

雰囲気酸素濃度変化によるZDDPトライボフィルムの化学構造/物性が 摩擦・摩耗特性に与える影響

Effects of physical properties and chemical structure of ZDDP tribofilm on friction and wear characteristic changing oxygen concentration

東理大（正）*佐藤 魁星 東理大（学）志村 知奈璃 阪公大（正）桑原 卓哉 東理大（正）佐々木 信也

Kaisei Sato*, Chinari Shimura*, Takuya Kuwahara** and Shinya Sasaki*

*Tokyo University of Science, **Osaka Metropolitan University

1. 緒言

近年、潤滑油の酸化劣化防止のため、窒素封入が期待されている。潤滑油の性能は、潤滑油添加剤の性能が大きく関与し、耐摩耗添加剤は、境界潤滑部で化学反応をすることでトライボフィルムを形成し、優れた耐摩耗性を発揮する。Zhangらは窒素雰囲気下で基油であるイソオクタンやヘキサデカンを用いて、酸素濃度が低下すると摩耗量や摩擦係数が減少すると報告するとともに、摩擦調整剤および極圧剤は窒素雰囲気下でも良好に機能するものの、耐摩耗添加剤は、空気中よりも耐摩耗性が低下する添加剤種があることを報告した¹⁾。このことから、各添加剤の窒素封入における影響を調査することが重要であると考えられている。不活性ガス雰囲気下のトライボフィルムの生成に関する先行研究では、山下らはアルゴン中と大気中でAFMその場観察およびマクロ摩擦試験、表面観察を行い、アルゴン中ではトライボフィルムの生成量が減少することおよびトライボフィルムの組成が変化することを報告している。しかし、雰囲気酸素の濃度を変化させたときのトライボフィルムの物性や耐摩耗性の変化、詳細な組成については今だ未解明である²⁾。本研究では、酸素濃度を変化させ、基油とZDDP添加油のマクロ摩擦試験、トライボフィルムの形成過程をナノスケールで観察できるAFM摩擦面その場観察、表面分析を行うことで、雰囲気酸素濃度がZDDPの摩擦・摩耗特性ならびにそのトライボフィルムの物性・組成に与える影響を調査した。

2. 実験概要

2.1 潤滑油ならびにしゅう動材

潤滑油には、基油にポリ- α -オレフィン4 (poly- α -olefin 4: PAO4), 添加剤にジアルキルジチオリン酸亜鉛 (ZDDP) を用いた。ZDDP 添加量は基油に対して 0.08 mass %P とした。オイルは実験前に真空中で 120°C に昇温して 1 日放置したのちに真空中で常温に戻すことで酸素と水分を取り除いた。しゅう動材には鉄鋼材である SUJ2 を使用した。

2.2 マクロ摩擦試験

往復動摩擦試験装置 (SRV4, Optimol, DE) をグローブボックスに入れ、窒素雰囲気中、大気中それぞれでしゅう動試験を行い、トライボフィルムを形成した。すべての実験について雰囲気の置換を行って湿度 0%, 窒素雰囲気の試験では酸素濃度 0% で実験を行った。Figure 1 に試験の概略図を示す。試験条件は、荷重 200 N, しゅう動幅 1 mm, しゅう動速度 50 Hz, 潤滑油量 100 mL, 温度 100°C, しゅう動時間 1 h とした。

2.3 AFM 摩擦面その場観察

AFM (SPM-9700, SHIMADZU, JP) 摩擦面その場観察ではシリコン製カンチレバー (SI-DF20, Hitachi High-Tech, Japan) を用いて 100°C で 1000 サイクルまでしゅう動を行い、しゅう動中の ZDDP トライボフィルムの膜厚変化を調査した。すべての実験について雰囲気の置換を行って湿度 0%, 窒素雰囲気の試験では酸素濃度約 1% で実験を行った。Figure 2 に試験機の概略図を示す。AFM その場観察では、100°C の潤滑油中において、1.0 μm × 1.0 μm の範囲を 4000 nN (ヘルツの最大接触面圧: 6.4 GPa), 走査周波数 10 Hz でしゅう動した後に、4.0 μm × 4.0 μm の範囲を 1000 nN, 走査周波数 1.0 Hz にて高さ像を取得し、トライボフィルムの成長過程観察を実施した。

2.4 トライボフィルムの表面分析

マクロ摩擦試験で形成したトライボフィルムに、ナノインデンター (iMicro, Nanomechanics, US) による 30 nm の深さの硬さ試験と TOF-SIM による表面の元素分析を行った。ナノインデンターの硬さは 19 点の平均値を算出した。

3. 結果

3.1 AFM による ZDDP 反応膜の生成過程観察

Figure 3 に基油と ZDDP 添加油で摩擦試験を行ったときの、シリンダ側の摩耗量を示す。すべての酸素濃度で基油単体よりも ZDDP 添加油の方が、摩耗量が少なくなった。ZDDP 添加油の酸素濃度を変化させたとき、酸素濃度が低い方が、摩耗量が多くなった。また、ディスク側のトライボフィルムの厚さについては、窒素雰囲気中で形成したト

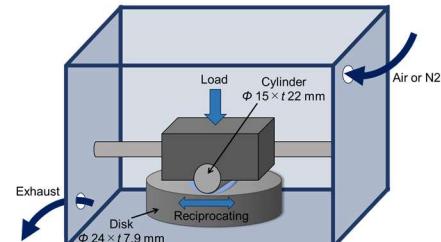


Fig. 1 Schematic of atmosphere-controlled

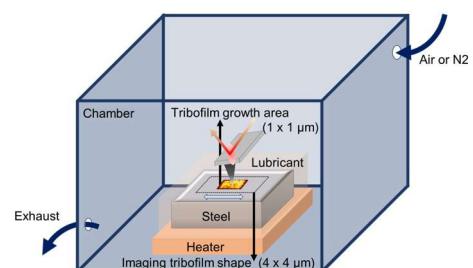


Fig. 2 Schematic of in-situ AFM

ライボフィルムは 52 nm、大気中で形成したトライボフィルムは 79 nm であった。

3.2 ZDDP 反応膜の成長速度と反応次数

Figure 4 に AFM その場観察を行ったときの高さ像を、Figure 5 に高さ像から計算した平均のトライボフィルム厚さを示す。Figure 4 より窒素中でもトライボフィルムは形成され、最終的なトライボフィルムの膜厚は大気中で形成した方が厚くなることが分かった。これはマクロ摩擦試験と同様の結果であった。Figure 5 より窒素雰囲気中の方が大気中よりもトライボフィルムの形成が遅いことが確認された。

3.3 ZDDP 反応膜の成長速度と反応次数

Figure 6 にナノインデンターで取得したトライボフィルム上の硬さを示す。Figure 6 より、酸素濃度が増加するほどトライボフィルムの硬さも増加することが分かった。Figure 7 および Figure 8 に TOF-SIMS で取得した negative ピークを示す。Figure 8 は Fig. 7 のピークの 79 u 付近と 95 u 付近の拡大図であり、それぞれ Fig. 8 (a), (b) は窒素中で取得したピーク、Fig. 8 (c), (d) は大気中で取得したピークを示している。Figure 7 より、大気中で形成したトライボフィルムの方が窒素中で形成したトライボフィルムよりもリン酸由来の高分子のピークが多く観察された。Figure 8 より、窒素中で形成したトライボフィルムの方が大気中で形成したピークよりも、チオリン酸由来のピークが多く観察された。

4. 考察

マクロ摩擦試験では、酸素濃度にかかわらず基油に比べて ZDDP 添加油では、シリンダの摩耗量の減少が確認された。これより、酸素濃度にかかわらず ZDDP は、耐摩耗性を付与すると考えられる。また、ZDDP 添加油の摩耗量を比較すると酸素濃度が低くなるにつれて、摩耗量が増加したことより、雰囲気の酸素量によってトライボフィルムの物性・組成が変化するものと考えられる。AFM 摩擦面その場観察より、窒素中よりも大気中の方がトライボフィルムの形成速度が遅いことから、雰囲気酸素の存在により、トライボフィルムの形成が促進されているものと考えられる。また、ナノインデンテーション試験ならびにマクロ摩擦試験より、酸素濃度が増加するにつれて、トライボフィルムの硬さ高く、摩耗が抑えられることが確認された。また、TOF-SIMS スペクトルより大気中では高分子のポリリン酸が形成されたことから、酸素の存在によって ZDDP の反応が促進され、高分子のポリリン酸が形成されることで硬い膜が形成したと考えられる。

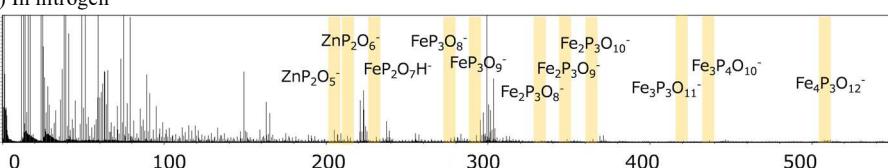
5. 結言

- (1) 酸素濃度にかかわらず、ZDDP 添加油ではトライボフィルムの形成が確認され、基油よりも摩耗が減少した。
- (2) 酸素濃度によって、ZDDP 添加油中で形成されたトライボフィルムに形成速度、膜厚、硬さ、組成の変化が確認された。
- (3) 酸素の存在によってトライボフィルムの形成が促進されるとともに、形成された膜が高分子のポリリン酸であることによって硬さが上昇し、耐摩耗性が向上すると考えられる。

文献

- 1) J. Zhang, M. C. Y. Leung, J. S. S. Wong & H. Spikes: "Lubricant Inerting", Tribology Transactions, (2025).
- 2) N. Yamashita, T. Hirayama: "Effect of atmospheric gas on ZDDP tribofilm formation", Vol. 193, (2024), 109400.

(a) In nitrogen



(b) In air

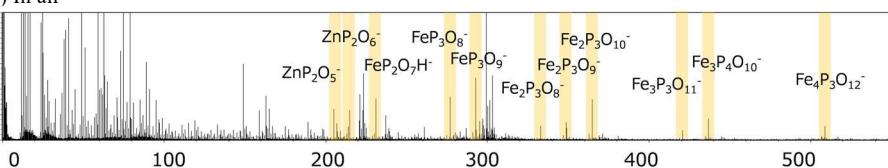


Fig. 7 TOF-SIMS spectra of tribofilm: (a) in nitrogen, (b) in air.

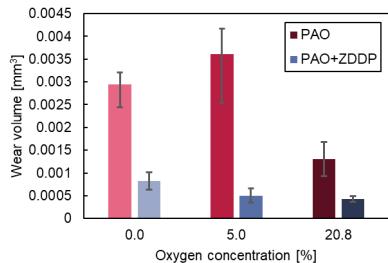
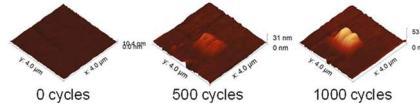


Fig. 3 Wear volume of SRV cylinders

(a) In nitrogen



(b) In air

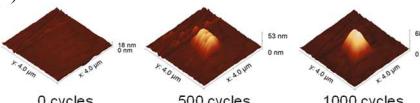


Fig. 4 Tribofilm formation by in-situ AFM: (a) in nitrogen, (b) in air

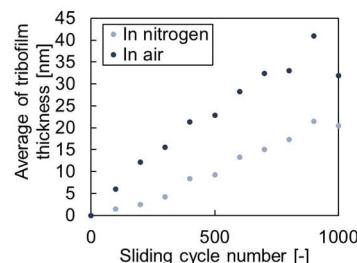


Fig. 5 Tribofilm thickness of in situ AFM

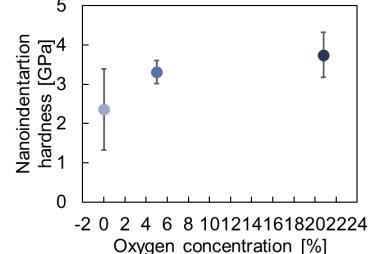
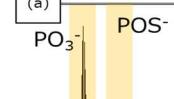
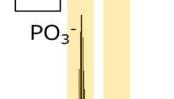


Fig. 6 Nanoindentation hardness

(a) 79



(b) 95



(c) 79



(d) 95

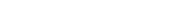


Fig. 8 TOF-SIMS Spectra Details