

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	環境調和型潤滑剤を用いたDLC膜の摩擦における低摩擦発現機構の解明
Title(English)	
著者(和文)	吉田健太郎
Author(English)	Kentaro Yoshida
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9588号, 授与年月日:2014年5月31日, 学位の種類:課程博士, 審査員:益子 正文,久保内 昌敏,関口 秀俊,大竹 尚登,森 伸介,青木 才子
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9588号, Conferred date:2014/5/31, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

東京工業大学

平成 25 年度

環境調和型潤滑剤を用いた DLC 膜の摩擦における
低摩擦発現機構の解明

化学工学専攻

吉田 健太郎

第1章 序論	・・・	1
1.1 本論文の背景	・・・	1
1.2 DLC膜とは	・・・	3
1.2.1 DLC膜の組成と構造	・・・	3
1.2.2 DLC膜の成膜法	・・・	5
1.2.3 DLC膜の特性	・・・	13
1.2.4 DLC膜の構造や膜表面の状態を評価する方法	・・・	15
1.3 環境調和型潤滑剤とは	・・・	18
1.4 DLC膜の産業応用に関する動向	・・・	19
1.5 炭素系硬質薄膜の摩擦低減に関する研究動向	・・・	19
1.6 本研究の目的及び概要	・・・	31
1.7 本論文の構成	・・・	32
第2章 膜種の異なる DLC 膜の環境調和型潤滑剤潤滑下の摩擦特性	・・・	41
2.1 緒言	・・・	41
2.2 実験方法	・・・	41
2.2.1 試験片	・・・	41
2.2.2 潤滑剤	・・・	43
2.2.3 摩擦試験方法	・・・	43
2.3 樽型鋼製ピンに対する潤滑下 DLC 膜の摩擦特性	・・・	45
2.3.1 樽型鋼ピンに対する DLC 膜における乳酸の摩擦への影響	・・・	45
2.3.2 樽型鋼ピンに対する ta-C(T)膜における有機酸とアルコールの摩擦への影響	・・・	47
2.3.3 ta-C(T)膜および相手材鋼表面の XPS 分析	・・・	47
2.4 結言	・・・	51
第3章 環境調和型潤滑剤を用いた DLC 膜の摩擦低減に及ぼす潤滑剤極性基の影響	・・・	53
3.1 緒言	・・・	53
3.2 実験方法	・・・	54
3.2.1 試験片	・・・	54
3.2.2 潤滑剤	・・・	55
3.3 DLC膜のオレイン酸潤滑下の摩擦特性と表面粗さの影響	・・・	56
3.3.1 実験方法	・・・	56
3.3.2 オレイン酸潤滑下の DLC 対鋼の摩擦・摩耗特性	・・・	59
3.3.3 オレイン酸潤滑下の DLC 対 DLC の摩擦・摩耗特性	・・・	63

3.3.4	摩擦係数と表面粗さの相関性	・・・	67
3.3.5	摩擦係数と油膜厚さ比の関係	・・・	68
3.3.6	FT-IR 分析による ta-C(T)膜摩擦部表面の潤滑剤成分の検出	・・・	71
3.4	異なる潤滑条件下の DLC 摩擦係数に及ぼす潤滑剤に含まれる極性基の影響	・・・	72
3.4.1	摩擦試験方法	・・・	73
3.4.2	DLC 膜を環境調和型潤滑剤で潤滑した場合の摩擦係数速度依存性	・・・	74
3.4.3	潤滑下 DLC 膜の摩擦係数速度依存性に及ぼす DLC 種と潤滑剤に含まれる極性基の影響	・・・	82
3.5	結言	・・・	86
第 4 章	オレイン酸潤滑下における a-C:H 膜と ta-C(T)膜の摩擦低減特性とトライボ化学反応の関係	・・・	89
4.1	緒言	・・・	89
4.2	実験	・・・	90
4.2.1	摩擦試験	・・・	90
4.2.2	試験片	・・・	90
4.2.3	潤滑剤	・・・	92
4.2.4	各種分析	・・・	92
4.3	実験結果	・・・	94
4.3.1	DLC の摩擦係数と表面粗さ値 R_q の関係	・・・	94
4.3.2	ToF-SIMS による表面分析	・・・	97
4.3.3	XPS による結合状態分析	・・・	102
4.4	表面分析結果に基づく DLC 摩擦特性とトライボ化学反応との関連性の考察	・・・	108
4.4.1	表面分析の分析深さについて	・・・	108
4.4.2	摩擦試験前の DLC 表面の状態	・・・	109
4.4.3	摩擦試験後の DLC 表面状態と摩擦特性との関係	・・・	111
4.4.4	ta-C(T)に対するオレイン酸吸着のモデル	・・・	120
4.5	結言	・・・	122
第 5 章	総括	・・・	126

謝辞

第1章 序論

1.1 本論文の背景

産業革命以降，先進国を主体とした地球規模での産業の発展により私たちの生活はわずか 200 年余りの間に大きく変貌を遂げた．近年では開発途上国においても，爆発的な人口増加に伴う工業製品の需要があり，産業が活性化していく反面，産業活動には産業廃棄物・エネルギーロス・排ガス・排熱が伴うため，これらを主要因とした気候変動・地球温暖化等に代表される地球環境破壊もまた同時に進んでいる．そのため近年，地球環境保護の観点から，環境負荷を低減する技術が数多く開発されてきており，省エネ家電，自然エネルギー発電などが一例として挙げられる．これらの技術を含む機器・機械の動力伝達部には常に二物体間の接触およびしゅう動が起り，少なからず摩擦によるエネルギーロスが生じているため，摩擦を抑制することは環境負荷低減に大きく寄与すると考えられる．

これらの問題への影響が大きい自動車産業においては，しゅう動部の摩擦の抑制が燃費改善に直結するため，地球規模での環境負荷削減に貢献することができる．BRICs 諸国では自動車の販売台数が急増しており，2003 年は日本の 1.1 倍である 524 万台であった販売台数が，中国を中心に増加が続いていることで，2006 年には日本の倍以上となる 969 万台にまで拡大し¹⁾，さらなる増加が予想される．そのため自動車用エンジンを主とするしゅう動部品的大幅なフリクション低減技術の早急な適用が必須となっている．

自動車用エンジンの摩擦損失のうちの約半分は，シリンダー，ピストン，ピストンリング，コンロッドなどで発生している．これを軽減するために自動車メーカーや潤滑剤・オイルのメーカーにおいては，使用するオイルの低粘度化，また摩擦接触域の低摩擦のためのコーティング技術の開発が行われている．エンジンでは部位によっては境界潤滑を避けることができず，流体潤滑皮膜が維持できないことから，単分子層や，数分子層からなる固体表面吸着膜を介して接触する状態となり，一部では表面突起が固体接触する状況と考えられている．ここではオイル中に含有する様々な添加剤（極圧剤や摩擦調整剤等）で摩擦性能の向上を図ることが重要であり，また基材に対する表面コーティングの寄与も期待される．自動車のしゅう動部品は，耐摩擦摩

耗性向上を目的としてディーゼル燃料噴射ポンプ部品や 4 輪駆動車の電磁クラッチなどに表面処理が施されている。実際のエンジン開発でも表面コーティングによる潤滑性能の向上が試みられており、硬質薄膜コーティングや、樹脂コーティング、二硫化モリブデン等が利用されている。すでに F1 やハイブリッド車のガソリンエンジンのピストンスカートにはフッ素系樹脂のコーティングを施されており、樹脂コーティングの耐久性が認められてきているが十分とは言えない状況であり、エンジンのフリクションの低減という課題は存在する。

このようにしゅう動部品の多くには、耐摩耗、低摩擦を達成するため、潤滑剤としてオイルやグリースが多用されている。しかしながら近年、環境汚染問題から、国内では PRTR 法(Pollutant Release and Transfer Register : 化学物質排出把握管理促進法)が施行され、しゅう動部品に使用されるオイルやグリースに含まれる添加剤(MoDTC, ZDDP など)、これらの部品を洗浄するとき用いる溶剤などの環境汚染物質を使用しない方向で検討が進められている。特に、ヨーロッパでは、RoHS(Restriction of Hazardous Substances)指令が 2006 年 7 月から、Reach 指令も 2007 年 6 月からスタートし、さらに中国版 RoHS も 2007 年春からスタートした。しかし現在の使用環境においてこれらの環境汚染物質を排除することは、摺動部に対してきわめて厳しい使用環境になることが予想されるため、現在の使用条件にも適合し、さらには環境負荷を抑制する環境調和型潤滑剤の開発が急務となっている。

近年注目されている炭素系材料として、フラーレン (C60) , カーボンナノチューブ (CNT) , クラスタダイヤモンドなどのナノカーボンとこれらの複合材料、及び摺動部材のトライボ表面改質のための DLC (ダイヤモンドライクカーボン) 膜や CNx (窒化炭素) 膜がある。特に地球環境保護の観点から、本論文で使用する炭素系硬質被膜の DLC 膜の多くの優れた利点を利用して DLC 膜のトライボロジーへの取り組みが盛んになりつつある。特に DLC 膜に関しては炭素材料であるために、

- (1) 化学的に安定。耐薬品性、耐油性、耐熱性に優れる。
- (2) 軽量材料として超小型機械部品に適用可能。
- (3) 複雑な形状部品への成膜が可能。
- (4) 炭化水素やグラファイトを原料とするため、供給性が良い。
- (5) 高硬度で耐摩耗性に優れ、無潤滑でも低摩擦性を発現する。

などの多くの利点を有するためにトライボ材料として汎用されてきている。

この被膜を用いた摩擦低減を目的とした技術は、大きく次の 3 つのように

分けられる。油潤滑における廃油処理問題に対応した無潤滑化の技術，また切削加工や水圧システムなどに対応した水潤滑下の技術，さらには切削加工やエンジン油等，油を排除できない系に対応した油潤滑下の技術である。

DLC 膜は低摩擦性，高硬度と耐摩耗性，平滑性，耐凝着性などの優れたトライボロジー特性を持つことから，更に地球環境をも考慮して，DLC 膜コーティング金型や工具のコーティングによる無潤滑下のドライ加工が実用化しつつある^{2,3)}。また水潤滑下における DLC 膜のトライボロジー特性は無潤滑下と同等以上の摩擦・摩耗特性を示すことが報告されている⁴⁾。油潤滑下においても，DLC 膜を併用することで，それらの相互作用による反応膜の形成が良好な摩擦特性を発現するため^{5,6)}，自動車部品，切削工具などの分野で実用化されている。特に油潤滑下で用いられる油については，通常，清浄分散剤や酸化防止剤などの添加剤を多数含有しているが，環境面における今後の更なる含有物質規制の厳格化も予想され，DLC と油の最適な組合せを検討する場合には，低環境負荷の物質を選択していく必要がある。

1.2 DLC 膜とは

1.2.1 DLC 膜の組成と構造

DLC膜を分類するために利用されている有名な三角形がある。sp²混成軌道(黒鉛成分)，sp³混成軌道(ダイヤモンド成分)，水素の各組成からなる水素化炭素膜の三元図である。DLC膜はこれらの混在物であると理解されている。模式的な図をFig. 1-1に示す。もともとはマックスプランク研究所のJacobとMollerが1993年に提案した図で，“On the structure of thin hydrocarbon films”というタイトルの論文⁷⁾の中で紹介されている。JacobらはFig. 1-1に示す三角形の中に具体的なプロットを入れることでアモルファス水素化炭素膜の構造を分類しようとしている。sp²混成軌道とsp³混成軌道の組成については赤外線吸収スペクトル法と核磁気共鳴法の結果によって求めており，さらに水素組成についてはイオンビーム法と燃焼法によって得ている。その結果として，アモルファス水素化炭素膜がいくつかのグループに分けられることを見出している。たとえば水素を含まずにsp²混成軌道比率が0.1-0.2程度となる比較的ダイヤモンド成分の多いグループ，sp²混成軌道の比率が0.5程度でsp²混成軌道が増えると水素組成も増えるグループ，sp²混成軌道の比率が0.7-0.8程度で比較的グラファイト成分の多いグループからなっている。その後2002年にはケンブリッジ大のRobertsonらがJacobらの図を参考にしながら，水素化炭素膜の3元



Fig. 1-1 アモルファス水素化炭素膜の分類⁷⁾



Fig. 1-2 DLC 膜の三元図⁸⁾

図 (Fig. 1-2) を提案している⁸⁾. 彼らは DLC 膜を, 四面体アモルファス炭素 (ta-C), 水素化四面体アモルファス炭素 (ta-C : H), スパッタ炭素とアモルファス水素化炭素にわけており, その合成条件を状態図の中で楕円を使って示している. ta-C : H は水素組成が 0.2-0.3 にあり, sp^2 混成軌道と sp^3 混成軌道の比率が広い範囲で変わるとしている. しかし硬質膜の範囲を示す sp^2 混成軌道と sp^3 混成軌道の比率(境界線)は曖昧であり, 研究者によっても定義が異なっている.

1.2.2 DLC 膜の成膜法

DLC 膜の成膜法については, 種々の方法が開発されている. 大きく分けて, CVD (Chemical Vapor Deposition) 法, PVD (Physical Vapor Deposition) 法の 2 種類があり, それらの中でも細分化される. DLC 膜の代表的な成膜法を以下に示す.

1) CVD (Chemical Vapor Deposition) 法

化学蒸着法は, 原料に複数のガスを使用し, 気相中で分解させ, 反応性を増加させ, 基板に膜として析出する方法である. CVD は 19 世紀末にランプ用カーボンフィラメントを用いて原料ガスに熱や光によりエネルギーを与えたり, 高周波でプラズマ化させたりすることにより, 原料ガスを分解, 活性化し基板表面に堆積する. CVD 法では, 主に CH_4 のような炭化水素系の原料ガスが用いられる. このガスを分解するのに, 加熱により温度を上げる「熱 CVD」, 光を照射して反応を促進させる「光 CVD」, ガスをプラズマ状態にする「プラズマ CVD」などがある. 原料ガスは分解されるとイオン, ラジカル, 電子などに分解され, 反応性に富んだ原料ガスが基板上に堆積し DLC 膜が成膜される. 熱 CVD による方法では, 成膜温度が $500\text{ }^\circ\text{C}$ 以上の高温になるのに対し, プラズマ CVD 法を用いた場合 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 以下の低温で成膜が可能である. CVD 法は, PVD 法と比較して成膜速度が速い, 処理面積が大きくできる, 凹凸のある表面でも偏りなく成膜できる, などの利点がある. プラズマ CVD 法は他の成膜法に比べ短時間, 安価, 容易に成膜でき, また高い密着性が得られることから, 最も多く使用されている成膜方法である. 一般的にプラズマ CVD 法で成膜された DLC 膜は表面粗さ数 nm, 硬度 $15\sim 20\text{ GPa}$, 水素含有量 $30\sim 40\%$ の a-C:H である. プラズマ CVD 装置の概観図を (Fig. 1-3) に示す⁹⁾. 本論文においては, プラズマ CVD 法によって成膜した a-C:H 膜を評価に用いる.

- ・イオン化蒸着法

Aisenberg と Chabot によって初の DLC 膜が作製された方法¹⁰⁾であり，多様な膜質を作製できる成膜法である．一般的なイオン化蒸着法の概観図を (Fig. 1-4) に示す¹¹⁾．原料ガスには炭化水素系の C_6H_6 , CH_4 , C_2H_2 などが用い



Fig. 1-3 プラズマ CVD 装置の概観図⁹⁾

られ，原料ガスをイオン化させるためのプラズマ源として，熱フィラメント，アノード，リフレクターの 3 極構造からなる直流アーク放電イオン源を用いる．成膜温度は $100 \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ と低温で成膜でき，水素含有量が 15 atom % の高硬度な DLC 膜が得られる．

- ・プラズマイオン注入法 (Plasma Based Ion Implantation : PBII 法)

DLC 膜の密着性を上げるため，基板表面を調整することが重要であり，その調整技術の一つとしてイオン注入法がある．方法としては，プラズマ中に浸した試料に負の高電圧パルスを印加して，表面に形成されるシース電場でイオンを加速して注入する．この方法の特徴は，複雑な形状の表面にイオン注入が可能，短時間，低温プロセスで成膜可能，比較的安価なプロセスといったことが挙げられる．(Fig. 1-5) に原理を示す¹²⁾．



Fig. 1-4 イオンビーム装置の概観図 ¹¹⁾



Fig. 1-5 プラズマイオン注入装置の概観図 ¹²⁾

2) PVD (Physical Vapor Deposition) 法

・レーザー(Pulsed Laser Deposition) 法

レーザー法による DLC 膜は，CVD 法に比べて膜中の sp^3 混成軌道の割合が多く，水素の混入を低減できるため硬い DLC 膜を作製することができる．装置の原理図を (Fig. 1-6) に示す¹³⁾．

・スパッタリング法

固体を形成する粒子が弾き飛ばされる「スパッタ」現象を利用した方法で，ターゲットを真空もしくはガス中で蒸発させて薄膜を形成させる方法である．この方法では，Ar などを用いてターゲットをスパッタリングし，この時にターゲットから放出されるスパッタ粒子を基板上に堆積させる．さらに雰囲気ガスに反応性ガス (CH_4 , N_2 など) を用いるとターゲット材料の炭化物，窒化物などの硬質薄膜も形成できる．このようにスパッタ法では原理的に非常に多様な被膜を形成することができるが，他のイオンプロセスとは異なり基板に到達する炭素原子のエネルギーレベルは低く，比較的軟質な膜になってしまうことが多い．この欠点を解消したのが UBMS (Unbalanced magnetron sputtering) 法である．装置の原理図を (Fig. 1-7) に示す¹⁴⁾．この方法はターゲット裏面に配置した磁石による磁場を利用して，ターゲット前面に高密度プラズマを生成する．さらに磁場バランスを意図的に崩し非平衡磁場を作ることで，ターゲット近傍にプラズマが収束することを防ぎ，基板近傍まで拡散しやすくさせる．結果として，基材に照射されるイオン照射量を増大させ，アークイオンプレーティング法の特性を持たせることが可能となった．

・アークイオンプレーティング (Arc Ion Plating) 法

固体材料をアーク放電によって蒸発させ，基板に薄膜を形成させる方法である．真空雰囲気下において，ターゲット(固体材料) をカソードとしてアノードとの間で真空アーク放電を発生させ，負のバイアス電圧を印加した基板表面にイオンを堆積させることにより被膜を形成させる．装置の概観図を (Fig. 1-8) に示す¹⁵⁾．この方法では，ドロップレットの生成が観察されていたが，現在は生成を抑える工夫がなされており DLC 膜の製品化にも十分対応できると考えられる．また， $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以下で成膜することができ，水素含有量が少なく高硬度の DLC 膜を形成することができる．高速で成膜することができ量産性に優れていることから，ハードディスクの保護膜成膜装置として多用されている．



Fig. 1-6 PLD (Pulsed Laser Deposition) 装置の概観図 ¹³⁾



Fig. 1-7 UBMS 装置の概観図 ¹⁴⁾



Fig. 1-8 アークイオンプレーティング装置の概観図¹⁵⁾

・フィルタードアークイオンプレーティング (Filtered Arc Ion Plating) 法

一般的なアークイオンプレーティング法によって成膜されたDLC膜に存在するドロップレット問題を解決するために種々の方法が考案されてきている。ドロップレット対策としては、ドロップレットの発生自体を抑制する方法と、ドロップレットの付着を防止する方法とに大別できる。黒鉛陰極に対しては、ドロップレットの発生抑制は困難であるため、付着防止法を採用するのが適切である。付着防止法とは、真空アークプラズマ中からドロップレットを除去し、クリーンにしたプラズマで成膜を行う方法である。一般に、フィルタードアーク蒸着法(FAD : Filtered Arc Deposition)あるいはフィルタードアークイオンプレーティングなどと呼ばれる。FAD装置としては、さまざまな形状を呈するものが提案されている¹⁶⁾。典型的な例を (Fig. 1-9) に示す。リニア型を除き、陰極が直接見えない位置に基板を配置し、陰極から発生するプラズマを磁氣的に湾曲または屈曲させて基板まで輸送する方法である。すなわち、プラズマの輸送中にドロップレットをプラズマからフィルタリングする手法である。なお、中性粒子も同時に分離されるため、成膜はほぼイオンのみによって行われることになり、より緻密な膜が形成できる。FAD法は、フィルタード陰極真空アーク法(FCVA : Filtered Cathodic Vacuum Arc), フィルタード真空アーク(FVA : Filtered Vacuum Arc), などとも呼ばれる。中でも、FCVAは三次元ダブルトラス型の愛称として用いられており、同装置はハードデ

イスクの磁気ピックアップの最終層保護膜(ta-C)形成装置として実用化されている。Fig. 1-9に示した装置では、いずれも、陰極と基板との間を連続したダクトを用いて接続する構成を呈している。プラズマは磁界で曲がるのに対し、ドロップレットは電位を持たず磁界の作用を受けないため、放出方向に直進し、ダクト内壁に到達する。このとき、蒸発源として金属陰極を用いた場合、金属ドロップレットのほとんどは溶融しているため、ダクト内壁に付着して停止する。しかしながら、陰極に黒鉛を用いた場合、黒鉛ドロップレットは固体状であるため、ダクト内壁に付着せず、内壁表面で反射する。したがって、連続ダクトで構成されたFAD装置では、連続ダクト自体がドロップレットの進行を基板方向へガイドする役目を果たしてしまうことになり、ドロップレットフリーの成膜が困難となる。そこで通常Fig. 1-10に示すように、プラズマ輸送管内面に多数のひだ(バッフル)を配置し、ドロップレットを補足する構造が利用される¹⁶⁾。しかしながら、このようなバッフルのセット、特に湾曲して接続されているバッフルセットの取り外し、取り付け、およびクリーニングのメンテナンス性は低く、作業上の問題がある。

バッフルを必要とせず、かつ、黒鉛陰極を使用するDLC成膜専用機として考案されたのが、豊橋技術科学大学の滝川教授らが開発した、T字状のフィルターダクトを有するFAD装置(T-FAD)である。T-FADは陰極と対向する位置にドロップレットを「捕集・捕捉」するための延長ダクトを設けている。黒鉛陰極から発生したプラズマはTダクトで90度曲げられ、その際にドロップレットを分離し、クリーンなカーボンプラズマとして成膜チャンバへ輸送される。なお、FAD法では、プラズマをビーム状にして基板まで輸送するため、基板前方において、ブラウン管テレビの電子ビーム走査のように、磁界によってプラズマビームを走査することによって大面積成膜を行う。このT-FAD装置では、直径約200mmの成膜が可能である。Fig. 1-11にT-FADのイラストを、Fig. 1-12に、バッフルなしのトーラスFAD装置とT-FAD装置で成膜したDLC膜の表面観察例を示す¹⁷⁾。同図から、トーラスFAD装置で形成したDLC膜には大量のドロップレット(黒い粒)が付着しているが、T-FADで成膜したDLC膜にはそのような付着はほとんど見られないことがわかる。

本フィルタードアーカイオンプレーティング法により成膜した ta-C の膜密度は DLC 膜の中でも最も高い 3.2 の値を示し、一般的な水素含有 DLC の 2.5 に比べ格段に高く、ダイヤモンドの 3.5 に近いレベルにある。本成膜法にて作製した ta-C 膜の sp³ 混成軌道の存在比率は約 70~80%であり、ナノインデント硬さは 60GPa 程度に達する。この ta-C 膜を安定的に供給できるコーティン

グメーカーは、日本の数社に限られており、この ta-C 膜を適用する加工技術は日本が世界に先行できる一つの鍵となる。本論文においては、フィルタードアーキオンプレーティング法によって成膜した ta-C 膜を評価に用いる。

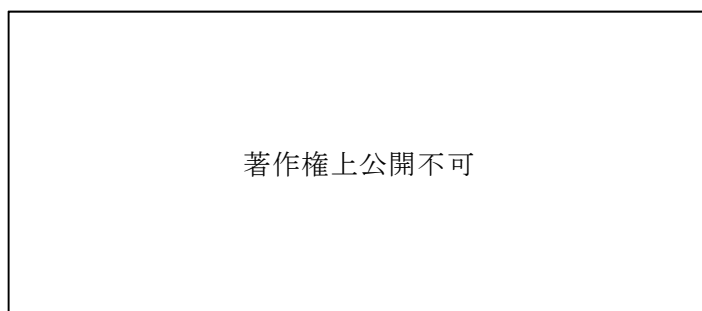


Fig. 1-9 様々な形状の FAD 装置 ¹⁶⁾



Fig. 1-10 ドロップレット捕捉機構のついた FAD 装置 ¹⁶⁾



Fig. 1-11 T-FAD 装置 ¹⁷⁾

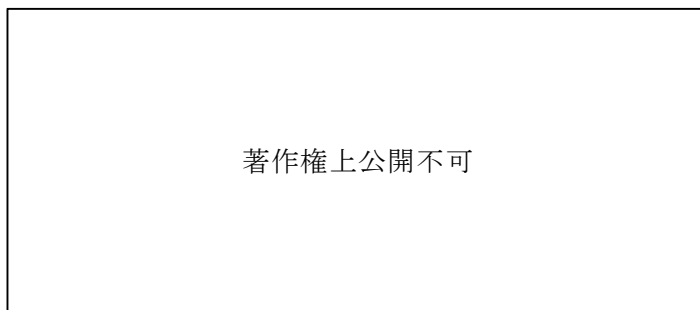


Fig. 1-12 DLC 膜の表面観察画像 ¹⁷⁾

1.2.3 DLC 膜の特性

DLC 膜はグラファイトおよびダイヤモンドとの特性を比較すると、ヤング率、硬さおよび電氣的性質はダイヤモンドと類似しており、熱伝導率はグラファイトに近い性質を示す。密度は概ね 1.7~3.0 程度の範囲にある。以下に DLC 膜の諸特性を記述する。

(1) 機械的特性

DLC 膜は名前の由来通り、高硬度な膜として知られているが、その硬度は成膜法や組成によって異なる。一般にはナノインデント硬さが20～60GPa程度のDLC膜が摺動用材料として用いられており、耐摩耗性に優れている。平滑性もDLC膜の特性の一つであり、平滑性を利用して、磁気記録用ハードディスク表面のコーティング膜として広く活用されている。アモルファス構造のため、結晶粒界を持たず多結晶薄膜と比べて優れた平滑性を持つと考えられる。

(2) 化学的特性

炭素から成っているDLC膜は、金属系の硬質膜に比べ化学的安定性が高い。前述したハードディスク表面においてDLC膜が適しているのは、表面のごくわずかな潤滑剤が反応により変質することを防ぐためでもある。自動車部品などの油潤滑下でのDLC膜の実用化も進められているが、その化学的安定性から添加剤との反応性は、従来の摩擦面材料に対して劣る。そこで、Ti, W, Crなどの金属元素を添加し、摺動部品への応用が検討されている¹⁸⁻²¹⁾。一方、水素含有DLC膜は、表面のC原子が2個のH原子により終端されているため、摩擦面において電気的な反発力により低摩擦を示すという報告がある²²⁻²⁴⁾。また、酸・アルカリ等の薬品に対する耐久性に優れることから医療分野への適用が進められている²⁵⁾。ガスバリア性にも注目が集まり、PETボトル内面をDLC膜コーティングする技術も開発されているが、高価な真空装置のため広く普及するには至っていない²⁶⁾。DLC膜表面の純水の接触角は約70～80°であり、表面エネルギーの小さいことも注目されている特性の一つである。

(3) 光学的特性

膜厚が0.1 μm よりも薄いDLC膜は良好な透過性を示しものも存在し、サンダグラスの紫外線カット膜やバーコードリーダー用ガラスの保護膜として用いられている。

(4) 電気的特性

一般的にDLC膜は水素を含んだものが多く、高い絶縁性を示す。ピンホールフリーの膜であれば、膜厚1 μm で耐圧1kV程度に耐えられる。最近の動向として、中抵抗、低抵抗膜が求められており、膜中の水素量を減らして抵抗値を下げることで対応できる²⁷⁾。

1.2.4 DLC 膜の構造や膜表面の状態を評価する方法

使用するDLC膜が、前に示した3元図のどの位置に定義されるものかを知るためには、まず第1に、 sp^2 混成軌道(黒鉛成分)、 sp^3 混成軌道(ダイヤモンド成分)、水素の各組成を正確に知る必要がある。これを評価するための手法として、ラマン散乱分光法、オージェ電子分光法、電子エネルギー損失分光(EELS)法、吸収端近傍X線吸収微細構造(NEXAFS)解析法などがある。今日ではEELS法や、NEXAFS法がよく用いられている。また水素組成を調べるためには、弾性反跳(ERDA)法がよく用いられている。膜の密度の測定は、X線反射(XRR)法が有効であり、ナノメートルレベルの薄膜でも密度が求められる。またDLC膜と潤滑剤が共存する摩擦系においては、それらの相互作用により、トライボ化学反応(摩擦面で生じる化学反応)が起こりDLC膜表面には反応被膜(トライボフィルム)が生成しこれが摩擦を低減すると考えられている²⁸⁻³⁰⁾。この反応被膜を分析する際によく用いられる手法として、赤外吸収分光法、飛行時間二次イオン質量分析(ToF-SIMS)法、X線光電子分光(XPS)法などが挙げられる。以上に説明した主な評価方法について、詳細を以下に記述する。

・ ERDA法³¹⁾

静電加速器を利用してHeイオンを加速して薄膜に照射すると、Heイオンが膜中の水素をおはじきの原理で膜の外に弾き飛ばす。弾き飛ばされた水素の個数を固体検出器によって計測する手法がERDA法である。弾性反跳現象によりはじかれる水素の個数を直接数えるために、物理的にきちんとした現象をベースにした正確な定量が可能となる。しかしながら試料の膜厚が厚くなると弾性反跳現象そのものをきれいに検出することが難しくなるために、基本的にはSi基板上に100nm程度の炭素膜をコーティングして、それを試料にする。大きさは数mmから10mm程度の範囲であれば複数個の測定が可能である。試料の1mm程度の大きさの部分にHeイオンを照射する。1試料1点の測定時間は十数分程度であるが測定終了後のデータフィッティングに時間がかかる。

・ XRR法³²⁾

薄膜に極浅い角度でX線を照射すると、薄膜表面でX線は全反射する。そこからX線の入射角を徐々に変化させると、X線は薄膜内部へ侵入し各界面(多層膜の層と層の界面や、膜と基材の界面)で反射が起きる。X線が薄膜内部へ侵入し始める角度(臨界角)から薄膜表面の密度を求めることができる。入射角を変えながらX線を照射すると、薄膜内部から反射したX線が干渉しXRR

のチャートに振動があらわれるが，この振動周期は膜厚に依存し，振動の振幅は層の密度に依存する．得られたXRRチャートに理論モデルをフィッティングさせることにより，多層膜の膜厚と密度を求めることができる．

・ ToF-SIMS法³³⁾

TOF-SIMSは，固体試料の最表面にどのような成分（原子，分子）が存在するかを調べるための装置である．ppmオーダーの極微量成分を検出することができ，有機物・無機物に適用できる．また，表面に存在する成分の分布を調べることができる．高真空中で，高速のイオンビーム（1次イオン）を固体試料表面にぶつけると，スパッタリング現象によって表面の構成成分がはじき飛ばされる．このとき発生する正または負の電荷を帯びたイオン（2次イオン）を電場によって一方向に飛ばして，一定距離離れた位置で検出する．スパッタの際には，試料表面の組成に応じて様々な質量をもった2次イオンが発生するが，軽いイオンほど速く，反対に重いイオンほど遅い速度で飛んでいくので，2次イオンが発生してから検出されるまでの時間（飛行時間）を測定すれば，発生した2次イオンの質量を計算することができる．従来のダイナミック2次イオン質量分析装置（Dynamic SIMS）ではイオン化の際に有機化合物が完全にバラバラになってしまうので，質量スペクトルから得られる化学構造情報は非常に乏しいのに対して，TOF-SIMSの場合には1次イオン照射量が著しく少ないため，有機化合物は化学構造を保った状態でイオン化され，質量スペクトルから有機化合物の構造を知ることができる．固体試料表面の最も外側で発生した2次イオンのみが，真空中へ飛び出すことができるので，試料の最表面（深さ数Å程度）の情報を得ることができる．また，イオンを検出する方法は，電子や光を検出する方法と比べて感度がよいため，TOF-SIMSは表面に存在するppmオーダーの微量成分を検出することができる．さらに，TOF-SIMSでは，1次イオンビームを走査することによって，試料表面のイオン像（マッピング）を測定することができる．

・ 角度分解XPS法^{34,35)}

X線光電子分光法(XPS)では，試料にX線を照射し，放出される電子を検出する．Fig.1-13に示すように，深さzにある薄い層にある元素から放出される電子の強度について考えてみると，この電子の強度は試料中をz進む間に，指数関数的に弱められると考えられる．これは元素の濃度Cと電子の非弾性

平均自由行程 λ を用いて、 $C(z)e^{-z/\lambda}$ のように表される。ここで、検出器と基板法線のなす角度を θ にすると、電子の行程が $z/\cos \theta$ になり、試料のより浅い部分で電子の強度が減衰することになる。このように、角度 θ を変えながらXPSを測定すると、検出している元素の深さに応じて信号強度が変化する。この方法の特徴は、内殻準位の化学シフトから、有機分子と反応した金属と未反応の金属という化学状態を区別して分析でき、かつ非破壊分析法であるため、同じサンプルで経時変化が調べられることである。実際に測定される信号強度は、うすい層からの信号 $C(z)e^{-z/\lambda \cos \theta}$ を薄膜全体について足し合わせたものになるため、これは、次のように積分であらわされる。

$$I(\theta) = I_0 \int_0^{\infty} C(z) \exp\left(-\frac{z}{\lambda \cos \theta}\right) dz$$

$$= \mathcal{L}(C(z); 1/\lambda \cos \theta)$$

求めようとする元素濃度の深さプロファイル $C(z)$ のラプラス変換が、測定される XPS 強度である。つまり、測定されたデータを逆ラプラス変換すれば $C(z)$ が求まる。しかしながら逆ラプラス変換は、わずかなノイズが大きく拡大されるため、データから深さプロファイルを調べるには、十分に精度の高いデータを測定することとともに、適切な解析方法を用いる必要がある。

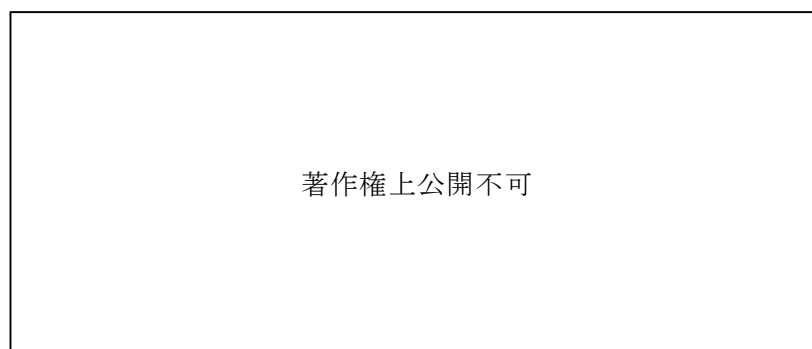


Fig. 1-13 角度分解XPS法の原理

1.3 環境調和型潤滑剤とは

環境調和型潤滑剤と記述してもその定義は技術分野や研究領域によっても異なり、これが意味する物質について、明確な定義は存在しない。そこで本論文においても正確に定義することが必要である。「環境に優しい」などという言葉が製品や技術を説明する際によく用いられるが、表現が定性的なため、何がどのように「環境に優しい」のか明確ではない。環境性能の評価の指標として生分解性がよく用いられる。生分解性とは、有機物が微生物により分解され、最終的に無機化されることまたはその難易性の程度のことであり、つまり有機物の構成元素である炭素、水素がそれぞれ二酸化炭素、水まで分解することである。ヨーロッパ諸国では、作動油等の基油には生分解性に優れた植物油が多く使用されているが、そのうちで植物油では90～100%の生分解をする菜種油や向日葵油などのモノ不飽和酸の含有量が富んだものが用いられている³⁶⁾。また、生分解性の植物油は土壌中に存在すれば土地の活性化に大きく寄与する³⁷⁾ために地域環境に対しても有望である。

潤滑剤として用いられるものの多くはその元素組成によって「炭化水素」と「その他」に分類することが多いようである。前者は炭素と水素のみを含むもので、多くの物性は鉱油に近い。後者は炭素と水素に加えて酸素、フッ素、シリコン、リン、窒素、硫黄などを含むもので、大半は「積極的に分子構造を構築したもの」に属する。しかしながら後者に関しては、まずフッ素、窒素、硫黄については、環境中に流出すると HF, NH₃, HNO₃, NO_x, SO_x などが生成し環境中に残留することで水質汚染、土壌汚染、酸性雨等の環境への悪影響が懸念される。またシリコン、リンについても環境中に残留し、生体中に取り込まれてしまうと急性毒性、ガン、免疫異常を引き起こすことが考えられる。

以上のことから、環境調和型潤滑剤の定義として、「生分解性がある」と、「環境に悪影響を及ぼす恐れが少ない」ことを両立させる潤滑剤であると考える。具体的には地球環境負荷低減に寄与するために、生体を構成する元素の中でも炭素・水素・酸素だけで構成され、これら以外の元素を含まない物質であり、なおかつ動植物油または動植物由来の反応生成物として製造可能なものとし、石油由来または化石資源由来の反応生成物ではないこと、さらには生分解性を有することと定義する。第2章以降に行う実験では、この定義に則った潤滑剤を用いることとする。

1.4 DLC 膜の産業応用に関する動向

DLC 膜の特筆すべき性質は多数あり、様々な分野での応用が期待されている。高硬度であることから切削工具への適用もされており、耐凝着性も示すことからアルミニウムの加工効率を向上させるのに役立っている^{2,3,38)}。このようにしゅう動面における低摩擦な材料として優れた性質を持っていることから、自動車のエンジン部品にも応用され、油潤滑下でも実用化されている³⁹⁻⁴¹⁾。また、平滑性にも優れており、コンピュータの磁気ヘッドとディスクの非常に狭い部分にも DLC コーティングが施されている³⁸⁾。また、主に炭素から成り立っているため、生体適合性にも優れ人工関節にも適用されている⁴²⁾。以上のように、DLC 膜は優れた性質を持ち合わせており、低摩擦な材料として多種多様な分野での応用が研究されている。

DLC 膜の市場規模は拡大傾向にあり、受託加工と内製を合わせて 2002 年度には 26 億円程度であった市場規模が、毎年前年比 10%弱の規模で増加して、2010 年度には 58 億円に達した。技術分野で見ると、エンジン部品への表面コーティングに代表される輸送用機器への応用範囲が着実に拡大している。2009 年度の内訳では一般産業機械部品と自動車・二輪車部品へのコーティングだけで市場全体の 44.5%を占めている⁴³⁾。輸送用機器産業のような大きな産業で用いられる一方、切削工具・刃物関連分野は 2005 年度から 2007 年度にかけては高い伸びはみられていない。しかしながらアルミ材などの軟質材料の普及により、今後の用途拡大が見込まれている。また金型関連の需要が多く、特に面圧の大きくかかる部分への適用技術開発が進めば、さらに需要の拡大が見込まれる。これ以外には、時計、剃刀の刃などのような小物に対するコーティング、食品容器、医療器具、スポーツ用品関連分野などにも実績があり、特に医療器具の市場においては、環境性、生体適合性などの観点から非常に高い伸び率を示す傾向にある。

ここまで説明してきたように、DLC コーティングは優れた特性、特に低摩擦特性を有するため、工業適用が拡大されているものの、そのトライボロジー特性の学術的究明は遅れている。

1.5 炭素系硬質薄膜の摩擦低減に関する研究動向

本節では本論文の主題である“潤滑下の DLC 膜の摩擦低減”に関連する研

究動向を調べ、研究の課題を明確にする。DLC 膜をはじめとする炭素系硬質薄膜の摩擦低減に関する研究は、世界中で数多く取り組まれている。論文の内容は多岐にわたるが、これらを①無潤滑下の DLC 膜、②無潤滑下・潤滑下の CNx 膜、③潤滑下の DLC 膜、の摩擦低減に関する研究を3つに分類して説明する。

まず初めに、①無潤滑下の DLC 膜に関連する研究においては、製法や組成の異なる DLC(水素を含有する a-C:H)膜を、真空中、窒素中等の雰囲気下で摩擦させた場合に、摩擦係数 0.01 以下の低摩擦係数を発現する研究事例が多く存在する。DLC 成膜中の原料導入ガスをメタン及び水素とし、膜中の水素濃度を 50at%以上とすると乾燥窒素中での摩擦係数が 0.01 を大きく下回る事例^{44,45)}がある。さらに原料導入ガスの水素濃度を 75%とすると、水素含有量が約 39at%の a-C:H 膜となり、Fig 1-14 に示すように、酸素中、水素中、水中と比較して、真空中で 0.02 を下回る低摩擦係数を示す⁴⁶⁾。その他にも真空中で a-C:H が 0.02 程度の低摩擦係数を発現する事例^{47,48)}がある。これらの現象に対しては、以下のような低摩擦発生機構が提案されている^{22,23,49,50)}。

(1)「材料内部に含有する水素原子の炭素原子結合への終端化による化学的安定性の向上と、水素終端された表面がともにプラス電荷を帯びることにより発生する反発力に伴う付着力の低下」(Fig1-15)²²⁾。

(2)「界面に存在する水素原子による強い相互作用となる炭素間結合の阻止および水素間のファンデルワールス力のみの低相互作用力の発生」

Fig1-16 に示すように、水素含有量が低い場合(右)は、 π 結合の重なりによる相互作用が支配的になり摩擦係数が高くなるが、水素含有量が十分高くなると(左)水素原子間のファンデルワールス力が支配的になり摩擦係数が低下する⁵⁰⁾。

(3)「低せん断強度を有するトライボレイヤーの形成(しゅう動面最表層の黒鉛化⁵¹⁾、トライボケミカル反応による表面での高分子状物質の生成⁵²⁾、およびその移着膜形成など)」。

またa-C:H中にシリコン(Si)を分散させたDLC-Si膜のしゅう動表面においては、シラノール基(Si-OH基)の生成とともに大気中の水分が摩擦低減に影響していると考えられている。大気中無潤滑下のSUJ2球との摩擦においては、Siを含まないa-C:H膜の摩擦係数0.23に対し、Si量4at%の摩擦係数は0.07と大幅に低い。Si-OHで終端されたSi(100)ウェハを用いた多重全反射赤外分光分析法



Fig. 1-14 各種雰囲気における摩擦係数⁴⁶⁾



Fig. 1-15 a-C:HのH部に発生する反発力のモデル図²²⁾



Fig. 1-16 ファンデルワールス力と π 結合の結合エネルギー⁵⁰⁾

(ATR-IR)のスペクトル(Fig. 1-17)では、Si-OH基に起因する 3740cm^{-1} の小さなピーク以外に、水に由来する 3400cm^{-1} 近傍のブロードなスペクトルも検出されており、Si-OH基表面には吸着水膜が存在することが明らかとなり、これが摩擦低減に影響しているものと推察されている⁵³⁾。

次に、トライボ表面改質膜として注目されている炭素系硬質薄膜の一つである、②無潤滑下・潤滑下のCN_x膜について取り上げる。CN_x膜の摩擦低減に関連する研究も多く報告されている⁵⁴⁻⁵⁶⁾。CN_x膜はDLC膜と同様に非常に高硬度であり、窒素雰囲気中のCN_x/Si₃N₄系やCN_x/CN_x系のすべり摩擦において0.01レベルの超低摩擦を実現する特異性を示す⁵⁷⁾。低摩擦材としてCN_x膜を大気中で使用するための研究では、空気成分のN₂、O₂及びCO₂中のCN_x/Si₃N₄系のすべり摩擦試験を行い、超低摩擦を実現させるには、予め0.01%以下のO₂濃度であるN₂中で移着膜が形成していることと、移着膜形成後の摩擦雰囲気において2.0%以下のO₂濃度が必要条件であることが示されており⁵⁸⁾、また異なる雰囲気（低真空中、酸素中及び大気中）におけるSUS440球とCN_x膜とのすべり摩擦においては、大気中でのみ摩擦特性が外部からCN_x膜に印加した電圧の影響を受け、電圧無印加時に0.219であった摩擦係数が、DC-200V印加時に0.056となる興味深い結果が得られている⁵⁹⁾。CN_x膜は、窒素雰囲気下で摩擦することによって、膜表面の窒素原子が脱離することにより、表面に“Graphite-like Carbon”層が生成しこれが摩擦を低減すると考えられているため、しゅう動回数を多くしなければ摩擦係数が低減しない。窒素雰囲気中のCN_x/Si₃N₄系の無潤滑下すべり摩擦試験において、しゅう動回数が16000サイクルになると摩擦係数が0.1程度から急激に減少し、約0.01の低摩擦係数が発現されるという報告もある⁶⁰⁾。また潤滑下の研究事例において、炭素数18の不飽和脂肪酸潤滑下における窒化炭素膜は、CN_x/Si₃N₄系のすべり摩擦試験の速度変化に対する摩擦係数のグラフ(Fig.1-18)が示すように、リノレン酸>リノール酸>オレイン酸の順で低い摩擦係数となる。さらにCN_x膜への脂肪酸の吸着状態を確認するための、ゲルマニウムプリズムへ滴下した脂肪酸のFTIR定性分析結果(Fig.1-19)から、二重結合を多く含有するリノレン酸の場合に、エステル結合に由来するカルボニル結合ピークが検出され、リノール酸、オレイン酸では、カルボキシル基由来のカルボニル結合ピークが検出された。これらの結果から摩擦係数の大小はCN_x表面への脂肪酸の結合状態が異なっていることと関係があることを見出しており、摩擦低減のメカニズムには、潤滑剤の膜に対する化学結合状態が影響していることに言及した報告がある⁶¹⁾。



Fig. 1-17 ATR-IR分析スペクトルのSi-OH基上の吸着水の吸収⁵³⁾



Fig. 1-18 オレイン酸, リノール酸, リノレン酸潤滑下のCN_x膜/Si₃N₄球
摩擦の摩擦係数速度依存性⁶¹⁾

著作権上公開不可

Fig. 1-19 CN_x膜上の不飽和脂肪酸のFTIR分析結果⁶⁰⁾

最後に、近年の DLC 膜のトライボロジー研究で目立つ傾向であり、本研究に最も関連のある、③潤滑下の DLC 膜の研究について取り上げる。用いられている潤滑油としては、石油系の鉱油および合成油⁶²⁾、生分解性油⁶³⁻⁶⁵⁾、後述する酸・エステル・アルコール類と多岐にわたる。

振動摩擦摩耗(SRV)試験を用いて、合成油のポリアルファオレフィン(PAO)にエステルであるグリセリンモノオレート(GMO)を1mass%添加した潤滑油中において80°Cでsteel基材同士、a-C:H膜同士、ta-C膜同士の摩擦試験を行った結果、Fig. 1-20に示すように、摩擦係数がta-C膜においては0.03と、steel基材同士、a-C:H膜同士、と比較して大幅に低くなることが報告されている。さらにグリセリン単体を用いると、ta-C膜同士では測定限界である0.01以下の低摩擦係数が得られている⁶⁶⁻⁶⁸⁾。この原因については、GMO中のヒドロキシル基(OH基)が摩擦によって、ta-C膜表面がOH基で終端された状態になり、潤滑剤中のOH基との反発作用によって摩擦が低減される説(Fig. 1-21)⁶⁶⁾が提案されている。またa-C:H膜は表面が水素で終端されているのに対し、ta-C膜は結合に関与しない電子(不対電子)で占められた未結合手(ダングリングボンド)が多数存在するため、それがPAO中のGMOのOH基と結合し、Fig. 1-22に示すようにGMOがta-C表面に吸着しトライボ化学反応膜を形成し、ta-C膜同士の直接接触を緩和することによって摩擦を低減する機構も提案されている^{29,66)}。



Fig. 1-20 PAO+GMO潤滑下鋼/鋼およびDLC/DLC組合せにおけるSRV試験の摩擦係数⁶⁶⁾



Fig. 1-21 DLC膜表面のOH基終端へ至る概念図⁶⁶⁾



Fig. 1-22 XPS分析に基づいたGMOのta-C膜に対する吸着のモデル²⁹⁾

水潤滑下でのDLC膜において、摩擦面の摩擦に影響する因子を解明する研究では、SUS630材/a-C:H膜の水潤滑下の摩擦において、a-C:H膜に由来する炭素成分の相手材への移着量が多いほど、摩擦係数が低くなる傾向が示唆された事例⁵⁹⁾がある。またCr球またはSUS440C球/a-C:H膜の水潤滑下の摩擦においては、Fe-Cr球を用いた方がa-C:Hの移着物がSUS440C球に比べて少ない一方で低摩擦係数となるが、これにはCr材が潤滑膜形成を促進する働きがあり、摩擦係数を低減することが示唆されている^{70,71)}。

自動車用エンジンへの油に関連する応用基礎研究としてDLC膜に対する添加剤の効果について数多く検討されている。DLC球/DLCディスクの組合せで、米国石油協会(API)Group IIIエンジン油にジアルキルジチオリン酸亜鉛(ZDDP)をリン濃度で0.08mass%添加した油潤滑下(油温100°C)において摩擦試験を行った後のDLCディスクの摩擦部を、飛行時間型二次イオン質量分析(ToF-SIMS)法によってリン成分のDLC膜への吸着状態を調べた研究では、Fig1-23に示すように、分析したすべてのDLC[a-C:H, ta-C, シリコン含有

DLC(Si-DLC), タングステン含有 DLC(W-DLC), タングステンカーバイド含有 DLC(WC-DLC)]について, ZDDP 由来の化合物(S, PO₂, PO₃, PO₄, PS₂O, PS₄O, P₂S₄H)の検出量が非摩擦部より摩擦部の方が高く示されており, これには ZDDP 成分の DLC 膜への吸着及び作用機構は明確に示されていないが, ZDDP 由来のトライボフィルムが生成していると述べている^{72,73)}. DLC 膜と潤滑油中添加剤[耐摩耗添加剤(AW), 極圧添加剤(EP)]との間にトライボ化学反応が発生して潤滑膜あるいはトライボ膜が摩擦を低減させる報告は他にも多数存在する⁷⁴⁻⁸⁰⁾. A. Neville らは, 基油に対して ZDDP 単体, モリブデンジチオカーバメイト(MoDTC)単体, およびその両方を添加した油を用いて, 100°Cでのピンオンプレートすべり摩擦試験を行った結果, Fig. 1-24 に示すように, 材料組合せや添加剤の組合せによって摩擦係数の大小の傾向が異なる結果を示した. 摩擦摩耗の低減に及ぼす添加剤の影響と ZDDP, MoDTC 間の相互作用については, 材料組合せによって異なり, 摩擦面に存在する ZDDP 由来のリン酸塩の構造の違いが摩耗量と関係があると述べている⁷⁴⁾. その他に DLC 膜の摩擦への影響が述べられた研究事例に用いられている油中添加剤について以下に説明する. 過塩基性カルシウムスルホネートなどの Ca 系添加剤⁸¹⁾では, 摩擦によって DLC 膜上に生成する CaCO₃ の境界膜が耐摩耗性を向上させることが述べられている. 脂肪酸や脂肪族アルコールなどの油性剤⁸²⁾では, 摩擦係数は粘度に関係性がなく, 油性剤の分子構造に影響されると結論付けている. また前述したエステル系³⁹⁾, ZDDP, MoDTC⁸³⁾に関連した研究事例が上述した以外でも存在し, それらの多くはしゅう動面においてトライボ化学反応が生じることが示されている.

一方で, MoDTC とのトライボ化学反応によって a-C:H 膜が著しく摩耗する研究事例⁸⁴⁻⁸⁷⁾がある. T. Shinyoshi らは, SUS440C 上に成膜した a-C:H ブロックと, SAE4620 リングの組合せで, 5W-30 油潤滑下のリングオンブロック試験(油温 80°C)において, Fig. 1-25 に示すように, Mo-DTC を添加した油の摩擦係数はほとんどの試験で 0.05-0.07 の範囲にあり, Mo-DTC を添加しない油の摩擦係数(0.07-0.15)に比べて低かったが, MoDTC を添加した油を用いた場合の a-C:H 膜の試験後摩耗深さは増大する傾向がみられた. X 線光電子分光分析(XPS)によって, Fig. 1-26 に示すように, すべり時間とモリブデン(Mo)と硫黄(S)に関する XPS ピーク面積比の関係をみると, 摩擦に伴って MoO₃ が減少していく傾向がみられた. このことは Fig. 1-27 に示すように, 摩擦に起因する MoDTC の分解によって生成した MoO₃ が a-C:H 膜中の C-H 結合を攻撃するトライボ化学反応を起こして膜中の炭素が CO₂ として大気中に放出さ

れ、a-C:H膜が弱くなり摩耗が増大したと結論付けている。

これまでに3つに分類した炭素系硬質薄膜の様々な摩擦低減事例について述べた。無潤滑下のDLC膜では、低摩擦発現機構について、主に3つの説が提案されていることを述べたが、無潤滑下で発生する低摩擦は、金属含有DLC膜を除き、大気中ではなく窒素中、真空中等の特殊環境下で発生するため、工業適用例はなく、低摩擦発現機構の解明も不完全な状況にある。

次に述べたCN_x膜の事例においても、CN_x膜同士の摩擦試験後の試料の直接分析によって摩擦低減機構を解明した研究事例はなく、Si₃N₄を相手材にする場合が多いため、摩擦低減機構にはSiの影響を強く受ける可能性がある。またCN_x膜は極低摩擦に達するまでに時間がかかる⁸⁸⁾事例があり、これについても摩擦係数の高い時に起こっている現象が、試験後試験片の解析を行う場合に含まれるため、この場合、純粋な極低摩擦だけの現象を解析結果から考察することは難しい。膜表面の窒素原子が脱離することにより、表面に“Graphite-like Carbon”層が生成しこれが摩擦を低減すると考えられていることについても、しゅう動中の窒素の脱離現象が分析によって具体的に明らかにされているわけではない。

最後に述べた潤滑下のDLCのすべり摩擦に関する報告例においては、材料の観点では、摩擦させる相手材が鋼やCrであれば、摩擦に与える影響がDLC膜だけによるものと考えすることはできない。DLC膜/DLC膜の組合せであっても、ボールオンディスクの試験形態が多く、球にコーティングしたDLC膜の摩擦部は圧力が集中するため、球側のDLC膜が摩耗やはく離を起こしてしまえば、摩擦特性は下地材料の影響を受けてしまう。このような場合には、摩耗やはく離による段差の発生、下地材料の摩耗粉の発生による相手材への凝着または移着、下地材料に対するトライボ化学反応や酸化が起こり、摩擦係数に影響することが懸念される。また潤滑剤や添加剤の観点では、複雑な化学構造をもつ物質や、摩擦により構造変化を起こす物質があり、これらがトライボ化学反応を起こしてDLC膜などに作用することで摩擦係数が変化するとされているものの、これまでに述べた多くの研究が、作用機構の提言または提案レベルにとどまっていると考える。反応性のある官能基を複数含有している物質や摩擦によって潤滑剤に含有する物質が構造変化を起こし活性が高くなる部分が増える場合も考えられる。このような場合、DLC膜に作用する部位の組合せが何通りも考えられるうえ、特にエンジン油においては添加剤を少なくとも10種類以上は配合しているため、DLC膜の摩擦低減に及ぼす影響やトライボ化学反応を関連づけることが非常に難しく、これまで述べ



Fig. 1-23 ZDDP含有溶媒中でDLC/DLC 組合せで試験したDLC表面の
ToF-SIMS ケミカルマッピング像⁷²⁾



Fig. 1-24 4種類の油と4種類の材料組合せで測定した摩擦係数 (最終値)⁷⁴⁾



Fig. 1-25 リングオンブロック試験によるベンチマークテストの結果⁸⁴⁾



Fig. 1-26 すべり時間とXPSピーク面積率の関係⁸⁴⁾

著作権上公開不可

Fig. 1-27 Mo-DTC含有油中のDLC膜の摩耗進行モデル⁸⁴⁾

たように作用機構の解明については推測の域を脱していないと考える。これらのような理由からこれまでに摩擦低減に及ぼすDLC膜および潤滑剤の影響を、下地材料に依存しないDLC膜だけに由来し、かつ潤滑剤及び添加剤が摩擦中にDLC膜とどのように相互作用を及ぼしているかについて解明した研究は見当たらない。

1.6 本研究の目的及び概要

1.4節で述べたように、炭素系硬質薄膜の低摩擦化に関する報告が数多く存在し、低摩擦化のメカニズムも提案されている。しかしながら、DLC膜はFig. 1.2 に示した三元図にあるように、a-C, ta-C, a-C:H, ta-C:Hで示される領域だけを見ても膜質の定義が幅広く、sp²/sp³比、水素量が少し異なるだけで、同じa-C:Hであってもトライボロジー特性が異なる場合があるため、膜の製法、成

膜条件，機械的特性を明確に規定する必要がある．そのような意味で，報告されているDLC膜のトライボロジー特性には一貫性が欠けており⁸⁹⁾，いまだその低摩擦発現機構には諸説あり，どれもメカニズム解明としては不完全な状況にある．一般機械が広く一般的に動作している大気雰囲気潤滑下において，DLC膜の低摩擦発現機構を明らかにするためには，DLC膜，潤滑剤，試験条件について，複雑かつ多元的となる要因を可能な限り排除して単純化した系を作り，DLC膜しゅう動面で生ずる潤滑剤とのトライボ化学反応に関して，a-C:Hおよびta-Cの膜種の違いによる摩擦低減効果に対する考察を，化学的な表面分析結果にも基づいて十分に行う必要があると考えた．

そこで本論文では，環境調和型潤滑剤を用いたDLC膜のすべり摩擦時の摩擦特性に影響する因子を明らかにするため，相手材との組み合わせや，用いる潤滑剤の構造等を，可能な限り単純な系とし，摩擦試験後のDLC膜の表面分析結果に基づいて摩擦に影響する因子を解明することを目的とした．DLC膜には，プラズマCVD法により成膜したa-C:H膜およびアーキオンプレーティング法により成膜したta-C膜を用いて，成膜法による膜質の違いで摩擦特性が異なる点や，2種類のDLC膜と潤滑剤の間で起こるトライボ化学反応の違いについて考察した．

本研究においては，DLC膜の基材に対する密着性を確保できるようにした上で摩擦低減機構を解明していくこととする．具体的にはボールオンディスク試験で用いる球を円柱型ピンに変更し，この側面にコーティングしたものを摩擦試験に用いることによって，摩擦部の接触圧力を低減しDLC膜の摩耗やはく離を抑制する．

1.7 本論文の構成

本論文は全5章から成る．各章の概要を記述する．

第1章「序論」では，環境保護の観点から省資源・省エネルギー化が求められていることを受け，主に炭素・水素・窒素・酸素で構成された，環境汚染物質を含まない硬質薄膜や潤滑剤の使用による低摩擦化技術の開発が進められていることを述べた．DLC膜の成膜法や優れた特性，ならびにDLC膜が実用化に対し求められることを記述した．

第2章では，様々な環境調和型潤滑剤（有機酸，アルコール，エステル）潤滑下におけるDLC対鋼の摩擦特性を示し，膜質や潤滑剤の違いが摩擦係数

に与える影響について検討する。また膜種の異なる DLC の有機酸潤滑下における摩擦特性に関しては、相手材が鋼の場合と DLC 膜同士の場合の摩擦特性の違いを評価し、さらに DLC の膜質および表面粗さの違いが、摩擦に与える影響を調査する。また DLC 膜表面の摩擦部の赤外吸収分光分析を行い、トライボ化学反応で生成する反応膜の解析を試みる。

第 3 章では、潤滑下での DLC 膜同士の摩擦特性とその速度依存性を示し、様々な環境調和型潤滑剤（有機酸，アルコール，炭化水素）を用いた DLC 膜の摩擦において、摩擦低減に及ぼす潤滑剤中の極性基の影響，およびすべり速度の影響を評価する。

第 4 章では、カルボキシル基の水素を重水素化したオレイン酸潤滑下での a-C:H 同士と ta-C 同士の摩擦低減特性とトライボ化学反応の関係を示し、DLC 膜表面の摩擦部の表面分析結果から、トライボ化学反応により生成する反応膜の生成過程および構造を推定し、オレイン酸潤滑下 DLC 膜の摩擦低減モデルを考察する。

第 5 章では、本論文において得られた結果を総括する。

文 献

1) フコク生命ホームページ

[http://www.fukoku-life.co.jp/economic-information/report/download/report61_11.pdf#search='Brics 販売台数'](http://www.fukoku-life.co.jp/economic-information/report/download/report61_11.pdf#search='Brics%20販売台数')

2) H. Fukui, J. Okida, N. Omori, H. Moriguchi, K. Tsuda, “Cutting performance of DLC coated tools in dry machining alluminum alloys”, Surf. Coat. Technol. 187 (2004) 70-76.

3) M. Dai, K. Zhou, Z. Yuan, Q. Ding, Z. Fu, “The cutting performance of diamond and DLCcoated cutting tools”, Diamond Relat. Mater. 9 (2000) 1753-1757.

4) H. Tomizawa, T.E. Fischer, “Friction and wear of silicon nitride and silicon carbide in water hydrodynamic lubrication at low sliding velocity obtained by tribochemical wear”, STLE Trans. 30 (1987) 41-46.

5) B. Podgornik, J. Vizintin, “Tribological reactions between oil additives and DLC coatings for automotive applications”, Surf. Coat. Tech. 200(2005)1982-1989

6) S. Okuda, T. Dewa & T. Sagawa, "Development of 5W-30 GF-4 Fuel-Saving Engine Oil for DLC-coated Valve Lifters", SAE Paper 2007-01-1979(2007)

7) W. Jacob, W. Moller, “On the structure of thin hydrocarbon films”, Appl. Phys.

Lett. 63(13) (1993) 1771-1773.

8) J. Robertson, "Diamond-like amorphous carbon" Mat. Sci. Eng. Rep. 37(2002)129

9) Y.K. Cho, W.S. Jang, S. Yoo, S.G. Kim, S.W.Kim, "Synthesis of conductive Ti-C:H films on the stainless steel plates by PECVD process", Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 5390-5394.

10) S. Aisenberg, R. Chabot, "Ion-Beam Deposition of Thin Films of Diamondlike Carbon", J. Appl. Phys., 42(1971)2953-2958

11) ナノテック株式会社ホームページ : <http://www.nanotec-jp.com/>

12) A.A. Voevodin, M.S. Donley, "Review - Preparation of amorphous diamond-like carbon by pulsed laser deposition: a critical review", Surf. Coat. Technol. 82 (1996) 199-213.

13) 神戸製鋼株式会社ホームページ :
<http://www.kobelco.co.jp/p109/pvd/ubms.htm>

14) Y. Mokuno, A. Chayahara, Y. Horino, Y. Nishimura, "Formation of hydrogenated amorphous carbon films by plasma based ion implantation system applying RF and negative high voltage pulses through single feedthrough", Surf. Coat. Technol. 156 (2002) 328-331.

15) S.H. Award, H.C. Qian, "Deposition of duplex Al₂O₃/TiN coatings on aluminum alloys for tribological applications using a combined microplasma oxidation (MPO) and arc ion plating (AIP)", Wear 260 (2006) 215-222.

16) 滝川浩史, "フィルタードアークイオンプレATINGによるドロップレットフリー高品位DLC膜成膜技術", 表面技術 58 (2007) 572-577.

17) 豊橋技術科学大学滝川研究室ホームページ:
<http://arc.ee.tut.ac.jp/research/plasma/fad/fad01.htm>

18) 鈴木秀人, 池永勝 編著, "DLC 成膜技術", 日刊工業新聞社 (2003)

19) K. Bewilogua, C.V. Cooper, C. Specht, J. Schröder, R. Wittorf, M. Grischke, "Effect of target material on deposition and properties of metal-containing DLC (Me-DLC) coatings", Surf. Coat. Technol. 127 (2000) 224-232.

20) K. Bewilogua, R. Wittorf, H. Thomsen, M. Weber, "DLC based coatings prepared by reactive d.c. magnetron sputtering", Thin Solid Films 447-448 (2004) 142-147.

21) H. Miki, T. Takeno, T. Takagi, "Tribological properties of multilayer DLC/W-DLC films on Si", Thin Solid Films 516 (2008) 5414-5418.

- 22) A. Erdemir, "Genesis of superlow friction and wear in diamondlike carbon films", *Tribol. Int.* 37 (2004) 1005-1012
- 23) A. Erdemir, "Design criteria for superlubricity in carbon films and related microstructures", *Trib. Int.*, 37(2004)577-583
- 24) J. Fontaine, C. Donnet, A. Grill, T LeMogne, "Tribochemistry between hydrogen and diamond-like carbon films", *Surf. Coat. Technol.* 146-147 (2001) 286-291.
- 25) 木村加奈子, 島田厚, 池下正敏, 山手昇, "Diamond-like Carbon コーティングしたペースメーカーリードの物性, 組織および高血栓性の評価", *人工臓器* 29 (2000) 127-133.
- 26) 白倉昌, "PET ボトルへの DLC コーティング", *表面技術* 52 (2001) 853-854.
- 27) 大原久典, 内海慶春, 斉藤喬士, 藤波泰志, 田野義浩, "バルブリフター用水素フリーDLCコーティング技術の開発", *日新電機技報*, 53 (2008) 47
- 28) A. Murase, T. Ohmori, "TOF-SIMS Analysis of Lubricant Additives Adsorbed on a Ferrous Material", *Surf. Int. Anal.* 31(2001)191-199
- 29) J. Ye, Y. Okamoto & Y. Yasuda: Direct Insight into Near-frictionless Behavior Displayed by Diamond-Like Carbon Coatings in Lubricants, *Tribology Letters*, 29(2008)53.
- 30) H. Ronkainen, J. Likonen, J. Koskinen, S. Varjus, "Effect of tribofilm formation on the tribological performance of hydrogenated carbon coatings", *Surf. Coat. Tech.* 79(1996)87-94
- 31) Y. Konishi, I. Konishi, N. Sakauchi, S. Hayashi, A. Hirakimoto, J. Suzuki, "Measurement of hydrogen content in diamond like carbon thin films by ERDA", *Nucl. Instr. Meth.*, B118(1996) 312-317.
- 32) S. Kaneko, T. Horiuchi, K. Yoshida, S. Tanaka, C. Kato, M. Kano, M. Kumagai, H. Tanoue, M. Kamiya, H. Takikawa, "Mass Density as Basis Parameter on Mechanical Properties under Diamond-Like Carbon Prepared in Wide Range of Conditions Using Variety of Methods", *J. Appl. Phys.*, 50 (2011) 01AF11
- 33) P. Steffens, E. Niehuis, T. Friese, D. Greifendorf, A. Benninghoven, "time-of-flight mass spectrometer for static SIMS applications", *J. Vac. Sci. Technol.*, A3(1985)1322-1325
- 34) C. S. Fadley, R. J. Baird, W. Siekhaus, T. Novakov, S. A. L. Bergstrom, "Surface analysis and angular distributions in x-ray photoelectron spectroscopy", *J. Elect. Spect. Relat. Phenomen.*, 4(1974)93

- 35) P. J. Cumpson, "Angle-resolved XPS and AES: depth-resolution limits and a general comparison of properties of depth-profile reconstruction methods", *J. Elect. Spect. Relat. Phenomen.*, 73(1995)25
- 36) K. Lal, V. Carrick, "Performance testing of lubricants based on high oleic vegetable oils", *Synth. lubr.* 11 (1994) 189–206.
- 37) A. Fessenbecker, J. Korff, "環境問題と添加剤 (5)生分解性潤滑油添加剤", *トライボロジスト*, 40,4 (1995)306.
- 38) 児玉英之, 鈴木哲也, "ダイヤモンドライクカーボン膜の実用化—現状と展望", *表面技術*, 58(10) (2007) 567-571.
- 39) S. Miyake, T. Saito, Y. Yasuda, Y. Okamoto, M. Kano, "Improvement of boundary lubrication properties of diamond-like carbon (DLC) films due to metal addition", *Tribol. Int.* 37 (2004)751-761.
- 40) 加納眞, "DLC を用いた潤滑下の低フリクション化技術の適用と課題", *表面技術*, 58 (2007) 578-581.
- 41) B. Podgornik, S. Jacobson, S. Hogmark, "Influence of EP and AW additives on the tribological behavior of hard low friction coatings", *Surf. Coat. Technol.* 165 (2003) 168-175.
- 42) H. Dong, W. Shi, T. Bell, "Potential of improving tribological performance of UHMWPE by engineering the Ti6Al4V counterfaces", *Wear* 225-229(1999)146.
- 43) 株式会社矢野経済研究所, "2010年版ドライコーティング市場の全貌と将来展望", (2010)6.
- 44) A. Erdemir, O. L. Eryilmaz, G. Fenske, "Synthesis of diamondlike carbon films with superlow friction and wear properties", *J. Vac. Sci. Technol. A* 18(2000)1987
- 45) A. Erdemir, O.L. Eryilmaz, I.B. Nilufer, G.R. Fenske, "Synthesis of superlow-friction carbon films from highly hydrogenated methane plasmas", *Surf. Coat. Technol.*, 133-134(2000)448-454
- 46) J. Andersson, R.A. Erck, A. Erdemir, "Friction of diamond-like carbon films in different atmospheres", *Wear* 254(2003)1070–1075
- 47) C. Donnet, J. Fontaine, T. Le Mogne, M. Belin, C. He'au, J.P. Terrat, F. Vaux, G. Pont, "Diamond-like carbon-based functionally gradient coatings for space tribology", *Surf. Coat. Technol.*, 120-121(1999)548-554
- 48) F. Gao, A. Erdemir, W.T. Tysoe, "The tribological properties of low-friction

hydrogenated diamond-like carbon measured in ultrahigh vacuum”, Trib. Let., 20(2005)221

49) A. Erdemir, "The role of hydrogen in tribological properties of diamond-like carbon films", Surf. Coat. Technol., 146–147(2001)292–297

50) C. Donnet, A. Grill, J. Fontaine, T. Le Mogne, F. Lefebvre, "Fundamentals on the Friction Mechanism of Diamond-like Carbon Films", Lubrication at the Frontier, Elsevier, 36(1999)333

51) M. Kawaguchi, S. Aoki, A. Mitsuo, K. Morikawa, S. Uchida, J. Choi, T. Kato, "Estimation of DLC Wear Process by Micro Laser Raman Spectroscopy", Tribology Online 3(2008)110.

52) 大原久典, “非晶質カーボン膜の各種製法／膜組成／膜特性と応用例”, トライボロジー会議予稿集, 東京 (2009)235-236.

53) 森, 高橋, 中西, 太刀川, 大森, "大気中無潤滑下における DLC-Si 膜の低摩擦特性", 表面技術, 59(2008)401-407

54) J. Fernandez-Palacio, I. Arce-Garcia, S.J. Bull, "Indentation response of fullerene-like CN_x", Tribol. Int. 37 (2004) 924-940.

55) M. Bai, K. Kato, N. Umehara, Y. Miyake, J. Xu, H. Tokisue, "Scratch-wear resistance of nanoscale super thin carbon nitride overcoat evaluated by AFM with a diamond tip", Surf. Coat. Technol. 126 (2000) 181-194.

56) E. Broitman, N. Hellgren, O. Wänstrand, M.P. Johansson, T. Berlind, H. Sjöström, J. E. Sundgren, M. Larsson, L. Hultman, "Mechanical and tribological properties of CN_x films deposited by reactive magnetron sputtering", Wear 248 (2001) 55-64.

57) 足立, "窒素ガスによる超低摩擦", トライボロジスト, 51(2006)861-866

58) 野老山, 中村, 梅原, 富田, 竹之下, "CN_x膜の摩擦特性に及ぼす雰囲気ガスの影響と超低摩擦実現のための酸素濃度限界", トライボロジスト, 50(2005)681-689

59) 山本, 梅原, 不破, "CN_x膜とステンレス鋼の摩擦摩耗特性に及ぼす印加電圧の影響", トライボロジスト, 51(2006)900-905

60) T. Tokoroyama, M. Goto, N. Umehara, T. Nakamura, F. Honda, "Effect of nitrogen atoms desorption on the friction of the CN_x coating against Si₃N₄ ball in nitrogen gas", Tribol. Lett. 22(3) (2006) 215-220.

- 61) 野老山, 梅原, 小河, 不破, "炭素数 18 不飽和脂肪酸潤滑下における窒化炭素膜の超低摩擦発現", *トライボロジスト*, 54(2009)406-411
- 62) J. Barriga, M. Kalin, K. Van Acker, K. Vercammen, A. Ortega, L. Leiaristi, "Tribological performance of titanium doped and pure DLC coatings combined with a synthetic bio-lubricant", *Wear* 261(2006)9-14
- 63) K. Vercammen, K. Van Acker, A. Vanhulsel, J. Barriga, A. Arnsek, M. Kalin, J. Meneve, "Tribological behaviour of DLC coatings in combination with biodegradable lubricants", *Trib. Int.* 37(2004)983-989
- 64) M. Kalin, J. Vižintin, K. Vercammen, J. Barriga, A. Arnšek, "The lubrication of DLC coatings with mineral and biodegradable oils having different polar and saturation characteristics", *Surf. Coat. Technol.*, 200(2006)4515-4522
- 65) M. Kalin, J. Vižintin, "A comparison of the tribological behaviour of steel/steel, steel/DLC and DLC/DLC contacts when lubricated with mineral and biodegradable oils", *Wear* 261(2006)22-31
- 66) M.Kano, Y. Yasuda, Y. Okamoto, Y. Mabuchi, T. Hamada, T. Ueno, J. Ye, S. Konishi, S. Takeshima, J. M. Martin, M.I. De Barros Bouchet, T. Le Mogne, "Ultralow friction of DLC in presence of glycerol mono-oleate(GMO)", *Trib. Let.* 18(2005)245-251
- 67) M.I. De Barros Bouchet, C. Matta, T. Le Mogne, J. M. Martin, Q. Zhang, W. A. Goddard III, M.Kano, Y. Mabuchi, J. Ye, "Superlubricity mechanism of diamond-like carbon with glycerol. Coupling of experimental and simulation studies", *J. Phys. : Conf. Ser.* 89(2007)012003
- 68) M. Kano, "Super low friction of DLC applied to engine cam follower lubricated with ester-containing oil", *Trib. Int.* 39(2006)1682-1685
- 69) M. Masuko, A. Suzuki, Y. Sagae, M. Tokoro, K. Yamamoto, "Friction characteristics of inorganic or organic thin coatings on solid surfaces under water lubrication", *Trib. Int.* 39(2006)1601-1608
- 70) T. Ohana, X. Wu, T. Nakamura, A. Tanaka, "Formation of lubrication film of diamond-like carbon films in water and air environments against stainless steel and Cr-plated balls," *Diam. Rel. Mater.*, 16(2007)1336-1339.
- 71) X. Wu, T. Ohana, A. Tanaka, "TOF-SIMS Study on Tribochemical Reactings of DLC Films against AISI 440C Ball in Water by Means of Stable Isotopic Tracers",

Proceedings of ASIATRIB (2006)337

72) B. Vengudusamy, J. H. Green, G. D. Lamb, H. A. Spikes, "Tribological properties of tribofilms formed from ZDDP in DLC/DLC and DLC/steel contacts", Trib. Int.44(2011)165–174

73) K. Topolovec-Miklozic, F. Lockwood, H. Spikes, "Behaviour of boundary lubricating additives on DLC coatings", Wear 265(2008)1893-1901.

74) A. Neville, A. Morina, T. Haque, M. Voong, "Compatibility between tribological surfaces and lubricant additives—How friction and wear reduction can be controlled by surface/lube synergies", Trib. Int., 40(2007)1680-1695

75) K. K. Mistry, A. Morina, A. Neville, "A tribochemical evaluation of a WC/DLC coating in EP lubrication conditions", Wear 271(2011)1739-1744.

76) H. Zhao, A. Neville, A. Morina, R. Vickerman, J. Durham, "Improved anti-shudder performance of ATFs - Influence of a new friction modifier and surface chemistry", Trib. Int., 46(2012)62-72.

77) M. Kalin, E. Roman, J. Vižintin, "The effect of temperature on the tribological mechanisms and reactivity of hydrogenated, amorphous diamond-like carbon coatings under oil-lubricated conditions", Thin Sol. Fil., 515(2007)3644-3652

78) M. Kalin, J. Vižintin, "Real contact temperatures as the criteria for the reactivity of diamond-like-carbon coatings with oil additives", Thin Sol. Fil., 518(2010)2029-2036

79) M. Kalin, E. Roman, L. Ožbolt, J. Vižintin, "Metal-doped (Ti, WC) diamond-like-carbon coatings: Reactions with extreme-pressure oil additives under tribological and static conditions", Thin Sol. Fil., 518(2010)4336-4344

80) I. Velkavrh, M. Kalin, J. Vižintin, "The influence of viscosity on the friction in lubricated DLC contacts at various sliding velocities", Trib. Int., 42(2009)1752-1757

81) 及川, 久保, 七尾, 南, 森, 呉, 大花, 田中, "カルシウム添加剤による DLC の境界潤滑特性", トライボロジー会議予稿集, 東京 (2008)33-34.

82) K. Hatsuno, Y. Hosomi, "Effect of Oiliness Agent on Lubricity of DLC coating", Tribology Online 3(2008)333-336.

83) M. Kalin, "Designing Tribological Interface for Efficient and Green DLC Lubrication: The Role of Coatings and Lubricants", Tribology Online ITC Hiroshima 2011 Special issue Part I, 7(2012)3.

- 84) T. Shinyoshi, Y. Fuwa, Y. Ozaki, "Wear Analysis of DLC Coating in Oil Containing Mo-DTC", SAE Paper 2007-01-1969(2007)
- 85) T. Haque, A. Morina, A. Neville, R. Kapadia, S. Arrowsmith, "Effect of oil additives on the durability of hydrogenated DLC coating under boundary lubrication conditions", *Wear* 266(2009)147-157
- 86) T. Haque, A. Morina, A. Neville, R. Kapadia, S. Arrowsmith, "Non-ferrous coating/lubricant interactions in tribological contacts: Assessment of tribofilms", *Trib. Int.*, 40(2007)1603-1612
- 87) T. Haque, A. Morina, A. Neville, "Influence of friction modifier and antiwear additives on the tribological performance of a non-hydrogenated DLC coating", *Surf. Coat. Technol.*, 204(2010)4001-4011
- 88) 小河, 野老山, 梅原, 不破, "潤滑油中における CNx 膜の超低摩擦現象の発現", *日本機械学会論文集 C 編* 75(2009)1088
- 89) M. Sedláček, B. Podgornik, J. Vižintin, "Tribological properties of DLC coatings and comparison with test results: Development of a database", *Mater. Charact.* 59 (2008) 151-161.

第2章 膜種の異なる DLC 膜の環境 調和型潤滑剤潤滑下の摩擦特性

2.1 緒言

本章では、環境調和型潤滑剤存在下の DLC 膜の摩擦において、摩擦係数が 0.01 以下となる極低摩擦を実現し、その極低摩擦を実現する材料の組合せを見つけると同時に、低摩擦化の主要因について検討することを目的とした。そのため、できる限り簡素な潤滑剤と DLC 膜質の組合せを用いて、潤滑剤中の官能基の影響や DLC 膜中の水素含有の有無による摩擦特性に及ぼす影響を評価する。第 1 章において、多様な DLC 膜の極低摩擦研究事例があることを述べたが、これらは 80~100°C の高温下、N₂ ガス存在下、水中、真空下など特殊環境下である場合が多い^{1,2)}。そのため潤滑剤存在下での DLC 膜の極低摩擦技術を実用化するには、多くの一般機械の作業環境である常温常圧の潤滑下においても、極低摩擦を発現させることが必要である。そこで常温常圧で、「DLC 膜 (a-C:H, ta-C)」と「環境調和型潤滑剤」の組合せで極低摩擦を発現させ、低摩擦化に及ぼす要因を考察する。

2.2 実験方法

2.2.1 試験片

本章では、樽型ピン ($\phi_{\max} 11.8\text{mm} \times L 9.5\text{mm}$, R75.3mm のクラウニングを有したピン) およびディスク (直径 33 mm \times 厚さ 3 mm) を接触させ荷重をかけ、一定速度ですべり摩擦試験を行った。樽型ピンおよびディスクの両試験片には、すべて SUJ2 軸受鋼 (焼入焼戻, HRC60) を使用し、すべてのディスクにラッピング研磨を施し、ディスクの二乗平均平方根粗さ Rq_{disk} を約 3 nm の鏡面状に仕上げた。ディスクの DLC コーティングには、DLC 膜質の違いによる摩擦特性の違いを評価するために、プラズマ化学蒸着(PCVD)法で製膜した a-C:H, アークイオンプレーティング法の一つである、T 型フィルタードアークデポジション法(T-FAD 法)³⁾により成膜した ta-C(T)の 2 種類の DLC コーティングディスク、およびリファレンスとして被膜なしのディスク (以下、SUJ2 と呼称する)を用いた。用いた DLC 膜種と膜厚、膜硬さ、表面粗さ (Rq_{disk}) を Table 2-1 に示す。Table 2-1 中の膜硬さは、最大押込み深さを DLC 膜厚の

10%に規定したナノインデンテーション法により、また Rq_{disk} は、接触式表面粗さ計によりそれぞれ実測した値である。下地基板 SUJ2 の Rq_{disk} は約 3 nm であるが、成膜法により成膜後の膜の表面粗さ Rq_{disk} は異なっている。Figure 2-1 は各ディスクの表面観察画像と、それらの表面形状プロファイルである。3 種類の試料はすべて表面の凹凸が少なく平滑である。

Table 2-1 DLC 膜の物性

	ta-C(T)	a-C:H	SUJ2 (Uncoated)
Coating method	PVD (T-FAD)	Plasma CVD	-
Coating hardness, GPa	61	20	-
Coating thickness of disk, μm	0.3	1.1	-
Roughness Rq_{disk} , nm	3.7	4.2	2.6

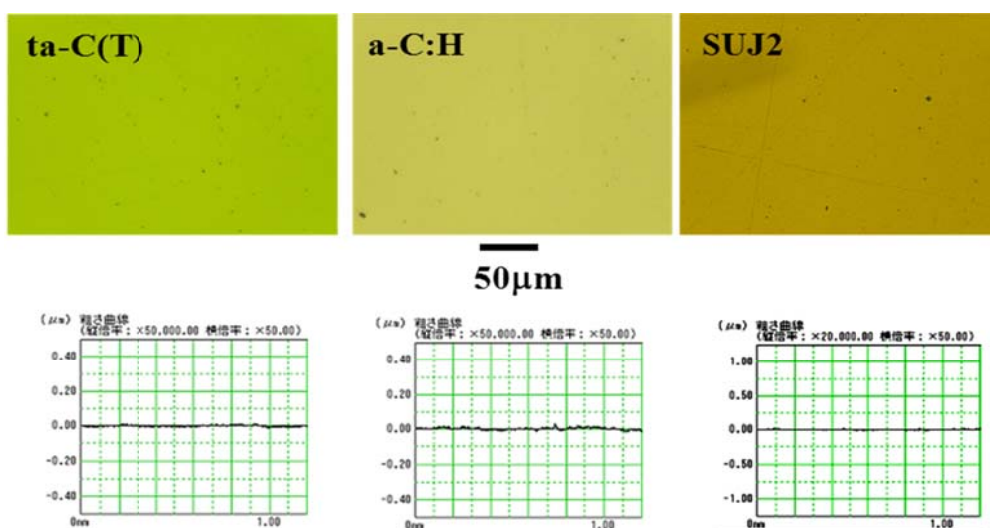


Fig. 2-1 ディスクの表面観察画像と表面プロファイル

2.2.2 潤滑剤

潤滑剤試料としては、Table2-2 に示した 3 種類を選択した。乳酸は糖の分解生成物として、酢酸は塩・エステル形で、グリセリンは油脂の一部に含有され、それぞれ植物界に広く分布し 60%以上の高い生分解性を有する。有機酸、アルコールを用いた理由については、80°Cで水素フリーDLC (ta-C) 同士のグリセリン潤滑下で極低摩擦現象がみられ、グリセリン中の水酸基 (OH 基) が DLC 膜との相互作用によって反応膜を形成したという報告事例⁴⁻⁶⁾に基づき、極性をもつ OH 基を含む潤滑剤が低摩擦を発現することに加え、摩擦調整剤(FM 剤)として工業的に汎用されている有機酸を選定した。

80°Cで水素フリーDLC (ta-C) 同士のグリセリン潤滑下で摩擦係数が 0.01 を下回る極低摩擦現象がみられたという報告⁴⁾では、グリセリンが摩擦面でのトライボ被膜形成に関与していることが述べられており、官能基をもつ潤滑剤のトライボ被膜形成による摩擦低減が想定できる。また将来的には環境保護の観点から、環境調和型潤滑剤を用いることが不可欠であり、潤滑剤には、炭素・水素・酸素以外の元素を含まない物質であること、水酸基(OH 基)やカルボキシル基(COOH 基)を含む、工業用潤滑剤特に FM 剤によく用いられている、有機酸を含有している植物油または植物由来の反応生成物であること、生分解性を有する⁷⁻⁹⁾ことなどが必要条件となる。以上 2 点の理由から、COOH 基と OH 基を両方もつ乳酸、COOH 基だけをもつ酢酸、OH 基だけをもつグリセリンを選択し、官能基の影響を調べた。

2.2.3 摩擦試験方法

摩擦試験は、ピンオンディスク摩擦試験 (Fig. 2-2) を室温にて行った。試験条件を Table 2-3 に示す。試験機上部に樽型鋼ピンを固定し、下部の回転するディスクに接触させることによるすべり摩擦試験である。ディスクへのコーティングは、a-C:H, ta-C(T)の 2 種類を用いた。潤滑剤はすべての評価において、マイクロピペットを用いて 10 μ l を試験開始直前にしゅう動領域となるディスク表面に滴下した。

Table 2-2 供試潤滑剤試料およびそれらの性状

	乳酸 (DL-lactic acid)	酢酸 (Acetic acid)	グリセリン (Glycerol)
示性式	$C_2H_4(OH)(COOH)$	CH_3COOH	$C_3H_5(OH)_3$
pH	<1.0	<1.0	7.0
純度, %	90.5	>99	>99
粘度, mPa·s	57	1	1003

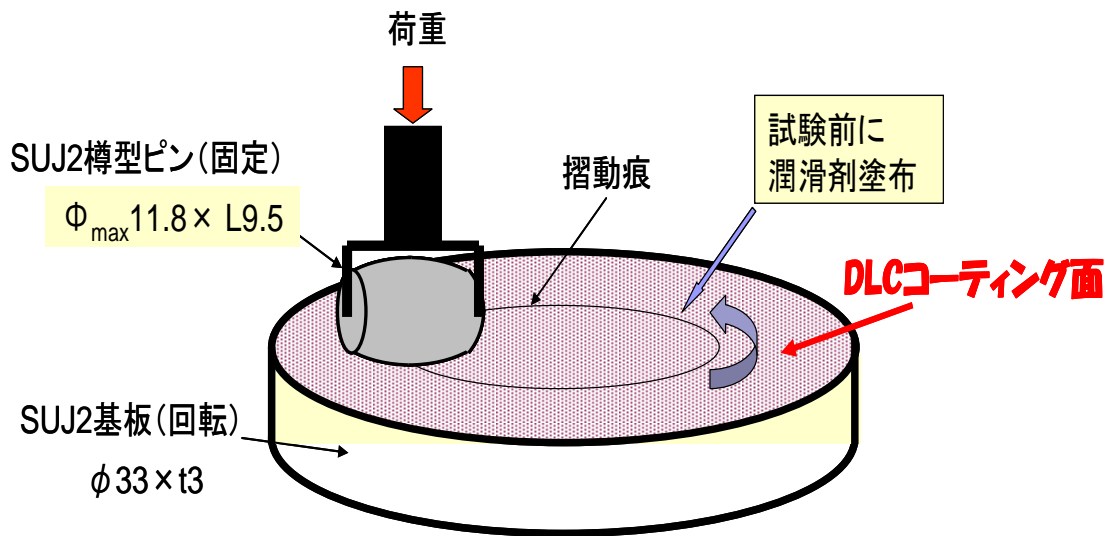


Fig. 2-2 ピンオンディスク摩擦試験模式図

Table 2-3 ピンオンディスク試験条件

潤滑剤量, μL	200
すべり速度, mm/s	50
荷重, N	5
接触面圧, MPa	360
試験時間, min	30
測定周波数, Hz	10
温度, $^{\circ}C$	23
湿度, %RH	62~75

2.3 樽型鋼製ピンに対する潤滑下 DLC 膜の摩擦特性

2.3.1 樽型鋼ピンに対する DLC 膜における乳酸の摩擦への影響

膜種の異なるディスクを用いた場合の乳酸塗布による摩擦試験の摩擦係数経時変化を Fig. 2-3 に、試験後のピンとディスクの外観を Fig.2-4 に示す。試験後のピンはいずれも乳酸による白色への変色が観察され、ディスクでは SUJ2 も同様に白色への変色が観察されるが、a-C:H および ta-C(T) には見られなかった。SUJ2 の摩擦係数の経時変化は、摩擦係数の範囲に幅があり上下動が激しいが、試験終了直前 3 秒間の平均摩擦係数（試験時間 1797~1800 s の測定点数 30 点の平均値とする）は 0.07 であった。一方、a-C:H および ta-C は、経時変化が滑らかであり、特に ta-C(T) の摩擦係数が著しく低く、試験終了直前 3 秒間の平均摩擦係数で 0.01 を実現した。

また試験後のディスクの摩耗痕幅およびピンの摩耗痕径をマイクロスコブ観察画像より測定した。その結果を Fig. 2-5 に示す。これより、a-C:H、ta-C ディスク双方の摩耗量は少なかったが、ピン側の摩耗量は特に ta-C が最も多かった。ta-C(T) の試験においてピン側の摩耗量が最も多かったことは、ta-C(T) 膜が非常に硬いことに起因すると考えられる。

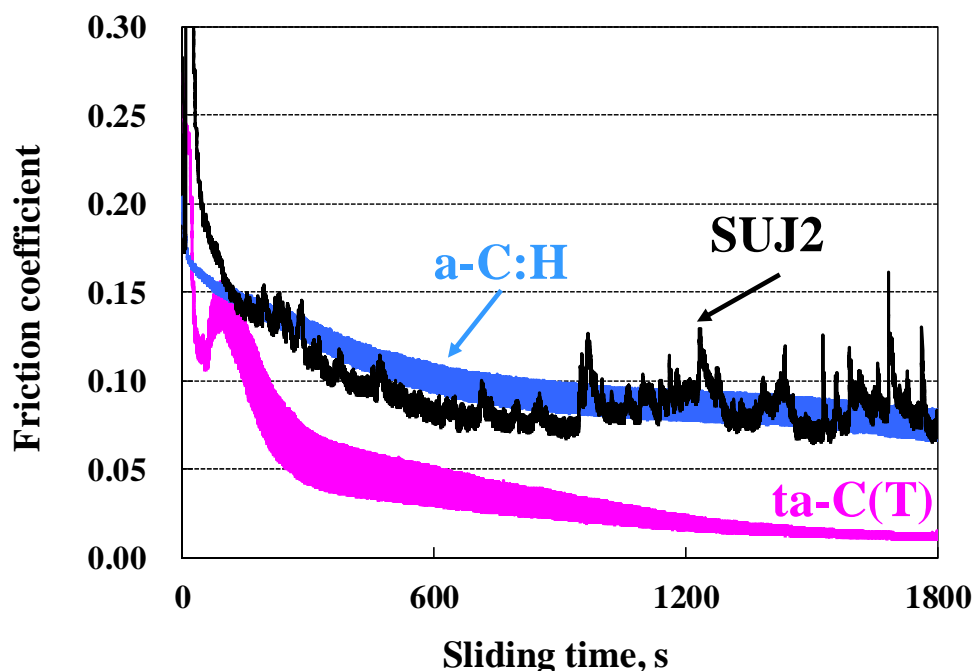


Fig. 2-3 乳酸塗布膜別摩擦係数経時変化

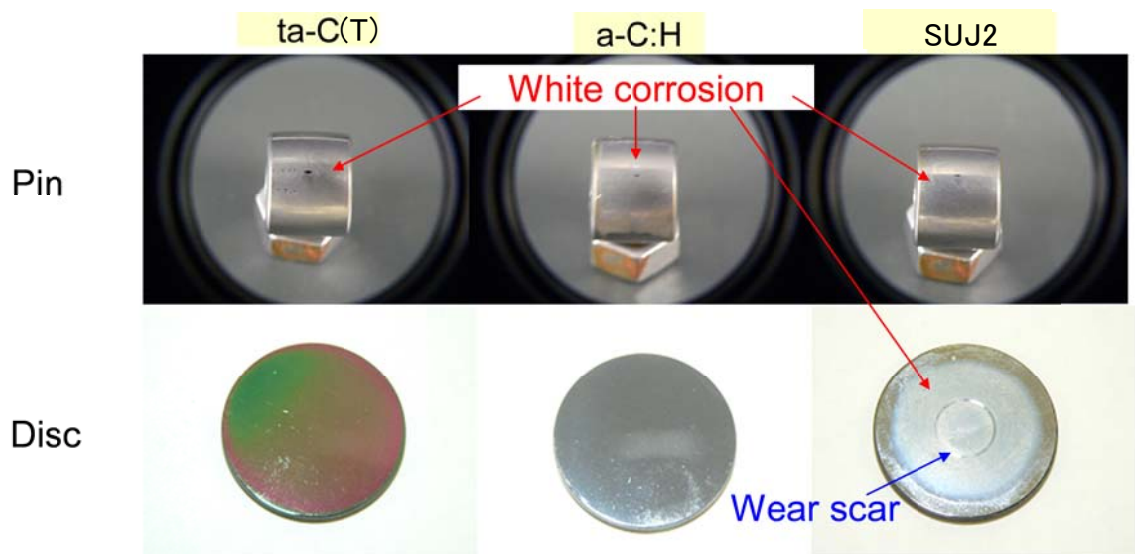


Fig. 2-4 試験後のピンとディスク

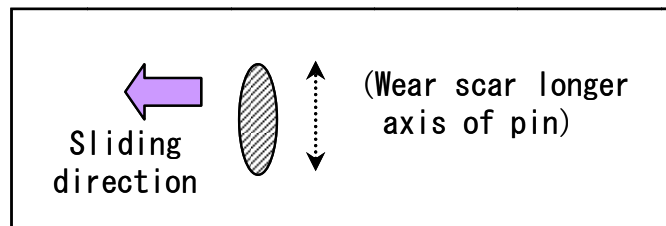
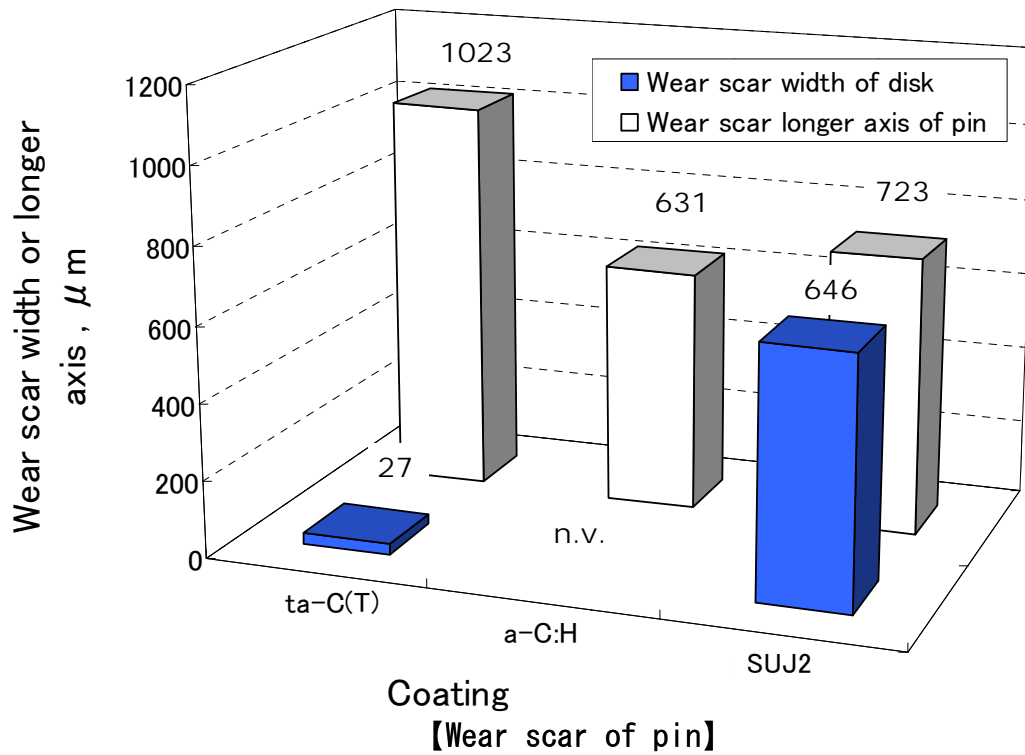


Fig. 2-5 ピンおよびディスクの摩耗痕幅

2.3.2 樽型鋼ピンに対する ta-C(T)膜における有機酸とアルコールの摩擦への影響

乳酸を用いた場合に ta-C(T) で摩擦係数が著しく低かったのは乳酸特有の効果なのかを検証するために、PVD(T-FAD)法で製膜した ta-C(T)と各種供試潤滑剤との摩擦試験を行った。摩擦係数経時変化を Fig. 2-6 に、試験後のピンとディスクの様子を Fig. 2-7 に示す。乳酸と比較して、酢酸やグリセリンはより高い摩擦係数を示した。乳酸の場合、試験後のピンは白色の変色が観察されたが、酢酸では茶色の変色が存在し摩耗粉が検出された。またディスク側にも摩耗痕が観察された。ピンから発生した摩耗粉が、潤滑状態を悪化させたためと推測される。本章における実験では、pH = 1.0 の酸を用いたために、相手材鋼への酸化の影響が大きかったと考えられる。分子構造や pH の類似した酢酸を用いた摩擦試験では摩擦係数が高かったことから、今回の条件においては、特に乳酸に摩擦係数を低減する効果があった。その要因として、しゅう動面に形成された薄い白色の変色部もしくは乳酸由来の反応被膜の状態の違いが、ピンと基材の直接接触を緩和したことが考えられる。

また試験後のディスク摩耗痕幅およびピン摩耗痕径をマイクロ스코プ観察画像より測定した。その結果を Fig. 2-8 に示す。これよりディスク側は、乳酸では若干の摩耗が、酢酸では明らかな摩耗が観察された。これは酸によるトライボケミカル反応に起因すると推測される。そこで、次に摩耗部表面の化学状態の差異を表面分析により調査することとした。

2.3.3 ta-C(T)膜および相手材鋼表面の XPS 分析

樽型ピンを用いた試験の試験後のディスクおよびピンの摩耗部表面状態の評価に関して X 線光電子分光 (XPS) 分析 (アルバック・ファイ MODEL-5500) を行い、鉄・酸素・炭素の結合状態を分析した。未しゅう動部としゅう動部の変化を炭素・酸素の簡易定量により評価した。元素定量結果を Fig. 2-9 に示す。ta-C(T)の組成は、ほとんどが炭素であるが、未しゅう動部の定量結果には、酸素や窒素が検出されている。アルゴン(Ar)にて表面を微量スパッタリングした場合には、炭素だけが検出されることから、常温常圧下の ta-C 表面には酸素、窒素が存在し、それは大気中の水分や酸素、窒素に由来すると考えられる。未しゅう動部としゅう動部の元素定量結果の比較において、酸素や窒素の比率が若干減少するものの、大きく変化しないことから、しゅう動部の表面からは水分や酸素、窒素に由来する物質の脱離が起きると推測される。

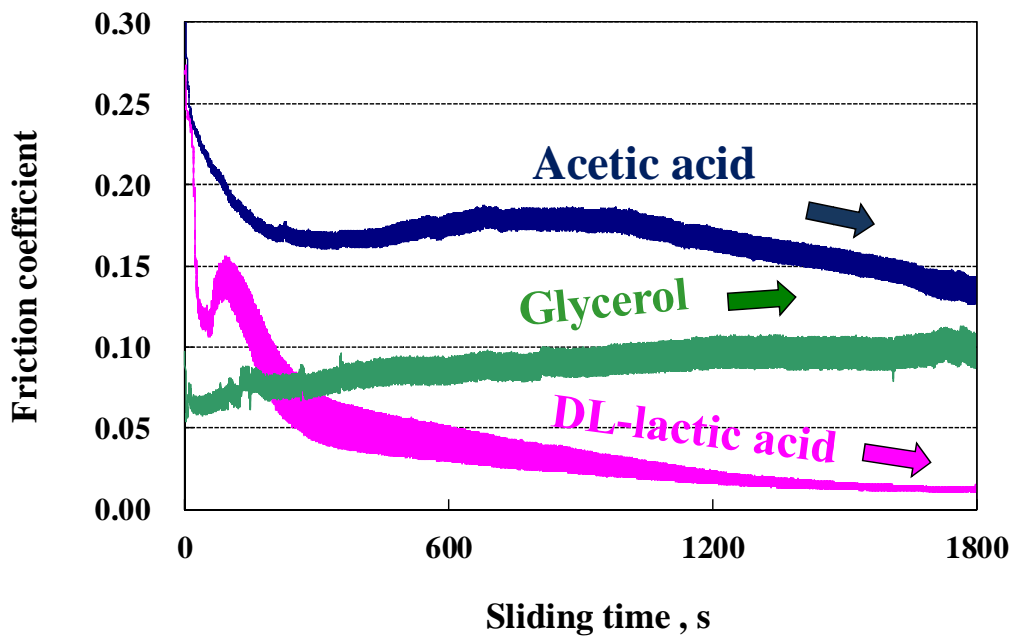


Fig. 2-6 ta-C(T)の潤滑剤別摩擦係数経時変化

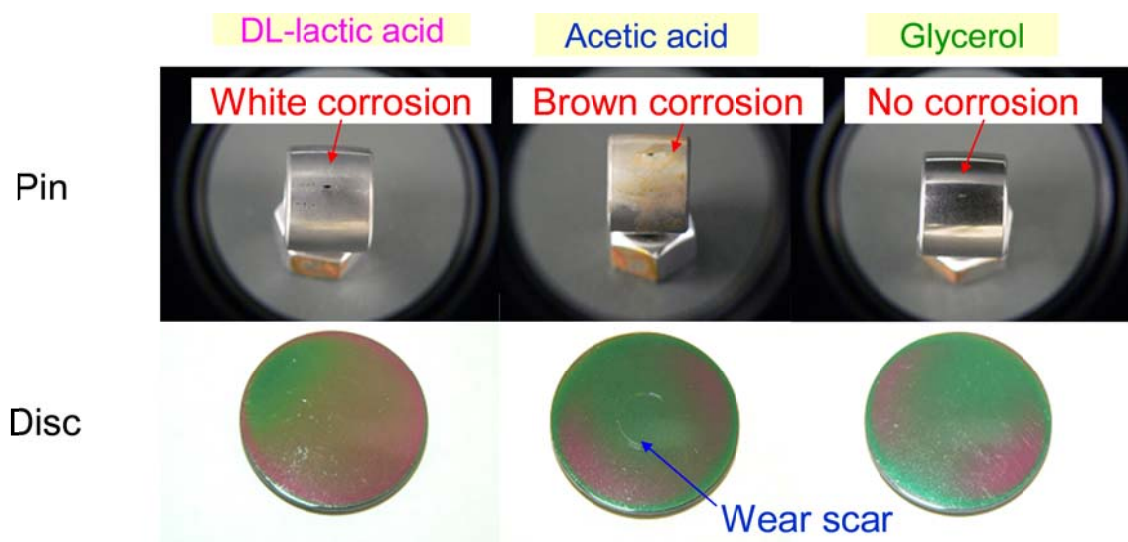


Fig. 2-7 試験後のピンとディスク

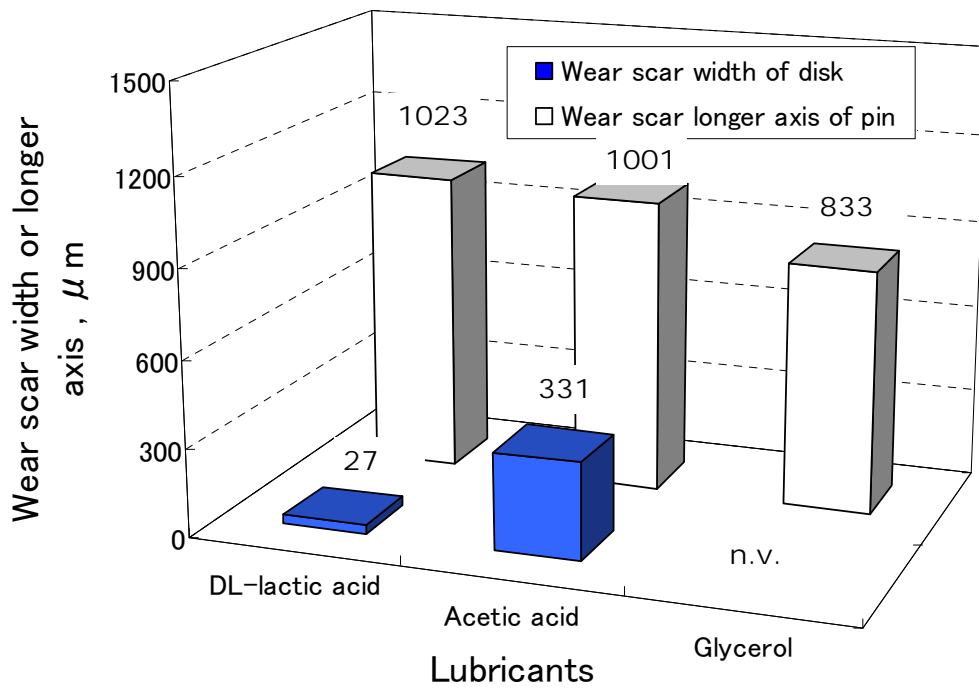


Fig. 2-8 ピンおよびディスクの摩耗痕幅

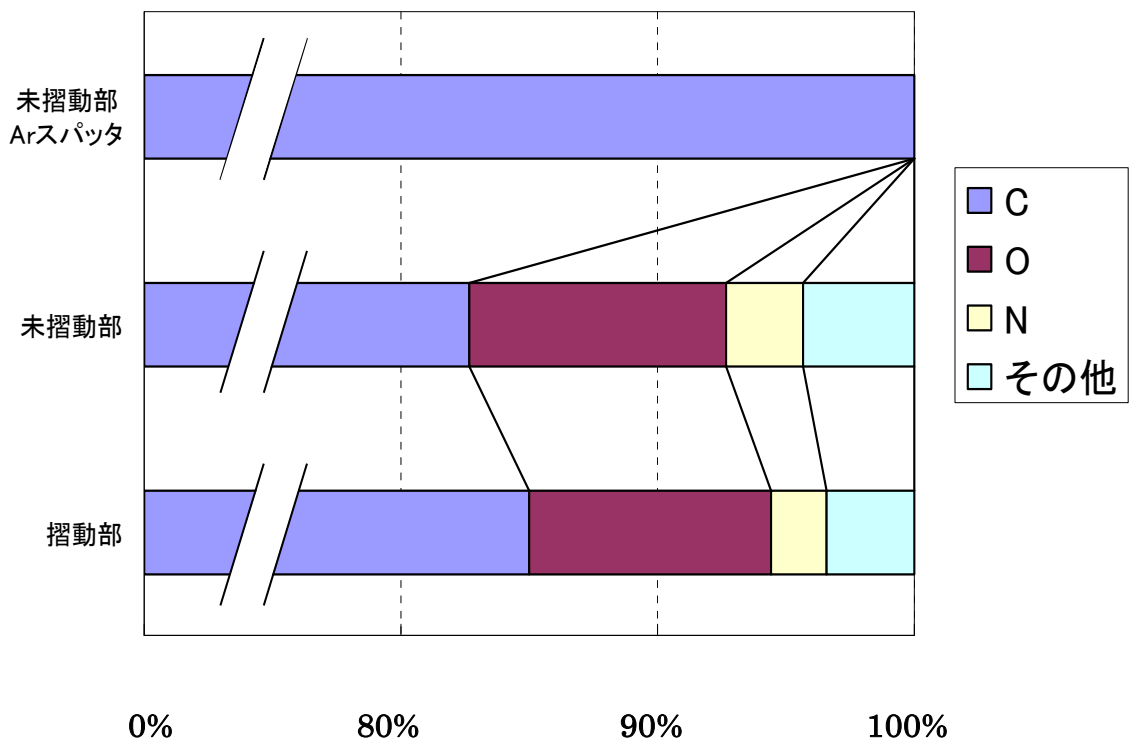


Fig. 2-9 乳酸潤滑下 ta-C(T)ディスク表面の元素定量結果

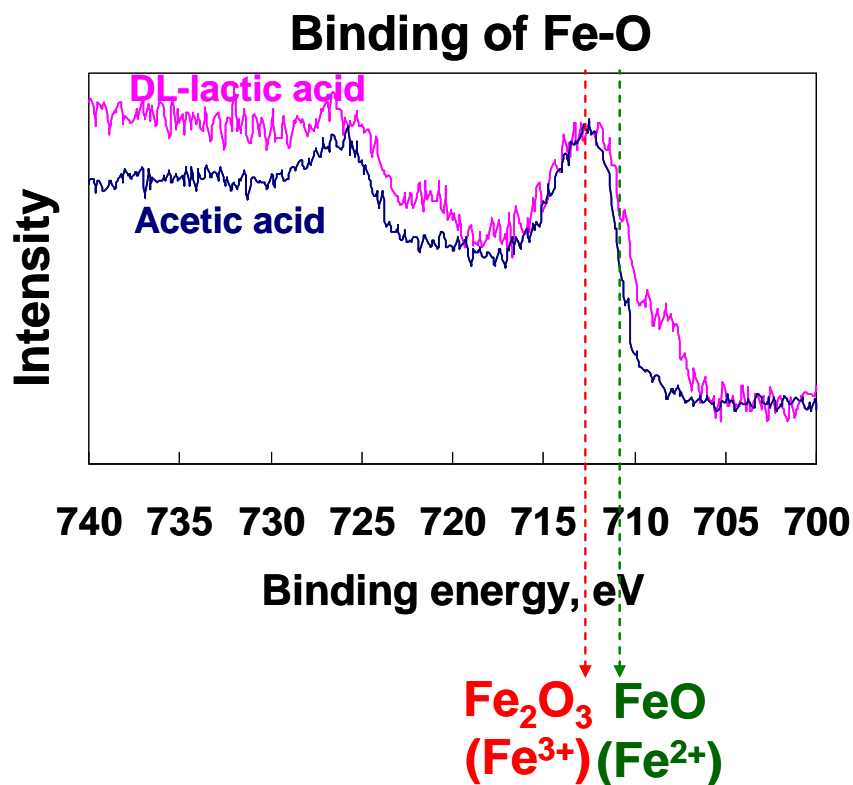


Fig. 2-10 XPS 分析による鉄-酸素の結合状態

が、酸素を含む乳酸由来成分の吸着については、本分析手法または条件においては、分離または同定することはできない。潤滑剤の構成元素が、炭素、水素、酸素のみから成るため、潤滑剤由来の同定が困難であり、またしゅう動時に形成される低せん断の薄い潤滑膜（トライボ膜）が試験後の溶剤洗浄で消失することも考えられる。また相手材鋼SUJ2ピンについては、乳酸と酢酸を用いた場合で、SUJ2ピン側の酸化状態の違いを解析するために、XPSにて鉄と酸素の結合状態を分析した。グラフをFig. 2-10に示す。結果から、乳酸側は酢酸に比べ、Fe₂O₃が少なく、かつFeO成分が多いことがわかる。このことから、乳酸のピン側は、Fe₂O₃よりもFeOの割合が多い酸化被膜（白色腐食層）を有する状態となっていることが明らかとなった。このように、しゅう動面に形成された薄い白色の酸化膜もしくは乳酸由来の反応被膜の状態の違いが、ピンと基材の直接接触を緩和し、摩擦摩耗低減に効果を及ぼしたことが考えられ、ピン側の状態が摩擦係数に影響することがわかった。

本節において、有機酸およびアルコールを用いた環境調和型潤滑剤潤滑下

におけるDLC対鋼との摩擦特性を示し、DLC膜種や潤滑剤の違いによる摩擦係数の関係性について検討を行った。SUJ2ピンとDLCディスクの乳酸を用いた摩擦試験において、ta-C(T)の試験終了直前3秒間の平均摩擦係数は約0.01を示し、SUJ2やa-C:Hよりも著しく低い摩擦係数を示すことはわかった。その一因として、乳酸を用いた場合に生成するSUJ2ピン上のFeOの酸化膜の存在が摩擦低減に寄与したと推測された。またta-CにはグリセリンのOH基のような官能基がDLC膜表面に吸着して摩擦を低減する過去の事例を考慮する²⁾と、しゅう動により露出した新生面に吸着する乳酸由来成分が摩擦係数の大幅低減に寄与したとも推測される。しかしながら本章におけるグリセリンを用いた摩擦試験において、摩擦係数は30分後に0.10とあまり低減しなかった。これは80℃と常温という温度条件の違いや、それに伴う粘性の違いが関係していると推察される。またカルボキシル基を含む酢酸においても、摩擦係数が低減しないのは、茶色の摩耗粉が発生したように鋼ピンの酸化が進行して発生したもろい赤錆が摩擦係数に影響したと考えられる。つまり摩擦低減には、DLCコーティングの特性、潤滑油の中の官能基、鋼ピンの酸化状態等、諸条件のバランスが重要であることがわかった。

2.4 結言

様々な環境調和型潤滑剤（有機酸，アルコール，エステル）潤滑下におけるDLC対鋼の摩擦特性を示し、膜質や潤滑剤の違いが摩擦係数に与える影響について検討した。特に、有機酸潤滑下における膜種の異なるDLCの摩擦特性を示し、相手材が鋼の場合の摩擦特性の違いを評価した。その結果、以下の結果が得られた。

- ・鋼ピンとDLCディスクの乳酸潤滑下の摩擦試験において、ta-C(T)の摩擦係数は約0.01であり、鋼同士やa-C:Hに比べて著しく低い摩擦係数を示した。
- ・乳酸と酢酸では、鋼ピンの酸化の状態が異なっており、XPS分析により、乳酸潤滑下で鋼表面にFeOの酸化膜の生成が確認された。FeOの酸化膜の存在が低摩擦の影響因子として考えられ、相手材である鋼ピンの酸化の状態も摩擦係数に影響することが示された。
- ・摩擦低減には、DLCコーティングの特性、潤滑油の中の官能基、鋼ピンの酸化状態、荷重・速度・接触形状等の試験条件など、諸条件の balan

スが重要である。最適な組合せの探索は、さらなる摩擦係数の低減につながる可能性がある。

文 献

- 1) A. Erdemir and O. Eryilmaz, “Superlubricity in Diamondlike Carbon Films”: Superlubricity, ed. A. Erdemir and J. M. Martin, Elsevier, 2007, 253-271.
- 2) S. Okuda, T. Dewa & T. Sagawa: Development of 5W-30 GF-4 Fuel-Saving Engine Oil for DLC-coated Valve Lifters, JSAE/SAE International Fuels and Lubricants Meeting, (2007) 1.
- 3) M. Kamiya, H. Tanoue, H. Takikawa, M. Taki, Y. Hasegawa & M. Kumagai: Preparation of Various DLC Films by T-shaped Filtered Arc Deposition and the Effect of Heat Treatment on Film Properties, Vacuum, 83 (2009) 510.
- 4) M.I. De Barros Bouchet, C. Matta, T. Le Mogne, J. M. Martin, Q. Zhang, W. A. Goddard III , M.Kano, Y. Mabuchi, J. Ye, "Superlubricity mechanism of diamond-like carbon with glycerol. Coupling of experimental and simulation studies", J. Phys. : Conf. Ser. 89(2007)012003
- 5) M. I. De Barros Bouchet and M. Kano, “Superlubricity of Diamond/Glycerol Technology Applied to Automotive Gasoline Engines”: Superlubricity, ed. A. Erdemir and J. M. Martin, Elsevier, 2007, 471-492.
- 6) M. Kano, Y. Yasuda, Y. Okamoto, Y. Mabuchi, T. Hamada, T. Ueno, J. Ye, S. Konishi, S. Takeshima, J. M. Martin, M. I. De Barros Bouchet and T. Le-Mogne, “Ultralow friction of DLC in presence of glycerol mono-oleate (GMO)” Trib. Let., 18, 2005, 245-251.
- 7) Official report of Ministry of International Trade and Industry of Japan, 1993.
- 8) Evaluation of certain food additives and contaminants (Forty-ninth Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives), WHO Technical Report Series, No. 884, 1999.
- 9) Toxicological evaluation of certain food additives with a review of general principles and of specifications (Seventeenth Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives), WHO Technical Report Series, No. 539, 1974.

第3章 環境調和型潤滑剤を用いた DLC 膜の摩擦低減に及ぼす 潤滑剤極性基の影響

3.1 緒言

前章において、軸受け鋼と DLC の組合せで、低炭素数のカルボン酸である乳酸を用いた超低摩擦特性について示し、摩擦低減には、DLC コーティングの特性、潤滑油の中の官能基、鋼ピンの酸化状態等、諸条件のバランスが重要であることがわかった。しかしながら、膜種の異なる DLC 膜への潤滑剤の作用の違い、乳酸の膜への作用箇所、部位、乳酸による相手材鋼の酸化の影響等、純粋な DLC 膜だけの摩擦低減機構を解明するための課題を解決できてはいない。また前章で用いた乳酸は pH が低く、基材を腐食劣化させる恐れがあるため、化学的作用を見極めるためには乳酸以外の、pH が 7.0 に近い潤滑剤で極性基を有するものや、比較として極性基をもたない潤滑剤についても摩擦低減効果を化学的に検証することが必要である。

これまでに潤滑剤との組合せによる DLC の顕著な低摩擦化事例が報告され^{1,2)}、DLC の摩擦特性に及ぼす潤滑剤や添加剤の作用機構に関する数多くの報告が存在する³⁻¹⁰⁾。しかしながら潤滑剤や添加剤の構造は非常に複雑で、かつ組合せは無数に存在するため、DLC の摩擦特性に及ぼす要因を特定することは極めて難しい。さらには、純粋な DLC 同士のすべり摩擦においては、試験途中で DLC 膜が摩滅してしまい、下地の鋼基材料の影響を排除できない場合もあり、摩擦係数の速度依存性や摩擦低減効果に及ぼす潤滑剤中に含まれる極性基の影響について要因の究明には至っていない。

そこで本章では、COOH基だけを含む直鎖の構造で、工学的に添加剤としてもよく利用されており、腐食の影響を抑制でき、かつ中性に近い弱酸性のオレイン酸を用いて、DLC膜同士の摩擦試験を行うことを試みた。またオレイン酸や同じ炭素数のオレイルアルコール、比較として数種類の炭化水素を潤滑剤として用いることにより、潤滑剤の極性基の種類(-OH基、-COOH基)やその有無が、典型的な2種類のDLCの摩擦特性およびその速度依存性に及ぼす影響を評価した。DLC種は同等の平滑な粗さで水素含有の有無による摩擦特性の違いを評価する目的でa-C:Hとta-C(T)を選定した。また各潤滑剤におけ

るすべり速度依存性の評価には、一方向連続回転ピンオンディスク摩擦試験を用いて、100mm/sから0.01mm/sまで、流体潤滑効果の影響が期待できる混合潤滑域となる高速域から、境界潤滑域となる低速域にかけて最大で13段階に速度を減速させ、各速度で5分間、一定速度を保持することで速度依存性の評価を行った。その後0.01mm/sから100mm/sまで低速域から高速域にかけて増速させて同様の摩擦試験を行った。低速域に比べて高速域では、流体潤滑効果が大きく二物体間の接触割合が低下するため、トライボ化学反応膜の効果が表れにくいと考えられる。測定初期段階での表面損傷の影響をできるだけ受けにくくするため、まず初めに高速域から開始して低速域へ移行するようにして試験を行った。

3.2 実験方法

3.2.1 試験片

ディスク(直径 33mm×厚さ 3mm)および円柱状ピン(直径 9mm×長さ 9mm)の基材として、SUJ2 軸受鋼(焼入焼戻, HRC60)を使用した。すべてのピンとディスクにラッピング研磨を施し、ピンの軸方向の二乗平均平方根粗さ Rq_{pin} 約 12 nm とディスク Rq_{disk} 約 4 nm の鏡面状に仕上げた。ピンおよびディスクにコーティングした DLC 膜種と膜厚, 膜硬さ, Rq_{disk} , Rq_{pin} を Table 3-1 に示す。プラズマ CVD 法で成膜した a-C:H (水素含有量約 20at%), 陰極真空アーク方式イオンプレーティング装置で成膜した ta-C(M), T 字状 Filtered Arc Deposition (T-FAD) 方式イオンプレーティング装置¹¹⁾にて成膜した, 膜表面におけるドロップレットの存在が極めて少ない ta-C(T)の 3 種類の DLC コーティングディスク, およびリファレンスとして被膜なしのディスク(以下, SUJ2 と呼称する)を用いた。Table 3-1 中の膜硬さは, 最大押し込み深さを DLC 膜厚の 10%に規定したナノインデンテーション法により, また Rq_{disk} , Rq_{pin} は, 接触式表面粗さ計によりそれぞれ実測した値である。下地基板 SUJ2 の Rq_{disk} は約 4 nm であるが, 成膜法により成膜後の膜の表面粗さ Rq_{disk} は異なっている。特に ta-C(M)は膜表面にドロップレット(粗大な粒子)が存在するために表面は最も粗さが大きく, a-C:H 膜の約 4~5 倍の表面粗さとなった。各すべり摩擦試験の前に, 評価するピンおよびディスクを 2-プロパノールにて超音波洗浄を 5 分間行った後, 熱風乾燥させた。Fig. 3-1 は各ディスクの表面観察画像と, それらの表面形状プロファイルである。ta-C(T), a-C:H および SUJ2 は表面の凹凸が少なく平滑である。

Table 3-1 DLC 膜の物性

	ta-C(T)	ta-C(M)	a-C:H	SUJ2 (Uncoated)
Coating method	PVD (T-FAD)	PVD(Vacuum Arc)	Plasma CVD	-
Coating hardness , GPa	61	60	20	-
Coating thickness of disk , μm	0.3	0.9	1.1	-
Roughness Rq_{disk} , nm	3.5	19.8	6.6	4.3
Coating thickness of pin , μm	0.3	0.9	1.1	-
Roughness Rq_{pin} , nm	15.1	42.2	32.5	11.8

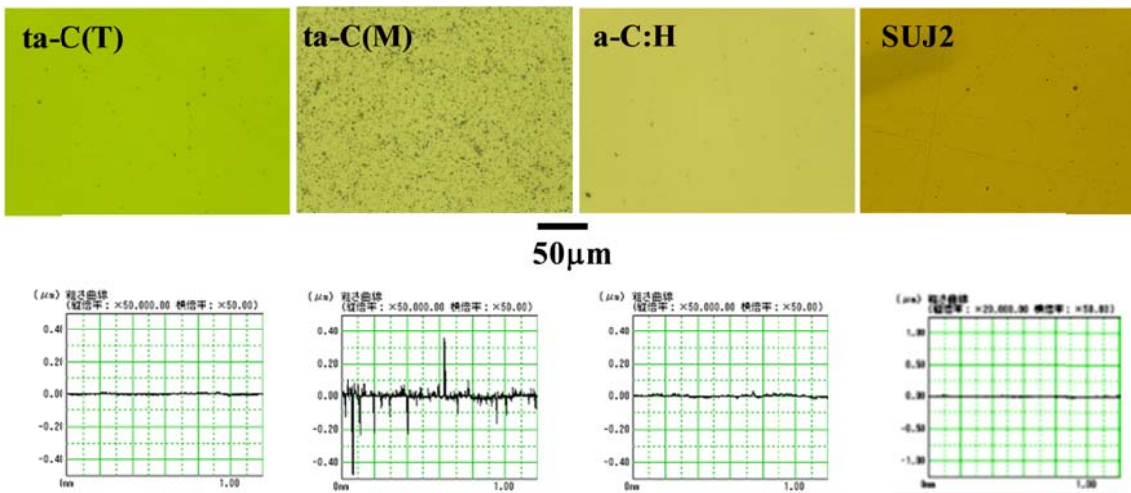


Fig. 3-1 ディスクの表面観察画像と表面プロファイル

3.2.2 潤滑剤

潤滑剤には、炭素数 18 でカルボキシル基(COOH)を有するオレイン酸、水酸基(OH)を有するオレイルアルコール、および炭素数 16 で極性基をもたない 1-ヘキサデセンを用いた。各潤滑剤の性状を Table 3-2 に示す。潤滑剤の選定については、環境適合性を考慮して炭素、水素、酸素のみ分子量・炭素数・粘度が近く、二重結合を 1 つもつものを条件として、有する極性基が異なるものを基準として選定した。潤滑剤はすべての評価において、マイクロピペットを用いて 0.01 ml を試験開始直前にしゅう動領域となるディスク表面に滴下した。

Table 3-2 供試潤滑剤試料およびそれらの性状

	Oleic acid	Oleyl alcohol	1-hexadecene
Rational formula	$C_{17}H_{33}COOH$	$C_{17}H_{33}CH_2OH$	$C_{16}H_{32}$
Purity, %	85-92	85-92	>99
Viscosity at 296K, mPa·s	33.0	30.0	3.0
pH	6.0	7.0	7.0

3.3 DLC 膜のオレイン酸潤滑下の摩擦特性と表面粗さの影響

これまでに SUJ2 鋼と DLC の組合せにおいて、植物油、アルコール等の生分解性の高い低環境負荷潤滑剤を用いた摩擦特性評価や、低炭素数のカルボン酸である乳酸を用いた超低摩擦特性について報告を行ってきた。しかし、乳酸はカルボキシル基(COOH 基)と水酸基(OH 基) 両方の官能基が低摩擦化に影響を及ぼす可能性が示唆されること、さらには乳酸が pH1.0 であり、鋼が著しく酸化されるため、工業的利用に課題があり、鋼表面に形成される酸化鉄の摩擦特性への影響があり、低摩擦化のメカニズム解明を複雑にする。そこで本節では、潤滑剤への適用性および低環境負荷性を考慮し、長炭素数で弱酸性 (pH6.0)、さらに官能基としてカルボキシル基だけを有するオレイン酸を潤滑剤に用いて、DLC の摩擦特性を評価した。DLC 種として、同等の平滑な粗さで水素含有の有無による摩擦特性の違いを評価する目的で a-C:H と ta-C(T)を、水素を実質的に含まず同等の高硬度を示し、ドロップレット量の大小に伴う表面粗さの違いによる影響を評価する目的で ta-C(M)と ta-C(T)を選定した。さらには、摩擦材料の組み合わせとして、軸受け鋼ピンと DLC ディスクおよび同種の DLC 同士での摩擦特性を比較することにより、オレイン酸潤滑が各 DLC しゅう動表面にどのように作用し、その作用の違いと摩擦特性との関係を調べる。またディスクの相手材として円柱型ピンを用いることにより、線接触の形態で試験を行った。本節では、オレイン酸を用いた DLC 膜種違いによる摩擦特性の差異、表面粗さと摩擦係数の相関性についてまとめる。

3.3.1 実験方法

すべり摩擦試験は、往復式ピンオンディスク摩擦試験法により室温 (23 °C) にて、潤滑下の摩擦特性を評価した。摩擦試験方法の模式図を Fig. 3-2 に示

す。往復動するディスクに、上部に固定したピンに 5 N の荷重をかけ、振幅を 10.0 mm とし、常温常圧下にてすべり摩擦試験を行った。すべり速度は、最大速度 (V_{\max}) = 50 mm/s で、摩擦係数のプロットに関しては、その速度の値だけを抽出した。速度特性は正弦波である。実験条件を Table 3-3 に示す。各すべり摩擦試験の前に、評価するピンおよびディスクを 2-プロパノールにて超音波洗浄を 5 分間行った後、熱風乾燥した。潤滑剤には市販のオレイン酸を用いた。潤滑剤はすべての評価において、マイクロピペットを用いて 10 μ l を試験開始直前にしゅう動領域となるディスク表面に滴下した。SUJ2 ピンの固定には、Fig. 3-3 に示したような円柱型ピン用治具を開発し、線接触の形態で試験を行った。従来は球を固定する治具のみであったため、ディスク上の DLC に剥離が起きやすかった。そこで樽型、円柱型と接触面圧を下げ、DLC の剥離を抑制する試みを行ってきた。試験中にピンが偏当たりを起こさないようにシャフトにスリットを複数入れた円柱型ピンを固定する治具を開発した。これにより試験中でも偏当たりしない均一なディスクとピンの線接触を可能にした。試験終了後のディスクおよびピンの摩耗部の表面状態を、光学顕微鏡による観察、接触式表面粗さ計による形状プロファイル測定にて評価した。さらにしゅう動表面に吸着する物質を検出するためにフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) 顕微反射法にて分析を行った。分析に用いるピンおよびディスクはすべて、2-プロパノールにて超音波洗浄を 5 分間行った後、熱風乾燥したものを用いた。FT-IR 分析は、測定領域 150 μ m \times 150 μ m, 2800~3000 cm^{-1} までを 4 cm^{-1} 刻みで行われ、これを 256 回積算した。

Table 3-3 摩擦試験の諸条件

Organic acid test	
Supply of lubricant	Wetting before test
Volume of lubricant , μL	10
Max sliding speed , mm/s	50
Load , N	5
Hertz pressure , MPa	67
Sliding time , s	1800
Room temperature , $^{\circ}\text{C}$	23
Relative humidity , %RH	62-75

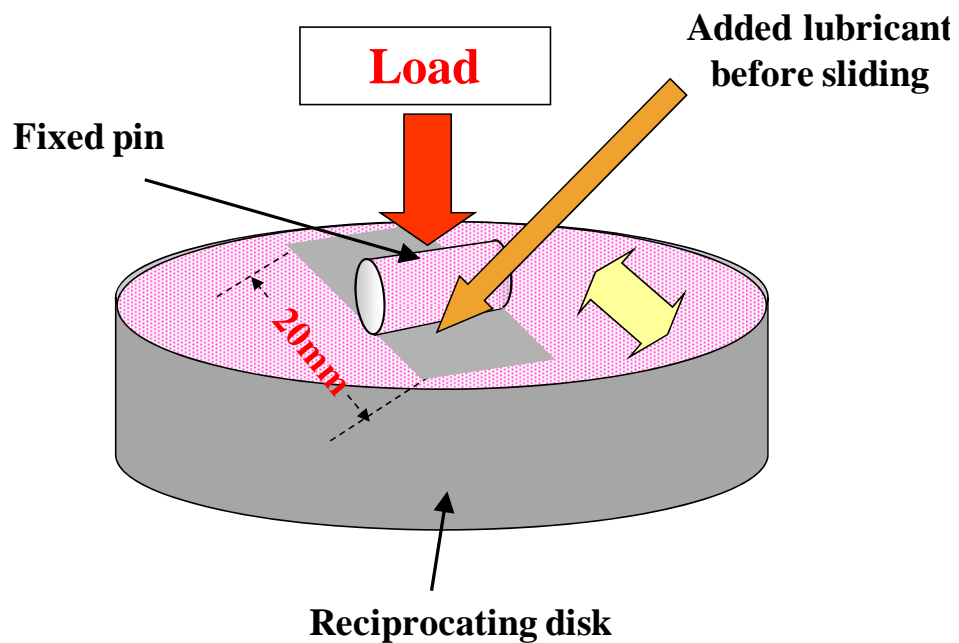


Fig. 3-2 ピンオンディスク摩擦試験概略図

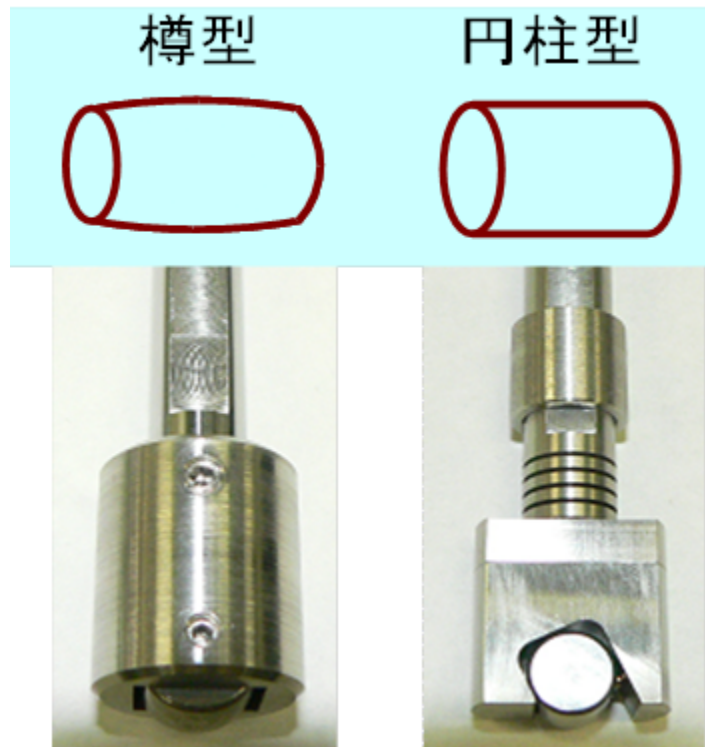


Fig. 3-3 摩擦試験機用治具

3.3.2 オレイン酸潤滑下の DLC 対鋼の摩擦・摩耗特性

DLC コーティングを実施していない SUJ2 ピンを用いて、各 DLC ディスクとのオレイン酸潤滑下 5N 荷重の摩擦試験を 15 分間行った。その摩擦係数経時変化を Fig. 3-4 に示す。a-C:H, ta-C(T)は摩擦係数は開始から 5 分以内に安定化しており、早い段階で摩擦係数が 0.05 以下の低摩擦領域に入っている。ta-C(T)の試験終了直前 3 秒間の平均摩擦係数は 0.012 を示し、a-C:H に比べて、半分程度の低摩擦係数を示した。

試験後のピンとディスクの摩耗痕観察画像を Fig. 3-5 に、およびそれらに対応した表面形状プロファイルを図 3-6 に示す。SUJ2 ディスクには多くの摩耗痕が観察されるが、DLC ディスクの摩耗痕はそれよりも少なく、表面形状プロファイルからも比較的平滑であることがわかる。一方ピンについては、3 種類のサンプルで異なった摩耗の傾向が見られた。ピンの表面粗さは SUJ2, a-C:H, ta-C(M), ta-C(T)の順に小さくなり、ta-C(T)については、ほとんど摩耗は観察されず、平滑な面であった。SUJ2 ピンの摩耗幅については、ta-C(M),

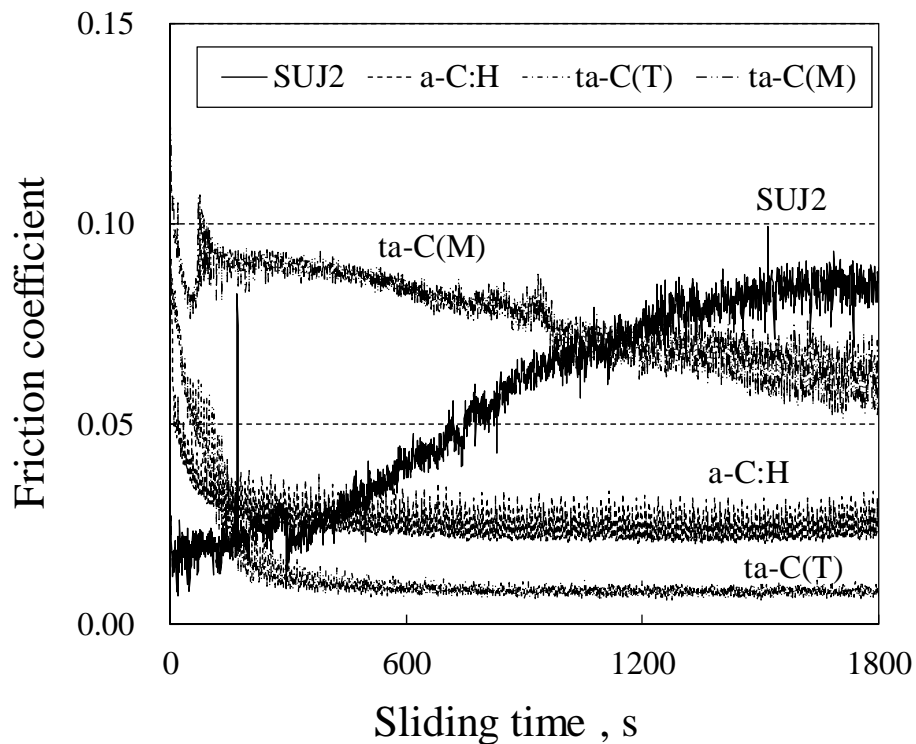


Fig. 3-4 SUJ2/DLC の摩擦係数経時変化

a-C:H, ta-C(T)の順に小さくなり、摩擦係数の序列と同様の傾向であった。

オレイン酸のような高級脂肪酸は、鋼表面で摩擦されることによって起こるトライボケミカル反応によって鋼表面に生成した吸着反応膜により、摩擦を低減することが知られている¹²⁾。これは高級脂肪酸に含まれる活性の高いカルボキシル基が鋼に作用することで強固に吸着し吸着反応膜として基材同士の直接接触を緩和して摩擦を低減するという機構である。本章における摩擦試験の結果では DLC 膜の摩擦係数は低減しているものの、鋼と DLC 膜の組合せであるため、鋼の表面反応であるか DLC 表面の反応であるかを分離できない。そこで次節では、DLC 同士の摩擦試験を行うことで DLC に由来する表面反応について評価を試みる。

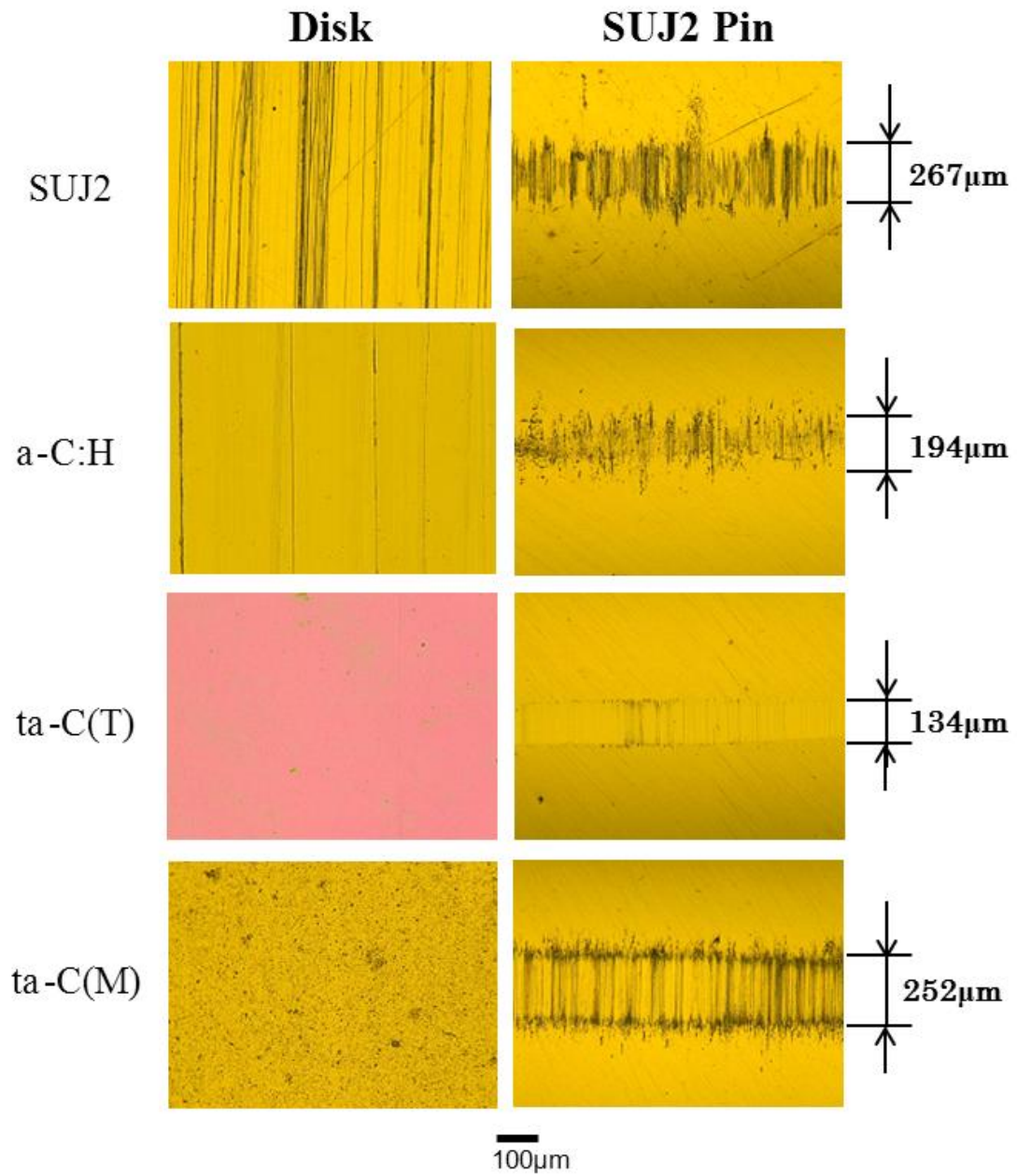


Fig. 3-5 試験後ディスクと SUJ2 ピンの摩擦部表面観察画像

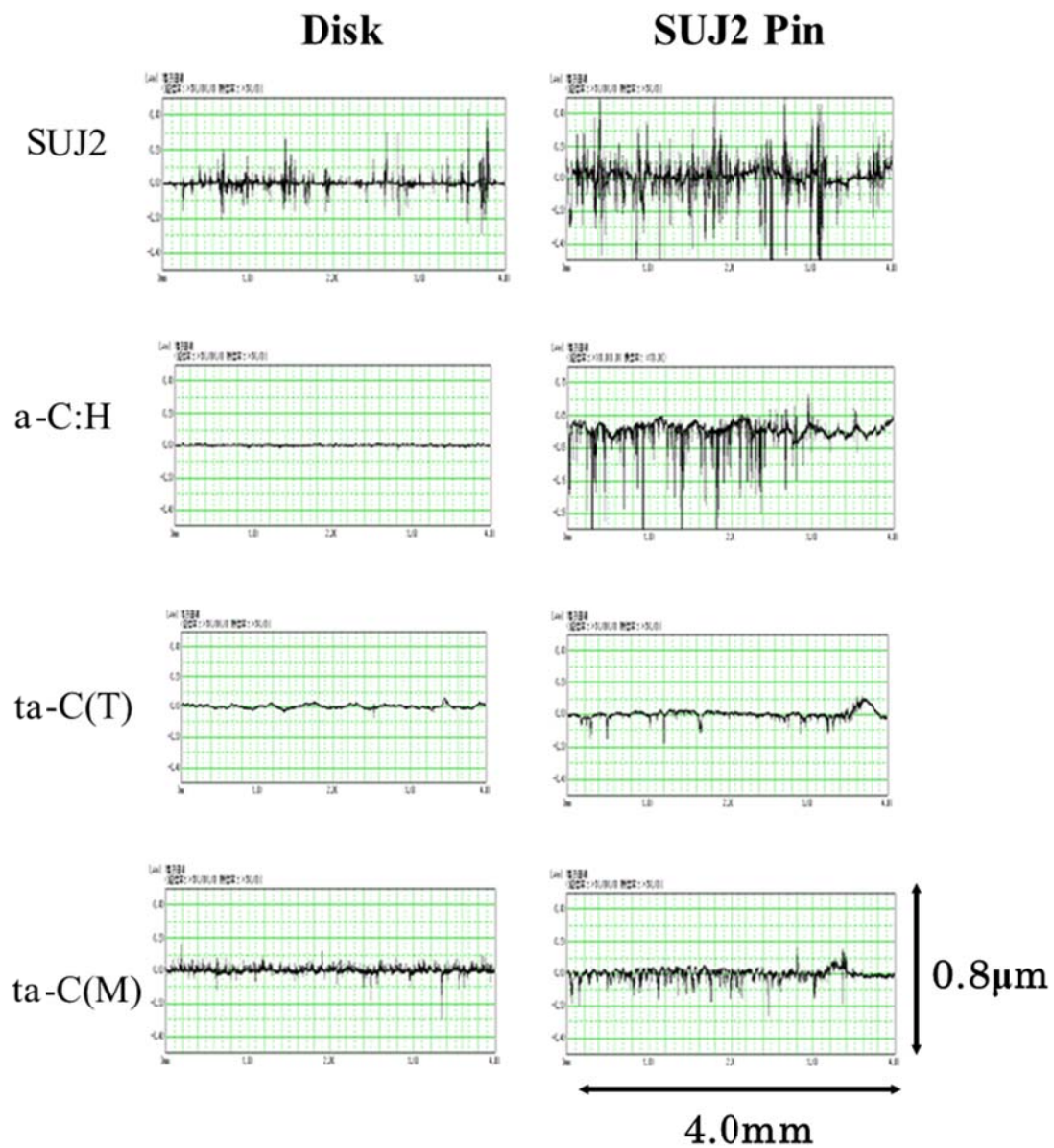


Fig. 3-6 試験後ディスクと SUJ2 ピンの摩擦部の表面形状プロファイル

3.3.3 オレイン酸潤滑下の DLC 対 DLC の摩擦・摩耗特性

同種の DLC をコーティングしたピンおよびディスクを用いて、オレイン酸潤滑下 5 N 荷重の摩擦試験を 30 分間行った。その摩擦係数経時変化を Fig. 3-7 に示す。SUJ2 は、摩擦初期に摩擦係数は約 0.02 と低いが、徐々に上昇していき 0.08 程度に到達した。a-C:H, ta-C(T) ではすべり時間 300 秒程度の早い段階で摩擦係数 0.05 以下の低摩擦領域に入って安定したが、ta-C(M) の摩擦係数は約 0.05 程度の値までに緩やかに減少し続けた。ta-C(T) の試験終了直前 3 秒間の平均摩擦係数は 0.01 を示し、a-C:H の 0.05 に比べて、1/5 の低摩擦係数を示した。ta-C(T) 同士では、摩擦開始後約 4 秒で摩擦係数が 0.01 以下に低減し、その後 30 分間その値をほぼ維持した。SUJ2 ピンと DLC ピンを用いた場合の摩擦係数を比較すると、DLC ピンを用いた場合の ta-C(M) と a-C:H の試験終了直前 3 秒間の平均摩擦係数が同等であることを除いて、試験終了直前 3 秒間の平均摩擦係数の序列は、SUJ2, ta-C(M), a-C:H, ta-C(T) となっており、片側に DLC 膜を成膜するだけで摩擦低減効果が得られているため、片側 DLC と両側 DLC の場合の摩擦特性に大きな違いは生じないと考えられる。

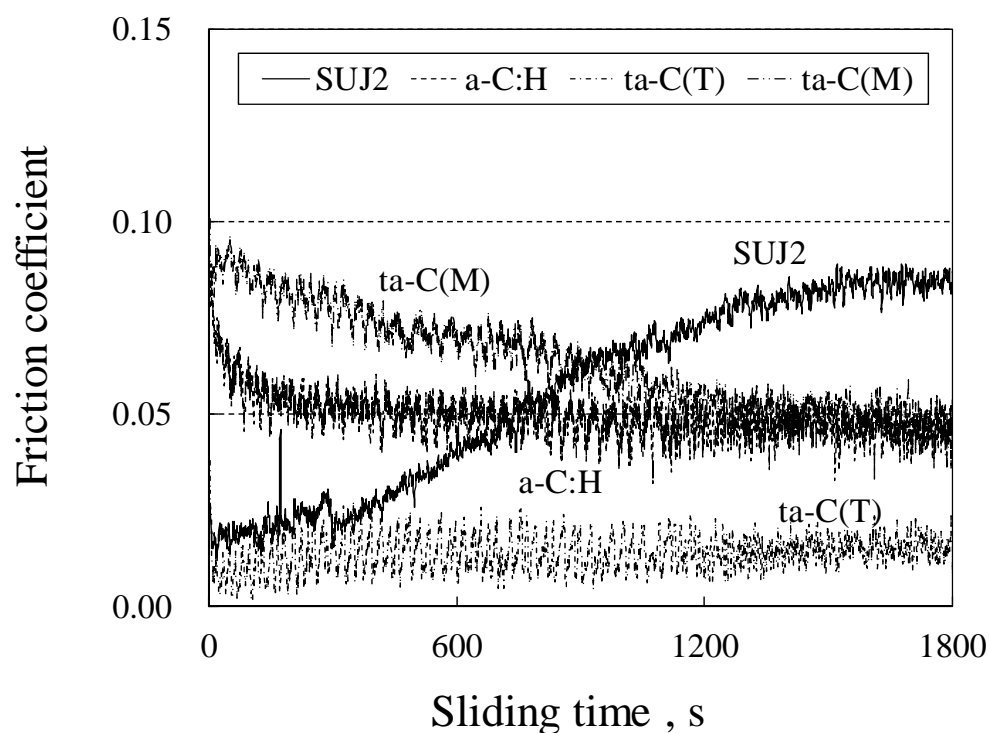


Fig. 3-7 DLC/DLC の摩擦係数経時変化

試験後のピンとディスクの摩耗痕観察画像を Fig. 3-8 に、およびそれらの点線部上を接触式表面粗さ計で測定した表面形状プロファイルを図. 3-9 に示す。ピンの摩耗幅については、SUJ2, a-C:H, ta-C(M), ta-C(T)の順に小さくなるが、a-C:H と ta-C(M)はほぼ同じ幅である。この傾向は試験終了直前3秒間の平均摩擦係数の序列とほぼ一致している。SUJ2 ディスクには多くの摩耗痕が観察されるが、DLC ディスクの摩耗痕は、ta-C(T)ディスクのごく一部に小さな離れを伴う摩耗が認められたものの、SUJ2 よりも少なく、表面形状プロファイルからも比較的平滑であることがわかる。一方相手のピンは常にディスク面としゅう動しているために、ディスクに比べて摩擦条件が厳しく、明確な摩耗痕が観察される傾向にある。ピン摩耗部の表面粗さはSUJ2, ta-C(M), a-C:H, ta-C(T)の順に小さくなり、ta-C(T)については深い摩耗痕は観察されなかった。

また ta-C(T)のピンの摩耗幅は $81\mu\text{m}$ であり、他の膜の摩耗幅 (a-C:H $113\mu\text{m}$, ta-C(M) $111\mu\text{m}$) に比べて小さく、摩擦後期の摩擦係数が低いと摩耗幅が小さくなる傾向がある。すべての DLC 種で摩擦係数は摩擦初期に比べて低減しており、摩擦係数が摩擦初期の 0.02 から 0.08 と大きく増加している SUJ2 とは傾向が異なっている。SUJ2 同士の組合せでは、オレイン酸と鋼表面とのトライボケミカル反応によって生成する吸着反応膜¹²⁾により、摩擦初期は著しく低い摩擦係数が得られたものの、摩耗による表面粗さの増加に伴い、潤滑層の維持形成が困難となり固体接触率の増加に伴い摩擦係数が上昇したものである。そこで次に摩擦試験前後のピンとディスクの表面粗さと摩擦係数との関係性を調べた。

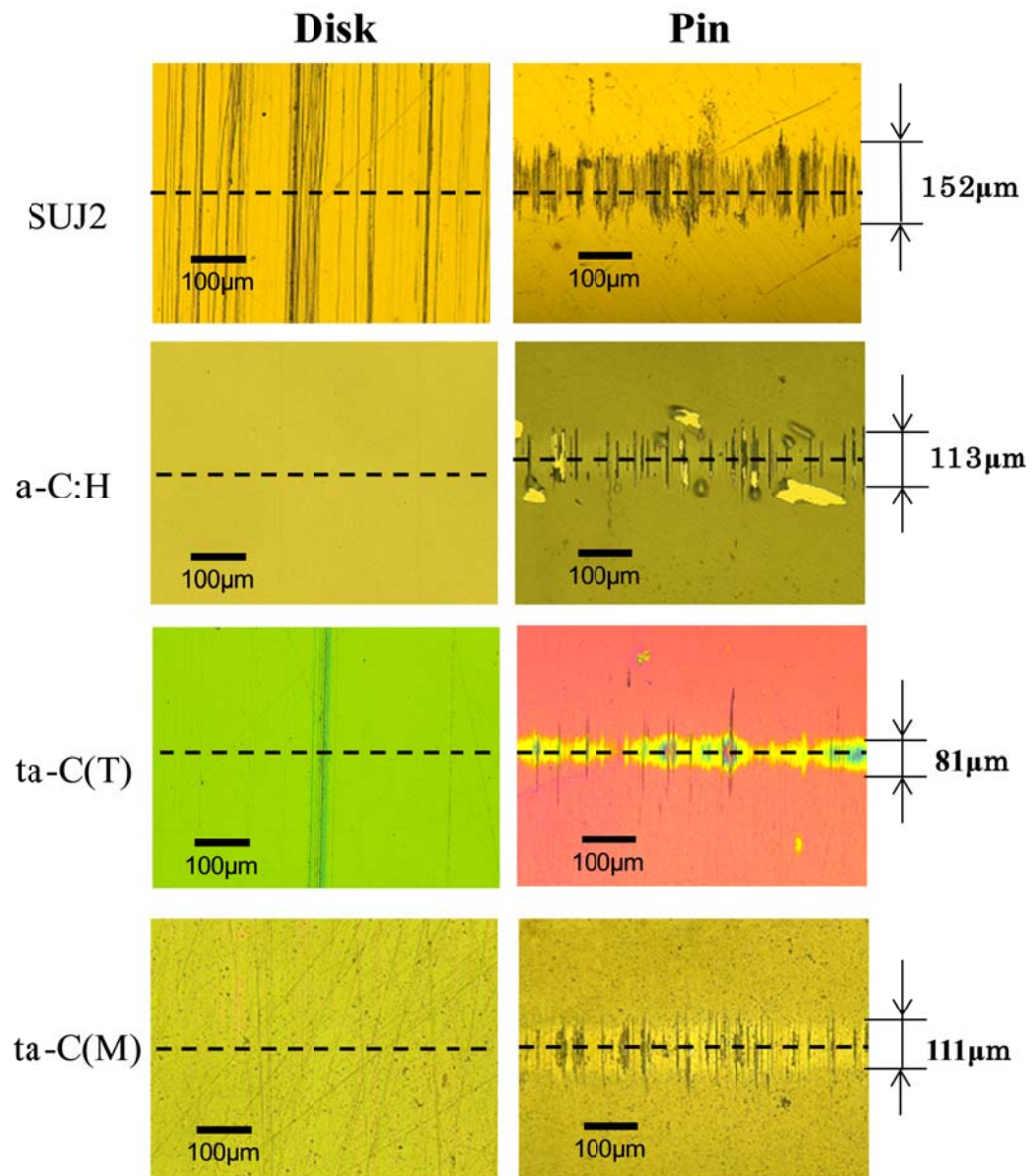


Fig. 3-8 試験後ディスクとピンの摩擦部表面観察画像

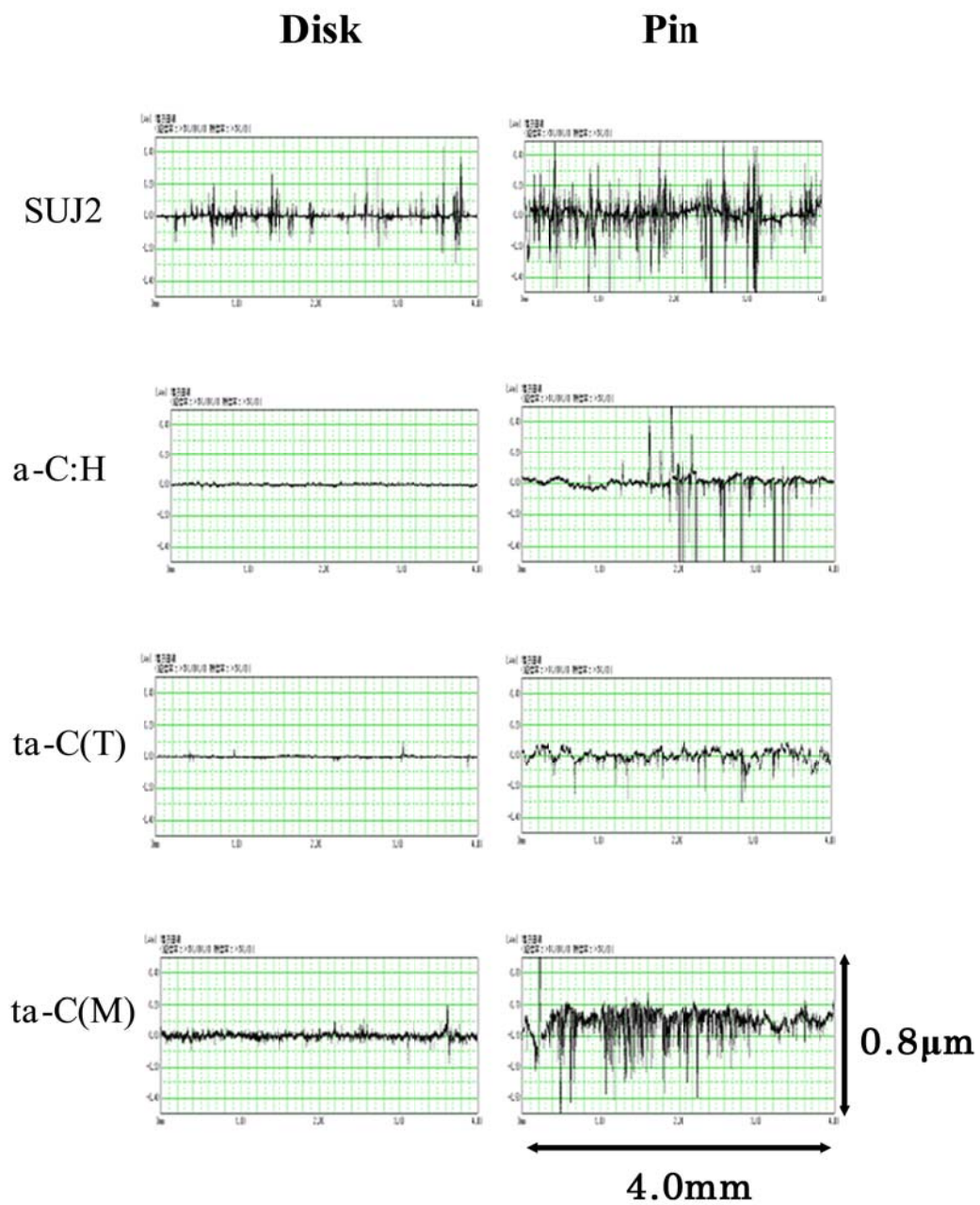


Fig. 3-9 試験後ディスクとピンの摩擦部の表面形状プロファイル

3.3.4 摩擦係数と表面粗さの相関性

試験前後のピンとディスクの摩耗に伴う表面粗さ Rq_{pin} , Rq_{disk} の増加を測定するために、触針式粗さ計を用いて、ピンおよびディスクしゅう動部について、すべり方向と直交する方向に測定した。 Rq_{pin} , Rq_{disk} を測定後、それらの合成表面粗さ $Rq = (Rq_{\text{pin}}^2 + Rq_{\text{disk}}^2)^{0.5}$ を算出した。

次に各 DLC の摩擦係数の時間変化を比較するために、初期の摩擦係数として試験開始後 3 秒間（試験時間 0~3 s の測定点数 30 点）の平均値を、後期の摩擦係数として試験終了直前 3 秒間（試験時間 1797~1800 s の測定点数 30 点）の平均値を求めた。そのうえで、摩擦初期の摩擦係数と試験前の Rq , および摩擦後期の摩擦係数と試験後の Rq の関係をそれぞれ比較評価した。試験開始後の 3 秒は試験前の表面粗さと同等と仮定し、また試験終了直前 3 秒間は試験後の表面粗さと同等と仮定した。摩擦係数と Rq の関係を示したグラフを Fig. 3-10 に示す。摩擦初期においては表面粗さが大きくなるほど摩擦係数が大きくなっており、摩擦係数と表面粗さは非常に大きな傾きの比例関係があると考えられ、特に SUJ2 同士や ta-C(T) 同士の組合せで著しく摩擦係数が低いことが分かる。一方、摩擦後期においてそれらの関係は、傾きが緩やかになるが、摩擦係数と Rq 値に比例関係はあると考えられる。SUJ2 では、摩耗傷の多さに伴う表面粗さの増加に伴い摩擦係数は大きく増加している。この結果は、オレイン酸潤滑の流体接触部が減少し、SUJ2 材料の固体接触部の増加に伴い摩擦係数が増加したものと考えられる。一方、DLC では摩擦初期に比べて摩擦後期に、表面粗さが増加しているにもかかわらず摩擦係数は減少もしくは低い値を維持している。特に、ta-C(M) においては、Fig. 3-9 に示すように深い傷が入りやすく Rq が大きくなる傾向があり、表面粗さが摩擦前後で約 3 倍増加しているにもかかわらず、摩擦係数は約半減している。DLC においても表面粗さの増加により固体接触部は増加すると考えられるので、摩擦係数がさらに増加すると思われるが、固体接触部に何らかの表面反応膜が形成され、固体摩擦を低減していると推察される。すなわち合成表面粗さのみでは摩擦特性を評価できないと考えられる。次に 2.4.5 節において、摩擦試験前後の摩擦係数と油膜厚さ比の関係性を示す。

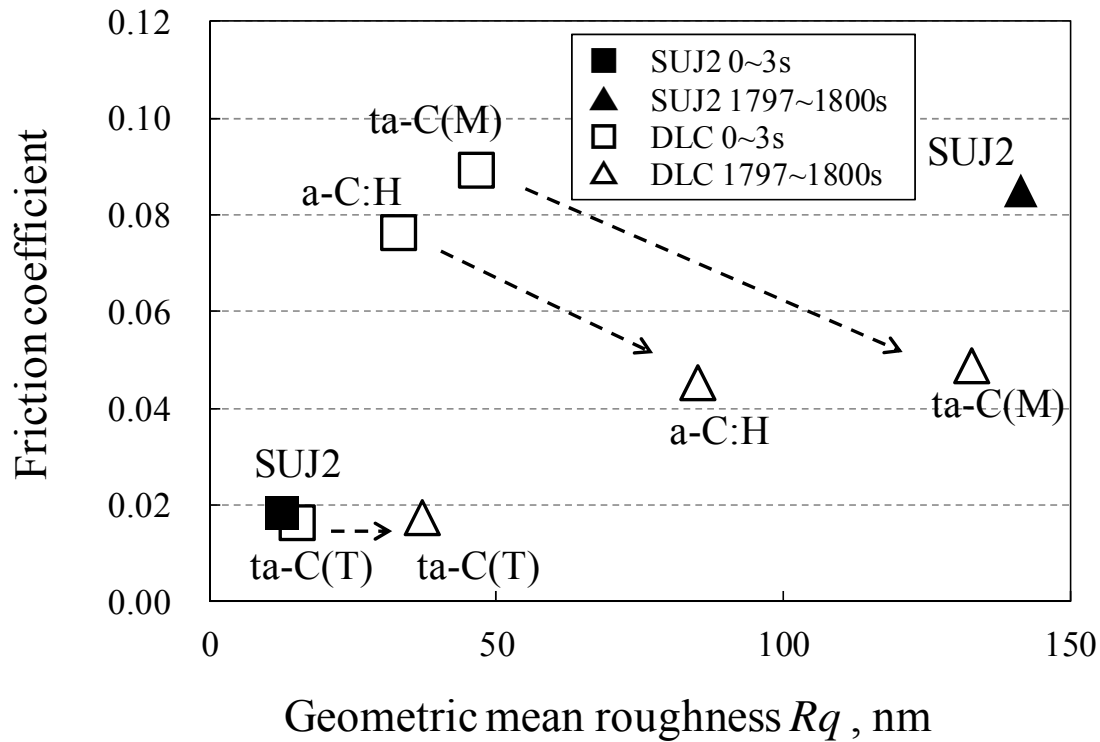


Fig. 3-10 表面粗さ R_q と摩擦係数の関係

3.3.5 摩擦係数と油膜厚さ比の関係

油膜厚さ比とは、接触面の最小油膜厚さに対し、表面粗さで代表される微細な突起間の干渉の程度を表す指標であり、DLC膜種による摩擦係数との関係性の違いを整理するのに適切であると考えた。油膜厚さ比 C は、2.4.4節で得られた R_q を用い、Grubinの弾性流体潤滑理論に基づく油膜厚さ比計算モデル式にて算出した¹³⁾。

$$C = h_0 / R_q \quad (1)$$

h_0 は油膜厚さで、以下の式により本実験条件では、 $h_0 = 0.026 \mu\text{m}$ である。

$$h_0 = R \times 1.95 \times (G \times U)^{0.727} / W^{0.091} \quad (2)$$

ここで、 $G = \alpha E'$ (3)

$$U' = \mu_0 U / 2E'R \quad (4)$$

$$W' = W / E'LR \quad (5)$$

$$\text{また,} \quad 1 / E' = 1 - \varepsilon^2 / E \quad (6)$$

ここで α は圧力粘度係数, μ_0 は流体の粘度, ε はポアソン比, E は縦弾性係数, U は接触部位での速度, R は接触部位の接触半径, L は線接触の接触長さ, W は荷重である. 圧力粘度係数は $2.0 \times 10^{-7} \text{Gpa}^{-1}$, ポアソン比は 0.3, 縦弾性係数は 21000 kgf/mm^2 として計算した. ポアソン比および縦弾性係数については, DLC 膜厚が $1.1 \mu\text{m}$ 以下と薄いため, 基材鋼の SUJ2 の物性を用いた.

DLC 同士の摩擦試験における, 摩擦初期と摩擦後期の油膜厚さ比の関係を Fig. 3-11 に示す. どの組合せの試験においても, 試験開始時に比べ試験終了時は油膜厚さ比が減少しており, また SUJ2 同士の試験に比べて, DLC を用いた場合は油膜厚さ比の減少の傾きが緩やかである. DLC 膜同士の比較では, ta-C(M), a-C:H, ta-C(T) の順で油膜厚さ比が大きくなり, この序列は摩擦係数の序列とほぼ一致する.

ここで摩擦試験前後の油膜厚さ比の変化分と摩擦係数の変化分の関係を Fig. 3-12 に示す. これによれば, SUJ2 同士の試験では, 油膜厚さ比が大きくなり減少することによって, 摩擦係数が大きく増加しているが, DLC については, 油膜厚さ比が減少しているにも関わらず, 摩擦係数は一定もしくは減少している. DLC の種類に着目すると, a-C:H, ta-C(M) については, 相手ピン材質がどちらの場合でも油膜厚さ比の減少分によらず, 同程度摩擦係数が減少している. 一方 ta-C(T) については, 相手ピン材質によって摩擦係数の減少分が異なっている. このように DLC 膜種によっても摩擦特性に違いが生じている.

以上の結果から, 表面粗さや油膜厚さ比だけでは摩擦低減現象を統一的に説明できない. よってトライボケミカル反応のような現象により摩擦低減効果が生じる可能性が示唆されるとわかった. そこで 2.4.6 節では, しゅう動部の表面反応膜に含まれる潤滑剤成分の検出を目的として, フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) 顕微反射法による分析を行った.

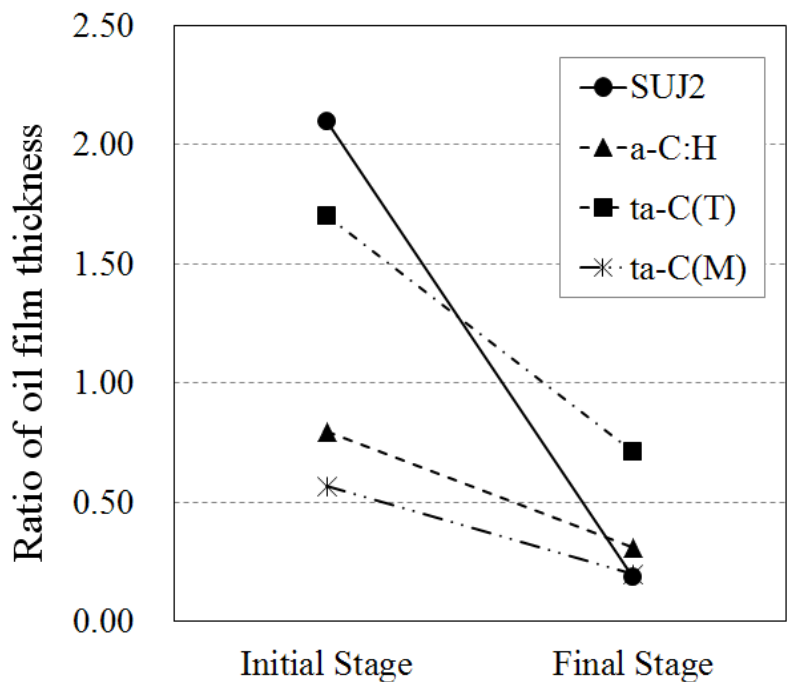


Fig. 3-11 DLC/DLC 摩擦試験における摩擦初期および後期の油膜厚さ比

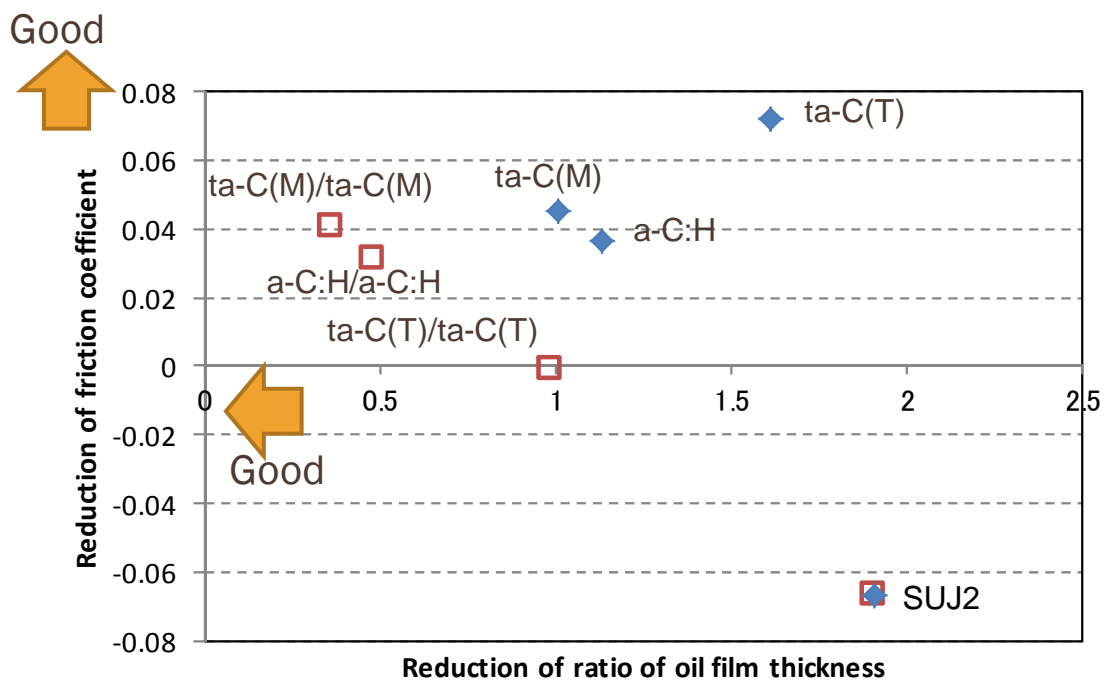


Fig. 3-12 油膜厚さ比の変化分と摩擦係数変化分の関係

3.3.6 FT-IR 分析による ta-C(T)膜摩擦部表面の潤滑剤成分の検出

オレイン酸のような高級脂肪酸は、炭素系硬質薄膜である CN_x 表面で Si₃N₄ 球で摩擦されることによって起こるトライボケミカル反応によって生成した反応膜により、摩擦を低減することが報告されている¹⁴⁾。この文献ではゲルマニウム製プリズム上に成膜した CN_x 表面に吸着する潤滑剤極性基の定性を行っており、オレイン酸中のカルボニル基由来の 1709 cm⁻¹における ν_{C=O} 伸縮振動を検出している。今回 ta-C(T)のピン試験片を用いて顕微反射法にて ν_{C=O} 伸縮振動検出を試みたが検出できなかった。その理由として、ピンオンディスク摩擦試験により面圧が低いこと、測定領域に対しカルボニル基が微量であったことが考えられる。

そこで本節においては Fig. 3-13 に示すように、しゅう動部の FT-IR 顕微反射法にて、オレイン酸に多く含まれる C-H 対称伸縮振動 (2930 cm⁻¹)、および C-H 逆対称伸縮振動 (2850 cm⁻¹) の検出を試みた。もともと C-H 結合が少ないと想定される ta-C(T)試験片であれば、オレイン酸由来の C-H を検出しやすいと考えた。ディスクについては、しゅう動部、未しゅう動部ともにベースラインのノイズと C-H 振動の吸収信号強度との明確な有意差は得られなかったが、常に厳しい条件で摩擦されたピン側にはわずかに C-H 由来の振動が観察された。このことは摩擦によってトライボ化学的な反応が起きていることを示唆しており、水分子が反応した生成物や、オレイン酸に由来する物質の ta-C(T)ピンしゅう動面への吸着の可能性を示唆している。

また Fig. 3-10 より、摩擦初期にほぼ同等の小さな合成表面粗さを有し、0.02 程度の低い摩擦係数が得られる SUJ2 と ta-C(T)が、摩擦後期に前者は大きな合成表面粗さと 0.08 以上の高い摩擦係数を示し、後者は小さな粗さと 0.02 以下の低い値を維持している結果は、SUJ2 に比べ、ta-C(T)の耐摩耗性および耐食性が優れるために、ta-C(T)では表面粗さの増加を抑制でき、それにより非常に低い摩擦係数を維持できたものと考えられる。上記のトライボケミカル反応膜が形成されていると仮定すれば、その摩滅を抑制し維持させるために、小さな表面粗さが必要となるものと考えられる。

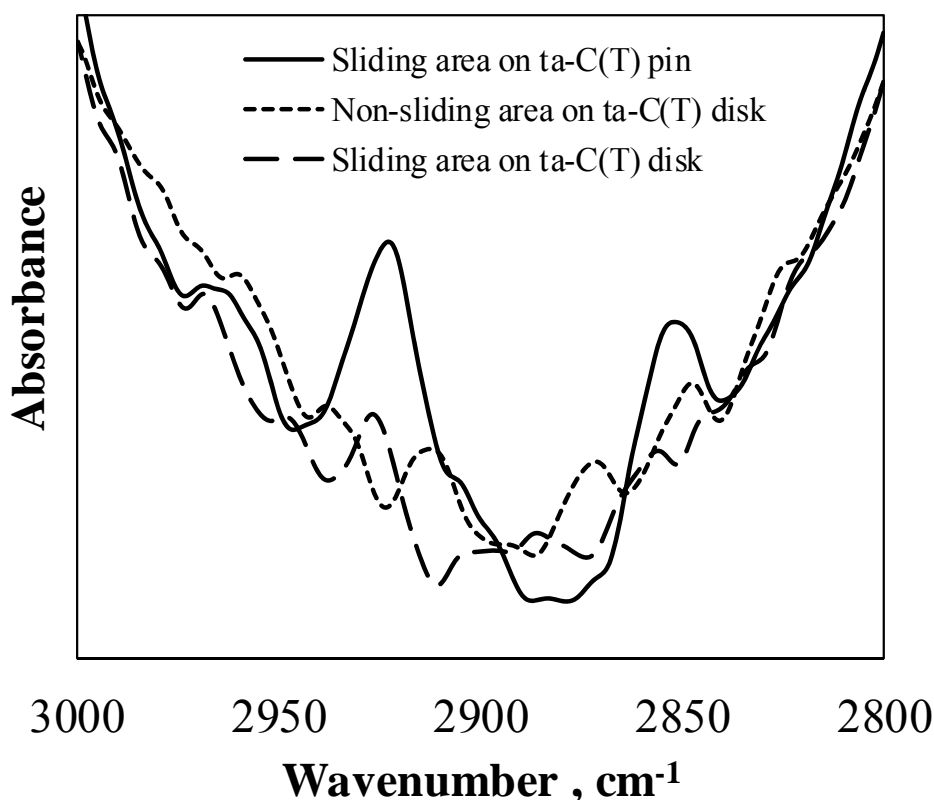


Fig. 3-13 ta-C(T)膜上のオレイン酸由来成分の FT-IR 分析結果

3.4 異なる潤滑条件下の DLC 摩擦係数に及ぼす潤滑剤に含まれる極性基の影響

3.3 節において、摩擦試験の前後で DLC 膜は合成表面粗さが増加するにも関わらず摩擦係数は大幅に低減もしくは低い値を維持することを明らかにした。しかしながら、これまでの試験条件は常にヘルツ接触面圧約 67MPa の 50mm/s 一定速度の比較的流体潤滑効果の寄与が大きい高速の潤滑下で行われており、トライボ化学反応膜の摩擦特性への影響を考察するためには、より境界潤滑性能が発現される低速条件下での摩擦特性についても評価を行う必要がある。そこでオレイン酸や同じ炭素数のオレイルアルコール、比較として数種類の炭化水素を潤滑剤として用いることにより、潤滑剤の極性基の種類(-OH 基, -COOH 基)やその有無が、典型的な 2 種類の DLC の摩擦特性およびその速度依存性に及ぼす影響について評価を行うこととした。

3.4.1 摩擦試験方法

すべり摩擦試験は、ピンオンディスク摩擦試験法により室温（23℃）にて、潤滑下の摩擦特性を評価した。摩擦試験方法の模式図を Fig. 3-14 に示す。

ディスクに対して上部に固定したピンを線接触させた状態で 5 N の荷重をかけ、ピンの中心位置が半径 5.0mm となるようにセットし、2 章と同様、0.01ml の潤滑剤をディスクしゅう動面に試験前に供給し、室温、大気中の環境下にて所定のすべり速度で摩擦試験を行った。摩擦係数の測定点数は 0.1 秒に 1 回（10Hz）である。すべり速度については、3.1 節に記載したように、100mm/s から 0.01mm/s へ移行させた（往路）。その後、0.01mm/s から 100mm/s へ移行させた（復路）。往路および復路の間、速度を最大で 13 段階に分け、各速度で 5 分間保持し、5 分間の試験が終了する直前の 3 秒間（測定数 30 点）の摩擦係数を平均し、各速度における平均摩擦係数を得た。摩擦係数が急上昇した条件と摩擦係数が安定した条件については一部の測定を省いた。実験条件を Table 3-4 に示す。試験終了後のディスクおよびピンの摩耗部について、光学顕微鏡による表面観察、走査型電子顕微鏡(SEM)によるピン摩耗部の断面観察、および接触式表面粗さ計による R_q 値にて評価した。

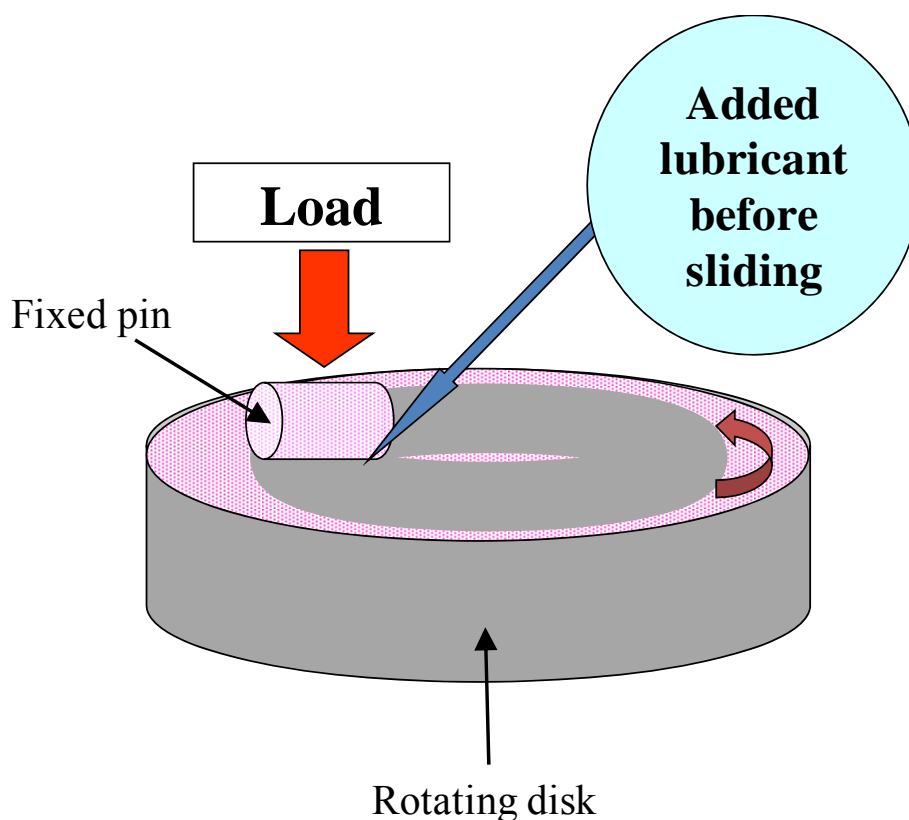


Fig. 3-14 ピンオンディスク摩擦試験模式図

Table 3-4 ピンオンディスク試験条件

Test condition	
Supply of lubricant	wetting before test
Volume of lubricant , μL	10
Sliding Speed , mm/s	100,50,30,10,5,3,1,0.5,0.3, 0.1,0.05,0.03,0.01
Load , N	5
Hertz pressure , MPa	67
Sliding time , s	300 (each speed step)
Room temperature , $^{\circ}\text{C}$	23
Relative humidity , %RH	55~70

3.4.2 DLC 膜を環境調和型潤滑剤で潤滑した場合の摩擦係数速度依存性

SUJ2 同士, a-C:H 同士, ta-C(T)同士, 計 3 種類の基材組合せで 1-ヘキサデセン, オレイン酸, オレイルアルコールを用いた摩擦試験を行い, 各々の速度依存性を評価した. 往路および復路の各速度と摩擦係数の関係を, 1-ヘキサデセンについては Fig. 3-15(a),(b)に, オレイン酸については Fig. 3-16(a),(b)に, オレイルアルコールについては Fig. 3-17(a),(b)にそれぞれ示す.

1-ヘキサデセンを用いた Fig. 3-15(a)においては, SUJ2 が速度の減少とともに摩擦係数が増加していき, 0.3mm/s 以下で摩擦係数が急上昇したため中断した. SUJ2 同士の組合せで高速域から低速域へ行くに従って摩擦係数が 0.15 から 0.30 へと高くなる傾向であり, ストライベック曲線の混合潤滑から境界潤滑へ移行する範囲の速度域であると推定される. 速度 10mm/s 以上の領域で摩擦係数は SUJ2, a-C:H, ta-C(T)の順に小さかったが, 10mm/s を境にこれ以下の速度においては, SUJ2, ta-C(T), a-C:H の順に摩擦係数が小さくなった. 1mm/s 以下の低速側においては a-C:H は多少の減少を伴い 0.12 付近で推移し, 変動は小さい. これに対して ta-C(T)は, 0.21 程度の摩擦係数まで増加した後にはほぼ一定となった. また Fig. 3-15(b)の復路の摩擦係数をみると, Fig. 3-15(a)とほぼ同様な変化を示した. ただし a-C:H の摩擦係数は, 10mm/s 以上のすべり速度で, 往路に比べて若干低下していた. この結果から, 1-ヘキサデセン潤滑下の摩擦係数速度依存性については, 可逆性があることがわかる.

一方、オレイン酸潤滑下の Fig. 3-16(a)において、全ての材料でほぼ全てのすべり速度で摩擦係数が 1-ヘキサデセンの結果に比べて小さくなり、かつ SUJ2, a-C:H, ta-C(T)の順に摩擦係数が小さくなった。特に ta-C(T)は 1mm/s 以下の低速側で摩擦係数が 0.05 付近であり、SUJ2, a-C:H が 0.10-0.15 にある範囲に比べて著しく小さくなった。ta-C(T)については速度 5mm/s 付近で、a-C:H については速度 0.1mm/s 付近でそれぞれ最大値となり、それよりも低速側では摩擦係数が若干減少する曲線となった。さらには復路のすべり速度 10mm/s 以上においては、a-C:H に比べて ta-C(T)の摩擦係数は明確に小さくなっており、a-C:H の摩擦係数が 100mm/s において 0.01 を示したのに対し、ta-C(T)は 0.0005 の超低摩擦特性を示した。また Fig. 3-16(b)の復路の摩擦係数をみると、Fig. 3-16(a)とほぼ同様な摩擦曲線を描いており、オレイン酸潤滑下の摩擦係数速度依存性についても、可逆性があることがわかる。

オレイルアルコールを用いた Fig. 3-17(a)においてもオレイン酸の結果と同様に、SUJ2, a-C:H, ta-C(T)の順に摩擦係数が小さくなった。SUJ2 の場合、カルボキシル基を有するオレイン酸に比べて摩擦係数は概ね高く推移しており、特に低速域では明確に高い。ta-C(T)は 1mm/s 以下の低速側で 0.03-0.045 の摩擦係数となっており、a-C:H が 0.10-0.15 の範囲、SUJ2 が 0.20 付近にあるのに比べて著しく小さくなる。SUJ2 については、速度 1mm/s 以下の領域で摩擦係数は 0.20 程度でほぼ一定になったのに対し、a-C:H は速度 1mm/s 以下で、ta-C(T)は速度 5mm/s 以下で摩擦係数が減少する傾向となった。一方、速度 50mm/s 以上で a-C:H は 0.04 以下、ta-C(T)は 0.01 以下の摩擦係数であった。また Fig. 3-17(b)の復路の摩擦係数をみると、どのすべり速度においても a-C:H に比べて ta-C(T)の摩擦係数は明確に小さくなっており、a-C:H では 50mm/s において 0.02 の摩擦係数を示したのに対し、ta-C(T)は 0.004-0.005 と往路に比べても小さい摩擦係数を示した。復路の曲線も、往路とほぼ同様な曲線を描いており、オレイルアルコール潤滑下の摩擦係数速度依存性についても、可逆性があることがわかる。

以上のように、SUJ2, a-C:H, ta-C(T)の摩擦係数及びその速度依存性が、極性基をもたない 1-ヘキサデセンと、極性基をもつオレイン酸およびオレイルアルコールでは明らかに異なっていた。

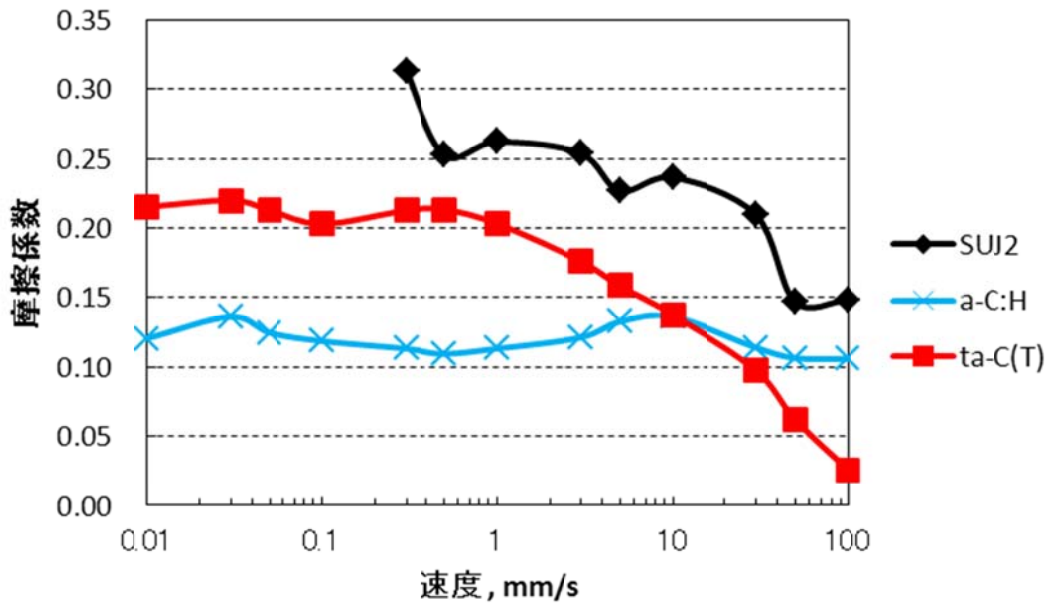


Fig. 3-15(a) 1-ヘキサデセン潤滑下摩擦係数速度依存性（往路）

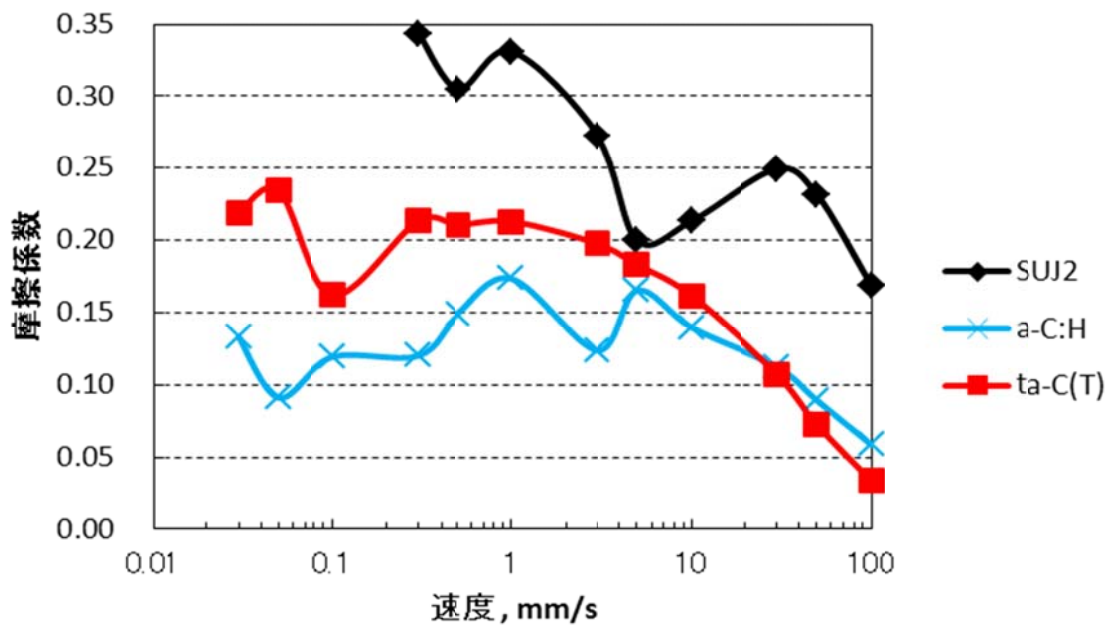


Fig. 3-15(b) 1-ヘキサデセン潤滑下摩擦係数速度依存性（復路）

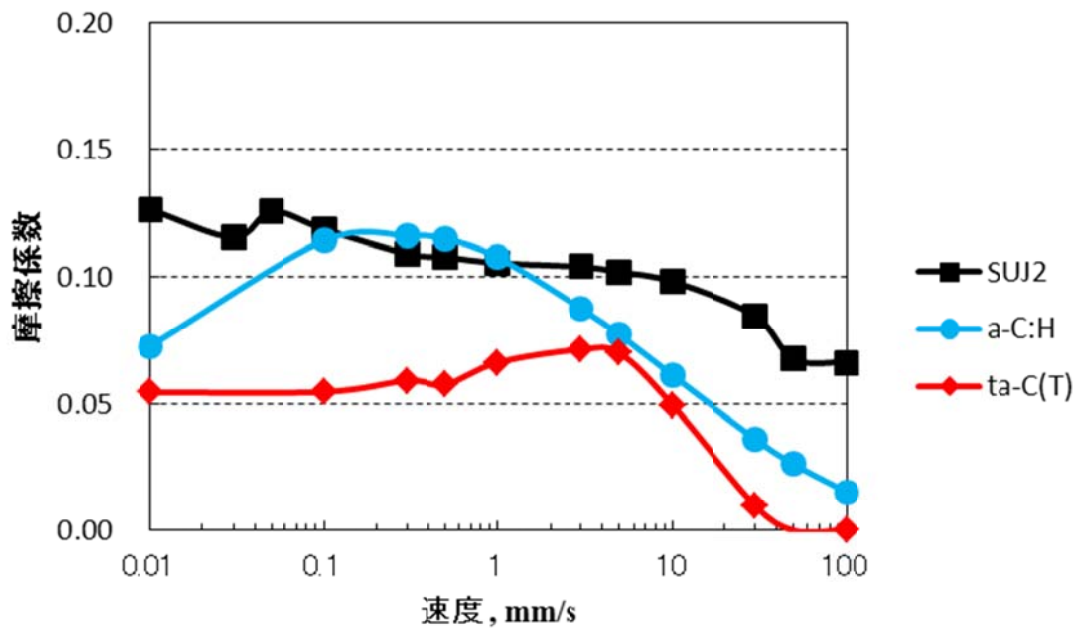


Fig. 3-16(a) オレイン酸潤滑下摩擦係数速度依存性 (往路)

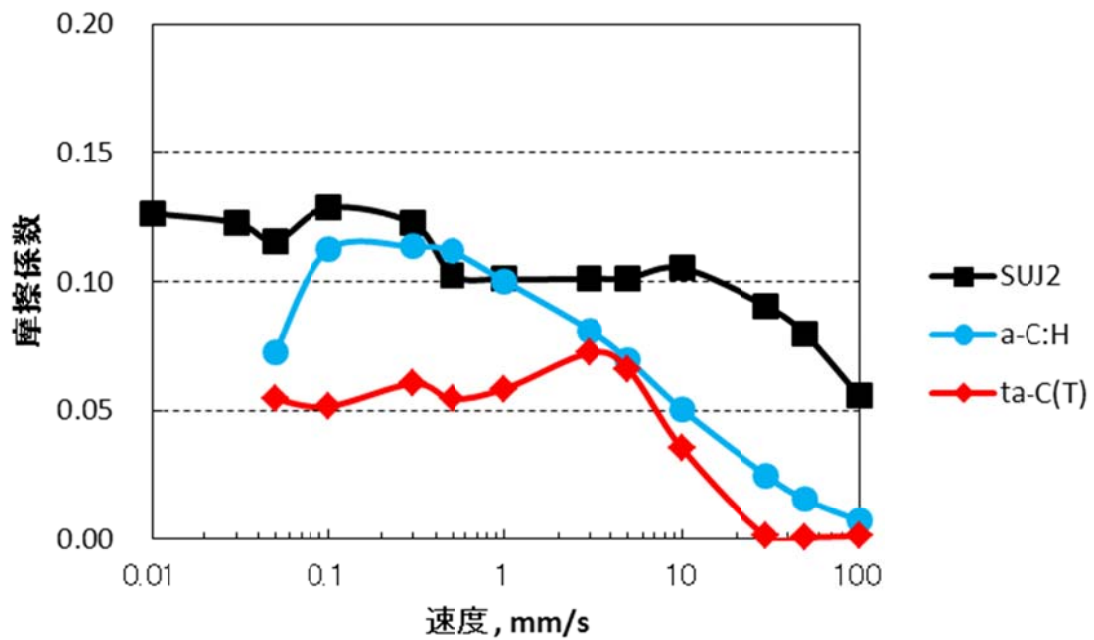


Fig. 3-16(b) オレイン酸潤滑下摩擦係数速度依存性 (復路)

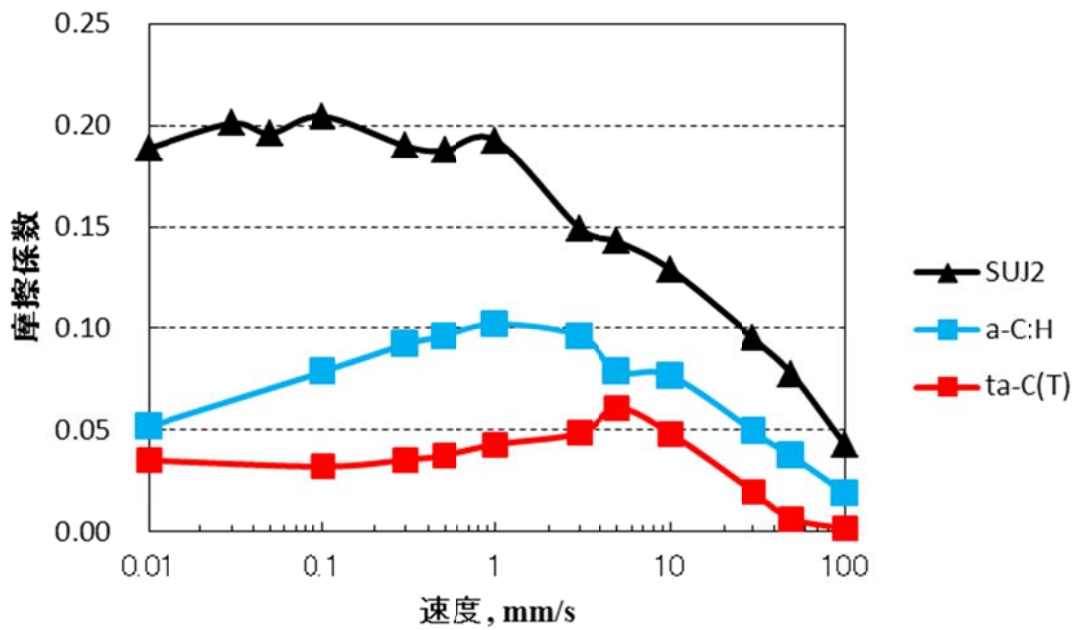


Fig. 3-17(a) オレイルアルコール潤滑下摩擦係数速度依存性 (往路)

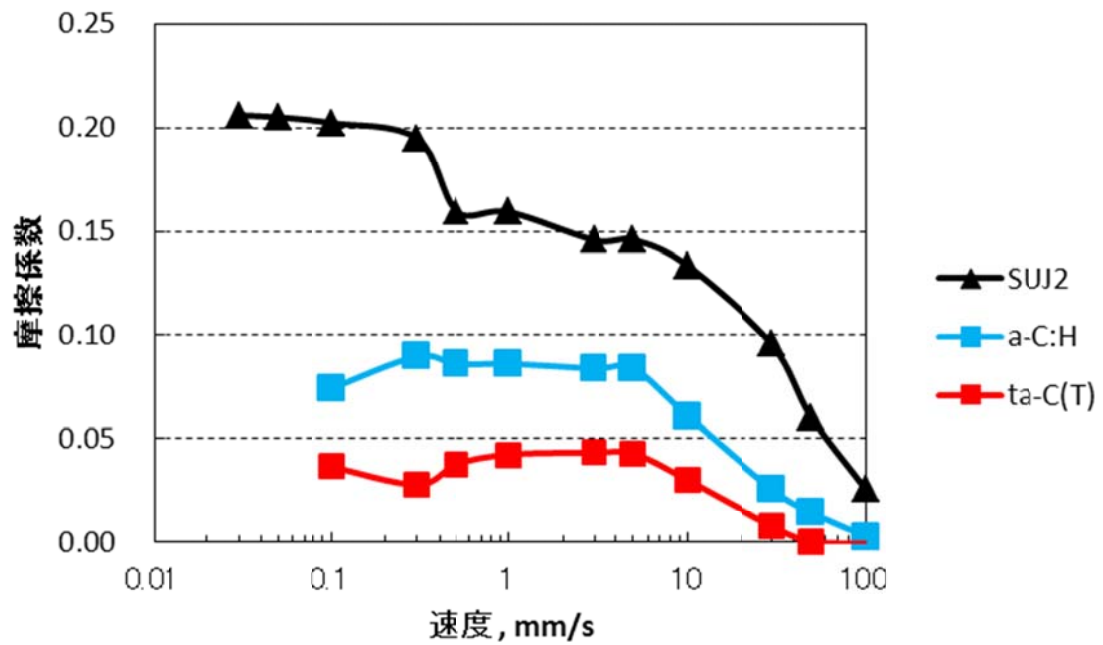


Fig. 3-17(b) オレイルアルコール潤滑下摩擦係数速度依存性 (復路)

Figure 3-18 に試験後のディスクの、Fig. 3-19 にピンの光学顕微鏡観察画像を示す。(a)はオレイン酸潤滑下、(b)はオレイルアルコール潤滑下、(c)は 1-ヘキサデセン潤滑下をそれぞれ示している。ディスクおよびピンともに、SUJ2 は摩耗が著しく進行しており、特に 1-ヘキサデセンの場合は、明確なしゅう動傷が確認され、これは摩擦係数が 0.3 を超える非常に高い領域に達したことと一致している。これに対して、a-C:H, ta-C(T)は、SUJ2 に比べて明らかに摩耗傷は少ない。しかしながら摩擦中に常に同じ部分でディスクと接触しているピンの摩耗が a-C:H, ta-C(T)ともに見受けられる。ta-C(T)のピンで膜厚が薄くなることによる光干渉膜（DLC 膜が薄く残っている場合に光の散乱によって起こる色の変化）が確認されるが、摩擦係数が大きく上昇するような基材が露出する深い致命的な損傷はみられなかった。

このように DLC 同士の摩擦においては、厳しい摩耗を伴う表面しゅう動傷による摩擦係数への影響は少ないものと思われる。そこで、これ以降は a-C:H 膜と ta-C(T)膜の比較に絞って、摩耗状況の観察および表面粗さ計測を実施し、摩擦特性の違いを議論してゆくこととする。

さらに摩擦部の DLC 残存を確認するために、a-C:H および ta-C(T)の摩擦試験終了後、ピン摩擦部断面の SEM 画像を撮影した。オレイン酸潤滑の結果を Fig. 3-20(a), (b)に示す。試験後のピンを摩擦方向と平行に切断し、クロスセクションポリッシャによるアルゴンビーム研磨にて断面を加工した。観察画像から測定した残存している膜厚さと、試験前の膜厚を比較すると a-C:H の膜厚は試験前から試験後で $1.1\mu\text{m} \rightarrow 0.7\mu\text{m}$ 、ta-C(T)は $0.3\mu\text{m} \rightarrow 0.2\mu\text{m}$ へとそれぞれ減少している。しかしながら局所的な下地露出を伴うはく離もしくは摩滅は認められず、荒いしゅう動傷も無く、均質な DLC 膜の存在が確認された。したがって、下地の鋼の影響がない DLC 同士の摩擦特性が評価できていると考えられる。また、すべり時間が 110 分程度で、膜厚の 3 分の 1 程度が摩滅し、しゅう動表面が比較的平滑であることから、トライボ化学反応による摩耗の促進も考えられる。

試験前後の DLC 同士のピンとディスクの摩耗に伴う表面粗さ Rq 値を比較するために、触針式表面粗さ計を用いて、ピンおよびディスク摩擦部について、すべり方向と直交する方向に表面粗さを測定した。 Rq_{pin} , Rq_{disk} を測定後、それらの合成表面粗さ $Rq = (Rq_{\text{pin}}^2 + Rq_{\text{disk}}^2)^{0.5}$ を算出して試験前後で比較した。その結果を Fig. 3-21 に示す。この結果から、 Rq 値の増加量及び絶対値ともに a-C:H と ta-C(T)とでほぼ同等であることがわかった。そのため本試験条件において現れる摩擦特性の違いに与える表面粗さの影響は小さいと判断される。

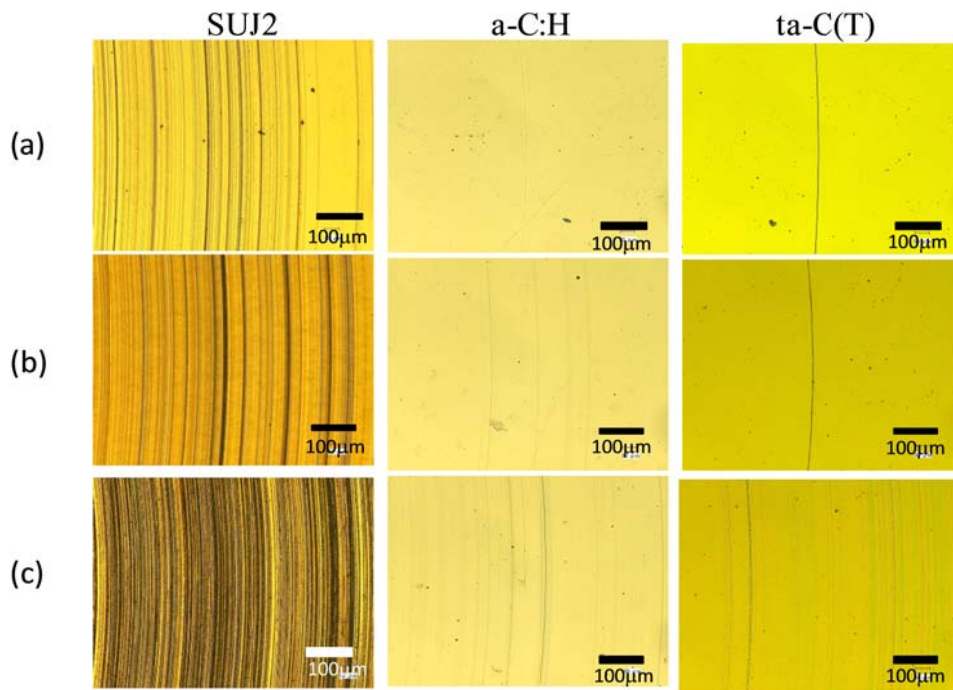


Fig. 3-18 ディスク側摩耗の光学顕微鏡観察画像 (a)オレイン酸 (b) オレイルアルコール (c) 1-ヘキサデセン

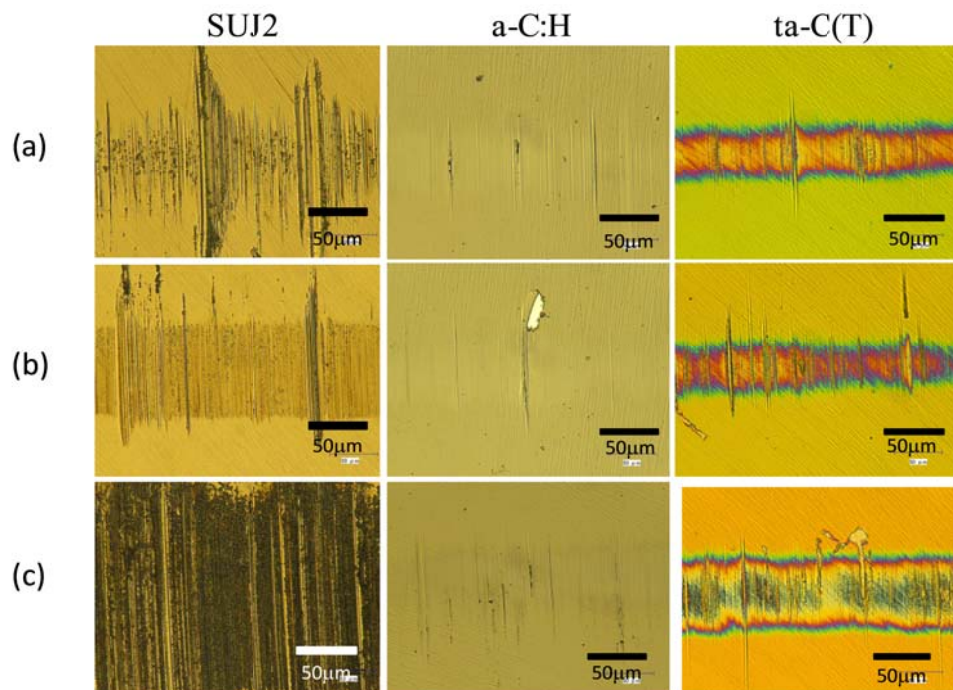


Fig. 3-19 ピン側摩耗の光学顕微鏡観察画像 (a)オレイン酸 (b) オレイルアルコール (c) 1-ヘキサデセン

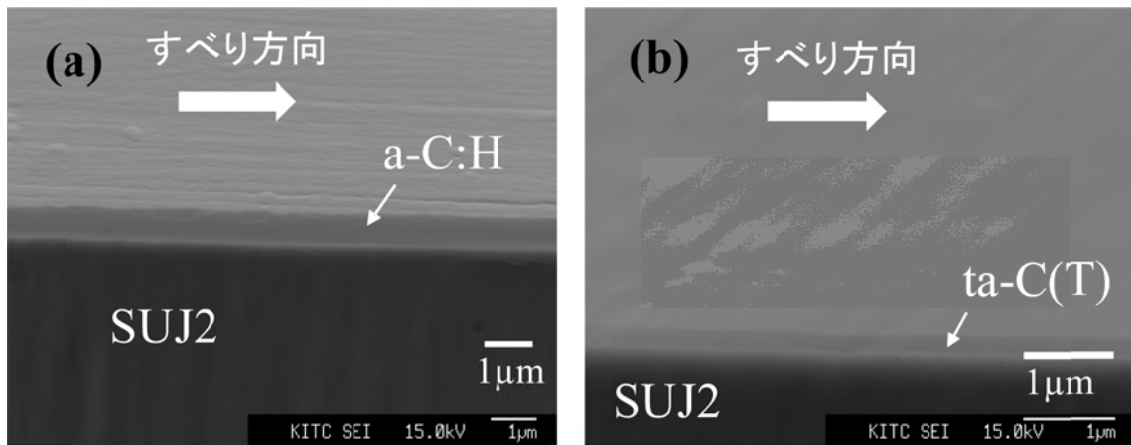


Fig. 3-20 オレイン酸潤滑時ピン摩耗部断面の SEM 観察画像(a) a-C:H
(b) ta-C(T)

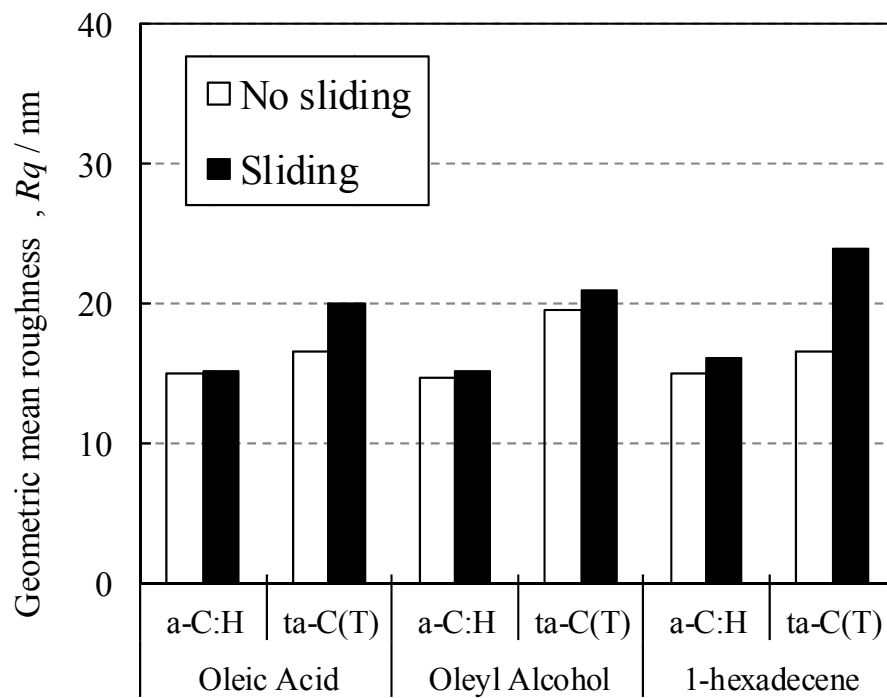


Fig. 3-21 摩擦試験後 a-C:H, ta-C(T)ディスクのしゅう動部・未しゅう動部の R_q 値比較

3.4.3 潤滑下 DLC 膜の摩擦係数速度依存性に及ぼす DLC 種と潤滑剤に含まれる極性基の影響

DLC 種と潤滑剤含有の極性基による摩擦係数速度依存性の違いを比較検討するために、Fig. 3-15～3-17 の結果のうち、流体潤滑効果が出やすい高速域の 50mm/s と、境界潤滑特性がより大きく表れる低速域の 0.01mm/s の摩擦係数について、Fig. 3-22 に 3 種の潤滑剤に分けて、(a)50mm/s における摩擦係数、(b)0.01mm/s における摩擦係数をそれぞれ示す。参考として SUJ2 の摩擦係数値も掲載する。また 1-ヘキサデセン潤滑下の SUJ2 においては、低速域での 0.35 を超える摩擦係数により 0.1mm/s 以下のすべり速度でのしゅう動が困難となり、0.01mm/s の摩擦係数が測定できなかったため、Fig. 3-22(b)には 0.3mm/s の時の値を掲載した。速度の大きい Fig. 3-22 (a) においては、OH 基および COOH 基の極性基をもつ潤滑剤がともに摩擦係数が小さく、特に ta-C(T)は 0.001 未満の超潤滑状態となっている。この時の摩擦力は摩擦試験測定装置の測定限界値(1g)を下回っているために絶対値の信頼性は低いと考えられるが、50mm/s 時の ta-C(T)の摩擦係数が a-C:H の摩擦係数に比べて明らかに小さいことは明白である。流体潤滑効果が大きいと考えられる速度のため、この場合、潤滑剤の粘性、もしくは DLC 膜との間の濡れ性が、a-C:H 膜と ta-C(T)膜とで異なり、その違いが摩擦係数に影響した可能性がある¹⁵⁾。Fig. 3-22 (b) の低速域においても、極性基がない場合に a-C:H より高い摩擦係数を示す ta-C(T)が、極性基がある場合に a-C:H に比べて低い摩擦係数であることから、ta-C(T)は a-C:H に比べて極性基の影響を強く受けていることがわかる。

そこで a-C:H と ta-C(T)の摩擦特性の違いを検討するために、潤滑剤の粘度や表面粗さの影響を排除し、油膜厚さ比 λ に対する摩擦係数を評価する。その結果を Fig. 3-23 に示す。(a)には a-C:H について、(b)には ta-C(T)の結果をそれぞれ示した。油膜厚さ比 λ の算出については、Hamrock-Dowson の弾性流体潤滑理論による油膜厚さ計算式を適用¹⁶⁾し、計算に必要な表面粗さについては Fig. 3-21 に示した摩擦試験後のしゅう動部粗さ Rq を用いた。 λ 値によっておおよその潤滑状態を知ることができ、 $\lambda < 0.1$ を境界潤滑域、 $0.1 < \lambda < 3$ を混合潤滑域、 $\lambda > 3$ を流体潤滑域と考えることができる¹⁶⁾。

潤滑剤中の極性基有無が摩擦係数に与える影響について、a-C:H では、1-ヘキサデセンの λ 値は最高で 0.2 付近であるため、 λ 値 0.2 以下で極性基有無の摩擦係数への影響を考える。この領域はほぼ境界潤滑域と考えられ、1-ヘキサデセン、オレイン酸、オレイルアルコールの順に摩擦係数が小さくなる傾向であり、それぞれの摩擦係数の範囲は 0.11-0.14, 0.07-0.12, 0.05-0.10 の範

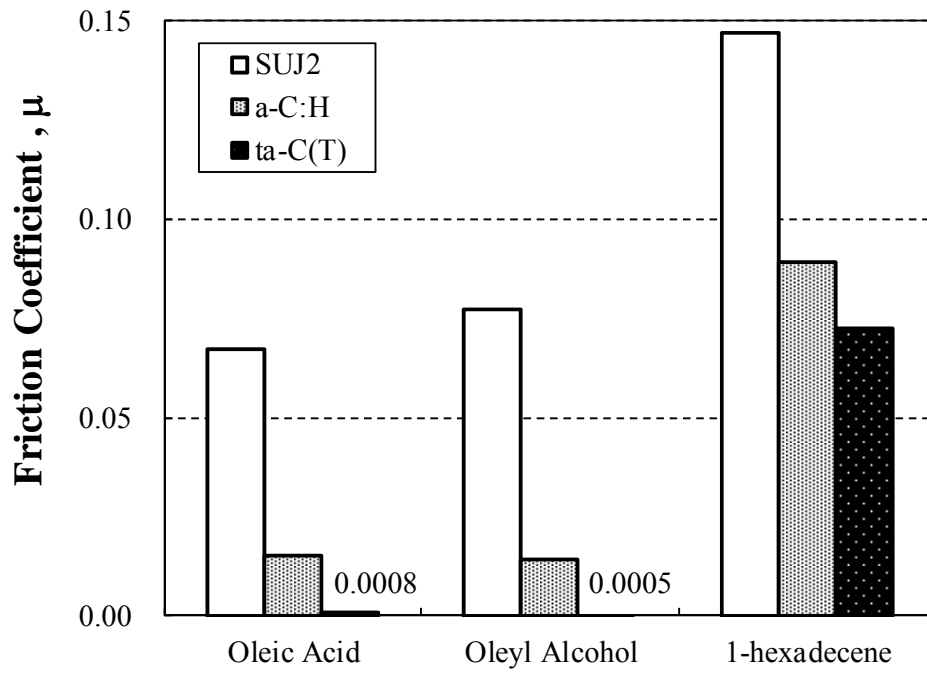


Fig. 3-22(a) すべり速度 50mm/s 時の摩擦係数

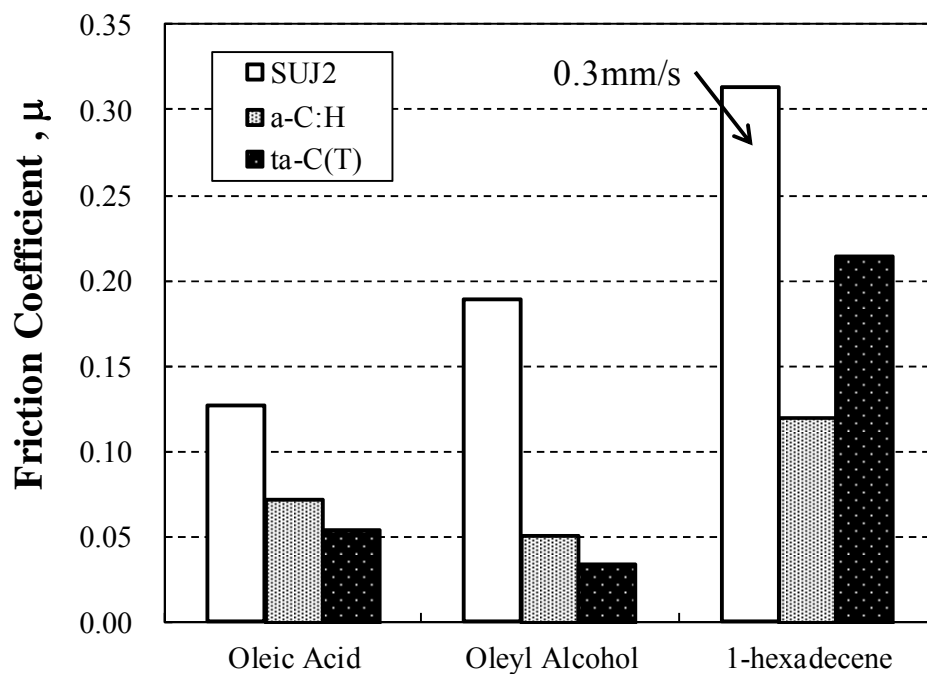


Fig. 3-22(b) すべり速度 0.01mm/s 時の摩擦係数

囲にある。極性基をもたない 1-ヘキサデセンの ta-C(T)は a-C:H に比べて摩擦係数の変化は大きく異なり、 $\lambda < 0.1$ で著しく増加した。 λ が 0.1 より小さくなると、固体接触の比率が増大することから、ta-C(T)そのものの摩擦係数が高い、もしくはトライボ化学反応膜の形成被覆率が、a-C:H に比べて低いものと考えられる。一方、極性基をもつオレイン酸、オレイルアルコールについて a-C:H と ta-C(T)の摩擦係数を比較すると、 $0.005 < \lambda < 0.2$ の領域で ta-C(T)の方が摩擦係数が低い。 λ が 0.1 より小さい領域では ta-C(T)上に生成する極性基をもつ潤滑剤に由来するトライボ化学反応膜の摩擦係数が a-C:H における摩擦係数に比べて低いと考えられる。

λ 値が 1 より大きい領域では、ta-C(T)で極性基が含まれる潤滑剤を用いると摩擦係数 0.001 未満の超潤滑領域に入っているように、摩擦係数が a-C:H の 0.02 程度に比べて著しく低い。この摩擦係数の値は流体潤滑時の値と同等であるので、トライボ化学反応膜の特性に加えて、この場合、潤滑剤の粘性、もしくは DLC 膜との間の濡れ性が、a-C:H 膜と ta-C(T)膜とで異なり、その違いも加わって得られる差であるものと推測される。オレイン酸潤滑下において ta-C(T)の $\lambda=0.03$ の摩擦係数は、a-C:H に比べて約 5/7 の数値であるが、 $\lambda=3$ においては、1/20 未満と比率は大きく減少している。油膜厚さ比が同等レベルであるにもかかわらず、a-C:H と ta-C(T)の摩擦係数が、特に油膜厚さ比の大きい領域でその比率が大きく異なることは非常に興味深い。高速域においては低速域に比べて、潤滑剤の摩擦面への供給量が増加するために、潤滑剤が DLC 膜またはトライボ化学反応膜との間で起こる相互作用が摩擦特性に大きく影響すると考えられる¹⁷⁾。Fig. 3-24 において摩擦試験終了 5 分後のオレイン酸のぬれ方を比較した。a-C:H に比べて ta-C(T)はより濡れ広がっており、このことから摩擦場における ta-C(T)の濡れ性の向上または潤滑剤の摩擦面への供給量増加が推察される。

これらの結果だけでは摩擦特性への影響の具体的な要因を詳細に示すことができないが、ta-C(T)膜に潤滑剤中の極性基が影響して潤滑特性を向上させ摩擦係数を低減しているものと推測される。そのためには、高速条件下において極性基をもつ潤滑剤が示す DLC の低摩擦特性の違いを明確にすることが必要となる。

本章では、極性化合物としてオレイン酸や同じ炭素数のオレイルアルコール、比較として極性基を持たない 1-ヘキサデセンを潤滑剤として用いることにより、潤滑剤の極性基の種類やその有無が、2 種類の DLC の摩擦特性およ

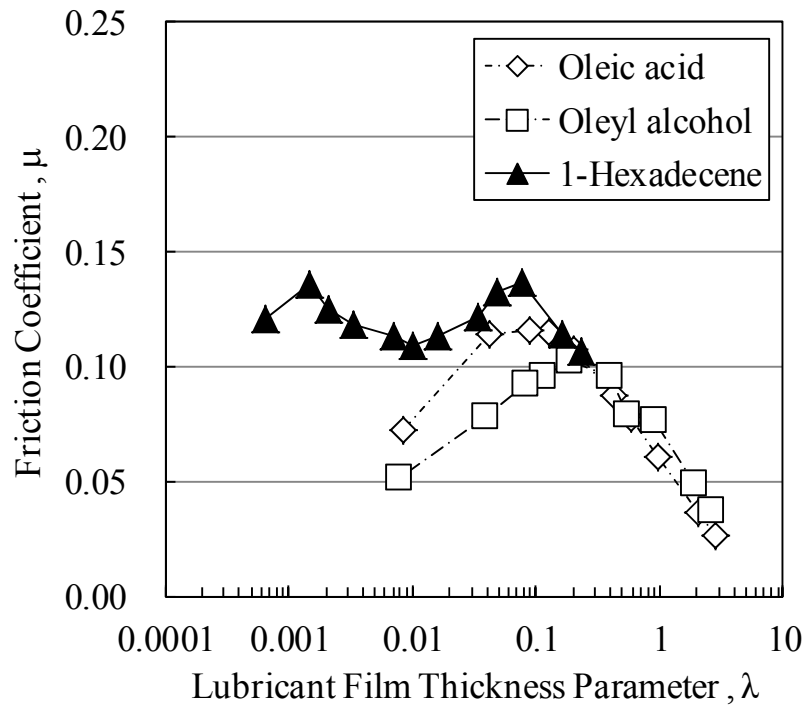


Fig. 3-23(a) 3種の潤滑剤を用いた a-C:H 膜の摩擦係数の油膜厚さ依存性

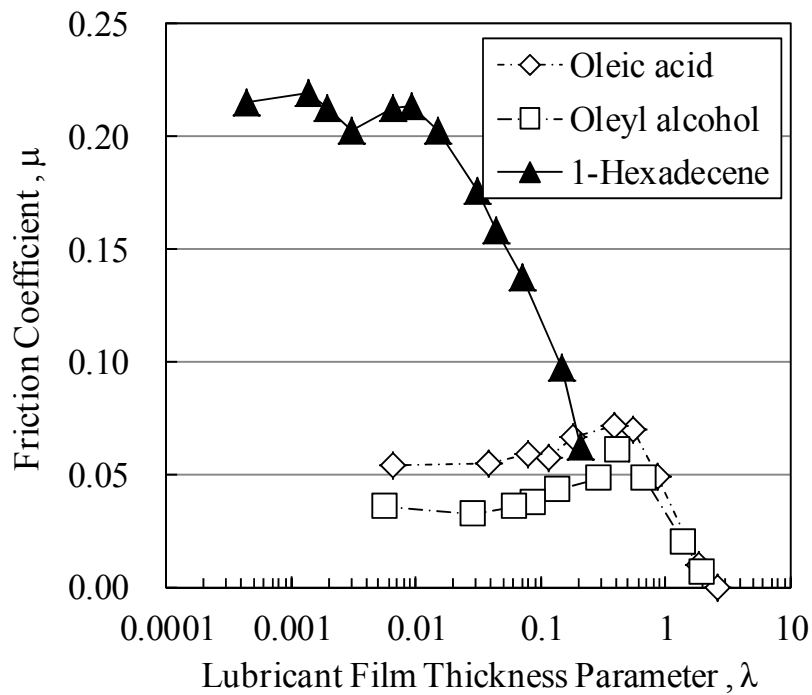


Fig. 3-23(b) 3種の潤滑剤を用いた ta-C(T)膜の摩擦係数の油膜厚さ依存性

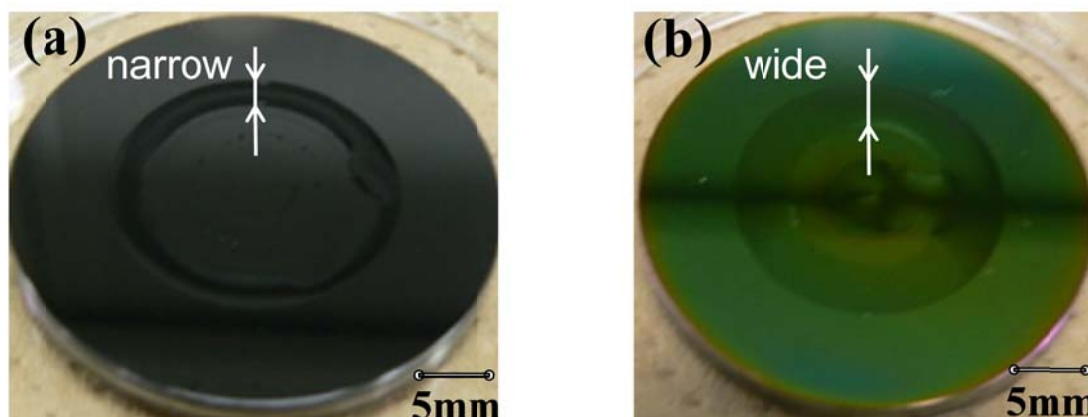


Fig. 3-24 摩擦試験終了5分後のオレイン酸のぬれ方 (a)a-C:H (b) ta-C(T)

びその速度依存性に及ぼす影響について評価を行った。その結果、高速条件下における a-C:H および ta-C(T)の低摩擦特性が大きく異なることを見出した。そこで次章では、2種類の DLC 膜の摩擦係数が異なるメカニズムを明確にするために、オレイン酸を用いて流体潤滑効果が入りやすい高速条件下となる一定速度で摩擦試験を行った後の試験片について表面分析を行い、DLC 種の違いによる摩擦特性の違いと、オレイン酸由来の化合物の摩擦表面への吸着状態の違いについて考察する。

3.5 結言

本章では、オレイン酸潤滑下における膜種の異なるDLCの摩擦特性を示し、相手材が鋼の場合とDLC同士の場合の摩擦特性の違いを評価した。さらにDLCの膜質および表面粗さの違いが、摩擦に与える影響を調査した。また同じ炭素数のオレイン酸、オレイルアルコール、無極性の1-ヘキサデセンを潤滑剤として用いることにより、潤滑剤の極性基の種類やその有無が、a-C:H膜およびta-C(T)膜の摩擦特性や速度依存性に及ぼす影響を評価した。その結果、以下の結果が得られた。

- ・ DLC 同士のオレイン酸を用いた一定速度の摩擦試験において、ta-C(T)の摩擦係数は a-C:H, ta-C(M)に比べて著しく低く、3種類の DLC 膜の示す摩

擦係数は試験開始時・終了時ともに合成表面粗さに相関し、その傾きは減少した。固体接触を減らす要因が発現したものと考えられる。

- 3種類の潤滑剤を用いた摩擦試験において、DLC膜の摩擦特性にも鋼の摩擦と同様、極性基の有無が摩擦特性に影響を及ぼすことがわかった。
- オレイン酸およびオレイルアルコール潤滑時の摩擦係数は、低速域において、ta-C(T)はa-C:Hより低い値を示し、高速域においてもa-C:Hより著しく低い値を示した。これらのことから極性基を有する潤滑剤の摩擦係数は、a-C:Hに比べてta-C(T)に強く影響を与えることがわかった。
- a-C:Hとta-C(T)の摩擦特性の差異は、低速域ではトライボ化学反応膜の生成能力の違いにより、高速域ではDLC膜との間の濡れ性の相違による潤滑剤の摩擦面への供給量の違いのため生じるものと考えられた。

文 献

- 1) S. Okuda, T. Dewa & T. Sagawa: Development of 5W-30 GF-4 Fuel-Saving Engine Oil for DLC-coated Valve Lifters, JSAE/SAE International Fuels and Lubricants Meeting, (2007)1.
- 2) C. Matta, L. Joly-Pottuz, M. I. De Barros Bouchet, J. M. Martin, M. Kano, Qing Zhang & W. A. Goddard III: Superlubricity and Tribochemistry of Polyhydric Alcohols, *Phys. Rev.*, 78, 8(2008)085436.
- 3) M. Kalin & J. Vizintin: A comparison of the tribological behavior of steel/steel, steel/DLC and DLC/DLC contacts when lubricated with mineral and biodegradable oils, *Wear*, 261(2006)22-31.
- 4) M. Kalin & J. Vizintin: Real contact temperatures as the criteria for the reactivity of diamond-like-carbon coatings with oil additives, *Thin Sol. Fil.*, 518(2010)2029-2036.
- 5) B. Vengudusamy, J. H. Green, G. D. Lamb & H. A. Spikes: Tribological properties of tribofilms formed from ZDDP in DLC/DLC and DLC/steel contacts, *Trib. Int.*, 44(2011)165–174.
- 6) K. Topolovec-Miklozic, F. Lockwood, & H. Spikes: Behaviour of boundary lubricating additives on DLC coatings, *Wear*, 265(2008)1893-1901.
- 7) T. Haque, A. Morina, A. Neville, R. Kapadia, & S. Arrowsmith: Effect of oil additives on the durability of hydrogenated DLC coating under boundary lubrication conditions, *Wear*, 266(2009)147-157.

- 8) A. Neville, A. Morina, T. Haque, & M. Voong: Compatibility between tribological surfaces and lubricant additives—How friction and wear reduction can be controlled by surface/lube synergies, *Trib. Int.*, 40(2007)1680-1695.
- 9) K.Yoshida, T.Horiuchi, M.Kano & M.Kumagai: Effect of Organic Acid on Friction and Wear Properties of DLC Coating, *Tribology Online*, 3, 3(2008)200.
- 10) K.Yoshida, T.Horiuchi, M.Kano & M.Kumagai: Effect of a Tribochemical Reacted Film on Friction and Wear Properties of DLC Coatings, *Plasma Processes and Polymers*, 6, 0(2009)S96.
- 11) M. Kamiya, H. Tanoue, H. Takikawa, M. Taki, Y. Hasegawa & M. Kumagai: Preparation of Various DLC Films by T-shaped Filtered Arc Deposition and the Effect of Heat Treatment on Film Properties, *Vacuum*, 83(2009)510.
- 12) 桜井俊男 著, “新版 潤滑の物理化学” 幸書房(1978)93.
- 13) R. M. Terrill: On Grubin's Formula in Elastohydrodynamic Lubrication Theory, *Wear*, 92, 1(1983)67.
- 14) 野老山・梅原・小河・不破: 炭素数18不飽和脂肪酸潤滑下における窒化炭素膜の超低摩擦発現, *トライボロジスト*, 54, 6 (2009) 406.
- 15) 桜井俊男 著, “新版 潤滑の物理化学” 幸書房(1978)25-26.
- 16) B. J. Hamrock & D. Dowson: Isothermal Elastohydrodynamic Lubrication of Point Contacts, Part 2 - Ellipticity Parameter Results, *ASME Journal of Lubrication Technology*, 98(1976)375-383.
- 17) M. Kalin & I. Velkavrh: Non-Conventional Inverse-Stribeck-Curve Behaviour and Other Characteristics of DLC Coatings in All Lubrication Regimes, *Wear*, 297(2013)911.

第4章 オレイン酸潤滑下における a-C:H 膜と ta-C(T)膜の摩擦低減特性と トライボ化学反応の関係

4.1 緒言

前章で、COOH 基をもつオレイン酸や同じ炭素数で OH 基をもつオレイルアルコール、1-ヘキサデセンを潤滑剤として用いることにより、潤滑剤の極性基の有無が、a-C:H, ta-C(T)の摩擦特性およびその速度依存性に及ぼす影響について評価を行った。摩擦によって、潤滑剤に由来する成分の DLC 膜への化学吸着が起こりトライボ化学反応膜を生成する可能性を示した。そこで極性基を有するオレイン酸、オレイルアルコールで ta-C(T)が a-C:H に比べてより低摩擦係数となる原因を明らかにするためには、潤滑状態が変化しない一定速度の条件で、しゅう動面で生ずる潤滑剤とのトライボ化学反応に関する考察を表面分析結果に基づいて十分に行う必要がある。

従来の研究では、限られた雰囲気下で発現する DLC 膜の超低摩擦特性の機構を解明した報告がある¹⁾。この報告では、a-C:H 膜中の水素の反発力を摩擦低減の主要因と結論づけているが、乾燥窒素雰囲気下での超低摩擦現象である。また油潤滑下の DLC 膜のすべり摩擦において、油添加剤と DLC 膜とのトライボ化学反応に関する報告^{2,3)}があるものの、種々の複雑な添加剤を含有した油を用いているため、DLC 膜の摩擦低減に対して種々の添加剤がそれぞれどのように作用し、効果を発揮しているかまでは解明できていない。また工業的によく用いられる運転条件に近い、純粋な DLC 膜同士の摩擦試験において、表面分析結果に基づいた、DLC 膜種の違いによる摩擦低減効果に対する考察は十分ではない。

そこで本章では、a-C:H 膜, ta-C(T)膜の摩擦係数が異なることに対するトライボ化学反応の違いを明確にするために、オレイン酸を用いて一定速度で摩擦試験を行い a-C:H 膜, ta-C(T)膜の摩擦特性の違いと摩擦試験の試験片について表面分析を行い、オレイン酸由来の化合物の摩擦表面への吸着状態の違いについて考察する。用いる DLC には、同等の平滑な粗さを有し、水素含有量が異なる 2 種類の DLC[a-C:H と ta-C(T)]を選定し、オレイン酸のカルボキシル(COOH)基の水素を重水素でラベル化した重水素化物を潤滑剤として用い

た．試験後の平板ディスク上の摩擦部および非摩擦部の重水素イオンおよびオレイン酸イオンの量を，飛行時間型二次イオン質量分析法(ToF-SIMS)を用いて測定した．さらに，DLC 摩擦部表面における炭素および酸素の結合状態を，X 線光電子分光分析法(XPS)を用いて調べた．これらの結果から，a-C:H 膜と ta-C(T)膜について，DLC 膜とオレイン酸との間のトライボ化学反応の違いを考察する．

4.2 実験

4.2.1 摩擦試験

摩擦試験は第3章同様，一方向回転ピンオンディスク摩擦試験法により常温常圧下にて行い，すべり速度は 50 mm/s 一定で，潤滑下の摩擦特性を評価した．摩擦試験方法の概略図を Fig. 4-1 に示す．回転するディスクと，ピン円筒部を接触（線接触）させ，ピン上部から 5 N の荷重をかけ，ピンの中心位置が半径 5.0 mm となるように固定した．実験条件を Table 4-1 に示す．

4.2.2 試験片

ディスク(直径 33 mm×厚さ 3 mm)および円柱状ピン(直径 9 mm×長さ 9 mm)の基材として，SUJ2 軸受鋼（焼入焼戻，HRC 60）を使用した．すべてのピンとディスクにラッピング研磨を施し，ピンの軸方向の二乗平均平方根粗さは Rq_{pin} 約 12 nm，ディスクはすべての方向に均一に Rq_{disk} 約 3 nm の鏡面状に仕上げた．ピンおよびディスクにコーティングした各 DLC 膜種の膜厚，膜硬さ， Rq_{disk} ， Rq_{pin} を Table 4-2 に示す．被膜には，プラズマ CVD 法で成膜した a-C:H（水素含有量約 20 at%），および T 字状 Filtered Arc Deposition（T-FAD）方式イオンプレーティング装置⁴⁾にて成膜した，膜表面におけるドロップレットの存在が極めて少ない実質的に水素を含まない ta-C(T)を用いた．Table 4-2 中の膜硬さは，最大押し込み深さを DLC 膜厚の 10 %に規定したナノインデンテーション法により，膜密度は，X 線回折装置にて X 線全反射法(X-ray Reflectometer)を用いて測定した．また Rq_{disk} ， Rq_{pin} は，接触式表面粗さ計によりそれぞれ実測した値である．SUJ2 の Rq_{disk} は約 3 nm であるが，成膜法により成膜後の膜の表面粗さ Rq_{disk} は若干，未コートに比べ増加している．各すべり摩擦試験の前に，評価するピンおよびディスクを 2-プロパノールにて超音波洗浄を 5 分間行った後，送風乾燥させた．試験の組合せは，a-C:H 同士，ta-C(T)同士とした．

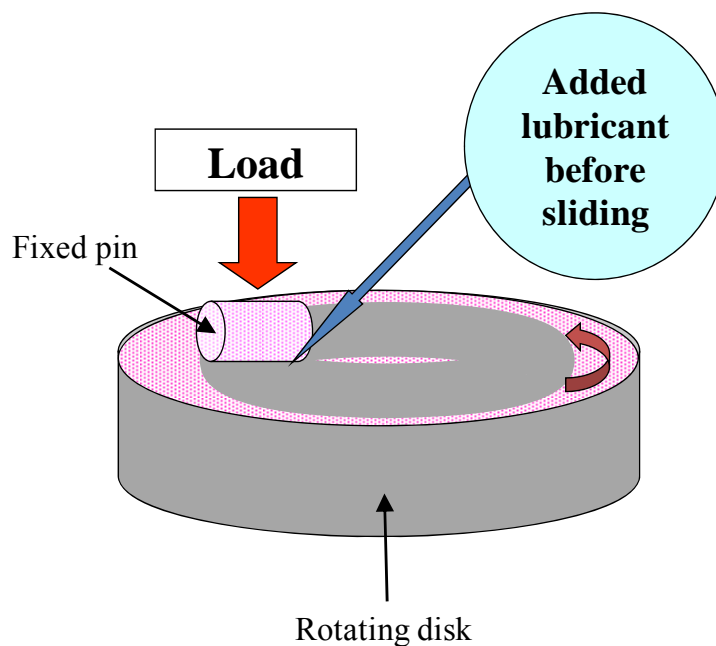


Fig. 4-1 ピンオンディスク摩擦試験概略図

Table 4-1 摩擦試験の条件

Test condition	
Supply of lubricant	wetting before test
Volume of lubricant , μL	10
Sliding Speed , mm/s	50
Load , N	5
Hertz pressure , MPa	67
Sliding time , s	1800
Room temperature , $^{\circ}\text{C}$	23
Relative humidity , %RH	62

Table 4-2 使用した DLC 膜とそれらの特性

	a-C:H	ta-C(T)	SUJ2 (Uncoated)
Coating method	Plasma CVD	PVD (T-FAD)	-
Coating hardness , GPa	20	61	-
Coating density , g/cm^3	2.0	3.1	-
Coating thickness of disk , μm	1.1	0.3	-
Roughness Rq_{disk} , nm	4.2	3.7	2.6
Coating thickness of pin , μm	1.1	0.3	-
Roughness Rq_{pin} , nm	14.4	16.1	11.9

4.2.3 潤滑剤

第3章において極性基とDLC膜とのトライボ化学反応の可能性が示唆されたため、表面分析での同定が可能となるように重水素を含む潤滑剤を用いた。具体的には、オレイン酸のカルボキシル(COOH)基の水素を重水素でラベル化した重水素化物である。性状をTable 4-3に示す。潤滑剤はすべての評価において、マイクロピペットを用いて10 μl を試験開始前にしゅう動領域となるディスク表面に滴下した。

4.2.4 各種分析

試験終了後のディスクおよびピンの摩耗部の表面状態を、光学顕微鏡による表面観察、走査型電子顕微鏡(SEM)によるピン摩耗部の断面観察、表面粗さについては接触式表面粗さ計による Rq 値にて評価した。

表面分析にはディスク側を用いた。ピン側は曲率が大きいため分析精度に劣り、また常に1か所でしゅう動するため、ディスクに比べてトライボ化学反応膜の形成が困難になるとの理由からである。試験前ディスク表面の不對電子濃度およびグラファイト成分を調べるために電子スピン共鳴分析(ESR)、摩擦後ディスク表面の潤滑剤の吸着状態を調べるために飛行時間型二次イオン質量分析法(ToF-SIMS)、およびX線光電子分光分析法(XPS)を用いて評価した。

ESR分析では、不對電子濃度に相当するスピン濃度、および微分形スペクトルの半値幅 ΔH_{pp} を測定した。主な測定条件は、共鳴周波数:Xband(9.4GHz)、試料温度：室温とした。

ToF-SIMS分析では摩擦部および非摩擦部の重水素イオン(D^+)およびオレイン酸イオン($C_{17}H_{33}COO^-$)のカウント値を測定した。ディスクの前処理は、*n*-ヘキサンにて超音波洗浄を5分間行った後、送風乾燥した。分析に用いた一次イオン源は Bi_3^{++} 、加速電圧は25kV、測定領域は500 μm ×500 μm および20mm×20mmとした。

さらにX線光電子分光分析法(XPS)による角度分解法を用いて、取り出す情報深さを変えてDLC摩擦部表面における炭素および酸素の結合状態を評価した。角度分解法は検出器を移動させて光電子取り出し角度を変化させることによって情報深さを変えて最表面の組成分析や化学結合分析を行うことができる。角度分解法の原理図をFig. 4-2に示す⁵⁾。光電子取り出し角度(試料表面と検出器のなす角度)が小さい場合は情報深さが浅く、光電子取り出し角度が大きくなると情報深さが深くなるため、表面付近に存在している元素および官能基がどんな分布をしているかを推定することができる。a-C:Hおよび



Fig. 4-2 角度分解法の原理図⁵⁾

Table 4-3 使用した潤滑剤とその物性

	Deuterated oleic acid
Rational formula	$C_{17}H_{33}COOD$
Purity, %	95
Viscosity at 296K, mPa·s	33.0
pH	6.0

ta-C(T)について、未試験のディスクおよび摩擦試験後のディスクの摩擦部を測定した。光電子取り出し角度を 10° （浅い検出深さ）から 90° （深い検出深さ）までの角度を 10° 刻みで測定し、深さ方向の状態の違いを比較評価した。XPS分析に用いたX線源はAl-K α （運動エネルギー値：1486.6eV）、測定領域は $2 \times 0.8 \text{mm}^2$ である。ディスクの前処理は、ToF-SIMS分析と同様に行った。

4.3 実験結果

4.3.1 DLCの摩擦係数と表面粗さ値 Rq の関係

a-C:H同士, ta-C(T)同士, 2種類の組合せでオレイン酸重水素化物潤滑下5 N 荷重の回転動摩擦試験を30分間行った. その摩擦係数経時変化をFig. 4-3に示す. ta-C(T)では試験開始直後5秒程度で摩擦係数が0.01以下となり, その後30分間0.005~0.006の値をほぼ維持し, 超低摩擦特性を示した. a-C:Hではすべり時間が300秒程度の段階で摩擦係数が0.04~0.05付近で安定した. この試験条件においては, ta-C(T)の摩擦係数値はa-C:Hに比べて1/5以下であり, また摩擦係数が安定するまでの時間も約1/60と著しく短い. 2章および3章において重水素化していないオレイン酸潤滑下のa-C:H, ta-C(T)の摩擦係数を示したが, それらの結果についてもa-C:Hに対してta-C(T)の摩擦係数が低かったため, 本章で行った摩擦試験においても同様の結果となり再現性が得られていた.

Fig. 4-4 に試験後のディスクおよびピンの光学顕微鏡観察画像を示す. ディスクはほとんど摩耗傷がなく, 摩擦中に常に同じ部分でディスクと接触しているピンについても, 下地が露出する深い損傷はみられなかった.

さらにa-C:Hおよびta-C(T)の摩擦試験終了後ピン摩擦部断面のSEM画像をそれぞれFig. 4-5(a), (b)に示す. 試験後のピンを損傷の方向と平行に切断し, クロスセクションポリッシャによるアルゴンビーム研磨にて断面を加工した. a-C:Hの膜厚は試験前から試験後で $1.1\ \mu\text{m} \rightarrow 0.7\ \mu\text{m}$, ta-C(T)は $0.3\ \mu\text{m} \rightarrow 0.2\ \mu\text{m}$ へとそれぞれ減少しているものの局所的な下地露出を伴う剥離は認められず, 均質なDLC膜が残存している. したがって, 下地の鋼の影響がないDLC同士の摩擦特性が評価できており, このような条件で膜表面の分析を行うことにより, DLC膜だけに由来する摩擦特性の評価が可能になると考えられる. 本試験の速度条件ではDLCが0.1を下回る低摩擦係数を維持し, かつその変化が安定していることを考慮すると, DLCピンの摩耗が摩擦係数に与える影響は小さかったものと考えられる. 一方で摩擦係数が低いにもかかわらず30分間で膜厚が30%程度摩滅しており, しゅう動表面が比較的平滑であることから, トライボ化学反応により摩耗が促進された可能性も考えられる.

ここで, 試験前後のピンとディスクの摩耗に伴う表面粗さ Rq 値を比較するために, 触針式表面粗さ計を用いて, ピンおよびディスクしゅう動部について, すべり方向と直交する方向に測定した. Rq_{pin} , Rq_{disk} を測定後, それらの合成表面粗さ $Rq = (Rq_{\text{pin}}^2 + Rq_{\text{disk}}^2)^{0.5}$ を算出して試験前後で比較した. その結果をFig. 4-6に示す. 試験後a-C:Hの Rq 値は, ta-C(T)よりも多少高いものの, 増加量及び絶対値ともに大きな差異は認められなかった. そのため, 本試験

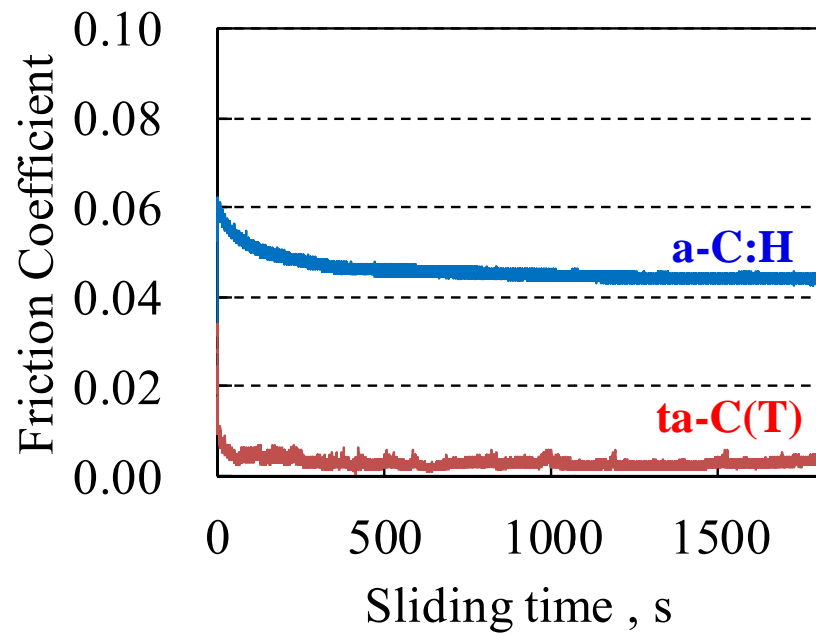


Fig. 4-3 重水素化したオレイン酸潤滑下の a-C:H と ta-C(T)の摩擦係数経時変化

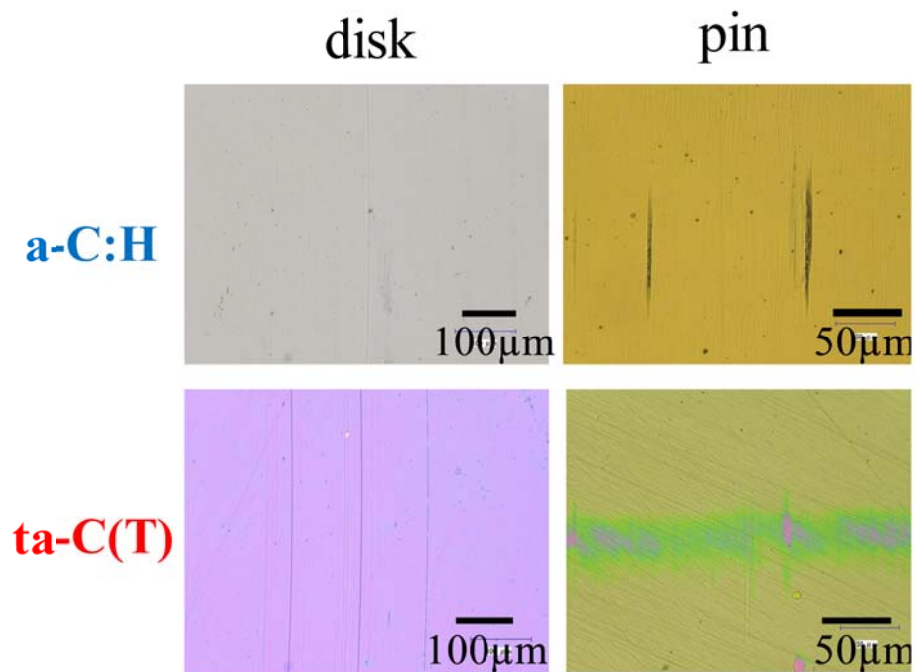


Fig. 4-4 摩擦試験後のディスクとピン摩擦部観察画像

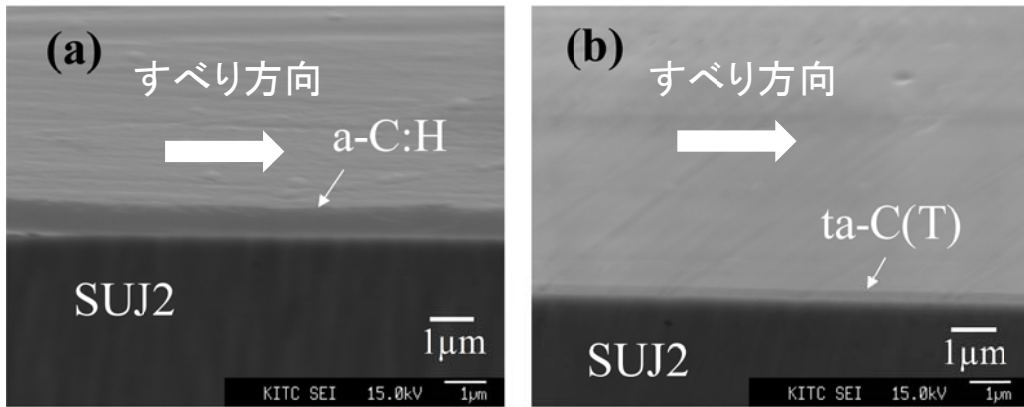


Fig. 4-5 DLC ピン摩擦部の断面 SEM 観察画像(a)a-C:H (b)ta-C(T)

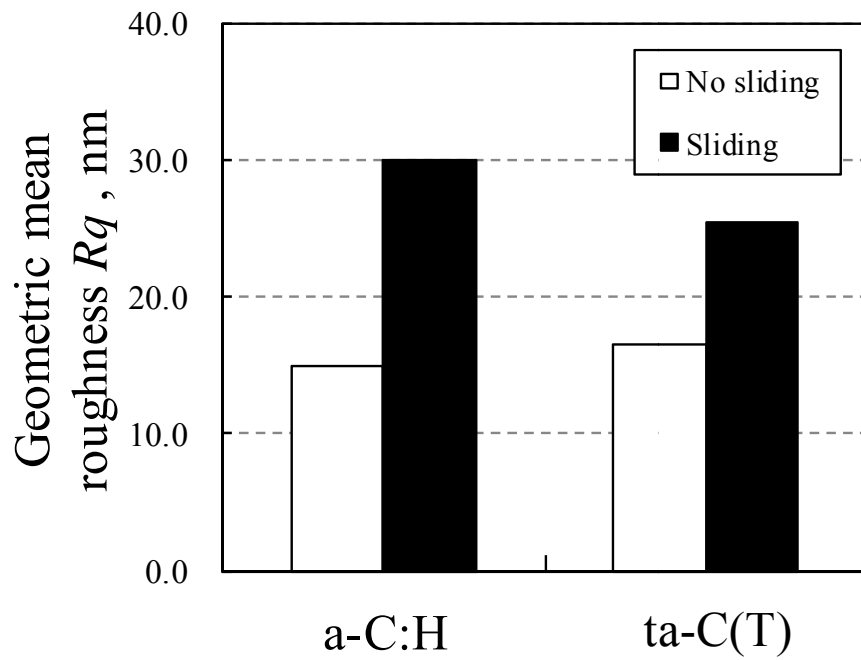


Fig. 4-6 試験前後の合成表面粗さ R_q

条件において現れる摩擦特性の違いは、表面粗さの影響による可能性は低いと判断される。次に DLC 摩擦部の化学的な表面状態の違いを、ディスクの表面分析により評価することとする。

ピン側は摩擦中、常に同じ部分がディスクと接触しており多数の損傷が存在しているため、これが分析結果に影響を与える可能性がある。さらに分析可能箇所が微小でかつ湾曲しており分析が困難である。一方ディスク側は、分析可能箇所が広く、損傷が少ないため、DLC の摩擦特性に及ぼす潤滑剤の吸着現象が分析によって解明できる可能性が高い。そこでディスクの試験前後の DLC 膜表面分析を行った。

4.3.2 ToF-SIMS による表面分析

試験後の a-C:H と ta-C(T)のディスクについて、摩擦部と非摩擦部の境界部分周辺に存在する重水素イオン(D^+)とオレイン酸イオン($C_{17}H_{33}COO^-$)成分を ToF-SIMS を用いて分析を行った。a-C:H ディスクにおける、それらの分布状態のマッピング結果を Fig. 4-7(a),(b)に示す。白色に近い方が検出量が多いことを意味している。摩擦部と非摩擦部の境界を白色線で示し、その左側は非摩擦部、右側が摩擦部である。

非摩擦部と摩擦部の白色の強度を比較すると、 D^+ と $C_{17}H_{33}COO^-$ 双方ともに摩擦部の方がより白色が多く、 D^+ と $C_{17}H_{33}COO^-$ が摩擦部により多く残存している。特に D^+ については濃淡の差が明確に表れている。摩擦部に D^+ が検出されることは、オレイン酸重水素化物の DLC への吸着、もしくは COOD 基末端の D の DLC 表面との反応が考えられる。

また ToF-SIMS による D^+ および $C_{17}H_{33}COO^-$ のカウント数を摩擦部・非摩擦部それぞれについて 3 カ所測定し、a-C:H と ta-C(T)それぞれについて比較した。摩擦部の測定箇所はディスク中心から 5mm の距離、非摩擦部の測定箇所はディスク中心から 14.5mm の距離に設定した。これを Fig. 4-8, Fig. 4-9 に示す。双方の膜ともに非摩擦部に比べて、摩擦部に D^+ および $C_{17}H_{33}COO^-$ が多く検出されており、最も大気に近い表面近傍には $C_{17}H_{33}COO^-$ やそれに由来する D^+ が存在すると考えられる。非摩擦部で a-C:H と ta-C(T)でも D^+ や $C_{17}H_{33}COO^-$ が検出される理由については、同一しゅう動面において摩擦部から 5mm 離れた箇所を測定したが、しゅう動面から飛散した潤滑剤が非摩擦部にもぬれ広がり、非摩擦部の測定箇所にも潤滑剤が存在していたためにその影響を受けたと考えられる。a-C:H と ta-C(T)を比較すると、 D^+ については a-C:H の測定したカウント数の平均値は試験前が 13.3 で試験後は 21.1 となった。これに対

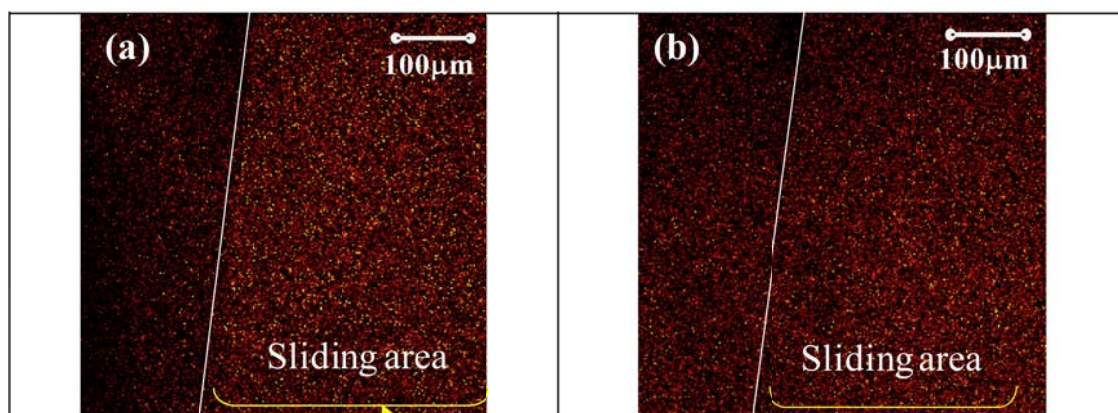


Fig. 4-7 a-C:H ディスクの ToF-SIMS 分析マッピング結果 (a) 重水素 D^+
(b) オレイン酸 $C_{17}H_{33}COO^-$

し ta-C(T)は試験前が 9.8 で試験後は 13.2 と、a-C:H の方がカウント数が試験前後ともに大きかった。一方、 $C_{17}H_{33}COO^-$ について、カウント数の平均値は a-C:H は試験前が 22.2 で試験後は 29.8 となった。これに対し ta-C(T)は試験前が 29.4 で試験後は 38.6 と、ta-C(T)の方がカウント数が試験前後ともに大きかった。双方の膜は同等に $C_{17}H_{33}COO^-$ を吸着することが示唆される。

ここで ToF-SIMS 分析の結果と試験片形状に基づく摩擦面への潤滑剤成分の吸着現象について考える。a-C:H の摩擦試験後の摩擦部の ToF-SIMS 分析の元素マッピング結果を Fig. 4-10 に示す。(a)は重水素イオン(D^+)、(b)はオレイン酸イオン($C_{17}H_{33}COO^-$)について、摩擦試験回転中心を中心として $20\text{mm} \times 20\text{mm}$ の領域について分析したマッピング結果である。白色となるほど検出カウント数が大きい。摩擦試験に使用するピンの長さは 9mm で、ディスク中心から 5mm の距離に中心がくるように固定されるため、回転運動を行うと、理論的には 0.5mm および 9.5mm 半径の円に囲まれた領域が摩擦されることになる。しかしながら、Fig. 4-10 をみるとそのエリア全体から均一に検出されておらず、中心から 3mm 付近と 6.5mm 付近に白色の円が 2 つみられるように局所的に検出量が多いことがわかる。このことは試験片の形状に起因するのではと考え、Fig. 4-11, Fig.4-12 に示すように接触式表面形状測定機によって、試験片の表面のうねりをディスク、ピンそれぞれ 2 カ所ずつ走査し、断面曲線にて表した。 $\phi 33\text{mm}$ のディスクについては、ディスク中心を対称に

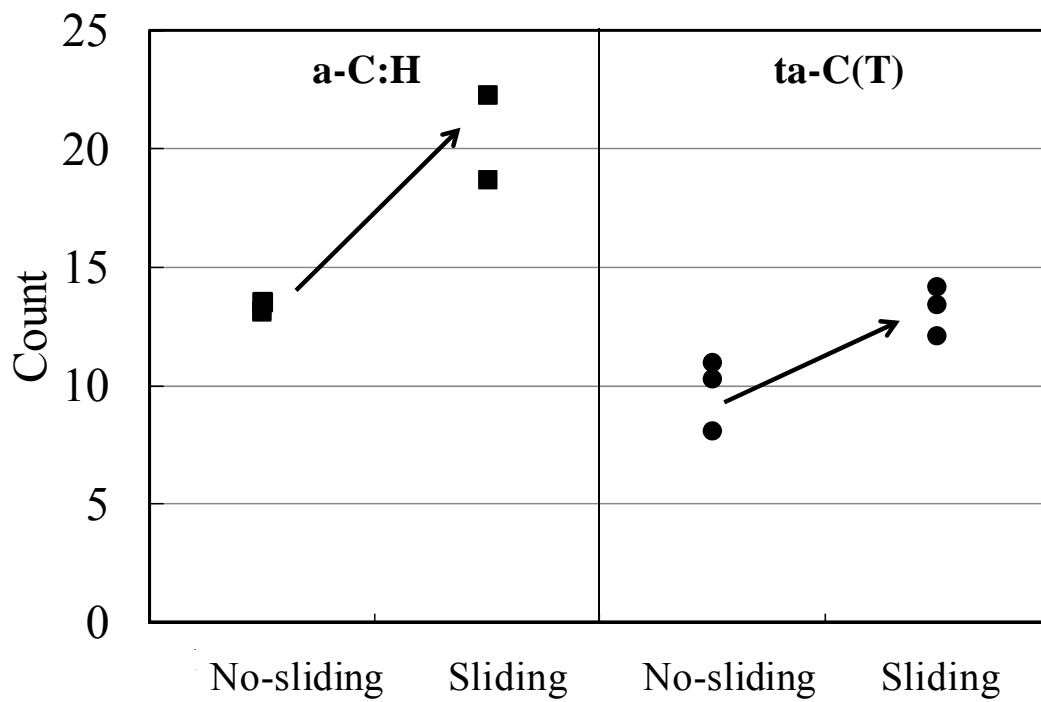


Fig. 4-8 ToF-SIMS 分析による重水素 D^+ のカウント数

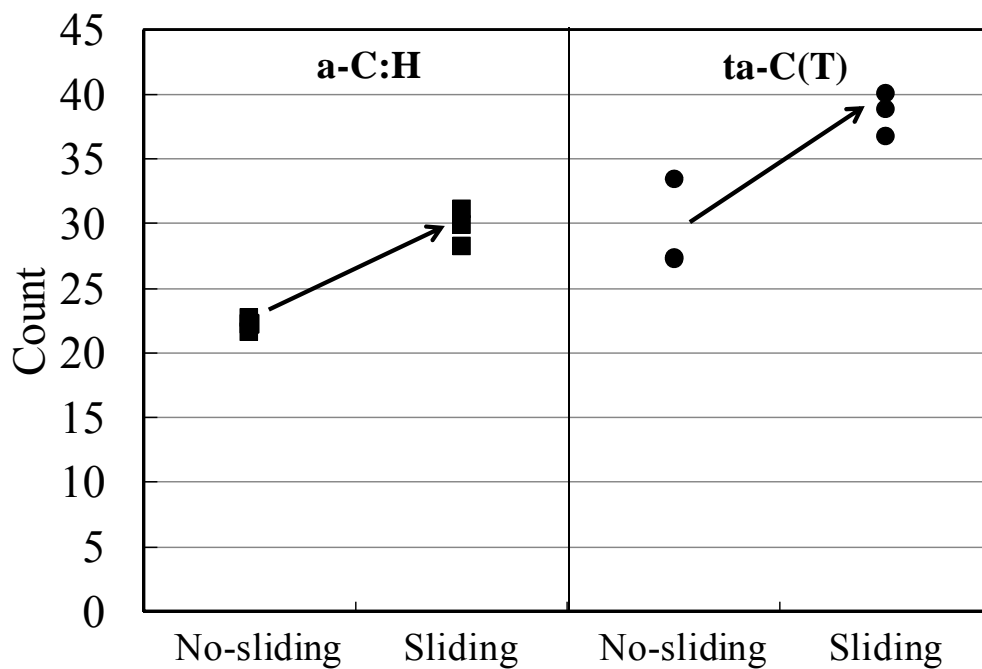


Fig. 4-9 ToF-SIMS 分析による $C_{17}H_{33}COO^-$ のカウント数

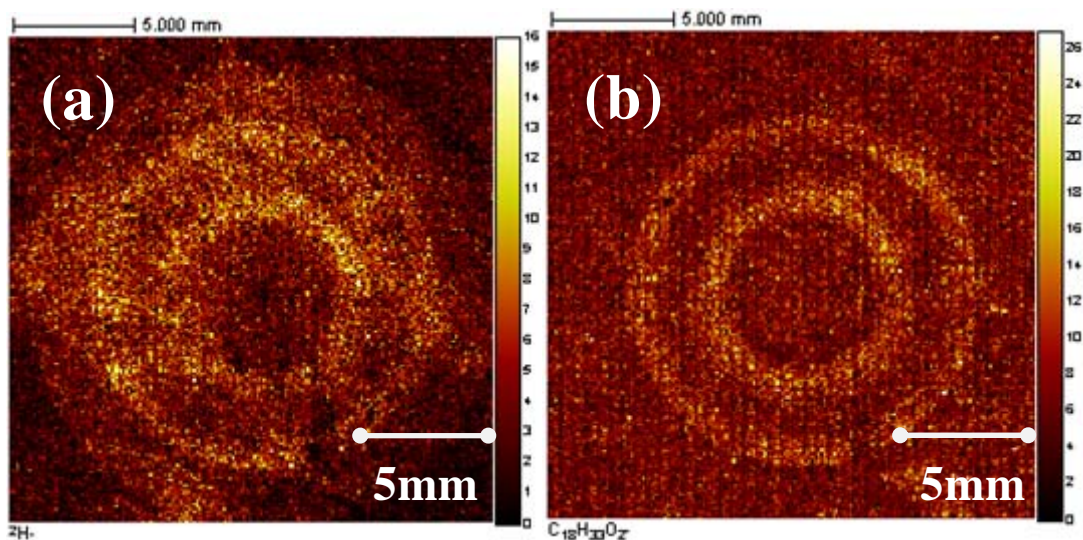


Fig. 4-10 a-C:H の ToF-SIMS 分析によるマッピング (a)重水素イオン D^+
(b)オレイン酸イオン $C_{17}H_{33}COO^-$

15mm ずつ、計 30mm の距離を、L9mm のピン側面については、ピン中心を対称に 3mm ずつ、計 6mm の距離を、それぞれの試験片について 2 カ所を走査した。ディスクについては最大 $0.5\mu\text{m}$ の高さでうねりがあるものの、ほとんど平坦であったが、ピンについては、中心から離れるにしたがって高低差が大きくなり、最大で $6\mu\text{m}$ 程度も高さに差があることがわかった。この試験のピンは表面粗さを平滑にするためにラッピング研磨を施している。この時にうねりを形成した可能性がある。

ピンの段差が $0.5\mu\text{m}$ 以内となる平坦である部分の長さを測定すると、約 3.5mm であった。これはマッピング画像でみられた白色の 2 つの円環部の距離とほぼ一致した。つまりピンが平坦である 3.5mm の部分がディスクと高い圧力で接触することによって、D および $C_{17}H_{33}COO$ の検出カウント数が大きいものと考えられる。また白色の円だけカウント数が大きく、円に囲まれた部分の検出カウント数が少ないことは、ピンの端部には高い圧力が掛かり潤滑剤の摩擦面への導入が抑制されより厳しい境界潤滑状態となっていることと関係があると考えられる。ころ軸受の設計加工技術からもわかるように、ころと軌道間のクラウニング形状を目標とする接触圧力分布が得られるように加工したとしても、重荷重下ではころ端部から塑性変形が生じることが知られており⁶⁾、端部には高い圧力がかかると想定される。したがって圧力が強く掛かった状態で重水素化したオレイン酸で摩擦することにより、DLC 膜表面には D^+ や $C_{17}H_{33}COO^-$ が強く吸着したものと考えられる。

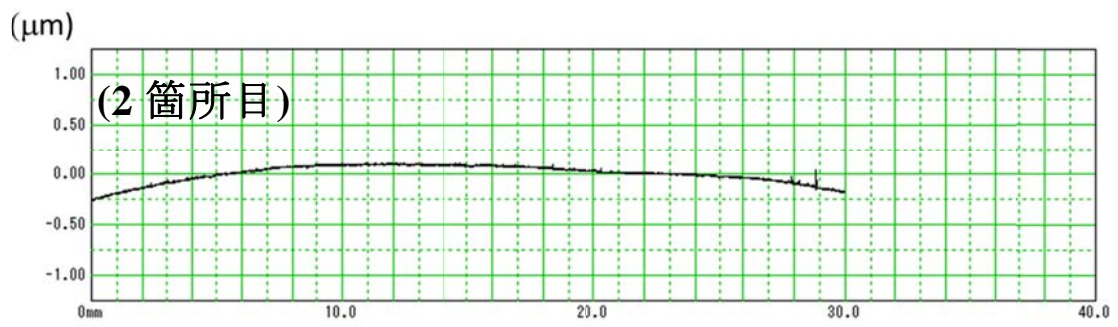
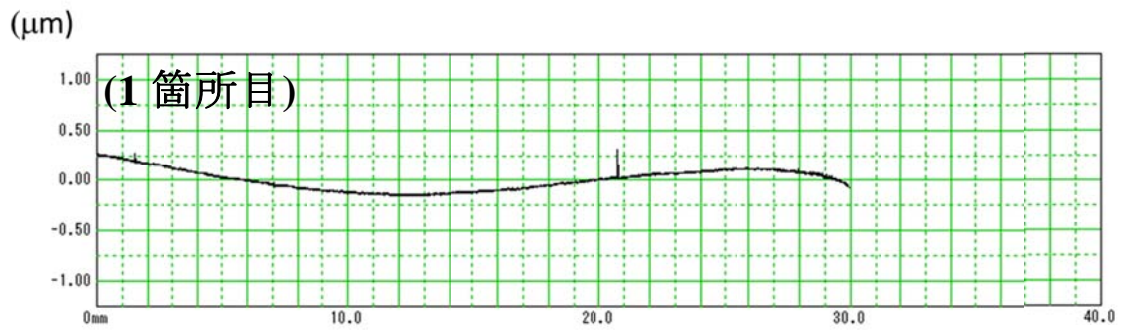


Fig. 4-11 ディスクのうねりを表した表面形状プロファイル

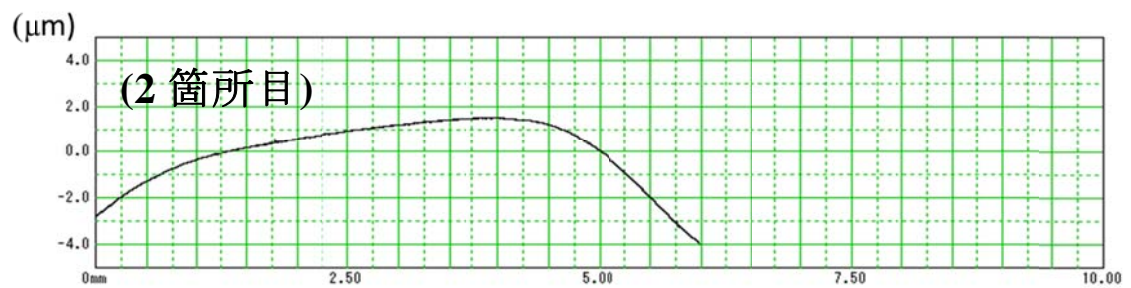
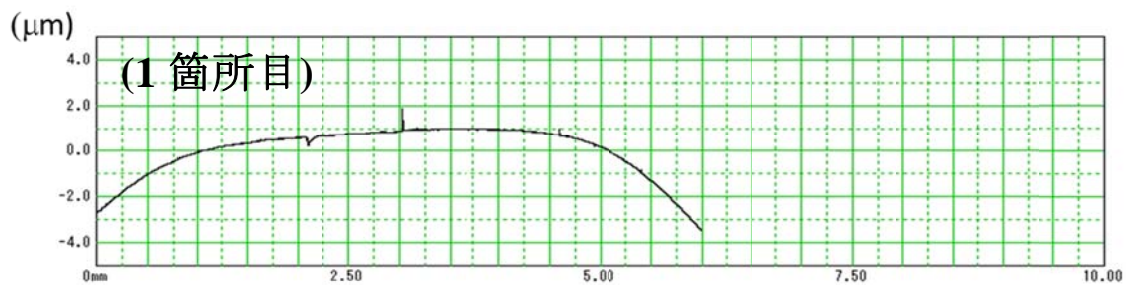


Fig. 4-12 ピンのうねりを表した表面形状プロファイル

4.3.3 XPS による結合状態分析

XPS を用いて、摩擦試験を行っていない未試験の DLC 膜および摩擦試験後摩擦部表面における炭素および酸素の結合状態を分析し、分子結合の分布を調査した。分析から得られる C1s ピーク形状から炭素の結合状態を知ることができる。a-C:H, ta-C(T)摩擦部試料表面の C1s ピークを Fig. 4-13 に示す。得られたピークより、試料表面には炭化水素 {-C-C-または-C-H : 約 285eV}, C-O 単結合 {-C-O-(H) : 約 286eV}, カルボニル基 (>C=O : 約 288eV) の各成分が混在していると推測される。

光電子取り出し角度を 10° (浅い検出深さ) から 90° (深い検出深さ) まで、角度を 10° 刻みで変化させて測定した C1s ピークについて、未試験 a-C:H 表面を Fig. 4-14 に、摩擦試験後 a-C:H しゅう動部表面を Fig. 4-15 に、未試験 ta-C(T)表面を Fig. 4-16 に、摩擦試験後 ta-C(T) しゅう動部表面を Fig. 4-17 に示す。角度を変えて測定した各ピークは、重なると違いが見づらいために取り出し角を 10° 増加するごとに、縦軸+方向に 0.1 ずつずらして表示した。

a-C:H では未試験、摩擦試験後の表面(Fig. 4-14, Fig. 4-15)ともに、光電子取り出し角度を変えても、含酸素化合物のピーク高さはほぼ同じであった。しかしながら、ta-C(T)については、未試験および摩擦試験後の表面(Fig. 4-16, Fig. 4-17)ともに、取り出し角度の増加に伴って、含酸素化合物 (C-O 単結合およびカルボニル基) のピーク高さが減少した。つまり最も大気に近い部分から深くなるにしたがって、含酸素化合物の存在割合が減少していることになる。

Fig. 4-14 から Fig. 4-17 までに示したピークについてピーク分離を行い、各含酸素化合物の対応する結合に帰属させ、これらに炭化水素のピークを含む 3 種類のピークに関して、ピーク面積累積値と面積比を求め定量的に評価を行った。ピーク面積累積値について、a-C:H を Fig. 4-18 に、ta-C(T)を Fig. 4-19 に示す。比較のため、未試験表面としゅう動部表面を並べて示した。取り出し角度が増加するにつれて累積値が増加するのは、試料表面からより深く X 線が入り込むようになるため、検出される光電子が増えるからである。

Fig. 4-18 の a-C:H について、未試験と試験後の累積値を比較すると、どの取り出し角度においても試験後の方が総量が小さく、また試験後の C-O の累積値が未試験に比べて取り出し角度が大きくなるにしたがって大きい。Fig. 4-19 の ta-C(T)についても未試験と試験後の累積値を比較すると、60~90° で総量が大きく異なる。前述したように本来、取り出し角度の増加に伴い累積値は増加するが、測定不備が原因で正常に測定できていないと考えられる。したがって 10~50° だけで比較を行うと、総量および各成分の累積値ともに

摩擦部の内外で大きな違いはみられなかった。

次に a-C:H と ta-C(T)について各結合のピーク面積比の比較を行った。a-C:H を Fig. 4-20 に、ta-C(T)を Fig. 4-21 に示す。比較のため、未試験表面としゅう動部表面を並べて示した。

Fig. 4-20 の a-C:H について、未試験では 10~90° まで取り出し角度を増加させても、C-H・C-C, C-O, C=O の構成比は大きく変化せず、含酸素結合(C-O, C=O)を合算した比率はどの取り出し角度においても 20~30%内に収まっていた。試験後の摩擦部表面についても、角度を変化させることによって各結合の構成比は大きく変化していないが、含酸素結合(C-O, C=O)を合算した比率はどの取り出し角度においても 40%前後と未試験の a-C:H に比べて大きく増加した。

Fig. 4-21 の ta-C(T)について、未試験では 10~50° まで取り出し角度を増加させると、10° で C-H・C-C が 58%, C-O が 34%, C=O が 8%であった構成比が、徐々に含酸素結合(C-O, C=O)の比率が減少していき、50° で C-H・C-C が 79%, C-O が 16%, C=O が 5%となった。試験後の摩擦部表面についても、10~50° においては、含酸素結合(C-O, C=O)の比率が減少した。試験後の含酸素結合(C-O, C=O)の比率は、10~50° のすべての測定角度において、未試験の ta-C(T) に比べて 2~15%程度増加した。試験後の ta-C(T)の取り出し角度 10° と 20° では、含酸素結合(C-O, C=O)の比率が 46%とほぼ同じであった。

a-C:H と ta-C(T)を比較すると、a-C:H は取り出し角度の減少に伴い、C-H・C-C, C-O, C=O の構成比は大きく変化しないのに対し、ta-C(T)は含酸素結合(C-O, C=O)を合算した比率が増加していくことが、a-C:H と ta-C(T)の間で大きく異なっている。また取り出し角度 10° の場合、a-C:H の含酸素結合(C-O, C=O)を合算した比率が、未試験で約 20%であったのに対し、試験後は約 40%と大きく増加している。一方 ta-C(T)では未試験が約 43%、試験後が約 45%と大きく変化していないことがわかった。

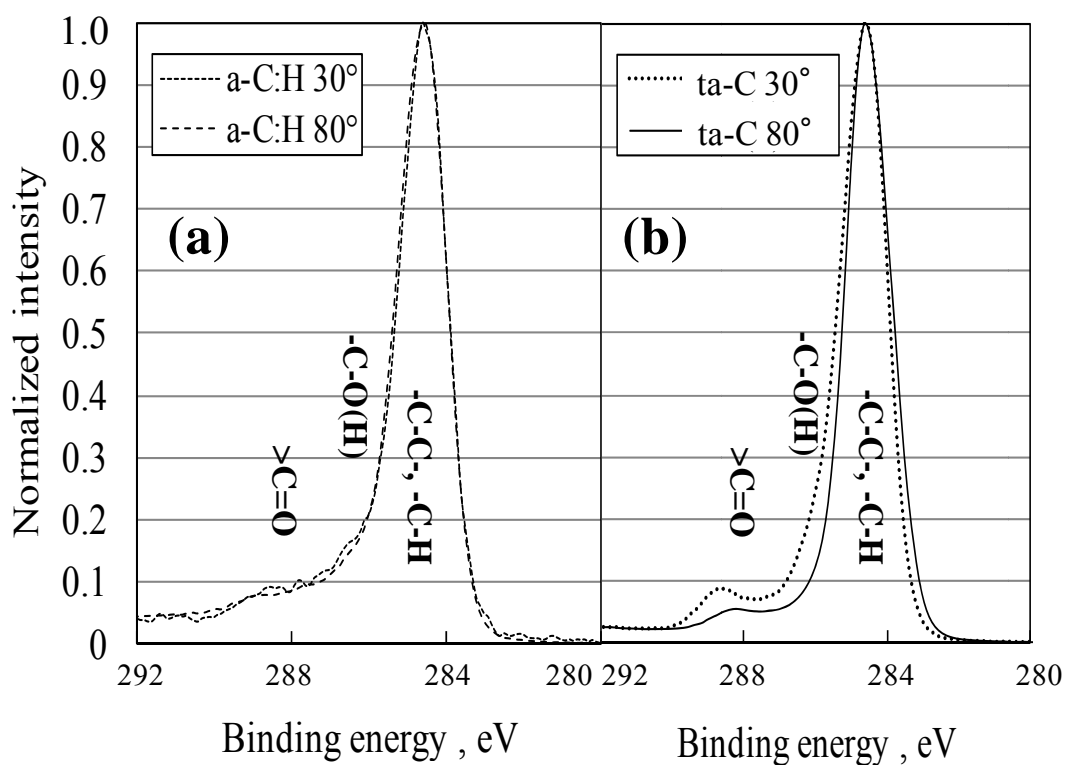


Fig. 4-13 摩擦部の XPS 分析による C1s ピーク (a)a-C:H (b)ta-C(T)

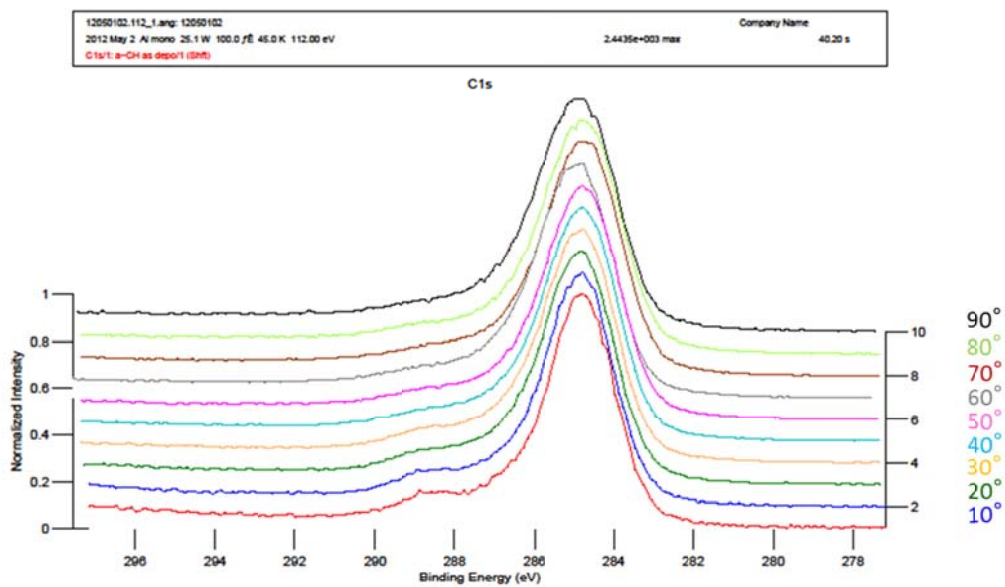


Fig. 4-14 未試験 a-C:H 表面の XPS 分析 C1s ピーク

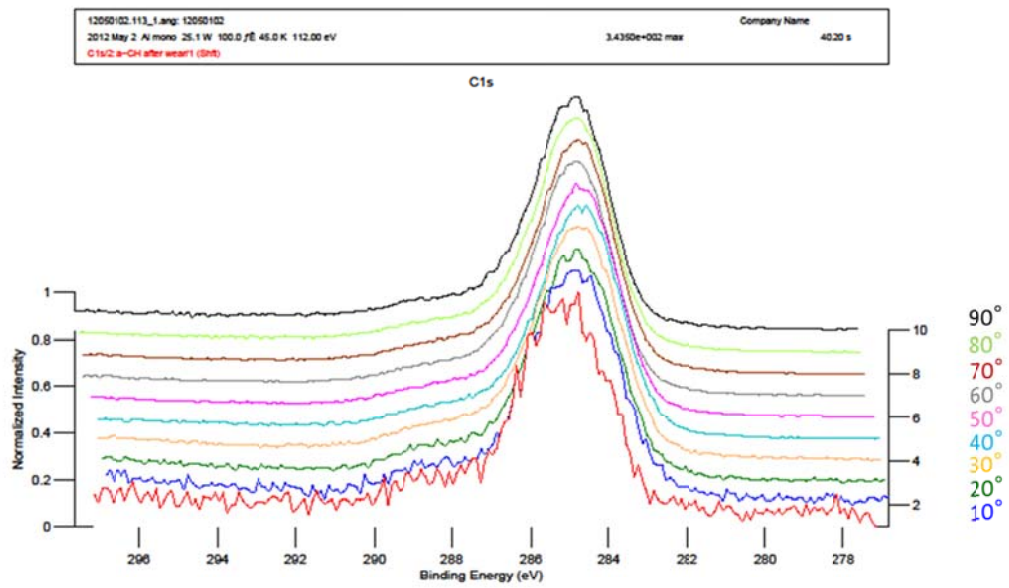


Fig. 4-15 摩擦試験後 a-C:H しゅう動部表面の XPS 分析 C1s ピーク

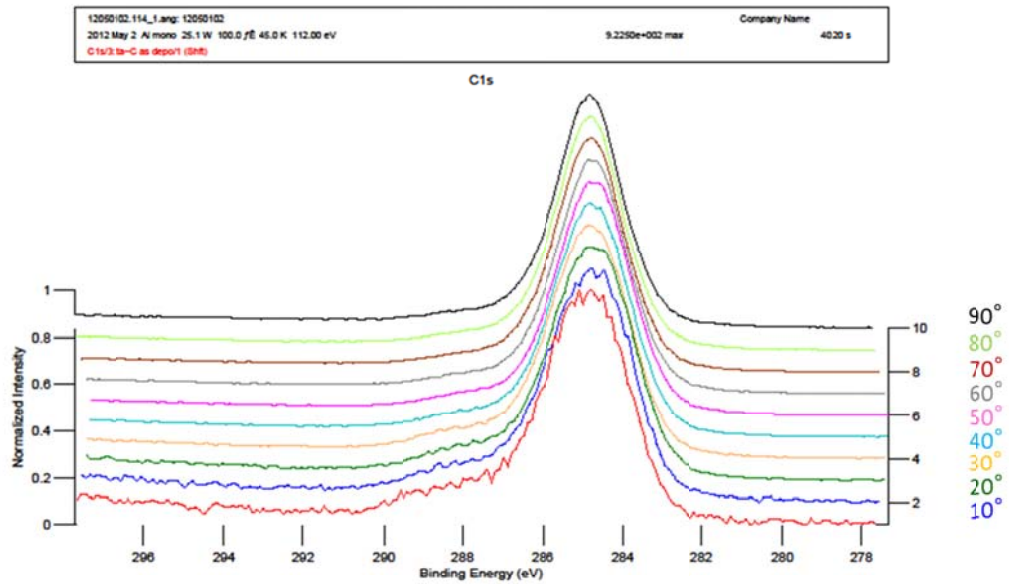


Fig. 4-16 未試験 ta-C(T)表面の XPS 分析 C1s ピーク

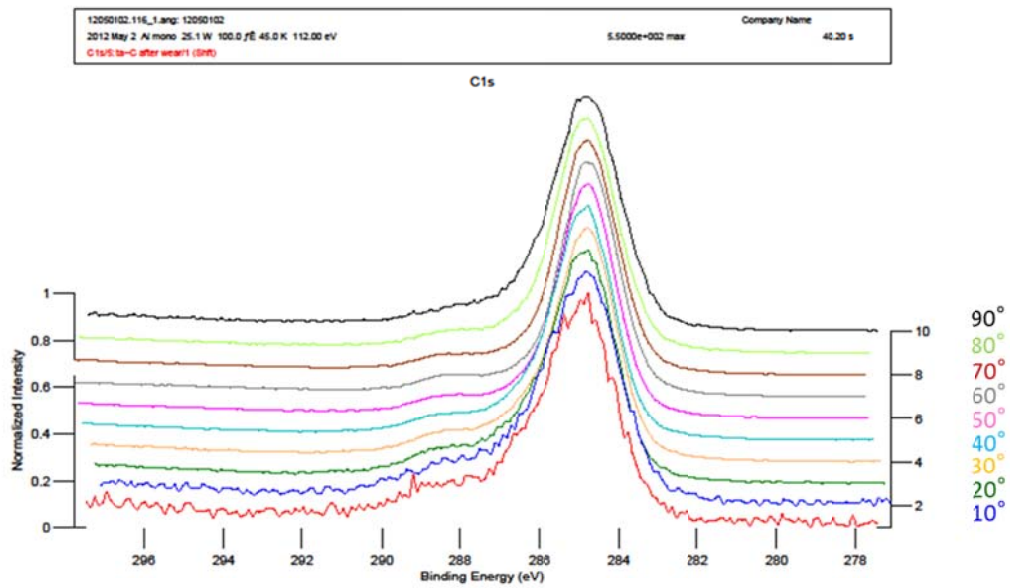


Fig. 4-17 摩擦試験後 ta-C(T)しゅう動部表面の XPS 分析 C1s ピーク

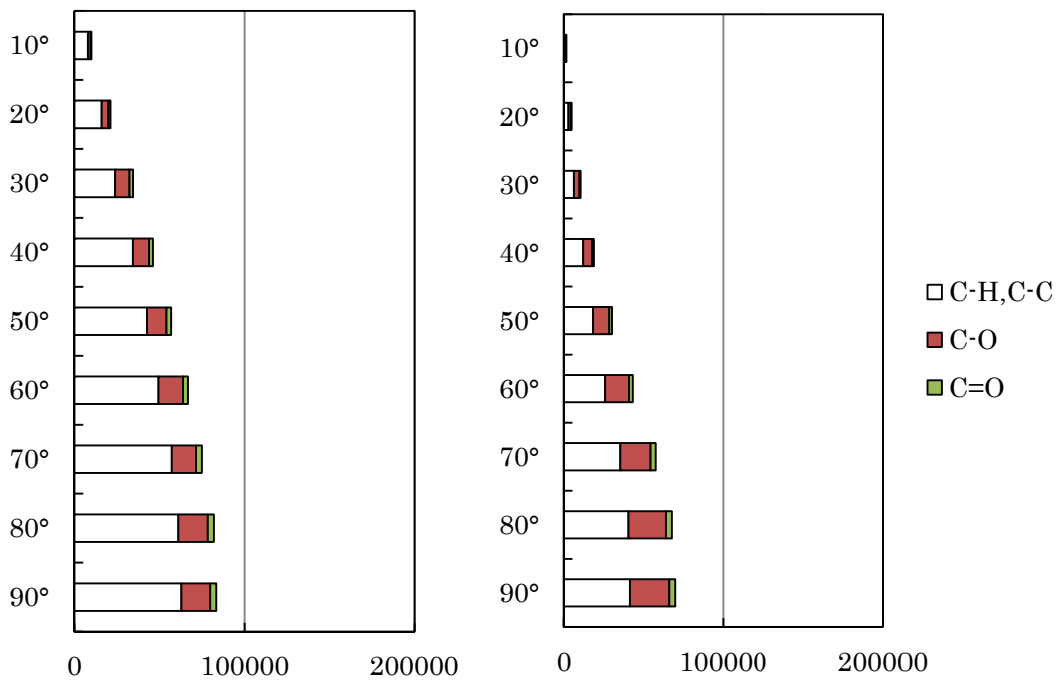


Fig. 4-18 未試験（左）および試験後しゅう動部（右） a-C:H 表面の XPS 分析 C1s ピーク分離後の各結合ピーク面積累積値

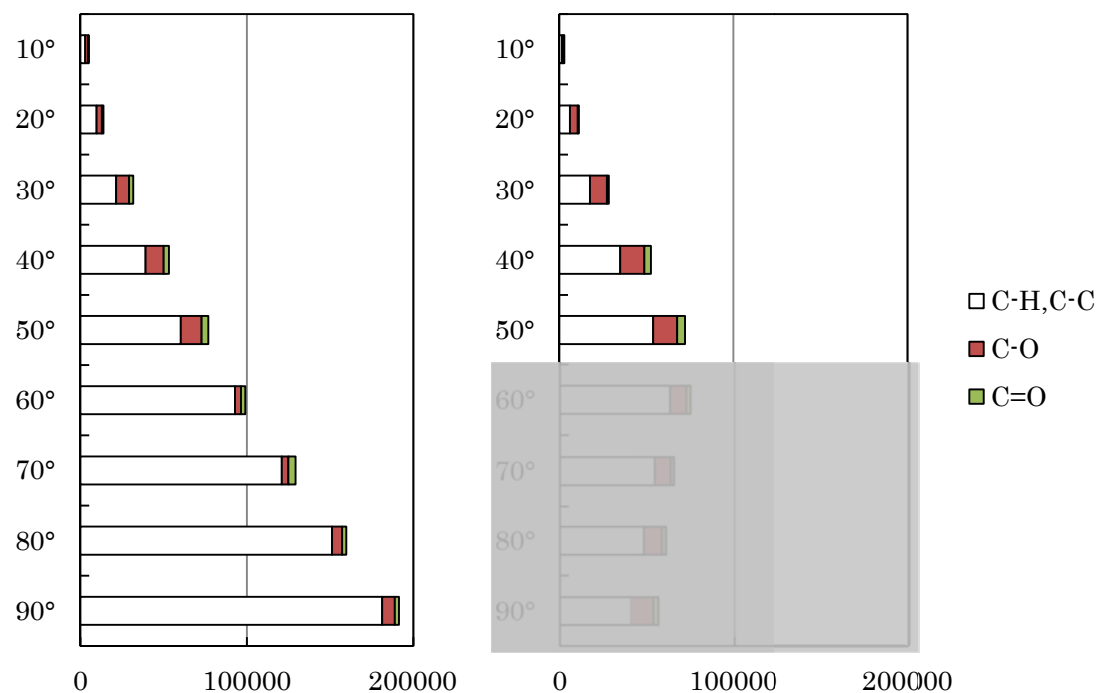


Fig. 4-19 未試験（左）および試験後しゅう動部（右）ta-C(T)表面の XPS 分析 C1s ピーク分離後の各結合ピーク面積累積値

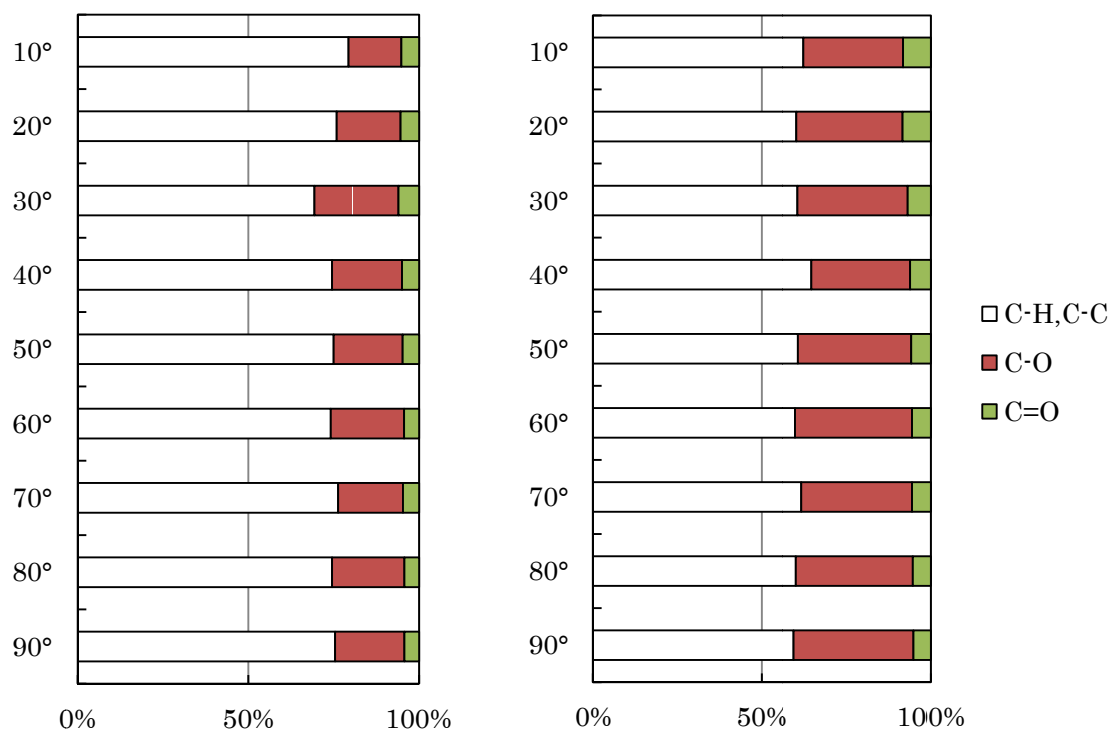


Fig. 4-20 未試験（左）および試験後しゅう動部（右）a-C:H表面の XPS 分析 C1s ピーク分離後の各結合ピーク面積比

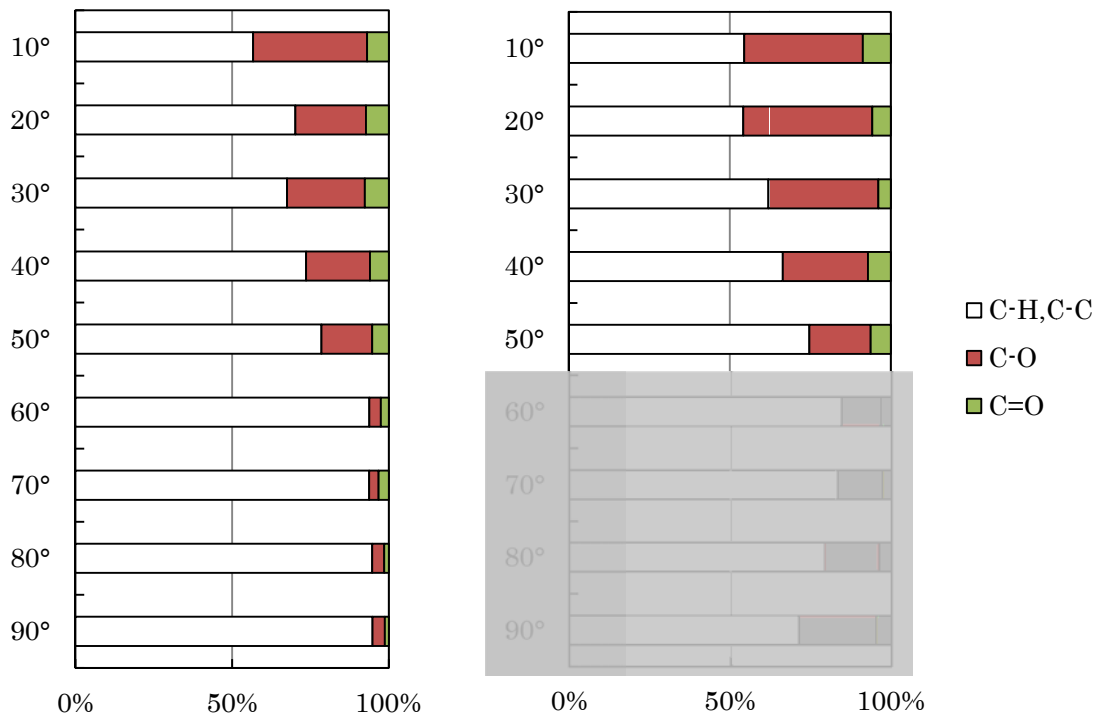


Fig. 4-21 未試験（左）および試験後しゅう動部（右）ta-C(T)表面の XPS 分析 C1s ピーク分離後の各結合ピーク面積比

4.4 表面分析結果に基づく DLC 摩擦特性とトライボ化学反応との関連性の考察

4.4.1 表面分析の分析深さについて

表面分析結果に基づいて a-C:H と ta-C(T)の摩擦特性が異なる原因と、摩擦面で生じるトライボ化学反応の違いを考察する。考察を行うためにまずは本論で用いた ToF-SIMS および XPS の分析深さについて検討する必要がある。ToF-SIMS の分析深さについては、測定する物質のマトリックスによって異なるが、DLC 膜に特化した ToF-SIMS 分析深さに言及している文献は見当たらない。一般的には分析深さは 1~2 nm とされているが、Si ウエハ上の有機薄膜を一次イオン源 Bi_3^{++} により分析した事例においては、 CH_4N^+ および $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+$ の脱出深さは約 4 nm と記述されている⁷⁾。以上より本論における ToF-SIMS 分析では分析物の最表面約 1 nm から最大でも約 4 nm 程度の深さまでの情報を得ていると考える。

次に XPS 分析については、分析深さを議論する際のエネルギー値は、光電子の運動エネルギー値である。本章の測定では、Al-K α (1486.6 eV) を用いて

いるため、C1s の運動エネルギー値は、 $1486.6-285=$ 約 1200 eV となる⁸⁾。マトリックスを炭素と仮定すれば、C1s の非弾性散乱自由行程 λ は、Penn のアルゴリズム⁹⁾を用いて計算した電子の非弾性平均自由行程から 3.1nm となる。ただしマトリックスおよび光電子により非弾性平均自由行程は変化するので、XPS 分析により検出した全信号強度の 90%の信号を取り出せると仮定すると、90%に当たる深さ（分析深さ）は電子の非弾性平均自由行程の 2.3 倍になることが既知であり、90%の信号を取り出せる平均的分析深さは 2.3λ で 7.1 nm 程度と考えられる⁸⁾。これが角度分解法の取り出し角度 90° の分析深さであり、試料の角度を変えた場合の分析深さ d は、 $d=7.1 \times \sin \theta$ となる。この式を用いて、取り出し角度 $10\sim 90^\circ$ の分析深さを計算すると、Table 4-4 のようになる。

以上より、ToF-SIMS 分析による分析深さと XPS 分析の光電子取り出し角度が 30° の分析深さは、同程度の脱出深さと考えることができる。

4.4.2 摩擦試験前の DLC 表面の状態

次に、摩擦試験前の DLC 膜試料表面の状態を、未試験の a-C:H(Fig. 4-20 左図)、および ta-C(T) (Fig. 4-21 左図)の C1s ピークの結合ピーク面積比から考察する。a-C:H では含酸素結合(C-O, C=O)を合算した比率が、どの取り出し角度においても 20~30%内で推移しており、分析深さの増加に伴って大きく変化

Table 4-4 光電子取り出し角度と分析深さの関係

光電子取り出し角度, °	分析深さ, nm
10	1.2
20	2.4
30	3.5
40	4.6
50	5.5
60	6.2
70	6.7
80	7.0
90	7.1

しないのに対し、ta-C(T)では分析深さが浅い表面近傍の取り出し角 10° で42%であった含酸素結合比率が、 60° までに6%にまで減少し $60\sim 90^\circ$ までは同程度の比率であった。このことから摩擦試験前のDLC膜の最表面(取り出し角度 10° , 1 nm程度の分析深さまでを想定)の含酸素結合の量、および最表面から7 nm程度まで深くなるにしたがう含酸素結合比率の変化が、a-C:Hとta-C(T)では異なることがわかった。

摩擦試験前にC-O結合やC=O結合がDLC膜に存在する要因として、大気中に含む水分との反応、DLC膜表面の酸化、前処理洗浄に用いた2-プロパノールの残存またはDLC膜との反応が考えられ、DLC膜中にC-O結合やC=O結合が存在すると考えられる¹⁰⁾。

またa-C:Hはta-C(T)に比べて低密度(ta-C(T)の2/3程度)のため、Fig. 4-22の上段に示した模式図のように、a-C:Hはta-C(T)に比べて疎な部分が多く存在し、DLC膜中のC-C結合の緩みが起きており、上記した水や酸素は膜中へ浸透しやすいと考えられる。したがって分析深さの増加に伴って含酸素結合の比率が大きく変化しない。一方でta-C(T)は構造が密なため膜内部へ水や酸素が浸透しにくく、膜内部よりも最表面においてC-O結合やC=O結合が存在する可能性が高いと考えられるため、分析深さの増加に伴って含酸素結合の比率が減少していく。

そしてDLC膜の特徴として、a-C:Hは炭素の結合手が水素で終端されているのに対し、ta-C(T)は水素終端されている部位が少ないため、ダングリングボンド(不対電子)を多く含む。不対電子上の電子は不安定なため化学的に活性である。そのためa-C:Hに比べて反応性が高く、水や酸素および2-プロパノールの存在と膜密度が大きいことから、含酸素結合の生成が特に最表面で顕著に起こると考えられる。

以上のことから、摩擦試験前のDLC膜試料表面の状態は、Fig. 4-22下段のようになっていると推測する。a-C:Hは分析深さ7 nm程度までC-H・C-C, C-O, C=Oの構成比が大きく変化しなかったことから、7 nm以上の厚みをもったC-O, C=Oを含有する表面層が形成されており、一方ta-C(T)はC-O, C=Oの量が膜内部へ行くにしたがって減少する、最大で5 nm程度の傾斜層を形成していることが考えられる。

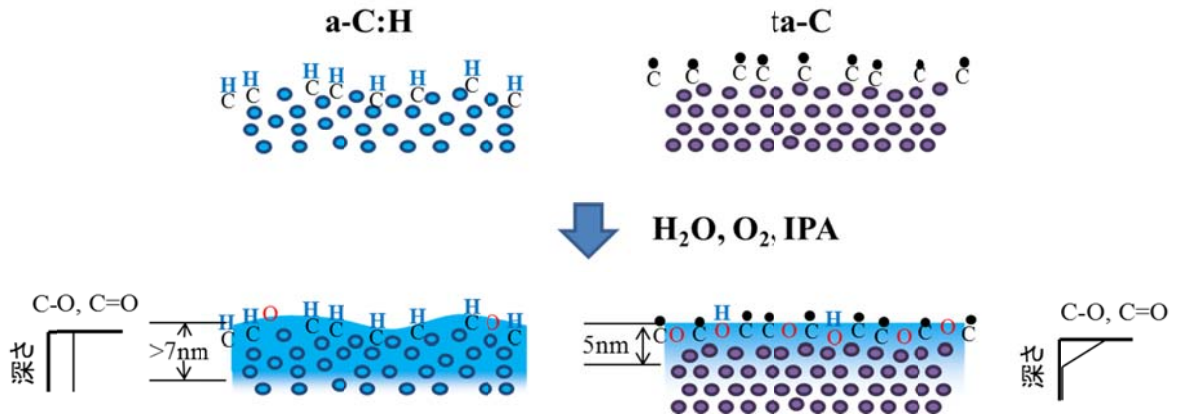


Fig. 4-22 摩擦試験前の DLC 膜試料表面の状態

4.4.3 摩擦試験後の DLC 表面状態と摩擦特性との関係

次に、摩擦試験前から試験後の DLC 膜表面の状態変化について、a-C:H と ta-C(T)を分けて考える。

摩擦試験後の a-C:H では、ToF-SIMS 分析における検出カウント数を ta-C(T)と比較すると、 D^+ は多く、オレイン酸イオンは少なかった。そして XPS 分析においては、試験後の膜中の含酸素結合(C-O, C=O)を合算した比率が、未試験の a-C:H に比べて大きく増加したものの、各結合の構成比は、試験後も深さ方向には大きく変化していない。

Fig. 4-23 に摩擦試験前から摩擦試験後の a-C:H の試料表面の状態の変化の模式図を示した。C-H 結合として水素終端されている部分が多い a-C:H は、オレイン酸との反応性に乏しく、a-C:H 表面上にトライボ反応膜を形成することは難しいと考えられる。したがってオレイン酸イオンとして最表面から検出される量は ta-C(T)よりも少ない。しかしながら D^+ が ta-C(T)よりも多く検出されることは重水素と a-C:H 中の炭素との結合が起こることを示唆している。この正確な理由は考察できないが、a-C:H は ta-C(T)に比べて水素を多く含有しており、水素と重水素の交換反応が顕著であればこの結果は説明できると考える。

XPS 分析で含酸素結合(C-O, C=O)の比率がどの取り出し角度においても大幅に増加することは、新たに 7 nm 以上のトライボ化学反応膜が a-C:H 表面に生成したとも考えられる。しかしながらオレイン酸に由来するトライボ化学反応膜は、単分子層の膜と仮定して C-C 結合距離 1.54 \AA ¹¹⁾から計算して約 2

nm と推定されるため、7nm 以上の非常に厚い反応膜ができるとは考えにくい。この考えと、前処理を含めた摩擦試験の系から、含酸素結合(C-O, C=O)の比率が深さ方向に一様に増加する理由として、①オレイン酸が浸透する、②水、酸素、2-プロパノールがさらに膜中へ浸透し、トライボ化学反応により膜中に C-O や C=O が生成する、③その双方が起こる、が考えられる。

Fig.4-23 の②については、分子鎖長が小さいため、オレイン酸よりも深く浸透することができる。またプラズマ CVD 法で成膜した a-C:H 表面を酸素プラズマで親水化した膜は、水中に浸水させるだけで約 15nm の水の層が膜中に生成することが既知であり¹²⁾、本論において Fig. 4-22 に示したように、試験前にはすでに水・酸素・2-プロパノールが浸透し C-O 結合または C=O 結合を新

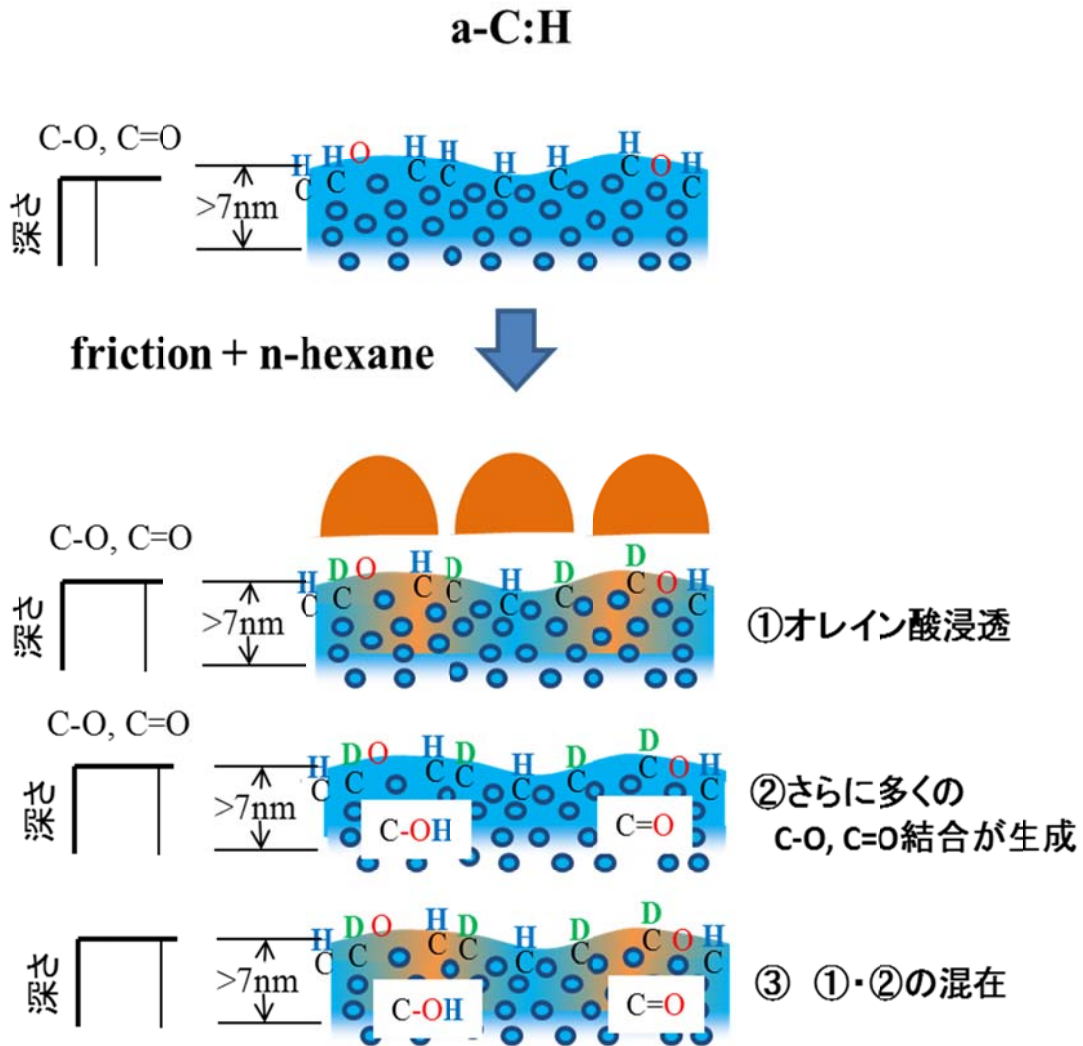


Fig. 4-23 摩擦試験前から摩擦試験後の a-C:H の試料表面の状態の変化

たに生成していることも考えられる。しかしながら、 $a\text{-C:H}$ の炭素結合手は基本的に水素終端されているため反応に対する活性は低いと考えられ、摩擦されている $a\text{-C:H}$ の最表面は反応する可能性はあるが、内部については C-O 結合または C=O 結合を新たに生成する顕著な反応が、それも深さ方向に均一に起こることは考えにくい。

②および③である可能性が少ないため、①の可能性について検討する場合、さらに以下の3つの仮説を考えることとした。

仮説1 ピンホール等成膜時のマクロな構造欠陥への浸透

仮説2 $a\text{-C:H}$ 構造の炭素-炭素結合格子欠陥への浸透

仮説3 ダイヤモンド構造とグラファイト構造の境界への浸透

仮説1については、Fig. 4-24 に示すように、 $a\text{-C:H}$ 表面に存在するピンホール等の欠陥を通じてオレイン酸が膜中へ浸透するという仮説である。しかしながら Fig. 4-25 に示すような、黒色の欠陥は、大きいサイズで μm オーダーとなり、 nm オーダーの浸透を議論できない。さらに Fig. 4-25 からは、 $a\text{-C:H}$ に比べて ta-C(T) は、成膜時のドロップレットの影響と考えられる欠陥の数が多い。仮説1に基づく浸透であれば、XPS 分析における ta-C(T) の含酸素結合の比率が、摩擦後に大幅な増加があるはずであるが、 $a\text{-C:H}$ ほどの増加は認められない。

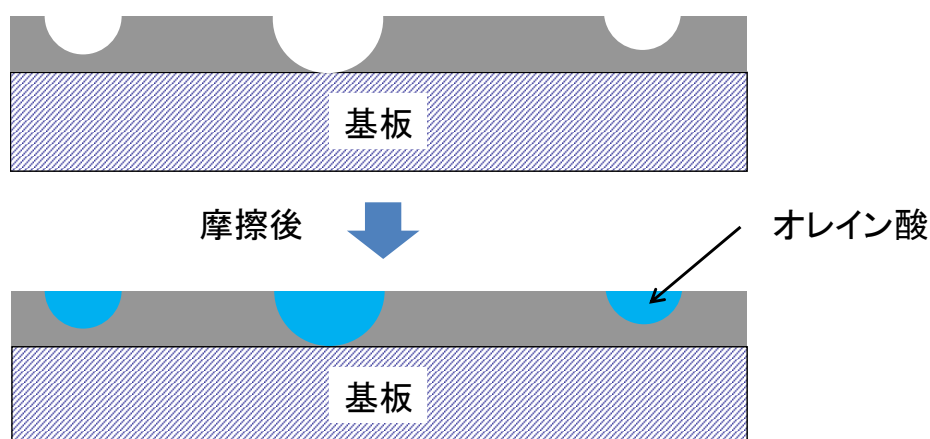


Fig. 4-24 DLC 表面に生じる欠陥と摩擦後のオレイン酸浸透の模式図

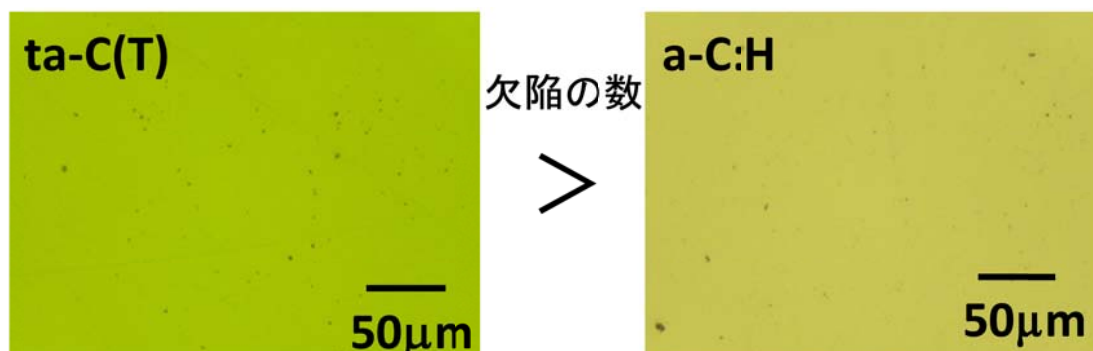
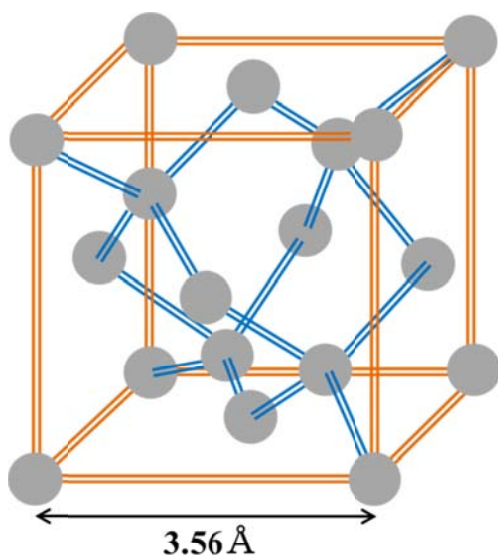


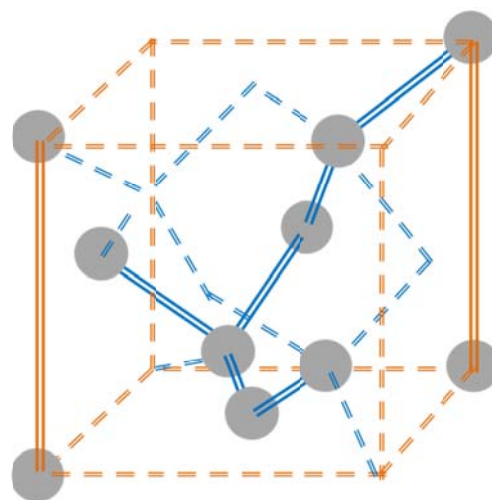
Fig. 4-25 ta-C(T)および a-C:H の黒色欠陥の比較

仮説 2 については、a-C:H の密度と表層の炭素骨格が重要である。Fig. 4-26 にダイヤモンドと a-C:H の炭素骨格イメージ図を示す。ダイヤモンドの構造は Fig. 4-26(a)に示すような 2 組の同じ原子からできた面心立方格子を対角線長さの 1/4 だけずらしたものであり、その密度は 3.4g/cm^3 、格子定数は 3.56\AA であることが既知である。これに対して本章で使用した a-C:H の密度は、Table 4-2 に示した 2.0g/cm^3 であり、ダイヤモンドの約 5/8 である。炭素に比べて水素を無視できるほど小さいと仮定すると、ダイヤモンドと同じ体積の格子内の炭素骨格は Fig. 4-26(b)に示すように、非常に空隙の多い格子であると推測される。ダイヤモンドは、炭素原子同士が正四面体結合を形成し規則正しく密に配列されているため、隣り合う炭素原子の空隙の距離は、最大でも格子の頂点に配列されている炭素原子同士となる。この距離は「格子定数－炭素原子直径」であるため、約 2\AA である。ここで Fig. 4-27 に水分子および COOH 基の径を示す。炭素系材料に対して分子の浸透を考える際に、水分子や COOH 基が Fig. 4-27 の下方向へ浸透すると考えると、下方向から水分子や COOH 基を見た場合の径が重要である。構成される原子のファンデルワールス半径および共有結合半径から水分子や COOH 基のおよその径を計算すると、水分子は $2.8\text{-}3.8\text{\AA}$ 、COOH 基は $4.8\text{-}6.2\text{\AA}$ であった。なお水分子は分子同士が水素結合を形成するため、見かけ上の分子の径は $2.8\text{-}3.8\text{\AA}$ よりも大きいことが想定される。

以上のことから、水やオレイン酸がダイヤモンドや DLC 膜に浸透することを考えた場合、仮にダイヤモンド上においては、炭素原子間にできる空隙の距離が最大でも約 2\AA であるために、水分子やオレイン酸がダイヤモンド中に浸透することは考えにくく、また密度が 3.1g/cm^3 である ta-C(T)についてもダイヤモンドに匹敵する sp^3 混成軌道を有する構造のため、ダイヤモンドと同様



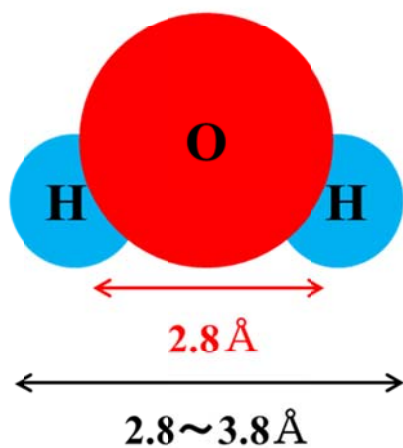
(a) ダイヤモンドの炭素骨格
(密度 3.4 g/cm^3)



(b) a-C:Hの炭素骨格イメージ図
(密度 2.0 g/cm^3)

Fig. 4-26 炭素骨格および密度の比較 (a)ダイヤモンド, (b)a-C:H

H₂O分子



COOH基

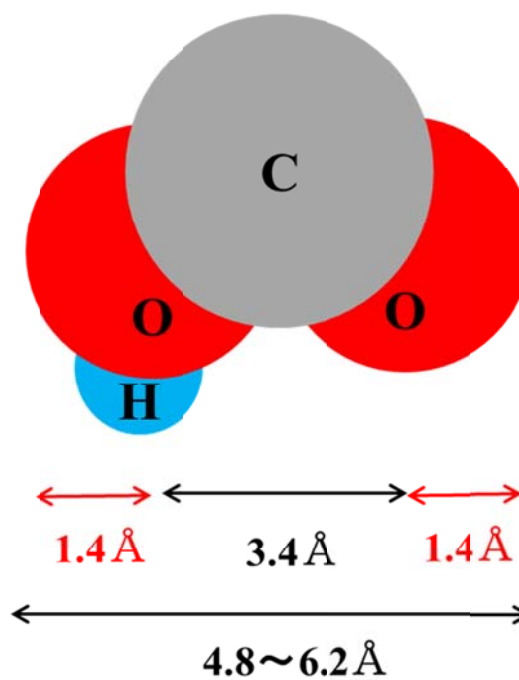


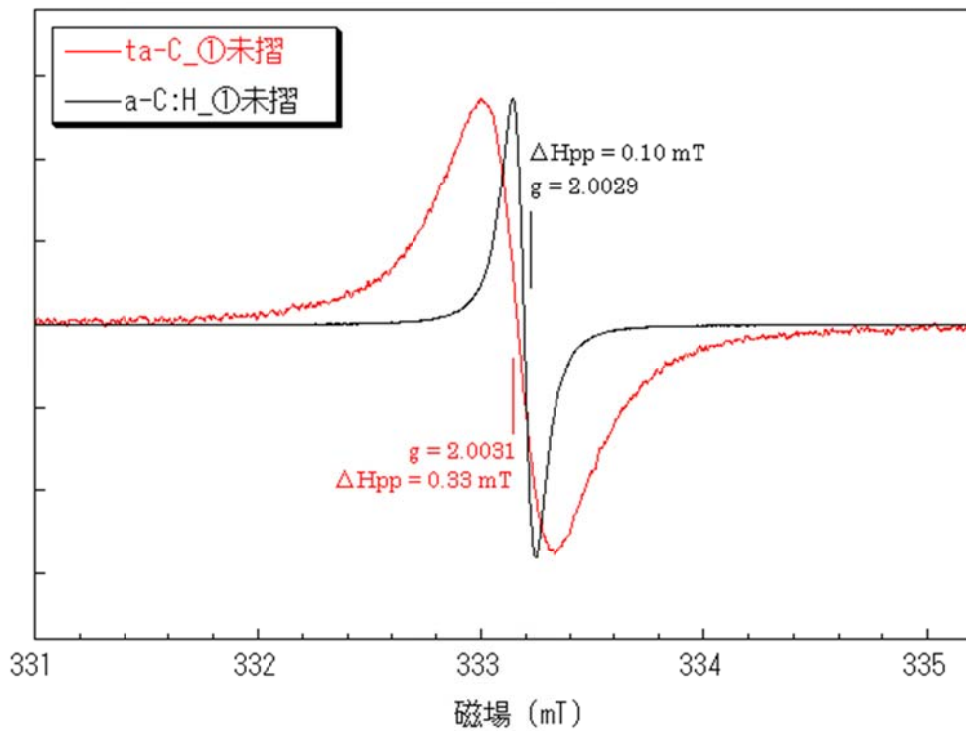
Fig. 4-27 水分子と COOH 基の径比較

に空隙の距離が水分子やオレイン酸の径に比べて小さく、ta-C(T)にこれらの成分が浸透することは考えにくい。

一方 a-C:H については、非常に空隙の多い格子であると推測されることから、仮に Fig. 4-26(b)に示す構造であった場合に、縦方向、横方向、および深さ方向にも 5.0 Å以上の空隙を有する箇所が存在する。さらに a-C:H はダイヤモンドや ta-C(T)に比べて密度が小さく、Fig. 4-26(b)に示すように炭素原子の間に空隙が多いことから構造が不安定であると推測されるため、この状態で摩擦によるせん断力が加わると、C-C 結合が緩んでさらに空隙が大きくなるといった表面緩和現象が起こると推測される。これにより潤滑剤のオレイン酸と接している a-C:H 上層部の空隙の大きさは 5.0 Åよりも大きくなることが想定される。しかしながら、オレイン酸分子鎖長が約 2nm であり、しかもシス型の折れ曲がった構造であることを考えると、約 7nm の深さまで均一に浸透することはこの仮説だけでは考えにくい。

仮説 3 はダイヤモンド構造とグラファイト構造の境界への浸透について考える。ダイヤモンド構造は炭素同士の sp^3 混成軌道による σ 結合のみで構成され、グラファイト構造は炭素同士は sp^2 混成軌道による π 結合のみで構成される。DLC 膜はその双方が混在し、a-C:H に比べて ta-C(T)の方がダイヤモンドの結合状態に近く、 σ 結合を多く有する。Fig. 4-28 は a-C:H, ta-C(T)を ESR 分析した結果である。a-C:H の不対電子対の絶対量を表すスピン濃度は $1.50E+20$ (個/cm³)であり、ta-C(T)の約 0.6 倍であった。またダイヤモンド状炭素薄膜のグラファイト化が進むと ESR スペクトルの線幅が狭くなるため¹³⁾、線幅については小さいほど sp^2 混成軌道の割合が多いことになるが、その値は a-C:H が ta-C(T)の約 0.3 倍であった。したがって a-C:H は ta-C(T)の 6 割程度の sp^3 混成軌道を有し、ta-C(T)よりも多く sp^2 混成軌道を有することが想定される。Robertson らの DLC 膜の分類によれば¹⁴⁾、a-C:H 膜の sp^3 混成軌道および sp^2 混成軌道の比 (sp^3/sp^2 比)は 1/3~2/3 であるのに対し、ta-C 膜は 2/3~20 と考えられる。また Table 4-2 に示した ta-C(T)の密度は 3.1g/cm³であり、ダイヤモンドの密度が 3.4 g/cm³であることから、非常に高い sp^3/sp^2 比をもつと考えられる。

したがって a-C:H は、 sp^3 混成軌道と sp^2 混成軌道が混在する複雑な結合状態であり、 sp^3 混成軌道および sp^2 混成軌道の境界が多数存在すると考えられる。Fig. 4-29 sp^3 混成軌道および sp^2 混成軌道とその境界の模式図を示す。境界を示す黄色部に存在する炭素は、 sp^3 混成軌道でも sp^2 混成軌道でもない不安定な構造であると考えられる。このような部分にはオレイン酸分子鎖長



試料 (Si基板)	スピン濃度 (個/cm ³)	線幅 (mT)
a-C:H	1.50E+20	0.10
ta-C(T)	2.38E+20	0.33

Fig. 4-28 ESR 分析結果

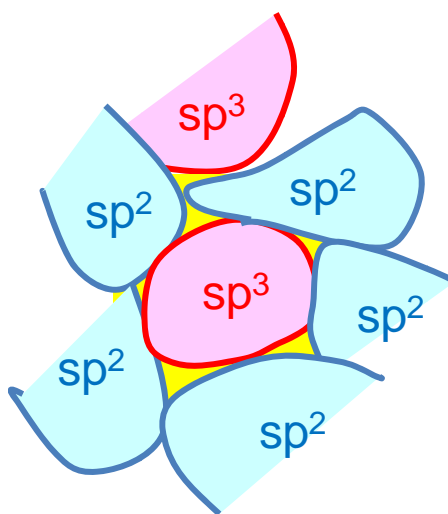


Fig. 4-29 sp^3 混成軌道および sp^2 混成軌道とその境界の模式図

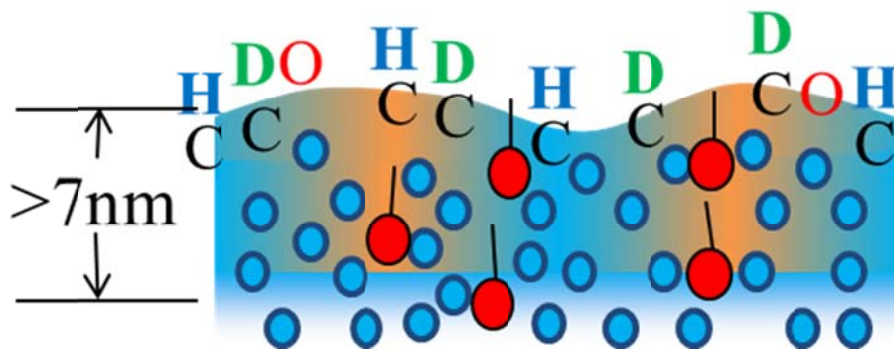


Fig. 4-30 オレイン酸分子の a-C:H 膜内への浸透モデル

である 2 nm, もしくは分析深さの 7 nm 以上の空隙を有することが考えられる. さらに a-C:H では摩擦によって表面構造が緩和することも想定され, これに伴って Fig. 4-30 に示すように, a-C:H の約 7 nm の深さ以上のオレイン酸の浸透が容易に起こることが想定される.

以上より, a-C:H をオレイン酸で摩擦させると, Fig. 4-23 の①に示したオレイン酸が浸透する仮説の中でも, さらなる 3 つの浸透の仮説から, ダイヤモンド構造とグラファイト構造境界への浸透が有力に働き, 摩擦面にトライボ化学反応膜が存在しにくくなる. このことが材料同士の直接接触を緩和する機能を減らすため, 摩擦係数が ta-C(T) に比べて高かったと考えられる.

一方, 摩擦試験後の ta-C(T) は, ToF-SIMS 分析における検出カウント数を a-C:H と比較すると, D^+ は少なく, オレイン酸イオンは多かった. そして XPS 分析においては, 試験後の膜中の含酸素結合(C-O, C=O)を合算した比率が, 未試験の ta-C(T) に比べて 2~15% 程度増加し, 分析深さが深くなるにしたがって, 含酸素結合(C-O, C=O)を合算した比率が低下した. さらに試験後の取り出し角度 10° と 20° は各結合の面積比はほぼ同じであり, 未試験の場合と異なった傾向であった.

Fig. 4-31 に摩擦試験前から摩擦試験後の ta-C(T) の試料表面の状態の変化の模式図を示した. 不対電子を多く含有する ta-C(T) は, 不対電子を減らす (なくす) ために再構成 (リコンストラクション) などの構造の変化が起こりやすいため, オレイン酸の中でも電氣的に不安定なカルボキシル基と反応しやすく, ta-C(T) 表面上にオレイン酸に由来する吸着膜であるトライボ反応膜を形成すると考えられる. したがってオレイン酸イオンとして最表面から検出される量は a-C:H よりも多くなる. しかしながら D^+ が a-C:H よりも少なく検

出されることは重水素と ta-C(T)の結合が起こりにくいことを示唆している。重水素化したオレイン酸は、摩擦中に重水素が脱離し、オレイン酸イオンとして ta-C(T)に吸着すると考えられる。その際に脱離した重水素は、ta-C(T)表面に存在する不対電子と反応するか、水分と反応し DH_2O^+ の形で存在するかどちらとも考えられる。仮に DH_2O^+ の形で存在しているものは、分析前処理で消失するため、ToF-SIMS で検出される D^+ は不対電子と反応した ta-C(T)上に吸着した重水素と考えられる。しかしながらオレイン酸イオンが ta-C(T)表面へ吸着すれば重水素の吸着点は減少する。また a-C:H では水素と重水素の

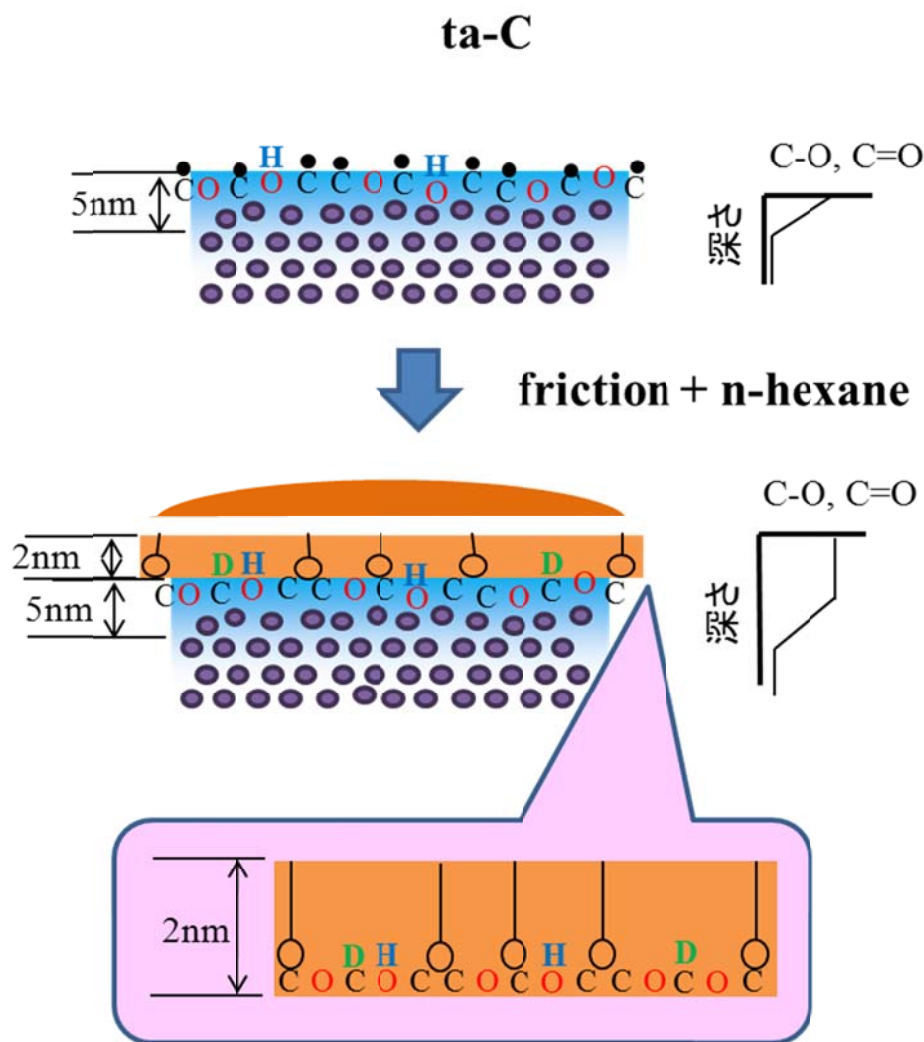


Fig. 4-31 摩擦試験前から摩擦試験後の ta-C(T)の試料表面の状態の変化

交換反応が顕著に起こるとすれば、ta-C(T)表面からの重水素の検出量は少ないと考えられる。

ta-C(T)の XPS 分析で取り出し角度 $10\sim 50^\circ$ までについて考えると、Fig. 4-19 の試験前後のピーク面積累積値を比較した場合に、累積値総量に大きな違いはないが、一方 Fig. 4-21 の試験前後の各結合のピーク面積比を比較した場合に、試験後の膜中の含酸素結合(C-O, C=O)を合算した比率が、未試験の ta-C(T)に比べて増加していることは、膜中で a-C:H と同様に、オレイン酸浸透と水・酸素・2-プロパノールの浸透による C-O・C=O 結合の生成が考えられる。しかしながら、a-C:H に比べて高密度であることから、膜の深さ方向に浸透は顕著に起こらない。トライボ化学反応膜が ta-C(T)上に生成したとすれば、これが、水や酸素、2-プロパノールおよびオレイン酸の浸透を抑制するバリア膜のように働いたと考えられる。試験前に分析深さが深くなるに伴って、含酸素結合(C-O, C=O)を合算した比率が減少したのに対し、試験後は 10° と 20° はほぼ同じ結合組成比であり $20^\circ \sim 50^\circ$ にかけて含酸素結合の比率が減少している。 10° と 20° はほぼ同じ結合組成比であることは、表面吸着物の存在を示唆しており、ta-C(T)上に表面吸着物に基づく新たなトライボ化学反応膜が生成したと考えると、試験前に深さ方向に含酸素結合(C-O, C=O)を合算した比率が減少する傾斜層が、新たなトライボ化学反応膜の下層に入ったと考えることができる。取り出し角度 20° は Table 4-4 に示す分析深さで表すと、約 2.4nm となり、ToF-SIMS の分析深さとおよそ合致する。

以上から、摩擦面にトライボ化学反応膜が形成すると考えられる ta-C(T)は、材料同士の直接接触を緩和する反応膜の存在により、摩擦係数が a-C:H に比べて低かったと考えられる。第 3 章において、ta-C(T)上のオレイン酸が摩擦試験後に濡れたままであることを示した (Fig. 3-11) が、このことは ta-C(T)の摩擦面の不対電子の存在が化学的な活性化を引き起こし、表面張力が低下したためと考えられる。

4.4.4 ta-C(T)に対するオレイン酸吸着のモデル

ここでオレイン酸を用いた摩擦試験において、ta-C(T)にトライボ化学反応膜が生成する機構を考察する。Fig. 4-32 に従来考えられている OH 基の ta-C 膜に対する吸着のモデルを示す¹⁵⁾。これは第 1 章 1.5 節において潤滑下 DLC 膜の低摩擦化の研究事例として取り上げた。合成油のポリアルファオレフィン(PAO)にエステルであるグリセリンモノオレート(GMO)を 1wt% 添加した潤滑油中において 80°C で鋼対 ta-C 膜の摩擦試験を行っている。ta-C 膜は結合に

関与しない電子(不対電子)で占められた未結合手(ダングリングボンド)が多数存在するため、それが PAO 中の GMO の OH 基と結合し、GMO が ta-C 表面に吸着しトライボ化学反応膜を形成し、鋼との直接接触を緩和することによって摩擦を低減する機構が提案された。鉄表面においても脂肪酸が化学吸着する事例は既知である。高級脂肪酸であるステアリン酸は境界潤滑条件において、鉄表面(酸化層)上にカルボキシル基が作用し金属せっけんをつくり、反応性の高い金属表面ほど摩擦係数が低いことが報告されている¹⁶⁾。

本論で考える COOH 基の ta-C(T)に対する吸着のモデルを Fig. 4-33 に示す。ta-C(T)上には反応性の高い不対電子が a-C:H に比べて多く存在するため、オレイン酸のような高級脂肪酸が存在する系では、金属せっけんが生成する機構と同様にカルボキシル基部位が ta-C(T)と反応し吸着すると考えられる。吸着していると考えられる部位の結合様式を明らかにすることは現存する分析



Fig. 4-32 従来考えられているOH基のta-C膜に対する吸着のモデル¹⁵⁾

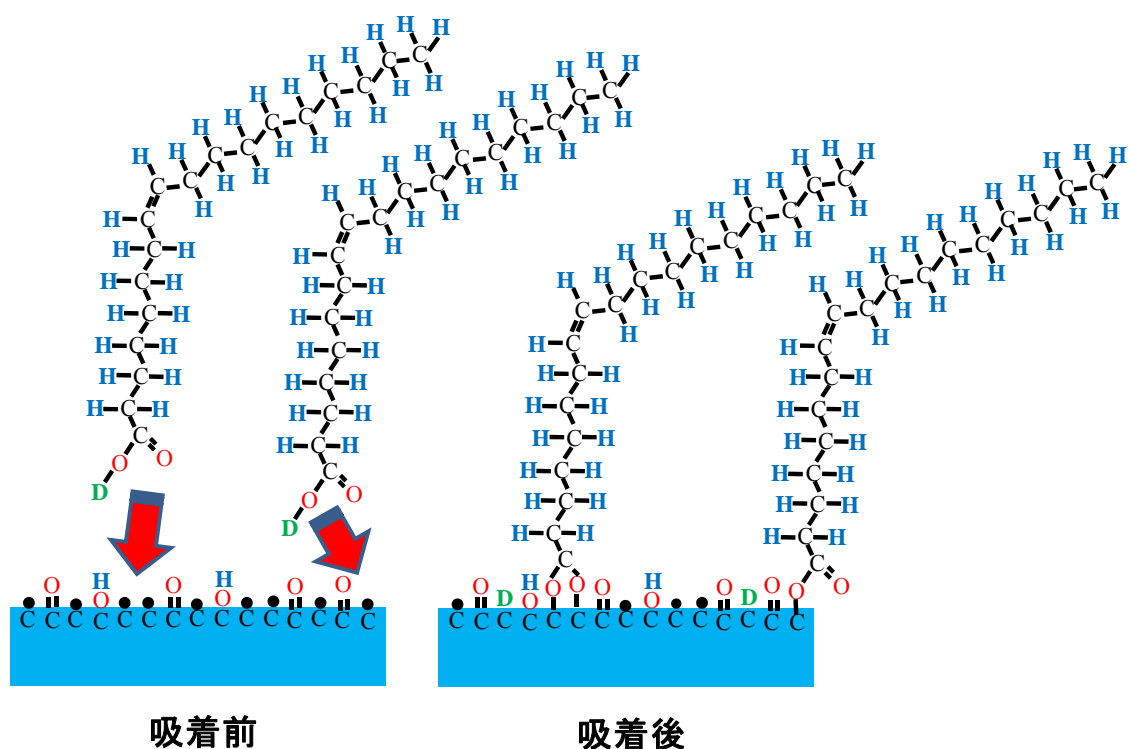


Fig. 4-33 本論で考えるCOOH基のta-C(T)に対する吸着のモデル

法では困難であるが、カルボキシル基の C-O-D 部の D が排除されて ta-C(T) に吸着する形、もしくは COOD の D が排除されて -O-C-O- のとなり、双方の O が ta-C(T) に吸着する形が考えられる。一方で炭素の結合手のほとんどが水素で終端されている a-C:H は反応性に乏しく、トライボ化学反応膜をつくるのが難しいと考えられる。トライボ化学反応膜は 2nm 程度と非常に薄く、本論で用いた分析法でもトライボ化学反応膜の中がその構造や組成を特定することは非常に難しい。しかしながら、2nm よりも深い分析深さの分析法を組み合わせ、試験前後の DLC 膜表面の状態と膜内部の状態を考察することによって、a-C:H と ta-C(T) の摩擦界面で起こる事象の違いを明らかにすることができたと考える。

4.5 結言

本章では、カルボキシル基の水素を重水素化したオレイン酸を用い、a-C:H 膜同士と ta-C(T) 膜同士の摩擦低減特性とトライボ化学反応の関係を調べ、DLC 膜表面分析結果から、トライボ化学反応により生成する反応膜の生成過

程および構造を推定し、オレイン酸潤滑下の DLC 膜の摩擦低減モデルを考察した。その結果、以下の結果が得られた。

- 安定後の摩擦係数の値は、 $ta-C(T)$ が 0.01 以下で $a-C:H$ に比べて 1/5 以下となり、また安定するまでの時間は $ta-C(T)$ が 1~2 秒に対して、 $a-C:H$ の方が 600 秒と長かった。
- 摩擦試験後の $a-C:H$ は、 $ta-C(T)$ に比べて重水素イオンが多く、オレイン酸イオンは少なかった。試験後の膜中の含酸素結合(C-O, C=O)を合算した比率は、未試験のものに比べて大きく増加したものの、各結合の構成比は深さ方向には大きく変化しなかった。
- 摩擦試験後の $ta-C(T)$ は、 $a-C:H$ に比べて重水素イオンが少なく、オレイン酸イオンは多かった。試験後の膜中の含酸素結合を合算した比率は、未試験のものに比べて 2~15%程度増加し、分析深さ 2.4nm より深くなるにしたがって比率が低下した。一方、分析深さ 2.4 nm までの結合組成比はほぼ同じで、未試験のものとは異なっていた。
- $a-C:H$ では膜表層におけるダイヤモンド構造とグラファイト構造境界へのオレイン酸の浸透が考えられる。 $ta-C(T)$ は $a-C:H$ に比べて高密度であることから、 $a-C:H$ のような膜の深さ方向への浸透は顕著に起こらないと考えられるため、トライボ化学反応膜が $ta-C(T)$ 膜表面上に生成した仮定すれば、これがさらに浸透を抑制する。 $a-C:H$ と $ta-C(T)$ の摩擦係数の値と安定するまでの時間の違いは、トライボ化学反応膜の生成と潤滑剤の DLC 膜表層への浸透の違いに起因すると考えられた。
- $ta-C(T)$ ではオレイン酸のカルボキシル基が DLC 側に向けて吸着して規則的に配列されたトライボ化学反応膜が生成する。一方 $a-C:H$ では炭素結合手の多くは水素終端されており、化学的な活性が低いため極性基に対する反応性が低く、トライボ化学反応膜は生成しにくい。 $ta-C(T)$ 上の規則的に分子が配列されたトライボ化学反応膜は、強固に密な膜となるため、直接接触を緩和させることができる。これらのことから $a-C:H$ に比べて $ta-C(T)$ の摩擦係数が低いことが説明でき、トライボ化学反応膜の生成に対して $a-C:H$ 膜と $ta-C(T)$ 膜では大きく異なることがわかった。

文 献

- 1) A. Erdemir: Design Criteria for Superlubricity in Carbon Films and Related Microstructures, *Tribology International*, 37(2004)577.
- 2) M. Kalin & J. Vizintin: A Comparison of the Tribological Behaviour of Steel/Steel, Steel/DLC and DLC/DLC Contacts when Lubricated with Mineral and Biodegradable Oils, *Wear*, 261, 1(2006)22.
- 3) T. Haque, A. Morina, A. Neville, R. Kapadia & S. Arrowsmith: Effect of Oil Additives on the Durability of Hydrogenated DLC Coating under Boundary Lubrication Conditions, *Wear*, 266, 1-2(2009)147.
- 4) M. Kamiya, H. Tanoue, H. Takikawa, M. Taki, Y. Hasegawa & M. Kumagai: Preparation of Various DLC Films by T-shaped Filtered Arc Deposition and the Effect of Heat Treatment on Film Properties, *Vacuum*, 83(2009)510.
- 5) 米久保：角度分解X線光電子分光法による極薄シリコン酸化膜の膜厚測定, 長野県工技センター研報, 2(2007)18-20.
- 6) 鎌本, 藤本, 山本, “ころ軸受に最大負荷容量を与えるクラウニング形状の研究”, 光洋精工技報, 159(2001)44.
- 7) S. Muramoto, J. Brison & D. G. Castner: Exploring the surface sensitivity of TOF-secondary ion mass spectrometry by measuring the implantation and sampling depths of Bi(n) and C60 ions in organic films, *Anal Chem.* 84(2012)365-372.
- 8) 日本表面科学会 編, “X線光電子分光法” 丸善(1998)13-16
- 9) D. R. Penn: Electron mean-free-path calculations using a model dielectric function, *Phys. Rev.*, B35(1987)482
- 10) M.Kano, Y. Yasuda, Y. Okamoto, Y. Mabuchi, T. Hamada, T. Ueno, J. Ye, S. Konishi, S. Takeshima, J. M. Martin, M.I. De Barros Bouchet, T. Le Mogne, "Ultralow friction of DLC in presence of glycerol mono-oleate(GMO)", *Trib. Let.* 18(2005)245-251
- 11) J. McMurry: *Organic Chemistry*, 東京化学同人(1994)498.
- 12) 平山, 宇野, 松岡, 井上, 海老澤, 田崎, 日野, 鳥飼, “中性子反応率法による物質最表面近傍における潤滑剤の密度測定(第1報)：異なる表面エネルギーを有するDLC膜と水の場合”, *トライボロジスト*52(2007) 896-903
- 13) 山田, 辻, “プラズマパルス堆積法によるダイヤモンド状炭素薄膜のESRスペクトルによる検討”, *日本セラミックス協会学術論文誌*106(1998) 41-46.
- 14) J. Robertson, “Diamond-like amorphous carbon” *Mat. Sci. Eng. Rep.*

37(2002)129

- 15) J. Ye, Y. Okamoto & Y. Yasuda: Direct Insight into Near-frictionless Behavior Displayed by Diamond-Like Carbon Coatings in Lubricants, *Tribology Letters*, 29(2008)53.
- 16) 桜井俊男 著, “新版 潤滑の物理化学” 幸書房(1978)122-123.

第5章 総括

近年DLC膜の工業的応用が進み、DLC膜に関連する研究も盛んであり、環境保護の観点から様々な分野での応用が期待されている。本論文では、環境調和型潤滑剤を用いたDLC膜のすべり摩擦に際し、摩擦特性に影響する因子を明らかにするため、相手材の種類や粗さや、潤滑剤の種類等を可能な限り単純な系で摩擦試験を行い、摩擦試験後のDLC膜の表面分析結果に基づき摩擦に影響する因子を解明することを目的とした。DLC膜は成膜法や条件によって膜質が異なるが、用いる潤滑剤によっても摩擦特性が大きく異なり、表面粗さや油膜厚さ比のみでは摩擦低減現象を説明できず、潤滑剤に含まれる極性基が摩擦特性に大きく影響することを明らかにした。また、DLC膜表面で潤滑剤との相互作用によって生じるトライボ化学反応はa-C:H膜とta-C(T)膜では異なり、低速域ではトライボ化学反応膜の分子配列の違いにより、また高速域ではトライボ化学反応膜によって引き起こされる流体潤滑特性の違いによって、a-C:H膜とta-C(T)膜の摩擦係数低減作用が異なることを明らかにした。

本取り組みを通じて、潤滑下におけるDLC膜による極低摩擦化は、DLC膜と潤滑剤中の極性基との相互作用によって形成されるトライボ化学反応膜および流体潤滑効果の適正化によって可能となることを提示した。このことは、潤滑剤設計に限らず、しゅう動部の材料や表面形状の設計にも展開が可能となる。DLC膜と潤滑剤による極低摩擦化技術に、DLC表面の加工や表面処理による摩擦面形状制御などを連携させることによって、更なる極低摩擦化が推進すると期待される。

以下に本論文の第1章から第4章までに得られた結果をまとめ、総括とする。

第1章「序論」では、本研究に関する既往の研究を概観し本論文の目的と論文構成を示した。潤滑剤を用いるDLC膜のすべり摩擦環境下において低摩擦を示す研究例は数多く存在する。しかしながら、用いる材料や潤滑剤、さらには荷重や速度等の試験条件、また温度や湿度等の試験環境によって、様々な影響因子が複雑に絡み合うため、DLC膜の摩擦低減に影響を及ぼす因子の

抽出や、トライボ化学反応を摩擦低減と直接関連づけることが非常に難しかった。このような理由から DLC の摩擦低減に及ぼす潤滑剤の影響を評価し、そのメカニズムもしくは影響因子に言及した研究は必ずしも多くはない。

一方、環境保護の観点では、潤滑剤中には環境に悪影響を及ぼす成分が用いられている場合があるが、これらは今後排除されていく傾向であるため、DLC 膜に対して潤滑剤を用いる場合は、環境適合性の高い潤滑剤と DLC 膜との相互作用を見極めていくことが重要となる。

そこで本研究では環境調和型潤滑剤を用いた DLC 膜のすべり摩擦に際し、摩擦特性に影響する因子を明らかにするため、可能な限り単純な系で摩擦試験を行い、摩擦試験後の DLC 膜の表面分析結果に基づいて低摩擦特性に影響する因子を明確化することを目的とした。

第 2 章「膜種の異なる DLC 膜の環境調和型潤滑剤潤滑下の摩擦特性」では、様々な環境調和型潤滑剤（有機酸，アルコール，エステル）潤滑下における DLC 対鋼の摩擦特性を示し、膜質や潤滑剤の違いが摩擦係数に与える影響について検討した。特に、有機酸潤滑下における膜種の異なる DLC の摩擦特性を示し、相手材が鋼の場合の摩擦特性の違いを評価した。その結果、以下の結果が得られた。

- ・鋼ピンと DLC ディスクの乳酸潤滑下の摩擦試験において、ta-C(T)の摩擦係数は約 0.01 であり、鋼同士や a-C:H に比べて著しく低い摩擦係数を示した。
- ・乳酸と酢酸では、鋼ピンの酸化の状態が異なっており、XPS 分析により、乳酸潤滑下で鋼表面に FeO の酸化膜の生成が確認された。FeO の酸化膜の存在が低摩擦の影響因子として考えられ、相手材である鋼ピンの酸化の状態も摩擦係数に影響することが示された。
- ・摩擦低減には、DLC コーティングの特性、潤滑油の中の官能基、鋼ピンの酸化状態、荷重・速度・接触形状等の試験条件など、諸条件のバランスが重要である。最適な組合せの探索は、さらなる摩擦係数の低減につながる可能性がある。

第 3 章「環境調和型潤滑剤を用いた DLC 膜の摩擦低減に及ぼす潤滑剤極性基の影響」では、オレイン酸潤滑下における膜種の異なる DLC の摩擦特性を示し、相手材が鋼の場合と DLC 同士の場合の摩擦特性の違いを評価した。さ

らにDLCの膜質および表面粗さの違いが、摩擦に与える影響を調査した。また同じ炭素数のオレイン酸、オレイルアルコール、無極性の1-ヘキサデセンを潤滑剤として用いることにより、潤滑剤の極性基の種類やその有無が、a-C:H膜およびta-C(T)膜の摩擦特性や速度依存性に及ぼす影響を評価した。その結果、以下の結果が得られた。

- ・ DLC 同士のオレイン酸を用いた一定速度の摩擦試験において、ta-C(T)の摩擦係数はa-C:H, ta-C(M)に比べて著しく低く、3種類のDLC膜の示す摩擦係数は試験開始時・終了時ともに合成表面粗さに相関し、その傾きは減少した。固体接触を減らす要因が発現したものと考えられる。
- ・ 3種類の潤滑剤を用いた摩擦試験において、DLC膜の摩擦特性にも鋼の摩擦と同様、極性基の有無が摩擦特性に影響を及ぼすことがわかった。
- ・ オレイン酸およびオレイルアルコール潤滑時の摩擦係数は、低速域において、ta-C(T)はa-C:Hより低い値を示し、高速域においてもa-C:Hより著しく低い値を示した。これらのことから極性基を有する潤滑剤の摩擦係数は、a-C:Hに比べてta-C(T)に強く影響を与えることがわかった。
- ・ a-C:Hとta-C(T)の摩擦特性の差異は、低速域ではトライボ化学反応膜の生成能力の違いにより、高速域ではDLC膜との間の濡れ性の相違による潤滑剤の摩擦面への供給量の違いのため生じるものと考えられた。

第4章「オレイン酸潤滑下におけるa-C:H膜とta-C(T)膜の摩擦低減特性とトライボ化学反応の関係」では、カルボキシル基の水素を重水素化したオレイン酸を用い、a-C:H膜同士とta-C(T)膜同士の摩擦低減特性とトライボ化学反応の関係を調べ、DLC膜表面分析結果から、トライボ化学反応により生成する反応膜の生成過程および構造を推定し、オレイン酸潤滑下のDLC膜の摩擦低減モデルを考察した。その結果、以下の結果が得られた。

- ・ 安定後の摩擦係数の値は、ta-C(T)が0.01以下でa-C:Hに比べて1/5以下となり、また安定するまでの時間はta-C(T)が1~2秒に対して、a-C:Hの方が600秒と長かった。
- ・ 摩擦試験後のa-C:Hは、ta-C(T)に比べて重水素イオンが多く、オレイン酸イオンは少なかった。試験後の膜中の含酸素結合(C-O, C=O)を合算した比率は、未試験のものに比べて大きく増加したものの、各結合の構成比は深さ方向には大きく変化しなかった。

- 摩擦試験後の ta-C(T)は、a-C:H に比べて重水素イオンが少なく、オレイン酸イオンは多かった。試験後の膜中の含酸素結合を合算した比率は、未試験のものに比べて2~15%程度増加し、分析深さ2.4nmより深くなるにしたがって比率が低下した。一方、分析深さ2.4 nmまでの結合組成比はほぼ同じで、未試験のものとは異なっていた。
- a-C:H では膜表層におけるダイヤモンド構造とグラファイト構造境界へのオレイン酸の浸透が考えられる。ta-C(T)は a-C:H に比べて高密度であることから、a-C:H のような膜の深さ方向への浸透は顕著に起こらないと考えられるため、トライボ化学反応膜が ta-C(T)膜表面上に生成した仮定すれば、これがさらに浸透を抑制する。a-C:H と ta-C(T)の摩擦係数の値と安定するまでの時間の違いは、トライボ化学反応膜の生成と潤滑剤の DLC 膜表層への浸透の違いに起因すると考えられた。
- ta-C(T)ではオレイン酸のカルボキシル基が DLC 側に向けて吸着して規則的に配列されたトライボ化学反応膜が生成する。一方 a-C:H では炭素結合手の多くは水素終端されており、化学的な活性が低いため極性基に対する反応性が低く、トライボ化学反応膜は生成しにくい。ta-C(T)上の規則的に分子が配列されたトライボ化学反応膜は、強固に密な膜となるため、直接接触を緩和させることができる。これらのことから a-C:H に比べて ta-C(T)の摩擦係数が低いことが説明でき、トライボ化学反応膜の生成に対して a-C:H 膜と ta-C(T)膜では大きく異なることがわかった。

おわりに、潤滑剤を用いた DLC 膜の摩擦モデルを示し、DLC コーティングによる低摩擦発現効果の考察を行い本論文のまとめとする。

本論文に示した摩擦係数の発現機構は、Fig. 5-1 に示すような F.P. Bowden and D. Tabor の境界潤滑モデルに基づいて説明することができる。これによれば摩擦係数は、固体接触部、吸着膜、流体の摩擦抵抗、およびそれらの部分の面積比率で決まる。そこで以下に、固体接触部、吸着膜、流体の摩擦抵抗（摩擦係数）を速度によらず一定とした場合に、これまでの摩擦係数測定において得られた実データを用いて、これらの面積比率を求めた。DLC 膜の摩擦における低摩擦発現機構を解明するにあたり、発現する摩擦係数に対して、固体接触部、吸着膜、流体がどのような比率で関係しているかを検討することがその一助になると考えた。

いま、Fig. 5-1 に示すように、吸着膜を貫き生じる固体接触部分の面積、

吸着膜で荷重が支持される部分の面積，流体のせん断抵抗が発現する面積，それぞれの割合を a, b, c ，とし，それぞれの部分の摩擦係数を μ_s, μ_f, μ_L と置き，かつ無潤滑下の固体接触面積が下地金属の硬さで決定されると仮定すると，摩擦係数 μ は次式①にて表すことができる．

$$\mu = a \times \mu_s + b \times \mu_f + c \times \mu_L \quad (a + b + c = 1) \quad \dots \textcircled{1}$$

μ_s は基材の材質によって異なるが， μ_f および μ_L については基材の材質によらず同じ値をとるものとし，なおかつ， $\mu_s > \mu_f > \mu_L$ とする．

初めにオレイン酸潤滑の低速側 (0.01mm/s) の場合について考える．第3章において，オレイン酸潤滑の 0.01mm/s の摩擦係数を μ_M とすると， $\mu_M \text{ SUJ2} = 0.13$ ， $\mu_M \text{ a-C:H} = 0.07$ ， $\mu_M \text{ ta-C(T)} = 0.05$ であった．速度が著しく遅いため，固体接触部および吸着膜で荷重が支持される部分が大部分を占めるとともに，流体のせん断抵抗が発現しにくいと考えられる，そのためここでは Fig. 5-1 における c を 0 と仮定する．この場合 $a = 1 - b$ となる．次に μ_s を決定するにあたり，無潤滑下の摩擦係数が必要となる．無潤滑下の摩擦係数速度依存性のグラフを Fig. 5-2 に示す．a-C:H, ta-C(T)の摩擦係数は，すべり速度によらず一定と考えられるが，SUJ2 は 0.3mm/s 以上の高速域で 0.7 以上の摩擦係数を示す．この高い摩擦係数は，SUJ2 の摩耗に伴う凝着・引きはがしによるものと推測される．またこの状態においては同時に鋼の酸化摩耗粉の発生も伴うため，本来の SUJ2 同士の摩擦係数を示していない．したがって無潤滑下の摩擦係数は，0.01mm/s の摩擦係数であるところでは考えることとし，この時の摩擦係数を μ_s とする．各材料の μ_s は， $\mu_s \text{ SUJ2} = 0.286$ ， $\mu_s \text{ a-C:H} = 0.149$ ， $\mu_s \text{ ta-C(T)} = 0.138$ とする．ここで $a = (\mu - \mu_f) / (\mu_s - \mu_f)$ ， $b = (\mu_s - \mu) / (\mu_s - \mu_f)$ で表されるため，各材料の $a(a_{\text{SUJ2}}, a_{\text{a-C:H}}, a_{\text{ta-C(T)}})$ および $b(b_{\text{SUJ2}}, b_{\text{a-C:H}}, b_{\text{ta-C(T)}})$ は，以下のように表される．

$$\begin{cases} a_{\text{SUJ2}} = (\mu_M \text{ SUJ2} - \mu_f) / (\mu_s \text{ SUJ2} - \mu_f) = (0.13 - \mu_f) / (0.286 - \mu_f) \\ b_{\text{SUJ2}} = (\mu_s \text{ SUJ2} - \mu_M \text{ SUJ2}) / (\mu_s \text{ SUJ2} - \mu_f) = 0.156 / (0.286 - \mu_f) \\ a_{\text{a-C:H}} = (\mu_M \text{ a-C:H} - \mu_f) / (\mu_s \text{ a-C:H} - \mu_f) = (0.07 - \mu_f) / (0.149 - \mu_f) \\ b_{\text{a-C:H}} = (\mu_s \text{ a-C:H} - \mu_M \text{ a-C:H}) / (\mu_s \text{ a-C:H} - \mu_f) = 0.079 / (0.149 - \mu_f) \\ a_{\text{ta-C(T)}} = (\mu_M \text{ ta-C(T)} - \mu_f) / (\mu_s \text{ ta-C(T)} - \mu_f) = (0.05 - \mu_f) / (0.138 - \mu_f) \\ b_{\text{ta-C(T)}} = (\mu_s \text{ ta-C(T)} - \mu_M \text{ ta-C(T)}) / (\mu_s \text{ ta-C(T)} - \mu_f) = 0.088 / (0.138 - \mu_f) \end{cases}$$

$$\mu = \underline{a} \times \mu_s + \underline{b} \times \mu_f + \underline{c} \times \mu_L \quad (a+b+c=1)$$

(Solid contact) (Tribofilm) (Fluid)

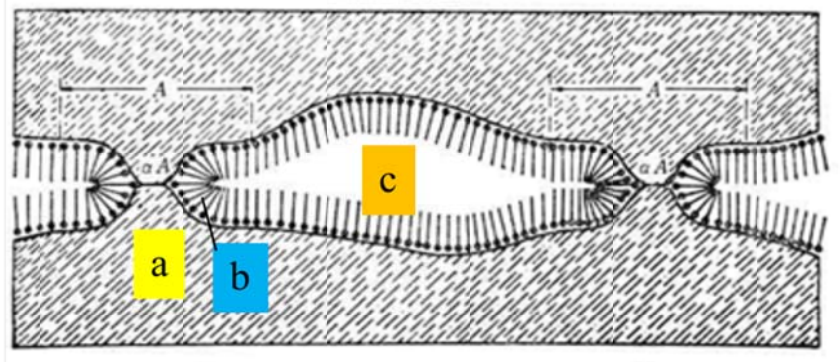


Fig. 5-1 境界潤滑のモデル図

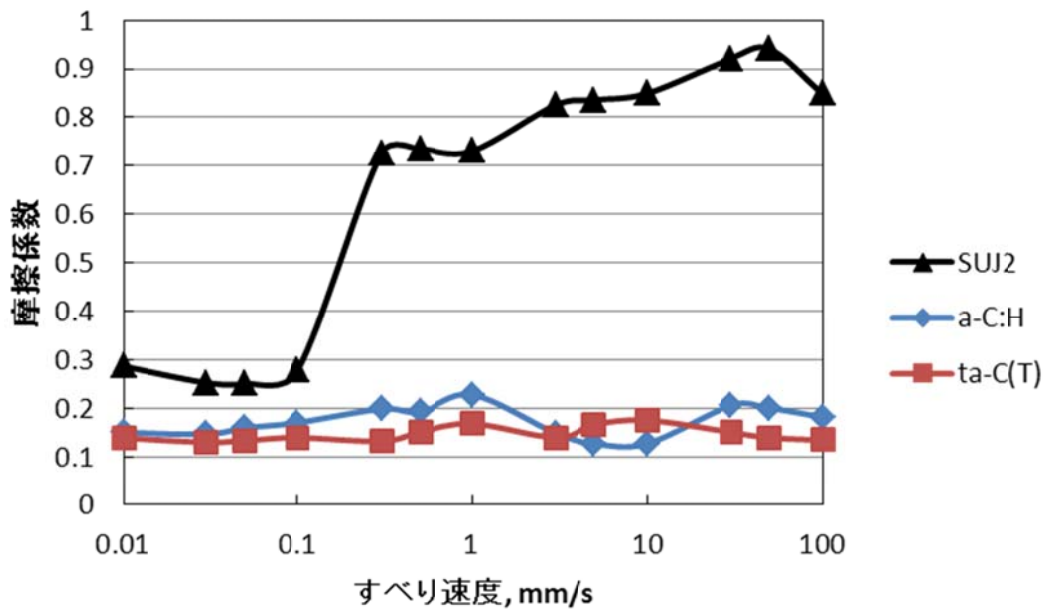


Fig. 5-2 無潤滑下の摩擦係数速度依存性

上記の式を用いて、 μf に対する面積比率（ a, b ）との関係をグラフ化した。これを Fig. 5-3 に示す。 $a_{ta-C(T)} > 0$ より、 $0 < \mu f < 0.05$ のため、横軸は μf の範囲のみを示した。どの材料においても、 μf が大きくなるにつれて b が増大することがわかる。 μf を3種類の材料で同じとした場合には、SUJ2, a-C:H, ta-C(T)の順に、吸着膜で荷重が支持される部分（トライボ化学反応膜）の寄与率が大きくなっていることがわかる。仮に $\mu f = 0.01$ の場合、3種類の材料における a, b を求め、接触状態を表した模式図を Fig. 5-4 に示す。SUJ2 については、 $a = 0.43, b = 0.57$ 、a-C:H については、 $a = 0.43, b = 0.57$ 、ta-C(T) については、 $a = 0.31, b = 0.69$ となった。この場合は、ta-C(T)は低速側において、吸着膜で荷重が支持される部分の比率が1.2倍程度 a-C:H に比べて大きいことを示している。

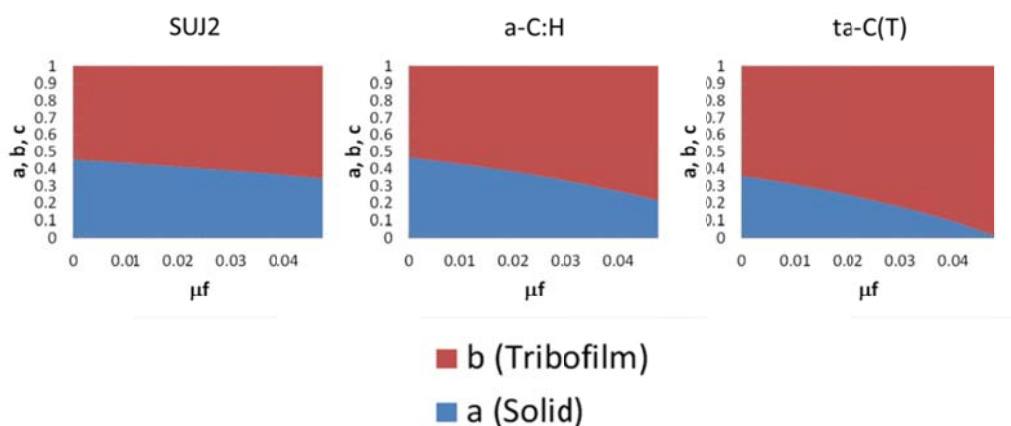


Fig. 5-3 0.01mm/s における μf と面積比率（ a, b ）との関係

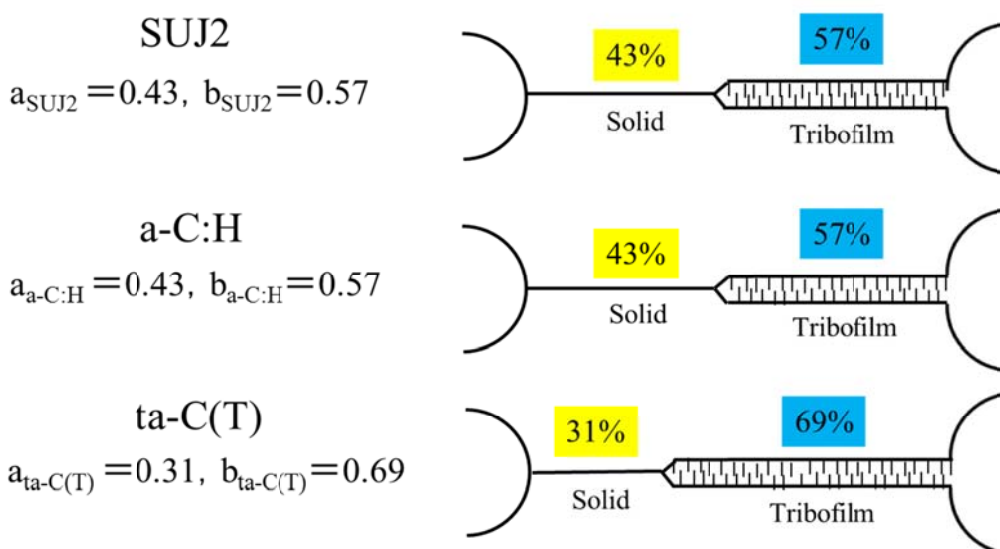


Fig. 5-4 $\mu f = 0.01$ とした場合の 0.01mm/s における各材料の接触状態模式図

次にオレイン酸潤滑の高速側（50mm/s）について考える．この速度域は流体のせん断抵抗が発現する領域であるため， c は0とならないが，吸着膜を貫き生じる固体接触部分の面積，および吸着膜で荷重が支持される部分の面積の比（ b/a ）が，速度が変化しても変わらないと仮定する．オレイン酸潤滑下 50mm/s の摩擦試験における試験終了前 3 秒間（60 点）の平均摩擦係数を μ とし， μ_s ， μ_f ， μ_L ， $a + b + c = 1$ の関係式，各材料の a ， b ，および①式を用いて，以下の関係式を導くことができる．

$$\mu = a \times \mu_s + b \times \mu_f + (1-a-b) \times \mu_L \quad \dots \textcircled{2}$$

ここで， b/a が速度によって変化しない仮定に基づき， $b/a = (\mu_s - \mu_M) / (\mu_M - \mu_f)$ ，と表されるため， a ， b の μ_f との関係式を次式のように導くことができる．

$$a = \frac{(\mu_s - \mu)(\mu_M - \mu_L)(\mu_M - \mu_f)}{(\mu_s - \mu_M)(\mu - \mu_f) + (\mu_s - \mu_M)(\mu_s - \mu)(\mu_f - \mu_L)} \quad \dots \textcircled{3}$$

$$b = \frac{(\mu_s - \mu)(\mu_M - \mu_L)}{(\mu - \mu_f) + (\mu_s - \mu)(\mu_f - \mu_L)} \quad \dots \textcircled{4}$$

③，④式における変数は， μ_s ， μ_M ， μ ， μ_L ， μ_f の 5 種類である． μ_s および μ_M については，低速時に述べた値，各材料の μ_s (SUJ2 ; 0.286, a-C:H ; 0.149, ta-C(T) ; 0.138) ， μ_M (SUJ2 ; 0.13, a-C:H ; 0.07, ta-C(T) ; 0.05) を用い， μ については，第 2 章および第 4 章において，オレイン酸潤滑下 50mm/s の摩擦試験における試験終了前 3 秒間（60 点）の平均摩擦係数を用いる．SUJ2 が 0.080，a-C:H が 0.045，ta-C(T) が 0.005 であった． μ_L については，仮に 0.001 と仮定する．これらに基づいて③，④式は μ_f の関数で表すことができる．

上記の式を用いて， μ_f に対する面積比率 (a , b , c) との関係を図 5-5 にグラフ化した．これを Fig. 5-5 に示す．横軸は低速時と同様に $0 < \mu_f < 0.05$ の範囲のみを示した．流体部分の比率に関して，ta-C(T) ののは約 92% と SUJ2, a-C:H に比べて著しく大きかった．a-C:H, ta-C(T) の摩擦試験後の表面粗さはほぼ同じであるが，流体部分の寄与率が大きく異なる原因を考察することは難しいが，摩擦試験後に潤滑剤の濡れ状態が著しく異なり，a-C:H が潤滑剤が凝集する一方で，ta-C(T) が濡れやすくなっていることは流体潤滑効果を得やすい状態にあったと推測される．流体潤滑効果と低摩擦を発現する吸着膜との相乗効果により著しい低摩擦が発現するとこれらの試算結果からも推測することができる．

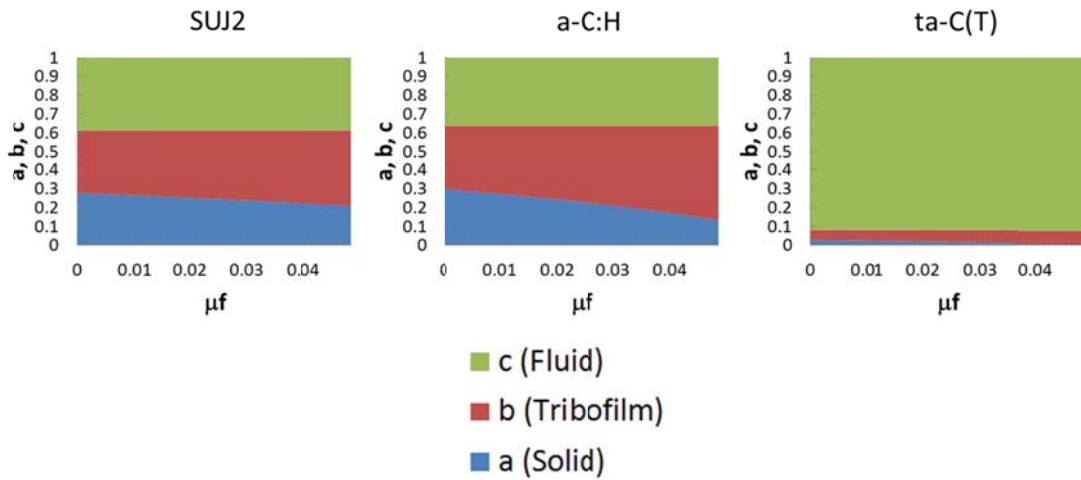


Fig. 5-5 50mm/s における μ_f と面積比率 (a, b, c) との関係

仮に $\mu_f = 0.01$ とした場合、3 種類の材料における a, b, c を求め、接触状態を表した模式図を Fig. 5-6 に示す. SUJ2 については、 $a = 0.27$, $b = 0.34$, $c = 0.39$, a-C:H については、 $a = 0.28$, $b = 0.36$, $c = 0.36$, ta-C(T) については、 $a = 0.02$, $b = 0.06$, $c = 0.92$ となった. ta-C(T) は高速側においては、吸着膜と流体潤滑の合計比率が 98% となることから、この効果で著しい低摩擦が発現すると考えられる.

なお、 μ_f を 0.01 で固定し、 $\mu_L = 0.0001$ とした場合、 a_{SUJ2} , b_{SUJ2} , c_{SUJ2} はそれぞれ 0.27, 0.35, 0.38 であったため、 μ_L を 0.001 以下の領域で変化させても面積比率は大きく変化しないと考えられる.

以上の結果から、SUJ2, a-C:H, ta-C(T) 各材料においては、固体接触部、吸着膜、流体の面積比率が異なり、これが発現する摩擦係数に影響を与えることを示した. このことが DLC 膜の摩擦における低摩擦発現機構を解明する一助となったと考える.

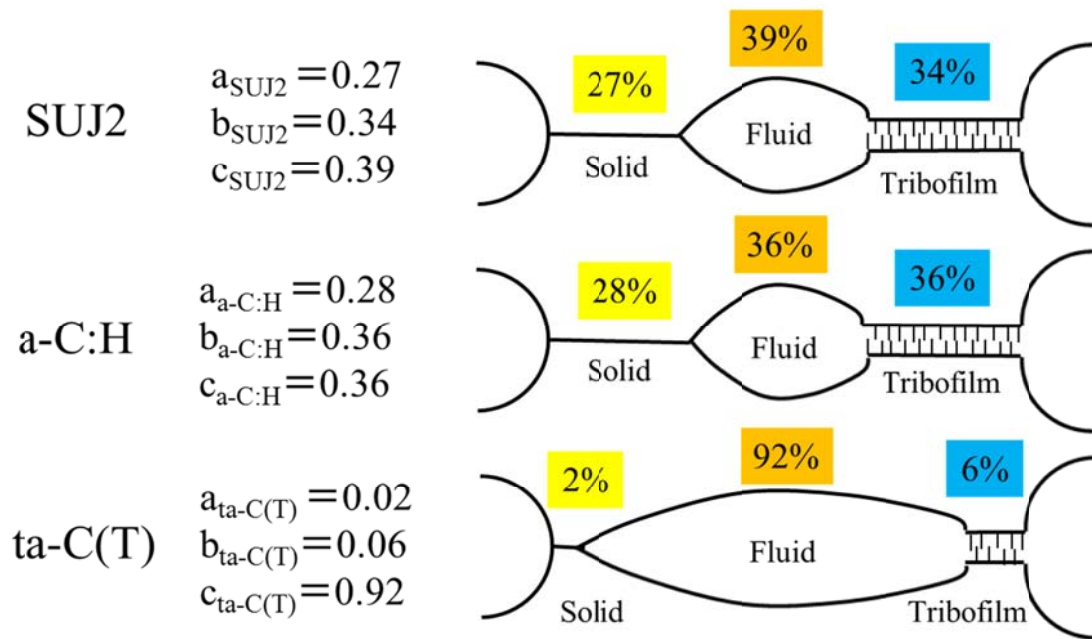


Fig. 5-6 $\mu f = 0.01$, $\mu L = 0.001$ とした場合の 50mm/s における各材料の接触状態模式図

謝 辞

本研究を進めるにあたり終始あたたかいご指導と激励を賜り、本稿を書くにあたり、詳細なコメントと洞察に富む助言を与えて頂いた、東京工業大学 大学院理工学研究科 化学工学専攻 益子正文教授に心から感謝の意を表します。学位論文審査において、貴重なご指導とご助言を頂いた、東京工業大学 大学院理工学研究科 機械物理工学専攻 大竹尚登教授、同 化学工学専攻 関口秀俊教授、久保内昌敏教授、森伸介准教授、青木才子准教授に心より感謝申し上げます。

東京工業大学 大学院理工学研究科 化学工学専攻 鈴木章仁助教、所舞子氏（現 シェブロンジャパン株式会社）には、研究を進めるにあたり様々な助言をいただきご指導賜りました。心からお礼申し上げます。リヨン工科大学 J. M. マルタン教授、地方独立行政法人 東京都立産業技術研究センター 川口雅弘氏、名古屋大学 大学院工学研究科 機械理工学専攻 梅原徳次教授、上坂裕之准教授、野老山貴行助教には、学研究会等においての数々のご助言、また研究の進め方についても親身になって相談にのっていただき、具体的な表面分析まで行っていただいたこと、深くお礼申し上げます。

試験体の製作及び実験の実施にあたり、熱心なご協力をいただいた豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系 滝川浩史教授、株式会社オンワード技研 長谷川祐史氏、瀧真氏、辻広信氏、ユシロ化学工業株式会社 小野肇氏、日本アイ・ティ・エフ株式会社 大原久典氏、中東孝浩氏に心より感謝申し上げます。

神奈川県産業技術センター 加納眞氏、熊谷正夫氏（現 株式会社不二WPC）、小野春彦氏からは本研究の草稿段階から建設的なコメントを多数頂き、深くお礼申し上げます。また曾我雅康氏、本泉佑氏には表面分析において多大なる尽力を賜りました。神奈川県産業技術センターの職員各位には、日頃より多大なご協力とご支援をいただきました。深く感謝いたします。

また、研究を進めるにあたり、ご支援、ご協力を頂きながら、ここにお名前を記すことが出来なかった多くの方々に心より感謝申し上げます。

最後に、これまで私をあたたかく応援してくれた両親、そして、三十路を過ぎてからの博士課程入学を快く承諾し、どのような状況においても応援してくれ、私を明るく励まし続けてくれた妻 聖子、息子 航太郎、娘 このか、に心から感謝します。

本研究は、文部科学省(H18・20年度)・神奈川県(H18・22年度)マッチングファンド「都市エリア産学官連携促進事業 神奈川東部臨海エリア 環境調和型機能性表面の製造技術の開発」の一部により実施されたものです。

ここに記して感謝の意を表します。

2014年2月