低環境負荷潤滑剤を用いたDLC膜の低摩擦特性に関する研究

機械・材料技術部　材料物性チーム　吉　田　健太郎
堀　内　崇　弘
加　納　　　眞

ダイヤモンドライクカーボン（DLC）は，無潤滑下でも低摩擦特性を発現するが，潤滑下での使用により，さらなる低摩擦化が期待できるため，DLC の用途拡大が予想される．本報告では，潤滑剤への適用性および低環境負荷性を考慮し，長炭素数で弱酸性のオレイン酸を使用し摩擦特性の評価を行った．比較として同炭素数のオレイルアルコールも用いて酸との違いを考察した．さらにディスクの相手材として円柱型ピンを作製し，より実用性能を模擬できる線接触の形態で試験を行った．その結果，オレイン酸潤滑下においても，テトラヘドラルアモルファスカーボン（ta-C）は顕著な摩擦低減を示すことがわかった．DLC と潤滑剤のトライボケミカル反応により生じた反応膜と，初期からの最表面での膜と酸の相互の作用によって低摩擦化を発現したと推測される．

キーワード：DLC 膜，潤滑，摩擦，摩耗

1　はじめに

金属材料摺動部の摩擦摩耗低減などを目的として，多種多様な表面処理が試みられている．硬質薄膜による表面被覆処理として，Diamond-Like Carbon（DLC）が注目されており，様々な機械部品に適用が進んでいる．また潤滑剤との組合せで，さらに低摩擦化が期待できる[1)-2)]．

我々は，潤滑剤を用いたDLC膜の摩擦において，摩擦係数0.01以下の超潤滑を実現する材料組合せを探ると同時に，低摩擦化に影響する要因についての解明に取り組んでいる．これまでに，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[3)]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[4)]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)双方を有する構造で効果が特定できないこと，強酸であるため工業的利用に課題があることから，潤滑剤への適用性および低環境負荷性を考慮し，長炭素数で弱酸性のオレイン酸を使用し摩擦特性の評価を行った．比較として同炭素数のオレイルアルコールも用いて酸との違いを考察した．さらにディスクの相手材として円柱型ピンを作製し，より実用性能を模擬できる線接触の形態で試験を行った．その結果，オレイン酸潤滑下においても ta-C は顕著な摩擦低減を示した[5)]．本報では，長炭素数潤滑剤を用いた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報告する．

2　実験方法

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℃）にて，潤滑下の摩擦特性を評価した．摩擦試験の模式図を図１に示す．往復動するDLC被覆SUJ2ディスクに，上部に固定したSUJ2ピン（DLC被膜ありまたはなし）に5Nまたは10Nの荷重をかけ，振幅を10.0mmとして摺動試験を行った．各種DLC膜について，最大すべり速度(Vmax)=50mm/s の条件で摩擦試験を行った．

SUJ2ピンの固定には，図２に示したような円柱型ピン用治具開発し，より接触面圧の低い領域を模擬できる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．円柱型ピンを固定する治具は，シャフトにスリットを複数入れることにより，試験中もピンがディスクの動きに追随できるような機構を開発した．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接触を可能にした．

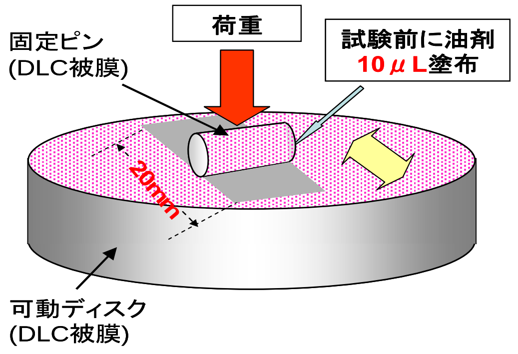


図１　往復式ピンオンディスク摩擦試験模式図

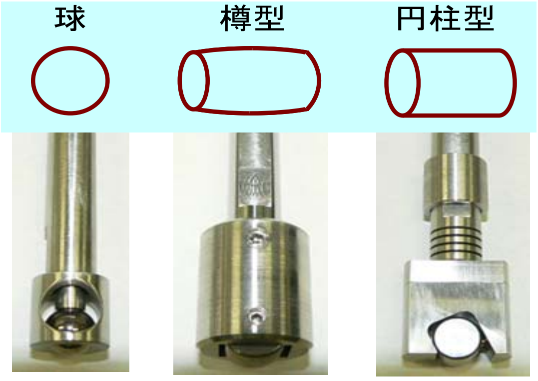


図２　摩擦試験機用治具

表１　DLC コーティングの種類

	ta-C(T)	a-C:H	SUJ2 (Uncoated)
成膜法	PVD (T-FAD)	Plasma CVD	–
膜厚 [ξm]	0.3	1.1	–
硬さ [GPa]	61	20	–
表面粗さ(Ra) [nm]	4.5	3.6	3.1

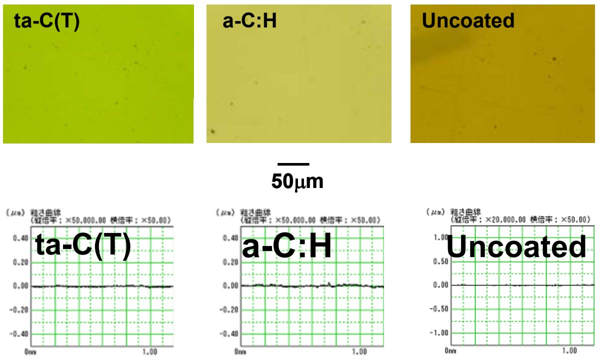


図３　ディスクの表面観察画像と表面プロファイル

表２　潤滑剤の性状

	オレイン酸	オレイルアルコール
示性式	$C_{17}H_{33}COOH$	$C_{17}H_{33}CH_2OH$
純度，%	85-92	85-92
23℃粘度，mPa･s	33	30
pH	約6.0	7.0

DLCは，プラズマCVD法で成膜したa-C:H，T字状Filtered Arc Deposition (T-FAD) 方式イオンプレーティング装置[6] で製膜したta-C(T)を用いた．DLCコーティングの種類を表1に示す．図3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，SUJ2 (Uncoated) の３種類は表面の凹凸が少なく平滑なディスクである．なお，試験に使用した潤滑剤の性状を表２に示す．潤滑剤はすべての評価において，0.01mlを試験前に塗布した．

3　実験結果と考察

３．１　オレイン酸潤滑下の鋼：DLC の摩擦

DLCコーティングなしの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図４に示す．総じて摩擦係数は開始から5分以内に安定化しており，特にa-C:H, ta-C(T) は早い段階で $\mu<0.05$ の低摩擦領域に入っている．試験終了時のta-C(T) の摩擦係数は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およびそれらに対応した表面形状プロファイルを図５に示す．Uncoated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Uncoated，a-C:H，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．

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生成した反応膜により，摩擦を低減することが知られている[7]．これらの結果から，DLC表面においても，鋼表面同様に，DLCと潤滑剤のトライボケミカル反応が進行しており，その結果生じた反応膜が，大幅に摩擦を低減し，摩耗を抑制していると示唆される．

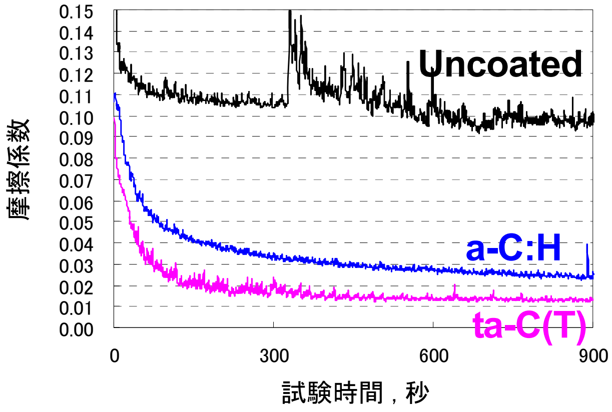


図４　オレイン酸塗布試験の摩擦係数経時変化

３．２　酸・アルコール潤滑下の DLC：DLC の摩擦

DLCをコーティングしたピンおよびディスクを用いたオレイン酸潤滑下5N荷重の摩擦試験を15分間行った．その試験終了前3 秒間の摩擦係数平均値を比較した．これを図6に示す．横軸は潤滑剤の種類を表している．オレイン酸では膜種によって，摩擦係数に差があるのに比べ，オレ

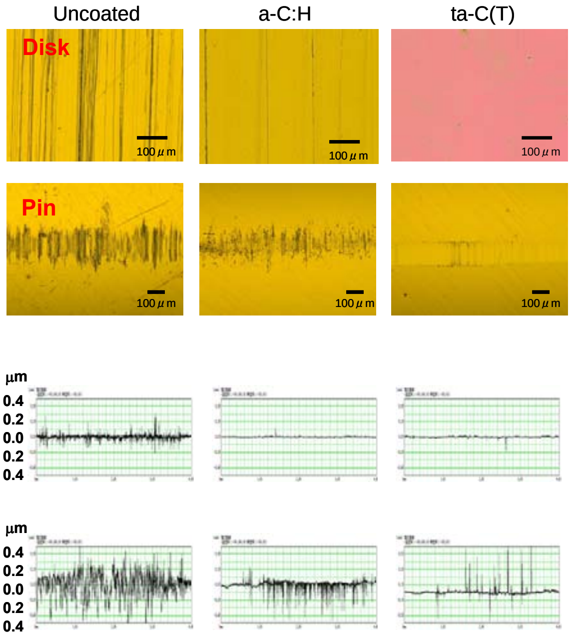


図5　試験後のピンとディスクの摩耗痕観察画像（上）
およびそれらに対応した表面形状プロファイル（下）

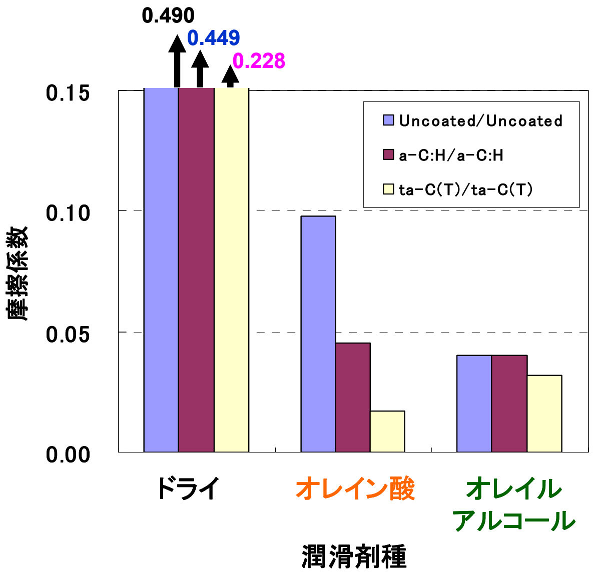


図6　DLC 同士の組合せの試験終了時の摩擦係数平均値

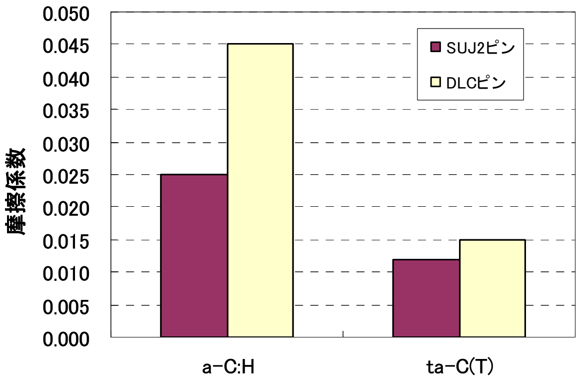


図7　SUJ2 ピンと DLC ピンの摩擦係数比較
（オレイン酸潤滑下）

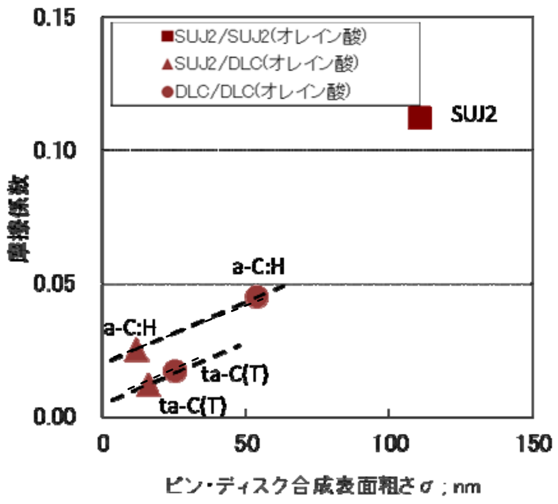
イルアルコールでは差が小さかった．このことから酸とアルコールのDLC膜に対する摩擦係数の低減効果に違いがあることが示唆される．そしてa-C:Hでは酸・アルコールともに摩擦係数はほぼ同じであったが，ta-C(T)では，オレイン酸の方の摩擦係数が著しく低く，他の組合せと比較しても最も低い摩擦係数を示した．図4に示したように，a-C:Hとta-C(T)の摩擦係数は初期より差があり，また極性の強い酸はアルコールよりも活性で表面への吸着反応がおこりやすいと考えられるため，初期からの最表面での膜と酸の相互の作用によって低摩擦化を発現したと推測される．

ここでオレイン酸を用いた場合のピンへのDLC有無の摩擦係数への影響について比較した．これを図7に示す．ta-C(T) はa-C:Hに比べ，ピンへのコーティング有無に関わらず低摩擦係数が得られた．これは図5に示すような，ta-C(T)の試験後ピンおよびディスクの平滑性による影響が大きいと考えられる．

３．３　摩擦係数と表面粗さの相関性

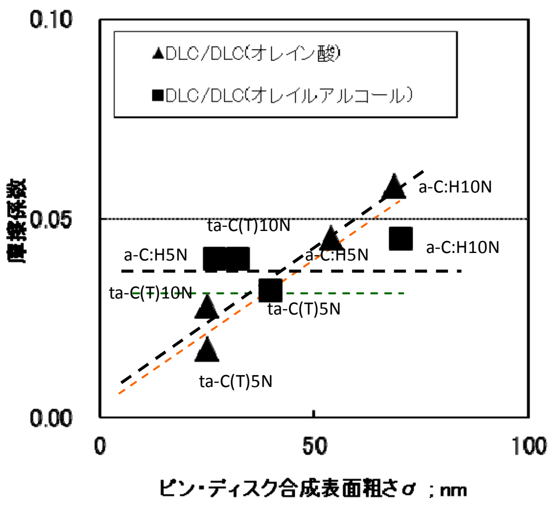
試験後のピンおよびディスクの摩耗部算術平均粗さRaを表面粗さ計にて測定し，それらの合成表面粗さ[$\sigma = \{(\text{ディスクの表面粗さ})^2+(\text{ピンの表面粗さ})^2\}^{0.5}$]と試験終了時の摩擦係数との関連性を調べた．その結果，図8に示すようにオレイン酸潤滑下でDLCディスクを用いた試験に関し，同等の表面粗さにおいては，a-C:Hに比べ，ta-C(T)の摩擦係数が低くなる関係性が示された．ただし同等の摩擦係数においては，a-C:H の方が表面粗さが小さいことも示されており，膜質によって特性が異なることがわかった．片側のみ DLC がある組合せに比べ，両側に DLC がある組合せでは，a-C:H，ta-C(T)ともに摩擦係数は大きくなっている．このことから摩擦低減に対しては片側のみの皮膜が有効と考えられる．

また図9では，DLC同士の組合せでオレイン酸とオレイルアルコールを用いた場合の摩擦係数と試験後表面粗さとの関係を示した．グラフには5N 荷重のほか10N 荷重の場合の試験についてもプロットした．これによれば，オレイン酸の場合は，摩擦係数と表面粗さに一定の相関関係が示されたのに対し，オレイルアルコールでは，表面粗さによらずほぼ一定の摩擦係数を示した．このことから，酸・アルコールの違いで摩擦係数と表面粗さに対する関係性が異なること，酸を用いて合成表面粗さの小さくなるta-C(T)とオレイン酸の組合せで，低摩擦係数が発現することがわかった．



$$\sigma = \sqrt{\sigma_{pin}^{2} + \sigma_{disk}^{2}}$$

図8　摩擦係数と表面粗さの相関
(a-C:H と ta-C(T)の比較)



$$\sigma = \sqrt{\sigma_{pin}^{2} + \sigma_{disk}^{2}}$$

図9　摩擦係数と表面粗さの相関
(酸・アルコールの比較)

３．４　摩擦係数低減のメカニズム

摩擦低減に及ぼす潤滑剤の作用機構について考察する．DLC膜種によって摩擦初期から摩擦係数に差が現れている（図4）ことから，DLC膜最表面の状態が影響していると示唆される．図10にDLC膜の最表面の状態を示す．ta-Cには炭素の未結合手を多く含むと考えられるため，これが潤滑剤との化学吸着でa-C:Hよりも密な反応膜を形成するため初期から摩擦係数が低減するものと考えている．

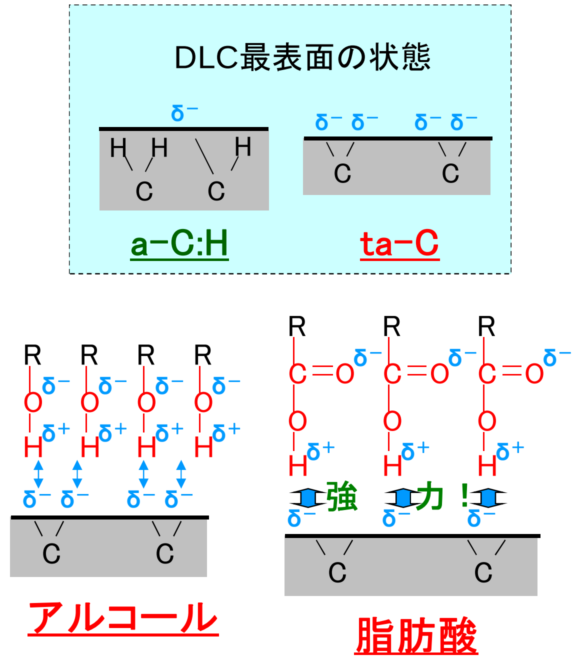


図10　DLC最表面の状態と摩擦低減に及ぼす潤滑剤の作用機構

また酸・アルコールで摩擦係数と表面粗さの関係性が異なること（図9）について，アルコールは酸よりも活性が弱いため，DLCへの化学吸着量は少なく，摩擦係数はあまり低減しない．しかし図10に示すように，酸は強力に化学吸着すると考えられるため，比較的硬いta-C膜では摩擦係数が低減する．a-C:Hについては比較的軟らかい膜のためピン側の摩耗が進行し[8]，摩擦係数が増大したものと考えられる．

4　まとめ

1)　オレイン酸を用いた摩擦特性評価で，ta-C(T)との組合せで摩擦係数が約0.01程度となることから，摩擦低減の可能性を見出した．
2)　酸・アルコール潤滑下DLCの摩擦において，極性の強い酸はアルコールよりも活性で表面への吸着反応が起きやすいため，初期からの最表面での膜との相互作用により低摩擦化を発現したと推測される．
3)　摩擦係数と表面粗さの相関性について，同等の表面粗さでは，a-C:Hに比べ，ta-C(T)の摩擦係数が低くなる関係性が示され、酸・アルコールの違いで関係性が異なることを見出した．
4)　DLC表面においても，鋼表面同様に，DLCと潤滑剤のトライボケミカル反応が進行しており，その結果生じた反応膜が，大幅に摩擦を低減していると示唆された．

文献

1) Ohana,T., Wu,X., Nakamura,T. and Tanaka,A. ; Diam.Rela.Mate., 16, 1336(2007).
2) Podgornik, B. and Vizintin, J. ; Surf.Coat.Tech., 200, 1982(2005).
3) 吉田健太郎，堀内崇弘，加納眞, 熊谷正夫：神奈川県産業技術センター研究報告 13 ,42 (2007)
4) 吉田健太郎，堀内崇弘，加納眞, 熊谷正夫：神奈川県産業技術センター研究報告 15 ,5 (2009)
5) 吉田健太郎，堀内崇弘，加納眞, 熊谷正夫：トライボロジー会議予稿集，p407 (2007)
6) M. Kamiya, H. Tanoue, H. Takikawa, M. Taki, Y. Hasegawa and M. Kumagai ; Vacuum, 83, p510 (2009)
7) 桜井俊男；新版潤滑の物理化学，92 (1978)
8) Takatoshi Shinyoshi, Yoshio Fuwa, and Yoshinori Ozaki ; J of Fuel.and lubr., 116, 566 (2007)

Low Friction Properties of DLC Coatings Lubricated with Environmentally-friendly Lubricants

Kentaro YOSHIDA,Takahiro HORIUCHI and Makoto KANO

Diamond-Like Carbon (DLC) coating provides low friction properties without lubricants and, with lubricants, should provide super low friction. In this study, to find the possibility of environment-friendly material combination that can provide super low friction (with a coefficient of friction lower than 0.01), low friction properties of DLC coating with oleic acid lubrication in sliding contact areas were evaluated. As a result, it was found that hydrogen concentration in DLC film, low geometric mean roughness of contact part on DLC disk and pin after sliding tests influenced reducing friction.