

平成 29 (2017) 年度 博士学位論文

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

小森 健太郎

名古屋大学大学院

工学研究科 機械理工学専攻 機械科学分野

梅原研究室 博士課程後期課程

目次

第 1 章 緒論	1
1.1 研究の背景	1
1.2 DLC のエンジン潤滑油中における摩擦摩耗特性と課題	5
1.3 本論文の着眼点	7
1.4 本論文の目的	9
1.5 本論文の構成	10
参考文献	13
第 2 章 DLC 膜の成膜と物性評価	16
2.1 緒言	16
2.2 実験方法	17
2.2.1 DLC 膜の成膜	17
2.2.2 DLC 膜の物性評価	21
2.2.2.1 RBS/HFS 法による水素含有量の評価	21
2.2.2.2 ナノインデンテーション法による機械的特性の評価	21
2.2.2.3 ラマン分光分析による炭素結合構造の評価	22
2.2.2.4 AFM による表面性状の評価	22
2.3 実験結果と考察	28
2.3.1 DLC 膜の成膜条件と水素含有量の関係	28
2.3.2 DLC 膜の水素含有量と機械的特性の関係	31
2.3.3 炭素結合構造と水素含有量との関係	34
2.3.4 ラマンパラメータと機械的特性との関係	39
2.3.5 DLC 膜のマイクロ表面構造の成長過程と制御	41
2.4 結言	46
参考文献	47
第 3 章 エンジン潤滑油中における DLC 膜の摩擦特性と摩擦表面の分析	49
3.1 緒言	49
3.2 実験方法	50
3.2.1 Ball-on-Disk 摩擦試験	50

3.2.2	XPS による摩擦表面の分析.....	53
3.3	実験結果.....	54
3.3.1	Ball-on-Disk 摩擦試験結果.....	54
3.3.2	摩擦表面の XPS 分析.....	61
3.4	考察.....	68
3.4.1	S2p および Mo3d の XPS ピーク分離解析.....	68
3.4.2	DLC 膜の表面粗さに対する S ²⁺ /Mo ⁴⁺ 比の変化.....	70
3.4.3	摩擦係数と S ²⁺ /Mo ⁴⁺ 比および Mo ⁴⁺ /Mo ⁶⁺ 比との関係性.....	72
3.4.4	DLC 膜の水素含有量と MoS ₂ /MoO ₃ 割合との関係性.....	75
3.4.5	DLC 膜の摩耗と Mo ⁰ との関係性.....	78
3.4.6	エンジン潤滑油中における摩擦化学反応と摩擦摩耗特性.....	82
3.5	結言.....	84
	参考文献.....	85
第 4 章	Pre-structured DLC 膜による表面構造制御の効果.....	87
4.1	緒言.....	87
4.2	実験方法.....	88
4.2.1	Pre-structured DLC 膜の成膜.....	88
4.2.2	Pre-structured DLC 膜の物性評価.....	90
4.2.3	Ball-on-Disk 摩擦試験.....	94
4.2.4	XPS による摩擦表面の分析.....	95
4.3	実験結果と考察.....	96
4.3.1	摩擦試験結果.....	96
4.3.2	XPS による摩擦表面の分析.....	101
4.3.2.1	XPS 検出元素.....	101
4.3.2.2	S2p および Mo3d photopeak のピーク分離解析.....	101
4.3.3	Pre-structured DLC 膜の表面粗さに対する S ²⁺ /Mo ⁴⁺ 比の変化.....	107
4.3.4	摩擦係数と S ²⁺ /Mo ⁴⁺ 比および Mo ⁴⁺ /Mo ⁶⁺ 比との関係性.....	109
4.3.5	DLC 膜の水素含有量と MoS ₂ /MoO ₃ 割合との関係性.....	112
4.3.6	Pre-structured DLC 膜の摩耗と Mo ⁰ との関係性.....	115
4.4	結言.....	118
	参考文献.....	119

第 5 章 Si 含有水素化 DLC 膜による炭素構造制御の効果	120
5.1 緒言.....	120
5.2 実験方法.....	121
5.2.1 TMS 膜の成膜.....	121
5.2.2 TMS 膜の物性評価.....	122
5.2.3 炭素構造解析.....	123
5.2.3.1 ラマン分光分析.....	123
5.2.3.2 NEXAFS.....	123
5.2.4 Ball-on-Disk 摩擦試験.....	124
5.2.5 摩擦表面の XPS 分析.....	125
5.2.6 摩擦表面の TOF-SIMS 分析.....	126
5.2.7 Pin-on-plate 往復摺動試験.....	127
5.3 実験結果と考察.....	129
5.3.1 TMS 膜の物性.....	129
5.3.2 TMS 膜の炭素結合構造.....	131
5.3.2.1 ラマン分光分析.....	131
5.3.2.2 NEXAFS.....	134
5.3.3 Ball-on-Disk 摩擦試験結果.....	136
5.3.4 XPS による摩擦表面の検出元素.....	140
5.3.5 トライボフィルムと摩擦特性の関係：XPS 分析と TOF-SIMS 分析.....	144
5.3.5.1 Si を含有しない DLC 膜（比較サンプル）の解析.....	144
5.3.5.2 TMS 膜における相手 Ball 鋼材表面の解析.....	145
5.3.5.3 TMS 膜における DLC-Disk 表面の解析.....	146
5.3.5.4 TOF-SIMS による P 成分の分析.....	146
5.3.6 摩擦化学反応と DLC 膜の摩耗との関連性.....	156
5.3.7 Pin-on-plate 往復摺動摩擦試験.....	158
5.3.8 TMS 膜における Si 導入の効果.....	161
5.4 結言.....	162
参考文献.....	163
第 6 章 総合考察と今後の展望	166
6.1 緒言.....	166
6.2 本研究における摩擦摩耗特性の発現プロセスの整理.....	167
6.3 摩擦化学反応解析の深掘り：トライボフィルム形成過程の検討.....	170
6.3.1 Ball-on-Disk 摩擦試験.....	170

6.3.2	XPSによる摩擦表面の解析.....	174
6.3.3	TOF-SIMSによる摩擦表面の解析.....	180
6.3.4	トライボフィルム形成過程の考察.....	183
6.4	摩擦モデル構築へのアプローチ.....	185
6.4.1	DLC膜のマイクロ表面構造の空間分布.....	185
6.4.2	簡易指標による摩擦挙動のMAP化の試みと今後の展望.....	187
6.5	結言.....	191
	参考文献.....	192
第7章	結論.....	193
	謝辞.....	197

第1章 緒論

1.1 研究の背景

近年、CO₂削減や環境負荷低減などの環境問題の観点から、機械、産業用機器およびその構成部品には軽量化、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。自動車の内燃エンジンのエネルギー損失要因において摩擦損失は大きな割合を占めるため、構成部品や材料の研究開発において、潤滑剤および表面処理技術は燃費効率や耐久性の向上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[1, 2].

潤滑油および添加剤技術は自動車用内燃機関の性能向上と高効率化に伴って発展し、エンジン潤滑油中には、清浄分散剤、酸化防止剤、耐荷重添加剤（油性向上剤、摩耗防止剤、極圧剤）、さび止め剤、腐食防止剤、金属不活性化剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、消泡剤、乳化剤・抗乳化剤、かび防止剤、固体潤滑剤、摩擦調整剤などの数多くの添加剤が添加され、損失低減や耐久性の向上のみならず、要求される機能性の発現に貢献している。なかでも、ジアルキルジチオリン酸亜鉛（ZnDTP、あるいはZDDP）は、潤滑油分野において特にエンジンオイルや工業用潤滑油用の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、摩擦特性を向上させる摩擦調整剤として、自動車の潤滑油やグリース用添加剤として適用されている。ZnDTPは分解し、その硫黄成分（S）やリン成分（P）が金属表面と反応して硫化鉄やリン酸塩、あるいはポリフォスフェートの皮膜を形成して摩耗を防止すると考えられている。また、潤滑油中の熱劣化によって生成されるラジカルを捕捉し、過酸化物を分解・安定化する酸化防止作用も知られている。同時に腐食防止剤や極圧剤としても機能する。また、MoDTCは分解して摩擦表面に二硫化モリブデン（MoS₂）を形成し、摩擦を低減することが知られている。また、ZnDTPとの併用によってMoDTC分解物の硫化反応が促進され（Fig. 1-1）、MoS₂の積極的な形成が摩擦低減に顕著に貢献すると考えられている[3-5]。これらの添加剤は、今日では自動車用の潤滑油ブレンドに広く普及している。

近年の自動車用エンジン潤滑油は、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[6,7]、低燃費環境対応車やハイブリッド車におけるエンジンへの適用が進んでいる。一方で、このような低粘度油は、構成部品における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から、エンジンのさらなる軽量化・コンパクト化や高効率化の妨げとなることが懸念される。これらの要求に対する異なるアプローチとして、機械部品の境界潤滑環境下における低摩擦および耐摩耗性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（Diamond-like carbon :

DLC) コーティングは、高硬度で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[8].

DLC は、顕著に多くの炭素 sp^3 結合を有する非晶質炭素材料であり[9]、一般的には気相成長法によって合成され、その薄膜としての合成は 1970 年代初めに S. Aisenberg と R. Chabot によってイオンビーム蒸着法を用いて初めて見出された[10]. その後、様々な手法による成膜方法が検討され[11]、現在では DLC の成膜手法はほぼ確立し、その成長メカニズムの解明も進んでいる. 固体炭素あるいは黒鉛を前駆体として、物理蒸着 (Physical Vapor Deposition : PVD) 法により一般的にはアモルファスカーボン (a-C) 膜が成膜される. 例として、真空アーク蒸着法、スパッタリング法[12]、フィルタードカソードアーク法[13]、パルスレーザー蒸着法[14]などが提案され、実用化されている. また、主に炭化水素ガスを前駆体として化学蒸着 (Chemical Vapor Deposition) 法によって水素成分を含有する水素化 DLC (a-C:H) 膜が成膜される. 一般的にはプラズマ CVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition : PECVD, あるいは Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition : PACVD) 法が知られており[15]、PVD 法と同様に様々なプラズマ源や放電手法が提案され、工業的にも広く普及している.

このように、DLC はダイヤモンド結晶に代表される炭素 sp^3 結合、および黒鉛結晶に代表される炭素 sp^2 結合、さらには水素成分との C-H 結合から構成される不定形炭素構造を有しており、製法や前駆体および製造条件にも依存してその形態は多種多様に変化し、かつ複雑である. Fig. 1-2 に示すように、DLC の組成や形態は sp^2 結合、 sp^3 結合、および H から構成される 3 元系状態図から理解することができる[16]. 水素を含有しない sp^2 結合を主体とする a-C とは異なる形態として、顕著に多くの炭素 sp^3 結合を有するテトラヘドラルアモルファスカーボン (ta-C) が示されている[17]. また、水素化 DLC (a-C:H) よりも多くの sp^3 結合を有する水素化テトラヘドラルアモルファスカーボン (ta-C:H) も示されている[18]. このような非晶質 (不定形) 炭素材料の多様性は、低摩擦性や耐摩耗性のような機械的特性のみならず、特有の化学的安定性、電気的特性や光学的特性が着目され、現在では機能性コーティングとしても幅広く応用されている.

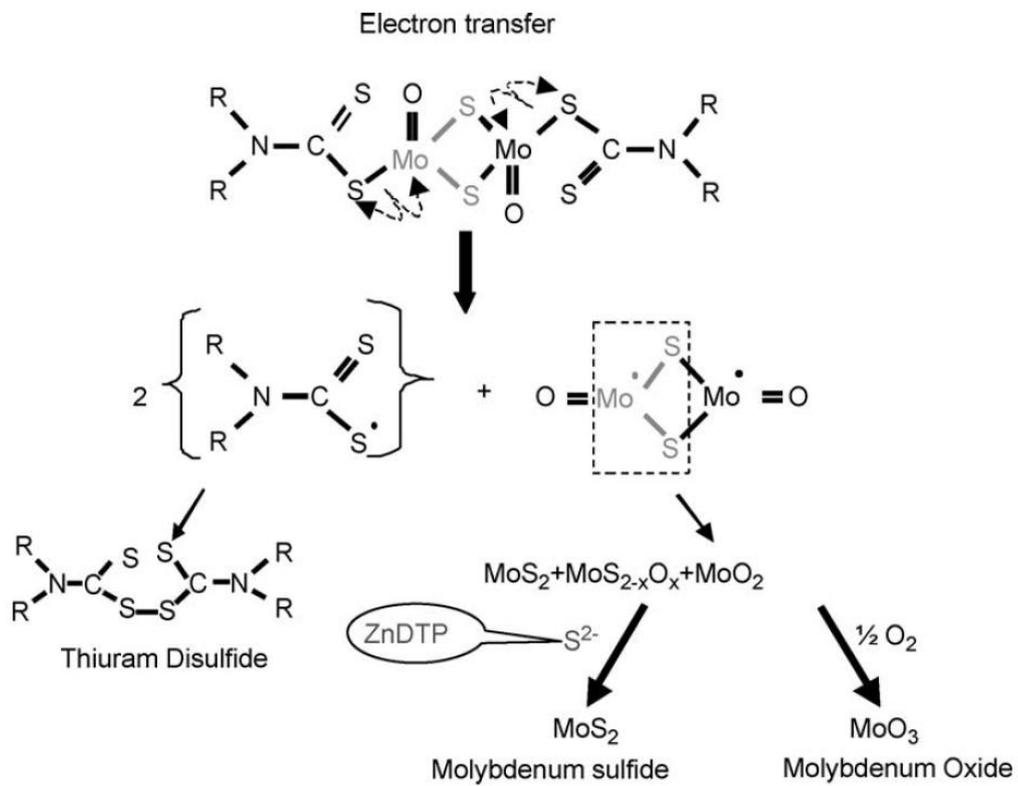


Fig. 1-1 MoDTC に由来する MoS₂ 生成の化学反応プロセス [24].

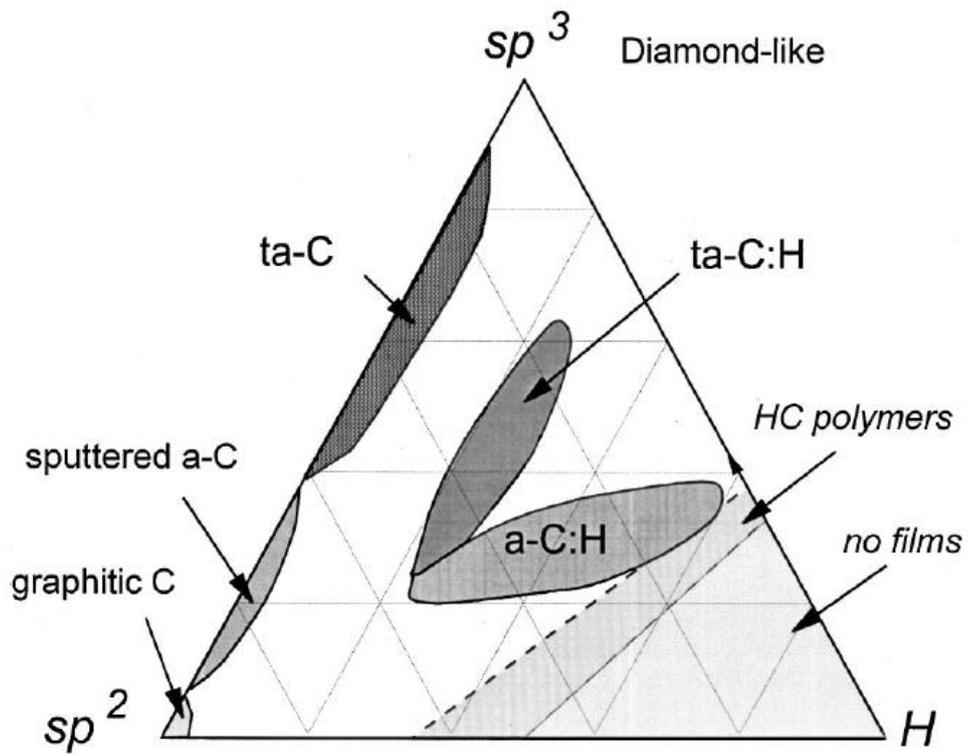


Fig. 1-2 Diamond-like carbon (DLC) における 3 元状態図 [9].

1.2 DLC のエンジン潤滑油中における摩擦摩耗特性と課題

DLC の大気中における低摩擦化のメカニズムとして、DLC と鋼材の連続的な摺動接触において、DLC の凝集破壊と摩耗微粒子の相手表面への移着が DLC/DLC の接触状態を誘発し、顕著な低摩擦化を引き起こすと考えられている[19]。また、定常状態の低摩擦は、水素の脱離と sp^3 構造の不安定化を伴った繰り返し摩擦に由来する熱および歪み効果によって“ダイヤモンド状”炭素から“グラファイト状”炭素への変換に関連することが報告されている[20]。

近年の DLC コーティングにおけるトライボロジー研究は、潤滑剤の効果および DLC と潤滑油添加剤との相互作用の解明に向けた取り組みが主流となっており、摩耗防止剤や摩擦調整剤と DLC コーティングとの相互作用についても検討されている。DLC コーティングは、潤滑条件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、これは相手表面上に上述のような移着膜が形成されないことに起因すると考えられている[21]。エンジンバルブトレインのモータリングベンチ試験において、境界潤滑条件下では潤滑剤に由来するトライボフィルムが DLC コーティングの表面上には存在しないことが報告されている[22]。しかしながら、混合潤滑条件下においては、添加剤に由来する斑状の耐摩耗被膜が DLC コーティングを施したバケット上において観察されている。耐摩耗皮膜は主にリン酸カルシウムで構成されており、DLC コーティングされていない鋼材表面において観察された組成とは異なっている[22]。

一方で、ZnDTP に由来するトライボフィルムは DLC コーティング表面上には観察されないが、Mo 系の摩擦調整剤は DLC コーティングと相互作用して MoS_2 および MoO_3 を形成することが報告されており、 MoS_2/MoO_3 比が高いほど、摩擦係数が低くなることを見出されている[23]。また、水素化 DLC コーティングは、MoDTC および ZnDTP 添加剤を併用した潤滑油環境下において摩擦化学反応により MoS_2 が効果的に形成され、顕著な低摩擦性能を示すことも報告されている[24]。しかしながら、水素化 DLC コーティングは、MoDTC を含有するオイル中で摩耗が顕著に増加することが報告されている。MoDTC の分解によって生成された MoO_3 が DLC コーティングと相互作用して摩耗の増加を引き起こすことが指摘されている[25]。また、Mo 酸化物は、その鋭いエッジ結晶構造のために DLC コーティングを破壊する。DLC コーティングを破壊した後、MoDTC は金属表面と反応して MoS_2 トライボフィルムを形成し、摩擦係数を減少させることも報告されている[26]。

水素を含有しない水素フリーDLC コーティングは、MoDTC 含有油中においてこのような顕著な摩耗は示さない[27]。一方で、水素フリーDLC コーティングは、MoDTC 含有油中において十分な低摩擦性を発現することができず、適切な添加剤が必要であり、無灰系の摩擦調整剤が効果的な潤滑特性を示すことが報告されている[28]。ポリ α -オレフィン (PAO) 基油にグリセロールモノオレート (GMO) を添加した潤滑油中において、テトラヘドラルアモルファスカーボン (ta-C) は超低摩擦特性を示すことが報告されている[29]。

また、ta-C コーティングはエステル系基油中において超低摩擦特性を示すことも報告されている[30]. 水素化 DLC は、 MoS_2 の形成に関与する Mo^{4+} と優先的に相互作用するのに対して、水素フリーDLC は MoO_3 の形成に関与する Mo^{6+} と反応すると考えられ、HSAB 原理 (Chemical Hardness) の観点から水素化 DLC が MoS_2 形成を促進する理由を説明できる可能性について検討されている[24].

これらの研究は、摩擦表面における摩擦化学反応が潤滑油中における DLC の摩擦摩耗特性を理解する上で重要な役割を果たすことを示唆している. 水素含有量が 20~40at.% の水素化 DLC コーティングは、通常、一般的な成膜プロセスによって得られ、実用環境における機能要求に対応して幅広く特性の異なる膜質を比較的容易に得ることができる. また、水素化 DLC コーティングに用いる PACVD 法は、その成膜原理のために比較的複雑な形状の基材や部材に対してもコーティングの付き周りが良好であり、指向性の強い PVD 法よりも DLC コーティングの利用可能性および製造上の利点を拡大できる点で工業的にも有用である. しかしながら、上述のように、水素化 DLC 膜は潤滑油添加剤との相互作用における有効性が示されているものの、一方で顕著な摩耗現象も報告されている. 現在の潤滑油添加剤は、構成部品や機能性に対する全体調和の基に成立している点でコーティング技術とは対照的であり、また、鉄系材料に対する相互作用を軸に開発される. DLC は非晶質かつ非鉄材料であるために、DLC と潤滑油添加剤との間の相互作用は複雑であり、その摩擦摩耗特性は十分に明らかになっていない. このような DLC の多様性と複雑性のために、特に摩擦化学反応とトライボフィルム形成に関して、しばしば矛盾した結果が得られている. このことから、水素化 DLC 膜の多様な物性が潤滑油環境下における摩擦化学反応と摩擦摩耗特性およびその発現メカニズムに与える影響を検討することは非常に重要であり、低摩擦性と耐摩耗性の両立やさらなる性能向上と応用性の拡大のためには不可欠な課題である.

1.3 本論文の着眼点

DLC 膜の物性や性状が潤滑油中における摩擦化学反応や摩擦摩耗性に与える影響の検討において物理的視点と化学的視点の両面からのアプローチが重要であると考えられる。Fig. 1-3 に示すように、これまでの研究報告から、トライボフィルムの形成形態や化学組成、移着などの摩擦界面における現象に寄与する摩擦化学反応は、摩擦摩耗挙動の大きな決定要因の一つであると考えられる。このような摩擦化学反応は、原理的には“どのような化学成分が摩擦による熱と圧力によってどのように進行するのか”に支配される。この観点から DLC 膜の組成成分や機械的特性に加えて、DLC 膜のマイクロ表面凹凸構造は摩擦接触における熱や圧力の付与とそれに伴う摩擦化学反応を左右する重要な性質であると考えられる。しかしながら、上述のように、これまでに DLC 膜の炭素構造や力学的特性に基づく研究は積極的に報告されているが、DLC 膜の表面構造が潤滑環境下における摩擦特性に与える影響については、グループ構造などのテクスチャリングや流体力学特性に関する報告が主であり、さらに摩擦化学反応に与える影響に関する報告例はほとんどない。本論文においては、DLC 膜の潤滑油中における摩擦化学反応と摩擦特性を制御する重要な因子として、水素含有量、炭素結合構造および機械的特性（硬度・弾性率）に加え、DLC 膜のマイクロ表面構造にも着目してその影響を検討する。

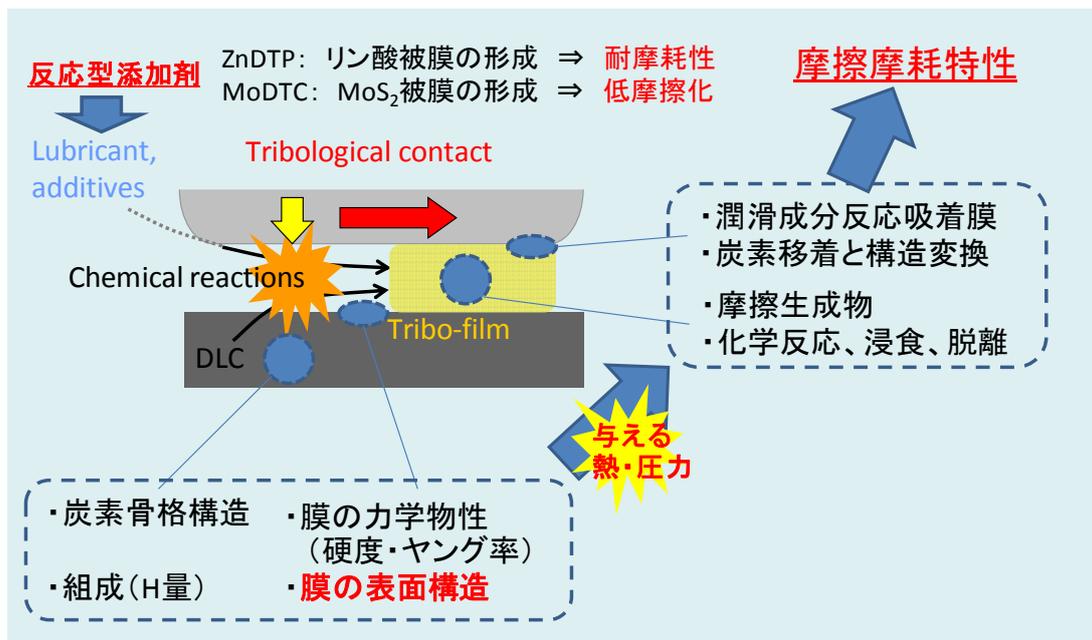


Fig. 1-3 DLC 膜の潤滑油下における境界・混合潤滑特性に影響する因子.

1.4 本論文の目的

本論文は、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、物性の異なる DLC 膜のエンジン潤滑油中におけるトライボフィルムの化学組成と摩擦化学反応を分析し、摩擦摩耗特性との関係性について検討を行ってその発現メカニズムを明確化する。次に表面構造を積極的に制御した水素化 DLC 膜を作製し、その摩擦化学反応と摩擦摩耗特性における効果を検討する。さらには、水素化 DLC 膜の炭素構造を積極的に誘導制御した DLC 膜を作製し、摩擦摩耗特性に対する炭素結合構造の影響と MoDTC 含有油中における水素化 DLC 膜の摩耗抑制効果について検討する。

1.5 本論文の構成

本論文は、Fig. 1-4 に示すように、以下の7章から構成される。

第1章の「緒論」では、社会的・工業的背景と DLC 膜のエンジン潤滑油環境下における摩擦摩耗特性とその課題から本研究の必要性を述べる。さらに、課題解決のための着眼点を説明する。

第2章の「DLC 膜の成膜と物性評価」では、DLC 膜における複雑な摩擦摩耗メカニズムの解明に向けて DLC 膜の多様性に着目し、水素含有量、機械的物性、炭素結合構造およびマイクロ表面性状の異なる DLC 膜を系統的に成膜してその物性評価を行うことを目的とする。具体的には、DLC 膜の成膜条件を変化させることにより、水素含有量、炭素結合構造、機械的性質（硬度・弾性率）およびマイクロ表面性状の各物性が系統的に異なる水素化 DLC 膜を作製する。また、成膜方法の異なる水素化 DLC 膜や、水素含有量が少ない、あるいはほとんど含有しない水素フリーDLC 膜についても比較サンプルとして作製する。さらには、作製した DLC 膜サンプルの物性を測定評価し、DLC 膜の成膜条件と得られた成分組成および物性との関係性や、炭素結合構造との関係性について考察する。

第3章の「DLC 膜のエンジン潤滑油中における摩擦特性と摩擦表面の分析」では、本章では、水素化 DLC 膜のエンジン潤滑油中における摩擦化学反応と摩擦摩耗挙動との関係性を検討し、摩擦摩耗メカニズムを明らかにすることを目的とする。具体的には、第2章で作製した水素含有量、炭素結合構造、硬度・弾性率およびマイクロ表面粗さの物性組み合わせが異なる DLC 膜サンプルを MoDTC および ZnDTP 添加剤を含有するエンジン潤滑油環境下で摩擦試験を行って摩擦特性を評価する。さらに、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成分を XPS によって分析する。DLC 膜の膜物性や表面性状の違いによる摩擦化学反応の変化について解析し、DLC 膜の摩擦摩耗特性との関係性とそのメカニズムについて考察する。

第4章の「Pre-structured DLC による表面構造制御の効果」では、第3章で示された DLC 膜の表面構造がエンジン油中における摩擦摩耗特性に対する効果について、さらに積極的に DLC 膜の表面構造を制御した場合について検討する。具体的には、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基材上に DLC 膜を成膜した Pre-structured DLC 膜サンプルを作製する。また、第3章と同様に、XPS 分析により摩擦表面を分析し、Pre-structured DLC における潤滑油添加剤に由来するトライボフィルムの形成状態や組成成分を明らかにする。さらに、DLC 膜の表面形態や膜物性の組み合わせの違いに依存した摩擦化学反応の変化を解析し、鏡面研磨した鋼材上に成膜した DLC 膜と比較して、DLC 膜の表面 Pre-structuring 処理の潤滑油中における摩擦摩耗挙動における有効性について考察する。

第5章の「Si 含有水素化 DLC 膜による炭素構造制御の効果」では、DLC 膜の炭素結合構造の本質的な観点から、摩擦化学反応と水素化 DLC 膜の摩擦摩耗挙動との関係性を解析し、炭素結合構造の影響について検討する。具体的には、水素化 DLC 膜中に sp^3 結合の高

いテトラヘドラル構造を誘導するために、PACVD法を用いてテトラメチルシラン (TMS) のみに由来する Si 含有 DLC 膜 (TMS 膜) を作製した。MoDTC および ZnDTP 添加物を含有するエンジン潤滑油環境下における TMS 膜の摩擦摩耗挙動について、水素化 DLC 膜および水素フリーDLC 膜と比較して検討し、摩擦表面の分析によって添加剤に由来するトライボフィルムの化学組成を解析する。さらに、DLC 膜の炭素結合構造に依存する摩耗挙動の明確な差異を見出すために、DLC 膜に対する熱負荷の厳しい環境下でさらなる摩擦試験を行い、摩擦化学反応と炭素構造変換の観点から、MoDTC 含有油中における TMS 膜の摩擦摩耗挙動における有効性について考察する。

第 6 章の「総合考察と今後の展望」では、本研究において得られた結果の主要素を総合的に整理して摩擦モデルの構築にアプローチすることを目的とした。具体的には、水素化 DLC の潤滑油中における摩擦中のトライボフィルムの形成過程について深掘りして検討する。さらに、本研究で検討した DLC 膜の表面構造における空間的分布についても検討して表面構造の違いによる摩擦接触状態を考察する。また、工業的に活用可能な摩擦挙動の MAP 化に取り組み、水素化 DLC の潤滑油中における摩擦摩耗挙動の統合的なモデル化に向けた今後の展望を考察する。

第 7 章の「結論」では、第 2 章から第 6 章において得られた結論をまとめる。

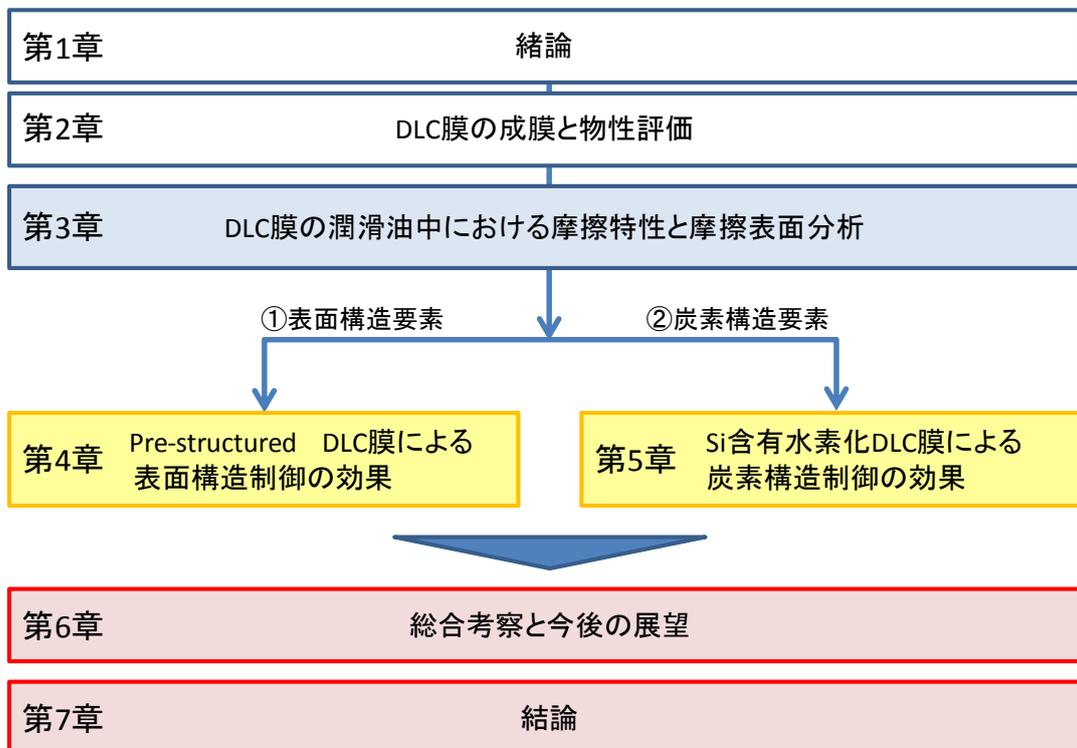


Fig. 1-4 本論文の構成 .

参考文献

- [1] M. Hoshi, “Reducing friction losses in automobile engines”, *Tribology International*, 4, 1984, 185.
- [2] K. Holmberg, P. Andersson, A. Erdemir, “Global Energy Consumption due to Friction in Passenger Cars”, *Tribology International*, 47, 2012, 221–234.
- [3] M. Muraki and H. Wada, H., “Frictional Properties of Organo Molybdenum Compounds in the Presence of ZDTP under Sliding Conditions (Part 1): Frictional Properties of MoDTC and MoDTP”, *Journal of Japanese Society of Tribologists*, 38, 10, 1993, 919–926 (in Japanese).
- [4] M. Muraki and H. Wada, “Frictional Properties of Organo Molybdenum Compounds in the Presence of ZnDTP under Sliding Condition. (Part 2): Effect of Alkyl Structure Group in ZnDTPs and Mechanism of Reduction in Friction”, *Journal of Japanese Society of Tribologists*, 39, 9, 1994, 800–807 (in Japanese).
- [5] M.I. De Barros Bouchet, J.M. Martin, Th. Le Mogne, P. Bilas, B. Vacher and Y. Yamada, “Mechanisms of MoS₂ Formation by MoDTC in Presence of ZnDTP: Effect of Oxidative Degradation”, *Wear*, 258, 2005, 1643–1650.
- [6] H. Tanaka, T. Nagashima, T. Sato, S. Kawauchi, “The Effect of 0W-20 Low Viscosity Engine Oil on Fuel Economy”, *SAE Technical Paper*, 1999-01-3468, 1999.
- [7] Y. Okuyama, D. Shimokoji, T. Sakurai, M. Maruyama, “Study of Low-Viscosity Engine Oil on Fuel Economy and Engine Reliability”, *SAE Technical Paper*, 2011-01-1247, 2011.
- [8] A. Donnet and A. Erdemir (Eds.), “Tribology of diamond-like carbon films: fundamentals and applications”, Springer, 2008, pp.139–154.
- [9] J. Robertson, “Diamond-Like Amorphous Carbon”, *Materials Science and Engineering (R)*, 37, 2002, 129–281.
- [10] S. Aisenberg and R. Chabot, “Ion-Beam Deposition of Thin Films of Diamondlike Carbon”, *Journal of Applied Physics*, 42, 1971, 2953.

- [11] J. Robertson, “Hard amorphous (diamond-like) carbons”, *Progress in Solid State Chemistry*, 21, 1991, 199–333.
- [12] 赤理孝一郎, 岩村栄治, “アンバランスドマグネトロンスパッタリング法により形成した DLC 皮膜の特性”, *R&D 神戸製鋼技報*, 50 号, 2000, 58–61.
- [13] I.G. Brown, “Cathodic arc deposition of films”, *Annual Review of Materials Research*, 28, 1998, 243.
- [14] A.A. Voevodin, M. S. Donley, “Preparation of amorphous diamond-like carbon by pulsed laser deposition: a critical review”, *Surface and Coatings Technology*, 82, 1996, 199.
- [15] J.W. Zou, K. Schmidt, K. Reichelt, D. Dischler, “The properties of amorphous hydrogenated carbon films deposited by plasma decomposition of acetylene”, *Journal of Applied Physics*, 67, 1990, 487–494.
- [16] W. Jacob, W. Moller, “On the structure of thin hydrocarbon films”, *Applied Physics Letters*, 63, 1993, 1771.
- [17] D.R. McKenzie, “Tetrahedral bonding in amorphous carbon”, *Reports on Progress in Physics*, 59, 1996, 1611.
- [18] M. Weiler, S. Sattel, K. Jung, H. Ehrhardt, V. S. Veerasamy, and J. Robertson, “Highly tetrahedral, diamond-like amorphous hydrogenated carbon prepared from a plasma beam source”, *Applied Physics Letters*, vol. 64, 1994, 2797–2799.
- [19] A.K. Gangopadhyay, W.C. Vassell, M.A. Tamor, and P.A. Willermet, “Tribological behavior of amorphous hydrogenated carbon films on silicon”, *Journal of Tribology*, 116, 1994, 454.
- [20] Y. Liu, A. Erdemir and E.I. Meletis, “A study of the wear mechanism of diamond-like carbon films”, *Surface and Coatings Technology*, 82 (1–2), 1996, 48–56.
- [21] A.K. Gangopadhyay, P.A. Willermet, W.C. Vassell and M.A. Tamor, “Amorphous hydrogenated carbon films for tribological applications I. films deposited on aluminum alloys and steel”, *Tribology International*, 30 (1), 1997, 19.

- [22] A. Gangopadhyay, K. Sinha, D. Uy, D.G. McWatt, R.J. Zdrodowski and S.J. Simko, “Friction, Wear, and Surface Film Formation Characteristics of Diamond-Like Carbon Thin Coating in Valvetrain Application”, *Tribology Transactions*, 54, 1, 2011, 104–114.
- [23] T. Haque, A. Morina, A. Neville, R. Kapadia and S. Arrowsmith, “Non-Ferrous Coating/Lubricant Interactions in Tribological Contacts: Assessments of Tribofilms”, *Tribology International*, 40, 2007, 1603–1612.
- [24] M.I. De Barros Bouchet, J.M. Martin, T. Le Mogne and B. Vacher, “Boundary Lubrication Mechanisms of Carbon Coatings by MoDTC and ZDDP Additives”, *Tribology International*, 38, 2005, 257–264.
- [25] T. Shinyoshi, Y. Fuwa and Y. Ozaki, “Wear Analysis of DLC Coating in Oil Containing Mo-DTC”, *SAE Technical Paper*, 2007-01-1969, 2007.
- [26] Z. Jia, P. Wang, Y. Xia, H. Zhang, X. Pang and B. Li, “Tribological behaviors of diamond-like carbon coatings on plasma nitrided steel using three BN-containing lubricants”, *Applied Surface Science*, 255 (13-14), 2009, 6666–6674.
- [27] M. Masuko, T. Ono, S. Aoki, A. Suzuki, H. Ito, “Friction and Wear Characteristics of DLC Coatings with Different Hydrogen Content Lubricated with Several Mo-Containing Compounds and Their Related Compounds”, *Tribology International*, 82, Part B, 2015, 350–357.
- [28] S. Okuda, T. Dewa, T. Sagawa, “Development of 5W-30 GF-4 Fuel Saving Engine Oil for DLC Coated Valve Lifters”, *SAE Technical Paper*, 2007-01-1979, 2007.
- [29] M. Kano, Y. Yasuda, Y. Okamoto, Y. Mabuchi, T. Hamada, T. Ueno, et al., “Ultra low friction of DLC in presence of glycerol mono-oleate (GMO)”, *Tribology Letters*, 18 (2), 2005, 245–251.
- [30] H. Okubo, S. Watanabe, C. Tadokoro, S. Sasaki, “Ultralow Friction of a Tetrahedral Amorphous Carbon Film Lubricated with an Environmentally Friendly Ester-Based Oil”, *Tribology Online*, 11, 2, 2016, 102–113.

第2章 DLC 膜の成膜と物性評価

2.1 緒言

本章では、DLC 膜における複雑な摩擦摩耗メカニズムの解明に向けて DLC 膜の多様性に着目し、水素含有量、機械的物性、炭素結合構造およびマイクロ表面性状の異なる DLC 膜を系統的に成膜してその物性評価を行うことを目的とした。具体的には、DLC 膜の成膜条件を変化させることにより、水素含有量、炭素結合構造、機械的性質（硬度・弾性率）およびマイクロ表面性状の各物性が系統的に異なる水素化 DLC 膜を作製した。また、成膜方法の異なる水素化 DLC 膜や、水素含有量が少ない、あるいはほとんど含有しない水素フリー DLC 膜についても比較サンプルとして作製した。さらには、作製した DLC 膜サンプルの物性を測定評価し、DLC 膜の成膜条件と得られた成分組成および物性との関係性や、炭素結合構造との関係性について考察した。

2.2 実験方法

2.2.1 DLC 膜の成膜

PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition) 法を用いて、鏡面研磨した鋼材基材 (JIS G 4805 / SUJ2) 上に DLC 膜を作製した。Fig. 2-1 に示すように、水素化 DLC 膜の成膜には高密度プラズマ製法 (Device-A : Fraunhofer IWM, Freiburg, Germany) および高バイアス製法 (Device-B : 株式会社オンワード技研製 YH-100) の 2 種類の成膜装置を用いた。高密度プラズマ型装置 (Device-A) は、容量結合プラズマ (Capacitively Coupled Plasma : CCP) を生成するプラズマ源を備える。CCP プラズマ源のチャンバー内で自己バイアスによって基材上に成膜する“CCP 一体型”，あるいは CCP プラズマ源でプラズマ化した Ar ガスを分離チャンバー内に導入し、前駆体ガスをプラズマ化して RF 高周波バイアスを印加した基材上に成膜する“CCP 分離型”の成膜手法で DLC 膜サンプルの成膜を行った。高バイアス型装置 (Device-B) は、高周波 (RF) 誘導結合プラズマ (Inductively Coupled Plasma : ICP) を生成する内挿型の half-turn loop 式アンテナを備え、バイアス電圧を印加した基材上に前駆体ガスをプラズマ化して電離したイオンを堆積させて成膜を行った。これらの成膜装置および成膜プロセスにおける原料ガス種、ガス圧力、基材バイアス電圧、プラズマ出力 (プラズマ電力)、成膜時間の成膜条件の組み合わせを変化させて物性の異なる水素化 DLC 膜サンプルを作製した。

Table 2-1 に各サンプルの成膜条件を示す。前駆体ガスには C_2H_2 (アセチレン) および C_7H_8 (トルエン) を用い、基材印加バイアス -400~-2000 V、高周波出力 20~200 W、雰囲気圧力 0.1~5.0 Pa、成膜時間 20~260 min の範囲で成膜条件をそれぞれ変化させて成膜を行った。また、DLC 膜の硬度物性と表面粗さの組み合わせが極端に異なるサンプルを得るために 2 種類の水素化 DLC 膜サンプルを追加して作製した。Sample-ex.1 (special smooth) は、鏡面研磨した鋼材基材の表面全体が平滑になるようにダイヤモンドペーストを用いてさらなる仕上げ研磨して成膜を行った。成膜条件は Sample-b と同条件として高硬度かつ平滑な DLC 膜サンプルを作製した。Sample-ex.2 (special rough) は、成膜条件を Sample-j と同条件として成膜時間を長くし、極端に膜厚の厚い低硬度かつ高面粗度の DLC 膜サンプルを作製した。

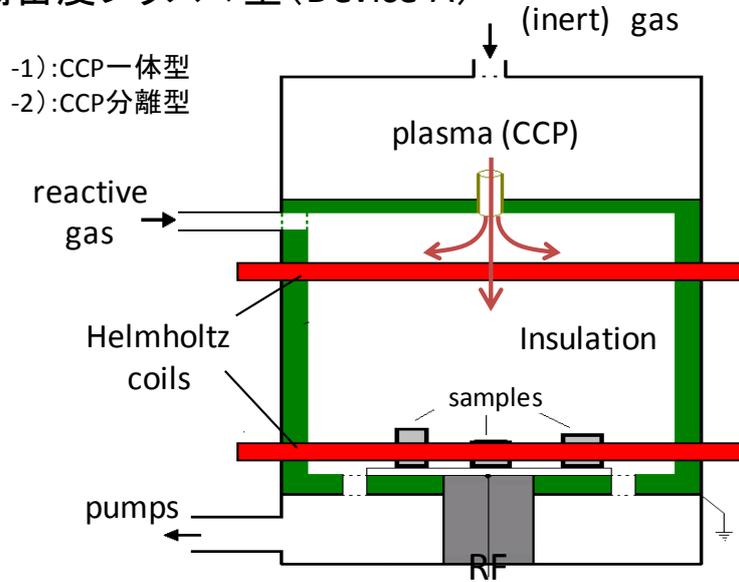
次に、異なる製法の水素化 DLC 膜についても検討するため、PIG (Penning Ionization Gauge, 神港精機(株)製) 型プラズマガンを用いて PIG プラズマ CVD 法によって成膜したサンプルと、UBMS (Unbalanced Magnetron Sputtering, 株式会社神戸製鋼所製) および CVD プラズマ源を併用したアンバランスドマグネトロンスパッタ法によって成膜したサンプルも作製して比較サンプルとした。

さらに、水素含有量が低く炭素 sp^3 結合を多く含有する DLC 膜 (水素フリー-DLC 膜) についても検討するため、PVD (Physical Vapor Deposition) 法を用いて比較サンプルを作

製した。黒鉛を前駆体とし、アークイオンプレーティング法（AIP：日本アイ・ティ・エフ(株)製）およびイオンビームスパッタ法（IB-Sputtering：永田精機(株)製）を用いて2種類の異なる水素フリーDLC膜を作製した。また、同様に黒鉛をターゲット材とし、同軸型真空アーク蒸着源（(株)アルバック製 アークプラズマガン：APG-1000/ARL-300）を用いてパルス型カソードイックアーク法によって、さらに2種類の異なるテトラヘドラルアモルファス炭素（ta-C）膜を成膜した。具体的には、低アーク電圧（80 V）条件において、微量の炭化水素ガスを添加して成膜したサンプル（H-DLC サンプル）と、高真空下において高アーク電圧（200 V）条件で成膜したサンプル（ta-C サンプル）の異なる ta-C 膜を作製した。いずれも基材バイアス電圧は-100 V とした。

本検討において、DLC 膜サンプルの膜厚は、基本的には約 1~5 μm 程度の範囲で調製して成膜した。ただし、H-DLC については、PVD の成膜プロセスにおいて“ドロップレット”による DLC 膜表面性状への影響を避けるため、0.5 μm 程度の薄い膜厚とした。また、Sample-d, e, g, h および ex.2 のサンプルについては表面性状を変化させるため、10 μm 以上の厚い膜厚に調製した。なお、いずれのサンプルにおいても、成膜に用いた鋼材基材は成膜前に有機溶媒（アセトン、およびメタノール/エタノール混合アルコール液）を用いて脱脂洗浄して不純物を除去した。さらに、DLC 成膜プロセスにおける予備工程において Ar プラズマを用いて基材表面のエッチング洗浄（Ar ボンバード処理）を行った。また、DLC 成膜後の表面は研磨や仕上げ加工などの後処理は行わず、成膜処理したままの状態とした。

(a) 高密度プラズマ型 (Device-A)



(b) 高バイアス型 (Device-B)

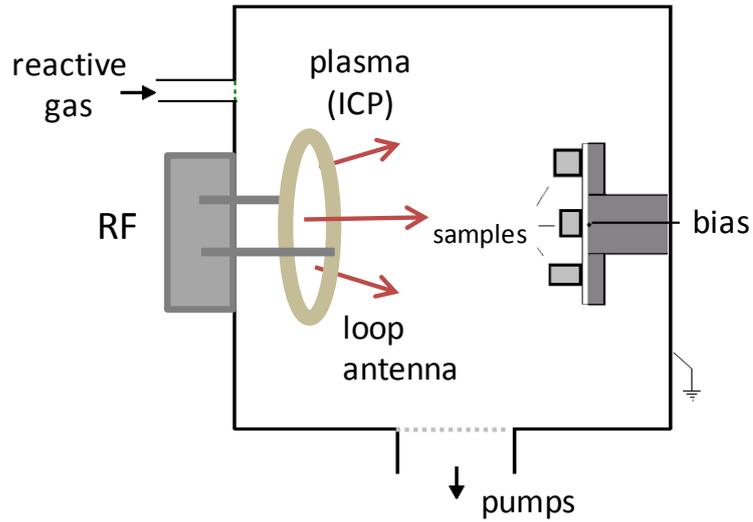


Fig. 2-1 本検討で用いた PACVD 成膜装置：
(a) 高密度プラズマ型, (b) 高バイアス型.

Table 2-1 DLC膜サンプルの成膜条件

Sample	method/ device	Deposition condition					Coating time [min]	Thickness [μm]
		Precursor gas/solid	Pressure [Pa]	bias [V]	Power [W]	Thickness		
CVD	a	PACVD/ B	C ₂ H ₂	0.4	2000	20(100W)	90	1.0-1.5
	b	PACVD/ A-1	C ₇ H ₈	0.5	(500)	200	58	2.6
	c	PACVD/ A-1	C ₇ H ₈	2.3	(500)	200	37	2.7
	d	PACVD/ A-1	C ₇ H ₈	2.3	(500)	200	270	25
	x	PACVD/ A-2	C ₇ H ₈	3.4	520	84	57	3.2
	e	PACVD/ A-1	C ₇ H ₈	2.3	(400)	200	120	17.9
	f	PACVD/ A-2	C ₇ H ₈	4.2	430	68	73	5
	g	PACVD/ A-1	C ₇ H ₈	2.3	(400)	200	75	11
	h	PACVD/ A-1	C ₇ H ₈	3.3	(400)	200	140	25
	i	PACVD/ A-2	C ₇ H ₈	5	400	160	52	5.5
	j	PACVD/ A-1	C ₇ H ₈	4.9	(400)	150	18	2.8
	k	PACVD/ A-1	C ₇ H ₈	8.9	(400)	150	17	2
	ex.1 (special smooth)	PACVD/ A-1	C ₇ H ₈	0.5	(500)	200	58	1.3
	ex.2 (special rough)	PACVD/ A-1	C ₇ H ₈	4.9	(400)	150	220	43
CVD + PVD	PIG	PIG-CVD	C2H2		500	-	(240)	2.95
	UBMS	UBMS + CVD	CH4 + Graphite		70-140	4.5kW	351	3
PVD	G-DLC	AIP	Graphite	~10 ⁻⁴	100	-	-	1
	IB-DLC	IB-Sputtering	Graphite	~10 ⁻⁴	-	-	-	3
	H-DLC	Pulsed Cathodic Arc	Graphite + H2	10 ⁻³ -10 ⁻⁴	100	Arc 80V	8000 puls	0.5
	ta-C	Pulsed Cathodic Arc	Graphite	10 ⁻³ -10 ⁻⁴	100	Arc 200V	8000 puls	1.05

2.2.2 DLC 膜の物性評価

2.2.2.1 RBS/HFS 法による水素含有量の評価

DLC 膜における水素含有量およびその他の元素組成は、RBS/HFS 法（Rutherford Backscattering Spectrometry/Hydrogen Forward scattering Spectrometry）により測定した。測定には Pelletron 3SDH（National Electrostatics Corporation 製）を用いた。測定システムの概要を Fig. 2-2 に示した。また、測定条件の詳細は Table 2-2 に示した。He イオンビーム（ He^{++} ；入射ビーム径 2 mm）を DLC 膜サンプルに照射した。入射角を 75° 、入射エネルギーを 2.3 MeV として測定し、エネルギー分解能は 19 keV である。試料電流は 30 nA、照射量は 0.1 ~ 50 μC の範囲になるように調整した。チャンバーは排気して 6.7×10^{-5} Pa の真空度とした。

He イオン照射によって得られた後方散乱スペクトルの実測データを理論計算によって求めたスペクトルによってフィッティング解析し、各元素の寄与によるスペクトル成分に分離して得られる試料深さ方向の組成分布から各元素の平均組成を算出した。なお、ここで得られる試料深さの単位は 10^{15} atoms/cm²（約 1 原子層に相当）である。これは試料内部における入射イオンエネルギーの変化が、イオンが通過した範囲内にある構成原子の面密度に依存するためである。この単位を深さ（nm）に換算するにあたり、DLC 膜の原子数密度を $9.02 \sim 10.53$ ($\times 10^{22}$ atoms/cm³) の範囲で仮定して算出した。なお、ダイヤモンドでは $15.79 \sim 17.70$ 、黒鉛では $9.53 \sim 11.53$ である。さらに、前方散乱による反跳水素スペクトルについても同様の解析を行って DLC 膜における水素含有量を算出した。なお、He イオン照射による水素脱離が観測された場合には DLC 膜サンプルの水素含有量を算出した。

2.2.2.2 ナノインデンテーション法による機械的特性の評価

ナノインデンテーション装置（MTS 社製 Nano Indenter XP）を用いて DLC 膜表面に微小圧子（Berkovich 型）を圧入し、圧子押し込みによる荷重-変位曲線から膜厚の 10% の深さにおける膜のナノインデンテーション硬度（HIT）および弾性率（E-Mod）を算出した。測定における装置の条件設定は、ISO14577 に準拠した“Hardness, Modulus for thin film モード”とした。装置設定条件の詳細は Table 2-3 に示した。

なお、測定は押し込み圧子が上下振動して連続的に圧入する方式で行い、硬度およびヤング率の深さプロファイルを得た。最大押し込み深さは 1000 nm とし、各仕様につき 9 点を測定して平均した。

2.2.2.3 ラマン分光分析による炭素結合構造の評価

ラマン分光分析（レーザー波長 532 nm）により，作製したサンプルの炭素構造を評価した．顕微レザラマン分光装置（HORIBA JOBIN-YVON 社製 LabRAM ARAMIS）を用い，波長 532nm (Nd:YAG, 緑色) レーザーを DLC 膜表面に照射して散乱光を $850\sim 1900\text{ cm}^{-1}$ の範囲で測定した．レーザーによる DLC 膜サンプルに対する熱影響を考慮し，得られるスペクトルの検出強度に応じてフィルタを用いて減光して測定を行った．また，宇宙線による影響を避けるため測定は複数回積算して行い，測定時間および積算回数は，スペクトル強度に応じて $20\text{ sec}\times 3$ 回または $10\text{ sec}\times 2$ 回とした．

得られたプロファイルのベースライン補正およびノイズ除去処理をした後，Voigt 関数（Gaussian-Lorentzian）を用いて G-peak（ $1500\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 付近）および D-peak（ 1350 cm^{-1} 付近）の 2 波数でピーク分離してカーブフィッティングを行った．分離した G-peak および D-peak から G-peak 位置，G-peak の半値幅（full width at half maximum, FWHM (G): G-width）およびピーク高さ比（ $I(D)/I(G)$ ）をラマンパラメータとして算出した．なお，測定およびピーク分離解析における詳細条件を Table 2-4 に示し，ピーク分離解析によるラマンパラメータを Fig. 2-3 に示した．

2.2.2.4 AFM による表面性状の評価

走査型プローブ顕微鏡（Scanning Probe Microscope : SPM）を用いて DLC 膜サンプルのマイクロ表面凹凸性状を測定し，画像解析によって表面粗さのパラメータを算出した．マイクロ表面性状の測定には Nanoman V（Veeco 社製），あるいは E-sweep・Nano Navi station（エスアイアイ（SII）・ナノテクノロジーズ^(株)製）を用い，AFM（atomic force microscopy）モードまたは DFM（dynamic force microscopy）モードで測定を行い，“AFM 像”を得た．測定は大気中で行い，DLC 膜表面の $10\text{ }\mu\text{m}$ 角および $20\text{ }\mu\text{m}$ 角の領域を探針（SI-DF20（背面 AL コート））で走査した．得られた 3 次元画像を平滑化処理した後，二乗平均平方根粗さ R_{rms} をパラメータとして算出した．測定，画像処理および粗さ解析は，ISO25178 に準拠しておこなった．画像処理は，表面粗さに影響のないガウシアンフィルタによるノイズ除去と傾き補正処理を行った．傾き補正処理には規定に準じたフィルタを用い，測定分解能や粗さ周期性よりも十分に大きな cut-off 条件として表面粗さに影響を与えないように注意した．なお，二乗平均平方根粗さ R_{rms} は ISO25178 に定める面粗さ S_q である．また， $20\text{ }\mu\text{m}$ 角領域にて測定した R_{rms} 値を代表値とした．

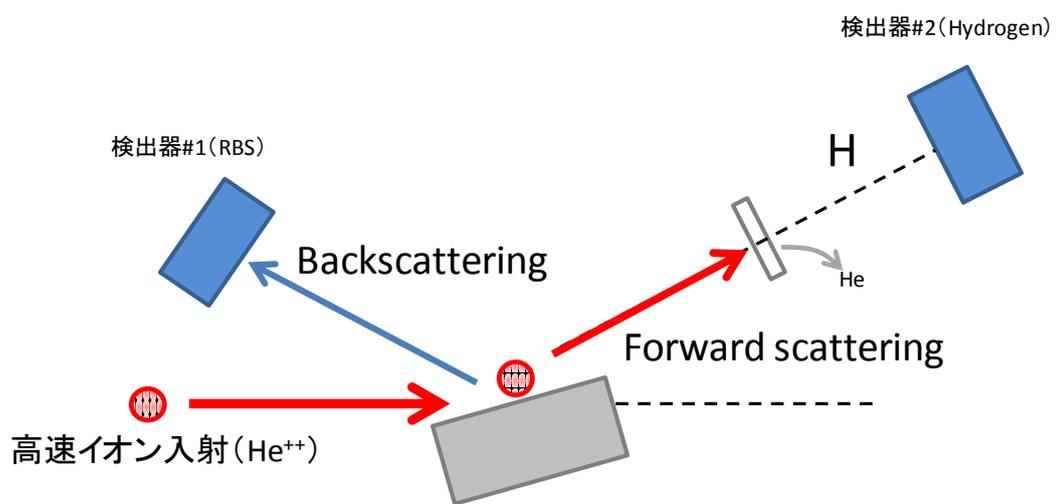


Fig. 2-2 RBS/HFS 分析システムの概要.

Table 2-2 RBS/HFS 分析装置条件の詳細.

測定装置:		
National Electrostatics Corporation製 Pelletron 3SDH		
測定条件:		
MCA分解能		2.4
エネルギー分解能	[keV]	19
入射イオン		4He^{++}
入射エネルギー	[MeV]	2.3
入射角	[deg]	75
試料電流	[nA]	30
入射ビーム径	[mm]	2
試料回転	[deg]	0
照射量	[μC]	0.1-50
チャンバー真空度	[Pa]	6.7×10^{-5}
検出器#1		
散乱角	[deg]	160
アパーチャ径a	[mm]	8
検出器#2		
散乱角	[deg]	30
アパーチャ径b	[mm]	8 + slit

Table 2-3 ナノインデンテーション装置設定条件.

MTS Nanoindenter XP		
		Setting Value
Poisson's Ratio		0.25
Surface Approach Velocity	[nm/s]	5
Depth Limit	[nm]	1000
Delta X for Finding Surface	[μm]	-50
Delta Y for Finding Surface	[μm]	-50
Strain Rate Target	[1/s]	0.05
Allowable Drift Rate	[nm/s]	5
Harmonic Displacement Target	[nm]	2
Approach Distance to Store	[nm]	1000
Frequency Target	[Hz]	45
Surface Approach Distance	[nm]	1000
Surface Approach Sensitivity	[%]	25

Table 2-4 ラマン分光分析における設定条件.

測定条件		
Grating		1800
Filter		D2/D1/D0.6
測定時間・積算回数		20sec x 3 or 10sec x 2
ピーク分離解析条件		
ベースライン補正	type:	polynomial
	degree:	2
Smoothing処理	degree:	4
	size:	3
カーブフィッティング	level(%):	81
	size(pnt):	97

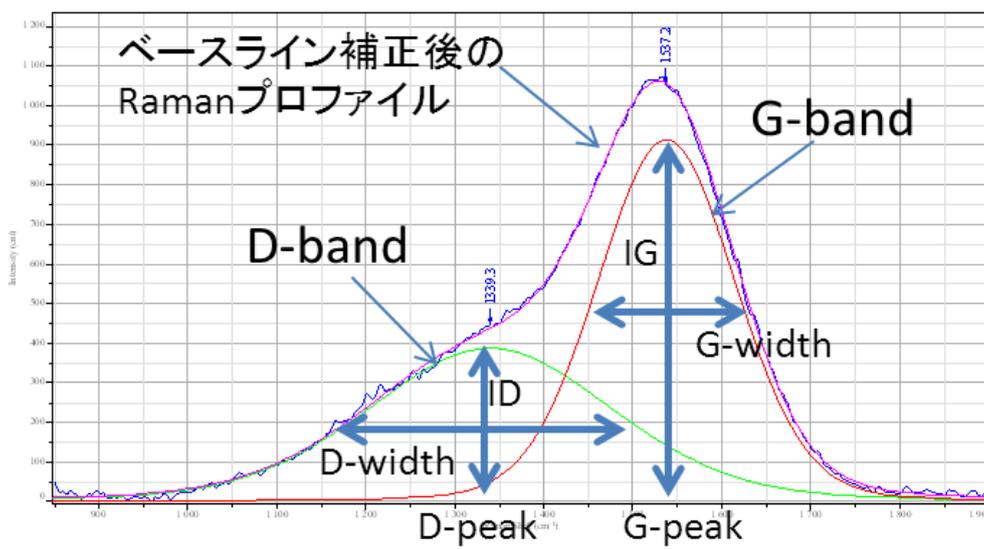


Fig. 2-3 ラマン分光分析のピーク分離解析によるラマンパラメータ.

2.3 実験結果と考察

2.3.1 DLC 膜の成膜条件と水素含有量の関係

Table 2-5 に作製した DLC 膜サンプルの物性評価結果を示した。DLC 膜の成膜プロセスにおいて、原料ガスあるいは前駆体の種類が影響を及ぼすことが考えられる [1]。PACVD による成膜プロセスにおいて、原料ガスの H/C 値（水素と炭素の割合）やイオン化ポテンシャルが DLC 膜の水素含有量や成膜速度に影響することが報告されている [2-4]。原料ガスはプラズマ化して電離するが、原料の化学構造を維持したクラスターイオンの状態であるために、原料ガスや前駆体の特徴が DLC 膜に反映されると考えられる。本検討において、原料ガスに C_2H_2 （アセチレン）および C_7H_8 （トルエン）を用いた。基材印加バイアス等のその他の成膜条件が異なるために厳密な比較はできないが、 C_2H_2 を原料とした DLC 膜サンプルは水素含有量が小さくなる傾向を示し、また、 C_7H_8 を原料とした DLC 膜サンプルは同程度の成膜時間で大きな膜厚が得られており、成膜速度が比較的高い傾向を示した。

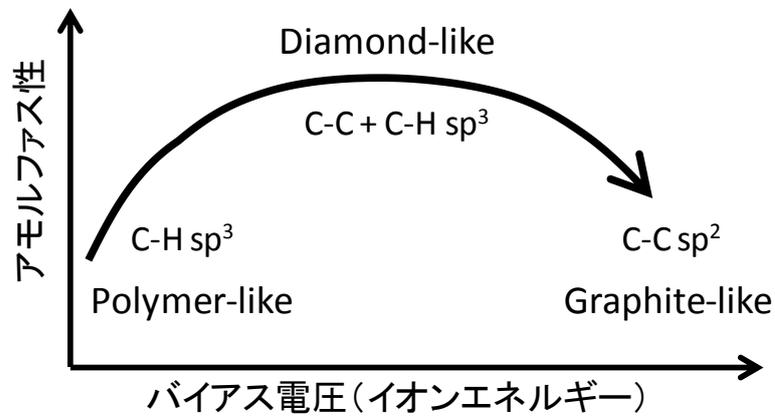
成膜プロセスにおける雰囲気圧力も DLC 膜の水素含有量や物性に影響を与える。低圧条件成膜した DLC 膜は低い水素含有量を示し、原料ガスの雰囲気圧力の増加に伴って DLC 膜の水素含有量が高くなる傾向を示している。低圧条件下では単位ガス分子に対するイオン化エネルギーが十分であり、イオン化した原料ガスは基材に入射して堆積される。一方、高圧条件下においては二次的なポリマー化反応も同時に進行し、水含有量が増加して低硬度な膜質となると考えられる。

さらに、基材バイアス電圧やプラズマ電力は、基材に入射するイオンの運動エネルギーとフラックス密度の観点から成膜される DLC 膜の材質を変化させると考えられる [2, 6]。Fig. 2-4 に DLC 膜の成膜プロセスにおける基材バイアス電圧と DLC 膜の材質の関係性を模式的に示した [1]。Fig. 2-4(a) に示すように、基材バイアス電圧が低い場合には、水素含有量が多く低密度な“ポリマー状炭素 (Polymer-Like Carbon: PLC) 膜”が形成される。基材バイアス電圧の増加にともなって、DLC 膜の水素含有量は減少して膜密度は増加し、“ダイヤモンド状炭素 (Diamond-Like Carbon: DLC) 膜”を形成して C-C sp^3 結合の割合は最大となる。また、高硬度かつ高弾性な機械的特性を示す。さらに高バイアス電圧が印加した場合には、水素含有量はさらに減少して sp^2 結合が増加して芳香環結合性を有するようになり、“グラファイト状炭素 (Graphite-Like Carbon: GLC) ”膜を形成する [7, 8]。本検討において、特に Sample-a は高バイアス製法によって成膜されており、水素含有量は 18at.% 程度の小さな値を示している。Fig. 2-4(b) に示したように、水素フリー DLC 膜においても同様に、基材バイアス電圧の増加に伴って C-C sp^3 結合が増加して“graphite-like”構造から“diamond-like”構造に変化して、イオンエネルギーが 100 eV 付近で C-C sp^3 含有量および膜密度が最大となり [9]、“テトラヘドラル”構造を有する ta-C となる。さらに、バイアス電圧が増加すると再び sp^2 結合が増加して“graphite-like”構造となる。

Table 2-5 作製した DLC 膜サンプルの物性.

Classification	Sample	RBS/HFS	AFM	Nano-indentation		Raman			
		H content [at.%]	RMS roughness [nm]	Hardness [GPa]	E-modulus [GPa]	G-peak [cm ⁻¹]	G-width [cm ⁻¹]	I(D)/I(G) -	
Hydrogenated DLC	a-C:H	a	18	20.4	25.9	253	1541	198	0.54
	a-C:H	b	26	5.2	27.3	225	1542	196	0.44
	a-C:H	c	29	7.3	22.1	181	1536	193	0.41
	a-C:H	d	32	15.1	16.7	137	1531	189	0.38
	a-C:H	x	33	8.0	18.1	143	1531	188	0.39
	a-C:H	e	34	10.7	12.6	94	1528	184	0.36
	a-C:H	f	35	5.1	14.9	115	1527	185	0.36
	a-C:H	g	36	10.8	15.0	116	1528	184	0.37
	a-C:H	h	37	19.5	11.7	87	1523	178	0.34
	a-C:H	i	37	9.4	12.4	91	1522	174	0.33
	a-C:H	j	43	4.7	7.7	54	1517	170	0.28
	a-C:H	k	47	5.2	6.0	41	1515	164	0.26
	a-C:H	ex.1	26	5.7	30.5	255	1543	193	0.46
	a-C:H	ex.2	43	30.1	8.7	62	1513	163	0.24
	a-C:H	PIG	21	23.1	32.0	271	1553	187	0.60
	a-C:H	UBMS	16	24.3	20.4	197	1554	191	0.74
Hydrogen-free DLC	a-C	G-DLC	1	27.7	61.4	582	1570	205	1.06
	a-C	IB-DLC	3	17.8	43.3	546	1555	228	0.49
	ta-C	H-DLC	5	12.4	34.0	616	1554	229	0.40
	ta-C	ta-C	0	31.1	69.8	706	1577	257	0.15

(a) 水素化DLC



(b) 水素フリーDLC

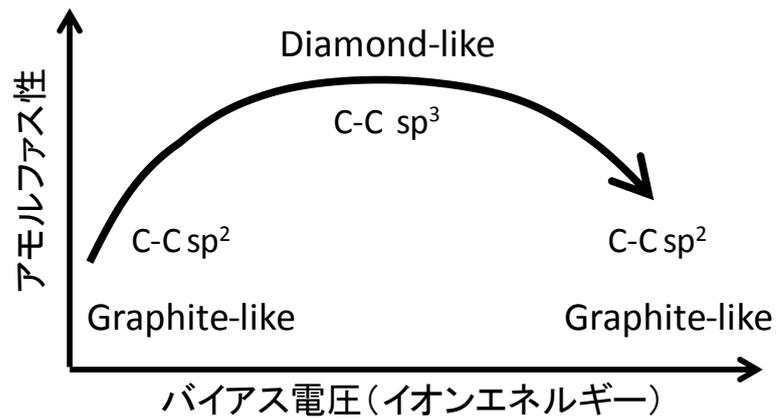


Fig. 2-4 成膜プロセスにおける基板バイアス電圧に伴う DLC 膜の材質変化の概念図： (a) 水素化 DLC 膜, (b) 水素フリーDLC 膜 [1].

2.3.2 DLC 膜の水素含有量と機械的特性の関係

Table 2-5 に示したように、DLC 膜の水素含有量の減少に伴って、硬度および弾性率は増加する傾向を示している。また、本検討の成膜プロセス条件における基材バイアス電圧や雰囲気圧力と DLC 膜の硬度との関係性を Fig. 2-5 に示した。Fig. 2-5(a) に示すように、高密度プラズマ型装置 (Device-A) において、ガス圧力と基材バイアス電圧に依存して DLC 膜の硬度物性が変化し、前述のように低圧かつ基材バイアス電圧が大きいほど DLC 膜が高硬度となる傾向を示している。また、Fig. 2-5(b) に示すように高バイアス型装置 (Device-B) において、本検討に用いた C_2H_2 (アセチレン) に加えて、比較のために C_6H_6 (ベンゼン) を前駆体とした場合のデータも示している。前述のように、DLC 膜の水素含有量および炭素結合性は基材バイアス電圧の増加に伴って変化し、硬度物性においても同様の傾向を示している。しかしながら、前駆体ガス種によってその傾向は異なり、アセチレンでは基材バイアス電圧 0.5 kV 以上の領域において硬度は単調に減少するが、ベンゼンでは基材バイアス電圧 2.0 kV 付近にピークを示している。前駆体ガスにおける H/C 値 (= 1) は同じであるが、ベンゼンにおけるイオン化ポテンシャルは、アセチレンよりも顕著に高いことに起因すると考えられる [2, 4, 7, 10]。

Fig. 2-6 に DLC 膜の水素含有量と H/E (硬度/弾性率の比) の値との関係性を示す。水素化 DLC 膜においては 0.1~0.14 の範囲で水素含有量の増加に伴って増加している。一方、水素フリー DLC 膜は 0.08~0.1 程度の H/E 値を示しており、DLC 膜の成膜装置や成膜法に対する違いが大きい、すなわち炭素骨格構造による影響が大きいと考えられる。H-DLC サンプルでは 0.06 程度の顕著に低い値を示しており、これは膜厚が 0.5 μm 程度と薄いためである可能性がある。なお、H/E 値はダイヤモンドでは 0.1 であり、DLC 膜では理論的には 0.16 となることが示されている [1]。このような DLC 膜における機械的特性の変化は、本質的には水素含有量の変化に伴って炭素結合構造が変化することにも起因している。

水素フリー DLC 膜において、炭素構造および幾何学的形態 (位相) の乱れは非晶質化に伴って変化する。このような乱れた炭素結合構造の増加は、 sp^3 結合性、膜密度および機械的特性と関連している。この性質は、水素含有量が 20~30 at.% の水素化 DLC 膜においても同様に保持される。さらに水素含有量が増加して 25 at.% 以上では、すべての炭素 sp^3 結合の含有量は依然として増加するが、これは“C-C” sp^3 結合の含有量ではなく、“C-H” 結合によるものである。前述のように水素含有量の多いポリマー状炭素 (PLC) は、膜密度や構造的歪が顕著に低下するが、同時に欠陥密度も全ての炭素膜の中で最低となる。すなわち、水素含有量の増加に伴って、幾何学的 (位相的) な乱れは増加するが、構造的な乱れは減少することを示している。アモルファス (非晶質) 炭素構造への水素成分の導入は、すべての炭素 sp^3 結合 (C-C および C-H) の含有量とともに、 sp^2 結合相の含有量および結合形態に関連付けられる。このように水素成分は非常に重要な効果を有しており、次にラマンスペクトル分析による炭素結合構造と水素含有量の関係性を考察する。

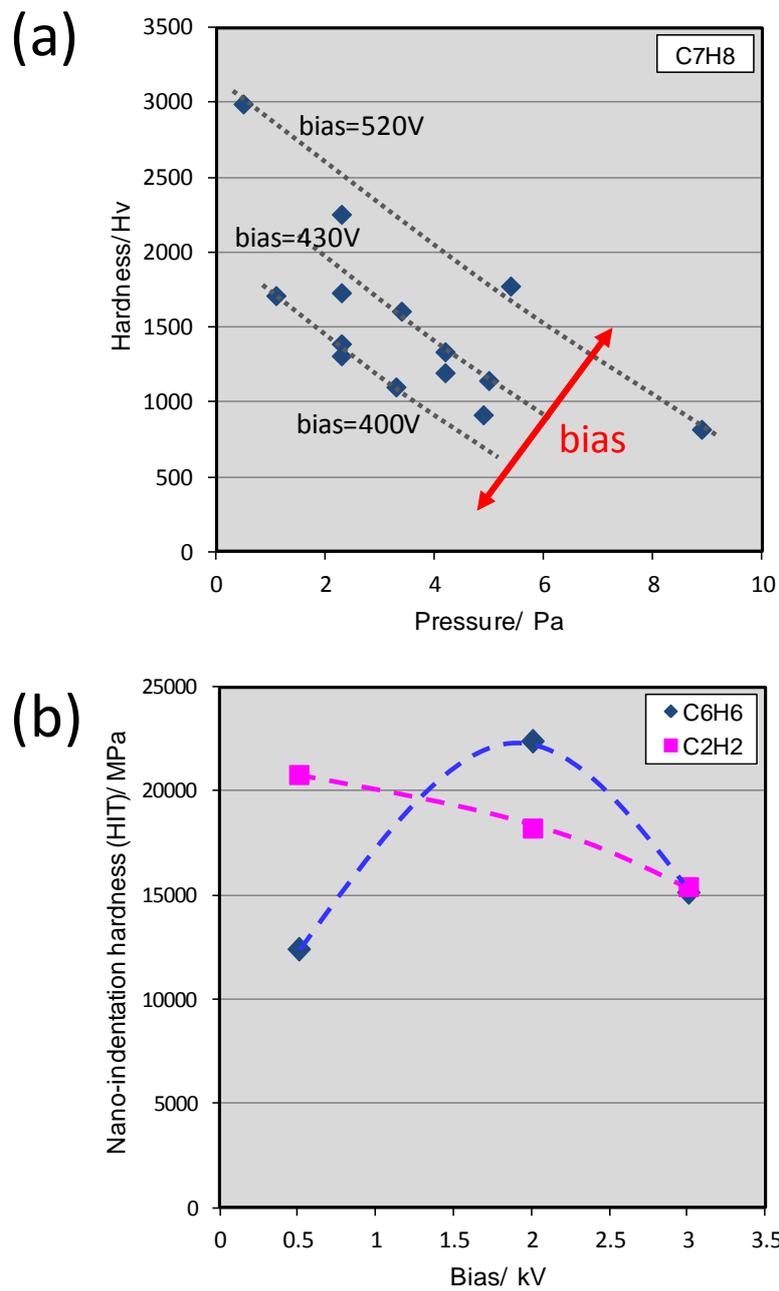


Fig. 2-5 本検討の成膜プロセス条件における基材バイアス電圧や雰囲気気圧力と DLC 膜の硬度との関係性： (a) Device-A, (b) Device-B.

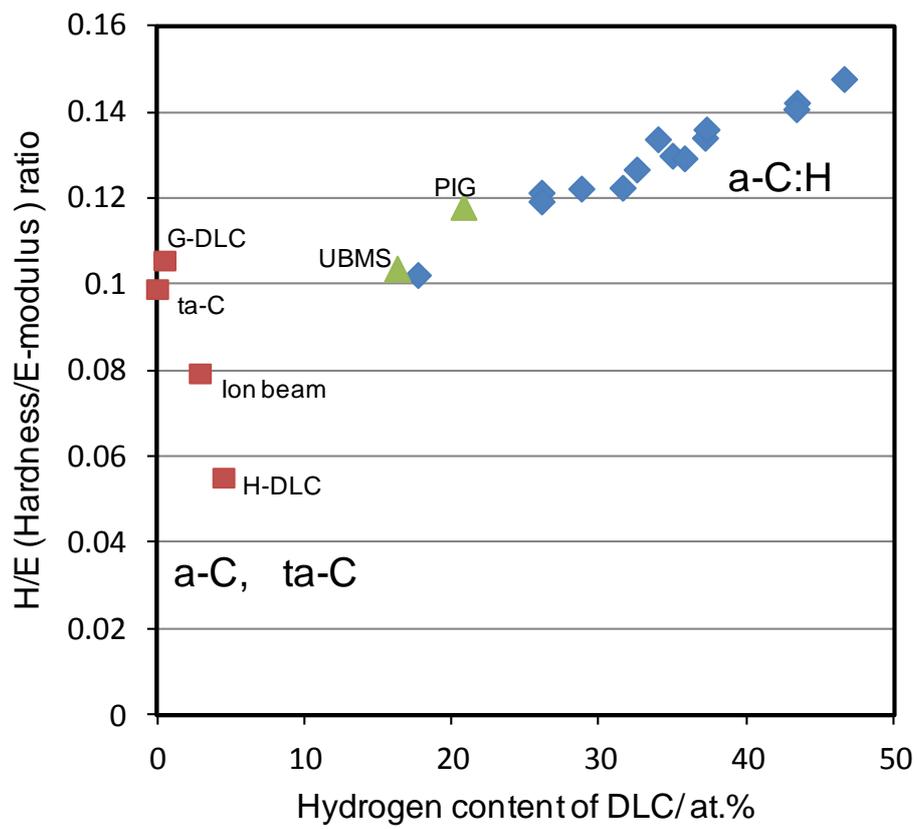


Fig. 2-6 DLC 膜の水素含有量と H/E (硬度／弾性率) 値との関係性.

2.3.3 炭素結合構造と水素含有量との関係

Fig. 2-7 に代表的な DLC 膜サンプルのラマンスペクトルを示す。また、算出したラマンパラメータは Table 2-5 に示した。はじめに、DLC 膜におけるラマンスペクトルは主に G-mode および D-mode に支配される。これらは、黒鉛構造のような秩序的な配列を特に有さない炭素構造であっても炭素 sp^2 サイトの配置形態と配列秩序に起因する。Fig. 2-8 に示すように、G-mode は、結晶性黒鉛において 1580 cm^{-1} 付近に現れる E_{2g} モードであり、C=C 炭素鎖あるいは芳香環の sp^2 サイトに由来する伸縮振動モードである[11]。したがって、黒鉛構造のみならずエチレンにも起因する。“G”は“graphite”に由来するが“黒鉛構造”のみを意味するわけではない[11]。D-mode は、 1350 cm^{-1} 付近に現れる A_{1g} モードであり、炭素鎖ではなく炭素環の sp^2 サイトのみに由来する breathing モードである[11]。“D”は“disorder”に由来し、“diamond”の炭素 sp^3 サイトに由来する振動モードとは異なるものである[11]。ダイヤモンド結晶に由来する T_{2g} モードは 1332 cm^{-1} 付近に現れる。

Fig. 2-7 に示すように、Sample-a, b, g および j のラマンスペクトルは、G-peak および D-peak によって構成される水素化 DLC 膜 (a-C:H) の典型的なスペクトル形状を示している。水素化 DLC 膜において水素成分は重要な役割を果たしており、水素含有量の増加によって sp^3 結合の含有量は増加する[12]。前述のように、すべての炭素 sp^3 結合は C—C 結合だけではなく、C—H 結合による sp^3 結合も含んでいる。本検討における DLC 膜の水素含有量と G-peak 位置および I(D)/I(G)値との関係性を Fig.2-9 に示した。水素成分 (H) の導入は C=C 結合を飽和させ、主に炭素 sp^2 サイトを $=CH_2$ や $\equiv CH$ の sp^3 サイトに変換する。水素含有量が増加しても sp^3 サイトの芳香環構造の秩序は保持されるため、 sp^3 結合の含有量の増加は合金的な効果を示す。これによって、ラマンスペクトルの G-peak の位置は低波数側にシフトする。本検討において、Fig. 2-7 および Fig. 2-9 に示すように Sample-a における G-peak は水素化 DLC 膜サンプルにおいて高波数側に位置している。例えば、水素含有量が 36 at.%程度 の Sample-g は、G-peak は低波数側にシフトし、さらに、I(D)/I(G)値も減少している。これらのことから、Sample-a における sp^2 サイトは主に芳香環炭素によって構成され、一方、Sample-g における sp^2 サイトは多くの水素成分を伴って比較的小さなクラスター構造によって構成されていると考えられる。G-width (FWHM(G)) 値は、水素含有量の増加に伴って sp^2 クラスターが小さくなるために減少する。

さらに水素含有量が増加すると、炭素鎖は水素成分を伴ってポリアセチレンのような結合構造を形成するようになり、G mode の振動数を減少させる。これにより G-peak はさらに低波数側にシフトする [1]。Sample-j のように、水素含有量が最大限度に達した水素化 DLC 膜は、高い sp^3 含有量を有する。このようなポリマー状炭素 (PLC) において、G-peak 位置はさらに減少して 1520 cm^{-1} 以下にまで達する[12]。炭素 sp^2 サイトは非常に小さなクラスターで構成され、D-peak は消滅する[1]。さらに、Fig. 2-7 に示すように、フォトルミネッセンス (PL) によってバックグラウンドが励起して本来のスペクトルの一部領域に干

渉しているのがわかる。これは水素含有量が顕著に多い PLC のラマンスペクトルにおける典型的な特徴である。このように、水素化 DLC 膜において水素含有量の増加に伴って G-peak は低波数側にシフトし、また、 $I(D)/I(G)$ 値は減少して、同様に G-width (FWHM(G)) 値も減少する。

水素フリー-DLC 膜において、 sp^3 結合の含有量が 0 % から 100 % に変化する、すなわち炭素 sp^2 (a-C) から sp^3 (ta-C) に変化するのに伴って、炭素 sp^2 サイトの形態は、環状からオレフィン性の短い炭素鎖に変化する[1]。その短い炭素鎖による高い振動周波数のために G-peak は高波数側にシフトし、ta-C においては 1570 cm^{-1} 程度にまで到達する。ta-C においては sp^2 炭素環結合が存在しないため、 $I(D)/I(G)$ 値はほぼ 0 となる。 sp^3 結合性が高くなるのに伴って G-peak の波形はさらに対称性が高くなる[1]。Fig. 2-7 および Fig. 2-9 に示すように、水素フリー-DLC 膜において、いずれも G-peak は 1550 cm^{-1} 以上に位置し、水素化 DLC 膜とは異なるスペクトル形状を示している。特に、ta-C 膜は対称性の高い G-peak 形状であり、D-peak は消滅したと考えられ、 $I(D)/I(G)$ 値は非常に小さい値 0.15 を示している。さらに、G-width (FWHM (G)) 値は、すべての DLC 膜サンプル中で最も高い値を示している。

G-DLC 膜において、ta-C と比較して、D-peak は顕著に上昇して $I(D)/I(G)$ 値は非常に高い値を示している。G-DLC 膜は、ta-C ほどの高い sp^3 結合性は有しておらず、炭素構造には乱れた sp^2 炭素環結合構造が依然として存在すると考えられる。

H-DLC 膜は、水素化 DLC 膜に類似したラマン波形を示しているが、G-peak は 1554 cm^{-1} 程度を示しており、これは Sample-a よりも高波数にシフトしている。 $I(D)/I(G)$ 値は Sample-a よりも低い値 0.40 を示しているが、ta-C のような 0 に近い値には達していない。H-DLC 膜における水素含有量は約 5at.% 程度であり、これは水素含有量が 25~30 at.% 程度であるテトラヘドラル水素化アモルファス炭素 (ta-C:H) とは異なると考えられる。また、ta-C:H の弾性率は 300 GPa 程度である。このような水素含有量が低い領域においては、ラマンパラメータは水素フリー-DLC 膜と同様に解釈できると考えられる。水素成分を ta-C に導入した場合、炭素結合構造における配列秩序とクラスタリングは増加する、すなわち $I(D)/I(G)$ 値は増加する[12]。このことから、H-DLC 膜はそれほど高い sp^3 結合性のネットワークは有しておらず、水素化されていない sp^2 結合相を有していると考えられる。

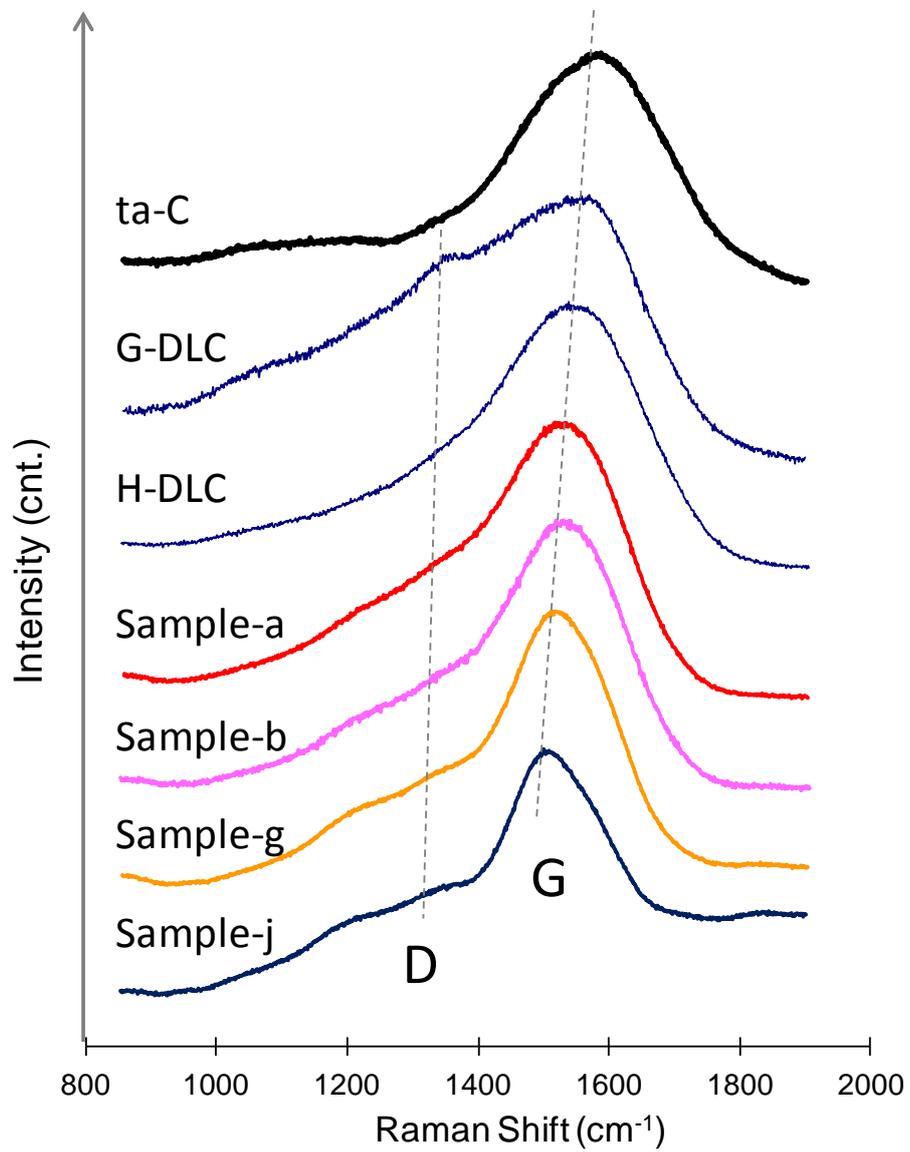
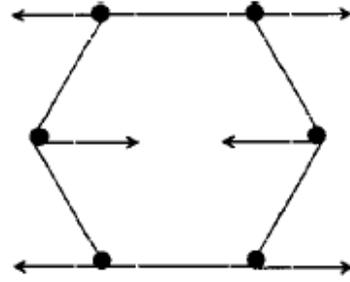
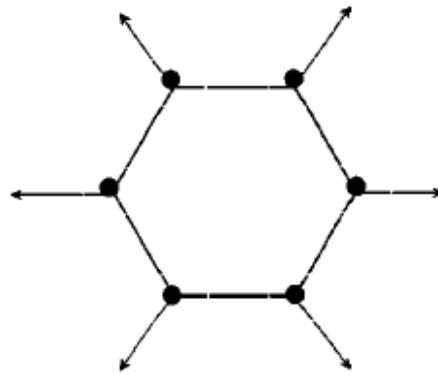


Fig. 2-7 代表的な DLC 膜サンプルのラマンスペクトル.



A) E_{2g} G Mode



B) A_{1g} D breathing mode

Fig. 2-8 DLC 膜のラマン G-mode および D-mode [11].

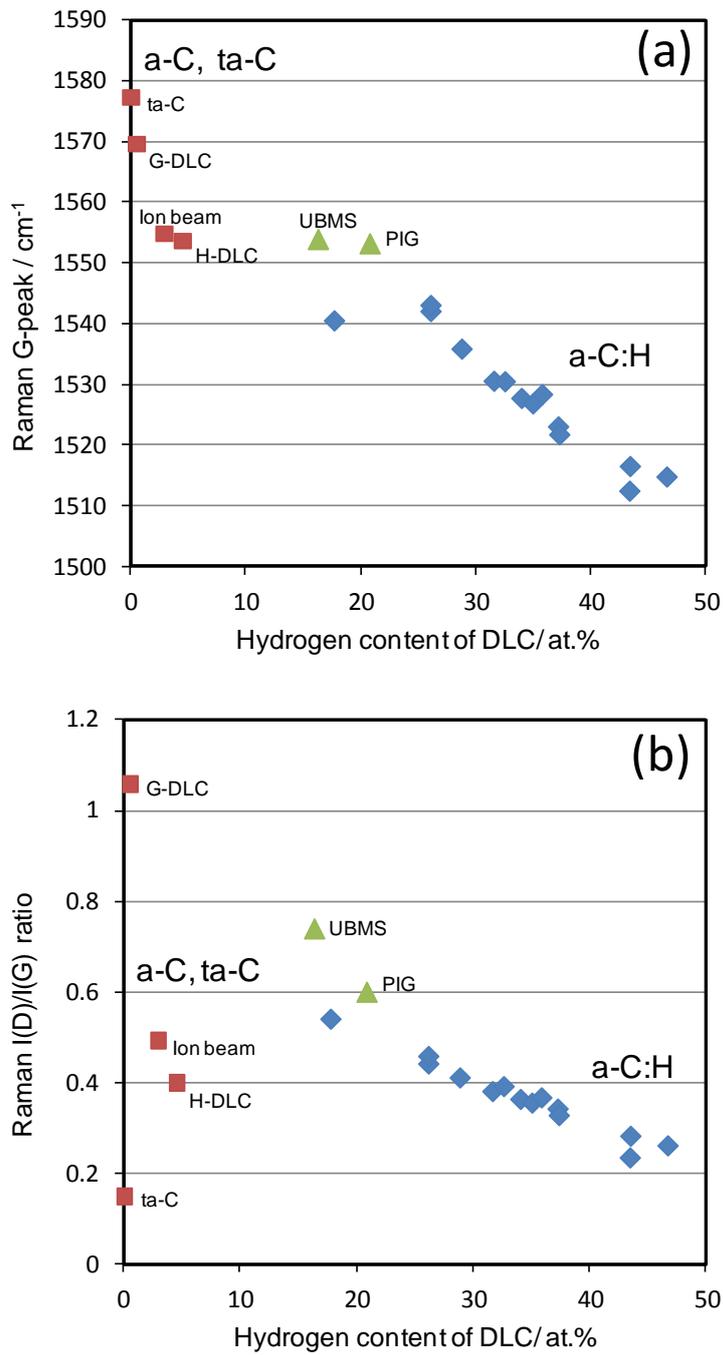


Fig. 2-9 DLC 膜の水素含有量と(a) G-peak 位置, および(b) I(D)/I(G)値との関係性.

2.3.4 ラマンパラメータと機械的特性との関係

Fig. 2-10 に DLC 膜サンプルのラマンスペクトルにおける G-width と弾性率の関係性を示した。G-width 値の増加に伴って、DLC 膜の弾性率が線形的に増加している。前述のように、DLC 膜の水素含有量の増加に伴って G-width 値は減少する。ラマンスペクトル解析から解釈できるように、G-width 値は炭素骨格構造のアモルファス（非晶質）性を示していると考えられる。アモルファス性が高くなるほど、すなわち G-width 値が増加するほど DLC 膜は高硬度かつ高弾性な機械的特性を示す。本検討において、最も高硬度を示した ta-C 膜において G-width 値は最も大きい約 257 cm^{-1} を示し、また、最も低硬度を示した Sample-k において G-width 値は最も小さな約 165 cm^{-1} を示した。

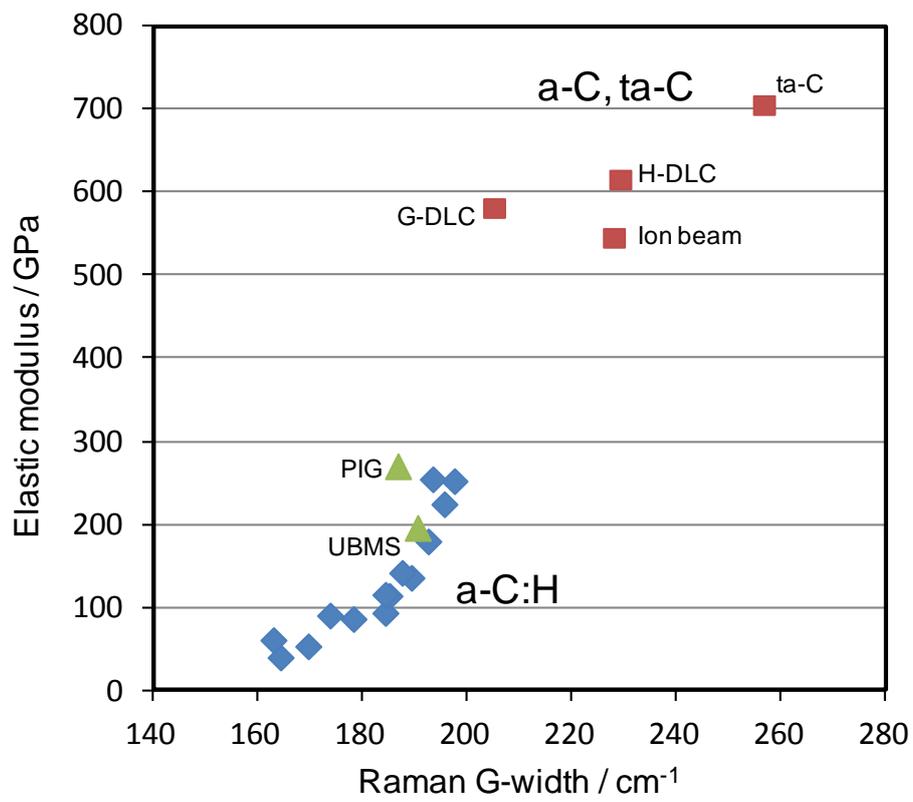


Fig. 2-10 DLC 膜サンプルのラマンスペクトルにおける G-width と弾性率の関係性.

2.3.5 DLC 膜のマイクロ表面構造の成長過程と制御

Fig. 2-11 に作製した DLC 膜サンプルの AFM 像を示す。DLC 膜サンプルの表面構造は、小さな半球状のマウンド構造に覆われたような表面形態を示している。マウンド構造の大きさや形状は、DLC 成膜時の成膜条件と成長過程に依存して変化すると考えられる。これまでに、CVD や PVD のような気相成長プロセスに対して様々な膜成長理論が提案されている。

・ Edwards–Willkinson (EW) 方程式 [13] :

$$\frac{\partial h(x,t)}{\partial t} = \nu \nabla^2 h(x,t) + \eta(x,t) \quad (2-1)$$

また、非線形項を加えた、

・ Kardar–Parisi–Zhang (KPZ) 方程式 [14] :

$$\frac{\partial h(x,t)}{\partial t} = \nu \nabla^2 h(x,t) + \frac{\lambda}{2} (\nabla h(x,t))^2 + \eta(x,t) \quad (2-2)$$

いずれも結晶の界面成長を表す方程式であり、時間 t での、 x における界面高さ $h(x,t)$ とノイズ項 $\eta(x,t)$ によって構成され、すなわち表面輸送とノイズの相互作用による確率偏微分方程式で記述される。 ν は界面張力、 λ は非線形効果の係数である。

また、Fig. 2-12(a)に示すように、ナノスケールの領域では、膜厚の非常に薄い ta-C 膜は核生成過程において表面粗さが増加した後、極めて平滑なレベル ($R_{ms} : 0.12 \text{ nm}$) まで減少することも報告されている[15]。その後、再び膜成長に伴って表面粗さは増加すると考えられる[1]。

さらに、Fig. 2-12(b)に示すように、スパッタリングや CVD 法による蒸着膜の成長過程において、蒸着粒子が表面上の丘のような高い位置で捕捉される“shadowing”効果と、再放出される“re-emission”効果によって、DLC 膜のような特有の表面凹凸構造の形成プロセスを説明できることが報告されている[16]。

しかしながら、実際の DLC 膜の成膜プロセスにおいては、成膜装置やその成膜方法・条件に依存した固有の非線形性を有するため、表面構造の変化モデルを厳密に一般化して定義するのは現段階では依然として難しい点も多い。本検討における DLC 膜の表面粗さと成膜時間との関係性を Fig. 2-13(a)に示す。Log–Log プロットにより整理して示した。また、Fig. 2-13(b)にこれらの関係性を模式的に示した。DLC 膜の AFM 表面粗さは、成膜初期においては基材の表面粗さが支配的であると考えられる。成膜初期においては表面粗さの増加速度は緩やかであり、その後、DLC 膜における膜成長の進行に伴って、すなわち DLC 膜の厚さが増加するのに伴って AFM 表面粗さが大きくなると考えられる。Fig. 2-13 に示すように、DLC 膜の硬度物性によって成長曲線の違いが比較的良く分類できることがわかる。これは、本質的には DLC 膜の成膜条件およびプロセスにより成長曲線が変化することを示すものと考えられる。前述のように、DLC 膜の成膜条件において、高圧条件下では成

膜速度が比較的大きく低硬度の DLC 膜を形成する。一方、低圧条件下では高硬度の DLC 膜を形成するが、成膜速度は低下し、また、基材表面への入射エネルギーが高いためにイオン化した前駆体ガス分子自身によるエッチング効果により表面粗さの増加速度の低下だけでなく、成長曲線の立ち上がりも成膜時間が長くなる方向にシフトすると考えられる。本検討においては、このように実験的に DLC 膜の成長曲線を推定することにより、狙いとする DLC 膜を成膜するための装置条件を見出すことができ、水素含有量、硬度物性およびマイクロ表面粗さの物性組み合わせが系統的に異なる DLC 膜サンプルを一定の精度で作製することができた。

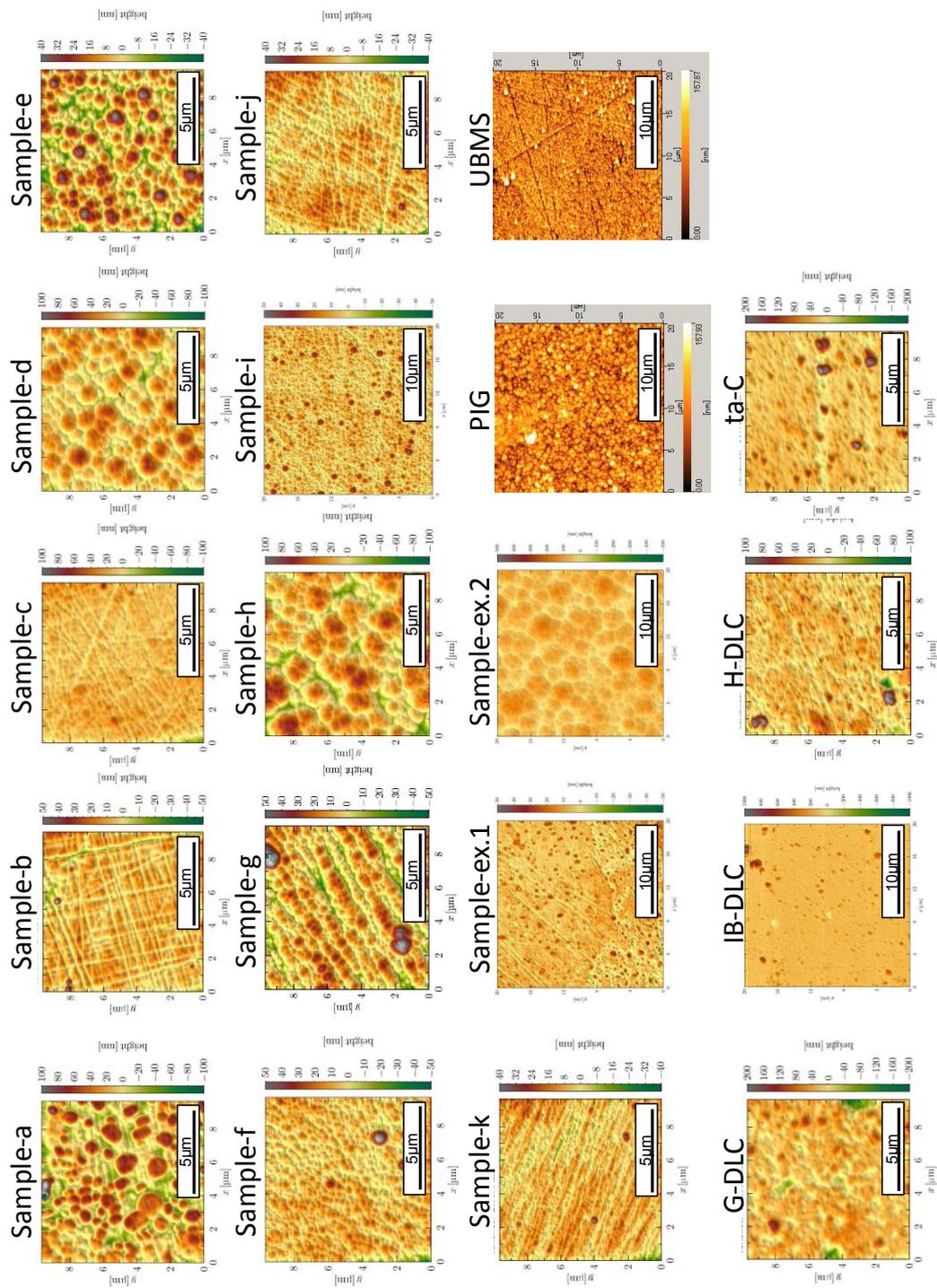


Fig. 2-11 作製したDLC膜サンプルのAFM像.

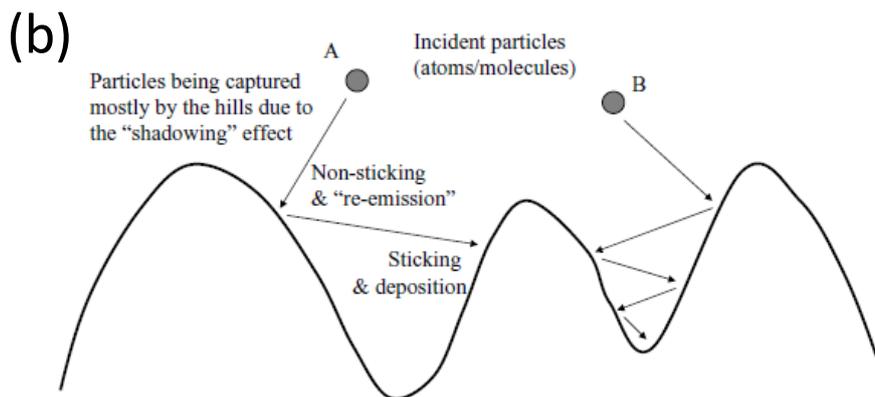
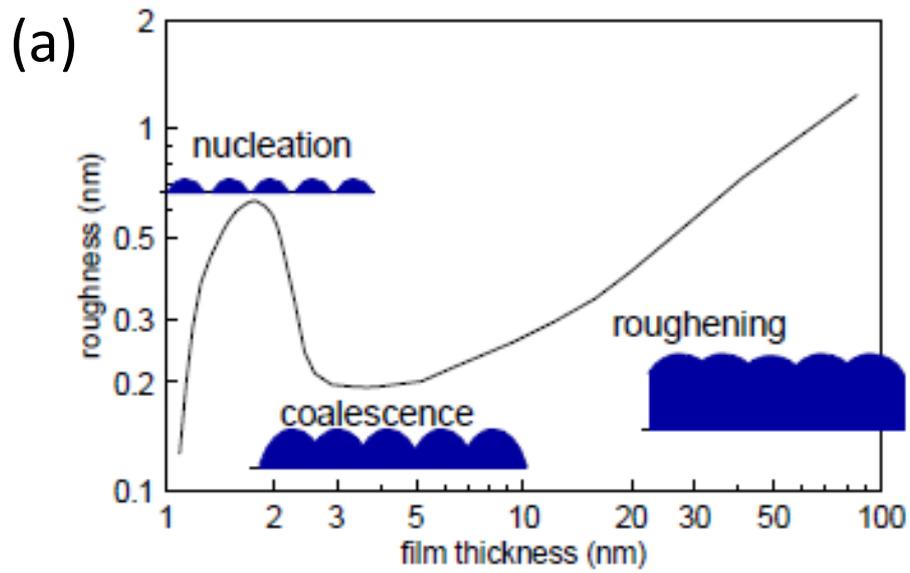


Fig. 2-12 (a) DLC 膜の薄膜成長モデル[1], および(b) 気相成長プロセスにおける薄膜表面の “shadowing”効果と”Re-emission”効果[16].

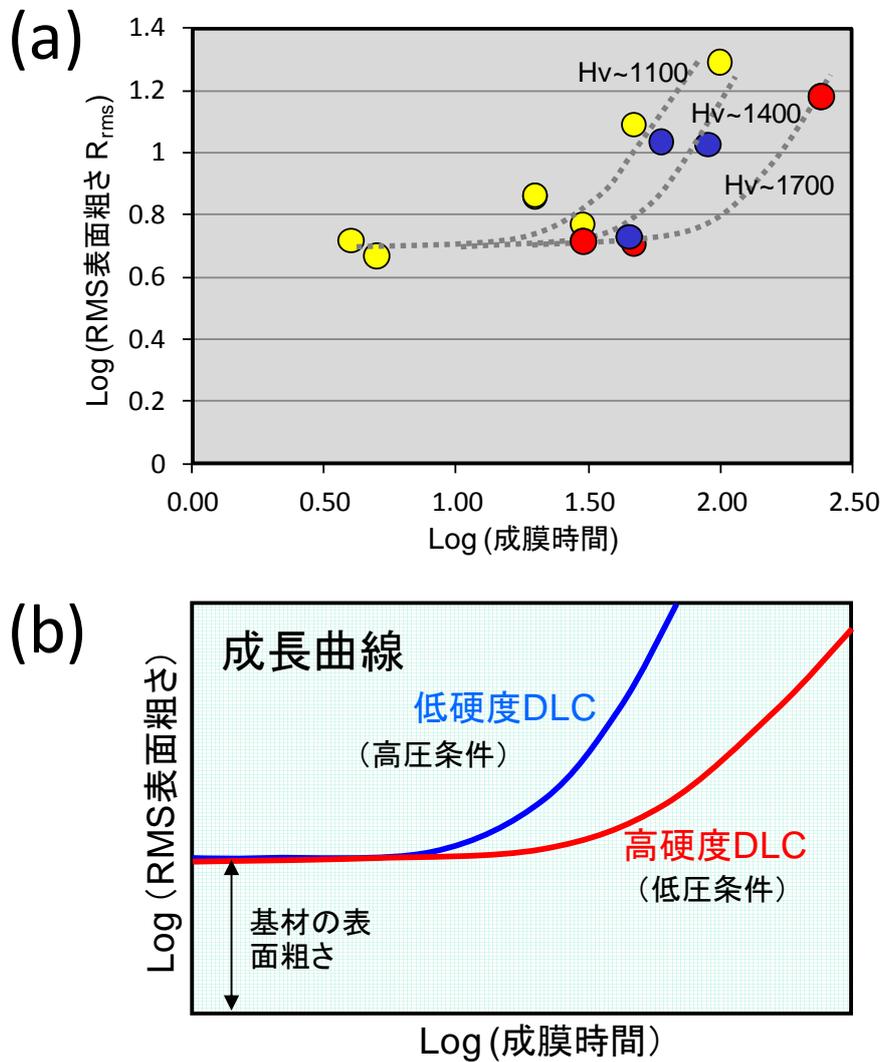


Fig. 2-13 (a) DLC 膜の表面粗さと成膜時間との関係性, および(b) DLC 膜成長曲線の概念図.

2.4 結言

主に PACVD 法を用いて成膜条件を変化させて水素化 DLC 膜を作製した。また、PIG プラズマ CVD 法および CVD プラズマ源を併用したアンバランスドマグネトロンスパッタ法による成膜法の異なる水素化 DLC 膜や、アークイオンプレーティング法、イオンビームスパッタ法、パルス型カソードイックアーク法の PVD 法を用いた DLC 膜についても作製し、広範囲に製法の異なる DLC 膜サンプルを得た。これにより、水素含有量、炭素結合構造、機械的特性（硬度・弾性率）、マイクロ表面構造の物性組み合わせが系統的に異なる DLC 膜を成膜できた。

参考文献

- [1] J. Robertson, "Diamond-Like Amorphous Carbon", *Materials Science and Engineering (R)*, 37, 2002, 129–281.
- [2] P. Koidl, C. Wild, B. Dischler, J. Wagner, M. Ramsteiner, in "Properties and Characterization of Amorphous Carbon Films", (Eds.: J. J. Pouch and S. A. Alteravitz), *Materials Science Forum* 52, 53, Trans Tech Publications, Zurich, Switzerland, 1990, 41.
- [3] M. Weiler, S. Sattel, K. Jung, H. Ehrhardt, V. S. Veerasamy, and J. Robertson, "Highly tetrahedral, diamond-like amorphous hydrogenated carbon prepared from a plasma beam source", *Applied Physics Letters*, vol. 64, 1994, 2797–2799.
- [4] J.W. Zou, K. Schmidt, K. Reichelt, D. Dischler, "The properties of amorphous hydrogenated carbon films deposited by plasma decomposition of acetylene", *Journal of Applied Physics*, 67, 1990, 487–494.
- [5] R. Kleber, M. Weiler, A. Kruger, S. Sattel, G. Kunz, K. Jung, H. Ehrhardt, "Influence of ion energy and flux composition on the properties of plasma-deposited amorphous carbon and amorphous hydrogenated carbon films", *Diamond and Related Materials*, 2, 1993, 246.
- [6] Y. Catherine, "Diamond and diamond-like carbon thin films", *NATO ASI* 266, 1991, 193.
- [7] J. Robertson, "The deposition mechanism of diamond-like a-C and a-C:H", *Diamond and Related Materials*, 3, 1994, 361–368.
- [8] X. Jiang, J.W. Zou, K. Reichelt, P. Grunberg, "The study of mechanical properties of a-C:H films by Brillouin scattering and ultralow load indentation", *Journal of Applied Physics*, 66, 1989, 4729.
- [9] P. J. Fallon, V. S. Veerasamy, C. A. Davis, J. Robertson, G.A. J. Amaratunga, W. I. Milne, J. Koskinen, "Properties of filtered-ion-beam-deposited diamondlike carbon as a function of ion energy", *Physical Review B*, 48, 1993, 4777.
- [10] M.A. Tamor, W.C. Vassell, K.R. Carduner, "Atomic constraint in hydrogenated "diamond-like" carbon", *Applied Physics Letters*, 58, 1991, 193.

- [11] A.C. Ferrari and J. Robertson, “Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon”, *Physical Review B*, vol.61, 20, 2000, 14 095–14 107.
- [12] A. Donnet and A. Erdemir (Eds.), “Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications”, Springer, 2008, pp.139–154.
- [13] S.F. Edwards, D.R. Wilkinson, “The surface statistics of a granular aggregate”. *Proceedings of the Royal Society A*, 381, 1982, 17–31.
- [14] M. Kardar, G. Parisi, Y.C. Zhang, “Dynamic Scaling of Growing Interfaces”, *Physical Review Letters*, 56, 1986, 889–892.
- [15] C. Casiraghi, A.C. Ferrari, R. Ohr, A. J. Flewitt, D.P. Chu, and J. Robertson, “Dynamic Roughening of Tetrahedral Amorphous Carbon”, *Physical Review Letters*, 91, 226104 – Published 25 November 2003.
- [16] T. Karabacak, “Thin-film growth dynamics with shadowing and re-emission effects”, *Journal of Nanophotonics*, Vol. 5, 2011, 052501-4.

第3章 エンジン潤滑油中における DLC 膜の摩擦特性と摩擦表面の分析

3.1 緒言

本章では、水素化 DLC 膜のエンジン潤滑油中における摩擦化学反応と摩擦摩耗挙動との関係性を検討し、摩擦摩耗メカニズムを明らかにすることを目的とした。

具体的には、第2章で作製した水素含有量、炭素結合構造、硬度・弾性率およびマイクロ表面粗さの物性組み合わせが異なる DLC 膜サンプルを MoDTC および ZnDTP 添加剤を含有するエンジン潤滑油環境下で摩擦試験を行って摩擦特性を評価する。さらに、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成分を XPS によって分析する。DLC 膜の膜物性や表面性状の違いによる摩擦化学反応の変化について解析し、DLC 膜の摩擦摩耗特性との関係性とそのメカニズムについて考察する。

3.2 実験方法

3.2.1 Ball-on-Disk 摩擦試験

DLC-Disk と Ball 鋼材 (JIS G4805/SUJ2) との摩擦試験を行い, エンジンオイル潤滑環境下における摩擦摩耗特性を検討した. 摩擦試験には Ball-on-Disk 摩擦試験機 (Tribometer-CSEM, CSM Instruments) を用いた. Ball 鋼材の直径は 6 mm とし, DLC-Disk の直径および厚さは, それぞれ 20 mm および 3.0 mm であった. なお, DLC-Disk は第 2 章で DLC 膜を成膜したサンプルであり, Table 3-1 にその主要な成膜条件と物性を示した. Fig. 3-1 に示すように, DLC-Disk を回転させて, 摺動直径が 10 mm となる位置に Ball を 5 N の荷重 (初期面圧: 1.1 GPa) で押し付けた. 摺動速度は 100 mm/s とし, 50 min 摩擦試験を実施した.

潤滑油には, MoDTC および ZnDTP 添加剤を含有する低粘度エンジン油 (SAE 0W-20) を用いた. エンジンオイル中の各添加剤成分に対応する元素の濃度は, それぞれ, 亜鉛 (Zn) 900 ppm, リン (P) 800 ppm, カルシウム (Ca) 1900 ppm, モリブデン (Mo) 700 ppm, 硫黄 (S) 0.24 % であった. 動粘度は 40 °C で 35.0 mm²/s, 100 °C で 8.29 mm²/s であり, 粘度指数は 225 であった. 摩擦試験は, オイルの温度を 40 °C に設定して行った. ZnDTP および MoDTC 添加剤は, 主に鋼材表面上で活性化し, 80 °C 以上の温度でトライボフィルムを積極的に形成することが報告されている[1]. 本検討においては, DLC 膜の物性や性状の違いに依存して, 摩擦接触における熱エネルギーによって引き起こされる化学反応がどのように変化するかを本質的に検討するため, 意図的に低い温度で摩擦試験を行った.

さらに, DLC 膜に対する添加剤の効果を検証するため, 摩耗防止剤や摩擦調整剤の添加剤を含有しないベースオイル (NEXBASE3043) を用いて, 代表的な DLC 膜サンプルについて同様に摩擦試験を行った.

光学顕微鏡を用いて, 摩擦試験後の Ball 鋼材および DLC-Disk 表面における摩擦痕を観察した. DLC 膜表面の摩耗量は, 触針式表面粗さ測定器 (株式会社ミツトヨ, SV-C3000CNC) を用いて摩耗痕の幅および深さを測定して評価した.

Table 3-1 DLC 膜サンプルの主要な成膜条件および物性

Sample	Method	Deposition condition			RBS/HFS		AFM	Nano-indentation		Raman		
		Precursor gas/solid	Pressure [Pa]	Bias [V]	Thickness [μm]	H content [at.%]	RMS roughness [nm]	Hardness [GPa]	E-modulus [GPa]	G-peak [cm^{-1}]	G-width [cm^{-1}]	I(D)/I(G)
a	PACVD	C_2H_2	0.4	2000	1.0-1.5	18	20.4	25.9	253	1541	198	0.54
b	PACVD	C_7H_8	0.5	(500)	2.6	26	5.2	27.3	225	1542	196	0.44
c	PACVD	C_7H_8	2.3	(500)	2.7	29	7.3	22.1	181	1536	193	0.41
d	PACVD	C_7H_8	2.3	(500)	25	32	15.1	16.7	137	1531	189	0.38
x	PACVD	C_7H_8	3.4	520	3.2	33	8.0	18.1	143	1531	188	0.39
e	PACVD	C_7H_8	2.3	(400)	17.9	34	10.7	12.6	94	1528	184	0.36
f	PACVD	C_7H_8	4.2	430	5	35	5.1	14.9	115	1527	185	0.36
g	PACVD	C_7H_8	2.3	(400)	11	36	10.8	15.0	116	1528	184	0.37
h	PACVD	C_7H_8	3.3	(400)	25	37	19.5	11.7	87	1523	178	0.34
i	PACVD	C_7H_8	5	400	5.5	37	9.4	12.4	91	1522	174	0.33
j	PACVD	C_7H_8	4.9	(400)	2.8	43	4.7	7.7	54	1517	170	0.28
k	PACVD	C_7H_8	8.9	(400)	2	47	5.2	6.0	41	1515	164	0.26
ex.1	PACVD	C_7H_8	0.5	(500)	1.3	26	5.7	30.5	255	1543	193	0.46
ex.2	PACVD	C_7H_8	4.9	(400)	43	43	30.1	8.7	62	1513	163	0.24
PIG	PIG-CVD	C_2H_2		500	2.95	21	23.1	32.0	271	1553	187	0.60
UBMS	UBMS + CVD	CH_4 + Graphite		70-140	3	16	24.3	20.4	197	1554	191	0.74
G-DLC	AIP	Graphite	$\sim 10^{-4}$	100	1	1	27.7	61.4	582	1570	205	1.06
IB-DLC	IB-Sputtering	Graphite	$\sim 10^{-4}$	-	3	3	17.8	43.3	546	1555	228	0.49
H-DLC	Pulsed Cathodic Arc	Graphite + H_2	10^{-3} - 10^{-4}	100	0.5	5	12.4	34.0	616	1554	229	0.40
ta-C	Pulsed Cathodic Arc	Graphite	10^{-3} - 10^{-4}	100	1.05	0	31.1	69.8	706	1577	257	0.15

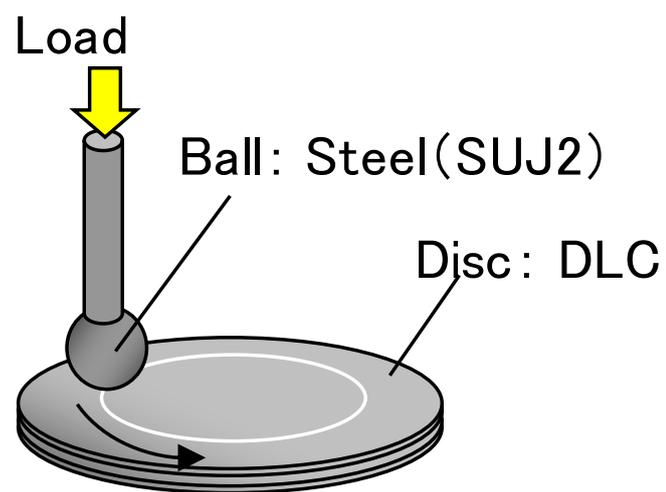


Fig. 3-1 Ball-on-Disk 摩擦試験の模式図.

3.2.2 XPS による摩擦表面の分析

X線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy : XPS) を用いて, Ball 鋼材および DLC-Disk の摩擦表面の分析を行った. XPS 分析の前に, Disk および Ball の両方を有機溶媒 (アセトンおよびエタノール) によって洗浄し, 不純物や残留油分を除去した. XPS 分析は, Quanterra SXM (ULVAC-PHI, Inc.) を用いて行った. X線源には単色化した $AlK\alpha$ 線を用い, X線のスポットサイズは直径 $50\ \mu\text{m}$ に設定した.

さらに S および Mo 元素に注目し, S2p および Mo3d におけるピーク波形の分離解析を行った. XPS スペクトルのバックグラウンド除去処理をした後, ピークフィッティングを行った. S2p 光電子ピークは, S2p_{3/2} および S2p_{1/2} のダブルレットピークでフィッティングを行った. S2p_{3/2} ピークにおける sulfide (S²⁻) の化学シフトは, 約 162eV の結合エネルギーである. また, S2p 光電子ピークにおけるその他の化学状態の寄与も考慮した. S2p_{3/2} ピークにおける C-S 結合の化学シフトは約 164.5 eV であり, sulfate, sulfonate および sulfone (SO₄²⁻, -SO₂O⁻, -SO₂-) は約 168~169 eV である. Mo3d 光電子ピークは, Mo3d_{5/2} および Mo3d_{3/2} のダブルレットピークでフィッティングを行った Mo3d_{5/2} ピークにおける各化学状態の寄与は, それぞれ Mo⁴⁺ (229 eV), Mo⁵⁺ (231 eV), Mo⁶⁺ (232 eV) および Mo⁰ (228 eV) である. なお, Mo3d ピークと S2s ピークが重なっているため, Mo3d 光電子ピークの波形分離においては, S2s ピーク (約 226 および 232 eV) についても考慮した.

3.3 実験結果

3.3.1 Ball-on-Disk 摩擦試験結果

はじめに, Fig. 3-2 に Ball-on-Disk 試験による摩擦試験結果を示す. ZnDTP および MoDTC を含有するエンジン油中における摩擦係数は, 約 0.04~0.09 程度の範囲で大きく変化し, その挙動はサンプルによって顕著に異なった. 一方, 各サンプルのベースオイル中での摩擦係数は, 摩擦係数が 0.10~0.12 程度で安定しており, サンプル間に大きな差が見られなかった. また, 各サンプルの摩擦係数を Fig. 3-3 に示した. 摩擦係数は, 摩擦試験における最後の 30 秒間を平均して算出した. Sample-a は, 試験サンプル中で最も低い摩擦係数を示した. なお, Sample-x における摩擦試験は摩擦初期 (約 0.03 km, 5 min) の時点で停止した. Sample-x は初期なじみ段階で不安定かつ乱れた摩擦挙動を示し, 摩擦係数は乱高下を繰り返して最大値で約 0.15 に達した.

次に, Fig. 3-4 に各サンプルの DLC-Disk 表面上における摩耗痕の様子を示した. また, DLC 膜の水素含有量と DLC の摩耗量との関係性を Fig. 3-5 に示した. 水素化 DLC 膜 Sample-a および Sample-ex.2 は, いずれも摩耗量は検出できないほど小さかった. また, 同様に, PVD 法で作製したその他サンプルにおいてもいずれも摩耗量は検出できないほど小さかった. これに対し, Sample-c, f, g, k の摩耗量は特に大きな値を示した. さらに, Sample-x においては, 摩耗痕上で基材が露出するほど顕著であった. Fig. 3-6 にマイクロ表面粗さと DLC 膜の摩耗量との関係性を示した. 水素化 DLC 膜サンプルは, MoDTC と ZnDTP を含有するエンジンオイル中において, 水素含有量が 25~40 at.% の範囲で摩耗量の増加を示している. また, 水素化 DLC 膜サンプルは, RMS 表面粗さが 10 nm 以下程度の小さい領域において特に摩耗量が増加している. このような摩耗量の増加は, ベースオイル中における摩擦試験においては示されていない.

さらに, 相手 Ball 鋼材表面の摩耗痕の様子を Fig. 3-7 に示す. 水素化 DLC 膜における相手 Ball 鋼材の摩耗量は, 鋼材同士の摩耗量と比較してもそれほど大きな差が見られない. また, 低硬度あるいは表面粗さが小さな水素化 DLC (例えば Sample-i, j, k, ex.1) においては, 相手 Ball 鋼材の摩耗量は小さくなる傾向がみられる. 特に Sample-ex.2 は, 表面粗さは大きい, 非常に低硬度であり, 相手 Ball 鋼材表面に摩擦痕がほとんど見られなかった. 一方, PVD 法で成膜した IB-DLC および ta-C は, 特に相手 Ball 鋼材の摩耗量は他のサンプルと比較して顕著に大きく, これらのサンプルは高硬度かつ高面粗度な特性を有し, 相手攻撃性が高いことがわかる.

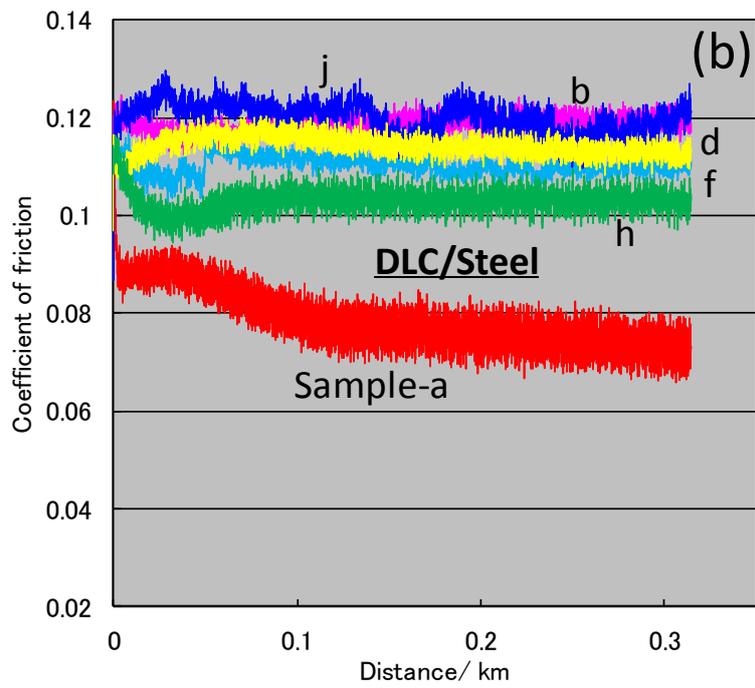
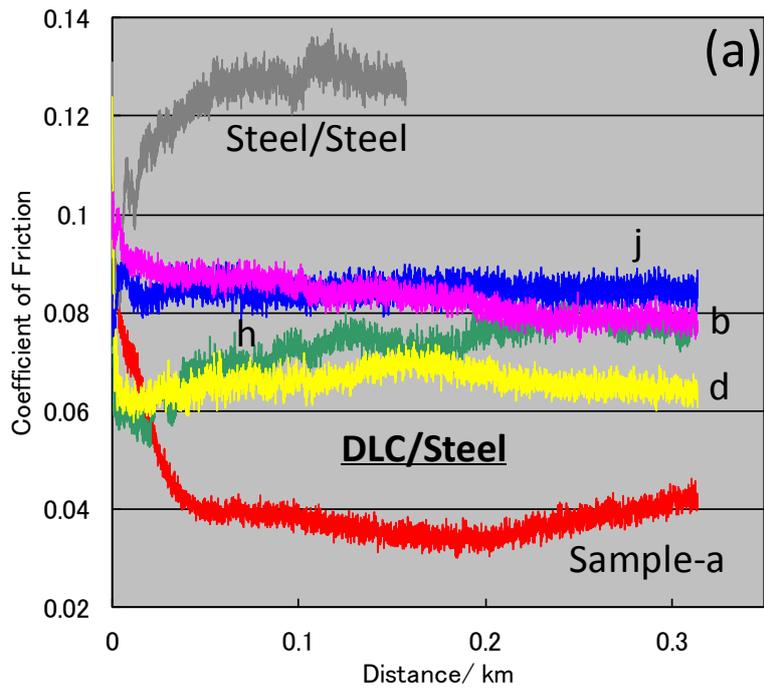


Fig. 3-2 Ball-on-Disk 試験による摩擦試験結果:
 (a) エンジンオイル中, (b) ベースオイル中.

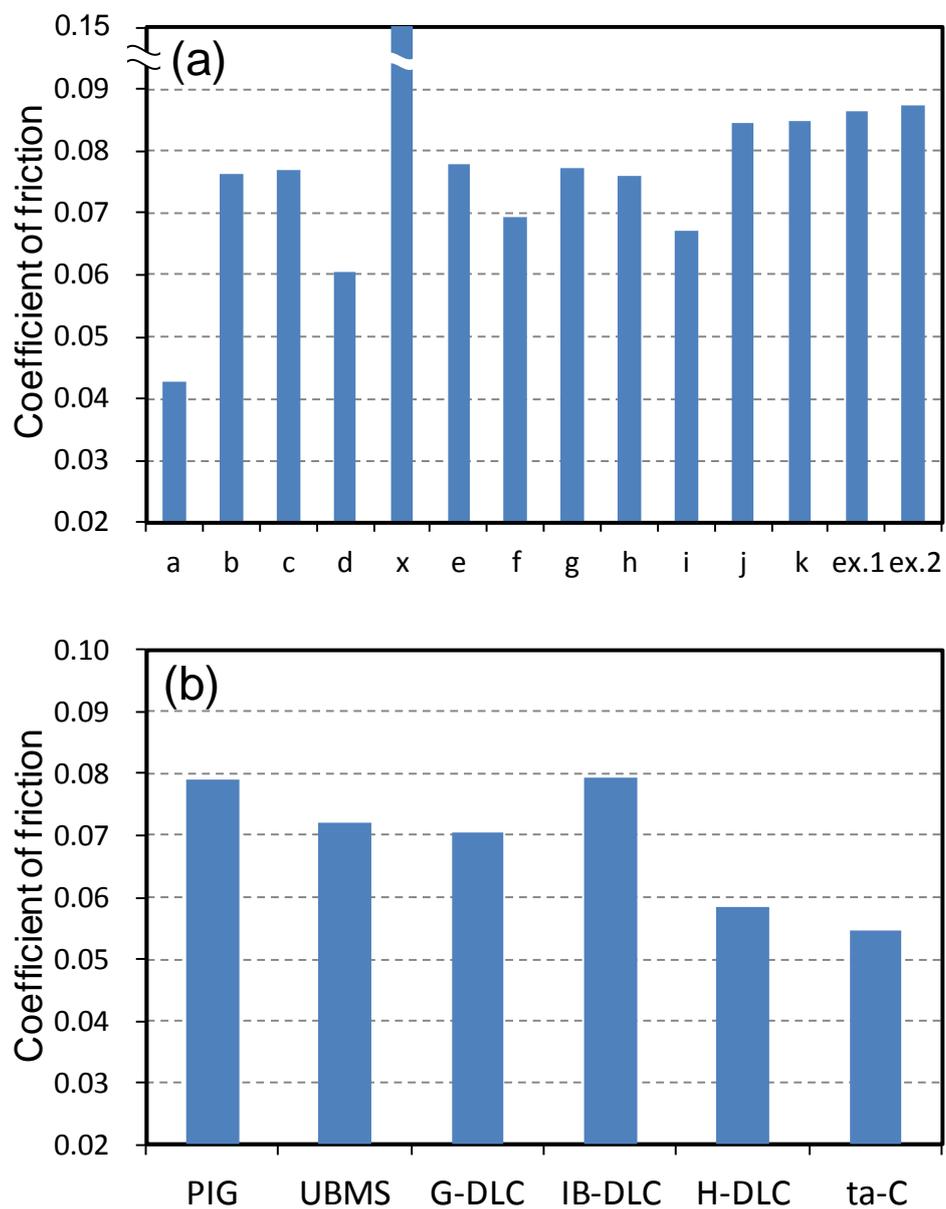


Fig. 3-3 エンジンオイル中における各 DLC 膜サンプルの摩擦係数:
 (a) 水素化 DLC 膜サンプル, (b) 比較サンプルおよび水素フリーDLC 膜.

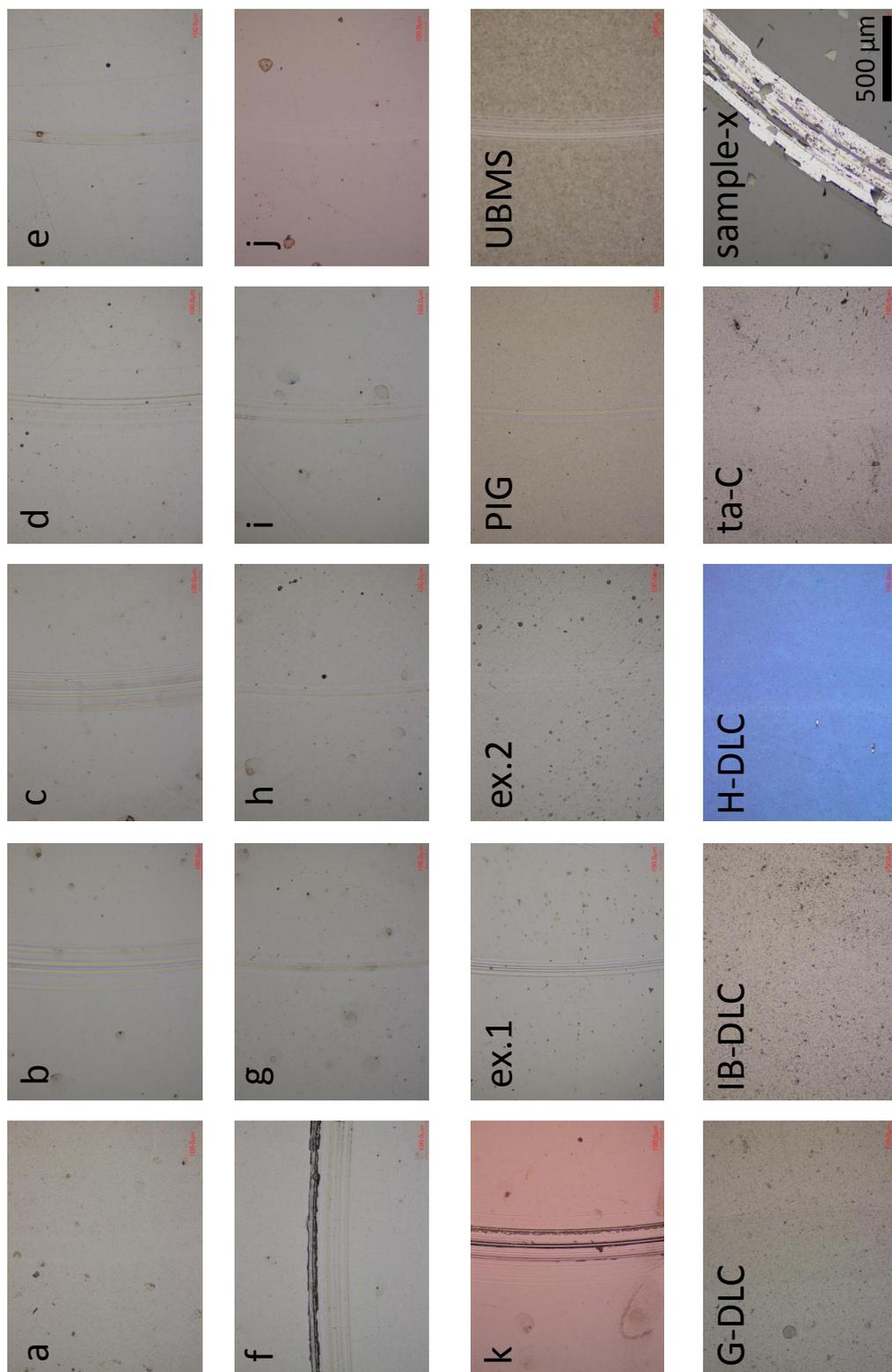


Fig. 3-4 各DLC膜サンプルにおけるDLC-Disk表面の摩耗痕の様子.

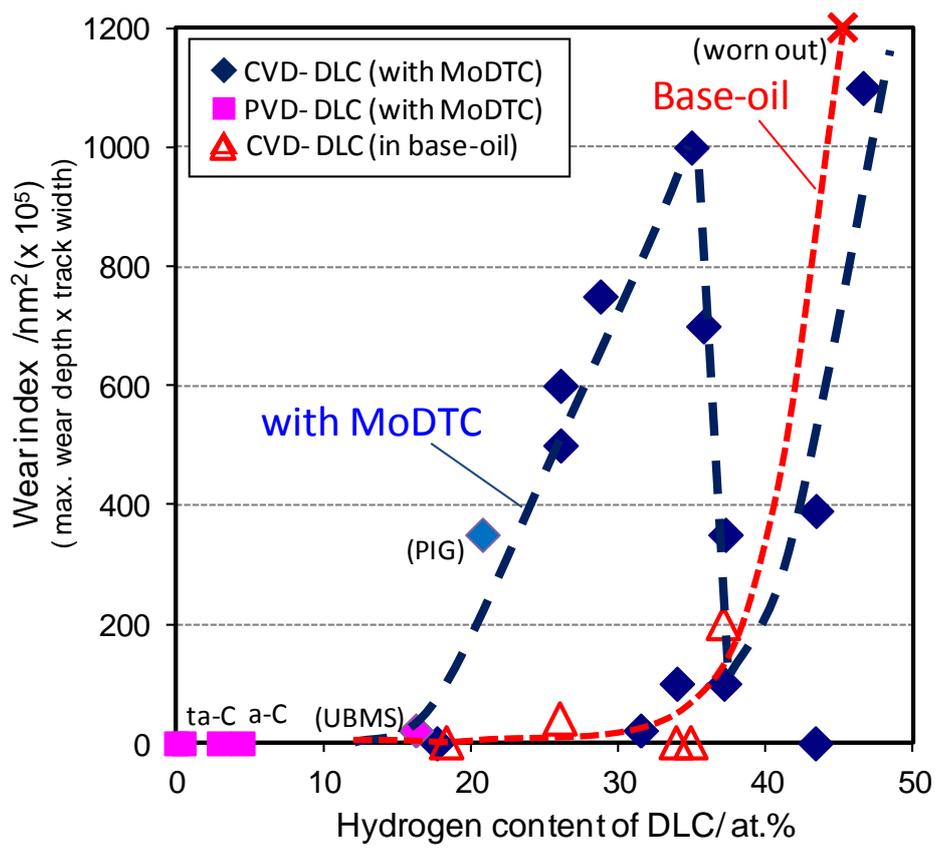


Fig. 3-5 DLC 膜の水素含有量と DLC 膜の摩耗量の関係性.

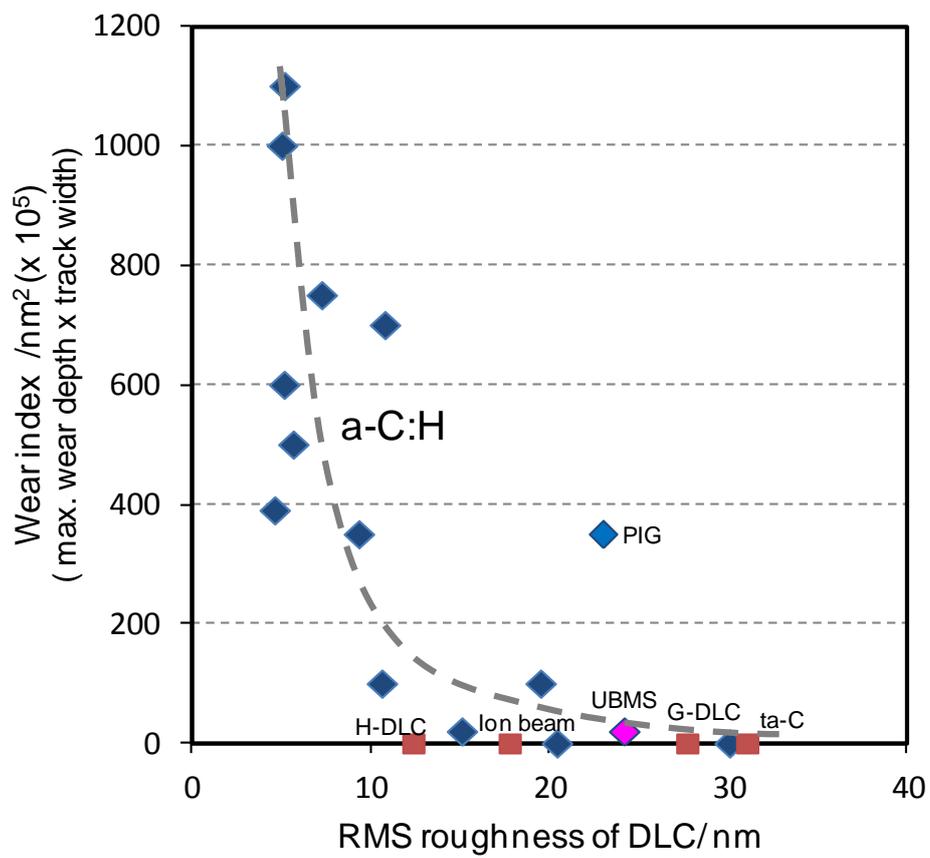


Fig. 3-6 DLC 膜のマイクロ表面粗さと DLC 膜の摩耗量の関係性.

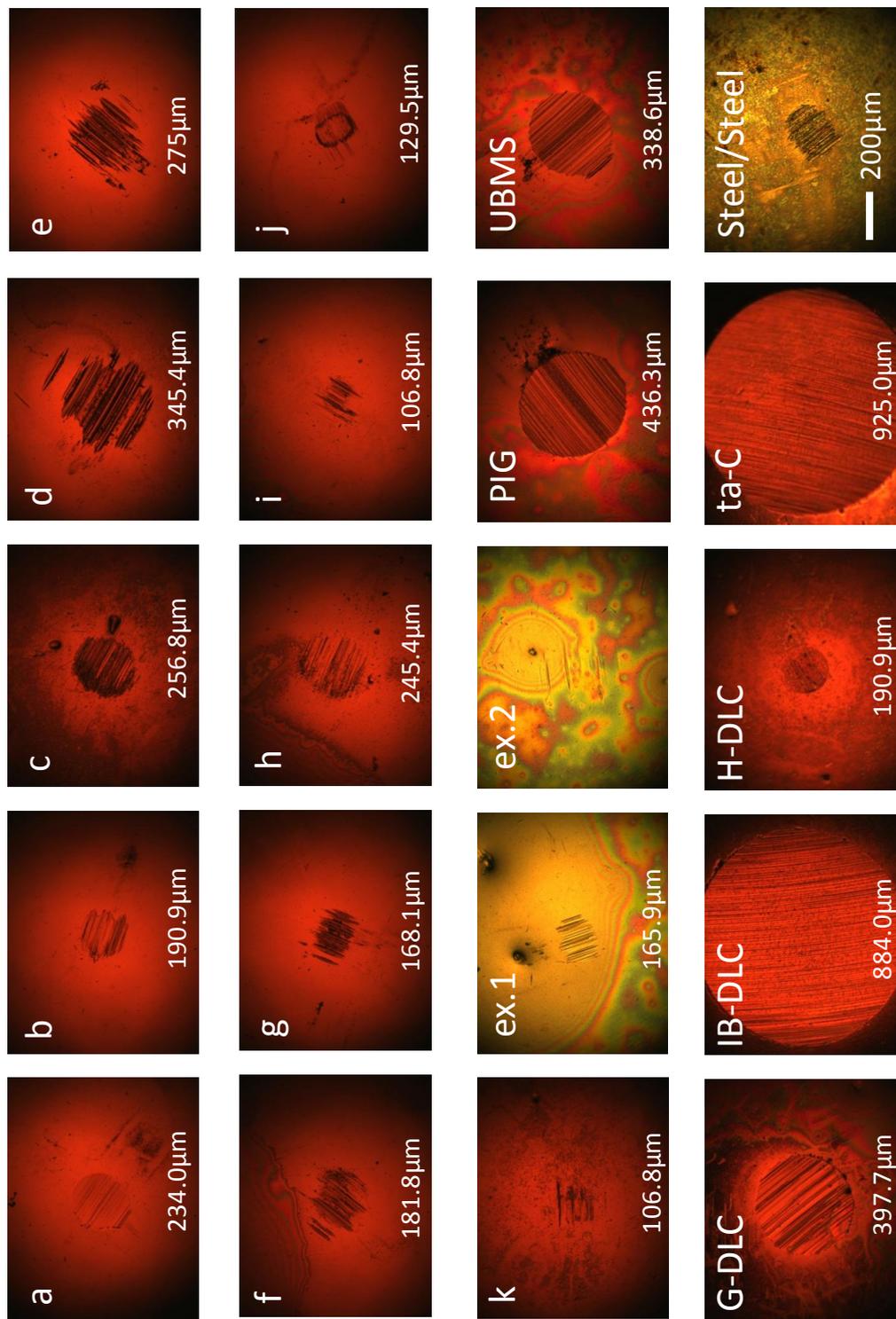


Fig. 3-7 相手Ball鋼材表面の摩耗痕の様子.

3.3.2 摩擦表面の XPS 分析

摩擦表面に生成したトライボフィルムの成分や組成と摩擦摩耗特性との関係性について考察するため、XPS を用いて摩擦試験後の表面の化学状態を分析した。Ball (鋼材) および Disk (DLC) の摩擦表面における XPS 分析による検出元素を Table 3-2 および Table 3-3 にそれぞれ示す。Ball 鋼材および Disk (DLC) ともに摩擦表面からは膜成分や潤滑油成分に由来すると考えられる元素が検出された。P, Zn, S, Mo は、ZnDTP および MoDTC 添加剤に由来すると考えられる。これらの元素は、特に Ball 鋼材表面で多く検出されており、添加剤に由来する反応被膜は鋼材上に形成されやすいと考えられる。

はじめに、Table 3-2 に示すように、ZnDTP に由来する P および Zn が Ball 鋼材表面において検出されている。ZnDTP は、摩耗防止剤・極圧剤としてよく知られており、市販エンジンオイルや工業用潤滑油において広く使用されている。また、酸化防止剤、腐食防止剤としても機能する多機能型添加剤である。ZnDTP は分解してポリフォスフェート（ポリリン酸塩）被膜を形成し、金属同士の接触を防止することが報告されている [2, 3]。Fig. 3-6 に示したように、エンジンオイル中で摩擦試験後の相手 Ball 鋼材における摩耗痕は、DLC 膜の物性に関わらず、いずれもベースオイル中で試験した場合の摩耗痕よりも小さい摩耗量を示している。これは、ZnDTP によって Ball 鋼材表面上に摩耗防止被膜が有効に形成されたことを示唆している。

MoDTC および ZnDTP に由来する S および Mo も Ball 鋼材表面から検出されている。MoDTC は、摩擦接触により分解して MoS_2 を生成することが知られており、摩擦低減効果が得られることから摩擦調整剤 (Friction Modifier : FM 剤) としてエンジン潤滑油や工業用グリースの添加剤として広く用いられている。Fig. 3-8 に Ball 鋼材表面上において検出された S の検出量と Mo の検出量との関係性を示す。Ball 鋼材上における S の検出量は DLC サンプルの違いによって変化し、Mo の検出量と良い相関性を示している。また、これらの元素 P, Zn, S, Mo は、DLC 膜の違いによって相手鋼材表面上における検出量に大きな違いが見られた。S および Mo の検出量は、比較的低い摩擦係数を示した Sample-a および Sample-d では顕著に多く、一方、低摩擦に至らなかったサンプルでは少ない傾向にある。特に、IB-DLC 膜においてはいずれの元素も検出限界以下であり、摩擦係数も比較的高い値であった。

一方、DLC-Disk 表面上の XPS 分析による検出ピークは弱く、Table 3-3 に示すように各元素の検出量は非常に少ない。しかしながら、添加剤成分に由来する元素は検出されており、検出量は少ないものの DLC 表面上においても有効に存在していると考えられる。Ball 鋼材表面と同様に、Sample-a および Sample-d において、DLC-Disk 表面上の P, Zn, S, Mo が他のサンプルに比べて多く検出されている。

Ca は金属清浄剤として用いられるスルフォネート類に由来すると推定される。Ca は、DLC 膜表面上において比較的多く検出されている。その他の添加剤に由来する検出元素と

異なり、DLC 膜表面における Ca の検出量は、相手 Ball 鋼材と比較可能な程度である。

Table 3-2 において、Ball 鋼材表面上で検出された Fe は Ball 摩擦表面上の反応被膜の厚さに関連すると考えられ、例えば Sample-a や、UBMS 膜および IB-DLC 膜において Ball 表面上の Fe 検出量が少なく、トライボフィルムや移着成分が多いことを示唆している。一方、DLC-Disk 表面上においては、Fig. 3-9 に示すように、特に PVD 法に由来する DLC 膜サンプルにおいて Fe 成分が多く検出され、相手 Ball 鋼材成分の移着と考えられる。PACVD 法によって成膜した水素化 DLC 膜サンプルにおいて Fe 成分は検出されなかった。なお、Sample-x は、上述のように、DLC 膜の摩耗により基材が露出したサンプルであり、検出された Fe 成分は基材に由来するものと考えられる。

Fig. 3-10 に示すように、Ball 鋼材上における C 成分は、DLC 膜の移着であると考えられ、UBMS 膜および IB-DLC 膜において検出量が顕著に多い。DLC 膜の炭素構造が“Graphite-like”になるほど炭素の移着が多くなる傾向があり、一方、水素量が顕著に多く“Polymer-like”な炭素構造を有する Sample-j および k では非摩擦表面と同程度あり、炭素成分の移着はほとんど観察されていない。炭素膜の膜物性に依存して摩擦界面に生成される反応皮膜の化学状態や生成量に変化し、これらは摩擦摩耗特性に影響していると考えられる。

前述のように、MoDTC 添加剤は摩擦接触の熱や圧力によって分解し、界面に MoS₂ 皮膜を形成して低摩擦化に寄与することが報告されている。MoDTC は、MoDTC 分子中の Mo-S 化学結合間の電子移動によって MoDTC 分子のコアユニットと末端鎖に分解する[4, 5]。その MoDTC 分子のコアユニットは oxysulfide (オキシ硫化物) を形成し、一方、末端鎖は再結合して C-S 結合を含む thiuram disulfide (チウラムジスルフィド) を形成する。oxysulfide は MoS₂ および MoO₂ に分解し、これらは O₂ の存在下では参加して MoO₃ となる[5]。

さらに、ZnDTP は MoDTC との併用により、摩擦化学反応による鋼材表面上の MoS₂ 生成を促進することが報告されている[1-9]。

ZnDTP は、主に S 原子を供給して oxysulfide の硫化を促進する重要な役割を有している。ZnDTP 濃度の影響も検討されている[2, 5]。ZnDTP が十分に高濃度の場合には、多くの MoS₂ クラスタを形成し、phosphate (リン酸塩) のマトリックス相中に拡散する。これらの MoS₂ クラスタは層状シートを形成して徐々に成長し、摩擦を効果的に低減することができる。一方、ZnDTP が低濃度の場合には硫化反応が減少し、Mo 酸化物の存在が支配的となる。この場合、MoS₂ シートは、C および O 成分を多量に含むマトリックス相中に独立した束を形成する。これらは摩擦の低減には寄与しない[5]。なかでも、Mo および S の検出量と摩擦特性に相関性が見られる。そこで、Mo および S についてさらにイオン種の解析を行った。特に Mo および S の化学状態に注目し、Mo3d および S2p 軌道のピーク分離からイオン種を解析して摩擦特性との関係性を考察した。

Table 3-2 Ball (鋼材) の摩擦表面におけるXPSによる検出元素

Ball	Sample	Detected elements/at.%											S2p, Mo3d / %					
		C	O	P	S	Ca	Fe	Zn	Mo	SO ₄ ²⁻	-SO ₃ ⁻	-SO ₂ ⁻	C-S	S ²⁻	Mo ⁴⁺	Mo ⁵⁺	Mo ⁶⁺	
Hydrogenated DLC	a	45	25.9	2.8	10.5	2	1.4	2.8	8.5	0	0	0	0	100	79	9	13	
	b	35.2	39.2	4.1	4.7	5.9	4.3	3.7	2.1	0	0	0	0	100	64	14	15	
	c	35.7	38.3	2.3	3.8	2.7	11.7	2.4	2.1	0	0	0	0	100	62	14	14	
	d	36.1	31.4	3.5	10.2	2.4	5.5	2.5	7.8	0	0	0	0	100	61	9	12	
	x	40.8	39.6	1	1.6	0.5	14.8	0.4	0.3	-	-	-	-	100	33	11	35	
	e	29.9	40.6	4.5	5.4	5.4	6.7	3.9	3.2	0	0	0	0	100	71	2	19	
	f	32.6	40.6	3.2	4.3	5.4	7.4	3.2	2.5	0	0	0	0	100	56	14	17	
	g	32.4	38.6	3.3	5.3	5.2	5.6	3.7	5	0	0	0	0	100	58	4	21	
	h	36.4	35.8	3.4	6.8	5.4	4.4	1.9	5.2	0	0	0	0	100	62	14	15	
	i	41.7	33	3.2	4.9	5.5	3.7	3.9	3.0	0	0	0	0	100	55	17	24	
	j	33.3	41.4	2.6	5.0	8.0	3.1	2.9	2.3	9	9	9	0	91	50	10	31	
	k	31.9	37.4	3.7	7.5	4.2	6.5	5.3	2.8	0	0	0	0	100	66	8	20	
	ex.1	33.2	39.8	4.4	4.8	5.4	4.9	4.5	1.5	0	0	0	0	100	49	16	29	
	ex.2	49.3	34.5	0.7	1.4	7.7	1.3	2.2	1.5	48	48	48	0	52	11	24	65	
Hydrogen-free DLC	PIG	64.6	20.4	1	4.2	2.1	1.2	0.8	5	3	3	0	97	53	10	19		
	UBMS	87.9	8.6	0.3	0.4	1.4	0	0.2	0.4	0	0	0	100	48	20	20		
Hydrogen-free DLC	G-DLC	34.3	36.6	4.9	6.5	2.5	4.7	4.3	3.3	0	0	0	100	67	15	18		
	IB-DLC	90.3	9.1	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0	0	0	0	0		
	H-DLC	62.2	21.5	2	5.6	2.7	0.9	1.4	3.3	0	0	0	100	62	17	20		
	ta-C	62.2	25.9	1.6	2.2	0.6	5.4	0.6	0.7	0	0	0	100	69	7	22		

Table 3-3 Disk (DLC) の摩擦表面におけるXPSによる検出元素

Disk	Sample	Detected elements/ at. %											S2p, Mo3d / %					
		C	O	P	S	Ca	Fe	Zn	Mo	SO ₄ ²⁻ , -SO ₃ ⁻ , -SO ₂ ⁻	C-S	S ²⁻	Mo ⁴⁺	Mo ⁵⁺	Mo ⁶⁺			
Hydrogenated DLC	a	79.8	14.4	1	0.4	1.9	0	0.5	0.3	13	0	87	40	28	32			
	b	86.1	10.5	0.4	0.6	1.1	0	0.4	0.1	24	0	76	62	11	27			
	c	84.2	12.4	0.2	0.5	1.9	0	0.2	0.1	33	0	67	34	37	28			
	d	81.2	14.6	0.3	0.5	1.9	0	0.4	0.2	24	13	62	43	16	39			
	x	53.3	28	-	1.9	1.9	8.7	-	-	-	-	-	-	-	-			
	e	84.7	11.9	0.1	0.3	1.5	0	0.2	<0.1	13	0	87	35	42	24			
	f	84.2	12.3	0.1	0.3	2.1	0	0.1	<0.1	26	0	74	57	35	8			
	g	81.4	14.6	0.1	0.2	2.8	0	0.1	0.1	29	0	71	47	26	27			
	h	81.5	14.5	0.1	0.3	2.0	0	0.2	0.1	20	0	80	14	37	49			
	i	84.8	12.5	0.3	0.5	0.7	0	0.2	0.1	14	0	86	37	30	33			
	j	84.2	12.5	0.2	0.6	0.6	0	0.2	0.1	30	0	70	62	16	22			
	k	82.5	13.2	0.4	1.1	0.7	0	0.4	0.1	14	0	86	60	22	18			
	ex.1	88.5	9.1	0.1	0.2	0.9	0	0.1	<0.1	34	0	66	0	18	82			
	ex.2	86.9	11.3	0	0.2	0.9	0	0.1	<0.1	0	0	0	0	34	66			
Hydrogen-free DLC	PIG	81.2	14.9	0.1	0.2	2.7	0.2	0.1	0.1	46	0	54	36	23	42			
	UBMS	80.4	14.4	0.1	0.2	2.6	0.2	0.1	0.1	49	0	51	34	24	42			
Hydrogen-free DLC	G-DLC	86.4	8.7	0.4	0.5	1.9	0.3	0.1	0.1	33	22	45	20	33	47			
	IB-DLC	90.8	7.2	0.1	0.2	0.3	0.5	0.1	0.1	48	0	52	30	18	51			
	H-DLC	91.8	6.9	0.4	0.4	0.4	0.4	0.1	0.1	39	0	61	39	0	61			
	ta-C	88.6	8.8	0.1	0.2	0.5	0.9	<0.1	0.1	39	0	61	39	0	61			

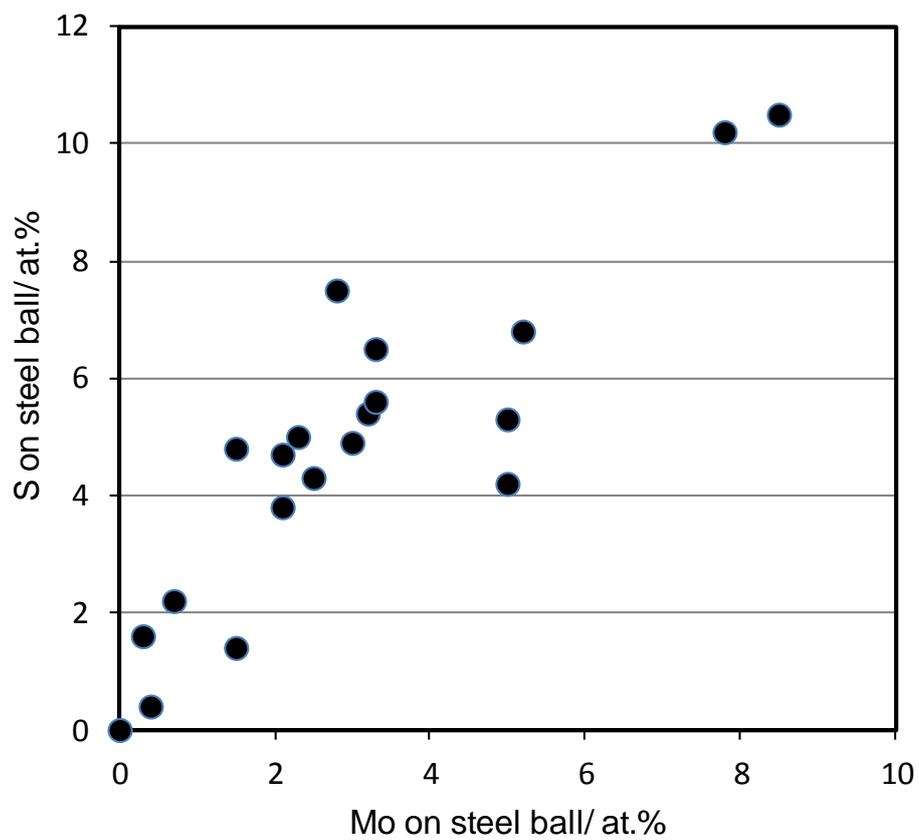


Fig. 3-8 Ball 鋼材表面上において検出された S の検出量と Mo の検出量との関係性.

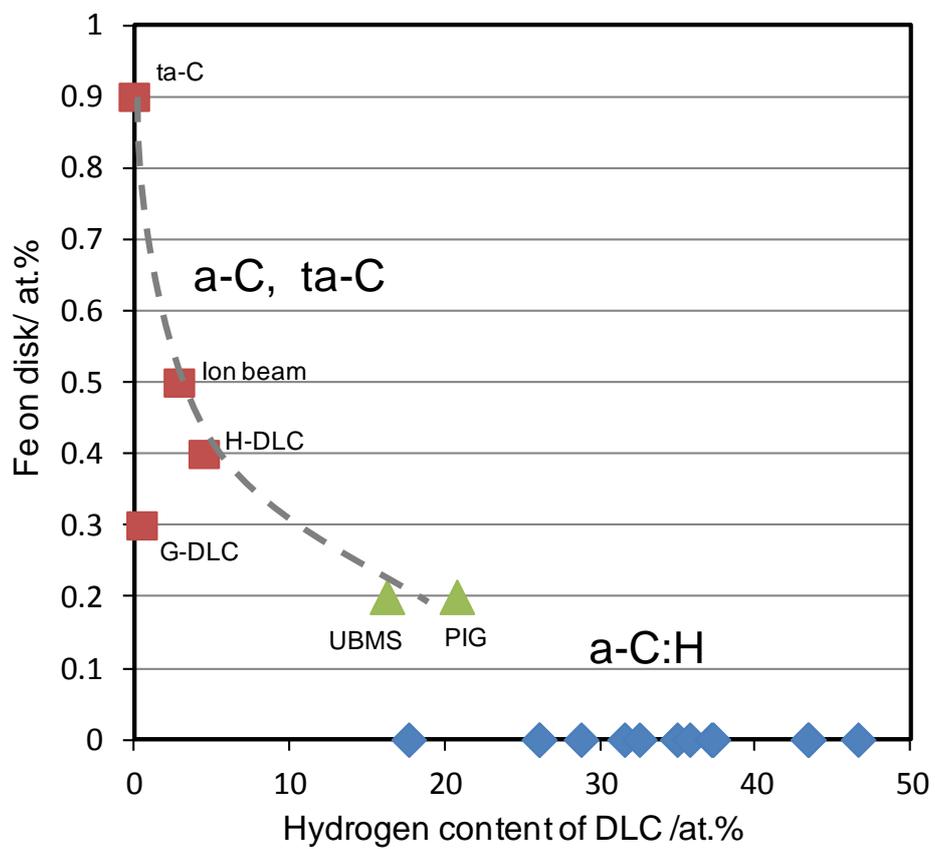


Fig. 3-9 XPS 分析による DLC-Disk 表面上の Fe 成分.

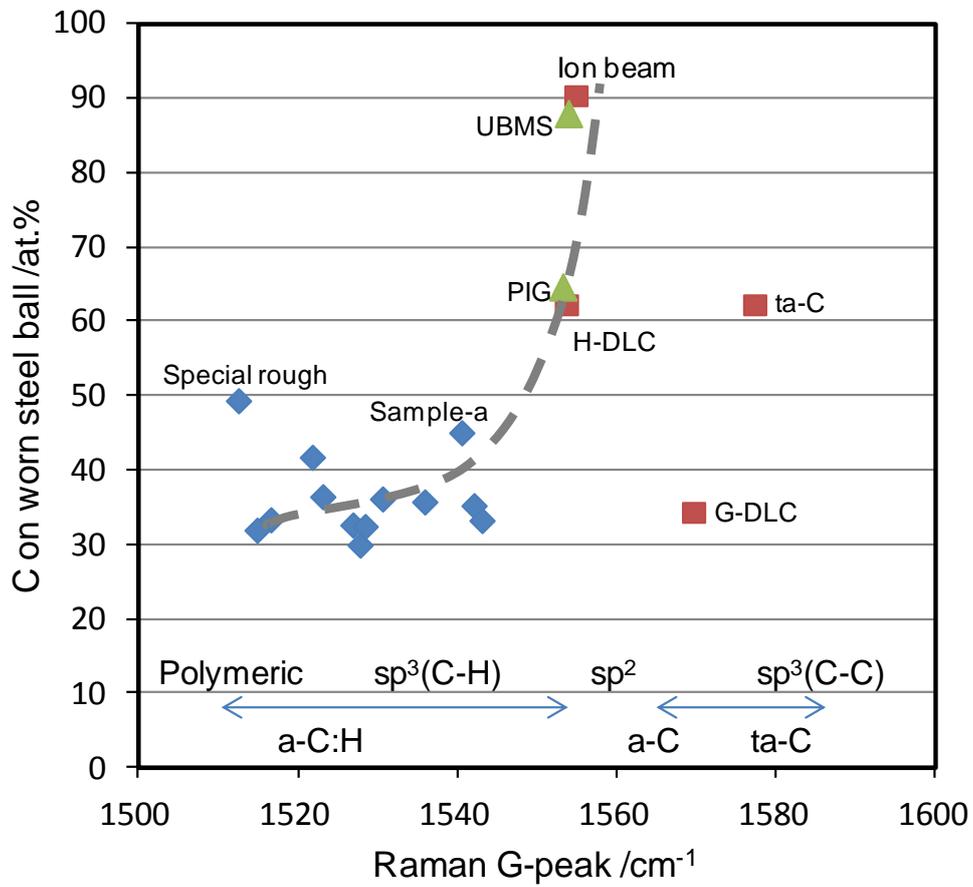


Fig. 3-10 XPS 分析による Ball 鋼材上における C 成分と DLC 膜の炭素構造 (Raman G-peak) の関係.

3.4 考察

3.4.1 S2p および Mo3d の XPS ピーク分離解析

XPS のピーク分離解析により、各検出元素におけるイオン種の寄与を同定でき、トライボフィルム中の化合物種とその割合を推定することができる。はじめに、Table 3-2 に示したように、Ball 鋼材上における S2p photopeak は、主に sulfide (S^{2-}) による寄与が支配的であることがわかる。しかしながら、Sample-j において、sulfate, sulfonate および sulfone (SO_4^{2-} , $-SO_2O^-$, $-SO_2-$) もわずかながら検出されている。また、Sample-ex.2 においては sulfide による寄与は顕著に少なく、sulfate, sulfonate および sulfone の寄与が大きいことから、他のサンプルと比較して顕著に硫化反応の進行が少なかったと考えられる。

次に、Mo3d photopeak におけるピーク分離解析において、 Mo^{4+} 、 Mo^{5+} 、 Mo^{6+} および Mo^0 のイオン種がそれぞれ検出されている (Table 3-2)。 Mo^{4+} は、 MoS_2 あるいは MoO_2 の存在を示している。各サンプルにおける Mo^{4+} の検出量は、S2p photopeak におけるピーク分離により検出された S^{2-} の検出量と良い相関性を示しており、本検討においては、 Mo^{4+} は主に sulfide すなわち MoS_2 を示していると考えられる。 Mo^{6+} は MoO_3 の存在を示しており、また、 Mo^{5+} は MoDTC 分子の未分解物、あるいは oxysulfide (MoS_xO_y) を示している。 Mo^0 は、金属 Mo あるいは Mo 炭化物 (主には Mo_2C) の存在を示唆していると考えられる。ただし、非常に弱いピーク検出量であった。

Ball 鋼材表面における Mo3d photopeak のピーク分離により、検出された Mo^{4+} の割合は DLC サンプルの違いに依存して変化するが、Sample-x および Sample-ex.2 を除き、いずれも Mo^{5+} や Mo^{6+} の割合よりも多い。これは、Mo 酸化物と比較して、Mo 硫化物が多く存在することを強く示唆している。以上のことから、DLC 膜の表面構造、水素含有量および機械的特性が相手 Ball 鋼材における硫化反応に影響を与え、ZnDTP や MoDTC 添加剤に由来する摩擦被膜の成分組成を変化させると考えられる。

一方、Table 3-3 に示したように、DLC 膜表面における S2p photopeak 分離解析では、Ball 鋼材表面とは異なり、sulfide に加えて sulfate, sulfonate, および sulfone が積極的に検出されている。また、特に PVD 法で成膜した DLC 膜サンプルにおいて顕著に検出されている。これらのイオン種の帰属を正確に定義することは難しいが、sulfonate は Ca-スルフォネートに由来する可能性がある。また、C-S 結合は、Sample-d および G-DLC 膜においてのみ検出されている。これは相手 Ball 鋼材表面上からは検出されておらず、thiuram disulfide (チウラムジスルフィド) に由来する可能性が考えられる。すなわち、MoDTC の副生成物あるいは未分解物である。Mo3d photopeak のピーク分離解析において、DLC 膜表面上における Mo^{4+} の検出量は、相手 Ball 鋼材表面よりも少ない。対照的に、 Mo^{5+} および Mo^{6+} の DLC 表面上における検出量は、相手 Ball 鋼材表面よりも顕著に多い (Table 3-3)。これらの結果から、添加剤に由来するトライボフィルムは DLC 膜表面上においても形成されるが、DLC

膜表面においては、相手 Ball 鋼材表面と比較して硫化反応が減少し、MoDTC 分子の未分解物や Mo 酸化物が増加すると考えられる。

これらの結果から、DLC 膜のマイクロ表面粗さと DLC 膜材質の組み合わせの違いは、トライボフィルムの組成成分や形成状態に影響を及ぼし、その結果、異なる摩擦摩耗特性を示すと考えられる。MoDTC および ZnDTP 添加剤に由来するトライボフィルムの形成は、炭素移着を伴って相手鋼材表面において支配的である。摩擦化学反応やトライボフィルムの化学組成に依存して DLC 膜の物性、材質や性状が摩擦摩耗挙動にどのような効果を示すかについて、特に相手 Ball 鋼材表面に着目して次に議論する。

3.4.2 DLC 膜の表面粗さに対する S^{2-}/Mo^{4+} 比の変化

Fig. 3-11 に Ball 鋼材における S^{2-}/Mo^{4+} 比の値と DLC 膜のマイクロ表面粗さの関係性を示す。Ball 鋼材表面において検出された S については、 S^{2-} イオンが主体であり、Mo に対する硫化反応がどの程度進行しているかを示す指標として S^{2-}/Mo^{4+} の値について検討した。水素化 DLC 膜の表面粗さの増加に伴って、 S^{2-}/Mo^{4+} の値は減少し、約 2.0 付近に漸近して変化した。 S^{2-}/Mo^{4+} 比の値が”2.0”を示すことは、” MoS_2 ”の存在を裏付けるものである[5]。このことから、DLC 膜の表面粗さの増加に伴って相手 Ball 鋼材表面における硫化反応が促進され、 MoS_2 が安定的に形成されると考えられる。

しかしながら、Sample-ex.2 および PVD 法により成膜した IB-DLC 膜や ta-C 膜は、大きな表面粗さを有するにも関わらず S^{2-}/Mo^{4+} 比は大きな値を示し、前述の水素化 DLC 膜における変化傾向からは外れている。なお、Sample-x についても、 S^{2-}/Mo^{4+} 比の値は 16 程度の非常に大きな値を示しているが、DLC 膜の顕著な摩耗により基材が露出しており、異常な値のため Fig. 3-11 には示していない。Sample-ex.2 は水素含有量が多く (43 at.%)、低硬度の DLC 膜であり、また、IB-DLC 膜および ta-C 膜は水素をほとんど含有せず高硬度であり、前述のように相手攻撃性が高いサンプルである。

これらのことから、水素化 DLC 膜の表面粗さの増加に伴って相手 Ball 鋼材表面の硫化反応が促進されるが、表面粗さのみならず、DLC 膜の材質や物性との組み合わせに依存することが示唆される。

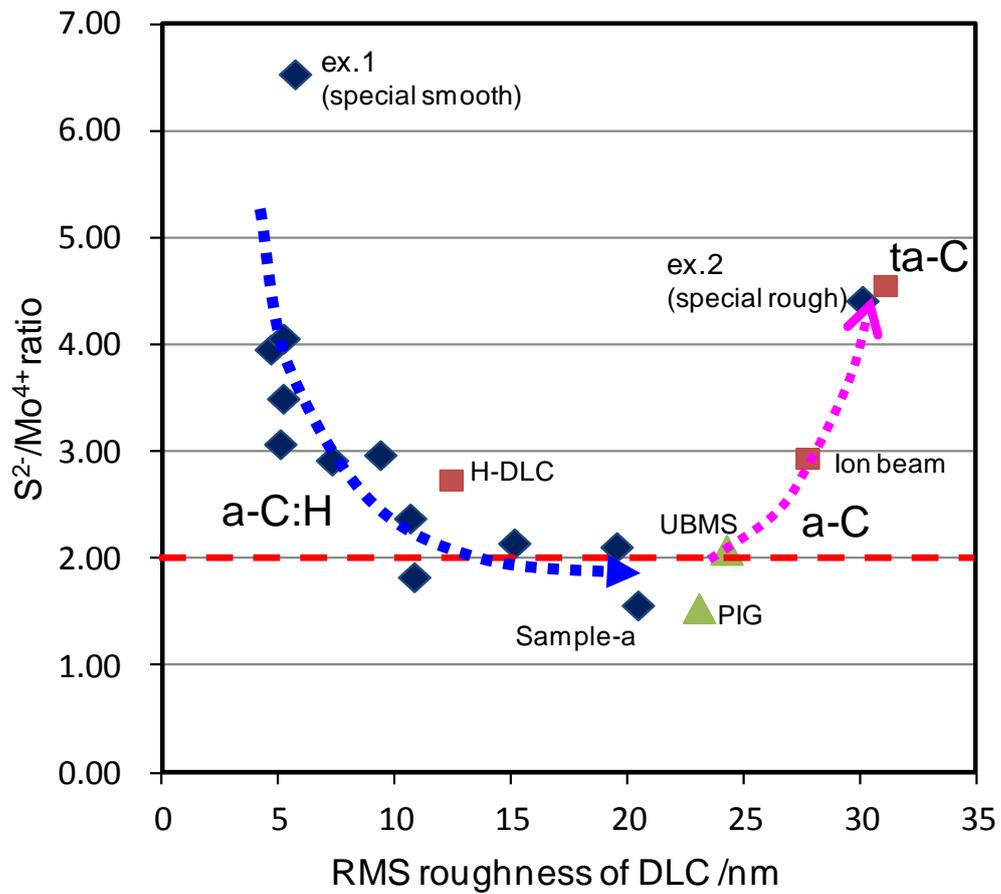


Fig. 3-11 Ball 鋼材における S²⁻/Mo⁴⁺比の値と DLC 膜のマイクロ表面粗さの関係性.

3.4.3 摩擦係数と S^{2-}/Mo^{4+} 比および Mo^{4+}/Mo^{6+} 比との関係性

Fig. 3-12 に摩擦係数と Ball 鋼材表面における S^{2-}/Mo^{4+} 比の関係性を示した。Ball 鋼材表面における S^{2-}/Mo^{4+} 比が 4.0 以上の領域では、摩擦係数は 0.08~0.09 の高い値を示したまま顕著な変化が見られないが、 S^{2-}/Mo^{4+} 比が 4.0 以下の領域では、 S^{2-}/Mo^{4+} 比の減少に伴って摩擦係数は減少し、 S^{2-}/Mo^{4+} 比の値が 2.0 付近で 0.04 程度の低い摩擦係数を示している。また、DLC 膜表面における S^{2-}/Mo^{4+} 比と摩擦係数との関係性は、相手 Ball 鋼材表面における S^{2-}/Mo^{4+} 比の場合と同様の関係性を示している (Table 3-3)。しかしながら、前述のように DLC 膜表面においては S^{2-} (硫化物) 以外の存在を示すイオン種も積極的に検出されているため、 S^{2-}/Mo^{4+} 比の絶対値については同様の比較はできない。

さらに、 MoS_2 の生成量の観点からも考察するため、 Mo^{4+}/Mo^{6+} 比と摩擦係数との関係性についても検討した。XPS 分析における Mo^{4+}/Mo^{6+} 比は、 MoO_3 に対する MoS_2 の存在割合を示すと考えられる。Fig. 3-13 に相手 Ball 鋼材表面の Mo^{4+}/Mo^{6+} 比と摩擦係数の関係性を示す。 Mo^{4+}/Mo^{6+} 比の増加に伴って摩擦係数は減少し、良好な相関性を示している。なお、DLC 膜表面における Mo^{4+}/Mo^{6+} 比は DLC 膜の違いによる変化傾向が小さく、摩擦係数との顕著な関係性を見出すのは難しかった (Table 3-3)。

このことから、化学状態としての S^{2-}/Mo^{4+} 比のみならず、トライボフィルム中における化合物の Mo 硫化物の量的な要素もまた、摩擦挙動との関係性において非常に重要であると考えられる。 S^{2-}/Mo^{4+} や Mo^{4+}/Mo^{6+} の値と摩擦係数には良い相関があり、それぞれ S^{2-}/Mo^{4+} の減少、あるいは Mo^{4+}/Mo^{6+} の増加に伴って摩擦係数が低下することから、摩擦界面における MoS_2 の積極的な形成が低摩擦特性の発現に強く影響すると考えられる。

しかしながら、特に DLC 膜の水素含有量が 34~37 at.% の水素化 DLC 膜 (Sample-e, g, h)、さらに PIG 法および UBMS 法で成膜したサンプルにおいて、 S^{2-}/Mo^{4+} 比の値は比較的 2.0 に近いにも関わらず高い摩擦係数を示している。対照的に、ta-C 膜サンプルは、約 4.5 程度の S^{2-}/Mo^{4+} 比を示しているにも関わらず比較的低い摩擦係数を示している。すなわち、これらのサンプルは水素化 DLC 膜における摩擦係数と S^{2-}/Mo^{4+} との傾向線から外れている。同様の傾向は Mo^{4+}/Mo^{6+} 比に対しても見られ、特に DLC 膜の水素含有量が 34~37 at.% の水素化 DLC 膜 (Sample-f, g, i)、PIG 法および UBMS 法による水素化 DLC 膜、さらには ta-C 膜のサンプルにおいて示されている。

前述のように、これらのサンプルは DLC 膜の摩耗が顕著である、あるいは相手鋼材への炭素移着や摩耗攻撃性が顕著であるという点で特徴的である。そこで次に、DLC 膜の材質が摩擦化学反応に与える影響についてさらに考察した。

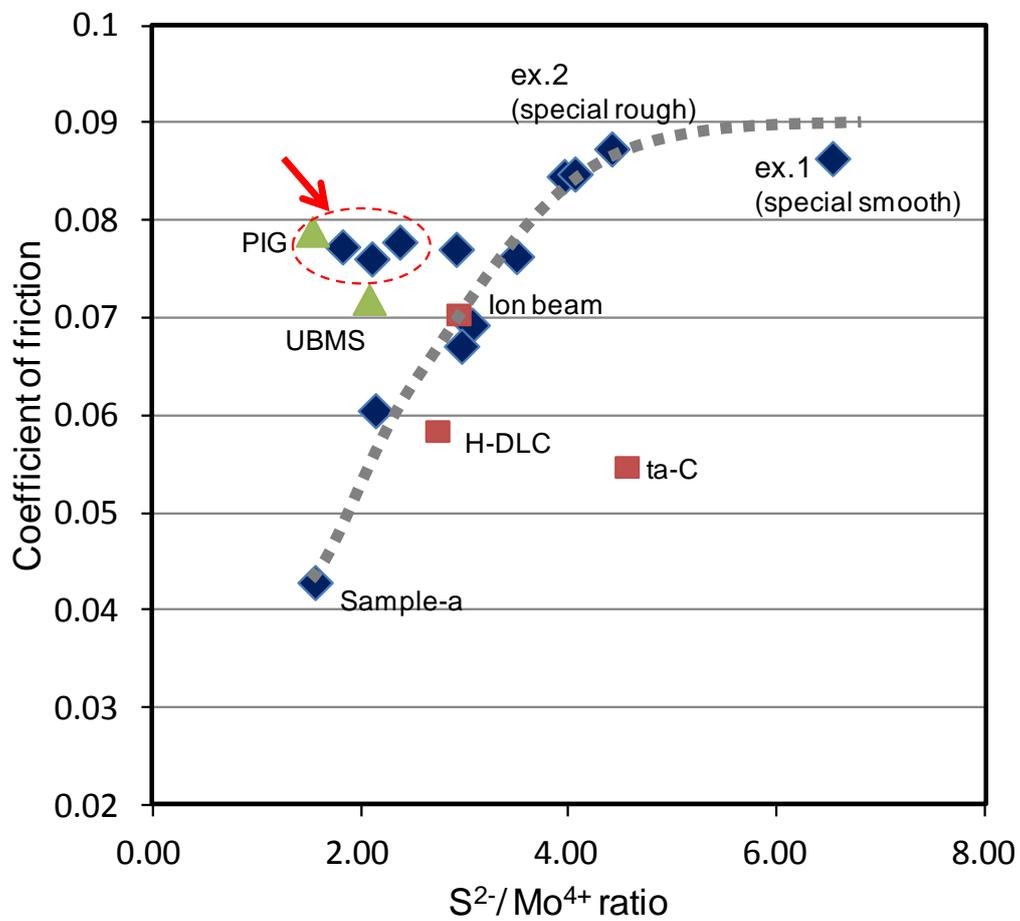


Fig. 3-12 相手 Ball 鋼材表面における S²⁻/Mo⁴⁺比と摩擦係数の関係性.

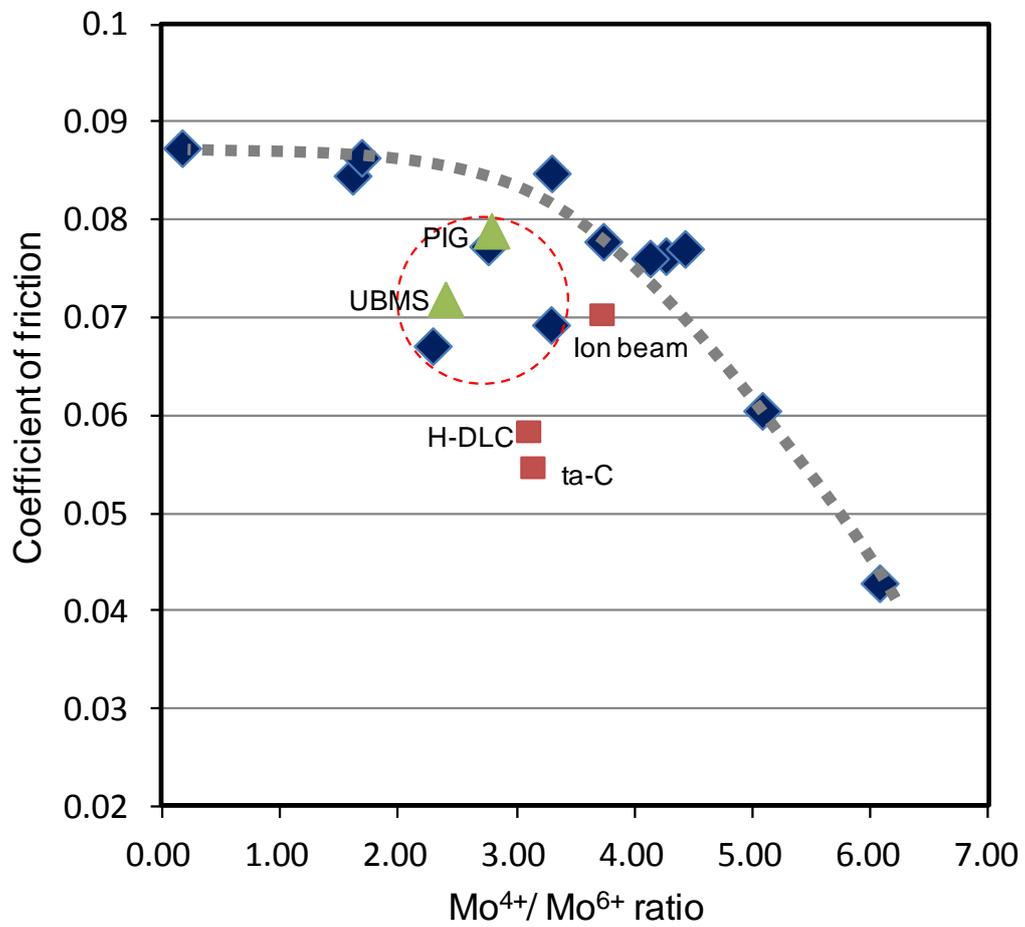


Fig. 3-13 相手 Ball 鋼材表面における Mo⁴⁺/Mo⁶⁺比と摩擦係数の関係性.

3.4.4 DLC 膜の水素含有量と MoS₂/MoO₃ 割合との関係性

Fig. 3-14 に XPS における Ball 鋼材上の Mo⁴⁺/Mo⁶⁺比と DLC 膜の水素含有量との関係性を示す。水素化 DLC 膜において、DLC 膜の水素含有量の減少に伴って Mo⁴⁺/Mo⁶⁺比、すなわち MoS₂ の MoO₃ に対する割合は増加する傾向を示している。本検討において、水素化 DLC 膜サンプルは水素含有量が少ないほど高硬度かつ高弾性率を有する。また、Sample-a, d および h は、マイクロ表面粗度 R_{rms} が 15~20 nm 程度と大きく、例えば Sample-h は、同程度の水素量を有する Sample-i と比較して Mo⁴⁺/Mo⁶⁺の値は大きな値を示している。これらの結果から、表面粗さが粗く高硬度の DLC 膜において MoS₂/MoO₃ 比が増加する傾向がある。これらのことから、PVD 法で成膜した DLC 膜は水素をほとんど含有せず、高硬度かつ高面粗度を有するため、相手 Ball 鋼材表面における MoS₂ 生成を促進できると考えられる。

しかしながら、Fig. 3-14 に示すように、これらのサンプルにおける Mo⁴⁺/Mo⁶⁺の値は 3.0-4.0 程度であり、水素含有量の少ない水素化 DLC 膜よりも低い値を示している。摩擦試験結果からこれらの DLC 膜は相手 Ball 鋼材の過剰な摩耗を引き起こしており、相手鋼材表面への MoS₂ 形成を阻害していると考えられる。なお、Table 3-3 に示すように、これらの DLC 膜表面からは XPS 分析において多くの Fe 成分が検出されている。このような Fe 成分の移着は PACVD 法で成膜した水素化 DLC 膜においては検出されていない。以上のことから、相手 Ball 鋼材上に積極的に MoS₂ を形成するものの即時に引きはがしてしまうものと考えられ、安定的な MoS₂ 形成ができず、摩擦係数の低下に至らないと考えられる。

UBMS 法または PIG 法で成膜した水素化 DLC 膜においても同様の傾向が見られ、同程度の水素含有量を有する PACVD 法で成膜した水素化 DLC 膜よりも小さな Mo⁴⁺/Mo⁶⁺比を示している。前述のように、これらのサンプルにおいて相手 Ball 鋼材表面から 65~88 at.% 程度の顕著な C 成分が検出されており (Table 3-2)、Ball 鋼材への過剰な炭素移着によって同様に MoS₂ の安定的な形成が阻害されると考えられる。

さらに、Fig. 3-14 に示すように、Sample - ex.1 および ex.2 においても同様に同程度の水素量を含有する水素化 DLC 膜と比較して、Mo⁴⁺/Mo⁶⁺比は低い値を示している。これらのサンプルは、いずれも極端に異なる高硬度/低面粗度、または低硬度/高面粗度の組み合わせとなるように成膜した DLC 膜である。摩擦試験および摩擦表面分析の結果から、これらのサンプルは相手 Ball 鋼材における摩耗痕も小さく (Fig. 3-6)、また摩擦面における Mo の検出量が顕著に少ない (Table 3-2)。MoS₂ の形成は、MoDTC の分解と硫化反応促進のために摩擦接触における比較的高いエネルギーを必要とすると考えられる。したがって、これらのサンプルにおいては MoS₂ 形成の阻害というよりも、むしろ MoS₂ の形成に必要な接触エネルギーが不足したと考えられ、潤滑油中における摩擦接触形態が他サンプルとは異なることが示唆される。これらのサンプルは表面粗さにおいて平滑または高面粗度の両極

端な位置付けであり、Fig. 3-11 に示したように DLC 膜の表面粗さに対する S^2/Mo^{4+} 比の変化において、これらのサンプルは大きな S^2/Mo^{4+} 比を示していることと一致している。また、Sample-ex.2 は、DLC 膜のなかでも非常に低硬度であるにも関わらず、DLC 膜にほとんど摩耗損傷が見られない。これらのことから、本検討において定量的な考察は難しいが、表面平滑化あるいはテクスチャリング表面構造と同様の効果によって接触形態が混合～流体潤滑領域にシフトした可能性が考えられる。[10, 11]

上述したような低い Mo^{4+}/Mo^{6+} 比の値を示したサンプルは、Fig. 3-14 に示すように、見かけ上、新たな傾向ライン上に並ぶようにプロットされることは興味深い。いずれにおいてもトライボフィルム形成の阻害あるいは反応進行の不足によって、安定的な MoS_2 の形成が抑制される方向にシフトすることを示している。

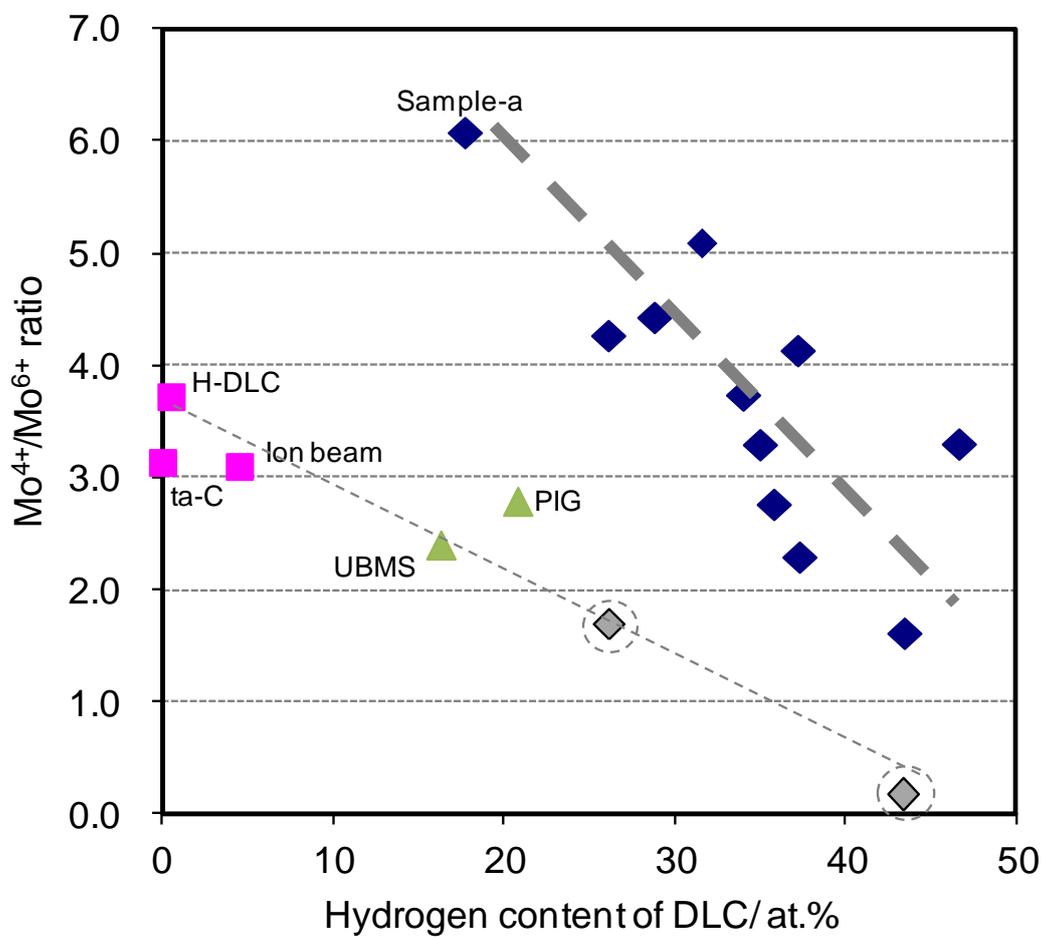


Fig. 3-14 XPS における Ball 鋼材上の Mo⁴⁺/Mo⁶⁺比と DLC 膜の水素含有量との関係性.

3.4.5 DLC 膜の摩耗と Mo^0 との関係性

XPS 分析において、Table 3-2 および Table 3-3 に示したように、特に相手 Ball 鋼材における摩擦表面からは Mo^{4+} 、 Mo^{5+} 、 Mo^{6+} に加えて Mo^0 も検出されている。 Mo^0 は、前述のように金属 Mo あるいは Mo 炭化物の存在を示唆している。Fig. 3-15 に DLC 膜の水素含有量に対する Ball 鋼材表面における Mo^0 の変化を示す。 Mo^0 は、DLC 膜の水素含有量が 25～40 at.% の範囲で顕著に増加し、水素量 31～36 at.% 付近でピークを示した。一方で、特に PVD 法で成膜した水素をほとんど含有しない DLC 膜サンプルにおいて、 Mo^0 は検出されていない。

Fig. 3-14 に示したように、DLC 膜の水素含有量の増加に伴って、 MoO_3 の割合が増加することが示されている。また、Mo 酸化物 (MoO_3 や MoO_2) は多量の H や C との共存下において還元し、金属 Mo や Mo 炭化物が生成されると考えられる。したがって、DLC 膜の水素含有量の増加に伴って Mo^0 の量は増加すると考えられる。同時に、このような Mo 酸化物の還元反応は、DLC 膜中の水素の脱離や炭素結合の不安定化を誘発し、DLC 膜における脆弱な炭素構造への構造変換を促進する可能性が考えられる。これは、DLC 膜の摩耗が顕著に増加する可能性があることを示唆している。これまでに、Mo 含有油中における DLC 膜の摩耗現象が報告されており、 MoO_3 結晶による機械的な摩耗や化学的な摩耗によるメカニズムなどの MoO_3 との相互作用が指摘されている [12, 13]。Fig. 3-5 に示したように、水素化 DLC 膜は MoDTC および ZnDTP を含有するエンジンオイル中において、水素含有量が 25～40 at.% の範囲で高い摩耗量を示している。特に Sample - f, g および x のような水素量 33～37 at.% 程度の DLC 膜において、DLC 膜は完全に基材が露出するほど、もしくは顕著に多い摩耗量を示した。また、前述のように、表面粗さ R_{rms} が 10 nm 以下の DLC 膜において特に摩耗が増加しており、一方、同程度の水素含有量であっても表面粗さが大きいサンプルは顕著な摩耗に至っていない (Fig. 3-6)。これは、表面粗さが小さな DLC 膜においては硫化反応が十分に促進されず、 MoO_3 の存在割合が増加することと関連している可能性が考えられる。なお、このような DLC 膜の顕著な摩耗増加は、摩擦調整剤や摩耗防止剤を全く含有しない base-oil 中においては観察されていない。

Fig. 3-15 に示すように、基材が露出するほど顕著な摩耗を示した Sample-x において、検出された Mo^0 の割合は 20 % であり、最も高い割合を示しているのは興味深い。これらの結果から、 Mo^0 は、Mo 酸化物の還元反応によって生成されると考えられるが、検出された全ての Mo^0 が必ずしも DLC 膜の摩耗量と一対一に対応するわけではないと考えられる。これは移着炭素成分やその他の炭素質あるいは炭化水素との化学反応も含むためである。さらには、同時に Mo 炭化物硬質粒子の生成も摩耗増加に関与する可能性も考えられる。また、Table 3-3 に示したように、 Mo^0 は DLC 膜表面上からはほとんど検出されていない。したがって、このような化学反応は、DLC 膜の炭素移着を伴って、主には相手 Ball 鋼材表面で引き起こされると考えられる。

さらに、Fig. 3-15 に示すように、 Mo^0 の割合は DLC 膜の水素含有量が 37 at.% 以上の領域で減少している。前述のように、 Mo^0 は Mo 酸化物の還元反応によって生成されると考えられ、この Mo 酸化物は DLC 膜の水素含有量の増加に伴って増加するため、本来であれば DLC 膜の水素含有量の増加に伴って Mo^0 の生成量は増加すると考えられる。しかしながら、DLC 膜は水素含有量が増加するほど硬度が低下することから、水素含有量が顕著に多い DLC 膜は、その低硬度・低弾性率のために摩擦化学反応を引き起こすのに十分なエネルギーが得られずに還元反応が進行するに至らなかったと考えられる。Fig. 3-16 に示すように、Mo 酸化物は低温でも生成されるのに対して、Mo 硫化物を生成するための硫化反応や Mo 酸化物の還元反応は比較的高い熱エネルギーを必要とする。このために、DLC 膜の水素含有量が増加しても還元反応を引き起こすほどの十分な熱エネルギーが与えられず、 Mo^0 の生成量も急激に低下すると考えられる。このために、DLC 膜の水素含有量が 35~37 at.% 程度の領域で Mo^0 の検出量はピークを示したと考えられる。その後、水素含有量が 40 at.% 程度以上になると、DLC 膜はさらに低硬度かつ軟質であるため、この領域では摩擦化学反応というよりも機械的な理由で再び摩耗量が増加すると考えられる。この領域では、オイル添加材の有無に関わらず、ベースオイル中においても摩耗量が急激に増加することから、主に DLC 膜が極端に低硬度であることによるものと考えられる。すなわち、 Mo^0 は水素含有量が 37at.% 付近をピークに急激に減少し、さらに水素含有量が多い領域では Mo^0 の生成量は減少したまま、摩耗量のみが増加すると考えられる。

以上のことから、DLC 膜の水素含有量が 25~40 at.% の範囲における摩擦化学反応は、DLC 膜の材質や表面構造に依存した化学的要素や機械的要素が複雑に関連しているという点で重要であり、摩擦摩耗特性に大きな影響を与えると考えられる。また、特に水素量 37 at.% 付近はその臨界点であり不安定であることが示唆される。

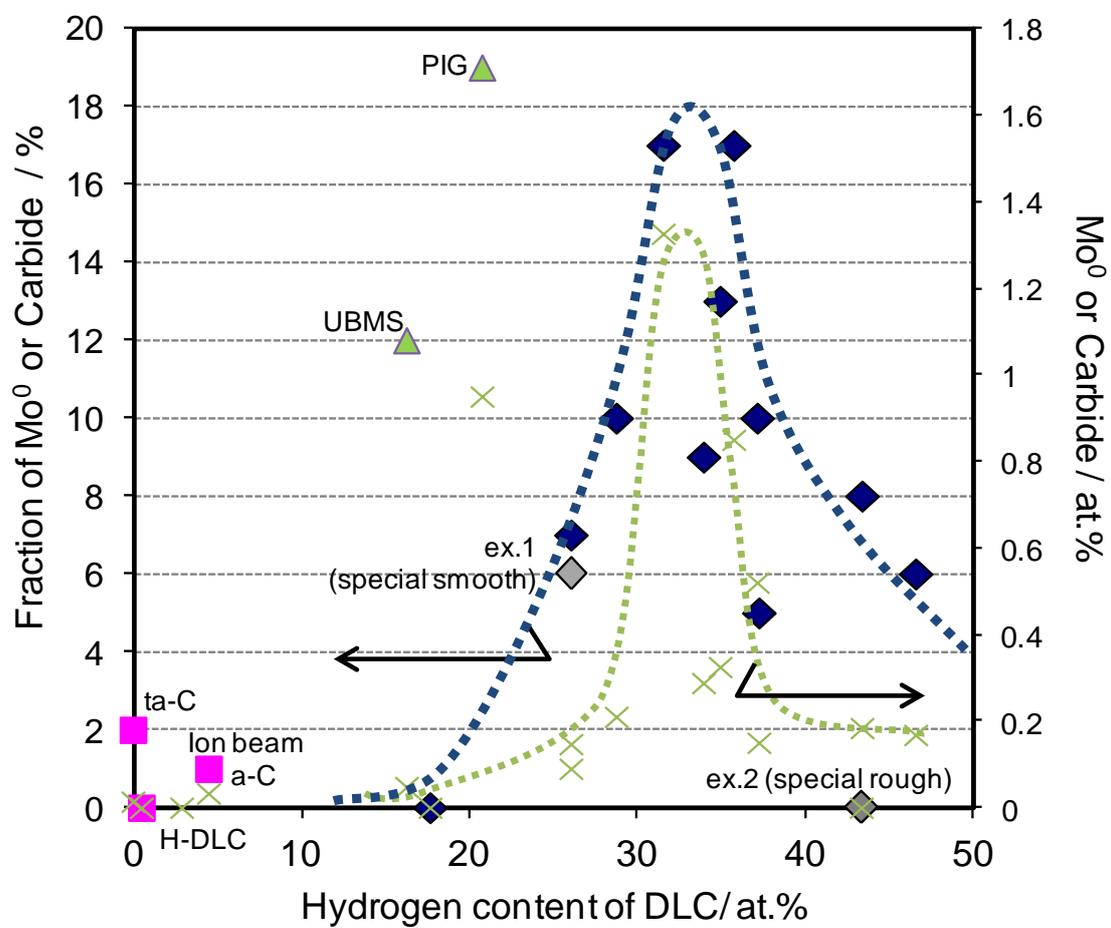


Fig. 3-15 DLC 膜の水素含有量に対する Ball 鋼材表面における Mo⁰ の変化.

➤ 化学反応		Energy
MoS ₂ , Mo ₂ C	生成反応	(>600~ 900°C)
MoO ₃ + H, C	還元反応	(>500°C)
MoO ₃	生成(酸化)反応	(>R.T.)

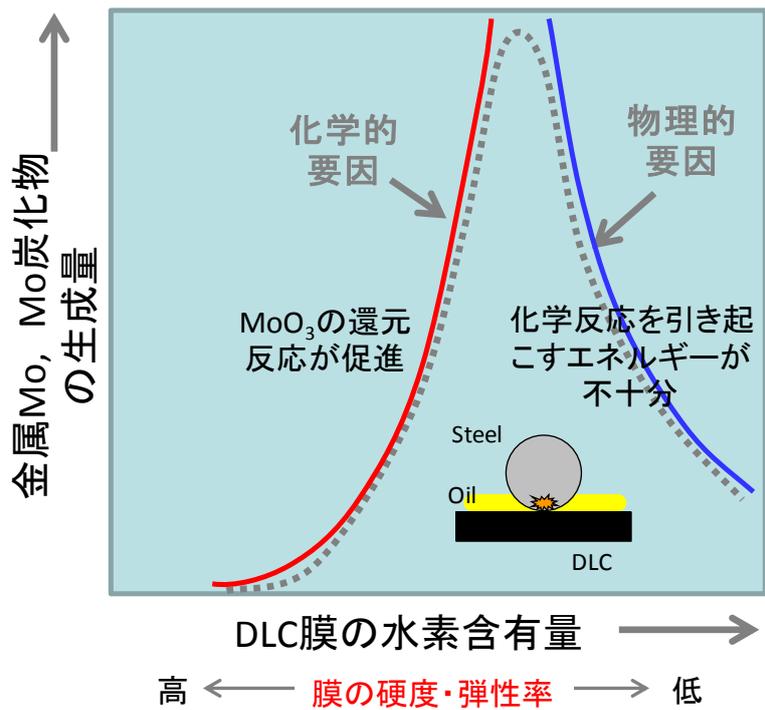


Fig. 3-16 DLC 膜の水素含有量に対する Mo⁰ の変化挙動発現メカニズム.

3.4.6 エンジン潤滑油中における摩擦化学反応と摩擦摩耗特性

DLC 膜と鋼材のエンジン潤滑油中における摩擦摩耗特性は、DLC 膜の物性や表面性状に依存して摩擦界面における摩擦化学反応に影響を及ぼし、摩擦表面に形成されるトライボフィルムの成分や組成の違いによって変化すると考えられる。その反応経路と摩擦摩耗特性に関する概念図を Fig. 3-17 に示した。MoDTC および ZnDTP 添加剤に由来するトライボフィルム中において、 MoS_2 の形成は MoO_3 に比べて摩擦接触における高いエネルギーを必要とすると考えられ、DLC 膜のマイクロ表面粗さが増加するほど、また、DLC 膜の硬度・弾性率が増加するほど、特に相手鋼材表面における硫化反応を促進して MoS_2 を効果的に形成し、低摩擦特性を発現する。一方、DLC 膜の表面粗度が小さい、あるいは DLC 膜の水素含有量が多く低硬度である場合には十分に硫化反応が促進できず、 $\text{MoS}_2/\text{MoO}_3$ 割合が低下する。すなわち、トライボフィルム中には MoO_3 の存在が主体的になり、低摩擦性の発現には至らない。さらには、DLC 膜が過剰な高硬度かつ高面粗度を有する場合には、相手鋼材の顕著な摩耗を引き起こしてトライボフィルムを引きはがしてしまうため、安定的な MoS_2 の形成が阻害され、やはり摩擦の低減には至らないと考えられる。

前述のように、DLC 膜の水素含有量の増加に伴ってトライボフィルム中の MoO_3 が増加することは、さらなる反応を引き起こすと考えられる。 MoO_3 や MoO_2 などの Mo 酸化物が DLC 膜成分に由来する H や C と共存する摩擦環境下では、その局所的な熱によって Mo 酸化物の還元反応が進行し、Mo や Mo_2C を生成すると考えられる。これは DLC 膜の侵食を意味しており、DLC 膜の摩耗を顕著に増加させる可能性がある。しかしながら、MoDTC 含有油中における DLC 膜の摩耗は、単純にこのような化学的摩耗によるものだけではなく炭素構造変換と炭素移着も深く関係していると考えられる。このような侵食によって DLC 膜の炭素構造が脆弱化して摩擦による構造変化が進行しやすくなり、主には脆弱化した sp^2 構造のドメインが脱離することによって DLC 膜の加速的な摩耗増加につながると考えている。このような“diamond-like”構造から“graphite-like”構造への構造変換は、添加剤成分との化学反応を伴わない場合でさえも、摩擦の繰り返しによる熱や歪によって引き起こされる[14]。また、DLC 膜の摩耗メカニズムとして、摩擦による DLC 膜表面の黒鉛化とその構造変化による脆弱化が指摘されている。さらには、Fig. 3-4 および Fig. 3-5 に示したように、炭素 sp^3 結合を多く含有する ta-C 膜においては DLC 膜の顕著な摩耗は観察されていない。したがって、MoDTC 存在下において DLC 膜が加速的な摩耗に至るかどうかは、DLC 膜との化学反応を伴って DLC 膜の炭素構造が脆弱化し得るかどうか大きく依存すると考えられ、DLC 膜の炭素結合構造が非常に重要になると考えられる。

以上のことから、DLC 膜の物性およびマイクロ表面構造の制御によってトライボフィルム中における MoS_2 生成が促進され、低摩擦特性の発現と低摩耗性の両立において重要な要素であることが示された。さらには、DLC 膜の炭素結合構造の制御は、DLC 膜の加速的な摩耗増加の抑制に対して重要な役割を果たす可能性が示された。

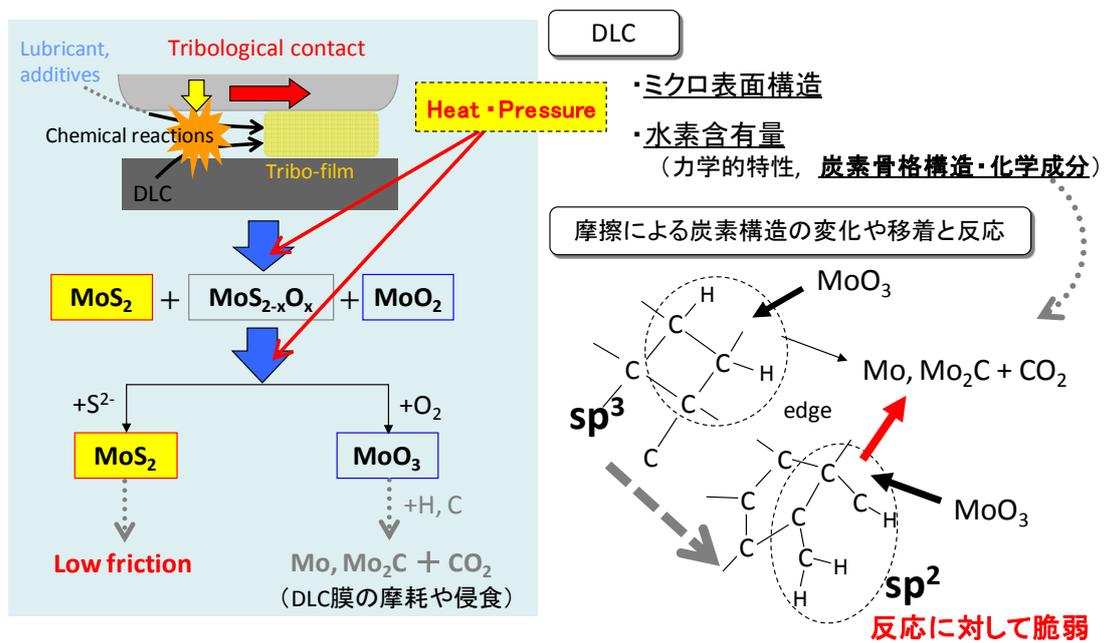


Fig. 3-17 エンジンオイル中における DLC 膜の摩擦摩耗特性と摩擦化学反応の経路に関する概念図.

3.5 結言

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、水素化 DLC 膜の物性が摩擦化学反応と摩擦摩耗特性に及ぼす影響を検討し、以下の結論を得た。

1. エンジン潤滑油中における DLC/鋼材の摩擦において、DLC 膜の物性に依存してトライボフィルムの組成が変化し、添加剤に由来して形成される MoS_2 や MoO_3 の生成割合が変化して、 $\text{MoS}_2/\text{MoO}_3$ 割合が高いほど摩擦係数が低下する。
2. 水素含有量の最も少ない DLC 膜サンプル（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、最も低い摩擦係数を示すとともに顕著な摩耗は示さない。
3. 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水素含有量が 25~40 at.% の範囲で顕著な摩耗量の増加を示し、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す。
4. また、水素化 DLC 膜における摩耗量はマイクロ表面粗さ R_{rms} が 10 nm 以下で顕著に増加し、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い。
5. 水素含有量が少なく、炭素 sp^3 結合を多く有する水素フリー-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顕著な摩耗は示さない。
6. 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、 MoO_3 の還元反応による水素化 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示唆された。

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成分が摩擦摩耗特性に顕著に影響を及ぼす。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と結論付けた。

参考文献

- [1] A. Morina, A. Neville, M. Priest and J.H. Green, “ZDDP and MoDTC interactions in boundary lubrication – The effect of temperature and ZDDP/MoDTC ratio”, *Tribology International* 39 (12), 2006, 1545–1557.
- [2] M. Muraki, M. Aoyagi and K. Sakaguchi, “Friction and wear characteristics of MoDTC with ZnDTP in synthetic base fluids”, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers Series C*, 68 (673), 2002-09-25, 2743–2748 (in Japanese).
- [3] R. Heuberger, A. Rossi and N.D. Spencer, “XPS study of the influence of temperature on ZnDTP tribofilm composition”, *Tribology Letters*, 25 (3), 2007, 185–196.
- [4] M.I. De Barros Bouchet, J.M. Martin, Th. Le Mogne, P. Bilas, B. Vacher and Y. Yamada, “Mechanisms of MoS₂ formation by MoDTC in presence of ZnDTP: effect of oxidative degradation”, *Wear*, 258, 2005, 1643–1650.
- [5] M.I. De Barros’Bouchet, J.M. Martin, T. Le Mogne and B. Vacher, “Boundary lubrication mechanisms of carbon coatings by MoDTC and ZDDP additives”, *Tribology International*, 38, 2005, 257–264.
- [6] M. Muraki and H. Wada, H., “Frictional Properties of Organo Molybdenum Compounds in the Presence of ZDTP under Sliding Conditions (Part 1): Frictional Properties of MoDTC and MoDTP”, *Journal of Japanese Society of Tribologists*, 38, 10, 1993, 919–926 (in Japanese).
- [7] M. Muraki and H. Wada, “Frictional Properties of Organo Molybdenum Compounds in the Presence of ZnDTP under Sliding Condition. (Part 2): Effect of Alkyl Structure Group in ZnDTPs and Mechanism of Reduction in Friction”, *Journal of Japanese Society of Tribologists*, 39, 9, 1994, 800–807 (in Japanese).
- [8] M.I. De Barros, J. Bouchet, I. Raoult, T. Le-Mogne, J.M. Martin, M. Kasrai, et al., “Friction reduction by metal sulfides in boundary lubrication studied by XPS and XANES analyses”, *Wear*, 254, 2003, 863.
- [9] C. Grossiord, K. Varlot, J.M. Martin, T. Le-Mogne, C. Esnouf, and K. Inoue, “MoS₂ single sheet lubrication by molybdenum dithiocarbamate (MoDTC)”, *Tribology International*, 12,

1998, 737.

[10] B. Jacobson, “The Stribeck memorial lecture”, *Tribology International*, 36, 11, 2003, 781–789.

[11] 佐々木信也, “表面テクスチャリングによるトライボロジー特性の向上”, *表面技術*, 65, 12, 2014, 568–572

[12] T. Shinyoshi, Y. Fuwa and Y. Ozaki, “Wear analysis of DLC coating in oil containing Mo-DTC”, SAE technical paper, 2007-01-1969, 2007.

[13] Z. Jia, P. Wang, Y. Xia, H. Zhang, X. Pang and B. Li, “Tribological behaviors of diamond-like carbon coatings on plasma nitrided steel using three BN-containing lubricants”, *Applied Surface Science*, 255 (13-14), 2009, 6666–6674.

[14] Y. Liu, A. Erdemir, and E.T. Meletis, “A Study of the Wear Mechanism of Diamond-Like Carbon Films”, *Surface and Coatings Technology*, 82, 1-2, 1996, 48–56.

第4章 Pre-structured DLC 膜による表面構造制御の効果

4.1 緒言

本章では、第3章で示された DLC 膜の表面構造がエンジン油中における摩擦摩耗特性に対する効果について、さらに積極的に DLC 膜の表面構造を制御した場合について検討する。

具体的には、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基材上に DLC 膜を成膜した Pre-structured DLC 膜サンプルを作製する。また、第3章と同様に、XPS 分析により摩擦表面を分析し、Pre-structured DLC における潤滑油添加剤に由来するトライボフィルム形成状態や組成成分を明らかにする。さらに、DLC 膜の表面形態や膜物性の組み合わせの違いに依存した摩擦化学反応の変化を解析し、鏡面研磨した鋼材上に成膜した DLC 膜と比較して、エンジン潤滑油中の摩擦摩耗挙動における DLC 膜表面の Pre-structuring 処理の有効性について考察する。

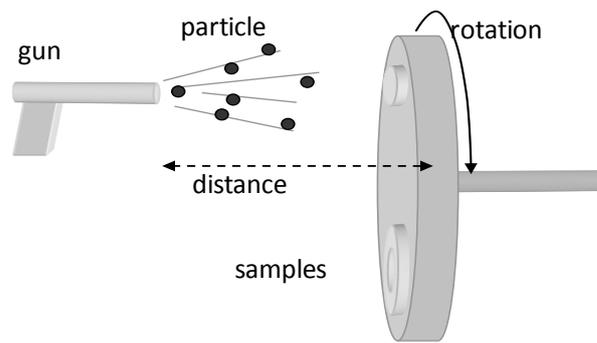
4.2 実験方法

4.2.1 Pre-structured DLC 膜の成膜

DLC 膜の成膜を行う前に、鏡面研磨した Disk 鋼材 (JIS G 4805/SUJ 2) の表面にマイクロショットピーニング法を用いて Pre-structuring 処理を行った。なお、この Disk 鋼材は、第 2 章, 第 3 章において DLC 成膜に用いた Disk 基材と同じである。Fig. 4-1 に Pre-structuring 処理の様子を示した。マイクロショットピーニング処理は、エアインジェクション型のインジェクターガンを用いて行った。ショット距離は 180 mm に設定し、ショットにおけるカバレッジ率は 200 % 以上とした。ショット材には、噴霧造粒法により製造された WC/Co 焼結材 (grade 88/12; TRIBO Hartstoff GmbH) を用いた。ショット材の形状は球状であった。ショット材の粒径範囲は 45~90 μm であり、50 % 累積値は直径 66.2 μm であった。ショットピーニング圧力条件を 0.03 および 0.05 MPa に変化させて、鏡面研磨した基材表面とは表面粗さの異なる 2 種類の基材をそれぞれ作製した。

Pre-structuring 処理した基材上に PACVD 法を用いて DLC 膜を成膜した (Pre-structured DLC)。DLC 膜の成膜方法は、鏡面研磨した基材への成膜と同様である (第 2 章)。原料ガスには C_7H_8 を用い、ガス圧力 (0.5~4.9 Pa)、基板印加バイアス (400~500 V)、プラズマ強度 (150~200 W) および成膜時間 (20~260 min) の条件を変化させて成膜した。Pre-structured DLC 膜の膜厚は、約 2~5 μm の範囲となるように調製した。

なお、いずれのサンプルにおいても、成膜に用いた鋼材基材は成膜前に有機溶媒 (アセトン、およびメタノール/エタノール混合アルコール液) を用いて脱脂洗浄して不純物を除去した。さらに、DLC 成膜プロセスにおける予備工程において Ar プラズマを用いて基材表面のエッチング洗浄 (Ar ボンバード処理) を行った。また、DLC 成膜後の表面は研磨や仕上げ加工などの後処理は行わず、成膜処理したままの状態とした。以上のように、基材の前処理条件および DLC 膜の成膜条件を変化させて、水素含有量、機械的性質 (硬度・弾性率)、ミクロ表面性状の物性組み合わせの異なる Pre-structured DLC 膜サンプルを作製した。



Coating on polished substrate

Cap-like shape



Coating on pre-structured substrate

Combined structure



Fig. 4-1 Pre-structuring 処理の様子.

4.2.2 Pre-structured DLC 膜の物性評価

Table 4-1 に、成膜した Pre-structured DLC 膜サンプルの成膜条件および物性を示した。また、比較サンプルとして鏡面研磨した基材上に成膜した DLC 膜サンプルも同時に示した。これらの比較サンプルは、第 2 章、第 3 章で用いた DLC 膜サンプルの中から抽出したサンプルである。Pre-structured DLC 膜の水素含有量、機械的特性（硬度・弾性率）およびマイクロ表面性状を、それぞれ RBS/HFS 法、ナノインデンテーション法および AFM を用いて評価した。なお、評価方法および測定条件は、以下に示すように第 2 章で示した実験方法に準じた。

DLC 膜における水素含有量およびその他の元素組成は、RBS/HFS 法（Rutherford Backscattering Spectrometry/Hydrogen Forward scattering Spectrometry）により測定した。測定には Pelletron 3SDH (National Electrostatics Corporation 製) を用いた。He イオンビーム (He^{++} ; 入射ビーム径 2 mm) を DLC 膜サンプルに照射した。入射角を 75° 、入射エネルギーを 2.3 MeV とし、エネルギー分解能は 19 keV である。試料電流は 30 nA、照射量は 0.1 ~ 50 μC の範囲になるように調整した。チャンバーは排気して 6.7×10^{-5} Pa の真空度とした。

ナノインデンテーション装置 (MTS 社製 Nano Indenter XP) を用いて DLC 膜表面に微小圧子 (Berkovich 型) を圧入し、圧子押し込みによる荷重-変位曲線から膜厚の 10% の深さにおける膜のナノインデンテーション硬度 (HIT) および弾性率 (E-Mod) を算出した。測定は、ISO14577 に準拠して行い、硬度およびヤング率の深さプロファイルを得た。最大押し込み深さは 1000 nm とし、各仕様につき 9 点を測定して平均した。

走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope : SPM) を用いて DLC 膜サンプルのマイクロ表面凹凸性状を測定し、画像解析によって表面粗さのパラメータを算出した。マイクロ表面性状の測定には Nanoman V (Veeco 社製)、あるいは E-sweep・Nano Navi station (エスアイアイ (SII)・ナノテクノロジーズ(株)製) を用い、AFM (atomic force microscopy) モードまたは DFM (dynamic force microscopy) モードで測定を行い、“AFM 像”を得た。測定は大気中で行い、DLC 膜表面の 10 μm 角および 20 μm 角の領域を探针 (SI-DF20 (背面 AL コート)) で走査した。得られた 3 次元画像を平滑化処理した後、二乗平均平方根粗さ R_{rms} をパラメータとして算出した。測定、画像処理および粗さ解析は、ISO25178 に準拠して行った。なお、二乗平均平方根粗さ R_{rms} は ISO25178 に定める面粗さ Sq である。また、20 μm 角領域にて測定した R_{rms} 値を代表値とした。

Table 4-1 に示したように、Pre-structured DLC 膜は、同じ条件で成膜したサンプルの比較において、鏡面基材上に成膜した DLC 膜よりも約 10% 高い硬度を示す傾向がある。これは DLC 膜における表面凹凸構造が異なることに起因すると考えられる。

代表的な Pre-structured DLC サンプルにおける表面の AFM 像を Fig. 4-2 に示した。また、鏡面基材上に成膜した DLC 膜についても比較サンプルとして示した。鏡面基材上に成膜した DLC 膜サンプルの表面構造は、小さなマウンド構造に覆われたような表面形態を示して

いる。第2章で示したように、マウンド構造の大きさや形状は、DLC成膜時の成長過程[1]とDLC膜の材質に依存して変化すると考えられる。一方、Pre-structured DLC膜サンプルの表面構造は、粗く大きなうねり構造上に小さなマウンド構造が成長したような特有の複合的な表面形態を示した。Pre-structured DLC膜の表面性状は、大きなうねり構造と小さなマウンド構造が複合化した表面構造と考えられる。Table 4-1に示したように、鏡面研磨した鋼材上に成膜したDLC膜のマイクロ表面粗さは数nmから数十nmと100nm以下であるのに対し、Pre-structured DLC膜は200nm程度を示している。これは、基材のPre-structuring処理におけるマイクロショット圧力が0.05MPaの場合には、粗さ200nm程度以上であるのに対し、マイクロショット圧力が0.03MPaの場合には粗さ150nm程度であることから、Pre-structured DLC膜の表面粗さは基本的にはPre-structuring処理のマイクロショットによっておおきなうねり構造が形成されることによる影響が大きいと考えられる。その後、成膜されたDLC膜の膜質や成長形態の違いに依存して数十nm程度の粗さの差異が現れると考えられる。ただし、DLC膜の膜成長についても、マイクロショット前処理によって同時に生じた基材表面の小さな凹凸構造の影響を受けると考えられる。Fig. 4-2に示したように、Pre-structured DLC膜における個々のマウンド構造は、鏡面研磨した基材上に成膜したDLC膜よりもやや大きなマウンド構造を形成しており、これは上述の膜成長による数十nm程度の粗さ要素分に相当すると考えられる。

Table 4-1 Pre-structured DLC 膜サンプルの成膜条件および物性

	Shot press. [MPa]	Deposition condition (Gas pressure / Bias)	Thickness [μm]	H cont. [at.%]	RMS roughness [nm]	Hardness [GPa]	E-Mod. [GPa]
<i>Pre-structured DLC: CVD-DLC(hydrogenated) coated on pre-structured substrates</i>							
A	0.05	0.5 Pa / high	4.4	26	235	29.9	258
B	0.05	2.3 Pa / high	2.2	32	219	19.9	160
C	0.05	2.3 Pa / low	2.8	36	241	15.4	117
D	0.03	3.3 Pa / low	4.6	37	153	15.8	118
E	0.05	3.3 Pa / low	4.6	37	196	15.8	118
F	0.05	4.9 Pa / low	3.6	43	193	9.1	65
<i>CVD-DLC(hydrogenated) coated on polished substrates</i>							
a	-	extra high-bias	1.0	18	20	25.9	253
b	-	equiv. A	2.6	26	5	27.3	225
c	-	middle of A&B	2.7	29	7	22.1	181
d	-	equiv. B	25	32	15	16.7	137
x	-	near B	3.2	33	8	18.1	143
e	-	middle of B&C	18	34	11	12.6	94
f	-	near C	5.0	35	5	14.9	115
g	-	equiv. C	11	36	11	15	116
h	-	equiv. D, E	25	37	20	11.7	87
j	-	equiv. F	2.8	43	5	7.7	54
<i>PVD-DLC(hydrogen-free) coated on polished substrates</i>							
G-DLC	-	AIP	1	0.5	28	61	582

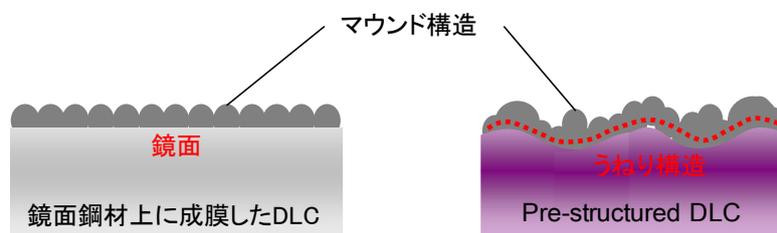
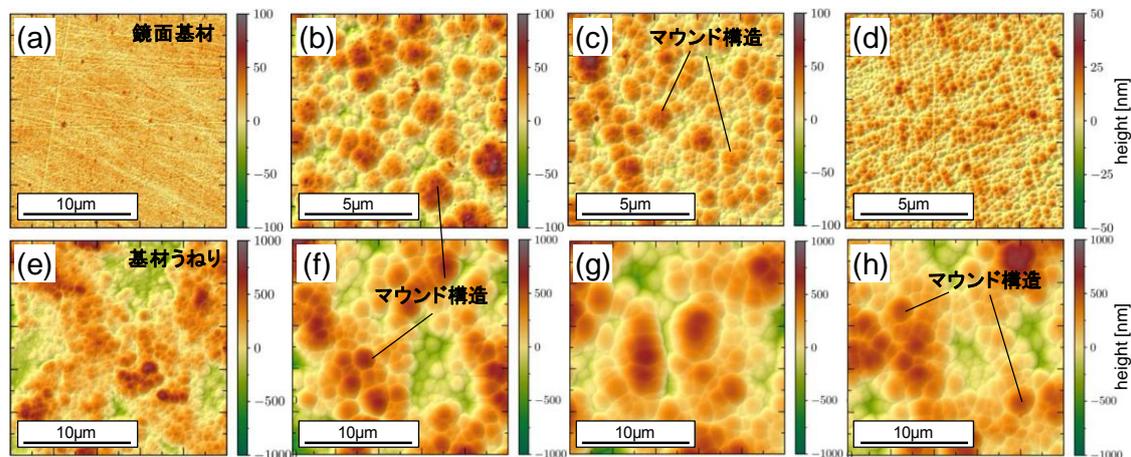


Fig. 4-2 代表的な DLC 膜サンプルにおける表面の AFM 像.

鏡面研磨した鋼材上に成膜した DLC 膜サンプル: (a) 鏡面研磨した基材, (b) Sample-d, (c) Sample-i, (d) Sample-j.

Pre-structured DLC 膜サンプル: (e) Pre-structuring 処理した基材 (ショット圧力 0.05 MPa), (f) Sample-B, (g) Sample-E, (h) Sample-F.

(b)–(f), (c)–(g), および(d)–(h)の組み合わせは, それぞれ同じ成膜条件で“鏡面研磨した基材”–“Pre-structured 基材”上に成膜した DLC 膜サンプルの組み合わせを示す.

4.2.3 Ball-on-Disk 摩擦試験

Pre-structured DLC 膜を成膜した DLC-Disk と Ball 鋼材 (JIS G4805/SUJ2) との摩擦試験を行い, エンジンオイル潤滑環境下における摩擦摩耗特性を検討した. なお, 以下に示す試験方法は, 第 3 章において行った内容と同条件である.

摩擦試験には, Ball-on-Disk 摩擦試験機 (Tribometer-CSEM, CSM Instruments) を用いた. Ball 鋼材の直径は 6 mm とし, DLC-Disk 基材の直径および厚さは, それぞれ 20 mm および 3.0 mm であった. DLC-Disk を回転させて, 摺動直径が 10 mm となる位置に Ball を 5 N の荷重 (初期面圧: 1.1 GPa) で押し付けた. 摺動速度は 100 mm/s とし, 50 min 摩擦試験を実施した. 潤滑油の油温は 40 °C とした.

潤滑油には, MoDTC および ZnDTP 添加剤を含有する低粘度エンジン油 (SAE 0W-20) を用いた. エンジンオイル中の各添加剤成分に対応する元素の濃度は, それぞれ, 亜鉛 (Zn) 900 ppm, リン (P) 800 ppm, カルシウム (Ca) 1900 ppm, モリブデン (Mo) 700 ppm, 硫黄 (S) 0.24 % であった. 動粘度は 40 °C で 35.0 mm²/s, 100 °C で 8.29 mm²/s であり, 粘度指数は 225 であった. さらに, DLC 膜に対する添加剤の効果を検証するため, 摩耗防止剤や摩擦調整剤の添加剤を含有しないベースオイル (NEXBASE3043) を用いて, 代表的な DLC 膜サンプルについて同様に摩擦試験を行った. 光学顕微鏡を用いて, 摩擦試験後の Ball 鋼材および DLC-Disk 表面における摩擦痕を観察した. DLC 膜表面の摩耗量は, 触針式表面粗さ測定器 (株式会社ミツトヨ, SV-C3000CNC) を用いて摩耗痕の幅および深さを測定して評価した.

4.2.4 XPS による摩擦表面の分析

X線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy : XPS) を用いて, Ball 鋼材および DLC-Disk の摩擦表面の分析を行った. なお, 以下に示す試験方法は, 第3章において行った内容と同条件である.

XPS 分析の前に, Disk および Ball の両方を有機溶媒 (アセトンおよびエタノール) によって洗浄し, 不純物や残留油分を除去した. XPS 分析は, Quantera SXM (ULVAC-PHI, Inc.) を用いて行った. X線源には単色化した $AlK\alpha$ 線を用い, X線のスポットサイズは直径 $50\ \mu\text{m}$ に設定した. さらに S および Mo 元素に注目し, S2p および Mo3d におけるピーク波形の分離解析を行った. XPS スペクトルのバックグラウンド除去処理をした後, ピークフィッティングを行った. S2p 光電子ピークは, S2p_{3/2} および S2p_{1/2} のダブルレットピークでフィッティングを行った. S2p_{3/2} ピークにおける sulfide (S^{2-}) の化学シフトは, 約 162 eV の結合エネルギーである. また, S2p 光電子ピークにおけるその他の化学状態の寄与も考慮した. S2p_{3/2} ピークにおける C-S 結合の化学シフトは約 164.5 eV であり, sulfate, sulfonate および sulfone (SO_4^{2-} , $-SO_2O$, $-SO_2-$) は約 168~169 eV である. Mo3d 光電子ピークは, Mo3d_{5/2} および Mo3d_{3/2} のダブルレットピークでフィッティングを行った Mo3d_{5/2} ピークにおける各化学状態の寄与は, それぞれ Mo^{4+} (229 eV), Mo^{5+} (231 eV), Mo^{6+} (232 eV) および Mo^0 (228 eV) である. なお, Mo3d ピークと S2s ピークが重なっているため, Mo3d 光電子ピークの波形分離においては, S2s ピーク (約 226 および 232 eV) についても考慮した.

4.3 実験結果と考察

4.3.1 摩擦試験結果

Fig. 4-3 に、各 Pre-structured DLC 膜サンプルの Ball-on-Disk 摩擦試験における摩擦挙動を示す。はじめに、各サンプルの base-oil 中での摩擦係数は、摩擦係数が 0.11 程度で安定しており、サンプル間に大きな差が見られなかった。一方、MoDTC および ZnDTP 添加剤を含有するエンジンオイル中における各 Pre-structured DLC 膜の摩擦係数は、約 0.04~0.10 の範囲で大きく変化し、その挙動はサンプルによって大きく異なった。Sample-B, C および E は良好な摩擦状態を保持し、低い摩擦係数を示すに至っている。特に Sample-E は、他のサンプルに比べて早い段階で 0.04 程度の低い摩擦係数に到達している。一方、Sample-D および Sample-F は初期なじみ後の領域においても高い摩擦係数を保持し、さらに摩擦係数は徐々に増加して最終的に摩擦係数が 0.07~0.08 の範囲にまで達した。Sample-A は、初期なじみ過程において最も高い摩擦係数を示している。その後、摩擦係数は約 0.06 まで徐々に減少しているが、安定的な低摩擦性を示すには至っていない。

Fig. 4-4 に摩擦試験後の相手鋼材表面における摩耗痕の様子を示す。Sample-A において、相手鋼材表面は他のサンプルと比較して著しく摩耗しているのがわかる。Sample-A は高面粗度かつ高硬度の DLC 膜であり、相手攻撃性が高く、過剰な摩耗を引き起こしたと考えられる。その他のサンプルにおいては、相手鋼材の摩耗痕の大きさ、すなわち摩耗量は DLC 膜の硬度・弾性率の増加に伴って増加する傾向が見られる。しかしながら、これらには鏡面基材上に成膜した DLC 膜の場合とそれほど顕著な差異は見られない。

エンジンオイル中における各 Pre-structured DLC 膜の摩擦係数を Fig. 4-5 に示す。鏡面基材上に成膜した DLC 膜の結果と比較して示した。なお、摩擦係数は摩擦試験における最後の 30 秒間の平均値である。鏡面基材上に成膜した同等材質の DLC 膜との比較において、Pre-structured DLC 膜は、Sample-D を除き、摩擦係数が顕著に低減している。鏡面基材上に成膜した比較サンプルにおいて、Sample-a も 0.04 程度の低い摩擦係数を示している。第 3 章において示したように、この DLC 膜は鏡面基材に成膜した水素化 DLC サンプルの中では高硬度かつ高面粗度を有する DLC 膜である。

さらに、Fig. 4-6 に Pre-structured DLC 膜の摩擦試験後の摺動痕の様子を示す。DLC 膜の材質や物性に依存せず、Pre-structured DLC 膜はいずれも比較できるほどの摩耗は見られず、わずかに摺動痕が確認できる程度であった。一方、第 3 章に示したように、鏡面基材上に成膜した水素化 DLC 膜においては、水素含有量が 25~40 at.% 程度の DLC 膜において摩耗が増加することが確認されている。Pre-structured DLC 膜の摩耗特性は明らかに改善されており、摩耗量は検出できない程度にまで低減している。

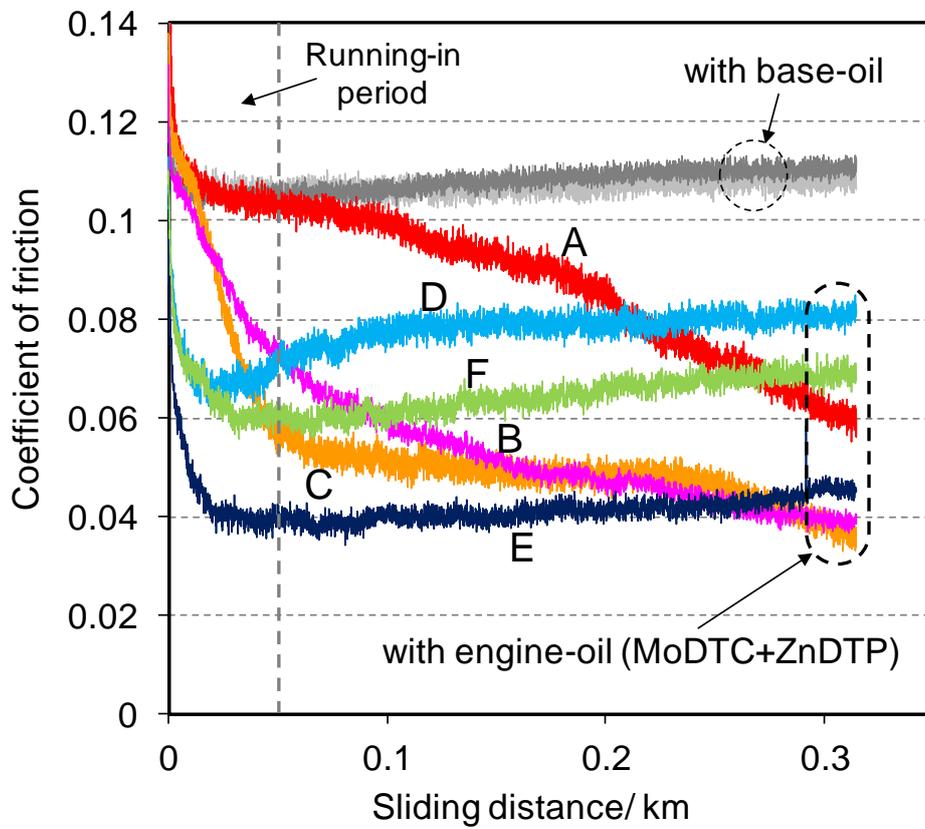


Fig. 4-3 各 pre-structured DLC 膜サンプルの Ball-on-Disk 摩擦試験における摩擦挙動.

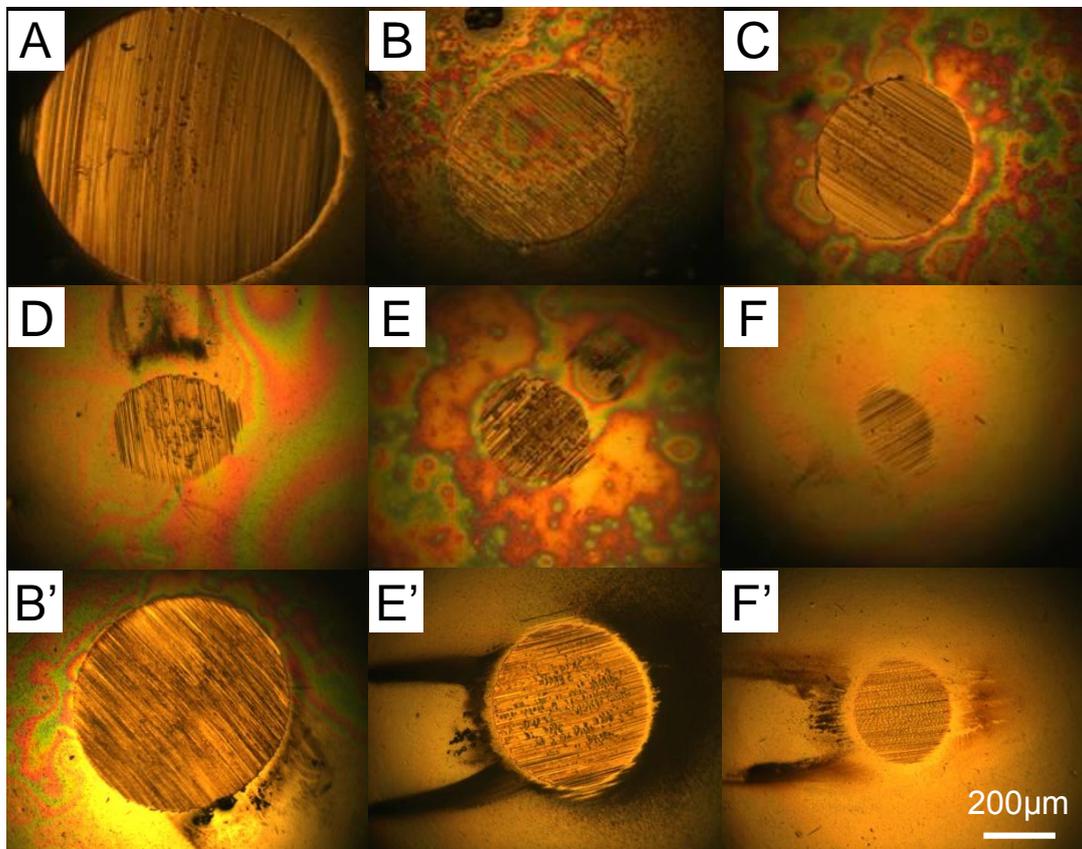


Fig. 4-4 各サンプルの相手 Ball 鋼材上における摩耗痕の様子.
エンジンオイル中における摩擦試験後の Pre-structured DLC 膜
サンプル A-F.

B', E', および F' は, ベースオイル中で摩擦試験したサンプル
B, E, および F をそれぞれ示す.

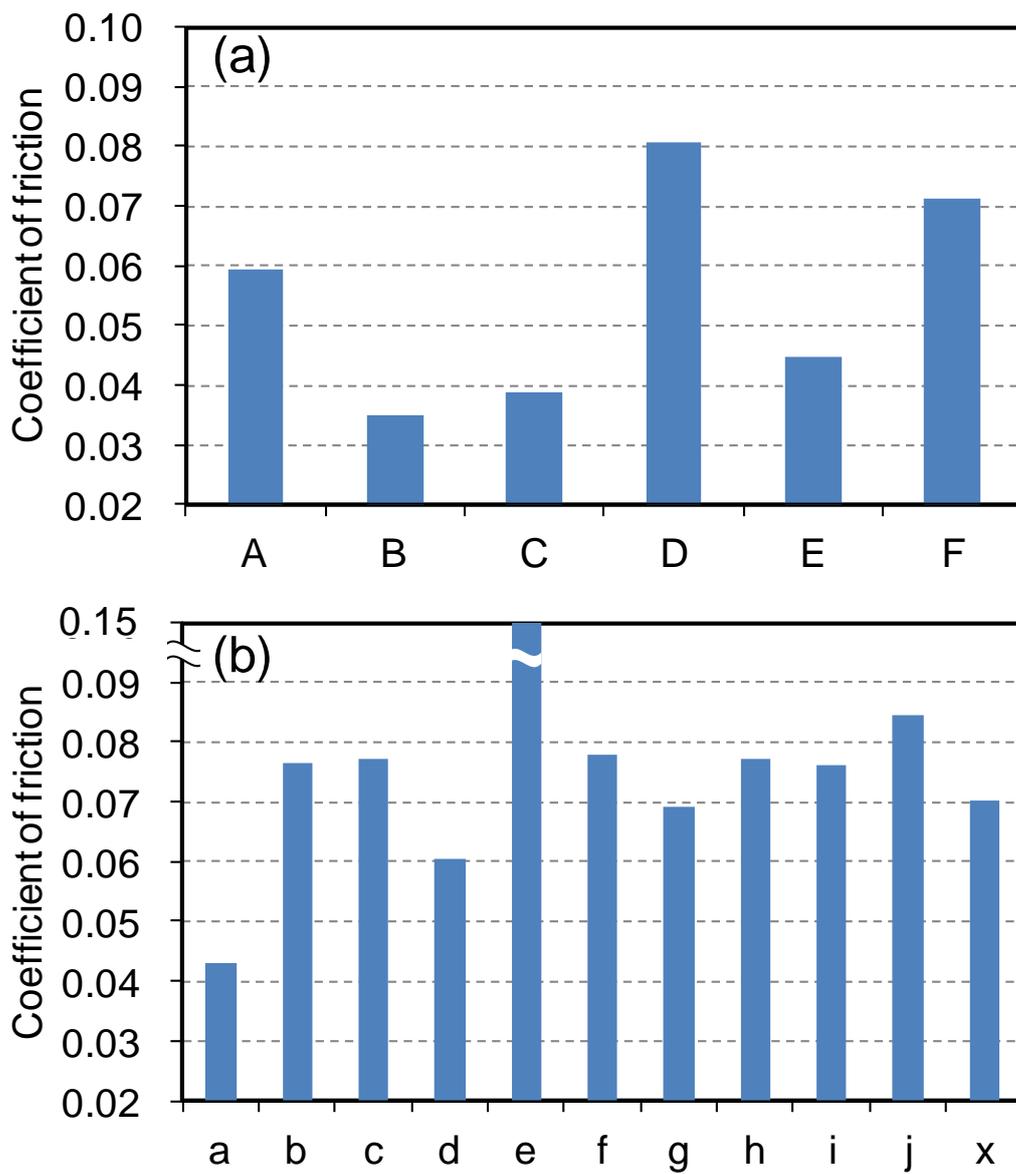


Fig. 4-5 エンジンオイル中における各 Pre-structured DLC 膜 サンプルの摩擦係数.

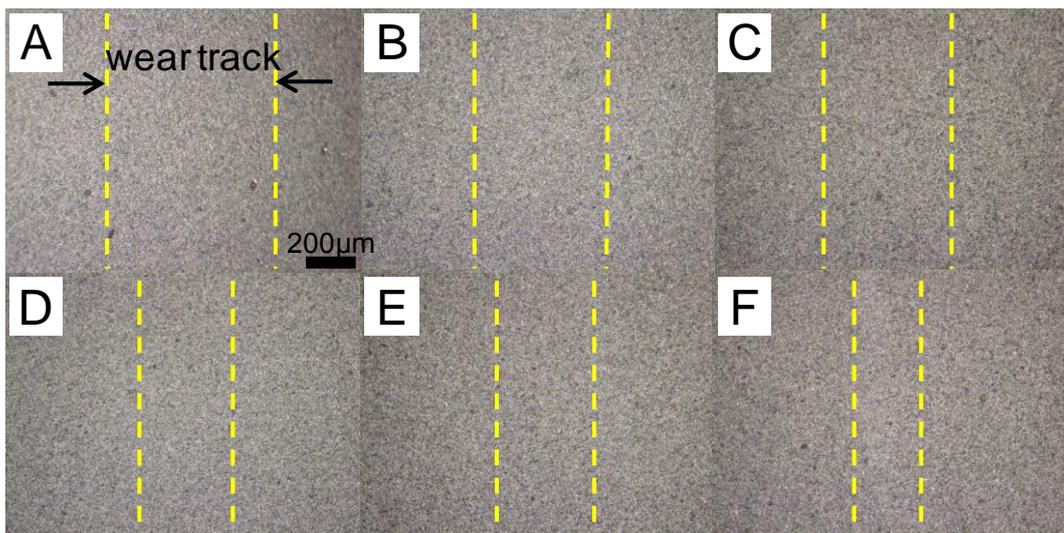


Fig. 4-6 各サンプルの DLC-Disk における摩耗痕の様子: エンジンオイル中における摩擦試験後の Pre-structured DLC 膜サンプル A-F.

4.3.2 XPS による摩擦表面の分析

4.3.2.1 XPS 検出元素

Pre-structured DLC 膜のエンジンオイル中における摩擦試験後の Ball (鋼材) および Disk (DLC) 表面の XPS 分析結果を Table 4-2 および Table 4-3 にそれぞれ示す。なお、鏡面基材上に成膜した DLC 膜の比較サンプルについても同時に示した。Ball 鋼材および Disk (DLC) とともに摩擦表面からは膜成分や潤滑油成分に由来すると考えられる元素が検出された。鏡面基材上に成膜した DLC 膜と同様に、Pre-structured DLC 膜においても ZnDTP および MoDTC 添加剤に由来する元素 P, Zn, S および Mo が検出されている。

前述のように、ZnDTP は分解してポリフォスフェート被膜を形成して摩耗防止剤として機能する[2, 3]。また、酸化防止剤、腐食防止剤としても機能する多機能型添加剤である。Fig. 4-4 に示したように、エンジンオイル中で摩擦試験後の相手 Ball 鋼材における摩耗痕は、DLC 膜の物性に関わらず、いずれもベースオイル中で試験した場合の摩耗痕よりも小さい摩耗量を示している。これは、ZnDTP によって Ball 鋼材表面上に摩耗防止被膜が有効に形成されたことによると考えられる。MoDTC は分解して MoS_2 を形成し、低摩擦化に寄与する摩擦調整剤である。Fig. 4-7 に示すように、Ball 鋼材上における S の検出量は DLC サンプルの違いによって変化し、Mo の検出量と良い相関性を示している。

4.3.2.2 S2p および Mo3d photopeak のピーク分離解析

Table 4-2 に示したように、Ball 鋼材上における S2p photopeak は、鏡面基材上に成膜した DLC 膜サンプルと同様に Pre-structured DLC 膜においても、主に sulfide (S^{2-}) に寄与していることがわかる。Sample-D においては、18%程度の sulfate, sulfonate, sulfone (SO_4^{2-} , $-\text{SO}_2\text{O}^-$, $-\text{SO}_2-$) も比較的多く検出されており、また、これらは Sample-C においてもわずかながら検出されている。Mo3d photopeak におけるピーク分離解析において、 Mo^{4+} , Mo^{5+} , Mo^{6+} および Mo^0 のイオン種がそれぞれ検出されている (Table 4-2)。

第3章で述べた通り、 Mo^{4+} および Mo^{6+} は、それぞれ MoS_2 および MoO_3 の存在を示している。また、 Mo^{5+} は MoDTC 分子の未分解物、あるいは oxysulfide (MoS_xO_y) を示している。 Mo^0 は、金属 Mo あるいは Mo 炭化物 (主には Mo_2C) の存在を示唆していると考えられる。Ball 鋼材表面における Mo3d photopeak のピーク分離により検出された Mo^{4+} の割合は DLC サンプルの違いに依存して変化するが、いずれも Mo^{5+} や Mo^{6+} の割合よりも多い。これは、Mo 酸化物と比較して、Mo 硫化物が多く存在することを強く示唆している。さらに、Pre-structured DLC における Mo^{4+} の割合は、鏡面基材上に成膜した DLC 膜と比較して安定的に多く検出されている。

一方、Table 4-3 に示したように、DLC-Disk 表面上において検出されたピークは非常に弱い。しかしながら、DLC 表面上においても検出元素は有効に存在していると考えられる。現在のエンジンシステムにおいて、潤滑油添加剤のほとんどが鉄系材料と相互作用をするように設計されている。DLC 膜と潤滑油添加材の相互作用については多くの研究報告がなされているが[4]、潤滑油添加剤に由来する摩擦被膜が DLC 膜表面に形成されるかどうかについては、矛盾する異なる結果が示されている[4]。本検討においては、ZnDTP に由来する Zn や P は微量であるものの Pre-structured DLC 膜表面上から検出されている。ZnDTP 由来のトライボフィルムは非鉄材料である DLC 表面上においても形成されることが考えられる。しかしながら、Sample-E および F における DLC 膜表面上においてポリフォスフェートに由来する P 成分は検出されていない。DLC 膜表面上におけるトライボフィルム形成におけるいくつかの矛盾点は、異なる DLC 膜性状に起因する可能性があることを示唆している。また、DLC 膜の材質とマイクロ表面粗さの組み合わせに依存して変化する可能性があると考えられる。

DLC 膜表面における S2p photopeak 分離解析では、Ball 鋼材表面とは異なり、sulfide に加えて sulfate, sulfonate, および sulfone (SO_4^{2-} , $-\text{SO}_2\text{O}^-$, $-\text{SO}_2-$) が顕著に検出されている。また、これらは鏡面基材上に成膜した DLC 膜と比較して、Pre-structured DLC 膜の表面において顕著に多く検出されている。これらのイオン種の帰属を正確に定義することは難しいが、sulfonate は Ca-スルフォネートに由来する可能性がある。また、C-S 化学結合は，thiuram disulfide (チウラムジスルフィド) に由来すると考えられ、すなわち、MoDTC の副生成物あるいは未分解物である。これは Pre-structured DLC 膜表面上からは検出されておらず、鏡面基材上に成膜した比較サンプル Sample-d および G-DLC 膜においてのみ検出されている。

Mo3d photopeak のピーク分離解析において、Pre-structured DLC 膜表面上における Mo^{4+} の検出量は、相手 Ball 鋼材表面よりも少ない。対照的に、 Mo^{5+} および Mo^{6+} の DLC 表面上における検出量は、相手 Ball 鋼材表面よりも顕著に多い。これらの結果から、添加剤に由来するトライボフィルムは DLC 膜表面上においても形成されるが、DLC 膜表面においては、相手 Ball 鋼材表面と比較して硫化反応が減少し、MoDTC 分子の未分解物が増加すると考えられる。同様の成膜条件で成膜した DLC 膜表面の比較において、Pre-structured DLC 膜表面上で検出された S および Mo は、鏡面基材上に成膜した DLC 膜に比べてその検出量は少ない傾向を示している。 Mo^{4+} イオンについても同様の傾向であり、これは Ball 鋼材における傾向と反対の傾向である。これは、Pre-structured DLC 膜においては、鏡面基材上に成膜した DLC 膜よりもさらに相手 Ball 鋼材表面上におけるトライボフィルムの形成が支配的であることを示している。

Fe 成分は、DLC 表面上においては Sample-A を除いて検出されていない。前述のように、Sample-A において相手 Ball 鋼材が顕著に摩耗しており、Sample-A における Fe 成分は、相手鋼材からの移着によるものと考えられる。なお、前述のように、Sample-x は基材が露出

するほど DLC 膜が摩耗したサンプルである。

Ca は、DLC 膜表面上において比較的多く検出されている。Ca は、エンジンオイル中における清浄分散剤である Ca-スルフォネートに由来すると考えられる。DLC 膜表面における Ca の検出量は、その他の添加剤に由来する検出元素よりも多く検出されており、他添加剤由来の成分が 0.1~0.3 at.% 程度であるのに対して Ca は DLC 膜サンプルによっては 1 at.% を超える場合も観察されている。これは本来の Ca-スルフォネート類の煤およびスラッジへの吸着効果と同様に、DLC 膜表面上に吸着しやすいと考えられる。しかしながら、検出量の絶対値としては相手鋼材表面上の Ca 検出量に比べて顕著に小さい値であり、鋼材と比較して DLC 膜に Ca 成分が顕著に多く吸着するわけではなく、清浄分散作用や摩擦特性への影響は少ないと考えられる。

摩擦挙動との関係性の観点から考察すると、比較的低い摩擦係数を示した DLC 膜サンプル (Sample-B, C, E) は、添加剤に由来するトライボフィルムを相手 Ball 鋼材表面に多く形成している傾向がある (Table4-2)。さらに、これらのサンプルは、相手 Ball 鋼材表面上において約 50 at.% 程度の C が検出されていることも注目すべきである。これらの DLC 膜、特に Pre-structured DLC 膜は、相手 Ball 鋼材上に比較的高い割合の C 成分を伴って添加剤由来のトライボフィルムを形成していることは興味深い。一方、高い摩擦係数を示した Sample-D においては、相手 Ball 鋼材表面における添加剤由来の検出元素は非常に少なく、しかしながら 90 at.% の C 成分が検出されており、これはその他のサンプルよりも顕著に多い検出量である。相手 Ball 鋼材表面上で検出される C 成分は、主に DLC 膜からの移着成分であると考えられる。顕著に摩耗した Sample-x においても添加剤由来成分は非常に少ないが、これは異なる理由によるものである。Sample-D において、相手 Ball 鋼材における添加剤由来の組成成分は、DLC 膜表面における組成成分に類似していることは注目すべきである (Table 4-3)。以上のことから、DLC 膜に由来する C 成分が相手鋼材表面に移着することにより、DLC/steel の摩擦接触状態から DLC/DLC の接触状態に至ったものと考えられる。

これらの結果から、DLC 膜のマイクロ表面粗さと DLC 膜材質の組み合わせの違いは、トライボフィルムの組成成分や形成状態に影響を及ぼし、その結果、異なる摩擦摩耗特性を示すと考えられる。MoDTC および ZnDTP 添加剤に由来するトライボフィルムの形成は、炭素移着を伴って相手鋼材表面において支配的である。摩擦化学反応やトライボフィルムの化学組成に依存して DLC 膜の物性、材質や性状が摩擦摩耗挙動にどのような効果を示すかについて、特に相手 Ball 鋼材表面に着目して次に議論する。

Table 4-2 Ball 鋼材表面における XPS 分析結果.

Ball	Detected elements /at. %								S2p, Mo3d/ %							Ratio	
	C	O	P	S	Ca	Fe	Zn	Mo	SO ₄ ²⁻ , -SO ₃ ⁻ , -SO ₂ -	C-S	S ²⁻	Mo ⁴⁺	Mo ⁵⁺	Mo ⁶⁺	Mo ⁰	S ²⁻ /Mo ⁴⁺	Mo ⁴⁺ /Mo ⁶⁺
<i>Pre-structured DLC</i>																	
A	48	26	2.6	9.7	1.9	3.3	1.3	7	0	0	100	69	15	16	0	2.01	4.31
B	56	23	0.5	8.9	0.8	3.8	0.8	6.5	0	0	100	75	8	12	5	1.83	6.25
C	46	27	1.1	12	1.0	4.2	1.2	8.1	2	0	98	75	9	15	9	1.87	5.00
D	90	8.3	0.1	0.2	0.5	0	0.2	0.1	18	0	82	64	15	22	0	2.56	2.91
E	52	23	1.8	9.5	2.2	2.8	1.0	7.7	0	0	100	71	11	13	6	1.74	5.46
F	54	25	2.8	7.2	2.9	1.9	2.1	4.6	0	0	100	72	7	17	5	2.17	4.24
<i>DLC coated on polished substrates</i>																	
a	45	26	2.8	11	2.0	1.4	2.8	8.5	0	0	100	79	9	13	0	1.56	6.08
b	35	39	4.1	4.7	5.9	4.3	3.7	2.1	0	0	100	64	14	15	7	3.50	4.27
c	36	38	2.3	3.8	2.7	12	2.4	2.1	0	0	100	62	14	14	10	2.92	4.43
d	36	31	3.5	10	2.4	5.5	2.5	7.8	0	0	100	61	9	12	17	2.14	5.08
x*	41	40	1.0	15	0.5	0.4	0.3	1.6	0	0	100	33	11	35	20	16.2	0.94
e	30	41	4.5	5.4	5.4	6.7	3.9	3.2	0	0	100	71	2	19	9	2.38	3.74
f	33	41	3.2	4.3	5.4	7.4	3.2	2.5	0	0	100	56	14	17	13	3.07	3.29
g	32	39	3.3	5.3	5.2	5.6	3.7	5.0	0	0	100	58	4	21	17	1.83	2.76
h	36	36	3.4	6.8	5.4	4.4	1.9	5.2	0	0	100	62	14	15	10	2.11	4.13
j	33	41	2.6	5.0	8.0	3.1	2.9	2.3	9	0	91	50	10	31	8	3.96	1.61
DLC	34	37	4.9	6.5	2.5	4.7	4.3	3.3	0	0	100	67	15	18	0	2.94	3.72

* worn out at early running-in period

Table 4-3 DLC-Disk 表面における XPS 分析結果.

Disk	Detected elements /at.%								S2p, Mo3d/ %							Ratio* ²	
	C	O	P	S	Ca	Fe	Zn	Mo	SO ₄ ²⁻ , -SO ₃ ⁻ , -SO ₂ -	C-S	S ²⁻	Mo ⁴⁺	Mo ⁵⁺	Mo ⁶⁺	Mo ⁰	S ²⁻ /Mo ⁴⁺	Mo ⁴⁺ /Mo ⁶⁺
<i>Pre-structured DLC</i>																	
A	86	11	0.1	0.2	0.8	0.8	0.2	<0.1	44	0	56	27	22	51	0	4.2	0.53
B	87	11	0.1	0.1	0.8	0	0.1	<0.1	46	0	54	17	14	69	0	3.2	0.25
C	87	11	0.1	0.2	0.9	0	0.1	<0.1	46	0	54	13	14	74	0	8.3	0.18
D	85	12	0.1	0.2	1.0	0	0.1	0.1	27	0	73	23	15	61	0	6.4	0.38
E	90	8.0	0	0	0.6	0	0.1	<0.1	0	0	0	0	53	47	0	-	-
F	84	13	0	0.2	1.5	0	0.1	0.1	60	0	40	18	22	60	0	4.4	0.30
<i>DLC coated on polished substrates</i>																	
a	80	14	1.0	0.4	1.9	0	0.5	0.3	13	0	87	40	28	32	0	2.9	1.3
b	86	11	0.4	0.6	1.1	0	0.4	0.1	24	0	76	62	11	27	0	7.4	2.3
c	84	12	0.2	0.5	1.9	0	0.2	0.1	33	0	67	34	37	28	0	9.9	1.2
d	81	15	0.3	0.5	1.9	0	0.4	0.2	24	13	62	43	16	39	3	3.6	1.1
x* ¹	53	28	0	0	1.9	8.7	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
e	85	12	0.1	0.3	1.5	0	0.2	<0.1	13	0	87	35	42	24	0	7.5	1.5
f	84	12	0.1	0.3	2.1	0	0.1	<0.1	26	0	74	57	35	8.0	0	3.9	7.1
g	81	15	0.1	0.2	2.8	0	0.1	0.1	29	0	71	47	26	27	0	3.0	1.7
h	82	15	0.1	0.3	2.0	0	0.2	0.1	20	0	80	14	37	49	0	17	0.29
j	84	13	0.2	0.6	0.6	0	0.2	0.1	30	0	70	62	16	22	0	6.8	2.8
DLC	86	8.7	0.4	0.5	1.9	0.3	0	0.1	33	22	45	20	33	47	0	11	0.43

*¹ worn out at early running-in period.

*² calculated by Mo: 0.1 at.% in case of Mo < 0.1.

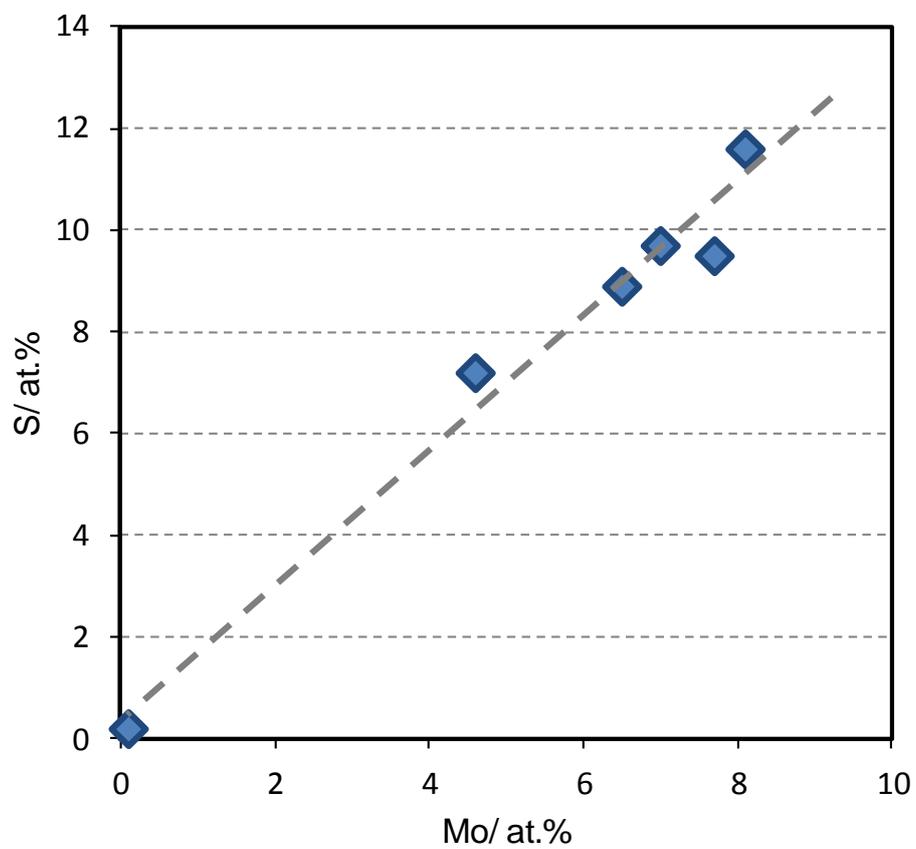


Fig. 4-7 Ball 鋼材上における S の検出量と Mo の検出量の関係性.

4.3.3 Pre-structured DLC 膜の表面粗さに対する S^{2-}/Mo^{4+} 比の変化

Fig. 4-8にBall鋼材における S^{2-}/Mo^{4+} 比の値とDLC膜のマイクロ表面粗さの関係性を示す。 S^{2-}/Mo^{4+} 比はDLC膜の表面粗さの増加に伴って減少し、 S^{2-}/Mo^{4+} 比が約2.0に漸近しているのがわかる。 S^{2-}/Mo^{4+} 比の値が2.0であることは、 MoS_2 の存在を裏付けるものである[5]。しかしながら、水素フリーDLC膜（G-DLC膜）は表面粗さが大きいにも関わらず S^{2-}/Mo^{4+} は大きな値を示し、水素化DLC膜サンプルの傾向からは外れている。なお、顕著な摩耗を示したSample-xについては、 S^{2-}/Mo^{4+} 比の値は16程度で非常に大きな値を示したため、Fig. 4-8には示していない。一方、Pre-structured DLC膜における S^{2-}/Mo^{4+} 比の値は、鏡面基材上に成膜したDLC膜と比較して、全体的に2.0に近い値を示している。Pre-structured DLC膜の表面構造は、摩擦化学反応を促進して MoS_2 を安定的に形成する効果を有すると考えられる。

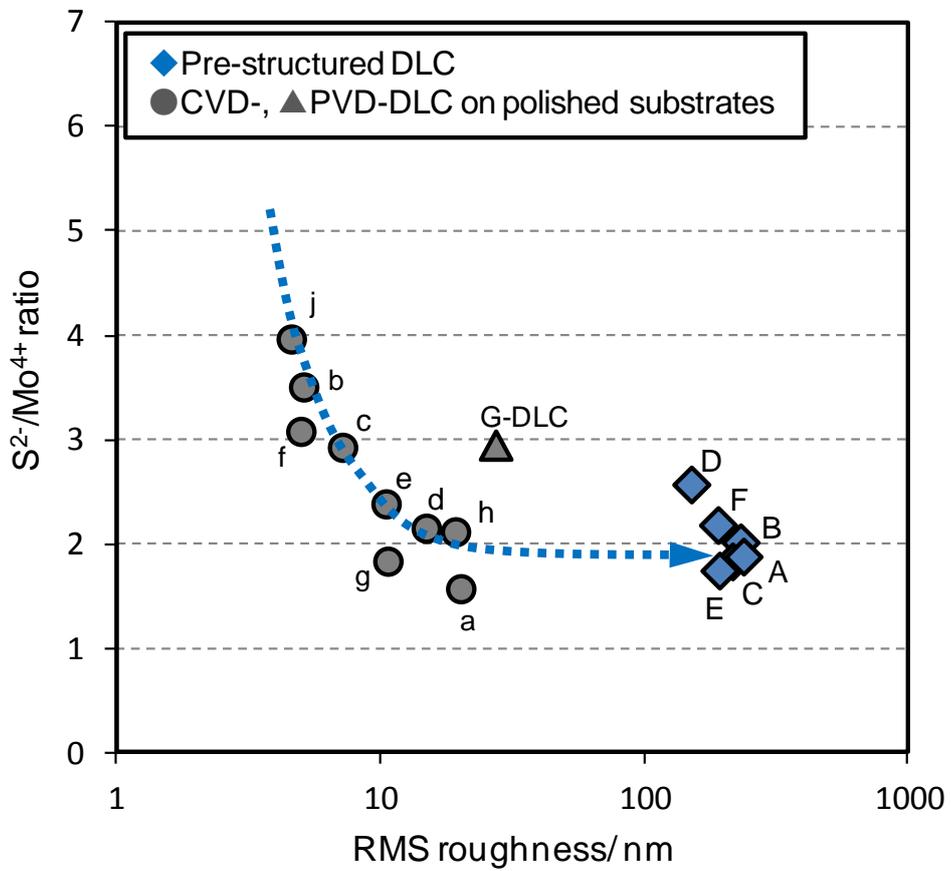


Fig. 4-8 Ball 鋼材における S²⁻/Mo⁴⁺比の値と DLC 膜のミクロ表面粗さの関係性.

4.3.4 摩擦係数と S^{2-}/Mo^{4+} 比および Mo^{4+}/Mo^{6+} 比との関係性

Fig. 4-9 に摩擦係数と Ball 鋼材における S^{2-}/Mo^{4+} 比の関係性を示した。摩擦係数は、 S^{2-}/Mo^{4+} 比の値が減少して 2.0 に近づくのに伴って減少している。しかしながら、Pre-structured DLC 膜において、Sample-D および F の S^{2-}/Mo^{4+} 比は比較的 2.0 に近いにもかかわらず高い摩擦係数を示している。これは、第 3 章で示したように、鏡面基材上に成膜した一部の DLC 膜サンプルも同様にその周辺にプロットされている。Sample-D は、Sample-E と同程度の水素含有量および機械的特性を示す DLC 膜であるが、Sample-D における S^{2-}/Mo^{4+} 比は Sample-E よりも高い値を示している。Sample-D における高い摩擦係数は、相手鋼材上における硫化反応が不十分であることに起因すると考えられ、前述のように、これは相手鋼材表面への過剰な炭素移着によって DLC/DLC 接触状態に移行したためと考えられる。Sample-D は、Pre-structured DLC サンプル中で最も小さな表面粗さを有する。これは、低いショット圧力によって基材をショットピーニング処理していることによる。Pre-structured DLC の特徴は、基材の粗さに起因する大きなうねり部と DLC 膜成長に起因する小さなマウンド部の複合表面構造である。うねりが小さい場合には、広範囲において均一な接触を誘発し、これは過剰な炭素移着を引き起こす可能性がある。Sample-F においては、 S^{2-}/Mo^{4+} 比が 2.0 に近いにもかかわらず、XPS による Ball 鋼材上の S および Mo の検出量は、他のサンプルよりも小さい (Table 4-2)。

さらに、 MoO_3 に対する MoS_2 の存在比についても考察する。Fig. 4-10 に Mo^{4+}/Mo^{6+} 比と摩擦係数の関係性を示す。 Mo^{4+}/Mo^{6+} 比の増加に伴って摩擦係数は減少し、良好な相関性を示している。また、鏡面基材上に成膜した DLC 膜サンプルと同様の傾向ライン上に示されている。このことから、Pre-structured DLC 膜においても、化学状態としての S^{2-}/Mo^{4+} 比のみならず、トライボフィルム中における化合物の Mo 硫化物の量的な要素もまた、摩擦挙動との関係性において非常に重要であると考えられる。

一方、Pre-structured DLC 膜における DLC 表面上の S^{2-}/Mo^{4+} 比においては関係性を明確に見出すことができなかった (Table 4-3)。同様に、DLC 膜表面における Mo^{4+}/Mo^{6+} 比においても DLC 膜の違いによる変化傾向が小さく、摩擦係数との明確な関係性を見出すのは難しかった。特に、Pre-structured DLC 膜の表面における Mo^{4+}/Mo^{6+} 比は、鏡面基材上に成膜した DLC 膜と比較してかなり小さな値を示す傾向がある。このことから、相手鋼材表面上における MoS_2 の積極的な形成が低摩擦特性の発現に強く影響すると考えられる。特に Pre-structured DLC 膜においては、鏡面基材上に成膜した DLC 膜に比べてその傾向が強く、表面 Pre-structuring 処理に起因する摩擦接触形態の違いによる効果であることが示唆される。

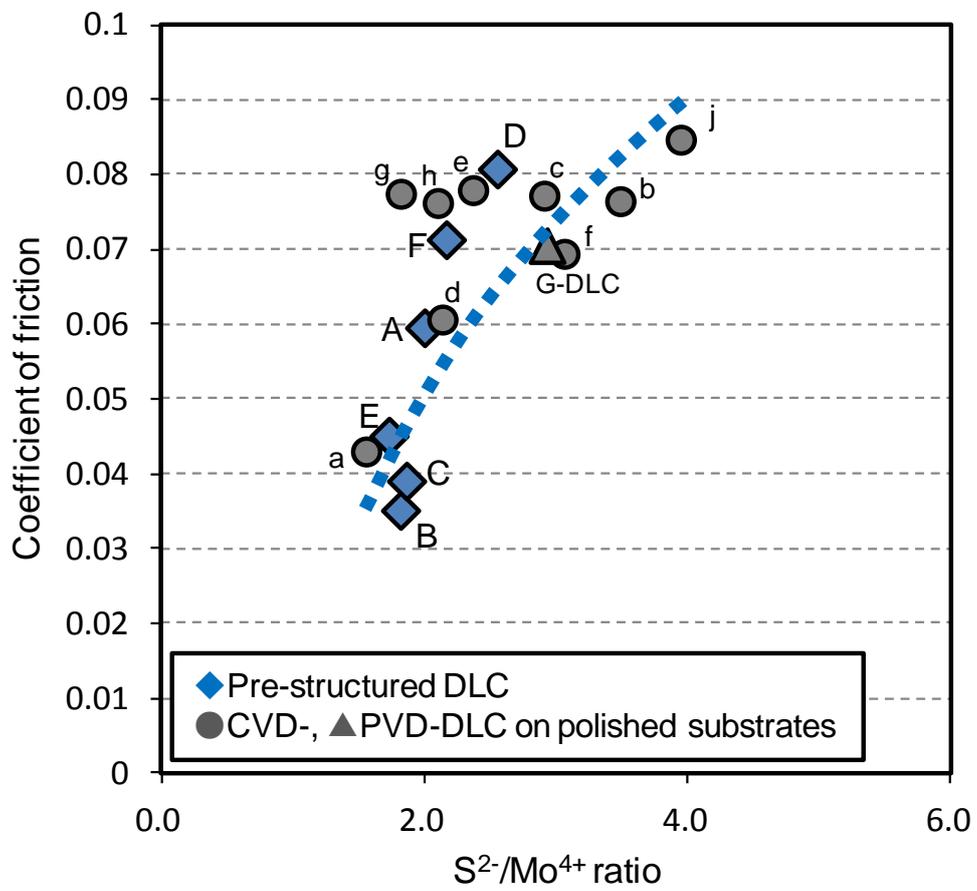


Fig. 4-9 Ball 鋼材における S^{2-}/Mo^{4+} 比と摩擦係数の関係性.

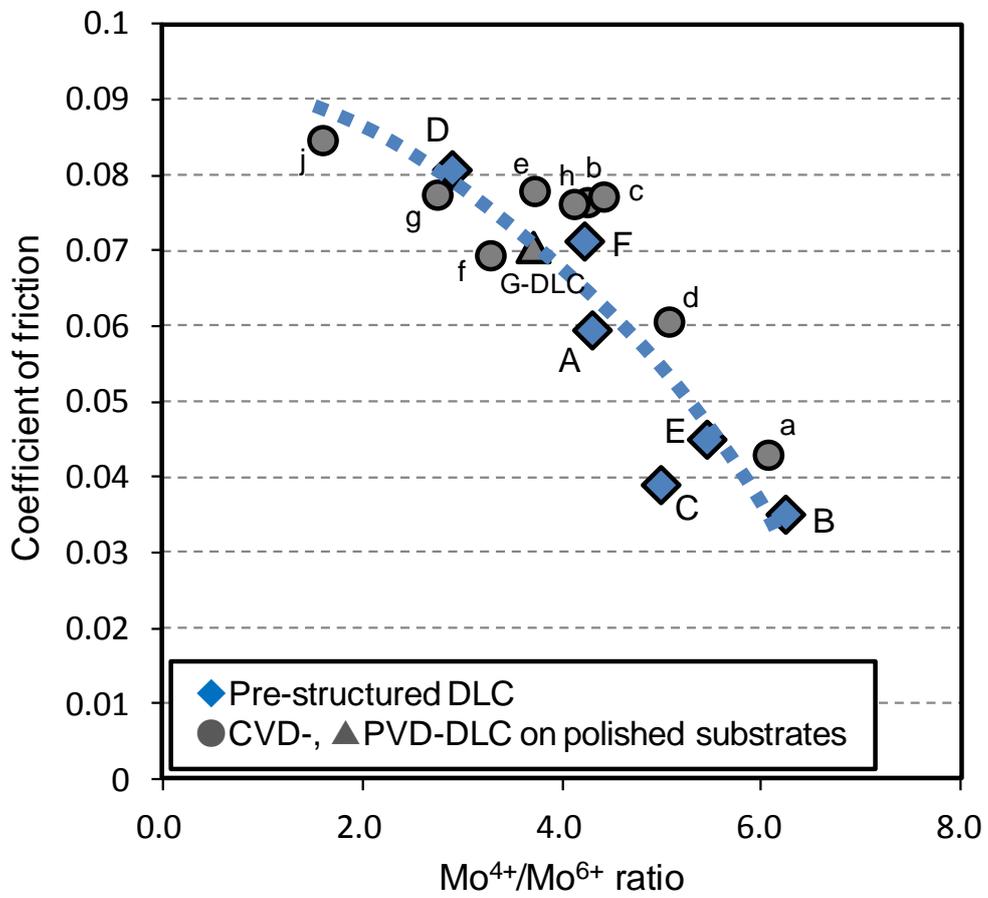


Fig. 4-10 Ball 鋼材における Mo⁴⁺/Mo⁶⁺ 比と摩擦係数の関係性.

4.3.5 DLC 膜の水素含有量と $\text{MoS}_2/\text{MoO}_3$ 割合との関係性

Fig. 4-11 に XPS における Ball 鋼材上の $\text{Mo}^{4+}/\text{Mo}^{6+}$ 比と DLC 膜の水素含有量との関係性を示す。鏡面基材上に成膜した DLC 膜と同様に、Pre-structured DLC 膜においても水素含有量の増加に伴って $\text{Mo}^{4+}/\text{Mo}^{6+}$ 、すなわち Mo 硫化物の Mo 酸化物に対する割合は減少した。同程度の水素含有量において比較すると、Pre-structured DLC における $\text{Mo}^{4+}/\text{Mo}^{6+}$ 比は、鏡面基材上に成膜した DLC 膜よりも高い値を示している。Pre-structured DLC 膜サンプルにおいて、Sample-B, C, および E は、 $\text{Mo}^{4+}/\text{Mo}^{6+}$ 比の高い値を示し、また、これらのサンプルは、約 0.04 程度の低い摩擦係数を示したサンプルである。

一方、水素含有量が多く低硬度の DLC 膜である Sample-F における $\text{Mo}^{4+}/\text{Mo}^{6+}$ 比は Sample-E よりも低い値を示している。Sample-E と F の表面粗さは同程度である。以上の結果により、表面粗さが粗く高硬度の DLC 膜において $\text{MoS}_2/\text{MoO}_3$ 比が増加する傾向があることがわかる。MoS₂ の形成は、MoO₃ に比べて摩擦接触における高いエネルギーを必要とすると考えられる。Pre-structured DLC 膜の表面構造は、MoS₂ の形成を効果的に促進することが可能であり $\text{Mo}^{4+}/\text{Mo}^{6+}$ 比が増加する効果があると考えられる。

Fig. 4-11 に示すように、Pre-structured DLC 膜における $\text{Mo}^{4+}/\text{Mo}^{6+}$ 比と DLC 膜の水素含有量の相関性は、鏡面基材上に成膜した DLC 膜における関係性から新たな“傾向ライン”にシフトしている。しかしながら、Sample-A は高硬度かつ表面粗度が大きく、MoS₂ の形成を促進して低摩擦を示すことが期待されるにもかかわらず、Sample-A の $\text{Mo}^{4+}/\text{Mo}^{6+}$ 比は、Sample-B, C, E よりも低い値を示している。摩擦試験結果から Sample-A は相手 Ball 鋼材の過剰な摩耗を引き起こしており、この DLC サンプルは相手攻撃性が高く、相手鋼材表面への MoS₂ 形成を阻害していると考えられる。なお、この DLC 膜の摩擦表面からは XPS 分析において 0.8 at.% の Fe 成分が検出されている (Table 4-3)。ゆえに、この Sample-A は相手 Ball 鋼材上にトライボフィルムを形成することはできるものの即時にトライボフィルムを引きはがしてしまうものと考えられる。このような繰り返しにより、Fig. 4-3 に示すように摩擦係数の低下が遅く、徐々に低下する挙動を示すと考えられる。

同様に Sample-D は、 $\text{Mo}^{4+}/\text{Mo}^{6+}$ 比において低い値を示す。しかしながら、これは前述のように Ball 鋼材への過剰な炭素移着によるものである。原因は異なるけれども、Sample-A および D とともに安定的なトライボフィルムの形成が阻害され、鏡面基材上に成膜した DLC 膜のトレンドライン上に留まっている。前述のように、水素フリーDLC (G-DLC 膜) は炭素 sp^3 結合性が高くかつ PVD 法による成膜プロセスに起因して、極端に高硬度かつ高面粗度であり Sample-A と同様の挙動を示す。顕著に摩耗した Sample-x もまた安定した MoS₂ 形成を示していない。対照的に、比較的粗い表面粗度を有する Sample-d および Sample-h は、Pre-structured DLC 膜の傾向ラインにむしろ接近してプロットされている。

厳密に言えば、“トレンドライン”は、規格化された接触形態と接触モデルによって定量化される表面性状によって定義されるべきであるが、本検討において Pre-structured 基材と

鏡面基材とに成膜した DLC 膜の比較においてその傾向の違いを明確に見出すことができる。本質的には、トライボフィルムの成分組成は、摩擦化学反応を通じて主に DLC 膜の水素含有量、硬度、あるいは表面粗度に依存して引き起こされる熱エネルギーや接触圧によって支配されると考えられる。

以上のことから、表面 Pre-structuring の効果により、 MoS_2 形成を促進し、 $\text{Mo}^{4+}/\text{Mo}^{6+}$ 割合が増加して鏡面基材に成膜した DLC 膜の傾向ラインからシフトすると考えられる。しかしながら、DLC 膜物性との組み合わせにより、過度な相手攻撃や接触状態に依存した反応不足である場合には、Pre-structuring の効果を発揮できず、鏡面基材の場合と同様の傾向ライン上に再び戻ると考えられる。

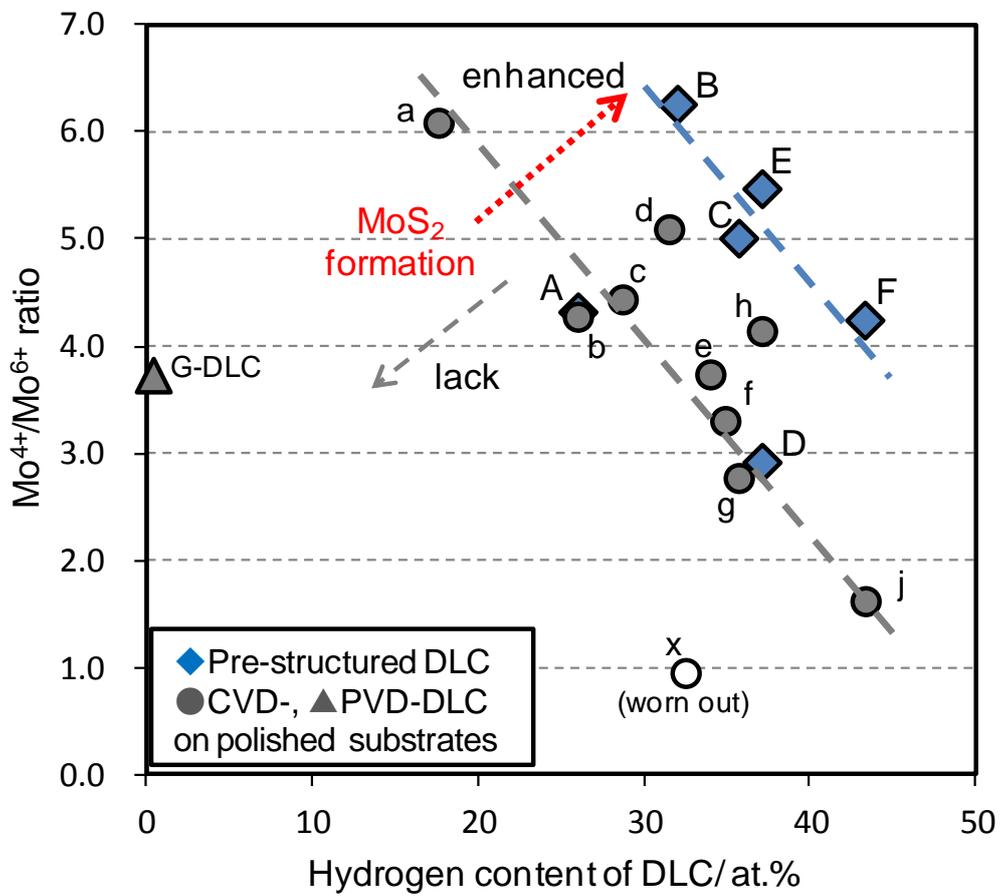


Fig. 4-11 Ball 鋼材における Mo⁴⁺/Mo⁶⁺比と DLC 膜の水素含有量との関係性.

4.3.6 Pre-structured DLC 膜の摩耗と Mo^0 との関係性

XPS 分析における Mo^0 は、前述のように金属 Mo あるいは Mo 炭化物の存在を示唆している。Fig. 4-12 に Pre-structured DLC 膜の水素含有量に対する Ball 鋼材表面における Mo^0 の変化を示す。比較のため、鏡面基材上に成膜した DLC 膜についても同時に示した。また、Pre-structured DLC 膜の DLC 膜表面においては、 Mo^0 は全く検出されていない。Fig. 4-12 に示したように、鏡面基材上に成膜した DLC 膜における Mo^0 の割合は、DLC 膜の水素含有量が 25~40 at.% の範囲で顕著に増加する。一方で、特に水素フリー-DLC 膜 (G-DLC 膜) の表面において、 Mo^0 は検出されていない。

第 3 章で述べたように、 MoO_3 や MoO_2 などの Mo 酸化物が DLC 膜成分に由来する H や C と共存する摩擦環境下では、Mo 酸化物の還元反応が進行して Mo や Mo_2C を生成すると考えられる。同時に、このような化学反応は、水素の脱離や炭素結合の不安定化を伴って、DLC 膜のさらに脆弱な炭素構造への構造変換を促進し、水素化 DLC 膜の摩耗を顕著に増加させる可能性があることを示唆している。第 3 章で示したように、鏡面基材上に成膜した水素化 DLC 膜は、MoDTC と ZnDTP を含有するエンジンオイル中において、水素含有量が 25~40 at.% の範囲で高い摩耗量を示している。また、表面粗さの小さい DLC 膜サンプル (Sample-b, c, f, x) は特に顕著な摩耗を示した。

対照的に、Fig. 4-12 に示すように Pre-structured DLC 膜における Mo^0 の検出量は、鏡面基材上に成膜した DLC 膜よりも全体的に小さな値を示している。前述のように、Pre-structured DLC における摩耗量は、Sample-E や F のように 37 at.% 以上の多量の水素を含有する DLC 膜でさえも、検出できない程度まで改善している。さらには、第 3 章で述べたように、鏡面基材上に成膜した DLC 膜において表面粗さが比較的大きなサンプルは顕著な摩耗の増加に至っておらず、同様の効果であると考えられる。基材表面における Pre-structuring 処理は、接触メカニクスの観点で DLC 膜の摩擦摩耗特性に明確な効果を示していると考えられる。

これらの効果の重要な要素の 1 つは、局所的に接触して積極的にトライボフィルムを形成している点である。もう 1 つの要因は、表面の幾何学的凹凸形状と高さ分布において、表面の適切な分離であると考えられる。表面があまりにも滑らかで十分に分離していない場合、DLC 膜の構造変換を伴った局所的な接触領域の増加を引き起こし、これは水素化 DLC 膜の摩耗の増加を示唆している。いずれの場合も、DLC 膜と MoDTC の相互作用は非常に敏感であるものの、表面 Pre-structuring によって Mo^0 の検出量は安定して減少している。摩擦化学反応は、炭素構造変換と炭素移着を伴った Mo 硫化物の形成と Mo 酸化物の還元反応という点で DLC 膜の摩耗にも関連していることを示唆している。すなわち、表面 Pre-structuring 処理によってトライボフィルム中の MoS_2 形成を促進するだけでなく、その硫化反応の促進によって Mo 酸化物と DLC 膜の相互作用が減少したと考えられる。また、MoDTC 存在下における DLC 膜の摩耗増加は、DLC 膜との化学反応だけではなく、炭素構

造変換と炭素移着も深く関係していると考えられ、Pre-structured DLC 膜特有の接触状態が、摩擦化学反応を制御するのみならず、広範囲での DLC 膜の炭素構造変換や構造脆弱化を抑制したことも DLC 膜の摩耗抑制に貢献していると考えられる。

以上のことから、マイクロ表面構造の制御によって MoS_2 の効果的な形成を促進して低摩擦特性を得られるだけでなく、MoDTC 存在下において水素化 DLC 膜の顕著な摩耗を抑制できる可能性が示された。

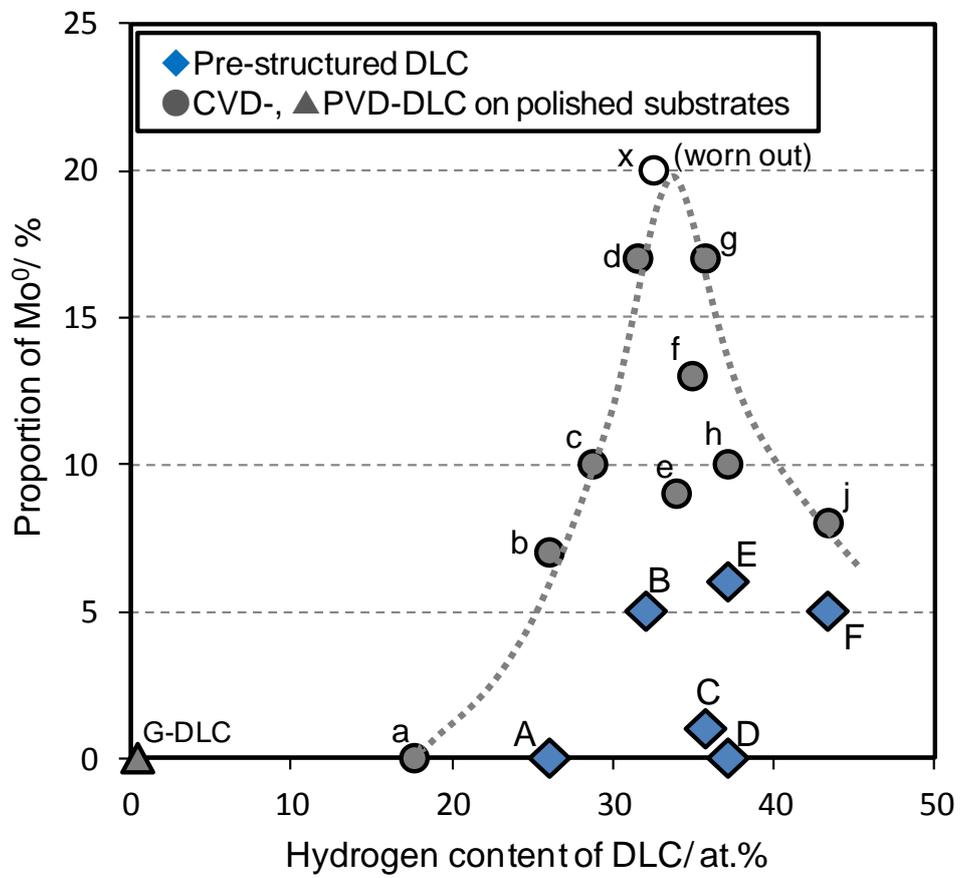


Fig. 4-12 Pre-structured DLC 膜の水素含有量に対する Ball 鋼材表面における Mo⁰ の変化.

4.4 結言

Pre-structuring 処理により DLC 膜の表面構造を積極的制御し，エンジン潤滑油中における摩擦摩耗特性や摩擦化学反応に与える影響を検討した結果，以下の結論を得た．

1. DLC 膜の表面構造の Pre-structuring により相手鋼材上への MoS_2 形成を著しく促進して低摩擦化と耐摩耗性向上に寄与する．
2. 一方，水素量 40 at.%程度以上の軟質な DLC 膜との組み合わせでは鏡面基材上に成膜した DLC と同様にトライボフィルム形成反応が十分に促進されず，Pre-structuring による効果は小さい．
3. 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ず，これは，鏡面基材上に成膜した非常に高硬度である ta-C 膜における現象と一致する．

これまでに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，Pre-structured DLC 膜による表面凹凸構造の制御により DLC 膜のエンジン潤滑油中における低摩擦化と耐摩耗性を両立可能であると結論付けた．

参考文献

- [1] T. Karabacak, “Thin-film growth dynamics with shadowing and re-emission effects”, *Journal of Nanophotonics*, Vol. 5, 2011, 052501-4.
- [2] M. Muraki, M. Aoyagi and K. Sakaguchi, “Friction and wear characteristics of MoDTC with ZnDTP in synthetic base fluids”, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers Series C*, 68 (673), 2002-09-25, 2743–2748 (in Japanese).
- [3] R. Heuberger, A. Rossi and N.D. Spencer, “XPS study of the influence of temperature on ZnDTP tribofilm composition”, *Tribology Letters*, 25 (3), 2007, 185–196.
- [4] B. Vengudusamy, J.H. Green, G.D. Lamb and H.A. Spikes, “Tribological properties of tribofilms formed from ZDDP in DLC/DLC and DLC/steel contacts”, *Tribology International*, 44, 2011, 165–174.
- [5] M.I. de Barros'Bouchet, J.M. Martin, T. Le Mogne and B. Vacher, “Boundary lubrication mechanisms of carbon coatings by MoDTC and ZDDP additives”, *Tribology International*, 38, 2005, 257–264.

第5章 Si含有水素化DLC膜による炭素構造制御の効果

5.1 緒言

第4章では、第3章で見出された重要要素の一つであるDLC膜の表面構造の観点から、適切な粗い表面形態は、トライボフィルム中の MoS_2 形成を効果的に促進し、水素化DLC膜の安定した低摩擦化のみならず、摩耗抑制にも効果的であることを示した。しかしながら、 MoDTC 添加剤の分解により生成して水素化DLC膜の脆弱化を引き起こす MoO_3 の還元反応は、必ずしも水素化DLC膜の摩耗量と一対一に対応するわけではなく[1]、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効果は十分に明らかにされていない。

本章では、DLC膜の炭素結合構造の本質的な観点から、摩擦化学反応と水素化DLC膜の摩擦摩耗挙動との関係性を解析し、炭素結合構造の影響について検討する。水素フリーDLC膜は、その高硬度・高弾性のために、優れた機械的特性を示す。特に、テトラヘドラルアモルファスカーボン (ta-C) は、“ダイヤモンド状”非晶質炭素であり、炭素 sp^3 結合の含有量が最も高い。 MoDTC 含有油中における加速的な摩耗を抑制するためには、DLC膜中に高い割合で sp^3 結合を有する構造が期待される。しかしながら、低摩擦性を実現するためには、添加剤由来のトライボフィルムを効果的に形成することも必要である。したがって、 MoDTC を含むエンジン油において、低摩擦性と耐摩耗性とを両立させるためには、顕著に多くの sp^3 結合構造を水素化DLC膜に誘導することが必要である。炭素構造にSiを導入することにより、 sp^3 炭素クラスターの形成が促進されることが報告されている[2]。SiのDLC膜への導入については多くの研究が報告されているが、Siによって誘導されたta-Cと同程度の sp^3 結合性を有する炭素膜の MoDTC 含有油中における摩擦摩耗特性に関しては明らかになっていない[3-5]。

そこで本章では、水素化DLC膜中に sp^3 結合性の高いテトラヘドラル構造を誘導するために、PACVD法を用いてテトラメチルシラン(TMS)のみに由来するSi含有DLC膜(TMS膜)を作製した。 MoDTC および ZnDTP 添加物を含有するエンジン潤滑油環境下におけるTMS膜の摩擦摩耗挙動について、水素化DLC膜および水素フリーDLC膜と比較して検討し、摩擦表面の分析によって添加剤に由来するトライボフィルムの化学組成を解析する。さらに、DLC膜の炭素結合構造に依存する摩耗挙動の明確な差異を見出すために、DLC膜に対する熱負荷の厳しい環境下でさらなる摩擦試験を行い、摩擦化学反応と炭素構造変換の観点から、 MoDTC 含有油中におけるTMS膜の摩擦摩耗挙動における有効性について考察する。

5.2 実験方法

5.2.1 TMS 膜の成膜

テトラメチルシランに由来する Si 含有水素化 DLC 膜 (TMS 膜) を作製した。前駆体にはテトラメチルシラン (TMS) のみを用い、PACVD(Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition)法により鏡面研磨した鋼材基材 (JIS G 4805 / SUJ2) 上に成膜した。TMS 膜の成膜には高バイアス製法 (Device-B : ㈱オンワード技研製 YH-100) の成膜装置を用い、基板に高バイアス電圧 (-2000 V) を印加して行った。前駆体ガス圧 (0.1 Pa または 0.4 Pa) の成膜条件を変化させて、機械的特性および表面粗さの 2 つの異なる TMS 膜サンプルを作製した。

また、比較としてテトラメチルシラン (TMS) とトルエン (C_7H_8) の混合ガス (TMS/ C_7H_8 =1:1) を前駆体としたサンプルについても作製した。高密度プラズマ製法 (Device-A : Fraunhofer IWM, Freiburg, Germany) の成膜装置を用いて、ガス圧 3.4 Pa, 基板バイアス-520 V の条件で成膜を行った。さらに、第 2 章で示した Sample-a (C_2H_2 膜), Sample-f (C_7H_8 膜), G-DLC 膜, H-DLC 膜および ta-C 膜についても比較サンプルとして用いた。

本検討において、DLC 膜サンプルの膜厚は、基本的には約 1~4 μm 程度の範囲で調製して成膜した。なお、いずれのサンプルにおいても、成膜に用いた鋼材基材は成膜前に有機溶媒 (アセトン, およびメタノール/エタノール混合アルコール液) を用いて脱脂洗浄して不純物を除去した。さらに、DLC 成膜プロセスにおける予備工程において Ar プラズマを用いて基材表面のエッチング洗浄 (Ar ボンバード処理) を行った。また、DLC 成膜後の表面は研磨や仕上げ加工などの後処理は行わず、成膜処理したままの状態とした。

5.2.2 TMS 膜の物性評価

TMS 膜の水素含有量，機械的特性（硬度・弾性率）およびマイクロ表面性状を，それぞれ RBS/HFS 法，ナノインデンテーション法および AFM を用いて評価した．なお，以下に示す評価方法および測定条件は，第 2 章で示した実験方法に準じた．

DLC 膜における水素含有量およびその他の元素組成は，RBS/HFS 法（Rutherford Backscattering Spectrometry/Hydrogen Forward scattering Spectrometry）により測定した．測定には Pelletron 3SDH (National Electrostatics Corporation 製) を用いた．He イオンビーム (He^{++} ; 入射ビーム径 2 mm) を DLC 膜サンプルに照射した．入射角を 75 °，入射エネルギーを 2.3MeV として測定し，エネルギー分解能は 19 keV である．試料電流は 30 nA，照射量は 0.1~50 μC の範囲になるように調整した．チャンバーは排気して 6.7×10^{-5} Pa の真空度とした．

ナノインデンテーション装置 (MTS 社製 Nano Indenter XP) を用いて DLC 膜表面に微小圧子 (Berkovich 型) を圧入し，圧子押し込みによる荷重-変位曲線から膜厚の 10 % の深さにおける膜のナノインデンテーション硬度 (HIT) および弾性率 (E-Mod) を算出した．測定は，ISO14577 に準拠して行い，硬度およびヤング率の深さプロファイルを得た．最大押し込み深さは 1000 nm とし，各仕様につき 9 点を測定して平均した．

走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope : SPM) を用いて DLC 膜サンプルのマイクロ表面凹凸性状を測定し，画像解析によって表面粗さのパラメータを算出した．マイクロ表面性状の測定には Nanoman V (Veeco 社製)，あるいは E-sweep・Nano Navi station (エスアイアイ (SII)・ナノテクノロジーズ(株)製) を用い，AFM (atomic force microscopy) モードまたは DFM (dynamic force microscopy) モードで測定を行い，“AFM 像”を得た．測定は大気中で行い，DLC 膜表面の 10 μm 角および 20 μm 角の領域を探針 (SI-DF20 (背面 AL コート)) で走査した．得られた 3 次元画像を平滑化処理した後，二乗平均平方根粗さ R_{rms} をパラメータとして算出した．測定，画像処理および粗さ解析は，ISO25178 に準拠して行った．なお，二乗平均平方根粗さ R_{rms} は ISO25178 に定める面粗さ Sq である．また，20 μm 角領域にて測定した R_{rms} 値を代表値とした．

5.2.3 炭素構造解析

5.2.3.1 ラマン分光分析

ラマン分光分析により，作製したサンプルの炭素構造を評価した．なお，以下に示す試験方法は，第2章において行った内容と同条件である．HORIBA JOBIN-YVON 社製顕微レーザーラマン分光装置 LabRAM ARAMIS を用い，波長 532 nm (Nd:YAG, 緑色) レーザーを DLC 膜表面に照射して散乱光を $850\sim 1900\text{ cm}^{-1}$ の範囲で測定した．

得られたプロファイルのベースライン補正およびノイズ除去処理をした後，Voigt 関数 (Gaussian-Lorentzian) を用いて G-peak ($1500\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 付近) および D-peak (1350 cm^{-1} 付近) の 2 波数でピーク分離してカーブフィッティングを行った．分離した G-peak および D-peak から G-peak 位置, G-peak の半値幅 (full width at half maximum, FWHM (G): G-width) およびピーク高さ比 (I(D)/I(G)) をラマンパラメータとして算出した．

5.2.3.2 NEXAFS

炭素構造の詳細をさらに検討するため，吸収端近傍X線吸収微細構造 (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure : NEXAFS) の分析を行った．NEXAFS分析は，SAGA-LS (佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター : SAGA Light Source) のビームラインBL-12を用いて行った．試料電流測定による全電子収量 (TEY : Total Electron Yield) 法により，炭素K吸収端 (C K-edge) のエネルギー範囲 ($270\sim 350\text{ eV}$) を測定してスペクトルを得た．X線の入射角は試料面に対して 90° (直入射)，スリットサイズは入射・出射ともに $10\text{ }\mu\text{m}$ とした．

X線エネルギー軸の較正は，高配向熱分解黒鉛 (Highly Oriented Pyrolytic Graphite : HOPG) を標準試料として用い， π^* ピーク位置を 285 eV として行った．バックグラウンドレベルは吸収端の pre-edge 領域について測定し，スペクトル強度の規格化は各スペクトルにおける post-edge 領域で行った．ビームラインにおけるエネルギー分解能は， 400 eV における $E/\Delta E$ の値が約 2500 であることから，CK-edge 領域 (280 eV 付近) におけるエネルギー分解能は 0.1 eV 程度であり，十分な信号強度が得られるように設定した．

5.2.4 Ball-on-Disk 摩擦試験

TMS 膜を成膜した DLC-Disk と Ball 鋼材 (JIS G4805/SUJ2) との摩擦試験を行い、エンジンオイル潤滑環境下における摩擦摩耗特性を検討した。なお、以下に示す試験方法は、第 3 章および第 4 章において行った内容と同条件である。摩擦試験には、Ball-on-Disk 摩擦試験機 (Tribometer-CSEM, CSM Instruments) を用いた。Ball 鋼材の直径は 6 mm とし、DLC-Disk 基材の直径および厚さは、それぞれ 20 mm および 3.0 mm であった。DLC-Disk を回転させて、摺動直径が 10 mm となる位置に Ball を 5 N の荷重 (初期面圧: 1.1 GPa) で押し付けた。摺動速度は 100 mm/s とし、50 min 摩擦試験を実施した。潤滑油の油温は 40 °C とした。

潤滑油には、MoDTC および ZnDTP 添加剤を含有する低粘度エンジン油 (SAE 0W-20) を用いた。エンジンオイル中の各添加剤成分に対応する元素の濃度は、それぞれ、亜鉛 (Zn) 900 ppm, リン (P) 800 ppm, カルシウム (Ca) 1900 ppm, モリブデン (Mo) 700 ppm, 硫黄 (S) 0.24 % であった。動粘度は 40 °C で 35.0 mm²/s, 100 °C で 8.29 mm²/s であり、粘度指数は 225 であった。

さらに、DLC 膜に対する添加剤の効果を検証するため、摩耗防止剤や摩擦調整剤の添加剤を含有しないベースオイル (NEXBASE3043) を用いて、代表的な DLC 膜サンプルについて同様に摩擦試験を行った。

光学顕微鏡を用いて、摩擦試験後の Ball 鋼材および DLC-Disk 表面における摩擦痕を観察した。DLC 膜表面の摩耗量は、触針式表面粗さ測定器 (株ミツトヨ, SV-C3000CNC) を用いて摩耗痕の幅および深さを測定して評価した。

5.2.5 摩擦表面の XPS 分析

X 線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy : XPS) を用いて, Ball 鋼材および DLC-Disk の摩擦表面の分析を行った. なお, 以下に示す試験方法は, 第 3 章および第 4 章において行った内容と同条件である.

XPS 分析の前に, Ball および Disk の両方を有機溶媒 (アセトンおよびエタノール) によって洗浄し, 不純物や残留油分を除去した. XPS 分析は, Quanterra SXM (ULVAC-PHI, Inc.) を用いて行った. X 線源には単色化した $AlK\alpha$ 線を用い, X 線のスポットサイズは直径 $50\mu\text{m}$ に設定した.

さらに S および Mo 元素に注目し, S2p および Mo3d におけるピーク波形の分離解析を行った. XPS スペクトルのバックグラウンド除去処理をした後, ピークフィッティングを行った. S2p 光電子ピークは, S2p_{3/2} および S2p_{1/2} のダブルレットピークでフィッティングを行った. S2p_{3/2} ピークにおける sulfide (S^{2-}) の化学シフトは, 約 162 eV の結合エネルギーである. また, S2p 光電子ピークにおけるその他の化学状態の寄与も考慮した. S2p_{3/2} ピークにおける C-S 結合の化学シフトは約 164.5 eV であり, sulfate, sulfonate および sulfone (SO_4^{2-} , $-SO_2O^-$, $-SO_2-$) は約 168~169 eV である. Mo3d 光電子ピークは, Mo3d_{5/2} および Mo3d_{3/2} のダブルレットピークでフィッティングを行った Mo3d_{5/2} ピークにおける各化学状態の寄与は, それぞれ Mo^{4+} (229 eV), Mo^{5+} (231 eV), Mo^{6+} (232 eV) および Mo^0 (228 eV) である. なお, Mo3d ピークと S2s ピークが重なっているため, Mo3d 光電子ピークの波形分離においては, S2s ピーク (約 226 および 232 eV) についても考慮した.

5.2.6 摩擦表面の TOF-SIMS 分析

飛行時間型二次イオン質量分析法 (time-of-flight secondary ion mass spectrometry : TOF-SIMS) によって, Ball-on-Disk 摩擦試験後の Ball および Disk の摩擦表面を分析した. 測定前に有機溶媒を用いて摩擦表面を洗浄し, 不純物および残留油分を除去した. 測定は飛行時間型二次イオン質量分析計 (TOF.SIMS 5, ION-TOF GmbH) を用いて行った. 一次イオン源にはバンチされた Bi_3^{++} を用いた. 一次イオンビームを 25 kV の加速エネルギーでサンプル表面に照射し, 放出された二次イオンのマススペクトルを測定した. 総イオン線量密度は, 約 5×10^{11} ions/cm² であった. 測定面積は, Ball 表面については 100~200 μm^2 , Disk 表面については 300~400 μm^2 の範囲で摩擦痕の大きさに応じて調整して測定した. なお, 測定した表面の摩擦痕領域のみからスペクトルを抽出して分析を行った.

5.2.7 Pin-on-Plate 往復摺動試験

Ball-on-Disk 摩擦試験において顕著な摩耗を示さなかった DLC 膜サンプルについて、DLC 膜に対する負荷が高い環境下における摩擦摩耗特性を検討するため、さらなる摩擦試験を行った。Fig.5-1 に示すように、クロム鋼鋼材ピン (JIS G 4053 / SCr415) の鏡面研磨した球面上 (SR16) に DLC 膜を成膜し、エンジンシリンダボア実体より切り出した鋳鉄材プレート (JIS G5501 / FC250) を相手材として Pin-on-Plate 往復摺動摩擦試験を行った。Ball-on-Disk 摩擦試験とは対照的に DLC 膜はピン側に成膜されており、DLC 膜に対する局所的な熱負荷や摩擦頻度が高くなる。

DLC 膜を成膜したピンを往復運動するプレートに中央位置で押し付けた。プレートの摺動面はシリンダーボアの内筒面であり、プレートの往復運動は円筒内面の周方向に対して垂直軸方向になるように考慮した。なお、シリンダーボアの内筒摺動面にはクロスハッチング溝が形成され、機械加工およびプラトーホーニングにより表面仕上げ加工がされている。初期面圧は 650 MPa とし、ストローク 50 mm, 周波数 10Hz の条件で 30 min 摩擦試験を行った。摩擦試験はエンジンオイル潤滑条件下で行い、油温は 80 °C とした。エンジンオイルには MoDTC および ZnDTP を含有する市販エンジン油 (SAE 0W-20) を用いた。なお Ball-on-Disk 摩擦試験に使用したエンジンオイルと同じである。

さらに、光学顕微鏡を用いて摩擦試験後の DLC ピンおよび鋳鉄プレートの摩擦表面を観察した。

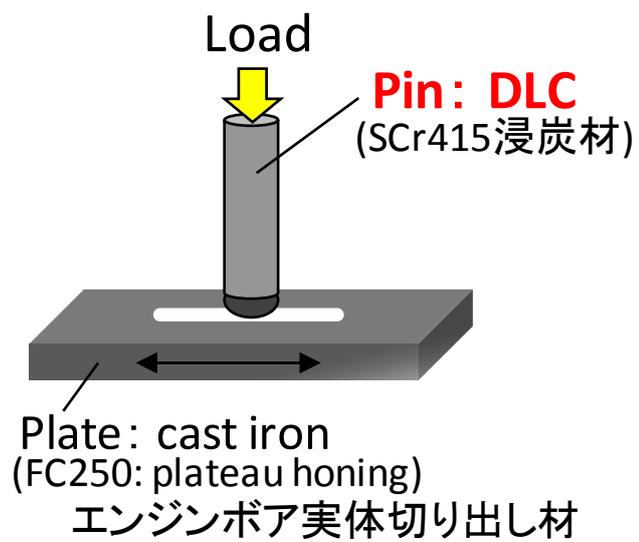


Fig. 5-1 Pin-on-Plate 往復摺動摩擦試験.

5.3 実験結果と考察

5.3.1 TMS 膜の物性

作製した TMS 膜および比較サンプルの物性を Table 5-1 に示す。成膜方法および成膜条件を変化させることにより、成分組成、炭素結合構造、機械的特性およびマイクロ表面粗さの異なる DLC 膜が得られたことがわかる。なお、水素化 DLC 膜の比較サンプル C_2H_2 膜は、第 3 章および第 4 章における Sample-a であり、また C_7H_8 膜は Sample-f である。

TMS 膜は、約 30 at.% の比較的高い水素含有量を示し、かつ 20 at.% 以上の高い Si 含有量を有する。また、TMS 膜は 20 GPa 以上の比較的高い硬度を有していることがわかる。TMS 膜サンプル以外の DLC 膜サンプルにおいては、水素含有量の減少に伴って硬度および弾性率が増加し、ta-C 膜は 70 GPa の顕著な高硬度を示した。DLC 膜サンプルにおけるマイクロ表面粗さは、原料および膜成長プロセスに依存して異なる。低ガス圧条件下で成膜した TMS-A 膜サンプルは比較的大きな表面粗さを示し、対照的に、高ガス圧条件下で成膜した TMS-B 膜サンプルは比較的平滑な表面性状を示した。また、第 3 章で示したように、G-DLC 膜および ta-C 膜は PVD 法で成膜され、典型的な粗い表面性状を示した。

Table 5-1 作製した TMS 膜および比較サンプルの物性.

Deposition condition			Coating properties					Raman					
Precursor	Pressure [Pa]	Bias [V]	Thickness [μm]	H cont. [at.%]	C cont. [at.%]	Si cont. [at.%]	Hardness [GPa]	E-Mod. [GPa]	RMS (Sq) [nm]	G-pos. [cm^{-1}]	G-width [cm^{-1}]	I(D)/I(G) -	
<i>TMS coating</i>													
TMS-A	TMS only	0.1	2000	1.4	30	44	26	26	248	39	1460	173	0.10
TMS-B	TMS only	0.4	2000	3.6	31	47	22	20	179	9.3	1461	175	0.12
<i>Hydrogenated DLC</i>													
TMS/C7H8	TMS+ C ₇ H ₈	3.4	520	2.3	36	52	12	16	124	7.2	1506	188	0.32
C7H8	C ₇ H ₈	4.2	430	3.3	36	64	0	15	119	6.1	1527	185	0.36
C2H2	C ₂ H ₂	0.4	2000	1.5	18	82	0	26	253	20	1541	198	0.54
<i>Hydrogen-free DLC</i>													
H-DLC	Graphite + H ₂	10^{-3} – 10^{-4}	100	0.5	4.5	96	0	34	616	12	1554	229	0.40
G-DLC	Graphite	$\sim 10^{-4}$	100	1.0	0.5	100	0	61	582	28	1570	205	1.06
ta-C	Graphite	$\sim 10^{-4}$	100	1.1	0	100	0	70	706	31	1577	257	0.15

5.3.2 TMS 膜の炭素結合構造

5.3.2.1 ラマン分光分析

TMS 膜サンプルのラマンスペクトルを Fig. 5-2 に示す. 比較サンプルについても同時に示した. はじめに, C_2H_2 膜および C_7H_8 膜のスペクトルは, G-peak と D-peak から構成される水素化 DLC (a-C:H) 膜特有の波形を示した. PACVD 法によって成膜した水素化 DLC において水素成分は非常に重要な役割を果たしている. 第 2 章で述べたように, 水素含有量の増加に伴って炭素 sp^3 結合は増加し, G-peak は低波数側にシフトする. C_2H_2 膜の G-peak は, C_7H_8 膜よりも高波数に位置している. また, C_2H_2 膜における $I(D)/I(G)$ 値および G-peak 半値幅は, C_7H_8 膜よりも大きい値を示している. このことから, C_2H_2 膜における sp^2 結合サイトは主に芳香族環によって構成されていると考えられる. 一方, C_7H_8 膜は多くの水素を含有し, sp^2 結合サイトは水素を伴った小さなクラスターで構成されると考えられる.

水素含有量が少ない, あるいは水素をほとんど含有しない H-DLC, G-DLC, ta-C では, G-peak は 1550 cm^{-1} 以上の高波数に位置している. 炭素 sp^3 結合を顕著に多く有する ta-C 膜では, オレフィン性の短い炭素鎖に由来する炭素 sp^2 結合のみによって対称性の高い G-peak 波形が現れる. また, G-peak 位置は, その短い炭素鎖による高い振動周波数のために上昇し, 1570 cm^{-1} 付近まで到達している. ta-C 膜においては sp^2 環がほとんど存在せず, D-peak は消滅したと考えられ, $I(D)/I(G)$ 値は非常に小さな値 0.15 を示している. H-DLC や特に G-DLC では, $I(D)/I(G)$ は ta-C と比較して顕著に高い値を示している. 乱れた炭素 sp^2 結合による D-peak が存在し, ta-C 膜のように高い sp^3 結合性を有さないと考えられる.

TMS/ C_7H_8 混合ガスから作製した TMS/ C_7H_8 膜サンプルにおけるラマンスペクトルは, 典型的な水素化 DLC 膜と同様の波形を示している. C_7H_8 膜と比較して, G-peak 半値幅はほとんど変化せず, G-peak 位置は低波数側に 1500 cm^{-1} 付近までシフトしている. a- $C_{1-x}Si_x:H$ 膜において, G-peak 位置は, Si / (Si + C) 比の増加に伴って線形的に低波数側にシフトすることが報告されている[6]. これは, Si の増加によって, 炭素 sp^2 相のさらなるクラスターリングが誘発されないためと考えられる[7]. このように, Si は sp^3 のみ結合することができる. TMS/ C_7H_8 膜における $I(D)/I(G)$ 値は C_7H_8 膜と比較してわずかに減少するものの同程度の値を示している. このことから, TMS/ C_7H_8 膜における Si 含有量は 12 at.% 程度であり, TMS/ C_7H_8 膜は, Si により誘導された sp^3 相だけでなく, C_7H_8 膜と同様の水素化 DLC 相との混合相から構成され, 比較的多くの乱れた炭素 sp^2 結合クラスターを有すると考えられる.

その一方, テトラメチルシラン (TMS) のみに由来する TMS 膜サンプルのラマンスペクトルは, 水素化 DLC 膜特有の波形とは異なり, 1460 cm^{-1} 付近にピークを持つ対称性の高い波形を示した. D-peak はほとんど消滅していると考えられ, $I(D)/I(G)$ は 0.1 程度の非常に小さい値を示している. これは, 炭素 sp^3 結合を極めて多く有する ta-C 膜にみられる

ような D-peak が消失した対称性の高いラマン波形と同様であると考えられ、さらに Si 含有の影響により低波数側にシフトしたものと解釈される。G-peak 半値幅は、ta-C 膜とは対照的にすべてのサンプル中で最も低い値を示している。TMS 膜は高い水素含有量（約 30 at.%）を有しており、 sp^2 環構造の大きさが減少したことによると考えられる。

以上の結果から、TMS 膜における炭素結合構造は、 sp^2 結合サイトは環結合が存在しない非常に小さなクラスターで組織化され、顕著に高い炭素 sp^3 結合性を有すると考えられる。

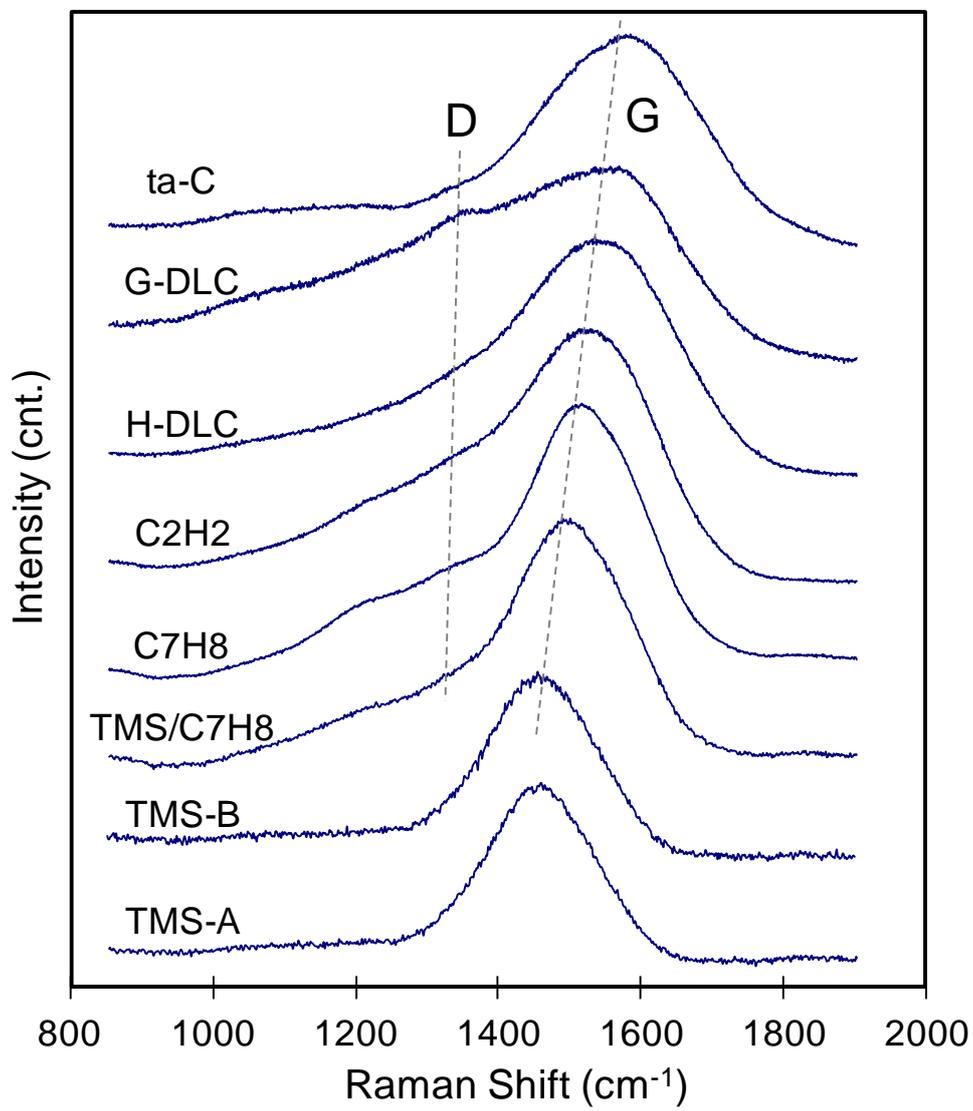


Fig. 5-2 TMS 膜サンプルのラマンスペクトル.

5.3.2.2 NEXAFS

ラマン分光分析により TMS 膜は高い sp^3 結合性を有することが見出されたが、可視光ラマン分光分析によって sp^3 結合を直接評価することは難しい。そこで TMS 膜の炭素結合構造についてさらに詳細を検討するため、吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (NEXAFS) による分析を行った。なお、測定は代表的な DLC 膜サンプルについて行って結果を比較した。

NEXAFS における C K-edge スペクトルを Fig. 5-3(a)に示す。また、得られたスペクトルを $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移に由来するピーク (285 eV) を基準として規格化したスペクトルを Fig. 5-3(b)に示した。285 eV の $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移に由来するピークは、 sp^2 炭素における π 電子に起因する[8]。また、295~300 eV 付近のピークは $1s \rightarrow \sigma^*$ 遷移に由来するピークであり、 sp^2 炭素および sp^3 炭素の σ 電子に起因する[8]。DLC 膜における sp^3 結合割合は、“ sp^3+sp^2/sp^2 性”，すなわち $(\sigma^* + \pi^*_{\text{continuum}}) / \pi^*_{\text{discrete}}$ の強度比から見積もることができる。したがって、 $(\sigma^* + \pi^*_{\text{continuum}}) / \pi^*_{\text{discrete}}$ の強度比が大きいほど炭素 sp^3 結合を多く含有すると考えることができる。Fig. 5-3(b)は、 π^*_{discrete} を基準として規格化したスペクトルであり、 $\pi^*_{\text{continuum}}$ は 282 eV 付近でなだらかに立ち上がり、その後 288 eV 以上ではほぼ一定の寄与を示す[8]。295 eV 以上の領域においても連続的に一定の寄与を示すため、Fig. 5-3(b)における σ^* のピーク強度は $(\sigma^* + \pi^*_{\text{continuum}}) / \pi^*_{\text{discrete}}$ の強度比とみなすことができる。Fig. 5-3(b)に示すように、Si を含有しない DLC 膜における σ^* のピーク強度の大きさは $ta-C \gg H-DLC \gg C_2H_2 > C_7H_8$ の順であり、 $ta-C$ 膜が最も大きく、 C_7H_8 膜が最も小さかった。水素量含有量が少ないほど炭素 sp^3 結合が多くなり、高硬度である。これらの傾向は、Raman 分光分析の結果とも良い相関が見られる。これに対し、TMS-A 膜のスペクトルは CVD 法により成膜した水素化 DLC 膜とは異なり、285 eV の $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移に由来するピークが小さく、295~300 eV 付近のピークは $1s \rightarrow \sigma^*$ 遷移に由来するピークは、 $ta-C$ に近いプロファイルを示している。TMS-A 膜における $(\sigma^* + \pi^*_{\text{continuum}}) / \pi^*_{\text{discrete}}$ の強度比は $ta-C$ 膜と同程度の大きい値を示している。

さらに、286~287 eV および 288~289 eV 付近の結合エネルギーにおいてもピークが観察されている。287~288 eV 付近における炭化水素分子の寄与が報告されているが、この特徴が固体状態にも適用できるかどうかは明確ではない[9]。286~287 eV におけるピークは、 sp^2 クラスターの端部に起因するもうひとつの π^* ピークである可能性が考えられる。288~289 eV におけるピークは C-H あるいは C-C 結合に起因する $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 遷移に由来すると考えられ、このピークにおいても TMS-A 膜と $ta-C$ 膜は同様のプロファイルを示している。なお、285 eV 以下の領域において TMS-A 膜のピークのショルダー部が他のサンプルに比べて上昇しているのがわかる。これは、Si-C 結合に起因すると考えられる。

以上のことから、TMS 膜は炭素 sp^3 結合を多く有していると考えられる。この結果はラマン分光分析における結果と一致するものであり、TMS 膜は“テトラヘドラル”結合構造を有する Si 含有水素化アモルファスカーボンであると結論付けた。

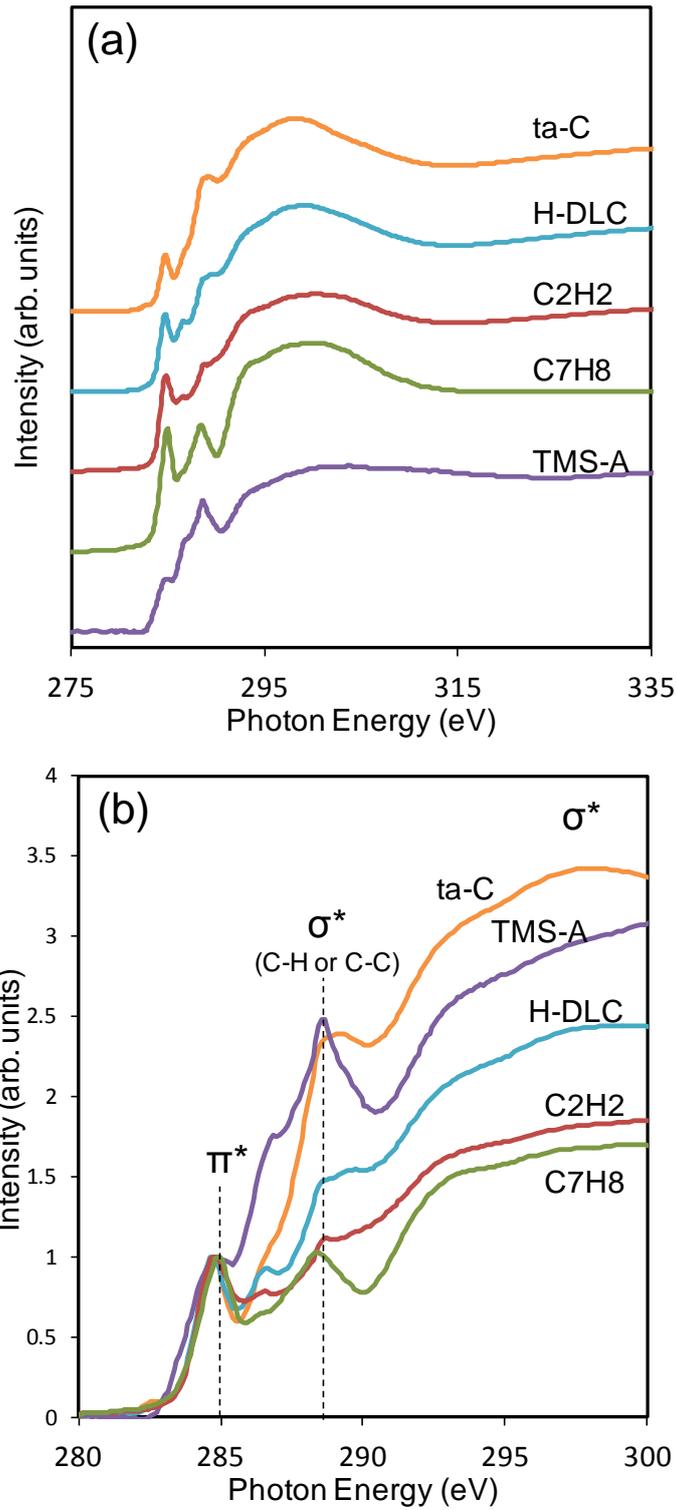


Fig. 5-3 各サンプルの NEXAFS : (a) C K-edge スペクトル, (b) 285eV におけるピークを基準として規格化した C K-edge スペクトル.

5.3.3 Ball-on-Disk 摩擦試験結果

はじめに, Fig. 5-4 に Ball-on-Disk 摩擦試験結果を示す. 各サンプルの摩擦係数を示した. なお, 摩擦係数は, 摩擦試験における最後の 30 秒間を平均して算出した. いずれのサンプルも初期なじみ後の摩擦挙動は安定しており, ほぼ一定の摩擦係数を示した. TMS-A 膜および C_2H_2 膜は, 0.04~0.05 の比較的低い摩擦係数を示した. 一方, その他のサンプルの摩擦係数は 0.06~0.075 程度であった.

次に, Fig. 5-5 に各サンプルの DLC-Disk 側の摩耗痕の様子と摩耗量を示す. TMS 膜においては, 水素量の少ない水素化 DLC 膜 (C_2H_2) や PVD 法により成膜した DLC 膜 (H-DLC, G-DLC および ta-C) と同様に, いずれも摩耗量は検出できないほど小さかった.

TMS-B サンプルの摩擦痕上において, 相手 Ball 鋼材の移着痕がわずかに観察された. これに対し, C_7H_8 膜および TMS/ C_7H_8 膜の摩耗量は大きな値を示した. TMS/ C_7H_8 膜および C_7H_8 膜の摩耗痕における断面積は, それぞれ約 $9.0 \times 10^{-5} \text{ mm}^2$ および $1.0 \times 10^{-4} \text{ mm}^2$ であった. 特に, TMS/ C_7H_8 膜においては, 摩耗痕の一部で基材が露出するほど顕著であった. Ball 側の摩耗痕の様子を Fig. 5-6 に示す. 特に G-DLC および ta-C における Ball 側の摩耗量は, 他のサンプルと比較して顕著に大きいことがわかる. 第 3 章で述べたように, PVD-DLC における高硬度かつ高面粗度の膜特性が相手鋼材に対する攻撃的な摩耗を引き起こしたと考えられる.

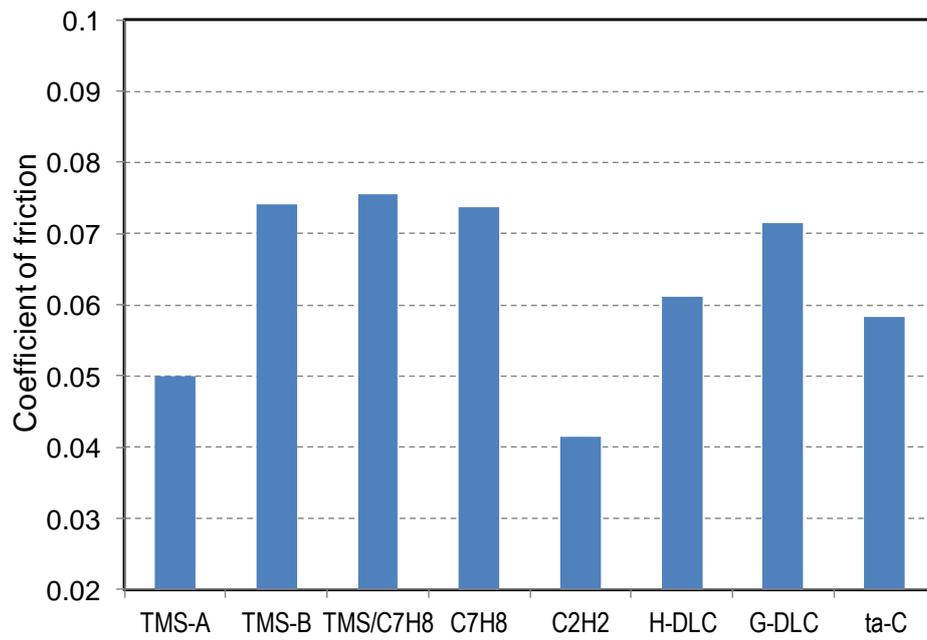


Fig. 5-4 Ball-on-Disk 摩擦試験における各サンプルの摩擦係数.

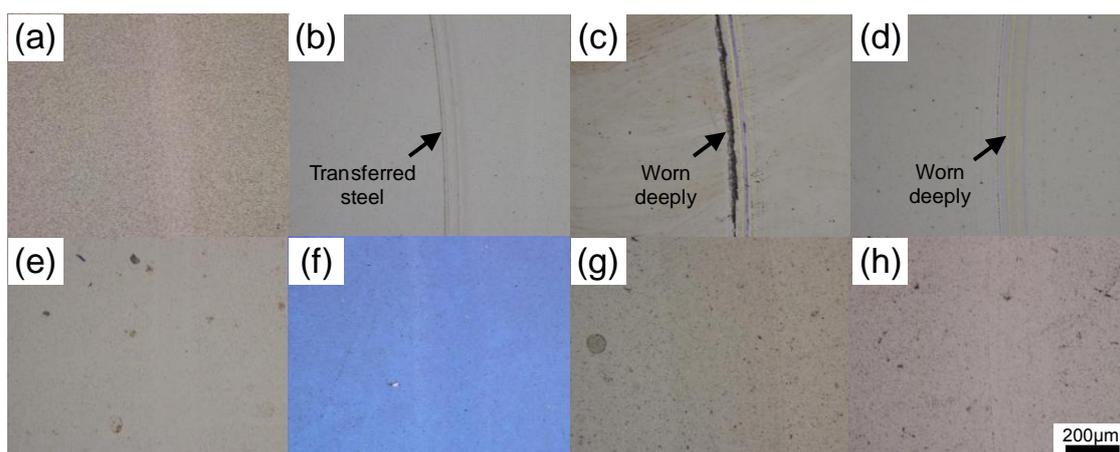


Fig. 5-5 各サンプルの DLC-Disk における摩耗痕の様子: (a) TMS-A, (b) TMS-B, (c) TMS/C₇H₈, (d) C₇H₈, (e) C₂H₂, (f) H-DLC, (g) G-DLC, (h) ta-C.

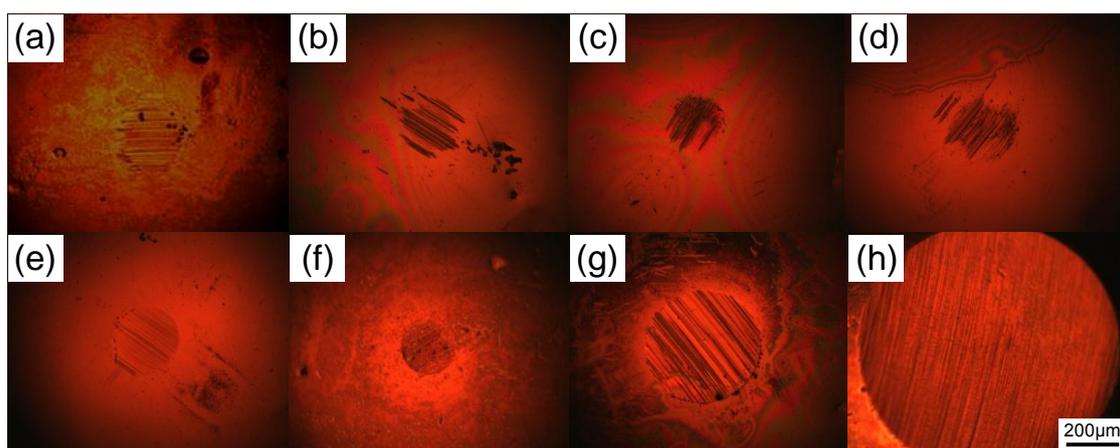


Fig. 5-6 各サンプルの相手 Ball 鋼材における摩耗痕の様子: (a) TMS-A, (b) TMS-B, (c) TMS/C₇H₈, (d) C₇H₈, (e) C₂H₂, (f) H-DLC, (g) G-DLC, (h) ta-C.

5.3.4 XPS による摩擦表面の検出元素

トライボフィルムの成分組成と摩擦摩耗特性との関係性について考察するため、XPS を用いて摩擦試験後の表面を分析した。なお、TMS/C₇H₈ 膜については、膜摩耗により基材の一部が露出しており、比較が難しいため分析対象からは除外した。

Table 5-2 および Table 5-3 に Ball 鋼材および DLC-Disk 表面における XPS 分析の結果をそれぞれ示す。Ball および Disk とともに摩擦表面からは膜成分や潤滑油成分に由来すると考えられる元素が検出された。Mo, S, P, Zn は、MoDTC および ZnDTP に由来すると考えられる。また、Ca は金属清浄剤として用いられるスルフォネート類に由来すると考えられる。Table 5-2 に示すように、これらの元素は比較サンプルと同様に、TMS 膜においても特に Ball 鋼材表面で多く検出されている。

Table 5-3 に示すように、Disk 表面上においても、検出量は 1.0 at.% 以下と少ないものの MoDTC および ZnDTP 添加剤成分に由来する元素が検出されている。DLC-Disk 表面上の Zn, P, Mo, S は、TMS 膜 (TMS-A, TMS-B) および C₂H₂ 膜において他のサンプルに比べて多く検出されており、TMS 膜においては特に多く検出された。Ball 鋼材表面上で検出された Fe は Ball 摩擦表面上の反応被膜の厚さに関連すると考えられる。C₂H₂ 膜、H-DLC 膜と同様に TMS-A において Ball 表面上の Fe 検出量が少なく、トライボフィルムが厚いことを示唆している。

一方、TMS-B 膜において、PVD 法により成膜した DLC 膜 (H-DLC, G-DLC, ta-C) と同様に、Disk 表面上に Fe が多く検出されており、Ball 鋼材からの移着成分と考えられる。Ball 鋼材上における C 成分は、TMS-A 膜において比較的多く検出されており、膜中の炭素成分の移着であると考えられる。TMS 膜における Disk 表面上からは Si 成分が検出され、膜中の Si と考えられる。一方、TMS 膜であっても相手 Ball 鋼材表面からは Si 成分は検出されなかった。このように、DLC 膜サンプルの違いによって摩擦表面における摩擦化学反応が変化すると考えられ、TMS 膜においても同様に、摩擦表面上に形成されたトライボフィルムの組成成分が摩擦摩耗特性に顕著な影響を与えると考えられる。

Ball 鋼材表面における S の検出量と Mo の検出量との関係性を Fig. 5-7(a) に示す。Mo の検出量の増加に対応して S の検出量は増加し、良い線形関係を示している。さらに、摩擦係数と Ball 鋼材表面における Mo の検出量との関係性を Fig. 5-7(b) に示した。上述のように相手鋼材が顕著な摩耗を示した ta-C 膜サンプルを除き、Mo の検出量と摩擦係数とは良好な相関性を示している。Mo 検出量の増加に伴って摩擦係数が減少する傾向を示した。

以上のことから、第 3 章および第 4 章で示したように、TMS 膜においても摩擦表面における MoS₂ の形成が摩擦摩耗特性に影響すると考えられ、特に Mo および S に着目してさらなるトライボフィルム成分組成の解析を行い、摩擦摩耗特性との関係性を次に考察する。

Table 5-2 Ball 鋼材表面の XPS 分析結果.

Ball	Elemental composition									Photopeak decomposition								
	Detected elements/ atomic %									S2p/ %				Mo3d/ %				Ratio
	C	O	Si	P	S	Ca	Fe	Zn	Mo	SO ₄ ²⁻ , -SO ₃ ⁻ , -SO ₂ -	C-S	S ²⁻	Mo ⁴⁺	Mo ⁵⁺	Mo ⁶⁺	Mo ⁰	Mo ⁴⁺ /Mo ⁶⁺	
<i>TMS coating</i>																		
TMS-A	51	26	0	5.8	6.2	6.4	0	0.1	4.5	0	0	100	47	30	24	0	2.0	
TMS-B	27	46	0	4.5	3.7	5.5	6.9	4.2	1.7	5	0	95	46	23	28	3	1.6	
<i>Hydrogenated DLC</i>																		
C7H8	33	41	0	3.2	4.3	5.4	7.4	3.2	2.5	0	0	100	56	14	17	13	3.3	
C2H2	45	26	0	2.8	11	2	1.4	2.8	8.5	0	0	100	79	9	13	0	6.1	
<i>Hydrogen-free DLC</i>																		
H-DLC	62	22	0	2	5.6	2.7	0.9	1.4	3.3	0	0	100	62	17	20	1	3.1	
G-DLC	34	37	0	4.9	6.5	2.5	4.7	4.3	3.3	0	0	100	67	15	18	0	3.7	
ta-C	62	26	0	1.6	2.2	0.6	5.4	0.6	0.7	0	0	100	69	7	22	2	3.1	

Table 5-3 DLC-Disk 表面の XPS 分析結果.

Disk	Elemental composition									Photopeak decomposition								
	Detected elements/ atomic %									S2p/ %				Mo3d/ %				Ratio Mo ⁴⁺ /Mo ⁶⁺
	C	O	Si	P	S	Ca	Fe	Zn	Mo	SO ₄ ²⁻ , -SO ₃ ⁻ , -SO ₂ -	C-S	S ²⁻	Mo ⁴⁺	Mo ⁵⁺	Mo ⁶⁺	Mo ⁰		
<i>TMS coating</i>																		
TMS-A	63	19	16	0.2	0.6	1.1	0	0.3	0.5	0	0	100	48	12	37	3	1.3	
TMS-B	54	23	17	0.6	0.8	2.4	0.8	0.6	0.7	0	0	100	56	13	29	2	1.9	
<i>Hydrogenated DLC</i>																		
C7H8	84	12	0.1	0.1	0.3	2.1	0	0.1	<0.1	26	0	74	57	35	8	0	7.1	
C2H2	80	14	0	1	0.4	1.9	0	0.5	0.3	13	0	87	40	28	32	0	1.3	
<i>Hydrogen-free DLC</i>																		
H-DLC	92	6.9	0	0	0	0.4	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	
G-DLC	86	8.7	0.5	0.4	0.5	1.9	0.3	0	0.1	33	22	45	20	33	47	0	0.4	
ta-C	89	8.8	0	0.1	0.2	0.5	0.9	<0.1	0.1	39	0	61	39	0	61	0	0.6	

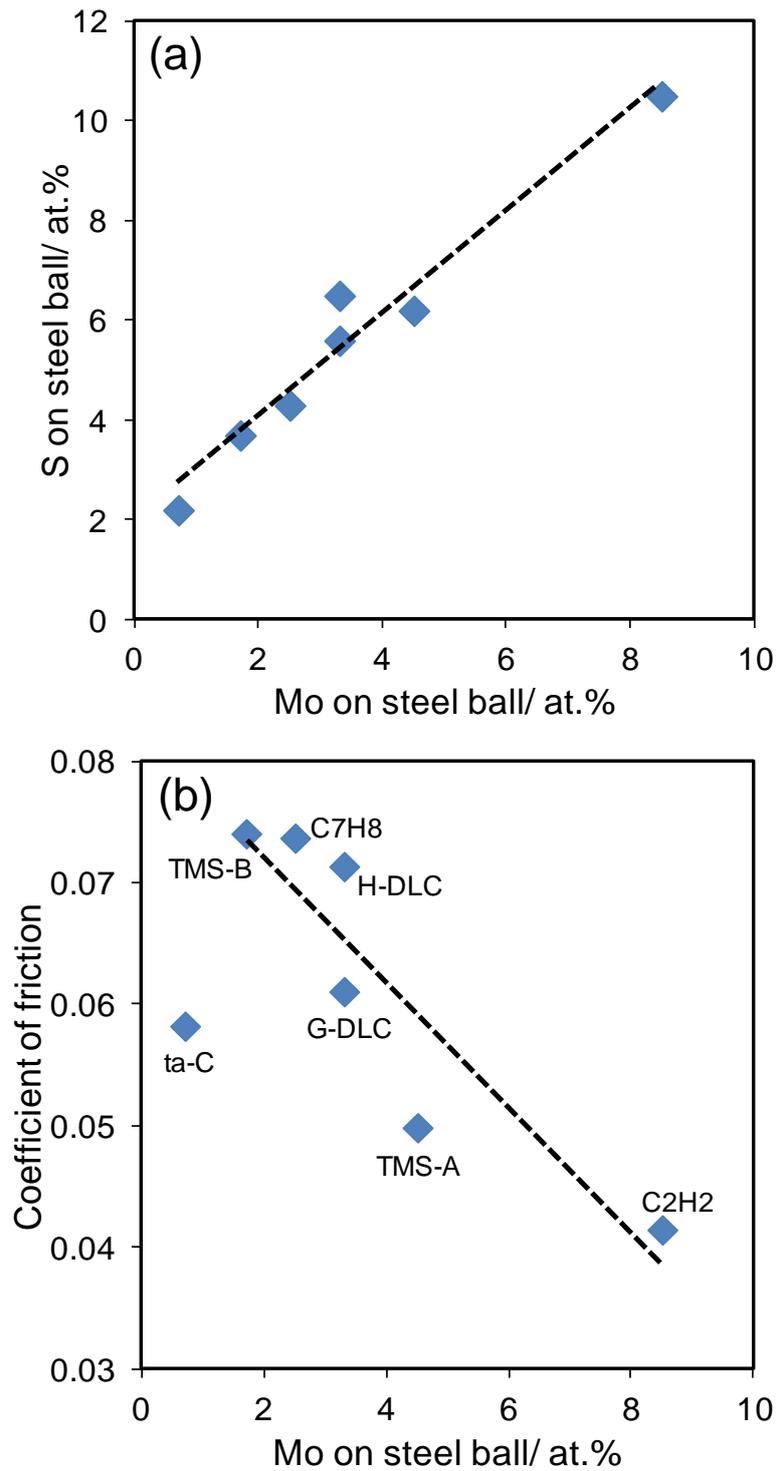


Fig. 5-7 (a) Ball 鋼材表面における S の検出量と Mo の検出量との関係性,
 (b) 摩擦係数と Ball 鋼材表面における Mo の検出量との関係性.

5.3.5 トライボフィルムと摩擦特性の関係：XPS 分析と TOF-SIMS 分析

5.3.5.1 Si を含有しない DLC 膜（比較サンプル）の解析

第 3 章および第 4 章で述べたように、

- 1) MoDTC の摩擦化学反応による鋼材表面への MoS_2 形成
- 2) ZnDTP の併用による MoS_2 形成の促進
- 3) $\text{MoS}_2/\text{MoO}_3$ 比と摩擦係数との相関性

の観点から、添加剤に由来するトライボフィルムの生成が摩擦挙動に深く関与すると考えられる。摩擦試験後の Ball および Disk における S2p および Mo3d の XPS ピーク分割によるイオン種分析、さらには TOF-SIMS による最表面の分析結果から摩擦摩耗特性との関係について考察する。

Table 5-2 に示したように、Ball 鋼材表面において S^{2-} 、 Mo^{4+} 、 Mo^{5+} 、 Mo^{6+} および Mo^0 が検出されている。また、Fig.5-8 に XPS における Mo3d のピーク分離分析の結果を示す。Fig. 5-8(a) に示すように、 C_2H_2 膜は Mo^{4+} が Ball 鋼材表面上に顕著に多く存在している。また、Ball 鋼材表面における $\text{Mo}^{4+}/\text{Mo}^{6+}$ 比の値が他のサンプルと比べて顕著に大きい。さらに、Fig.5-9 に Ball 鋼材表面における TOF-SIMS 分析結果を示す。Mo に関連したフラグメントイオン（負イオン）を示した。 C_7H_8 膜では、 C_2H_2 膜と比較して非常に多くの MoO_3 が検出されている。また、 C_2H_2 膜においては oxysulfide (MoSO_2^- 、 MoS_2O^- 、 MoS_3O_3^-) や MoS_3^- の検出量が比較的多く、 MoSO_2^- は MoO_3 と同程度検出されている。これらは XPS 分析結果と同様の傾向を示している。一方、Fig. 5-8(b) に示すように、DLC-Disk 表面上における Mo イオンの検出量は Ball 鋼材表面に比べて非常に少ないが、 C_2H_2 膜の表面上において、いずれのイオン種も C_7H_8 膜より多く検出されている。Fig. 5-10 に DLC-Disk 最表面における TOF-SIMS 分析結果を示す。Mo に関連したフラグメントイオン（負イオン）を示した。主に MoO_3 が検出されているが、XPS と同様に、 MoO_3 、 MoS_2O^- 、 MoS_3 のいずれも C_2H_2 膜の方が多く検出されている。 C_2H_2 膜は、 C_7H_8 膜に比べて高硬度かつ高面粗度を有しており、摩擦接触界面における熱や接触圧力が MoS_2 の生成反応を促進したと考えられる [10]。Fig. 5-8 に示したように、H-DLC 膜、G-DLC 膜および ta-C 膜において、Mo イオン種および S^{2-} は、Ball 鋼材表面および DLC-Disk 表面いずれにおいても C_2H_2 膜と比較して少なかった。上述のようにこれらの DLC-Disk 上には Fe 移着が見られ、G-DLC 膜、ta-C 膜は相手鋼材の摩耗量が特に大きい。Fig. 5-9 および Fig. 5-10 に示すように、TOF-SIMS 分析において、これらの Ball 鋼材の最表面には MoO_3 、oxysulfide および MoS_3 が検出され、検出量は高硬度かつ粗い ta-C 膜において、特に減少している。また、G-DLC 膜および ta-C 膜の DLC-Disk 最表面にも、 C_2H_2 膜と同程度の oxysulfide および MoS_3 が検出されている。H-DLC 膜の Disk 最表面では、これらの検出量は非常に少ない。第 3 章で述べたように、特に G-DLC 膜および ta-C 膜は、摩擦化学反応を積極的に誘発するものの、同時に相手攻撃性が高く、トラ

イボフィルムの安定的な形成が難しいと考えられる。

5.3.5.2 TMS 膜における相手 Ball 鋼材表面の解析

Si を含有しない DLC 膜と同様に, TMS 膜においても Ball 鋼材表面において S^{2-} , Mo^{4+} , Mo^{5+} , Mo^{6+} および Mo^0 が検出されている (Table 5-2). また, Fig.5-8 に XPS における Mo3d のピーク分離分析の結果を示した. Fig. 5-8(a) に示すように, Ball 鋼材表面において, 他のサンプルと同様に TMS 膜においても, Mo^{4+} は Mo^{5+} および Mo^{6+} よりも多く検出されている. さらに, Mo^{4+} および S^{2-} は TMS-A 膜の Ball 鋼材表面において TMS-B 膜よりも多く検出されている.

Fig. 5-9 に Ball 鋼材表面における TOF-SIMS 分析結果を示した. Fig. 5-9(a) に示すように, Ball 鋼材表面において oxysulfide ($MoSO$, $MoSO_2^-$, MoS_2O^- , $MoS_3O_3^-$) および sulfide (MoS_3^-) のイオン種が検出されている. MoS_3 は熱分解によって MoS_2 を形成する[11]. このことから, トライボフィルム中には, MoS_2 が潜在的に存在していると考えられる. さらに, MoS_3 や MoS_2 は触媒作用を示して水素の脱離に寄与することが報告されているが[12], この点については, 本検討において DLC 膜との摩擦化学反応に適用可能かどうかは明確ではない.

TMS-A 膜において, $MoSO_2^-$, MoS_2O^- , $MoS_3O_3^-$ および MoS_3^- のイオン種は TMS-B 膜よりも多く検出されている. これは, XPS 分析において Mo^{4+} および S^{2-} はが多く検出されている点と一致している. このことから, TMS-A 膜の相手鋼材表面上においては, TMS-B 膜と比較して硫化反応が促進していると考えられる. さらに, TMS-A 膜の表面粗さは, TMS-B 膜に比べて顕著に大きい. このことから, 第 3 章, 第 4 章で示した Si を含有しない DLC 膜と同様に, 表面粗さの粗い TMS-A では, 相手鋼材表面における硫化反応を促進して摩擦面に MoS_2 が積極的に形成されたために TMS-B 膜よりも低い摩擦係数を示したと考えられる.

しかしながら, TMS-A 膜における相手 Ball 鋼材表面の Mo^{4+} の検出量は, C_2H_2 膜と比較して少なく, H-DLC 膜や G-DLC 膜と同程度である (Fig. 5-8(a)). また, Ball 鋼材表面の Mo^{4+}/Mo^{6+} 比は, 他のサンプルに比べて小さい値を示している (Table 5-2).

さらに, Ball 鋼材表面における TOF-SIMS 分析において, TMS 膜における MoO_3^- の検出強度も他のサンプルに比べて顕著に大きい (Fig. 5-9(b)). 一方, TMS-A 膜における oxysulfide (特に $MoSO_2^-$ および MoS_2O^-) の検出強度は, C_2H_2 膜よりも大きい検出強度を示している (Fig. 5-9(a)). このことから, TMS-A 膜は相手 Ball 鋼材の最表面においては Mo 硫化物の Mo 酸化物に対する存在割合が比較的大きいと考えられる.

5.3.5.3 TMS 膜における DLC-Disk 表面の解析

TMS 膜の Disk 表面上においては, Table 5-3 および Fig. 5-8(b)に示すように, 他のサンプルよりも多くの Mo^{4+} , Mo^{6+} および S^{2-} が検出されている.

また, Fig. 5-10 に DLC-Disk 表面における TOF-SIMS 分析結果を示した. TMS 膜において, oxysulfide (MoS_2O) および sulfide (MoS_3) は他のサンプルと比較して比較的多く検出されている. 特に, TMS-A 膜における MoO_3 の検出強度は TMS-B 膜よりも顕著に小さく, TMS-A 膜における DLC 最表面の Mo 酸化物に対する Mo 硫化物の存在割合が大きいことを示唆している.

Ball 鋼材および DLC-Disk 表面における Mo^+ (正イオン) および S^- (負イオン) フラグメントイオンの TOF-SIMS 分析結果を Fig. 5-11 に示した. TMS 膜において, DLC 表面からは他のサンプルと比較して明らかに多くの Mo^+ イオンおよび S^- イオンが検出されている. 特に, 他のサンプルにおける DLC 表面上の Mo^+ イオンの検出量は非常に小さい. Si を含有しない DLC 膜では, Mo^+ イオンおよび S^- イオンは Ball 鋼材表面において支配的に存在しているのに対し, TMS 膜においては, これらのイオンの DLC 表面上における検出強度は, 相手 Ball 鋼材表面における検出強度とほぼ同程度である.

Fig. 5-12 に示すように, TMS 膜の DLC-Disk 表面からは, TOF-SIMS 分析により, SiOH^+ , SiO_2^- および SiHO_2^- などの Si-O 結合の存在を示す成分が多量に検出されている. なお, これらは相手 Ball 鋼材や他の DLC 膜の表面においてはほとんど検出されていない. この特徴は, 上述の Mo^+ および S^- イオンにおける検出傾向と一致している. このことから, TMS 膜における摩擦界面の tribofilm 形成形態は他の DLC 膜とは異なり, Si-O 結合は TMS 膜表面における添加剤の吸着と反応皮膜の形成を促進している可能性が示唆される.

5.3.5.4 TOF-SIMS による P 成分の分析

Fig. 5-13 に P に関連したフラグメントイオン (負イオン) の TOF-SIMS 分析結果を示した. ZnDTP の分解により形成されるポリフォスフェート (ポリリン酸塩) に由来すると考えられる PO_2^- および PO_3^- が顕著に検出されている. サンプルの違いによる PO_2^- および PO_3^- の検出傾向の変化は, Mo 酸化物 (MoO_3) の変化傾向とほぼ一致している. (Fig. 5-9(b) および Fig. 5-10(b)) さらに, Fig. 5-9(b) および Fig. 5-10(b) において, 微量であるものの MoPO_5^- のフラグメントイオンも検出されている. これらの結果は, ZnDTP と MoDTC とが強く相互作用してトライボフィルムが形成されていることを示している.

第 3 章で述べたように, ZnDTP に由来するトライボフィルムは DLC 膜表面にも形成されると考えられ, また, ZnDTP は S 原子を供給して oxysulfide の硫化反応を促進する重要な役割を果たす[13]. さらに, ZnDTP は MoDTC との併用により MoS_2 生成を促進すること

が報告されている[13-18]。しかしながら、Fig. 5-13(a)に示すように、相手 Ball 鋼材上における P 酸化物 (PO_2 および PO_3) の検出量は、TMS-A 膜において非常に少ない検出量が示されている。これは、 C_2H_2 膜および H-DLC 膜においても同様である。

Fig. 5-14 に相手鋼材表面における Fe^+ のフラグメントイオン (正イオン) の TOF-SIMS 分析結果を示す。この傾向は XPS における Fe の検出結果と一致している (Table 5-2)。TMS-A 膜における Ball 鋼材表面の Fe^+ 検出強度は非常に小さいことがわかる。これは相手 Ball 鋼材表面上のトライボフィルムがかなり厚いことを示唆している。P 酸化物 (PO_2 および PO_3) はポリフォスフェート被膜に由来し[18, 19]、相手 Ball 鋼材上の Fe 成分と結合して被膜を形成していると考えられる。前述のように、TMS-A 膜における相手 Ball 鋼材上においては多くの Mo-oxysulfide や Mo 酸化物が検出されている。このことから、Mo 硫化物や Mo 酸化物などの成分がポリフォスフェート被膜上に形成されているために、TOF-SIMS による最表面の分析からは P 酸化物は検出されにくかったと考えられる。

さらに、Fig. 5-13(b)に示したように、TMS 膜において、P 酸化物は DLC-Disk 膜表面上からは他のサンプルと比較してそれほど多く検出されていない。特に TMS-A 膜において、P 酸化物の検出強度は TMS-B 膜と比較して非常に少ない。これは、相手 Ball 鋼材表面への P 酸化物および Mo 酸化物の移着と考えられる。Fig. 5-15 に TOF-SIMS 分析における “Mo-oxysulfide および Mo-sulfide” の総検出強度に対する “Mo 酸化物” の検出強度の比を示す。TMS-A 膜は、Ball 鋼材表面および DLC-Disk 表面ともに TMS-B 膜よりも高い値を示している。前述のように、TMS-A 膜は C_2H_2 膜と同様に低い摩擦係数を示す。TMS-A 膜は C_2H_2 膜と同様に表面粗さが大きく、相手 Ball 鋼材上に積極的にトライボフィルムを形成して硫化反応を促進させると考えられる。さらに、Fig. 5-12 に示したように、TMS 膜表面には Si-O 結合が存在して添加剤成分が吸着しやすいために、相手 Ball 鋼材表面上において形成された MoS_2 膜を TMS 膜のコーティング最表面において効果的に保持できる可能性が考えられる。これらのことから、TMS-A 膜は、Ball 鋼材および DLC-Disk の両方の表面上に効果的に MoS_2 を形成して低摩擦化したと考えられる。

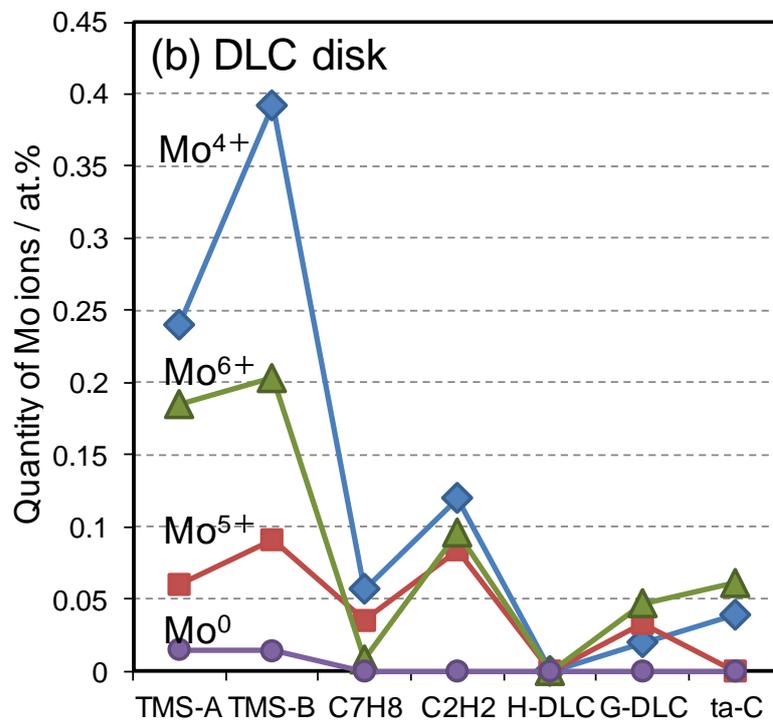
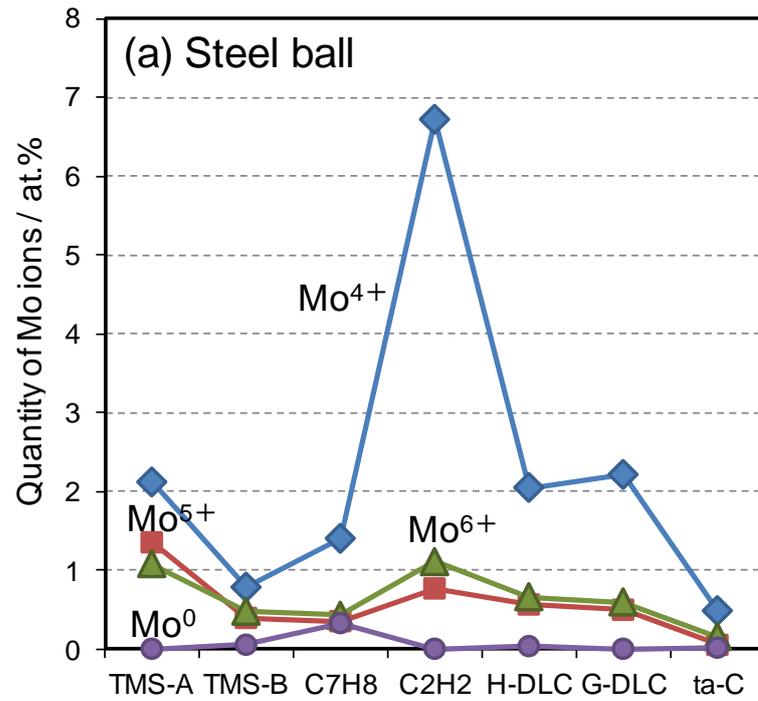


Fig. 5-8 XPS における Mo3d のピーク分離分析の結果：
 (a) Ball 鋼材, (b) DLC-Disk.

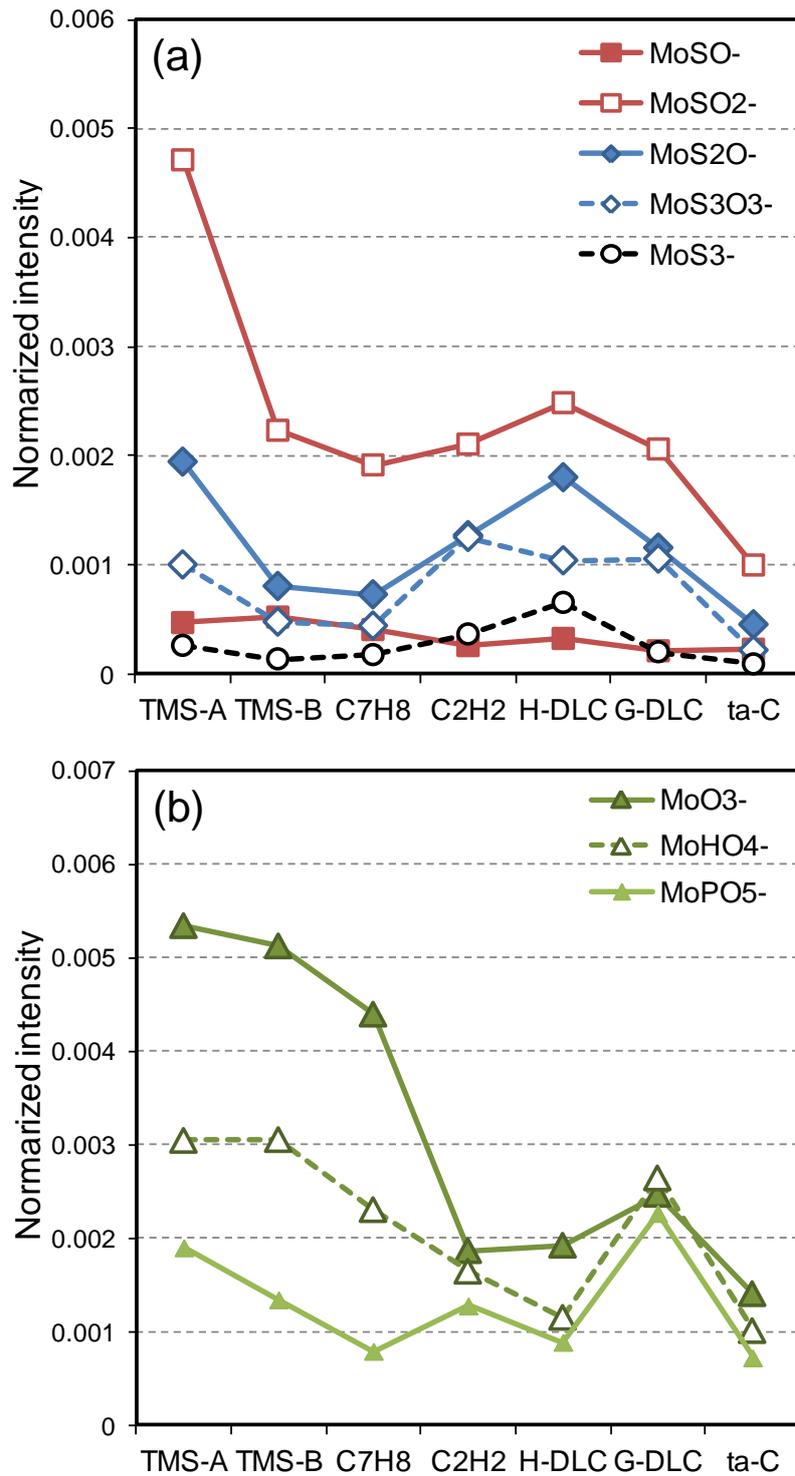


Fig. 5-9 Ball 鋼材表面における TOF-SIMS 分析結果：
 (a) Mo 硫化物および Mo-oxysulfide, (b) Mo 酸化物, MoHO₄⁻ および MoPO₅⁻.

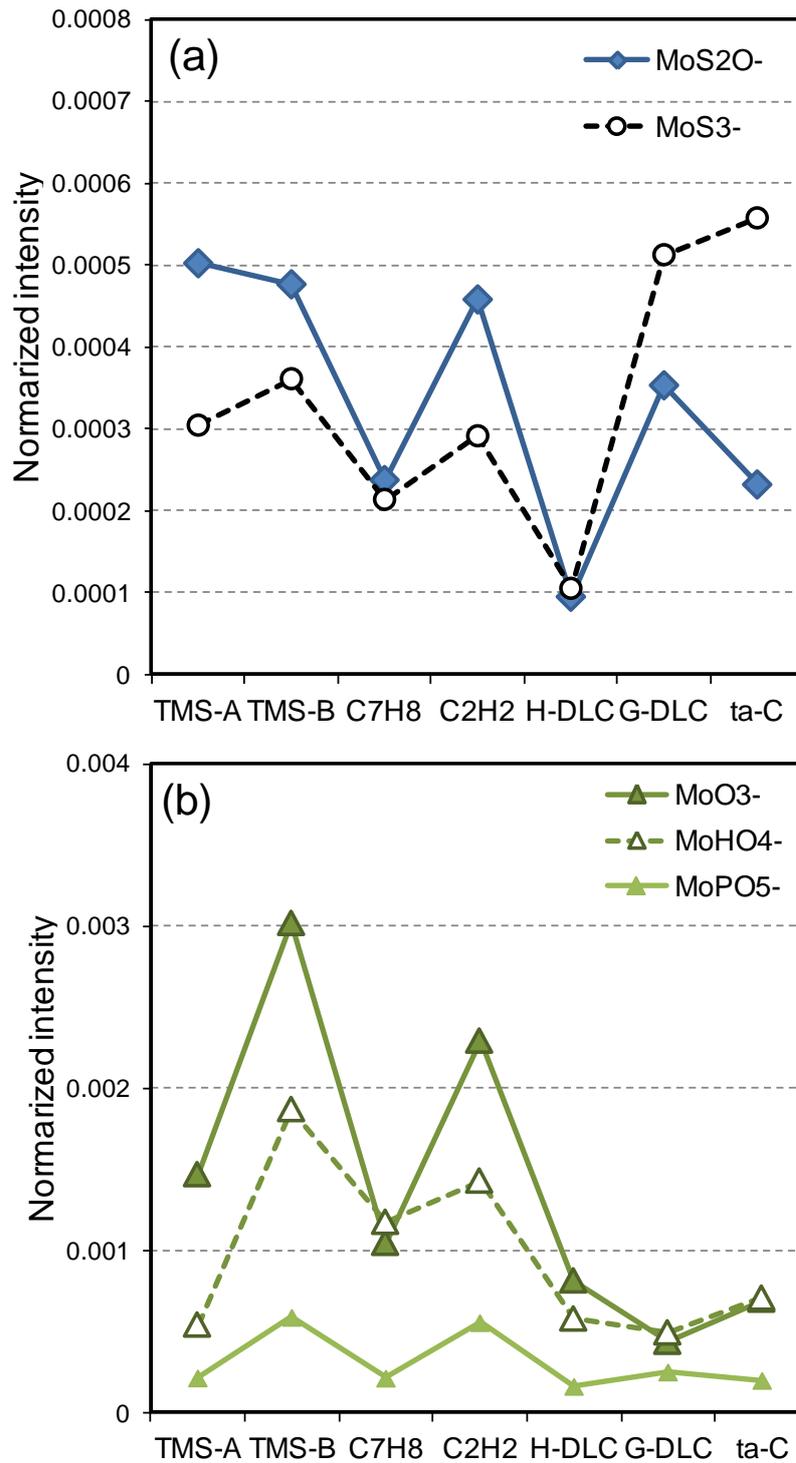


Fig. 5-10 DLC-Disk 表面における TOF-SIMS 分析結果：
 (a) Mo 硫化物および Mo-oxysulfide, (b) Mo 酸化物, MoHO₄⁻ および MoPO₅⁻.

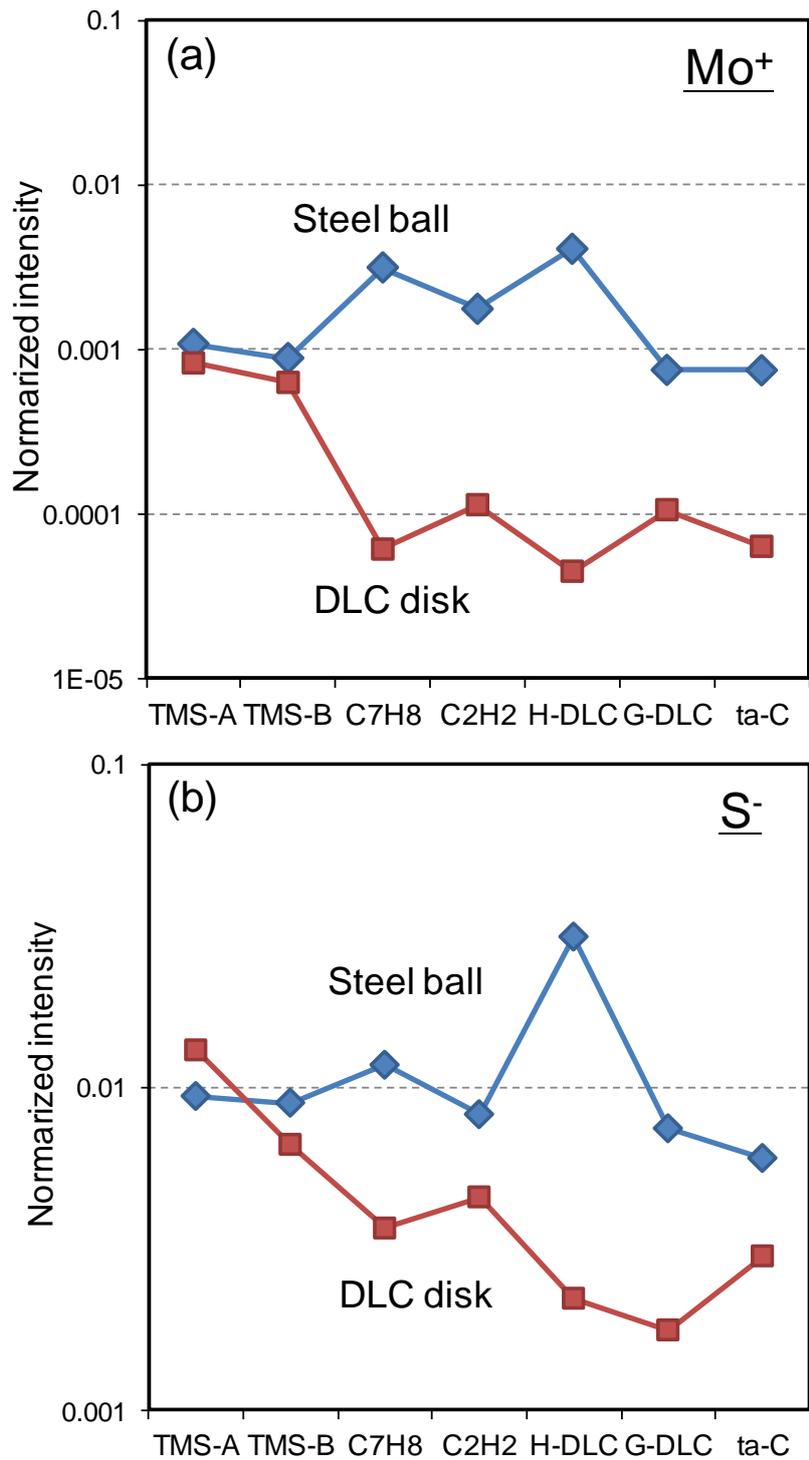


Fig. 5-11 (a) Ball 鋼材および DLC-Disk 表面における Mo⁺ (正イオン), および (b) S⁻ (負イオン) フラグメントイオンの TOF-SIMS 分析結果.

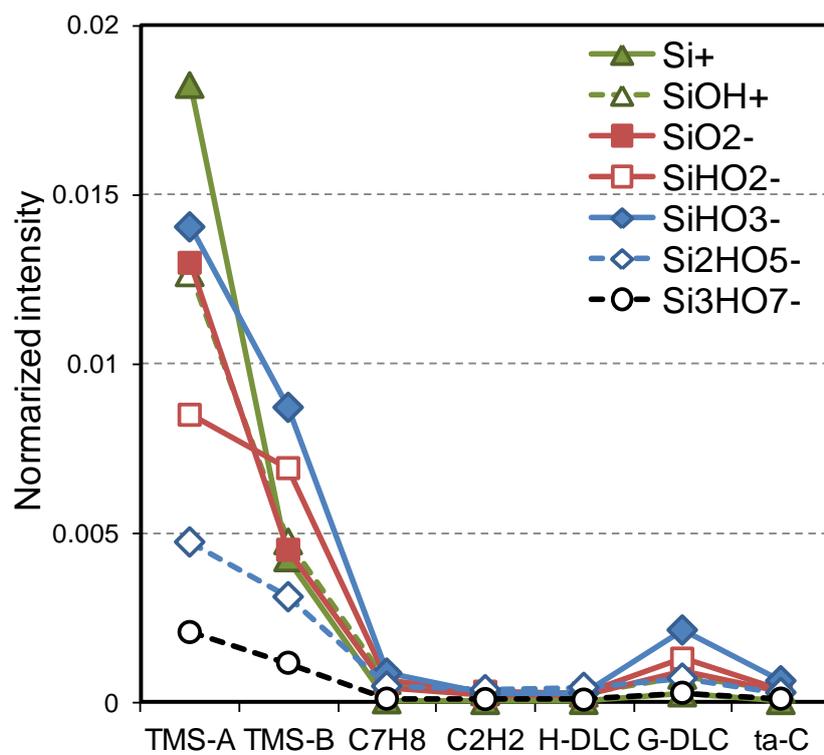


Fig. 5-12 TOF-SIMS 分析による各 DLC-Disk 表面上の Si-O 成分.

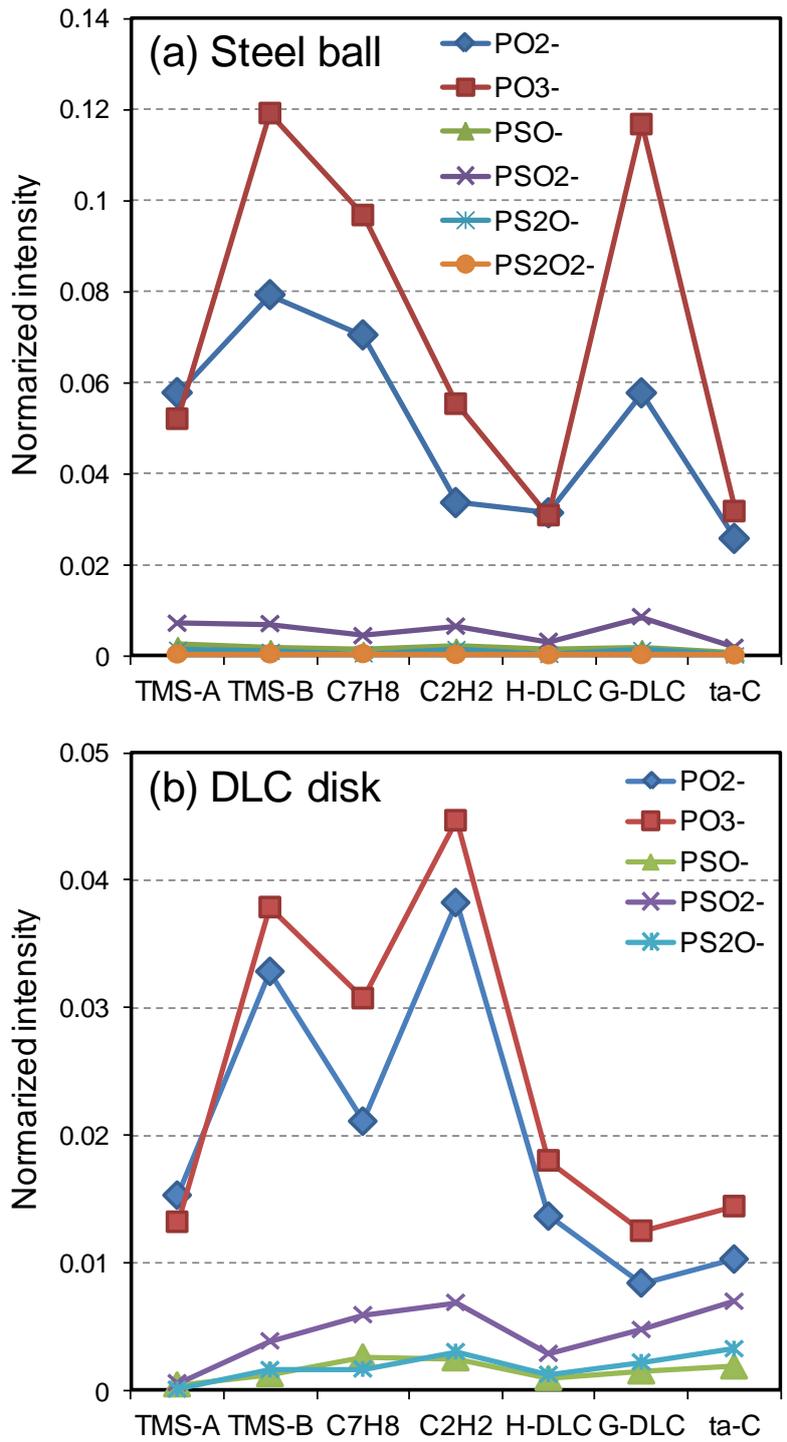


Fig. 5-13 Pに関連したフラグメントイオン（負イオン）のTOF-SIMS分析
 : (a) Ball 鋼材, (b) DLC-Disk.

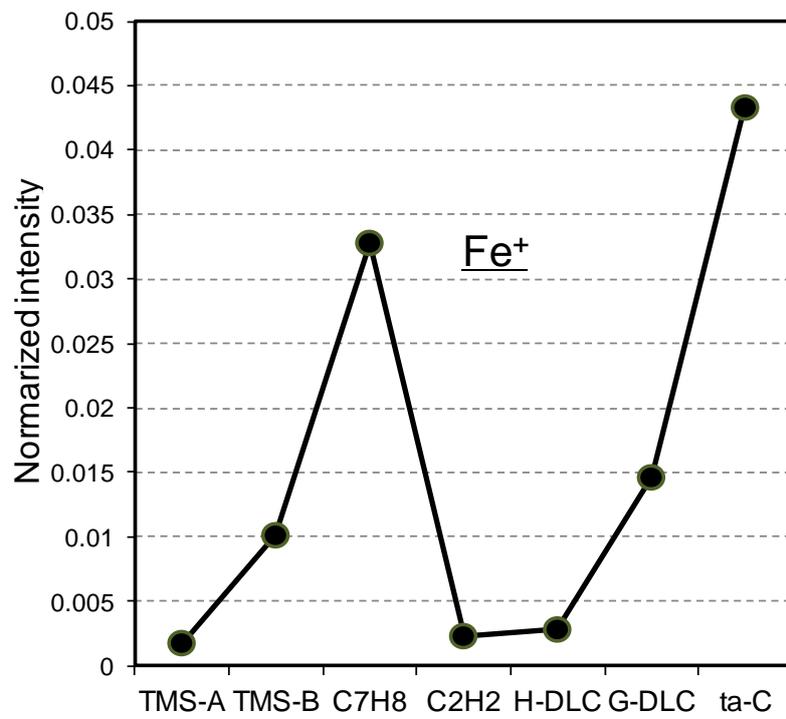


Fig. 5-14 相手鋼材表面における Fe⁺のフラグメントイオン（正イオン）の TOF-SIMS 分析結果.

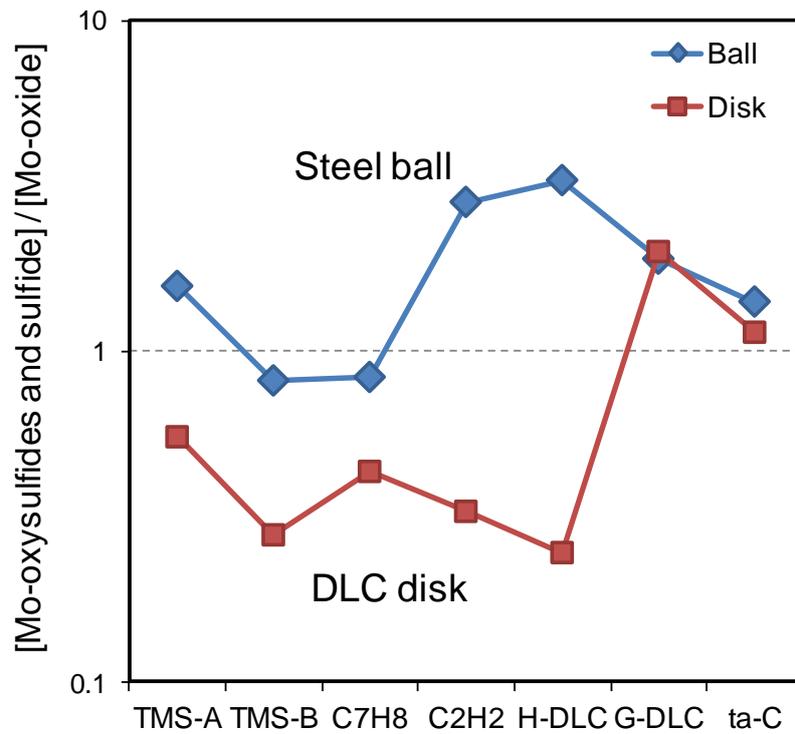


Fig. 5-15 TOF-SIMS 分析における”Mo 酸化物”に対する
 “Mo-oxysulfide および Mo-sulfide の総検出強度”の検出強度の比.

5.3.6 摩擦化学反応と DLC 膜の摩耗との関連性

XPS 分析により、 Mo^0 についても一部のサンプルで検出されている。 Mo^0 は金属もしくは炭化物を示すものと考えられる。第 3 章および第 4 章で述べたように、水素および炭素成分共存下において MoO_3 や MoO_2 などの Mo 酸化物が還元されて金属 Mo や Mo 炭化物（主には Mo_2C ）が生成されたと考えられる。これは DLC 膜中の H や C との反応を示唆しており、特に水素化 DLC 膜の摩耗を促進すると考えられる。

Fig. 5-8 に示すように、 Mo^0 は C_7H_8 膜の相手 Ball 鋼材表面において特に顕著に検出されている。その他のサンプルにおいては、いずれも微量あるいは検出されていない。上述のように、 C_7H_8 膜は水素を多量に含有し、摩擦表面における MoS_2 の形成割合が少ない。このために、 C_7H_8 膜における膜の摩耗量が顕著に多くなったと考えられる。一方、 C_2H_2 膜においては MoS_2 膜を積極的に生成し、さらには水素含有量が少なく、顕著な摩耗に至らなかったと考えられる。また、その他の DLC 膜（H-DLC, G-DLC, ta-C）と同様に、TMS 膜においても、 Mo^0 はほとんど検出されておらず（Fig. 5-8）、これらのサンプルは摩耗量についても検出できないほど小さかった。

Fig. 5-9(b) および Fig. 5-10(b) に示すように、Ball 鋼材および DLC-Disk の最表面において MoHO_4^- のフラグメントイオンが TOF-SIMS 分析により検出されている。サンプルの違いによる MoHO_4^- の検出強度の変化傾向は、 MoO_3 における検出強度の変化傾向にほぼ一致して対応している。 MoO_3 は触媒作用を示し、水素や酸素、あるいは炭化水素と相互作用して多様な中間化合物を形成することが知られている。例えば、 MoO_3 から MoO_2 への還元反応過程において水素と反応し、 H_xMoO_3 が生成されることが報告されている[20]。Fig. 5-9(b) および Fig. 5-10(b) に示したように、 MoHO_4^- は水素成分を含有しない DLC 膜サンプルにおいてもある程度検出されている。したがって、DLC 膜中の水素のみが必ずしも MoHO_4^- の生成に寄与するわけではない。さらに、 MoO_3 が DLC 膜成分と相互作用をした場合、本来、その影響は DLC 膜表面上の化学状態に反映されるはずである。しかしながら、Fig. 5-10(b) に示すように、特に顕著な摩耗を示した C_7H_8 膜では、 MoO_3 および MoHO_4^- の検出量はともに顕著に少ない。この不一致は、DLC 膜の摩耗を伴った DLC 膜成分の相手 Ball 鋼材への移着ためであると考えられる。また、DLC 膜サンプルに依存して摩耗性が異なることも直接的な観察を阻害している要因であると考えられる。

これは、前述の XPS 分析においても同様の結果が得られている。XPS 分析においても、 MoO_3 の還元反応の結果として金属 Mo あるいは Mo_2C の存在を示す Mo^0 は、顕著な摩耗を示した DLC 膜において、相手 Ball 鋼材表面上において支配的に検出されており、これは炭素移着を伴うためであることが示唆される。TOF-SIMS 分析においては、水素化 DLC 膜のサンプルの違いによって MoHO_4^- の検出量は異なり、相手 Ball 鋼材上においては、水素含有量の多い TMS 膜や C_7H_8 膜は、水素含有量の少ない C_2H_2 膜よりも多くの検出量を示している。このことから、少なくとも MoO_3 が水素化 DLC 膜中の水素成分と相互作用して

いる可能性があると考えられる。

XPS および TOF-SIMS の分析結果により、TMS 膜は、相手 Ball 鋼材および DLC-Disk 表面において MoO_3 が比較的多く存在することが示されている。さらに、TMS 膜は、約 30 at.% 程度の高い水素含有量を有している。しかしながら、TMS-A 膜および TMS-B 膜サンプルは、ともに顕著な摩耗を示していない。これは、同様に高い水素含量を有する C_7H_8 膜や TMS/ C_7H_8 膜サンプルとは明らかに異なる特徴である。一方で、TMS 膜は ta-C 膜と同様に、炭素 sp^3 結合が顕著に多い特徴を有する。

以上のことから、MoDTC 含有油中における炭素膜の加速的な摩耗現象は、炭素膜中の水素や炭素成分との化学反応だけでは明確に説明できない。摩擦接触に伴って、熱や圧力による炭素構造変化や水素の脱離も同時に生じると考えられ、DLC 膜の炭素骨格構造も DLC 膜の脆弱化と摩耗の進行に強く影響すると考えられる[21]。摩擦接触中の熱負荷や歪により、DLC 膜において“diamond-like”から“graphite-like”な炭素構造への変換を引き起こす可能性がある[22, 23]。MoDTC 含有油中における DLC 膜の加速的な摩耗は、DLC 膜と添加剤との化学反応を伴って DLC 膜の炭素構造がさらに脆弱な構造に変化するかどうかに依存すると考えられる。そこで炭素骨格構造の影響を考察するために、さらに厳しい摩擦条件下における摩擦摩耗特性を検討した。

5.3.7 Pin-on-Plate 往復摺動摩擦試験

Ball-on-Disk摩擦試験において顕著な摩耗を示さなかったTMS膜 (TMS-B)、水素化DLC膜 (C_2H_2)、および水素フリーDLC膜 (G-DLC) について、ピン (DLC膜) /プレート (鋳鉄材) の組み合わせにて往復摺動試験を行った。なお、DLC膜は“ピン”側に成膜しており、これはBall-on-Disk試験とは反対の構成である。Pin-on-Plate摩擦試験において、DLC膜を成膜した“ピン”側は常に接触圧にさらされる。したがって、このPin-on-Plate摩擦試験における接触形態は、往復摺動摩擦における頻度と熱応力の観点でDLC膜の摩耗に対してより厳しい条件である。

上述のように、Pin-on-Plate摩擦試験には、水素フリーDLC膜、水素化DLC膜およびTMS膜の各カテゴリの中から、G-DLC、 C_2H_2 およびTMS-Bのサンプルをそれぞれ適用した。G-DLC膜は、水素フリーDLCの中で最も多くの乱れた sp^2 環結合を有している。 C_2H_2 膜は、Ball-on-Disk試験において顕著な摩耗を示さなかった唯一の水素化DLC膜である。TMS-B膜は、TMS-A膜よりも低硬度かつDLC-Disk表面においてMo酸化物の存在が多く観察されている。

このように、特にG-DLCおよびTMS-Bについては、それぞれのカテゴリの中からMoDTC存在下のDLC膜の摩耗に対して“不利な”サンプルを意図的に選択した。これにより、DLC膜の炭素結合構造に依存した摩耗挙動の違いを導き出すことができると考えられる。

Fig. 5-16にPin-on-Plate往復摺動試験における摩擦試験結果を示す。G-DLC膜において顕著な摩耗は見られない。しかしながら、相手鋳鉄プレートが顕著に摩耗しているのがわかる。鋳鉄プレート表面におけるクロスハッチング部が消失し、摩耗痕上に多くのスクラッチ痕が見られ、損傷しているのがわかる。G-DLC膜は比較的炭素 sp^3 結合性が高く、ほとんど水素成分を含有しないために耐熱性や構造安定性に優れる。しかしながら、非常に高硬度であるために相手攻撃性が高く、トライボフィルムを安定的に形成できずに低摩擦特性を発現しにくかったと考えられる。これは、Ball-on-Disk摩擦試験における結果と類似している。

一方、Ball-on-Disk試験では顕著な摩耗を示さなかった水素化DLC膜 (C_2H_2) は、基材が露出するほど顕著に摩耗しているのがわかる。 C_2H_2 膜における sp^2 結合サイトは主に芳香族環結合で構成されているが、 C_2H_2 膜の水素含量は18 at.%と水素化DLC膜としては比較的低く、また一定量の炭素 sp^3 結合も有している。このことから、Ball-on-Disk試験における摩擦接触の頻度および熱負荷には耐えることができたと考えられる。しかしながら、本検討におけるPin-on-Plate摩擦試験のようにDLC膜に対する熱負荷が大きい場合には、水素成分の脱離や炭素構造の不安定化が引き起こされたと考えられる。同時に、第3章、第4章で述べたように、Mo酸化物の還元はMoDTCの存在下でDLC膜中の水素および炭素との化学反応を引き起こす可能性がある。これは、DLC膜の脆弱な sp^2 結合構造への変換を誘発し、DLC膜の摩耗を加速する可能性がある。以上のことから、 C_2H_2 膜は、MoDTC存在下におけるDLC

膜の摩耗に対して臨界的な位置づけの炭素構造であることが示唆される。

これに対し、TMS膜においては、G-DLC膜と比較して若干摩耗が進行しているものの顕著な摩耗は見られず、相手プレート表面を損傷することなく比較的低い摩擦係数を示した。TMS膜は多くの水素成分を含有しており、 MoO_3 との反応によって水素の脱離や脆弱な炭素構造への変換の促進が懸念される。しかしながら、TMS膜は炭素 sp^3 結合を多く有しており、 sp^2 結合サイトは非常に小さなクラスターによって形成されている。さらに、Siは sp^3 のみ結合することができ、Siは sp^2 結合相のさらなるクラスターリングを誘発しないように作用すると考えられる。

このことから、水素化DLC膜における乱れた sp^2 環結合とは対照的に、TMS膜は終端部の水素成分が脱離してもさらなる脆弱な炭素構造への変換が誘発されにくいと考えられる。したがって、TMS膜は破局的な状態には至らず、顕著な摩耗を抑制することができる。摩擦接触において、DLC膜とMoDTC添加剤との相互作用や熱負荷や応力負荷によるDLC膜の摩耗は常に発生している。しかしながら、MoDTC含有油中において、さらなる加速的な摩耗に発展するかどうかはDLC膜の炭素構造に依存することが示唆される。以上のことから、TMS膜は、MoDTC含有エンジン油中において低摩擦性と耐摩耗性を両立することができることが示された。

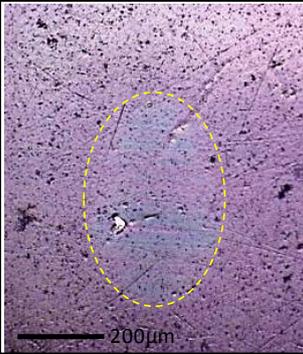
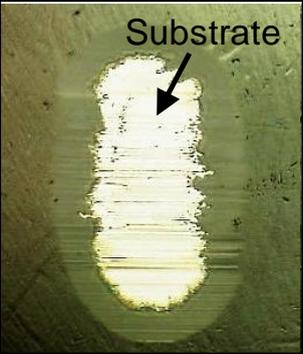
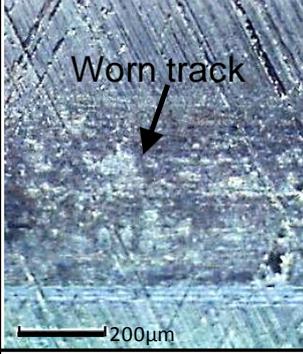
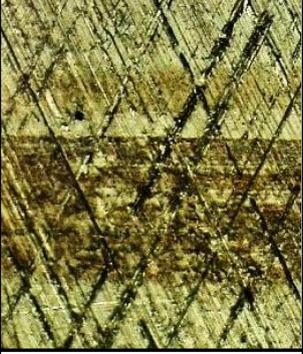
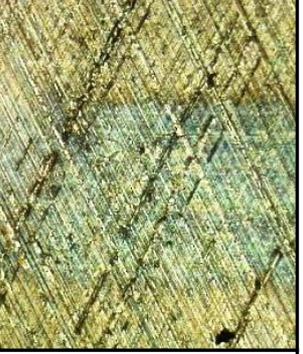
	G-DLC	C2H2	TMS -B
(a) Pin			
(b) Plate			
(c) CoF	0.040	0.031	0.024

Fig. 5-16 Pin-on-Plate 往復摺動試験における摩擦試験結果.

5.3.8 TMS 膜における Si 導入の効果

TMS 膜は、多くの水素成分を含有し、かつ高い炭素 sp^3 結合性を有している。これは、水素化 DLC 膜と水素フリー-DLC 膜それぞれの特徴を併せ持っている点で興味深い。多くの研究において、炭素構造への様々な元素種のドーピングが研究されており [24]、その影響と効果が言及されている。第 3 元素としての特性だけでなく、第 3 元素のドーピングによってどのような炭素構造が誘導されるのかは本質的に非常に重要である。本検討において、物理的效果として Si が高い sp^3 結合性を有する炭素構造を誘導できるだけでなく、化学的效果として添加剤成分に由来するトライボフィルムの形成を促進できることを示唆している。

さらに、水素成分も重要な役割を果たしていることが示されている。水素化 DLC において、水素の導入は C-C 結合のみならず C-H 結合も含めた総 sp^3 結合の含有量が増加することを意味している。水素成分は、炭素 sp^2 結合サイトを炭素 sp^3 結合サイトに変化させ、 sp^2 環結合構造のサイズを減少させる。これは TMS 膜における“テトラヘドラル構造”における重要な効果である。対照的に、ta-C 膜に水素成分が導入された場合、これは炭素構造の秩序化とクラスタリングを増加させる [7]。これは sp^2 結合サイトが組織化されて増加することを意味している。さらには、水素は表面終端基として配位するため、摩擦接触によって水素終端が破壊された DLC 膜の表面の未結合手に添加剤成分が反応することができると考えられる。

5.4 結言

テトラメチルシランのみを原料として PACVD 法により Si 含有水素化 DLC 膜 (TMS 膜) を成膜し, TMS 膜における MoDTC および ZnDTP 添加剤含有潤滑油中における鋼材あるいは鋳鉄材との摩擦摩耗特性を水素化 DLC 膜および水素フリー-DLC 膜と比較して検討し, 以下の結論を得た.

1. TMS 膜は, 30 at.% の高い水素含有量を有し, かつ 20 at.% 以上の Si 含有量を有する. また, TMS 膜は 20~26 GPa の比較的高い硬度を示した.
2. TMS 膜は Si により誘導された sp^3 結合構造を多く含有する. 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, NEXAFS によって TMS 膜は, 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.
3. XPS 分析によって, Si を含有しない DLC 膜と同様に TMS 膜においても摩擦表面上に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 膜表面上においては, Mo や S の成分が Si を含有しない DLC 膜よりも多く検出された. また, 相手鋼材表面における Mo^{4+} および S^{2-} 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.
4. TOF-SIMS 分析によって, Mo-oxysulfide (主に $MoSO_2^-$, MoS_2O^- , $MoS_3O_3^-$), Mo-sulfide (MoS_3^-) および Mo-oxide (MoO_3^-) が摩擦表面から検出された. 表面粗さの粗い TMS 膜サンプルは, “Mo-oxysulfide および Mo-sulfide” の “Mo-oxide” に対する検出強度の割合は, 相手 Ball 鋼材および TMS 膜表面の両方において高い値を示した. TMS 膜はトライボフィルム中の Mo 硫化物の生成を促進し, 低い摩擦係数を示した.
5. 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.

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と結論付けた.

参考文献

- [1] M. Masuko, T. Ono, S. Aoki, A. Suzuki, H. Ito, “Friction and Wear Characteristics of DLC Coatings with Different Hydrogen Content Lubricated with Several Mo-Containing Compounds and Their Related Compounds”, *Tribology International*, 82, Part B, 2015, 350–357.
- [2] M. Yoshikawa, K. Iwagami, T. Matsunobe, N. Morita, Y. Yamaguchi, Y. Izumi, and J. Wagner, “Resonant Raman Scattering from N-Doped and Si-Doped Diamondlike Amorphous Carbon Films”, *Physical Review B*, 69, 045410(R), 2004.
- [3] J. Bullot and M.P. Schmidt, “Physics of Amorphous Silicon–Carbon Alloys”, *Physica Status Solidi (B)*, 143, 345, 1987.
- [4] K. Oguri and T. Arai, “Low Friction Coatings of Diamond-Like Carbon with Silicon Prepared by Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition”, *Journal of Materials Research*, 5, 1990, 2567–2571.
- [5] A.K. Gangopadhyay, P.A. Willermet, M.A. Tamor, and W.C. Vassell, “Amorphous Hydrogenated Carbon Films for Tribological Applications I. Development of Moisture Insensitive Films Having Reduced Compressive Stress”, *Tribology International*, 30, 1997, 9–18.
- [6] B. Racine, A.C. Ferrari, N.A. Morrison, I. Hutchings, W.I. Milne, and J. Robertson, “Properties of Amorphous Carbon–Silicon Alloys Deposited by a High Plasma Density Source”, *Journal of Applied Physics*, 90, 5002, 2001.
- [7] A. Donnet and A. Erdemir (Eds.), “Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications”, Springer, 2008, 139–154.
- [8] R. Gago, I. Jimenez and J.M. Albella, “Detecting with X-Ray Absorption Spectroscopy the Modifications of the Bonding Structure of Graphitic Carbon by Amorphisation, Hydrogenation and Nitrogenation”, *Surface Science*, 482–485, 2001, 530–536.
- [9] J. Robertson, “Diamond-Like Amorphous Carbon”, *Materials Science and Engineering (R)*, 37, 2002, 129–281.

- [10] Th. Weber, J.C. Muijsers, J.H.M.C. van Wolput, C.P.J. Verhagen, and J.W. Niemantsverdriet, “Basic Reaction Steps in the Sulfidation of Crystalline MoO_3 to MoS_2 , As Studied by X-ray Photoelectron and Infrared Emission Spectroscopy”, *The Journal of Physical Chemistry*, 100, 1996, 14144–14150.
- [11] E. Furimsky and C.H. Amber, “On the Preparation of MoS_2 Catalysts from MoS_3 ”, *Canadian Journal of Chemistry*, 53, 1975, 3567–3570.
- [12] H. Vrabel, D. Merki, and X. Hu, “Hydrogen Evolution Catalyzed by MoS_3 and MoS_2 Particles”, *Energy and Environmental Science*, 5, 2012, 6136–6144.
- [13] M.I. De Barros Bouchet, J.M. Martin, T. Le Mogne, and B. Vacher, “Boundary Lubrication Mechanisms of Carbon Coatings by MoDTC and ZDDP Additives”, *Tribology International*, 38, 2005, 257–264.
- [14] M. Muraki and H. Wada, “Frictional Properties of Organo Molybdenum Compounds in the Presence of ZDTP under Sliding Conditions (Part 1): Frictional Properties of MoDTC and MoDTP”, *Journal of Japanese Society of Tribologists*, 38, 10, 1993, 919–926 (in Japanese).
- [15] M. Muraki and H. Wada, “Frictional Properties of Organo Molybdenum Compounds in the Presence of ZnDTP under Sliding Condition. (Part 2): Effect of Alkyl Structure Group in ZnDTPs and Mechanism of Reduction in Friction”, *Journal of Japanese Society of Tribologists*, 39, 9, 1994, 800–807 (in Japanese).
- [16] M.I. De Barros Bouchet, J.M. Martin, Th. Le Mogne, P. Bilas, B. Vacher, and Y. Yamada, “Mechanisms of MoS_2 Formation by MoDTC in Presence of ZnDTP: Effect of Oxidative Degradation”, *Wear*, 258, 2005, 1643–1650.
- [17] A. Morina, A. Neville, M. Priest, and J.H. Green, “ZDDP and MoDTC Interactions in Boundary Lubrication – the Effect of Temperature and ZDDP/MoDTC Ratio”, *Tribology International*, 39, 12, 2006, 1545–1557.
- [18] M. Muraki, M. Aoyagi, and K. Sakaguchi, “Friction and Wear Characteristics of MoDTC with ZnDTP in Synthetic Base Fluids”, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers Series C*, 68, 673, 2002, 2743–2748 (in Japanese).

- [19] R. Heuberger, A. Rossi, and N.D. Spencer, “XPS Study of the Influence of Temperature on ZnDTP Tribofilm Composition”, *Tribology Letters*, 25, 3, 2007, 185–196.
- [20] A. Borgschulte, O. Sambalova, R. Delmelle, S. Jenatsch, R. Hany, and F. Nüesch, “Hydrogen Reduction of Molybdenum Oxide at Room Temperature”, *Scientific Reports*, 7: 40761, 2017, 1–9.
- [21] M.R. Bin Mohamad Zin, K. Okuno, K. Sasaki, N. Inayoshi, N. Umehara, H. Kousaka, and S. Kawara, “Depth Profile of Oxygen of Diamond-Like Carbon Sliding under Pressurized Hot Water”, *Tribology Online*, 12, 1, 2017, 8–17.
- [22] Y. Liu, A. Erdemir, and E.I. Meletis, “A Study of the Wear Mechanism of Diamond-Like Carbon Films”, *Surface and Coatings Technology*, 82, 1-2, 1996, 48–56.
- [23] Y. Tokuta, M. Kawaguchi, and S. Sasaki, “Effects of Surface Texture for Improving Friction Properties of Hydrogenated Amorphous Carbon Films”, *Tribology Online*, 11, 2, 2016, 203–208.
- [24] M. Goto, K. Ito, J. Fontaine, T. Takeno, H. Miki, and T. Takagi, “Formation Processes of Metal - Rich Tribofilm on the Counterface During Sliding Against Metal/Diamondlike - Carbon Nanocomposite Coatings”, *Tribology Online*, 10, 5, 2015, 306–313.

第6章 総合考察と今後の展望

6.1 緒言

本章では, 本研究において得られた結果の主要素を総合的に整理して摩擦モデルの構築にアプローチすることを目的とした. 具体的には, 水素化 DLC の潤滑油中における摩擦中のトライボフィルムの形成過程について深掘りして検討する. さらに, 本研究で検討した DLC 膜の表面構造における空間的分布についても検討して表面構造の違いによる摩擦接触状態を考察する. また, 工業的に活用可能な摩擦挙動の MAP 化に取り組み, 水素化 DLC の潤滑油中における摩擦摩耗挙動の統合的なモデル化に向けた今後の展望を考察する.

6.2 本研究における摩擦摩耗特性の発現プロセスの整理

本研究において主に得られた水素化 DLC 膜のエンジン潤滑油中における Ball-on-Disk 試験後の相手 Ball 鋼材表面上から XPS 分析によって検出された $\text{Mo}^{4+}/\text{Mo}^{6+}$ 比と摩擦係数の関係性を Fig. 6-1 に示す. これにより, 相手 Ball 鋼材表面における $\text{MoS}_2/\text{MoO}_3$ 割合は摩擦係数と非常に良い関係性を示していることがわかる.

また, Fig. 6-2 に DLC 膜の摩擦摩耗特性発現のプロセスを整理した. 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と考えられる. これにより, 摩擦界面における摩擦化学反応の経路と形成されるトライボフィルムの組成 (MoS_2 と MoO_3 の割合等) や量が変わり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する. 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 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.

以上のことから, 本研究において, 相手 Ball 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. そこで, 水素化 DLC の潤滑油中における摩擦モデルにアプローチするため, 摩擦中におけるトライボフィルムの形成過程について次に検討する.

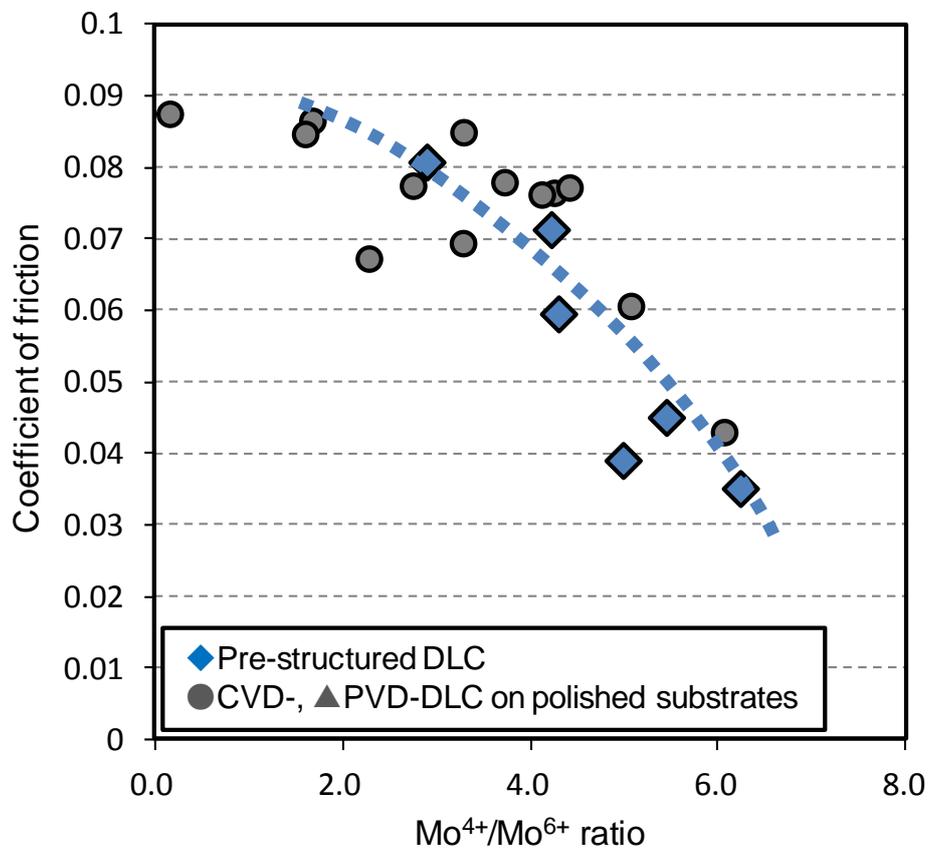


Fig. 6-1 XPS 分析による相手鋼材上の Mo⁴⁺/Mo⁶⁺比と摩擦係数の関係性.

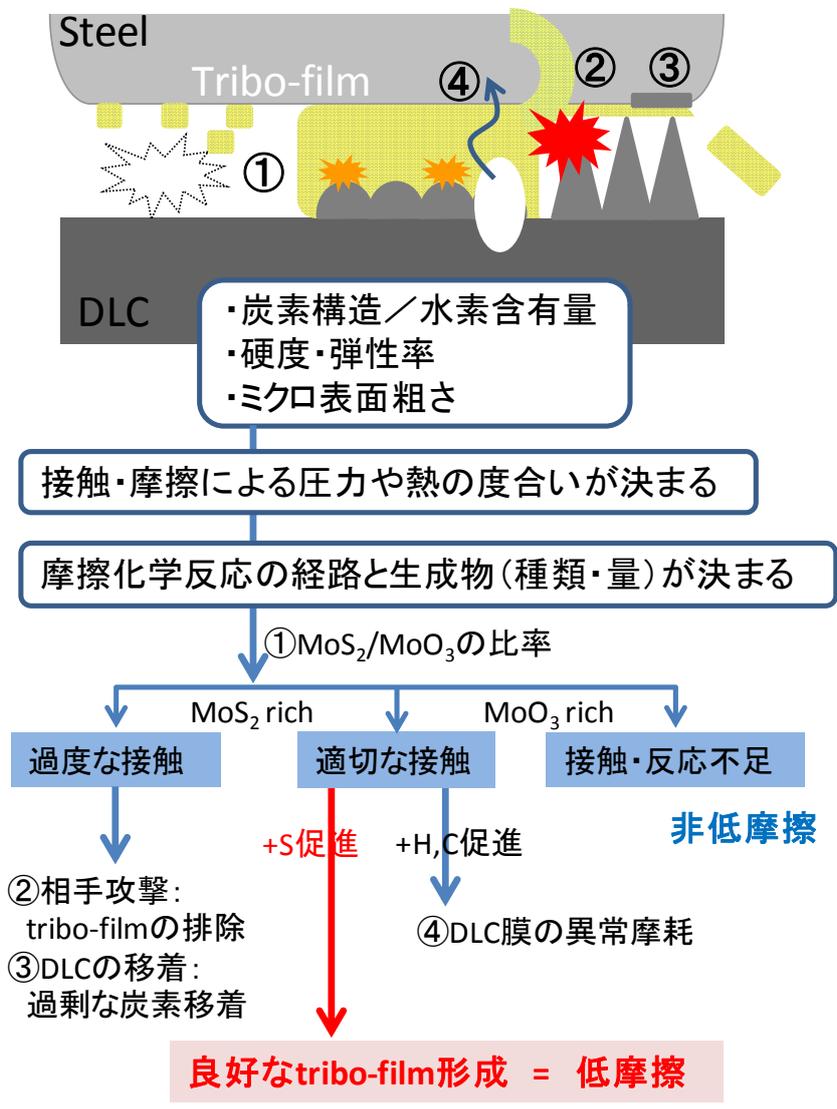


Fig. 6-2 DLC 膜の摩擦摩耗特性発現のプロセス.

6.3 摩擦化学反応解析の深掘り：トライボフィルム形成過程の検討

6.3.1 Ball-on-Disk 摩擦試験

摩擦化学反応によるトライボフィルムの形成過程をさらに詳しく検討するため、Ball-on-Disk 摩擦試験における 10, 100, 500, 1000, 10000 laps の各経過時点において摩擦表面の分析を行い、特にトライボフィルム中における MoS_2 の形成過程を解析した。DLC 膜サンプルには Sample-a (C_2H_2 膜) と同様のプロセスで成膜した水素化 DLC 膜を用いた。その物性を Table 6-1 に示す。水素化 DLC 膜は、Sample-a よりも若干膜厚が薄く、表面粗さも小さい。これは摩擦表面の分析において各 lap 毎に異なるサンプルで試験する必要があるため、摩擦挙動が極めて再現性良くなるようにサンプルの均一性を調製した結果である。Fig. 6-3 にその摩擦挙動を示す。また、相手 Ball 鋼材表面における摩耗痕の様子を Fig. 6-4 に示す。

Table 6-1 トライボフィルム形成過程の検討に用いた水素化 DLC 膜の物性.

Coating properties		
Thickness	[μm]	0.8
Hydrogen content	[at.%]	18
RMS roughness	[nm]	15
Hardness	[GPa]	26
E-Modulus	[GPa]	276

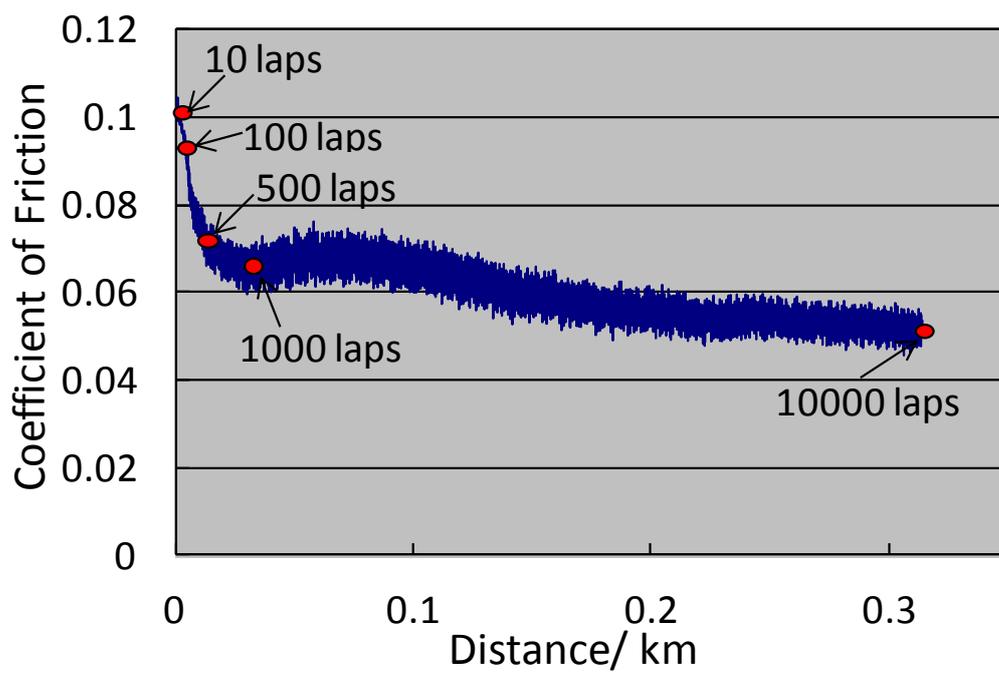


Fig. 6-3 水素化 DLC 膜の Ball-on-Disk 摩擦試験結果.

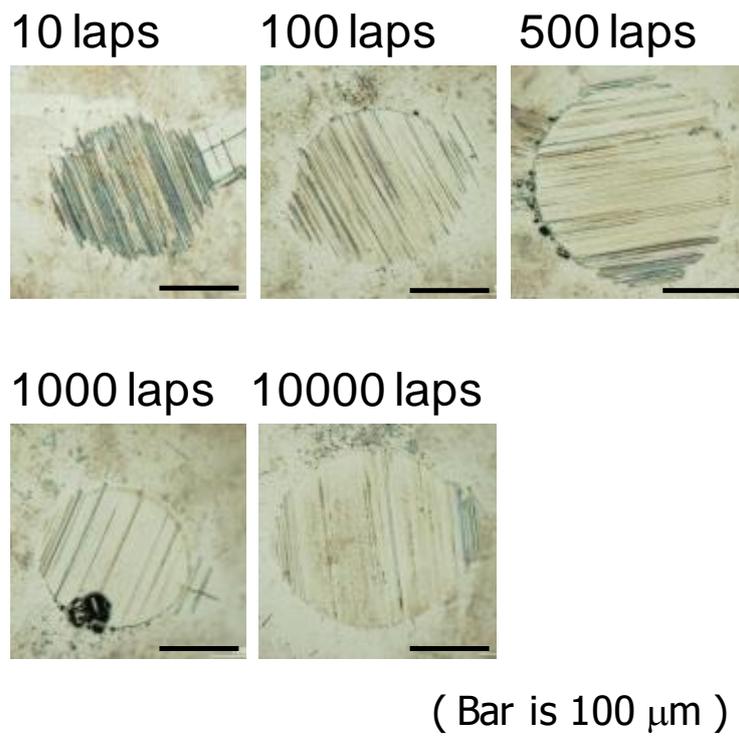


Fig. 6-4 相手 Ball 鋼材摩耗痕の様子.

6.3.2 XPS による摩擦表面の解析

XPS 分析による検出元素を Table 6-2 に示す。また、各検出元素の摩擦試験中における検出量の変化を Fig. 6-5 に示した。はじめに、Disk (DLC) 上の Fe 成分は 500 laps までは増加するが、1000 laps 以降は消滅しており、DLC 表面上に Fe が移着した後、脱離したと考えられる。一方、Ball (鋼材) 上の Fe 成分は、摩擦試験の経過に伴って減少しており、トライボフィルムの膜厚が増加したものと考えられる。また、Ball 鋼材上における C 成分は 1000 laps までに徐々に増加しており、DLC 膜に由来する C 成分の相手移着と考えられる。

次に、添加剤成分に由来する P, S, Ca は、Ball 鋼材および DLC-Disk とともにサイクル数の増加にともなって増加した。ただし、Disk (DLC) 上では 1000 laps の時点で一度減少しており、これは、Fe 成分の挙動と一致していることから、Fe 成分とともに脱離したと考えられる。さらに、Ball 鋼材上における Mo および Zn 成分は、P, S 成分と同様にサイクル数の増加に伴って増加しており、Mo 硫化物の形成が促進されていると考えられる。

S および Mo におけるピーク分離解析における XPS プロファイルを Fig. 6-6 に示す。また、ピーク分離解析による各イオン種の検出量を Table 6-3 に示す。さらに、これらの結果をまとめて相手 Ball 鋼材表面における Mo^{4+} および S^{2-} の検出量の摩擦試験サイクル数に対する変化を Fig. 6-7(a) に示す。 S^{2-} および Mo^{4+} は 1000 laps までに急激に増加し、その後漸増しているのが分かる。 S^{2-} および Mo^{4+} の摩擦サイクル数に対する変化挙動は一致しており、トライボフィルム中に MoS_2 が生成されていると考えられる。また、Fig. 6-7(b) に Log-Log プロットした結果を示す。 S^{2-} および Mo^{4+} の摩擦サイクル数に対する変化挙動は、ともに良い線形性を示していることがわかる。

Table 6-2 各ラップ数における摩擦表面上の XPS 分析による検出元素.

		表面組成 (atomic%)										
		C	N	O	Na	P	S	Ca	Fe	Zn	Mo	Ba
Disk	10 laps	87.0	0.8	10.5	—	0.1	0.1	0.3	1.0	0.1	< 0.1	—
	100 laps	86.7	0.8	11.0	—	0.1	0.2	0.4	0.8	0.1	< 0.1	—
	500 laps	83.2	0.7	13.4	—	0.2	0.3	0.6	1.4	0.2	0.1	—
	1000 laps	89.5	0.9	9.2	—	0.1	< 0.1	0.3	—	< 0.1	< 0.1	—
	10000 laps	84.0	0.7	13.2	—	0.4	0.2	1.1	—	0.3	0.1	—
Ball	10 laps	41.3	0.7	40.1	—	0.9	1.2	0.5	14.9	0.5	0.1	—
	100 laps	38.8	0.5	40.4	—	1.4	1.9	0.8	15.5	0.5	0.4	—
	500 laps	40.6	0.6	37.7	—	3.0	4.2	1.2	10.1	1.1	1.4	—
	1000 laps	44.9	0.5	32.9	—	4.8	5.6	1.6	4.8	2.2	2.7	0.2
	10000 laps	44.0	0.2	29.5	1.0	3.7	7.8	3.6	1.8	3.9	4.4	< 0.1

—: 検出限界以下

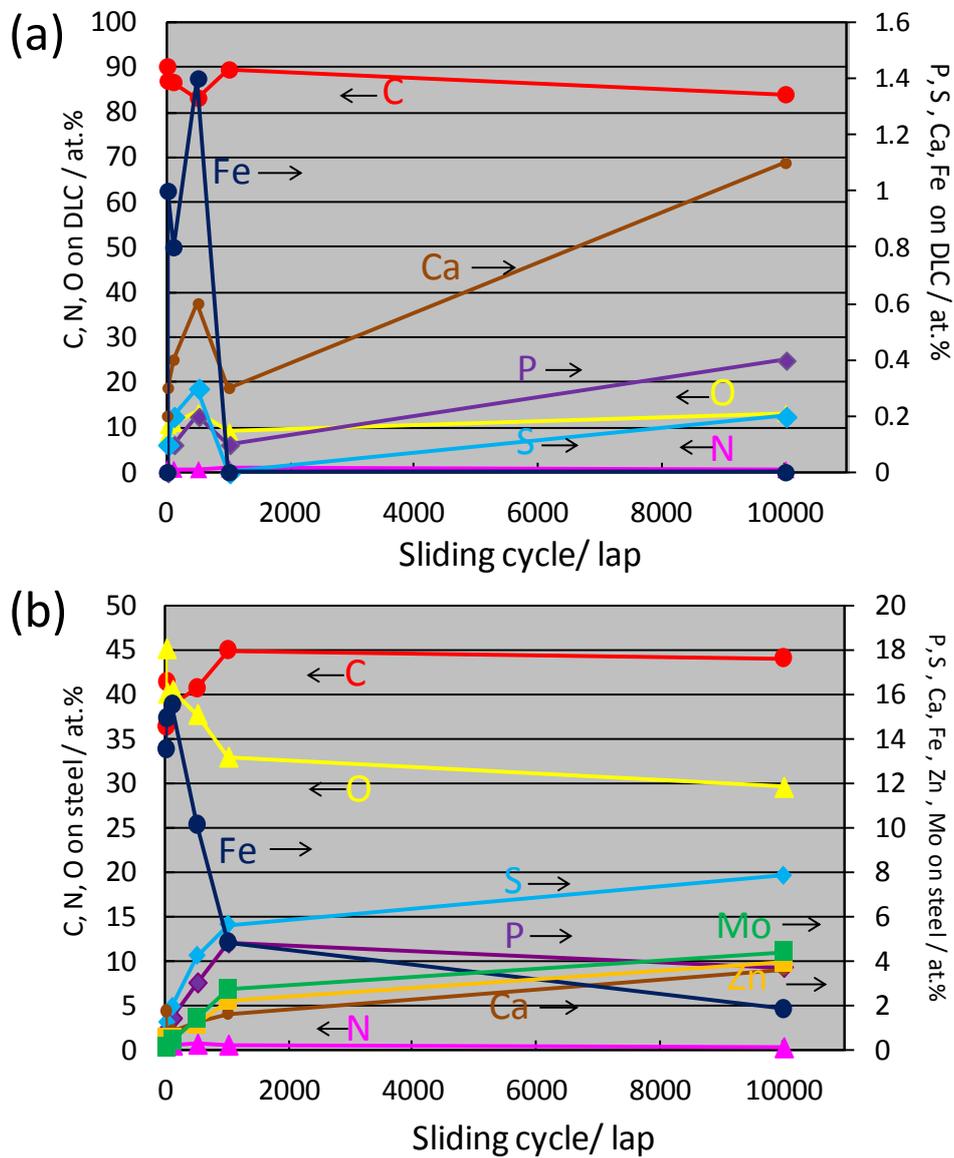


Fig. 6-5 摩擦試験における各元素の検出量の変化:
 (a) DLC-Disk, (b) Ball 鋼材.

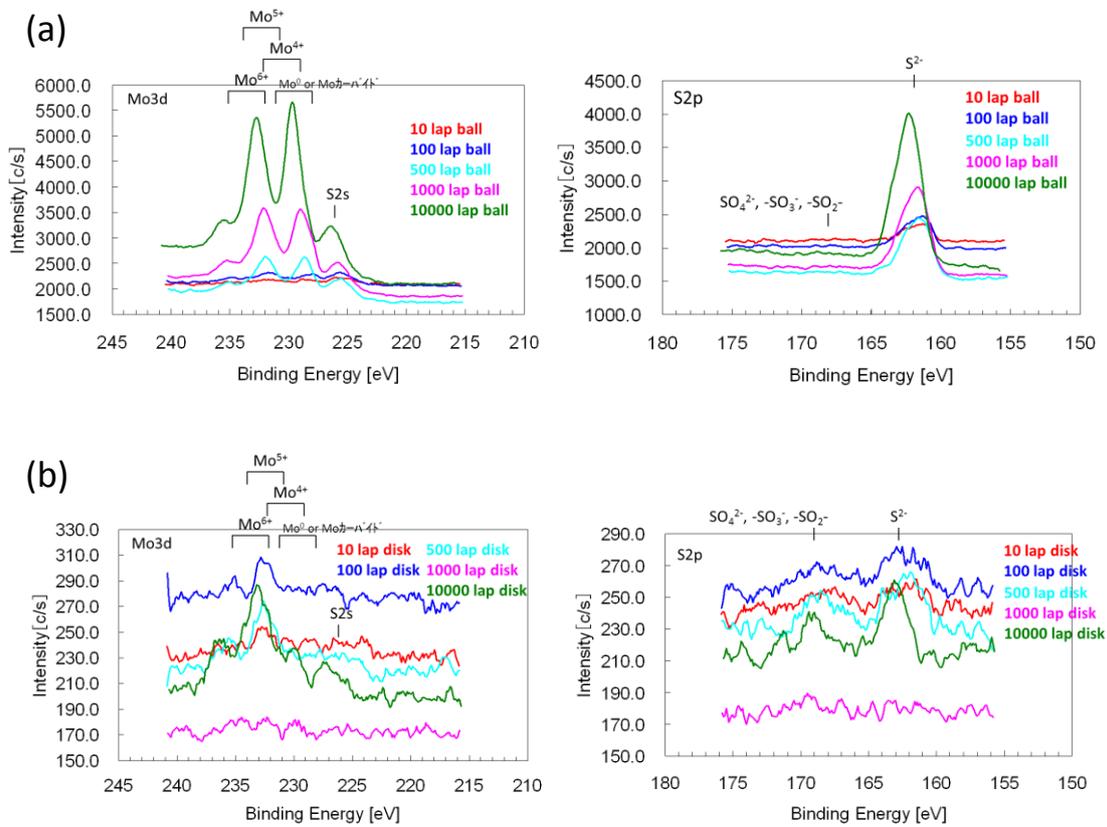


Fig. 6-6 Mo3d および S2p のピーク分離解析における XPS プロファイル：
 (a) Ball 鋼材表面，(b) DLC-Disk 表面.

Table 6-3 ピーク分離解析による各イオン種の検出量：
 (a) Mo3d photopeak, (b) S2p photopeak.

(a) Mo3d photopeak decomposition				
	Mo ⁴⁺	Mo ⁵⁺	Mo ⁶⁺	Mo ⁰
10 laps	0.1	< 0.1	< 0.1	0
100 laps	0.2	0.1	0.1	0.1
500 laps	0.9	0.2	0.2	0.1
1000 laps	1.6	0.4	0.4	0.3
10000 laps	3.2	0.2	0.8	0.2

(b) S2p photopeak decomposition			
	SO ₄ ²⁻ , -SO ₃ ⁻ , -SO ₂ -	C-S	S ²⁻
10 laps	0.2	-	1.0
100 laps	-	-	1.9
500 laps	-	-	4.2
1000 laps	-	-	5.6
10000 laps	-	-	7.8

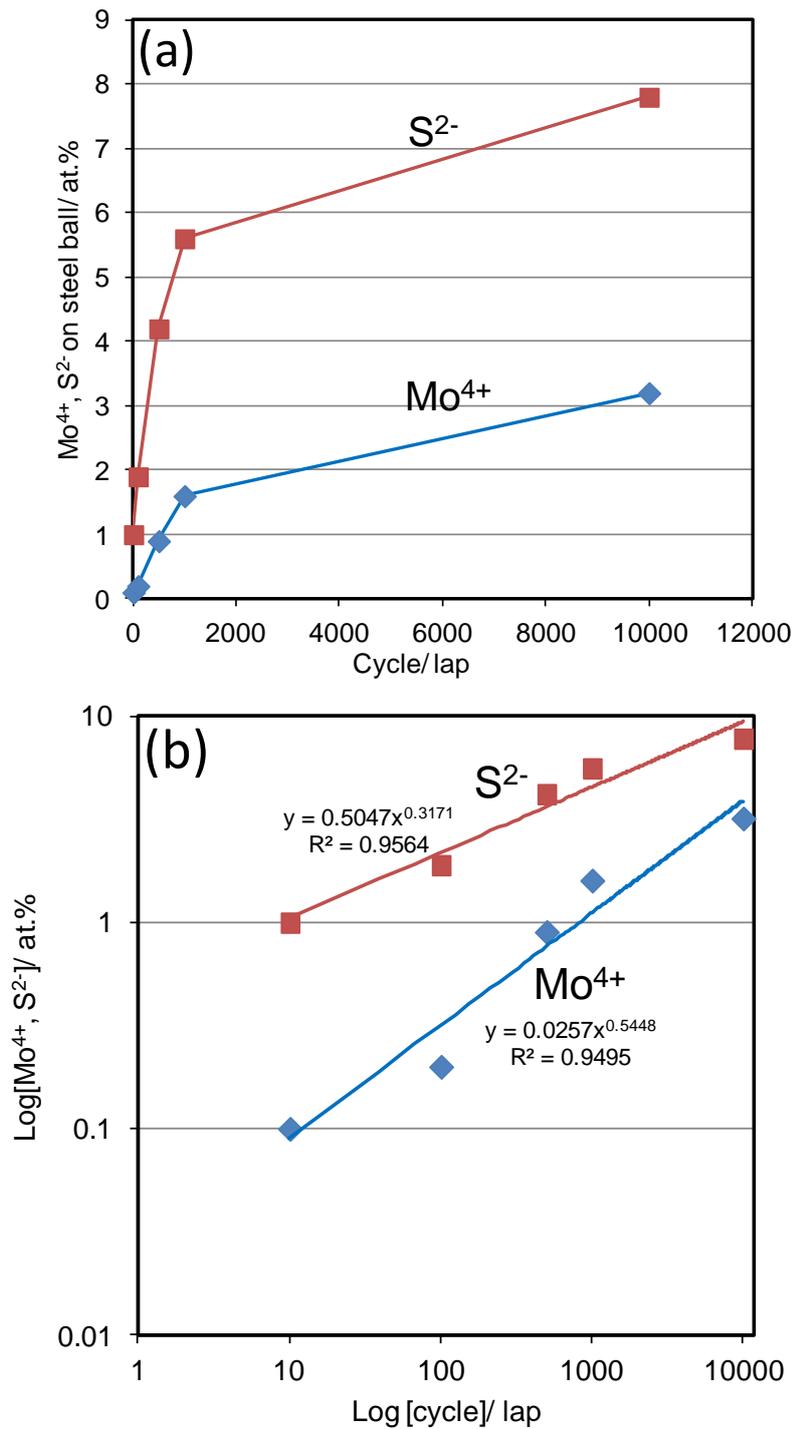


Fig. 6-7 相手 Ball 鋼材表面における (a) Mo^{4+} および S^{2-} の検出量の変化, および (b) Log-Log プロット.

6.3.3 TOF-SIMS による摩擦表面の解析

TOF-SIMS 分析によるフラグメントイオンのスペクトルを Fig. 6-8 に示す。また、 MoS_2O^- および MoS_3^- の MoO_3^- に対する割合の摩擦サイクル数に対する変化を Fig. 6-9(a) に示す。図より、Mo 硫化物の Mo 酸化物に対する割合は、摩擦初期 500 laps 以降に急激に増加し、1000 laps 以降では摩擦の進行に伴って Mo 硫化物の割合が徐々に増加していることがわかる。これらの結果は、XPS 分析における S^{2-} および Mo^{4+} の変化挙動と一致しており、摩擦の進行によりトライボフィルム中に MoS_2 が形成されると考えられる。

PS_2O^- および PO_3^- の $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{PS}_2\text{O}_2^-$ に対する割合の摩擦サイクル数に対する変化を Fig. 6-9(b) に示す。 $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{PS}_2\text{O}_2^-$ (チオリン酸) は ZnDTP の一部であり、ZnDTP の分解挙動として解釈できる。 $[\text{PS}_2\text{O}^-]/[\text{C}_8\text{H}_{18}\text{PS}_2\text{O}_2^-]$ 割合の変化は、Mo 硫化物の生成挙動と一致している。 $[\text{PO}_3^-]/[\text{C}_8\text{H}_{18}\text{PS}_2\text{O}_2^-]$ 割合は 1000 laps までに急激に増加し、その後減少している。1000 laps までの摩擦初期に ZnDTP の分解とポリフォスフェート被膜の形成が急速に進行すると考えられる。同時に S を供給して Mo の硫化反応を促進していると考えられる。その後、ポリフォスフェート被膜の最表面上に Mo 硫化物や Mo 酸化物のトライボフィルムが形成され、最表面からは検出されにくくなったと推測される。また、1000 laps 以降では $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{PS}_2\text{O}_2^-$ の割合が増加、すなわち PO_x までの分解が緩やかになったと考えられる。

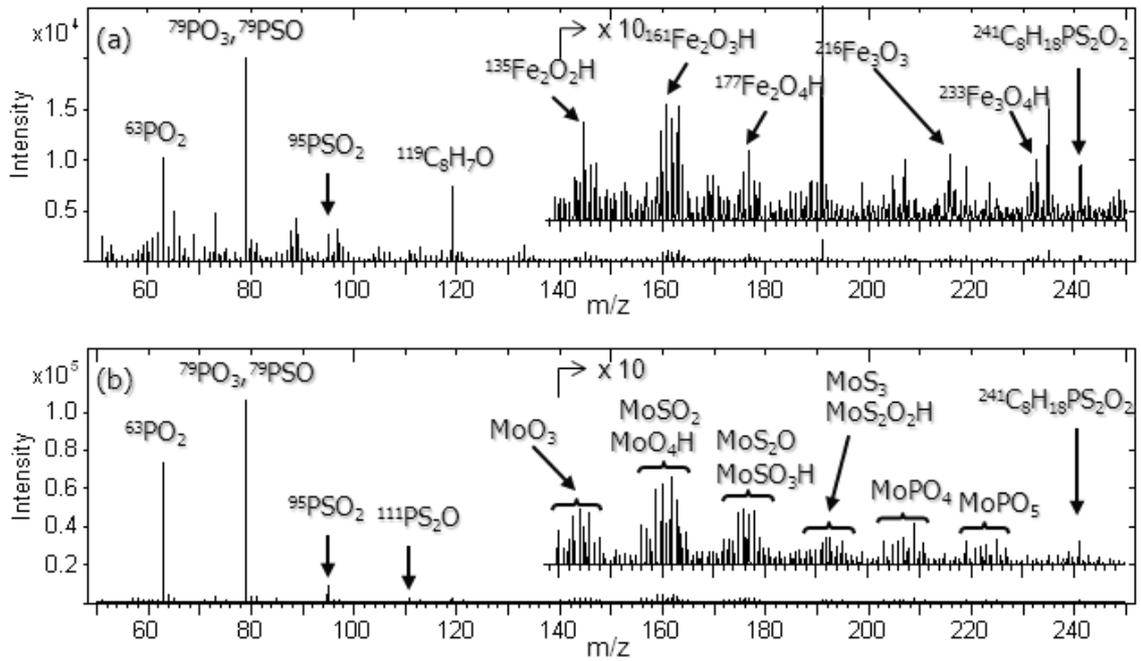


Fig. 6-8 TOF-SIMS 分析による Ball 鋼材表面におけるフラグメントイオンのスペクトル： (a) 10 laps, (b) 10000 laps.

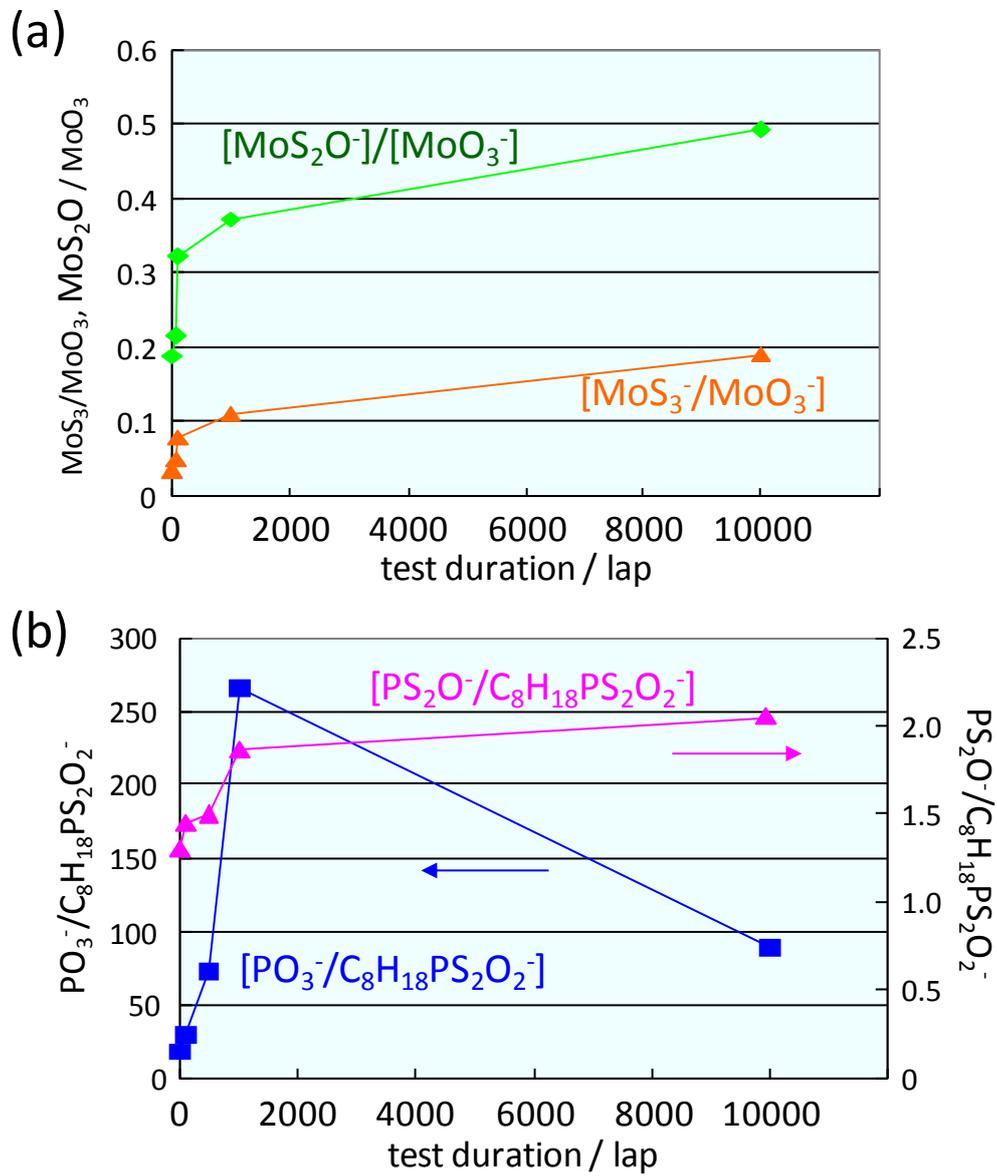


Fig. 6-9 (a) MoS₃およびMoS₂O⁻のMoO₃に対する割合, (b) PO₃⁻ および PS₂O⁻のC₈H₁₈PS₂O₂⁻に対する割合の摩擦サイクル数に対する変化.

6.3.4 トライボフィルム形成過程の考察

以上の結果から得られるトライボフィルムの形成過程の模式図を Fig. 6-10 に示し、以下に考察した。

1) ～500 laps (Running-in 初期)

- ・初期段階で、DLC 表面に相手 Fe 成分が移着して、同時に ZnDTP 由来の P, S, および清浄剤由来の Ca (Ca-スルフォネート) が作用する。
- ・相手鋼材表面上に C が移着する。また、ZnDTP 由来の被膜 (Fe-S 化合物, リン酸化合物, ポリフォスフェート等と推定) が形成される。主に Mo 酸化物が多く形成される。

2) ～1000 laps (摩擦係数変化が緩やかになる移行過程)

- ・DLC 表面の Fe 移着成分が顕著に減少してほとんど検出されておらず、Fe 成分は剥離する、あるいは摩耗粒子になる。
- ・鋼材表面上の C は、これ以上増加せず一定となる。また、これ以降、DLC 表面上への Fe 移着も見られなくなる。
- ・鋼材表面においては、1000 lap まではリン酸化合物 (PO_x) を形成する。また、Mo 酸化物に対する Mo 硫化物の割合が急激に増加する。

3) ～10000 laps (安定した摩擦状態)

- ・その後、DLC 表面では P, Ca, S が炭素と作用する、あるいは相手 Ball 表面から成分が移着する。
- ・鋼材表面上では、 PO_x や Mo 酸化物の割合は減少し、Mo 硫化物やチオリン酸の割合が増加する。リン酸化合物 (PO_x) 層上に Mo 硫化物被膜が形成され、Mo 硫化物 (MoS_2) の割合が顕著に増加する。また、ZnDTP などからこれまで鋼材表面に形成していた被膜成分から S 成分が供給されて Mo 硫化物形成を促進する。

以上のことから、 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と考えられる。したがって、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観点で重要な役割を果たすと考えられる。このことから、本研究で検討した DLC 膜の表面構造における空間的分布についても検討して表面構造の違いによる摩擦接触状態を次に考察する。

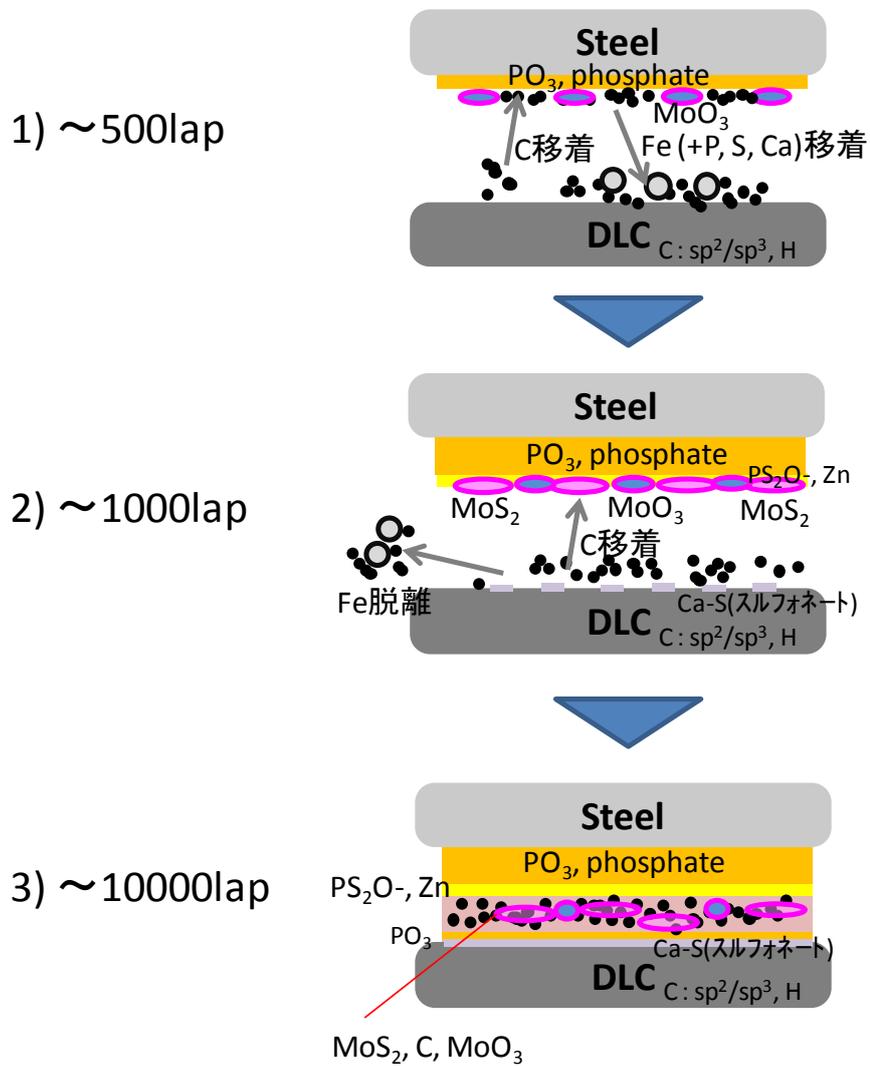


Fig. 6-10 トライボフィルム形成過程の模式図.

6.4 摩擦モデル構築へのアプローチ

6.4.1 DLC 膜のマイクロ表面構造の空間分布

Greenwood と Williamson によれば, D : 粗さ突起の密度, R : 頂点曲率半径, σ : 粗さ頂点高さの標準偏差として,

$$D \times R \times \sigma = \text{Const. (一定)} \quad (6.1)$$

の関係性があることが示されている[1, 2].

本研究において, AFM 観察による DLC 膜のマイクロ表面粗さ R_{rms} の増加に伴って DLC 膜表面上のマウンド状構造の頭頂部の曲率半径は大きくなると考えられ, 鏡面研磨した鋼材状に成膜した DLC 膜と Pre-structured DLC 膜との表面構造における AFM 像の比較においても顕著な差が確認できる. このことから, DLC 膜の膜成長によって形成された表面構造は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すると推定される.

このような DLC 膜の表面粗さ構造における空間分布について検討するため, AFM よって解析した表面性状データから自己相関関数を用いて相関長さ (height-height) を算出した. 二乗平均平方根粗さ R_{rms} と相関長さとの関係性を Fig. 6-11 に示す. なお, Pre-structured DLC サンプルには, 第 4 章では示していない摩擦試験に適用できないほどの大きな粗さのサンプルについても示している. 二乗平均平方根粗さ R_{rms} と相関長さとは比較的良い相関性を示し, 二乗平均平方根粗さ R_{rms} の増加にともなって相関長さは大きくなる. このことから, 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考えられる. これにより, 表面粗さの増加によってより高い反応エネルギーを必要とする MoDTC 分解物の硫化反応が促進され, MoS_2 の積極的な形成を引き起こすと考えられる. このことは, Pre-structured DLC 膜において効果的に MoS_2 を形成し, 安定した低摩擦性を発現したことを良く説明できると考えられる.

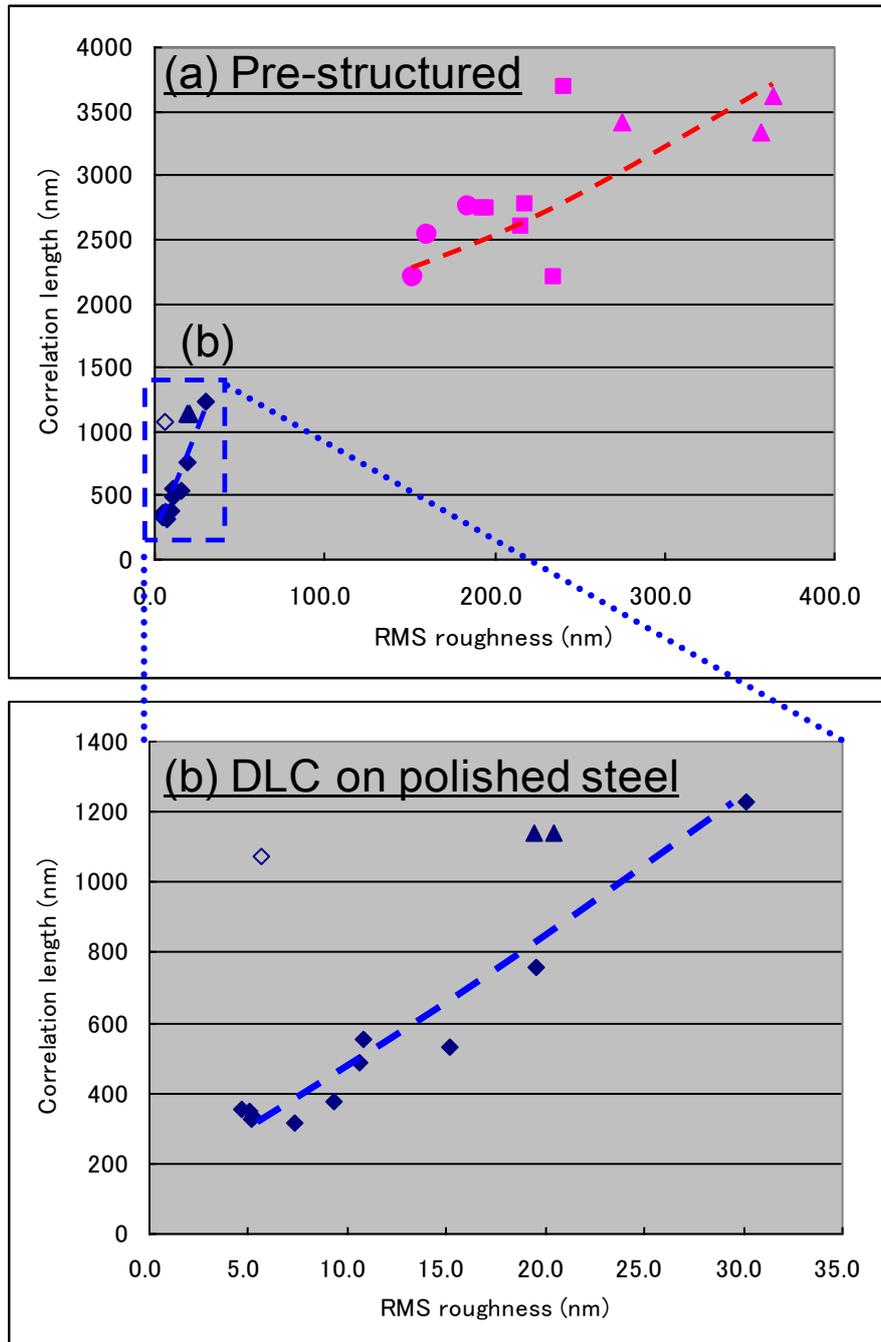


Fig. 6-11 二乗平均平方根粗さ R_{rms} と相関長さとの関係性：
 (a) Pre-structured DLC 膜サンプル，
 (b) 鏡面研磨した鋼材上に成膜した DLC 膜サンプル。

6.4.2 簡易指標による摩擦挙動の MAP 化の試みと今後の展望

本研究において、DLC 膜の物性を制御することにより、摩擦表面のトライボフィルムの化学組成や摩擦化学反応を積極的に制御することは低摩擦かつ耐摩耗性を発現する機械部品の材料設計に有用であると考えられる。しかしながら、DLC 膜の物性評価やその摩擦表面の分析・解析手法は比較的高度な分析技術を要され、実機械部品には直接適用が難しいものも多い。したがって、簡易的な材料物性指標により、様々な機能要求に応じてその摩擦特性を予測するための知見は工業的に非常に有用である。

本検討において、比較的容易に計測できる DLC 膜のヤング率 E と二乗平均平方根粗さ R_{rms} を用いる摩擦係数の支配指標を検討した。その結果、“ $E \times R_{rms}^2$ ”を摩擦接触による指標、すなわちどの程度 MoS_2 が摩擦表面に形成されるかという指標とし、その指標と摩擦係数の関係を調べた結果、Fig. 6-1 に示した摩擦係数と MoS_2/MoO_3 比との関係性に類似した線図を得ることができた。その結果を Fig. 6-12 に示す。図より、摩擦接触指標“ $E \times R^2$ ”の増加に伴って鏡面研磨した鋼材上に成膜した DLC 膜サンプルの摩擦係数は減少し、“ $E \times R_{rms}^2$ ”指標は、 MoS_2/MoO_3 比の値と強い相関関係があり、また、高硬度かつ高面粗度ほど摩擦化学反応が促進されたことと良く一致する。

しかしながら、この指標に関する数学的、理論的妥当性は現時点で明らかにできていない。表面粗さ R_{rms} は二乗平均平方根粗さであり、その二乗は、突起高さの二乗平均となる。DLC 膜の膜成長に由来する表面構造におけるマウンド部が突起高さを半径とする半球状であると仮定すると、 R_{rms} の二乗はそのマウンド部の大きさを突起の個数で除したものとなり、これは前節で示した突起 1 つあたりの圧力の大きさと相関する値となる可能性があるが、理論的な相関性については、数学的な導出をさらに検討する必要がある。また、Fig. 6-12 において、“ $E \times R_{rms}^2$ ”指標の増加に伴って摩擦係数との相関線は繰り返しシフトしていることが分かる。これは、本研究で示したような過剰な摩擦接触によるトライボフィルムの引きはがしや過剰な相手攻撃性による低摩擦化の阻害や不安定化を MAP 上で良く表現することができるが、この相互作用について統合的にモデル化するにはさらなる検討が必要と考えられる。

Fig. 6-13 に示すように、これまでに、Greenwood と Williamson による統計的接触モデルや混合潤滑モデル[1, 2]、また、Archard や Whitehouse による突起頂点の性状とその分布モデルが提案されている[3]。さらに、Halling によって提案された境界薄膜潤滑モデルは、境界膜の硬さを示す項と境界膜層厚さを示す項から構成され、摩擦係数を記述できる[4]。Kragelsky らは乾燥摩擦における表面突起高さ・粗さと摩擦力との関係性を実験的に整理して摩擦力の変化に対するモデルを提案している[5]。今後、DLC 膜表面の突起高さ・粗さと接触圧力や摩擦力との関係性を基に、摩擦化学反応によるトライボフィルム形成による摩擦力の変化とその阻害要素および炭素構造変換の影響を拡張して記述することにより統合的な摩擦モデルを構築でき、機械設計における有用性が期待される。

また、緒論で述べたように DLC 膜がアモルファス炭素材料であり、さらに炭素だけでなく多元元素成分による構成を許容できるため、その化学形態と物性は極めて複雑で、単一要素の影響についての検討を難しくしている要因となっている。例えば DLC 膜の水素含有量を変化させると DLC 膜の硬度などの機械的物性だけでなく、炭素結合構造や化学反応性も同時に変化するために、同じ DLC 膜の水素含有量の影響に関する実験結果でありながら DLC 膜サンプルの違いによって正反対の結果が得られる可能性があり、DLC 膜のトライボロジー研究においてもそのような事象が多く議論されている[6]。本研究では、この問題に切り込むために網羅的かつ系統的に物性組み合わせを変化させて水素化 DLC 膜のエンジン潤滑油中における摩擦化学反応と摩擦摩耗特性に与える影響を解析し、その摩擦摩耗メカニズムについて説明し得る有用な知見を得ることができた。しかしながら、本来検討したい因子以外の因子を一定とできないことが明確な摩擦モデル構築の難しさに直結している。このような課題を解決するためには、規格化された純粋な結晶レベルでのさらなる基礎的知見を集積する必要がある一方で、近年、コンピューター技術や計算理論の高度化により飛躍的に発展した機械学習やデータサイエンスの活用により複雑なメカニズムを解明できる可能性が考えられる[7]。特に、サポートベクターマシン (SVM) やニューラルネットワークに代表される機械学習を用いたデータ解析は、多元的かつ単一要素に対する影響の検討が難しい複雑事象におけるモデル化やメカニズム解明に有効な手法の一つであると考えられ、特にアモルファス材料やトライボロジー分野においてはその性質上、今後の発展と有効性が期待される。

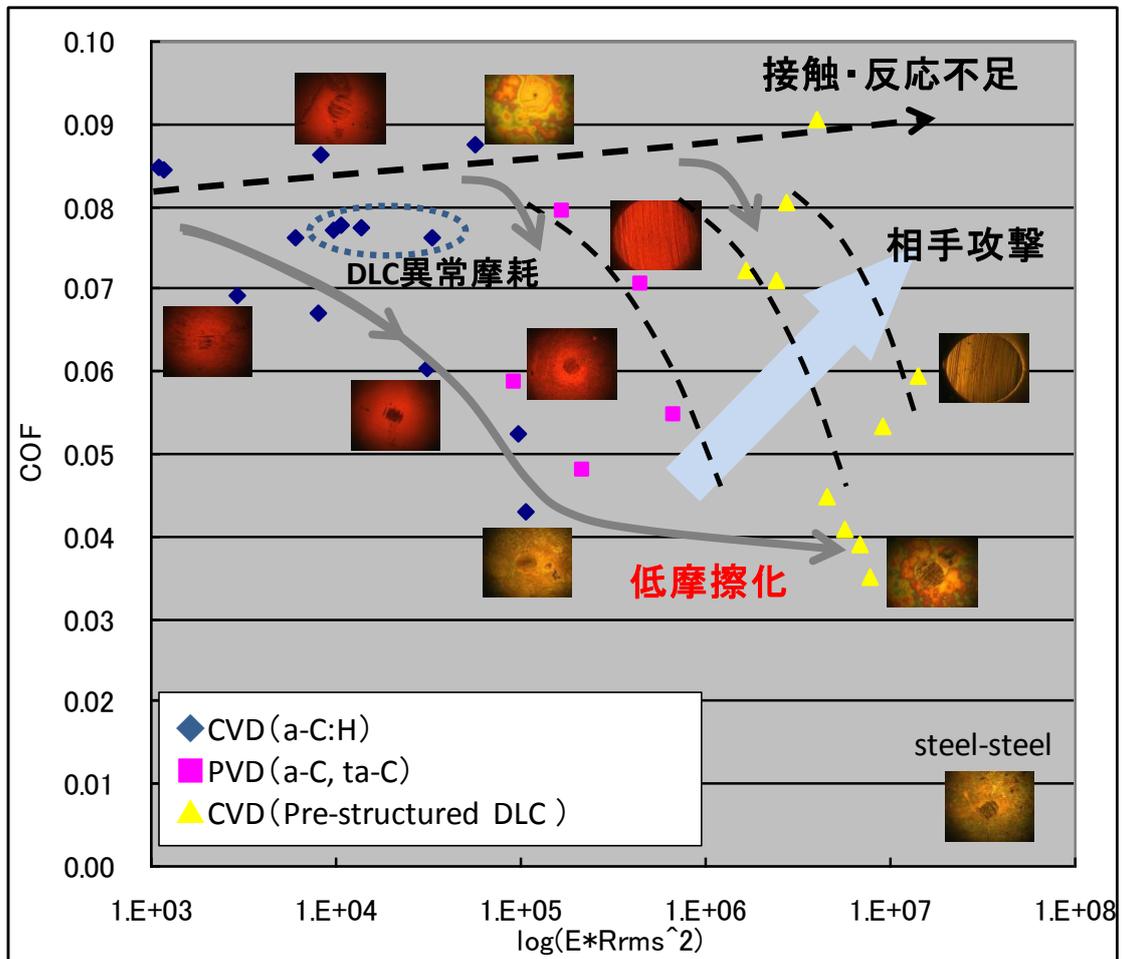


Fig. 6-12 指標 “ $E \times R_{rms}^2$ ” と摩擦係数との関係性.
 (E : DLC 膜の弾性率, R_{rms} : 二乗平均平方根粗さ)

- Greenwood, Williamson:
統計的接触, 混合潤滑モデル
(G-Wモデル)

- Archard, Whitehouse:
突起頂点の性状, 粗さ分布モデル

- Halling: 境界薄膜摩擦モデル

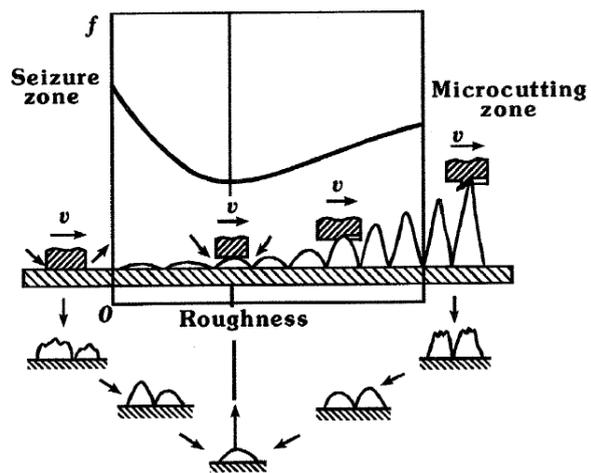
$$\mu = \frac{1}{\alpha} \frac{H A + 1}{H A + k H}$$

$$A = t \times \left\{ \exp\left(\frac{t}{\sigma}\right) - \frac{t}{\sigma} - 1 \right\}$$

境界膜層厚さ要素

摩擦化学反応膜の形成挙動の導入によりモデル化が可能

乾燥摩擦における表面突起高さ・粗さと摩擦力の関係



I. V. Kragelsky et. al., "Friction and Wear; Calculation Methods", Pergamon Press (1982)

Fig. 6-13 表面の突起高さ・粗さと摩擦接触モデルにおける今後の展望.

6.5 結言

本研究で得られた摩擦化学反応と摩擦摩耗特性との関係性を整理し、摩擦メカニズムの明確化とそのモデル構築に向けた主要要素を抽出した。

1. 摩擦中におけるトライボフィルムの形成過程について検討し、 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、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観点で重要な役割を果たす。
2. 二乗平均平方根粗さ R_{rms} と相関長さとは比較的良い相関性を示し、 R_{rms} の増加にともなって相関長さは大きくなる。このことから、DLC膜の膜成長によって形成された表面構造は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。
3. DLC膜の物性・表面性状を用いた“ $E \times R_{\text{rms}}^2$ ”を指標として摩擦挙動との関係性のMAP化を検討し、DLC膜の接触メカニクスと摩擦化学反応によって摩擦摩耗挙動を説明できる可能性が示された。

参考文献

- [1] J.A. Greenwood and J.B.P. Williamson, “Contact of nominally flat surfaces”, Proceedings of the Royal Society A, 295, 1966, 300–319.
- [2] J.A. Greenwood and J.H. Tripp, “The Contact of Two nominally Flat Rough Surfaces”, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, 1855, 1970, 625–633.
- [3] D.J. Whitehouse and J.F. Archard, “The properties of random surfaces of significance in their contact”, Proceedings of the Royal Society A, 316, 1524, 1970, 97–121
- [4] J. Halling, “Surface Coating-Materials Conservation and Optimum Tribology Performance”, Tribology International, 12, 5, 1979, 270–277.
- [5] V. Kragelsky, M.N. Dobychin, and V.S. Kambalov, “Friction and Wear Calculation Methods”, Pergamon Press, 1982, 19.
- [6] B. Vengudusamy, J.H. Green, G.D. Lamb and H.A. Spikes, “Tribological properties of tribofilms formed from ZDDP in DLC/DLC and DLC/steel contacts”, Tribology International, 44, 2011, 165–174.
- [7] 中井悦司, “IT エンジニアのための機械学習理論入門”, 技術評論社, 2015.

第7章 結論

本論文は、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 法を用いて成膜条件を変化させて水素化 DLC 膜を作製した。また、PIG プラズマ CVD 法および CVD プラズマ源を併用したアンバランスドマグネトロンスパッタ法による成膜法の異なる水素化 DLC 膜や、アークイオンプレーティング法、イオンビームスパッタ法、パルス型カソードイックアーク法の PVD 法を用いた DLC 膜も作製し、広範囲に製法の異なる DLC 膜を得た。これにより、水素含有量、炭素結合構造、機械的特性（硬度・弾性率）、マイクロ表面構造の物性組み合わせが系統的に異なる DLC 膜を得ることができた。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て DLC 膜の膜物性や表面性状の違いが摩擦化学反応に及ぼす影響を解析し、摩擦摩耗特性との関係性について明らかにした。

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 膜を作製した。XPS 分析により添加剤由来するトライボフィルムの組成を解析し、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明らかにした。

さらに、水素化 DLC 膜の炭素結合構造の本質的な観点から、摩擦化学反応と摩擦摩耗挙動との関係性を解析し、炭素結合構造の影響について検討した。水素化 DLC 膜中に sp^3 結合性の高いテトラヘドラル構造を誘導するために、PACVD 法を用いて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、MoDTC および ZnDTP 添加剤を含有する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。また、DLC 膜の炭素結合構造に依存する摩耗挙動の明確な差異を見出すために、DLC 膜に対する熱負荷の厳しい環境下でさらなる摩擦試験を行い、摩擦化学反応と炭素構造変換の観点から、炭素 sp^3 結合構造を多く有する TMS 膜のエンジン潤滑油中における有効性について明らかにした。

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。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 膜の膜物性や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に重要な役割を果たすことを明らかにした。これらのことから、水素化 DLC 膜のエンジン潤滑油環境下における摩

擦摩耗特性発現のプロセスとそのメカニズムが明らかとなった。得られた主な結論を以下にまとめる。

1. 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/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が DLC 膜の物性（水素含有量、表面粗さ、硬さ）に依存して変化し、それに伴い摩擦係数が変化した。具体的には、相手鋼材表面上に生成されるトライボフィルム中の $\text{MoS}_2/\text{MoO}_3$ 割合が高いほど摩擦係数が低下した。水素含有量の最も少ない DLC 膜サンプル（水素含有量 18 at.%）においては、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成分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。
2. 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/鋼材の摩擦において、水素化 DLC 膜の摩耗量はマイクロ表面粗さ R_{rms} 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。これらのことから、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。
3. 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 膜を成膜して表面構造を積極的に制御した Pre-structured DLC 膜は、相手鋼材表面における MoS_2 形成を著しく促進し、安定的な低摩擦特性を示すと同時に、 MoO_3 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、水素含有量 40 at.% 程度以上の低硬度の DLC 膜を成膜した 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、Pre-structured DLC 膜による表面凹凸構造の制御は、DLC 膜のエンジン潤滑油中における低摩擦化と摩耗抑制において有効であることが明らかとなった。

4. テトラメチルシランのみに由来する Si 含有水素化 DLC 膜 (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。また、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。さらに、NEXAFS によって、TMS 膜は Si により誘導された sp^3 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。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 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 Mo^{4+} および S^{2-} 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 $MoSO_2^-$, MoS_2O^- , $MoS_3O_3^-$)、Mo-sulfide (MoS_3^-) および Mo-oxide (MoO_3^-) が検出された。表面粗さの粗い TMS 膜サンプルにおける“Mo-oxysulfide および Mo-sulfide”の“Mo-oxide”に対する検出強度の割合は、相手 Ball 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、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。
5. 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観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 膜表面の二乗平均平方根粗さ R_{rms} と相関長さ (height-height) 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 膜の膜成長や Pre-structuring によって形成された表面構造は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すると推定され、DLC 膜の接触メカニクスと摩擦化学反応によって摩擦摩耗挙動を説明できることが明らかとなった。

6. 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 MoS_2/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り、DLC 膜の摩擦摩耗特性発現のメカニズムは、以下に示すプロセスによって整理されることを提案した。

MoDTC および ZnDTP 添加剤を含有するエンジン潤滑油中における DLC 膜と鋼材との摩擦において、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の両立が可能となる。

謝辞

本研究を進めるにあたり，終始にわたって懇切なるご指導ご鞭撻を賜りました，指導教員 名古屋大学大学院 工学研究科 マイクロ・ナノ機械理工学専攻 教授 梅原 徳次先生に深く感謝の意を表します。

本研究をまとめるにあたり，有益なご指導ならびにご助言を賜りました，名古屋大学大学院 工学研究科 マイクロ・ナノ機械理工学専攻 教授 福澤 健二先生に深く感謝の意を表します。

本研究をまとめるにあたり，有益なご指導ならびにご助言を賜りました，名古屋大学大学院 工学研究科 化学システム工学専攻 北 英紀先生に深く感謝の意を表します。

本研究を進めるにあたり，有益なご指導ならびにご助言を賜りました，岐阜大学 工学部 機械工学科 教授 上坂 裕之先生に深く感謝の意を表します。

本研究を進めるきっかけを作っていただき，また有益なご指導ならびにご助言を賜りました，名古屋大学大学院 工学研究科 マイクロ・ナノ機械理工学専攻 准教授 野老山 貴行先生に深く感謝の意を表します。

DLC 膜の成膜と物性評価に多大なご協力と有益なご助言をいただき，また常に家族のように温かく迎えてくださった，Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik (IWM), Freiburg, Germany の Sven Meier 博士 (現 Hochschule Offenburg 教授)，Matthias König 氏，Bernhard Blug 氏，Christoph Hormann 氏に深く感謝の意を表します。

DLC 成膜装置の製作に多大なご協力と貴重なご助言を賜りました，(株)オンワード技研 小林 治氏，長谷川 祐史氏，辻 信広氏，瀧 真氏に深く感謝の意を表します。

DLC 膜の物性評価に多大なご協力と貴重なご助言を賜りました，(株)東レリサーチセンター 萬 尚樹氏，山元 隆志氏，松田 和大氏，吉川 和宏氏に深く感謝の意を表します。

常に温かく迎えてくださり，有益なディスカッションをさせていただいた梅原研究室の学生，卒業生，ならびにスタッフの方々に深く感謝の意を表します。

最後に，研究活動を支えてくださった最愛なる家族と両親に深く感謝の意を表します。