

AFM スクラッチ試験法を用いたトライボフィルムの摩耗過程観察に基づく マクロスケールの摩耗メカニズムの提案

Proposal of Macroscale Wear Mechanism Based on Observations of the Wear Process
of Tribofilms Using the AFM Scratch Test Method

住友重機械（正）*林 優美 東理大・工（正）佐藤 魁星 東理大・工（正）佐々木 信也

Yumi Hayashi*, Kaisei Sato**, Shinya Sasaki**

*Sumitomo Heavy Industries, Ltd., **Tokyo University of Science

1. 緒言

産業機械は歯車、軸受、オイルシール等の機械要素で構成され、多くのしゅう動部が存在する。これらのしゅう動部において潤滑油は産業機械の性能向上に重要な役割を担う。ジアルキルジチオリン酸亜鉛（zinc alkyl dithiophosphate: ZnDTP）やモリブデンジチオカーバメート（molybdenum dithiocarbamate: MoDTC）をはじめとする潤滑油添加剤は、摩擦・摩耗特性の改善を目的として広く用いられる。MoDTCはZnDTPと組み合わせることで効率的にMoS₂（二硫化モリブデン）のトライボフィルムを形成し、相乗効果により優れた低摩擦効果を発現する¹⁾。金属表面で作用する潤滑油添加剤には、これらの他に、金属表面に物理的に吸着し、錆を防ぐ防錆剤も含有される。中でもスルホネート系の防錆剤は油中にミセル構造を形成し、スラッジ等の極性物質を吸着し、油中に分散させるのに役立つ。しかしながら、物理吸着作用のある防錆剤は金属表面で他種の添加剤と競争反応を引き起こす可能性があり、ZnDTPやMoDTCの潤滑効果を抑制することがある。例えば、過塩基性のカルシウムスルホネートは、ZnDTPとの併用下では、ZnDTPの極圧性および耐摩耗性を低下させることが報告されている²⁾。このように、添加剤を併用した潤滑油では、予期せぬ潤滑効果を示すことがあり、産業機械の性能や機械寿命に大きな影響を与える可能性がある。さらには、実用される潤滑油のほとんどは、いくつかの添加剤が複合的に添加されている為、添加剤を併用添加した場合における潤滑効果を理解した上で、潤滑設計に繋げていくことが重要である。しかしながら、このような複合添加油中における添加剤の化学的相互作用やメカニズムについては、詳細な解明には至っていない。

添加剤研究の分野において、添加剤作用機構の解明を目的として、近年様々なその場観察法が用いられている。その1つとしてAFM摩擦面その場観察法が知られており、ZnDTPをはじめとした代表的な耐摩耗剤について、トライボフィルムの形成過程ならびに詳細な作用機構の提案がなされてきた³⁾。既往の研究において、筆者らはAFM摩擦面その場観察法により、ZnDTPと吸着型の摩擦調整剤であるグリセリンモノオレート（glycerol monooleate: GMO）を併用添加した場合、ZnDTPを単体添加した場合に比べて、不均一なトライボフィルムが形成されることを明らかにし、トライボフィルムの形成過程においても複合添加油中における潤滑効果が発現されることを確認した⁴⁾。本研究では、ZnDTP、MoDTC、ならびにカルシウムスルホネートの複合添加油中における摩耗メカニズムについて、マクロスケールならびにナノスケールでの評価を行い、添加剤特性を調査した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 潤滑油ならびにしゅう動材

基油にポリ- α -オレフィン4（poly- α -olefin 4: PAO4）ならびに添加剤には、ZnDTP、MoDTC、カルシウムスルホネートを用いた。Figure 1に各添加剤の化学構造式を示す。ZnDTPはSecondary C3/C6、MoDTCにはC8/C13を用い、添加量は基油に対して0.75 mass% (2.5 mmol/kg)、0.46 mass% (10 mmol/kg)とした。カルシウムスルホネートは塩基価がそれぞれ異なるHBCS (High based calcium sulfonate, TBN: 303 mgKOH/g), LBCS (Low based calcium sulfonate, TBN: 44.2 mgKOH/g)を用いて、添加量は基油に対して0.50 mass%とした。また、全ての試験では、しゅう動材に鉄鋼材であるSUJ2を使用した。

2.2 マクロ摩擦試験

摩擦試験には、往復動摩擦摩耗試験機（SRV5, Optimol, DE）を用いた。Figure 2に試験装置の概略図を、Table 1に試験条件を示す。試験形態はボールオンディスクとした。

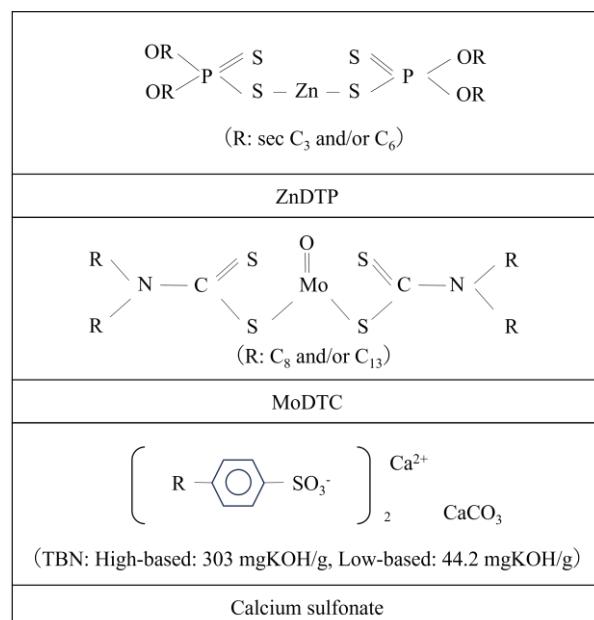


Fig. 1 Chemical structures of the additives

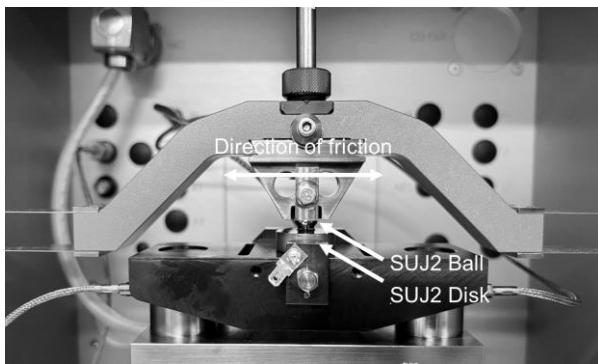


Fig. 2 Schematic diagram of the SRV tribotester

Table 1 Experimental condition

Normal load, N	100
Stroke, mm	1
Frequency, Hz	50
Volume, mL	30
Temperature, °C	50
Time, h	1

2.3 表面分析

摩擦試験後の試験片を共焦点レーザー顕微鏡（VK-X150, KEYENCE, JP）により表面形状測定を行い、摩耗量を測定した。また、摩擦試験後のディスク試験片をX線光電子分光法（PHI 5000 VersaProbe III, ULVAC-PHI, JP）により表面元素分析を行った。

2.4 AFM その場観察

AFM（NanoNavi, Hitachi High-Tech, JP）測定ではチップレスカンチレバー（All-In-One-Al-Tipless, BudgetSensors, BG）にコロイダル球（CB-A20S, Rezonac Ceramics, JP）を二液混合エポキシで接着させたコロイダルカンチレバーを用いて、潤滑油温度80°Cで6000サイクルまでしゅう動を行うことで、トライボフィルムの形状・膜厚変化を調査した。AFM その場観察では、 $6.0\text{ }\mu\text{m} \times 6.0\text{ }\mu\text{m}$ の範囲を20000 nN（ヘルツの平均面圧: 0.80 GPa）、走査周波数20 Hzで500サイクル毎にしゅう動した後に、 $10.0\text{ }\mu\text{m} \times 10.0\text{ }\mu\text{m}$ の範囲を800 nN、走査周波数1.0 Hzにて形状像を取得し、トライボフィルムの形成過程を観察した。

AFMスクラッチ試験では、カンチレバーをダイヤモンド製カンチレバー（NW-DT-NCHR, NanoWorld, CH）に付け替え、潤滑油温度80°C条件下で $2.0\text{ }\mu\text{m} \times 2.0\text{ }\mu\text{m}$ の範囲を8000 nN（ヘルツの平均面圧: 12.9 GPa）、走査周波数20 Hzで5サイクル毎にスクラッチした後に、 $10.0\text{ }\mu\text{m} \times 10.0\text{ }\mu\text{m}$ の範囲を500 nN、走査周波数1.0 Hzにて形状像を取得し、トライボフィルムの摩耗過程を観察した。

3. 実験結果

3.1 摩擦試験後の摩耗量算出結果

Figure 3に摩擦試験後のディスク試験片の摩耗量算出結果を示す。Figure 3より、カルシウムスルホネートを含まないPAO + ZnDTP + MoDTCに比べて、カルシウムスルホネートを併用添加したPAO + ZnDTP + MoDTC + HBCSやPAO + ZnDTP + MoDTC + LBCSの方が摩耗量はわずかに低減される傾向が確認された。

3.2 摩擦試験後の表面分析結果

Figure 4に摩擦試験後の表面分析結果を示す。Figure 4より、カルシウムスルホネートを含まないPAO + ZnDTP + MoDTCでは摩擦調整剤であるMoDTCや耐摩耗剤であるZnDTP由来のS（硫黄）、P（リン）、Mo（モリブデン）、Zn（亜鉛）が顕著に観測された。一方、カルシウムスルホネートを併用添加したPAO + ZnDTP + MoDTC + HBCSやPAO + ZnDTP + MoDTC + LBCSでは、添加剤由来元素であるS, P, Mo, Znの検出強度がPAO + ZnDTP + MoDTCに比べて低下した。さらに、防錆剤のカルシウムスルホネート由来と見られるCa（カルシウム）が顕著に観測された。Figure 5に示すナロースペクトルの解析結果より、その化学状態はCaCO₃（炭酸カルシウム）であると同定された。

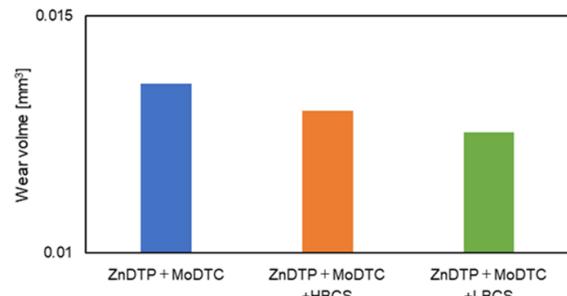


Fig. 3 Wear volume of the steel disks

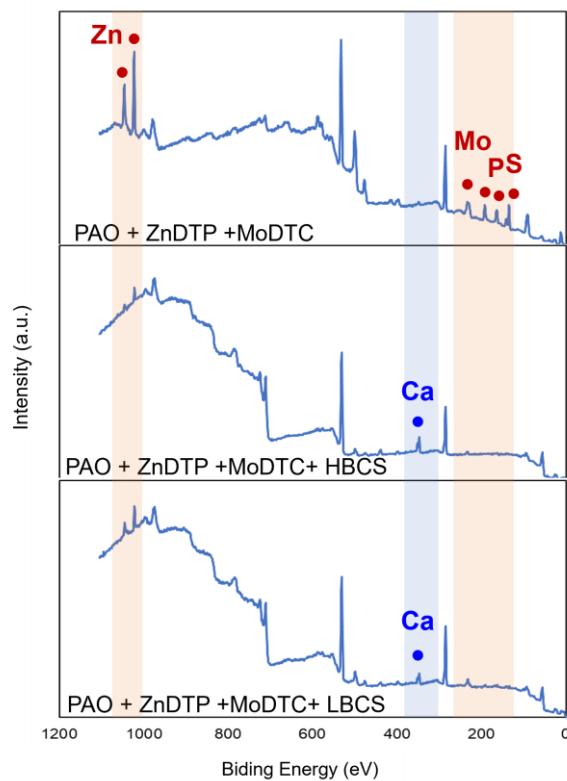


Fig. 4 Results of XPS analysis

3.3 AFM その場観察

Figure 6, 7 にトライボフィルムの平均膜厚の推移と形成されたトライボフィルムの断面形状を示す. Figure 6 より, カルシウムスルホネートを併用添加した PAO + ZnDTP + MoDTC + HBCS や PAO + ZnDTP + MoDTC + LBCS の方が, カルシウムスルホネートを含まない PAO + ZnDTP + MoDTC と比べて, トライボフィルムの平均膜厚は大きくなる傾向が確認された. Figure 7 より, 6000 cycle 後のトライボフィルムの形状は, PAO + ZnDTP + MoDTC では凹凸を有する粗い表面形状であったのに対し, PAO + ZnDTP + MoDTC + HBCS や PAO + ZnDTP + MoDTC + LBCS では比較的平滑な表面形状を有し, 密な構造のトライボフィルムが形成されていることがわかった.

Figure 8 に AFM スクラッチ試験より得られたトライボフィルムの摩耗深さの推移を示す. Figure 8 より, カルシウムスルホネートを併用添加した PAO + ZnDTP + MoDTC + HBCS や PAO + ZnDTP + MoDTC + LBCS の方が, カルシウムスルホネートを含まない PAO + ZnDTP + MoDTC と比べてスクラッチ回数に対する摩耗量が低減され, 耐スクラッチ性が向上することがわかった.

4. 考察

マクロ摩擦試験後の摩耗量算出結果より, カルシウムスルホネートを併用添加した PAO + ZnDTP + MoDTC + HBCS や PAO + ZnDTP + MoDTC + LBCS の方が, 摩耗量は低減される傾向が確認された. さらに, 摩擦試験後の表面分析の結果から, カルシウムスルホネートを含まない PAO + ZnDTP + MoDTC では, 各添加剤由来の S, P, Mo, Zn が顕著に検出された一方, カルシウムスルホネート併用油ではこれらの検出強度が弱まり, Ca が強く検出され, その化学状態は CaCO_3 であることが分かった. これらの結果より, カルシウムスルホネート併用油ではトライボフィルムの最表面層に CaCO_3 し, この最表面層が摩擦面の保護の役割を担ったことで, 摩耗量の低減に寄与したものと考えられる.

また, AFM その場観察の結果, 形成されたトライボフィルムの形状は併用する添加剤の組み合わせにより異なり, カルシウムスルホネート併用油では比較的平滑な形状をしており, 密な構造であることがわかった. さらに AFM ナノスクラッチ試験の結果, マクロ摩擦試験結果と同様にカルシウムスルホネート併用油において耐スクラッチ性の向上が確認された. これらの結果より, カルシウムスルホネート併用油においては ZnDTP や MoDTC の分解生成物で構成されるトライボフィルムだけでなく, その上層部にカルシウムスルホネートの分解物である CaCO_3 が一様に分布したと推測され, このようなトライボフィルムの層構造の違いが形状ならびに膜厚の違いや耐スクラッチ性に影響を及ぼしたと考えられる. その結果, カルシウムスルホネート併用油において, 耐スクラッチ性の向上が確認されたと考えられる.

5. 結言

本研究では, ZnDTP, MoDTC ならびにカルシウムスルホネートの複合添加油中における摩耗メカニズムの解明を目的として, マクロスケールならびにナノスケールでの評価を行い, 添加剤特性を調査した結果, 以下の知見を得た.

- マクロ摩擦試験の結果, カルシウムスルホネートを併用添加することで耐摩耗性が向上した.

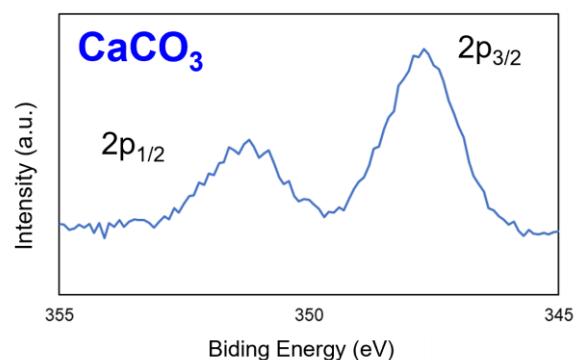


Fig. 5 Chemical state analysis results of calcium

Fig. 6 Tribofilm thickness as a function of number of sliding cycles

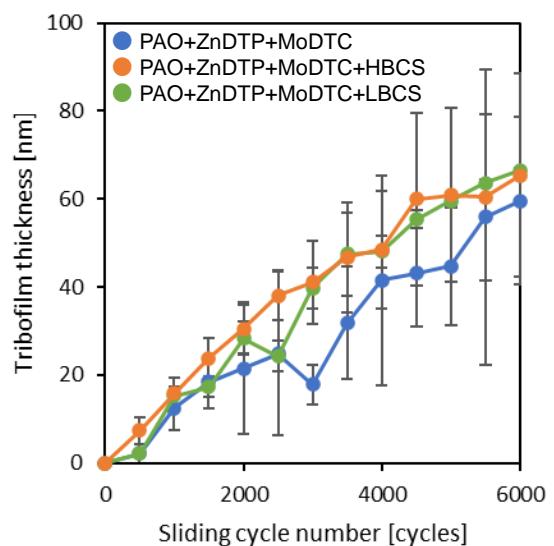


Fig. 6 Tribofilm thickness as a function of number of sliding cycles

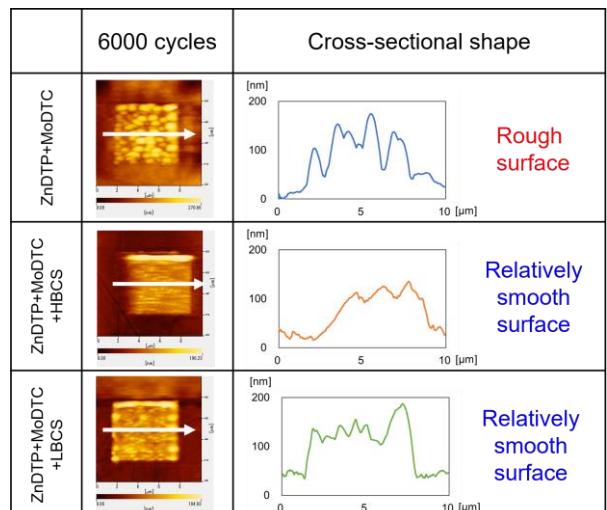


Fig. 7 The morphology of the tribofilms

- 2) AFM その場観察の結果、カルシウムスルホネート併用添加油において耐スクラッチ性が向上し、マクロな摩耗特性との相関が確認された。
- 3) 表面分析の結果、カルシウムスルホネートを併用添加した場合においては摩擦面の最表面に CaCO_3 が存在することがわかった。従って、トライボフィルムの最表面層に分布した CaCO_3 によって比較的平滑で密な構造のトライボフィルムが形成され、摩擦面を保護した為に、耐スクラッチ性が向上したものと考えられる。

文献

- 1) Muraki, M., Yanagi, Y., Sakaguchi, K.: Synergistic effect on frictional characteristics under rolling-sliding conditions due to a combination of molybdenum dialkyldithiocarbamate and zinc dialkyldithiophosphate, *Tribol. Int.* 30, 1 (1997) 69.
- 2) Yamada, Y., Igarashi, J., Inoue, K.: Effects of metallic detergents on the antioxidant and antiwear properties of zinc alkylthiophosphates, *Lubr. Eng.* 48, 6 (1992) 511.
- 3) 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.
- 4) 佐藤ら, AFM 摩擦面その場観察による ZDDP と有機系 FM 複合添加潤滑油中の反応膜の生成過程と潤滑メカニズムの調査, *トライボロジスト*, 67, 5 (2022) 354.

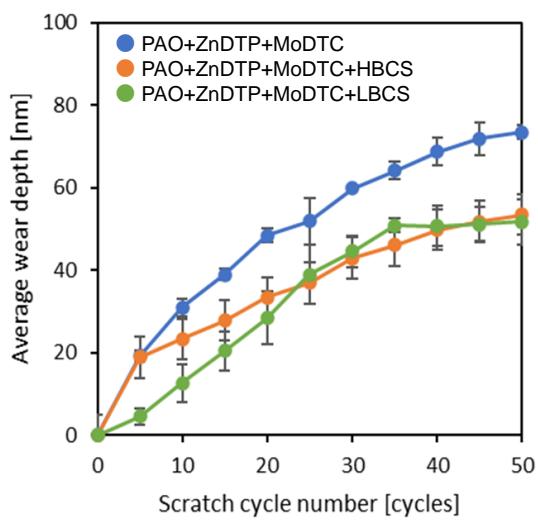


Fig. 8 Wear depth as a function of number of sliding cycles