

潤滑油中の CrN 摩擦面における添加剤由来のトライボ被膜形成

Additive-Derived Tribo-Film Formation on CrN Friction Surfaces in Oil Lubrication

東北大・工（院）*金 泰樹 東北大・工（正）足立 幸志 日本ピストンリング（非）小崎 琢也

日本ピストンリング（非）千田 法明 東北大・工（正）村島 基之

Taiki Kon*, Adachi Koshi*, Takuya Ozaki**, Noriaki Chida**, Motoyuki Murashima*

*Tohoku University, **NIPPON PISTON RING CO., LTD.

1. 緒言

近年、自動車の低燃費化に向けた内燃機関の軽量化や高出力化が進められている。しかしながら固体同士の接触が増加することで焼付きや激しい摩耗等のリスクが生じることから、オイルに混合された添加剤に起因する耐摩耗・低摩擦に優れたトライボ被膜の摩擦面における形成がより重要となる。摩擦調整剤であるモリブデンジオカーバメイト (MoDTC) は摩擦化学反応によって低せん断な二硫化モリブデン (MoS_2) を表層に形成することで摩擦を低減し、摩耗防止剤であるジアルキルジチオリン酸亜鉛 (ZnDTP) は表層にポリリン酸被膜を形成することで摩擦面を保護し、摩耗を抑制することが知られている^{1,2)}。

CrN は耐摩耗性や耐酸化性に優れており、自動車ピストンリングといった摺動環境が厳しい部品に用いられている。またさらなる摩擦低減のために、CrN には耐摩耗性だけでなく、低摩擦を発現する材料としての役割も求められる。そこで、ZnDTP と MoDTC が併用された潤滑油中において摩擦挙動の異なる二種の CrN 摩擦面の断続的観察および表面分析を行うことで、低摩擦発現メカニズムを明らかにする。

2. 実験方法

2.1 摩擦試験

本研究では潤滑油の温度制御が可能な浸漬式のボールオンディスク型摩擦試験機を用いた。潤滑油には PAO4 を基油に MoDTC や ZnDTP の添加剤を配合したものを使用した。各試験では荷重 5 N とし、すべり速度は 0.5 m/s、潤滑油温度は 80 °C に統一した。すべり距離は 1 m~1000 m 間で断続的に CrN 摩擦面の観察を行った。試験後の表面分析では、エネルギー分散型 X 線分光 (EDS) 装置を搭載した走査型電子顕微鏡 (SEM) およびレーザーラマン分光光度計 (Raman) を用いた。

2.2 試験片

ディスク試験片には直径 30 mm、厚さ 4 mm の高炭素クロム軸受鋼 (SUJ2) を使用した。ボール試験片には直径 8 mm の SUJ2 に二種類の CrN (IN14A, IN17G) を成膜したボールを使用した。IN14A は通常 CrN であり、IN17G は B, Ti, V, Mn, Mo を配合した元素添加 CrN である。

3. 実験結果および考察

3.1 IN14A/SUJ2 および IN17G/SUJ2 の摩擦特性

IN14A および IN17G の摩擦特性を Fig. 1 に示す。IN14A はなじみ後に摩擦係数 0.09 を示すのに対し、IN17G はより低い摩擦係数 0.07 を発現することが明らかとなった。MoDTC 単独添加油において、CrN の低摩擦発現には、摩擦面に移着した Fe 由来の鉄酸化物ナノ界面が MoS_2 形成に寄与することが報告されている³⁾。そこで、摩擦低下後の 300 m での各 CrN 摩擦面を SEM/EDS により分析した結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2(a),(b) より、ZnDTP を含む併用油中の本摩擦系において、各 CrN 摩擦面に Fe がほとんど移着していないにもかかわらず、添加剤由来の元素が検出されていることが分かる。また IN14A では、摩擦面端部により多くの Mo や Zn の元素が検出され、一方 IN17G においては、端部だけでなく摩擦面全体に分布しているこ

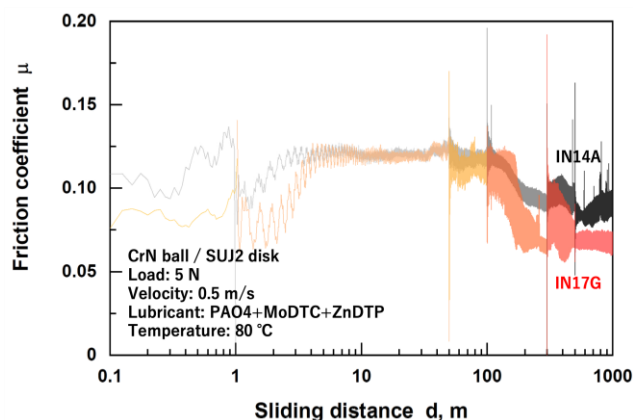


Fig. 1 Frictional curves of IN14A and IN17G against SUJ2

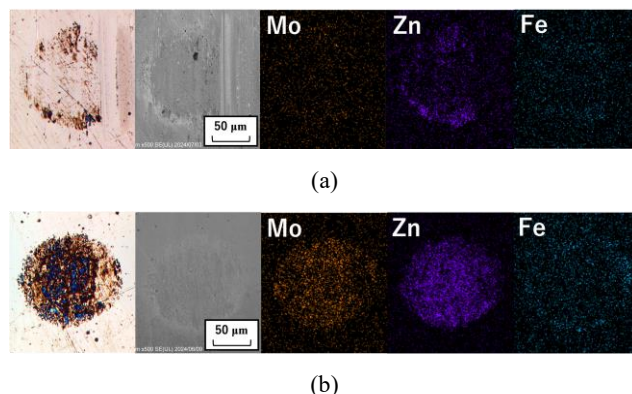


Fig. 2 Optical microscope and SEM/EDS images of the wear scar formed on (a) IN14A ball and (b) IN17G ball after the 300 m friction test under 5 N, 80 °C.

とが明らかになった。これらの結果より、本試験条件のような Fe の移着が発生しない場合にも添加剤由来のトライボ被膜が形成されることが明らかになった。

続いて、IN14A, IN17G ボール摩擦面(中心と端)と SUJ2 ディスク摩擦面の MoS₂ ラマンスペクトルの結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3(a)より、IN14A 摩擦面中心部では、MoS₂ 由来の E_{2g} ピーク(375-385 cm⁻¹), A_{1g} ピーク(400-408 cm⁻¹)が確認されず、摩擦面端部および SUJ2 ディスクからは両ピークが検出されることが分かる⁴⁾。一方、IN17G は Fig. 3(b)より摩擦面中心部、端部、SUJ2 のいずれにおいても MoS₂ の両ピークが検出された。これらの結果より、各 CrN の相手材である SUJ2 摩擦面には MoS₂ が形成されていることから、摩擦係数の低減には CrN への MoS₂ 形成が重要であると考えられる。さらに、摩擦面端部にのみ MoS₂ を形成する IN14A よりも、中心部にも MoS₂ を形成する IN17G の摩擦係数が小さいことから、低摩擦係数発現には CrN 摩擦面における MoS₂ の分布が重要であり、特に、高い面圧となる摩擦面中心部への MoS₂ 形成が重要であることが明らかとなった。

3.2 CrN 摩擦面における MoS₂ の形成条件

摩擦試験を各すべり距離で停止し、摩擦面を EDS 分析した結果を Fig.4 に示す。Fig. 4(a)より、低摩擦を発現した IN17G において、MoDTC 由来の Mo や S の割合はすべり距離とともに増加していることが分かる。すべり距離 300 m の時にラマン分光で MoS₂ の形成が初めて確認されたという結果より、100~300 m の距離で MoS₂ が摩擦面全体に形成される条件が整ったことが示された。また、100~300 m の距離では ZnDTP 由来の Zn や P が顕著に増加しており、さらに Fig. 2(b)では同箇所にも Mo や Zn が分布していることから、ZnDTP 由来の反応膜が MoS₂ 形成に寄与していることが考察される。一方 Fig. 4(b)より、比較的高い摩擦係数を示す IN14A では Zn や P が増減を繰り返す挙動を示し、Mo や S は次第に減少していくが分かる。したがって、ZnDTP と MoDTC 併用油中における低摩擦発現、つまり継続的な MoS₂ 形成には、ZnDTP 由来反応膜が CrN 摩擦面全体に、MoS₂ を形成できる程度安定的に形成され続けることが重要であることが明らかになった。

4. 結言

2 種類の CrN (IN14A, IN17G) と SUJ2 ディスクを用いた ZnDTP と MoDTC を添加した潤滑油中での摩擦試験を行い、以下の結論を得た。

1. 元素添加 CrN を用いた場合、通常 CrN の摩擦係数 0.09 よりも低い摩擦係数 0.07 を発現する。
2. より低い摩擦係数を発現する場合には、CrN と SUJ2 両面に MoS₂ が形成されていることが明らかになった。
3. Fe の移着の無い条件における ZnDTP と MoDTC 併用油下摩擦においては、ZnDTP 由来の反応膜を安定的に摩擦面全体に形成させることが、継続的な MoS₂ および摩擦低減に寄与することを明らかにした。

文献

- 1) 権藤誠吾, 山本雄二: モリブデンジチオカーバメイト(MoDTC)による表面膜形成機構と摩擦面材質の影響, トライボロジスト, 36, 3 (1989) 242-248.
- 2) Y. Shimizu, H. A. Spikes: The Influence of Slide-Roll Ratio on ZDDP Tribofilm Formation, Tribol. Lett., 64, 19(2016) 1-11.
- 3) 小池亮, 鈴木厚, 栗原和枝, 足立幸志: MoDTC 添加油中の硬質コーティングと金属の摩擦によるナノ界面形成, トライボロジスト, 64, 8(2019)504-512.
- 4) B.C.Windom, W.G.Sawyer, D.W. Hahn: A Raman Spectroscopic Study of MoS₂ and MoO₃, Applications to Tribological Systems, Tribology Letters, 42(2011) 301.

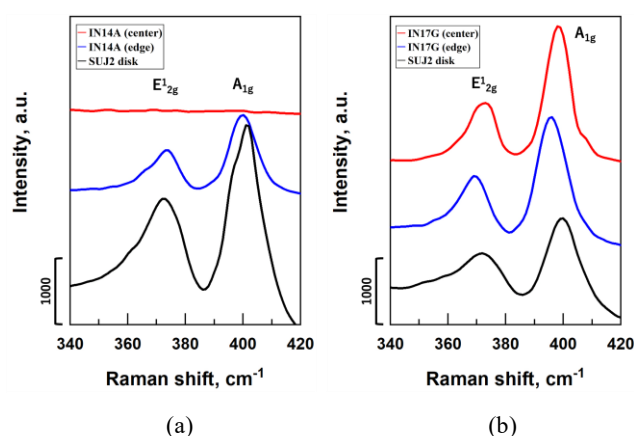


Fig. 3 The Raman spectra on (a) IN14A friction system (center, edge, and SUJ2 disk) and (b) IN17G system (center, edge, and SUJ2 disk) after 300-m sliding in oil containing MoDTC and ZnDTP.

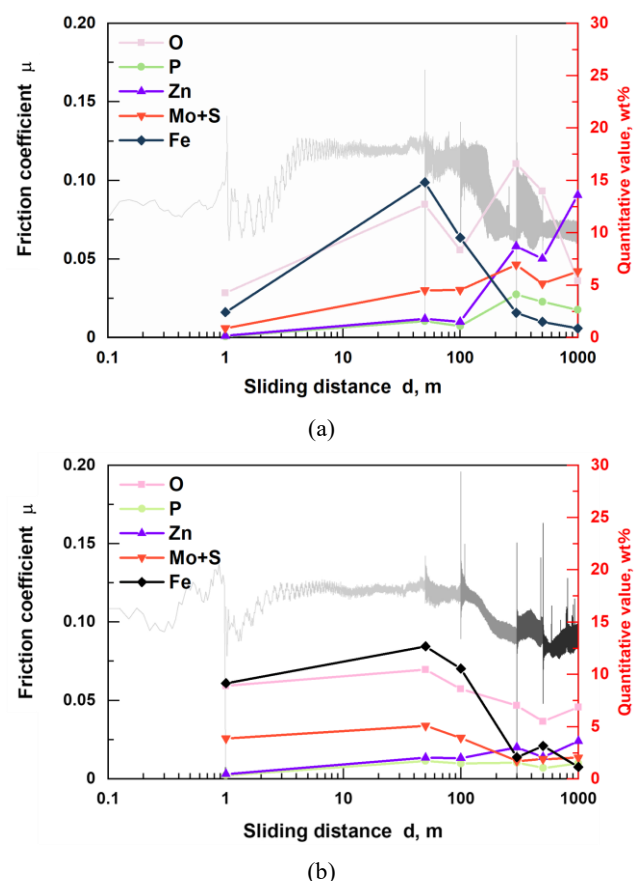


Fig. 4 Frictional curves and atomic concentration change on (a) IN17G ball and (b) IN14A ball wear scar