

# MoDTC 由来トライボ被膜の形成に及ぼす TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の影響 Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the formation of MoDTC-derived tribofilm

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

Matsukawa Daiki\*, Kim Jae-II\*, Noritsugu Umehara\* Takayuki Tokoroyama

\*Nagoya University

## 1. はじめに

Diamond-like carbon(DLC)は、sp<sup>2</sup>結合と sp<sup>3</sup>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<sub>2</sub>は摩擦低減に大きく貢献している。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<sup>2)</sup>。このことから金属を含む DLC 表面に MoDTC 由来の MoS<sub>2</sub>が金属結合により凝着することで、MoS<sub>2</sub>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<sup>3)</sup>。さらに P. Deshpande らは 2018 年、TiO<sub>2</sub> を鉄上に成膜し、鉄との摩擦試験を MoDTC 潤滑下で実施した<sup>4)</sup>。TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>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<sup>5,6)</sup>。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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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 8 mm 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> を生成した。超音波洗浄機を用いて OA-TiO<sub>2</sub> と MoDTC を混合させることにより、OA-TiO<sub>2</sub> を 2 wt.% 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 4 mm の位置に球を接触させ、ステージを 80 rpm で回転、温度を 80℃、垂直荷重を 10 N に設定して 2 時間行った。

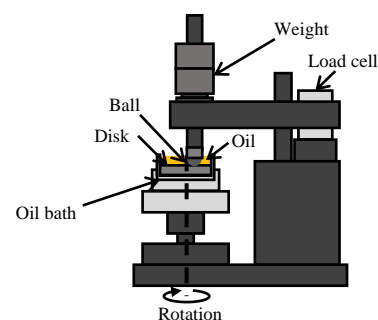


Fig.1 The schematic of friction test equipment

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<sub>2</sub> のトライボ被膜の存在を確認した。

## 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> を加えた場合、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。TiO<sub>2</sub>を加えた場合、MoS<sub>2</sub>と考えられる 380 cm<sup>-1</sup> および 405 cm<sup>-1</sup> 付近に二つの鋭いピークが強く検出されたことから、TiO<sub>2</sub>粒子は MoDTC の分解および MoS<sub>2</sub>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。TiO<sub>2</sub>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、TiO<sub>2</sub>が凝着層として働き、MoS<sub>2</sub>の凝着性向上に大きく貢献したと考えられる。一方、TiO<sub>2</sub>を加えない場合、Mo が強く検出されないのは、MoS<sub>2</sub>や MoS<sub>3</sub>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。

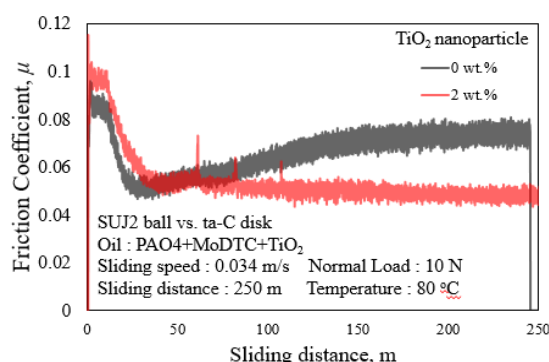


Fig. 2 Friction test result

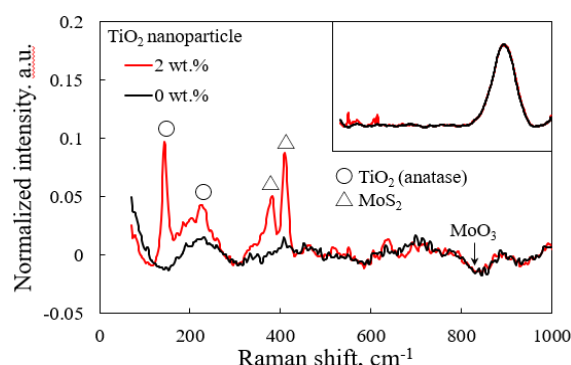


Fig. 3 Surface observation of the ball by Raman spectroscopy

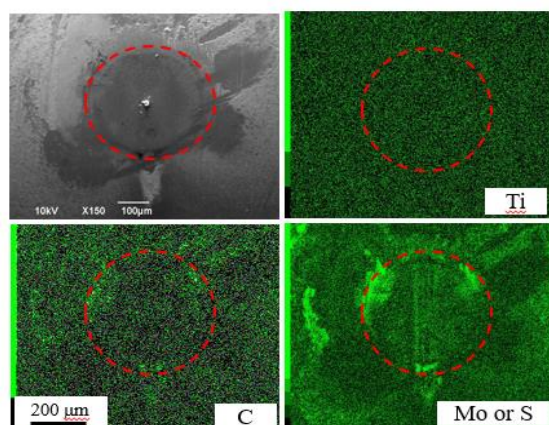


Fig. 3a Surface observation of the ball by EDS  
TiO<sub>2</sub> 0 wt. %

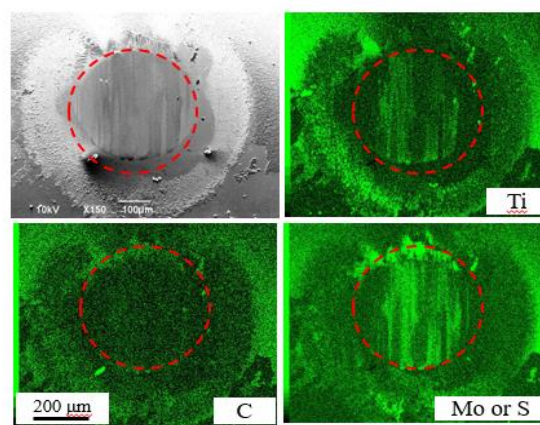


Fig. 3b Surface observation of the ball by EDS  
TiO<sub>2</sub> 2.0 wt. %

#### 4. おわりに

潤滑油への TiO<sub>2</sub> 粒子の分散は、摩擦面内において MoDTC の分解および MoS<sub>2</sub>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、TiO<sub>2</sub>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 TiO<sub>2</sub> 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 “Effect of Adding TiO<sub>2</sub> 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 International, 159 (2021). 106944.