

# 水存在下における ZnDTP のトライボフィルム形成とその摩擦摩耗特性

## Tribofilm formation of ZnDTP in the presence of water and its friction and wear characteristics

Science Tokyo・院(学)\*葛西 洋希      Science Tokyo(正) 青木 才子

Hiroki Kassai, Saiko Aoki

Institute of Science Tokyo

### 1. 緒言

近年、地球温暖化をはじめとした環境問題への対策から、カーボンニュートラル燃料(CN燃料)の普及拡大が進んでいる。CN燃料は製造から消費までの全体のライフサイクルにおいて大気中へのCO<sub>2</sub>の排出量を大幅に削減できる燃料であり、CO<sub>2</sub>と水素を原料として生成される合成燃料(e-fuel)や生物資源を原料とするバイオ燃料、燃焼してもCO<sub>2</sub>を排出しない水素やアンモニアなどが該当する。一方で、CN燃料は燃焼の過程で水を生成するため、エンジンなど内燃機関ではブローバイガスを介して水が潤滑油へ混入する可能性が考えられる。潤滑油への水の混入により汚染や劣化、希釈による粘度低下を引き起こし、摩耗や焼き付きを増大させる恐れがある。代表的なエンジン油添加剤であるジアルキルジチオリン酸亜鉛(ZnDTP, Zinc dialkyldithiophosphate)は摩擦面にポリリン酸塩を主体とする反応被膜(トライボフィルム)を形成し摩耗を低減するが、水の混入により耐摩耗性能に差異が現れることが指摘されており、水存在下におけるZnDTPの摩擦摩耗特性を解明する必要がある。本研究では、水の濃度を変化させて調製した水含有の試料油を用いて摩擦試験を実施し、摩擦面に形成されたトライボフィルムに対して種々の表面分析を実施することで、水存在下におけるZnDTPの摩擦摩耗特性を評価し、トライボフィルム形成に及ぼす水の影響を考察した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試料油

無添加基油としてポリ $\alpha$ オレフィン(PAO, polyalphaolefin)を使用した。温度変化による動粘度の変化の影響を排除するため、基油の動粘度は各試験温度でいずれも5.5 mm<sup>2</sup>/sになるように調製した。添加剤には primary-nC8ZnDTP を使用し、リン濃度が0.1 mass%になるように試料油を調製した(これをZnDTPと表記)。濃度1.0, 2.0 mass%になるよう水をそれぞれ添加した(1%H<sub>2</sub>O, 2%H<sub>2</sub>Oと表記)。水を添加した試料油は、水を添加後1分間振盪し、その後10分間超音波処理を行い油中に分散状態させた。調製後の各試料油の外観をFig. 1に示す。Figure 1より、水の分散により試料油の白濁が確認された。また、カールフィッシャー電量滴定法(MKC-710, 京都電子工業株式会社)により、摩擦試験前後での水分量を測定した。

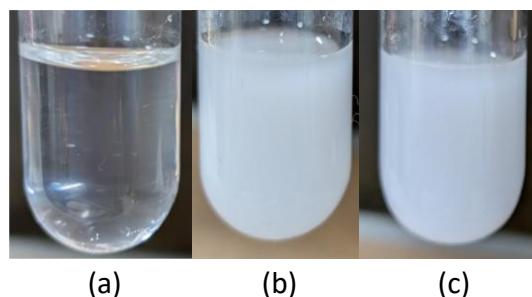


Fig. 1 Appearance of sample oil (a) ZnDTP, (b) 1 %H<sub>2</sub>O, (c) 2 %H<sub>2</sub>O

#### 2.2 摩擦試験

自作の高速往復動摩擦試験機(High Frequency Reciprocating Tribometer, HFRT)を用いて、各試料油からのトライボフィルム形成とその摩擦摩耗特性を評価した。ボール試験片には軸受鋼球(SUJ2,  $\phi$  9.525 mm)、ディスク試験片には軸受用コロ(SUJ2,  $\phi$  8×8 mm)を用いた。ボールおよびディスク試験片ともにトルエンによる15分間の超音波洗浄を2回行い、乾燥後UVオゾンクリーナにより乾式洗浄を行った。下部試料油カップ内にディスク試験片を設置し、試料油が試験温度に達した後、Dead weightより試験荷重30 N(最大ヘルツ接触圧1.49 GPa)を負荷して、上部ボール試験片を振動数15 Hz、振幅2.8 mmで往復しゅう動させ、両試験片の間に生じる摩擦力を測定した。試験時間は4hとし、試験開始前に0.5hの昇温期間を設けた。試験温度を60, 80, 100°Cにそれぞれ設定して摩擦試験を実施した。摩擦試験後、ディスク試験片に生じた摩耗痕内に形成したトライボフィルムについて、形状観察および化学分析を行った。トライボフィルムの膜厚を比較するため、共焦点レーザー顕微鏡を用いて、0.05 mol/L エチレンジアミン四酢酸(EDTA: Ethylene Diamine Tetraacetic Acid)水溶液によるトライボフィルム除去前後の高さ分布を測定し、膜厚の概算を行った。また、電界放出型電子線マイクロアナライザ(Field Emission Electron Probe Micro Analysis, FE-EPMA)により元素マッピング分析を実施した。

### 3. 結果と考察

2種類の試料油(ZnDTP, 2%H<sub>2</sub>O)について、60°Cおよび100°Cの摩擦試験より得られた摩擦係数の経時変化をFig. 2に示す。Figure 2より、2%H<sub>2</sub>Oでは60°Cおよび100°Cともに、試験開始後に摩擦係数が低下した後、すべり距離の増加に伴い徐々に増加し、ZnDTPに近似する傾向が見られた。試料油中の水分量測定により、いずれの温度でも試験

終了時には ZnDTP と同程度の水分量を示すことが確認されたことから、試験開始の摩擦係数の低下は水に起因し、試験中に水分が消失したことで、ZnDTP 本来の摩擦特性が発現したと考えられる。また、2% $\text{H}_2\text{O}$  の 60°C と 100°C の結果を比較すると、低温度の 60°C の方が試験終了時まで低摩擦係数であった。水分量の測定より、温度が低いほど水の残存量が多いことが確認されたことから、低温度では蒸発による水の消失が起こりにくく、水の影響を受ける期間が長いことを示唆している。次に摩擦試験実施後にボール試験片の摩耗量を算出し、水分濃度に対するボール摩耗量の変化を Fig. 3 に示す。Figure 3 より、水分濃度の増加に伴い摩耗量が増加する傾向が見られ、低温度の 60°C ではその傾向が顕著であった。Figure 2 の結果も踏まえ、水の存在により ZnDTP の摩擦摩耗特性は変化し、低温度では水が消失しにくく長期間にわたり共存するため、摩擦摩耗特性への影響は大きいことが伺える。

ディスク試験片摩耗痕内に形成したトライボフィルムの形状観察により膜厚を算出し、100°C における結果を Fig. 4 に示す。Figure 4 より、ZnDTP に比べて 1% $\text{H}_2\text{O}$ 、2% $\text{H}_2\text{O}$  の順に膜厚が低下し、水分濃度の増加に伴いトライボフィルムの形成量が減少することが分かった。この結果から、水の存在は ZnDTP 由来のトライボフィルムの形成を抑制することが考えられる。次に FE-EPMA により、ディスク試験片摩耗痕内に形成したトライボフィルムの元素マッピング分析を行った。分析対象は ZnDTP の構成元素である酸素 (O)、リン (P)、硫黄 (S)、亜鉛 (Zn) であり、元素強度の頻度分布から加重平均を算出した。ZnDTP を基準とした加重平均の比強度として水の濃度に対してプロットした結果を Fig. 5 に示す。Figure 5 より、Zn、P の比強度は 1% $\text{H}_2\text{O}$  でわずかに増加したものの、水分濃度の増加に伴い低下する傾向となった。これより、低濃度では Zn、P 化合物の形成を促進させている可能性がある。一方、O、S の比強度は水分濃度の増加に伴い低下し、なかでも S は大きく低下した。Figure 4 の膜厚の結果も踏まえると、水分濃度の増加に伴い ZnDTP トライボフィルムの形成量が減少するだけでなく、元素割合や組成の変化も起きていることが推察される。

#### 4. 結言

- 1) 水の存在は ZnDTP の摩擦摩耗特性に変化をもたらした。低温度では差異が顕著に現れたが、蒸発による水の消失の影響が小さく、残存した水が長期にわたり影響を及ぼしたことが要因と考えられる。
- 2) 水分濃度の増加は ZnDTP のトライボフィルム形成を抑制し、形成量を減少させた。また、トライボフィルムの化学組成にも変化を及ぼすことが示唆された。

#### 5. 文献

- 1) Hui Cen, Ardian Morina, Anne Neville, Rihard Pasaribu, Ileana Nedelcu: Effect of water on ZDDP anti-wear performance and related tribochemistry in lubricated steel/steel pure sliding contacts, Tribology International, 56(2012)47-57

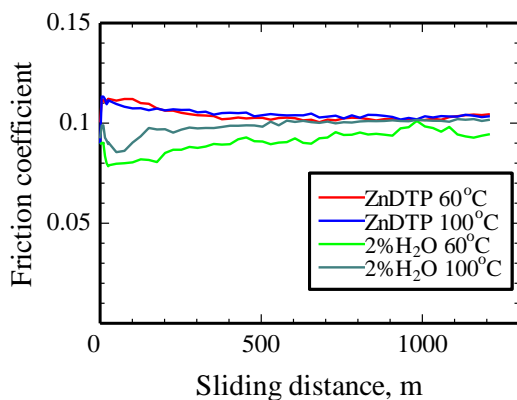


Fig. 2 Change in friction coefficient over time

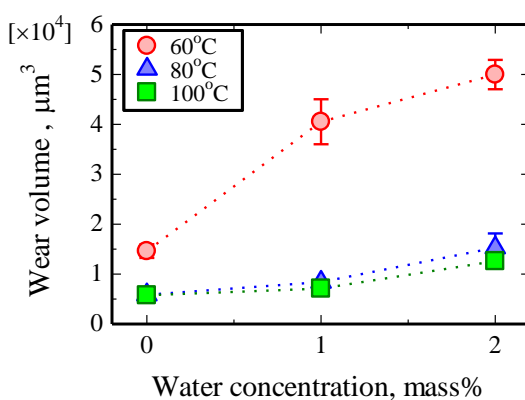


Fig. 3 Change in wear volume with water concentration

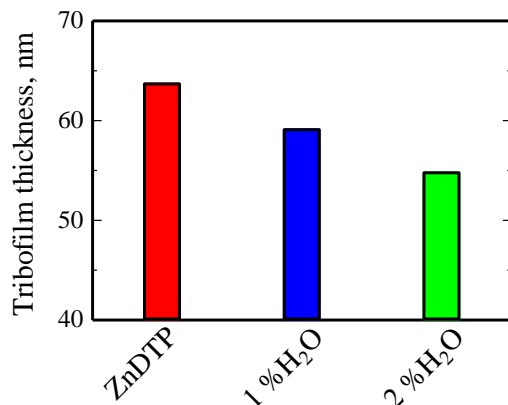


Fig. 4 Tribofilm thickness at 100°C

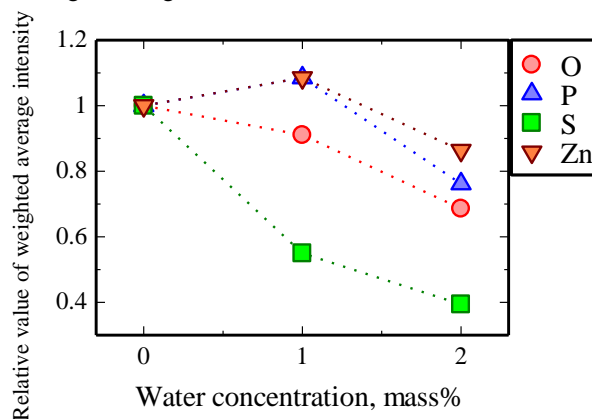


Fig. 5 Relative value of weighted average intensity based on ZnDTP at 100°C