

MoDTC/ZDDP 複合添加油中の表面反応膜の生成が 真実接触部のナノ摩擦特性に与える影響

Influence of tribofilm growth on nano-friction property at single contact asperities
in MoDTC and ZDDP solution

東理大・学（学）*湯浅 拓巳 東理大・院（正）佐藤 魁星 京工大・工（正）大久保 光
東理大・工（正）渡部 誠也 東理大・工（正）佐々木 信也

Takumi Yuasa*, Kaisei Sato**, Hikaru Okubo***, Seiya Watanabe*, Shinya Sasaki*

*Tokyo-University of Science, ** Graduate School of Tokyo-University of Science, ***Kyoto Institute of Technology

1. 緒言

機械部品の摩擦特性向上を目的に、基油と添加剤からなる潤滑油が広く利用されている。添加剤の中でもモリブデンジチオカーバメート (molybdenum dithiocarbamate: MoDTC) は、代表的な摩擦調整剤であり、摩擦面で二硫化モリブデン (molybdenum disulfide: MoS₂) を生成し、摩擦を低減することが知られている。また、MoDTC は、ジアルキルジチオリン酸亜鉛 (zinc dialkyldithiophosphate: ZDDP) を併用することで、相乗効果が発現し、さらなる摩擦低減効果を示すことが報告されている。しかしながら、反応膜の生成過程と摩擦特性の関係について不明な点が多く、潤滑メカニズムについて一層の理解が望まれている。そのためには、ナノオーダーの膜厚を有する反応膜の生成過程と摩擦特性を同時にその場観察する手法が必要となる。

近年、潤滑油環境下における反応膜の生成過程を観察できる原子間力顕微鏡 (atomic force microscopy: AFM) その場観察法が開発された¹⁾。AFM その場観察法は、カンチレバー探針を基板表面に接触させ、微小摩擦により反応膜を生成させる手法である。また、AFM は摩擦力を計測できることから、反応膜の生成量と摩擦力を同時取得することが可能である。しかしながら、AFM その場観察法を用いて、反応膜の生成過程とナノ摩擦特性の関係について調査した研究例は少ない。

本研究では、SUJ2 上およびテトラアモルファスカーボン (tetrahedral amorphous carbon: ta-C) 上で、ZDDP と MoDTC 複合添加油中における反応膜の生成が摩擦特性に及ぼす影響について調査することを目的に、AFM その場観察法を実施した。本発表では、基油単体、ZDDP 単独添加油中ならびに ZDDP と MoDTC 複合添加油中において、AFM 探針の真実接触部におけるナノ摩擦挙動について、ZDDP 単独添加油中ならびに ZDDP と MoDTC 複合添加油中における反応膜の生成観察結果について報告する。

2. 実験概要

2.1 潤滑油ならびに摺動材

Figure 1 に実験装置の概略図を示す。潤滑油は、基油としてポリアルファオレフィン 4 (poly- α -olefin 4: PAO4)，添加剤には ZDDP ならびに MoDTC を用いた。実験には基油単体と、ZDDP (2-butanol, 0.08 mass%P) を基油に単独添加した潤滑油、ならびに ZDDP (0.08 mass%P) と MoDTC (0.08 mass%Mo) を複合添加した潤滑油を使用した。摺動材には SUJ2、および SUJ2 上に ta-C を PVD 法で成膜したものを使用した。

2.2 AFM 摩擦面その場観察

AFM 測定には、日立ハイテク社製 AFM (Nano Navi, Hitachi High-Technologies, Japan) を用いた。また、カンチレバーには、ばね定数 7.8 N/m のダイヤモンドコートカンチレバー (DT-FMR, NANOSSENSORS, Switzerland) を用いた。Table 1 に実験条件を示す。AFM その場観察では、基板表面に潤滑油を滴下し、1.0 $\mu\text{m} \times 1.0 \mu\text{m}$ の範囲を摺動させることで、真実接触部における摩擦挙動を観察した。また、摺動試験前後において、2.0 $\mu\text{m} \times 2.0 \mu\text{m}$ の範囲で形状像を取得し、反応膜の生成を確認した。

3. 実験結果と考察

3.1 SUJ2 上における AFM その場観察

Figure 2 ならびに Fig. 3 に、接触面圧 2.6 GPa ならびに 3.2 GPa における SUJ2 上の摩擦挙動を示す。基油単体では接触面圧に関わらず、摩擦挙動は安定しており、その値は一定であることが確認された。ZDDP 単独添加油中では接触面

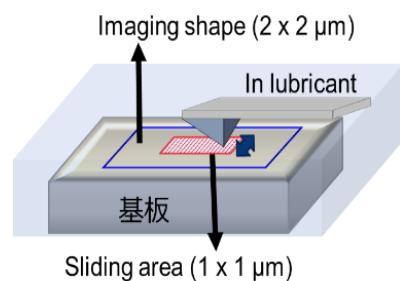


Fig. 1 Schematic diagram of in-situ AFM

Table 1 Test conditions for AFM

Contact pressure [GPa]	2.6, 3.2
Sliding speed [$\mu\text{m/s}$]	40
Temperature [$^{\circ}\text{C}$]	120
Sliding cycles [-]	1000

圧に関わらず、基油単体と比較して摩擦挙動が不安定であり、摩擦が増加することが確認された。Spikes らは、マクロ摩擦試験において、ZDDP 由来反応膜の生成量増加に伴い、摩擦が増加することを報告している²⁾。今回の真実接触部における摩擦の増加も、ZDDP 由来反応膜の生成に起因するものと考えられる。また、ZDDP と MoDTC 複合添加油では接触面圧によらず、基油単体と比較し摩擦の低下が確認された。ZDDP と MoDTC 複合添加油中の摩擦低減効果は、真実接触部においても発現することが確認された。

Figure 4 に、SUJ2 上における摩擦前後の AFM 形状像を示す。ZDDP 単独添加油中ならびに ZDDP + MoDTC 複合添加油中において、接触面圧によらず凹凸を有する表面反応膜の生成が確認された。ZDDP は凹凸を有する反応膜を生成することが知られている³⁾。従って、凹凸を有する反応膜は、ZDDP 由来反応膜であると考えられる。なお、ZDDP と MoDTC の複合添加油中においては、ZDDP 単独添加油中と比べ反応膜の生成範囲が局所的であった。これは、MoDTC を併用したことで、ZDDP 反応膜の生成が妨げられたためと考えられる。

3.2 ta-C 上における AFM その場観察

Figure 5 ならびに Fig. 6 に、ta-C 上の接触面圧 2.6 GPa ならびに 3.2 GPa における摩擦挙動の結果を示す。ta-C 上においても接触面圧によらず、基油単体と比較し、ZDDP 単独添加油では高摩擦、ZDDP と MoDTC 複合添加油では、低摩擦を示した。これらの結果は、ta-C 上の真実接触部においても、MoDTC の添加が摩擦低減効果を発現することを示している。

Figure 7 に、ta-C 上における摺動前後の AFM 形状像を示す。Figure 7 より、ZDDP 単独添加油中ならびに ZDDP と MoDTC 複合添加油中において、接触面圧によらず反応膜の生成が確認されなかった。しかしながら、摩擦挙動が SUJ2 と一致したことから、ta-C 上でも ZDDP 単独添加油中ならびに ZDDP と MoDTC 複合添加油中において、添加剤分子が反応し、摩擦特性に影響したものと考えられる。このことから、ta-C 上では生成した反応膜が SUJ2 上のように表面

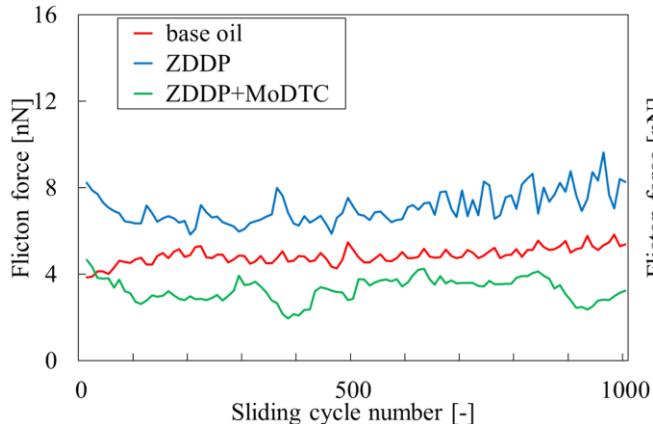


Fig. 2 Friction behavior on SUJ2 at 2.6 GPa in each lubricant

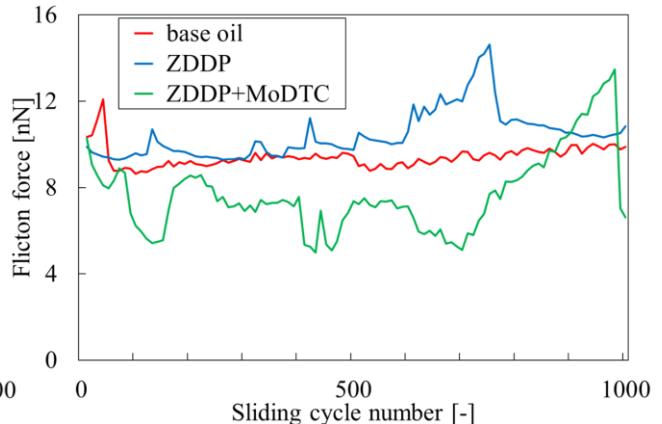


Fig. 3 Friction behavior on SUJ2 at 3.2 GPa in each lubricant

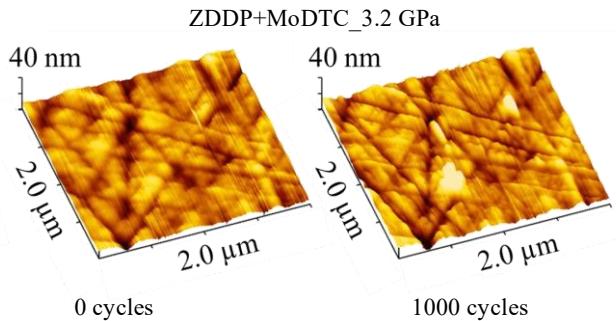
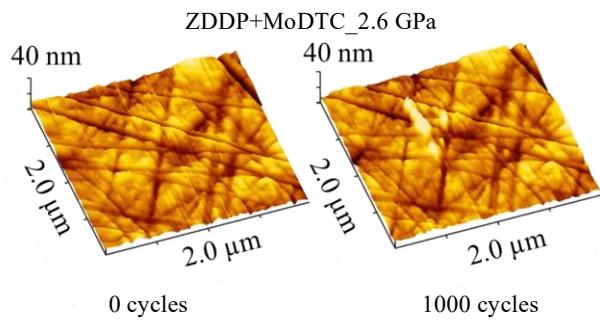
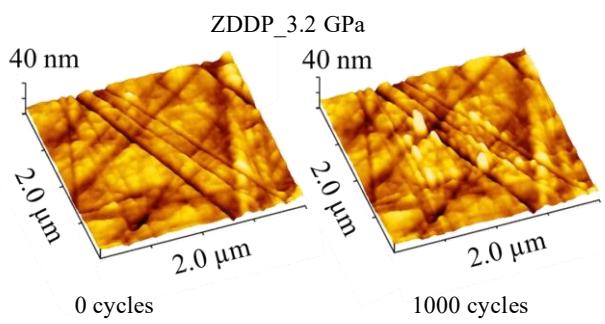
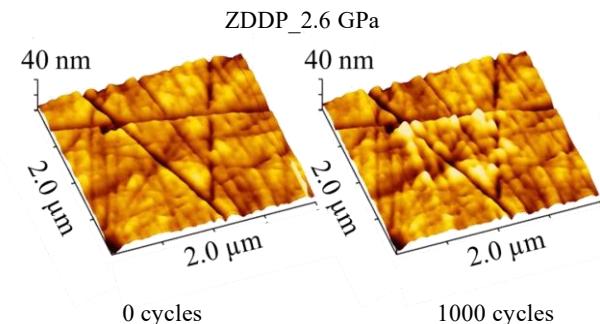


Fig. 4 AFM image before and after sliding test on SUJ2

に定着せず、摺動範囲外へ排除され、反応膜が成長しなかったと考えられるが、詳細な原因の解明は今後の検討課題である。

4. 結言

ZDDP と MoDTC 複合添加油中における反応膜の生成が摩擦特性に及ぼす影響について調査するため、基油単体、ZDDP 単独添加油中ならびに ZDDP と MoDTC 複合添加油中において、AFM その場観察を実施した結果、以下の知見を得た。

- ・ 摩擦材料 (SUJ2・ta-C) に依らず、基油中と比較して、ZDDP 単独添加油中では摩擦の増加、MoDTC 添加油では摩擦の低減効果が確認された。
- ・ ZDDP 単独添加油中ならびに ZDDP + MoDTC 複合添加油中において、SUJ2 摩擦面には凹凸を有する島状の反応膜が形成されることが確認された。
- ・ ta-C 摩擦面では、ZDDP 単独添加油中ならびに ZDDP + MoDTC 複合添加油中で反応膜の生成が確認されなかった。

文献

- 1) N. N. Gosvami, J. A. Bares, F. Mangolini, A. R. Konicek, D. G. Yablon and R. W. Carpick, Mechanisms of antiwear tribofilm growth revealed in situ by single-asperity sliding contacts, *Science*, Vol.348 (2015), pp.102-106.
- 2) Joanna Dawczyk, Neal Morgan, Joe Russo and Hugh Spikes, Film Thickness and Friction of ZDDP Tribofilms, *Tribology Letters*, Vol.67, No.34 (2019), pp.1-15.
- 3) H. Spikes, The history and mechanism of ZDDP, *Tribology Letters*, Vol.17, No.3 (2004), pp.469-489.

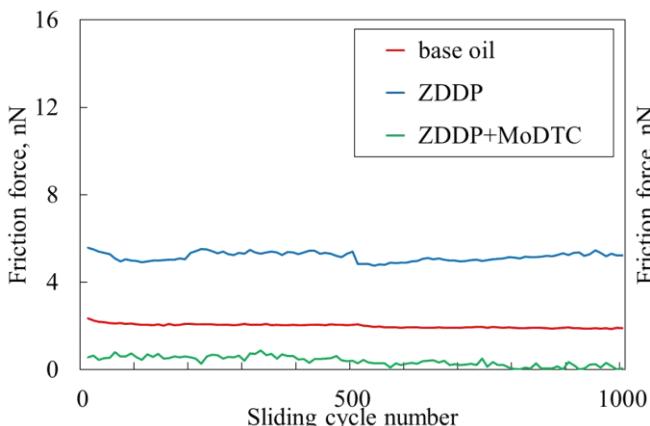


Fig. 5 Friction behavior on ta-C at 2.6 GPa in each lubricant

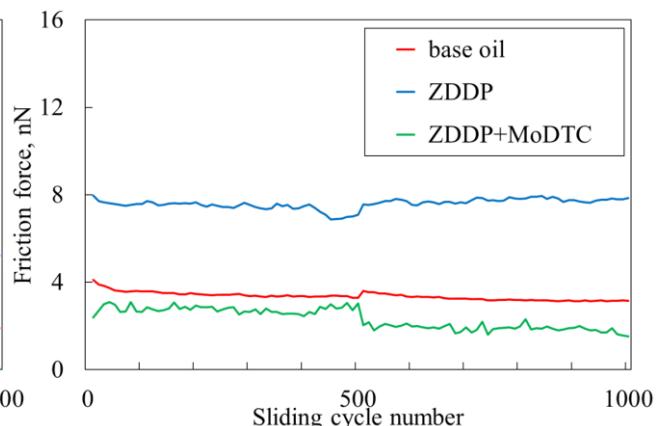


Fig. 6 Friction behavior on ta-C at 3.2 GPa in each lubricant

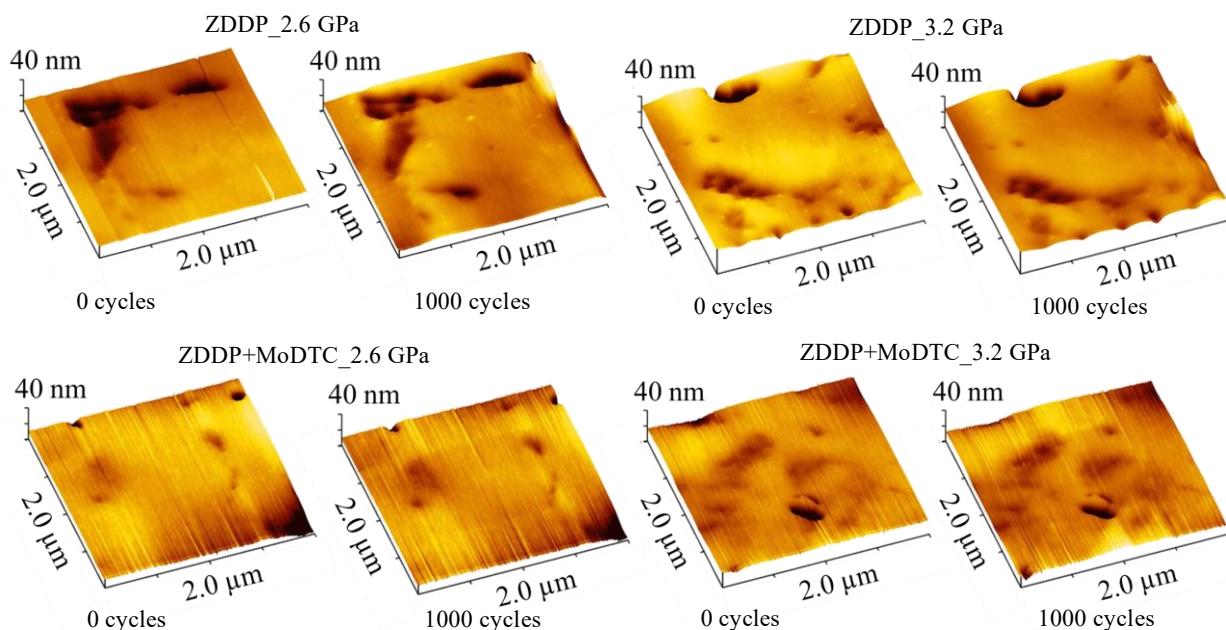


Fig. 7 AFM image before and after sliding test on ta-C