

Si-DLC コーティングと機能化コポリマーを組み合わせた新規潤滑システムの開発

A Novel Lubrication System Based on Si-DLC Coatings and Functionalized Copolymers

コインブラ大学 (学) *大宮 尊・(非) アルバノ カバレイロ・(非) ファビオ フェレイラ

ボローニャ大学 (非) エンリコ ペドレッティ・(非) マリア クレリア リギ

Takeru Omiya*, Albano Cavaleiro*, Fabio Ferreira*, Enrico Pedretti**, Maria Clelia Righi**

* University of Coimbra, ** University of Bologna

1. はじめに

特定の側鎖基を有するポリマーは、鋼表面との相互作用により潤滑性を高めることが知られている¹⁾。特に、カルボキシル基やアミノ基を持つ機能化コポリマーは摩耗や摩擦を効果的に低減し、鋼表面でのトライボロジー性能を向上することができる。一方で、ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜は、その優れた摩耗および摩擦低減性能から、自動車業界で注目を集めている。しかし、その DLC 膜の低い反応性が、最適な潤滑性能を達成する上での課題となっており、その表面反応性を高めるために特定の元素や化合物を導入したドーパ DLC の利用が期待されている。中でもシリコンをドーパした DLC (Si-DLC) 膜は、優れたトライボロジー特性、高い表面反応性、強い界面接着性などの特性から高い関心を集めている²⁾。本研究では、機能化コポリマーと Si-DLC の相互作用を包括的に調査し、潤滑性能の向上とメカニズムの理解を目的とする。摩耗および摩擦測定、原子間力顕微鏡 (AFM) や飛行時間型二次イオン質量分析法 (ToF-SIMS) を用いた表面分析、さらに機能化コポリマーと表面の反応性に関する第一原理計算が含まれており、相互作用の深い理解を提供するとともに、形成されたトライボフィルムの分子構造と組成の解明を目指している。

2. 実験方法

2.1 サンプルの作成

DLC 膜は直流マグネトロンスパッタリングによって鋼鉄上に成膜され、シリコンターゲットの電力を変えて Si-DLC 膜のシリコン含有量を調整した。鋼鉄との接着性を向上させるために、DLC 成膜の前に 300 nm のクロム中間膜が成膜された。ドーパントを含まない Pure DLC とシリコン含有量が 4.8, 8.3, 14.4 at.% の Si-DLC を用意した。

ラウリルメタクリレート (LMA) をアルキル基として、2-ジメチルアミノエチルメタクリレート (DMAEMA) を機能基とする機能化コポリマーを原子移動ラジカル重合によって合成した。LMA のみで合成されたポリマーを従来ポリマーとし、DMAEMA を 5 mol% 含むサンプルを機能化コポリマーとした。

2.2 摩擦・摩耗試験

摩擦試験はボールオンディスク試験機を使用し、負荷 3 N (最大接触圧 1.0 GPa) で往復運動させた。各試験は 80°C で行い、5 から 0.2 Hz の周波数範囲で実施し、少なくとも 3 回繰り返した。摩耗試験も同じ試験機を使用し、100 N の負荷をかけ、5 Hz の周波数で 20 分間連続して往復運動させた。摩耗試験後、試料表面はヘプタンで洗浄し、摩耗率の算出と AFM と ToF-SIMS を用いた表面分析が行われた。

2.3 第一原理計算

機能化コポリマーと DLC 表面との相互作用を評価するため、第一原理計算を用いて DMAEMA と LMA の吸着挙動を比較した。ファンデルワールス相互作用による物理吸着と、共有結合/イオン結合による化学吸着の両方を評価し、エネルギーと力の収束基準を設定して最適化した。

3. 実験結果

3.1 トライボロジー試験

摩擦試験の結果を Figure 1 に示す。Pure DLC 上では、従来ポリマーと機能化コポリマー間で大きな摩擦係数 (CoF) の変化は見られなかった。一方で Si-DLC と機能化コポリマーの組み合わせによって潤滑性能の改善がみられ、Si ドーパントによる相互作用の向上が示唆された (Figure 1)。さらに摩耗試験においても同様に、Si-DLC と機能化コポリマーの組み合わせでは、摩耗比率が改善された。また、試験後の AFM を用いた表面分析では、Si-DLC の摩耗痕上に厚さ約 17 nm のトライボフィルムが観測され、これが摩擦低減に寄与していることが示唆された。続いて、Si-DLC 上における機能化コポリマーの相互作用とトライボフィルム組成の分析を実施した。

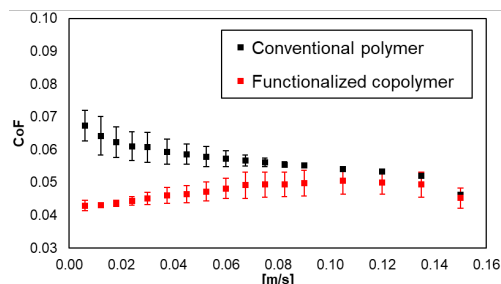


Fig. 1 Friction properties of polymers on Si-DLC 14.4% with the standard deviation.

3.2 第一原理計算による相互作用の評価

機能化コポリマーと表面との相互作用を明らかにするため、DMAEMA と LMA の吸着挙動を第一原理計算によって評価した。未ドーブおよびシリコンドーブされた C(001)ダイヤモンド表面における DMAEMA の相互作用を密度汎関数理論 (DFT) 計算を用いて分析した結果を **Figure 2** に示す。機能化コポリマーに含まれるアルキル基である LMA と機能基である DMAEMA は未ドーブダイヤモンド上で似たような物理吸着エネルギーを持つ一方で、シリコンのドーピングにより DMAEMA の吸着が強化され、N-Si 結合が形成されるとともに著しいエネルギー増加 (2.39 eV) が確認された。さらに、結晶性 C(001)表面上の N-Si 結合の詳細な解析により N から Si への電荷移動が明らかになり、これによって配位結合が形成されることが示された。この化学吸着は結晶およびアモルファスモデルの DLC の両方で観察され、Si-DLC 上におけるトライボフィルム形成初期段階での重要な役割を持つことが示唆された。

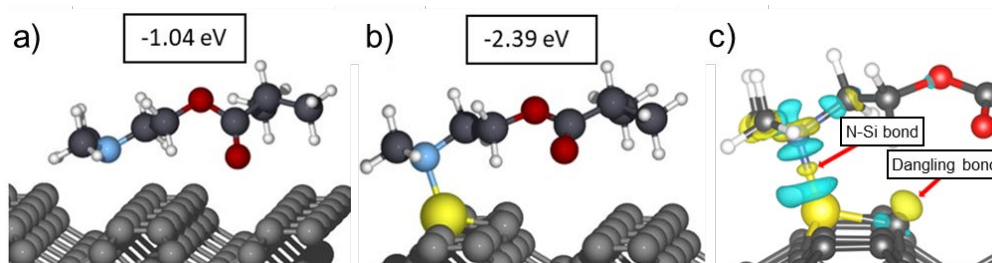


Figure 2. Most stable adsorption configurations seen from lateral view of DMAEMA on undoped (a) and Si-doped (b) diamond. The adsorption energy of each configuration is reported in the rectangular box. In c) the formation of the N-Si bond is manifested through a charge accumulation in the middle of the bond, and the formation of a dangling bond above the C of the heterodimer becomes apparent.

3.3 ToF-SIMS 分析によるトライボフィルムの組成解明

トライボフィルム内の組成分析のために、摩耗痕上で ToF-SIMS 分析が実施された(**Figure 3**)。DMAEMA 由来のフラグメントイオン($\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^+$ や $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}^+$)が Si-DLC の摩耗痕上でより多く検出されたことから、摩擦試験中に機能化コポリマーが分解し DMAEMA 由来のトライボフィルムが形成されたことが考えられる。これらの結果から、第一段階として、機能化コポリマー内の DMAEMA が Si-DLC に吸着、N-Si 結合を形成する。その後、摩擦試験を通して、DMAEMA を多く含むトライボフィルムが Si-DLC 上に形成され、摺動面の直接接触を減少することで低摩擦・低摩耗の潤滑システムを実現していることが考えられる。

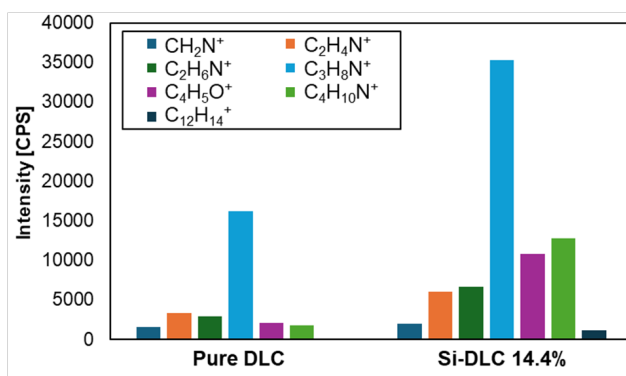


Fig. 3 ToF-SIMS surface observations on Pure DLC and Si-DLC in the presence of functionalized copolymer.

4. おわりに

この研究では、シリコンをドーピングした DLC コーティングと機能化コポリマーの組み合わせにより、非常に効果的な潤滑システムを構築できることを実証した(**Figure 4**)。このシステムは、表面に保護的なトライボフィルムを形成することで、摩擦と摩耗を大幅に低減する。第一原理計算により、コポリマーと Si-DLC コーティング間の強力な化学的相互作用、特に N-Si 結合の形成について分子レベルでの理解が得られた。さらに、ToF-SIMS 解析により、トライボフィルム内に機能化コポリマーの断片が存在することが確認され、トライボロジー試験を通して DMAEMA を多く含むトライボフィルムの形成が明らかとなった。

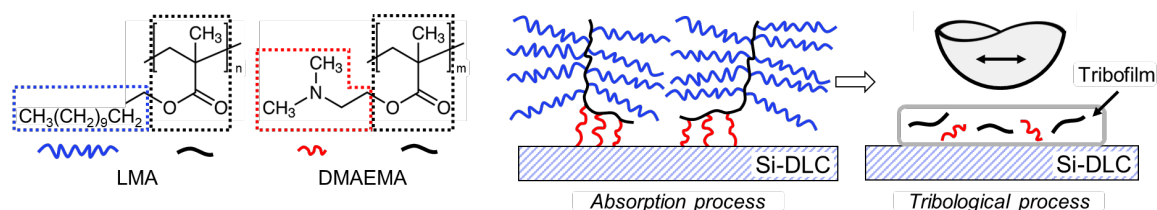


Fig. 4 Schematic diagram of the components within the tribofilm on Si-DLC.

文献

- 1) T. Omiya, F. De Bon, T. Vuchkov, A. Serra, A. Cavaleiro, J. Coelho & F. Ferreira: Wear resistance by copolymers with controlled structure under boundary lubrication conditions, *Lubrication Science*, 36, 1 (2024).
- 2) M. Evaristo, R. Azevedo, C. Palacio & A. Cavaleiro: Influence of the silicon and oxygen content on the properties of non-hydrogenated amorphous carbon coatings, *Diamond and Related Materials*. 70, 201 (2016) 10.