

ZDDP, MoDTC, 有機摩擦調整剤併用時のトライボロジー特性と摩擦低減メカニズム
 Tribological properties and friction reduction mechanism
 when ZDDP, MoDTC and OFM are used together

京大・工（院）（正）*南保 壮平 京大・工（正）SHEN WEIQI 京大・工（正）平山 朋子

京大・工（正）山下 直輝 京大・工（正）波多野 直也

Sohei Nambo*, Weiqi Shen*, Tomoko Hirayama*, Naoki Yamashita*, Naoya Hatano*

*Kyoto University

1. 緒言

近年エンジン車の燃費向上がますます求められており、潤滑油の性能向上が求められている。特に境界潤滑状態の摩擦や摩耗を低減するには添加剤処方が重要であり、より良い添加剤の組み合わせが必要とされている。併用することで相乗効果が発揮される添加剤の組み合わせとして、耐摩耗剤であるジアルキルジチオリン酸亜鉛（ZDDP）と摩擦調整剤であるジアルキルジチオカルバミン酸モリブデン（MoDTC）が良く知られている。Shen らは、それらに加えて有機摩擦調整剤（OFM）である N-オレオイルサルコシン（OS）を使用することで摩擦低減効果および耐摩耗効果が向上することを報告した¹⁾。しかし、その報告では摩擦低減メカニズムが明らかになっていない。本研究では、さらなる摩擦低減に向けて添加剤併用に関する知見を拡張すべく、ZDDP, MoDTC, OS 併用時の摩擦低減メカニズムの解明を試みた。

2. 実験方法

境界潤滑状態でのトライボロジー特性および摩擦低減メカニズムを明らかにするためにボールオンディスク方式の直線往復摩擦試験を行った。Table 1 に試験条件を示す。試験片には SUJ2 製のボールと基板を使用した。潤滑油には基油として PAO4、添加剤として ZDDP, MoDTC, OS を使用した。添加剤の濃度は、ZDDP は P 700ppm, MoDTC は Mo 700ppm, OS は 0.3wt%とした。摩擦試験後に顕微鏡による摩耗痕の撮影および基板側摩耗痕の X 線光電子分光法（XPS）分析を行った。

3. 結果と考察

3.1 OS 単独使用

OS 単独使用時の摩擦試験結果を Fig. 1 に示す。横軸が摩擦試験の往復数、縦軸が摩擦係数である。同条件で複数回試験を行い、図中に異なる色の線で示している。摩擦係数の値は二極化しており、約 0.1 と約 0.05 であった。摩擦係数が約 0.05 と小さい場合には摩耗痕の色が薄く、深さ方向にほとんど摩耗していなかったのに対し、約 0.1 と大きい場合には摩耗痕が黒く、摩耗が進んでいた。この違いは OS 吸着膜の破壊の程度と対応していると考えられる。吸着膜が十分に維持されていれば低摩擦となるが、吸着膜の大部分が破壊されると高摩擦となり摩耗が進む。また、荷重を大きくするとすべての場合で吸着膜の破壊が進み、摩擦係数が 0.1 程度となることも確認されている。

3.2 ZDDP と OS の併用

ZDDP 単独使用時、OS 単独使用時、ZDDP と OS 併用時の基板側摩耗痕を Fig. 2 に示す。OS 単独使用時および ZDDP と OS 併用時の摩耗痕は、摩擦係数が約 0.1 の場合のものを示している。先行研究²⁾と同様に ZDDP と OS 併用時には耐摩耗効果が相乗的に向上した。ただし ZDDP と OS の併用では OS 単独使用に比べて摩擦係数は大きくなかった。XPS 分析の結果、ZDDP と OS の併用時には、ZDDP 単独使用時に比べると量は少ないもののリン酸塩の膜が形成されることが確認された。ZDDP 由来のリン酸塩膜が OS 吸着膜の破壊を抑制する一方で摩擦低減効果は制限されると考えられる。また OS 吸着膜が摩擦条件をマイルドにすることで ZDDP の膜はあまり成長しない。特に、シビアな摩擦条件で形成されると考え

Table 1 Test condition

Parameter	Value
Stroke length, mm	5
Reciprocating speed, counts/s	1
Duration, s	7200
Temperature, °C	100
Normal load, N	0.98
Average contact pressure, MPa	321
Maximum contact pressure, MPa	481

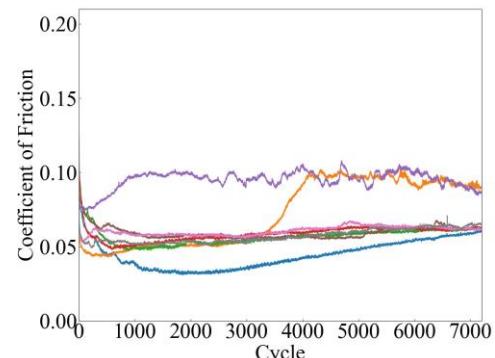


Fig. 1 Coefficient of friction with OS

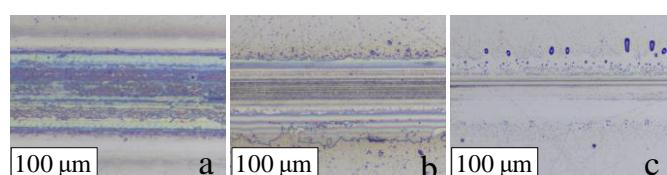


Fig. 2 Wear scars: a) ZDDP, b) OS, c) ZDDP+OS

られる硫黄含有膜はほとんど形成されていなかった。

3.3 MoDTC と OS の併用

MoDTC と OS 併用時の摩擦係数は 0.05 から 0.07 程度であった。OS 単独使用時とは異なり摩擦係数が 0.1 程度まで大きくなることがなく、平均的には MoDTC あるいは OS の単独使用時よりも低摩擦となった。また XPS 表面分析では MoS_2 が検出されず、OS が主として摩擦低減効果を発揮したと考えられる。一方で Fig. 3 に示すように深さ方向の分析を行ったところ、表面分析では検出されなかった MoS_2 が底層には形成されていることが明らかになった。ただし深さ方向分析のスパッタレートは SiO_2 換算で 1.6 nm/min である。少量ではあるが基板内部に近い底層で形成されていることから、 MoS_2 は OS 吸着膜が破壊され基板の新生面が露出した箇所で局所的に形成されたと考えられる。MoDTC と OS 併用時の摩擦係数は大きいときに 0.07 程度であり、MoDTC 単独使用時の摩擦係数と近い値である。つまり OS 吸着膜が破壊されても MoS_2 が形成されることで摩擦係数が 0.1 までは大きくならなかったと考えられる。

3.4 ZDDP, MoDTC, OS の 3 種併用

摩擦試験の後半 1 時間の平均摩擦係数を Fig. 4 に示す。エラーバーは±標準誤差を示す。ZDDP, MoDTC, OS の 3 種併用では相乗的な摩擦低減効果が見られ、それぞれの単独使用や 2 種併用よりも摩擦係数が小さかった。XPS 分析から 3 種併用では ZDDP と OS の 2 種併用と同様にリン酸塩の膜が形成されることが確認された。また、MoDTC と OS の 2 種併用と同様に、深さ方向分析によって局所的に MoS_2 が形成されていることも確認された。ただし、MoDTC と OS の 2 種併用に比べ ZDDP を加えた 3 種併用では MoS_2 の形成量が少なかった。これは ZDDP 由来のリン酸塩膜が OS 吸着膜の破壊を抑制したことによるものと考えられる。以上より、3 種併用では ZDDP の膜が OS 吸着膜の破壊を抑制し、OS 吸着膜が破壊された箇所には MoS_2 が形成されることで相乗的な摩擦低減効果が発揮されると考えられる。つまり ZDDP, MoDTC, OS の 3 種併用では、ZDDP と MoDTC が OS 吸着膜による優れた摩擦低減効果を補助する役割を果たしている。また荷重を大きくした場合には ZDDP や MoDTC の寄与が大きくなることも確認されており、OS 吸着膜が優先的に形成されることで摩擦条件がマイルドとなることを裏付けている。よって ZDDP, MoDTC, OS の併用では摩擦低減効果の向上に加えて ZDDP や MoDTC の消費を抑制できることが示唆される。

4. 結言

ZDDP, MoDTC, OS の 3 種併用で相乗的な摩擦低減効果が見られる理由は以下のように考えられる。

- 摩擦低減能力の高い OS 吸着膜が優先的に形成される。
- ZDDP 由来のリン酸塩膜が OS 吸着膜を保護することで OS 吸着膜の破壊が抑制される。
- OS 吸着膜が破壊された箇所には局所的に MoS_2 が形成され高摩擦化を防ぐ。

謝辞

本研究で使用した潤滑油は ENEOS 株式会社より提供していただきました。深く感謝申し上げます。

文献

- 1) SHEN・平山・山下・常岡・田川・置塩：ZDDP と複数摩擦調整剤併用系のトライボロジー特性、トライボロジーカンファレンス 2022 秋 福井 予稿集(2022)
- 2) W. Shen, D. Han, T. Hirayama, N. Yamashita, T. Oshio, H. Tsuneoka, K. Tagawa & K. Yagishita: N-Oleoyl Sarcosine as an Engine Oil Friction Modifier, Part 1: Tribological Performance of NOS+ZDDP Mixture at 100°C, Tribology Online, 17, 3(2022) 216-226

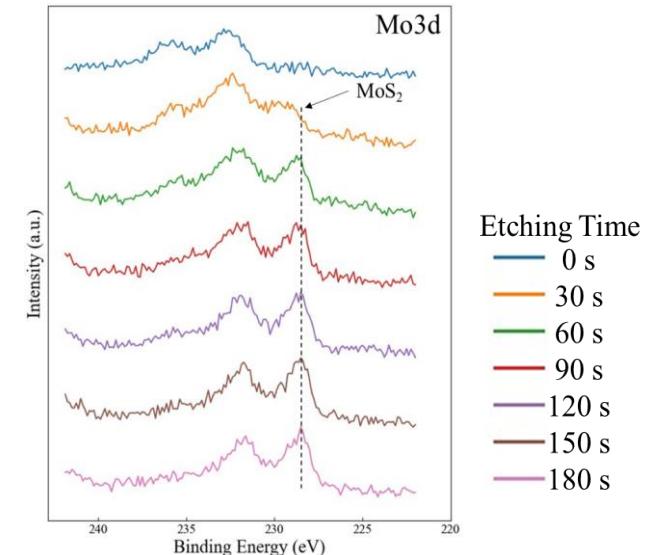


Fig. 3 Depth profile of Mo3d spectra with MoDTC + OS

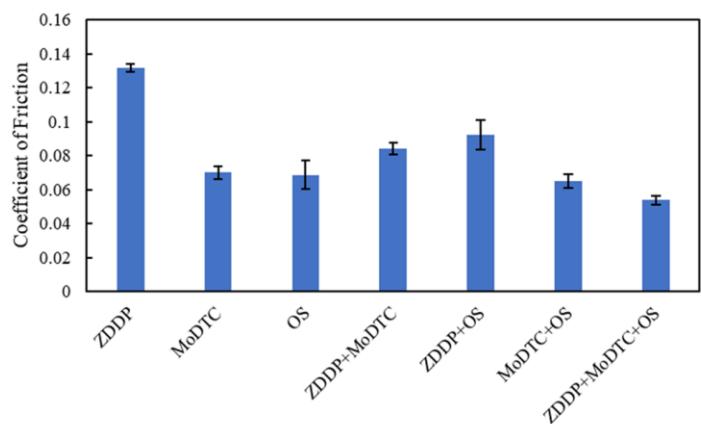


Fig. 4 Average friction coefficient of the second half