

## 反射分光摩擦面その場観察装置による Ta 含有量の異なる ta-C 膜の MoDTC 含有潤滑油中における摩擦特性の解明

Clarification of the friction characteristics of ta-C coatings with different Ta amount in MoDTC-added lubricant by using *in situ* reflectance spectroscopy

名大・工（学）\*橋詰 直弥 名大・工（学）山下 祥輝 名大・工（学）山本 悠生

名大・工（学）キント 紫苑 名大・工（正）野老山 貴行 名大・工（正）梅原 徳次

東北大・工（正）村島 基之

Naoya Hashizume\*, Yoshiki Yamashita\*, Yusei Yamamoto\*, Sean Kindt\*, Takayuki Tokoroyama\*, Noritsugu Umehara\*,

Motoyuki Murashima\*\*

\*Nagoya University, \*\*Tohoku University

### 1. 緒言

自動車エンジンの摩擦損失を低減するために MoDTC(Molybdenum dithiocarbamate)を代表とする摩擦調整剤が潤滑油中に添加されている。MoDTC はしゅう動面において化学的に反応し、厚さ 10 nm 程度のトライボフィルムと呼ばれる生成物層を形成して摩擦を低減する<sup>1)</sup>。また近年では境界潤滑領域における一層の摩擦低減を実現するために、低摩擦性及び耐摩耗性に優れる DLC(diamond-like carbon)膜のしゅう動部材への適用が進められている。一方、既存の鉄系材料と比較して DLC 膜表面では MoDTC の反応が不活性となることが指摘されている<sup>2)</sup>。三宅らは Fe 及び Ti を含有する DLC 膜の MoDTC 含有潤滑油中での摩擦特性を評価した。この結果、金属を含有しない DLC 膜と比較してそれぞれ 65 %及び 85 %摩擦係数が低減することが示された。加えて摩耗痕の化学分析より、Ti 含有 DLC 膜表面においては MoDTC 由来生成物が潤滑油中に生成されることが示された。以上より DLC 膜中の含有金属元素が MoDTC 添加剤の反応促進に寄与することが示唆された。また著者らは MoDTC の反応促進を実現する手法として、水素非含有の DLC 膜である ta-C 膜に金属元素の Ta を含有させることを提案した。これまでの著者らの研究において、金属非含有の ta-C 膜は MoDTC 含有潤滑油中で摩擦係数 0.11 から 0.17 程度で推移した一方、Ta 含有 ta-C 膜は摩擦係数 0.10 程度で安定して推移し、含有 Ta が MoDTC に反応促進に寄与することが示唆された<sup>3)</sup>。一方、MoDTC 含有潤滑油中で鉄系材料を摩擦した場合には、同様のしゅう動条件において 0.05 程度の摩擦係数を示すことから、Ta 含有 ta-C 膜に関しても MoDTC 含有潤滑油中で一層の摩擦低減を実現することが期待される。そこで本研究では MoDTC の反応性に影響を及ぼす因子として Ta 含有量に着目し、Ta 含有量が MoDTC 含有潤滑油中での摩擦特性に及ぼす影響を明らかにする。加えて本研究では反射分光摩擦面その場分析装置を用いることで、摩擦に伴う接触点の状態変化と摩擦特性の変化を検討する。以上より摩擦中に形成されるトライボフィルムの特性及び摩擦特性に及ぼす Ta 含有量の影響を明らかにし、MoDTC の摩擦低減効果を促進する DLC 膜の開発を目指す。

### 2. 実験方法

#### 2.1 成膜方法及び膜諸元

Ta 含有 ta-C 膜は、Fig. 1 に示す IBA-FAD (Ion Beam Assisted-Filtered Arc Deposition)法を用いて鏡面加工された SUJ2 のディスク試験片に成膜した。本手法ではカーボンターゲットに対してアーク放電を行って炭素イオンを生成し、基板に負バイアスを印加することで高速で炭素イオンを基板に衝突させて硬質な ta-C 膜を成膜する。加えて Ar イオンを用いた Ta ターゲットのマグネットロンスパッタリングによって Ta をイオン化し、ta-C 膜へ衝突させることで Ta を導入した。本研究ではスパッタリング時の放電電流を 100 mA, 300 mA 及び 500 mA とし、Ta 含有量の異なる ta-C 膜を成膜した。得られた Ta 含有 ta-C 膜の諸元を Table 1 に示す。Ta 含有量は X 線光電子分光法を用いて測定し、Ta 原子及び C 原子の存在比である Ta / C 比で示した。実際にスパッタリング電流量を増加させることで膜中の Ta 含有量が増加した。以降、スパッタリング電流量が 100 mA の試験片を ta-C:Ta(100)膜と表記し、300 mA 及び 500 mA の場合も同様に表記する。

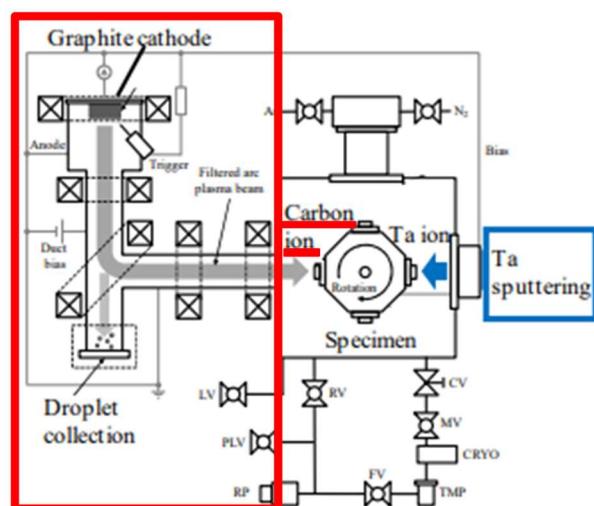


Fig. 1 Schematics of IBA-FAD system

Table 1 Properties of Ta doped ta-C coatings

	ta-C:Ta(100)	ta-C:Ta(300)	ta-C:Ta(500)
Discharge current $I$ , mA	100	300	500
Hardness $H$ , GPa	15.2	10.7	8.7
Young's modulus $E$ , GPa	205.6	192.2	214.9
Surface roughness $R_a$ , nm	5.5	4.2	2.0
Film thickness $d$ , nm	244	198	235
Ta / C ratio	0.0048	0.10	0.26

## 2.2 実験条件

本研究では Fig. 2 に示す反射分光摩擦面その場観察装置を用いてピンオンディスク式摩擦試験を行った。ボール側には可視光領域における光の透過率が 85 % であるサファイアの半球を用いることで、サファイア半球を介してしゅう動中に摩擦面の反射率を測定した。またディスク側には Ta 含有 ta-C 膜を成膜した SUJ2 ディスクを用いた。試験条件は、垂直荷重を 0.3 N、すべり速度を 12.6 mm/s (60 rpm)、潤滑油温度を 80 °C、摩擦繰返し回数を 300 cycles とした。本研究では境界潤滑領域における MoDTC の反応性に及ぼす ta-C 膜中の Ta 元素の影響を解明することを目標としている。よって本研究でも境界潤滑領域での摩擦試験となるように試験条件を設定した。また反射分光膜厚計を用いて 10 cycles ごとに接触点における反射率スペクトルを取得した。反射率は反射分光膜厚計から測定点への入射光強度と測定点での反射光強度の比で表される。反射率スペクトルは測定面における薄膜干渉の結果を含有するため、反射率スペクトルに対して解析を行うことで薄膜の膜厚及び光学特性を算出することができる。本研究では反射分光膜厚計付属のソフトウェアを用いてその場測定した反射率スペクトルの解析を行い、トライボフィルムの膜厚及び光学特性を得た。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 MoDTC 含有潤滑油中における摩擦特性

Figure 3 に ta-C:Ta(100)膜、ta-C:Ta(300)膜及び ta-C:Ta(500)膜の MoDTC 含有潤滑油中における摩擦特性を示す。いずれもしゅう動開始から 200 cycles の間に摩擦係数が減少し、その後は同程度の摩擦係数で推移した。Ta 含有量の大きい試験片では摩擦係数の減少が顕著に生じ、特に ta-C:Ta(500)膜では 0.04 程度まで摩擦係数が減少した。それぞれの試験片の初期 10 cycles の平均摩擦係数と摩擦が減少した後の 240-300 cycles における平均摩擦係数を用いて摩擦低減効果を検討する。ta-C:Ta(100)膜においては摩擦初期と比較して 32 % 摩擦係数が減少したのに対し、ta-C:Ta(300)膜及び ta-C:Ta(500)膜においてはそれぞれ 51 % 及び 66 % 摩擦係数が減少した。これより膜中の Ta 量を増加させることで、MoDTC による摩擦低減効果が促進される可能性が示された。

### 3.2 その場測定した接触点の反射率と摩擦特性の関係

摩擦試験中に反射分光膜厚計を用いてその場測定した接触点における反射率スペクトルと摩擦係数の推移を比較する。反射率スペクトルの測定波長は 360 nm から 800 nm とし、10 cycles ごとに測定した。ここでは代表値として波長 589 nm における反射率を用いることとし、ta-C:Ta(100)膜及び ta-C:Ta(300)膜を MoDTC 含有潤滑油中で摩擦した場合の摩擦係数及び反射率の推移を Fig. 4(a)及び(b)にそれぞれ示す。いずれの試験片においても摩擦係数が減少するとともに接触点における反射率も減少した。MoDTC 添加剤は摩擦に伴ってしゅう動面にトライボフィルムを形成して摩擦を低減する。反射分光摩擦面その場観察装置を用いたことで、トライボフィルムの形成過程を反射率の推移としてその場観察できたと考えられる。また 300 cycles における反射率で比較すると、ta-C:Ta(100)膜では 0.079 である一方、ta-C:Ta(300)膜では 0.053 であり、ta-C:Ta(300)膜を摩擦した場合の方が反射率の減少が顕著に生じた。加えて摩擦係数と反射率の間の相関係数を計算すると、ta-C:Ta(300)膜を摩擦した場合には 0.91 であり、ta-C:Ta(100)膜を摩擦した場合の相関係数 0.66 と比較して強い相関を示した。以上より ta-C:Ta(300)膜を摩擦した場合には、ta-C:Ta(100)膜を摩擦した場合と比較して添加剤由来生成物が潤滑に生成されて摩擦が低減するとともに、摩擦係数と反射率の間により明確な関係が見られたと考えられる。

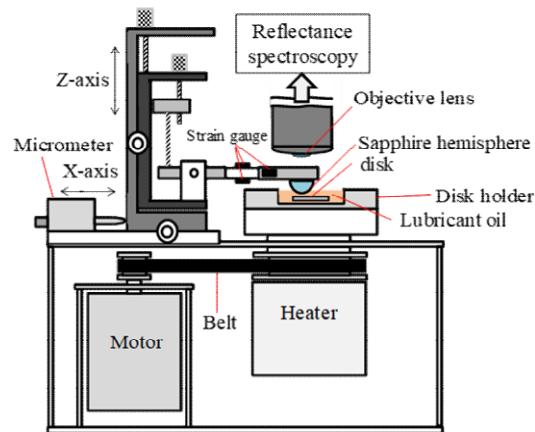


Fig. 2 Schematics of friction tester with *in situ* reflectance spectroscopy

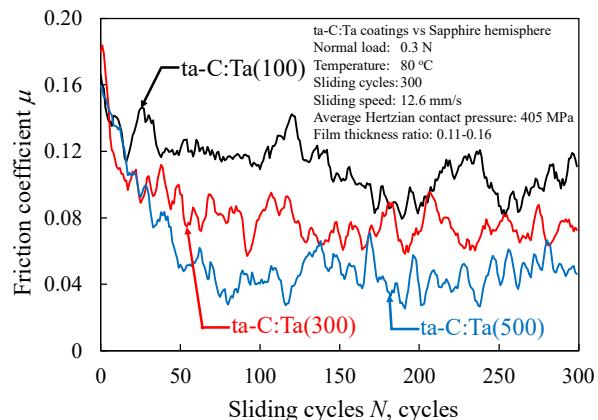


Fig. 3 Friction coefficient of ta-C:Ta coatings in MoDTC-added lubricant

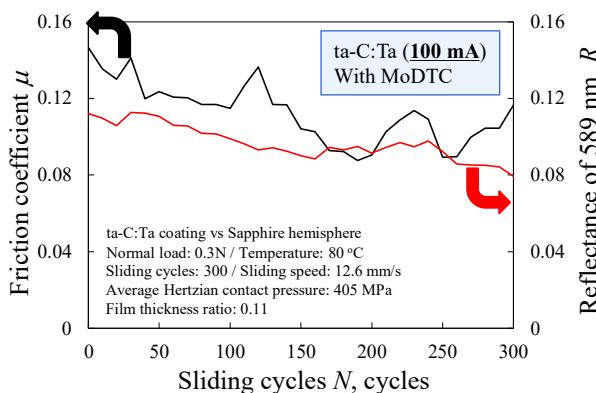


Fig. 4(a) Transition of friction coefficient and reflectance of ta-C:Ta(100) coating of every 10 cycles

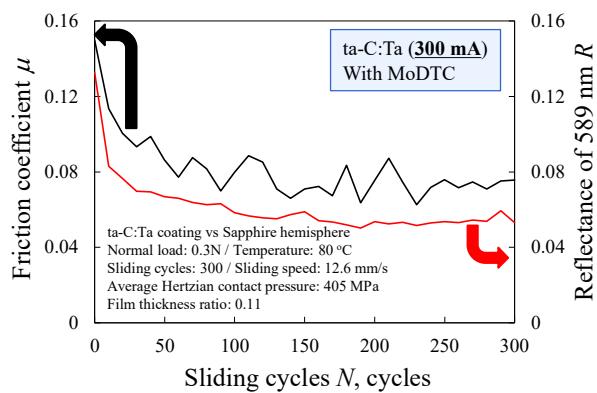


Fig. 4(b) Transition of friction coefficient and reflectance of ta-C:Ta(300) coating of every 10 cycles

### 3.3 その場測定した反射率の分析による MoDTC 由来トライボフィルムの考察

ta-C:Ta(300)膜において顕著な摩擦低減効果が得られた要因を検討するために、その場測定より得られた反射率スペクトルよりトライボフィルムの消衰係数を算出した。

Fig. 5にMoDTC由来トライボフィルムの消衰係数の推移と摩擦係数の推移を示す。この結果、摩擦係数が減少するとともにトライボフィルムの消衰係数が減少する傾向が得られ、相関係数は-0.75と比較的強い相関を示した。これよりトライボフィルムの消衰係数の増大が接触点における反射率の減少に影響した可能性が示唆された。またMoDTC由来のトライボフィルムを構成する主要な生成物としてMoS<sub>2</sub>及びMoO<sub>3</sub>が知られており、特にMoS<sub>2</sub>は特有のりん片状構造により優れた固体潤滑効果を示す。MoS<sub>2</sub>及びMoO<sub>3</sub>の消衰係数はそれぞれ0.72及び0.63であり、トライボフィルム中のMoS<sub>2</sub>の体積比が増大するとトライボフィルムの消衰係数が増大すると考えられる。以上よりTa含有量の多いta-C:Ta(300)膜においては消衰係数が大きい生成物であるMoS<sub>2</sub>の体積比が増大したことと接触点における反射率が減少するとともに優れた摩擦低減効果を示したと考察される。

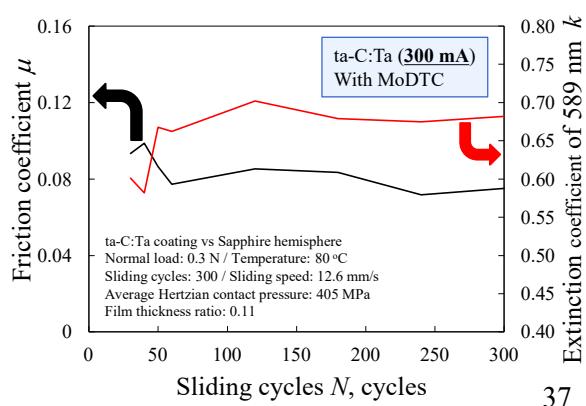


Fig. 5 Transition of friction coefficient and extinction coefficient of tribofilm on ta-C:Ta(300) coating

37

## 4. 結言

本研究ではDLC膜を適用したしゅう動面におけるMoDTC添加剤の反応性を高めるための手法としてTa含有ta-C膜が有効であると着想し、異なるTa量を有するTa含有ta-C膜のMoDTC含有潤滑油中の摩擦特性を評価した。これよりTa含有量を増加させるにつれてMoDTCによる摩擦低減効果が増大した。加えて反射分光摩擦部その場観察装置を用いて接触点における反射率の推移と摩擦特性を比較した。いずれの試験片においても摩擦係数が低下するとともに反射率が減少する傾向が得られた。また摩擦低減効果が小さかったta-C:Ta(100)膜においては反射率が0.11から0.079まで低下した一方、より顕著な摩擦係数の減少が見られたta-C:Ta(300)膜においては反射率が0.13から0.053まで低下した。これよりTa含有量の大きいta-C:Ta(300)膜表面では、摩擦低減に寄与する生成物が潤滑に維持された可能性が示唆された。加えてta-C:Ta(300)膜表面に形成されたトライボフィルムに対する消衰係数の分析より、反射率の減少に伴ってトライボフィルムの消衰係数が増大する傾向が得られた。MoDTC由来の生成物のうち、摩擦低減効果に優れるMoS<sub>2</sub>は消衰係数が大きいことから、トライボフィルム中のMoS<sub>2</sub>の体積比が増大することで接触点の反射率が減少するとともに摩擦係数が減少したと考察される。

## 謝辞

本研究成果の一部は、名古屋大学卓越大学院未来エレクトロニクス創成加速DII協働大学院プログラムの支援を受けたものである。

## 文献

- 1) C. Grossiord, et. al. , MoS<sub>2</sub> Single sheet lubrication by molybdenum dithiocarbamate, *Tribology International*, 31, (1998) 737.
- 2) S. Miyake, et. al. : Improvement of boundary lubrication properties of diamond-like carbon (DLC) films due to metal addition, *Tribology International*, 37 (2004) 751.
- 3) 橋詰他：反射分光摩擦面その場観察装置によるTa含有ta-C膜の摩擦特性に及ぼすMoDTC由来トライボフィルムの影響の解明、トライボロジー会議2021春 東京 予稿集, D6, pp.207-209.