

ZnDTP 由来トライボフィルムの成長における DLC 構造の重要因子 -窒素含有 DLC と AFM 摩擦試験を用いた実験-

Important Factors of DLC Structure in the Growth of ZnDTP-derived Tribofilms
-Experiments with Nitrogen-containing DLC and AFM Friction Tests-

東北大・工（正）*村島 基之 名大・工（院）山下 祥輝 名大・工（正）梅原 徳次
名大・工（正）野老山 貴行 東理大・（正）佐藤 魁星 東理大・（正）佐々木 信也
Motoyuki Murashima*, Yoshiki Yamashita**, Noritsugu Umehara**, Takayuki Tokoroyama**,
Kaisei Sato***, Shinya Sasaki***

*Tohoku University, **Nagoya University, ***Tokyo University of Science

1. はじめに

Diamond-like carbon(DLC)膜はその耐摩耗性や低摩擦特性により、近年自動車用エンジンのしゅう動部品に多く使用されている。一方で、金属表面上で最適に作用するよう設計されている潤滑油添加剤由来のトライボ被膜の成長特性が劣ることや、DLC膜側の異常摩耗の発生が報告されている。この課題に対して世界的に多数の研究が行われており、各研究で用いられた DLC 膜と添加剤の組み合わせにおける摩擦・摩耗特性が明らかにされている。しかし、こういった研究では、実験で使用された DLC 膜の潤滑油添加剤に対する反応特性が明らかになる一方で、どういった DLC 膜あるいは DLC 膜を構成する炭素構造が、添加剤による悪影響を低減し優れたトライボ被膜の成長を促進するのかという包括的な知見が得られない。本研究では、ZnDTP を含有した PAO4 潤滑油と炭素構造が異なる DLC 膜(sp₂/sp₃ 比、ダングリングボンド数密度、窒素量)に対してマクロな摩擦試験(ボールオンディスク)および AFM を用いたナノ摩擦動試験を実施した。AFM を用いたトライボ被膜成長特性試験は、再表層における被膜成長過程を観察可能になる手法として近年注目を集めている^{1,2)}。システムティックに実施された一連の試験結果より、どういった DLC 膜の炭素構造がトライボ被膜成長特性に重要であるかを明らかにする。さらに、ボールオンディスク摩擦試験で得られた摩擦特性およびトライボ被膜形成特性が AFM を用いた摩擦試験でも初期トライボ被膜の形成性能とどのような関係にあるかを明らかにする。

2. 実験手順

本研究では、AFM を用いて DLC 膜表面における ZnDTP 由来のトライボ被膜成長を観察した。潤滑油には ZnDTP(700 ppm)を含有した PAO4 を用いた。AFM 液中観察ユニットに DLC 成膜されたシリコンウェハを配置し、試験片表面を覆うまで潤滑油を満たした。その後、AFM 加熱ユニットを用いて油温を 80 度まで上昇させ摩擦試験を実施した。ナノ摩擦試験は、AFM カンチレバーを用いて 2×2 μm の領域に対して実施した(Fig. 1)。摩擦試験前および摩擦 100 サイクルごとに 4×4 または 10×10 μm の領域に対して形状測定を実施し、トライボ被膜成長を観察した。

DLC 膜には、FCVA 成膜装置を用いてドロップレットフリーの ta-C 膜を成膜した。また、ta-C 膜中の窒素含有量および成膜時バイアス電圧を制御することにより、異なる sp²/sp³ 比およびダングリングボンド数密度を有する ta-CN_x を成膜した。添え字 x は炭素原子数に対する窒素原子の割合を示す。成膜中の窒素流量は 20 sccm、バイアス電圧は 100 V を基本とした。窒素含有量を固定しながら DLC 膜中のダングリングボンド数密度のみを変化させた ta-CN_x 膜は、バイアス電圧を 0 V、窒素流量を 5 sccm とすることで成膜した。sp² 結合がトライボ被膜成長へ及ぼす影響を明確にするため、HOPG(熱分解高配向グラファイト)を用いた AFM 摩擦試験も実施した。

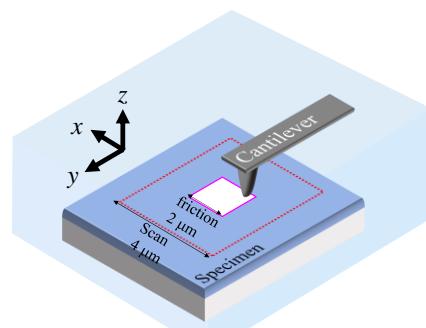


Fig. 1 Schematic of AFM nano-friction test

3. 実験結果および考察

Fig. 2 に AFM 摩擦試験によるトライボ被膜成長の結果を示す。窒素未含有の ta-C 膜では、トライボ被膜の成長が観察されなかった(Fig. 2d)。ta-CN_{0.2} 膜においては、Fig. 2a に示すように 500 サイクルで 30 nm までトライボ被膜が成長する様子が観察された。ここで、マクロな摩擦特性と AFM 摩擦試験の比較を実施した。AFM 摩擦試験で使用した潤滑油を用いて、SUJ2 球とボールオンディスク摩擦試験を実施した結果を Fig. 3 に示す。この結果は、ta-CN_{0.2}においては摩耗痕内に ZnDTP 由来のトライボ被膜が成長する一方で、ta-C においては摩耗痕におけるトライボ被膜の成長が観察されないことを示している。従って、AFM 摩擦試験による結果はマクロ摩擦試験におけるトライボ被膜成長と相関があると考えられる。

次に、ta-CN_{0.2} と同程度の sp^2/sp^3 比率および窒素含有量を示すが、ダングリングボンド数密度が ta-CN_{0.2} の $1 \times 10^{16} /cm^3$ と比べて $1 \times 10^{20} /cm^3$ と多い ta-CN_{0.18}(0 V)を用いた AFM 摩擦試験を実施した。その結果、ta-CN_{0.18}(0 V)の場合では、トライボ被膜の成長が観察されなかった(Fig. 2c)。一般的にダングリングボンド量の多い表面ほど化学反応が促進すると想定されているが、本研究においては ZnDTP 由来トライボ被膜の成長においては予想とは異なる結果を示すことが明らかにされた。一般的に ta-CNx は ta-C よりも sp^2 結合を多く有する。そのため、Fig. 2a の ta-CN_{0.2} 表面でのトライボ被膜成長は sp^2 結合の多さあるいは窒素含有量の多さに起因していることがここで推察された。しかし、同程度の窒素含有量を有する ta-CN_{0.18}(0 V)においてトライボ被膜成長は観察されなかった。従って、ここでは sp^2 結合の割合がトライボ被膜成長に重要であると考えられる。そこで、 sp^2 結合のみから構成される HOPG を用いた AFM 摩擦試験を実施した。しかし、HOPG の場合においても ta-C, ta-CN_{0.18}(0 V)と同様にトライボ被膜の成長は観察されなかった。

上述した一連の結果は、ダングリングボンド数密度、 sp^2/sp^3 比、窒素含有量の単一の要因によっては ZnDTP 由来トライボ被膜の成長特性を明らかにすることができないことを示している。ta-CN_{0.2} 膜表面において優れたトライボ被膜成長が生じるメカニズム解明のために、さらなる研究が必要である。

一方で、このメカニズム解明のヒントと考えられる研究が存在する。中島らは、溶液からのシリカ粒子の析出に及ぼす炭素表面構造の影響を研究した。その結果、 sp^2 結合のみから構成されかつ、グラフェン構造内における欠陥が少ない HOPG 表面においてはシリカ粒子の析出がほとんど観察されなかつた一方で、 sp^2 結合から構成されるがグラフェン構造に欠陥を多数有する CVD グラフェン表面上には多くのシリカ粒子が析出することを明らかにした³⁾。さらに、詳細な In-lens SEM 観察によりシリカの析出は仕事関数の大きなグラフェン中の欠陥に集中していることを明らかにした。従来、ダングリングボンド数は、ta-C の sp^3 構造の割合とともに増加することが知られており、本研究においても当初は sp^3 結合に起因したものと想定していた。しかし中島らの研究は、未結合手にも種類が存在し sp^2 結合由来の欠陥構造が表面での化学反応に重要であることを示唆した。本研究においてもダングリングボンド数密度が小さく sp^2 結合の割合が多い ta-CN_{0.2}においてトライボ被膜の成長が促進された。加えて、欠陥が少ない HOPGにおいてはトライボ被膜の成長は観察されなかつた。これらの結果を包括的に考察すると、今後は DLC 膜の sp^2 由来の欠陥量に注目した研究を進めることが重要であると考えられる。

4. おわりに

本研究では DLC 膜上でのトライボ被膜観察を AFM を用いたナノ摩擦試験とマクロなボールオンディスク摩擦試験により実施した。その結果、ダングリングボンド数密度の高さ、 sp^2/sp^3 比の小ささ以外で表される DLC 膜の炭素構造の特徴がトライボ被膜の成長の促進において重要であることが明らかとなつた。

文献

- 1) N. N. Gosvami, J. A. Bares, F. Mangolini, A. R. Konicek, D. G. Yablon & R. W. Carpick: Mechanisms of antiwear tribofilm growth revealed *in situ* by single-asperity sliding contacts, *Science*, 348 (2015) 102.
- 2) 佐藤・渡部・佐々木: AFM その場観察法を用いた真実接触部における ZDDP 反応膜の高摩擦メカニズムの提案, トライボロジー会議 2022 春東京予稿集, (2022) F18.
- 3) 中島・梅原・上坂・野老山・村島: DLC 中の sp^2 結合欠陥に対する地熱発電シリカスケールの付着挙動, トライボロジー会議 2022 秋福井予稿集, (2022).

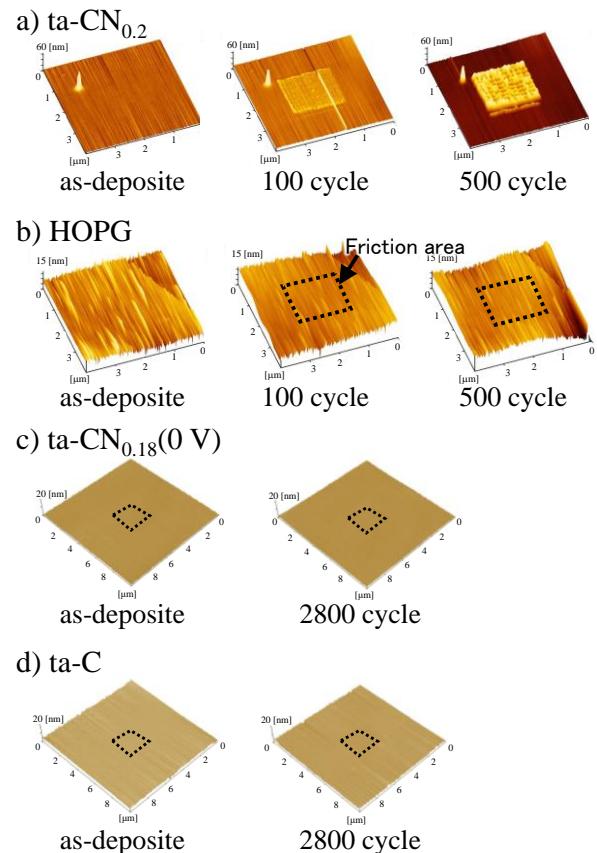


Fig. 2 ZnDTP-derived tribofilm formation on (a) ta-CN_{0.2}, (b) HOPG, (c) ta-CN_{0.18}(0 V), and (d) ta-C.

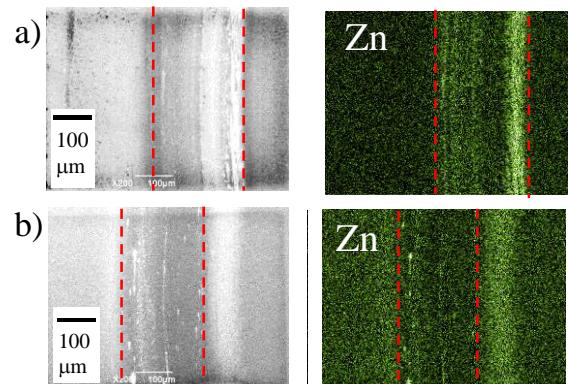


Fig. 3 SEM/EDS analysis of ball-on-disk-tested surfaces: (a) ta-CN_{0.2} and (b) ta-C.