

MoDTC 添加油のトライボ化学反応に関する in-situ XAFS 解析

In situ XAFS analysis on tribo-chemical reaction of oil with MoDTC

京大・工（正）*波多野 直也 京大・工（院）合田 稜 京大・工（院）南保 壮平

京大・工（正）平山 朋子 京都工繊大・工（正）山下 直輝 高エネ研（非）丹羽 尉博

Naoya Hatano*, Ryo Goda*, Sohei Nambo*, Tomoko Hirayama*, Naoki Yamashita**, Yasuhiro Niwa***

*Kyoto University, **Kyoto Institute of Technology, ***High Energy Accelerator Research Organization

1. はじめに

MoDTC は、優れた摩擦低減効果を有する添加剤として広く研究され、その効果や作用機構について多くの知見が蓄積されている。特に、MoDTC が潤滑油中で分解し、 MoS_2 を形成することによる摩擦低減効果はよく知られている。近年、エネルギー効率向上の観点から、摩擦損失の低減がますます重要となっており、MoDTC を含む添加剤の適切な使用が求められている。また、ZDDP（亜鉛ジアルキルジチオホスフェート）や N-オレオイルサルコシン（OS）といった他の添加剤との併用が、摩擦特性や被膜形成に及ぼす影響についても関心が高まっている¹⁾。しかしながら、それらの多くの研究は摩擦試験後の表面を各種分析装置で分析し、摩擦過程でどのような化学反応が生じたかを推測するにとどまっている。一方で、その被膜形成と摩擦特性の関係性をより詳細に調べるには、摩擦によって形成される被膜の量と化学組成を in-situ で時々刻々分析する必要がある。

本研究では、MoDTC を含む複数種の添加油を用いて摩擦試験を実施し、その摩耗痕の in-situ XAFS 分析を行った。これにより、 MoS_2 層の形成プロセスの違いが摩擦試験結果に与える影響について検討した。

2. 実験方法

高エネルギー加速器研究機構（KEK）の放射光施設 PF-AR NW10A ビームラインを利用し、ビームライン上にボールオンディスク型摩擦試験機を設置することで、摩擦係数と同時に XAFS スペクトルを取得した。試験片はボール、ディスクともに SUJ2 とした。摩擦試験条件の詳細を Table 1 に示す。

基油には PAO4 を使用し、添加剤として以下の 4 つの組み合わせで試験を行った。

- MoDTC 単独
- MoDTC と ZDDP の併用
- MoDTC と OS の併用
- MoDTC, ZDDP, および OS の 3 種併用

XAFS 測定において、ディスク試験片上の摩耗痕部を照射位置とし、蛍光法によって約 12 分ごとに 20000 eV 付近の Mo-K 吸収端近傍スペクトルを取得した。そのとき、ビーム径は縦 0.2mm×横 1mm とし、照射領域が摩耗痕に重なるように位置調整を行った。Mo-K 吸収端から数 10eV 程度の XANES 領域において、測定されたスペクトルを標準試料 MoS_2 , MoO_3 , 基板および潤滑油スペクトルを用いて線形結合フィッティング(LCF)を行い、その係数をもって摩耗痕内の MoS_2 および MoO_3 の存在比とした。また、摩擦試験後に洗浄を行った後の摩耗痕について XPS 測定を行い、in-situ XAFS 測定結果との比較を行った。

3. 結果および考察

摩擦試験の結果を Fig.1 に、また同時に in-XAFS 法によって得られた XANES プロファイルから LCF によって算出された MoS_2 および MoO_3 の比率の推移を Fig. 2 に示す。

3.1 MoDTC 単独系

摩擦試験開始直後の摩擦係数は約 0.19 と高かったが、1300 秒までに徐々に低下し、0.11 前後で安定した。その後も時間とともに摩擦係数は徐々に減少する傾向がみられた。フィッティング結果では、摩擦係数の減少に伴い、 MoS_2 および MoO_3 の存在比が増加することが確認された。 MoS_2 と MoO_3 の存在比はほぼ同等であり、両者の増加傾向は摩擦係数の減少と相関がみられる。また、この系では他の系と比較して MoS_2 および MoO_3 が多く生成されていることが分かった。この結果は XPS 測定でも同様の傾向を示した。

Table 1 Friction test condition

Parameter	Value
Sliding speed, mm/s	115
Normal load, N	10
Duration, h	3
Temperature, °C	80
Average contact pressure, MPa	938

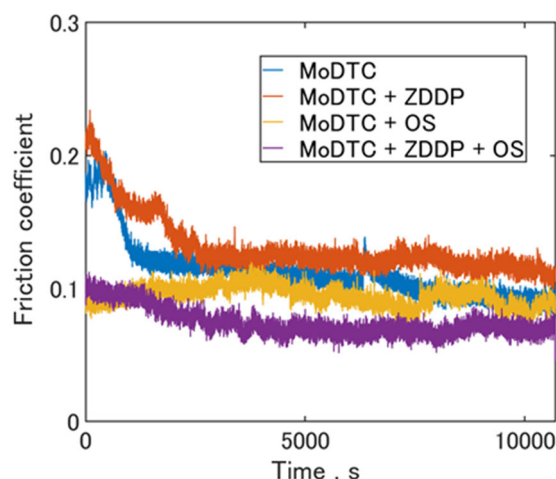


Fig. 1 Coefficient of friction

3.2 MoDTC+ZDDP 併用系

MoDTC 単独系よりも高い摩擦係数を示した。これは、摩耗痕の断面プロファイル観察で膜の成長が確認されたことから、ZDDP 由来の耐摩耗性の高いリン酸塩膜が形成されたためであると推察される。フィッティング結果では、MoDTC 単独系より MoS₂ および MoO₃ の量が減少した。XPS の結果でも同様に、MoDTC 単独系よりもかなり弱い MoS₂ のシグナルが確認され、XAFS のフィッティング結果と一致した。

3.3 MoDTC+OS 併用系

摩擦初期から前述の 2 系と比較して低摩擦を示した。OS による吸着膜が速やかに優先的に形成され、さらに摩擦低減能力が高いことが要因と考えられる。フィッティング結果では、摩擦初期に MoO₃ の比率が高いことが確認されており、これが摩擦上昇傾向に関与している可能性が示唆される。フィッティング全体を見ると、他の系と比較して最も MoS₂、MoO₃ の存在比が低かった。このことから、この系での低摩擦の要因は OS 吸着膜の効果が大きいと考えられる。

3.4 MoDTC+ZDDP+OS 併用系

摩擦係数が開始直後から約 0.08 と今回の系の中では最も低い値を示し、試験終了時まで安定した挙動を示した。この系では、膜が比較的安定な状態を保っていると考えられる。また、フィッティング結果では、MoDTC 単独系と比較すると MoS₂ の比率は小さいものの、安定した生成が確認された。一方、MoO₃ はほとんど生成されていないことが明らかになった。MoS₂/MoO₃ 比が他の系と比較して最も大きいことが摩擦低減効果の一因であることが考えられる。

一方、XPS 分析の結果では、MoS₂、MoO₃ ともに検出されなかった。この原因として、XPS 測定に際して、基板をヘキサンで洗浄しており、OS 吸着膜や OS 金属塩膜が洗浄により除去しやすく、周囲に形成されていた MoS₂ も除去された可能性が考えられる。また、XAFS 測定では摩耗痕全体を平均化したデータを取得しているのに対し、XPS 測定では摩耗痕の一部分のみを分析対象とするため、両者には得られる情報の違いがある。このため、XAFS で確認された成分が XPS では部分的に検出されないケースもあり得る。

OS は優れた摩擦低減効果を有するものの、耐摩耗性が低い特性を有する。しかし、シビアな摩擦条件下では MoDTC から形成される MoS₂ との相乗効果が期待される。また、ZDDP は OS 吸着膜の耐久性を向上させ、OS が最大限に摩擦低減効果を発揮することを助けていると考えられる。

4. 結論

MoDTC を含む複数種の添加油を用いて摩擦試験を実施し、その摩耗痕の in-situ XAFS 分析を行った。その結果、摩擦係数の変化に対応して MoDTC 由来の MoS₂ や MoO₃ 生成過程や比が添加油の構成ごとに異なることが確認され、膜の成長プロセスが把握できた。得られた知見は以下の通りである。

- ・ MoDTC 単独系では、MoS₂、MoO₃ ともに他の系と比較して多く生成され、摩擦低減に寄与している。
- ・ MoDTC、ZDDP、OS の 3 種併用系では、MoS₂ と OS 吸着膜の相乗効果により優れた摩擦低減性能を示す。
- ・ MoS₂ と MoO₃ の生成比率が摩擦低減効果に寄与する。

本研究を通して、硬 X 線を用いた XAFS 分析は潤滑油を洗浄することなく界面に形成されるトライボフィルムの量と化学組成を時々刻々追うのに有効な手法であることが示された。XANES スペクトルの LCF 解析によって得られた化学組成比は、事後の XPS 分析結果との比較から見ても妥当な結果であった。

謝辞

本研究は、JST-CREST「トライボケミカル協奏反応の制御による超低摩擦界面の継続的創成と長期信頼性機械の設計基盤の構築 (JPMJCR2191, 代表: 足立幸志) によって行われました。実験は高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光共同利用実験課題 (課題番号: 2024MP-S001) により実施しました。また、本研究で使用した潤滑油は ENEOS 株式会社より提供していただきました。深く感謝申し上げます。

文献

- 1) 南保・SHEN・平山・山下・波多野: ZDDP, MoDTC, 有機摩擦調整剤併用時のトライボロジー特性と摩擦低減メカニズム, トライボロジー会議 2024 春 東京 予稿集(2024).

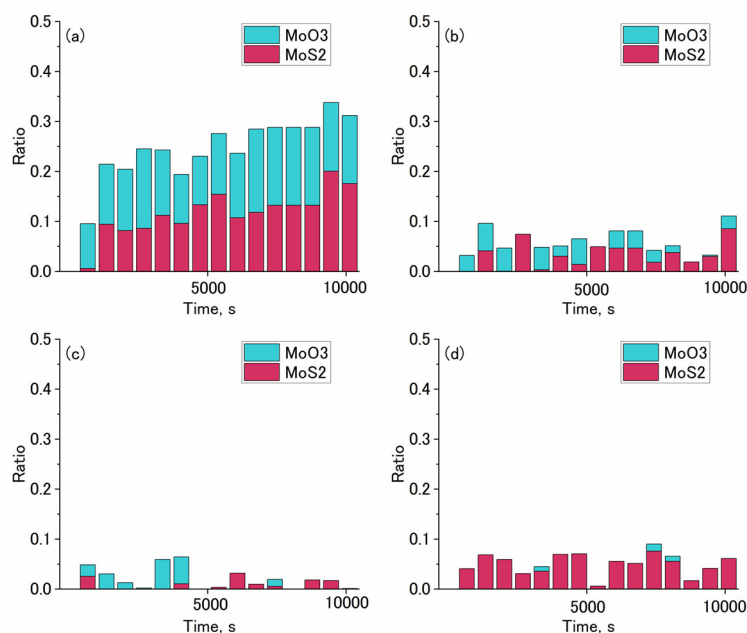


Fig. 2 Result of linear combination fitting
(a)MoDTC (b)MoDTC+ZDDP (c)MoDTC+OS (d) MoDTC+ZDDP+OS