

AFM その場観察法を用いた真実接触部における ZDDP 反応膜の高摩擦メカニズムの提案

Proposal of high friction mechanism on single asperity of ZDDP tribofilm using in-situ AFM

東理大・院（正）*佐藤 魁星 東理大・工（正）渡部 誠也 東理大・工（正）佐々木 信也

Kaisei Sato*, Seiya Watanabe**, Shinya Sasaki**

*Graduate School of Tokyo University of Science, **Tokyo University of Science

1. 緒言

金属間の摩擦界面で発生する凝着摩耗を防止するため、潤滑油添加剤には表面保護膜を形成する反応型添加剤が処方されている。代表的な添加剤であるジアルキルジチオリン酸亜鉛（Zinc dialkyldithiophosphates, ZDDP）は、優れた耐摩耗・耐焼き付き性能を発揮する多機能型添加剤として幅広く使用されている¹⁾。しかしながら、摩耗防止性能向上に優れる反面、摩擦を増加させることが知られており、そのメカニズム解明が求められてきた¹⁾。反応膜の支配する摩擦メカニズム解明には、動的界面の真実接触部における反応膜生成過程とともに、反応膜の物性変化を捉える必要がある。しかしながら、ナノレベルの分解能を有したその場観察手法が必要なため、直接観察は困難とされてきた。

近年、原子間力顕微鏡（Atomic force microscopy: AFM）を用いて潤滑油環境下における反応膜の生成過程を直接観察できるその場観察法が開発された²⁾。本手法を用いることで、反応膜の生成速度は、温度・接触圧力の増加に伴い、指数関数的に増加することが報告され、反応膜の摩擦メカニズムを探索する上で有用な手法であると考えられている²⁾。また、AFM はカンチレバー探針と表面との相互作用力を検出することで、ナノ摩擦・ナノ凝着特性を計測できることから、反応膜の生成過程観察を行いつつ、ナノ物性の観点から詳細な摩擦メカニズムを調査できると考えられる。

本研究では、真実接触部における ZDDP 反応膜の高摩擦メカニズムの解明を目的として、AFM その場観察法を用いて、ZDDP 油中の反応膜の生成過程観察と同時に、ナノ摩擦・ナノ凝着特性を調査した結果を報告する。

2. 実験概要

2.1 潤滑油ならびにしゅう動材

潤滑油には、基油にポリ- α -オレフィン 4 (poly- α -olefin 4: PAO4) ならびに添加剤にジアルキルジチオリン酸亜鉛 (zinc dialkyldithiophosphate: ZDDP) を用いた。Figure 1 に ZDDP の化学構造式を示す。ZDDP の添加量は基油に対して 0.08 mass %P とした。しゅう動材には軸受鋼である SUJ2 を使用した。

2.2 AFM による ZDDP 反応膜の生成過程その場観察とナノ物性評価

AFM (Nano Navi, Hitachi High-Technologies, Japan) 測定には、ばね定数 12 N/m のシリコン製ピラミダルカンチレバー (SI-DF20, Hitachi High-Tech, JP) を用い、しゅう動中の ZDDP 反応膜の形状・膜厚変化を調査した。Figure 2 に AFM を用いたその場観察の概略図を示す。AFM その場観察では、摩擦力測定モードを用い、ナノ摩擦力測定と反応膜の生成観察を同時に行い、120°C の潤滑油中において、 $2.0\ \mu\text{m} \times 2.0\ \mu\text{m}$ (画素数 128×128) の範囲を 2000 nN、走査周波数 20 Hz で、600 cycle しゅう動した。また、反応膜の形状・膜厚変化を調査するため、50 cycle 毎にしゅう動痕を含む $4.0\ \mu\text{m} \times 4.0\ \mu\text{m}$ (画素数 256×256) の範囲で AFM 形状像を取得した。ナノ凝着特性の調査には、フォースカーブを用い、引き離し時の凝着力からナノ凝着特性を評価した。

3. 実験結果

3.1 AFM による ZDDP 反応膜の生成過程観察

Figure 3 に、ZDDP 添加油中における反応膜の生成過程観察の結果を示す。ZDDP は、マクロ摩擦試験においては、しゅう動に伴い凹凸を有する反応膜を生成することが知られている¹⁾。Fig. 3 の結果から、真実接触部の摩擦においても、しゅう動箇所での凹凸を有する反応膜が生成されることが確認された。このことから、ZDDP は、AFM のナノ摩擦によりマクロ試験と似た反応膜を生成するものと考えられる。

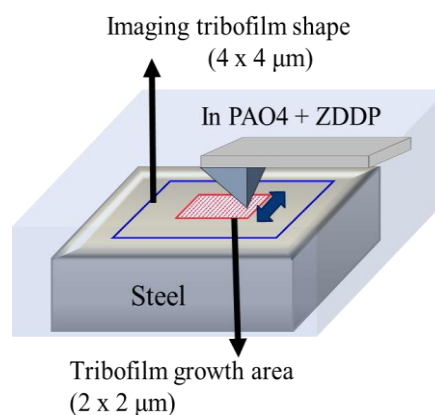


Fig. 1 Schematic of in-situ AFM method

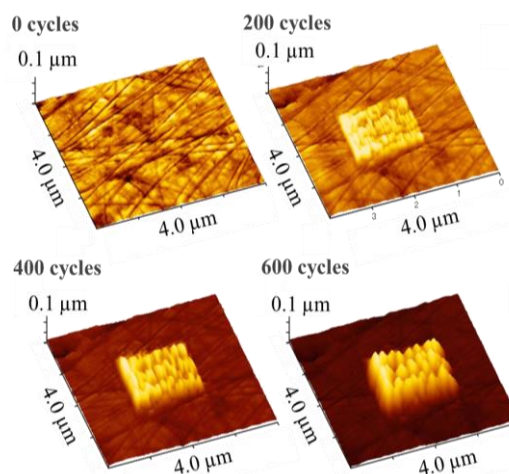


Fig. 2 Formation process of ZDDP tribofilm

3.2 ZDDP 反応膜のナノ摩擦・ナノ凝着特性

Figure 3 に、しゅう動回数増加に伴う摩擦力変化を示す。この結果より、ZDDP 添加油中の摩擦力は、300 cycle まで徐々に増加し、その後、安定化することが確認された。Figure 2 より、ZDDP 反応膜が徐々に生成されていることから、反応膜の生成が摩擦の増加をもたらしたものと考えられる。

Figure 4 に、0 cycle ならびに 600 cycle における ZDDP 添加油中のフォースカーブ測定の結果を示す。反応膜が生成されていない 0 cycle においては、凝着力は小さく、反応膜が生成された 600 cycle においては、凝着力が大きいことが確認された。これは、軸受鋼表面において、表面エネルギーが小さく、ZDDP 反応膜上では、表面エネルギーが高いため、凝着特性の違いが生じたものと考えられる。

Figure 5 に、しゅう動回数増加に伴う凝着力変化を示す。Figure 5 より、しゅう動回数増加に伴い凝着力が増加する傾向が確認された。Figure 2 より、しゅう動に伴い反応膜が徐々に成長することが確認されたことから、反応膜の増加に伴い、しゅう動面の凝着特性が増加すると考えられる。

4. 考察

摩擦の凝着説より、真実接触部における摩擦力 F は以下の式で与えられる。

$$F = \tau A_r$$

ここで、 τ はせん断強さ、 A_r は真実接触面積である。

摩擦の凝着説では、せん断強さは表面エネルギーに、真実接触面積は、しゅう動材のヤング率/硬さに影響されると考えられている。ナノインデンテーションの結果より、軸受鋼ならびに ZDDP 反応膜表面のヤング率/硬さは、それぞれ 180 GPa / 8.3 GPa ならびに 160 GPa / 6.3 GPa であった。この結果を用いて、ヘルツ理論より算出した軸受鋼ならびに ZDDP 反応膜表面での真実接触面積は、926 μm^2 ならびに 964 μm^2 であり同程度であった。このことから、AFM その場観察による摩擦の増加は、反応膜のせん断強さの増加が影響したのと考えられる。

以上より、真実接触部における ZDDP の高摩擦メカニズムは、ZDDP がしゅう動に伴い反応膜を生成し、その反応膜の表面エネルギーが高いためにせん断強さが増加し、摩擦を増加させたものと考えた。

5. 結言

AFM その場観察法を用いて、真実接触部における ZDDP 油中の反応膜の生成過程観察ならびにナノ摩擦・ナノ凝着特性を調査した結果、以下の知見を得た。

- (1) ナノ摩擦特性調査の結果より、しゅう動回数増加に伴い、ZDDP 反応膜が生成し、摩擦力の増加が確認された。これは、真実接触部において、ZDDP 反応膜が高摩擦特性を有することを示すものである。
- (2) フォースカーブ測定の結果より、しゅう動回数増加に伴い、しゅう動部の凝着力が増加する傾向が確認された。このことから、ZDDP はしゅう動に伴い高い凝着特性を有する膜を生成するものと考えられる。
- (3) 真実接触部における ZDDP 反応膜の高摩擦特性は、ZDDP がしゅう動に伴い表面エネルギーが高い反応膜を生成し、せん断強さの増加をもたらしたためと考えられる。

文献

- 1) H.A. Spikes: The history and mechanisms of ZDDP, Tribol. Lett., 17, 3 (2004) 469.
- 2) N. N. Gosvami, J. A. Bares, F. Mangolini, A. R. Konicck, D. G. Yablon & R. W. Carpick: Mechanisms of antiwear tribofilm growth revealed in situ by single-asperity sliding contacts, Science, 348 (2015) 102.

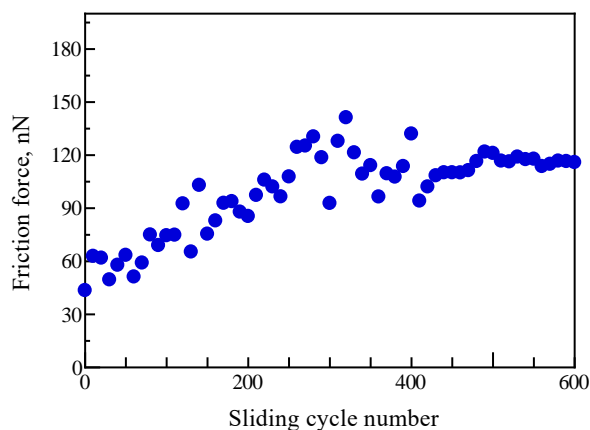


Fig. 3 Friction behavior in ZDDP solution

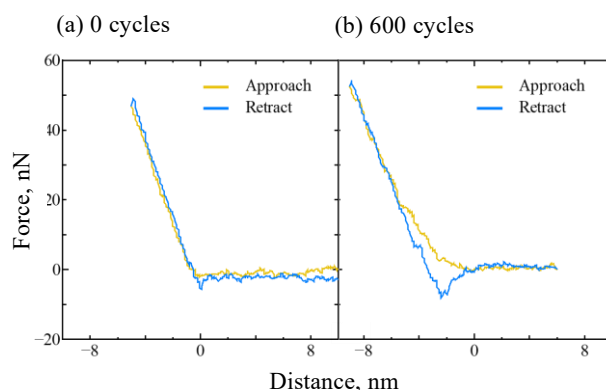


Fig. 4 Force curve at (a) 0 cycles (steel) and (b) 600 cycles (tribofilm) in ZDDP solution

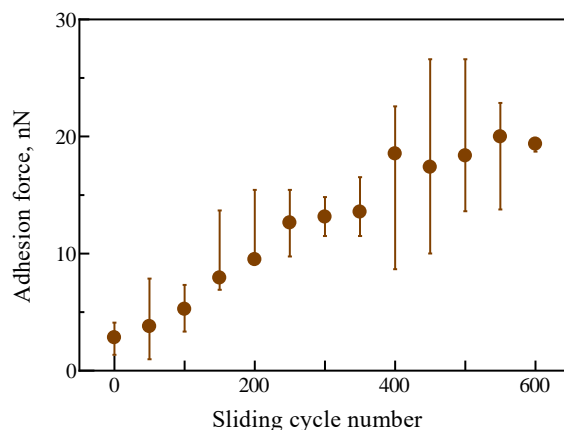


Fig. 5 Adhesion force in ZDDP solution