DLC 膜及び CNx 膜の低摩擦機構解明とタンタル含有 DLC 膜の摩擦特性

野老山 貴行^{*1}・梅原 徳次^{*2}

The Clarification of Superlow Friction of DLC and CNx Coating and Frictional Property of DLC with Tantalum

Takayuki TOKOROYAMA^{*1} and Noritsugu UMEHARA^{*2}^{*1}Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering Sciences, Akita University, 1-1 Tegata-Gakuenmachi, Akita-shi, Akita 010-8502, Japan^{*2}Department of Mechanical Science and Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-8603, Japan

(Received August 22, 2014, Accepted February 6, 2015)

It is generally taught that low friction and high wear proof of mechanical parts and surfaces are always required. From the common-sense in the world, people already know that we should concern about environmental problems, especially for minimizing the amount of oil use. The carbonaceous thin coating such as Diamond-Like Carbon (DLC) is one of the capable candidates to reduce friction and wear. In this review, we would like to summarize the mechanism of low friction of DLC and CNx, especially for Ali Erdemir, Julian Fontaine and Noritsugu Umehara as strategy of research work. Firstly, the summary of hydrogenated DLC which showed superlow friction by repulsive force is reported. Secondly, the role of hydrogen gas onto low friction of hydrogenated DLC is written. Finally, the superlow friction by CNx and the structural change are summarized.

1. はじめに

ダイヤモンドは光り輝く宝石として人類を魅了する物質である。人類が入手可能な最も硬い材料として認識されており、近年ではCFRP (Carbon Fiber Reinforced Plastic, 炭素繊維強化プラスチック) の穴あけ加工のためのドリル表面へのコーティングとして使用されている¹⁻⁵⁾。一方、表面を保護する材料として使用される場合、様々な条件下でダイヤモンドの摩擦係数が0.1以下であることから低摩擦材料として期待されている⁶⁻⁸⁾。特に近年ではナノメートルサイズに結晶化させたダイヤモンドコーティングの実現により低摩擦を発現させる試みが行われている^{9,10)}。上述のように炭素原子を骨格として、その結晶構造が sp^3 混成軌道のみであればダイヤモンド結晶となり、 sp^2 混成軌道を含めばダイヤモンドライクカーボン (DLC, Diamond-Like Carbon) と呼ばれ、その含有比率によって硬さや摩擦係数が変化する。自動車部品表面の保護膜としてこのような炭素系材料を用いる場合、例えば鉄鋼系材料であれば成膜は最終工程である。ある任意の温度を成膜時に超えてしまうと、母材には軟化や変形が生じてしまうため、成膜時の基板温度には制限が設けられることが多い。一般的にダイヤモンドの合成は高温になることが知られているため、例えば200°C以下の低温での処理が可能な DLC 膜が産業応用上有利なのではないかと思われる。また、DLC 膜の一般的な利点として表面粗さがナノメートルサイズの小ささで母材の形状に沿って成膜される、 sp^2/sp^3 比により硬さを変えることができるため、成膜条件の調節によって任意の硬さを得ることができる。上述したように被成膜物の温度を低く保つことができる (成膜時間や投

入するエネルギーにより異なるため一概には言えないが)、などの利点がある。近年の環境問題への関心の高さや脱石油という社会的要求もあいまって、潤滑油の使用量制限は今後も強く推進されていくものと予想される。そこで本稿では DLC 膜の研究を牽引してきた A. Erdemir (アルゴンヌ国立研究所, 米国) と J. Fontaine (リヨン工科大学, 仏国) 及び梅原 (名古屋大学, 日本) の論文を中心に研究の推進と彼らの興味の方向性についてまとめ、今後の研究動向について考えてみたいと思う。

2. 炭素系硬質薄膜の成膜とその摩擦摩耗特性

2.1 水素含有 DLC 膜の超低摩擦発現, プラズマ CVD 法

Ali Erdemir らの研究グループは1991年に種々のセラミックスディスク上にイオンビーム法により作製した DLC 膜の摩擦特性について初めて報告している¹¹⁾。この報告では CVD 法 (カウフマン型のイオンビーム照射とメタンやアセチレンなどの炭化水素ガスをチャンバに導入して成膜する¹²⁾) により作製された薄膜の乾燥アルゴン、大気、窒素や多湿環境などで摩擦試験を行い、湿度の増加によって摩擦係数が増加することを明らかにしている。また、レーザラマン分光法による薄膜の評価 (ID, IG ピークの変化) など、今日でも評価手法として使用される方法で薄膜の分析がなされており、DLC 膜のトライボロジー特性及び構造変化について一通りの手順を確立していたと考えてよい。

1995年には同様の CVD 膜が摩擦に伴い相手材料に移着し、移着膜成長について論じている。1996年に発表された論文では移着膜の形成と DLC 膜及びその移着膜の Graphitization (グラファイト化) が低摩擦のために重要であることを報告している¹³⁾が、Erdemir 自身の興味の方向は移着膜よりも水素を含有した DLC 膜内における水素自身の摩擦係数への影響であったようだ。それは翌年1997年に発表された論文でメタン、メタン+水素ガス及びアセチレンから成膜さ

^{*1} 秋田大学理工学部機械工学科 (〒010-8502 秋田県秋田市手形学園町 1-1)

^{*2} 名古屋大学大学院工学研究科機械理工学専攻 (〒464-8603 愛知県名古屋市中区千種区不老町)

れたDLC膜について報告した内容からも伺える¹⁴⁾。この論文ではメタン、メタン+水素及びアセチレンから成膜されたDLC膜のうちメタン及びメタン+水素ガスから成膜された場合、原料ガス中に含まれる水素量がアセチレンよりも多いため、膜内への含有量が多くなることが予想され、大気中や乾燥窒素中においてメタンから成膜されたDLC膜が低摩擦かつ低摩耗であることを明らかにしている。この論文以降メタンに水素ガスを加えた原料ガスによる成膜を精力的に行い、メタン50%+水素50%の原料ガスで成膜されたDLC膜が最も摩擦係数が減少すると複数の論文で報告している¹⁵⁻¹⁷⁾。

以上の内容と水素が摩擦係数を減少させるメカニズムについてまとめた論文が2001年に報告されている¹⁸⁾。この論文は水素含有DLC膜の非常に低い摩擦係数の根拠として近年でも使用される論文である。水素含有DLC膜同士を摩擦させる場合、膜に含有される水素原子が表面に突き出した状態となり、この水素原子同士が電気的な反発力を生む。垂直荷重を減少させる働きが接触する両面に起こり（これをRepulsive forceと言う）、その結果摩擦係数が減少したと論じたものである。この年以降、彼らの研究グループはDLC膜に含有される水素が表面にどのように保持され、そして摩擦によってこの水素が脱離に伴って減少するか、といったことが疑問点として挙げられたように思われる。

彼らの水素への興味は2008年に報告された論文で一つの結論に達している¹⁹⁾。水素は原子が小さく、XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy, X線光電子分光法) やAES (Auger Electron Spectroscopy, オージェ電子分光法) などの元素分析、化学結合分析は難しく、水素の役割を明らかにすることが困難であった。そこで、彼らはTOF-SIMS (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, 飛行時間型二次イオン質量分析法) を用いた表面分析法により、表面に存在する水素を二次元マップとして表し、摩擦面内の水素の役割を明らかにしようとした。PVD (Physical Vapor Deposition, 物理蒸着) 法により作製したHydrogen-free DLC膜に対し、水素プラズマ処理を成膜後に行った試験片の2種類について摩擦試験を行い、水素プラズマ処理を施した方が摩擦係数も摩耗量も少ないことを報告している。水素プラズマ処理表面には水素原子が確認されており、摩擦面において水素が摩擦係数を減少させていることを確認している。

このように水素について注目してきた彼らは、2000年からNFC (Near Frictionless Carbon, メタン25%, 水素75%の原料ガスからCVD法にて成膜) と呼ばれる膜について研究を進め、やはり水素の重要性について報告している²⁰⁻²³⁾。しかし、水素原子のみが超低摩擦を発現する要因ではなく、DLC膜の骨格を構成している炭素原子の構造変化や移着膜、雰囲気湿度やガス種など様々な要因についても再度検討しなおす必要があるのではないかと考えた。2010年にTEM (Transmission Electron Microscope, 透過型電子顕微鏡) 内における摩擦試験と炭素原子の構造観察を同時に行うin situ実験について報告している²⁴⁾。メタン25%+水素75%のガスから成膜されたDLC膜は、sp²結晶構

造を意味する1s- π のピーク強度が摩擦の繰り返しによって増加していくのに対し、メタン100%のガスから成膜された場合にはこのような変化が無く、グラファイト化が起こらないことを明らかにしている。このように水素の含有量によってグラファイト化に差があることが示され、また、彼らはグラファイト化の重要性について再度報告している²⁵⁾。

近年では2013年にin situ摩擦実験において、DLC膜と湿度を含んだ減圧水素ガス中 (0.15及び1.5 Torr) 及び湿度を含んだ減圧窒素ガス中 (0.15 Torr) において、DLC膜とH₂Oが摩擦面下においてトライボケミカル反応を引き起こすか否かに興味方向が進んだようである²⁶⁾。湿度を含む水素及び窒素ガス中 (0.15 Torr) では真空中に比べ約1/10倍の摩擦繰り返し数でグラファイト化していることが明らかとなり、特に水素ガス中の場合にグラファイト化の進行が速いことを明らかにしている。また、摩擦時の雰囲気圧力が1.5 Torrの湿度を含む水素中ではさらにグラファイト化が進行することも明らかにされている。

以上のように炭素原子骨格が摩擦面においてグラファイト化すること、及び膜に含有される水素原子が摩擦面でRepulsive Forceを発生させることが超低摩擦を発現するためのメカニズムであると考えられ、雰囲気がグラファイト化を進行する触媒としての作用を起こすものと考えられる。このようなナノメートルスケールの変化がマクロな摩擦係数に影響を与えていること、グラファイト化は表面から1~2 nmの範囲で起こっているなどの知見から²⁵⁾、彼らの興味はDLC膜の構造変化を摩擦によって起こすよりも、はじめから摩擦面に与えられないかという方向へ進んだようである。

2013年からグラフェン単体を表面に塗布して摩擦する研究をスタートしている²⁷⁻²⁹⁾。この研究では、摩擦面に残る移着膜をラマン分光分析すると、DLC膜を摩擦した後の結果とよく似た波形となることから、DLC膜の代替材料として用いることが考えられ、潤滑油への添加剤としても有効ではないかと結論付けられている。DLC膜の次の材料としてナノスケールのグラフェンを摩擦面にいかにして供給するかが彼らの今後の目標かもしれない。

2.2 水素含有DLC膜からナノ粒子含有DLC膜へ

J. Fontaineらの研究グループもA. Erdemirらの研究グループと同様に水素含有DLC膜が研究の対象であった。この膜の黎明期は1987年のA. Grillらの薄膜までさかのぼる³⁰⁾。成膜にはアセチレンガスを原料としてr.f.プラズマによる成膜が行われていた (この当時はPACVD: Plasma Assisted Chemical Vapor Depositionと呼ばれていた)。1994年ごろまでの成膜では³¹⁾、被成膜物であるシリコン基板に対して-80 Vの印加電圧を与えて成膜を行っていたが、1999年以降の成膜では³²⁾、-800 Vの印加電圧を与えるなどの成膜条件の変更が行われこのころから-800 Vで成膜した膜をAC8、-500 Vで成膜した膜をAC5と名づけて2007年ごろまで継続して使用している。このAC8 (膜内水素含有量34 at.%) 及びAC5 (40 at.%) を用いた研究の中で、膜に含有される水素が超低摩擦に及ぼす影響について2001年ごろから明らかにしている³³⁾。水素含有量がAC5よりも少ないAC8を超高真空中にて摩擦した場合、膜内に取り込まれて

いる未結合の水素分子が摩擦面にじわじわと拡散する。摩擦に伴う刺激により表面上に形成されている DLC 膜のダングリングボンド（未結合手）を水素原子が終端し、摩擦係数が 0.01 以下まで減少する。しかし、膜内に含まれている水素分子量には限りがあり、そのうち摩擦係数は 0.5 以上まで増加してしまう。水素含有量の多い AC5 では摩擦係数が増加するまでの期間が AC8 に比べ長くなる。一方、水素ガス自体が雰囲気に含まれていると、摩擦面に対してどのように働くのか、という疑問にも実験で答えを見出している。上述の超高真空実験において、水素ガスをチャンバ内に導入すると、導入した水素ガスが摩擦面に到達し、ダングリングボンド部を水素が終端していく。このように、元々膜内に含まれている水素原子や分子は、表面のダングリングボンドを終端する役割があり、相手面との間に小さなファンデルワールス力のみが働くことで、摩擦係数が減少するのだという説を唱えている³⁴⁾。このころから彼らの研究にとって膜内に含有される水素原子の本当の意味、移着膜形成に及ぼす影響を明らかにしたいという考えが大きくなったのではないだろうか。例えば移着膜を形成する際の相手材料表面に初期に存在する鉄合金の酸化物の影響はあるのか。膜に含有される水素の膜外への脱離は本当に起こるのか。摩擦面近傍の酸素ガスの影響はあるのか。このようなトライボロジー分野の中でも根源的な部分の理解を求めようとしたのが 2005 年以降ではないかと思われる³⁵⁻³⁷⁾。以上のような水素原子や分子の役割の解明から、彼らの興味は膜内への添加物へ移行したようである。

2009 年には DLC 膜にイリジウムをマグネトロンスパッタリングと同時に PECVD 法にて成膜する手法を用いて膜内に含有させている³⁸⁾。DLC 膜内に金属の微粒子を含有させることで電気伝導度を向上させる試みがなされている。また、2013 年には固体潤滑剤としても使用される銀をナノメートルオーダーの微粒子として含有させた DLC 膜について研究を行っている³⁹⁾。DLC 膜に含有されるイリジウムや銀はナノメートルサイズの粒子であるため、非晶質な DLC 膜内に点在し、この金属微粒子の周囲にいる炭素原子はダングリングボンドとなるか、あるいは熱的に安定な sp^2 結合を有するものと推察される。DLC 膜への金属微粒子の添加は、DLC 膜の sp^2 結晶構造の数を増加させる役割を持っていると推測されるため、含有量や微粒子の大きさの調整により幅広い摩擦係数を実現できるのではないかと期待される。

2.3 CNx 膜の超低摩擦発現とタンタル含有 DLC 膜

水素を含有しない DLC 膜の場合、これまでに述べてきた水素原子や分子の役割から超低摩擦係数を説明することはできないため、他に超低摩擦の発現する機構を検討する必要がある。筆者らは炭素原子により構成される薄膜内に窒素原子を含有している窒化炭素（Carbon Nitride, CNx）膜を用いて、超低摩擦発現機構の解明を試みてきた。

CNx 膜は β - C_3N_4 結晶構造を持つとき、ダイヤモンド以上の硬度を有する可能性があるとして 1989 年に Science 誌で報告された物質である⁴⁰⁾。この材料の完全な結晶体を作製するための研究が多く行われているが、直径 50 nm 程度の粒子がアモルファス（非結晶あるいはガラス状）構造内に含まれていると報告されており⁴¹⁾、バルク材料の完成には到っ

ていない。1994 年ごろから梅原らの研究グループはアモルファスな CNx 膜の合成を開始し、2000 年には窒素ガス環境内において、相手材料に窒化ケイ素（ Si_3N_4 ）球を用いて摩擦試験を行ったところ、無潤滑実験でありながら 0.01 以下の非常に低い摩擦係数が得られたことを報告している⁴²⁾。この超低摩擦発現機構を解明するため、摩擦後の CNx 膜表面を X 線光電子分光法（X-ray Photo electron Spectroscopy, XPS）やラマン分光分析法を用いて分析し、摩擦前に比べて炭素原子の $C=C$ （ π 結合、二重結合あるいは sp^2 混成軌道）結合が増加していることを報告している⁴²⁾。この $C=C$ 結合はグラファイトの結晶構造内に含まれていることが知られており、非晶質だった CNx 膜の結晶構造がグラファイトのような構造へ変化したものと推測されている。超低摩擦が発現する主な原因はこのグラファイト構造への変化と考えられている。しかし、窒素原子を含有した状態で、CNx 膜表面近傍がどのようにグラファイトと同様の構造になるのかは明らかでない。CNx 膜に含有される窒素原子が摩擦に伴いどのような振る舞いをするのか、化学組成がどのように変化するのかが知ることが、超低摩擦現象を理解するための重要な情報と考えられる。そこで筆者らの研究グループでは、CNx 膜に含有される窒素濃度が摩擦に伴ってどのように変化するのか、という疑問に対して興味を抱くようになった。

環境制御型ピン-オン-ディスク摩擦試験機を用い、相手材料に Si_3N_4 （窒化ケイ素）球を用いて摩擦実験を行った。摩擦繰り返し数がそれぞれ 0, 10, 1000, 10000 及び 16000 cycles となった摩擦面を準備し、摩擦面の分析と摩擦係数との関係について明らかにした。分析にはオージェ電子分光分析法（Auger Electron Spectroscopy, AES）及び XPS を用いた。

Fig. 1 に Si_3N_4 球と CNx 膜の摩擦繰り返し数と摩擦係数の関係及び、AES 分析により得られた膜に含有される窒素濃度との関係を示す。CNx 膜及び Si_3N_4 球表面の粗さが摩擦により徐々に減少することと同時に、CNx 膜は微小に摩擦し始め、その結果相手材料である Si_3N_4 球表面に移着し、移着膜が徐々に形成され始める。このような機構を繰り返していくうちに摩擦面では CNx と移着膜との摩擦へ徐々に移行していく。この作用は「なじみ」と呼ばれており、通常一般的な金属材料の場合は表面粗さの減少だけが起こると考えられるが、炭素系材料の場合これに移着と、構造の変化が同

Fig. 1 The variation of friction coefficient and N KLL/C KLL ratio with number of sliding cycles.

時に起こっていると考えられる。摩擦係数は摩擦繰返し数に伴って徐々に減少しており、16000 cycles では0.01となった。CNx 膜に含有される窒素濃度は N KLL/C KLL 強度比として表されている。摩擦に伴ってこの強度比も減少し、0.01の摩擦係数が得られた表面ではほとんど0になってしまっている。

Fig. 2にXPSによりダイヤモンド、HOPG、CNx膜及びCNx膜の摩擦面のピークをそれぞれ比較したグラフを示す。摩擦したCNx膜のピークセンターは、摩擦されることでグラファイト側へシフトしたことが明らかとなっている。以上の結果からCNx膜の極表面はグラファイトに近い構造へと変化したことが明らかである⁴³⁾。

この構造変化は、以下のような機構と考えられる。

1. CNx膜の極表面は繰返し摩擦され、表面層は断続的に力を受ける。
2. 極表面は疲労し、結合エネルギーの低いC-N結合部から結合が切断される。
3. 細かなグラファイト結晶が形成され（炭素原子は二重結合を持つことが熱的に安定なため）、未結合窒素原子同士が結合し、膜外へ分子（ガス）として放出される。

以上のようにCNx膜は結晶構造内に窒素原子を持っていたことで、摩擦によってこの含有窒素が減少したか否かを明らかにできた。摩擦面内では、各原子間の結合が切断されていることが明らかにされ、結晶構造の変化が起こることも示された。水素含有DLC膜においても同様の原子間の切断は摩擦中に起こっているが、例えばCNx膜と比較するとC-H結合を切るために必要なエネルギーは413 kJ/molである⁴⁴⁾。一方、C-N結合を切るために必要なエネルギーは305 kJ/molであり、C-H結合に比べ結合が切れやすく、グラファイト化しやすいと考えられる。このためCNx膜はDLC膜に比べ超低摩擦機構を発現させやすい膜であると結論付けられることができる。では、さらに低摩擦係数を発現させやすい条件をDLC膜に与えることはできるのだろうか、ということが筆者らの興味の方向となった。

筆者らの低摩擦機構への興味は、“いかにしてDLC膜に構造変化を起こしやすい物質を添加させるか”である。窒素や水素あるいは金属原子の微粒子を膜内に含有させることは、構造変化を起こしやすくする材料と考えることもでき

る。しかし、例えば軟質な材料になって硬さを維持できないようでは意味が無い。あくまでもある程度の硬さを維持した状態でかつ構造変化を極表面だけで起こしやすい状況を作る必要がある。そこで筆者らはターゲット材料としてタンタル（Tantalum, Ta）に着目した。タンタルは純物質の場合約1.6 GPa（ナノインデンテーション硬さ）程度で、例えば熔融ガラス（8 GPa程度）やシリコン基板（Si (100) ウェハで約13 GPa）に比べ十分に小さいが、炭化タンタルはTaC_{0.83}の組成を持つとき、ヌープ硬さが約5200（100 gm）でダイヤモンド（約8000）の次に硬い材料として知られている⁴⁵⁾。タンタルを含有したDLC膜の研究はUppsala大学のS. Jacobsonらの研究グループによりまとめられている。Taや他の金属をDLC膜に含有させる手法として、炭素ターゲット上にこれらの金属を貼り付け、同時にマグネトロンスパッタリングを行っている。2003年ごろから膜に含有する金属元素のat.%を変化させて機械的特性と摩擦係数を測定している⁴⁶⁻⁴⁸⁾。特にTaをDLC膜中に30 at.%含有させた場合、約27 GPa程度のナノインデンテーション硬さでかつ、大気中において0.05程度の低い摩擦係数を発現していた。彼らの研究グループは表面の突起^{49,50)}や膜内の柱状（カラム状）に成長した薄膜の機械的特性に主に注目していたようである。そのため、0.05の低摩擦係数は発現しているものの、低摩擦発現機構の解明には興味を持っていなかったようである。Taは炭素原子と共有結合をすることも可能であるため、例えばC-CやC=Cといった結合のみでなく、複数の結合形態を持ちえる。そのため、摩擦に伴う結晶構造の変化が複数の経路で発生するものと推測される。このような特性は、筆者らの考える“いかにしてDLC膜に構造変化を起こしやすい物質を添加させるか”に合致しているため、低摩擦を発現しやすい材料の候補と考えている。2013年には、大気中においても低摩擦となるための条件を明らかにするため、硬いTaC膜上に軟らかいアモルファス炭素（論文中の表記ではa-C）膜を異なる表面粗さの基板に成膜して実験している⁵¹⁾。この研究では、軟質なアモルファス炭素膜の厚みと基板の表面粗さの関係が摩擦係数に影響を及ぼすか否かが興味の中心であった。代表的な実験結果として、シリコン基板上にDLC膜を成膜し、その表面上に異なる厚さとなるようにTaC膜を成膜した試験片と、相手材料にSUJ2球を用いて大気中で摩擦試験を行った結果をFig. 3に示す。(a)に示すように90 nmのTaC膜をDLC膜上に成膜し（以下TaC/a-C、a-Cはアモルファスカーボンの略）表面粗さの小さい球（0.075 μmRa）と摩擦した場合、約6000 cycles以降で低い（0.03程度）摩擦係数が得られている。一般的に大気中無潤滑条件のDLC膜の摩擦係数が0.05を下回ることがあまり無く、重要な実験結果となった。一方で、このTaC膜の厚さを0, 9及び800 nmとした場合には、短い期間で薄膜全体が摩滅したものや、最初から摩擦係数が減少しないことが実験結果として得られた。同図(b)では相手材料の表面粗さが大きい場合（0.58 μmRa）の実験結果が示されている。この実験の意図としては、a-C膜部分が摩耗して相手材料に移着する場合、相手球の表面粗さが大きいほど早くなじむと考えられるためだ。(a)の結果に比べ、少し短い摩擦繰

Fig. 2 The XPS results of before and after friction CNx coating, Diamond and HOPG.

り返し数でいずれの条件も摩擦係数が減少している。Fig. 4にこの摩擦試験を終了した後のTaC/a-C膜の摩耗痕深さを観察した結果として、その断面を示す。断面図の中で0及び9 nmの場合、摩耗痕は基板に到達していることが明らかになった。一方、800 nmの場合は、a-C膜内部で摩耗深さは止まっており、摩滅していない。最も摩擦係数が減少した90 nmの場合、部分的にTaC膜部分を残した状態で最大摩耗痕深さはa-C膜部分であった。この膜の摩擦に伴う結晶構造の変化はまだ明らかにされていないが、a-C膜のみでは得られない低摩擦係数を、TaC膜を加えることで達成できたことが明らかにされている。今後このような硬さと結晶構造の変化しやすさという2つの設計指針からDLC膜を創製することで、非常に低い摩擦係数を実現できるかもしれない。

Fig. 3 Friction coefficient as a function of the number of sliding cycles for the coatings deposited on smooth substrates, running against smooth (a) and rough (b) balls.

Fig. 4 Surface profiles across wear scars on coatings on smooth substrate, tested against smooth balls. The profiles show the average depth in a 100 μm wide band at mid stroke. The thickness of the carbon overcoats and the TaC/aC layers is indicated with black and dark grey, respectively. Features protruding above the level of the unworn coating are indicated by light grey shading. Please note that the test on the coating without carbon overcoat was ended prematurely.

3. おわりに

DLC膜の摩擦係数を減少させる工夫として“摩擦面近傍で結晶構造が変わりやすい”ことをあげたが、単に結晶構造が変わるだけでなく、摩擦面に配向することや、グラファイトの断片などが“本当に結晶化して摩擦面に存在しているか”，といった疑問はまだ解明されていない。DLC膜もCNx膜も摩擦面の直下に存在する炭素原子がグラフェンのような構造になるのか、その構造は摩擦面と平行に存在して低摩擦を引き起こすのか，といった疑問は、今後透過型電子顕微鏡による摩擦面のその場観察により明らかにされるだろう⁵²⁾。本特集号でも取り上げられているシミュレーションによる摩擦面の解明と、その摩擦面を観察する両方が一致する日が来ることを期待したい。

〔文 献〕

- 1) E. Brinksmeier and R. Janssen: CIRP Annu. Manuf. Technol., **51** (2002) 87.
- 2) I. Shyha, S. L. Soo, D. K. Aspinwall, S. Bradley, S. Dawson and C. J. Pretorius: Key Eng. Mater., **447-448** (2010) 624.
- 3) I. S. Jawahir, E. Brinksmeier, R. M'Saoubi, D. K. Aspinwall, J. C. Outeriro, D. Meyer, D. Umbrello and A. D. Jayal: CIRP Annu. Manuf. Technol., **60** (2011) 603.
- 4) M. Montoya, M. Calamaz, D. Gehin and F. Girot: Int. J. Adv. Manuf. Technol., **68** (2013) 2111.
- 5) X. Wang, P. Y. Kwon, C. Sturtevant, D. Kim and J. Lantrip: J. Manuf. Processes, **15** (2013) 127.
- 6) K. Miyoshi, R. L. C. Wu and A. Garscadden: Surf. Coat. Technol., **54-55** (1992) 428.
- 7) S. Hogmark, P. Hollman, A. Alahelsten and P. Hedenqvist: Wear, **200** (1996) 225.
- 8) S. Y. Luo, J. -K. Kuo, B. Yeh, J. C. Sung, C. -W. Dai and T. J. Tsai: Mater. Chem. Phys., **72** (2001) 133.
- 9) N. Sharma, N. Kumar, B. Sundaravel, K. Panda, W. David, M. Kamarruding, S. Dash, B. K. Panigrahi, A. K. Tyagi, I. -N. Lin and B. Raj: Tribol. Int., **44** (2011) 980.
- 10) H. Miki, A. Tsutsui, T. Takeno and T. Takagi: Diam. Relat. Mater., **24** (2012) 167.
- 11) A. Erdemir, M. Switala, R. Wei and P. Wilbur: Surf. Coat. Technol., **50** (1991) 17.
- 12) R. Wei, P. J. Wilbur, M. -J. Liston and G. Lux: Wear, **162-163** (1993) 558.
- 13) Y. Liu, A. Erdemir and E. I. Meletis: Surf. Coat. Technol., **86-87** (1996) 564.
- 14) A. Erdemir, G. R. Fenske, J. Terry and P. Wilbur: Surf. Coat. Technol., **94-95** (1997) 525.
- 15) A. Erdemir, I. B. Nilufer, O. L. Eryilmaz, M. Beschliesser and G. R. Fenske: Surf. Coat. Technol., **120-121** (1999) 589.
- 16) A. Erdemir, O. L. Eryilmaz, I. B. Nilufer and G. R. Fenske: Surf. Coat. Technol., **133-134** (2000) 448.
- 17) A. Erdemir, O. L. Eryilmaz, I. B. Nilufer and G. R. Fenske: Diam. Relat. Mater., **9** (2000) 632.
- 18) A. Erdemir: Surf. Coat. Technol., **146-147** (2001) 292.
- 19) A. Erdemir, O. L. Eryilmaz and G. Fenske: J. Vac. Sci. Technol. A, **18** (2000) 1987.
- 20) J. Hershberger, J. B. Woodford, A. Erdemir and G. R. Fenske: Surf. Coat. Technol., **183** (2004) 111.
- 21) J. Hershberger, O. Özüürk, O. O. Ajayi, J. B. Woodford, A. Erdemir, R. A. Erck and G. R. Fenske: Surf. Coat. Technol., **179** (2004) 237.
- 22) B. Zhou, B. C. Prorok, A. Erdemir and O. Eryilmaz: Diam. Relat. Mater., **15** (2006) 2051.
- 23) B. Zhou, B.C. Prorok, A. Erdemir and O. Eryilmaz: Diam.

- Relat. Mater., **16** (2007) 342.
- 24) A. P. Merkle, A. Erdemir, O. L. Eryilmaz, J. A. Johnson and L. D. Marks: Carbon, **48** (2010) 587.
 - 25) A. M'ndange-Pfupfu, O. Eryilmaz, A. Erdemir and L. D. Marks: Diam. Relat. Mater., **20** (2011) 1143.
 - 26) A. M'ndange-Pfupfu, J. Ciston, O. Eryilmaz, A. Erdemir and L. D. Marks: Tribol. Lett., **49** (2013) 351.
 - 27) D. Berman, A. Erdemir and A. V. Sumant: Carbon, **54** (2013) 454.
 - 28) D. Berman, A. Erdemir and A. V. Sumant: Carbon, **59** (2013) 167.
 - 29) D. Berman, A. Erdemir and A. V. Sumant: Mater. Today, **17** (2014) 31.
 - 30) A. Grill, B. S. Meyerson, V. V. Patel, J. A. Reimer and M. A. Petrich: J. Appl. Phys., **61** (1987) 2874.
 - 31) C. Donnet, M. Belin, J. C. Auge, J. M. Martin, A. Grill and V. Patel: Surf. Coat. Technol., **68-69** (1994) 626.
 - 32) C. Donnet, J. Fontaine, F. Lefebvre, A. Grill, V. Patel and C. Jahnes: J. Appl. Phys., **85** (1999) 3264.
 - 33) J. Fontaine, C. Donnet, A. Grill and T. LeMogne: Surf. Coat. Technol., **146-147** (2001) 286.
 - 34) J. Fontaine, M. Belin, T. LeMogne and A. Grill: Tribo. Int., **37** (2004) 869.
 - 35) J. Fontaine, T. LeMogne, J. L. Loubet and M. Belin: Thin Solid Films, **482** (2005) 99.
 - 36) M. Tagawa, K. Yokota, K. Matsumoto, M. Suzuki, Y. Teraoka, A. Kitamura, M. Belin, J. Fontaine and J. -M. Martin: Surf. Coat. Technol., **202** (2007) 1003.
 - 37) A. Rusanov, J. Fontaine, J. -M. Martin, T. LeMogne and R. Nevshupa: J. Phys., **100** (2008) 082050.
 - 38) H. Miki, K. Ito, T. Sugawara, J. Fontaine, T. Takeno, M. Ruet, M. Belin, K. Adachi and T. Takagi: Tribol. Online, **4** (2009) 60.
 - 39) T. Takeno, H. Saito, M. Goto, J. Fontaine, H. Miki, M. Belin, T. Takagi and K. Adachi: Diam. Relat. Mater., **39** (2013) 20.
 - 40) A. Y. Liu and M. L. Cohen: Science, **245** (1989) 841.
 - 41) J. P. Riviere, D. Texier, J. Delafond, M. Jaouen, E. L. Mathe and J. Chaumont: Mater. Lett., **22** (1995) 115.
 - 42) N. Umehara, M. Tatsuno and K. Kato: *Proc. Int. Tribology Conf.*, Nagasaki (2000) 1007.
 - 43) T. Tokoroyama, M. Goto, N. Umehara, T. Nakamura and F. Honda: Tribol. Lett., **22** (2006) 215.
 - 44) T. L. Cottrell: *The Strengths of Chemical Bonds* (Butterworths Scientific Publications, London, 1958).
 - 45) D. J. Rowcliffe and W. J. Warren: J. Mater. Sci., **5** (1970) 345.
 - 46) D. Nilsson, F. Svahn, U. Wiklund and S. Hogmark: Wear, **254** (2003) 1084.
 - 47) D. Nilsson and U. Wiklund: Thin Solid Films, **467** (2004) 10.
 - 48) D. Nilsson, N. Stavlid, M. Lindquist, S. Hogmark and U. Wiklund: Surf. Coat. Technol., **203** (2009) 2989.
 - 49) R. Gahlin, H. Bjorkman, P. Rangsten and S. Jacobson: Wear, **233-235** (1999) 387.
 - 50) J. Olofsson, J. Gerth, H. Nyberg, U. Wiklund and S. Jacobson: Wear, **271** (2011) 2046.
 - 51) H. Nyberg, T. Tokoroyama, U. Wiklund and S. Jacobson: Surf. Coat. Technol., **222** (2013) 48.
 - 52) T. Tokoroyama, M. Kamiya, N. Umehara, C. Wang and D. F. Diao: Lubrication Sci., **24** (2012) 129.