

開発した In-situ SPM/Raman 法によるせん断場における ZDDP 由来反応膜の分析

In-situ analysis of ZDDP-derived tribofilm in shear field
using the developed SPM/Raman method

東理大・院（学）*北村 亮輔 東理大・工（正）佐藤 魁星 東理大・院（学）川崎 友紀

阪大・院（非）渡部 誠也 東理大・工（正）佐々木 信也

Ryosuke Kitamura*, Kaisei Sato**, Tomoki Kawasaki*, Seiya Watanabe***, Shinya Sasaki**

*Graduate school of Tokyo University of Science, ** Tokyo University of Science, ***Graduate school of Osaka University

1. 緒言

地球温暖化対策として、機械システムのエネルギー効率向上のため、摩擦に起因するエネルギー損失低減が求められている。特に、境界潤滑領域では摩擦損失が大きく、境界潤滑領域での摩擦・摩耗低減が急務となっている。境界潤滑領域では、潤滑油添加剤が摩擦・摩耗の低減に大きな役割を果たす。潤滑油添加剤は、摩擦面に吸着膜ないしは化学反応被膜を形成することにより、摩擦・摩耗特性に影響を及ぼすことが知られている。しかしながら、摩擦接触部はナノスケールであり、局所的かつ短時間で温度や応力場が大きく変化するため詳細なメカニズムの解明には至っていない。

耐摩耗潤滑油添加剤として広く用いられているジアルキルジチオリン酸亜鉛（zinc dialkyldithiophosphate: ZDDP）については、近年、トライボフィルムの構造や組成について多くの研究が行われている^{1),2),3)}。Dorgham らは、マクロ摩擦試験機を用いて、ZDDP 反応膜の組成を経時変化的に調査することで、以下のような ZDDP 反応膜の生成過程を提案している。(1) ZDDP は鉄鋼材表面に吸着し、しゅう動により Zn-S 結合が部分的に分解されることで、表面の酸化鉄と反応し、硫酸亜鉛を形成する。(2) 硫酸亜鉛が還元されて硫化亜鉛となる。(3) ZDDP の P-O-C の結合が分解し、鎖状のリン酸亜鉛を形成する²⁾。しかし、Dorgham らの報告は、摩擦面における反応膜の生成過程をマクロスケールでその場観察した結果に留まっており、反応膜の成長過程における正確な膜厚と化学組成に関する既報はない。

そこで、筆者らは、走査型プローブ顕微鏡（scanning probe microscopy: SPM）を組み込んだその場ラマン分光装置を開発した⁴⁾。本装置は SPM の探針としてサファイアを用いることで、GPa オーダの高面圧下においてメソスケールの摩擦接触面の表面形状とラマン分光分析のその場計測を可能としている。また、分光分析の際に探針を振動させることにより、せん断応力下での分析も可能である。

本研究では、開発した In-situ SPM/Raman 装置を用い、軸受鋼摩擦面における ZDDP 由来反応膜の表面形状とラマンスペクトルをその場観察した結果を報告する。

2. 実験装置

Figure 1 に開発した In-situ SPM/Raman 装置の概略図を示す。SPM は、 $\phi 0.4$ mm のサファイア半球プリズムを探針とし、探針側を固定して試料側を走査する機構とした。試料側の走査には、XYZ-3 軸ピエゾステージ（P-733.3CD, PI, DE）を用いた。探針と試料間の垂直荷重は、フォースセンサ（FS1M-0.1NP, THK プレジジョン, JP）により計測する。

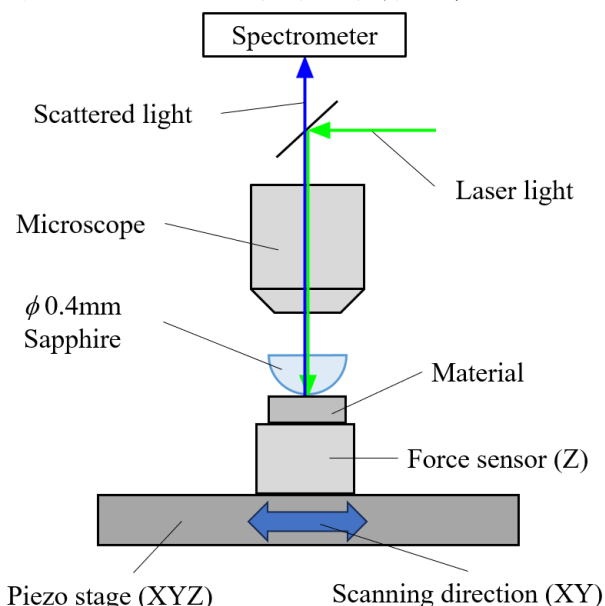


Fig. 1 Schematic image of in-situ SPM/Raman apparatus

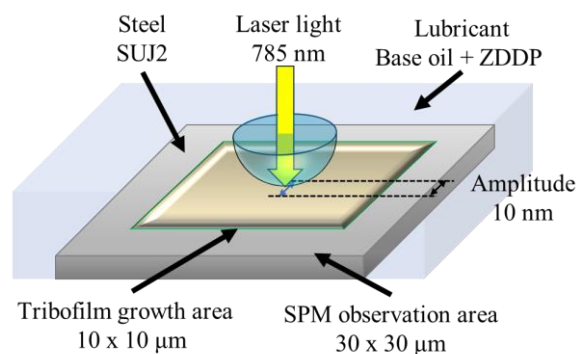


Fig. 2 Schematic image of the experiment

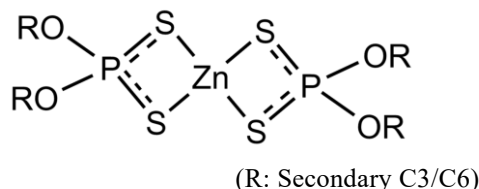


Fig. 3 Molecular structure of ZDDP

垂直荷重は、XYZ-3 軸ピエゾステージの Z 方向位置を、Z 方向力の値をもとにフィードバック制御することで一定値に制御した。また、試料表面の三次元形状は、試料を XY 方向に走査した際の Z 方向の変位から取得した。ラマン分光分析は、プリズム平面部からレーザ光を入射させ、プリズム凸部と試料間の接触域からの散乱光を顕微ラマン分光分析装置 (inVia spectrometer, Renishaw, GB) に取り込むことにより行った。

3. 実験方法

Figure 2 に実験の概略図を、Table 1 に実験条件をそれぞれ示す。潤滑油には基油 (PAO4) に Fig. 3 に示す ZDDP (Secondary C3/C6) をリン量が 0.08 mass%になるように添加したものを用い、しゅう動材には軸受鋼である SUJ2 を用いた。また、潤滑油温度は 140℃とし、しゅう動を行うことで反応膜を形成した。表面形状測定の際には室温で測定を行った。しゅう動 300 cycle 毎に表面形状を取得し、ラマンスペクトルを 8 点で取得した。せん断力が発生した際のスペクトルの変化を調査するため、プローブを 10 nm の振幅で振動させた状態でのラマンスペクトルの測定も行った。なお、ラマン分光に用いたレーザは波長 785 nm、レーザ強度 5 %、スポット径 1.3 μm であった。

Table 1 Experimental condition

	Surface shape measurement	Tribofilm growth experiment
Load, mN		3.0
Maximum Hertzian pressure, GPa		0.66
Oil temperature, °C	25	140
Sliding area, $\mu\text{m} \times \mu\text{m}$	30 \times 30	10 \times 10
Number of sliding cycles, cycle	-	2400

4. 実験結果

4.1 In-situ SPM/Raman 装置による表面反応膜の成長過程観察

Figure 4 に 300 cycle 毎の表面形状の結果を、Fig. 5 に反応膜の平均膜厚の推移を示す。反応膜の平均膜厚は、しゅう動回数の増加に伴って 60 nm まで線形に増加し、その後、成長と脱離を繰り返しながら 70 nm まで増加することが確認された。

4.2 ラマンスペクトル測定結果

Figure 6, 7 に、摩擦面における垂直荷重のみ負荷させた場合、垂直荷重とせん断力を負荷させた場合の、300 cycle 毎のラマンスペクトルの変化を示す。ZDDP 由来反応膜は、硫化物とリン酸塩から構成されていることが知られている。そこで、ZnS 由来の 273 cm^{-1} , 335 cm^{-1} のピーク、 PO_3 由来の 526 cm^{-1} , 984 cm^{-1} のピークならびに PO_4 由来の 910 cm^{-1} のピーク⁵⁾⁶⁾に着目した。なお、これら以外のピークは全て探針であるサファイア由来のピークである⁷⁾。スペクトルはサファイアの 415 cm^{-1} のピークをもとに正規化した。Figure 8, 9 にピーク強度の変化を示す。以上の結果より、せん断力の有無にかかわらずしゅう動回数の増加とともに各ピークの強度が増加することが確認された。

5. 考察

Figure 5, 8 より、膜厚の増加に伴い硫化亜鉛ならびにリン酸のピークは同時に上昇した。これは、Dorgham らの提唱した硫化鉄が生成した後にリン酸亜鉛が生成するメカニズムとは異なる結果を示している。

本研究結果では、硫化亜鉛ならびにリン酸亜鉛が同時に成長していることから、ZDDP の Zn-S の結合が部分的に分解して硫化鉄のみを生成するのではなく、Zn-S の結合の解離と同時に P-O-C の結合の解離が起きていることを示唆している。Figure 8, 9 より、せん断を加えた際に各スペクトルに大きな変化は見られなかった。ZDDP 由来反応膜は優れた耐摩耗性を有する膜であることが古くから知られており、ZDDP 由来反応膜が硬いためであると考えられている。

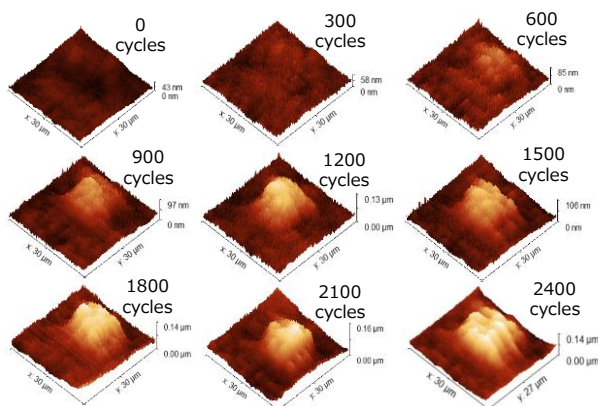


Fig. 4 Surface topography at each 300 cycles

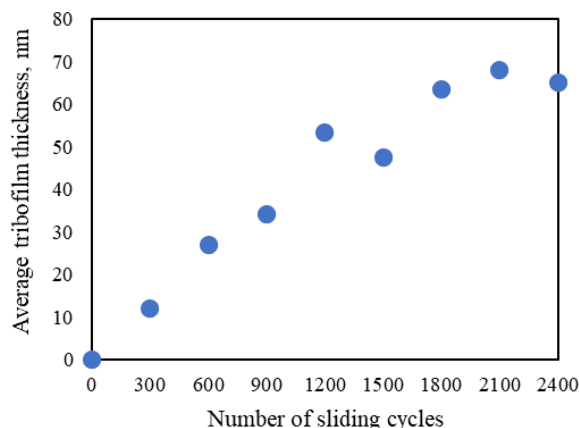


Fig. 5 Average tribofilm thickness

本実験において、せん断力の有無でピーク強度の変化が少ないことが観察されたことから、ZDDP 由来反応膜は、せん断場において膜構造変化が小さいことがと考えられる。このせん断への性質が ZDDP 由来反応膜の優れた耐摩耗性の発現に寄与しているものと考えられる。

6. 結言

開発した In-situ SPM/Raman 装置を用い、ZDDP 由来反応膜の成長過程を観察・分析することにより以下の知見を得た。

- 1) ZDDP 由来反応膜の形成初期では硫化亜鉛とリン酸塩のピークが共に増加しており、硫化鉄が形成されてからリン酸塩が形成されるという従来の説とは異なる結果を示した。
- 2) せん断応力を加えても、ZDDP 由来反応膜のラマンスペクトルが変化しなかった。これは ZDDP 由来反応膜が硬いために、その膜構造がせん断の影響を受けづらい可能性が示唆された。

謝辞

本研究は、JSPS 科研費 JP20K14642 の助成を受けたものです。

文献

- 1) Spikes, H., "The history of mechanism of ZDDP", *Tribology Letters*, 17, 3 (2004), 469-489
- 2) Dorgham, A., et. al., "In situ synchrotron XAS study of the decomposition kinetics of ZDDP triboreactive interfaces", *RSC Adv.*, (2018), 8, 34168-34181
- 3) Dorgham, A., et. al., "Single-asperity study of the reaction kinetics of P-based triboreactive films", *Tribology International*, 133(2019), 288-296
- 4) 北村ら, 日本機械学会 2023 年度 年次大会 (ポスター), 東京, 2023 年 9 月
- 5) Zhang, L. and Brow, R. K., "A Raman Study of Iron-Phosphate Crystalline Compounds and Glasses", *J. Am. Ceram. Soc.*, 94, 9(2011), 3123-3130.
- 6) Eckert, B. and Steudel, R., "Molecular Spectra of Sulfur Molecules and Solid Sulfur Allotropes", *ChemInform*, 35, 15(2003), 31-98.
- 7) Porto, S.P.S. and Krishnan, R.S., "Raman Effect of Corundum", *The Journal of Chemical Physics*, 47, 3 (1967), 1009-1012

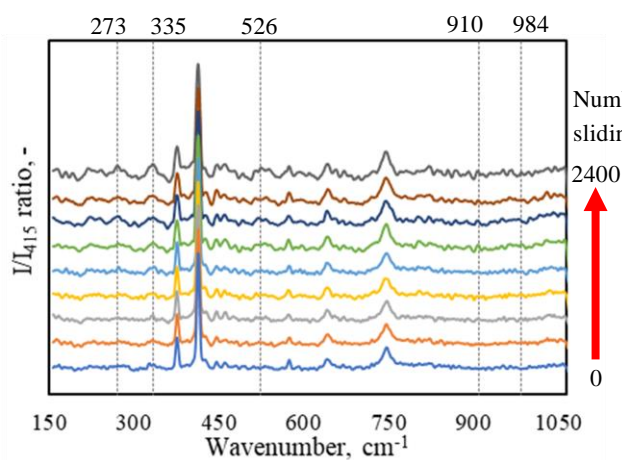


Fig. 6 Raman spectra at each 300 cycles (vertical stress)

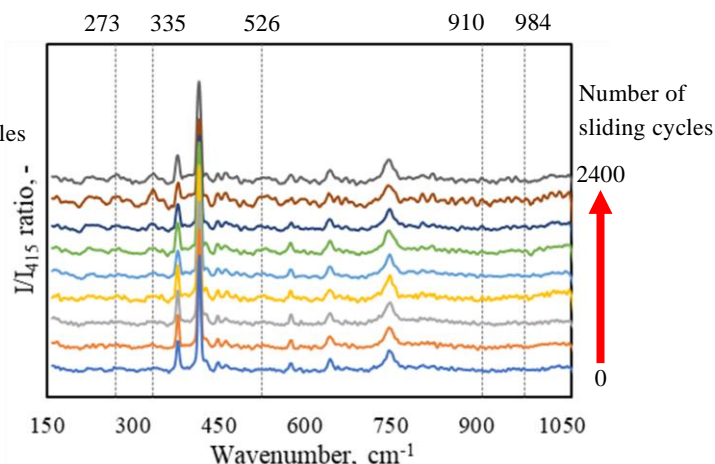


Fig. 7 Raman spectra at each 300 cycles (vertical + shear)

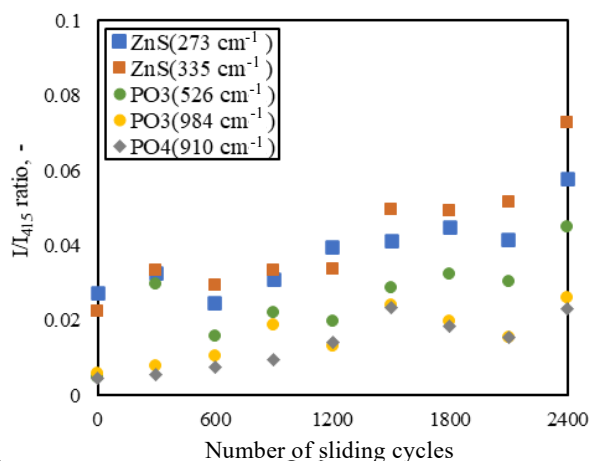


Fig. 8 Changes in the selected peaks (vertical stress)

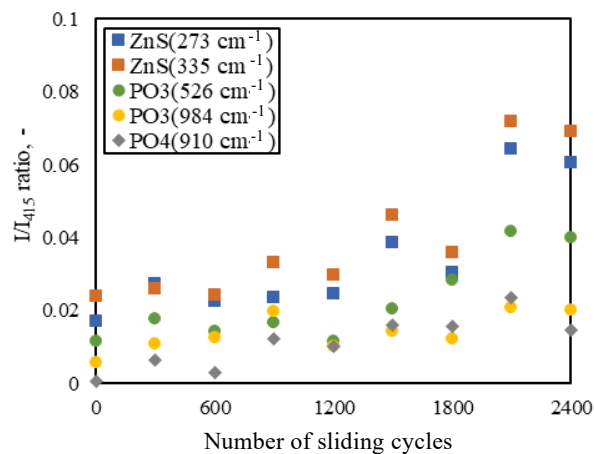


Fig. 9 Changes in the selected peaks (vertical + shear stress)