

# DLC 膜を用いた面接触型摩擦システムにおける窒素雰囲気下の低摩擦発現条件

## Necessary Conditions for Low-Friction in Planar Contact Tribosystems with Diamond-Like Carbon Coatings under Nitrogen Gas Environment

イーグル工業(正)\*伊藤 将    イーグル工業(正)國崎 佑介    イーグル工業(非)加藤 雅史  
東北大・工(正)厨川 和哉    東北大・工(正)足立 幸志

Tasuku Ito\*, Yusuke Kunisaki\*, Masafumi Kato\*, Kazuya Kuriyagawa\*\*, Koshi Adachi\*\*

\*Eagle Industry Co., Ltd., \*\*Tohoku University

### 1. 緒言

ダイヤモンドライクカーボン (Diamond-Like Carbon, DLC) 膜の一種である窒化炭素 (Carbon Nitride,  $\text{CN}_x$ ) 膜および水素含有窒化炭素 (Hydrogenated Carbon Nitride,  $\text{CN}_x\text{H}$ ) 膜は、窒素雰囲気における窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) ボールとのしゅう動において 0.05 以下の低摩擦を発現する<sup>1)</sup>。低摩擦が発現する際、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  の摩擦面に自己形成される厚さ 5 nm 程度の炭素質のトライボレイヤの形成が超低摩擦発現の鍵であると考えられている<sup>2)</sup>。このようなトライボ化学反応を利用したシステムは低摩擦とナノオーダーの摩耗が両立でき、機械損失の低減およびシール面すき間の維持が容易となる。そのため、ガス環境におけるメカニカルシールへの応用が期待できる。従来ガス環境下におけるメカニカルシールの低摩擦とシール性の維持は、カーボンを代表とする軟質材の低せん断性となじみ性で成り立っており、シール型面接触系におけるトライボ化学反応を制御した報告は見当たらない。そこで、本研究では面接触の試験系における窒素雰囲気中の酸素濃度に着目した低摩擦発現条件を報告する。

### 2. 実験方法

乾燥窒素中 (<0.5 %RH) において、酸素濃度を制御可能なリング-オン-リング摩擦試験およびボール-オン-ディスク摩擦試験を実施した。窒素ガス中の酸素濃度および相対湿度は、ガスの循環経路中にある酸素濃度計および露点計によりそれぞれ測定した。リング-オン-リング摩擦試験におけるリング試験片には、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  およびイオン化蒸着法により水素含有 DLC 膜を成膜した炭化ケイ素 (SiC) を用い、面圧と平均すべり速度は、それぞれ 0.1 MPa, 100 mm/s とした。ボール-オン-ディスク摩擦試験におけるボール試験片には  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (直径 5 mm)、ディスク試験片にはイオン化蒸着法により水素含有 DLC 膜を成膜した SiC を用い、荷重とすべり速度は、それぞれ 1.0 N, 100 mm/s 一定とした。

### 3. 実験結果および考察

3 種類の酸素濃度における  $\text{Si}_3\text{N}_4$  シールリングと DLC の摩擦特性を Fig. 1 に示す。窒素中酸素濃度の違いによって摩擦挙動が変化し、1700 ppm の際に最も低い 0.05 以下の摩擦係数を発現することが分かる。このことから、窒素中酸素濃度を制御することで、面接触において低摩擦を発現することが期待される。

次に、Fig. 1 の実験で観察された  $\text{Si}_3\text{N}_4$  シールリングの光学顕微鏡像を Fig. 2 に示す。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  シールリングしゅう動痕の様相は酸素濃度で異なり、8.5 ppm では移着物がしゅう動面内全体 (Fig. 2 (a)) に、1700 ppm では移着物が部分的 (Fig. 2 (b)) に確認され、200000 ppm ではしゅう動面内に移着物が確認されない (Fig. 2 (c))。続いて、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  シールリングしゅう動痕のラマン分光分析結果を Fig. 3 に示す。DLC 由来と考えられる炭素系のラマンスpekトルが認められ、酸素濃度の違いにより炭素層のスペクトルの有無とその形状が異なることが分かる。最小の摩擦係数を示す酸素濃度 1700 ppm では、超低摩擦発現界面として認識される DLC 初期構造から変質した炭素構造<sup>1), 2)</sup>のスペクトルが確認される。一方、それよりも低い酸素濃度となる 8.5 ppm では、真空環境における摩擦上昇後の摩擦面<sup>3)</sup>と同様、DLC 初期構造に近いスペクトルが確認される。一方、酸素濃度 200000 ppm においては、炭素層のスペクトルは確認されない。

これらの結果は、窒素中酸素濃度が摩擦界面の形成に影響を及ぼすことを示しており、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  への炭素層の移着およびトライボ化学反応に起因した炭素の構造変化への雰囲気中酸素の寄与を明示している。そこで Fig. 2 および Fig. 3 を基に、炭素の移着の有無および移着した炭素層の DLC 初期構造からの構造変化の有無により、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  のしゅう動痕を以下の 3 つの Type に定義する。

Type I : DLC 初期構造に近い炭素層の移着

Type II : DLC 初期構造から構造変化した炭素層の移着

Type III :  $\text{Si}_3\text{N}_4$  への炭素層の移着は確認されない

窒素中における点接触の先行研究において、酸素が DLC 相手材の摩擦界面形成に影響を及ぼすことが示唆されており<sup>1)</sup>、面接触においても酸素は上記の Type の遷移に影響を及ぼす要因の一つであると考えられる。そこで上記の Type 分けを用いて、窒素中において酸素濃度が平均摩擦係数 (すべり距離 600~700 m における摩擦係数の平均値) に及ぼす

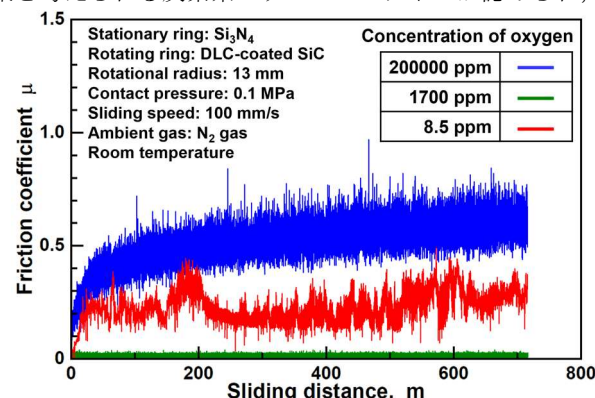


Fig. 1 Friction properties of DLC slid against  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ring under three different oxygen concentration in nitrogen atmosphere

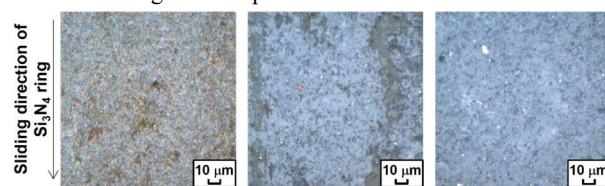


Fig. 2 Optical images of worn surface of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  rings under three different oxygen concentration in nitrogen atmosphere

影響を Fig. 4 に示す。ここで、摩擦面に及ぼす酸素の影響を確認するため、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  シールリングとは摩擦面への雰囲気ガスの供給され方が異なる  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ボールおよびシール形状のリング摩擦面に放射状の等配溝を付与した  $\text{Si}_3\text{N}_4$  リングを用いて摩擦特性を確認した。これら 3 種類の接触形態の摩擦面が、いずれも Type I~III の 3 つの摩擦形態に分類され (Fig. 4 (a), (b)), 面接触の低摩擦発現に Type II が有効であると言える。またいずれの接触形態においても、酸素濃度が Type の遷移に影響を及ぼすことが分かる。このことから、最適な酸素濃度が DLC 膜を用いた低摩擦発現のための必要条件であると言える。異なる接触状態における酸素濃度が摩擦係数に及ぼす影響を以下に示す。まず点接触 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$  ball/DLC) と面接触 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$  ring (Seal)/DLC) の結果を比較すると (Fig. 4 (a)), Type I から Type II に遷移する酸素濃度は、面接触では点接触より一桁以上大きい。一方、Type II から Type III に遷移する酸素濃度は面接触でも点接触とほぼ同程度 (約 7000 ppm) である。また点接触と面接触の摩擦係数を比較すると、同じ Type III であるにも関わらず、面接触では点接触よりも一桁高い摩擦係数を示す。次に、溝なし ( $\text{Si}_3\text{N}_4$  ring (Seal)/DLC) および溝つき ( $\text{Si}_3\text{N}_4$  ring (Groove)/DLC) の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  リングの結果を比較すると (Fig. 4 (b)), Type I から Type II に遷移する酸素濃度は、雰囲気中ガスがしゅう動面に供給されやすい溝つきの  $\text{Si}_3\text{N}_4$  リングを用いた場合に、より低い値となる。一方、Type II から Type III に遷移する酸素濃度は、溝の有無によらずに同程度 (約 7000 ppm) となる。面接触における両者の摩擦係数を比較すると、Type III における摩擦係数は、溝の有無によらずにほぼ同程度である。

これらを整理すると、低摩擦を発現するためのトライボ化学反応が起きる酸素濃度領域は接触形態により異なり、摩擦面にガスが供給されやすいほど低い酸素濃度まで低摩擦を発現する傾向を示す一方、接触状態によらずに同程度の高酸素濃度まで低摩擦を示すと言える。加えて、そのような低摩擦を発現しない場合、面接触の摩擦係数は点接触より一桁高い。

本実験で示された、低摩擦界面形成のための最適酸素濃度の存在は、低摩擦界面形成における酸素の役割を明示しており、面接触における摩擦メカニズム解明のための重要な知見であると言える。すなわち、面接触において低摩擦を発現させるためには、DLC 相手材への炭素の移着および炭素の構造変化に及ぼす酸素の効果に着目することが重要であると考えられる。加えて、面接触において点接触と同様のトライボ化学反応が発生しても、低摩擦を発現しない場合に点接触と比較して一桁高い摩擦係数となるため、この原因の追究が科学的にも工学的にも重要であると言える。

#### 4. 結言

乾燥窒素雰囲気において、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  および水素含有 DLC 膜を用いたリング-オン-リング試験およびボール-オン-ディスク試験を行った。以下に示す主要な結果は、トライボ化学反応を利用したシステムのメカニカルシールへの応用展開の可能性を示唆している。

1. 面接触において、点接触と同様のトライボ化学反応が起き、摩擦係数 0.05 程度の低摩擦を発現し得る。
2. 面接触と点接触のいずれにおいても、窒素中酸素濃度が低摩擦発現のための必要条件であり、低酸素濃度における  $\text{Si}_3\text{N}_4$  に移着した炭素層の構造変化の有無および高酸素濃度における DLC 相手材  $\text{Si}_3\text{N}_4$  への炭素の移着の有無が窒素中酸素濃度により変化する。また、摩擦面にガスが供給されやすいほど低い酸素濃度で低摩擦を発現する傾向を示す一方、高酸素濃度側においては接触状態によらずに同程度の酸素濃度まで低摩擦を示す。

#### 文献

- 1) N. Yamada, T. Watari, T. Takano, K. Adachi, Tribology Online, 11, 2 (2016) 308-319.
- 2) 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, (2014) 308-309.
- 3) K. Kuriyagawa, K. Adachi, Tribology Online, 19, 1 (2024) 62-73.

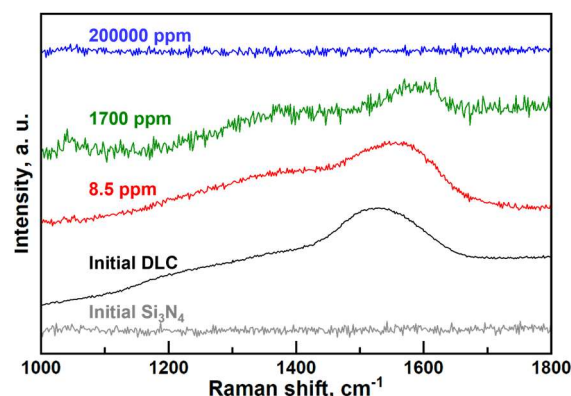
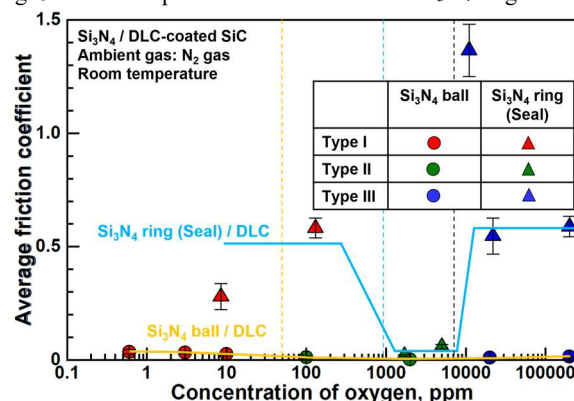
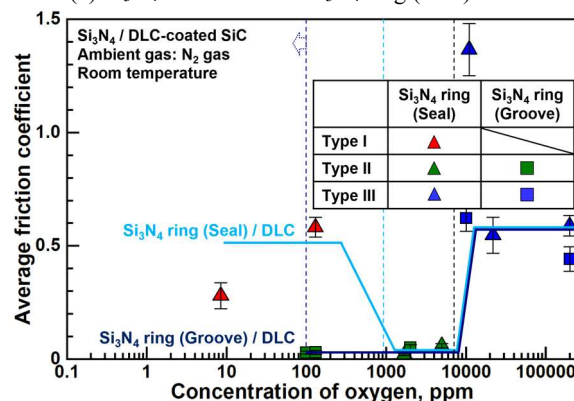


Fig. 3 Raman spectra of worn surface of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  rings



(a)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ball/DLC and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ring (Seal)/DLC



(b)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ring (Seal)/DLC and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ring (Groove)/DLC

Fig. 4 Effect of concentration of oxygen on average friction coefficient in nitrogen atmosphere; (a)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ball/DLC and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ring (Seal)/DLC; (b)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ring (Seal)/DLC and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ring (Groove)/DLC