

アルミ合金表面における ZDDP 由来トライボフィルム形成

Formation of ZDDP tribofilm on aluminium alloy surface

東北大・工（院）*山名 哲夫 東北大・工（院）井上 翔太

東北大（正）村島 基之 東北大（正）足立幸志

Theo Yamana, Shota Inoue, Motoyuki Murashima, Koshi Adachi

Tohoku University

1. 緒言

アルミ合金は高い比強度を有するため軽量化を必要とする運輸部門では摺動部を含む部品のアルミ化が進められてきた。しかし、油潤滑下では摩擦と摩耗を緩和する添加剤が反応しにくいことや展延性が高く凝着摩耗が起こりやすいことが摺動材としてのアルミ合金の実用化に対する課題となっている。これに対して、レーザー照射処理や陽極酸化処理によりアルミの移着の抑制と添加剤反応誘起が可能であることが示された。

そこで本研究では、これら 2 種類の表面処理による低摩擦発現時のアルミ合金摺動面およびトライボ膜の観察・分析に基づき、低摩擦界面の特徴を明らかにする。

2. 実験方法

恒温槽で 80°C に温度を保持した潤滑油に摩擦対を浸漬させたボールオンディスク型摩擦試験を実施した。荷重は 15N、すべり速度は 0.1m/s とし、試験片には軸受鋼 (SUS2) ボールと陽極酸化処理およびレーザー照射処理を施したアルミ合金ディスクを用いた。用いたディスク試験片および潤滑油の詳細を各々 Table 1, 2 に示す。

3. 実験結果および考察

3.1 表面処理を施したアルミ合金における低摩擦界面の形成

2 種類の表面処理を施したアルミ合金と SUS2 ボールのエンジン油中の摩擦特性を未処理のアルミ合金を用いた場合とともに Fig. 1 に示す。未処理の場合は摩擦初期から $\mu \approx 0.10$ の比較的高い値を示す一方で、表面処理を施した場合は初期の摩擦低下の後それぞれ $\mu \approx 0.05$, $\mu \approx 0.04$ の値を示すことがわかる。

続いて、2 種類の表面処理を用いた場合の添加剤の異なる 4 種類の油中における定常時 (9000-10000 cycles) の平均摩擦係数を Fig. 2 に示す。陽極酸化、レーザー照射ともに PAO に対し ZDDP, MoDTC, その併用により摩擦係数が $\mu = 0.16$ から $\mu = 0.04-0.05$ まで低減することがわかる。

エンジン油中摺動後の 3 種類のアルミ合金ディスク摺動痕の断面曲線を Fig. 3 に示す。未処理のアルミ合金では深さ 10 μm の摺動痕が形成されているのに対し、陽極酸化処理およびレーザー照射処理を施したアルミ合金では摺動痕の深さが 3-5 μm であり、摩耗が大幅に抑制されていることいえる。一方、表面処理を施した場合の摺動痕両端には顕著な盛り上がりが見られる。そこで、エンジン油中における 3 種類のアルミ合金を用いた摩擦後の摺動痕凹部の断面積、摺動痕両端凸部の断面積、およびその差を Fig. 4 に示す。未処理合金では摺動部の凹みの大半が摩耗によるものであるのに対し、2 つ表面処理を施したアルミ合金の場合では摺動部の凹部と凸部はほぼ同等の断面積であり、摺動部の凹みは基材の変形に起因すると推察される。

Table 1: Details of disk specimens

Specimen	Material	Surface treatment
Untreated	Al-Sn-Si alloy	None
Laser irradiated		Laser irradiation
		Spot diameter: 47.3 μm
		Scan pitch: 50 μm
		Scan speed: 0.3 mm/s
	Power: 700 mW	
Anodized	A1050	Anodization
		Electrolyte: oxalic acid
		Thickness: 20 μm

Table 2: Details of lubricants

Denomination	Base oil	Additives
Engine oil	Mineral oil	ZDDP, MoDTC, Ca salicylate, etc.
PAO	Poly alphaolefin	None
PAO+ZDDP		ZDDP (1000 ppm)
PAO+MoDTC		MoDTC (500 ppm)

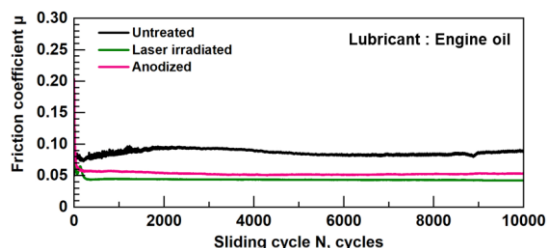


Fig. 1 Effect of surface treatments on friction behavior in engine oil

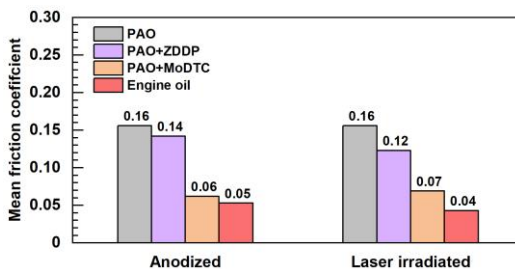


Fig. 2 Effect of oil additives on friction of anodized and laser irradiated aluminum against steel

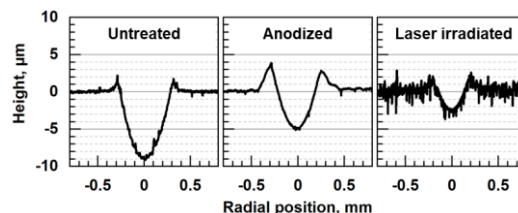


Fig. 3 Cross-sectional profiles of aluminum disk wear tracks after sliding against steel in engine

Fig. 5 に陽極酸化処理およびレーザー照射処理表面のエンジン油中摺動前後の SEM 像を示す。いずれの摺動面においても平滑な表面を有する膜が部分的に覆うように形成されている。これが低摩擦発現のためのトライボ膜であると思われる。

一方、陽極酸化処理合金摺動面には未摺動面と同様の形状を保った部分が見られ、レーザー照射処理表面では初期表面でみられる谷が残存していることが確認できる。これらより、Fig. 3 に示す凹部において表面処理により形成された初期表面が残存しており、陽極酸化およびレーザー処理合金では、優れた耐摩耗性を有することがわかる。

3.2 アルミ合金摺動面に形成されるトライボ膜の構造

2 種類のディスク摺動面に形成されたトライボ膜の断面 STEM 像と EDS により得られた深さ方向の元素分布を Fig. 6 に示す。いずれのトライボ膜も基材である Al 基材①の上に 10-20 nm の中間層②が形成され、その上に ZDDP, MoDTC, Ca salicylate 由来元素に構成される数十 nm 厚さのトライボ膜③が形成されていることがわかる。そのトライボ膜の最表層では層間距離 6.4 Å の MoS₂ が摺動方向に配向しており、これが低摩擦発現の要因であると考えられる。

続いて中間層②では主に ZDDP 生成物と Ca が基材および相手材由来の Fe と混合しており、レーザー処理表面では陽極酸化処理と比較してより厚い 15-20 nm の中間層②が形成されている。レーザー照射処理摺動面ではより広範囲な機械的なミキシングが起きると考えられる。

鉄表面に形成された ZDDP トライボ膜では、Fe³⁺と Zn²⁺が混在したリン酸塩層が基材付近で存在する²⁾が、Fe, Zn が検出されない基材①においても P が検出されており、リン酸イオンとして存在していると仮定すると Al³⁺や Ca²⁺と結合し基材に含浸していることが推察される。

以上の結果より、アルミ合金に表面処理を施すことで耐摩耗性を向上し、油中摺動中に初期表面を保ちつつ添加剤由来トライボ膜を形成することにより低摩擦を発現するといえる。

4. 結言

陽極酸化処理およびレーザー照射処理による低摩擦発現時のアルミ合金摺動面およびトライボ膜の観察・分析に基づき、低摩擦界面の特徴を明らかにした。具体的な結果を以下に示す。

- (1) トライボ膜は初期表面上を数μm オーダーのエリアで被覆するように形成される。
- (2) ZDDP, MoDTC, Ca salicylate 由来の元素によって構成される数十 nm オーダーのトライボ膜が形成され、その最表層には摺動方向に配向した MoS₂ 層が確認された。
- (3) 基材とトライボフィルムの間には 10-20 nm の中間層が形成され、基材の Al と相手材由来 Fe が ZDDP 由来元素と混合していることが確認された。

文献

- 1) K. Ihara, K. Adachi, Necessary Conditions for Low Friction between Laser Irradiated Aluminum Alloy and Bearing Steel in Engine Oil, Tribology International, 186 (2023)
- 2) J. M. Martin, C. Grossiord, T. Le Morgne, S. Bec, A. Tonck, The two-layer structure of Zndtp tribofilms Part I: AES, XPS and XANES analyses, Tribology International, 34 (2001)

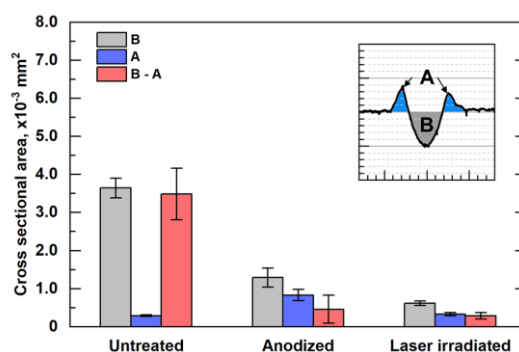


Fig. 4 Cross-sectional areas of aluminum disk wear tracks after sliding tests

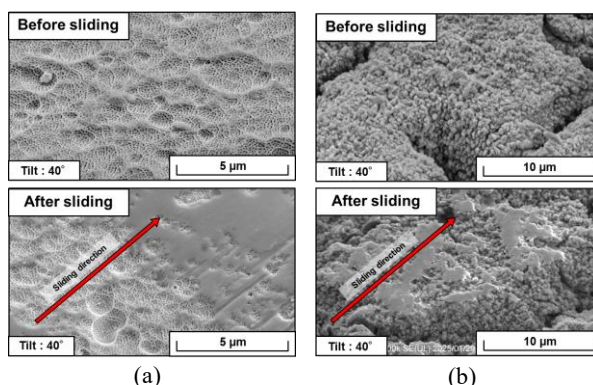


Fig. 5 SEM images of rubbed (a) anodized and (b) laser irradiated aluminum surfaces

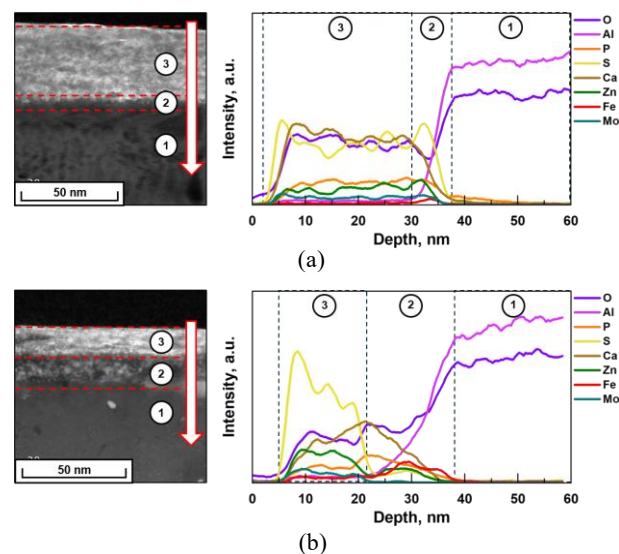


Fig. 6 STEM image and depth profile of tribofilm formed on (a) anodized and (b) laser irradiated aluminum

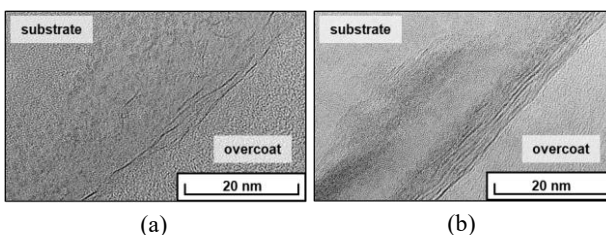


Fig. 7 TEM image of tribofilm formed on (a) anodized and (b) laser irradiated aluminum surface