

報告番号	※ 乙 第 7095 号
------	--------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 水素非含有ダイヤモンドライクカーボン膜の油中摩擦摩
耗特性

氏 名 馬 淵 豊

論 文 内 容 の 要 旨

地球温暖化の原因の一つとされている CO₂ の排出に関し、乗用車の CO₂ 排出量は全体の約 14 % に相当し、その影響は大きい。このため先進国に限らず、世界の多くの地域で CO₂ 排出量の削減に向けて、自動車の燃費規制を施行または計画されている。特に日米欧各地域での乗用車燃費規制による CO₂ 排出量規制値は、2020 年で 100 g/km のレベルと予想されている。この数値は、大型車量を含めた企業の平均値を、現在の小型車の燃費トップクラス並みに改善することを意味しており、いまや自動車のエネルギー損失の低減は自動車会社の最大の課題となっている。

ガソリンエンジンでの摩擦損失は、自動車全体の約 10 % を占め、ここでの摩擦低減は燃費向上への寄与が大きい。特に燃焼室の吸気・排気バルブを駆動する動弁系のカムシャフト/バルブリフター間の摩擦損失はその内の約 20 % を占めることから、90 年代の半ばからここでの摩擦低減に向けた開発が進められてきた。その方策として、摺動部位の平滑化や、固体潤滑剤の二硫化モリブデンを含む樹脂膜等が用いられてきたが、更なる大幅な摩擦低減のために、無潤滑下で固体潤滑剤並みの低摩擦特性をもつダイヤモンドライクカーボン (Diamond Like Carbon : DLC) 膜に着目し、実用化に向けて本研究に着手した。

DLC 膜は、長範囲における結晶性を持たないアモルファス構造で、膜を構成する個々の炭素原子が、隣接する炭素原子との間で、 sp^2 混成軌道による結合と sp^3 混成軌道による結合となる混成体であり、その結合比は成膜方法や成膜条件により制御できる。また、DLC 膜中に水素や窒素、あるいは金属元素を添加することも可能で、その仕様は広範囲にわたる。

そこで本研究では、自動車用エンジン部品の機械損失を大幅に低減するために、摩擦特性に優れたダイヤモンドライクカーボン膜に着目し、特に油中の摩擦低減に著しい効果を示す水素非含有 DLC 膜の実用化に向けて以下の三つの課題に取り組んだ。一つはエンジン油中における DLC 膜の摩擦低減に有効な因子を見出し開発の指針を得ること、二つはエンジンで使用される環境において、DLC 膜の摩耗に及ぼす因子を列挙し、摩耗機構とその影響を明らかにすること、そして三つはエンジン部品の使用される高面圧下において生じた膜

の剥離を伴うアブレシブ摩耗 (Abrasive wear) について、発生機構を明らかにした上で、抑制する仕様を見出すことである。

そして研究の結果、以下の点を明らかにした。

油中での DLC 膜の摩擦特性の解析として、各種表面処理及び水素量の異なる DLC 膜、更にオイル添加剤成分を変えた試験を行うことで、水素含有/水素非含有共に DLC 膜は、Dry 条件で固体潤滑剤の MoS₂ を分散した樹脂膜と同等の低い摩擦係数を示すが、エンジン油中の摩擦係数においては、水素含有 DLC 膜の摩擦係数は、同一表面粗さの未処理の鋼材と大差ない一方で、水素非含有 DLC 膜は MoS₂ 分散樹脂膜と同様に低い摩擦係数を示し、膜内の水素量が少ないほど、油中での摩擦低減に有効であることを見出した。更に、水素非含有 DLC 膜と油性剤のみ添加した合成油との組み合わせにおいて著しい摩擦低減効果を示し、潤滑油の成分の最適化により更に摩擦低減効果を拡大できることを示した。

一方、油中で大幅な摩擦低減効果を示した水素非含有 DLC 膜を基に、更なる摩擦低減の指針を得るために、膜の構造の指標である sp³ 結合比と、DLC 膜の表面の濡れ性向上に有効とされる窒素について、摩擦特性に及ぼす影響を調べた。その結果、アーク法により成膜した sp³ 結合比 80 % の ta-C に対し、sp³ 結合比を 42 % まで低くした場合、および窒素含有量を約 14 at % まで添加した場合、いずれも潤滑下においてむしろ高い摩擦係数を示した。特に濡れ性向上を期待した窒素添加 DLC 膜では、水の濡れ性、及び表面エネルギー共に窒素の添加により向上する傾向は認められなかった。また窒素添加による大幅な sp³ 結合比の低下が認められた。各種膜の ESR 分析を実施した結果、sp³ 結合比とダンダリングボンド数の間に相関が認められた。これらの結果と潤滑下での摩擦係数の比較から、ダンダリングボンド数が多く、窒素を含まない DLC 膜が摩擦係数低減に有効であることが示唆された。

一方、DLC 膜の油中での耐摩耗性を更に改善する指針を得るために、DLC 膜の摩耗に及ぼす膜の諸因子の影響を調べ、特に水素フリー DLC 膜の硬さや、製法の違いからくる表面性状の差としてドロップレットに着目し、それぞれが摩耗特性に及ぼす影響を検討した結果、次の知見が得られた。水素非含有 DLC 膜の摩耗量は、膜の硬さや摺動による sp³ → sp² 相変態よりもむしろ、表面にドロップレットを生成する膜種で摩耗の多い傾向を示し、表面のドロップレットを丁寧に研磨してもその傾向は変わらなかった。ドロップレットを含む膜の構造を TEM-EELS 分析により詳細に観察した結果、界面の sp² 結合比が周囲に比べ高く、この弱い界面を起点に亀裂の進行する様子が研磨後の表面観察より確認することができた。以上のことから、研磨により表面のドロップレットの突起を除去しても、内存するドロップレットの脱落により摩耗が加速すると推定した。よって、DLC 膜の耐摩耗性を大幅に向上するためには、成膜時の磁場フィルターの設定等により膜内のドロップレットの混入を抑制することが重要である。

また、エンジン環境下で摩耗加速要因の一つであるすすに着目し、その代用としてカーボンブラックを用いた評価を行い DLC 膜の摩耗への影響を調べた結果、以下の知見が得られた。カーボンブラックを含む潤滑下の DLC 膜の摩耗特性は、未処理の鋼材よりも良好な耐摩耗性を示した。また DLC 膜の相手材への移着は認められず、無潤滑試験で多く指摘されている相手材への DLC 移着膜は、油中での DLC 膜の耐摩耗性に必要不可欠な因子でないことが明らかとなった。一方、潤滑油へのカーボンブラック添加の影響は、摺動部での油

膜厚さが、カーボンブラックの油中での平均2次粒子径を下回る領域でより顕著となる。また、摺動に伴う DLC 膜の sp² 結合への構造変化は、油温を上げる等の摩耗負荷が厳しいほど加速するが、カーボンブラックを含むより厳しい摺動条件下ではむしろ減少する傾向を示した。この傾向は ZnDTP による負荷荷重と被膜厚さの関係と類似しているが、摩耗率を指標とした潤滑状態の悪化（オイルスタベーション）のみでは説明できず、つまりはカーボンブラックによる摩耗機構が、摺動部前端での堆積による潤滑油の枯渇に加え、小径粒子の巻き込みによるアブレシブ摩耗との複合要因であることが明らかになった。

イオンプレーティング法による水素非含有 DLC 膜を高面圧下で摺動させた場合に生じる筋状のアブレシブ摩耗の機構を解析した結果、以下の次の知見を得た。カム／バルブリフター間の高面圧下の摺動で ta-C 膜の表面に生成するアブレシブ摩耗の原因は、ta-C 表面に生成したドロップレットの押し込みによる膜の割れが原因であるとの仮説を立て、ta-C 膜へのドロップレットの押し込みの現象をダイナミック硬度試験を用いて再現し、ta-C 膜の膜厚と、圧子押し込みにより割れの発生する変位量との間に相関関係のあることを見出した。この関係を用いることで、残留ドロップレットに起因するアブレシブ摩耗を未然に防ぐ、ドロップレットサイズと膜厚の仕様範囲を見出し、バルブリフターとしての部品耐久性を満足する仕様に繋げることが出来た。

以上の研究結果から、油中での低摩擦特性に著しく優れた水素非含有 DLC 膜に関し、低摩擦特性、耐摩耗性、高面圧下の耐アブレシブ摩耗性に影響する因子を明らかにし、エンジンバルブリフターとして必要な水素非含有 DLC 膜の仕様を明らかにした。以上の研究成果を基に、水素非含有 DLC 膜をカムとの摺動面に適用したバルブリフターを開発し、実用化に繋げた。