

糖アルコール水溶液下で超低摩擦特性を発現した ta-C 膜のしゅう動面性状 Sliding Surface Properties of ta-C Coating with Super Low Friction under Sugar Alcohol Lubrication

神奈川県産技（正）*吉田 健太郎 神奈川県産技（非）長沼 康弘 科学大（正）加納 眞

Kentaro Yoshida*, Yasuhiro Naganuma*, Makoto Kano**

*Kanagawa Institute of Industrial Science and Technology, **Institute of Science Tokyo

1. はじめに

DLC（Diamond like carbon）膜は、すでにバルブリフター、ピストンリング等の輸送機器関連動弁系部品へ適用が進み、近年では弾性流体潤滑（以下 EHL）下における顕著な低摩擦特性も報告されている¹⁾²⁾。他方、環境調和の側面からエンジン油等に汎用されている鉱物油の代替として、生分解性の高いアルコール系水溶液を潤滑剤とした研究も進んでいる³⁾⁴⁾。しかしながらこれらを複合的に使用する際に、組合せは多種多様となるが現状では選定基準がなく、また糖アルコールが DLC 膜表面へ与える作用機構についても明らかにされていない。そこで本稿では、再生可能資源由来の環境にやさしい糖アルコールを潤滑剤に用いた DLC 膜のトライボロジー特性について表面性状の観点から検討した。各種 DLC 膜と糖アルコールを用いた超低摩擦特性と表面分析結果の関係について考察する。

2. 試験方法

摩擦試験は、Fig. 1 に示すようなブロックオンリング試験モジュールを用いて実施した。ブロック試験片を潤滑剤に浸した回転する円筒側面に押し付け、線接触状態の摺動における摩擦係数を計測する。試験片は外径 $\Phi 34.99$ mm、表面粗さ $Ra 0.2 \mu m$ である SUJ2 製リングと $6.33 \times 16.6 \times 9.65$ mm、表面粗さ $Ra \leq 0.01 \mu m$ である SUJ2 製ブロックを用いた。ブロックの摺動部には未コート仕様、真空フィルタードアーク蒸着法により成膜した $Ra=0.016 \mu m$ である水素フリー DLC（以下、ta-C と略す）、プラズマ CVD 法により成膜した $Ra=0.010 \mu m$ である水素含有 DLC（以下、a-C:H と略す）の 3 種類を用いて未コートのリングと摺動させた。

潤滑剤にはキシリトール水溶液を使用し、キシリトール水溶液の濃度は飽和濃度の 60 wt% とした。また液温は $25^\circ C$ 、ブロックの押し付け荷重は 32 N（ヘルツ接触面圧：100 MPa）とし、リングの回転数を変化させることにより、滑り速度を最小 0.04 m/s から最大 9.2 m/s まで、段階的に変化させて摩擦係数を測定した。各滑り速度における保持時間は 30 s とした。

3. 試験結果

3.1 摩擦摩耗評価結果

キシリトール水溶液中の DLC 膜種違い「SUJ2 : DLC 膜」による摩擦評価結果を Fig. 2 に示す。境界潤滑から混合潤滑域とみられる 1000 mm/s 以下の領域では、未コートの SUJ2 材に対して a-C:H の摩擦係数は半分以下に小さくなり、さらに ta-C では a-C:H に比べて摩擦が低減していることが確認された。一方で混合潤滑から EHL 域とみられる 1000 mm/s 以上の領域では、a-C:H は未コートの場合とほぼ同等の摩擦係数を示し、a-C:H での摩擦低減効果は確認されなかった。ta-C では滑り速度 7.3 m/s 時に最も小さい摩擦係数 0.011 が得られ、 3.7 m/s 時には未コートに比べて 62% の摩擦低減効果が認められた。流体潤滑域に近づくにつれて未コートでも ta-C と同様の摩擦係数を示したが、キシリトール水溶液潤滑下では SUJ2 と a-C:H に比べて、本試験の速度範囲においては ta-C の摩擦低減効果が大きいことが確認できた。

試験後のブロック表面摺動痕観察画像および平均摩耗痕幅を Fig. 3 に示す。摺動痕は画像の縦方向に細長く形成され、摩耗が進行するほど幅は大きくなる。画像から SUJ2 に比べて a-C:H と ta-C の摩耗痕は不明瞭になり、摩耗幅が小さくなっていることが確認できた。

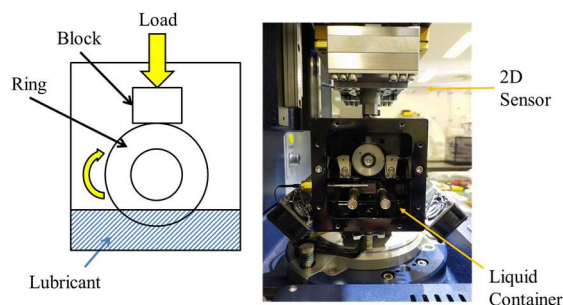


Fig. 1 Schematic image of block on ring test

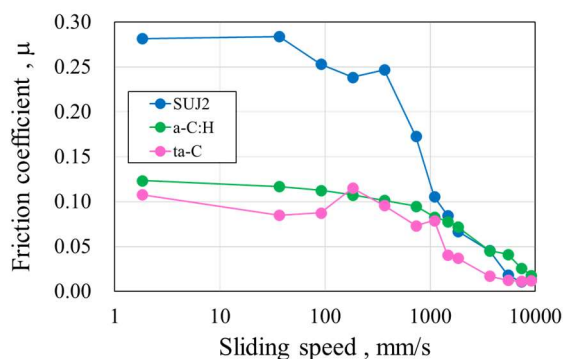


Fig. 2 Friction coefficient of DLC coatings in xylitol aq.

3.2 表面分析結果

XPS を用いて a-C:H および ta-C 摩擦面における炭素の結合状態を分析した。各膜種の C1s ピーク規格化強度を Fig. 4 に示す。光電子取り出し角度は 10° (分析深さ 1 – 2 nm)、および 45° (分析深さ 4 – 5 nm) である。含酸素結合 C-O, C=O, O=C-O については、それぞれ 286.5, 287.9, 288.9 eV 付近に検出されるが、a-C:H については表面近傍に含酸素結合が少なく、反対に ta-C は取り出し角度 10° で矢印付近の盛り上がりが確認されるため、表面近傍に含酸素結合が顕著に存在することが推定される。講演では非摩擦部との比較やピーク分離の結果も踏まえた考察を示す予定である。

次に ToF-SIMS を用いて膜の最表面に存在する元素あるいは分子種の情報を取得した。a-C:H および ta-C の摩擦部・非摩擦部で検出された質量に対する強度のグラフを Fig. 5 に示す。非摩擦部に比べて摩擦部において検出強度が顕著に増加している質量について分子種を帰属すると、a-C:H では OH, CH₃Si, ta-C では CNO, C₁₅~C₁₇ に由来する結合種であることが類推できた。これらのことから a-C:H の摩擦部最表面には摩擦によって表面化した中間層由来の Si や表面層に浅く浸透する水分由来の OH の存在があることが推察される。一方 ta-C の最表面では a-C:H のような現象は確認されず、炭素-酸素を含む結合や高炭素数の物質が顕著に増加しており、出発原料であるキシリトールよりも高分子化した炭素-酸素系の新たな化学反応膜が生成された可能性が示唆される。

4. おわりに

再生可能資源由来の環境にやさしい糖アルコールを潤滑剤に用いた DLC 膜のトライボロジー特性について表面性状の観点から検討した結果、以下の知見を得た。

- 1) 境界潤滑、混合潤滑と考えられる領域での DLC 膜の摩擦係数は小さく、特に EHL 域では ta-C 膜が極低摩擦であることが確認された。また ta-C 膜の摩耗幅は視認不可であった。
- 2) ta-C 膜の最表面は内部の層に比べ含酸素結合比率が高く、また高炭素数の物質が増加していることから、出発原料よりも高分子化した炭素系の化学反応膜が生成された可能性が示唆される。

文献

- 1) K.Bobzin, T. Brögelmann, C. Kalscheuer, M. Thiex, M. Ebner, T. Lohner & K. Stahl : A contribution to the thermal effects of DLC coatings on fluid friction in EHL contacts, Lubrication Science. 2018;30:285-299
- 2) 内海・高松・吉田・加納・文字山・小田 : DLC の混合および流体潤滑における摩擦特性, トライボロジー会議 2020 秋 別府 予稿集(2020) 231-232.
- 3) 八木・本田・高橋・木村・栃尾 : 超低環境負荷潤滑剤を目指した糖アルコールの潤滑性能, トライボロジー会議 2021 秋 松江 予稿集(2021) 470-471.
- 4) 福田・岩田・三原・加納・及川 : アルコール系水溶液と DLC コーティングの摩擦低減効果, トライボロジー会議 2024 春 東京 予稿集(2024) 202-203.

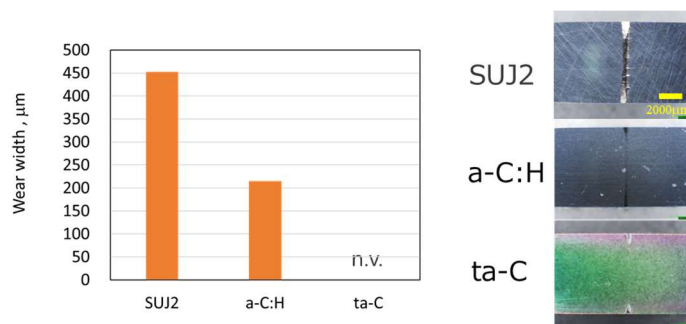


Fig. 3 Wear images and width of DLC coatings in xylitol aq.

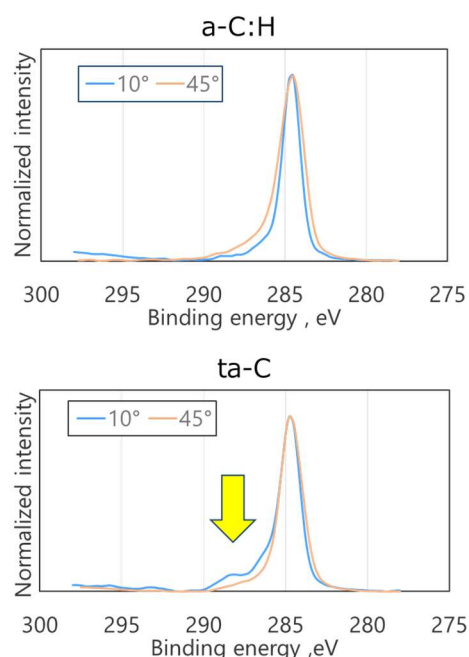


Fig. 4 Normalized intensity of XPS analysis

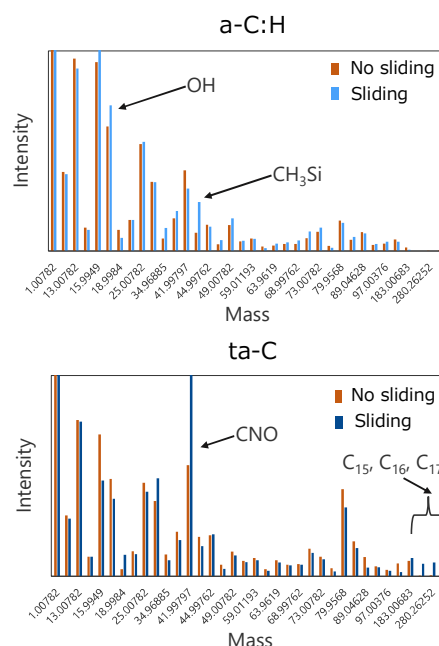


Fig. 5 Secondary ion mass intensity of ToF-SIMS