

境界潤滑下における ta-C 膜の摩擦摩耗特性に及ぼすホスホネート添加剤の影響

Effect of phosphonate additives on tribological properties of ta-C films under boundary lubrication

名大・工（学）*田中 賢人 名大・工（正）野老山 貴行 名大・工（正）梅原 徳次

ENEOS（正）置塩 直史 ENEOS（正）八木下 和宏

Kento Tanaka*, Takayuki Tokoroyama*, Noritsugu Umehara*, Tadashi Oshio**, Kazuhiro Yagishita**

*Nagoya University, **ENEOS Corporation

1. 緒言

近年の潤滑油の低粘度化に伴う接触二面間の直接接触増大に対して、添加剤やダイヤモンドライカーボン (Diamond-Like Carbon, DLC) 膜を用いた低摩擦・高耐摩耗化が試みられている。しかし、鋼系材料に対して開発された添加剤が DLC 膜表面に対し摩耗を促進することが報告されていることや^{1~10}、複数種の添加剤を同時に用いた場合、目的の添加剤が表面に吸着しない特性が現れることから、複数の添加剤を用いて低摩擦と耐摩耗を両立させることは困難な状況で、最適な添加剤の探索が続いている^{11~13}。このように、鋼系材料を対象として作製されてきた従来の添加剤では、近年普及してきている DLC 膜に対して十分な効果が得られていない。一方で、グリセロールモノオレート (Glycerol mono oleate, GMO) と同様の骨格を有する極性分子が DLC 膜表面に吸着し、境界潤滑条件下において摩擦係数を減少させることができることが報告されていることから¹⁴、GMO の有するヒドロキシ基が DLC 膜の低摩擦化に有効と考えられている。また、摩擦しゅう動面にリン酸構造を有するトライボ被膜を形成することで摩耗量を低減できると期待されたことから、著者らはヒドロキシ基およびリン酸骨格を有するジアルキルヒドロキシプロピルホスホネート (Dialkyl dihydroxypropyl phosphonate, DDHP) およびジアルキルモノヒドロキシプロピルホスホネート (Dialkyl monohydroxypropyl phosphonate, DMHP) 添加剤を作製し、これらのホスホネート添加剤添加時において水素含有 DLC 膜 (Hydrogenated amorphous carbon, 以下 a-C:H 膜) が GMO 添加時よりも低い摩擦係数および摩耗量を示すことを明らかにしてきた¹⁵。摩擦試験後の摩耗痕にはトライボ被膜の存在が確認されており、これが摩擦・摩耗低減の重要な因子であることが示唆されたが、詳細な摩擦・摩耗低減メカニズムは明らかになっていない。そこで、水素を含まないより単純な系でメカニズムの解明を試みるために、水素非含有 DLC 膜 (Tetrahedral amorphous carbon, 以下 ta-C 膜) を用いて同様の摩擦試験を行い、トライボ被膜に対して原子間力顕微鏡 (Atomic force microscope, 以下 AFM) を用いたトライボロジー特性評価試験および X 線光電子分光分析 (X-ray photoelectron spectroscopy, 以下 XPS) を行うことで摩擦・摩耗低減メカニズムを検討した。

2. 実験方法

2.1 ローラオンディスク摩擦試験

摩擦試験には Fig.1 に示すような油中ローラオンディスク摩擦試験機を用いた。基油にはポリアルファオレフィン (Poly alpha olefin, PAO) を用い添加剤として 1 級アルキル型の DDHP (以下 Pri-DDHP), 2 級アルキル型の DDHP (以下 Sec-DDHP), 2 級アルキル型の DMHP (Sec-DMHP) および比較のために GMO とジンクジアルキルジチオホスフエート (Zinc dialkyl dithio phosphate, ZDDP) を使用した。添加剤の構造式を Fig.2 に示す。試験片には物理蒸着法によって ta-C 膜が成膜された SUJ2 ローラ (直径 5.0 mm) および ta-C の成膜された SUJ2 ディスクを用いた。ta-C 膜の硬さは約 50 GPa, ヤング率は約 500 GPa である。摩擦試験時の条件として垂直荷重 5 N, すべり速度 0.1 m/s, 総すべり距離 360 m, 潤滑油温度 80 °C とした。与えた条件から算出した A 値は 0.12 であり、すべて境界潤滑下で行われた。

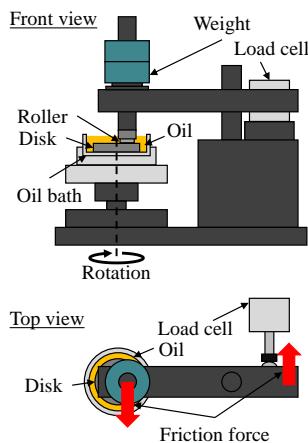


Fig.1 Schematic image of friction tester

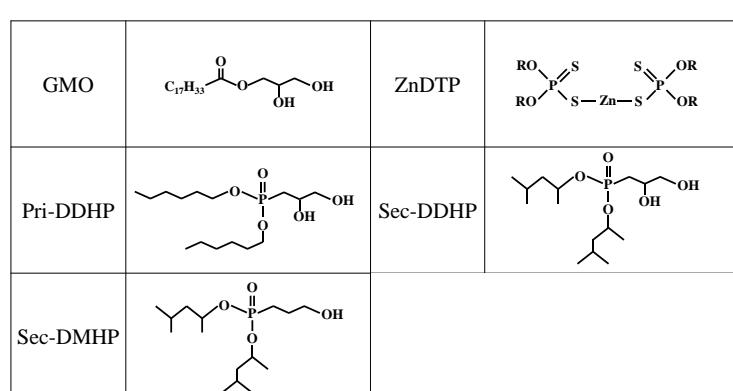


Fig.2 Structural formula of each additives

2.2 AFM スクラッチ試験

添加剤由来トライボ被膜のトライボロジー特性を評価するため、AFM によるスクラッチ試験を行った。AFM スクラッチ試験の模式図を Fig.3 に示す。AFM (SPM9700HT, SHIMADZU 製) を使用し大気中・室温で試験を行った。探針には多結晶ダイヤモンド探針 (CDT-NCHR-10, nanoworld 製、先端曲率 150 nm) を用いた。観察時の探針の操作方向を x 軸方向、送り方向を y 軸方向とし、以下の手順で試験を行った。①750 nN の垂直荷重をふかして y 軸方向に 2 μm 操作した。次に垂直荷重を負荷したまま同じ経路を戻り、x 軸方向に 7.8 nm 送った。上記を繰り返し 2 μm 四方の範囲に対してスクラッチ試験を行った。この時の走査速度は 4 $\mu\text{m}/\text{s}$ とした。②75 nN の垂直荷重を負荷して x 軸方向に 8 μm 走査した。次に垂直荷重を負荷したまま同じ経路を戻り、y 軸方向に 31.25 nm 送った。上記を繰り返し 8 μm 四方の範囲に対して表面形状を測定した。上記①～②の手順を 1 サイクルとしてスクラッチ試験を繰り返し、5 サイクルまで行った。スクラッチ時の探針のねじれからトライボ被膜表面の接線力を測定し、観察時に得られた高さプロファイルからスクラッチ深さを測定した。

2.3 XPS 深さ方向分析

添加剤由来トライボ被膜の化学的組成を評価するため、摩擦試験後の ta-C ローラ側摩耗痕に対して XPS による分析を行った。測定にはアルバック・ファイ社製 PHI X-tool を使用し、Ar モノマーイオンをスパッタ源としてスパッタを繰り返しながら深さ方向分析を行った。得られた O1s スペクトルを $531.7 \pm 0.2 \text{ eV}$ に相当する非架橋酸素 (Non-bridging oxygen, NBO), $532.1 \pm 0.1 \text{ eV}$ に相当する C=O 結合, $532.7 \pm 0.1 \text{ eV}$ に相当する O-H 結合, $533.5 \pm 0.1 \text{ eV}$ に相当する架橋酸素 (Bridging oxygen, BO), および $534.7 \pm 0.2 \text{ eV}$ に相当する外来の酸素を含む有機種に分離することでトライボ被膜のリン酸構造およびヒドロキシ基に注目して分析を行った¹⁶⁻¹⁷⁾。上田ら (2019) はリン酸トライボ被膜の BO/NBO 比が低いほどリン酸鎖が短く、よりナノ結晶化した強固なトライボ被膜となることを報告している¹⁸⁾。本研究でも得られたピーク分離結果より BO/NBO 比を算出した。

3. 実験結果および考察

基油に各種添加剤を含有させた潤滑油中における摩擦係数の測定結果を Fig.4 に、摩擦試験後の ta-C ローラの摩耗体積をレーザー顕微鏡により測定し比摩耗量を算出した結果を Fig.5 に示す。いずれの添加剤を含有させた場合も基油のみの場合よりも低い摩擦係数を示し、Sec-DMHP を含有させた場合に試験後期に 0.012 程度の最も低い摩擦係数を示した。ta-C ローラの比摩耗量については Pri-DDHP, Sec-DDHP, Sec-DMHP を含有させた場合、基油のみの場合よりもそれぞれ 56 %, 55 %, 61 % 比摩耗量が減少した。一方で GMO を含有させた場合摩耗は増大し、ZDDP を含有させた場合摩耗は基油の場合と差が見られなかった。また、摩擦試験後の ta-C ローラ摩耗痕の光学顕微鏡による観察画像を Fig.6 に示す。いずれの条件下においても摩耗痕周辺にトライボ被膜の存在が確認された。

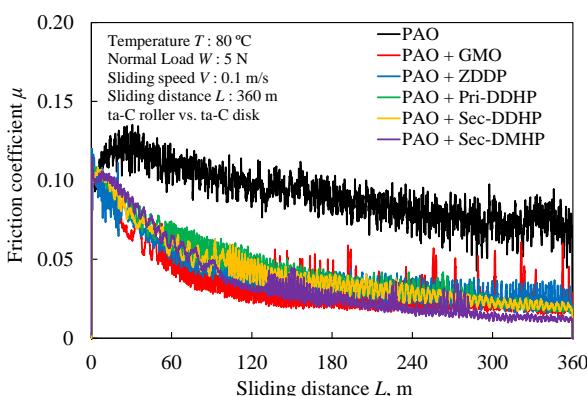


Fig.4 Friction coefficient as a function of number of cycles

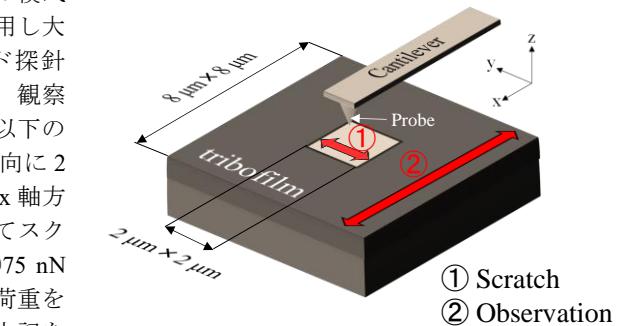


Fig. 3 Schematic image of scratch test

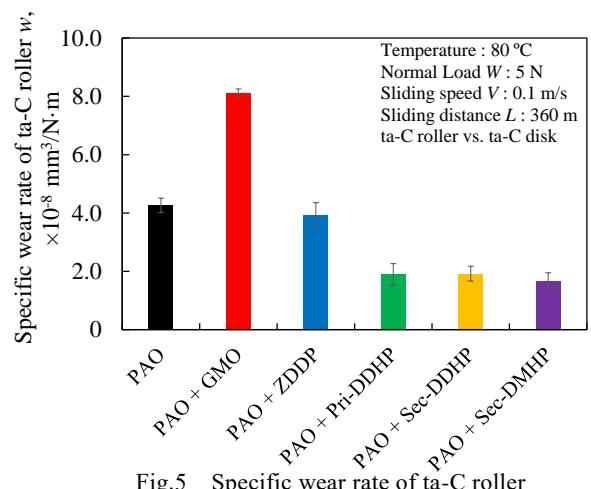


Fig.5 Specific wear rate of ta-C roller

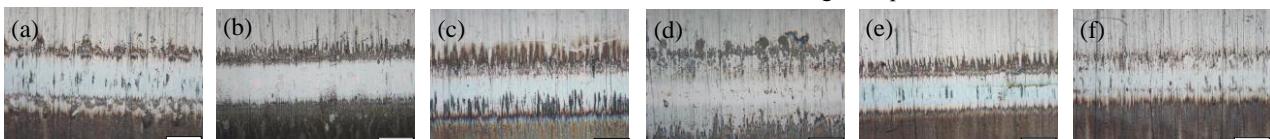


Fig.6 Optical microscope image of wear scar on ta-C roller (a) PAO, (b) PAO+GMO, (c) PAO+ZDDP, (d) PAO+Pri-DDHP, (e) PAO+Sec-DDHP, (f) PAO+Sec-DMHP

AFM スクラッチの 1 サイクル目におけるトライボ被膜の接線力測定結果を Fig.7 に、5 回のスクラッチ試験により得られたスクラッチ回数とスクラッチ深さの関係を Fig.8 に示す。Pri-DDHP, Sec-DDHP, Sec-DMHP を用いた場合に形成されたトライボ被膜はそれ以外の場合と比較して接線力が著しく低いことが明らかとなった。また、5 回のスクラッチ試験により PAO, PAO+GMO, PAO+ZDDP の場合はそれぞれスクラッチ深さが 82 nm, 145 nm, 202 nm と大きく摩耗しているのに対して、PAO+Pri-DDHP, PAO+Sec-DDHP, PAO+Sec-DMHP の場合はいずれもスクラッチ深さは 10 nm 程度であり摩耗しないことが明らかとなった。これらの結果は Pri-DDHP, Sec-DDHP, Sec-DMHP を含有させて摩擦試験を行った場合摩擦および摩耗が低減することと同様の傾向であるため、ホスホネート添加剤由来トライボ被膜のミクロなトライボロジー特性がマクロな摩擦試験での摩擦・摩耗特性を支配する要因であることが示唆された。

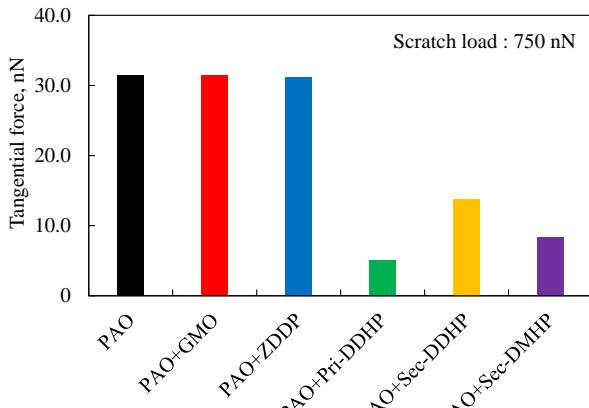


Fig.7 Tangential force of each tribofilm at first scratch

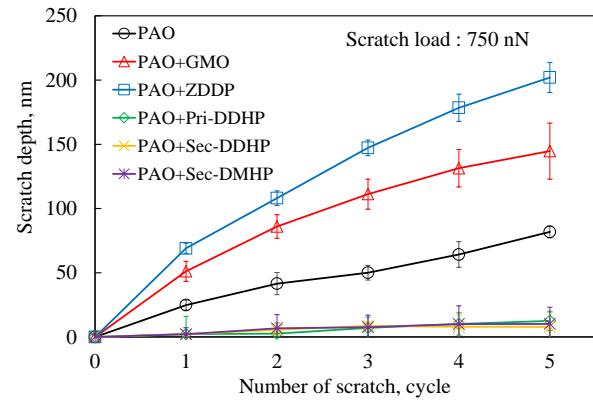


Fig.8 Scratch depth of each tribofilm as a function of number of scratch

XPS により得られた、O1s スペクトル中の O-H 結合割合の深さ方向分布を Fig.9 に、BO/NBO 比の深さ方向分布を Fig.10 に示す。O-H 結合割合については添加剤分子中にヒドロキシ基を持つ Pri-DDHP, Sec-DDHP, Sec-DMHP を含有させた場合を、BO/NBO 比についてはリン酸構造を持つ ZDDP, Pri-DDHP, Sec-DDHP, Sec-DMHP を含有させた場合を示している。Pri-DDHP, Sec-DDHP, Sec-DMHP のいずれの添加剤を含有させた場合においても最表面に多く O-H 結合が存在していることがわかり、このことからトライボ被膜表面がヒドロキシ基で終端されていることが示唆される。特に Sec-DMHP は最も O-H 結合割合が高く、トライボ被膜表面が緻密にヒドロキシ基終端されていたために最も低い摩擦係数を示したと考えられる。また、ZDDP を含有させた場合と比較して Pri-DDHP, Sec-DDHP, Sec-DMHP を含有させた場合、BO/NBO 比はいずれの添加剤でも低く、リン酸鎖の短い強固なトライボ被膜を形成していることが明らかとなった。以上の結果より、ホスホネート添加剤由来トライボ被膜は高度にナノ結晶化した強固なリン酸層の最表面がヒドロキシ基終端されている構造を持つために ta-C 膜の摩擦・摩耗を低減したと考えられる。

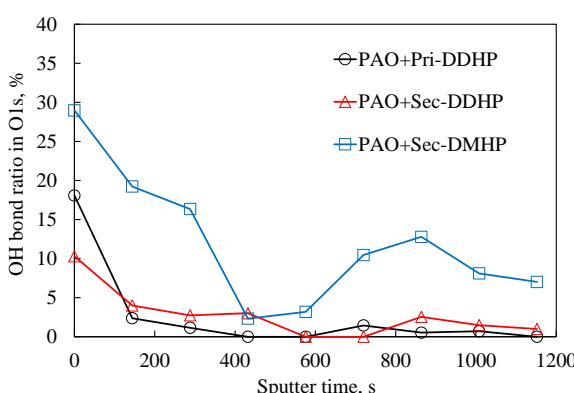


Fig.9 Depth profile of OH bond ratio in O1s

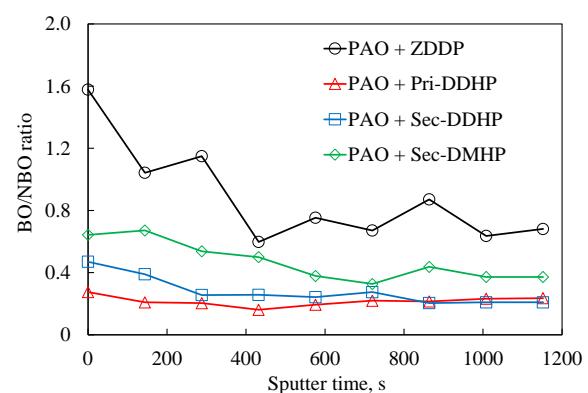


Fig.10 Depth profile of BO/NBO ratio

4. 結言

本研究では、境界潤滑下における ta-C 膜の摩擦摩耗特性に及ぼすホスホネート添加剤の影響およびホスホネート添加剤の摩擦・摩耗低減メカニズムを解明することを目的として、ローラオンディスク摩擦試験を行い、試験後の ta-C ローラ周辺に形成されたトライボ被膜に対して種々の表面分析を行った。得られた結論を以下に示す。

- ① ta-C ローラ対 ta-C ディスクの摩擦試験において、Pri-DDHP, Sec-DDHP, Sec-DMHP を含有させた場合、基油のみの場合と比較して大きく摩擦・摩耗が低減した。特に Sec-DMHP を含有させた場合には 0.012 程度の極めて低い摩擦係数を示した。
- ② AFM スクラッチ試験の結果、Pri-DDHP, Sec-DDHP, Sec-DMHP 由来のトライボ被膜は、他の条件のトライボ被

膜と比較して低い接線力と優れた耐スクラッチ性を示した。このことからホスホネート添加剤由来トライボ被膜のミクロなトライボロジー特性が ta-C 膜のマクロな摩擦・摩耗特性に大きな影響を及ぼすことが示唆された。

- ③ XPS によるトライボ被膜の深さ方向分析の結果、ホスホネート添加剤由来トライボ被膜は最表面に O-H 結合が多く存在し、ZDDP 由来トライボ被膜よりも低い BO/NBO 比を示すことが明らかとなった。このことからホスホネート添加剤由来トライボ被膜はリン酸鎖の短い強固な被膜の最表面がヒドロキシ基終端されているために ta-C 膜の摩擦・摩耗を低減したことが示唆された。

文献

- 1) M.T.B. Taib, N. Umehara, T. Tokoroyama, M. Murashima: Tribology Online, 13, 3 (2018) 119.
- 2) H. Tasdemir, M. Wakayama, T. Tokoroyama, H. Kousaka, N. Umehara, Y. Mabuchi & T. Higuchi: Wear, 307, 1-2 (2013) 1.
- 3) K.A.M. Aboua, N. Umehara, H. Kousaka, T. Tokoroyama, M. Murashima, H. Abdullah Tasdemir, Y. Mabuchi & T. Higuchi: JAMDSM, 12, 7 (2018) JAMDSM0129.
- 4) K.A.M. Kassim, T. Tokoroyama, M. Murashima, W.-Y. Lee, N. Umehara & M.M.B. Mustafa: Wear acceleration of a-C:H coatings by Molybdenum-derived particles: Mixing and temperature effects, Tribology International (accepted for publication).
- 5) 大久保・坪井・田所・佐々木：日本機械学会論文集, 81, 824 (2015) 14-00656.
- 6) C. Espejo, B. Thiebaut, F. Jarnias, C. Wang, A. Neville & A. Morina: ASME, Journal of Tribology, 141 (2019) 012301.
- 7) K. Ohara, K. Hanyuda, Y. Kawamura, K. Omura, I. Kameda, N. Umehara & H. Kousaka: Tribology Online, 12 (2017) 110.
- 8) S. Kosarieh, A. Morina, E. Laine, J. Flemming & A. Neville: Wear, 302 (2013) 890.
- 9) M. De Feo, M. I. De Barros Bouchet, C. Minfray, Th. Le Mogne, F. Meunier, L. Yang, B. Thiebaut & J. M. Martin: Wear, 348-349 (2016) 116.
- 10) K.A.M. Kassim, T. Tokoroyama, M. Murashima & N. Umehara: Tribology International, 147 (2020) 106176.
- 11) 相樂・馬渕・M.A.A.B.A. Rahman・樋口・平山・有永：日本トライボロジー学会トライボロジーカンファレンス 2020 年秋講演論文集, (2020) D4.
- 12) 大城・三宅：日本トライボロジー学会トライボロジーカンファレンス 2020 年秋講演論文集, (2020) D5.
- 13) H. Okubo, S. Sasaki, D. Lancon, F. Jarnias & B. Thiebaut: Wear, 454-455 (2020) 203326.
- 14) M. Kano, Y. Yasuda, Y. Okamoto, Y. Mabuchi, T. Hamada, T. Ueno, J. Ye, S. Konishi, S. Takeshima, J. M. Martin, M. I. De Barros Bouchet & T. Le Mogne: Tribology Letters, 18 (2005) 245.
- 15) 蟹・野老山・梅原・村島・李・八木下：トライボロジスト 第 66 卷 第 7 号 (2021) 570-578.
- 16) D. Augusto, S. Amaya, J. Soledad, A. Vargas, D. Escobar, E. Restrepo: Surface and Coating Technology, 421 (2021) 127437.
- 17) F. Mangolini, R. Antonella, S. Nicholas: The Journal of Physical Chemistry C, 115 (2011) 1339-1354.
- 18) M. Ueda, A. Kadiric, H. Spikes: Tribology Letter, 67 (2019) 123.