

高温潤滑下におけるその場観察 AFM 法を用いた摩耗試験
In situ AFM Wear Test under High Temperature Lubrication

東理大（正）*小野寺 康 東理大（正）佐藤 魁星 東理大（正）佐々木 信也

Ko Onodera*, Kaisei Sato*, Shinya Sasaki*

*Tokyo University of Science

1. 緒言

カーボンニュートラル実現に貢献するために自動車の燃費改善による二酸化炭素排出削減が重要な課題になっている。燃費改善を実現するためには、攪拌抵抗の低減や電動車で求められる冷却性能の向上が必要であり、オイルの更なる低粘度化が求められている。一方で、低粘度化は、油膜厚さを低下させ、固体間接触頻度を増加させるため、摩耗・焼付き・疲労等の信頼性の低下をもたらす。そのため、添加剤技術で信頼性を補う必要がある。信頼性を確保するためには、主に硫黄系、リン系の潤滑油添加剤が使用されている。これらの作用機構については、従来よりマクロスケールの摩擦試験で検討されてきたが、その作用機構を解明するためには、より詳細な調査手法が必要とされている。近年、原子間力顕微鏡（AFM）をナノスケールでの摩擦試験に応用することにより、トライボケミカル反応膜の生成に関して新たな知見が得られるようになった²⁾。これらの検討においては、主にジチオリン酸亜鉛（ZnDTP）を対象とし、鋼材表面を摩擦することによって得られる添加剤反応膜の形成をその場観察手法により調査されてきた。しかしながら、硫黄系、リン系添加剤については、摩耗によって生じる鉄新生面における反応が大きく影響を及ぼすことが明らかになってきているため³⁾、AFMを用いた検討においても摩耗の影響を考慮することが重要である。本報においては、高温潤滑下において、高硬度のダイヤモンドでコーティングされた探針を持つカンチレバーを用いて、しゅう動試験を実施することにより、新生面が露出する条件での摩耗試験を実現するとともに、硫黄系・リン系添加剤の影響について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試料油

試料油を Table 1 に示す。基油には Gr.III 基油を用い、硫黄系添加剤として硫化オレフィンを、リン系添加剤として酸性リン酸エステルアミン塩を用い、基油のみ、硫黄系添加油（S add）、リン系添加油（P add）ならびにその併用油（S and P add）を供試した。硫黄系添加剤濃度は S 量で 0.17 mass%、リン系添加剤濃度は P 量で 0.08 mass%とした。

Table 1 Test samples

Sample code	Base oil	S add	P add	S and P add
Base oil (Gr.III)	✓	✓	✓	✓
Surfurized Olefin		✓		✓
Acid phosphate amine salt			✓	✓

2.2 摩耗試験

摩耗試験には AFM（Nano Navi, Hitachi High-Tech, Japan）を用いた。使用した 2 種類のカンチレバー探針の概略を Table 2 に示す。Ra を約 1 nm まで研磨した鋼材（SUJ-2, HRC60）上でのしゅう動中の表面形状を調査した。Figure 1 に概略図を示す。AFM 試験では、試料油に鋼材を 120℃で一晩浸漬後、摩擦測定モードを用いて、Table 3 に示す条件で、カンチレバー探針によるしゅう動とナノ摩擦測定を同時に行った。表面の形状変化を調査するため、500 cycle 毎に AFM 形状像を取得した。

Table 2 Cantilever of the AFM test condition

Material	Silicon	Diamond coated Silicon
Product code	SI-DF40	NW-DT-NCHR
Spring constant	52 N/m	85 N/m
Young modulus	130 GPa	990 GPa

Table 3 AFM test condition

	Silicone cantilever		Diamond coated cantilever	
	Wear test	Image acquisition	Wear test	Image acquisition
Load	2000 -6000 nN	800 nN	2000 - 12500 nN	1500 nN
Scan range	1.0 μm x 1.0 μm (64 x 64 pixels)	2.0 μm x 2.0 μm (256 x 256 pixels)	1.0 μm x 1.0 μm (64 x 64 pixels)	2.0 μm x 2.0 μm (256 x 256 pixels)
Frequency	20 Hz	2.0 Hz	20 Hz	2.0 Hz
Temperature	120 C	120 C	120 C	120 C

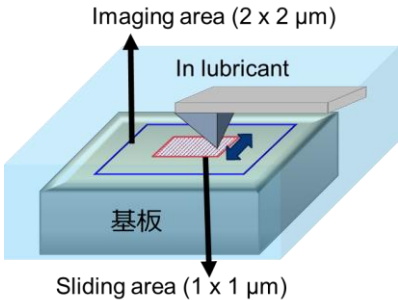


Fig. 1 Schematic diagram of in-situ AFM

3. 結果

3.1 基油を用いた摩耗条件検討

Figure 3, Figure 4 に基油中にて、シリコン探針を用いて、試験したしゅう動前後の表面形状と試験中の摩擦係数をそれぞれ示す。ここでは 2000 nN(5.3 GPa), 6000 nN(7.7 GPa)と続けて、各 1000 サイクル試験を実施し、Figure 3 においては、しゅう動部(中心部 $1.0\ \mu\text{m} \times 1.0\ \mu\text{m}$)を含む $2.0\ \mu\text{m} \times 2.0\ \mu\text{m}$ の領域の表面形状を示している。いずれの荷重においても、表面形状に変化はみられず、また、摩擦係数は一定であった。この結果から、シリコン製の探針は摩耗評価には適さないことがわかった。

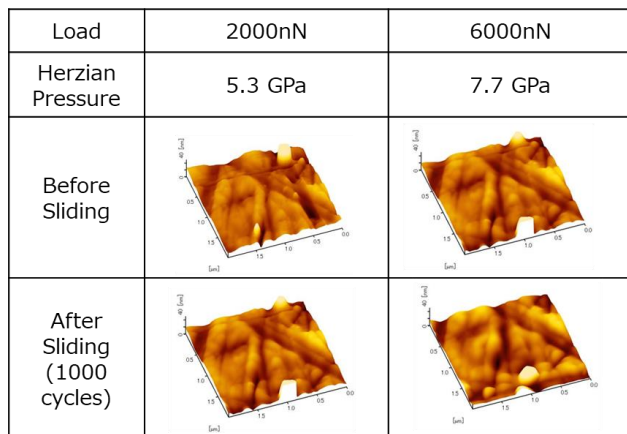


Fig. 3 AFM test of base oil with Si cantilever

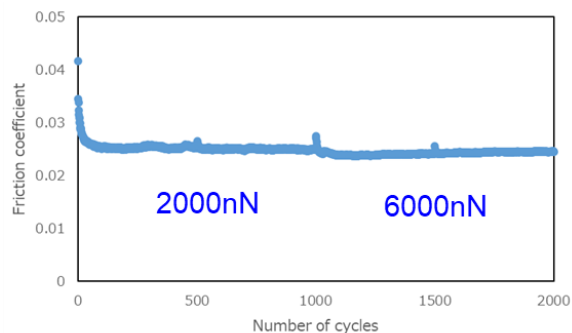
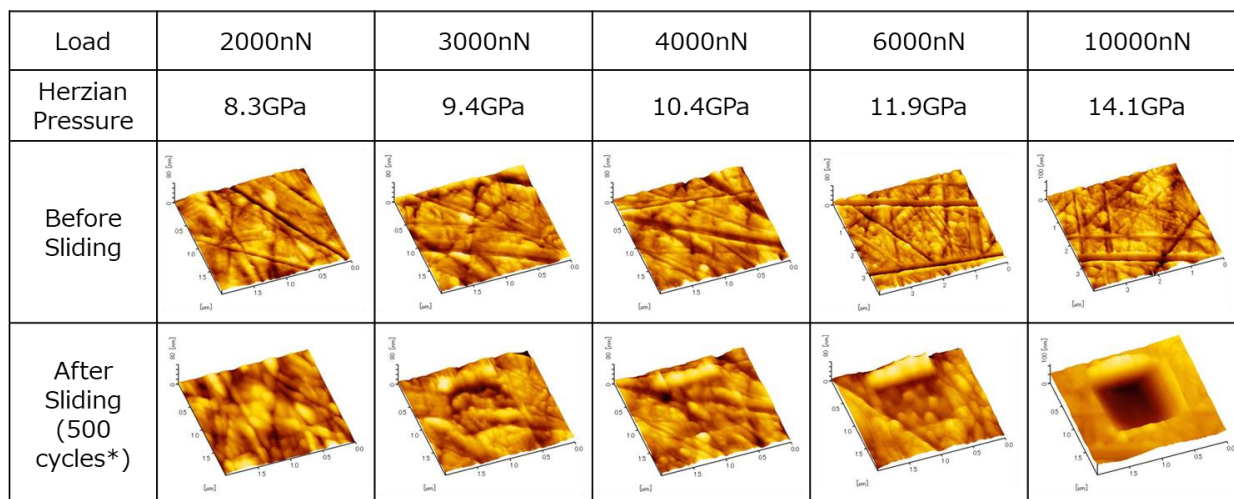


Fig. 4 Friction coefficient of base oil with Si cantilever

Figure 5, Figure 6 に摩耗を促進させるために高硬度であるダイヤモンドコート探針を持つカンチレバーを用いて試験したしゅう動前後の表面形状と試験中の摩擦係数をそれぞれ示す。2000 nN(8.3 GPa)ではシリコン探針の結果と同様に摩耗はみられず、また、摩擦係数も一定であった。一方、3000 nN(9.4 GPa)以上の荷重においては、しゅう動により、表面が削られており、削られた摩耗粉と考えられる生成物がしゅう動領域の端面に堆積している様子が観察された。また、摩擦係数も、初期から変動が大きい結果となった。さらに 10000 nN(14.1 GPa)においては摩耗がさらに進行したが、最終的に摩擦係数は安定した。



* 1000 cycles for 2000nN

Fig. 5 AFM test of base oil with diamond coated cantilever

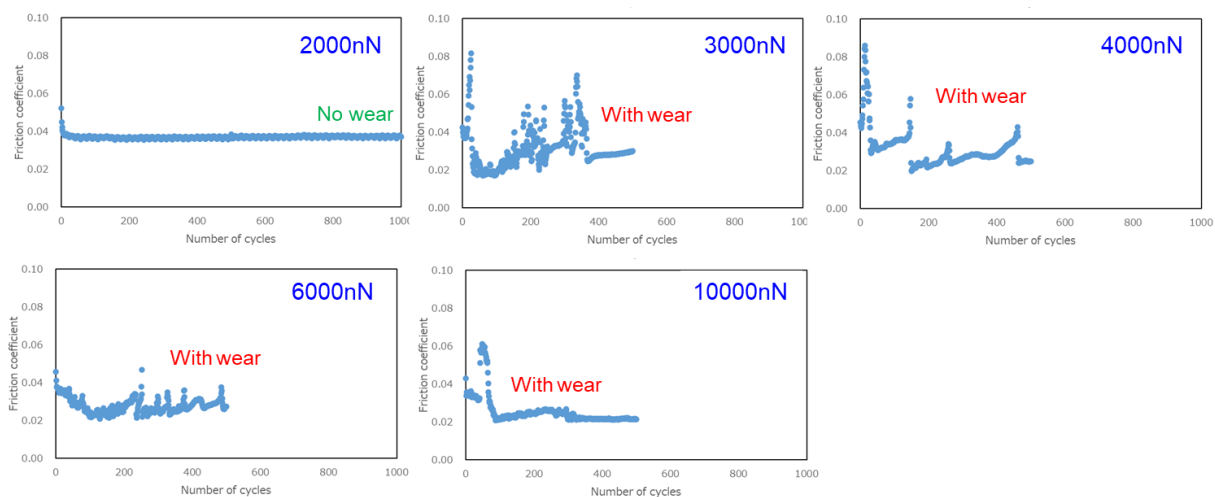


Fig. 6 Friction coefficient of base oil with diamond coated cantilever

3.2 添加剤の影響

Figure 7, Figure 8 に添加剤を加えて試験したしゅう動前後の表面形状と試験中の摩擦係数をそれぞれ示す。硫黄系添加剤、および、リン系添加剤をそれぞれ単独添加した油は、4000 nN において基油同様に削られていた。摩擦係数は、硫黄系添加剤の場合は基油と同様に不安定な挙動を取ったのに対し、リン系添加剤の場合は、摩擦係数は比較的安定した低い値を取った。一方、両者組合せて添加した場合においては、4000 nN、10000 nN では摩耗がみられず、耐摩耗性の向上がみられた。12500 nN においては摩耗が生じるとともに、反応膜様の物質の存在を確認された。摩擦係数は、いずれの場合も低い値を示した。

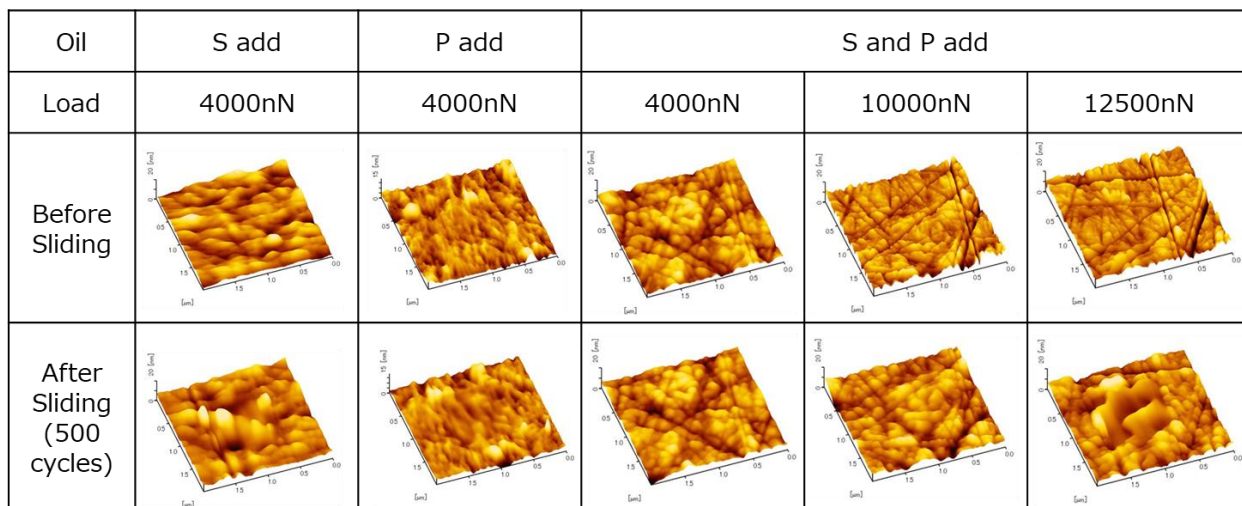


Fig. 7 AFM test of additized oils with diamond coated cantilever

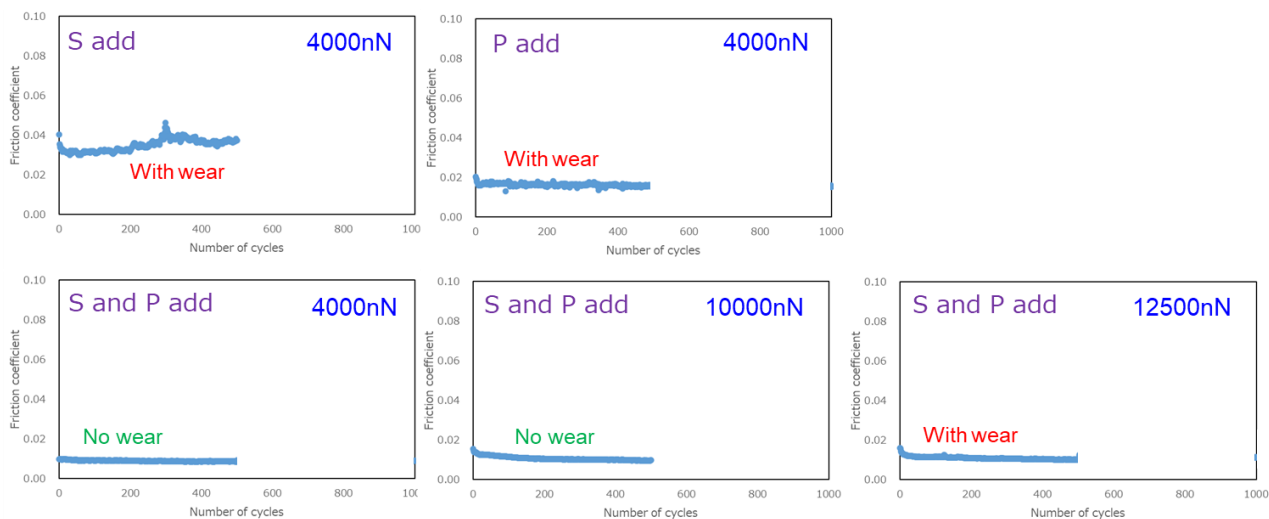


Fig. 8 Friction coefficient of additized oils with diamond coated cantilever

4. 考察

基油を用いた試験結果から、シリコン探針を用いた試験においては、6000 nN においても摩耗は見られず、摩耗評価には適さないことが明らかになった。これはシリコン探針のヤング率・硬さが小さいため、鋼材を摩耗させるのに十分な面圧に達しなかったためと考えられる。一方、高硬度のダイヤモンドコート探針を用いた場合には、3000 nN から摩耗がみられた。ダイヤモンドコート探針の場合、ヤング率が大きいために面圧が大きくなること、また、高硬度であるためにカンチレバー短針が摩耗せずに、鋼材を摩耗させることができたと考えられる。摩耗が生じた 3000 nN における面圧は 9.4 GPa であり、試験に使用した鋼材の硬さ(8~9GPa 程度)と符合する。したがって、探針による面圧が鋼材の硬さ以上になった 3000 nN において、探針が鋼材表面に食い込み、掘り起し摩耗を引き起こし、摩擦係数が不安定化したと考えられる。

添加剤の影響については、硫黄系添加剤のみ、リン系添加剤のみにおいても、いずれも 4000 nN の荷重で摩耗を起こすことがわかり、それぞれの添加剤単独においては耐摩耗性の向上は確認されなかった。硫黄系添加剤の場合は、基油同様に摩擦係数の不安定化が起きたことから、同様に掘り起し摩耗が生じたものと考えられる。一方、リン系添加剤の場合は摩擦係数が安定していた。これは、リン系添加剤の吸着膜による油性効果によるものと推察される。

硫黄系添加剤とリン系添加剤を共存させた油においては、4000 nN、10000 nN では摩耗しなかったことから、耐摩耗性が向上したことが確認された。また、12500 nN においては、摩耗を引き起こすことに伴い、反応膜様の物質の生成が確認された。このことから、硫黄系添加剤とリン系添加剤とが共存すると、耐摩耗性を付与する反応膜を形成するものと考えられる。このような反応生成物については、摩耗が生じていない試験では検出されなかったことから³⁾、今回のしゅう動条件では鉄新生面での反応が耐摩耗性を付与する反応膜の形成に寄与したものと推察される。

以上の結果から、摩耗現象をナノレベルで解析可能な AFM 摩耗試験が可能となり、鉄新生面に作用する添加剤作用メカニズムの解明に対して有用であることが明らかになった。

5. まとめ

高温潤滑下において、シリコン探針ならびに高硬度のダイヤモンドでコーティングされた探針を持つカンチレバーを用いて、AFM しゅう動試験を実施し、潤滑油添加剤の効果を調査した結果、以下の知見を得た。

- (1) シリコン探針では高荷重条件下でも鋼材の摩耗は生じなかったが、高硬度のダイヤモンドコート探針を用いることにより、基油中で鋼材を摩耗させることが可能となった。
- (2) 硫黄系添加剤、リン系添加剤それぞれ単独では、耐摩耗性の向上はみられなかった。
- (3) 硫黄系添加剤とリン系添加剤を共存させたオイルでは、大幅に耐摩耗性が向上することが明らかになった。高荷重での試験時には反応膜様の物質の生成を確認し、耐摩耗性を付与していることが推察された。
- (4) 本結果から、摩耗現象をナノレベルで解析可能なその場観察 AFM 摩耗試験が可能となり、鉄新生面に作用する添加剤作用メカニズムの解明に対して有用であると考えられる。

謝辞

本研究で使用した硫黄系添加剤は DIC 株式会社より、リン系添加剤は SC 有機化学株式会社よりご提供頂いた。ここに記し、感謝の意を表する。

文献

- 1) M. Morita, S. Tachiyama, K. Onodera, A. Hase: Study on Reaction Mechanism of Sulfur and Phosphorus Type Additives Using an Acoustic Emission Technique, Tribology Online, 17 (2022) 78.
- 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) 森誠之: 潤滑油高性能化のための化学的視点, トライボロジスト, 64 (2019) 150
- 4) 小野寺ら: 硫黄系・リン系添加剤のマクロおよびナノしゅう動特性, トライボロジー会議 2022 秋 D36