

# 境界潤滑下におけるグリセリン及びリン酸骨格を有する添加剤と DLC 膜の摩擦摩耗特性

## The tribological properties of additive consisted by glycerol and phosphate structure against DLC under boundary lubrication

名大・工（正）\*野老山 貴行 名大・工（正）梅原 徳次 ENEOS（正）置塩 直史

ENEOS（正）八木下 和宏 名大・工（学）田中 賢人

Takayuki Tokoroyama\*, Noritsugu Umehara\*, Tadashi Oshio\*\*, Kazuhiro Yagishita\*\*, Kento Tanaka\*

\*Nagoya University, \*\*ENEOS Co. Ltd.,

### 1. はじめに

潤滑油の低粘度化に伴う接触面間の直接接合に対して、添加剤や炭素系硬質薄膜を用いた解決及びそれらの組合せが現在多くの研究者によって報告されている。例えば炭素系硬質膜に対し潤滑油の極性基の吸着特性の改善や摩擦に伴う硬質膜の構造変化<sup>1,2)</sup>、膜硬度の向上と油中における摩擦摩耗特性の解明<sup>3)</sup>、トライボ被膜形成のその場観察法の開発<sup>4,5)</sup>、排出される摩耗粉と再流入による摩耗の促進<sup>6)</sup>、トライボ被膜の硬さ<sup>7,8)</sup>が重要と考えられる。これらの中でも水素含有 DLC 膜（a-C:H 膜）と添加剤の関係<sup>9)</sup>では、エンジンオイルに含まれる添加剤と a-C:H 膜との間に形成されるトライボ被膜が複雑であり、a-C:H 膜の摩耗を促進しない添加剤が求められている<sup>10,11)</sup>。

異なる種類の添加剤を用いた場合、目的の添加剤が表面に吸着しない特性が現れることから、複数の添加剤を用いて低摩擦と耐摩耗を両立させることは困難な状況である。潤滑油中に含有されるモリブデンジチオカーバメイト（MoDTC）やジチオリン酸亜鉛（ZnDTP）など鉄合金表面へのトライボ被膜形成を目的とした添加剤が炭素系硬質薄膜と相性が悪く、異常に摩耗することなどが問題点として指摘され<sup>11~13)</sup>、最適な添加剤の探索が続いている。このように、鋼系材料を対象として作製されてきた従来の添加剤では、近年普及してきている DLC 膜に対して十分な効果が得られていない。a-C:H 膜と軸受鋼（SUJ2）球の組合せにおいて、a-C:H 膜の表面に GMO（グリセリンモノオレート）と同様の骨格を有する極性分子が吸着し、境界潤滑条件下において摩擦係数を減少させることが報告されていることから<sup>14)</sup>、GMO の有するヒドロキシ基が炭素系硬質薄膜の低摩擦化に有効と考えられる。また、摩擦しゅう動面にリン酸構造を有するトライボ被膜が形成されて摩耗量が減少することが期待されたことから、グリセリンジチオオキサイド（GDOP）添加剤を作製し、GDOP 添加時において GMO と同程度の低い摩擦係数が得られることを著者らは明らかにしてきた<sup>15)</sup>。この際使用していた相手材料である SUJ2 球の比摩耗量は GMO 添加条件より増加していた<sup>15)</sup>。GDOP に含まれるリン酸構造が相手表面である SUJ2 球にトライボ被膜を形成していない原因として、熱的安定性が高かったと推測し、新たな添加剤として炭化水素基部分の一级アルキル構造を熱安定性の低い二级アルキルに変更した Sec-DHPP（以下添加剤 A）および Sec-DMHP（以下添加剤 B）の 2 種類の添加剤を作製してトライボロジー特性を評価した<sup>16)</sup>。添加剤 A および B の違いは極性基である構造内のヒドロキシ基（OH 基）の個数であり、添加剤 A では 2 個の OH 基、添加剤 B では 1 個の OH 基を有している。これらの摩擦係数及び比摩耗量の変化は、表面に形成されたリン酸系被膜に由来するものと考えられる。添加剤由来のトライボ被膜形成は、a-C:H 膜表面上での被膜形成、形成された被膜上への添加剤の吸着と吸着物質の分解によって被膜が厚くなる成長過程に大きく分けられるものと推測される。そこで、a-C:H 膜表面からトライボ被膜表面に向かって XPS 深さ方向分析を行った。

### 2. 主な実験結果

トライボ被膜の表面から a-C:H 膜表面へ向けて深さ方向分析を行った代表的な結果として、Fig. 1 に a-C:H 膜に対して SUJ2 球または SUJ2 ローラ側面を相手材として 80℃環境にて摩擦試験を行った結果を示す。各図の一番上の実線がトライボ被膜表面であり、縦軸下方向がトライボ被膜内部を表している。図中(a)及び(b)は SUJ2 球が相手材料で、(a)に O1s, (b)に P2p が示されている。SUJ2 球を用いた場合、初期の接触面圧は最大約 1.9 GPa であり、添加剤分子内に

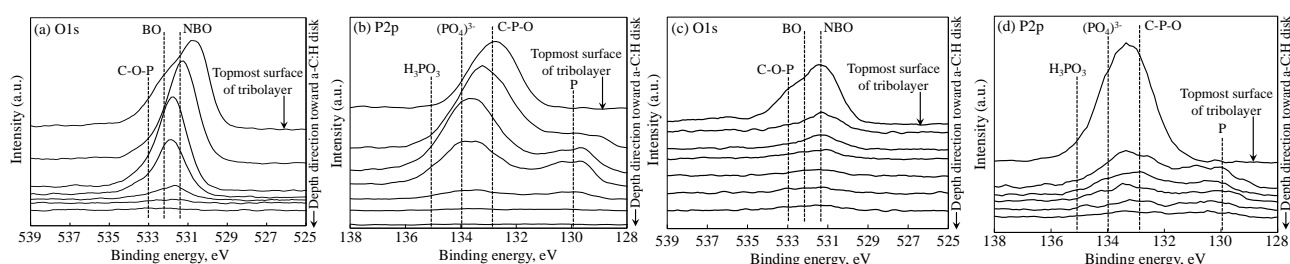


Fig. 1 XPS depth analysis results for the a-C:H disk against the SUJ2 ball at 80℃ in Additive A: (a) O1s and (b) P2p; and against the a-C:H coated roller (c) O1s and (d) P2p.

存在していた C-O-P 結合が a-C:H 膜表面には確認できない。トライボ被膜の表面に向かって C-O-P 結合や BO (Bridging oxygen)の結合が確認されたのちに、最表面には NBO (Non bridging oxygen)が確認されている。この NBO 結合は元々の添加剤分子の構造内に存在している。一方、リンの結合状態は a-C:H 表面からトライボ被膜内部に向かって(PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup>のリン系物質や原子状リンが確認されていた。接触する二面間に鉄合金（今回は SUJ2 球やローラ）が存在することで起こり、接触する二面を a-C:H 膜にした場合、Fig. 1(c)および(d)に示すように、a-C:H 膜表面に C-O-P の結合や BO 結合が見られず、トライボ被膜の最表面には NBO 結合が見られ、添加剤分子が吸着のみを行っているものと推測される。添加剤分子内においてリン、酸素、炭素の結合している C-P-O 結合の切断には鉄合金の存在が重要と見込まれ<sup>17)</sup>、例えば遷移金属などを含む炭素系硬質薄膜には添加剤由来のトライボ被膜が形成しやすいものと推測される。

### 3. おわりに

本研究では、境界潤滑条件におけるリン酸および OH 基を分子内に含む添加剤と a-C:H 膜との摩擦に伴うトライボ被膜形成過程について XPS 深さ方向分析から、潤滑油分子内の結合状態変化について明らかにした。その結果、鉄合金を含む摩擦系においては添加剤の分解反応と被膜形成が起こり、a-C:H 膜同士の摩擦系において分解反応が起こりにくく、吸着が支配的であることが明らかとなった。

### 文献

- 1) T. Tokoroyama, M. Goto, N. Umehara, T. Nakamura & F. Honda: Effect of Nitrogen atoms desorption on the friction of the CN<sub>x</sub> coating against Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ball in nitrogen gas, *Tribology Letters*, 22, 3 (2006) 215.
- 2) T. Tokoroyama, M. Kamiya, N. Umehara, C. Wang & D.F. Diao: Influence of UV irradiation for low frictional performance of CN<sub>x</sub> coatings, *Lubrication Science*, 24, 3 (2012) 129.
- 3) H. Tasdemir, M. Wakayama, T. Tokoroyama, H. Kousaka, N. Umehara, Y. Mabuchi & T. Higuchi: Ultra-low friction of tetrahedral amorphous diamond-like carbon (ta-C DLC) under boundary lubrication in poly alpha-olefin (PAO) with additives, *Tribology International*, 65 (2013) 286.
- 4) K. Ohara, N.A.B Masripan, H. Kousaka, T. Tokoroyama, N. Umehara, S. Inayoshi, K. Zushi & M. Fujita: Evaluation of transformed layers of DLC after sliding in oil with spectroscopic reflectometry, *Tribology International*, 65 (2013) 270.
- 5) H. Nishimura, N. Umehara, H. Kousaka & T. Tokoroyama: Clarification of relationship between friction coefficient and transformed layer of CN<sub>x</sub> coating by in-situ spectroscopic analysis, *Tribology International*, 93, B (2016) 660.
- 6) K.A.M. Kassim, T. Tokoroyama, M. Murashima, W.-Y. Lee, N. Umehara & M.M.B. Mustafa: Wear acceleration of a-C:H coatings by Molybdenum-derived particles: Mixing and temperature effects, *Tribology International*, .
- 7) 木村・月山・野老山・梅原：窒素中で超低摩擦を発現する CN<sub>x</sub> 膜の極表面層の機械的特性の評価，日本機械学会論文集（C 編），76，772（2010）3794.
- 8) 野老山・西本・村上・光井・村島・李・梅原：添加剤含有潤滑油を用いた境界潤滑下における金属材料表面に形成されたトライボ被膜の機械的特性評価，日本トライボロジー学会トライボロジー会議 2020 年秋講演論文集，（2020）F26.
- 9) M.T.B. Taib, N. Umehara, T. Tokoroyama & M. Murashima: The effects of oil additives and mating materials to the friction, wear and seizure characteristics of a-C:H coating, *Journal Tribologi*, 18 (2018) 1.
- 10) K. Komori & N. Umehara: Friction and wear properties of tetrahedral Si-containing hydrogenated Diamond-Like Carbon coating under lubricated condition with engine-oil containing ZnDTP and MoDTC, *Tribology Online*, 12, 3 (2017) 122.
- 11) 大久保・坪井・田所・佐々木：H-free DLC 膜に対する無灰系摩擦調整剤の潤滑効果に及ぼす ZnDTP 添加の影響に関する研究，日本機械学会論文集，81，824（2015）14-00656.
- 12) C. Espejo, B. Thiebaut, F. Jarnias, C. Wang, A. Neville & A. Morina: MoDTC tribochemistry in steel/steel and steel/diamond-like-carbon systems lubricated with model lubricants and fully formulated engine oils, *ASME, Journal of Tribology*, 141 (2019) 012301.
- 13) K. Ohara, K. Hanyuda, Y. Kawamura, K. Omura, I. Kameda, N. Umehara & H. Kousaka: Analysis of Wear Track on DLC Coatings after Sliding with MoDTC-Containing Lubricants, *Tribology Online*, 12 (2017) 110.
- 14) M. Kano, Y. Yasuda, Y. Okamoto, Y. Mabuchi, T. Hamada, T. Ueno, J. Ye, S. Konishi, S. Takeshima, J. M. Martin, M. I. De Barros Bouchet & T. Le Mognee: Ultralow friction of DLC in presence of glycerol mono-oleate, *Tribology Letters*, 18 (2005) 245.
- 15) 野老山・呉・梅原・村島・八木下：グリセリンおよびリン酸骨格構造を有する GDOP 添加剤による a-C:H 膜の潤滑油中トライボロジー特性，日本機械学会 2019 年度年次大会講演論文集，（2019）J16413.
- 16) 蟹・野老山・呉・村島・梅原・八木下：グリセリン及びリン酸骨格構造を有する添加剤による a-C:H 膜の潤滑油中トライボロジー特性，*トライボロジスト*，66，7（2020）570.
- 17) J.P. Ewen, C.A. Latorre, C. Gattinoni, A. Khajeh, J.D. Moore, J.E. Remias, A. Martini & D. Dini. Substituent effects on the thermal decomposition of phosphate esters on ferrous surfaces. *Jounal of Physics Chemicals C*, 124 (2020) 9852.