

## AFM を使用した ZDDP トライボフィルム形成における周辺雰囲気の影響評価

Evaluation of Influence of Ambient Atmosphere on ZDDP Tribofilm Formation Using AFM

京大・工（正）\*山下 直輝 京大・工（正）平山 朋子

Naoki Yamashita\*, Tomoko Hirayama\*

\*Kyoto University

### 1. はじめに

ジアルキルジチオリン酸亜鉛（ZDDP）は、長年に渡って摩耗防止剤として広く使用されており、自動車のエンジンオイルの低粘度化が進められている現在においては欠かすことのできない添加剤の一つである。ZDDP は、比較的高い温度・面圧条件での摩擦によって摺動面に摩耗防止効果を持つトライボフィルムを形成することが知られている。ZDDP のトライボフィルム形成メカニズムに関しては、マクロ摩擦試験後の表面分析や分子シミュレーション等を使った研究が多く報告されている。ZDDP は酸化防止剤としても働くため、摩耗防止効果においても酸素との反応が重要であると考えられる。しかし、摩擦試験時の周辺雰囲気に注目してトライボフィルムの形成メカニズムの解明に繋げる研究はこれまでにほんんどなく、窒素雰囲気にて四球摩耗試験を行った場合に摩耗量が増加したことが報告されているものの、トライボフィルムの膜厚等については言及されていない[1]。

近年、原子間力顕微鏡（AFM）を使ってトライボフィルムの形成をリアルタイムに観測する研究が進められている[2,3]。本研究でも同様に、AFM で潤滑油中において鉄基板に対して摩擦を与える、その領域の表面観察を行うことによって ZDDP のトライボフィルムの形成過程を評価する。その際、AFM を周辺雰囲気が制御可能なチャンバ内に設置し、大気雰囲気とアルゴン雰囲気での観察を行うことによって、潤滑油を取り巻く雰囲気がトライボフィルム形成に及ぼす影響を評価した。

### 2. 試料と実験手法

本研究では PAO を基油として使用し、第二級の ZDDP ( $R=C_4H_9$ ) を P 濃度で 700 ppm 加えた潤滑油を用意した。試験片には、厚さ 50 nm 程度の鉄をスパッタ成膜した Si チップを使用した。鉄表面の粗さはおよそ  $Ra 0.3 \text{ nm}$  で通常の鋼材と比較して平滑であるため、摩擦を与える領域の表面粗さによってトライボフィルムの形成速度に差が出ることを防いだ[3]。実験は Fig. 1 に示すようなチャンバ内に AFM を設置して行った。実験に使用した Si 製カンチレバーの探針曲率半径は 150 nm 程度であり、連続摩擦に伴う摩耗の影響は無視した。

AFM 周辺雰囲気のトライボフィルム形成への影響について確認するため、ZDDP を含む潤滑油中の実験を大気雰囲気およびアルゴン雰囲気（酸素濃度 0.0% 以下）行った。油温が  $80^\circ\text{C}$  となるように専用ステージを用いてあらかじめ 6 時間以上加熱した。なお、潤滑油の量はおよそ 300  $\mu\text{L}$  であり、基板上の油の量は 1 mm 程度であった。まず、 $2 \times 2 \mu\text{m}$  の領域を高荷重 (7000 nN) で連続的に走査することによって摩擦を与えた。所定の回数摩擦を与えた後、 $10 \times 10 \mu\text{m}$  の領域を軽荷重 (700 nN) で観察することによってトライボフィルムの形成を確認した。実験は、①大気雰囲気で 300 回の摩擦、②大気雰囲気で 100 回摩擦した後にアルゴン雰囲気で 200 回摩擦、③アルゴン雰囲気で 300 回摩擦、④アルゴン雰囲気で 100 回摩擦した後に大気雰囲気で 200 回摩擦する、計 4 通りを順に行った。大気雰囲気の状態からアルゴンガスを 2~3 L/min の流量で 1 時間程度チャンバ内に導入すると酸素濃度は 0.0% まで低下したが、酸素濃度計が 0.0% を示した時点で実験を開始しており、置換後に長時間放置はしなかった。また、実験中も 1.5~2 L/min の流量での導入を継続した。



Fig. 1 Experimental setup.

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 大気およびアルゴン雰囲気での膜形成挙動

実験①（大気雰囲気）および実験③（アルゴン雰囲気）での実験結果について説明する。Figure 2, 3 に実験①および実験③において 100, 200, 300 回の連続摩擦を与えた時点での観察像の例をそれぞれ示す。大気雰囲気の場合には徐々に摩擦領域に ZDDP 由来のトライボフィルムが形成されていく様子が確認された。300 回時点では連続摩擦を与えた領域全体が隆起しており、トライボフィルムが完全に形成されていることがわかる。一方、アルゴン雰囲気の場合、100 回摩擦時点では、 $2 \times 2 \mu\text{m}$  の領域が摩耗している様子が確認できた。連続摩擦を与えた領域内の粗さや形状の変化は確認できるが、連続摩擦領域が全体的に隆起することではなく、部分的に ZDDP 由来の突起が形成された。なお、本実験は複数回行ったが、アルゴン雰囲気での実験の場合にはトライボフィルムの形成状態にばらつきが確認されており、全く形成されない場合もあった。この原因としては、アルゴン置換後の放置時間の微妙な違いや、AFM カンチレバーの探針先端の状態に起因する面圧の差が影響したものと推察される。

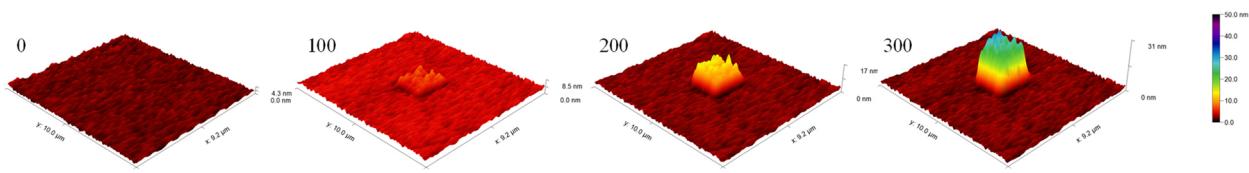


Fig. 2 AFM images observed in air (Ex. 1).

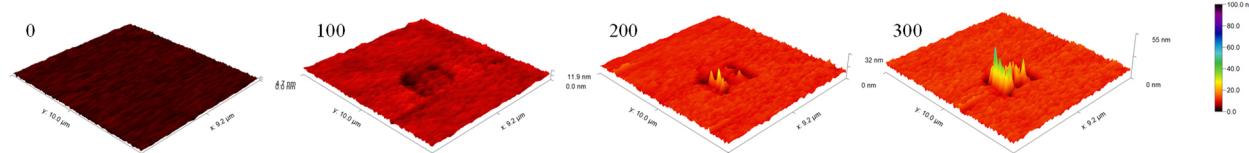


Fig. 3 AFM images observed in Ar (Ex. 3).

以上の結果から、摩擦を与える際の周辺雰囲気がトライボフィルムの形成に影響を及ぼすことが確認できた。本研究では、実験開始直前に潤滑油に対して脱水や脱酸素等の特別な処理は施していない。そのため、アルゴン導入開始後1時間程度の間に潤滑油中の水分量や溶存酸素量に変化があったものと考えられる。今回の実験では湿度は未制御であり、アルゴンを導入した時の方が大気雰囲気時よりも湿度が低くなった。これまでに、湿度が低いほどトライボフィルムの膜厚が大きくなることが報告されている[4]。したがって、アルゴン雰囲気でのトライボフィルムの成長が抑えられた原因として、潤滑油中の溶存酸素量が影響した可能性が高いといえる。

### 3.2 雰囲気切り替え時の膜形成挙動

実験②(大気雰囲気からアルゴン雰囲気へと置換した場合)と、実験④(アルゴン雰囲気から大気雰囲気へと戻した場合)の結果について説明する。Figure 4に、実験④における100, 200, 300回の連続摩擦を与えた時点での観察像の例を示す。アルゴン雰囲気で100回摩擦した段階では、摩擦領域には摩耗が見られたが、大気雰囲気で摩擦することによってトライボフィルムが成長する様子が確認された。この結果は、アルゴンから大気雰囲気へ戻した場合も、潤滑油中の溶存酸素量等の状態が短時間のうちに可逆的に変化する可能性を示している。なお、実験②においては、他の実験と比較して結果にばらつきが多く、アルゴン雰囲気ではトライボフィルムが形成されにくい傾向はあるものの、実験③と比較して突起が多く形成される場合もあった。この原因是、アルゴン置換後の放置時間が実験③よりも短いために潤滑油中の溶存酸素量が十分に低下していなかった可能性もあるが、大気雰囲気での100回までの摩擦で形成されたトライボフィルムの成長度合いがその後の膜の成長に影響を及ぼしている可能性もあり、今後詳細な検証を行う必要がある。

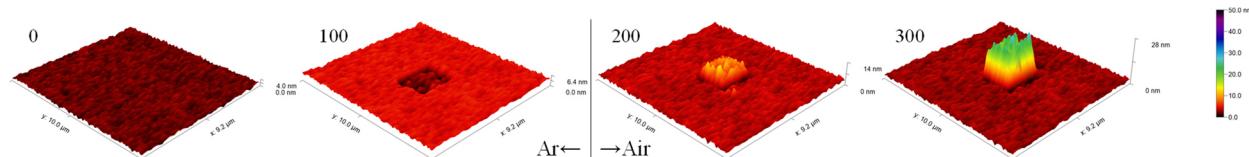


Fig. 4 AFM images observed in Ar and air (Ex. 4).

## 4. 結論

大気雰囲気下およびアルゴン雰囲気下においてZDDPが鉄表面に形成するトライボフィルムの経時変化をAFMで観察した。その結果、アルゴン雰囲気下ではZDDPのトライボフィルムが形成されにくくなることが確認された。ZDDPのトライボフィルムの形成には、摩擦時の雰囲気が大きく関わっていることがわかった。

## 文献

本研究において使用した潤滑油はENEOS株式会社から提供されたものである。ここに謝意を表す。

## 文献

- 1) P. A. Willermet, et al.: The influence of molecular oxygen on wear protection by surface-active compounds, ASLE transactions 26, 4 (1983) 523-531.
- 2) W. Shen, 他:ガソリン用エンジン油の省燃費性能向上に関する検討(第2報)－AFMによるZDDPの表面吸着・反応過程の把握とナノトライボロジー特性, トライボロジー会議2020秋別府, No. A13.
- 3) 佐藤, 他:表面粗さ変化に伴う実真接触部の接触応力増加がZDDP反応膜の生成過程に及ぼす影響, トライボロジー会議2021秋松江, No. D1.
- 4) P. Parsaeian, et al.: Study of the interfacial mechanism of ZDDP tribofilm in humid environment and its effect on tribochemical wear; Part I: Experimental, Tribology International, 107 (2017) 135-143.