

# 市販油剤を用いた潤滑下における DLC 膜の摩擦摩耗特性

機械・材料技術部 材料物性グループ 吉田 健太郎  
 解析評価グループ 長沼 康弘  
 本 泉 佑

潤滑下 DLC 膜の摩擦摩耗特性に影響を及ぼす因子を明らかにするために、切削油潤滑下における DLC 膜の回転式ピンオンディスク摩擦摩耗試験、摩耗痕観察および摩擦部の表面分析を実施した。アミン類を主成分とする切削油剤を用いた場合の摩擦係数は、エステル類の場合に比べて低く、摩擦係数が高い DLC 膜と潤滑油の組合せでは、損傷が大きくなる傾向が示された。表面分析の結果、摩擦特性に関連付けられる明確な化学吸着物を検出するには至らなかった。化学吸着物が少なく、その効果が小さいことを考慮すると、本報告において実施した組合せにおいては、潤滑下の摩擦時に発生する水素結合やファンデルワールス力による物理吸着により摩擦係数の低減が起きていると考えられる。

キーワード：DLC, 摩擦, 摩耗, 潤滑, EPMA, XPS, 切削油, 物理吸着, 化学吸着, 水素結合

## 1 はじめに

摩擦摩耗特性に優れたダイヤモンドライクカーボン (Diamond-Like Carbon : DLC) 膜は、潤滑剤との組合せにより顕著な低摩擦を示す<sup>1-3)</sup>。また膜種や使用する潤滑剤によってしゅう動面にトライボ化学反応膜が生成し、その影響で摩擦摩耗特性が異なることが知られている<sup>4-6)</sup>。潤滑剤に関する因子として、潤滑剤を構成する基油および添加剤中の化学結合、極性基、含有成分、含有割合等があるが、DLC 膜の摩擦摩耗特性に対するこれらの効果について体系化された知見はない。本研究では、潤滑下 DLC 膜の摩擦摩耗特性に影響を及ぼす因子を明らかにし、DLC 膜用潤滑剤の設計指針を得ることを最終目的としている。その初期段階として実施した、市販油剤の切削油が摩擦係数及び摩耗量へ及ぼす影響の評価結果について報告する。

## 2 実験方法

### 2.1 試験片

基材には、SUJ2 軸受鋼(焼入れ, HRC60)のディスク (Φ33 mm × t 3 mm) およびピン (Φ9 mm × L 9 mm) を使用した。すべてのディスクとピンにラッピング研磨を施し、ディスクおよびピンの二乗平均平方根粗さ(Rq)をそれぞれ約 3 nm, 約 12 nm の鏡面状に仕上げた。

ディスクおよびピンの DLC 膜は、プラズマ化学蒸着 (Plasma Chemical Vapor Deposition : PCVD) 法で成膜した a-C:H (水素含有量約 20 at%, 膜厚 1.0 μm) および T 字型 フィルタードアーク (T-shaped Filtered Arc

Deposition : T-FAD) 法で成膜した ta-C (膜厚 0.3 μm) を用いた。

### 2.2 摩擦試験

a-C:H 同士, ta-C 同士の組合せで、回転式ピンオンディスク摩擦試験を行った。摩擦試験方法の模式図を図 1 に、試験条件を表 1 に示す。DLC を成膜したディスクおよびピンは、すべり摩擦試験の前に 2-プロパノールに浸漬させ、5 分間超音波洗浄を行った後、送風乾燥させた。潤滑剤には、主成分がエステル(R-COO-R)類である「エマルジョン型」水溶性切削油 (以下「E 型」と表記) および主成分がアミン(-NH<sub>2</sub>)類である「ソリュブル型」水溶性切削油 (以下「S 型」と表記) を実使用環境と同様に純水で 10 倍に希釈したものをを用いた。試験開始前には、摩擦面にこれらの潤滑剤を 0.01 ml 滴下した。

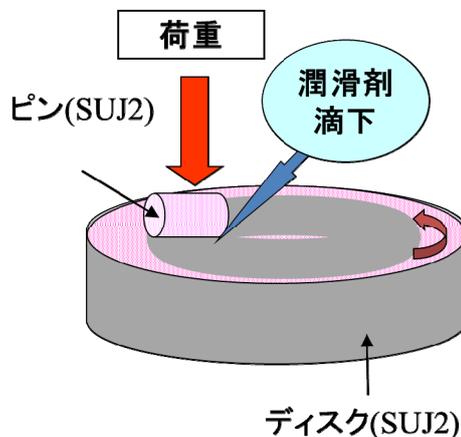


図 1 回転式ピンオンディスク摩擦試験の概略図

表1 摩擦試験条件

潤滑剤供給方法	試験前滴下
潤滑剤量	10 $\mu$ L
速度	50 mm/s
荷重	5 N
面圧	67 MPa
時間	3600 s
温度	23 $^{\circ}$ C

2. 3 表面分析

摩擦試験後ディスク表面に生成するトライボ化学反応膜に伴う吸着成分を調べるために、試験後ディスク表面の電子線マイクロアナライザー( Electron Probe Micro Analyzer : EPMA)分析および X 線光電子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS)分析を行い、摩擦面の元素分布および元素構成比を評価した。XPS 分析の光電子取り出し角度は 45 $^{\circ}$  (分析深さ約 5.1 nm) とした。

3 実験結果と考察

3. 1 摩擦摩耗特性

各切削油潤滑下の摩擦係数経時変化を、「E 型」については図2に、「S 型」については図3にそれぞれ示す。各試験の名称を「DLC 膜 潤滑剤型」の組合せで、それぞれ「ta-C\_E」、「a-C:H\_E」、「ta-C\_S」、「a-C:H\_S」と定義した。600 秒付近における摩擦係数の急激な減少は、水が消失したことによる。したがってこの点までは実使用環境下である「水+油」の摩擦係数を、それ以後は「油のみ」の摩擦係数を示している。3600 秒後の摩擦係数は、「DLC 膜 切削油型」の組合せで命名した「ta-C\_E」、「a-C:H\_E」、「ta-C\_S」、「a-C:H\_S」、各試験について、それぞれ 0.07, 0.05, 0.02, 0.03 を示し、主成分がアミン類の切削油剤において、低い摩擦係数を示した。

「E 型」については a-C:H の方が、「S 型」については ta-C の方が低い摩擦係数を示した。実使用環境下である「水+油」の領域において a-C:H と ta-C を比較すると、「E 型」は a-C:H の方が摩擦係数の変動幅が小さく、「S 型」は ta-C の方が 20%程度低い摩擦係数であった。次に光学顕微鏡で観察したしゅう動部摩耗損傷の様子を、ディスクについては図4に、ピンについては図5にそれぞれ示す。ta-C は膜厚が 0.3 $\mu$ m と薄いため、若干の膜厚差でも光の干渉色により色みが異なっている。ディスクについてはすべり方向に損傷が観察されるが、摩擦係数が大きい ta-C\_E は比較的摩耗損傷が多い。ピンしゅう動部については ta-C は変色が確認され、a-C:H も若干の変色が確認された。膜厚の減少が考えられるが、膜は残存していることがわかった。

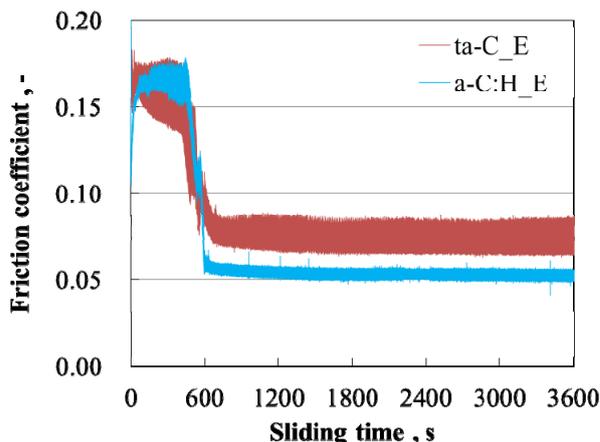


図2 「E 型」潤滑下の摩擦係数経時変化

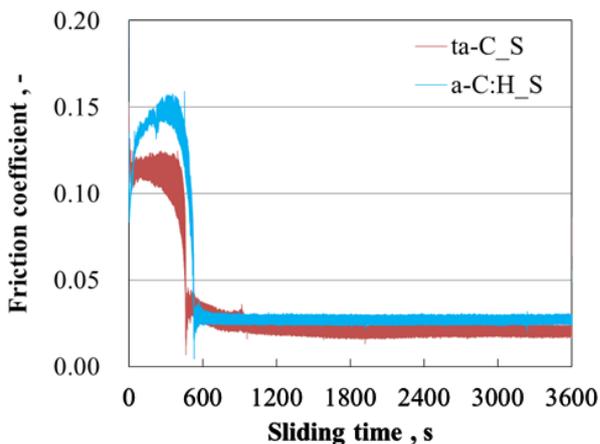


図3 「S 型」潤滑下の摩擦係数経時変化

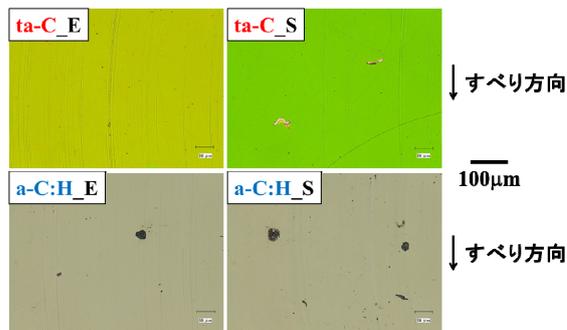


図4 ディスクしゅう動部摩耗損傷の様子

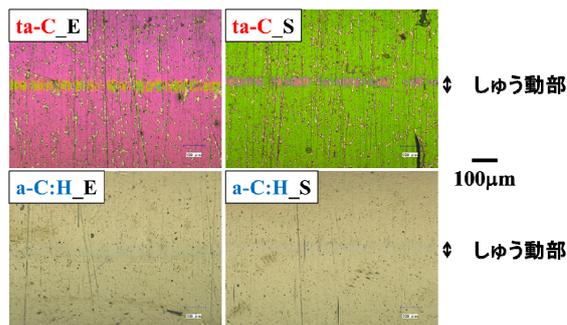


図5 ピンしゅう動部摩耗損傷の様子

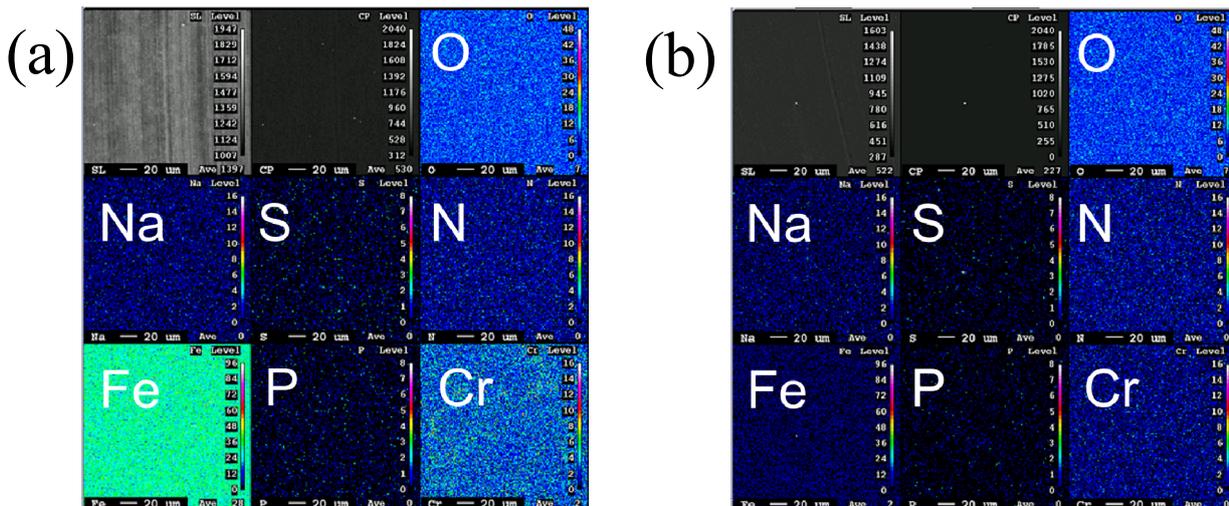


図6 EPMA分析によるディスクしゅう動部元素マッピング (a) ta-C\_S (b) a-C:H\_S

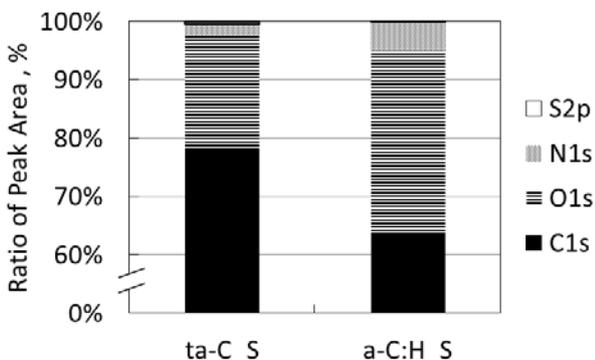


図7 XPS分析結果より算出したディスクしゅう動部の構成元素比率

### 3. 2 元素分布および結合状態の摩擦特性への影響

次に摩擦後の摩擦面への吸着成分を調べるために、主成分がアミン類である「S型」水溶性切削油を用いた試験後のディスク表面について EPMA 分析および XPS 分析を行った。EPMA 分析によるディスクしゅう動部元素マッピングの結果を図 6 に、XPS 分析結果より算出したディスクしゅう動部の構成元素比率を図 7 に示す。

EPMA 分析の結果からは、N, S をはじめとして、含有が想定される吸着特性の高い元素は検出できなかった。そこで EPMA 分析に比べて浅い深さの情報を得ることができる XPS 分析を試み、その結果からは、双方の膜ともに C1s, O1s, N1s, S2p の各ピークが観察された。しかしながら C1s ピークにおける炭素-酸素結合由来のピークシフトは観察されず、また主成分であるアミン類に由来する窒素の含有比率は最大でも 5 at%と、分子と表面との間に化学結合を生じる化学吸着が十分に起きているとは言えないことがわかった。硫黄についても ta-C 膜で 2 at%程度検出されており、a-C:H 膜に比べて高かったが、摩擦特性と関連づけることは難しいと考えられ

る。反応被膜が生成する化学吸着については、ta-C をオレイン酸で潤滑した際に起きることはすでに確認されている<sup>9)</sup>が、今回の組合せでは化学吸着の効果が小さい。これを考慮すると、潤滑下の摩擦時に発生する水素結合やファンデルワールス力による物理吸着により摩擦係数の低減が起きる可能性が考えられる。物理吸着は可逆的な吸着であり、化学吸着に比べて結合力は弱く、摩擦後に消失してしまう。エステル類に比べてアルコール類やアミン類は、-O-H 結合や-N-H 結合を有するため、水素結合を形成しやすく、物理吸着能力が高いと考えられる。大気中の DLC 膜表面には、溶剤での洗浄や水分の吸着により-O-H 結合が形成されており、物理吸着能力の高い潤滑剤では低摩擦係数が得られると想定される。

## 4 まとめ

2 種類の DLC 膜について、主成分の異なる 2 種類の切削油剤を用いて、潤滑下の摩擦摩耗試験を行った。その結果、アミン類を主成分とする切削油剤の摩擦係数が低く、高い摩擦係数の組合せほど損傷が大きくなる傾向が示された。DLC 膜種と切削油の組合せ、水の有無によって摩擦特性が異なることが明らかになった。

## 文献

- 1) S. Okuda *et al.* ; JSAE/SAE International Fuels and Lubricants Meeting, 1(2007).
- 2) C. Matta *et al.* ; Phys. Rev., 78, 8, 085436(2008).
- 3) M. Kalin & R. Simic ; Appl. Surf. Sci., 271, 317(2013).
- 4) 吉田ほか ; トライボロジスト, 57, 6,426(2012).
- 5) 吉田ほか ; トライボロジスト, 58, 10, 773(2013).
- 6) 吉田ほか ; 神奈川県産業技術センター研究報告, 21, 13(2015).