

名大・工(学) 松川 大樹 名大・工(学) Kim Jae-Il 名大・工(正) 梅原 徳次 名大・工(正) 野老山 貴行

Matsukawa Daiki*, Kim Jae-Il*, Noritsugu Umehara* Takayuki Tokoroyama

*Nagoya University

1. はじめに

Diamond-like carbon(DLC)は、 sp^2 結合と sp^3 結合の混成からなる非晶質炭素膜である。グラファイトの低せん断強度、ダイヤモンドの高硬度による耐摩耗性を満たすことができるため、トライボロジー分野で広く利用されている。DLCの主な応用先はエンジン部品等の様々な部品の表面コーティング材として用いられる。DLCの相手材は、安価で加工性に優れており、工業的に広く用いられている鉄合金が用いられることが多い。そのため、DLC/鉄合金の摩擦を低減することで部品の劣化やエネルギー損失を抑えることが求められている。摩擦面に添加剤を潤滑油に添加することにより、摩擦を低減することが知られているが、その一つとしてMoDTC(モリブデンジチカルバメート)が挙げられる。特にMoDTCが分解されて生じる MoS_2 は摩擦低減に大きく貢献している¹⁾。G. Grossiordらは1998年、金属や水素を含む7種類のDLCを用いてDLC/DLCの摩擦ペアで摩擦試験を、MoDTCを添加した油中において行った結果、金属を含むDLCを用いた場合、摩擦係数が減少することが確認された²⁾。このことから金属を含むDLC表面にMoDTC由来の MoS_2 が金属結合により凝着することで、 MoS_2 のトライボ被膜が形成されたことが示唆された。また、S. Miyakeらは2004年、Ti, Mo, Feの3種類の金属を含んだDLCを用いてDLC/鉄の摩擦試験をMoDTC潤滑下で行った結果、Tiが摩擦低減に効果的であることが明らかとなった³⁾。さらにP. Deshpandeらは2018年、 TiO_2 を鉄上に成膜し、鉄との摩擦試験をMoDTC潤滑下で実施した⁴⁾。 TiO_2 は半導体になり得るため、電子放出により、MoDTCの結合を切断することで分解を促進し、 MoS_2 を生成するための触媒として働くことを報告している。一方、炭素系硬質薄膜の中でMoDTCの分解生成物との摩擦により摩耗が促進される例も報告されている^{5,6)}。DLC膜に対しトライボ被膜形成を促進することは、膜の耐摩耗性向上のために重要で、分解生成物の種類をコントロールできる方法が求められている。従来研究により、 TiO_2 ナノ粒子がMoDTCを分解する際に触媒として働き、Tiは凝着層となることで移着膜の形成を促進することが明らかとなった。そこで本研究では、 TiO_2 ナノ粒子を摩擦面に添加することで摩擦を低減する手法の確立を目指し、DLC/鉄の摩擦ペアで TiO_2 を混合させたMoDTC潤滑下において摩擦試験を実施した。

2. 実験手法及び手順

摩擦試験に使用するta-C膜はT-shaped Filtered Arc Deposition(T-FAD)を用いて、直径22.5mmのSUJ2ディスク上に成膜した。ta-Cディスクの相手材として直径8mmのSUJ2球を用いた。またボールオンディスク摩擦試験機の概略図をFig. 1に示す。 TiO_2 のMoDTC中における分散性を高めるために、かく拌子を用いて、オレイン酸と反応させ、OA- TiO_2 を生成した。超音波洗浄機を用いてOA- TiO_2 とMoDTCを混合させることにより、OA- TiO_2 を2wt.%含ませたMoDTCを生成し、それをオイルバスに添加して摩擦試験を実施した。

摩擦試験はディスクの中心から半径4mmの位置に球を接触させ、ステージを80rpmで回転、温度を80°C、垂直荷重を10Nに設定して2時間行った。

アームに作用する摩擦力をこの原理を介してロードセルで測定し、モーメントのつり合いから摩擦係数を算出した。摩擦試験後、Energy Dispersive X-ray spectroscopy(EDS)により表面を分析し TiO_2 のトライボ被膜の存在を確認した。

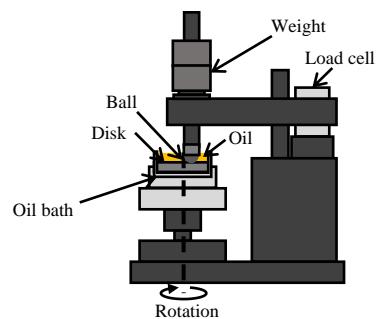


Fig.1 The schematic of friction test equipment

3. 摩擦試験および表面観察結果

摩擦試験結果をFig. 2に示す。 TiO_2 を加えない場合、なじみ期間を経て摩擦係数が上昇するのに対して、 TiO_2 をえた場合、なじみ期間を経て低摩擦を維持することが確認された。また、Fig. 3にRaman分光分析法を用いてディスク表面を測定した結

果を示す。TiO₂を加えた場合、MoS₂と考えられる380 cm⁻¹および405 cm⁻¹付近に二つの鋭いピークが強く検出されたことから、TiO₂粒子はMoDTCの分解およびMoS₂の生成に大きく貢献していると考えられる。さらに、EDSを用いて摩擦試験後の球表面を観察した結果をFig.4に示す。TiO₂を加えた場合、球表面のヘルツ接触円内にTiおよびMoが強く観測されたことから、TiO₂が凝着層として働き、MoS₂の凝着性向上に大きく貢献したと考えられる。一方、TiO₂を加えない場合、Moが強く検出されないのは、MoS₂やMoS₃の凝着性が悪く、凝着したとしても摩擦試験中にはく離している可能性が示唆されている。

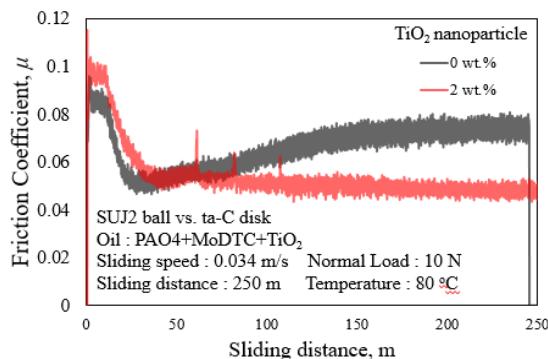


Fig. 2 Friction test result

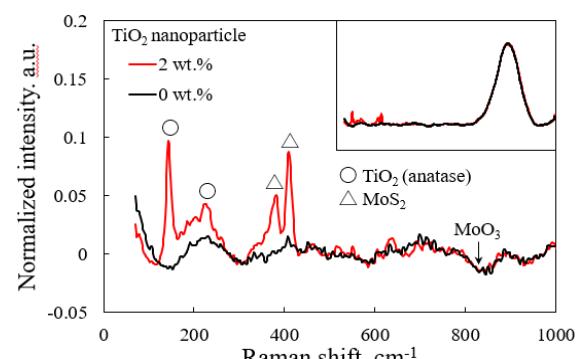


Fig. 3 Surface observation of the ball by

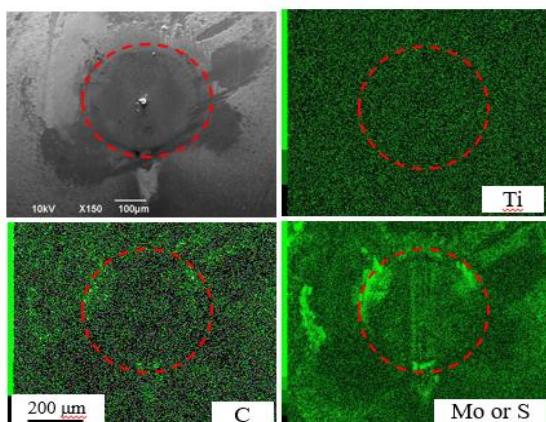


Fig. 3a Surface observation of the ball by EDS
TiO₂ 0 wt.%

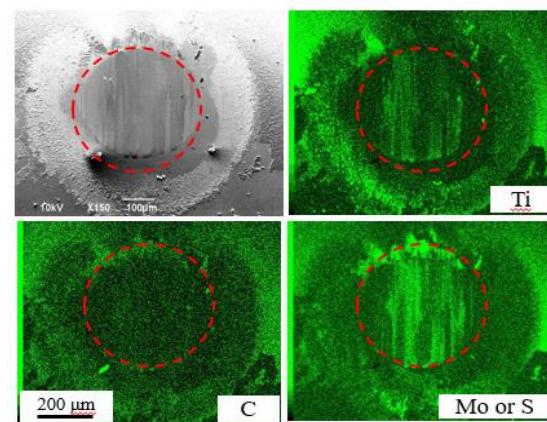


Fig. 3b Surface observation of the ball by EDS
TiO₂ 2.0 wt.%

4. おわりに

潤滑油へのTiO₂粒子の分散は、摩擦面内においてMoDTCの分解およびMoS₂の生成を促進し、凝着層として機能することが明らかとなった。そのため、TiO₂を加えたMoDTC潤滑下において、ta-C/鉄合金の摩擦ペアは低摩擦を維持したと考えられる。

文献

- 1) Ryo Koike, Atsushi Suzuki, Kazue Kurihara, Koshi Adachi, Formation of Nano Interface by Sliding between Hard Coatings and Metals in MoDTC Contained Oil, *Tribology Online*, 17, 1 (2022), pp. 1–8.
- 2) G. Grossiord et.al. “Tribological behaviour of TiO₂ Atmospheric Plasma Spray (APS) coating under mixed and boundary lubrication conditions in presence of oil containing MoDTC”, *Tribology International*, 31 (1998), pp. 737–743.
- 3) S. Miyake et al , “Improvement of boundary lubrication properties of diamond-like carbon (DLC) films due to metal addition”, *Tribology International*, 37(2004), pp. 751–761.
- 4) P. Deshpande et al “Efect of Adding TiO₂ Nanoparticles to a Lubricant Containing MoDTC on the Tribological Behavior of Steel/Steel Contacts Under Boundary Lubrication Conditions”, *Tribology International*, 118 (2018), pp. 273–286.
- 5) De Barros’Bouchet MI, Martin JM, Le-Mogne T, Vacher B. Boundary lubrication mechanisms of carbon coatings by MoDTC and ZDDP additives. *Tribology International*, 38 (2005), pp. 257–264.
- 6) Kassim KAM, Tokoroyama T, Murashima M, Lee W.-Y, Umehara N, Mustafa MMB. Wear acceleration of a-C:H coatings by Molybdenum-derived particles: Mixing and temperature effects. *Tribology Internatinal*, 159 (2021). 106944.