

## ZnDTP/MoDTC 由来のトライボフィルムの断続的形成観察 -原子間力顕微鏡によるナノスケール成長観察-

Intermittent formation of ZnDTP/MoDTC derived tribofilm  
- Nanoscale growth observation using atomic force microscope -

東北大・工（院）\*緒方 彰仁 東北大・工（非）Shaoli Jiang 東北大・工（正）足立 幸志

東北大・工（正）村島 基之

Akihito Ogata, Shaoli Jiang, Koshi Adachi, Motoyuki Murashima

Tohoku University

### 1. 緒言

エンジンオイルに含まれる代表的な添加剤であるジアルキルジチオリン酸亜鉛 (ZnDTP) やモリブデンジチオカーバメイト (MoDTC) は、機械部品の摩擦・摩耗を低減する重要な役割を果たしている。これらの添加剤はトライボケミカル反応によって SUJ2 基材上にトライボフィルムを形成することが知られているが、その詳細な形成機構は未だ解明されていない。近年、この形成機構をより詳細に観察可能な手段として原子間力顕微鏡 (AFM) が注目されている。先行研究では AFM を用いることで、ZnDTP トライボフィルムの形成量に温度・荷重依存性があることやトライボフィルムが高い凝着力を示すことが報告されている一方で、MoDTC トライボフィルムの形成過程に関してはあまり言及されていない。

本研究ではこれらの知見を踏まえ、AFM を用いたナノ摩擦試験を主軸に、ZnDTP と MoDTC が共存する系におけるトライボフィルムの形成過程を詳細に調査し、ZnDTP と MoDTC の相互作用を明らかにした。

### 2. 実験方法

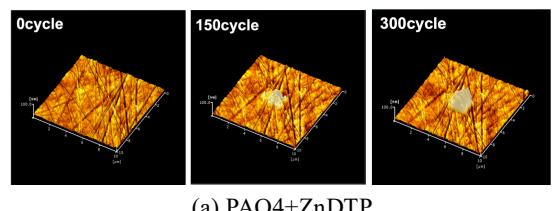
供試材として高炭素クロム軸受鋼鋼材 (SUJ2) を用いて試験を行った。相手材となるカンチレバーは材質  $\text{SiO}_2$  のコロイドプローブ式カンチレバー (CP-NCH-SiO-A; NANOANDMORE) を使用した。潤滑油には基油にポリ- $\alpha$ -オレフィン (PAO) を使用し、添加剤には ZnDTP と MoDTC を用いた。

試験中摩擦部は潤滑油に常に浸漬されており、油温 120°C の中、 $2.0 \mu\text{m} \times 2.0 \mu\text{m}$  の範囲を走査周波数 5.0 Hz、試験荷重 5200 nN – 6200 nN で摩擦させた後、先述の領域を含む  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  の領域を走査周波数 0.54 Hz で形状像を取得することで SUJ2 基材上に形成するトライボフィルムの観察を行った。ここで、ヘルツの接触理論より算出された平均接触圧力は約 1 GPa であった。

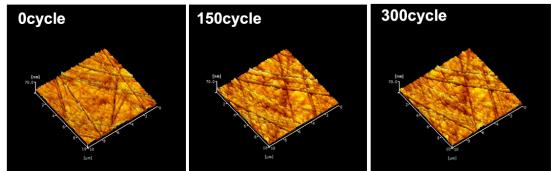
### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 SUJ2 摩擦面の経時変化

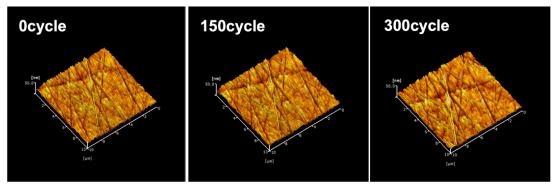
ZnDTP 単独添加油、MoDTC 単独添加油及び ZnDTP+MoDTC 併用油における AFM 形状像を Fig. 1 に示す。ZnDTP 単独添加油中では時間経過に伴ってトライボフィルムの形成が確認されているのに対し、MoDTC 単独添加油と併用油では摩擦面に大きな変化は見られない。150 cycle 摩擦させた際に取得した摩擦像に二値化処理を施したものを Fig. 2 に示す。ここで、摩擦像の明度の高低は摩擦力の高低に対応する。形状像では変化の見られなかった MoDTC 単独添加油及



(a) PAO4+ZnDTP



(b) PAO4+MoDTC



(c) PAO4+ZnDTP+MoDTC (Mo:500ppm)

Fig. 1 Changes in sliding surfaces over time.

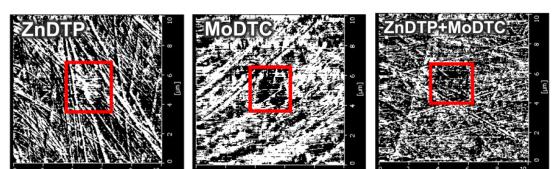


Fig. 2 Friction image at 150 cycles(binarization).

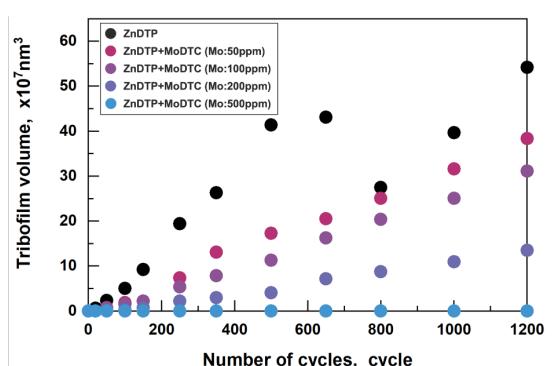


Fig. 3 Effect of MoDTC concentration on the volume of ZnDTP derived tribofilm.

び併用油において、しゅう動領域で低摩擦が発現していることがわかる。これより MoDTC 単独添加油中では高さ方向に現れない非常に薄く、低摩擦なトライボフィルムが形成されていること、併用油中においては MoDTC が ZnDTP よりも優先的に反応を起こしていることがそれぞれ示唆される。

### 3.2 ZnDTP トライボフィルムの形成に及ぼす MoDTC の影響

併用油において ZnDTP の濃度を一定に保ったまま、MoDTC の濃度のみを変化させた際のトライボフィルム体積の経時変化を Fig. 3 に示す。これより MoDTC の濃度の増加に伴って、トライボフィルムの形成量が低下することがわかる。

続いて、ZnDTP 単独添加油中で 300 cycle 摩擦させた後に潤滑剤を ZnDTP 単独添加油、MoDTC 単独添加油、併用油に交換し更に 700 cycle 摩擦させた際のトライボフィルム体積の経時変化を Fig. 4 に示す。これより潤滑剤を MoDTC 単独添加油及び併用油に交換すると、ZnDTP トライボフィルムの形成が止まっていることから、Fig. 3 の結果と合わせて MoDTC が潤滑油中に含まれると、ZnDTP トライボフィルムが形成されている状態でも、直ちにトライボフィルムの形成を阻害していることが明らかとなった。

Figure 5 に AFM 摩擦試験によって生成されたトライボフィルムの STEM/EDS マッピングの結果を、Fig. 6 に定量分析の結果から得られた特性 X 線強度の比較を示す。これより ZnDTP 単独添加油、併用油両条件においてトライボフィルム内部において Fe の検出量は少なく、トライボフィルムの成長に鉄の存在が必須でないことが示唆された。Figure 6 より併用油中で形成されたトライボフィルムは元素の検出量が少なく、ZnDTP 単独添加油中のものより低密度である可能性が示された。特に P や O の検出量は著しく少なく、併用油中ではポリリン酸塩の生成が抑制されていることが推測される。したがって、併用油において MoDTC が高濃度のときは、摩擦面の広い面積を MoDTC が吸着などして反応を阻害してしまい、Fig. 3 に示すように ZnDTP トライボフィルムが形成されなくなる一方で、MoDTC の濃度が低下すると露出した摩擦面の割合が増加し、ZnDTP トライボフィルムが形成されるようになると考えられる。このとき、トライボフィルムの成長の起点が ZnDTP 単独添加油中よりも少ないため、形成されるトライボフィルムの密度は比較的低くなると推測される。また併用油では S がトライボフィルム表面に集中的に分布しており、Fig. 2 で示した MoDTC 由来の反応生成物の存在も示唆された。

Figure 6 より併用油中で形成されたトライボフィルムは O の検出量が少ないことがわかる。ZnDTP トライボフィルムの形成量には油中の溶存酸素が影響を及ぼすことが報告されており<sup>1)</sup>、また MoDTC の反応性生物も純粋な MoS<sub>2</sub> ではなく、油中の溶存酸素などのコンタミネーションを取り込んだ状態で生成されることが報告されている<sup>2)</sup>。したがって、本実験系において併用油中で生成されたトライボフィルムの形成量が ZnDTP 単独添加油中のものよりも少量であったのは、MoDTC が反応の際に油中溶存酸素を消費するなどして、Zn 酸化物やポリリン酸塩の生成を阻害しているためだと考えられる。

## 4. 結言

AFM を用いた摩擦試験結果より以下の結論を得た。

- (1) ZnDTP+MoDTC 併用油中において、MoDTC 濃度の増加に伴ってトライボフィルムの形成量は低下した。
- (2) 潤滑油交換試験において、MoDTC 単独添加油及び併用油に交換するとトライボフィルムの成長は止まった。
- (3) ZnDTP+MoDTC 併用油において形成されるトライボフィルムは Zn や O の含有量が少ない。

## 文献

- 1) R. Yamashita, T. Hirayama, Effect of atmospheric gas on ZDDP tribofilm formation, *Tribology International*, 193, (2024), 109400, 1-11.
- 2) 小野寺拓, 計算化学手法による自動車エンジン油添加剤のナノトライボロジーの解明を通じた環境配慮型添加剤の提案, 東北大学大学院工学研究科応用化学専攻博士学位論文, (2011), 49-101.

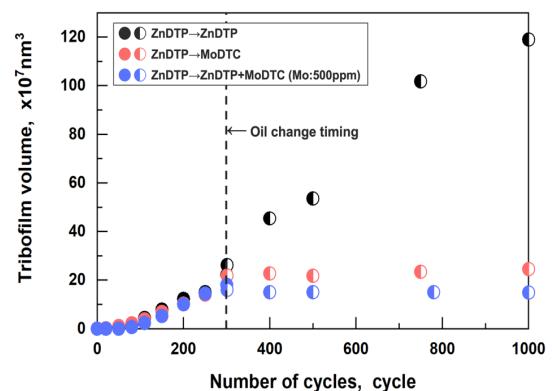
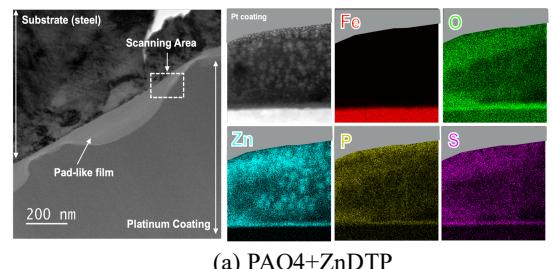
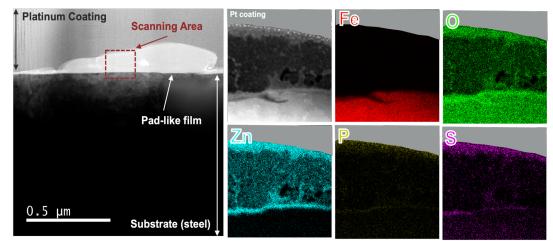


Fig. 4 Change in tribofilm volume over time during a 2-step lubricant change test.



(a) PAO4+ZnDTP



(b) PAO4+ZnDTP+MoDTC (Mo:50ppm)

Fig. 5 STEM/EDS Mapping.

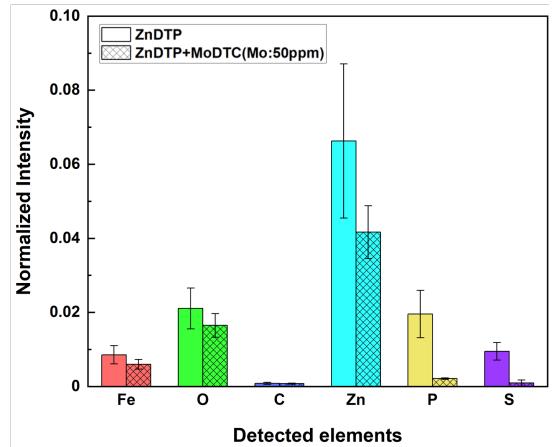


Fig. 6 Comparison of characteristic X-ray intensities in tribofilms by STEM/EDS quantitative analysis (normalization performed against substrate Fe intensity).