

## 5族金属含有 a-C:H 膜の MoDTC 含有潤滑下における摩擦特性の解明

Clarification of the friction characteristics of group 5 metal-doped a-C:H coatings under lubrication with MoDTC additives

名大・工(学) \*山本 悠生 名大・工(正) 梅原 徳次 名大・工(正) 野老山 貴行

名大・工(正) 張 銳璽 大同メタル(非) 城谷 友保

大同メタル(正) 香月 広光 大同メタル(非) 渡辺 藍里

Yusei Yamamoto\*, Noritsugu Umehara\*, Takayuki Tokoroyama\*, Ruixi Zhang\*,

Tomoyasu Shiroya\*\*, Hiromitsu Katsuki\*\*, Airi Watanabe\*\*

\*Nagoya University, \*\*Daido Metal Co., Ltd.

## 1. 緒論

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摩擦及び摩耗の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>。Vengudusamy らは水素含有 DLC 膜である a-C:H (amorphous carbon:hydrogen) 膜に Si, W 及び WC を含有させた DLC 膜を用いて MoDTC 含有潤滑油中の摩擦特性を評価したところ、W 含有 a-C:H 膜同士の場合において境界潤滑状態で 0.05 程度の摩擦係数を示し、他の DLC 膜と比較して低い摩擦係数を示した<sup>3)</sup>。加えて橋詰らは 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 (tetrahedral amorphous carbon) 膜に金属元素の Ta を含有させることを提案した。Ta の含有量の異なる ta-C:Ta 膜を MoDTC 含有潤滑油中で摩擦すると、Ta が増加するにつれて摩擦係数が低減し、最も Ta を含有させた場合では 0.07 程度まで摩擦係数が減少した<sup>4)</sup>。以上の従来研究より MoDTC による摩擦低減効果の増大に関して、a-C:H 膜への金属含有の有用性、水素非含有 DLC 膜への Ta 含有の有用性が明らかとなっている。しかし、水素含有 DLC 膜である a-C:H 膜において Ta を含有させた場合の MoDTC による摩擦低減効果は明らかとなっていない。そこで本研究では Ta に加えて同じ 5 族金属である Nb 及び V を含有させた a-C:H 膜を用いて、水素含有 DLC 膜である a-C:H 膜における 5 族金属の添加が MoDTC による摩擦低減効果に及ぼす影響を明らかにすることを研究目的とした。またラマン分光分析によりトライボフィルムの組成を分析し、摩擦に及ぼす影響を評価した。以上により MoDTC の摩擦低減効果を増大する a-C:H 膜の設計指針の提案し、反射分光摩擦面その場観察を組み合わせて摩擦メカニズムの解明を目指す。

## 2. 実験手法

### 2.1 膜諸元

a-C:H 膜は  $sp^2$  結合比が高く水素を含有した DLC 膜であり、PVD (physical vapor deposition) 法であるマグネットロンスパッタリング法を用いて基板に成膜した。また同様にマグネットロンスパッタリングによって Ta, Nb 及び V をイオン化することで a-C:H 膜に金属を導入した。得られた DLC 膜の膜諸元を Table 1 に示す。Ta, Nb 及び V 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、Nb 原子及び C 原子の存在比である Nb/C 比、V 原子及び C 原子の存在比である V/C 比で示した。

Table 1 Property of a-C:H, a-C:H:Ta, a-C:H:Nb and a-C:H:V

	a-C:H	a-C:H:Ta	a-C:H:Nb	a-C:H:V
Hardness $H$ , GPa	5.6	9.9	9.4	4.4
Young's modulus $E$ , GPa	63.6	86	68.2	45.2
Surface roughness $R_a$ , nm	9.8	15.0	16.8	10.1
Root mean square roughness $R_q$ , nm	13.3	24.0	23.0	14.2
Film thickness $d$ , nm	406	724	982	925
Doped metal /C ratio	0	0.026	0.058	0.070

## 2.2 実験条件

本研究では Fig. 1 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摩擦試験を行った。摩擦試験はディスクに DLC 膜、相手材に可視光領域における透過率が 85 %以上のサファイア半球を用いた。潤滑油のベース油には PAO4 を使用し、MoDTC の添加濃度は Mo 換算で 700 ppm とした。垂直荷重は 0.5 N、すべり速度は 18.9 mm/s、潤滑油温度は 80 °C とし、境界潤滑状態で摩擦試験を行った。ま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。取得した反射率スペクトルから光学特性（屈折率及び消衰係数）を算出し、トライボフィルムの組成の推定を行った。

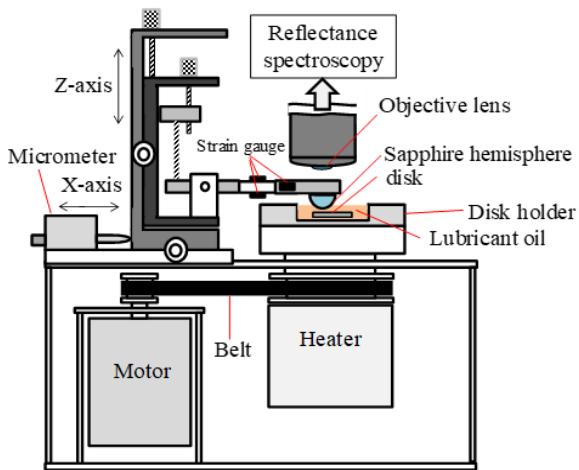


Fig. 1 Pin-on-disk friction tester with reflectance spectroscopy

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 MoDTC 含有潤滑油中摩擦試験結果及びトライボフィルムのラマン分光分析

Figure 2 に a-C:H 膜、a-C:H:Ta 膜、a-C:H:Nb 膜及び a-C:H:V 膜における MoDTC 含有潤滑油中での摩擦進行曲線を示す。a-C:H 膜は 50 cycles 以降 0.15 程度で摩擦係数が推移したことに対し、a-C:H:Ta 膜は 0.10 程度で摩擦係数が推移した。また a-C:H:Nb 膜及び a-C:H:V 膜においては 0.08 程度で摩擦係数が推移した。

また摩擦試験後の DLC 膜表面に形成されたトライボフィルムに対し、ラマン分光分析を行った。本研究ではレーザ光としてグリーンレーザ（波長 532 nm）を用い、300–450 cm<sup>-1</sup> の範囲でデータを取得した。得られたラマンスペクトルを Fig. 3 に示す。MoDTC 由来の生成物で低摩擦を発現する MoS<sub>2</sub> は 408 cm<sup>-1</sup> 附近に A<sub>1g</sub> ピークを、383 cm<sup>-1</sup> 附近に E<sub>2g</sub> ピークを有する<sup>5)</sup>。5 族金属含有 a-C:H 膜上に形成されたトライボフィルムにおいて MoS<sub>2</sub> 由来と考えられるピークが確認され、特に a-C:H:Nb 膜及び a-C:H:V 膜において顕著であった。これより、MoS<sub>2</sub> が形成されたことで摩擦係数 0.10 以下の低摩擦を示したと考えられる。一方で金属非含有の a-C:H 膜上のトライボフィルムからは MoS<sub>2</sub> を示すピークは見られなかった。

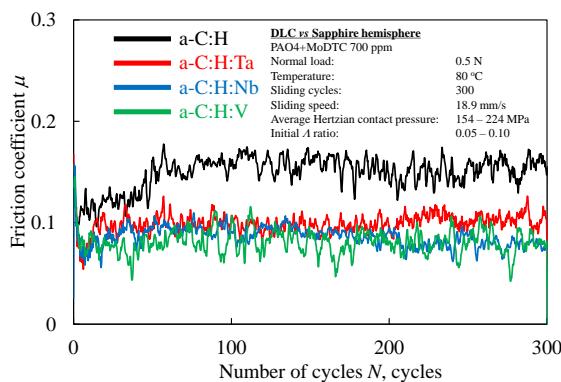


Fig. 2 Friction coefficient of a-C:H, a-C:H:Ta, a-C:H:Nb and a-C:H:V coatings in MoDTC added lubricant

### 3.2 反射分光分析によるトライボフィルムの組成推定

a-C:H 膜及び a-C:H:Nb 膜上のトライボフィルムについて、MoS<sub>2</sub>、MoO<sub>3</sub>、Mo<sub>2</sub>C、DLC 由来の摩耗粉から構成されると仮定し組成を推定した。この際、MoDTC 由来の形成物の中でも硬く、せん断強度の高い Mo<sub>2</sub>C に注目した。a-C:H 膜及び a-C:H:Nb 膜におけるトライボフィルム中に含まれる Mo<sub>2</sub>C の割合と摩擦係数の関係を Fig. 4 に示す。a-C:H 膜上に形成されたトライボフィルムには Mo<sub>2</sub>C が 33 %から 44 %程度含まれていた。一方、a-C:H:Nb 膜上のトライボフィルムにおける Mo<sub>2</sub>C の割合の算出結果は 0 であった。これより Mo<sub>2</sub>C が摩擦抵抗となり、a-C:H 膜において 0.15 程度の摩擦係数を示したと考えられる。

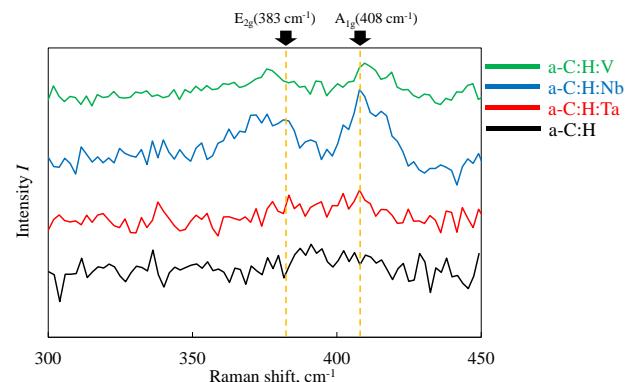


Fig. 3 Raman spectrum of tribofilm

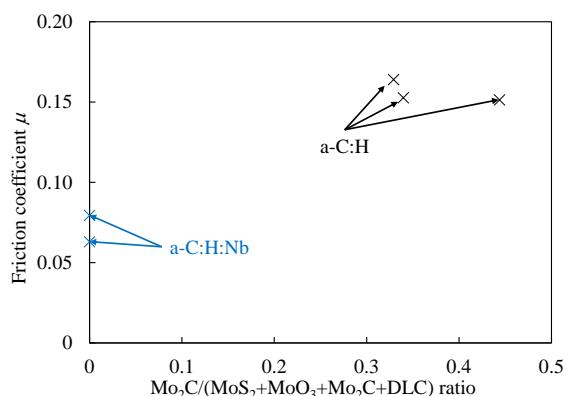


Fig. 4 Relation between Mo<sub>2</sub>C/(MoS<sub>2</sub>+MoO<sub>3</sub>+Mo<sub>2</sub>C+DLC) ratio of the tribofilm and friction coefficient

#### 4. 結論

本研究では MoDTC 含有潤滑油中における 5 族金属含有 a-C:H 膜の摩擦特性を明らかにした。5 族金属を含有させた際、金属非含有の a-C:H 膜と比較し最大 46 %摩擦係数が減少した。トライボフィルムのラマン分光分析より、5 族金属含有 a-C:H 膜上に形成されたトライボフィルムからは MoS<sub>2</sub> を示すピークが得られた。また反射分光摩擦面その場観察より、金属非含有の a-C:H 膜上のトライボフィルムは Mo<sub>2</sub>C を含むことが示された。以上の結果から、5 族金属含有の a-C:H 膜では MoS<sub>2</sub> を含むトライボフィルムが形成されたことによる摩擦低減効果が起こり、金属非含有の a-C:H 膜では Mo<sub>2</sub>C が摩擦抵抗になったと考えられる。

#### 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) B. Vengudusamy, JH. Green, GD. Lamb, & HA. Spikes, Behaviour of MoDTC in DLC/DLC and DLC/steel contacts, *Tribol. Int.*, 54, 68-76 (2012)
- 4) N. Hashizume, Y. Yamamoto, C. Chen, T. Tokoroyama, R. Zhang, D. Diao & N. Umehara, The effect of carbon structure of DLC coatings on friction characteristics of MoDTC-derived tribofilm by using in situ reflectance spectroscopy, *Tribology Letters*, 72.1, 30 (2024)
- 5) J.M. Chen & C.S. Wang, Second order Raman Spectrum of MoS<sub>2</sub>, *Solid State Communications*, 14, 857-860 (1974)