

1 緒 言

一般に、窒化珪素 (Si_3N_4) セラミックスは高硬度でかつ耐摩耗性に優れているため、摺動部品等に多く用いられている。しかし、これら部品自体の自己潤滑性を高めてやれば、接触等による損傷を低減させることができる。ところで、近年こうした部品の表面仕上げ技術は、飛躍的に向上しており、使用時の表面油膜厚さは数 nm になる¹⁾とされており、しかも、表面仕上げ程度が高い程フレッチング損傷も引き起こし易くなる²⁾ことが知られている。したがって、こうした微小な nm (マイクロ) 領域表面で潤滑油になじみ易いことが、必須の条件である。

本研究ではこれまで、HP 焼結した Si_3N_4 のマイクロな油濡れ性が常圧焼結したものよりも向上する¹⁾ことを報告してきた。ところが、HP 焼結した材料のマイクロな油濡れ形態、その種類、さらにそれらが常圧焼結したもの比べてどのように異なるか、また他の影響因子についての調査は明らかでなかった。

そこで本研究では、まず HP 焼結した Si_3N_4 の油濡れ形態と種類を調査・確認し、次に、油濡れ性に及ぼす因子として、表面の大気汚染物の影響を検討すべく、紫外線照射による油の濡れ挙動について種々調査した。

2 実験方法

2.1 供試材および試験片

供試材は、 Si_3N_4 粉末に焼結助剤として Al_2O_3 および Y_2O_3 をそれぞれ 2.83mass% ずつ添加させたもの (以下、これを SN 材と略称する) を常圧焼結 (温度 2023K, 7.2ks 保持後炉冷) および HP 焼結 (圧力 20MPa, 温度 2073K, 14.4ks 間保持後炉冷) によって作製した¹⁾。なお、HP 焼結させた材料は記号に添字 HP を付記している。焼結後、形状 $3 \times 4 \times 40\text{mm}$ に平面研削盤で加工したのち、さらにその表面をバフ研磨で鏡面仕上げした。このようにして得られた試験片は、アセトン中で 3.6ks 間超音波脱脂洗浄後、温風乾燥させ順次試験に供した。

2.2 試験方法

油濡れ性は、JIS R 3257³⁾の接触角測定法に基づき、式 (1) を用いて静止接触角 θ を求め評価した。

$$\theta = 2 \tan^{-1}(h/r) \quad \cdots (1)$$

ここで、 r は試験片に接している部分の油滴の半径であり、 h は試験片表面から油滴の頂点までの高さである。濡れ性評価の際に用いた潤滑油は、4 サイクルガソリンエンジン用潤滑油である。本研究では、油滴サイズが nm オーダー (マイクロ) および mm オーダー (マクロ) の各濡れ性を測定・評価した。すなわち、マクロな濡れ性はデジタルマイクロスコープにより測定し、マイクロな濡れ観察¹⁾には、原子間力顕微鏡 (AFM: (株) 島津製作所製 SFT-9800) により測定した。試験環境はいずれも大気中 ($298 \pm 3\text{K}$, 相対湿度 $60 \pm 10\%$) とした。

本研究では、油濡れ性に及ぼす因子として大気汚染物の影

響を調べるため、紫外線照射装置 (岩崎電気 (株) 製 OC-250616-D+A) を用いて大気汚染物を除去した後に油濡れ性を調べた。但し、紫外線照射距離は 23mm, 時間は 0.6ks で行った。一方、各材料の紫外線照射前・後における表面成分を X 線光電子分光分析装置 (XPS: (株) 島津製作所製 AXIS-ULTRA) により調べたが、その場合の励起 X 線源は $\text{Mg-K}\alpha$, 加圧電圧は 15kV, アノード電流は 10mA, 分析範囲は $1 \times 2\text{mm}$ とした。ところで、アセトンで洗浄後 24.6ks 大気中放置した試料を「紫外線 (UV) 照射前」、その後に紫外線照射したものを「紫外線 (UV) 照射後」としたが、照射後の濡れ測定は、照射後 60s 以内に AFM の試料台に設置させ、素早く行った。なお XPS による成分分析は、照射後 120s 以内に真空チャンバー内に導入させて行った。

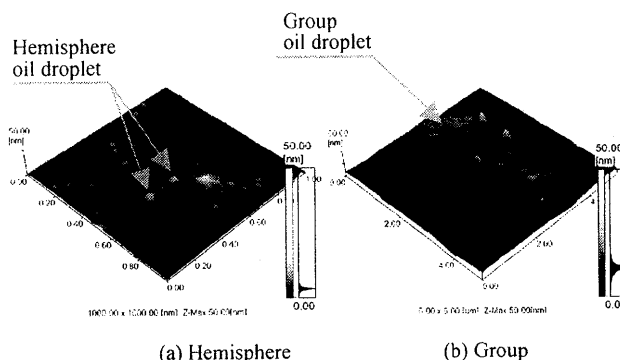
3 結果および考察

3.1 UV 照射による Si_3N_4 表面の成分変化

油濡れ性に及ぼす大気汚染物の影響を調べる前に、HP・常圧両焼結材の UV 照射前・後における成分変化を XPS で調べた。UV 照射前・後における各材料表面の C および O 元素の定量分析結果を Table1 に示す。これより、照射後は O 1s の増加および C 1s の減少が認められ、その程度は照射前・後とも HP 焼結材の方が少ないことがわかった。ところで結果は省略しているが、照射前の C 1s スペクトルからは、炭化水素 (C-H) を主成分として、C-O や C=O 成分が若干存在していることがわかった。これらの組成は、大気中におけるごく一般的な大気汚染物として知られているが、本結果では UV 照射後にこれらが減少しており、大気汚染物は完全には除去されてはいないものの、照射前に比べある程度清浄な表面が得られているものと考えられる。そこで、次節 (3.2) 以降では、これら清浄な表面における油濡れ性を調べ、UV 照射前の結果と比較・検討した。

Table1 Change of elemental concentration before and after UV (0.6ks).

Specimen	Peak	Elemental concentration (%)	
		Before UV	After UV
SN	O 1s	16.24	28.15
	C 1s	15.26	3.05
SN _{HP}	O 1s	17.80	21.44
	C 1s	11.29	2.94

Fig.1 Wettability form of micro-oil droplet on material SN_{HP}.

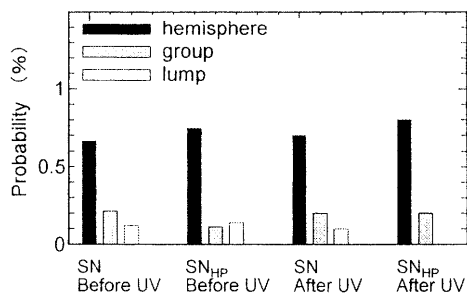


Fig.2 Existence probability in micro-oil wettability form.

Table2 Change of contact angle before and after UV (0.6ks).

Droplet size	Specimen	Contact angle $\theta / ^\circ$	
		Before UV	After UV
Micro	SN	17.1 ± 10.9	12.2 ± 6.4
	SN _{HP}	14.1 ± 9.4	7.6 ± 2.3
Macro	SN	15.6 ± 2.4	11.7 ± 2.2
	SN _{HP}	10.7 ± 1.8	9.7 ± 1.2

3.2 油の濡れ形態

まず、 Si_3N_4 表面のマクロな油濡れ形態を調べた。得られた形態は両焼結材とも半球状の油滴のみであり、UV照射前・後においてもその形態に相違は認められなかった。次に、ミクロな油濡れ形態を調べたが、UV照射前のSN_{HP}材における結果の一例をFig.1に示す。ミクロな濡れ形態は現段階では、半球状の油滴（同図（a））が多く見られているが、それ以外にも油滴の集合体（同図（b））や塊状の油等が若干確認されている。なお、SN材についても上記同様3種類の形態が確認されている。一方、UV照射後の油の濡れ形態も調べたが、HP・常圧両焼結材ともに照射前と同様照射による、形態の相違は認められなかった。なお、UV照射前・後における油の濡れ形態の存在割合を各材料でまとめた（Fig.2）が、確認された形態はいずれも半球状のものが大半であった。以上より、油濡れ形態はマクロ、ミクロでは幾分異なるが、いずれも濡れ形態に及ぼすUV照射の影響はあまりないものと思われる。

3.3 油濡れ性に及ぼす大気汚染物の影響

前節（3.2）で述べたように、マクロに比べミクロな油濡れ形態はおおよそ3種類確認されたが、とくに半球状のものが最も多かった。そこで、UV照射前・後におけるそれらの油滴接触角を求め、それを比較することで大気汚染物との関係について検討した。UV照射前・後のミクロな油滴接触角をTable2に示す（なお、参考としてマクロの結果も併記している）。これより、照射後におけるHP・常圧両焼結材のマクロおよびミクロな油濡れ性は、共に向上（接触角が低下）していた。

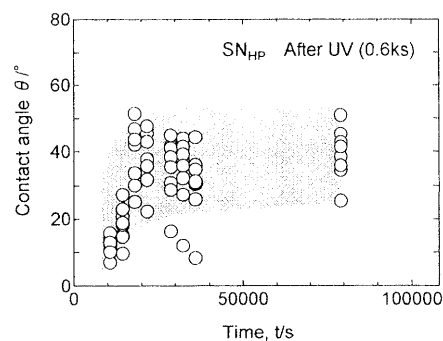


Fig.4 Change in contact angle of micro-oil droplet with passage time.

が、とくにミクロな濡れではばらつきが大きい。そこで、その中味の詳細を調べるべく、照射前・後のミクロな油濡れ接触角 θ をヒストグラムでまとめてみた。その結果をFig.3に示す（なお、結果は前報¹⁾と同様に $r \leq 80\text{nm}$ でまとめてある）。これより、照射前のミクロな油滴接触角 θ は、高いものから低いものまでの広範囲（SN材で $\theta \approx 10 \sim 100^\circ$ ）で認められ、大きくばらついていることがわかる。ところが、照射後にはこのばらつきは少なくなり、接触角 θ も低いもののみ（SN材で $\theta \approx 10 \sim 30^\circ$ ）となっていた。それゆえ、試料表面に存在する大気汚染物は点在していることが予想され、照射前で見られた θ の高いもの（ $\theta \approx 40 \sim 100^\circ$ ）は、 Si_3N_4 上に点在する大気汚染物の影響を直接受けた油滴である可能性が考えられる。

ところで、前節（3.1）でも述べたように、UVを照射することでC 1sピークは減少しており、ある程度大気汚染物は除去されているものと思われる。ところが、UV照射による汚染物除去は、一般に大気汚染物が10数分（min）で再付着するため、その効果がすぐに消失される⁴⁾。そこで、UV照射後のミクロな油滴接触角の経時変化を調べてみた。SN_{HP}材における結果をFig.4に示す。これより、照射後の油滴接触角は時間経過に伴い高く（濡れ性が低く）なっていた。これは、UV照射により除去された大気汚染物が、時間経過に伴い再付着したためと考えられる。したがって、 Si_3N_4 の油濡れ性は大気汚染物によって低下するが、大気汚染物のある程度除去させ、さらにその状態を維持させることができれば濡れ性を向上させることが可能である。

4 結 言

- 1) Si_3N_4 セラミックス表面上で濡れたミクロな油の形態は、半球状の油滴が最も多く、その他に油滴の集合体や塊状の油も観察された。
- 2) ミクロな油濡れ性はUV照射によって大気汚染物を除去すれば向上する。ところが、時間経過に伴う大気汚染物の再付着によって油濡れ性は低下する。

参考文献

- 1) 徳田太郎, 加藤浩二, 王栄光, 木戸光夫, 日本金属学会誌, 67, 7 (2003) 348-353.
- 2) 岡根正樹, 武藤睦治, 塩澤和章, 鈴木省伍, 日本機械学会シンポジウム講演論文集, 940-27 (1994) 28-33.
- 3) 日本工業規格, JIS R3257 (1999) 1-7.
- 4) 菊池 清, 日本接着学会誌, 36, 2 (2000) 87-91.

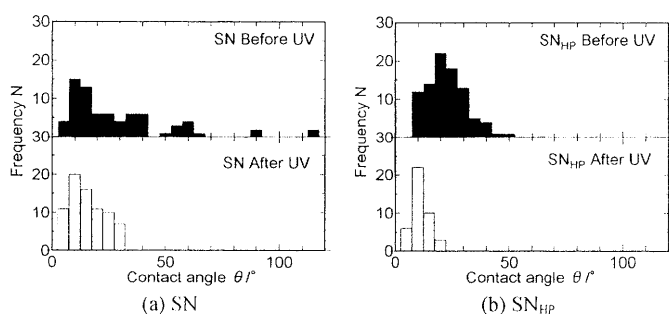


Fig.3 Histograms of contact angle of micro-oil droplet before and after UV (0.6ks).