

摩擦エネルギー解析による窒素添加ダイヤモンド  
ライクカーボン(DLC)膜の摩耗挙動の研究

Study of Wear Behavior of Nitrogenated Diamond-  
like Carbon (DLC) Films  
through Friction Energy Analysis

2015年3月

山本 修二

Shuji YAMAMOTO

摩擦エネルギー解析による窒素添加ダイヤモンド  
ライクカーボン(DLC)膜の摩耗挙動の研究

Study of Wear Behavior of Nitrogenated Diamond-  
like Carbon (DLC) Films  
through Friction Energy Analysis

2015年3月

早稲田大学大学院 基幹理工学研究科  
機械科学専攻 材料強度学研究

山本 修二

Shuji YAMAMOTO

## 目次

<b>第 1 章 序論</b>	6
1.1 緒言	7
1.2 研究目的	9
1.3 研究論文の構成	10
第 1 章 参考文献	12
<b>第 2 章 各種 DLC 膜の製造方法と構造解析</b>	13
2.1 緒言	14
2.2 DLC 膜の構造	16
2.3 DLC 膜の製造方法	18
2.3.1 イオンビーム	18
2.3.2 質量選択イオンビーム	18
2.3.3 スパッタリング	18
2.3.4 カソードアーク	19
2.3.5 パルスレーザー蒸着(PLD)	19
2.3.6 PCVD	20
2.4 DLC 膜の応用製品	21
2.4.1 自動車部品	21
2.4.2 機械部品	21
2.4.3 金型、工具	21
2.4.4 電子部品	22
2.4.5 食料、医療	22
2.4.6 その他	22
2.5 DLC 膜の標準化	24
2.6 DLC 膜の構造解析	26
2.6.1 DLC 膜の成膜方法	26
2.6.1.1 炭化水素ガスによる DLC 膜	26
2.6.1.2 窒素添加 DLC 膜	28
2.6.2 解析方法	29
2.6.2.1 DLC 膜の組成解析	29
2.6.2.2 DLC 膜の構造解析	30
2.6.2.3 DLC 膜の機械的特性	32
2.6.2.4 DLC 膜の電気伝導度	35
2.6.3 解析結果	36

2.6.3.1	DLC 膜の組成	36
2.6.3.2	DLC 膜の構造	36
2.6.3.3	DLC 膜の機械的特性	43
2.6.3.4	DLC 膜の電気伝導度	45
2.7	考察	46
2.8	小活	51
第 2 章	参考文献	52
<b>第 3 章</b>	<b>エネルギー量を用いた摩擦・摩耗特性評価法の提案</b>	<b>56</b>
3.1	緒言	57
3.2	従来の摩擦・摩耗の考え方	58
3.2.1	凝着摩耗	61
3.2.2	アブレシブ摩耗	63
3.2.3	従来の摩耗量評価方法	66
3.3	エネルギー評価法	67
3.3.1	従来のエネルギーを用いた摩擦・摩耗評価法	67
3.3.2	摩耗量－エネルギー式の提案	69
3.3.3	摩擦エネルギー量	70
3.3.4	摩擦・摩耗関数	75
3.4	摩耗試験	78
3.4.1	材料特性	78
3.4.2	DLC 膜摩耗量測定法	80
3.4.3	ボールの摩耗量測定法	80
3.4.4	DLC 膜に対する摩擦係数	82
3.5	小括	84
第 3 章	参考文献	85
<b>第 4 章</b>	<b>DLC 膜と鋼材の摩擦エネルギーの定量化</b>	<b>87</b>
4.1	緒言	88
4.2	摩耗粉形成エネルギー量の評価	89
4.2.1	実験方法	90
4.2.1.1	摩耗試験	90
4.2.1.2	DLC 膜及び窒素添加 DLC 膜の表面エネルギー測定	90
4.2.1.3	摩耗粉全表面積測定	92
4.2.2	実験結果	93
4.2.2.1	DLC 膜及び窒素添加 DLC 膜の摩耗粉形成エネルギー量	93

a) DLC 膜及び窒素添加 DLC 膜の表面エネルギー	93
b) DLC 膜及び窒素添加 DLC 膜の摩耗粉サイズ分布	95
c) DLC 膜及び窒素添加 DLC 膜の摩耗粉形成エネルギー量	99
4.2.2.2 SUJ2 及び SUS440C の摩耗粉形成エネルギー量	101
a) SUJ2 及び SUS440C の摩耗粉サイズ分布	101
b) SUJ2 及び SUS440C の摩耗粉形成エネルギー量	104
4.2.3 考察	105
4.2.3.1 DLC 膜及び窒素添加 DLC 膜の摩耗粉形成エネルギー量	105
4.2.3.2 表面エネルギー	105
4.2.3.3 SUJ2 及び SUS440C の摩耗粉形成エネルギー量	108
4.2.4 まとめ	110
4.3 摩擦力によるボールのひずみエネルギー	111
4.3.1 ヘルツ理論	111
4.3.1.1 球体と球体の接触におけるヘルツ式	111
4.3.1.2 球体と平面の接触の場合	116
4.3.1.3 接触点近傍の応力	117
4.3.1.4 接触面半径の評価	120
4.3.2 摩耗試験時のボール内のひずみエネルギー評価	121
4.3.2.1 弾性ひずみエネルギー	121
4.3.2.2 剪断ひずみエネルギー	121
4.3.3 まとめ	123
4.4 塑性変形エネルギーの試算	124
4.5 化学反応エネルギー	126
4.6 摩擦熱エネルギー	127
4.7 摩擦温度評価	128
4.7.1 Archard の熱理論	128
4.7.2 従来の接触面での摩擦温度測定	130
4.7.3 熱伝導解析	132
4.7.3.1 伝熱理論	132
4.7.3.2 定常状態解析	133
4.7.3.3 非線形解析	134
4.7.4 実験方法	135
4.7.4.1 熱電対挿入法	135
4.7.4.2 ANSYS による摩擦熱解析	136
a) 解析モデル	136
b) 初期条件	137

4.7.5	解析結果	139
4.7.5.1	熱電対による摩擦熱測定結果	139
4.7.5.2	ANSYS による摩擦熱解析結果	140
4.7.6	考察	150
4.7.7	まとめ	155
4.8	小括	156
第4章	参考文献	157
<b>第5章</b>	<b>DLC 膜に対する鋼材の摩擦・摩耗特性</b>	<b>159</b>
5.1	緒言	160
5.2	実験方法	161
5.3	実験結果	161
5.3.1	摩擦係数測定	161
5.3.2	DLC 膜摩耗量	161
5.3.3	相手材ボール摩耗量	162
5.3.4	ボール摩耗痕観察	163
5.3.5	ボール摩耗痕分析結果	165
5.4	考察	168
5.4.1	鋼材の摩耗挙動	168
5.4.2	初期摩耗	169
5.4.3	エネルギー法による SUJ2、SUS440C の摩耗解析	173
5.4.4	摩耗係数	179
5.4.5	EDS 解析	180
5.4.6	摩擦温度	181
5.5	小括	185
第5章	参考文献	186
<b>第6章</b>	<b>アルミナに対する DLC 膜及び窒素添加 DLC 膜の摩擦・摩耗特性</b>	<b>187</b>
6.1	緒言	188
6.2	実験方法	189
6.2.1	DLC 膜試料	189
6.2.2	摩耗試験条件	189
6.3	窒素含有量の異なる DLC 膜の摩擦・摩耗特性	190
6.3.1	摩擦・摩耗特性評価結果	190
6.3.1.1	摩擦係数	190
6.3.1.2	摩擦熱評価	191

6.3.1.3	摩耗量評価	192
a)	荷重一定	192
b)	スライド距離一定	192
6.3.1.4	アルミナボールの摩耗痕観察	195
6.3.1.5	窒素添加 DLC 膜の摩耗痕観察	198
6.3.2	考察	199
6.3.2.1	摩擦・摩耗特性	199
6.3.2.2	荷重一定	200
6.3.3	まとめ	201
6.4	窒素傾斜 DLC 膜の摩擦・摩耗特性	202
6.4.1	傾斜構造のコンセプト	202
6.4.2	実験方法	202
6.4.2.1	窒素傾斜 DLC 膜の成膜方法	202
6.4.2.2	摩耗試験	203
6.4.3	摩擦・摩耗評価結果	203
6.4.3.1	ナノインデントーによる硬度測定	203
6.4.3.2	摩擦係数	203
6.4.3.3	摩耗量評価	203
6.4.4	考察	207
6.4.4.1	摩耗特性	207
6.4.4.2	窒素傾斜 DLC 膜のひずみエネルギー	207
6.4.4.3	消費エネルギー評価	208
6.4.5	まとめ	210
6.5	小括	211
第 6 章	参考文献	212
<b>第 7 章</b>	<b>結論</b>	<b>214</b>
<b>謝辞</b>		<b>218</b>
<b>記号表</b>		<b>219</b>
<b>研究業績リスト</b>		<b>223</b>

# 第 1 章

## 序論



## 1.1 緒言

人類の文明は、人間が 2 つの物体をこすることによって自由に火を起こすことから始まった<sup>(1)</sup>。産業革命後は、摺動部品での過剰な摩擦熱発生による焼き付け摩耗が問題となっていたが、この問題は潤滑、材料、機構を研究、開発することにより大きく改善されてきた。他方で半導体のワイヤーボンド配線<sup>(2)</sup>や FSW<sup>(3)</sup> (Friction Stir Welding) という摩擦熱を積極的に活用した接合技術も実用化されている。このように摩擦挙動における摩擦熱の存在は、いにしえから認識され、ある時は文明の発展に貢献し、ある時は阻害してきた。一般に、摩擦によるエネルギーの熱変換は無駄なエネルギー消費であり、この無駄なエネルギー消費を地球全体で合わせると膨大になる。ある試算では摩擦によって失うエネルギーは GDP の 3%とも言われている<sup>(4)</sup>。今日のような原発の問題、環境の問題でエコロジー技術の更なる進化が強く求められている現状において、摩擦熱の発生を抑えた、より低い摩擦係数を持つ機構・材料が出てくることは、省エネルギー問題に大きく貢献する。

トライボロジーは、この摩擦・摩耗を科学する学問分野であり、特にこの無駄なエネルギー消費を減らすための低摩擦化技術の開発は、あらゆる産業分野において精力的に進められている。その中でも自動車技術は、トライボロジーから得られた知見の集合体である。現在の日本の自動車産業は、電子産業、造船産業などが国際競争力を無くして行く中、日本経済を支える牙城となっている。しかし、国内生産が頭打ちとなり、海外販売へと活路を見出す日本の自動車産業において、他国の優れた技術、低価格化の生産手法は、国際競争をより厳しいものにしていく。

日本車の特徴の一つは、安全性、品質、低燃費性の良さであり、これらが日本車の国際競争力を維持する技術の一翼を担っている。この安全性、品質、低燃費技術には、トライボロジーから得た知見が大きく関わっており、たとえば、燃費、品質を少しでも改善するために、エンジンや、ギヤ、シャフトの摩擦・摩耗量を少なくする材料、機構の開発、摩擦熱による金属や潤滑剤の劣化対策が行われている。摩擦熱が最も発生するブレーキディスク、効率の良いモーメントを伝達するためのタイヤ、あるいはこれから需要が増えてくる無段階クラッチは、摩擦特性を効率的に利用できるよう設計されている。また、今後問題になっていくであろう、日本自動車技術の弱点であるディーゼルエンジン開発は、欧州に大きな遅れをとっている。欧州のディーゼルエンジンの優れている点の一つは、ピストンとシリンダーのクリアランスの精度で、ガスの高圧縮率を生むことにより、高い燃焼効率、それによる NOx, SOx の削減を可能にしている。このような摺動箇所の、より高いクリアランスの精度を得るには、摩擦熱あるいは低摩擦材料を考慮した設計技術が必要となる。

自動車のトライボロジー研究は、エネルギーコストの削減だけではなく、摩擦熱・摩耗による材料、オイルの劣化、あるいは寿命、故障予測ともつながり、車の信頼性、ランニングコストを考える上でも重要である。摩擦熱による上昇温度、正確な摩耗係数がデータベースとして蓄積され、より実機に近い自動車設計、材料選択が行われれば、日本の自動車技術は高

い国際競争力を維持することができるだろう。しかしながら、摩擦熱と摩擦のメカニズムは、まだ十分に解明されていない。たとえば、摩擦エネルギーの内 95%以上が熱に変わると言われているが<sup>(5)</sup>、正確には何%なのか、摩擦に使われるエネルギーはどれくらいなのか、等不明な点が多い。摩擦エネルギーの熱エネルギー消費量が明確になることによって、接触面でどれだけ温度が上昇するのか予想することが可能となる。

摩擦熱のメカニズムがまだ解明されていない原因の一つは、摺動面での正確な摩擦熱を測定する方法がないためである。これまで多くの研究者が摺動面での摩擦温度の研究を行い、摩擦温度を評価する様々な方法が提案されてきた。だが、摩擦面での真の温度上昇を評価する方法は未だ確立していない。トライボロジー特性を解明するためには、真の摩擦熱を求め、その影響を考慮した摩擦挙動の考察が必要となっている。これを進めるには、熱容積が小さな摺動部の摩擦熱測定に対応できるセンサー等の開発など、測定器を含めた、熱エネルギー測定、解析が必要となる。

摺動部の低摩擦化を図る別のアプローチとして、低摩擦化材料の開発がある。その注目を浴びている低摩擦材料の中に、ダイヤモンドライクカーボン(DLC)がある<sup>(6)</sup>。炭素はその結晶構造によって特性が大きく変わり、グラフェン、フラーレン、CNT など新しい炭素形態での新規な特性を創出する研究が進められている。DLC 膜は、その中の炭素形態の一つで、ダイヤモンド構造とグラファイト構造の中間体のアモルファス構造を有する。このダイヤモンド構造とグラファイト構造の混合比は膜の作製法によって変化し、高硬度、低摩擦係数、耐化学性、電気伝導度、半導体特性といった多様な特性の作り分けが可能となる。

DLC 膜の特徴の一つは、摩擦係数が 0.1 以下と非常に良いすべり性を持つことで、自動車部品等の摺動部—たとえばエンジンピストンリング—の低摩擦化する技術として期待されている。しかしながら、DLC 膜の実用化を推進する上での問題点として、使用状況によって機械的特性が劣化し、十分な役割を果たせていないことが阻害要因の一つとされている。この問題を生み出している原因の一つに、400 °Cを越える状況下での DLC 膜の機械的特性劣化がある<sup>(7)</sup>。DLC 摺動面も摩擦熱で局所的に 400 °Cを越える状況が発生すると考えられるが、従来の摩擦・摩擦試験で得られる摩擦係数だけでは、その評価に十分対応できているとは考えられない。摩擦係数値の中には摩擦・摩擦熱値のファクターが含まれるが、DLC 膜のように使用状況温度による特性劣化が敏感な低摩擦被膜の出現に対しては、包括的な指標としての摩擦係数ではなく、摩擦係数に内包される摩擦・摩擦熱エネルギー量の評価する数式が必要と考えた。この式の有効性の検証法としての数値計算手法と実測による摩擦温度の測定手法の組み合わせで解析を試みる。この知見を用いることで、機械特性を改善した低摩擦用被覆材の開発に寄与させることが可能となる。

## 1.2 研究目的

本研究の目的は、摩擦エネルギー量を用いた評価法を提案、導出し、窒素添加 DLC 膜と鋼材、アルミナの摺動面での摩擦熱及び摩擦特性と摩擦エネルギー量との関係を考察し、提案する新評価法の有効性を検証するとともに、摩擦熱の影響を基に設計した窒素濃度傾斜を持つ新 DLC 膜の摩擦特性を評価し、傾斜組成 DLC 膜の有効性を明らかにすることである。

一般に機械等に用いられる摺動部位の寿命は、破壊よりも摩擦による精度低下、機能低下によって定まることが多いとされる。摩擦熱は、無駄なエネルギーを消費させるだけでなく、摺動材の高温劣化を引き起こす原因となるため、摩擦特性は摩擦熱による上昇温度を考慮して解析する必要がある。この摩擦熱を評価するためには、摩擦挙動をエネルギー的に調べる必要がある。本研究では、摺動中に発生する摩擦エネルギーを測定する方法を提案した。このエネルギー量を基に、摺動摩擦の挙動を考察した。摩擦エネルギーは主に、1) 摩擦熱、2) 摩擦に消費されるエネルギー、3) 弾性ひずみエネルギー、4) 塑性変形エネルギー、5) トライボレイヤーを形成する化学反応エネルギーで消費される。この各要素のエネルギー消費率を知ることは、トライボロジー挙動の解析において重要である。本論文では、特に重要な摩擦熱、摩擦に消費されるエネルギーについて研究を行った。評価対象材料は、工業的に摺動部品として最も利用されているボールベアリングを想定して、軸受材である SUJ2 鋼、SUS440C 鋼、アルミナと DLC 膜を用いた。DLC 膜を選んだ理由は、DLC 膜は高硬度、低摩擦係数を有する保護皮膜で、次世代の表面被膜技術として自動車産業等で注目されているが、鋼材に対する DLC 膜のトライボロジー特性の優位性はあまり報告されていない。これは DLC 膜の成分が炭素であり、鉄と炭素の化学反応性が大きいため、摩擦係数が高くなると考えられているが、その原因はまだ十分に解明されていない。鋼材は、産業での機械、構造物として最も使われている代表的な材料の一つであるため、DLC 膜とのトライボロジー挙動を解析することは、自動車産業を含む、今後の生産技術の発展のため重要であるという指針からこの組み合わせを選んだ。

本研究では、ベンゼン( $C_6H_6$ )を主ガスとして生成した DLC 膜を基準被膜として使用し、今回導入したエネルギー評価法を用いて上記の消費モードのエネルギー消費率を求め、摺動部位で発生する摩擦熱及び鋼材、DLC 膜の摩擦挙動を明らかにする。次に窒素添加 DLC 膜の摩擦挙動をエネルギー的に解析したデータを基に、より耐摩擦性の優れた DLC 膜の作製を試る。

### 1.3 研究論文の構成

本論文は、第1章から第7章で構成されており、

第1章：序論

第2章：各種 DLC 膜の製造方法と構造解析

第3章：エネルギー量を用いた摩擦・摩耗特性評価法の提案

第4章：DLC 膜と鋼材の摩擦エネルギーの定量化

第5章：DLC 膜に対する鋼材の摩擦・摩耗特性

第6章：アルミナに対する DLC 膜及び窒素添加 DLC 膜の摩擦・摩耗特性

第7章：結論

である。

第1章では、摺動における、さらなる低摩擦化が必要とされる社会背景及び今回の研究目的を述べる。現在、環境問題、エネルギー枯渇が叫ばれている結果として機器の高速度運用化が推進している。その摩擦による熱の発生は、無駄にエネルギーを消耗させ、かつ機器寿命を短縮させている。この摩擦・摩耗によって無駄に消費されるエネルギーをできるだけ削減させるための材料、表面処理技術の研究が盛んに行われている。その中で低摩擦材として注目を浴びている DLC 膜を、保護膜として使った摺動部品の開発が進められている。本論文では DLC 膜と相手材として鋼材、アルミナとの摩耗特性の解明を行う。

第2章は、DLC 膜の構造及び開発の現状を説明した後、今回使用する DLC 膜の成膜法及びそれによって作られた DLC 膜の構造解析結果について述べる。今回の基準被膜として、ベンゼンガスを主ガスとした DLC 膜、及びその DLC 膜をベースに窒素含有量の異なる DLC 膜を作製し、DLC 膜及び窒素含有量の違いによってどのように構造が変化するのか、EPMA、XRD、ラマン分光、XPS を用いて評価する。またナノインデント法を用い、各 DLC 膜の硬度及びヤング率、AFM で表面粗さを測定し DLC 構造と硬度の関係を明らかにする。

第3章では今回提案する摩擦エネルギー量を用いたトライボロジー評価法についての考え方を述べる。最初に摩耗量を表す Holm-Archard の式を変形して、摩耗量－エネルギー式を求める。次に摩耗試験中、摩耗試験機から入力されるエネルギー（摩擦エネルギー量）の測定法を提案し、この導入過程においてエネルギー表記による摩擦係数の式を求める。更に Holm-Archard の式、摩耗量－エネルギー式、摩擦係数－エネルギー式を使って摩耗率とスライド速度の関係式、摩耗率と温度の関係式を導く。

第4章では、摩耗試験中の摩擦エネルギーの消費を調べるため、摩耗に消費されるエネルギー（ここでは摩耗粉形成エネルギーと表現する。）、弾性ひずみエネルギー、塑性変形エネルギー、化学反応エネルギー及び摩擦熱エネルギーの定量化を行う。摩耗粉形成エネルギーは、圧痕法で求めた表面エネルギーと、画像解析から求めた摩耗粉総表面積の積から求める。弾性ひずみエネルギーの評価はヘルツ理論を用いて、ボール中に発生する弾性ひずみエ

エネルギー、剪断ひずみエネルギーを求める。塑性変形エネルギーは、鋼材の応力-ひずみ曲線を用いて推定する。また、反応熱エネルギーは酸化反応過程を考慮して求める。摩擦エネルギー量からこれらエネルギー量を差し引き、摩擦熱エネルギーを求める。摩擦熱は、ボール中の温度を熱電対法、及び摩擦エネルギー量を使った ANSYS によるシミュレーションで評価し、そのデータを基に摩耗中の接触面上昇温度を検証する。

第 5 章は、DLC 膜に対する鋼材の摩耗特性を、第 3 章で提案、導出したエネルギー法を用いて評価する。軸受材として良く使われる SUJ2 鋼（炭素鋼）、SUS440C 鋼（マルテンサイト系ステンレス）ボールを相手材 DLC 膜で摩耗試験を行い、摩擦エネルギー量と鋼材の摩耗量の関係を求める。また、第 4 章の温度シミュレーション結果を使って、接触面での上昇温度を推定し、この摩擦面温度上昇による鋼材の摩耗挙動を明らかにする。

第 6 章は、最初に DLC 膜及び窒素含有量の異なる DLC 膜のアルミナボールに対する摩擦・摩耗特性を、従来法及び、エネルギー法を用いて明らかにする。次に窒素含有量の異なる DLC 膜の摩擦・摩耗特性評価結果を基に、窒素傾斜 DLC 膜を設計、作製し、摩耗特性の優れた DLC 膜を作製することを試みる。

第 7 章は、本研究のまとめと今後の課題について述べる。

## 第 1 章 参考文献

- (1) H. Blok, The flash temperature concept, *Wear*, Vol.6, (1963), pp.483-455
- (2) K.B. Bonderup, D. Benning, P.K. Kristensen, V.P. Popok, K.Pedersen, Interface structure and strength of ultrasonically wedge bonded heavy aluminum wires in Si-based power modules, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*, Vol. 25, (2014), pp.2863-2871
- (3) J.M. Rice, S. Mandal, A.A. Elmustafa, Microstructural investigation of donor material experiments in friction stir welding, *Int.J. Mater. Form.* Vol. 7, (2014), pp.127-137
- (4) 科学技術・学術審議会「先端研究基盤部会 光・量子ビーム研究開発部会 (第5回)」平成 24 年 8 月 7 日 pp.28
- (5) D. Majcherczak, P. Dufrenoy and Y. Berthier, Tribological, thermal and mechanical coupling aspects of the dry sliding contact, *Tribol. Int.*, Vol. 40, (2007), pp.834-843
- (6) J. Robertson, Diamond-like amorphous carbon, *Materials Science and Engineering R* 37, (2002), pp.129-281
- (7) L. Wang, X. Nie and X. Hu, Effect of thermal annealing on tribological and corrosion properties of DLC coatings, *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol.22, (2013), pp.3093-3100

# 第2章

## 各種 DLC 膜の製造方法 と構造解析

## 2.1 緒言

DLC 膜はその製造方法、水素含有量、添加元素によって構造の変化、それに伴う特性の変化を示すため、工学的応用上極めて潜在能力の高い材料として注目されている<sup>(1)</sup>。その中で機械的保護膜としての性能を上げるため、さらに硬度の高い構造をもつ DLC 膜の開発が進められている。この硬度の高い DLC 膜の開発方法として、2つのアプローチが取られている。一つは、よりダイヤモンド構造に近づけるため、 $sp^3$ の存在比を上げること、もう一つは他元素を添加することで硬度の高い結晶を合成することである。

第1のアプローチである DLC 膜内の  $sp^3$  結合の増加は、DLC 膜をダイヤモンド構造に近づけることで膜の硬度を高め、機械的特性、トライボロジー特性を向上させることを目的とする。この  $sp^3$  結合を増加させる成膜方法は、今でも多くの研究者が開発を行っている。

DLC 膜を成膜する方法には大きく2つあり、一つは炭化水素ガスを使った気相反応法、もう一つは固体カーボンターゲット法である。一般に炭化水素ガスを使って成膜した DLC 膜は、炭素原子のダングリングボンドが水素原子で終焉されるため、水素化アモルファス炭素 ( $a-C:H$ ) とも呼ばれている。炭化水素ガスを用いた気相反応法での合成には、CVD や PCVD 法を用いて、主ガスにメタン( $CH_4$ )、アセチレン( $C_2H_2$ )などの鎖状構造のガス及び芳香族型であるベンゼン( $C_6H_6$ )<sup>(2)</sup>を使用したものが多く報告されている。Erdemir 等<sup>(3)</sup>は、H/C 比の異なる鎖状炭化水素ガスを用いて、プラズマ CVD 法で DLC を成膜し、硬度、トライボロジー特性を調べたところ、H/C 比の高いガス（水素含有量が多い）の方が、摩擦係数が低い膜ができることを報告している。これは水素のダングリングボンドの量が摩擦係数に影響を与えるからだとしている。

一方、カーボンターゲットを用いて作製した場合、炭素のみの DLC 膜作製が可能であるが、膜中の  $sp^3$  結合の比率が少なくなるため、比較的軟質な炭素膜となる<sup>(4)</sup>。この原因は、ターゲット中のグラファイトそのものがドロップレットとして膜中に取り込まれるためである。そこで  $sp^3$  の比率を増加するために、グラファイトのドロップレットを排除し、炭素イオン原子だけをセレクトして成膜できる MSIB 法<sup>(5)</sup>、FCVA 法<sup>(6)</sup>などが開発された。

硬度を高くする第2のアプローチは、DLC 膜に他元素を添加して、より高強度な結晶を合成、あるいはそれらを分散析出させることで機械強度を改良する方法である。

多くの研究者が、Ti, Si, F 等を添加してどのような特性が発現されるか研究を行なっている<sup>(7)(8)</sup>。その中の一つに、DLC 膜に窒素を添加し、DLC 膜内に  $\beta-C_3N_4$  型結晶を析出させ、 $CN_x$  という名で窒素添加 DLC 膜の開発が進められている<sup>(9)-(18)</sup>。これは、1991年 Liu 等<sup>(19)</sup>によって  $\beta-C_3N_4$  は理論上ダイヤモンドよりも硬いと予測されてから、窒素を添加して DLC 膜中に  $\beta-C_3N_4$  型の結晶を合成析出させ、より優れたコーティング被膜を作製する試みから始まっている。

この窒素添加 DLC 膜は、プラズマ CVD, アークイオンプレーティング等の気相反応型、スパッタ等の固体ターゲット型の蒸着装置で、DLC 成膜中窒素ガスを導入して作られるが、



その窒素含有率は炭化水素ガス、あるいは炭素固体などの炭素ソースの種類、キャリアガスの種類、プラズマ状態で変化する。

固体ターゲットを原料として使った場合、キャリアガスは  $N_2/Ar$  を用いるので、窒素含有量は多く、炭素に対する窒素の含有比(N/C)で 40%近く添加されることが報告されている<sup>(9)</sup>。それに対して気相反応法の場合は、主ガスに炭化水素ガスを使うため、膜中の水素含有量が多くなり、窒素含有比率は比較的低くなる。それでも DC-RF-PECVD 法を用いて N/C 比が最大で 50%まで添加できたことが報告されている<sup>(10)</sup>。しかしながら目的の  $\beta-C_3N_4$  型結晶を気相反応で作りに出すことは難しく、逆に窒素を添加することで硬度が低下することが報告されている<sup>(2)</sup>。これは DLC 膜中の  $sp^3/sp^2$  結合比が、窒素の添加量によって減少するからだと考えられている。

窒素を添加するもう一つのメリットは、DLC 膜に導電特性を付加できることである。DLC 膜はダイヤモンド構造に近いので電気的には絶縁物であるが<sup>(20)</sup>、窒素を添加することで導電性の上昇が報告されている<sup>(21)~(23)</sup>。窒素添加 DLC 膜が導電性を有し、かつ耐摩耗性に優れていれば、この薄膜は電気接点の被覆材としての新しい応用展開が可能となる。

本研究の目的は、DLC 膜とその相手材の摩擦・摩耗特性を調べ、より高性能の DLC 被膜を作製する知見を得ることだが、そのためには、DLC 膜の構造と基本的機械的強度、たとえば硬度やヤング率等の関係を知る必要がある。この DLC 膜の構造は、製造方法によって大きく変わってくる。そこで、本章では 3 種類の窒素含有量の異なる DLC 膜を、プラズマ CVD 法を用いて作製し、窒素含有量による構造の変化、構造の違いによる機械的特性の影響を明らかにする。得られた結果を使って、第 6 章で窒素添加 DLC 膜の摩擦・摩耗挙動に対する考察を行う。

この章の構成としては、最初に DLC 膜の概要、製造方法、及び実用分野を述べたあと、現在作業が進められている DLC 膜の標準化について説明する。次に本研究で使用するベンゼン( $C_6H_6$ )を主ガスとした、DLC 膜の製造方法について述べる。窒素ガスを DLC 成膜中に導入することで、窒素含有量が異なる 3 種類の窒素添加 DLC 膜を作製し、DLC 膜中の窒素含有量が異なることにより、膜構造、特に  $sp^3$  と  $sp^2$  の存在比がどのように変化するか X 線回折、ラマン分光、XPS (X 線光電子分光)、電気導電性を使って調べた。ナノインデントでこれら DLC 膜の硬度、ヤング率を測定し、DLC 膜構造とその機械特性の関係を明らかにした。

## 2.2 DLC 膜の構造

カーボンは、基本的に図 2.1 に示す  $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp^1$  の 3 つの結合状態を取り、それらの結合状態の混合が可能である。また、アモルファス形態も存在する。 $sp^3$  構造は、ダイヤモンド構造であり、炭素の 4 つの価電子がそれぞれ 4 面対方向を向いた  $sp^3$  軌道に存在し、それらは隣接原子と強い  $\sigma$  結合で結びついている。強い  $\sigma$  結合を持つダイヤモンド結合は、5.5 eV の広いバンドギャップを持ち、物質の中で最高のバルク弾性率、半導体材料中最高の原子密度、熱伝導度 (室温)、最小の熱膨張率係数、最大の電子、ホール移動度を持つ。

$sp^2$  構造は、グラファイト構造で 4 つの価電子のうち、3 つの価電子が 3 方向の  $\sigma$  結合で平面構造を形成している (グラフェン)。4 つ目の価電子は  $\pi$  軌道で、 $\sigma$  結合と垂直である。 $\pi$  軌道は、隣接する 1 つあるいは複数の原子と弱い  $\pi$  結合する。グラフェンプレートは、バンドギャップ 0 の導体であり、異方体金属である。カーボンの異なる形態として、大学、産業界で注目を浴びているカーボンナノチューブ、 $C_{60}$ 、フラーレンがあるが、その炭素形態は基本グラフェン構造をしており、グラフェンの持つ高強度、高伝導性、低密度を利用して、新しい材料の研究が行われている。

$sp^1$  結合の場合は、4 つの価電子のうち 2 つが x 軸方向に  $\sigma$  結合し、他の 2 つの価電子は y、z 方向に  $\pi$  結合する<sup>(4)</sup>。この構造は一般に不定形炭素と呼ばれるアモルファスであり、木材が燃えた時に発生する煤がその構造を有し、材料的に特筆するような特徴はない。

DLC 膜は、 $sp^2$ 、 $sp^3$  結合を持つ混晶アモルファスカーボンであるため、その硬度、弾性率、耐化学性等の特性は、ダイヤモンドとグラファイトの中間の値を持つ。これより DLC 膜は、高硬度、耐化学性、光学透過性、半導体的バンドギャップ等の特徴を有する。この特性を生かし、光学的ウィンドウ、磁気記録用ディスク、車部品、バイオ医療、マイクロエレクトロメカニカルデバイス (MEMS) などの保護膜として広く使われようとしている。コストは、ダイヤモンドよりもかなり安く、生産性も炭化水素、あるいはカーボンターゲットを使うため、大量処理が可能で工業的生産ができる。表 2.1 に DLC 膜とダイヤモンド、グラファイトの特性評価表を示す<sup>(1)</sup>。

図 2.2 はカーボンの  $sp^3$  結合、 $sp^2$  結合と水素の三元系組成図を示す<sup>(24)</sup>。 $sp^3$  ダイヤモンド構造は、組成図の頂点に位置し、グラファイト系カーボンは下方左側に位置する。ポリエチレン  $(CH_2)_n$  やポリアセチレン  $(CH)_n$  等の炭化水素ポリマー系は、下方右側に位置する。水素結合のない  $sp^3$  結合を多く持つ a-C は、四方体 (tetrahedral) アモルファスカーボン (ta-C) と表記され、 $sp^3$  結合コーナー付近に存在する。水素結合を持った DLC 膜はアモルファス状の C:H 合金形態として存在するため a-C:H と記載され、三元系組成図中、赤の領域 (a-C:H 型 DLC) に位置する。

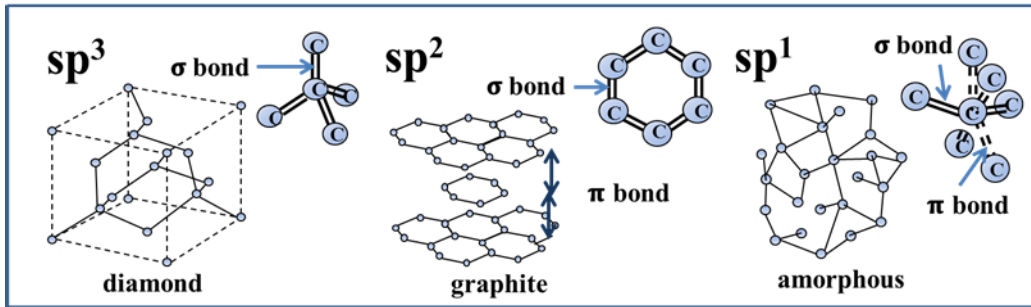


Fig. 2.1 Bonding configurations of carbon  $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp^1$  structure.

Table 2.1 Comparison of major properties for DLC film, diamond and graphite<sup>(3)</sup>

Properties	DLC film	Diamond	Graphite
Density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1.0~3.0	3.51	2.25
Resistance ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$10^9 \sim 10^{11}$	$10^{16}$	$10^{-7}$
Thermal conductivity ( $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ )	0.2	6~20	0.4~2.1
Lattice parameter (nm)	—	$a=0.3567$	$a=0.2456$ $c=0.6708$
Young's modulus (GPa)	200~800	1150	—
Vickers hardness ( $\text{kgf}/\text{mm}^2$ )	1000~4000	10000	—

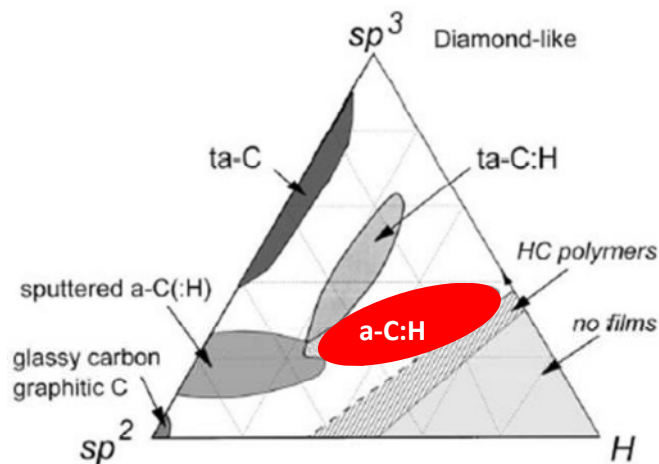


Fig. 2.2 Ternary diagram of bonding in amorphous carbon-hydrogen alloys<sup>(24)</sup>.

## 2.3 DLC 膜の製造方法

最初の DLC 膜は、Aisenberg と Charbot<sup>(25)</sup>によりイオンビーム法を使って作られた。イオンビーム法の蒸着装置の構成は、学術的研究用か産業的量产設備かで大きく分けられる。基本的な成膜条件の特徴としては、炭素と水素のビーム内の平均的エネルギーが、約 100eV に集約されていることにより  $sp^3$  結合が促進される。これに対して CVD は化学プロセスによって  $sp^3$  結合を安定させる。最も良い DLC 膜の蒸着条件は、できるだけ収束された 100eV の炭素エネルギー粒子を取り出し、成膜させることである。

### 2.3.1 イオンビーム<sup>(26)</sup>

イオンビーム蒸着装置のイオンソースには、プラズマスパッタリングによるグラファイトターゲットが付いている。Kaufman イオンソースは、メタンのような炭化水素ガスをプラズマ中でイオン化し、そのイオンビームをバイアス電圧で加速させる。イオンビーム装置の特徴は、多くのイオン化されていない中性の粒子流を持つことである。

### 2.3.2 質量選択イオンビーム<sup>(27)</sup>

研究用の装置としては、イオンエネルギーをコントロールしたイオン種を使って成膜するのが理想である。それを可能にしたのが質量選択イオンビーム法(MSIB)である。最初炭素イオンは、グラファイトターゲットのイオンソースで 1 ~ 10 V の小さなイオンエネルギーを持ったものを取り出す。それらを 5 ~ 40 kV まで加速させ磁石フィルターを通過させる。このフィルターは、中性粒子取り除き、特定の  $e/m$  比を持ったイオンを取り出す。イオンビームはクーロン反跳によって曲げ、静電レンズで望みのイオンエネルギーに減速させ、 $10^{-8}$  torr の真空下に置かれた基板中に収束して ta-C 膜を成膜する。

MSIB の特徴は、蒸着するイオン種とそのエネルギーをコントロールできることで、非エネルギー的粒子を排除し、イオン種をコントロールしてドーピングできることである。欠点は成膜スピードが  $0.001\text{\AA}/s$  と遅いことと、装置の価格が高いこと、装置形状が大きいことである。

### 2.3.3 スパッタリング<sup>(28)</sup>

スパッタリングは、DLC 膜を成膜させる普及した工業プロセスである。最も一般的な方法は、dc, rf 放電で Ar プラズマを発生させ、炭素電極をたたいて炭素イオンを放出させる。炭素にはスパッタ効率が良いマグネトロンスパッタリングが使われる。マグネットはターゲットの後ろに置かれ、電子をスパイラル運動させ平均自由行程を長くすることで、プラズマのイオン化率を向上させる。非平衡マグネトロンは、イオンボンバードメントが  $sp^3$  構造の形成を促すように基板を通して磁場が形成され、これによりアルゴンイオンのボンバードが基板に対して行われる。基板は、直流バイアスを加えることでイオンエネルギーをコン

トロールすることができる。 $a\text{-C:H}$  は、反応ガスとして  $\text{Ar}$  と一緒に水素、あるいは炭化水素系ガスを入れる反応型スパッタ法で形成される。また、 $a\text{-CN}_x$  はアルゴン-窒素プラズマを使うことにより形成される。

イオンビームスパッタリングは、 $\text{Ar}$  イオンビームをグラファイトターゲットに照射しカーボン流を作り出す。2次アルゴンビームは、成膜中の膜にボンバードし、膜密度を向上し、 $\text{sp}^3$  構造を増加させることができる。この方法は、イオンビームアシスト蒸着( $\text{IBAD}$ )、あるいはイオンプレーティングと呼ばれている。スパッタリングは、色々な材料を飛ばす、スケールアップが簡単、などその多機能性から産業的に良く使われる。また、蒸着条件を基板の形状や状態に依存せず、プラズマエネルギー、ガス圧量でコントロールすることができる。スパッタリングの欠点は、イオンビーム法と同じように、中性粒子に対するイオン化粒子の割合が比較的低いため、最高値の硬度を持った  $\text{DLC}$  膜を作ることが難しいことである。

#### 2.3.4 カソードアーク<sup>(29)</sup>

カソードアークのアークは、高真空中小さなカーボンストライク電極を、カソード炭素に接触させることにより発生する。これは  $10^{13} \text{ cm}^3$  という高いイオン密度を持ったプラズマエネルギーを作り出すことができる。カソードアーク装置の電源には、低電圧、高電流電源を使用する。このカソードアークは、蒸着中反応性ガスを入れることにより、合成被膜のコーティングが可能となるため、強度材料コーティング装置として広く使われている。たとえば窒化チタンの成膜は、窒素環境下でチタンイオンを反応させて蒸着する。

カソードスポットは小さく  $1\sim 10 \mu\text{m}$  で、 $10^6\sim 10^8 \text{ A/cm}$  と非常に高い電流密度を持っている。そのスポットは爆発的放射プロセスによって形成され、これはプラズマを形成すると共に粒子を作り出す。この粒子は中性なため、磁場フィルターでふり落とすことができ、粒子のイオン率を 30% から 100% まで上げてこのプラズマを基板上に収束させることにより、 $\text{ta-C}$  膜を形成することができる。その方法は  $\text{FCVA}$  ( $\text{filtered cathodic vacuum arc}$ ) と呼ばれ、その特徴は、かなり狭いエネルギー分布曲線を持ったイオン化粒子のプラズマを発生することができ、 $1 \text{ nm/s}$  という速い成長速度を持つ。

#### 2.3.5 パルスレーザー蒸着( $\text{PLD}$ )<sup>(30)</sup>

$\text{ArF}$  のようなパルスエキシマレーザーは非常に短く、強いエネルギーパルスを出せるので、材料をそのまま蒸発させ、強力なプラズマを作り出すことができる。このプラズマは、基板の方向へ広がっていく。このイオンの運動エネルギーは、 $\text{MSIB}$  やカソードアークのイオンエネルギーと良く似ていて、その平均運動エネルギーは、ターゲットスポットのレーザーのエネルギーに比例しており、 $\text{MSIB}$  や  $\text{FCVA}$  法と同じように  $\text{ta-C}$  膜を作り出し、その膜質はイオンエネルギーに依存する。 $\text{PLD}$  の特徴は、多様性を持った研究レベルの装置で、高温半導体から硬質皮膜まで多くの材料の皮膜を作るのに適している。

### 2.3.6 PCVD<sup>(31)</sup>

研究レベルで最も汎用な蒸着方法は、**rf-PCVD** で、これは二つの電極を向かい合わせた容量型 **rf** 放電を発生させる。プラズマ中ではイオンより電子の移動度の方が大きいいため電極近くに過剰イオンを持ったシース層が発生する。この正電荷空間層は電極に対して正電位を持つ。ただチャンバーに対して平均電子密度とイオン流は電荷的に釣り合っている。そのシース層はダイオードとして働くため、電極にピーク **rf** 電圧に等しい自己バイアスが発生する。

シース層は容量型分割器として働くため、その容量の逆数に従う **rf** 電圧は、二つの電極のシース層間で分けられる。このように、直流自己バイアスは電極の面積に反比例して変化する。小さい方の電極は、小さな容量を持つため、より大きなバイアス電圧が発生し、大きい方の電極に対して負電圧となる。これにより負のシース電圧は、正イオンを加速させ **sp<sup>3</sup>** 結合を作るために必要なボンバードメントを生じる。

低真空圧でのプラズマでは、シース層の **rf** カップリングによって励起され、より高い真空圧でのプラズマは、プラズマ自体のジュール熱によって励起される。**DLC** 膜蒸着においては、プラズマはできるだけ高真空で発生させるべきである。これにより、イオンのラジカルの割合を最大化することができる。**50 mTorr** の場合だとイオンの薄膜生成率はわずか **10 %** にしか過ぎない。これは、真空度が悪いと、イオンがシースを通る時衝突回数が増えるため、エネルギーを失うからである。したがって、より均一なイオンエネルギーを得るためには、衝突回数を小さくする必要があり、そのためにはできるだけ高真空で蒸着を行う必要がある。本研究で使用した **DLC** 膜及び窒素添加 **DLC** 膜の成膜は、この **rf-PCVD** 法を用いた。

## 2.4 DLC 膜の応用製品

DLC 膜は低摩擦性、高硬度、平滑性、及び化学安定性など優れた特性から、また従来のセラミック被膜と違って低温での成膜が可能のため、基材は、金属からプラスチック、紙に至るまでの固体潤滑膜、保護膜として実用化あるいは実用化研究が盛んに行なわれている。

### 2.4.1 自動車部品<sup>(32)</sup>

自動車部品に使用されるためには、性能はもちろん、低コスト、信頼性、量産性の問題をクリアにする必要がある。現在対応部品としては、電磁クラッチ、バルブリフター、ピストンリング、燃料噴射ポンプ、シャフト類などへの実用化が進んでいる。車では、潤滑油環境下で使用されることが多いので、潤滑油内で使用される摺動部品には、速度に対して摩擦の正勾配特性の良い DLC-Si が採用されている。また、バルブリフターには水素フリーの DLC 膜が使われている。この水素フリーDLC 膜の摩擦調整材として、グリセロールモノオレアート (Glycerol-mono-oleate) を添加すると、さらに摩擦を低下させる効果が見出されている。

### 2.4.2 機械部品

DLC 膜の水潤滑化における優れたトライボロジー特性から、温水混合栓には昔から DLC 膜が使用されている。今は、グリース無しで操作性に優れた温水混合栓が開発されている<sup>(33)</sup>。織機のおさ羽は、糸が高速で摺動する部品であるが、SUS 材を使用していた時点では摩耗の発生が激しかったが、DLC 膜を被膜することにより、摩耗による部品の不具合発生が抑えられ、生産性が向上した<sup>(34)</sup>。可変容量型傾斜式ピストンポンプ及びころ軸受は、潤滑不良によってフレッチング摩耗、焼付けを起こしていたが、DLC 膜により改善された。

### 2.4.3 金型、工具

表 2.2 に DLC 膜の金型工具への応用例を示す。金型は、DLC 膜の平滑性、高硬度、低摩擦特性を利用して昔から使われている。また、軟質金属用の金型に被膜処理することで、離形性に優れたドライ加工が可能になった。CD、DVD などの光ディスク用鏡面金型には、平滑性の優れた DLC 膜が蒸着されている<sup>(35)</sup>。

工具は、離形性を利用して、切削油無しのドライ加工が可能なアルミ合金用工具として、実用化されている<sup>(36)</sup>。

#### 2.4.4 電子部品

DLC 膜の高弾性率を利用したスピーカ振動板は、すでに実用化されている<sup>(37)</sup>。磁気テープ、VTR シリンダーにも DLC 処理が採用されていた。現在は平滑性、高硬度という点からハードディスクの保護被膜として使われている。また、摩耗による発塵が少ないということから、半導体製造装置の摺動部にも使用されている。

#### 2.4.5 食品、医療

DLC 膜のガスバリア性、耐化学性を利用して、飲料用 PET ボトルの内壁への蒸着が実用化されている<sup>(38)</sup>。DLC 膜を内壁に被膜することにより、外部から浸透してくる水分、酸素を遮断し、飲料の品質劣化を防ぐことが出来る。また、DLC 膜は炭素と水素の合金であるため、生体適合性にも優れる。例えば、抗血栓性を持ち合わせているため、メスハンドル、注射針、ステント、カテーテルへの被膜が検討されている。

#### 2.4.6 その他

DLC 膜の耐摩耗性、耐傷性、耐食性と共に、意匠的な要求からダーツ、腕時計、ライター、髭剃り刃、理容用ハサミ、釣具、ゴルフクラブ、テニスラケット、ダイビング用品等日用品から、趣味の製品まで応用展開されている。

図 2.3 には DLC 膜実用の応用展開図を示す。本論文では、その中の摺動特性について研究を行っていく。



Table 2.2 DLC films applications for machining tools.

Machining	Work materials	Applications
Bending	aluminum, solder plating, phosphor bronze	lead frame, terminal
Spinning	aluminum	aluminum can, spray can
Drawing	aluminum, copper	photo conductive drum, radiator pipe
Deep drawing	aluminum	aluminum case
Shearing	aluminum, phosphor bronze, silver-copper-nickel alloy	stencil, parts, contact materials
Powder metallurgy	alumina, ferrite, super hard alloy	ceramics throwaway chips
Molding	glass, plastics	aspheric lens • CD • DVD

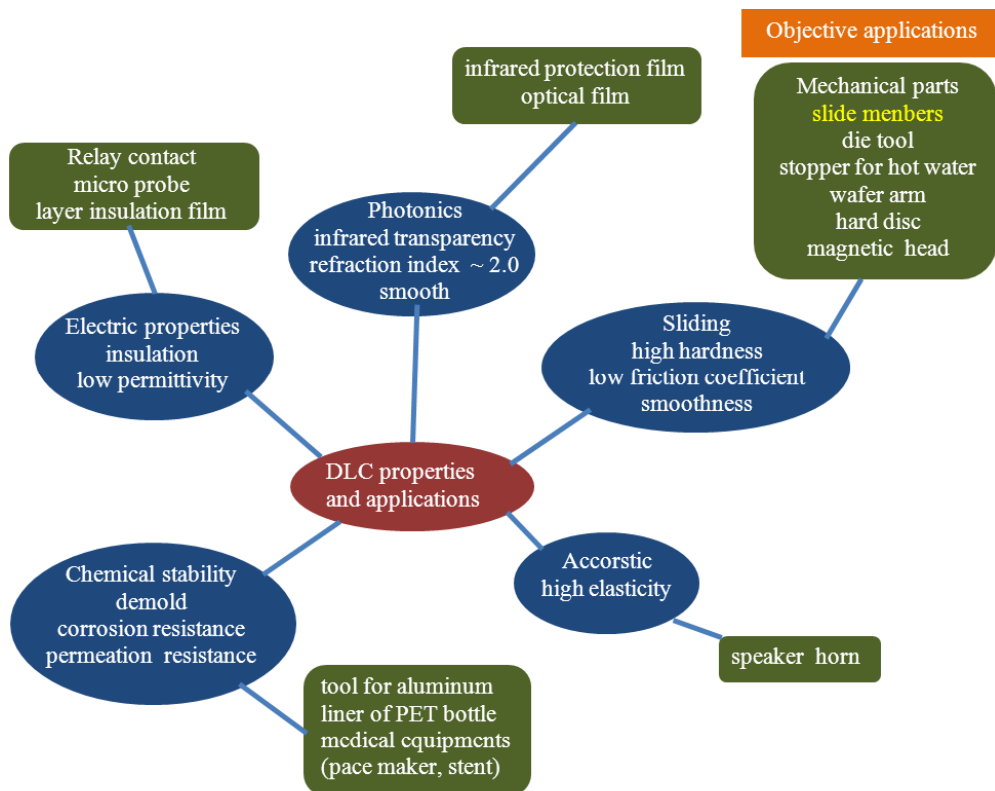


Fig 2.3 DLC films application map

## 2.5 DLC 膜の標準化<sup>(39)</sup>

DLC 膜が持つ優れた特性から、対応製品分野は増加している。この DLC 膜の構造は、製造条件によって大きく変わり、どの構造ではどのような特性を持ち、どのアプリケーション製品にふさわしいか分類していく必要性が出てきた。ドイツではこの分類法について VDI2840 という国内規格があり<sup>(40)</sup>、日本でも NEDO の援助を受けて「DLC 膜の特性とその測定 - 評価技術の標準化に関する調査」プロジェクトが始まり、現在国際標準開発事業の一つとして「カーボン膜に関する国際標準化」が進められている。

DLC 膜を分類するために分析・測定されてきた項目は、

- (1) 密度：X 線反射率測定法 (XRR: X-ray reflection)
- (2) 水素量：弾性反跳散乱分析 (ERDA: Elastic Recoil Detection Analysis)
- (3)  $sp^3/sp^2$  比：X 線光電子分光 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)  
吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (NEXAFS: Near Edge X-ray Absorption Fine Structure)
- (4) 膜組成：電子線マイクロアナライザー (EPMA: Electron Probe Micro Analyzer)  
エネルギー分散型 X 線分析 (EDX: Energy Dispersive X-ray spectrometry)  
グロー放電発光分析法 (GDOES: Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy)  
ラマン分光法： (Raman spectrometry)
- (5) 静的水滴接触角
- (6) 屈折率：エリプソメーター
- (7) 硬度：ナノインデント
- (8) 耐摩耗性：ボールオンディスク
- (9) 耐酸腐食性
- (10) 電気特性
- (11) 細胞増殖性

である。

表 2.3 には 2012 年の分類案を示す。この分類方法は、 $sp^3/sp^2$  の存在比率、水素含有量で区分されている。

この分類表によると、今回使用する DLC 膜は Type IV のカテゴリーとなる。

Table 2.3 Classification of DLC films into five categories

Type	Name	$sp^3/(sp^2+ sp^3)$ %	Hydrogen content (atom, %)	Remarks
I	ta-C	$50 \leq sp^3 \leq 90$	$H \leq 5$	A type of DLC
II	ta-C:H	$50 \leq sp^3 \leq 100$	$5 < H < 50$	A type of DLC
III	a-C	$20 < sp^3 < 50$	$H \leq 5$	A type of DLC
IV	a-C:H		$5 < H < 50$	A type of DLC
V		$0 \leq sp^3 \leq 20$	$(0 \leq H \leq 5)$	Other film I Graphite-like
VI			$(50 \leq H \leq 70)$	Other film II $5 \leq H @ sp^3 < 20$ Polymer-like

## 2.6 DLC 膜の構造解析

### 2.6.1 DLC 膜の成膜方法

#### 2.6.1.1 炭化水素ガスによる DLC 膜

今回の DLC 膜は、気化したベンゼン( $C_6H_6$ )をソースガスとして用い、PCVD 法で基板に成膜した。成膜は日本コーティングセンター株式会社にある rf-PCVD(radio frequency plasma chemical vapor deposition) 装置 (図 2.4 参照) を用いた。蒸着チャンバーは、イオンプレーティング装置(MAV-R2)に、RF 電源を取り付けることにより、プラズマ放電ができるよう改造されている。図 2.5 には、装置構成の概略図を示す。表 2.4 はその PCVD 装置の各構成装置の仕様を示す。

評価基板は、摩耗試験用として超硬チップ(WC-9 wt.% Co 合金 JIS V30 種相当) 10 個、ラマン分光、XPS 評価用にシリコンウェファー1 枚、導電率測定用にガラス基板 2 枚をマウントした。ここで、摩耗試験用として基板に超硬チップを選んだ理由は、硬度、摩耗試験を行う場合、必ず荷重をかけるので試験に基板の影響が出ないよう DLC 膜より硬い基板を使用した。図 2.6 に、蒸着装置内部及び基板配置状態の写真を示す。

基板がセットされた後、チャンバー内を  $3 \times 10^{-3}$  Pa まで真空引きを行った。つづいて、アルゴンガスを導入し、真空度 0.05 Pa、RF 周波数 13.56 MHz、RF 電力 0.25 kW でアルゴンイオンによる基板表面のボンバードメントを 5 分間行った。ボンバードメント終了後、アルゴンガスを止め、膜と基板の密着性を向上させるための中間層を成膜した。中間層 (C-Si 化合物) は、HMDSO (hexamethyldisiloxane  $C_6H_{18}OSi_2$  ヘキサメチルジシロキサン) ガスを導入し、圧力 0.3 Pa、RF 電力 0.5 kW の条件で 2 分間プラズマ放電を行い、基板上に析出させた。それから、気化ベンゼン( $C_6H_6$ )を、マスフローコントローラを用いて真空炉内へ流量 15 sccm (standard[25 °C, 1 atm] cc/minute) 導入し、RF 電力 0.5 kW、成膜温度 50 °C で 60 分間の成膜を行った。

Table 2.4 Equipment configurations of rf-PCVD.

Equipment	RF generator	Power source	Vacuum system	Turbo molecular pump
Manufacture	Machining Network	JEOL	KASHIYAMA	Osaka vacuum
Model	EH-MN03A	JRF-3000	KRS-1301	TG800FVWP

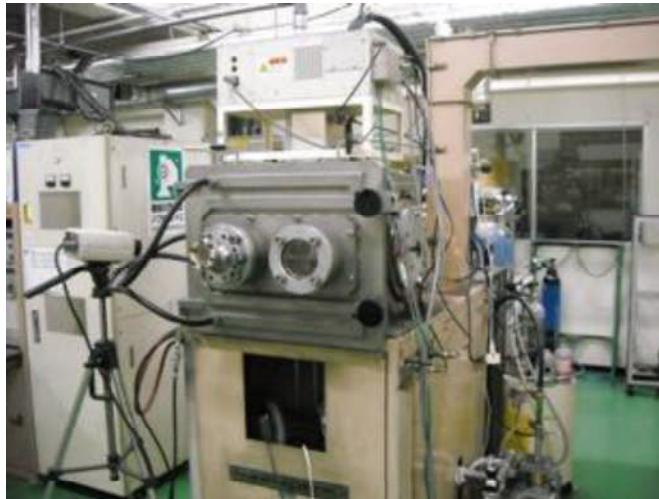


Fig. 2.4 Apparatus of rf-PCVD prepared for DLC films

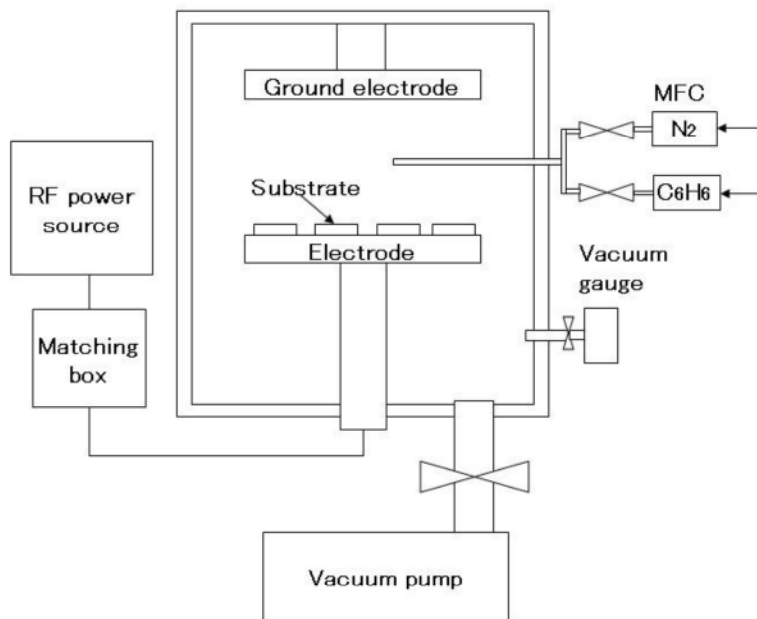


Fig. 2.5 Schematic diagram of the rf-PCVD deposition equipment

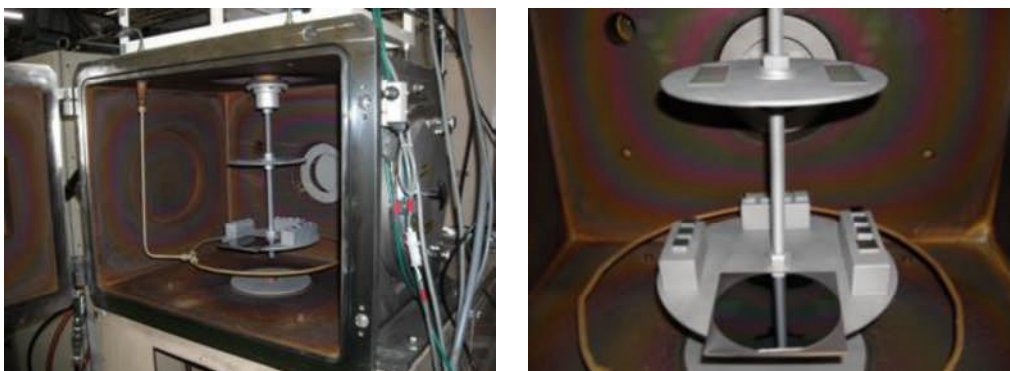


Fig. 2.6 Inside of rf-PCVD chamber (left side) and the specimens mounted on the work holder (right side)

### 2.6.1.2 窒素添加 DLC 膜

窒素添加 DLC 膜（ここからは NDLC 膜とも表記する）の場合、流量 15 sccm の気化ベンゼン( $C_6H_6$ )と純度 99.99%の窒素ガスを同時に反応炉内に導入して、圧力 0.3 Pa、RF 電力 0.5 kW、成膜温度 50 °Cで 60 分間蒸着を行った。HMDSO ガスによる中間層の成膜までのプロセスは、上記 DLC 成膜と同条件である。窒素添加 DLC 膜は、窒素ガスの流量分率  $N_2/(C_6H_6 + N_2)$ を、0.66(窒素流量 30sccm)、0.8(窒素流量 60sccm)、0.87(窒素流量 100sccm)と変化させ、窒素含有量の異なる 3 種類の窒素添加 DLC 膜を蒸着した。

## 2.6.2 解析方法

### 2.6.2.1 DLC 膜の組成解析

成膜された窒素添加 DLC 膜の窒素含有量は、EPMA (Electron Probe Micro Analyzer 波長分散型 X 線分析 JXA-8100) で測定を行った。それ以外の元素成分分析は EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry エネルギー分散型 X 線分析) を用いて測定した。EDS は、電子線を物体に照射したときに発生する特性 X 線を、Li ドープの Si 半導体で作られたエネルギー分散型検出器で検出して、そのエネルギーと強度から物質を構成する元素と濃度を測定する。EDS は、高エネルギー範囲を測定できるため、同時に多くの元素を分析することができる。それに対して EPMA は、特性 X 線を分光結晶と呼ばれる単結晶を用いて分光させるため、装置の構成は複雑になるが検出能力は EDS よりも高い。ただどちらも元素の検出限界は、ボロン以上の重い元素であり水素は測定できない。各元素分析装置の測定条件は、表 2.5 に示す。

Table 2.5 Measurement conditions of EPMA and EDS

Detector	Model	Voltage	Current
EPMA	JXA-8100	10 kV	50 nA
EDS	JEOL EX-2300	15 kV	2.6 nA

### 2.6.2.2 DLC 膜の構造解析

X線回折でDLC膜の結晶構造解析を行った。回折装置は、理学(RITN-UltimaIII)を使用した。測定方法は、集中法と平行法があるが、今回のような薄膜は、平行法が適しているため、本研究では平行法で評価した。X管球の電圧電流は40 kV/40 mA、発散スリット0.2 mm、第1、第2、入射スリット無し。2 $\theta$  →10~90度 ステップ角0.052度で測定を行った。

物質に光を当てたとき、入射光の一部が物質中の原子を振動させてエネルギーを失ったり、光エネルギーに転化される。この現象をラマン効果という。このラマン散乱光と入射光の振動数の差(ラマンシフト)は物質の構造に特有の値をとることから、単色光のレーザーを入射し、散乱光を400~4000 cm<sup>-1</sup>までのスペクトルを測定することにより、物質構造を評価できる。これをラマン分光法と言う。ラマン分光は炭素解析によく使われ、1584 cm<sup>-1</sup>にピークが現れるグラファイト構造を示すGバンド、欠陥(defect)由来のピークであるDバンドと呼ばれる1350 cm<sup>-1</sup>ピーク、および1333 cm<sup>-1</sup>にダイヤモンド構造を示すピークがある<sup>(41)</sup>。

今回のラマン測定には、Reinshaw inVia Reflex 製ラマン分光器を用い、レーザー波長532 nmで測定を行った。得られたピークはDバンドとGバンドの複合ピークとなっている。Dバンド、Gバンドの波形分離を行うため、既存のDバンドピーク、Gバンドピーク値を基準としてLorentzian関数でカーブフィッティングを行った<sup>(42)</sup>。分離後Dバンド、Gバンド強度比及びそれらのピークシフトから炭素の結合状態、(ダイヤモンド構造 sp<sup>3</sup>, グラファイト構造 sp<sup>2</sup>, 非晶質構造)を推定した。図2.7には窒素100 sccm導入した窒素添加DLC膜のラマン分光のワイドスキャンデータを示す。

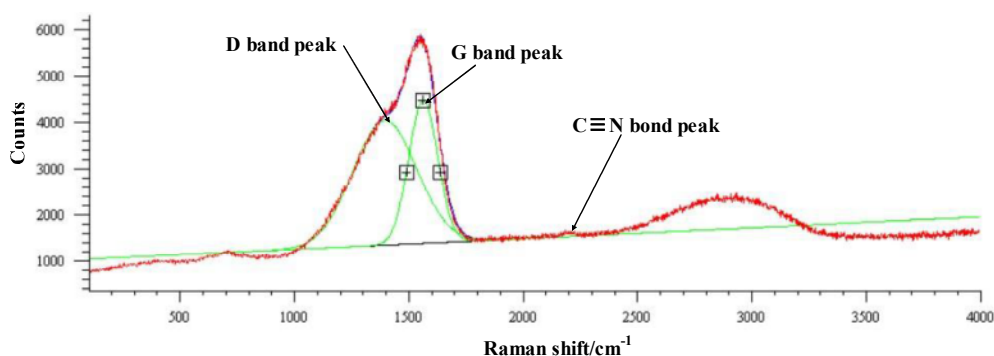


Fig. 2.7 Raman spectrum of NDLC film (nitrogen: 100 sccm) from 100 cm<sup>-1</sup> to 4000 cm<sup>-1</sup>



XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy, EOL JPS-9010TR)は、サンプル表面に X 線を照射し、それによって生じる光電子のエネルギーを測定することで、サンプルの構成元素と電子状態を分析することができる。光電子のエネルギーは、 $E = h\nu - E_B$  ( $E_B$ は電子の結合エネルギー)に従ったエネルギーを持つので、X 線エネルギー $h\nu$  が一定であれば、結合エネルギー $E_B$ を求めることができる。

XPS は水素、ヘリウム以上の元素の種類、及びその電子状態がわかる。結合エネルギーのピークは、他の元素との結合によって、高エネルギー側、あるいは低エネルギー側へケミカルシフトする。光電子は物質の極表面 (数 nm) の深さから出てくるため、極表面上の組成分析しかできない。そのためサンプル表面にオイルなどのコンタミがついていると、異なったデータが出るため評価には注意が必要である。

測定は、サンプルホルダーにサンプルセットし、 $10^{-8}$  Pa 程度の高真空なるまで放置した後、テイクオフ角度を 90 度に設定する。エネルギーキャリブレーションには、Cu 2P<sub>3/2</sub> (結合エネルギー932.67 eV) と Au 4f<sub>7/2</sub> (結合エネルギー83.98 eV)を使用した。C1s でのチャージコレクションを行った後、C1s と N1s のスペクトラムを 1 eV の分解能でワイドスキャンした。図 2.8 には、0 から 1100 eV までワイドスキャンしたデータを示す。このワイドスキャンデータから、C1s のピークは 285 eV 付近、N1s は 400 eV 付近であることが分かる。そこで、0.1 eV の分解能で 282 ~ 289 eV、395 ~ 403 eV 間でナローズキャンを行った。

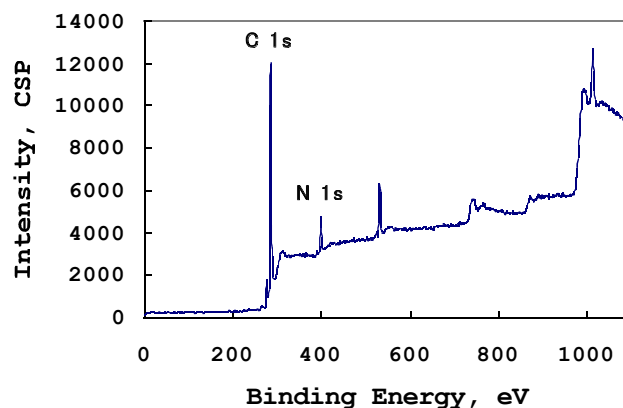


Fig. 2.8 XPS wide scan data for NDLC film (nitrogen: 100 sccm)

### 2.6.2.3 DLC 膜の機械的特性

DLC 膜及び窒素添加 DLC 膜の膜厚は、シリコン基板上の成膜した膜をイオンポリッシャー (SM-09010, JEOL) で断面研磨し、FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope, JSM7001F, JEOL) で断面観察して測定した。イオンポリッシャーでは、加速電圧 5 kV, イオン電流 120  $\mu$ A でアルゴンイオン照射し基板の断面を研磨した。膜厚をより正確に測定するため、DLC 膜とシリコン基板の違いを際立たせるよう、反射電子法で観察し、アトミックコントラスト画像で膜厚を測定した。

シリコンウェファー上で成膜した DLC 膜及び窒素添加 DLC 膜の表面粗さは、AFM (走査型プローブ顕微鏡 SII 製 Nanocute) を用いて測定した。測定条件は、カンチレバー長さ 1200  $\mu$ m、針の高さ 8  $\mu$ m、バネ定数 40 N/m、共振周波数 459 kHz で測定領域を 5  $\mu$ m 角内で測定を行った。図 2.9 は、窒素流量を 100 sccm 導入して作製した、窒素添加 DLC 膜の表面 AFM 像を示す。

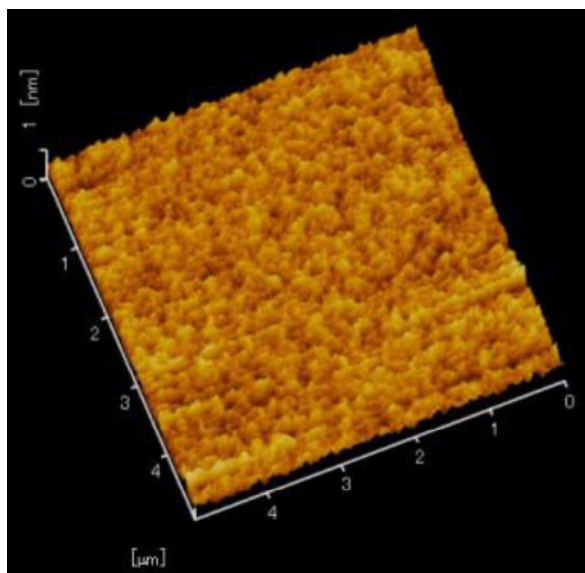


Fig. 2.9 Typical AFM image of NDLC surface prepared from C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> and nitrogen 100 sccm

薄膜の硬度は、硬度値が基板の影響を受けないよう、圧子の進入深さが膜厚の 1/10 以下で測定できるナノインデントで評価される<sup>(43)</sup>。例えば薄膜の膜厚が 1  $\mu$ m とすると、圧子の進入深さが 0.1  $\mu$ m 以内でないと、硬度値に基板硬さの影響が出るため、マイクロビッカースでは測定できない。通常硬度は、圧子によって塑性変形した圧痕の投影面積を最大荷重で割った圧力値を用いるが、ナノインデントは、荷重—進入深さ曲線を求めて膜の硬度およびヤング率を評価する。

図 2.10 は、先端形状が正三角錐のダイヤモンド圧子 (バーコビッチ圧子) による基板への圧痕の断面積を示す<sup>(44)</sup>。また、図 2.11 にはバーコビッチ圧子による荷重—基板進入深さ曲線を示す。図 2.10 で示すように、接触深さ  $h_c$  は接触点付近の表面弾性凹みにより、

$$h_c = h - h_s \quad (2.1)$$

で表せる。ここで  $h_s$  は、接触点周辺表面での表面変位を表す。この  $h_s$  は、unload 曲線の勾配  $S$  である接触剛性と圧子形状係数  $\varepsilon$  より、

$$h_s = \varepsilon \times \frac{N}{S} \quad (2.2)$$

で表せる。ここで、 $N$  は荷重、 $\varepsilon$  の値はバーコビッチ圧子の場合 **0.75** となる。

接触投影面積  $A_s$  は、圧子の幾何学的な形状と次式で求められる。

$$A_s = 24.56h_c^2 + f_0(h_c) \quad (2.3)$$

ここで、 $f_0(h_c)$  は圧子の曲率により求められる補正項である。式(2.1)、(2.2)、(2.3)を使って硬度  $\sigma_h$  は、

$$\sigma_h = \frac{N}{A_s} \quad (2.4)$$

で求められる。

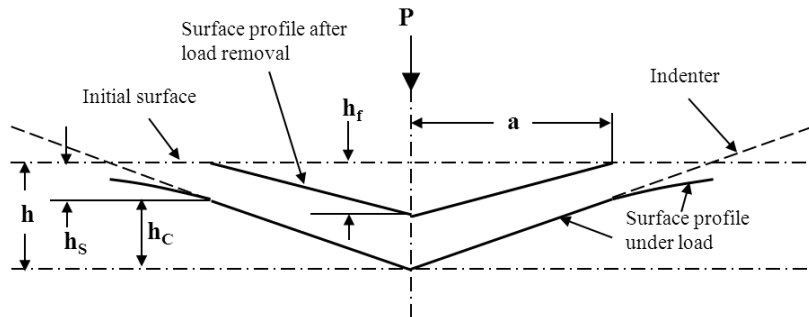


Fig. 2.10 Schematic of the cross section of the indenter penetration

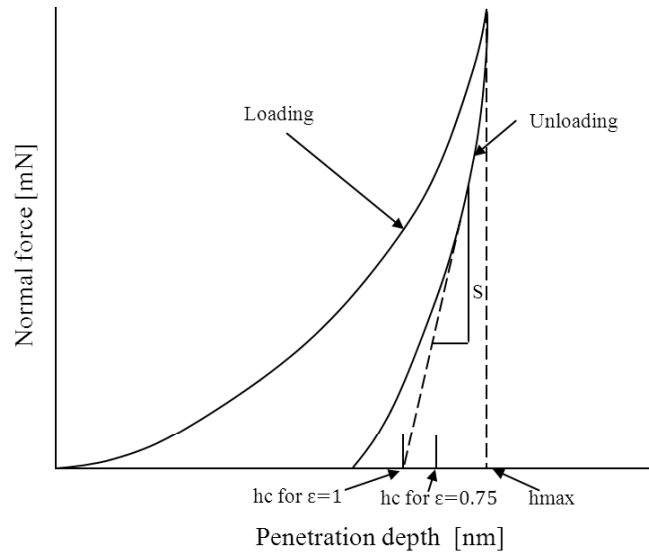


Fig. 2.11 Schematic of the normal force versus indenter penetration depth

接触剛性  $S$  は、圧子と薄膜の剛性ヤング率  $E_r$  と次式により算出される。

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \times E_r \sqrt{A} \quad (2.5)$$

薄膜のヤング率  $E_f$  は、次式の関係式を使って求まる。

$$E_r = \frac{1}{\left[ \frac{(1-\nu)}{E_f} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \right]} \quad (2.6)$$

ここで、 $E_i$  は圧子のヤング率、 $\nu_f$ 、 $\nu_i$  はそれぞれ、薄膜、圧子のポアソン比である。ナノインデンテーションの最大荷重を  $5 \text{ mN}$  として荷重-深さ曲線を求め、これらの関係式を使って各 DLC 膜のヤング率、硬さを求めた。

ビッカース硬度は、荷重(kgf)/圧痕の面積( $\text{mm}^2$ )の圧力単位を持っている。ナノインデンター硬度(Pa)からビッカース硬度の変換は、バーコビッチ圧子とビッカース圧子形状の関係から

$$\frac{A_p}{A_s} = \frac{23.96}{26.43} = 0.9065 \quad (2.7)$$

の比率が求まる。ここで  $A_p$  はビッカース圧子の投影面積、 $A_s$  はバーコビッチ圧子の投影面

積である。

重力加速度  $g_n$  は  $9.8 \text{ m/s}^2$  なので、ビッカース硬度への換算式は

$$H_v = \frac{\sigma_h \times A_p}{g_n \times A_s} = 0.0924 \times \sigma_h \quad (2.8)$$

ここで、 $H_v$  はビッカース硬度、 $\sigma_h$  はナノインデント硬度を示す。  
ビッカース硬度からナノインデント硬度への変換式は、(2.8)から

$$\sigma_h = 10.82 \times H_v \quad (2.9)$$

となる。この換算式は、各圧子の投影面積比の関係から求めているため荷重依存性はない。

#### 2.6.2.4 DLC 膜の電気伝導度

DLC 膜、及び窒素添加 DLC 膜の表面方向の電気伝導度の測定を行った。電気伝導度測定装置には高抵抗測定器 Hiresta-UP (三菱化学 MCP-MT450)、測定端子は円形 URS プローブ (+局外径 6mm, -極内径 11mm) を使用した。ガラス基板上に蒸着した DLC 膜、及び窒素添加 DLC 膜表面に円形プローブを押し当て、10 回の抵抗率の平均を求めた。

## 2.6.3 解析結果

### 2.6.3.1 DLC 膜の組成

表 2.6 に DLC 膜及び窒素添加 DLC 膜の炭素量と窒素量を EPMA で測定したデータを示す。この結果により、窒素添加流量が 30, 60, 100 sccm で作られた DLC 膜の窒素含有量はそれぞれ 5.4, 7.3 及び 10.7 mass% と、窒素流量が多くなるほど窒素添加量も増加した。それぞれの窒素添加流量で作られた窒素添加 DLC 膜の窒素含有量は 5.4, 7.3 及び 10.7 mass% であるため、本論文では、この窒素濃度の異なる DLC 膜を、その窒素含有量を指標に使用してそれぞれ N<sub>5.4</sub>DLC, N<sub>7.3</sub>DLC, N<sub>10.7</sub>DLC と表記する。

Table 2.6 Carbon and nitrogen contents in the DLC and NDLC films measured by EPMA

N <sub>2</sub> sccm	N <sub>2</sub> /(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + N <sub>2</sub> )	C mass%	N mass%
0	0	100	ND
30	0.66	94.7	5.4
60	0.8	91.0	7.3
100	0.87	87.7	10.7

### 2.6.3.2 DLC 膜の構造

X 線回折のグラファイトの 2 $\theta$  のピーク角度は(002)回折線で 26.4°であり、ダイヤモンドのピーク角度は(111)回折で 43°であるが、今回の X 線回折の結果では、DLC 膜サンプルすべてにおいて結晶性のピークはみられなかった。これは、DLC 膜及び窒素添加 DLC 膜ともアモルファス結晶であることを示している。

ラマン分光の 1350 cm<sup>-1</sup> の D バンドピーク、1584 cm<sup>-1</sup> の G バンドピークを用いて今回得られたラマンシフトデータを、Lorentz 関数を用いて波形分離した結果を図 2.12 (a)~(d) に示す。表 2.7 には各試料の D バンドピーク及び G バンドピークの面積比 Id/Ig 及び G ピークポジションを示す。Id/Ig 比が大きいほど DLC 膜の結晶性が悪いことを示す。この結果から分かるように、窒素を入れることによって Id/Ig 値が大きくなることが分かった。また、G バンドピークポジションも、窒素含有量が増加するに従って高波数側にシフトした。

Table 2.7 Id/Ig ratios and G band peaks of DLC and NDLC films measured by Raman spectroscopy

DLC	DLC	N <sub>5.4</sub> DLC	N <sub>7.3</sub> DLC	N <sub>10.7</sub> DLC
Id/Ig	0.90	1.32	1.54	1.91
G peak cm <sup>-1</sup>	1550	1556	1560	1562

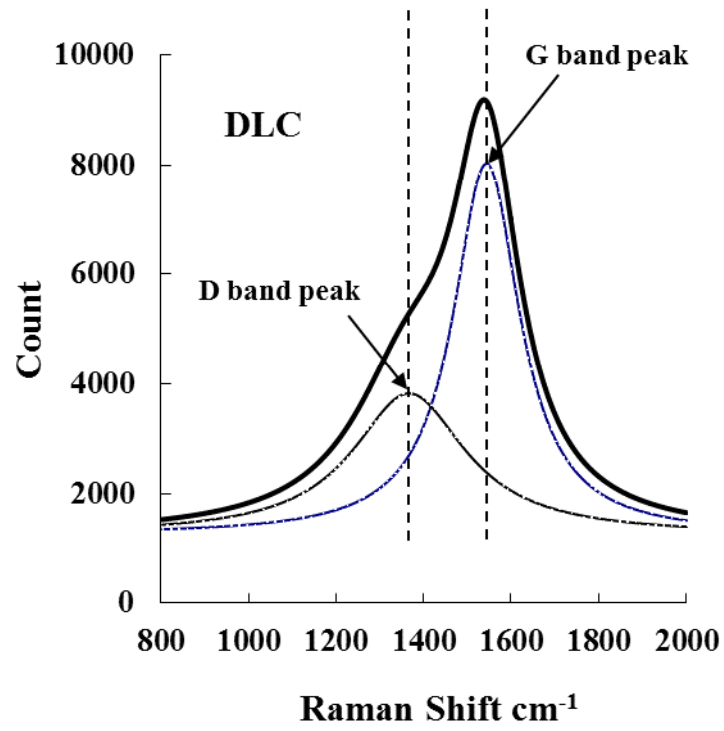


Fig. 2.12 (a) Raman spectrum of DLC film on silicon substrate

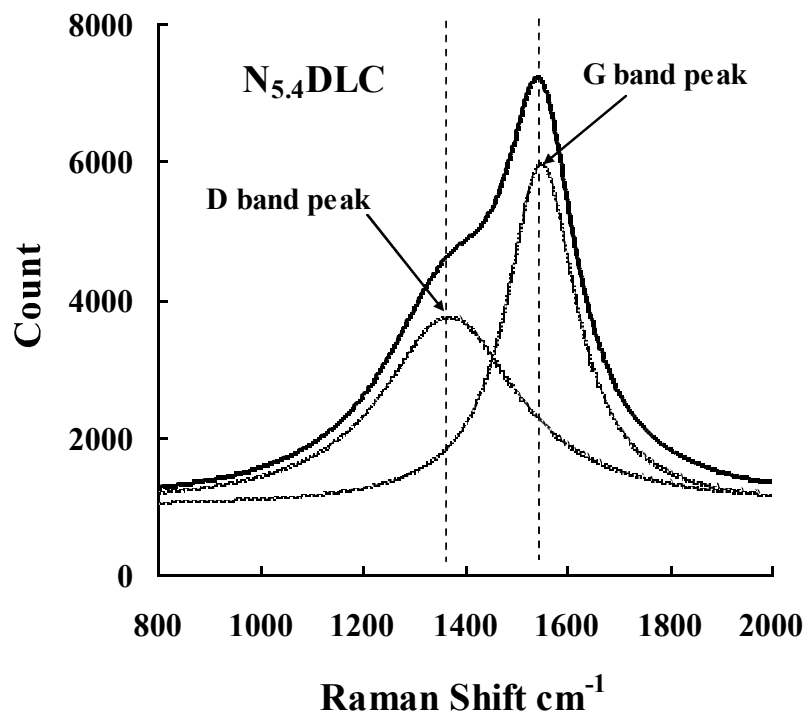


Fig. 2.12 (b) Raman spectrum of  $N_{5.4}$ DLC film on silicon substrate

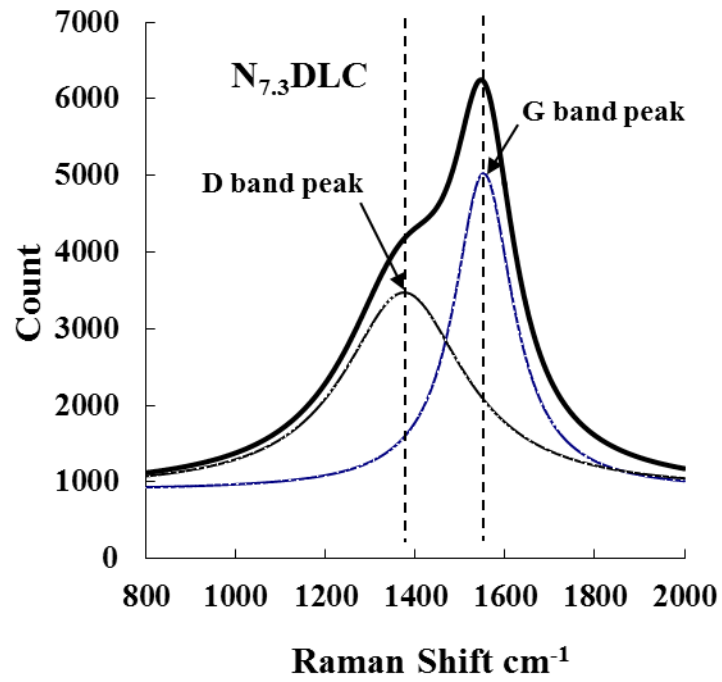


Fig. 2.12 (c) Raman spectrum of N<sub>7.3</sub>DLC film on silicon substrate

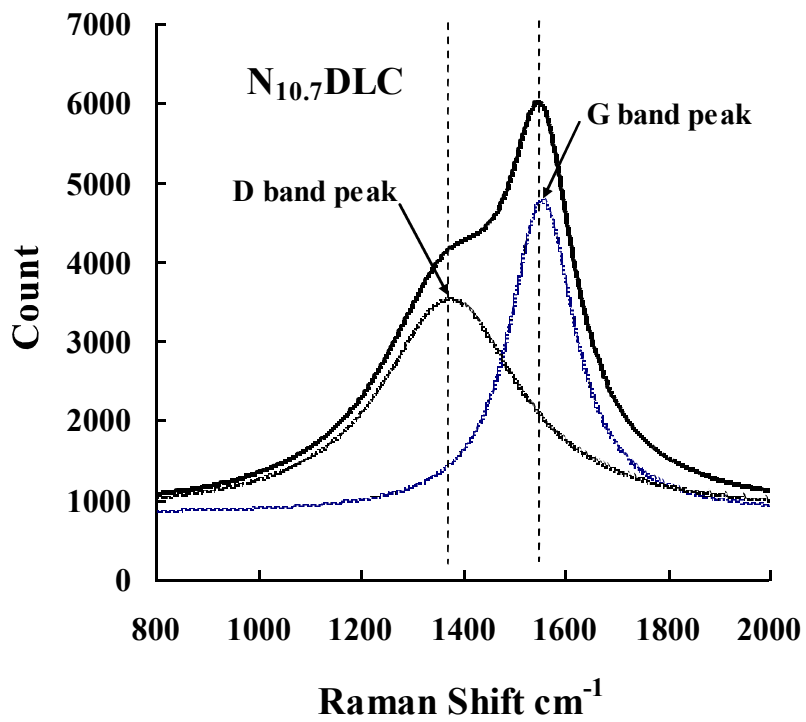


Fig. 2.12 (d) Raman spectrum of N<sub>10.7</sub>DLC film on silicon substrate



図 2.13 は、DLC 膜の C1s 付近の XPS ナローズキャンデーデータを示す。DLC 膜及び窒素添加 DLC 膜の XPS のケミカルシフトについての論文は多く出ており<sup>(45)</sup>、Gelius 等は、 $sp^3$  および  $sp^2$  の結合エネルギーは、それぞれ 285.3 eV、284.5 eV であると報告している<sup>(46)(47)</sup>。また Ronning 等<sup>(48)</sup>によると  $sp^3$  結合に窒素が 1 個結合した場合( $sp^3-N$ )の結合エネルギーは 285.6 eV、窒素が 2 個結合した場合( $sp^3=N$ )の結合エネルギーは 286.8 eV となる。そこで図 2.13 は、Gelius のデータを元に Voigt 関数を使って<sup>(49)</sup>波形分離を行った。

また、窒素添加 DLC 膜の場合、Gelius 及び Ronning の論文から得られた  $sp^3$ 、 $sp^2$ 、 $sp^3-N$  及び  $sp^3=N$  のピークデータ値を用い、Voigt 関数を使って 4 つの波形に波形分離した。図 2.14 (a)及び(b)は、それぞれ  $N_{7.3}$ DLC 膜と  $N_{10.7}$ DLC 膜のナローズキャンデーデータを波形分離した結果を示す。

図 2.15 は、C1s ピークでの DLC 膜及び  $N_{7.3}$ DLC 膜と  $N_{10.7}$ DLC 膜のナローズキャンデーデータを重ねて書いた図である。このグラフから、窒素が添加されると C1s ピークは低エネルギー側にシフトしていることが分かった。表 2.8 には、波形分離された  $sp^3$  ピークと  $sp^2$  ピークの面積強度比を示す。窒素添加 DLC 膜の場合  $sp^2$  と  $sp^3$ 、 $sp^3-N$  及び  $sp^3=N$  の 4 つの波形で分離されているため、窒素添加 DLC 膜の  $sp^3$  の面積強度は  $sp^3$ 、 $sp^3-N$  及び  $sp^3=N$  の面積強度を合わせた数値を用いた。これらの波形分離評価結果より、窒素含有量が増すと  $sp^3/sp^2$  は 4.5 から 2.3 と減少した。

Table 2.8  $sp^3/sp^2$  ratios of DLC and NDLC films

XPS	DLC	$N_{5.4}$ DLC	$N_{7.3}$ DLC	$N_{10.7}$ DLC
$sp^3/sp^2$	4.5	-*	3.1	2.3

\*測定不可

図 2.16 は、DLC 膜及び窒素添加 DLC 膜サンプルの N1s 付近のナローズキャンデーデータを示す。この図からわかるように、DLC 膜は N1s のピークが認められないが、窒素添加 DLC 膜はすべて窒素 1s の結合ピークが確認された。各窒素添加 DLC 膜 の N1s ピークのカーブフィッティングを行い、ピーク位置を調べたところ、397.3 eV の窒素 1s ピーク<sup>(50)</sup>に対して、窒素含有量 7.3 mass % および 10.7 mass % の窒素添加 DLC 膜のピーク位置は、それぞれ 399.3eV、399.4eV と高エネルギー側にケミカルシフトした。N1s ピークの高エネルギー側のケミカルシフトは、N- $sp^3$ C (399.7 eV)、N- $sp^2$ C (400.5 eV)<sup>(51)</sup>、Cyanides (C≡N 三重結合、398.9 eV<sup>(52)</sup>) などの C-N 結合の増加によって生じると考えられる。

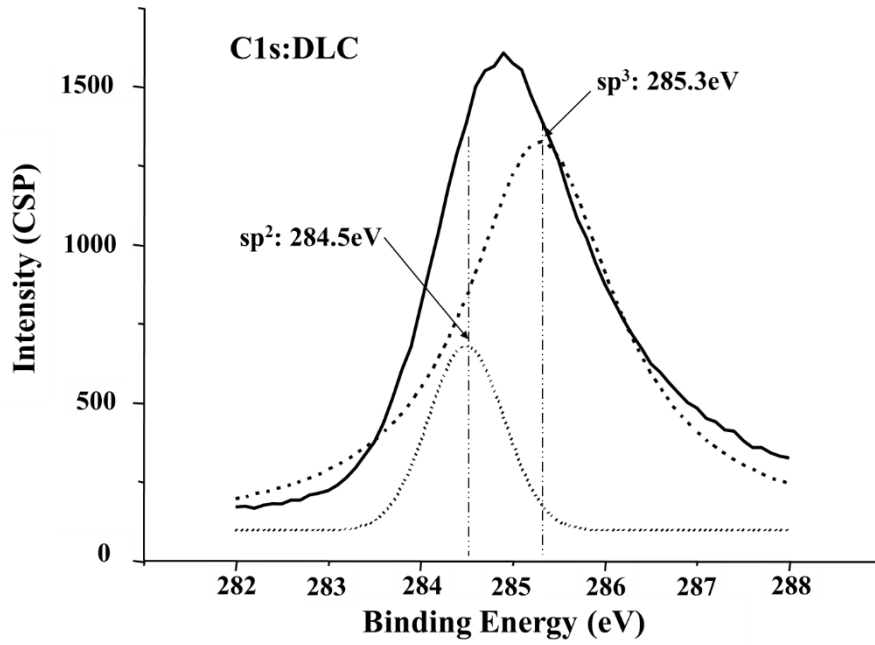


Fig. 2.13 Fitting curves of the sp<sup>2</sup> structure and sp<sup>3</sup> structure at C1s: DLC film

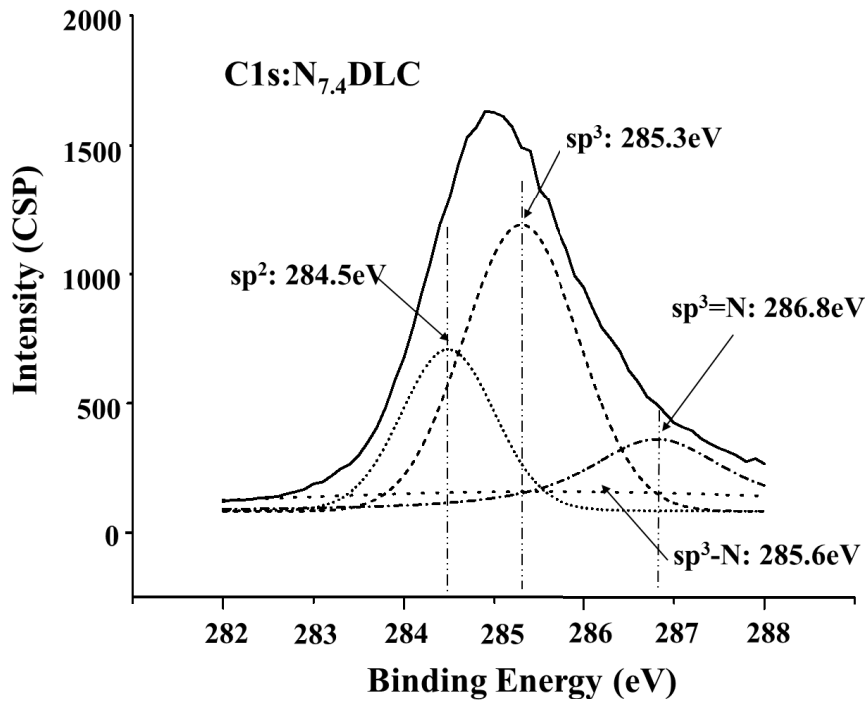


Fig. 2.14 (a) Fitting curves of sp<sup>3</sup>, sp<sup>2</sup>, sp<sup>3</sup>-N and sp<sup>2</sup>=N peaks : N<sub>7.3</sub>DLC film.

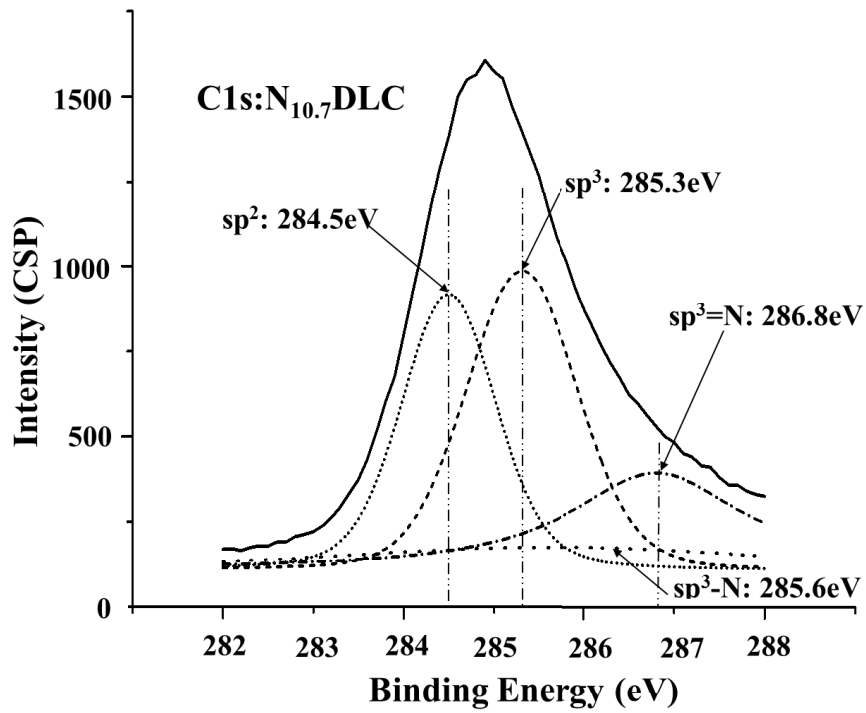


Fig. 2.14 (b) Fitting curves of sp<sup>3</sup>, sp<sup>2</sup>, sp<sup>3</sup>-N and sp<sup>2</sup>=N peaks : N<sub>10.7</sub>DLC film

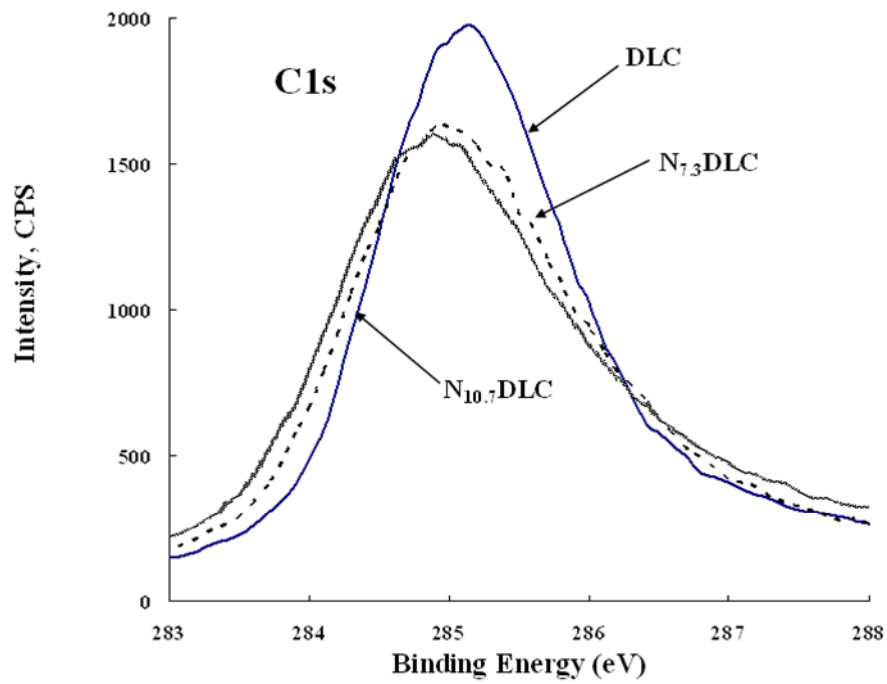


Fig. 2.15 XPS spectra narrow scan data at C1s : DLC, N<sub>7.3</sub>DLC and N<sub>10.7</sub>DLC films

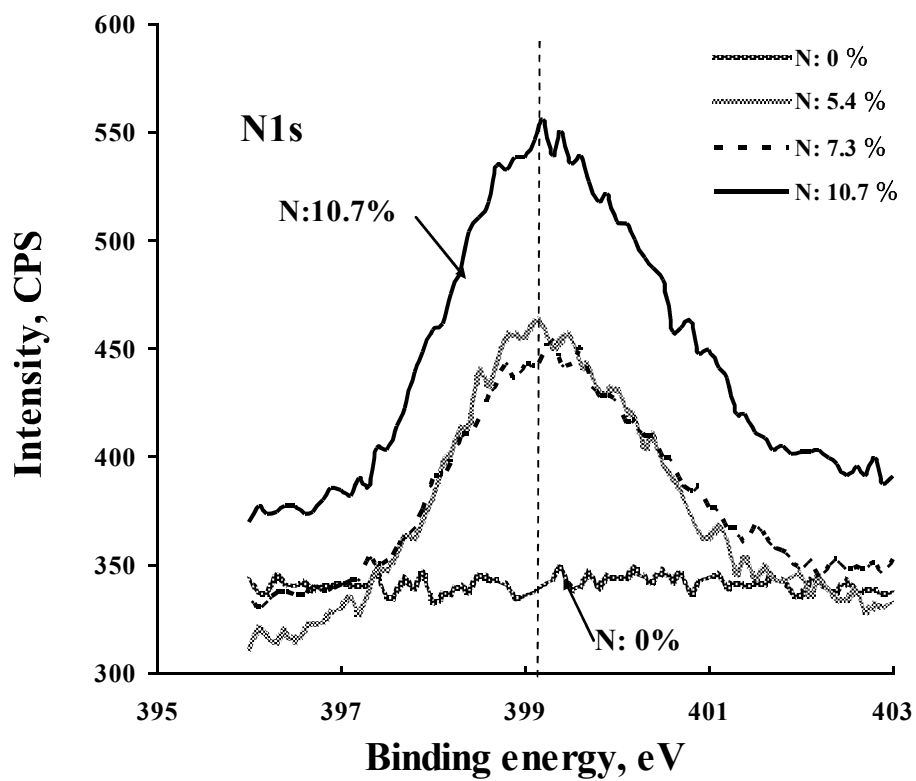


Fig. 2.16 XPS spectra of N1s of DLC and NDLC films on silicon substrates

### 2.6.3.3 DLC 膜の機械的特性

シリコン基板に成膜した DLC 膜は、断面に機械的研磨痕をつけないようにイオンポリッシャーで切断された。SEM 像は、DLC 膜とシリコン基板の領域をはっきり区別できるように、反射電子像でアトミックコントラストをつけて撮られた。表 2.9 に成膜後のシリコン基板上に成膜した DLC 膜及び窒素添加 DLC 膜の膜厚測定結果を示す。

図 2.17 はシリコン基板及び DLC 膜の表面、図 2.18 は窒素添加 DLC 膜の表面を AFM で評価した観察結果を示す。表 2.10 は、AFM で測定した、シリコン基板、及びシリコン基板上に成膜した DLC 膜及び窒素添加 DLC 膜の算術平均粗さ(Ra)による表面粗さ結果を示す。それぞれの表面粗さは、DLC 膜は 0.13 nm、窒素添加 DLC 膜は、表面粗さが 0.12 nm から 0.14 nm 間となり、窒素含有量に対する表面粗さの相関は見られなかった。

表 2.11 にナノインデントによる DLC 膜及び窒素添加 DLC 膜の硬度及びヤング率を示す。測定値は 10 点平均で、GPa 値での標準偏差を併記している。標準偏差は、硬度平均値のほぼ 10%以内となった。DLC 膜及び窒素添加 DLC 膜の硬度、ヤング率は、窒素含有量が多くなるほど低下した。

Table 2.9 Film thickness of each DLC film obtained by back scattering method of FE-SEM

DLC	DLC	N <sub>5.4</sub> DLC	N <sub>7.3</sub> DLC	N <sub>10.7</sub> DLC
Thickness (μm)	0.487	0.588	0.903	1.06

Table 2.10 Average surface roughness of each DLC film obtained by AFM measurement

AFM	Si (nm)	DLC (nm)	N <sub>5.4</sub> DLC (nm)	N <sub>7.3</sub> DLC (nm)	N <sub>10.7</sub> DLC (nm)
Roughness (Ra)	0.08	0.13	0.14	0.12	0.14

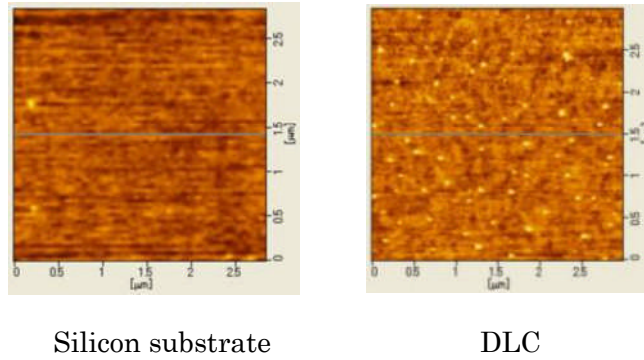


Fig. 2.17 AFM images of the silicon substrate and surfaces of DLC film on silicon substrate

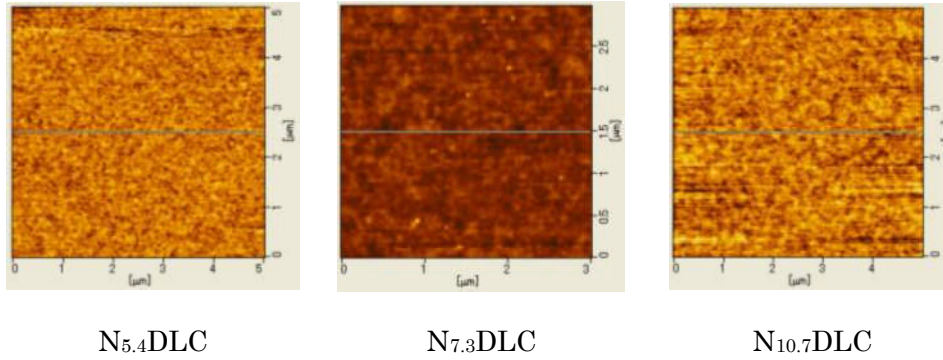


Fig. 2.18 AFM images of the surfaces of NDLC films on silicon substrates

Table 2.11 Hardness and Young's modulus of DLC and NDLC films obtained by nano-indenter

DLC	NH (GPa)	Standard Deviation (GPa)	Vickers Hardness (kgf/mm <sup>2</sup> )	Young's Modulus (GPa)
DLC	29.2	3.30	2710	263
N <sub>5.4</sub> DLC	24.7	2.32	2290	221
N <sub>7.3</sub> DLC	22.5	1.22	2090	193
N <sub>10.7</sub> DLC	20.1	2.60	1870	173

#### 2.6.3.4 DLC 膜の電気伝導度

試料の結晶構造や構成原子の結合状態は、電気的性質に影響する。特にカーボンの場合ダイヤモンド構造( $sp^3$ )は絶縁性であるのに対して、グラファイト構造( $sp^2$ )は、数  $\Omega$  程度の導電性を持つ。ガラス基板上に蒸着した窒素添加 DLC 膜の表面電気抵抗率を、図 2.19 に示す。この図からわかるように、抵抗率は、DLC 膜で  $10^{10} \Omega m$  程度であったが、窒素含有量が増えるに従って下がっていき、窒素含有量が 7.3 mass% では、 $10^6 \Omega m$  台と 4 桁程度下がった。

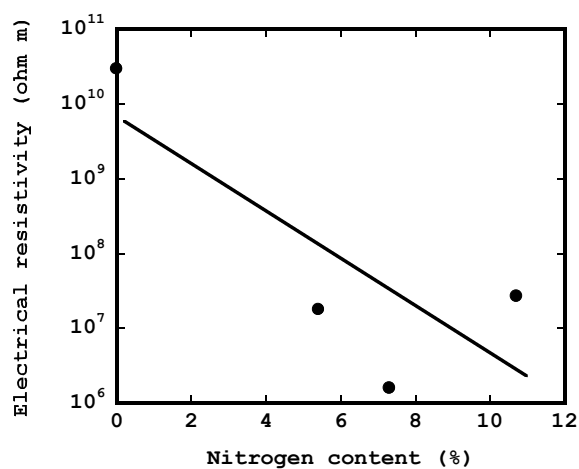


Fig. 2.19 Electrical resistivity of NDLC films as a function of nitrogen content

## 2.7 考察

カーボンは、3つの相(構造)が知られている。一つは  $sp^3$  結合であるダイヤモンド構造、 $sp^2$  結合であるグラファイト構造、 $sp^1$  結合である非定形質である。本研究で得たすべての DLC 膜は、ダイヤモンドとグラファイトの鋭い X 線回折ピークが見られず、アモルファス構造であることがわかった。ただこれは、 $sp^1$  結合の非定形質ではなく、 $sp^3$  結合あるいは  $sp^2$  結合に属するアモルファス構造である。これは、XPS データから証明された。

窒素添加 DLC 膜中の窒素含有量は、表 2.6 に示すように窒素流量に比例して増加していき、窒素流量 100 sccm (窒素流量分率 : 0.87) で 10.7 mass% となった。森河と三尾<sup>(3)</sup>は、ベンゼン( $C_6H_6$ )を使用し、イオン化蒸着法で窒素添加 DLC を成膜した時の窒素含有量は、窒素流量分率が 0.95 の時で 15 mass% と報告した。

可視光レーザーによるカーボンのラマン分光では、グラファイト構造は  $1584\text{ cm}^{-1}$  にピークが現れる G バンド、欠陥(defect)由来のピークである D バンドと呼ばれる  $1350\text{ cm}^{-1}$  ピーク、およびダイヤモンド構造による  $1333\text{ cm}^{-1}$  にピークが生じる。本研究の DLC 膜および窒素添加 DLC 膜試料のラマン分光測定でも、 $1500\text{ cm}^{-1}$  付近の G バンドと D バンド複合ピークが見られたが、ダイヤモンド構造によるピークは観察されなかった。DLC 膜のラマンデータで、G バンドピークと D バンドピークが大きく、ダイヤモンド振動モードが見えない理由は、 $sp^2$  サイトの  $\pi$  結合は、 $sp^3$  サイトの  $\sigma$  結合よりエネルギーレベルが低いため  $sp^2$  サイトの方が分極化しやすく、 $sp^2$  サイトのラマンクロスセクションは  $sp^3$  サイトのそれよりも 50 ~ 30 倍大きくなり、G バンドが主要なピークとなるからである<sup>(53)</sup>。

この複合ピークを、G バンド及び D バンドピークを用いて波形分離処理した結果を表 2.7 に示した。D バンドと G バンドの面積強度比である  $I_d/I_g$  は、窒素流量分率が大きくなるほど大きくなった。また、G バンドピークも窒素流量分率が大きくなると  $1600\text{ cm}^{-1}$  側へシフトした。

Ferrari と Robertson<sup>(54)</sup>は、DLC 膜の結晶子のサイズは通常 2 nm 以下であり、その結晶子径での DLC 膜構造の変化は 3 ステージに分類でき、各ステージは、 $I_d/I_g$  と G バンドピークの変化によって特定できるとした。今回の窒素含有量増加による  $I_d/I_g$  の増加と G バンドピークの高波数側へのシフトは、彼らのモデルに当てはめると、アモルファスカーボンからナノクリスタルグラファイトへの変化、あるいは  $sp^2$  のクラスタリングの進行を意味する。

X 線回折とラマン分光の結果からは、DLC 膜および窒素添加 DLC 膜の両方にダイヤモンド構造の存在は確認できず、短距離秩序構造であるアモルファス状態を示した。しかし、今回の XPS のナローズキャンデータの結果、DLC 膜および窒素添加 DLC 膜 共  $sp^3$  ピークが見られた。また窒素含有量が増すと  $sp^3/sp^2$  は減少した。ナノインデントによる硬度測定結果では、窒素含有量が増加するほど硬度は減少した。この  $sp^3/sp^2$  比と硬度の関係を図 2.20 に示す。この図は、 $sp^3/sp^2$  比が大きくなると硬度も高くなることを示した。硬度が



高くなる原因は、 $sp^3$ が増加するからだと考えられる。

Kaufman と Metin<sup>(41)</sup>は、RF プラズマ法でシクロペンタン ( $C_5H_{10}$ ) を主ガスとし、同時に窒素ガスを導入しながら作製した窒素添加 DLC 膜を、ラマン分光と FT-IR 法を用いて解析した。その結果、窒素含有量が増加するほど  $sp^3$  結合が減少し、 $sp^2$  結合が増加することを示した。Ferrari と Robertson<sup>(54)</sup>は、異なる主ガス( $CH_4$ 、 $C_6H_6$ 、 $C_4H_{10}$ )で作製した数種類の a-C:H (DLC) サンプルを準備し、ラマン分光法で  $sp^3$  の定量を行なった。その結果、 $I_d/I_g$  値の増加、あるいは G ポジションの高波数へのシフトが、 $sp^3$  の結合比率の減少と相関があることを示した。さらに、これらのサンプルの  $sp^3$  の存在比率を EELS 測定から求め、ラマン法で定量した結果と良い一致が得られることを見出した。

今回のラマン測定からの  $I_d/I_g$  値と、硬度の関係を図 2.21 に示す。窒素添加 DLC 膜の場合、 $I_d/I_g$  値が増加すると、別の表現として結晶性が悪くなると硬度も減少していることが分かる。硬度と  $I_d/I_g$  値の関係から、 $I_d/I_g$  値と  $sp^3/sp^2$  比には反比例の関係がある。

今回のラマン分光、XPS の結果から、DLC 膜は、 $sp^3$ - $sp^2$  結合を有する短距離秩序構造をしているが、窒素が添加されると  $sp^3$  結合の短距離秩序構造域がさらに縮小し、それに伴い  $sp^2$  のクラスタリングが進行したものと考えられる。

窒素の結合状態は、400 eV 付近の XPS スペクトルから検出された。この窒素の結合状態の情報は、ラマン分光法からも得られる。図 2.22 の DLC 膜と窒素添加 DLC 膜 (窒素含有量:10.7 mass%) との比較から、窒素添加 DLC 膜にわずかながら  $2200\text{ cm}^{-1}$  にピークが観察された。この  $2200\text{ cm}^{-1}$  のピークは  $C\equiv N$  結合の存在を示すと報告されている<sup>(55)</sup>。このピークの存在から、窒素添加 DLC 膜には炭素と窒素の三重結合が生じていることが推察される。

Silva と Aamratung<sup>(56)</sup>は、FT-IR 解析から窒素添加 DLC 膜中の窒素含有量が増加すると、炭素と窒素の三重結合が増加することを報告している。これら XPS とラマンの結果を併せて考慮すると、窒素添加 DLC 膜は、窒素含有量の増加とともに炭素と窒素の結合の増加を生じ、それにより  $sp^3$  領域は減少し、 $sp^2$  構造のクラスタリングが進行したと考えられる。

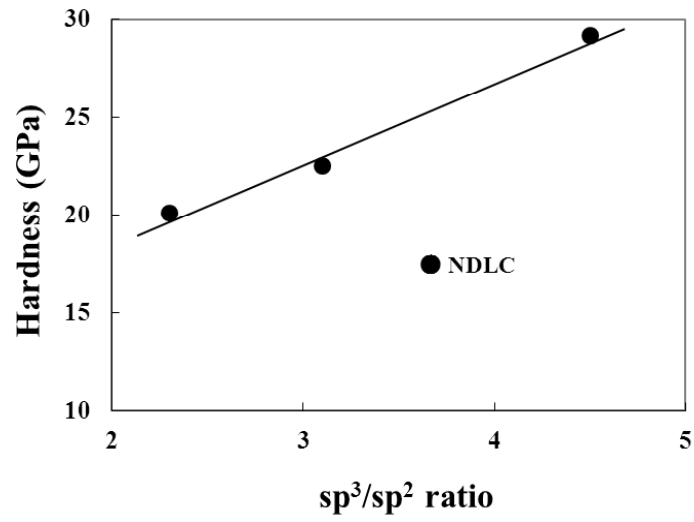


Fig. 2.20 Relationship between  $sp^3/sp^2$  ratio of the NDLC films and the hardness

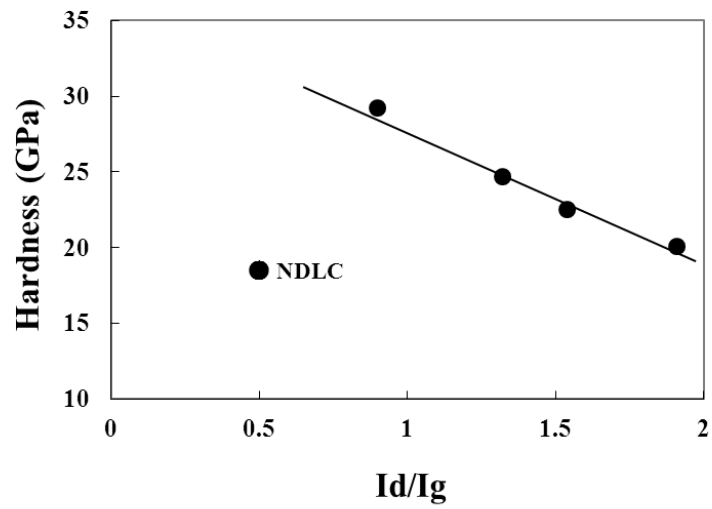


Fig 2.21 Dependence of the  $I_d/I_g$  of the NDLC films on the hardness

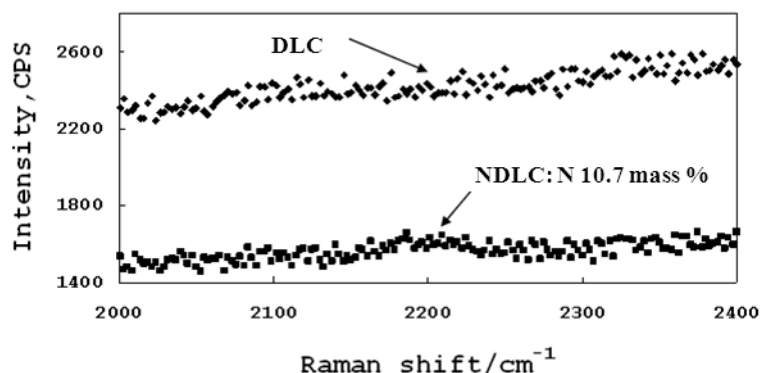


Fig. 2.22 Raman spectra of DLC and N<sub>10.7</sub>DLC films around 2200 cm<sup>-1</sup>

窒素添加 DLC 膜の抵抗率を測定したところ、DLC 膜で  $10^{10} \Omega\text{m}$  程度であったが、窒素含有量が増えるに従って下がっていき、窒素含有量が 7.3 mass% では、 $10^6 \Omega\text{m}$  台と 4 桁程度下がった。 $\text{sp}^3$  構造は高抵抗に対し、 $\text{sp}^2$  構造は低抵抗である。この抵抗率の減少は、窒素量が増加すると、 $\text{sp}^3$  構造が減少することを支持する。

Amir と Kalish<sup>(57)</sup> は、DC グロー放電法を用い、主ガスの  $\text{C}_6\text{H}_6$  に流量を変化させた窒素ガスを流し、窒素含有量の異なる a-C:H:N 膜を作製した。彼らは、窒素 10 mass% を含有した膜は、窒素 1 mass% を含有した膜に比べて抵抗値が 5 桁下がったことを報告した。また彼らは、窒素含有量が増加するに従って、光学的バンドギャップは小さくなることを示した。

バンドギャップが小さくなる原因は、2 つ考えられる。第 1 は、窒素添加によるダングリングボンドの増加によって発生するバンドギャップ内の局在準位の増加である。第 2 は、絶縁性の  $\text{sp}^3$  結合から、導電性を持つ  $\text{sp}^2$  結合へのシフトである。本研究で明らかとなった窒素添加 DLC 膜中の炭素-窒素の結合が、バンドギャップ内の局在準位の増加に寄与するとは考えにくい。むしろ、XPS の解析結果からも示されるように、第 2 の考え、すなわち、電気抵抗率の減少は、絶縁性の  $\text{sp}^3$  結合から導電性の  $\text{sp}^2$  結合へのシフトによるバンドギャップの縮小によるものと考えられる。この推論は、Ferrari と Robertson の報告<sup>(54)</sup> から支持されるであろう。彼らは、ラマン分光法で a-C:H の  $I_d/I_g$  を測定し、 $I_d/I_g$  が大きくなるほど  $\text{sp}^3$  結合の比率が減少し、それに伴って光学的バンドギャップが小さくなることを示した。これらの結果から、DLC 膜中の窒素の存在は、 $\text{sp}^3$  生成を阻害するものと考えられる。

この現象を  $\text{sp}^3\text{-sp}^2\text{-H}$  三元系組成図で示すと図 2.23 の矢印のようになり、窒素の増加は DLC 膜内の  $\text{sp}^3$  減少の方へ動く。DLC 膜の機械的特性は、 $\text{sp}^3/\text{sp}^2$  比に最も影響されるため、使用する DLC 膜が  $\text{sp}^3\text{-sp}^2\text{-H}$  三元系組成図の中でどのポジションにいるのか把握しておく必要がある。

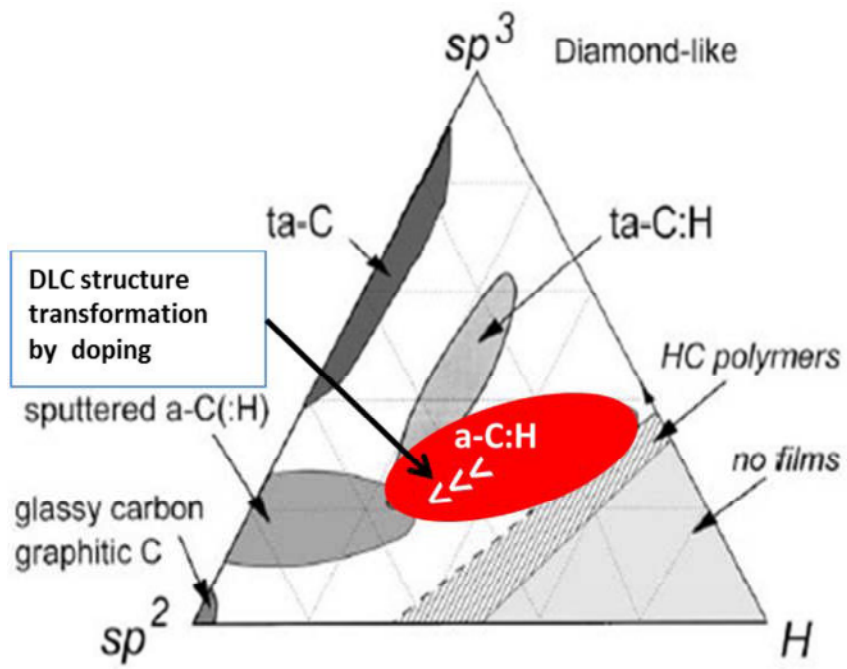


Fig. 2.23 DLC structure transformation due to nitrogen content

## 2.8 小活

DLC 膜中の窒素含有量の違いによる DLC 膜の構造の変化、それに伴う機械的特性の関係を調べるため、窒素含有量の異なる DLC 膜を作製した。この DLC 膜の  $sp^3/sp^2$  比の評価を XPS, ラマン分光で行い、ナノインデントで硬度、ヤング率、高抵抗測定器で電気伝導度等を測定した。その結果、以下の事が明らかになった。

- 1) ベンゼン ( $C_6H_6$ ) を主ガスとし、プラズマ CVD 法で窒素添加 DLC を成膜したところ、窒素含有量は、窒素流量比の増加とともに増加した。ラマン分光で得られた  $I_d/I_g$  値、G peak 値は、窒素含有量が多くなるほど大きくなった。XPS 測定結果では窒素の添加は、 $sp^3/sp^2$  比の減少をもたらした。これらの結果から、DLC 膜の  $sp^3$ - $sp^2$  結合を有する短距離秩序構造が、窒素が添加されることにより  $sp^3$  結合領域を縮小し、それに伴い  $sp^2$  のクラスタリングが進行したと考えられる。
- 2) 窒素添加 DLC 膜の硬度とヤング率は、窒素含有量の増大とともに低下した。これは窒素添加 DLC 膜内の  $C=N$ 、あるいは  $C\equiv N$  結合増加による  $sp^3/sp^2$  比の減少によるものだと考えられる。
- 3) 窒素含有量の増大は、電気抵抗率を下げた。窒素含有量が 7.3 mass% になったとき、表面抵抗率は  $10^{10} \Omega m$  台から  $10^6 \Omega m$  台へと 4 桁低下した。窒素添加による電気抵抗率の減少は、絶縁性の  $sp^3$  結合から導電性の  $sp^2$  結合へ変化することによる、バンドギャップの減少によるものであると考えられる。

本章の研究により、窒素含有量の異なる DLC 膜の構造と硬度の関係が明らかになった。以降の章では、これら DLC 膜の硬度と摩擦・摩耗挙動の関係を明らかにする。

## 第2章 参考文献

- (1) 斉藤秀俊監修：DLC 膜ハンドブック、(2006), pp 17-39, NTS
- (2) 森河和雄、三尾淳：イオン化蒸着法による窒素含有 DLC 膜の生成、東京都立産業技術研究所研究発表会要旨集 Vol.4,(2001), pp.23-26
- (3) A. Erdemir, O. L. Eryilmaz, I. B. Nilufer, and G. R. Fenske, Effect of source gas chemistry on tribological performance of diamond-like carbon films, *Diamond and Related Materials*, Vol.9, (2000), pp.632-637
- (4) J. Robertson, Diamond-like amorphous carbon, *Materials Science and Engineering R* 37, (2002), pp.129-281
- (5) Y. Lifshitz, Hydrogen-free amorphous carbon films: correlation between growth conditions and properties, *Diamond and Related Materials*, Vol.5, (1996), pp. 388-400
- (6) A. Anders, Approaches to rid cathodic arc plasmas of macro- and nanoparticles: a review, *Surface and Coatings Technology*, Vol.121-123, (1999), pp. 319-330
- (7) K. Oguri, T. Arai, Two different low friction mechanisms of diamond-like carbon with silicon coatings formed by plasma-assisted chemical vapor deposition, *Journal of Materials Research*, Vol.6, (1992), pp.1313-1316
- (8) Y. Lin, E. Erdemir, E. I. Meletis, A study of the wear mechanism of diamond-like carbon films, *Surface & Coatings Technology*, Vol.82 (1996), pp. 48-56
- (9) S. Lopez, H. M. Dunlop, M. Benmalek, G. Tourillon, M. S. Wong, W. D. Sproul; XPS, XANES and ToF-SIMS characterization of reactively magnetron sputtered carbon nitride films, *Surf. Interface Analysis*, Vol.25, (1997), pp.315-323
- (10) J. Hao, T. Xu, W. Liu, Preparation and characterization of hydrogenated carbon nitride films synthesized by dual DC-RF plasma system, *Materials Science and Engineering A*, Vol.408, (2005), pp.297-302
- (11) Y. Taki, N. Yajima, O. Takai, Effects of deposition pressure on structure and hardness of amorphous carbon nitride films synthesized by shielded arc ion plating, *Thin Solid Films*, Vol.334, (1998), pp.165-172
- (12) O. Takai, Y. Taki, T. Kitagawa, Deposition of carbon nitride thin films by arc ion plating, *Thin Solid Films*, Vol.317, (1998), pp.380-383
- (13) O. Takai, N. Tajima, H. Saze, H. Sugimura, Nanoindentation studies on amorphous carbon nitride thin films prepared by shielded arc ion plating, *Surface & Coatings Technology*, Vol.142-144, (2001), pp.719-723
- (14) H. Sugimura, Y. Sato, N. Tajima, O. Takai, Field emission properties of amorphous carbon nitride thin films prepared by arc ion plating, *Surface & Coatings Technology*, Vol.142-144, (2001), pp.714-718

- (15) K-H. Lee, Y. Inoue, H. Sugimura, O. Takai, Correlation between wear-resistance and chemical structure of CN<sub>x</sub> films synthesized by shielded arc ion plating, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 169-170, (2003), pp.336-339
- (16) K-H. Lee, H. Sugimura and Y. Inoue, O. Takai, Dependence of hybridizations analyzed by XPS and visible Raman spectroscopy on nanohardness and wear resistance of amorphous carbon and carbon nitride films, *Diamond and Related Materials*, Vol.13, (2004), pp. 507-512
- (17) K-H. Lee, O. Takai, Nanoindentation study on nanomechanical characteristics of a-CN film deposited by shielded arc ion plating, *Diamond and Related Materials*, Vol. 14, (2005), pp. 1444-1450
- (18) K-H. Lee, O. Takai, Nanomechanical properties through nanoindentation method of amorphous carbon and carbon nitride films synthesized by shielded arc ion plating, *Surface & Coatings Technology*, Vo. 200, (2005), pp.2428-2432
- (19) A. Y. Liu, M. L. Cohen, Structural properties and electronic structure of low-compressibility materials:  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and hypothetical $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, *Physical Review B*, Vol.41, (1990), pp.10727-10734
- (20) 中東孝浩, 高分子材料へのフレキシブル DLC 膜の開発, *表面技術*, Vol.53, (2002), pp. 715-720
- (21) S.Bhattacharyya, Mechanism of high n-type conduction in nitrogen-doped nano crystalline diamond, *Physical Review B*, Vol.70, (2004) pp.125412-1~10
- (22) S.Bhattacharyya, S.R.P. Silva, Transport properties of low-dimensional amorphous carbon films, *Thin Solid Films* Vol.482, (2005), pp.94-968.
- (23) K.Tei, T.Ikeda, Conductive and resistive nanocrystalline diamond films studied by Raman spectroscopy, *Diamond and Related Materials*, Vol.16, (2007), pp.753-756
- (24) W. Jacob, W. Moller, On the structure of thin hydrocarbon films, *Surface and Coatings Technology*, Vol.63, (1993), pp.1771-1773
- (25) S. Aisenberg, R. Chabot, Ion - Beam Deposition of Thin Films of Diamond-like Carbon, *Journal of Applied Physics*, Vol.42, (1971), pp.2953-2957
- (26) R. Locher, C. Wild, P. Koidl, Direct ion-beam deposition of amorphous hydrogenated carbon films, *Surface and Coatings Technology*, Vol.47, (1991), pp.426-432
- (27) H. Hofsass, H. Binder, T. Klumpp, E. Recknagel, Doping and growth of diamond-like carbon films by ion beam deposition, *Diamond and Related Materials*, Vol.3, (1994), pp. 137-142
- (28) M. Rubin, C.B. Hopper, N. H. Cho, B. Bhusahn, Optical and mechanical properties of dc sputtered carbon films, *Journal of Materials Research*. Vol.5, (1990), pp.2538-2542

- (29) B. F. Coll. M. Chhowalla, Modelization of reaction kinetics of nitrogen and titanium during TiN arc deposition, *Surface and Coatings Technology*, Vol.68, (1994), pp.131-140
- (30) A.A. Voevodin. M.S. Donley, Preparation of amorphous diamond-like carbon by pulsed laser deposition, *Surface and Coatings Technology*, Vol.828, (1996), pp.199-213
- (31) A. Bubbenzer, B. Dischler, G. Brandt, P. Koidl, rf - plasma deposited amorphous hydrogenated hard carbon thin films: Preparation, properties, and applications, *Journal of Applied Physics*, Vol.54, (1983), pp.4590-4595
- (32) 馬淵 豊, DLC 膜の自動車部品への応用, *トライボロジスト* Vol.58, 8, (2013), pp.557-565
- (33) 桑山 健太, DLC コートしたアルミナとその水栓バルブへの応用, *トライボロジスト*, Vol.42, 6, (1997) pp.436-441
- (34) 鈴木 秀人, 池永 勝 編: 事例で学ぶ DLC 成膜技術, 日刊工業新聞社 (2003)
- (35) 西口 晃, 金型・工具への DLC の応用技術, *トライボロジスト*, Vol.54, 1 (2009) pp.28-33
- (36) 岡部 勝, DLC 膜の切削工具への適用, *NACHI-BUSINESS news*, Vol.1 (2003) pp.1-6
- (37) 鈴木 哲也, 児玉 英之, ダイヤモンドライクカーボン膜の過去・現在・未来, *NEW DIAMOND*, 設立 20 周年記念特別号, Vol.22 (2006) pp. 30
- (38) 上田 敦士, 中地 正明, 後藤 征司, 山越 英男, 白倉 昌, ペットボトル用高速・高バリア DLC コーティング装置, *三菱重工技報*, Vol42, 1 (2005-1) pp.42-43
- (39) 大竹尚登、平塚傑工、斎藤秀俊, DLC 膜の規格化について, *トライボロジスト* Vol.58, 8 (2013), pp.538-544
- (40) VDI 2840 Carbon Films – Basic Knowledge, Film Types and Properties, (2005), Verein Deutscher Ingenieure, Dusseldorf
- (41) J. H. Kaufman, S. Metin, Symmetry breaking in nitrogen-doped amorphous carbon: Infrared observation of the Raman-active G and D bands, *Physical Review B*, Vol.39, (1989), pp. 13053-13060
- (42) D.Roy, M.Chhowalla, N.Hellgren, T.W.Clyne, G.A.J.Amaratunga, Probing carbon nanoparticles in CN<sub>x</sub> thin films using Raman spectroscopy, *Physical Review B*, Vol.70, (2004), pp. 035406-1~6
- (43) ISO DIN EN 14577, Metallic materials-Instrumented indentation test for hardness and material parameters, (2003-05), Germany
- (44) W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments,



- Journal of Materials Research Vol.7, (1992), pp. 1564-1583
- (45) A. Crunteanu, M. Charbonnier, M. Romand, F. Vasiliu, D. Pantelica, F. Negoita, R. Alexandrescu, Synthesis and characterization of carbon nitride thin films obtained by laser induced chemical vapour deposition, Vol.125, (2000), pp.301-307
- (46) U.Gelius, P.F.Heden, J.Hedman, B.J.Lindberg, R.Manne, R.Nordberg, C.Nordling, K.Siegbahn, Molecular spectroscopy by means of ESCA III, Carbon compounds, Physica Scripta, Vol.2, (1970), pp.70-80
- (47) U.Gelius, C.J.Allan, G.Johansson, H.Siegbahn, D.A.Allison, K.Siegbahn, The ESCA spectra of benzene and iso-electronic series, thiophene, pyrrole and furan, Physica Scripta, 3 (1971) 237-242
- (48) C.Ronning, H.Feldermann, R.Merk, H.Hofsass, P.Reinke, J.U.Thiele, Carbon nitride deposited using energetic species: A review on XPS studies, Physical Review B, Vol.58, (1998), pp.2207-2215
- (49) 中尾 節夫, ダイヤモンド状炭素膜のラマンスペクトルのピーク分離に及ぼすフィッティング関数の影響, 表面技術, Vol.60, No1, (2009), pp.48-55
- (50) XPS Database ; <http://techdb.podzone.net/>
- (51) T. W. Scharf, R. D. Ott, D. Yang, J. A. Barnard, Structural and tribological characterization of protective amorphous diamond-like carbon and amorphous CNx overcoats for next generation hard disks, Journal of Applied Physics, Vol.85, (1999), pp. 3142-3154
- (52) W. Gissler, P. Hammer, J. Haupt, Hardness and elasticity of diamond-like carbon films prepared by ion-beam assisted sputter deposition, Diamond and Related Materials, Vol.3, (1994), pp. 770-774
- (53) S.R.Salis, D.J.Gardiner, M.Bowden, J.Savage, D.Rodway, Monitoring the quality of diamond films using Raman spectra excited at 514.5 nm and 633 nm, Diamond and Related Materials, Vol.5, (1996), pp.589-591
- (54) A. C. Ferrari and J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, Physical Review B, Vol.61, (2000), pp.14095-14107
- (55) S. E. Rodil, A. C. Ferrari, J. Robertson, W. I. Milne, Raman and infrared modes of hydrogenated amorphous carbon nitride, Journal of Applied Physics, Vol.89, (2001), pp.5425-5430
- (56) S. R. P. Silva, G. A. J. Aamratunga; Doping of rf plasma deposited diamond-like carbon films, Thin Solid Films, Vol.270, (1995), pp.194-199
- (57) O. Amir, R. Kalish, Properties of nitrogen - doped amorphous hydrogenated carbon films Journal of Applied Physics, Vol.70, (1991), pp.4958-4962

# 第3章

## エネルギー量を用いた 摩擦・摩耗特性評価法 の提案

### 3.1 緒論

単純な二体間でのトライボロジーは、最も身近に存在する現象であるにもかかわらず、そのメカニズムはまだ十分に解明されていない。その原因は、摩擦・摩耗は一見単純には見えるが、その中で行われている事象は、発熱現象、切削、疲労、破壊といった固体力学現象、組織変化という物質科学、酸化・還元反応を生じる化学現象が複雑に絡み合った統合現象だからと考えられる。つまり、言葉の定義として、トライボロジーとは、摩擦・摩耗挙動に起因する熱、ひずみ、化学反応すべての現象を指す。このトライボロジー現象を明らかにするため、多くの技術者、研究者が、被摩耗材と相手材の組み合わせ、摩耗条件、環境の違いでの摩耗挙動を細やかに調べている。しかし、条件が少し変わっただけで摩耗挙動が変わってしまうので、未だに現象を十分に捉えきれていないのが現状である。

これまでの摩擦・摩耗現象は主に力、具体的に言うと摺動動作による物質の剪断力で解析されてきた。その摩擦係数の定義はアモルトンクーロンの法則があり、摩擦係数は、 $\mu = \tan \theta$  で表されていた。摩耗量の式は、Holm-Archard の式があり、これは、摩耗量は荷重、スライド距離に比例し、硬度に反比例するという関係式を、剪断力を使って導き出しているが、あまり利用されてこなかった。その理由は、硬さが、ブリネル、ロックウェル、ビッカース等と違った計測方法で評価されることで硬さが異なる指標で表示され、硬さ指標の統一化がされていないことが原因の一つと考えられる。

トライボロジー現象が、発熱や化学反応を含むものであるならば、力よりもエネルギー的観点から現象を考えていく方が自然である。これまでトライボロジー特性が、エネルギー量を用いて評価されなかった原因は、摩擦エネルギーを評価する方法が無かったからだと考えられる。そこで本研究では通常の摩耗試験機を使った摩擦エネルギー評価法を考案した。また、Holm-Archard の式を変形し、MKS 単位を使った摩耗量—エネルギー式を提案する。エネルギー量を用いたトライボロジーの評価は、全くやられてない訳ではなく、フレッチング摩耗領域だけで行われてきた。ただ、その方法は一般的でなく、それ以外の摺動摩耗現象に関しては使われていなかった。今回提案する、摩擦エネルギー評価方法、摩耗量—エネルギー式は、どの摩耗試験法でも適応できるので、摺動摩耗評価の標準化が可能となる。

エネルギー量で統一化した摩擦・摩耗の式を使い、色々な材料の組合せでの摩擦又は摩擦係数のデータベースを作っていけば、摩耗寿命の予測が可能になると考えられる。また、摩擦・摩耗現象をエネルギー観点から評価できれば、熱、破壊、ひずみ、破壊現象等を含むトライボロジー挙動を統合的に解析でき、よりエネルギー消費の少ないトライボロジー技術の開発のための知見が得ることが期待できる。

### 3.2 従来の摩擦・摩耗の考え方

トライボロジーの先駆けの研究者は、15世紀のレオナルド・ダ・ヴィンチだと言われている。彼の摩擦研究内容の一つに、「摩擦力は、接触面を形成する物質によって決まり、その大きさは荷重に比例し、接触面積の広さとは無関係である。」という内容があり、これは200年後アモントンにより再確認された。その約100年後、クーロンにより発見された法則を加えた以下の4つの法則は、アモントン-クーロンの法則として知られている<sup>(1)</sup>。

この、アモントン-クーロンの法則とは、

- 1) 摩擦力は垂直荷重に比例すること。
- 2) 摩擦力は見かけの接触面積によらないこと。
- 3) 最大静止摩擦力が動摩擦力よりも大きいこと。
- 4) 動摩擦力は速度によらず一定であること。

この法則を式で表すと、

$$\left. \begin{array}{ll} \mu N = F & 1), 2) \text{ の法則} \\ \mu_{static} \geq \mu_{dynamic} & 3) \text{ の法則} \\ \frac{d\mu_{dynamic}}{dv} = 0 & 4) \text{ の法則} \end{array} \right\} (3.1)$$

となる。

ここで、 $\mu$ は摩擦係数、 $N$ は荷重、 $v$ はスライド速度である。このアモントン-クーロンの法則は、摩擦力に関する法則である。

トライボロジーのもう一つの大きな現象は摩耗である。現在摩耗の定義は、「摩擦による固体表面の逐次減量」と定義されており、摩耗は摩擦係数と深い関係がある。

これまでこの摩耗のメカニズムは、専断応力による物質の切断作用で論じられてきた。有名なHolm<sup>(2)</sup>、Archard<sup>(3)</sup>の摩耗量の式の導入は、専断応力をベースに導き出されており、切削型、ウェッジ型、掘り起し型等<sup>(4)</sup>の摩耗形態も相手材による専断モードで分類されている。摩耗量評価も単純に摩耗量[体積]あるいは、摩耗量/[荷重×スライド距離]で評価されてきたが、これらの表記はトライボロジー特有であり、他の学問とのリンクが難しい現状がある。

摩耗の形態は、以下の7つに大きく分類されている<sup>(5)</sup>。

- 1) 凝着摩耗 (adhesive wear)
- 2) アブレシブ摩耗 (abrasive wear)
- 3) 腐食摩耗 (corrosive wear)
- 4) 疲労摩耗 (fatigue wear)
- 5) フレッチング摩耗 (fretting wear)
- 6) 衝撃摩耗 (impact wear)
- 7) 溶融摩耗 (welding wear)

1922年 Holm<sup>(2)</sup>により、真実接触面積の概念が発表され、凝着摩耗という新しい摩耗形態が紹介された。これは、摩耗の原因は、凹凸を乗り切るためのエネルギー損失ではなくて、真実接触部が切断される時に生じる抵抗であるというものである。この考えによってそれまで凹凸ではどうしても説明が難しかった潤滑油の硬化や、摩擦がみかけの接触面積に無関係と言う大法則が無理なく説明できた。Holmはその考えから次の摩耗式を導き出した。

$$V = Z \frac{Nl}{\sigma_h} \quad (3.2)$$

ここで  $V$  は摩耗体積、 $Z$  は遭遇した原子の一方が他の原子に捕捉される確率、 $N$  は荷重、 $l$  はスライド距離、 $\sigma_h$  は二固体の柔らかい方の塑性流動圧力すなわち硬さで、摩耗量は、荷重、スライド距離に比例し、硬さに反比例するということを表している。

凝着摩耗はその後、英国ケンブリッジ大学の Bowden and Tabor<sup>(6)</sup>等のグループによって進められ、同じ英国の Archard, Hirst, Lancaster らによって凝着摩耗は、mild wear, severe wear の二形態に分類された。

18世紀産業革命が始まった時、摩擦部分のトラブルによる機械の停止は、削ることによる摩耗、アブレシブ摩耗が主な原因であった。Archard<sup>(3)</sup>は、Holm が式導入で仮定したアトミックレベルの捕捉では小さすぎるとし、表面突起がある確率を持ってすれ違い摩耗粒子を生じると考えて以下アブレシブ摩耗における式を導き出した。

$$V = K \frac{Nl}{3\sigma_h} \quad (3.3)$$

ここで  $K$  は重なり合った突起が摩耗粒子になる確率である。

Holm の式と、Archard の式は形がほとんど同じであるため、 $k$  を摩耗係数とし、Holm-Archard の式として

$$V = k \frac{Nl}{\sigma_h} \quad (3.4)$$

で表すことができる。

アブレシブ摩耗は豊富なデータ資料から、その摩耗がほぼ硬さに比例することは分かっていた。その特性を精密に調べたのが Xrushchov<sup>(7)-(10)</sup>である。このアブレシブ摩耗のモデルについては 1965 年 MIT の Rabinowicz<sup>(11)</sup>が押し込みモデルという機構を提案した。これは、硬い円錐の突起が柔らかい材料に押し込められて滑った時、押し退けられた部分がすべて摩耗粉になるとしたもので、これも摩耗量は荷重とスライド距離に比例し、硬さに反比例して、その比例定数は突起先端の角度で決まるというものである。この式も Holm-Archard の式と同じ形になる。凝着摩耗の mild wear, severe wear, アブレシブ摩耗の分類は、この摩耗係数 k の大きさによってある程度規定はできる。

腐食摩耗は、腐食現象が主体となった摩耗である。二体が接触する表面が、非常に小さい真実接触部で発生する高い圧力、温度によって化学反応が生じる。これをトライボケミカル反応といい、接触表面にトライボレイヤーが生じる。このトライボレイヤーが繰り返し摩耗で、反応性生成物が取り除かれては新生面が現れ、またトライボレイヤーを形成するという表面の逐次現象を生じる。通常トライボレイヤーの存在は、摩擦挙動を良くする効果が報告されている。ただ逆に水や酸素を伴う化学反応によって、脆い酸化物、水酸化物を有するトライボレイヤーが生成して大きく摩耗する現象があり、これが腐食摩耗である。

疲労摩耗の概念は比較的早く、1899 年 Kirkaldy は鉄道のレールの摩耗が転がりによる疲労現象ではないかと報告している。1965 年ソ連の Kraghelsky によってその概念は学術的に整理された。それによると疲労摩耗は、摩擦面内の微小突起が繰り返し塑性変形を受け、疲れ破壊を起こし摩耗粉になる現象であると説明している。1977 年 MIT の Suh によって発表されたディラミネーション理論は、疲労摩耗を別の観点から出されたものとして話題になった。これは、繰り返し応力が働いている時、摩擦面下に存在する硬質介在物を基点として亀裂の発生及び伝播が生じ、薄片状の摩耗粉が発生するものとしている。

このようにトライボロジーは、長年多くの研究者達に調べられてきたが、摩耗が機械的因子、化学的因子、材料学的因子等が複雑に絡み合った現象であるため不明な点が多い。摩擦係数の法則はアモンソン・クーロンの法則で述べられているが、摩耗式の場合、摩耗形態毎にいろいろな実験式が出ている<sup>(12)</sup>。本論文では前述した Holm, Archard の式が摩耗現象を最も簡潔に表した式であるため、Holm-Archard の式をベースに摩耗量・エネルギー式を導いた。

次の項では凝着摩耗及びアブレシブ摩耗のモデルから導き出された Holm-Archard 摩耗式の説明を行う<sup>(13)</sup>。

### 3.2.1 凝着摩耗<sup>(13)</sup>

凝着摩耗のメカニズムは、簡単にはマイクロな表面粗さ間で結合し、引き裂かれ、摩耗粉になるとイメージしてよい。もし、2体間の金属的材料に弾性限界を超えた応力が加えられたとき、2体間は塑性変形を伴ってつながる。これはマクロ的なスケールで起こるのではなく、ミクロ的に接触したもので生じる。ここで図 3.1 のような一つの粗さのペアを考える。

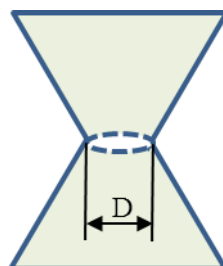


Fig. 3.1 Contact model of asperity pair

相対的な動きによって、一つの突起がもう一つの突起に接触し、直径  $D$  の領域で接合するとする。表面層の標準的な機械的強度は 3つの機械強度基準、つまり降伏応力、破壊応力と凝着応力があり、これらはほぼ同じ大きさである。マイクロコンタクト領域で材料の侵入可能な硬さ応力を  $\sigma_h$  とすると、この応力以上の力が加わればいわゆる凝着が生じる。その接触点での破壊が生じる前の弾性エネルギーは、

$$U_{el} \approx \frac{\sigma_h^2}{2G} D^3 \quad (3.5)$$

となる。

弾性エネルギーが密着エネルギー  $U_{adh} \approx \gamma_{eff} D^2$  を超えた場合、つまり二つのフリーな表面が発生するのに十分なエネルギーが加わった場合、微粒子が発生する。ここで、 $\gamma_{eff}$  は材料での有効表面張力で、破壊靱性とも呼ばれる。このように、 $U_{el} > U_{adh}$  となった時に微粒子が発生する。

$$D > \frac{2G\gamma_{eff}}{\sigma_h^2} \quad (3.6)$$

多くの結晶の場合、 $\sigma_h \propto G$  であるため式は

$$D_c = const \frac{\gamma_{eff}}{\sigma_h} \quad (3.7)$$

と表せる。

この式は、摩耗粉の大きさは硬さと有効表面エネルギーの関数で現されることを示しており、この定数の実験的値はほぼ 60,000 である<sup>(14)</sup>。一個の粒子の発生は同じ大きさのキャビティを表面に作ることを意味するので、摩耗によって作られる摩耗痕の粗さは、大抵式の大きさとなる。多くの対応する製品に於いて、二つの摺動部品のクリアランスは出来るだけ小さくするよう設計されている。しかし、実験的結果から、クリアランスは小さすぎても行けない。そうしないと、次第に表面に”galling”という摩耗が増加していく。最小のクリアランスの大きさは、大抵摩耗痕の大きさと同じにするべきである。最小クリアランス  $h_{min}$  は

$$h_{min} = 180,000 \frac{\gamma_{eff}}{\sigma_0} \quad (3.8)$$

となる。

凝着摩耗の摩耗率を求めるには、図 3.2 に示すような表面の接触を考える。

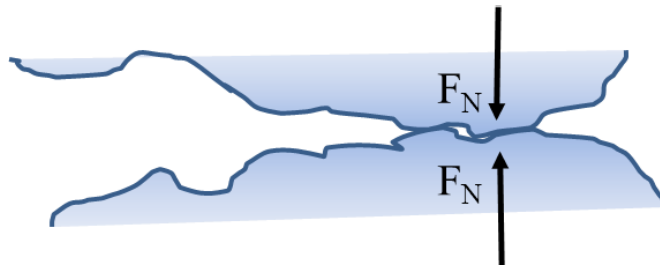


Fig. 3.2 Contact state of wear surface for two bodies

垂直応力  $F_N$  は接触面積  $A$  と接触領域の硬さで表せる。

$$F_N = \sigma_h A \quad (3.9)$$

平均の接触する直径を  $D$  とし、微小接触領域の数を  $n$  とすると  $A$  は、 $A \approx \frac{1}{4} \pi D^2 \cdot n$  と表せる。したがって  $n$  は、

$$n = \frac{4A}{\pi D^2} = \frac{4F_N}{\pi D^2 \sigma_h} \quad (3.10)$$

となる。真実接触長さは接触直径  $D$  と同じ大きさであり、この長さは一つの接触が形成されては切りはずされる時に発生する長さと同じである。長さ  $x$  に沿って生じる接触点の総数は



$$N \approx n \frac{x}{D} \approx \frac{4F_N x}{\pi \sigma_h D^3} \quad (3.11)$$

で表される。

もし、すべての微小接触点の形成、破壊によって摩耗粉が発生せず、確率  $k^*$  で発生するとするならば、摩耗粉の発生によって生じる摩耗量は、次のように表せる。

$$V = \frac{1}{2} \cdot \frac{4}{3} \cdot \frac{\pi D^3}{8} \cdot k^* N = \frac{\pi D^3}{12} \cdot k^* \cdot \frac{4F_N x}{\pi \sigma_h D^3} = \frac{k^*}{3} \cdot \frac{F_N x}{\sigma_h} \quad (3.12)$$

ここで  $k^*/3$  を  $k_{adh}$  とすると、摩耗量は垂直応力  $F_N$ 、スライド距離  $x$  に比例し、硬さに反比例する Holm-Archard の式

$$V = k_{adh} \frac{F_N x}{\sigma_h} \quad (3.13)$$

が求まる。

凝着摩耗の摩耗係数  $k_{adh}$  は、例えば表面の汚れなどの原因で、数桁は変化することがあるが一般に  $k_{adh} \sim 10^{-3}$  程度である。但し、非常に良い潤滑の存在あるいは摩耗特性の良い材料の場合、3~4 桁下がることもある。

### 3.2.2 アブレイブ摩耗<sup>(13)</sup>

アブレイブ摩耗の場合、硬い材料の突起が柔らかい材料を突き刺し削っていく。摩耗方向へ走っている溝跡はアブレイブ摩耗のしるしである。アブレイブ摩耗の摩耗率を見積もるため、図 3.3 のような硬い材料のコーン形をしたマイクロな接触を仮定する。

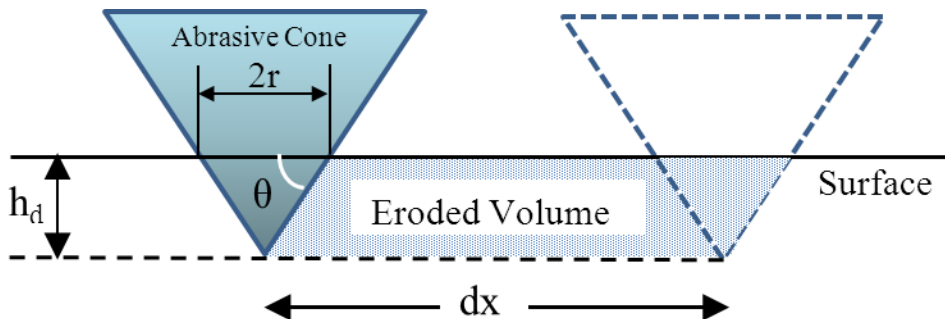


Fig. 3.3 Gouging of a material by a rigid cone

コーンの突起には垂直応力  $\Delta F_N$  が加わっているとす。この垂直応力によってコーン突起は柔らかい相手材の方へ深さ  $h$  入り込む。柔らかい材料の硬さ  $\sigma_h$  の定義から

$$\Delta F_N = \sigma_h \cdot \pi r^2 \quad (3.14)$$

垂直面へのコーン突起の投影面積は  $rh$  に等しい。移動距離を  $dx$  とすると、コーン突起の移動した体積  $dV$  は次の式で与えられる。

$$dV = rh \cdot dx = r^2 \tan \theta \cdot dx = \frac{\Delta F_N \tan \theta \cdot dx}{\pi \sigma_h} \quad (3.15)$$

この移動体積が、摩耗して排出される物質の体積と仮定すると、摩耗率は移動体積を移動距離で割った値、つまり以下の式で表される。

$$\frac{dV}{dx} = \frac{\Delta F_N \tan \theta}{\pi \sigma_h} \quad (3.16)$$

マイクロ粗さのすべてを合わせた合計は、摩耗量

$$V = \frac{\overline{F_N \tan \theta}}{\pi \sigma_h} x \quad (3.17)$$

となる。ここで、 $\overline{\tan \theta}$  は接触コーン突起の重みを付けた  $\tan \theta$  平均である。この式は Archard の式として次のように表される。

$$V = \frac{k_{abr} F_N}{\sigma_h} x \quad (3.18)$$

この式も摩耗量は垂直応力、スライド距離に比例し、材料の硬さに反比例することを示している。摩耗係数  $k_{abr}$  はアブレイブ表面の形状に依存した値となる。

柔らかい材料と、硬い微粒子が埋め込まれたアブレイブ材料との摩耗を 2 体間摩耗という。摩耗材間に硬くて研磨材的微粒子が存在すれば、それは 3 体間摩耗という。2 体間摩耗の摩耗係数は  $10^{-2}$  から  $10^{-3}$  であり、それに対し 3 体間摩耗は 2 体間摩耗の摩耗係数より約一桁程度小さい。

荷重が一定ならば、接触材料の表面特性が変わらない限り、摩耗量はスライド距離に比例するはずだが、柔らかい材料が硬い材料の中に詰まったりして表面状態が変わったりする

と図 3.4 に示すように摩耗時間と共に摩耗量が減少する。

摩耗率の逆数 $\epsilon = dx/dV$ を耐摩耗性と呼ぶが、これは、式(3.18)から硬さに比例することが分かる。図 3.5 のグラフは硬さの異なる金属材料の耐摩耗性試験を行なった実験結果を示す。横軸は硬さ、縦軸は耐摩耗性を示すが、硬さが硬いほど耐摩耗性が良いことを示し、 $\epsilon = dx/dV$ の関係と一致する。

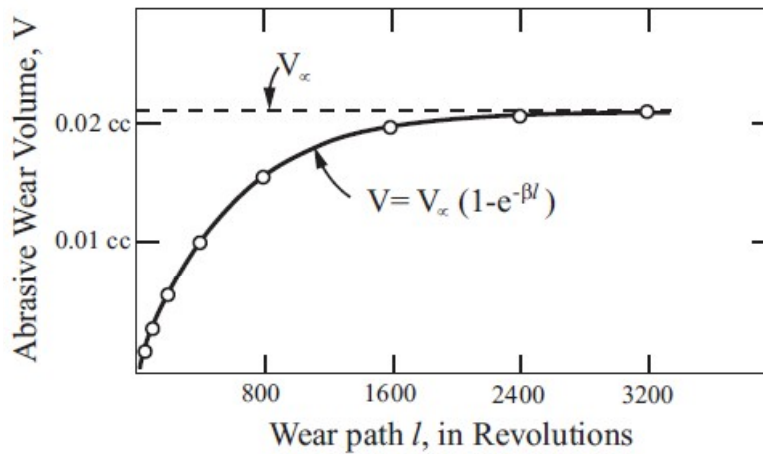


Fig. 3.4 Change in the wear coefficient with time <sup>(15)</sup>

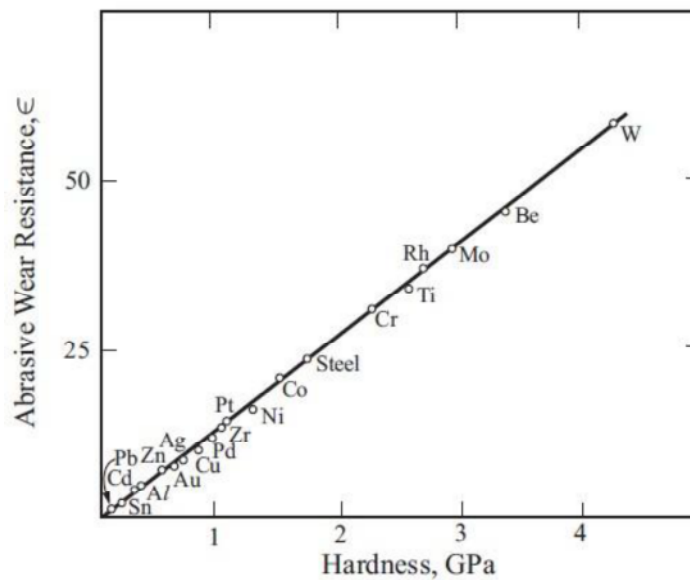


Fig. 3.5 Abrasive wear resistance of metallic materials is proportional to the hardness <sup>(7)</sup>

### 3.2.3 従来の摩耗量評価方法

これまでの摩耗特性の評価は、図 3.4 に示すような縦軸に摩耗量、横軸に荷重あるいはスライド距離、時間のような摩耗条件、あるいは図 3.6 に示すように摩耗係数  $k$  は、摩耗量を試験荷重とスライド距離の積で割った  $\text{mm}^3/\text{mN}$  の単位 ( $m$ :距離、 $N$ :荷重) で表現されていた。これは、Holm-Archard の式の硬度  $\sigma_h$  の項を 1 としている。硬度が実験パラメータの一つとして使われてこなかった理由の 1 つは、硬度  $\sigma_h$  の規定が統一されていないためだと考えられる。

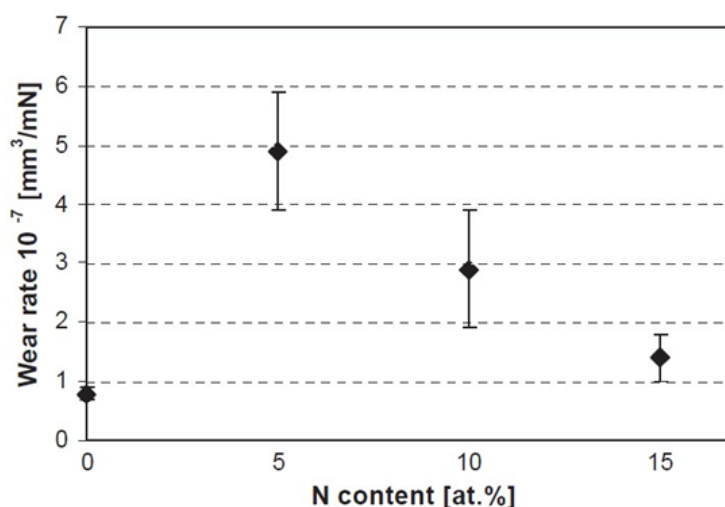


Fig. 3.6 Typical wear loss chart: Unit of wear rate as  $\text{mm}^3/\text{mN}$  is used <sup>(16)</sup>

現在良く使われている硬度評価法にはビッカース、ブリネル、ヌープ、ロックウェルなどがあるが、その数値単位は、垂直荷重を圧痕の面積で割った値、圧力 ( $\text{kgf}/\text{mm}^2$ ) を示される。しかし各評価装置の圧痕の形状が異なるため評価間の硬度の統一基準がない。その為 Holm-Archard の式の摩耗係数  $k$  を用いて摩耗挙動を比較検討することは少なかった。また、図 3.6 のような  $\text{mN}$  ( $m$ [スライド距離]と  $N$ [荷重] の積) をベースとした摩耗量の単位では、他の技術、学問との関連性がつけづらい。摩耗はエネルギー消費で行われるという概念を使えば、joule 単位で摩耗量进行评估することになり、他の学問との統一性が図れる。

### 3.3 エネルギー評価法

#### 3.3.1 従来のエネルギーを用いた摩擦・摩耗評価法

これまでは摩耗挙動は、主に凝着摩耗、アブレシブ摩耗、疲労摩耗、腐食摩耗等<sup>(17)</sup>の形態、メカニズムが論じられ、削られ方も切削型、ウエッジ形成型、掘り起こし型<sup>(4)</sup>、と専断力を用いて語られてきた。しかし実際の摩耗挙動は、材料の削り出しだけでなく、摩擦熱、弾性、塑性ひずみ、トライボレイヤーの形成等の現象が生じており、これらの現象は力の作用だけでは説明ができない。摩耗挙動は力で述べるよりはエネルギー的な解析の方がより実際的だと思われる。

エネルギー観点からの摩耗挙動の解析は、昔から行われている。Jahanmir は、剥離、凝着、研磨の摩耗機構を、摩耗エネルギーという観点で摩耗形態を述べている<sup>(18)</sup>。Kallas は、金属面に対して圧子を使っての静的及び動的な押し込み時の圧入エネルギーを求め、ガラス微粒子を打ちつけるエネルギーと、それによる金属のアブレシブ摩耗量の関係を調べた<sup>(19)</sup>。

エネルギーの一形態である摩擦熱の評価は 1930 年代ごろから始まった。この熱エネルギー評価として摩擦力にスライドスピードをかけた数値、**“calorie”**が使われていた<sup>(20)</sup>。熱エネルギーは摩擦エネルギーのうちの 95%程度であると言われており<sup>(21)</sup>、接触面での熱は、条件によっては局所的温度が 700 °C程度まで上昇することが報告されている。この摩擦熱による、トライボロジー特性は重要であると認識されていたが、実際は摩擦熱を考慮した摩耗研究の報告数は少ない。これは接触面温度を評価するのが非常に難しく、多くの研究者がこの接触面での摩擦熱の測定を試みているが、本当の温度を測定する方法はまだ見つかっていないからだと考えられる。

エネルギー量を使ったトライボロジー研究は、最近フレッチング摩耗において多くみられる。Mohrbaacher 等<sup>(22)~(24)</sup>は、CVD で成膜した DLC 膜をフレッチング試験機から得られる変位—荷重曲線のヒステリシスループ面積を使ってエネルギーを求めて、エネルギーと DLC 膜摩耗との関係を調べた。その後 Fouvry<sup>(25)~(29)</sup>や Liskiewicz 等<sup>(30)(31)</sup>は、フレッチング摩耗における論文の中で、このエネルギーを **“dissipated energy”** と記述し、エネルギー消費の観点から摩耗メカニズムの研究を行っている。

図 3.7 にフレッチング試験機から得られた変位—荷重曲線のヒステリシスループ図を示す<sup>(30)</sup>。彼らは、繰り返し発生するこのヒステリシスループの面積を積算し、試験中に生じた **“dissipated energy”**を求めた。

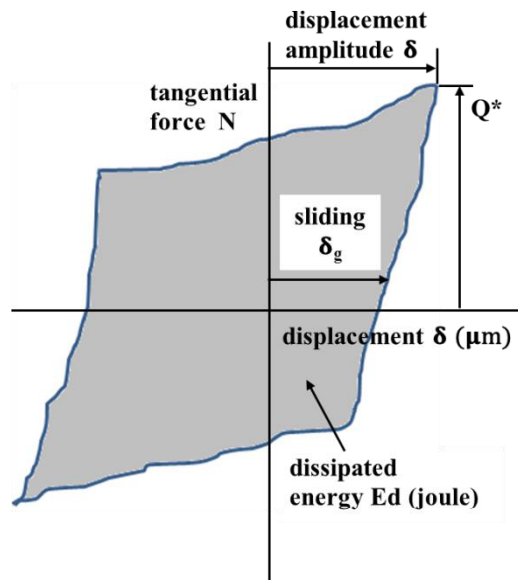


Fig 3.7 Fretting cycle loop <sup>(30)</sup>

彼らは、フレッチング摩耗の摩擦係数を

$$\mu = \frac{E_d}{4N\delta_g} \quad (3.19)$$

で表現している。ここで  $E_d$  は dissipated energy（ヒステリシスループ面積）、 $\delta_g$  は接触 2 体間の変位である。

この"dissipated energy"をつかった摩耗挙動の評価は、このフレッチング摩耗を解析しているグループで精力的に行われているが、この dissipated energy がどの割合で摩擦熱、摩耗エネルギー、弾性ひずみエネルギーに使われているかという分析は行われていない。

### 3.3.2 摩耗量－エネルギー式の提案

ここでは Holm-Archard の式を摩耗量－エネルギー式に変換する。さらに、ボールオンディスク摩耗試験での摩擦エネルギー量の求め方を説明する。次章から、この摩耗量－エネルギー式及び摩擦エネルギー量を使って、DLC 膜及びその相手材の摩耗挙動を明らかにしていく。

Holm-Archard<sup>(2)(3)</sup>の式について再度考察してみる。前述したように Holm-Archard の摩耗式は式(3.20)で表される。

$$V = k \frac{Nl}{\sigma_h} \quad (3.20)$$

ここで、 $V$ は摩耗量、 $k$ は摩耗係数、 $N$ は荷重、 $l$ はスライド距離、 $\sigma_h$ は摩耗量を測定する材料の硬さを示す。硬さの単位は圧力単位  $N/L^2$  であるので、式 (3.20) の次元解析を行えば右式も ( $L^3$ ) となるため、係数  $k$  は無次元であることが分かる。

$$V(L^3) = k \frac{NL}{N/L^2} = kL^3 \quad (3.21)$$

また、摩擦係数  $\mu$  も無次元なので、摩擦係数  $k$  から  $\mu$  を引き出すと式(3.20)は

$$V = k \frac{Nl}{\sigma_h} = k' \frac{\mu Nl}{\sigma_h} = k' \frac{Fl}{\sigma_h} = k' \frac{E_{in}}{\sigma_h} \quad (3.22)$$

と書き換えられる。ここで  $F = \mu N$  は摩擦力であり、摩擦力×スライド距離の仕事を摩擦エネルギー量  $E_{in}$  (Input energy) として表す。

Aghdam と Khonsari<sup>(32)</sup> 及び Leonald 等<sup>(33)</sup>は、このフレッチング摩耗における摩耗量－エネルギーの関係式の摩耗係数と Holm-Archard の式の摩耗係数の比は、摩擦係数になると論文の中で報告している。

さらに、摩耗時の接触面積を  $S$  とすると、式(3.20)の両辺を  $S$  で割れば

$$d(\text{mm}) = \frac{V}{S} = k \frac{N}{S} \frac{l}{\sigma_h} = k \frac{Pl}{\sigma_h} \quad (3.23)$$

となり、Holm-Archard の式の圧力  $P$  表記は、摩耗深さ  $d$  を表す式となる。

### 3.3.3 摩擦エネルギー量

Holm-Archard の摩擦式はエネルギー表記に変換できることが分かった。摩擦試験中に摩擦で生じたエネルギーが求めれば、式(3.22)、(3.23)を使って摩擦エネルギー量による摩擦の解析が可能となる。そこで、摩擦試験機として最もポピュラーな装置の一つであるボールオンディスクを使って摩擦によって消費されるエネルギーを求める方法を検討した。図 3.8 に本論文で使用したボールオンディスク（レスカ製 FRP-2100 フリクションメータ）の写真を示す。

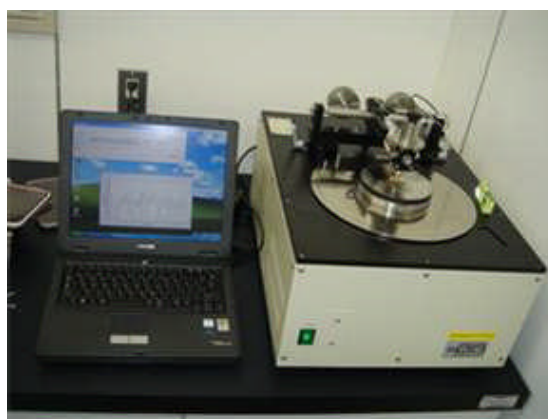


Fig. 3.8 Ball-on-disk apparatus

図 3.9 にはボールオンディスクの概略図を示す。被摩耗材は回転台にしっかりと固定される。カンチレバーアームの先端には相手材ボールを装着し、このボールに評価荷重  $N$  が加わるよう錘を載せた状態で、ボールを被摩耗材に接触させる。相手材ボールに荷重が加えられた状態で、試料台を望みの回転スピードで回転し摩擦試験を行なう。摩擦試験中は、ロードセルで水平方向の力  $F$  を一定のサンプリング速度で検出し、 $\mu=F/N$  の関係を使って図 3.10 に示すような摩擦係数－スライド距離、あるいは摩擦係数－摩擦時間のグラフを記録する。

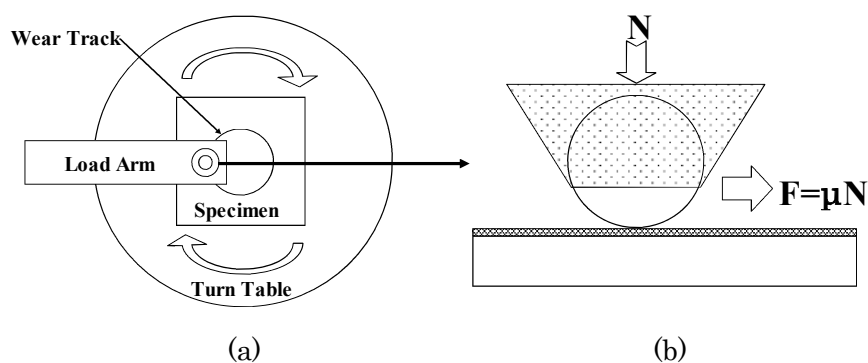


Fig. 3.9 (a) Top view of the ball-on-disk apparatus. (b) Side view of the contact state between the ball and the DLC sample



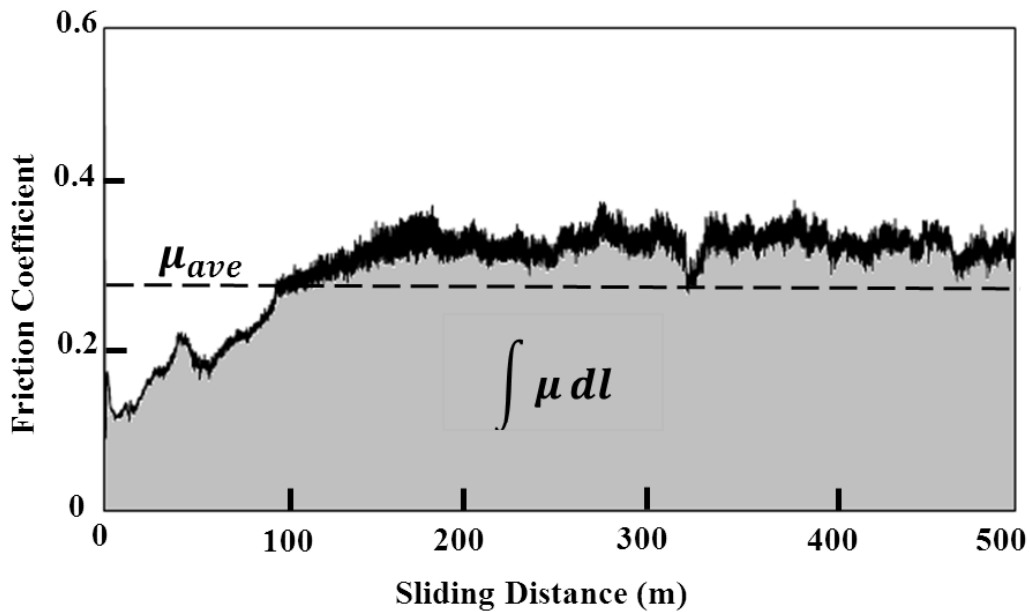


Fig. 3.10 Friction coefficient –sliding distance chart by the ball-on-disk method

摩擦エネルギー量は、単位距離  $l$  で発生した摩擦力  $F$  との積、摩擦力×距離  $F \cdot l$  の総和なので、 $l$  が微小であると、

$$E_{in(joule)} = \sum F \cdot l = N \sum \mu \cdot dl = N \cdot \int \mu dl \quad \because F = \mu N \quad (3.24)$$

と積分値で表せる。

式 (3.24) の積分値  $\int \mu dl$  は、図 3.10 のグラフ面積に等しいので、摩擦エネルギー量は、このグラフ面積に負荷荷重をかければ求まる。実際はグラフから面積を求めるのは大変なので、サンプリング時間毎に得られるロードセルで測定された摩擦力  $F$  に、その時のサンプリング時間で走った距離をかけ、全試験距離間の和をとれば、その試験中に生じた摩擦エネルギー量が求まる。

具体的にその方法を示すと、図 3.11 左図は摩耗試験で得られた摩擦係数—テスト時間の一部のグラフであるが、通常摩耗試験機はこのような摩擦係数—時間のグラフを結果として出力する。

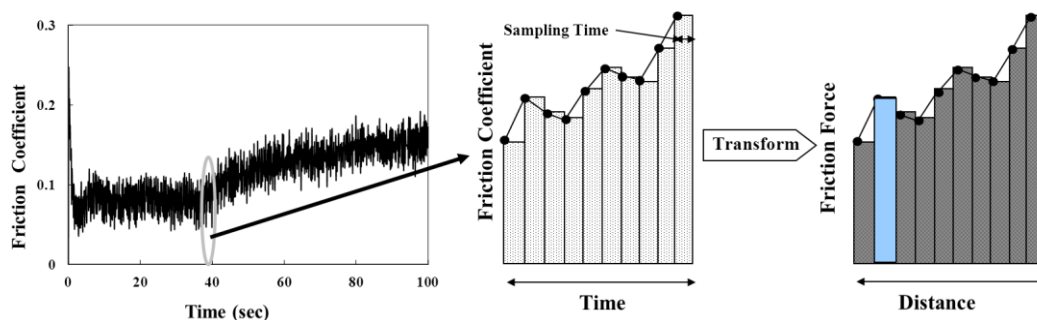


Fig. 3.11 Extended friction coefficient –sliding distance chart

その一部をさらに拡大したのが、図 3.11 中央図である。摩耗試験機は決められたサンプリング時間間隔で、ロードセルを用いて摩擦力  $F$  のデータを取る。摩擦力  $F$  を負荷荷重  $N$  で割れば摩擦係数  $\mu=F/N$  が求まるので、摩耗試験機は、サンプリング時間毎の摩擦係数をデータとしてプロットしていく。

通常サンプリング時間は非常に短いので、長時間での摩擦-時間グラフは連続線のように見える。回転スピードは既知なので、時間に回転スピードをかければスライド距離が求まることから、図 3.11 中央図の摩擦係数-時間のグラフは、図 3.11 右図の摩擦力 - 距離グラフに変換できる。この右図グラフの一つの棒グラフの面積、つまり単位距離×摩擦力は、その単位時間（単位距離）に発生した摩擦エネルギー量となる。単位距離は、試験全体のスライド距離に比べて非常に短いので、これらすべての棒グラフの面積をたし合わせれば（式 3.25）、図 3.10 のグラフ面積に荷重を掛けたものと等価になり、試験中に入力された摩擦エネルギー量が求まる。

$$\Sigma (\text{摩擦力} \times \text{サンプリング距離}) = \text{試験中の摩擦エネルギー量} \quad (3.25)$$

実際の摩擦エネルギー量は、摩耗試験機から出てくる生データ（数値データ）と式(3.25)を使って簡単に求めることができる。その生データの一部を図 3.12 に示す。ロードセルの生データは、決められたサンプリング時間で取られるので、摩耗試験機のデータセットは通常、時間とそのとき測定されたロードセルの摩擦力となる。サンプリング時間は一定なので式 (3.25) は下記のように書き換えられる。

$$E_{in} = \Sigma \text{摩擦力} \times [\text{サンプリング時間} \times \text{スライド速度}] = \Sigma \text{摩擦力} \times \text{サンプリング距離} \quad (3.26)$$

つまり、(3.26)の式から、図 3.12 中のロードセルの摩擦力の測定データの総和を取って、それにサンプリング距離（一定値）をかけてやればその摩耗試験中に入力されたエネルギーが求まる。

Time (sec)	Friction force (N)	Interval (m)	Force x Interval
0	0	0.01	0
0.1	2.38	0.01	0.0238
0.2	1.54	0.01	0.0154
0.3	2.03	0.01	0.0203
0.4	1.65	0.01	0.0165
		•	
		•	
		•	
499.7	1.24	0.01	0.0124
499.8	1.36	0.01	0.0136
499.9	1.05	0.01	0.0105
500	1.52	0.01	0.0152
	↓	↓	↓
Sum	Σfriction force	500m	Energy input

Fig. 3.12 Raw data outputted from tribo-meter

もし、生データに摩擦係数しか記録されていないのであれば、それに試験荷重をかけてやれば、ロードセルの摩擦力データが求まるので、同じようにして摩擦エネルギー量は計算できる。

図 3.10 からわかるように摩擦係数×スライド距離の面積を全試験距離  $L$  で割れば、平均の摩擦係数  $\mu_{ave}$  が求まる。この分子分母に荷重  $N$  をかけても摩擦係数の数値は変わらないので、

$$\mu_{ave} = \frac{\int \mu dl}{L} = \frac{N \int \mu dl}{N \cdot L} = \frac{E_{in}}{N \cdot L} \quad (3.27)$$

となる。これは、摩擦係数の定義  $\mu = \tan \theta$  とは異なる摩擦係数のエネルギー表現式となる。

摩擦エネルギーの消費モードは、1) 摩擦熱: $E_h$ 、2) 摩擦に消費されるエネルギー: $E_w$ 、3) 弾性ひずみエネルギー: $E_e$ 、4) 塑性変形エネルギー: $E_p$ 、5) 化学反応エネルギー: $E_c$  に分類できると考えられる。

この関係を式(3.27)に入れると (3.28)式のようになる。

$$\mu = \frac{E_{in}}{NL} = \frac{(E_h + E_w + E_e + E_p + E_c)}{NL} = \mu_h + \mu_w + \mu_e + \mu_p + \mu_c \quad (3.28)$$

ここで、1)摩擦熱要素： $\mu_h$ 、2)摩擦要素： $\mu_w$ 、3)弾性ひずみ要素： $\mu_e$ 、4)塑性変形要素： $\mu_p$ 、5)化学反応要素： $\mu_c$ 、であり、この式より摩擦係数  $\mu$  は、これら消費要素が内包されていることがわかる。

どのような摩擦挙動にどれだけエネルギーが使われるのかと、摩擦・摩擦挙動をエネルギー的に分析することは、トライボロジー挙動を理解する上で非常に重要である。

1940～50年の摩擦熱に関する論文を見ると、同じ "dissipated energy" 一発散エネルギーという言葉が使われていたおり、最近のフレッチング摩擦の論文にも、継続して同じ

表現が使われている。しかしエネルギーは収支問題である。入力があるから出力があるので、この論文では入力エネルギーを”Input energy”、あるいは ”friction energy”－摩擦エネルギー量－、という言葉を使っており、”Input energy (friction energy)”と”dissipated energy”は収支バランスの関係にある。実際は、稼動している動力源の入力エネルギーは、その装置の仕事に使われ、摩擦で失われるのが摩擦エネルギー量である。つまり機械装置に導入される入力エネルギーは、仕事、熱と摩擦エネルギー量に分けられる。ボールオンディスクのような摩耗試験機は、他の仕事をしないため、この入力エネルギーと摩擦エネルギー量は等価となる。この摩耗試験機で入力されるエネルギーは、設定された回転速度を維持するモーターから供給され、このモーターに供給するエネルギーは電力パワーである。

これら、エネルギー用語を統一するため、本論文では入力エネルギーを摩擦エネルギー量(英語表記 : Input energy, joule)、時間当たりの摩擦エネルギーをパワー(英語表記 : Watt, joule/sec)、熱、摩耗に使われるエネルギーを消費エネルギー(英語表記 : dissipated energy)と表現する。

### 3.3.4 摩擦・摩耗関数

摩擦・摩耗の基本式を

$$V = k' \frac{E_{in}}{\sigma_h} \quad (3.29)$$

$$\mu = \frac{E_{in}}{Nl} \quad (3.30)$$

とする。

摩擦エネルギー量  $E_{in} = \mu Nl$  より、

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial l}\right)_N dl + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_l dN \quad (3.31)$$

と全微分できる。

また、

$$\left(\frac{\partial E}{\partial l}\right)_N = \mu N = F \quad \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_l = \mu l \quad (3.32)$$

より、(3.31)は

$$dE = \mu N dl + \mu l dN \quad (3.33)$$

となる。また、(3.29)を全微分すると

$$dV = k' \frac{dE_{in}}{\sigma_h} = \frac{k'}{\sigma_h} \left\{ \left(\frac{\partial E}{\partial l}\right)_N dl + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_l dN \right\} \quad (3.34)$$

から、

$$dV = \frac{k}{\sigma_h} (Ndl + ldN) \quad (3.35)$$

となる。

ワット(W)は時間当たりのエネルギー量になるので、

$$W = \frac{\partial E_{in}}{\partial t} = \mu N \frac{\partial l}{\partial t} = \mu N v \quad (3.36)$$

ここで  $t$  は時間、 $v$  はスライド速度である。この式より摩擦試験での Power (W) は、摩擦係数に荷重とスライド速度を掛ければ求まる。

次に摩擦耗量  $V$  が時間の関数として、式(3.29)を時間  $t$  で微分する。ここで、硬度  $\sigma_h$  と荷重  $N$  は時間に対して変化しないとすると

$$\frac{dV}{dt} = \frac{k'}{\sigma_h} \frac{dE}{dt} = \frac{k'N}{\sigma_h} \left( \frac{\partial \mu}{\partial t} l + \mu \frac{\partial l}{\partial t} \right) \quad (3.37)$$

式(3.37)は、次のように書き換えられ

$$\frac{dV}{dt} = \frac{k'N}{\sigma_h} \left( \frac{\partial \mu}{\partial l} \frac{\partial l}{\partial t} l + \mu \frac{\partial l}{\partial t} \right) = \frac{k'N}{\sigma_h} \left( \frac{\partial \mu}{\partial l} l + \mu \right) v \quad (3.38)$$

となる。

図 3.13 は DLC 膜に対するアルミナの摩擦係数—スライド距離のグラフである。このグラフから分かるようにスライド距離が 100 m 以上では  $\partial \mu / \partial l = 0$  なので、(3.38)式は

$$\frac{dV}{dt} = \frac{k'}{\sigma_h} \frac{dE}{dt} = \frac{kN}{\sigma_h} \frac{\partial l}{\partial t} = \frac{kN}{\sigma_h} v \quad (3.39)$$

となり、摩擦係数が定常状態の時、摩擦率はスライド速度  $v$  に比例することがわかる。

図 3.13 内に摩擦係数—スライド距離曲線を拡大した部分図を示す。この拡大図から分かるように摩擦係数が微小に揺らいでいる。式(3.38)からこの摩擦係数の揺らぎ  $\partial \mu / \partial l$  は、摩擦耗率  $dV/dt$  の揺らぎによるものだと考えられる。

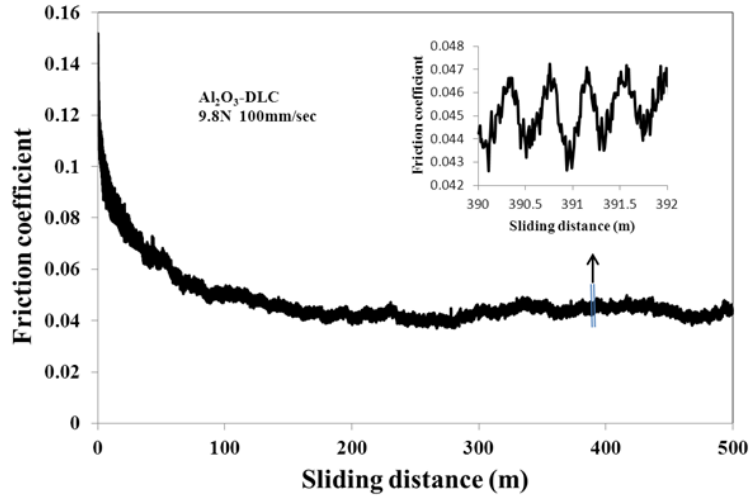


Fig. 3.13 Friction coefficient behavior of alumina ball against DLC film

次に摩耗量  $V$  が温度の関数として、式(3.29)を温度  $T$  で微分してみる。エネルギー  $E$  と硬度  $\sigma_h$  が温度の関数とすると、

$$\frac{dV}{dT} = k' \frac{\frac{\partial E}{\partial T} \cdot \sigma_h - E \frac{\partial \sigma_h}{\partial T}}{\sigma_h^2} = \frac{k' \frac{\partial E}{\partial T}}{\sigma_h} - \frac{E}{\sigma_h^2} \frac{\partial \sigma_h}{\partial T} \quad (3.40)$$

また、式(3.30)を温度で微分すると

$$\frac{d\mu}{dT} = \frac{\partial E}{Nl} \quad (3.41)$$

なので、式(3.40)に式(3.41)を代入すると

$$\frac{dV}{dT} = \frac{k'}{\sigma_h} Nl \frac{\partial \mu}{\partial T} - \frac{E}{\sigma_h^2} \frac{\partial \sigma_h}{\partial T} = \frac{V}{\mu} \frac{\partial \mu}{\partial T} - \frac{\sigma_h V}{k'} \frac{1}{\sigma_h^2} \frac{\partial \sigma_h}{\partial T} \quad (3.42)$$

より、

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dT} = \frac{1}{\mu} \frac{\partial \mu}{\partial T} - \frac{1}{k' \sigma_h} \frac{\partial \sigma_h}{\partial T} \quad (3.43)$$

と変数分離の式に変形できる。一般に  $\partial \sigma_h / \partial T < 0$ 、 $\partial \mu / \partial T > 0$  なので、温度が上昇すると摩耗量も増加することが式(3.43)で示された。

### 3.4 摩耗試験

ここでは、DLC 膜と相手材の試験方法について説明する。摩耗試験は、第 2 章で構造解析した DLC 膜及び窒素添加 DLC 膜を使用した。相手材ボールは、径  $\Phi 4.8$  mm、材質は軸受材として良く使われる SUJ2 鋼（炭素鋼：以後 SUJ2 と表記）、SUS440C 鋼（ステンレス鋼：以後 SUS440C と表記）及びアルミナを用いた。摩耗試験材の組み合わせの表記は以後、SUJ2 鋼-DLC 膜は SUJ2-DLC、SUS440C 鋼-DLC 膜は SUS440C-DLC、アルミナ-DLC 膜は、アルミナ-DLC とする。

ボールは、アセトンで 3 分間、次にエタノールで 3 分間超音波洗浄をした後、温度 50 °C で 30 分間乾燥させ、乾燥後すぐにボールオンディスクにマウントし試験を行った。摩耗試験の環境は、大気中でオイルフリーの状態、温度 20 ~ 25 °C、湿度 10 ~ 20 % である。荷重は 1 ~ 20 N、スライド速度が 25, 50, 75, 100 mm/sec、スライド距離は最長 1000 m で行った。摩耗試験中の摩擦エネルギー量は、前節 3.3.3 で述べた方法で求めた。

#### 3.4.1 材料特性

表 3.1 に摩耗の相手材としての鋼材(SUJ2, SUS440C)<sup>(10),(11)</sup>、アルミナの組成及び構造を示す。SUJ2 は高炭素クロム鋼で、一般的によく使われている転がり軸受け鋼である。SUS440C はマルテンサイト系ステンレスで、高温軸受け鋼として使われ、200 °C 程度の高温、あるいは耐食性が必要とされる環境で使用されている。アルミナは、高温、腐食領域等更に環境が厳しいところでの使用が可能であるが、コストが高い、脆性破壊による耐久性に問題があり使用領域は限られている。

表 3.2 にはビッカース計で測定した硬度を示す。鋼材のボール硬度は、マイクロビッカースで測定した。ボールは樹脂に埋め込まれ断面切断し、その断面を研磨紙で綺麗に磨いた後、荷重 100 g で硬度測定を行った。測定数は 10 点で、その平均硬度を求めた。その結果 SUJ2 と SUS440C のビッカース硬度はほぼ同じであった。アルミナの硬度データは MIL データシートを参照した。また、硬度は GPa 表示も併記している。



Table 3.1 Elemental composites of SUJ2, SUS440C and alumina balls

Ball	Material	Crystal Structure	Fe (%)	C (%)	Cr (%)	Ni (%)	Si (%)	Al (%)	O (%)
SUJ2	Carbon steel	BCC	98	1	1	-	0.25		
SUS440C	Stainless steel	BCC	82	1	17	-	0.25		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alumina	Trigonal crystal	-	-	-	-	-	54	48

Table 3.2 Vickers hardnesses of SUJ2, SUS440C and alumina balls

Ball	Vickers Hardness (kgf/mm <sup>2</sup> )	Hardness (GPa)
SUJ2	846	8.3
SUS440C	867	8.5
alumina	1450	14.2

### 3.4.2 DLC 膜摩耗量測定法

摩耗試験後、DLC 膜の摩耗量の測定は、レーザー顕微鏡(KEYENCE 9500)で摩耗痕内の4箇所を測定し、DLC 膜摩耗痕のプロファイルをレーザー顕微鏡で測定した、評価データの一例を示す。最新のレーザー顕微鏡は、10 nm の分解能でプロファイルの断面積を正確に測定できる。DLC 膜の摩耗量は、4 点測定した摩耗断面積の平均に摩耗痕長さをかけて求めた。

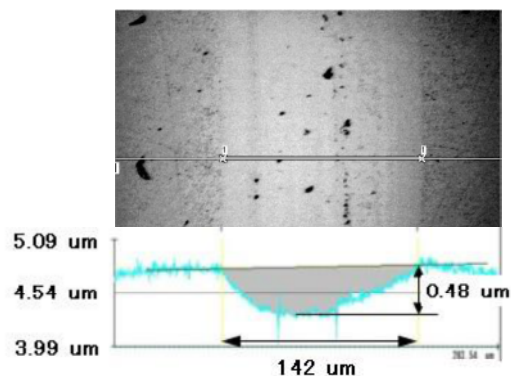


Fig. 3.14 Wear track profile of DLC film measured by the laser microscope after ball-on-disk test: load 19.6 N, Sliding length 200 m

### 3.4.3 ボールの摩耗量測定法

ボールの摩耗量は、摩耗痕の形状とボールの幾何学的形状の関係から求めた。この幾何学的関係を使う場合、摩耗痕が平らであることが前提となる。レーザー顕微鏡で測定した、鋼材ボールの摩耗痕の形状と高さプロファイルを図 3.15 に示す。このレーザー顕微鏡の高さプロファイルデータから、摩耗痕は水平であることがわかった。

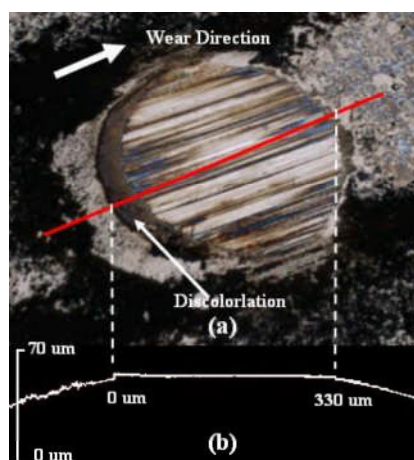


Fig. 3.15 Wear scar on steel ball by (a) optical, (b) depth profile by the laser microscope

ボールの摩耗痕は通常円である。また、レーザー顕微鏡のプロファイルのデータから摩耗痕は平らであることから、ボールの摩耗量は図 3.16 に示す摩耗痕とボールの幾何学的関係から求めることができ、その摩耗で失った量は、 $r$  = ボール半径、 $s$  = 摩耗痕半径とすると、

$$\text{Wear loss} = \pi \cdot \int_0^s \frac{x^3}{\sqrt{r^2 - x^2}} dx = \frac{\pi}{3} \cdot \left( 2r^3 - \sqrt{r^2 - s^2} \cdot (2r^2 + s^2) \right) \quad (3.44)$$

で表せる。

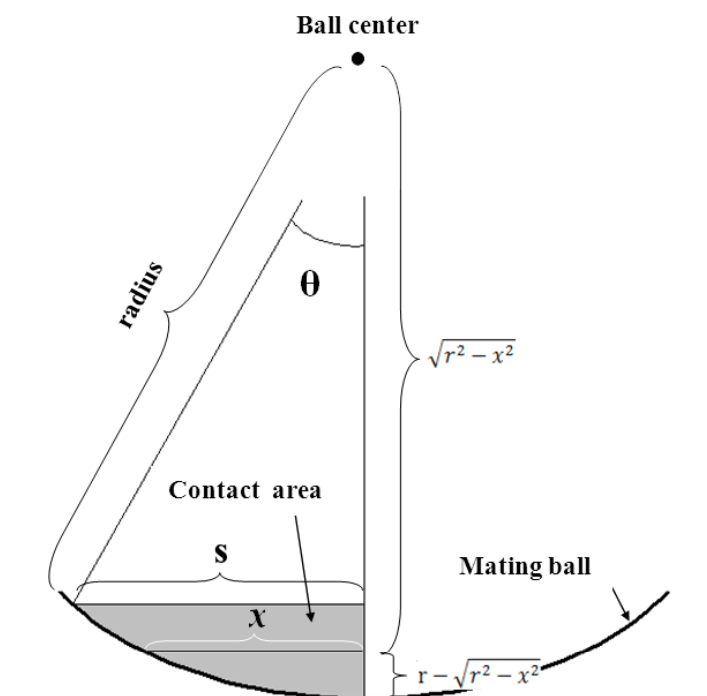


Fig. 3.16 Geometric relationship between the ball shape and the scar diameter

#### 3.4.4 DLC膜に対する摩擦係数

図 3.17 は、SUJ2、SUS440C、アルミナを、DLC 膜を相手材として荷重 9.8 N、スライド速度 100 mm/sec の条件で摩耗した時の、摩擦係数—スライド距離グラフを示す。この図からわかるように鋼材の摩擦係数は大きく、挙動も不安定だった。SUJ2 の摩擦係数は、摩耗試験開始すぐに 0.4 以上を超えるスパイク的な上昇が生じた後、すぐに 0.2 まで落ち着くが、スライド距離が増加するにしたがって摩擦係数は上昇していき 0.3 ~ 0.4 間でふらついた。SUS440C も同じように試験開始早々スパイク的な上昇が生じた後、0.2 まで落ち着き、スライド距離が増加するとともに摩擦係数は下がっていった。それに対してアルミナの摩擦係数は、0.05 程度で低く安定していた。

図 3.18 は試験後の各相手材ボールの摩耗痕を光学顕微鏡で観察した写真である。鋼材の SUJ2、SUS440C は大きく摩耗しているのに対して、アルミナの方はほとんど摩耗していないことがわかった。これはアルミナが固く、鉄と違って炭素と反応しないため、ほとんど摩耗しないと考えられる。エネルギー法で摩耗挙動を評価する場合、摺動部の 2 体のうち 1 体だけにエネルギーが使われる方が解析しやすい。そこで、DLC 膜の摩耗挙動を評価する場合は、相手材にアルミナを使用した。

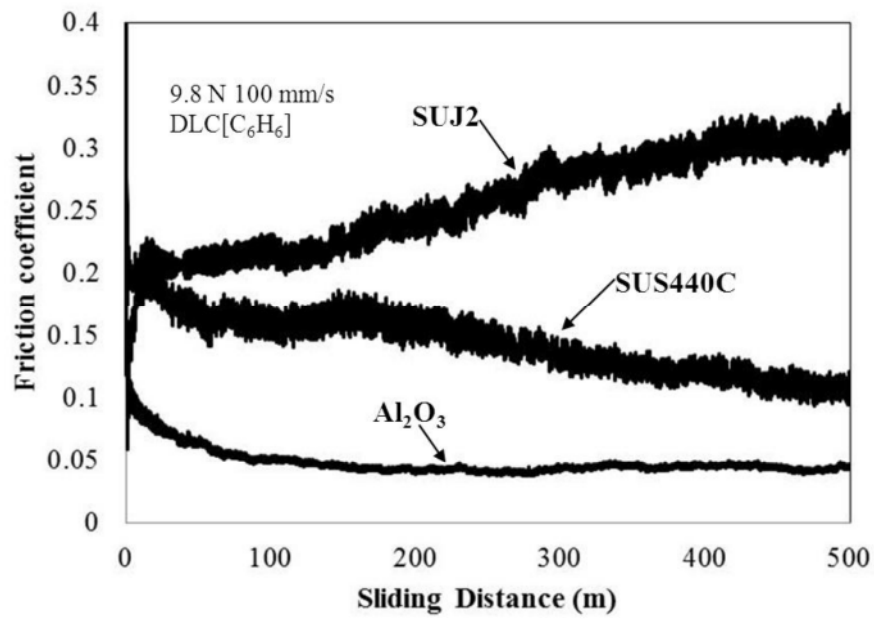


Fig. 3.17 Friction coefficient-sliding distance data of SUJ2 (carbon steel), SUS440C (stainless steel) and alumina balls against DLC films

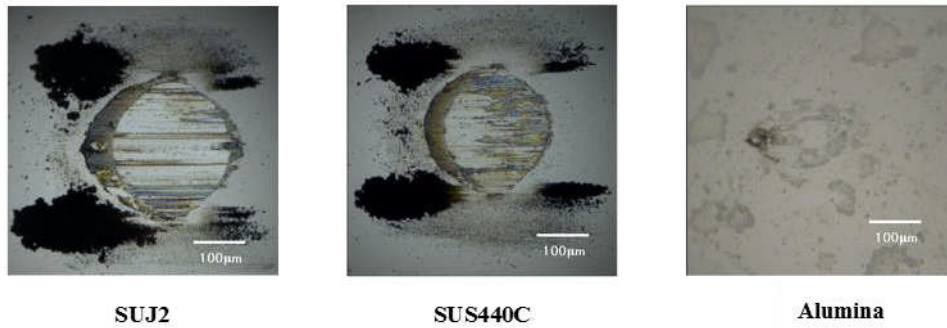


Fig. 3.18 Optical images of the wear scars of SUJ2 (carbon steel), SUS440C (stainless steel) and alumina balls against DLC films

### 3.5 小括

摩擦・摩耗挙動をエネルギー的に評価できるよう摩擦エネルギーの測定方法、評価式を考案した。その結果以下の事が明らかになった。

- 1) Holm – Archard の式を変形し、摩耗量－エネルギー式  $V = k' E_{in} / \sigma_h$  ( $k'$ : 摩耗係数、 $E_{in}$ : 摩擦エネルギー量、 $\sigma_h$ : 硬度)を求めた。
- 2) ボールオンディスク法で得られる摩擦係数－スライド距離のグラフの面積に荷重の積を掛けた値は、摩耗試験に生じた摩擦エネルギー量となる。この摩擦エネルギー量はボールオンディスクのモーターから供給される。
- 3) 摩擦係数のエネルギー表記は、 $\mu = E_{in} / NL$  ( $E_{in}$ : 摩擦エネルギー量、 $N$ : 荷重、 $L$ : スライド距離)で表される。

摩耗量－エネルギー式、摩擦係数－エネルギー式を基本方程式とし、これらの式を熱力学的あるいは時間、温度の偏微分展開することにより、摩耗率とスライド速度、及び摩耗率と温度の関係式を導き出した。このような関係式は今まで出されたことがなく、これらの式を使うことによって、摩耗挙動がより解析的に理解可能となった。

摩擦エネルギーの消費モードは、1) 摩擦熱: $E_h$ 、2) 摩耗に消費されるエネルギー: $E_w$ 、3) 弾性ひずみエネルギー: $E_e$ 、4) 塑性エネルギー: $E_p$ 、5) 化学エネルギー: $E_c$  に分類できると考えられる。摩擦エネルギー量がわかれば、どのような摩耗挙動にどれだけエネルギーが使われるのか等、摩擦・摩耗挙動をエネルギー的に解析、評価可能となる。特に摩擦熱に使われるエネルギーを同定できれば、摺動面での温度が推定可能になり、この摺動面での温度上昇による、摩耗特性の影響が解明できるようになる。たとえば、温度上昇による組織変化で生じる材料特性の劣化、熱膨張係数の差による熱応力ひずみの蓄積、熱膨張による最適クリアランスの不適合が、この摩擦熱評価を使うことによって予測できるようになるため、摺動部の最適な設計が可能となる。次章では、これら消費モードの定量化を行い、摺動面でどれだけ温度が上昇するのか明らかにする。

### 第3章 参考文献

- (1) 田中 久一郎； 摩擦のおはなし 日本規格協会
- (2) R. Holm; Electric Contact (1946), pp.214
- (3) J.F. Archard, The temperature of rubbing surfaces, *Wear*, Vol.2, (1959), pp.438-455
- (4) K.Hokkirigawa, K.Kato, An experimental and theoretical investigation of ploughing, cutting and wedge formation during abrasive wear, *Tribology International*, Vol. 21, (1988), pp.51-57
- (5) S.Miyake, Tribological properties of hard carbon films: extremely low friction mechanism of amorphous hydrogenated carbon films and amorphous hydrogenated SiC films in vacuum,, *Surface Coating and Technology*, Vol.54-55, (1992), pp.563-569
- (6) F.P. Bowden and D. Tabor, *The Friction and Lubrication of Solids*, (1954), Oxford
- (7) M. M. Khrushchov, A new method for the determination of wear of machine parts, *Wear*, Vol.3, (1960), pp.60-71
- (8) M. M. Khrushchov, Wear measurement with the aid of scintillation suppression,,*Wear* Vol.23, (1973), pp.225-229
- (9) M. M. Khrushchov, A method of testing the wearing ability of finished steel surfaces, *Wear* Vol.26, (1973), pp.45-51
- (10) M. M. Khrushchov, Principles of abrasive wear, *Wear*, Vol.28, (1974), pp.69-88
- (11) E.Robinowicz, The Determination of the Compatibility of Metals through Static Friction Tests, *ASLE Transactions*, Vol.14, (1971), pp.198-205
- (12) トライボロジーハンドブック：日本トライボロジー学会
- (13) V. L. Popov; *Contact Mechanics and Friction*, (2010), pp. 271-284, Springer
- (14) E.Robinowicz; *Friction and wear of materials*, John Wiley & Sons, inc., (1995)
- (15) T. O. Mulhearn, L. E. Samuels, The abrasion of metals: A model of the process, *Wear*, Vol.5, (1962), pp.478-498
- (16) Dorner-Reisel, L.Kubler, G.Irmer, G.Reisel, V.Klemm, E. Muller, Characterisation of nitrogen modified diamond-like carbon films deposited by radio-frequency plasma enhanced chemical vapour deposition, *Diamond & Related Materials*, Vol.14, (2005), pp.1073-1077
- (17) A. Beheshti, M. M. Khonsari, A Thermodynamic Approach for Prediction of Wear Coefficient Under Unlubricated Sliding Condition, *Tribology Letters*, Vol.38, (2010), pp.347-354
- (18) S. Jahanmir: *International Conference on Fundamentals of Tribology* Cambridge, Mass., (1980), pp.455
- (19) P.Kallas, Indentation energy and abrasive wear of metals, *Wear*, Vol.198, (1996), pp.77-85

- (20) J.F. Archard, The temperature of rubbing surface, *Wear*, Vol.2, (1959), pp.438-455
- (21) D. Majcherczak, P. Dufrenoy and Y. Berthier Tribological, thermal and mechanical coupling aspects of the dry sliding contact, *Tribology International*, Vol.40, (2007), pp.834-843
- (22) H. Mohrbacher, B. Blanpin, J. P. Celis and J. R. Roos (1995), Frictional Behaviour of Diamond-like carbon and diamond coatings in oscillating sliding, *Surface and Coatings Technology*, Vol.62, (1993), pp.583-588
- (23) H. Mohrbacher, J.P. Celis, and J. R. Roos, Laboratory testing of displacement and load induced fretting, *Tribology International*, Vol.28, (1995), pp.269-278
- (24) H. Mohrbacher, and J. P. Celis, Friction mechanisms in hydrogenated amorphous carbon coatings, *Diamond and Related Materials*, Vol.4, (1995), pp.1267-1270
- (25) S. Fouvry, P. Kapsa, L. Vincent, Fretting behaviour of hard coatings under high normal load, *Surface and Coatings Technology*, Vol.68-69, (1994), pp.494-499
- (26) S. Fouvry, P. Kapsa, L. Vincent, Analysis of sliding behaviour for fretting loadings: determination of transition criteria, *Wear*, Vol.185, (1995), pp.35-46.
- (27) S. Fouvry, P. Kapsa, L. Vincent, Wear analysis in fretting of hard coatings through a dissipated energy concept, *Wear*, Vol.200, (1996), pp.186-205
- (28) S. Fouvry, P. Kapsa, H. Zahouani, L. Vincent, Wear analysis in fretting of hard coatings through a dissipated energy concept, *Wear*, Vol.203-204, (1997), pp.393-403.
- (29) S. Fouvry, T. Liskiewicz, P. Kapsa, S. Hannel, E. Sauger, An energy description of wear mechanisms and its applications to oscillating sliding contacts, *Wear*, Vol. 255, (2003), pp.287-298
- (30) T. Liskiewicz, S. Fouvry, B. Wendler, Impact of variable loading conditions on fretting wear, *Surface and Coatings technology*, Vol.163-164, (2003), pp.465-471.
- (31) T. Liskiewicz, T., and S. Fouvry, Development of a friction energy capacity approach to predict the surface coating endurance under complex oscillating sliding conditions, *Tribology International*, Vol.38, (2005), pp.69-79i
- (32) Aghdam, A. B. and Khonsari, M. M., Prediction of wear in reciprocating dry sliding via dissipated energy and temperature rise, *Tribology Letters*, Vol.50, (2013), pp 365-378.
- (33) Leonard. B., Sadeghi. F., Shinde. S., and Mittelbach. M., A numerical and experimental investigation of fretting wear and a new procedure for fretting wear maps, *Tribology Transactions*, Vol.55, (2012), pp 313-324.



# 第4章

## DLC 膜と鋼材の 摩擦エネルギーの定量化

## 4.1 緒言

第 3 章では摩擦エネルギーを使って、摩耗挙動を評価する方法を提案した。このエネルギーは、設定された回転スピードで試料を回す摩耗試験機のモーターから供給され、摺動面での摩擦エネルギーとして消費される。この摩擦エネルギーは少なくとも 1) 摩擦熱、2) 摩耗に消費されるエネルギー、3) 弾性ひずみエネルギー、4) 塑性変形エネルギー、5) トライボレイヤーを形成する化学反応エネルギーに消費されると考えられる。この 5 つの各モードで、どれだけエネルギーが使われるか検討することは、摩耗現象を理解するうえにおいて重要である。たとえば、摺動接触面に発生する摩擦熱は、摺動体の硬度軟化を生じさせるため、摩耗挙動に大きく影響すると考えられる。しかしながら、摩擦エネルギー中の各摩擦・摩耗挙動モードに対するエネルギー消費量は、未だ不明な点が多い。摩耗現象をエネルギー量的に解析できれば、摩耗による無駄なエネルギーロスを削減できる技術開発に役立つことが期待される。

摩擦熱に関しては昔から多くの研究者によって評価が行われている。Quinn<sup>(1)</sup>は、接触面での局所的な温度上昇は 700 °C を超すと報告している。また Wang 等は<sup>(2)</sup>、52100 鋼に関してマイルド摩耗からシビア摩耗に変わるときの接触面温度は約 200 °C であることを示した。

摩擦熱に関する理論も古くから提案されており、1930 年代より Blok<sup>(3)(4)</sup>、Jaeger<sup>(5)</sup>、Archard 等<sup>(6)</sup>によって摩擦熱による温度上昇の研究が行なわれた。また熱エネルギーが分かっても、摩耗挙動は 2 体問題なので、それが評価材あるいは相手材にどれだけエネルギー量が流れたのか熱量を分割する必要がある。そのため、現在においても稼働接触部で発生する熱量が、固定部位と稼働部位でどれだけ熱量が配分されるかという分配関数が議論されている<sup>(7)</sup>。摩擦熱量のシミュレーションを行い、摺動領域の温度分布がどのようになっているかという研究もおこなわれているが、摩擦エネルギーすべてが摩擦熱になるという仮定でシミュレーションを行っている。適切なシミュレーション結果を得るには、摩擦エネルギーの内何%が摩擦熱に使われるのか知る必要がある。

この摩擦熱により、材料特性の劣化、ここでは DLC 膜は 400 °C 以上になると、結晶構造が変化し軟化が生じること、鋼材は発熱温度により軟化を生じることから、摩擦熱による摩擦・摩耗特性の影響が重要だと考えた。そこで本章では、最初に摩耗で消費されるエネルギー、弾性ひずみエネルギー、塑性変形エネルギー、化学反応エネルギーの消費量を同定した。摩耗で消費されるエネルギーは、表面エネルギーに摩耗で生じた摩耗粉の面積をかけて評価できるので、ここでは“摩耗粉形成エネルギー量”と称した。弾性ひずみエネルギーは Hertz 理論を応用して求めた。塑性変形エネルギーは、鋼材の応力-ひずみ曲線から求め、化学反応エネルギーは鉄の酸化反応から推定した。摩擦熱エネルギーは、摩擦エネルギー量から各モードの消費エネルギーを引いて求めた。その熱エネルギー量を使って熱シミュレーションを行い、摺動面近傍での摩擦温度分布を明らかにした。更に実測値と熱分配関数で補正したシミュレーション値を比較し、シミュレーションの精度を確認した。

## 4.2 摩耗粉形成エネルギー量の評価

摩耗で消費されるエネルギーは、表面エネルギーに摩耗で新しく生じた表面積値、—ここでは、摩耗で発生した摩耗粉の全表面積—、を掛けた値と等価であると考えられる。この考えは、凝着摩耗における Holm-Archard の式が、摩耗粉が生じたときの表面エネルギーの増加から導き出せることから支持される<sup>(8)</sup>。そこで、最初に DLC 膜及び窒素添加 DLC 膜である N<sub>5.4</sub>DLC 膜、N<sub>7.3</sub>DLC 膜、N<sub>10.7</sub>DLC 膜の表面エネルギーを、クラック法を用いて求めた。

次に画像処理によって摩耗試験で生じた摩耗粉のサイズ分布を測定し、その摩耗粉サイズ分布から摩耗量に対する摩耗粉総面積を計算した。この摩耗粉総面積に表面エネルギーをかけた数値を、摩耗粉形成エネルギー量として摩耗による消費エネルギーを評価した。同じように、DLC 膜に対する鋼材の摩耗粉形成エネルギー量も、摩耗試験後の鋼材の摩耗粉のサイズ分布から摩耗粉総面積を推定し、その総面積と鋼材の表面エネルギーの積より求めた。

## 4.2.1 実験方法

### 4.2.1.1 摩耗試験

摩耗試験及び摩耗量測定は、第3章4項で詳しく述べた。DLC膜及び窒素添加DLC膜の摩耗試験の相手材はアルミナ、SUJ2及びSUS440Cの摩耗試験にはDLC膜を用いた。摩耗試験条件は、荷重9.8N、スライド速度100mm/sec、スライド距離1000mまで行った。

### 4.2.1.2 DLC膜及び窒素添加DLC膜の表面エネルギー測定

薄膜の靱性値は、通常のシャルピー法などは使えないため、単結晶シリコン基板上に成膜した被膜を、マイクロビッカース等の硬度評価装置を使用して規定の荷重で圧痕をつけ、その時に発生したクラック長さから評価する。測定方法は、(100)面のシリコン基板上に蒸着したDLC膜及び窒素添加DLC膜試料を、圧痕エッジから発生するクラック方向が、(011)と(0 $\bar{1}$ 1)面に入るようにマイクロビッカース試験機（アカシ MVK-G2500AT）にセットした後、100, 200, 300, 500 gf 荷重でそれぞれ3個の圧痕を付けた。4つの圧痕エッジから発生したクラック長さは、電子顕微鏡を用いて測長し、その3個×4本、計12本の平均のクラック長さから各DLC膜の表面エネルギーを求めた。

シリコン基板上に成膜した薄膜のクラック長から、表面エネルギーを算出する方法を以下に示す<sup>9)</sup>。

DLC膜をコーティングしたシリコン基板上に発生したクラックは、半円クラック（モードI）であると仮定する。また、薄膜と基板は完全に密着しているとし、Irwinの非線形で不可逆な破壊過程理論を用いて式を導き出した。この理論では破壊靱性は、

$$K_I = \sqrt{G_T E} \quad (4.1)$$

となる。ここで  $K_I$  は破壊靱性、 $E$  はヤング率、 $G_T$  は全破壊エネルギー（total work of fracture）である。

弾性あるいは脆性破壊の場合、破壊エネルギーは、単純に2つの新しい表面を作り出すエネルギー  $G_T=2\gamma$  となる。非弾性破壊の場合は、 $G_T=2\gamma+W_p$  となる。ここで  $\gamma$  は表面エネルギー、 $W_p$  は塑性変形あるいは相変態などの他の靱性の特性に影響する要因を含む。

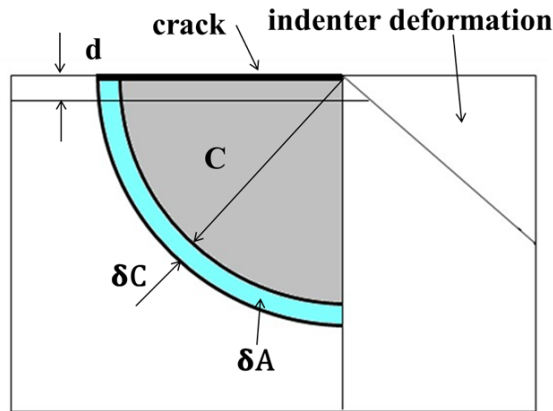


Fig. 4.1 Schematic side view of a radical in crack of a coating film and substrate configuration.

図 4.1 に基板上の薄膜に、圧痕を付けた場合の圧痕エッジから発生した、半円型クラックモデルを示す。ここで  $d$  は薄膜の厚さ、 $C$  はクラック長さ、 $\delta A$  はクラック長さが  $\delta C$  伸びた場合に増加したクラック面積を示す。通常の半円型クラックモデルの場合、圧痕点を中心にした半円クラックが基板側に生じた時の、基板表面上のクラック長さを  $2C$  とする。今回の場合は、大きな圧痕が中心に存在するため、図 4.1 に示すようにクラックは、圧痕エッジを起点に  $1/2$  円クラックが発生していると仮定し、各クラック長さを  $C$  とした。圧痕荷重の増加による破面の増加を  $\delta A$  とすると、仕事の増加量は、

$$G_T \delta A_T = G_f \delta A_f + G_s \delta A_s \quad (2)$$

となる。

ここで  $G_T$ ,  $G_f$ ,  $G_s$  はそれぞれ薄膜/基板系全体、薄膜、基板の破壊エネルギー、 $\delta A_T$ ,  $\delta A_f$ ,  $\delta A_s$  はそれぞれ薄膜/基板系全体、薄膜、基板の表面積増加を示す。また、 $f_f = \delta A_f / \delta A_T$ ,  $f_s = \delta A_s / \delta A_T$  とすると、式(4.2)は

$$G_T = f_f G_f + f_s G_s \quad (4.3)$$

と書き換えられる。図 4.1 からクラック長さが  $\delta C$  伸びた場合、クラック面積は  $\delta A$  増加するため

$$\frac{1}{2} \pi C \delta C G_T = \frac{1}{2} \pi C \delta C G_s + d \delta C (G_f - G_s) \quad (4.4)$$

この式は、

$$G_T = G_s + \frac{2d}{\pi C} (G_f - G) \quad (4.5)$$

と書き換えられる。

薄膜/基板系のヤング率の関係は、上式と同じ類推から

$$E_T = E_s + \frac{2d}{\pi C} (E_f - E_s) \quad (4.6)$$

で表される。ここで  $E_T$ ,  $E_f$ ,  $E_s$  はそれぞれ薄膜/基板系全体、薄膜、基板のヤング率である。

薄膜/基板系全体の破壊靱性値  $K_T$  は、

$$K_T = \sqrt{G_T E_T} = \sqrt{\left( G_s + \frac{2d}{\pi C} (G_f - G_s) \right) \left( E_s + \frac{2d}{\pi C} (E_f - E_s) \right)} \quad (4.7)$$

境界条件  $d=0$  の時、 $K_s = (G_s E_s)^{1/2}$ 、 $C = C_0$  を使って上式を整理すると、

$$\left[ \left( \frac{C_0}{C} \right)^3 - 1 \right] = \frac{2d}{\pi C} \left( \frac{G_f}{G_s} + \frac{E_f}{E_s} \right) \quad (4.8)$$

が得られる。

クラック測定値を使って  $[(C_0/C)^3 - 1] - 1/C$  のグラフを書き、その傾き  $a = 2d/\pi \cdot (G_f/G_s + E_f/E_s)$  の関係と、既知である  $G_s$ 、ナノインデントー評価から得られた  $E_s$  と  $E_f$ 、SEM の断面観察で得られた膜厚  $d$  を用いて  $G_f$  を求めた。

#### 4.2.1.3 摩耗粉全表面積測定

摩耗で発生した摩耗粉の表面積を評価するには、摩耗粉のサイズ分布を知る必要がある。そこでボールオンディスク試験後の DLC 膜基板上に残った摩耗粉の状態を電子顕微鏡 (FE-SEM) 1 万倍で 10 か所の写真を撮り、その写真を、画像処理 (Winroof) を使って 1 次粒子だけを選択して、摩耗粉の粒子サイズとその数を求めた。ここで、DLC 膜および窒素添加 DLC 膜とアルミナの摩耗の場合は、アルミナは摩耗されないことから、DLC 膜および窒素添加 DLC 膜上に残った摩耗粉は、ほとんど DLC 膜または窒素添加 DLC 膜から発生したものとした。SUJ2 及び SUS440C の摩耗粉に関しても、相手材の DLC 膜の摩耗が非常に少ないとして評価した。(第 5 章 5.3.2 で説明。)

## 4.2.2 実験結果

### 4.2.2.1 DLC 膜及び窒素添加 DLC 膜の摩耗粉形成エネルギー量

#### a) DLC 膜及び窒素添加 DLC 膜の表面エネルギー

図 4.2 (a)~(d)に、Si 基板及び Si 基板に成膜した DLC、N<sub>5.4</sub>DLC、N<sub>7.3</sub>DLC、N<sub>10.7</sub>DLC 膜に、各荷重で圧子を打ち込んだ時の圧痕と、そのエッジから発生したクラックの SEM 写真を示す。各クラック長は SEM に付随しているマイクロスケールを用いて測定した。

得られたクラック長を使って、式(4.8)に基づく  $[(C_0/C)^3-1]-1/C$  のプロットしたものを図 4.3 に示す。ここで C<sub>0</sub> は Si 基板単体でのクラック長である。式(4.8)からこのプロットの傾き a は、

$$a = \frac{2d}{\pi} \left( \frac{G_f}{G_s} + \frac{E_f}{E_s} \right) \quad (4.9)$$

となるので、図 4.3 から得られたプロットの傾きと、膜厚、シリコン基板の標準値  $G_s = 2\gamma = 3.04 \text{ J/m}^2$ 、 $E_s = 180 \text{ GPa}$ 、 $E_f$  はナノインデントで求めた各 DLC 膜のヤング率、及び膜厚を使って  $G_f$  を計算し  $G_f = 2\gamma$  の関係から表面エネルギー  $\gamma$  を求めた。その評価結果を表 4.1 に示す。

この結果からわかるように、表面エネルギーは、窒素添加量が多くなると増加しており、特に N<sub>7.3</sub>DLC 膜の表面エネルギーは、突出して大きい値を示した。実際、圧痕の SEM 写真を見ても、N<sub>7.3</sub>DLC 膜のクラック長は他のクラック長に比べてかなり短いことがわかる。

Table 4.1 Surface energy of DLC and nitrogenated DLC films

Film	Young's modulus (GPa)	gradient	$\gamma$ (J/m <sup>2</sup> )
Si (substrate)	180		
DLC	263	$5.66 \times 10^{-5}$	548
N <sub>5.4</sub> DLC	221	$1.02 \times 10^{-5}$	821
N <sub>7.3</sub> DLC	193	$4.69 \times 10^{-5}$	2470
N <sub>10.7</sub> DLC	173	$5.66 \times 10^{-5}$	749

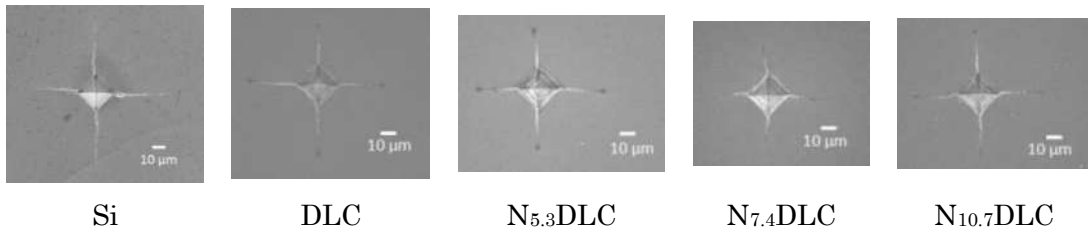


Fig. 4.2 (a) SEM images of cracks generated from edges of indentation mark on Si and DLCs films: Load 500g

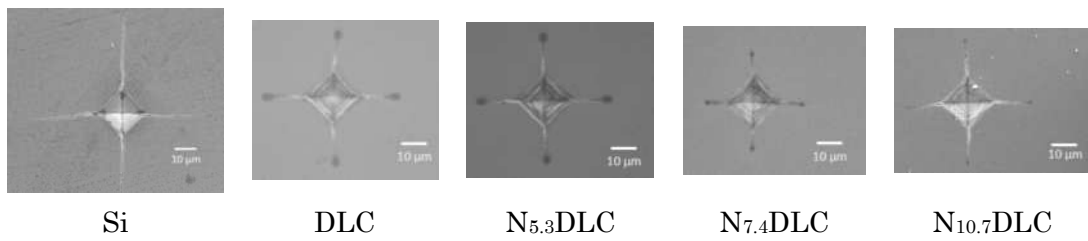


Fig. 4.2 (b) SEM images of cracks generated from edges of indentation mark on Si and DLCs films: Load 300g

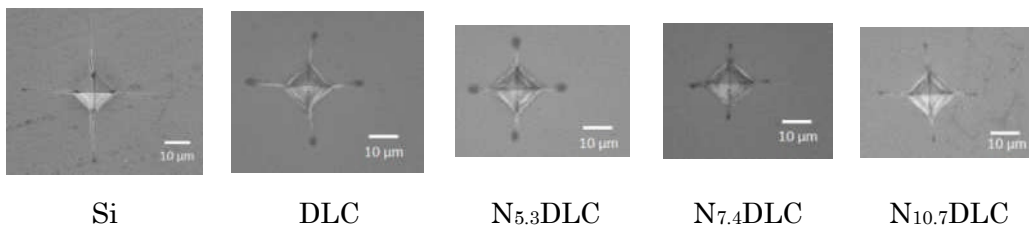


Fig. 4.2 (c) SEM images of cracks generated from edges of indentation mark on Si and DLCs films: Load 200g

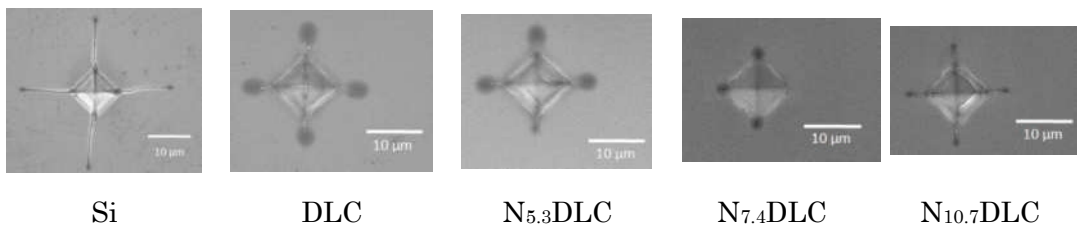


Fig. 4.2 (d) SEM images of cracks generated from edges of indentation mark on Si and DLCs films: Load 100g



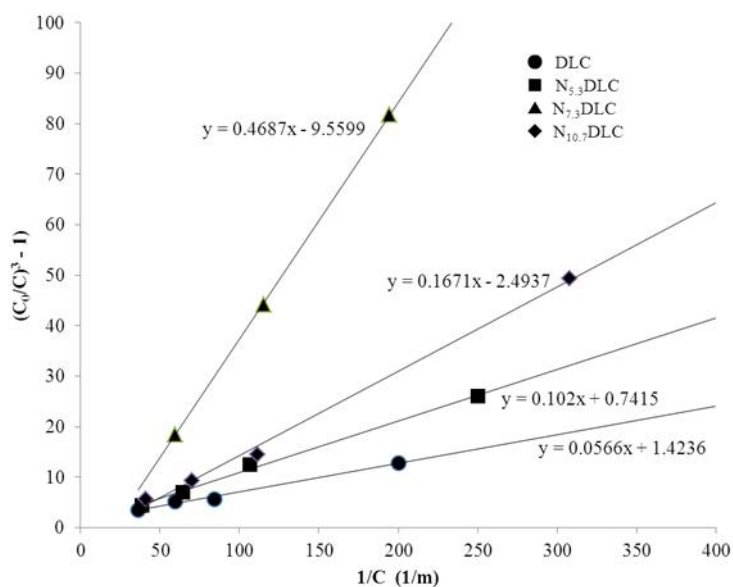
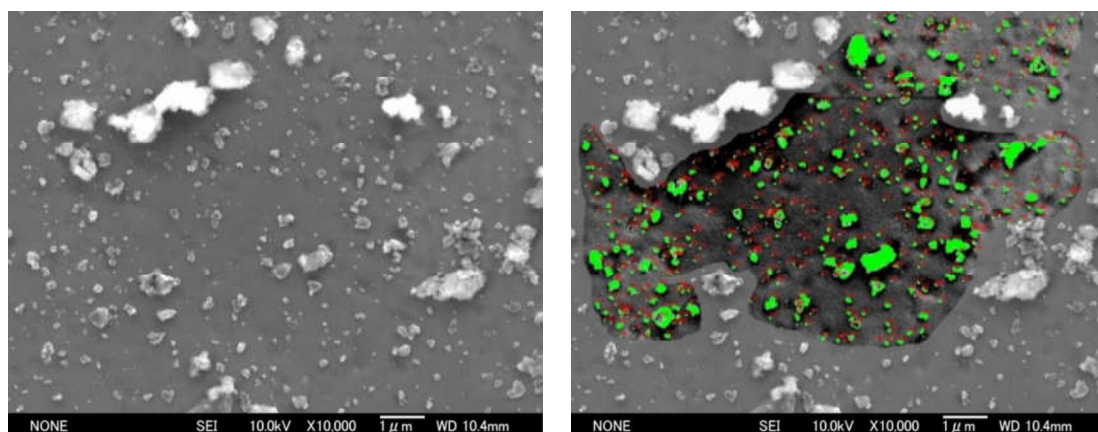


Fig. 4.3 Gradient  $a$  obtained by crack length data from DLC films on Si

#### b) DLC 膜及び窒素添加 DLC 膜の摩耗粉サイズ分布

摩耗で発生した摩耗粉の表面積を調べるため、画像処理技術を使い各摩耗試験条件で発生した摩耗粉の一次粒子の摩耗粉サイズ分布を求めた。図 4.4 (a) に  $N_{5.4}$ DLC 膜上の摩耗粉の状態、図 4.4 (b)に凝集した二次摩耗粉を評価しないようにマニュアルで一次粒子領域を選び、画像処理ソフトで粒子サイズを評価した写真を示す。摩耗粉の SEM 写真は、サンプルごと 10 か所取り、その 10 か所合計の摩耗粉分布データを求めた。



(a) SEM image of wear particles on  $N_{5.4}$ DLC film (b) Image analysis of initial wear particles

Fig. 4.4 Image analyses of wear particles on  $N_{5.4}$ DLC film generated by tribo-test

図 4.5 (a)~(d)は、それぞれ DLC, N<sub>5.4</sub>DLC、N<sub>7.3</sub>DLC、N<sub>10.7</sub>DLC 膜の画像処理測定後の粒子サイズ分布を示すヒストグラムである。摩耗粉はいびつな形をしているが、粒子サイズは円相当形状として摩耗粉の円相当直径を求めた。倍率 1 万倍で摩耗粉写真を撮った時の画像処理の最小検知サイズは 10 nm であり、10 nm から 1 μm まで 10 nm 刻みでの分布図を作成した。これらのグラフを見てわかるように、どの DLC 膜も摩耗粉 10 nm 最小サイズの数が最も多く、粒子径が大きくなるほどサイズ数は少なくなる指数分布を示した。

次に摩耗粉サイズ分布を用い、摩耗粉量に対する摩耗粉表面積を求めた。その求め方は、まず円相当サイズ 10 nm 単位区分ごとの 1 個の摩耗粉の体積と表面積を求めた。この体積と表面積に、その区間に存在した粒子数をかけて、その区間での部分体積と部分表面積を求めた。この部分体積と部分表面積を全区分で足し合わせて、サイズ分布図に対する表面積/体積比を求めた。表 4.2 に、DLC 膜および窒素添加 DLC 膜の摩耗粉サイズ分布図から求めた摩耗粉の体積と、それに対する表面積の関係を示す。

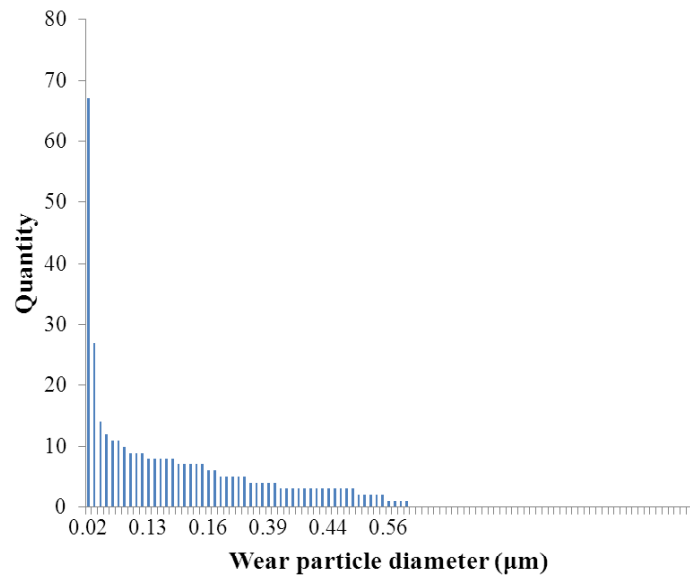


Fig. 4.5 (a) Wear particle size distribution of DLC film against alumina ball.

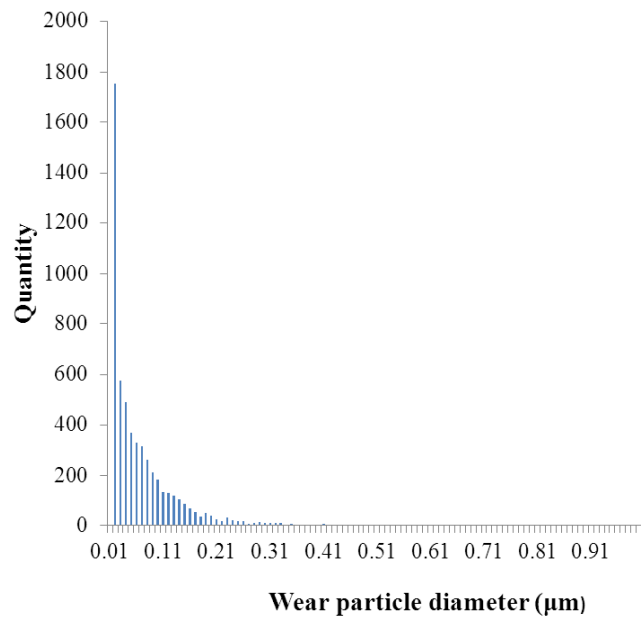


Fig. 4.5 (b) Wear particle size distribution of N<sub>5.4</sub>DLC film against alumina ball.

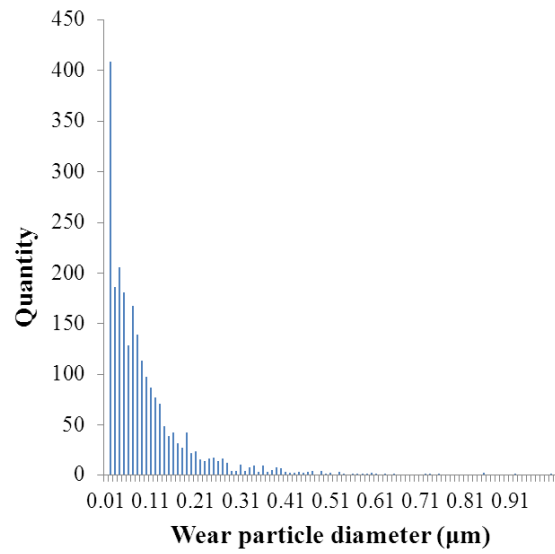


Fig. 4.5 (c) Wear particle size distribution of N<sub>7.3</sub>DLC film against alumina ball.

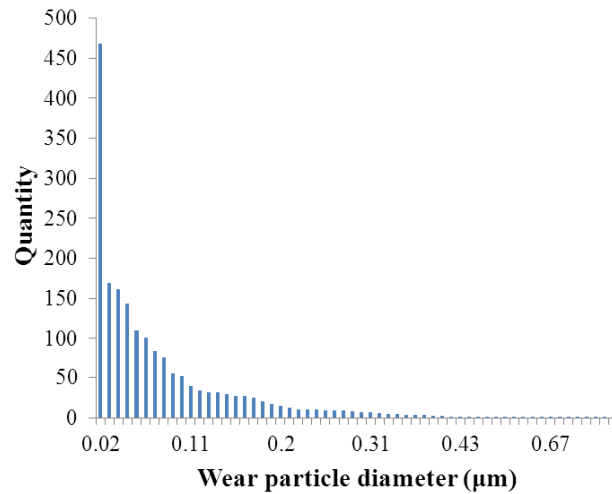


Fig. 4.5 (d) Wear particle size distribution of N<sub>10.7</sub>DLC film against alumina ball.

Table 4.2 Volume/surface area ratio of wear particles obtained from wear particle size distributions for DLC and nitrogenated DLC films

Specimen	Volume ( $\mu\text{m}^3$ )	Surface area ( $\mu\text{m}^2$ )	Surface area/volume
DLC	4.71	73.2	15.5
N <sub>5.4</sub> DLC	6.61	170	25.7
N <sub>7.3</sub> DLC	8.49	147	17.3
N <sub>10.7</sub> DLC	6.05	105	17.3

### c) DLC 膜及び窒素添加 DLC 膜の摩耗粉形成エネルギー量

摩耗粉による増加表面積は、摩耗粉サイズ分布図で求めた摩耗粉の面積/体積比を摩耗量にかけて求めた。この増加表面積（摩耗粉の総表面積）と表面エネルギーの積を取り、摩耗粉形成エネルギー量(Wear particle creation energy: WPCE)を求めた。表 4.3～4.6 には、それぞれ DLC, N<sub>5.4</sub>DLC, N<sub>7.3</sub>DLC, N<sub>10.7</sub>DLC 膜を、今回の摩耗条件下で、アルミナボールで摩耗した時に発生した摩擦エネルギー量、その時の摩耗量、摩耗粉総表面積、その摩耗粉総表面積と表面エネルギーをかけて得られた摩耗粉形成エネルギー量の評価結果を示す。摩耗量、表面積の単位は、ジュール計算をわかりやすくするため、また DLC 膜の摩耗量の少なさを直感的に理解するため  $\mu\text{m}$  単位と m 単位、両方の表記で表した。

これらの結果より、DLC 膜および窒素添加 DLC 膜の摩耗粉形成エネルギー量は、摩擦エネルギー量に比べて数 ppm 程度と非常に小さいことがわかった。これは、摩擦エネルギー量に対して DLC 膜の摩耗量が非常に小さいからである。

Table 4.3 Wear energy of DLC film obtained by a product of the estimated wear particle surface area and measured surface energy in terms of input energy generated in each tribo-test

Input energy (J)	Wear volume		Surface area		Wear Particle creation energy (J)	Wear/Input ratio
	( $\mu\text{m}^3$ )	( $\text{m}^3$ )	( $\mu\text{m}^2$ )	( $\text{m}^2$ )		
84	$2.45 \times 10^4$	$2.45 \times 10^{-14}$	$3.80 \times 10^5$	$3.80 \times 10^{-7}$	$1.04 \times 10^{-4}$	$1.24 \times 10^{-6}$
126	$7.52 \times 10^4$	$7.52 \times 10^{-14}$	$1.17 \times 10^6$	$1.17 \times 10^{-6}$	$3.21 \times 10^{-4}$	$2.54 \times 10^{-6}$
177	$1.16 \times 10^5$	$1.16 \times 10^{-13}$	$1.80 \times 10^6$	$1.80 \times 10^{-6}$	$4.96 \times 10^{-4}$	$2.80 \times 10^{-6}$
235	$2.24 \times 10^5$	$2.24 \times 10^{-12}$	$3.47 \times 10^6$	$3.47 \times 10^{-5}$	$9.56 \times 10^{-4}$	$4.07 \times 10^{-6}$

Table 4.4 Wear energy of N<sub>5.4</sub>DLC film obtained by a product of the estimated wear particle surface area and measured surface energy in terms of input energy generated in each tribo-test

Input energy (J)	Wear volume		Surface area		Wear particle creation energy (J)	Wear/Input ratio
	( $\mu\text{m}^3$ )	( $\text{m}^3$ )	( $\mu\text{m}^2$ )	( $\text{m}^2$ )		
292	$2.74 \times 10^5$	$2.74 \times 10^{-13}$	$7.04 \times 10^6$	$7.04 \times 10^{-6}$	$2.89 \times 10^{-3}$	$9.90 \times 10^{-6}$
530	$4.00 \times 10^5$	$4.00 \times 10^{-13}$	$1.03 \times 10^7$	$1.03 \times 10^{-5}$	$4.22 \times 10^{-3}$	$7.96 \times 10^{-6}$
865	$6.97 \times 10^5$	$6.97 \times 10^{-13}$	$1.79 \times 10^7$	$1.79 \times 10^{-5}$	$7.35 \times 10^{-3}$	$8.50 \times 10^{-6}$
1463	$9.67 \times 10^5$	$9.67 \times 10^{-13}$	$2.49 \times 10^7$	$2.49 \times 10^{-5}$	$1.02 \times 10^{-2}$	$6.97 \times 10^{-6}$

Table 4.5 Wear energy of N<sub>7.3</sub>DLC film obtained by a product of the estimated wear particle surface area and measured surface energy in terms of input energy generated in each tribo-test

Input energy (J)	Wear volume		Surface area		Wear particle creation energy (J)	Wear/Input ratio
	( $\mu\text{m}^3$ )	( $\text{m}^3$ )	( $\mu\text{m}^2$ )	( $\text{m}^2$ )		
137	$1.76 \times 10^5$	$1.80 \times 10^{-13}$	$3.04 \times 10^6$	$3.04 \times 10^{-6}$	$3.76 \times 10^{-3}$	$3.74 \times 10^{-5}$
559	$5.07 \times 10^5$	$5.10 \times 10^{-13}$	$8.77 \times 10^6$	$8.77 \times 10^{-6}$	$1.08 \times 10^{-2}$	$1.94 \times 10^{-5}$
1141	$8.84 \times 10^5$	$8.80 \times 10^{-13}$	$1.53 \times 10^7$	$1.53 \times 10^{-5}$	$1.89 \times 10^{-2}$	$1.66 \times 10^{-5}$
1440	$9.97 \times 10^5$	$9.80 \times 10^{-13}$	$1.72 \times 10^7$	$1.72 \times 10^{-5}$	$2.13 \times 10^{-2}$	$1.48 \times 10^{-5}$

Table 4.6 Wear energy of N<sub>10.7</sub>DLC film obtained by a product of the estimated wear particle surface area and measured surface energy in terms of input energy generated in each tribo-test

Input energy (J)	Wear volume		Surface area		Wear particle creation energy (J)	Wear/Input ratio
	( $\mu\text{m}^3$ )	( $\text{m}^3$ )	( $\mu\text{m}^2$ )	( $\text{m}^2$ )		
332	$4.94 \times 10^5$	$4.94 \times 10^{-13}$	$8.60 \times 10^6$	$8.6 \times 10^{-6}$	$3.22 \times 10^{-3}$	$9.70 \times 10^{-6}$
720	$9.19 \times 10^5$	$9.19 \times 10^{-13}$	$1.60 \times 10^6$	$1.60 \times 10^{-5}$	$5.99 \times 10^{-3}$	$8.32 \times 10^{-6}$
923	$1.28 \times 10^6$	$1.28 \times 10^{-12}$	$2.23 \times 10^7$	$2.23 \times 10^{-5}$	$8.34 \times 10^{-3}$	$9.04 \times 10^{-6}$
1238	$1.55 \times 10^6$	$1.55 \times 10^{-12}$	$2.70 \times 10^6$	$2.70 \times 10^{-5}$	$1.01 \times 10^{-2}$	$8.16 \times 10^{-6}$

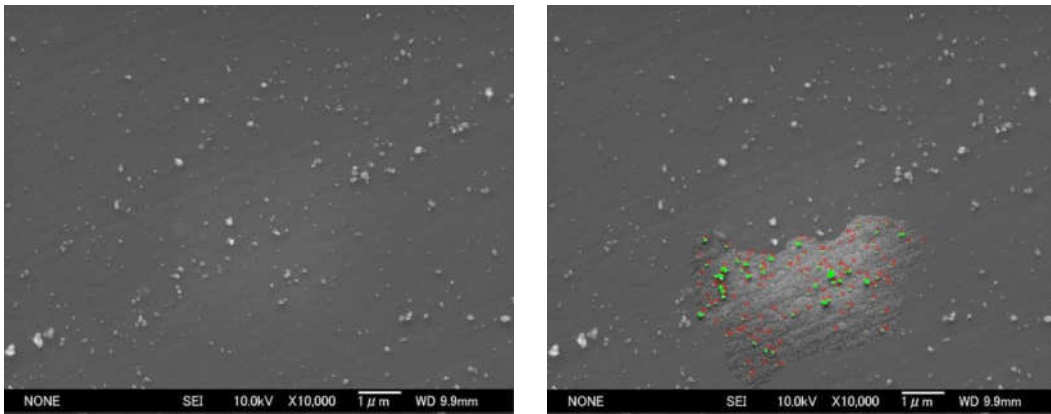
#### 4.2.2.2 SUJ2 及び SUS440C の摩耗粉形成エネルギー量

SUJ2 及び SUS440C の摩耗粉の総面積は、DLC 膜はほとんど摩耗されていないとして、DLC 膜上の鋼材の摩耗粉のサイズ分布を画像処理によって求め、窒素添加 DLC 膜の時と同じように、サイズ分布から得られた摩耗粉の面積/体積比に摩耗量をかけて求めた。その摩耗粉総面積と表面エネルギーの積から、摩耗粉形成エネルギー量を算出した。鋼材の表面エネルギーについては、文献値から鋼材の表面エネルギー  $20 \text{ J/m}^2$  を使用した<sup>(10)</sup>。

##### a) SUJ2 及び SUS440C の摩耗粉サイズ分布

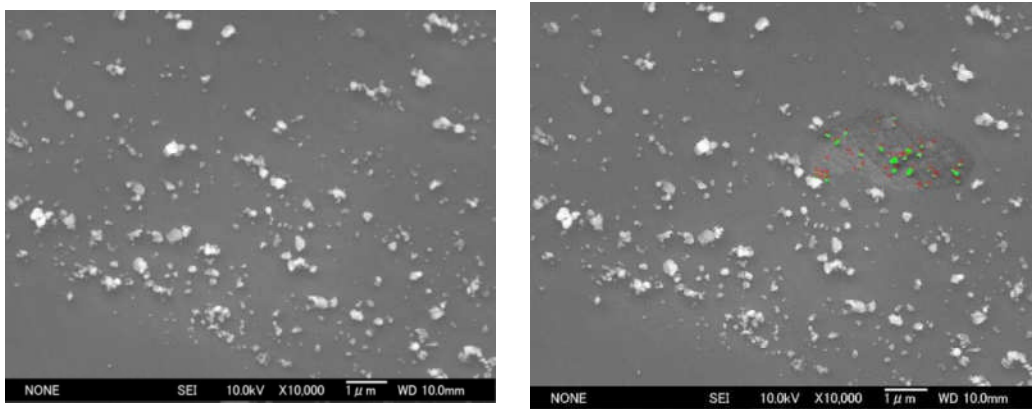
摩耗粉を FE-SEM 1 万倍で 10 か所の写真を撮り、Winroof を使って一次粒子の領域を手動で選んで画像処理し、その摩耗粉の粒度分布を測定した。図 4.6 (a) に FE-SEM で観察した DLC 膜上の SUJ2 の摩耗粉、図 4.6 (b) は一次粒子の画像解析を示す。

同様に図 4.7 (a)、(b) は、それぞれ SUS440C の FE-SEM 観察での DLC 膜上の摩耗粉及び一次粒子の画像解析を示す。画像処理で得られた SUJ2 及び SUS440C の摩耗粉粒度分布のヒストグラムを図 4.8 (a)、(b) に示す。DLC 膜摩耗粉解析と同じようにこの粒度分布のデータから、摩耗粉体積に対する表面積の割合を求めた。その結果を表 4.7 に示す。



(a) SEM image of wear particles of SUJ2 (b) Image analysis of wear particles of SUJ2

Fig. 4.6 Image analysis of wear particles of SUJ2 generated by tribo-test



(a) SEM image of wear particles of SUS440C (b) Image analysis of wear particles of SUS440C

Fig. 4.7 Image analysis of wear particles of SUS440C generated by tribo-test



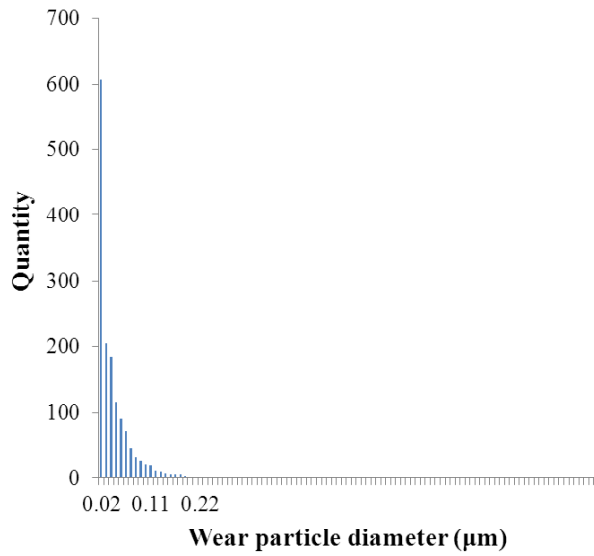


Fig. 4.8 (a) Wear particle size distribution of SUJ2 against alumina ball.

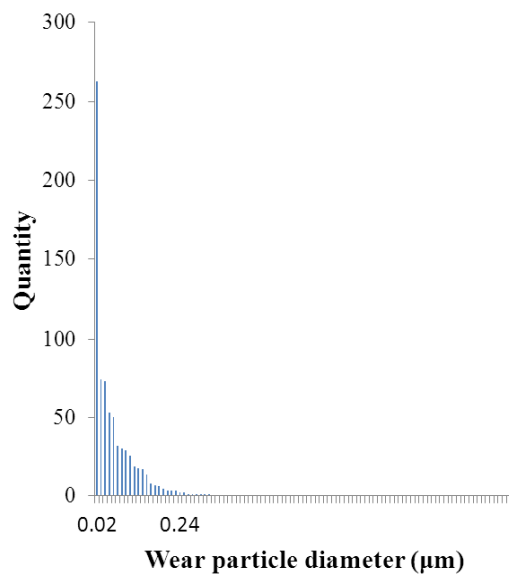


Fig. 4.8 (b) Wear particle size distribution of SUS440C against alumina ball.

Table 4.7 Volume/surface area ratio of wear particles obtained from wear particle size distributions for SUJ2 and SUS440C

Ball material	Particles volume ( $\mu\text{m}^3$ )	Particles surface area ( $\mu\text{m}^2$ )	Surface/volume ratio
SUJ2	0.231	13.6	59.0
SUS440C	0.319	13.4	42.1

**b) SUJ2 及び SUS440C の摩耗粉形成エネルギー量**

表 4.8 は SUJ2、表 4.9 は SUS440C の摩擦エネルギー量に対する摩耗量、摩耗粉のサイズ分布データを用いて摩耗量から推定した摩耗粉の総表面積、摩耗粉総表面積に表面エネルギーを掛けて求めた摩耗粉形成エネルギー量を示す。表の摩耗量、表面積の単位は、DLC 膜の時と同じようにジュール計算をわかりやすくするため、また DLC 膜の摩耗量の少なさを直感的に理解するため  $\mu\text{m}$  単位と  $\text{m}$  単位、両方の表記で表している。この評価結果から、SUJ2、SUS440C の摩耗粉形成エネルギー量も摩擦エネルギー量に対して ppm 以下と非常に小さかった。

Table 4.8 Wear energy of SUJ2 obtained by a product of the estimated wear particle surface area and the surface energy in terms of energy input generated in each tribo-test

Input energy (J)	Wear volume		Surface area		Wear particle creation Energy (J)	Wear/Input ratio
	( $\mu\text{m}^3$ )	( $\text{m}^3$ )	( $\mu\text{m}^2$ )	( $\text{m}^2$ )		
8	$1.81 \times 10^4$	$1.81 \times 10^{-14}$	$1.07 \times 10^6$	$1.07 \times 10^{-6}$	$2.14 \times 10^{-5}$	$2.67 \times 10^{-6}$
50	$3.82 \times 10^4$	$3.82 \times 10^{-14}$	$2.25 \times 10^6$	$2.25 \times 10^{-6}$	$4.51 \times 10^{-5}$	$9.02 \times 10^{-7}$
395	$5.40 \times 10^4$	$5.40 \times 10^{-14}$	$3.19 \times 10^6$	$3.19 \times 10^{-6}$	$6.37 \times 10^{-5}$	$1.61 \times 10^{-7}$
972	$7.96 \times 10^4$	$7.96 \times 10^{-14}$	$4.70 \times 10^6$	$4.70 \times 10^{-6}$	$9.39 \times 10^{-5}$	$9.66 \times 10^{-8}$
1749	$1.05 \times 10^5$	$1.05 \times 10^{-13}$	$6.20 \times 10^6$	$6.20 \times 10^{-6}$	$1.24 \times 10^{-4}$	$7.08 \times 10^{-8}$
2961	$1.22 \times 10^5$	$1.22 \times 10^{-13}$	$7.20 \times 10^6$	$7.20 \times 10^{-6}$	$1.44 \times 10^{-4}$	$4.86 \times 10^{-8}$

Table 4.9 Wear energy of SUS440C obtained by a product of the estimated wear particle surface area and the surface energy in terms of input energy generated in each tribo-test

Input energy (J)	Wear volume		Surface area		Wear particle creation energy (J)	Wear/Input ratio
	( $\mu\text{m}^3$ )	( $\text{m}^3$ )	( $\mu\text{m}^2$ )	( $\text{m}^2$ )		
4.6	$3.29 \times 10^3$	$3.29 \times 10^{-15}$	$1.39 \times 10^5$	$1.39 \times 10^{-7}$	$2.77 \times 10^{-6}$	$6.02 \times 10^{-7}$
139	$3.33 \times 10^4$	$3.33 \times 10^{-14}$	$1.40 \times 10^6$	$1.40 \times 10^{-6}$	$2.80 \times 10^{-5}$	$2.02 \times 10^{-7}$
445	$4.59 \times 10^4$	$4.59 \times 10^{-14}$	$1.93 \times 10^6$	$1.93 \times 10^{-6}$	$3.86 \times 10^{-5}$	$8.68 \times 10^{-8}$
539	$5.66 \times 10^4$	$5.66 \times 10^{-14}$	$2.38 \times 10^6$	$2.38 \times 10^{-6}$	$4.77 \times 10^{-5}$	$8.84 \times 10^{-8}$
1171	$7.54 \times 10^4$	$7.54 \times 10^{-14}$	$3.17 \times 10^6$	$3.17 \times 10^{-6}$	$6.35 \times 10^{-5}$	$5.42 \times 10^{-8}$

### 4.2.3 考察

#### 4.2.3.1 DLC 膜及び窒素添加 DLC 膜の摩耗粉形成エネルギー量

Jahanmir<sup>(11)</sup>は、摩耗痕の表面エネルギーの効果を無視したが、物理的に考えるとバルクが微細な摩耗粉に変化したとするならば、それに伴い表面エネルギーが増加する。したがって、材料の結合エネルギー×摩耗粉数×平均摩耗粉の表面積に相当するエネルギーが、消費されたと考えることができる。Rosenfield<sup>(12)</sup>は、材料の亀裂破壊で新しい表面が作られるエネルギーの類推から、すべり摩耗挙動での新しい摩耗面の生成を、表面エネルギー的に考察した。この考え方は、今回の摩耗粉形成エネルギーの評価方法を支持する。

摩耗粉生成をエネルギー的に考えると、一定体積の物体を摩耗によって取り除くとした時、摩耗粉が小さい方が摩耗粉全体の表面積は大きくなるので、摩耗粉を細かく配出する方が、摩耗粉形成エネルギー量は多くなる。たとえば、 $1\text{ mm}^3$  のバルクが 100 個の球状の微粒子になった場合の全体の微粒子の表面積は約  $22\text{ mm}^3$  だが、10000 個の球状微粒子に変換した時の全体の微粒子の表面積は、約  $104\text{ mm}^3$  と約 5 倍程度増加する。したがって摩耗粒子が小さくなるほど、新しく生成される面積は増加することになり、それを作り出すためのエネルギー量も増加する。これは、同じ条件で摩耗する時、摩耗粉が小さく出す方が、摩耗量が少なくなることを意味する。

前節の、クラック法で得られた窒素添加 DLC 膜の摩耗粉形成エネルギー量は、数  $10\text{ mJ}$  程度だった。仮に今回の摩耗試験条件で、すべての摩耗粉サイズがデータの最小単位である  $10\text{ nm}$  の微粒子で生成したとした場合、 $10\text{ nm}$  の微粒子の、体積に対する表面積の割合は約 600 倍となる。その場合で今回の摩耗量から摩耗粉形成エネルギー量を計算しても、 $1\text{ joule}$  以下となる。これは、摩擦エネルギー量に対する摩耗量が小さいため、それに伴い摩耗に消費されるエネルギーも非常に小さくなると考えられる。

#### 4.2.3.2 表面エネルギー

摩耗粉形成エネルギー量は、摩擦エネルギー量が大きくなるほど増加し、その大きさは DLC 膜が最も小さく、次に  $\text{N}_{5.4}\text{DLC}$  膜と  $\text{N}_{10.7}\text{DLC}$  膜が同程度で、 $\text{N}_{7.3}\text{DLC}$  膜が最も大きくなった。 $\text{N}_{7.3}\text{DLC}$  膜が最も摩耗粉形成エネルギー量が大きい理由は、DLC 膜に比べて摩耗量は大きく、且つ表面エネルギーが一番大きいためである。表面エネルギーが大きいほど、膜が堅固であるという印象を受けるが、この表面エネルギーと膜硬度の相関は見られず、そのため耐摩耗性は、この表面エネルギーではなく膜硬度に依存すると言える。

$\text{N}_{7.3}\text{DLC}$  膜の表面エネルギーが大きいことは、クラック長が他の被膜に比べてかなり短いことでわかる。一般に非弾性破壊の場合、 $G = 2\gamma + W_p$  で破壊エネルギーは表される。ここで  $W_p$  は、塑性変形あるいは相変態などの他の靱性の特性に影響する要因を含む。ここで、DLC 膜および窒素添加 DLC 膜のナノインデント試験から得られた応力-インデント深さグラフを用い、弾性/塑性エネルギー比を求めてみた。図 4.9 にナノインデントで得られた応力-深さグラフを示すが、このグラフの応力負荷 - 応力除去曲線間

が塑性エネルギー、応力除去曲線の下側は、弾性エネルギーを示す<sup>(13)</sup>。図 4.10 に DLC 膜および窒素添加 DLC 膜各試料を、ナノインデントで 10 点測定した時の平均の塑性エネルギー/全体エネルギー(塑性エネルギー+弾性エネルギー)比を示す。この解析結果から塑性エネルギー/全体エネルギー比は、窒素添加量が増えると減少傾向が見られるが、N<sub>7.3</sub>DLC 膜だけ高くなっていることがわかる。これは、7.3 mass%窒素含有 DLC 膜は、摩擦エネルギー量に対し塑性に使用されるエネルギーが多いことを示し、 $G = 2Y + W_p$  の  $W_p$  が大きくなるため、G 値が大きくなると推定される。

DLC 膜に窒素が添加されると、添加量によって C-N 結合状態が変わってくる。Takai 等<sup>(14)</sup>は Shield Arc Ion Plating (SAIP)でバイアス電圧を 0V から -500V まで変えて CN<sub>x</sub> 膜を成膜したところ、バイアス電圧が高くなるほど、[N]/[C]比は減少した。この CN<sub>x</sub> 膜のトライボロジー特性を調べたところ、その耐摩耗性は中間のバイアス電圧 -300V の所にピークがあった<sup>(15)</sup>。Lee と Takai<sup>(16)</sup>は、SAIP で作製した CN<sub>x</sub> 膜のトライボロジー特性を調べたところ、硬度が高い CN<sub>x</sub> 膜より硬度の低い CN<sub>x</sub> 膜の方が、摩耗特性が良かった。この原因は、摩耗特性は膜の硬度だけでなく、塑性/弾性エネルギー特性が影響していると報告している。Martron 等<sup>(17)</sup>は、IBD (Ion Beam Deposition), DC magnetron sputtering, ECR (Electron Cyclotron Resonance)の 3 種類の成膜装置で作った窒素添加 DLC 膜の C-N 構造を XPS, RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry), AES (Auger Electron Spectroscopy)で解析したところ、[N]/[C]比が増加すると C-N 構造は、 $C \rightarrow C_5N \rightarrow C_4N_2 \rightarrow CN$  に変化すると述べている。この C-N 結合の変化により弾性/塑性特性が変わると考えられる。7.3 mass %窒素含有した DLC 膜の表面エネルギーが、どうして突出して大きいのか、今後調べていく必要がある。

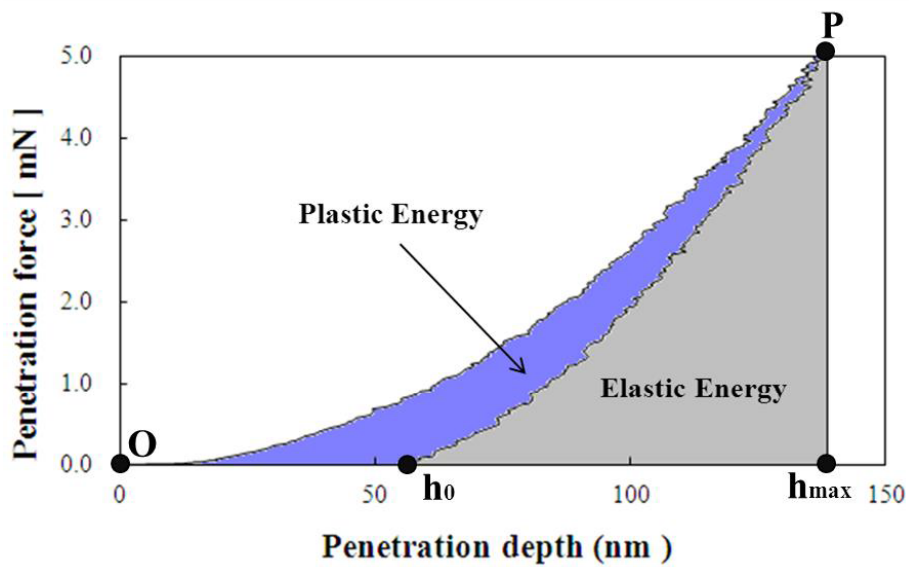


Fig 4.9 Plastic and elastic regions of penetration work of nano-indentation

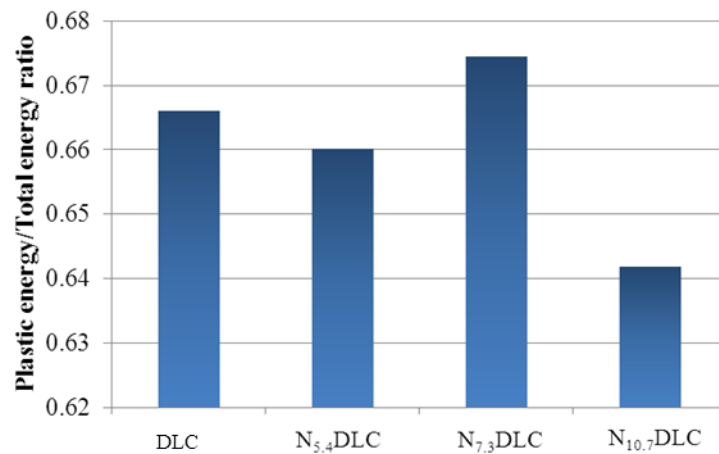


Fig 4.10 Plastic energy / total work energy ratio of DLC and nitrogenated DLC films

#### 4.2.3.3 SUJ2 及び SUS440C の摩耗粉形成エネルギー量

図 4.11 は、摩擦エネルギー量に対する SUJ2 と SUS440C の摩耗粉形成エネルギー量を示すグラフである。このグラフからわかるように、どちらの摩耗粉形成エネルギー量も摩擦エネルギー量が増加するにしたがって増加した。また、SUJ2 の摩耗粉形成エネルギー量は SUS440C よりも大きかった。これは、SUS440C に比べて SUJ2 の方が、1 桁程度摩耗量が多いからである。

図 4.12 に SUJ2、SUS440C 及び DLC 膜の摩擦エネルギー量に対する摩耗粉形成エネルギー量/摩擦エネルギー量比をプロットした。この図より、SUJ2 と SUS440C の摩擦エネルギー量に対する摩耗粉形成エネルギー量比はほぼ同じであり、摩擦エネルギー量が大きくなるほど、摩耗粉形成エネルギー量/摩擦エネルギー量比は減少し、一定値に近づいて行った。反対に、DLC 膜の摩耗粉形成エネルギー量/摩擦エネルギー量比は、摩擦エネルギー量が大きくなると増加する傾向が見られた。

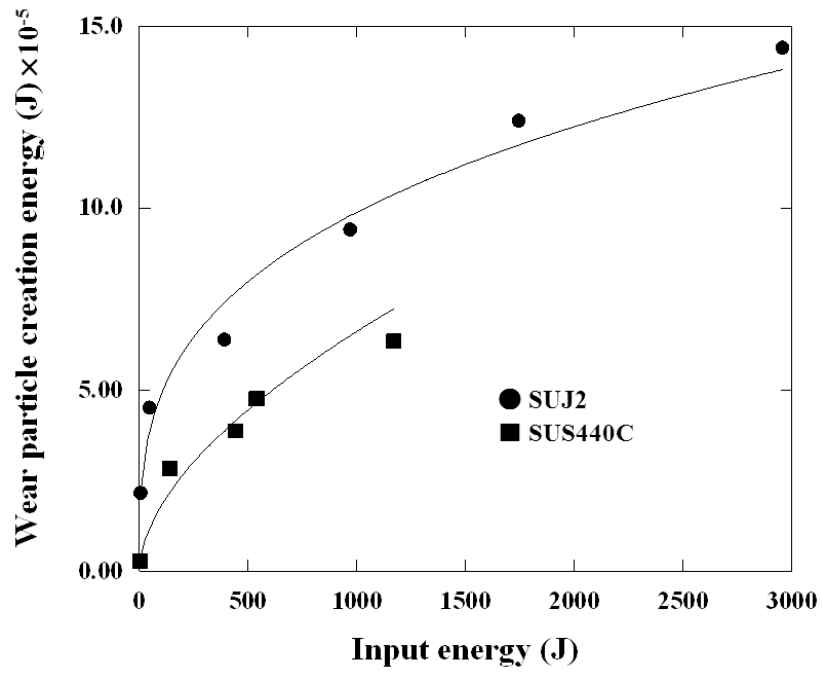


Fig 4.11 Relationship between input energy and wear particle creation energy of SUJ2 and SUS440C

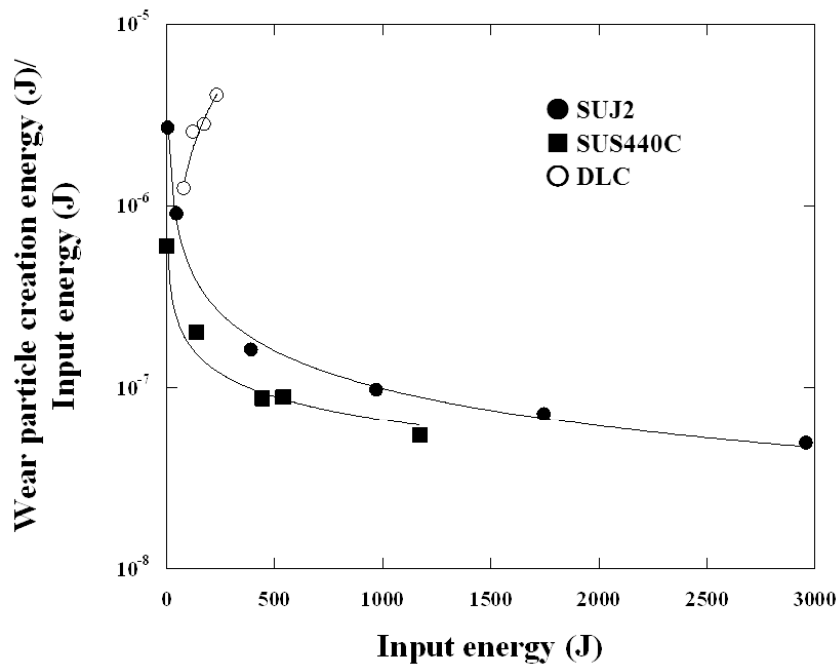


Fig 4.12 Wear particle creation energy/input energy ratios of DLC film, SUJ2 and SUS440C as a function of input energy

#### 4.2.4 まとめ

- 1) マイクロビッカース試験機を用いたクラック法により、シリコン基板上の DLC 膜および窒素添加 DLC 膜の表面エネルギーを求めた。その結果、DLC、N<sub>5.3</sub>DLC、N<sub>7.4</sub>DLC および N<sub>10.7</sub>DLC 膜の表面エネルギーは、それぞれ 548, 821, 2466, 749 J/m<sup>2</sup> であった。N<sub>7.4</sub>DLC 膜が最も高いエネルギー値を示したのは、塑性に使われるエネルギー量が最も大きかったからだと考えられる。
- 2) Winroof を用いた画像解析の結果より、DLC 膜および窒素添加 DLC 膜の摩耗粉サイズ分布を求めた。得られた結果から摩耗粉体積-摩耗粉表面積の関係を求め、摩耗量から摩耗粉総表面積を推定した。この摩耗粉総面積と表面エネルギー量の積から、摩耗粉形成エネルギー量を求めた。その結果、摩耗粉形成エネルギー量は非常に小さく、摩擦エネルギー量の約数 ppm 程度であることがわかった。これは、摩擦エネルギー量に対して摩耗量が非常に少ないからである。
- 3) DLC 膜に対する SUJ2 鋼, SUS440C 鋼の摩耗粉形成エネルギー量も、摩擦エネルギー量に対して ppm 以下であった。この摩耗粉形成エネルギー量/摩擦エネルギー量比は、DLC 膜の場合は、摩擦エネルギー量が増加するにしたがって増加する傾向が見られたが、SUJ2 鋼、SUS440C 鋼は減少し、一定値に収束する傾向が見られた。



### 4.3 摩擦力によるボールのひずみエネルギー

ボールのひずみエネルギー量は、球体の応力解析理論であるヘルツ理論を用いて求めた。弾性体の球同士が接触した時の接触面で生じる圧力に関する理論は、1881年 Hertz によって導き出され、ヘルツ理論として知られている<sup>(18)</sup>。1971年に Johnson, Kendall, Roberts は Hertz 理論に付着力を考慮した理論(JKR 理論)を発表した<sup>(19)</sup>。JKR 理論は、球体接触状態を幾何学的手法を用いて、Hertz 理論の導き方を説明している。この導入法は、東京工業大学中原氏が執筆された材料力学(下)にも書かれている<sup>(20)</sup>。

本章では、JKR 理論に基づいてその Hertz 理論の導き方を追っていき、今回の供試材及び実験条件等のデータを使い、鋼材のボールの接触面積、及びボール内の応力分布、ひずみ量を求めた。この理論値を用いて、今回のボールオンディスク法での摩耗試験中に発生するひずみエネルギーの大きさを評価した。

#### 4.3.1 ヘルツ理論

歯車の歯と歯、車輪とレール、球軸受けの球と内外輪、圧延ロールと圧延材など弾性体を弾性体で圧縮する時、接触面近傍では極めて大きな応力が生じると言われている。このような、接触面近傍に生じる応力を求める問題を接触問題といい、工業的に重要な問題であるが、その厳密な理論解析は非常に難しい。1881年 H.R. Hertz<sup>(18)</sup>は、球体と球体、円柱面と円柱面、任意の曲面と曲面の接触問題に関して実用的な解析式を導き出し、ヘルツの公式として世に知られている。

##### 4.3.1.1 球体と球体の接触におけるヘルツ式

弾性領域内において、ある圧力で球と球が接触した場合、図 4.13 に示すように接触点 O の近傍は変形して、半径 a の領域が接触する。この時の接触面上の圧力分布は、接触面半径 a の半球面で表されると仮定すると、O 点から r'だけ離れた点の圧力 p は、半球面の縦座標  $\sqrt{a^2 - r'^2}$  に比例するから、比例定数を k とすると、

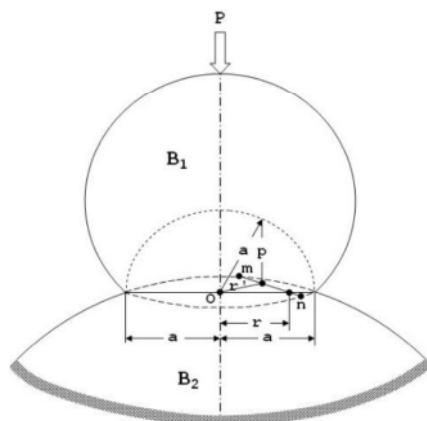


Fig. 4.13 Diagram of contacting balls

$$p(r') = k\sqrt{a^2 - r'^2} \quad (4.10)$$

となる。

また、図 4.13 に示す、 $a$  を半径とする半球の体積は  $\frac{2\pi a^3}{3}$  なので、この体積内の全圧力  $(\frac{2}{3})\pi a^3 k$  は、圧力荷重  $P$  に等しいので、

$$k = \frac{3P}{2\pi a^3} \quad (4.11)$$

となる。

接触面の半径は、球の曲率半径に比べてきわめて小さいので、球面上の一点に作用する荷重での荷重点近傍の変形は、半無限体表面上の一点に作用する荷重による荷重点近傍の変形に等しいとする。

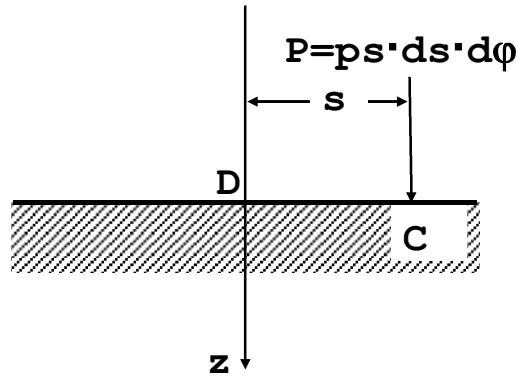


Fig. 4.14 Displacement of semi-infinite plate

J.V.Boussinesq<sup>(20)</sup>は半無限体表面に集中荷重  $P$  が作用した時の応力計算を行った (図 4.14)。この結果から、無限体表面上の  $C$  点に作用する集中荷重  $P$  によって、荷重点から  $s$  だけ離れた点に生じる  $z$  方向変位  $\omega$  は

$$\omega = \frac{(1 + \nu)P}{2\pi E} \left\{ 2(1 - \nu) \frac{1}{R} + \frac{z^2}{R^3} \right\} \quad (4.12)$$

ここで、 $R^2 = r^2 + z^2$ ,  $r^2 = x^2 + y^2$  である。  $R^2 \gg z^2$  なので

$$\omega = (1 - \nu^2) \frac{P}{\pi E s} \quad (4.13)$$

と、近似できる。

図 4.15 に接触面を示すが、接触面上 D 点に作用する集中荷重  $P = pds \cdot sd\varphi$  によって生じる変位は、(4.13)で与えられるので、C 点から  $r$  だけ離れた O 点を中心とする半径  $a$  の円形内に分布する荷重  $p$  による C 点の変位は、

$$\omega = (1 - \nu^2) \frac{1}{\pi E} \iint p(r') ds \cdot d\varphi \quad (4.14)$$

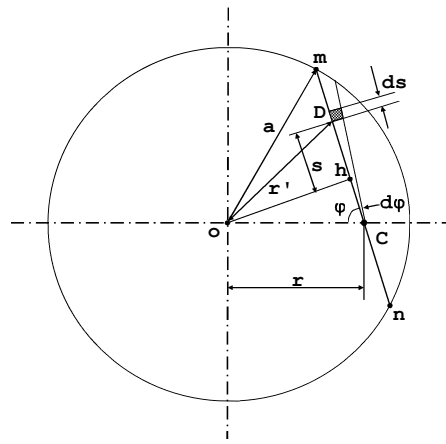


Fig. 4.15 Displacement of contact surface

となる。

この積分実行するため、図 4.15 に示すように、最初に  $\varphi = \text{一定}$  の元で直線  $mn$  に沿って積分を行う。接触面中心  $O$  から直線  $mn$  に下ろした垂線との交点を  $h$  とすると、この  $h$  は直線  $mn$  を等しく 2 分し、 $oh$  の長さは、 $r \sin \varphi$  となるので、 $mh$  の長さは、

$$L = \sqrt{a^2 - r^2 \sin^2 \varphi} \quad (4.15)$$

となる。直線  $mh$  上で  $h$  から長さ  $s$  の点での  $O$  からの距離  $r'$  は、

$$r' = \sqrt{s^2 + r^2 \sin^2 \varphi} \quad (4.16)$$

となるため、 $r'$  を(4.10)に代入して、 $p(r')$  は

$$p(r') = k\sqrt{a^2 - s^2 - r^2 \sin^2 \varphi} = k\sqrt{L^2 - s^2} \quad (4.17)$$

となり、

$$2 \int_0^L p \cdot ds = 2 \int_0^L k \cdot \sqrt{L^2 - s^2} ds = k \frac{\pi}{2} (a^2 - r^2 \sin^2 \varphi) \quad (4.18)$$

となる。これを  $\phi$  に関して 0 から  $\pi$  まで積分すれば次の結果が得られる。

$$\omega = \frac{1 - \nu^2}{\pi E} \int_0^\pi k \cdot \frac{\pi}{2} (a^2 - r^2 \sin^2 \varphi) d\varphi = \frac{3(1 - \nu^2)P}{2 \pi a^3 E} \int_0^{\pi/2} (a^2 - r^2 \sin^2 \varphi) d\varphi$$

$$\therefore \omega = \frac{3(1 - \nu^2)P}{4 a^3 E} \left( a^2 - \frac{r^2}{2} \right) \quad (4.19)$$

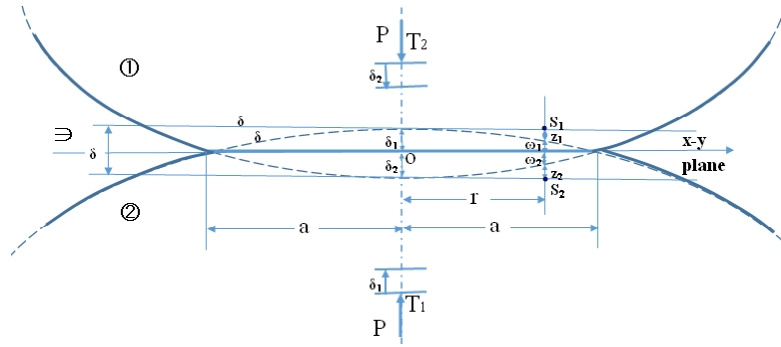


Fig. 4.16 Deformation in the adjacent of the contact point

図 4.16 のように二つの球が O 点で接触する場合、それぞれの球の縦弾性率を  $E_1, E_2$ 、ポアソン比を  $\nu_1, \nu_2$  とし、両球が圧力により  $\delta$  だけ収縮した場合の接触面を  $\Theta$  とする。ボール①の収縮量を  $\delta_1$ 、ボール②の収縮量を  $\delta_2$  とすると  $\delta = \delta_1 + \delta_2$  となる。O 点から  $r$  の距離にあるそれぞれの球の点  $S_1, S_2$  は、 $S_1$  での収縮量は  $\delta_1 = z_1 + \omega_1$  で、 $S_2$  の収縮量は  $\delta_2 = z_2 + \omega_2$  で表される。

ここで式(4.19)より、

$$\omega_1 = \frac{3(1 - \nu_1^2)P}{4a^3 E_1} \left( a^2 - \frac{r^2}{2} \right) \quad (4.20)$$

$$\omega_2 = \frac{3(1 - \nu_2^2)P}{4a^3 E_2} \left( a^2 - \frac{r^2}{2} \right) \quad (4.21)$$

また、 $z_1$ は幾何学的関係から

$$z_1 = R_2 - \sqrt{-r^2} = R_2 - R_2 \sqrt{1 - \left(\frac{r}{R_2}\right)^2} \quad (4.22)$$

$r \ll R_2$  なので、ルート内をテーラー展開すると

$$\sqrt{1 - \left(\frac{r}{R_2}\right)^2} = 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{r}{R_2}\right)^2 + O(x^4) \quad (4.23)$$

となり、 $O(x^4)$ は微小なので0とみなし、式(4.23)を(4.22)に代入すると、

$$z_1 = \frac{r^2}{2R_2} \quad (4.24)$$

が求まる。同じように、

$$z_2 = \frac{r^2}{2R_1} \quad (4.25)$$

が求まる。全体の収縮量  $\delta$  は、

$$\delta = (z_1 + \omega_1) + (z_2 + \omega_2) \quad (4.26)$$

従って、式(4.20), (4.21), (4.24), (4.25)を式(4.26)に代入すれば

$$\frac{r^2}{2} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) - \delta + \frac{3P}{4a^3} \left( a^2 - \frac{r^2}{2} \right) \left( \frac{1 - v_1^2}{E_1} + \frac{1 - v_2^2}{E_2} \right) = 0 \quad (4.27)$$

となる。この式は、 $r$ に無関係に成立しなければならないため、 $r^2$ の係数および常数項は0となる必要がある。したがって、

$$\delta = \frac{3}{4} \left( \frac{1 - v_1^2}{E_1} + \frac{1 - v_2^2}{E_2} \right) \frac{P}{a} \quad (4.28)$$

$$\frac{1}{2} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \frac{3}{8} \frac{P}{a^3} \left( \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right) \quad (4.29)$$

の関係式が得られる。この両式を使って接触円半径  $a$  および中心の接近距離  $\delta$  を求める式が得られる。式 (4.29) より、

$$a^3 = \frac{3}{4} \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \left( \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right) P \quad (4.30)$$

式 (4.28), (4.30) より、

$$\delta^3 = \frac{9}{16} \frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2} \left( \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right)^2 P^2 \quad (4.31)$$

また、接触円中心に生じる最大圧力  $p_0$  は、(4.10) より次のようになる。

$$p_0 = ka = \frac{3}{2\pi} P^{\frac{1}{3}} \left( \frac{3}{4} \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \left( \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right) \right)^{-\frac{2}{3}} \quad (4.32)$$

#### 4.3.1.2 球体と平面の接触の場合

今回の摩耗試験は平面を球で圧縮する状態なので、 $R_1 = R_0$ 、 $R_2 = \infty$  とすれば次のような関係が求まる。

$$\left. \begin{aligned} a^3 &= \frac{3}{4} R_0 \left( \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right) P \\ \delta^3 &= \frac{9}{16} \frac{1}{R_0} \left( \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right)^2 P^2 \\ p_0^3 &= \frac{6}{\pi^3} R_0^{-2} \left( \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right)^{-2} P \end{aligned} \right\} \quad (4.33)$$

これまでの計算から分かるように、接触面中心に最大圧縮応力  $p_0$  が発生し、球の曲率半径が小さくなるに従って  $p_0$  は大きくなる。しかし、材料が延性を持つ場合、接触圧力が材料

の降伏点を越えれば接触点近傍は塑性変形をして接触面は増加し、 $p_0$  は推定値よりも小さくなると考えられる。

#### 4.3.1.3 接触点近傍の応力

脆性材料の場合は、最大引張り応力によって破壊するから、接触点近傍の引張り応力の方が重要になるが、延性材料の場合は、最大剪断応力によって破壊する。この接触問題では、最大剪断応力は接触点からわずかに離れた弾性体内部に生じることが知られている。この最大剪断応力の発生する位置と大きさを、弾性論を使って求めてみる。但し、今回のような球の場合計算が複雑になるので、図 4.17 に示すように、ボールの接触面を含んだ円柱領域についての計算となる。

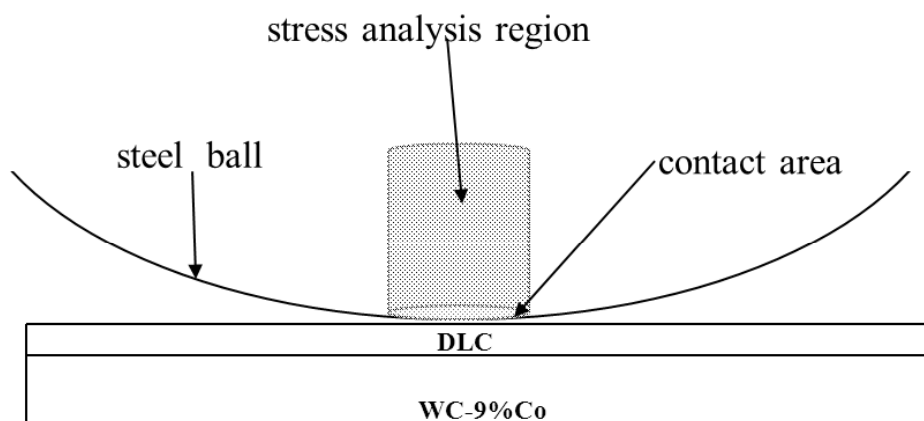


Fig. 4.17 Stress evaluation region in the adjacent contact point

半無限体表面の円形領域に作用する分布荷重の仮定から、平面上の中心点  $O$  点から離れた  $O'$  点に作用する集中荷重  $P$  によって  $z$  軸上に生じる応力は、Hertz と同時代の J.V.Boussinesq<sup>(20)</sup>が、半無限対表面に集中荷重が作用する問題を解いて、次の結果を得た (図 4.18)。

$$\begin{aligned}
(\sigma_r)_{r=0} &= \frac{P}{2\pi} \left\{ \frac{1-2\nu}{r^2} \left(1 - \frac{z}{R}\right) - 3 \frac{r^2 z}{R^5} \right\} \\
(\sigma_\theta)_{r=0} &= (1-2\nu) \frac{P}{2\pi} \left( -\frac{1}{r^2} + \frac{z}{Rr^2} + \frac{z}{R^3} \right) \\
(\sigma_\theta)_{r=0} &= (1-2\nu) \frac{P}{2\pi} \left( -\frac{1}{r^2} + \frac{z}{Rr^2} + \frac{z}{R^3} \right) \\
(\sigma_z)_{r=0} &= -\frac{P}{2\pi} \cdot \frac{3a^3}{R^5} \quad (\sigma_{zr})_{r=0} = -\frac{P}{2\pi} \cdot \frac{3raz^2}{R^5}
\end{aligned} \tag{4.34}$$

また、O を原点とする直角座標と円柱座標による応力成分の間には次のような関係がある。

$$\begin{aligned}
\sigma_x &= \frac{\sigma_r + \sigma_\theta}{2} + \frac{\sigma_r - \sigma_\theta}{2} \cos 2\theta - \tau_{r\theta} \sin 2\theta \\
\sigma_y &= \frac{\sigma_r + \sigma_\theta}{2} - \frac{\sigma_r - \sigma_\theta}{2} \cos 2\theta + \tau_{r\theta} \sin 2\theta \\
\sigma_z &= \sigma_z \\
\tau_{xy} &= \frac{1}{2} (\sigma_r - \sigma_\theta) \sin 2\theta + \tau_{r\theta} \cos 2\theta \\
\tau_{xz} &= -\tau_{\theta z} \sin \theta + \tau_{rz} \cos \theta \\
\tau_{yz} &= \tau_{\theta z} \cos \theta + \tau_{rz} \sin \theta
\end{aligned} \tag{4.35}$$

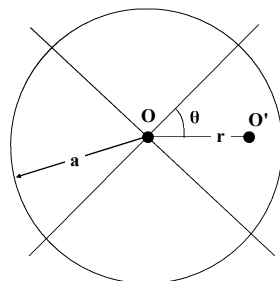


Fig. 4.18 Stress in the adjacent of the contact point



O 点を中心にして半径 a の領域に分布荷重 p が作用する場合は、(4.34)を円柱座標に変換した方が計算しやすい。直角座標と円柱座標を変換する公式(4.35)を用い、(4.34)を円柱座標に変換し、円形領域内で積分すれば z 軸方向の応力が求まる。

$$\int_0^{2\pi} \cos 2\theta d\theta = \int_0^{2\pi} \sin 2\theta d\theta = \int_0^{2\pi} \cos \theta d\theta = \int_0^{2\pi} \sin \theta d\theta = 0 \quad (4.36)$$

荷重が O 点に対称に分布する場合は、(4.34)式は r のみの関数になるから、(4.36)の関係を使い、半径 a の領域内で積分することにより、

$$\begin{aligned} (\sigma_x)_{r=0} = (\sigma_y)_{r=0} &= \frac{1}{2} \int_0^a \left\{ -2(1+\nu) \frac{z}{R^3} + 3 \frac{z^3}{R^5} \right\} p r dr \\ (\sigma_z)_{r=0} &= -3 \int_0^a \frac{z^3}{R^5} p r dr \end{aligned} \quad (4.37)$$

が得られる。応力は z 軸に対称に分布するから z 軸は主応力軸で  $(\sigma_x)_{r=0}$ ,  $(\sigma_y)_{r=0}$ ,  $(\sigma_z)_{r=0}$  は主応力になる。

従って z 軸上の主剪断応力  $\tau$  は z 軸と 45°をなす円錐面に生じ、

$$\tau_1 = \frac{(\sigma_x)_{r=0} - (\sigma_z)_{r=0}}{2} = \frac{1}{4} \int_0^a \left\{ -2(1+\nu) \frac{z}{R^3} + 9 \frac{z^3}{R^5} \right\} p r dr \quad (4.38)$$

となる。

p が等分布荷重ならば、

$$\tau_1 = \frac{p}{4} \left\{ (1-2\nu) + 2(1+\nu) \frac{z}{(a^2+z^2)^{1/2}} - 3 \frac{z^3}{(a^2+z^2)^{3/2}} \right\} \quad (4.39)$$

$\tau_1$  の最大値を求めるために、 $\partial(\tau_1)/\partial z = 0$  とおけば

$$z = a \sqrt{\frac{2(1+\nu)}{7-2\nu}} \quad (4.40)$$

よって

$$(\tau_1)_{\max} = \frac{p}{2} \left\{ \frac{1-2\nu}{2} + \frac{2}{9} \sqrt{2(1+\nu)^2} \right\} \quad (4.41)$$

$\nu = 0.3$  とすれば  $z = 0.637a$  において最大剪断応力を生じ、 $(\tau_1)_{\max} = 0.33p$  となる。  
これに比べて接触点における主剪断応力は、 $(\tau_1)_{z=0} = (1-2\nu)p/4 \doteq 0.1p$  である。  
 $p$  が(4.10)式で与えられるならば、(4.38)式より

$$\tau_1 = p_0 \left[ -\frac{1+\nu}{2} \left( 1 - \frac{z}{a} \tan^{-1} \frac{a}{z} \right) + \frac{3}{4} \cdot \frac{a^2}{a^2 + z^2} \right] \quad (4.42)$$

ここで  $\nu = 0.3$  とすれば  $z = 0.47a$  において  $(\tau_1)_{\max} = 0.31p$  となる。  
つまり、平面にボールが押し付けられた時、その最大剪断応力  $0.31p$  は、ボールの接触面から上  $0.47a$  の内部に発生する。

#### 4.3.1.4 接触面半径の評価

鋼材の球の  $E_1$  は 210 GPa、DLC 膜の  $E_2$  は測定値 263 GPa を用い、ポアソン比  $\nu_1 = \nu_2 = 0.3$ 、荷重を 9.8 N とすると、図 4.19 に式(4.33)を使って求めた荷重と接触面半径の関係を示したグラフを示す。このグラフより、荷重 9.8 N の時に接触面の半径は約 50  $\mu\text{m}$  となる。

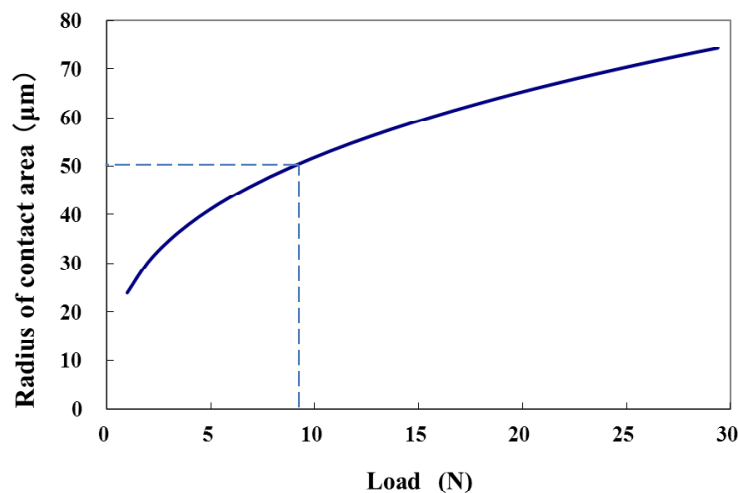


Fig. 4.19 Dependence of the radius of contact area on load based on the equation (4.33)

### 4.3.2 摩耗試験時のボール内のひずみエネルギー評価

#### 4.3.2.1 弾性ひずみエネルギー

式(4.33)の  $\delta$  は、球の上部に垂直に荷重をかけた場合における中心点の下方への移動量を表す。そこで荷重を接触している平面材のヤング率が非常に大きいと仮定した場合に荷重を 9.8 N, 19.6 N, 29.4 N 負荷した場合の  $\delta$  を求めた。この時の中心線でのひずみは  $\epsilon = \delta/2r$  となり、球体全体が同じひずみ量を持った場合のひずみエネルギーは、

$$U_e = \frac{1}{2} E \epsilon^2 V \quad (4.43)$$

となる。式(4.43)を用いて鋼材ボール内の弾性ひずみエネルギーを求めた結果を表 4.10 に示す。

Table 4.10 Elastic energy dependent on load in the steel ball

Load (N)	Displacement ( $\mu\text{m}$ ) $\delta$	Strain $\epsilon$	Elastic energy (mJ)
9.8	0.9	$1.9 \times 10^{-4}$	0.2
19.6	0.14	$3 \times 10^{-4}$	0.5
29.4	0.18	$4 \times 10^{-4}$	0.9

この計算より荷重によるひずみエネルギーは、最大で 1 mJ 程度（摩耗粉形成エネルギーと同程度）であることがわかった。

#### 4.3.2.2 剪断ひずみエネルギー

図 4.20 に示すように、ボールオンディスク試験機を用いた摩耗試験中の摩擦力により、鋼材ボールの接触面とボールホルダー間で剪断応力が発生する。

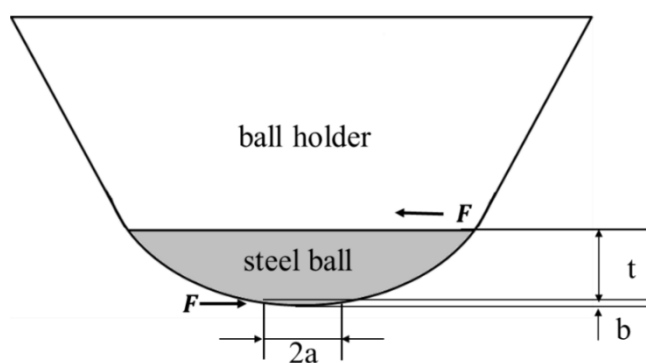


Fig. 4.20 Schematic of the steel ball and ball holder

そこで、この剪断応力によって発生する鋼材ボール内の剪断ひずみエネルギー量を計算した。図 4.21 に示すよう接触面から  $t$  の位置にある、厚さ  $\Delta t$  の微小円板には剪断応力  $F$  がかかっているとすると、その微小領域の面積  $S$  にかかる剪断応力  $\tau$  は、 $\tau=F/S$  で表せる。またこの剪断応力で生じる剪断ひずみ  $\gamma$  は、 $\gamma=\lambda/\Delta t$  である。ここで  $\lambda$  は、剪断応力によって剪断方向に変位した量である。 $\tau=G\gamma$  なので、

$$\frac{F}{S} = G \frac{\lambda}{\Delta t} \quad \lambda = \frac{F}{GS} \Delta t \quad (4.44)$$

となる。また剪断ひずみエネルギー量  $U_\tau$  は、 $1/2 \cdot F\lambda$  なので、その部分領域の剪断ひずみエネルギー  $\Delta U$  は、

$$\Delta U_\tau = \frac{1}{2} \frac{F^2}{GS} \Delta t \quad (4.45)$$

となる。ここで面積  $S$  は、 $S=\pi(r^2-(r-t)^2)=\pi(2rt-t^2)$  なので、全剪断ひずみエネルギーは

$$U_\tau = \int_V \Delta U dV = \frac{1}{2} \frac{F^2}{\pi G} \int_b^h \frac{dt}{2rt - t^2} \quad (4.46)$$

で表される。

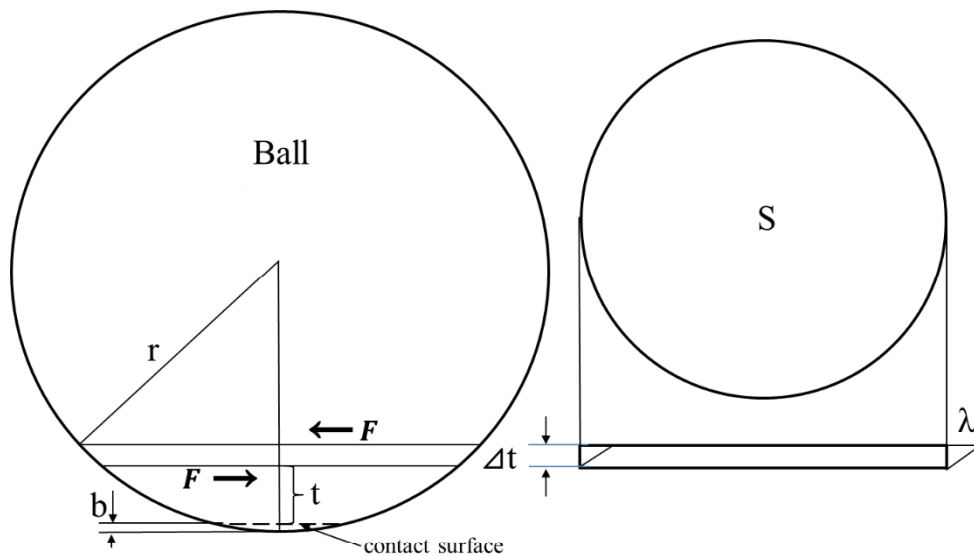


Fig. 4.21 Schematic of the minute portion applied frictional force in the ball

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (4.47)$$

の関係式より、 $E=210$  GPa, ポアソン比  $\nu=0.3$ 、から、横弾性係数  $G$  は、 $80.8$  GPa となる。ボール接触点からボールホルダーまでの高さ  $h$  を  $h=1.0$  mm, ボールに荷重がかかった時、ヘルツ理論によりボールが収縮し接触面が生じるが、その時の接触面ができる位置を  $b$  とした時、摩擦係数が  $0.3$  の摩擦力によって生じる剪断ひずみエネルギー計算を行った。その結果を表 4.11 に示す。ここでの Integral value は式(4.46)の中の積分項の値を示す。

Table 4.11 Shear strain energy in steel ball during tribo-test:  $\mu=0.3$

Load (N)	Contact position (mm) b	Integral value	Shear strain energy ( $\mu$ J)
9.8	0.062	256	4.36
19.6	0.098	157	17.4
29.4	0.129	97	39.3

この計算より、剪断によって生じるボール内の剪断ひずみエネルギーは数  $10 \mu$ J 程度となった。

#### 4.3.3 まとめ

- 1) ヘルツ理論で得たデータをもとに、今回の摩耗試験条件で鋼材ボール内に発生する弾性ひずみエネルギー、剪断ひずみエネルギーを求めた。その結果、これら応力で発生するエネルギー量は、弾性ひずみエネルギーが最大荷重  $29.4$  N で約  $0.9$  mJ、剪断ひずみエネルギーが約  $40 \mu$ J と程度と非常に小さかった。
- 2) ヘルツ理論による、半無限平面に球を押し付けた時の計算式で求めた鋼材ボールの接触面の半径は、荷重  $9.8$ N の時で約  $50 \mu$ m だった。

#### 4.4 塑性変形エネルギーの試算

図 4.22 に示すように、応力(MPa: N/m<sup>2</sup>)－ひずみ曲線の面積に、引張り対象物の体積(m<sup>3</sup>)をかけた値は、そのひずみ間で体積に発生した塑性変形エネルギー(Nm)となる。摩耗試験中に発生する摩耗粉が、図 4.22 右図のモデルで示すように、引張り応力による破断によって生成するならば、摩耗試験中、摩耗粉に生じる塑性変形エネルギーは、引張り応力×破断ひずみ×摩耗粉体積で推定できる。塑性変形エネルギーの計算を簡単にするために、引張り応力－破断ひずみの面積を、引張り強さと破断ひずみの積とすると、各摩擦エネルギー量内で発生した SUJ2, SUS440C の摩耗粉体積中の塑性変形エネルギー量は、引張り強さ×破断ひずみ×摩耗粉体積で計算できる。表 4.12 は、SUJ2 と SUS440C の耐力、引張り強さ、破断伸びを示す<sup>(21)(22)</sup>。SUJ2 の評価結果を表 4.13、SUS440C の評価結果を表 4.14 に示す。この結果から分かるように、摩擦エネルギー量に対する塑性変形エネルギー量は ppm 以下だった。なお求めたエネルギー量には、弾性による伸びひずみ約 0.2%があるため、得られた摩耗粉中の塑性ひずみエネルギー量は、実際にはさらに少なくなると考えられる。

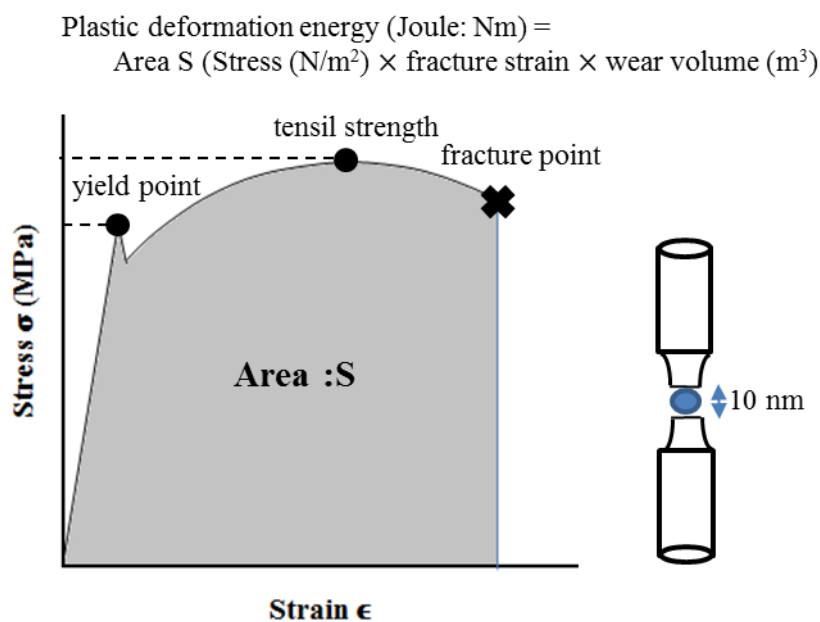


Figure 4.22 Plastic deformation energy derived from stress - strain curve

Table 4.12 Mechanical properties of SUJ2 and SUS440C

Steels	Yield point (MPa)	Tensile strength (MPa)	Fracture strain (%)
SUJ2	1370	1570 ~ 1960	0.5
SUS440C	1893	1961	2

Table 4.13 Plastic deformation energy in wear particles in SUJ2

: Tensile strength 1960 MPa, strain at fracture point 0.5 %

Input energy (J)	Wear volume (m <sup>3</sup> )	Plastic deformation energy (J)	Plastic deformation energy /frictional energy
8	$1.81 \times 10^{-14}$	$1.8 \times 10^{-7}$	$2.3 \times 10^{-8}$
50	$3.82 \times 10^{-14}$	$3.7 \times 10^{-7}$	$7.4 \times 10^{-9}$
395	$5.40 \times 10^{-14}$	$5.3 \times 10^{-7}$	$1.3 \times 10^{-9}$
972	$7.96 \times 10^{-14}$	$7.8 \times 10^{-7}$	$8.0 \times 10^{-10}$
1749	$1.05 \times 10^{-14}$	$1.0 \times 10^{-6}$	$5.7 \times 10^{-10}$
2961	$1.22 \times 10^{-14}$	$1.2 \times 10^{-6}$	$4.1 \times 10^{-10}$

Table 4.14 Plastic deformation energy in wear particles in SUS440C

: Tensile strength 1960 MPa, strain at fracture point 2 %

Input energy (J)	Wear volume (m <sup>3</sup> )	Plastic deformation energy (J)	Plastic deformation energy /frictional energy
4.6	$3.29 \times 10^{-15}$	$1.3 \times 10^{-7}$	$2.8 \times 10^{-8}$
139	$3.33 \times 10^{-14}$	$1.3 \times 10^{-6}$	$9.4 \times 10^{-9}$
445	$4.59 \times 10^{-14}$	$1.8 \times 10^{-6}$	$4.0 \times 10^{-9}$
539	$5.66 \times 10^{-14}$	$2.2 \times 10^{-6}$	$4.1 \times 10^{-9}$
1171	$7.54 \times 10^{-14}$	$3.0 \times 10^{-6}$	$2.6 \times 10^{-9}$

#### 4.5 化学反応エネルギー

通常、鉄の新生面が酸素に触れた場合、下の式に示すような酸化反応を起こして熱を発生し、酸化鉄となる。



この式では、鉄の 1 mol (鉄 56g) が酸化された場合の発熱エネルギーを示す。

Bowden, Tabor<sup>(23)</sup>らは、鉄の酸化膜の組成を調べたところ、多くの摩耗粉が  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  になっていることを示した。表 4.15 は、SUJ2 の摩耗で発生した摩耗粉が、すべて酸化鉄  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  になったと仮定したときの発熱エネルギー、及び摩擦エネルギー量に対する発熱エネルギー比を表す。

発熱エネルギーは 1J 以下で、摩擦エネルギー量に対する発熱エネルギー比は 1%以下であった。これは、摩耗に消費されるエネルギー量、弾性、せん断ひずみエネルギー量、塑性変形エネルギー量に比べて最も高いが、この酸化反応は摩擦エネルギー以外の発生エネルギーになるので、摩擦エネルギーの内訳内容から除外した。

Table 4.15 Exothermic energy generated from the oxidization of the SUJ2 wear particles

Input energy (J)	Wear volume ( $\text{m}^3$ )	Exothermic energy (J)	Exothermic/input energy
8	$0.02 \times 10^{-12}$	0.06	$8 \times 10^{-3}$
50	$0.04 \times 10^{-12}$	0.13	$3 \times 10^{-3}$
395	$0.05 \times 10^{-12}$	0.16	$0.4 \times 10^{-3}$
972	$0.08 \times 10^{-12}$	0.26	$0.3 \times 10^{-3}$
1749	$0.1 \times 10^{-12}$	0.32	$0.2 \times 10^{-3}$
2961	$0.12 \times 10^{-12}$	0.39	$0.1 \times 10^{-3}$



#### 4.6 摩擦熱エネルギー

表 4.16 に摩擦エネルギーに対する摩耗粉形成エネルギー、弾性ひずみエネルギー、塑性変形エネルギー、化学反応エネルギーの消費率をまとめた。化学反応エネルギーは発熱反応であるため、摩擦エネルギーの消費モードの内訳から除外すると、摩擦熱エネルギーは、摩擦エネルギーから摩耗粉形成エネルギー、弾性ひずみエネルギー、塑性変形エネルギーを除いた値となるため、図 4.23 に示すようにほとんどの摩擦エネルギーが、摩擦熱に変換されることが考えられる。

Table 4.16 Energy consumption ratio in each mode to the frictional energy

Consumption energy	Consumption ratio to the frictional energy
Wear Particle creation energy	several ppm
Strain energy	several ppm
Plastic deformation energy	below ppm
Chemical reaction energy	below 1%. Excluded due to exothermic reaction

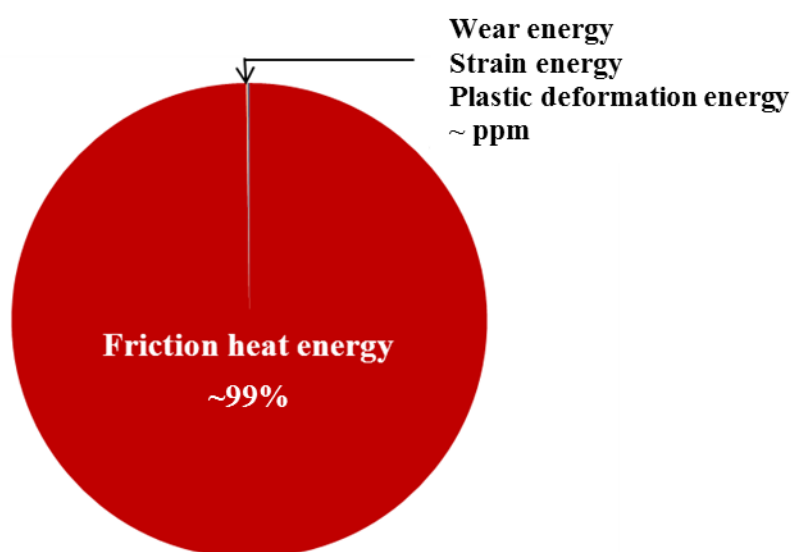


Fig 4.23 Input energy consumption rate

## 4.7 摩擦温度評価

全摩擦エネルギー量が摩擦熱で消費されるとして、どれだけ摺動面で温度が上がるか鋼材ボール内の温度分布を ANSYS コンピューター・シミュレーションソフトで評価した。加えて、摩耗試験中の鋼材ボールの接触面近くに熱電対を挿入し、接触面近傍の鋼材温度を測定し、シミュレーション評価との比較を行った。

### 4.7.1 Archard の熱理論

摺動機構は、歯車のように 2 体とも動く機構、ブレーキパッド、加工工具、ボールベアリングのように 1 体は可動し、他体は固定されている機構がある。この摺動機構によって、生じる熱エネルギーがどのように 2 体に分配されるか変わってくる。また、荷重、スライド速度、接触面積、2 体の材料特性によってもこのエネルギー分配率は変わってくる。2 体のエネルギー分配関数は 1930 年代ごろから議論されてきた。最初にこの 2 体の接触面温度のモデルを検討したのは、Blok<sup>(3)(4)</sup>である。Blok は、Flash Temperature という摩擦熱発生のコセプトを提案し、定常状態での接触面での最高温度上昇を推定した。Blok は、低い Peclet 数における最大温度は摺動スピードに依存せず、静止状態と同等と仮定して接触面での最高温度を推定した。高い Peclet 数は、摺動方向における熱の流れは無視でき、稼動する熱源は無限に長いバンドと想定して上昇温度を推定した。Jaeger<sup>(5)</sup>は、熱分配を一方が固定、片方がスライドしている状態での平均温度が、両方の物体で等しいとして、ベッセル関数の漸近的近似を用いて、Peclet 数に基づく加熱領域内の平均熱温度、及び最高熱温度の式を求めた。Archard<sup>(6)</sup>は、Blok と Jaeger の似たような方法で、接触界面の温度が接触する 2 体へ個別にエネルギーをもらうという前提で、上昇温度は、調和的平均温度の 1/2 であると推定して関係式を求めた。Komanduri と Hou<sup>(24)</sup>は、ボールベアリングとそのハウジング界面での温度上昇問題についての解析を行った。彼らは、半無限体のバンド上の熱源を仮定して、試行錯誤的に 2 体の熱エネルギー分配関数を求めた。Bansal と Streater<sup>(7)</sup>は、理論的に Peclet 数と熱エネルギー分配関数の関係を求めた。

この節では、Archard によって求められた熱理論について説明する。Archard は、摺動面温度を推定する式を導いた。それによると、速度  $v$  で動いている物体 B が、円の接触面で静止している平面物体 C と摺動している場合、物体 B は静止している物体 C を熱源として熱をもらい、物体 C は稼動熱源 B から熱をもらう。その時の平均上昇温度を  $\theta_m$  とすると、静止熱源に対する温度上昇の式は、

$$\theta_m = \frac{Q_B}{4ak_B} \quad (4.49)$$

となる。ここで  $Q_B$  は物体 B に流入する熱量（摩擦エネルギー量）、 $a$  は接触面積の半径、

$k_B$  は物体 B の熱伝導率である。この式は、平均上昇温度は摩擦エネルギー量に比例し、接触面の半径に反比例することを表している。

摺動速度が遅く、熱流が物体 C に流れ込む十分な時間がある場合は、物体 C の温度は、

$$\theta_m = \frac{Q_C}{4ak_C} \quad (4.50)$$

で表される。ここで  $Q_C$  は物体 C に流入する熱量（摩擦エネルギー量）、 $k_C$  は物体 C の熱伝導率である。この熱エネルギーの分配率は、無次元の数値 Peclet 数  $L_p$  によって区分される。この  $L_p$  は、

$$L_p = \frac{Va}{2\chi} \quad (4.51)$$

で表される。ここで  $\chi$  は、熱拡散係数 ( $k/\rho c$ :  $\rho$  は密度、 $c$  は比熱) である。

高速で動いている場合は、

$$\theta_m = \frac{0.31Q_C}{k_C a} \left( \frac{\chi_C}{V_C} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.52)$$

となり、 $L_p < 0.1$  の場合、式(4.50)が適応され、 $L_p > 5$  の場合、式(4.52)が適応される。  $0.1 < L_p < 5$  の場合は、Archard は、グラフを使って  $\theta_m$  を求めた。また、

$$Q = Q_B + Q_C \quad (4.53)$$

ここで、 $Q$  は、接触面での総熱量（総エネルギー）である。

総熱量は、Archard の論文のまま書くと

$$Q = \frac{\mu N G v}{J} \quad (\text{cal/sec}) \quad (4.54)$$

ここで、 $\mu$  は摩擦係数、 $N$  は荷重(g)、 $G$  は重力(980 cm/sec)、 $v$  はスライド速度(cm/sec)、 $J$  は熱の仕事当量( $4.18 \times 10^7$  ergs/cal)である。この式では、カロリー単位に換算しているが、第3章で求めた MKS 単位のワット(W)の式(3.36)と同じである。Blok も同じように熱源を、 $Q = \mu N |v_B - v_C|$ （ここで  $|v_B - v_C|$  は物体 B と物体 C の相対速度）としたが、これも

物理量で示すとワット(W)である。

Archard は、熱エネルギー分配の問題を低速の時は( $L_p < 0.1$ )、熱量は等しく分割される、つまり  $Q_B = Q_C = 1/2Q$  としている。高速の場合( $L_p > 100$ )では、静止している物体 C にすべての熱量がいく、つまり  $Q_C = Q$  としている。 $\theta_B, \theta_C$  をそれぞれ物体 B, C の温度上昇値とすると、

$$\frac{1}{\theta_m} = \frac{1}{\theta_B} + \frac{1}{\theta_C} \quad (4.55)$$

とした。Jaeger<sup>(5)</sup>は、接触面に酸化膜が生じた場合、熱伝導係数が変わるため、最高熱温度はさらに高くなると予測した。

#### 4.7.2 従来の接触面での摩擦温度測定

摩擦接触面での測定方法は、これまで数多く提案され、抵抗温度計<sup>(25)</sup>、放射温度計<sup>(23)(26)</sup>、熱電対金属摩耗試験法<sup>(27)~(33)</sup>、熱電対挿入法<sup>(31)</sup>などが行われてきた。Bowden と Tabor<sup>(23)</sup>は、金属と透明ガラスを擦り、透明ガラスを通して赤外線温度計を用いて摩擦接触面の温度を測定した。また Shiozaki と Harada<sup>(26)</sup>は、ミル工具の切削面の温度を、放射温度計を用いて測定した。接触面の温度測定法として、昔から熱電対金属摩耗試験法が使用されている。これは、温度が上がると起電力が発生する金属同士で摩耗試験を行い、その起電力を測定して接触面温度を測定する方法である。

この方法を最初に考案したのは、Shore である<sup>(28)</sup>。その後 Herbert<sup>(29)</sup>が工作工具を用いて測定した。また Bowden<sup>(30)</sup>は pin-on-disk 試験機に熱電対金属摩耗試験法を用いて温度測定を行った。Furey<sup>(31)</sup>、Dayson<sup>(32)</sup>はボールにコンスタンタン合金、相手材に鋼材を用い、摩耗試験中にコンスタンタン-鉄間で発生する起電力を測定し、接触温度を評価した。各摩耗条件での Archard の理論値、Furey, Dayson が測定した温度上昇値の結果を表 4.17 に示す。

Table 4.17 Comparison of theoretical and experimental values of temperature rise on contact surface <sup>(32)</sup>

Load (gm)	Speed (rpm)	Archard theory	Furey data	Dayson data
30	60	1	-12	-13
	240	47	-2	-2
	480	233	9	15
	960	428	46	42
60	60	27	-4	-9
	240	91	5	4
	480	317	34	31
	960	560	56	55
250	60	7	-3	-8
	240	81	31	10
	480	177	53	36
	960	367	72	66

ここで、マイナスの数値は、相手材鋼材に熱量が多めに移動するため、温度が下がるとして  
いる。

この結果からわかるように、Furey と Dayson の実験値はほぼ同程度の値であるが、Archard の理論値に比べて一桁程度小さい値が得られている。Dayson は、この理論値と実験値の違いは接触面での接合領域の増加としている。Uetz と Sommer<sup>(33)</sup>は、同じように C45 鋼とコンスタンタン合金で摩耗試験を行い、起電力から接触面での摩擦熱を推定した。C45 の摩耗面の硬度が高くなっていることから、マルテンサイト変態が起こっていると、マルテンサイト変態を生じる 800 °C 近くまで、接触面温度が上がっていると推定したが、起電力測定では最高 600 °C までだったと報告している。このように、熱電対金属摩耗法では、実際の値より低い値が得られるとされている。

熱電対線を接触面近くにセットして、温度を測定する方法もあるが、どうしても熱電対と接触面の間で熱障害が生じるため、この方法では本当の接触面温度は測定できないと言われている。Furey<sup>(31)</sup>は、接触面から 0.26 mm の所に熱電対を取り付け、熱電対金属法との温度比較をしたところ、熱電対金属法で測定した温度上昇は 28 °C 上昇したのに対し、埋め込み型測定では 6 °C で、温度上昇も敏感でないと報告している。

### 4.7.3 熱伝導解析

伝熱解析は、解析する対象物の熱エネルギー収支を使ってその温度分布や変化を解析し、どのような素材を使い、どのように設計しなければいけないのかを検討するために必要な評価である。ただ熱伝導計算において、モデルが単純な場合は、偏微分方程式による計算は比較的簡単であるが、実機は複雑であり、その場合の評価は、通常数値計算、有限要素法を用いて行われる。今回のモデルは、球状でありモデルとしては簡単であるが、摩耗接触面が球表面側にあり、トライボレイヤーの存在が現象を複雑にしているため、ANSYS 標準装備の熱伝導解析ソフトを用いて、ボールの摩耗面及び内部の熱解析を行った。

#### 4.7.3.1 伝熱理論

伝熱には基本 3 つの形態が存在し、通常これら 2～3 の形態が同時に生じている。

##### 1) 熱伝導

熱が高温部から低温部へ伝熱する形態。この移動熱量は熱勾配と断面積に比例する。

$$dQ \propto -\frac{\partial T}{\partial n} dA \quad (4.56)$$

ここで比例定数を  $K_{nn}$  とおくと、次のようになる。

$$dQ = -K_{nn} \frac{\partial T}{\partial n} dA \quad (4.57)$$

熱流束  $q$  を用いて表すと、

$$q = \frac{dQ}{dA} = K_{nn} \frac{\partial T}{\partial n} \quad (4.58)$$

となり、この関係式をフーリエの法則という。

##### 2) 熱伝達

気体、液体から固体壁へ、あるいは固体壁から気体、液体へ熱が伝わる伝熱形式。熱伝達は、単位時間に移動する熱量  $dQ$  が、壁の表面積  $dA$  及び壁表面温度  $T_s$  と流体の温度  $T_f$  との温度差に比例するという法則である。

$$q = \frac{dQ}{dA} = h(T_s - T_f) \quad (4.59)$$

ここで  $h$  は、熱伝達係数で、通常気体・自然対流の熱伝達係数は、 $1 \sim 30 \text{ W/m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$ 程度である。

### 3) 輻射

赤外線や可視光線などの電磁波によっておこる伝熱形態。熱伝達と異なり、流体の媒体なしに熱伝導が生じる。輻射の熱量移動の式は、以下のようになる。

$$Q = \sigma_{S-B} \epsilon_h F A (T_{surface}^4 - T_{ambient}^4) \quad (4.60)$$

ここで、 $\sigma_{S-B}$  はステファン・ボルツマン定数、 $\epsilon_h$  は輻射率、 $A$  は輻射表面積、 $F$  は形態係数である。

#### 4.7.3.2 定常状態解析<sup>(34)</sup>

今回の伝熱解析は、定常状態であることを前提に解析を行った。定常の熱バランスを熱力学第1法則のエネルギー保存の法則で表すと

$$\text{Energy in} - \text{Energy out} = 0 \quad (4.61)$$

熱エネルギー保存の法則は、系のエネルギー変化が熱や仕事量として出力されたエネルギーと等しくなることを表す。

$$\Delta U = \Delta W + \Delta Q \quad (4.62)$$

ここで、 $\Delta U$  は系全体のエネルギー  $U$  の変化、 $\Delta W$  は外部から系に対して行われた仕事  $W$  の変化、 $\Delta Q$  は外部から系への熱量  $Q$  の移動である。定常伝熱解析をマトリクス形式で表すと以下のようになる。

$$[K(T)]\{T\} = \{Q(T)\} \quad (4.63)$$

ここで、 $[K]$  は熱伝導マトリックス、 $\{Q\}$  は熱流ベクトルである。今回の摩擦熱解析は、この定常状態での解析となる。

### 4.7.3.3 非線形解析

有限要素法で熱伝導の非線形解析を行う場合、ニュートン・ラプソン法を用いる。ニュートン・ラプソン法は、解の計算、修正、再計算を行いながら解を収束させる方法で、この反復処理はニュートン・ラプソンイタレーション(Newton-Raphson Iteration)、あるいは平衡イタレーションと呼ばれる。ニュートン・ラプソンイタレーションは次の方程式を使って反復する。

$$[K_i^T]\{\Delta T_i\} = \{Q^a\} - \{Q_i^{nr}\} \quad (4.64)$$

ここで、 $[K_i^T]$ は接線係数マトリックス、 $\{\Delta T_i\} = \{T_{i+1}\} - \{T_i\}$ は接点温度ベクトル、 $\{Q^a\}$ は与えられた熱量による接点熱流ベクトル、 $\{Q_i^{nr}\}$ は要素の計算によって得られた内部の接点熱流ベクトルである。反復ごとに $[K_i^T]$ を更新し、上記に示された方程式を再計算する。前述の方程式の右辺を不平衡量ベクトル(残差) $\{\Phi\}$ と呼び、収束の判定基準として使用する。

$$\{\Phi\} = \{Q^a\} - \{Q^{nr}\} \quad (4.65)$$

目標は残差のノルム(大きさ)をゼロにすることである。しかし、数値計算で残差をゼロにすることは困難であるため、収束判定基準という一定の許容量を設け、その収束判定基準よりも残差のノルムが小さくなった場合、収束したとみなす。通常収束判定基準は、与えられた $\{Q^a\}$ 接点熱流ベクトルのノルムの0.001倍である。

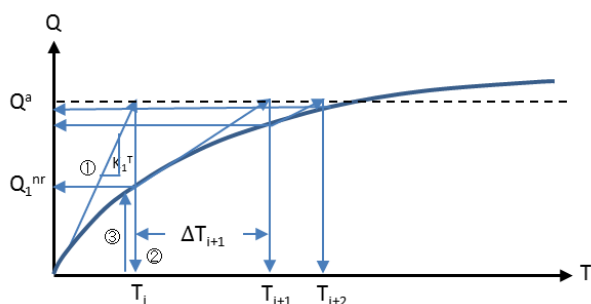


Fig 4.24 Newton-Raphson iteration method

ニュートン・ラプソン法の計算手順を、以下(図 4.24)に示す。

- ① 接線係数マトリックス $[K_i^T]$ を計算する。
- ② 接線係数マトリックス $[K_i^T]$ と接点熱流ベクトル $\{Q^a\}$ より近似値解 $\Delta T_i$ を計算する。
- ③ 変位より内部の接点熱流ベクトル $\{Q_i^{nr}\}$ を計算する。
- ④  $\{Q^a\}$ と $\{Q_i^{nr}\}$ の差を取り、残差が収束判定基準内に入るまで①～④を繰り返す。



#### 4.7.4 実験方法

##### 4.7.4.1 熱電対挿入法

前節で述べたように熱電対を接触面に直接つけられないため、接触面からある距離のところの温度を測定して、伝熱理論を使って接触面の温度を推定する方法がある。今回は、相手材 SUJ2 及び SUS440C に  $\Phi 0.3 \text{ mm}$  の穴をあけ、接触面から、 $0.3 \text{ mm}$  上位のところの微小熱電対（オメガ製、素径  $\phi 80 \mu\text{m}$ ）の測定部が配置するように取り付けた。また、この試験に限り、試験中の熱電対の切断等の事故を防ぐ目的で、単純化したボールホルダー部の構造を用いることとした。改修したボールホルダーで、図 4.25 に示すような接触面側が  $\Phi 5 \text{ mm}$  の半球面になったピンを固定し、半球面と反対側の平面側は、微細孔を開けておいた。

微小熱電対を微細孔から挿入し、孔底に接触させた後、セット位置の変化と摩耗試験時に生じる空気の流れの誤差を防ぐために、スペーサーを入れて固定した。熱電対はグラフテック (GL-200L) のデータロガーに接続し、 $100 \text{ msec}$  のサンプリング速度で温度データ収集を行った。摩耗条件は、荷重を  $9.8, 19.6, 29.4 \text{ N}$ 、スライド速度  $100 \text{ mm/sec}$ 、相手側基板は WC-9%Co 基板上に蒸着した DLC 膜を使用した。温度は摩擦係数が安定になった状態、つまり摩擦エネルギーが定常状態で測定した。測定後鋼材ピンの摩耗痕径を測定し、その幾何学的形状から接触面と熱電対との距離の変化を求め、正確な接触面—熱電対間距離での温度を求めた。

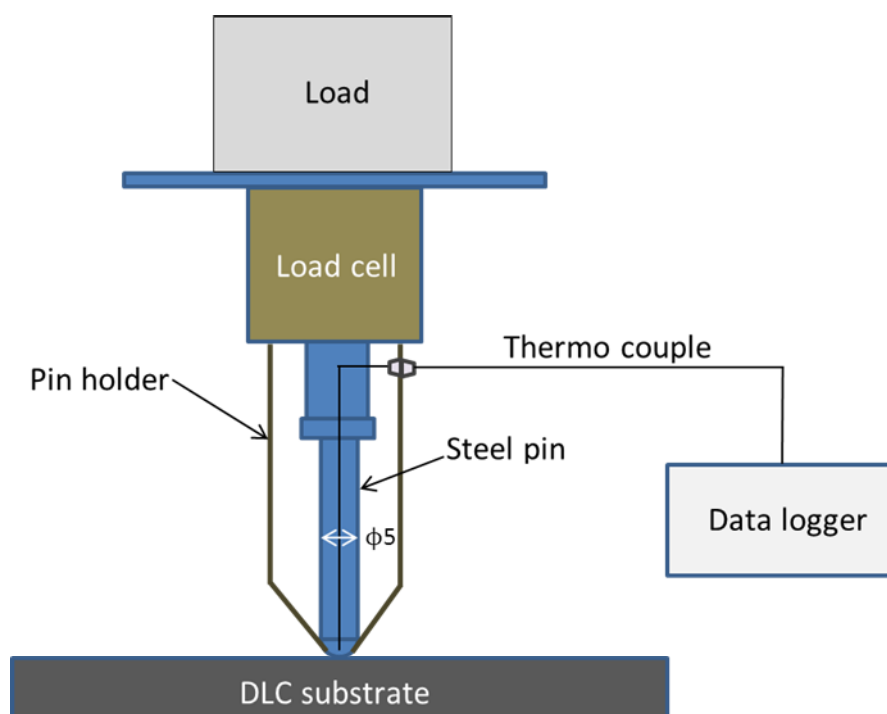


Fig. 4.25 Schematic of frictional heat measurement apparatus using thermo-couple

#### 4.7.4.2 ANSYSによる摩擦熱解析

##### a) 解析モデル

鋼材ボールの温度分布を評価するためのモデルを図 4.26 に示す。3D の球モデルの大きさは  $\phi 4.8 \text{ mm}$  で、実験のボールと同じサイズに設定した。接触面の直径は 60, 90, 120, 300  $\mu\text{m}$  の 4 種類を使用した。またモデルは、図 4.26 右側に示すように接触面から上に 0.01mm, 0.09 mm の層、更にその上に 4 つの 0.1 mm の層に分割した。6 層に分けた理由は、0.01 mm の最表層はトライボレイヤーとしての設定条件、その上の 5 層は、初期の温度設定条件を変えられるようにするためである。メッシュ数はノード 4870、要素数 1209 となった。

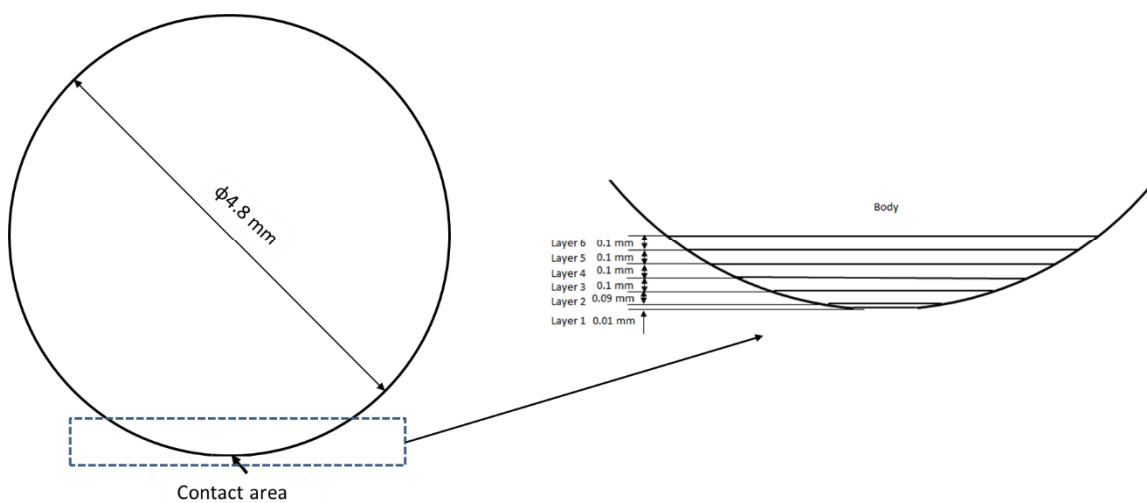


Fig. 4.26 Steel ball model for heat distribution simulation

## b) 初期条件

SUJ2, SUS440C 及びアルミナの熱伝導解析の設定条件をそれぞれ表 4.18, 4.19 及び 4.20 に示す。熱エネルギー率は、摩耗粉形成エネルギー、ひずみエネルギー、塑性変形エネルギーは ppm 程度かそれ以下と非常に小さいため、摩擦エネルギー量のほぼ 100% が熱に変わるとして熱シミュレーションを行った。

熱量ワット(W)は、1 秒間当たりの joule である。今回使用した熱量のデータは、図 4.27 で示すように、摩擦-スライド距離データが定常になった時のデータを使用した。たとえば SUS440C-DLC 膜で荷重 9.8N, スライド速度 100 mm/sec での摩擦係数が安定した時のワットは、約 0.18 W となった。SUJ2 の場合、同じ摩耗条件で摩擦係数が定常状態になった時のワット数は、約 0.4 W であった。また、このワットはボールと基板 2 体のみに使われ、大気中の放散はないと仮定した。

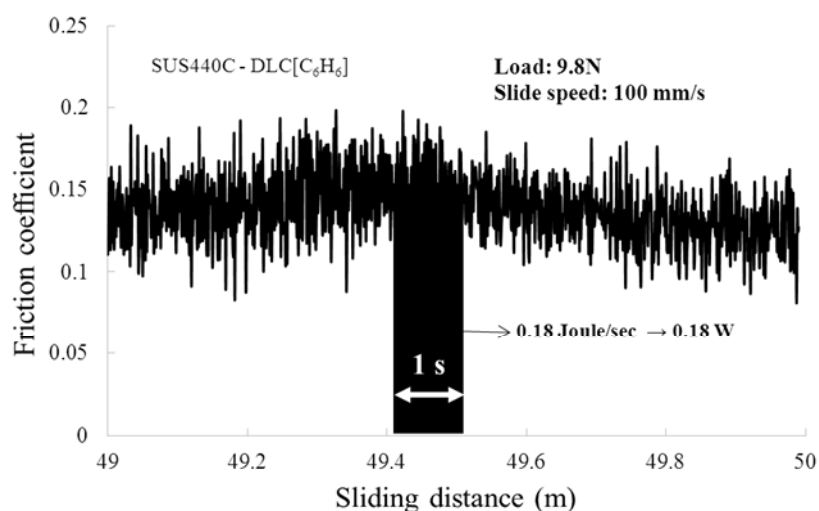


Fig. 4.27 Generated watt on the contact area obtained by friction-sliding distance chart

Table 4.18 Initial conditions for heat distribution simulation of SUJ2

Thermal conductivity (W/mm·°C)	Heat transfer coefficient (W/mm <sup>2</sup> ·°C)	Initial temperature (°C)	Watt (W)
4.6 x 10 <sup>-2</sup>	4.65 x 10 <sup>-6</sup>	22 Layer 1	0.2 (at 4.9N test)
		22 Layer 2	0.4 (at 9.8N test)
		22 Layer 3	0.8 (at 19.6N test)
		22 Layer 4	1.2 (at 29.4N test)
		22 Layer 5	
		22 Layer 6	
		22 Body	

Table 4.19 Initial conditions for heat distribution simulation of SUS440C

Thermal conductivity (W/mm·°C)	Heat transfer coefficient (W/mm <sup>2</sup> ·°C)	Initial temperature (°C)	Watt (W)
2.43 x 10 <sup>-2</sup>	4.65 x 10 <sup>-6</sup>	22 Layer 1	0.09 (at 4.9N test)
		22 Layer 2	0.18 (at 9.8N test)
		22 Layer 3	0.27 (at 19.6N test)
		22 Layer 4	0.36 (at 29.4N test)
		22 Layer 5	
		22 Layer 6	
		22 Body	

Table 4.20 Initial conditions for heat distribution simulation of alumina

Thermal conductivity (W/mm·°C)	Heat transfer coefficient (W/mm <sup>2</sup> ·°C)	Initial temperature (°C)	Watt (W)
3.0 x 10 <sup>-2</sup>	4.65 x 10 <sup>-6</sup>	22 Layer 1	0.05 (at 4.9N test)
		22 Layer 2	0.10 (at 9.8N test)
		22 Layer 3	0.15 (at 19.6N test)
		22 Layer 4	0.20 (at 29.4N test)
		22 Layer 5	
		22 Layer 6	
		22 Body	

#### 4.7.5 解析結果

##### 4.7.5.1 熱電対による摩擦熱測定結果

図 4.28, 29 にそれぞれ DLC 膜に対して SUJ2, SUS440C ピンを用い、荷重 29.4 N、スライドスピード 100 mm/sec で摩耗試験を行った時の摩擦係数と、熱電対で測定した温度変化測定結果を示す。

0.3 mm 点での温度は、摩擦係数の変化に同期して変化した。また、その点での温度上昇値は 6~8 °C 程度であった。

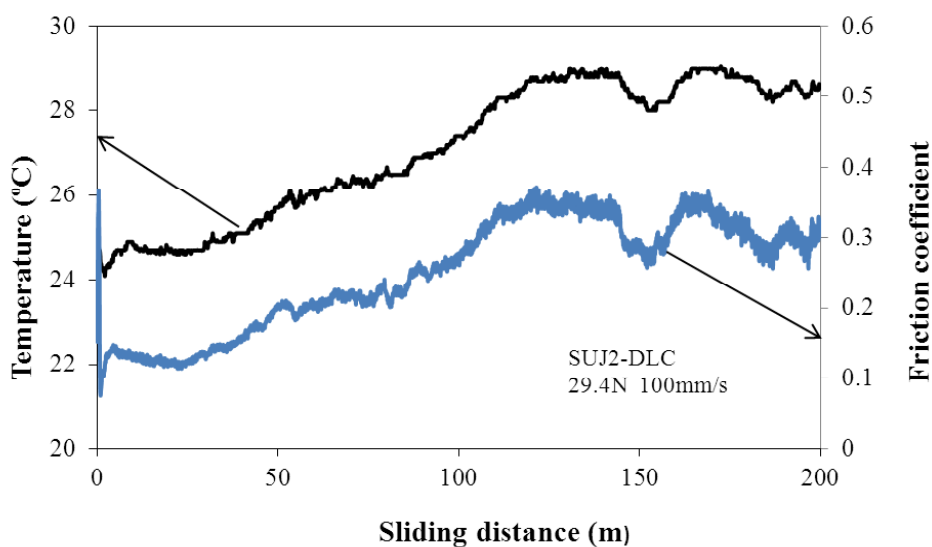


Fig. 4.28 Temperature rise at 0.3mm upward from contact area on SUJ2 during tribo-test against DLC film

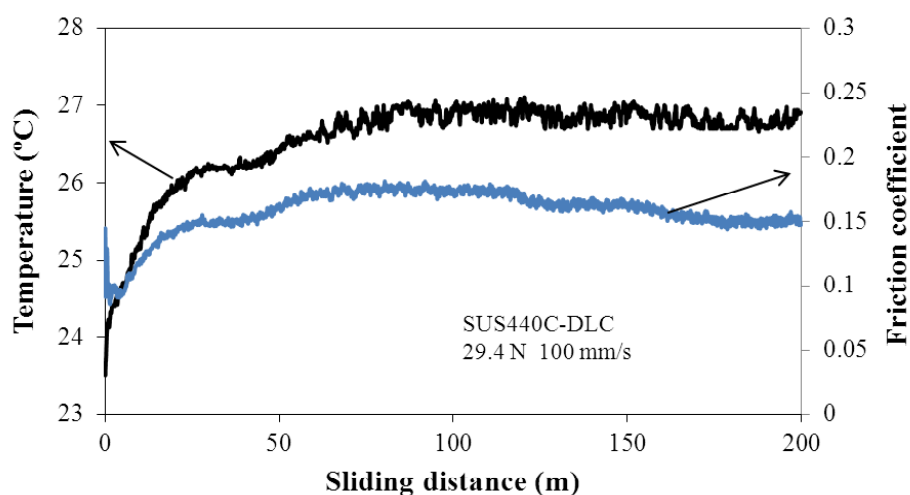


Fig. 4.29 Temperature rise at 0.3mm upward from contact area on SUS440C during tribo-test against DLC film

#### 4.7.5.2 ANSYSによる摩擦熱解析結果

4 レベルの摩擦エネルギー量に対して、接触直径が変わった場合、及び鋼材ボールの最表面が同じ素材及び酸化鉄層であった場合での、ボール内の温度分布シミュレーション結果の一例を図 4.30～33 に示す。このシミュレーションにより得られた温度分布マップで、注意してみなければいけない点は、各データの最高温度は赤で示してあるが、同じ温度を示しているわけではない。

最高温度が低いと、分布温度の分解能も大きくなるので、大きな領域で温度が分布しているように見えるが、これは単に温度区分が小さくなっているだけである。また、温度分布マップには、温度実験での熱電対の位置も表示している。

図 4.30 (a), (b)は、SUJ2 ボールの接触面直径が  $\phi 60$ 、熱量が 1.2 W 入力された時の接触面を上部から見た時と、接触面断面の温度分布シミュレーション結果である。

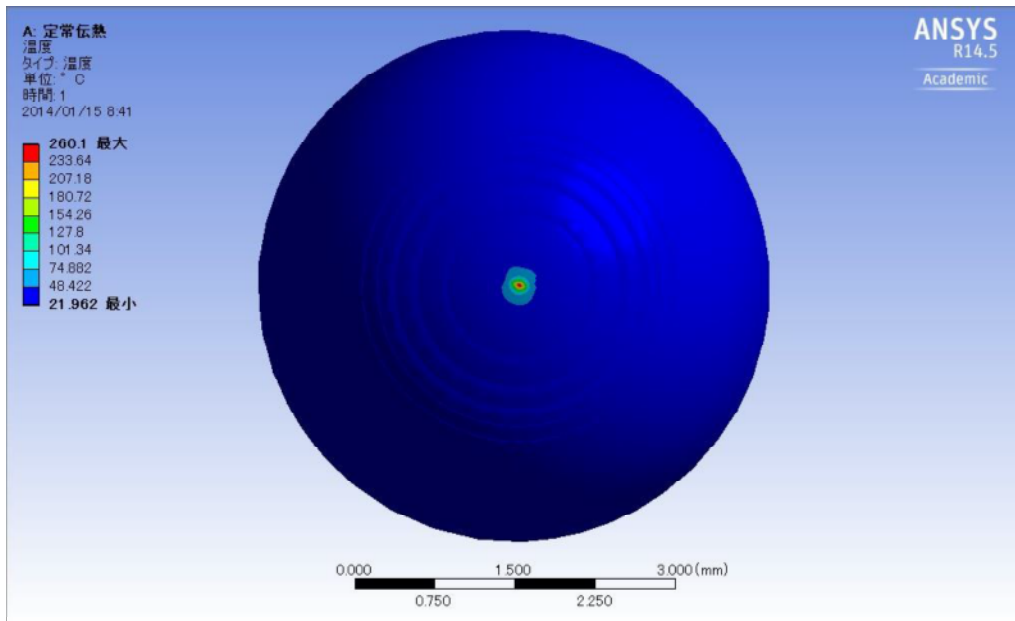


Fig. 4.30 (a) Temperature distribution around contact area of SUJ2: contact diameter: 60  $\mu\text{m}$ , input watt: 1.2 W: Top view

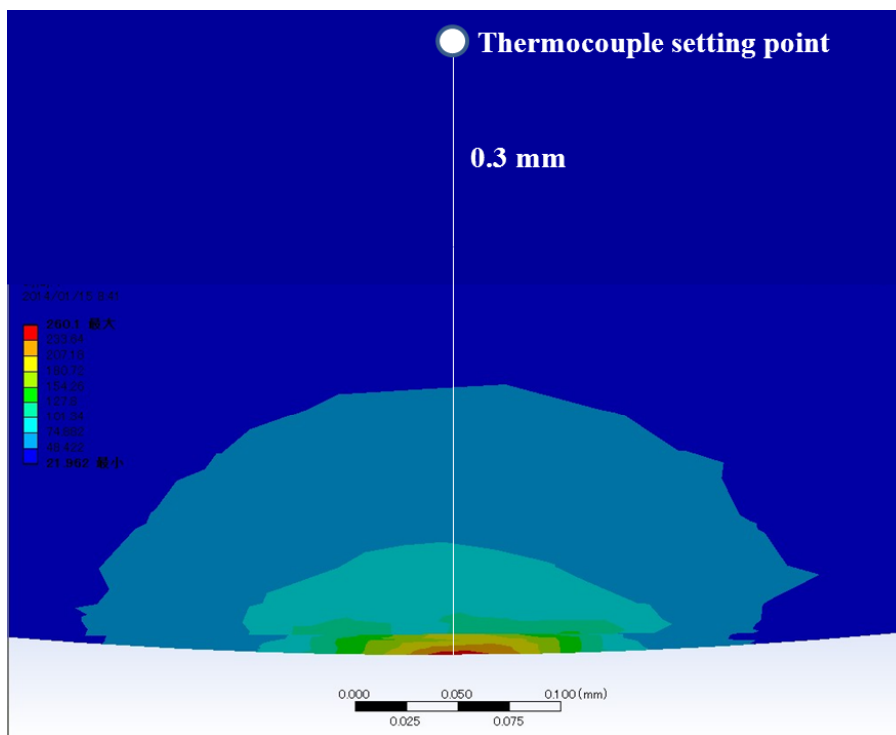


Fig. 4.30 (b) Temperature distribution around contact area of SUJ2: contact diameter: 60  $\mu\text{m}$ , input watt: 1.2 W: Cross section

図 4.31 (a), (b)は、SUS440C ボールの接触面直径が  $\phi 60$ 、熱量が 0.27W 入力された時の温度分布シミュレーション結果を示す。

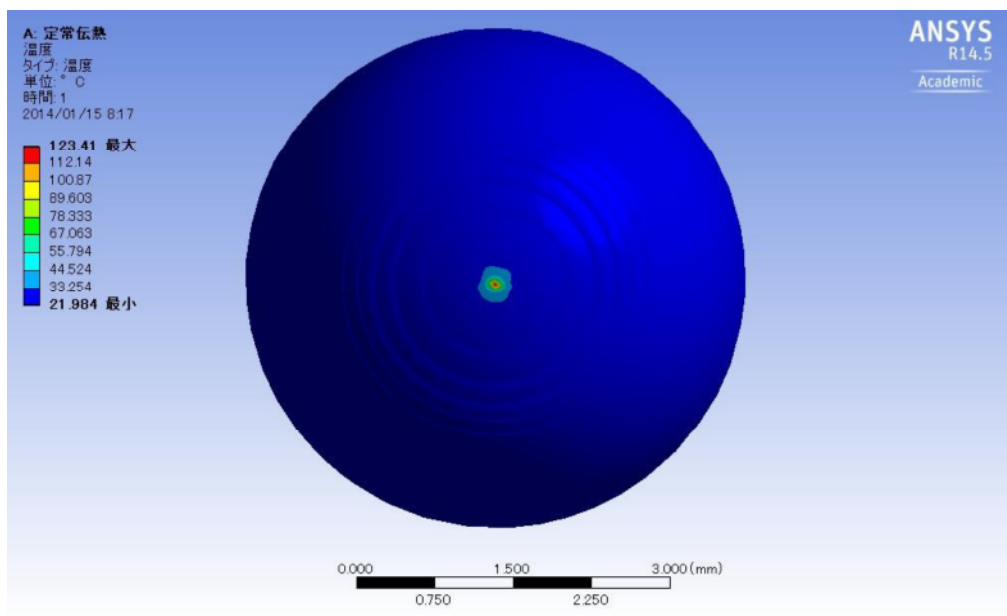


Fig.4.31 (a) Temperature distribution around contact area of SUS440C:  
contact diameter: 60  $\mu\text{m}$ , input watt: 0.27 W :Top view

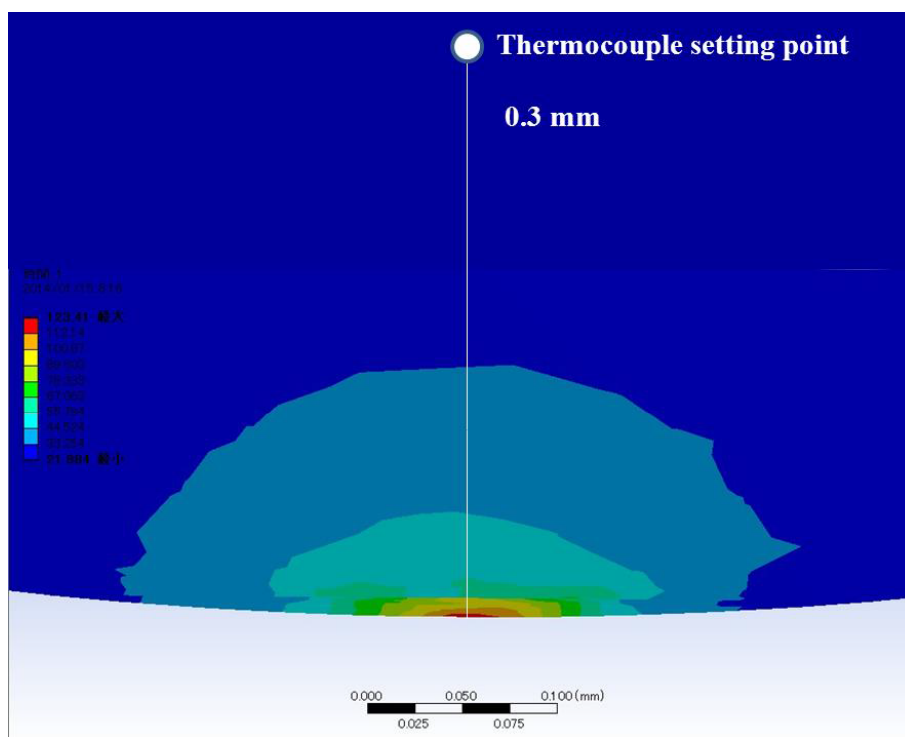


Fig. 4.31 (b) Temperature distribution around contact area of SUS440C:  
contact diameter: 60  $\mu\text{m}$ , input watt: 0.27 W: Cross section



図 4.32 (a), (b)は、SUJ2 ボールの接触面直径が  $\phi 60$ 、熱量が 1.2 W で、最表面に酸化膜が存在する時の温度分布シミュレーション結果を示す。

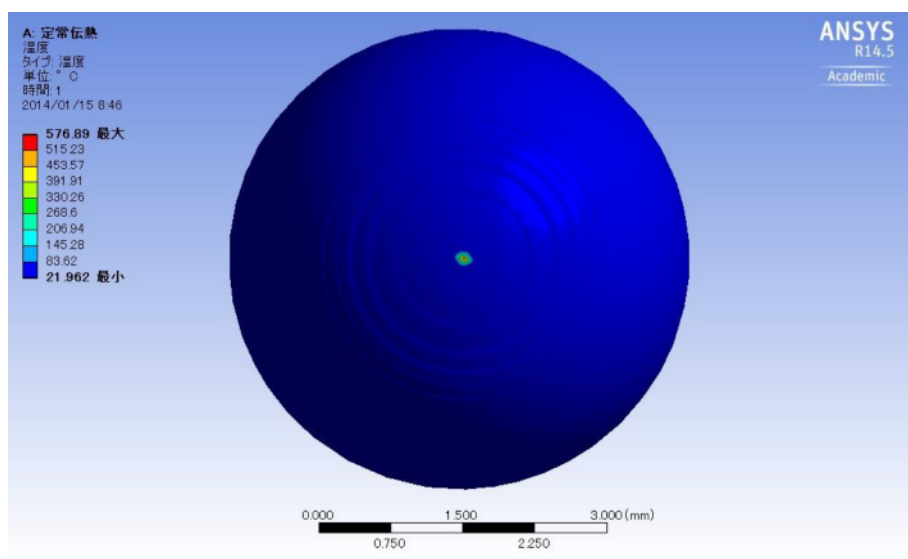


Fig. 4.32 (a) Temperature distribution around contact area of SUJ2: top layer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , contact diameter: 60  $\mu\text{m}$ , input watt: 1.2 W: Top view

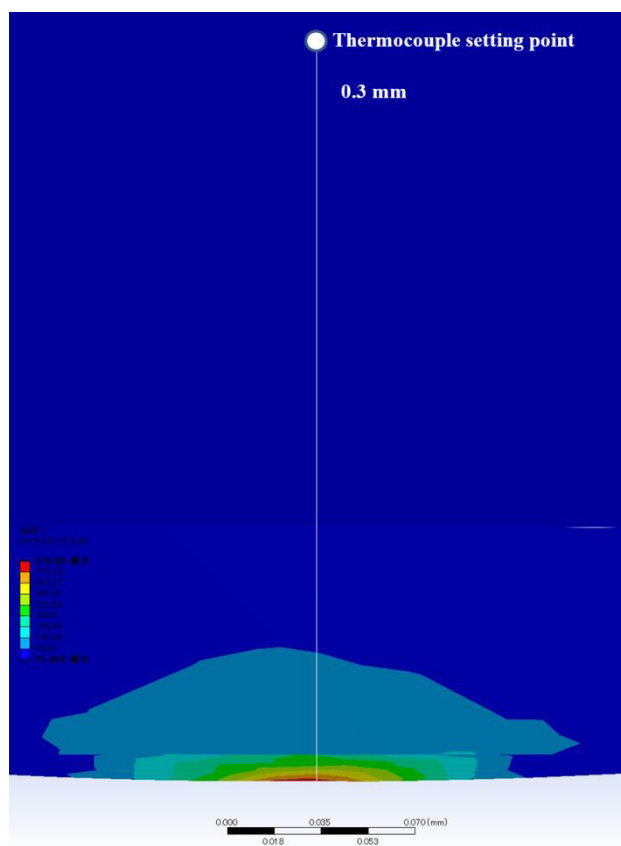


Fig. 4.32 (b) Temperature distribution around contact area of SUJ2: top layer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , contact diameter: 60  $\mu\text{m}$ , input watt: 1.2 W: Cross section

図 4.33 (a), (b)は、SUS440C ボールの接触面直径が  $\phi 60$ 、熱量が 0.27W で、最表面に酸化膜が存在する時の温度分布シミュレーション結果を示す。

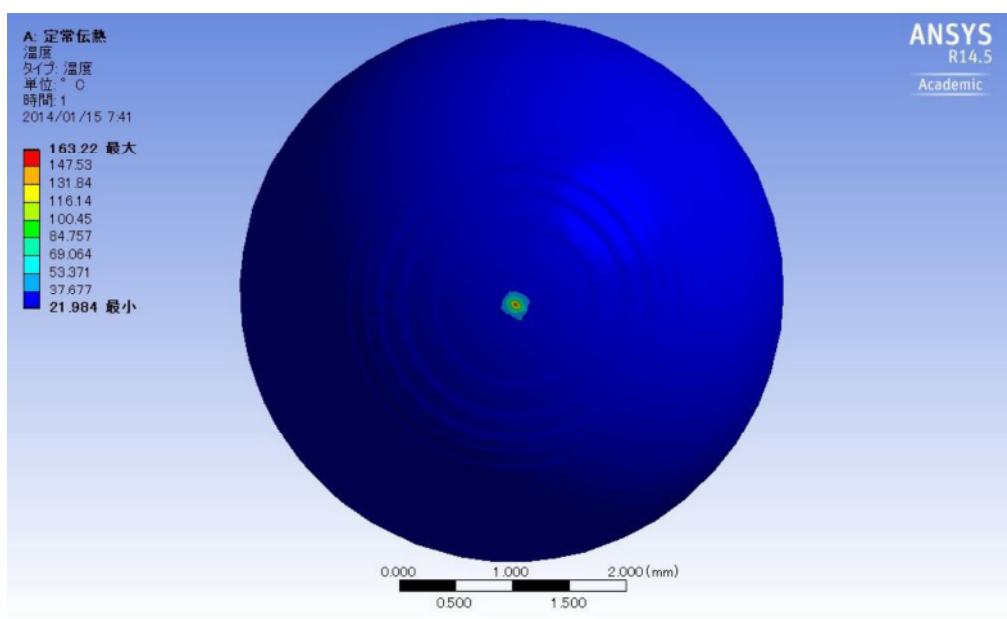


Fig. 4.33 (a) Temperature distribution around contact area of SUJ2: top layer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , contact diameter: 60  $\mu\text{m}$ , input watt: 1.2 W: Top view

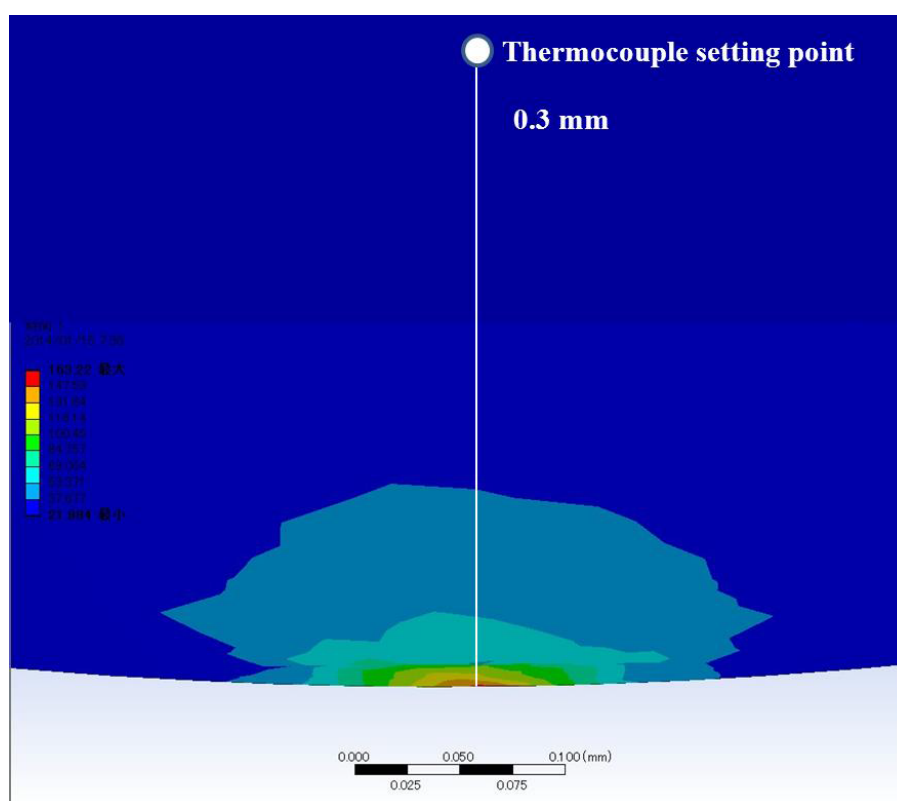


Fig. 4.33 (b) Temperature distribution around contact area of SUJ2: top layer:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , contact diameter: 60  $\mu\text{m}$ , input watt: 1.2 W: Cross section

図 4.34(a), (b)は、アルミナボールの接触面直径が  $\phi 60$ 、熱量が 0.20W の時の温度分布シミュレーション結果を示す。

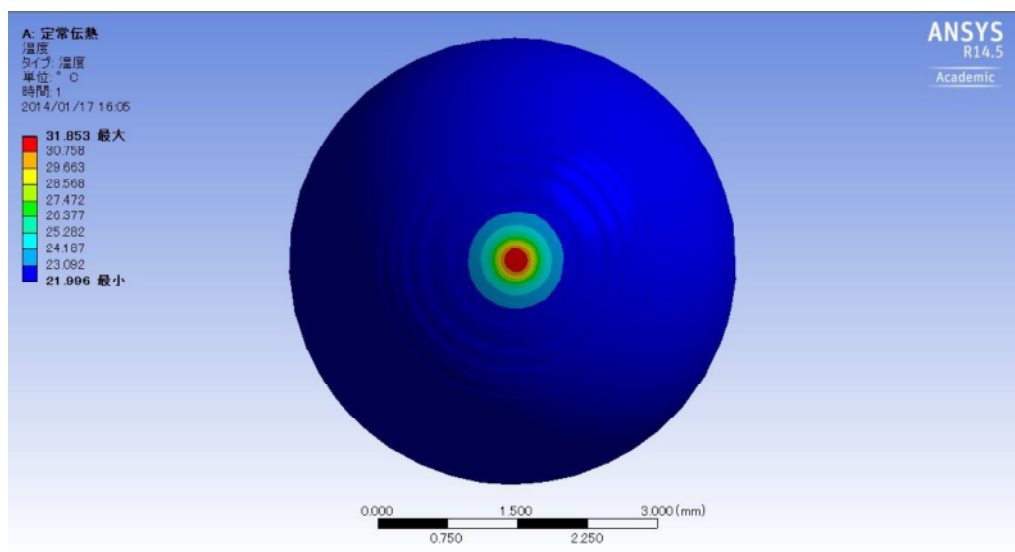


Fig. 4.34 (a) Temperature distribution around contact area of alumina:  
contact diameter: 60  $\mu\text{m}$ , input watt: 0.2 W: Top view

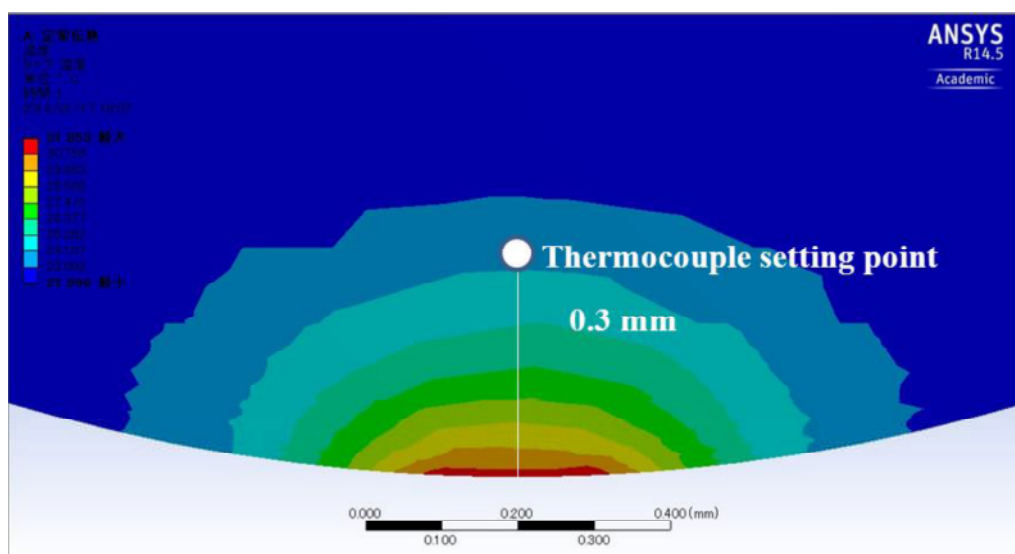


Fig. 4.34 (b) Temperature distribution around contact area of alumina:  
contact diameter: 60  $\mu\text{m}$ , input watt: 0.2 W: Cross section

このシミュレーション結果から、最大温度を示す領域は、摩耗の接触面であるということが明らかになった。また温度が上昇している領域は、ほとんど接触面から 0.5mm 範囲以内で、それを越えるボール領域は初期温度 22 °C のままであった。実際ボールオンディスク試験前に放射温度計で測定した時の鋼材ボールの温度は 22 °C であり、摩耗試験後(荷重 9.8 N、回転速度 100 mm/sec)のボールの表面温度を放射温度計で測定すると、約 22 °C とほとんど変化は見られなかった。これは、シミュレーション結果と一致している。

図 4.35 に、SUJ2-DLC の組合せで、ワットが 0.2, 0.4, 0.8, 1.2 W とした時、接触面の直径が 60, 90, 120, 300  $\mu\text{m}$  の場合の最大温度を示す。最大温度はワット数が大きくなるほど、あるいは接触面積が小さくなるほど高くなり、今回のデータセットの中で最も高い温度は接触面直径 60  $\mu\text{m}$ 、ワット数 1.2 W で約 260 °C だった。接触面直径が大きくなるほど最大温度は小さくなるのは、Archard の理論と一致していた。

図 4.36 は、SUS440C-DLC の組合せの結果である。摩擦係数は SUJ2 よりも小さいので、それに合わせてワット数も小さくなるが、温度上昇の傾向は、SUJ2 の場合と同じだった。SUS440C の最大温度は、接触面直径 60  $\mu\text{m}$ 、ワット数 0.36 W の時で約 160 °C だった。

図 4.37、4.38 は、それぞれ SUJ2 及び SUS440C 接触面の最表面層 10  $\mu\text{m}$  を酸化鉄とした場合の解析結果を示す。その最大温度は、SUJ2 の場合 60  $\mu\text{m}$ 、ワット数 1.2 W で約 580 °C、SUS440C は 60  $\mu\text{m}$ 、ワット数 0.36 W で約 220 °C だった。この酸化鉄被膜の存在による接触面の温度上昇は、Jaeger の予測を証明した結果となった。

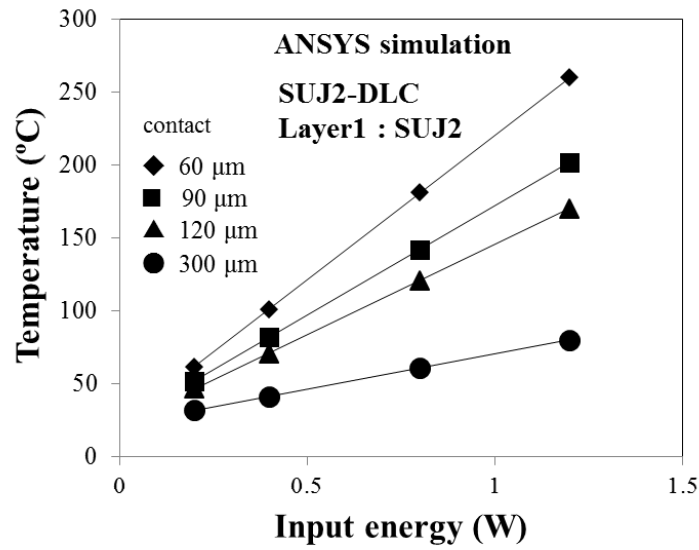


Fig. 4.35 Relationship between the input energy and maximum temperature of SUJ2 ball against DLC film

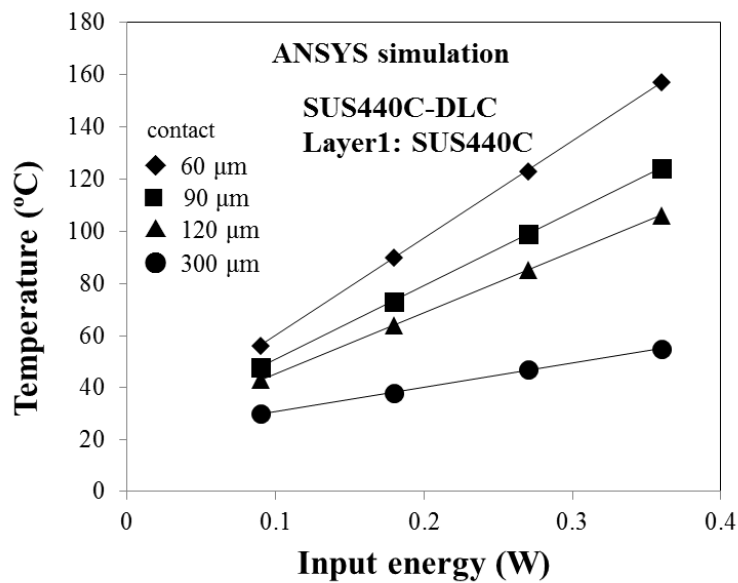


Fig. 4.36 Relationship between the input energy and maximum temperature of SUS440C ball against DLC film

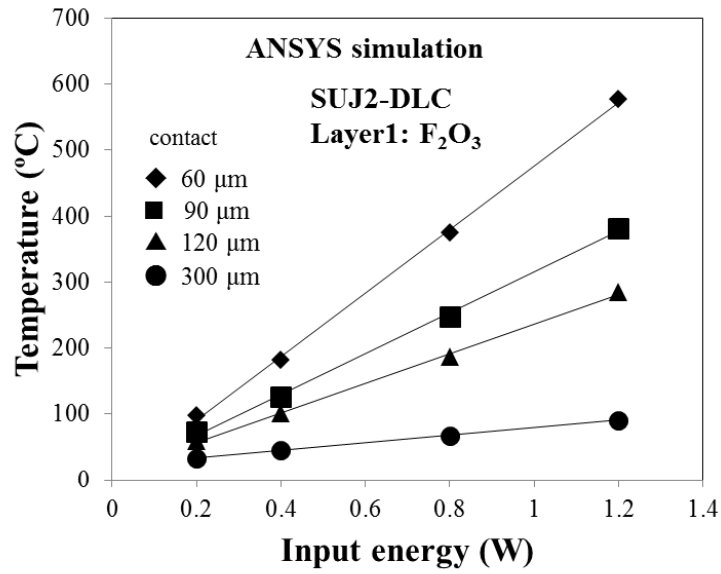


Fig.4.37 Relationship between the input energy and maximum temperature of SUJ2 ball against DLC film: Top surface Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

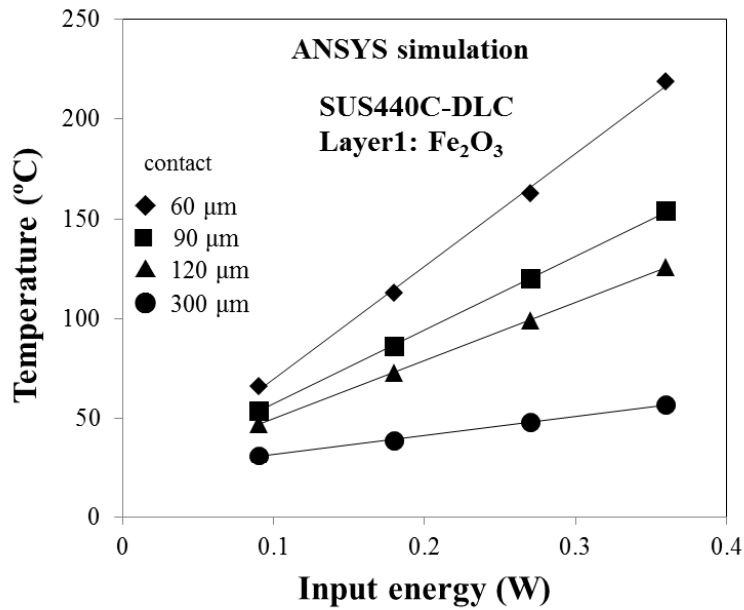


Fig. 4.38 Relationship between the input energy and maximum temperature of SUS440C ball against DLC film: Top surface Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

接触面直径が 60  $\mu\text{m}$  の時の、DLC 膜に対するアルミナの温度分布シミュレーション結果を図 4.39 に示す。摩擦係数が小さいことから、摩擦エネルギー量に対して接触面温度はそれほど上がらず、ワット数 0.2 W で温度上昇が約 10  $^{\circ}\text{C}$  程度だった。

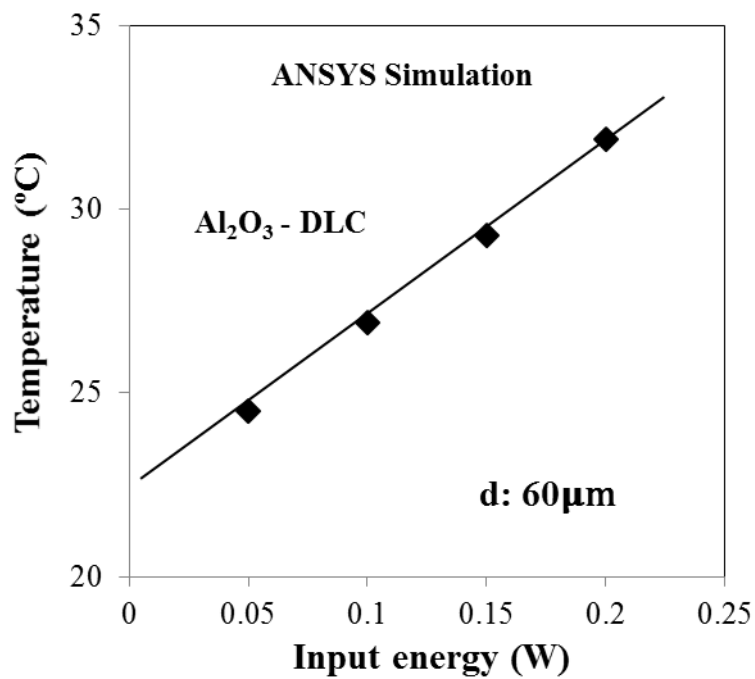


Fig. 4.39 Relationship between energy input area and maximum temperature of alumina ball against DLC film

#### 4.7.6 考察

摩擦エネルギーによる最大温度領域は接触面であり、その最大温度は、ワット数が大きくなるほど、あるいは接触面直径が小さくなるほど上昇した。一方、接触面に酸化膜が存在すると接触面の最高温度は上昇した。今回の鋼材ボール内の温度分布シミュレーション条件は、すべてのエネルギーがボール内に投入したとして行った。しかし、熱エネルギーは基板側にも分配される。実験データとシミュレーションデータを比較するには、どれだけ摩擦エネルギー量がボール側に分配されたのか、この熱エネルギー分配率を考える必要がある。摩擦エネルギーが、ボールと基板側に 1/2 ずつ分配されるのを模式図で示したのが図 4.40 である。摩擦係数×スライド距離で示された摩擦エネルギー (W) (1 秒間当たりの Joule : 黒の領域) は、2 体の摺動面で発生する。移動体 B の速度が遅く、且つ移動体 B と静止体 C の熱伝導率が同じと仮定した場合、移動体 B と静止体 C へそれぞれ 50 %、50 % ずつ熱エネルギーが流れる。

熱分布シミュレーション結果では、接触面積によって上昇温度が変わるため、今回の摩擦温度を測定した時の SUJ2 及び SUS440C の摩擦痕の大きさを調べた。その摩擦痕写真を図 4.41 に示す。この写真からわかるように、摩擦痕の直径は約 400  $\mu\text{m}$  だった。そこでシミュレーションデータは接触面の直径が 400  $\mu\text{m}$  として評価した。ただ、シミュレーションデータの評価結果から、接触面積が影響するのは、接触面温度だけであって、0.3 mm 内部以上に入ったところでの温度変化は、摩擦エネルギー量が同じであれば、接触面積が変わってもほぼ同じであることが分かった。

次にこの鋼材-DLC の場合、どれだけ鋼材に熱流が流れるのか熱エネルギー分配関数を考慮して温度を評価した。熱の分配関数を論じるときは、この移動速度、熱特性を取り入れた無次元数 Peclet 数で区分される。そこで、今回の実験条件での SUJ2、と SUS440C の Peclet 数を、式(4.51)を使って求めた。この Peclet 数を計算するのに用いたパラメータ数値及びその結果を表 4.21 に示す。この計算では、Peclet 数  $Lp$  は、SUJ2 で 0.79、SUS440C は 1.82 だった。



Table 4.21 Peclet numbers of SUJ2 and SUS440C under condition of the present tribo-test

Material	Thermal conductivity $\kappa$ (W/m·K)	Density $\rho$ (Kg/m <sup>3</sup> )	Specific heat $c$ (J/kg·K)	$\chi$ (m <sup>2</sup> /s)	Peclet $L_p$
SUJ2	46	7900	461	$1.26 \times 10^{-5}$	0.79
SUS440C	20	7900	461	$5.49 \times 10^{-6}$	1.82

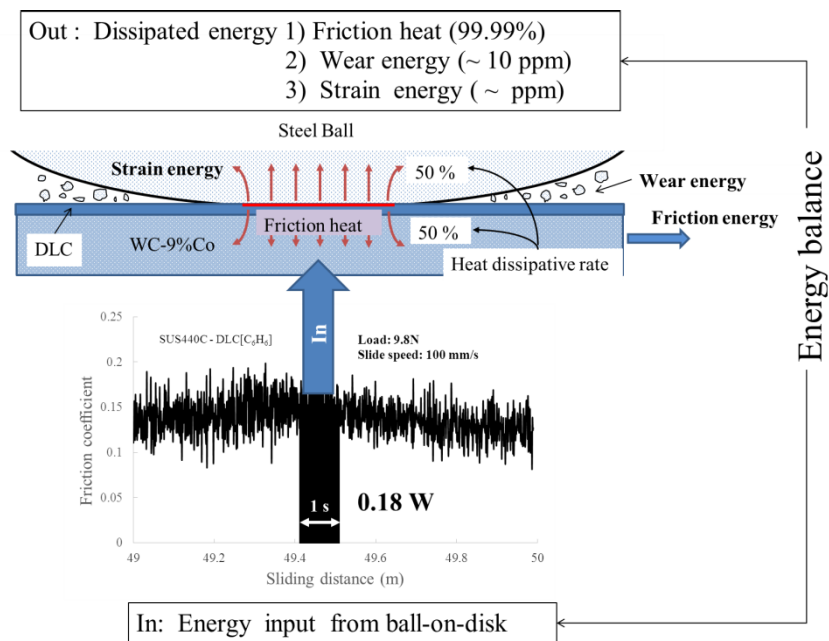
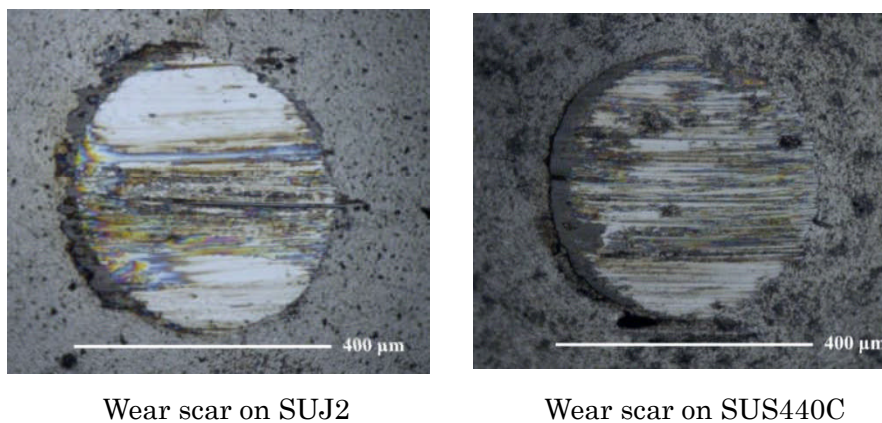


Fig. 4.40 Energy balance between input energy and dissipated energy



Wear scar on SUJ2

Wear scar on SUS440C

Fig. 4.41 Wear scars on SUJ2 and SUS440C after friction temperature measurement test

移動体 B と静止体 C への熱量の分配を考える場合、移動体 B (DLC 膜/WC-9%Co) の熱伝導率も必要になる。一般に a-C:H 型 DLC 膜の熱伝導率は約 1 W/m·K 以下と非常に小さいと言われている。しかし、移動体 B の熱伝導率は、DLC 膜/WC-9%Co の 2 層構造で評価する必要がある。

そこで、この DCL 膜と WC-9%Co の 2 層構造での熱伝導率を求めてみた。図 4.42 に今回の構造に相当する 2 層構造の概念図を示す。

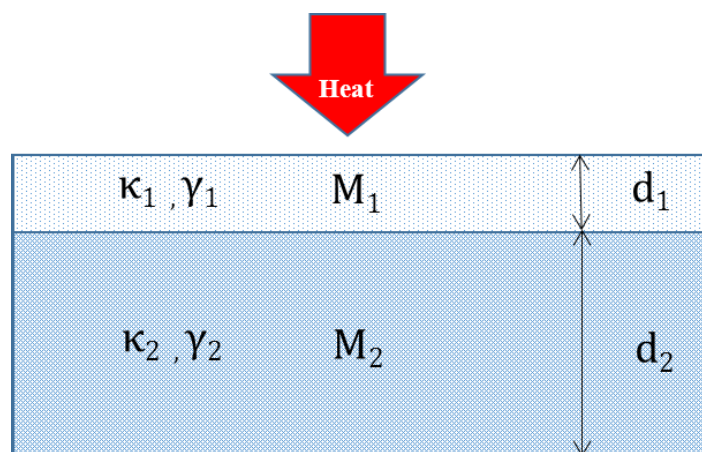


Fig. 4.42 Thermal conductivity of the composite materials of DLC film and WC-9%Co configuration

伝熱工学理論より、物体 M<sub>1</sub> と M<sub>2</sub> が積層した時の、M<sub>1</sub> 面側から入る熱に対する M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub> 複合体の全熱伝導率は、次式で表わすことができる。

$$\kappa_{total} = \frac{1}{\left\{ \gamma_2 / \kappa_2 + \gamma_1 / \kappa_1 \right\}} \quad (4.66)$$

ここで、 $\kappa_{total}$ ,  $\kappa_1$ ,  $\kappa_2$  はそれぞれ複合体、物体 M<sub>1</sub>, 物体 M<sub>2</sub> の熱伝導率、 $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  はそれぞれ物体 M<sub>1</sub>, 物体 M<sub>2</sub> の体積分率を表す。表面積は同じなので、物体 M<sub>1</sub>, 物体 M<sub>2</sub> の体積分率はその厚さ  $d_1$ ,  $d_2$  の比率で表される。DLC 膜の厚さは 1  $\mu\text{m}$  で、WC-9%Co の基板の厚さは 10mm であるが、先ほどの温度分布シミュレーションの結果、深さ 0.5 mm 以上に入ると、ほとんどバルク温度は初期温度と同じになるので、M<sub>2</sub> の厚さ  $d_2$  は 0.5 mm とした。DLC 膜の熱伝導率は、0.35 W/mK<sup>(35)</sup>、WC-9%Co の熱伝導率を 67 W/m·K であるので、式(4.66)を用い、この 2 層構造の熱伝導率を計算したところ約 48 W/m·K となり、SUJ2 の熱伝導係数とほぼ等しい値が得られた。

Bansal と Streator<sup>(7)</sup> は、伝熱理論を用い Peclet 数を基準として静止体 C に対して、同じ熱伝導率を持つ移動体 B に熱量が流れる熱エネルギー分配関数を計算した。この設定条件

は、今回のボールオンディスク試験状況と同じである。彼らが計算した熱エネルギー分配関数結果を図 4.43 に示す。彼らのデータから、Peclet 数が 0.8、及び 1.8 の時の移動体に流れる熱エネルギー分配率は、それぞれ約 52%、62%が得られた。

この熱エネルギー分配率を考慮して、SUJ2-DLC/WC-9%Co 及び SUS440C - DLC/WC-9%Co の組合せで、接触面直径 400  $\mu\text{m}$ 、評価位置は接触面上 0.3 mm とした時の ANSYS シミュレーション温度と、接触面上 0.3 mm 位置での実測温度をそれぞれ図 4.44, 4.45 に示す。

図 4.44 では、SUJ2 の場合、 $100 - 52 = 48\%$  が静止体の SUJ2 にエネルギーが流れるとすると、分配率で補正したシミュレーション結果と実験データは一致した。これは、SUJ2 と DLC/WC-9%Co の熱伝導率がほぼ等しいからだと考えられる。熱伝導係数が同じでも分配関数が 50 % にならない理由は、他体が移動しているからである。SUS440C の場合は、 $100 - 62 = 38\%$  が静止体の SUS440C にエネルギーが流れるとすると、シミュレーション値を分配関数で補正した結果も実測値と一致した。これは、通常 Peclet 数は移動速度効果を反映させた指標であるが、移動速度が同じである場合は、熱伝導係数の差が指標に表れてくる。SUS440C の Peclet 数が SUJ2 のそれよりも大きい理由は、SUS440C の熱伝導率が SUJ2 よりも小さいためであり、そのためこの熱エネルギー分配関数でうまく実験値が補正できたと考えられる。

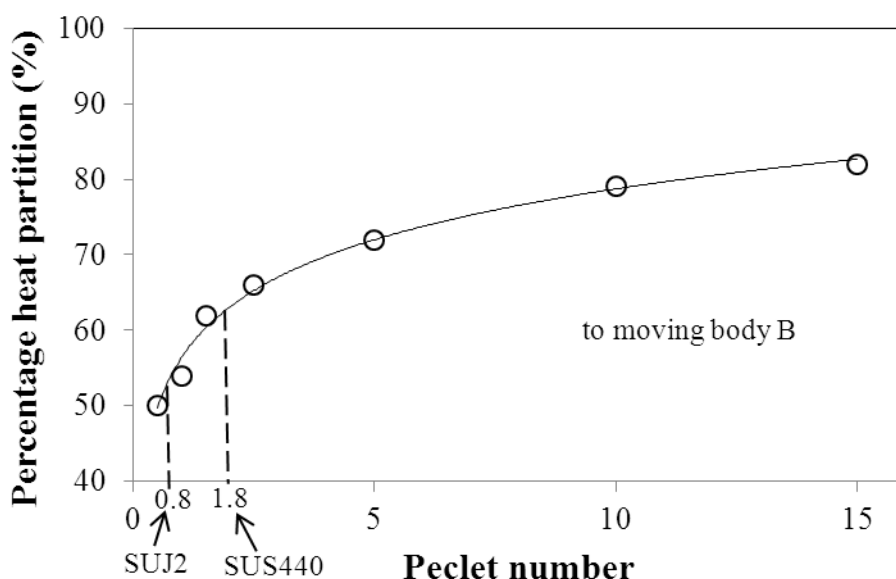


Fig. 4.43 Variation in percentage heat partition with Peclet number <sup>(7)</sup>

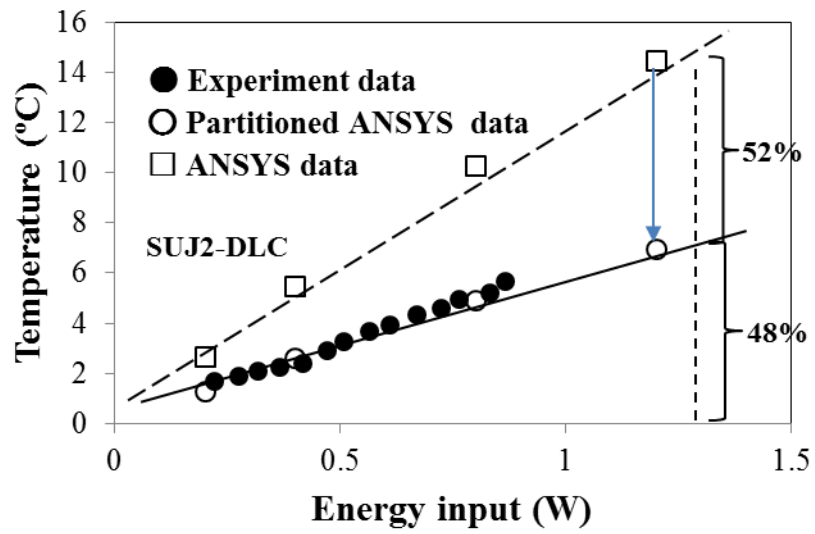


Fig. 4.44 Temperature difference between ANSYS and Experiment: SUJ2

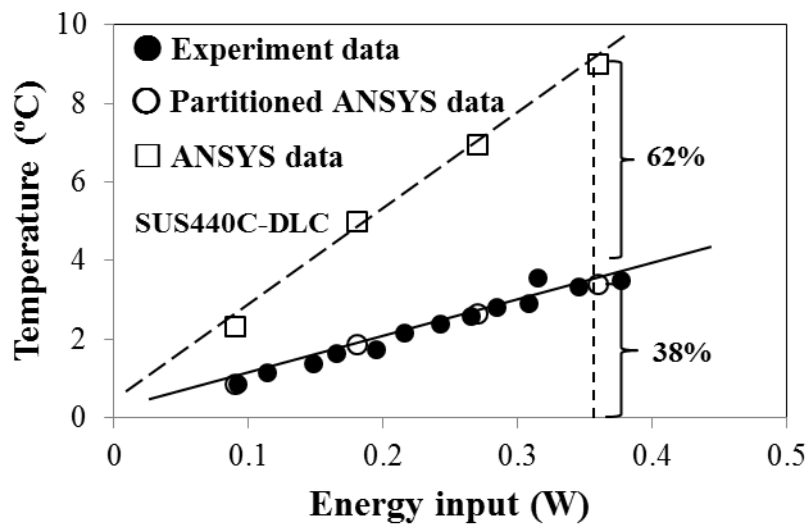


Fig. 4.45 Temperature difference between ANSYS and Experiment: SUS440C

#### 4.7.7 まとめ

- 1) ANSYS 伝熱解析を用い、今回のボール球のサイズに実験データから得られた摩擦によって生じるワット数が導入されたと仮定して、ボール中の温度分布をシミュレーションした。その結果、接触面で温度が最も高く、その接触面温度上昇はワット数が大きいほど、あるいは接触面直径が小さいほど大きくなった。また、接触表面が酸化されていると、さらに約 2 倍程度接触面温度は上昇した。
- 2) 熱エネルギー分配関数を考慮して、シミュレーションデータと実験結果を比較したところ、SUJ2 鋼-DLC 膜、SUS440C 鋼-DLC 膜ともほぼ一致した。SUJ2 鋼-DLC 膜/WC-9%Co の場合、両材料の熱伝導率がほぼ同じであったが、物体の移動効果により SUJ2 鋼の熱エネルギー分配関数は 50%より低い約 48%になった。移動速度効果が同じである場合、Peclet 数は熱伝導係数の効果が表れる。SUS440C 鋼の熱伝導係数は SUJ2 鋼の熱伝導係数より小さいため、Peclet 数は大きくなった。それにより SUS440C 鋼の熱エネルギー分配関数は 38%とさらに低くなり、実験値と熱エネルギー分配関数で補正されたシミュレーションデータの一致が得られた。

## 4.8 小括

摩擦エネルギーの各現象の消費エネルギー率を求めため、摩耗粉形成エネルギー、弾性ひずみエネルギー、塑性変形エネルギーの同定を行い、以下の結果が明らかになった。

- 1) 鋼材の 1. 摩耗粉形成エネルギー量、2. 荷重による弾性、専断ひずみエネルギー、3. 塑性変形エネルギーを求めた。その結果、摩擦エネルギーに対して摩耗粉形成エネルギー量、弾性、剪断ひずみエネルギー、塑性変形エネルギーは ppm 程度かそれ以下であり、摩擦エネルギーのほとんどが摩擦熱に消費されることを明らかにした。
- 2) コンピュータ・シミュレーションの結果、摩擦エネルギーによる摩擦熱は、接触面が最高で接触面が小さいほど、あるいは酸化膜が存在するほど高くなり、今回の設定条件では SUJ2 鋼は最高約 580 °C、SUS440C 鋼では約 220 °C となった。また、熱エネルギー分配関数で補正することにより実測値とシミュレーション値の一致が見られた。

これまでは、摩擦熱は摩擦エネルギーの 95%程度であると言われていたが、実際どの程度か明確にされていなかった。今回の各消費モードの同定により、摩擦エネルギーのほとんどが摩擦熱に使われることが明らかになった。

実際の 2 体の接触面の上昇温度を実測することは、今までのところ非常に難しい。本章では精度の高いシミュレーション技術を使えば、接触面の温度が評価できることを示した。摩擦熱のシミュレーション精度を上げれば、摩擦熱を考慮した、より高度な稼働部品の設計が可能となる。

次章からは、摩擦エネルギーのデータより摩擦面の温度を推定しながら、鋼材あるいは DLC 膜の摩擦・摩耗挙動を明らかにする。

#### 第4章 参考文献

- (1) Quinn, T. F. J., The effect of “Hot-Spot” temperatures on the Unlubricated wear of steel, ASLE transaction, Vol.10, (1967), pp.158-168
- (2) Wang, Y., Lei, T., Yan, M., and C. Gao, C., Frictional temperature field and its relationship to the transition of wear mechanisms of steel, Journal of Physics D: Applied. Physics, **25**, (1992) A165-A169
- (3) H. Blok, Theoretical study of temperature rise at surfaces of actual contact under oiliness lubricating conditions, in: Proceedings of the General Discussion on Lubrication and Lubricants, Proceedings of the Institute of Mechanical Engineers, Vol. 2, (1937), pp.222-235
- (4) H. Blok, The flash temperature concept, Wear, Vol.6, (1963), pp.483-455
- (5) J. C. Jaeger, Moving sources of heat and the temperature at sliding contacts, Journal and Proceedings of the Royal Society of New South Wales, Vol.76, (1943), pp.203
- (6) J. F. Archard, The temperature of rubbing surfaces, Wear, Vol.2,(1959), pp.438-455
- (7) D. G. Bansal, J. L. Streater, A method for obtaining the temperature distribution at the interface of sliding bodies, Wear, Vol.266, (2009), pp.721-732
- (8) V. L. Popov; Contact Mechanics and Friction, (2010), pp. 271-284, Springer
- (9) M. Nastasi, P. Kodali, K. C. Walter, J. D. Embury, R. Raj, Y. Nakamura, Fracture toughness of diamond like carbon coatings, Journal of Materials Research, Vol.14, (1999), pp.2173-2180
- (10) J.F. Knot; “Fracture mechanism”, Butterworth & Co., Ltd., London, (1977)
- (11) S. Jahnmir; International Conference on Fundamentals of Tribology Cambridge, Mass. 455(1980)
- (12) A. R. Rosenfield; Scr. Metall. Mater. 24, 5, 811(1990)
- (13) ISO DIN EN 14577 Metallic materials-Instrumented indentation test for hardness and material parameters (2003-05)
- (14) O. Takai, Y. Taki, T. Kitagawa, Deposition of carbon nitride thin films by arc ion plating, Thin Solid Films, Vol.317, (1998), pp.380-383
- (15) O. Takai, N. Tajima, H. Saze, H. Sugimura, Nanoindentation studies on amorphous carbon nitride thin films prepared by shielded arc ion plating, Surface & Coatings Technology, Vol.142-144, (2001), pp.719-723
- (16) K-H. Lee, O. Takai, Nanoindentation study on nanomechanical characteristics of a-CN film deposited by shielded arc ion plating, Diamond and Related Materials, Vol. 14, (2005), pp. 1444-1450
- (17) D. Martron, K. J. Boyd, A. H. Al-Bayati, S. S. Todorov, J. W. Rabalais; Physical Review Letter, 73, 1(1994)118

- (18) H. R. Hertz; *J. Reine Angew, Math.* 92(1882)156
- (19) K. L. Johnson, K. K. Knedall, A. D. Roberts; *Proc.R. Soc. Lond. A.*, Vol. 324 (1971) 314
- (20) 中原一郎 ; 材料力学 下巻 第6章 接触応力 養賢堂, (1994), pp.116-132
- (21) NSK テクニカルレポート CAT. No. 728h (2013) 205
- (22) ステンレス鋼便覧、ステンレス協会編、(1995) pp 504 日刊工業新聞社
- (23) F.P. Bowden, D.Tabor; Oxford University Press, London, 1950
- (24) R. Komanduri, Z.B. Hou, Analysis of heat partition and temperature distribution in sliding systems, *Wear*, Vol.251, (2001), pp.925-938
- (25) J.W. Kannel, F.F. Zugaro, T.A. Dow, A method for measuring surface temperature between rolling/sliding steel cylinders, *Transactions of America Society of Mechanical Engineers, Series F, Journal of lubrication technology*, Vol.100, (1978), pp. 110-114
- (26) N. Shiozaki, M. Harada; *Scientific Papers of the Institute of Physical and Chemical Research (Tokyo)* Vol.56, (1962), pp.209
- (27) V.K. Ausherman, N.S. Nagaraj, D.M. Sanborn, W.O. Winer, Infrared temperature mapping in elastohydrodynamic lubrication, *Transactions of America Society of Mechanical Engineers, Series F, Journal of lubrication technology*, Vol.98, (1976), pp. 236-242
- (28) H. Shore; *Mech. Eng.* 46(1924)20
- (29) E.G. Herbert; *Proc. Inst. Mech. Eng.*, 2(1926)
- (30) F.P. Bowden; *Engineering*, 140(1935)481
- (31) M.J. Furey, Surface temperatures in sliding contact, *ASLE Transaction*, Vol.7, (1964), pp.133-146
- (32) C. Dayson, Surface temperatures at unlubricated sliding contacts, *ASLE Transaction*, Vol.10, (1967), pp.169-174
- (33) H. Uetz, K. Sommer, Investigations of the effect of surface temperatures in sliding contact, *Wear*, Vol.43,(1977), pp.375-388
- (34) ANSYS Workbench Mechanical 伝導解析セミナー, 第2章 伝熱解析の概要 (2012) ANSYS Inc
- (35) H.A. Alwi, Y.Y. Kim, R. Awang, S.A. Rahman, S. Krishnaswamy; *International journal of Heat and Mass Transfer* 63 (2013) 199



第 5 章  
DLC 膜に対する  
鋼材の摩擦・摩耗特性

## 5.1 緒言

DLC 膜と鋼材の摩擦・摩耗特性は良くないと言われている。実際 DLC 膜と SUJ2 の摩擦特性を調べてみると、初期の急激な摩耗、その後すぐに 0.1 まで摩擦係数は下がるが、次第に摩擦係数は上がっていき、0.3 ~ 0.4 の値で不安定な動きで推移する。これまでの研究では、DLC 膜は温度 400 °C 以上になると、アモルファス構造が変化し、硬度が低下すると報告されている<sup>(1)~(5)</sup>。また、鋼材も温度上昇とともに軟化することが知られている。第 4 章の結果では実験条件によっては、接触面温度は 500 °C 以上になるため、この不安定な摩擦係数の原因は、摺動部の摩擦熱温度が関係していると考えられる。

そこで本章では、この DLC 膜と鋼材の摩擦・摩耗現象を解明するために、第 3 章で提案した摩擦エネルギー量を用いた摩擦・摩耗特性評価法を使い、第 4 章で評価した摩耗の消費エネルギー、摩擦熱評価結果を用いて鋼材側の摩耗挙動を明らかにする。最初に DLC 膜を相手材として、軸受材で良く使われる 2 種類の鋼材 SUJ2 (炭素鋼)、SUS440C (ステンレス鋼)の摩擦・摩耗量を、摩擦エネルギー量を用いて評価した。この鋼材の摩耗痕、摩耗粉を SEM-EDS 解析し、鉄の酸化状態を調べた。摩耗痕での温度は、摺動面での実測温度を推定するためにサーモペイント法を使って摩擦熱を推定した。この結果と、摩耗試験で得られた摩擦エネルギー量を基に 4 章のシミュレーション結果を使って、摺動面の摩擦温度を推定し、鋼材の摩擦・摩耗挙動現象を明らかにした。

## 5.2 実験方法

摩耗試験は、スライド速度、25, 50, 75, 100 mm/sec の4種類でボールオンディスク試験を行い、従来法とエネルギー法で評価を行った。実験方法及びその評価方法の詳細は、第3章4項を参照。

## 5.3 実験結果

### 5.3.1 摩擦係数測定

図5.1に荷重9.8N、スライド速度100mm/sec、スライド距離500mの摩耗条件でDLC膜とSUJ2、SUS440Cを摩耗試験したときの摩擦係数-スライド距離測定結果を示す。このグラフから、SUJ2-DLCの摩擦係数が高いのに対し、SUS440C-DLCの摩擦係数は比較的低く、動きも安定していた。

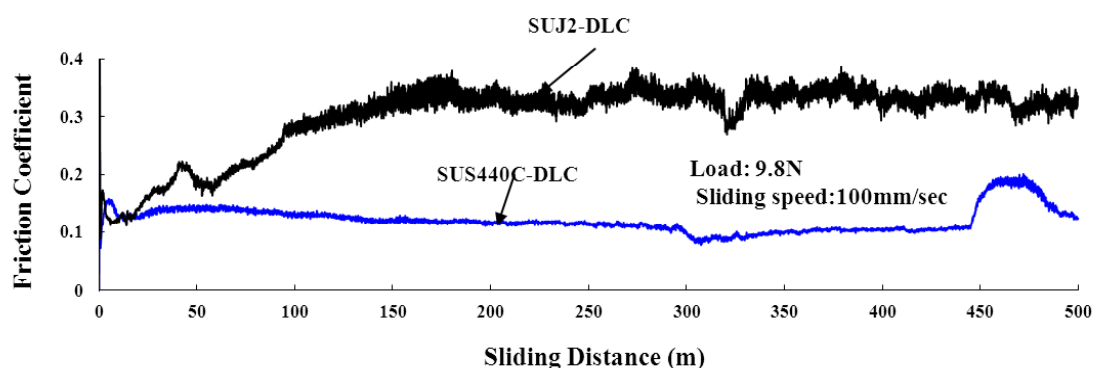


Fig. 5.1 Friction coefficient – sliding distance graphs of SUJ2-DLC film and SUS440C -DLC film obtained by ball-on-disk

### 5.3.2 DLC膜摩耗量

DLC膜の摩耗量は、第3章で述べたように、レーザー顕微鏡でDLC膜の摩耗痕プロファイルを測定した。図5.2にSUS440Cを相手材とし、荷重9.8N、スライド距離500mでDLC膜を摩耗した時のDLC膜上の摩耗痕と、その摩耗痕プロファイルを示す。この測定データからわかるように、DLC膜上には、摩耗痕が残っているのが確認されるが、レーザー顕微鏡で測定した場合、摩耗深さが小さいため摩耗量は測定することができなかった。これは、SUJ2との摩耗でも同じ結果であった。このことより摩擦粉形成エネルギーは、SUJ2またはSUS440Cの摩耗に消費されると仮定できる。

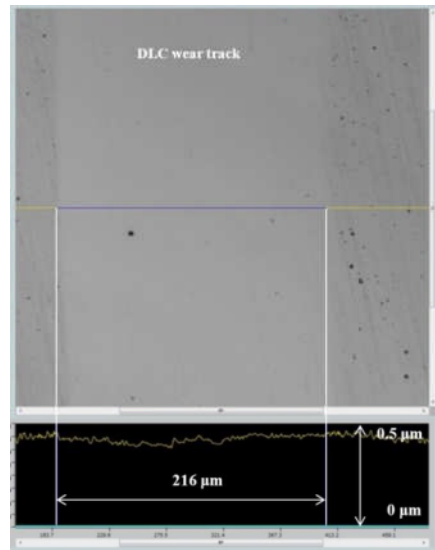


Fig. 5.2 DLC film wear track against SUS440C: Load 9.8 N, Sliding distance 500 m

### 5.3.3 相手材ボール摩耗量

図 5.3 は、ボールオンディスクの測定データから求めた摩擦エネルギー量と SUJ2, SUS440C ボールの摩耗量の関係を示す。スライド速度が 25, 50, 75, 100 mm/sec で測定されたデータが一緒にプロットされている。このグラフより摩擦エネルギー量が増えるほど、ボール摩耗量は増加した。また、SUJ2 の摩耗量及び摩擦エネルギー量は、SUS440C のそれよりも高かった。

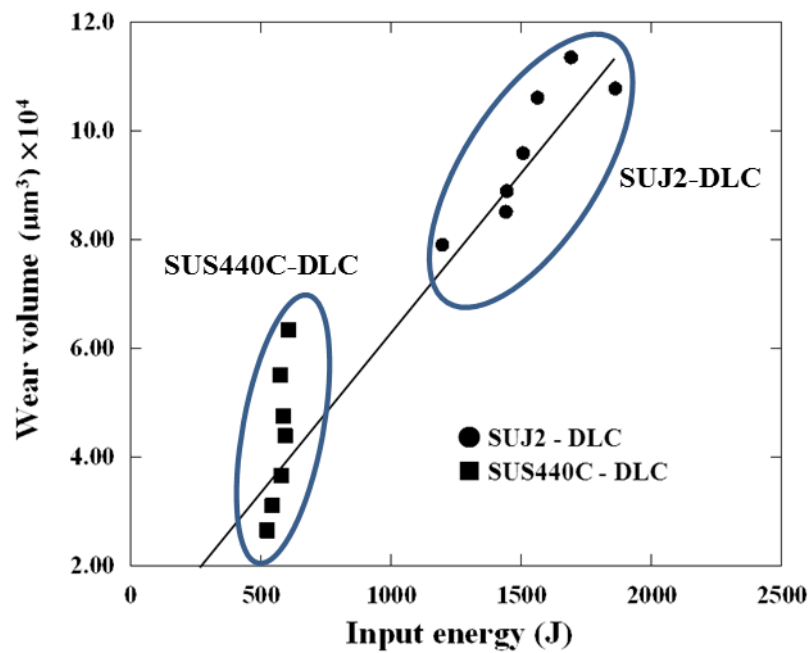


Fig. 5.3 Relationship between the ball wear volume and input energy: Load 9.8 N, Sliding distance 500 m

図 5.3 から組合せごとのデータでも、ボールの摩耗量と摩擦エネルギー量の比例関係が見られた。図 5.3 のグラフから得られた、SUJ2-DLC、SUS440C-DLC 組合せの回帰直線の傾きを表 5.1 に示す。この回帰直線の傾きは、1 joule 当たりのボール鋼材の摩耗量を示す。

Table 5.1 Each fitting line slope obtained by Fig. 5.3

Wear pair	SUJ2 - DLC	SUS440C - DLC
$\mu\text{m}^3/\text{joule}$	62.9	76.5

#### 5.3.4 ボール摩耗痕観察

次に、各条件で摩耗したボール摩耗痕観察及び SEM-EDS による成分分析を行った。図 5.4 は、荷重 9.8 N、スライド速度 75 mm/sec の条件で摩耗した時の、各ボールの摩耗痕の SEM 写真である。ボール摩耗痕には摩耗領域と、変色領域が存在した。この変色領域は、回転方向に対して先頭側に存在し、今回のすべての試験後のボール摩耗痕上に確認された。

第 3 章のレーザー顕微鏡による摩耗痕のプロファイル測定結果では、摩耗域から変色領域にかけて平坦になっており、変色部はボール下地より上部に覆いかぶさっていることが確認された。図 5.5 に SEM による変色部外側エッジの拡大写真を示す。この変色領域は、ボール上を覆っており、変色部での多くのクラックの発生、及びエッジから多数の摩耗粉が生成していた。

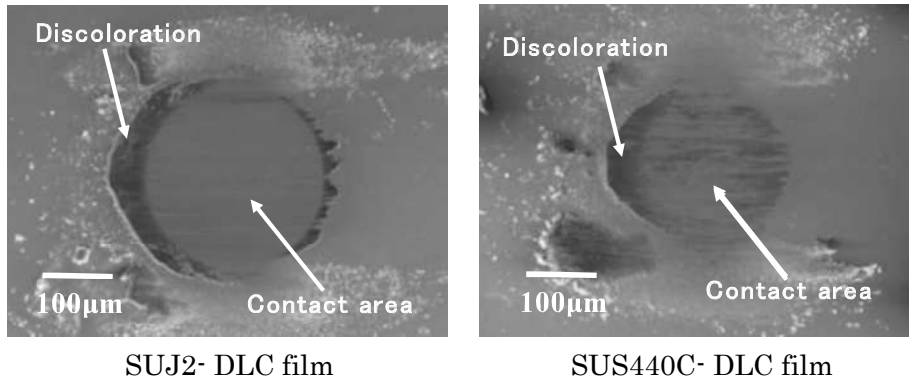


Fig. 5.4 SEM images of wear scars on SUJ2 and SUS440C balls against DLC films  
: Load 9.8N, Sliding distance 500m

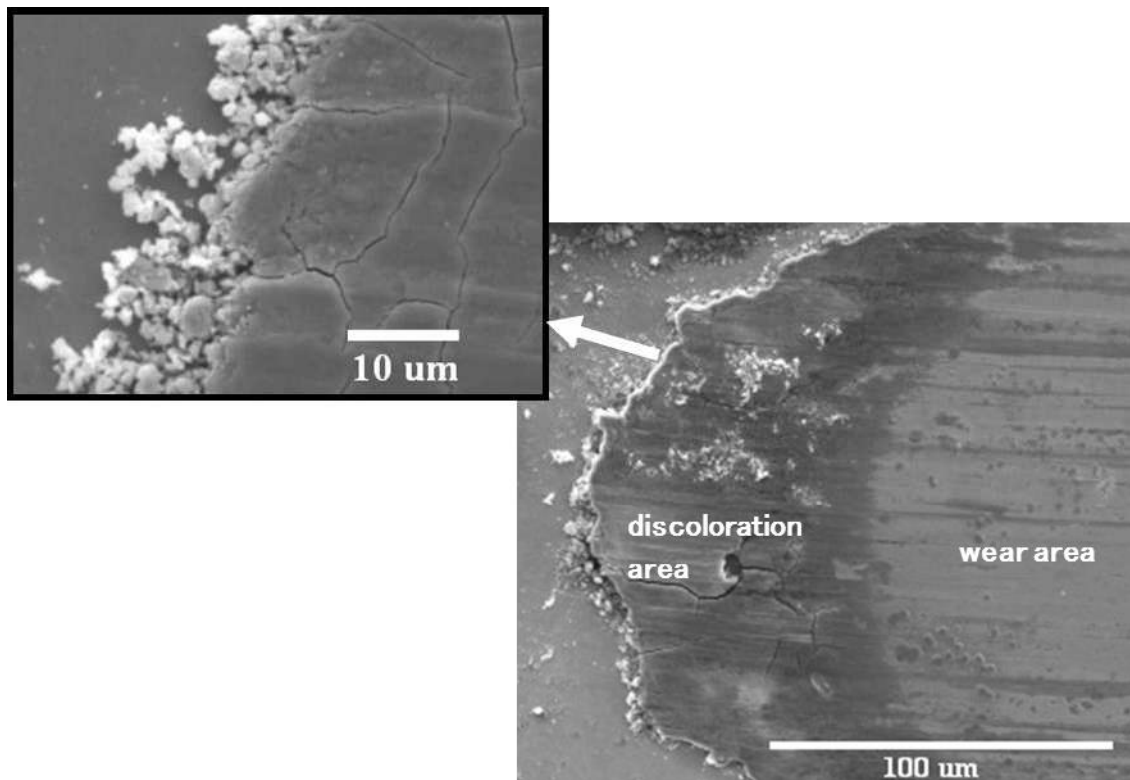


Fig. 5.5 SEM image of the discoloration area of wear scar on SUJ2 ball  
after the tribo-test

### 5.3.5 ボール摩耗痕分析結果

DLC 膜に対する SUJ2, SUS440C の摩耗痕上の EDS 分析結果を、図 5.6、5.7 に示す。表 5.2、5.3 には DLC 膜に対する SUJ2, SUS440C の摩耗領域、変色領域、摩耗粉領域の EDS 定量分析結果のまとめを示す。変色領域は、今回の実験条件すべてのボール鋼材摩耗痕で存在が確認され、酸化鉄であることがわかった。変色領域の炭素量は、4~5%程度検出された。SUJ2 の摩耗痕域は、ほとんど酸素、炭素の成分は検出されず、SUS440C の摩耗痕域では、酸素、炭素成分が検出された。それに対して摩耗粉は、炭素を多く含む酸化鉄であった。

Table 5.2 EDS analysis of the wear scar area on SUJ2 tribo-tested against DLC films

Region	Fe (%)	Cr (%)	O (%)	C (%)
Wear	98.4	1.6	-	-
Discolor	46.8	1.0	47.9	4.4
Particle	51.3	0.9	25.6	22.2

Table 5.3 EDS analysis of the wear scar area on SUS440C tribo-tested against DLC films

Region	Fe (%)	Cr (%)	O (%)	C (%)
Wear	73.6	18.6	3.9	3.9
Discolor	44.6	8.8	40.0	4.3
Particle	36.2	7.6	17.0	36.9

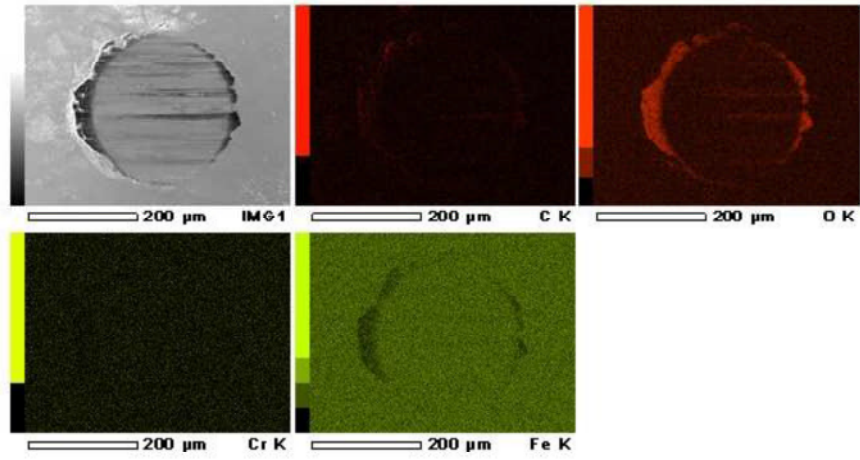


Fig. 5.6 (a) EDS mapping result of the wear scar on SUJ2 tribo-tested against DLC films

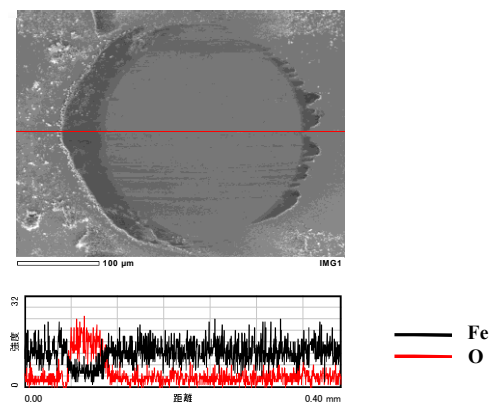


Fig. 5.6 (b) EDS line analysis of the wear scar on SUJ2 tribo-tested against DLC films

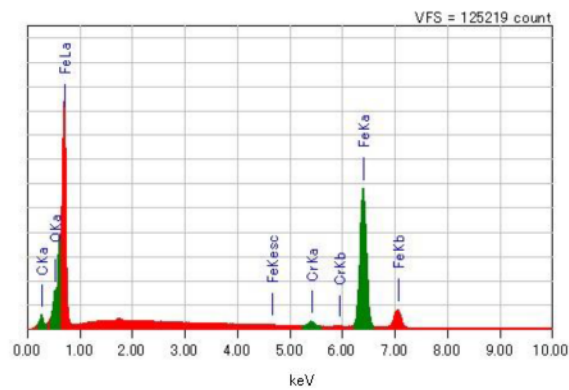


Fig. 5.6 (c) EDS spectrum analysis data of the wear scar on SUJ2 tribo-tested against DLC films



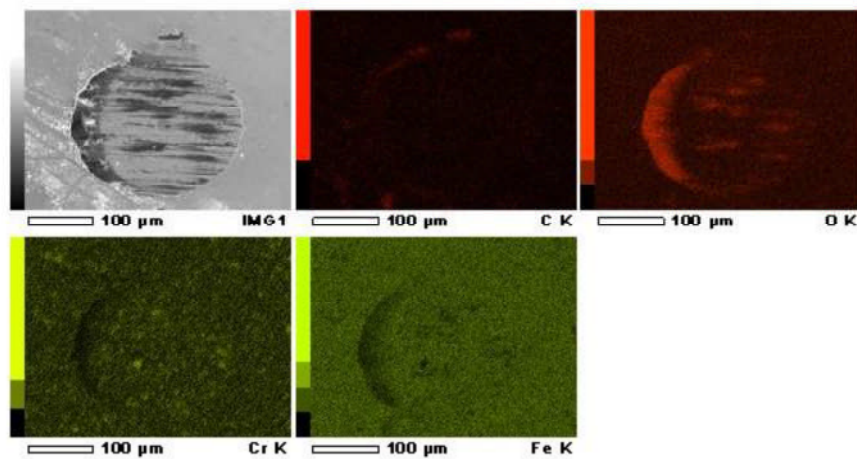


Fig. 5.7 (a) EDS mapping result of the wear scar on SUS440C tribo-tested against DLC films

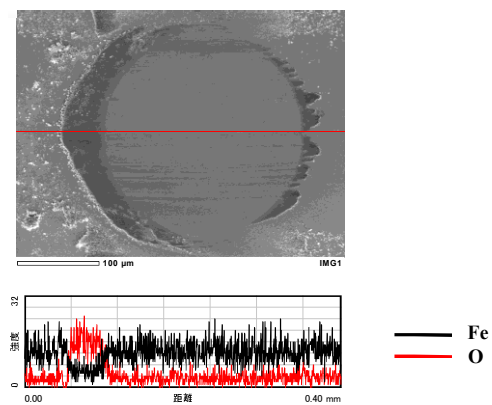


Fig. 5.7 (b) EDS line analysis of the wear scar on SUS440C tribo-tested against DLC films

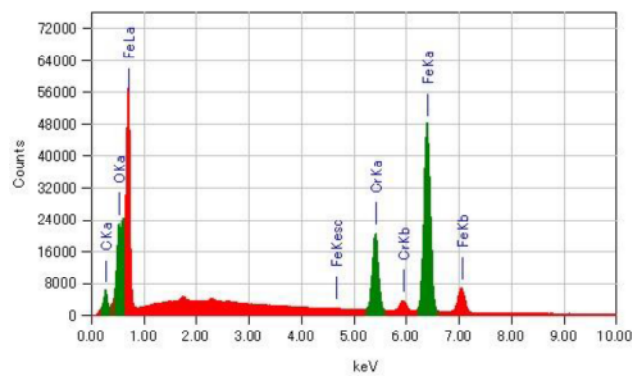


Fig. 5.7 (c) EDS spectrum analysis data of the wear scar on SUS440C tribo-tested against DLC films

## 5.4 考察

### 5.4.1 鋼材の摩耗挙動

図 5.1 で示すスライド距離 500 m までの DLC 膜に対する鋼材の摩耗挙動をみると、SUJ2-DLC の場合、初期のスパイク的な摩耗上昇が起こった後、一旦摩擦係数は 0.1 ~ 0.2 程度に下がるが、徐々に摩擦係数上昇を始め、100 m 程度で摩擦係数は 0.3 ~ 0.4 程度まで上昇し、そのまま高い摩擦係数状態で推移した。それに対して SUS440C-DLC の摩擦係数は、比較的小さく安定で、定常期は約 0.1 程度で推移した。

図 5.8 に SUJ2 の摩擦挙動の概略図を示す。SUJ2 の摩擦係数は、摩耗開始直後急激に上昇し、またすぐに下がる（初期摩耗）。この現象は SUS440C にも見られた。SUJ2 の摩擦係数は、しばらくはその低い摩擦係数で推移するが（準安定期）、徐々に摩擦係数が上昇し始める（上昇期）。摩擦係数が 0.3 ~ 0.4 程度になると、摩擦係数は落ち着いてくるが（定常期）、途中で突発的な摩擦減少が起きることがある（摩擦係数変動）。

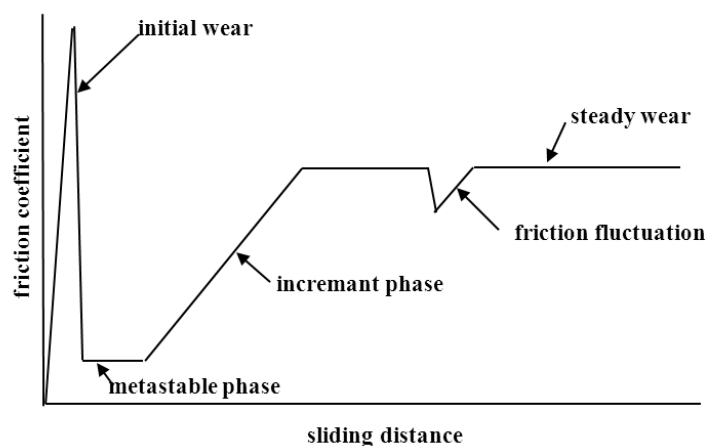


Fig. 5.8 Schematic of wear behavior of SUJ2 against DLC film

図 5.9 に、DLC 膜に対して SUJ2 が定常期に入った時の摩耗痕の写真を示す。この写真から分かるように、変色領域が破壊されて一部がなくなっていた。摩耗定常期での摩擦係数の大きな変動は、この変色領域の生成、破壊が原因していると考えられる。

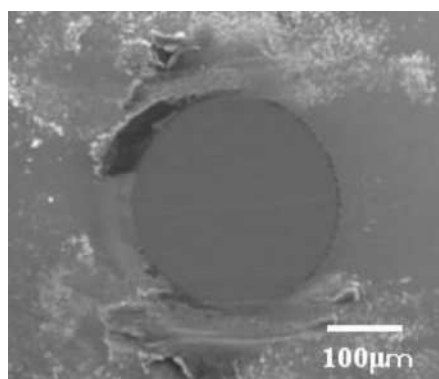


Fig.5.9 Damaged discoloration area of the wear scar on SUJ2:  
Load 9.8 N, Line speed 25 mm/s

#### 5.4.2 初期摩耗

摩耗を始めた瞬間の急激な摩擦係数の上昇は、DLC 膜-鋼材ボール試験すべてにみられた。そこで摩耗初期の挙動を更によく調べるため、DLC 膜に対して SUJ2、SUS440C を摩耗条件 9.8 N、100 mm/sec で、スライド距離 5 m まで試験した時の摩擦係数-スライド距離及びボールの摩耗量を測定した。摩擦係数-スライド距離測定結果を図 5.10 に示す。

SUJ2 の場合、摩耗試験スタート後すぐに摩擦係数は、0.7~0.8 ぐらいまで急激に上昇した後、急激に減少して 0.5 m 程度動いたところで一旦減少は止まり、その後摩擦係数 0.15~0.2 程度で推移した。SUS440C の場合も同じように、摩耗初期に急激に摩擦係数が上昇するが、SUJ2 と異なるのは、摩擦係数の上昇が多少遅れ、その数値も 0.3 程度だった。約 1 m 動いた後は、摩擦係数は 0.1~0.15 付近で推移した。図 5.11, 5.12 に、それぞれ SUJ2 と SUS440C の 0.5, 1, 及び 3 m までの摩耗痕の状態を示す。SUJ2 の場合、0.5 m の時には、半径 100 μm 程度の摩耗痕が一気に生じ、摩耗痕前方には変色領域が発生した。その変色領域は、壊れては新しく生成している事が分かる。SUS440C の場合も、ほぼ SUJ2 と同じ挙動を示した。

この初期摩耗における SUJ2, SUS440C の摩耗量を調べたところ、この 1 m 内の初期摩耗において、SUJ2 は全体の摩耗量に対する約 1/10、SUS440C は 1/25 が摩耗した。第 3 章の式(3.37)において、スライド距離に対する摩擦係数の変化が摩耗率に影響することを示した。今回の初期の急峻な摩擦係数の変化を調べたところ、SUJ2 の場合、 $\partial\mu$  と  $\mu$  の合計が 0.9 であり、ベースの摩擦係数 0.2 の約 4.5 倍、SUS440C は、 $\partial\mu$  と  $\mu$  の合計が 0.5 であり、ベースの摩擦係数の約 4 倍だった。摩耗初期の異常な摩耗量の多さは、この急激な摩擦係数の上昇と一致していることはわかるが、この後の 499 m を摩擦係数 0.2~0.3 の間で摺動されるので、この 4~4.5 倍の摩擦係数変化だけで、この 1/10 から 1/25 の大きな摩耗量を説明することは難しい。

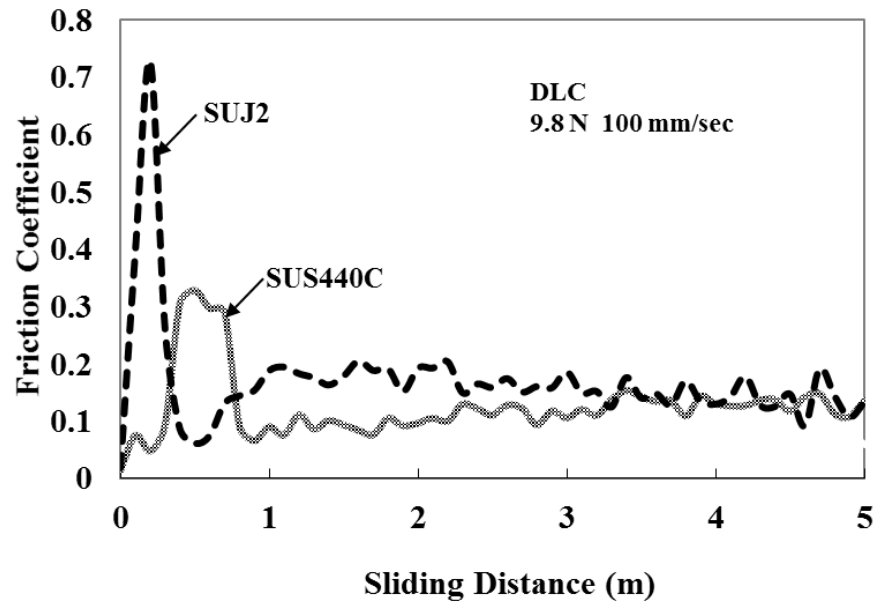


Fig. 5.10 Friction coefficient – sliding distance chart within 5 m sliding

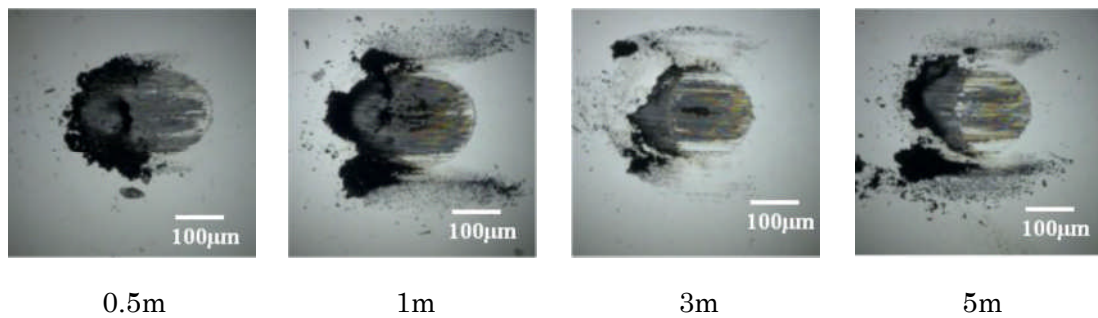


Fig. 5.11 Optical images of wear scars on SUJ2 tribo-tested in 0.5, 1.0, 3.0, 5.0 m against DLC films, respectively

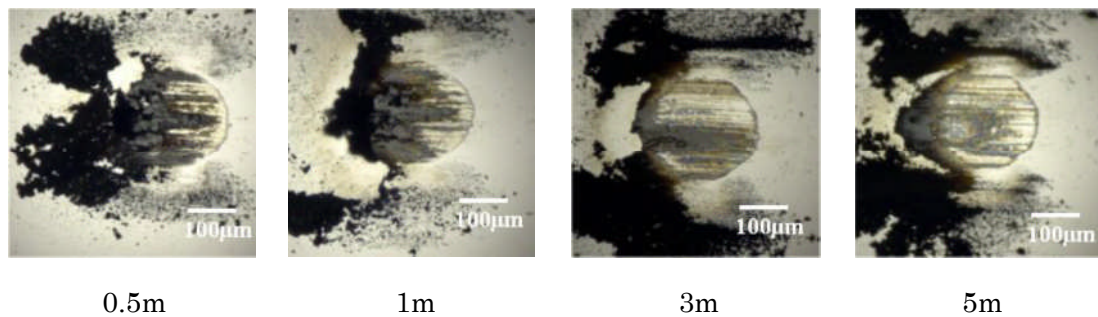


Fig. 5.12 Optical images of wear scars on SUS440C tribo-tested in 0.5, 1.0, 3.0, 5.0 m against DLC films, respectively.

第3章で示したように、初期の摩擦係数のスパイク波形の面積から、その時の摩擦エネルギー量を求めることができる。そのスパイク波形での摩擦エネルギー量を求めたところ、SUJ2は約1.7 joule、SUS440Cは約2 jouleだった。第4章での摩耗の消費量の計算では、1000 mでの摩耗で消費されるエネルギーは数 mJ程度だったので、大きな初期摩耗を生じさせるだけのエネルギーは、スパイク波形発生時に十分供給される。

図5.13は、摩擦エネルギー量に対して摩耗粉形成エネルギー量/摩擦エネルギー量比をプロットしたグラフである。SUJ2、SUS440Cとも初期での摩耗粉形成エネルギー量/摩擦エネルギー量比は $10^{-5}$ 程度と高いが、摩擦エネルギー（スライド距離）が増加すると $10^{-7}$ 程度まで低下した。このことから、初期摩耗においては、摩擦エネルギー量に対して、摩耗の消費エネルギー比率が高いのに対して、スライド距離が増加するにしたがって、摩耗の消費エネルギー比が1桁から2桁減少することがわかる。平衡状態では摩擦エネルギー量のほとんどは、熱エネルギーに変わることを示したが、この初期摩耗では熱ではなくて、摩耗で消費されるエネルギー率が、摩耗の平衡時に比べて高いと考えられる。

第4章3項で、ボールが垂直荷重を受けて平面に押し付けられている時のヘルツ面の半径を計算した。荷重が9.8 Nの時のヘルツ面半径は、約50  $\mu\text{m}$ となった。そこで、この初期摩耗をヘルツの現象から説明すると、図5.14に示すようにボールが荷重を受けて平面に接触していると、圧力により点線で示すボールの原形での点接触から斜線領域で示すヘルツ理論の面接触となる。この状態で摺動が始まると面接触での摩耗が始まるが、圧縮応力を受けて引っ込んでいた点線領域の体積部分が、摩耗試験が始まると同時に押し出され、一気にヘルツ面の所まで摩耗が進むのではないかと考えられる。

ただ、実際の図5.11、12での初期の接触面半径は約100  $\mu\text{m}$ 程度であった。ヘルツの変形だけでは、この初期摩耗の説明は不十分だと思われる。

Hokkirigawa<sup>⑥</sup>は、凝着摩耗の摩耗係数は、アブレシブ摩耗の摩耗係数よりも数桁小さいことを報告した。鋼材の初期摩耗は、アブレシブ摩耗が主であり、摩耗が進んでいくと凝着摩耗に摩耗形態が変わっていくものと思われる。

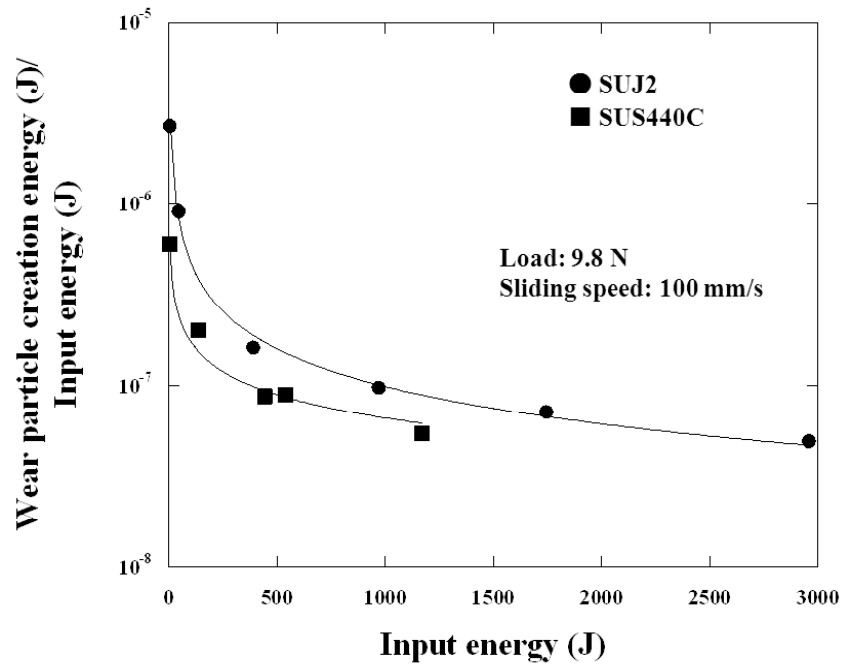


Fig. 5.13 Wear particle creation energy/input energy ratio as a function of input energy

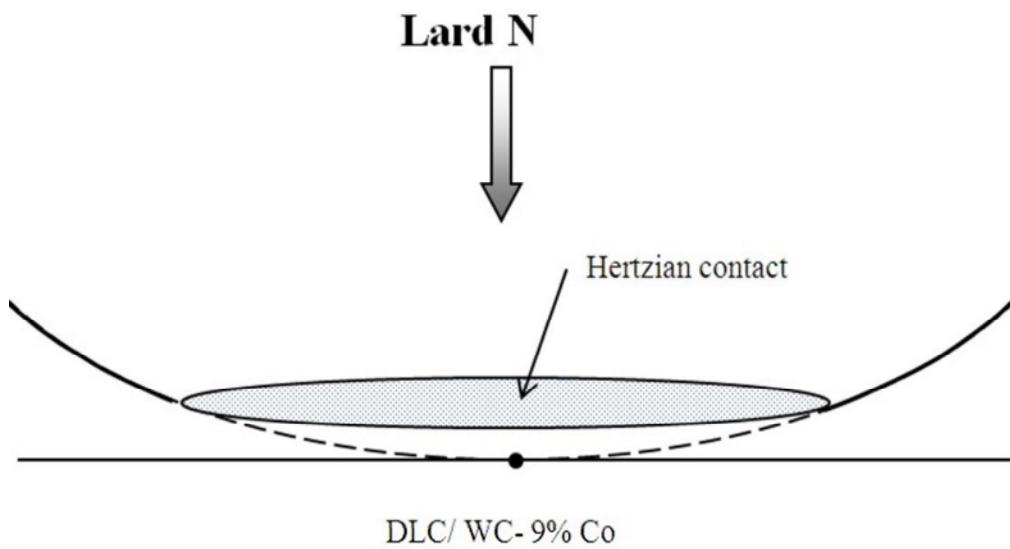


Fig. 5.14 Hertzian contact of steel balls with DLC film /WC-9% Co substrate

### 5.4.3 エネルギー法による SUJ2、SUS440C の摩耗解析

図 5.15 に、DLC 膜に対する SUJ2 と SUS440C のスライド距離と摩擦エネルギー量の関係を示す。どちらもスライド距離が増加するに従って、摩擦エネルギー量も直線的に増加した。またその回帰直線の傾きは、SUJ2 の方が SUS440C よりも約 3 倍程度高かった。このことは、SUJ2 の方が、SUS440C よりも消耗エネルギーが 3 倍高いことを示す。

図 5.16、5.17 には、DLC 膜に対してそれぞれ SUJ2 及び SUS440C のボールの摩耗量とスライド距離の関係を示す。データはばらつくがスライド距離が増加すると摩耗量が増加した。

図 5.18、5.19 は、DLC 膜に対してそれぞれ SUJ2 及び SUS440C のボールの摩耗量と摩擦エネルギー量の関係を示す。

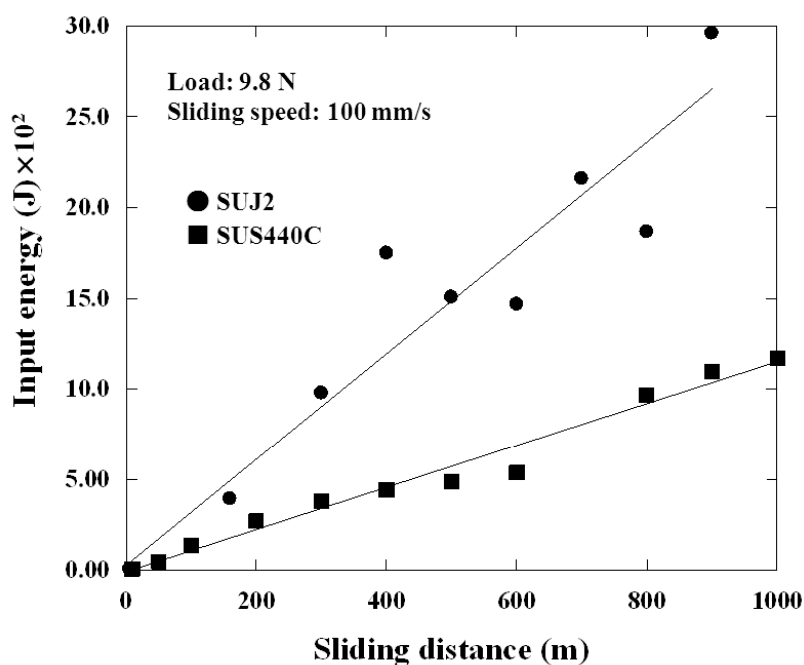


Fig.5.15 Input energy dependence on the sliding distance: SUJ2 and SUS440C against DLC films: Load 9.8N, Slide speed 100 mm/sec

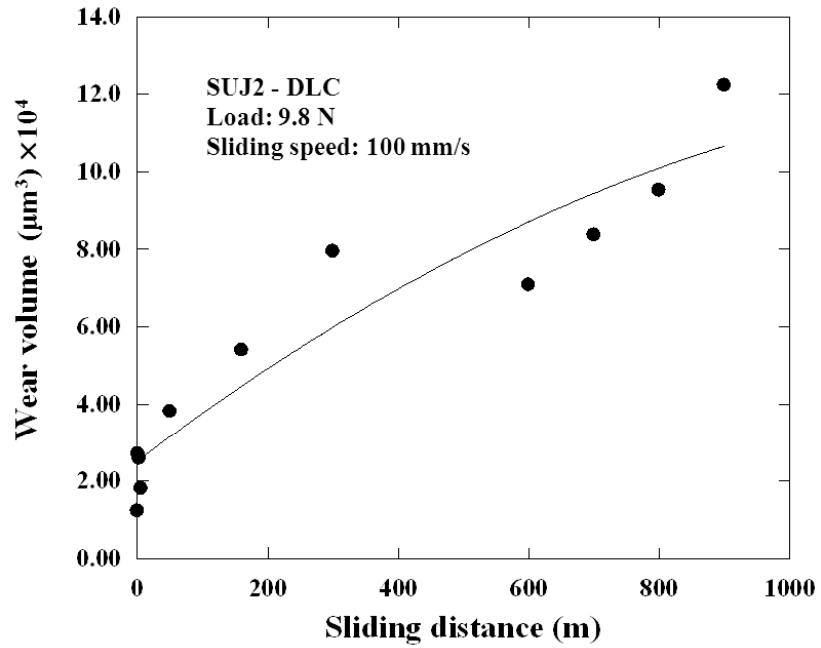


Fig. 5.16 Relationship between the wear volume of the carbon steel ball and the sliding distance: SUJ2-DLC films: Load 9.8N, Slide speed 100 mm/sec

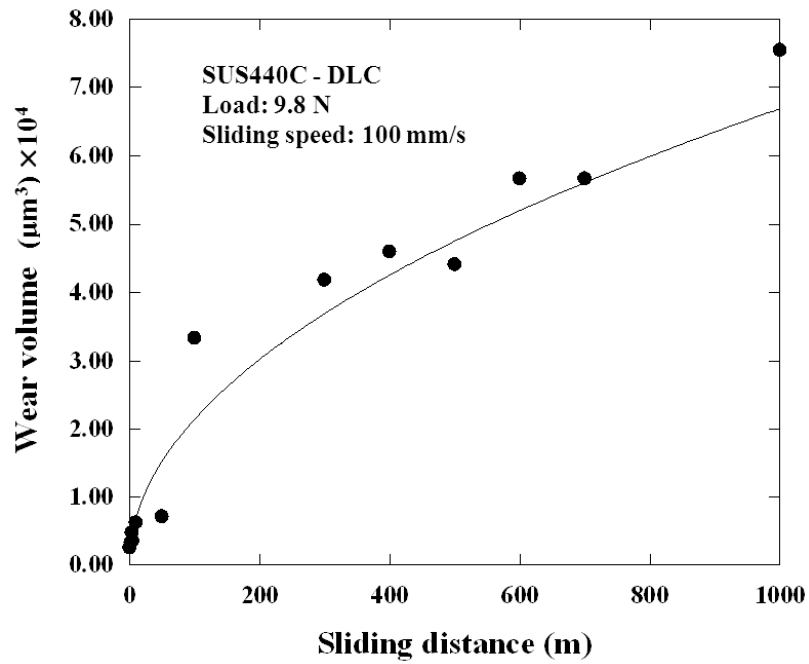


Fig. 5.17 Relationship between the wear volume of the stainless steel ball and the sliding distance: SUS440C-DLC films: Load 9.8N, Slide speed 100 mm/sec



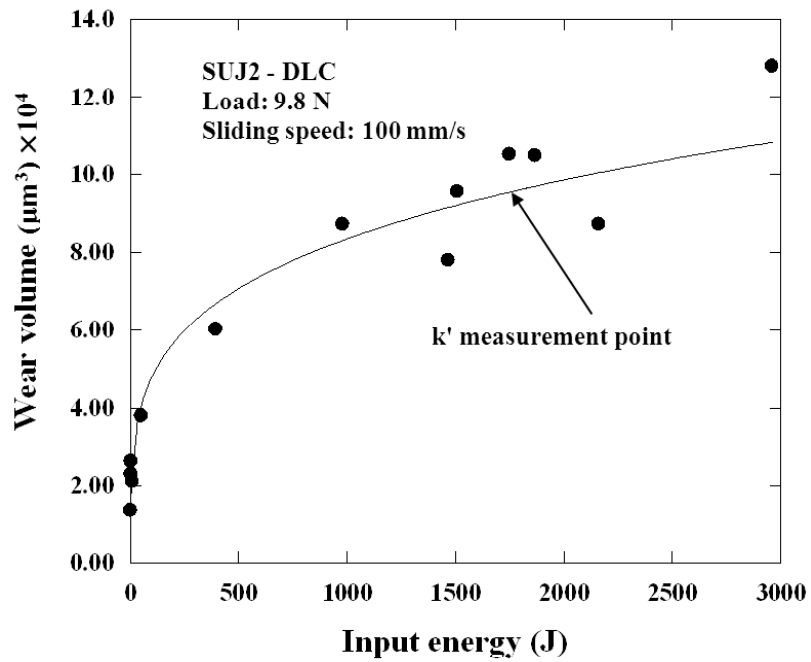


Fig. 5.18 Dependency of the wear volume of the carbon steel ball on the input energy:  
SUJ2-DLC films: Load 9.8N, Slide speed 100 mm/sec

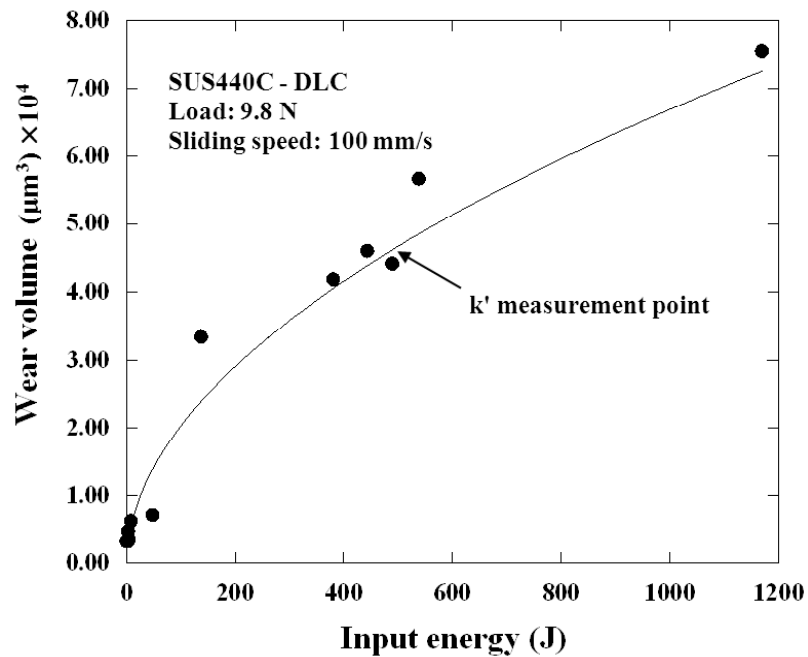


Fig. 5.19 Dependency of the wear volume of the stainless steel ball on the input energy:  
SUS440C-DLC films: Load 9.8N, Slide speed 100 mm/sec

これらのグラフからも摩擦エネルギー量が増加すると摩耗量も増加することがわかる。また、摩擦係数、—ここではラインの傾き—、は初期摩耗时、別の言い方をすると摩擦エネルギー量が低い時は急激に増加するが、摩擦エネルギー量が大きくなるにしたがって摩擦係数（ラインの傾き）は小さくなった。これは、摩耗初期に異常に高い摩耗が生じるためである。

図 5.20, 5.21 は、DLC 膜に対してそれぞれ SUJ2 及び SUS440C の摩擦係数とスライド距離の関係を示す。摩擦係数は、式 (3.27) を用いて求めた。SUJ2 の場合は、初期に摩擦係数の上昇と、その後減少した後再度上昇するという振る舞いをするため摩擦係数のグラフは U 字になった。SUS440C は、摩耗初期に摩擦係数が高く、その後減少し一定になるという挙動を示した。

図 5.22、5.23 は、DLC 膜に対してそれぞれ SUJ2 及び SUS440C の 1 joule 当たりの摩耗量とスライド距離の関係を両対数グラフでプロットしたグラフである。1 joule 当たりの摩耗量は、その材料の耐摩耗性を示しており、1 joule 当たりの摩耗量が小さいほど耐摩耗性が良いことを示す。

これらのグラフから分かるように、どちらも データは  $y=ax^b$  の線にほぼ乗ることがわかる。この  $b$  の係数は、SUS440C の方が低かった。この回帰直線  $y=ax^b$  の  $a$  と  $b$  の係数は、相手材、摩耗条件によって変わると考えられる。

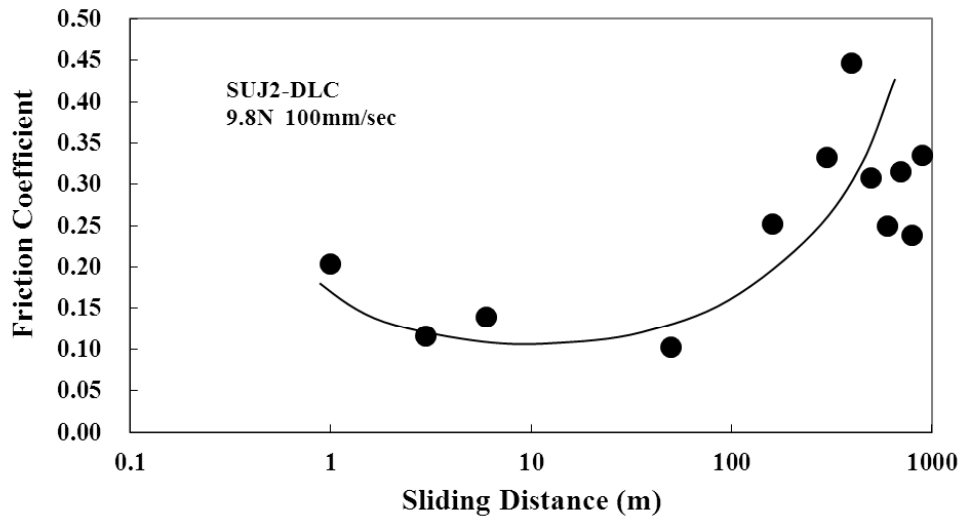


Fig. 5.20 Relationship between the average friction coefficient and the sliding distance:  
SUS440C-DLC films: Load 9.8N, Slide speed 100 mm/sec

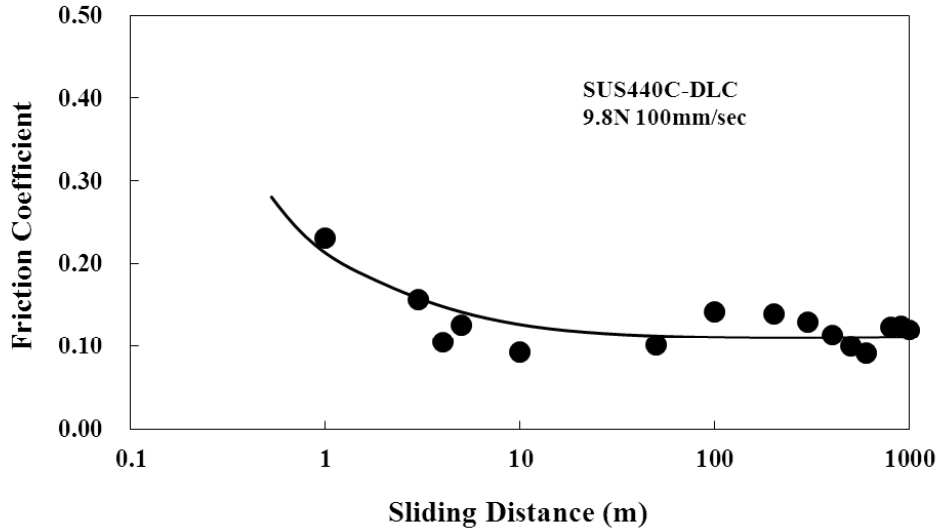


Fig. 5.21 Relationship between the average friction coefficient and the sliding distance:  
SUS440C-DLC films: Load 9.8N, Slide speed 100 mm/sec

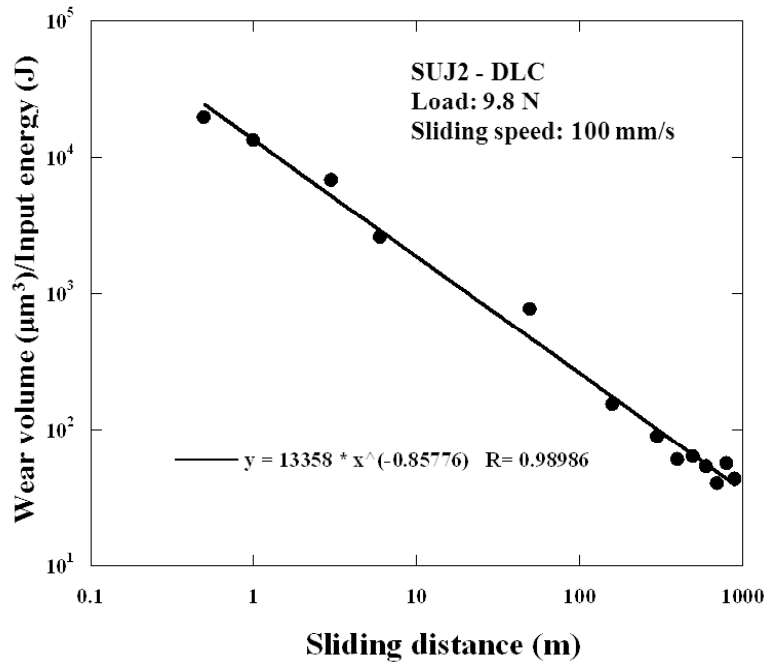


Fig. 5.22 Dependency of the wear volume of the carbon steel ball per joule on the sliding distance: SUJ2-DLC films: Load 9.8N, Slide speed 100 mm/sec

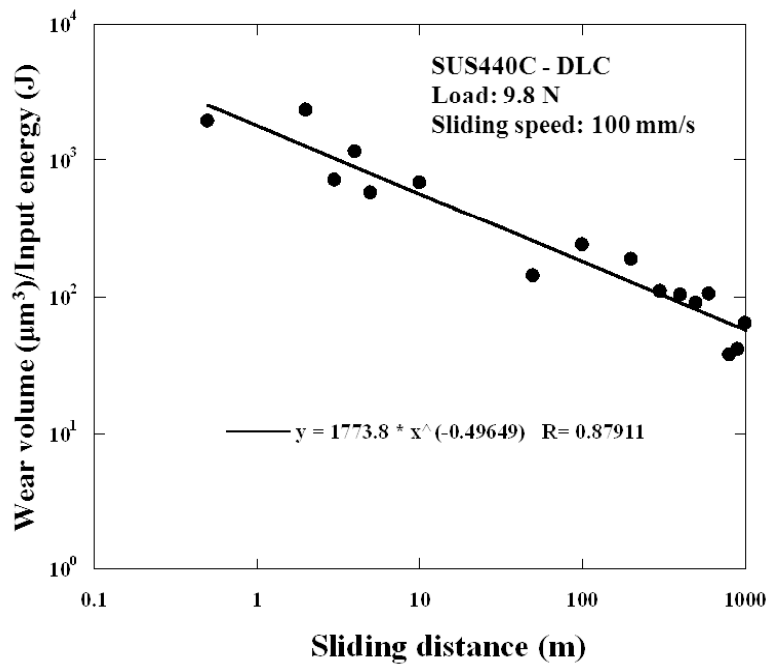


Fig. 5.23 Dependency of the wear volume of the stainless ball per joule on the sliding distance: SUS440C-DLC films: Load 9.8N, Slide speed 100 mm/sec

#### 5.4.4 摩耗係数

第3章では、摩耗量の式は、Holm-Archard の式(3.20)、

$$V = k \frac{Nl}{\sigma_h}$$

から、次の摩耗量－エネルギー式(3.22)で表されることを導いた。

$$V = k' \frac{E_{in}}{\sigma_h}$$

(3.20)の式を用いて DLC 膜に対する SUJ2, SUS440C それぞれの Holm-Archard の式の係数  $k$  を、図 5.16, 5.17 から求めた。また、DLC 膜に対する SUJ2, SUS440C それぞれの摩耗量－エネルギー式の摩耗係数  $k'$  を、図 5.18, 5.19 と(3.22)式から求めた。ここで  $k'$  を求める場合、図 5.18, 5.19 のラインが直線でないため、摩擦エネルギー量が大きく、ラインが直線になってきた所を使って求めた。また、これらの係数を求めるときの硬度の値は、Pa 単位を使用した。表 5.4 にその結果を示す。

Table 5.4 The wear coefficient  $k$  and  $k'$  for SUJ2 and SUS440C against DLC films, respectively

Steel	$k$	$k'$	$k/k'$
SUJ2	$1.2 \times 10^{-7}$	$3.3 \times 10^{-7}$	0.36
SUS440C	$6.7 \times 10^{-8}$	$7.6 \times 10^{-7}$	0.09

Holm-Archard の式から摩耗量－エネルギー式を求める時、 $k = \mu k'$  という関係を使った。これより  $k/k'$  は摩擦係数を示すはずである。この表に示してあるように実際  $k/k'$  は、ほぼ SUJ2, SUS440C それぞれの摩擦係数に等しいことがわかる。これより、Holm-Archard の式と摩耗量－エネルギー式は等価であることが示された。

第4章では、SUJ2, SUS440C の摩耗粉形成エネルギー量を求めた。安定領域での摩擦エネルギー量に対する比は、約  $10^{-7} \sim 10^{-8}$  だった。これは、表 5.4 で示した摩耗量－エネルギー式の摩耗係数とほぼ同程度の指数オーダーである。このことより、摩耗量－エネルギー式の摩耗係数は、摩擦エネルギー量に対する摩耗のエネルギー消費率と考えられる。

#### 5.4.5 EDS 解析

DLC 膜に対する、SUJ2 及び SUS440C の摩耗痕の EDS 解析の結果を表 5.2、5.3 に示したが、変色領域及び摩耗粉は、酸化鉄に変化していることがわかった。この摩耗領域は、試験中常に摩耗されているため新生面であると推定できる。摩耗粉は、酸化されていると共に SUS440C の場合 37 %、SUJ2 の場合 22 %と多くの炭素量も検出された。これは摩擦熱で酸化されると共に、DLC 膜の研磨粉として働いていると考えられる。変色領域は、これら摩耗粉が、ボールが回転する前方に受け止められて、摩擦熱と荷重によって固められ形成されたとも推定できるが、摩耗粉には炭素が存在し、変色領域には炭素が存在しないことからこの仮定は否定される。

そこで、変色領域はどのようにして形成されたかについて考える。回転接触の理論によると、ボールの中には 2 つの塑性流動が存在すると考えられ、その一つは回転方向に沿う接触面上での塑性流動であり、この塑性流動の方向は摺動方向と同じである。もう一つは、第 4 章 3 節での応力解析から示されたように、ボール内に剪断応力が最大となるポイントがある。この専断応力がシェイクダウン限界<sup>(7)</sup>を超えた時、内部の塑性流動が前方塑性流動として観測される<sup>(8)(9)</sup>。この応力理論は、回転するボール例えば、電車の車輪等の現象として解析された。しかし、今回のように回転しないボールに対しても、そのような応力分布が発生すると推察される。

これらの結果よりボールの摩耗は、次のように考えられる。図 5.24 に示すように、ボール先端に荷重がかけられた状態で、テーブルが回転すると DLC 膜とボールの摩耗により摩耗粉が後ろに吐き出される。同時にボール先端側も、前方塑性流動により鋼材が前方へ押し出される。摩耗試験中、接触面は摩耗により常に新生面が現れるが、ボールの前方塑性流動した領域は、摩擦熱により大気中の酸素と反応して酸化鉄となり、微粒子化して外へ吐き出される。摩耗粉の量としては、DLC 膜との摩耗により後ろ側へ吐き出される摩耗粉の方が多いので、摩耗粉は、炭素を含んだ酸化鉄微粒子になると考えられる。

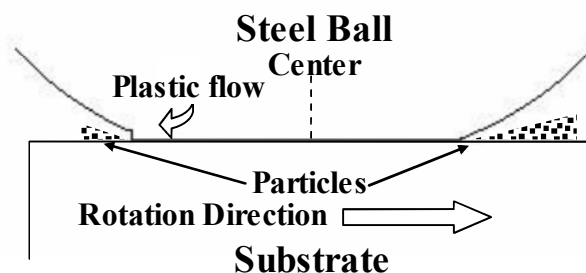


Fig.5.24 The schematic of wear model between steel ball and the counter material

#### 5.4.6 摩擦温度

第4章の実測及びコンピュータ・シミュレーションの結果、摺動面はかなり温度が上昇していると考えられる。そこで、温度で色が変わるカラーマーカーを DLC 膜と鋼材の間に塗って、接触面でどの程度温度が上がっているか検証してみた。カラーマーカーは、日油技研工業のサーモスプレーNo.13(130 °Cで不可逆)、No.26(260 °Cで不可逆)、No.33(330 °Cで不可逆)、No.46(460 °Cで不可逆)を使った。温度の検知幅は広いが、ある程度の摩擦温度を推定することができる。図 5.25 に接触面に No.26 を塗布した後、荷重 29.4 N, スライド速度 100 mm/sec の条件で、SUJ2 を相手材として DLC 膜を摩耗試験した後の摩耗痕写真を示す。

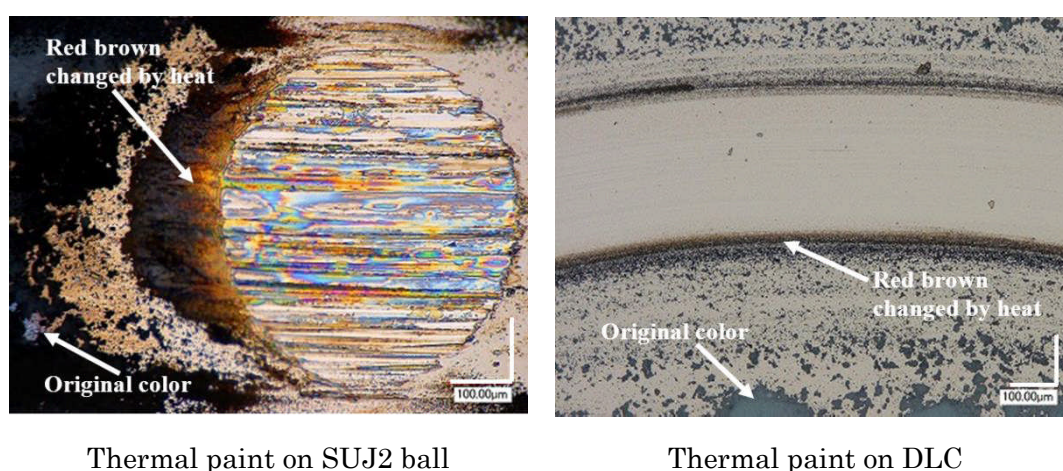


Fig. 5.25 Temperature measurements on the contact area of SUJ2 and DLC films by temperature indicator paint

この時の摩擦エネルギー量は、約 0.35 W であった。熱エネルギー分配関数を考慮すると、SUJ2 側に流れるエネルギーは、48 % の約 0.18 W となる。この温度マーカーは、原色がうす緑味青であるが、温度が 260 °C 以上に上がると赤み灰色に変化する。この写真からわかるように、摩耗痕周囲でマーカーの色が赤み灰色に変わった。同じ試験を No.33 で行ったがマーカーの変色は確認できず、摩擦温度は、260 °C 以上 330 °C 以下であることがわかった。

第4章の熱分布シミュレーション結果を用いて、DLC 膜に対する SUJ2、SUS440C の摩擦温度評価をするには、真実接触面の影響を考慮する必要がある。接触面は、全面が完全に密着していると仮定すると、お互いの凝着力で摩擦係数以上の力が必要となるので、実際は複数の点接触で 2 体の接触面を保持している。この真実接触面の考えを基に、摩擦係数は応力の関係ではなく、荷重との関係であることが証明された。一般に真実接触面は見かけの接触面の 1/10 ~ 1/10,000 倍と言われている。そこで、今回鋼材と DLC 膜の摩耗実験で生じた摩耗痕面積に対して、真実接触面が 1/10、1/100、1/1000 になった時の温度上昇を熱

分布シミュレーション結果から求めてみた。その結果を表 5.5 に示す。サーモカラーの温度測定結果と、熱分布シミュレーション結果を比較してみると、真実接触面積が 1/1000 の場合が一番適合した。

図 5.26 は、スライド速度を変えて摩擦試験をした時に得られたワット数を横軸として、接触直径 300  $\mu\text{m}$ 、真実接触面を 1/1000 とした時の熱分布シミュレーションデータから予測される、DLC 膜に対する SUJ2 と SUS440C の接触面上昇温度をプロットした。スライド速度が速いほどワット(W)は大きくなるので、摩擦温度も高くなり、その温度上昇は、SUJ2 の方が SUS440C よりも大きいことがわかる。

常温では同じ硬度である、SUJ2 と SUS440C の耐摩耗性が異なる理由は、次の 2 つが考えられる。1 つは接触面の熱によるトライボレイヤーを形成、2 番目は、SUS440C の方が SUJ2 より耐熱特性が高い為、摩擦熱による硬度低下が起こりにくい、である。実際 EDS の摩耗痕の成分分析結果より、SUS440C の摩耗痕には鉄、炭素、クロム、酸素の成分が検出された。これは、第 1 の理由である摩耗痕上のトライボレイヤーの形成を示す。2 番目の理由の根拠として、図 5.27 に示すように SUS440C<sup>(9)</sup>と SUJ2<sup>(10)</sup>の硬度の温度依存性が大きく異なることがある。データは、SUS440C の硬度は Hv600 程度、SUJ2 は Hv700 程度のサンプルを使ったものだが、硬度の温度特性は、今回のサンプルと同じと考えてよく、温度が高くなると SUJ2 の方が、SUS440C に比べて硬度が急激に低くなることがわかる。

第 3 章では、式(3.43)で示される温度に対する摩耗率の関係を導き出した。

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dT} = \frac{1}{\mu} \frac{\partial \mu}{\partial T} - \frac{1}{k' \sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial T}$$

この式からわかるように、 $-\partial \sigma / \partial T$ が大きいと温度に対する摩耗量は大きくなることが示された。図 5.26 では、スライド速度が 100 mm/sec の場合の接触面温度は、SUS440C は約 50  $^{\circ}\text{C}$ に対して、SUJ2 は約 200  $^{\circ}\text{C}$ 以上上がるのが予測された。SUJ2 より SUS440C の摩耗特性が悪いのは、この接触面温度上昇による SUJ2 の硬度低下が、耐摩耗性劣化を生じさせたと考えられる。



Table 5.5 Temperature rise on contact area of steel as a function of the real contact ratio

Steel	Sliding Speed (mm/sec)	Heat Power (W)	Temperature rise at real contact ratio		
			1/10	1/100	1/1000
SUJ2	25	0.036	13	19	24
SUJ2	50	0.078	26	50	83
SUJ2	75	0.129	43	92	172
SUJ2	100	0.152	54	120	236
SUS440C	25	0.011	7	9	8
SUS440C	50	0.022	13	21	23
SUS440C	75	0.035	19	36	47
SUS440C	100	0.047	24	48	67
SUJ2	25	0.016	7	7	7
SUJ2	50	0.034	17	19	24
SUJ2	75	0.059	25	39	56
SUJ2	100	0.088	34	60	108
SUS440C	25	0.008	5	6	5
SUS440C	50	0.022	14	22	23
SUS440C	75	0.029	19	31	37
SUS440C	100	0.055	36	65	93

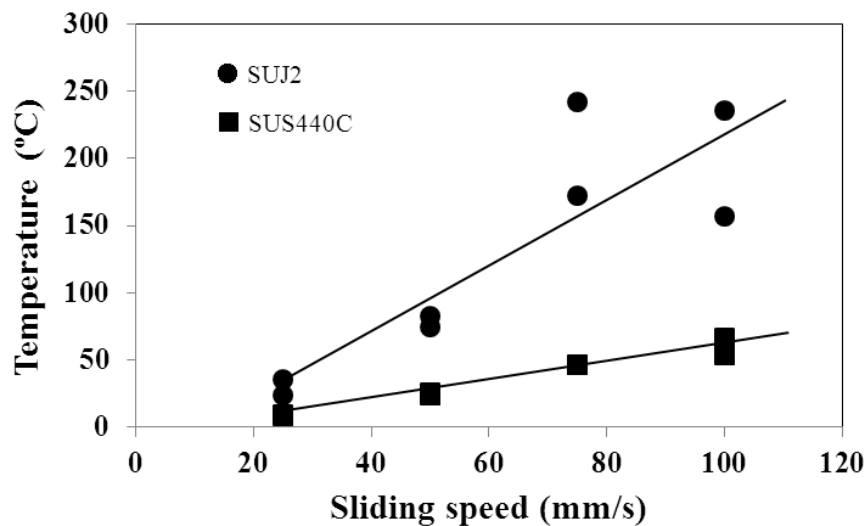


Fig. 5.26 Temperature rise estimation by the thermal simulation on the contact area as a function of the sliding speed measured on the tribo-tests

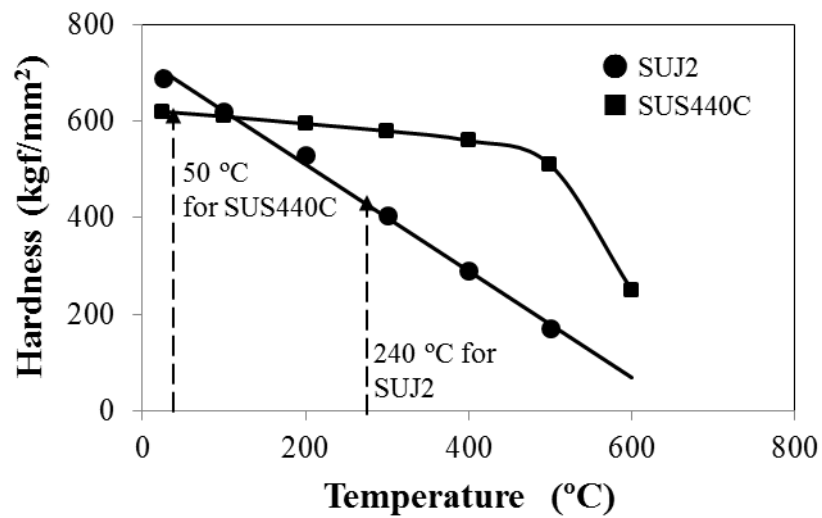


Fig. 5.27 Temperature dependence of the hardness for SUJ2<sup>(10)</sup> and SUS440C<sup>(11)</sup>

摩耗痕上の温度が高くなった証明は、クロム量の増加でも示される。SUS440C 及び SUJ2 共摩耗痕表面のクロム量は、母材中のクロム量よりも多くなっていた。これは鉄クロム合金の場合、熱によってクロムが表面に偏析するからだと考えられる<sup>(12)(13)</sup>。

SUJ2 の摩耗痕は、炭素、酸素が検出されなかった。これはボールの接触面が摩擦熱により軟化し、接触面が常に研磨され、新生な状態であるからだと考えられる。

## 5.5 小括

DLC 膜に対する鋼材の摩擦・摩耗挙動を明らかにするために、摩擦エネルギー量を用いて解析を行った。その結果、以下の事が明らかになった。

- 1) DLC 膜に対する SUJ2 鋼, SUS440C 鋼の摩耗特性を調べた。その結果、摩擦エネルギー量とボール摩耗量の関係はほぼ比例関係にあった。また SUJ2 鋼-DLC 膜の摩擦係数、摩耗量が悪かった。消費エネルギー量の点からも SUJ2 鋼-DLC 膜が悪かった。室温硬度がほとんど同じであるにもかかわらず、SUJ2 鋼の方が SUS440C 鋼よりも摩耗特性が悪かった原因は、摩耗面でのトライボレイヤーの形成有無、および摩擦熱に対する硬度軟化が生じたためである。
- 2) 摩耗量を示すグラフから求めた Holm-Archard 式の摩耗係数  $k$  と、摩耗量-エネルギー式の摩耗係数の  $k'$  の比  $k/k'$  比は、摩擦係数に等しかった。Holm-Archard の式から摩耗量-エネルギー式を求める時  $k=\mu k'$  の関係を使って求めたからであり、Holm-Archard の式と摩耗量-エネルギー式が等価であることが示された。
- 3) 安定領域でのエネルギーの式の摩耗係数  $k'$  の指数のオーダーは、約  $10^{-7}$  程度であった。これは、4 章で求めた鋼材の摩耗粉形成エネルギー量/摩擦エネルギー量比のオーダーにほぼ同程度である。このことより、摩耗量-エネルギー式の摩耗係数は、摩擦エネルギー量に対する摩耗に使うエネルギー消費率であることが明らかになった。

以上の結果、今回の研究により耐熱性の良い材料の方が、耐摩耗性が高いことが示された。また、摩耗量-エネルギー式の摩耗係数は、摩擦エネルギーに対する摩耗に消費されるエネルギー率であることが明らかになった。したがって摺動部品の材質を検討する場合、そこで発生する摩擦熱と、材料の機械強度の温度特性を考慮して選択する必要がある。また摩耗量-エネルギー式で得られる摩耗係数のデータベース化を行えば、摩耗寿命を予測できる設計システムの構築が期待できる。

## 第5章 参考文献

- (1) R. Wachter and A. Cordery, Effects of post-deposition annealing on different DLC films, *Diamond and Related Materials*, Vol.8, (1999), pp.504-509
- (2) Z.J. Zhang, K. Narumi and H. Naramoto: *J. Phys: Condens, Matter*, 2001, 13, L475-L481
- (3) H. Li, T. Xu, C. Wang, J. Chen, H. Zhou and H. Liu, Annealing effect on the structure, mechanical and tribological properties of hydrogenated diamond-like carbon films, *Thin Solid Films*, Vol.515, (2006), pp.2153-2160
- (4) S. Takabayashi, K. Okamoto, H. Sakaue, T. Takahagi, K. Shimada and T. Nakatani, Annealing effect on the chemical structure of diamond-like carbon, *Journal of Applied Physics*, Vol.104, (2008), pp.043512
- (5) L. Wang, X. Nie and X. Hu, Effect of Thermal Annealing on Tribological and Corrosion Properties of DLC Coatings, *J. Mater. Eng. Perform.*, 2013, 22, 3093-3100
- (6) K.Hokkirigawa, K.Kato, An experimental and theoretical investigation of ploughing, cutting and wedge formation during abrasive wear, *Tribology International*, Vol. 21, (1988), pp.51-57
- (7) K.L.Johnson: *Proc.U.S. Nat.Congr. Appl. Mech.* 971(1963)
- (8) J.E.Merwin, K.L.Johnson: *Proc. ImechE.*, 177, 676(1963)
- (9) A.F.Bower, K.L. Johnson, The influence of strain hardening on cumulative plastic deformation in rolling and sliding line contact, *J.Mech. Phys. Solids*, Vol.37, (1989), pp.471-493
- (10) 鉄鋼便覧 IV 鉄鋼材料、試験・分析 日本鉄鋼協会編 (1981) pp 157
- (11) ステンレス鋼便覧、ステンレス協会編、(1995) pp 504 日刊工業新聞社
- (12) C.Leygraf, G.Hultquist, Lateral lattice spacings of Fe-Cr(100) and Fe-Cr(110) surfaces, *Surface Science*, Vol.61, (1976), pp.60-68
- (13) S.Suzuki, Surface Segregation of Chromium in Fe-20 mass%Cr Single Crystal Accompanied with Trace of Nitrogen, *Material Transactions. JIM*, Vol.31, (1990), pp.1085-1091

第 6 章  
アルミナに対する  
DLC 膜及び  
窒素添加 DLC 膜の  
摩擦・摩耗特性

## 6.1 緒言

第5章では、DLC膜と鋼材の摩耗挙動がどうして良くないのか調べるために、特に鋼材側の摩耗挙動を、摩擦エネルギー量を使って評価した。その結果、SUJ2の場合摺動面温度が200℃以上上がるため、鋼材の軟化が生じ摩擦挙動が悪くなることを明らかにした。そこで本章では、5章と同じようにエネルギー法を用いてDLC側の摩擦熱、摩耗特性を評価した。相手材としては、DLC膜に対して摩耗が少ないアルミナを使った。これはアルミナを使えば、摩耗の消費エネルギーはほとんどDLC側で消費されると仮定できるからである。

評価するDLC膜は、ベンゼンガスを主ガスとしたDLC膜及び窒素添加DLC膜を使用した。窒化添加DLC膜は、CN<sub>x</sub>という名称で多くの研究者が開発を進められている<sup>(1)-(6)</sup>。本研究では、今回の窒素添加DLC膜は、a-C:H型DLCから派生したものであり、且つ窒素含有量を明示するために、たとえば窒素含有量5.4 mass%の窒素添加DLC膜は、N<sub>5.4</sub>DLCと表記した。

第2章の結果では、窒素添加DLC膜は、窒素含有量が増加するほどsp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup>比が減少し、それに伴って硬度、ヤング率も低下した。これはC-N結合の増加が、sp<sup>3</sup>生成を阻害していると考えられる。このようにDLC膜中の組成、sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup>比率は、蒸着方法、反応ガスの種類によって変化する<sup>(7)</sup>。Charitidis<sup>(8)</sup>は、組織の異なるDLC膜とその機械的特性の変化をまとめ、sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup>比が減少すると硬度は低下すると報告している。

このDLC膜の摩耗特性は、DLC膜の組成だけではなく、摩擦温度にも影響される。Wang等は、DLC膜は温度が400℃以上になると、アモルファス構造が変化して硬度が低下すると報告している<sup>(9)</sup>。第4章では、摩耗条件によっては摩擦熱が最高で600℃付近まで上昇することが示された。DLC膜の摩耗特性も摩擦熱、エネルギー観点から評価する必要がある。

本章では、最初にアルミナに対するDLC膜の摩擦熱について評価した。次に、窒素含有量の異なるDLC膜の摩耗挙動を、従来法及びエネルギー法を用いて調べ、エネルギー法で求めた摩耗係数と、第4章で求めた摩耗の消費エネルギー率との関係を明らかにした。さらに、ここまでの構造解析及び摩擦・摩耗解析結果を基にして、窒素傾斜型DLC膜を設計し、より優れた摩擦・摩耗特性を持つDLC膜の作製を行った。

## 6.2 実験方法

### 6.2.1 DLC 膜試料

摩擦・摩耗特性を評価する DLC 膜試料は、第 2 章で構造解析を行った DLC 膜及び窒素含有量の異なる DLC 膜、 $N_{5.4}$ DLC 膜（窒素含有量 5.4 mass%）、 $N_{7.3}$ DLC 膜（窒素含有量 7.3 mass%）、 $N_{10.7}$ DLC 膜（窒素含有量 10.7 mass%）を用いた。これら試料の製造方法は、第 2 章の 2.6.1 項に記載している。

### 6.2.2 摩耗試験条件

相手材にはアルミナを使用した。これは、DLC 膜摩耗に対してアルミナはほとんど摩耗しないので、摩耗エネルギーは、DLC 膜の摩耗だけに使われたと仮定できる。摩耗試験は、第 3 章 4 項で示したように、ボールオンディスクを用い、スライド速度 100 mm/sec、荷重を 19.6 N まで、スライド距離を 1000 m までとし、ドライの条件で試験を行った。

### 6.3 窒素含有量の異なる DLC 膜の摩擦・摩耗特性

#### 6.3.1 摩擦・摩耗特性評価結果

##### 6.3.1.1 摩擦係数

図 6.1 に、DLC 膜と窒素添加 DLC 膜の荷重と摩擦係数の関係を示す。負荷荷重は、12 N まで評価した。摩擦係数は、DLC 膜が 0.05 程度だが、窒素添加 DLC 膜の摩擦係数は 0.14 ~ 0.16 と、窒素を添加することによって摩擦係数が約 0.1 程度上昇した。また、窒素含有量が多い方が、摩擦係数が高くなる傾向が見られた。

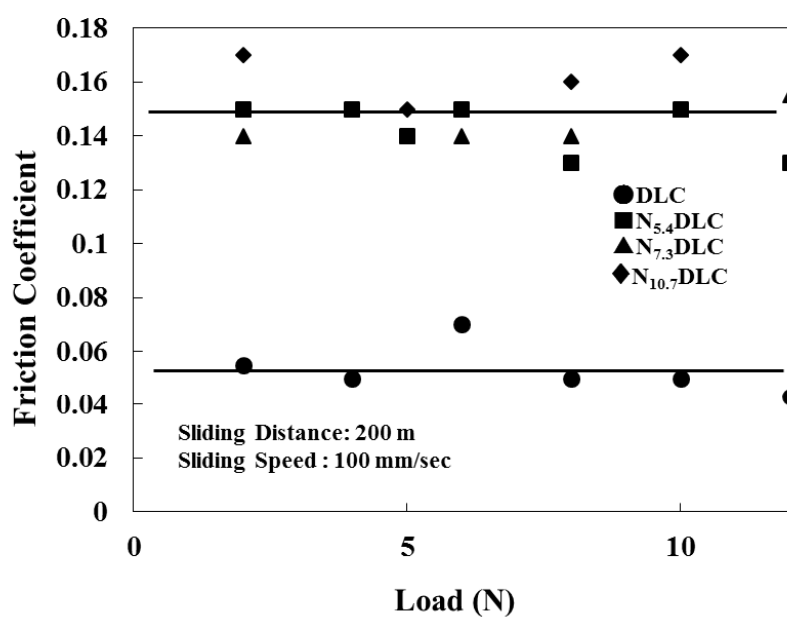


Fig. 6.1 Relationship between friction coefficient and load of DLC and NDLC films against alumina ball



### 6.3.1.2 摩擦熱評価

図 6.2 に、アルミナと DLC 膜及び窒素添加 DLC 膜の接触面での温度を、シミュレーションした結果を示す。窒素添加 DLC 膜の摩擦係数が約 0.15 なので、第 3 章の式 (3.36) を使い、荷重：19.6 N、スライド速度：100 mm/sec で、熱エネルギー分配関数が 50%とした時の窒素添加 DLC 膜のワット数は約 0.14 W となった。真実接触面積を 1/1000 とした時（接触面直径：300  $\mu\text{m}$ ）の窒素添加 DLC 膜—アルミナ間摩擦熱は、最大約 370  $^{\circ}\text{C}$ と推定された。

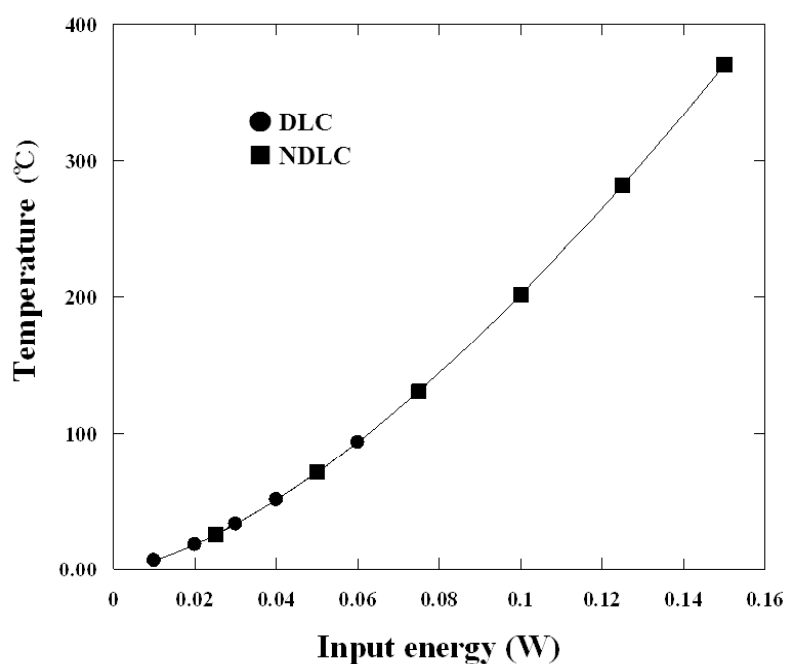


Fig. 6.2 Estimation of the friction heat on the contact area between NDLC films and alumina ball

### 6.3.1.3 摩耗量評価

#### a) 荷重一定

DLC 膜及び N<sub>5.4</sub>DLC, N<sub>7.3</sub>DLC, N<sub>10.7</sub>DLC 膜の摩耗量を、荷重一定でスライド距離が変化した時の摩耗量を調べた。摩耗条件は、スライド速度 100 mm/sec、荷重 9.8 N、スライド距離は 200 m 毎、1000 m まで測定した。その結果を図 6.3 に示す。どれも摩耗量は、スライド距離に比例して増加した。また耐摩耗特性は、DLC 膜が最も良く、次に窒素含有量 5.4 mass%、7.3 mass%が同程度で 10.7 mass%が最も低かった。この耐摩耗特性の低下する順序は、窒素添加 DLC 膜硬さが低くなる順序と一致し、Holm-Archard の式に従った。

図 6.4 には、摩擦エネルギー量と摩耗量の関係を示す。どの DLC 膜も、摩擦エネルギー量と摩耗量が比例関係にあることがわかった。DLC 膜は、摩擦エネルギー量が小さいためグラフの左下の領域だけでデータが収まっているが、窒素添加 DLC 膜の場合、大きな摩擦エネルギー量が発生し、それに伴って摩耗量も増大した。

#### b) スライド距離一定

次に、スライド距離と荷重の影響を切り離すために、スライド距離を 200 m 一定とし、荷重と摩耗量の関係を調べた。その結果を図 6.5 に示す。荷重一定の時と同じように、DLC 膜の耐摩耗性が一番よく、N<sub>5.4</sub>DLC 膜、N<sub>7.4</sub>DLC 膜が同程度、N<sub>10.7</sub>DLC 膜が最も低かった。さらに、窒素添加 DLC 膜の場合、ある荷重を超えると摩耗量が急激に増大する荷重点（臨界荷重点）が存在することが確認された。この摩耗量が急激に増加する荷重点は、N<sub>5.4</sub>DLC 膜、N<sub>7.4</sub>DLC 膜で約 7 N、N<sub>10.7</sub>DLC 膜は約 6 N だった。

ここで、窒素添加 DLC 膜の摩耗量—スライド距離のラインが、0 点を通らないのがわかる。2~3 N の荷重では、摩耗痕が浅すぎて、レーザー顕微鏡では摩耗量が測定不能であるため、真の原因はわからないが、摩耗が始まる最小の荷重点があるのではないかと考えられる。図 6.6 は、図 6.5 を摩擦エネルギー量と摩耗量の関係に書き直したものである。この図でも DLC 膜の摩擦エネルギー量が低いので、図の左下側にデータが収まっている。窒素添加 DLC 膜に対しては、摩耗量が急激に変わった摩擦エネルギー量値は N<sub>5.4</sub>DLC 膜、N<sub>7.4</sub>DLC 膜で約 160 joule、N<sub>10.7</sub>DLC 膜は約 180 joule だった。

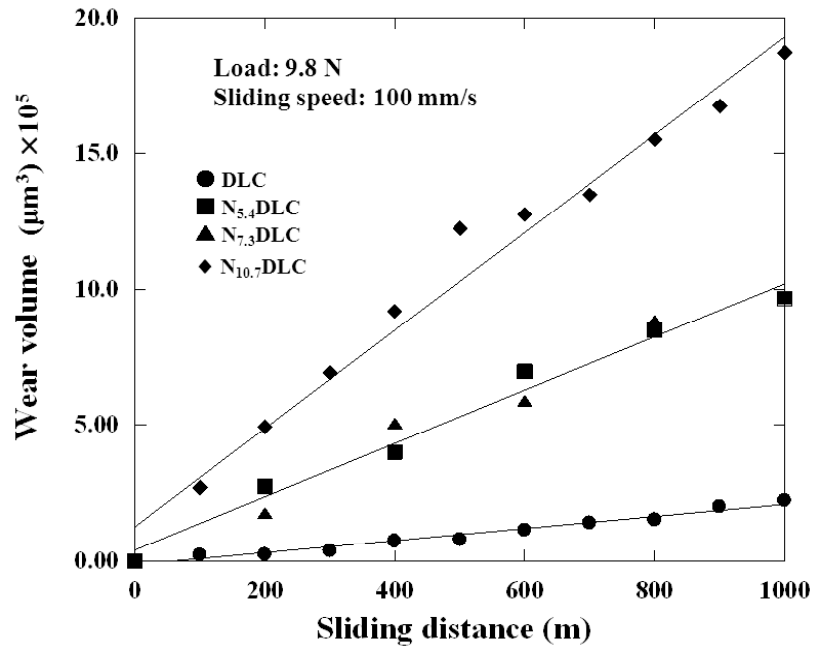


Fig. 6.3 Dependency of wear volume on sliding distance for DLC,  $N_{5.4}$ DLC,  $N_{7.3}$ DLC and  $N_{10.7}$ DLC films: Load : 9.8N, Sliding speed: 100mm/s

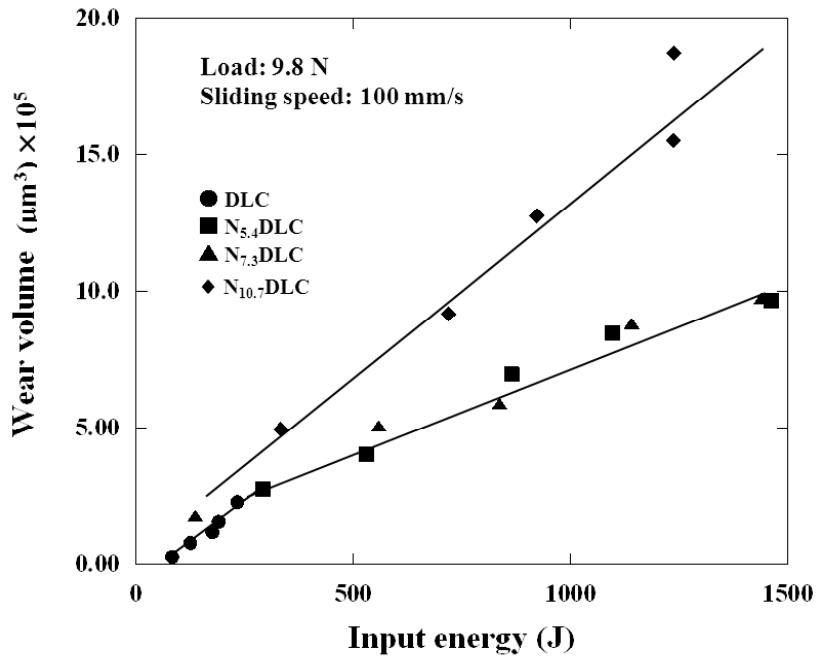


Fig. 6.4 Dependency of wear volume on input energy for DLC,  $N_{5.4}$ DLC,  $N_{7.3}$ DLC and  $N_{10.7}$ DLC films: Load : 9.8N, Sliding speed: 100mm/s

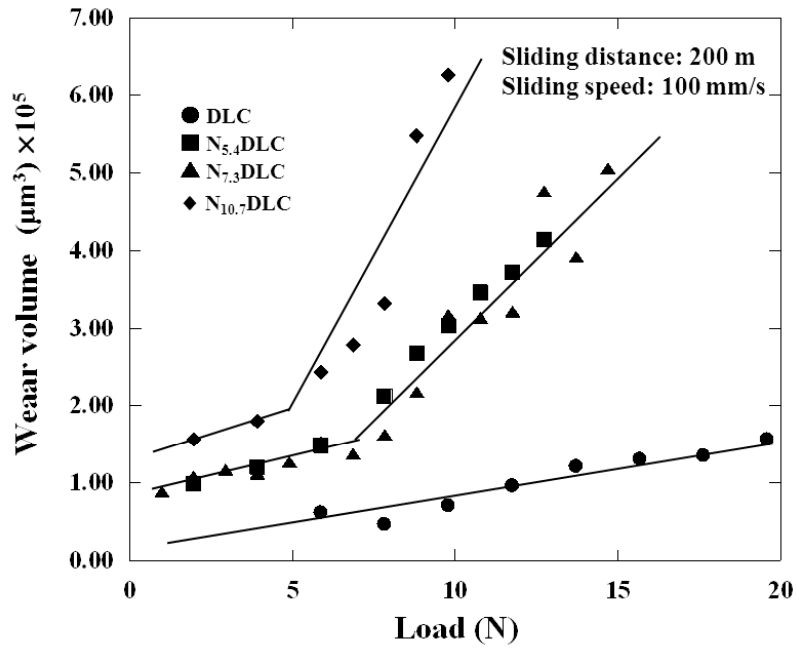


Fig. 6.5 Dependency of wear volume on load for DLC, N<sub>5.4</sub>DLC, N<sub>7.3</sub>DLC and N<sub>10.7</sub>DLC films: Sliding distance: 200 m, Sliding speed: 100mm/s

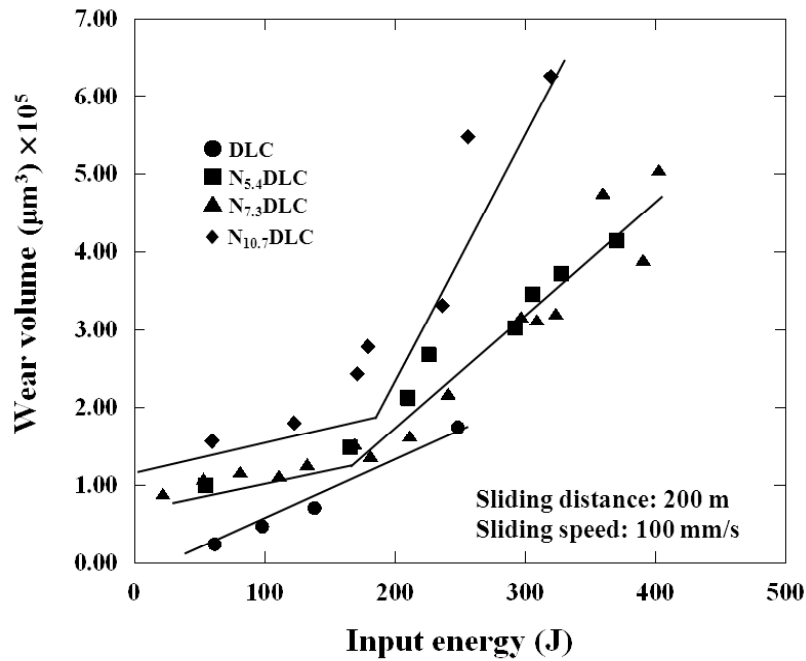


Fig. 6.6 Dependency of wear volume on input energy for DLC, N<sub>5.4</sub>DLC, N<sub>7.3</sub>DLC and N<sub>10.7</sub>DLC films: Sliding distance: 200 m, Sliding speed: 100mm/s

#### 6.3.1.4 アルミナボールの摩耗痕観察

図 6.7 は、ボールオンディスク試験後のアルミナボールの摩耗痕の光学顕微鏡写真である。DLC 膜に対するアルミナの接触面積のサイズは、荷重の大きさにかかわらずほぼ同じであった。それに対して、窒素添加 DLC 膜に対するアルミナの接触面積のサイズは、荷重が増加するに従って大きくなり、また摩耗量が急激に増加する荷重（臨界荷重点）を超えたときの接触面付近の摩耗粉は、大幅に増加した。

DLC 膜を荷重 9.8 N、スライド速度 100 mm/sec、1000 m で摩耗した時の、アルミナボールの摩耗痕の EDS 解析を図 6.8 に示す。この結果からわかるように、アルミナボールの回転方向に対して先端部及び後尾部の付着物のような領域では、炭素の存在が確認されたが、それ以外の摩耗痕領域は、素地のアルミナであることから、DLC 膜とアルミナは、摩耗中ほとんど化学的な反応は起こしていないことが示された。

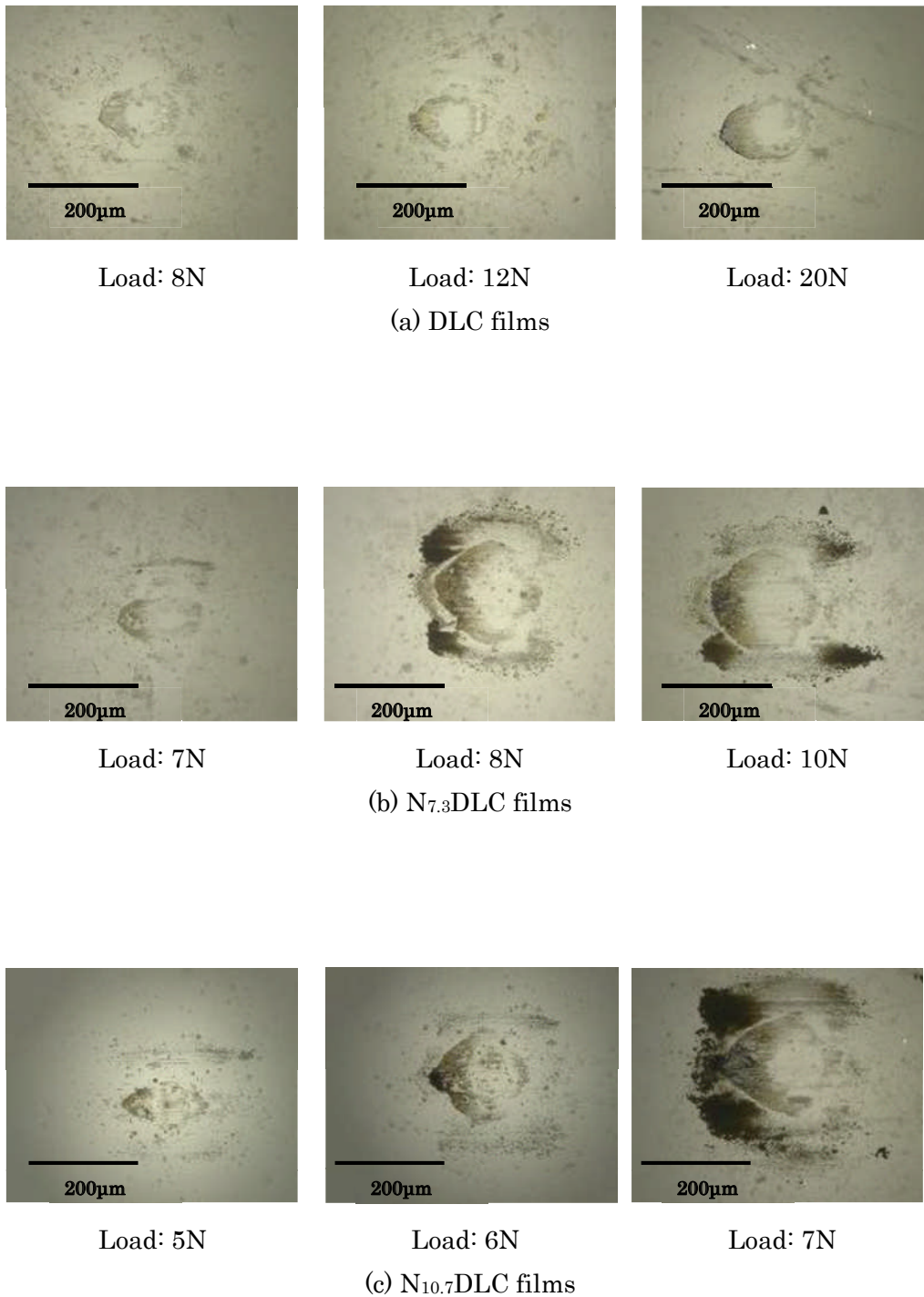


Fig. 6.7 Contact surfaces of alumina balls against the DLC and NDLC films on WC-Co substrates in each load of ball-on-disk test: (a) DLC films, (b) N<sub>7.3</sub>DLC films (c) N<sub>10.7</sub>DLC films

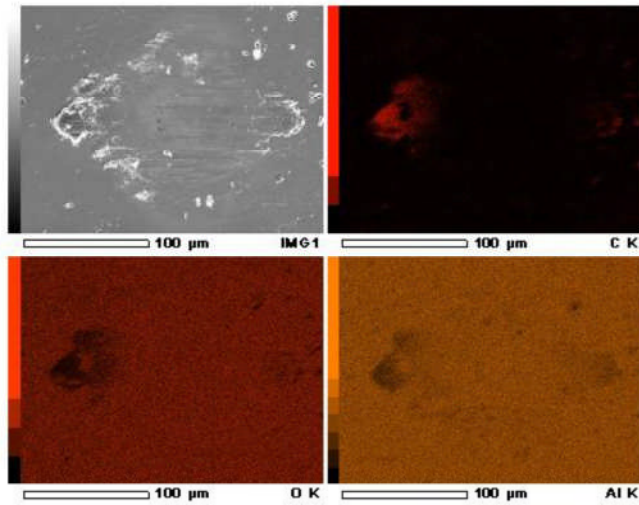


Fig. 6.8 (a) EDS mapping result of the wear scar on alumina against DLC films

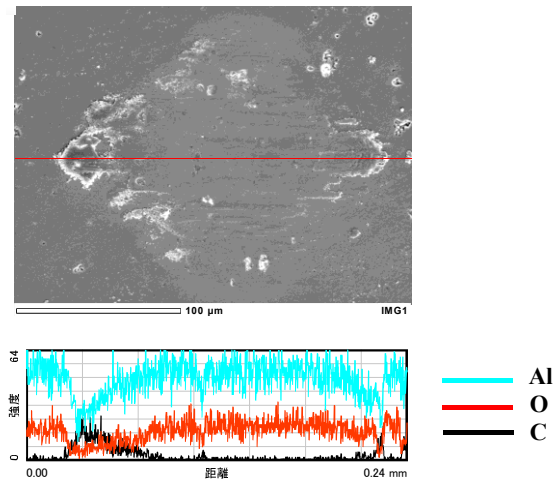


Fig. 6.8 (b) EDS line analysis of the wear scar on alumina against DLC films

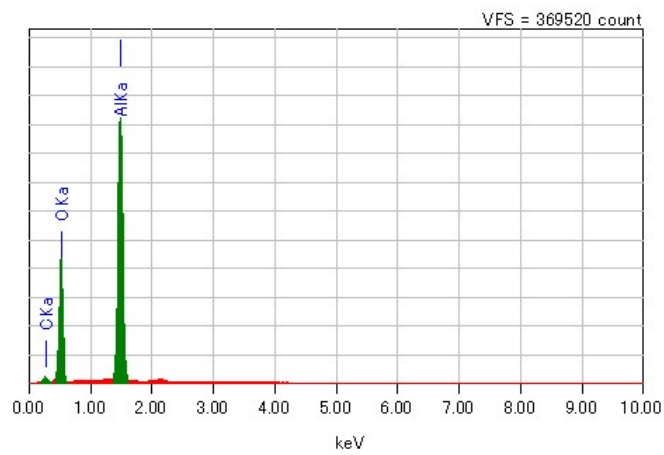


Fig. 6.8 (c) EDS spectrum chart of the wear scar on alumina against DLC films

### 6.3.1.5 窒素添加 DLC 膜の摩耗痕観察

窒素添加 DLC 膜の摩耗挙動を更に調べるため、摩耗痕の光学顕微鏡観察を行った。図 6.9 にスライド速度 100 mm/sec、スライド距離 200 m、荷重 9.8 N で摩耗試験後の(a) DLC 膜、(b)  $N_{10.7}$ DLC 膜の摩耗痕の状態を示す。同じ荷重 9.8 N でも、DLC 膜では摩耗痕には異常は見られないが、 $N_{10.7}$ DLC 膜では摩耗痕内に黒点が発生した。

図 6.10 は、 $N_{10.7}$ DLC 膜上の(a) 荷重 5.9 N 及び(b) 6.9 N でスライド距離 200 m で試験した時の摩耗痕の光学顕微鏡写真である。この写真から荷重 5.9 N では正常であるが、荷重 6.9 N では、摩耗痕上に沢山の微細な黒点が発生していることがわかる。この黒点を SEM で拡大してみると、写真(b)の右上の写真に示すように、膜上にマイクロクラックが発生していることがわかった。

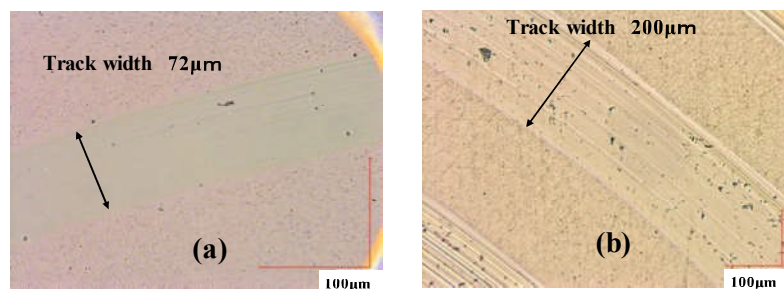


Fig.6.9 Wear tracks of (a) DLC film and (b)  $N_{10.7}$ DLC film: Load 9.8N

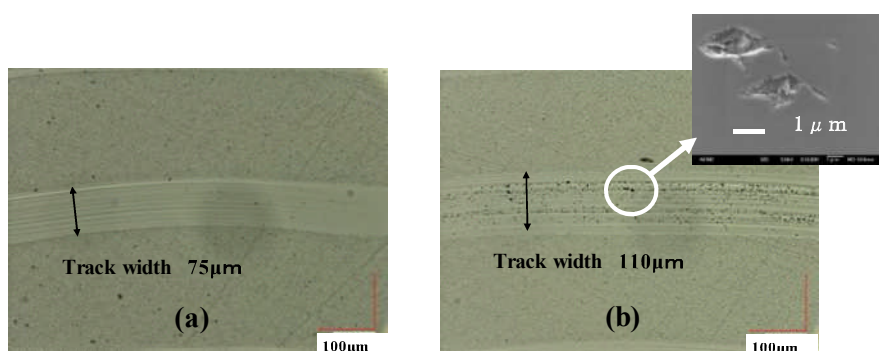


Fig. 6.10 Wear tracks of  $N_{10.7}$ DLC films applied the load (a) 5.9N and (b) 9.8N



## 6.3.2 考察

### 6.3.2.1 摩擦・摩耗特性

DLC 膜は、温度が 400 °C 以上になると、アモルファスの構造が変化し、硬度が下がると言われているが、今回の窒素添加 DLC 膜—アルミナ間摩擦熱は最高で約 370 °C と予想されるため、窒素添加 DLC 膜の摩耗は摩擦熱の影響はないとして考察した。

DLC 膜の場合、摩擦係数は約 0.05 程度と低いものに対して、窒素添加 DLC 膜は、摩擦係数は約 0.15 と高く、窒素含有量が多いほうが、摩擦係数が高くなる傾向が見られた。また、摩擦係数の荷重依存性は見られなかった。耐摩耗性は、窒素含有量が大きいほど低下した。

窒素含有で生じた膜の組成変化による膜強度劣化は、摩擦係数に影響を与えたと考えられる。1965 年 MIT の Rabinowicz は、押し込みモデルを提案した<sup>(10)</sup>。これによると、硬度が低いほど相手材の材料の中への押し込み深さが大きくなるため、摩擦係数は増加する。今回の摩擦係数が増加する原因は、窒素添加 DLC 膜の方が、硬度が低いため、あるいはヤング率が低いため、相手材であるアルミナボールの食い込み度合が増大したためと考えられる。

### 6.3.2.2 荷重一定

摩耗量-エネルギー式  $V=k' E_{in}/\sigma_h$  から、窒素添加 DLC 膜の摩耗係数  $k'$  値を求めるため、摩擦エネルギー量/硬さを横軸、摩耗量を縦軸としてプロットした。その結果を図 6.11 に示す。この直線の傾きが、摩耗係数を表す。

第 4 章 1 項で、窒素添加 DLC 膜の表面エネルギーと摩耗粉の増加表面積の積から、摩耗の消費エネルギーを評価した。表 6.1 にその摩耗粉形成エネルギー量/摩擦エネルギー量比と、今回求めた摩耗係数の結果を示す。この表からわかるように、摩耗係数と摩耗粉形成エネルギー量/摩擦エネルギー量比の大きさは、ほぼ同じだった。第 5 章の鋼材の摩耗係数の節でも同じ結果が得られたが、このことは、摩耗量-エネルギー式の摩耗係数は、摩擦エネルギー量に対する摩耗で消費されたエネルギー率であるということを示す。

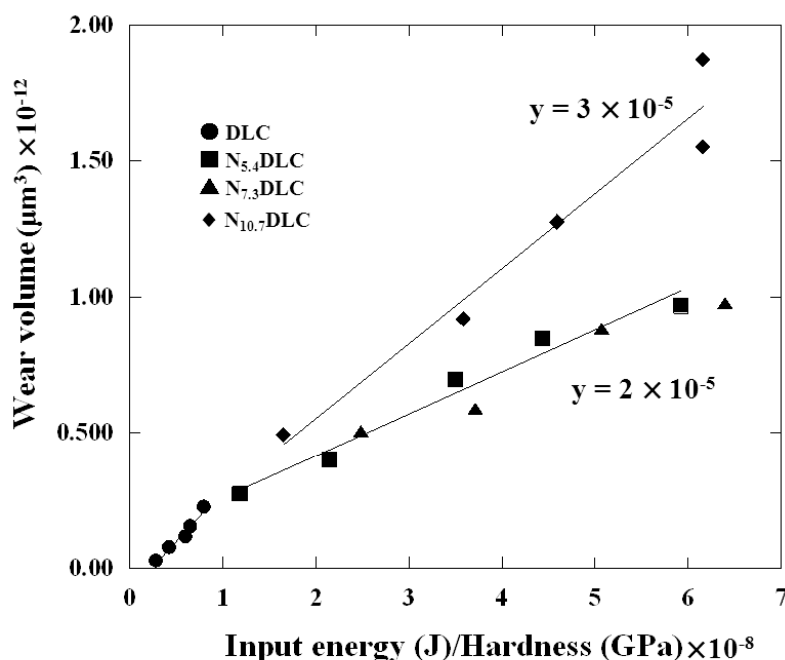


Fig. 6.11 Wear volume of NDLC films as a function of input energy/hardness ratio

Table 6.1 Friction coefficients and wear coefficients of DLC, N<sub>5.4</sub>DLC, N<sub>7.3</sub>DLC and N<sub>10.7</sub>DLC films

Coefficient	DLC	N <sub>5.4</sub> DLC	N <sub>7.3</sub> DLC	N <sub>10.7</sub> DLC
Wear consumption energy /Input energy ratio	$0.3 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-5}$
Wear coefficient	$2 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-5}$

### 6.3.3 まとめ

- 1) 窒素添加 DLC 膜の硬度とヤング率は、窒素含有量の増大とともに低下する。摩擦係数は、DLC 膜が約 0.05 に対して、窒素添加 DLC 膜では約 0.15 に増加した。膜の摩耗量は、スライド距離とともに直線的に増加し、膜の硬度が低いほど摩耗量は多かった。これは Holm-Archard の式に従う。
- 2) 摩耗量に対する試験荷重の影響は、窒素添加 DLC 膜は、ある荷重点を越える（臨界荷重点）と急激に摩耗量が増加し、その摩耗率は窒素添加量が多いほど大きくなり、臨界荷重点は低くなった。臨界荷重点を越えると、窒素添加 DLC 膜の摩耗痕内に多数のマイクロクラックが発生した。
- 3) 摩耗量－エネルギー式から求めた窒素添加 DLC 膜の摩耗係数と、第 4 章で求めた摩耗粉形成エネルギー量/摩擦エネルギー量比の大きさがほぼ同じだった。これにより摩耗量－エネルギー式の摩耗係数は、摩擦エネルギー量に対する摩耗に使われるエネルギー消費率であることが明らかになった。

## 6.4 窒素傾斜 DLC 膜の摩擦・摩耗特性

### 6.4.1 傾斜構造のコンセプト

これまで、DLC 膜、窒素添加 DLC 膜の基礎的な摩擦・摩耗特性を、従来法、エネルギー法を用いて評価してきた。保護皮膜の研究は、より優れた特性を持った膜を開発していくことであり、これまで得られたデータを基に、新しい DLC 膜の作製への展開を試みた。

DLC 膜中に窒素を添加すると  $sp^3/sp^2$  比が減少し、それによって硬度も低下し摩耗特性が低くなった。窒素を添加すると  $sp^3/sp^2$  比が減少する理由は C-N 結合<sup>(11)・(15)</sup>が増加することによると考えられる。窒素添加 DLC 膜の良い点は、長期間に渡って基板から膜が剥離しないことである。今回評価した DLC 膜は、数ヶ月すると剥離が生じる試料が現れた。

これに対して窒素添加 DLC 膜ほとんどのサンプルが、1 年以上経ても基板からの剥離現象は見られなかった。このことより窒素添加 DLC 膜は、DLC 膜よりも密着性が優れていると考えられる。この窒素添加 DLC 膜の密着性が優れている原因は、基板と窒素添加 DLC 膜の熱膨張係数の関係が影響しているのではないかと考えられる。窒素添加 DLC 膜の摺動面の温度も、300°C 以上上がると推定されるため、摩擦熱による熱ストレスの少ない膜構造は、より耐摩耗性が向上すると予測される。そこで、基板との界面には密着性の良い（基板と熱膨張係数が近い）窒素添加 DLC 膜、表面は耐摩耗性の良い DLC 膜にすれば、より摩擦・摩耗特性の優れた DLC 膜が作製できるのではないかという構想に基づき、DLC 膜をベースに窒素傾斜膜を設計、作製し、その摩擦・摩耗特性を調べた。

### 6.4.2 実験方法

#### 6.4.2.1 窒素傾斜 DLC 膜の成膜方法

HMDSO（ヘキサメチルジシロキサン）ガスを使った中間層（Si 化合物）の成膜までは、これまでの成膜方法と同じである。中間層形成後気化ベンゼン（ $C_6H_6$ ）は、マスフローコントローラを用いて真空炉内へ流量 15 sccm 導入し、最初の 15 分間窒素ガスの流量分率  $N_2/(C_6H_6 + N_2)$  を 0.87（窒素流量 100 sccm）、次の 15 分間流量分率 0.66（窒素流量 30 sccm）、残りの 30 分間を窒素流量 0 として、トータル 60 分、RF 電力 0.5 kW、成膜温度 50 °C で蒸着を行なった。窒素傾斜膜構造（GNDLC と表記）の概略を、図 6.12 に示す。

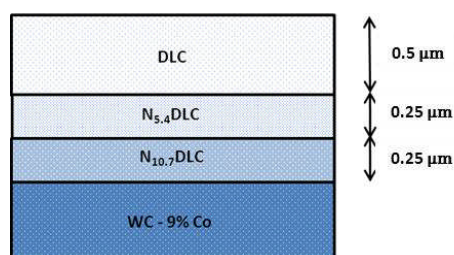


Fig. 6.12 Nitrogenated DLC film structure with nitrogen gradient content

#### 6.4.2.2 摩耗試験

膜厚は、SEMによる断面観察より約1  $\mu\text{m}$ であった。窒素傾斜DLC膜の硬度、ヤング率は、ナノインデントで測定した。測定方法は、第2章で記載されている方法と同じである。摩擦・摩耗特性は、ボールオンディスク法で評価された。試験機は、レスカ製FRP-2100フリクションメータ、相手材はアルミナを使用した。評価方法は、第3章4項に詳しく述べた。スライド距離は200 mで固定し、スライド速度100 mm/sec、荷重は20 Nまで変化させて評価した。試験環境は、大気中でオイルフリーの状態、温度20 ~ 25  $^{\circ}\text{C}$ 、湿度10 ~ 20 %だった。

#### 6.4.3 摩擦・摩耗評価結果

##### 6.4.3.1 ナノインデントによる硬度測定

表6.2にナノインデントで測定した硬度、ヤング率を示す。この測定結果より、窒素傾斜DLC膜の硬さ、ヤング率は、36.2 GPa、292 GPaと多少低下しているがDLC単層膜に近い値を示し、 $\text{N}_{5.4}$ DLC膜の24.7 GPa、221 GPaと比べて高い値を示した。

##### 6.4.3.2 摩擦係数

図6.13に荷重と摩擦係数の関係を示す。DLC膜、窒素傾斜DLC膜とも摩擦係数は0.06程度と低く、荷重依存性は見られなかった。これは、最表面が窒素を含有しないDLCであるため、それほど大きな摩擦係数の違いは見られなかったからだと考えられる。そのため、摩擦熱温度も図6.2で示したように100  $^{\circ}\text{C}$ 以下であると考えられる。

##### 6.4.3.3 摩耗量評価

図6.14に、DLC膜及び窒素傾斜DLC膜の荷重と摩耗量の関係を示す。この図から、硬度、ヤング率が低いにもかかわらず窒素傾斜DLC膜の方が、耐摩耗性が優れていることがわかった。

Table 6.2 Hardness and Young's modulus of the DLC, NDLCs and nitrogen graduated DLC films evaluated by nano-indenter

DLC film	NH (GPa)	Vickers hardness (kgf/mm <sup>2</sup> )	Young's Modulus (GPa)
DLC	38.3	3550	321
N <sub>0</sub> /N <sub>5.4</sub> / N <sub>10.7</sub> DLC	36.2	3350	292
N <sub>5.4</sub> DLC	24.7	2290	221
N <sub>10.7</sub> DLC	20.1	1870	173

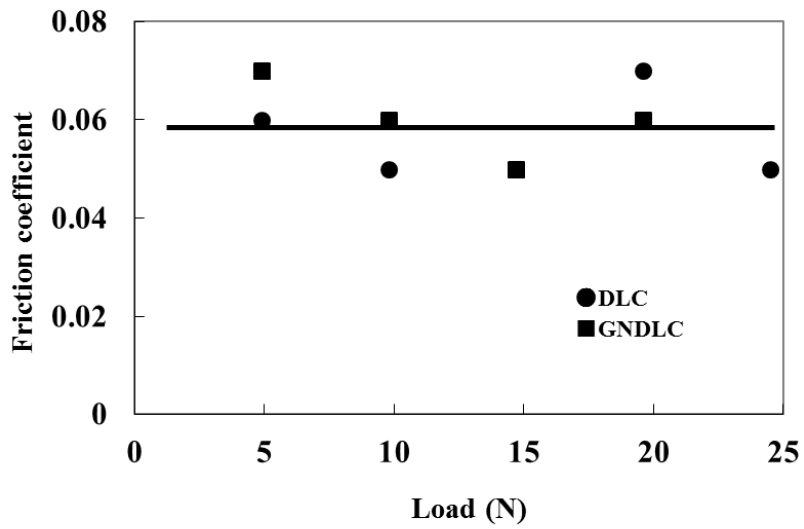


Fig. 6.13 The relationship between friction coefficient and load for DLC and nitrogen graduated DLC films against alumina ball

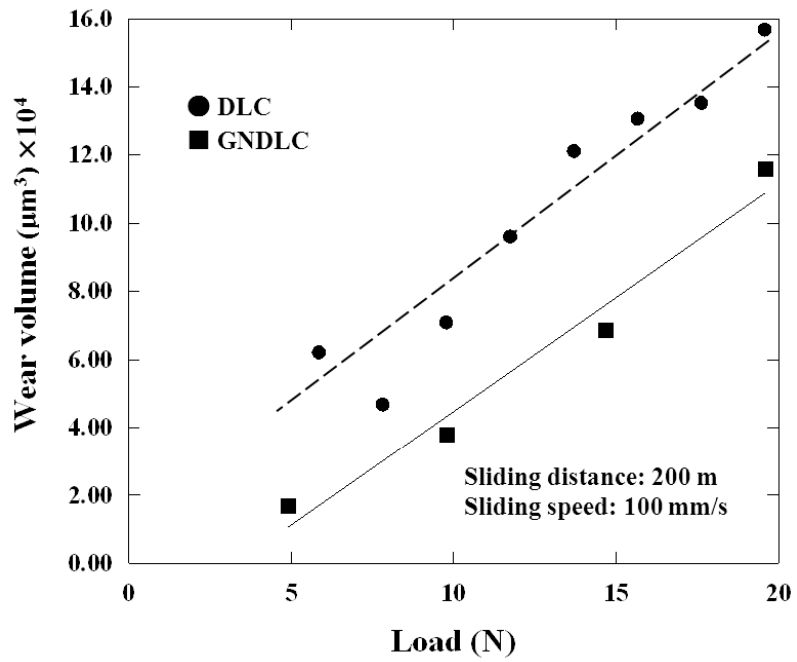


Fig. 6.14 The relationship between wear volume and load for DLC and nitrogen graduated DLC films against alumina ball, Sliding distance: 200 m



Fig 6.15 Wear track of nitrogen graduated DLC film: Load 19.6N Line speed 100mm/s Sliding distance 200 m

図 6.15 は、19.6 N かけた時の窒素傾斜 DLC 膜の摩耗痕写真である。この写真からわかるように、今回の試験荷重領域内において、窒素添加 DLC 膜で見られていたようなデブリの発生は見られなかった。

図 6.16 は、横軸が摩擦エネルギー量での DLC 膜、窒素添加 DLC 膜、及び窒素傾斜 DLC 膜の摩耗量を示す。このグラフからわかるように、同じ摩擦エネルギー量で窒素傾斜 DLC 膜の方が、DLC 膜よりも摩耗量は少ない結果が得られた。また、窒素添加 DLC 膜の時に見られたような、ある荷重点から急激に摩耗量が増加する現象は見られなかった。

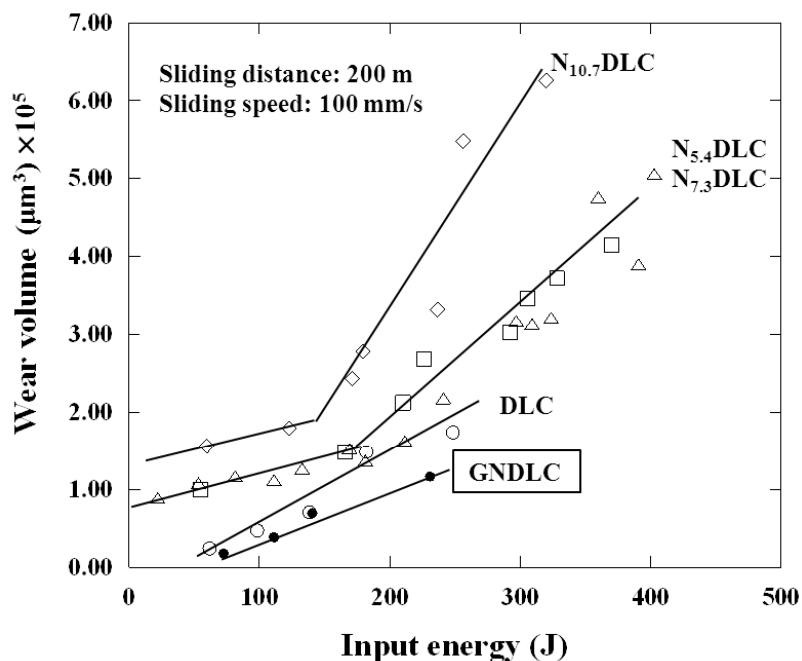


Fig. 6.16 The relationship between wear volume and input energy for DLC, NDLCs and nitrogen graduated DLC films against alumina ball



#### 6.4.4 考察

##### 6.4.4.1 摩耗特性

窒素傾斜 DLC 膜の摩擦係数は、DLC 膜とほぼ同等で、耐摩耗性は DLC 単層膜より良かった。窒素添加 DLC 膜の場合、摩耗が変化する臨界荷重が存在し、その臨界荷重点は、窒素添加 DLC 膜の硬度が低くなると小さくなった。これは、窒素添加量が増加すると、 $sp^3/sp^2$  比が減少して硬度が減少するため、それに従って低荷重で膜破壊が生じるからである。それに対して窒素傾斜 DLC 膜は、全荷重を通してデブリの発生は見られなかった。低摩擦係数、DLC 膜同等の耐摩耗性は、表面が窒素を含有しない DLC 膜であるためである。

##### 6.4.4.2 窒素傾斜 DLC 膜のひずみエネルギー

窒素傾斜 DLC 膜(GNDLC  $N_0/N_{5.4}/N_{10.7}$ DLC)の硬度、ヤング率は、DLC 膜と  $N_{5.4}$ DLC 膜の中間値をとった。硬度は DLC 膜の方が高いにもかかわらず、摩耗特性は窒素傾斜 DLC 膜の方が優れていた。図 6.17 は、1 joule に対する摩耗量を、摩擦エネルギー量を横軸にしてプロットしたグラフである。1 joule 当たりの摩耗量は、窒素傾斜 DLC 膜、DLC 膜、窒素添加 DLC 膜の順に増加した。また、窒素添加 DLC 膜の場合、初期の 1 joule 当たりの摩耗量は非常に大きい、摩擦エネルギー量が増加するにしたがって一定値に近づく傾向が見られた。

摩擦エネルギー1 joule 当たりの摩耗量が少ないということは、摩擦エネルギーが別の形で変換されたものが多いと推察される。窒素傾斜 DLC 膜の方が、DLC 膜よりもヤング率が低い。その体積当たりの弾性ひずみエネルギーは、

$$\omega = \frac{\sigma^2}{2E} \quad (6.1)$$

で与えられる。ここで、 $\omega$  は単位体積 当たりの弾性ひずみエネルギー、 $\sigma$  は応力、 $E$  はヤング率である<sup>(16)</sup>。この式から分かるように、一般に同じ荷重を加えた場合、ヤング率が低い方が弾性ひずみエネルギーが多くなる。窒素傾斜 DLC 膜の場合も、DLC 膜よりもヤング率が低い弾性ひずみエネルギーが多くなり、摩耗に使われるエネルギーがより少なくなったと推定できる。表面は同じ DLC なので、摩耗に使われるエネルギーが少なくなった分、窒素傾斜 DLC 膜の方が、耐摩耗量が良くなったと考えられる。

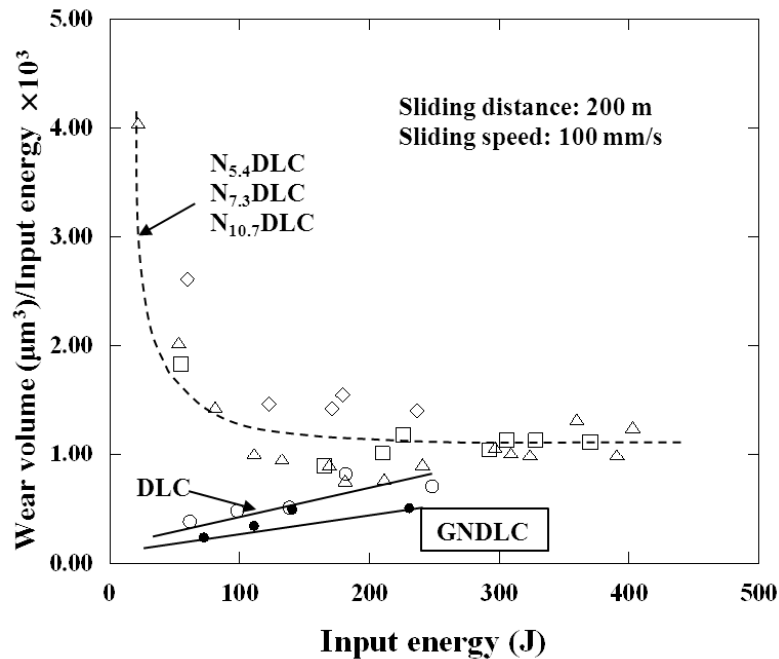


Fig. 6.17 Wear volume per input energy as a function of input energy for NDLCs and nitrogen graduated DLC films against alumina ball

#### 6.4.4.3 消費エネルギー評価

トライボロジー開発は、いかに無駄なエネルギーを無くすかに行き着く。摩耗挙動を評価するうえで、どれだけエネルギーが消費されるか評価することは重要である。図 6.18 は、アルミナを相手材とした時、DLC 膜及び窒素添加 DLC 膜の 1 m スライドした時に消費されるエネルギー、図 6.19 は、これら DLC 膜の 1 joule 当たり消費される摩耗量を比較した。1 m 当たりの消費エネルギーは、DLC 膜が最も低く、約 0.42 joule/m、窒素傾斜 DLC 膜は、ほぼ同等の約 0.55 joule/m、窒素添加 DLC 膜は、全部が 1 joule/m を超えた。1 joule 当たりの摩耗量は、窒素傾斜 DLC 膜が最も低く約 300  $\mu\text{m}^3/\text{joule}$  で、DLC 膜が約 1500  $\mu\text{m}^3/\text{joule}$ 、窒素添加 DLC 膜は 7000  $\mu\text{m}^3/\text{joule}$  を超えた。

DLC 膜の熱膨張係数は、 $2 \times 10^{-6}$  と低い、窒素添加 DLC 膜の熱膨張係数は、窒素量が多くなると  $1 \times 10^{-5}$  近くまで上昇することが報告されている<sup>(17)</sup>。今回の基板の WC-9%Co の熱膨張係数は、約  $6 \times 10^{-6}$  程度なので、図 6.20 に示すように、WC-9%Co 基板界面に熱膨張係数の近い窒素添加 DLC 膜を蒸着することにより熱応力が小さくなり、このため密着性が高くなるため、よりトライボロジー特性の良い DLC 膜が形成できたと考えられる。エネルギー消費量、摩擦熱の観点から、窒素傾斜構造を設計することで摩擦・摩耗特性の優れた DLC 膜を作製することができた。

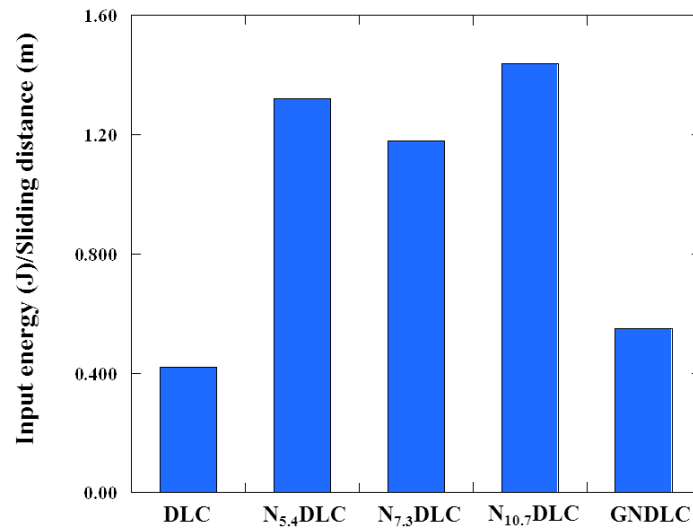


Fig. 6.18 Comparison of the energy consumption (joule) per meter (sliding distance) for DLC, NDLCs and nitrogen graduated DLC films

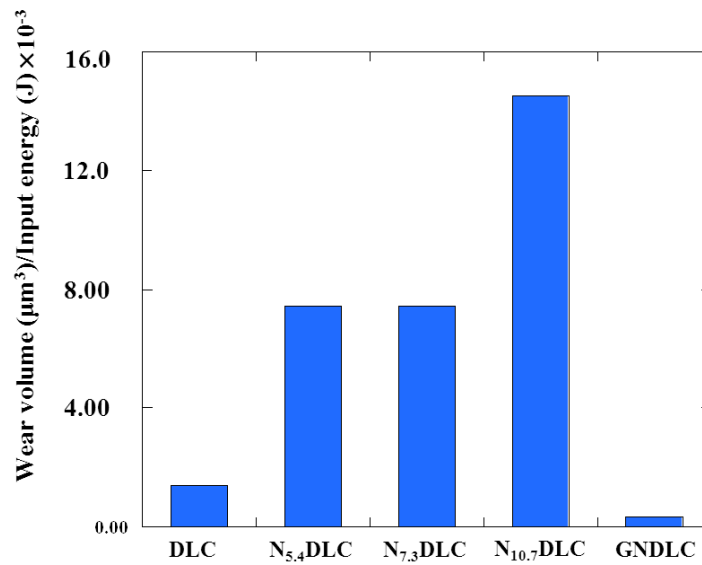


Fig. 6.19 Comparison of the wear volume ( $\mu\text{m}^3$ ) per joule (energy input) for DLC, NDLCs and nitrogen graduated DLC films

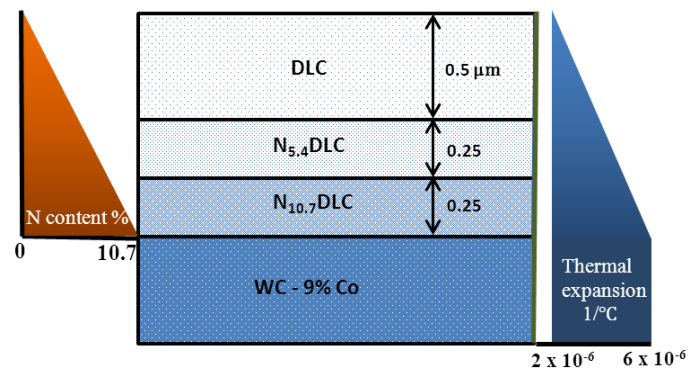


Fig. 6. 20 Gradient thermal expansion structure of the nitrogenated DLC film on WC substrate.

#### 6. 4. 5 まとめ

- 1) 基板との界面近くの層を  $N_{10.7}DLC$ 、最上層を  $DLC$ 、その中間層を  $N_{5.3}DLC$  とした窒素傾斜膜(GNDLC 膜)を作製し、その摩擦・摩耗特性を調べた。その結果、窒素傾斜  $DLC$  膜の硬度、ヤング率は、 $DLC$  膜と窒素添加  $DLC$  膜の中間値を取った。摩擦係数は、ほぼ  $DLC$  膜と同じであったが、 $DLC$  膜よりも耐摩耗性の優れた皮膜が作製できた。

## 6.5 小括

DLC 膜及び窒素添加 DLC 膜の摩擦・摩耗挙動を明らかにするために、摩擦エネルギー量を用いて解析を行った。その結果、以下の事が明らかになった。

- 1) 窒素添加 DLC 膜は、窒素添加量が増加すると硬度も低下し、耐摩耗性が低くなった。これは、Holm-Archard の式に従う。また、窒素添加 DLC 膜は、ある荷重点を越える（臨界荷重点）と急激に摩耗量が増加し、その摩耗率は窒素添加量が多いほど大きくなり、臨界荷重点は低くなった。臨界荷重点を越えると、窒素添加 DLC 膜摩耗痕内に多数のマイクロクラックが発生した。これは、窒素増加による  $sp^3/sp^2$  比減少が、膜強度を低下させるためだと考えられる。
- 2) エネルギーの式での窒素添加 DLC 膜の摩耗係数  $k'$  は、約  $10^{-5}$  程度であった。これは、4 章で求めた窒素添加 DLC 膜の摩耗粉形成エネルギー量/摩擦エネルギー量比のオーダーに等しい。このことより、摩耗量－エネルギー式の摩耗係数は、摩擦エネルギー量に対する摩耗に使うエネルギー消費率であることが明らかになった。
- 3) 摩擦熱による膜－基板間の熱ストレスを緩和するよう、基板付近は基板と熱膨張係数が近い窒素含有量の多い DLC 膜、表面は耐摩耗特性の優れた DLC 膜にした窒素傾斜型 DLC 膜を設計し、その摩耗特性を調べたところ、単層の DLC 膜よりも耐摩耗性の優れた DLC 膜を作製できた。

今回の実験条件では、摺動面での温度は  $400\text{ }^\circ\text{C}$  以下であったため、摩擦熱は DLC 膜の摩耗挙動は影響していないとして解析を進めてきた。しかし、DLC 膜の摩耗挙動を調べるには、常に摩擦エネルギーを使って摩擦温度を評価し、この摩擦温度を考慮して考察する必要がある。摩擦熱温度及び今回のような摩擦・摩耗解析結果を用いれば、より摩擦・摩耗特性の優れた DLC 膜が設計できることが可能となる。

## 第6章 参考文献

- (1) S. Lopez, H. M. Dunlop, M. Benmalek, G. Tourillon, M. S. Wong, W. D. Sproul, XPS, XANES and ToF-SIMS characterization of reactively magnetron sputtered carbon nitride films, *Surf. Interface Analysis*, Vol.25, (1997), pp.315-323
- (2) Y. Taki, N. Yajima, O. Takai, Effects of deposition pressure on structure and hardness of amorphous carbon nitride films synthesized by shielded arc ion plating, *Thin Solid Films*, Vol.334, (1998), pp.165-172
- (3) O. Takai, Y. Taki, T. Kitagawa, Deposition of carbon nitride thin films by arc ion plating, *Thin Solid Films*, Vol.317, (1998), pp.380-383
- (4) H. Sugimura, Y. Sato, N. Tajima, O. Takai, Field emission properties of amorphous carbon nitride thin films prepared by arc ion plating, *Surface & Coatings Technology*, Vol.142-144, (2001), pp.714-718
- (5) K-H. Lee, O. Takai, Nanomechanical properties through nanoindentation method of amorphous carbon and carbon nitride films synthesized by shielded arc ion plating, *Surface & Coatings Technology*, Vo. 200, (2005), pp.2428-2432
- (6) J. Hao, T. Xu, W. Liu, Preparation and characterization of hydrogenated carbon nitride films synthesized by dual DC-RF plasma system, *Materials Science and Engineering A*, Vol.408, (2005), pp.297-302
- (7) J. Robertson, Diamond-like amorphous carbon, *Materials Science and Engineering R* 37, (2002), pp.129-281
- (8) C.A.Charitidis, Nanomechanical and nanotribological properties of carbon-based thin films: A review, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, Vol. 28, (2010), pp.51-70
- (9) L. Wang, X. Nie, X. Hu, Effect of thermal annealing on tribological and corrosion properties of DLC coatings, *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol.22, (2013), pp.3093-3100
- (10) E.Robinowicz; *Friction and wear of materials*, John Wiley & Sons, inc., (1965)
- (11) C. Fernandez-Ramos, J. C. Sanchez-Lopez, M. Belin, C. Donnet, L. Ponsonnet, A. Fernandez, Tribological behaviour and chemical characterization of Si-free and Si-containing carbon nitride coatings, *Diamond and Related Materials*, Vol.11, (2002), pp.169-175
- (12) D.Roy, M.Chhowalla, N.Hellgren, T.W.Clyne, G.A.J.Amaratunga, Probing carbon nanoparticles in CN<sub>x</sub> thin films using Raman spectroscopy, *Physical Review B*, Vol.70, (2004), pp. 035406-1~6
- (13) C.Ronning, H.Feldermann, R.Merk, H.Hofsass, P.Reinke, J.U.Thiele, Carbon nitride deposited using energetic species: A review on XPS studies, *Physical Review B*, Vol.58,

- (1998), pp.2207-2215
- (14) S. Lopez, H. M. Dunlop, M. Benmalek, G. Tourillon, M. S. Wong, W. D. Sproul, XPS, XANES and ToF-SIMS characterization of reactively magnetron sputtered carbon nitride films, *Surface Interface Analysis*, Vol.25, (1997), pp.315-323
- (15) S. R. P. Silva, G. A. J. Aamratunga, Doping of rf plasma deposited diamond-like carbon films, *Thin Solid Films*, Vol.270, (1995), pp.194-199
- (16) 大久保 肇、機械工学基礎講座 3、材料力学、朝倉書店、1966, pp 104
- (17) A. Champi, R.G. Lacerda, F.C. Marques, Thermal expansion coefficient of amorphous carbon nitride thin films deposition by glow discharge, *Thin Solid Films*, Vol. 420-421. Pp200-204

# 第 7 章 結論



## 第7章 結論

日本の産業、特に自動車産業は、国際競争力を維持するため安全性、品質、燃費の優れた製品を造る生産技術を確立することが求められている。例えば摺動部位において、摩擦で生じる温度上昇は、材料劣化、熱膨張差による最適クライアンスの不適合を発生し、摩擦特性の劣化を生じる。そのため、摩擦面の温度を解析できるエネルギーを使用した新しい評価法を導出し、摩擦熱の影響を基とした摺動材料の開発、設計できる技術を確立する必要がある。

本研究は、摩擦エネルギー量を用いた評価法を提案、導出し、窒素添加 DLC 膜と鋼材、アルミナの摺動面での摩擦熱及び摩擦特性と摩擦エネルギー量との関係を考察し、提案する新評価法の有効性を検証するとともに、摩擦熱の影響を基に設計した窒素濃度傾斜を持つ、新 DLC 膜の摩擦特性を解析し、傾斜組成 DLC 膜の有効性を明らかにすることを目的とした。

その結果、摩擦試験機を用いた摩擦エネルギー量測定法の提案、及び Holm-Archard 式から摩擦量－摩擦エネルギー式の導出により、摩擦・摩擦挙動と摩擦エネルギーの関係を解析できる新評価法を構築した。次に摩擦エネルギー量の定量化を行い、熱エネルギー量を用いた窒素添加 DLC 膜と鋼材、アルミナの摺動面での摩擦熱分布、及び摩擦特性と摩擦エネルギー量との関係を明らかにし、この新評価法の有効性を示した。摩擦エネルギーで生じる摩擦熱の影響を基に設計した窒素傾斜 DLC 膜は、優れた耐摩耗性を有することを明らかにした。

以下、各章ごとのまとめを示す。

第1章では、摺動挙動において、さらなる低摩擦化が必要とされる社会背景及び今回の研究目的を述べた。現在、環境問題、エネルギー枯渇が叫ばれている中、機器の高速度運用化が推進されている。そのため、摩擦・摩擦によって無駄に消費されるエネルギーをできるだけ削減させるための材料、表面処理技術の研究が盛んに行われている。特に摩擦による熱の発生は、無駄にエネルギーを消費させ、かつ機器寿命を短縮させている。この中で、低摩擦材として注目を浴びている DLC 膜を、保護膜として使った摺動部品の開発が進められていることから、本論文では DLC 膜と相手材として鋼材、アルミナとの摩擦特性を、摩擦エネルギーによって発生する熱の観点から解明することを目的とした。

第2章では、DLC 膜の構造及び開発の現状を説明した後、今回使用する DLC 膜の成膜法、及びそれによって作られた DLC 膜の構造解析結果について述べた。今回の基準被膜として、ベンゼンガスを主ガスとした DLC 膜、及びその DLC 膜をベースに窒素含有量の異なる DLC 膜を作製し、窒素含有量の違いによってどのように構造が変化するのか、EPMA、XRD、ラマン分光、XPS を用いて解析した。またナノインデント法を用い、各 DLC 膜の硬度及びヤング率、AFM で表面粗さを測定し、DLC 構造と硬度の関係を検討した。その結果、窒素含有量が増加すると、DLC 膜の硬度、ヤング率とも低下することを明らかにした。窒素含有量が増加すると、硬度、ヤング率が低下する原因は、C-N 結合が、sp<sup>3</sup>のダイヤモンド

ンド構造の生成を阻害するからだと考えられる。

第 3 章では、今回提案する摩擦エネルギー量を用いたトライボロジー評価法についての考え方を述べた。摩耗量を表す Holm-Archard の式を変形して、摩耗量－エネルギー式を求めた。次に摩耗試験中、摩耗試験機から入力されるエネルギー（摩擦エネルギー量）の測定法を提案し、この導入過程においてエネルギー表記による摩擦係数の式を求めた。Holm-Archard の式、摩耗量－エネルギー式、摩擦係数－エネルギー式を基に摩耗率とスライド速度の関係式、摩耗率と温度の関係式を導出した。

第 4 章では、摩耗試験時発生する摩擦エネルギー内の、摩耗に消費されるエネルギー（ここでは摩耗粉形成エネルギーと表現）、弾性ひずみエネルギー、塑性変形エネルギー、化学反応エネルギー及び摩擦熱エネルギーの定量化を行った。摩耗粉形成エネルギーは、圧痕法で得られた表面エネルギーと、画像解析から得られた摩耗粉総表面積の積から求めた。弾性ひずみエネルギーは、ヘルツ理論を用いて、ボール中に発生する弾性ひずみエネルギー、剪断ひずみエネルギーを求めた。塑性変形エネルギーは、鋼材の応力－ひずみ曲線を用いて推定した。また反応熱エネルギーは、酸化反応過程を考慮して求めた。その結果、摩擦エネルギー量に対する摩耗粉形成エネルギー量、鋼材ボールの弾性ひずみ、せん断ひずみ量、塑性変形エネルギー量は、数 ppm かそれ以下であることを明らかにした。摩耗粉の分析より  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が形成されていることを基に、Fe が  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  に変化するための化学反応エネルギー量を求めた結果、摩擦エネルギー量の 1 % 以下の発熱反応であることを明らかにした。これらのエネルギー量を、摩耗エネルギー量から減じることにより、摩擦熱エネルギー量を算出した。その結果、摩擦エネルギーの 99%以上が、摩擦熱エネルギーに変換されることが明らかになった。さらに、熱電対による摩耗試験中のボール中の温度の実測値と、DLC 膜とボール鋼材への熱の分配率を考慮して補正した温度シミュレーション値は、ほぼ一致することを明らかにした。

第 5 章では、DLC 膜に対する鋼材の摩耗特性を、第 3 章で提案、導出したエネルギー法を用いて解析した。軸受材として良く使われる SUJ2 鋼（炭素鋼）、SUS440C 鋼（マルテンサイト系ステンレス）ボールを相手材 DLC 膜で摩耗試験を行い、SUJ2 鋼に比べ、SUS440C 鋼のほうが摩耗特性に優れていることが明らかにした。SUJ2 鋼及び SUS440C 鋼の摩耗面の温度をシミュレーションで推定した温度は、SUJ2 鋼では 260°C、SUS440C 鋼では 50°C となり、各鋼の硬度の温度特性から、SUJ2 鋼では硬度が 20 % 程度低下するのに対し、SUS440C 鋼は全く変化がないことがわかり、SUJ2 鋼の摩耗特性が低い原因は、摩耗面温度上昇による硬度低下であることを明らかにした。

第 6 章では、最初に DLC 膜及び窒素含有量の異なる DLC 膜のアルミナボールに対する摩擦・摩耗特性を、従来法及び、エネルギー法を用いて考察した。その結果、窒素含有量を 5.4, 7.3, 10.7 mass% 含有した DLC 膜の摩擦係数は約 0.15 で、DLC 膜の摩擦係数約 0.05 に比べ非常に高いことが明らかになった。窒素添加 DLC 膜は、窒素含有量が多いほど耐摩耗性は劣化した。また、摩耗量－エネルギー式から得られたこれら DLC 膜の摩擦係数は、

摩擦エネルギー量に対する摩擦に消費されるエネルギー率であることを明らかにした。

次に、摩擦熱による DLC 膜と基板間の熱応力を緩和するよう、基板側を基板と熱膨張係数が近い窒素含有量 10.7 mass % の DLC 膜、表層を摩擦・摩耗特性の優れた DLC 膜、中間層は窒素含有量 5.4 mass% DLC 膜とした窒素組成傾斜 DLC 膜構造を設計、作製し摩耗特性を解析したところ、従来の DLC 膜に比較して、耐摩耗性が優れていることを明らかにした。

本論文では、摩擦エネルギー量の観点から、DLC 膜、及び鋼材の摩耗挙動を解析し、得られたデータを基に摩擦熱による熱応力を緩和した DLC 膜構造を設計し、摩耗性に優れた DLC 膜の作製することができた。今後コーティング膜と基板との熱膨張係数差を考慮した各種薄膜についての解析結果を蓄積することにより、より材料科学的な立場からの薄膜構造設計の可能が広がると考えられる。一方、SUS440C 鋼の摩擦係数は、比較的早く安定状態に入るが、SUJ2 鋼の場合は、スライド距離 200 m まで上昇し、その後高い数値を維持した安定状態となることと摩擦熱との関係、また摩耗曲線の凹凸と摩耗粉の形成機構との関係などについて、今後さらに検討を加えていく。

このようにまだ、詳細な点を検討して、解決すべき点はあるが、本研究で提案した摩擦エネルギーを用いた摩耗解析法を用いて、各種コーティング薄膜などについて解析データを求め、蓄積されることにより、将来薄膜の物性などを用いた材料設計が可能になることが期待できる。

## 謝辞

本論文をまとめるにあたり、激励とご指導、ご鞭撻を頂いた早稲田大学理工学術院基幹理工学部機械科学科教授 増田千利博士に心より感謝申し上げます。増田千利博士は、筆者の早稲田大学理工学部金属工学科在学中、科学技術庁金属材料研究所疲労第一課へ卒論研究のため出向していたとき、浸炭材の疲労の研究のテーマでご指導していただきました。そのご縁で、再度学士取得のご指導をお願いさせていただきました。また、早稲田大学理工学術院基幹理工学部機械科学科教授 富岡淳先生にはトライボロジー関係を、酒井潤一先生には材料関係を主に取りまとめていただき、また丁寧に審査していただきまして心より感謝申し上げます。関東学院大学 材料・表面工学研究所 副所長 高井治教授は、お忙しいにもかかわらず蒸着技術、DLC 技術を審査していただきまして、心より感謝申し上げます。関東学院大学 材料・表面工学研究所 所長 本間英夫教授には、寛大なご指導、ご鞭撻を頂きまして心より感謝申し上げます。大阪大学 接合科学研究所 近藤勝義教授には、研究をご支援いただき心より感謝申し上げます。

また、物質・材料研究機構の江頭満主任研究員には、熱解析及び貴重なるご意見を頂き大変感謝しております。

日本コーティングセンターの川名淳雄博士は、住友金属鉱山（株）時の同僚であり、今回の DLC の研究に関して快く協力していただき、試料を提供、または水素含有量、窒素含有量等の測定に協力していただきまして、心より感謝しております。

2010 年に増田研究室から卒論研究に来て、修士終了後 JR 東海に入社した日高德昭君には、卒論テーマで窒素添加 DLC の研究を始めてもらい、その素晴らしい結果を基にこの論文研究として発展できたことに対しまして、心より感謝申し上げます。

さらに、住友金属鉱山（株）の時の私の上司であり、先生でもある市村博司博士には、既に引退されているにもかかわらず、科学に対する情熱は今も変わらず、いつもこの研究に対する的確なご意見をいただき、心より感謝申し上げます。

ビジョン開発(株) 藤村忠正会長には、学位を取るに当たって多大なる御支援いただき、心より感謝申し上げます。

三恵技研工業株式会社におきましては、就労中にも関わらず、早稲田大学博士課程科に入学させていただき、3 年の課程期間及びほぼ 3 年間の課程外期間、学費の補助及び博士研究をさせていただきました、長谷川正史会長及び長谷川彰宏社長に心より感謝申し上げます。また、論文を添削していただきました長谷川大二博士には心より感謝しております。

仕事に支障が出てくるにも関わらず、学位取得を応援していただいた太田川充司元常務、佐野新役員、赤羽工場一同の方々には大変ご不便をかけ、申し訳なく思うとともに、心より感謝しております。また、色々力添えしてくれた、妻、子供ら家族に感謝致します。

それから、小生を生み育ててくれた母 山本道子、及び 2013 年 6 月 9 日に他界しました父 山本淳一には、謹んで深謝の意を表します。

記号表

A	接触面積
a	接触面半径
Ar	輻射表面積、
C	クラック長
C <sub>0</sub>	クラック長(初期)
CN <sub>x</sub>	C(炭素)-N(窒素)構造 DLC
D	接触面直径
d	薄膜の厚さ
d1	ボール①の収縮量
d2	ボール②の収縮量
dA	増加したクラック面積
dAf	薄膜の表面積増加
dAs	トータルの表面積増加
dAT	トータルの表面積増加
dC	クラック長の増加
dε	収縮した接触面積
DLC[C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ]	ベンゼンを主ガスとした DLC
DLC[CH <sub>4</sub> ]	メタンを主ガスとした DLC
E	ヤング率
e	ひずみ
ε	圧子形状係数
E <sub>1</sub>	物体 1 の縦弾性率
E <sub>2</sub>	物体 2 の縦弾性率
eb	輻射表面積
E <sub>k</sub>	薄膜のヤング率
E <sub>in</sub>	入力エネルギー
E <sub>s</sub>	基板のヤング率
E <sub>i</sub>	圧子のヤング率
E <sub>r</sub>	圧子と薄膜の剛性ヤング率
E <sub>T</sub>	トータルのヤング率
F	摩擦力
F <sub>s</sub>	形態係数
F <sub>n</sub>	ナノインデントー 垂直荷重 : (Normal Force)
F <sub>N</sub>	垂直応力

G	剪断弾性係数
g	表面エネルギー
G <sub>f</sub>	薄膜破壊エネルギー
G <sub>s</sub>	基板破壊エネルギー
G <sub>T</sub>	全破壊エネルギー
hd	相手材の方へ深さ
h	熱伝達係数 W/m <sup>2</sup> ・°C
H/C	水素/炭素比
Hv	ビッカース硬度
$\hat{I}$	耐摩耗性の逆数
I <sub>d</sub>	ラマン分光 d バンドピーク面積
I <sub>g</sub>	ラマン分光 g バンドピーク面積
J	熱の仕事当量(4.18 × 10 <sup>7</sup> Joule/cal)
K <sub>p</sub>	重なり合った突起が摩耗粒子になる確率
k	Holm-Archard 式の摩耗係数
K	破壊靱性
k*	破壊によって摩耗粉が発生する確率
k'	エネルギー式の摩耗件数
k <sub>adr</sub>	アブレッシブ表面の摩耗係数
k <sub>B</sub>	物体 B の熱伝導率
k <sub>C</sub>	物体 C の熱伝導率
[K]	熱伝導マトリックス、
[K <sub>i</sub> T]	接線係数マトリックス、
l	すべり距離
L	長さ
L <sub>max</sub>	最大インデント深さ
L <sub>p</sub>	Peclet 数
n	微小接触領域の数
N	荷重 (Newton)
N <sub>5.4DLC</sub>	窒素 5.4wt%含有した a-C:H 型 DLC
M1	レイヤー 1
M2	レイヤー 2
p	圧力
p <sub>0</sub>	ボール②の収縮量
Pd	ナノインデント 侵入深さ : (penetration depth)

Q	熱量
$\Delta Q$	外部から系への熱量 Q の移動
q	:熱流束
$Q_B$	物体 B に流入する熱量 (入力エネルギー)、
$Q_C$	物体 C に流入する熱量 (入力エネルギー)、
{Q}	熱流ベクトル
{ $Q^a$ }	接点熱流ベクトル
{ $Q^a$ }:	与えられた熱量による接点熱流ベクトル、
{ $Q^{nr}$ }:	要素の計算によって得られた内部の接点熱流ベクトル
r	ボールの半径
R1	ボール①の半径
R2	ボール②の半径
rf (RF)	高周波周波数
S	接触面積
s	摩耗痕半径
sh	硬度
sp <sup>1</sup>	無定形炭素構造
sp <sup>2</sup>	グラファイト構造
sp <sup>3</sup>	ダイヤモンド構造
ss - b	ステファン・ボルツマン定数
T	温度
t	時間
t	厚さ
Tf	流体温度
Ts	壁表面積
{ $\Delta T_i$ }	{ $T_{i+1}$ } - { $T_i$ }は接点温度ベクトル、
$U_{adh}$	密着エネルギー
$U_{el}$	破壊が生じる前の弾性エネルギー
$\Delta U$	系全体のエネルギーU の変化、
V	摩耗量
v	スライド速度(cm/sec)、
$V_B$	物体 B の速度
$V_C$	物体 C の速度
w	z 方位変位
W	荷重(g),

$\Delta W$	外部から系に対して行われた仕事 $W$ の変化
$W_p$	塑性エネルギー
$Z$	遭遇した原子の一方が他の原子に捕捉される確率
$z_1$	ボール①の $z$ 方向の変位
$z_2$	ボール②の $z$ 方向の変位
$\gamma_{eff}$	材料での有効表面張力
$\theta_B$	物体 B 温度上昇値
$\theta_C$	物体 C の温度上昇値
$\mu$	摩擦係数
$\nu_1$	物体 1 のポアソン比
$\nu_2$	物体 2 のポアソン比
$\nu_f$	薄膜のポアソン比
$\nu_i$	圧子のポアソン比
$\sigma_h$	硬さ
$\sigma_0$	応力
$\sigma_x$	$x$ 方向の主応力
$\sigma_y$	$y$ 方向の主応力
$\sigma_z$	$z$ 方向の主応力
$\tau$	剪断応力
$\chi$	熱拡散係数 ( $k/\rho c$ : $\rho$ は密度、 $c$ は比熱)
$\{\Phi\}$	:不平衡量ベクトル (残差)
$\omega$	ひずみエネルギー量



種類別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
論文 [査読有]	<p data-bbox="260 526 1487 795">○ 1. Evaluation of the temperature distribution in steel balls induced by friction energy generated during tribotest against diamond-like carbon coatings Shuji Yamamoto, Takahiro Okuaki, Mitsuru Egashira, Chitoshi Masuda Tribology – Materials, Surface &amp; Interface, Vol.9, (2015), pp.33-40</p> <p data-bbox="260 862 1487 1041">○ 2. Evaluation of wear energy consumption of nitrogenated diamond-like carbon against alumina Shuji Yamamoto, Mitsuru Egashira, Katsuyoshi Kondoh, Chitoshi Masuda, Tribology letters, Vol.55, (2014), pp.279-288</p> <p data-bbox="260 1097 1487 1232">○ 3. Tribological behavior of DLCs produced by rf PCVD based on energetic evaluation Shuji Yamamoto, Atsuo Kawana, Chitoshi Masuda Surface &amp; Coatings Technology, Vol.236, (2013), pp.457-464</p> <p data-bbox="260 1288 1487 1512">○ 4. Tribological behavior of stainless steel with respect to that of DLC in terms of energetic aspects Shuji Yamamoto, Atsuo Kawana, Chitoshi Masuda Tribology – Materials, Surface &amp; Interface Vol.7, (2013), pp.161-167</p> <p data-bbox="260 1579 1487 1758">○ 5. Relationship between tribological properties and <math>sp^3/sp^2</math> structure of nitrogenated diamond-like carbon deposited by plasma CVD Shuji Yamamoto, Atsuo Kawana, Hiroshi Ichimura, Chitoshi Masuda, Surface &amp; Coatings Technology, Vol.210, (2012), pp.1-9</p> <p data-bbox="260 1814 1487 1926">○ 6. プラズマ CVD 法により作製した窒素添加 DLC の構造とトライボロジー特性 山本 修二、日高 徳昭、川名 淳雄、増田 千利 表面技術 第 6 3 巻,(2012), pp.35-40</p>

種類別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
論文 [査読有]	<p>7. Effect of substrate bias voltage on the properties of arc ion-plated TiN films onto high speed steels Shuji Yamamoto, Hiroshi Ichimura J.Mater. Res., Vol. 11, (1996), pp.1149-1156</p> <p>8. Effects of intrinsic properties of TiN coatings on acoustic emission behavior at scratch test Shuji Yamamoto, Hiroshi Ichimura J.Mater. Res., Vol. 7, (1992), pp.2240-2247</p> <p>9. Atomic Features of the Interaction between a Screw Dislocation and Self-interstitial Atoms in Model Iron and Vanadium Lattices Eiichi KURAMOTO, Yasuhisa AONO, Shuji YAMAMOTO, Koichi MAKII, and Tetsuo TSUTSUMI Transactions of The Iron and Steel Institute of Japan Vol.28, (1988), pp.885</p> <p>10. BCC 金属中の転位と点欠陥の応力下での相互作用の計算機シミュレーション 蔵元 英一、青野 泰久、堤 哲男、山本 修二 九州大学 応用力学研究所所報 第63号 (1988) 93</p>

種類別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
講演	<p>○ 1. 窒素添加 DLC における摩耗消費エネルギーの定量化 山本 修二、川名 淳雄、江頭 満、増田 千利 金属学会 2014 年 9 月 25 日</p> <p>○ 2. エネルギー論観点からの DLC に対する鋼材のトライボロジー特性 山本 修二、川名 淳雄、 増田 千利 トライボロジー会議 2013 年 5 月 22 日</p> <p>○ 3. Ball-on-Disk 法による DLC に対する鋼材のトライボロジー特性 —摩耗挙動のエネルギー論的考察— 山本 修二、 川名 淳雄、 増田 千利 トライボロジー会議 2012 年 5 月 15 日</p> <p>○ 4. 窒素添加 DLC のトライボロジー特性 山本 修二、日高 徳明、川名 淳雄、増田 千利 トライボロジー会議 2011 年 5 月 25 日</p> <p>5. ADHESION OF TiN COATING ON STEEL S. YAMAMOTO, T. OHMURA, A. KAWANA, Y.CHIBA and H. ICHIMURA MRS International Meeting on Advance Materials. Vol.4 (1990)5079</p> <p>6. セラミックコーティング膜の密着力の評価 山本 修二、市村博司 第 3 回素材開発研究交流会 資源・素材学会誌 1991 年</p> <p>7. ジルコニア薄膜の電気的特性 山本修二、山中厚志、市村博司 日本セラミックス協会 第 3 回秋季シンポジウム 1990 年 9 月 26 日</p>

種類別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
講演	<p>8. アーク式イオンプレーティング法による TiN 膜の鋼材の密着力  山本 修二、川名 淳雄、千葉 祐二、大村 敏夫、市村 博司  日本セラミックス協会 第2回秋季シンポジウム 1989年10月2日</p> <p>9. 真空アーク放電型イオンプレーティング法における TiN 膜の密着力  山本 修二、川名淳雄、千葉 祐二、市村 博司  日本金属学会 春季（第102回）大会 1988年3月31日</p> <p>10. スクラッチテスターのアコースティック・エミッション(AE)解析  山本 修二、川名淳雄、千葉 祐二、市村 博司  日本金属学会 春季（第102回）大会 1988年3月31日</p> <p>11. バナジウムの照射軟化と計算機シミュレーション  山本 修二、堤 哲男、青野 泰久、蔵元 英一  日本金属学会 秋季（第99回）大会 1986年10月20日</p> <p>12. 鉄中のらせん転位と di-interstitial の応力下での  相互作用に計算機シミュレーション  山本 修二、堤 哲男、青野 泰久、蔵元 英一  日本金属学会 春季（第98回）大会 1986年4月2日</p>