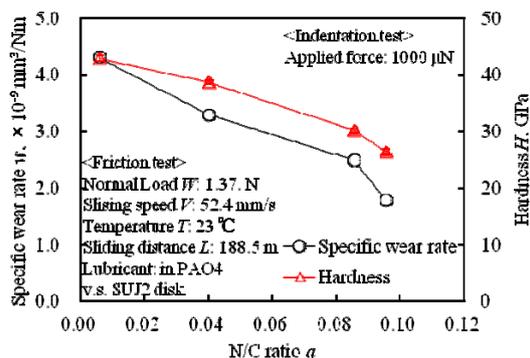


図10 ベース油中摩擦試験における ta-CN_x 膜の比摩擦耗量及び膜硬度と N/C 比の関係

ドアーク成膜法による超低摩擦・耐摩擦カーボン系硬質膜の成膜を試み、その摩擦摩擦特性及び摩擦摩擦メカニズムの解明を試みた。

図10に、ta-CN_x膜の硬さとベース油中での比摩擦耗量に及ぼす膜中の窒素の割合 N/C 比の影響を示す。図より、N/C 比の増加に伴い、膜硬度は 42.9 GPa から 26.4 GPa へと減少したにも関わらず、比摩擦耗量は $4.3 \times 10^{-9} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ から $1.8 \times 10^{-9} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ に減少した事が分かる。

この原因は、窒素含有により破壊靱性値が増加したため、超平滑な摩擦面となったため得られたと考察された。

(4) カーボン系硬質膜による自己潤滑スマートトライボシステムと摩擦条件の設計指針の提案

以上のカーボン系硬質膜の超低摩擦を発現する際の反射分光分析や ESEM によるその場分析から、無潤滑乾燥雰囲気中では nm スケールの構造変化層による薄膜固体潤滑の可能性が示され、その設計手法が有用である事が明らかにされた。また、摩擦により表面エネルギーが低減するカーボン系硬質膜が低摩擦に重要であることが定量的に示された。最後に、具体的に摩擦により表面粗さが低減しやすいカーボン系硬質膜として ta-CN_x 膜の提案が行われ、低摩擦・耐摩擦生が向上するメカニズムが提案された。

今回得られた設計指針を更に進めること

で摩擦界面の現象の定量的な完全理解が進み、安定した自己潤滑スマートトライボシステムが実現する。

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 13 件)

- ① X. Liu, R. Yamaguchi, N. Umehara, M. Murashima, T. Tokoroyama, Effect of oil temperature and counterpart material on the wear mechanism of ta-CN_x coating under base oil lubrication, *Wear*, 査読有, 390-391(2017), 312-321.
- ② H. Inoue, S. Muto, S. Arai, H. Wasada, N. Umehara, Microscopic origin of ultra-low friction coefficient between the wear track formed on carbon nitride coating and transfer layer on sliding ball in friction tests under dry N₂, *Surface Coatings & Technology*, 査読有, 313(2017), 31-39.
- ③ X. Deng, T. Hattori, N. Umehara, H. Kousaka, K. Manabe, K. Hayashi, Tribological properties of ta-CN_x coatings with different nitrogen content under oil lubrication conditions, *Thin Solid Films*, 査読有, 621(2017), 12-18.
- ④ H. Nishimura, N. Umehara, H. Kousaka, M. Murashima, Clarification of effect of transformed layer and oil film on low friction coefficient of CN_x coating in PAO oil lubrication by in-situ observation of friction area with reflectance spectroscopy, *Tribology International*, 査読有, 113 (2017), 383-388.
- ⑤ X. Liu, R. Yamaguchi, N. Umehara, H. Kousaka, M. Murashima, Clarification of high wear resistance mechanism of ta-CN_x coating in poly alpha-olefin (PAO) lubrication, *Tribology International*, 査読有, 105 (2017), 193-200.
- ⑥ T. Hattori, N. Umehara, H. Kousaka, X. Deng, K. Manabe, K. Hayashi, Tribological Properties of High Hardness ta-CN_x Coatings Deposited by Filtered Arc Deposition with Block-on-Ring Tribotester, *Procedia Manufacturing*, 査読有, 5, (2016), 1224-1233.
- ⑦ H. Inoue, S. Muto, X. Deng, S. Arai, N. Umehara, Structure analysis of topmost layer of CN_x after repeated sliding using scanning transmission electron microscopy electron energy-loss spectroscopy, *Thin Solid Films*, 査読有, 616 (2016), 388-393.
- ⑧ H. Nishimura, N. Umehara, H. Kousaka, X. Deng, The Clarification of Low Friction Mechanism for Hydrogenated Amorphous Carbon by In-situ Observation of Frictional Area, *Tribology Online*, 査読有, 11,2(2016), 341-347.

- ⑨ H. Nishimura, N. Umehara, H. Kousaka, T. Tokoroyama, Clarification of relationship between friction coefficient and transformed layer of CNx coating by in-situ spectroscopic analysis, Tribology International, 査読有, 93 (2016), 660-665.
- ⑩ K. A. M. Aboua, N. Umehara, H. Kousaka, X. Deng, H. A. Tasdemir, Y. Mabuchi, T. Higuchi, M. Kawaguchi, Effect of Carbon Diffusion on Friction and Wear Properties of Diamond-Like Carbon in Boundary Oil Lubrication, Tribology International, 査読有, 103, (2016), 388-393.
- ⑪ I. Nitta, Y. Tsukiyama, S. Nomura, N. Takatsu, Frictional Characteristics of Clamp Surfaces of Aneurysm Clips Finished by Laser Processing, Journal of Advanced Mechanical Design, Systems, and Manufacturing, 査読有, 10, 2, (2016)26-30.
- ⑫ M. Goto, K. Ito, J. Fontaine, T. Takeno, H. Miki, T. Takagi, Formation processes of metal-rich tribofilm on the counterface during sliding against metal/diamondlike-carbon nanocomposite coatings, Tribology Online, 査読有, 10, 5 (2015) 306-313.
- ⑬ M. Yoshino, Y. Shimizu, K. Kono, M. Terano, Effects of External Hydrostatic Pressure on Finished Surface in Silicon Cutting, Advanced Materials Research, 査読有, 966-967 (2014) 129-136.
〔学会発表〕 (計 7 件)
- ① N. Umehara, In-situ observation of sliding surface of carbonaceous hard coatings with reflectance spectroscopy, Invited talk, ITS-IFTtoMM 2017 & K-TIS 2017, (2017-3-19, Jeju, Korea)
- ② N. Umehara, New deposition method for high hardness ta-CNx with a filtered arc deposition and ion beam mixing, Invited talk, International Conference on Mechanical Engineering and Advanced Materials (ICME-AM 2015), (2015-12-3, Kota Kinabulu, Malaysia)
- ③ N. Umehara, Recent Development in Tribology for Sustainable Society, Keynote speech, 6th International Conference on Mechanics and Materials in Design, (2015-7-27, Azure, Portugal)
- ④ N. Umehara, In-situ Observation of Sliding Surface of Carbonaceous Hard Coatings with Reflectance Spectroscopy, Keynote speech, Lubricated Contact, Cadiz, 2015, (2015-4-13, Cadiz, Spain)
- ⑤ N. Umehara, In-situ Observation of Transfer Layer and Transformed Layer of CNx during Sliding with Reflectance Spectroscopy, Invited talk, The 7th China International Symposium on Tribology (CIST7), (2014-4-27, Xuzhou, China)
- ⑥ N. Umehara, Ultra Low Friction of

Amorphous Carbon Nitride CNx and DLC with Controlling Nano Surface Structure, Invited talk, The 4th International Conference on Integrity, Reliability and Failure, (2013-6-25, Funchal, Portugal)

〔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〕 ホームページ等

<http://ume.mech.nagoya-u.ac.jp/index.html>

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

後藤 実 (GOTO, Minoru)

宇部工業高等専門学校・機械工学科・教授

研究者番号 : 00435455

月山 陽介 (TSUKIYAMA, Yousuke)

新潟大学・自然科学系・助教

研究者番号 : 00533639

野老山 貴行 (TOKOROYAMA, Takayuki)

名古屋大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号 : 20432247

吉野 雅彦 (YOSHINO, Masahiko)

東京工業大学・工学院機械系・教授

研究者番号 : 40201032

川口雅弘 (KAWAGUCHI, Masahiro)

地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター・開発本部開発第二部表面・化学技術

グループ・主任研究員

研究者番号 : 40463054

上坂 裕之 (KOUSAKA, Hiroyuki)

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号 : 90362318

村島 基之 (MURASHIMA, Motoyuki)

名古屋大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号 : 70779389

(平成 29 年度より研究分担者)

(3) 連携研究者 なし

(4) 研究協力者 なし