

多層フラーレン添加油中における a-C:H 膜の超低摩擦現象

Super-low friction of a hydrogenated amorphous carbon film lubricated with a multi-shell fullerene containing oil under boundary lubrication

京工大・機（正）*大久保 光 東理大・工（正）佐々木 信也

Hikaru Okubo*, Shinya Sasaki**

*Kyoto Institute of technology, ** Tokyo University of Science

1. 緒言

近年、摩擦調整剤や耐摩耗性添加剤としてナノカーボンの応用が検討されている。ナノカーボンは、従来の添加剤と比較していくつかの利点があると考えられている。(1) 油中の他添加剤と相互作用しない（競争吸着等が発生しない）、(2) トライボフィルムは主に摩擦界面の機械的作用によって形成されるため、その被覆能力は摩擦材料の表面活性に依存しない（化学反応に必要なエネルギー障壁を減じる金属触媒を必要としない）、(3) 不揮発性であり高温環境下における耐久性が高い等が挙げられる。特に上記(2)は、表面活性が比較的低い非鉄系摩擦材料や低温で使用される摺動装置に対しては大きな利点となる。

一方、ダイヤモンドライクカーボン (Diamond-like carbon: DLC) 膜は、その優れたトライボロジー特性から様々な摺動機械要素に適用されている。様々な摩擦条件で優れたトライボロジー特性を発揮する DLC 膜だが、近年は境界潤滑領域における DLC 膜－潤滑油添加剤間の相互作用及びその潤滑機構に関心が集まっている。テトラヘドラルアモルファスカーボン (tetrahedral amorphous carbon: ta-C) 膜は、エステル系添加剤：グリセリンモノオレート (glycerol monoorate:GMO) との組み合わせにより超低摩擦現象を発現する事が知られている⁽¹⁾。これは GMO が ta-C 表面に吸着し、その柔らかな数 nm 程度の吸着膜と 70 GPa を超える ta-C 膜基板から構成される“摩擦の凝着説に基づく理想的な摩擦界面”により発現するものと考えられる。一方、このような超低摩擦現象はハイドロジェネイティッドアモルファスカーボン (hydrogenated amorphous carbon: a-C:H) 膜では発現しない。これは、a-C:H 膜の表面が水素で終端されており、GMO 由来の密な吸着膜が形成できない事に起因する。一方、a-C:H 膜はモリブデンジチオカーバメイト (molybdenum dithiocarbamate: MoDTC) を添加した潤滑油中では、異常な摩耗が発生する事が報告されている⁽²⁾。a-C:H 膜は基板との高い密着性や厚膜化が容易等の産業応用に際して多数のメリットを有するものの、境界潤滑下での使用においてその性能を引き出すことが可能な添加剤は少ない。

近年、Erdemir らのグループは、ナノダイヤモンド、多層フラーレン (multi-layer fullerene: MLF, 別名オニオンライクカーボン)、グラフェン、MoS₂ ナノシート等を組み合わせ、それらを a-C:H 膜上に塗布した状態で摩擦実験を行った場合、超低摩擦現象を発現する事を報告している⁽³⁾。特に MLF については、2000 年代に簡易合成法が確立されて以来、潤滑油添加剤としての応用が模索されており、いくつかの研究報告ではグラフェン添加油と比較して優れた摩擦特性・耐摩耗特性を発現する事が報告されている⁽⁴⁾。上記報告に基づけば、MLF を添加した潤滑油中で a-C:H 膜を摩擦させた場合、優れた摩擦・摩耗特性を発現する可能性があるものと考えた。

本研究では、a-C:H 膜に最適な新たな摩擦調整剤及び耐摩耗添加剤をナノカーボンに求め、MLF が a-C:H 膜の潤滑特性に及ぼす影響を調査した。本報告では、MLF を添加した潤滑油中における a-C:H 膜同士及び他材料組み合わせにおける基本的なトライボロジー特性について調査した結果について報告する。

2. 実験条件・実験材料・分析装置

摩擦試験には、ボール・オン・ディスク型の摩擦試験機を使用した。Figure 1 に摩擦試験機の概要図を示す。摩擦試験では摩擦係数を 0.1 秒ごとに取得し、その結果をプロットすることで摩擦挙動とした。実験条件は、荷重 10 N、ヘルツ最大接触面圧 約 700 MPa (steel/steel), 試験温度 25 °C, 摺動速度 0.01 m/s, 摺動時間 60 分, 相対湿度 50-70% とし、同じ摩擦試験を最低 3 回実施した。潤滑油には、低粘度合成基油 (poly-alfa-olefin 4: PAO 4) を使用した。添加剤として MLF(1 次粒径 10 nm, 2 次粒径 5 μm, 神港精機, JP) を使用した。本研究では、MLF に化学修飾は行わず、機械攪拌により、攪拌させた MLF 添加油 (0.1

mass %) を使用した。ボール (φ 19.05 mm) 試験片には、SUJ2 軸受鋼 (HV750, Sa: 0.05 μm, ナノインデンテーション硬さ 10 GPa) 及び SUJ2 ディスク試験片 (φ 24 × t 7.9mm) を使用した。SUJ2 ボール及びディスクには、ta-C 膜及び a-C:H 膜をアーキイオンプレーティング (AIP) 法及びアンバランスドマグネットロンスパッタリング (UBMS) 法により成膜した。ta-C 膜と a-C:H 膜の各種物性を Table 1 に示す。

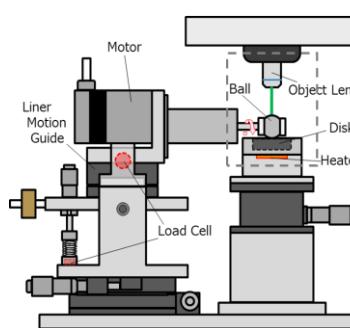


Fig. 1 Schematic of the tribometer

Table 1 Characteristics of the DLCs

		ta-C	a-C:H
Ra	[μm]	0.01	0.005
Thickness	[μm]	1.0	0.65
Hardness	[GPa]	73	20
Elastic modulus	[GPa]	650	92
Hydrogen content	[at.%]	<1.0	30

3. 実験結果及び考察

Figure 2 に基油及び MLF 添加油（濃度 0.1 mass%）環境下の各摺動ペアにおける摩擦挙動を示す。PAO 油中の場合、ta-C/ta-C 及び a-C:H/a-C:H 摺動ペアは試験開始と共に徐々に摩擦係数が減少し、最終的に摩擦係数 0.08-0.1 程度を示した。一方、steel/steel 摺動ペアでは、終始不安定な摩擦係数を示し、0.08-0.14 程度を示した。PAO + MLF 添加油の場合、a-C:H/a-C:H, ta-C/ta-C, steel/steel の順で低摩擦係数を示した。特に、a-C:H/a-C:H の場合、摩擦係数 0.02-0.04 程度の極めて低い摩擦係数を示した。一方、ta-C/ta-C の場合、PAO 基油と比較して摩擦低減効果が確認されたものの、摩擦係数は 0.07-0.09 程度と大幅な摩擦低減効果は確認されなかった。また、steel/steel の場合、先行研究で報告された摩擦低減効果は確認されず、むしろ PAO 基油と比較して摩擦係数は増加した。

Figure 3 に摩擦試験後の各摺動ペアにおけるディスク側摩耗痕を観察した顕微鏡画像を示す。Figure 3 より、PAO 基油の場合、a-C:H/a-C:H では、下地の鉄が露出しており、試験中に剥離に至っている事が確認された。一方、ta-C/ta-C においても、一部下地鉄と思われる領域が確認された。一方、MLF 添加油の場合、全ての摺動ペアにおいて、摩耗痕直径が減少しており、PAO 基油で確認された DLC 膜の剥離についてもほとんど確認されなかった（ta-C/ta-C では一部下地鉄が露出）。

上記結果より、潤滑油での MLF 添加は、DLC 膜とりわけ a-C:H 膜のトライボロジー特性改善に有効であり、超低摩擦を発現する事が明らかとなった。

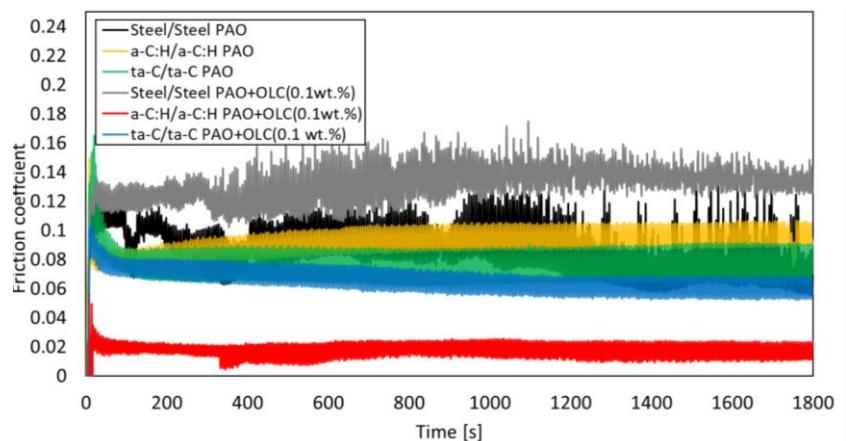


Fig. 2 Frictional behavior for PAO and PAO + MLF (0.1 mass %) at steel/steel, ta-C/ta-C, and a-C:H/a-C:H tribopairs.

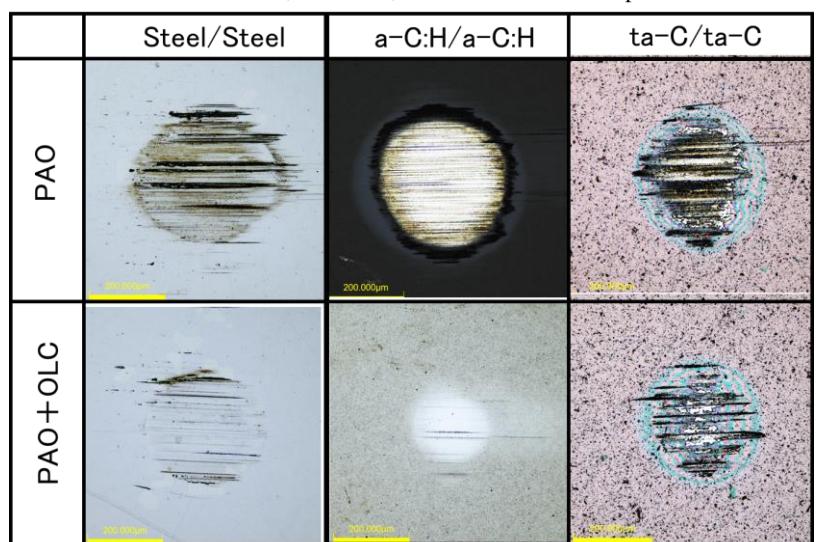


Fig. 3 Worn surface images of the disk specimens after the test.

4. 結言

本研究では、MLF 添加油における a-C:H 膜のトライボロジー特性を調査した。その結果、以下の知見を得た。

1. a-C:H/a-C:H 摺動ペアの場合、MLF 添加油下で超低摩擦特性（摩擦係数: 0.02-0.04 程度）が発現する。

2. MLF は全ての摺動ペアに対して、摩耗を減じる効果を有する。

今後は、MLF 濃度の影響、温度依存性、他添加剤との性能比較等を行う。その後、a-C:H 膜が MLF 添加で超低摩擦を発現するメカニズムについて調査を行う予定である。

文献

- 1) M. Kano, Y. Yasuda, Y. Okamoto, Y. Mabuchi, T. Hamada, T. Ueno, et al., Ultralow friction of DLC in presence of glycerolmonooleate (GMO), *Tribol. Lett.* 18(2)(2005)245–251.
- 2) H. Okubo, C. Tadokoro, S. Shinya, T. Sumi, N. Tanaka, Wear acceleration mechanism of diamond-like carbon (DLC) films lubricated with MoDTC solution: Roles of tribofilm formation and structural transformation in wear acceleration of DLC films lubricated with MoDTC solution, *Tribology International*, Volume 133, (2019) 271–287.
- 3) Berman, D., Narayanan, B., Cherukara, M.J. et al. Operando tribochemical formation of onion-like-carbon leads to macroscale superlubricity. *Nat Commun* 9, 1164 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03549-6>
- 4) Joly-Pottuz, L., Vacher, B., Ohmae, N. et al. Anti-wear and Friction Reducing Mechanisms of Carbon Nano-onions as Lubricant Additives. *Tribol Lett* 30, 69–80 (2008). <https://doi.org/10.1007/s11249-008-9316-3>