

博士論文

水潤滑における DLC 膜およびサーメット溶射皮膜の  
トライボ性能に関する研究

平成 29 年 3 月

張 超群

岡山大学大学院

自然科学研究科

## 目次

第1章 序論.....	1
1.1 緒言.....	1
1.2 水潤滑の実用性に関する事業.....	3
1.3 本研究の目的.....	6
1.4 本論文の構成.....	6
第2章 滑り摩擦・摩耗試験装置および試験方法.....	9
2.1 はじめに.....	9
2.2 試験装置および試験方法.....	9
2.2.1 試験装置.....	9
2.2.2 試験方法.....	10
2.3 測定方法および測定装置.....	12
2.3.1 摩擦・摩耗量の測定方法.....	12
2.3.2 表面特性の観察.....	12
2.3.3 表面硬度の測定方法.....	14
第3章 水潤滑下における未成膜材料の摩擦・摩耗挙動評価.....	16
3.1 はじめに.....	16
3.2 試験材料.....	16
3.3 摩擦挙動.....	16
3.4 摩耗挙動.....	17
3.5 小結.....	26
第4章 水潤滑下における DLC 膜の摩擦・摩耗挙動.....	27
4.1 はじめに.....	27
4.2 DLC 膜.....	27
4.2.1 DLC 膜について.....	27
4.2.2 本研究に使用した DLC 膜の特徴.....	31
4.3 水潤滑下における DLC 膜の摺動試験結果.....	33
4.3.1 DLC 膜の摩擦挙動.....	33
4.3.2 DLC 膜の摩耗挙動.....	46
4.4 小結.....	67
第5章 DLC 膜の摩擦・摩耗特性に及ぼす機械特性の影響.....	68
5.1 はじめに.....	68
5.2 DLC 膜の表面濡れ性.....	68
5.2.1 濡れ性の評価方法.....	68
5.2.2 DLC 膜の接触角.....	68
5.3 DLC 膜の摩擦・摩耗挙動に及ぼす表面濡れ性の影響.....	70

5.3.1	DLC 膜の摩擦挙動に及ぼす表面濡れ性の影響.....	70
5.3.2	DLC 膜の摩耗挙動に及ぼす表面濡れ性の影響.....	71
5.4	DLC 膜の表面硬度および弾性率の検討.....	72
5.4.1	表面硬度の測定方法.....	72
5.4.2	DLC 膜の硬さおよび弾性率.....	73
5.5	DLC 膜の摩擦・摩耗挙動に及ぼす表面硬度および弾性率の影響.....	77
5.5.1	DLC 膜の摩擦挙動に及ぼす表面硬さおよび弾性率の影響.....	77
5.5.2	DLC 膜の摩耗挙動に及ぼす表面硬さおよび弾性率の影響.....	78
5.6	小結.....	80
第6章	水潤滑下におけるサーメット溶射皮膜の摩擦・摩耗挙動.....	81
6.1	はじめに.....	81
6.2	サーメット溶射皮膜.....	81
6.2.1	サーメット溶射皮膜の特徴.....	81
6.2.2	初期表面性状.....	85
6.2.3	断面 SEM 観察および元素分析.....	88
6.3	水潤滑下におけるサーメット溶射皮膜の摺動試験結果.....	94
6.3.1	サーメット溶射皮膜の摩擦挙動.....	94
6.3.2	サーメット溶射皮膜の摩耗挙動.....	110
6.4	考察.....	130
6.5	小結.....	138
第7章	サーメット溶射皮膜の摩擦・摩耗特性に及ぼす機械特性の影響.....	139
7.1	はじめに.....	139
7.2	サーメット溶射皮膜の表面濡れ性.....	139
7.3	サーメット溶射皮膜の摩擦・摩耗挙動に及ぼす表面濡れ性の影響.....	141
7.3.1	サーメット溶射皮膜の摩擦挙動に及ぼす表面濡れ性の影響.....	141
7.3.2	サーメット溶射皮膜の摩耗挙動に及ぼす表面濡れ性の影響.....	142
7.4	サーメット溶射皮膜の表面硬度.....	143
7.4.1	サーメット溶射皮膜の硬さの測定方法.....	143
7.4.2	サーメット溶射皮膜の硬さ.....	144
7.5	サーメット溶射皮膜の摩擦・摩耗挙動に及ぼす表面硬度の影響.....	145
7.5.1	サーメット溶射皮膜の摩擦挙動に及ぼす表面硬度の影響.....	145
7.5.2	サーメット溶射皮膜の摩耗挙動に及ぼす表面硬度の影響.....	145
7.6	小結.....	147
第8章	結論.....	148
	参考文献.....	151
	謝辞.....	158

## 第1章 序論

### 1.1 緒言

機械システムの環境負荷低減，省エネルギー化，省資源化は永続的な研究課題であり，いわゆる先進国以外の国々が先進国なみの生活水準を指向している現状では一層の努力が必要である．そして，この問題は，これまでエネルギーと資源を大量消費し，環境を汚染してきた先進国が取りかからなければならないものであり，ライボロジーも前述の課題に直結する分野である[1, 2]．これまで多くの研究が行われてきた，中でも潤滑油の代わりに水で潤滑することは，耐環境，省資源の観点から，また食品機械など対人毒性の観点からも究極の潤滑システムとして実用化が切望されている．しかし，水は粘度が低く，金属材料に境界膜を作りにくい上，腐食させるなど，おおよそ従来の機械を潤滑する流体として適していない．一方，水ポンプや水力発電用タービン，船尾管軸受など，水環境で稼働する機械では，水潤滑システムは既に実用化されている[3, 4]．従って，素材表面の性質を高めるために行われる表面処理が必要になる．その中で硬質被膜は一つの選択肢と考えられる．本研究では DLC 膜およびサーメット溶射被膜を水環境下で耐摩耗性，低摩擦性，耐腐食性が求められる摺動機械要素への適用することを目的として，水潤滑下での摺動試験を行い，そのトライボロジー特性を評価している．さらに，硬質被膜の硬度，弾性率，ぬれ性などの機械的性質の観点から水潤滑下における硬質被膜の摩擦・摩耗挙動を考察し，水潤滑下における機能性被膜設計の考え方を示している．

DLC 膜について，Diamond-Like Carbon 膜の略称であり，ダイヤモンドと似た物性をもつ，水素を含むアモルファスなカーボン膜のことであり，アモルファスとは非結晶という意味で，ダイヤモンドの結晶構造とグラファイトの結晶構造が無秩序に入り混じった，はっきりとした結晶構造を持たない構造をしているものである．DLC 膜はダイヤモンドやグラファイトとは異なり，決まった結晶構造を持っていないが，すなわち，ダイヤモンド構造に対応する  $sp^3$  結合の領域とグラファイト構造に対応する  $sp^2$  構造の領域が混在しており，さらに水素との結合を含んでいるために全体としては特定の結晶構造を持たないアモルファス構造となっているものと考えられる[5, 6]．DLC 膜の優れた特長は，高硬度のほか，低摩擦性，耐摩耗性，耐食性，化学的安定性などで，特にトライボロジー特性に優れている．DLC 膜はダイヤモンドの自立膜を開発する際の副産物として生まれたと言われている．炭素から合成されるダイヤモンド，グラファイトは結晶構造を有するが，DLC 膜はアモルファス構造である点が大きく異なる．また， $200^{\circ}\text{C}$ 程度の低温で形成できる点が，通常の PVD 膜に比べ非常に優位である[7, 8]．耐摩耗性，耐食性，化学的安定性などの特徴を持ち，機械要素などにも近年利用されている[9, 10]．DLC 膜に着目し，水潤滑への適用が期待されている

[11, 12].

サーメット溶射被膜について、クロムめっきに代わる表面改質として HVOF (High Velocity Oxygen Fuel) によるサーメット溶射皮膜である[13]. サーマット (Cermets) とは、セラミックス (Ceramics) と金属 (Metal) における各語句の前半部から成る造語であり、これらを複合させた材料である。サーメット溶射とは、金属とセラミックスの粉末を高温下で熔融状態とし、高速で対象材料に吹き付けることで成膜する硬質皮膜の一つであり、金属材料の特徴である靱性やセラミックスの特徴である耐摩耗性等を付与できる。また、溶射する対象となる材料を金属やセラミックスなど幅広く選択できること、成膜速度が速く膜厚な皮膜を形成できる等、様々な利点があることから、鉄鋼用圧延ロールや航空機エンジン用軸受、船舶エンジン用ピストンリングなど、耐食性や耐摩耗性、耐熱性等を要求される箇所において産業的に幅広く利用されており[14, 15, 16]. クロムめっきより耐摩耗性が良い結果となったという報告例もある[17, 18]. また、セラミックス材料として WC がよく用いられるが、原料となるタングステン鉱石の埋蔵量は少数の産出国に偏っており、経済的戦略により価格が高騰していることから、安価で資源豊富な鉄系材料と複合させるサーメット技術は、W の使用量を大幅に低減することができることから WC バルク焼結体の代替としての期待もある。

サーメット溶射皮膜の特性は、使用するセラミックス材料と金属材料の種類や、その成分比などが影響を及ぼすサーメット溶射では、金属材料として Co, Cr, Ni などがよく用いられる。Co は WC などのセラミックスに対する固溶度が大きく、ぬれ性も良いため、セラミックス粒子の接合材として機能する。腐食環境下で使用される場合は Ni や Cr が耐食性の向上を目的として含有されることが多い[19]. 溶射皮膜の無潤滑下や高温環境下における試験において、粉末材料の粒度や延性等を考慮する必要があることが報告されていることから、粉末設計は溶射皮膜において非常に重要である[10, 21, 22].

溶射皮膜の水潤滑下への適用も検討されているが、摩擦・摩耗挙動に関しては WC-NiCr 溶射皮膜を成膜後、再加熱をすることで溶射皮膜の水潤滑下での耐摩耗性が向上したという報告がある[23, 24]. 鉱山水環境下で WC-Co 系溶射皮膜の耐食性・耐摩耗性を調査した報告もある。粉末材料の成分比や用いる金属材料の違い、粉末粒度が溶射皮膜の水潤滑下での摩擦摩耗挙動に及ぼす影響に関する報告例は少ない。

## 1.2 水潤滑の実用性に関する事業

### 木質系バイオマス現状

環境問題対策の一つとしてバイオマスの利用が挙げられる。2002年1月「新エネルギー促進法」の改正，同年12月の「バイオマス・ニッポン総合戦略」策定以降，バイオマスの研究，利活用がより活発化している。バイオマスの定義は各分野によって解釈が異なり，厳密な定義はない。現状，日本においてバイオマスは「化石資源由来製品を除き，動植物に由来する有機物でエネルギー源として利用可能なもの」とされており，農作物，木材などの農林水産資源，パルプスラッジ，黒液などの有機性産業廃棄物，古紙，家庭ごみなどの一般都市ごみなど多岐に渡る[25]。中でも，森林を起源とするものは「木質系バイオマス」に分類され，間伐材や林地残材，低質広葉樹林など木材そのものとしての利用価値が低い，あるいは利用価値の無いものを利用できることから利活用法が注目されている。現在，主に発電事業に利用されており，基礎的な事業化体系が確立されつつあり，岡山県真庭市においても木質系バイオマスを利用した事業に向けた計画が進められ，関連する研究が数多く行われている[26]。

### 木質系バイオマスについて

バイオマス(biomass)=バイオ(bio)は生物を，マス(mass)は量を意味し，バイオマスは元来生態学の分野で生物量，もしくは生物現存量を表す用語である。生態学の用語の範囲を超え，「エネルギー源としての生物資源」の意味も含むようになったのは，石油ショック以後，代替エネルギーの推進が強く提唱されてからといわれる。バイオマスの定義については，「太陽エネルギーを蓄えた種々な生物体の総称」，「樹木の全部またはその一部を通常はチップにして得られる木産物質」などがあり，厳密な定義はされていない。本研究では「樹木の全部またはその一部を通常はチップにして得られる木産物質」と定義している。

木質バイオマスの成分；木材はセルロース，ヘミセルロース及びリグニンの3つの主要な化合物から成り立っている。木材の主成分は多糖類であるセルロース分子が作るミクロフィブリル(約50%)やヘミセルロース(含キシラン，グルコマンナン，約20%)，リグニン(広葉樹約20%，針葉樹約30%)を主成分とし，副成分としてテルペン，タンニン，リグナン等を含む細胞組織からなり，複雑で緻密かつ強靱な構造を成している。骨格となる長鎖状のセルロースは木材に強さやしなやかさをもたらし，網目状のリグニンは細胞を接着させながら硬さ，曲げ強さを与える。分岐状のヘミセルロースはセルロースとリグニンを結びつける機能を受け持っている。これらは自然界では化学分解の難しい成分として知られる。

セルロース：セルロースはブドウ糖が脱水重合して生成する化合物であり，10,000個程度のブドウ糖が繋がったものである。木材の細胞壁の主要構成成分である。木材の強度はこれによって保たれている。冷水にも熱水にも，汎用有機溶媒にも溶けない「セルロース溶剤」としていくつかの溶剤が見出されている。また，誘導体化により

溶媒溶解性を付与することもできる。また、セルロースは非常に安定で、酸や塩基に対して強い抵抗を示す。セルロースの分解には硫酸や塩酸が用いられるほか、酵素のセルラーゼが用いられる。リグニンと結合したセルロースは単独状態よりもさらに化学的に安定であるため、分解は非常に困難であり、工業的な利用を妨げている。

ヘミセルロース；次にヘミセルロースであるが、これは幾つかの多糖の混合物であり、また木材によって成分が大きく異なる。例としてグルコマンナンやグルクロノキシランなどがある。基本的には糖の重合体であるので加水分解や発酵によって糖とし、利用される場合が多い。ヘミセルロースは植物細胞壁に含まれる、セルロースを除く水に対して不溶性の多糖類の総称植物の細胞壁でリグニンやセルロースと共に複合体を形成しており、その存在比は植物によって異なるがおおよそ30%前後である。

リグニン：最後にリグニンについてであるが、これは p-プロピルフェノールが重合した構造を持つ化合物で、ところどころメトキシ基が結合している。フェノール同士の結合は不規則で多様であり、樹種による差異はあまりないといわれている。リグニンは水素添加などによって分解することで種々のフェノール類を生成する性質があり、このことは研究がかなり進んでいるものの、工業的には生産されていない。また、これをプラスチックの原料とする研究もある。

リグニンは木材中の 20%-30%を占めており、高等植物では生育に伴い、道管、仮道管、繊維などの組織でリグニンが生産される。生産されたリグニンはヘミセルロースと同じくセルロースマイクロフィブリルに付着していく。まず細胞間層で堆積が始まり、徐々に一次壁、二次壁へと沈着する。同時にヘミセルロースも堆積し、木化してゆく。構造はランダムでアモルファスである。木部の組織はリグニン構造だけ残存して殆どの細胞は死細胞となり、通導、樹体支持を担う、腐朽食害への抵抗性を有する。

バイオマスタウン真庭～実証実験とその検証～、地域の特色；真庭市は北部に中国山地を構成する蒜山三座をはじめ、1000m を越す山々が連なり、その裾野に蒜山高原が開け、中部は山岳地帯、南部は平地という木材の育成に適した地形となっている。真庭市の林業、木材業の概要として、山林面積は 65,778m<sup>2</sup> (平成 18 年) で市の面積の約 8 割に及ぶ。また、そのうち市有林は 11857ha で、国有林は 7073m<sup>2</sup>である。人工林の割合は 61%で、うちヒノキが約 70%だ。このヒノキは「美作桧」というブランドである。また、木材産業の集散地としては、原木市場が 3 市場、製材所が約 30 社存在する。真庭市の原木市場は、取扱量約 11 万 m<sup>3</sup>で、岡山県内における素材生産量が約 33 万 m<sup>3</sup>なので 3 分の 1 を占めている。製材所では、原木仕入量が約 20 万 m<sup>3</sup>、製材品出荷量約 12 万 m<sup>3</sup>と、製造業生産額の 25%を占めていることになる。

バイオマスリファイナリー事業の推進：バイオマスリファイナリーとは、再生可能な資源であるバイオマスを原料にして、複数の工程で効率的に利用することによりその付加価値を高め、バイオマス全体を余すところなく、経済的に物質やエネルギーとして利用するトータルシステムである[25]。真庭市バイオマスリファイナリー事業推

進協議会バイオマスリファイナリー事業の創出のため、民間の発意により、研究機関、大学、企業、国、県や関係団体から構成される官民共同で、平成 22 年 6 月に設立された。製品の高付加価値化により、売価の低いエネルギー利用等の経済向上を狙っている[26]。真庭バイオマスラボ：バイオマスリファイナリーの共同研究、バイオマス関連の人材育成、バイオマス産業創出の拠点として、岡山県との共同設置により平成 22 年 4 月 16 日に開所した。森と人が共生する SMART 工場モデル実証事業を目的とし、平成 22～26 年度にかけて岡山県を中核機関とし実施されている。クリーンなエネルギーを活用しつつ、林地残材等から革新的新素材「ナノファイバー」を製造する技術を開発し、「真庭バイオマス集積基地」での生産システム化を図り、サステイナブルな林工一体型「SMART 工場」モデルを構築。林業者や住民等との一体的な地域システム化を目指している。

#### 水潤滑下に木質系バイオマスの微粉碎装置モデル

木質バイオマスの加工工程、図 1.1 に間伐材から木質系バイオマスへの加工工程を示している。まず、林地残材が集積基地に運ばれ、木材破砕機により厚み 10mm 程度の木質チップに加工される。その後、分解しやすくするため水熱処理という高温、高圧の加工を行う。次に、荒粉碎機で数十～数百  $\mu\text{m}$  まで荒粉碎を行う。荒粉碎後、バイオプラスチックなどに使用することができるように粒径をさらに小さくするため、微粉碎装置で数 100nm 程度まで微粉碎される。



Fig.1.1 The pulverization process of woody biomass

出典：<http://www.pref.okayama.jp/sangyo/sangyo/greenbio/smart/>

微粉碎装置モデル、図 1.2 に木質系バイオマスの微粉碎工程で使用する微粉碎装置のモデルを示している。動力はベルトを介して微粉碎部へ接続する軸へ伝えられる。螺旋状の部分に荒粉碎後のバイオマスを投入すると、軸の回転に伴い微粉碎部へ運ば

れる。微粉碎部では右側の円盤が軸に伴い回転し、固定されている左側の板とのせん断により微粉碎されている。微粉碎されたバイオマスは左の板の中を通過して回収される。微粉碎部の要求性能としては、耐摩耗性、防錆性、生産性、低コストが挙げられる。

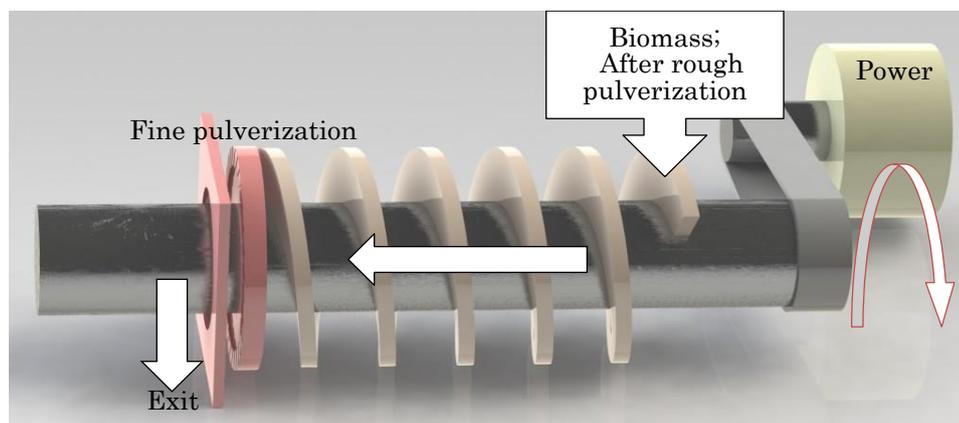


Fig.1.2 Schematic view of test apparatus

出典：<http://www.pref.okayama.jp/sangyo/sangyo/greenbio/smart/>

### 1.3 本研究の目的

本研究では DLC 膜およびサーメット溶射被膜を水環境下で耐摩耗性、低摩擦性、耐腐食性が求められる摺動機械要素への適用することを目的として、水潤滑下での摺動試験を行い、そのトライボロジー特性を評価している。さらに、硬質被膜の硬度、弾性率、ぬれ性などの機械的性質の観点から水潤滑下における硬質被膜の摩擦・摩耗挙動を考察し、水潤滑下における機能性被膜設計の考え方を示している。

### 1.4 本論文の構成

本論文は 8 章からなっている、図 1.3 にその構成を示している。

第 1 章「序論」では、トライボロジーの定義と水潤滑下における硬質皮膜の摩擦・摩耗について触れ、水潤滑における硬質皮膜の実用性に関する研究について述べ、水潤滑下の問題点について触れ、水潤滑下における硬質皮膜の必要な特徴についての基本的認識を述べ、それを踏まえて本研究の指針を示している。本研究の目的を述べている。

第 2 章「水潤滑下の滑り摩擦摩耗試験装置および試験方法」では、本研究で使用した摩擦・摩耗試験装置について、本装置の特徴、性能について述べている。

第3章「水潤滑下における非成膜金属材料の摩擦・摩耗挙動評価」では、水潤滑下に非成膜金属材料の摩擦・摩耗特性について述べ、優れた摩擦・摩耗特性の非成膜金属材料を母材に使用されることについて述べている。

第4章「水潤滑下における DLC 膜の摩擦・摩耗挙動」では、水潤滑下における DLC 膜の摩擦・摩耗特性を検討し、水潤滑下における DLC 膜の摩擦・摩耗挙動について述べたものである。

第5章「DLC 膜摩擦・摩耗特性に及ぼす機械特性の影響」では、DLC 膜の硬度、弾性率、ぬれ性などの機械的特性を調べ、水潤滑下における DLC 膜の摩擦・摩耗挙動に及ぼす機械特性の影響について述べたものである。

第6章「水潤滑下におけるサーメット溶射皮膜の摩擦・摩耗挙動」では、水潤滑下における溶射皮膜の摩擦・摩耗特性を検討し、水潤滑下における溶射皮膜の摩擦・摩耗挙動について述べたものである。

第7章「サーメット溶射皮膜の摩擦・摩耗特性に及ぼす機械特性の影響」では、水潤滑下における溶射皮膜の摩擦・摩耗特性を検討し、水潤滑下における溶射皮膜の摩擦・摩耗挙動に及ぼす機械特性の影響について述べたものである。

第8章「結論」では、本研究において得られた結論について各項目に述べている。

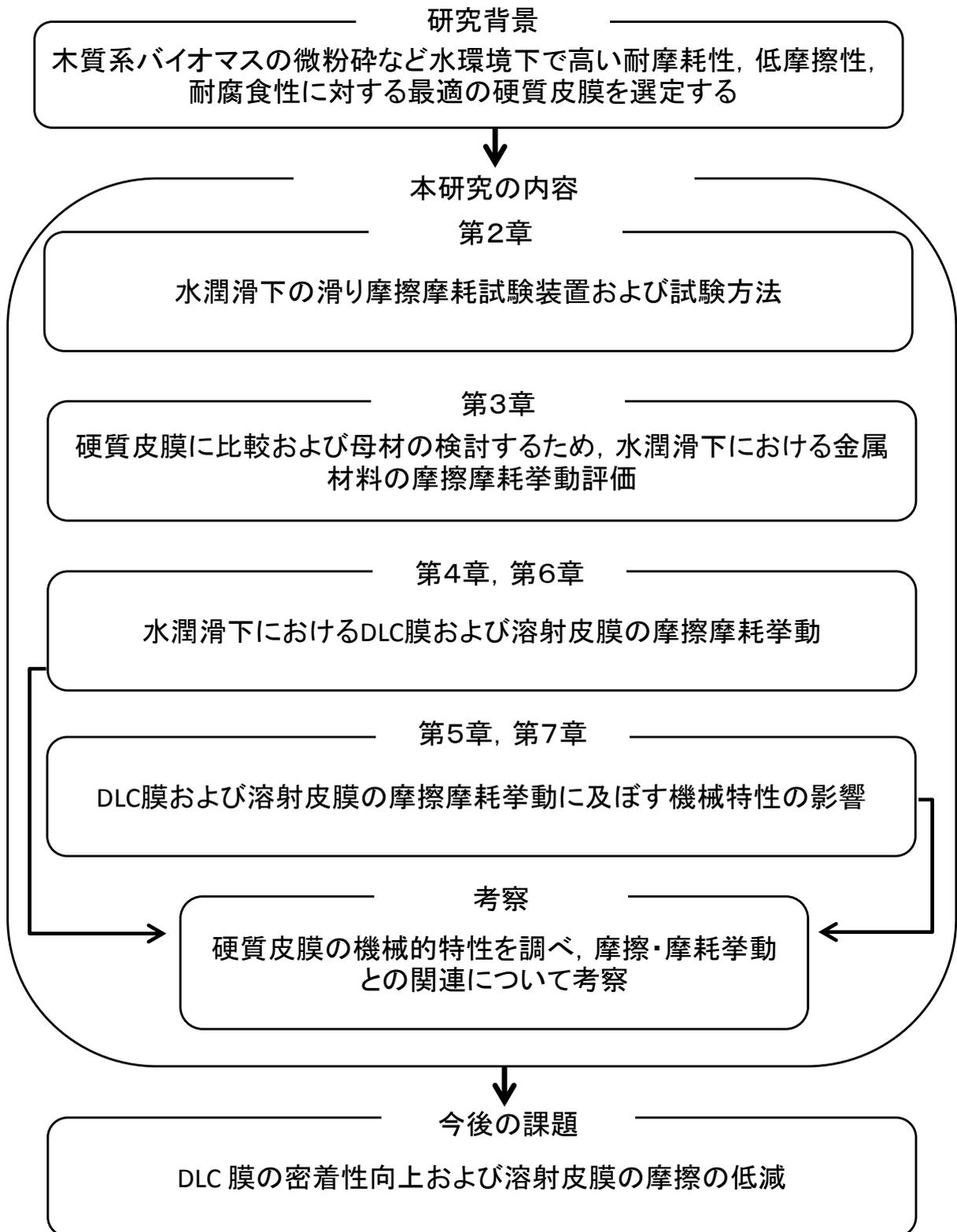


Fig. 1.3 Research flow chart

## 第2章 滑り摩擦・摩耗試験装置および試験方法

### 2.1 はじめに

第1章の微粉碎装置に近い条件であり，リングオンディスク方式の摩擦試験方法を採用した．図は本研究で使用したリングオンディスク試験機を示している．試験方法は，リングにディスクを押し当て，ディスクの下から荷重を加え，リングを回転させる．するとリングとディスクの間に摩擦が発生するのでディスクが回ろうとするトルクを計測して摩擦力を計算する．また，水温と試験片温度を熱電対で測定した．試験条件は，すべり速度は毎秒 0.02 および 0.1m/s，面圧 10MPa である．水潤滑で測定間隔は 2500m で，10000m まで摺動試験した．

### 2.2 試験装置および試験方法

#### 2.2.1 試験装置

滑り試験装置は，神鋼造機株式会社製の摩擦・摩耗試験機を使用された．回転速度範囲は 50～5000rpm，最大摩擦トルクは約 10kgm である．図 2.1 に摩擦・摩耗試験機の写真を示している．



Fig.2.1 Photograph of friction test apparatus

試験片については，図 2.2 に示している．内径 20mm，外径 25.6mm のリングおよび直径 40mm のディスクを使用された．母材には，表面研削仕上げのステンレス鋼 SUS440C を用いた．

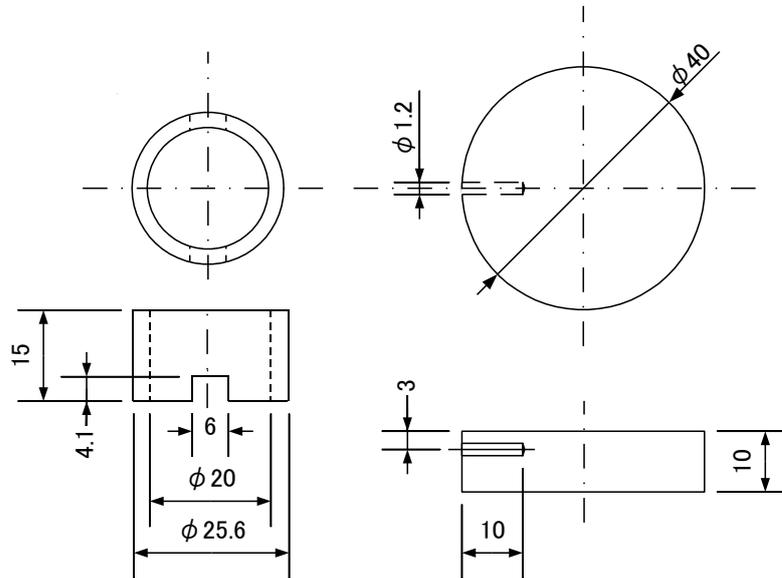


Fig.2.2 Shapes and dimensions of specimens

### 2.2.2 試験方法

図 2.3 に水潤滑下で用いた摩擦・摩耗試験機の概略図を示している。試験機には、回転する上部に軸継手に取り付けられたリングに、下部軸に固定されたディスクを押し付け、リング側軸を回転させ、滑り接触条件下で摩耗試験を行うものである。荷重は、この原理を利用し、下部軸より加えている。下部軸が回転しようとするトルクを測定することにより摩擦力を計測している。トルクは、トルクアーム近傍に設置されたロードセルに加わる荷重から算出する。一定圧力、一定速度の条件下で試験を行っているため、摩擦係数を調べることもできる。また、試験中は摩擦力の他に水温および試験片温度を計測する。水温および試験片温度は、熱電対を用い測定を行った。試験片温度はディスクに開けられた直径 1.2mm の穴に熱電対を差し込んで測定している。試験部は常に水中にあり、ジンバル機構を設けることにより片当たりを防止している。

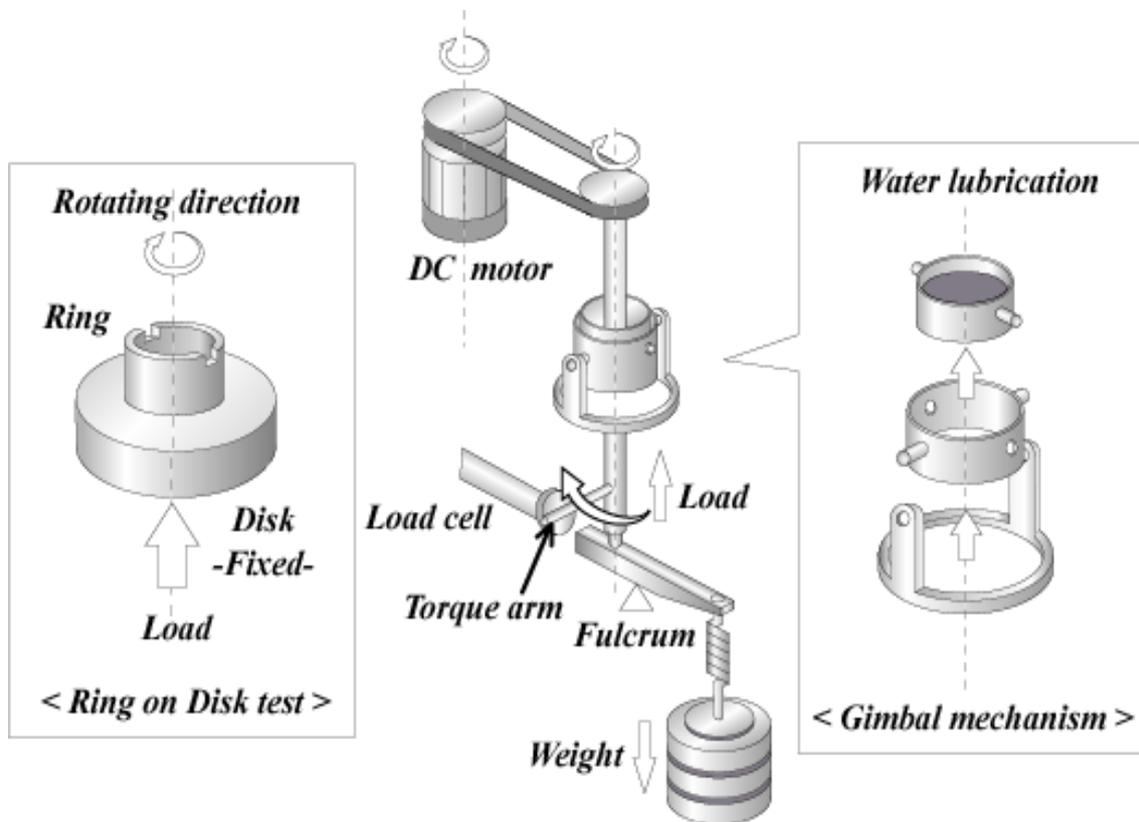


Fig.2.3 Schematic view of test apparatus

試験前にすべり速度  $V_s=0.02\text{m/s}$ , 面圧  $p_0=1\text{MPa}$ ,  $2\text{MPa}$ ,  $3\text{MPa}$  の条件の下, 各面圧においてすべり距離  $L=25\text{m}$  で, なじみ運転を行った. その後, 摺動材料および DLC 膜共に  $p_0=10\text{MPa}$ , すべり速度は摺動材料が  $V_s=0.02\text{m/s}$ , DLC 膜が  $V_s=0.02\text{m/s}$  と  $V_s=0.1\text{m/s}$  の条件で試験を行った. 溶射皮膜が  $p_0=10\text{MPa}$ ,  $V_s=0.02\text{m/s}$  おいび  $p_0=1\text{MPa}$ ,  $V_s=0.1\text{m/s}$  の条件で試験を行った. 水は, 試験片の接触部分が完全に浸るようにし, 約  $200\text{mL/min}$  の割合で循環させる. また, 図 2.3 に水潤滑に使用されたポンプの写真を示している. 試験では, すべり距離  $L=2500\text{m}$  毎に試験を停止し測定を行った. 測定項目としては, 光学顕微鏡・SEM (Scanning Electron Microscope) による表面観察や断面曲線, 質量, リング高さ等である. なお, 試験や測定の際には, 試験片をアセトン中で 60 分間超音波洗浄を行い, 真空下で十分に乾燥させた.

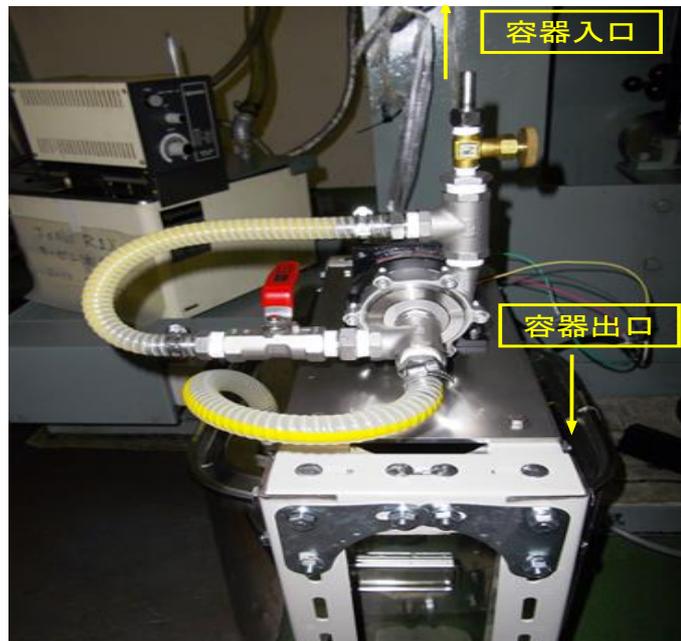


Fig. 2.4 Photograph of water cycle pump

## 2.3 測定方法および測定装置

### 2.3.1 摩擦・摩耗量の測定方法

摩擦力および試験片温度，水温はデータロガーを用いサンプリング間隔 1sec で計測を行った．ディスク摩耗量は触針式粗さ測定器で測定した断面曲線の未摺動部から摺動部の最大摩耗深さを読み取り，摩耗量としている．なお，はく離部の摩耗深さは除外している．リング摩耗量はマイクロメーターで測定したリング高さの差を摩耗量としている．なお，DLC 膜のリング摩耗量については，リングの摩耗がマイクロメーターの分解能である  $1\mu\text{m}$  以下で進行していたため， $1\mu\text{m}$  単位の摩耗の有無を判定することで参考値としている．最小測定値  $10^{-4}\text{g}$  の電子天秤を用いて，リングおよびディスクの質量を測定した．質量摩耗量：質量摩耗量はリングとディスクの初期質量に対する各測定時の質量損失量を摩耗量としている．

### 2.3.2 表面特性の観察

光学顕微鏡および SEM を用いて，表面観察を行った．光学顕微鏡による観察：表面観察は光学顕微鏡を用い，リングおよびディスクの全体像，摺動部の拡大像を撮影した．摺動部は研削方向に対して平行・垂直な位置を選びそれぞれ 2 か所ずつ合計 4 か所撮影した．また，摺動部にはく離が観察された場合，前述の規定箇所に追加してはく離部の撮影も行った．また，図 2.5 に光学顕微鏡の写真を示している．



Fig.2.5 Photograph of optical microscope

SEM (Scanning Electron Microscope)による観察：膜表面にはく離が観察された場合や，その他着目すべき結果が得られた場合には SEM を用いて表面を観察した．また，図 2.6 に光学顕微鏡の写真を示している．



Fig.2.6 Photograph of Scanning Electron Microscope

表面濡れ性測定；本研究では純水を使用し，接触角の測定という方法を用いた．硬質皮膜をコーティングしたディスクの未摺動部分表面に  $3.1\mu\text{L}$  の液滴を滴下し，その液滴に対し  $\theta/2$  法によって接触角を求めた．水滴の滴かおよび接触角の測定は図 2.7 に示している接触角計 (Simage mini：株式会社エキシマ) を使用して行った．



Fig. 2.7 Photograph of contact angle meter

### 2.3.3 表面硬度の測定方法

DLC 膜の硬度および弾性率を測定する為，ナノインデンテーション試験を行った．試験にはナノインデンテーション試験機と走査型プローブ顕微鏡 (SPM: Scanning Probe Microscope) を用いた．圧子には，軸芯に対する面角が  $65.35^\circ$ ，刃先角が  $142.35^\circ$  で，形状が三角錐のバーコビッチ型ダイヤモンド圧子を用いた．図 2.8 に接触角計の写真を示している．

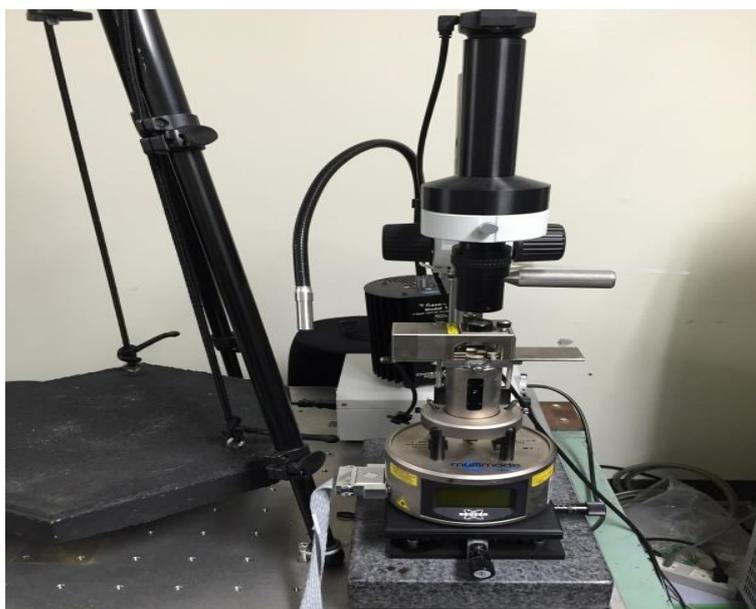


Fig.2.8 Photograph of nanoindentation test

溶射皮膜の硬さの測定には、ビッカース硬度計（ヒューチュアテック製、FM-7D）を用い、正四角すいダイヤモンド圧子を材料表面に押し込み、荷重を除いた後に残った圧痕対角線の長さから表面積を算出し硬さを得ている。

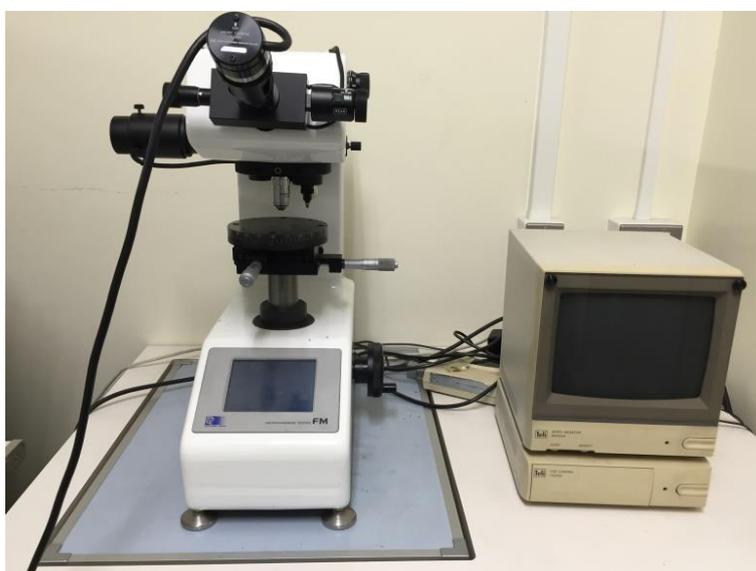


Fig.2.9 Photograph of vickers hardness tester

## 第3章 水潤滑下における未成膜材料の摩擦・摩耗挙動評価

### 3.1 はじめに

水は粘度が低く、金属材料に境界膜を作りにくいという点、腐食させるなど、一般の金属材料は水潤滑に使用されていない[27]、硬質皮膜の水潤滑下の摩擦・摩耗特性に比較するため、本章は機械部品等によく使われる4つの金属材料水潤滑に摩擦・摩耗試験を行い、これらの摩擦・摩耗特性を検討する上に最適な材料に母材を選択するも目的としている。

### 3.2 試験材料

本研究では、機械部品等によく使われる4つの金属材料を使用した。クロムモリブデン鋼SCM420:炭素含有量が0.18~0.23で、引張強さは930以上であり、焼戻しに対する抵抗が大きく、軟化しにくい強靱な材料である。SKD11は冷間金型用の合金工具鋼であり、常温での耐摩耗性に特に優れた鋼材である。SUS440Cマルテンサイト系ステンレス、熱処理により、高強度、高硬度を得られ、ステンレス鋼の中では最も高硬度を有する鋼である。HastelloyC22耐食合金鋼:隙間腐食、応力腐食割れに強い耐性がある[28]。この4つ材料が水潤滑下に摩擦・摩耗試験を行い、摩擦・摩耗特性について調べた。

### 3.3 摩擦挙動

図3.1に四つの金属材料におけるすべり距離 $L$ と摩擦係数 $u$ の関係を示している。S45CとSCM420/SKD11はどちらも $u=0.6$ 程度の値を推移し、SUS440Cが $u=0.55$ 程度と最も低い値を示している。HastelloyC22はS45C、SCM420/SKD11と同様の値 $u=0.6$ 程度を示している。しかし、摩耗の進行が早かった。図3.2に示すようにすべり距離約 $L=215\text{m}$ からリングとディスクの摩耗の進行によって、試験機による試験片の接触可能位置を超えたため、接触面における初期面圧維持が困難となり、面圧の減少による摩擦係数の低下が見られたため試験を終了した。

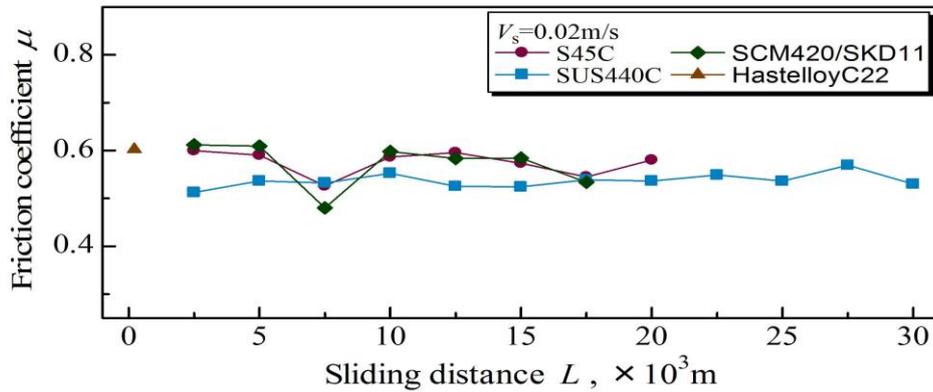


Fig.3.1 Relation between friction coefficient  $\mu$  and sliding distance  $L$

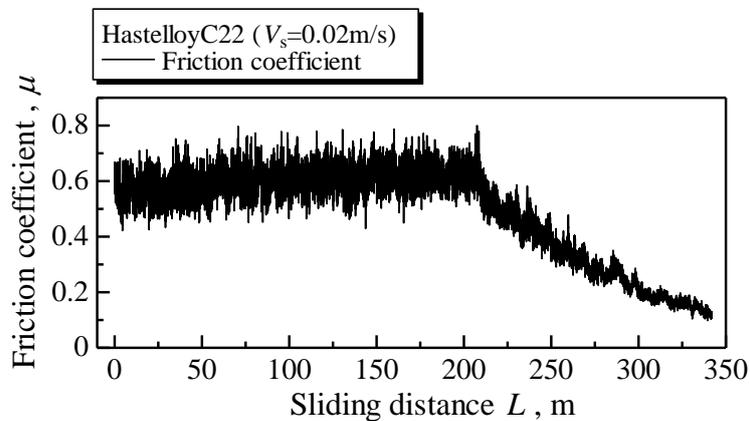


Fig.3.2 Relation between friction coefficient  $\mu$  and sliding distance  $L$  in test (HastelloyC22  $V_s=0.02$ m/s)

### 3.4 摩耗挙動

図 3.3 から 3.9 に各材料の表面写真と断面曲線を示している．なお，図 3.9 について， $L=215$ m における断面曲線は，リングの高さ方向とディスクの深さ方向への測定可能範囲を越えていたため，摩耗部のみ示している．

図 3.3 より，S45C はリング端部で損傷が見られ，リング端部の損傷によりディスクの摩耗部両端の摩耗が小さくなるため，摩耗部両端に傾斜が付き，台形状の断面曲線を示している．詳しい摩耗挙動として，S45C のリングは  $L=2500$  や  $L=5000$ m において図 3.4 の青矢印で指し示した部分や青枠で囲った部分で見られるようにリングの両端部で細かい損傷が生じた．その後，リング両端部での損傷は激しく，図 3.4 の赤矢印で指し示した部分に見られるようなき裂や赤枠で囲った部分に見られるような大きな損傷が生じた．赤矢印で示すようなき裂の進展により，材料の脱離が起こり，赤枠で見られるような損傷に至ると思われる．また，図 3.5 に示すように，リング両端の損傷はディスクの摩耗が進行す

るのにしたがってリングがディスクとの初期接触面位置（図 3.5a）から深さ方向へ埋まっていき（図 3.5b），リング端部側面とディスク摩耗部側面が接触する（図 5.5b 赤線）ことで生じると考えられる．図 3.6 より，SUS440C は  $L=2500\text{m}$  からリングとディスク双方の表面に図 3.7 の赤線で示した部分に見られるような凝着が生じており，リング・ディスク共に凝着を続けながら摩耗している．そのため，摩耗部の荒れが大きかった．リングの端部は摩耗していたが，S45C のリング端部に見られたような大きい損傷はなかった．図 3.8 より，SCM420 および SKD11 は摩耗中心部より端部の摩耗が大きく，三角形の断面曲線を示している．また，SUS440C と同様にリング端部で摩耗が生じたが，損傷は見られなかった．図 3.9 より，HastelloyC22 は摩耗の進行が早く， $L=215\text{m}$  でディスクの初期面から最大摩耗深さへの距離が触針式粗さ測定器の測定可能範囲を越えており，常に早期に大きな摩耗が生じた．これより，HastelloyC22 は耐腐食性に優れた材料ではあるが，耐摩耗性には優れないという結果が得られた．

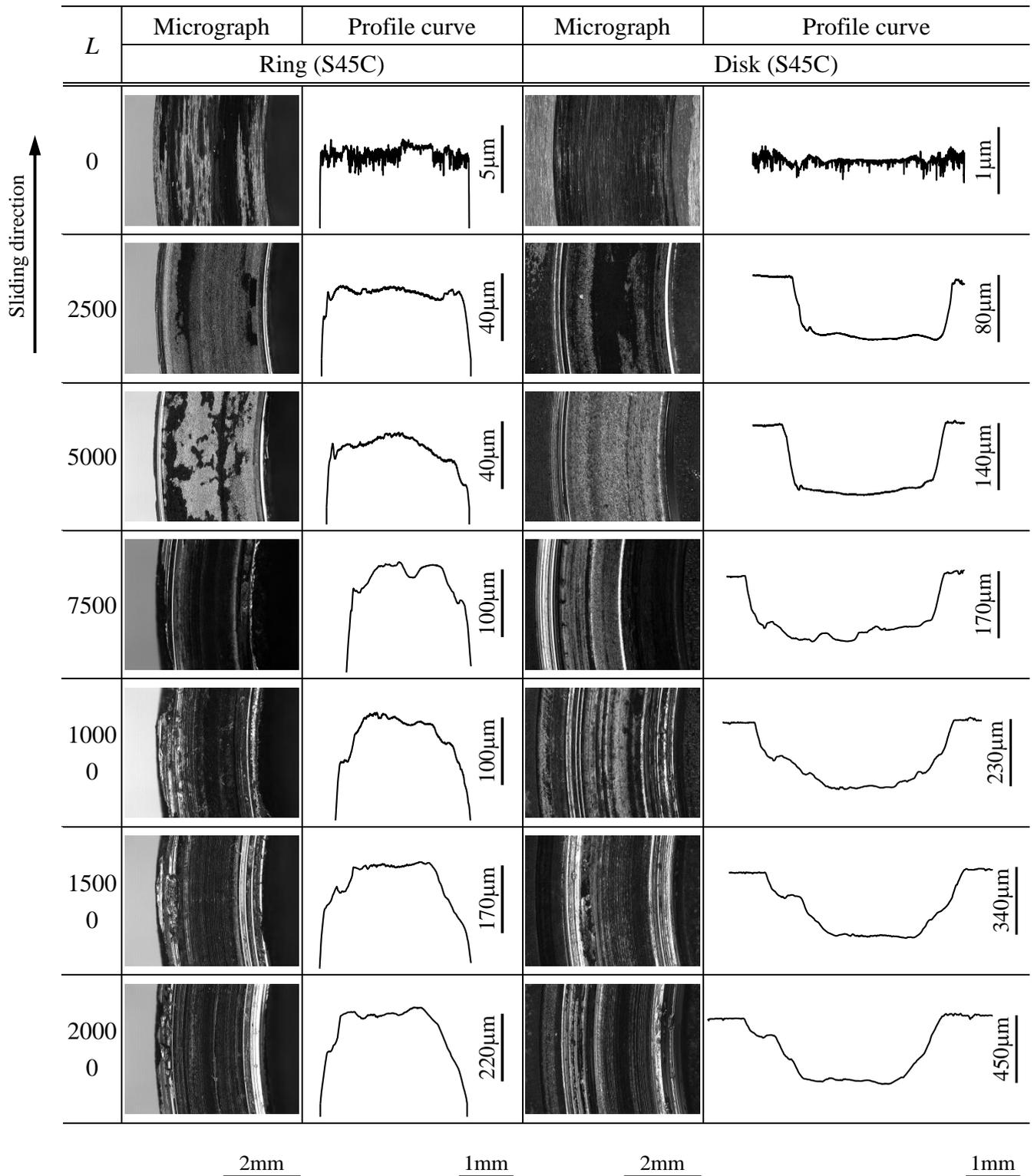


Fig.3.3 Micrograph and profile curve of S45C ( $V_s=0.02\text{m/s}$ )

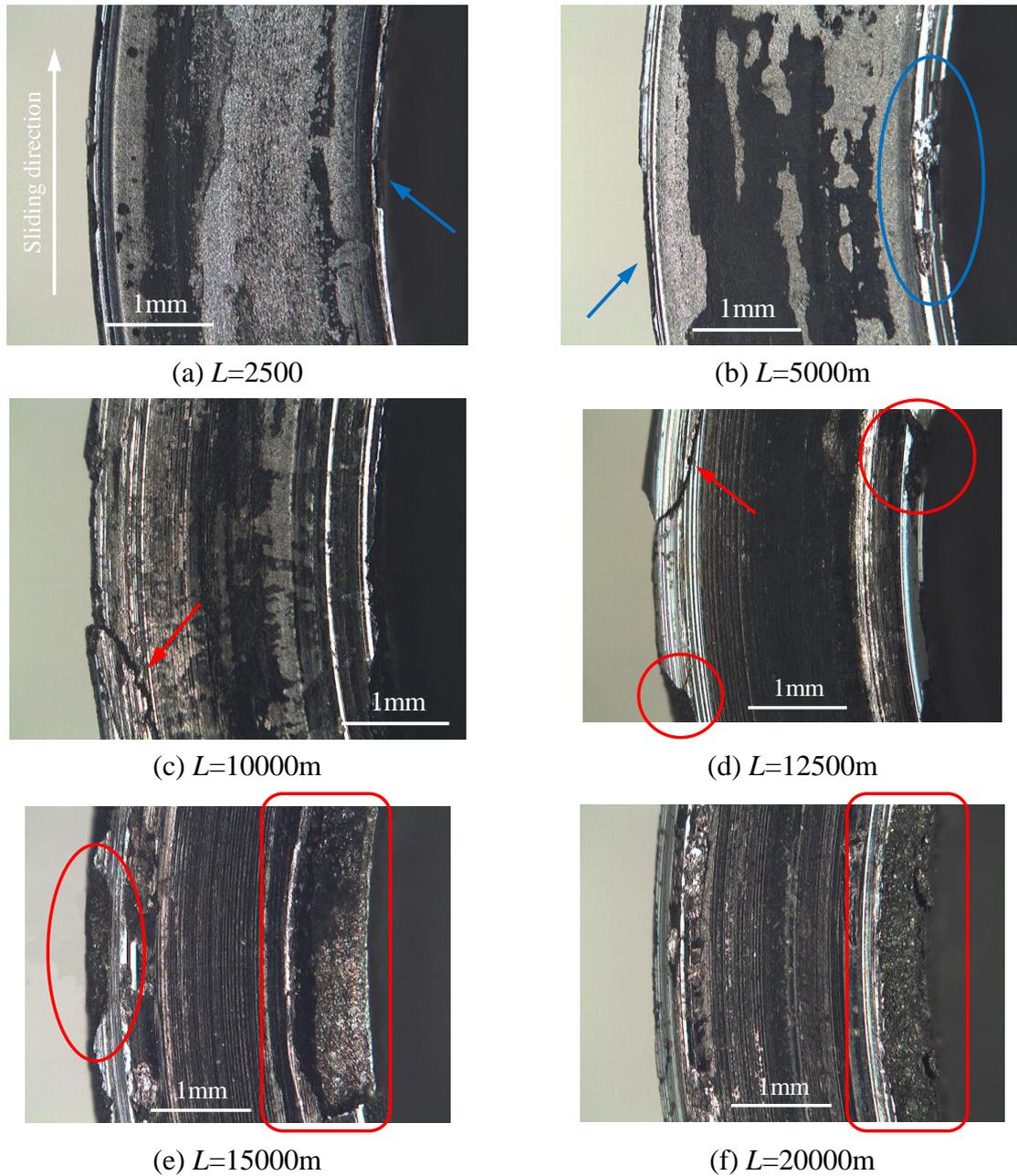


Fig.3.4 Micrograph of failure part on ring surface of S45C ( $V_s=0.02m/s$ )

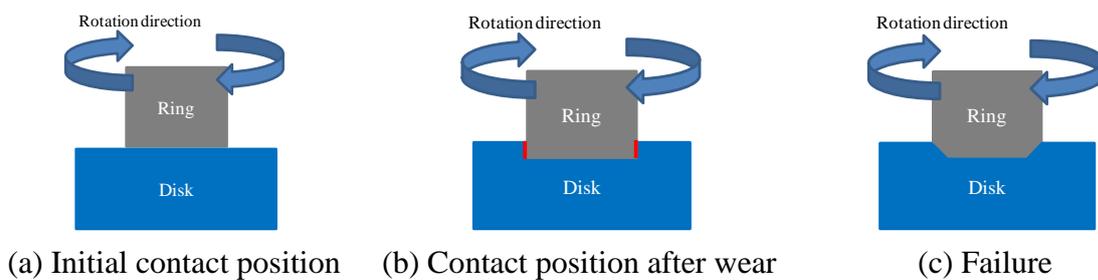


Fig.3.5 Model of failure process on ring edge

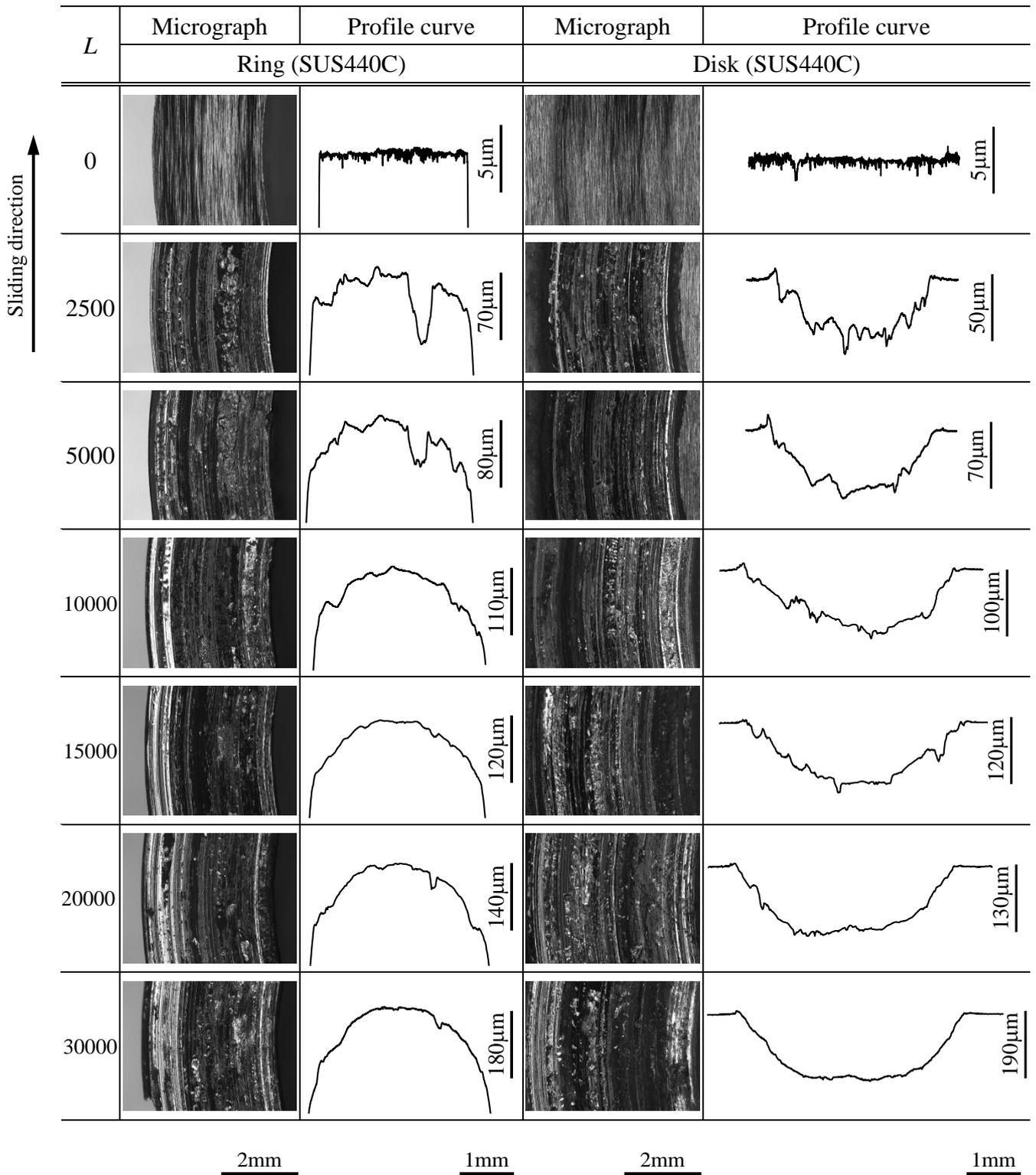
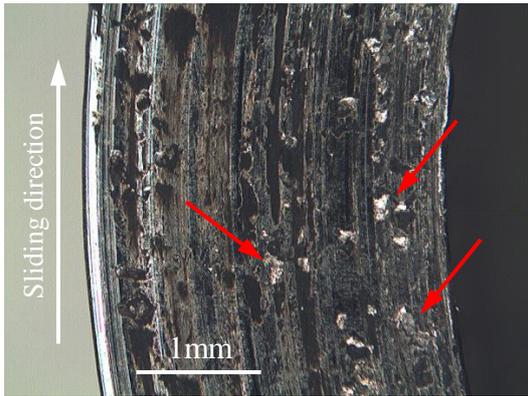
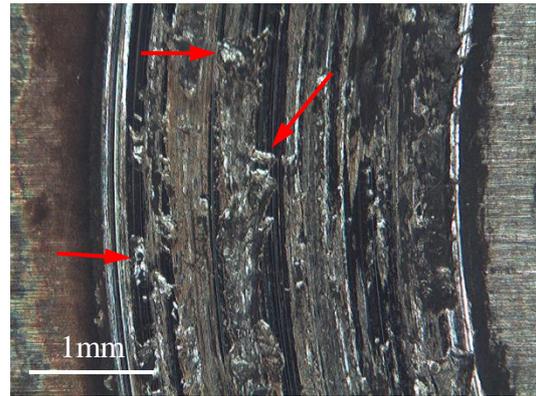


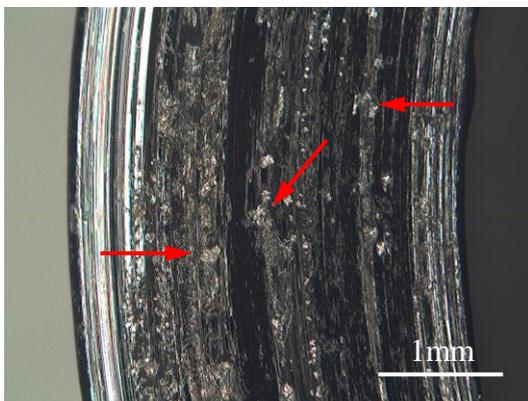
Fig.3.6 Micrograph and profile curve of SUS440C ( $V_s=0.02\text{m/s}$ )



(a)  $L=2500$  Ring



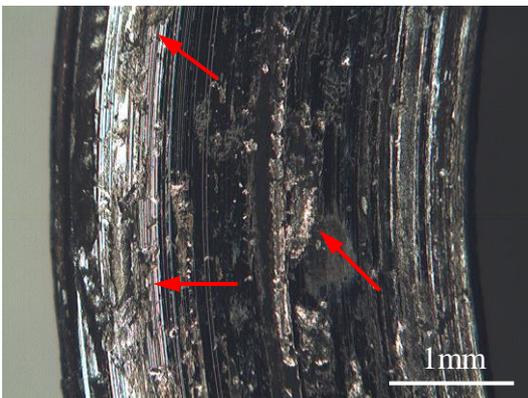
(b)  $L=2500$ m Disk



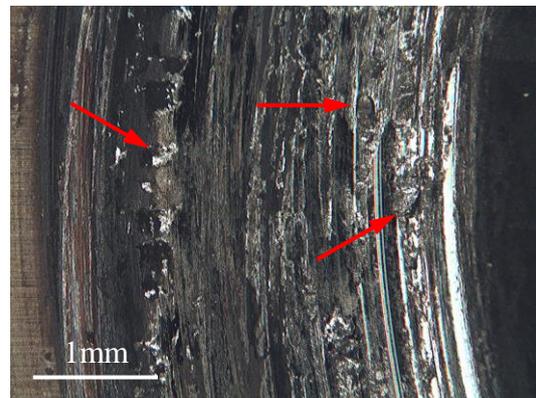
(c)  $L=15000$ m Ring



(d)  $L=15000$ m Disk



(e)  $L=30000$ m Ring



(f)  $L=30000$ m Disk

Fig.3.7 Micrograph of adhesion part on surface of SUS440C ( $V_s=0.02$ m/s)

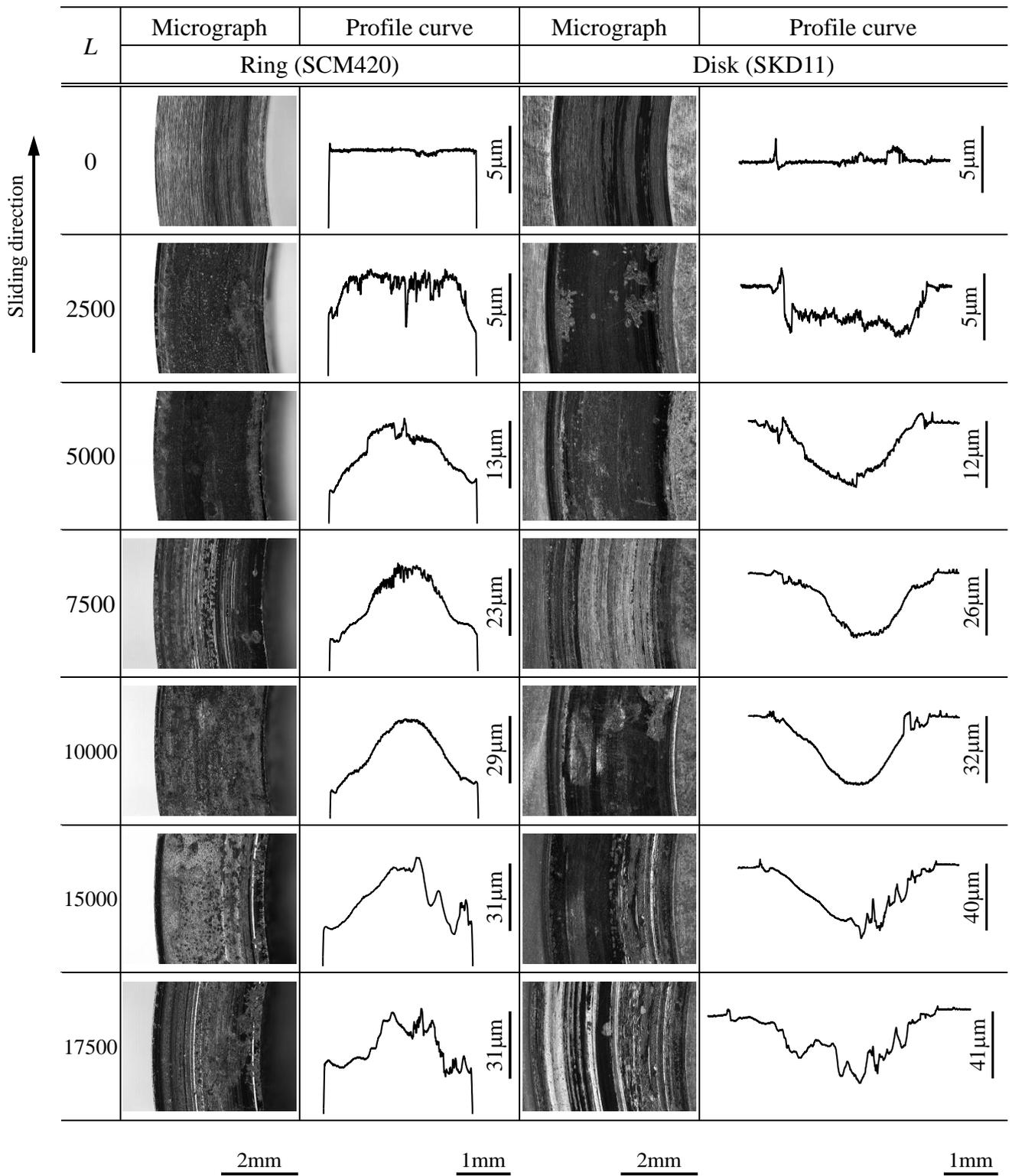


Fig.3.8 Micrograph and profile curve of SCM420/SKD11 ( $V_s=0.02\text{m/s}$ )

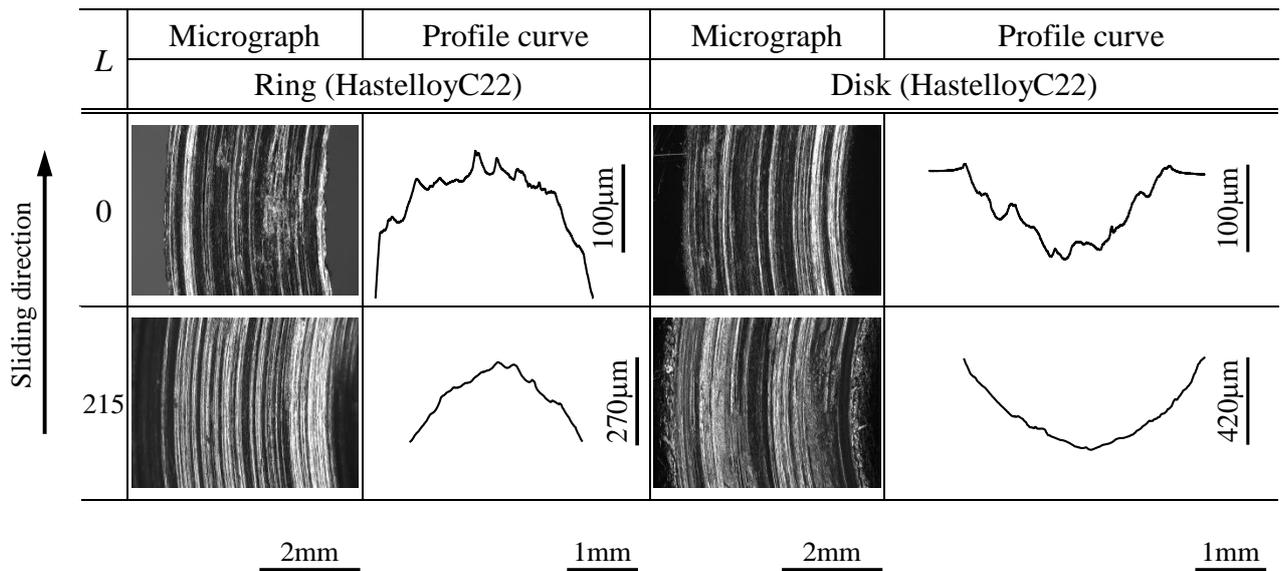


Fig.3.9 Micrograph and profile curve of HastelloyC22 ( $V_s=0.02\text{m/s}$ )

図 3.10 に各材料におけるリング摩耗量（リング高さの差），図 3.11 にディスク摩耗量（ディスク最大摩耗深さ），図 3.12 に質量摩耗量，図 3.13 に比摩耗量を示している．リング摩耗量はマイクロメーターで測定したリング高さの差とし，ディスク摩耗量は触針式粗さ測定器で測定したディスクの断面曲線から最大の摩耗深さを読み取ったものとした．また，比摩耗量は  $L=2500\text{m}$  毎の区間質量摩耗量をすべり距離（ $L=2500\text{m}$ ）で割ることで区間毎の質量比摩耗量を算出し，その値を平均したものである．

図 3.10 と図 3.11 より，SUS440C は摩耗部が摩耗粉として排出されず，リングとディスクが互いに凝着しながら摩耗が進行していったと考えられ，他の材料に比べてリング摩耗量とディスク摩耗量の変化に違いは見られずほぼ同程度であり，図 3.12 と図 3.13 に示されるように質量摩耗量が最も小さく，比摩耗量も小さかった．

SCM420 と SKD11 の組合せでは SKD11 に比べて SCM420 の摩耗が大きく，SKD11 の摩耗量だけを見ると 4 対の試験対の中で最も小さい摩耗量である．この摩耗量の差について材料の表面硬度が影響すると思われる．そこで，本試験で使用了試験片とは異なり，かつ表面が研削仕上げを施されているが，同一バッチ内で処理された試験片であることから，参考値として SCM420 および SKD11 の表面のビッカース硬度を測定した．結果としては，SCM420 は約 818HV，SKD11 は 820HV となり，表面硬度に大きな違いはなかった．このことから，SCM420 と SKD11 の摩耗量の差に表面硬度が影響しない，また，実際に試験に使用した試験片の表面硬度に大きな差が生じていたことが考えられる．

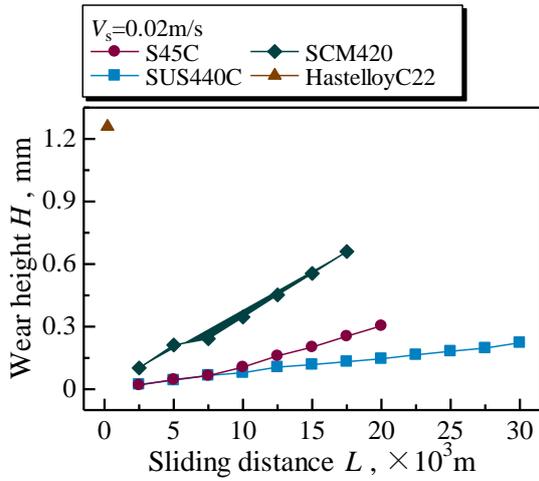


Fig.3.10 Wear height

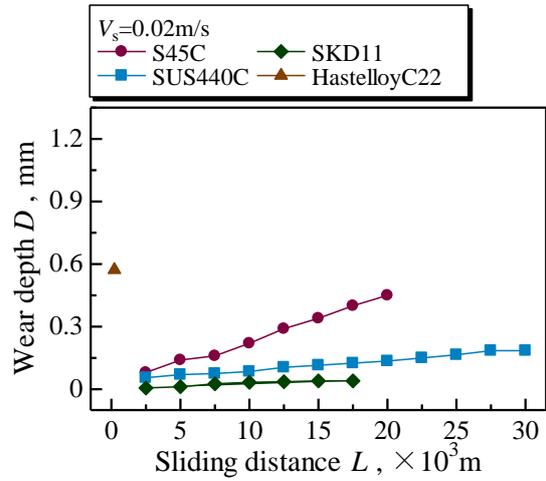


Fig.3.11 Wear depth

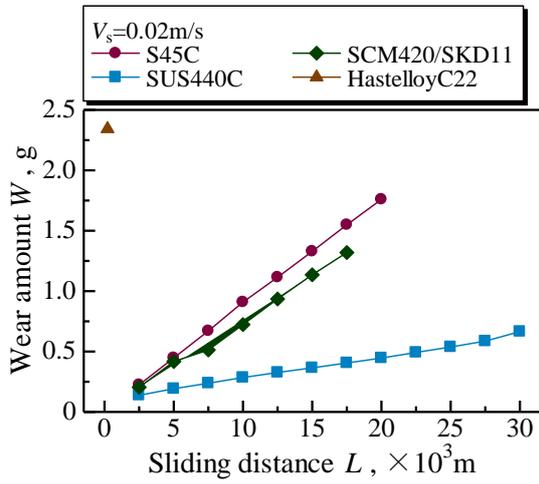


Fig.3.12 Wear amount

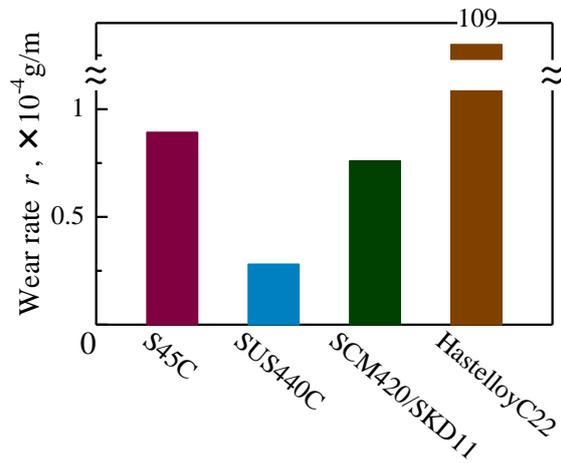


Fig.3.13 Wear rate

### 3.5 小結

摺動材料 S45C, SUS440C, HastelloyC22 の同種金属の組合せと SCM420 と SKD11 の異種金属の組合せを用い, 摩擦について, S45C と SCM420/SKD11 はどちらも 0.6 程度の値を推移し, SUS440C が  $\mu=0.55$  程度と最も低い値を示している. HastelloyC22 は S45C, SCM420/SKD11 と同様の値 0.6 程度を示しているが, 摩擦の進行が早く試験を終了した. 摩擦について, SUS440C は摩擦部が摩擦粉として排出されず, リングとディスクが互いに凝着しながら摩擦が進行していったと考えられ, 他の材料に比べて質量摩擦量が最も小さく, 比摩擦量も小さかった. 従って, 硬質皮膜の母材には, 表面研削仕上げのステンレス鋼 SUS440C を用いた. また, 母材に SUS440C を選択した理由としては, 他の 3 点であり, 水環境でも耐食性があること. マルテンサイト系ステンレスで, 熱処理により, 高強度, 高硬度を得られ, ステンレス鋼の中で特に高硬度を有する鋼であること. 実用化を視野に入れると, 広く普及している一般的な材料であるため入手しやすくコスト面で有利であること.

## 第4章 水潤滑下における DLC 膜の摩擦・摩耗挙動

### 4.1 はじめに

近年、環境負荷低減を目的とした取り組みの一つとして水潤滑の利用が挙げられる。水潤滑を利用するメリットとしてコストが低く、安全性に優れ、冷却性がよいといったことがあげられる[29, 30]。一方、油潤滑のような潤滑膜の形成が困難であるため材料には耐摩耗性や耐食性といった特性が求められる[31, 32]。本研究では、耐摩耗性、耐食性、化学的安定性などの特徴を持ち、機械要素などにも近年利用されている DLC 膜に着目し、水潤滑下での適用を計ることを目的とする。本研究では、8種類の DLC 膜について、水潤滑下での摺動試験を行い、その摩擦および摩耗特性を比較した。

### 4.2 DLC 膜

#### 4.2.1 DLC 膜について

DLC 膜は優れた低摩擦、摩耗特性を有するがそれ以外に可視光や赤外線の高い透過性、良好な表面弾性派の伝達、高い電気絶縁性、化学的安定性が知られ、幅広い分野への応用が検討されている[5, 6]。DLC 膜とは、Diamond-Like Carbon 膜の略称であり、ダイヤモンドと似た物性をもつ、水素を含むアモルファスなカーボン膜のことであり、アモルファスとは非結晶という意味で、ダイヤモンドの結晶構造とグラファイトの結晶構造が無秩序に入り混じった、はっきりとした結晶構造を持たない構造をしているものである[7]。DLC 膜はダイヤモンドやグラファイトとは異なり、決まった結晶構造を持っていないが、これまでの研究により表 4.1 に示すような構造が考えられている。すなわち、ダイヤモンド構造に対応する  $sp^3$  結合の領域とグラファイト構造に対応する  $sp^2$  構造の領域が混在しており、さらに水素との結合を含んでいるために全体としては特定の結晶構造を持たないアモルファス構造となっているものと考えられる。DLC 膜の優れた特長は、高硬度のほか、低摩擦性、耐摩耗性、耐食性、化学的安定性などで、特にトライボロジー特性に優れている。DLC 膜はダイヤモンドの自立膜を開発する際の副産物として生まれたと言われている。炭素から合成されるダイヤモンド、グラファイトは結晶構造を有するが、DLC 膜はアモルファス構造である点が大きく異なる。また、200°C程度の低温で形成できる点が、通常の PVD 膜に比べ非常に優位である。表 4.2 に DLC と多結晶ダイヤモンド、天然ダイヤモンドとの特性比較を示す。DLC は密度と硬度ではダイヤモンドに劣るが、屈折率が小さいことにより、光学分野を含む広範囲な分野で用途開拓が行われている。特に、低温で処理できる膜の中では耐薬品性が高い。

Table 4.1 Comparison of the structure and the process of DLC

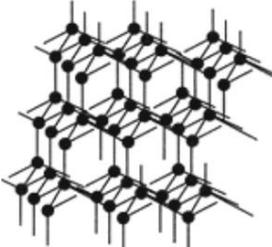
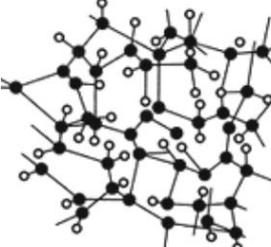
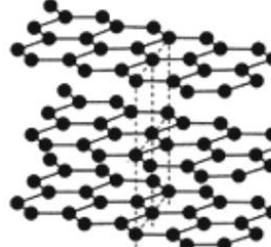
	Diamond	DLC	Graphite
Structure	 Diamond Structure $(sp^3)$ Chemical element:C	 Amorphous Structure (including $sp^3$ ) Chemical element:C,H	 Graphite Structure $(sp^2)$ Chemical element:C
Manufacturing method	p-CVD	p-CVD,IP	thermal CVD
Raw material	CnHm and H2	CnHm,C vapor	CnHm
Temperature	$\sim 700^\circ\text{C}$	RT $\sim 300^\circ\text{C}$	$> 1,500^\circ\text{C}$

Table 4.2 Comparison of characteristics of carbon material

	DLC	Polycrystalline diamond film	Natural diamond
Density ( $\text{g/cm}^3$ )	1.7~1.8	3.52	3.52
Knoop hardness ( $\text{kg/mm}^2$ )	1,500~3,000	8,000~10,000	10,000~12,000
Resistivity ( $\Omega/\text{cm}$ )			
Thermal conductivity ( $\text{W/cmK}$ )	0.2	6~10	22(11b)
Refractive index	1.8~2.4	2.3~2.4	2.4
Young's Modulus ( $\times \text{kg/mm}^2$ )	60	115	115
Transmittance	large	large	large
Corrosion resistance (HF:HNO <sub>3</sub> =1:1)	large	large	large
Oxidization start temperature	300~400	600	600

### 3 元相図による分類

DLC 膜の需要増大につれて被膜構造や水素含有率が異なる各種のアモルファス

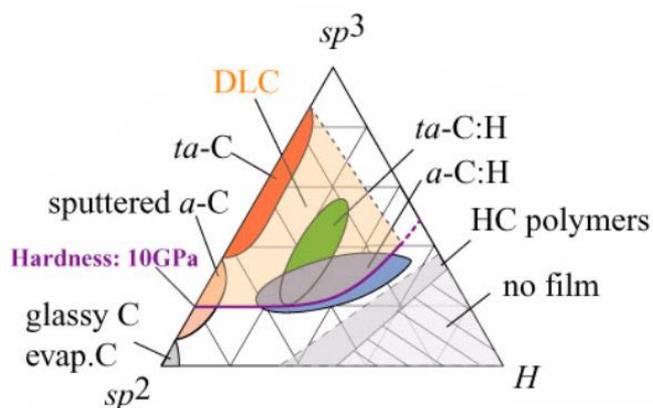


Fig.4.1 The classification figure of amorphous carbon

硬質炭素系膜が出回っており、これらを総括的に理解する観点から Ferrari と Robertson が図 4.1 に示すような 3 元相図を提案している。この図では、炭素系膜構造を  $sp^3$  結合成分量、 $sp^2$  結合成分量および水素含有量で表示しており、種々の DLC 膜を比較的良好に整理できているが、それぞれの厳密な同定、定量化は困難である。

出典：[http://www.mech.titech.ac.jp/~seikei/ohtakenaoto/HP2/about\\_DLC1.pdf](http://www.mech.titech.ac.jp/~seikei/ohtakenaoto/HP2/about_DLC1.pdf)

#### DLC 膜の種類と性質

DLC は構成する炭素の混成軌道の割合と水素含有の有無が性質に影響する。原料を炭化水素にして成膜すると水素原子が多少含まれる。炭素原子のみの固体を原料とすると水素原子が含まれない。このように原料や製造方法によって生成される DLC 膜が異なる。また新たな特性を持たせるためにケイ素やニッケル、クロム、タンゲステンなどの元素を含有させる事もある[33]。

分類上の種類は様々あるが一般的に用いられるものは主に以下の 5 つとなる。

a-C (Amorphous Carbon) : 炭素原子のみで成膜されたアモルファス(a-)カーボン膜。

a-C:H (hydrogenated Amorphous Carbon) : 水素原子を含むアモルファス(a-)カーボン膜。水素を含み、 $sp^2$ 混成軌道(グラファイト構造)の炭素の割合が比較的多い DLC 一般的に用いられるタイプ。

ta-C (Tetrahedral Amorphous Carbon) : ダイヤモンドの正四面体(tetrahedral, ta-)の構造の割合が多い DLC 膜。水素を含まない  $sp^3$ 混成軌道(ダイヤモンド構造)の炭素の割合が比較的多い DLC, いわゆる水素フリーDLC。

ta-C:H (Tetrahedral hydrogenated Amorphous Carbon)

Me-C (metal coating DLC) : DLC 膜の金属基板への密着力を高めるために Si や W などの金属(Me)を含む DLC 膜。

$sp^3$ の割合が多くなるとダイヤモンド寄りの性質となり、 $sp^2$ の割合が多くなるとグラファイト寄りとなる。膜中水素量が少ないほど硬度が上がるため一般的

に a-C:H よりも ta-C の方が硬度は高いが靱性は低くなるため被膜の剥離や割れなどに対しては不利になりやすい[35, 36]. 潤滑油などが介在しない無潤滑下においては水素含有量が多い方が摩擦係数に優れる傾向があり, 特に乾燥窒素中や真空中では顕著となる. 反対に潤滑油中においては水素含有量が少ない方が摩擦係数に優れ, 水素含有量が多いと摩擦軽減効果が低くなる. 油中での使用においては水素フリーDLC を用いる事が多くなっている[37, 38, 39].

#### DLC 膜の製法

製法はプラズマ CVD 法または PVD 法が一般的に用いられ, 下地となる材質や求める膜の性質によって使い分けが行われる. DLC 膜の製造については, 1970 年代以降種々の成膜技術が開発されてきた. 今までに確立された成膜技術を図 3.2 に示している. これらの成膜技術は, 成膜原料によっても大別される. すなわち, 高真空中で炭化水素系ガス ( $C_2H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_6H_6$  など) をプラズマ放電によりイオン化し, 炭化水素イオンを基板に印加した負のバイアス電圧によって加速衝突させて成膜する方法, および固体炭素源からスパッタリングや電子ビーム蒸発, 陰極アーク放電などを利用して成膜する方法である. 前者は水素を含有する被膜の製造に適しており, 後者は水素を含まない被膜が製造できる.

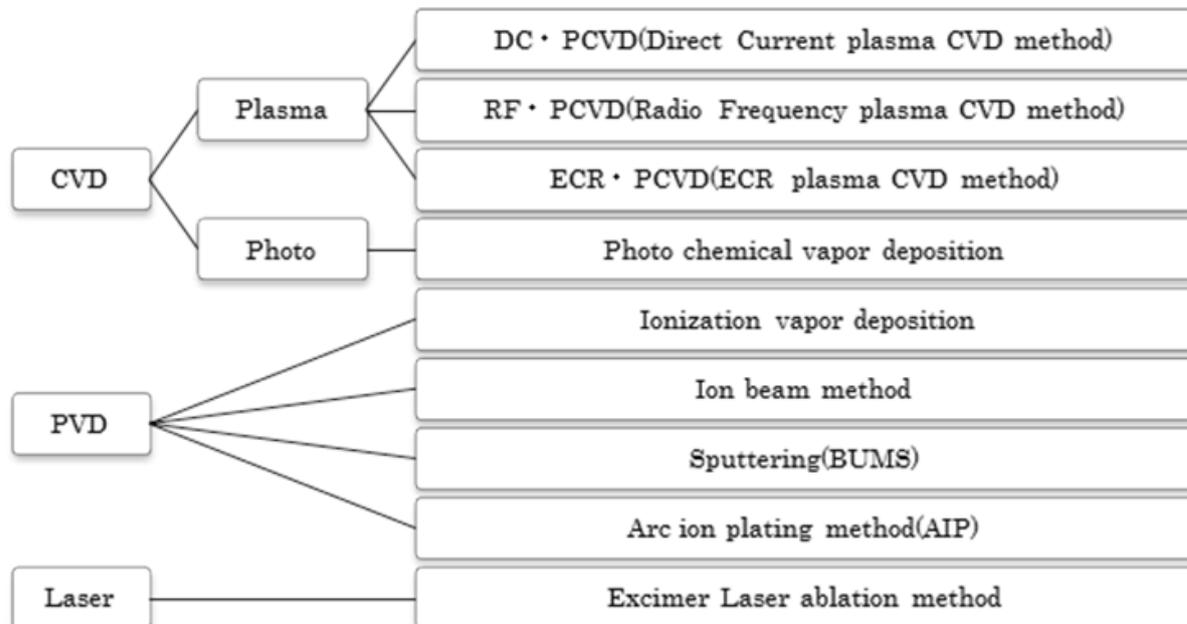


Fig.4.2 The kind of DLC forming film method

## DLC の主な用途

DLC 膜の代表的な応用例として、ハードディスクの表面や、光学窓、レンズ保護膜、剃刀の刃、駆動系部品、軽金属切削加工用の工具、ペットボトルの内面、金型、治具の表面被膜、医用検査機器部品などが挙げられ、広範囲な分野に適用されていることがわかる。

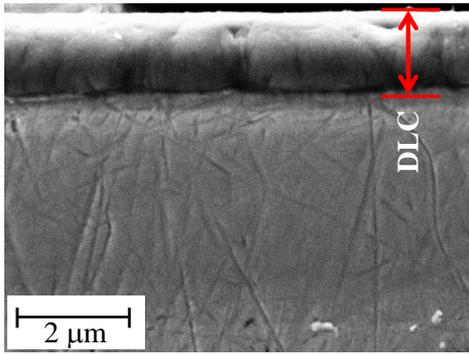
### 4.2.2 本研究に使用した DLC 膜の特徴

本研究で 8 種類の DLC 膜を用い、母材には焼入焼戻し処理を行ったステンレス鋼 SUS440C を用いた。表 4.3 に、本研究に用いた DLC 膜の成膜方法、構造、組成および表面性状を示している。a-はアモルファス構造、ta-はテトラヘドラルアモルファス構造を示している。DLC-8 以外は水素含有 DLC であり、DLC-1 と DLC-2 は中間層として CrN を設けた。DLC-2 と DLC-4 はそれぞれ W および Si 含有した DLC である。

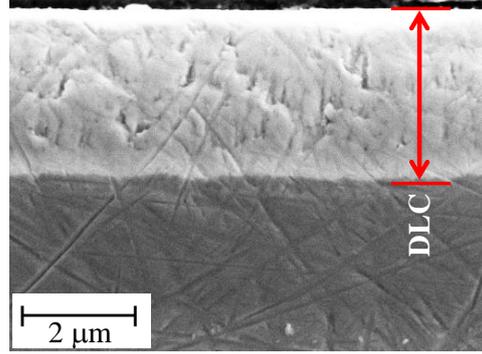
Table 4.3. Specifications of DLC coatings.

Coating	Process	Structure	Interlayer	Thickness (μm)	Roughness Ra (μm)
DLC-1	PVD	a-C:H	CrN	1.2	0.017
DLC-2	PVD	a-C:H:W	CrN	2.9	0.013
DLC-3	PVD	a-C:H	-	1.3	0.015
DLC-4	Plasma CVD+PVD	a-C:H:Si	-	0.9	0.016
DLC-5	Plasma CVD	a-C:H	-	3.0	0.016
DLC-6	Plasma CVD	a-C:H	-	9.9	0.014
DLC-7	Plasma CVD	a-C:H	-	15.0	0.015
DLC-8	Arc ion plating	ta-C	-	1.2	0.015

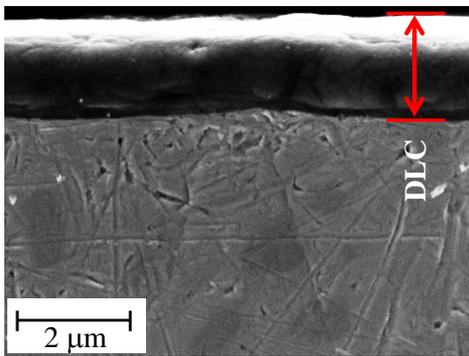
DLC 膜を施した試験片断面の SEM 観察を図 4.3 に示している。表 4.1 中の膜厚は、断面観察から得られたものである。DLC-7 は最も大きい膜厚約 15 μm であり、DLC-4 は最も小さい膜厚 0.9 μm である。



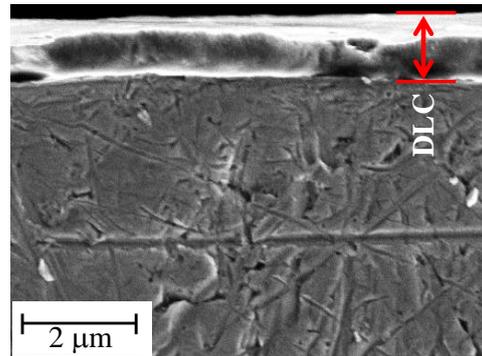
(a) DLC-1



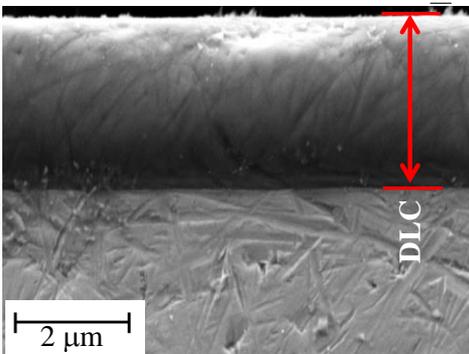
(b) DLC-2



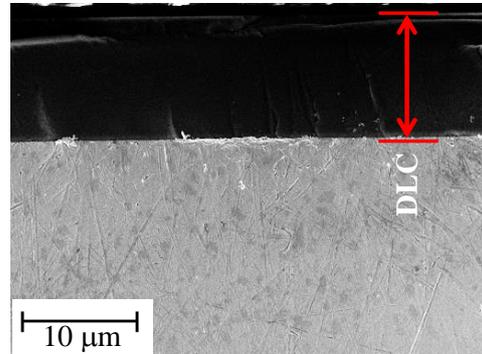
(c) DLC-3



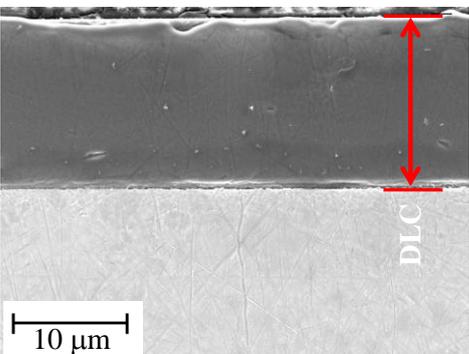
(d) DLC-4



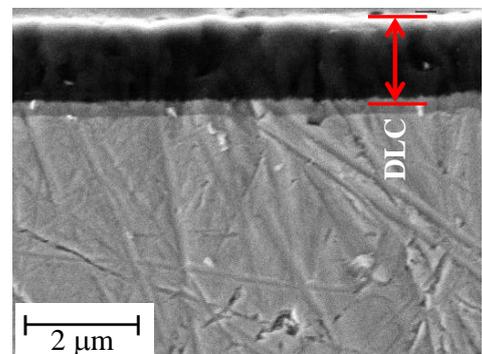
(e) DLC-5



(f) DLC-6



(g) DLC-7



(h) DLC-8

Fig.4.3 Film thickness of DLC coatings

### 4.3 水潤滑下における DLC 膜の摺動試験結果

#### 4.3.1 DLC 膜の摩擦挙動

図 4.5 および図 4.6 に DLC 膜を施した試験片におけるすべり距離  $L$  と摩擦係数  $\mu$  の関係を示している。摩擦係数の推移について、各プロット点は ( $L-50, L$ ) の区間 (例えば,  $L=2500\text{m}$  でのプロット点に適用される区間は  $L=2450\text{m}$  から  $L=2500\text{m}$ ) における平均値を示している。エラーバーは ( $L-50, L$ ) の区間における最大値と最小値を示し、摩擦係数の変動の大きさを表している。

#### <摩擦係数の値 $\mu$ 変動幅>

今回供試した DLC 膜はすべて、母材の SUSU440C 同士の場合の摩擦係数は約 0.5 程度であるが、いずれの DLC 膜でも摩擦係数は SUSU440C 同士の場合より低い値を示している。図 4.5 および図 4.6 より、 $V_s=0.02\text{m/s}$  の条件に比べて  $V_s=0.1\text{m/s}$  の条件での摩擦係数の変化と変動幅は小さかった。水潤滑下の潤滑膜厚さは小さいが、 $V_s=0.02\text{m/s}$  より高すべり速度の  $V_s=0.1\text{m/s}$  の条件での水膜厚さが大きい。ため、 $V_s=0.02\text{m/s}$  に比べて  $V_s=0.1\text{m/s}$  の条件での摩擦係数の変化と変動幅が小さかったと推察される。

図 4.5 から図 4.6 に  $V_s=0.02\text{m/s}$  および  $V_s=0.1\text{m/s}$  の条件における各 DLC 膜の試験中のすべり距離  $L$  と摩擦係数  $\mu$ 、すべり距離  $L$  と試験片温度・水温の温度上昇量  $T$  の関係を示している。PVD 方法により製膜した DLC-1, DLC-2 および DLC-3 は明らかな摩擦特性を示している。DLC-1 は最高の平均摩擦係数 (0.10~0.40) を示している、他の二つにより大きな変動があり、特に  $L=2500\sim 5000\text{m}$  と  $L=5000\sim 7500\text{m}$  の区間。DLC-2 が安定的な摩擦係数を示している (0.10~0.20)。DLC-3 の摩擦係数が最も小さかった。摩擦係数の安定性の観点から、DLC-3 の摩擦係数の変動幅と振幅が最も小さかった。しかし、DLC-3 が  $L=2500\sim 5000\text{m}$  区間で剥離を生じたため、最も短い滑り寿命を示している。DLC-4 は PVD と CVD の複数の方法によって製膜された。DLC-4 は低い摩擦係数 (0.10~0.25) を示している。CVD 方法により製膜した DLC-5, DLC-6 および DLC-7 は比較的低い摩擦係数を示している (0.05~0.2)。DLC-5 および DLC-7 は大きい摩擦係数の変動が示している。DLC-6 はより短い滑り寿命を示している。水素フリーDLC-8 が最も高い摩擦係数 (0.50~0.10 および最大の摩擦係数の変動を示している。

#### <シラノール基>

DLC-6 (a-C:H:Si)において安定的な摩擦挙動はみられた。これは a-C:H:Si の性質に起因しているから、a-C:H:Si に含有されるシリコンは水と反応してシラノールと呼ばれる物質になりうる。a-C:H:Si の表面にはこのシラノール基が形

成されていると考えられ、シラノール基の親水性により吸着水層が形成される。この吸着水層により a-C:H:Si の低い摩擦係数や安定性が生じている。

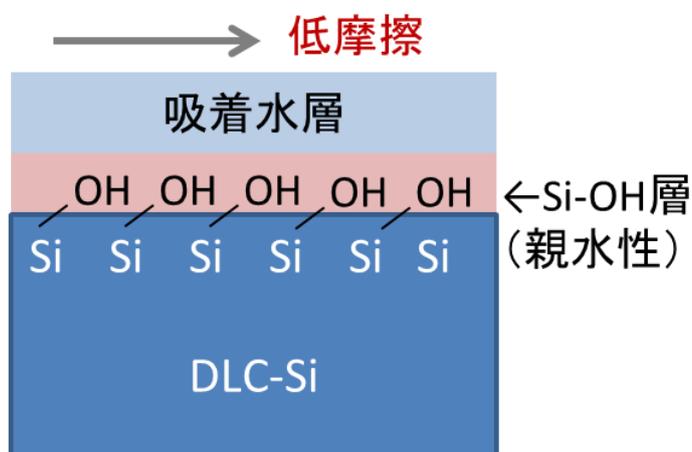


Fig. 4.4 Mechanism of Si-OH

<温度>

試験片温度の温度上昇量は図 4.5 や図 4.6 に見られるように摩擦係数の変動にしたがう変化を示したものがあるが、図 4.5 や図 4.6 のように摩擦係数の変動が小さいときでも変化を示すものもある。水温についても図 4.5 から図 4.6 で見られるように摩擦係数の変動に従う変化を示すものがあるが、大部分の試験である一定の温度を上昇の後、定常状態になる。  $V_s=0.1\text{m/s}$  の条件における試験では摩擦係数の変動に従う変化は見られなかった。  $V_s=0.02\text{m/s}$  の条件に比べて  $V_s=0.1\text{m/s}$  の条件での水温の温度上昇が小さいのは  $V_s=0.1\text{m/s}$  の条件の方がリング試験片の回転速度が速いため、リング側面周りの水の流れが  $V_s=0.02\text{m/s}$  の条件に比べて速く、試験容器内の水の流れが良かったためだと考えられる。

DLC 膜の摺動試験時の雰囲気温度の影響に関する研究では、 $80^\circ\text{C}$  の高温雰囲気下での摩擦係数の上昇が確認されているが、本研究で行った試験における試験前の水温の最高値は  $33.9^\circ\text{C}$  であり、試験中における水温の温度上昇量も約  $25^\circ\text{C}$  を除いて、ほとんどの試験で  $10^\circ\text{C}$  以下を示しており、試験中に水の沸点に達するほどの高温な雰囲気下でないと考えられ、摩擦係数の変動に対する試験雰囲気温度の影響は小さいと推察する。

<各試験片の摩擦係数結果の詳細>

図 4.5 より、  $V_s=0.02\text{m/s}$  における DLC-1 の  $L=1100\text{m}$ 、 $L=3300\text{m}$ 、 $L=5900\text{m}$  の地点から約  $L=100\text{m}\sim 150\text{m}$  かけて徐々に摩擦係数が上昇していく区間が見られた。さらに、 $L=3400\text{m}$ 、 $L=6300\text{m}$  以降で摩擦係数の振れ幅が大きい区間が見られた。DLC-1 と同様の DLC 膜を用いて水潤滑下での摺動特性を調べた研究では、高硬度の DLC 膜において、摺動中に摩擦係数の振れ幅が増大することが示されている。

第5章で述べている膜硬度比較の結果から、8種類のDLC膜の中でDLC-8が最も大きい硬度を示しており、摺動中の摩擦係数の変動幅が大きくなる挙動にはDLC膜の膜硬度が影響していると推測される。DLC-8では、 $L=750\text{m}$ 、 $L=2700\text{m}$ 、 $L=8200\text{m}$ の区間でDLC-1に比べて短い区間で摩擦係数が上昇し、 $L=8300\text{m}$ 以降で振れ幅が大きくなる。振れ幅は $L=9250\text{m}$ で急速に増大し、DLC-1と同程度の振れ幅を示している。水素含有の有無や膜硬度も摩擦挙動に影響を及ぼすと考えられる。

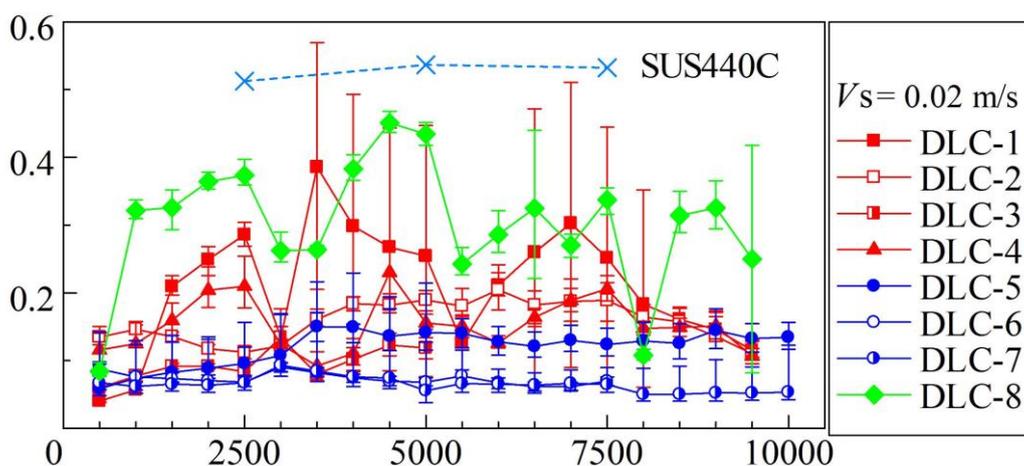
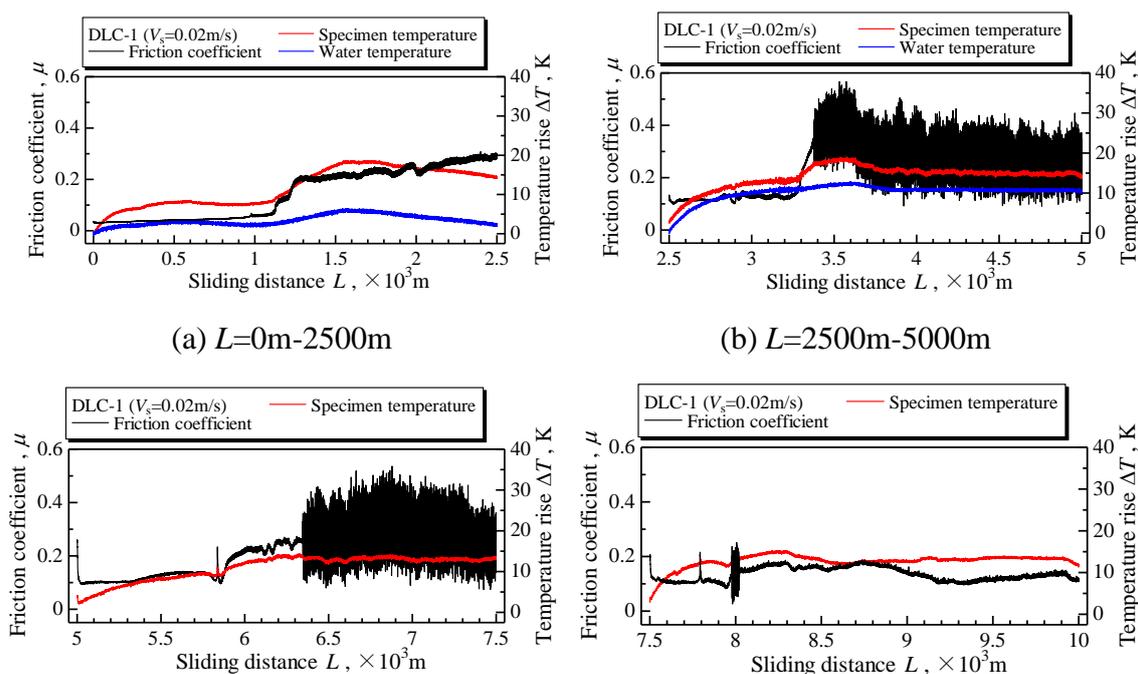


Fig. 4.5 Relation between friction coefficient  $\mu$  and sliding distance  $L$   
( $V_s=0.02\text{m/s}$ )



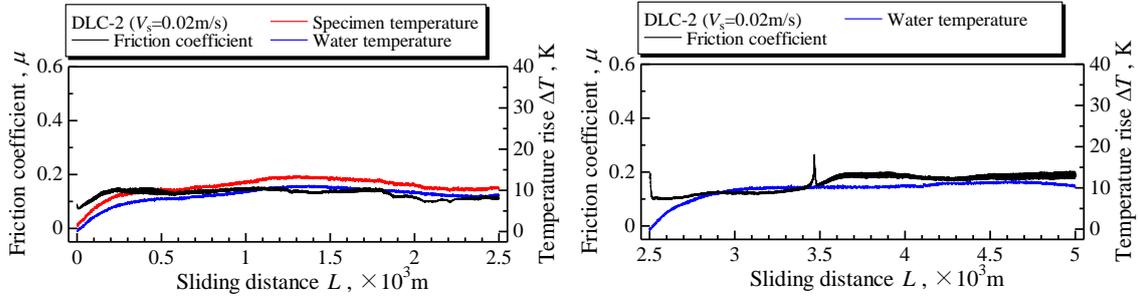
(a)  $L=0\text{m}-2500\text{m}$

(b)  $L=2500\text{m}-5000\text{m}$

(c)  $L=5000\text{m}-7500\text{m}$

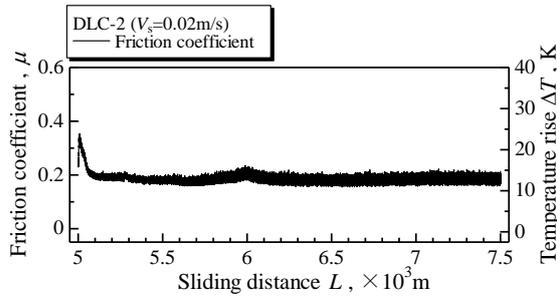
(d)  $L=7500\text{m}-10000\text{m}$

Fig.4.5.1 Relation between friction coefficient  $\mu$  or temperature rise  $\Delta T$  and sliding distance  $L$  in test (DLC-1  $V_s=0.02\text{m/s}$ )

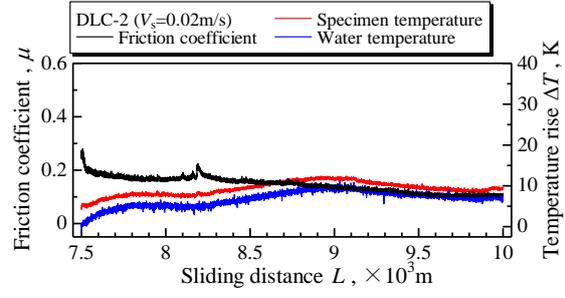


(a)  $L=0\text{m}-2500\text{m}$

(b)  $L=2500\text{m}-5000\text{m}$

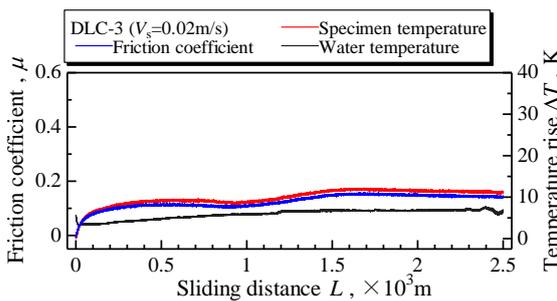


(c)  $L=5000\text{m}-7500\text{m}$

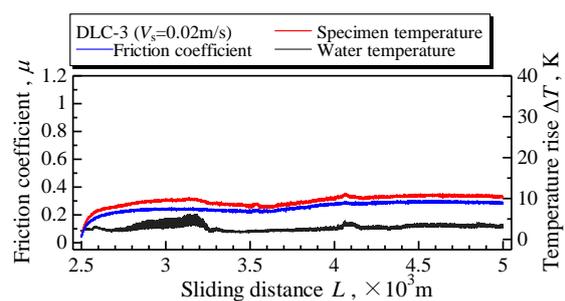


(d)  $L=7500\text{m}-10000\text{m}$

Fig.4.5.2 Relation between friction coefficient  $\mu$  or temperature rise  $\Delta T$  and sliding distance  $L$  in test (DLC-2  $V_s=0.02\text{m/s}$ )



(a)  $L=0\text{m}-2500\text{m}$



(b)  $L=2500\text{m}-5000\text{m}$

Fig.4.5.3 Relation between friction coefficient  $\mu$  or temperature rise  $\Delta T$  and sliding distance  $L$  in test (DLC-3  $V_s=0.02\text{m/s}$ )

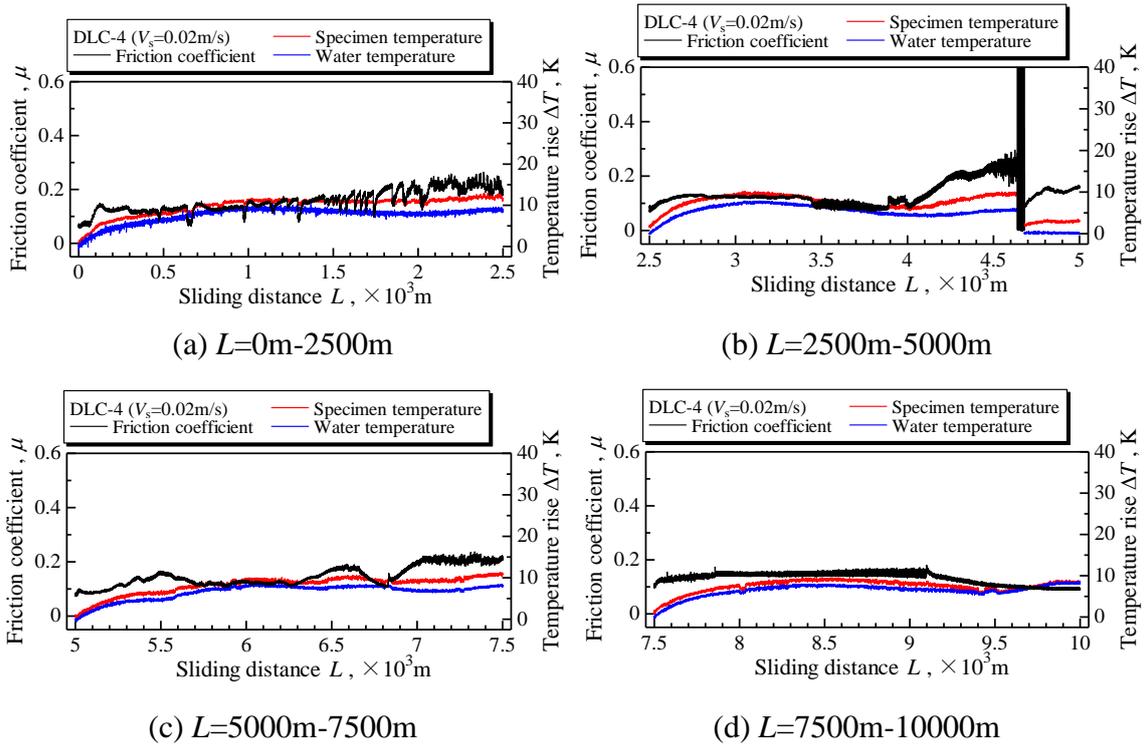


Fig.4.5.4 Relation between friction coefficient  $\mu$  or temperature rise  $\Delta T$  and sliding distance  $L$  in test (DLC-4  $V_s=0.02\text{m/s}$ )

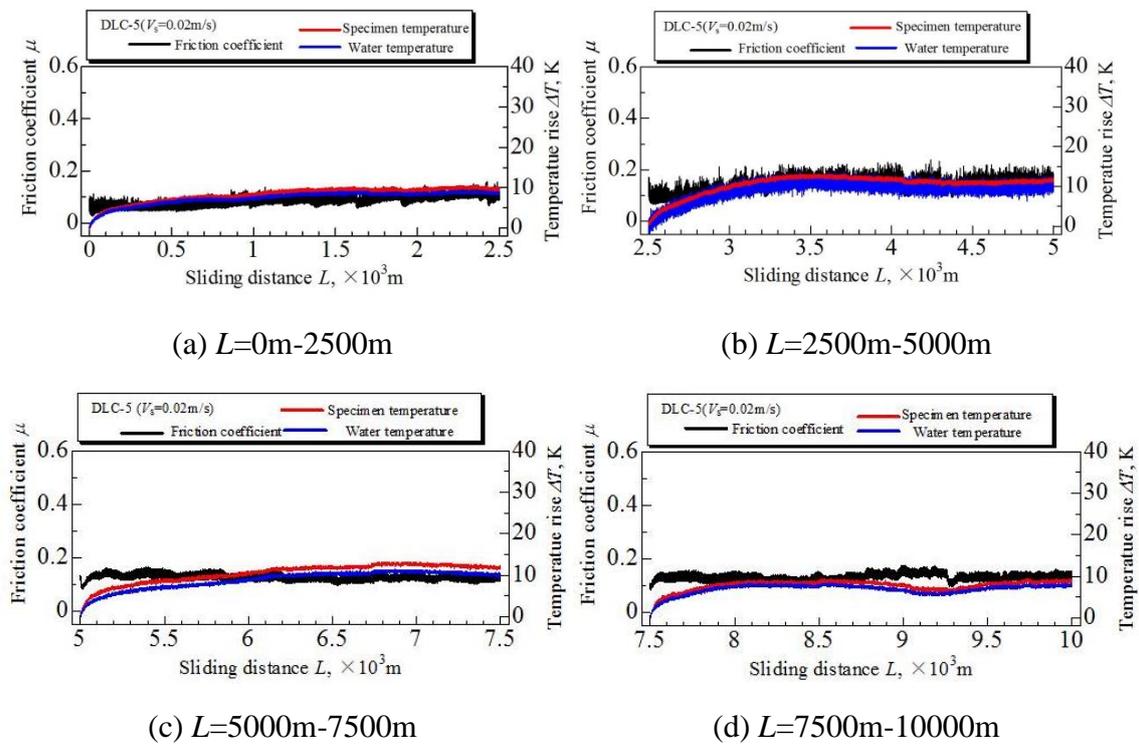


Fig.4.5.5 Relation between friction coefficient  $\mu$  or temperature rise  $\Delta T$

and sliding distance  $L$  in test (DLC-5  $V_s=0.02\text{m/s}$ )

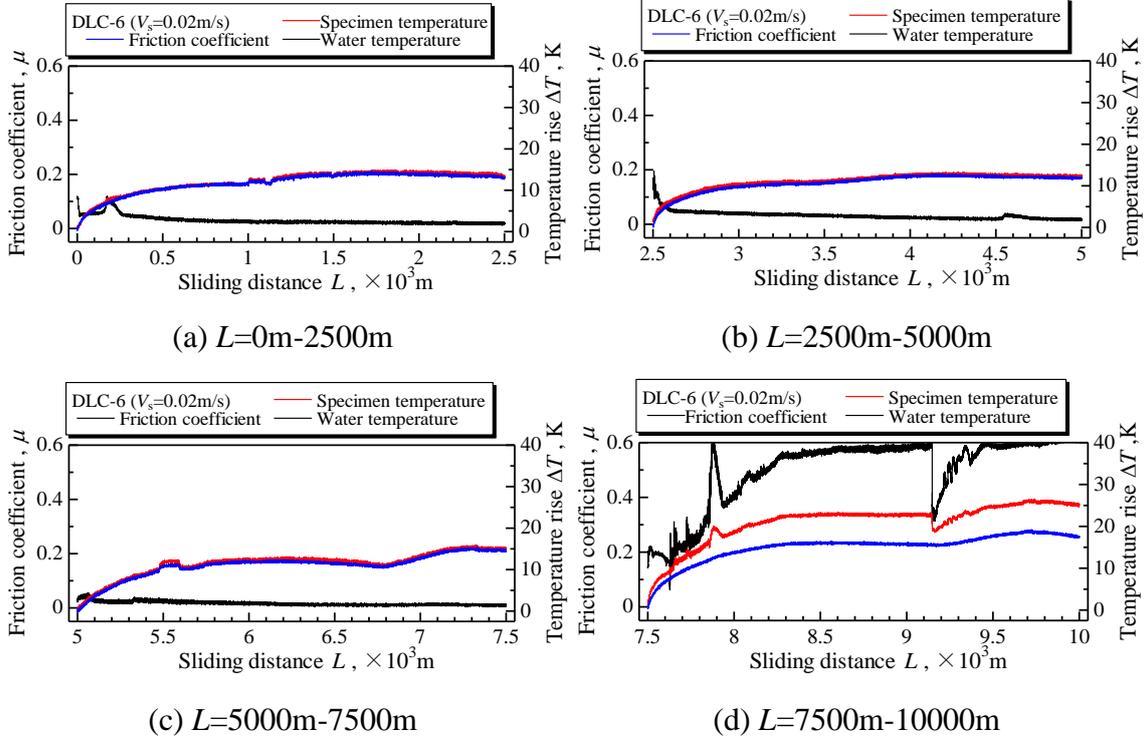
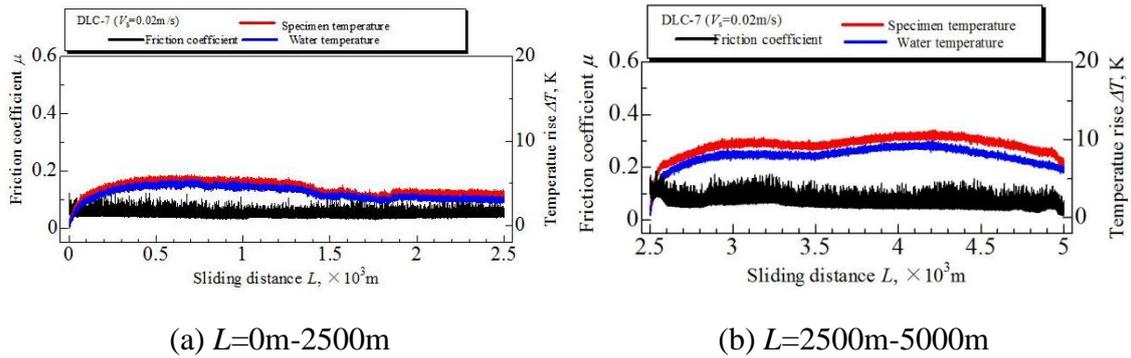


Fig.4.5.6 Relation between friction coefficient  $\mu$  or temperature rise  $\Delta T$  and sliding distance  $L$  in test (DLC-6  $V_s=0.02\text{m/s}$ )



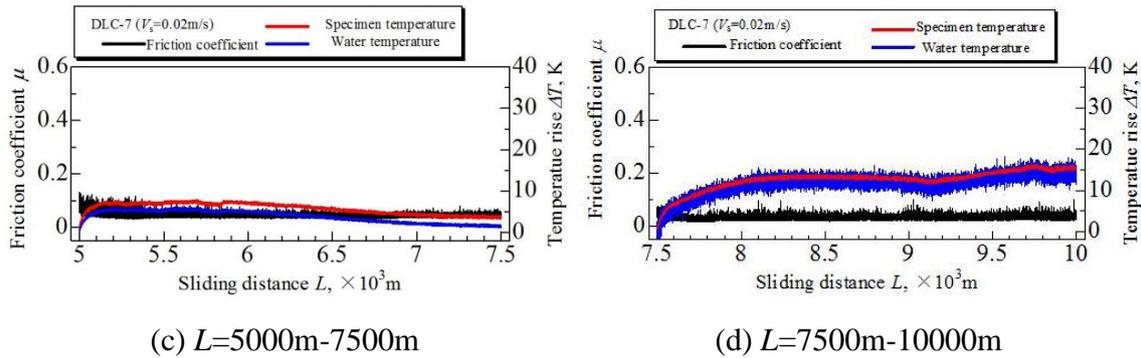


Fig.4.5.7 Relation between friction coefficient  $\mu$  or temperature rise  $\Delta T$  and sliding distance  $L$  in test (DLC-7  $V_s=0.02\text{m/s}$ )

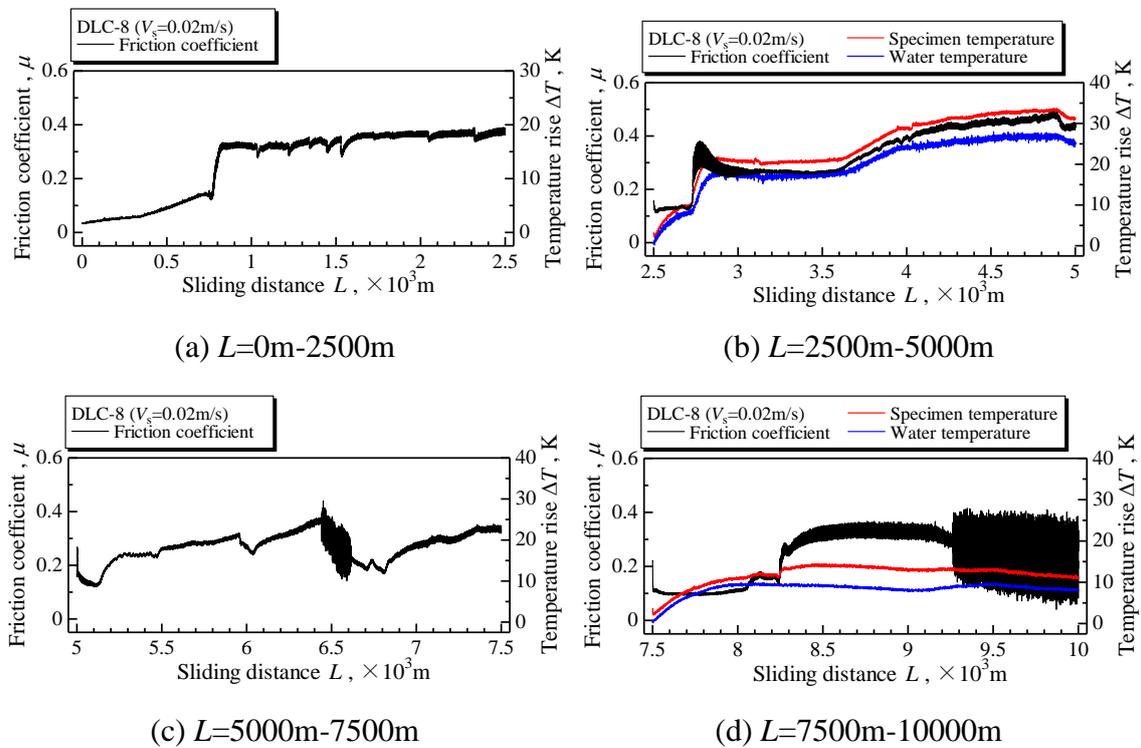


Fig.4.5.8 Relation between friction coefficient  $\mu$  or temperature rise  $\Delta T$  and sliding distance  $L$  in test (DLC-8  $V_s=0.02\text{m/s}$ )

図 4.6 の  $V_s=0.02\text{m/s}$  の場合の摩擦係数に比べて、図 4.6 の  $V_s=0.1\text{m/s}$  の場合の摩擦係数は概ね小さく、振幅も小さかった。水潤滑下では潤滑膜厚さは小さいとはいえ、 $V_s=0.02\text{m/s}$  より  $V_s=0.1\text{m/s}$  の条件での水膜厚さが大きく、摩擦挙動に違いが生じたと推察される。図 4.6.1 から図 4.6.8 に  $V_s=0.1\text{m/s}$  の条件における各 DLC 膜の試験中のすべり距離  $L$  と摩擦係数  $\mu$ 、すべり距離  $L$  と試験片温度  $\Delta$  水温の温度上昇量  $\Delta T$  の関係を示している。PVD 方法により製膜した DLC-1,

DLC-2 および DLC-3 は  $V_s=0.02\text{m/s}$  の場合の摩擦係数に比べてかなり低い、DLC-1 および DLC-2 は最初の  $L=0\text{--}2500\text{m}$  の区間では比較的高い摩擦係数および大きな変動を示しているが、試験の進行にともなう摩擦係数が減少し、安定になる。損傷が生じたため、DLC-3 はこの三つの中で最も短い摺動寿命を示している。DLC-4 は低くて安定的な摩擦特徴を示している ( $0.10\sim 0.25$ )。CVD 方法により製膜した DLC-5, DLC-6 および DLC-7 は  $V_s=0.02\text{m/s}$  の場合の摩擦係数に似て低くて安定的な摩擦係数を示している ( $0.05\sim 0.2$ )。しかし、DLC-8 は  $V_s=0.1\text{m/s}$  の条件で摩擦係数かなり減少する、特に  $L=2500\text{m}$  の区間以後摩擦係数が  $u=0.1$  以下になる。また、DLC-8 は  $L=5000\sim 7000\text{m}$  の区間で損傷が生じたため、短い摺動寿命を示している。

<各試験片の摩擦係数結果の詳細>

$V_s=0.1\text{m/s}$  の条件において DLC-1 は  $L=0\text{--}2000\text{m}$  の区間で摩擦係数が  $u=0.06$  から  $u=0.2$  程度まで、DLC-2 は  $L=0\text{--}3000\text{m}$  の区間で  $u=0.13$  から  $u=0.2$  程度まで上昇し、その後  $L=3500\text{m}$  までの区間で  $u=0.1$  程度まで下降した  $V_s=0.1\text{m/s}$  において DLC-3 は  $L=2400\text{m}$  まで  $\mu=0.05$  付近を推移していたがその後  $L=2500\text{m}$  で  $\mu=0.1$  に上昇し、その際の変動幅も大きくなった。ここで表面に目立った損傷がみられたため試験を中止した。DLC-4 は  $L=3000\text{m}$  までの区間で  $u=0.07$  程度まで下降し、以降  $u=0.7$  から  $u=1.0$  程度を推移している。DLC-5 は試験開始時に  $\mu=0.1$  付近を示してその値を維持している。DLC-6 は試験開始時に  $\mu=0.1$  付近を示したが徐々に下降していき  $L=2500\text{m}$  では  $\mu=0.05$  以下を示している。しかし、 $L=2500\text{m}$  以降で  $\mu=0.1$  付近に上昇し  $L=5000\text{m}$  までほぼその値を維持している。しかし、表面に目立った損傷がみられたため試験を中止した。DLC-7 は  $\mu=0.1$  付近を示してその値を維持している。DLC-8 は  $L=0\text{--}1500\text{m}$  の区間で  $u=1.0$  から  $u=0.22$  程度まで上昇していった、 $L=1500\text{m}$  から  $L=3000\text{m}$  の区間で  $u=0.09$  程度まで下降し、以降その値をほぼ維持している。

DLC-6 と DLC-3 の損傷については次の文章で詳しく述べた。 $V_s=0.1\text{m/s}$  の条件での DLC-1 と DLC-4, DLC-5, DLC-7 および DLC-8 は  $L=0$  から  $L=10000\text{m}$  の全ての試験を通して、 $V_s=0.02\text{m/s}$  の条件に比べて低い摩擦係数を示し、変動も小さい。

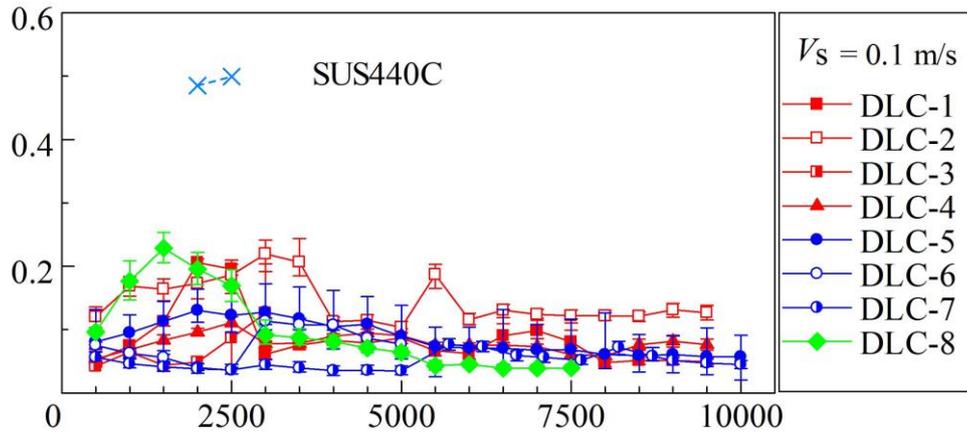


Fig. 4.6 Relation between friction coefficient  $\mu$  and sliding distance  $L$  ( $V_s=0.1\text{m/s}$ )

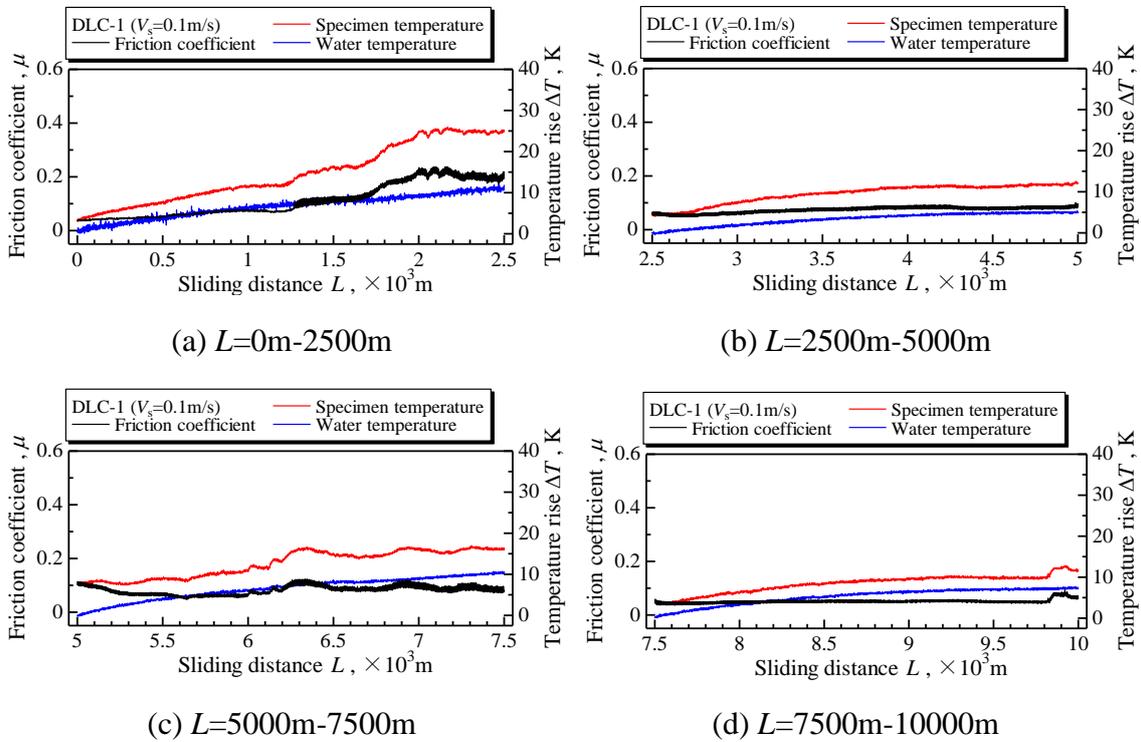


Fig.4.6.1 Relation between friction coefficient  $\mu$  or temperature rise  $\Delta T$  and sliding distance  $L$  in test (DLC-1  $V_s=0.1\text{m/s}$ )

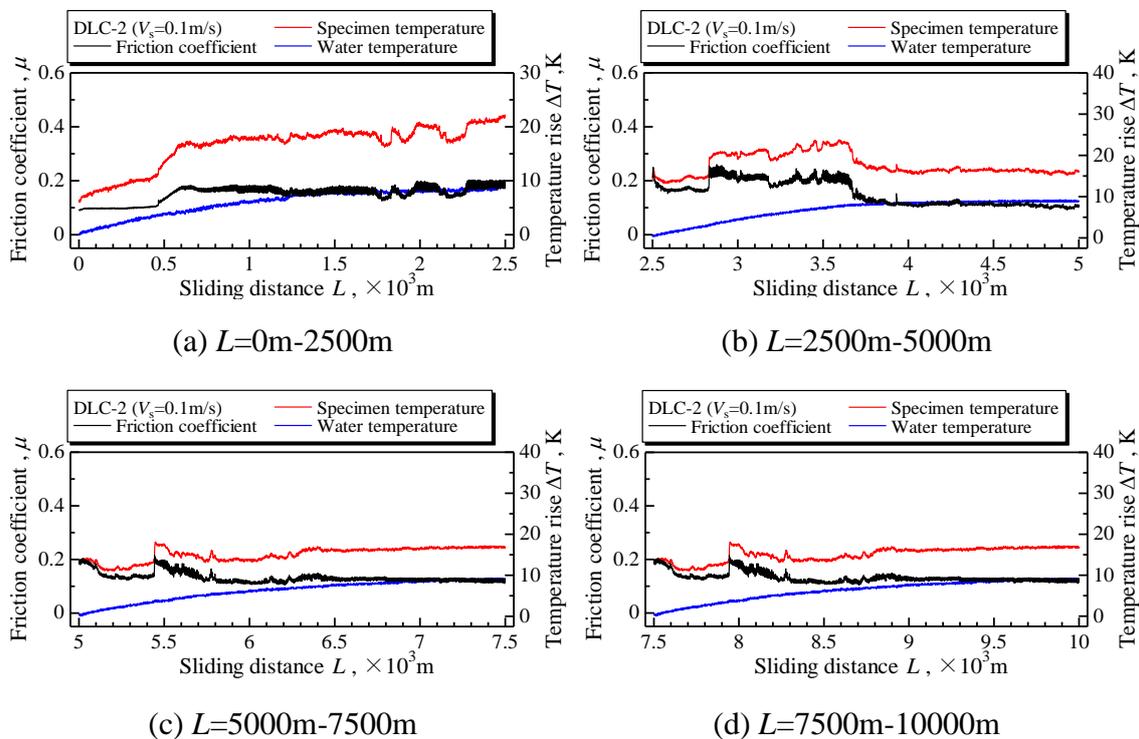


Fig.4.6.2 Relation between friction coefficient  $\mu$  or temperature rise  $\Delta T$  and sliding distance  $L$  in test (DLC-2  $V_s=0.1\text{m/s}$ )

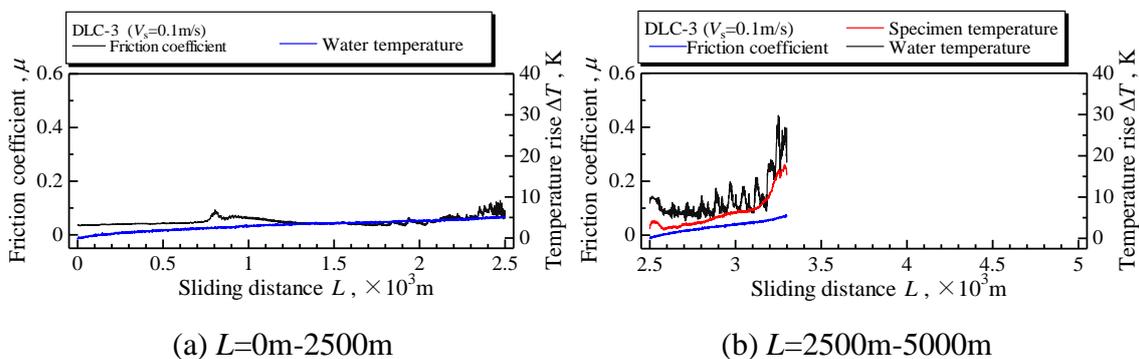


Fig.4.6.3 Relation between friction coefficient  $\mu$  or temperature rise  $\Delta T$  and sliding distance  $L$  in test (DLC-3  $V_s=0.1\text{m/s}$ )

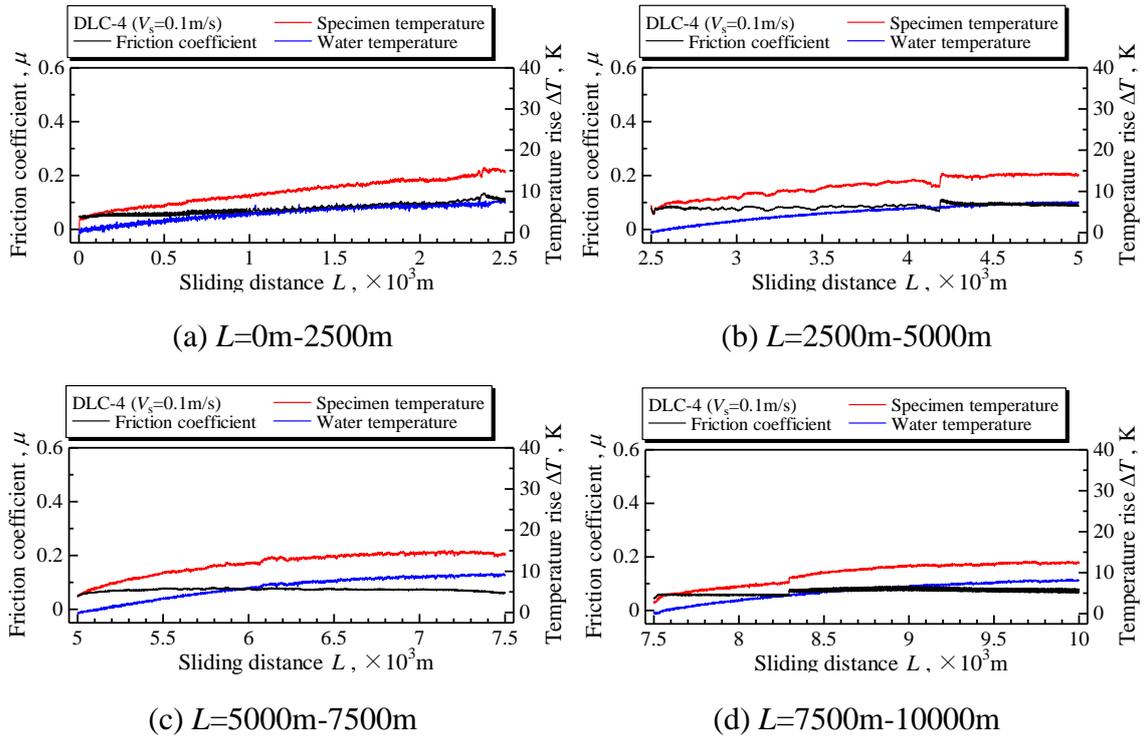


Fig.4.6.4 Relation between friction coefficient  $\mu$  or temperature rise  $\Delta T$  and sliding distance  $L$  in test (DLC-4  $V_s=0.1\text{m/s}$ )

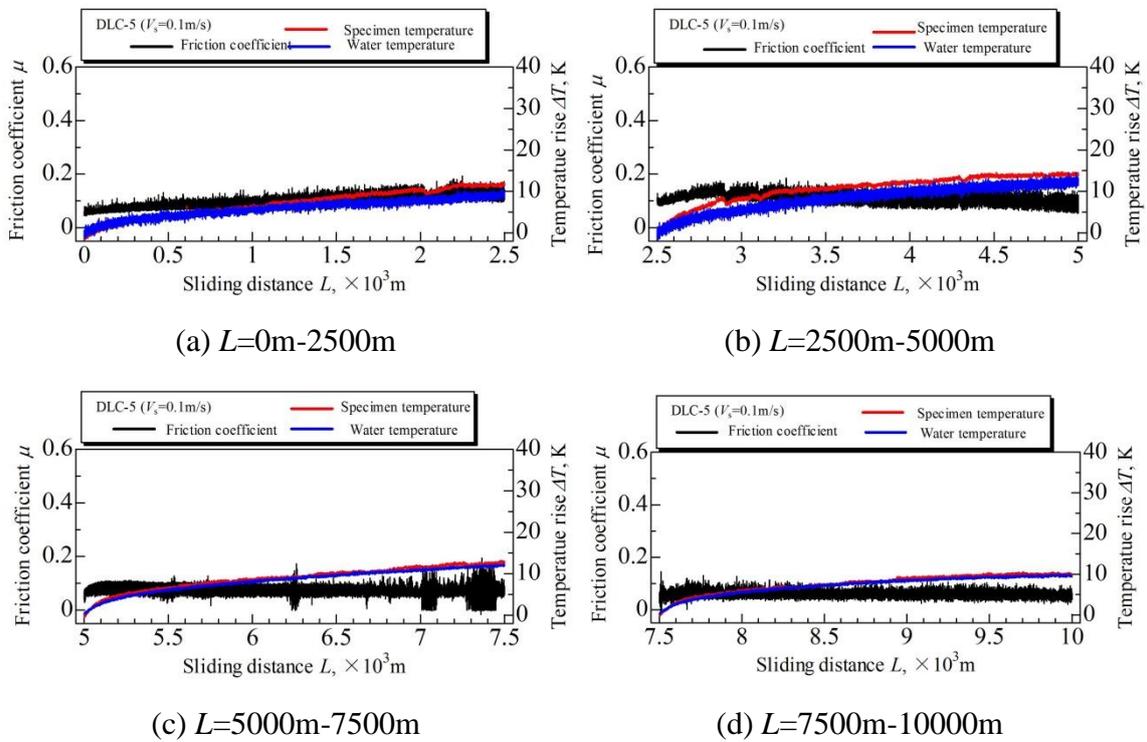
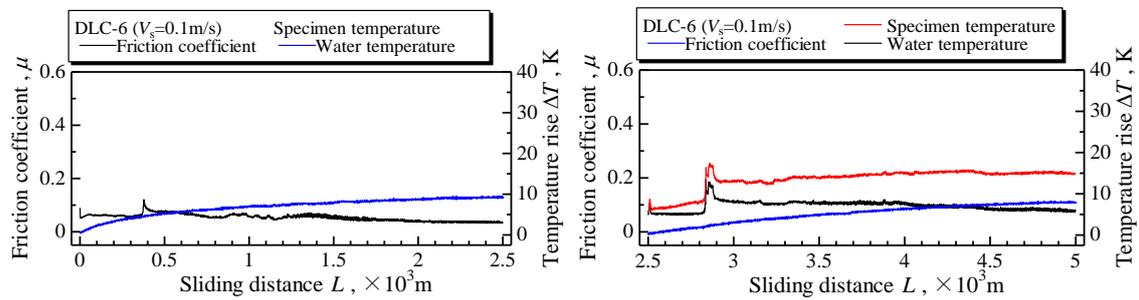


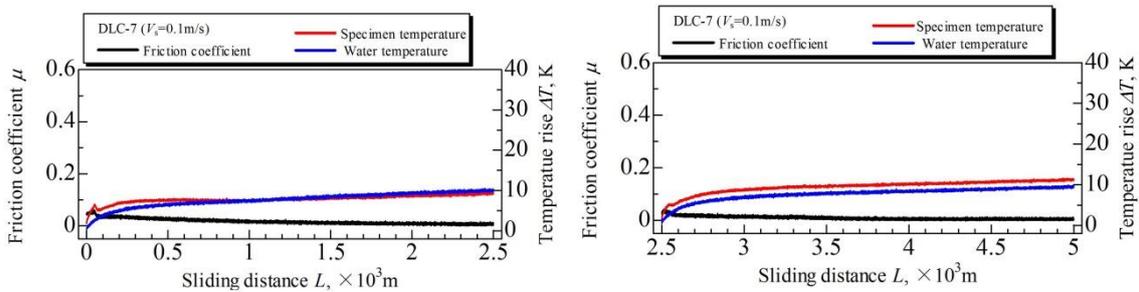
Fig.4.6.5 Relation between friction coefficient  $\mu$  or temperature rise  $\Delta T$  and sliding distance  $L$  in test (DLC-5  $V_s=0.1\text{m/s}$ )



(a)  $L=0\text{m}-2500\text{m}$

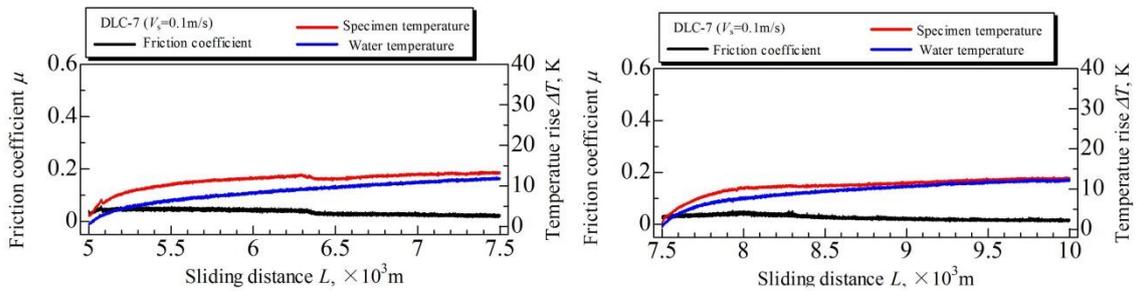
(b)  $L=2500\text{m}-5000\text{m}$

Fig.4.6.6 Relation between friction coefficient  $\mu$  or temperature rise  $\Delta T$  and sliding distance  $L$  in test (DLC-6  $V_s=0.1\text{m/s}$ )



(a)  $L=0\text{m}-2500\text{m}$

(b)  $L=2500\text{m}-5000\text{m}$



(c)  $L=5000\text{m}-7500\text{m}$

(d)  $L=7500\text{m}-10000\text{m}$

Fig.4.6.7 Relation between friction coefficient  $\mu$  or temperature rise  $\Delta T$  and sliding distance  $L$  in test (DLC-7  $V_s=0.1\text{m/s}$ )

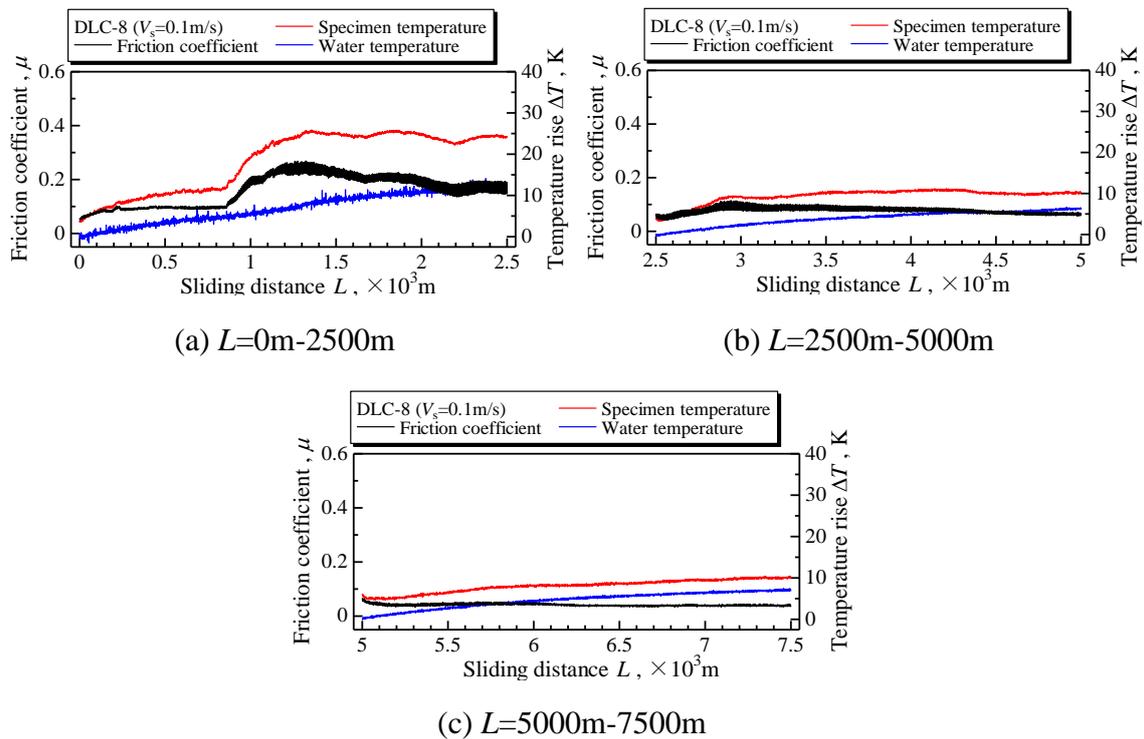


Fig.4.6.8 Relation between friction coefficient  $\mu$  or temperature rise  $\Delta T$  and sliding distance  $L$  in test (DLC-8  $V_s=0.1\text{m/s}$ )

この上の結果によって、DLC 膜は滑り速度に対する強い依存性を示している。図 4.7 に  $V_s=0.02\text{m/s}$  および  $V_s=0.1\text{m/s}$  の条件での摩擦係数の平均値変化を示している。 $V_s=0.02\text{m/s}$  の条件に比べて  $V_s=0.1\text{m/s}$  の条件での摩擦係数の変化と変動幅は小さい。DLC-1 と DLC-8 は  $V_s=0.1\text{m/s}$  の条件で明らかに摩擦係数を減少が示されている。一方、DLC-6 と DLC-7 は  $V_s=0.1\text{m/s}$  の条件で摩擦係数を減少が明確に示されていない。これは、DLC-6 と DLC-7 は優れた自己潤滑性を持っていることを示唆され、水潤滑で摩擦は滑り速度の影響を受けて明らかではない。

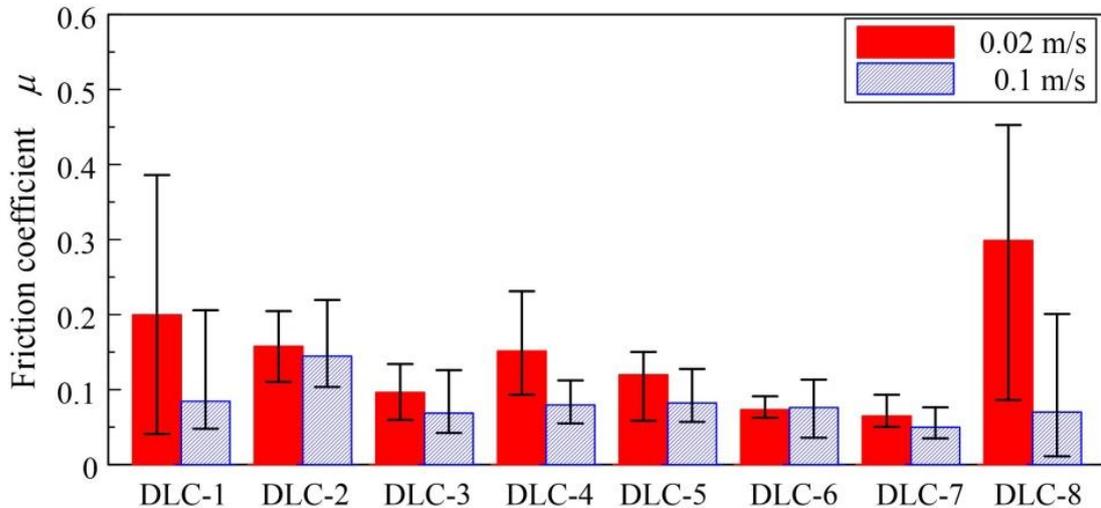


Fig. 4.7 Friction coefficient in sliding velocity of 0.02 m/s and 0.1 m/s.

#### 4.3.2 DLC 膜の摩耗挙動

図 4.8 から図 4.9 にすべり距離 DLC 膜の表面写真と断面曲線を示している。 $V_s=0.02\text{m/s}$  の条件において、DLC-1、DLC-4 および DLC-8 は良好な耐摩耗耐性を示している。それらが損傷を発見していなかったため、 $L=10000\text{m}$  に達してよい耐久性と長い摺動寿命を示している。DLC-8 は深い軌道溝が断面曲線で観察された。他の DLC 膜は損傷や剥離が発生したため、短い摺動寿命を示している。DLC-2 は  $L=5000\sim 7500\text{ m}$  の区間で少し剥離は顕微鏡写真および断面曲線から観察された。DLC-3 および DLC-5 の膜は摩耗率が高いため、母材まで損傷を生じた。DLC-3 は  $L=5000\text{m}$  の区間で剥離は生じて短い摺動寿命を示している。DLC-6 と DLC-7 は明らかに損傷が図 4.8 に示されている。それは断面曲線から剥離の起因で判断された。また、損傷の深いは膜厚さとほぼ同等であったため、DLC 膜を徐々に除去した。DLC-6 は  $L=7500$  の区間で剥離は生じて短い摺動寿命を示している。 $V_s=0.1\text{m/s}$  の条件において、各 DLC 膜が  $V_s=0.02\text{m/s}$  の条件と同じ傾向の摩耗挙動を示している。

<各試験片の摩耗結果の詳細>

図 4.8.1 から図 4.8.8 の断面曲線より、 $V_s=0.02\text{m/s}$  の条件において DLC-2, DLC-3, DLC-6 の摩耗は他の DLC 膜に比べて局所的に摩耗が進行している部分が目立ち、断面曲線に大きなうねりを生じた。他の DLC 膜は突起から摩耗が進行しており、DLC-2 に比べて摩耗部の摩耗が均一で断面曲線のうねりも小さい。図 4.8.1 と図 4.9.1 の断面曲線より DLC-1 は  $V_s=0.02\text{m/s}$ ,  $V_s=0.1\text{m/s}$  の両条件でリングに比べてディスクの摩耗が大きい。逆に、図 4.8.8 と図 4.9.8 の断面曲線より、DLC-8 は  $V_s=0.02\text{m/s}$ ,  $V_s=0.1\text{m/s}$  の条件共にディスクに比べてリングの摩耗が大きい。

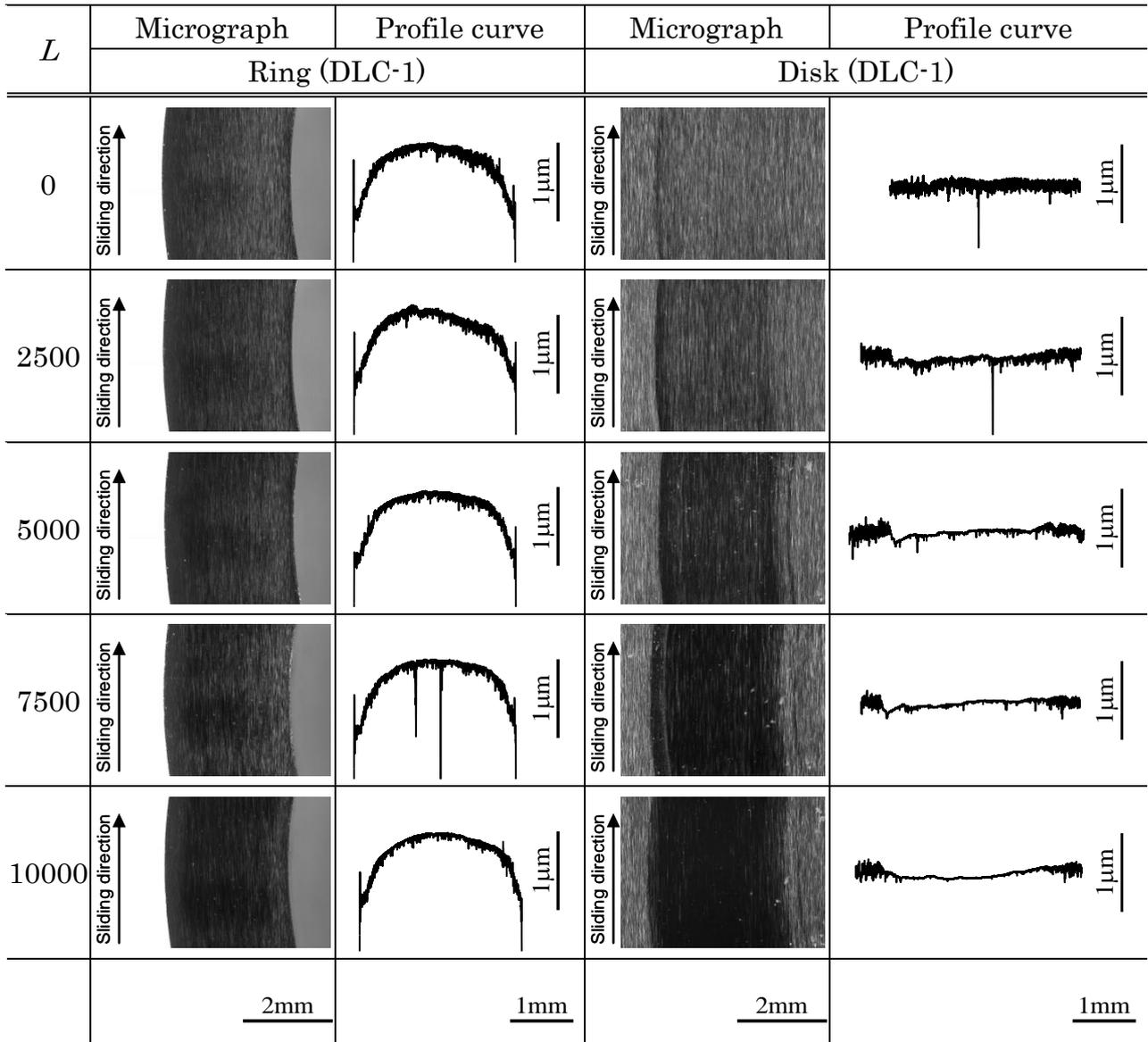


Fig. 4.8.1 Micrograph and profile curve of DLC-1 ( $V_s=0.02\text{m/s}$ )

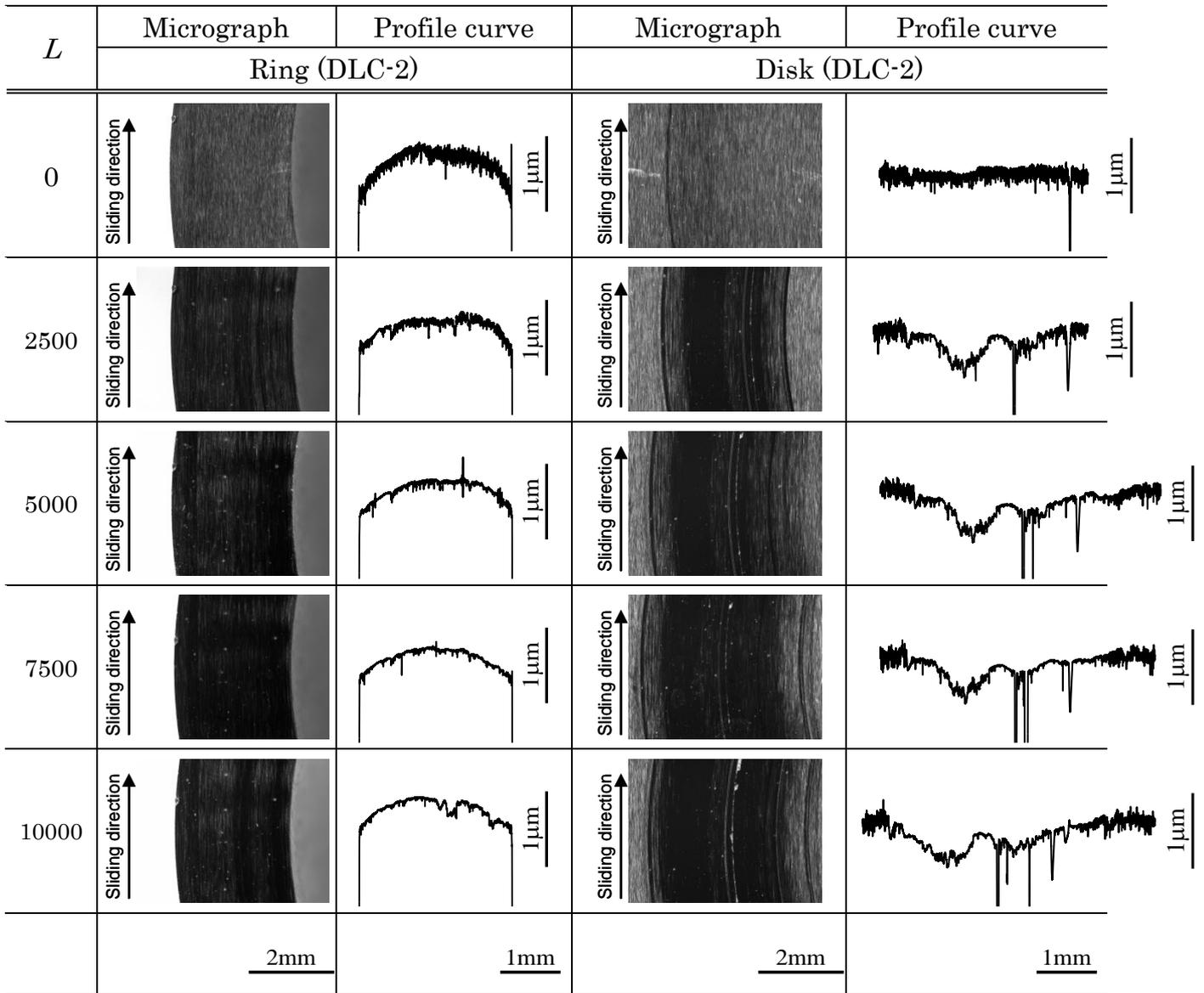


Fig. 4.8.2 Micrograph and profile curve of DLC-2 ( $V_s=0.02\text{m/s}$ )

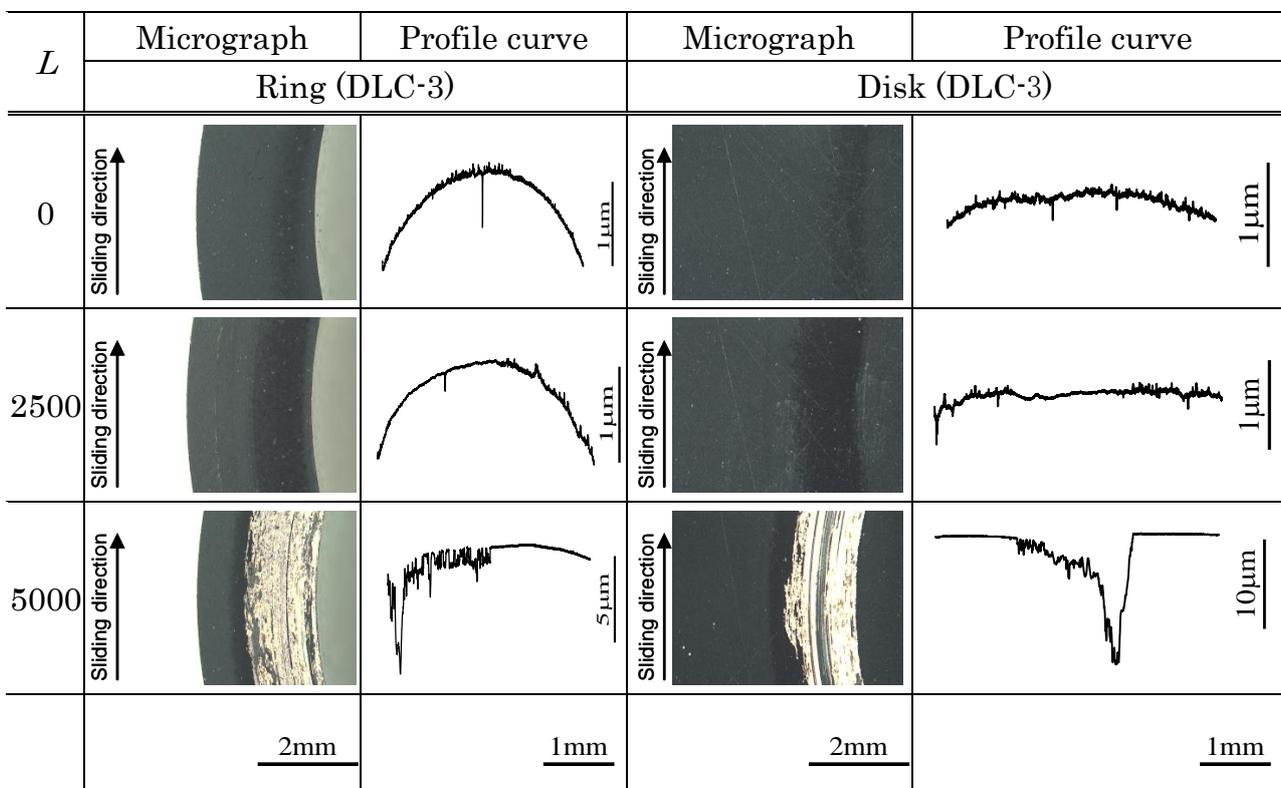


Fig.4.8.3 Micrograph and profile curve of DLC-3 ( $V_s=0.02\text{m/s}$ )

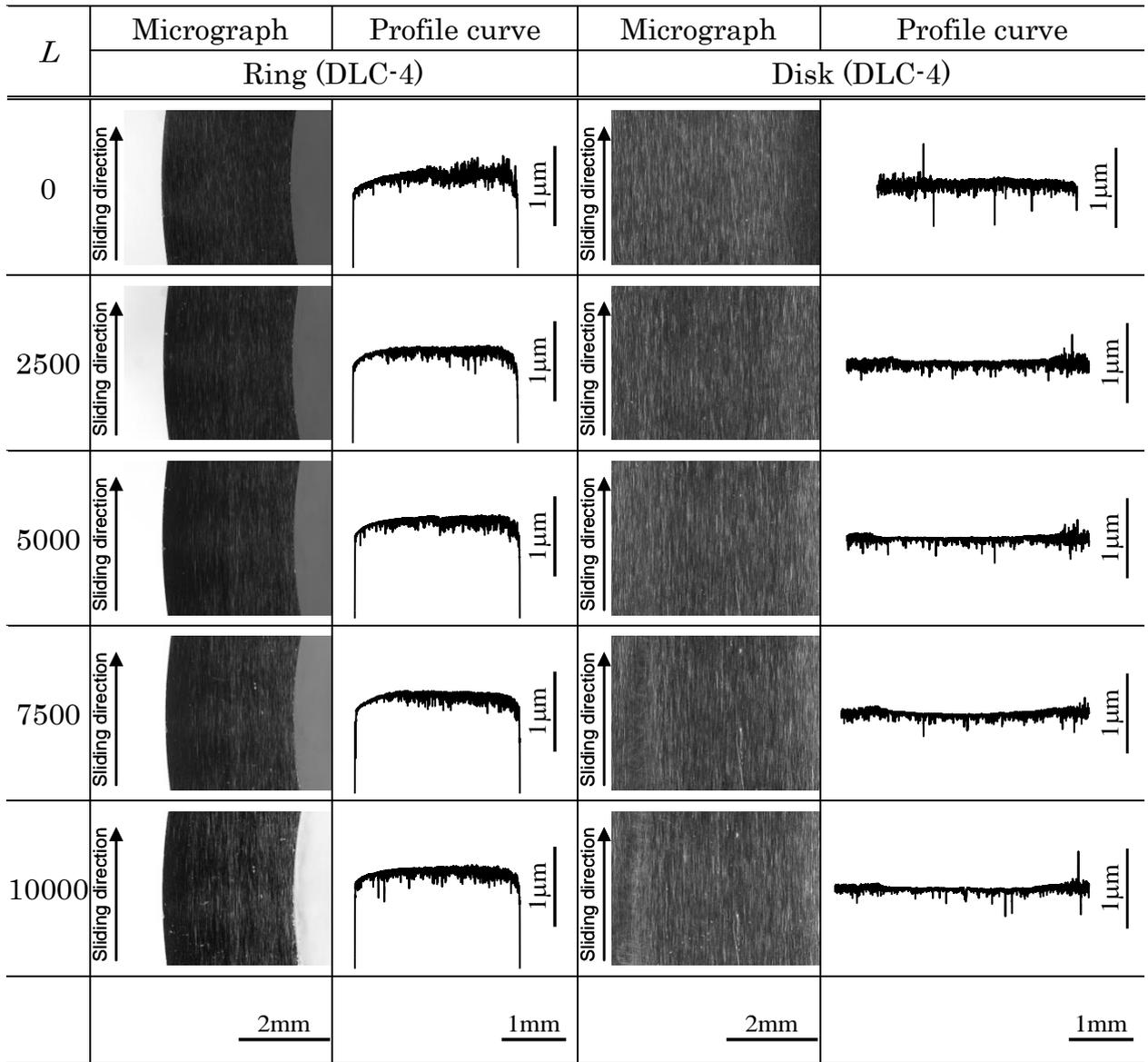


Fig. 4.8.4 Micrograph and profile curve of DLC-4 ( $V_s=0.02\text{m/s}$ )

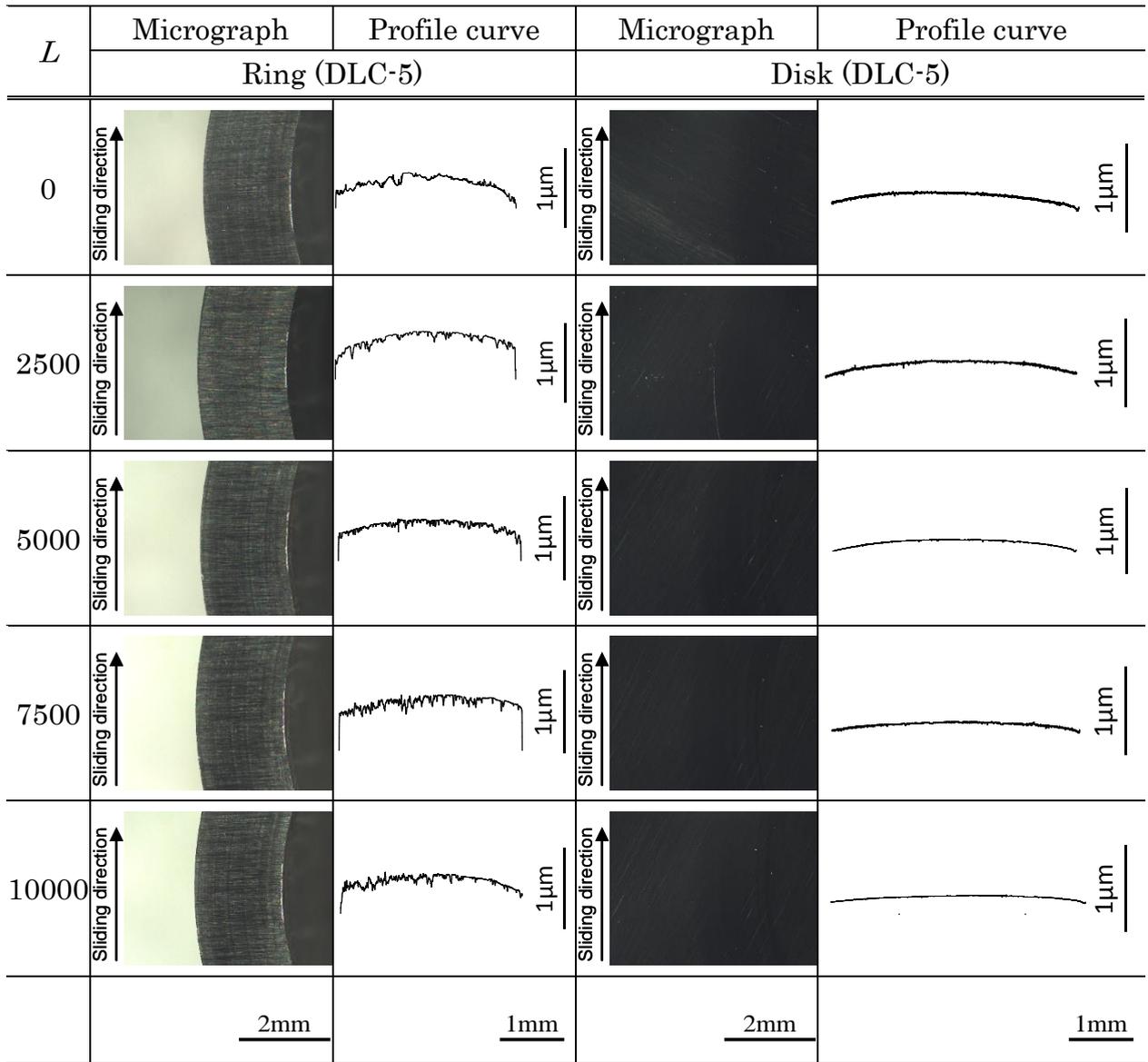


Fig. 4.8.5 Micrograph and profile curve of DLC-5 ( $V_s=0.02\text{m/s}$ )

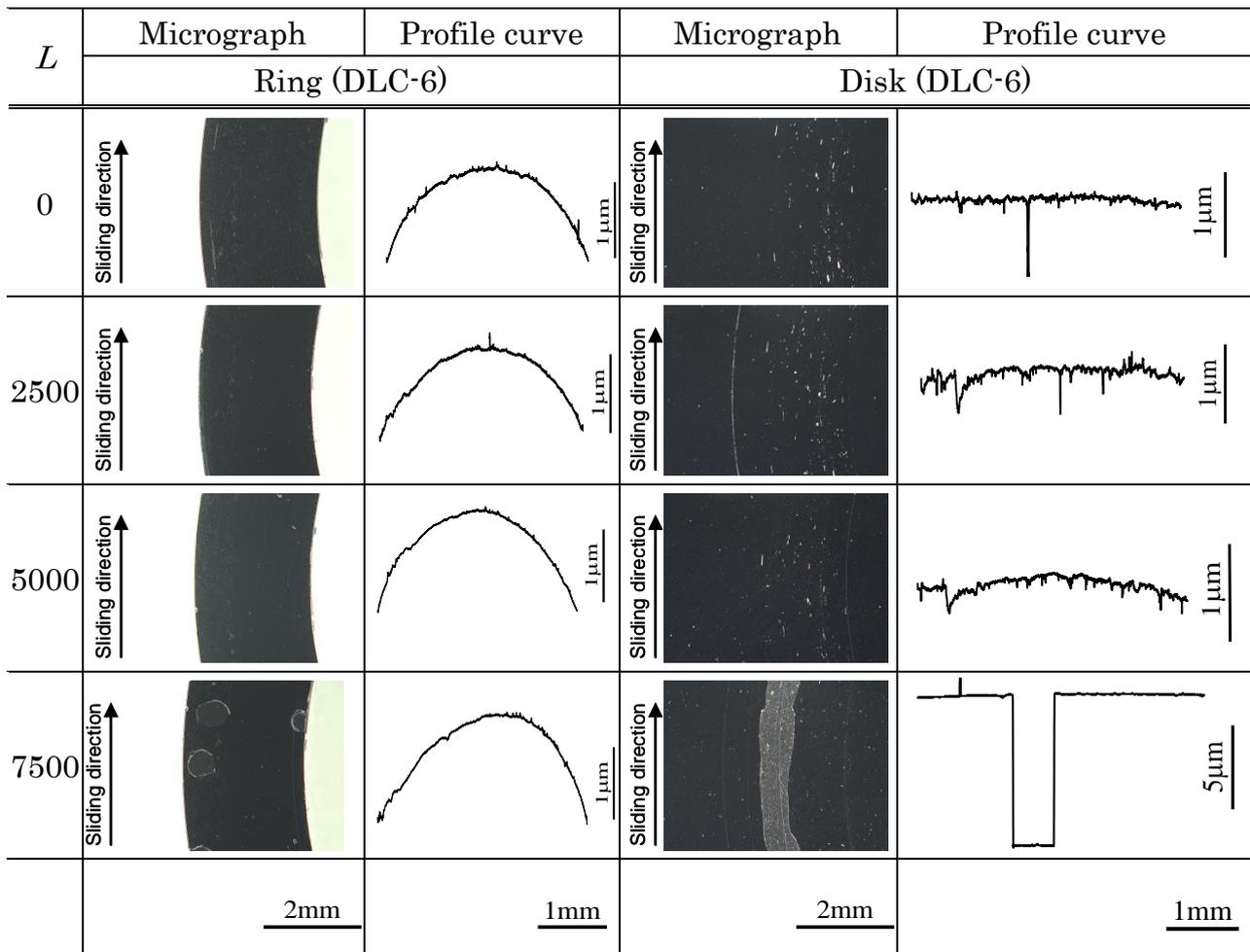


Fig. 4.8.6 Micrograph and profile curve of DLC-6 ( $V_s=0.02\text{m/s}$ )

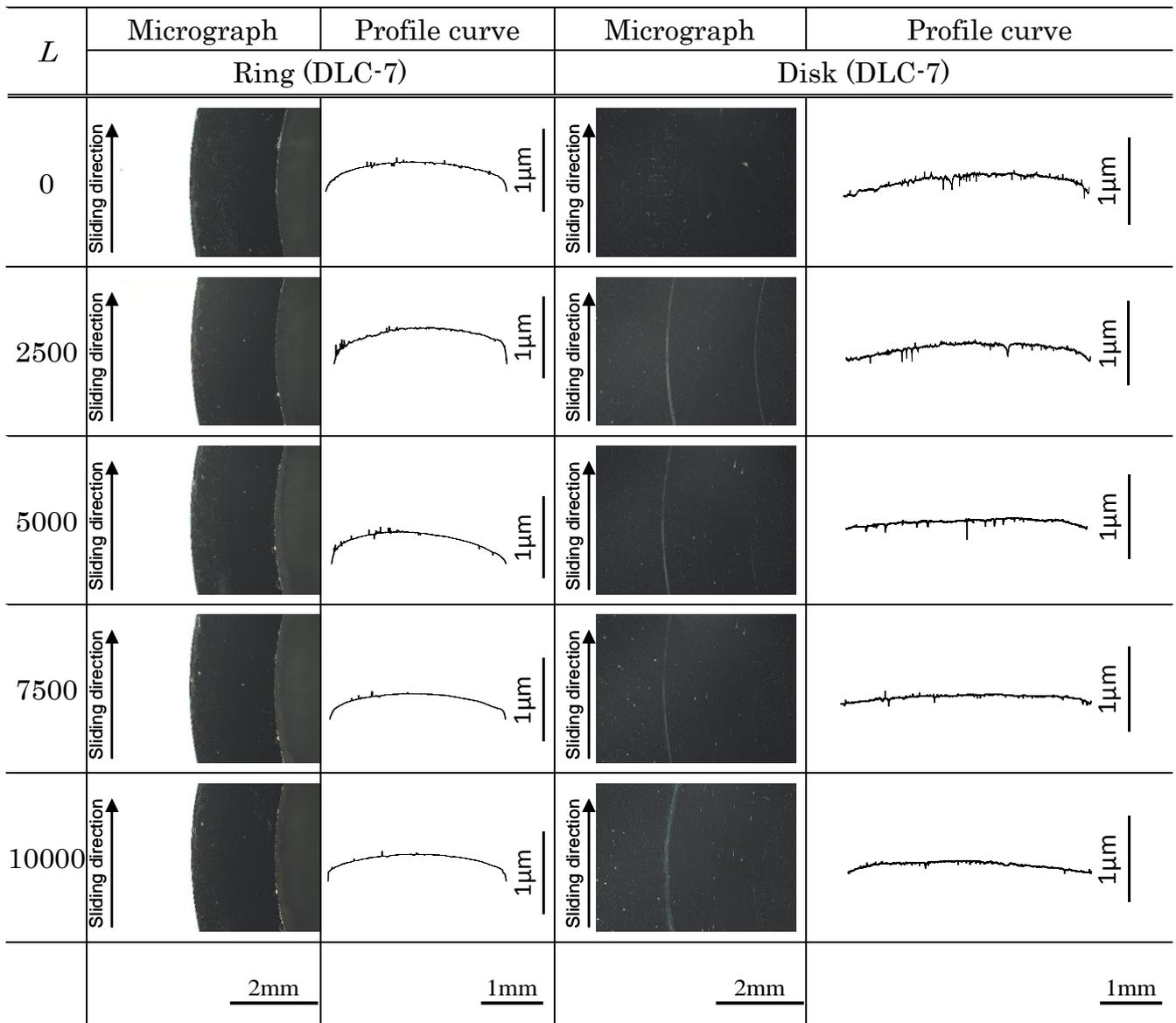


Fig. 4.8.7 Micrograph and profile curve of DLC-7 ( $V_s=0.02\text{m/s}$ )

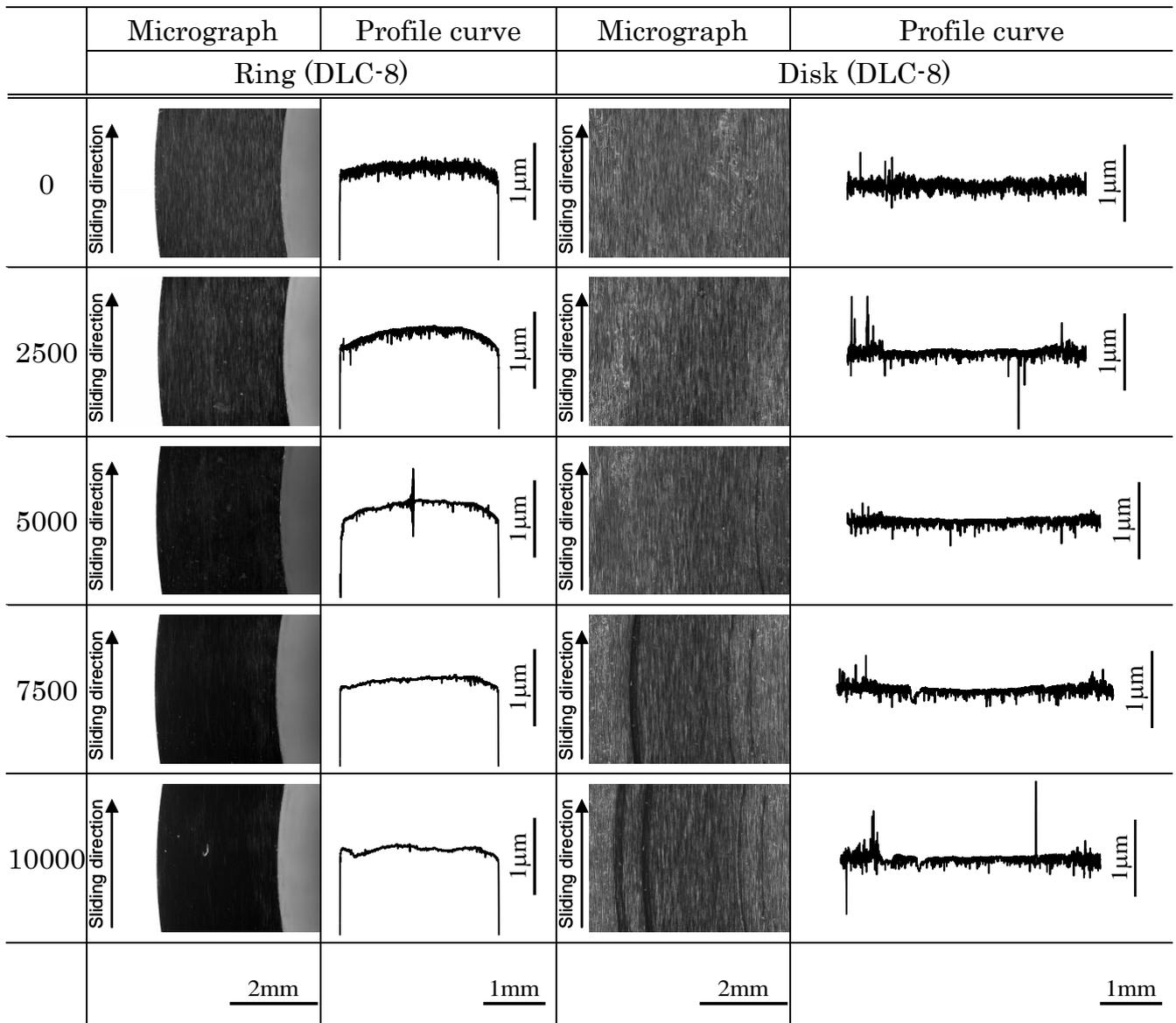


Fig. 4.8.8 Micrograph and profile curve of DLC-8 ( $V_s=0.02\text{m/s}$ )

<各試験片の摩耗結果の詳細>

$V_s=0.1\text{m/s}$  の条件における各 DLC 膜の摩耗挙動は  $V_s=0.02\text{m/s}$  と同じく、DLC-2 の断面曲線には大きなうねりを生じ、DLC-1, DLC-2, DLC-8 の DLC 膜は均一に摩耗が進行している。また、DLC-2 は  $V_s=0.02\text{m/s}$  の条件では  $L=10000\text{m}$ ,  $V_s=0.1\text{m/s}$  の条件では  $L=5000\text{m}$  において表面の一部にはく離が生じた。DLC-6 は  $V_s=0.02\text{m/s}$  の条件では  $L=7500\text{m}$ ,  $V_s=0.1\text{m/s}$  の条件では  $L=5000\text{m}$  において表面の一部にはく離が生じた。はく離部の詳細については次節で述べる。DLC-3 は  $V_s=0.02\text{m/s}$  の条件では  $L=5000\text{m}$  において全体的に、 $V_s=0.1\text{m/s}$  の条件では  $L=2500\text{m}$  において表面の一部に損傷が生じた。

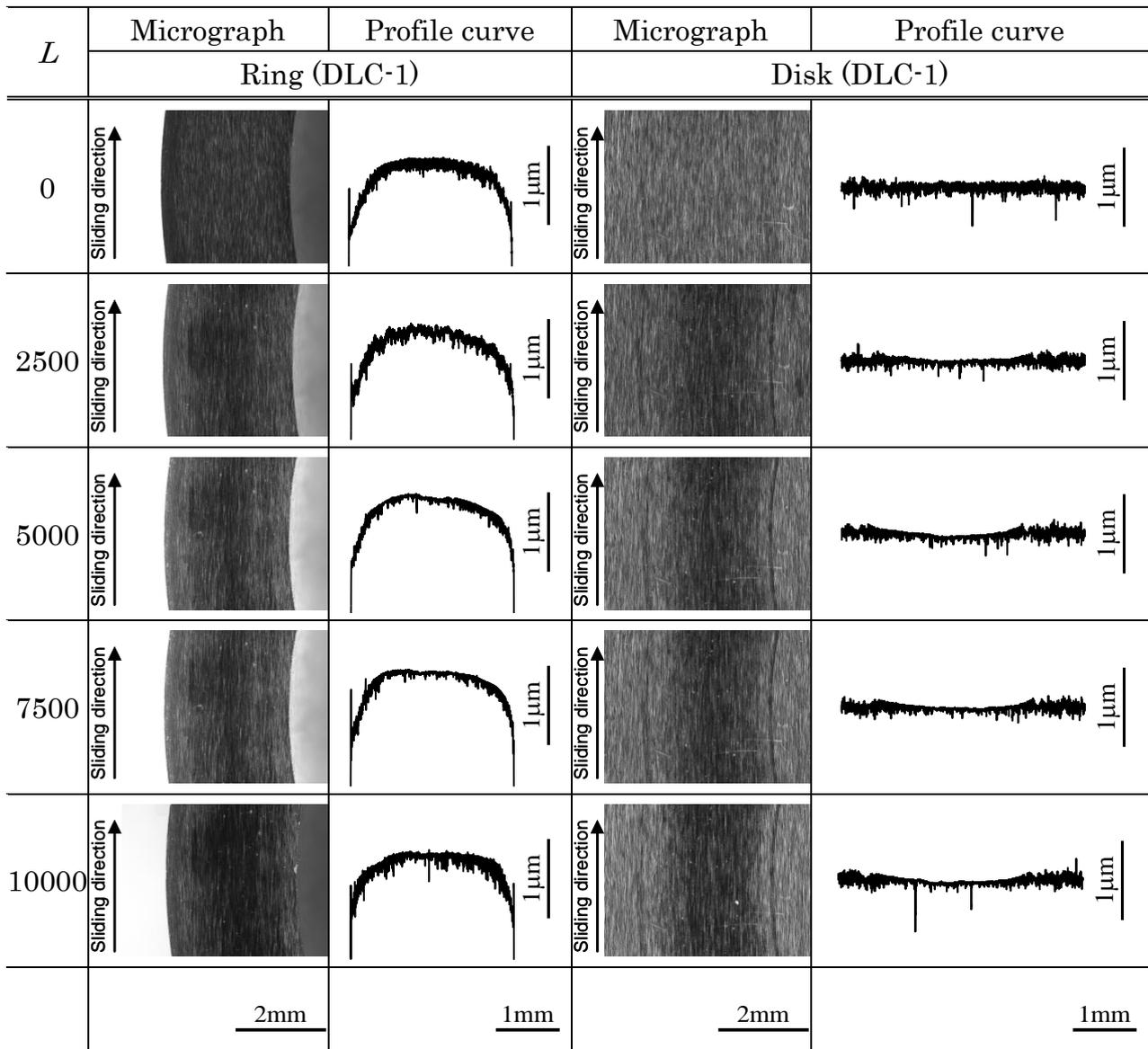


Fig. 4.9.1 Micrograph and profile curve of DLC-1 ( $V_s=0.1\text{m/s}$ )

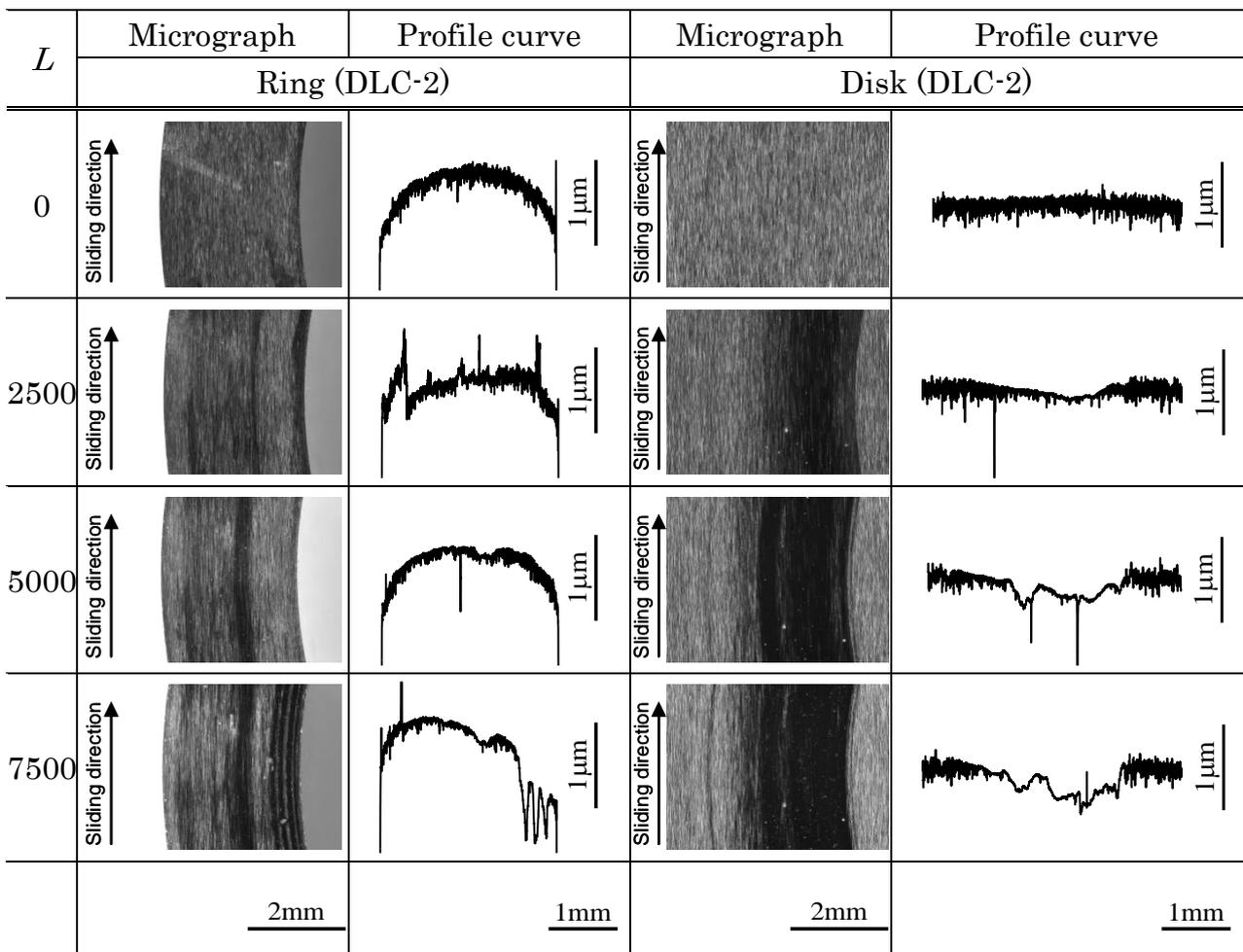


Fig. 4.9.2 Micrograph and profile curve of DLC-2 ( $V_s=0.1\text{m/s}$ )

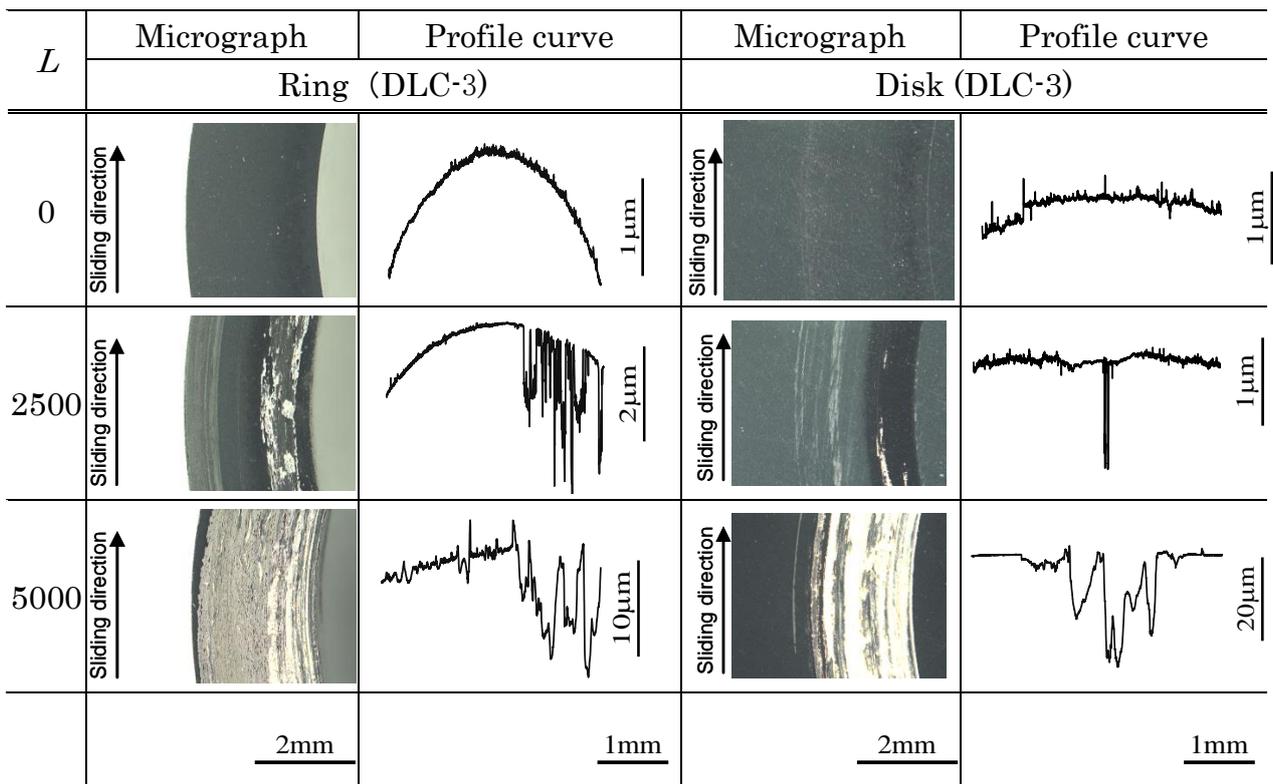


Fig. 4.9.3 Micrograph and profile curve of DLC-3 ( $V_s=0.1\text{m/s}$ )

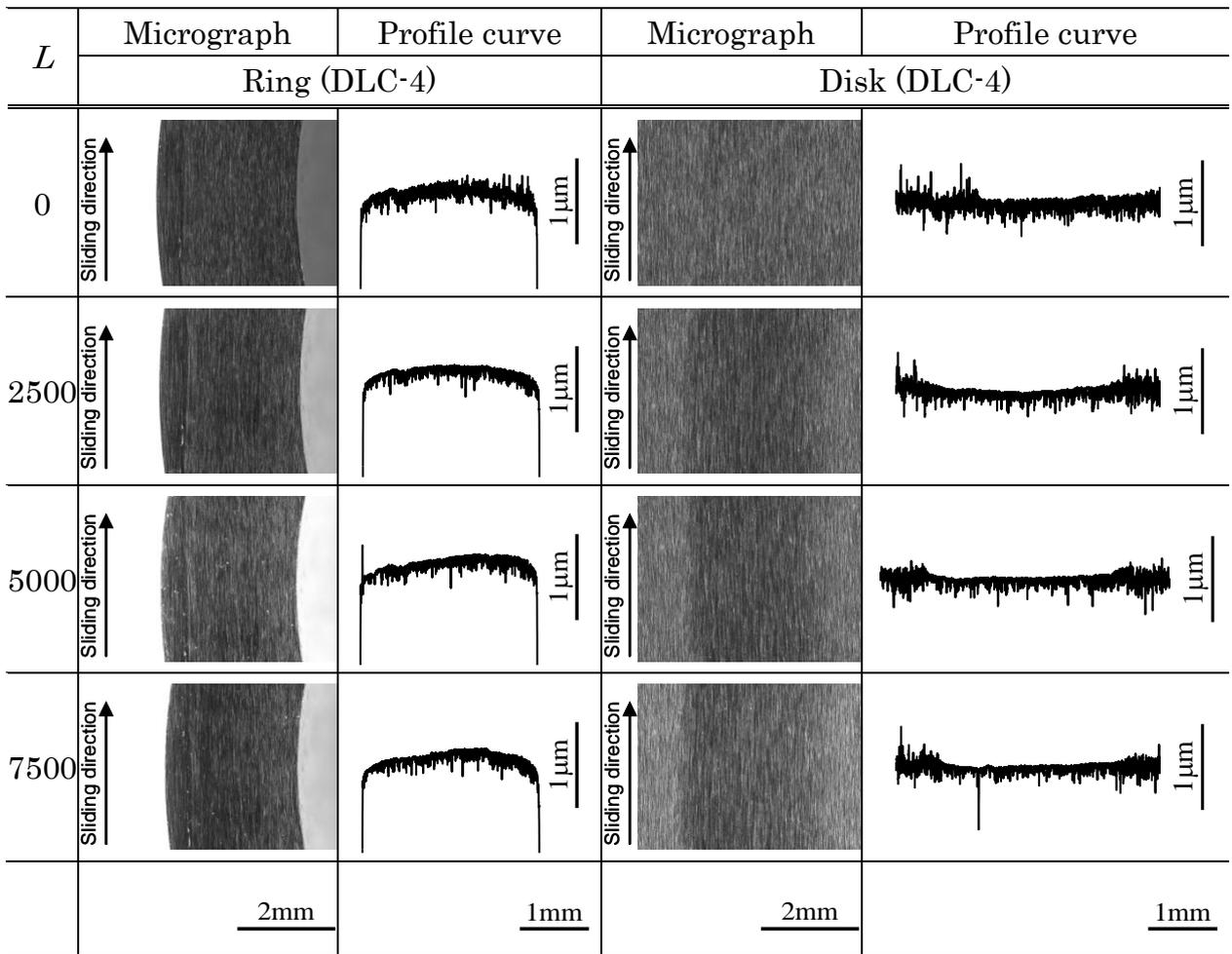


Fig. 4.9.4 Micrograph and profile curve of DLC-4 ( $V_s=0.1\text{m/s}$ )

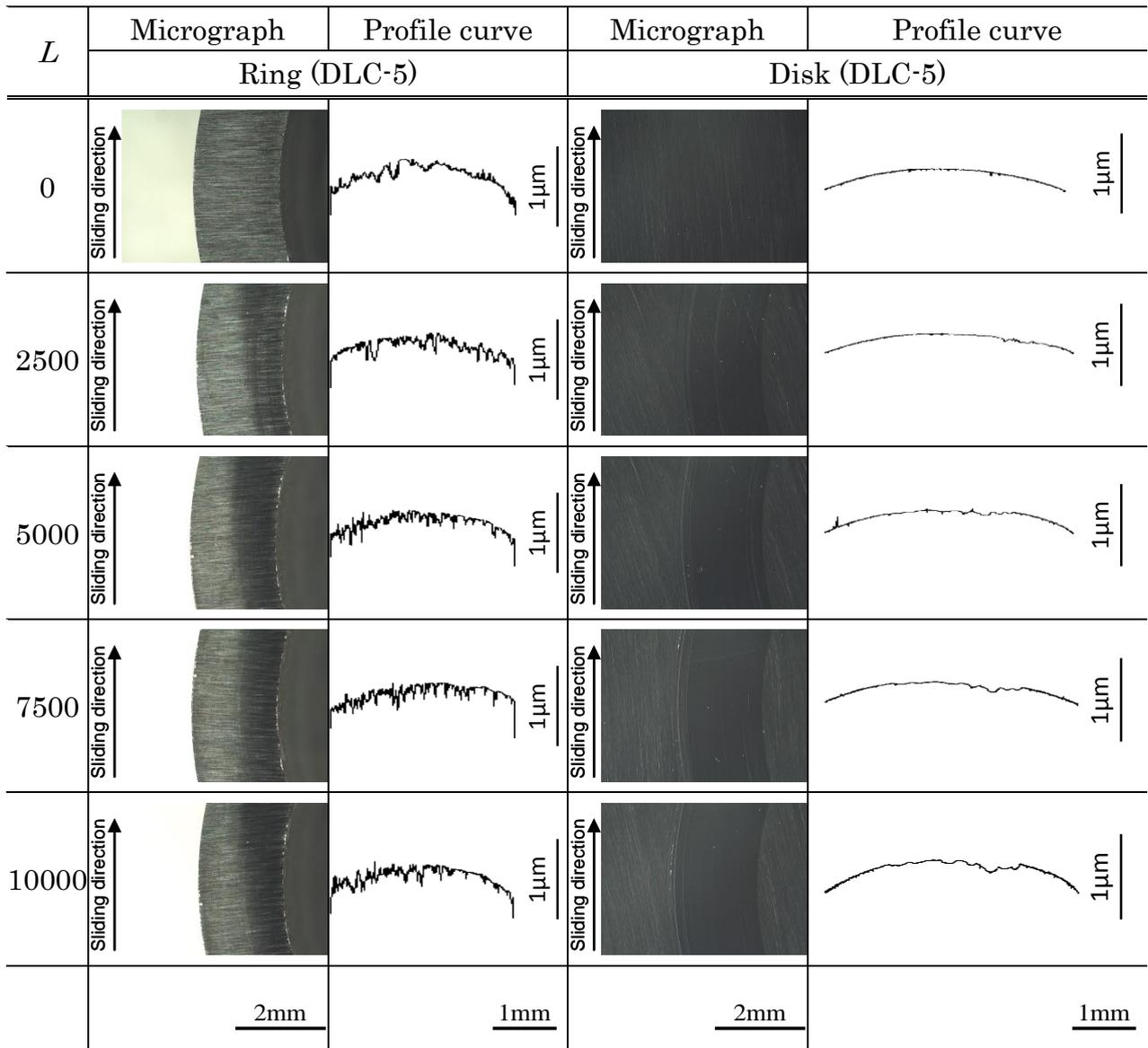


Fig. 4.9.5 Micrograph and profile curve of DLC-5 ( $V_s=0.1\text{m/s}$ )

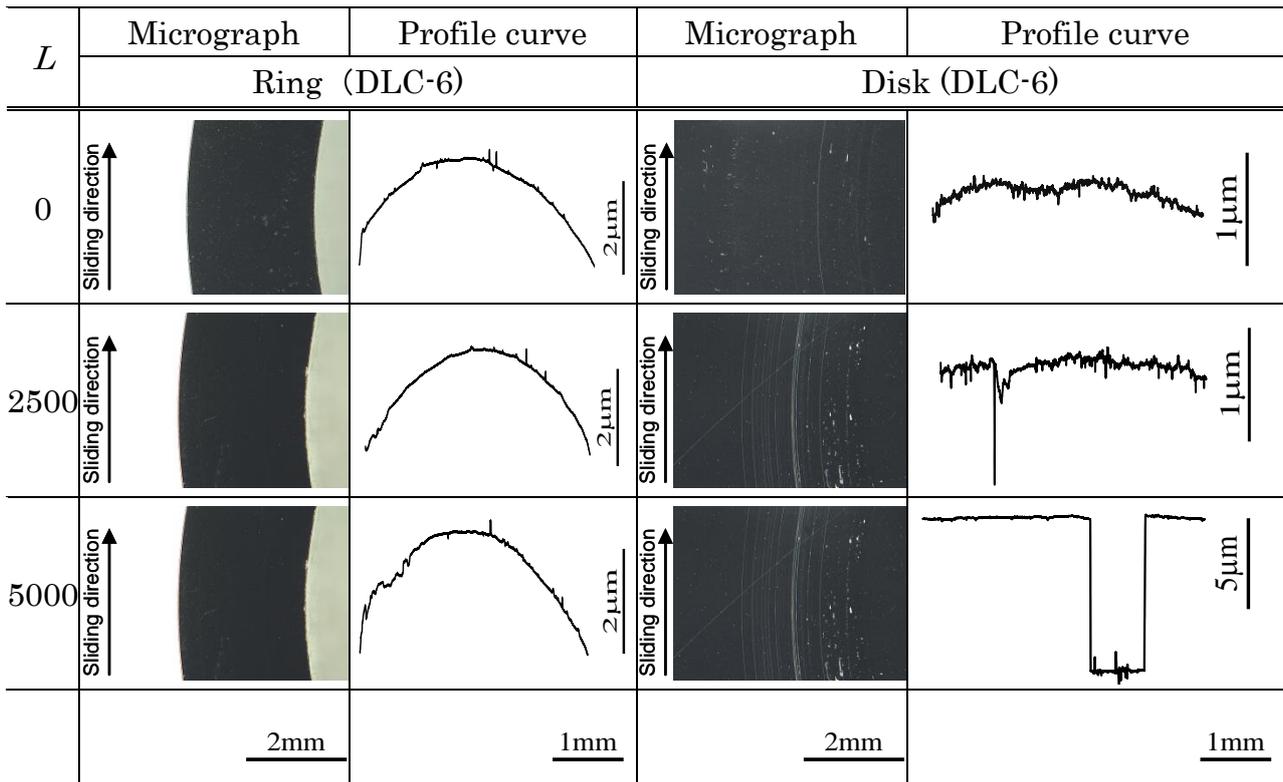


Fig. 4.9.6 Micrograph and profile curve of DLC-6 ( $V_s=0.1\text{m/s}$ )

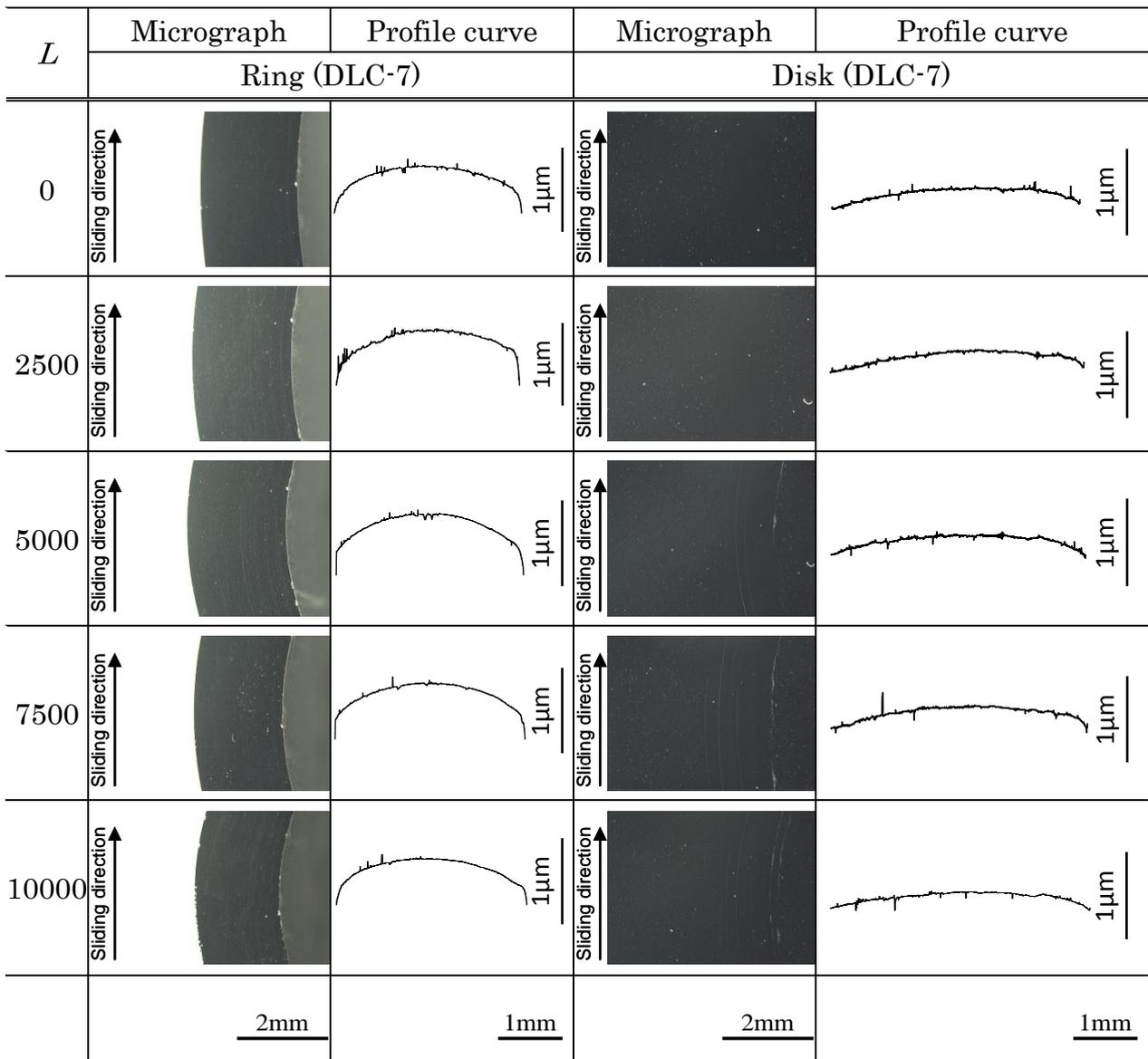


Fig.4.9.7 Micrograph and profile curve of DLC-7 ( $V_s=0.1\text{m/s}$ )

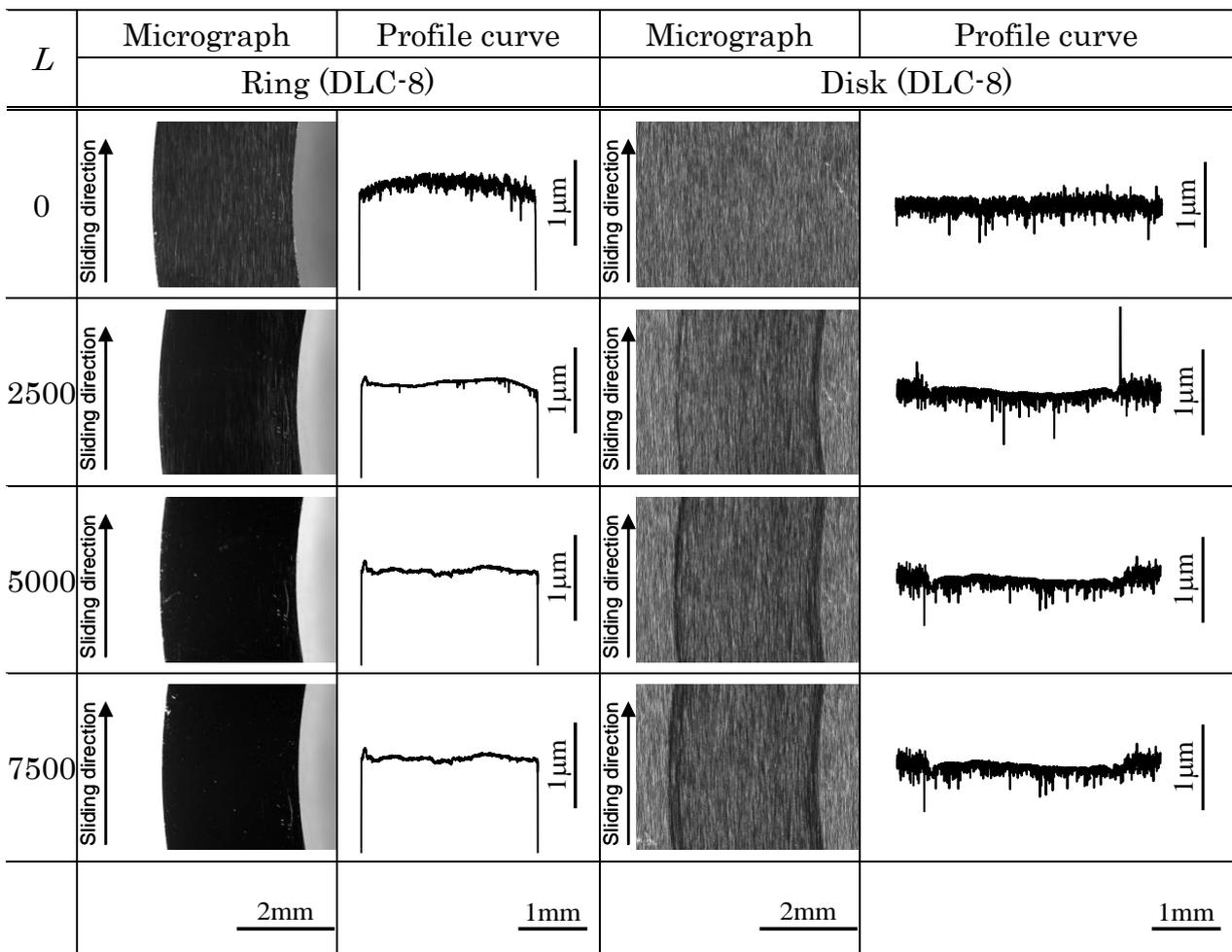


Fig. 4.9.8 Micrograph and profile curve of DLC-8 ( $V_s=0.1\text{m/s}$ )

### 質量比摩耗量

図 4.10 に各 DLC 膜の質量比摩耗量の平均値と母材 SUS440C の  $L=10000\text{m}$  までの質量比摩耗量の平均値を示している。なお、はく離部はディスク摩耗量と見なしておらず、摩耗量の測定値は、測定器の分解能である  $0.1\text{mg}$  以下のものがあり、質量比摩耗量の値は測定誤差を含んでいる。

DLC 膜は広い範囲の質量比摩耗量を示している。また、母材よりかなり小さい質量比摩耗量に示している。摩耗率はすべり速度増加とともに減少する傾向がある。PVD で製膜した DLC-1 および DLC-2 は  $V_s=0.02\text{m/s}$  および  $V_s=0.1\text{m/s}$  の条件で類似の摩耗率を示している。一方、PVD で製膜した DLC-3 はこの両条件下に明らかに異なる摩耗率を示している。PVD および CVD の複数の方式により製膜した DLC-4 は両条件下で異なる摩耗率を示している。CVD で成膜した DLC-5、DLC-6 および DLC-7 膜の間に明らかな違い摩耗率を示している。DLC-5 と DLC-7 には  $V_s=0.02\text{m/s}$  の条件で大きな比摩耗量示しているが、 $V_s=0.1\text{m/s}$  の条件でより小さい比摩耗量示している。一方、DLC-6 は両条件で類似の比摩耗量を示している。水素フリー-DLC-8 は  $V_s=0.02\text{m/s}$  の条件で大きな摩耗率を示したが  $V_s=0.1\text{m/s}$  の条件で摩耗率はかなり減少している。試験結果から、水潤滑下に高い滑り速度で優れた摩耗挙動ことが判断できる。しかし、潤滑膜の厚さの測定が難しいため、リングとディスク試験片の摩擦面の間の摩耗粒子および表面の凹凸の数の増加の原因を調査の必要があり、さらなる調査の結果によってこの原因を検討できる。

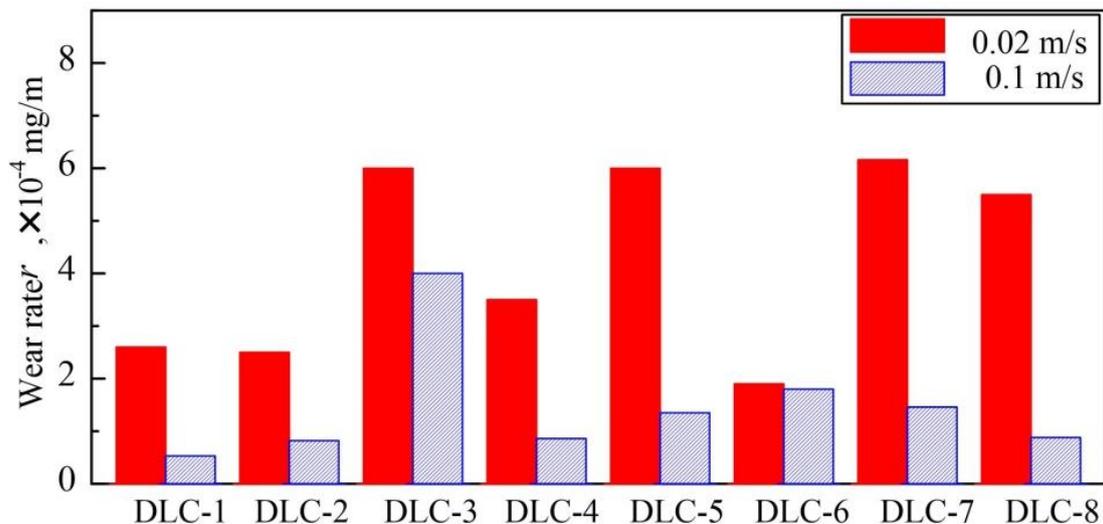


Fig. 4.10 Wear rate

はく離挙動

<DLC-2>

図 Fig. 4.11 に DLC-2 の  $V_s=0.02\text{m/s}$  の条件で  $L=10000\text{m}$  において生じたはく離である。  $V_s=0.1\text{m/s}$  の条件で  $L=5000\text{m}$  において生じたはく離とその後のはく離の進行を示している。  $V_s=0.1\text{m/s}$  の条件で生じたはく離は  $V_s=0.01\text{m/s}$  の条件で生じたはく離に比べて大きかった。その後、  $L=5000\text{m}$  で生じたはく離の範囲は広がり、新たなはく離も観察された。

図 Fig. 4.12 に  $V_s=0.02\text{m/s}$  の条件で  $L=10000\text{m}$  におけるはく離部の観察結果である。図 4.13 に  $V_s=0.1\text{m/s}$  の条件で  $L=5000\text{m}$  におけるはく離部の観察結果である。図 4.8.2 に  $V_s=0.1\text{m/s}$  におけるはく離部の表面写真を示している。図 4.12 の線分析の結果から、はく離部でクロムと窒素の検出強度が非はく離部で炭素とタングステンの検出強度が大きかった。DLC-2 は中間層に窒化クロムを使用しているため、中間層ではく離が生じたと考えられる。図 4.13 の線分析の結果において、非はく離部で炭素とタングステンの検出強度が大きくなったのは  $V_s=0.02\text{m/s}$  の条件で生じたはく離の非はく離部における分析結果と同様であるが、はく離部でクロムと窒素ではなく鉄の検出強度が大きかった。はく離部で母材の構成元素である鉄の検出強度が大きくなったことであり、加えて、図 4.14 に示すようにはく離部で母材の研削痕が見られ、はく離部全体に渡って母材の露出が確認できることから、  $V_s=0.1\text{m/s}$  の条件におけるはく離は  $V_s=0.02\text{m/s}$  の条件で生じたはく離挙動とは異なり中間層と母材の境界面で生じたと考えられる。

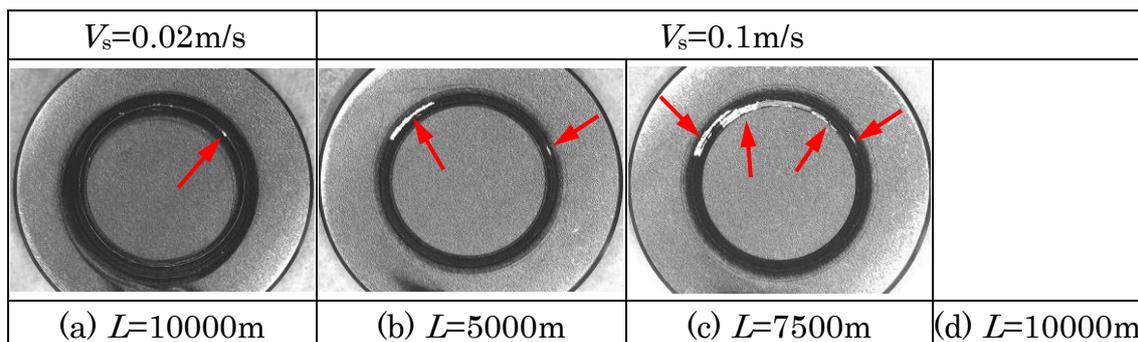


Fig. 4.11 Micrograph of a-C:H:W

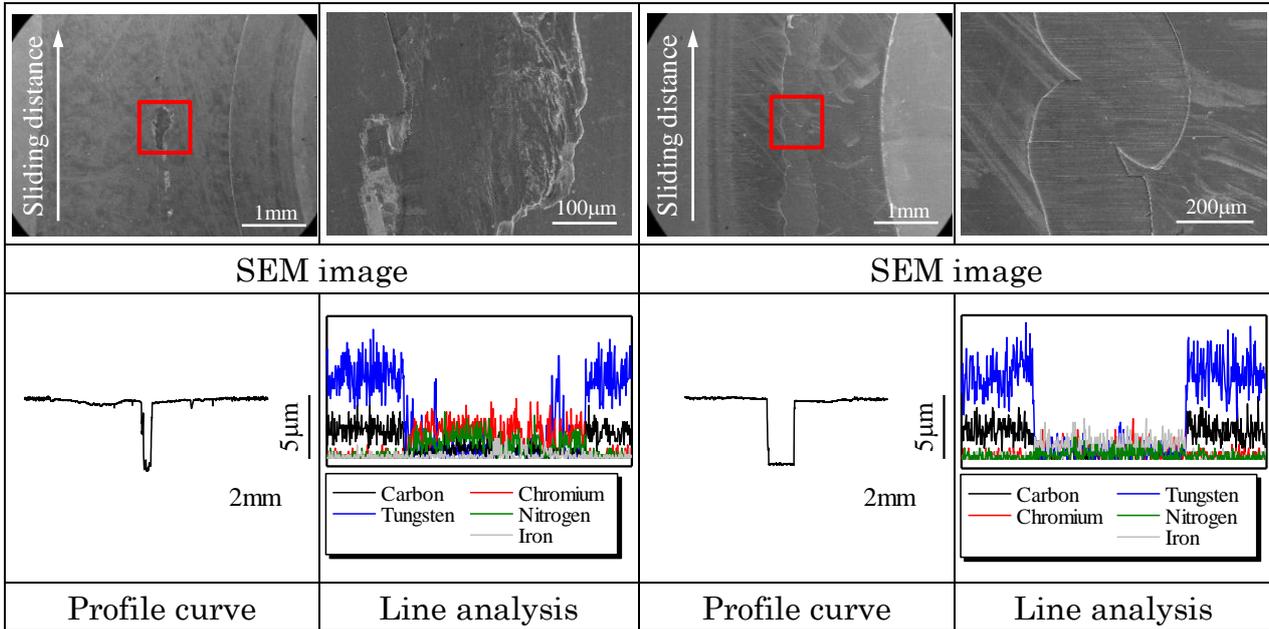
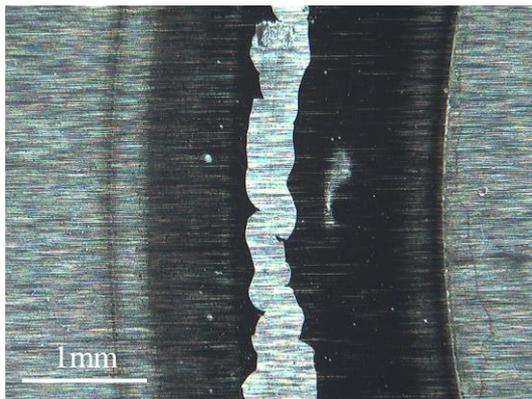
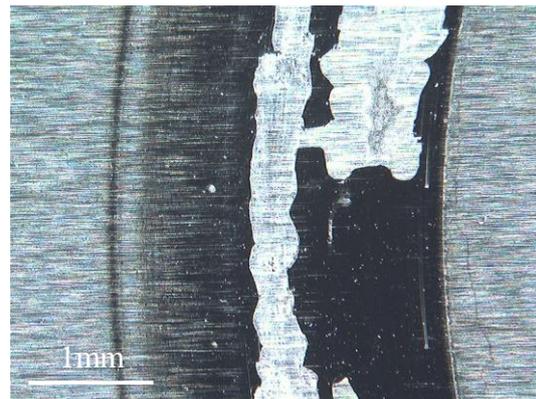


Fig. 4.12 Peeled part on surface of a-C:H:W  
( $V_s=0.02\text{m/s}$   $L=10000\text{m}$ )

Fig.4.13 Peeled part on surface of a-C:H:W  
( $V_s=0.1\text{m/s}$   $L=5000\text{m}$ )



(a)  $L=5000\text{m}$



(b)  $L=7500\text{m}$

Fig. 4.14 Micrograph of a-C:H:W ( $V_s=0.1\text{m/s}$ )

<DLC-6>

図 4.15 に DLC-6 の  $V_s=0.02\text{m/s}$  の条件で  $L=7500\text{m}$  において生じたはく離を示している。図 4.15 より局地的ではあるが摺動面の半周に及ぶ程のはく離が生じていたため、その時点で寿命と判断し試験を中断した。損傷部の SEM を用いての観察結果を示している。損傷部を線分析した結果から、DLC-6 の損傷部では、Cr と Fe 検出強度は大きいですが、非損傷部では C の検出強度が大きい結果が得られ、DLC-6 は母材と DLC 膜の界面からはく離が生じたといえる。

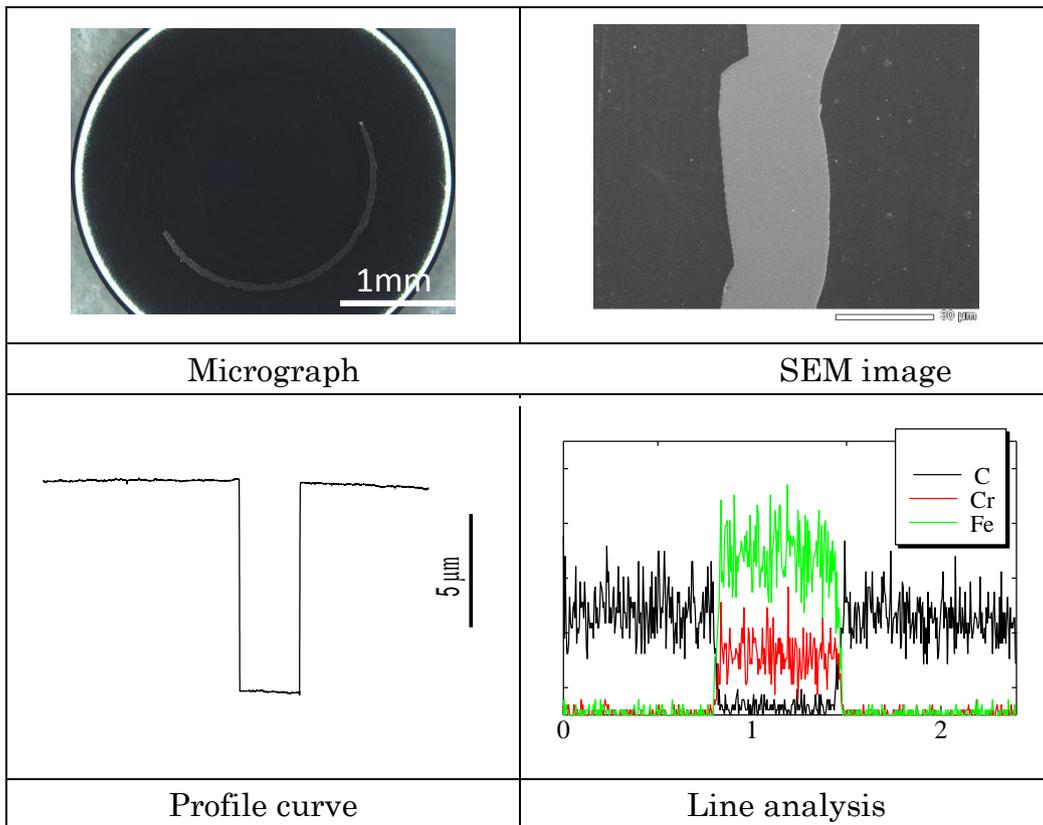


Fig. 4.15 Peeled part on surface of DLC-6  
( $V_s=0.02\text{m/s}$   $L=7500\text{m}$ )

#### 4.4 小結

DLC 膜は水潤滑下で低摩擦係数と優れた耐摩耗性を示している。本研究に用いた DLC 膜の摩擦係数は SUS440C に比べて低く、摩耗量も小さかった。すべり速度  $V_s=0.02\text{m/s}$  の条件に比べて、 $V_s=0.1\text{m/s}$  の条件での摩擦係数の変化と変動幅は小さく、また、比摩耗量も小さかった。DLC 膜の摩擦および摩耗特性が成膜方法によって強く影響された。

DLC 膜の摩擦特性：PVD と陰極アークイオンプレーティングによって製膜した DLC 膜は比較的高いと不安定的な摩擦係数である。CVD 法で製膜した DLC 膜は比較的低く、安定的な摩擦係数である。PVD 方法により製膜した DLC-1, DLC-2 および DLC-3 は明らかな摩擦特性を示している。DLC-1 は最高の平均摩擦係数を示している。また、他の二つにより大きな変動がある。DLC-2 が安定的な摩擦係数を示している。DLC-3 の摩擦係数が最も小さい。また、摩擦係数の安定性の観点からは、DLC-3 の摩擦係数の変動幅と振幅が最も小さい。しかし、DLC-3 が最も短い滑り寿命を示している。DLC-4 は PVD と CVD の複数の方法によって製膜され、DLC-4 は低い摩擦係数を示している。CVD 方法により製膜した DLC-5, DLC-6 および DLC-7 は比較的低い摩擦係数を示している。水素フリーDLC-8 が最も高い摩擦係数および最大の変動を示している。

DLC 膜の摩耗特性：PVD 陰極アークイオンプレーティング法によって製膜した DLC 膜は CVD により製膜した DLC 膜より優れた耐摩耗性を示している。DLC 膜は広い範囲の質量比摩耗量を示している。また、母材よりかなり小さい質量比摩耗量を示している。摩耗率はすべり速度増加とともに減少する傾向がある。PVD で製膜した DLC-1 および DLC-2 は  $V_s=0.02\text{m/s}$  および  $V_s=0.1\text{m/s}$  の条件で類似の摩耗率を示している。一方、PVD で製膜した DLC-3 はこの両条件下に明らかに異なる摩耗率を示している。PVD および CVD の複数の方式により製膜した DLC-4 は両条件下で異なる摩耗率を示している。CVD で成膜した DLC-5, DLC-6 および DLC-7 膜の間に明らかな違い摩耗率を示している。DLC-5 と DLC-7 には  $V_s=0.02\text{m/s}$  の条件で大きな比摩耗量示しているが、 $V_s=0.1\text{m/s}$  の条件でより小さい比摩耗量示している。一方、DLC-6 は両条件で類似の比摩耗量を示している。水素フリーDLC-8 は  $V_s=0.02\text{m/s}$  の条件で大きな摩耗率を示しているが  $V_s=0.1\text{m/s}$  の条件で摩耗率はかなり減少している。

## 第5章 DLC 膜摩擦・摩耗特性に及ぼす機械特性の影響

### 5.1 はじめに

第4章「水潤滑下における DLC 膜の摩擦・摩耗挙動」において、水環境下で高い耐摩耗性、低摩擦性、耐腐食性を求められる摺動機械要素への適用を目的として、8種類のDLC膜について、水潤滑下での摺動試験を行い、そのトライボロジー特性を比較した。しかし、DLC膜においては、成膜方法や成膜条件により膜特性が大きく異なるため、適用する膜の選定が難しい。これはDLC膜が非晶質（アモルファス）材料であるため膜の構造解析が難しく、膜硬度などの機械的特性との間の明確な関連性が明らかにされていないことが一因である。そこで、本章の目的ではDLC膜の硬度、弾性率、ぬれ性などの機械的特性を調べ、水潤滑下におけるDLC膜の摩擦・摩耗挙動との関連について考察する。

### 5.2 DLC 膜の表面濡れ性

#### 5.2.1 濡れ性の評価方法

固体の表面エネルギーは吸着、接着、摩擦などの表面現象と大きく関わりがあり、表面の特性を表す非常に重要なパラメータである[40, 41, 42]。その表面エネルギーをマクロな視点で示すのが固体表面の濡れ性である。その固体表面の濡れ性を調べる簡単な方法として、液滴に対する接触角測定が広く用いられる[43]。接触角は、固体表面の状態や固体と液体の親和性に左右される。水滴に対する接触角測定において、接触角が大きければ、疎水性であり、逆に小さければ親水性である。

#### 5.2.2 DLC 膜の接触角

本研究では、DLC膜の水に対する接触角が図5.1に示すように液滴を側面から観測し、固体面と液滴の端点における液滴輪郭のなす角度（接触角）によって評価している。図5.1に各試験片に純水を滴下60秒後の画像および評価した接触角を示している。表5.1に測定した接触角を示している。測定したDLC膜の接触角はすべて90°以下であったため、すべてのDLC膜について親水性であることがいえる。PVDで製膜したDLC-1およびDLC-2は低い接触角66°と67°である。PVDで製膜したDLC-3は70°の接触角を示している。CVDとPVD複数製膜したDLC-4膜は74°の高い接触角を有している。CVDで製膜したDLC-5、DLC-6およびDLC-7は高い接触角74°、75°および76°を示している。水素フリーDLC-8は68°の低い接触角を有している。8種類のDLC膜の接触角が大きな差は無かった。DLC膜の接触角は大差なく、母材のSUS440Cで測定した接触角 $\theta = 65^\circ$ と同程度である。

Table 5.1 Contact angle of DLC films

Specimen	DLC-1	DLC-2	DLC-3	DLC-4	DLC-5	DLC-6	DLC-7	DLC-8
Contact angle(deg)	66	67	70	73	74	75	76	68

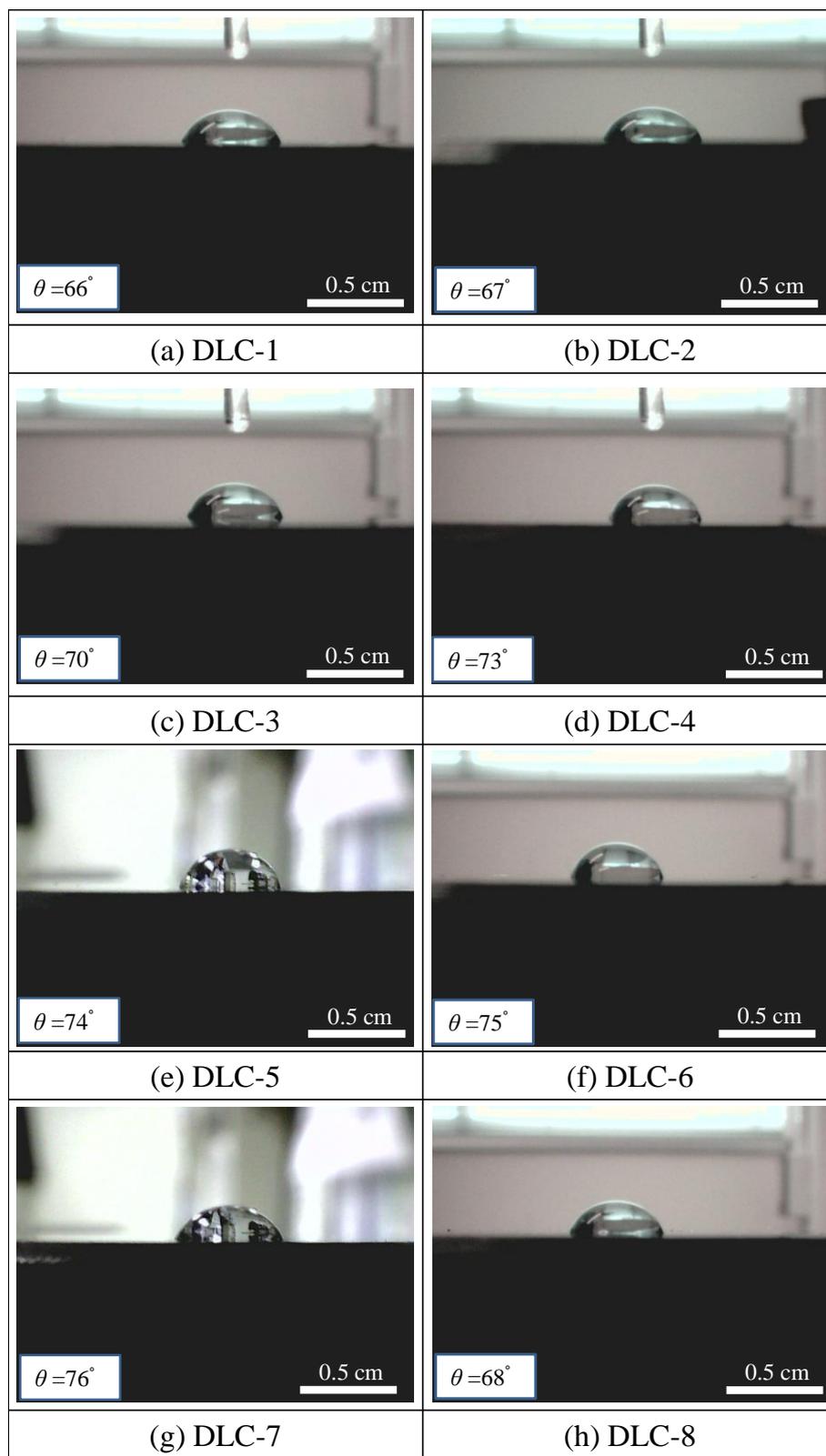


Fig. 5. 1 Schematic view of test apparatus

### 5.3 DLC 膜の摩擦・摩耗挙動に及ぼす表面濡れ性の影響

#### 5.3.1 DLC 膜の摩擦挙動に及ぼす表面濡れ性の影響

図 5.2 および図 5.3 にすべり速度  $V_s=0.02\text{m/s}$  および  $V_s=0.1\text{m/s}$  の条件での摩擦係数と接触角との関係を示している。PVD で製膜した DLC-1, DLC-2 および DLC-3 は高い接触角が低い摩擦係数の傾向を示している。高い接触角の DLC-4 は低い摩擦係数を示している。CVD で製膜した DLC-5, DLC-6 および DLC-7 は高い接触角を持って低い摩擦係数を示している。また、3 つの膜について、高い接触角が低い摩擦係数の傾向を示している。低い接触角の DLC-8 は最も高い摩擦係数を示している。従って、すべり速度  $V_s=0.02\text{m/s}$  においては、接触角が増加するとともに摩擦係数を減少の傾向がある。一方、すべり速度  $V_s=0.1\text{m/s}$  においては、もっと明らかな影響を示している。

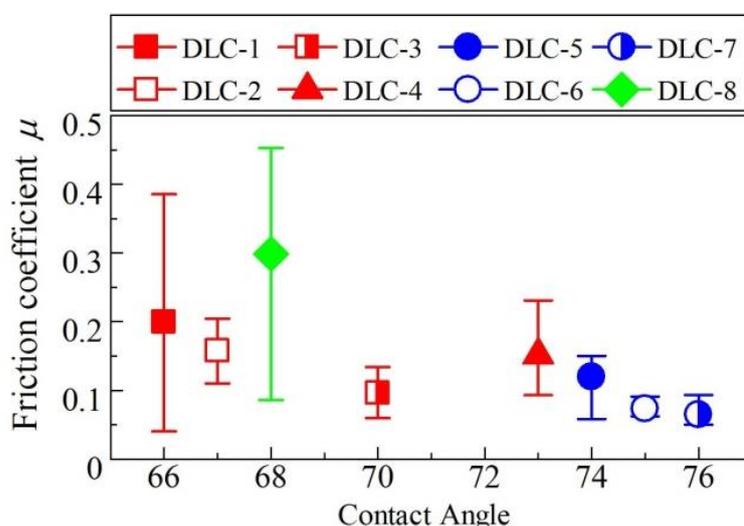


Fig. 5. 2 Relation between friction coefficient and contact angle.  $V_s=0.02\text{ m/s}$

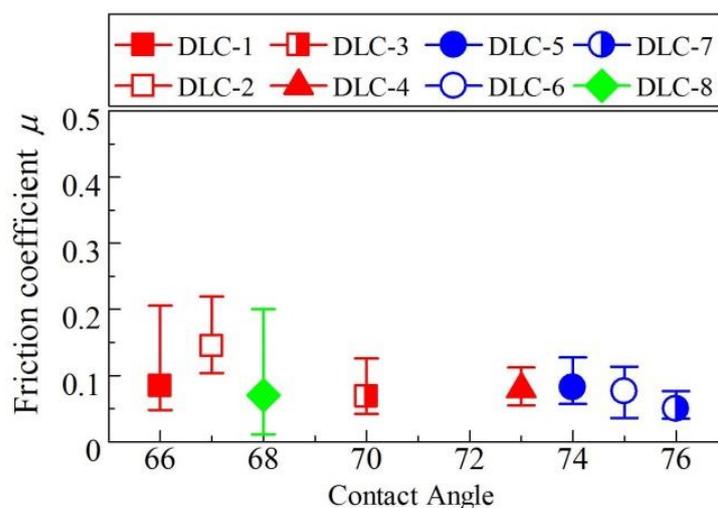


Fig. 5. 3 Relation between friction coefficient and contact angle.  $V_s=0.1\text{ m/s}$

### 5.3.2 DLC 膜の摩耗挙動に及ぼす表面濡れ性の影響

図 5.4 および図 5.5 にはすべり速度  $V_s=0.02\text{m/s}$  および  $V_s=0.1\text{m/s}$  の条件での摩耗と接触角との関係を示している。水潤滑下に濡れ性が DLC 膜の摩耗についての影響には明らかになっていない。本研究には疎水性に有する同質の DLC 膜を使用するため高い摩耗率を示している。これらの DLC 膜には水潤滑に摩耗の効果ではなかった。

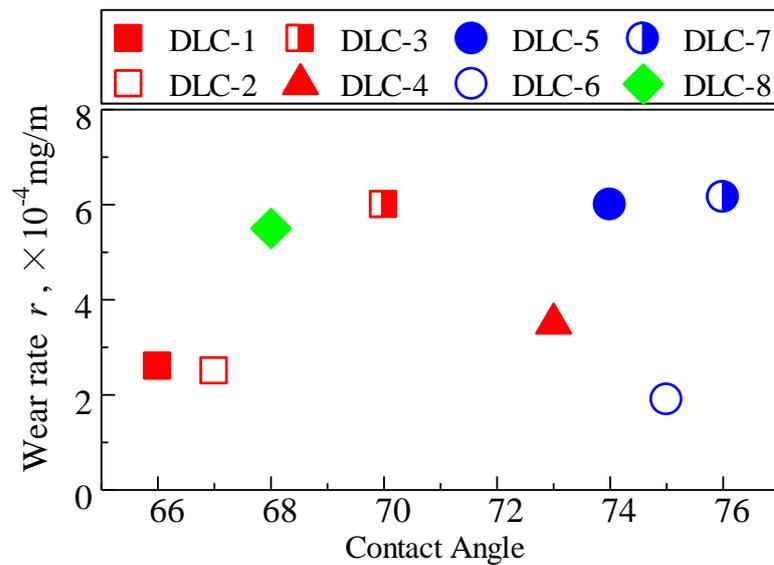


Fig. 5.4. Relation between wear rate and contact angle.  $V_s=0.02\text{ m/s}$

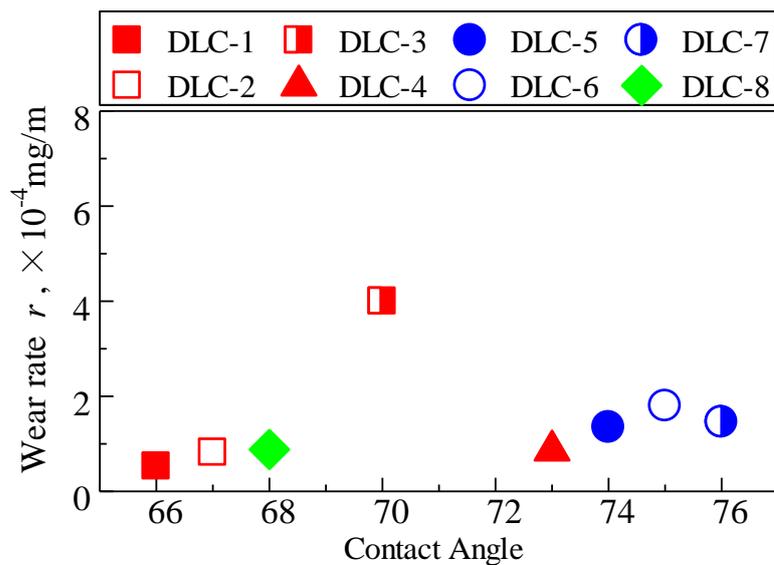


Fig. 5.5 Relation between wear rate and contact angle.  $V_s=0.1\text{ m/s}$

## 5.4 DLC 膜の表面硬度および弾性率の検討

### 5.4.1 表面硬度の測定方法

DLC 膜の硬度および弾性率を測定する為、ナノインデンテーション試験を行った。材料の硬さ測定には現在ビッカース試験が広く普及している。理由として全ての金属に使用することができ、荷重によらず圧痕が相似であるため得られる硬さの信頼性が高いことが挙げられる[44, 45]。しかしながらビッカース試験では材料に加える荷重が比較的大きいため、脆性材料や薄膜、極表面の硬さの測定が困難である。そのためこれらの材料には加える荷重が  $\mu\text{N}\sim\text{mN}$  と微小で、圧痕を直接観察することなく硬さを測定できるナノインデンテーション試験が利用されている。試験にはナノインデンテーション試験機と走査型プローブ顕微鏡 (SPM: Scanning Probe Microscope) を用いた。圧子には、軸芯に対する面角が  $65.35^\circ$ 、刃先角が  $142.35^\circ$  で、形状が三角錐のバーコビッチ型ダイヤモンド圧子を用いた。

測定は圧子が試料表面に接触するまでの制御を走査型プローブ顕微鏡で行い、その後の荷重の制御はナノインデンテーション試験機で行った。試験では荷重に対する圧子の押し込み深さを連続的に測定する。実際に得られる荷重負荷-除荷曲線のサンプルを図 5.6 に示している。図中において  $h_p$  は完全除荷後の押し込み深さ、 $h_c$  は接触深さ、 $h_{\max}$  は最大押し込み深さである。また  $S$  は接触剛性であり、除荷曲線初期における接線の傾きである。接触投影面積を  $A$ 、最大押し込み荷重を  $P_{\max}$  とすると、ナノインデンテーション硬さ  $H$  (GPa) は以下の式で表される。

$$H = \frac{A}{P_{\max}}$$

(5.1)

$$A = C_o h_c^2$$

(5.2)

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S}$$

(5.3)

ここで理想的なバーコビッチ圧子の先端においては  $C_o=24.5$  であり、 $\varepsilon$  は圧子形状に関する定数で、バーコビッチ圧子では  $\varepsilon=0.75$  となる。また薄膜の弾性率  $E_r$  は、以下の式から算出される。

$$\frac{1}{E} = \frac{1-\nu^2}{E_r} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}$$

(5.4)

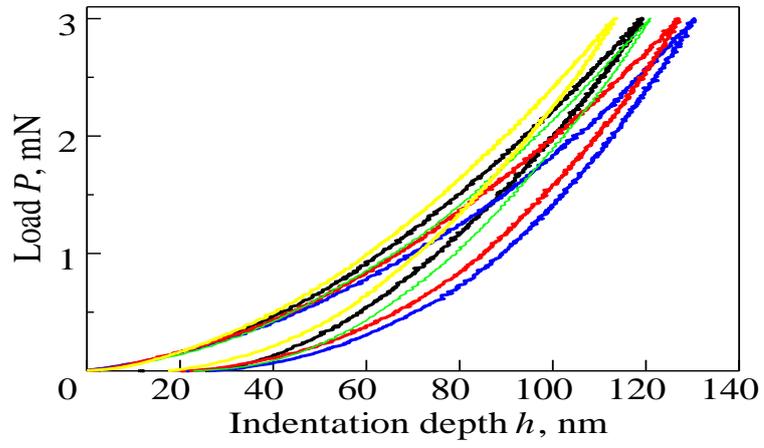
$$E = \frac{S\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}}$$

(5.5)

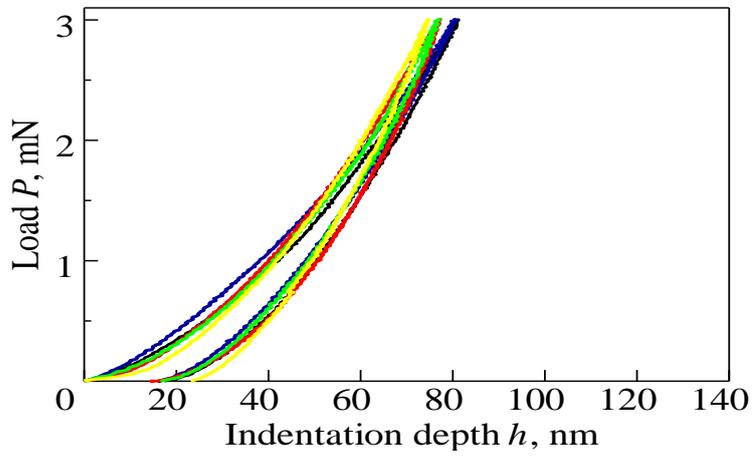
ここで、 $E$ は複合弾性率、 $\nu$ は薄膜のポアソン比、 $\nu_i$ 及び $E_i$ はそれぞれ圧子のポアソン比、弾性率である。圧子先端はダイヤモンド圧子であるので、 $E_i=1140\text{GPa}$ 、 $\nu_i=0.07$ となる。実際の圧子先端は約150nmの曲率半径を有しているが、硬度と弾性率が押し込み深さによらず一定な熔融石英を用いた圧子の校正を行っている。

#### 5.4.2 DLC膜の硬さおよび弾性率

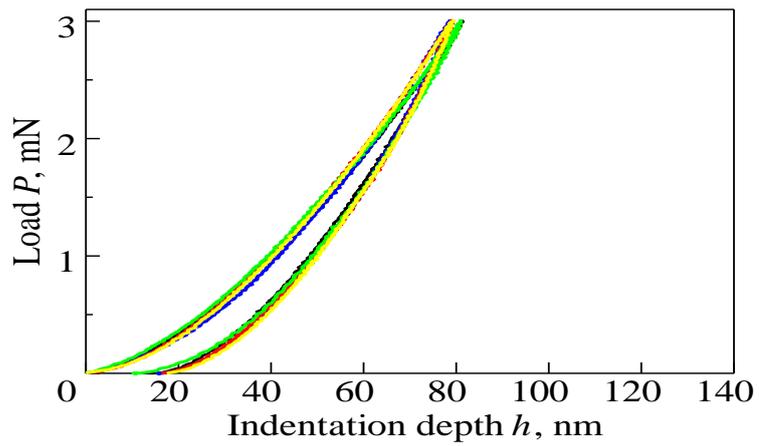
DLC膜は、ダイヤモンド構造に対応する $sp^3$ 結合を有する炭素と、グラファイト構造に対応する $sp^2$ 結合を有する炭素が不規則に混在したアモルファス構造の膜である。 $sp^3$ 結合と $sp^2$ 結合の割合および水素含有量の違いで様々な組成や構造のDLC膜が存在し、DLC膜の弾性率および硬さなど物性が大きく変化する[46, 47, 48]。DLC膜の硬度および弾性率をナノインデンテーション法により測定した。図5.6に測定から得られたDLC膜の荷重負荷-除荷曲線を示している。各DLC膜につき5回の測定を行った。表5.2には、硬さおよび弾性率の平均値を示している。すべての測定において最大押し込み深さは各膜厚の約10%以下としており、母材の影響は小さいと考えられる。DLC-3、DLC-4およびDLC-8については比較的ばらつきが少ない結果が得られたが、その他のDLC膜は結果に多少のばらつきがみられた。理由としてDLC-1およびDLC-2では中間層の影響が、DLC-6では膜厚に対する押し込み深さが小さすぎたためにばらつきが大きくなったと考えられる。インデンテーション硬さ、弾性率共にDLC-8が最大値を、DLC-1が最小値を示している。また、図5.6より弾性率とインデンテーション硬さが比例関係にあることがわかる。



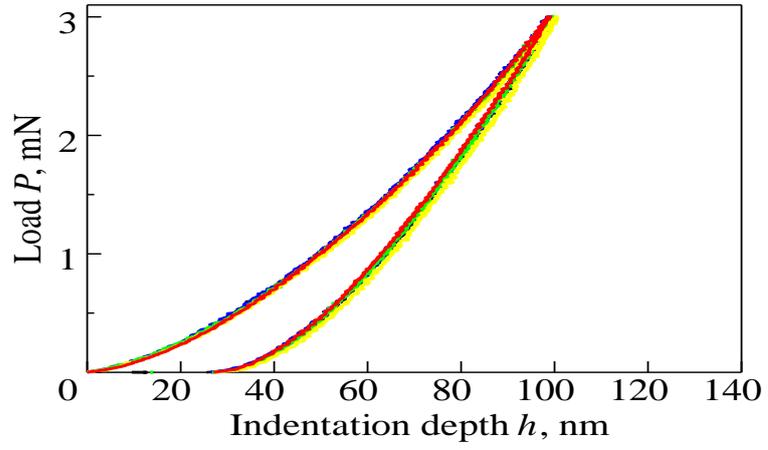
(a) DLC-1



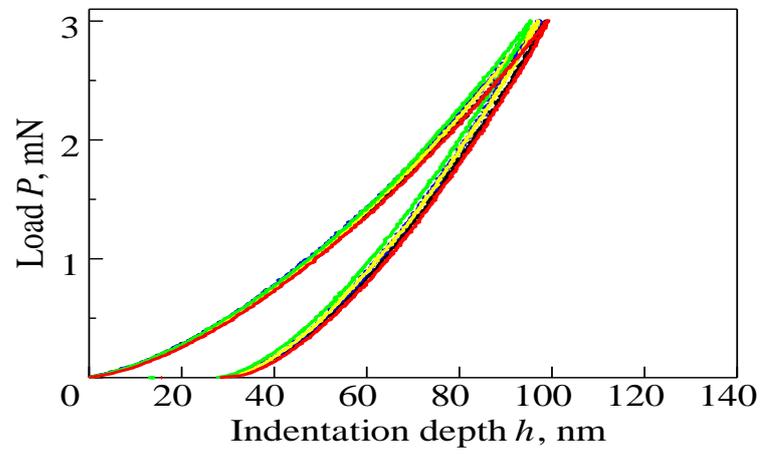
(b) DLC-2



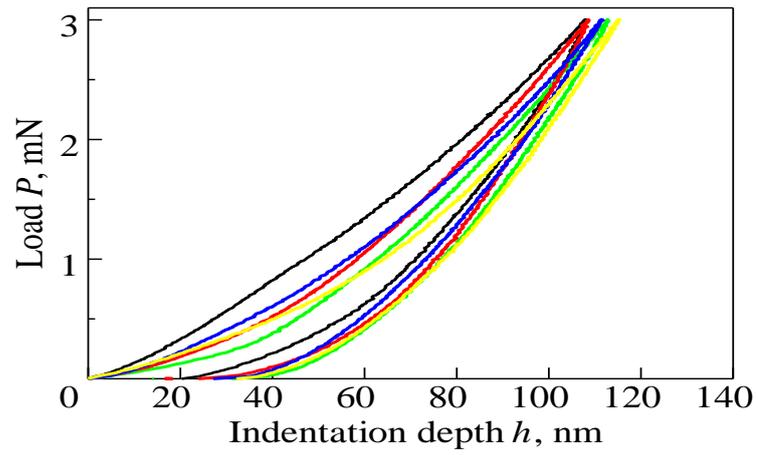
(c) DLC-3



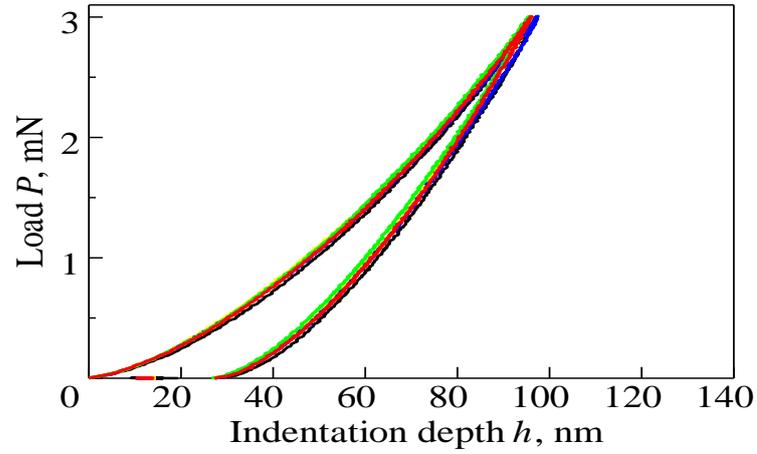
(d) DLC-4



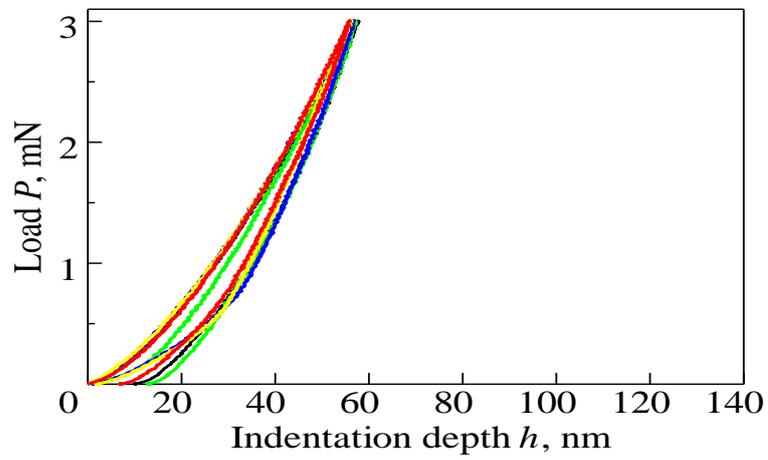
(e) DLC-5



(f) DLC-6



(g) DLC-7



(h) DLC-8

Fig. 5.6 Relation between indentation depth  $h$  and load  $P$

Table 5.2. Hardness  $H$  and Elastic modulus  $E$  of DLC.

Specimen	Hardness $H$ (GPa)	Elastic modulus $E$ (GPa)	$H/E$
DLC-1	12.94	107.57	0.12
DLC-2	32.11	240.17	0.13
DLC-3	28.87	223.82	0.13
DLC-4	20.03	147.77	0.14
DLC-5	21.35	156.84	0.13
DLC-6	14.53	132.37	0.11
DLC-7	22.57	156.82	0.14
DLC-8	53.63	420.68	0.13

## 5.5 DLC 膜の摩擦・摩耗挙動に及ぼす表面硬度および弾性率の影響

### 5.5.1 DLC 膜の摩擦挙動に及ぼす表面硬さおよび弾性率の影響

DLC 膜は、グラファイトの  $SP^2$  構造とダイヤモンドの  $SP^3$  構造により構成されるアモルファス構造であり、グラファイトの  $SP^2$  構造に起因した自己潤滑作用より摩擦係数が減少することが期待される。しかし、グラファイトの  $SP^2$  構造の含有率が増えるとともに硬さが下がる[49]。図 5.7 および図 5.8 に DLC 膜の硬さと摩擦係数の関係を示している。すべり速度  $V_s=0.02\text{m/s}$  においては、DLC-1、硬度は最も低い DLC-1 膜は高い摩擦係数を示している。類似の高い硬さを持って DLC-2 と DLC-3 が類似の低い摩擦係数を示している。従って、PVD で製膜した DLC-1、DLC-2 および DLC-3 には高い硬さによって低い摩擦係数を示している。PVD で製膜した DLC-5、DLC-6 および DLC-7 膜も明らかに硬さに依存して示さなかったが DLC-5 および DLC-7 は硬度が増加するとともに摩擦係数を減少している。水素フリー最高硬さの DLC-8 が最も高い摩擦係数を示している。すべり速度  $V_s=0.1\text{m/s}$  においては、DLC 膜は小さな類似の摩擦係数を示している。結果に示すように、硬さは摩擦の影響が明らかになっていない、特にすべり速度  $V_s=0.1\text{m/s}$  の条件である。

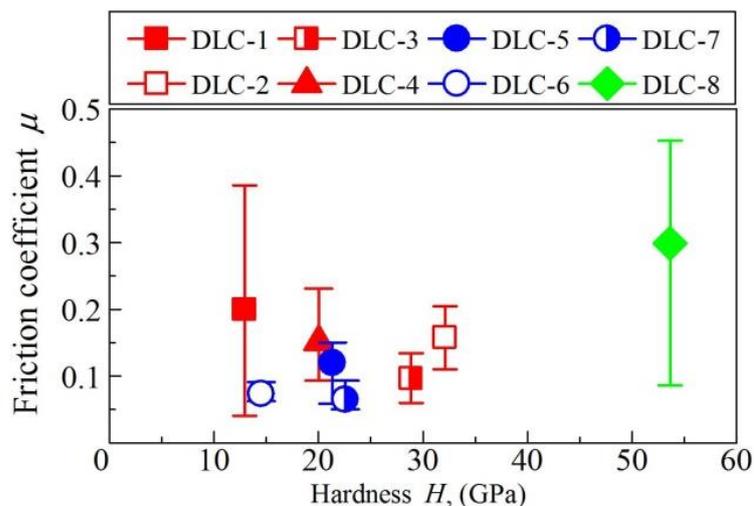


Fig. 5.7 Relation between hardness and friction coefficient.  $V_s=0.02\text{ m/s}$

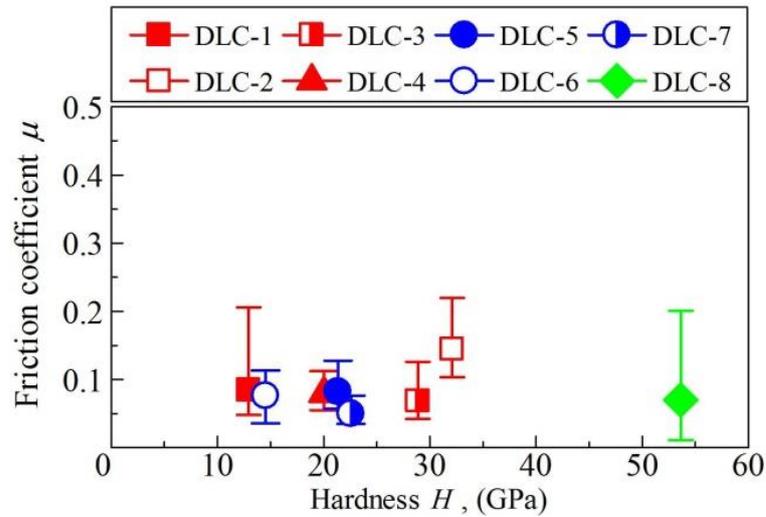


Fig. 5.8 Relation between hardness and friction coefficient.  $V_s=0.1$  m/s

#### 5.5.2 DLC 膜の摩耗挙動に及ぼす表面硬さおよび弾性率の影響

図 5.9 および図 5.10 には すべり速度  $V_s=0.02$  m/s および  $V_s=0.1$  m/s の条件での摩耗と硬さの関係を示している。DLC 膜の比摩耗量は硬度の増加とともに増加する傾向を示している。すべり速度  $V_s=0.02$  m/s において、DLC-1, DLC-4 および DLC-6 には低い硬さを持って低い比摩耗量を示している。類似の硬度を有する CVD により製膜した DLC-5 と DLC-7 には類似の高い比摩耗量を示している。水素フリー最高硬度の DLC-8 は高い比摩耗量を示している。高い硬度の DLC-2 は低い比摩耗量を示している。すべり速度  $V_s=0.1$  m/s において、比摩耗量と硬さの関係には明確ではない。DLC-6 は他の膜より最も高い比摩耗量を示している。

結果として、 $V_s=0.02$  m/s の条件で硬さの増加とともに比摩耗量増加している。それに対し、 $V_s=0.1$  m/s の条件で硬さと摩耗の関係には明らかにしていない。

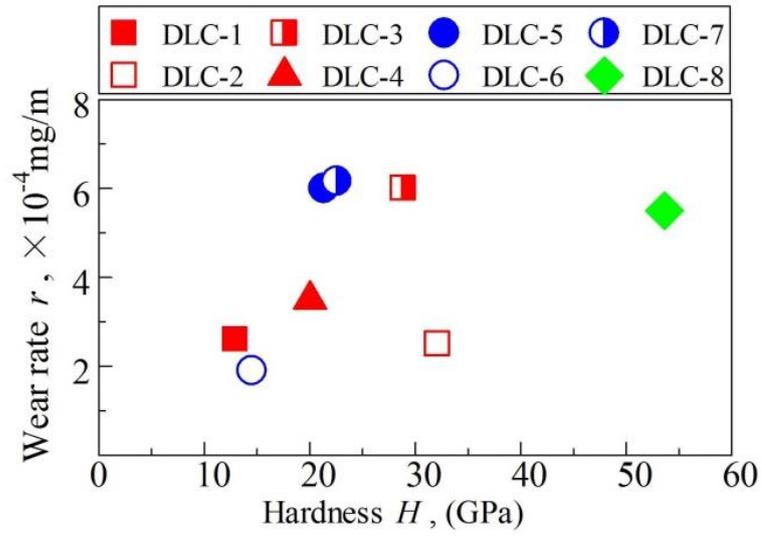


Fig. 5. 9 Relation between hardness and specific wear rates.  $V_s=0.02$  m/s

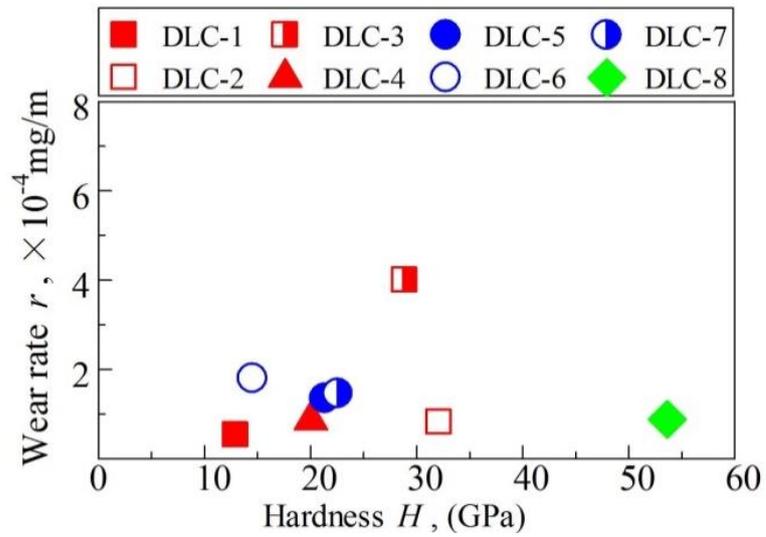


Fig. 5. 10 Relation between hardness and specific wear rates.  $V_s=0.1$  m/s

## 5.6 小結

成膜方法や構造の異なる DLC 膜について、水潤滑下で摺動試験を行うとともに、その硬度、弾性率およびぬれ性を調べ、摩擦・摩耗試験結果との相関を考察した。DLC 膜の硬度と弾性率はほぼ比例関係にあるが、DLC 膜による接触角の差は小さい。

摩擦に及ぼす影響：濡れ性において、PVD で製膜した DLC 膜は高い接触角が低い摩擦係数の傾向を示している。CVD で製膜した DLC 膜は高い接触角を持って低い摩擦係数を示している。低い接触角の DLC-8 は最も高い摩擦係数を示している。従って、すべり速度  $V_s=0.02\text{m/s}$  においては、接触角が増加するとともに摩擦係数を減少の傾向がある。一方、すべり速度  $V_s=0.1\text{m/s}$  においては、もっと明らかな影響を示している。硬さおよび弾性率において、DLC 膜の硬さは摩擦の影響が明らかになっていない、特にすべり速度  $V_s=0.1\text{m/s}$  の条件である。

摩耗に及ぼす影響：濡れ性において、水潤滑下に濡れ性が DLC 膜の摩耗についての影響には明らかになっていない。本研究には疎水性に有する同質の DLC 膜を使用するため、高い摩耗率を示している。これらの DLC 膜には水潤滑に摩耗の効果ではない。硬さおよび弾性率において、DLC 膜の比摩耗量は硬度の増加とともに増加する傾向がある。すべり速度  $V_s=0.02\text{m/s}$  において、DLC-1、DLC-4 および DLC-6 には低い硬さを持って低い比摩耗量を示している。類似の硬度を有する CVD により製膜した DLC-5 と DLC-7 には類似の高い比摩耗量を示している。水素フリー最高硬度の DLC-8 は高い比摩耗量を示している。すべり速度  $V_s=0.1\text{m/s}$  において、比摩耗量と硬さの関係には明確ではない。

結果として、 $V_s=0.02\text{m/s}$  の条件で硬さの増加とともに比摩耗量増加している。それに対し、 $V_s=0.1\text{m/s}$  の条件で硬さと摩耗の関係には明らかにしていない。

## 第6章 水潤滑下におけるサーメット溶射皮膜の摩擦・摩耗挙動

### 6.1 はじめに

接触機械要素においては、長寿命化が省資源化に直結することから、摺動部の耐食性や耐摩耗性を向上させることは重要であり、現在これを目的とした様々な表面改質技術が利用されている。クロムめっきに代わる表面改質として HVOF (High Velocity Oxygen Fuel) によるサーメット溶射皮膜がある[50, 52]。サーメット (Cermets) とは、セラミックス (Ceramics) と金属 (Metal) における各語句の前半部から成る造語であり、これらを複合させた材料である。サーメット溶射とは、金属とセラミックスの粉末を高温下で熔融状態とし、高速で対象材料に吹き付けることで成膜する硬質皮膜の一つであり、金属材料の特徴である靱性や、セラミックスの特徴である耐摩耗性等を付与できる[53]。サーメット溶射皮膜の特性は、使用するセラミックス材料と金属材料の種類や、その成分比などが影響を及ぼす。サーメット溶射では、金属材料として Co, Cr, Ni などがよく用いられる。Co は WC などのセラミックスに対する固溶度が大きく、ぬれ性も良いため、セラミックス粒子の接合材として機能する[54]。腐食環境下で使用される場合は Ni や Cr が耐食性の向上を目的として含有されることが多い[55, 56, 57, 58]。本章では、溶射皮膜の水潤滑下への適用に向け、粉末材料の違いが摩擦摩耗挙動に及ぼす影響を解明することを目的とし、セラミックスと金属材料の種類や含有量、また、粉末粒度を変更した炭化物系サーメット溶射皮膜に加え、ホウ化物系サーメット溶射皮膜およびフェーシング (再溶融) 処理を施すことにより、気孔が少なく、基材と優れた密着性が得られる Ni 系自溶性合金溶射[59, 60, 61]を取り上げた。また、本研究では、水潤滑下での使用される具体的なアプリケーションとして、木質バイオマスの微粉碎装置を想定している。この装置は溝が設けられ、固定された円盤と、回転する円盤から成り、数  $\mu\text{m}$  オーダーに荒粉碎された木くずを水中でナノオーダーに微粉碎する装置である。試験では実際の摺動部を模擬したリングオンディスク試験機を用いて水潤滑下での摩擦・摩耗試験を高荷重-低すべり速度と低荷重-高すべり速度の試験条件下で行い、各溶射皮膜の摩擦係数と摩耗量を測定し、摩擦摩耗特性を比較した。

### 6.2 サーメット溶射皮膜

#### 6.2.1 サーメット溶射皮膜の特徴

本研究で供試した溶射皮膜は、高速フレイム溶射 (HVOF: High Velocity Oxygen Fuel, 以下、HVOF) 法により成膜している。これは、溶射飛行粒子の高速化によって強い衝突力を発生させることにより緻密で高い密着力を有する皮膜を得ることができる成膜方法であり、1981年に Jet Kote 溶射ガンがはじめて市販され

た[62, 63, 64, 65]. 被溶射材料の処理温度を 373-473K 程度と比較的低温度で処理できることから, 基材の熱ひずみの影響が少なく, 被溶射材料の劣化もなくなるという利点もある. HVOF は燃料として天然ガスやアセチレン, プロピレンなどのガス燃料を使用するタイプと液体燃料を使用するタイプに分類される. ガス燃料の HVOF はフレーム径が細く溶射材料の加熱が容易に行えることから十分な加熱が必要な CrC 系皮膜の成膜に適しており, 粉末粒子の速度は 450-600m/s に, 溶融温度は 2600-3200K に達する. 液体燃料ガンは粉末粒子速度が速く, 700m/s まで達するため, 皮膜へ圧縮残留応力を付与できるため, 膜厚の形成や高硬度の皮膜を得ることができる[66, 67].

図 6.1 に溶射皮膜の成膜までのフローチャートを示している. 粉末材料の設計段階において, 粒度や材料の選定は溶射皮膜の耐摩耗性や耐食性を考慮した設計が必要となる. 次に, 被溶射材料は前処理として粗面化やアンダーカットが施される. 粗面化は, 溶融した粉末材料を粗面化により形成された凹凸部の凹部へ入り込ませ, 機械的アンカ効果を作用させ密着性を持たせるために行われる. また, アンダーカットとは必要な皮膜厚さの確保のために基材の一部を切削することである[68, 69, 70]. その後, 粉末粒子を基材に衝突させ, 皮膜を形成する. この際粉末速度や処理温度などがち密な皮膜の形成や空孔(体積粒子間に生じるすき間)の有無などに影響を及ぼす. その後, 表面研磨や封孔処理が行われるという工程で溶射皮膜は完成する. 本研究では成膜工程の第一段階である粉末材料の設計について着目しており, 粉末粒度や使用する材料の違いが水潤滑下における溶射皮膜の摩擦摩耗挙動にどのような影響を及ぼすのかを調べた.

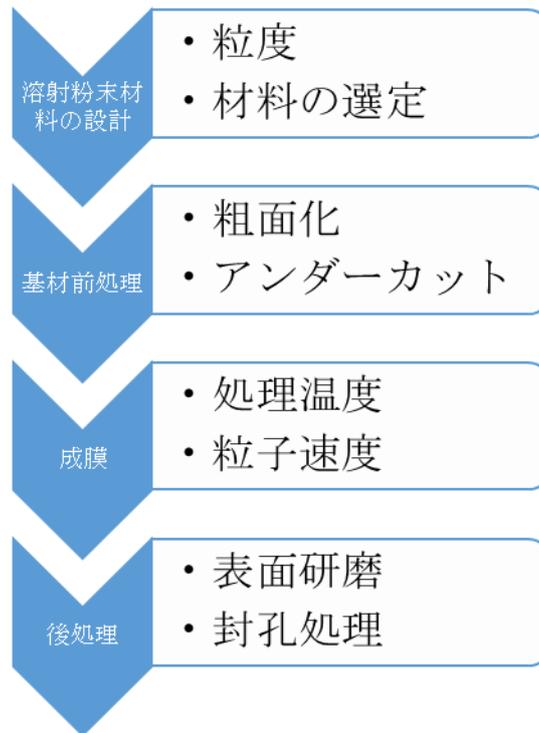


Fig.6.1 Flow chart of sprayed coating process

供試した溶射皮膜の性状について述べる．表 1 に試験に用いた各溶射皮膜のセラミックスと金属の成分比，膜厚，算術平均粗さ Ra，ビッカース硬さ，処理温度および粉末粒径を示している．WC の成分比を多くし，高硬度とした WC-20CrC7Ni，WC の成分比を少なくし，延性をもたせるため Ni の成分比を多くした WC-18CrC-18Ni，金属材料を 10-15%程度含有した WC-14CoCr，WC-12Ni および WC-15NiMoCrFeCo を取り上げた．加えて，ホウ化物サーメット溶射皮膜の WB-30CoCrMo，フェージング処理を施すことにより優れた密着性が得られる Ni 系自溶性合金溶射を取り上げた．以下，各溶射皮膜を表中の Designation に示すように表記する．なお，WC-CrC Ni 系溶射皮膜は，溶射材料の粒度を WC-20CrC-7Ni では 15-45  $\mu\text{m}$  と 10-38  $\mu\text{m}$  程度としたものを，WC-18CrC-18Ni では粒度を 10-53  $\mu\text{m}$  と 5-38  $\mu\text{m}$  程度としたものを用意し，粒度が小さい方には，表中の Component ratio において先頭に (F) と表記した．ここで，セラミックス (WC と WB) および Ni 系自溶性合金溶射における Ni の含有量は，100%から表記されている値を差し引いた値である．また，Ni 系自溶性合金溶射の Ni-15Cr-20BSiCFeCoMoCu は，JIS H 8303 に記載されている SFNi 4 相当のものとした．表 2 に JIS H 8303 の一部を抜粋したものを示している [71]．

Table 6.1 Mechanical characteristic of cermet coatings.

Designation	Component ratio	Processing temperature	Particle size
		K	μm
WC-1	WC-20CrC-7Ni	373~473	15~45
WC-2	(F)WC-20CrC-7Ni	373~473	10~38
WC-3	WC-18CrC-18Ni	373~473	10~53
WC-4	(F)WC-18CrC-18Ni	373~473	5~38
WC-5	WC-14CoCr	373~473	15~53
WC-6	WC-12Ni	373~473	20~53
WC-7	WC-15NiMoCrFeCo	373~473	15~53
WB	WB-30CoCrMo	373~473	15~38
Ni	Ni-15Cr -20BSiCFeCoMoCu	1273~1373	

Table 6.2 Chemical component of self-fluxing alloy<sup>(20)</sup>

Sign		SFNi1	SFNi 2	SFNi 3	SFNi 4	SFNi 5
Compo nent Ratio %	Ni	Remnant	Remnant	Remnant	Remnant	Remnant
	Cr	0~10	9~11	10~15	12~17	15~20
	B	1.0~2.5	1.5~2.5	2.0~3.0	2.5~4.0	3.0~4.5
	Si	1.5~3.5	2.0~3.5	3.0~4.5	3.5~5.0	2.0~5.0
	C	<0.25	<0.5	0.4~0.7	0.4~0.9	0.5~1.1
	Fe	<4	<4	<5	<5	<5
	Co	<1	<1	<1	<1	<1
	Mo				<4	
	Cu	<4			<4	

### 6.2.2 初期表面性状

図 6.2 に光学顕微鏡により観察した各溶射皮膜のディスク初期表面と触針式粗さ計により測定した断面曲線を、表 6.3 に得られた算出平均粗さ  $R_a$  を示している。なお、測定長さを 2.5mm、カットオフ周波数  $\lambda_c=0.8\text{mm}$ 、測定速度を 0.02mm/s とした。各溶射皮膜で表面粗さ  $R_a$  に大きな差はなかった。また、図 6.2 にレーザー顕微鏡観察により得られた各溶射皮膜の初期表面画像と断面曲線を示している。なお、断面曲線は画像中の線上のものである。WC-5~7, WB では、初期表面に深さが  $1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$  程度の細孔がみられた。図 6.1 の断面曲線からは、WC5-7, WB ではややうねり成分が大きく、細孔の有無による差であると思われる。

Table 6.3 Surface roughness  $R_a$  of sprayed coatings

Specimen	Surface roughness $R_a$ , $\mu\text{m}$
WC-1	0.53
WC-2	0.53
WC-3	0.58
WC-4	0.44
WC-5	0.33
WC-6	0.66
WC-7	0.43
WB	0.79
Ni	0.49

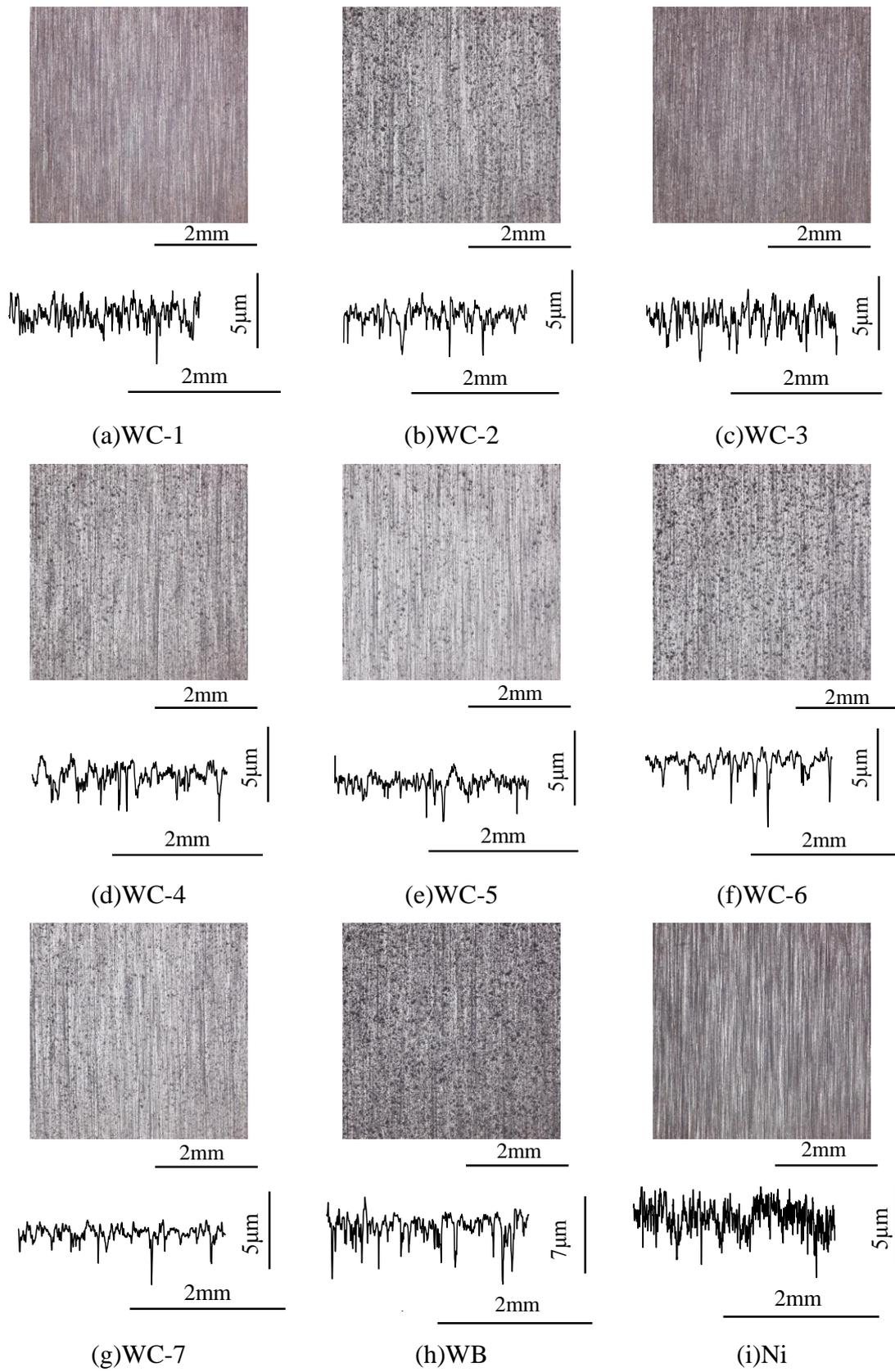


Fig6.2.1 Micrographs and roughness curves of sprayed coatings

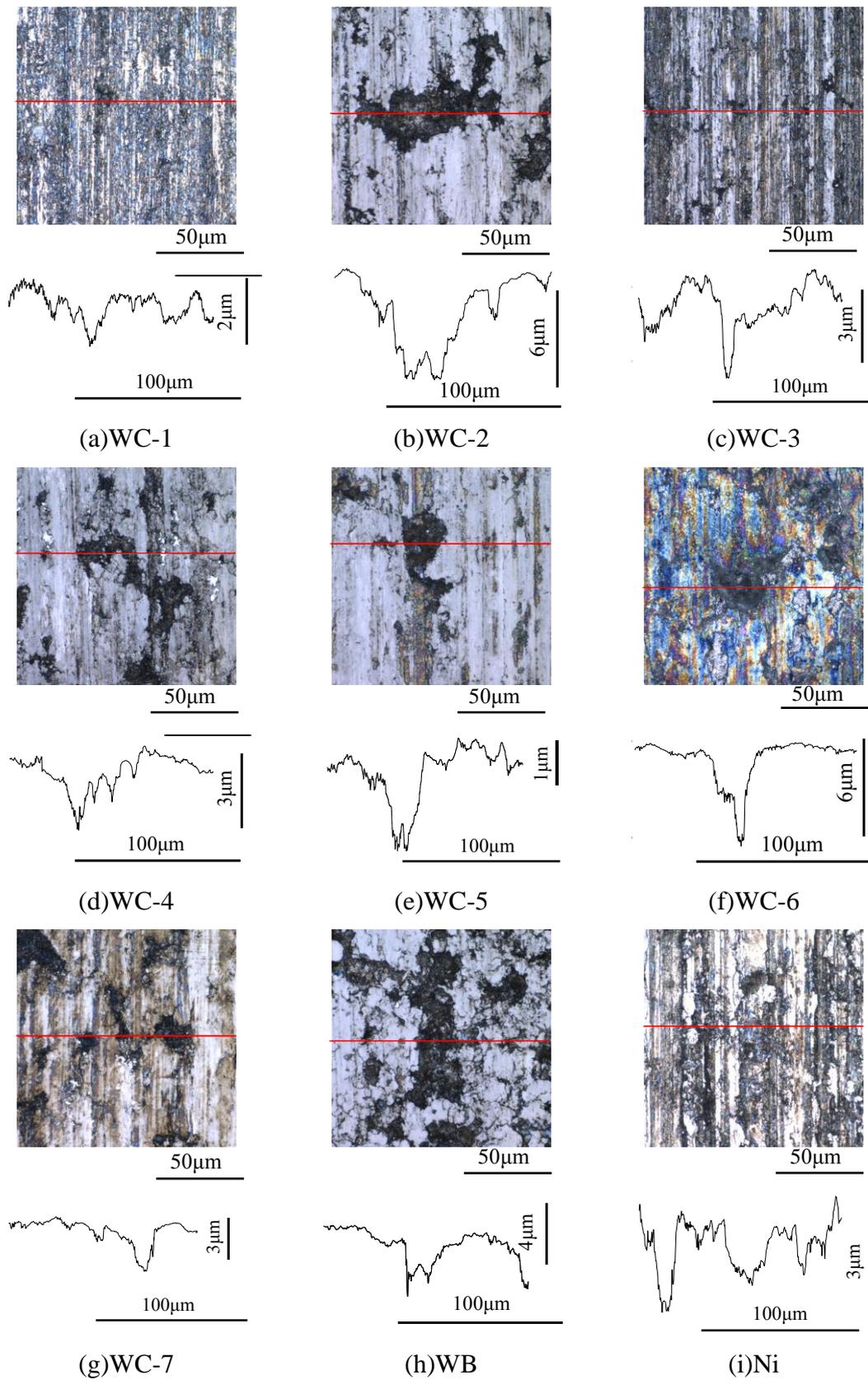
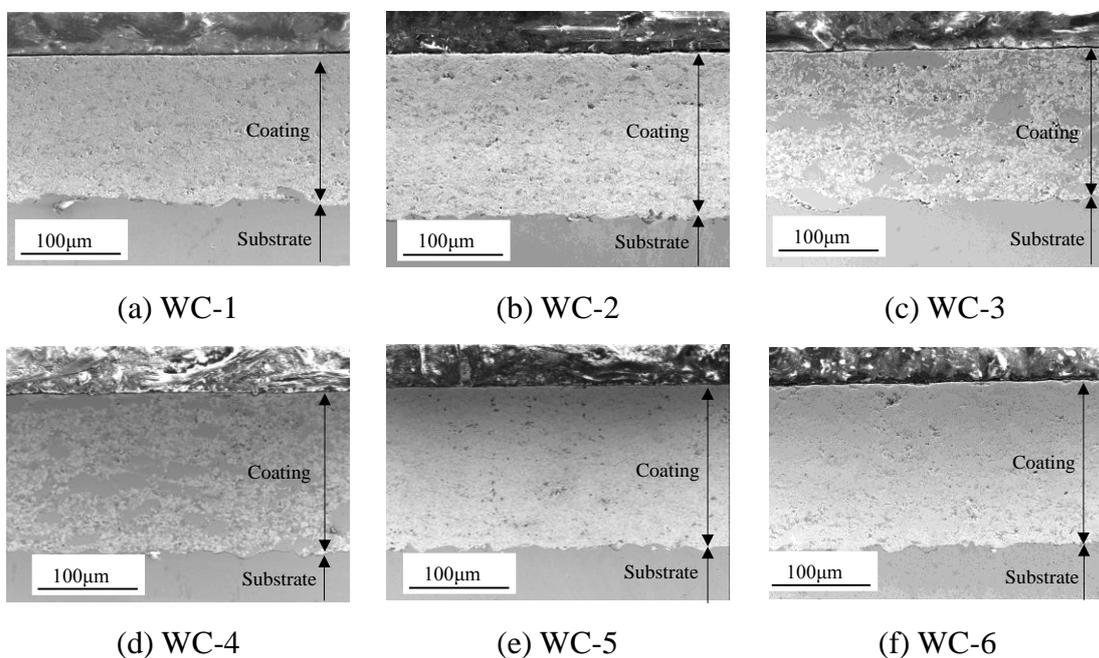


Fig6.2.2 Laser micrographs and roughness curves of sprayed coatings

### 6.2.3 断面 SEM 観察および元素分析

図 6.3 に SEM 観察により得られた各溶射皮膜の断面全体像を示している。なお、図中の Coating で示される部分が溶射部であり、Substrate で示される部分が母材の SUS440C である。Ni を除く溶射皮膜断面では、母材と溶射部の境界が明確に判別できるが、再溶融処理を行っている Ni では母材との境界が明確に判別できないことから、優れた密着性が得られていると考えられる。CrC および Ni の含有率が高い WC-3, WC-4 では、比較的大きな堆積粒子がみられた。

図 6.4 に各溶射皮膜の一部を拡大した画像と、EDS 元素分析により得られたマッピング画像を示している。分析の結果、WC-3, WC-4 でみられた比較的大きな堆積粒子は Ni や Cr がリッチであった。WC-3, WC-4 程の大きさではないが、WC-1, WC-2 においても金属がリッチな堆積粒子がみられ、粉末粒度の変更による明確な違いはみられなかった。WC-5~7 では大きな堆積粒子は見られなかったが、W がリッチな相と、金属がリッチな相がみられた。WB では金属と W の明確な判別ができず、両者が良く混ざりあった皮膜であると考えられる。また、Ni では、主に主成分の Ni が検出されたが、Cr も点在していた。表 6.5 に、図 6.3 から測定した各溶射皮膜の膜厚を示している。Ni を除く溶射皮膜の膜厚は 150~180  $\mu\text{m}$  程度であり、ほぼ同程度である。



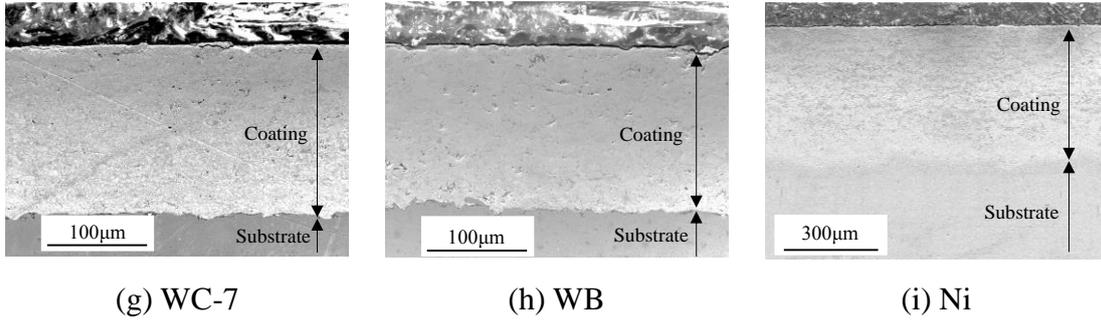


Fig.6.3 SEM images of sprayed coatings

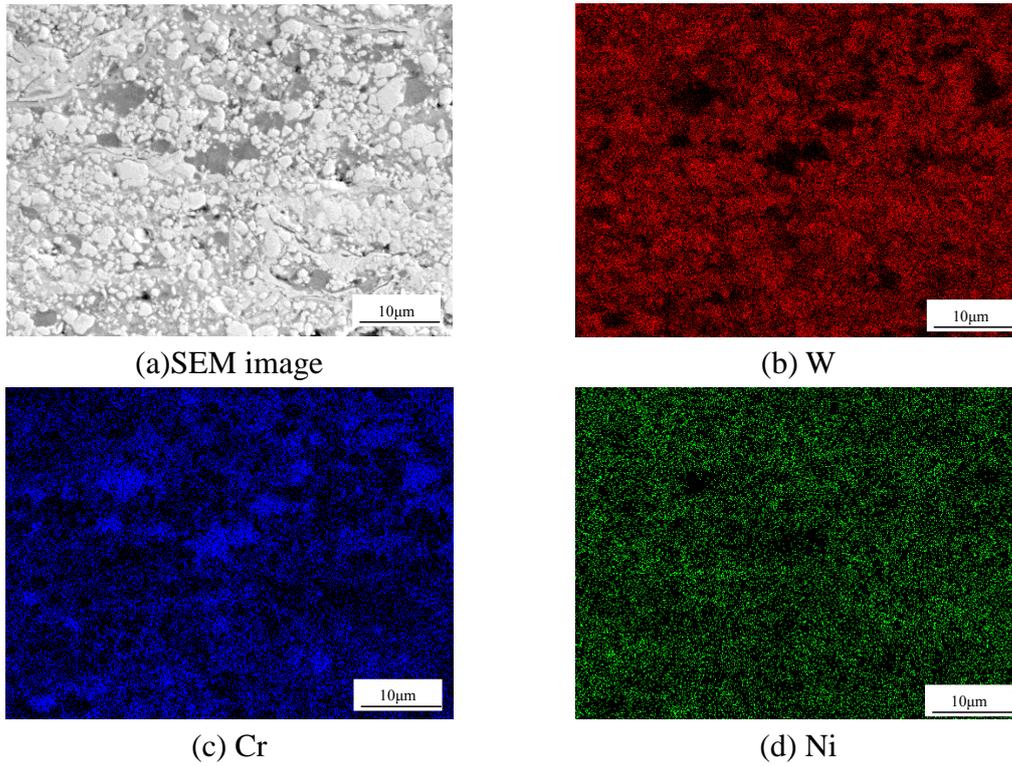
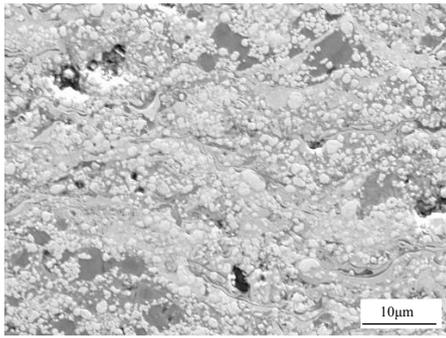
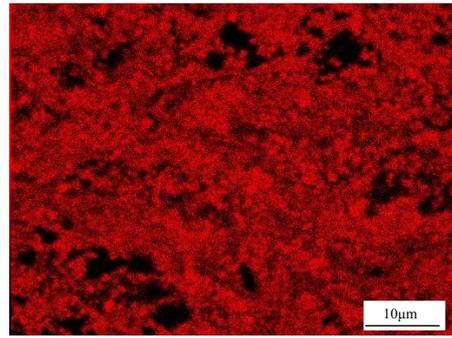


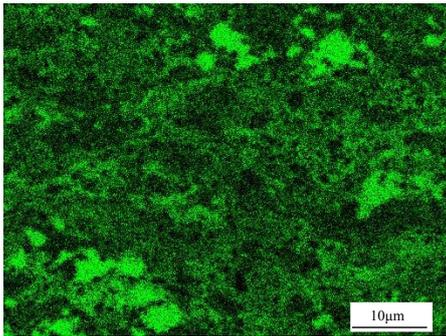
Fig.6.4.1 Extended SEM image and EDS analysis of WC-1



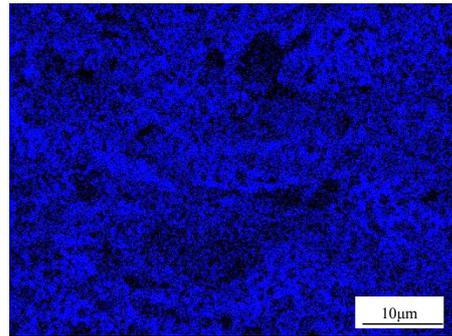
(a) SEM image



(b) W

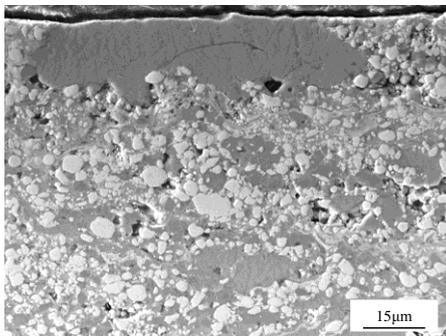


(c) Cr

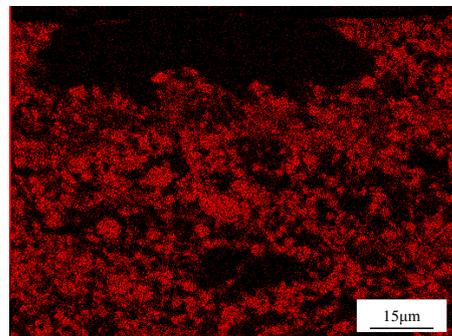


(d) Ni

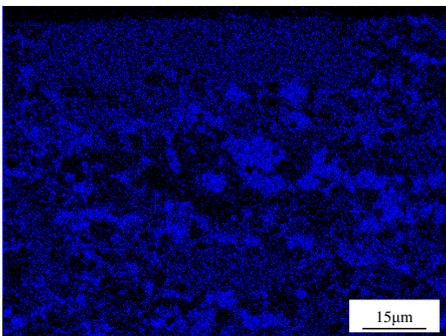
Fig.6.4.2 Extended SEM image and EDS analysis of WC-2



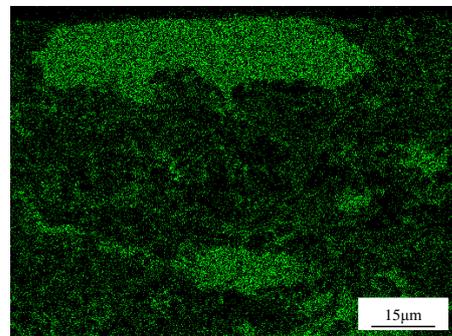
(a) SEM image



(b) W

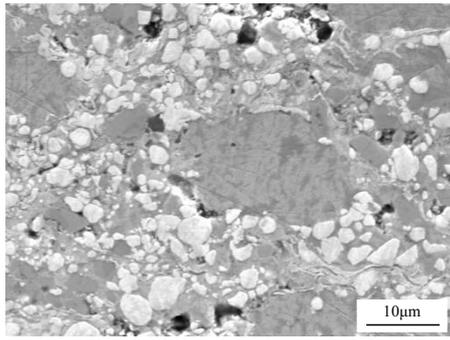


(c) Cr

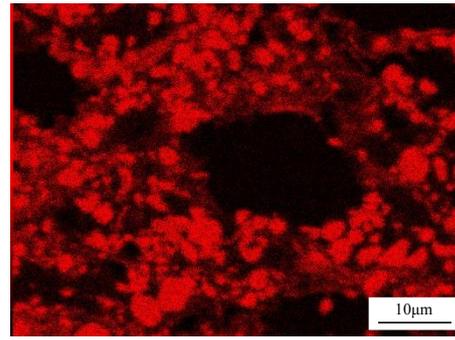


(d) Ni

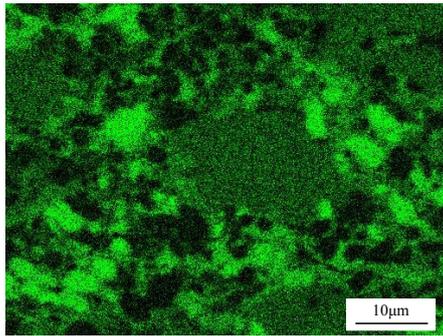
Fig.6.4.3 Extended SEM image and EDS analysis of WC-3



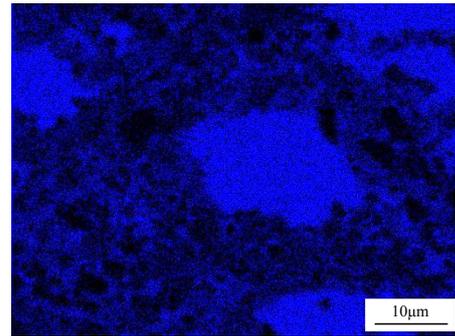
(a) SEM image



(b) W

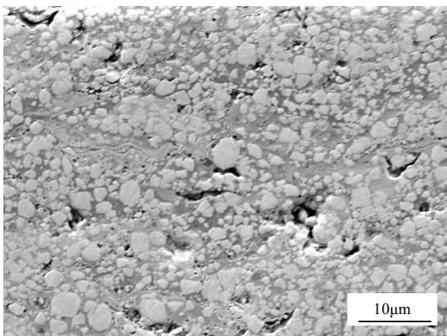


(c) Cr

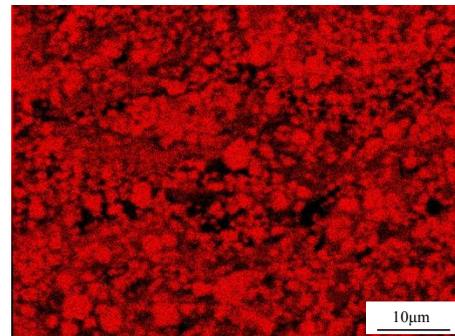


(d) Ni

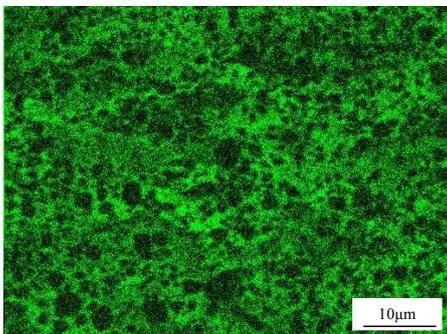
Fig.6.4.4 Extended SEM image and EDS analysis of WC-4



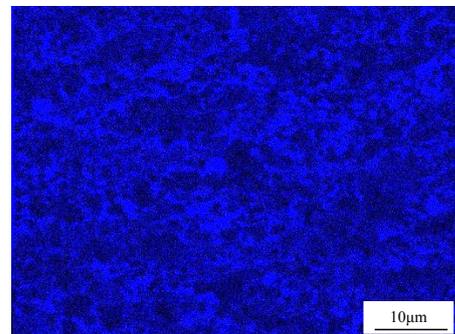
(a) SEM image



(b) W



(c) Co



(d) Cr

Fig.6.4.5 Extended SEM image and EDS analysis of WC-5

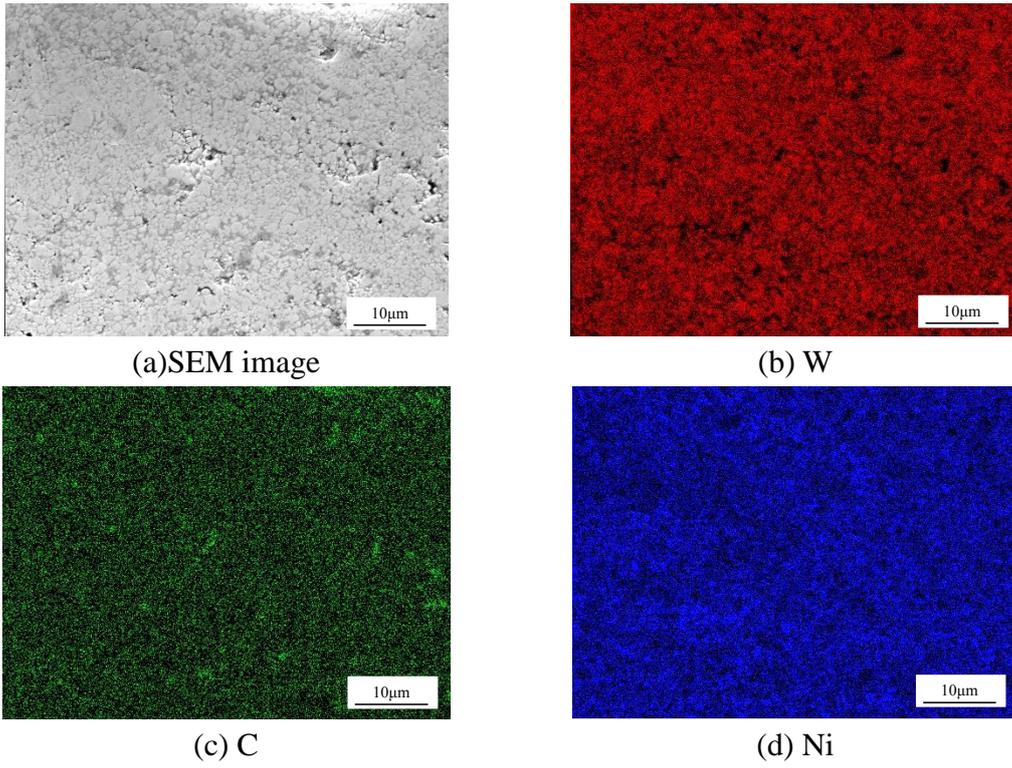


Fig.6.4.6 Extended SEM image and EDS analysis of WC-6

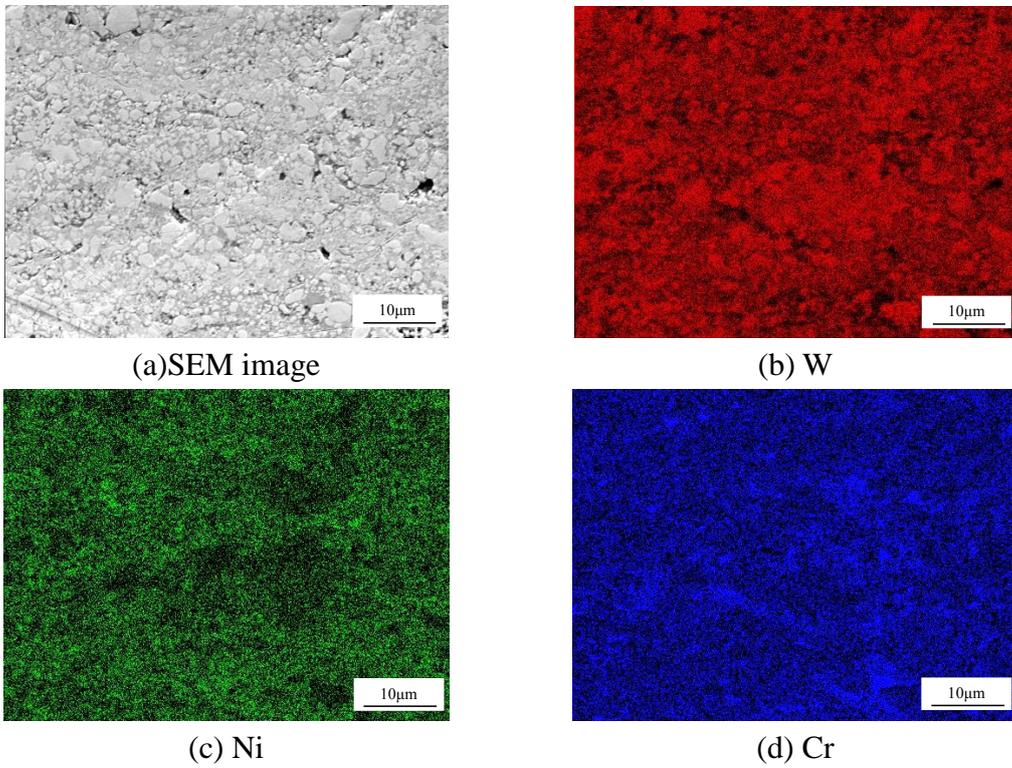


Fig.6.4.7 Extended SEM image and EDS analysis of WC-7

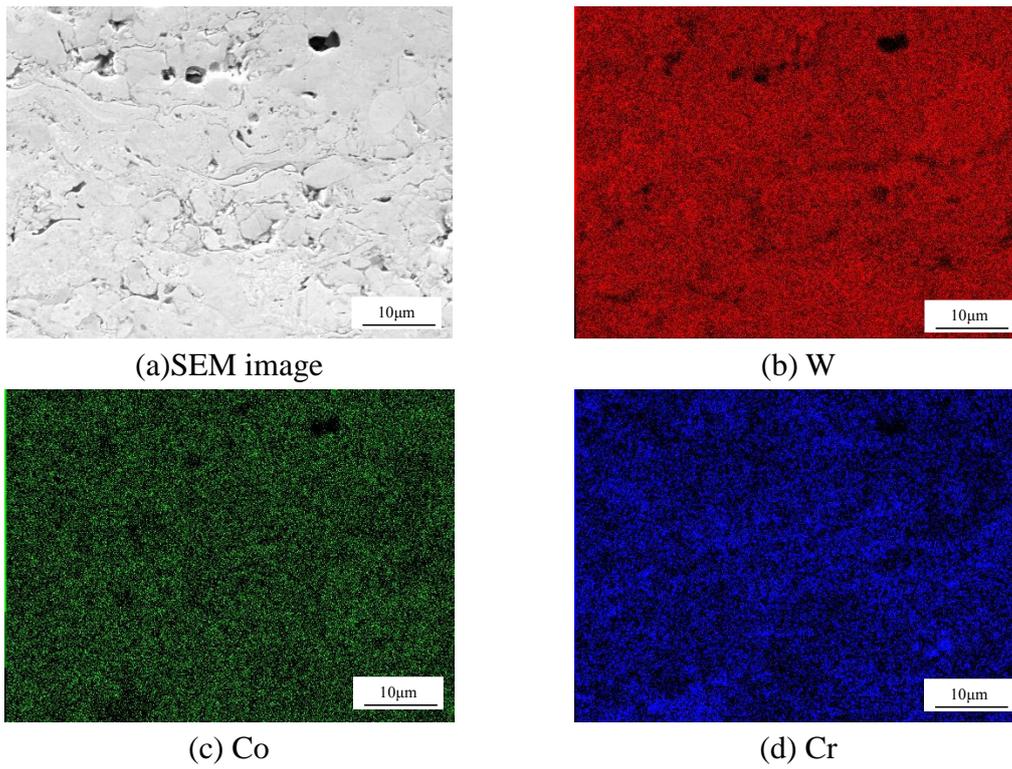


Fig.6.4.8 Extended SEM image and EDS analysis of WB

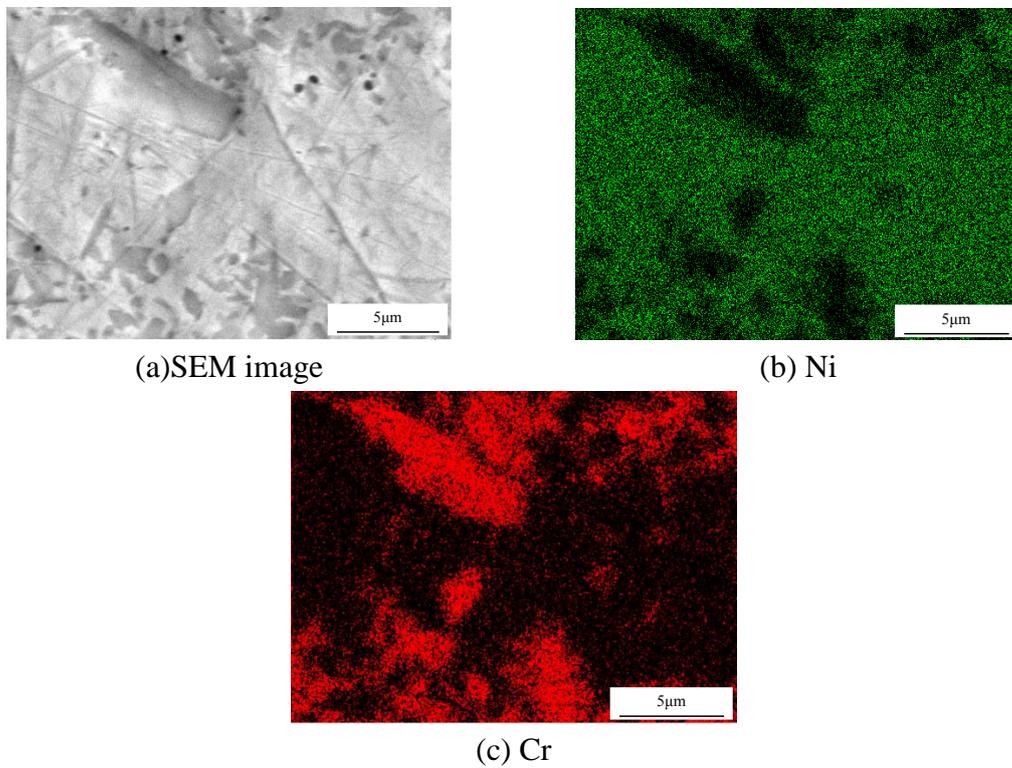


Fig.6.4.9 Extended SEM image and EDS analysis of Ni

Table 6.5 Film thickness of sprayed coatings

Specimen	Film thickness, $\mu\text{m}$
WC-1	150~155
WC-2	160~170
WC-3	150~155
WC-4	165~175
WC-5	165~175
WC-6	160~175
WC-7	170~180
WB	160~170
Ni	290~300

### 6.3 水潤滑下におけるサーメット溶射皮膜の摺動試験結果

#### 6.3.1 サーマット溶射皮膜の摩擦挙動

水潤滑下での溶射皮膜の9種類の摩擦特性は摩擦係数の摺動距離依存性を測定することにより評価した。この研究で使用した被膜は次の3つのカテゴリに分類され、WCの金属コーティング、WBの金属コーティングおよびNiコーティングである。化学組成及びこれらの被膜間の機械的特性の違いはそれらの摩擦特性に反映された。図6.5に溶射皮膜を施した試験片におけるすべり距離 $L$ と摩擦係数 $\mu$ の関係を示している。摩擦係数の推移について、各プロット点は $(L-50, L)$ の区間(例えば、 $L=2500\text{m}$ でのプロット点に適用される区間は $L=2450\text{m}$ から $L=2500\text{m}$ )における平均値を示している。エラーバーは $(L-50, L)$ の区間における最大値と最小値を示し、摩擦係数の変動の大きさを表している。

〈 $V_s=0.02\text{m/s}$ ,  $p_n=10\text{MPa}$ の試験条件に置ける各溶射皮膜の摩擦挙動〉

図6.5にすべり速度 $V_s=0.02\text{m/s}$ 、平均面圧 $p_n=10\text{MPa}$ の試験条件における各溶射皮膜の摩擦係数 $\mu$ とすべり距離 $L$ の関係を図6.5に試験中の各溶射皮膜のすべり距離 $L$ と摩擦係数 $\mu$ 、すべり距離 $L$ と試験片および水温の温度上昇量 $\Delta T$ の関係を示している。図6.5における各溶射皮膜のすべり距離 $(L-50, L)$ の区間における摩擦係数の平均値を500m毎にプロットした。なお、便宜上プロット点をずらしている。また、図4.8に示すWC-7の試験では、スティックスリップ(自励振動)が生じている区間があり、 $L=0-300, 2700-3000\text{m}$ では摩擦係数の大幅な変動がみられた。そして、 $L=3000\text{m}$ 付近で振動センサが異常振動を感知し、試験機が停止したこととし、ロードセルにより検出された荷重が定格出力である2kNに近い値であったため、試験片には大規模な損傷などはみられなかったが試験を $L=3000\text{m}$ で打ち切った。なお、試験機が激しく振動している区間では100m毎の摩擦係数の平均値をプロットしている。

図 6.5.1 から、WC-1 の初期摩擦係数は 0.4 程度であり、 $L=0-2500\text{m}$  で摩擦係数が 0.7 程度まで上昇した後、 $L=10000\text{m}$  までほぼ一定の値を推移した。WC-2 の摩擦係数は、初期から 0.7-0.8 程度を推移し、 $L=0\text{m}-5000\text{m}$  の区間では粒度の大きい WC-1 より大きい値を推移したが、その後はほぼ同じ値を推移した。WC-3 の初期摩擦係数は、WC-1 と比較して約 0.2 大きい 0.6 程度であったが、 $L=2500-10000\text{m}$  区間では WC-1 よりやや低い値を示している。WC-4 の摩擦係数は、初期から 0.6-0.7 程度を推移した。また、図 6.5.4 より、 $L=8000\text{m}$  付近から摩擦係数の変動幅が大きくなり、0.4-0.6 程度を推移した。WC-5 の初期摩擦係数は 0.7 程度であり、 $L=0-5000\text{m}$  の間に 0.5 程度まで減少する傾向がみられた。その後、 $L=7500\text{m}-10000\text{m}$  の区間において摩擦係数は 0.6 程度から一旦 0.3 程度まで減少し、その後 0.6 程度まで増加した。WC-6 の摩擦係数は初期から 0.3 程度を推移し、すべての溶射皮膜の中で最も小さかった。WC-7 の摩擦係数は、初期摩擦係数は 0.4 程度で、その後  $L=300\text{m}$  で摩擦係数は 0.6 程度に上昇した。 $L=2500-3000\text{m}$  の区間において、振動が生じていないときの摩擦係数と振動が生じているときの摩擦係数の平均値はほぼ同程度であった。WB の摩擦係数は全行程を通して 0.8 程度であり、すべての溶射皮膜の中で最も高かった。Ni は、WC 系溶射皮膜および WB と比較して平均摩擦係数は同程度または少し小さい値を推移した。しかし、図 6.5.7 に示すように、 $1500\text{m}$  付近から摩擦係数の変動幅が大きくなる区間が顕著にみられ、その挙動は  $10000\text{m}$  まで続いた。この  $\mu$  の変動はリングが約 1 回転する間（約 3 秒）に摩擦係数が 0.2 程度急増-急減するものであった。WC-3 における  $L=3800-5000\text{m}$  や、WC-4 の  $L=8000-10000\text{m}$ 、WC-5 においては、摩擦係数が急落-上昇する挙動がみられた。J. lira らが行った WC-NiCr 溶射皮膜の乾燥摩擦における試験で摩擦係数が急落する現象がみられており、原因として摩擦過程においてにより引き抜かれた WC 粒子が摩擦面間を転がることで摩擦係数が急落するということが報告されている [72]。本研究では水潤滑下での試験であるが、すべり速度が遅く、水膜もそれほど厚くなく、潤滑状態として乾燥摩擦に近い状態であることが考えられ、同様の挙動が生じている可能性がある。

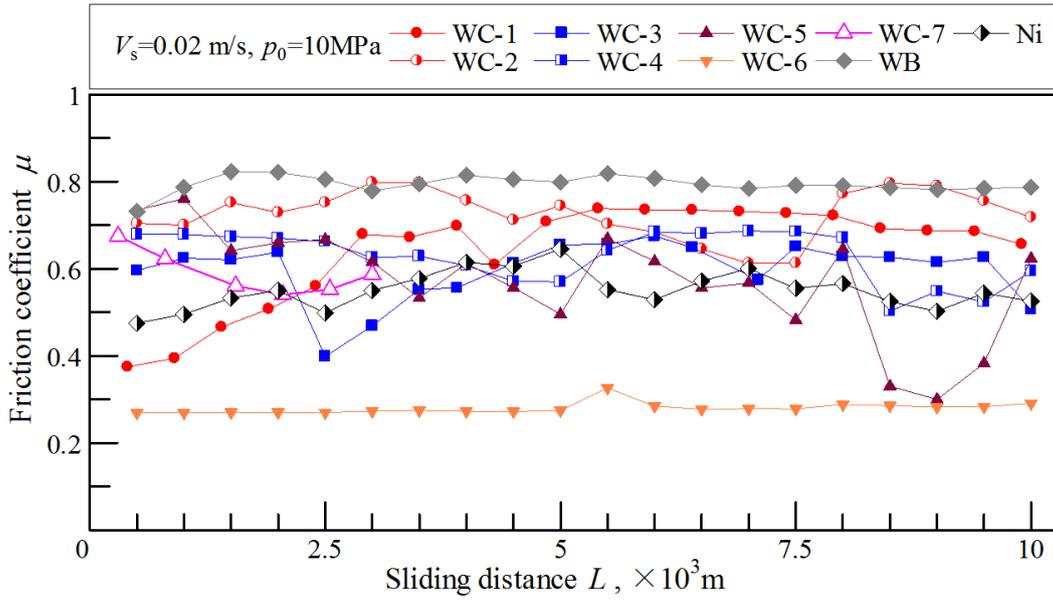


Fig. 6.5 Relation between friction coefficient  $\mu$  and sliding distance  $L$  of sprayed coatings  
( $V_s=0.02\text{m/s}$ ,  $p_m=10\text{MPa}$ )

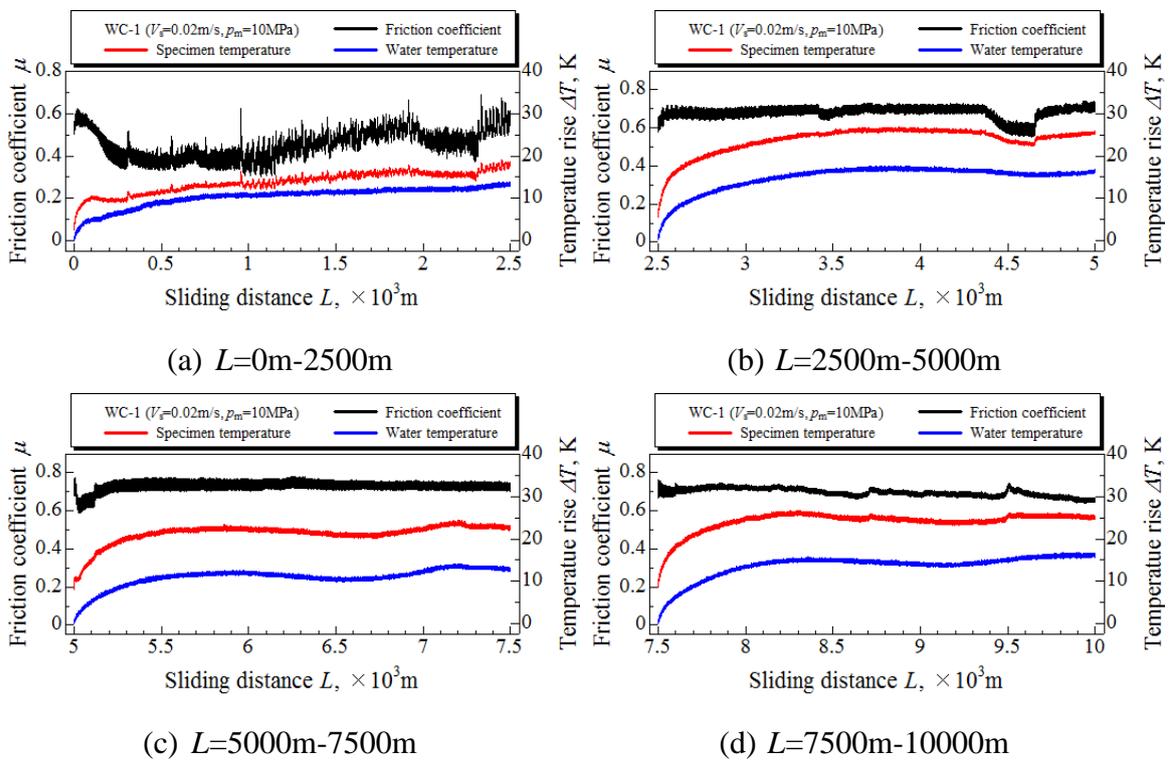


Fig. 6.5.1 Relation between friction coefficient  $\mu$  or temperature rise  $\Delta T$  and sliding distance  $L$  (WC-1:  $V_s=0.02\text{m/s}$ ,  $p_m=10\text{MPa}$ )

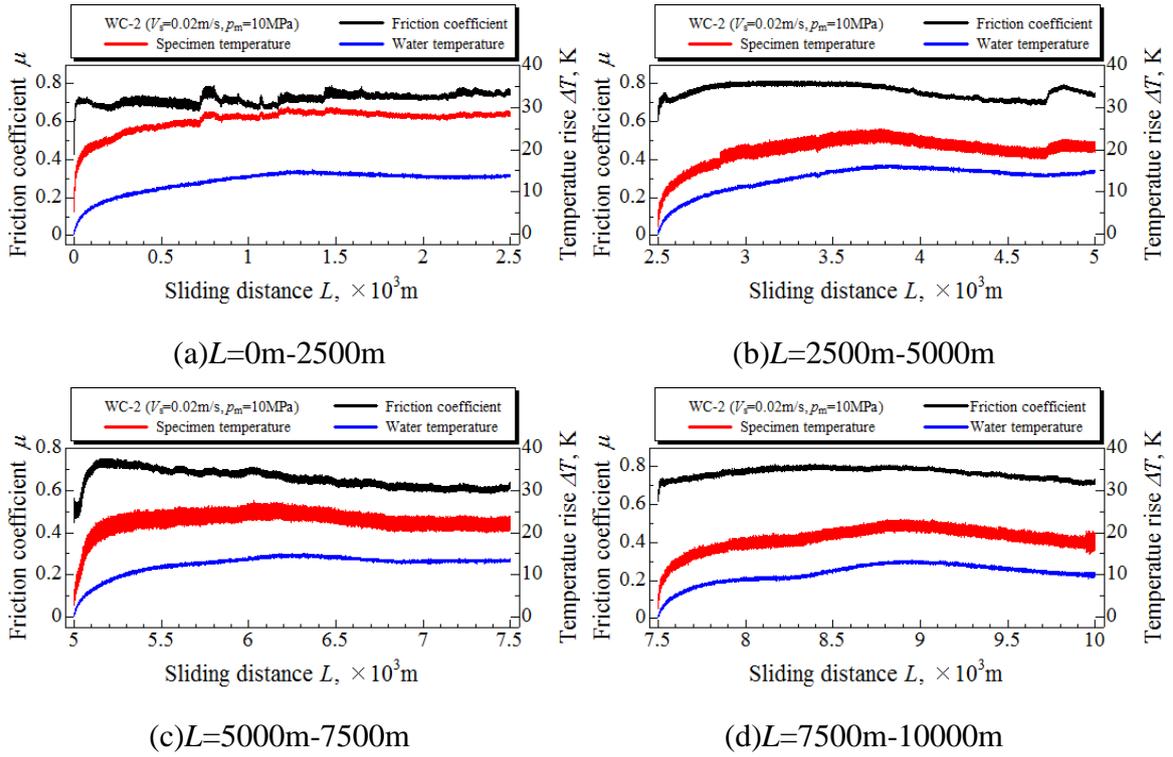


Fig. 6.5.2 Relation between friction coefficient  $\mu$  or temperature rise  $\Delta T$  and sliding distance  $L$  (WC-2:  $V_s=0.02\text{m/s}$ ,  $p_m=10\text{MPa}$ )

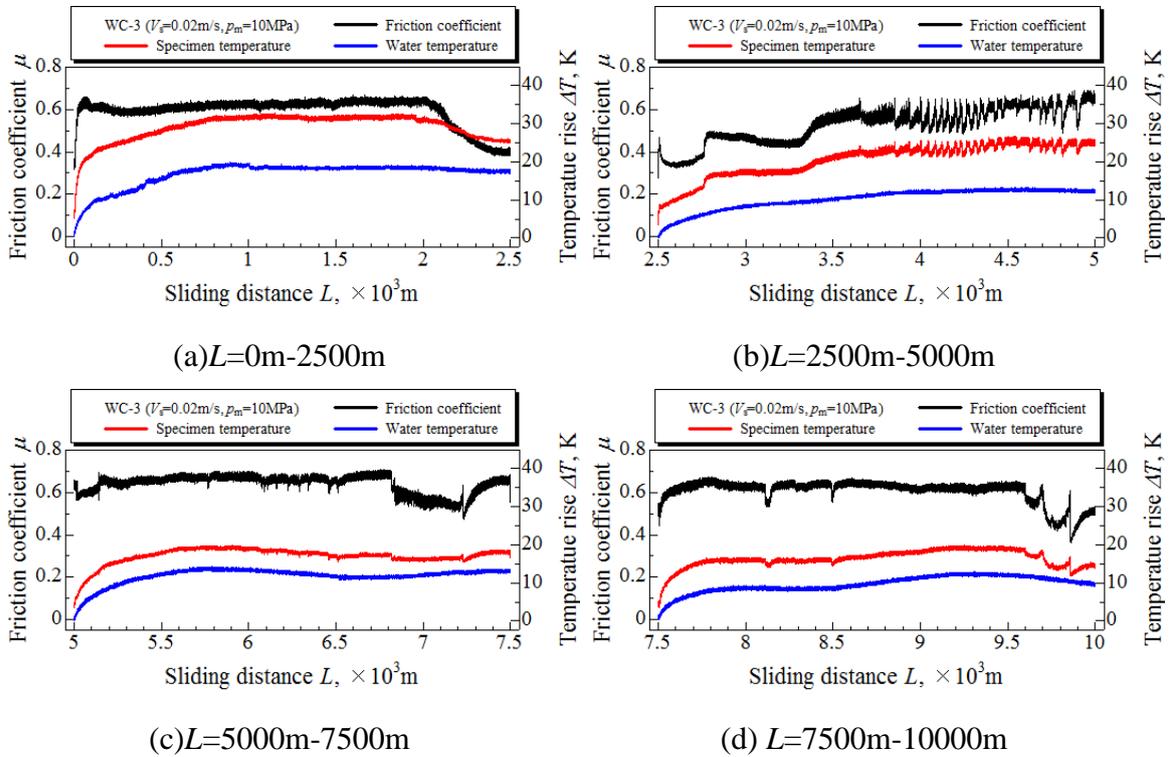
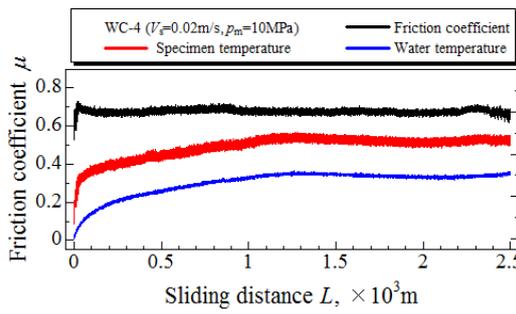
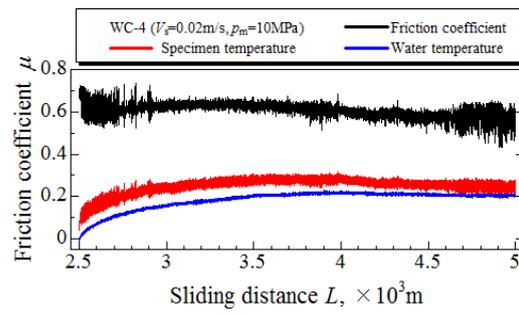


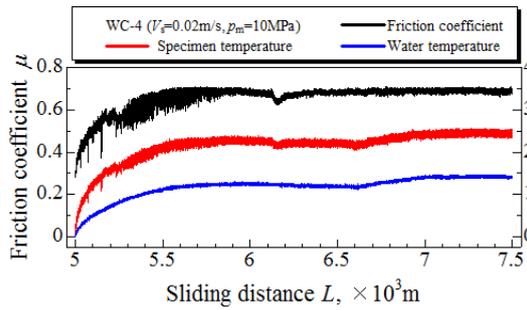
Fig. 6.5.3 Relation between friction coefficient  $\mu$  or temperature rise  $\Delta T$  and sliding distance  $L$  (WC-3:  $V_s=0.02\text{m/s}$ ,  $p_m=10\text{MPa}$ )



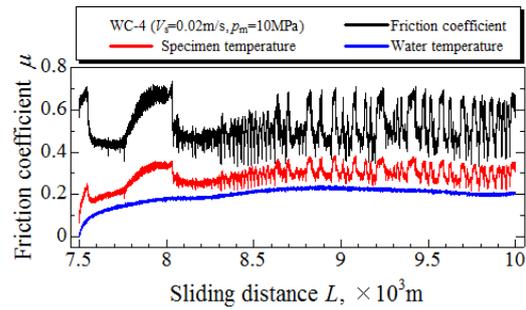
(a)  $L=0\text{m}-2500\text{m}$



(b)  $L=2500\text{m}-5000\text{m}$

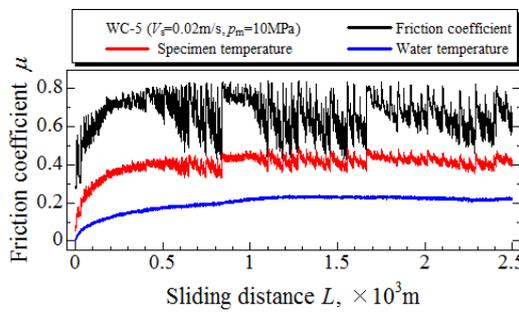


(c)  $L=5000\text{m}-7500\text{m}$

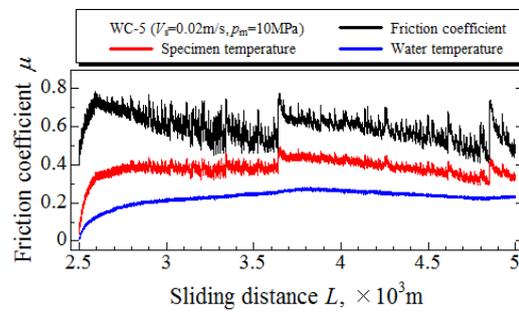


(d)  $L=7500\text{m}-10000\text{m}$

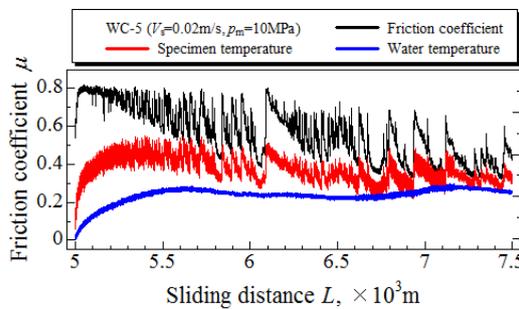
Fig. 6.5.4 Relation between friction coefficient  $\mu$  or temperature rise  $\Delta T$  and sliding distance  $L$  (WC-4:  $V_s=0.02\text{m/s}$ ,  $p_m=10\text{MPa}$ )



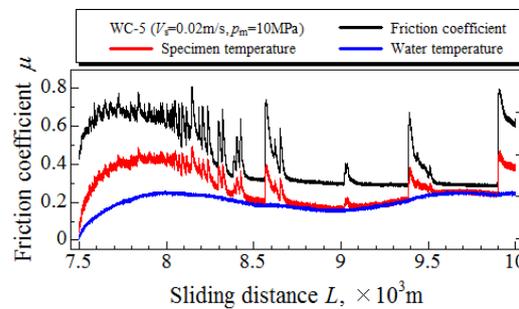
(a)  $L=0\text{m}-2500\text{m}$



(b)  $L=2500\text{m}-5000\text{m}$



(c)  $L=5000\text{m}-7500\text{m}$



(d)  $L=7500\text{m}-10000\text{m}$

Fig. 6.5.5 Relation between friction coefficient  $\mu$  or temperature rise  $\Delta T$  and sliding distance  $L$  (WC-5:  $V_s=0.02\text{m/s}$ ,  $p_m=10\text{MPa}$ )

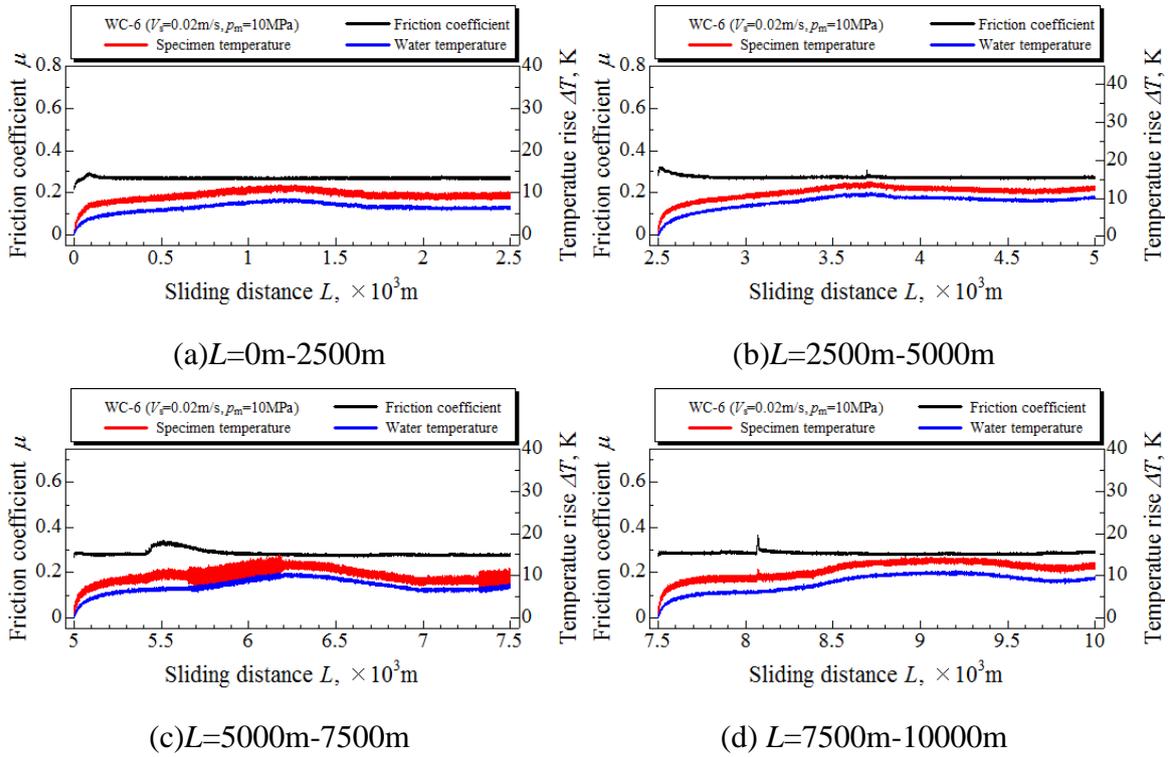


Fig. 6.5.6 Relation between friction coefficient  $\mu$  or temperature rise  $\Delta T$  and sliding distance  $L$  (WC-6:  $V_s=0.02\text{m/s}$ ,  $p_m=10\text{MPa}$ )

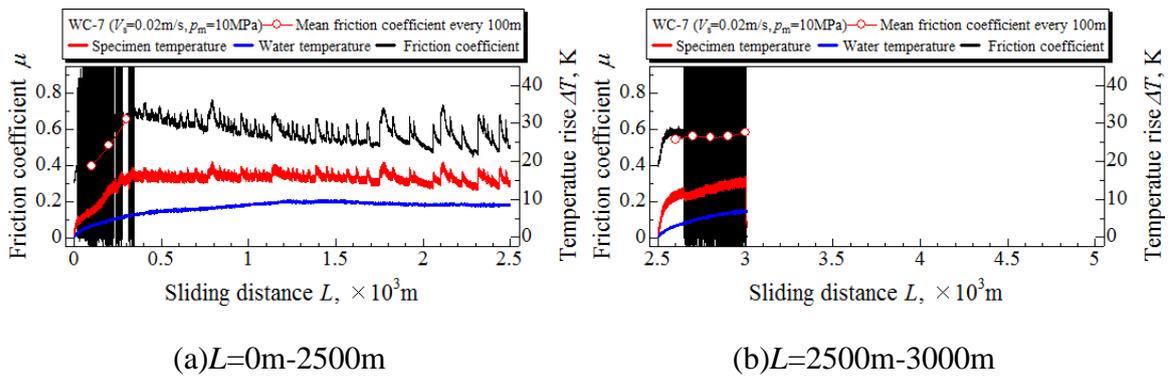


Fig. 6.5.7 Relation between friction coefficient  $\mu$  or temperature rise  $\Delta T$  and sliding distance  $L$  (WC-7:  $V_s=0.02\text{m/s}$ ,  $p_m=10\text{MPa}$ )

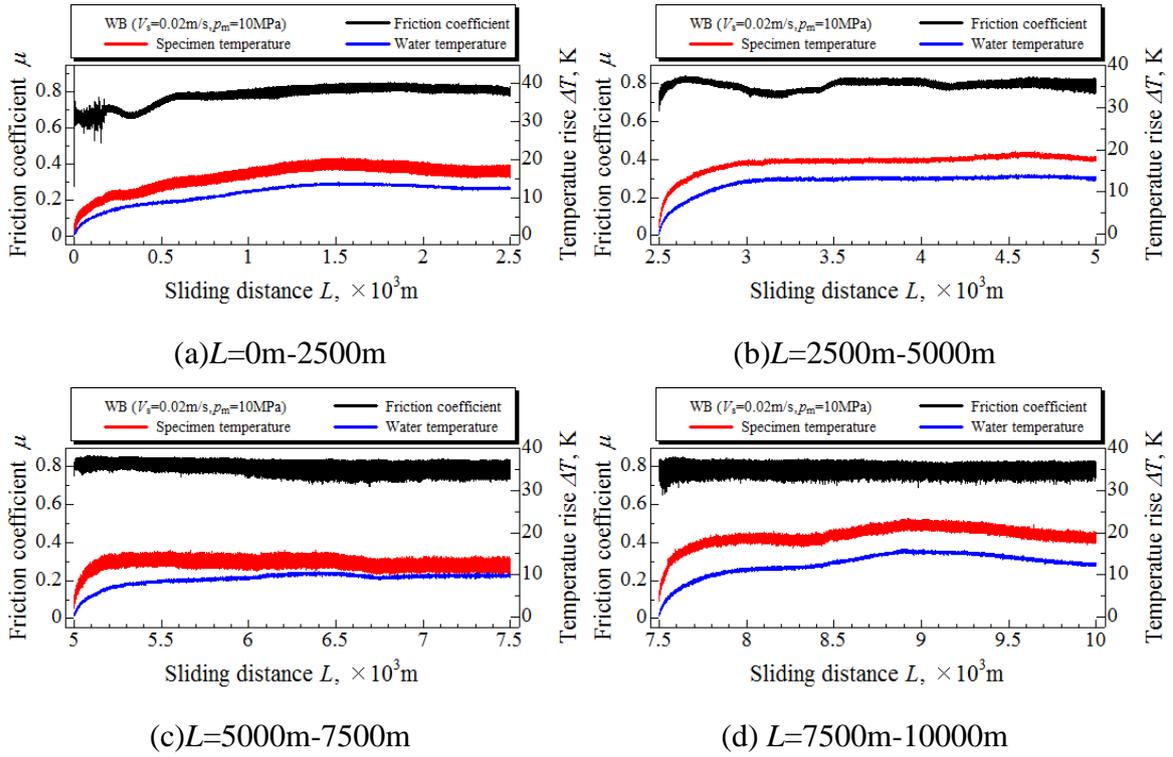


Fig. 6.5.8 Relation between friction coefficient  $\mu$  or temperature rise  $\Delta T$  and sliding distance  $L$  (WB:  $V_s=0.02$  m/s,  $p_m=10$  MPa)

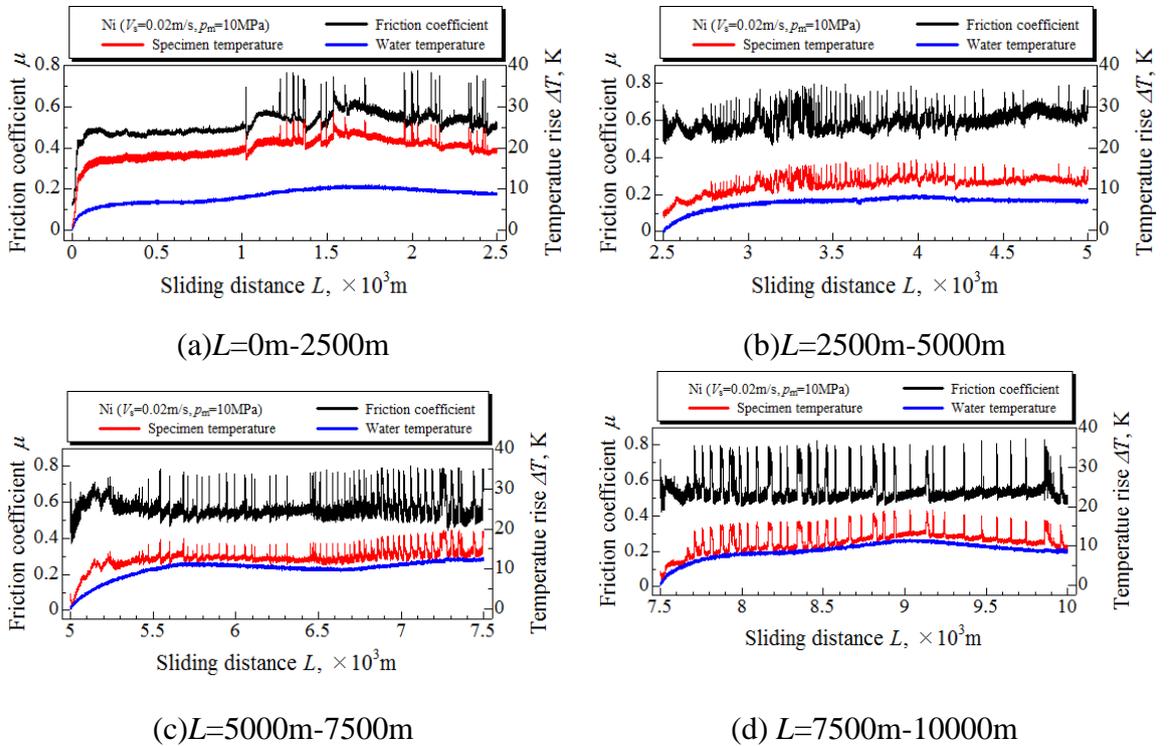


Fig. 6.5.9 Relation between friction coefficient  $\mu$  or temperature rise  $\Delta T$  and sliding distance  $L$  (Ni:  $V_s=0.02$  m/s,  $p_m=10$  MPa)

〈 $V_s=0.1\text{m/s}$ ,  $p_m=1\text{MPa}$  の試験条件に置ける各溶射皮膜の摩擦挙動〉

図 6.6 にすべり速度  $V_s=0.1\text{m/s}$ , 平均面圧  $p_m=1\text{MPa}$  の試験条件における各溶射皮膜のすべり距離  $L$  と摩擦係数の平均値の推移を, 図 6.6 に試験中の各溶射皮膜のすべり距離  $L$  と摩擦係数  $\mu$ , すべり距離  $L$  と試験片および水温の温度上昇量  $\Delta T$  の関係を示している. なお, 図 6.6 において, WC-5, 6 を除く溶射皮膜は試験中にスティックスリップ (自励振動) と思われる振動が生じた区間が多くあり, その区間では図 6.5 と同様に 100m 毎の摩擦係数の平均値をプロットした. ここで, すべり速度  $V_s=0.1\text{m/s}$ , 平均面圧  $p_m=1\text{MPa}$  の試験で生じた試験機の振動は, すべり速度  $V_s=0.02\text{m/s}$ , 平均面圧  $p_m=10\text{MPa}$  の試験条件下における WC-7 のような, ロードセルが損傷する可能性が生じる程の振動でなく, 平均的な摩擦係数を算出してみても, 摩擦係数のバンド帯内にあることから摩擦係数の測定は可能であると判断した. また, 試験片を観察してみても皮膜の割れなどの大規模な損傷は見られなかったことから, すべての溶射皮膜において  $L=10000\text{m}$  まで試験を行った.

図 6.6.1 から, WC-1 の摩擦係数は  $L=0\text{m}-2500\text{m}$  の区間において 0.1-0.2 程度を推移し,  $L=1000\text{m}$  付近から試験機の振動により摩擦係数が高くなる箇所がみられ始めた. その後,  $L=3000-5000\text{m}$  において試験機が振動し続けており, 摩擦係数が高くなる箇所が顕著にみられ, 平均値も 0.4 程度まで上昇した.  $L=5000-7500\text{m}$  において, 摩擦係数は 0.4-0.7 に上昇した.  $L=5000-10000\text{m}$  ではそれまでの区間と比較して小さい振動が生じていたため, 摩擦係数の変動幅は大きくなった. WC-2 では  $L=1000\text{m}$  付近から  $L=10000\text{m}$  において,  $L=6000-7500\text{m}$  の区間を除き試験終了時まで試験機の振動が確認され, 摩擦係数は 0.3-0.8 程度の値をとり, 不安定な挙動であった. WC-3 では摩擦係数は全行程で 0.6-0.8 程度を推移し, 多くの区間で試験機の振動が確認された. WC-4 の摩擦係数は 0.6-0.8 程度を推移し,  $L=0-2500\text{m}$  の区間では試験機の振動が生じていたが, その後の試験中においては振動が生じる頻度は減少した. WC-5 では, 摩擦係数が 0.8 程度まで急増し, その後 0.3 程度まで急減する挙動が散見されたが, ほとんどの区間で摩擦係数は 0.3-0.4 程度を推移した. WC-6 では全行程を通して摩擦係数は 0.3-0.4 程度を推移し, 比較的安定した挙動であった. WC-7 においても摩擦係数は 0.3-0.4 程度を推移したが,  $L=7500-10000\text{m}$  の区間において微小な振動が生じており, 摩擦係数の変動幅は大きくなった. WB の摩擦係数は 0.6~0.8 程度を推移し,  $L=7500-10000\text{m}$  の区間を除いて振動が生じていた. Ni の摩擦係数は 0.3-0.4 程度を推移し,  $L=8350-10000\text{m}$  の区間で振動が生じ, 摩擦係数の変動幅が大きくなった.

$V_s=0.1\text{m/s}$ ,  $p_m=1\text{MPa}$  の試験条件では、平均的な摩擦係数の大小にかかわらず、各溶射皮膜では試験機が振動する区間が多くみられた。

表 6.6-6.9 に、 $V_s=0.02\text{m/s}$ ,  $p_m=10\text{MPa}$  および  $V_s=0.1\text{m/s}$ ,  $p_m=1\text{MPa}$  の試験条件における各区間の試験片及び水温の試験前の温度および試験中の最高温度を示している。全ての試験区間において、試験片の温度が水温を上回っており、 $V_s=0.1\text{m/s}$ ,  $p_m=1\text{MPa}$  の試験条件での水温及び試験片温度が  $V_s=0.02\text{m/s}$ ,  $p_m=10\text{MPa}$  より低かった、これは試験時間の長さの違いによるものであると思われる。また、両条件における試験結果から、試験条件により摩擦係数に明確な差があった溶射皮膜とそうでない溶射皮膜があった。原因の考察については 4.3 節で詳細に述べる。

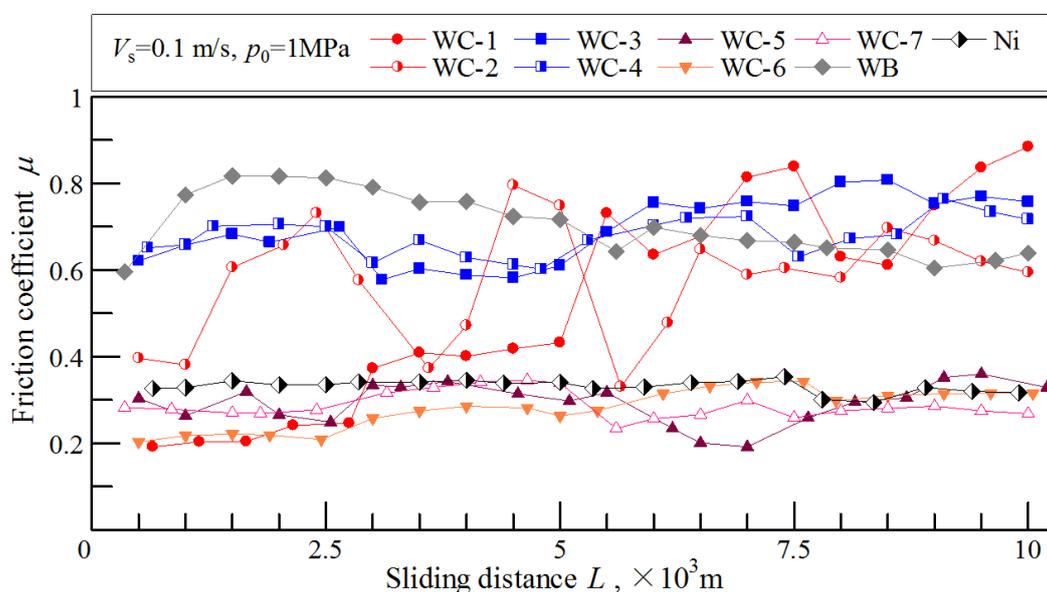
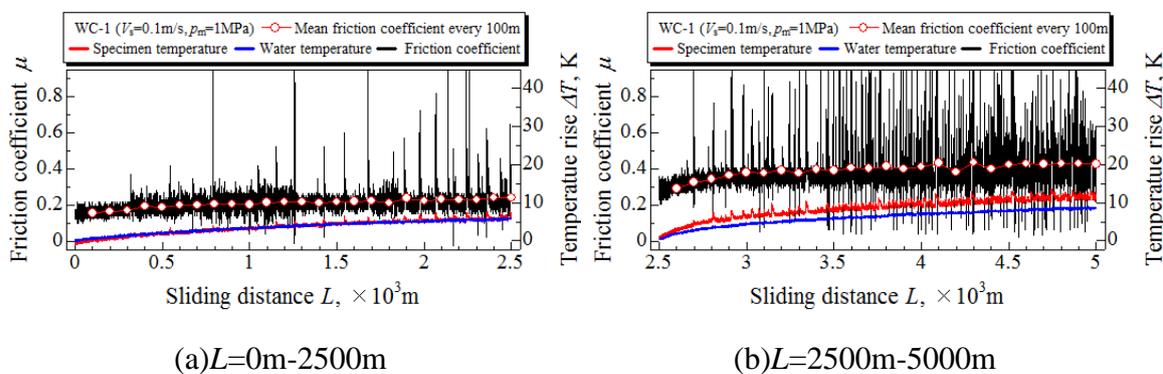
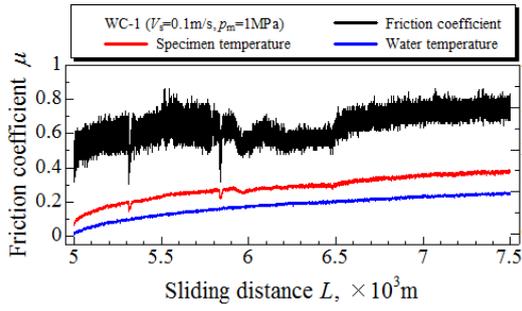
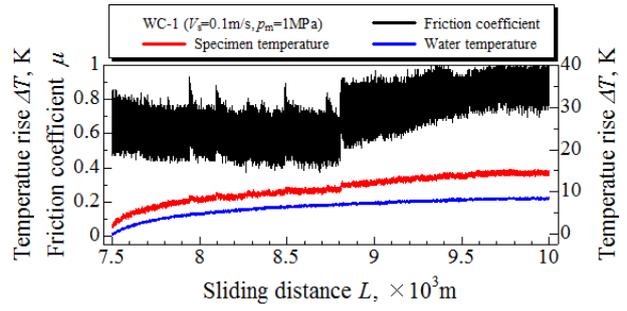


Fig. 6.6 Relation between friction coefficient  $\mu$  and sliding distance  $L$  of sprayed coatings ( $V_s=0.1\text{m/s}$ ,  $p_m=1\text{MPa}$ )



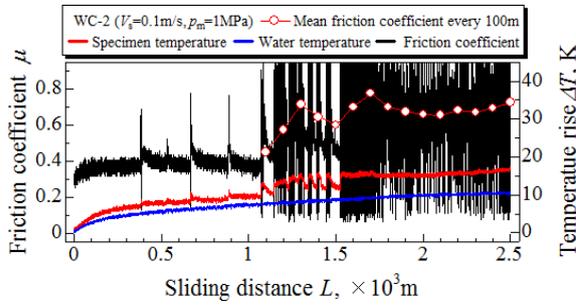


(c)  $L=5000$  m- $7500$  m

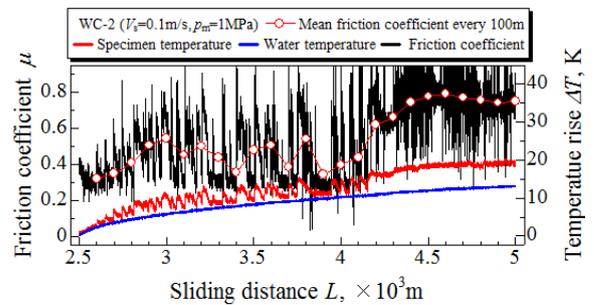


(d)  $L=7500$  m- $10000$  m

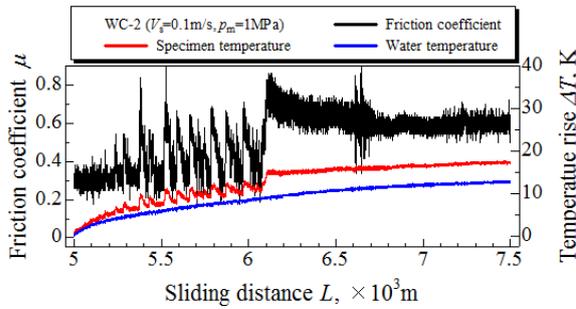
Fig.6.6.1 Relation between friction coefficient  $\mu$  or temperature rise  $\Delta T$  and sliding distance  $L$  (WC-1:  $V_s=0.1$  m/s,  $p_m=1$  MPa)



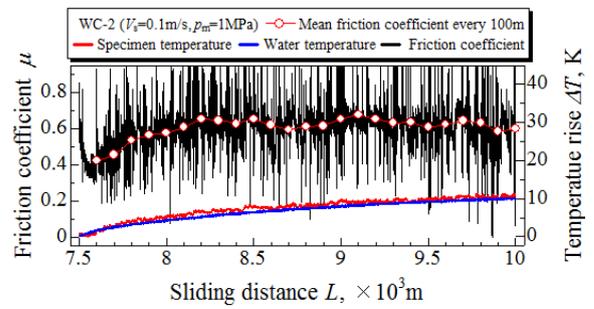
(a)  $L=0$  m- $2500$  m



(b)  $L=2500$  m- $5000$  m



(c)  $L=5000$  m- $7500$  m



(d)  $L=7500$  m- $10000$  m

Fig.6.6.2 Relation between friction coefficient  $\mu$  or temperature rise  $\Delta T$  and sliding distance  $L$  (WC-2:  $V_s=0.1$  m/s,  $p_m=1$  MPa)

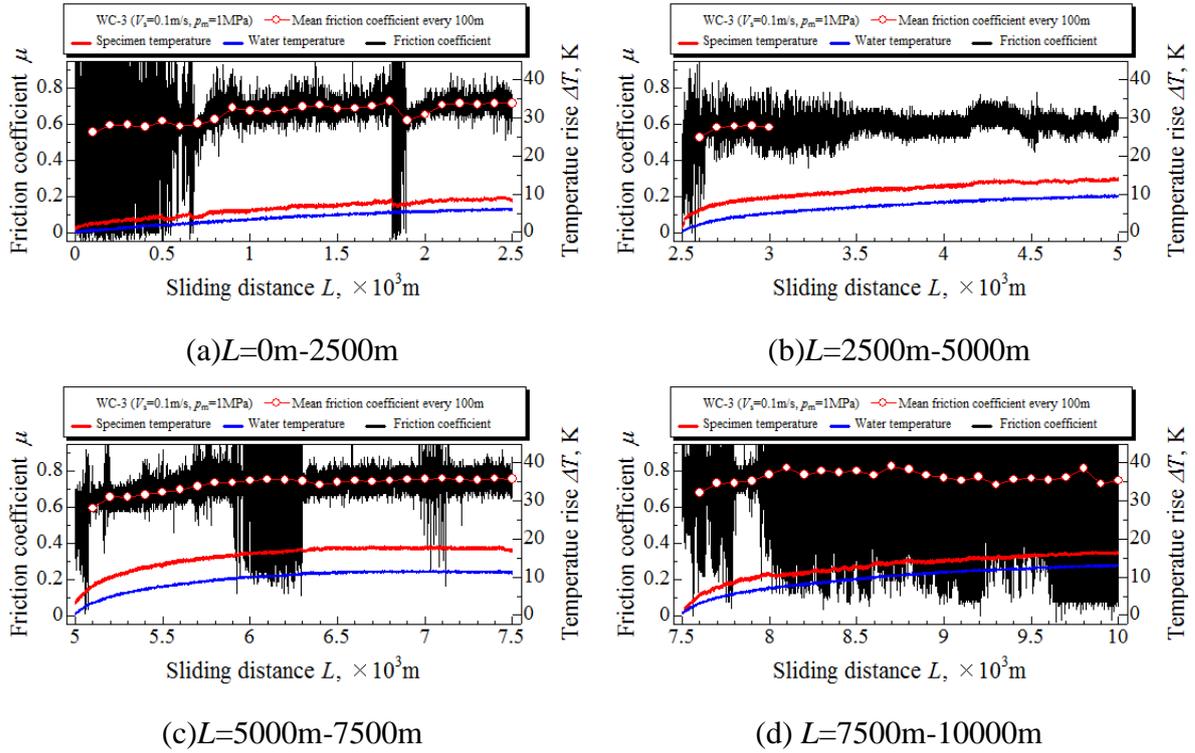


Fig.6.6.3 Relation between friction coefficient  $\mu$  or temperature rise  $\Delta T$  and sliding distance  $L$  (WC-3:  $V_s=0.1\text{m/s}$ ,  $p_m=1\text{MPa}$ )

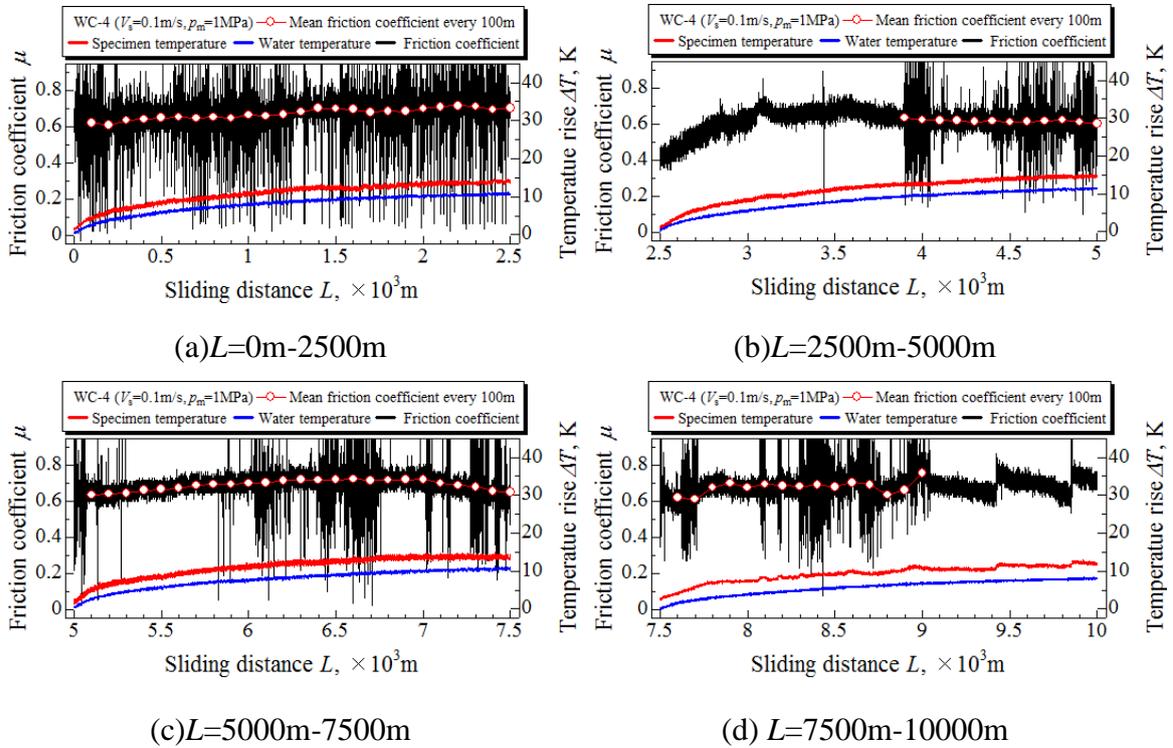


Fig. 6.6.4 Relation between friction coefficient  $\mu$  or temperature rise  $\Delta T$  and sliding distance  $L$  (WC-4:  $V_s=0.1\text{m/s}$ ,  $p_m=1\text{MPa}$ )

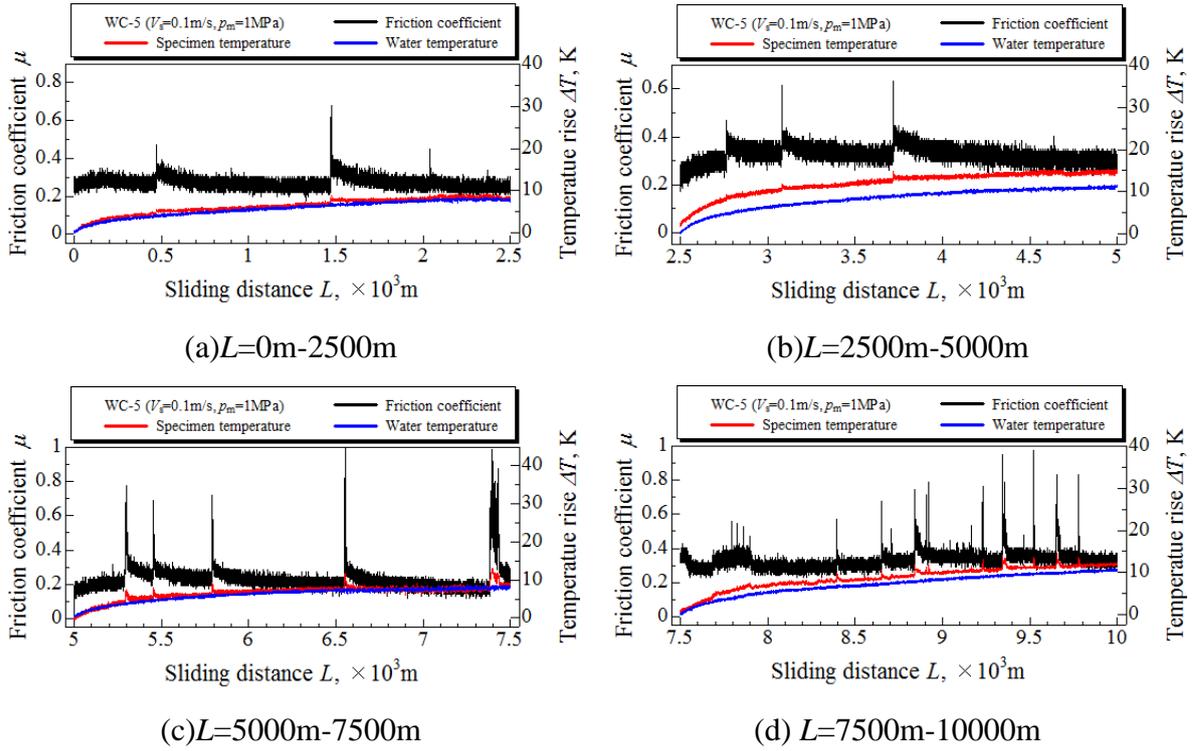


Fig. 6.6.5 Relation between friction coefficient  $\mu$  or temperature rise  $\Delta T$  and sliding distance  $L$  (WC-5:  $V_s=0.1\text{m/s}$ ,  $p_m=1\text{MPa}$ )

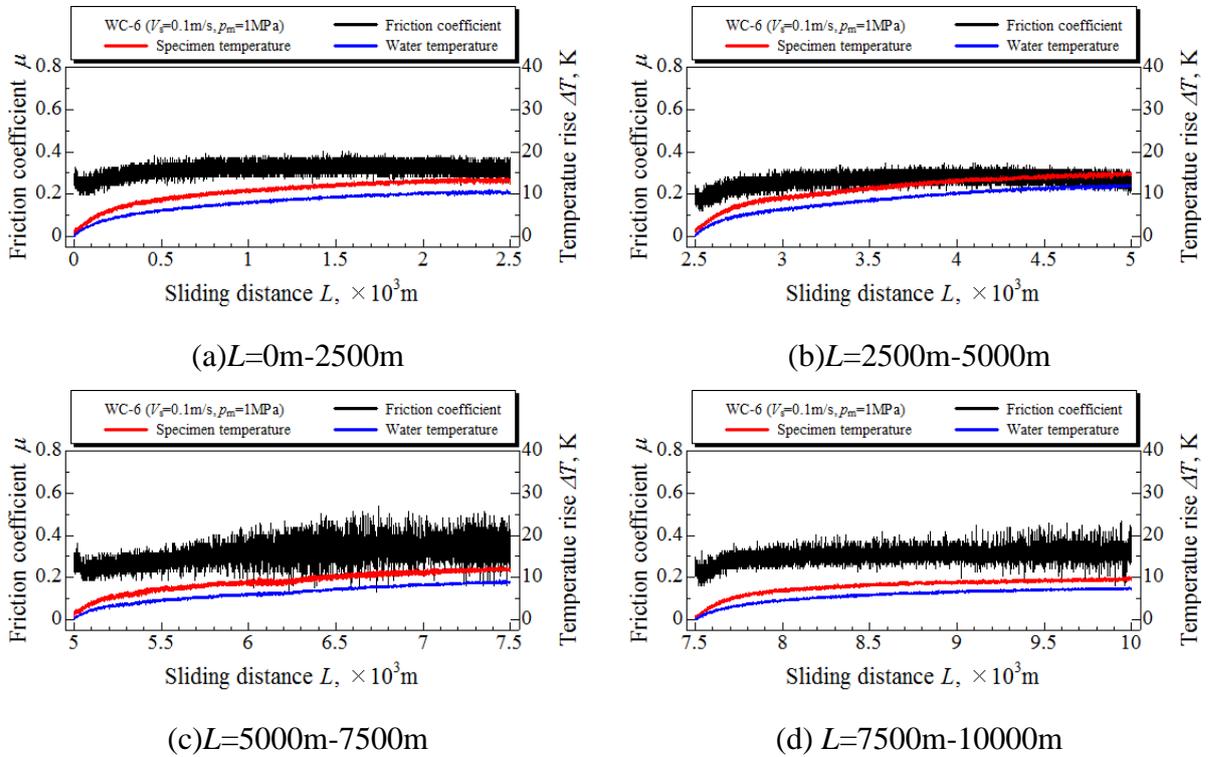


Fig. 6.6.6 Relation between friction coefficient  $\mu$  or temperature rise  $\Delta T$  and sliding distance  $L$  (WC-6:  $V_s=0.1\text{m/s}$ ,  $p_m=1\text{MPa}$ )

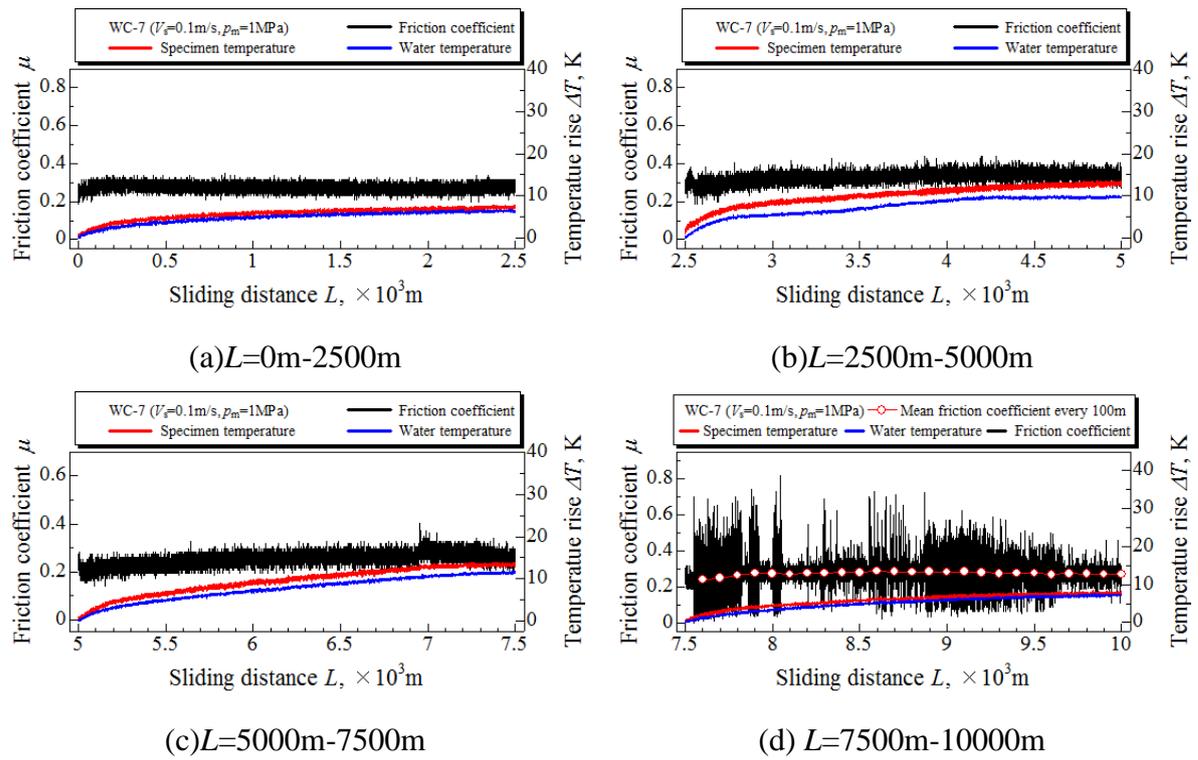


Fig. 6.6.7 Relation between friction coefficient  $\mu$  or temperature rise  $\Delta T$  and sliding distance  $L$  (WC-7:  $V_s=0.1\text{m/s}$ ,  $p_m=1\text{MPa}$ )

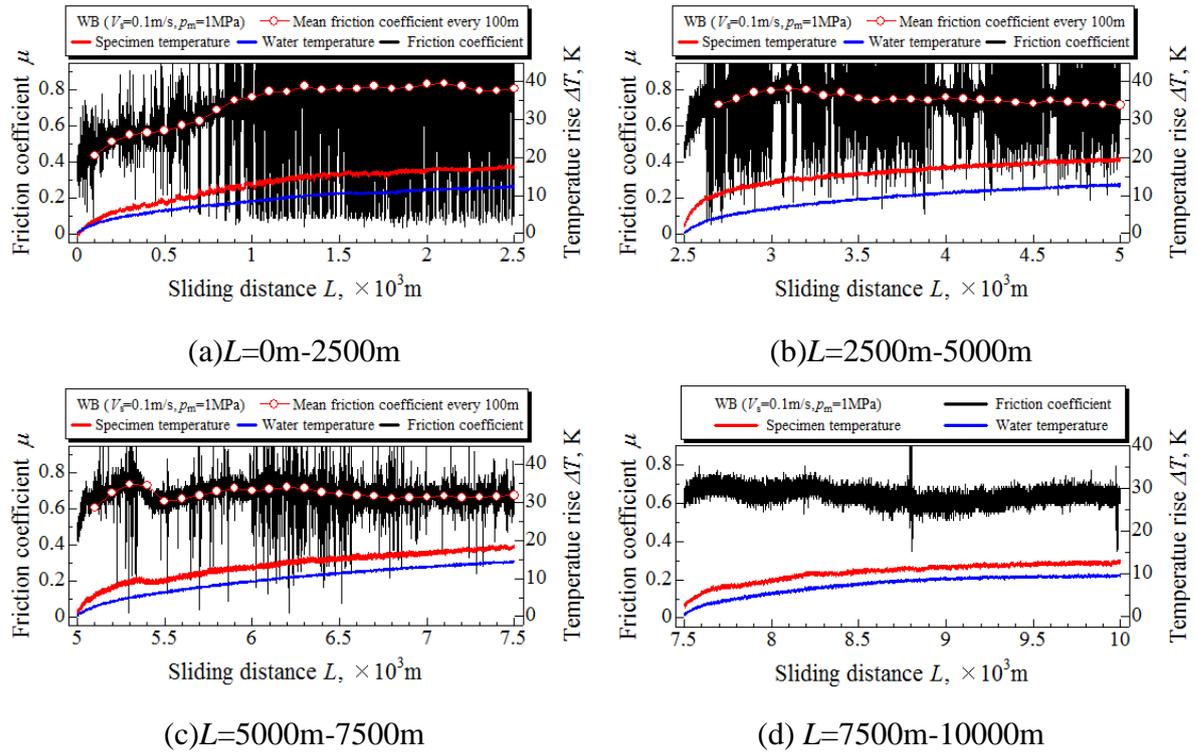


Fig. 6.6.8 Relation between friction coefficient  $\mu$  or temperature rise  $\Delta T$  and sliding distance  $L$  (WB:  $V_s=0.1\text{m/s}$ ,  $p_m=1\text{MPa}$ )

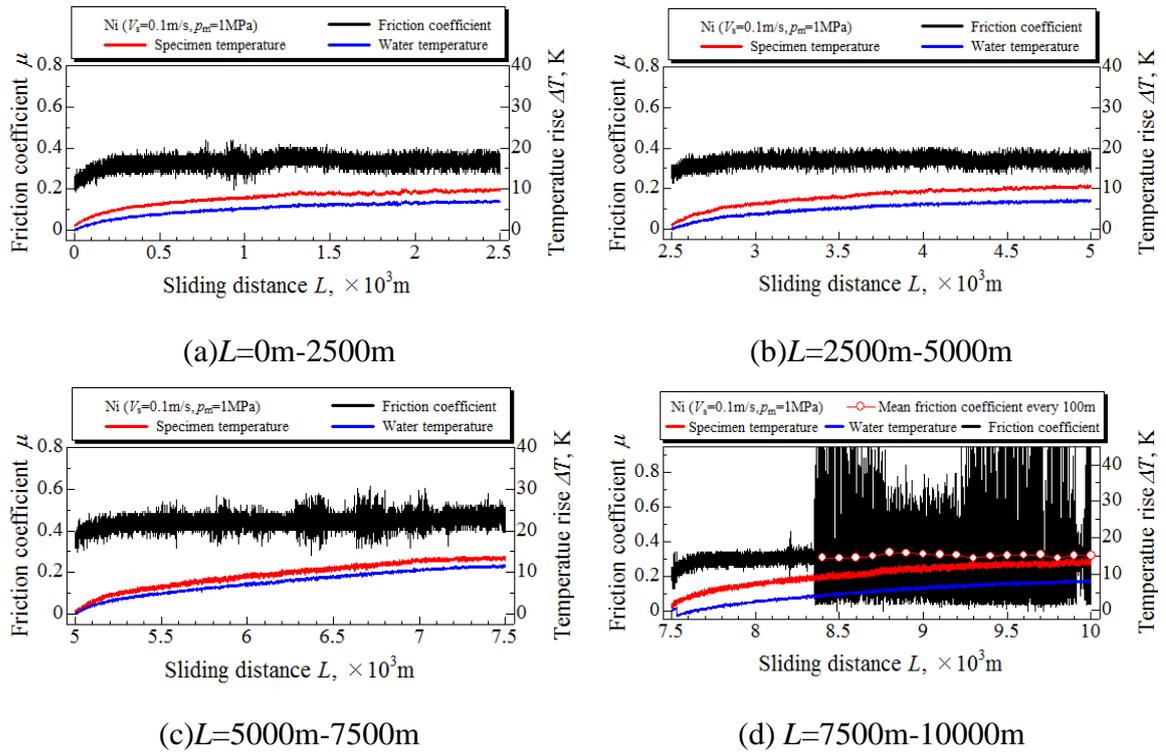


Fig. 6.6.9 Relation between friction coefficient  $\mu$  or temperature rise  $\Delta T$  and sliding distance  $L$  (Ni:  $V_s=0.1\text{m/s}$ ,  $p_m=1\text{MPa}$ )

Table 6.6 Initial and maximum water temperature of sprayed coatings

Sliding distance $L$ , m	0~2500		2500~5000		5000~7500		7500~10000	
Test Condition	$V_s=0.02\text{m/s}$ , $p_m=10\text{MPa}$							
temperature, °C	Initial	Maximum	Initial	Maximum	Initial	Maximum	Initial	Maximum
WC-1	24.9	11	13.6	31.2	16.8	31	16.9	33.7
WC-2	25.5	40.8	28	44.5	22.2	37.5	24.6	38.2
WC-3	6.3	26.2	18.1	31.5	17.6	31.9	20.7	33.7
WC-4	20.5	39.5	27.2	38.7	24.6	39.3	20.5	32.7
WC-5	28.5	40.6	26	40	22.3	35.3	20.9	32.3
WC-6	29.7	38.4	29.9	41.5	26.6	37.3	20.8	32.1
WC-7	30.1	40.1	26.9	35.7				
WB	28.6	42.6	25.9	40.1	26.4	37.2	22	38.1
Ni	27.6	38.6	27.6	37.2	26.1	39.1	27.9	39.7

Table 6.7 Initial and maximum specimen temperature of sprayed coatings

Sliding distance <i>L</i> , m	0~2500		2500~5000		5000~7500		7500~10000	
Test Condition	$V_s=0.02\text{m/s}$ , $p_m=10\text{MPa}$							
temperature, °C	Initial	Maximum	Initial	Maximum	Initial	Maximum	Initial	Maximum
WC-1	36.6	38.6	20.3	47.1	23.2	47.5	22.3	49
WC-2	29.6	59.7	40	64.9	28.9	56.5	35.4	58.6
WC-3	8.8	41.6	21.8	48.6	23.8	43.7	28.3	48.2
WC-4	27.7	55.3	37.9	53.8	29.1	54.8	27.7	46.9
WC-5	30.2	55	32	56.8	29.7	54	27.6	49.4
WC-6	34.4	46.3	34.2	48.3	31.3	46.3	24.9	39.3
WC-7	36.5	56.4	34.6	50.7				
WB	41.5	62	33.8	53.4	41.4	57.2	30.3	53.7
Ni	30.5	59.2	39.4	56.6	38.3	58	40.1	59.3

Table 6.8 Initial and maximum water temperature of sprayed coatings

Sliding distance <i>L</i> , m	0~2500		2500~5000		5000~7500		7500~10000	
Test Condition	$V_s=0.1\text{m/s}$ , $p_m=1\text{MPa}$							
temperature, °C	Initial	Maximum	Initial	Maximum	Initial	Maximum	Initial	Maximum
WC-1	13.5	19.6	23	32	28.2	38.2	24.6	33.4
WC-2	14.3	27.8	9.9	23.3	10.6	23.7	14.3	24.6
WC-3	22.7	37.1	30.8	40.6	19.8	31.7	19.4	32.8
WC-4	16.9	28.1	11.1	22.8	14.2	25.4	16.7	25.1
WC-5	19	27.5	15.3	26.8	15.7	24.3	10.7	21.6
WC-6	15.4	26.5	12.7	25.1	14.6	24.1	15	22.8
WC-7	19.1	26	11.9	22	10.3	22.2	14.6	22.3
WB	16.2	28.9	14.2	23.8	9.1	27.5	13.7	23.7
Ni	22.8	30.1	28	35.5	26	32.8	22.8	31.2

Table 6.9 Initial and maximum specimen temperature of sprayed coatings

Sliding distance $L$ , m	0~2500		2500~5000		5000~7500		7500~10000	
Test Condition	$V_s=0.1\text{m/s}, p_m=1\text{MPa}$							
temperature, $^{\circ}\text{C}$	Initial	Maximum	Initial	Maximum	Initial	Maximum	Initial	Maximum
WC-1	17.2	24.9	25.5	39	33	48.3	27.7	43.1
WC-2	18.5	36.1	12.7	33.3	12.8	30.7	18.5	29.9
WC-3	25	45.4	33.1	47.6	21.9	40.3	23.6	40.4
WC-4	20.9	35.6	13.2	28.4	18.1	33.1	20.6	33.5
WC-5	22	31.4	15.1	30.5	19	32.1	13.2	27.7
WC-6	16	30	13.7	29	15.4	28	16.7	27
WC-7	21.8	29.7	13.8	27.5	11.9	25.9	17.1	25.5
WB	19	37	15.4	31.4	12.5	35.3	18.3	31.7
Ni	22.3	35.3	29.6	40.6	28.7	38.2	22.3	36.6

### 6.3.2 サーメット溶射皮膜の摩耗挙動

図 6.7-6.8 に、各条件におけるすべり距離  $L=2500\text{m}$  毎に測定した各溶射皮膜のディスクおよびリングの観察写真および断面曲線を示している。

〈  $V_s=0.02\text{m/s}$ ,  $p_m=10\text{MPa}$  の試験条件に置ける各溶射皮膜の摩耗挙動〉

WC-1 では、すべり距離の伴いディスクおよびリングの内側で摺動面の摩耗が大きく、摺動面が粗れた面となっており、偏摩耗が生じていることが確認された。WC-3, WC-4 では、深さが  $10\text{--}20\ \mu\text{m}$ 、幅が  $50\text{--}80\ \mu\text{m}$  程度の局所的な堆積粒子の脱落が確認された。これらの溶射皮膜は図 6.3 および図 6.4 で示されるような比較的大きく金属リッチな堆積粒子があり、これが摩耗挙動に影響を及ぼしていると考えられる。その他の溶射皮膜では、突起部からの摩耗が進行しており、WC-3, WC-4 のような挙動はみられなかった。また、試験機が激しく振動した WC-7 では皮膜の割れなどの異常損傷はみられなかった。

〈  $V_s=0.1\text{m/s}$ ,  $p_m=1\text{MPa}$  の試験条件に置ける各溶射皮膜の摩耗挙動〉

全ての溶射皮膜で、すべり距離に伴って表面の突起部から摩耗が進行していることが分かる。また、WC-3, WC-4 では、 $V_s=0.02\text{m/s}$ ,  $p_m=10\text{MPa}$  の試験条件で見られたような比較的大きな局所的な堆積粒子の脱落はみられなかったことから、この摩耗挙動は潤滑状態に依存するものと考えられる。

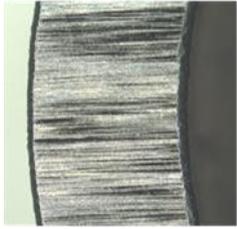
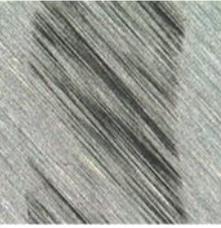
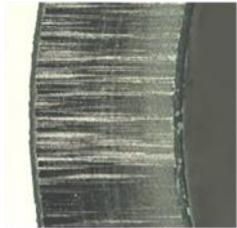
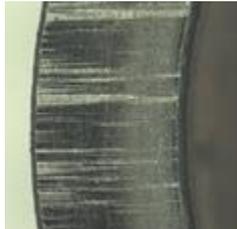
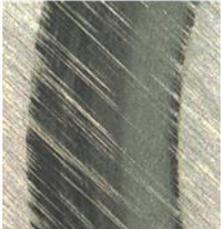
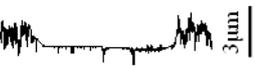
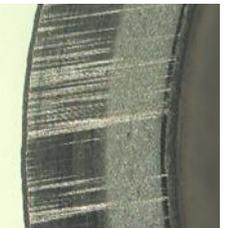
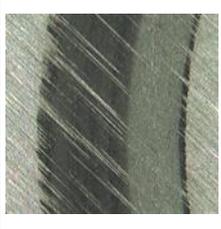
$L$	Micrograph	Profile curve	Micrograph	Profile curve
	Ring		Disk	
0		 2μm		 3μm
2500		 2μm		 3μm
5000		 2μm		 3μm
7500		 2μm		 3μm
10000	 2mm	 2μm	 2mm	 3μm 2mm

Fig. 6.7.1 Micrographs and profile curves of WC-1 ( $V_s=0.02\text{m/s}$ ,  $p_m=10\text{MPa}$ )

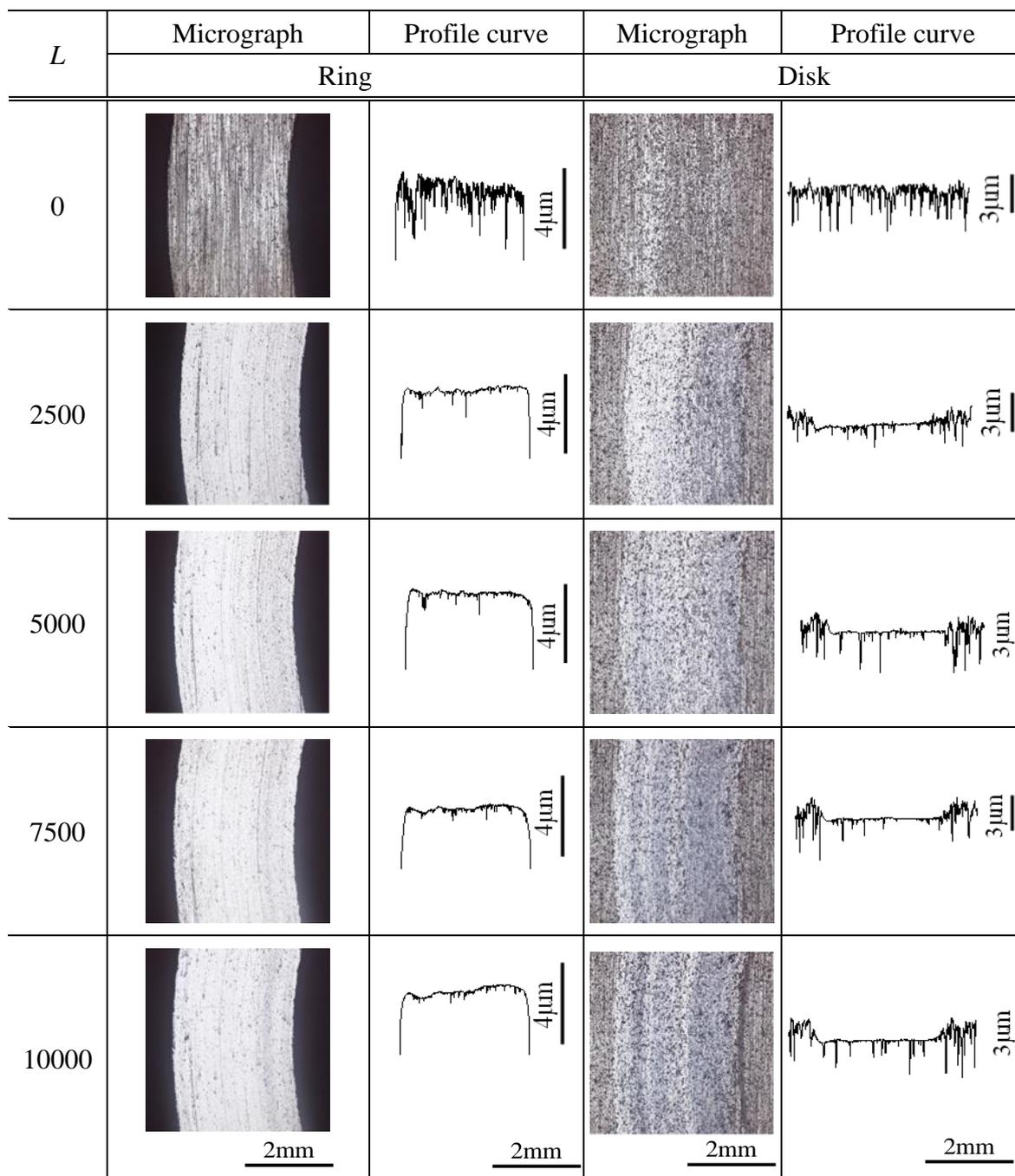


Fig. 6.7.2 Micrographs and profile curves of WC-2 ( $V_s=0.02\text{m/s}$ ,  $p_m=10\text{MPa}$ )

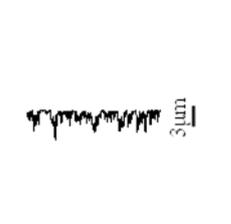
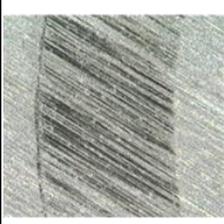
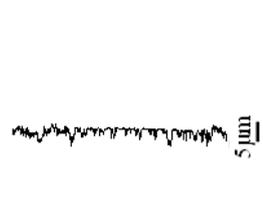
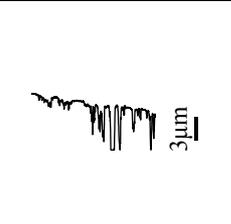
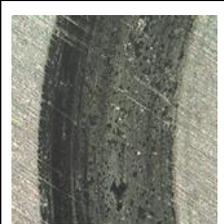
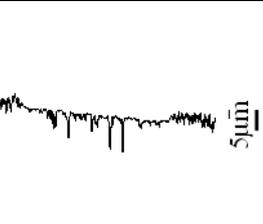
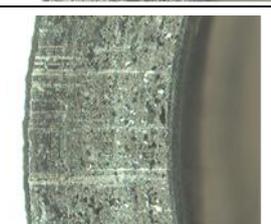
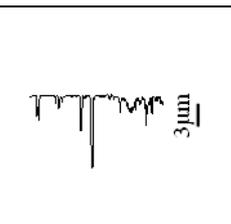
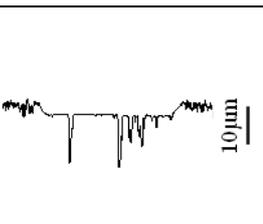
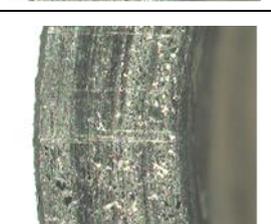
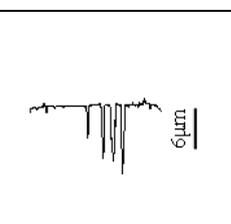
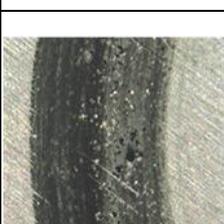
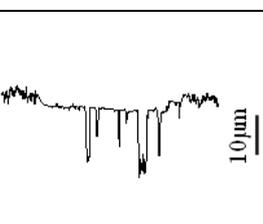
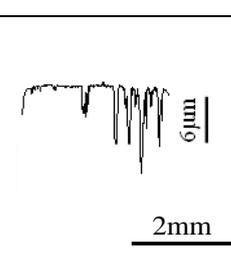
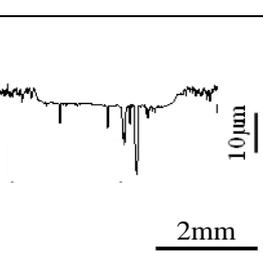
$L$	Micrograph	Profile curve	Micrograph	Profile curve
	Ring		Disk	
0				
2500				
5000				
7500				
10000				

Fig. 6.7.3 Micrographs and profiles curve of WC-3 ( $V_s=0.02\text{m/s}$ ,  $p_m=10\text{MPa}$ )

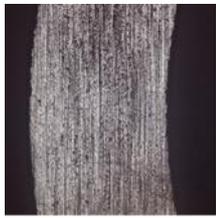
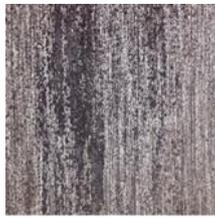
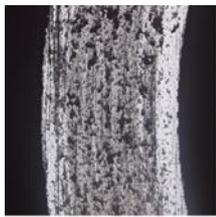
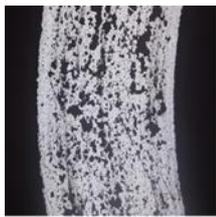
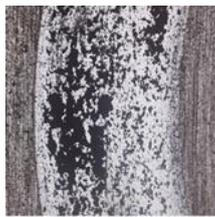
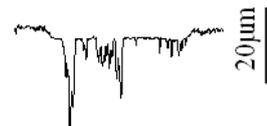
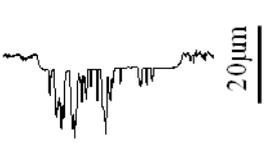
$L$	Micrograph	Profile curve	Micrograph	Profile curve
	Ring		Disk	
0		 3 $\mu\text{m}$		 4 $\mu\text{m}$
2500		 10 $\mu\text{m}$		 20 $\mu\text{m}$
5000		 10 $\mu\text{m}$		 20 $\mu\text{m}$
7500		 10 $\mu\text{m}$		 20 $\mu\text{m}$
10000	 2mm	 10 $\mu\text{m}$ 2mm	 2mm	 20 $\mu\text{m}$ 2mm

Fig. 6.7.4 Micrographs and profile curves of WC-4 ( $V_s=0.02\text{m/s}$ ,  $p_m=10\text{MPa}$ )

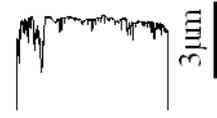
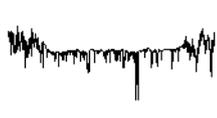
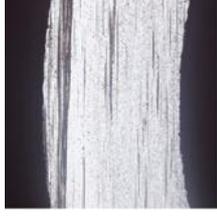
$L$	Micrograph	Profile curve	Micrograph	Profile curve
	Ring		Disk	
0		 3 $\mu\text{m}$		 4 $\mu\text{m}$
2500		 3 $\mu\text{m}$		 4 $\mu\text{m}$
5000		 3 $\mu\text{m}$		 4 $\mu\text{m}$
7500		 3 $\mu\text{m}$		 4 $\mu\text{m}$
10000	 2mm	 2mm	 2mm	 2mm

Fig. 6.7.5 Micrographs and profile curves of WC-5 ( $V_s=0.02\text{m/s}$ ,  $p_m=10\text{MPa}$ )

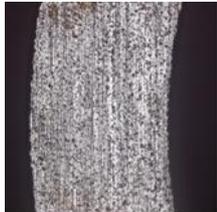
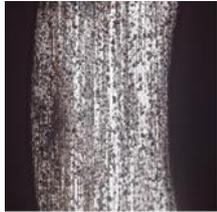
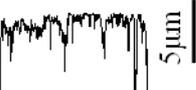
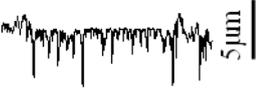
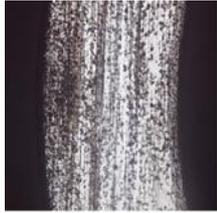
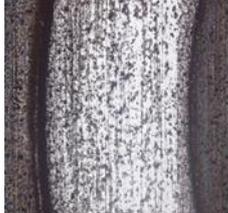
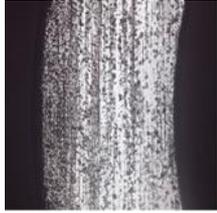
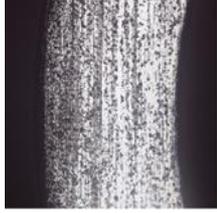
$L$	Micrograph	Profile curve	Micrograph	Profile curve
	Ring		Disk	
0				
2500				
5000				
7500				
10000				

Fig. 6.7.6 Micrographs and profile curves of WC-6 ( $V_s=0.02\text{m/s}$ ,  $p_m=10\text{MPa}$ )

$L$	Micrograph	Profile curve	Micrograph	Profile curve
	Ring		Disk	
0				
2500				
3000	 2mm	 2µm	 2mm	 4µm

Fig. 6.7.7 Micrographs and profile curves of WC-7 ( $V_s=0.02\text{m/s}$ ,  $p_m=10\text{MPa}$ )

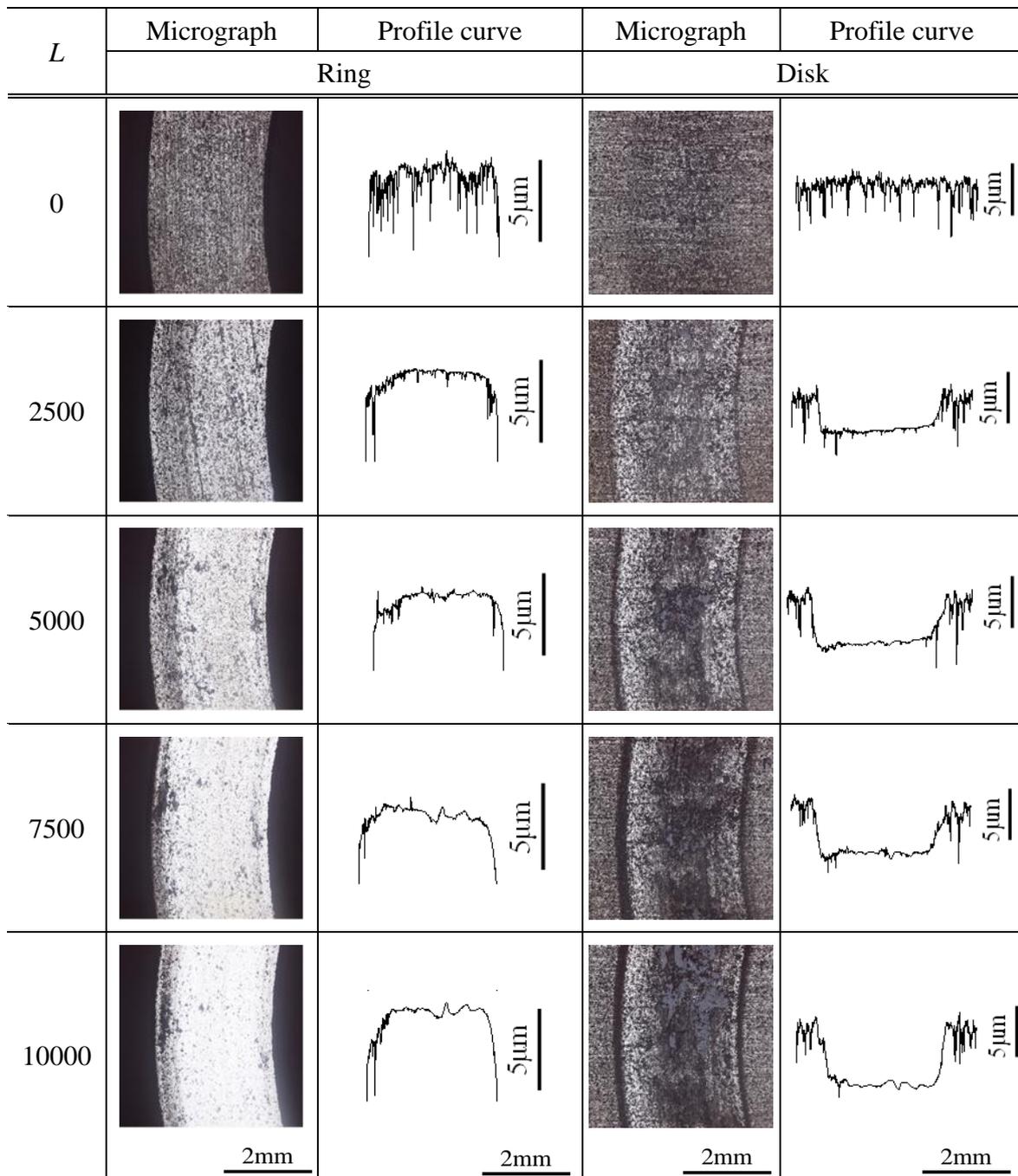


Fig. 6.7.8 Micrographs and profile curves of WB ( $V_s=0.02\text{m/s}$ ,  $p_m=10\text{MPa}$ )

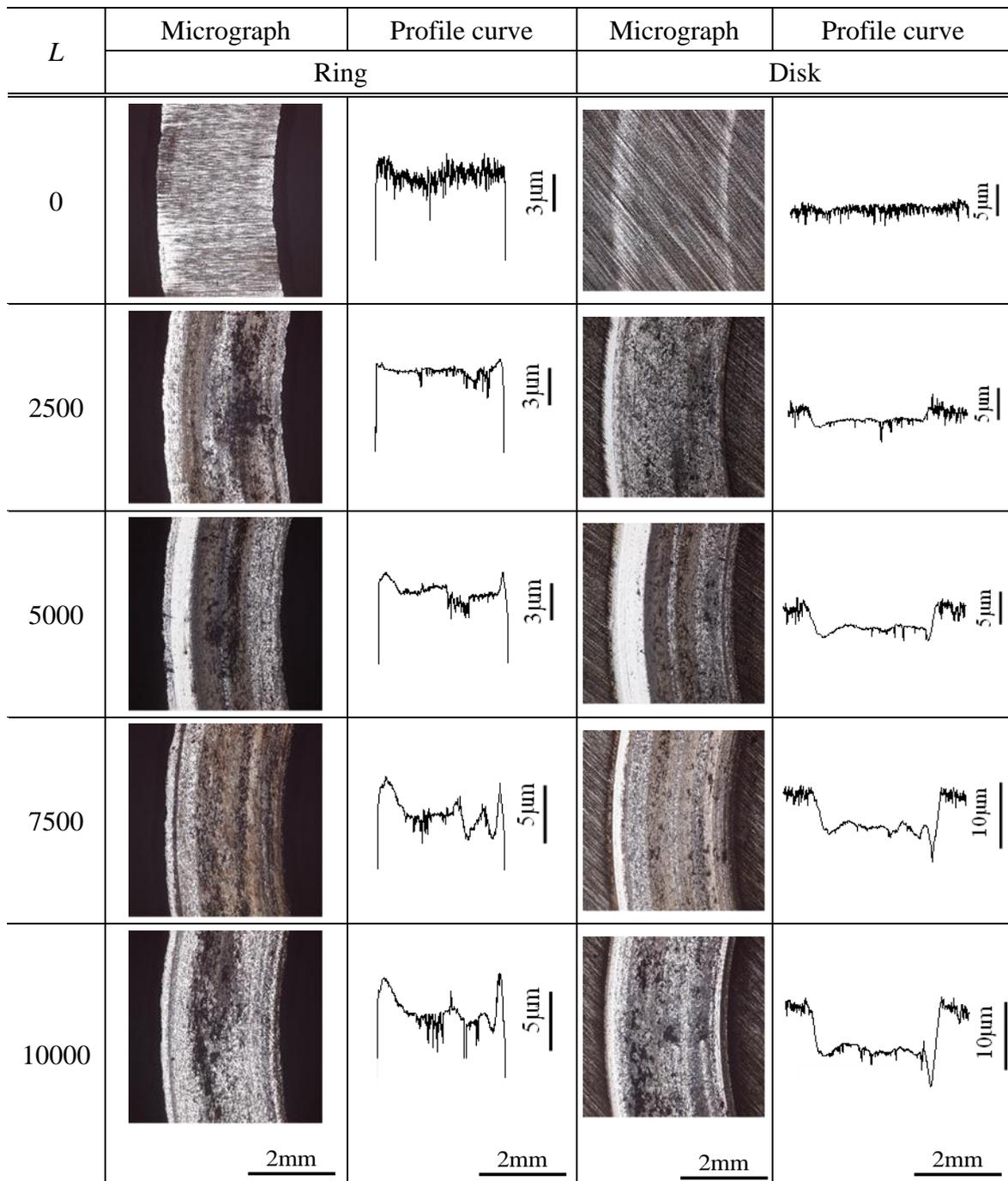


Fig. 6.7.9 Micrographs and profile curves of Ni ( $V_s=0.02\text{m/s}$ ,  $p_m=10\text{MPa}$ )

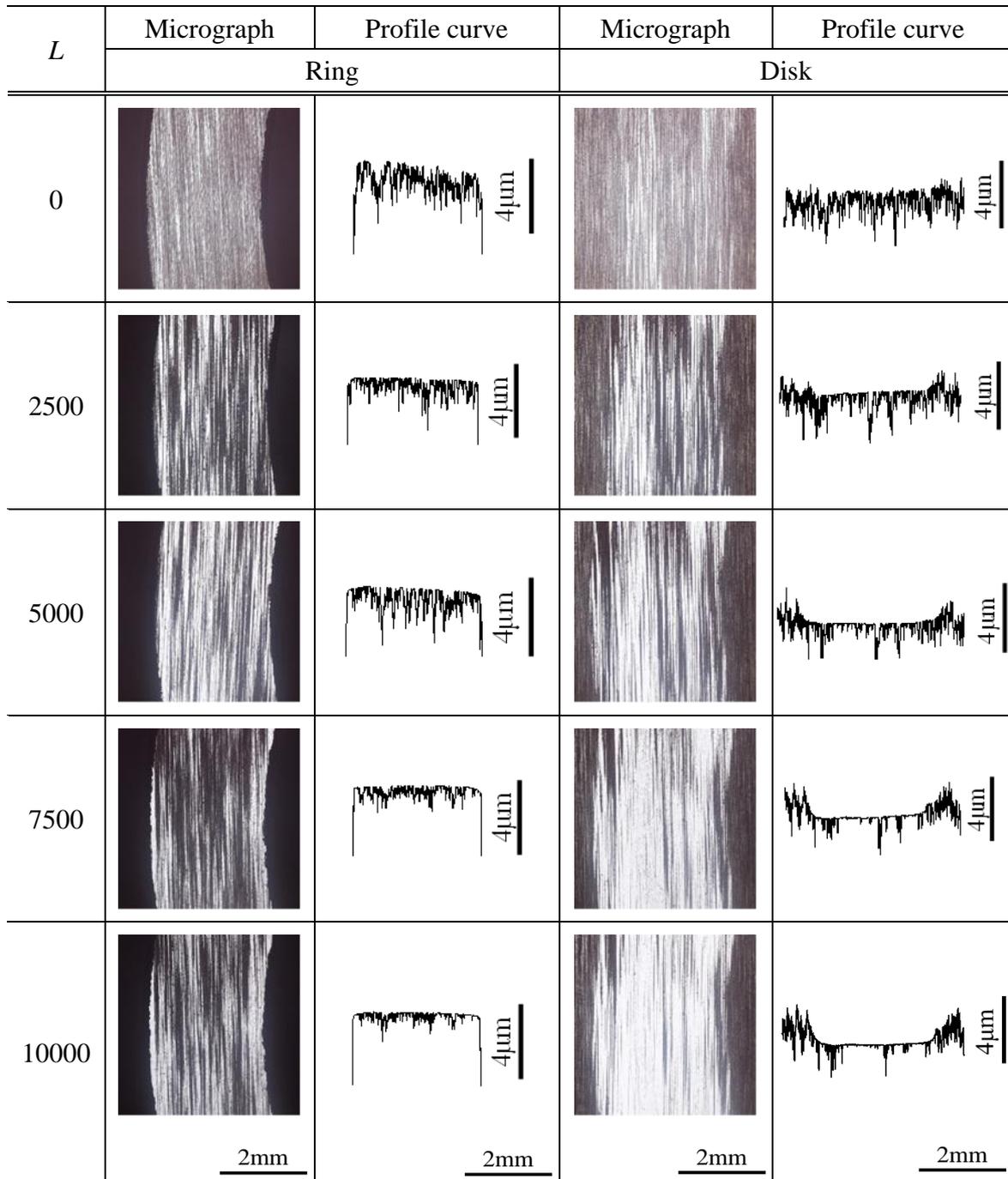


Fig. 6.8.1 Micrographs and profile curves of WC-1 ( $V_s=0.1\text{m/s}$ ,  $p_m=1\text{MPa}$ )

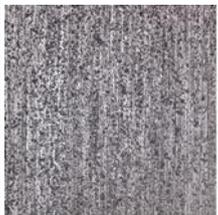
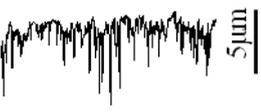
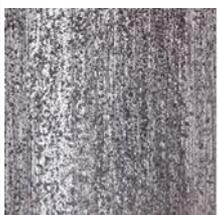
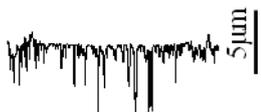
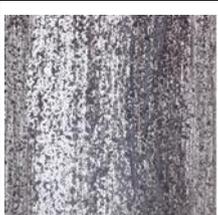
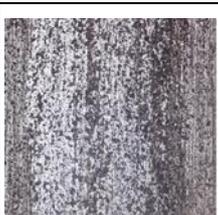
$L$	Micrograph	Profile curve	Micrograph	Profile curve
	Ring		Disk	
0				
2500				
5000				
7500				
10000				

Fig. 6.8.2 Micrographs and profile curves of WC-2 ( $V_s=0.1\text{m/s}$ ,  $p_m=1\text{MPa}$ )

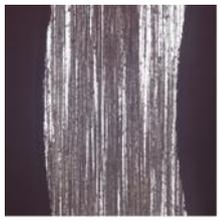
$L$	Micrograph	Profile curve	Micrograph	Profile curve
	Ring		Disk	
0		 4 $\mu\text{m}$		 5 $\mu\text{m}$
2500		 4 $\mu\text{m}$		 5 $\mu\text{m}$
5000		 4 $\mu\text{m}$		 5 $\mu\text{m}$
7500		 4 $\mu\text{m}$		 5 $\mu\text{m}$
10000	 2mm	 4 $\mu\text{m}$	 2mm	 5 $\mu\text{m}$

Fig. 6.8.4 Micrographs and profile curves of WC-3 ( $V_s=0.1\text{m/s}$ ,  $p_m=1\text{MPa}$ )

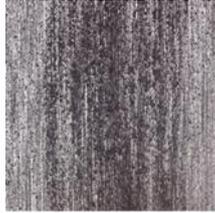
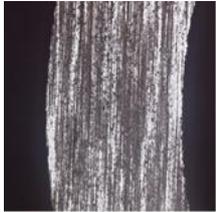
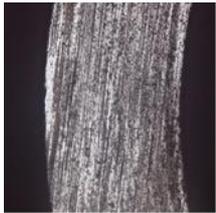
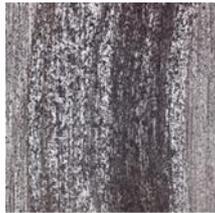
$L$	Micrograph	Profile curve	Micrograph	Profile curve
	Ring		Disk	
0				
2500				
5000				
7500				
10000				

Fig. 6.8.4 Micrographs and profile curves of WC-4 ( $V_s=0.1\text{m/s}$ ,  $p_m=1\text{MPa}$ )

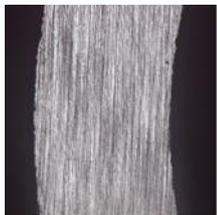
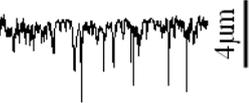
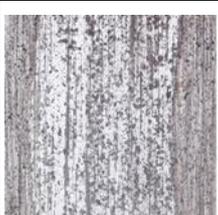
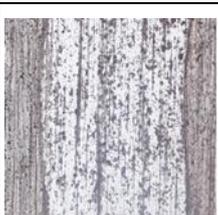
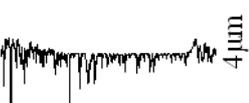
$L$	Micrograph	Profile curve	Micrograph	Profile curve
	Ring		Disk	
0		 3 $\mu\text{m}$		 4 $\mu\text{m}$
2500		 3 $\mu\text{m}$		 4 $\mu\text{m}$
5000		 3 $\mu\text{m}$		 4 $\mu\text{m}$
7500		 3 $\mu\text{m}$		 4 $\mu\text{m}$
10000	 2mm	 3 $\mu\text{m}$ 2mm	 2mm	 4 $\mu\text{m}$ 2mm

Fig. 6.8.5 Micrographs and profile curves of WC-5 ( $V_s=0.1\text{m/s}$ ,  $p_m=1\text{MPa}$ )

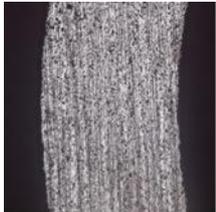
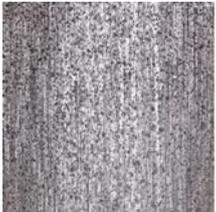
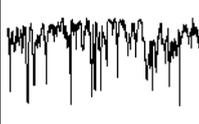
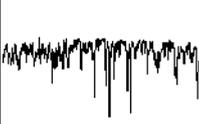
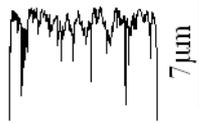
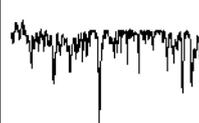
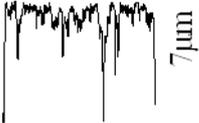
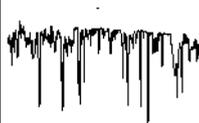
$L$	Micrograph	Profile curve	Micrograph	Profile curve
	Ring		Disk	
0		 7 $\mu\text{m}$		 6 $\mu\text{m}$
2500		 7 $\mu\text{m}$		 6 $\mu\text{m}$
5000		 7 $\mu\text{m}$		 6 $\mu\text{m}$
7500		 7 $\mu\text{m}$		 6 $\mu\text{m}$
10000	 2mm	 2mm	 2mm	 2mm

Fig. 6.8.6 Micrographs and profile curves of WC-6 ( $V_s=0.1\text{m/s}$ ,  $p_m=1\text{MPa}$ )

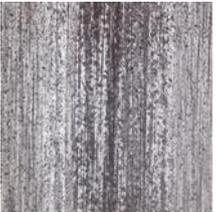
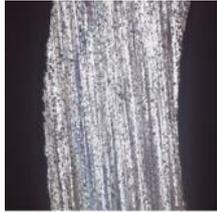
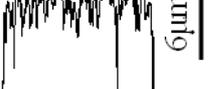
$L$	Micrograph	Profile curve	Micrograph	Profile curve
	Ring		Disk	
0		 6μm		 3μm
2500		 6μm		 3μm
5000		 6μm		 3μm
7500		 6μm		 3μm
10000	 2mm	 6μm	 2mm	 3μm

Fig. 6.8.7 Micrographs and profile curves of WC-7 ( $V_s=0.1\text{m/s}$ ,  $p_m=1\text{MPa}$ )

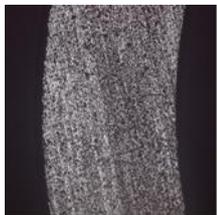
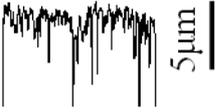
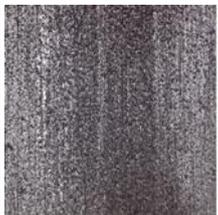
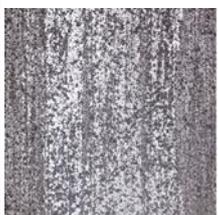
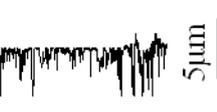
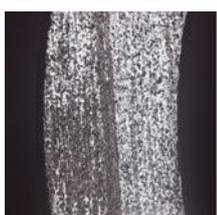
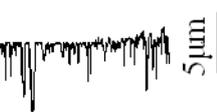
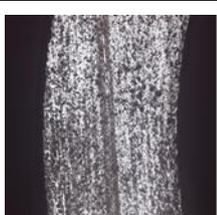
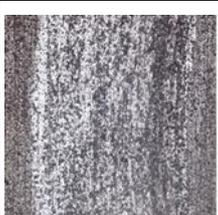
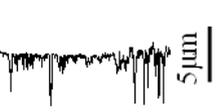
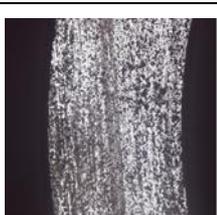
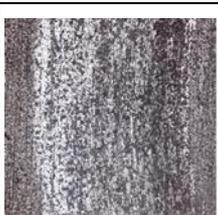
$L$	Micrograph	Profile curve	Micrograph	Profile curve
	Ring		Disk	
0		 5μm		 5μm
2500		 5μm		 5μm
5000		 5μm		 5μm
7500		 5μm		 5μm
10000	 2mm	 5μm	 2mm	 5μm

Fig. 6.8.8 Micrographs and profile curves of WB ( $V_s=0.1\text{m/s}$ ,  $p_m=1\text{MPa}$ )

$L$	Micrograph	Profile curve	Micrograph	Profile curve
	Ring		Disk	
0				
2500				
5000				
7500				
10000				

Fig. 6.8.9 Micrographs and profile curves of Ni ( $V_s=0.1\text{m/s}$ ,  $p_m=1\text{MPa}$ )

図 6.9 に質量減少量から求めた各溶射皮膜の摩耗率と、ビッカース硬度の関係を示している。両条件において摩耗率は硬度が高いほど減少する傾向がみられた。なお、 $V_s=0.02\text{m/s}$ ,  $p_m=10\text{MPa}$  すべり距離  $L=3000\text{m}$  までの質量減少量から算出した WC-7 の摩耗率は硬度と比較してやや大きく、初期摩耗の影響が大きかったと考えられる。また、WB では硬度が比較的高いにもかかわらず、両条件下において摩耗率は高かった。摩耗率は全ての溶射皮膜で高負荷の条件である  $V_s=0.02\text{m/s}$ ,  $p_m=10\text{MPa}$  の試験条件下で大きかった。

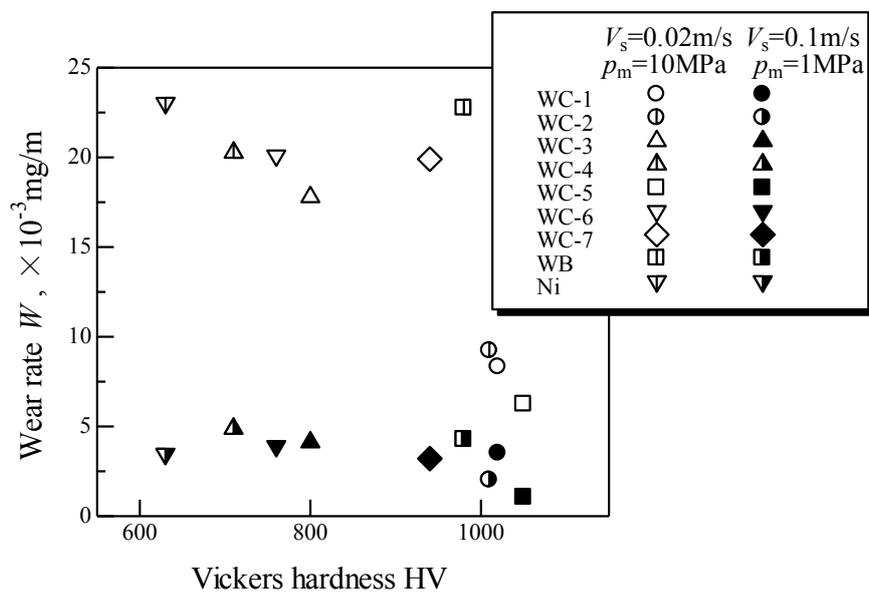


Fig.6.9 Relation between wear rate  $W$  and Vickers hardness  $HV$

#### 6.4 考察

図 6.10 に、図 6.5 および図 6.6 で示した各溶射皮膜の摩擦係数の平均値と標準偏差を示している。グラフからも読み取れるように、 $V_s=0.02\text{m/s}$ ,  $p_m=10\text{MPa}$  の試験条件ではやや摩擦係数に差はあるものの、WC-6 を除く溶射皮膜で摩擦係数は 0.6-0.8 程度を示している。また、 $V_s=0.1\text{m/s}$ ,  $p_m=1\text{MPa}$  の試験条件では、WC-1-5, WB の摩擦係数は 0.5-0.8 程度と、試験条件が変わることによる摩擦係数の明確な変化はみられず、WC-6 では両条件において 0.3 程度と低摩擦係数を示している。一方で WC-5, WC-7, Ni では  $V_s=0.1\text{m/s}$ ,  $p_m=1\text{MPa}$  において摩擦係数は 0.3 程度を示し、 $V_s=0.02\text{m/s}$ ,  $p_m=10\text{MPa}$  と比較して明確な差がみられた。

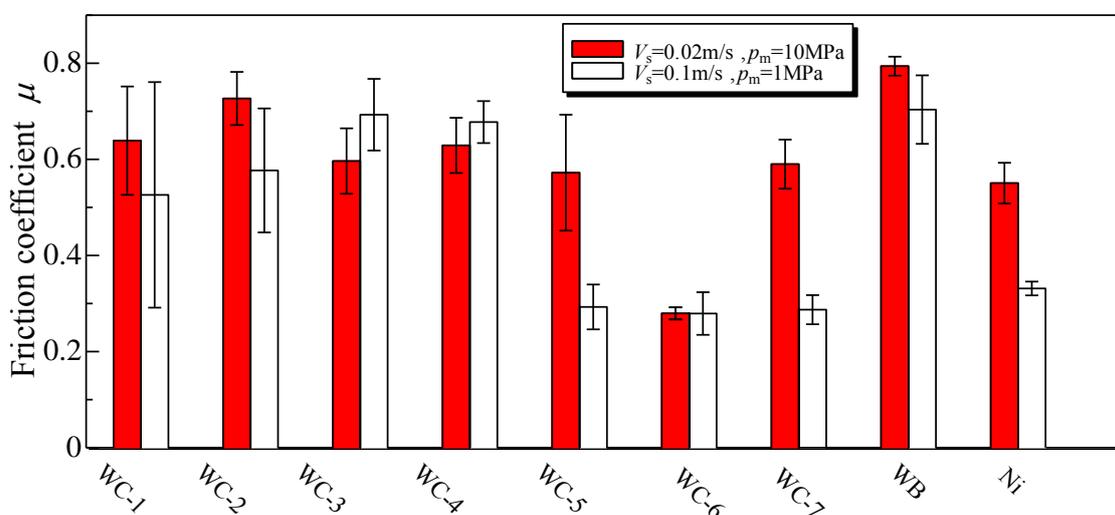


Fig.6.10 Mean friction coefficient  $\mu$  and standard deviation

図 6.11 および図 6.12 に、 $V_s=0.02\text{m/s}$ ,  $p_m=10\text{MPa}$  および  $V_s=0.1\text{m/s}$ ,  $p_m=1\text{MPa}$  における各溶射皮膜の摺動面の一部を光学顕微鏡により観察したものを示している。摺動面は突起部からの摩耗が進行している他ほか、 $V_s=0.1\text{m/s}$ ,  $p_m=1\text{MPa}$  の条件で摩擦係数が 0.3 程度を示している WC-5~7, Ni を除く溶射皮膜では摺動面が黒くなっている箇所が顕著に見られ、後述するように酸化摩耗粉が移着しているものと考えられる。図 6.13 に WC-2 の  $V_s=0.1\text{m/s}$ ,  $p_m=1\text{MPa}$  で観察された黒い部分の光学顕微鏡画像および SEM 画像を示している。光学顕微鏡画像中では、黒い箇所からは矢印で示すようなクラックが多数みられ、SEM 画像では白く見られる箇所においてクラックがみられる。また、スケールなどの特徴が一致することから、これらに対応していると思われる。

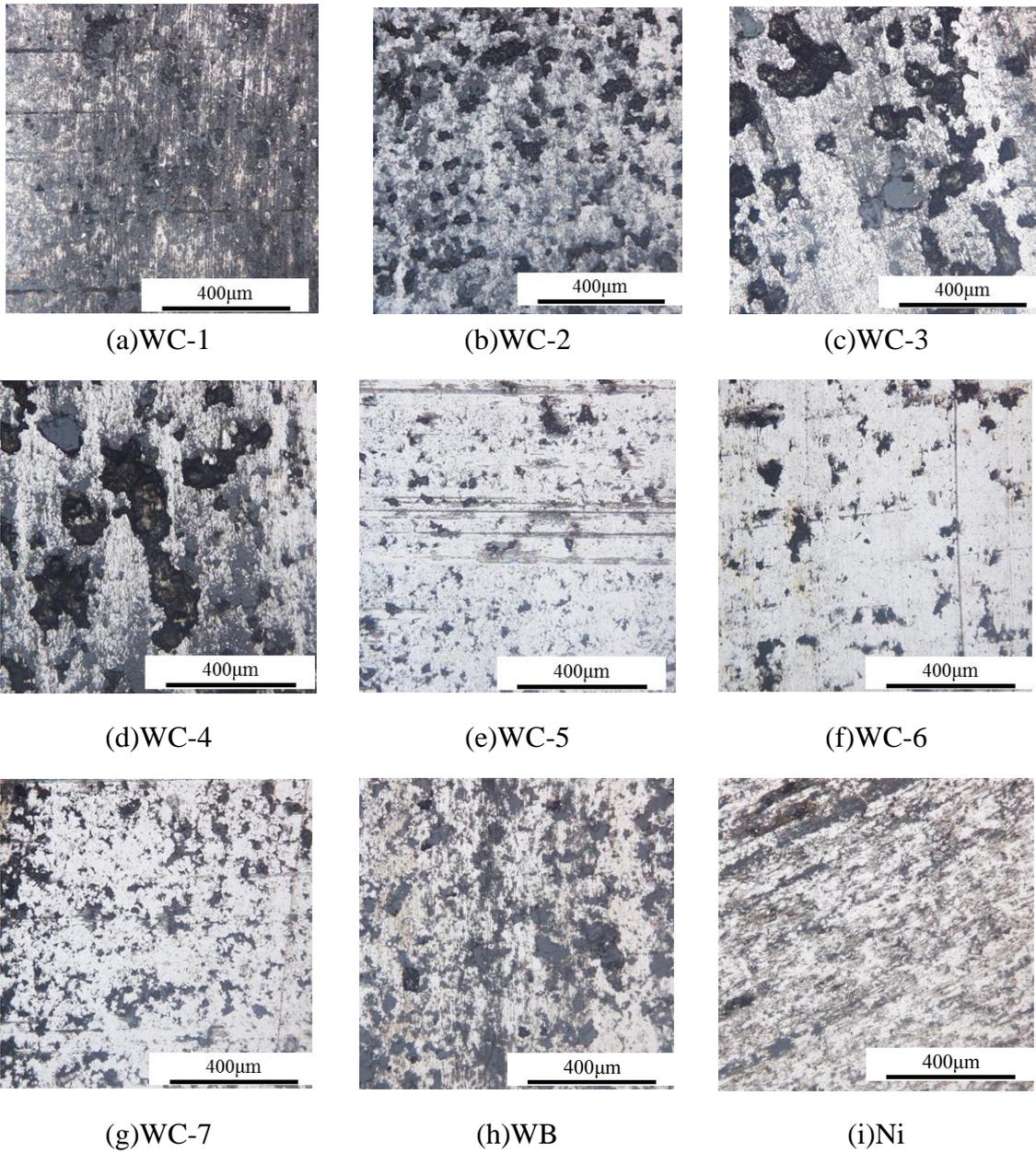
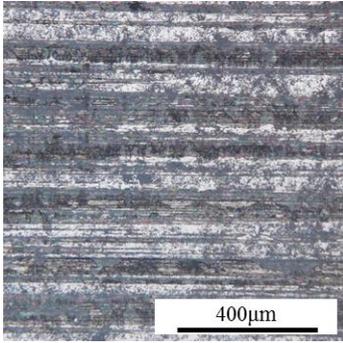
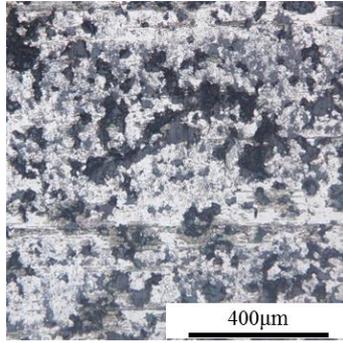


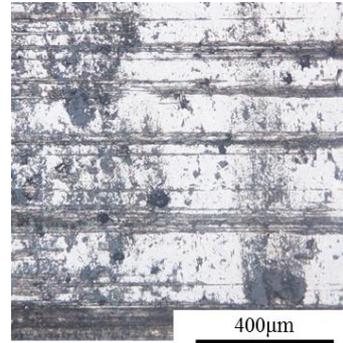
Fig.6.11 Extended micrographs of sprayed coatings( $V_s=0.02\text{m/s}$ ,  $p_m=10\text{MPa}$ )



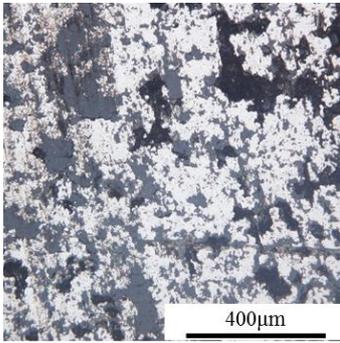
(a)WC-1



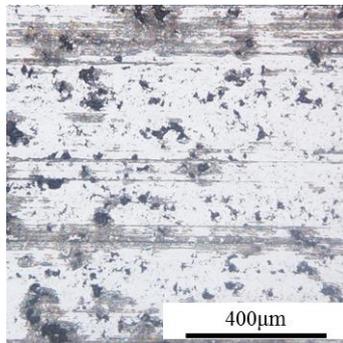
(b)WC-2



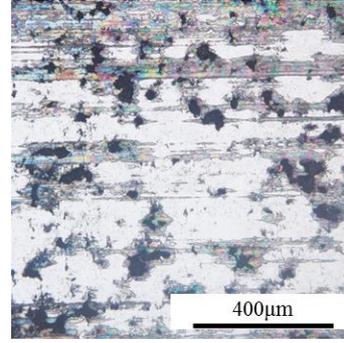
(c)WC-3



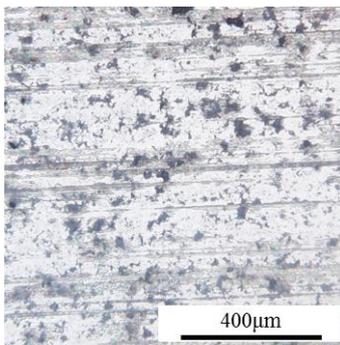
(d)WC-4



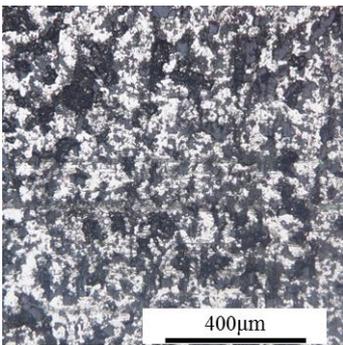
(e)WC-5



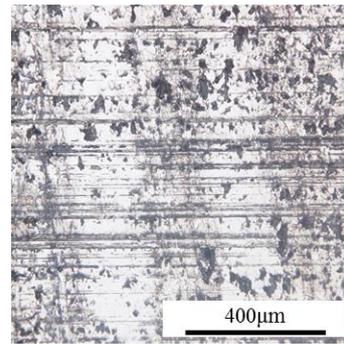
(f)WC-6



(g)WC-7

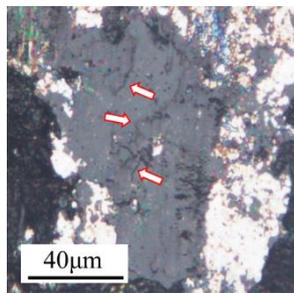


(h)WB

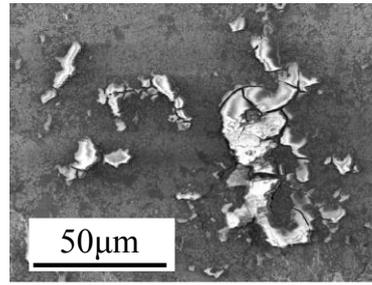


(i)Ni

Fig.6.12 Extended micrographs of sprayed coatings( $V_s=0.1\text{m/s}$ ,  $p_m=1\text{MPa}$ )



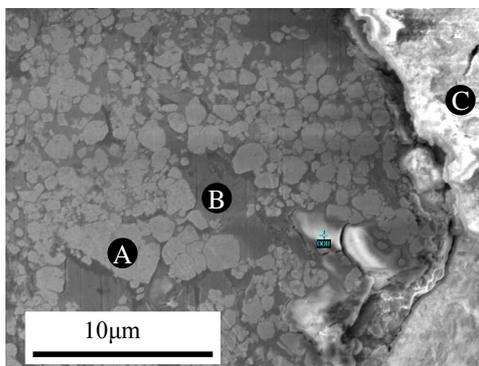
(a) Micrograph



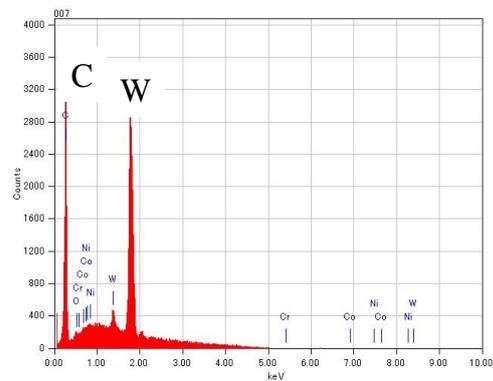
(b) SEM image

Fig.6.13 Extended SEM images and micrograph of sprayed coatings  
(WC-2,  $V_s=0.1\text{m/s}$ ,  $p_m=1\text{MPa}$ )

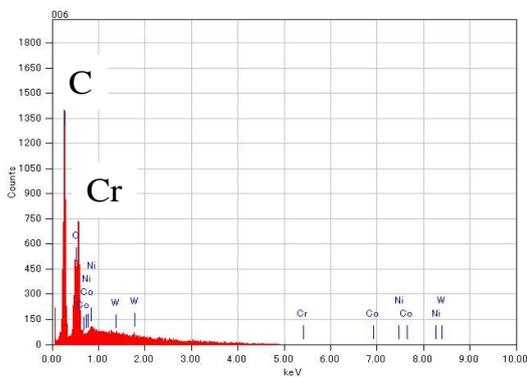
図 6.14 に  $V_s=0.1\text{m/s}$ ,  $p_m=1\text{MPa}$  の試験条件における WC-2 の摺動面の SEM 画像と画像中の A, B, C 点における元素分析結果を示している. なお, 画像は図 6.14 の一部を拡大したものである. 分析結果より, A, B 点では溶射材料である W や Cr のピークが高くなっているが, C 点では酸素のピークが最も高くなっていることから, SEM 画像中で白く見える箇所は試験中に生成された酸化摩耗粉が移着したものであると考えられる.



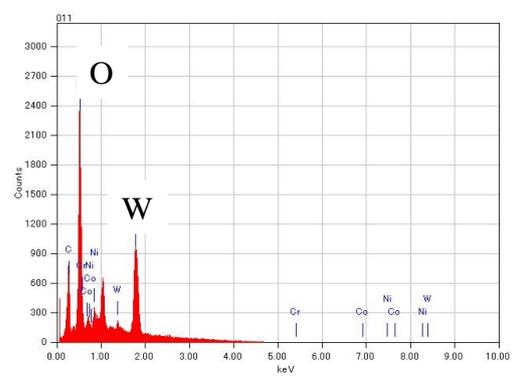
(a) Extended SEM image



(b) Position A



(c) Position B



(d) Position C

Fig.6.14 SEM images and EDS analysis of WC-2 ( $V_s=0.1\text{m/s}$ ,  $p_m=1\text{MPa}$ ,  $L=10000\text{m}$ )

<ナノインデントによる摺動面の超微小硬さ測定>

本研究では摺動面で確認された移着摩耗粉とそれ以外の箇所における硬度を測定するにあたり、ナノインデントを使用した。ビッカース硬度計を使用しなかった理由は形成される圧痕が大きく、周囲の影響を受ける可能性があるためである。ナノインデントは、 $\mu\text{N}$ - $\text{mN}$  オーダーの荷重を試料に押し込み、圧痕を直接観察することなく硬さおよび弾性率を測定できるため、薄膜や脆性材料、極表面における硬度の測定などに用いられる[73, 74]。硬さおよび弾性率は荷重に対する圧子の押し込み深さを連続的に測定することで得られる荷重負荷-除荷曲線から幾何学的に算出される。実際に得られる荷重負荷-除荷曲線のサンプルを図6.15に示している。図中において  $h_p$  は完全除荷後の押し込み深さ、 $h_c$  は接触深さ、 $h_{\text{max}}$  は最大押し込み深さである。また  $S$  は接触剛性であり、除荷曲線初期における接線の傾きである。接触投影面積を  $A$ 、最大押し込み荷重を  $P_{\text{max}}$  とすると、インデントーション硬さ  $H$  (GPa) は以下の式で表される。

$$H = \frac{A}{P_{\text{max}}}$$

(6.1)

$$A = C_o h_c^2$$

(6.2)

$$h_c = h_{\text{max}} - \varepsilon \frac{P_{\text{max}}}{S}$$

(6.3)

ここで理想的なバーコビッチ圧子の先端において  $C_o=24.5$ 、 $\varepsilon$  は圧子形状に関する定数で、バーコビッチ圧子では  $\varepsilon=0.75$  となる。また測定材料の弾性率  $E_r$  は、以下の式から算出される。

$$\frac{1}{E} = \frac{1-\nu^2}{E_r} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}$$

(6.4)

$$E = \frac{S\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}}$$

(6.5)

ここで、 $E$  は複合弾性率、 $\nu$  は測定材料のポアソン比、 $\nu_i$  及び  $E_i$  はそれぞれ圧子のポアソン比、弾性率である。圧子先端はダイヤモンド圧子であるので、 $E_i=1140\text{GPa}$ 、 $\nu_i=0.07$  となる。なお実際の圧子先端は約 150nm の曲率半径を有

しているが、測定前に硬度と弾性率が押し込み深さによらず一定な熔融石英を用いた圧子の校正を行った。測定には ELIONIX 社製ナノインデントーENT-1000b を用いた。測定は最大荷重を 10mN, 押し込み時間を 1000msec とし、互いの測定に影響を及ぼさないよう、十分に間隔をあけて酸化摩耗粉の移着か所とそれ以外の箇所を 5 か所ずつ測定した。また、圧子には角と面の軸のなす角度が  $65.03^\circ$  の三角圧子を用いた。

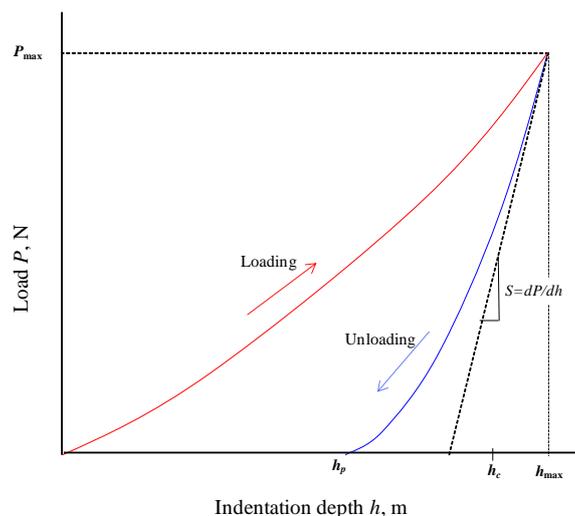
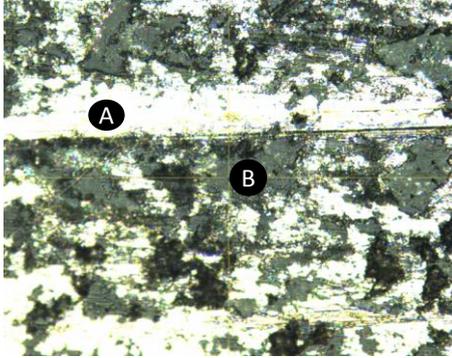
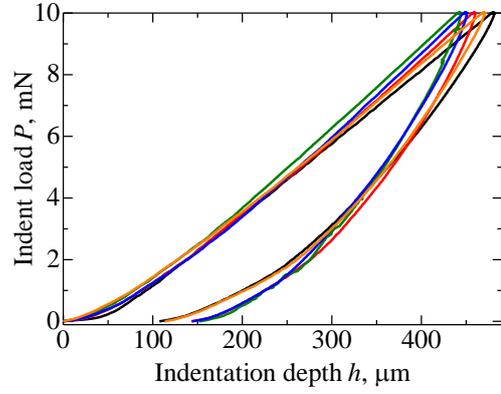


Fig. 6.15 Schematic loading-unloading curve for nanoindentation test

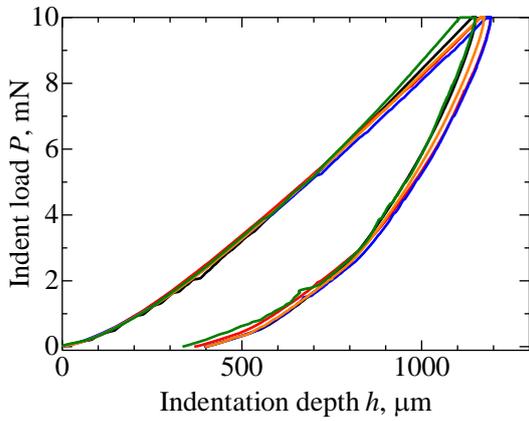
図 6.16 に、測定に測定した箇所の画像と測定により得られた荷重負荷-除荷曲線を、表 6.10 に得られたナノインデントー硬さを示している。測定の結果、酸化摩耗粉が移着していない、突起部からの摩耗が進行したと思われる箇所の硬度が 3.7GPa 程度であったのに対し、酸化摩耗粉が移着している箇所では押し込み深さは  $1000\mu\text{m}$  を超え、硬度も 0.5GPa と低硬度であった。図 4.43 にも示すように、酸化摩耗粉にはクラックがみられ、脆性であることが想像されることから、以下のような摩擦挙動が考えられる。まず、突起部からの摩耗により生じた摩耗粉は移着摩耗粉となりリングおよびディスクに付着する。しかし、硬度が低く、脆性な移着摩耗粉は再び脱落し、摩擦面間に介在する。その結果、移着摩耗粉が顕著に見られた溶射皮膜では摩擦係数は試験条件によらず 0.6~0.8 程度を示し、 $V_s=0.1\text{m/s}$ ,  $p_m=1\text{MPa}$  の試験において多くの溶射皮膜で生じた振動にも影響を及ぼしているものと考えられる。また、本研究で使用した溶射皮膜では WC-5 や WC-7, Ni などの Cr を含有する溶射皮膜で酸化摩耗粉の移着はほとんどみられなかった。このことから、Cr によって形成される不働態膜が保護膜のような役割を果たし、酸化摩耗粉の移着を防いだものと考えられる。



(a) Indent position



(b) Position A



(c)

osition B

Fig.6.16 Micrograph and relation between indentation depth  $h$  and load  $p$   
(WC-2,  $V_s=0.1\text{m/s}$   $p_m=1\text{MPa}$ )

Table 6.10 Nano indentation hardness of WC-2

Position	Nano indentation hardness $H_{IT}$ , GPa
Position A	3.68
Position B	0.499

図 6.17 に各溶射皮膜の摺動面内の算出平均粗さ  $R_a$  とすべり距離  $L$  の関係を示している。なお、測定はディスク摺動面を研削方向に垂直な方向に測定し、カットオフ周波数  $\lambda_c=0.8\text{mm}$ 、測定長さを  $2.5\text{mm}$  とした。WC-4 の  $V_s=0.02\text{m/s}$   $p_m=10\text{MPa}$  では、局所的な堆積粒子の脱落が生じていたため粗さがすべり距離とともに増大している。多くの溶射皮膜で粗さはすべり距離とともに減少しているが、試験条件により摩擦係数に明確な差がみられた WC-5 では、 $V_s=0.02\text{m/s}$   $p_m=10\text{MPa}$  の条件で  $L=2500\text{m}$  までの区間で粗さは減少したが、その後増加するという傾向がみられた。また、WC-6、WC-7 など、移着摩耗粉がほとんどみられなかった溶射皮膜でも、粗さの減少は緩やかであった。 $V_s=0.1\text{m/s}$   $p_m=1\text{MPa}$  では表面粗さは減少しているが、増加するような挙動はみられなかったことから、以下のような挙動が考えられる。まず、低負荷-高すべり速度の  $V_s=0.1\text{m/s}$   $p_m=1\text{MPa}$  では、突起間干渉のみが生じるため、表面粗さは減少する。高負荷-低すべり速度の  $V_s=0.02\text{m/s}$   $p_m=10\text{MPa}$  では、突起間干渉による表面粗さの減少後、図 6.3 に示すような堆積粒子どうしの接触が生じると予想される。その際、W がリッチな相は脆性であることが予想され、脱落が生じやすいと思われる。そのため粗さはすべり距離とともに減少する傾向はなく、脱落した摩耗粉が摩擦面に介在することで、移着摩耗粉がみられなかった WC-5 や WC-7 でも  $V_s=0.02\text{m/s}$ 、 $p_m=10\text{MPa}$  の条件下で摩擦係数は  $0.6$  程度を示したのではないかと推察する。

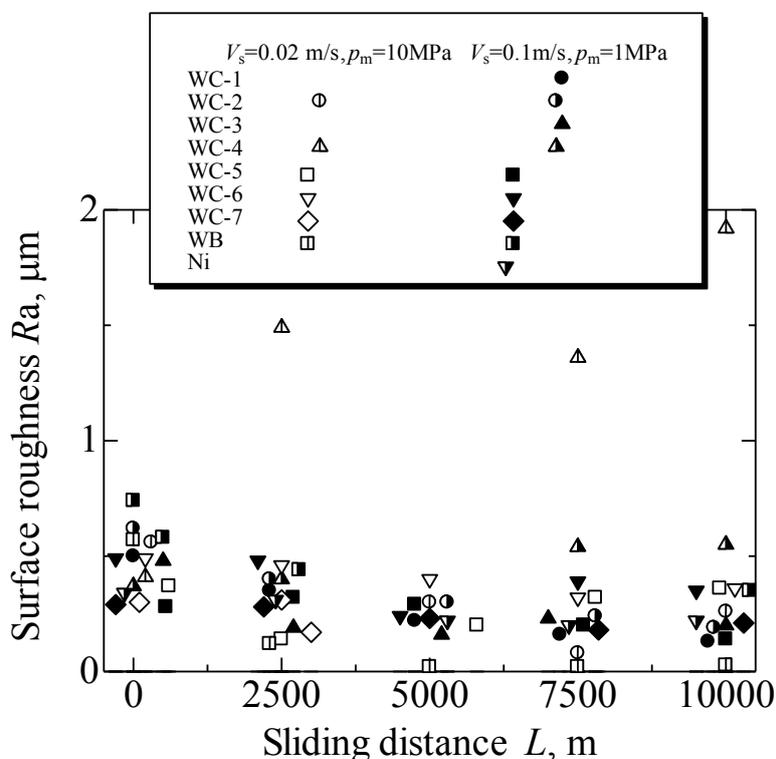


Fig.6.17 Relation between sliding distance  $L$  and surface roughness  $R_a$

## 6.5 小結

本章では、粉末の粒度およびセラミックスと金属の成分比を変えたサーメット溶射皮膜を8種類と、Ni系自溶合金溶射を取り上げ、水潤滑下における摩擦摩耗挙動を調べた。得られた結果を以下に示している。

- (1) WC-1~4, WB では、摩擦係数の試験条件によらず摩擦係数は0.6-0.8程度を示している、酸化した移着摩耗粉が顕著にみられた。
- (2) WC-5, WC-7, Ni の摩擦係数はすべり速度  $V_s=0.02\text{m/s}$ 、平均面圧  $p_m=10\text{MPa}$  では0.5-0.6程度であったが、 $V_s=0.1\text{m/s}$ 、 $p_m=1\text{MPa}$  の試験条件では摩擦係数は0.3程度を示し、試験条件による明確な依存がみられ、移着摩耗粉はほとんどみられなかった。
- (3) WC-6 では、試験条件によらず摩擦係数は0.3程度を示し、他の溶射皮膜に比べて低い値であった。
- (4) WB は両条件下において摩擦係数は0.8程度を示し、WC系溶射皮膜と比較して高かった。
- (5) Ni では、リングが一回転する間（約3秒間）摩擦係数が0.2程度増加-減少する挙動が顕著にみられ、摩擦係数の変動は大きかった。
- (6) CrC および Ni の成分比が高かった WC-3, WC-4 では  $V_s=0.02\text{m/s}$ 、 $p_m=10\text{MPa}$  の条件下で深さが  $10\text{-}20\ \mu\text{m}$ 、幅が  $50\text{-}80\ \mu\text{m}$  程度の局所的な堆積粒子の脱落が生じた。断面の元素分析から、Cr や Ni がリッチな比較的大きい堆積粒子が原因であると考えられる。
- (7) 摩耗量は、すべての溶射皮膜で高負荷である条件 A の方が大きく、高硬度のものほど小さい傾向を示し WC-5 が両条件下で最も耐摩耗性に優れていた。
- (8) WB の摩耗量は硬度と比較してやや高かった
- (9) 粉末粒度を変えた WC-1, WC-2 および WC-3, WC-4 では摩擦挙動と摩耗挙動において明確な違いはみられなかった。

以上の結果から、高硬度で耐摩耗性に優れ、移着摩耗粉がほとんどみられなかった CoCr 系溶射皮膜の WC-5 が最も良いトライボロジー特性を示している。さらに、木質バイオマスの実際の製造プロセスにおいて微粉碎の面圧が約  $0.048\text{MPa}$  でした、本試験の  $10\text{MPa}$  の面圧に比べて非常に小さい。従って、溶射被膜は木質バイオマス生産プロセスで使用される微粉碎装置の表面上に非常に適合と考えられる。

## 第7章 サーメット溶射皮膜の摩擦・摩耗特性に及ぼす機械特性の影響

### 7.1 はじめに

第6章「水潤滑下におけるサーメット溶射皮膜の摩擦・摩耗挙動」において、水環境下で高い耐摩耗性、低摩擦性、耐腐食性を求められる摺動機械要素への適用を目的として、9種類の溶射皮膜について、水潤滑下での摺動試験を行い、そのトライボロジー特性を比較した。しかし、異なる粉末タイプで構成される溶射皮膜は、表面の濡れ性や表面硬度などの機械的特性には明らかに異なる。水の低粘度のために、水潤滑下で濡れ性が溶射被膜のトライボロジー挙動に非常に重要である[74]。硬度は、溶射皮膜のトライボロジー挙動と寿命に影響するの最も重要なパラメータの一つである[75, 76, 77, 78]。そこで、本章の目的では溶射皮膜の硬度、ぬれ性などの機械的特性を調べ、水潤滑下における溶射皮膜の摩擦・摩耗挙動との関連について考察する。

### 7.2 サーメット溶射皮膜の表面濡れ性

濡れ性の重要性はますます明らかになってきているし、それはトライボロジーを含む多くのエンジニアリングアプリケーションで不可欠である。特に水潤滑では、水潤滑膜厚が非常に薄いため、濡れ性が水潤滑下溶射コーティングのために非常に重要である[79, 80, 81]。図7.1に各試験片に純水を滴下60秒後の画像および評価した接触角を示している。測定した溶射皮膜の接触角はすべて90°以下であったため、すべてのDLC膜について親水性であることがいえる。溶射皮膜の接触角は大差なく、母材のSUS440Cで測定した接触角 $\theta = 65^\circ$ より高い。9種類の溶射皮膜が異なる接触角を示している。WC-6は74°の最も低い接触角を示している。WC-1は79°の比較的低い接触角を示している。WCが含まれている他の溶射皮膜が80度以上の比較的高い接触角を示している。一方、WBおよびNiはそれぞれの77°及び78°の比較的低い接触角を示している。この結果によって、溶射皮膜は良好な接着性と高い固体表面自由エネルギーの性質を有しセラミック材料と同様の接触角を示している。従って、溶射皮膜の良好な濡れ性が水潤滑下の摩擦および摩耗挙動に著しく影響を与えことになると考える[82, 83, 84, 85]。

Table 7.1 Contact angle of thermal sprayed coatings

Specimen	WC-1	WC-2	WC-3	WC-4	WC-5	WC-6	WC-7	WB	Ni
Contact angle(deg)	79	82	84	81	83	74	75	77	78

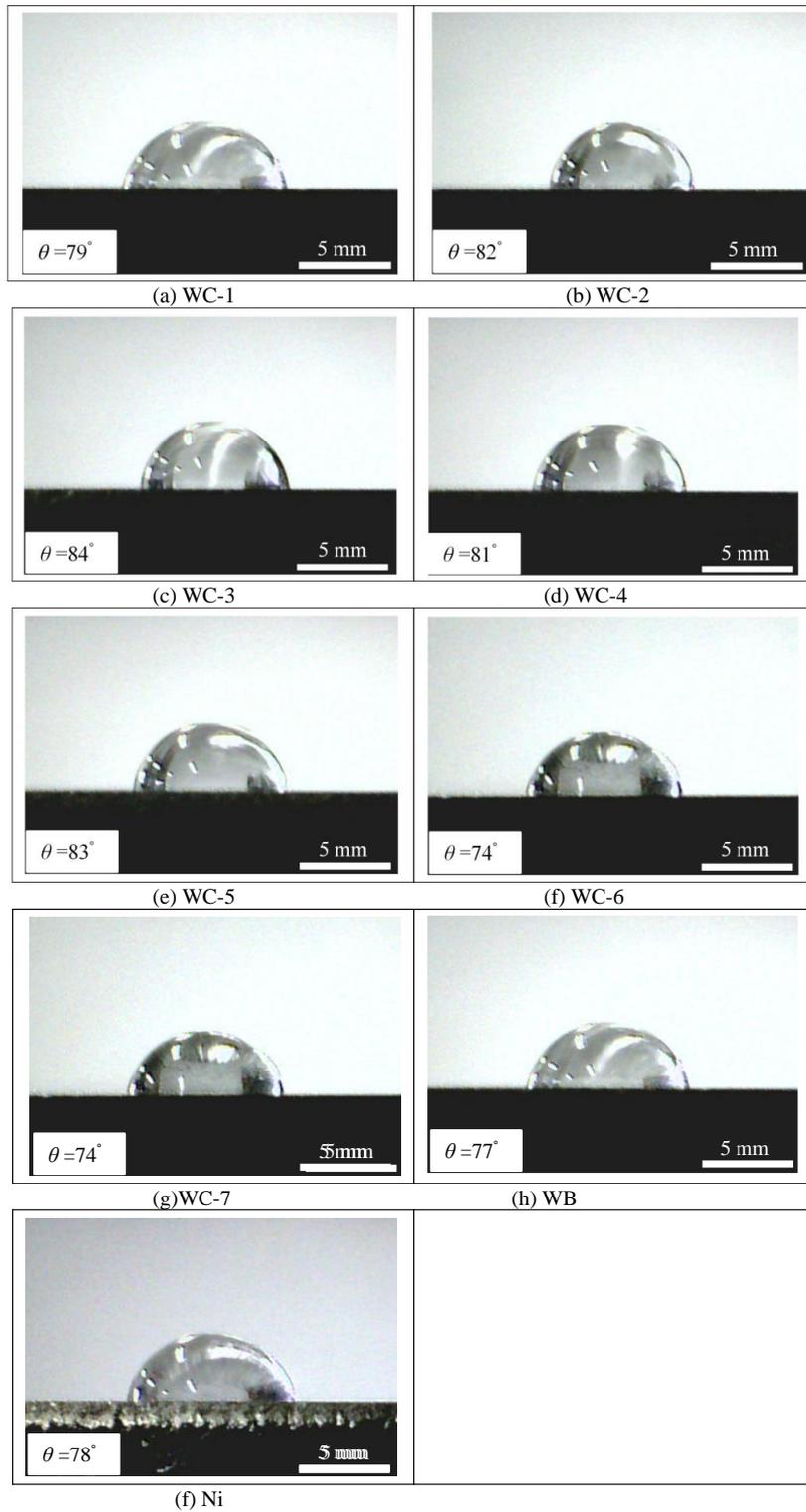


Fig. 7.1 Surface contact angle

### 7.3 サーメット溶射皮膜の摩擦・摩耗挙動に及ぼす表面濡れ性の影響

#### 7.3.1 サーメット溶射皮膜の摩擦挙動に及ぼす表面濡れ性の影響

図7.2には摩擦係数および接触角の関係を示している。WCに含んでいた溶射皮膜が摩擦係数に対する接触角の効果が現れた。最も低い接触角のWC-6は約0.3の最も低い摩擦係数を示している。高い接触角を有するWC-2, WC-3, WC-4 および WC-5は0.6よりも高い摩擦係数を示している。比較的低い接触角のWC-1が同じ粉末のWC-2より小さい平均摩擦係数及び大きい変動を示している。比較的低い接触角を有していたWBは約0.8の最も高い摩擦係数を示している。一方、比較的低い接触角を有していたNi膜は約0.55 比較的低い摩擦係数を示している。摩擦係数は接触角の増加に伴って増加する傾向が見られた。したがって、水潤滑で接触角が摩擦係数の影響に重要な役割を果たしていると考えられる。

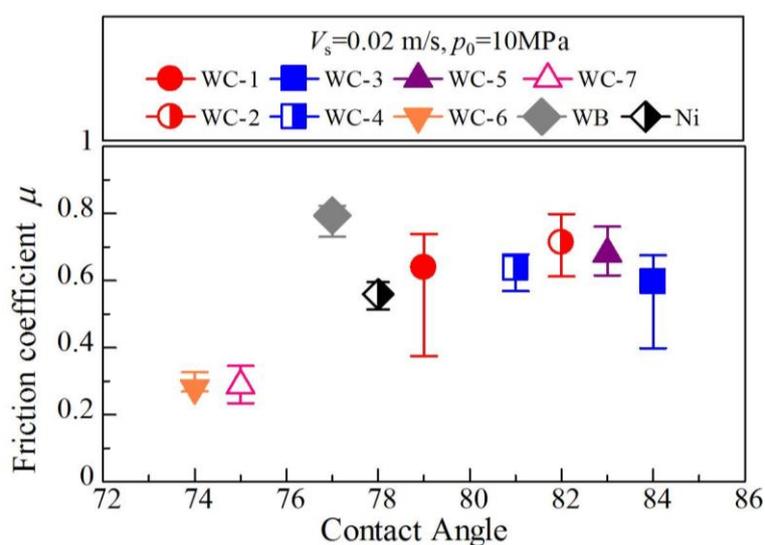


Fig.7.2.1 Relation between friction coefficient and contact angle.

( $V_s=0.02\text{m/s}$ ,  $p_m=10\text{MPa}$ )

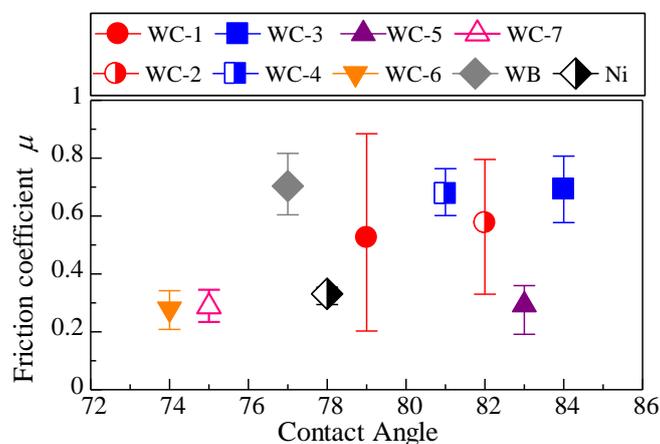


Fig.7.2.2 Relation between friction coefficient and contact angle.

( $V_s=0.1\text{m/s}$ ,  $p_m=1\text{MPa}$ )

7.3.2 サーメット溶射皮膜の摩耗挙動に及ぼす表面濡れ性の影響

図 7. 3 には溶射皮膜の摩耗特性および接触角の関係を示している。最も低い接触角の WC 含む WC-6 は最も高い摩耗率を示しているが、WC 含む他の溶射皮膜は明らかな影響を受けていなかった。比較的低い接触角の WB および Ni 膜はより大きい摩耗率を示している。これらの結果から、高い接触角の溶射皮膜は全体的に低い摩耗率を示しているが、この傾向は明らかではなかった。

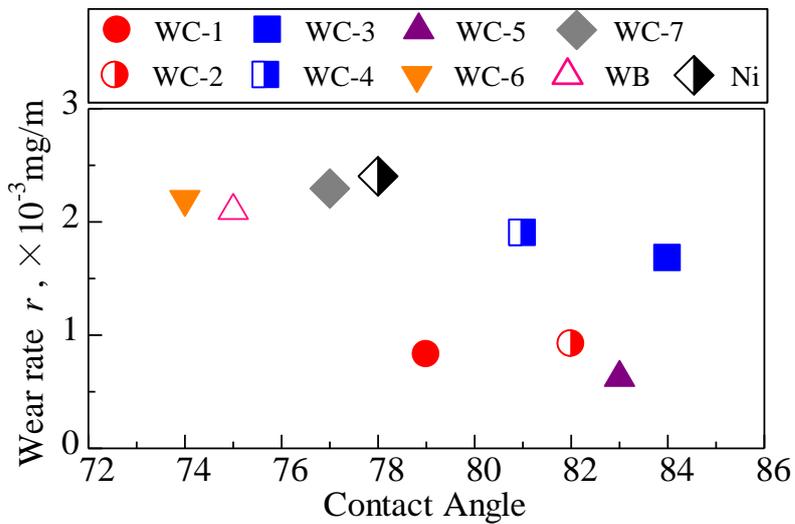


Fig.7.3.1 Relation between wear rate and contact angle.

( $V_s=0.02\text{m/s}$ ,  $p_m=10\text{MPa}$ )

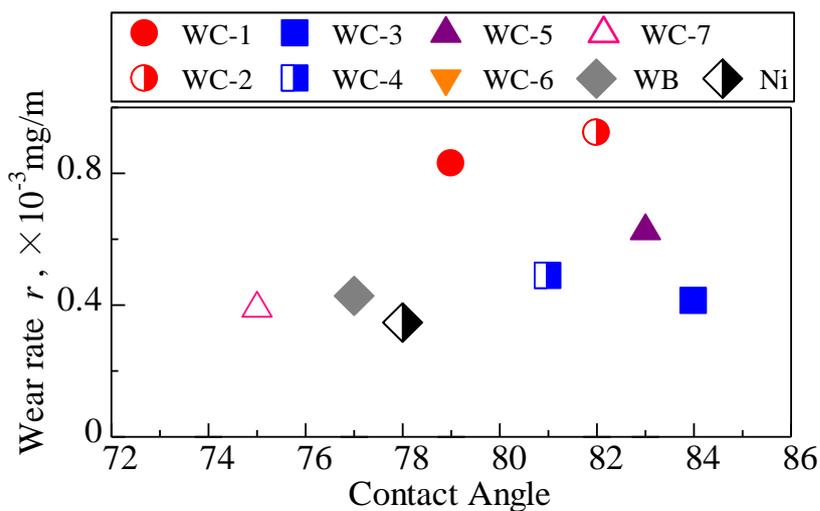


Fig. 7. 3. 2 Relation between wear rate and contact angle.

( $V_s=0.1\text{m/s}$ ,  $p_m=1\text{MPa}$ )

## 7.4 サーメット溶射皮膜の表面硬度

### 7.4.1 サーメット溶射皮膜の硬さの測定方法

硬さの測定には、ビッカース硬度計（ヒューチュアテック製，FM-7D）を用い、正四角すいダイヤモンド圧子を材料表面に押し込み、荷重を除いた後に残った圧痕対角線の長さから表面積を算出し硬さを得た。HV は以下の式で求められる。

$$HV = 0.102 \frac{F}{S} = 0.102 \frac{2F \sin \frac{\theta}{2}}{d^2} = 0.1891 \frac{F}{d^2} \quad (7.1)$$

ここで、

HV：ビッカース硬さ

F：試験荷重（N）

S：くぼみの表面積（mm<sup>2</sup>）

d：くぼみの対角線長さの平均 =  $\frac{d_1 + d_2}{2}$ （mm）

θ：ダイヤモンド圧子の対面角（°）

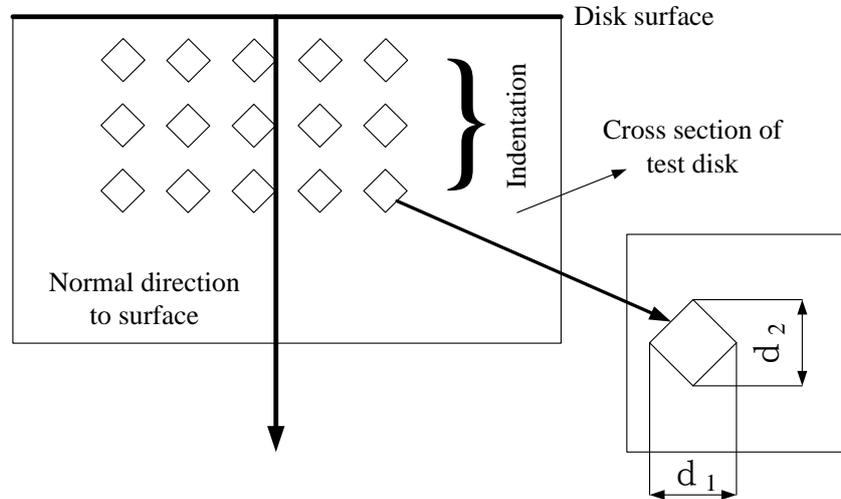


Fig .7.4 Direction of hardness measurement

硬さ測定にはマイクロビッカース硬度計を使用し、図7.4のようにディスクを垂直方向に切り出し表面から深さ方向に測定を行った。測定条件は荷重 2.94N（300gf）、時間 30sec とした。誤差が減少するために 10 回の溶射皮膜の硬度測定したの平均値を使用した。また、表面粗さの影響を避けるために、表面近傍の断面の硬度を測定した。

#### 7.4.2 サーメット溶射皮膜の硬さ

表 7.2 に溶射皮膜の硬さの値を示している. WB-30CoCrMo により溶射した WB 膜が高い硬度 1000 HV である. Ni 膜が最も低い硬度 650HV であった. WC 含まれた溶射皮膜には 750HV から 1050HV までの大きな範囲の硬さを示している. これは皮膜の粉末が異なる WC および金属を含有比率の原因と考えられる[86]. 図 7.5 に表面硬度に WC および Ni 含有量の影響を示している. WC-1, WC-2 及び WC-5 高い表面硬度を有する溶射皮膜は高い WC の含有量を示している. 低い表面硬度の WC-3 及び WC-4 は低い WC 含有率を示している. しかし, 低い表面硬度の WC-6 が最も高い WC 含有率を持っている. 一方, 高い表面硬度の WC-1 及び WC-2 がより低い Ni の含有率を有している. 低い表面硬度の WC-3, WC-4 及び WC-6 が高い Ni の含有率を有している. 結果から, 高い WC 含有率は表面硬度が増加させ, 高い Ni 含有率は表面硬度を低下させる. 従って, WC と Ni を含有比率と一緒に溶射皮膜の硬さを決定する. さらに, 同一組成物の溶射皮膜について大きな粒子サイズの溶射皮膜が高い硬度を示している.

Table 7.2 Surface hardness of thermal sprayed coatings

Specimen	WC-1	WC-2	WC-3	WC-4	WC-5	WC-6	WC-7	WB	Ni
Hardness HV	1020	1010	800	750	1050	760	940	1000	650

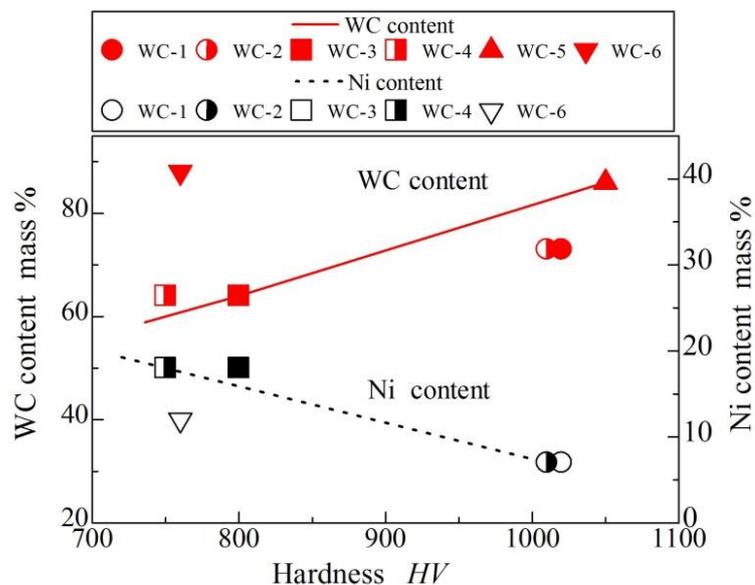


Fig. 7.5 The effect of WC and Ni content on the surface hardness

## 7.5 サーマット溶射皮膜の摩擦・摩耗挙動に及ぼす表面硬度の影響

### 7.5.1 サーマット溶射皮膜の摩擦挙動に及ぼす表面硬度の影響

図 7.6 に溶射皮膜の硬さと摩擦係数の関係を示している。比較的低い硬度 750HV の WB および最も低い硬度 650 HV の Ni には低い摩擦係数を示しているが、全体の 9 種類の溶射皮膜は摩擦係数の影響は明らかに示していない。従って、水潤滑で摩擦係数に硬さの影響は本論文では発見されなかった。

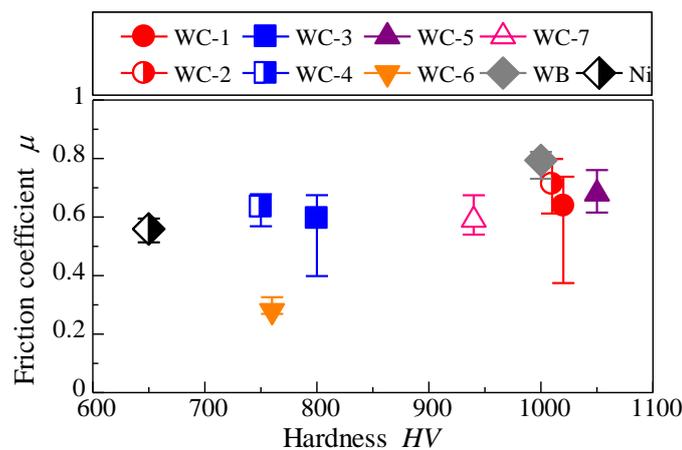


Fig. 7. 6. 1 Relation between hardness and friction coefficient.

( $V_s=0.02\text{m/s}$ ,  $p_m=10\text{MPa}$ )

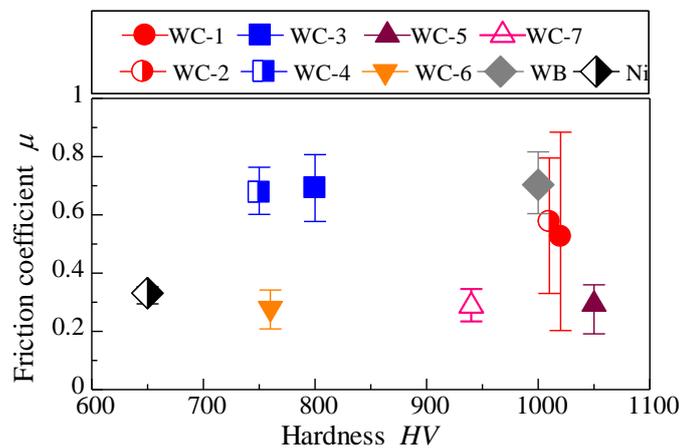


Fig. 7. 6. 2 Relation between hardness and friction coefficient.

( $V_s=0.1\text{m/s}$ ,  $p_m=1\text{MPa}$ )

### 7.5.2 サーマット溶射皮膜の摩耗挙動に及ぼす表面硬度の影響

図 7.7 は溶射皮膜の硬さと摩耗率の関係を示している。WC 含有した溶射皮膜には表面硬度の減少とともに摩耗量が増加の傾向を示している。高い硬度を有する WC-1,

WC-2 及び WC-5 はかなり小さい摩耗率を示している。低い硬度を有する WC-3, WC-4 及び WC-6 が比較的高い摩耗率を示している。しかし、大きな WC 含有率したが、比較的低い硬度を有する WC-6 は比較的高い摩耗率を示している。最も低い硬度の Ni-8 は溶射皮膜の 9 種類の中で最も高い摩耗率を示している。しかし、高い硬度の WB は高い摩耗率を示している。結果として、溶射皮膜の摩耗量は水潤滑下で溶射皮膜の硬度の増加とともに減少する。

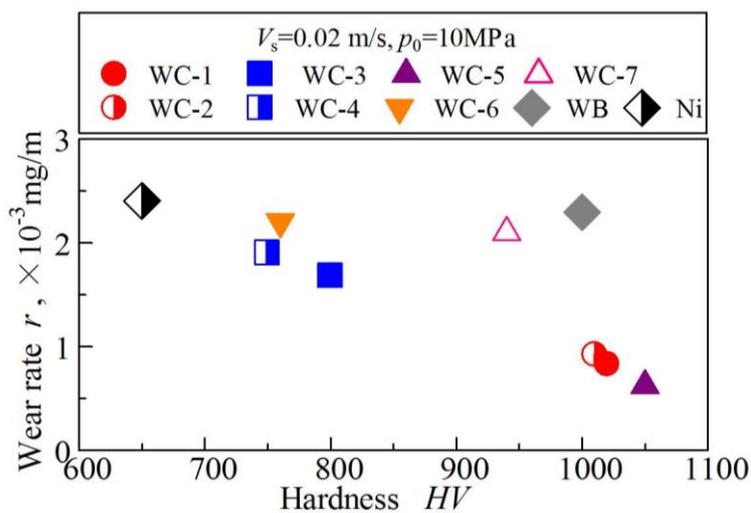


Fig. 7. 7. 1 Relation between hardness and wear rate.  
( $V_s=0.02\text{m/s}$ ,  $p_m=10\text{MPa}$ )

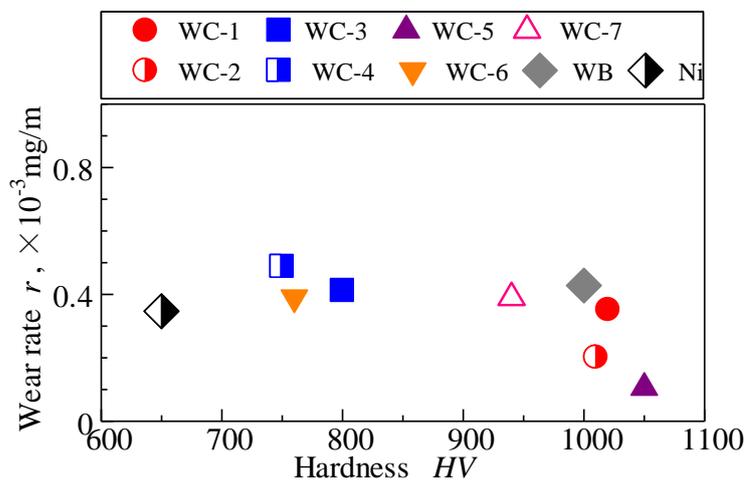


Fig. 7. 7. 2 Relation between hardness and wear rate.  
( $V_s=0.1\text{m/s}$ ,  $p_m=1\text{MPa}$ )

## 7.6 小結

成膜方法や構造の異なる溶射皮膜について、水潤滑下で摺動試験を行うとともに、その硬度およびぬれ性を調べ、摩擦・摩耗試験結果との相関を考察した。

濡れ性について、すべての溶射皮膜について親水性であることがいえる。溶射皮膜による接触角の差は小さい。WCに含有した溶射皮膜が摩擦係数に対する接触角の効果が現れた。最も低い接触角のWC-6は最も低い摩擦係数を示している。摩擦係数は接触角の増加に伴って増加する傾向が見られた。したがって、水潤滑で接触角が摩擦係数の影響に重要な役割を果たしていると考えられる。一方、溶射皮膜の摩耗特性による接触角の影響は見られなかった。

溶射皮膜の硬さについて、溶射皮膜は皮膜の粉末が異なるWCおよび金属を含有比率によって広い範囲の表面硬さを示している。WB膜が高い硬度1000HVである。Ni膜が最も低い硬度650HVである。WC含まれた溶射皮膜には750HVから1050HVまでの大きな範囲の硬さを示している。摩擦において、水潤滑で摩擦係数に硬さの影響は本論文では発見されなかった。摩耗において、WC含有した溶射皮膜には表面硬度の減少とともに摩耗量が増加するの傾向を示している。高い硬度を有するWC-1、WC-2及びWC-5はかなり小さい摩耗率を示している。低い硬度を有するWC-3、WC-4及びWC-6が比較的高い摩耗率を示している。結果として、溶射皮膜の摩耗量は水潤滑下で溶射皮膜の硬度の増加とともに減少することである。

## 第 8 章 結論

本研究では DLC 膜およびサーメット溶射被膜を、水環境下で高い耐摩耗性、低摩擦性、耐腐食性が求められる摺動機械要素への適用することを目的として、水潤滑下での摺動試験を行い、そのトライボロジー特性を評価している。硬質被膜の硬度、弾性率、ぬれ性などの機械的性質の観点から水潤滑下における硬質被膜の摩擦・摩耗挙動を考察し、水潤滑下における機能性被膜設計の考え方を示している。

DLC 膜では、その成膜方法により摩擦特性が異なり、CVD 法で成膜した a-C:H 膜には水潤滑下で優れた摩擦特性を有すことを示している。また、膜内の水素の有無も摩擦特性に大きく影響し、水素フリー DLC 膜が高い摩擦係数ならびに大きな摩擦変動を示すことを明らかにしている。さらに、DLC 膜の表面濡れ性を代表する接触角が大きいほど摩擦係数が小さいことを示している。一方、摩耗特性については DLC の硬度および弾性率が支配的で、PVD 法で成膜した DLC 膜がとくに優れた耐摩耗性を有すことを示している。

サーメット溶射被膜について、含有金属とセラミックスの成分比や使用する材料の粉末粒度により摩擦特性が異なることを実験的に究明している。摩擦摩耗挙動には摺動面の酸化摩耗粉の移着状態が大きく影響することを見出し、被膜を高硬度とすることで耐摩耗性は向上し、移着摩耗粉を抑制することで摩擦を低減できることを示している。移着摩耗粉の抑制には Cr による不動態膜の形成が重要な役割を果たすことを見出し、また、機械的特性の観点からは接触角で摩擦特性を代表させることができる可能性を示している。摩耗特性についてはサーメット溶射被膜の硬度が支配的で、摩耗量は水潤滑下で溶射被膜の硬度の増加とともに減少し、金属含有量が少なく粉末粒度が大きい WC-12Ni 被膜が、水潤滑下で優れた耐摩擦性を有すことを示している。

第 1 章では、水潤滑下における硬質被膜の摩擦・摩耗について述べ、水潤滑における硬質被膜の実用性に関する研究について総括し、水潤滑下の問題点について、水潤滑下における硬質被膜の必要な特徴に関しての基本的認識を述べ、それを踏まえて本研究の指針を示している。

第 2 章では、本研究で使用した摩擦・摩耗試験装置について述べている。

第 3 章から第 7 章本文、および第 8 章「結論」で構成している。以下に、得られた結果を要約している。

第 3 章「水潤滑下における非成膜材料の摩擦・摩耗挙動評価」では、水潤滑における未成膜材料の摩擦・摩耗試験を行い、これらの摩擦摩耗特性を検討する上に最適な材料に母材を検討して、以下の結果が得られた：摩擦特性について、S45C と SCM420/SKD11 はどちらも 0.6 程度の値を推移し、SUS440C が  $u=0.55$  程度と最も

低い値を示している。HastelloyC22 は S45C, SCM420/SKD11 と同様の値 0.6 程度を示しているが、摩耗の進行が早く試験を終了した。摩耗について、SUS440C は摩耗部が摩耗粉として排出されず、リングとディスクが互いに凝着しながら摩耗が進行していったと考えられ、他の材料に比べて質量摩耗量が最も小さく、比摩耗量も小さかった。従って、硬質皮膜の母材には、表面研削仕上げのステンレス鋼 SUS440C を選択した。

第 4 章「水潤滑下における DLC 膜の摩擦・摩耗挙動」では、水環境下で高い耐摩耗性、低摩擦性、耐腐食性を求められる摺動機械要素への適用を目的として、8 種類の DLC 膜について、水潤滑下での摺動試験を行い、その摩擦および摩耗特性を比較し、以下の結果が得られた：DLC 膜は水潤滑下で低摩擦係数および優れた耐摩耗性を示している。本研究に用いた DLC 膜の摩擦係数は SUS440C に比べて低く、摩耗量も小さい。すべり速度  $V_s=0.02\text{m/s}$  の条件に比べて、 $V_s=0.1\text{m/s}$  の条件での摩擦係数と変動幅は小さく、また、比摩耗量も小さい。摩擦特性が成膜方法によって強く影響され、CVD 法で製膜した a-C:H 膜には水潤滑下で優れた摩擦係数を示している。水素の有無にも摩擦特性に強く影響され、水素フリー DLC 膜が高い摩擦係数および大きい変動が明らかになる。DLC 膜の摩耗特性が成膜方法によって強く影響された。DLC 膜について剥離が生じたが、中間層の最適化するなどによって高速でも剥離しない DLC 膜の検討を明らかになる。

第 5 章「DLC 膜摩擦・摩耗特性に及ぼす機械特性の影響」では、DLC 膜の硬度、弾性率、ぬれ性などの機械特性を調べ、水潤滑下における DLC 膜の摩擦・摩耗挙動との関連について考察し、以下の結果が得られた：成膜方法や構造の異なる DLC 膜について、水潤滑下で摺動試験を行うとともに、その硬度、弾性率およびぬれ性を調べ、摩擦・摩耗試験結果との相関を考察した。DLC 膜におけるぬれ性の測定の結果、各 DLC 膜の接触角には大きな差はないため、水潤滑下における摩擦・摩耗挙動に及ぼす差は少ないと考えられる。DLC 膜の硬度と弾性率はほぼ比例関係にある。硬度および弾性率の高い DLC 膜では、比較的大きな摩擦係数を示し、摩耗量も大きい。DLC 膜の硬度および弾性率において最大値を示した DLC-8 は摩擦係数の振動幅および摩耗量で大きな値を示している。全ての DLC 膜を通しての傾向は見られない。水潤滑下で硬度、弾性率、ぬれ性などの機械的特性には DLC 膜の摩擦・摩耗挙動の影響にも明らかになる。

第 6 章「水潤滑下におけるサーメット溶射皮膜の摩擦・摩耗挙動」では、溶射被膜において、含有金属とセラミックスの成分比や使用する材料の粉末粒度により摩擦特性が異なることを実験的に究明している。溶射被膜の成分、粉末粒度の違いが摩擦・摩耗挙動に及ぼす影響を調べるために WC の成分比を多くし、高硬度とした WC-20Cr7Ni, WC の成分比を少なくし、延性をもたせるため CrC および Ni の成分比を多くした WC-18Cr-18Ni とそれらの粉末粒度を小さくしたものを、金属材料を 10–15%

程度含有し、WC-14CoCr, WC-12Ni および WC-15NiMoCrFeCo を取り上げた。加えて、ホウ化物サーメット溶射被膜の WB-30CoCrMo, フュージング処理を施すことにより、優れた密着性が得られる Ni 系自溶性合金溶射の Ni-15Cr-20-BSiCFeCoMoCu を取り上げた。これらの溶射被膜の水潤滑下での摩擦・摩耗挙動を比較することで、低摩擦と耐摩耗性をバランスさせるための最適な成分等を明らかにしている。また、摺動面の酸化摩耗粉の移着状態が摩擦・摩耗挙動に影響することが示され、水潤滑下では Cr による不動態膜の形成が重要な役割を果たすことが示されている。水潤滑下で使用される溶射被膜は、高硬度とすることで耐摩耗性は向上し、移着摩耗粉を抑制することで摩擦係数が低下する可能性を示している。高硬度で耐摩耗性に優れ、移着摩耗粉もほとんど見られない。CoCr 含有溶射被膜が最も優れた摩擦・摩耗特性ことを明らかにしている。

第7章「サーメット溶射皮膜の摩擦・摩耗特性に及ぼす機械特性の影響」では、溶射皮膜の硬度、ぬれ性などの機械的特性を調べ、水潤滑下における溶射皮膜の摩擦・摩耗挙動との関連について考察し、以下の結果が得られた：濡れ性について、すべての溶射皮膜について親水性であることがいえる。溶射皮膜による接触角の差は小さい。WC に含有した溶射皮膜が摩擦係数に対する接触角の効果が現れ、摩擦係数は接触角の増加に伴って増加する傾向が見られた。したがって、水潤滑で接触角が摩擦係数の影響に重要な役割を果たしていると考えられる。一方、溶射皮膜の摩耗特性による接触角の影響は見られていない。溶射皮膜にの硬さについて、溶射皮膜は皮膜の粉末が異なる WC および金属を含有比率によって広い範囲の表面硬さを示している。WB 膜が高い硬度 1000HV である。Ni 膜が最も低い硬度 650HV である。WC 含まれた溶射皮膜には 750HV から 1050HV までの大きい範囲の硬度を示している。水潤滑で摩擦係数に硬さの影響は本論文では発見されていない。摩耗特性についてはサーメット溶射被膜の硬度が支配的で、摩耗量は水潤滑下で溶射被膜の硬度の増加とともに減少し、金属含有量が少なく粉末粒度が大きい WC-12Ni 被膜が、水潤滑下で優れた耐摩擦性を有すことを示している。

以上である。実験的に明らかにした DLC 膜およびサーメット溶射被膜のトライボロジー特性から、水潤滑下で適用する膜設計の考え方を示しており、高機能硬質被膜の応用により、従来の金属材料では耐食性ならびに耐摩耗性の観点から困難であった水潤滑システムの適用拡大に寄与できる成果を得ていることについて述べている。

残された課題

- 1) DLC 膜の密着性向上
- 2) サーメット溶射皮膜の摩擦の低減

## 参考文献

### 第1章

- [1] 『トライボロジー』 山本雄二, 兼田楨宏, 理工学社, 2004年10月25日, 初版. ISBN 4-8445-2146-2.
- [2] 『機械工学辞典』 日本機械学会, 丸善, 2007年1月20日, 2版. ISBN 978-4-88898-083-8.
- [3] タントロンロンほか: 水力発電用水車の水潤滑樹脂軸受, 東芝レビュー・67-4 (2012) p.48.
- [4] 木村芳一: 水で潤滑する, 日本機械学会誌, 108-4 (2005) p. 271.
- [5] J.Robertson. Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering R* 37 (2002), pp. 129-281.
- [6] J.-P. Hirvonen, J. Koskinen, J.R. Jervis, M. Nastasi. Present progress in the development of low friction coatings. *Surface and Coatings Technology*, 80 (1-2) (1996), pp. 139-150.
- [7] A.Grill. Tribology of diamond like carbon and related materials: an updated review. *Surface and Coatings Technology*. 94/95 (1997), pp. 507-513.
- [8] C. Donnet, Recent progress on the tribology of doped diamond-like and carbon alloy coatings: a review. *Surface and Coatings Technology*. 100/101 (1998), pp.180-186.
- [9] Neha Sharma, N. Kumar, S. Dash, C.R. Das, R.V. Subba Rao, A.K. Tyagi, Baldev Raj. Scratch resistance and tribological properties of DLC coatings under dry and lubrication conditions. *Tribology International*, Volume 56, December 2012, pp. 129-140.
- [10] Kenji Yamamoto, Katsuhiko Matsukado. Effect of hydrogenated DLC coating hardness on the tribological properties under water lubrication. *Tribology International*, Volume 39, Issue 12, December 2006, pp. 1609-1614.
- [11] H.Ronkainen, S Varjus, K Holmberg. Tribological performance of different DLC coatings in water-lubricated conditions. *Wear*, Volume 249, Issues 3-4, May 2001, pp. 267-271.
- [12] H. Ronkainen, S Varjus, K Holmberg. Friction and wear properties in dry, water- and oil-lubricated DLC against alumina and DLC against steel contacts. *Wear*, Volume 222, Issue 2, November 1998, pp. 120-128.
- [13] 齊藤 利幸, トライボロジーを支える溶射技術, 月刊トライボロジー, 29-8, (2015), pp. 46-48.
- [14] 日本溶射協会編, 溶射技術ハンドブック, 新技術開発センター, (1998), pp. 753-764.

- [15] 大森 明, 中平 晃, 最新溶射技術の動向, 表面技術, Vol.59, No.8, (2008)
- [16] 工藤 唯輔, 溶射による耐摩耗性皮膜, 表面技術, Vol.41, No.11, (1990), pp.45-52.
- [17] 光田 章一, 溶射による表面硬化, 実務表面技術, Vol.29, No.2, (1982), pp.87-92.
- [18] 細坪 幸男, 加村 修一, 押見 武雄"最近のピストンリング用材料と表面改質皮膜について"マリンエンジニアリング, Vol.44, No.2, (2009), pp. 247-251.
- [19] 黒田 聖治, 渡邊 誠, 溶射サーメット(WC-Co)皮膜の組織と特性, 高温学会誌, Vol.36, No.6, (2010), pp. 254-263.
- [20] 楊功勤, 千田 哲也, 大森 明, 炭化タングステン-コバルト溶射皮膜の摩耗特性に及ぼす炭化粒径の影響, 独立行政法人海上技術安全研究所研究発表会講演集, 1, (2001), pp. 255-258.
- [21] 野間口 慧, 糸魚川 文広, 中村 隆, 早川 伸哉, 北村 順也, 佐藤 和人, WC系サーメット溶射皮膜の摩擦摩耗特性, 日本機械学会年次大会講演論文集, 6, (2010), pp. 427-428
- [22] 清水 隆司, 岩本 勝美, 田中 健太郎, 外山 一雄, 川口 雅弘, 高温下におけるサーメット溶射皮膜の摩耗特性, トライボロジー会議 (2015), pp. 250-253.
- [23] 岡田 亮二, 山田 雅之, WC-NiCr 溶射皮膜の硬さと耐摩耗性に及ぼす熱処理の影響, 日本金属学会誌, Vol.58, No.7, (1994), pp. 763-767.
- [24] Z. H. Masuku, P. A. Olubambi, J. H. Potgieter & B. A. Obadele "Tribological and Corrosion Behavior of HVOF-Sprayed WC-Co-Based Composite Coatings in Simulated Mine Water Environments", Tribology Transactions, Volume 58, Issue 2, (2015), pp. 337-348.
- [25] 日本エネルギー学会, "バイオマスハンドブック第2版", (2011), pp.2-4.
- [26] 新エネルギー財団, "バイオマス技術ハンドブック-導入と事業化のノウハウ-", (2009), pp. 160-174.

### 第3章

- [27] 日本化学会編; 新実験化学講座 界面とコロイド, 丸善, (1993) p. 93.
- [28] 新日本製鉄資料: 「ステンレス鋼技術データ集」 vol. 2.

### 第4章

- [29] Maiko Tokoro, Yusuke Aiyama, Masabumi Masuko, Akihito Suzuki, Hiroataka Ito, Kenji Yamamoto. Improvement of tribological characteristics under water lubrication of DLC-coatings by surface polishing. Wear, Volume 267, Issue 12, 1 December 2009, pp. 2167-2172.
- [30] J.K.Lancaster. A review of the influence of environment humidity and water of

- friction lubrication and wear. *Tribology International*, Volume 23, Issue 6, December 1990, pp. 371–389.
- [31] Wilfried J Bartz. *Lubricants and the environment*. Volume 31, Issues 1–3, January 1998, pp. 35–47.
- [32] Masabumi Masuko, Akihito Suzuki, Yu Sagae, Maiko Tokoro, Kenji Yamamoto. Friction characteristics of inorganic or organic thin coatings on solid surfaces under water lubrication. *Tribology International*, Volume 39, Issue 12, December 2006, pp.1601-1608.
- [33] R.P.C.C. Statuti, P.A. Radi, L.V. Santos, V.J. Trava-Airold. A tribological study of the hybrid lubrication of DLC films with oil and water. *Wear*, Volume 267, Issues 5–8, 15 June 2009, pp. 1208-1213.
- [34] Karin Persson, Rickard Gåhlin. Tribological performance of a DLC coating in combination with water-based lubricants. *Tribology International*, Volume 36, Issue 11, November 2003, pp. 851-855.
- [35] A. Erdemir. The role of hydrogen in tribological properties of diamond-like carbon films. *Surface and Coatings Technology*, Proceedings of the 28th International Conference on Metallurgic Coatings and Thin Films, 146–147 (2001), pp. 292–297.
- [36] M. Kalin, J. Vižintin. Differences in the tribological mechanisms when using non-doped, metal-doped (Ti, WC), and non-metal-doped (Si) diamond-like carbon against steel under boundary lubrication, with and without oil additives. *Thin Solid Films*, 515 (2006), pp. 2734–2747.
- [37] M. Uchidate, H. Liu, A. Iwabuchi, K. Yamamoto. Effects of water environment on tribological properties of DLC rubbed against stainless steel. *Wear*, Volume 263, Issues 7–12, 10 September 2007, pp. 1335-1340.
- [38] Dong-Wook Kim, Kyung-Woong Kim, Effects of sliding velocity and ambient temperature on the friction and wear of a boundary-lubricated, multi-layered DLC coating. *Wear*, Volume 315, Issues 1–2, 15 July 2014, pp.95-102.
- [39] H. Ronkainen, S Varjus, J Koskinen, K Holmberg. Differentiating the tribological performance of hydrogenated and hydrogen-free DLC coatings. *Wear*, Volume 249, Issues 3–4, May 2001, pp. 260-266.
- 第 5 章
- [40] M. Kalin, M. Polajnar. The wetting of steel, DLC coatings, ceramics and polymers with oils and water: The importance and correlations of surface energy, surface tension, contact angle and spreading. *Applied Surface Science*, Volume 293, 28 February 2014, pp.97-108.

- [41] M. Kalin, M. Polajnar. The correlation between the surface energy, the contact angle and the spreading parameter, and their relevance for the wetting behaviour of DLC with lubricating oils. *Tribology International*, Volume 66, October 2013, pp. 225-233.
- [42] Adelina Borruto, Gianni Crivellone, Filippo Marani. Influence of surface wettability on friction and wear tests. *Wear*, Volume 222, Issue 1, November 1998, pp. 57-65.
- [43] Z. Pawlak, W. Urbaniak, A. Oloyede. The relationship between friction and wettability in aqueous environment. *Wear*, Volume 271, Issues 9–10, 29 July 2011, pp. 1745-1749.
- [44] A.C. Fischer-Cripps, P. Karvánková, S. Vepřek. On the measurement of hardness of super-hard coatings, surface and Coatings Technology, Volume 200, Issues 18–19, 8 May 2006, pp. 5645-5654.
- [45] Yu. I. Golovin, Nanoindentation and mechanical properties of solids in submicrovolumes, thin near-surface layers, and films: A Review. *Physics of the Solid State*, 2008, Vol. 50, No. 12, pp. 2205–2236.
- [46] Y. Mabuchi, T. Higuchi, Y. Inagaki, H. Kousaka, N. Umehara, Wear analysis of hydrogen-free diamond-like carbon coatings under a lubricated condition. *Wear*, Volumes 298–299, 15 February 2013, pp. 48-56.
- [47] L.F. Bonetti, G. Capote, L.V. Santos, E.J. Corat, V. J. Trava-Airoldi. Adhesion studies of diamond-like carbon films deposited on Ti6Al4V substrate with a silicon interlayer. *Thin Solid Films*, 515 (2006), pp. 375–379.
- [48] K. Koski, J. Hölsä, J. Ernoult, A. Rouzaud. The connection between sputter cleaning and adhesion of thin solid films. *Surface and Coatings Technology* 80 (1996) pp. 195-199.
- [49] B. Kleinsorge, A. Ilie, M. Chhowalla, W. Fukarek, W.I. Milne, J. Robertson. Electrical and optical properties of boronated tetrahedrally bonded amorphous carbon (ta-C:B). *Diamond and Related Materials*, Volume 7, Issues 2–5, February 1998, pp. 472-476.

## 第 6 章

- [50] Y. Harada. Recent Development of Thermal Spraying Technology and Its Applications. *Bulletin of Japan Institute of Metals*, Vol. 31, pp. 413-421.
- [52] Maria Oksa, Tommi Varis, Kimmo Ruusuvoori, Performance testing of iron based thermally sprayed HVOF coatings in a biomass-fired fluidised bed boiler. *Surface and Coatings Technology*, Volume 251, 25 July 2014, pp. 191-200.
- [53] Knapp JK, Nitta H. Fine-particle slurry wear resistance of selected tungsten carbide

- thermal spray coatings. *Tribology International*, Volume 30, Issue 3, March 1997, pp. 225-234.
- [54] B.K. Kim, G.H. Ha, G.G. Lee, D.W. Lee, Structure and properties of nanophase WC/Co/VC/TaC hardmetal. *Nanostructured Materials*, Volume 9, Issues 1–8, 1997, pp. 233-236.
- [55] 岡田 亮二, 山田 雅之, WC-NiCr 溶射皮膜の硬さと耐摩耗性に及ぼす熱処理の影響, *日本金属学会誌*, Vol.58, No.7,(1994), pp.763-767
- [56] Z. H. Masuku, P. A. Olubambi, J. H. Potgieter & B. A. Obadele "Tribological and Corrosion Behavior of HVOF-Sprayed WC-Co-Based Composite Coatings in Simulated Mine Water Environments", *Tribology Transactions*, Volume 58, Issue 2, (2015), pp.337-348.
- [57] J. Przybyłowicz, J Kusiński, Structure of laser clad tungsten carbide composite coatings. *Journal of Materials Processing Technology*, Volume 109, Issues 1–2, 1 February 2001, pp. 154-160.
- [58] 福本 昌宏, 高村 康雄, 梅本 実, 岡根 功, 溶射皮膜の摩耗特性, *溶接学会論文集*, Vol.8, No.4, pp.450-456.
- [59] J.E. Fernandez, R. Rodriguez, Yinglong Wang, R. Vijande, A. Rincón. Sliding wear of a plasma-sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating. *Wear*, Volumes 181–183, Part 1, February 1995, pp. 417-425.
- [60] K. Jia, T.E. Fischer, Abrasion resistance of nanostructured and conventional cemented carbides, *Wear*, Volume 200, Issues 1–2, 1 December 1996, pp. 206-214.
- [61] 日本溶射協会編, 溶射技術ハンドブック, 新技術開発センター, (1998), pp.137.
- [62] M. Kovaleva, Yu Tyurin, N. Vasilik, O. Kolisnichenko, M. Prozorova, M. Arsenko, M. Yapryntsev, V. Sirota, I. Pavlenko. Effect of processing parameters on the microstructure and properties of WC–10Co–4Cr coatings formed by a new multi-chamber gas-dynamic accelerator. *Ceramics International*, Volume 41, Issue 10, Part B, December 2015, pp. 15067-15074.
- [63] 日本溶射協会編, 溶射技術ハンドブック, 新技術開発センター, (1998), p.490.
- [64] 鎌田 公一, 佐々木 稔明, 高橋 幾久雄, 超硬合金研削層を用いた溶射皮膜の特性, *粉体および粉末冶金*, Volume 46, No.4, (1999), pp. 427-431.
- [65] 和田 哲義, 高速フレイム(HVOF)溶射の現状と課題, *表面技術*, Vol.59, No.8, (2008).
- [66] Panadda Sheppard, Hathaipat Koiprasert, Effect of W dissolution in NiCrBSi–WC and NiBSi–WC arc sprayed coatings on wear behaviors. *Wear*, Volume 317, Issues

- 1–2, 15 September 2014, pp. 194-200.
- [67] 日本溶射協会編, 溶射技術ハンドブック, 新技術開発センター, (1998), p. 259.
- [68] C.L. Yeh, H.J. Wangi, Preparation of tungsten borides by combustion synthesis involving borothermic reduction of  $WO_3$ . *Ceramics International*, Volume 37, Issue 7, September 2011, pp. 2597-2601.
- [69] Bahman Nasiri-Tabrizi, Reza Ebrahimi-Kahrizsangi, Mojtaba Bahrami-Karkevandi, Effect of excess boron oxide on the formation of tungsten boride nanocomposites by mechanically induced self-sustaining reaction. *Ceramics International*, Volume 40, Issue 9, Part A, November 2014, pp.14235-14246.
- [70] 日本工業規格, JIS H 8303, 自溶合金溶射, (2010).
- [71] J.Lira Olivares, I.C.Gtigorescu, Friction and wear behavior of thermally sprayed nichrome-WC coatings, *Surface and coatings Technology*, 33, pp.183-190
- [72] 佐々木信也, “トライボロジーから見た固体表面の機械的特性とその評価技術”, 日本真空協会, Vol.50, No.2, (2007), pp. 96-100.
- [73] P. Suresh Babu, Bikramjit Basu, G. Sundararajan, The influence of erodent hardness on the erosion behavior of detonation sprayed WC-12Co coatings, *Wear*, Volume 270, Issues 11–12, 5 May 2011, pp. 903-913.

## 第7章

- [74] Akira Nakajima, Kazuhito Hashimoto, and Toshiya Watanabe. Recent Studies on Super-Hydrophobic Films. *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* Volume 132, Issue 1, pp. 31-41.
- [75] I.M. Kusoglu, E. Celik, H. Cetinel, I. Ozdemir, O. Demirkurt, K. Onel. Wear behavior of flame-sprayed  $Al_2O_3$ - $TiO_2$  coatings on plain carbon steel substrates, *Surface and Coatings Technology*, Volume 200, Issues 1–4, 1 October 2005, pp. 1173-1177.
- [76] Vinay Pratap Singh, Anjan Sil, R. Jayaganthan. Tribological behavior of plasma sprayed  $Cr_2O_3$ -3% $TiO_2$  coatings. *Wear*, Volume 272, Issue 1, 3 October 2011, pp. 149-158.
- [77] P.L Ko, M.F Robertson. Wear characteristics of electrolytic hard chrome and thermal sprayed WC-10 Co-4 Cr coatings sliding against Al-Ni-bronze in air at 21 °C and at -40 °C. *Wear*, Volume 252, Issues 11–12, July 2002, pp. 880-893.
- [78] Jianghong Gong, Junqiu Wang, Zhenduo Guan. A comparison between Knoop and Vickers hardness of silicon nitride ceramics. *Materials Letters*, Volume 56, Issue 6, November 2002, pp. 941-944.
- [79] M. Kalin, M. Polajnar. The wetting of steel, DLC coatings, ceramics and polymers

with oils and water: The importance and correlations of surface energy, surface tension, contact angle and spreading. *Applied Surface Science*, Volume 293, 28 February 2014, pp. 97-108.

- [80] M. Kalin, M. Polajnar. The correlation between the surface energy, the contact angle and the spreading parameter, and their relevance for the wetting behaviour of DLC with lubricating oils. *Tribology International*, Volume 66, October 2013, pp. 225-233.
- [81] Adelina Borruto, Gianni Crivellone, Filippo Marani. Influence of surface wettability on friction and wear tests. *Wear*, Volume 222, Issue 1, November 1998, pp. 57-65.
- [82] Z. Pawlak, W. Urbaniak, A. Oloyede. The relationship between friction and wettability in aqueous environment. *Wear*, Volume 271, Issues 9–10, 29 July 2011, pp. 1745-1749.
- [83] Vikram Karde, Chinmay Ghoroi. Influence of surface modification on wettability and surface energy characteristics of pharmaceutical excipient powders. *International Journal of Pharmaceutics*, Volume 475, Issues 1–2, 20 November 2014, pp. 351-363.
- [84] Adelina Borruto, Gianni Crivellone, Filippo Marani. Influence of surface wettability on friction and wear tests. *Wear*, Volume 222, Issue 1, November 1998, pp. 57-65.
- [85] K.J. Kubiak, M.C.T. Wilson, T.G. Mathia, Ph. Carval. Wettability versus roughness of engineering surfaces. *Wear*, Volume 271, Issues 3–4, 3 June 2011, pp. 523-528.
- [86] Arash Ghabchi, Sanjay Sampath, Kenneth Holmberg, Tommi Varis. Damage mechanisms and cracking behavior of thermal sprayed WC–CoCr coating under scratch testing. *Wear*, Volume 313, Issues 1–2, 15 May 2014, pp. 97-105.

## 謝辞

本研究を遂行するに当たり、岡山大学大学院 自然科学研究科 産業創成工学専攻 教授 藤井 正浩 先生, 准教授 木之下 博 先生, 助教授 大宮 祐也 先生 には, 熱心なご指導を賜りました。甚深なる謝意を申し述べます。さらに、岡山大学工学部機械工学科機械設計研究室に在籍された大学院生ならびに学部生の方々に心より感謝の意を表します。

岡山大学工学部 技官 萩原 和彦 氏には, 本研究で使用した試験片の作成に御尽力を頂きました。厚く御礼申し上げます。

そして, 本研究で使用した溶射皮膜, DLC 膜, TiN 皮膜および硬質クロムめつきを提供していただいたトーカロ株式会社に低頭して感謝いたします。

最後に, 陰ながら支えてくれた妻宋揚に感謝します。

平成 29 年 3 月  
張 超群