

## ZDDP 添加油中の DLC のトライボケミストリー

Tribochemistry of DLC coatings interacting with ZDDP-additivated oils

大阪公立大・工（正）\*桑原 卓哉    Fraunhofer IWM（非）ジャンピエトロ モラス    Fraunhofer IWM（非）ミヒャエル モゼラー    University of Lyon（非）バレンティン サリナスルイス    University of Lyon（非）ジョンミシェル マルタン    University of Lyon（非）マリアイザベル デバロスブッシュ

Takuya Kuwahara<sup>1,2</sup>, Gianpietro Moras<sup>2</sup>, Michael Moseler<sup>2</sup>, Valentin R. Salinas Ruiz<sup>3</sup>, Jean Michel Martin<sup>3</sup>, Maria-Isabel De Barros Bouchet<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Osaka Metropolitan University, <sup>2</sup>Fraunhofer Institute for Mechanics of Materials IWM, MicroTribology Center μTC,

<sup>3</sup>University of Lyon, Ecole Centrale de Lyon

## 1. はじめに

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) は、オレイン酸やグリセロールなどの有機摩擦調整剤との境界潤滑・混合潤滑下で優れた耐摩耗性・超潤滑性（摩擦係数  $\mu$  が 0.01 以下）を示す固体潤滑材であり、近年、特に動作環境が極めて厳しい内燃機関等において、金属基板を保護するコーティング材料としての応用が進められている。そこでは、摩擦調整剤や耐摩耗剤（例えば、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、ZDDP）等を添加した基油が同時に用いられる。しかし、一部の添加剤（例えば、MoDTC）は、DLC の異常摩耗を引き起こす可能性が示唆されている<sup>1</sup>。また、DLC/DLC 同士の接触・摩擦における ZDDP の役割については、従来の ZDDP に関する研究が主に鉄表面を対象としてきたこともあり、未だほとんど理解できていない。したがって、ZDDP と DLC の相互作用の理解、及び DLC 表面における ZDDP の耐摩耗性能の向上が求められている。

ZDDP は、自動車用燃焼エンジンに不可欠な耐摩耗添加剤である。しかし、硫黄やリンは環境負荷の高い生成物を発生させ、また触媒の性能劣化を引き起こすため、環境負荷低減の観点から亜鉛やリンを含まない耐摩耗添加剤が検討されている。しかし、ZDDP はその優れた耐摩耗性故に、現在でも主要な耐摩耗添加剤となっている。また、硫黄やリンを含まない代替潤滑剤を開発する上で、ZDDP 由来のトライボフィルムの化学構造及び形成メカニズムを明らかにすることが重要である。

特に、ZDDP が DLC の摩耗低減に効果があるかを理解することが重要であり、これまでに水素非含有アモルファスカーボン (ta-C)、水素含有アモルファスカーボン (a-C:H) など様々なタイプの DLC 膜の ZDDP 含有油中の摩擦試験が近年行われている。Vengudusamy ら<sup>2</sup>は、a-C:H、a-C、ta-C、金属ドープ DLC など、さまざまな種類の DLC 膜の ZDDP 添加基油中の摩擦・摩耗特性への影響について実験的研究を行った。彼らは、ta-C は a-C:H や a-C と比較して、境界摩擦を低下させるが、高い摩耗を示すと報告している。彼らは、DLC の耐摩耗性は主に DLC の種類に支配されているが、耐摩耗剤としての ZDDP の役割は不明であると結論づけた。ZDDP 由来のパッチ状のトライボ膜が DLC 表面に形成されることもあるが、鉄表面で観察される膜よりも厚みや耐久性が劣ることが知られている。トライボ膜の厚さや構造は、DLC 膜の固有パラメータ、すなわち水素含有量、 $sp^2/sp^3$  比、ドーパントの有無、表面粗さ、機械的特性に影響される。前者 3 つは DLC 表面の化学反応性、すなわち ZDDP の反応速度を変化させ、後者 2 つの因子は、接触面圧や形状、表面アスペリティの弹性/塑性変形といったシステムの力学的応答に影響を与える。本研究では、実験・接触力学計算・シミュレーションを組み合わせることで、ZDDP/DLC 界面でのトライボ化学反応、および DLC の摩耗における機械特性、表面粗さ、化学構造の役割を明らかにする<sup>3</sup>。

## 2. 結果

まず、ZDDP 添加基油 (Polyalphaolefin) 中で 5 つの異なる機械的特性・水素含有量を有する DLC 膜 (a-C:H, a-C, ta-C(51), ta-C(66), ta-C(78))、ここで括弧の中の数字は強度（単位は GPa）を示す）の摩擦試験を実施することで、摩擦係数・摩耗量が大きく変化することが分かった。軟らかい a-C:H 及び a-C は 0.1 程度の摩擦係数かつ低摩耗量を示す一方、高硬度を有する ta-C(66) 及び ta-C(78) は不安定な摩擦挙動・高摩耗量を示した。これに対し、中程度の硬度を有する ta-C(51) は、0.02 程度の摩擦係数及び低摩耗を示した。XPS 表面分析により、高硬度 ta-C の表面において著しい S-C 結合の増加が確認でき、ZDDP が硬硬度 ta-C 膜と優先的に反応することが示された。一方、低硬度 DLC では、S-C 結合はほとんど見られず、Zn-S 結合が多く存在していることが分かった。同時に、特に a-C:H 表面では 20 nm 程の膜厚を有するパッド上のトライボ膜が確認できた。この結果より、S-C 結合の生成により ta-C の摩耗が促進されている可能性が示唆された。

次に、AFM から取得した表面トポグラフィーのデータをもとに接触力学計算を実施することで、ナノスケールにおける接触圧力に大きな違いが生じていることを明らかにした。低硬度 DLC の表面アスペリティでは、有効接触面圧はおよそ 2 GPa である一方、高硬度 ta-C では、10 GPa 程度であることが分かった。Persson による理論<sup>4</sup>に基づくと、self-affine 表面における有効接触面圧は、 $\langle P_l \rangle = h'_{\text{rms}} E^*/\kappa$  で与えられる。ここで、 $h'_{\text{rms}}$  は二乗平均スロープで、 $E^*$  は接

触モジュールである。つまり、有効接触面圧は表面トポグラフィーとヤング率の両方に依存し、荷重には依存しないことが分かる。我々の数値計算結果は、Persson 理論とよく一致していることが確かめられた。以上より、異なる接触圧力により、界面における ZDDP の反応速度に大きな違いが生じていると考えられる。

さらに、量子化学シミュレーションにより、原子レベルでの接触・せん断下における ZDDP 及び DLC の挙動の解析を行った。まず、S 添加した DLC の摩擦シミュレーションにより、S 原子量の増加とともにせん断応力が著しく減少することが分かった。次に、ZDDP を DLC 表面間に配置したシミュレーションより、ZDDP の反応速度及び生成種は DLC の種類とは無関係である一方、接触応力に大きく依存し ZDDP の結合状態が大きく変化することが示された。接触圧力が 2 GPa 程度のとき、ZDDP は DLC 表面と S-C 結合を生成し化学吸着するが、分解反応は進まない。5 GPa を超えると、S 原子が優先的に ZDDP 分子からの解離する。また、ZDDP 分子は、Zn-S 結合の解離とともにフラグメント化する。一方、DLC の種類（水素原子の有無）は、高接触圧力におけるせん断面の生成に影響を及ぼす。a-C:H では、表面水素原子の存在（立体障害）により、摩擦界面における C-C 結合の形成が阻害される。つまり、せん断は、ZDDP 由来のトライボ膜内あるいは ZDDP/DLC 間で起こる。しかし、a-C 及び ta-C では、立体障害が小さいため、界面 C-C 結合の生成とともに cold-welding が起こり、高いせん断応力により ZDDP 分子の完全な分解、表面層での原子の攪拌を誘起する。

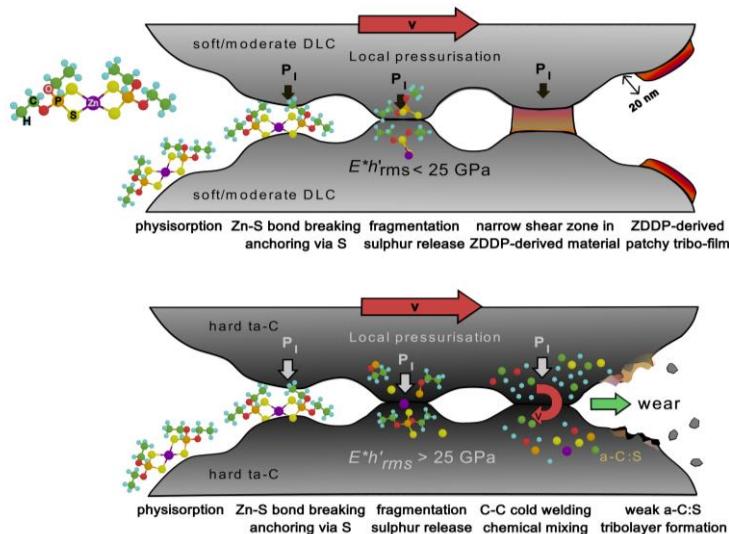


Fig. 1 Schematic representation of likely scenarios for DLC coatings lubricated by ZDDP-additivated oils. (top) Formation of ZDDP-derived patchy anti-wear tribofilms on soft DLC coatings (when  $h'_{rms}E^* < 25$  GPa) and (bottom) wear of hard ta-C coatings.

### 3. 最後に

低硬度 DLC は、低いアスペリティ同士の接触圧力により ZDDP の化学吸着と堆積、そしてトライボ膜形成を可能にする。一方、高硬度 ta-C では、高い接触応力及び水素原子間の小さな立体障害によって、ta-C 内部への硫黄ドーピングを引き起こす。その結果、ta-C の降伏応力は低下し、摩耗の引き金となる。以上より、アスペリティ間のナノ力学と化学の相互作用が、ZDDP/DLC のトライボ化学反応とマクロスケールにおけるトライボロジー特性を支配していることを明らかにした。アスペリティ接触部の有効接触圧力と DLC 膜の水素含有量が、それぞれ機械的および化学的な支配因子である。前者は ZDDP のメカノケミストリーを制御し、後者はせん断面の形成に影響を与える。Persson 理論から得られるアスペリティ間の有効接触面圧 ( $P_l$ ) =  $h'_{rms}E^*/\kappa$  が、トライボケミストリーを支配することを解明した。 $\langle P_l \rangle$  は、ヤング率だけでなく、表面粗さ（スロープ）に比例する。本研究で得られた知見は、異なる系（例えば、鉄表面）へも適用可能であり、低摩擦・低摩耗の両方を実現するトライボケミカルシステムの設計に有効である。

### 文献

- Shinyoshi, T., Fuwa, Y. & Ozaki, Y.: Wear analysis of DLC coating in oil containing Mo-DTC, *SAE Technical Paper*, 2007-01-1969 (2007).
- Vengudusamy, B., Green, J. H., Lamb, G. D. & Spikes, H. A.: Tribological properties of tribofilms formed from ZDDP in DLC/DLC and DLC/steel contacts, *Tribol. Int.* 44, 165–174 (2011).
- V. Salinas Ruiz, T. Kuwahara *et al.*: Interplay of mechanics and chemistry governs wear of diamond-like carbon coatings interacting with ZDDP-additivated lubricants, *Nat. Commun.* 12, 4551 (2021).
- Persson, B. N. J.: Theory of rubber friction and contact mechanics. *J. Chem. Phys.* 115, 3840–3861 (2001).