

## ミリニュートン荷重の摩擦による ZnDTP と MoDTC の混在潤滑油での トライボフィルム生成メカニズムの解明

Mechanism analysis of tribofilm formation in ZnDTP and MoDTC oil  
using friction under Milli-Newton loads

兵庫県立大・工（学）\*岡本 龍弥 （非）平岡 朋也 （正）松本 直浩 （正）木之下 博

Tatsuya Okamoto\*, Tomoya Hiraoka\*, Naohiro Matsumoto\*, Hiroshi Kinoshita\*

\*University of Hyogo

### 1. はじめに

現在、ガソリンエンジンにおいてエネルギー効率向上及び長寿命化のためにエンジンオイルには ZnDTP(ジアルキルジチオリン酸亜鉛)と MoDTC(モリブデンジオカーバイド)と呼ばれる潤滑添加剤が添加されている。これらは摩擦の過程において摩擦面で化学反応を起こし、トライボフィルムと呼ばれる薄い分子膜を生成し摩擦面同士の直接接触を防ぐことで摩擦・摩耗を低減する。しかし、ZnDTP にはスラッジの生成及び排ガス浄化触媒の被毒化、MoDTC には温度等の様々な環境条件影響を受け摩擦低減が発生する条件等で未解明なことが多いという問題を抱えている<sup>1)</sup>。またこれら添加剤は重金属を含んでいることから、代替品の開発・実用化が求められている。このような背景から長年にわたり研究が行われているが、トライボフィルムの化学的な生成過程は未だに解明されていない<sup>2)</sup>。一方、これまで多くのトライボロジー分野では数ニュートン以上の荷重で摩擦試験が行われてきた。しかし、そのような荷重領域では、摩擦により摩耗やトライボフィルムの生成等によって摩擦表面が一瞬で変化することもあり、摩擦過程の分析が困難である。本研究では、ZnDTP 及び MoDTC 由来トライボフィルム生成メカニズムの解明のためミリレベルの荷重領域での試験球と試験基板を摩擦させる往復しゅう動摩擦試験を行った。そして添加剤による摩擦係数と摩擦界面状態への影響を検証した。

### 2. 実験

#### 2.1 試験方法

Fig.1 にてミリニュートントライボメータの概略図を示す。装置上部には試験球を取り付けたひずみゲージを用いて荷重・摩擦力測定を行うカンチレバー、装置下部にはピエゾ素子に接続された試験基板を設置している。荷重及びしゅう動はピエゾ素子によって試験基板を微小変位させることにより発生させた。カンチレバーの微小変位をひずみゲージで測定することで荷重・摩擦力を測定した。試験後にはトライボフィルム生成の確認のため走査電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)及び付属するエネルギー分散型 X 線分析(EDS: Energy dispersive X-ray spectroscopy)を用いピン表面及び試験基板表面の観察、元素分析を行った。

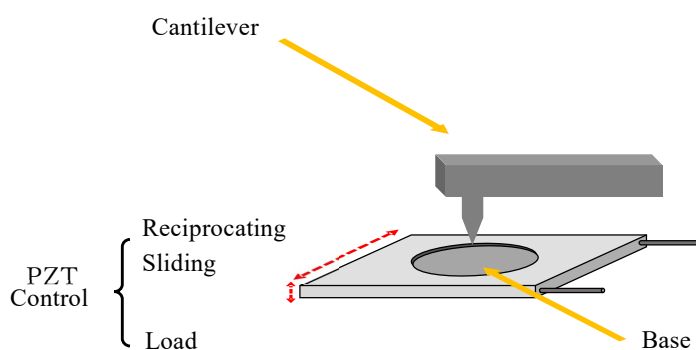


Fig.1 Schematic of the milli tribometer

#### 2.2 試験条件

試験試料として摩擦相手材としては SUS316 製ピンの先端部分とし、試験基板には SUS304 のもの、ソーダ石灰ガラス、サファイア製のものの三種類を使用した。摩擦相手材においては先端部分を電解研磨していないもの、しているものの二種類を使用した。試験潤滑油には PAO(ポリアルファオレフィン)単体、PAO に ZnDTP+MoDTC(ともに 2mass%) 添加した潤滑油の二種類を使用した。試験条件として試験時間 1h、しゅう動幅 420 $\mu$ m、しゅう動周波数 0.5Hz、設定荷重 10mN、100mN で行った。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 試験基板に SUS304 を用いた場合

摩擦相手材に先端曲率半径 45mm 程度の SUS316 ピンを、試験基板を SUS304 のものを用い、荷重 100mN で摩擦試験を行ったときの摩擦係数推移を Fig.2 に示す。Fig.2 の括弧の中は基板の研磨方向に対する摩擦方向を示す。Fig.2 で示すように添加剤を添加した場合は研磨方向に対する摩擦方向により摩擦係数が異なり、垂直方向(Perpendicular direction)に摩擦を行った場合の方が摩擦係数は低くなっていた。また試験後の基板の摩耗度合いも摩擦方向により差異が生じた。

トライボフィルム生成の確認のため試験後の基板表面の元素分析を行った。Fig.3 は垂直方向に摩擦を行った試験後の基板表面の EDS による元素マッピングを示している。平行方向(Parallel direction)に摩擦を行った場合は PAO 単体で試験を行った場合と同じような元素分析結果となり、トライボフィルムの成分と考えられている Zn(亜鉛), S(硫黄), P(リン)が確認できなかった。垂直方向に摩擦を行った場合の元素分析結果は Zn, S, P が確認できた。垂直方向に摩擦を行った場合のみトライボフィルムが生成できたと言える。また Fig.3 より O(酸素), Zn, S, P の分布が似ており、局所的に分布していることが分かった。トライボフィルムは局所的に生成されていたと言える。平行方向に摩擦を行った場合は基板の凹凸部分が少なく真実接触面積が大きくなっていたため局所的な面圧が小さかったが、垂直方向に摩擦を行った場合は基板の凹凸部分が多く真実接触面積が小さかったため局所的な面圧が大きくなり、局所的にトライボフィルムが生成できたと考える。

#### 3.2 試験基板にサファイアを用いた場合

次に先行研究のマクロ試験より、面圧が高いほどトライボフィルムは生成しやすいと明らかになっているため、摩擦相手材の先端を電解研磨することでより面圧を大きくした。摩擦相手材に SUS316 ピンを電解研磨して先端形状を曲率変形 10mm 程度としたもの、試験基板をサファイア製のものを用い、荷重 10mN としたときの摩擦係数推移を Fig.4 に示す。Fig.4 で示すように、試験基板に非鉄材料であるサファイアを用いた場合においても添加剤の有無により摩擦係数に差異が生じており、添加剤を添加した場合は摩擦係数が 0.02 程度減少していた。

トライボフィルム生成の確認のため試験後のピン表面の元素分析を行った。添加剤を添加した試験後のピン表面の EDS によるスペクトルを Fig.5 に示す。Fig.5 より 3.1 の元素分析結果と同様、Zn, S, P が確認できた。基板をサファイアにした場合においてもトライボフィルムが生成できたと言える。また試験後のピン表面の EDS による元素マッピングの結果より接触部の中央部分にのみ O, Zn, S, P が確認できた。ピン接触部の局所的な範囲のみトライボフィルムが生成できたと言える。非鉄材料であるサファイアにおいても局所的な面圧が大きくなる範囲においてトライボフィルムを生成できると考えられる。

### 4. おわりに

本研究では、ZnDTP と MoDTC 添加による摩擦係数と摩擦界面状態への影響を調べた。ミリニュートン荷重領域においては ZnDTP+MoDTC では局所的な面圧が高い場所のみトライボフィルムが生成できると考えられる。

#### 文献

- 1) 駒場 雅範・近藤 信也・鈴木 厚・栗原 和枝・森 誠之：MoDTC 添加油の潤滑効果に対する温度の影響—摩擦係数の温度依存と境界潤滑膜構造，トライボロジスト，62，11(2017)730-710
- 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, 6230(2015)102-106

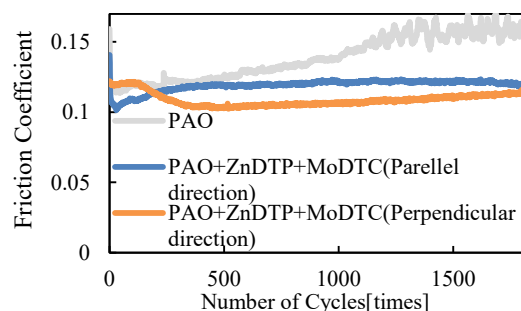


Fig.2 Friction coefficient of ZnDTP+MoDTC PAO with the load of 100mN

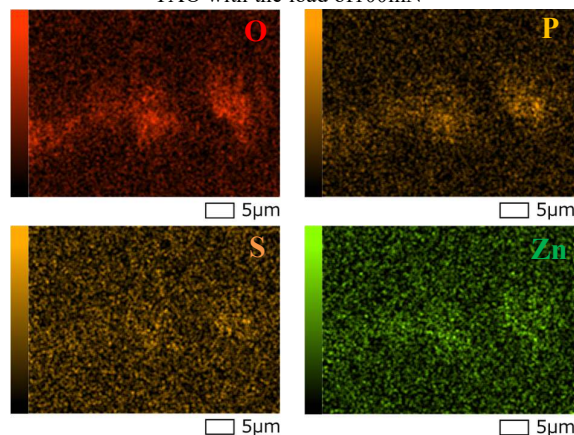


Fig.3 Elemental Maps of the substrate analyzed by EDS

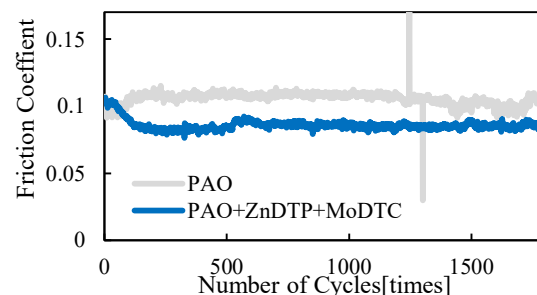


Fig.4 Friction coefficient of ZnDTP+MoDTC PAO with the load of 10mN

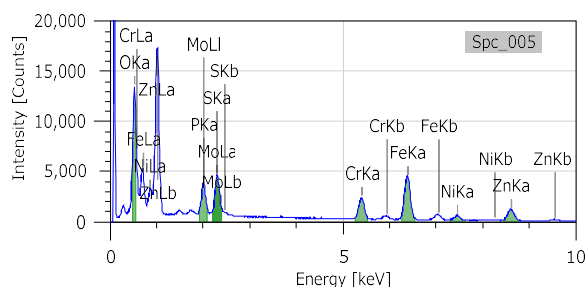


Fig.5 EDS point spectra acquired for ball surface