

# Friction and Wear Properties of Carbon Nitride Coatings against Diamond Pin(ダイヤモンドピンに対する窒化炭素被膜の摩擦と摩耗特性)

著者	王 東方
号	2023
発行年	2002
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/10830">http://hdl.handle.net/10097/10830</a>

	おう	とうほう
氏	名	王 東方
授 与	学 位	博士 (工学)
学位授与年月日		平成14年4月10日
学位授与の根拠法規		学位規則第4条第2項
最 終	学 歴	平成4年2月
		浙江大学大学院材料科学与工程専攻博士課程前期課程修了
学 位 論 文 題 目		Friction and Wear Properties of Carbon Nitride Coatings against Diamond Pin (ダイヤモンドピンに対する窒化炭素被膜の摩擦と摩耗特性)
論 文 審 査 委 員	主査	東北大学教授 加藤康司 東北大学教授 渡邊忠雄 東北大学教授 堀切川一男 東北大学助教授 足立幸志

## 論 文 内 容 要 旨

### Chapter 1 Introduction

Carbon nitride coating is theoretically predicted to show a greater hardness than diamond, due to the possible occurrence of a metastable compound of  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  with an analogous structure to  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Although carbon films show potential as a friction reducing coating for various sliding elements including micro mechanical systems, carbon nitride coatings may prove to be good competitors for carbon coatings, due to their low friction coefficients, better wear resistance, durability, and reduced internal stresses with greater hardness.

The great potential of carbon nitride coatings has yet to be reflected by their adoption by industry. There are a number of reasons for this. Firstly, there is a need for speedy deposition rate and improvement in process reliability to fulfill quality consistency requirements. More significant barrier to the widening of applications is caused by a lack of knowledge of the fundamental properties and mechanisms of friction and wear of carbon nitride coatings in tribological contacts.

In light of the above, this dissertation concentrated on studying the fundamental properties of carbon nitride coatings, sliding against a diamond pin, from the viewpoint of low friction and low wear for their better application to micro-mechanical systems.

## Chapter 2 Experimental Procedure

This chapter details the experimental methodology, including Ion Beam Mixing (IBM), Environmental Scanning Electron Microscope (E-SEM), and a tribo-system in the E-SEM, as well as a description of the specimens and the measuring methods.

The main principle of the IBM deposition process is that carbon and nitrogen atoms are transported into a silicon substrate by ballistic processes and by radiation enhanced diffusion, to a depth related to the ion acceleration energy. Typical deposition parameters are a sputtering Ar ion energy of 1 keV and an Ar ion current of 100 mA. The different nitrogen incorporation parameters are an assisted N ion acceleration energy of 0.5 ~ 10.0 keV and a N ion beam current density of 10 ~ 40  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , varying in deposition rates from 0.5 to 1.5 nm/min.

The distinguishing feature of E-SEM is that the conductivity of the specimen is not required, because effective charge neutralization resulting from a special signal collection process makes use of ambient gas molecules. By installing a pin-on-disk type tribo-system into the chamber of E-SEM, in-situ examination of sliding process turns to be possible free from surface charging for the non-conductive carbon nitride coatings and diamond pin.

The properties of carbon nitride coatings, from the viewpoint of surface roughness, micro-structure, mechanical properties, and physical property are also shown in this chapter.

The surface roughness of carbon nitride coatings shows a decreasing behavior with an increase in nitrogen ion acceleration energy varied from 0.5 to 10.0 keV, and with an increase in coating thickness from 1 to 500 nm. The variation ranges of the arithmetic mean roughness  $R_a$  and the peak-to-valley roughness  $R_{p-v}$  are measured as 0.07 – 0.30 nm and 1.00 – 2.37 nm, respectively.

The micro-structure of carbon nitride coatings is amorphous, but with tiny crystals. The level of nitrogen incorporation is about 10%. Carbon and nitrogen atoms normal to the coating surfaces distribute homogeneously. For a higher nitrogen ion acceleration energy, more  $sp^2$  carbon bonds are found to occur.

Coating hardness increases from 9.25 to 20.00 GPa with a decrease in ion acceleration energy from 10.0 to 0.5 keV, and with an increase in coating thickness from 1 to 500 nm. Almost all test coatings have a compressive internal stress ranging from 0.01 to 0.20 GPa.

Coating thickness has little effect on the average value of pull-off force against an AFM tip.

## Chapter 3 Friction Properties of Carbon Nitride Coating in Sliding against Diamond Pin

This chapter details effects of the friction cycles, load, humidity, and the coating thickness on friction properties.

The friction coefficient tends to stay at a constant value of 0.10 in repeated friction cycles.

The friction coefficient first decreases from 0.13 to 0.09 when normal load is less than 30 mN, then increases

from 0.10 to 0.12 when normal load is greater than 200 mN.

The friction coefficient is 0.12 to 0.14, even through relative humidity was changed from 0.4% to 80%.

A maximum friction coefficient value of about 0.20 was generated for a coating thickness of 50 nm.

The real contact condition can be considered as a rigid rough diamond counter-face in contact with a smooth deforming silicon substrate coated with a deformable carbon nitride, and the theoretical contact model of Halling and Sherbiny were therefore applied. Measured average values of the standard deviation  $\sigma$  (Rms) were about 20 nm, average radius  $\beta$  of the asperities for diamond pin was 250 nm, and  $H_1/H_2$  was about 0.3 for the ratio of substrate to coating hardness, and friction coefficient as a function of coating thickness was calculated, to compare modeling and empirical results. The modeling results show that a friction coefficient rising to a maximum before falling to a steady value as coating thickness increases, which is favorably consistent with the observed behavior. The difference between modeling and the empirical results, when coating thickness is more than 100 nm, is mainly due to the different contact condition of the theoretical contact model and the real test situation. In the theoretical contact model, asperities on the rigid rough surface will always be in contact with the surface coating and in some instances may even penetrate the coating to contact the substrate material. In the real test, no contact between the asperities and the substrate can be confirmed, especially when the coating is thicker than 100 nm.

#### **Chapter 4 Wear Properties of Carbon Nitride Coating in Single Sliding against Diamond Pin**

As a special case, single sliding tests under a linearly increasing load were conducted in this chapter to determine the critical load, in a similar way to traditional single scratch testing.

The critical contact pressure  $P_{max,c}$  for delamination of carbon nitride coatings is  $1.8 \sim 1.9Y$ , when the coating thickness is changed from 10 to 200 nm, where  $Y$  is defined as the yield strength of silicon of 7.0 GPa. This  $P_{max,c}$  is about 13% ~ 18% higher than the limiting value of that for silicon.

For a constant coating thickness of 100 nm, the critical contact pressure  $P_{max,c}$  can further be increased to about 14% ~ 20% above the limiting value of that for silicon, by increasing the coating hardness from 9.3 GPa to 15.6 GPa.

Delamination of carbon nitride coatings in single sliding against diamond pin was initiated in the silicon substrate rather than within the coating, or at the coating-substrate interface.

#### **Chapter 5 Wear Properties and Mechanisms of Carbon Nitride Coating in Repeated Sliding against Diamond Pin**

This chapter firstly describes effects of the friction cycles and the load on the wear rate of carbon nitride coatings, then clarifies wear mechanisms of carbon nitride coatings against diamond pin.

In the repeated sliding, a specific wear amount of about  $10^{-9}$  mm<sup>3</sup>/Nm was observed on the wear track of the carbon nitride coating when no wear particles were detected by the E-SEM at a magnification of 3000.

On the other hand, a specific wear amount of about  $10^{-6}$  mm<sup>3</sup>/Nm was observed on the wear track of the carbon nitride coating, where feather-like wear particles were generated after a certain number of friction cycles.

Wear rate change corresponds to a wear mode change. From in-situ examination, the critical number of friction cycles,  $N_c$ , for wear particle generation is proven to be related to a wear mode change.

In fact, the transition from “No observable wear particles” to “Feather-like wear particle generation” in the process of repeated friction cycles, which is observed at a magnification of 3000 in the E-SEM, is due to wear mode transition from ‘Ploughing’ to both ‘Flow wear’ and ‘Delamination wear’.

The relationship between the critical number of friction cycles,  $N_c$ , for the generation of feather-like wear particles, and the representative plastic strain is described by the following empirical equation;

$$N_c^{0.478} \cdot \Delta\varepsilon_p = 0.076$$

This means that the observed wear is generated by the mechanism of low cycle fatigue.

The critical number of friction cycles,  $N_c$ , for observable wear particle generation generally increases with an increase in nano-indentation hardness of the coating.

## Chapter 6 Conclusions

Friction and wear properties of carbon nitride coatings in repeated sliding against a diamond pin have been investigated experimentally, from micro-scale to nano-scale by E-SEM and AFM. To achieve this, a pin-on-disk tribo-system was incorporated into the chamber of the E-SEM.

A friction coefficient value of around 0.1 was representative of carbon nitride coating sliding against a diamond pin. A unique dependency of the friction coefficient on coating thickness was found, where the friction coefficient, reaches a maximum at a certain coating thickness. Delamination of carbon nitride coatings was occurred when the contact pressure exceeded the value of about two times the yield stress of the silicon substrate. A specific wear amount of about  $10^{-6}$  mm<sup>3</sup>/Nm on the wear track of carbon nitride coating in repeated sliding was confirmed to be due to both the surface plastic flow and surface delamination by low-cycle fatigue mechanism in the ploughing mode. A fatigue wear equation was introduced empirically to predict the critical number of friction cycles for wear particle generation.

## 論文審査結果の要旨及び学力確認結果の要旨

論文提出者氏名	王 東方 (オウ トウホウ)			
論文題目	Friction and Wear Properties of Carbon Nitride Coatings against Diamond Pin (ダイヤモンドピンに対する窒化炭素被膜の摩擦と摩耗特性)			
論文審査及び 学力確認担当者	主査 教授	加藤 康司	教授 渡邊 忠雄	
	教授	堀切川 一男	助教授 足立 幸志	

### 論文審査結果の要旨

窒化炭素は理論的にはダイヤモンドの硬さを超えると考えられている。それゆえに、窒化炭素被膜は微小な精密機械要素の低摩擦と耐摩耗のために有効であると期待されている。

しかし、その摩擦と摩耗の特性把握と機構の理解は未だ非常に不十分な状態にある。

本論文は、このような現状認識に立ち、作成した窒化炭素被膜の摩擦と摩耗の基本特性を実験的に求め、それらの機構を明らかにしたもので、全編6章より成る。

第1章は序論であり、本研究の背景及び目的について述べている。

第2章では、窒化炭素被膜作成のためのイオンビームミキシング装置と環境制御型走査電子顕微鏡中のトライボシステムの説明をしている。さらにシリコン基板上に種々の条件で作成した10~500nm厚さの窒化炭素被膜の微視的構造及び機械的特性を明らかにしている。中でも約10%の窒素を含む窒化炭素被膜の硬さが被膜成長条件と膜厚の差異により10~20GPaの範囲で変化することを示し、ほとんどの場合2.00GPa~0.01GPaの圧縮の残留応力が形成されることを示している。これらは重要な知見である。

第3章では、窒化炭素被膜とダイヤモンドピン間の摩擦係数に対する摩擦繰り返し数、荷重、膜厚及び湿度の影響を明らかにしている。すなわち摩擦係数に対する摩擦繰り返し数と湿度の影響は小さく摩擦係数はほぼ0.10前後の値で安定であることを示している。これに対し、荷重の小さい領域では弾性接触状態が発生し、摩擦係数は増大することを示している。膜厚の影響は顕著であり、摩擦係数を最大にする膜厚が存在することを示しており、その機構を理論的に明らかにしている。これらの知見は窒化炭素被膜の実用のために極めて重要である。

第4章では窒化炭素被膜とダイヤモンドピンの摩擦において被膜の巨視的剥離が基板としてのシリコンの降伏応力の約2倍の接触圧力において発生することを示している。これは接触条件設定のために重要な知見である。

第5章ではナノメータスケールで被膜の微視的摩耗機構を明らかにしている。すなわち、種々の異なった被膜成長条件、膜厚及び湿度のもとで得られた $10^{-6}\text{mm}^3/\text{Nm}$ のオーダの摩耗率は窒化炭素被膜の低サイクル疲労摩耗であることを世界で初めて証明している。これは窒化炭素被膜の実用のためにも摩耗機構の一般的理解のためにも有効な知見である。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は、シリコン基板上に作成した窒化炭素被膜について、その摩擦と摩耗の基本的特性を実験的に明らかにし、それらの代表的特性を理論的に解明したものであり、トライボロジー及び機械工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。

### 学力確認結果の要旨

平成14年3月14日、審査委員ならびに関係教官出席のもとに、学力確認のための諮問を行った結果、本人は機械工学に関する十分な学力と研究指導能力を有することを確認した。

なお、英学術論文に対する理解力から見て、外国語に対する学力も十分であることを認めた。

## 論文審査結果の要旨

窒化炭素は理論的にはダイヤモンドの硬さを超えると考えられている。それゆえに、窒化炭素被膜は微小な精密機械要素の低摩擦と耐摩耗のために有効であると期待されている。

しかし、その摩擦と摩耗の特性把握と機構の理解は未だ非常に不十分な状態にある。

本論文は、このような現状認識に立ち、作成した窒化炭素被膜の摩擦と摩耗の基本特性を実験的に求め、それらの機構を明らかにしたもので、全編6章より成る。

第1章は序論であり、本研究の背景及び目的について述べている。

第2章では、窒化炭素被膜作成のためのイオンビームミキシング装置と環境制御型走査電子顕微鏡中のトライボシステムの説明をしている。さらにシリコン基板上に種々の条件で作成した10~500nm厚さの窒化炭素被膜の微視的構造及び機械的特性を明らかにしている。中でも約10%の窒素を含む窒化炭素被膜の硬さが被膜成長条件と膜厚の差異により10~20GPaの範囲で変化することを示し、ほとんどの場合2.00GPa~0.01GPaの圧縮の残留応力が形成されることを示している。これらは重要な知見である。

第3章では、窒化炭素被膜とダイヤモンドピン間の摩擦係数に対する摩擦繰り返し数、荷重、膜厚及び湿度の影響を明らかにしている。すなわち摩擦係数に対する摩擦繰り返し数と湿度の影響は小さく摩擦係数はほぼ0.10前後の値で安定であることを示している。これに対し、荷重の小さい領域では弾性接触状態が発生し、摩擦係数は増大することを示している。膜厚の影響は顕著であり、摩擦係数を最大にする膜厚が存在することを示しており、その機構を理論的に明らかにしている。これらの知見は窒化炭素被膜の実用のために極めて重要である。

第4章では窒化炭素被膜とダイヤモンドピンの摩擦において被膜の巨視的剥離が基板としてのシリコンの降伏応力の約2倍の接触圧力において発生することを示している。これは接触条件設定のために重要な知見である。

第5章ではナノメータスケールで被膜の微視的摩耗機構を明らかにしている。すなわち、種々の異なった被膜成長条件、膜厚及び湿度のもとで得られた $10^{-6}\text{mm}^3/\text{Nm}$ のオーダの摩耗率は窒化炭素被膜の低サイクル疲労摩耗であることを世界で初めて証明している。これは窒化炭素被膜の実用のためにも摩耗機構の一般的理解のためにも有効な知見である。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は、シリコン基板上に作成した窒化炭素被膜について、その摩擦と摩耗の基本的特性を実験的に明らかにし、それらの代表的特性を理論的に解明したものであり、トライボロジー及び機械工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。