ベース油中 ta-CN_x 膜の摩擦時反射分光分析その場観察による
低摩擦メカニズムの解明岡本 竜也^{*1}, 梅原 徳次^{*2}, 野老山 貴行^{*1}, 村島 基之^{*1}The clarification of low friction mechanism in base oil lubrication of ta-CN_x coating
by in-situ observation with reflectance spectroscopyTatsuya OKAMOTO^{*1}, Noritsugu UMEHARA^{*2}, Takayuki TOKOROYAMA^{*1}
and Motoyuki MURASHIMA^{*1}^{*1}^{*2}Nagoya University, Department of Micro-Nano Mechanical Science and Engineering
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-8603, Japan

Received: 23 February 2019; Revised: 11 May 2019; Accepted: 5 June 2019

Abstract

Among DLC (Diamond-Like Carbon), ta-C (tetrahedral amorphous Carbon) coatings have been applied to improve fuel efficiency in automobile engines. Furthermore, it has been reported that a ta-CN_x (tetrahedral amorphous Carbon Nitride) coating showed more than 50% lower friction coefficient in base oil lubrication compared to ta-C coating. On the other hand, the low friction mechanism of the ta-CN_x coating has not been clarified. From the previous research, low friction mechanism of the ta-CN_x coating in oil lubrication is considered that the increment of oil film thickness in accordance with increasing the oiliness of the transformed layer is important. However, the effects of oil film thickness and oiliness of the transformed layer on friction coefficient have not been quantitatively clarified, because oil film thickness and oiliness of the transformed layer have not been measured during friction. Therefore, in this research, the objective was set to clarify the low friction mechanism of the ta-CN_x coating in oil lubrication by in-situ observation with reflectance spectroscopy, and oil film thickness and physical properties (polarizability, chemical bonding fraction) of the transformed layer was measured by in-situ observation with reflectance spectroscopy. Using in-situ observation with reflectance spectroscopy, film thickness, refractive index n and extinction coefficient k can be measured during friction test. And polarizability and chemical bonding fraction of the transformed layer were estimated from refractive index and extinction coefficient. From in-situ observation with reflectance spectroscopy, low friction mechanism of the ta-CN_x coating in oil lubrication was proposed as shown below. The transformed layer was formed during friction and the polarizability of the transformed layer increased in accordance with decreasing C-Csp² bonding fraction of the transformed layer, and PAO4 oil molecules were physically adsorbed on the transformed layer. As a result, oil film thickness increased and low friction occurred.

Keywords : ta-CN_x, In-situ, Reflectance spectroscopy, Low friction mechanism, Oil film thickness, Polarizability, Chemical bonding fraction, Friction, DLC, Lubrication

1. 緒 言

1・1 背景

エネルギー源を石油や天然ガスに依存する近年、エネルギー源の枯渇は危惧すべき問題であり、自動車産業ではエネルギーの高効率化が求められている。しかし、自動車に投入されるエネルギーの内 16.5%はエンジン内しゅう動部の摩擦損失であると報告されている(Holmberg et al., 2012)。したがって、エネルギーを効率よく使用するために、摩擦損失を低減させることが重要である。そこで、摩擦を低減させる材料としてカーボン系硬質(DLC :

No.19-00071 [DOI:10.1299/transjsme.19-00071], J-STAGE Advance Publication date : 13 June, 2019

^{*1} 正員, 名古屋大学 工学研究科マイクロ・ナノ機械理工学専攻 (〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町)^{*2} 正員, フェロー, 名古屋大学 工学研究科マイクロ・ナノ機械理工学専攻

E-mail of corresponding author: ume@mech.nagoya-u.ac.jp

Diamond-Like Carbon)膜が注目されている(池永, 池永, 2011). DLC 膜は炭素原子を骨格とした薄膜で sp^2 混成軌道と sp^3 混成軌道をあわせ持つアモルファスな構造を有しており, 炭素原子の結合状態や含有する元素種により薄膜の物性や摩擦特性が変化する(Robertson, 2002). また, DLC 膜は実際にエンジン内しゅう動部への適用が進んでおり, ta-C(tetrahedral amorphous Carbon)膜を境界潤滑下でしゅう動するカム/バルブリフター間のバルブリフターに適用することで燃費が約 1% 向上することが報告されている(馬淵, 2013). 特に DLC 膜の中でも ta-C 膜に窒素を添加した硬質窒化炭素(ta-CN_x: tetrahedral amorphous Carbon Nitride)膜は, 更なる低摩擦材料として期待されている. Liu et al.は, ta-CN_x 膜と S55C ディスクをエンジンオイルの主成分として用いられる PAO4(Poly alpha olefin)潤滑油中の条件下で摩擦させたとき, ta-CN_x 膜は摩擦係数 μ が 0.036 まで減少し, ta-C 膜と比較して約半分程度の低摩擦を発現したと報告している(Liu et al., 2017). しかしながら, ta-CN_x 膜の低摩擦メカニズムは十分に検討されていない. そこで, ta-CN_x 膜の低摩擦メカニズムを解明し, 更なる低摩擦を発現する ta-CN_x 膜の設計指針の確立が求められる.

1・2 窒素含有 DLC 膜の低摩擦メカニズムに関する先行研究

ta-CN_x 膜と比較して軟質な窒化炭素(CN_x: Carbon Nitride)膜の摩擦特性および低摩擦メカニズムの考察は多く研究されている.

小河らは, CN_x 膜と Si₃N₄ 球の組み合わせにおいて, PAO 潤滑油中における摩擦試験を行った. その結果, 低摩擦を発現した試験片では摩擦面における表面エネルギーの分散力成分の増加が確認されており, PAO 分子が CN_x 膜表面に吸着されたことが低摩擦の要因となった可能性が示唆された(小河他, 2009).

市村らは, 振子型油性摩擦試験機を用いて境界潤滑下における CN_x 膜の摩擦試験を行った結果, 油温の上昇に伴い摩擦係数が減少することを明らかにした. これより, 油温の上昇が CN_x 膜表面に軟質な構造変化層を形成し, この構造変化層が低摩擦の要因となった可能性が示唆された(市村他, 2014).

田上らは, 振子型油性摩擦試験機を用いて摩擦係数に対する油粘度の影響を調べ, CN_x 膜の摩擦係数が油粘度の上昇に伴い減少したことを明らかにした. これより, CN_x 膜の摩擦面に油膜が形成されたことが CN_x 膜の潤滑油中における低摩擦発現の要因であると報告している(田上他, 2015).

1・3 先行研究の問題点および摩擦反射分光分析その場観察の有用性

先行研究より, DLC 膜中の窒素原子の影響により, しゅう動による油性の高い ta-CN_x 膜の構造変化層が形成されることが示唆された. これにより, 油分子が構造変化層の表面に物理吸着することで油膜厚さが増加し, ta-CN_x 膜は低摩擦を発現したと考えられる.

先行研究では, 低摩擦を発現した時としなかった時の表面形状や物性の違いを摩擦試験前後に表面分析を実施し, 低摩擦発現メカニズムを推測している. したがって, 摩擦試験中に構造変化層の油性および油膜厚さの変化が摩擦係数に及ぼす影響が定量的に明らかになっていない. そこで, 潤滑油中における ta-CN_x 膜の低摩擦メカニズムの解明には, 油膜厚さおよび構造変化層の油性をその場観察することで, それらの摩擦係数に及ぼす影響を定量的に明らかにする必要があると考えた. そこで本研究では, 摩擦時反射分光分析その場観察を用いた. この手法は, 摩擦中に摩擦面を非破壊・非接触で測定できるため, 摩擦面に影響を与えない測定手法である. また, 摩擦時反射分光分析その場観察では, 摩擦中に薄膜の屈折率, 消衰係数, 厚さおよび摩擦係数を同時に測定することが可能な手法である(Nishimura et al., 2017). ここで, DLC 膜の屈折率, 消衰係数は膜の物性を表すため, 屈折率および消衰係数から薄膜の油性を推定することが可能であると考えられる. したがって, 本手法を用いて, 油膜厚さを測定し, 構造変化層の油性を推定することで, それらの摩擦に及ぼす影響を定量的に示すことが可能となると考えた.

1・4 本研究の目的

本研究では, 摩擦時反射分光分析その場観察により, 潤滑油中における ta-CN_x 膜の低摩擦メカニズムを解明することを目的とする. 具体的には, ta-CN_x 膜中の窒素原子と炭素原子の構成比率である N/C 比の違いによる油性の変化が摩擦に及ぼす影響を明らかにするために, N/C 比の異なる 3 種の ta-CN_x 膜を IBA-FAD 法で成膜した. そして, 無極性油である PAO4 潤滑油中における N/C 比の異なる 3 種の ta-CN_x 膜の摩擦時反射分光分析その場

観察を行った。摩擦時反射分光分析その場観察で得られた摩擦係数と種々のパラメータ(構造変化層の屈折率, 消衰係数, 分極率, 化学結合割合および油膜厚さ)との相関より, 摩擦に影響を及ぼすパラメータを同定した。本論文ではまず, 油膜厚さ, 構造変化層の屈折率および消衰係数が摩擦係数に及ぼす影響を明らかにした。次に, 構造変化層の結合状態が油膜厚さに及ぼす影響を明らかにし, 潤滑油中における ta-CN_x 膜の低摩擦メカニズムを提案した。

2. 試験片, 実験方法および実験方法

2・1 試験片

N/C 比の異なる 3 種の ta-CN_x 膜を IBA-FAD(Ion Beam Assisted-Filtered Arc Deposition)法を用いて Si<100>基板に成膜した。IBA-FAD 法は FAD 法による炭素イオンビーム蒸着とイオンガンをを用いた窒素イオンビーム照射を同時に行う成膜手法である。IBA-FAD 法により成膜した N/C 比の異なる 3 種の ta-CN_x 膜の諸元を表 1 に示す。

ここで, N/C 比および化学結合割合(C-Csp², C-Csp³, C-Nsp²および C-Nsp³)は XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) を用いて測定した。膜厚, 屈折率および消衰係数は反射分光膜厚計により測定した。膜硬度およびヤング率はナノインデントで最大押し込み荷重 500 μ N での計測より評価した。 I_D/I_G 比は Raman 分光分析を, 二乗平均平方根粗さ R_q は AFM をそれぞれ用いて測定した。また, 分極率は後述する式(14)に反射分光膜厚計より得られた屈折率, 消衰係数を代入し算出した。相手材であるサファイア半球は直径 ϕ 8 mm, 硬度が 22.5 GPa, 二乗平均平方根粗さ R_q が 4.0 nm の物を使用した。

Table 1 Specifications of ta-CN_x coating deposited by IBA-FAD method.

Specimens	ta-C	ta-CN _{0.09}	ta-CN _{0.14}
N/C ratio	0	0.09	0.14
Film thickness [nm]	215.1	297.9	347.0
Hardness [GPa]	48.8	44.8	33.3
Young's modulus [GPa]	343.9	257.5	221.3
I_D/I_G ratio	0.30	0.87	1.30
Surface roughness R_q [nm]	0.30	0.30	0.33
C-Csp ² fraction	0.358	0.343	0.310
C-Csp ³ fraction	0.642	0.369	0.290
C-Nsp ² fraction	-	0.178	0.248
C-Nsp ³ fraction	-	0.110	0.152
Refractive index n	2.60	2.51	2.30
Extinction coefficient k	0.04	0.54	0.64
Polarizability [$\times 10^{-25}$ cm ³]	10.8	11.2	11.9

2・2 摩擦時反射分光分析その場観察

図 1 に摩擦面その場評価ピンオンディスク摩擦試験機の概略図を示す。反射分光膜厚計は光源から白色光を試験片に入射し, 反射光の反射率から膜厚や光学定数(屈折率, 消衰係数)を求める装置である。反射分光膜厚計の対物レンズは相手球であるサファイア半球が ta-CN_x 膜と接する摩擦面の直上に配置された。これにより, 摩擦面における油膜厚さ, 構造変化層の屈折率 n および消衰係数 k の変化を測定可能とした。反射分光膜厚計で測定される反射率 R は次式で表される。

$$R = \frac{\text{Intensity of reflected light}}{\text{Intensity of incident light}} \quad (1)$$

本研究では入射光の波長を 360 ~ 1100 nm に設定して実験を行った。また、ta-CN_x 膜の反射率の測定は 100 サイクル毎に行い、一回の反射率測定時間は約 15 秒とした。照射された光のスポット径は約 20 μm であった。ヘルツ接触を仮定した場合、ta-C, ta-CN_{0.09} および ta-CN_{0.14} のヘルツ接触円の直径は各々 28.3, 30.0 および 31.0 μm であり、最大ヘルツ面圧は各々 508, 453 および 424 MPa と計算された。ピンオンディスク摩擦試験条件はディスクに ta-CN_x 膜、相手材に可視光領域において透過率が 85% 以上であるサファイア半球、潤滑剤としてベース油である PAO4 を使用し、垂直荷重は 0.2 N、すべり速度は 12.6 mm/s (80 rpm, $r=1.5$ m) とし、初期膜厚比は 0.9 となるように設定した。ta-CN_x 膜の構造変化層の屈折率および消衰係数、油膜厚さを算出するため、光学モデルは雰囲気層にサファイア、解析層に油膜、構造変化層、ta-CN_x 膜、基板層に Si として構築した。この光学モデルから計算される反射率 R_{01234} は以下の式で表される(藤原, 2003)。

$$R_{01234} = |r_{01234}|^2 \quad (2)$$

$$r_{01234} = \frac{r_{01} + r_{1234} \exp(-i2\beta_1)}{1 + r_{01} r_{1234} \exp(-i2\beta_1)} \quad (3)$$

$$r_{1234} = \frac{r_{12} + r_{234} \exp(-i2\beta_2)}{1 + r_{12} r_{234} \exp(-i2\beta_2)} \quad (4)$$

$$r_{234} = \frac{r_{23} + r_{34} \exp(-i2\beta_3)}{1 + r_{23} r_{34} \exp(-i2\beta_3)} \quad (5)$$

$$N_m = n_m - ik_m \quad (m=0,1,2,3,4, \quad N_m, \quad n_m \text{ および } k_m \text{ は波長 } \lambda \text{ の関数}) \quad (6)$$

$$r_{ij} = \frac{N_i \cos \theta_i - N_j \cos \theta_j}{N_i \cos \theta_i + N_j \cos \theta_j} \quad (i=0,1,2,3, \quad j=1,2,3,4) \quad (7)$$

$$\beta_m = \frac{2\pi t_m N_m \cos \theta_m}{\lambda} \quad (8)$$

ここで、 r_{ij} は ij 界面からの振幅反射率、 β_m は干渉位相角、 λ は光の波長、 N_m は複素屈折率、 n_m は屈折率、 k_m は消衰係数、 t_m は薄膜の厚さである。添え字 0, 1, 2, 3, 4 はそれぞれサファイア、油膜、構造変化層、ta-CN_x 膜、Si 基板を表す。また、 θ_0 は光の入射角、 θ_1 , θ_2 , θ_3 および θ_4 は油膜、構造変化層、ta-CN_x 膜および Si 基板への透過角を表す。そして、式(1)の実測値である反射率と式(2)の光学モデルから計算された反射率を非線形最小二乗法によりフィッティングすることで、油膜厚さ、構造変化層の屈折率および消衰係数を求めた。油膜、構造変化層の解析に用いる光波長範囲は 360 nm ~ 1100 nm とした。また、フィッティングの際に式(9)に示す、二乗残差和および標準偏差で表されるフィット度 F が 0.90 以上となるようにした。

$$F = 1 - \frac{\sqrt{\frac{\sum_{j=1}^s \{(Y_j - Y_j')^2\}}{s}}}{\sigma} \quad (9)$$

ここで、 Y は測定データ、 Y' は解析データ、 s はデータ数、 σ は測定データ Y の母集団の標準偏差を表す。

Fig. 1 Schematic of a pin-on-disk friction tester with reflectance spectroscopy.

2・3 反射分光分析より測定された油膜厚さから摩擦係数の算出方法

境界潤滑下の摩擦面には固体接触部と流体潤滑部が混在している．図2に示すように，摩擦面が支える荷重 W は固体接触部が支える荷重 W_s と流体潤滑部が支える荷重 W_h に分けることができ，摩擦面の理論的な摩擦係数 μ_{th} は式(10)で表すことができる(曾田，1954)．

$$\mu_{th} = \gamma\mu_s + (1 - \gamma)\mu_h \quad (10)$$

ここで， μ_s は固体接触部の摩擦係数， μ_h は流体潤滑部の摩擦係数であり， γ は固体接触部が支える荷重 W_s の割合(以降，荷重分担比と称す)である．この式は固体接触部および流体潤滑部の摩擦係数が一定の場合，理論的な摩擦係数 μ_{th} は荷重分担比の変化により表されることを意味する．また，荷重分担比を式(11)を用いて算出した(岡本他，2018)．

$$\gamma = -0.5 \frac{t_{oil}}{\sigma} + 1.5 \quad (11)$$

$$\sigma = \sqrt{R_{q,disk}^2 + R_{q,ball}^2} \quad (12)$$

ここで， t_{oil} は油膜厚さ， σ は合成二乗平均平方根粗さである．本研究では， t_{oil} は摩擦反射分光分析その場観察により測定された油膜厚さを用いた．また，ta-C，ta-CN_{0.09} および ta-CN_{0.14} とサファイア半球との合成二乗平均平方根粗さは各々4.03程度と摩擦試験前後で変化はなかった．したがって，合成二乗平均平方根粗さは一定値($\sigma = 4.03$)として計算した．なお，今回反射分光分析で推定された油膜厚さは，スポット径 20 μ m で測定時間 15 秒中の粗さの中心線同士の油膜厚さと考えている．また，流体潤滑部の摩擦係数は文献値より $\mu_h = 0.006$ とした(Kano et al., 2014)．また，PAO4 潤滑油中における ta-CN_x 膜の固体接触部の摩擦係数は次の条件により測定した値を使用した．N/C 比の異なる 3 種の ta-CN_x 膜(ta-C，ta-CN_{0.09} および ta-CN_{0.14} 膜)の固体接触部の摩擦係数の測定条件は $A = 0.1$ ，すべり速度 0.8 mm/s，荷重は 0.2 N，相手材はサファイア半球，潤滑油は PAO4，雰囲気は 23 $^{\circ}$ C とした．PAO4 潤滑油中における ta-C，ta-CN_{0.09} および ta-CN_{0.14} 膜の平均摩擦係数は 0.126，0.120 および 0.117 であった．摩擦試験中に μ_s および μ_h は変化しない，つまり油膜厚さから計算される荷重分担比のみを変数として理論的な摩擦係数を推定した．

Fig. 2 Schematic diagram of friction area.

2・4 屈折率、消衰係数から分極率の算出方法

潤滑油の ta-CN_x 膜に対する物理吸着能を推定するために、屈折率および消衰係数から ta-CN_x 膜の構造変化層の分極率を推定した. ta-CN_x 膜および PAO4 は無極性分子であるので、ta-CN_x 膜-PAO4 間に働くファンデルワールス力は無極性分子同士の誘起双極子-誘起双極子間相互作用による分散力である. ファンデルワールス力は、電荷や多極子モーメントを持たない物質間にも働く普遍的な力である. 電子分布の揺らぎによる瞬間的な双極子モーメントと、それが作る電場により誘起された双極子モーメントとの間に働く引力と解釈される. ファンデルワールス力 F_v は式(13)で表される(London, 1937).

$$F_v = \frac{9\alpha_1\alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^7} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \quad (13)$$

α は分子の分極率, ϵ_0 は真空の誘電率, r は分子間距離, I は分子の第一イオン化エネルギー, 下付き添え字の 1, 2 はそれぞれ無極性分子 1, 2 を表す. 式(13)より, ta-CN_x 膜または PAO4 の分極率が増加することは, ta-CN_x 膜と PAO4 との間にはたらくファンデルワールス力が増加することを意味する. 分極率は式(14)で表される(London, 1937).

$$\alpha = \frac{3M}{4\pi\rho N_A} \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \quad (14)$$

$$\epsilon_r = \sqrt{(n^2 - k^2)^2 + (2nk)^2} \quad (15)$$

M は平均原子量または平均分子量, ρ は物質の密度, N_A はアボガドロ数, ϵ_r は物質の比誘電率を表す. この n および k の値は 589 nm の波長によって測定された値とした. ta-C 膜の密度は 2.90 g/cm³, ta-CN_{0.09} 膜の密度は 2.78 g/cm³, ta-CN_{0.14} 膜の密度は 2.49 g/cm³ であった. また, ta-C 膜の原子量は 12.006, ta-CN_{0.09} 膜の原子量は 12.136, ta-CN_{0.14} 膜の原子量は 12.208 であった.

2・5 有効媒質近似法による ta-CN_x 膜の化学結合割合の算出方法

構造変化層の結合状態が分極率に及ぼす影響を明らかにするために、屈折率および消衰係数から ta-CN_x 膜の構造変化層の化学結合割合を推定した. 構造変化層の化学結合割合は、各化学結合の誘電率スペクトルを推定することで、式(16)より推定可能になる. 光学定数から化学結合割合の推定方法を以下に示す.

<ta-CN_x 膜の有効媒質近似の定義>

ta-CN_x 膜の光学定数は C-Csp², C-Csp³, C-Nsp² および C-Nsp³ の各化学結合種の光学定数とそれらの各化学結合割合で表せると考える. この考え方は有効媒質近似と呼ばれる. 有効媒質近似とは、薄膜の光学定数を薄膜に含まれている複数の異種物質の化学結合割合と各化学結合の光学定数から求める手法である. 有効媒質近似を用いて、ta-CN_x 膜の誘電率と C-Csp², C-Csp³, C-Nsp² および C-Nsp³ の各誘電率および化学結合割合の関係は式(16)から式(18)で表される.

$$0 = f_{C-Csp2} \frac{\varepsilon_{C-Csp2} - \varepsilon}{\varepsilon_{C-Csp2} + 2\varepsilon} + f_{C-Csp3} \frac{\varepsilon_{C-Csp3} - \varepsilon}{\varepsilon_{C-Csp3} + 2\varepsilon} + f_{C-Nsp2} \frac{\varepsilon_{C-Nsp2} - \varepsilon}{\varepsilon_{C-Nsp2} + 2\varepsilon} + f_{C-Nsp3} \frac{\varepsilon_{C-Nsp3} - \varepsilon}{\varepsilon_{C-Nsp3} + 2\varepsilon} \quad (16)$$

$$1 = f_{C-Csp2} + f_{C-Csp3} + f_{C-Nsp2} + f_{C-Nsp3} \quad (17)$$

$$\varepsilon_j = (n_j^2 - k_j^2) - i(2n_j k_j) \quad (18)$$

ここで、 ε は反射分光膜厚計より得られる ta-CNx 膜のバルクとしての誘電率であり、 ε_{C-Csp2} 、 ε_{C-Csp3} 、 ε_{C-Nsp2} および ε_{C-Nsp3} は C-Csp²、C-Csp³、C-Nsp² および C-Nsp³ の各誘電率、 f_{C-Csp2} 、 f_{C-Csp3} 、 f_{C-Nsp2} および f_{C-Nsp3} は C-Csp²、C-Csp³、C-Nsp² および C-Nsp³ の各化学結合割合を表す。

<ta-CNx 膜内の各化学結合の光学定数の推定>

ta-CNx 膜内の各化学結合の誘電率を測定するために、4 種類の ta-CNx 膜を用意した。C1s スペクトル中の化学結合割合 f_{C-Csp2} 、 f_{C-Csp3} 、 f_{C-Nsp2} および f_{C-Nsp3} は XPS を用いて測定した。ここで得られた 4 種類の ta-CNx 膜の光学定数を式(16)にそれぞれ代入すると、式(16)から 4 種類の式が得られる。このうち未知数は式(16)では ε_{C-Csp2} 、 ε_{C-Csp3} 、 ε_{C-Nsp2} および ε_{C-Nsp3} の 4 種類であるため、得られた 4 種類の式から 4 種類の未知数を一意に決定することが可能である。得られた ta-CNx 膜中の各化学結合の光学定数を図 3、図 4、図 5 および図 6 に示す。これら誘電率の値を式(15)に代入し、ta-CNx 膜の構造変化層の化学結合割合を推定した。

Fig. 3 Optical constant of C-Csp² bonding in ta-CNx coating.

Fig. 4 Optical constant of C-Csp³ bonding in ta-CNx coating.

Fig. 5 Optical constant of C-Nsp² bonding in ta-CNx coating.

Fig. 6 Optical constant of C-Nsp³ bonding in ta-CNx coating.

2・6 反射率に及ぼす表面粗さの影響

反射率は表面粗さに影響を受けることが考えられるが、本反射分光分析では、入射角が約 90 度で散乱の影響は無いと経験的に考えた。また、表面粗さ層を追加することで、表面粗さの検討も可能と思われるが、今回は油中で有り実際の表面粗さの変化も見られない事、表面粗さ層を追加することは分析が難しくなる事の理由から、粗さは一定と仮定して評価を行った。

3. 油膜厚さ、構造変化層の屈折率および消衰係数が摩擦係数に及ぼす影響

3・1 PAO4 潤滑油中における N/C 比の異なる 3 種の ta-CN_x 膜の摩擦試験結果

PAO4 潤滑油中における N/C 比の異なる 3 種の ta-CN_x 膜のピンオンディスク摩擦試験の結果を図 7 に示す。ta-C 膜の摩擦係数は 0.130 から 0.096 まで減少し、ta-CN_{0.09} 膜の摩擦係数は 0.098 から 0.073 まで減少し、ta-CN_{0.14} 膜の摩擦係数は 0.099 から 0.028 まで減少した。また、N/C 比の増加に伴い、摩擦係数は減少する傾向を示した。

なお、摩擦係数及び反射率の実験は、ta-CN_x 毎に 2 回から 3 回行った。その結果、傾向や数値に大きな変化が無いいため、複数回を代表する実験結果を示した。

最も低摩擦を示した ta-CN_{0.14} 膜の摩擦試験中の反射率を図 8 に示す。摩擦試験前の反射率スペクトルと比較して、500 cycles の反射率スペクトルは増加した。その後は摩擦繰り返し数の増加に伴い反射率はわずかに減少した。

PAO4 潤滑油中における摩擦試験前後の ta-CN_{0.14} 膜および相手材であるサファイア半球の AFM 像を図 9 に示す。まず ta-CN_{0.14} 膜の表面粗さに関して、摩擦試験前後の算術平均粗さ R_a は 0.2 nm 程度で一定、最大高さ粗さ R_z も 3.5 nm 程度で一定であった。次にサファイア半球側の摩擦試験前後の表面粗さに関して、算術平均粗さ R_a は摩擦試験前後ともに 3.5 nm 程度で、最大高さ粗さ R_z も 23 nm 程度一定の値であり、変化は確認されなかった。したがって、ta-CN_{0.14} 膜および相手材であるサファイア半球から算出される合成二乗平均平方根粗さ σ は摩擦試験前後で 4.03 nm 程度、膜厚比が 0.86 程度で一定で、表面粗さの変化による潤滑状態の変化はなかった。つまり、本研究の IBA-FAD 法で成膜された ta-CN_x 膜を今回の摩擦試験条件でしゅう動させた場合、表面粗さは摩擦係数に影響を及ぼさないことが明らかになった。

Fig. 7 Friction coefficient of ta-CN_x coating.

Fig. 8 Reflectance of ta-CN_{0.14} coating.

Fig. 9 AFM images of wear scar on ta-CN_{0.14} coatings or sapphire hemisphere. (a)ta-CN_{0.14} coating disk before friction, (b)sapphire hemisphere before friction, (c)ta-CN_{0.14} coating disk after friction, (d)sapphire hemisphere after friction.

3・2 油膜厚さ、構造変化層の屈折率、消費係数の摩擦時反射分光分析その場観察結果

図 10 に PAO4 潤滑油中における ta-CN_{0.14} 膜の摩擦繰り返し数に伴う構造変化層の屈折率と摩擦係数の変化を示す. 100 cycles での構造変化層の屈折率は 2.26 であり, 3000 cycles 終了時では構造変化層の屈折率は 2.77 まで増加した. ta-CN_{0.14} 膜の構造変化層の屈折率と摩擦係数の相関係数は -0.91 であり, 強い相関があった. 一方で, 複数条件(ta-C 膜, ta-C_{0.09} 膜および ta-CN_{0.14} 膜)における構造変化層の屈折率および摩擦係数をすべてプロットしたグラフを図 11 に示す. 構造変化層の屈折率と摩擦係数の相関は, -0.04 であり, 構造変化層の屈折率の値だけでは摩擦係数を説明することができない. つまり, 単一膜の摩擦時反射分光分析その場観察の結果より, 摩擦試験中の構造変化層の屈折率の変化は低摩擦に影響を及ぼすことが考えられるが, 構造変化層の屈折率の値のみでは定量的に摩擦係数を説明することができないことが明らかになった. したがって, ta-CN_x 膜の低摩擦メカニズムには構造変化層の屈折率の変化に影響される物理パラメータが関係していると考えられた.

図 12 に PAO4 潤滑油中における ta-CN_{0.14} 膜の摩擦繰り返し数に伴う構造変化層の消費係数と摩擦係数の変化を示す. 100 cycles での構造変化層の消費係数は 0.64 であり, 3000 cycles 終了時では構造変化層の消費係数は 0.51 まで減少した. ta-CN_{0.14} 膜の構造変化層の消費係数と摩擦係数の相関係数は 0.72 であり, 強い相関があった. 一方で, 複数条件(ta-C 膜, ta-C_{0.09} 膜および ta-CN_{0.14} 膜)における構造変化層の消費係数および摩擦係数をすべてプロットしたグラフを図 13 に示す. 構造変化層の消費係数と摩擦係数の相関は, -0.57 であり, 摩擦試験中の相関と異なる方向の相関であった. つまり, 単一膜の摩擦時反射分光分析その場観察の結果より, 摩擦試験中の構造変化層の消費係数の変化は低摩擦に影響を及ぼすことが考えられるが, 構造変化層の消費係数の値のみでは定量的に摩擦係数を説明することができないことが明らかになった. したがって, ta-CN_x 膜の低摩擦メカニズムには構造変化層の消費係数の変化に影響される物理パラメータが関係していると考えられた.

図 14 に PAO4 潤滑油中における ta-CN_{0.14} 膜の摩擦繰り返し数に伴う油膜厚さと摩擦係数の変化を示す. 100 cycles での油膜厚さは 5.29 nm であり, 3000 cycles 終了時では油膜厚さは 9.57 nm まで増加した. PAO4 潤滑油中における ta-CN_{0.14} 膜の油膜厚さと摩擦係数の相関係数は -0.93 であり, 強い相関があった. また, 複数条件(ta-C 膜, ta-C_{0.09} 膜および ta-CN_{0.14} 膜)における油膜厚さおよび摩擦係数をすべてプロットしたグラフを図 15 に示す. 油膜厚さと摩擦係数の相関は, -0.95 であり, 強い相関があった. この結果より, 油膜厚さの増加に伴い, 摩擦係数が減少することが明らかとなり, 摩擦係数の減少は油膜厚さの増加のみで表すことができると考えられる.

なお, 反射率から推定された油膜厚さであるが, 同じ評価装置の球と平面の油中での摩擦において, EHL 理論においても計算した. 荷重 0.2N, すべり速度 83.7mm/s で PAO4 中で $h_{\min}$ は 12.9 nm であった (岡本他, 2018) .

Fig. 10 Friction coefficient of the ta-CN_{0.14} coating and refractive index of the transformed layer.

Fig. 11 The relationship between friction coefficient of 3 types of ta-CN_x coatings and refractive index of the transformed layer.

Fig. 12 Friction coefficient of the ta-CN_{0.14} coating and extinction coefficient of the transformed layer.

Fig. 13 The relationship between friction coefficient of 3 types of ta-CN_x coatings and extinction coefficient of the transformed layer.

Fig. 14 Friction coefficient of the ta-CN_{0.14} coating and oil film thickness.

Fig. 15 The relationship between friction coefficient of 3 types of ta-CN_x coatings and oil film thickness.

本論文では、荷重は同じで、すべり速度が 12.6mm/s である。図 15 に示すように 3 種類の ta-CN_x 膜において、油膜厚さは 4.5～10.0nm であった。そのため、測定された値は妥当と考えられる。

3・3 油膜厚さのみから算出する摩擦係数

3.2 節において、油膜厚さの増加に伴い、摩擦係数が減少することが明らかになった。したがって、2.3 節に示した方法より油膜厚さのみから摩擦係数の算出を試みた。まず、図 16 に PAO4 潤滑油中における ta-CN_{0.14} 膜の荷重分担比と摩擦係数を示す。固体接触部が支える荷重分担比の減少に伴い摩擦係数は減少していたため、次にこの荷重分担比の値を用いて理論的な摩擦係数を推定した。図 17 に PAO4 潤滑油中における ta-CN_{0.14} 膜の摩擦係数の実験値および計算値を示す。PAO4 潤滑油中における ta-C、ta-CN_{0.09} および ta-CN_{0.14} 膜の摩擦係数と理論値と実験値との誤差は $(=|\mu - \mu_{th}|/\mu)$ は 4.6、3.6 および 28.4% であり、全体の平均誤差は 12.2% であった。また、ta-CN_x 膜の油膜厚さから算出された理論的な摩擦係数は実験値の摩擦係数のトレンドに追従していることが図 17 より読み取れる。したがって、ta-CN_x 膜上の油膜厚さの増加により、固体接触部の荷重分担比が減少し、境界潤滑から流体潤滑側へ遷移することで低摩擦を発現したことが明らかになった。4 章では、なぜ油膜厚さが増加したのか、どのような構造変化が油膜厚さの増加に影響を及ぼすかを検討する。

Fig. 16 Friction coefficient of the ta-CN_{0.14} coating and loading ratio.

Fig. 17 Friction coefficient of the ta-CN_{0.14} coating and theoretical friction coefficient derived by oil film thickness.

4. 構造変化層の化学結合状態が油膜厚さに及ぼす影響

4・1 構造変化層の分極率が油膜厚さに及ぼす影響

過去の CN_x 膜に関する研究および 3.3 節の結果より、ta-CN_x 膜の構造変化層では、何らかの要因で油膜厚さが増加したと推定される。また、3.2 節では、屈折率および消衰係数が摩擦係数と関係すると示された一方で、単一パラメータでは定量的に低摩擦メカニズムを定量的に説明できないことも明らかになった。そこで、摩擦時反射分光分析その場観察より測定した構造変化層の屈折率および消衰係数から式(14)により算出される構造変化層の分極率を推定した。そして、推定された分極率と油膜厚さの相関を明らかにすることで、構造変化層の分極率が油膜厚さに及ぼす影響を検討した。

PAO4 潤滑油中における ta-CN_{0.14} 膜の摩擦繰り返し数に伴う構造変化層の分極率と摩擦係数の変化を図 18 に示す。100 cycles での構造変化層の分極率は $11.7 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$ であり、3000 cycles 終了時では構造変化層の分極率は $13.6 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$ まで増加した。ta-CN_{0.14} 膜の構造変化層の分極率と摩擦係数の相関係数は -0.90 であり、強い相関があった。また、複数条件(ta-C 膜, ta-C_{0.09} 膜および ta-CN_{0.14} 膜)における構造変化層の分極率および油膜厚さをすべてプロットしたグラフを図 19 に示す。構造変化層の分極率と油膜厚さの相関は、0.87 であり、強い相関があった。この結果より、構造変化層の分極率の増加に伴いファンデルワールス力が増加し、最終的に油膜厚さが増加するというメカニズムが考察される。

Fig. 18 Friction coefficient of the ta-CN_{0.14} coating and polarizability of the transformed layer.

Fig. 19 The relationship between oil film thickness of 3 type of ta-CNx coatings and polarizability of the transformed layer.

4・2 構造変化層の C-Csp² 結合割合が分極率に及ぼす影響

4.1 節より、構造変化層の分極率の増加に伴い、油膜厚さが増加することが明らかになった。しかしながら、なぜ構造変化層の分極率が増加するのか明らかではない。そこで、構造変化層の分極率の増加はどのような化学結合状態の変化により起こるのかを明らかにするために、摩擦時反射分光分析その場観察より測定した構造変化層の屈折率および消衰係数と 2.5 節に示す方法により構造変化層の化学結合割合を推定した。図 20 に PAO4 潤滑油中における ta-CN_{0.14} 膜の摩擦繰り返し数に伴う構造変化層の化学結合割合(C-Csp², C-Csp³, C-Nsp²および C-Nsp³)と摩擦係数の変化を示す。100 cycles での構造変化層の C-Csp² 化学結合割合は 0.300 であり、3000 cycles 終了時では構造変化層の C-Csp² 化学結合割合は 0.235 まで減少した。ta-CN_{0.14} 膜の構造変化層の C-Csp² 化学結合割合と摩擦係数の相関係数は 0.89 であり、強い相関があった。次に、100 cycles での構造変化層の C-Csp³ 化学結合割合は 0.300 であり、3000 cycles 終了時では構造変化層の C-Csp³ 化学結合割合は 0.365 まで増加した。ta-CN_{0.14} 膜の構造変化層の C-Csp³ 化学結合割合と摩擦係数の相関係数は -0.89 であり、強い相関があった。続いて、100 cycles での構造変化層の C-Nsp² 化学結合割合は 0.241 であり、3000 cycles 終了時でも構造変化層の C-Nsp² 化学結合割合は 0.243 で変化は確認されなかった。ta-CN_{0.14} 膜の構造変化層の C-Nsp² 化学結合割合と摩擦係数の相関係数は 0.00 であり、相関はなかった。最後に、100 cycles での構造変化層の C-Nsp³ 化学結合割合は 0.159 であり、3000 cycles 終了時でも構造変化層の C-Nsp³ 化学結合割合は 0.158 で変化は確認されなかった。ta-CN_{0.14} 膜の構造変化層の C-Nsp³ 化学結合割合と摩擦係数の相関係数は 0.00 で相関はなかった。また、複数条件(ta-C 膜, ta-C_{0.09} 膜および ta-CN_{0.14} 膜)における構造変化層の C-Csp² 化学結合割合および構造変化層の分極率をすべてプロットしたグラフを図 21 に示す。構造変化層の C-Csp² 化学結合割合と構造変化層の分極率の相関は、-0.93 であり、強い相関があった。この結果より、構造変化層の C-Csp² 化学結合割合の減少に伴い、構造変化層の分極率が増加することが明らかになった。

Fig. 20 Friction coefficient of the ta-CN_{0.14} coating and volume fraction of C-Csp², C-Csp³, C-Nsp² and C-Nsp³.

Fig. 21 The relationship between polarizability of the transformed layer of 3 types of ta-CN_x coatings and C-Csp² fraction of the transformed layer.

4・3 C-Csp²結合割合の減少がもたらす物理的性質の変化：双極子モーメントからの考察

4.2 節より構造変化層の C-Csp² 結合割合を減少させることが構造変化層の分極率の増加に影響を及ぼすことが明らかになった。しかしながら、C-Csp² 結合割合の減少と分極率の増加の間の物理的関係は不明である。本節では双極子モーメントの観点から C-Csp² 結合割合の減少による分極率の増加を説明する。

分極率は双極子モーメントの大きさによって表される電子雲の大きさである。したがって、大きい双極子モーメントを持つ結合は高い分極率を有することを意味する(London, 1937)。表 2 に炭素-炭素結合間の双極子モーメントの大きさを示す(Petro, 1985)。

図 20 より摩擦試験中に C-Nsp² および C-Nsp³ の化学結合割合は一定であり、摩擦係数との相関は各々 0.00 であったことより、摩擦試験中の炭素-窒素原子間の化学結合割合は起こらないことが明らかになった。また、図 21 より N/C 比の増加に伴い C-Csp² 結合割合が減少することが明らかとなり、同様に表 1 に示す XPS を用いて測定された成膜時の ta-CN_x 膜も N/C 比の増加にともない C-Csp² 結合割合が減少したことが明らかになった。

このような C-Csp² 結合割合の減少がもたらす物理的性質の変化を考察する。C-Csp² 結合割合が減少するケースは次の 2 通りが考えられる。「窒素との新しい結合の増加」および「結合状態の変化」である。まず、「窒素との新しい結合の増加」による場合では、表 2 より、双極子モーメントの値に及ぼす結合種の影響を検討すると、炭素のみの結合 [C(sp²)-C(sp²), C(sp³)-C(sp³) および C(sp³)-C(sp²)] と比較して、窒素を含む結合種 [C(sp²)-C(sp²)-N および C(sp³)-C(sp²)-N] は大きい双極子モーメントを示す。次に、「結合状態の変化」の場合では、C-Csp² 結合割合が減少するケースは式(19)および式(20)の 2 通り考えられる。

これらより、C-Csp² 結合割合が減少する 2 つのケース(「窒素との新しい結合の増加」および「結合状態の変化」)はどちらの場合も双極子モーメントが増加する可能性があることが分かる。双極子モーメントの増加は分極率の増加を意味すると考えられる。以上の考察より、摩擦時反射分光分析その場観察より得た結果(C-Csp² 結合割合の減少に伴い、構造変化層の分極率は増加する事)は物理的にも正しい現象である事が考えられる。

Table 2 The dipole moments of the carbon-carbon bond (Petro, 1985).

Bonding type	Dipole moment [Debye]
$C(sp^2)-C(sp^2)$	0
$C(sp^3)-C(sp^3)$	0
$C(sp^3)-C(sp^2)$	0.68
$C(sp^2)-C(sp^2)-N$	3.51
$C(sp^3)-C(sp^2)-N$	3.65

4・4 潤滑油中における ta-CN_x 膜の低摩擦メカニズムの提案

3.2 節, 3.3 節, 4.1 節, 4.2 節および 4.3 節より潤滑油中における ta-CN_x 膜の低摩擦メカニズムを提案する.

図 22 に潤滑油中における ta-CN_x 膜の低摩擦メカニズムの模式図を示す. ta-CN_x 膜の低摩擦メカニズムは, 摩擦中に $C-Csp^2$ 結合割合が減少する方向 ($C(sp^2)-C(sp^2)$ [0 Debye] → $C(sp^3)-C(sp^2)$ [0.68 Debye] および $C(sp^2)-C(sp^2)-N$ [3.51 Debye] → $C(sp^3)-C(sp^2)-N$ [3.65 Debye]) に構造変化層が形成され, 構造変化層の分極率が増加することでファンデルワールス力が増加し, 油分子の物理吸着が生じたことによるものと考えられる. それに伴い, 固体接触部の荷重分担比が減少, 油膜厚さの増加により, 潤滑状態が流体潤滑側に遷移したことで ta-CN_x 膜は低摩擦を発現すると示唆された.

Fig. 22 Schematic diagram of the proposed low friction mechanism of ta-CN_x coating under PAO4 oil lubrication.

5. 結 言

本研究では, 摩擦時反射分光分析その場観察により, 潤滑油中における ta-CN_x 膜の低摩擦メカニズムを解明することを目的とした. N/C 比の違いによる油性の変化が摩擦に及ぼす影響を明らかにするために, N/C 比の異なる 3 種の ta-CN_x 膜を IBA-FAD 法で成膜した. そして, 無極性油である PAO4 潤滑油中における N/C 比の異なる 3 種の ta-CN_x 膜の摩擦時反射分光分析その場観察を行った. 摩擦時反射分光分析その場観察より得られた摩擦係数と種々のパラメータ(構造変化層の屈折率, 消衰係数, 分極率, 化学結合割合および油膜厚さ)との相関より, 低摩擦に影響を及ぼすパラメータを同定した. その結果より, 潤滑中における ta-CN_x 膜の低摩擦メカニズムを提案した. 以下に得られた主な結果を示す.

- (1) PAO4 潤滑油中における N/C 比の異なる 3 種の ta-CN_x 膜のピンオンディスク摩擦試験を行った結果, ta-C 膜の摩擦係数は 0.130 から 0.096 まで減少し, ta-CN_{0.09} 膜の摩擦係数は 0.098 から 0.073 まで減少し, ta-CN_{0.14} 膜の摩擦係数は 0.099 から 0.028 まで減少した. また, N/C 比の増加に伴い, ta-CN_x 膜の摩擦係数は減少することが明らかになった.
- (2) AFM による摩擦試験前後の表面粗さ測定の結果, N/C 比の異なる 3 種の ta-CN_x 膜の表面粗さに関して, 摩擦試験前後で算術平均粗さ R_a は 0.2 nm 程度で変化は認められなかった. また, サファイア半球側の摩擦試験前後の表面粗さに関して, 算術平均粗さ R_a は摩擦試験前後ともに 3.5 nm 程度で変化がなかった. その結果, PAO4 潤滑油中における摩擦試験前後の膜厚比は 0.86 で変化は認められなかった. 本結果より, IBA-FAD 法で成膜された ta-CN_x 膜を今回の摩擦試験条件でしゅう動させた場合, 表面粗さは摩擦係数に影響を及ぼ

さないことが明らかになった。

- (3) 油膜厚さの摩擦時反射分光分析その場観察の結果、油膜厚さと摩擦係数には-0.95の相関があった。また、油膜厚さのみから算出された ta-CN_x 膜の摩擦係数は誤差 12.2%で実験値と一致した。本結果より、油膜厚さの増加に伴い、摩擦係数が減少することが明らかになった。
- (4) 構造変化層の分極率の摩擦時反射分光分析その場観察の結果、構造変化層の分極率と油膜厚さには 0.87 の相関があった。本結果より、構造変化層の分極率の増加に伴い、油膜厚さが増加することが明らかになった。
- (5) 構造変化層の C-Csp² 結合割合の摩擦時反射分光分析その場観察の結果、構造変化層の C-Csp² 結合割合と構造変化層の分極率には-0.93の相関があった。本結果より、構造変化層の C-Csp² 結合割合の減少に伴い、構造変化層の分極率が増加することが明らかになった。
- (6) PAO4 潤滑油中における ta-CN_x 膜の摩擦時反射分光分析その場観察より、潤滑油中における ta-CN_x 膜の低摩擦メカニズムを以下に提案した。摩擦中に C-Csp² 結合割合が減少する方向に構造変化層が形成され、構造変化層の分極率が増加することでファンデルワールス力が増加し、油分子の物理吸着が生じる。それに伴い、固体接触部の荷重分担比が減少し、油膜厚さが増加した。その結果、潤滑状態が流体潤滑側に遷移することで ta-CN_x 膜は低摩擦を発現すると示唆された。

文 献

- 藤原裕之, 分光エリブソメトリー, 丸善 (2003), pp.5-6, 19, 39-44, 146-154.
- Holmberg, K., Andersson, P. and Erdemir, A., Global energy consumption due to friction in passenger cars, *Tribology International*, Vol. 47(2012), pp.221-234.
- 市村和之, 梅原徳次, 野老山貴行, 不破良雄, 眞鍋和幹, 石川健治, CN_x 膜の潤滑油中における超低摩擦メカニズムの検討, 日本機械学会 2014 年度年次大会講演論文集 (2014), Paper No. S1110603.
- 池永勝, 池永薫, DLC 膜の特徴と工業的応用, 表面技術, Vol. 53, No. 11 (2011), pp.711-714.
- Kano, M., Martin, J. M., Yoshida, K. and Bouchet, M. I. D. B., Super-low friction of ta-C coating in presence of oleic acid, Vol. 2, No. 2 (2014), pp.156-163.
- Liu, X., Yamaguchi, R., Umehara, N., Deng, X., Kousaka, H. and Murashima, M., Clarification of high wear resistance mechanism of ta-CN_x coating under poly-alpha-olefin (PAO) lubrication, *Tribology International*, Vol. 105 (2017), pp.193-200.
- London, F., The general theory of molecular forces, *Transactions of the Faraday Society*, Vol. 33 (1937), pp.8-26.
- 馬淵豊, DLC 膜の自動車部品への適用, *トライボロジスト*, Vol. 58, No. 8 (2013), pp.557-565.
- Nishimura, H., Umehara, N., Kousaka, H. and Murashima, M., Clarification of effect of transformed layer and oil film on low friction coefficient of CN_x coating in PAO oil lubrication by in-situ observation of friction area with reflectance spectroscopy, *Tribology International*, Vol. 113 (2017), pp.383-388.
- 小河雄一郎, 野老山貴行, 梅原徳次, 不破良雄, 潤滑油中における CN_x 膜の超低摩擦現象の発現, 日本機械学会論文 C 編, Vol. 75, No. 752 (2009), pp.1088-1093.
- 岡本竜也, 梅原徳次, 村島基之, 斎藤浩二, 眞鍋和幹, 林圭二, ベース潤滑油中 CN_x の摩擦界面その場反射分光分析による摩擦メカニズムの解明, *トライボロジスト*, Vol. 63, No. 11 (2018), pp.755-767.
- Petro, J., The dipole moment of the carbon-carbon bond, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 80, No. 16 (1958), pp.4230-4232.
- Robertson, J., Diamond-like amorphous carbon, *Materials Science and Engineering*, Vol. 37 (2002), pp.129-281.
- 曾田範宗, 岩波全書 192 摩擦と潤滑, 岩波書店 (1954), p.88.
- 田上裕也, 西村英典, 上坂裕之, CN_x 膜の潤滑油中における低摩擦発現に及ぼす油の粘度と油膜厚さの影響, 日本機械学会 2015 年度年次大会講演論文集 (2015), Paper No. S1110402.

References

- Fujiwara, H., Spectroscopic ellipsometry, Maruzen (2003), pp.5-6, 19, 39-44, 146-154 (in Japanese).
- Holmberg, K., Andersson, P. and Erdemir, A., Global energy consumption due to friction in passenger cars, *Tribology International*, Vol. 47(2012), pp.221-234.
- Ichimura, K., Umehara, N., Tokoroyama, T., Fuwa, Y. and Manabe, K., Discussion of super low friction mechanism of CN_x

- coating against CNx under oil, Proceedings of Annual conference on the Japan Society of Mechanical Engineers (2014), Paper No. S1110603 (in Japanese).
- Ikenaga, M. and Ikenaga, K., Properties and applications of DLC coatings, Journal of The Surface Finishing Society of Japan, Vol. 53, No. 11 (2011), pp.711-714 (in Japanese).
- Kano, M., Martin, J. M., Yoshida, K. and Bouchet, M. I. D. B., Super-low friction of ta-C coating in presence of oleic acid, Vol. 2, No. 2 (2014), pp.156-163.
- Liu, X., Yamaguchi, R., Umehara, N., Deng, X., Kousaka, H. and Murashima, M., Clarification of high wear resistance mechanism of ta-CNx coating under poly-alpha-olefin (PAO) lubrication, Tribology International, Vol. 105 (2017), pp.193-200.
- London, F., The general theory of molecular forces, Transactions of the Faraday Society, Vol. 33 (1937), pp.8-26.
- Mabuchi, Y., Applications of DLC coatings on automotive parts, Journal of Japanese Society of Tribologists, Vol. 58, No. 8 (2013), pp.557-565 (in Japanese).
- Nishimura, H., Umehara, N., Kousaka, H. and Murashima, M., Clarification of effect of transformed layer and oil film on low friction coefficient of CNx coating in PAO oil lubrication by in-situ observation of friction area with reflectance spectroscopy, Tribology International, Vol. 113 (2017), pp.383-388.
- Ogawa, Y., Tokoroyama, T., Umehara, N. and Fuwa, Y., Super low friction with CNx coating under oil lubrication, Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series C, Vol. 75, No. 752 (2009), pp.2824-2829 (in Japanese).
- Okamoto, T., Umehara, N., Murashima, M., Saito, K., Manabe, K. and Hayashi, K., The Clarification of friction mechanism in Oil Lubrication of Friction Area with Reflectance Spectroscopy, Journal of Japanese Society of Tribologists, Vol. 63, No. 11 (2018), pp.755-767 (in Japanese).
- Petro, J., The dipole moment of the carbon-carbon bond, Journal of the American Chemical Society, Vol. 80, No. 16 (1958), pp.4230-4232.
- Robertson, J., Diamond-like amorphous carbon, Materials Science and Engineering, Vol. 37 (2002), pp.129-281.
- Soda, N., Iwanami zensho publishers 192 Friction and lubrication, Iwanami zensho publishers (1954), p.88 (in Japanese).
- Tagami, Y., Nishimura, H. and Kousaka, H., Effect of viscosity and lubricant thickness for low friction of CNx coating in oil lubricated condition, Proceedings of Annual conference on the Japan Society of Mechanical Engineers (2015), Paper No. S1110402(in Japanese).