修士論文

DLC への水素添加がもたらす構造変化と 摩擦特性への影響の評価

2020年2月10日提出

指導教員 泉 聡志 教授家

37-186179 淺川 悟大

DLC への水素添加がもたらす構造変化と摩擦特性への影響の評価

学生氏名:淺川 悟大,指導教員名:泉 聡志

Keyword : DLC, Tribology, Molecular Dynamics, Inner displacement, Persson's contact theory

1. 序論

DLC は優れた耐食性や低摩擦性を誇り, 摺動部における動力 損失低減等を目的に, コーティング膜として様々な機械部品に 使用されている.近年は DLC に他原子を添加することで性能 の更なる向上が図られている.特定の環境下では水素添加 DLC が非常に良好な低摩擦性を有することが知られている.しかし 成膜の手法や条件,環境により幅広い特性を持ち,更に摩擦表 面の直接の観察が困難であることから,水素添加による摩擦低 減メカニズムについて最終的な結論には至っていない.本研究 では原子挙動を直接捉えることができる分子動力学を用いて摩 擦低減メカニズム解明のための知見を得ることを目的とする.

2. バルク構造解析

2.1 体積ひずみの負荷

DLC のモデリングには高本ポテンシャル[1]および神田のパ ラメータ[2]を用いる.密度を $\rho = 1.8 \sim 2.4$ [g/cm³]の4ケー ス,水素含有量をH = 0~30%の7ケース設定し、計28ケー スを対象とした.メルトクエンチ法および構造緩和を経て、動 径分布関数や体積弾性率、混成軌道比を基にモデルが適切であ ることを確認した.次に、0.1%および0.2%の体積ひずみを印 加し、構造緩和後の原子位置とひずみ負荷前の原子位置より炭 素原子の変位を算出した.主要な結合状態な以下の4通り【炭 素3個の sp²/炭素2個と水素1個の sp³/炭素 3個と水素1個の sp³] に大別される.



2.2 解析結果







この結果より、水素と結合した sp²混成軌道が変位しやすい 点が確認される.混成軌道の形状より、sp²混成軌道は sp³混成 軌道より自由度が高い.また水素添加で炭素が終端化され、周 囲の原子からの拘束が弱まったと考えられる.また、これらの 差が水素添加に伴う体積弾性率低下をもたらすと考えられる.

3. 接触解析

3.1 解析条件

ここでは DLC-SiC 間の接触解析を行う. 設定した DLC 水素 含有量は 0, 15, 30% である. SiC/SiO₂表面は,表面粗さ RMS=3, 5Å,ハースト数 H=0.7 とし,乱数シード 3 種により モデリングする. 負荷荷重は次の 6 ケースである.

Pressure	Hydrogen ratio: 0%, 15%, 30 % Pressure:100, 300, 500, 700, 900,
DLC SiO. formantication is	Feature of SiC / SiO ₂ - Hurst number: 0.7 - RMS: 3.0, 5.0 Å
SiC Fixing	- Random seed × 3 Boundary: XY - periodic, Z - free Ensemble: NVT (10K)

Fig. 3: Calculation model of DLC-SiC contact analysis.

3.2 真実接触面積 - 結果と理論の比較

真実接触面積は、平衡状態における原子の位置およびファン デルワールス半径より求まる高さデータから接触判定すること で算出される. 次の Fig.4 に RMS=5 の真実接触面積を示す.



Fig. 4: Comparison of real contact area at RMS=5

ここで、Persson の接触理論による真実接触面積 $P(\zeta)$ を次に 示す[3]. *E*, ν , σ_0 はヤング率、ポアソン比、圧縮荷重であ る. ζ は対象とするスケールから決定されるロールオフ波数 q_0 およびカットオフ波数 q_1 を用いて $\zeta = q_1/q_0$ と表される.

$$P(\zeta) = \left\{ 1 + \left[\frac{\pi H}{1 - H} (\zeta^{-2H+2} - 1) \left\{ \frac{q_0 h_0 E}{4(1 - \nu^2)\sigma_0} \right\}^2 \right]^{3/2} \right\}^{-1/3}$$
(1)

次に、系サイズLよりロールオフ波数 $q_0 = 2\pi/L$ を用いて、 最小二乗法で算出値と合致する理論上のカットオフ波数を探索 した.得られたカットオフ波数 q_1 と決定係数 R^2 を次の Table 1 に示す.表中では乱数 seed1~3 の値を同時に示している.

Table 1: The results of least-squares mean applied to real contact area

	決定係数R ²	カットオフ波数q ₁ [10 ⁹ /m]
H=0%	0.895/0.525/0.788	0.81/0.84/0.83
H=15%	0.697/0.593/-0.19	0.80/0.81/0.82
H=30%	-2.43/-0.69/-0.81	0.79/0.85/0.83

決定係数に着目すると, H=0%で良好な一致が見られる一 方, H=30%では大きく外れている. つまり H=0%では定性的に ー致するが水素添加に伴い理論の傾向から離れる可能性が伺える。また、全ケースで理論と合致するカットオフ波数は約1.0[10⁹/m]であるが、原子スケールでは10¹⁰のオーダーを有するとされる[3]. すなわち、理論の傾向と一致する場合でも、定量値では乖離が生じることを示している。

3.3 真実接触面積 - ヤング率低下と凝着の影響

理論値の導出ではバルクモデルの弾性率を使用した.しかし 表面近傍では弾性率が低下し得る.ここではDLCとSiO2双方 の弾性率が0.5倍,0.05倍になると仮定し評価を試みた.ま た,界面で凝着する可能性を踏まえ,接触理論の境界条件を変 えることで,次の凝着あり真実接触面積[3]での評価も試みた.

$$\tilde{P}(\zeta) = \frac{\int_{1}^{\zeta} d\zeta \, \sigma_{c}^{2}(\zeta) \, P'(\zeta)}{2 \int_{1}^{\zeta} d\zeta \, f(\zeta)} + \frac{\int_{1}^{\zeta} d\zeta \, f(\zeta) \, P(\zeta)}{\int_{1}^{\zeta} d\zeta \, f(\zeta)} \tag{2}$$

弾性率低下と凝着を考慮した際に理論上合致するカットオフ波 数q₁[10⁹/m]を次に示す.3種の値は各乱数 seed に対応する.

Table 2: The results of lea	st-squares mean app	lied to real	l contact area

	弹性率 0.5 倍	弹性率 0.05 倍	凝着有り
H=0%	0.84/ 0.92/ 0.89	4.62/23.6/16.9	0.85/0.93/0.90
H=15%	0.84/0.86/0.87	3.50/7.11/8.97	0.83/0.86/0.87
H=30%	0.84/ 0.95/ 0.89	2.99/29.9/14.1	0.83/0.96/0.90

弾性率0.5 倍および凝着有りのカットオフ波数は依然として 約1.0[10⁹/m]の値を持ち,理論上のオーダーと差が確認され た.一方で弾性率の極端な低下を仮定すると,妥当なカットオ フ波数が求まるケースが多々見られる.つまり,表面上の原子 挙動等を含めた弾性率低下を設定することで,原子スケールで も Perssonの接触理論が満たされる可能性を示唆している.

3.4 界面隙間を用いた押し込み量の考察

接触する二面の平均高さが持つ間隔を界面隙間と定義し,エ ネルギーと荷重の関係から,界面隙間が荷重に対して対数依存 性を持つことが導出される.平衡状態における高さデータより 界面隙間を算出し,全ケースにおいて0.96以上の決定係数を持 つ高精度な対数曲線が得られた.次に,界面隙間の差を押し込 み量と定義した上で,(a)二物体が接触する瞬間から100MPa負 荷時の平衡状態に至るまでの押し込み量と,(b) 100MPa負荷 時から1100MPa負荷時までの押し込み量の2種を比較する.



Fig. 5: Comparison of the decrease of interfacial separation at RMS=5 (a)の比較より,水素含有に伴い,接触の瞬間から100MPa負荷時までに大きく押し込まれていることが分かる.一方で(b)より,100MPaから1100MPaまでの押し込み量は減少している. すなわち,水素含有30%のDLCは低荷重域での変形量が大きく,相手材の凹凸に覆い被さるように変形したと考えられる. また,この低荷重域での変形により真実接触面積が荷重との線形を保ちながら面積の正方向にシフトしたと推測される.

4. 摺動解析

4.1 概要

DLC-SiC 接触解析の平衡状態において,DLC 上部に10[m/s] の強制速度を与えることで摺動解析を行った.解析時間は4[ns] である.なお,摺動解析は各ラフネス及び水素含有量に対して 乱数 seed1 の系だけを対象とし,圧縮荷重は300,700,1100MPa の3種を設定した.



以下に RMS=3, H=0% / 30%の 摩擦係 数時間 推移を示す.



Fig. 6: Time course of friction coefficient at RMS=3

続いて、同ケースの真実接触面積の時間推移を示す.



Fig. 7: Time course of real contact area at RMS=3

H=0%の場合は摺動開始直後から定常状態が見られ、荷重の増加 に伴って摩擦係数および真実接触面積の上昇が確認された.また、 摩擦係数は0.20~0.30の間をとり現実の系と定量的な比較が可能で あると考えられる.一方 H=30%では、摩擦係数は時間と共に減少 傾向にあるが、定常状態であるとは言えない.また、荷重 300MPa において摩擦係数の突発的な上昇が5回確認される.周期境界の影響で、特定箇所での凝着及びせん断が生じていると考えられる.

全解析ケースの比較ではラフネスの増大により,摩擦係数が上昇 することが確認された.これは一般的事実と合致する.また,SiO2 が剥がれ,SiCのSi原子およびC原子とDLCのC原子間の結合数 が増す現象も見られた.このDLC-SiC間の相互作用が摩擦係数上 昇に寄与していると考えられる.一方で、グラファイト化等、摩擦 低減メカニズムの1つと目されている現象は確認されなかった.

5. 結論

本研究は、DLC への水素添加が構造変化や摩擦特性に与える影響について調べることを目的とした.最初にバルク構造解析により、H原子がC原子の変位に与える影響を考察した.次にDLC-SiC接触解析では、真実接触面積や界面隙間を算出し、弾性率低下や凝着も踏まえPerssonの理論との比較および考察を行った.最後に摺動解析を行い、水素添加やラフネス、真実接触面積、凝着の影響を考察した.

参考文献

 S. Takamoto *et al*. 東京大学大学院工学系研究科博士論文, 2016
 神田英慈,東京大学大学院工学系研究科修士論文, 2019.
 B.NJ.Persson *et al*. Contact mechanics for randomly rough surfaces, Surface Science Reports, vol.61, 2006, pp.201-227

目次	

1

1	序詞	合		10
	1.1	研究	その背景	11
	1.2	DL	この特性・生成プロセス	13
	1.2.	.1	DLC の特性	13
	1.2.	.2	DLC の生成プロセス	14
	1.3	先行	行研究	16
	1.4	研究	その目的および手法	17
	1.5	本諸	▲文の構成	18
2	解机	斤手治	<u>ج</u>	19
	2.1	分司	-動力学計算の概要	20
	2.2	数值	直計算手法	21
	2.3	原F	- 間ポテンシャル	23
	2.3.	.1	Lennard-Jones ポテンシャル	23
	2.3.	.2	Morse ポテンシャル	23
	2.3.	.3	Stillinger-Weber ポテンシャル	24
	2.3.	.4	Tersoff ポテンシャル	24
	2.3.	.5	EAM ポテンシャル	25
	2.3.	.6	高本ポテンシャル	26
3	摩擦	察,盾	■「「接触の理論式	29
	3.1	摩擦	案の基本法則	30
	3.2	摩莉	毛の基本法則	32
	3.3	表面	面粗さパワースペクトルの定義および計算手法	34
	3.3.	.1	表面粗さパワースペクトルの定義	34
	3.3.	.2	計算手法	34
	3.4	セル	レフアフィンフラクタル性	37
	3.5	Pers	sson の接触理論	39
4	DL	C 計算	算モデルの作成とバルク構造解析	47
	4.1	緒言		48
	4.2	DLO	このモデリング	49
	4.2.	.1	モデリングおよび物性値の検証	49
	4.2.	.2	動径分布関数	51
	4.2.	.3	体積弾性率	52
	4.2.	.4	結合数の比率	53
	4.2.	.5	モデルの評価	55
	4.3	変位	2の比較	56

_				
	4.3.	l	算出方法	56
	4.3.2	2	解析結果	57
	4.3.3	3	結果の評価	60
	4.4	本章	ぎの結論	61
5	接触	朝军材	Ť	62
	5.1	緒言	â	63
	5.2	計算	草条件およびモデリング	64
	5.2.	l	計算条件	64
	5.2.2	2	DLC 表面モデルの作成	65
	5.2.3	3	SiC および SiO ₂ の作成	66
	5.3	解材	行結果-真実接触面積	68
	5.3.	l	算出方法	68
	5.3.2	2	算出結果	68
	5.3.3	3	Perssonの理論との比較	72
	5.3.4	1	表面におけるヤング率変化の影響	79
	5.3.5	5	凝着の影響	82
	5.3.6	5	結果の評価	85
	5.4	解材	行結果-界面隙間	87
	5.4.	l	算出方法 — Persson の理論	87
	5.4.2	2	算出結果と Perssonの理論の比較	88
	5.4.3	3	結果の評価	91
	5.5	真実	ぼ接触面積と界面隙間の統合的な考察	92
	5.6	本章	ぎの結論	94
6	摺動	」解材	Ť	95
	6.1	緒言		96
	6.2	計算	章条件	97
	6.3	計算	┋結果 − 摩擦係数	98
	6.1	計算	◎結果 – 真実接触面積	100
	6.2	計算	章結果 - 結合数の推移	101
	6.2.	1	炭素原子-炭素原子の結合数	101
	6.2.2	2	炭素原子-酸素原子の結合数	102
	6.2.3	3	炭素原子-シリコン原子の結合数	103
	6.3	計算	章結果の評価	104
	6.3.4	1	結果の評価 - 摩擦係数の変化に関する考察	104
	6.3.5	5	結果の評価 – 時間スケールに関する考察	105
	6.4	本章	ぎの結論	106

7	結論	と課題	.107
	7.1	本研究の結論	.108
	7.2	本研究の課題	.109
誹	辞		.110
煑	参文献	۲ ۲	. 111

図目次

Fig. 2-1: Bond-order of the Takamoto potential
Fig. 3-1 : Surface roughness power of spectrum
Fig. 4-1 : DLC bulk models
Fig. 4-2 : RDF of DLC
Fig. 4-3 : Bulk Modulus of 28 cases
Fig. 4-4 : The ratio of sp^2 and sp^3
Fig. 4-5 : Comparison of sp ³ fraction between this work and experimental results
Fig. 4-6 : Two types of sp ²
Fig. 4-7 : Two types of sp ³
Fig. 4-8 : Comparison of average displacements of atoms at $\rho = 1.8 \text{ [g/cm^3]}$
Fig. 4-9 : Comparison of average displacements of atoms at $\rho = 2.0 \text{ [g/cm^3]}$
Fig. 4-10 : Comparison of average displacements of atoms at $\rho = 2.2 \text{ [g/cm^3]}$
Fig. 4-11 : Comparison of average displacements of atoms at $\rho = 2.4 \text{ [g/cm^3]}$
Fig. 5-1 : Calculation model for contact analysis
Fig. 5-2 : DLC bulk models for contact analysis
Fig. 5-3 : SiC and SiO ₂ at seed1
Fig. 5-4 : Countour chart of SiC and SiO ₂ at seed167
Fig. 5-5 : Countour chart of SiC and SiO ₂ at seed2
Fig. 5-6 : Countour chart of SiC and SiO ₂ at seed3
Fig. 5-7 : The way of defining contact area
Fig. 5-8 : Real contact area of RMS=5 and hydrogen fraction=15 %
Fig. 5-9 : Relationship between real contact area and load at H=0%70
Fig. 5-10 : Relationship between real contact area and load at H=15%
Fig. 5-11 : Relationship between real contact area and load at H=30%71
Fig. 5-12 : Relationship between real contact area and load at H=15%71
Fig. 5-13 : Eample of power spectrum of SiC at seed372
Fig. 5-14 : Surface roughness power of spectrum
Fig. 5-15 : Example of theoretical real contact value at seed3 and RMS=375
Fig. 5-16 : The load - real contact area relationship and its approxiamate curve at H=0%76
Fig. 5-17 : The load - real contact area relationship and its approxiamate curve at H=15%77
Fig. 5-18 : The load - real contact area relationship and its approxiamate curve at H=30%78
Fig. 5-19 : The relationship between the rario of Young's modulus and that of contact area at
H=0% / RMS=5 / seed280
Fig. 5-20 : The relationship between the rario of Young's modulus and fitted cut off wavenumber
at H=0% / RMS=5 / seed2

Fig. 5-21 : The change of interfacial energy when two surfaces contact at H=0%
Fig. 5-22 : Comparison of real contact area with/without adhesion at RMS=5 / H=0% / seed1 84
Fig. 5-23 : The definition of interfacial separation
Fig. 5-24 : The interfacial separation between SiC and DLC at H=0% and RMS=389
Fig. 5-25 : The interfacial separation between SiC and DLC at H=15%90 $$
Fig. 5-26 : The interfacial separation between SiC and DLC at H=30%91
Fig. 5-27 : The decrease of interfacial separation at RMS=592
Fig. 6-1 : Calculation model for friction analysis
Fig. 6-2 : Time course of friction coefficient at RMS=398
Fig. 6-3 : Time-averaged friction coefficient at RMS=398
Fig. 6-4 : Time course of friction coefficient at RMS=599
Fig. 6-5 : Time-averaged friction coefficient at RMS=599
Fig. 6-6 : Time course of real contact area at RMS=3100
Fig. 6-7 : Time course of real contact area at RMS=5100
Fig. 6-8 : Time course of the number of atomic bonds (C of DLC and C of SiC) at RMS=3 101
Fig. 6-9 : Time course of the number of atomic bonds (C of DLC and C of SiC) at RMS=5 101
Fig. 6-10 : Time course of the number of atomic bonds (C of DLC and O of SiC) at RMS=3 102
Fig. 6-11 : Time course of the number of atomic bonds (C of DLC and O of SiC) at RMS=5 102
Fig. 6-12 : Time course of the number of atomic bonds (C of DLC and Si of SiC) at RMS=3103
Fig. 6-13 : Time course of the number of atomic bonds (C of DLC and Si of SiC) at RMS=5103

表目次

Table 1-1 : Classification of DLC
Table 4-1 : Bulk moduls DLC measured by ab initio calculations and experiment
Table 5-1 : Simulation conditions for contact analysis 64
Table 5-2 : Physical property values used to calculate theoretical real contact area74
Table 5-3 : Results of least-squares mean applied to real contact area at H=0%76
Table 5-4 : Results of least-squares mean applied to real contact area at H=15%77
Table 5-5 : Results of least-squares mean applied to real contact area at H=30%78
Table 5-6 : Results of least-squares mean applied to real contact area on the assumption of
decreasing Young's modulus81
Table 5-7 : Cutoff wavenumber calculated by the least-squares mean on the assumption of
adhesion
Table 5-8 : Results of least-squares mean applied to interfacial separation at H=0%89
Table 5-9 : Results of least-squares mean applied to interfacial separation at H=15%90
Table 5-10 : Results of least-squares mean applied to interfacial separation at H=30%91
Table 6-1 : Simulation conditions for contact analysis

1	序論	

1 序論

1.1 研究の背景

近年の世界的な環境意識への高まりを受け、省エネルギー等の環境負荷低減の取り組み があらゆる分野で行われている.とりわけ顕著な例がエネルギー業界や自動車業界であろ う. エネルギー業界ではクリーンエネルギーの普及が促進され、変革の波が押し寄せている. 全世界のクリーンエネルギー業界は平均年間成長率 20%以上というペースで成長を続け、 関連技術の水準も力強く向上し続けている. 自動車業界を始めとした製造業では, 主燃料の 根本的な転換に留まらず, 機械部品の高効率化が至上の課題として位置づけられている. 自 動車の内燃機関に対する厳しい環境規制が各地で見られ、一層の高効率化が求められるの は世界的潮流である.内燃機関ではガソリンやディーゼルといった燃料が持つ化学エネル ギーが熱エネルギーに変換され, 次いで機械エネルギーに変換される. 内燃機関が発生させ るエネルギーの内、自動車の動力となるのは 20~40%に留まり、それ以外は損失となる.エ ネルギー損失は主に「冷却損失」,「排気損失」,「機械摩擦損失」の3種類に大別される.冷 却損失は膨張行程中にガスが冷却されることにより生じる損失であり、表面処理や材質の 改良, 構造の改善等で損失低減に取り組まれている. 排気損失は排気ガスと共に失う熱エネ ルギーの損失であり、その一部を回収するための構造としてターボがある. 機械摩擦損失は 変速機やブレーキ等で生じる摩擦によるエネルギー損失である.摩擦損失の 40~50%が内燃 機関における摺動部や駆動系で発生するため、これらの摩擦損失低減が技術的課題として 挙げられる.

表面改質処理やコーティングと呼ばれる技術は、耐摩耗性、耐久性、防汚性、離型性の向上、摩擦の低減等を目的として適用範囲が年々拡大している.これらは電気的、磁気的、熱的、光学的、機械的、化学的等の特殊な機能を物質表面に付与することで、付加価値を上げる重要な要素となっている。上記の摩擦損失に起因する課題に対して、摩擦低減を目的に DLC コーティングが頻繁に使用される.DLC コーティングは優れた低摩擦性や耐食性、耐 摩耗性を有しており、様々な機械部品や工具に適用されている.なお、DLC とは Diamond-Like Carbon の略称であり、炭化水素もしくは炭素の同素体から成るアモルファス硬質膜で ある.Transparency Market Research の統計によると DLC 市場の約 67%が自動車部品に使用 されており、更に市場全体は年率 6%程度で拡大している.自動車部品に対する特徴的な適 用例が、エンジンのカムフォロワへの適用である.DOHC エンジンのカム吸排気バルブを 押す重要な摺動部において DLC が使用されていることは注目に値する.更にロータリーエ ンジンの部品にも DLC が使用されている.

上記のように多用されている DLC は、構成する炭素の混成軌道の割合や水素含有の有無 が性質に影響を与える.とりわけ、水素の添加により機械的特性や摩擦特性および摩耗特性 の変化に大きな変化が見られるが、そのメカニズムは詳細に知られていない. DLC が炭素 主体のアモルファス構造で構成されているため解析的な評価が容易でないことが理由とし て挙げられる.また,摺動中の摩擦面を実験的に直接観察することが困難である点も理由で ある.そのため,摺動に伴う原子の挙動を直接捉えられる分子動力学等のアプローチが有用 であると考えられる.

1.2 DLC の特性・生成プロセス

1.2.1 **DLC の特性**

前述の通り、DLC は炭化水素もしくは炭素の同素体から成る三次元構造のアモルファス 硬質膜であり、気相合成により生成される.DLC の特徴として、三次元構造を有する点、 共有結合を持つ点、アモルファス構造である点の3点が挙げられる.三次元構造は気相合成 法に起因し、高硬度特性に寄与している他、酸素分子等の透過を阻害するといったガスバリ ア性をもたらす.炭素原子同士の共有結合は金属との相互作用が少ないため、DLC は金属 に対する耐凝着性があり、優れた摺動特性が見られる.また、ダイヤモンドと異なりアモル ファス構造は結晶構造や粒界を持たないため劈開性は見られず、更に平滑な表面が得られ る.一方で、これらの利点は実用上の課題とも密接に関係している.例として、アモルファ ス構造により結合が歪み、圧縮の内部応力が生じるという現象が見られる.これが剥離要因 となり、DLC の厚膜化が困難となる.また、金属に対する耐凝着性により基材との密着性 が損なわれる.

DLC は成膜条件やプロセスにより特性が大きく異なる.使用される原料により、大きく 2 種類に分類される.1 つ目がグラファイト等を原料とする DLC であり、水素を含有しな いため水素フリーDLC と呼ばれる.水素フリーDLC は真空アーク蒸着法やスパッタリング に代表される PVD 法により生成される.生成法については次章で詳細に述べる.分類の2 つ目が、ベンゼンやアセチレン等の炭化水素を原料とする DLC であり、水素を含有するた めに水素含有 DLC と呼ばれる.水素含有 DLC の生成には主にプラズマ CVD 法が使用され る.一般的に、水素を比較的多く含む DLC は超高温真空中で極端に低い摩擦係数を示すこ とが報告されている.一方で、機械部品や自動車部品で見られる潤滑油を有する環境下では、 DLC に含まれる水素量が少ないほど摩擦係数が下がる傾向が確認されている.

DLC 生成時に照射されるイオンの照射量やエネルギーが、成膜に大きな影響を与える. これらの生成法とその特性に基づき DLC の種類を細分化すると、4 種類に分類される.1つ 目が ta-C(Tetrahedral Amorphous Carbon)であり、高硬度の水素フリーDLC である. Ta-C は 100% 近いイオン照射が可能な真空アーク蒸着法で生成される.2 つ目が a-C(Amorphous Carbon)であり、低硬度の水素フリーDLC である.a-C はイオン照射量の少ないスパッタリ ング法により生成される.3 つ目が a-C:H(Hydrogenated Amorphous Carbon)であり、水素含有 DLC である.a-C:H はプラズマ CVD 法により生成される.4 つ目が ta-C:H(Hydrogenated Tetrahedral Amorphous Carbon)であり、比較的高硬度の水素含有 DLC である. なお、成膜プ ロセスと膜種の関連はやや曖昧であり、必ずしも対応関係にあるわけではない.例として、 照射エネルギーの制御や炭化水素ガス系の使用により、真空アーク蒸着法においても a-C や a-C:H の生成が可能となる.また、一般的に ta-C, a-C, ta-C:H, a-C:H を総称して DLC と呼 ぶが,炭素及び水素以外の原子を含有させた広義の DLC も存在する.ケイ素やタングステン,窒素,フッ素等の原子が,耐熱性や膜硬度,化学的反応性といった特性を制御する目的で添加される.以下に,DLC の主な分類とその特性について記す.

	ta-C	a-C	ta-C:H	a-C:H
特徴	高硬度	低硬度	高硬度	低硬度
硬度[GPa]	60~70	15~20	20~30	
密度[g/cm3]	<2.8	1.8~2.4	1.8~2.4	
水素量[%]	<1~2	<1~2	15~30	
耐熱性[℃]	500~600	300~400	300~400	
一般的な成膜法	真空アーク蒸着	スパッタリング	プラズマ CVD	

Table 1-1 : Classification of DLC

1.2.2 **DLC の生成プロセス**

DLC の生成にあたり、主に以下の手法が用いられる.

■真空アーク蒸着法 [1]

一般に、蒸発系の手法では薄膜物質を加熱することで蒸発させ、蒸発温度以下に保たれた 基板表面で凝結および固化させる.真空アーク蒸着法は、真空中においてアーク放電を利用 することで炭素原子から DLC を生成する.真空におけるアーク放電は、陰極のみ活性であ り、陽極は不活性となる.陰極点は高温となり、大量の熱電子が同時に放出される.陰極材 料である黒鉛はこの熱電子によってイオン化されるが、その際に陰極点近傍で電気的にポ テンシャルハンプを形成する.そのハンプの傾きがイオンを加速させ、高エネルギーをもた らす.そのため真空アーク蒸着法は、高エネルギーイオンが必要な ta-C:H の生成に優れて いると言える.

■スパッタリング法 [2]

スパッタリング法では、真空チャンバー内に蒸着源と基材を設け、内部に不活性ガスを導入する. 負電圧を蒸着源に印加するとグロー放電が発生するため、不活性ガスはイオン化される. ここで生じたイオンが蒸着源の炭素原子を叩き出し、基材に付着させる. 材料自体を蒸発させる真空アーク蒸着法とは異なり、スパッタリング法ではガスを通じて生成するため、高融点の金属材料にも適用が容易である.

■プラズマ CVD 法 [3]

プラズマ CVD は、ガスをプラズマ化して成膜する手法である.先ず、アセチレン等の材

料ガスに電離電圧以上のエネルギーを有する電子を衝突させ、化学的に活性なラジカルや イオンが生成される.これら粒子は拡散することで空間電荷層に達し、中性であるラジカル は速度変化を見せない一方で、イオンは基盤に向かって加速する.基板表面上でラジカルや イオンは表面拡散、吸着、表面反応のプロセスを経て薄膜が形成される.

1.3 先行研究

DLC の成膜プロセスや物理的・化学的特性に関する研究は,実験及び数値シミュレーションの両分野で積極的に進められている.

DLC 表面のトライボロジー的性質や機械特性を扱う研究が広く行われ、様々な実験報告 がなされている. Mohrbacherin [4]による研究では、酸化アルミニウム-DLC 間の摩擦を対 象とし、垂直抗力が増加すると摩擦係数が低減する現象が見られた. 更に、DLC は高荷重 負荷時に黒鉛化する傾向があり、摩擦性能の向上に寄与する可能性が示された. Wang [5]と Wu [6]は実験的に摩擦メカニズムの解明を試み、アルミニウム原子およびチタン原子が DLC の機械的特性の改善に寄与することを示した. Liu [7]による a:C-H の表面解析では、接触相 手材との真実接触部における水素原子の離脱、更に離脱箇所付近でのグラファイト化が見 られた. これにより摩擦低減が生じるとしている. また、Erdemir [8]は無潤滑下の DLC 摩 擦試験において、相手材の表面の観察を行い、表面に炭素が移着し黒鉛化することを確認し た. 潤滑下においても Vengudusamy [9]が同様の現象を示した.

摩擦環境のみならず, DLC 膜への添加剤による摩擦特性の差異も多々報告されている. Ronkainen [10]の報告では, ta-C は a-C:H と比較し, 潤滑下における摩擦係数は低いものの 無潤滑下では摩擦係数が高くなる.また,森 [11]は潤滑下で a-C:H/Si の摩擦特性を評価し, 潤滑油の水酸基が DLC 表面の Si に結合することを示した.これにより潤滑油中の水分が水 素結合し,低摩擦がもたらされると報告している.近年は,エンジン内等の潤滑下における DLC の使用が増加しており,添加剤の影響や潤滑油の種類による摩擦特性の差異に着目し た実験的研究の意義は益々大きくなっていると言える.

一般的に,実験に基づく研究においては DLC 成膜の手法や条件,摩擦環境等の多くの要 因が絡み合い,表面粗さや硬度の諸特性,更には得られるデータに差異が見受けられる.そ れゆえ,実験結果の解釈が多岐に及んでいる.一方で,実験的研究のみならず,論理的アプ ローチからも摩擦特性に関する指標の確立を目指す動きが見られる.第一原理計算や分子 動力学シミュレーション等に基づく解析的な研究が盛んに行われているのは,そのためで ある.例として,Kelires [12]はモンテカルロ法を用いて a-C 構造のモデリングを試みた. Jager [13]はイオン堆積法を用いてモデリングを行っている.また,Marks [14]は密度汎関数 法や分子動力学で異なるポテンシャルを用いることで DLC モデルを評価した.また熊谷は DLC にシリコン原子を添加した際の内部変位に着目し,その影響を考察した.このように 炭素のみのアモルファス構造の評価や主要添加物の影響は数多くなされている.

次に, Persson の理論の解析的検証について述べる. Persson らは MD 計算結果と理論が概 ね一致することを示した [15]. しかし, MD 計算に際して対象の系や各種パラメータの設定 は簡略化されており, 更なる議論の余地があると言える.

1.4 研究の目的および手法

本研究は、分子動力学計算を用いて、DLC への水素添加がもたらすバルク構造変化や摩 耗特性への影響を調べることを目的にする.原子レベルで接触面、また、Perssonの接触理 論をはじめ、ミクロスケールを表現する理論を基に、理論面からの考察を試みる.水素添加 による特性変化の傾向やそのメカニズムを示すことが出来ると、コーティング技術の最適 化等の指針を改善することが出来ると考えられる.

1.5 本論文の構成

本論文の構成を以下に示す.

第1章「序論」

本研究の背景,DLC について,関連研究,および研究目的を述べた.

第2章「解析手法」

本研究で用いる計算手法である,分子動力学計算について述べる.また,使用するポテン シャル関数について詳細に説明する.

第3章「摩擦,摩耗,接触の理論式」

本研究で着目する摩擦・摩耗について述べる.また,表面粗さを記述するためのパワースペクトルや Perssonの接触理論も記す.

第4章「DLC計算モデルの作成とバルク構造解析」

DLCの計算モデルを作成し、水素添加がもたらすバルク構造の変化を考察する.

第5章「接触解析」

計算モデルに対して接触解析を行い,解析結果と接触理論の比較より,モデルの評価およびその特性について考察を行う.

第6章「摺動解析」

接触解析を踏まえて摺動解析を行い,水素添加が及ぼす摩擦特性への影響について考察 を行う.

第7章「結論と課題」

本研究で得られた結論及び課題について述べる.

2 解析手法

2.1 分子動力学計算の概要

分子動力学法(MD: Molecular Dynamics)とは、原子や分子の運動を扱う計算機シミュレ ーション手法の1つで、計算機上の仮想的環境に原子・分子を配置し、ニュートンの運動方 程式を適用することで系の時間発展を計算する.原子及び分子は相互作用により複雑な振 る舞いを見せるが、相互作用を支配するのは電子状態である.しかし電子は原子と比較し時 間スケールや空間スケールが大きく異なる上、量子力学的効果を考慮し波動関数の空間分 布について解く必要がある.そこで分子動力学では、電子状態に基づく相互作用を古典的力 場に落とし込んだ関数を適用することで原子の挙動を計算し、動的反応や種々の物性、原子 構造などを算出する.

運動方程式を数値的に解くためには,初期状態や境界条件等の設定や方程式の離散化が 必要である.また,仮想的な計算モデルをより現実に近づけるために,周期境界や温度およ び圧力の制御等の設定が重要となる.分子動力学計算の具体的なアルゴリズムは以下の通 りである.

1. 原子の初期配置や電荷,速度,並びに系の境界条件等の初期条件を設定する.

2. Book-keeping 法を用いて,原子間力を計算する原子対を特定する.

3. 相互作用を表現するポテンシャルにより、各原子間力を計算する.

4. 系の環境設定に応じて、温度や圧力の制御など追加の計算を行う.

5. 離散化方程式に基づき微小時間 Δt 後の座標及び速度を算出し, 原子位置を更新する.

6. 必要時間が経過するまで2からの再計算を繰り返す

上記の計算途中で,必要に応じて各種物性値の算出やマルチプロセス並列化のための空間分割等の処理が行われる.

分子動力学計算では各原子間の相互作用を計算するため、原子による現実スケールのモ デル化は計算機の性能上非常に困難である.そのため、一般的に周期境界条件が設定される. 計算機での扱いが可能なスケールのセルを設け、周期境界を設定することでセルが無限に 続く系として近似が可能となる.例として、バルクをモデリングする際には全方位への周期 境界条件の設定が適切である.一方で表面のモデリング時には、表面に垂直な方向へは自由 境界を設け、表面内の2方向には周期境界を設定するとよい.周期境界条件ではセルの周囲 に仮想的なコピーを用意し、境界をまたいで原子間の相互作用を計算する.また、境界は内 部と同様の空間として扱われ、原子の状態やエネルギー等を保存するため、物理的矛盾は非 常に少ない.しかし力の伝播距離を長く設定すると、周期境界条件による繰り返しの影響が 出る場合がある.そのため、伝播距離に対する計算セルの大きさには十分注意を払う必要が ある.

2.2 数值計算手法

分子動力学は、ニュートン運動方程式を用いて数値計算を行う.ニュートン運動方程式は 物体運動の時間推移を表現し、

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = F(t) \tag{2-1}$$

という形の時間に対する二回微分方程式で記述される.計算機上では数値的に解くため,方 程式を離散化する必要がある.上記の二回微分方程式は,

$$\frac{dx}{dt} = f(x,t) \tag{2-2}$$

のように一般の正規形微分方程式として表現できるため,数値積分法が適用可能である. 最も簡単な手法は陽的オイラー法である.これは各時点での微分値に基づき,次の時間ステ ップまでを線形に近似する手法である.

$$x_{t+\Delta t} = x_t + \Delta t f(x_t, t)$$
(2-3)

このオイラー法は単純であるが計算誤差が大きいため、実用上使用されることは少ない.

時間ステップ間を高次多項式で補間する方法が存在し、代表的な例として 2 次関数で補 間するホイン法、4 次関数で補間するルンゲ・クッタ法がある.

陽的ルンゲ・クッタ法では以下の4つのパラメータを導入し、1ステップの間に4回の計算を行う.

$$k_{1} = \Delta t f(x_{t}, t)$$

$$k_{2} = \Delta t f(x_{t} + 0.5k_{1}, t + 0.5\Delta t)$$

$$k_{3} = \Delta t f(x_{t} + 0.5k_{2}, t + 0.5\Delta t)$$

$$k_{4} = \Delta t f(x_{t} + k_{3}, t + \Delta t)$$

$$x_{t+\Delta t} = x_{t} + \frac{1}{6}(k_{1} + 2k_{2} + 2k_{3} + k_{4})$$

ルンゲ・クッタ法は計算精度が良好なため様々な数値計算に使用される.しかし1ステップ に対して 4 回の計算が必要な点や,長時間の計算時に集積する打切り誤差によりエネルギ ーの求解が不安定になる点が弱点として挙げられ,ルンゲ・クッタ法が分子動力学計算に使 用されることは少ない.

分子動力学計算で頻繁に使用される数値計算法は速度ベルレ法である.速度ベルレ法は ベルレのアルゴリズムと等価であり、次のように導かれる.

時刻 $t + \Delta t$ での位置を $r(t + \Delta t)$ としてテイラー展開すると,

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t \, \frac{dr(t)}{dt} + \frac{\Delta t^2}{2} \frac{d^2 r(t)}{dt^2} + \dots$$
 (2-4)

ニュートンの運動方程式を用いると,

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t v(t) + \frac{\Delta t^2}{2} \frac{F(t)}{m} + O(\Delta t^3)$$
(2-5)

同様に時刻 $t - \Delta t$ での位置 $r(t - \Delta t)$ は,

$$r(t - \Delta t) = r(t) - \Delta t \, v(t) + \frac{\Delta t^2}{2} \, \frac{F(t)}{m} + O(\Delta t^3)$$
(2-6)

これら2式を使用し、更に At4 以上の項を無視すると、

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + \Delta t^2 \frac{F(t)}{m}$$
(2-7)

$$v(t) = \frac{1}{2\Delta t} \{ r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t) \}$$
(2-8)

これはベルレ法と呼ばれる.しかしベルレ法より得られる位置および速度は時間がずれ ているため、以下のように変形する.

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t v(t) + \frac{\Delta t^2}{2m} F(t)$$
(2-9)

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{\Delta t}{2m} \{F(t) + F(t + \Delta t)\}$$
(2-10)

速度ベルレ法の計算誤差は O(At4)程度であり、長時間の計算を経てもエネルギーが変動 しない点が特徴である.ニュートンの運動方程式をハミルトン形式で表現する際、物体の運 動は位相空間上で体積を保つ性質を持つ.速度ベルレ法はシンプレクティック積分法と呼 ばれ、位相空間で体積を保存する.長時間の計算後に誤差が積もらないのは、そのためであ る.なお、数値計算上の有効桁数は有限であるため、計算過程で僅かな誤差は生じうる.

2.3 原子間ポテンシャル

分子動力学では各原子に作用する力を基に運動方程式を計算する.この際,適用する力は 原子間ポテンシャルによって算出される.本来,原子間力は電子状態に支配されるが,分子 動力学では解析関数を導入することで近似的にエネルギーや力を表現,計算する.分子動力 学の普及に伴い,数多くのポテンシャルが開発されている.また,既存のポテンシャルをベ ースに新たな原子を追加およびフィッティングすることで,適用可能な系が拡大されてい る.一方で,あらゆる事象に対応できるポテンシャルは存在しないため,材料の特性や対象 とする現象に合わせて適切なポテンシャルを選定することが必要である.

ここでは固体系の代表的なポテンシャルについて記す.また,本研究で用いる高本ポテンシャルについては Wolf の方法や電荷移動等を含めて詳細に述べる.

2.3.1 Lennard-Jones ポテンシャル

Lennard-Jones ポテンシャルは、双極子間の引力相互作用、すなわちファンデルワールス 力を模擬したポテンシャルであり、2原子間の距離が近いときは斥力、遠い時は引力となる. また、距離が十分離れると力は作用しなくなる. アルゴンなどの閉殻な電子構造をもつ希ガ スに対して良好な適性を持つ. Lennard-Jones ポテンシャルは見かけの分子径 σ およびポテ ンシャルの谷の深さ ϵ を用いて、以下の式で表現される.

$$\varphi(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right\}$$
(2-11)

Lennard-Jones ポテンシャルに代表される2原子間の距離に依存するポテンシャルを,2体 ポテンシャルと呼ぶ.2体ポテンシャルは計算負荷の少なさが特徴であるが,弾性定数等の 物性値は正しく表現できない.また結晶構造に用いる場合は,fcc構造のような密な構造に 限られ,bcc構造やダイヤモンド構造への適用は不可能である.これは,配位数等の多体効 果が含まれていないことに起因する.

2.3.2 Morse ポテンシャル

Morse ポテンシャルは 2 体ポテンシャルの 1 種であり、金属等に応用されている. $r = r_0$ において結合エネルギー $\varphi(r) = -D$ となるように、以下の式で記述される.

$$\varphi(r) = D[exp\{-2\alpha(r-r_0)\} - 2exp\{-\alpha(r-r_0)\}]$$
(2-12)

第一項は短距離での斥力を表し,第二項は長距離での引力を意味する.また指数関数の形が 電子状態とよく合うため,このポテンシャルを使用した原子間振動モデルは精度が優れた 近似となり,振動の非調和性等の理論的説明にも繋がる.

2.3.3 Stillinger-Weber ポテンシャル

炭素やシリコンは共有結合時に sp² 混成軌道や sp³ 混成軌道をとる.これにより,強い方 向性を伴う結合を有する.またグラファイト構造では配位数が 3,ダイヤモンド構造では配 位数が 4 となり,単純な 2 体ポテンシャルではこれらの構造を表現できない.そのため,結 合角や配位数効果といった多体効果を取り入れることを目的に多体ポテンシャルが開発さ れた.多体ポテンシャルは,結合長 $r^{\alpha\beta}$ に依存する 2 体ポテンシャル,結合長 $r^{\alpha\beta}$, $r^{\alpha\gamma}$ 及 び結合角 θ^{α} に依存する 3 体ポテンシャルの和で表され,二面角も計算した 4 体ポテンシャ ルまで盛り込むポテンシャルも存在する.

Stillinger-Weber ポテンシャルは角度依存の3体ポテンシャルまで考慮されており、次の式で表される.

$$E = \sum_{\alpha < \beta} f_c(r^{\alpha\beta}) \{ A(r^{\alpha\beta})^{\lambda A} - B(r^{\alpha\beta})^{\lambda B} \}$$

+
$$\sum_{\alpha, \beta < \gamma} a \{ [f_c(r^{\alpha\beta})]^p [f_c(r^{\beta\gamma})]^p (h + \cos\theta^{\alpha})^2 \}$$
(2-13)

第一項が2体項,第二項が3体項に対応しており, $f_c(r)$ はカットオフ関数を意味する. 3体項の角度依存項, すなわち($h + cos \theta^{\alpha}$)²においてh = 1/3と定義され,ダイヤモンド構造の結合角 $\theta^{\alpha} = 109.47^{\circ}$ で3体項がゼロとなる.これは,Stilliinger-Weber ポテンシャルはダイヤモンド構造で最安定となることを意味する.関数内の各パラメータはシリコンの格子定数,融点,凝集エネルギー等を基に合わせこまれている.それゆえStilliinger-Weber ポテンシャルは、シリコンの転位の生成および移動,エピタキシャル成長といった幅広い用途で利用されている.しかしsp³結合を再現するように合わせこまれているため,sp²結合の記述はできない.

2.3.4 **Tersoff** ポテンシャル

Tersoff ポテンシャルは多体ポテンシャルの一種であり, Stillinger-Weber ポテンシャル同様に共有結合を再現する. Stillinger-Weber ポテンシャルが sp³結合のみに対応するという問題を解決するために, ボンドオーダーが導入されている. 以下に, そのポテンシャル関数系を示す.

$$E = \sum_{\alpha < \beta} f_c(r^{\alpha\beta}) \{ A^{\alpha\beta} exp(-\lambda_A r^{\alpha\beta}) - b^{\alpha\beta} B^{\alpha\beta} exp(-\lambda_B r^{\alpha\beta}) \}$$
(2-14)

Tersoff ポテンシャルのボンドオーダーb^{αβ}には結合数依存性や角度依存性が盛り込まれて おり,周囲の環境に応じて結合力が変化する.周囲の配位数が増えると結合を作るための十 分な価電子が無くなるため,電子が非局在化して結合間で共鳴し,結果的に結合が弱まると いう効果を表現できる.このように結合力が変化するポテンシャルは,経験的ボンドオーダ ーポテンシャル(Empirical Bond Order Potential: EBOP)と呼ばれる.なおボンドオーダーは局 所状態密度の二次モーメント近似によって導かれる.

以下にボンドオーダー $b^{\alpha\beta}$ の詳細およびカットオフ関数 $f_c(r^{\alpha\beta})$ を記す.

$$b^{\alpha\beta} = \left(1 + \left(\zeta^{\alpha\beta}\right)^{\eta}\right)^{-\delta} \tag{2-15}$$

$$\zeta^{\alpha\beta} = \sum_{\gamma \neq \alpha, \beta} f_c^{\alpha\gamma}(r^{\alpha\gamma})g(\theta) \exp(p(r^{\alpha\beta} - r^{\alpha\gamma})^q)$$
(2-16)

$$g(\theta) = a \left(1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos \theta)^2} \right)$$
(2-17)

$$f_{c}(r^{\alpha\beta}) = \begin{cases} 1 & \left(r^{\alpha\beta} \leq R_{1}^{\alpha\beta}\right) \\ \frac{1}{2} \left[1 + \cos\left(\frac{\pi(r^{\alpha\beta} - R_{1}^{\alpha\beta})}{R_{2}^{\alpha\beta} - R_{1}^{\alpha\beta}}\right)\right] & \left(R_{1}^{\alpha\beta} < r^{\alpha\beta} < R_{2}^{\alpha\beta}\right) & (2-18) \\ 0 & \left(R_{2}^{\alpha\beta} \leq r\right) \end{cases}$$

角度依存項 $g(\theta)$ の効果は比較的大きく、グラファイト構造やダイヤモンド構造が安定となる特徴に寄与している.結合長依存項 $\exp(p(r^{\alpha\beta} - r^{\alpha\gamma})^{q})$ は結合の切り替わりが頻繁に生じるアモルファス構造において重要な役割を担っている.

Tersoff ポテンシャルは多形態の凝集エネルギーや格子定数を良好に再現しているため, 固相エピタキシャル成長,インプランテーション,スパッタリングや圧力による相変態など に応用されている.また,新たな原子の合わせ込みにより幅広い拡張が行われている.一方 で,表面や界面における弾性定数の定量的な評価が困難である点や,ダイヤモンド構造の弾 性定数と融点が実験値からの乖離を見せる点が問題として挙げられる [16].

2.3.5 EAM ポテンシャル

EAM ポテンシャルの EAM は Embedded Atom Method の略称であり, 埋め込み原子法と訳 される.以下の式で表される EAM ポテンシャルは, 金属結合の表現でよく用いられる多体 ポテンシャルの1つである.

$$E = \sum_{\alpha < \beta} V(r^{\alpha\beta}) - \sum_{\alpha} F(\bar{\rho}^{\alpha})$$
(2-19)

$$\bar{\rho}^{\alpha} = \sum_{\beta \neq \alpha} \rho(r^{\alpha\beta}) \tag{2-20}$$

第一項は二体ポテンシャルであり斥力の表現を担い,第二項が埋め込みエネルギーを意味 する. *p^α* は原子αの背景電子密度,すなわち周囲に存在する原子の距離により決定される 電子密度の和を表し,配位数と密接な関係がある.この背景電子密度により,二体項では表 現できない配位数によるエネルギー変化等が表現可能となる.このポテンシャルは,二体項, 電子密度,埋め込み関数の3種の関数形状を持つため,定義次第で様々な EAM 型ポテンシ ャルが提案されている.また関数形状の改良に留まらず,スクリーニング関数や角度項が導入された MEAM ポテンシャルや,二元系への柔軟な対応を可能にした GEAM ポテンシャルも開発・利用されている.

原子間結合に着目し近似を行うと,結合力は配位数 σ に対して $\sigma^{-1/2}$ に比例する.同時に, 周囲に σ 個の原子が存在するため,結合のエネルギーは $\sigma^{1/2}$ に比例する.よって,エネルギ ーを $F(\rho) = A\rho^{1/2}$,背景電子密度を $\rho(r^{\alpha\beta}) = exp(-ar^{\alpha\beta})$ とおくと,

$$F(\rho) = A \left\{ \sum_{\alpha \neq \beta} exp(-ar^{\alpha\beta}) \right\}^{1/2}$$
$$= A \sum_{\alpha \neq \beta} \left[exp(-ar^{\alpha\beta}) \left\{ \sum_{\alpha \neq \gamma} exp(-ar^{\alpha\gamma}) \right\}^{-1/2} \right] \qquad (2-21)$$
$$= \sum_{\alpha \neq \beta} \left[Aexp(-ar^{\alpha\beta}/2) \left\{ 1 + \sum_{\gamma \neq \alpha,\beta} exp(r^{\alpha\beta} - r^{\alpha\gamma}) \right\}^{-1/2} \right]$$

と変形される.一方で Tersoff ポテンシャルにおいて,カットオフ関数を省略し,角度依存 項を*g*(*θ*) = 1 と固定する.以上の仮定を踏まえ共有結合項を式変形すると,上記の式と等価 となる.これより, EAM ポテンシャルと Tersoff ポテンシャルが非常に深い関係を持つこと が分かる.

2.3.6 **高本ポテンシャル**

高本ポテンシャルは,熊谷の提案した Hybrid Tersoff 関数系 [17]を発展させたポテンシャルである. Hybrid Tersoff 関数系は Tersoff ポテンシャルの共有結合項に,電荷の偏りによる結合の弱まりを表現する効果を持たせている.以下に高本ポテンシャルの関数形を示す.

$$E = \sum_{i} \phi_{i}^{Self}(q_{i}) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} [\phi_{ij}^{Ion}(r_{ij}, q_{i}, q_{j}) + \phi_{ij}^{Rep}(r_{ij}) + \phi_{ij}^{Cov}(r_{ij}, q_{i})] \quad (2-22)$$

$$\phi_i^{Self} = \chi q_i + \frac{1}{2} \left[J - 2 \frac{\operatorname{erfc}(R_c \alpha)}{2R_c} - \frac{1}{2(R_c^3 + \gamma^{-3})^{\frac{1}{3}}} + \frac{1}{2R_c} - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \right] q_i^2 \qquad (2-23)$$

$$\phi_{ij}^{ion} = \frac{eq_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{\left(r_{ij}^3 + \gamma^{-3}\right)^{\frac{1}{3}}} - \frac{1}{r_{ij}} + \frac{\operatorname{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} + Cr_{ij} + D \right] (r_{ij} < R_C) \quad (2-24)$$

$$\phi_{ij}^{Rep} = f_c(r_{ij}) \sum_{m}^{3} A_m \exp\left(\lambda_{A_m} r_{ij}\right)$$
(2-25)

$$\phi_{ij}^{Cov} = -f_c(r_{ij})f_q(q_i)b_{ij'}\sum_{m}^{3} B_m \exp(\lambda_{B_m} r_{ij})$$
(2-26)

Wolf の方法とは,静電ポテンシャルを近距離側と遠距離側で分割し,遠距離側のフーリ エ変換を経て自己エネルギーのように処理する手法である. 簡略化のために係数を省略す ると,位置lの原子が位置rに及ぼす静電ポテンシャルは

$$U(r) = \sum_{l} \frac{erfc(G|r-l|)}{|r-l|} + \sum_{l} \frac{erf(G|r-l|)}{|r-l|}$$
(2-27)

と記述される.第一項が相補誤差関数による近距離側,第二項が誤差関数の変数変換がな された遠距離側を示している.第二項に対し,総和および積分の順序変更やフーリエ変換 した上で,全体の原子が中性であること等の仮定を適用する.これにより遠距離側の電荷 による相互作用を自己エネルギーのように処理し,電荷を等方的に扱うことが可能となる [18].

反発力項 ϕ_{ij}^{Rep} および共有結合項 ϕ_{ij}^{Cov} に含まれるカットオフ関数 $f_c(r_{ij})$ を以下に示す.

$$f_{c}(r_{ij}) = \begin{cases} \frac{\exp\left[-B_{c}(R_{c2} - r_{ij})^{-1}\right]}{\exp\left[-B_{c}(R_{c2})^{-1}\right]} & (0 \le r_{ij} < R_{c2}) \\ 0 & (R_{c2} \le r_{ij}) \end{cases}$$
(2-28)

従来使用されている cos によるカットオフ関数は、定数関数との接続箇所において2 階微 分が連続でない. 故に、エネルギー微分から求まる値が体積変化に対して滑らかでないと いう現象が生じうる.一方で高本ポテンシャルのカットオフ関数は、カットオフ距離を含 む至るところで無限回微分可能であり、不連続性に起因する問題を解決している.

共有結合項 ϕ_{ij}^{Cov} には、電荷の偏りにより共有結合を弱める効果を有する関数 $f_q(q_i)$ が含まれており、次の通りある.

$$f_q(q_i) = \frac{N(q_i)(N^0 - N(q_i))}{N(0)(N^0 - N(0))}$$
(2-29)

$$N(q_i) = N^{Neutral} - q_i \tag{2-30}$$

 $N^{Neutral}$ は価電子の数、 N^0 は価電子殻に含められる最大の電子数に対応した量である.また、この関数は電子の局所状態密度を長方形近似することで定式化されている. $q_i = 0$ の時は $f_q = 1$ となる. $q_i = N^{Neutral}$ または $q_i = N^{Neutral} - N^0$ の際には $f_q = 0$ となり、これは

電子が無い状態,もしくは軌道が埋まり共有結合を持たない状態を意味している.この関数の導入により,共有結合の電荷に対する依存性を表現できる.すなわち,電荷移動によりイオン結合が強まると共有結合が弱まるという結合性の変化が表現可能となる.

共有結合項 ϕ_{ii}^{Cov} が有するボンドオーダー b_{ii} 、を以下に記す.

$$b_{ij}' = G \left[\left(g_1 + \zeta_{1ij}^{n1} \right)^{-p} + \left(g_2 + \zeta_{2ij}^{n2} \right)^{-p} \right]^{-\frac{1}{2\sigma p}}$$
(2-31)

$$\zeta_{xij} = \sum_{k \neq i, j} f_c(r^{ik}) \left\{ c + d(h - \cos \theta_{ijk})^2 \right\} \exp\left(p \left[\left(r^{ij} - R_e^{ij} \right) - \left(r^{ik} - R_e^{ik} \right) \right]^q \right)$$
(2-32)

高本ポテンシャルでは、Tersoff ポテンシャルのボンドオーダーを発展させ、複数の結合性 を表す ζ_{1ij} 、 ζ_{2ij} 等の量を計算し、パラメータpを通じて加算している.新たな関数系の導 入により、常に両ボンドオーダーの最大値をとる.同時に、ベクトル形式で表現すること で微分値の連続性も保持している.なお、以上の式に用いられた n_1 、 n_2 、 σ 、p、 g_1 、 g_2 、c、d、h、n、p、q、 R_e 、Gはポテンシャルパラメータであり、Gは規格化する役割を 持つ.以下に、規格化処理を省略した場合のボンドオーダーの挙動を示す.



Coordination Number



 $\zeta_{1ij} = 0.1c, \zeta_{2ij} = 0.4c, g_1 = 0.5, g_2 = 0.2, n_1 = 0.7, n_2 = 0.9, 1/2\sigma = 1.1, p = 4 とし$ $ている. <math>b(\zeta_1) \ \mathrm{i}\zeta_2$ の項を, $b(\zeta_2) \ \mathrm{i}\zeta_1$ の項をそれぞれ省略しており, $b(\zeta_1, \zeta_2) \ \mathrm{i}\zeta_1, \zeta_2 o$ 双方を有する. Fig. 2-1 より, $b(\zeta_1)$ が優勢な範囲では $b(\zeta_1, \zeta_2) \ \mathrm{i}b(\zeta_1) \ \mathrm{e}$ して振る舞い, 同 様に $b(\zeta_2)$ が優勢な範囲では $b(\zeta_2) \ \mathrm{e}$ 同じ挙動となることが分かる. また, 大小関係が切り替 わる付近では滑らかに推移している. このスイッチ機能により, 高本ポテンシャルのボンド オーダーは sp 結合や sp²結合等の複数の表現力を有すると言える.

本研究では、高本ポテンシャルを用いて DLC および SiC のモデリングを行う.スイッチ 機能によりバルク構造や界面等の現象を上手く扱えるロバストなポテンシャルである上に、 電荷移動等を表現できるが故に酸化膜を考慮した計算が可能であるからである.

3 摩擦, 摩耗, 接触の理論式

3.1 摩擦の基本法則

互いに接触する2固体が相対運動するときの抵抗を摩擦と定義され、マクロスケール、す なわち巨視的な系における固体間摩擦に関しては、クーロン・アモントンの法則と呼ばれる 以下の経験則が広範囲で成立することが知られている.

(1) 摩擦力は見かけの接触面積に依存しない

(2) 摩擦力は荷重に比例する

(3) 動摩擦力は最大静止摩擦力より小さく、滑り速度に依存しない

かつては、摩擦の原因は固体表面の凹凸が重力に逆らって上下運動するときのエネルギ ー損失であるとした「凹凸説」が広く支持されていた.この凸凹説に則り Coulomb によっ て唱えられたのが上記の「クーロン・アモントンの法則」である.マクロスケールでは現実 との整合性が見られるが、表面突起の凹凸等、より微視的な現象に着目すると矛盾を呈する. 現在、これらに替わって広く支持されているのが「凝着説」である.固体表面には凹凸が存 在するため、2 固体の接触時には互いの凸部分だけが真に接する.なお、真に接する接触を 真実接触、その面積を真実接触面積と呼ぶ.真実接触点では原子間相互作用による凝着が生 じると考えられる.物体が相対運動する際に凝着をせん断破壊する必要があり、破壊に必要 な力の総和が摩擦力であるという考え方が、凝着説である.

凝着説では、クーロン・アモントンの法則(1)、(2)は次のような説明が可能である.まず摩擦力を F_{fri} 、単位面積当たりの凝着を切る力であるせん断強さを σ_s 、真実接触面積を A_r とすると、

$$F_{fri} = A_r \,\sigma_s \tag{3-1}$$

で表される.また、物体間の垂直荷重Wを、真実接触点の降伏応力を σ_y とする.更に、真実接触面積が見かけの接触面積に対して十分に小さいために真実接触点での圧力が全て降伏応力に達しているとすると、

$$W = A_r \,\sigma_v \tag{3-2}$$

の式が成り立つ.式(3-1), (3-2)によって, 摩擦係数µは

$$\mu = \frac{F_{fri}}{W} = \frac{\sigma_s}{\sigma_v} \tag{3-3}$$

となり、クーロン・アモントンの法則(1)(2)が示される.しかし、摩擦の実現象は非常に複 雑であり、固体表面形状や表面の特性、摩擦環境などの多くの要因が影響を及ぼす.

式(3-3)の導出において,真実接触点で全て降伏応力に達していると仮定を置いている. Greenwoord と Williamson は Hertz の接触理論を多点接触に拡張したモデルを構築し [19], 弾性変形においても真実接触面積が荷重に比例することを示した.そのため,真実接触部に おける変形が弾性変形,塑性変形のいずれの場合も,摩擦力は真実接触面積に比例するとい う摩擦の凝着説が成立する.

摩擦を議論する上で,凝着に加えて掘り起こしも摩擦発生の主要因であると考えられている.掘り起こし摩擦は,硬い突起が軟らかい表面を掘り起こすことで生じる.凝着力による摩擦*F_{adh}*と掘り起こしによる摩擦*F_{plow}*は互いに独立している現象ではない.しかし摩擦現象のモデル化において,これら2つの摩擦は分離して考えられ,全摩擦力は

$$F = F_{adh} + F_{plow} \tag{3-4}$$

と表される.しかし実現象では,加工硬化や接合部成長といった複雑なメカニズムも作用する場合があると考えられている [20].

動摩擦のメカニズムおよび摩擦係数の速度非依存性については、スティックスリップ運動モデルにより説明される [21]. スティックスリップ運動モデルでは、動摩擦は以下のメ カニズムで発生する.

(1)2つの固体表面間で、真実接触点のアスペリティが凝着してスティックする.

- (2) 凝着に伴ってアスペリティがせん断変形し、弾性エネルギーが蓄積される.
- (3) 凝着が切断され、アスペリティは溜まった弾性エネルギーを解放し、スリップする.
- (4) アスペリティは新たに生じた平衡状態周りで振動し、その振動エネルギーが散逸することで動摩擦損失が生じる.

このようなスティックスリップ運動に起因するエネルギー散逸の速度スケールは、系全体の滑り運動の時間スケールに比べて十分速い.そのため、1回のスティックスリップ運動によるエネルギー散逸は、系全体の滑り速度に非依存であると考えられる.単位時間あたりのエネルギー散逸は、単位時間あたりの真実接触点の生成・消滅回数に比例し、全体の滑り速度に比例する.よって、(単位時間あたりのエネルギー散逸)=(摩擦力)×(滑り速度)であるため、摩擦力が滑り速度に非依存となる.実現象では、摩擦係数は滑り速度により徐々に変化するが、その変化は滑り速度に対して対数的に依存すると考えられている [22].そのため、極端に広くない速度スケール領域を対象とする場合は、摩擦係数の速度依存性は観測されない.

3.2 摩耗の基本法則

摩耗は、「摩擦による固体表面部分の逐次減量現象」と定義されており、2 物体間の摩擦 に伴って摩擦面上の材料が除去されていく現象といえる. 摩耗は摩擦面間の雰囲気物質や 異物粒子等の作用の他、物質の性状、荷重や速度の力学的条件等にも大きな影響を受け、そ の形態は大きく変化する. 更に摩耗現象は互いに接触して伏せられた摩擦界面で生じるた め、表面材料が実際どのように除去されていくのかを追求する研究には大変な労力と年月 が費やされてきた. これまで成されてきた摩耗の研究より、主に3つの摩耗現象に大別され る.

■凝着摩耗

凝着摩耗は、凝着した表面突起同士が引き離される際に塑性せん断を引き起こし、小片が 対向する表面に凝着し、最終的に摩耗粉になるという摩耗現象である. Archar の摩耗モデル で示される通り、接触領域の凝着力が高いほど摩耗片が引き出されやすくなる. 凝着力は表 面エネルギーに比例するため、表面エネルギーが高いほど摩耗率(摩耗速度)が高いという関 係になる.

一般的に凝着摩耗は、摩耗率が高いシビア摩耗(初期摩耗)と摩耗率が低いマイルド摩耗 (定常摩耗)の2つの形態をもつ.両形態を比較すると、摩耗率が2桁以上変化し、異なる様 相を見せる.初期摩耗では10 µm 以上の粒子を生成し、摩耗面は大きく荒れる.一方、定常 摩耗で生成される粒子は数 µm 以下であり、摩耗面は滑らかである.

■アブレシブ摩耗

アブレシブ摩耗とは、表面突起が相手表面を削り取る摩耗形態である.アブレシブ摩耗が 生じるには、一方の表面が他方より 1.3 倍の硬さを有することが必要とされる [20].また、 アブレシブ摩耗過程において、滑り方向と同方向に長い線状痕が形成される点が特徴とい える.アブレシブ摩耗には2つのタイプが存在する.硬い表面突起が相手表面を削る二元ア ブレシブ摩耗と、摩擦界面に存在する硬質粒子が摺動に伴い両表面を削る三元アブレシブ 摩耗である.

■表面疲労

表面疲労は, 凝着摩耗やアブレシブ摩耗が起きない環境で, 表面の疲労破壊により進行し ていく摩耗である. 例として, 潤滑膜を通じて表面に大きな応力が印加される場合を考える. 最大圧縮応力は表面で生じるが, せん断応力は表面のやや下部で最大となる. 外力が繰り返 し生じると, 応力-疲労寿命の関係により, 欠陥や亀裂が引き起こされ, 表面まで進展する ことで微小片が表面から離脱する. 以下, 摩擦と最も関わりの深い凝着摩耗について詳細に述べる. 摩耗に関する最初の理論 式とされるのが Holm の摩耗式であり, 次式で表される.

$$V = Z \cdot l \cdot A_r = Z \cdot P \cdot \frac{l}{P_m}$$
(3-5)

ここで、*V*, *P*, *l*, *A*_r, *P*_m, *Z* はそれぞれ摩耗体積,荷重,摩擦距離,真実接触面積,摩擦 する二面の軟らかい方の押し込み硬さ,摩耗係数と呼ばれる摩耗粒子として脱落する確率 である.摩耗量V が真実接触面積*A*_r と摩擦距離*l* に比例し,他の因子を全て摩耗係数*Z* に含 めていると解釈される.また,摩耗粒子がどのように摩擦面から脱落するか十分解明されて いなかったため,確率を導入し,実験的に算出する手法をとったと考えられる.

笹田らは、摩擦界面における移着粒子の成長および脱落過程を観察し、凝着摩耗時の摩擦 力変動などの関係について論じた [23]. この研究より、摩擦中に移着粒子が界面に滞在し ながら大きく成長することが示されている.同時に、摩耗粒子や移着粒子の分析により、粒 子とは相互の材料から成る微細混合物であることが確認されている.ここで、笹田らによっ て示された凝着摩耗における移着成長モデルを述べる.先ず、表面突起の接触および変形に より、ジャンクションが形成される.このジャンクションがせん断される際に内部で破断が 生じ、相手面に付着して移着素子を生成する.なお、移着素子とは摩耗粒子を構成する微小 粒子である.これらが相互の摩擦面に生じ、摺動に伴い集合・合体を経て大きく成長する. 最終的に移着粒子が形成され、摩擦面から摩耗粒子として脱落および排出されることで摩 耗が生じる.

上記の移着粒子の成長モデルに基づき、新たな摩耗式が示された.ここでは接触面内に平均半径aを有するN 個のジャンクションが存在すると仮定する.ジャンクションが摩擦によって破断する際に、平均半径bを有する半球体の摩耗素子が生成すると考えると、摩耗量は $V = N \cdot \Delta V \cdot l/2a$ で表現される.更に $\Delta V = 2\pi b^3/3$, $A_r = \pi Na^2 = P/P_m$ を用いると、摩耗式は次式で表される.

$$V = \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{b}{a}\right)^3 \cdot P \cdot \frac{l}{P_m}$$
(3-6)

これにより摩耗係数は $Z = b^3/3a^3$ となり、ジャンクションと摩耗素子の大きさの比となる. また、摩擦距離lの間にN 個のジャンクションが存在し、摩耗素子数をn 個生成するとする と、摩耗量は $V = n \cdot N \cdot \Delta V \cdot l/2a$ である. 化学吸着活性を係数 λ とすると、摩耗量は $V = (n/\lambda) \cdot N \cdot \Delta V \cdot l/2a$ と表現される.よって、

$$V = \frac{1}{3} \cdot \binom{n}{\lambda} \cdot \binom{r}{a}^3 \cdot P \cdot \binom{l}{P_m}$$
(3-7)

という摩耗式が得られる.
3.3 表面粗さパワースペクトルの定義および計算手法

3.3.1 表面粗さパワースペクトルの定義

表面パワースペクトルとは,固体表面に見られる粗さが有するマルチスケール性を表現 するのに有効な指標であり,次式で表される.

$$C(\boldsymbol{q}) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int d^2 x \, \langle h(\boldsymbol{x} + \boldsymbol{\tau}) h(\boldsymbol{\tau}) \rangle \, e^{-iqx} \tag{3-8}$$

ここで、h(x)は位置x = (x, y)における高さプロファイルであり、 $\langle \cdots \rangle$ はアンサンブル平均を意味する.また、表面の統計的性質は基準位置に依存しないため、 $h(x_0 + x)h(x_0) = h(x)h(0)$ が成立する.すなわち、表面粗さパワースペクトルは、高さ自己相関関数を計算し、そのアンサンブル平均をフーリエ変換したものである.物理的には、表面粗さパワースペクトルとは、表面凹凸の波数成分ごとの強さであると解釈される.

3.3.2 計算手法

上記の式(3-8)に基づき表面粗さパワースペクトルを数値的に算出するためには,高さデ ータh(x)の自己相関関数を求める必要があるため,計算コストが大きくなりうる.そこで, 式を展開することで自己相関関数を直接求めずに表面粗さパワースペクトルを算出する手 法を導入する.

表面高さデータh(x)について、測定長さをLかつ測定範囲の面積を $A = L^2$ とすると、自己 相関関数は、

$$\langle h(\boldsymbol{x}+\boldsymbol{\tau})h(\boldsymbol{\tau})\rangle = \lim_{A\to\infty} \frac{1}{A} \int d^2 \tau \ h(\boldsymbol{x}+\boldsymbol{\tau})h(\boldsymbol{\tau})$$
 (3-9)

と表される. この式を(3-8)に代入すると,

$$C(q) = \frac{1}{(2\pi)^2} \lim_{A \to \infty} \frac{1}{A} \int d^2 x \int d^2 \tau \ h(x+\tau) h(\tau) \ e^{-iqx}$$
(3-10)

のように表現される.ここで,高さデータh(x)のフーリエ変換をh(q)と定義すると,h(x) はフーリエ変換の定義に基づいて以下のように表される.

$$h(\mathbf{x}) = \int d^2 q \ h(\mathbf{q}) \ e^{iq\mathbf{x}}$$
(3-11)

式(3-11)を用いて式(3-10)を整理すると、

$$C(\boldsymbol{q}) = \frac{1}{(2\pi)^2} \lim_{A \to \infty} \frac{1}{A} \int d^2 x \int d^2 \tau \int d^2 q' \int d^2 q' h(\boldsymbol{q}') h(\boldsymbol{q}') e^{i(\boldsymbol{q}' + \boldsymbol{q}'')\tau} e^{i(\boldsymbol{q}' - \boldsymbol{q})x} \quad (3-12)$$

$$=\lim_{A\to\infty}\frac{(2\pi)^2}{A} h(\boldsymbol{q})h(-\boldsymbol{q})$$

と変形され,表面粗さパワースペクトルが得られる.なお,式変形に際して,以下の式(3-13) および式(3-14)で表されるフーリエ変換とデルタ関数の公式を使用している.

$$\int d^2 x \ e^{iqx} = (2\pi)^2 \delta(q) \tag{3-13}$$

$$\int d^2 q' h(\boldsymbol{q}') \delta(\boldsymbol{q}' - \boldsymbol{q}) = h(\boldsymbol{q})$$
(3-14)

更に, h(-q) がh(q) の複素共役である性質を用いると, 式(3-12)は次のように表現される.

$$C(q) = \lim_{A \to \infty} \frac{(2\pi)^2}{A} |h(q)|^2$$
 (3-15)

以上の式変形により,高さデータの自己相関関数h(x)を求めずに,フーリエ変換を導入することで表面粗さパワースペクトルC(q)が算出可能であることが示された.

また,表面粗さパワースペクトルを用いて,式(3-16)で定義される二乗平均平方根粗さ R_aの表現が可能である.

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{A} \iint_A d^2 x \, h^2(x)}$$
(3-16)

式(3-8)をフーリエ逆変換し, x = 0 とすると,

$$\langle h^2(\boldsymbol{\tau}) \rangle = \int d^2 q \ \mathcal{C}(\boldsymbol{q}) \tag{3-17}$$

と変形される.ここで,得られた式(3-17)の平方根を取れば, R_q となる.すなわち,二乗 平均平方根粗さは,次のように表される.

$$R_q = \langle h^2(\tau) \rangle^{1/2} = \left\{ \int d^2 q \ h(q) \right\}^{1/2}$$
(3-18)

ここで,表面の等方性を仮定していることより,波数空間を直交座標から極座標に変換する と,

$$\begin{cases} q_x = q \cos \phi \\ q_y = q \sin \phi \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} dq_x = \cos \phi \, dq - q \sin \phi \, d\phi \\ dq_y = \sin \phi \, dq + q \cos \phi \, d\phi \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{bmatrix} dq_x \\ dq_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \phi & -q \sin \phi \\ \sin \phi & q \cos \phi \end{bmatrix} \begin{bmatrix} dq \\ d\phi \end{bmatrix}$$
(3-19)

となり,右辺の行列式[]|は

$$|J| = q\cos^2\phi + q\sin^2\phi = q \qquad (3-20)$$

よって,

$$d^2q = dq_x \, dq_y = q \, dq \, d\phi \tag{3-21}$$

以上の変換により、二乗平均平方根粗さは次式の通りとなる.

$$R_{q} = \left\{ \int_{0}^{2\pi} d\phi \int dq \ q \ C(\boldsymbol{q}) \right\}^{1/2}$$

$$= \left\{ 2\pi \int dq \ q \ C(\boldsymbol{q}) \right\}^{1/2}$$
(3-22)

2020年度修士論文 DLC への水素添加がもたらす構造変化と摩擦特性への影響の評価

3.4 セルフアフィンフラクタル性

セルフアフィンフラクタル性とは、表面の観察倍率を上げる際に、高さを平面座標とは異なる倍率で示すと、倍率を上げる前と同様の表面プロファイルが見られる性質のことである. クラック表面や自然生成された凹凸を有する表面は、セルフアフィンフラクタル表面を 有することが知られている.

具体的には、倍率を変化させる際に次のスケール変換を施す.

$$x \to \zeta x, \quad y \to \zeta y, \quad z \to \zeta^H z$$
 (3-23)

ここで,Hはハースト指数であり,フラクタル次元を D_f とおくと $D_f = 3 - H$ の関係がある. また,セルフアフィンフラクタル表面では,次の関係が成り立つ.

$$C(q) \sim q^{-2(H+1)}$$
 (3-24)

一般的な表面形状に見られるパワースペクトルと波数の関係を Fig. 3-1 に示す. ここでは $q_0 < q < q_1$ の範囲でセルフアフィンフラクタル性が見られる. 図中の q_0 はロールオフ波数 であり, セルフアフィンフラクタル性を示す波数の最小値を意味する. q_1 はカットオフ波 数であり, 原子スケールの波長の逆数である.



Fig. 3-1 : Surface roughness power of spectrum

ある表面がセルフアフィンフラクタル性を持つ場合,定数kを用いて次のように表現する ことが可能である.

$$C(q) \simeq k \left(\frac{q}{q_0}\right)^{-2(H+1)} \quad (k = \text{const.}), \tag{3-25}$$

高さデータのアンサンブル平均である $\langle h^2 \rangle \geq \langle h^2 \rangle = h_0^2/2$ と定義すると,式(3-17)および式 (3-18)を用いて,

2020 年度修士論文 DLC への水素添加がもたらす構造変化と摩擦特性への影響の評価

$$\frac{h_0^2}{2} = 2\pi \int_{q_0}^{q_1} dq \ qC(q)$$

$$= 2\pi \int_{q_0}^{q_1} dq \ qk \left(\frac{q}{q_0}\right)^{-2(H+1)}$$

$$= \frac{\pi}{H} q_0^{2(H+1)} k(q_0^{-2H} - q_1^{-2H})$$
(3-26)

ここで $q_0 \ll q_1$ であることより,

$$\frac{h_0^2}{2} \simeq \frac{\pi}{H} q_0^2 k.$$
 (3-27)

と置くことができる. したがって, パワースペクトルは次の式で表される.

$$C(q) \simeq \frac{H}{2\pi} \left(\frac{h_0}{q_0}\right)^2 \left(\frac{q}{q_0}\right)^{-2(H+1)}$$
 (3-28)

3.5 Perssonの接触理論

初めに、平坦な表面を持つ弾性体が、粗い表面を有する剛体に押し付けられる状態に着目 する.この状態において、見かけ上は弾性体の表面全体が剛体に接触している.しかし観察 倍率を上げ、より詳細を伺うと、接触面では接触部と非接触部が混在している.その接触部 に着目し、更に高い観察倍率で見ると、同様に接触部と非接触部が存在する.このように見 かけ上の接触領域は倍率によって大きく変化し、真の接触領域は見かけの接触領域より遥 かに小さい. Persson の接触理論においては、表面の凹凸を波数空間で表す.そのため、真 実接触面積や摩擦力を表面が有する凹凸の波長ごとに算出する.波数は観察倍率に対応し、 観察倍率を上げることは、より小さい波長に着目することを意味する.

波数qにおける見かけ上の接触領域の割合をP(q)とすると、P(q)は次の式で定義される.

$$P(q) = \frac{A(\zeta)}{A_0} \tag{3-29}$$

 A_0 は公称接触面積, $A(\zeta)$ は倍率 ζ における見かけ上の接触領域である.また, q_0 はロール オフ波数であり, q_0 の ζ 倍の波数をqと定義することより, $q = q_0\zeta$ である.本節では,接触 領域の割合P(q)を以下に導出する.

凹凸を有する面の接触において、 A_0 を公称接触面積、 σ_0 を公称垂直応力とすると、全荷 重 F_N は次のように表される.

$$F_N = \sigma_0 A_0 \tag{3-30}$$

ここで、公称接触領域の直径Lを用いて、長さスケール $\lambda = L/\zeta$ を考える. $q_0 = 2\pi/L$ と定義すると、 $q = q_0\zeta$ より、

$$P(q) = P(q_0\zeta) \equiv P(\zeta) \tag{3-31}$$

倍率 ζ における見かけ上の接触領域の平均垂直応力を $\langle \sigma \rangle_{\zeta}$ とすると、全荷重は常に一定であるため、

$$\sigma_0 A_0 = \langle \sigma \rangle_{\zeta} P(\zeta) A_0 \tag{3-32}$$

よって,

$$P(\zeta) = \frac{\sigma_0}{\langle \sigma \rangle_{\zeta}} \tag{3-33}$$

すなわち, $P(\zeta)$ を求めるためには $\langle \sigma \rangle_{\zeta}$ の算出が不可欠である. ここで, 長さスケール $\lambda = L/\zeta$ における応力の確率分布を $P(\sigma, \zeta)$ とし, 次の式で表す.

$$\langle \sigma \rangle_{\zeta} = \frac{\int_{0}^{\infty} d\sigma \sigma P(\sigma, \zeta)}{\int_{0}^{\infty} d\sigma P(\sigma, \zeta)}$$
(3-34)

よって上記の式に代入すると,

$$P(\zeta) = \frac{\sigma_0 \int_0^\infty d\sigma P(\sigma, \zeta)}{\int_0^\infty d\sigma \sigma P(\sigma, \zeta)}$$
(3-35)

+分に小さいスケールにおいて,見かけ上の接触領域で2つの表面が完全に接触している と仮定すると,

$$P(\sigma, \zeta) = \langle \delta(\sigma - \sigma_1(\mathbf{x})) \rangle \tag{3-36}$$

ここで, $\sigma_1(x)$ は倍率 ζ において印加される垂直応力である.また, (…)はアンサンブル平均 を意味し,

$$\langle f(x) \rangle = \frac{1}{A_0} \int d^2 x \ f(x)$$
 (3-37)

によって定義される.

 $\sigma_1 + \Delta \sigma$ を長さスケール $L/\zeta + \Delta \zeta$ における垂直応力とすると,

$$P(\sigma, \zeta + \Delta \zeta) = \langle \delta(\sigma - \sigma_1 - \Delta \sigma) \rangle$$

= $\int d\dot{\sigma} \langle \delta(\dot{\sigma} - \Delta \sigma) \delta(\sigma - \sigma_1 - \dot{\sigma}) \rangle$ (3-38)
= $\int d\dot{\sigma} \langle \delta(\dot{\sigma} - \Delta \sigma) \rangle P(\sigma - \dot{\sigma}, \zeta)$

ここで,

$$\langle \delta(\dot{\sigma} - \Delta \sigma) \rangle = \frac{1}{2\pi} \int dw \, \langle e^{iw(\dot{\sigma} - \Delta \sigma)} \rangle \tag{3-39}$$

上記の式の右辺をΔσ = 0 周辺でテイラー展開すると,

$$\begin{split} \langle \delta(\dot{\sigma} - \Delta \sigma) \rangle &= \frac{1}{2\pi} \int dw \, \left\langle e^{iw\dot{\sigma}} \left[1 - iw\Delta \sigma - \frac{w^2}{2} \Delta \sigma^2 + \cdots \right] \right\rangle \\ &= \frac{1}{2\pi} \int dw \, \left\langle e^{iw\dot{\sigma}} \left[1 - \frac{w^2}{2} \Delta \sigma^2 \right] \right\rangle \end{split} \tag{3-40}$$

なお,式展開において虚数項と3次以上の微小項を無視した. すなわち,次のように式変形 される.

$$P(\sigma, \zeta + \Delta \zeta) = \int d\dot{\sigma} P(\sigma - \dot{\sigma}, \zeta) \frac{1}{2\pi} \int dw \ e^{iw\dot{\sigma}} \left[1 - \frac{w^2}{2} \langle \Delta \sigma^2 \rangle \right]$$

$$= P(\sigma, \zeta) + \frac{\langle \Delta \sigma^2 \rangle}{2} \frac{\partial^2 P(\sigma, \zeta)}{\partial \sigma^2}$$
(3-41)

左辺を $\Delta \sigma = 0$ の周りでテイラー展開すれば、次式が得られる.ただし、二次以上の微小項 は再度無視する.

$$P(\sigma, \zeta) + \frac{\partial P(\sigma, \zeta)}{\partial \zeta} \Delta \zeta = P(\sigma, \zeta) + \frac{\langle \Delta \sigma^2 \rangle}{2} \frac{\partial^2 P(\sigma, \zeta)}{\partial \sigma^2}$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial P(\sigma, \zeta)}{\partial \zeta} = \frac{\langle \Delta \sigma^2 \rangle}{2\Delta \zeta} \frac{\partial^2 P(\sigma, \zeta)}{\partial \sigma^2}$$
(3-42)

よって,

$$\frac{\partial P}{\partial \zeta} = f(\zeta) \frac{\partial^2 P}{\partial \sigma^2} \tag{3-43}$$

ここで, *f*(ζ) は以下の式で表される.

$$f(\zeta) = \frac{1}{2} \frac{\langle \Delta \sigma^2 \rangle}{\Delta \zeta} \tag{3-44}$$

 $P(\sigma, 1) = P_0(\sigma) \geq \aleph \leq \geq,$

$$P_0(\sigma) = \delta(\sigma - \sigma_0) \tag{3-45}$$

式(3-43)は拡散方程式と同等の関数形を有する.一般的な拡散方程式における時間tは倍率 ζ に,空間座標xは垂直応力 σ にそれぞれ置き換えられている.つまり,倍率 ζ を上げていく と, $P(\sigma, \zeta)$ は垂直応力が成す空間においてより広がっていく.表面間の凝着が無いという 仮定を考慮すると, $\sigma = 0$ で剥離が起こるので,境界条件は次のように表される.

$$P(0, \zeta) = 0 \tag{3-46}$$

式(3-43)の両辺にσをかけて積分すると、

$$\int_{0}^{\infty} d\sigma \, \sigma \, \frac{\partial P}{\partial \zeta} = \int_{0}^{\infty} d\sigma \, \sigma \, f(\zeta) \frac{\partial^2 P}{\partial \sigma^2}$$

$$= 0 \qquad (3-47)$$

よって,

$$\frac{\partial}{\partial\zeta} \int_0^\infty d\sigma \,\sigma \,P(\sigma, \zeta) = 0 \tag{3-48}$$

ζをかけて積分すると,

$$\int_{0}^{\infty} d\sigma \, \sigma \, P(\sigma, \zeta) = \sigma_0 \tag{3-49}$$

なお,総荷重はあらゆるスケールで不変である仮定に基づいている. 次に,式(3-43)をσにわたって積分すると,

$$\int_{0}^{\infty} d\sigma \, \frac{\partial P}{\partial \zeta} = \int_{0}^{\infty} d\sigma \, f(\zeta) \, \frac{\partial^{2} P}{\partial \sigma^{2}}$$

$$\Leftrightarrow \, \frac{\partial}{\partial \zeta} \int_{0}^{\infty} d\sigma \, P(\sigma, \zeta) = f(\zeta) \left\{ \frac{\partial P(\infty, \zeta)}{\partial \sigma} - \frac{\partial P(0, \zeta)}{\partial \sigma} \right\} \quad (3-50)$$

$$\Leftrightarrow \, \frac{\partial}{\partial \zeta} \int_{0}^{\infty} d\sigma \, P(\sigma, \zeta) = -f(\zeta) \, \frac{\partial P(0, \zeta)}{\partial \sigma}$$

ζで積分すると,

$$\left[\int_{0}^{\infty} d\sigma P(\sigma, \hat{\zeta})\right]_{1}^{\zeta} = -\int_{1}^{\zeta} d\hat{\zeta} f(\hat{\zeta}) \frac{\partial P(0, \hat{\zeta})}{\partial \sigma}$$

$$\Leftrightarrow \int_{0}^{\infty} d\sigma P(\sigma, \zeta) - \int_{0}^{\infty} d\sigma P(\sigma, 1) = -\int_{1}^{\zeta} d\hat{\zeta} f(\hat{\zeta}) \frac{\partial P(0, \hat{\zeta})}{\partial \sigma}$$
(3-51)

$$\Leftrightarrow \int_{0}^{\infty} d\sigma P(\sigma, \zeta) = 1 - \int_{1}^{\zeta} d\hat{\zeta} f(\hat{\zeta}) \frac{\partial P(0, \hat{\zeta})}{\partial \sigma}$$

式(3-35)に式(3-48)と式(3-51)を代入して、

$$P(\zeta) = 1 - \int_{1}^{\zeta} d\zeta f(\zeta) \frac{\partial P(0,\zeta)}{\partial \sigma}$$
(3-52)

続いて、 $\langle \sigma^2 \rangle$ を計算する.

$$\langle \sigma_{z}^{2} \rangle = \frac{1}{A_{0}} \int d^{2}x \ \sigma_{z}(\mathbf{x}) \sigma_{z}(\mathbf{x})$$

$$= \frac{1}{A_{0}} \int d^{2}x \ \sigma_{z}(\mathbf{x}) \int d^{2}q \ \sigma_{z}(\mathbf{q}) e^{iqx}$$

$$= \frac{(2\pi)^{2}}{A_{0}} \int d^{2}q \ \sigma_{z}(-q) \sigma_{z}(q)$$

$$= \int d^{2}q \ [M_{zz}(q,q_{x}v)]^{-1} [M_{zz}(-q,-q_{x}v)]^{-1} \frac{(2\pi)^{2}}{A_{0}} u_{z}(q) u_{z}(-q)$$

$$= \int d^{2}q \ [M_{zz}(q,q_{x}v)]^{-1} [M_{zz}(-q,-q_{x}v)]^{-1} \frac{(2\pi)^{2}}{A_{0}} \langle h(q)h(-q) \rangle$$

$$= \int d^{2}q \ [M_{zz}(q,q_{x}v)]^{-1} [M_{zz}(-q,-q_{x}v)]^{-1} C(q)$$

$$= \int d^{2}q \ [M_{zz}(q,q_{x}v)]^{-1} [M_{zz}(-q,-q_{x}v)]^{-1} C(q)$$

なお,式変形の際に $u_z(q)$ をh(q)に変換した.ここで, M_{zz} は次式で表される.

$$(M_{zz})^{-1} = -\frac{Eq}{2(1-\nu^2)} \tag{3-54}$$

よって,

$$\langle \sigma_z^2 \rangle = \frac{1}{4} \int d^2 q \, q^2 C(q) \left| \frac{E(qv \cos \phi)}{1 - v^2} \right|^2$$

$$= \frac{1}{4} \int d^2 q \, q^3 C(q) \int d\phi \left| \frac{E(qv \cos \phi)}{1 - v^2} \right|^2$$
(3-55)

すなわち,

$$f(\zeta) = \frac{1}{2} \frac{\langle \sigma^2 \rangle}{\Delta \zeta}$$

= $\frac{1}{2} \frac{\langle \sigma^2 \rangle}{\Delta q} q_0$ (3-56)

$$= \frac{1}{8}q_0q^3C(q)\int d\phi \left|\frac{E(qv\cos\phi)}{1-v^2}\right|^2$$

新たに $f(\zeta) = f(q)$ と置き、 $g(q) = f(q)/\sigma_0^2$ とすると、
$$g(q) = \frac{1}{8}q_0q^3C(q)\int d\phi \left|\frac{E(qv\cos\phi)}{(1-v^2)\sigma_0}\right|^2$$
(3-57)

と変形される.

続いて,式(3-43)の解導出を示す.

$$\frac{\partial P}{\partial \zeta} = f(\zeta) \frac{\partial^2 P}{\partial \sigma^2}$$
(3-58)

求解のための境界条件は以下の通りである.

$$P(0, \zeta) = P(\sigma_Y, \zeta) = 0 \qquad (3-59)$$

$$P(\sigma, 1) \equiv P_0(\sigma) = \delta(\sigma - \sigma_0) \tag{3-60}$$

ここでは、一般的な条件を設定し、 $P(\sigma, \zeta)$ は $0 < \sigma < \sigma_Y$ でのみ定義されるとした.後に $\sigma_Y \rightarrow \infty$ とすることで最終的な解を導く.式(3-58)の一般解は次のように表される.

$$P = \sum_{n=1}^{\infty} A_n(\zeta) \sin\left(\frac{n\pi\sigma}{\sigma_Y}\right)$$
(3-61)

式(3-61)を式(3-58)に代入すると、

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\partial A_n}{\partial \zeta} \sin\left(\frac{n\pi\sigma}{\sigma_Y}\right) = \sum_{n=1}^{\infty} \left[-f(\zeta) \left(\frac{n\pi}{\sigma_Y}\right)^2 A_n \sin\left(\frac{n\pi\sigma}{\sigma_Y}\right) \right]$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial A_n}{\partial \zeta} = -f(\zeta) \left(\frac{n\pi}{\sigma_Y}\right)^2 A_n$$
(3-62)

ζで積分すると,

$$A_n(\zeta) = Cexp\left[-\left(\frac{n\pi}{\sigma_Y}\right)^2 \int_1^{\zeta} d\zeta f(\zeta)\right]$$
(3-63)

 $\zeta = 1$ を代入すると,

$$C = A_n(1) \tag{3-64}$$

すなわち,

$$A_n(\zeta) = A_n(1) exp\left[-\left(\frac{n\pi}{\sigma_Y}\right)^2 \int_1^{\zeta} d\zeta f(\zeta)\right]$$
(3-65)

式(3-61)に代入して,

$$P = \sum_{n=1}^{\infty} A_n(1) exp\left[-\left(\frac{n\pi}{\sigma_Y}\right)^2 \int_1^{\zeta} d\zeta f(\zeta)\right] \sin\left(\frac{n\pi\sigma}{\sigma_Y}\right)$$
(3-66)

三角関数の直交性を用いると、次の等式が導かれる.

2020年度修士論文 DLC への水素添加がもたらす構造変化と摩擦特性への影響の評価

$$\int_{0}^{\sigma_{Y}} d\sigma \sin\left(\frac{n\pi\sigma}{\sigma_{Y}}\right) \sin\left(\frac{m\pi\sigma}{\sigma_{Y}}\right) = \frac{\sigma_{Y}}{2} \delta_{nm}$$
(3-67)

ここで、n, mは自然数とする.式(3-61)の両辺に $sin(m\pi\sigma/\sigma_Y)$ をかけて、 $0\sim\sigma_Y$ まで積分すると、

$$\int_{0}^{\sigma_{Y}} d\sigma P \sin\left(\frac{m\pi\sigma}{\sigma_{Y}}\right)$$

$$= \sum_{n=1}^{\infty} A_{n}(1) exp\left[-\left(\frac{n\pi}{\sigma_{Y}}\right)^{2} \int_{1}^{\zeta} d\zeta f(\zeta)\right] \int_{0}^{\sigma_{Y}} d\sigma \sin\left(\frac{n\pi\sigma}{\sigma_{Y}}\right) \sin\left(\frac{m\pi\sigma}{\sigma_{Y}}\right)$$
(3-68)

すなわち式(3-67)を用いると,

$$\int_{0}^{\sigma_{Y}} d\sigma P \sin\left(\frac{m\pi\sigma}{\sigma_{Y}}\right) = A_{n}(1)exp\left[-\left(\frac{n\pi}{\sigma_{Y}}\right)^{2}\int_{1}^{\zeta} d\zeta f(\zeta)\right]\frac{\sigma_{Y}}{2}$$
(3-69)

さらに $\zeta = 1$ を代入すると,

$$A_{n}(1) = \frac{2}{\sigma_{Y}} \int_{0}^{\sigma_{Y}} d\sigma P(\sigma, 1) \sin\left(\frac{n\pi\sigma}{\sigma_{Y}}\right)$$
$$= \frac{2}{\sigma_{Y}} \int_{0}^{\sigma_{Y}} d\sigma \,\delta(\sigma - \sigma_{0}) \sin\left(\frac{n\pi\sigma}{\sigma_{Y}}\right) \qquad (3-70)$$
$$= \frac{2}{\sigma_{Y}} \sin\alpha_{n}$$

ただし、以下の式変形を定義する.

$$\alpha_n = \frac{n\pi\sigma_0}{\sigma_Y} \equiv s\sigma_0 \tag{3-71}$$

式(3-70)を式(3-66)に代入して,

$$P = \frac{2}{\sigma_Y} \sum_{n=1}^{\infty} \sin \alpha_n \exp\left[-\left(\frac{n\pi}{\sigma_Y}\right)^2 \int_1^{\zeta} d\zeta f(\zeta)\right] \sin\left(\frac{n\pi\sigma}{\sigma_Y}\right)$$
(3-72)

極限 $\sigma_Y \rightarrow \infty$ をとると、

$$\sum_{n}^{\infty} \rightarrow \int_{0}^{\infty} dn = \frac{\sigma_{Y}}{\pi} \int_{0}^{\infty} ds \quad \left(:s = \frac{n\pi}{\sigma_{Y}}\right)$$
(3-73)

よって次の式が導出される.

$$P = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty ds \sin(s\sigma_0) \exp\left[-s^2 \int_1^\zeta d\zeta f(\zeta)\right] \sin(s\sigma)$$
(3-74)

ここで、次に示すJに着目する.

$$J = \int_{1}^{\zeta} d\zeta f(\zeta) \frac{\partial P(0,\zeta)}{\partial \sigma}$$
(3-75)

ただし, $P(\zeta) = 1 - J$ である. 式(3-74)より,

$$\frac{\partial P(\sigma, \zeta)}{\partial \sigma} = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty ds \, s \sin(s\sigma_0) \exp\left[-s^2 \int_1^{\zeta} d\zeta'' f(\zeta'')\right] \cos(s\sigma) \quad (3-76)$$

よって,

$$J = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty ds \, s \sin(s\sigma_0) \int_1^{\zeta} d\zeta \, f(\zeta) exp\left[-s^2 \int_1^{\zeta} d\zeta'' \, f(\zeta'') \right]$$
(3-77)

ここで,

$$\int_{1}^{\zeta} d\zeta f(\zeta) exp\left[-s^{2} \int_{1}^{\zeta} d\zeta'' f(\zeta'')\right] = \left[-\frac{1}{s^{2}} exp\left[-s^{2} \int_{1}^{\zeta} d\zeta'' f(\zeta'')\right]\right]_{1}^{\zeta}$$
(3-78)
$$= \frac{1}{s^{2}} \left\{1 - exp\left[-s^{2} \int_{1}^{\zeta} d\zeta f(\zeta)\right]\right\}$$

式(3-77)に代入すると,

$$J = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty ds \, s \sin(s\sigma_0) \frac{1}{s^2} \left\{ 1 - exp \left[-s^2 \int_1^\zeta d\zeta \, f(\zeta) \right] \right\}$$
$$= \frac{2}{\pi} \int_0^\infty ds \frac{\sin(s\sigma_0)}{s} - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty ds \frac{\sin(s\sigma_0)}{s} exp \left[-s^2 \int_1^\zeta d\zeta \, f(\zeta) \right] \qquad (3-79)$$
$$= 1 - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty ds \frac{\sin(s\sigma_0)}{s} exp \left[-s^2 \int_1^\zeta d\zeta \, f(\zeta) \right]$$

すなわち、以下のような式変形がなされる.

$$P(\zeta) = 1 - J$$

$$= \frac{2}{\pi} \int_0^\infty ds \frac{\sin(s\sigma_0)}{s} exp\left[-s^2 \int_1^\zeta d\zeta f(\zeta)\right]$$
(3-80)

 $s\sigma_0 = x$ と置き換えると,

$$P(\zeta) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty dx \frac{\sin(x)}{x} exp\left[-x^2 \int_1^\zeta d\zeta g(\zeta)\right]$$
(3-81)

ただし, $g(q) = g(q_0\zeta) \equiv g(\zeta)$ であり,式(3-57)によって与えられる.これらの関係をまとめると,

$$P(q) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty dx \, \frac{\sin(x)}{x} exp[-x^2 G(q)]$$
(3-82)

ただし、式(3-57)より、

$$G(q) = \frac{1}{8} \int_{q_0}^{q} d\dot{q} \, \dot{q}^3 C(\dot{q}) \int_{0}^{2\pi} d\phi \left| \frac{E(\dot{q}v\cos\phi)}{(1-v^2)\sigma_0} \right|^2$$
(3-83)

更にほとんどの場合において、 $\sigma_0 \ll E(0)$ であり、この場合 $G(q) \gg 1$ となり、式(3-82)の積分範囲の内 $x \ll 1$ の部分の寄与のみが計算結果に影響する.よって、 $\sin x \approx x$ と近似することができる.そのため、次式が成り立つ.

$$P(q) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty dx \, exp[-x^2 G(q)]$$
(3-84)

$$= [\pi G(q)]^{-1/2}$$

このとき, $G(q) \rightarrow 0$ において, $P(q) \rightarrow 1$ を考慮すると,補間公式より次の近似式が成り立つ.

$$P(q) = \left(1 + [\pi G(q)]^{3/2}\right)^{-1/3}$$
(3-85)

なお, $q = q_0 \zeta$ より式(3-83)を変形すると,以下のように $G(\zeta)$ をG(q)に表現しなおすことが可能である.

$$G(\zeta) = \frac{H}{16\pi} (q_0 h_0)^2 \int_1^{\zeta} d\zeta \, \zeta^{-2H+1} \int_0^{2\pi} d\phi \left| \frac{E(q_0 \zeta v \cos \phi)}{(1-v^2)\sigma_0} \right|^2$$
(3-86)

ここで, ひずみ速度がもたらす影響を無視することで立式を単純化すると,

$$\begin{split} G(\zeta) &= \frac{H}{16\pi} (q_0 h_0)^2 \int_1^{\zeta} d\zeta \, \zeta^{-2H+1} \left\{ \frac{E}{(1-\nu^2)\sigma_0} \right\}^2 2\pi \\ &= \frac{H}{1-H} (\zeta^{-2H+2} - 1) \left\{ \frac{q_0 h_0 E}{4(1-\nu^2)\sigma_0} \right\}^2 \end{split}$$
(3-87)

ここでEは、接触する二物体間の有効弾性定数であり、

$$\frac{1-\nu^2}{E} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2}$$
(3-88)

の関係が成り立つ.

4 DLC 計算モデルの作成とバルク構造解析

4.1 緒言

ここでは分子動力学法および高本ポテンシャルを用いて、メルトクエンチ法により DLC のバルクモデルを作成する.先ず、実験値および第一原理計算による物性値と比較すること で計算モデルの検証を行う.更に、密度4ケースおよび水素含有量7ケースの計28ケース の DLC を対象とし、安定構造における各水素含有 DLC 炭素原子の体積弾性率および結合 状態、結合状態ごとの内部変位に着目し、水素添加が DLC のバルク構造に及ぼす影響につ いて考察を行う.

4.2 DLC のモデリング

4.2.1 モデリングおよび物性値の検証

本研究では DLC 計算モデルの作成にあたり、メルトクエンチ法を用いる. モデリングの 流れは以下の通りである.

- 1. シミュレーションボックス内に炭素原子および水素原子をランダムに配置する.
- 2. 温度 3000 K で 10 ps の間 NVT アンサンブルを行い, 溶解された状態を得る.
- 3. 約 2.5×10¹¹ K/sec の冷却速度で 10 K まで冷却し,アモルファス構造を得る.
- 4. アモルファス構造に対してエネルギーが極小値となるように構造緩和を行い, DLC のバルクモデルを作成する.

DLC は密度や水素含有, 更には作成時の僅かな手順の違いにより, 結合比をはじめとし, ポアソン比や弾性率といった様々な物性値が変化しうる. そのため, 本研究で用いるポテン シャルおよび DLC の作成方法が十分な精度を有しているか, そして物性値を再現している かを検証する必要がある. そこで, 第一原理計算による研究 [24]および実験的手法による 研究 [25] [26]に着目し, 双方の体積弾性率と本研究で作成された DLC の体積弾性率を比較 する.

第一原理計算による計算結果を case1 および case2,実験による計測結果を case3 および case4 とし,各ケースの密度および水素含有量と同等のモデルを作成し,体積弾性率を算出 した. 次の Table 4-1 に,密度,水素含有量,本研究および先行研究における体積弾性率を 示す.なお,実験的手法による研究では縦弾性係数のみが計測されている.そのため,一般 的な DLC のポアソン比 v は 0.22~0.30 であるため,次の式により体積弾性系率に換算する.

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)}$$

換算された値を用いて,有しうる体積弾性率の範囲を決定した.

Table 4-1 : Bulk moduls DLC measured by ab initio calculations and experiment

	Density	H content	H content Bulk modulus [GPa]		
	[g/cm ³]	[at.%]	This work	Previous research	
case1	2.00	16.7	139	145	ab initio calculation
case2	2.30	16.7	203	190	ab initio calculation
case3	2.00	27.0	150	131~183	experiment
case4	2.33	10.8	201	183~256	experiment

2020 年度修士論文 DLC への水素添加がもたらす構造変化と摩擦特性への影響の評価

これらの結果を比較すると、casel および case2 において、僅かな差異は見られるものの 非常に近い値をとっていることが分かる.第一原理計算による体積弾性率に対して、本研究 による弾性率は、case1 で-4.1 %、case2 で+6.8 %であった.また、case3 および case4 共に、 本研究による値は換算された値の範囲内に収まっていることが分かる.以上の比較により、 使用するポテンシャルや作成方法が妥当であると考えられる.

続いて,水素添加が DLC の特性に及ぼす影響に着目するため,DLC を新たに作成する. DLC の特性や物性値は密度や水素含有量等に大きく依存するため,本研究では,密度を複 数設定し,それぞれに対して水素含有を変化させた.設定したバルク密度は 1.8 g/cm³, 2.0 g/cm³, 2.2 g/cm³, 2.4 g/cm³の4ケースであり,水素含有量は 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 at.% の7ケースである.なお,水素フリーDLC は最大で 3.0 g/cm³ 近い密度を持ちうるが,水素 含有 DLC は 2.5 g/cm³程度が最大である.また,水素含有 DLC の最大含有量は 50%程にも 上るが,実際に多く使用される含有量は 30%程度までである.これらの背景を踏まえて密 度と水素含有量を設定した.本章の DLC 作成に用いたシミュレーションボックスは一辺 37Å の立方体であり,原子数は最少で 4998,最多で 8068 である.

ここで、例として密度 $\rho = 2.2 \text{ g/cm}^3$ における DLC バルクモデルを次の Fig. 4-1 に示す.





4.2.2 **動径分布関数**

上記のモデリングにより得られた DLC バルクモデルの動径分布関数に着目する.例とし て,密度 *ρ* = 2.2 g/cm³における水素含有量 0%, 10%, 20%, 30%の 4 ケースを Fig. 4-2 に示 す.(a)が示す水素フリーDLC においては,炭素原子間の第一近接および第二近接を意味す るピークが確認され,第二近接ピーク以降の推移は平坦になっている.(d)が示す水素含有 30%の DLC においては,距離が近い順に,水素-炭素間の第一近接,炭素原子同士の第一近 接,水素-炭素間の第二近接,炭素原子同士の第二近接のピークが見られる.それ以降は同 様に平坦に推移しており,水素フリーおよび水素含有の双方がアモルファス構造であるこ とが確認される.また,(b)の水素含有量 10%および(c)の水素含有量 20%からは,水素-炭素 間の第二近接を明確に伺うことはできないが,水素含有量が増えるほど,その存在が顕在化 するという傾向が見られる.



4.2.3 体積弾性率

ここでは作成された各ケースの DLC バルクモデルの体積弾性率を算出し,以下に図示する.体積弾性率は,ひずみの付与と緩和計算を繰り返し行い,収束判定を満たすことで算出される.



Fig. 4-3 : Bulk Modulus of 28 cases

Fig. 4-3 より, DLC の密度増加に伴い体積弾性率は増大する.また,各密度において,水 素含有量の増加に伴い体積弾性率が減少する傾向が見られる.その減少度合いを比較する ため,水素 0%時の体積弾性率と水素 30%時の体積弾性率の差に着目する.密度 ρ = 1.8 g/cm³においては 49.1 GPa, ρ = 2.0 g/cm³では 40.2 GPa, ρ = 2.2 g/cm³では 29.4 GPa, ρ = 2.4 g/cm³では 31.3 GPa の減少が確認された.これより,バルク密度が小さいほど,水 素添加がもたらす影響が顕著になる可能性が考えられる.

4.2.4 **結合数の比率**

DLC はアモルファス構造を持ち, sp 混成軌道, sp² 混成軌道, sp³ 混成軌道から構成される. sp 混成軌道は s 軌道 1 個と p 軌道 1 個が重なることで形成される混成軌道であり, 2 個の原子とのみ結合する状態である. 2 個の σ 結合と 2 個の π 結合を持ち, この混成軌道において, 炭素原子は三重結合を 1 つ, もしくは二重結合を連続的に 2 つ有し, 同じエネルギー準位の不対電子を 2 個作り出す. sp² 混成軌道は s 軌道 1 個と p 軌道 2 個により形成される混成軌道であり, 3 個の原子と結合する. 3 個の σ 結合と 1 個の π 結合を持ち, 平面構造をとることが特徴としてあげられる. sp³ 混成軌道は s 軌道 1 個と p 軌道 3 個が重なり合って形成される混成軌道である. 4 本の σ 結合を持ち, 一般的に 4 個の原子と結合する. また, 立体構造をとることが sp³ 混成軌道の特徴をして知られている. しかし 3 個の原子のみを結合している場合においても, 非共有電子対が σ 結合を形成する共有電子対と同等の挙動を示し, sp³と判別されるアンモニアのようなケースもまれにある.

DLC 炭素原子の結合状態のほとんどが sp²混成軌道および sp³混成軌道であることが知ら れている. すなわち平面状の結合である sp²混成軌道と立体状の結合である sp³混成軌道に よって DLC は構成されている. ここでは構造緩和がなされた DLC のバルクモデルに対し て,炭素原子同士のカットオフ距離を 1.8Å,炭素-水素間のカットオフ距離を 1.3Åとする ことで配位数を算出した. 続いて,配位数が4の炭素原子を sp²混成軌道,配位数が3の場 合を sp³混成軌道とすることで,結合状態を分別した.

各 DLC の sp² 混成軌道および sp³ 混成軌道の比率を,密度毎に以下の Fig. 4-4 に示す.こ こでは算出された混成軌道数を,各系の炭素原子数で除することで比率を算出している.





続いて、本研究で得られた混成軌道の結合比と、他の研究で得られた結合比を比較する. 関連研究では水素フリーDLC だけを対象としているため、含有量0%の結合比のみを比較 に用いた.



Fig. 4-5 : Comparison of sp³ fraction between this work and experimental results

実験結果との比較より,本研究の sp3 比は実験結果と同等の傾向を示し,良好に再現されていると言える.

4.2.5 **モデルの評価**

密度および水素含有量の異なる DLC をモデリングし,動径分布関数や体積弾性率,結合数の比率を一般的事実や研究に基づく知見を比較した.比較内容全般で良好な一致が見られたため,精度良くモデリングが行われていると考えられる.

なお、本研究で使用する高本ポテンシャル [27]は、交換相関エネルギーの計算に局所密 度近似条件(LDA:Local Density Approximation)を用いることでフィッティングされている. LDA 条件では弾性的性質の精度が高い反面、格子定数の精度は相対的に劣る. LDA 条件で 算出される格子定数は最大で約 5%小さくなると報告されており、やや大きめの密度が算出 される可能性を示唆している [28]. しかし本研究では、密度の定量値ではなく、水素含有量 や表面の接触状態を重点的に議論するため、弾性的性質が高精度で表される LDA 条件は適 していると言える.

4.3 変位の比較

4.3.1 算出方法

構造緩和済みの各 DLC が有する主な結合状態を大別すると、以下の4種に分けられる.

Group 1 sp²:炭素原子 3 つと結合する炭素原子

Group 2 sp²:炭素原子 2 つおよび水素原子 1 つと結合する炭素原子

Group 3 sp³: 炭素原子 4 つと結合する炭素原子

Group 4 sp³: 炭素原子 3 つおよび水素原子 1 つと結合する炭素原子

本研究で対象とした 28 ケースにおいて、炭素原子1 つと水素原子2 つまたは3 つと結合 する炭素原子や sp 結合も僅かに見られたが、いずれも0.1%以下の存在比であったため、内 部変位の比較には用いない.また、sp² 混成軌道により結合した炭素系に着目すると、二重 結合を有するオレフィンと、二重結合を持たない芳香族性の2種に大別される.しかし、本 研究で扱う DLC の sp² 混成軌道では、上記の Group 1 および Group 2 共にこれらを判別せず に扱う.なお、結合距離の定義は、4.2.4 で述べたとおり、炭素原子同士のカットオフ距離 を1.8Å、炭素-水素間のカットオフ距離を1.3Åとしている.

上記の4グループが有する原子および結合状態を,以下の模式図 Fig. 4-6, Fig. 4-7 に示す. 灰色が炭素原子であり,水色が水素原子である. なお,模式図であるため,正確な原子位置や相対寸法,立体構造は反映されていない.





次に、内部変位の算出方法について述べる.

先ず,各DLCの構造緩和後,上記の通り原子を4グループに分類する.次に,シミュレ ーションボックスを僅かに変形させることでひずみを与える.この際,三軸方向全てに同等 の圧縮ひずみを与え,等方的な体積ひずみとした.設定した体積ひずみは2種であり,圧縮 方向に0.1%および0.2%である.ひずみの付与後に構造緩和を行い,各原子の内部変位を測 定する.各原子の内部変位を用いて,4グループの平均内部変位を算出し,値を比較する.

4.3.2 解析結果

各 DLC における結合状態毎の平均内部変位を,以下の Fig. 4-8~Fig. 4-11 に示す. ここでは、上述の Group1~4 をそれぞれ sp²-CC, sp²-CH, sp³-CC, sp³-CH として図示する. また、水素含有量が 0% である場合は sp² -CH および sp³ -CH 共に存在しない. また、体積ひずみをεとする.



(a) $\varepsilon = 0.1$ % (b) $\varepsilon = 0.2$ %

Fig. 4-8 : Comparison of average displacements of atoms at $\rho = 1.8 \text{ [g/cm^3]}$



Fig. 4-9 : Comparison of average displacements of atoms at $\rho = 2.0 \text{ [g/cm^3]}$





Fig. 4-10 : Comparison of average displacements of atoms at $\rho = 2.2 \text{ [g/cm^3]}$



Fig. 4-11 : Comparison of average displacements of atoms at $\rho = 2.4 \text{ [g/cm^3]}$

4.3.3 **結果の評価**

DLC バルクモデルに体積ひずみを付与し、原子の変位を比較することで、水素原子を 1 つ有する sp² 混成軌道が最も変位しやすい点が示された. sp² 混成軌道は二次元的構造を持 つ一方, sp³ 混成軌道は三次元の架橋構造を持つ. そのため, sp² 混成軌道は sp³ 混成軌道に 比べて空間的自由度が高いと言える. この自由度の差異が, sp² 混成軌道の変位のしやすさ に大きく寄与していると推測される.

水素添加に伴い、炭素は水素によって終端化される.水素は1つの炭素とのみ結合するため、終端化された炭素原子は周囲の原子から受ける拘束が弱まると考えられる.拘束が弱まることで、終端化されていない場合より変位が増大したと言える.

4.4 本章の結論

本章では、高本ポテンシャルとメルトクエンチ法により DLC をモデリングし、動径分布 関数、体積弾性率、結合数の比率を比較することで、十分な精度でモデリングが可能である ことを確認した.

次に,体積ひずみが負荷される際の内部変位を示した.これらの体積弾性率の比較により, バルク密度が低い程,水素添加の影響が顕著になる可能性があることが分かった.また,圧 縮ひずみ負荷時の原子の変位に着目し,炭素原子が水素原子と結合することで変位しやす くなることを示した.特に,炭素原子2個および水素原子1個と結合する,sp²混成軌道を 有する炭素原子が最も変位しやすい点が確認された.終端化による拘束の減少や,幾何形状 に起因すると考えられる.

5 接触解析

5.1 緒言

物体の接触は、観察倍率次第で異なる接触状態を見せる、非常に複雑な現象である.本章では、DLC と SiC の接触解析を行うことで原子スケールでの接触状態を観察する.また、 対象の DLC および SiC の表面粗さパワースペクトルより求まる理論値と、分子動力学計算より求まる値を比較し、Persson 接触理論の議論を試みる.

5.2 計算条件およびモデリング

5.2.1 計算条件

接触解析を行うための計算条件について述べる. 先ず,後述の SiC 表面モデルにおける下端の原子を完全固定することで系を拘束する. DLC の最上部には圧縮方向に垂直荷重を印加し, DLC と SiC を接触させ,平衡状態における接触面に着目する. 印加荷重は 100,300,500,700,900,1100 MPa の 6 ケースである. また,表面粗さを RMS=3,5 Åの 2 ケース,DLC を H=0,15,30%の 3 ケース設定し,全 36 ケースを接触解析の対象とする. 接触解析の 模式図を Fig. 5-1 に,計算条件を Table 5-1 に示す.



Fig. 5-1 : Calculation model for contact analysis

Hydrogen content of DLC	0, 15, 30 %			
Load on the top of DLC	100, 300, 500, 700, 900, 1100 MPa			
Saufa a af SiC	Husrt number: 0.7			
Surface of SIC	RMS : 3.0, 5.0 Å			
Boundary condition	Periodic boundary in x and y			
Temperature	10 K			
Emsemble	NVT			
Timestep	0.0005 ps			
Total time	100 ps			

Table 5-1 : Simulation conditions for contact analysis

5.2.2 **DLC 表面モデルの作成**

本章の接触解析では水素含有量 0, 15, 30%の 3 種の DLC を対象とする.以下, 3 種の DLC 表面モデルについて述べる.

4.2 で示した通り, 高本ポテンシャルおよびメルトクエンチ法により DLC のバルクモデ ルが作成される.以下に, バルクモデル作成後の流れを示す.

- 1. メルトクエンチ法により DLC バルクモデルを作成する.
- 2. バルクモデルの z 方向上下面に真空領域を挿入し、水素原子を領域に追加する.
- 3. 温度 300K, 500ps の間 NVT アンサンブルを行い,構造緩和を行うことで水素終端が なされた DLC 表面モデルを得る.

得られた3種のDLC表面モデルは次の通りである.



Fig. 5-2 : DLC bulk models for contact analysis

5.2.3 SiC および SiO₂の作成

接触解析および後述の摺動解析で用いる SiC 表面モデルについて述べる.先ず,ハースト 指数 0.7 の自己相似フラクタル表面を SiC 表面上に形成する.使用する表面粗さは二乗平均 平方根偏差 RMS であり, RMS=3.0Å, 5.0Åの2種類とする.続いて,表面付近に酸素原子 を追加し,温度 1000 K かつ 2000 psの NVT アンサンブルで構造緩和計算を行う.これによ り SiC 表面に酸化膜が形成される.

表面形状の作成時には擬似乱数を用いる. すなわち, ハースト数および RMS が同等の場合でも, 擬似乱数の seed 次第で異なる形状が形成される. そのため, 接触解析に置いては seed1~seed3 の 3 種の乱数 seed を設定することで, 有意性を含めて考察することを試みる.

次の Fig. 5-3 に, 乱数 seed1 かつ表面粗さ RMS=3.0, 5.0 Å を有する SiC / SiO₂ を図示する.



Fig. 5-3 : SiC and SiO₂ at seed1

SiC 表面モデル上の酸化膜の形成に伴い,表面粗さに僅かな変化が見られる.酸化後の表面プロファイルを読み取り,再測定を行うと,RMS=3.0,5.0Åは seed1 において RMS=2.93Å, RMS=4.95Åに, seed2 において RMS=2.93Å, RMS=4.95Åに, seed3 において RMS=2.93Å, RMS=4.95Å にそれぞれ変化した.しかし簡単のため,それぞれを RMS=3, RMS=5 と表記する.以下の Fig. 5-4~Fig. 5-6 に全ケースの表面プロファイルを示す.







Fig. 5-5 : Countour chart of SiC and SiO_2 at seed2



Fig. 5-6 : Countour chart of SiC and SiO₂ at seed3

5.3 解析結果-真実接触面積

5.3.1 算出方法

真実接触面積の定義を行うため、以下の手法を用いる.初めに、二物体の接触面上に存在 する原子を抽出し、ファンデルワールス半径および原子の位置座標を用いて、表面データを 生成する.この際、配位数を考慮することで浮遊する原子等を省いた.ここで、ファンデル ワールス半径とは、原子同士が結合せずに近付ける最小距離を成す半径である.すなわち、 ある原子同士が互いのファンデルワールス半径を挟んで接近する際、接触していると解釈 される.炭素原子は1.70Å、水素原子は1.20Å、シリコン原子は2.10Å、酸素原子は1.52Å のファンデルワールス半径を持つ.続いて、接触面の間隔をdとし、 $d \leq 0$ の場合に接触し ていると定義する.d = 0の場合が単純な接触であるため、d < 0は凝着を含むと考えられ る. 簡単のため、二次元の模式図を次の Fig. 5-7 に示す.



Fig. 5-7 : The way of defining contact area

5.3.2 算出結果

真実接触面積算出の一例として, seed1/RMS=5/H=0%における, 6ケースの荷重に対する 真実接触面を次の Fig. 5-8 に示す. 図中の水色および黒色は, それぞれ真実接触部と非真実 接触部を示している.

可視化により,荷重の増加に伴って接触部が拡大している点や,新たな箇所で接触が生じ る点が確認される.




次に,全ケースの真実接触面積を以下の Fig. 5-9~Fig. 5-11 に示す. なお,各図において 3 種の乱数 seed による算出結果を同時に図示している.

(a) RMS=3 (b) RMS=5

Fig. 5-9 : Relationship between real contact area and load at H=0%



Fig. 5-10 : Relationship between real contact area and load at H=15%



Fig. 5-11 : Relationship between real contact area and load at H=30%

次に,視覚的な比較を容易にするため,各 RMS および水素含有量が持つ3種の乱数シード毎の値を平均化し,以下に図示する.



Fig. 5-12 : Relationship between real contact area and load at H=15%

5.3.3 Persson の理論との比較

ここでは 5.3.2 で得られた真実接触面積の算出結果について評価する. Fig. 5-9 より, H=0% の RMS=3,5 両ケースにおいて, 真実接触面積と荷重間で正比例に近い関係が多々見られる. 一方で Fig. 5-11 より, H=30% では真実接触面積は荷重の増加に伴い線形に推移するものの, 正比例の関係は見られない. Fig. 5-11 では各 seed における算出値が RMS および水素含有量 毎に平均化されており, 水素含有に伴い面積が増大する点や, 線形推移を保ちつつ正比例か ら外れる点, 更に, ラフネス増加に伴って真実接触面積が減少傾向にある点等が確認される.

続いて、Persson の接触理論により求まる理論値との比較を試みる. 3.5 Persson の接触理 論で導出された理論式は、高さデータ $h(\mathbf{x})$ の表面粗さを有する剛体と、表面粗さを持たな い滑らかな弾性体の接触を仮定している.本研究ではSiC が表面粗さを有することに加え、 DLC にも微かな表面粗さが存在する. 今、SiC 表面の高さデータを $h_1(\mathbf{x})$ 、DLC 表面の高さ データを $h_2(\mathbf{x})$ とすると、 $h(\mathbf{x}) = h_1(\mathbf{x}) + h_2(\mathbf{x})$ の高さデータを有する剛体と、滑らかな弾性 体の接触と考えることができる [29]. そのため、以下ではDLC および SiC の高さデータを 足し合わせることで計算を行う.

計算されたパワースペクトルを次の Fig. 5-13 に図示する. ここでは代表として, seed3 の 場合のみを示す. 横軸は波数q であり, 縦軸はパワースペクトルC(q) である. 表面粗さには 微かなばらつきが存在すると考えられるため, C(q) を算出する際に, 波数q に対して平均化 処理をかけている. また, ばらつきに起因するノイズを抑えるため, フーリエ変換時に高周 波側のデータを省いている.



Fig. 5-13 : Eample of power spectrum of SiC at seed3

2種の SiC および 3種の DLC より算出された表面粗さパワースペクトルは、全てのケースで直線を示しているため、接触面がセルフアフィンフラクタル性を持つことが分かる. ここで、一方向における表面高さデータの個数をN、離散点の間隔を Δx 、測定範囲をL とすると、 $L = N\Delta x$ である.このとき、表面高さデータに含まれる最大波数 q_{max} 、最小波数 q_{min} はそれぞれ以下のとおりである.

$$q_{max} = \frac{2\pi}{\Delta x}, \quad q_{min} = \frac{2\pi}{L} \tag{5-1}$$

本研究では表面形状を離散的に扱う際,データ間隔を $\Delta x \approx 0.15$ [Å] としている.そのため, $q_{max} \approx 4.0 \times 10^{11}$ [1/m] と概算される.また,MD 計算に用いたセルは $L \approx 80$ [Å] であり, $q_{min} \approx 7.7 \times 10^8$ [1/m] である.これら概算値との比較より,算出された表面粗さパワースペクトルの最大波数および最小波数が妥当であることが確認される.

次に、表面粗さパワースペクトルを用いて、Perssonの接触理論による真実接触面積の理 論値を求める.算出手順は以下の通りである.

- 1. 2種の SiC, 3種の DLC, 3種の乱数シードに対して,全ケースの表面粗さパワース ペクトルを算出する.
- 2. 算出された値より最小二乗法で直線を求め、パワースペクトル関数を得る.
- 3. パワースペクトル関数および理論式を用いて,理論値を得る.

一般的にロールオフ波数 q_0 は、対象の系サイズLを用いて $q_0 = 2\pi/L = 7.7 \times 10^8 [1/m]$ と定義される.ここで、本研究のSiC/SiO₂表面はラフネスおよびハースト数が明確に設定されているが、DLC表面は人為的に調整されていない.つまり、MD計算では周期境界を用いるため、加算した高さデータには系サイズより大きい波長の波、すなわち低周波の波が含まれる可能性を示している.この場合、ロールオフ波数 q_0 は下方に修正される.ここでは、ロールオフ波数を $q_0 = 7.7 \times 10^8 [1/m]$ で固定し、必要に応じて下方シフトについて議論するものとする.

ー方で、原子スケールにおけるカットオフ波数は、系における代表原子間距離の逆数のオーダーを有する [15]. 例として、DLCの炭素-水素間の結合距離は約110 [pm]、シリコンー炭素間の結合距離は約200 [pm] である.つまり、カットオフ波数は $q_1 \approx 1.0 \times 10^{10}$ [1/m] 辺りであると見込まれる.



Fig. 5-14 : Surface roughness power of spectrum

ここで,理論値の計算にあたり,主要な関係式を再掲する.二物体のヤング率,ポアソン 比をそれぞれ E_1 , E_2 , ν_1 , ν_2 とすると,

$$\frac{1-\nu^2}{E} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2}$$
(5-2)

の関係より、 $E/1 - v^2$ が求まる.また、パワースペクトル等から求まる値を用いると、

$$P(\zeta) = \left(1 + \left[\frac{\pi H}{1 - H}(\zeta^{-2H+2} - 1)\left\{\frac{q_0 h_0 E}{4(1 - \nu^2)\sigma_0}\right\}^2\right]^{3/2}\right)^{-1/3}$$
(5-3)

の式で真実接触面積 $P(\zeta)$ が求まる.なお、 ζ は観察倍率であり、ロールオフ波数 q_0 の何倍の 波数qに着目するかを意味している.すなわち $q = \zeta q_0$ である.

式(5-2)より $E/1 - v^2$ を求める. DLC の縦弾性係数およびポアソン比は、バルクモデルより算出される値を用いた.また、DLC と接触する SiO₂の縦弾性係数およびポアソン比は分子動力学計算による算出が困難であるため、文献値を使用した.以下、真実接触面積の算出に使用した物性値である.

Table 5-2 : Physical property values used to calculate theoretical real contact area

	C'O	DLC	DLC	DLC
	S 1 O ₂	H=0%	H=15%	H=30%
Young's modulus [GPa]	72	289.5	202.6	103.7
Poisson ratio	0.17	0.290	0.289	0.295

上記の手順及び物性値により求まった理論値を以下の Fig. 5-15 に図示する. ここでは例 として seed3 かつ RMS=3 の場合のみを対象とする. ロールオフ波数を $q_0 = 7.7 \times 10^8 [1/m]$

で固定し、カットオフ波数 q_1 を変数として横軸に示している. H=0%かつ荷重 1100[MPa]の 場合に着目すると、カットオフ波数が7.90×10⁸ [1/m]のとき、真実接触面積は 10.2[%]であ り、観察倍率 ζ = 1.02において 10.2[%]の比率で接触していることを意味する.また、同ケ ースにおいてカットオフ波数が 9.50×10⁸ [1/m]のとき、真実接触面積は 1.31[%]である.



Fig. 5-15 : Example of theoretical real contact value at seed3 and RMS=3

続いて,算出された真実接触面積に対して最小二乗法を適用し,もっとも確からしい場合のカットオフ波数 q_1 を求める.なお、フィッティングする関数は式(5-3)で表される真実接触面積の理論式である.算出値の誤差が正規分布に従うかは未知であるが、ここでは非線形最小二乗法の理論的基盤を有するものとする.各ケースのフィッティング結果および決定係数 R^2 ,ロールオフ波数 q_0 ,その際の観察倍率ζを次のFig. 5-16~Fig. 5-18 および、Table 5-3~Table 5-5 に示す.

75



Fig. 5-16 : The load - real contact area relationship and its approxiamate curve at H=0%

Cont		Coefficient of	Cut off wavenumber	Magnification
Ca	ise	determination R^2	q ₁ [1/m]	$\zeta = q_1/q_0$
-	seed1	0.755	7.85×10 ⁸	1.02
RMS=3	seed2	0.443	8.36×10 ⁸	1.09
-	seed3	0.943	8.61×10 ⁸	1.12
	seed1	0.895	8.05×10^{8}	1.05
RMS=5	seed2	0.525	8.40×10 ⁸	1.09
-	seed3	0.788	8.31×10 ⁸	1.08

Table 5-3 : Results of least-squares mean applied to real contact area at H=0%



(a) RMS=3

(b) RMS=5

Fig. 5-17 : The load - real contact area relationship and its approxiamate curve at H=15%

Case		Coefficient of	Cut off wavenumber	Magnification
Ca	ise	determination R^2	q_1 [1/m]	$\zeta = q_1/q_0$
	seed1	0.858	8.02×10 ⁸	1.04
RMS=3	seed2	0.636	8.19×10 ⁸	1.06
-	seed3	0.671	8.35×10 ⁸	1.08
	seed1	0.697	7.99×10 ⁸	1.04
RMS=5	seed2	0.593	8.13×10 ⁸	1.06
-	seed3	-0.193	8.17×10 ⁸	1.06

Table 5-4 : Results of least-squares mean applied to real contact area at H=15%



(a) RMS=3

(b) RMS=5

Fig. 5-18 : The load - real contact area relationship and its approxiamate curve at H=30%

Casa		Coefficient of	Cut off wavenumber	Magnification
Ca	ise	determination R^2	q ₁ [1/m]	$\zeta = q_1/q_0$
	seed1	0.432	8.00×10 ⁸	1.04
RMS=3	seed2	-1.016	8.14×10^{8}	1.06
-	seed3	0.582	8.19×10 ⁸	1.06
	seed1	-2.432	7.97×10^{8}	1.04
RMS=5	seed2	-0.685	8.53×10 ⁸	1.11
-	seed3	-0.808	8.27×10^{8}	1.07

Table 5-5 : Results of least-squares mean applied to real contact area at H=30%

Table 5-3~Table 5-5 より,水素含有量 H=0,15%の際,大半のケースで決定係数が1に 近い値を有することが確認された.これは理論式によるフィッティングが良好であること を意味している.しかし,最小二乗法による算出される妥当なカットオフ波数 q_1 は,いず れのケースも約7.8~8.5×10⁸ [1/m] の値を持つことが分かる.原子間距離を考慮すると, カットオフ波数は凡そ $q_1 \approx 1.0 \times 10^{10}$ [1/m] で表される.つまり,解析結果から求まる値 と,理論上のオーダーに約10倍の乖離があると言える.これは,接触解析で算出された 真実接触面積が理論値より大きいことが原因である.つまり,理論と傾向は一致するもの の定量的な比較には至らない.

水素含有量 H=30%に着目すると、全ケースで1から離れた決定係数を有することが分かる. Fig. 5-11 より、面積は荷重に対して線形推移するものの、低荷重域で既に比較的大きな値を有する.一方、理論上は荷重とほぼ正比例する.これが、決定係数が大きく離れた理由であると言える.

分子動力学計算において,表面上の原子は自由度が大きいため,表面近傍はバルクモデル よりも小さいヤング率を有する可能性があげられる. とりわけ,結晶構造を持たない DLC 表面が水素原子によって終端化されると,同現象が起こりうると考えられる.しかし空間的 自由度の大きさ故に,表面近傍のヤング率を定量的に算出することは困難である.理論値の 算出時,DLC,SiO2共にバルクモデルのヤング率を用いたのはそのためである.そこで,次 節では表面近傍のヤング率が減少すると仮定し,真実接触面積理論値への影響を考察する.

5.3.4 表面におけるヤング率変化の影響

上述の通り,真実接触面積の計算値および理論値の乖離は,バルクモデルおよび表面上 のヤング率の差異に起因する可能性が考えられる.ここでは,ヤング率が表面近傍で軟化す る場合について扱う.

真実接触面積は式(5-2),式(5-3)で表現されるため、ヤング率の変化に対し非線形的に面積が変化する.そこで、DLCのヤング率のみ減少する場合、SiO2のヤング率のみ減少する場合、両方が同じ比率で減少する場合の3ケースを設定し、これらの減少に伴う真実接触面積の増加率を次のFig. 5-19に図示する.ここでは代表としてRMS=5 / seed2 / H=0%の場合を示しているが、面積変化に対して、荷重や観察倍率よりもヤング率の変化が支配的影響を有するため、他のケースもほぼ同等の変化であった.

例として, DLC のヤング率のみが 0.1 倍となる場合, 真実接触面積は約 3.25 倍となる. 一方, DLC と SiO₂ 双方のヤング率が 0.1 倍となる場合, 真実接触面積は 10.1 倍となる.





H=0% / RMS=5 / seed2

次に、ヤング率低下の仮定のもと、最も確からしいカットオフ波数を最小二乗法により算 出した.代表として示すケースは、同様に RMS=5/seed2/H=0%である.これらの結果を次 の Fig. 5-20 に示す. 横軸がヤング率の比率であり、縦軸がフィッティングされたカットオ フ波数である.図中では、比較を簡易化するために縦軸の単位を [10⁹/m] としている.



Fig. 5-20 : The relationship between the rario of Young's modulus and fitted cut off wavenumber

at H=0% / RMS=5 / seed2

例として RMS=5 / H=0% / seed2 に着目すると,DLC のヤング率のみが 0.1 倍に減少する 場合,最も妥当なカットオフ波数は約9.68 × 10⁸ [1/m]となる.また,DLC および SiO₂のヤ ング率が共に 0.1 倍の場合,カットオフ波数 q_1 は約 1.96× 10⁹ [1/m]となる.ヤング率の更 なる低下を仮定すると,DLC および SiO₂ のヤング率が共に 0.05 倍の場合,カットオフ波数 q_1 は約9.56×10⁸ [1/m]となり,理論上のカットオフ波数 $q_1 \approx 1.0 \times 10^9$ [1/m] とほぼ一致す る.DLC および SiO₂ のヤング率が 0.5 倍,0.1 倍,0.05 倍に減少すると仮定した場合の,各 ケースが有する妥当なカットオフ波数 q_1 およびその際の観察倍率を次のに示す.なお,容 易な比較のため,カットオフ波数 q_1 の単位は10⁹ [1/m] で統一している.また,各 RMS お よび水素含有量が持つ 3 種の乱数 seed に対する値を平均化して示す.

decreasing roung's modulus			
se	Ratio : 0.50	Ratio : 0.10	Ratio : 0.05
	$q_1 = 0.893$	$q_1 = 1.924$	$q_1 = 17.36$
KIVIS=5	$\zeta = 1.160$	$\zeta = 2.499$	$\zeta = 22.54$
DMC-5	$q_1 = 0.887$	$q_1 = 1.711$	$q_1 = 15.06$
KINIS=3	$\zeta = 1.151$	$\zeta = 2.224$	$\zeta = 19.56$
	$q_1 = 0.871$	$q_1 = 1.543$	$q_1 = 10.96$
KWB-5	$\zeta = 1.132$	$\zeta = 2.004$	$\zeta = 14.24$
DMS-5	$q_1 = 0.852$	$q_1 = 1.344$	$q_1 = 6.525$
KWB-J	$\zeta = 1.108$	$\zeta = 1.746$	$\zeta = 8.475$
DMS-2	$q_1 = 0.855$	$q_1 = 1.367$	$q_1 = 6.961$
KWB-5	$\zeta = 1.111$	$\zeta = 1.776$	$\zeta = 9.041$
DMS-5	$q_1 = 0.889$	$q_1 = 1.790$	$q_1 = 15.69$
KMS=5	$\zeta = 1.153$	$\zeta = 2.324$	$\zeta = 20.39$
	RMS=3 RMS=5 RMS=3 RMS=5 RMS=3 RMS=5	$\begin{array}{c c} & & & & & \\ \hline se & & & & \\ \hline RMS=3 & & & & \\ \hline q_1 &= & 0.893 & \\ \hline \zeta &= & 1.160 & \\ \hline RMS=5 & & & & \\ \hline q_1 &= & 0.887 & \\ \hline \zeta &= & 1.151 & \\ \hline RMS=3 & & & \\ \hline q_1 &= & 0.871 & \\ \hline \zeta &= & 1.132 & \\ \hline RMS=5 & & & \\ \hline q_1 &= & 0.852 & \\ \hline \zeta &= & 1.108 & \\ \hline RMS=3 & & & \\ \hline q_1 &= & 0.855 & \\ \hline \zeta &= & 1.111 & \\ \hline RMS=5 & & & \\ \hline q_1 &= & 0.889 & \\ \hline \zeta &= & 1.153 & \\ \end{array}$	Se Ratio : 0.50 Ratio : 0.10 RMS=3 $q_1 = 0.893$ $q_1 = 1.924$ $\zeta = 1.160$ $\zeta = 2.499$ RMS=5 $q_1 = 0.887$ $q_1 = 1.711$ $\zeta = 1.151$ $\zeta = 2.224$ RMS=3 $q_1 = 0.871$ $q_1 = 1.543$ $\zeta = 1.132$ $\zeta = 2.004$ RMS=5 $q_1 = 0.852$ $q_1 = 1.344$ $\zeta = 1.108$ $\zeta = 1.746$ RMS=3 $q_1 = 0.855$ $q_1 = 1.367$ $\zeta = 1.111$ $\zeta = 1.776$ RMS=5 $q_1 = 0.889$ $q_1 = 1.790$ $\zeta = 1.153$ $\zeta = 2.324$

Table 5-6 : Results of least-squares mean applied to real contact area on the assumption of

decreasing Young's modulus

Note : The unit of q_1 is $[10^9/m]$

全ケースのフィッティング結果の比較より,DLC/SiO₂ 双方のヤング率が半減する場合, 妥当なカットオフ波数q₁ は約0.9×10⁹ [1/m]である.ヤング率の低減を考慮しない場合,妥 当な値は約7.8~8.5×10⁸ [1/m] であったため,ヤング率半減の影響は微小であることが推 測される.一方でヤング率が 0.1 倍,0.05 倍に減少すると仮定した場合,妥当なカットオフ 波数q₁ は大きく動き,10¹⁰のオーダーを持つケースが多々見られる.すなわち,ヤング率の 極端な低下を仮定すると,理論と良好に一致すると言える.これらの検討により,ヤング率 低下の仮定を導入することで,原子スケールにおいて理論の定量的な再現が可能であるこ とが伺える.

5.3.5 **凝着の影響**

Persson の接触理論による真実接触面積は, 凝着及び剥離が生じないという仮定より理論 的に導出される.しかし実現象では原子間の結合等は生じており,より詳細に考察するため にはこれらの影響を含めることが重要であると考えられる.そこで, 凝着を考慮した理論式 に基づき考察を行う.

3.5 において、表面間の凝着が無いという仮定に基づき理論式を導出した.その際の境界 条件である式(3-46)を以下に再掲する.この条件は、 $\sigma = 0$ で剥離が起こることを意味して いる.

$$P(0, \zeta) = 0 \tag{5-4}$$

凝着を考慮すると、剥離応力を用いて、 $\sigma = -\sigma_a$ で応力分布関数は $P(\sigma, \zeta) = 0$ となる. すなわち、新たな境界条件は以下の通りである.

$$P(-\sigma_a, \zeta) = 0 \tag{5-5}$$

ここで、剥離応力 σ_a はクラックの理論に基づき、

$$\sigma_a(\zeta) \approx \left(\frac{\alpha \gamma_{eff}(\zeta) Eq}{1 - \nu^2}\right)^{1/2} \tag{5-6}$$

と表される. α はオーダーが 1 である定数, $\gamma_{eff}(\zeta)$ は観察倍率 ζ における単位面積当たりの 界面結合エネルギー, $E/1 - \nu^2$ は接触面上の有効弾性率, q は波数である. 原子スケールに おいては, $\gamma_{eff}(\zeta)$ は接触前後の界面エネルギーの差となる.

P(ζ)を観察倍率ζにおける真実接触面積とすると、以下の式で表される.

$$P(\zeta) = \frac{A(\zeta)}{A_0} = \frac{\int_{-\sigma_c(\zeta)}^{\infty} d\sigma P(\sigma, \zeta)}{\int_{-\infty}^{\infty} d\sigma P_0(\sigma, \zeta)}$$
(5-7)

ここで,表面間の凝着を考慮すると,接触面に蓄積される弾性エネルギーは応力の二次関数となる.そのため,凝着による効果を含めると,次の式に発展される.

$$\tilde{P}(\zeta) = \frac{\int_{-\sigma_c(\zeta)}^{\infty} d\sigma (\sigma - \sigma_0)^2 P(\sigma, \zeta)}{\int_{-\infty}^{\infty} d\sigma (\sigma - \sigma_0)^2 P_0(\sigma, \zeta)}$$

$$= \frac{\langle (\sigma - \sigma_0)^2 \rangle_{\zeta}}{\langle (\sigma - \sigma_0)^2 \rangle_{\zeta}^0}$$
(5-8)

次の式で定義される関数F(ζ)を考えると,

$$F(\zeta) = \langle \sigma^2 \rangle_{\zeta} = \int_{-\sigma_c(\zeta)}^{\infty} d\sigma \sigma^2 P(\sigma, \zeta)$$
 (5-9)

 $\langle (\sigma - \sigma_0)^2 \rangle_{\zeta}$ は $F(\zeta)$, $G(\zeta)$, σ_0 , $P(\zeta)$ を用いて以下の式で表される.

$$\langle (\sigma - \sigma_0)^2 \rangle_{\zeta} = F(\zeta) - 2\sigma_0 G(\zeta) + \sigma_0^2 P(\zeta)$$
(5-10)

再度 $F(\zeta)$ を考えると、式(3-43)および境界条件 $P(-\sigma_a, \zeta) = 0$ より、

$$F'(\zeta) = \int_{-\sigma_c(\zeta)}^{\infty} d\sigma \sigma^2 \frac{\partial P}{\partial \zeta}$$

= $f(\zeta) \int_{-\sigma_c(\zeta)}^{\infty} d\sigma \sigma^2 \frac{\partial^2 P}{\partial \sigma^2}$ (5-11)

と変形され、部分積分を実行することで次の式が得られる.

$$F'(\zeta) = f(\zeta) \left[-\sigma_c^2(\zeta) \frac{\partial P}{\partial \sigma} (-\sigma_c(\zeta), \zeta) + 2P(\zeta) \right]$$
(5-12)

式(3-43)を ので積分すると,

$$P'(\zeta) = -f(\zeta)\frac{\partial P}{\partial \sigma}(-\sigma_c(\zeta),\zeta)$$
(5-13)

が得られ、式(5-13)に代入すると次の式が導かれる.

$$F'(\zeta) = \sigma_c^{2}(\zeta)P'(\zeta) + 2f(\zeta)P(\zeta)$$
(5-14)

また、同様の微分及び部分積分、代入を経て次の式も導かれる.

$$G'(\zeta) = \frac{d}{d\zeta} \langle \sigma \rangle_{\zeta} = -\sigma_c P'(\zeta) \tag{5-15}$$

変形されたこれらの式を用いると,

$$\frac{d}{d\zeta} \langle (\sigma - \sigma_0)^2 \rangle_{\zeta} = F'(\zeta) - 2\sigma_0 G'(\zeta) + \sigma_0^2 P'(\zeta)$$
(5-16)

 $= (\sigma_c(\zeta) + \sigma_0)^2 P'(\zeta) + 2f(\zeta)P(\zeta)$

ζで積分を実行すると次式が得られる.

$$\langle (\sigma - \sigma_0)^2 \rangle_{\zeta} = \int_1^{\zeta} d\zeta \left[\left(\sigma_c(\zeta) + \sigma_0 \right)^2 P'(\zeta) + 2f(\zeta) P(\zeta) \right]$$
(5-17)

あらゆる観察倍率で完全接触が生じうると仮定すると、式(5-17)が次のように表現される.

$$\langle (\sigma - \sigma_0)^2 \rangle_{\zeta}^0 = \int_1^{\zeta} d\zeta \, 2f(\zeta) \tag{5-18}$$

導出された式(5-17)および式(5-18)を用いると、凝着が生じる場合の真実接触面積は、

$$\tilde{P}(\zeta) = \frac{\int_{1}^{\zeta} d\zeta \, \sigma_{c}^{2}(\zeta) \, P'(\zeta)}{2 \int_{1}^{\zeta} d\zeta \, f(\zeta)} + \frac{\int_{1}^{\zeta} d\zeta \, f(\zeta) \, P(\zeta)}{\int_{1}^{\zeta} d\zeta \, f(\zeta)}$$
(5-19)

と表される.

次に, 凝着効果による真実接触面積の変化を示す. ここでは例として RMS=5 / H=0% / seed1 を対象とする.まず,式(5-6)より $\gamma_{eff}(\zeta)$ を求める.原子スケールでは接触前後のエネルギーの差であるため,次の Fig. 5-21 に示す界面エネルギー変化量 $\Delta E \approx 700$ [eV]を用いる.すなわち,単位面積あたりのエネルギーに換算すると, $\gamma_{eff} = 1.68$ [J/m^2]となる.なお,H=15%において $\gamma_{eff} = 1.40$ [J/m^2],H=30%において $\gamma_{eff} = 1.20$ [J/m^2]である.また,定数αは関連研究 [15]と同様に $\alpha = 9/8$ と設定する.これらの値を基に式(5-19)を数値積分することで真実接触面積が算出される. 圧縮荷重を 100MPa および 1100MPa とした場合の真実接触面積を Fig. 5-22 に示す.



Fig. 5-21 : The change of interfacial energy when two surfaces contact at H=0%



Fig. 5-22 : Comparison of real contact area with/without adhesion at RMS=5 / H=0% / seed1

続いて,凝着の有無による影響を比較する. Fig. 5-22 より凝着あり真実接触面積は,凝着なしより 2~3 倍の大きさで推移することが確認される. また,ラフネスや水素含有量によらず,全ケースで同様の傾向が見られた.

次に凝着ありの仮定のもと、最小二乗法により算出したカットオフ波数q1 [10⁹/m]を示す.

Case	H=0%	H=15%	H=30%
RMS=3	$q_1 = 0.900$	$q_1 = 0.876$	$q_1 = 0.859$
	$\zeta = 1.169$	$\zeta = 1.137$	$\zeta = 1.116$
RMS=5	$q_1 = 0.892$	$q_1 = 0.856$	$q_1 = 0.895$
	$\zeta = 1.158$	$\zeta = 1.111$	$\zeta = 1.162$

Table 5-7: Cutoff wavenumber calculated by the least-squares mean on the assumption of adhesion

Note : The unit of q_1 is $[10^9/m]$

これらより,フィッティングされたカットオフ波数q₁は全ケースで0.90×10⁹ [1/m] 程 度となり,10¹⁰ [1/m]のオーダーを持たない.すなわち,凝着の影響を考慮すると真実接触 面積が増加するものの,算出値と理論値には約10倍の差異が見られ,妥当なカットオフ波 数は十分な大きさと言えない.

5.3.6 **結果の評価**

ここでは, 5.3.3 Persson の理論との比較, 5.3.4 表面におけるヤング率変化の影響, 5.3.5 凝着の影響の総合的な考察を試みる.

H=0%, 15%の場合, 真実接触面積一荷重間に正比例に近い関係があるため, 理論と同様の傾向を持つと言える. 実際に, 最小二乗法による決定係数に着目すると, 比較的良好な一致が見られる. しかし解析による算出値は理論値よりも大きく, 定量的な議論は困難であった. 表面近傍のヤング率低下を考慮すると, 算出値と理論値の差が縮まることが分かる. 極端な低下を仮定すると理論と定量的に一致するケースが多々見られたが, 検証の有効性は定かでない. また, 凝着を考慮した評価においては, 理論値に近づくものの, 依然として約10 倍ものオーダーで乖離が生じた. これらの試行より, 原子スケールの接触面においてはヤング率の変化が非常に大きな影響を及ぼすことが分かる. 凝着による真実接触面積の変化は限定的であるため, ヤング率の影響が支配的であることが伺える.

Persson の理論は「連続体の接触」および「ラフネスを有する固体(剛体)と平板(弾性体)の 接触」を基礎的な前提として導出される.ラフネスを有する固体同士の接触は、高さデータ を加算することで Persson の理論が成り立つとしているが、厳密に検証された研究は確認さ

れない. すなわち,原子スケールでの高さデータ加算が Persson の接触理論に合致しない可 能性は否定できない. なお,高さデータの加算にあたり,両接触面の正確な高さデータ*h*(*x*) を原子スケールで把握する必要があるため,実験的検証は困難であると考えられる. それゆ え,解析的なアプローチが非常に重要であると言える.

H=30%に着目すると,真実接触面積-荷重間は線形に推移するものの正比例ではない.つまり,理論が示す傾向との定性的な一致は見られない.4章では,水素添加が原子の変位のしやすさに影響を与えることを示した.接触解析においては,水素添加や表面の水素終端化の影響を受け,荷重負荷時に局所的に大きな変形が生じている可能性がある.こうした変形により,真実接触面積-荷重間の正比例が成立しなかったと考えられる.

5.4 解析結果一界面隙間

5.4.1 **算出方法 - Persson の理論**

接触する二物体が平衡状態にあるとき,各固体が持つ接触面の平均高さは界面隙間と定義される.ここでは界面隙間に着目する.界面隙間 *ū*の模式図は以下の通りである.



Fig. 5-23 : The definition of interfacial separation

界面隙間の理論的導出法を以下に記す.先ず,2つの弾性体が圧縮され,接触する状況を 考える.この際,観察倍率を高めて接触面を見ると,僅かに隙間が存在する.接触部の観察 倍率を上げると,その隙間は減少する.また,弾性変形内において,押し付け圧力の増加と 共に隙間は減少する.すなわち,観察倍率の増加および押し付け圧力の増加に伴って界面隙 間は減少する.ここで,押し付け時に接触面のアスペリティに蓄積されるエネルギーを弾性 エネルギーU_{el}と呼び,押しつけ荷重によってなされた仕事に等しい.そのため,見た目の 接触面積A₀を用いると弾性エネルギーは,

$$U_{el}(\bar{u}) = \int_{\bar{u}}^{\infty} d\dot{u} A_0 p(\dot{u})$$
 (5-20)

のように定義される.また、両辺を微分し変形することで、次式が得られる.

$$p(\bar{u}) = -\frac{1}{A_0} \frac{dU_{el}}{d\bar{u}}$$
(5-21)

ここで、真実接触面積A は押し付け荷重 pA_0 に伴って増大する.一方で、界面における応力分布や接触点サイズの分布は押し付け圧力p には依存しない [15]. すなわち、弾性エネルギーは押し付け荷重に線形依存する.そのため、 $U_{el}(\bar{u}) = u_0A_0p(\bar{u})$ と記述される. u_0 は押し付け圧力に依存しない参照長さである.また、式(5-21)を変形すると、

$$p(\bar{u}) = -u_0 \frac{dp}{d\bar{u}} \tag{5-22}$$

と表される. そのため, 界面隙間**ū** は押し付け荷重**p** および定数**a**, **b**を用いて次のように表現される.

$$\bar{u} = -a\log(p) + b \tag{5-23}$$

以上より,界面隙間ūが押し付け荷重pに対して対数的に変化することが分かる.

5.4.2 算出結果と Persson の理論の比較

前述の真実接触面積を算出する際に生成した表面データより,界面隙間を求める.算出された界面隙間を水素含有量およびラフネス毎に,以下のFig. 5-24~Fig. 5-26 に示す. 各図において,3種の乱数 seed を同時に図示している. 各プロットが接触解析に基づく算出値であり,曲線が最小二乗法により算出した対数曲線である.



(a)RMS=3

(b)RMS=5

Fig. 5-24 : The interfacial separation between SiC and DLC at H=0% and RMS=3

Ca	se	Approximate curve	Coefficient of determination
	seed1	$\bar{u} = -0.85 \ln(p) + 12.96$	$R^2 = 0.990$
RMS=3	seed2	$\bar{u} = -0.45\ln(p) + 9.42$	$R^2 = 0.994$
	seed3	$\bar{u} = -0.67 \ln(p) + 11.32$	$R^2 = 0.979$
	seed1	$\bar{u} = -1.43\ln(p) + 18.98$	$R^2 = 0.992$
RMS=5	seed2	$\bar{u} = -0.65 \ln(p) + 13.55$	$R^2 = 0.988$
	seed3	$\bar{u} = -0.77 \ln(p) + 15.10$	$R^2 = 0.963$

Table 5-8 : Results of least-squares mean applied to interfacial separation at H=0%



(a)RMS=3 (b)RMS=5 Fig. 5-25 : The interfacial separation between SiC and DLC at H=15%

Cas	se	Approximate curve	Coefficient of determination
	seed1	$\bar{u} = -0.86\ln(p) + 12.68$	$R^2 = 0.976$
RMS=3	seed2	$\bar{u} = -0.60\ln(p) + 10.64$	$R^2 = 0.994$
-	seed3	$\bar{u} = -0.54 \ln(p) + 9.96$	$R^2 = 0.963$
	seed1	$\bar{u} = -1.12\ln(p) + 17.04$	$R^2 = 0.978$
RMS=5	seed2	$\bar{u} = -0.66 \ln(p) + 13.57$	$R^2 = 0.981$
	seed3	$\bar{u} = -0.72\ln(p) + 13.95$	$R^2 = 0.993$

Table 5-9 : Results of least-squares mean applied to interfacial separation at H=15%



Fig. 5-26 : The interfacial separation between SiC and DLC at H=30%

Cas	se	Approximate curve	Coefficient of determination
	seed1	$\bar{u} = -0.56 \ln(p) + 11.01$	$R^2 = 0.981$
RMS=3	seed2	$\bar{u} = -0.49\ln(p) + 9.41$	$R^2 = 0.996$
	seed3	$\bar{u} = -0.57 \ln(p) + 9.77$	$R^2 = 0.991$
	seed1	$\bar{u} = -0.65 \ln(p) + 14.16$	$R^2 = 0.987$
RMS=5	seed2	$\bar{u} = -0.51 \ln(p) + 12.22$	$R^2 = 0.977$
	seed3	$\bar{u} = -0.65 \ln(p) + 13.10$	$R^2 = 0.992$

Table 5-10 : Results of least-squares mean applied to interfacial separation at H=30%

5.4.3 **結果の評価**

算出された決定係数は全ケースで 0.96 以上の値をとり,界面隙間-荷重間の関係は高精 度な対数曲線で表現される.つまり,全ケースにおいて界面隙間が荷重に対して対数的に推 移するため, Perssonの理論との良好な一致が推測される.

ここで H=30%の場合に着目すると、荷重増加に伴う界面隙間がなだらかであり、その減 少量の小ささが顕著である.次節ではこの減少量の差異について考察を行う.

5.5 真実接触面積と界面隙間の統合的な考察

以下,真実接触面積と界面隙間の統合的な考察を試みる.始めに,界面隙間の算出結果 を基に,水素含有量毎の界面隙間の減少量に着目する.接触解析開始時はDLCおよびSiC は僅かに離れているが,荷重により徐々に接近し,最終的に平衡状態に達する.ここでは 2種の界面隙間減少量の比較を試みる.1つ目が,接近中に接触する瞬間の界面隙間と, 100MPaの荷重による平衡状態到達時の界面隙間の差である.2つ目が,100MPaおよび 1100MPaの負荷を受ける際の界面隙間の差である.これらの減少量を次のFig.5-27に示 す.



(a) The difference between the fisrtly contacting surfaces' separation and that of surfaces under the pressure of 100MPa



seed2

seed3

EXXXX H=15% EXXXX H=30%

Fig. 5-27 : The decrease of interfacial separation at RMS=5

Fig. 5-27 (a)より,水素含有量の増加に伴い,最初に接触する際の界面隙間と100MPa 負荷時の界面隙間の差が大きくなることが確認される.一方,Fig. 5-27 (b)より水素含有量の増加に伴い,100MPa 負荷時から1100MPa 負荷時までの界面隙間減少量が小さくなる傾向が見られる.すなわち,水素含有 DLC は水素フリーDLC に比べ,最初の接触から100MPa 負荷時の平衡状態まで深く押し込まれるが,1100MPa 負荷時の平衡状態までの押し込み量は小さい.100MPa という低荷重の押し込み量に顕著な差が生じたのは,表面の変形のしやすさが可能性として考えられる.つまり,水素添加および表面終端化により DLC 表面が軟化

し、SiC/SiO₂表面の凸部に覆い被さるように変形したと言える.ここで、Fig. 5-11 に図示した H=30%の真実接触面積の算出結果に再度着目する.100MPa 負荷時に、H=0%や15%の場合より大きな真実接触面積を有しており、これは低荷重域で押し込み量が増し、凸部を覆うように変形する現象と合致する.

Persson の理論では、界面隙間は接触面の弾性エネルギーと荷重の関係より導かれる.これは真実接触面積が圧縮荷重に伴って増大する前提に基づく.水素含有 H=30%の場合、真実接触面積と荷重の線形推移区間が面積の正方向にシフトしているが、線形性ゆえ前提を満たしている.ここで、界面隙間は二物体の接触を前提としているため、荷重の下限値や隙間の最大値は系に依存し、明確に定まらない.つまり、100MPa 未満の低荷重域では界面隙間の妥当性を評価できないが、真実接触面積と荷重の線形性が見られる 100MPa 以上の区間では Persson の理論が適用可能であると言える.この特性は特定の分野で非常に重要になる可能性がある.例として、二物体の締結や高分子材を用いたシールが挙げられる.超低荷重域での荷重に対する界面隙間の減少量と、それ以降の荷重域における減少量が著しく異なる可能性がある.本章の考察では立ち入らないが、界面のリーク等の議論に展開可能であると思われる.

5.6 本章の結論

本章では, 圧縮荷重を 100 MPa から 1100 MPa まで変化させ DLC-SiC の接触解析を行い, 真実接触面積と界面隙間を評価した.対象とした系は,水素含有量に基づく 3 種の DLC, 2 種の表面粗さ RMS および 3 種の乱数シードよりなる 6 種の SiC である.

DLC の水素含有量が H=0%および H=15%の場合について述べる. 真実接触面積-荷重間 に正比例に近い関係が確認され, Persson の接触理論と定性的に一致する. また, 理論値よ りも大きな解析結果が算出されたが, ヤング率の低下を仮定すると比較的良好な一致が見 られた. 凝着を考慮する場合, 理論値に近づくものの, 約 10 倍近い乖離が見られた. 解析 より算出された界面隙間は, 全ケースで荷重に対する対数依存性が見られた. これらの結果 より, 表面の軟化を仮定すると Persson の理論は原子スケールでも満たされると言える. し かし, 高さデータの加算と Persson の理論との適合性に関して, 詳細な検証を要する.

続いて、水素含有量 H=30%の DLC について述べる. 真実接触面積-荷重間は線形性を有 するが、低荷重域で比較的大きな真実接触面積を有する現象が見られた. 接触に際し、DLC と SiC が接触する瞬間から 100MPa 負荷時の平衡状態に至るまでの押し込み量と、100MPa 負荷時から 1100MPa 負荷時までの押し込み量の比較より、低荷重域で相手材に被さるよう に変形したと考えられる. 真実接触面積の理論と傾向が一致しないものの、その線形性より 界面隙間導出の前提が部分的に満たされる. それゆえ、水素含有 H=30%の界面隙間は、限 定的に Persson の理論を満たすと推測される.

6 摺動解析

6.1 緒言

本章では,前章の接触解析で使用した計算モデルを用いて,DLC-SiC 間の摺動解析を行う. 摺動解析により算出される摩擦係数や,摺動中の原子間の結合数に着目することで各ケースの摩擦特性について比較を行う.また,真実接触面積や表面粗さを含めて,理論より考察を行う.更に,DLC への水素添加がもたらす摩擦特性への影響のメカニズムについて考察する.

6.2 計算条件

摺動解析では、接触解析の最終状態を初期状態として解析を行う.ここでは接触解析における乱数 seed1 の系のみを対象とする.解析時には、SiC の底部を固定することで完全拘束とする.また、DLC 上部に垂直荷重を負荷すると同時に、y 軸方向に強制速度を与える.垂直荷重は 300MPa, 700 MPa, 1100MPa の3 種であり、強制速度は 10 m/s である.摺動解析の模式図を以下の Fig. 6-1 に、計算条件を Table 6-1 に示す.



Fig. 6-1 : Calculation model for friction analysis

	•
Hydrogen content of DLC	0, 15, 30 %
Load on the top of DLC	300, 700, 1100 MPa
Surface of SiC	Husrt number : 0.7
	RMS : 3.0, 5.0 Å
Enforced velocity	10 [m/s]
Boundary condition	Periodic boundary in x and y
Temperature	10 K
Emsemble	NVT
Timestep	0.0015 ps
Total time	approx. 4000 ps

Table 6-1 : Simulation conditions for contact analysis

6.3 計算結果 - 摩擦係数

摺動解析において、下部の固定端が受ける z 方向の荷重および y 方向の荷重を求め、それ らの比より摩擦係数を算出した.測定値は非常に細かく変動しノイズを含むため、移動平均 を用いたローパスフィルターによって値を算出する.摩擦係数の時間推移および時間平均 値を次の Fig. 6-2~Fig. 6-5 に示す.



Fig. 6-2 : Time course of friction coefficient at RMS=3



Fig. 6-3 : Time-averaged friction coefficient at RMS=3



Fig. 6-4 : Time course of friction coefficient at RMS=5



Fig. 6-5 : Time-averaged friction coefficient at RMS=5

6.1 計算結果 - 真実接触面積

本節では摺動中の真実接触面積を算出し、その時間推移を示す.算出方法は5.3.1で示した通りであり、各原子が有するファンデルワールス半径を用いて接触を判定する.なお、配位数を考慮することで浮遊した原子は除外する.次のFig. 6-6 およびFig. 6-7 に RMS=3、5 の各ケースを図示する.



Fig. 6-6 : Time course of real contact area at RMS=3



Fig. 6-7 : Time course of real contact area at RMS=5

6.2 計算結果 - 結合数の推移

6.2.1 炭素原子-炭素原子の結合数

摺動解析中の DLC の炭素原子と SiC の炭素原子の結合数に着目し,その時間推移を以下 に示す.カットオフ距離は 1.80 Åとした.



Fig. 6-8 : Time course of the number of atomic bonds (C of DLC and C of SiC) at RMS=3



Fig. 6-9 : Time course of the number of atomic bonds (C of DLC and C of SiC) at RMS=5

6.2.2 炭素原子-酸素原子の結合数

DLCの炭素原子とSiO₂の酸素原子の結合数を求め、その時間推移を以下に示す.酸素原子は離脱しやすいが、SiC と DLCの双方に結合している酸素原子のみを対象とする.炭素-酸素間のカットオフ距離は 1.60Åとした.



Fig. 6-10 : Time course of the number of atomic bonds (C of DLC and O of SiC) at RMS=3



Fig. 6-11 : Time course of the number of atomic bonds (C of DLC and O of SiC) at RMS=5

6.2.3 炭素原子-シリコン原子の結合数

DLCの炭素原子とSiCのシリコン原子の結合数を求め,その時間推移を以下に図示する. カットオフ距離は2.00Åである.



Fig. 6-12 : Time course of the number of atomic bonds (C of DLC and Si of SiC) at RMS=3



Fig. 6-13 : Time course of the number of atomic bonds (C of DLC and Si of SiC) at RMS=5

6.3 計算結果の評価

6.3.4 結果の評価 - 摩擦係数の変化に関する考察

先ず, ラフネスの差異に着目する.水素含有量3ケース,荷重3ケースの全てにおいて, RMS=3に比べRMS=5で摩擦係数の増加が確認される.これは一般的事実に合致している. 先行研究 [30]では、ラフネスの凹凸により酸化膜が部分的に剥がれ、DLC/SiC 間の相互作 用が活発化することで摩擦係数上昇に寄与するとしている. Fig. 6-8 および Fig. 6-9 より、 RMS=5の方が炭素結合数が増している.また、Fig. 6-12 および Fig. 6-13 より、DLCの炭素 原子とSiCのシリコン原子の間にも結合数増加が見られる.つまりラフネス増加によるDLC と SiC の相互作用活発化は本研究でも認められた.これらの現象が摩擦係数の上昇に寄与 すると言える.続いて、真実接触面積について考察を行う.時間の経過と共に面積の増加傾 向が見られるのは、上述の通り、酸化膜の挙動によると考えられる.また、2 種のラフネス 双方において、水素含有量および荷重毎の真実接触面積と摩擦係数の大小関係には相関が 見られる.すなわち、真実接触面積で凝着が生じるとすると、摩擦係数の大きさを定性的に 評価できると言える.

ここで、水素含有 H=0%の解析結果に着目する. 真実接触面積や原子の結合数は安定的に 時間推移しているため、定常状態が再現されていると考えられる. また、荷重やラフネスの 増加に伴い摩擦係数が増加しており、一般的事実や先行研究 [30]と合致していると言える.

水素含有 H=15%および H=30%の場合は、摩擦係数の値が安定せずに周期的に振動し、凝 着とせん断を繰り返すスティックスリップ運動のような挙動が見られる.解析時間は 4[ns] であるため、強制速度より摺動距離は 40[nm]である.系のサイズが約 80[Å]であることよ り、摺動に伴って同じ箇所を5回通過する.Fig. 6-2 や Fig. 6-4 の H=30%では、摩擦係数の 突発的な上昇が 5 回観測されるため、特定の箇所で凝着およびせん断が繰り返されたと推 測される.また、接触解析で示した通り、DLC 表面が SiC/SiO₂ の凹凸を覆っていると考え るのが自然である.すなわち凝着/せん断の寄与のみならず、摺動に伴う掘り起こし摩擦も 生じている可能性がある.こうした現象の下、DLC への水素添加が摩擦係数上昇を起こし たと推測される.

関連研究の1つは,水素の離脱による表面のグラファイト化が,低摩擦のメカニズムであ るという可能性を示している.また,炭素の相手材への移着によってグラファイト化する現 象が低摩擦化をもたらすと報告している研究も存在する.しかし,これらに近しい現象は本 研究の摺動解析では見られなかった.NVT アンサンブルの温度や解析時間の適切な設定で より知見が得られると言える.

6.3.5 結果の評価 - 時間スケールに関する考察

本研究の摺動解析では、計算コストより解析時間を 4[ns]と設定している. つまり、摺動 する距離は 40[nm]であるため、現実の系に鑑みると十分とは言えない. 一般的に二物体が 摺動し始める際に、凝着を切り離すための大きな荷重が瞬間的に発生し、時間経過に伴い定 常状態に向かう.実験的研究において定常状態の値を評価対象とするのはそのためである. 本研究での H=15%、30%における摺動解析結果を見ると、結合数の増加等が確認されるこ とより、定量的な結果に基づく議論に至らない解析時間であった可能性が考えられる.
6.4 本章の結論

本章では、DLC-SiC 接触解析の終状態を引き継ぎ、摺動解析を行った.水素含有量および 荷重毎に結果を比較すると、ラフネスの増加によって DLC-SiC 間の相互作用が活発化す る現象が見られた.この相互作用によって摩擦係数が上昇したと考えられる.また、全ケー スで真実接触面積と摩擦係数の大きさに相関があることより、真実接触部での凝着が大き な影響を及ぼすことが分かる.同時に、水素含有 H=30%の DLC は表面形状が軟化し、凹凸 を覆うように変形することより、掘り起こし摩擦が生じている可能性が考えられる.

水素含有量増加に伴い,摩擦係数の値が周期的に振動し,スティックスリップ運動に近い 挙動が確認される.周期境界であるため,特定の箇所で凝着およびせん断が繰り返され,突 発的な摩擦係数上昇が見られるため,摩擦係数の時間平均値が増大した.

また,原子間結合数の時間推移より定常状態に至らなかったと考えられ,解析時間の設定 や定量的な議論の扱いが今後の課題である.

7 結論と課題

2020 年度修士論文 DLC への水素添加がもたらす構造変化と摩擦特性への影響の評価

7.1 本研究の結論

始めに DLC のモデリングを行い,体積弾性率や混成軌道比,動径分布関数等からその妥 当性を確認した.なお DLC は高本ポテンシャルおよび先行研究 [30]によるパラメータでモ デリングされている.当ポテンシャルは交換相関エネルギーの計算に局所密度近似条件 (LDA:Local Density Approximation)が使用されており,弾性的性質を高い精度で再現する.一 方,格子定数の精度は相対的に劣るが,圧縮に対する挙動や接触を議論の対象とするため, LDA 条件は適していると言える.

バルク構造解析では、DLC バルクモデルに体積ひずみを負荷し、各原子の混成軌道や結 合相手の原子毎に分類し、変位を比較した.各分類の変位を比較することにより、炭素原子 2個および水素原子1個と結合する sp²混成軌道が最も変位しやすいことを示した.次いで、 炭素原子3個と水素原子1個と結合する sp³混成軌道である.混成軌道の幾何形状と、水素 原子終端化による自由度の差が原因であると考えられる.

接触解析では、水素含有量が低い場合は真実接触面積-荷重間の関係より、原子スケール でも Perssonの接触理論が定性的に成立することが示された.また、ヤング率の低下や凝着 の影響を仮定すると理論値に近づき、良好な一致を示す.算出された界面隙間では高精度な 対数依存性が見られ、Perssonの理論が成立する点が再度確認された.水素含有量 H=30%に おいては、真実接触面積-荷重間の関係が、真実接触面積方向にシフトする現象が見られた. 接触の瞬間から 100MPa 負荷時の平衡状態に至るまでの押し込み量と、100MPa 負荷時から 1100MPa 負荷時までの押し込み量の比較より、低荷重域で相手材に被さるように変形した ことが、真実接触面積の理論と傾向が一致しない原因であると考えられる.また、真実接触 面積-荷重間の線形性より、部分的に Perssonの理論は満たされる.

摺動解析では,接触解析の終状態を引き継ぎ,DLC-SiC間の摺動に伴う挙動を追った.ラ フネスの増加によって DLC-SiC間の相互作用が活発化する現象が見られ,摩擦係数が上 昇に寄与していると見られる.また,水素含有量増加に伴い,摩擦係数の値が周期的に跳ね 上がり,摩擦係数の時間平均値が増大する現象が確認された.周期境界によって特定の箇所 の凝着およびせん断が繰り返されたと考えられる.

7.2 本研究の課題

バルク構造解析では,設定した水素含有量の最大値 30%に合わせて,妥当な密度を4ケ ース設けた.実際は,より高密度かつ水素低含有量のDLCが広く使われており,対象とし た系は限定的であると言える.そのため,計算対象の系を拡大し,弾性変形による変位を除 いた内部変位を比較対象とすることで,より詳細な考察をすることが望ましい.

接触解析では, DLC-SiC 間の接触を対象とした. 圧縮環境下における表面上の原子の挙動 を詳細に追跡できると,より現実的な弾性率低下を設定できると考えられる. また,理論式 の境界条件を適切に設定し,級数的に求解することで弾塑性を扱える. 分子動力学上で弾塑 性を適切に評価できる前提で,理論と比較することで幅広く考察できると推測される.

水素含有量 H=30%においては、低荷重域内の挙動を探るため、より多くの荷重設定に基づいて考察することが望ましい.また、表面粗さパワースペクトル算出にあたり、ノイズ除去のための窓関数の設定や高周波数成分の除去を施しているが、その精度や影響等、検証すべき内容が存在する.

Persson の理論において,原子スケールでの高さデータ加算について,厳密な検証が必要である.

摺動解析では、周期境界の影響により、特定の領域で摩擦係数が跳ね上がった. 摺動方向 へのサイズの拡大等で、影響を抑えた上で考察する必要がある.

水素フリーDLC と SiC の摺動では,酸化膜の剥がれが部分的であった.しかし水素添加 によって,時間の経過と共に酸化膜の剥がれが拡大する傾向が見られた.実現象であるのか, 計算上の局所的な現象なのかを見定める必要がある.更に原因として,水素添加の影響やポ テンシャル上の特徴等があげられ,その追求が求められる.

また, 摺動解析では DLC-SiC 間の無潤滑固体間摩擦を対象としている.しかし,実験的 研究において, DLC の相手剤として鉄系材料を使用するのが主流である.更に,自動車エ ンジン等の想定される使用環境では,主に境界潤滑または流体潤滑下で摺動が生じる.それ ゆえ,実験結果との定量的な比較・検証が困難である.また,潤滑環境下での摩擦特性は, 潤滑油の種類や添加剤に大きく左右される.そのため,潤滑油も同時に扱えるようなモデル の構築が不可欠である. 謝辞

謝辞

本研究を進めるにあたり、ご指導及びご協力頂いた全ての方に深く感謝を申し上げます.

泉聡志教授には指導教員として,研究室配属から今に至るまでの約3年間,長きに渡って 指導して頂きました.毎週の研究会や打ち合わせ時は勿論,研究の指針が定まらず相談した 時には必ず丁寧に指導して下さったため,曲がりなりにも研究を進めることが出来ました. 研究のみならず,留学や就職活動に関しても親身になって助言して頂き,新たな視点を与え て下さいました.そうして得られた着眼点があったからこそ,自信を持って大きな決断をで きたと確信しております.また,社会の事情等の興味深いお話を多々して頂き,泉教授から 学んだことは計り知れません.誠にありがとうございました.

波田野先生は, 談話室での会話や研究会等の機会で, 数多の助言や有益なお話をして下さ いました. とりわけ日常の会話ではざっくばらんなお話を伺うことができ, 大変勉強になり ました. また, 研究室の快適な環境維持に人一倍ご尽力頂き, お陰様で非常に恵まれた環境 を享受することができました.

高本先生からは,着目すべき事象や研究を進める上で必要な考え方等,幾多の極意を学び ました.高分子材料やマテリアルズ・インフォマティクス,分子動力学のポテンシャル等に 関して浅学な私に,懇切に向き合って下さいました.また,日々の研究面で再三再四お世話 になっただけでなく,ユーモア溢れる話法で皆を魅了し,前向きにして頂ける拠り所のよう な存在でした.

マツダ株式会社の宮内様,川口様,堀端様は共同研究の中で何度も指導して下さいました. 打ち合わせの度にご指摘やコメントを頂き,その一つ一つが私にとって非常に有意義でした.ご迷惑をおかけするばかりでしたが,この興味深い研究テーマに従事でき,大変嬉しかったです.

修士1年の小林君にはポテンシャル開発の大役を担って頂き,本研究を後押ししてくれた恩人として感謝してもしきれません.小林君の鋭い洞察力と深い知識に幾度も助けられ,こうして修士論文を執筆することができました.

研究室の先輩・同期・後輩の諸兄には日頃の生活を通して、大変お世話になりました. 情熱的に取り組んだ研究や日々のスポーツ、他愛もない会話、飲み会に旅行、その全てが素晴らしい思い出です. お陰様で、充実した研究室生活だったと胸を張って言えます.

今まであらゆる面で私を支えて下さった家族にも別段の感謝を捧げます.

最後に、本研究および研究生活に携わって頂いた全ての皆様に深甚の感謝を申し上げ、以 上を謝辞と致します.

2020 年度修士論文 DLC への水素添加がもたらす構造変化と摩擦特性への影響の評価

参考文献

- H.Takikawa, "Fabrication of DLC Film by Filtered Arc Deposition," *J.Plasm Fusion Res.*, vol. 92, no. 6, pp. 466-471, 2016.
- H.Ito, "Diamond-Like Carbon Films Deposited by Sputtering Method," *J.Plasma Fusion Res.*, vol. 92, no. 6, pp. 454-459, 2016.
- [3] 寺山暢之, "PIG プラズマ CVD 法による DLC コーティング技術," J.Plasma Fusion Res., 第 巻 87, 第 8, pp. 548-555, 2011.
- [4] H.Mohrbacher and J.P.Celis, "Friction mechanisms in hydrogenated amorphous carbon coatings," *Diamond and Related Materials*, vol. 4, no. 11, p. 12671270, 1995.
- [5] Q.Wang, "Influence of Ti content on the structure and tribological properties of Ti-DLC coatings in water lubrication," *Diamond and Related Materials*, vol. 25, pp. 163-175, 2012.
- [6] Z.Wu, W.Li, L.Xu, S.Li, C.Zhang and P.Yan, "The preparation of AL-containing amorphous carbon nanotip arrays and their excellent field emission properties," *Applied Surface Science*, vol. 258, no. 20, pp. 7918-7921, 2012.
- [7] Y.Liu and E.I.Meletis, "Evidence of graphitization of diamond-like carbon films during sliding wear," *Journal of Materials Science*, vol. 32, pp. 3491-3495, 1997.
- [8] A.Erdemir, C.Bindal, J.Pagan and P.Wilbur, "Characterization of transfer layers on steel surfaces sliding against diamond-like hydrocarbon films in dry nitrogen," *Surf. Coatings Technol.*, Vols. 76-77, pp. 559-563, 1995.
- [9] B.Vengudusamy, J.H.Green, G.D.Lamb and H.A.Spikes, "Tribological properties of tribofilms formed from ZDDP in DLC/DLC and in DLC/steel contacts," *Tribology International*, vol. 44, no. 2, pp. 165-174, 2011.
- [10] H.Ronkainen, S.Varjus and K.Holmberg, "Friction and wear properties in dry, water- and oillubricated DLC against alumina and DLC against steel contacts," *Wear*, vol. 222, no. 2, pp. 120-128, 1998.
- [11] 森広行, "自動車における最新の環境対応技術(2)," 表面技術, vol. 63, no. 3, p. 145, 2012.
- [12] P.C.Kelires, "Elastic properties of amorphous carbon networks," *physical review letters*, vol. 73, no. 18, pp. 2460-2463, 1994.
- [13] U.Jager and Y.Belov, "Ta-C deposition simulations: Film properties and time-resolved dynamics

of film formation," *Physical Review B - Condensed matter and materials physics*, vol. 68, no. 2, pp. 1-13, 2003.

- [14] N.Marks, "Modeling diamond-like carbon with the environment-dependent interaction potential," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, no. 11, pp. 2901-2927, 2002.
- [15] B.N.J.Persson, "Contact mechanics for randomly rough surfaces," *Surface Science Reports*, vol. 61, no. 4, pp. 201-227, 2006.
- [16] 熊谷知久, "シリコンの融点と弾性定数を再現するボンドオーダ型原子間ポテンシャルの開発," Journal of the Society of Materials Science, vol. 55, no. 1, pp. 1-7, 2006.
- [17] T. Kumagai, "Development of a charge-transfer interatomic potential for Si/SiO2 systems," Extended Abstracts of International Conference on Computational Methods, 2004.
- [18] D. Wolf, P. Keblinski, S. R. Phillpot and J. Eggebrecht, "Exact method for the simulation of Coulombic systems by spherically truncated, pairwise r=1 summation," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 110, no. 17, pp. 8254-8282, 1999.
- [19] J.A.Greenwood and J.B.P.Williamson, "Contact of Normally Flat Surfaces," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, vol. 295, no. 1442, pp. 300-319, 1966.
- [20] マシュー・メイト, マイクロ・ナノスケールのトライボロジー, 吉岡書店, 2013.
- [21] 宏松川, "摩擦の物理," 岩波書店, 2012.
- [22] F.Heslot, T.Baumberger, B.Perrin, B.Caroli and C.Caroli, "Creep stick-slip and dry-friction dynamics: Experiments and a heuristic model," *Phys. Rev. E.*, vol. 49, pp. 4973-4988, 1994.
- [23] S. N. T.Sasada, "JSLE-ASLE Int. Lubrication Conf.," Amsterdam, 1975.
- [24] T.Kumagai, S.Sawai, J.Choi, S.Izumi and T.Kato, "Nanostructural interpretation for elastic softening of amorphous carbon induced by the incorporation of silicon and hydrogen atoms," *J.Appl.Phys.*, vol. 107, no. 12, pp. 1-7, 2010.
- [25] M.Kamiya, H.Tanoue, H.Takikawa, M.Taki, Y.Hasegawa and M.Kumagai, "Preparation of various DLC films by T-shaped filtered arc deposition and the effect of heat treatment on film properties," *Vacuum*, vol. 83, no. 3, pp. 510-514, 2008.
- [26] H.Ito, K.Yamamoto and M.Masuko, "Thermal stability of UBM sputtered DLC coatings with various hydrogen contents," *The Solid Filsm*, vol. 517, no. 3, pp. 1115-1119, 2008.
- [27] S. Takamoto, "Si 及び SiC の酸化のダイナミクスを再現する電荷移動型原子間ポテンシャルの開発と酸化メカニズムの解明,"東京大学大学院工学系研究科博士論文, 2016.
- [28] P.haas, F.Tran and P.Blaha, "Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals," *Phys. Rev. B-Condens Matter Master Phys*, vol. 79, no. 8, pp. 1-10, 2009.

- [29] C.Yang and B.N.J.Persson, "Contact mechanics: contact area and interfacial separation from small contact to full contact," *Journal Of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, no. 21, 2008.
- [30] 神田英慈, "C-H-O-Fe 系原子間ポテンシャルの開発と DLC 摺動解析への応用," 東京 大学大学院工学系研究科修士論文, 2019.
- [31] J. E. Jones, "On the determination of molecular fields," *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 106, no. 738, pp. 463-477, 1924.
- [32] M. S. Daw and M. I. Baskes, "Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals," *Physical Review B*, vol. 29, no. 12, p. 6443, 1984.
- [33] M. W. Finnis and J. E. Sinclair, "A simple empirical n-body potential for transition metals," *Philosophical Magazine A*, vol. 50, no. 1, pp. 45-55, 1984.
- [34] M. I. Baskes, "Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities," *Physical Review B*, vol. 46, no. 5, p. 2727, 1992.
- [35] J.Robertson, "Diamond-like amorphous carbon," *Mater.Sci.Eng.R Reports*, vol. 37, no. 4-6, pp. 1-7, 2002.
- [36] 長谷亜蘭, 摩耗メカニズムの研究事例と動向, 2014.
- [37] A.W.Bush, R.D.Gibson and T.R.Thomas, "The elastic contact of a rough surface," *Elsevier Sequonia*, vol. 38, no. 87, pp. 87-111, 1975.
- [38] C.Yang, U.Tartaglino and B.N.J.Persson, "A multiscale molecular dynamics approach to contact mechanics," *The European Physical Journal E*, vol. 19, no. 1, pp. 47-58, 2006.

以上

修士論文

DLC への水素添加がもたらす構造変化と摩擦 特性への影響の評価

p.1 - p.113 完

2020年2月10日

指導教員 泉 聡志 教授

37-186179 淺川 悟大