

# 窒素雰囲気中における ZDDP 由来トライボフィルム形成過程の AFM その場観察

In-situ AFM observation of ZDDP-derived tribo-film formation process in nitrogen atmosphere

東理大・院（学）\*志村 知奈璃 東理大・工（正）佐藤 魁星 東理大・工（正）佐々木 信也

Chinari Shimura\*, Kaisei Sato\*\*, Shinya Sasaki\*\*

\* Graduate School of Tokyo University of Science, \*\*Tokyo University of Science

## 1. 緒言

地球環境問題を背景により一層のエネルギーロス低減が求められている。機械しゅう動部品においては、より一層の流体潤滑領域における攪拌抵抗低減のため、潤滑油の低粘度化が進められてきた<sup>1)</sup>。しかしながら、低粘度化は境界潤滑領域の拡大をもたらす。そのため、境界潤滑領域での摩擦・摩耗特性向上のために、潤滑油添加剤による摩擦・摩耗特性の改善がより一層重要となる。

多機能型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 alkyl dithiophosphate: ZDDP）は境界潤滑領域において、摺動面上で、化学反応することでトライボフィルムを形成し、優れた耐摩耗性や耐焼き付き性を発揮する。Dorgram らは ZDDP がトライボフィルムを形成するメカニズムとして以下のように述べている<sup>2)</sup>。最初に ZDDP 分子の硫黄原子が表面近傍において摩擦表面に吸着し、鋼摩耗表面上の酸化層との反応で亜鉛及び鉄の硫酸塩の混合物が形成される。その後硫酸塩は、高温と接触圧力の影響で接触部において速やかに硫化物に還元され、リン添加剤分子が完全に分解して基盤から離れるにつれて鎖長が増加する亜鉛リン酸塩の層が形成される<sup>2)</sup>。また、トライボフィルムの主成分はリン酸由来であることが報告されており<sup>3)</sup>、ZDDP 由来のトライボフィルムの反応には、酸素が必要と考えられているが、詳細なトライボフィルムの形成メカニズムについては解明されていない。

近年、原子間力顕微鏡（Atomic force microscopy: AFM）を用いて高温潤滑油環境下におけるトライボフィルムの形成過程をナノスケールで観察できるその場観察手法が開発された<sup>4)</sup>。AFM は真実接触点で接触をするため、常に境界潤滑領域となり、また、探針と表面を接触させるというシンプルな構造であることから、様々な雰囲気制御環境下での測定が可能である。

本研究では、ZDDP トライボフィルムの形成過程に及ぼす雰囲気酸素の影響を調査することを目的として、雰囲気制御型 AFM ならびに雰囲気制御マクロ摩擦試験機を用いて、ZDDP トライボフィルムの成長・成長過程を調査した。本発表では、雰囲気制御型 AFM による ZDDP の成長過程観察、雰囲気制御マクロ摩擦試験後のトライボフィルムの組成・形状分析を窒素中と大気中で行うことにより、ZDDP トライボフィルムの形成に及ぼす雰囲気の影響を調査した。

## 2. 実験概要

### 2.1 潤滑油ならびにしゅう動材

基油にポリ- $\alpha$ -オレフィン 4（poly- $\alpha$ -olefin 4: PAO4）ならびに添加剤には、ZDDP を用いた。ZDDP は Secondary C3/C6 を用い、添加量は基油に対して 0.08 mass %P とした。潤滑油は実験前に 30 分間窒素バブリングを行った後に、カラム法により酸素と水分を取り除いた。また、カラム法の際には、市販のモレキュラーシーブ（Molecular Sieve 3A 1/16, Kanto Chemical, JP）を用いた。また、すべての試験では、しゅう動材に鉄鋼材である SUJ2 を使用した。Figure 1 に ZDDP の化学構造式を示す。

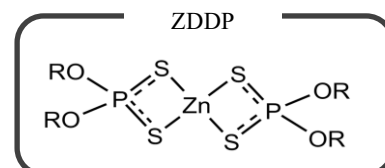


Fig. 1 structure formula of ZDDP

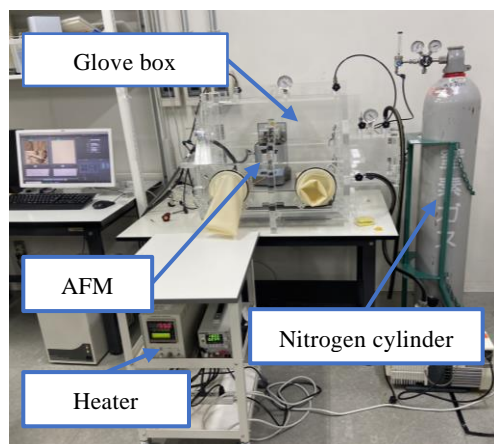


Fig. 2 Image of environmental controlled AFM

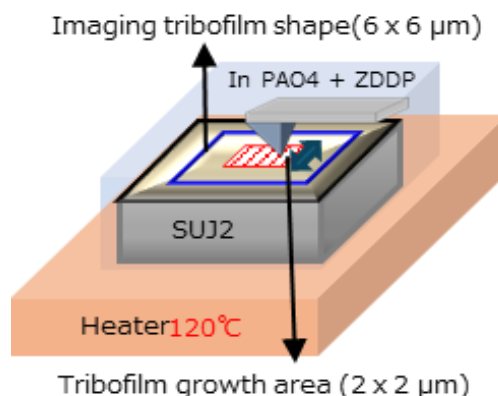


Fig. 3 Schematic of in-situ AFM

## 2.2 AFM その場観察

AFM (SPM-9700, SHIMADZU, JP) 測定ではシリコン製カンチレバー (SI-DF20, Hitachi High-Tech, Japan) を用いて、大気中ならびに窒素中、潤滑油温度 120℃で 2500 サイクルまでしゅう動を行うことで、ZDDP トライボフィルムの形状・膜厚変化を調査した。Figure 2 に開発した雰囲気制御型 AFM の外観図を示す。窒素雰囲気の試験については、AFM を雰囲気制御チャンバ内に入れ、雰囲気制御チャンバ内の空気を真空引きする。その後窒素置換を行う。この作業を二回繰り返し行うことで、酸素濃度を 1% 以下として実験を行った。また、酸素濃度測定には、酸素濃度計 (XP-3380 II, 新コスモス電機, JP) をチャンバ内に入れることで測定した。

AFM その場観察では、 $2.0\ \mu\text{m} \times 2.0\ \mu\text{m}$  の範囲を 1200 nN (ヘルツの平均面圧: 4.9 GPa), 走査周波数 10 Hz でしゅう動した後に、 $6.0\ \mu\text{m} \times 6.0\ \mu\text{m}$  の範囲を 500 nN, 走査周波数 4.0 Hz にて高さ像を取得し、トライボフィルムの成長過程観察を実施した。Figure 3 に AFM を用いたその場観察の概略図を示す。

## 2.3 マクロ摩擦試験

往復動摩擦試験装置 (SRV4, Optimol, DE) を用いて窒素中、大気中それぞれでマクロ摩擦試験を行った。Table 1 に摩擦試験条件、Figure 4, 5 に雰囲気制御型往復動摩擦試験機の概略図と試験形態をそれぞれ示す。試験形態は、シリンドラードディスクとした。

Table 1 experimental conditions	
Normal load, N	200
Stroke, mm	1
Frequency, Hz	50
Volume, mL	100
Temperature, °C	100
Time, h	1

## 2.4 トライボフィルムの膜厚・硬さ・組成分析

往復動摩擦試験装置を用いて大気中または窒素中で形成したトライボフィルムに対して、AFM 形状測定、ナノインデンテーション試験 (iMicro, KLA Corporation, US) ならびに X 線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy : XPS) を行った。ナノインデンテーション試験においては、曲率半径 20 nm のバーコピッチ圧子を用いて、押し込み深さ 30 nm の硬さを取得した。また、XPS (KRATOS Nova, SHIMADZU, JP) 測定では、Ar エッチングを行い、深さ方向の元素分布を取得した。

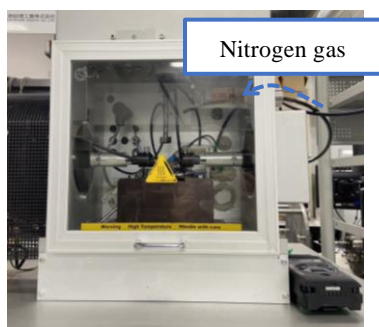


Fig. 4 Image of environmental controlled SRV

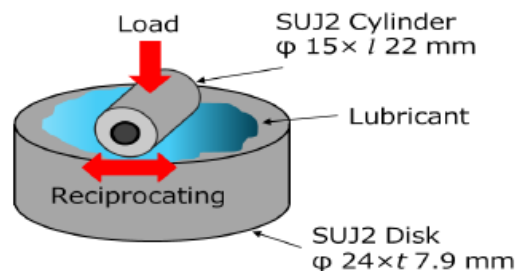


Fig. 5 Schematic of SRV method

## 3. 結果

### 3.1 AFM その場観察

Figure 6(a)(b)に窒素中ならびに大気中で行った AFM その場観察の各サイクル数の形状像を示す。Figure 6 より、窒素中ならびに大気中どちらにおいても、トライボフィルムの形成が確認された。また、2500 cycle 時での窒素中ならびに大気中での最大高低差は、72 nm ならびに 120 nm であり、窒素中の方が小さい結果となった。

Figure 7 に、窒素中ならびに大気中のトライボフィルムの体積の経時変化を示す。この結果より、2500 cycle における平均膜厚は、大気中の方が窒素中の二倍程度となった。また、トライボフィルムの体積変化から、1700 cycle 以降において、大気中が窒素中よりもトライボフィルムの成長速度が大きくなることが確認された。

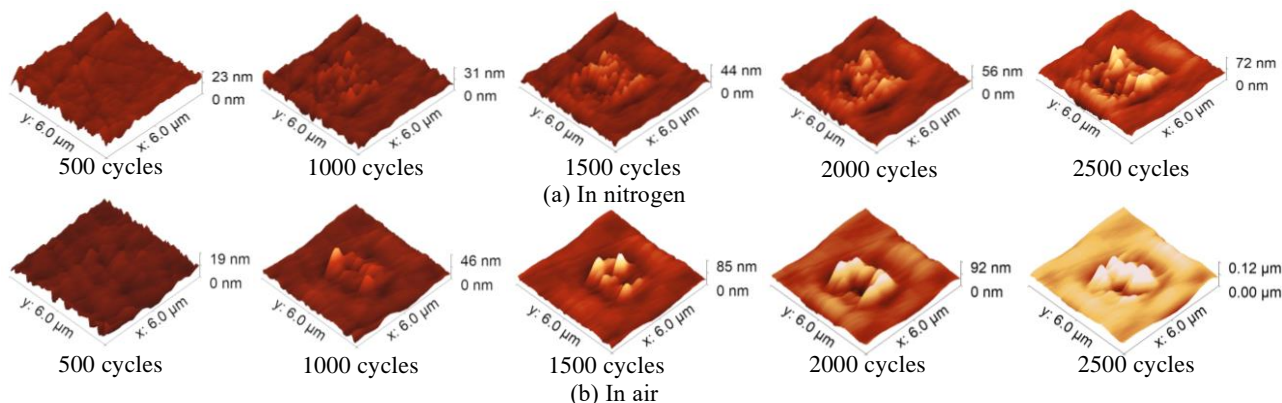


Fig. 6 Formation process of ZDDP tribofilm

### 3.2 マクロ摩擦試験

Figure 8 に往復動摩擦試験における摩擦経時変化を示す。摩擦試験の結果より、窒素中ならびに大気中どちらにおいても安定した摩擦係数を示した。また、最終的な摩擦係数は、窒素中ならびに大気中において、0.180 ならびに 0.160 であった。

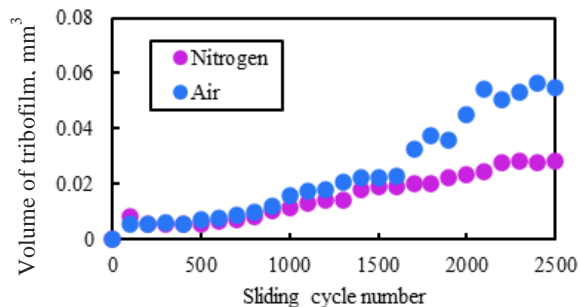


Fig. 7 Formation volume of ZDDP tribofilm

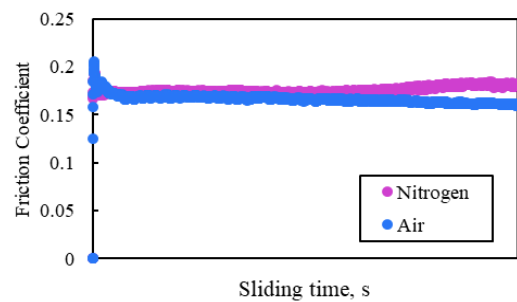


Fig. 8 Friction behavior in nitrogen and air

### 3.3 トライボフィルムの形状・硬さ・組成分析

Figure 9 に、AFM を用いて取得したマクロ摩擦試験後の窒素中ならびに大気中のトライボフィルムの AFM 像を示す。この画像は、摩耗痕の端部を取得したものである。Figure 9 の結果より、窒素中ならびに大気中ともに、しゅう動痕端部において盛り上がる形状が確認されて、これは ZDDP トライボフィルムであると考えられる。これらの平均膜厚を算出したところ、窒素中では 52 nm、大気中では 79 nm であり、大気中において窒素中よりも大きな膜厚を有するトライボフィルムの形成が確認された。Figure 10 にナノインデンテーション硬さ試験の結果を示す。Figure 10 より、トライボフィルムのナノインデンテーション硬さは、窒素中では 2.5 GPa、大気中では 3.8 GPa 程度であった。このことから、トライボフィルム硬さは、窒素中よりも大気中の方が硬いことがわかった。Figure 11(a)に、XPS 測定で取得したしゅう動後のトライボフィルムに含まれる酸素原子の割合について示す。エッチング時間が大きくなるほどより表面から深い部分の元素割合を示している。最表面では窒素中で形成したトライボフィルムに含まれる酸素原子濃度は約 30%で、大気中で形成したトライボフィルムに含まれる酸素原子濃度は約 50%であった。これは、窒素中の方がトライボフィルムの酸素濃度割合が小さいことを示している。また、エッチング時間が大きくなった基板付近においては、両者の酸素原子濃度は同程度になっていくことが確認された。Figure 11(b)に、しゅう動後のトライボフィルムに含まれるリン原子の割合について示す。窒素中で形成したトライボフィルムと大気中で形成したトライボフィルムに、リン濃度の大きな差は見られなかった。Figure 11(c)にピークフィッティングにて求めたトライボフィルムに含まれる C-O 結合の濃度を示す。窒素中で形成したときの方が大気中で形成したときと比べてトライボフィルムに含まれる C-O 結合の割合が高かった。

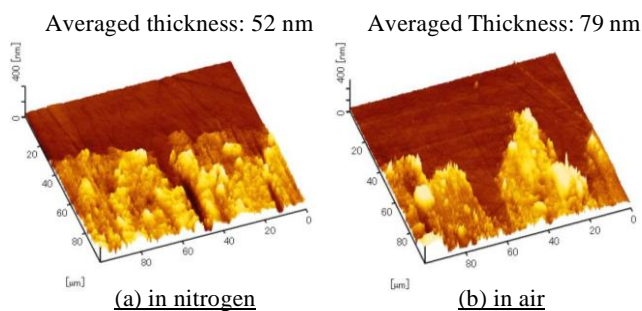


Fig. 9 ZDDP tribofilm formed by macro friction test

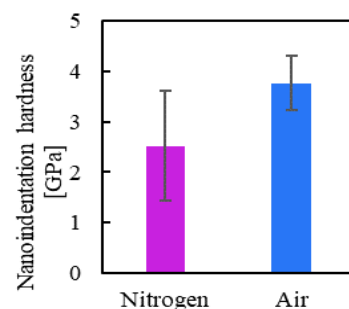


Fig. 10 Nanoindentation hardness of tribofilm

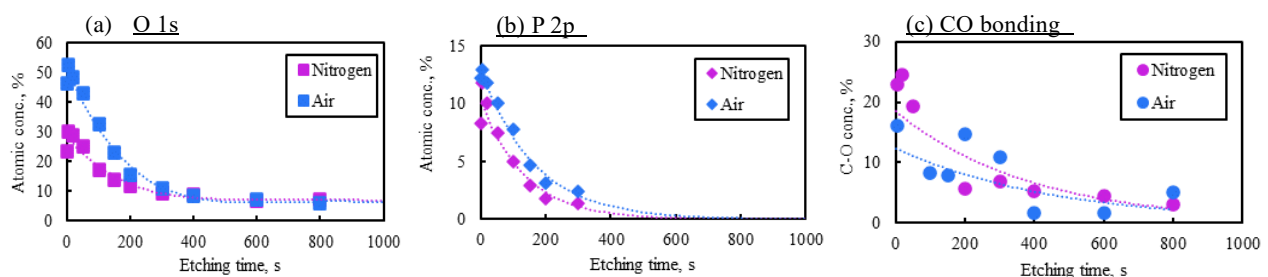


Fig. 11 XPS results of ZDDP tribofilm (a) O 1s, (b) P 2p and (c) CO bonding

#### 4. 考察

マクロ摩擦試験のトライボフィルム分析の結果より、窒素中よりも大気中において、ZDDP トライボフィルムの形成量が大きいことが確認された。また、AFM その場観察の結果から、1700 cycle 以降において、トライボフィルムの成長速度が異なり、窒素中よりも大気中よりも大きなトライボフィルムの成長速度を示した。これらの結果より、酸素が ZDDP トライボフィルムの形成を促進しているものと考えられる。ZDDP トライボフィルムの形成においては、リン酸由来トライボフィルムが形成されることが知られており、リン酸膜は、ZDDP 分子の持つ P-O-R の結合の O-R の結合の解離を起点として反応が進行すると考えられている。また、Fig 11 (c)の結果より、C-O 結合割合は、窒素中よりも大気中の方が小さかった。また、窒素中よりも大気中の方がオイルに溶けている溶存酸素が多いものと考えられる。この溶存酸素量が影響し、O-R の結合の解離が促進され、ZDDP のトライボフィルムの形成を促進したものと考えられる。また、ZDDP トライボフィルムの硬さの結果より、窒素中よりも大気中においてより硬い膜が形成された。これは、窒素中の方が大気中において、O-R 結合の解離が起き、より密なリン酸膜を形成したためと考えられる。

#### 5. 結言

ZDDP トライボフィルムの形成過程に及ぼす雰囲気酸素の影響を調査することを目的として、雰囲気制御型 AFM ならびに雰囲気制御マクロ摩擦試験機を用いて、ZDDP トライボフィルムの成長・成長過程を調査した結果、以下の知見を得た。

- (1) AFM 摩擦面その場観察ならびにマクロ摩擦試験後のトライボフィルム分析より、窒素中ならびに大気中どちらにおいても、ZDDP トライボフィルムが形成されることが確認された。また、トライボフィルムの形成量は、窒素中よりも大気中の方が大きい結果となった。
- (2) ナノインデンテーション試験の結果より、ZDDP トライボフィルムのナノインデンテーション硬さは、窒素中よりも大気中の方が大きいことが確認された。
- (3) XPS 分析の結果より、ZDDP トライボフィルム内に含まれる CO 結合割合は、窒素中よりも大気中の方が少ない結果となった。
- (4) 大気中では酸素によって O-R の結合の解離反応が促進され、トライボフィルムが形成されると推察される。

#### 文献

- 1) 丸山・ギル：省燃費・低粘度ガソリンエンジンオイルの動向，トライボロジスト，59，7(2014)，380-386.
- 2) A. Dorgam, P. Parsaeian, A. Adam, C. Wang, A. Morina & A. Neville: Single-asperity study of the reaction kinetics of P-based triboreactive films, Tribology International, 133, (2019), 288-296.
- 3) H. Spikes: The History and Mechanisms of ZDDP, Tribology letters, 17, (2004), 469-489.
- 4) N. N. Gosvami, J. A. Bares, F. Mangolini & A.R. Konicek: Mechanisms of antiwear tribofilm growth revealed in situ by single-asperity sliding contacts, Science, 348, 6230(2015), 102-106.