

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 9 月 12 日現在

機関番号：82670

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17964

研究課題名(和文) 表面性状制御したボロン添加水素含有DLC膜の超低摩擦現象の発現に関する研究

研究課題名(英文) Study about low friction phenomena of hydrogenated DLC films by surface topography controlling and boron-doping

研究代表者

徳田 祐樹 (Yuuki, Tokuta)

地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター・開発本部開発第二部表面・化学技術グループ・副主任研究員

研究者番号：30633515

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：水素含有DLC膜へのボロン添加により導電性を付与し、摺動界面でトライボプラズマを発生させることで、摩耗粉の構造制御ならびに潤滑効果の向上を目指した。試作の結果、膜中へのボロン添加による導電性の制御に成功したが、耐摩耗性が劣化してしまった。そこで、「ボロン添加水素含有DLC膜」に代わる新規DLC膜として、膜中に塩素を含む「塩素含有DLC膜」の開発に取り組んだ。その結果、塩素含有DLC膜はアルミニウム合金との摩擦において、従来の水素含有DLCよりも低摩擦かつ高耐摩耗性を示した。この特性向上は、摺動界面での摩擦により形成された塩素系トライボフィルム(摩擦反応膜)による効果であることを明らかとした。

研究成果の概要(英文)：In this study, we aimed to control the structure of wear debris of DLC films by optimization of tribo-plasma occurred between sliding interface. To control the tribo-plasma phenomena, we focused on the optimization of electric conductivity of DLC films by boron doping. From the results of experiment, we confirmed that the electric conductivity is controllable by boron doping into the films, however, wear resistance of films were deteriorated. Based on these results, we focused on chlorine-doping into the films as a new method to improve the friction and wear properties of DLC films in non-lubricated conditions. As a results of test, we confirmed that the chlorine-doped films indicate superior friction properties compared with non-doped films. We revealed that the liquefied chlorinated tribofilm was formed at the sliding interface by friction. And it is thought that this tribofilm played a role of lubricants and reducing friction coefficient were achieved.

研究分野：トライボロジー

キーワード：トライボロジー 表面改質 ダイヤモンド・ライク・カーボン膜

### 1. 研究開始当初の背景

申請者は過去の研究成果より、水素含有 DLC 膜の表面性状制御による無潤滑環境での低摩擦現象の発生を確認している。この低摩擦現象は、摺動によりグラファイト化した水素含有 DLC 膜の摩耗粉が表面の凹部にトラップされ、摺動界面に介在することで良好な潤滑作用をもたらした結果と推察している。しかし、膜表面のグラファイト化は DLC 膜の低摩擦に寄与する一方で、過度に進行した場合は膜の摩耗を招いてしまうという危険性を有している。このことから、水素含有 DLC 膜の耐摩耗性を維持した状態で更なる低摩擦化を実現するためには、膜表面のグラファイト化を適切に制御し、かつ必要最小量のグラファイト摩耗粉をトラップ可能な表面性状を開発する必要がある。

### 2. 研究の目的

本研究では、膜表面のグラファイト化の主要因の一つである、トライボプラズマに着目した。このトライボプラズマの対策として、水素含有 DLC 膜にボロンを添加することで導電性を付与し、摺動面におけるトライボプラズマを制御することで、グラファイト化の最適化および摩耗の抑制を図る。また同時に、必要最小量の摩耗粉トラップによる潤滑効果を発揮するための表面性状を創製する。これらの成果を基に、ボロン添加によるトライボプラズマ抑制と表面性状制御のシナジー効果を利用した、水素含有 DLC 膜の低摩擦・耐摩耗性を両立する摺動システムの確立を目指す。

### 3. 研究の方法

#### (1) DLC 膜の導電性と表面性状の制御

本研究では、MSE 加工およびサンドブラスト加工の 2 種類の加工方法を採用し、成膜する金属母材の表面性状を制御する。MSE 加工では母材表面に微細な周期構造を作製し、サンドブラスト加工では表面粗度の大きなランダム構造を作製する。また、投射材の材種や粒径を組み合わせることで、表面粗度の大きさの制御だけでなく、多様な表面凹凸形状を付与することができる。上記 2 種類の表面加工を施した金属母材に成膜を行うことで、表面性状を制御したボロン添加水素含有 DLC 膜を作製する。一般的に、ダイヤモンド膜を初めとした硬質炭素膜に対しボロンを添加することで、膜内の導電性の制御が可能であり、ボロン添加量の調節により目的に沿った電気抵抗率を付与することができる。このことから、トライボプラズマによる膜表面のグラファイト化の抑制を可能にする、DLC 膜の最適な電気抵抗率およびボロン添加量を明らかにする。膜表面のグラファイト化に影響を及ぼす因子としては、膜中水素含有量も重要なファクターである。一般に、膜中水素含有量が多いほど膜硬度が低下するとともに、トライボプラズマによる放電現象を起因と

した水素の脱離が生じやすく、グラファイト化が促進するものと考えられる。このことから、DLC 膜の耐摩耗性を維持しつつ、かつトライボプラズマによる膜表面のグラファイト化を適切に制御可能な膜中水素含有量を明らかにする。

#### (2) トライボプラズマの抑制によるグラファイト化の最適化

##### トライボプラズマの抑制

トライボプラズマによるグラファイト化の進行度は様々な因子により左右されるが、中でも放電の強度に影響を及ぼす摩擦帯電量が大きな要因の一つとして考えられる。そこで、成膜したボロン添加 DLC 膜の摩擦試験後の摺動痕に対して摩擦帯電量測定を行うことで、膜中のボロン添加量と摩擦帯電量の関係性について調査する。これらの結果を基に、摩擦帯電量の制御を行うことで、トライボプラズマによる膜表面のグラファイト化を抑制することができるボロン添加量について検討する。

##### 膜表面の構造解析

摩擦試験後の摺動痕に対しラマン分光分析を行うことで、膜構造の解析を行う。光学顕微鏡の観察イメージに対応したマッピング分析を行うことで、トライボプラズマによりグラファイト構造に変化した DLC 膜が、摺動痕上にどのように分布しているか、あるいはどのような割合で存在しているかについて解析が可能である。同時に、RBS-ERDA による膜表面の水素含有量の測定を行うことで、膜表面のグラファイト化の進行度と膜中水素含有量の関係性について調査し、トライボプラズマによる膜表面のグラファイト化を適切に制御しつつ、かつ摩耗粉のみをグラファイト化することができる、最適な膜の水素含有量および構造について検討する。

#### (3) 摩耗粉トラップによる潤滑効果向上に向けた最適表面性状の創製

##### 摩耗粉の挙動解析

クロスセクションポリッシャー加工により断面出しを行った摺動痕に対して走査型電子顕微鏡 (SEM) による断面観察を行い、摺動による摩耗粉の発生プロセスや表面凹部への堆積の仕方などを分析する。これにより、表面性状を制御した DLC 膜における摩耗粉の挙動や、谷部へのトラップ効率などについて調査し、摩耗粉トラップによる潤滑効果を引き出す表面性状について検討する。

##### 最適表面性状の評価パラメーターの開発

表面性状を制御した DLC 膜の低摩擦化のためには、摩耗粉による潤滑効果を発揮させ、かつ過度な摩耗を発生させない最適表面性状を創製する必要がある。その一例としては、表面の凸部のみが摩耗し、その摩耗粉が凹部にトラップされることで平滑な表面を形成するとともに、グラファイト化した摩耗粉のトラップ部が低摩擦化に寄与する一方で、摩耗により平坦化した DLC 膜の部分が摩耗防止

に寄与する表面性状などが有効であると考えられる。最適表面性状の設計思想を確立するため、白色干渉計などの高精度三次元表面性状測定機を用いた表面性状測定を行い、当該表面性状を代表する指標を明確化する。指標の一例として、一般的な規格に沿った表面性状パラメータの採用をはじめ、各パラメータの組み合わせによる複合パラメータの考案や、高速フーリエ変換を用いた周波数解析、プラトー面の評価に用いられる負荷曲線を利用した手法などが該当する。現時点では、表面性状の評価手法および評価パラメータについてどのような方法が最適であるかの推察が困難であるため、DLC 膜の表面性状と摺動特性の関係を明らかにし、低摩擦化に向けた評価パラメータを開発する。

#### 4. 研究成果

本研究では、重畳型プラズマイオン注入成膜装置(Plasma based ion implantation & deposition; PBII&D)を用い、トリメトキシボロンを原料ガスとして「ボロン添加水素含有 DLC 膜」の成膜を行った。ボロン添加水素含有 DLC 膜を試作した結果、膜内部へのボロンの添加により導電性の制御が可能という知見を得た。一方、高炭素クロム軸受鋼(JIS-SUJ2)と摩擦試験した結果、図 1 に示すように、ボロン添加水素含有 DLC 膜は摩擦試験開始直後に膜の摩滅が発生し、摩擦係数が急増する傾向を確認した。ナノインデント硬度試験機により DLC 膜の硬度を測定した結果、水素含有 DLC 膜の膜硬度が 22.1GPa であったのに対し、ボロン添加水素含有 DLC 膜は 1.4GPa であった。したがって、ボロン添加水素含有 DLC 膜は、水素含有 DLC 膜の約 1/20 程度の硬度を持つ軟質な膜となっており、耐摩耗性に乏しいことが判明した。このことから、ボロン添加水素含有 DLC 膜は摩擦摩耗特性評価、ならびに摩擦メカニズムの調査が困難であることが判明した。

上記の研究成果を背景とし、「ボロン添加水素含有 DLC 膜」に代わる、高耐摩耗・低摩擦な新規的 DLC 膜として、膜内部に塩素を含む「塩素含有 DLC 膜」の開発に取り組んだ。DLC 膜内部に塩素を添加することで、相手材との摺動界面において摩擦により塩素系のトライボフィルム(摩擦反応膜)が形成され、更なる低摩擦化が実現可能と考えた。

本研究では、PBII&D 成膜装置を用い、「塩素含有 DLC 膜」の成膜を行った。原料ガスには、テトラクロロエチレンのみの単体ガス、および テトラクロロエチレンとトルエンの混合ガスを用いた。混合ガスでの成膜では、テトラクロロエチレンとトルエンのガス流量比を変更し、膜中の塩素含有量の異なる複数の DLC 膜を作製した。なお、PBII&D 法の代表的な成膜条件である RF 電力、HV パルス電圧、成膜圧力、成膜時間などはすべてのサンプルで同一とした。各 DLC 膜の成膜基板として、鏡面研磨を施したアルミニウム合金

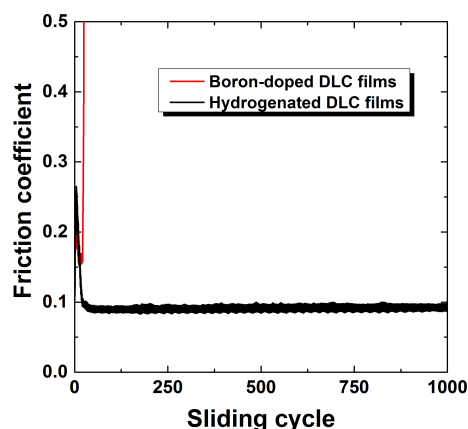


図 1 ボロン添加水素含有 DLC 膜の摩擦挙動

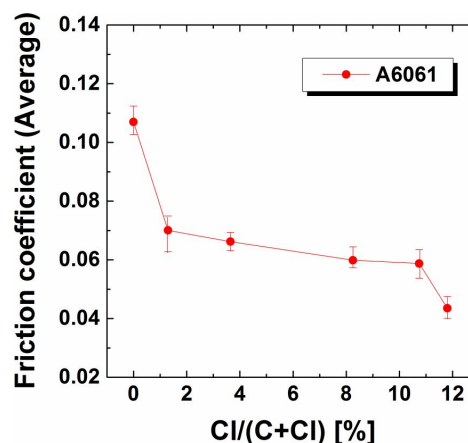


図 2 塩素含有量と摩擦係数の関係

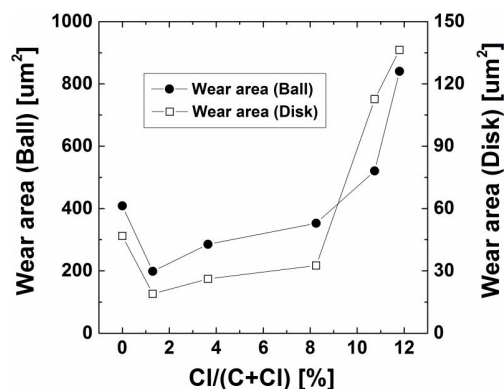


図 3 塩素含有量と摩耗量の関係

(JIS-A6061)のディスク(30mm×5mm)を使用した。各 DLC 膜に対し、アルミニウム合金(JIS-A6061)のボール(6mm)を相手材として、往復動型ボール・オン・ディスク摩擦試験を行った。試験条件は、荷重を 5N、摩擦速度を 5mm/s、摩擦距離を 5mm、摩擦往復数を 2000 サイクルとし、無潤滑環境(環境温度は 20±2、湿度は 50±5%)にて摩擦を行った。DLC 膜中の塩素含有量と摩擦係数の関係を図 2 に示す。図より、水素含有 DLC 膜(CI/(C+Cl)=0%)の結果と比較して、塩素含有 DLC 膜は約 40%以上低い摩擦係数を示した。特に、膜中の塩素含有量の増加に伴い、摩擦係数が低下する傾向を確認した。

摩擦試験後のアルミニウム合金ボール、および DLC 膜の摩耗痕面積の算出結果を図 3 に示す。図より、塩素含有量が 8.3% 以下の塩素含有 DLC 膜では、水素含有 DLC 膜よりもボール側およびディスク側ともに摩耗量が低減していることを確認した。特に、塩素含有量が 1.3% と最も少ない DLC 膜では、水素含有 DLC 膜と比較して摩耗量が 50% 以上低減した。以上の結果より、DLC 膜に一定量の塩素を添加することで、DLC 膜の摩擦係数の低減および、耐摩耗性・低相手攻撃性の向上が可能であることを確認した。一方で、これらの結果は、塩素含有 DLC 膜の優れた摩擦特性を最大限に引き出すためには、塩素含有量の最適化が重要な因子であることを意味している。

塩素含有 DLC 膜と摩擦試験を行った後のアルミニウム合金ボールの摩耗痕を、デジタルマイクロスコープにより観察した像を図 4 に示す。図より、アルミニウム合金ボールの摩耗痕上には液状物質が附着しており、摩擦界面において液体状態の物質が介在していたことを示唆する結果を得た。この液状物質は、水素含有 DLC 膜と摩擦したアルミニウム合金ボールでは確認されていないことから、塩素含有 DLC 膜とアルミニウム合金との摩擦により形成された、塩素由来のトライボフィルムと考えられる。塩素含有 DLC 膜と摩擦試験したアルミニウム合金ボールの摩耗痕に対するフーリエ変換型赤外分光分析 (Fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR) 結果を図 5 に示す。図より、塩素含有 DLC 膜と摩擦したアルミニウム合金ボールにおいて、 $1600\text{cm}^{-1}$  付近および  $3400\text{cm}^{-1}$  付近にそれぞれピークが検出された。 $1600\text{cm}^{-1}$  付近のピークは  $\text{H}_2\text{O}$  の変角振動に起因し、 $3400\text{cm}^{-1}$  のピークは OH の伸縮振動に起因したピークと考えられる。以上の分析結果より、塩素含有 DLC 膜と摩擦した後のアルミニウム合金ボールの摩耗痕には、水和物が存在していると考えられる。次に、アルミニウム合金ボールと摩擦した塩素含有 DLC 膜の摩耗痕に対し、飛行時間型・二次イオン質量分析 (Time-of-flight secondary ion mass spectroscopy) を行った結果を図 6 に示す。図より、塩素含有 DLC 膜の摩耗痕からは、質量電荷比  $m/z = 62.96$  ( $\text{HAICl}$ )、 $78.95$  ( $\text{HOAICl}$ )、 $79.96$  ( $\text{H}_2\text{OAICl}$ ) において特徴的なピークを検出した。これらのフラグメントイオンは、いずれもアルミと塩素をベースとして構成された水和物が摩耗痕上に存在する可能性を示唆している。この結果は、図 5 の FT-IR の分析結果と合致する。以上より、塩素含有 DLC 膜とアルミニウム合金の摩擦界面には、塩素とアルミをベースとした水和物が存在しており、この水和物が摺動界面に介在することで、摺動特性が向上したものと考えられる。

TOF-SIMS による表面分析では、試料表面にイオンを照射することで弾き出された、化合物の断片的なイオン (フラグメントイオン) を検出する手法である。当該分析手法におい

て留意すべき点として、化合物全体がイオン化して検出されるだけでなく、原子間結合が衝突イオンにより分断され、化合物の一部のみがイオン化した状態のものも同様に検出されることが挙げられる。したがって、図 6 で検出された  $\text{HAICl}$ 、 $\text{HOAICl}$ 、 $\text{H}_2\text{OAICl}$  のピークは、摩耗痕に存在する化合物 (トライボフィルム) の一部がイオン化した状態で検出された結果と考えられる。したがって、厳密には「 $\text{H}_2\text{OAICl}$  等の結合状態を含んだトライボフィルム」が存在している可能性が高いと考えられる。

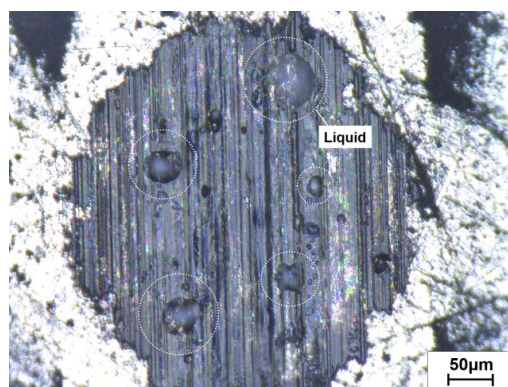


図 4 塩素含有 DLC 膜と摩擦したアルミニウム合金ボールの摩耗痕観察像

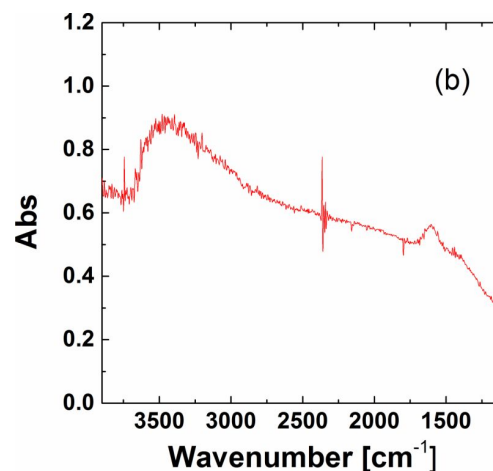


図 5 ボール摩耗痕への FT-IR 分析結果

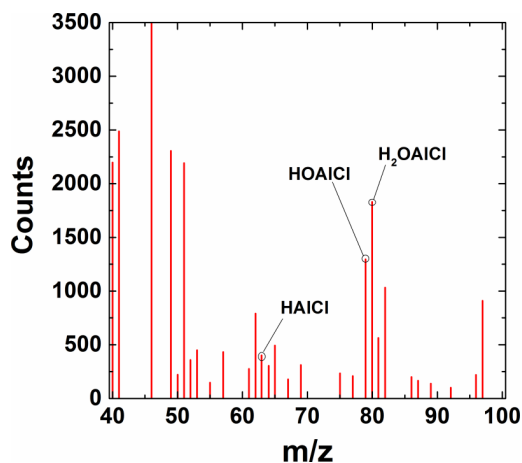


図 6 DLC 膜の摩耗痕への TOF-SIMS 分析結果

本研究では、アルミニウムと塩素をベースとした水和物の候補として、「塩化アルミニウム六水和物( $\text{AlCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ )」に着目した。この物質は、アルミを中心に六個の水分子が配位結合しており、その周囲に三つの塩素イオンが存在する物質である。この物質は常温・低湿度環境で固体だが、潮解性を有しているため大気中の水分子を吸水しやすく、容易に液体状態に変化する。そこで、アルミニウム合金ボールの摩耗痕に付着していた液体状の物質が塩化アルミニウム六水和物であると仮定し、X線光電子分光分析(X-ray Photoelectron Spectroscopy)による検証を行った。塩素含有DLC膜の表面(非摩擦面)および、塩素含有DLC膜と摩擦を行ったアルミニウム合金ボールの摩耗痕、塩化アルミニウム六水和物の試薬に対し、それぞれXPS分析を行った結果として、Cl2pピークの比較結果を図7に示す。図より、アルミニウム合金ボールの摩耗痕、および塩化アルミニウム六水和物の試薬から得られたスペクトルは、同様な波形を示した。一方で、これらのスペクトルは、塩素含有DLC膜の表面から得られたスペクトルと比較して異なる波形を示した。また、アルミニウム合金ボールの摩耗痕および塩化アルミニウム六水和物の試薬から得られた各スペクトルは、いずれもピーク中心位置が199.7eVであり、半値幅とも合致することを確認した。以上の結果は、塩素含有DLC膜とアルミニウム合金との摩擦界面に形成されるトライボフィルムは、水分子を吸水した塩化アルミニウム六水和物であるという仮説を裏付けるものである。次に、液化した塩化アルミニウム六水和物が摩擦特性に及ぼす影響について、粘度の観点から調査を行った。純水を導入したチャンバー内に、シリカゲルにより脱水処理した結晶状態の塩化アルミニウム六水和物の試薬を設置し、湿度 $50 \pm 5\%$ の環境での48時間の暴露試験を行った。これにより、塩化アルミニウム六水和物への水分子の吸水量を飽和させ、液化した状態の試薬を作成した。液化した塩化アルミニウム六水和物の粘度を振動式粘度計により測定するとともに、比較対象として純水、および潤滑油基油として一般に使用されているポリアルファオレフィン4(Polyalphaolefin 4; PAO4)にて測定を実施した。振動式粘度測定機により各試料の粘度を測定した結果を図8に示す。図より、液化した塩化アルミニウム六水和物の粘度は純水よりも高く、かつPAO4と同程度であることが確認された。

以上より、摺動界面でトライボフィルムとして形成される塩化アルミニウム六水和物は、大気中の水分子の吸着により粘性を持った液体として存在していたと考えられる。粘性を持った液状のトライボフィルムが摺動界面に介在することで、塩素含有DLC膜表面とボールとの直接接触を防いだ結果、摺動特性の向上に寄与したと考えられる。

本研究の成果より、DLC膜中への塩素添加という新規な手法により、無潤滑環境でも優れた摺動特性を示す新たなトライボシステムの確立への可能性を見出した。

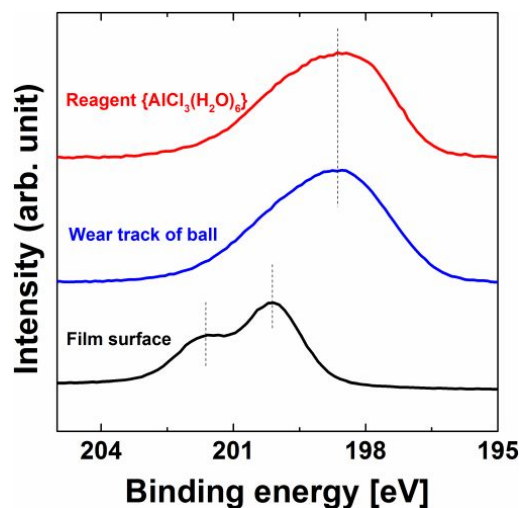


図7 トライボフィルムへのXPS分析結果

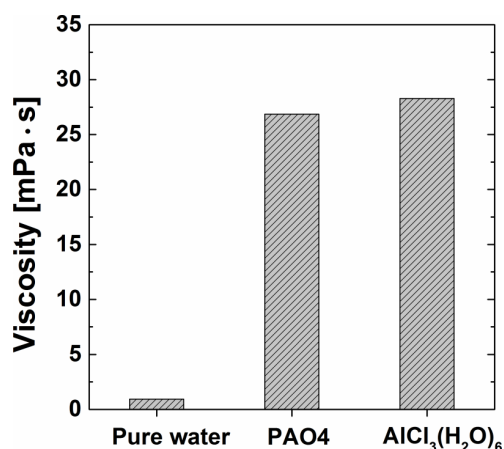


図8 液化した塩化アルミニウム六水和物の粘度測定結果

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

Yuuki Tokuta, Masahiro Kawaguchi, Shinya Sasaki, "Effects of surface texture for improving friction properties of hydrogenated amorphous carbon films", TRIBOLOGY ONLINE 11, 2, 203-208 (2016)

Yuuki Tokuta, Takashi Itoh, Takahiko Shiozaki, Masahiro Kawaguchi, Shinya Sasaki, "Effect of chlorine doping on tribological properties of amorphous carbon films deposited by plasma-based ion implantation and deposition", TRIBOLOGY INTERNATIONAL 113, 337-382 (2017)

Yuuki Tokuta, Takashi Itoh, Takahiko Shiozaki, Masahiro Kawaguchi, Shinya Sasaki, "Low friction mechanism of chlorine-doped amorphous carbon films sliding against an aluminium alloy", TRIBOLOGY INTERNATIONAL 115, 573-579 (2017)

徳田 祐樹, 伊東 隆, 潮崎 隆彦, 川口 雅弘, 佐々木 信也, 鉄鋼材料よびセラミックス材料との摩擦における塩素含有 DLC 膜の摩擦摩耗メカニズム, 材料試験技術協会, 63, 1, 4-10 (2018)

〔学会発表〕(計 1 1 件)

Y. Tokuta, Takashi Itoh, Takahiko Shiozaki, Masahiro Kawaguchi, Low friction mechanism of chlorine-containing amorphous carbon films against aluminium alloy, 44th Leeds-Lyon symposium on tribology (2017 年: 口頭)

Y. Tokuta, Takashi Itoh, Takahiko Shiozaki, Masahiro Kawaguchi, Shinya Sasaki, Low friction mechanism of chlorine-containing amorphous carbon films against aluminium alloy, 6th European conference on tribology (2017 年: 口頭)

Y. Tokuta, Takashi Itoh, Takahiko Shiozaki, Masahiro Kawaguchi, Shinya Sasaki, Friction properties of chlorine-containing amorphous carbon films against various counter parts, 6th European conference on tribology (2017 年: ポスター)

徳田, 伊東, 潮崎, 川口, アルミニウム合金との摩擦における塩素含有 DLC 膜の低摩擦化メカニズム, トライボロジー会議 2017 春 (2017 年: 口頭)

徳田, 伊東, 潮崎, 川口, アルミ材との摩擦における塩素含有 DLC 膜の低摩擦化メカニズム, 日本機械学会第 23 期関東支部総会・講演会 (2017 年: 口頭)

Y. Tokuta, Takashi Itoh, Takahiko Shiozaki, Masahiro Kawaguchi, Effect of chlorine-containing on tribological properties of DLC films deposited by PBI&D, International conference on engineering tribology and applied technology 2016 (2016 年: ポスター)

徳田, 伊東, 潮崎, 川口, 塩素含有 DLC 膜の低摩擦化に及ぼす原料ガスの影響, トライボロジー会議 2016 秋 (2016 年: 口頭)

Y. Tokuta, Takashi Itoh, Takahiko Shiozaki, Masahiro Kawaguchi, Tribological properties of chlorine-containing amorphous carbon films deposited by PBI&D, 43th Leeds-Lyon symposium on tribology (2016 年: 口頭)

Y. Tokuta, Takashi Itoh, Takahiko Shiozaki, Masahiro Kawaguchi, Structural analysis of chlorine-containing amorphous carbon films deposited by PBI&D, 43th Leeds-Lyon symposium on tribology (2016 年: ポスター)

徳田, 伊東, 潮崎, 川口, PBI&D 法により成膜した塩素含有 DLC 膜の摺動特性, トライボロジー会議 2016 春 (2016 年: 口頭)

Y. Tokuta, Takashi Itoh, Takahiko Shiozaki, Masahiro Kawaguchi, Tribological properties of hydrogenated DLC films optimized by surface topography, International Tribology Conference 2015 (2015 年: 口頭)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: ダイヤモンドライクカーボン膜、摺動部材、加工部材及びダイヤモンドライクカーボン膜の製造方法

発明者: 徳田祐樹、川口雅弘、伊東隆、潮崎隆彦

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2017-40986

出願年月日: 平成 29 年 3 月 3 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

徳田 祐樹 (TOKUTA, Yuuki)

地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター・開発本部・開発第二部・

表面・化学技術グループ・副主任研究員

研究者番号: 30633515