

## In-situ Raman-SLIM 複合分析を用いた鉄鋼-鉄鋼接触における MoDTC 及び ZDDP 由来トライボフィルムの形成過程観察

In-situ Raman-SLIM monitoring for the formation process of MoDTC and ZDDP tribofilms  
at steel/steel contacts under boundary lubrication

横国大（正）\*大久保 光 埼玉大・工（正）田所 千治 東理大・工（正）佐々木 信也

Hikaru Okubo\*, Chiharu Tadokoro\*\*, Shinya Sasaki\*\*\*

\*Yokohama National University, \*\*Saitama University \*\*\* Tokyo University of Science

### 1. 緒言

トライボロジー技術のさらなる向上のためには、摩擦界面で発生するトライボロジー現象を理解する事が重要となる。とりわけ、境界潤滑環境下で作動する摺動システムでは、潤滑油に含まれる摩擦調整剤や耐摩耗添加剤の吸着・分解により生成されるトライボフィルムによりシステムのトライボロジー特性が決定される。従って、長年摩擦面における吸着・反応膜の化学的・機械的特性の解析が行われてきた。近年、潤滑油中の摩擦面における反応膜の種々の特性を時間分解で把握する事を目的とした *in-situ*(その場)もしくは *operando*(実動作環境)観察により得られた種々の知見が多く研究グループから報告されている。Cann & Spikes らは<sup>1)</sup>、Cr の半透過層と SiO<sub>2</sub> のスペーサ層をコートしたガラス面-鉄鋼球の接触界面に白色光を入射することで、干渉縞の色合いから界面膜厚を測定する手法: SLIM (Spacer Layer Imaging Method) を開発し、境界潤滑下における添加剤由来反応膜の成長挙動について詳細に報告している。また、筆者らは、摩擦・摩耗特性に加えて摩擦表面における Raman スペクトルの経時変化から摩擦面の化学情報を取得可能な *in-situ* Raman 摩擦試験機を開発した<sup>1)</sup>。上述した手法により評価できる反応膜の厚さや化学組成の経時変化は、潤滑メカニズムを把握するための重要な因子である。したがって、時々刻々と変化するこれらの因子を紐づけて測定することが可能となれば、境界潤滑下におけるトライボロジー現象をより深く理解することが可能になるものと考えた。

そこで本研究では、摩擦・摩耗・添加剤由来反応膜の化学組成・膜厚等の複数因子の時間分解データを取得可能な *in-situ* Raman-SLIM 摩擦試験機を開発した。本研究では、今までその潤滑メカニズム等が多数報告されている MoDTC・ZDDP を単独もしくは複合添加した潤滑油を鉄鋼材上で摩擦させる事で、その反応膜解析を実施し、過去の知見と照らし合わせることで、*in-situ* Raman-SLIM 観察の有効性及び他分析法と比較した場合の優位性に関する検証を行った結果について報告する。

### 2. 実験条件・実験材料・分析装置

Raman 分光分析機 (inVia spectrometer, Renishaw, ENG), SLIM 解析用ガラスディスクならびにボール・オン・ディスク型摩擦試験機を組み合わせた *in-situ* Raman-SLIM 摩擦試験機を実験に使用した。Figure 1 に *in-situ* Raman-SLIM 分光分析摩擦試験装置の概要を示す。In-situ Raman 摩擦試験[図 1(c)]は、ボール試験片とディスク試験片との摩擦で発生した摩耗痕部にレーザーを入射することで Raman 分析を行う。本手法では、摩擦接觸界面の情報が得られない代わりに実際の機械摺動部を想定した材料組み合わせで実験が可能となる。摩擦試験は摩擦係数を 0.1 秒ごとに取得し、その結果をプロットすることで摩擦挙動とした。実験条件は、荷重 30 N (ヘルツ最大接触面圧 約 0.65GPa), ヒーター温度 100°C, 摺動速度 0.04 m/s, 摺動時間 60 分とし、同じ摩擦試験を 3 回実施した。Raman 分析は、785 nm 励起波長の赤外レーザーを用い、出力レーザーパワーを 5.0mW, スポット径を約  $\phi 6 \mu\text{m}$  とした。SLIM 分析は [図 1(b)], ボール試験片の上部に固定されたクロムーシリカ被膜コートガラスディスクに静止状態のボールを押し付け、その際に Raman 分光分析装置に付属した顕微鏡から入射された白色光により得られるクロム被膜からの反射光と、シリカ被膜と反応膜を通過した鋼球表面からの反射光による干渉光を検出し解析を行った。なお、SLIM 解析は干渉光の Red, Green, Blue 各成分の強度を基に、色相 (Hue) を算出し、表層の反応膜被膜の厚さを求めた。ボール ( $\phi 19.05 \text{ mm}$ ) およびディスク ( $\phi 24 \text{ mm} \times t 7.9 \text{ mm}$ ) 試験片には SUJ2 軸受鋼を用いた。潤滑油には、基油に PAO(100°C動粘度 4 cSt)を使用し, MoDTC (800 ppm-Mo) および secertiary-C4 (2-butanol) ZDDP (800-ppm-P) を単独もしくは複合添加した潤滑油を用いた。

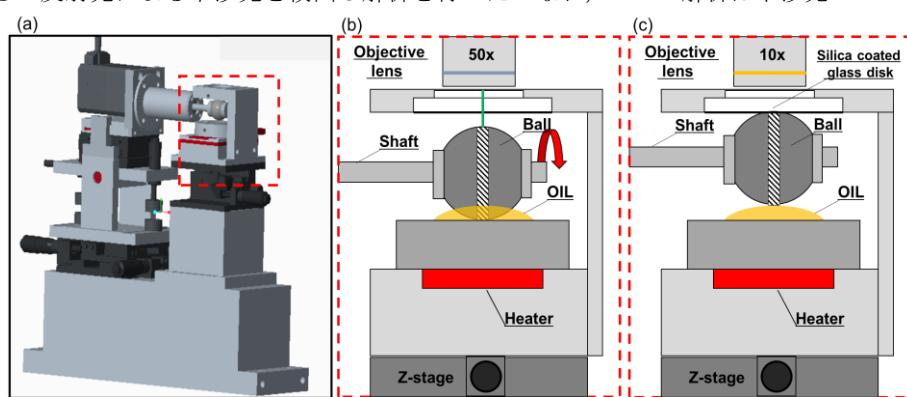


Fig. 1 In-situ Raman-SLIM tribometer

### 3. 実験結果

#### 3.1 摩擦試験結果

Figure 2 に各潤滑油環境下における摩擦挙動を示す。摩擦係数の挙動は潤滑油の種類により異なり、PAO + MoDTC + ZDDP, PAO, PAO + ZDDP, PAO + MoDTC の順で低摩擦係数を示した。本研究では、MoDTC 単独添加油では、摩擦低減効果が確認されなかつたのに対して、MoDTC と ZDDP の併用により大幅な摩擦低減効果が確認された。MoDTC は摩擦・熱分解により摩擦面に低摩擦特性を示す  $\text{MoS}_2$  を生成し、その摩擦面における  $\text{MoS}_2$  の生成量は ZDDP の添加により増加する事が知られている。本研究においても、上述した ZDDP のブースト効果によりによる  $\text{MoS}_2$  生成量が増加する事で、摩擦低減効果が発現したものと推察される。

#### 3.2 SLIM 分析

Figure 3 に MoDTC 及び ZDDP 単独・複合添加油における SLIM 干渉縞画像を示す。Figure 3 より、摩擦試験時間に伴い干渉縞の変化が各潤滑油で確認された。Figure 4 に Fig.3 より算出した各潤滑油環境下におけるトライボフィルムの最大膜厚の推移を示す。Figure 4(b)より、PAO + ZDDP の場合、トライボフィルムの膜厚は摺動初期から緩やかに増加した後に 1000-1500 秒付近で最大値 (120 nm) を示し、その後緩やかに減少した。Figure 4(c)より、PAO + MoDTC + ZDDP では、摩擦試験時間に伴って徐々に膜厚は増加し、試験終了時に 120nm 程度を示した。一方、Figure 4(a)より、PAO + MoDTC では、膜厚の増加はほとんど確認されなかった。

#### 3.3 Raman 分光分析

Figure 5 に Steel ボール上の in-situ Raman スペクトルの結果を示す。Figure 5 (b, c)より、摺動時間の経過に伴い後述する MoDTC 及び ZDDP トライボフィルム由来と思われるピークが確認された。リン酸生成物に帰属されるピークと

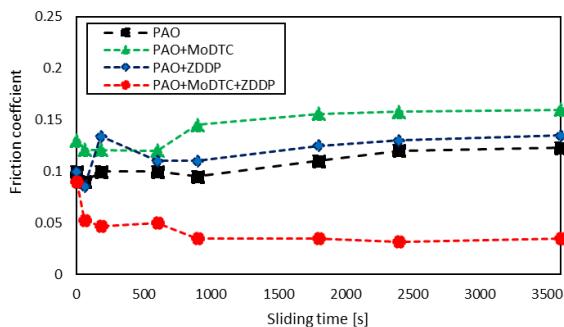


Fig. 2 Frictional behavior for each lubricant

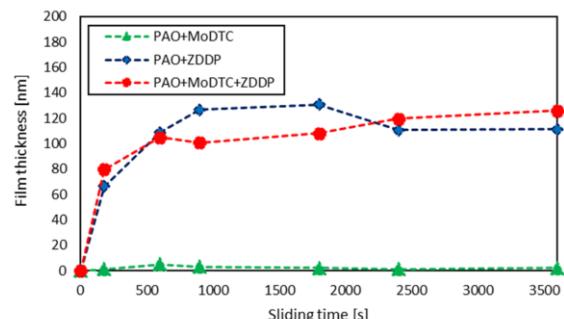


Fig. 4 Film thickness of the tribofilms for each lubricant

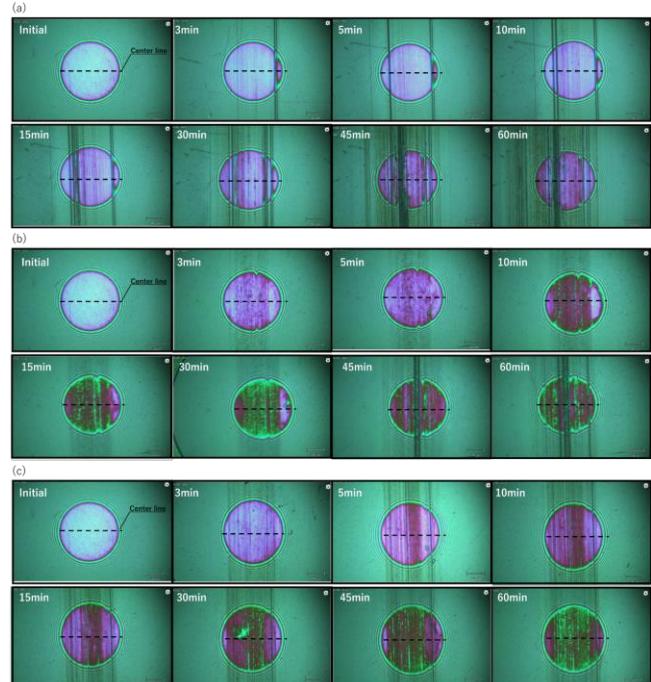


Fig. 3 SLIM images for each lubricant

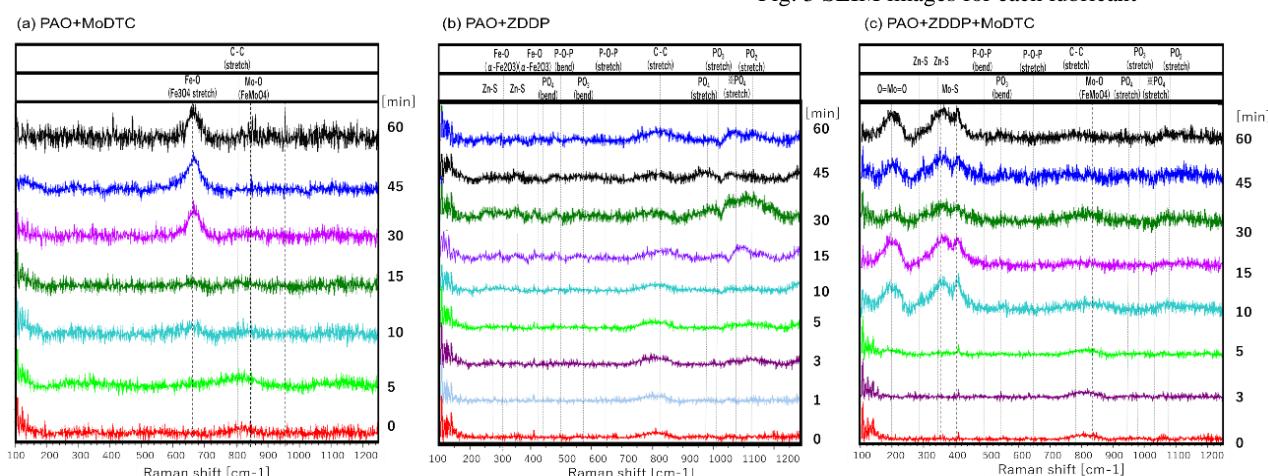


Fig. 5 In-situ Raman spectra for each lubricant

して、 $\text{PO}_2$ ,  $\text{PO}_3$ ,  $\text{PO}_4$ , P-O-P 対称伸縮振動がそれぞれ 1085, 980, 910, 640–700  $\text{cm}^{-1}$  に確認され、 $\text{PO}_3$ ,  $\text{PO}_4$  の変角振動が 525 と 440  $\text{cm}^{-1}$  にそれぞれ確認された<sup>3</sup>。また、Mo-S に帰属されるピークが 380 と 410  $\text{cm}^{-1}$ , Mo 酸化物 ( $\text{O}=\text{Mo}=\text{O}$ ) に帰属されるピークが 200  $\text{cm}^{-1}$  に確認された<sup>4</sup>。その他のピークとして、Zn-S に帰属されるピークが 270  $\text{cm}^{-1}$ , 350  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  に帰属されるピークが 290  $\text{cm}^{-1}$  に確認された。一方で、PAO + MoDTC 添加油では、 $\text{FeMoO}_4$  及び  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  由来のピークが 850  $\text{cm}^{-1}$ , 930  $\text{cm}^{-1}$ , 及び 670  $\text{cm}^{-1}$  にそれぞれ確認されるのみであった。

#### 4. 結言

本研究では、in-situ Raman-SLIM 摩擦試験機により、MoDTC 及び ZDDP の単独もしくは複合添加油における添加剤由来反応膜の組成や膜厚の摺動時間に伴う変化について調査した。その結果、以下の知見を得た。

1. 摩擦試験の結果より、PAO + MoDTC + ZDDP 油中の場合、PAO 油中と比較して高摩擦係数を示した。一方、PAO + ZDDP 添加油及び PAO + MoDTC 添加油中の場合、PAO 油中と比較して低摩擦係数を示した。
2. SLIM 解析の結果より、PAO + MoDTC 油中の場合、トライボイルムの膜厚の変化は確認されなかった。一方、PAO + ZDDP 添加油及び PAO + MoDTC + ZDDP 添加油中の場合、トライボフィルムの膜厚は徐々に増加し、最大で 120 nm 程度の膜厚を示した。一方、PAO + ZDDP 油中では、膜厚が最大値を示したのち減少した。
3. Raman 分析の結果より、PAO + ZDDP 添加油及び PAO + MoDTC + ZDDP 添加油中の場合、ZDDP トライボフィルム由来と思われるリン酸由来の Raman ピーク及び Mo 化合物由来のピークが確認された。一方で、PAO + MoDTC 添加油の場合、 $\text{FeMoO}_4$  及び  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  由来のピークのみが確認された。

本研究で得られた、各実験結果への詳細な考察については、口頭発表にて行う。

#### 文献

- 1) P. M. Cann, H. A. Spikes & J. Hutchinson, The Development of a Spacer Layer Imaging Method (SLIM) for Mapping Elastohydrodynamic Contacts, *Tribology transactions*, Volume 39, Issue 4 (1996), 915–921.
- 2) H. Okubo, C. Tadokoro, S. Shinya, T. Sumi, N. Tanaka, Wear acceleration mechanism of diamond-like carbon (DLC) films lubricated with MoDTC solution: Roles of tribofilm formation and structural transformation in wear acceleration of DLC films lubricated with MoDTC solution, *Tribology International*, Volume 133, (2019) 271–287.
- 3) L. Zhang, R.K. Brow, A Raman study of iron–phosphate crystalline compounds and glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 3123–3130, <https://doi.org/10.1111/>
- 4) j.1551-2916.2011.04486.x D.N. Khaembra, A. Neville, A. Morina, New insights on the decomposition mechanism of Molybdenum DialkyldiThioCarbamate (MoDTC): a Raman spectroscopic study, *RSC Adv.* 45 (2016) 38637–38646, <https://doi.org/10.1039/C6RA00652C>.