

報告番号	甲 第 12059 号
------	-------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 エンジン潤滑油環境下における水素化
DLC 膜の摩擦化学反応と摩擦摩耗メカニ
ズムの研究
(Study on Mechanism of Friction, Wear
Behavior and Tribo-Chemical Reactions
of Hydrogenated DLC Coating under
Lubricated Condition with Engine-Oil)

氏 名 小森 健太郎

論 文 内 容 の 要 旨

近年、CO₂削減や環境負荷低減などの環境問題の観点から、自動車用エンジンは軽量化、コンパクト化、損失低減などの高効率化と環境性能向上に対応した取り組みが求められている。なかでも、潤滑剤および表面処理による構成部品の摩擦損失の低減は、燃費向上や高効率化に向けた直接的効果と即効性の観点から期待され、非常に重要な役割を果たしている。

潤滑油および添加剤技術は自動車用エンジンの損失低減や耐久性の向上に貢献している。なかでも、ジアルキルジチオリン酸亜鉛 (ZnDTP) は、耐摩耗被膜を形成する多機能添加剤として長年広く使用されている。また、モリブデンジチオカルバメート (MoDTC) は、分解して摩擦表面に二硫化モリブデン (MoS₂) を形成し、摩擦を低減する摩擦調整剤として広く普及している。また、さらなる損失低減と燃費向上に向けて低粘度油の適用に向けた取り組みが加速している。一方で、このような低粘度油は、混合潤滑環境下において油膜厚さを減少させて固体接触を増加させる可能性があり、厳しい摩擦条件による機械部品の摩耗損傷などの耐久性の問題が懸念される。

これらの要求に対する異なるアプローチとして、低摩擦・耐摩耗性のコーティングの適用可能性が検討されている。なかでも、ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜は高硬度かつ優れた機械的特性を有し、その低摩擦特性や耐摩耗性が注目されている。一方で、DLC

膜は潤滑油環境下においては期待されるほどの摩擦低減を示さないことが報告されており、潤滑剤の効果やDLC膜と潤滑油添加剤との間の相互作用の解明に向けた取り組みは非常に重要な課題となっている。しかしながら、特に多様な物性を有する水素化DLC膜と潤滑油添加剤との相互作用は複雑であり、摩擦摩耗特性やその発現メカニズムは十分に明らかになっていない。そこで本研究は、水素化DLC膜のエンジン潤滑油環境下における摩擦摩耗特性を検討し、摩擦摩耗挙動の発現メカニズムを明らかにして水素化DLC膜における低摩擦性と耐摩耗性を両立するための材料設計指針を構築することを目的とした。

はじめに、PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition) 法を用いて水素化DLC膜を作製した。成膜条件を変化させて水素含有量、炭素結合構造、機械的特性(硬度・弾性率)、マイクロ表面性状(表面粗さ)の物性組み合わせが系統的に異なるDLC膜を鏡面研磨した鋼材の表面上に成膜した。MoDTCおよびZnDTP添加剤を含有するエンジン潤滑油中において、作製したDLC膜サンプルと鋼材との摩擦試験を行って摩擦摩耗特性を評価した。さらに、XPSを用いて摩擦試験後の摩擦表面におけるトライボフィルムの組成を分析し、DLC膜の膜物性や表面性状の違いが摩擦化学反応と摩擦摩耗特性に及ぼす影響について検討した。エンジン潤滑油中におけるDLC/鋼材の摩擦において、添加剤成分に由来するトライボフィルムの組成はDLC膜の物性に依存して変化し、特に相手鋼材表面上に生成される MoS_2 や MoO_3 の割合が変化して、 $\text{MoS}_2/\text{MoO}_3$ 割合が高いほど摩擦係数が低下した。水素含有量の少ないDLC膜(水素含有量18 at.%)は、トライボフィルム中の硫化反応を促進して積極的に MoS_2 を形成し、0.04程度の低い摩擦係数を示すとともに顕著な摩耗を示さなかった。一方、水素含有量が25~40 at.%の水素化DLC膜は、エンジン潤滑油中において顕著な摩耗量の増加を示し、特に水素含有量が35 at.%付近では基材が露出するほどの加速的な摩耗挙動を示した。また、XPS分析により相手鋼材表面上において金属MoやMo炭化物の生成が観察され、その検出量は水素含有量が約37 at.%付近でピークを示した。添加剤を含有しないベースオイル中においては、このような摩耗増加は見られないことから、MoDTCが分解して生成された MoO_3 がDLC膜中の水素成分と相互作用して還元反応を引き起こし、水素化DLC膜の炭素構造の脆弱化が摩耗促進につながる可能性が見出された。さらに、水素含有量が40 at.%以上の水素化DLC膜は低硬度のポリマー状炭素膜(PLC)であり、潤滑油における添加剤の有無に関わらず顕著な摩耗を示した。これらのことから、DLC膜の表面粗さや水素含有量および硬度に依存して摩擦化学反応が変化し、形成されるトライボフィルムの組成が摩擦摩耗特性に顕著な影響を及ぼすことが明らかとなった。

水素化DLC膜における摩耗量はマイクロ表面粗さ(Sq)が10 nm以下で急激に増加し、表面粗さが10 nm以上の比較的表面が粗いDLC膜では、水素含有量が25~40 at.%の範囲であってもそれほど顕著な摩耗は示さなかった。また、水素をほとんど含有しない水素フリーDLC膜は高硬度かつ高面粗度の物性を示し、なかでも炭素 sp^3 結合が顕著に多い炭素構造を有するテトラヘドラルアモルファスカーボン(ta-C)膜は、有意な摩耗は観察されない一方で相手攻撃性が高く、相手鋼材が顕著に摩耗した。これにより、DLC膜のエンジ

ン潤滑油中における低摩擦性と耐摩耗性の両立に重要な要素は、DLC膜のマイクロ表面凹凸構造と炭素結合構造であることが見出された。

次に、DLC膜の表面構造がエンジン潤滑油中における摩擦摩耗特性に及ぼす影響を明らかにするために、マイクロショットピーニング処理により表面を粗くした鋼材上にDLC膜を成膜してPre-structured DLC膜を作製し、鏡面研磨した鋼材上に成膜したDLC膜と比較して、表面構造をさらに積極的に制御したDLC膜の摩擦摩耗挙動における有効性について検討した。Pre-structured DLC膜により相手鋼材表面におけるMoS₂形成が著しく促進され、安定的な低摩擦特性を示すとともに、MoO₃や金属MoおよびMo炭化物生成が相対的に抑制されて摩耗抑制に寄与することが明らかとなった。一方、水素量40 at.%程度以上のPre-structured DLC膜においては、鏡面基材上に成膜したDLCと同様にトライボフィルム中における硫化反応が十分に促進されず、Pre-structuringによる効果は小さかった。また、過度に高硬度・高面粗度とした場合には、相手鋼材表面を顕著に攻撃して形成したトライボフィルムを引きはがすために低摩擦には至らなかった。これらの結果は、鏡面基材上に成膜したDLC膜における検討結果から得られた摩擦化学反応モデルによく一致して拡張可能であり、また、DLC膜の表面凹凸構造の制御は、エンジン潤滑油中における低摩擦化と摩耗抑制の両立において有効であることが見出された。

さらに、もう一つの重要要素であるDLC膜における炭素結合構造の影響について検討した。水素化DLC膜中にsp³結合性の高い炭素構造を誘導するために、テトラメチルシラン(TMS)のみに由来するSi含有水素化DLC膜(TMS膜)を作製し、エンジン潤滑油環境下における摩擦化学反応と摩擦摩耗挙動について、水素化DLC膜および水素フリーDLC膜と比較して解析した。TMS膜は、30 at.%の高い水素含有量と20 at.%以上のSi含有量を有し、20~26 GPaの比較的高い硬度を示した。さらに、TMS膜のラマンスペクトルはD-peakが消滅した対称性の高いG-peak波形を示した。また、NEXAFSによって、TMS膜はSiにより誘導されたsp³結合を多く含有し、ta-C膜に近いテトラヘドラル構造を有することが示された。エンジン潤滑油中におけるTMS膜と鋼材との摩擦表面のXPS分析によって、Siを含有しないDLC膜と同様にTMS膜においても、添加剤成分に由来するトライボフィルムの形成が観察された。特にTMS膜表面上において、MoやSの成分はSiを含有しないDLC膜よりも多く検出され、相手鋼材表面のみならずTMS膜表面上にはトライボフィルムが形成されやすいことが見出された。また、相手鋼材表面におけるMo⁴⁺およびS²⁻のイオン種は、表面粗さの大きいTMS膜において、表面粗さの小さいTMS膜よりも多く検出された。摩擦表面のTOF-SIMS分析によってMo-oxysulfide(主にMoSO₂, MoS₂O, MoS₃O₃), Mo-sulfide(MoS₃)およびMo-oxide(MoO₃)が検出された。表面粗さの粗いTMS膜における“Mo-oxysulfide および Mo-sulfide”の“Mo-oxide”に対する検出強度の割合は、相手鋼材およびTMS膜表面の両方において高い値を示し、トライボフィルム中のMo硫化物の生成を促進して低い摩擦係数を示すことが見出された。さらに、DLC膜に対する熱負荷のさらに厳しい摩擦試験において、TMS膜は顕著な摩耗を示すことなく低い摩擦係

数を示した。一方、水素化 DLC 膜は顕著な加速的摩耗を示し、また、水素フリー-DLC 膜は相手表面を過剰に攻撃して高い摩擦係数を示した。これらのことから、テトラヘドラル構造を有する Si 含有水素化 DLC 膜は MoDTC および ZnDTP 添加剤を含有するエンジン潤滑油中において低摩擦特性と耐摩耗性とを両立可能であることが明らかになった。

最後に、水素化 DLC 膜のエンジン潤滑油中における摩擦中のトライボフィルム形成過程を XPS 分析および TOF-SIMS 分析によって明らかにした。トライボフィルム形成過程において、トライボフィルム中に MoS_2 がいかに形成されるかは摩擦接触の初期段階で決定され、その後さらに、そのトライボフィルムの形成が進行するかどうかにより定常的な摩擦摩耗挙動が決定されることが見出された。このことから、DLC 膜の表面構造の違いに依存した摩擦接触状態の違いはトライボフィルムの形成過程において初期の段階からどの程度の熱や圧力を付与するかという点で重要な役割を果たすことが明らかになった。さらに、DLC 膜の表面粗さと表面構造における空間的分布との関係性についても検討し、DLC 膜表面の二乗平均平方根粗さと相関長さとは比較的良好な相関性を示し、二乗平均平方根粗さの増加にともなって相関長さは大きくなることが示された。このことから、DLC 膜の表面粗さが大きくなるにつれてその粗さ突起の密度は減少して 1 つの粗さ突起の接触部における圧力が増加すると推定された。

以上のことから、MoDTC および ZnDTP 添加剤を含有するエンジン潤滑油中における DLC 膜と鋼材との摩擦において、相手鋼材表面のトライボフィルム中における $\text{MoS}_2/\text{MoO}_3$ 割合は、摩擦摩耗挙動を決定する最も支配的な因子である。DLC 膜の組成、機械的特性や表面性状の組み合わせに依存して相手鋼材との摩擦接触によって生じる圧力や熱の度合いが変化する。これにより、摩擦界面における摩擦化学反応の経路やトライボフィルム中に生成される MoS_2 と MoO_3 の割合が変化して摩擦摩耗特性を左右する。しかしながら、DLC 膜が過度に高硬度あるいは高面粗度である場合には相手攻撃性が高くなり、トライボフィルムが排除される、あるいは過剰な炭素成分が相手鋼材上に移着して低摩擦化には至らない。さらに、摩擦接触の度合いが適切な範囲であっても、MoDTC 添加剤に由来する MoO_3 の還元反応によって DLC 膜の構造脆弱化を誘発する場合には MoDTC 含有油中における特有の DLC 膜の加速的摩耗を生じるため、やはり低摩擦化には至らない。一方、 MoO_3 と DLC 膜の相互作用による還元反応は必ずしも DLC 膜の加速的摩耗を引き起こすわけではなく、DLC 膜の炭素結合構造に依存する。炭素 sp^3 結合構造を顕著に有する炭素構造は DLC 膜の摩耗増加を抑制し、低摩擦特性と耐摩耗性とを両立が可能となる。このように、エンジン潤滑油中における DLC 膜の摩擦摩耗特性発現のメカニズムは、DLC 膜の接触メカニクスと摩擦化学反応プロセスによって説明できると結論した。