

SPM/Raman 装置を用いたせん断場における ZDDP 由来反応膜の生成過程その場観察

In-situ observation of ZDDP-derived tribofilm in shear field using SPM/Raman equipment

東理大・工（正）*佐藤 魁星 東理大・院（学）姉川 健祐

東理大・院（学）北村 亮輔 東理大・工（正）佐々木 信也

Kaisei Sato*, Kensuke Anegawa**, Ryosuke Kitamura**, and Shinya Sasaki*

*Tokyo University of Science

** Graduate School of Tokyo University of Science

1. 緒言

境界潤滑領域では、潤滑油添加剤が摩擦・摩耗の低減に大きな役割を果たす。潤滑油添加剤は、摩擦面に吸着膜ないしは化学反応被膜を形成することにより、摩擦・摩耗特性に影響を及ぼすことが知られている。しかしながら、摩擦接触部は微小であり、局所的かつ短時間で温度や応力場が大きく変化するため詳細なメカニズムの解明には至っていない。耐摩耗潤滑油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 dialkyldithiophosphate: ZDDP）について、近年、反応膜の構造や組成について多くの研究が行われている^{1,2,3)}。Dorgham らは、まず ZDDP が部分的に分解されて基板表面に硫酸塩を形成し、硫酸塩が熱やせん断によって硫化物となった後に完全に分解した ZDDP が鎖状のリン酸亜鉛を形成することで ZDDP 反応膜が形成されると提案している⁴⁾。しかし、これらの報告は摩擦面における反応膜の生成過程をマクロスケールでその場観察した結果に留まっており、反応膜の成長過程における正確な膜厚と摩擦接触部での化学組成に関する研究例はない。そこで、筆者らは、走査型プローブ顕微鏡（scanning probe microscopy: SPM）を組み込んだその場ラマン分光装置を開発した。本装置は SPM の探針としてサファイアを用いることで、GPa オーダの高圧下においてメゾスケールの摩擦接触面の表面形状とラマン分光分析のその場計測を可能とする。また、分光分析の際に探針を振動させることにより、せん断応力下での分析も可能となる。本研究で ZDDP 反応膜の生成過程にあたる摩擦の影響を調査することを目的として SPM/Raman 摩擦面その場観察装置を開発し、軸受鋼摩擦面における ZDDP 由来反応膜の表面形状、ラマンスペクトル、摩擦係数をその場観察した結果を報告する。

2. 実験概要

2.1 SPM/Raman 摩擦面その場観察装置

Figure 1 に開発した SPM/Raman 摩擦面その場観察装置の概略図を示す。SPM は、 $\phi 0.4$ mm のサファイア半球プリズムを探針として固定し、試料側を走査する機構とした。試料側の走査には、XYZ - 3 軸ピエゾステージ（P-733.3CD, PI, DE）を用いた。探針と試料間の垂直荷重ならびに摩擦力は 2 軸フォースセンサ（B24-127, THK プレジジョン, JP）により計測した。試料表面の三次元形状は、垂直荷重が一定となるよう Z 方向に PID 制御をしながら試料を XY 方向に走査して取得した。ラマンスペクトルは、レーザ光を直径 0.4 mm のサファイア半球レンズの平坦面を通して入射し、レンズの凸面凸面と試料との接触部に集光させ、ここで生じた散乱光を顕微ラマン分析装置（inVia spectrometer, Renishaw, UK）に導くことで測定した。各装置の制御には SPM コントローラ（SPM-9700, 島津製作所, JP）を用いた。

2.2 SPM/Raman 摩擦面その場観察装置による実験詳細

開発した SPM/Raman 摩擦面その場観察装置を用いて反応膜の形成中における反応膜の膜厚、ラマンスペクトルならびに摩擦係数の取得を行った。Figure 2 に実験の概略図を、Table 1 に実験条件をそれぞれ示す。潤滑油には基油に PAO4、添加剤に ZDDP（0.08 mass% P）を、しゅう動材には軸受鋼である SUJ2 を用いた。潤滑油と試料を 120°C に升温した状態で 10 μ m 四方を 4000 cycle 走査することで反応膜を形成した。その際、100 cycle 毎に 30 μ m 四方で表面形状を測定し、5 μ m 四方で摩擦力とせん断力の有無のそれぞれの場合のラマンスペクトルを取得した。ZDDP 反応膜はリン酸塩と硫化物から成ることが知られているため、ラマンスペクトルの結果ではリン酸と硫化亜鉛のピークに着目する。また、4000 cycle 走査して形成された反応膜に対して荷重を変化させて同様に表面形状、摩擦力、ラマンスペクトルを測定した。なお、ラマン分光に用いたレーザは波長 785 nm、レーザパワー 30 mW、スポット径約 1.3 μ m で

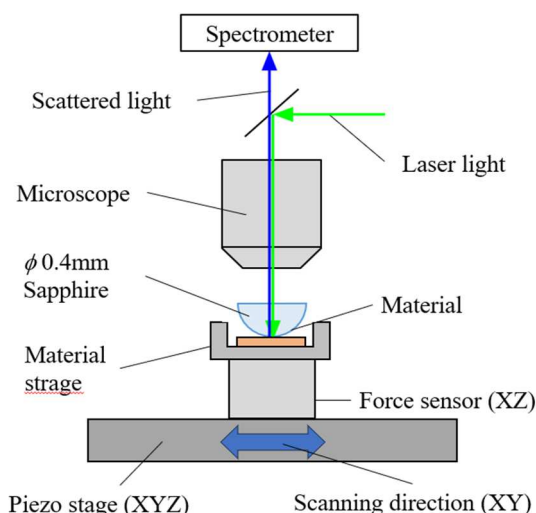


Fig. 1 Schematic image of the developed apparatus

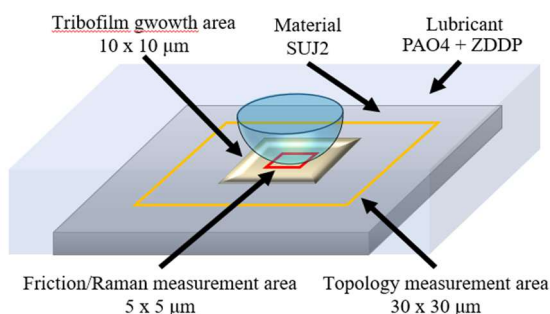


Fig. 2 Schematic of in-situ AFM method

あった。

3. 結果

3.1 SPM/Raman による ZDDP 反応膜の生成過程観察

Figure 3 に 800 cycle 毎の SPM 画像を, Fig. 4, 5, 6 に SPM 画像をもとに算出した反応膜の平均膜厚, 摩擦係数, せん断場における反応膜由来のラマンピークの強度比をそれぞれ示す。Figure 3 から, 本試験機を用いることで ZDDP 反応膜の成長過程の観察が可能であることが確認された。Figure 4 より, 反応膜の平均膜厚はしゅう動回数の増加に伴い約 200 nm まで増加し, その後は脱離と形成を繰り返しながら約 230 nm まで増加した。Figure 5 より, 反応膜の成長時の摩擦係数変化は小さいことが確認された。Figure 6 より, 800 cycle まで各ピーク強度が同時に増加し, その後は増減を繰り返しつつ増減幅が小さくなった。

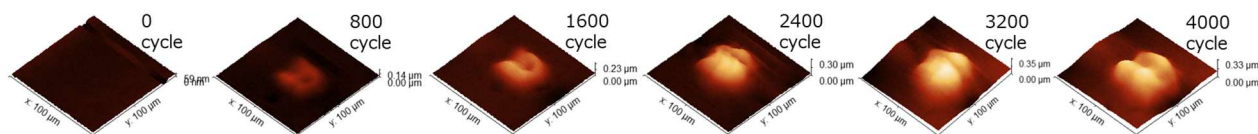


Fig. 3 Growth process of ZDDP tribofilm using SPM/Raman equipment

4. 考察

本実験における反応膜では, 硫化亜鉛とリン酸のピークが同時に増加し, 試験終了まで減少しなかった。このことから, ZDDP は下層に硫化物が形成され, その後にリン酸塩が堆積するという従来の反応膜形成過程とは異なり, しゅう動の初期から, 硫化物とリン酸塩が同時に膜として形成されるという別の形成過程によって反応膜が生成・成長すると考えられる。

5. 結言

SPM/Raman 摩擦面その場観察装置を開発し, ZDDP 反応膜の成長過程を観察することで以下の知見を得た。

- (1) 開発した試験機を用いて ZDDP 反応膜の成長過程における表面形状と, 摩擦接触面での摩擦係数, ラマンスペクトルのその場観察が可能となった。
- (2) しゅう動回数の増加と共に硫化亜鉛とリン酸, 酸化鉄のピークが同時に増加したことから, ZDDP は, 硫化物とリン酸塩が同時にトライボフィルムを形成するものと考えられる。

謝辞

本研究は, 島津製作所の小暮亮雅様, 新井浩様, 株式会社 ADEKA の山本賢二様にご協力を頂いた。ここに記し感謝の意を表する。

文献

- 1) N. N. Gosvami, J. A. Bares, F. Mangolini, A. R. Konicek, D. G. Yablon & R. W. Carpick: Mechanisms of antiwear tribofilm growth revealed in situ by single-asperity sliding contacts, *Science*, 348 (2015) 102.
- 2) Spikes, H., "The history of mechanism of ZDDP", *Tribology Letters*, 17, 3 (2004), 469-489
- 3) 佐藤: 原子間力顕微鏡を用いた摩擦面その場観察法による潤滑油添加剤由来トライボケミカル反応膜の成長過程に関する研究, 東京理科大学 学位論文, (2022).
- 4) Dorgham, A., et. al., "Single-asperity study of the reaction kinetics of P-based triboreactive films", *Tribology International*, 133(2019), 288-296

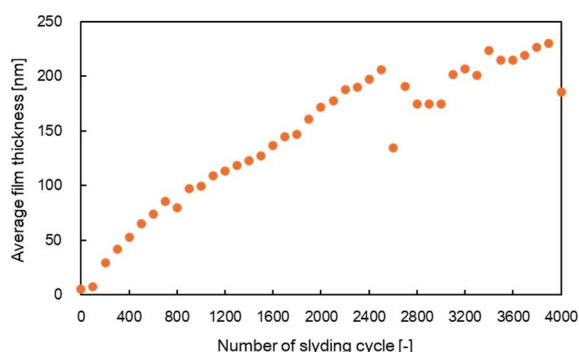


Fig. 4 In-situ measurement of tribofilm thickness

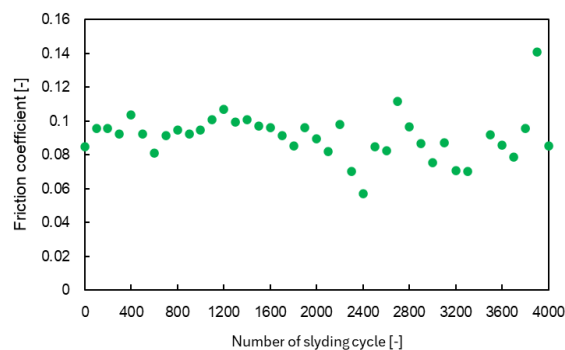


Fig. 5 Friction coefficient during tribofilm growth

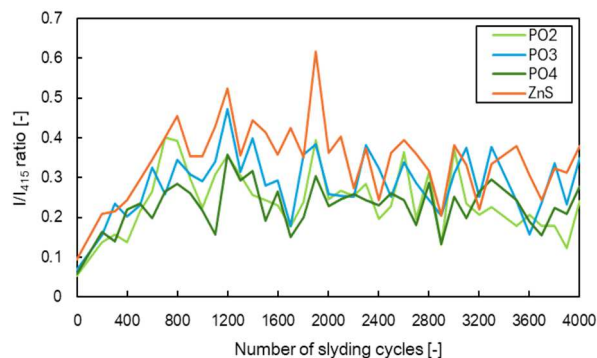


Fig. 6 Stabilized peak intensities of ZDDP tribofilm