

# 単一アスペリティにおける ZDDP 反応膜の成長速度に対するせん断応力の影響 Effects of shear strength on the growth rates of ZDDP tribofilm at a single asperity

東理大・院（正）\*佐藤 魁星 東理大・工（正）佐々木 信也

Kaisei Sato\*, Shinya Sasaki\*\*

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

## 1. 緒言

原子間力顕微鏡(Atomic force microscopy: AFM) は、真実接触部の摩擦特性を調査できることから、ナノスケールにおける摩擦メカニズムの調査に広く用いられている。近年、Gosvamiらは、AFMを用いた摩擦面その場観察により、潤滑油環境下における反応膜の生成過程観察を可能にした<sup>1)</sup>。また、Gosvamiらは、AFM摩擦面その場観察法を用いることで、温度、垂直応力の上昇に伴い、反応膜の生成量が指数関数的に上昇することを報告している<sup>2)</sup>。しかしながら、Gosvamiらは、マイクロスケールの摩擦面における平均値として反応膜の生成量を評価しており、単一アスペリティ上における垂直応力ならびにせん断応力が反応膜の生成過程に及ぼす影響に関しては調査していない。

本研究の目的は、単一アスペリティ上における反応膜の生成過程を観察することで、垂直応力ならびにせん断応力が反応膜の生成過程に及ぼす影響を調査することである。本報では、AFM 摩擦面その場観察の結果に対し、画像解析を用いることで微小な位置ずれを補正し、単一アスペリティ上での反応膜の生成過程を調査する。また、単一アスペリティ上における摩擦特性と有限要素法を用いた垂直応力分布を調査することで、せん断応力が単一アスペリティ上での反応膜の生成過程に及ぼす影響を調査する。

## 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- $\alpha$ -オレフィン 4 (poly- $\alpha$ -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。ZDDP は Secondary C4 を用い、添加量は基油に対して 0.08 mass %P とした。しゅう動材には鉄鋼材である 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 (SPM9700HT, Shimadzu, Japan) 測定には、ばね定数 1.11 N/m のシリコン製ピラミダルカンチレバー (SI-DF03, Hitachi High-Tech, Japan) 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 1 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、摩擦係数測定モードを用い、ナノ摩擦係数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、1.0  $\mu\text{m}$   $\times$  2.0  $\mu\text{m}$  (画素数 64  $\times$  128) の範囲を 400 nN, 走査周波数 10 Hz で、50 cycle しゅう動した。

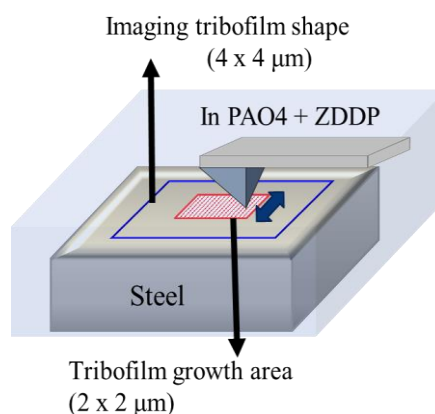


Fig. 1 Schematic of in-situ AFM method

## 3. 解析手法

### 3.1 画像解析

AFM 像の位置ずれの補正には、数値解析ソフトウェアである Matlab (The MathWorks, USA) を用いて行った。イメージレジストレーション構文を用いて、1.0  $\mu\text{m}$   $\times$  2.0  $\mu\text{m}$  の AFM 像に対し位置補正を行った後に、750 nm  $\times$  750 nm の領域を抽出し、単一アスペリティ上での反応膜の生成量を画像化した。

### 3.2 接触解析

しゅう動面の垂直応力ならびにせん断応力分布を調査するため、AFM で取得した 0, 10, 20, 30, 40 ならびに 50 cycle の形状像に対して、接触解析を行った。接触解析には、商用の接触解析ソフト (NewtonSuite-ASP- $\mu$ , NewtonWorks Corporation, Japan) を用いた。Figure 2 に、接触解析の概略図を示す。接触解析では、AFM 摩擦面その場観察による接触状態を模擬するため、基板として SUJ2 (ヤング率: 207 GPa, ビッカース硬さ: 7.3 GPa, ポアソン比: 0.3), 相手材として Si (ヤング率: 130 GPa, ビッカース硬さ: 10.2 GPa, ポアソン比: 0.27) の物性値を用いた。また、相手材は半径 85 nm の球とし、750 nm  $\times$  750 nm の AFM 像に対し 96 点  $\times$  48 点に分割し、その各点に接触解析を実施することで、しゅう動面の垂直応力分布ならびにせん断応力分布を算出した。

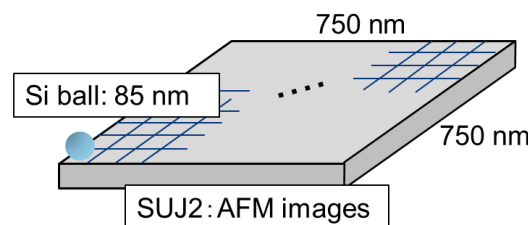


Fig. 2 Contact analysis model of in-situ AFM

## 4. 結果

### 4.1 AFM による ZDDP 反応膜の生成過程観察

Figure 3 に、750 nm×750 nm の領域における 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。この結果から、しゅう動するにつれて、各アスペリティ上において AFM 像の高さが徐々に増加していることが確認される。このことから、画像解析を用いることで、単一アスペリティ上における反応膜の生成過程を観察できることがわかった。Figure 4 に、各サイクルにおける反応膜の生成量変化像を示す。各サイクルにおける反応膜の生成量の画像は、各サイクルの高さ像から 0 cycle の高さ像の差をとり算出した。この結果から、反応膜は各アスペリティを起点として生成するとともに、高さが高い箇所において顕著に成長することがわかった。

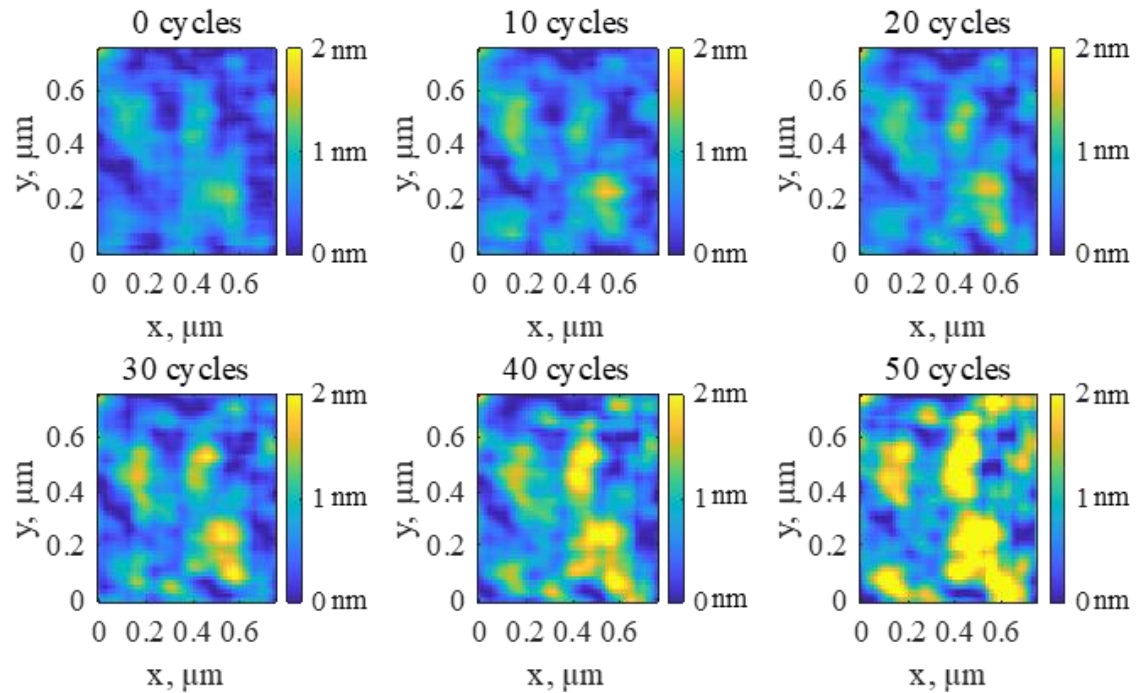


Fig. 3 AFM images between 0 to 50 cycle using in-situ AFM

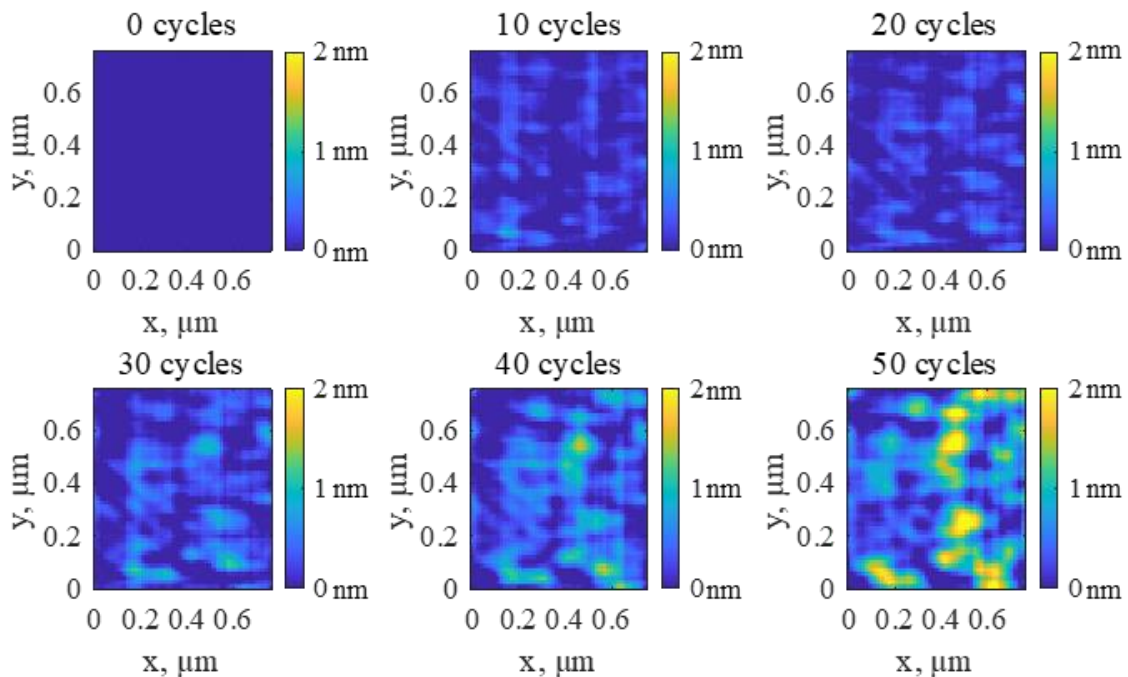


Fig. 4 Tribadism thickness on single asperities between 0 to 50 cycles

#### 4.2 接触解析による垂直応力ならびにせん断応力分布

Figure 5 に、しゅう動面の垂直応力分布を示す。解析結果より、しゅう動面の垂直応力分布は 0 cycle から 50 cycle になるにつれて、分布の幅が徐々に大きくなることが確認された。また、Fig. 4 と Fig. 5 の比較より、垂直応力が大きい箇所において、反応膜が生成していることが確認された。このことから、反応膜の生成は、真実接触部における応力増加によって促進されるものと考えられる。Figure 6 にしゅう動面のせん断応力分布を示す。画像内の各点におけるせん断応力は、AFM により取得した摩擦係数と垂直応力の積として算出された。Figure 6 より、せん断応力の増加と反応膜の生成箇所が一致する傾向は確認されなかった。

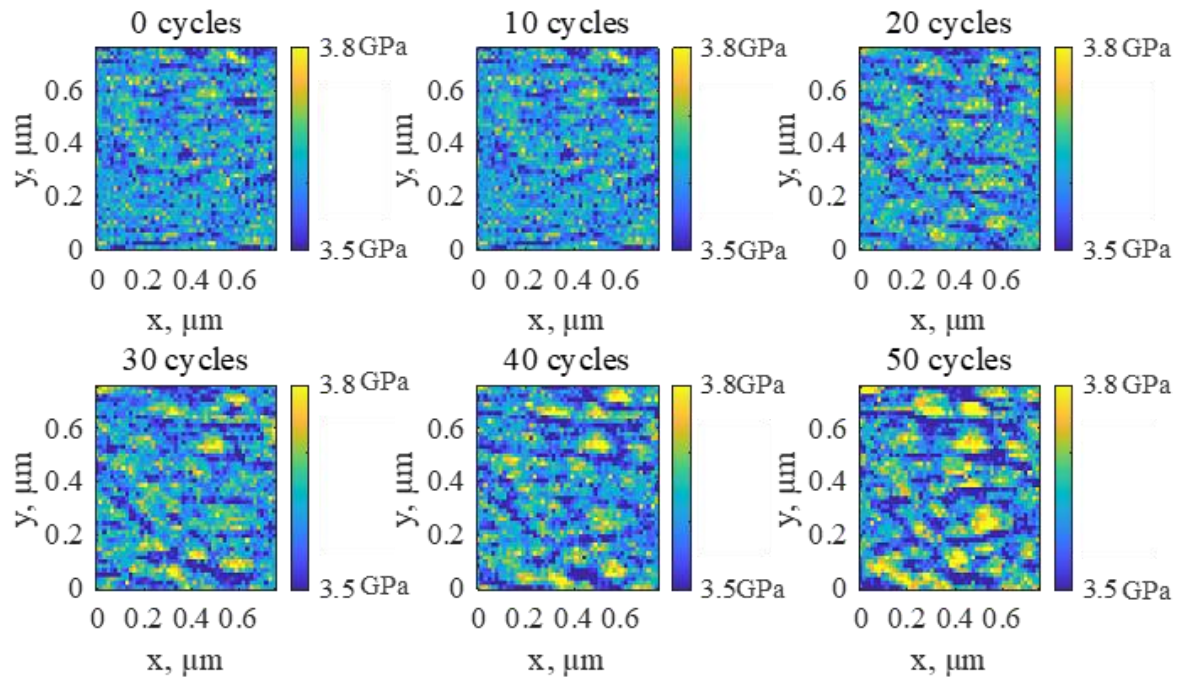


Fig. 5 Distribution of contact pressure on AFM images between 0 to 50 cycles

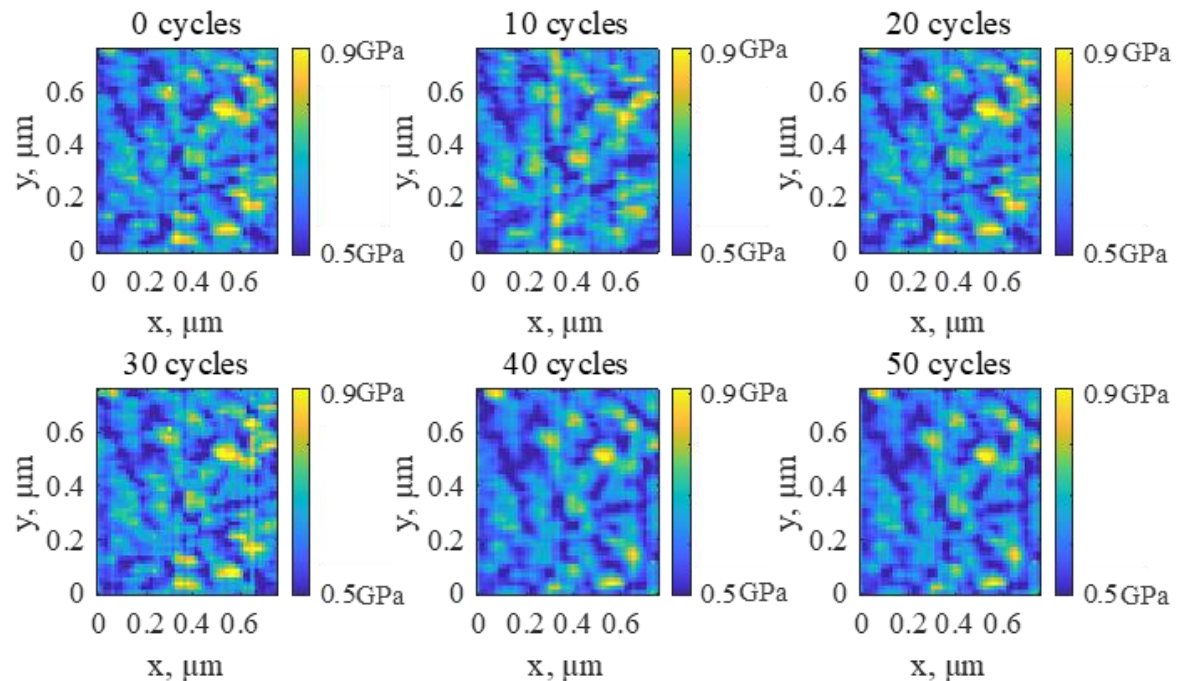


Fig. 6 Distribution of shear stress between 0 to 50 cycles

## 5. 考察

Tse らは、224 °Cにおいてダイヤモンドアンビルセルを用い、ZDDP の分解は静水圧 18.4 GPa において開始することを報告している<sup>3)</sup>。また、Zhnag らは、回転式摩擦試験機を用いて、非接触状態において流体のみによるせん断応力を二面間に発生させ、100 MPa のせん断応力で ZDDP 反応膜が生成されることを報告している<sup>4)</sup>。これらの結果は、静水圧の 1/100 以下のせん断応力において、ZDDP 反応膜が生成されることを示しており、せん断応力が ZDDP の反応膜の生成に重要な因子であることを示唆している。しかしながら、AFM 摩擦面その場観察においては、せん断応力の増加と反応膜の生成箇所が一致する傾向が確認されなかった。一方、垂直応力が大きくなるアスペリティ上において、反応膜が生成する様子が確認された。以上より、本実験条件においては、垂直応力が ZDDP 反応膜の生成に支配的に作用するものと考えられる。

## 6. 結言

ZDDP 添加油中において、AFM 摩擦面その場観察、画像解析ならびに接触解析を実施し、単一アスペリティ上での垂直応力ならびにせん断応力が反応膜の生成過程に及ぼす影響を調査した結果、以下の知見を得た。

- (1) AFM 摩擦面その場観察結果より、反応膜はアスペリティの頂上部分で生成されていくことが確認された。また、各アスペリティの頂上部分において反応膜が生成されたことから、ZDDP 添加油中における反応膜は突起部を起点に生成していくものと考えられる。
- (2) 反応膜の生成と応力分布との関係を調査した結果、反応膜の生成する箇所において、垂直応力の増加が確認された一方で、せん断応力の増加は確認されなかった。このことから、本実験条件においては、垂直応力の増加が反応膜の生成に支配的に作用したものと考えられる。

## 謝辞

本研究は、島津製作所の小暮亮雅様、新井浩様、ニュートンワークス株式会社の長沼寛樹氏、株式会社 ADEKA の山本賢二様にご協力を頂いた。ここに記し感謝の意を表する。

## 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. Konicek, D. G. Yablon & R. W. Carpick: Mechanisms of antiwear tribofilm growth revealed in situ by single-asperity sliding contacts, Science, 348 (2015) 102.
- 3) J.S. Tse, Y. Song, & Z.X. Liu: Effects of temperature and pressure on ZDDP, Tribol. Lett., 28 (2007) 45.
- 4) J. Zhnag, & H. Spikes: On the mechanism of ZDDP antiwear film formation, Tribol. Lett., 63 (2016) 24.