研究論文

CN_x 膜の摩擦特性の考察から導かれる硬質炭素膜の摩擦特性に関するメカニズム

神 田 一 隆 ^{a,*}

^a 福井工業大学 工学部(〒 910-8505 福井県福井市学園 3-6-1)

Mechanism on the Frictional Properties of Hard Carbon Films Derived from Consideration of Frictional Properties of CN_x Film

Kazutaka KANDA ^{a,*}

^a Faculty of Engineering, Fukui University of Technology (3-6-1, Gakuen, Fukui-shi, Fukui 910-8505)

In an earlier report, the author proposed hypotheses to explain mechanism for DLC film and diamond film to develop a low friction coefficient. This study investigated whether the results of many friction tests on CN_x film can also be explained by these hypotheses. Results of the investigation demonstrated that the frictional properties of the CN_x film could not be explained sufficiently by these hypotheses alone. To explain the frictional properties of CN_x satisfactorily, some hypotheses were added to the conventional one. Results show not only that the frictional properties of CN_x film but also that the frictional properties of carbon films of many kinds, including DLC film and diamond film, are explainable by these new hypotheses.

These hypotheses are explained hereinafter: (1) Transferability of CN_x film to the friction surface and its surroundings is higher than that of the DLC film not containing H. (2) The transfer layer formed by friction of the carbon-based film is hard, and it has low thermal conductivity. (3) The CN_x film produces N₂ by friction. In the same manner as diamond film and DLC film, it produces a graphite layer and releases CO and CO₂ in an atmosphere, where trace amounts of O exist, suppress adhesion and develop a low friction coefficient. (4) O₂ and H₂O are adsorbed onto the carbon film surface, which contributes to the development of a low friction coefficient in vacuum and in inert gas, (5) the hard carbon film surface layer is graphitized by formation of -C=O group or its release as CO.

Keywords : CN_x, Coefficient of Friction, Mechanism, DLC, Diamond

1. はじめに

窒化炭素膜は、1989年にLiu and Cohen¹⁾により窒化炭素がβ-C₃N₄の構造をとるとき、ダイヤモンドより硬い特性を持つという理論的な予測がなされてから注目を浴びようになってきた。実際には理論的に予測されたような硬質な窒化炭素は合成されていないようであるが、その研究の過程で、非晶質の窒化炭素膜が窒素雰囲気中で0.01オーダーの超低摩擦係数が発現することが明らかとなった。このことは無潤滑環境での超低摩擦係数の新たな可能性が開かれることにつながっており、そのメカニズムの解明や実用化に関する研究が期待されるようになってきた。

窒化炭素膜に関する研究は、炭素と窒素のみからなるいわゆるCN_x膜と、それに水素を含有する窒化炭素(様々な表記法があるが、ここではH-CN_xと表記する)膜について行われている。前者はイオンビーム蒸着法やアークイオンプレーティング法、後者は主にプラズマ援用化学蒸着法で成膜されている。成膜法が異なることによりそれぞれの膜に物性の違いはあると考えられるが、ここでは必要のない限りそれらを

区別せずに窒化炭素膜と総称する。

窒化炭素膜が0.01オーダーの超低摩擦係数を発現するメカニズムとしては実験データやシミュレーションに基づいて様々な考えが報告されている。J. C. Sánchez-Lópezら²⁾は摩擦で変質した窒化炭素の表面層とそれが摩擦の相手材へ移着した層の界面が高度に不活性な性質を持つためと考えている。大気中の摩擦試験で超低摩擦係数を実現した渡ら³⁾の報告では、摩擦面表層でのナノ界面の形成と水素基による摩擦面の終端化がその要因であるとしている。佐藤ら⁴⁾は、量子分子動力学法を用いて水素含有窒化炭素同士の摩擦シミュレーションを行い、表面に終端した水素により膜間距離が保たれ、界面でのC-C結合を抑制するため低摩擦状態になると結論している。P. Wang and K. Adachi⁵⁾は不活性ガスが摩擦の界面への酸素の吸着を防止することと、黒鉛状の物質が生成されることが窒化炭素の超低摩擦係数発現の要因であるとしている。しかしながら、これらの考えは基本的に固体同士の摩擦を前提としており、そのような系では流体潤滑のような0.01以下の超低摩擦係数を説明することは難しい。

著者は、前報⁶⁾でCのみからなるDLCは摩擦の界面でOとの反応によりCOやCO₂を発生し、Hを含有するDLCはそれらのガスに加えてH₂を発生して低摩擦係数を発現する

* E-mail : tm-kanda@pb.ett.ne.jp

という考えを提案した。その提案の基となっているのは摩擦生成物の移着層は硬質でポリマーのように熱伝導率が低いという考えである。本研究では、この考えが窒化炭素膜の摩擦へも適用できるのではないかと考え、従来の多くの報告を参照しながら、その可能性について検討した。ただし、H-CN_xに関する報告が少ないことから、本研究ではCN_x膜を中心に検討を行った。

2. CN_x 膜が超低摩擦係数を発現する要件

CN_x 膜の摩擦試験に関しては多くの報告があり、様々な観点からそれが超低摩擦係数を発現するメカニズムについての検討が行われている。以下には、それらの報告の中で、CN_x 膜の超低摩擦係数発現に大きな影響を及ぼしていると考えられた要因を列挙した。

2. 1 不活性ガス中での摩擦

CN_x 膜は摩擦の雰囲気によって摩擦係数が大きく変化することが知られている。足立と加藤⁷⁾の報告によれば、CN_x 膜同士の摩擦では、N₂、Ar および CO₂ 雰囲気中で超低摩擦係数を示し、O₂ および大気雰囲気中で 0.1~0.3 の摩擦係数を示すことが示されている。野老山ら⁸⁾の研究ではCN_x 膜と Si₃N₄ の摩擦試験で N₂ 中と Ar 中で 0.01 オーダーの超低摩擦係数が得られているが、CO₂ 中と O₂ 中では 0.1~0.3 の摩擦係数となっている。また、J. C. Sánchez-López ら²⁾の CN_x 膜と鋼球またはサファイア球との摩擦試験の報告では、N₂ 中では超低摩擦係数を示すが、真空中および大気中で高摩擦係数になることが示されている。K. Kato ら⁹⁾の報告では、CN_x 膜と Si₃N₄ との摩擦試験において、摩擦係数が N₂ 中では 0.01 以下、CO₂ 中と真空中では 0.01~0.1、O₂ 中と大気中では 0.2~0.4 となることが示されている。

上記のように実験者によって異なる結果も見られるが、これらに共通して言えることは、N₂ 中で 0.01 以下の超低摩擦係数を発現し、大気中や O₂ 中で 0.1 以上の高摩擦係数を示すことである。しかしながら、T. Tokoroyama ら¹⁰⁾の報告のように、CN_x 膜と Si₃N₄ との N₂ 中の摩擦試験において、約 15000 サイクルまでの長期間 0.2 以上の高摩擦係数を経て約 16000 サイクルから 0.01 以下の超低摩擦係数へ移行する例や、梅原の報告¹¹⁾のように、CN_x 膜と Si₃N₄ との N₂ 中の摩擦試験で超低摩擦係数より高めの 0.07~0.1 を示す例もある。

2. 2 O₂ 濃度と湿度の影響

CN_x 膜は O₂ 濃度や雰囲気中の湿度(H₂O)にも大きな影響を受けることが知られている。多くの場合、O₂ の増加や H₂O の増加は CN_x 膜の摩擦係数を上昇させる方向に働く^{5),8),12),13)}とされている。

これに対し、N. Yamada ら¹⁴⁾の N₂ 雰囲気中での CN_x 膜と Si₃N₄ との摩擦に関する研究によれば、H₂O と O₂ の濃度に超低摩擦係数を発現する適正值があり、それぞれ H₂O が 0.1~1.0%RH、O₂ 濃度が 100~10000 ppm の範囲で 0.05 以下の摩擦係数を示す、という報告もある。野老山ら⁸⁾の報告では、CN_x 膜と Si₃N₄ との N₂ 中の摩擦において、予め 0.01% 以下の O₂ 雰囲気中で移着膜を形成しておく、それ以後は O₂ 濃度を 2% 以下に保つことで超低摩擦係数を維持できることを示している。CN_x 膜の摩擦においては、O₂ や H₂O の役割は H

終端を妨げて摩擦係数を大きくする働きをする^{12),15)}と考えられており、これと同じ傾向は DLC の摩擦¹⁶⁾でも見られる。

2. 3 移着層の存在

CN_x 膜が超低摩擦係数を発現するのに必要な要件として注目されているのは、移着層の存在である。J. C. Sánchez-López ら^{2),17)}は CN_x 膜の N₂ 中の摩擦では、初期の過渡状態を経て、界面に安定した移着層が形成されてから超低摩擦係数を発現すると述べている。同様に、N. A. B. Masripan ら¹⁸⁾は Ar 中の CN_x 膜とサファイア球の摩擦試験で、サファイア球に 60 nm 以上の黒鉛状物質の移着層が存在するときに 0.003 の超低摩擦係数を発現することを報告している。

他方、渡ら³⁾は湿度と温度を制御した空気中での CN_x 膜と Si₃N₄ 球の摩擦試験で、超低摩擦係数を発現した Si₃N₄ 球の表面には 5 nm の非常に薄いグラファイト化したナノ界面層が形成されていることを報告している。同様に、渡ら¹⁹⁾は、CN_x 膜および H-CN_x 膜と Si₃N₄ の大気中における摩擦試験で、Si₃N₄ の摩擦面表層に 1~2 nm のケイ素系酸化物質層と炭素層の 2 層構造になるとき、安定した超低摩擦係数を発現としている。その他の多くの報告^{7),20),21)}でも移着層が存在するときに超低摩擦係数が発現することが述べられている。

しかしながら、服部ら²²⁾の Ta 含有 CN_x 膜と軸受鋼との摩擦試験の報告に見られるように、移着層の大小だけでは超低摩擦係数の発現を説明できないとする例もある。同様に足立²³⁾の報告でも CN_x 膜と Si₃N₄ との N₂ 中の摩擦試験において、低摩擦係数を示すときの移着層の厚さが 20 nm で、高摩擦係数のときのそれは 200 nm であることが示されている。また、野老山ら⁸⁾の報告のように、各種雰囲気中で行った CN_x 膜と Si₃N₄ との摩擦試験では、移着層の厚さが最も低い摩擦係数を示した N₂ ガス中では 63 nm、それより高い摩擦係数を示した CO₂、Ar、O₂ 中では 120 nm 以上であることが示されている。同様に、三浦ら²⁴⁾も CN_x:H の N₂ ブロー中の摩擦試験で摩擦係数が 0.05 以下のとき、目視では確認できない程度の厚さの黒鉛状物質が存在することを報告しており、超低摩擦係数を発現するためには必ずしも厚い移着層が必要でない可能性も示唆されている。

2. 4 温度の影響

CN_x 膜はまた温度の影響も強く受け、佐藤ら²⁵⁾の研究によれば、CN_x 膜を被覆したディスクと Si₃N₄ 球との大気中の摩擦では、60~90℃で超低摩擦係数を発現することが報告されている。同様な結果は渡ら^{3),19)}の報告にも見られる。さらに、山之内ら²⁶⁾の ta-C、a-C:H および CN_x を被覆した球と SiC ディスクとの大気中の摩擦試験でも、ディスク温度が 80℃以上でいずれの膜も低摩擦係数へ移行するデータが示されている。これらのデータは、温度を上昇させて 0.01 以下の超低摩擦係数へ移行した後、再び温度を下降させると 0.1 以上の元の摩擦係数に戻ることから再現性は高い。

この現象は、摩擦面の温度が上昇することによって、N や H の拡散が増える効果や、CN_x が黒鉛状物質に変化する量が増加する効果によるものと考えられている。

2. 5 摩擦の前処理の効果

CN_x 膜を N₂ 中で摩擦する場合でも、高い摩擦係数¹¹⁾を示したり、高い摩擦係数を長期間経た後に低摩擦係数へ移行¹⁰⁾し

たりするケースがある。それらの改善策として、CN_x膜にさらにa-C膜をオーバーコート²⁷⁾したり、CN_x膜被覆後に大気や酸素に曝し^{7),23)}たり、大気中で予備摩擦¹²⁾を行ったりしてから本摩擦試験に入ると摩擦の初期から低摩擦係数を発現することが報告されている。しかしながら、これらの現象のメカニズムを明確に説明した報告はない。

2. 6 黒鉛状物質の存在

CN_xの摩擦面あるいは摩擦により生成された摩耗粉のラマン分光分析では、低摩擦係数を発現した摩擦面には黒鉛状物質が存在していることが確認^{3),5),13),18),19),25)}されている。同様のことはDLC²⁸⁾やダイヤモンド^{29),30)}の摩擦試験でも確認されており、CN_x膜が低摩擦係数を発現する要因の中にはDLCと同じメカニズムも含まれている可能性が示唆される。

2. 7 その他の影響

DLCやCN_xの摩擦試験では、摩擦初期の0.1以上の高い摩擦係数から、0.1以下の低摩擦係数あるいは0.01オーダーの超低摩擦係数へ移行するデータが多く見られる。摩擦係数が高い初期の時間帯は遷移時間あるいはrun-in timeと呼ばれ、表面粗さや酸化膜の影響が無くなるまでの時間、あるいはDLCやCN_xに関しては摩擦熱で摩擦面の温度が十分に高くなるまでの時間や安定した移着層が形成¹⁰⁾されるまでの時間と考えられているが、そのメカニズムは明確にはなっていない。

以上がこれまでに報告されているCN_x膜の摩擦特性に関する主な現象である。データが同じ傾向に揃っていないのは、試験の環境によってどちらの傾向もあり得ることを示している。これらの結果を従来の摩擦に対する考え方、すなわち移着層が軟質でせん断抵抗が小さく、摩擦の界面はH終端などで安定な表面を形成しているという考え方で解釈しようとすると、特に摩擦雰囲気の影響や摩擦前の暴露雰囲気の影響の解釈に非常に困難をともなう部分がある。そこで、次章ではCN_x膜の特徴を予測し、第4章では前報⁶⁾の摩擦によるガスの生成が低摩擦係数を発現するという仮説と予測した特徴で上記の結果を説明できるかどうか検討を試みる。

3. CN_x膜の特徴の予測

CN_x膜中のN含有率は成膜方法や成膜条件によって様々であり、0~45 at%の幅広い値が報告^{31)~33)}されている。N含有率の少ないCN_x膜はCのみから成るダイヤモンドやDLCと同様な摩擦特性を示すことが予想される。CN_x膜としてDLCと明らかに摩擦特性が異なるNの含有率はどの程度であるかは不明であるが、それに相当する十分な比率のNが含まれているとしてCN_x膜の特徴について考えてみる。

3. 1 移着性

そのようなCN_x膜にはJ. C. Sánchez-Lópezら¹⁷⁾やS. Kandaら³⁴⁾の報告にあるように、FTIR分析でCとNの一重結合から三重結合までの存在が確認されている。したがって、この官能基を持つ膜はCやC:Hから成るDLCより反応性が高く、相手材や自身の摩擦面に移着しやすい性質を持っていると考えられる。このため、摩擦の早期に摩擦生成物が摩擦面に移着すると考えられ、その移着膜は前報⁶⁾のように、硬質で、ポリマーのように熱伝導率の低い物質であると考えられる。

また、この移着性は自身や相手材の摩耗を減らす方向に働くが、摩擦係数に関しては大きくする方向に働くと考えられる。

3. 2 ガスの生成

CN_x膜はCを主成分とする非晶質な膜であり、DLCやダイヤモンドの場合と同様にOが存在すると酸化によりCOやCO₂を生成し、これがCN_x膜の低摩擦係数発現に寄与していると考えられる。

CN_x膜の場合はC蒸発とNイオン照射で成膜されるケースが多いので、膜中にはNがCと化学結合した状態の他に、N₂の状態でも存在していると考えられる。このN₂はCと結合せず膜内にトラップされているので、摩擦で膜が削られたり、摩擦熱で移動しやすくなったりすると膜の外へ出てくると考えられる。そして、このN₂もそれを生成しないDLCより摩擦係数を低くする方向へ作用すると考えられる。

3. 3 吸着ガスの存在

ダイヤモンドの摩擦試験^{29),30)}では、表面に吸着したO₂や相手材が金属の場合にはその酸化膜のOまでがダイヤモンドの黒鉛化に寄与し、そのOが十分に存在する限り低摩擦係数を持続させる作用があることが確認されている。CN_x膜に関しても同様で、成膜と摩擦試験を同室で行えるような環境³⁵⁾で準備された試験片を除いて、通常の試験片の表面にはO₂やH₂Oなどの吸着ガスが存在していると考えられる。

以上のような特徴を持ったCN_x膜が摩擦試験に使われていることを念頭に、次章でこれまでに報告されている実験データを本章で予測された特徴で説明できるかどうか検討を行った。

4. CN_x膜の予想された特徴と実験データの比較

4. 1 不活性ガス中の摩擦特性

先述のようにCN_x膜がN₂中で0.01オーダーあるいはそれ以下の超低摩擦係数を示す報告は多く見られる。同様な現象は、DLCの摩擦特性にも見られ、N₂中で0.01オーダーの超低摩擦係数を示すことが報告^{36)~38)}されている。

DLCがN₂中で超低摩擦係数を発現するメカニズムは、従来の考えでは摩擦熱による黒鉛状物質の生成以外は考えにくいだが、ガス発生が低摩擦係数発現に寄与するという仮説を前提にすると、この場合でもCOやCO₂を生成するためにはOの存在が必要になる。このOは前章で述べたように、吸着ガスや相手材の酸化膜に由来すると考えられる。

CN_x膜の場合も同様に吸着ガスが存在し、それがN₂中の超低摩擦係数発現に影響を及ぼしていると考えれば、この現象を矛盾なく説明することができる。

しかしながら、DLC膜やCN_x膜についても、N₂中で超低摩擦係数が得られないデータ^{10),11),39),40)}があることも確かである。

N₂中と同様な現象はArなどの不活性ガス中あるいは真空中でも起こると考えられる。しかしながら、吸着ガスあるいは酸化膜の影響の他に、雰囲気制御のレベル、CN_x膜中のN含有率、不活性ガスがOの反応を遮蔽する効果^{5),18)}、トライボプラズマ発生による帯電効果⁴¹⁾、相手材の熱伝導率、摩耗粉の相手材への移着などの影響を受けるので、摩擦試験の環境によって結果は大きく変動することが予想される。

そのことを示すように、Ar 中で 0.01 オーダーの超低摩擦係数を示す報告^{7),8),12),18)}が見られる一方、0.31 の摩擦係数を示す報告⁹⁾も見られる。同様に真空中でも 0.01 オーダーの超低摩擦係数を示す報告^{9),35)}から、0.3 以上の高摩擦係数を示す報告^{2),42)}まである。真空中のデータに関しては、高い摩擦係数を示したときの相手材が鋼球であり、低い摩擦係数を示したときの相手材が Al₂O₃ や Si₃N₄ であることから摩擦面の温度上昇や摩擦生成物の相手材への移着性の影響が考えられる。相手材が鋼球の場合は、CN_x 膜に比べて軟質な鋼球がアブレシブ摩耗を受けるので移着層が形成されにくく、さらに金属の熱伝導率が高いので界面温度の上昇が低く N₂ の生成が少ないため高摩擦係数になり、相手材がセラミックスの場合は摩耗粉が早期に移着し界面温度が上昇して N₂ が生成され、それが固体接触を抑制するため超低摩擦係数になったと解釈することができる。

以上に示したように、表面に O₂ や H₂O を吸着した CN_x 膜からの N₂ の生成が不活性ガス中や真空中での超低摩擦係数発現要因になっていることを示唆する部分はあるが、データのばらつきが大きく、不活性ガスの役割を第 3 章で示した特徴や従来の仮説のみで説明することはできない。

4. 2 O₂ 濃度と湿度の影響

DLC の場合、雰囲気中の湿度(H₂O)が増加すると摩擦係数も大きくなるデータが多い^{39),43)}が、逆の傾向のデータ⁴⁴⁾も存在する。CN_x についても第 2 章で述べたように H₂O の影響が大きく、多くの場合乾燥空気中に比べて大気中や H₂O を含有させた N₂ 中の方が摩擦係数は大きくなる傾向にある。H₂O は C との反応で H₂ と CO を生成するので、前述の本研究の仮説によれば低摩擦係数側に寄与することになり、これらの実験事実と合わない。

O₂ の影響に関しては、DLC のデータは見当たらないが、CN_x 膜については多く調べられ^{5),12),14),15)}、摩擦係数は O₂ が存在すると乾燥した N₂ 中や Ar 中より大きくなる。この傾向に関しても、本研究の前記の仮説によれば、CN_x 膜は O₂ が多くなるとそれだけ生成される CO や CO₂ の量が増し、摩擦係数は低下することになるが、これも H₂O と同様に実験事実と異なる。

4. 3 移着層の存在

超低摩擦係数がガスの生成と密接に関係するのであれば、CN_x 膜の場合、相手材との摩擦面に硬質で熱伝導率の低い摩擦生成物が移着物として存在することにより、摩擦面の温度が上昇して N₂ の他に CO や CO₂ が生成されると考えられる。第 2 章で述べたように、移着層の厚さが摩擦係数の大小を左右するかどうかは明確ではないが、超低摩擦係数を発現する条件では、多くの報告でその存在が確認されている。

また、第 3 章で予測したように、CN_x 膜には C と N の結合が存在するので DLC 膜より摩耗粉が移着しやすいと考えられるが、それを直接的に示す証拠は見当たらない。しかし、CN_x 膜と a-C 膜の摩擦摩耗特性を調査した試験^{45),46)}では、後者の方が摩擦係数は低いが摩耗は前者の方が少ないという結果が得られている。これは CN_x 膜が移着層を形成しやすいため、摩擦係数は少し大きくなるが、それが保護膜となるため摩耗を低減したことによる考えられる。このことから、間

接的な証明ではあるが、予測されたとおり CN_x 膜の方が DLC 膜より移着層を形成しやすいと考えられる。

4. 4 温度の影響

CN_x 膜の摩擦係数に関する温度の影響は第 2 章で述べたように試料の温度を 80 ~ 100 °C 以上に加熱すると様々な雰囲気で超低摩擦係数を発現することが報告^{3),9),11),25),26)}されている。そして、それらの報告では超低摩擦係数発現は摩擦面の温度が上昇することによって、N や H の拡散が増えて表面を安定化する効果や、CN_x が黒鉛状物質に変化する量が増加する効果によるものと解釈されている。

しかし、本研究の仮説によれば、加熱による温度上昇で N₂ や H₂ の生成量が増加する効果に加え、黒鉛状物質の生成量の増加にともない CO や CO₂ が増加する効果により超低摩擦係数を発現すると解釈される。

4. 5 摩擦の前処理の効果

CN_x 膜を摩擦試験の前に大気や O₂ に曝したり、大気中で予備摩擦を行ったりするなどの前処理を行うと安定して超低摩擦係数が得られるという報告^{7),12),23)}がある。このことは、その前処理の間に CN_x 膜表面に O₂ や H₂O が吸着され、それらが黒鉛状物質を生成するとともに CO や CO₂ を生成し、超低摩擦係数を発現すると考えると本研究のガス生成が超低摩擦係数発現に寄与するという考えと矛盾なくつながる。ただし、O₂ や H₂O 雰囲気中では摩擦係数が大きくなるという多くの実験データ^{5),12),14),15)}とは矛盾する。

4. 6 黒鉛状物質の存在

CN_x の摩擦試験で生成した黒鉛状物質の一部は摩耗粉として残留することがあり、その存在は超低摩擦係数を示した時の CN_x 膜の摩擦面や摩擦部周囲に観察^{3),5),13),18),19),25)}されている。DLC 膜やダイヤモンド膜の場合でも同様に低摩擦係数を示す場合には黒鉛状物質の存在が確認^{28)~30)}されており、それが燃焼したときに生成する CO や CO₂ が低摩擦係数を発現していると考えられ、前述の仮説と矛盾しない。ただし、大気中の摩擦試験では黒鉛状物質が観察されない場合があるが、それは O₂ が多く存在し、燃焼が優先したためと考えられる。

5. 考 察

第 3 章では、CN_x 膜の特徴として、(1) CN_x は DLC より移着しやすく、(2) 移着層は硬質で熱伝導率が低く、(3) 膜の表面には O₂ や H₂O が吸着しており、(4) 摩擦で N₂ を生成するとともに、(5) O が存在する雰囲気では CN_x を黒鉛状物質化し、さらに CO や CO₂ を生成する、という仮説を立てた。そして、第 4 章で述べたようにこれらの仮説で CN_x に関する実験データをある程度説明することができたが、それだけでは十分に説明することはできない部分もあった。その理由には、実験結果が大幅に変動していることにも一因はあるが、特に O₂ や H₂O が存在する雰囲気に関しては、それらの仮説のみでは十分に説明できないことが分かった。

そこで、この仮説を部分的に見直すことを検討する。その参考としたのは、第 2 章で述べた、N₂ や Ar などの不活性ガス中に比べ、H₂O を含む大気中や O₂ 中では CN_x 膜の摩擦係数が大きくなる報告^{7),12),13)}と、微量の O₂ や H₂O が存在する場合には CN_x 膜が超低摩擦係数を発現する報告^{8),14)}である。

H₂O と固体の C の反応では、CO と H₂ あるいは CO₂ と H₂ を生成する。いずれも吸熱反応で生成自由エネルギーからは後者の方が起こりやすいが、O が少ないときには前者の反応が多く起こると考えられる。この反応は CN_x 膜表面で起こるため、CO ガスとして放出される前には -C=O として膜表面に存在するので、これが膜表面に存在するとき、あるいはそれが CO として放出されたときに CN_x 膜表層の結合を sp² 化すなわち黒鉛化すると考えられる。そして、摩擦熱で離脱した H₂ と N₂ にこの CO が加わって摩擦係数を低減すると考えると、微量の H₂O の効果が説明できる。また、多量の H₂O 添加は CO₂ の生成反応を増加して固体接触を抑制するものの、H₂O が CN_x 膜の表面に多く吸着され -C=O の生成と黒鉛化を抑制するため、結果的に摩擦係数が上昇すると考えられる。

また、O₂ 添加の場合、少量の O₂ は CN_x 膜表面で -C=O を生成し、膜表面の黒鉛化を促進し、さらに CO や N₂ を生成して超低摩擦係数を発現すると考えられる。しかし、多量の O₂ 添加は、CN_x 膜表面で -C=O を形成して黒鉛化し、CO を放出する現象は残るものの、生成した黒鉛が速く燃焼されるので軟質層を形成しにくくなり、さらに CN_x との直接反応で黒鉛物質を経由することなく CO₂ を生成する反応も増えるので、硬質材料間の凝着が増えて摩擦係数が上昇すると考えられる。

ダイヤモンドの黒鉛化に関して、C. Phaal⁴⁷⁾ は O₂ 雰囲気中のダイヤモンドの加熱試験において、750℃では O₂ 分圧が約 50 Pa 以下でダイヤモンド表面を黒鉛が覆い、それ以上の分圧では黒鉛が認められないことを報告している。このことは、少量の O₂ はダイヤモンド表面を黒鉛化し黒鉛を残留させるが、多量の O₂ は黒鉛化した表面から速く黒鉛を除去することを意味している。この結果は、CN_x 膜や DLC 膜にも適用でき、O₂ 添加で膜表面に -C=O を生成し、それが CN_x 膜や DLC 膜の表面を黒鉛化するとともに、ガスとして CO と CO₂ を放出すると考えられる。

-C=O として CN_x 膜表面を黒鉛化するという考えは、従来の報告にはないことであるが、特に H₂O 添加の影響を説明するには好都合であり、O₂ 添加の影響も説明することができる。そして、この考えは、DLC やダイヤモンドの摩擦には O が重要な役割を果たし、それを含む環境で摩擦すると、CO、CO₂、H₂ などのガスを生成し、低摩擦係数を発現するという考えと矛盾なくつながる。

CN_x 膜や DLC 膜の摩擦では吸着ガスが低摩擦係数発現に大きな役割を果たしていることを述べたが、例えば重荷重条件下で新生面が現れる速度が速い場合や、吸着ガスが少ない条件の場合は、その影響は及ばなくなり CN_x 膜本来の摩擦特性が現れると考えられる。すなわち、重荷重条件下では真空中、N₂、Ar、CO₂ 中などの不活性ガス雰囲気中で 0.3 以上の高摩擦係数になることが予想される。そして、それに微量の O₂ や H₂O を供給すると超低摩擦係数を発現し、それらの分圧が増加すると次第に摩擦係数が増加し 0.1~0.3 の摩擦係数になると考えられる。それらの関係をまとめると表 1 および図 1 のようになる。表 1 および図 1 で使用した O₂ ないしは H₂O の圧力は、それらの供給源である吸着ガス、酸化物、水酸化物などの量を示すには適切ではないが、ここでは相対値

Table 1 Schematic relationship between friction coefficient of carbon-based thin film and O₂ and/or H₂O partial pressure

O ₂ and/or H ₂ O partial pressure	Coefficient of friction	Source of O ₂ and/or H ₂ O
Almost 0	> 0.3	No source
Between almost 0 and trace level	Intermittently change between 0.01 and 0.3	Adsorbed O ₂ , H ₂ O Weakly bound oxide or hydroxide
Trace level	0.01	Residual gas Impurity in atmosphere
Between trace level and sufficient level	0.1 ~ 0.3	Ambient air Dry air
Sufficient level	> 0.3	O ₂ atmosphere Wet atmosphere

Fig. 1 Schematic relationship between friction coefficient of carbon-based thin film and O₂ and/or H₂O partial pressure.

The parameter W in the figure shows the formation rate of fresh surface.

In the case of a film containing a large amount of H or N, the coefficient of friction is lower than the value shown in the figure at low partial pressure region.

を示すスケールとして使用している。また、図 1 では新生面が現れる速度として W という値を使っているが、この値は摩擦面の面圧、摩擦速度、温度、相手材の種類、摺動材料の硬さや熱伝導率、移着性など様々な要因の影響を受けるので、それらを総合しての新生面が作られる速度と考えて使用している。CN_x 膜、H-CN_x 膜、C:H 膜などの中で、N や H の含有率が多い膜については、真空中や雰囲気中に O₂ や H₂O が欠乏する状態でも図 1 に示した値より低い摩擦係数をとることが予想される。

6. まとめ

DLC 膜やダイヤモンド膜が低摩擦係数を発現するメカニズムを説明するために提案された仮説⁶⁾を用いて、これまでに示された CN_x 膜の摩擦特性を説明できるかどうか検討を行った。このため、DLC 膜やダイヤモンド膜に関する先の仮説に加え、CN_x 膜の特性を説明するために必要と考えられる仮説を追加し、それらの仮説で従来の様々な CN_x 膜の実験結果の説明を試みた。しかしながら、それらの仮説のみでは特に O₂ 添加や H₂O 添加雰囲気中での CN_x 膜の摩擦特性を説明することができなかった。

そこで、従来の O₂ が硬質炭素膜の表面を黒鉛化するというメカニズムに加えて、新たに -C=O がその役割を担っているという仮説を提案した。その結果、これらの仮説で CN_x 膜の摩擦試験に加え、DLC 膜やダイヤモンド膜の摩擦特性まで矛盾なく説明することができるようになった。また、それらの仮説を用いて、様々なドライ環境における炭素系薄膜の摩擦特性を予測できるようになった。

以上に述べた仮説をまとめて示すと下記ようになる。

- (1) CN_x 膜は H を含有しない DLC 膜より摩擦面およびその周囲への移着性が高い。
- (2) CN_x 膜の摩擦で生成される移着層は硬質で、熱伝導率が低い。
- (3) CN_x 膜は摩擦で N₂ を生成するとともに、微量の O が存在する雰囲気ではその表面を黒鉛化して硬質材料同士の接触を抑制し、さらに CO や CO₂ を生成して凝着を抑制し低摩擦係数を発現する。
- (4) CN_x 膜の表面には O₂ や H₂O が吸着されており、それが真空中や不活性ガス中での低摩擦係数発現に寄与する。
- (5) CN_x 膜の表層は -C=O を介して黒鉛化される。

以上の仮説は CN_x 膜、DLC 膜、ダイヤモンド膜などの炭素系膜の摩擦特性を矛盾なく説明するために提案したものであるが、その検証は十分には行われていない。本仮説は、例えば炭素系膜の表面や相手材の表面を積極的に酸化するような方法で表面修飾を行い、摩擦試験を行うことで検証できると考えられる。そして、本仮説の妥当性が確認できれば、広範な摺動システムへの開発や応用展開が期待される。

(Received January 11, 2019 ; Accepted March 30, 2019)

文 献

- 1) A. Y. Liu and M. L. Cohen ; *Science*, **245**, 841 (1989).
- 2) J. C. Sánchez-López, M. Belin, C. Donnet, C. Quirós, E. Elizalde ; *Surf. Coat. Technol.*, **160**, 138 (2002).
- 3) 渡 友美, 山田脩裕, 竹野貴法, 足立幸志 ; トライボロジー会議 2014秋盛岡予稿集, D21, p.308 (2014).
- 4) 佐藤 誠一, 林 健太郎, 白 珊丹, 樋口祐次, 尾澤伸樹, 島崎智実, 久保百司 ; トライボロジー会議2012春東京予稿集, C25, p.193 (2012).
- 5) P. Wang, K. Adachi ; *Tribology Online*, **6**, 265 (2011).
- 6) 神田一隆 ; 表面技術, **69**, 411 (2018).
- 7) 足立幸志, 加藤康司 ; トライボロジー会議2009春東京予稿集, E7, p.231 (2009).
- 8) 野老山貴行, 中村隆, 梅原徳次, 富田博嗣, 竹之下雪徳 ; トライボロジスト, **50**, 683 (2005).
- 9) K. Kato, N. Umehara, K. Adachi ; *Wear*, **254**, 1062 (2003).
- 10) T. Tokoroyama, M. Goto, N. Umehara, T. Nakamura, F. Honda ; *Tribology Letters*, **22**, 215 (2006).
- 11) 梅原徳次 ; トライボロジー会議2009春東京予稿集, E1, p.219 (2009).
- 12) 澤谷岳亮, 汪 朋飛, 足立幸志 ; トライボロジー会議2009春東京予稿集, E6, p.229 (2009).
- 13) P. Wang, M. Hirose, Y. Suzuki, K. Adachi ; *Surf. Coat. Technol.*, **221**, 163 (2013).
- 14) N. Yamada, T. Watari, T. Takeno, K. Adachi ; *Tribology Online*, **11**, 308 (2016).
- 15) 山田脩裕, 渡 友美, 竹野貴法, 足立幸志 ; トライボロジー会議

- 2015春姫路予稿集, D16, p.270 (2015).
- 16) H. Li, T. Xu, C. Wang, J. Chen, H. Zhou, H. Liu ; *Diamond Relat. Mater.*, **15**, 1585 (2006).
- 17) J. C. Sánchez-López, C. Donnet, M. Belin, T. Le Monge, C. Fernández-Ramos, M. J. Sayagués, A. Fernández ; *Surf. Coat. Technol.*, **133-134**, 430 (2000).
- 18) N. A. B. Masripan, Y. Miyahira, H. Nishimura, T. Tokoroyama, N. Umehara, Y. Fuwa ; *Tribology Online*, **8**, 219 (2013).
- 19) 渡 友美, 山田脩裕, 竹野貴法, 足立幸志 ; トライボロジー会議 2015春姫路予稿集, D17, p.272 (2015).
- 20) 野老山貴行, 梅原徳次 ; トライボロジスト, **58**, 532 (2013).
- 21) 上坂裕之 ; トライボロジスト, **63**, 3 (2018).
- 22) 服部貴文, 中安史典, 野老山 貴行, 梅原徳次, 岸 美里, 不破良雄 ; トライボロジー会議2014秋盛岡予稿集, D38, p.347 (2014).
- 23) 足立幸志 ; トライボロジー会議2013秋福岡予稿集, B1 (2013).
- 24) 三浦 衛, 渡 友美, 山田脩裕, 竹野貴法, 足立幸志 ; トライボロジー会議2016春東京 予稿集, F4, p.354 (2016).
- 25) 佐藤恭輔, 鈴木義信, 廣瀬正明, 足立幸志 ; トライボロジー会議 2012春東京予稿集, B32, p.129 (2012).
- 26) 山之内卓弥, 田中幸雄, 野老山貴行, 梅原徳次, 上坂裕之 ; トライボロジー会議2014秋盛岡予稿集, D19, p.304 (2014).
- 27) 王 懷鵬, 野老山貴行, 不破良雄, 梅原徳次 ; 日本機械学会東海支部第57期総会講演会講演論文集, **266**, p.159 (2008).
- 28) 橋本賢樹, 神田一隆 ; 表面技術, **68**, 48 (2017).
- 29) 橋本賢樹, 神田一隆, 中村健太, 玉置賢次 ; 表面技術, **68**, 344 (2017).
- 30) 橋本賢樹, 神田一隆, 中村健太, 玉置賢次 ; 表面技術, **68**, 462 (2017).
- 31) J. Koskinen, J-P. Hirvonen, J. Levoska, P. Torri ; *Diamond Relat. Mater.*, **5**, 660 (1996).
- 32) Y. Kusano, J. E. Evetts, R. E. Somekh, I. M. Hutchings ; *Thin Solid Films*, **332**, 56 (1998).
- 33) J. Wei, P. Hing, Z. Q. Mo ; *Wear*, **225-229**, 1141 (1999).
- 34) S. Kanda, T. Tokoroyama, N. Umehara, Y. Fuwa ; *Tribology Online*, **3**, 100 (2008).
- 35) N. Umehara, M. Tatsuno, K. Kato ; *Proc. Int. Tribol. Conf., Nagasaki*, p.1007 (2000).
- 36) A. Erdemir ; *Surf. Coat. Technol.*, **146-147**, 292 (2001).
- 37) H. Li, T. Xu, C. Wang, J. Chen, H. Zhou, H. Liu ; *Thin Solid Films*, **515**, 2153 (2006).
- 38) F. Rabbani ; *Surf. Coat. Technol.*, **184**, 194 (2004).
- 39) 倉橋賢弘, 松田充弘, 田中宏昌, 杉村丈一 ; トライボロジー会議 2015春姫路予稿集, PA11, p.545 (2015).
- 40) Y. Kurahashi, H. Tanaka, M. Terayama, J. Sugimura ; *Micromachines*, **8**, 217 (2017).
- 41) 宮平裕生, 野老山貴行, 梅原徳次, 不破良雄 ; トライボロジスト, **56**, 378 (2011).
- 42) C. Donnet, J. M. Martin, J. Fontaine, J. C. Sánchez-López, C. Quirós, E. Elizalde, J. M. Sanz, T. C. Rojas, A. Fernández ; *Surf. Coat. Technol.*, **120-121**, 594 (1999).
- 43) H. Li, T. Xu, C. Wang, J. Chen, H. Zhou, H. Liu ; *Diamond Relat. Mater.*, **15**, 1585 (2006).
- 44) 新田 勇, 坂詰健成 ; トライボロジー会議2008秋名古屋予稿集, B12, p.103 (2008).
- 45) X. R. Zou, J. Q. Xie, J. Y. Feng ; *Surf. Coat. Technol.*, **111**, 119 (1999).
- 46) 杉村博之, 田島信宏, 河田一喜, 高井 治 ; 表面技術, **52**, 91 (2001).
- 47) C. Phaal ; *Ind. Diamond Rev.*, **26**, 486 (1965).