

# 油性剤の吸着特性および摩擦特性に及ぼす表面酸化の影響

## (第1報：AFMを用いた評価手法の構築と試験結果)

Effect of surface oxidation on the adsorption and friction properties of oiliness additives

(1st Report: Development of AFM-based evaluation methods and its test results)

京大院（正）\*ソン リン 京大（正）山下 直輝 京大（正）平山 朋子

神戸製鋼所（正）三村 賢人 神戸製鋼所（非）伊藤 義浩 神戸製鋼所（正）中西 裕信

Lin Sun\*, Naoki Yamashita\*, Tomoko Hirayama\*, Kento Mimura\*\*, Yoshihiro Itoh\*\*, Hironobu Nakanishi\*\*

\* Kyoto University, \*\*Kobe Steel, Ltd.

### 1. 緒言

冷間圧延において、ワークロールの表面にワーク材が移着することで焼付きを招くことがあるが、それらは圧延加工に使用される潤滑剤の性能と密接に関係するとされている。移着や焼付きが生じるとワークロールを交換する必要が生じるため、生産効率が低下してしまう。このようなトラブルの一因として、加工過程でワーク材の塑性変形によって母材の素地面が表面に露出し、酸化被膜とは異なるトライボロジー特性が支配的になることが挙げられる。ワークロールの寿命を延ばすためには、圧延油の性能向上及び最適化が重要であるが、吸着することで摩擦摩耗を緩和する油性剤の吸着特性に関しては未だ不明点が多い。さらに、このような酸化面と金属素地面が混じる系ではそのそれぞれへの油性剤の吸着特性も異なると予想されるが、酸化面と金属素地面への油性剤の吸着特性の差異や、それに伴う摩擦係数への影響について調べた例は見当たらない。

そこで本研究では、酸化面と金属素地面に対する油性剤の吸着特性およびそれに伴う摩擦特性の差異は原子間力顕微鏡（AFM）を用いて評価することとした。なお、本来圧延工程では、瞬間的に露出した「新生面」を研究対象とすべきであろうが、本研究ではその点は考慮せず、あくまで酸化面と金属素地面という下地材の化学的組成の違いに焦点を絞って評価を行った。

### 2. 潤滑油および試料

#### 2.1 潤滑油

ヘキサデカン（ $C_{16}H_{34}$ ）を基油とし、添加剤（油性剤）には4種類のエステルを用いた。エステル基の数が1～4となるよう、モノエステルであるメチルオレート（ $C_{17}H_{33}COOCH_3$ ）、ジエステルであるネオペンチルグリコールジオレート（ $C_{41}H_{76}O_4$ ）、トリエステルであるトリメチロールプロパントリオレート（ $C_{60}H_{110}O_6$ ）、テトラエステルであるペンタエリスリトールテトラオレート（ $C_{77}H_{140}O_8$ ）を用意した。それぞれの基油への溶解濃度は1wt%とした。

#### 2.2 試料

基板試料には、厚さ0.5mmのシリコンウエハ（結晶方位(100)）上にチタンをスパッタリング法にて製膜したものを用いた。試料にチタンを選んだ理由は、鉄系に比べて圧延時の油性剤の効果に関する研究が少なく、未だ不明点が多いためである。なお、XPS分析用の基板ではチタンの膜厚を50nmとし、摩擦測定用の基板では膜厚200nmとした。

#### 2.3 パターン基板

本研究では、AFM内でカンチレバーの摺動によって金属素地面を露出させたのちに、油性剤を含む潤滑油を滴下して、摩擦係数を測定するという手法を採る。このとき、金属素地面の露出にはポイントプローブカンチレバーを、摩擦試験にはコロイドプローブカンチレバーを用いた。そのように試験途中でカンチレバーを交換するため摺動領域を容易に特定できるよう、目印付きのパターン基板を用意した。

#### 2.4 XPSによるチタン薄膜の分析

XPSによるチタン被膜（50nm）の深さ方向分析結果をFig.1に示す。横軸はエッチング時間、縦軸は各元素が占める割合である。最表面における酸素の割合は60%程度、チタンの割合は30%程度であり、およそ2:1の比率となっていることから、基板の最表面は酸化チタン（ $TiO_2$ ）であると考えられる。約30分のエッチングでシリコンウエハ表面に到達しているのに対し、エッチング時間が約6分のとき酸素の割合が5%以下となる。チタン被膜のエッチンググレードが一定であったと仮定すると、最表面から10nm程度の深さからチタンの素地面が現れると考えられる。本研究では、表面粗さを考慮して15nmより深く摩耗したときに確実な素地面に到達するとした。

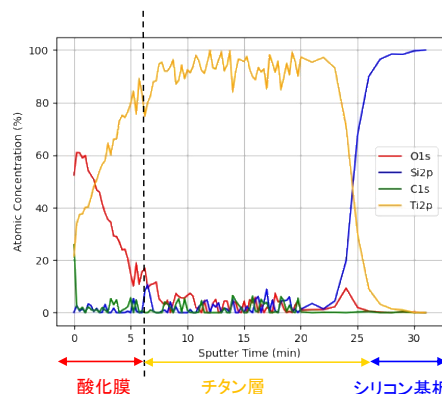


Fig.1 Depth profile of titanium film by XPS

### 3. 結果と考察

#### 3.1 AFM を用いた摩擦実験手順

初めに、各種エステル添加剤を含む潤滑油を用いてチタン酸化面の摩擦係数を測定した。所定の面積を摺動する操作を1回の測定とカウントした。その手順を以下に示す。

- ① チタン被膜基板の上に基油を滴下し、AFMのステージに設置する。
- ② 直径8  $\mu\text{m}$  のSiO<sub>2</sub>コロイドプローブを用いて、30  $\mu\text{m}$  × 30  $\mu\text{m}$  の範囲を面圧150MPa程度、走査速度3.0Hz、解像度256pix×256pixで慣らし摺動する。
- ③ 同じコロイドプローブを用いて、②で観察した範囲内の10  $\mu\text{m}$  × 10  $\mu\text{m}$  の範囲を面圧300MPa、走査速度3.0Hz、解像度256pix×256pixで30回連続摺動する。
- ④ 各種添加剤を含む潤滑油を追加して、10min後に手順③を繰り返す。

一方、金属素地面での摩擦測定手順も上記の酸化面での測定手順とほぼ同じであるが、摩擦によって露出したチタン素地面の酸化を防止するために、窒素雰囲気中（酸素濃度が0.5%以下）で実験を行った。また、基油と添加剤を含む潤滑油は実験前に窒素でバブリング処理を行った。さらに、チタン酸化膜を摩耗させて素地面を露出させるため、実験手順③の前に、摩擦測定用コロイドプローブから金属素地面露出用のDLCコーティングされたポイントプローブに交換した。ポイントプローブで3  $\mu\text{m}$  × 3  $\mu\text{m}$  の領域を酸化膜がなくなるまで摩耗させたことを確認してから、摩擦測定用のコロイドプローブに改めて交換し、その領域において手順③と④を行うことによって摩擦係数を測定した。

#### 3.2 チタン酸化面における各添加剤の摩擦係数

Fig. 2にチタン酸化膜上における各添加剤の摩擦係数結果を示す。左から順に、基油を含まないヘキサデカン、モノエステル、ジエステル、トリエステル、テトラエステルを含む潤滑油を使用した場合の摩擦係数である。実験では30回の連続摺動を行ったが、最初の10回では慣らし摺動が終わっていない場合もあったため、後半20回の平均摩擦係数を棒グラフに示した。エラーバーは最大値と最小値を表す。エステル基の数の増加につれて酸化膜上での摩擦低減効果が顕著となる傾向が見られた。

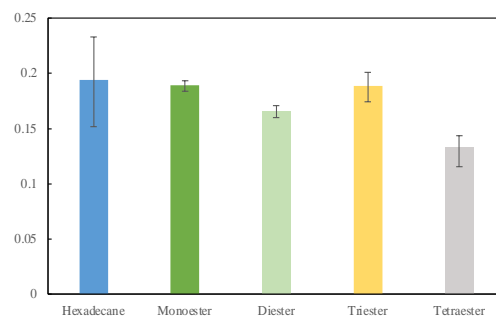


Fig. 2 Coefficient of friction for titanium oxide films

#### 3.3 酸化面と金属素地面での摩擦係数の差異

Fig. 3(a)に、AFMによる表面画像を示す。白く囲まれた領域は摩耗後のチタンの素地面である。Fig. 3(b), (c)は基油中とテトラエステル添加時の摩擦係数マップであり、青い領域の摩擦係数が低く赤い領域の摩擦係数が高い。Fig. 4に基油のみの場合とエステル添加剤を添加した時の酸化面と金属素地面の摩擦係数を示す。Fig. 4 (a), (b)では左から順に酸化面上における基油のみ、酸化面上でのエステル添加油、金属素地面での基油のみ、金属素地面でのエステル添加油中での摩擦係数を示す。テトラエステルは酸化膜上より金属素地面での摩擦低減効果が顕著である傾向にあった。一方、モノエステルを添加したときは酸化面でも金属素地面でも摩擦低減効果を確認できず、摩擦低減するメカニズムは下地材の化学組成と官能基の種類に左右されることが示唆された。一般的に、エステル添加剤は酸化面のほうが吸着しやすいとされるが、モノエステルの場合、素地面上で疎な吸着膜が立体障害となって摩擦係数を上げる働きをした可能性がある。

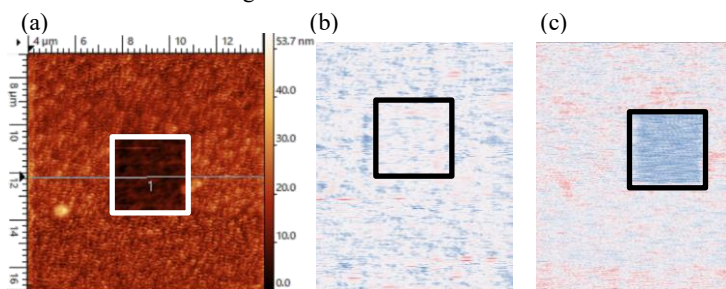


Fig. 3 (a) Surface image of titanium oxide films and fresh titanium by AFM (b) Coefficient of friction map (hexadecane), (c) Coefficient of friction map (hexadecane with 1wt% tetraester).

### 4. 結言

チタンの酸化面と金属素地面の摩擦特性の関係を調査した結果以下のことが明らかとなった。

- ・ AFMを用いて金属の酸化面と素地面の摩擦係数を取得する手法を確立した。
- ・ 酸化チタン面上では、エステル基数の増加に応じて摩擦係数の低減が見られた。
- ・ 素地面では酸化面とは異なる摩擦特性を示した。エステルの種類によっては、摩擦低減効果が見られないものもあった。

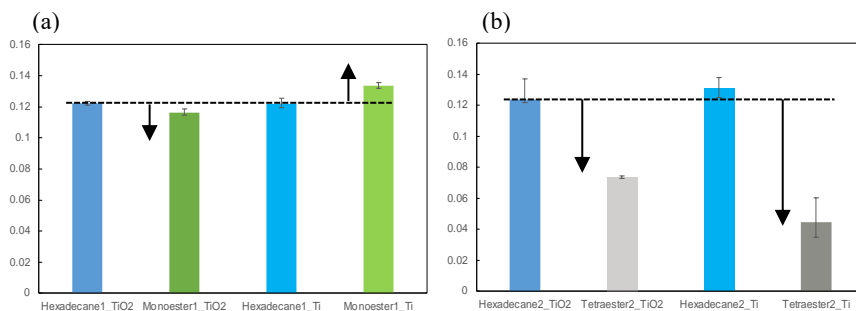


Fig. 4 Coefficient of friction for titanium oxide films and fresh titanium in nitrogen (a) Hexadecane with 1wt% monoester, (b) Hexadecane with 1wt% tetraester.