

反射分光摩擦面その場観察装置による DLC 膜の炭素骨格構造が MoDTC 由来  
トライボフィルムの摩擦特性に及ぼす影響の解明

The Effect of Carbon Structure of DLC Coatings on Friction Characteristics of MoDTC-derived  
Tribofilm by Using an *in-situ* reflectance spectroscopy

名大・工（学）\*山本 悠生 名大・工（学）橋詰 直弥 深圳大・工（非）Cheng Chen

名大・工（正）野老山 貴行 名大・工（正）張 銳璽

深圳大・工（非）Dongfeng Diao 名大・工（正）梅原 徳次

Yusei Yamamoto\*, Naoya Hashizume\*, Cheng Chen\*\*, Takayuki Tokoroyama\*,

Ruixi Zhang\*, Dongfeng Diao\*\*, Noritsugu Umehara\*

\*Nagoya University, \*\*Shenzhen University

1. はじめに

自動車用潤滑油では境界潤滑状態における摩擦損失を低減するため、潤滑油中添加剤である MoDTC(Molybdenum dithiocarbamate)が添加されている。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状態における摩擦及び摩耗の低減を目的として、しゅう動部材として DLC(diamond-like carbon)膜の適用が進められている。このため DLC 膜の表面においても MoDTC 由来トライボフィルムを効果的に形成して低摩擦を得ることが期待される。これまでの研究において、金属含有 DLC 膜は金属非含有の DLC 膜と比較して、しゅう動面に生成物を潤沢に維持することで MoDTC による摩擦低減効果が增大することが指摘されている<sup>2,3)</sup>。一方で DLC 膜の膜特性が形成される MoDTC 由来トライボフィルムの厚さや組成、及びその摩擦メカニズムは現在まで定量的に評価されていない。そこで本研究では DLC 膜の膜特性として炭素骨格構造(炭素原子の結合)と含有金属量に着目し、MoDTC 含有潤滑油中における摩擦特性との関係を明らかにした。また反射分光摩擦面その場観察装置を用いることで、摩擦中に形成されたトライボフィルムの膜厚及び組成をその場分析した。これより摩擦の繰返しに伴うトライボフィルムの膜厚及び組成の推移と摩擦係数の推移の関係を定量的に示すとともに、低摩擦に寄与する DLC 膜の指針を明らかにした。

2. 実験手法

2.1 DLC 膜試験

本研究では異なる炭素骨格構造を有する DLC 膜として ta-C(tetrahedral amorphous carbon)膜及び GNC(graphene nanocrystallites)膜を用いた。ta-C 膜は炭素原子の  $sp^2$  結合と  $sp^3$  結合を有するアモルファスな構造である。一方で GNC 膜はグラファイトのナノ結晶を膜内に有する。また DLC 膜中の金属含有量の影響を明らかにするため、金属の Ta(タンタル)を成膜時にドーピングして Ta 含有 ta-C(ta-C:Ta)膜及び Ta 含有 GNC 膜(GNC:Ta)膜を成膜した。得られた ta-C 膜及び GNC:Ta 膜の膜特性を Table 1 に示す。以後、測定された Ta と C の元素比を用いて ta-C:Ta<sub>0.024</sub> 膜のように表記する。

Table 1 Property of DLC coatings

	ta-C	ta-C:Ta <sub>0.024</sub>	ta-C:Ta <sub>0.103</sub>	GNC	GNC:Ta <sub>0.030</sub>	GNC:Ta <sub>0.113</sub>
Hardness <i>H</i> , GPa	22.9	12.3	9.5	1.1	5.2	6.0
Young's modulus <i>E</i> , GPa	253.2	162.0	159.3	56.5	87.2	91.5
Arithmetical mean roughness <i>R</i> <sub>a</sub> , nm	5.2	2.8	1.4	18.3	2.5	1.8
Thickness <i>t</i> , nm	127	87	115	166	147	170
Ta/C ratio	0	0.024	0.103	0	0.030	0.113

## 2.2 摩擦試験

本研究では反射分光摩擦面その場観察装置を用いて摩擦試験を実施した。試験条件は荷重 0.3 N, しゅう動速度 18.8 mm/s, 潤滑油温度 80 °C 及びしゅう動回数 300 cycles であり, 潤滑状態は境界潤滑状態とした。摩擦相手材には可視光を透過するサファイア半球を使用し, 接触点直上に設置した反射分光膜厚計を用いて摩擦中に接触点の反射率スペクトルをその場測定した(Fig. 1)。また反射率スペクトルに対して, 薄膜の光学干渉を仮定した光学モデルより計算される反射率スペクトルをフィッティングすることで, トライボフィルムの膜厚及び光学特性(屈折率及び消衰係数)を算出した。また光学特性は物質ごとに固有のスペクトルを有するため, 光学特性を用いてトライボフィルムの組成を推定した。

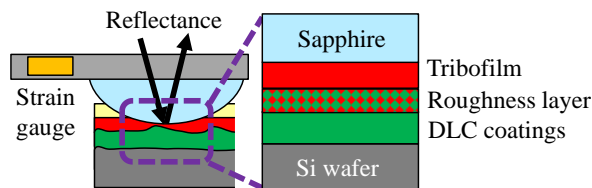


Fig. 1 Schematics of the contact point and its optical model

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 DLC 膜の $I_D/I_G$ 比と MoDTC 含有潤滑油中における平均摩擦係数の関係

Figure 2 に DLC 膜の  $I_D/I_G$  比と MoDTC 含有潤滑油中における摩擦係数の関係を示す。 $I_D/I_G$  比が 1.0 を上回る ta-C:Ta<sub>0.103</sub> 膜, GNC 膜, GNC:Ta<sub>0.030</sub> 膜及び GNC:Ta<sub>0.113</sub> 膜は 0.10 程度の摩擦係数を示した。またベース油中における摩擦係数と比較して 7.1 %~34.4 %の摩擦低減効果が生じた。一方で  $I_D/I_G$  比が 0.37 の ta-C:Ta<sub>0.024</sub> 膜では MoDTC 含有潤滑油中における摩擦係数が 0.18 であり, MoDTC による摩擦低減が生じなかった。以上より  $I_D/I_G$  比が 1.0 以上の DLC 膜では MoDTC による摩擦低減効果が增大することが示唆された。また ta-C 膜は MoDTC 含有潤滑油中及びベース油中の両方で 0.12 程度の摩擦係数を示し, MoDTC の添加による低摩擦の発現は確認されなかった。

### 3.2 その場分析より推定したトライボフィルムの組成と摩擦係数の関係

本研究ではトライボフィルムの光学特性より組成を推定し, MoDTC に由来する主要な生成物である MoS<sub>2</sub> と MoO<sub>3</sub> の比率に着目した<sup>4)</sup>。トライボフィルムの MoS<sub>2</sub>/(MoS<sub>2</sub>+MoO<sub>3</sub>)比と摩擦係数の関係を Fig. 3 に示す。トライボフィルムの MoS<sub>2</sub>/(MoS<sub>2</sub>+MoO<sub>3</sub>)比の増加と摩擦係数の減少に強い相関がみられた。これより MoS<sub>2</sub> リッチなトライボフィルムが生成された時刻に摩擦が減少しており, 特に  $I_D/I_G$  比が高いトライボフィルムにおいて MoS<sub>2</sub> リッチなトライボフィルムが維持されることが明らかになった。

DLC 膜に対してラマン分光分析を行うと, グラファイトの連続構造に由来する G ピーク(1560 cm<sup>-1</sup>付近)及びグラファイトの連続構造の欠陥に由来する D ピーク(1350 cm<sup>-1</sup>付近)が生じる。よって G ピーク及び D ピークの強度比である  $I_D/I_G$  比の増加はグラファイトの欠陥量の増加を示すと考えられる。中島らはグラファイトの欠陥部は活性であり, 吸着サイトとして作用することを報告した<sup>5)</sup>。また村林らは分子動力学を用いたシミュレーションより, MoDTC 分子が DLC 膜の表面に吸着した後, しゅう動面でのせん断によって MoS<sub>2</sub> を生成するという反応モデルを提案した。以上より  $I_D/I_G$  比が高い DLC 膜においては, 活性なグラファイトの欠陥量が大きいため MoDTC を表面に吸着しやすく, 摩擦低減に効果的な MoS<sub>2</sub> の生成が促進されたと考えられる。よって摩擦中のしゅう動面に MoS<sub>2</sub> リッチなトライボフィルムが維持されたため, 摩擦低減に寄与したと考察される。

## 4. おわりに

本研究では MoDTC 含有潤滑油中における異なる炭素骨格構造及び含有金属量を有する DLC 膜の摩擦特性を明らかにした。反射分光摩擦面その場観察より,  $I_D/I_G$  比が高い DLC 膜では MoS<sub>2</sub> リッチなトライボフィルムがしゅう動面に維持されて摩擦係数が減少することが示された。以上の結果は  $I_D/I_G$  比が高い DLC 膜はグラファイトの欠陥量が大きいため, 活性な欠陥部を起点として低摩擦に寄与する MoS<sub>2</sub> の生成が促進されたためであると考えられる。

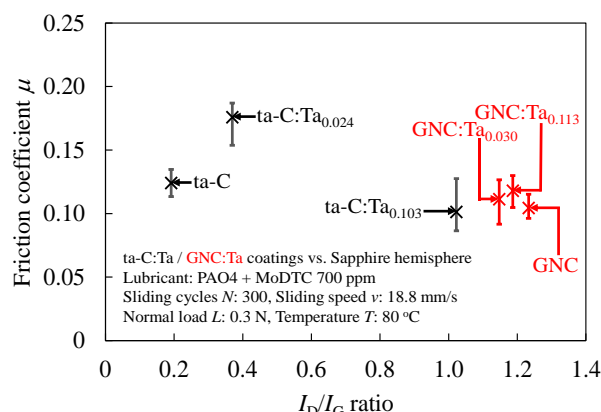


Fig. 2 Relation between  $I_D/I_G$  ratio of DLC coatings and friction coefficient in MoDTC-added lubricant

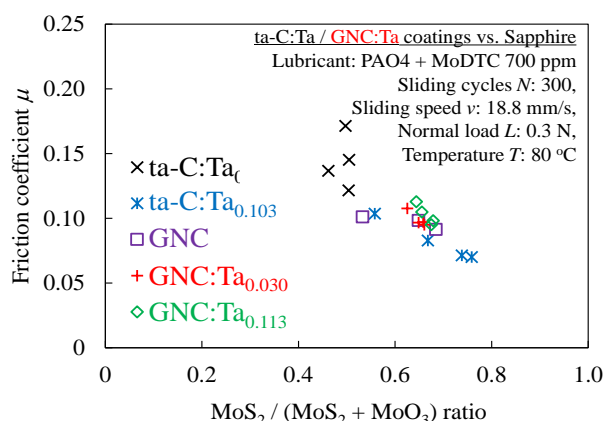


Fig. 3 Relation between MoS<sub>2</sub>/(MoS<sub>2</sub>+MoO<sub>3</sub>) ratio of the tribofilm and friction coefficient

## 謝辞

本研究で得られた成果は JSPS 二国間交流事業 JPJSBP120207403 の支援を受けたものです。

## 文献

- 1) C. Grossiord, K. Varlot, J.-M. Martin, Th. Le Mogne, C. Esnouf & K. Inoue, MoS<sub>2</sub> single sheet lubrication by molybdenum. Tribol. Int. 31, 737–743 (1998).
- 2) S. Miyake, T. Saito, Y. Yasuda, Y. Okamoto & M. Kano, Improvement of boundary lubrication properties of diamond-like carbon (DLC) films due to metal addition. Tribol. Int. 37, 751–761 (2004).
- 3) M.I. de Barros'Bouchet, J.M. Martin, T. Le-Mogne & B. Vacher, Boundary lubrication mechanisms of carbon coatings by MoDTC and ZDDP additives. Tribol. Int. 38, 257–264 (2005).
- 4) K. Komori & N. Umehara, Effect of surface morphology of diamond-like carbon coating on friction, wear behavior and tribo-chemical reactions under engine-oil lubricated condition. Tribol. Int. 84, 100–109 (2015).
- 5) Y. Nakashima, N. Umehara, H. Kousaka, T. Tokoroyama, M. Murashima & K. Murakami, Influence of Defects in Graphene-Like Network of Diamond-Like Carbon on Silica Scale Adhesion. Tribol. Lett. 71, 1–14 (2023).
- 6) 村林・鶴田・王・小林・白・樋口・尾澤・足立・久保：ジアルキルジチオカルバミン酸モリブデンのダイヤモンドドライクカーボン膜上でのトライボケミカル反応：量子分子動力学シミュレーション J. Comput. Chem. Japan. 13, 177–178 (2014).