

単一アスペリティ接触下におけるプライマリ型/セカンダリ型の ZDDP 反応膜の成長速度に関する研究

Growth rates of ZDDP tribofilms with primary/secondary alkyl on single asperity contact

東理大・工（正）*佐藤 魁星 東理大・工（正）佐々木 信也

Kaisei Sato*, Shinya Sasaki*

*Tokyo University of Science

1. 緒言

近年、トライボケミカル反応に及ぼす力学作用に関する研究が急速に進められている。トライボケミカル反応に及ぼす因子としては、摩耗による新生面活性による触媒効果や新生面から放出されるエキソ電子作用などが知られており、力学作用に関する調査は、真実接触部における応力を調査する必要性から困難とされてきた。近年、Gosvamiらは、原子間力顕微鏡(Atomic force microscopy: AFM)を用いた摩擦面その場観察により、ナノスケール接触部における反応膜の生成過程観察を可能にした¹⁾。また、AFM摩擦面その場観察においては摩耗が少なく、閃光温度は10⁻⁶K程度であることから²⁾、ジアルキルジチオリン酸亜鉛(zinc dialkyldithiophosphate: ZDDP)反応膜の成長速度は、応力に指數関数的に依存すると考えられている^{1,2)}。また、力学作用が支配する化学反応においては、応力が分子内の化学結合の特異的解離を促進すると考えられることから、分子構造が反応膜の成長速度に与える影響を調査することが重要である。

本研究の目的は、単一アスペリティ上におけるZDDP反応膜の成長速度に与えるアルキル鎖構造の影響を調査することである。本報では、AFM摩擦面その場観察を用いることで、プライマリ型とセカンダリ型ZDDP添加油中の反応膜の成長速度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2 (poly- α -olefin 2: PAO2)ならびに添加剤にジアルキルジチオリン酸亜鉛を用いた。ZDDPはPrimary-nC6ならびにSecondary C3&C6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

AFM (SPM-9700HT, Shimadzu, Japan)測定には、シリコン製ピラミダルカンチレバー(SI-DF20, 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、120 °Cの潤滑油中において、2.0 μm × 2.0 μmの範囲を2000 nN(ヘルツの平均面圧: 3.4 GPa), 走査周波数10 Hzでしゅう動した後に、4.0 μm × 4.0 μmの範囲を500 nN, 走査周波数4.0 Hzにて、高さ像を取得し、反応膜の成長過程観察を実施した。

2.3 反応膜の成長速度と反応次数調査

反応膜の成長速度モデルは、反応速度論におけるn次反応として、以下の式で表される。

$$\frac{dh}{dt} = kh^n \quad (1)$$

$$\frac{1}{h^{n-1}} = \frac{1}{h_0^{n-1}} - (n-1)kt \quad (2)$$

ここで、反応膜の膜厚 h 、反応膜の初期膜厚 h_0 、しゅう動時間(しゅう動サイクル) t 、反応次数 n 、ならびに反応膜の成長速度 k である。今回の実験では、反応膜の初期膜厚 h_0 はゼロであることから、反応膜の成長速度は、以下の式を用いて、しゅう動サイクルに対する反応膜の膜厚をフィッティングすることで算出される。

$$h = (1-n)kt^{\left(\frac{1}{n-1}\right)} \quad (3)$$

3. 結果

3.1 AFMによるZDDP反応膜の生成過程観察

Figure 2, 3に、プライマリ型ZDDP、セカンダリ型ZDDPの反応膜の生成過程観察の結果を示す。Figure 2, 3より、プライマリ型ZDDP、セカンダリ型ZDDPどちらにおいても、反応膜が成長することが確認された。

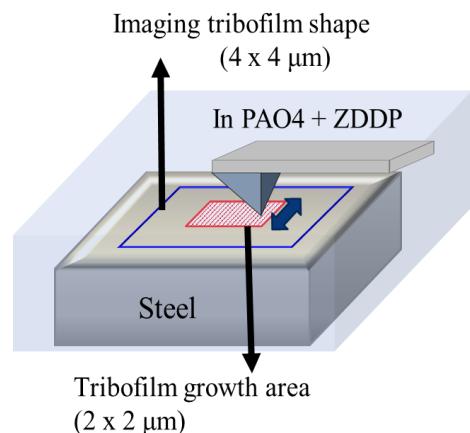


Fig. 1 Schematic of in-situ AFM method

Figure 4, 5 に、プライマリ型 ZDDP 添加油中、セカンダリ型 ZDDP 添加油中における反応膜の平均膜厚を示す。プライマリ型 ZDDP は、5000 cycleにおいて、8 nm 程度の反応膜を生成した一方、セカンダリ型 ZDDP は、1200 cycleにおいて、80 nm 程度の反応膜を生成した。このことから、プライマリ型 ZDDP の成長は、セカンダリ型 ZDDP に比較して著しく小さいことが確認された。

3.2 ZDDP 反応膜の成長速度と反応次数

Figure 4, 5 の結果をもとに、式(3)を用いることで反応膜の成長速度を算出した。反応膜の成長速度に関しては、プライマリ型 ZDDP では $1.43 \times 10^{-3} \text{ nm/cycle}$ 、セカンダリ型 ZDDP では、 $4.72 \times 10^{-2} \text{ nm/cycle}$ であった。また、単位しゅう動距離当たりの成長速度は、プライマリ型 ZDDP では $3.56 \times 10^{-2} \text{ nm/m}$ 、セカンダリ型 ZDDP では、 $1.18 \times 10^{-4} \text{ nm/m}$ であった。このことより、プライマリ型 ZDDP の成長速度は、セカンダリ型と比較して、約 1/30 となることが分かった。また、反応次数に関しては、プライマリ型 ZDDP では 0.44、セカンダリ型 ZDDP では 0.1 であり、プライマリ型ならびにセカンダリ型ともに油中濃度に依存しない反応であるものと考えられる。

4. 考察

Spikes らの先行研究においては、プライマリ型 ZDDP の成長速度は、セカンダリ型 ZDDP と比較して小さいことが報告されており、本実験結果はマクロスケールの現象と一致する³⁾。また、Spikes らの報告においては、100 °C, 2.0 GPa の条件において、プライマリ型 ZDDP の単位しゅう動距離当たりの反応膜の成長速度は、 $5.6 \times 10^{-3} \text{ nm/m}$ であると報告している³⁾。この値は、今回の AFM 摩擦面その場観察と比較して著しく小さいことから、温度や面圧の違いがあるものの、ナノスケールの接触においては、接触部の活性化が引き起こされているものと考えられる。今後は、異なるアルキル鎖構造を持つ ZDDP の反応速度を調査することで、分子構造が ZDDP 反応膜の成長速度に与える影響をより詳細に調査する。

5. 結言

单一アスペリティ接触部における ZDDP 反応膜の成長速度は、プライマリ型では $1.43 \times 10^{-3} \text{ nm/cycle}$ 、セカンダリ型では、 $4.72 \times 10^{-2} \text{ nm/cycle}$ であり、プライマリ型の反応膜の成長速度は、セカンダリ型の約 1/30 であった。このことから力学的作用が支配的な実験系においても、プライマリ型の反応膜の成長速度はセカンダリ型よりも、著しく小さいものと考えられる。

謝辞

本研究は、島津製作所の小暮亮雅様、新井浩様、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) 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.
- 2) 佐藤: 原子間力顕微鏡を用いた摩擦面その場観察法による潤滑油添加剤由来トライボケミカル反応膜の成長過程に関する研究、東京理科大学 学位論文, (2022).
- 3) J. Zhang, J. P. Ewen, M. Ueda, J. S. S. Wong & H. A. Spikes: Mechanochemistry of Zinc Dialkyldithiophosphate on Steel Surfaces under Elastohydrodynamic Lubrication Conditions, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12 (2020) 6662.

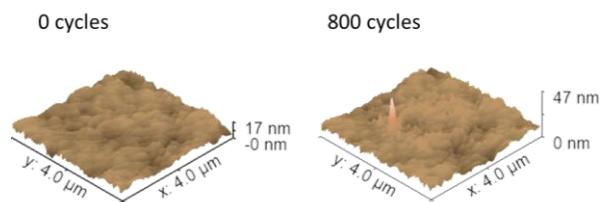


Fig. 2 In-situ AFM in primary-nC6 ZDDP oil

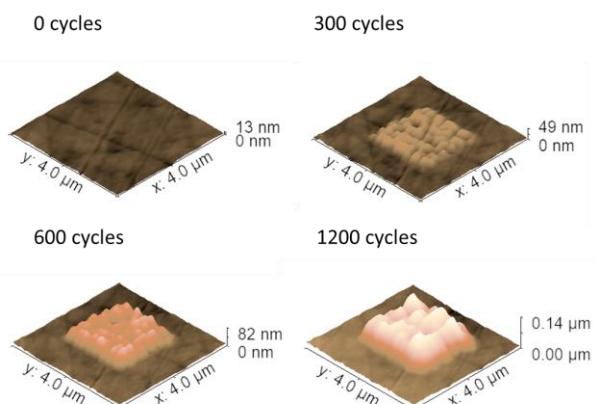


Fig. 3 In-situ AFM in secondary-C3&C6 ZDDP oil

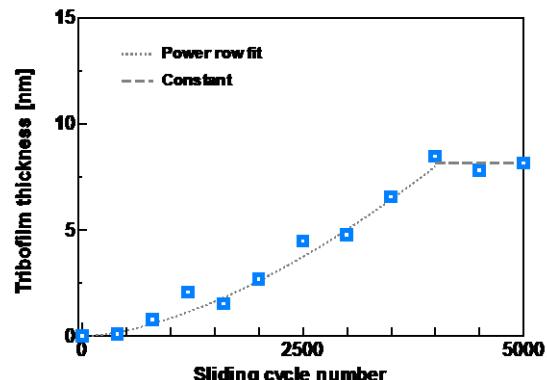


Fig. 4 Tribofilm thickness of primary-nC6 ZDDP

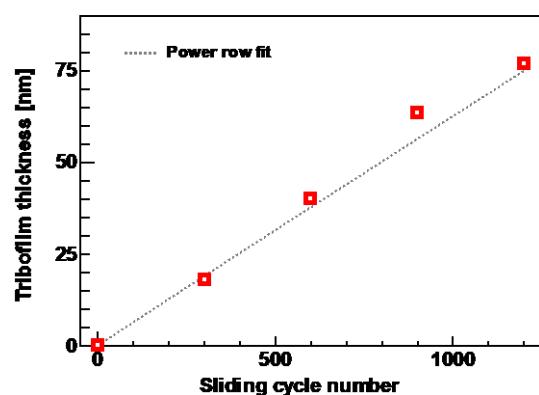


Fig. 5 Tribofilm thickness of secondary-C3&C6 ZDDP