

シリコン系セラミクス/DLC 摩擦界面における超潤滑メカニズム

Superlubricity mechanisms at the sliding interface between a silicon-based ceramic and DLC

大阪公立大・工（正）*桑原 卓哉 University of Lyon（非）ユン ロン University of Lyon（非）ジャン
ミシェル マルタン University of Lyon（非）マリアイザベル デバロスブッシュ Fraunhofer IWM（非）ジ
ヤンピエトロ モラス Fraunhofer IWM（非）ミヒヤエル モゼラー

Takuya Kuwahara*, Yun Long**, Jean Michel Martin**, Maria-Isabel De Barros Bouchet**, Michael Moseler***, Gianpietro
Moras***

*Osaka Metropolitan University, **University of Lyon, Ecole Centrale de Lyon, ***Fraunhofer Institute for Mechanics of
Materials IWM, MicroTribology Center μTC

1. はじめに

窒化ケイ素 (Si_3N_4) 及び炭化ケイ素 (SiC) 等のシリコン系セラミクスは、優れた熱伝導率・力学特性を要する機械材料であり、固体潤滑材としても応用が進められている。1987年にTomizawaら[1]によって、水潤滑環境下において摩擦係数 0.01 以下の超潤滑が観察されたのを皮切りに、シリコン系セラミクスの優れた潤滑性が注目されるようになった。ここで、水潤滑における超潤滑発現メカニズムは、水分子がセラミクス表面と化学反応を起こすことで形成される高い親水性を有するシリカ層が摩擦界面に水分子膜を保持することにより流体潤滑状態が維持されるからであると考えられている。一方、我々は、グリセロールと Si_3N_4 の境界潤滑において、グリセロールのトライボケミカル反応を活用し、 Si_3N_4 表面に窒化グラフェンをその場形成することで、より過酷な環境においても超潤滑状態が発現することを明らかにした[2]。しかし、シリコン系セラミクスは乾燥大気中や真空中等の無潤滑環境では、極めて高い摩擦係数・摩耗を示す。真空中で超潤滑を示すダイヤモンドライクカーボン (DLC) とは異なり、トライボ膜が形成されない環境下での低摩擦は現在までに観察されていない。したがって、シリコン系セラミクスの無潤滑環境における低摩擦化には、例えば片側の表面を DLC 表面に置き換えることが必要となる。このとき、セラミクス表面における炭素系移着膜の形成が低摩擦化に不可欠なトライボケミカルプロセスである[3]。

本研究では、実験・表面化学分析・原子論的シミュレーションを組み合わせることで、移着膜形成のメカニズム及びその形成条件を明らかにする。材料の「塑性せん断強度」が移着膜形成を支配し、DLC の水素含有量を変化させることで制御可能であることを実験・シミュレーションの両方から示す。

2. 結果

真空中で Si_3N_4 ボールと水素含有 DLC (a-C:H) 成膜を施したスチール基板同士の往復摩擦試験を実施した。 Si_3N_4 表面は通常酸化膜で覆われていることから、酸化膜の影響を明らかにするためにガラス (SiO_2) ボールを用いた実験も実施した。また、水素含有量 36 at. % 及び 20 at. % の 2 種類の a-C:H を用いた。以下では、それぞれ a-C:H(36) 及び a-C:H(20) と記す。Hertz の最大接触圧力が 600 MPa になるように、 $\text{Si}_3\text{N}_4/a\text{-C:H}$ で 1.9 N, $\text{SiO}_2/a\text{-C:H}$ で 7.7 N の荷重を加えた。また、平均すべり速度は 0.2 mm/s とした。移着膜形成の有無を評価するために、セラミクスボール表面に対して摩擦試験前にスパッタリング処理を施した。表 1 に、X 線光電子分光 (XPS) スペクトルから得られたセラミクス表面の化学組成を示す。スパッタリングにより Si_3N_4 及び SiO_2 ボールの表面の炭素原子が消失したことがわかる。一方、酸素原子はスパッタリング後も Si_3N_4 表面に存在しており、これはバインダーあるいは酸化膜の存在に起因すると考えられる。続いて摩擦試験を行うと、 Si_3N_4 及び SiO_2 ボールの両方において、a-C:H(36) では 0.006 程度の超低摩擦が得られたのに対し、a-C:H(20) では摩擦係数は 0.7 程度まで上昇し摩耗が生じた。 Si_3N_4 と SiO_2 での違いは見られなかった。超潤滑状態の発現が観察された $\text{Si}_3\text{N}_4/a\text{-C:H}(36)$ 及び $\text{SiO}_2/a\text{-C:H}(36)$ に関して Si_3N_4 及び SiO_2 ボールの XPS 分析を行うと、炭素原子の割合の顕著な増加が見られた。これより、数 nm 程度の膜厚の炭素系膜がセラミクス表面に形成されたことを確かめられた。また、 Si_3N_4 との摩擦により a-C:H(36) 表面では N 原子が観測されたことから、移着膜形成過程において摩擦界面でのアスペリティ同士の接合及び攪拌が起こったことが分かった。

Table 1 Chemical compositions (in percent) on a Si_3N_4 and SiO_2 ball before sputtering, before sliding and after sliding against a-C:H(36) obtained from XPS analyses.

Si_3N_4	C1s	O1s	Si2p	N1s	Al2p	Ca2p	Fe2p _{3/2}
Before sputtering	36	35	13	11	2	2	1
Before sliding	2	23	32	35	2	1	4
After sliding	62	16	11	8	1	1	1
SiO_2	C1s	O1s	Si2p	Al2p	K2p	Ca2p	Na1s
Before sputtering	51	37	6	3	1	1	1
Before sliding	14	56	18	6	3	1	2

ここで実験結果に基づいて我々は、移着膜形成には（1）アスペリティ同士の接合（cold-welding）、（2）摩擦面の片方の材料内部への移動が必要であり、そのためにはせん断応力が相手材より小さいことが不可欠であると考えた。そこで、この仮説を実証することを目的として、まず各々の材料のバルクのせん断シミュレーションを実施した（図1）。シミュレーションには、密度汎関数強結合近似（DFTB）法[4]を用い、Lees-Edwards境界条件下[5]で100 m/sの一定速度でバルク材料に対してせん断を加えた。水素含有量を変えながらa-C:Hのせん断応力を評価すると、水素含有量の増加とともに塑性せん断強度が減少することが分かった。これを Si_3N_4 及び SiO_2 のせん断応力と比較すると、塑性せん断強度は28 at.%及び35 at.%水素含有したa-C:Hと同程度である。また、a-C:H中への酸素・窒素等の不純物の混入は、a-C:Hのせん断応力をさらに減少させる。

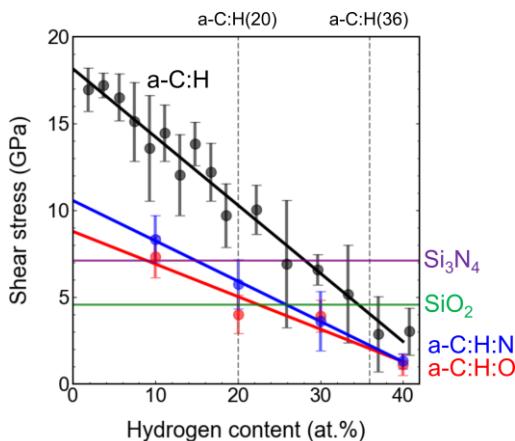


Figure 1 Plastic shear strength of a-C:H (black) as a function of the hydrogen content and its comparison with Si_3N_4 (purple) and SiO_2 (green). The shear stress is calculated from 100-ps SCC-DFTB MD simulations with the Lees-Edwards boundary conditions at an external pressure of 5 GPa using a Berendsen barostat and a temperature of 300 K using a Peters thermostat. A shear speed of 100 m s⁻¹ is imposed the x direction. The error bars represent standard errors of the means.

さらに、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{a-C:H}$ 及び $\text{SiO}_2/\text{a-C:H}$ の摩擦シミュレーションを行ったところ、水素含有量30–50 at.%においてa-C:Hのセラミック表面での移着膜の形成が観察された。水素含有量の低下は強固な2つの材料同士のcold-weldingを引き起こす。しかし、a-C:Hのせん断応力がセラミクスより大きいことからせん断はセラミクス内部へと移動する。これにより、a-C:Hのセラミクス表面への移着は阻害される。一方、水素含有量が極めて大きくなると、a-C:H表面のダングリングボンドは水素により終端されcold-weldingが阻害される。結果として、せん断は2つの材料間に局在化され、移着膜の形成は起こらない。以上より、移着膜形成における塑性せん断強度の重要性及びa-C:H表面の水素含有量の制御により移着膜形成並びに超潤滑現象を制御する指針が示された。

3. おわりに

本研究で示したメカニズムは他材料（SiCやスチール）への適用可能であることを既に示しており、「塑性せん断強度」をシミュレーションより求めることによりあらゆる摩擦界面における移着膜形成プロセスが予測できると考える。また、得られた知見は、a-C:Hの水素含有量に関して深さ方向に対して勾配を与えることにより、DLC自体の優れた力学特性を維持したまま所望の膜厚の移着膜を形成できることを示唆している。炭素系移着膜の化学構造に関しては、a-C:Hのせん断による塑性変形及び低摩擦面の自己生成プロセス[6]に帰着すると考えられる。

文献

- [1] H. Tomizawa and T. E. Fischer, *E Trans.* **30**, 41 (1987).
- [2] Y. Long, T. Kuwahara, M.-I. De Barros Bouchet, A. Ristić, N. Dörr, T. Lubrecht, L. Dupuy, G. Moras, J. M. Martin, and M. Moseler, *ACS Appl. Nano Mater.* **4**, 2721 (2021).
- [3] J. Fontaine, T. Le Mogne, J. L. Loubet, and M. Belin, *Thin Solid Films* **482**, 99 (2005).
- [4] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, Th. Frauenheim, S. Suhai, and G. Seifert, *Phys. Rev. B* **58**, 7260 (1998).
- [5] A. W. Lees and S. F. Edwards, *J. Phys. C Solid State Phys.* **5**, 1921 (1972).
- [6] T. Kuwahara, Y. Long, M.-I. De Barros Bouchet, J. M. Martin, G. Moras, and M. Moseler, *Coatings* **11**, 1069 (2021).