

学位論文

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

Growth process of tribo-chemical reaction film

derived from lubricant additives

by in-situ atomic force microscopy on friction interface

2023 年 3 月

佐藤 魁星

目次

1章. 序論	p.1
1.1	トライボロジー p.1
1.2	トライボロジーの歴史 p.3
1.2.1	Leonardo da Vinci の摩擦の研究
1.2.2	Guillaume Amontons の摩擦の法則
1.2.3	John Theophilus Desaguliers -凝着の概念-
1.2.4	Charles Augustin de Coulomb - 摩擦の研究の進展 -
1.2.5	R. Holm - 真実接触面積-
1.2.6	摩擦の凝着理論
1.3	潤滑油 p.9
1.3.1	ストライベック曲線と摩擦の三形態
1.3.2	潤滑油の低粘度化
1.4	潤滑油添加剤 p.13
1.4.1	酸化防止剤
1.4.2	清浄分散剤
1.4.3	流動点降下剤
1.4.4	防錆剤, 腐食防止剤
1.4.5	乳化剤, 抗乳化剤
1.4.6	消泡剤
1.4.7	摩擦調整剤
1.4.8	粘度指数向上剤
1.4.9	極圧剤, 摩耗防止剤
1.5	トライボケミストリー p.19
1.5.1	摩擦面におけるマルチフィジクス現象
1.5.2	トライボケミカル反応の主要因
1.5.3	潤滑剤のトライボケミカル反応による潤滑特性向上効果
1.6	走査型プローブ顕微鏡 (SPM) p.24
1.6.1	AFM の測定原理
1.6.2	AFM による液中環境下における表面構造
1.6.3	AFM 摩擦面その場観察による反応膜の生成
1.7	ジアルキルジチオリン酸亜鉛 (ZDDP) p.31
1.7.1	ZDDP とは
1.7.2	ZDDP 添加油中の摩擦メカニズム
1.7.3	ZDDP 反応膜の生成メカニズム
1.7.4	ZDDP 反応膜の反応速度論
1.7.5	ZDDP 反応膜の応力促進熱活性化アレニウスモデル
1.7.6	ZDDP と他添加剤との相互作用
1.8	本研究の目的 p.44
1.9	本論文の構成 p.44
2章. 真実接触部におけるトライボケミカル反応膜の生成が摩擦特性に与える影響	p.46
2.1	緒言 p.46
2.2	実験方法 p.46
2.2.1	潤滑油ならびに摺動材
2.2.2	AFM 摩擦面その場観察
2.2.3	摩擦力測定ならびにナノ凝着力評価

	2.2.4	SEM-EDS 分析	
	2.2.5	ナノインデンテーション	
2.3	実験結果	・ ・ ・ ・ ・	p.50
	2.3.1	AFM 摩擦面その場観察	
	2.3.2	凝着力測定	
	2.3.3	SEM-EDS 分析	
	2.3.4	ナノインデンテーション測定	
2.4	考察	・ ・ ・ ・ ・	p.57
	2.4.1	AFM 摩擦面その場観察で生成された反応膜の特性	
	2.4.2	AFM 摩擦面その場観察における ZDDP 反応膜の高摩擦メカニズム	
	2.4.3	ZDDP 反応膜上の真実接触面積の算出	
	2.4.4	ZDDP 反応膜上のせん断応力の算出	
2.5	結言	・ ・ ・ ・ ・	p.61

3章. 真実接触部におけるトライボケミカル反応膜の生成過程に及ぼす垂直応力の影響 ・ ・ p.63

3.1	緒言	・ ・ ・ ・ ・	p.63
3.2	実験方法ならびに解析方法	・ ・ ・ ・ ・	p.63
	3.2.1	潤滑油ならびに摺動材	
	3.2.2	AFM 摩擦面その場観察	
	3.2.3	有限要素法を用いた接触解析	
	3.2.4	摩擦熱からの閃光温度の算出	
3.3	実験結果ならびに解析結果	・ ・ ・ ・ ・	p.68
	3.3.1	AFM 摩擦面その場観察	
	3.3.2	有限要素法を用いた接触解析	
	3.3.3	閃光温度の推定	
3.4	考察	・ ・ ・ ・ ・	p.75
	3.4.1	真実接触部における接触応力が表面反応膜の生成過程に与える影響	
3.5	結言	・ ・ ・ ・ ・	p.80

4章. トライボケミカル反応膜の生成過程に及ぼす表面性状の影響 ・ ・ ・ ・ ・ p.81

4.1	緒言	・ ・ ・ ・ ・	p.81
4.2	実験方法	・ ・ ・ ・ ・	p.81
	4.2.1	潤滑油ならびに摺動材	
	4.2.2	AFM 摩擦面その場観察	
	4.2.3	先端曲率半径の算出	
4.3	実験結果及び考察	・ ・ ・ ・ ・	p.83
	4.3.1	AFM 摩擦面その場観察	
	4.3.2	各摺動回数における表面反応膜の生成速度調査	
	4.3.3	摺動面の先端曲率半径の変化	
	4.3.4	先端曲率半径と反応速度の関係	
4.4	結言	・ ・ ・ ・ ・	p.91

5章. トライボケミカル反応膜の生成過程に及ぼす複合添加の影響 p.93

5.1 ZDDP と有機系摩擦調整剤の組み合わせによる潤滑特性への影響 p.93

- 5.1.1 緒言 p.93
- 5.1.2 実験方法 p.93
 - 5.1.2.1 潤滑油
 - 5.1.2.2 NMR 分析
 - 5.1.2.3 マクロ摩擦試験
 - 5.1.2.4 マクロ摩擦試験表面の元素分析
 - 5.1.2.5 マクロ摩擦試験で生成された反応膜の形状分析
 - 5.1.2.6 マクロ摩擦試験で生成された反応膜の物性測定
 - 5.1.2.7 ナノ摩擦試験 (AFM 摩擦面その場観察)
 - 5.1.2.8 ナノ摩擦試験表面の元素分析
- 5.1.3 実験結果 p.97
 - 5.1.3.1 NMR 分析
 - 5.1.3.2 マクロ摩擦試験結果
 - 5.1.3.3 マクロ摩擦試験の元素分析結果
 - 5.1.3.4 マクロ摩擦試験で生成された反応膜の形状分析
 - 5.1.3.5 マクロ摩擦試験で生成された反応膜の物性測定
 - 5.1.3.6 ナノ摩擦試験 (AFM 摩擦面その場観察)
 - 5.1.3.7 ナノ摩擦試験表面の元素分析
- 5.1.4 考察 p.111
 - 5.1.4.1 錯体構造変化と反応膜の生成過程に及ぼす影響
 - 5.1.4.2 ZDDP と有機系 FM 複合添加油における反応膜モデル
 - 5.1.4.3 ZDDP と有機系 FM 複合添加油における摩擦特性と反応膜の関係
 - 5.1.4.4 AFM 摩擦面その場観察における反応膜生成
- 5.1.5 結言 p.114

5.2 ZDDP とイオン液体の組み合わせによる潤滑特性への影響 p.115

- 5.2.1 緒言 p.115
 - 5.2.1.1 イオン液体とは
 - 5.2.1.2 イオン液体の添加剤としての利用
 - 5.2.1.3 本節の目的
- 5.2.2 実験方法 p.116
 - 5.2.2.1 潤滑油
 - 5.2.2.2 マクロ摩擦試験
 - 5.2.2.3 マクロ摩擦試験における表面分析
 - 5.2.2.4 ナノ摩擦試験 (AFM 摩擦面その場観察)
 - 5.2.2.5 アルキル鎖の異なるイオン液体の吸着特性評価
- 5.2.3 実験結果 p.119
 - 5.2.3.1 マクロ摩擦試験
 - 5.2.3.2 SEM-EDS 分析
 - 5.2.3.3 AFM 表面分析
 - 5.2.3.4 ナノ摩擦試験 (AFM 摩擦面その場観察)

	5.2.3.5 ZDDP とイオン液体複合添加油の吸着量測定	
5.2.4	考察	・・・ p.130
	5.2.4.1 アルキル鎖長の異なるイオン液体を複合添加時の摩擦メカニズム	
5.2.5	結言	・・・ p.131
6章	総括	・・・ p.133
	参考文献	・・・ p.138
	謝辞	・・・ p.143
	研究業績	・・・ p.144
	付録	・・・ p.148

第1章 序論

1.1. トライボロジー

トライボロジーとは、“相対運動を行いながら、相互作用を及ぼしあう表面、およびそれに関連する実際問題についての科学と技術”である。この用語は、1966年に英国の教育省・科学省のレポートの中で正式に定義された。トライボロジーの対象とするものの大部分は古くからよく知られたものであり、潤滑剤、潤滑、摩擦、摩耗および軸受などの研究が含まれる。また、実際問題についての科学と技術と定義されていることから、トライボロジーは科学的な側面と工学的な側面を持ち合わせている学問であるといえる。

近年の地球温暖化の進行は、トライボロジーの科学技術の発展の重要性をより一層強調している。Fig. 1-1 に気候変動に関する政府間パネル（Intergovernmental Panel on Climate Change: IPCC）の地球温暖化に対しての人間の影響の可能性の推移を示す[1]。IPCCは、世界各国の科学者が、科学誌に掲載された論文に基づいた知見から、気候システムおよび気候変動の自然科学的な根拠について評価を行う機関である。IPCCは、2021年の第6次評価報告書において、“人間の影響が大気、海洋及び陸域を温暖化させてきたことには疑う余地はない”と報告し、人間の活動が地球温暖化の進行を促進していることを断定した。2013年の第5次評価報告書以前においては、人間の影響が地球温暖化に対して、直接的ではない可能性の余地が残されていたものの、第6次評価報告書において *Unequivocal* と表現されていることから、疑いの余地はなく、早急な地球温暖化への対策が求められている。

Human influence has warmed the atmosphere, ocean and land.

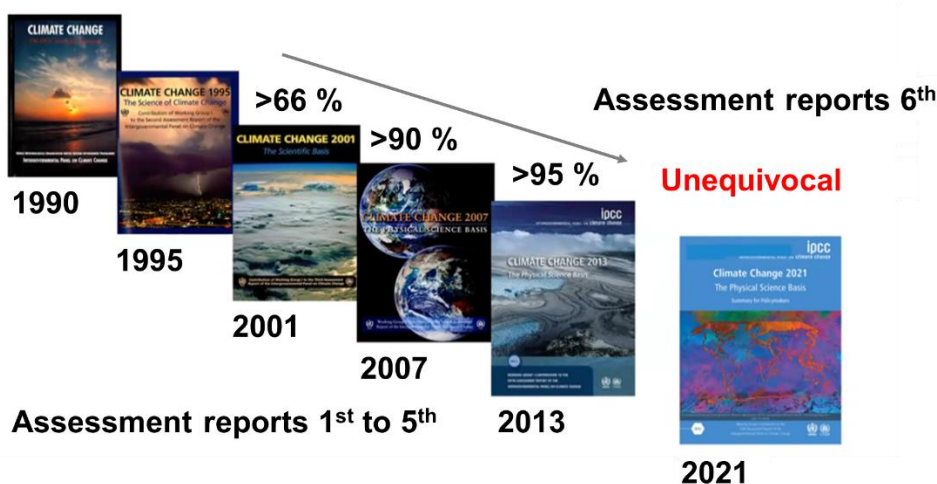


Fig. 1-1 Possibility of influence by human activities for global warming [1]

Fig. 1-2に IPCC の第6次評価報告書における各 CO₂ 排出シナリオを示す。各シナリオは、CO₂ 排出量低減策の取り組みによる5つの代表的な CO₂ 排出シナリオを示している。早急に CO₂ 排出に対して、厳しい規制を設けた SSP1-1.9 のシナリオであれば、2050年における CO₂ 排出量ゼロを達成することができることが示されている。しかしながら、現状の CO₂ 排出量の推移は、SSP2-4.5 上であり、2100年においても CO₂ 排出量ゼロが達成できない予想がなされている。また、地球温暖化を食い止めるためには、CO₂ 排出量低減対策を早期に実施することが重要であることから、直接的にエネルギーロス低減をもたらすトライボロジー技術の発展が重要となっている。

現状のトライボロジーの技術発展による摩擦損失手法は、材料種や摺動条件に大きく左右される。そのため、個々の摩擦損失低減手法の開発によるエネルギーロス低減効果は、それほど大きいものではない。それでもなお、トライボロジー技術は、直接的にエネルギーロスを減らす手法として、半永久的に寄与すると想定すれば、トライボロジー技術の早期発展は、地球環境保全維持に対して大きな意味を持っていると考えることができる。

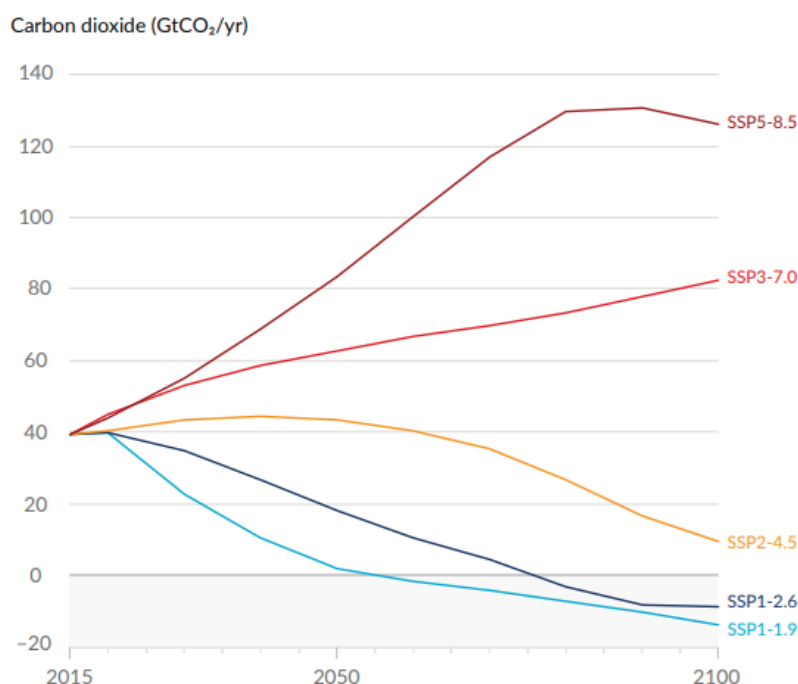


Fig. 1-2 Future emissions cause future additional warming, with total warming dominated by past and future CO₂ emissions

IPCC, IPCC Sixth Assessment Report Summary for Policymakers (2021) pp.13, Figure SPM.4. [1]より引用し一部
 改変

トライボロジー技術の発展において、工学的な技術発展のみならず、基礎メカニズムの把握も重要であることは理解できる。トライボロジーの基礎メカニズムの方向性を考えるため、トライボロジーの科学的研究の発展を俯瞰し、トライボロジーの歴史を振り返る。

1.2. トライボロジー研究の歴史 [2]

トライボロジーという造語が生まれる前から、人々の生活は摩擦と密接な関係にあったことは言うまでもない。先史時代においては、古代人が火打ち石同士を打ち付け火を起こすことを知っていたことを考えるに、摩擦熱による発熱現象に気づいていたと考えられる。また、Fig. 1-3 に示すように、エジプト人の巨像の運搬の壁画からは、運搬そのの前に潤滑剤をツボから注いでいる姿が見られる。これは、紀元前 1000 年前において、潤滑剤が摩擦を低減することを把握していたことを示している。このように古くから、人々の生活にトライボロジーと関与していたものの、その科学的研究が始まったのは、17 世紀末のフランスにおいてである。

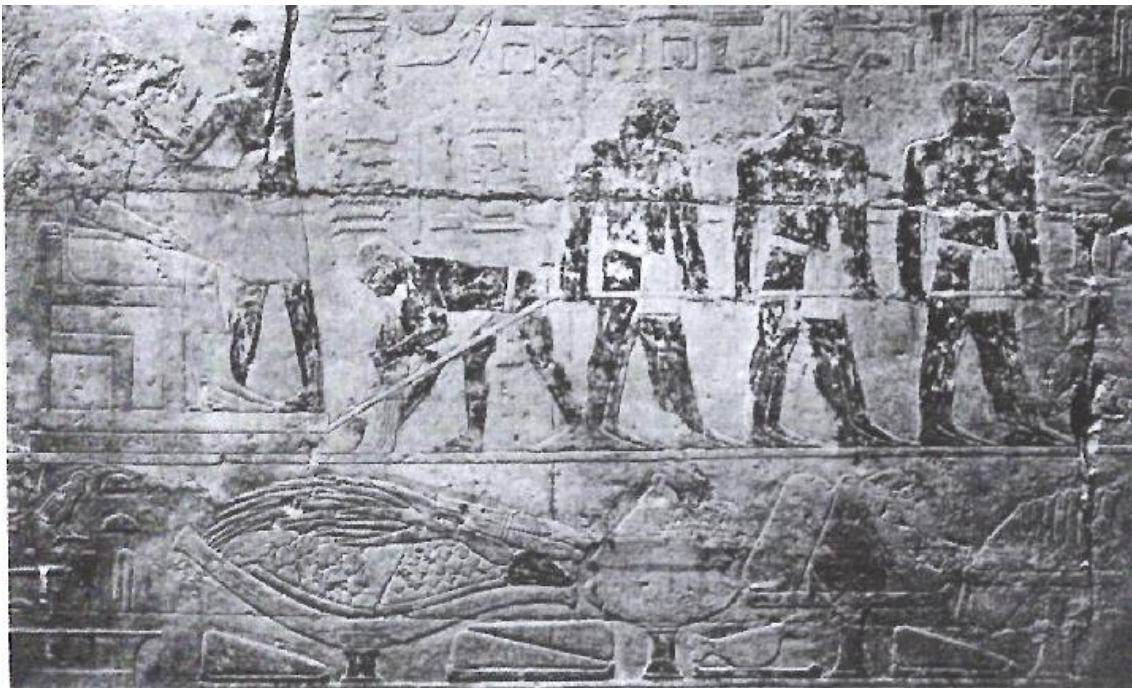


Fig. 1-3 Transporting the statue from a tomb a Saqqarea, Egypt (c. 2400 B.C.)

Dowson, D., History of Tribology, Professional Engineering Publishing (1998) pp. 40. [2]より引用

1.2.1. Leonardo da Vinci の摩擦の研究

Leonardo(1452 年～1519 年)の実験手法は、三世紀後の Coulomb と基本的に同一であるのものであった。Leonardo は、力という概念がニュートンによって解明される 200 年も前に摩擦の重要な二つの法則を導いている。

第 1 法則：摩擦力は与えられた荷重に比例する。

第 2 法則：摩擦力は見かけの接触面積に依存しない。

この時、Leonardo が力の概念として用いた言葉は、“forza(フォルツァ)”という言葉であり、素晴らしい洞察力を持って、最初の摩擦係数の概念を以下のように導入した。

$$\mu = \frac{F}{W} \quad (1-1)$$

ここで、 W は垂直荷重、 F は摩擦力ならびに μ は摩擦係数である。

Leonardo は、磨かれて滑らかな表面では、あらゆる摩擦物体において、摩擦抵抗(摩擦係数)は、 $1/4$ で一定であるという結論を得ている。この結論は正確ではないが、 $\mu = 0.25$ という数値は、きわめて現実的な値であり、後の 1964 年に Bowden と Taber が無潤滑において、 $0.25-0.5$ と $0.2-0.6$ という値を出していることから、Leonardo の実験の正確性がわかる。

1.2.2. Guillaume Amontons の摩擦の法則

Amontons の実験とその結果に対する考察は、1699 年 12 月 19 日に王立学士院に提出された古典的な論文の中で論じされている。Amontons は、銅、鉄、鉛、木などの様々な試料を組み合わせさせてテストした。Amontons の主要な発見は次の通りである。

- 摩擦に金する抵抗は、圧力(荷重)の大小だけに比例して増減するが、接触面積の大小には関係しない。
- 表面に豚の脂肪を塗っておけば、鉄、鉛、木のどれを組み合わせても、摩擦に起因する抵抗はほぼ等しくなる。
- この抵抗は圧力(荷重)の 3 分の 1 にほぼ等しくなる。

この発見は、次のような摩擦の第 1 法則と第 2 法則を導くことができるとともに、Leonardo の実験結果と同様な結論である。

第 1 法則：摩擦力は与えられた荷重に比例する

第 2 法則：摩擦力は見かけの接触面積に無関係である。

Amontons は、粗さによる突起が傾斜面を引き上げる力として、摩擦抵抗が発生すると考えていたことが知られている(摩擦の凹凸説). バウデン・テーパーの摩擦の凝着説の発見まで、摩擦の凹凸説は信じられることになるが、今なお摩擦の第1法則ならびに第2法則は、一般的に広く認められており、Leonardo ならびに Amontons の法則は多くの面で有用である. 一方で、ゴムなどの弾性体や流体潤滑された面には適応ができないことがわかっている.

1.2.3. John Theophilus Desaguliers –凝着の概念–

Desaguliers の摩擦に関する主要な論文は、1739 年に出版された“実験科学講義”という題目の書に収められている. Fig. 1-4 に Desaguliers が使用した凝着力測定方法を示す. 本実験は、滑らかに磨いた鉛ボール二つを接触させ、上部を吊り下げる. その後、下のボールに錘を載せていくこと、ボールとボールの凝着力を測定するものである. 本実験装置をもとに、Desaguliers はすべり面が高度に磨かれると、摩擦力が増加することを発見し、凝着力という概念を導入することに成功した. Desaguliers は、本装置における実験で、真実接触面積が広がるほど、凝着による結合力が支配的になってくるためと考察している. この凝着の概念が摩擦の凝着理論につながる.

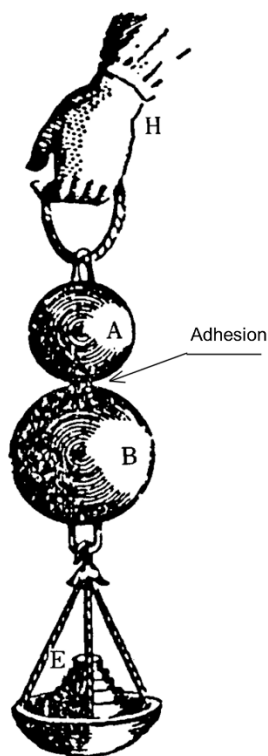


Fig. 1-4 Desaguliers' demonstration before the Royal Society of cohesion of lead

Dowson, D., History of Tribology, Professional Engineering Publishing (1998) pp. 166. [2]より引用し一部改変

1.2.4. Charles Augustin de Coulomb – 摩擦の研究の進展 –

Coulomb は、粗い面から滑らかな面、接触時間を 0.5 s から 4 日間、温度、湿度ならびに真空の環境条件ならびに鉄や黄銅、オーク、ユソミボク、モミ、ニレなどの材料条件を様々な組み合わせで実験を行った。この包括的な実験から、以下の実験結果の特徴をまとめている。

- ① 木と木を滑らせた場合、摩擦力は初め増加するが、すぐに最高値に達する。その後、摩擦は荷重に比例する。
- ② 木と木を滑らせた場合、どのような速度のもとでも、摩擦力は荷重に比例する。しかし、動摩擦は接触させてから滑り出すまでの時間の長さに応じて、静摩擦よりもはるかに小さくなる。
- ③ 潤滑剤なしでの金属を滑らせた場合、摩擦力は荷重に比例する。しかし、静摩擦と動摩擦の差はない。
- ④ 乾燥条件下で金属と木を滑らせた場合、接触させてから滑り出すまでの時間に応じて、摩擦力はきわめてゆっくり増加し、最高値に達するまでに 4, 5 日またはそれ以上の日数を要する場合がある。金属と金属を滑らせた場合、速度は動摩擦にごくわずかな影響しか及ぼさないが、木と金属の場合、速度とともに、動摩擦は増加する。

Coulomb は、包括的な実験結果から、簡潔な結論を与え、摩擦の第 3 法則ならびに第 4 法則と呼ばれる。

第 3 法則：運動摩擦の摩擦力は、滑り速度に無関係である。

第 4 法則：静止摩擦力は運動摩擦力よりも大きい。

1.2.5. R. Holm – 真実接触面積- [3]

Holm は、摩擦の凝着説の基礎となる真実背え職面積の概念を提唱した。真実接触面積とは、粗面と粗面が接触する際に、実際に接触する点は凸部のみであり、この真実接触点の合計した面積のことを言う。また、一般に接触面積は表面の幾何学的形状により決まる投影面積を指す。この接触面積のことを見かけの接触面積という[4]。一方で、実物体の表面は粗さやうねりを持つため、実際に接触し荷重を担う部分は断面曲線の凸部を合計した真実接触面積のみである。真実接触面積は見かけの接触面積と比較し、著しく小さいことが知られている[4]。Fig. 1-5 に摩擦接触面における真実接触面積を示す。Fig. 1-6 に真実接触部における摩擦面の力学作用を示す。また、一般に金属材料では見かけの接触面積の 1/100 程度、ゴ

ムなどの軟質材料では見かけの接触面積 1/100 よりは高い値を示すとされているが、真実接触面積を測定するのは容易ではなく、未だに詳細な説明はなされていない[4].

また、真実接触面積は、各真実接触点の合計として算出することが可能である。そのため、真実接触点が見かけの接触面積内に n 個あるとすると、荷重 W が作用するときの真実接触面積 A_r は、真実接触点を A_i , その部分における荷重を W_i , 面圧を p_i とすると、

$$A_r = \sum_{i=1}^n A_i = \sum_{i=1}^n \frac{W_i}{p_i} \quad (1-1)$$

と表すことができる[4].

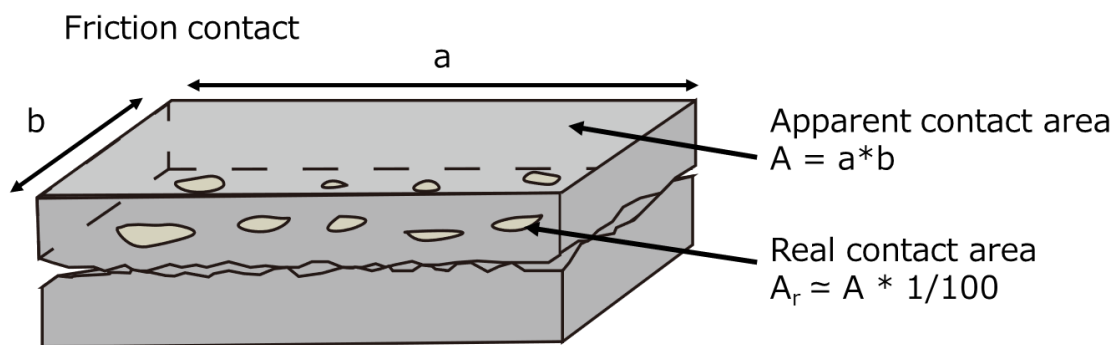


Fig. 1-5 Real contact area between solid and solid [4]

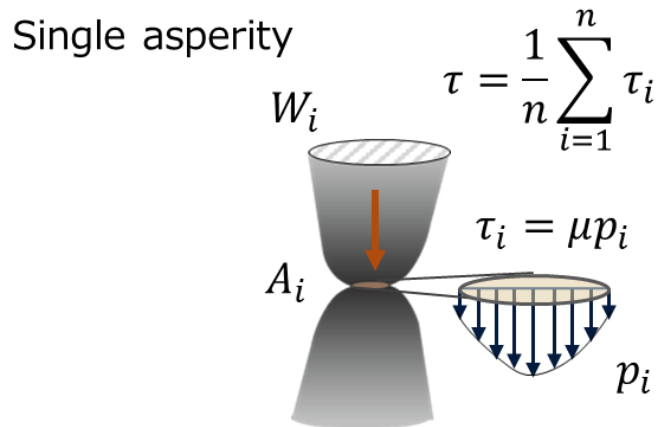


Fig. 1-6 The shear strength on single asperity [4]

1.2.6. 摩擦の凝着理論[3]

18 世紀頃まで摩擦の主たる原因として固体表面の凹凸のかみ合いによる「摩擦の凹凸説」が考えられていた。しかしながら、産業の発展と共に摩擦の本質は、二固体間の表面が互いに原子間あるいは分子間距離まで接近することにより凝着が生じることにあるという「摩擦の凝着説」が提唱されるようになった。一般に、物体の表面は粗さを有しており、実際に接触し荷重を担う部分は凹凸の凸部のみである。この接触面にせん断が加わると、真実接触点においても摩擦が発生する。そのせん断強さを τ とすると、摩擦力は以下のようにあらわすことができる[5]。

$$F = \sum_{i=1}^n \tau_i A_i = \tau * A_r \quad (1-2)$$

ここで、 F は摩擦力、 τ は真実接触部における平均的なせん断強さである。現在は、摩擦の凝着説が摩擦の主要因として、広く認められているが、その適応範囲の詳細は不明であり、盛んに研究がおこなわれている。

1.3. 潤滑油

潤滑とは、「互いにすべり運動している物体間に油や固体潤滑剤などの潤滑剤の供給を行い摩擦力の調整や、表面の損傷を抑制し摩耗を低減させる方法」である[6]。潤滑の目的は荷重を支えている2面間に潤滑剤を供給することにより、摩擦の減少や制御、摩耗、焼き付きなどの表面損傷の発生を防止または軽減することであり、機械を安全にまた効率的に動作させるためには摺動部の潤滑性を考慮することが必要不可欠である[6]。潤滑の形態には流体潤滑、境界潤滑、固体潤滑の3つに基本的には大別できる。境界潤滑とは、摩擦面間の直接接触が生じるような潤滑状態である。この場合には、脂肪酸などの極性基を有する油性向上剤を潤滑油基油に添加し、摩擦面にその吸着膜を形成させることによって潤滑特性の改善を図る。このような摩擦面に吸着した単分子ないしは数分子膜程度の吸着膜は、ある温度以上になると、接触面から脱離し潤滑能力を失う。したがって、接触面温度が高くなる場合には、硫黄、リン、塩素などを含む極圧剤を潤滑油に添加し、接触面に添加剤とのトライボケミカル反応と呼ばれる特異な現象により生成する反応被膜を形成することによって、摩擦面の保護が図られる[6]。また、添加剤には種々の潤滑に対応するために、様々な種類の添加剤が配合される。添加剤の種類と役割の代表例を Table 1-1 に示す[6]。Table 1-1 に示すように、潤滑油添加剤の種類は多岐にわたり、異種同士の添加剤が機能を補うことで所望の潤滑特性が決定される。

また、潤滑油による摩擦低減効果は、次の理由によるものであることが知られている。

- ① 官能基をもつ流体分子が表面に吸着あるいは表面と反応することによって薄い皮膜を形成し、それが摺動に伴う摩擦抵抗を低減する
- ② 2面の相対運動に伴って、流体が応力分布を発生させ、負荷の一部を支える

1.3.1. ストライベック曲線と摩擦の三形態[6]

Fig. 1-7 にストライベック曲線を示す。ストライベック曲線は、各潤滑状態における摩擦特性の変化をまとめたものである。横軸は潤滑油粘度、摺動速度、負荷の3つを1つにまとめた無次元パラメータ $\eta\omega/W$ であり、縦軸は摩擦係数を表している。ここで、 η は潤滑油粘度、 ω は回転角速度あるいは摺動速度/基準長さ、 W は単位面積当たりの荷重である。

Table 1-1 Type of lubricant additives [6]

Type	Objective/Function	Typical compounds
Dispersants	Removing harmful deposits from metal surfaces formed by high-speed operation of engines, chemically neutralizes deposit precursors, and keeping engine internals clean.	<ul style="list-style-type: none"> • Neutral, basic metals • Sulfonates • Basic metal phenates • Basic metal salicylates
Contamination control additives	Dispersing sludge and carbon in oil at low temperatures.	<ul style="list-style-type: none"> • Succinyl imide • Benzylamine
Viscosity improvers	Reducing the viscosity change of lubricant by temperature change. In engine fuel efficiency is improved.	<ul style="list-style-type: none"> • Polymethacrylate • Olefin copolymers • Polyisobutylene
Pour point depressants	Preventing crystallization of brazing fluid in lubricating oil at low temperatures.	<ul style="list-style-type: none"> • Polymethacrylate • Alkylated aromatic compounds
Extreme-pressure additives	Preventing seizure and scuffing under extreme pressure lubrication conditions.	<ul style="list-style-type: none"> • Organic sulfur • Phosphorus compounds • Organic halogen
Friction modifier	Forming an oil film on friction surfaces under low loads to reduce friction and wear.	<ul style="list-style-type: none"> • Long-chain fatty acids • Fatty acid esters • Alkyl amine
Anti-oxidants	Preventing the oxidation of oil by reacting with free groups and peroxides and converting them into stable substances.	<ul style="list-style-type: none"> • Zinc dioctylate • Hindered phenol • N-disarysyldiene-1-2-diamine propane
Rust inhibitors	Forming a protective film on metal surfaces or it neutralizes acids and prevents the formation of rust.	<ul style="list-style-type: none"> • Carboxylic acid • Phosphate • Alcohols
Corrosion control additives	Neutralizing corrosive oxidation products resulting from lubricant degradation.	<ul style="list-style-type: none"> • Nitrogen-containing compounds • Zinc dioctylate

Fig. 1-7 より、 $\eta\omega/W$ の大小に応じて、3つの形態に分類できることがわかる。 $\eta\omega/W$ が小さい状態では「境界潤滑状態」、 $\eta\omega/W$ が中程度の状態では「混合潤滑状態」、 $\eta\omega/W$ が大きい状態では「流体潤滑状態」となる。

境界潤滑状態では、接触面の油膜が低下し、固体接触が生じるため、摩擦係数は潤滑油を塗布しない乾燥摩擦時の摩擦係数よりは低いものの、高い摩擦係数が生じる。このとき、2面は接触しているものの、①の作用により摩擦係数の改善が図られている。

一方、流体潤滑状態では、2面は完全に非接触になっており、そのとき、隙間に介在する流体のせん断抵抗が摩擦力となる。2面が非接触になる理由は流体が隙間の末狭まり部で圧力を発生させるためであり、②の効果がより大きくなることで、形成された油膜が全ての負荷を支えた状態となっている。また、流体潤滑状態で $\eta\omega/W$ の増加に伴い摩擦係数が徐々に大きくなるのは、流体のせん断抵抗が増すためである。流体潤滑状態で使用される機械部品としてはタービン等のすべり軸受が挙げられる。

これらの中に存在する混合潤滑状態とは、①の効果が大きい境界潤滑状態から②の効果が大きい流体潤滑状態へ遷移する過渡状態を指す。このストライベック曲線は、横軸を無次元化パラメータで表すことによって、現象の異なる状態間の遷移とそれに伴う摩擦係数の推移傾向を適切に表現している。

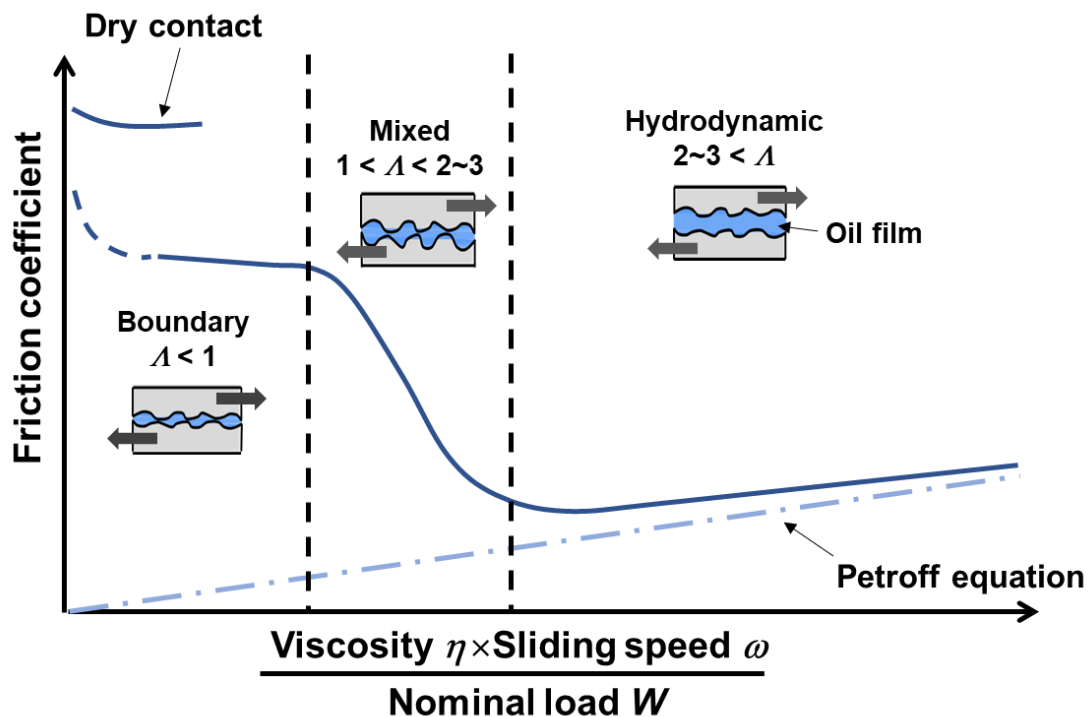


Fig. 1-7 Stribeck curve [6]

1.3.2. 潤滑油の低粘度化

近年、流体の攪拌抵抗低減のため、潤滑油の低粘度化が図れている。潤滑油の低粘度化は、流体潤滑領域における粘性抵抗を大幅に改善することができる[7]。Fig. 1-8 にエンジンオイルの低粘度に伴う燃費向上の推移を示す。潤滑油の低粘度化により、燃費向上が達成されていることがわかる。また、今後の更なる燃費向上のため、より低粘度のエンジンオイルである次世代エンジンオイルとして開発されており、低粘度化の流れはより一層加速していくものと考えられる。

Fig. 1-9 にピストンリングの形状と二面間で引き起こされる摩擦現象の区分を示す[8]。まず、低粘度化に伴う技術課題として挙げられるは、エンジン内の耐摩耗性の低下である。特にピストンリングの上下死点においては、潤滑油膜がごく薄い状態となり、固体対固体の厳しい潤滑域となる。低粘度化は、境界潤滑領域における耐摩耗性・耐焼き付き性の低下を引き起こすため、潤滑油の低粘度は、直接接触部における潤滑特性の向上が耐摩耗性・耐焼き付き性の向上も同時に達成されることが求められる。

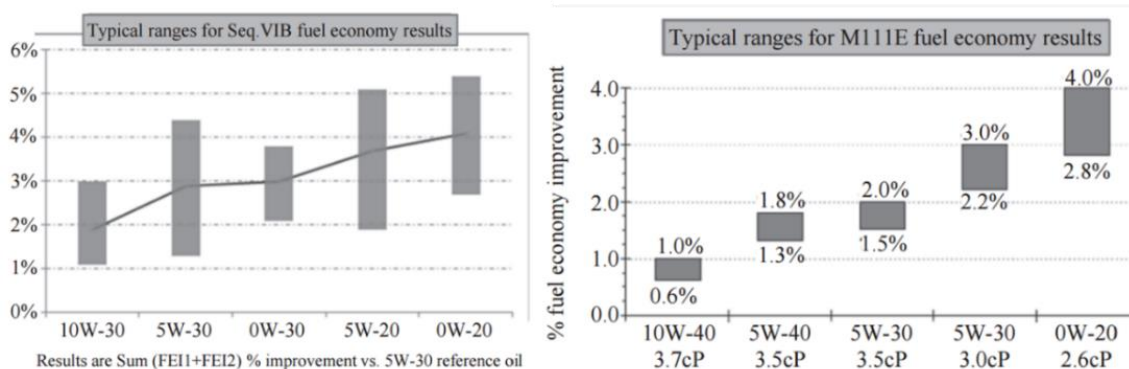


Fig. 1-8 Improvement of fuel efficiency by lower viscosity engine oil

丸山雅司, ギ. ニ., 省燃費・低粘度ガソリンエンジンオイルの動向, トライボロジスト (2014) 59(7) pp.

384. [7]より引用し一部改変

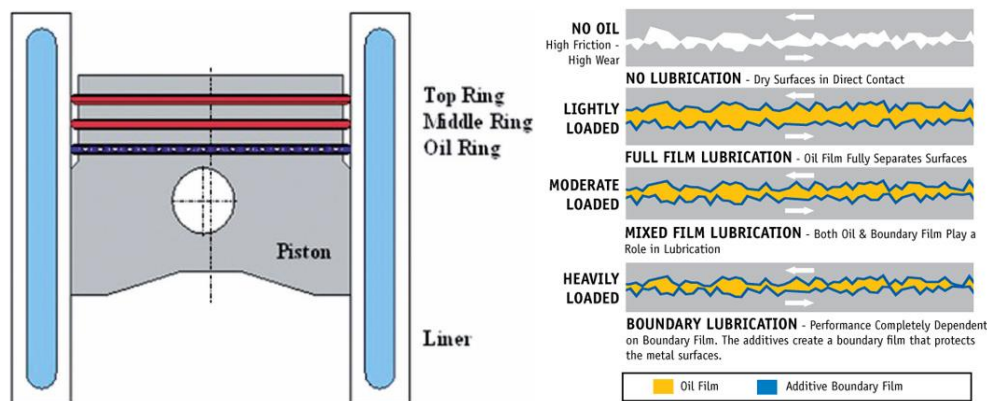


Fig. 1-9 Lubrication regime between piston ring and liner

Holmberg, K., Andersson, P., and Erdemir, A., Global energy consumption due to friction in passenger cars, Tribology International (2012) 47 pp. 221-234.

Ali, M. K. A., Xianjun, H., Turkson, R. F., and Ezzat, M., An analytical study of tribological parameters between piston ring and cylinder liner in internal combustion engines, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part K-Journal of Multi-Body Dynamics (2014) 230(4) pp. 329-349.

[8] [9]より引用し一部改変

1.4. 潤滑油添加剤

そのため、潤滑特性を改善するには、潤滑状態を把握しつつ二面間の摺動特性を改善する手法を選択する必要がある。

また、潤滑油添加剤には、一般的にその役割とは別に、次の条件が要求される。

- 基油への溶解度が良いこと
溶解しない場合、潤滑油効果がするだけでなく、潤滑系統のフィルタを詰まらせる等の害が生じうる。
- 他の添加剤との相溶性が良いこと
基本添加剤は 2 種以上添加するため、相互に溶け合うことが重要である。
- 水に溶けにくく、水と反応しにくいこと
蒸気や水に接触しうる環境下で使用する場合があるため、水に溶解したり、加水分解したりしてしまうと効果が低減してしまう。
- 安定性が良く、劣化しにくいこと
混合作業中や貯蔵中および使用中に変質しないことが必要で、作業中のみ効力を発揮することが望ましい。
- 揮発性が小さいこと（熱安定性が良いこと）
潤滑油が高温で使用されて添加剤が蒸発しないことが必要である。

- 環境負荷や毒性が小さいこと

環境規制により基準が定まっているものがあり、その基準を満たすものである必要がある。

これらの要求性能を満たしながら、添加剤の組み合わせや配合割合を考え、潤滑油を設計する。各添加剤の概要について表で述べたので、代表的なものについて、以下で詳細を説明する。

1.4.1. 酸化防止剤

酸化防止剤はその作用機構により、紫外線吸収剤、連鎖反応停止剤、過酸化分解剤、金属不活性化剤の四種類に分類され、芳香族アミン系化合物、フェノール系化合物、ジアルキルジチオリン酸亜鉛 (ZDDP)、りん硫黄系化合物 (S-P 系)、硫黄化合物 (S 系)、りん化合物 (P 系) などが用いられる。特に低温用としてはフェノール系化合物の使用が多く、高温用には S-P 系化合物が多く用いられる。高温用でも自動車用には ZDDP が用いられる。フェノール系化合物の酸化防止機構は潤滑油が劣化する段階において発生するペルオキシラジカルにヒドロキシ基の水素原子を与えることで、フェノキシラジカルとなってさらなるペルオキシラジカルと再び反応する。

硫黄化合物の中には、金属に対して活性の強いものがあり、金属と反応して薄い硫化物被膜を形成し、腐食防止剤としての機能を発揮するものも存在する。

これらの酸化防止剤の内、金属と化学的に反応して形成した薄膜が金属の酸化腐食の触媒作用を防止する機能を発揮することで、酸化防止作用を行うものを「Metal Passivator」と呼ぶ。これに対し、潤滑油中に侵入した銅などの酸化触媒となりうるものと反応して、それらを不活性化するものを「Metal Deactivator」と呼ぶ。

酸化防止剤は数種併用するのが一般的であり、酸化防止機構が異なるものや、反応速度が異なるもの、一つの酸化防止剤が他の酸化防止剤を再生するものを組み合わせることで、相乗効果と呼ばれる単独の場合より高い酸化防止効果が得られる。例えば、ADPA (アルキル化ジフェニルアミン) と立体障害フェノールを併用した場合が挙げられる。ADPA は立体障害フェノールより速くペルオキシラジカルと反応する。反応生成物であるアニルラジカルが次のペルオキシラジカルと反応せずに立体障害フェノールと反応するため、アニルラジカルはもとの ADPA へと再生される^[4]。

1.4.2. 清浄分散剤

エンジンオイルが長時間高温にさらされたり、ゴー・アンド・ストップ運転を続けたりしたとき、不完全燃焼物および硫黄化合物が燃焼して生成した硫酸が油中に混入すると、油中に不溶物質が生成される。この状態でそのまま放っておくと、互いに凝集して沈殿物となり堆積する。この物質がエンジン内部に堆積すると、油路閉鎖や熱伝導を妨げ、焼付き、摩耗の促進などの問題を引き起こす。そのような場合に清浄分散剤を添加することで、それらの溶解物を細かく分散させることができる。清浄分散剤は、成分中に Ca, Ba, Mg などの金属を含有している金属系と、窒素化合物等を主成分とした燃焼させても灰分が残らない無灰系の二種類に分けられる。なお、清浄剤と分散剤に分けて言う場合もある。

1.4.3. 流動点降下剤

潤滑油を低温で用いる場合、その中に若干含まれるろう分が結晶化して（三次元の網目構造を形成し、その中に油分を包含する）流動性を失ってしまうことがある。低温においても潤滑油の流動性を確保するために用いられるのが流動点降下剤である。ナフテン系基油のように、もともとのろう分が少ない基油に対してはあまり効果がない⁵⁾。現在最も多く用いられているのは PMA（ポリメタクリレート）である。流動点降下のメカニズムとしては、ろう分の結晶化、網目構造化を防止し、ろう表面への潤滑油の吸着を防ぐ等が考えられる。添加量としては 0.1~0.5 [wt%] が効果的とされている。流動点降下剤自体が結晶性を持っているため、添加量を多くすると、結晶化して流動点を下げる効果を悪化させる。

1.4.4. 防錆剤、腐食防止剤

さびの正体は、潤滑油中の水や酸素の電気化学作用により、金属表面に生成する水酸化物である。腐食は潤滑油の酸化や添加剤の分解などによって生じ金属との化学作用によって起こる。さびの発生や腐食は、摩耗の増大による機械の損傷や品質の低下などを招くため、対策が必要である。基油そのものには、特別な防錆作用はない。通常は清浄分散剤でさび止め性能を有するものが兼用で使われるが、特にさび止め効果を要求される用途に対してさび止め剤が用いられる。防錆剤としては、界面活性の大きな極性化合物が用いられ、極性基が金属面に吸着し保護膜を形成する。極性基と反対側は疎水性で酸素や水素の侵入を防ぐことでさび止め効果を発揮する。

防錆剤としては脂肪酸、脂肪族アミン、有機リン酸エステル、有機スルホン酸塩、腐食防止剤として窒素化合物、ジチオリン酸亜鉛などがある。

1.4.5. 乳化剤, 抗乳化剤

エマルジョン（液体中の粒子が分散して不安定な乳状になっているもので、乳濁液ともいう）の安定を図るために乳化剤が用いられる。乳化剤の主な働きは2つあり、1つは界面張力を下げる作用、もう1つは生成した液を安定化させる作用である。乳化剤としては界面活性剤が用いられ、そのHLB（Hydrophile-Liophile-Balance 値、親水性と親油性の強さのつりあい及び油と水の組成比）によってW/O（油中水滴型）エマルジョンとO/W（水中油滴型）エマルジョンがある。

抗乳化剤は、エマルジョンを破壊して2液相に分離するために用いられる添加剤である。油に水分が混入し、エマルジョンを作り潤滑不良になるときに抗乳化剤を使用する。無機塩やアルコール界面活性剤などが使われる。

1.4.6. 消泡剤

潤滑油を空気の存在下で攪拌すると、タービンオイル、油圧油などの潤滑油中に泡が発生する。発生した泡がすぐに消えれば問題は起きないが、粘度が高い油の場合、泡はなかなか消えない。そのような油をそのまま使用すると、潤滑油と空気が潤滑部位へ一緒に供給されることになり必要な潤滑油量が確保されないことにより、機械損傷、機械効率低下、オーバーフロー、冷却性の低下、油自体の酸化劣化など、潤滑機能の上から重大な欠陥となる。また清浄分散剤や、ある種の酸化防止剤の極性化合物は泡立ち性を助長する傾向がある。ほかにも要因としては水の混入、油温の上昇、圧力の急激な低下（キャビテーション）、高速攪拌・潤滑油循環回路の戻り油による油面攪拌が挙げられる。消泡剤としてはシリコン油やエステル油が用いられる。

1.4.7. 摩擦調整剤

機械部品のエネルギー効率を上昇させるために摩擦を低くする潤滑油を設計することが必要である。摩擦調整剤は境界および混合潤滑状態における摩擦を低減することができる。

実際には基油に溶解または分散している多くの極性有機種および固体粒子は境界摩擦の測定可能な減少をもたらすが、摩擦を減少させるために摩擦調整添加剤と呼ばれる液体潤滑剤の添加剤として意図的に開発および適用された材料の4つの主要なクラスがある。

摩擦調整剤として摩擦調整剤添加剤にはいくつかの分類が存在し、主なものは有機摩擦調整剤（OFM、油性剤）、官能化ポリマー、可溶性有機モリブデン添加剤および分散ナノ粒子である⁶。

官能化ポリマーは、粘度指数を高めるために「粘度調整剤」(VM)としてエンジンオイルとトランスミッションオイルに添加されている。より最近では、VM溶液によって示される一時的なせん断稀薄が、流体力学的条件での摩擦の低減に重要な役割を果たすことが認識されている。官能基化されたポリマー分子が吸着して高粘度の表面フィルムを形成し、低速度条件で表面を分離した状態を保ち、混合潤滑領域への遷移を遅らせることが知られている。

コロイド状二硫化モリブデン (MoS₂) は、1939年に摩擦を低減する潤滑油添加剤として初めて特許を取得され、1940年代後半に商業的に生産された。1970年代後半まで、有機モリブデン添加剤は主に耐摩耗性および酸化防止添加剤として想定されていたが、以後、トランスミッションおよびエンジンオイルの摩擦を減らすことにより、車両の効率を高めるものとして広く認識された。有機モリブデン添加剤としてよく知られているものとして、MoDTCがある。摺動条件下では、摺動表面に低せん断抵抗の層格子化合物 MoS₂ を形成し、摩擦を低減させる。また、MoDTCと後節で述べる ZDDP と呼ばれる極圧剤と併用した際に、それぞれ単独添加した場合より摩擦・摩耗を低減させる相乗効果が確認されている。

近年、1~500 nm のサイズのコロイド状固体粒子を摩擦調整剤および耐摩耗添加剤として使用することに対する関心が高まっている。基油に不溶であるため、油中の他添加剤と化学的に影響を及ぼす可能性が低いためである。まだ実用化には至っていないが、2D シート構造、炭素ベースの無機グラファイト、無機フラーレンが有望であると考えられている。

1.4.8. 粘度指数向上剤

潤滑油は様々な温度条件で使用され、基本的に粘度は低温で高く、高温で低い。どの温度条件でも同様の性能を得るためには、温度変化に対する粘度変化が小さいことが望ましい。温度変化に対する粘度変化の度合いを表す指数が粘度指数である。図 1.3 に示すように特定のナフテン系とパラフィン系ベース潤滑油のそれぞれの温度-粘度曲線⁸⁾をもとに、ナフテン系の粘度を 0、パラフィン系の粘度を 100 と規定し、任意の油の粘度指数は図中の式に示すように比例配分によって算出される。粘度指数が高いほど、温度変化に対する粘度の変化が小さいことを意味する。

潤滑油の粘度指数を上げるために用いられるのが粘度指数向上剤だが、これにはポリブデンやポリメタクリレートなどの分子量 10000 から 20000 くらいのある種の高分子材料が用いられる。これらの高分子材料を潤滑油中に添加すると潤滑油の粘度は向上するが、低温度における粘度向上効果よりも高温度における向上効果の方が大きく、潤滑油としては高

温における粘度の低下を抑える事ができる。粘度指数向上剤の作用機構は、低温の潤滑油中ではポリマーは糸くずのようにコイル状に丸まっているが、温度が上昇すると、ポリマーのコイルがほどけて、伸び広がった状態になり、低下した基油の粘度低下を補う。

1.4.9. 極圧剤，摩耗防止剤

極圧剤や摩耗防止剤は、接触表面の吸着分子層が剥ぎ取られるような過酷な条件の下で、金属と反応して層状化合物や剪断抵抗の小さい被膜を形成し、摩擦、摩耗を低減すると共に焼付きを防ぐために使用される。したがって、摩擦熱による高温条件下で金属面と速やかに反応することが求められ、適度の活性を有していることが必要である。しかし、あまり活性が強く、低温でも反応するものは金属面を腐食させ、摩耗を増大させることになるため、使用条件に応じた極圧剤の選定が重要である。

代表的なものとしては、硫黄化合物、リン化合物、有機金属化合物がある。塩素化合物も長年使用されてきたが、廃油の焼却処分の際にダイオキシンを発生することから、潤滑油添加剤としては使用されなくなっている。代表的な硫黄化合物には、極圧性に寄与すると考えられており、水や熱に対して安定で、低い剪断抵抗を示す金属硫化物を生成する硫化油脂、硫化オレフィン、ポリサルファイド、ジベンジルサルファイドがある。耐摩耗性に寄与すると考えられており、リン化合物ではリン酸トリクレジルなどのリン酸エステル（5 価リン）や亜リン酸エステル（3 価リン）が用いられるのが一般的である。有機金属化合物としては、ジアルキルジチオリン酸亜鉛（zinc dialkyldithiophosphate: ZDDP）が代表的である。アルキル基の種類により摩耗防止効果は異なり、熱分解温度が低いものほど有効である。摩耗防止効果の順序は、2 級アルキル基、1 級アルキル基、アリアル基である。詳細は次節で述べる。

1.5. トライボケミストリー

トライボケミストリーとは、一般的に境界潤滑条件下で潤滑剤と摩擦面の間で起こる化学反応のことを指す[10]. 摩擦場における化学反応に関しては、1940年代の後半における摩擦の閃光温度[11]が観察されたことを起点に、マクロ的な機械力学的な視点から、原子・分子のミクロな熱的視点において研究がなされてきた[12]. しかしながら、1960年代の後半から1970年代の前半において、熱エネルギーでは説明しきれない特異な現象が観察されつつあり、その限界が露呈してきた[13]. そこで、摩擦による機械的エネルギーにより引き起こされる未知なる化学反応である”トライボケミカル反応”が認知され、“トライボケミストリー”という用語が用いられるようになった. また、様々なトライボロジーの先端技術開発における難解な問題には、トライボケミストリーが深く関与していると考えられており、トライボロジーにおける最重要課題の一つであるといえる.

1.5.1. 摩擦面におけるマルチフィジクス現象[14]

Fig. 10 に摩擦面とその近傍で生ずる物理現象とそれにより引き起こされる化学反応を示す. 摩擦界面においては、摩擦に伴い熱が発生し、半導体や絶縁体では帯電が発生する. また、表面近傍では、半導体や絶縁体において、摩擦帯電の放電によりマイクロプラズマが発生するとされており、金属の場合にもその酸化膜表面において、絶縁性を持つため、マイクロプラズマが発生するとされている. また、固体間の界面近傍で起こるすべてのトライボロジー現象は、界面に存在する物質の原子間の相互作用だけでなく、固体内および固体間の原子間の相互作用によって決定される. これらの相互作用は、マクロスケールではさまざまな理論やモデルで記述される物理を生み出すため、トライボロジー界面は、Multiphysics の複雑な現象であるということがわかる. また、このような界面やその近傍では、力学（固体、流体）、熱、電磁気、冶金、量子など、様々な現象が起こる可能性もある.

摩擦における機械的相互作用に関しては、固体の機械的変形や、接着、摩擦などの接触相互作用を指す. また、材料の除去や表面の劣化（マイクロクラック、摩耗、接着剤による摩耗）もこのタイプに含まれることがある. 熱拡散現象は、固体から固体への熱伝達、界面摩擦による発熱、バルクでの放熱（粘弾性、粘弾塑性、損傷蓄積、微小破壊）に関連する. 熱交換は、接触点の大きさによって弾道的または拡散的になりますが、放射および対流熱交換も全体の熱伝導に大きく寄与すると考えられている. 閃光温度として知られる接触面の局所溶融における加熱現象に関しては、特にドライ接触における摩擦に支配的

にふるまうと考えられている。界面近傍層で起こる金属学的現象は、温度変化（例えば、ジュール熱や摩擦熱）または激しい変形によって引き起こされる様々な微細構造の変化に及び、動的再結晶や様々な相変態を含んでいる。

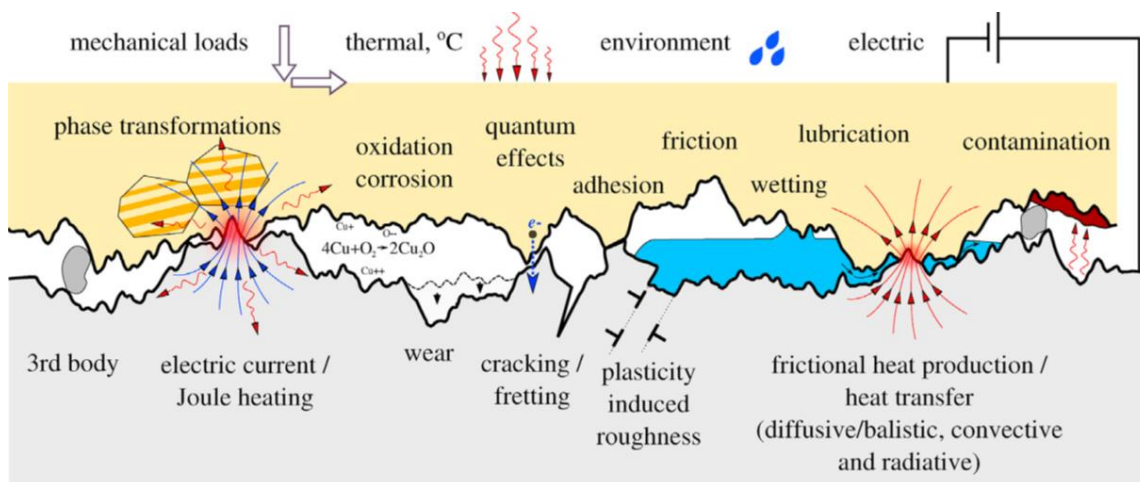


Fig. 10 Scheme representing the multiphysical nature of tribological interactions

Vakis, A. et al., Modeling and simulation in tribology across scales: An overview, Tribology International (2018) 125 pp. 177. [14]より引用

1.5.2. トライボケミカル反応の主要因

主要なトライボケミカル反応源としては、以下の三つの作用が考えられている。

- 潤滑油分子への摩擦せん断応力作用
- 摩耗の新生面活性による触媒作用
- 新生面から放出されるエキソ電子作用

第一の摩擦せん断応力作用源に関しては、せん断応力場における摩擦面の分子レベルでのその観察技術の開発が重要であるとされており、難しいとされているが、近年の分析手法の発達によりその場観察が実現されつつある。しかしながら、実際に接触面での応力を算出した例はない。主な分析手法としては、分子動力学によるシミュレーションが主になされている。また、第二の摩耗新生面尾触媒作用源に関しては、機械の定常運転状態時ではなく、切削、焼き付き、シビア摩耗の新生面が激しく発生する摺動条件で重要となる因子である。これまでは検出器に真空中で作用する四重極質量分析計（Q-MASS）を用いて、その分圧と分解生成物を検出することで、界面での潤滑油分子の反応過程に及ぼす新生面での影響を捉える研究例が報告されている。主な研究例としては、森らや川田らの報告例があり、真空中で安定的なイオン液体を用いることで、その分解過程の調査がなされている[15] [16]。しかしながら、現在の分析手法では、真空という実環境とかけ離れた実

験条件での観察しかできず、実表面での新生面の影響については、その観察は難しいとされている。第三にエキソ電子の作用源に関しては、第三のエキソ電子の作用源は、当初は電子の検出を真空中でのみ作動可能な二次電子増倍管とガイガーミュラー計数管によって行ってきたため、現実問題への適用が困難と思われた。しかし、大気中、油中での計測が可能となり、イオン、さらには UV 光子までも計測でき、空気を必要として発生するトライボプラズマの発見で、重要な反応源として位置づけられ、今後、トライボケミストリーへの大いなる展開が期待される。

1.5.3. 潤滑剤のトライボケミカル反応による潤滑特性向上効果

真実接触点の固体対固体接触部における摩擦特性の改善には、反応型の潤滑油添加剤によるトライボケミカル反応の制御による反応膜の生成による摩擦特性改善が図られている[3]。

トライボケミカル反応とは、摺動面において、固体固体接触することで、その箇所が高温高压になり、特異的な化学反応が進行する現象である。潤滑油には、反応型添加剤と呼ばれる潤滑油添加剤が、接触面で反応被膜を形成し、摩擦摩耗を大幅に改善することが知られている。トライボケミカル反応膜の成長過程に関しては、大枠として、Fig. 1-11 のように進行すると考えられている[3]。しかしながら、下記の反応プロセスは、摺動により発生する摩擦熱と摩耗現象から、接触部において高温・高压になる箇所が存在すると仮定しており、定性的な考察の域を出ていない。そのため、より詳細なトライボケミカル反応膜の成長過程調査が必要であるとともに、固体対固体の接触部である摩擦熱と接触応力の定量的な調査が求められる。そのためには、真実接触部単体におけるトライボケミカル反応を捉えることで、作用する応力や温度の把握が可能となる。

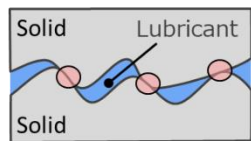
Fig. 1-12 に真実接触部におけるトライボケミカル反応の模式図を示す[7]。Fig. 1-12 に示すように、真実接触部においては、摺動前に反応型の添加剤分子が真実接触面に吸着している表面上で、摺動に伴い突起同士が接触し、添加剤分子がトライボケミカル反応を引き起こす。また、真実接触部における接触応力は、接触部における形状と物性により決定論的に接触応力が決まると考えられるため、真実接触部の形状と膜生成を捉えることで定量的にトライボケミカル反応膜の成長過程に及ぼす接触応力の影響を調査することができる。しかしながら、既存のマクロスケールの表面分析では、接触部での形状を測定することができないことから、面圧の効果を正確に計測することができない。そのため、反応膜の生成に及ぼす応力の影響を捉えるためには、真実接触部における形状をナノスケールで調査

し、応力が反応膜の生成に及ぼす影響を直接観察することが求められる。また、真実接触部では摩擦熱が発生し、突起部での温度上昇が起こり、トライボケミカル反応膜の生成に影響を与えていると考えられている。以上より、トライボケミカル反応を詳細に調査するためには、以下の2点のを同時に達成できる新たな観察手法が求められる。

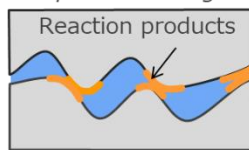
- ① 高温潤滑油中でナノスケールの形状測定できる
- ② ナノ摩擦特性を取得することができる

上記2点を可能とする表面分析装置としては、潤滑油環境下という特殊環境であることから、ナノスケールの形状測定に一般的に使用される電子顕微鏡を使用することができない。また、ナノ物性測定を実行するためには、探針操作による高感度な物性測定装置の機構が必要なる。

① Direct contacts occur High temperature/pressure



② Reaction products are generated



③ Tribo-film covers on sliding surface

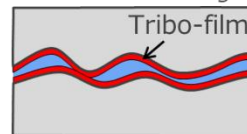


Fig. 1-11 Formation process of tribo-chemical reaction film

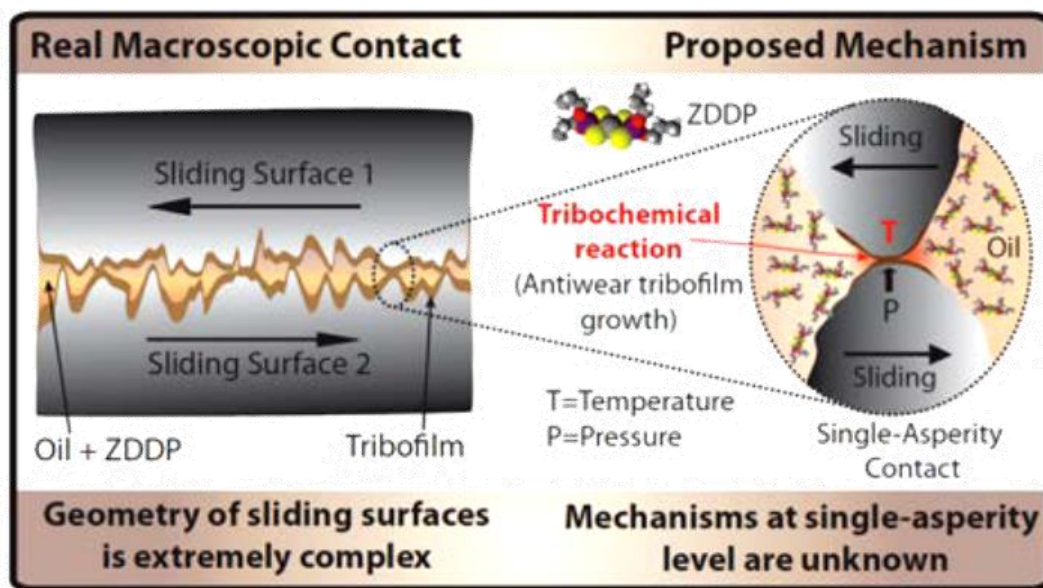


Fig. 1-12 Formation process of tribo-chemical reaction film on a single asperity

Carpick, R., Modeling and simulation in tribology across scales: An overview, TUS presentation (2019). [17]より引用し一部改変

1.6. 走査型プローブ顕微鏡 (SPM)

走査型プローブ顕微鏡は、先端を尖らせた探針を用いて、物質の表面をなぞるように動かして表面形状ならびに表面状態を拡大観察する装置の総称である。超高真空領域の圧力測定を可能にした B-A ゲージならびに真空バルブの開発がなされたことで、1960年代から、固体表面の原子的な銃砲を得ることができる測定法が数多く開発されてきた。具体的には、オージェ電子分光法は、ひゅうお面に存在する原子の種類及び結合状態、場合によってはその量を知ることのできる測定法であり、光電子分光法は表面に存在する電子のエネルギー状態に関する上場を与える測定法として現在も広く知られている。しかしながら、これらの測定法の多くのが測定を行う際のある領域から平均的な情報を与えるものであったり、得られる情報が間接的なものであるという点で、目的によっては十分な測定法とは言えない側面があった。

1981年に、G. Binning, H. Rohrer らにより開発された走査型トンネル顕微鏡 (STM) は、Si (111) 表面の 7×7 の表面再構成構造を捉えることができ、固体表面を原子的な分解能で観察することができることが示された。また、STM の開発とともに、種々の制御された特殊条件下での測定装置の開発がなされ、探針と試料間に働く力を検知しながら資料表面を走査する走査型顕微鏡である原子間力顕微鏡 (AFM) が 1986 年に G. Binning らによって開発された。また、その翌年、IBM アルマーデン研究所の Mata らは、先端を曲げたタングステン針でグラファイトの壁界面をこすり、摩擦力がグラファイトの格子周期で変動することを見出した。摩擦を原子レベルで測定したこの画期的な実験契機に、ナノ・原子レベルが急速に進み、ナノトライボロジーが発展していくとともに、摩擦力測定に用いられる AFM は摩擦力顕微鏡 (Frictional Force Microscopy, FFM) と呼ばれる。

1.6.1. AFM の測定原理 [18, 19]

原子間力顕微鏡 (AFM : Atomic Force Microscope) は先端に鋭い探針を有する片持ち梁 (カンチレバー) と試料との間に働く相互作用力を検出することで原子・分子レベルの分解能で形状測定できる走査プローブ顕微鏡の一種である [18]。探針を表面に接触させ、形状取得を行う特徴を有することから、カンチレバーのたわみ情報から表面のナノ物性測定が可能となる他の顕微鏡にはない特徴を持つ。このことから、トライボロジーなどの物理現象をナノスケールで捉える顕微鏡として広く使用されている。

Fig. 1-13 に AFM 模式図を示す [19]。カンチレバーが試料表面に接近すると 2 物体間には相互作用力が発生する。微小な相互作用力を AFM では検知し形状取得を行うという機構上、

試料や測定環境に対する制約が他の顕微鏡と比べて著しく小さい。また、カンチレバーはバネ性を有するため、カンチレバーの変位から相互作用力を同定することが可能である。形状測定においては、カンチレバーの変位検出器を用いることで、カンチレバーと試料間の相互作用力が一定になるようにフィードバックしながらカンチレバーを走査することで表面形状を得ることができる[19]。カンチレバーの材質はシリコンや窒化シリコンなどが多く用いられている[18]。

変位検出方法で最も用いられる方法は、光てこ方式である[19]。光てこ方式では、カンチレバー背面にレーザー光を照射し、その反射光を2分割のフォトダイオードを用いて検出する。2つのフォトダイオードの出力が等しくなるように反射光の位置を調整し、その差を検出・増幅することで変位の検出を行う。また、4分割のフォトダイオードを用いることで、カンチレバーのねじれ方向の変位が検出可能となり、ねじれの横方向力として摩擦力を測定することができる[18]。

Fig. 1-14 に AFM における代表的な二つの走査モードを示す。AFM の表面形状をなぞる際には、カンチレバーを共振周波数近傍で振動させ、相互作用力をその振動特性変化として検出する方式の DFM モード (Dynamic-mode AFM, タッピングモード) と呼ばれるモードがある。DFM モードでは、最近接点において探針先端原子と試料最近接原子との単原子レベルの相互作用を実現し、原子・分子レベルの分解能を得る[19]。また、コンタクトモードと比較し、接触荷重を低い状態で操作することが可能であることから、試料へのダメージが小さいという利点がある。高感度に表面を感知することで、高分子材料などのやわらかい試料においては広く用いられている[19]。

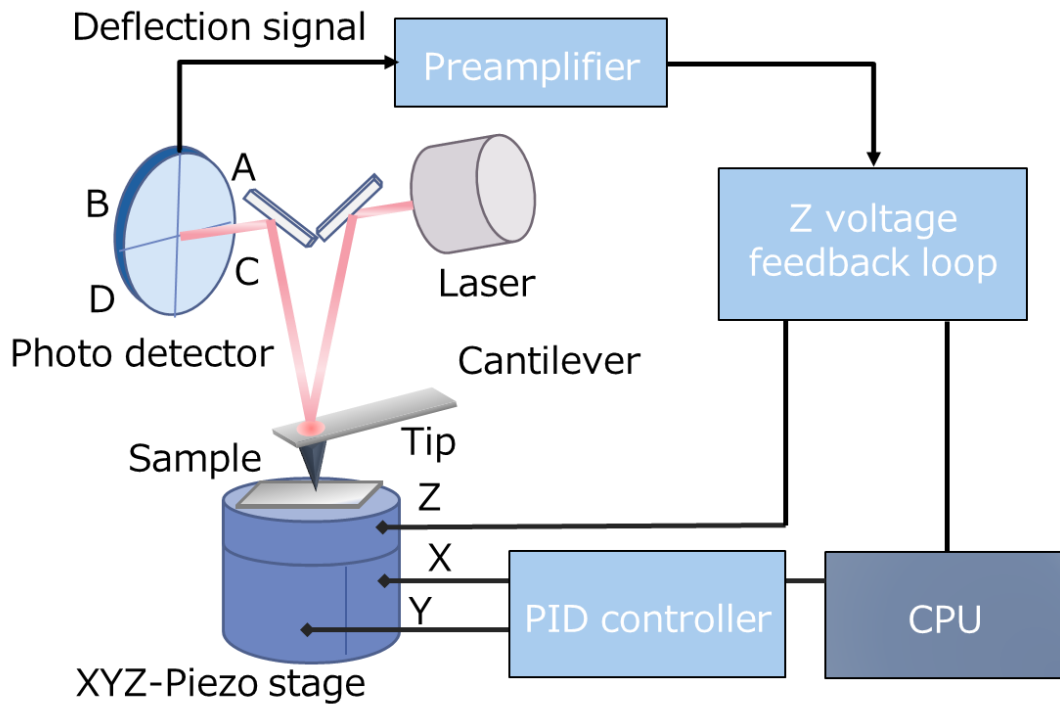


Fig. 1-13 General AFM setup [19]

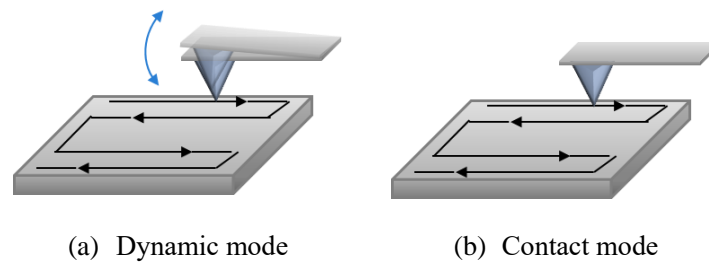


Fig. 1-14 Methods for imaging by AFM

1.6.2. AFM による液中環境下における表面構造・摩擦特性評価

AFM は、探針で表面をなぞることで形状を取得する機構であることから、雰囲気環境によらずナノスケールで形状取得できることが知られている。トライボロジー研究の多くの場合においては、潤滑油が使用されることから、液中環境下において、ナノメートルスケールの形状を取得できることは大きな利点であり、AFM を用いて多くの先行研究がおこなわれている。液中環境下で潤滑油環境下において代表的な研究は、Compen らによるマイカ上の油性剤吸着膜構造に関する研究である[20]。Fig. 1-15 に Compen らの代表的な実験結果を示す。Compen らは、油性剤吸着膜をコンタクトモードにてマイカ上で可視化できることを報告しており、不飽和脂肪酸を持つ油性剤に関しては、吸着膜が厚いことを報告している[20]。AFM では、試料表面における摩擦特性をナニュートンオーダーで取得できるという利点を持つため、AFM を用いることで、油中環境下における摩擦面のトライボ現象解明が可能になると考えられており、多くの期待が寄せられている。

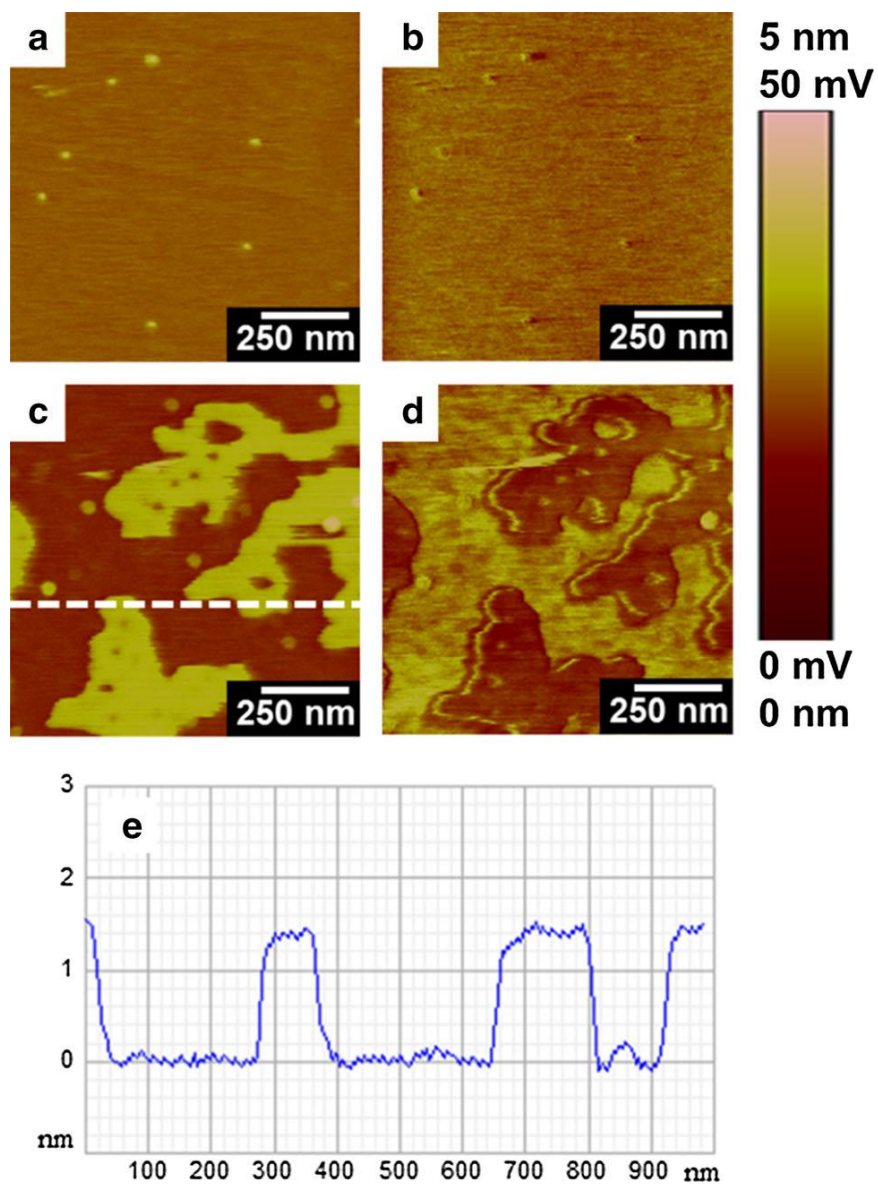


Fig. 1-15 Campen's report —Structure of oiliness additives in stearic acid solution—

Campen, S., Green, J. H., Lamb, G. D., and Spikes, H. A., In Situ Study of Model Organic Friction Modifiers Using Liquid Cell AFM; Saturated and Mono-unsaturated Carboxylic Acids, *Tribology Letters* (2015) 57(2) pp. 18. [20]より引用

1.6.3. AFM 摩擦面その場観察

近年、AFM で摩擦面の形状変化をその場観察できることから、トライボケミカル反応膜の成長過程観察への適用が増えつつある。トライボケミカル反応膜の成長過程を直接観察した初の事例としては、金子らの報告が挙げられる[21][22,23]。金子らは、Fig. 1-16 に示すように、AFM カンチレバーで Si 基板表面を摩擦した際、水和シリコン酸化物が形成されることにより表面が隆起する様子を直接観察することに成功した[21]。この研究は、摩擦面で生成されるトライボケミカル反応の膜成長を捉えることを示したものであり、AFM を用いることで摩擦面におけるトライボケミカル反応を可視化できること実証した研究例である。また、金子らは、摺動初期においては、水和シリコン酸化物の生成により、表面隆起が見られるものの、経時変化的に膜の形状が変化し、最終的には摩耗現象を引き起こすことを報告しており、トライボケミカル反応が要因であると結論付けている。

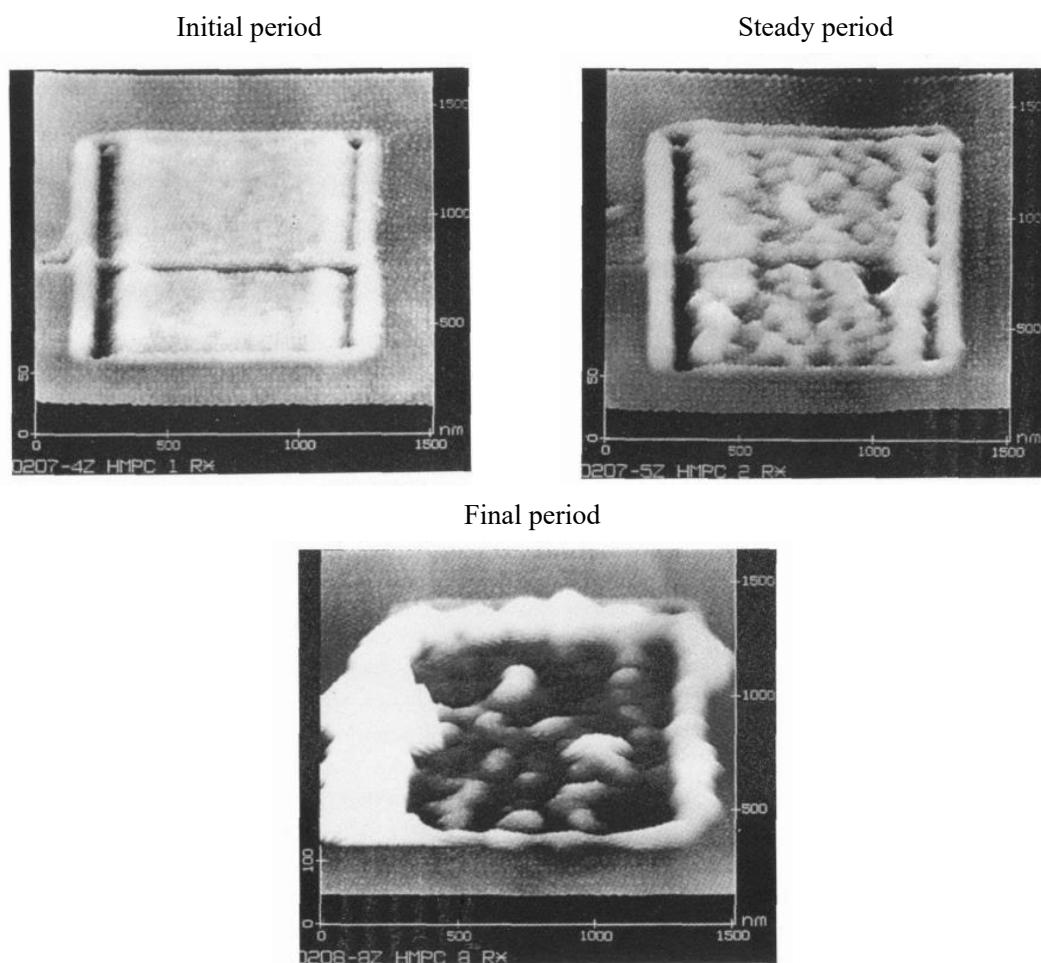


Fig. 1-16 Kaneko's report -Tribo-chemical reaction of hydrated silicon oxide on silicon wafer-金子礼三, マイクロトライボロジー, 日本ロボット学会誌 (1966) 14(8) pp. 1099. [24]より引用し一部改変

高温潤滑油環境下における AFM 摩擦面その場観察の先行研究としては、Gosvami らの研究事例がある。Fig. 1-17 に Govamir らの研究事例を示す[25]。Gosvami らは、潤滑油中において AFM カンチレバーを用いた摩擦により、ジアルキルジチオリン酸亜鉛(zinc dialkyldithiophosphates : ZDDP)由来反応膜の成長過程を観察し、温度ならびに接触面圧の増加に伴いトライボケミカル反応膜成長速度が指数関数的に増加することを報告している[25]。Gosvami らによる研究は、潤滑油添加剤によるトライボケミカル反応膜形成過程を、液中でその場観察に成功した点において大きなインパクトをもたらし、添加剤の作用メカニズムを解明するための新たなツールとして、AFM 摩擦面その場観察法の有用性を示したものである。

これらの研究事例から、AFM は真実接触部における摩擦現象を模擬しつつ、トライボケミカル反応膜の成長過程を直接観察できる強力なツールであると考えられる。しかしながら、既存の研究においては、マイクロスケールの平均面における平均化した膜成長を捉えるにとどまっており、真実接触部におけるトライボケミカル反応膜の成長過程観察が期待されている。

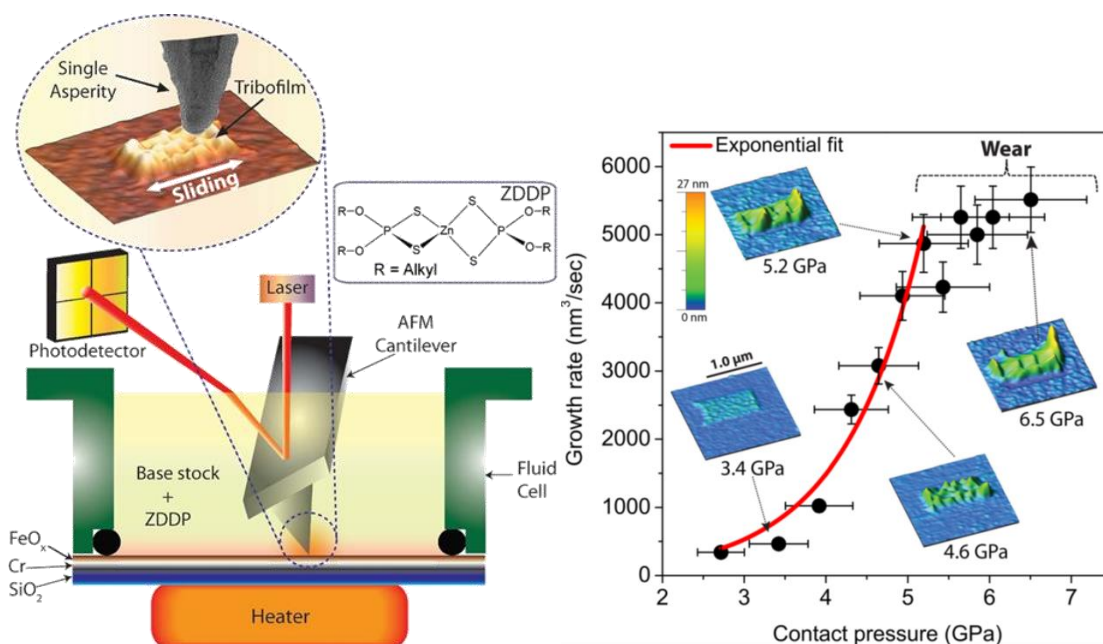


Fig. 1-17 Gosvami's report -Tribofilm growth of lubricant additive in high temperature oil-
 Gosvami, N. N., Bares, J. A., Mangolini, F., Konicek, A. R., Yablom, D. G., and Carpick, R. W., Tribology.
 Mechanisms of antiwear tribofilm growth revealed in situ by single-asperity sliding contacts, Science (2015)
 348(6230) pp. 102-106. [25]より引用し一部改変

1.7. ジアルキルジチオリン酸亜鉛(ZDDP) [26]

1.7.1. ZDDP とは

ZDDP は 1940 年代から自動車用や機械工作用潤滑油の摩耗防止剤および酸化防止剤として用いられてきた[26]. 開発されてから 80 年以上もの間, 潤滑油添加剤として使用され続けてきた実績からも, 潤滑油添加剤の歴史の中では最も成功した潤滑油添加剤と呼ばれている.

Fig. 1-18 に ZDDP の分子構造を示す. 分子構造からアルキル基やアリアル基の種類によって分解特性が異なるため, その熱安定性, 水安定性, 酸化防止性, 摩耗防止性に違いが生じる. 実際に用いられているアルキル基形状は以下の 4 つである.

- Secondary type
- Primary-branched type
- Primary-linear type
- Aryl type (※現在ではほとんど使用されていない)

一般的には上から順に (Secondary > Primary > Aryl) 耐摩耗特性に優れ, 熱分解し易いことが報告されている[参考文献]. また, 熱分解し易いほど摺動面に耐摩耗特性を有したトライボ反応膜を生成し易いことも報告されている. 一般的な潤滑油の処方の際向けには, ZDDP の作用を複合的に用いる必要があるため, アルキルの種類を単体で使用することは少なく, セカンダリータイプとプライマリータイプの混合で使用する事が主流とされている. これは, エンジンの始動の際には熱分解し易いセカンダリータイプが効果的に働き, 使用期間が経過した後には, エンジン摺動部ではプライマリータイプが効果的に作用し始めるといふ, 潤滑油のロングライフ化を狙った処方といえる[26].

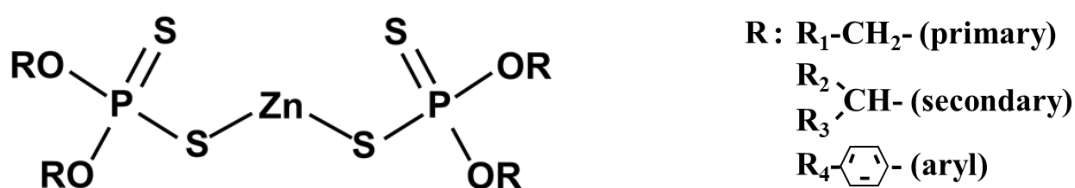


Fig. 1-18 Molecular structure of ZDDP

ZDDP はアルキル基鎖構造の他にも潤滑油中の錯体構造の違いから大きく分けて二つのタイプに大別できる. Fig. 1-19 に ZDDP 錯体構造を示す[27] [28].

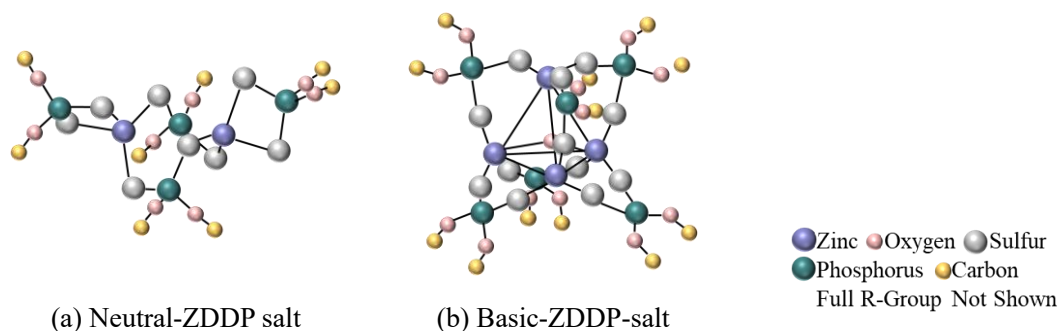


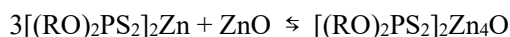
Fig. 1-19 Complex structure of ZDDP in oil

Yamaguchi, E. S., Ryason, P. R., Labrador, E. Q., and Hansen, T. P., Comparison of the relative wear performance of neutral and basic ZnDTP salts, *Tribology Transactions* (1966) 39(1) pp. 221.

E.S.ヤマグチ, P. R. ラ., 五十嵐仁一, 中性および塩基性 ZnDTP の物理化学的およびトライボロジー的特性, *トライボロジスト* (1997) 42(6) pp. 413.

[27] [28]より引用し一部改変

ZDDP は Neutral-ZDDP salt (ZDDP 中性塩, $2[(RO)_2PS_2]_2Zn$) と Basic-ZDDP salt (ZDDP 塩基性塩, $[(RO)_2PS_2]_2Zn_4O$) の二つの錯体構造をで潤滑油中で持つことが知られている. ZDDP 中性塩に関しては, Zn を四つの S 原子で取り囲む正四面体構造で存在し, ZDDP 塩基性塩に関しては, 4つの酸素原子が Zn に配位した正四面体構造で存在することが知られている. また, ZDDP 中性塩は, 二量体と単量体が平衡状態で存在していることが知られている. この 2 つの錯体構造は酸化亜鉛の添加により, ZDDP 中性塩は ZDDP 塩基性塩に変化することが知られており, 以下の化学式の関係で表される.



これら錯体構造の違いは ZDDP の油中溶存酸素のペルオキシサイドの影響を受けた際の分解・反応過程に影響を与えることが知られている[27]. Yamaguti らの報告によれば, トライボロジー特性や反応膜の被覆能力の観点では, 鋼材摺動面での錯体構造の差異による影響はわずかであることが報告されている. また, ZDDP が酸化防止剤としてヒドロペルオキシドと反応する際に, ZDDP 中性塩のものが ZDDP 塩基性塩に酸化されたのちに反応するとの報告がある. また, 青木らの報告によれば, ZDDP と併用する有機系添加剤の種類により, 錯体構造が変化することが報告されている[29]. Fig. 1-20 に, 青木らの報告による錯体構造変化とその添加剤種を示す[29]. 青木らの報告より, アミノ基を有する有機系添加剤と ZDDP を併用した際には, 塩基性 ZDDP の割合が, 増加していることがわかる. 一方で, カルボニ

ル基を併用した際には、中性 ZDDP の割合が増加している。このような結果から、ZDDP と他添加剤の併用系において、添加剤の官能基が影響し、ZDDP の錯体構造が変化することが示唆されているが、各官能基によって錯体構造が変化するメカニズムについては解明には至っていない。

ZDDP の酸化防止剤としての役割は、ZDDP がヒドロペルオキシドおよびペルオキシラジカルと反応すると、それ自体が効果的な酸化防止剤として作用する生成物を生成し、ZDDP を非常に効率的な防止剤にするということが知られている。しかし、ZDDP が過酸化分解の酸化防止剤としての役割を果たした場合、ZDDP は、効果的なリン酸亜鉛耐摩耗性フィルムを生成できなくなり、加えて、エンジン油中で有害なスラッジを形成するという報告がある。

また、ZDDP はサーマルフィルムと呼ばれる、ZDDP の分解温度より低い温度である 100 度程度で熱分解により生成したポリリン酸塩（厚さ 10 nm 以上）の薄い外層からなる、反応膜と同様の組成を持った膜を生成する[30]。反応膜とは異なり、鉄上の ZDDP サーマルフィルムは、フィルム自体に鉄元素を含まず、主な陽イオンは亜鉛である。厚さは鋼表面で少なくとも 200 nm 程度の厚さに達するとの報告もある[30]。

近年の高度な表面化学分析装置の発達により、鋼材摺動面における ZDDP のトライボ化学反応膜構造についてはおおよそ特定できていると言える。まず、ZDDP はサーマルフィルムより低い温度で形成され、室温でも、条件によっては形成されると言われている。また、サーマルフィルムと同様の組成であるが、より強固な膜である。ZDDP は摺動面の金属酸化皮膜とのトライボケミカル反応によって傾斜構造を持った Zn と Fe の複合リン酸塩であることが提唱された[31]。ZDDP 構造においては Spikes の総論において Fig. 1-18 の模式図でまとめられている[26] [31]。この ZDDP 反応膜構造は一般的に pad-like 構造と称されるように島状に摺動面に反応膜を形成することが数多くの研究者から報告されており、鋼表面上で厚さ 50~150 nm 程度の厚さに成長し、成長後は一定の厚さで安定する傾向がある。さらに膜の下層には Zn と Fe の硫化物ナノ粒子が存在することも知られており、Martin らはそのメカニズムを HSAB 則により説明している[31]。加えて、Martin らは、硫黄化学種はなじみ期間においてシビア摩耗に移行した際に、低せん断特性に優れる金属硫化物を摩擦界面に供給するのに役立っていることを報告している。

Base Oil and Additives (Type of Polar Functional Group)

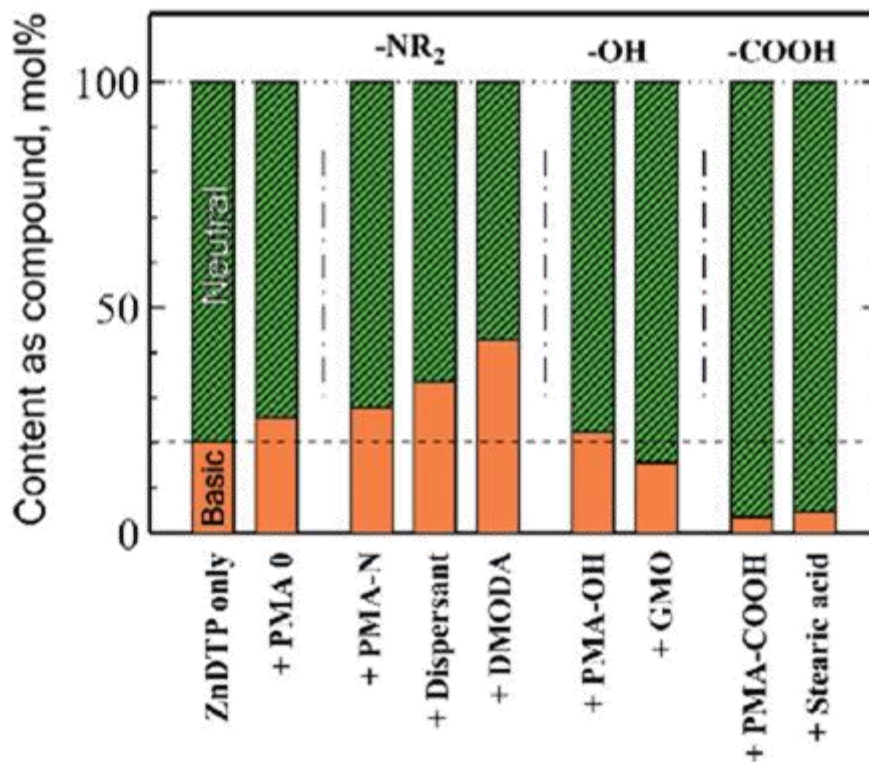
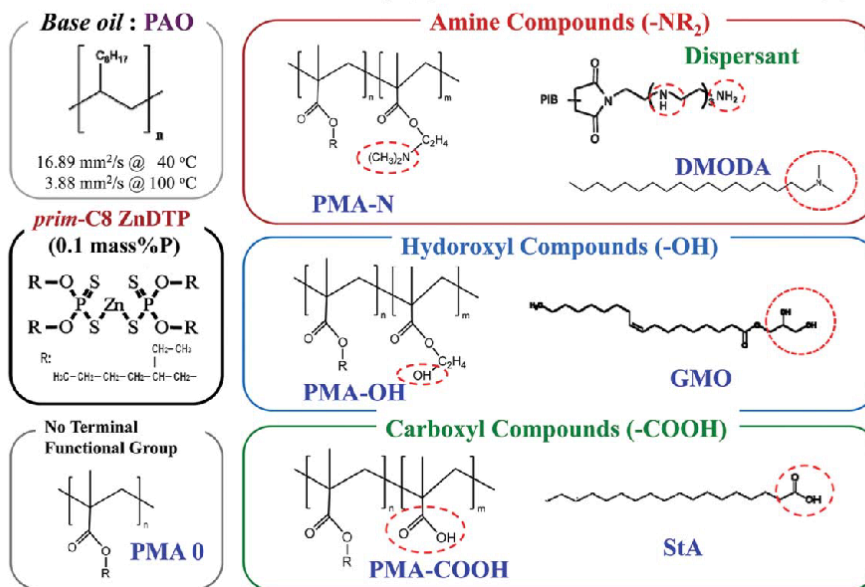


Fig. 1-20 Molecular structure of ZDDP in combined oil of ZDDP and organic lubricant additives
Matsui, Y., Aoki, S., and Masuko, M., Elucidation of the Action of Functional Groups in the Coexisting Ashless Compounds on the Tribofilm Formation and Friction Characteristic of Zinc Dialkyldithiophosphate-Formulated Lubricating Oils, Tribology Transactions (2018) 61(2) pp. 220-228.

[29] より引用し一部改変

また、ZDDP 反応膜は高摩擦であることが知られており、これは ZDDP が pad-like 構造の膜を生成した結果表面が粗いこと、ZDDP のパッド上で潤滑油が滑ってしまうことに起因すると考えられている[32]。高摩擦特性は一般的には望ましくないが、連続可変比トランスミッションなどの一部の用途では、高摩擦が求められている機能であり、これを提供するために ZDDP が使用される。

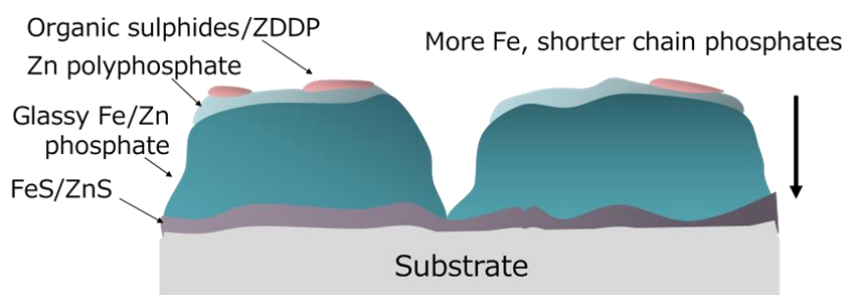


Fig. 1-21 Structure of ZDDP tribofilm formed by macro friction tests

Spikes, H., The history and mechanisms of ZDDP, Tribology Letters (2014) 17(3) pp. 479. [26]より引用し一部改変

このように ZDDP の鋼材上の摩擦・摩耗特性ならびにその反応膜の機械的特性などについてはおおよその理解はされている。しかしながら、ZDDP もまたその分解から生成される化学物質が規制対象であること、触媒被毒を引き起こすことから、代替添加剤の開発が望まれている。ZDDP の分子構造から硫黄を排除した添加剤が研究されてきた。具体的には、分子構造中の硫黄を酸素に置き換えたジアルキルリン酸亜鉛;ZP が新規に合成・開発された。ZP は軟質な金属硫化物を生成しない理由で極圧性は劣るものの、耐摩耗性能は ZDDP と同程度であることや金属系清浄剤との複合添加による摩擦特性における相乗効果^[6]が明らかにされている。他にも、代替品として、マレイン化ジオチリン酸エステル (MDTP-PG) とリン酸トリクレジル (TCP) の併用といったリン系摩耗防止剤と硫黄系極圧剤の併用が考えられている。しかしながら、市場油から ZDDP の存在が未だ消えていないことから ZDDP の実績・能力の高さが伺える。こういった現状もあり昨今の ZDDP の研究ステージはその基礎的な知見の解明から新たな ZDDP 代替添加剤の創生へと移り始めている。そのためにも、未だ ZDDP に関する未解明な領域すなわち：

- ZDDP 反応膜の成長メカニズム
- 非鉄鋼材料での ZDDP の摩擦・摩耗特性・反応膜被覆能力
- 異種添加剤との相互作用機構の解明

の詳細な解明が待たれている。

1.7.2. ZDDP 添加油中の摩擦メカニズム

ZDDP は反応膜の生成とともに、摩擦が増加することが広く知られている。そのことから反応膜の生成が摩擦の増加に影響を及ぼしていると考えられているが、その詳細は不明なところも多い。混合潤滑領域においては、ZDDP が粗い反応膜を生成することで、油膜厚さを低減し、直接接触部が増加することで摩擦が増加すると考えられているが、境界潤滑領域においては、基油単体よりも摩擦が増加する例も多く報告されているため、反応膜自体に摩擦の増加要因があると考えられている。

1.7.3. ZDDP 反応膜の生成メカニズム

ZDDP の生成メカニズムに関しては、多くの報告例がある[33]。Willermet らは、以下のような反応膜の生成メカニズムを提案している。

1. 金属表面への ZDDP の吸着
2. ZDDP が金属表面と反応し、金属表面に結合したリン酸塩の部位を持つ種を形成する。
3. ZDDP の酸化防止反応によりトライボフィルム膜形成の前駆体の生成。
4. リン酸塩・ジチオリン酸イオンの縮合が起こりポリリン酸塩を生成。

また、Yin らは、金属表面への ZDDP の吸着は物理吸着であるとともに、金属表面に ZnS が存在することを報告した。Fuller らは、ポリリン酸塩が、基板付近において、短鎖のポリリン酸が存在することから、加水分解によりポリリン酸の加水分解が起こり、短鎖のポリリン酸膜が生成すると考察している。このように多くの研究者らによって、反応膜の生成メカニズムが提案されているが、ZDDP が反応膜を生成する際の前駆体の特定が困難なことや、硫化水素や硫化オレフィンなどの揮発する副生成物の定量的な評価が難しいことから、ZDDP 反応膜の反応経路を正確に特定するには至っていない。

近年、Dorgham らは、X 線吸収分光法(X-ray absorption spectroscopy: XAS)を用いた摩擦面その場観察に成功した[34]。XAS は、入射 X 線のエネルギーを徐々に増加していく際に急激に X 線の吸収スペクトルの形状が上昇する吸収端近傍のスペクトルから表面微細構造を解析できる手法である。Dorgham らは、XAS を用いた摩擦面その場観察より、以下のような ZDDP 反応膜生成プロセスを提案した[34]。

1. 未反応の ZDDP は、アルキル基が O 原子から S 原子に移動した O/S 交換異性体の形で、鋼鉄表面に吸着する（化学吸着）。
2. 吸着した分子は硫黄を失って部分的に分解し、硫酸亜鉛の種を形成する。
3. 形成された硫酸亜鉛は還元されて硫化亜鉛となる。
4. 吸着した分子は完全に分解され、徐々に長くなる鎖状のリン酸亜鉛を形成する。
5. 高温や大きな接触圧などの過酷な条件、あるいは単に長い剪断や加熱時間でも、長いリン酸亜鉛鎖は短い鎖に切断される。
6. リン酸亜鉛を主成分とするトライボケミカル反応膜が基板を完全に覆うと、ZDDP 分子は基板を覆うトライボケミカル反応膜またはサーマルフィルム上に優先的に吸着しなくなる。

Dorgham らの分析により、反応膜の生成物の生成が時間経過とともに観察されたが、Dorgham らの報告は、反応生成物を特定した段階にとどまっている。ZDDP の膜生成プロセスにおいて、大卒の合意が得られている反応過程としては、O/S 交換異性体の生成およびポリリン酸の重合反応がある[26][33][35][36]。Fig. 1-22 に、O/S 交換異性体の生成およびポリリン酸の重合反応を示す。O/S 交換異性体は、熱分解によって容易に生成することが知られており、これは硫黄原子が求核反応を起こし、自己アルキル化をもたらすためと考えられている。ポリリン酸の重合反応に関しては、O/S 交換異性体が酸化され硫化オレフィンが乖離するとともに、マイナスに帯電した O/S 交換異性体が、他の O/S 交換異性体にアタックすることで、ポリリン酸生成の重合反応が進行すると考えられている。

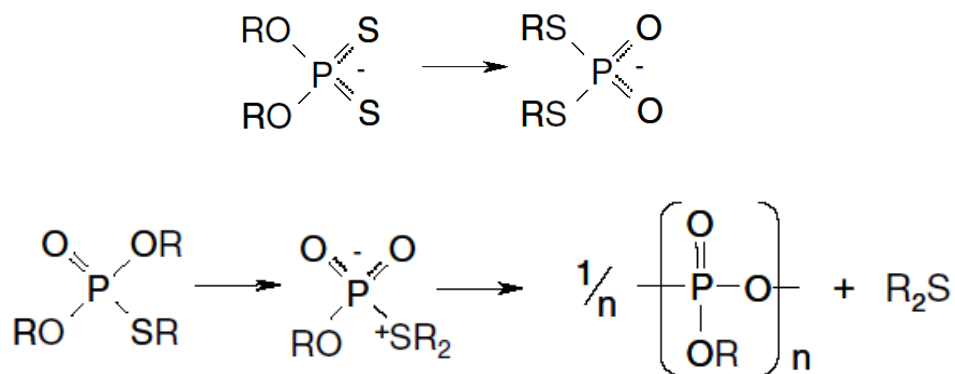


Fig. 1-22 Formation of polyphosphate-tribofilm in ZDDP solution

このように、O/S 交換異性体の生成およびポリリン酸の重合反応に関しては、合意が得られているものの、生成の初期過程における吸着に関しては、多くの背反した研究例が存在し、更なる研究が期待される[26].

ZDDP 反応膜の成長を促す因子に関しても様々な提案がなされている。摩擦面における閃光温度 (Flash temperature) の上昇、応力、トライボエミッション (摩擦電子放出) および表面触媒作用が挙げられる。固体表面が互いに摩擦されると、摩擦熱が発生し、「閃光温度」と呼ばれる局所的かつ瞬間的な温度上昇が起こる。閃光温度の発生が、ZDDP の熱分解温度が 180 度程度であることから、閃光温度によって反応膜の成長を促進すると考えられている[37]. しかしながら、閃光温度の上昇の大きさは、移動熱源理論 (moving heat source theory) によって決定され、発熱速度 (摩擦と滑り速度の積)、接触に対する表面の速度、固体表面の熱的性質、接触寸法に依存する。閃光温度の上昇は、滑り速度が速いときは非常に大きくなることがあるが、滑り速度が 0.1 m/s 未満のときは非常に小さくなることが知られており、非常に低い滑り速度においても、ZDDP は反応膜を形成することが報告されている。これらの先行研究は、閃光温度が ZDDP 反応膜の成長に必要なことを示唆している。しかしながら、閃光温度の計算はボルツマンエネルギー分布の仮定に基づいており、非平衡状態の真実接触部での非常に強いエネルギー散逸は、微視的時間における閃光温度において、ボルツマンエネルギー分布に基づかない可能性があると考えられており、非平衡熱力学的な視点における研究も期待されている。

固体表面が互いに擦れ合うと、接触する凹凸で生じる塑性変形と破壊プロセスが局所的な荷電領域を生成し、表面から光子、電子、イオン、さらには X 線さえも含む高エネルギー粒子が放出される[38]. また、摩耗し新生面が露出した面においては、新生面の触媒効果が作用すると考えられている。しかしながら、トライボエミッション・新生面の触媒効果が反応膜の生成に及ぼす影響について、潤滑油環境下で直接観察することは今のところ可能ではない[38].

1.7.4. ZDDP 反応膜の反応速度論

ZDDP の反応速度の算出に関しては、主に二つの実験手法で調査されている。マクロスケールの実験結果においては、Spicke らの研究グループ、ナノスケールでは、Gosvami ならびに Dorgham らの研究報告がある。

Fig. 23 に ZDDP 反応膜の生成モデルを示す。Fig. 23 (a)においては、反応膜が徐々に下層から成長していくモデルであり、Fig. X (b)においては、摺動面全体を一定の膜厚の膜が被覆

しているモデルを示している。反応膜が徐々に膜厚が増加していくモデルに関しては、反応膜の膜厚ならびに反応膜の体積を用いて反応膜の成長速度を算出する。以下に、反応膜の成長膜厚に関する反応速度式を示す。

$$\frac{dh}{dt} = k_1 h^n \quad (1-3)$$

ここで、反応膜の膜厚 h 、摺動時間（摺動サイクル） t 、反応次数 n 、ならびに反応膜の成長速度 k_1 である。この式は $n = 0$ の時においては、変水分離をすることで以下のように式展開される。

$$h = h_0 + k_1 t \quad (1-4)$$

ここで、初期膜厚 h_0 である。この際には、膜厚が摺動時間に線形に増加する際に、最小二乗法で成長膜厚をフィッティングすることで傾きを求めることで、成長速度を求めることができる。一般的には、以下の n 次の反応速度式においてフィッティングすることで反応速度を求めることが多い。

$$\frac{1}{h^{n-1}} = \frac{1}{h_0^{n-1}} - (n-1)k_1 t \quad (1-5)$$

この際には、摺動時間に対して $\frac{1}{h^{n-1}}$ をフィッティングすることで反応速度を求める。Fig. 24 に先行研究においてフィッティングの例を示す。先行研究においては、上記の式を用いることで、反応次数が求められており、Gosvami らの報告では、 $n = 0.22$ の値を、Dorgham らの報告では、 $n = 0.52$ と報告されている。これは分数値であることから、複数の反応が反応膜の生成に影響していると考えられている。

Fig. 23(b)における反応膜が被覆率が上昇しているモデルにおいては、以下のモデルが提案されている[39] [40].

$$\frac{dX}{dt} = k_2(1 - X) \quad (1-6)$$

ここで、反応膜の被覆率 X ならびに反応速度 k_2 である。この式は以下のように変形できる。

$$X = 1 - e^{-k_2(t-t_i)} \quad (1-7)$$

ここで、 $X = 0$ の時の摺動時間が $t = t_i$ である。この時、被覆する反応膜の膜厚は $h_{mean} = h_{maxX}$ であると仮定する。

$$h_{mean} = h_{max}(1 - e^{-k_2(t-t_i)}) \quad (1-8)$$

反応膜の生成モデルに関しては、マクロスケールでは、複合的なモデルにおいて反応膜の成長速度が求められており、ナノスケールの生成調査では、Fig. XX(a)のようなモデルにおいて成長量の算出がされている。しかしながら、反応膜の反応速度論をより正確に求めるには ZDDP 反応膜の反応経路捉え、その律速反応を捉える必要があるが、その解明には至っていない。

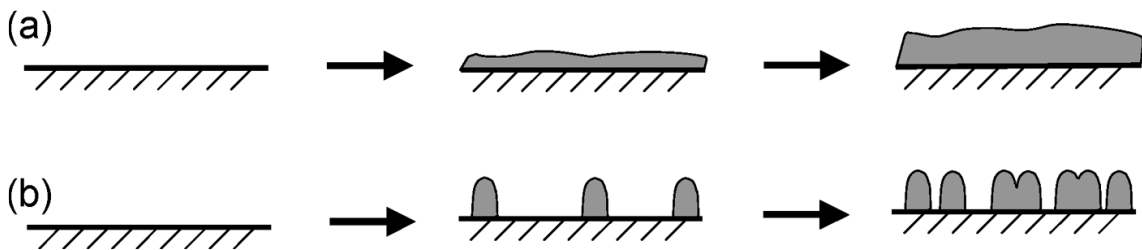


Fig. 1-23 Schematic diagram showing the energy as a function of reaction coordinate for a system as it undergoes a thermally and stressfully activated process

Fujita, H., and Spikes, H. A., Study of zinc dialkyldithiophosphate antiwear film formation and removal processes, part II: Kinetic model, Tribology Transactions (2005) 48(4) pp. 568. [40]より引用

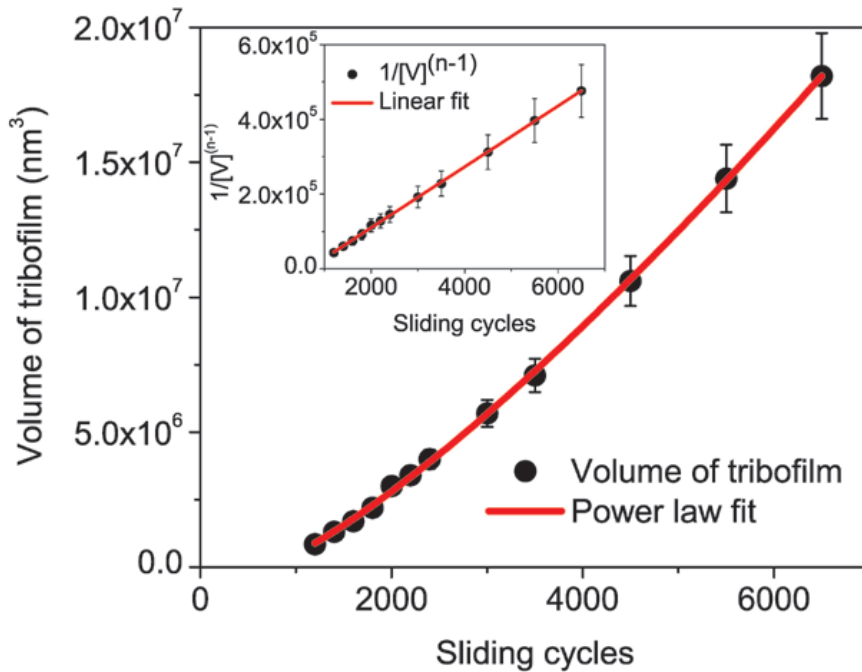


Fig. 1-24 Growth rate fitting for tribofilm volume and sliding cycle

Gosvami, N. N., Bares, J. A., Mangolini, F., Konicek, A. R., Yablon, D. G., and Carpick, R. W., Tribology. Mechanisms of antiwear tribofilm growth revealed in situ by single-asperity sliding contacts, Science (2015) 348(6230) pp. 102-106. [25]より引用

1.7.5. ZDDP 反応膜の応力促進熱活性化アレニウスモデル

ZDDP および他の添加剤における反応膜の生成に関して、摩擦面における機械的相互作用が ZDDP 反応膜の生成を促進することが提案された。Gosvami らは AFM を用いて ZDDP 反応膜の形成に対する応力および温度の影響を研究し、温度と応力に反応膜の成長速度が指数関数的に依存することを示し、反応膜の形成の速度論は応力促進熱活性化モデルと一致することを示した[25]。また、Gosvami らの研究報告では、応力が反応経路におけるポテンシャルエネルギーの山を低下させる効果があると考えている。Fig. 1-25 に Gosvami らの応力促進熱活性化モデルにおけるポテンシャルエネルギー曲面における応力の作用を示す。

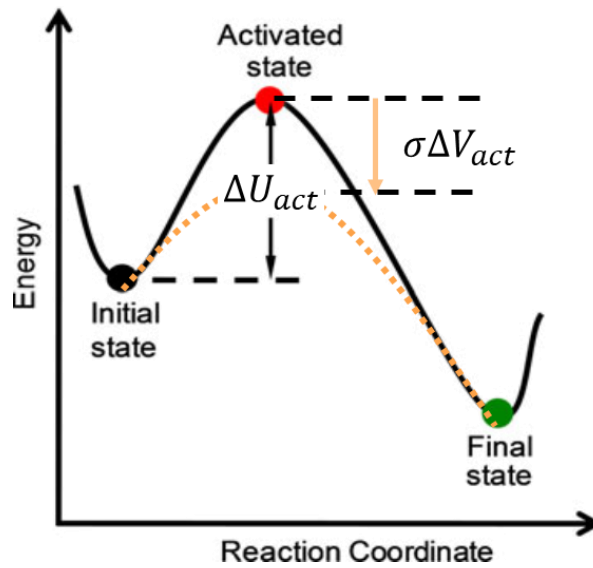


Fig. 1-25 Schematic diagram showing the energy as a function of reaction coordinate for a system as it undergoes a thermally and stressfully activated process

Jacobs, T. D. B., Gotsmann, B., Lantz, M. A., and Carpick, R. W., On the Application of Transition State Theory to Atomic-Scale Wear, Tribology Letters (2014) 39(3) pp. 259. [41]より引用し一部改変

Fig. 1-20 に示すように、Gosvami らは、応力が反応体のポテンシャル曲面におけるポテンシャルの山を下げる効果があると提案している。また、以下に Gosvami らの提案した化学機械アレニウスの式 (chemo-mechanical Arrhenius-type model) を示す[42].

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{act}}{k_B T}\right) \quad (1-9)$$

$$\Delta G_{act} = \Delta U_{act} - \sigma \Delta V_{act} \quad (1-10)$$

k_0 は原子振動および格子定数と同じオーダーの試行頻度に依存するアレニウスの式の中の頻度定数である。 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、 ΔG_{act} は応力の効果を考慮した活性化エネルギーである。また、同様に Dorgham らが AFM を用いてその場観察を行った結果、温度および接触面圧は反応速度論に対して影響を与え、温度または応力が高いほど成長速度の増加が大きく指数関数的に成長することが報告されている[43]。また、温度および接触

応力の効果は相加効果を有することが示されているが、応力の効果に関しては、単なる静水圧の効果であるかせん断応力の作用であるかなどいまだ不明な点は多く存在する。

1.7.6. ZDDP と他添加剤との相互作用

ZDDP と他添加剤との相互作用の研究は 80 年代からすでに報告されており、無灰分散剤であるコハク酸イミドとの相互作用の研究が盛んに行われている[44]。佐藤らはコハク酸イミドの ZDDP 反応膜・トライボロジー特性への影響をコハク酸イミドの部分構造に切り分けて考察しており、コハク酸イミドの構造の中でもポリアミド構造については ZDDP との併用油において高摩擦化を引き起こす作用があることを報告しており、高摩擦特性が求められる湿式クラッチ部での応用技術として検討した。また、ZDDP 摩耗防止剤の使用量低減を狙って、リン・硫黄を全く含まないホウ酸カルシウムを ZDDP と共に併用することを考案した。摩擦実験および詳細な表面化学分析の結果、ZDDP がリン酸ガラスのトライボ膜を形成するのに対して、併用系ではリンホウ酸ガラスのトライボ膜を接触面に形成することが確認された。ホウ素がトライボ膜中に同梱されたことによる耐摩耗性能の低下は見られず、添加剤の併用が SAPS 低減に有効であることを報告している。また、他添加剤との併用することで ZDDP 量削減をする方策の一つとして、サルファーフリーの無灰リン系添加剤と ZDDP を組み合わせることを提案している。

一方で、ZDDP は潤滑油の摩擦特性を支配する摩擦調整剤との併用によりその摩擦・摩耗特性やトライボ反応膜構造が変化することも報告されている[45][46][47]。最も一般的に周知されている例としては、MoDTC を代表とする有機モリブデンとの併用である[45][46][47]。ZDDP は MoDTC との併用により摺動面に MoS₂ の生成を促し、MoDTC 単独系よりも安定した低摩擦挙動をもたらすことが数多くの研究者から報告されている[45][46][47]。一方で、MoDTC が規制対象とされるという観点から、ZDDP のような極圧添加剤と無灰摩擦調整剤との併用系での研究も数多く報告されている。Spikes らは、ZDDP と無灰摩擦調整剤を併用した際に、無灰摩擦調整剤により ZDDP 反応膜の成長が抑制され、一方で、摩擦特性に関しても ZDDP との併用により無灰摩擦調整剤の摩擦低減効果が阻害されることを報告している[48]。また、村木らは、S-P 系極圧剤とそれぞれ極性基の異なる無灰摩擦調整剤との併用油における鋼材の摩擦摩耗特性について報告している。この報告によれば脂肪酸アミン系添加剤が極圧剤と組み合わせることで、摩擦面に硫化物の生成が促進され低摩擦を示す相乗効果が報告されている。

1.8. 本研究の目的

本研究では、高温潤滑油環境下において、AFM 摩擦面その場観察を用いることで、真実接触部におけるトライボケミカル反応膜の成長過程に及ぼす影響因子の検証を試みることを主目的としつつ、その応用を見据え、複合添加油中における成長過程観察を行い、潤滑油添加剤が生成するトライボケミカル反応膜の成長メカニズムを検証する。

1.9. 本論文の構成

第1章では、本研究の背景と目的、本研究に関する既往研究について述べることで、AFMを用いたトライボケミカル反応膜の成長過程観察の概要とその既往の研究について述べることで、ナノメートルオーダーでのトライボケミカル反応膜の成長メカニズムに関する課題と本研究の目的を述べる。

第2章では、AFM 摩擦面その場観察法の検証を踏まえ、高温潤滑油環境下において、鉄鋼材上における潤滑油添加剤の摩擦特性とトライボケミカル反応膜の成長過程を観察し、摩擦現象の把握を試みる。

第3章では、マイクロスケールの平均面で行われてきた AFM 摩擦面その場観察の結果を、真実接触部における成長過程観察に掘り下げることで、AFM の探針が実際に接触したナノメートルオーダーの領域におけるトライボケミカル反応膜の成長に及ぼす接触応力ならびにせん断応力の作用に関して考察する。

第4章では、第3章で得られた真実接触部における成長過程観察の結果をもとに、接触状態を粗さにより変化させ、トライボケミカル反応膜の成長量を増加させる新たな成長促進メカニズムを提案する。

第5章は、実用的な潤滑油添加剤においては、潤滑油添加剤の複合的な作用の解明が求められていることから、AFM 摩擦面その場観察の応用として、複合添加油中での反応膜の成長過程観察を実施し、複合的に添加剤が作用する潤滑油環境下での添加剤の作用について考察する。

第6章では、本研究の総括として、今後の展望と本研究の総括を述べる。

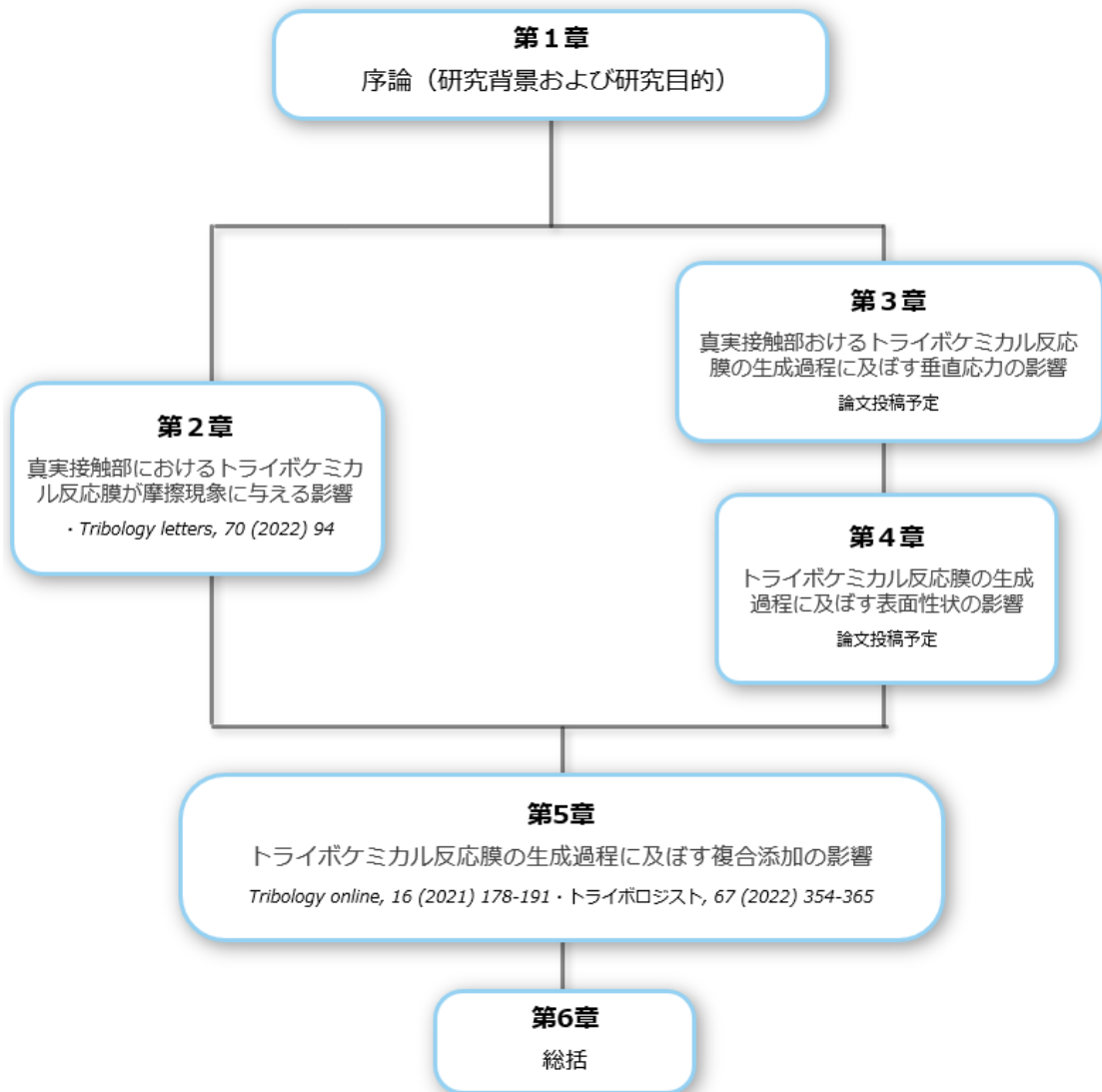


Fig. 1-26 Outline of the thesis

第2章 真実接触部におけるトライボケミカル反応膜が摩擦現象に与える影響

2.1. 緒言

本章においては、AFM 摩擦面その場観察により反応膜の成長を可視化しつつ、その反応膜のマクロ摩擦試験で成長される反応膜のとの比較検証を行いつつ、真実接触部におけるトライボケミカル反応が伴う摺動面における、ZDDP 添加油中の摩擦メカニズムを調査する。

2.2. 実験方法

2.2.1. 潤滑油ならびに摺動材

潤滑油には、基油にポリ- α -オレフィン4 (poly- α -olefin 4: PAO4) ならびに添加剤にジアルキルジチオリン酸亜鉛 (zinc dialkyldithiophosphate: ZDDP) を用いた。ZDDP の添加量は基油に対して 0.08 mass %P とした。しゅう動材には軸受鋼である SUJ2 を使用した。PAO4 の粘度は 120 °C で 2.2 mPa・s である[49] [50]。摺動基板には軸受鋼 (AISI 52100, 硬さ 700HV, 算術平均表面粗さ Sa : 1.4nm) を用いた。

2.2.2. AFM 摩擦面その場観察

AFM (Nano Navi, Hitachi High-Technologies, Japan) 測定には、シリコン製ピラミダルカンチレバー (SI-DF20, Hitachi High-Tech, JP) を用い、ばね定数はDimensional法によって算出した。以下に、Dimensional法によるカンチレバーのばね定数の算出式を示す[51] [52]。

$$k_n = \frac{E_c w T^3}{4l^3} \quad (2-1)$$

$$k_t = \frac{G_c w T^3}{3l(h + T/2)^2} \quad (2-2)$$

ここで、 E_c ならびに G_c はそれぞれカンチレバーの弾性率とせん断弾性率、 w はカンチレバーの幅、 h はカンチレバー先端の高さ、 t はカンチレバーの厚さ、 l はカンチレバーの長さである。また、カンチレバーの先端半径は140 nmであった。

AFM摩擦面その場観察では、カンチレバーを相手材として、摺動材であるSUJ2上を連続的に形状取得することで、しゅう動中のZDDP反応膜の形状・膜厚変化を調査した。Fig. 2-2

にAFMを用いたその場観察の概略図を示す。AFMその場観察では、摩擦力測定モードを用い、ナノ摩擦力測定と反応膜の成長観察を同時に行い、120°Cの潤滑油中において、2.0 μm \times 2.0 μm (画素数128 \times 128) の範囲を2000 nN, 走査周波数20 Hzで、600 cycleしゅう動した。また、反応膜の形状・膜厚変化を調査するため、50 cycle毎にしゅう動痕を含む4.0 μm \times 4.0 μm (画素数256 \times 256) の範囲でAFM形状像を取得した。また、AFMの探針は、Fig. 2-3のように、1ラインを往復動したのちに、次のラインへカンチレバーが移動し、その操作を連続的に行うことで面全体を摺動した。また、Table 2-1に各カンチレバーの形状測定結果を示す。各カンチレバーの形状測定には、3次元レーザー走査顕微鏡 (VK-X150, KEYENCE, Japan) およびSEM (TM4000, Hitachi High-Tech, Japan) を用いた。

Table 2-1 Each parameter of AFM system and the cantilevers using the AFM measurement in PAO4 and ZDDP solution [53, 54]

Parameter	PAO4		ZDDP	
Length, l	231.6	μm	232.1	μm
Width, w	30.1	μm	31.1	μm
Thickness, t	4.6	μm	4.5	μm
Hight of the tip, h	10.5	μm	12.5	μm
Elastic modulus, E_c	130	GPa	130	GPa
Shear modulus, G_c	50	GPa	50	GPa
Poisson's ratio, ν	0.28		0.28	
Normal spring constant, k_n	7.5	N/m	7.4	N/m
Torsional spring constant, k_t	1293.6	N/m	942.5	N/m
Sensitivity of AFM optical system (normal), S_n	77.8	nm/V	82.7	nm/V
Sensitivity of AFM optical system (lateral), S_l	1.72	nm/V	2.10	nm/V
Unique correction constant of AFM, α	0.4		0.4	

2.2.3. 摩擦力測定ならびにナノ凝着力評価

ナノ凝着特性の調査には、フォースカーブを用い、引き離し時の凝着力からナノ凝着特性を評価した。摩擦力分布を像として出力するFFMモードは、カンチレバーを接触させたまま二次元走査するコンタクトモードである。コンタクトモードでは、探針が横方向に動くときにカンチレバーを左右にねじる力がはたらく。カンチレバーのこの動きは左右2分割した光

ダイオード検知器で検知することができるが、一般には上下への変化も記録する必要がある為、上下・左右4分割検知器を用いる。この場合に記録されるカンチレバーのねじれの大きさを画像化したものが、探針と試料表面の間の摩擦力の大小を表している。Fig. 2-2-3にFFMの測定原理を表す概略Fig. 2-を示す。Y軸のプラス側に探針を走査した場合（回転角度-90度）、ねじれ変位（FFM信号）はプラス側に傾き、摩擦が大きいほどFFM信号も大きくなるように今回は測定した。

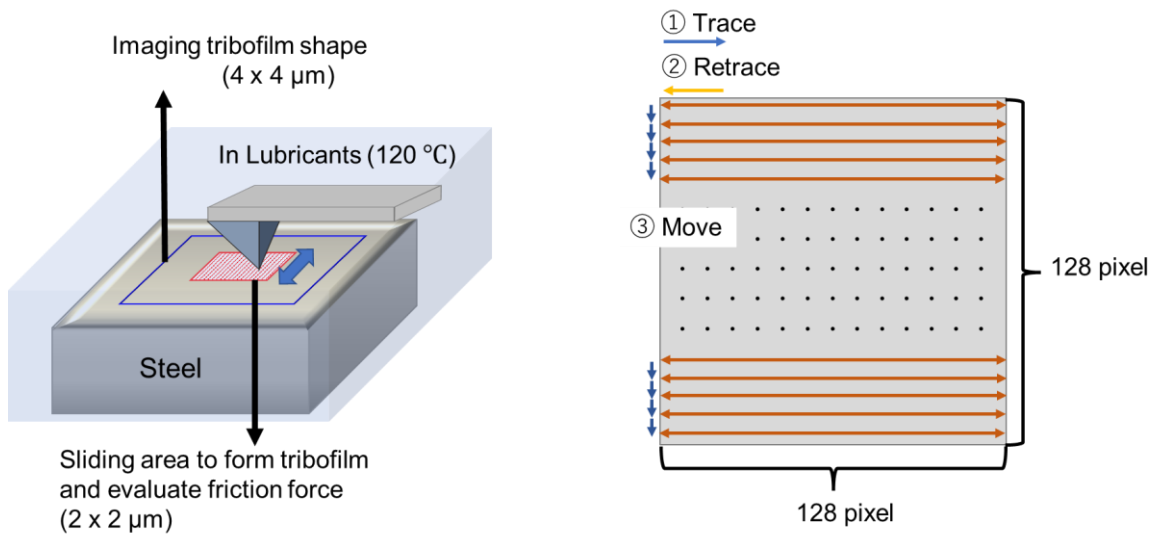


Fig. 2-1 Schematic of in-situ AFM sliding tests [55]

また、摩擦力の算出には以下の式を用いて算出する[52].

$$F_n = k_n S_n V_n \quad (2-3)$$

$$F_l = k_t S_l V_l \quad (2-4)$$

$$F_l = \alpha \frac{G_c w T^3}{3l^2 \left(h + \frac{T}{2}\right)} S_n V_l \quad (2-5)$$

ここで、 F_n 、 F_l は垂直荷重ならびに横方向荷重である。この横方向荷重を摩擦力として算出する。

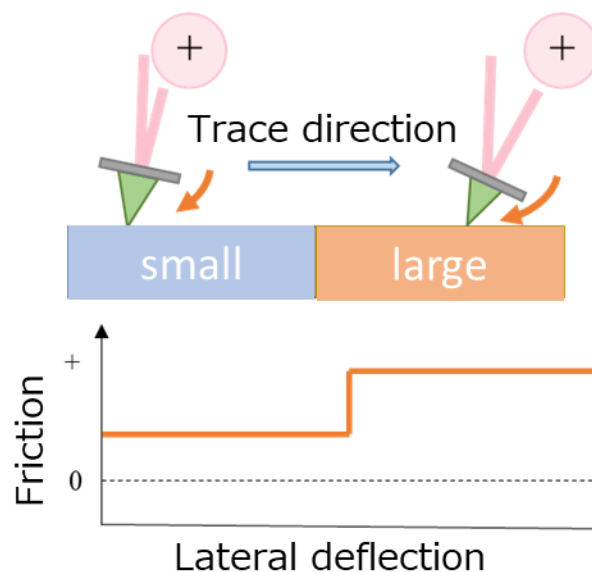


Fig. 2-2 Friction measurement using AFM

2.2.4. SEM-EDS 分析

SEM-EDS を用いて、0, 200, 400 ならびに 600 cycle での摩擦面の化学組成を調査した。また、0 cycle 時の摩擦面は未摺動面である。また、EDS 測定は $2.0\ \mu\text{m} \times 2.0\ \mu\text{m}$ 領域の面分析とし、摺動面全体における EDS スペクトルを取得した。摺動部の元素濃度に関しては、各 EDS スペクトルから、ZAF 補正法を用いて摺動部の元素濃度を算出した[56]。

2.2.5. ナノインデンテーション

連続剛性測定 (CSM 法) を行い、トライボケミカル反応膜上におけるヤング率とナノインデンテーション硬さを測定した [57]。CSM 法は、深さ方向に対するヤング率と硬さを連続的に求めることができる手法である。CSM 法の原理に関しては、変位の振動成分と荷重の位相差から剛性を求めるもので、一定のひずみ速度での取得荷重変化の直流成分に対して小さな交流荷重を加えることで連続的に荷重と変位の関係を得ることができる[57]。また、スティッフネス S は、以下の式によって連続的に計算される。

$$S = \frac{\Delta P}{\Delta h} \quad (2-6)$$

ここで、 ΔP は圧子の荷重振幅、 Δh は圧子の深さ振幅である。また、ナノインデンテーション硬さは、以下の式で求められる。

$$H = \frac{P}{A_c} \quad (2-7)$$

ここで、 A_c は投影された接触面積である。 A_c は、ナノインデンテーションにおける面積関数から算出される。面積関数の取得に関しては、溶融シリカ（ヤング率：72.5 GPa, 硬さ：9.5 GPa）に対して 25 回実施された。

次に、ナノインデンテーション法におけるヤング率の算出方法を示す。ヤング率の測定には以下の式が用いられる。

$$E^* = \frac{S}{2} \sqrt{\frac{\pi}{A_c}} \quad (2-8)$$

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (2-9)$$

ここで、 E^* は見かけの還元弾性率、 E_s, ν_s, E_i ならびに ν_i は試料 (s) ならびに圧子 (i) のヤング率およびポアソン比である。ヤング率は各試料のポアソン比を 0.3 と仮定して算出される。また、使用した圧子は、ダイヤモンドバーコビッチ圧子（ダイヤモンドのヤング率 $E_i = 1140$ GPa, ダイヤモンドのポアソン比 $\nu_i = 0.07$, 公称先端半径 ≤ 20 nm）である。

2.3. 実験結果

2.3.1. AFM 摩擦面その場観察

Fig. 2-2 に AFM 摩擦面その場観察で得られた摩擦挙動を示す。摩擦力は 16384 点 (128×128) の平均摩擦力を示している。Fig. 2-2 (a) より、基油中の摩擦挙動は安定しており、約 70 nN の摩擦力を示した。一方で、ZDDP 添加油では摺動とともに摩擦力が徐々に増加する傾向が確認された。これは、ZDDP が摺動面において高摩擦化に作用したためと考えられる。また、ZDDP 添加油中における 300 cycle 後の摩擦挙動は、高い摩擦力を維持したまま安定することが確認された。また、ZDDP 添加油中の 600 cycle での摩擦力は 116 nN であった。

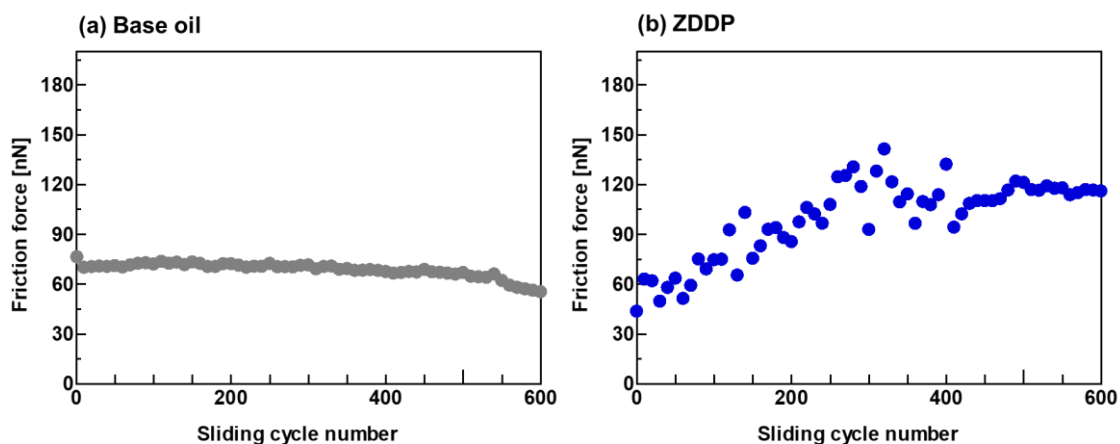


Fig. 2-3 Friction behavior lubricated in (a) base oil and (b) ZDDP solution
by in situ AFM sliding tests

Fig. 2-3 に、基油中における AFM 摩擦面その場観察の結果を示す。基油中の AFM 摩擦面その場観察における摺動面の形状変化に大きな違いは確認されない。このことから、基油中における摺動面の摩耗は小さいものと考えられる。Fig. 2-4 に、ZDDP 添加油中における AFM 摩擦面その場観察の結果を示す。ZDDP 添加油中における AFM 摩擦面その場観察においては、摺動部である画像中心において、徐々に凹凸を有する形状の膜が生成されていることがわかる。このことから、AFM 摩擦面その場観察によりトライボケミカル反応膜の生成を可視化することが可能であることが分かった。また、トライボケミカル反応膜の形状は凹凸を有した粗い膜であることから、ZDDP 反応膜であると考えられる。

Fig. 2-5 に ZDDP 添加油中で生成された反応膜の膜厚の経時変化を示す。この結果から、反応膜の膜厚は、500 cycle まで上昇していくことが確認された。また、膜厚の上昇は指数関数的に上昇していることが確認され、500 cycle 以降では 100 nm 程度の一定の膜厚を示した。このことから、生成膜厚に関しては、100 nm でさちることが分かった。

次に、摺動面に反応膜を生成する ZDDP 反応の次数を調査するために、以下の式で生成膜厚にフィッティングをした。

$$\frac{1}{h^{n-1}} = \frac{1}{h_0^{n-1}} - (n-1)Kt \quad (2-10)$$

ここで、 h_0 と h はそれぞれ、0 cycle と AFM 摩擦面その場観察の任意の時間 t における反応膜の高さである。 n は反応次数、 K は反応定数である。反応次数の算出に関しては、反応膜の成長量である $1/h^{n-1}$ を摺動回数の関数として最小二乗法によって線形フィッティングすることによって求めることができる。反応次数の解析より、 $n = 0.26$ 、 $K = 0.081 \text{ nm/cycle}$ を得た。また、今回得られた反応次数と反応定数は、他の先行報告[25, 43]と同程度の値を示していた。

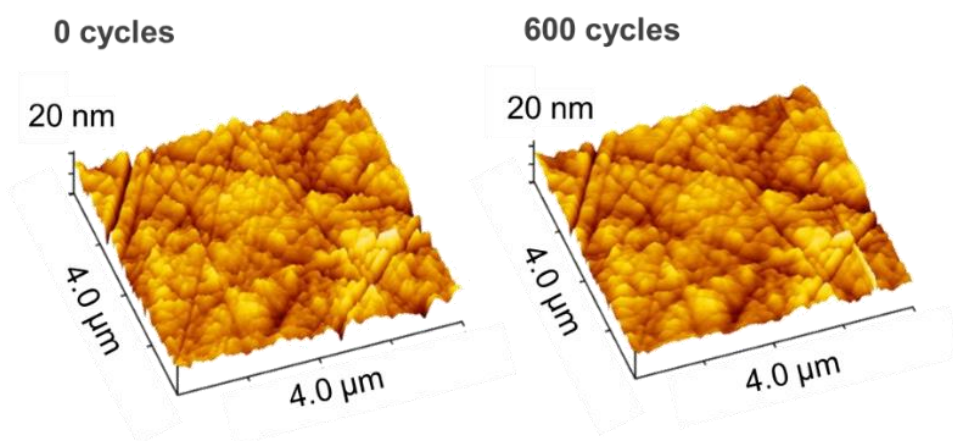


Fig. 2-4 AFM image of 0 and 600 cycles in base oil

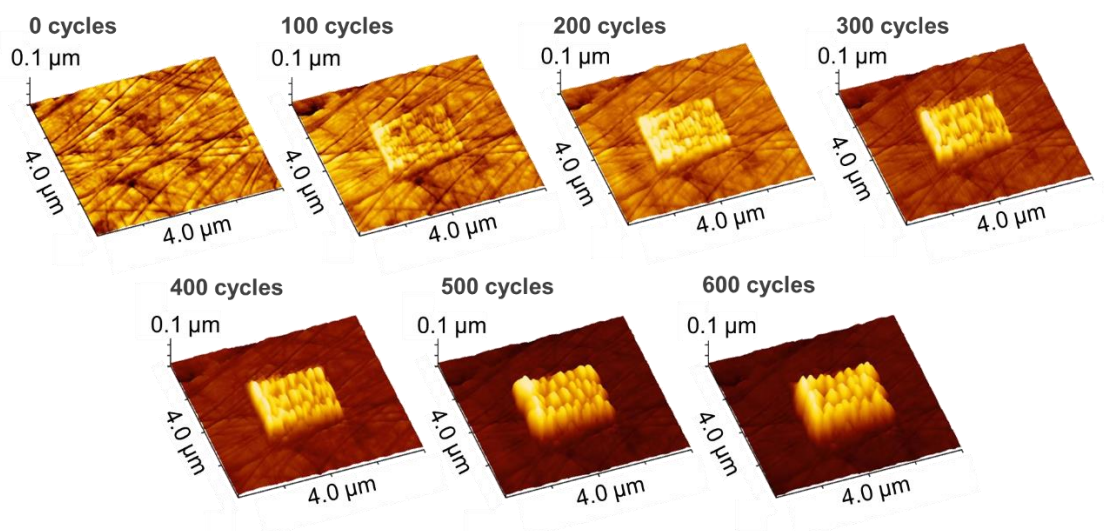


Fig. 2-5 AFM image until 600 cycles in ZDDP solution

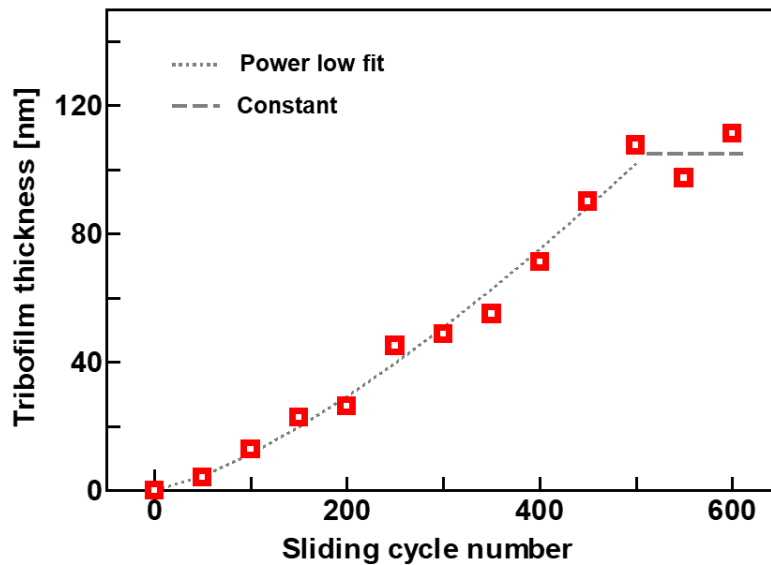


Fig. 2-6 Thickness of the tribofilm formed in ZDDP solution, plotted against the cycle number

2.3.2. 凝着力測定

Fig. 2-6 に基油中と ZDDP 添加油中におけるフォースカーブの結果を示す。Fig. 2-6 より、基油中と ZDDP 添加油中において、フォースカーブから凝着力が生じることを確認することができた。このことから、高温潤滑油中においても、凝着力の評価が可能であることが示された。また、0 cycle ならびに 600 cycle における基油中の凝着力は 2.5 nN ならびに 3.1 nN であり、ZDDP 添加油中の凝着力の大きさは 1.7 nN ならびに 14.0 nN であった。このことから、摺動前後において基油中での凝着力は一定であった一方で、ZDDP 添加油中では 600 cycle の凝着力は 0 cycle に比べて約 8 倍も大きくなることが分かった。

Fig. 2-7 に基油中と ZDDP 添加油中の凝着力の経時変化を示す。基油中の場合においては、凝着力は 600 cycle まで一定の値であった。一方で、ZDDP 添加油の場合においては、摺動回数の増加とともに凝着力の増加が確認された。このことから、ZDDP 添加油中では、生成される反応膜の成長に伴い、凝着力が増加するものと考えられる。

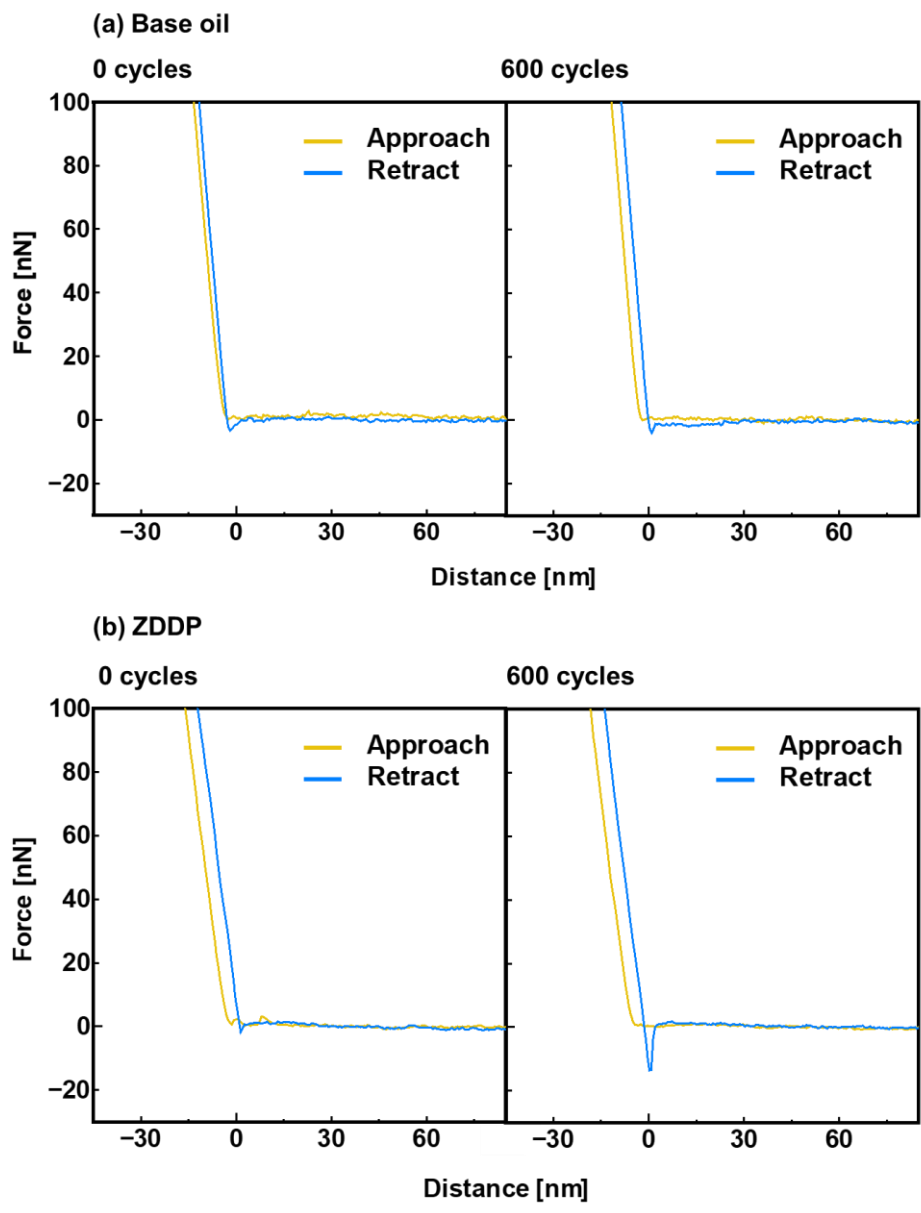


Fig. 2-7 FD curves of 0 and 600 cycles of sliding in (a) base oil and (b) ZDDP solution

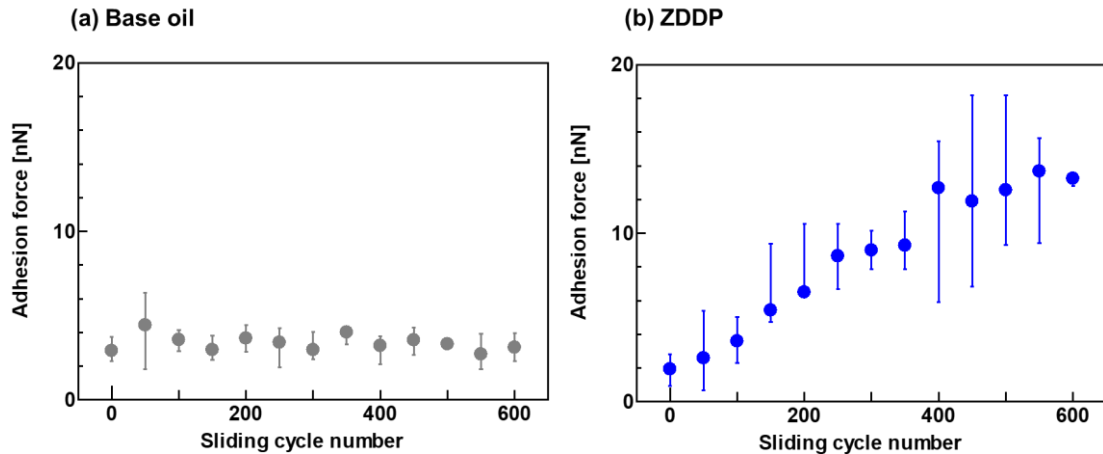


Fig. 2-8 凝着力の経時変化 ((a)基油 (b) ZDDP 添加油)

2.3.3. SEM-EDS 分析

ZDDP によって生成された反応膜の化学組成を分析するため、0、200、400 ならびに 600 cycle 摺動した表面の SEM-EDS 分析を行った。Fig. 2-8 に、0、200 ならびに 600 cycle における SEM 画像と EDS スペクトルを示す。SEM 画像の結果から、200 cycle および 600 cycle では摺動部に反応膜が生成されており、AFM の結果と同様に、摺動回数が増えるにつれて反応膜の生成量が増加していることがわかる。また、EDS スペクトルから、200 cycle と 600 cycle で Zn, P ならびに S のピークが確認された。これらの結果は、AFM 摩擦面その場観察で得られる反応膜は、従来研究と同様に ZDDP 由来の元素で構成されていることを示している。一方で、摺動をしていない 0 cycle での Zn, P, S のピークは比較的小さいことが確認された。

Fig. 2-9 に Zn, P ならびに S の元素濃度の経時変化を示す。この結果から、Zn, P, S の元素濃度は、600 cycle まで単調に増加していることがわかった。このことから、AFM 摩擦面その場観察においても、摺動に伴い ZDDP 由来の元素濃度が単調に増加していくことがわかった。

2.3.4. ナノインデンテーション測定

生成された ZDDP 反応膜のヤング率ならびに硬さを調査するために、AFM 摩擦面その場観察で生成した反応膜に対してナノインデンテーション測定を行った。Fig. 2-10 に SUJ2 ならびに ZDDP 反応膜のナノインデンテーション試験結果を示す。この結果から、ZDDP 反応膜のヤング率ならびにナノインデンテーション硬さは、圧痕の深さに関わらず、SUJ2 表面よりも低いことがわかった。また、押し込み深さ 10 nm における SUJ2/ZDDP 反応膜のヤン

グ率ならびにナノインデンテーション硬さは、それぞれ 183 GPa/159 GPa ならびに 8.11 GPa/6.46 GPa であった。

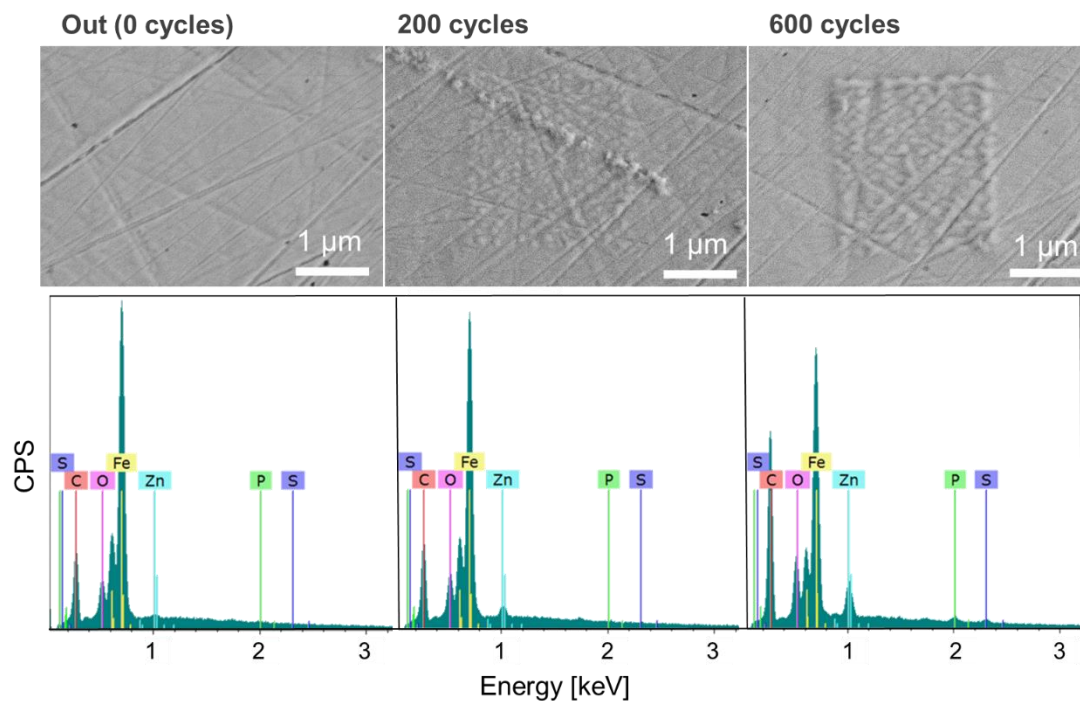


Fig. 2-9 SEM-EDS analysis for sliding areas of 0 (outside), 200, and 600 cycles

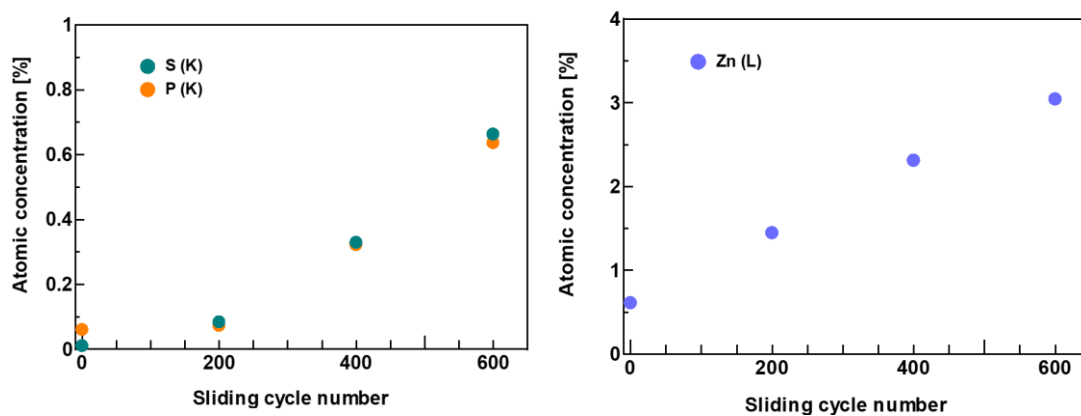


Fig. 2-10 Atomic concentration of P, S, and Zn element until 600 cycles

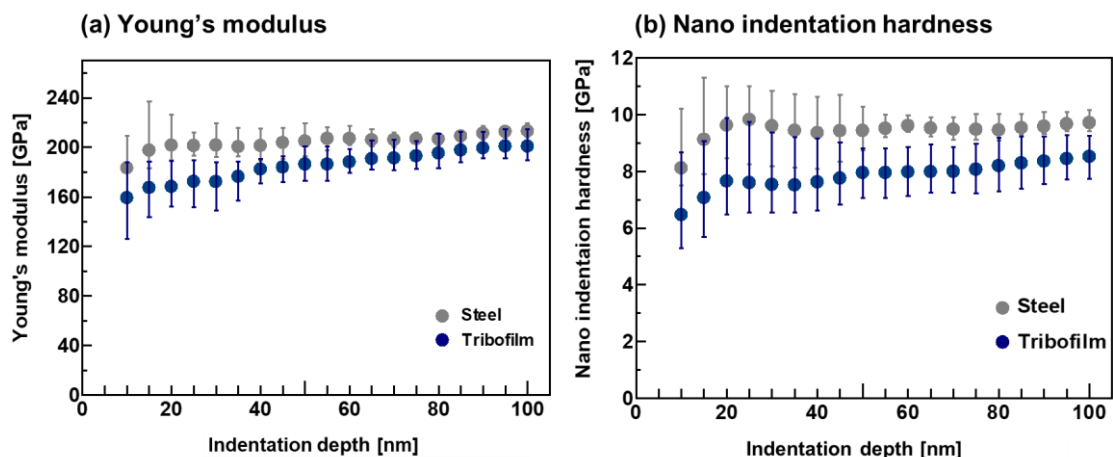


Fig. 2-11 Young's modulus and nano indentation hardness of steel and sliding surface lubricated in ZDDP solution

2.4. 考察

2.4.1. AFM 摩擦面その場観察で生成された反応膜の特性

Fig. 2-4 ならびに Fig. 2-8 の結果より、今回の AFM 摩擦面その場観察における反応膜の形状は凹凸を有する粗い膜であることが確認された。また、600 cycle 時の ZDDP の膜厚は約 100 nm であり幸ることが確認された。ZDDP は、マクロ摩擦試験において、50-150 nm の厚みで pad-like 構造と呼ばれる特異的な形状の反応膜を生成することが知られている [26] [25] [43]。また、Gosvami らは、AFM 摩擦面その場観察を用いて、ZDDP が 30-40 nm の厚さの粗い反応膜を生成することを報告しており [6]、Dorgham らは、ZDDP が凹凸を有する粗い反応膜を生成することを報告している。このことから、AFM 摩擦面その場観察においても、ZDDP は粗い凹凸を有した反応膜を生成するものと考えられる。

反応膜の機械的物性に関しては、マクロ摩擦試験によって生成された ZDDP 反応膜のナノインデンテーション硬さは、1~10 GPa の範囲であることが報告されている。また、摺動条件によって、ZDDP 反応膜の機械的特性が大きく変化することが報告されている [53, 58-61]。Nehme らは、接触荷重を変化させた場合における ZDDP 反応膜の硬さを測定結果から、接触荷重が高いほど硬い ZDDP 反応膜が生成されることを報告している [60]。今回の実験結果では、ZDDP 反応膜の機械的特性は、SUJ2 よりも小さいものの大きいヤング率とナノインデンテーション硬さが測定された。これは、AFM の探針における接触応力が大きい影響で比較的硬い ZDDP 反応膜が生成されたものと考えられる。

反応膜の組成に関しては、Fig. 2-8 から、ZDDP 反応膜は多くの先行研究 [26] と同様に、Zn, P ならびに S から構成されていることがわかった。また、ZDDP は摺動中に硫化鉄、硫

化亜鉛，リン酸鉄ならびにリン酸亜鉛を生成することが知られている [26, 62]。これらの報告から，AFM 摩擦面その場観察を用いた場合においても，摺動内部において，硫化物ならびにリン酸塩からなる反応膜を生成しているものと考えられる。

2.4.2. AFM 摩擦面その場観察における ZDDP 反応膜の高摩擦メカニズム

Fig. 2-2, Fig. 2-6 ならびに Fig. 2-7 より，摺動初期の摩擦力および凝着力は，600 cycle 時よりも低く値を示している。このことから，ZDDP 反応膜の摩擦力の上昇には凝着力が寄与していたものと考えられる。

Fig. 2-13 に凝着力とナノ摩擦力の相関関係を示す。Oblak と Kalin らは，鉄鋼材およびダイヤモンドライクカーボンコーティング上に生成された反応膜における凝着力を調査し，凝着特性が反応膜のマクロ摩擦特性と相関関係にあること示している[51]。このことから，ZDDP 添加油中の凝着特性の影響により摩擦が増加することが考えられる。

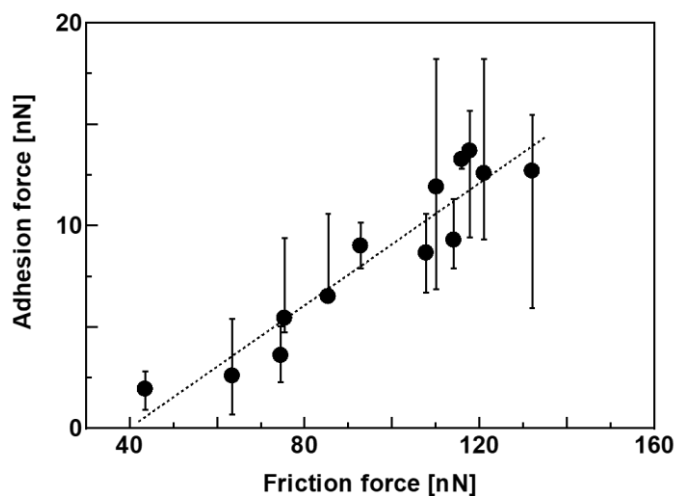


Fig. 2-12 Correlation relationship between adhesion force and Friction force obtained by in situ AFM sliding tests in ZDDP solution

2.4.3. ZDDP 反応膜上の真実接触面積の算出

AFM 摩擦面その場観察における摩擦メカニズムを調査するため，摺動時の接触面積を募集した。接触面積の算出には，押し込み深さ 10 nm でのナノインデンテーションを用いて，DMT 理論によって最大接触圧を算出した [63, 64]。ここでは，AFM 探針は球状であり，ZDDP 反応膜は均一物性を持つ膜であると仮定する。DMT モデルでは，以下の式を用いることで界面エネルギーを計算することができる[63, 64]。

$$W_{ad} = -2\pi\gamma R \quad (2-11)$$

ここで, W_{ad} ならびに γ は凝着力ならびに界面エネルギーである. また, 接触応力に関しては,

$$p_{max} = \frac{3W}{2\pi a^2} \quad (2-12)$$

$$a^3 = \frac{R}{K}(W + 2\pi\gamma R') \quad (2-13)$$

$$\frac{1}{K} = \frac{4}{3} \left(\frac{1 - \nu_s^2}{E_s} + \frac{1 - \nu_c^2}{E_c} \right) \quad (2-14)$$

$$\frac{1}{R'} = \frac{1}{R_s} + \frac{1}{R_c} \quad (2-15)$$

で算出することができる. ここで, W は法線荷重 (2000 nN), K , R' は AFM 先端と試料間の複合弾性率ならびに平均曲率半径, R_s ならびに R_c はそれぞれ試料とカンチレバーの半径である. また, 試料は平坦 ($R_s = \infty$) とし, SUJ2とZDDP反応膜のポアソン比 ν_s は0.3とした[58].

Fig. 2-11に, 鋼材とZDDP反応膜の界面エネルギーと接触面積の計算結果を示す. Fig. 2-11 (a) より, 反応膜の界面エネルギーは, SUJ2の界面エネルギーより高いことが確認された. また, SUJ2と ZDDP 反応膜の AFM 探針による最大接触圧力は, それぞれ 3.50 GPa と 3.37 GPa と計算された. この値は, ナノインデンテーション硬さの測定値 (SUJ2: 8.11 GPa, ZDDP反応膜: 6.46 GPa) よりも低い値であった. このことから, AFM探針と摺動面における接触状態は, 弾性変形領域であると考えられる. そこで, DMTモデルによって接触面積を πa^2 として算出する.

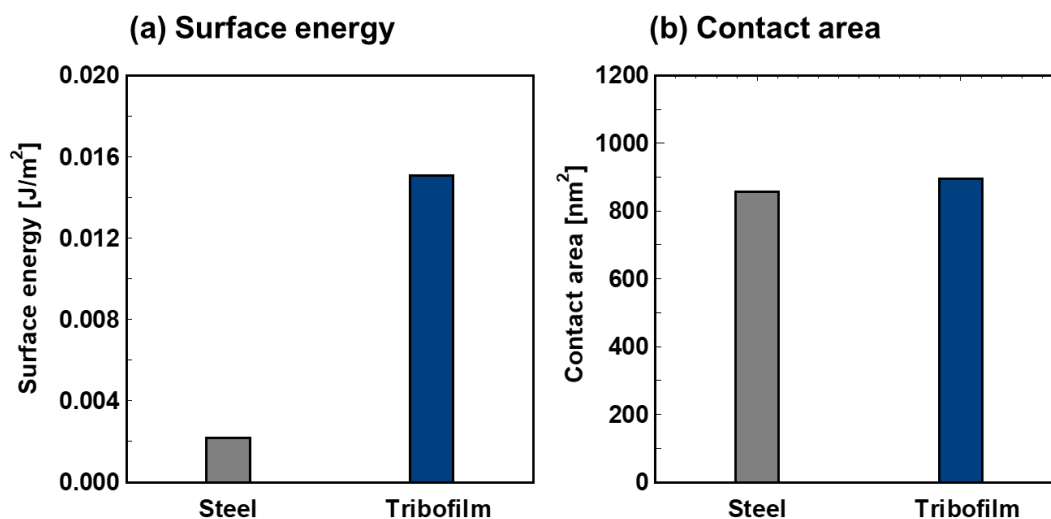


Fig. 2-13 Calculated surface energy and contact area by DMT model

Fig. 2-11 (b) に DMT モデルによって算出した SUJ2 ならびに ZDDP 反応膜上の接触面積ならびに界面エネルギーの結果を示す. この結果から, SUJ2 と ZDDP 反応膜上における接触面積の値は同程度の値であることが確認された. この結果は, ZDDP 反応膜の高摩擦の要因が, 接触面積の増加ではないことを示唆するものである.

2.4.4. ZDDP 反応膜上のせん断応力の算出

摩擦力は, 凝着摩擦, 掘り起し摩擦, ヒステリシス摩擦ならびに粘性抵抗の寄与で構成されていると考えることができる. 従って, 摩擦力 F_l は以下の式で表すことができる[65].

$$F_l = F_a + F_p + F_h + F_v \quad (2-16)$$

ここで, F_a , F_p , F_h , ならびに F_v はそれぞれ, 凝着摩擦, 掘り起し摩擦, ヒステリシス摩擦, 粘性抵抗である. これまでの報告から, ZDDP 反応膜は ZDDP 分子のアルキル鎖からなる粘性的な再表層の影響により粘性的な摩擦挙動を示すことが報告されている[26, 66]. しかしながら, 今回の実験においては, 摺動速度依存性が確認されないことから, 粘性抵抗やヒステリシス摩擦の影響は小さいものと考えられる. また, 塑性変形が生じていないことから, ZDDP 反応膜の凝着特性が摩擦力に大きく寄与していると考えられる. また, Tomala らは, ZDDP の生成により, 接着力が約 20nN まで増加することを報告している [67]. 一方, Gosvami

らは、ZDDP 添加油では比較的低い粘着力を示すと報告している。これらの考察より、摩擦力は以下の式で表される。

$$F_l = F_a = \tau A_r \quad (2-17)$$

ここで、 τ と A_r はそれぞれせん断強度と接触面積である。今回 AFM 摩擦面その場観察より、摩擦力がわかるため、ZDDP 反応膜のせん断強度を調べた。

Fig. 2- 12 に 600 cycle 時における SUJ2 ならびに ZDDP 反応膜のせん断強度の結果を示す。SUJ2 と比較し、ZDDP 反応膜のせん断強度は大きな顕著に大きいことが確認された。この結果より、ZDDP 反応膜による摩擦力増大は、ZDDP 反応膜の凝着特性の増加によりもたらされたせん断強度の増加が原因であると推定される。

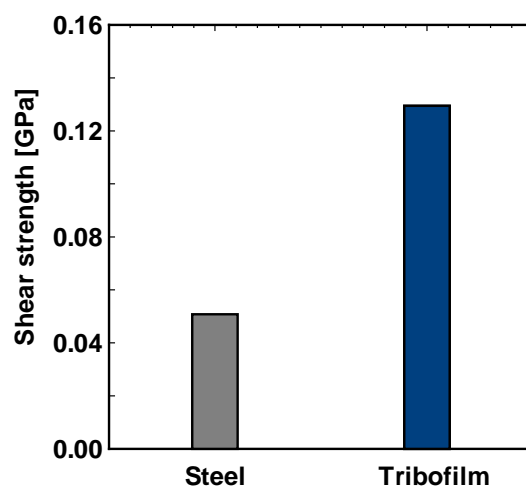


Fig. 2-14 Calculated shear strength by DMT model

2.5. 結言

ZDDP の摩擦機構を説明するために、AFM 摩擦面その場観察、SEM-EDS 分析、ナノインデンテーション測定を行った結果、以下の知見を得た。

- (1) AFM 摩擦面その場観察により、ZDDP 添加油中の摩擦は反応膜の成長とともに増加することが確認された。SEM-EDS 分析により、AFM 摩擦面その場観察で生成された反応膜の化学組成は Zn, P, S を含むことが確認された。これらの結果は、ZDDP 反応膜の生成が ZDDP 添加油中で高い摩擦を引き起こすことを示唆している。

- (2) ZDDP 添加油中のフォースカーブ測定の結果から、ZDDP 反応膜の成長とともに凝着力が増加することが確認された。この結果は、ZDDP 反応膜は高い凝着特性を有することを示している。
- (3) ナノインデンテーションの結果から、ZDDP 反応膜のヤング率ならびにナノインデンテーション硬さは、鉄鋼材表面よりも低いことが確認された。しかしながら、DMT 理論で計算した接触面積は同程度であった。したがって、本実験では接触面積が摩擦特性に与える影響は小さいと推測される。
- (4) 接着力とナノ摩擦力の関係を確認したところ、相関関係があることが確認された。また、DMT 理論を用いて計算した ZDDP 反応膜のせん断強度は、鉄鋼材上のせん断強度より大幅に高い値であった。これらの結果は、ZDDP 反応膜の高い凝着特性が高摩擦に寄与していることを示唆している。

第3章 真実接触部におけるトライボケミカル反応膜の成長過程に及ぼす垂直応力の影響

3.1. 緒言

AFM 摩擦面その場観察を用いることで、トライボケミカル反応膜の成長過程をナノスケールで観察することが可能となった。そのため、AFM 摩擦面その場観察の結果から、真実接触部におけるトライボケミカル反応膜の成長過程を調査することでより詳細なトライボケミカル反応膜の成長過程を捉えることが可能となる。また、ナノスケール突起部である真実接触部におけるトライボケミカル反応膜の成長過程における影響因子を正確に把握することができれば、トライボケミカル反応膜の成長過程を動力学的に予測することが可能となる。また、既存の AFM 摩擦面その場観察の実験結果および考察は、マイクロスケールの平均面での反応膜の成長過程の調査にとどまっており [25]、摩擦の基本単位と考えられる真実接触部におけるトライボケミカル反応膜の成長過程に及ぼす影響因子に関して調査した研究例はない。

本章では、真実接触部でのトライボケミカル反応膜の成長過程に及ぼす影響因子を調査するため、接触を支配する垂直応力の影響に焦点を当て、実鉄鋼材表面に有限要素法を用いた接触解析を行うことで、真実接触部での応力がトライボケミカル反応膜の成長過程に及ぼす影響を調査する。また、摩擦特性の結果を用いて、摩擦熱による表面温度上昇を解析することで、温度の影響を把握する。

3.2. 実験方法ならびに解析手法

3.2.1. 潤滑油ならびに摺動材

潤滑油には、第2章と同様に基油にポリ- α -オレフィン4 (poly- α -olefin 4: PAO4) ならびに添加剤にジアルキルジチオリン酸亜鉛 (zinc dialkyldithiophosphate: ZDDP) を用いた。また、摺動材には軸受鋼である SUJ2 を使用した。

3.2.2. AFM 摩擦面その場観察

第2章と同様に、AFM摩擦面その場観察を実施した。今回のAFMその場観察における実験条件では、より広範囲でトライボケミカル反応膜の生成量を可視化するため、 $3.0\ \mu\text{m} \times 3.0\ \mu\text{m}$ (画素数 128×128) の範囲を2000 nN、走査周波数20 Hzで、1200 cycle摺動した。また、

反応膜の形状・膜厚変化を調査するため、100 cycle毎に摺動痕を含む $6.0\ \mu\text{m} \times 6.0\ \mu\text{m}$ （画素数 256×256 ）の範囲でAFM形状像を取得した。

3.2.3. 有限要素法を用いた接触解析

接触解析には、ニュートンワークス社製の接触解析ソフト（NewtonSuite-ASP- μ , NewtonWorks Corporation, JP）を用いた。ニュートンワークス社製の接触解析ソフトでは、有限要素法を用いて粗面における接触応力分布を算出することができる。粗面接触における有限要素解析においては、表面形状データが膨大となるため、通常の数値計算法では、計算コストが大きな問題となる。そのため、Multi-Level Multi-Summation 法と反復共役勾配法を組み合わせることで、垂直接触問題を高速に解析することが可能となっている[68]。以下に接触問題の定式化について示す。

$$g(x, y) = h_0(x, y) + u_z^{(1)} + u_z^{(2)} - \delta z \quad (3-1)$$

$$u_z^{(i)}(x, y) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \frac{1 - \nu^2}{\pi E_i \sqrt{(x - \xi)^2 + (y - \eta)^2}} p(\xi, \eta) \right\} d\xi d\eta \quad (3-2)$$

$$g(x, y) \geq 0, p(x, y) \geq 0 \quad (x, y) \in I_g \quad (3-3)$$

$$g(x, y) = 0, p(x, y) > 0 \quad (x, y) \in I_c \quad (3-4)$$

$$g(x, y) > 0, p(x, y) = 0 \quad (x, y) \notin I_c \quad (3-5)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} p(x, y) dx dy = W \quad (x, y) \in I_g \quad (3-6)$$

$$p(x, y) \leq \sigma_y \quad (3-7)$$

ここで、 g は物体間のギャップ、 h_0 は初期ギャップ、 p は接触応力、 δz は剛体移動距離、 W は垂直荷重、 σ_y は塑性流動圧力、 I_g は計算領域の全グリッド点集合、 I_c は接触点集合、 E_i と ν_i は表面 i ($i = 1, 2$)のヤング率とポアソン比、 $u_z^{(i)}$ ($i = 1, 2$)は表面 i の垂直変位である。また、変

位方程式に関しては、Boussinesq-Cerruti 積分方程式に基づき定式化された[69]a. 上式の基本式を解くために、計算領域の離散化を以下のように行う。

- 1) 表面1 と表面2 に矩形の計算領域を作る.
- 2) x と y 方向の矩形の長さをそれぞれ L_x と L_y とする.
- 3) 計算領域の中心点は座標系の原点にとり、 L_x を M 等分割として x 軸に垂直な線を作る.これを x グリッドラインとよぶ.
- 4) L_y を M 等分割として y 軸に垂直な線を作る.これを y グリッドラインとよぶ.
- 5) x グリッドラインは局所座標系の x 軸の負側から正側に向かって $0, 1, \dots, M_x$ に番号付けられる.
- 6) y グリッドラインも同様に局所座標系の y 軸の負側から正側に向かって $0, 1, \dots, M_y$ と番号付けられる.
- 7) x グリッドライン i と y グリッドライン j の交点をグリッド点とよび、記号 (i, j) で表す.

上述のグリッド定義を用いると、表面上のグリッド点の集合 I_g と接触点集合 I_c はそれぞれ次のように表される。また、離散化された基礎式は以下のように表される。

$$g_{(i,j)} = h_{0(i,j)} + u_{z(i,j)}^{(1)} + u_{z(i,j)}^{(2)} - \delta z \quad (3-8)$$

$$u_{z(i,j)}^{(n)} = \sum_{k=0}^{M_x} \sum_{l=0}^{M_y} \left\{ \frac{1 - \nu_n^2}{\pi E_n \sqrt{(x_{(i,j)} - \xi_{(i,j)})^2 + (y_{(i,j)} - \eta_{(i,j)})^2}} p(k, l) \right\} \Delta x \Delta y \quad (3-9)$$

$$g_{(i,j)} \geq 0, p_{(i,j)} \geq 0, (i, j) \in I_g \quad (3-10)$$

$$g_{(i,j)} = 0, p_{(i,j)} > 0 (i, j) \in I_c \quad (3-11)$$

$$g_{(i,j)} > 0, p_{(i,j)} = 0 (i, j) \notin I_c \quad (3-12)$$

$$\sum_{k=0}^{M_x} \sum_{l=0}^{M_y} p_{(i,j)} \Delta x \Delta y = W (i, j) \in I_c \quad (3-13)$$

$$p_{(i,j)} \leq \sigma_y \quad (3-14)$$

$$\Delta x = \frac{L_x}{M_x}, \Delta y = \frac{L_y}{M_y} \quad (3-15)$$

これらの接触点の判定をもとに、接触点の個数 N_A を求めることで、真実接触面積 A_r は以下のように算出される。

$$A_r = N_A \Delta x \Delta y = N_A \frac{L_x}{M_x} \frac{L_y}{M_y} \quad (3-16)$$

Fig. 3-1に、本研究で使用した接触解析条件における接触解析の概略図を示す。接触解析では、 $3.0 \mu\text{m} \times 3.0 \mu\text{m}$ の摺動領域を 128×128 に分割し、その分割したそれぞれの面に対して、接触解析を行い接触応力分布を求めた。Fig.3-2に、メッシュサイズと平均接触応力の関係を示す。この結果より、メッシュサイズは、 150×150 付近から、幸ることが確認される。このことから、 128×128 のメッシュサイズにおいて、十分なメッシュサイズであると判断した。

基板には、SUJ2（ヤング率：207 GPa、ビッカース硬さ：7.3 GPa、ポアソン比：0.3）、相手材にSi（ヤング率：130 GPa、ビッカース硬さ：10.2 GPa、ポアソン比：0.28）の物性値を使用した。カンチレバーの先端は半球であると仮定し、粗さを持ったSUJ2表面上に、半径140 nmのSi球を連続接触させることで、AFM摩擦面その場観察におけるSiカンチレバーとSUJ2表面の接触を模擬した。また、接触解析には、AFMの0 cycle時の形状像を用い、摺動初期における接触応力分布を算出した。また、今回は粗さを持つ表面に対して、接触解析を実施するため、局所的な応力上昇が生じ、塑性変形領域まで接触応力が増加することが考えられる。このことから、接触モデルでは、塑性流動圧力 σ_y において、材料表面が塑性変形する弾完全塑性モデルを使用した。

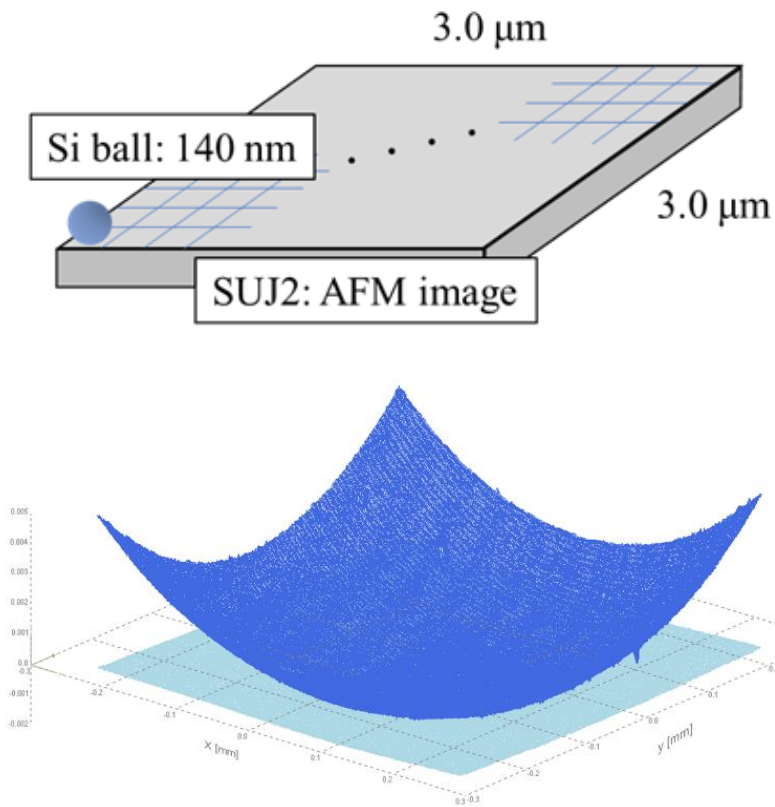


Fig. 3-1 Schematic diagram of contact analysis

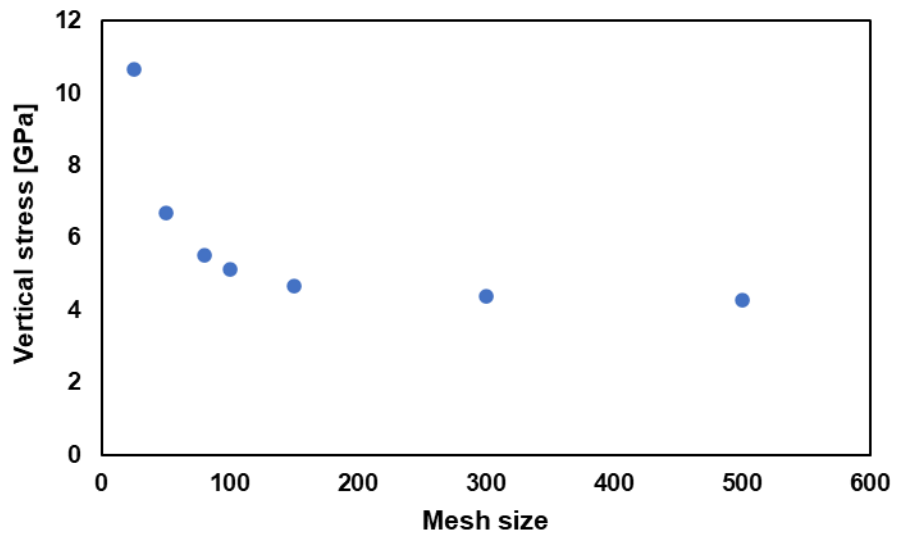


Fig. 3-2 Relationship between contact pressure and mesh size calculated using finite element analysis by ASP-μ

3.2.4. 摩擦熱からの温度上昇の算出

接触面においては、摩擦熱によって表面の温度上昇が発生し、それによりトライボケミカル反応膜の生成量が変化すると考えられる。そのため、摩擦熱の式から表面温度を推定し、温度がトライボケミカル反応膜の生成量に及ぼす影響を調査する。摩擦熱の式には以下の式を用いた[5].

$$\Delta T = \frac{\mu W v}{4r(k_1 + k_2)} \quad (3-17)$$

ここで、 W は接触荷重、 μ は摩擦係数、 v はすべり速度、 k_1 、 k_2 は各材料の熱伝導率、 r は接触半径である。また、摩擦熱による温度上昇の算出には、AFM 摩擦面その場観察で得られた摩擦係数を用いて、ヘルツ理論により算出した接触半径を用いた。すべり速度は AFM 摩擦面その場観察の実験条件より 120 $\mu\text{m/s}$ 、熱伝導率は Si の熱伝導率ならびに SUJ2 の熱伝導率として、162 $\text{W/m} \cdot \text{K}$ ならびに 42 $\text{W/m} \cdot \text{K}$ を用いた。

3.3. 実験結果ならびに解析結果

3.3.1. AFM 摩擦面その場観察

Fig. 3-3 に ZDDP 添加油中における AFM 摩擦面その場観察の結果を示す。実験結果より、摺動箇所では凹凸を有するトライボケミカル反応膜が生成されることが確認された。これは、第2章と同様に、ZDDP が摺動により表面と反応することでトライボケミカル反応膜を生成したものと考えられる。また、反応膜の成長過程に関しては、各生成した反応膜が徐々に縦方向に成長していくことが確認された。これは、反応膜が各突起部を起点として生成することを示唆している。

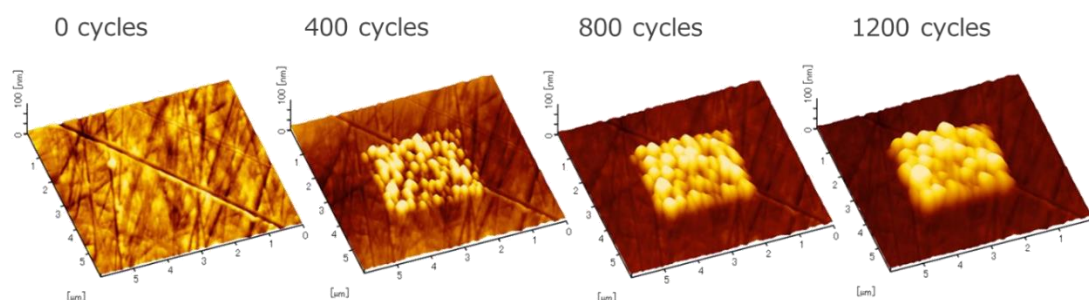


Fig. 3-3 Growth process of ZDDP tribofilm by in-situ AFM

Fig. 3-4 に真実接触部におけるトライボケミカル反応膜の成長過程の結果を示す。Fig. 3-4 より、摺動内部において、摺動回数の増加に伴い高さが増加する傾向が確認される。このことから、ZDDP 添加油中における各突起部の成長過程は、各突起部を起点として徐々に成長していくことが分かった。一方で、谷部においてはトライボケミカル反応膜の生成は小さく、反応膜の生成が確認されない。このことから、初期形状が影響しトライボケミカル反応膜の生成量に大きな違いが生じることをわかった。形状によるトライボケミカル反応膜の成長過程に及ぼす影響としては、熱分散による影響と形状変化による応力の影響が考えられる。特に応力変化に関しては、表面の形状に対応し大きく変化することが考えられる。つまり、表面の突起部においては、形状の影響で接触面積が小さくなり、谷部では形状の影響で接触面積が小さくなることが考えられる。このことから、真実接触部における ZDDP 反応膜の生成には、初期の表面形状が影響し、凸部において生成が優位になったものと考えられる。

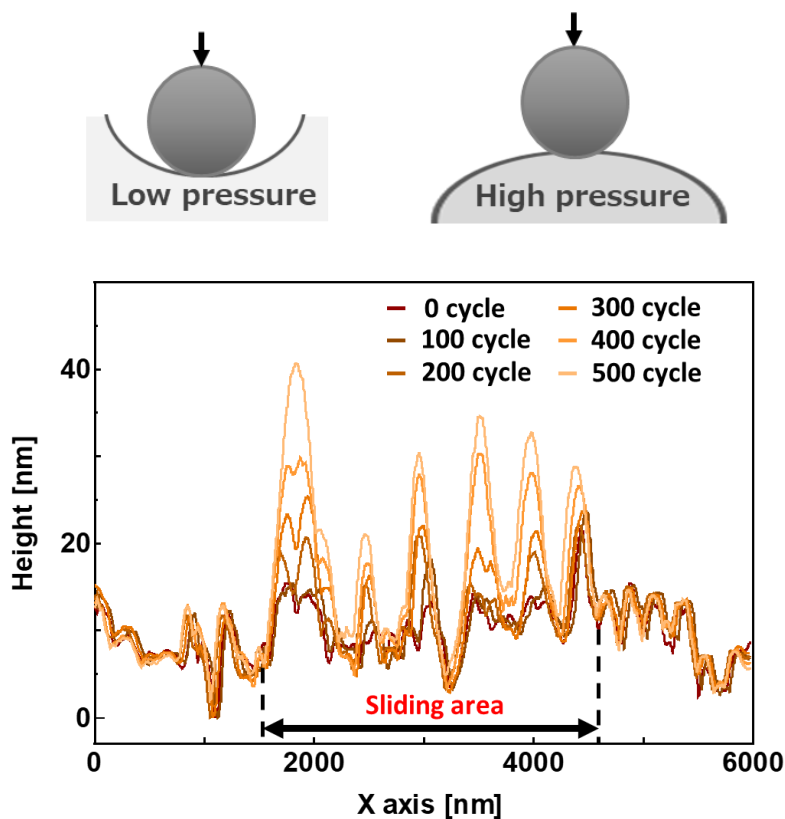


Fig. 3-4 Growth process of ZDDP tribofilm on single asperities

上記の結果より、トライボケミカル反応膜の生成は、突起部を起点に生成していくと考えられるが、その反応膜の生成が初期において、接触応力が及ぼす影響を調査するため、100 cycle の AFM 像から、0 cycle の AFM 像の高さを引くことで、トライボケミカル反応膜の生成高さ分布を算出した。Fig. 3-5 に 100 cycle 時の高さ変化分布を示す。この結果から、高さ

変化は、-2 nm から 15 nm の幅で変化していることが確認された。また、高さ変化分布より、プラスの値を示している領域が存在することから、反応膜の生成分布を捉えることができることがわかる。また、反応膜の生成高さは均一ではなく生成量が大きいところでは、15 nm 程度のトライボケミカル反応膜が生成することが確認された。これは、形状の効果によって反応膜の生成量が増加することを示している。また、反応膜の生成はスクラッチ痕内部においては確認されず、スクラッチ痕の外近傍において確認される。これは、スクラッチ痕外近傍では、スクラッチ痕の影響で初期形状が突起となっているために、接触応力が増加し反応膜の生成が促進されたものと考えられる。また、高さ変化において、負の値を示した領域も存在し、これは微小摩耗が伴ったために、高さ変化がマイナスの値を示したものと考えられる。

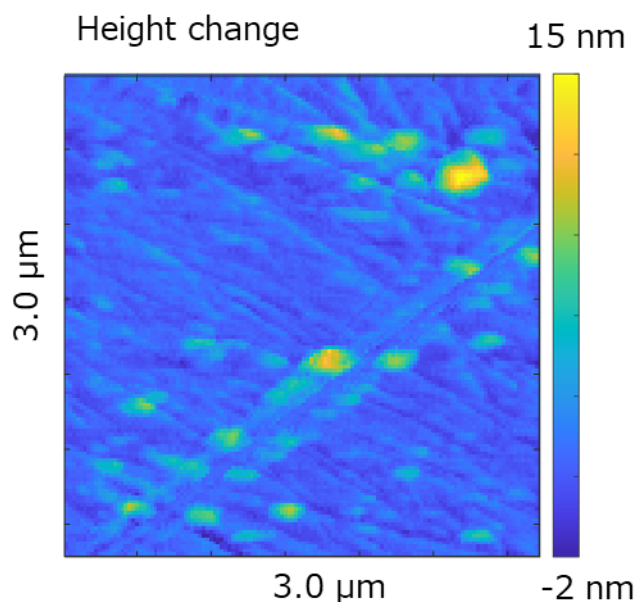


Fig. 3-5 Height change image between 0 and 100 cycle

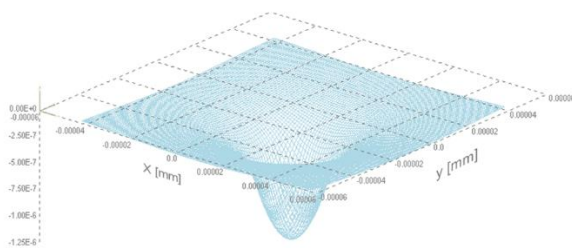
3.3.2. 有限要素法を用いた接触解析

トライボケミカル反応膜の生成量に及ぼす接触応力の影響を調査するため、有限要素解析を用いて接触解析を実施した。接触解析では、摺動面全体に 128×128 点の接触解析を実施する。そのため、解析の初期段階として、各接触点における接触解析の結果を調査する。

Fig. 3-6 に 0 cycle の AFM 形状像に対して実施した接触解析の一点における接触応力のコンター図を示す。有限要素法の解析においては、メッシュの影響により局所的な応力増加が

生じることで正確な解析結果が得られないことが考えられる。今回の実験結果においては、3次元ならびに2次元のコンター図より、局所的に応力増加している点は確認されないことから、正確に接触解析できているものと考えられる。また、接触点が1点であることから、本解析を用いることで、真実接触部における接触応力を算出できるものと考えられる。

3D contour map



2D contour map

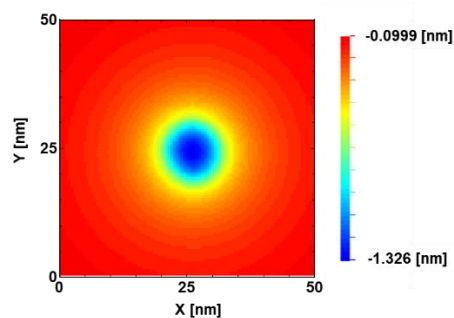
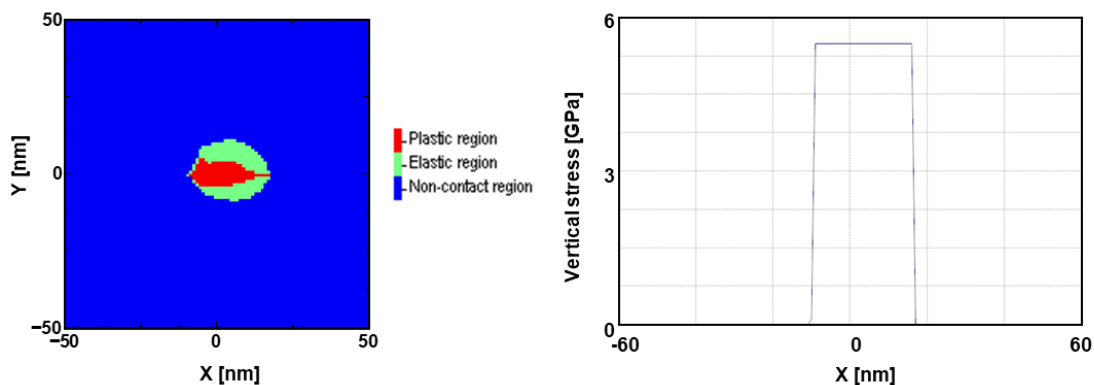


図 3-6 Contour map of deformation by contact analysis

次に、各接触点における接触分布をもとに、各接触点における接触状態を調査した。Fig. 3-7 に二点の塑性・弾性変形領域分布ならびに x 方向の接触応力を示す。Fig. 3-7(a)の塑性変形ありの結果より、接触中心部において塑性変形が生じていることがわかる。これは、相手材であるシリコンが球形であるために、接触中心において、顕著に応力が増加したためであると考えられる。また、接触応力に関しては、塑性流動応力で幸ることが確認された。また、接触点の外側における接触状態は、弾性変形領域であることが確認された。このことから、接触点内部において、完全弾塑性モデルとして接触解析が行われているものと考えられる。次に、Fig. 3-7(b)においては、接触領域全面で弾性変形領域であった。また、接触応力は中心部において高い傾向が確認されており、これは塑性変形ありの結果と同様に、相手材の Si が球形であるためと考えられる。また、塑性変形が生じた箇所においては、接触面積が 376 nm^2 であり、塑性変形が生じていない箇所では、接触面積は、 511 nm^2 であった。このことから、塑性変形が生じる接触点においては、接触応力が大きくなるとともに、接触面積が小さいものと考えられる。以上の結果より、AFM の形状像の結果から、各接触点において、接触状態が異なることが確認された。これは、摺動面のナノスケールの形状が、接触状態に影響し、応力・接触面積が変化することが分かった。また、塑性変形が生じる点があるこ

とから、摺動面は微小摩耗を伴いながら、トライボケミカル反応膜を生成していたものと考えられる。

(a) Plastic and elastic deformation



(b) Elastic deformation

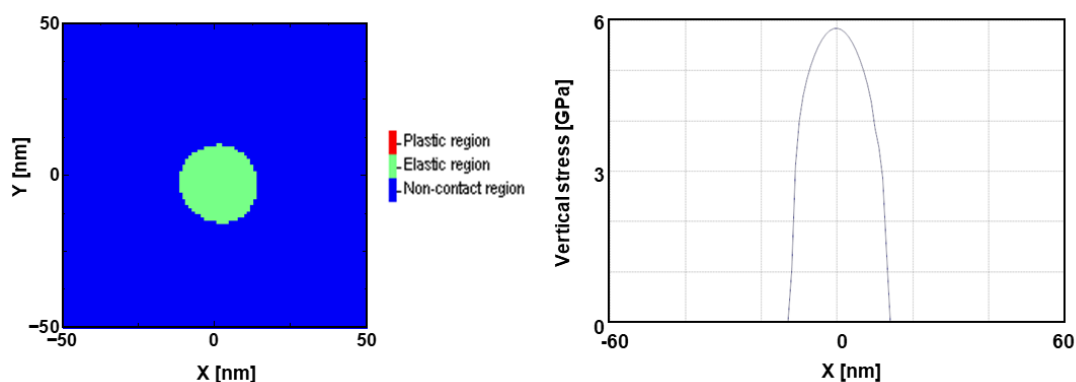


Fig. 3-7 Deformation area and contact pressure on each contact point

Fig. 3-8 に 0 cycle 時の鉄鋼材表面の 128×128 点における接触応力分布を示す。また、各接触点における接触応力は以下の式より算出された。

$$p_i = \frac{W_i}{A_{r_i}} \quad (3-18)$$

ここで、 p_i 、 W_i ならびに A_{r_i} は、ある接触点における平均接触応力、接触荷重ならびに接触面積である。また、各接触点の垂直荷重ならびに接触面積は接触解析の結果を用いた。

Fig. 3-9 より、接触応力分布に関しては、3 GPa から 6 GPa まで分布しており、摺動面内部においても、接触箇所形状の影響で大きく接触応力が異なることが分かった。また、接触応力は鉄鋼材表面の研磨痕内部では、応力が小さいことが確認されることから、谷部においては、接触応力が低下することがわかる。また、研磨痕近傍において、接触応力が上昇している箇所が多いことも確認された。これは、研磨痕近傍が突起部となっており、その形状の効果により接触応力が大きくなったためであると考えられる。また、Fig. 3-5 ならびに Fig. 3-8 より、局所的に応力が高くなっている領域において、トライボケミカル反応膜が局所的に生成していることも確認される。このことは、真実接触部において、形状起因の局所的な応力増加が、トライボケミカル反応膜の生成をもたらすことを示すものである。

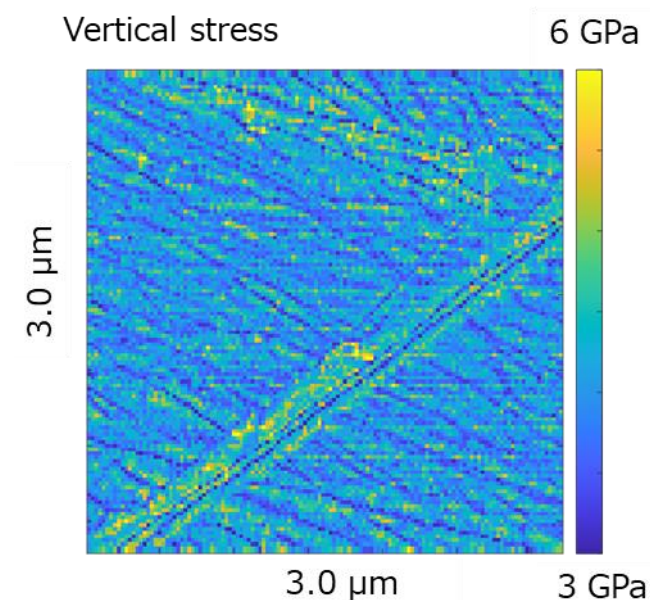


Fig. 3-8 Contact pressure image by contact analysis

3.3.3. 閃光温度の推定

トライボケミカル反応膜の生成には、接触応力以外に摩擦熱による表面温度上昇がトライボケミカル反応膜の生成量に影響する可能性がある。そのため、閃光温度を概算することで、閃光温度の影響がトライボケミカル反応膜の生成に優位的に作用するかを調査した。

Fig. 3-9 に摩擦力の経時変化を示す。摩擦力は、時間とともに上昇し安定する傾向が確認された。この結果より、摩擦力は徐々に上昇し、約 110 nN で安定することが確認された。また、この結果より、摩擦係数は 0.055 であり、非常に小さい値であることが分かった。

Fig. 3-10 にトライボケミカル反応膜上での閃光温度変化を示す. この結果は, 摩擦面全体の平均的な温度上昇を示している. この結果から, 閃光温度の値は, 2.0×10^{-6} から 6.0×10^{-6} K であり, ほとんど摩擦面に置いて接触面温度は変化しないことが分かった. このことから, 今回の実験においては, 摩擦熱による温度上昇がトライボケミカル反応膜の生成与える影響は小さく無視できるものと考えられる.

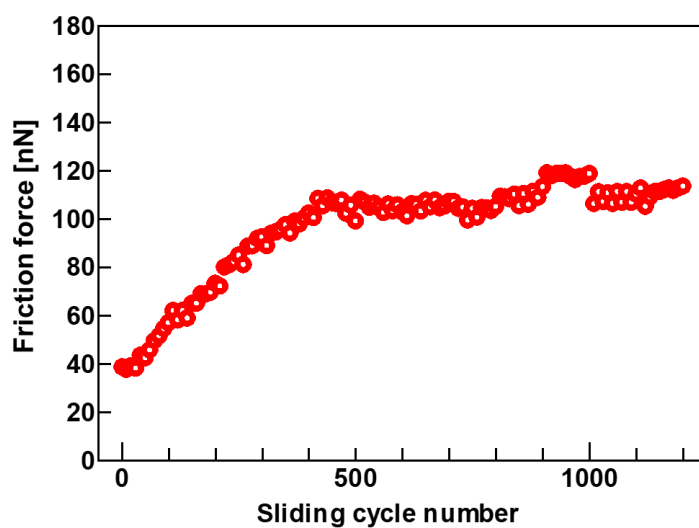


Fig. 3-9 Friction behavior by in-situ AFM sliding test

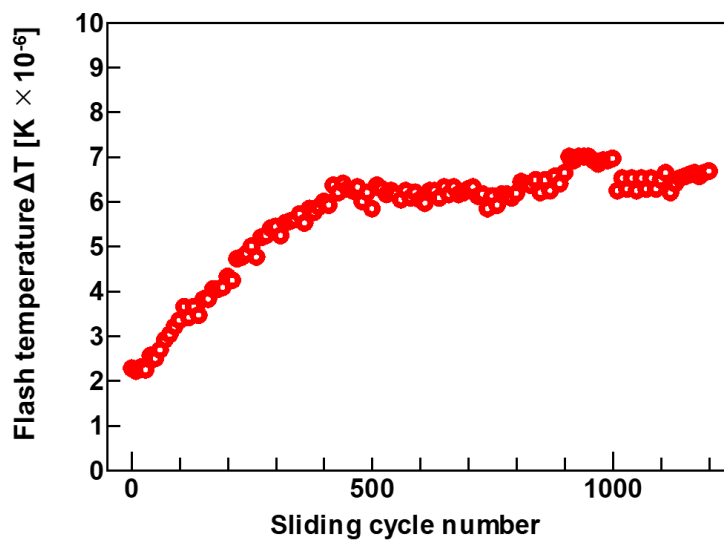


Fig. 3-10 Assumption of flash temperature until in-situ AFM sliding test

3.4. 考察

3.4.1. 真実接触部における接触応力がトライボケミカル反応膜の成長過程に与える影響

Fig. 3-6 ならびに 3-9 より，トライボケミカル反応膜の生成において，接触応力の影響で反応膜が生成されることが示唆された．また，Fig. 3-4 に示すように，反応膜の成長過程においては，その突起部を起点としてトライボケミカル反応膜が生成されることが確認された．このことから，トライボケミカル反応膜の生成・成長過程においては，その形状が重要であるとともに，形状起因の応力の影響でトライボケミカル反応膜が成長していくものと考えられる．

次に，接触応力が反応膜の生成量に与える影響を調査するため， 128×128 点のデータの接触応力と反応膜の生成量の相関関係を調査した．相関関係の調査においては， 128×128 点のデータを畳み込みすることでデータを粗視化し， 64×64 点， 32×32 点ならびに 16×16 点の粗視化したデータを作成した．粗視化の方法に関しては， 128×128 点のデータから 2×2 のデータを抽出し平均化することで粗視化した．Fig. 3-11 に粗視化後の圧力分布を示す．

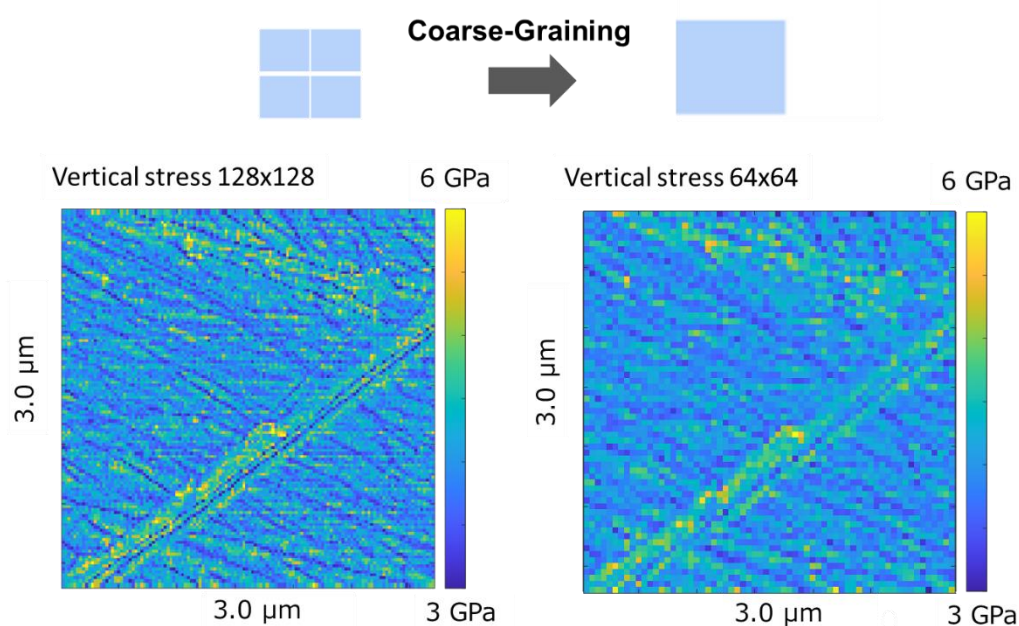


Fig. 3-11 Coarse-Graining for vertical stress distribution

また、接触応力と反応膜の生成量の関係は、先行研究より接触応力に指数関数的に反応膜が生成されると報告されていることから、最小二乗法を用いて以下の指数関数によりフィッティングを行った。

$$h = A \exp(Bp) \quad (3-19)$$

ここで、 h は反応膜高さ、 p は接触応力、 A 、 B はフィッティングで得られる係数である。

Table 3-1 に指数関数でフィッティングした結果を示す。また、Fig. 3-11 に接触応力とトライボケミカル反応膜の生成量の関係を示す。Fig. 3-12 より、128×128 のデータにおいては、応力依存性が小さく、全体的にばらつきが大きい傾向が確認された。また、Table 3-1 の結果からも、相関性が低い結果が確認される。一方で、粗視化したデータに関しては、粗視化するとともに 8×8 のデータまでは、相関性が上昇し、係数 B が大きくなる傾向が確認される。これは、面データを平均化することで、応力がトライボケミカル反応膜の生成への指数関数的な依存性が大きくなることを示している。このことから、先行研究において、トライボケミカル反応膜の生成量が応力にマイクロスケールの平均面で一致したことは、データを平均化したされた応力が反応膜の生成に影響したためと考えられる[25] [43]。また、128×128 の各点において、相関性が低いことは、同じ応力が作用した際にも、反応膜の生成量は一意に決まらず、確率的に反応膜の生成量が決定されるためと考えられる。

Table 3-1 Correlation coefficient, fixed number A and B acquired by least-squares method

	Correlation Cof. R	A	B
128×128	0.206	0.0325	0.360
64×64	0.293	0.0909	0.675
32×32	0.422	0.00590	1.35
16×16	0.567	0.000369	2.04
8×8	0.728	0.000328	2.07
4×4	0.448	0.0106	1.20
2×2	0.222	0.002551	1.56

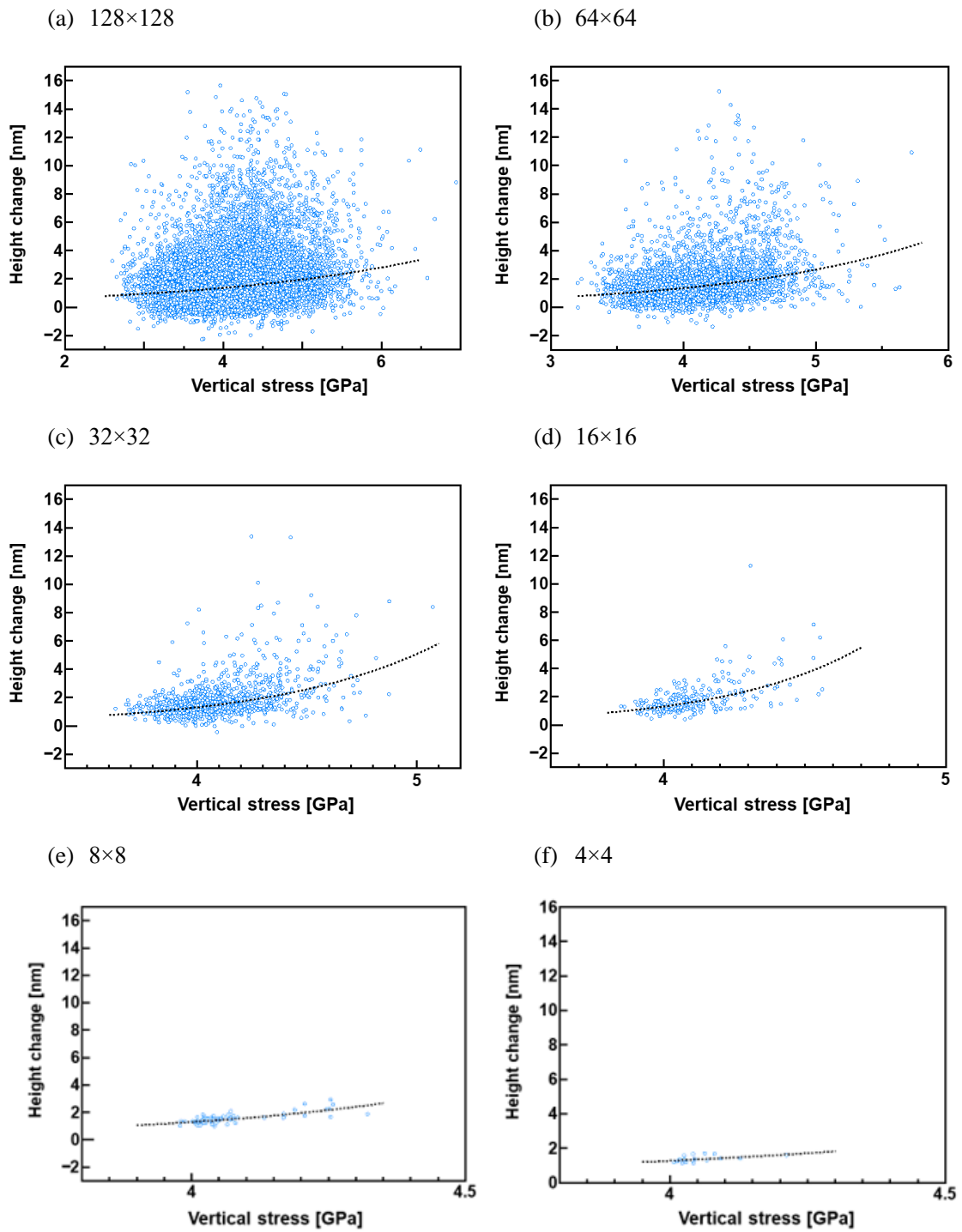


Fig. 3-12 Relationship between contact pressure and height change at single asperities

Fig. 3-13 に粗視化による相関係数変化を示す。この結果より、 8×8 のデータまでは、相関性が増加する一方で、 4×4 まで粗視化をすることで相関性が低下することが確認された。一般的に、データを粗視化する上では、データを平均化することで相関性は上昇すると考えられるが、今回の傾向は異なっていた。また、 8×8 のデータにおいては、1 ピクセルの大きさは 374.4 nm である。また、本実験においては、カンチレバー先端半径 140 nm と 0 cycle 時の表面形状の先端曲率半径 770 nm の等価曲率半径 125 nm であり、直径 250 nm を有した探針が平面に接触しているとモデル化することができる。なお、直径 250 nm は 8×8 データの 1 ピクセルサイズを同程度の大きさである。このことから、二面の等価曲率半径の大きさによって、反応膜の応力が作用する基本平面サイズが異なるものと考えられる。

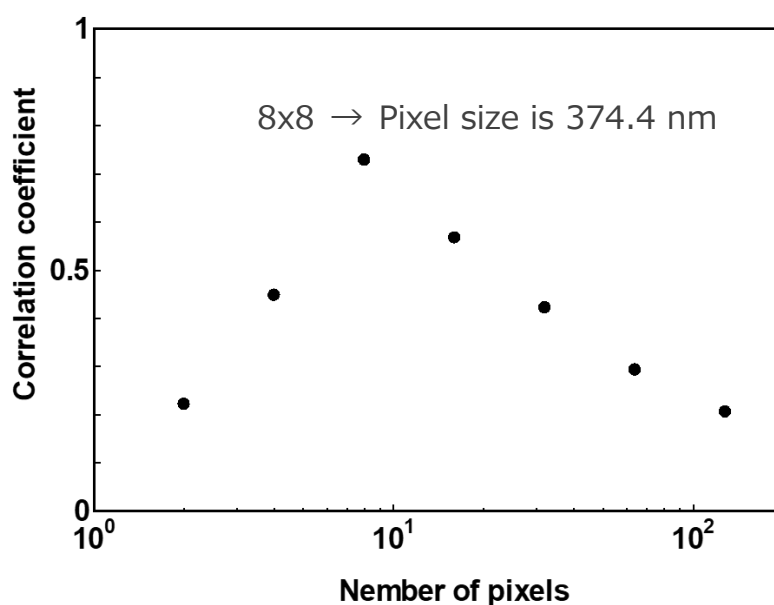


Fig. 3-13 Correlation coefficient between vertical stress and height change from 0 to 100 cycles of in-situ AFM

Fig. 3-14 に 128×128 のデータにおける各垂直応力における高さ変化の頻度分布を示す。Fig. 3-12 より、 4.0 GPa 付近で、 16 nm という厚い反応膜が生成されている点が局所的に表れていることが確認される。このことから、反応膜の成長は、 4.0 GPa でピークを持つ可能性が示唆されているが、Fig. 3-14 より、反応膜の成長の頻度分布は圧力によって大きく変化しないことが確認されている。Fig. 3-15 に各応力によるデータ点数を示す。この結果から、垂直応力が 4.0 GPa 付近は、本実験における垂直荷重において、最もデータ点数が多い垂直

応力である。このことから、4.0 GPa 付近で、16 nm という厚い反応膜が成長したことは、データ点数が大きいことで、膜の成長が促進された点が確率的に発生したためと考えられる。

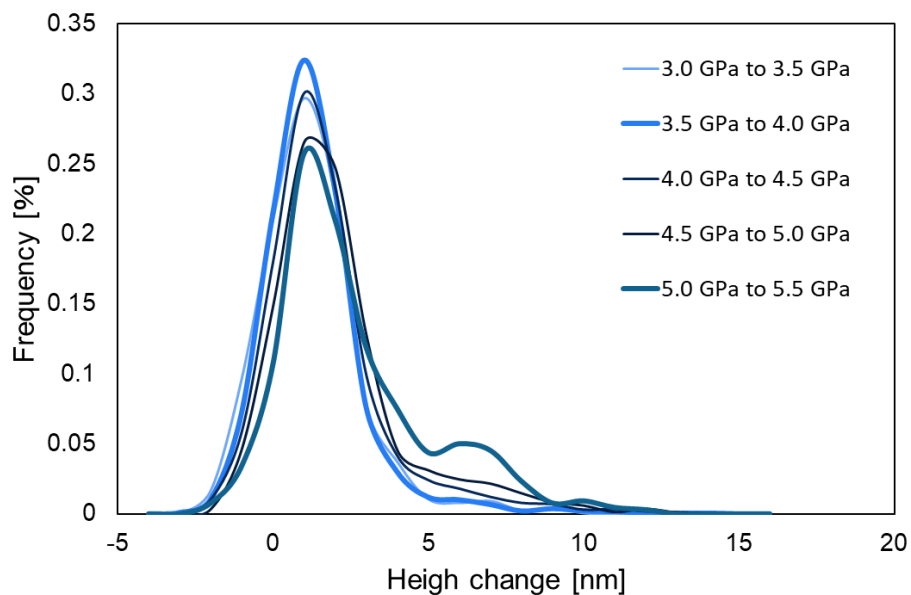


Fig. 3-14 Frequency distribution of height change on each vertical stress

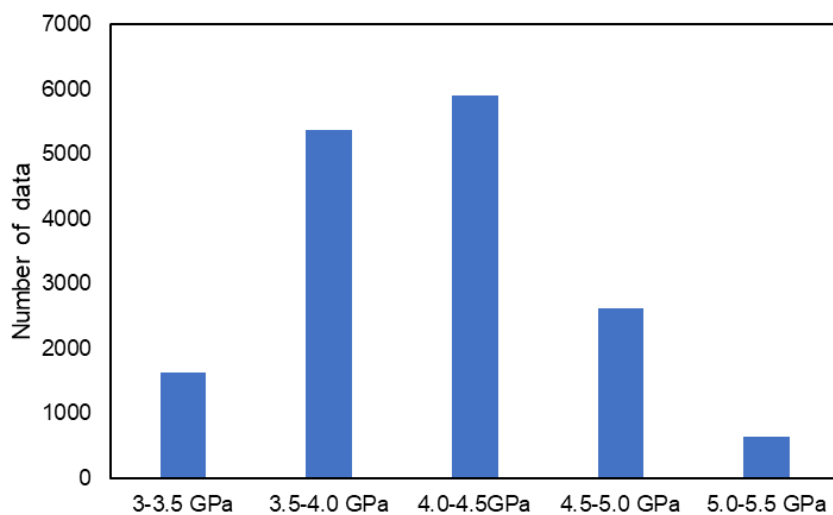


Fig. 3-15 Frequency distribution of height change on each vertical stress

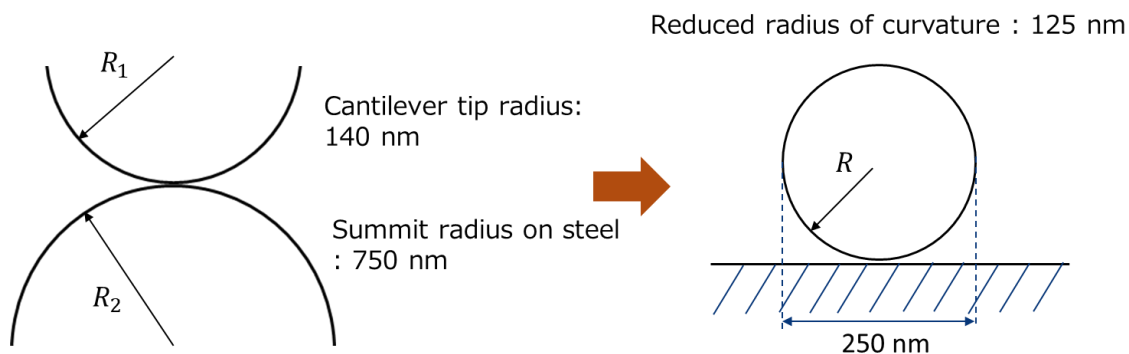


Fig. 3-16 Schematic images of reduced radius of curvature between steel surface and AFM tip

3.5. 結言

ZDDP 添加油中において、AFM 摩擦面その場観察ならびに接触解析を実施し、真実接触部におけるトライボケミカル反応膜の成長過程を調査した結果、以下の知見を得た。

- (1) AFM 摩擦面その場観察の結果より、摺動箇所では凹凸を有するトライボケミカル反応膜が生成されることが確認された。ことから、AFM 摩擦面その場観察においても、ZDDP は摺動により、pad-like 構造を有するトライボケミカル反応膜を生成するものと考えられる。
- (2) AFM 摩擦面その場観察において、トライボケミカル反応膜は表面の凸部を起点として生成していくことが確認された。これは、凸部においては、接触応力が大きく表面での反応が促進されたためと考えられる。
- (3) 鉄鋼材表面における接触解析の結果より、摺動面内における接触応力は、3 GPa から 6 GPa と大きく分布していることが確認された。また、接触応力が大きい箇所においてトライボケミカル反応膜の生成が促進されていることから、表面形状が接触応力に影響し、トライボケミカル反応膜の生成が促進されたものと考えられる。
- (4) 鉄鋼材上の接触応力と反応膜の生成量の関係から、反応膜は一定の応力を示す領域においても、生成量に大きな分布が存在した。これは、反応膜の生成は応力が影響するものの反応膜の生成が確率的にふるまうことを示唆するものである。
- (5) 鉄鋼材上における反応膜の生成量と接触応力の関係から、接触応力と反応膜の生成量を畳み込みとともに相関性が強くなることが確認された。これは、トライボケミカル反応膜の生成マイクロスケールでは平均的に指数関数的なふるまいを示す過去の先行研究の結果と一致する。

第4章 トライボケミカル反応膜の成長過程に及ぼす表面性状の影響

4.1. 緒言

第3章の結果よりトライボケミカル反応膜の生成は、表面の突起部を起点して生成されることが明らかになった。また、突起部での応力を増加させることでトライボケミカル反応膜の生成を促進できることが示唆された。このことから、表面の突起部を増加させ、局所的に応力増加をもたらすことで、トライボケミカル反応膜の生成量を増加させることが可能であると考えられる。そのため、本章においては、突起部での応力を増加させる手法として粗さ変化に着目し、表面粗さの変化によってトライボケミカル反応膜の生成を促進可能性について調査した。また、粗さ変化した際のトライボケミカル反応膜の及ぼす影響因子についても考察する。

4.2. 実験方法

4.2.1. 潤滑油ならびに摺動材

潤滑油には、基油にポリ- α -オレフィン4 (poly- α -olefin 4: PAO4) ならびに添加剤にジアルキルジチオリン酸亜鉛 (zinc dialkyldithiophosphate: ZDDP) を用いた。摺動材には軸受鋼であるSUJ2を使用した。摺動材には鉄鋼材であるSUJ2を使用し、表面粗さが異なる7種類の基板を用いた。7種の基板の表面性状パラメータをTable 4-1に示す。

Table 4-1 Surface square roughness of all steel sample using in-situ AFM

	Sa	Sz	Sq	Ssk	Sku
Sample 1	1.4 nm	13.4 nm	1.8 nm	0.147	3.03
Sample 2	1.7 nm	14.8 nm	2.1 nm	0.0363	2.99
Sample 3	1.7 nm	14.8 nm	2.2 nm	0.0825	3.09
Sample 4	1.9 nm	17.0 nm	2.5 nm	-0.0955	3.12
Sample 5	2.2 nm	26.3 nm	3.0 nm	-0.271	4.60
Sample 6	2.3 nm	23.4 nm	2.9 nm	0.418	3.82
Sample 7	2.5 nm	22.8 nm	3.1 nm	-0.0933	3.04

4.2.2. AFM 摩擦面その場観察

実験条件に関しては、第3章と同様の実験条件にて行った。

4.2.3. 先端曲率半径の算出

先端曲率半径とは、粗さを持った表面の平均的な先端の曲率を表す指標である。先端曲率半径の算出には表面粗さ解析ツールである ニュートンワークス社製の接触解析ソフト (NewtonSuite-Tribotool, NewtonWorks Corporation, JP) を用いた。また、平均先端曲率半径 R_s は断面曲線の軌跡に沿った曲率の二乗平均平方根 σ_k の逆数であらわされるため、

$$R_s = \frac{1}{\sigma_k} \quad (4-1)$$

となる。ここで、 σ_k は粗さ曲線のz高さから決定され、粗さ曲線に沿って突起頂点を含む近傍の間隔 h だけ離れた位置に隣接する3つの差をそれぞれ、 z_{i-1}, z_i, z_{i+1} とすると、位置 i における κ_i は次式で与えられる。

$$\kappa_i = \frac{z_{i-1} - 2z_i + z_{i+1}}{h^2} \quad (4-2)$$

これから、曲率の2乗平均値 σ_k は次式で与えられる。

$$\sigma_k^2 = \left(\frac{1}{n}\right) \sum_{i=1}^{i=n} \kappa_i^2 \quad (4-3)$$

ここで、 n は曲率において突起と判断した抽出の数である。また、上記の平均曲率半径 R_s を画像のx軸方向ならびにy方向に、求め以下のように平均化すること以下のようになる。

$$\frac{1}{R_i} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_x} + \frac{1}{R_y} \right) \quad (4-4)$$

$$\frac{1}{R_s} = \left(\frac{1}{n}\right) \sum_{i=1}^{i=n} \frac{1}{R_i} \quad (4-5)$$

ここで、 R_x はx方向の曲率半径、 R_y はy方向の曲率半径である。

4.3. 実験結果

4.3.1. AFM 摩擦面その場観察

Fig. 4-1 に Sample 1, Sample 2, Sample 3 ならびに Sample 4 におけるトライボケミカル反応膜の成長過程観察の結果を示す. Sample 1, Sample 2, Sample 3 ならびに Sample 4 の基板は, Sa が 2.0 nm 以下の基板である. Fig. 4-1 より, 先行研究と同様に凹凸を有する反応膜が形成されていることがわかる. このことから, 第 2 章, 第 3 章と同様な ZDDP 由来反応膜の生成が確認されたものと考えられる[26]. また, ZDDP 反応膜の生成は, 生成した反応膜が起点となり, その凸部が徐々に大きくなることで成長していくことが確認された. これは, 第 3 章と同様の傾向であり, 突起部が反応膜の生成に大きな影響を及ぼしていると考えられる.

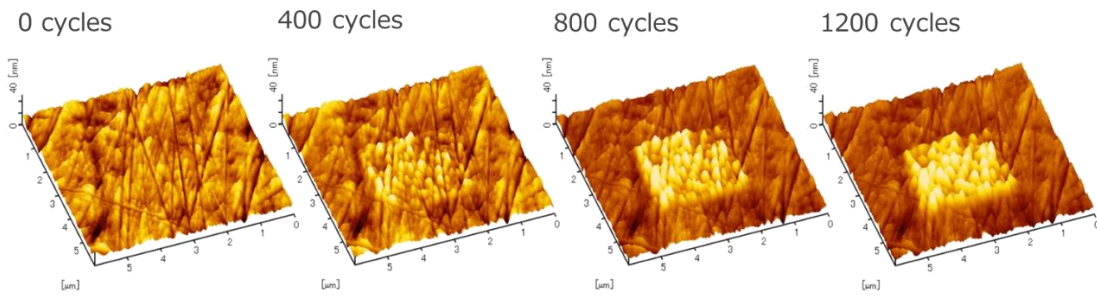
Fig. 4-2 に Sample 1, Sample 2, Sample 3 ならびに Sample 4 におけるトライボケミカル反応膜の生成体積ならびに平均膜厚の結果を示す. トライボケミカル反応膜の生成量は, トライボケミカル反応膜上の 128×128 の各点における高さの平均値と, 摺動部面積を掛け合わせることで算出した. この結果から, Sample 1, Sample 2, Sample 3 ならびに Sample 4 における 1200 cycle 時のトライボケミカル反応膜の生成体積ならびに平均膜厚は $0.07 \mu\text{m}^3$ ならびに 8 nm 程度であることが確認された. また, 表面粗さは違うものの Sample 1, Sample 2, Sample 3 ならびに Sample 4 表面における反応膜の生成量に大きな違いは確認されなかった.

Fig. 4-3 に Sample 5, Sample 6 ならびに Sample 7 におけるトライボケミカル反応膜の成長過程観察の結果を示す. Sample 5, Sample 6 ならびに Sample 7 の基板は, Sa が 2.0 nm 以上の比較的表面粗さの大きな基板である. Fig. 4-3 より, トライボケミカル反応膜が摺動回数の増加とともに生成され, 反応膜の形状は凹凸を有していることが確認された. このことから, 粗さの違いによらず, ZDDP 由来反応膜の生成されるものと考えられる. また, ZDDP 反応膜の生成は, 生成した反応膜が起点となり, その凸部が徐々に大きくなることで成長していくことが確認された. これは, 第 3 章と同様の傾向であり, 突起部が反応膜の生成に大きな影響を及ぼしていると考えられる. また, トライボケミカル反応膜の生成量に関しては, 粗さの小さい基板と比較し大きく異なることが確認され, 厚い膜厚を有する反応膜の生成が確認された. このことから, 表面粗さの大きい基板において, ZDDP 反応膜の生成を促進可能であることが示唆された.

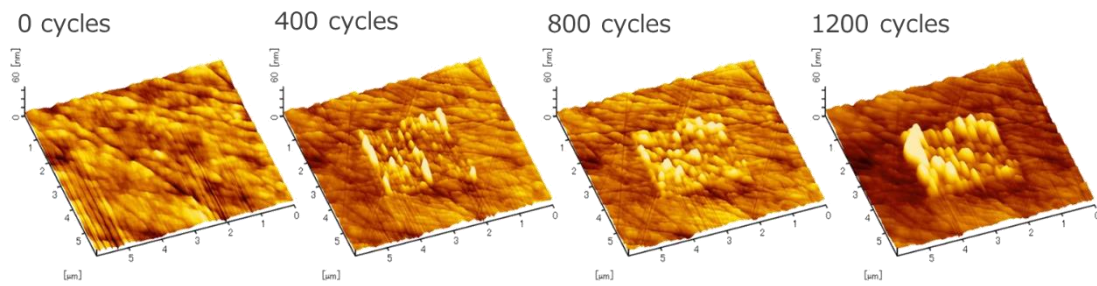
Fig. 4-4 に Sample 5, Sample 6 ならびに Sample 7 におけるトライボケミカル反応膜の生成体積ならびに平均膜厚の結果を示す. この結果から, Sample 5, Sample 6 ならびに Sample 7 における 1200 cycle 時のトライボケミカル反応膜の生成体積/平均膜厚は $0.45 \mu\text{m}^3 / 50 \text{ nm}$, $0.30 \mu\text{m}^3 / 30 \text{ nm}$ ならびに $0.39 \mu\text{m}^3 / 40 \text{ nm}$ 程度であることが確認された. この結果は, 表面粗

さの小さい基板の 4 から 6 倍程度の生成量の増加であり、表面粗さの大きい基板では、反応膜の生成が大幅に促進される。

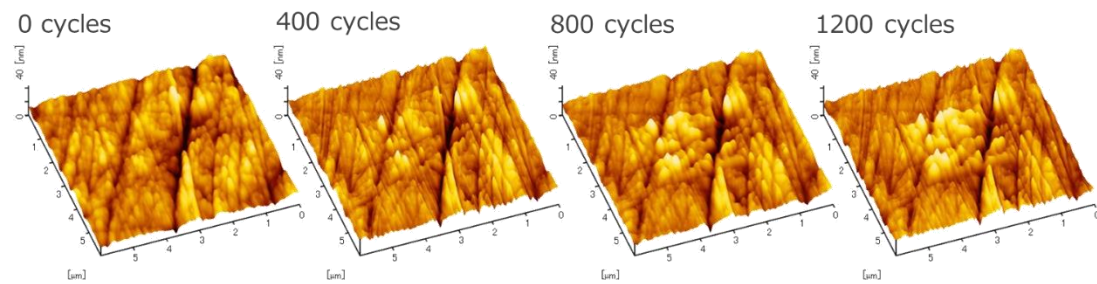
Sample 1



Sample 2



Sample 3



Sample 4

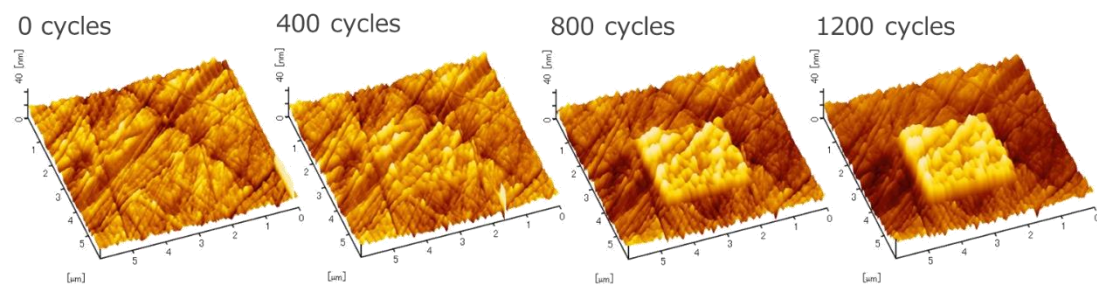


Fig. 4-1 Tribofilm growth on Sample 1, Sample 2, Sample 3 and Sample 4 using in-situ AFM

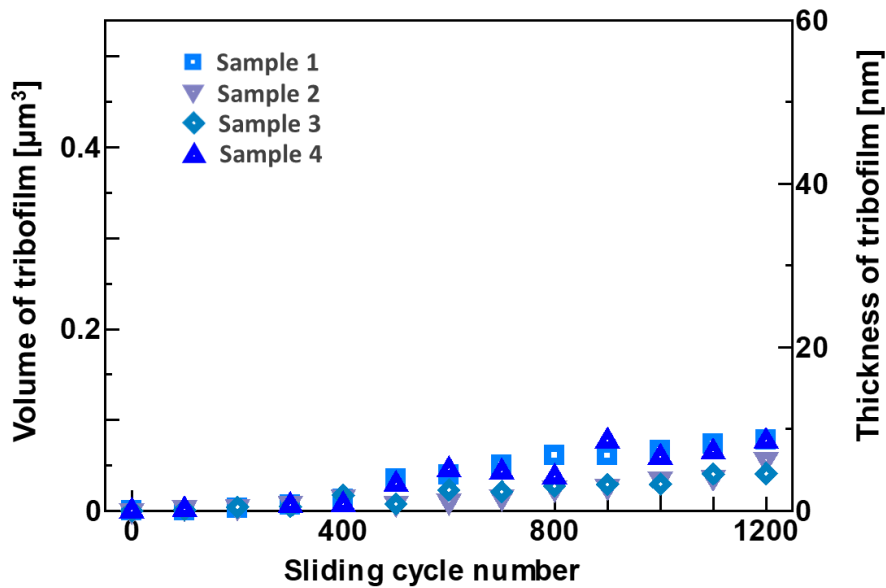


Fig. 4-2 Volume of tribofilm on Sample 1, Sample 2, Sample 3 and Sample 4 with the increase of sliding cycles

ことが分かった. しかしながら, 最も粗さの大きい基板である Sample 7 よりも, Sample 5 のほうが反応膜の生成量が促進されていることがわかる. このことから, 粗さ増加により反応膜の生成が促進されるものの, 粗さ増加により変化する他のパラメータによって反応膜の生成が促進されていると考えられる. そのため, 各サンプルのトライボケミカル反応膜の生成速度を正確に捉えたいうえで, 生成量に影響を与えるパラメータとして, 先端曲率半径に焦点を当てて, 先端曲率半径が反応膜の生成量に与える影響を調査することとした.

4.3.2. 各摺動回数におけるトライボケミカル反応膜の生成速度調査

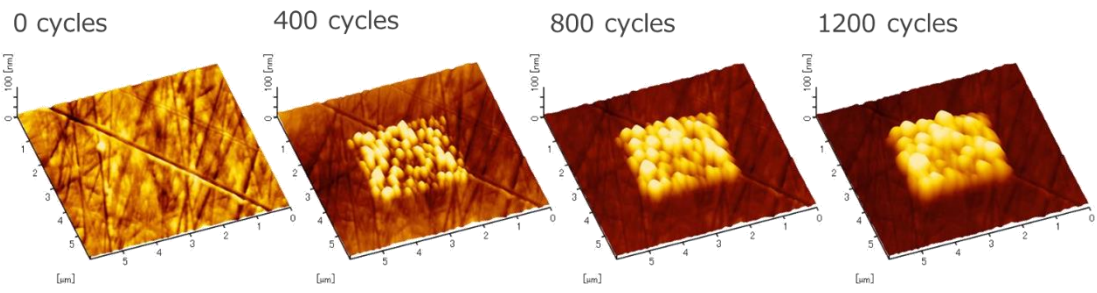
反応膜の生成速度を詳細に調査するため, 各摺動回数における反応速度を算出し, 反応膜の生成速度変化を調査した. 反応膜の生成速度は, 以下の式により算出した.

$$k_i = \frac{V_i - V_j}{N} \quad (4-6)$$

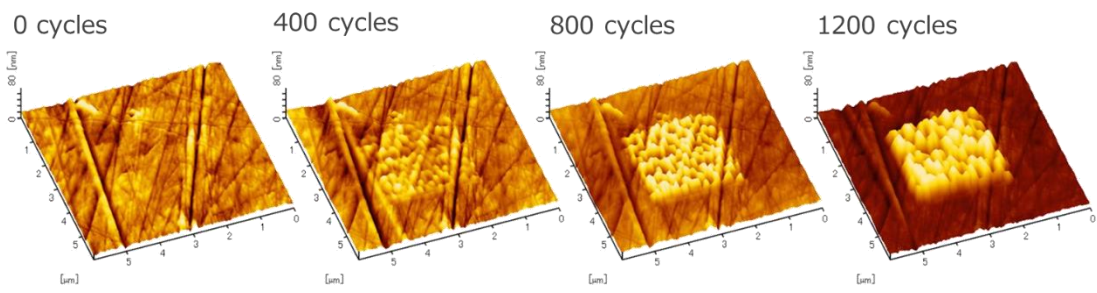
$$N = i - j \quad (4-7)$$

ここで, i ならびに j はサイクル数を表しており, k_i は i サイクル目における反応膜の成長速度である. また, N は i ならびに j のサイクル数の差分を表している.

Sample 5



Sample 6



Sample 7

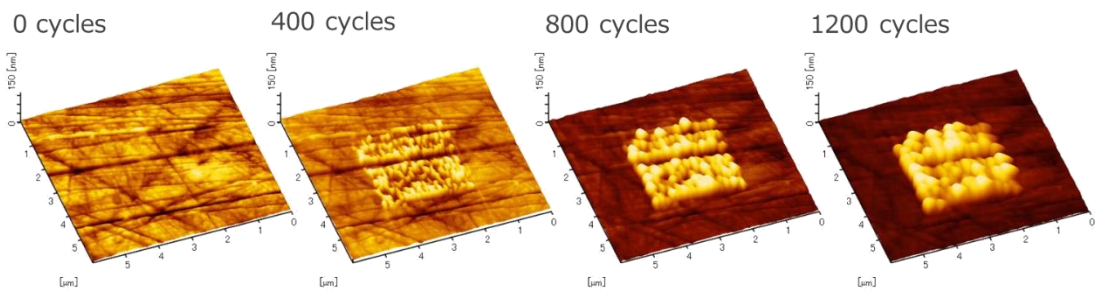


Fig. 4-3 Tribofilm growth on Sample 5, Sample 6 and Sample 7 using in-situ AFM

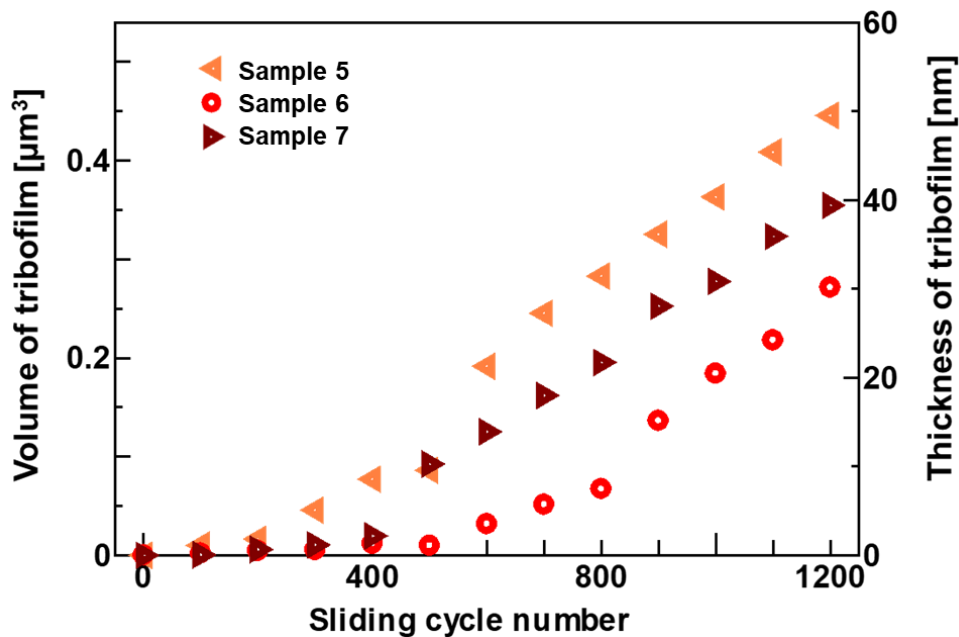


Fig. 4-4 Volume of tribofilm on Sample 5, Sample 6 and Sample 7 with the increase of sliding cycles

Fig. 4-5 に Sample 1, Sample 2, Sample 3 ならびに Sample 4 におけるトライボケミカル反応膜の成長速度の結果を示す。この結果から、表面粗さの比較的低い基板においては、おおよそ一定の成長速度であったことがわかる。また、Sample 1, Sample 2, Sample 3 ならびに Sample 4 の内、表面粗さが最も大きい Sample 4 においては、ばらつきはあるものの生成速度が大きい箇所が見られる。これは、粗さが大きいために、局所的に反応速度が大きくなる領域が存在したためと考えられる。

Fig. 4-6 に Sample 5, Sample 6 ならびに Sample 7 におけるトライボケミカル反応膜の成長速度の結果を示す。この結果から、比較的大きな粗さの基板では反応膜の成長速度が大きいことが確認された。また、反応膜の成長速度は、摺動初期においては表面粗さの小さい基板と同程度の成長速度であるものの、摺動回数の増加とともに、粗さの大きい基板においてのみ成長速度が大きくなる傾向が確認された。このことから、初期の反応膜の形成後の表面が反応膜の成長促進機構に影響を与えたと考えられる。そのため、粗さの比較的小さい基板と大きな粗さの基板の二種である Sample 1 ならびに Sample 6 において反応膜の生成に伴う先端曲率半径を算出し、摺動に伴う反応膜の形状変化を調査した。

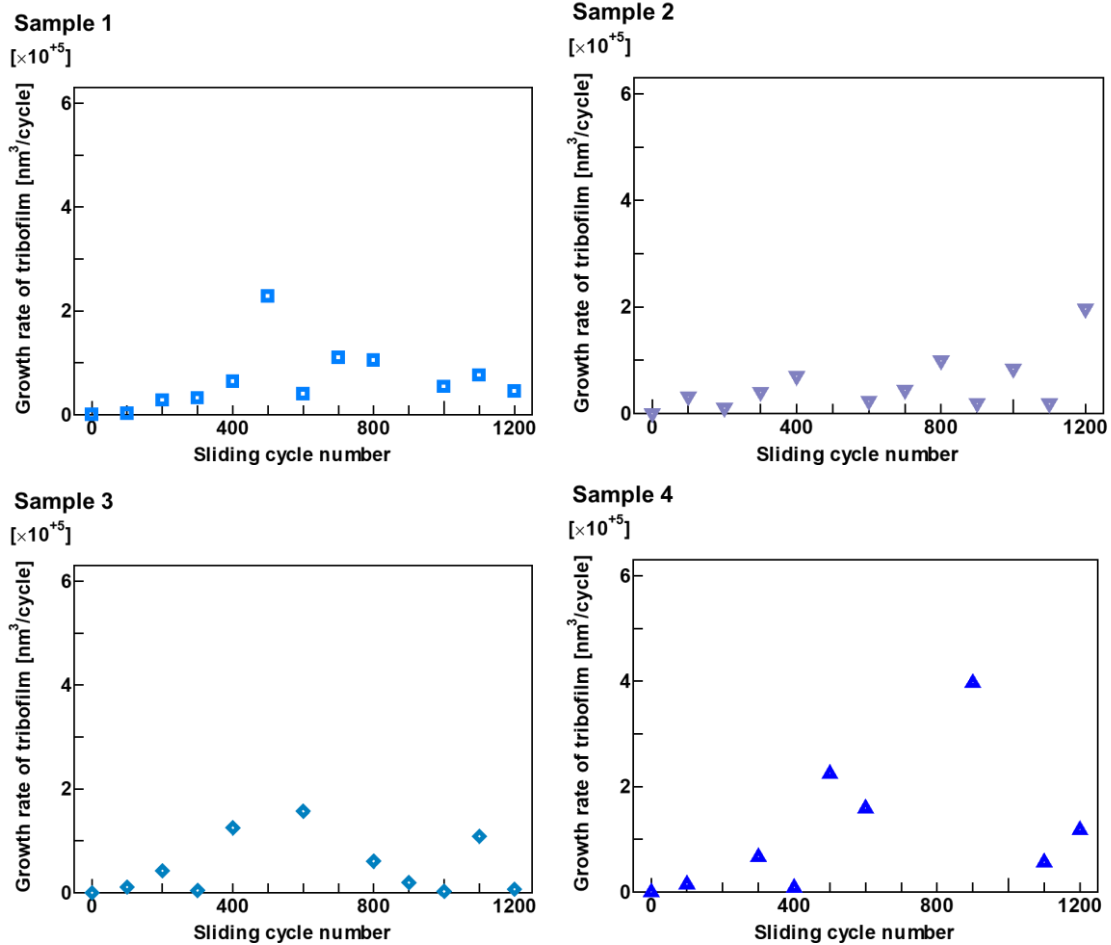


Fig. 4-5 Growth rate of tribofilm at each cycle on Sample 1, Sample 2, Sample 3 and Sample 4

4.3.3. 摺動面の先端曲率半径の変化

Fig. 4-7 に Sample 1 ならびに Sample 6 の摺動に伴う表面の先端曲率半径の変化を示す。この結果から、表面の曲率半径は、表面粗さの粗い基板では、徐々に低下していくことが確認された。一方で、表面粗さの小さい基板では、先端曲率半径の低下が確認されなかった。これは、粗さの大きな基板では、局所的に応力増加する領域が存在し、反応膜が局所的に成長することで尖った反応膜が生成され、先端曲率半径が低下したものと考えられる。また、トライボケミカル反応膜は突起を起点として生成してくことから、各突起状における応力増加がトライボケミカル反応膜の生成に影響を与えると考えられる。そのため、先端曲率半径が大きく変化した 800 cycle 時のトライボケミカル反応膜の垂直応力をヘルツの接触理論を用いて算出した。ヘルツの垂直応力は、摺動表面を平均の先端曲率半径を持つ表面と仮定し算出した[70]。

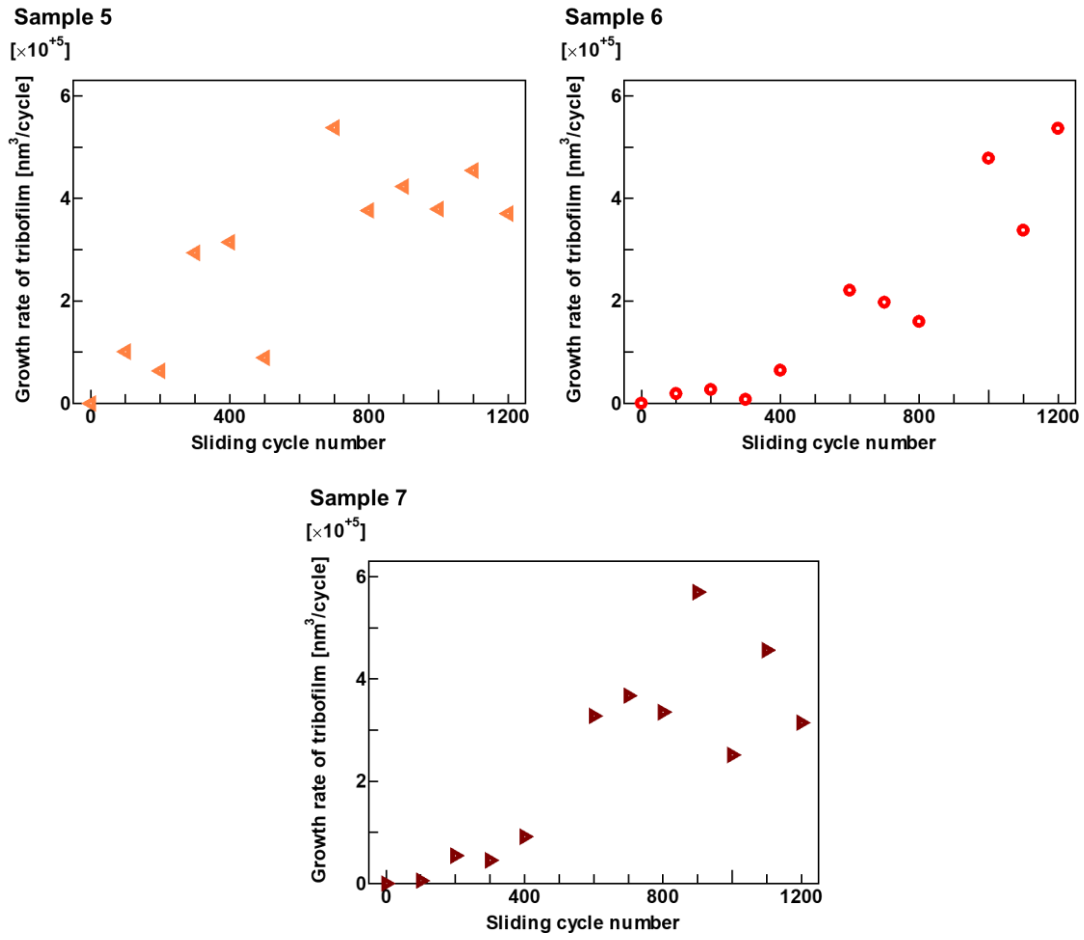


Fig. 4-6 Growth rate of tribofilm at each cycle on Sample 5, Sample 6 and Sample 7

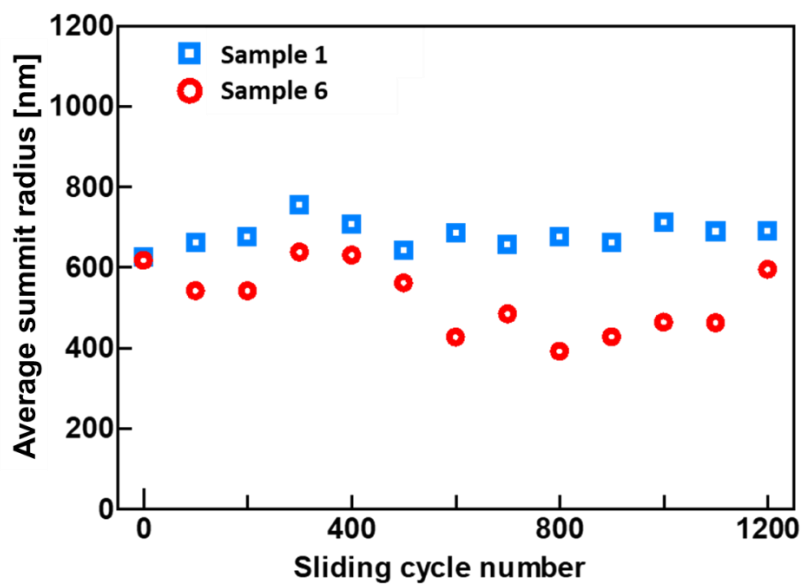


Fig. 4-7 Average summit radius on Sample 1 and Sample 6 with the increase of sliding cycles

Fig. 4-8 に 800 cycle 時のトライボケミカル反応膜の先端曲率半径と突起先端部でのヘルツの垂直応力を示す。この結果から、800 cycle 時における垂直応力は、表面粗さの粗い基板上で 0.4 GPa 程度上昇していることが確認された。また、その上昇値は 10%程度であり、トライボケミカル反応膜の生成速度は、応力の増加に指数関数的に影響されることから、この応力差がトライボケミカル反応膜の生成に大きな違いをもたらしたものと考えられる。

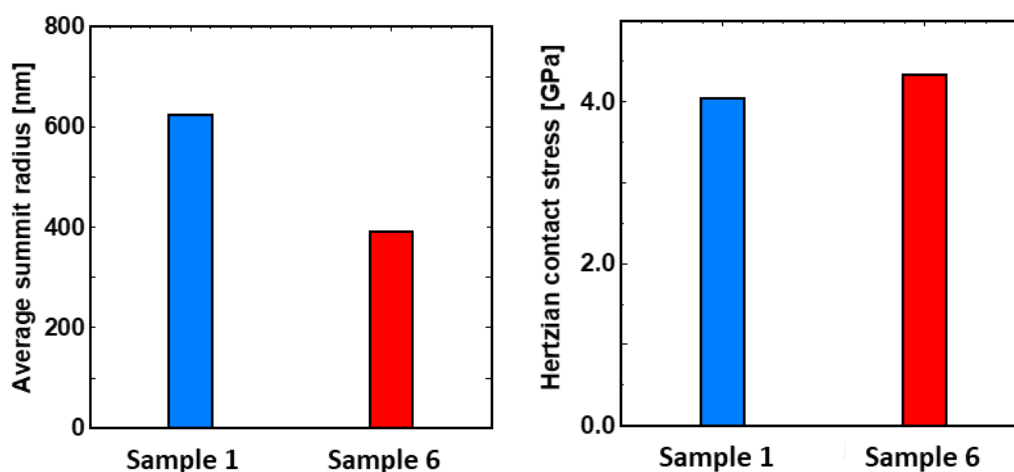


Fig. 4-8 Average summit radius and contact stress on Sample 1 and Sample 6 at 800 cycles

4.3.4. 先端曲率半径と反応速度の関係

上記の結果に加え、7つのサンプルにて、トライボケミカル反応膜の先端曲率半径を調査し、先端曲率半径が反応膜の生成に及ぼす影響を調査した。Fig. 4-9 に各トライボケミカル反応膜中における先端曲率半径と反応速度の関係を示す。この結果から、先端曲率半径が 900 nm よりも大きい領域においては、反応膜の成長速度が小さくほとんど反応膜が生成されないことが確認された。一方で、ばらつきが大きいものの曲率半径が小さい領域ほど反応膜の生成速度が大きくなる傾向が確認される。このことは、先端曲率半径が小さいほど、トライボケミカル反応膜の成長速度が増加することを示唆している。

Fig. 4-10 に各トライボケミカル反応膜中におけるヘルツの垂直応力と反応速度の関係を示す。ヘルツの垂直応力は、摺動表面を平均の先端曲率半径を持つ表面と仮定し算出した。この結果より、垂直応力の増加とともにトライボケミカル反応膜の生成量が増加する傾向が確認される。よって、表面粗さ変化によるトライボケミカル反応膜の成長速度の促進は、表面が粗いことで表面の先端曲率半径が小さく、垂直応力が増加するためであると考えられる。しかしながら、第3章と同様反応膜の生成は、先端の突起の応力によって支配される

とかんがえられるものの、垂直応力が大きい箇所でも反応膜の成長速度が小さい領域が存在する。これは応力が重要な影響因子ではあるが、確率的に反応膜の生成に関与するためであると考えられる。

4.4. 結言

ZDDP 添加油中において、その場観察 AFM 法を用い、表面粗さがトライボケミカル反応膜の形状ならびに生成量に及ぼす影響を調査した結果、以下の知見を得た。

- (1) 表面粗さの大きい基板と小さい基板のどちらにおいても、摺動箇所で凹凸を有するトライボケミカル反応膜が生成されることが確認された。このことから、表面粗さの違いに依らず、ZDDP は pad-like 構造を有するトライボケミカル反応膜を生成するものと考えられる。
- (2) 表面粗さの大きい基板上では、表面粗さの小さい基板よりもトライボケミカル反応膜の生成量が大きくなることが確認された。この結果より、初期のナノスケールオーダの表面形状の差異が、トライボケミカル反応膜の成長過程に影響を及ぼすことが示唆された。
- (3) すべての基板において、先端曲率半径とトライボケミカル反応膜の成長速度の関係を調査したところ、先端曲率半径が小さいほど反応膜の成長が促進されていることが確認された。この結果より、表面粗さの大きい基板上における反応膜の成長速度の増加は、粗さが大きいために先端曲率半径が小さい突起部が存在し、その影響で接触応力が増加したためと考えられる。

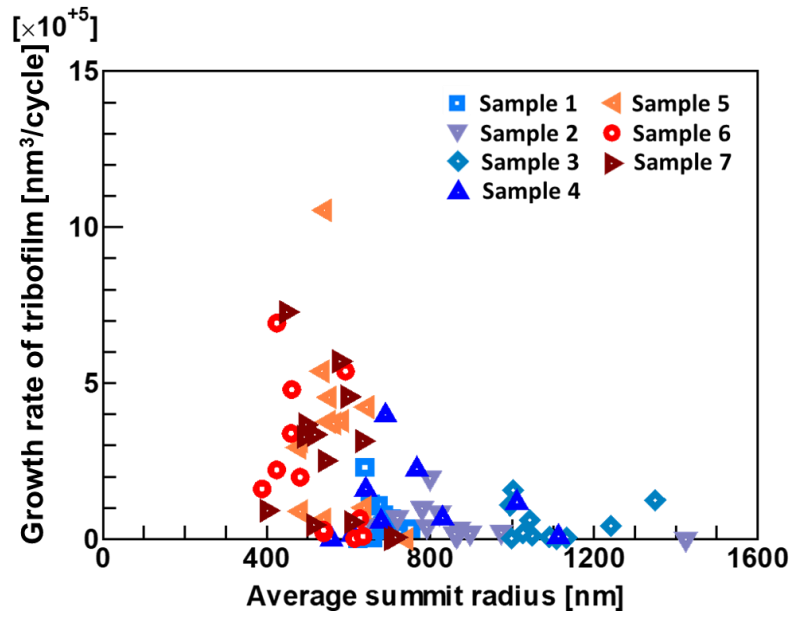


Fig. 4-9 The relationship between average summit radius and growth rate of tribofilm using in-situ AFM results on all samples

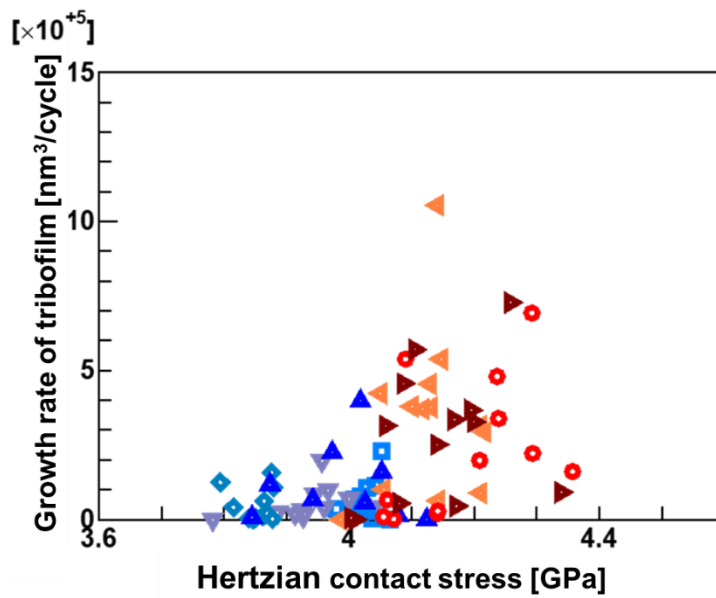


Fig. 4-10 The relationship between average summit radius and growth rate of tribofilm using in-situ AFM results on all samples

第5章 トライボケミカル反応膜の成長過程に及ぼす複合添加の影響

5.1. ZDDP と有機系摩擦調整剤の組み合わせによる潤滑特性への影響

5.1.1. 緒言

実際の潤滑油においては、複数の潤滑油添加剤が複合的に作用し、所望の潤滑特性に調整されている[48]. そのため、AFM 摩擦面その場観察の有用性の検証において、実際の潤滑油への応用を考えた際には、複合添加油中における相互作用をナノスケールで捉えることが重要となる. 複合添加油中における他の添加剤との相互作用については、異種の潤滑油添加剤同士の競争吸着現象ならびに添加剤同士の相互作用による油中錯体構造変化が影響すると考えられる. 競争吸着現象に関しては、反応型の潤滑油添加剤のトライボケミカル反応膜の生成量にも影響すると考えられ、油中錯体構造に関しては、トライボケミカル反応膜の反応経路に影響すると想定される[28]. そのため、本章の第一節においては、ZDDP と有機系摩擦調整剤の複合添加油中におけるトライボケミカル反応膜の成長過程を、AFM を用いて観察しつつ、マクロ摩擦試験で得られたトライボケミカル反応膜との関係性を調査する.

5.1.2. 実験方法

5.1.2.1. 潤滑油

潤滑油には、基油に PAO-4 (poly- α -olefin 4) ならびに添加剤には極圧剤として ZDDP, 無灰 FM としてグリセリンモノオレート (glycerol mono-oleate: GMO) ならびにタロウジエタノールアミン (tallow diethanolamine: TDEA) を用いた. Fig. 5-1 に ZDDP, GMO, TDEA の分子構造を示す. ZDDP の添加量は基油に対して 0.08 mass %P とし、無灰 FM の添加量は基油に対して 1.0 mass %とした.

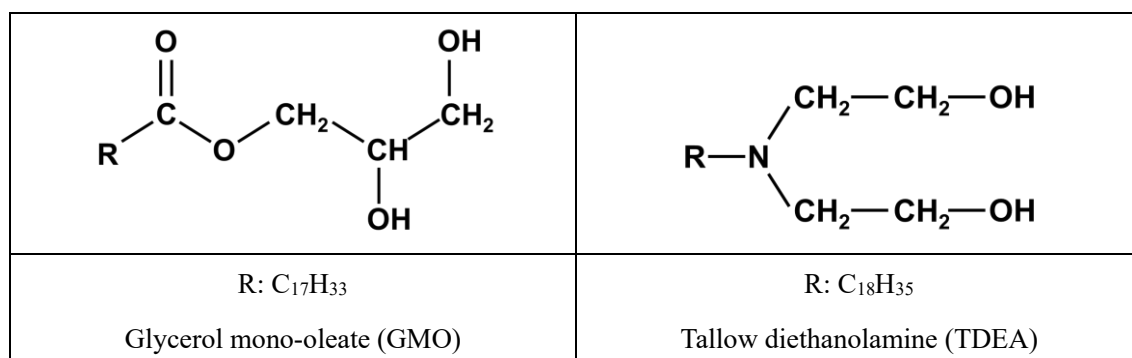


Fig. 5-1 Chemical structure used as lubricants additives

5.1.2.2.NMR 分析

本研究では、株式会社 ADEKA に依頼し、 ^{31}P -NMR 分析を行うことで油中における ZDDP の錯体構造を確認した。第 1 章にて述べたように、一般的に ZDDP は油中において中性塩 (Neutral-ZDDP) と塩基性塩 (Basic-ZDDP) の二つの錯体構造で存在していることが知られている [26]。この錯体構造に対応するピークを NMR スペクトルで確認することで、各潤滑油中における ZDDP の油中の構造変化を確認した。NMR 分析条件は、重水素置換したクロロフォルム溶液の中に各種潤滑油を 30 wt.% 添加して作成したサンプルを室温中で測定した。

5.1.2.3.マクロ摩擦試験

摺動試験には、Fig. 2.2 に示す往復動摩擦試験機、SRV4 (SRV4, Optimol, DE) を用い、試験方式はシリンダ・オン・ディスクとした。試験片には SUJ2 ディスク ($\phi 24\text{ mm} \times t 7.9\text{ mm}$) および SUJ2 シリンダ ($\phi 6\text{ mm} \times l 18\text{ mm}$) を用いた。Fig. 5-2 に試験機の概略図を示す。PAO-4 単体、ZDDP 単独添加油、GMO 単独添加油、TDEA 単独添加油、ZDDP + GMO 複合添加油、ZDDP + TDEA 複合添加油の計 6 つの潤滑油を用い、Table 2.1 に示す実験条件で摺動試験を行った。

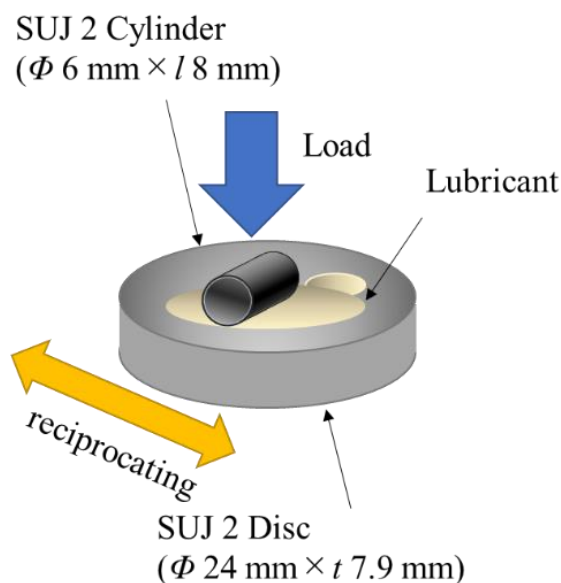


Fig. 5-2 Schematic diagram of SRV sliding test

Table 5-1 Sliding test conditions

Load	[N]	50
Stroke	[mm]	1.0
Frequency	[Hz]	50
Oil temperature	[°C]	80
Lubricating oil	[L]	90
Test duration	[min]	60

5.1.2.4. マクロ摩擦試験表面の元素分析

マクロ摩擦試験表面の元素分析には、X線光電子分光法（X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS）を用いた。XPSは、固体表面にエネルギーの揃ったX線を照射し、各準位にある電子を真空中に放出させ、その運動エネルギーを測定する分光法である。照射するX線のエネルギー $h\nu$ 、放出電子の運動エネルギー E_k 、束縛エネルギー E_b の間には次式のような関係がある。

$$E_k = h\nu - E_b - \phi \quad (5-1)$$

ここで、 ϕ はエネルギー分析器の仕事関数である。

本研究では摩擦試験で得られたディスク表面の摺動痕内の元素分析には、XPS (AXIS-NOVA, Kratos Analytical, UK) を使い、ヘキササンでリンス後、XPS分析を行った。加えて、Arエッチングにより深さ方向分析を行った。Fig. 2.6に模式図を示す。エッチング時間は0, 1, 3, 6, 10, 30, 50, 100, 200, 400 sとし、各エッチング時間後の表面に対してXPS分析を行った。X線源にはAl-K α 線を使用し、束縛エネルギーの補正にはC1sピークにおける-C-C結合に由来する束縛エネルギーを284.8 eVを用いた。

5.1.2.5. マクロ摩擦試験で生成された反応膜の形状分析

摩擦試験で得られたディスク表面の摺動痕内の形状についてAFM (Nano Navi, Hitachi High-Tech, JP) を用いて観察した。SRV試験で形成されたディスク試験片をヘキササンでリンス後DFMモードにて、一定振幅で共振させて測定することでやわらかな試料の測定に向いているモードで測定した後、基本的なモードであるコンタクトモードで大気中にて測定

した。使用したカンチレバーは SI-DF-3 (Hitachi High-Tech, JP) で公称ばね定数は 1.6 N/m である。

5.1.2.6. マクロ摩擦試験で生成された反応膜の物性測定

マクロ摩擦試験で生成された反応膜の物性測定には、ナノインデンテーション測定を用いた。本研究では反応膜の機械的物性を調査するために、トライボインデント (Ti-950, Bruker, US) を用いて各測定を行った。Depth Sensing Indentation 法を用い、ドライ環境下における摩擦試験後の反応膜のナノインデンテーション硬さを押し込み深さ 10 nm にて評価した。圧子にはダイヤモンド製バーコビッチ圧子を用いた。

5.1.2.7. ナノ摩擦試験 (AFM 摩擦面その場観察)

反応膜の成長過程を明らかにするため、AFM (Nano Navi Hitachi High-Tech Japan) を用いてその場観察を行った。Fig. 3.3 に AFM 摩擦面その場観察の概略を示す。AFM 摩擦面その場観察測定には、Fig. 5-3 に示すコロイドプローブ式カンチレバー (CP-NCH-SIO-B, sQube, DE) は公称ばね定数が 47 N/m、コロイド直径は 3.5 μm である。SUJ2 基板に潤滑油を滴下し昇温後 12 時間以上静置した後に観察を行った。また、摺動試験後、摺動領域内と摺動領域外とでそれぞれ 5 か所フォースカーブ測定を行った。

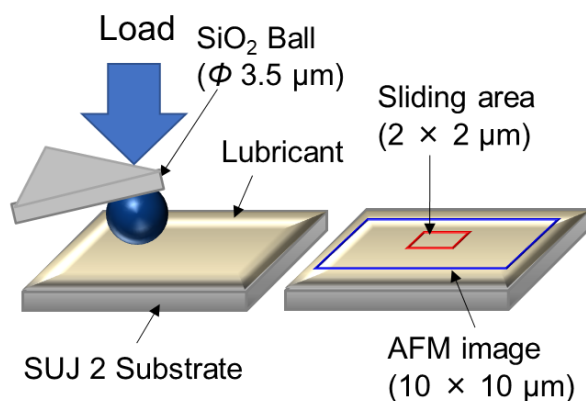


Fig. 5-3 Schematic image of in-situ AFM and AFM tip photography

5.1.2.8. ナノ摩擦試験表面の元素分析

生成された反応膜の元素分析を行うために、SEM-EDS (TM3030Plus, Hitachi High-Tech, JP/x-stream-2, OXFORD INSTRUMENTS, UK または SUPRA40, Carl Zeiss, DE/QUANTAX, BRUKER, US) を用いた。

5.1.3. 実験結果

5.1.3.1. NMR 分析

ZDDP は、油中錯体構造の変化により異なる組成・物性の反応膜を生成することが報告されている(山口). このことから、有機系 FM が油中錯体構造に与える影響を調査するため、NMR 分析を用いて ZDDP 油中錯体構造を調査した.

Fig. 5-4 に PAO+ZDDP, PAO+GMO+ZDDP および PAO+ZDDP+TDEA 油の NMR スペクトルを示す. 中性塩 ZDDP のピークよりも塩基性 ZDDP のピークの方が高 ppm にて確認された. また、中性塩 ZDDP は 92 ppm 周辺にピークが確認されるため、ZDDP 単独添加油ならびに ZDDP+GMO 複合添加油においては、中性塩の ZDDP 錯体構造を有していたものと考えられる[27]. 一方で、ZDDP + TDEA 複合添加油中では 92 ppm 付近にピークが確認されることから、ZDDP は塩基性塩として存在していたものと考えられる[27].

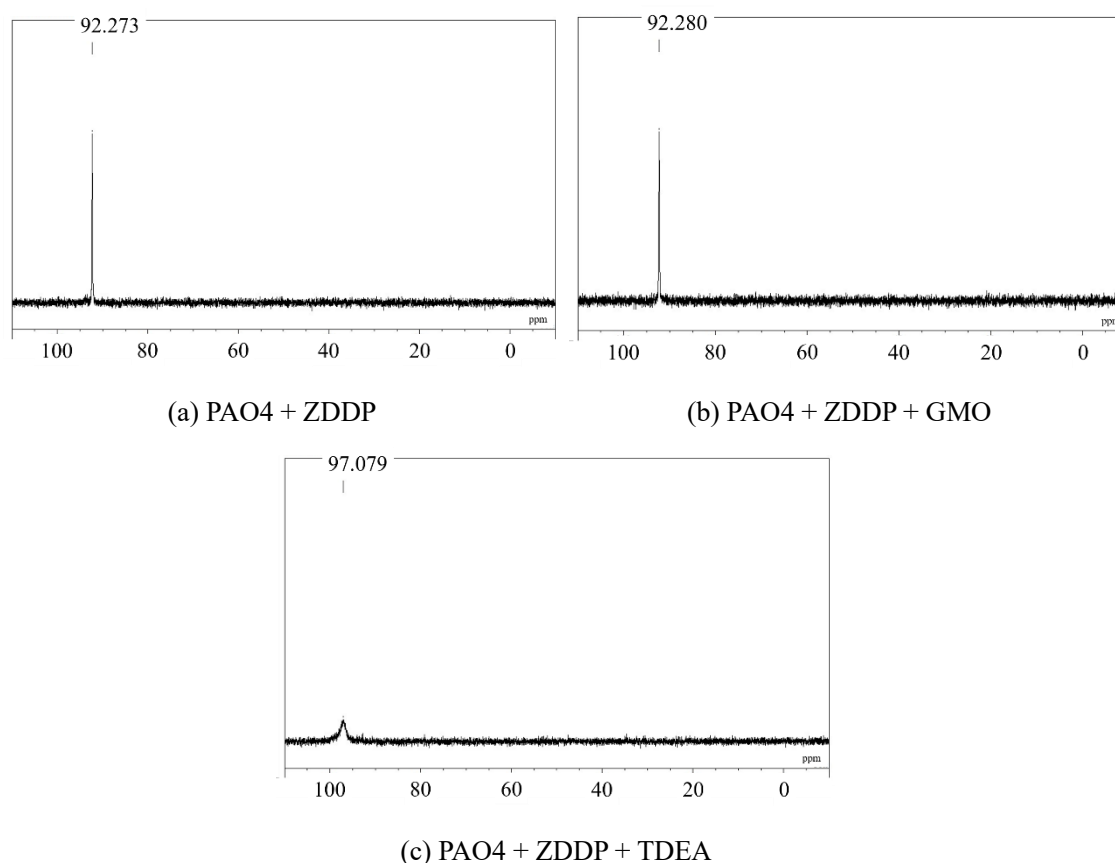


Fig. 5-4 NMR spectrum of lubricants added ZDDP only, ZDDP+GMO and ZDDP+TDEA

5.1.3.2. マクロ摩擦試験結果

Fig. 5-5 に各潤滑油における摩擦試験結果を示す。Fig. 5-5 (a) は各潤滑油における摩擦試験の時間経過を示している。Fig. 5-5 (a) より基油である PAO4 単体の油と ZDDP 単独添加油を使用した摺動試験での摩擦係数は時間経過とともに 0.18 前後で同程度であった。また今回使用した潤滑油組み合わせの内では最大の摩擦係数を示した。摩擦調整剤を添加した 4 つの潤滑油を使用した場合にて摩擦係数は PAO4 単体の油と ZDDP 単独添加油より 0.02 以上低い値を示した。これらの組み合わせにて 3 回それぞれ摩擦試験開始 3600 s での摩擦係数の平均値を Fig. 5-5 (b) に示す。結果より、摩擦調整剤を添加した油を使用した場合、摩擦係数の大小は TDEA 単独添加油 > ZDDP + GMO 複合添加油 > GMO 単独添加油 > ZDDP + TDEA 複合添加油となった。ZDDP 単独添加油と比較して、ZDDP + GMO 複合添加油と ZDDP + TDEA 複合添加油は低摩擦を示した。ZDDP + TDEA 複合添加油は ZDDP 単独添加油ならびに TDEA 単独添加油と比較して低い摩擦係数を示し、相乗効果の発現が確認された。

5.1.3.3. マクロ摩擦試験の元素分析結果

反応膜における元素 (Zn 2p, S 2p, P 2p, Fe 2p, C 1s, O 1s) の深さ方向分布を、XPS を用いて分析した。Fig. 5-6 に XPS 深さ方向分析により得た各元素濃度とエッチング時間の関係を示す。エッチング時間が増加するにつれて、Fe 濃度が増加していることから、エッチングに伴い、Fe 基板上における測定割合が多くなっていることがわかる。このことから、Ar エッチングによる深さ方向分析が正しく行われているものと考えられる。また、深さ方向の元素比の変化については、ZDDP 由来元素である Zn 2p, S 2p, P 2p に着目すると、ZDDP 単独添加油でエッチング時間 400 s において、ピークの消失が確認された一方で、ZDDP + GMO 複合添加油においては、エッチング時間が 100 から 200 s でピークが消失していることが確認された。この結果より、ZDDP + GMO 複合添加油においては、早いエッチング時間においてピークが消失したことから、ZDDP 単独添加油よりも薄い膜を生成したものと考えられる。また、ZDDP + TDEA 複合添加油の場合はどの元素においても大きく値は変化せず、加えて、400 s のエッチング後も元素が検出されていることから厚い膜が形成されていると考えられる。

各潤滑油における、ZDDP 反応膜の深さ方向の膜構造を評価するため、S 2p, P 2p に着目する。S 2p ならびに P 2p の組成比は、油中にて中性 ZDDP である ZDDP 単独添加油と ZDDP + GMO 複合添加油では、エッチング開始時点においては高い P 濃度を示した

一方で、エッチング時間の増加に伴い S 濃度が高くなる傾向を示した。この P/S 濃度の逆転は、ZDDP 単独添加油では 100 s のエッチング後、ZDDP+GMO 複合添加油では 30 s のエッチング後に観測された。一方で、塩基性 ZDDP 構造を持つ ZDDP+TDEA 複合添加油においては、エッチング時間に関わらず常に P 濃度よりも S 濃度の高い反応膜が形成されていた。このことから、油中錯体構造の違いにより反応膜の膜厚ならびに膜構造に大きな差が生じているものと考えられる。

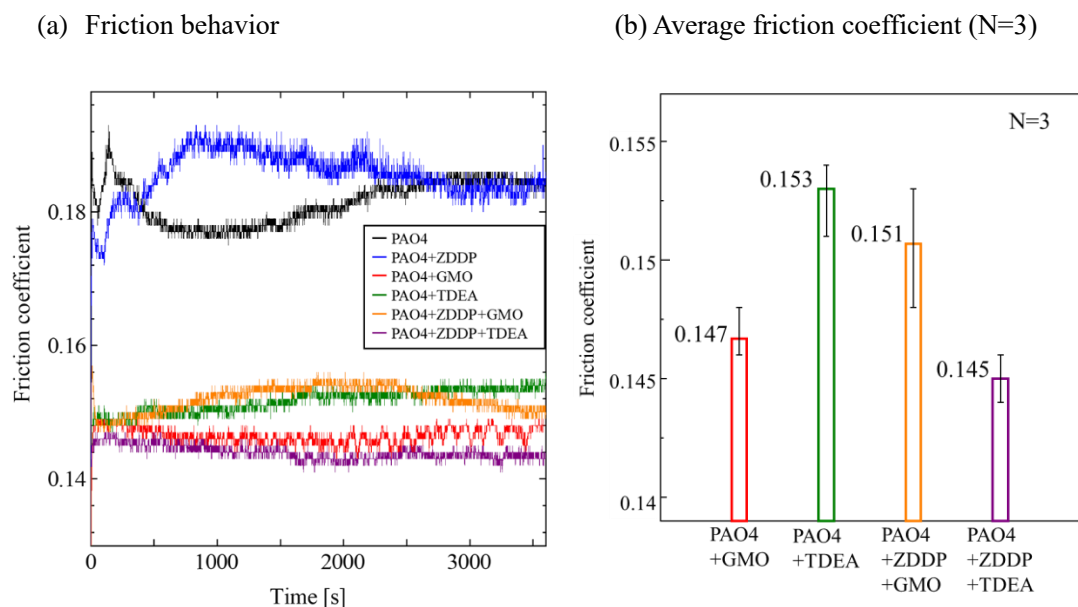
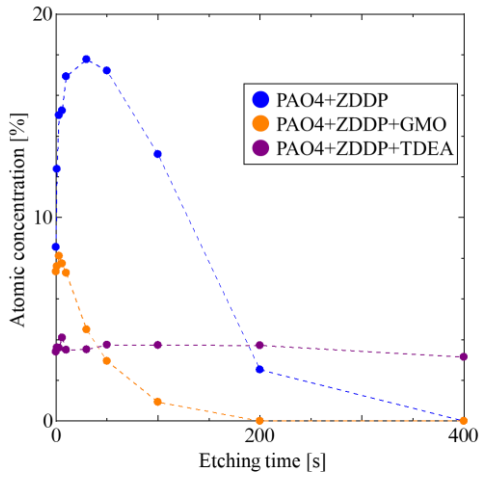
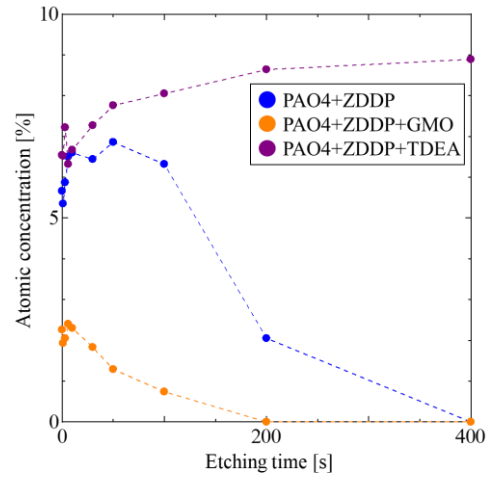


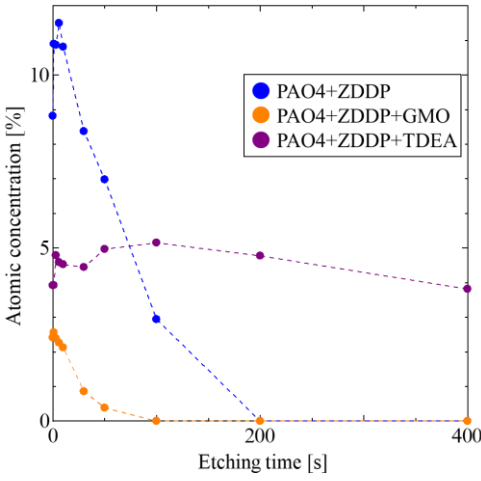
Fig. 5-5 Friction coefficient in ZDDP containing oil and FM containing oil



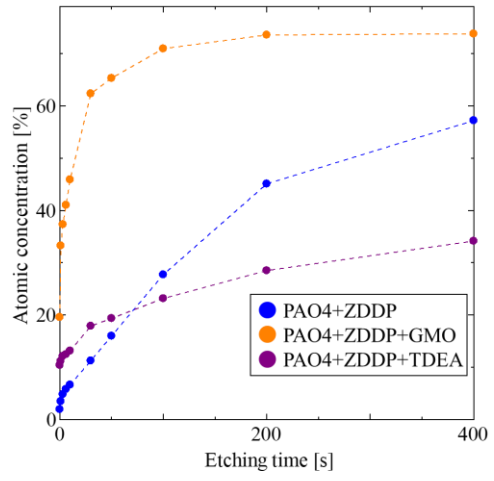
(a) Zn 2p



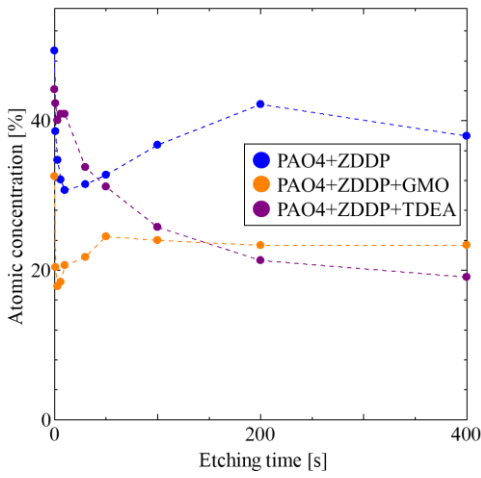
(b) S 2p



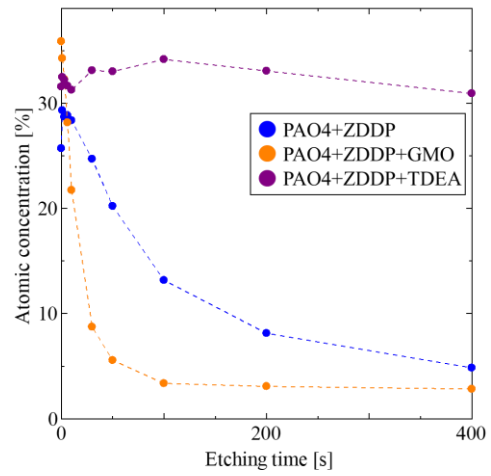
(c) P 2p



(d) Fe 2p



(e) C 1s



(f) O 1s

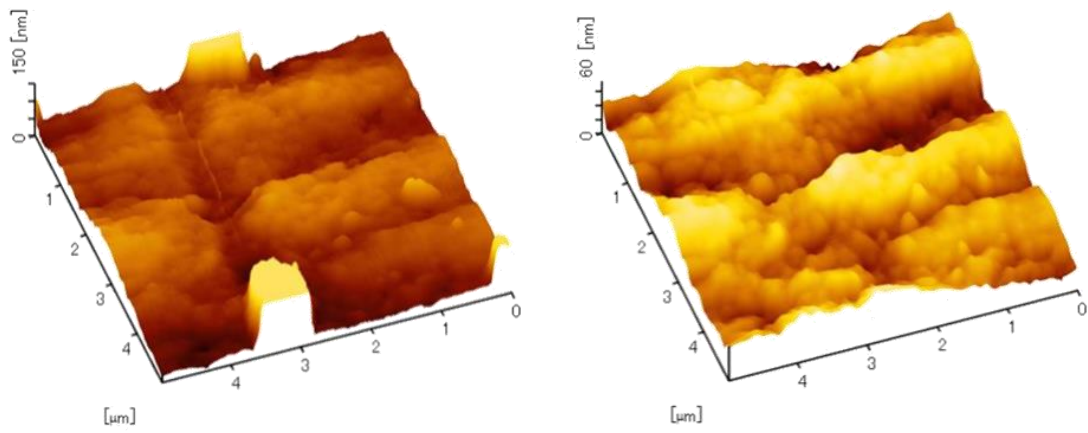
Fig. 5-6 XPS depth analysis on wear track used in ZDDP, ZDDP+GMO and ZDDP+TDEA

5.1.3.4. マクロ摩擦試験で生成された反応膜の形状分析

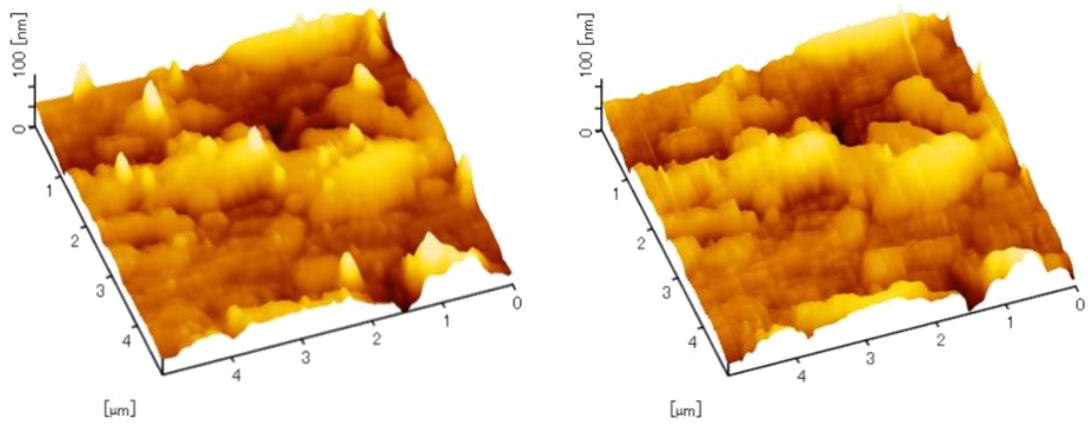
Fig. 5-7 に ZDDP 含有潤滑油における摺動試験後の AFM 形状像を示す。摺動試験の摺動方向はこの図の左右方向である。それぞれ左図はタッピングモードにて測定した形状像を、右図はコンタクトモードにて測定した形状像をそれぞれ示している。タッピングモードで測定した形状像をそれぞれ比較すると、ZDDP 単独添加油と ZDDP + GMO 複合添加油の反応膜は一般的なパッドライク構造と呼ばれる島状の ZDDP 由来の反応膜が形成されていた。また、島は摺動方向に伸びた形を示している。しかし、ZDDP + TDEA 複合添加油の反応膜は異なる形状を示している。タッピングモードで取得した形状像とコンタクトモードで取得した形状像を比較すると、ZDDP 単独添加油と ZDDP + GMO 複合添加油の反応膜は形状像に大きな差異は生じていないが、ZDDP + TDEA 複合添加油の反応膜は、タッピングモードで測定した形状像では凹凸が多く存在するが、コンタクトモードで測定した形状像では凹凸はあまり確認されなかった。このことから、ZDDP + TDEA 複合添加油の反応膜の凸部は ZDDP 由来の反応膜と比べやわらかい膜であると考えられる。

5.1.3.5. マクロ摩擦試験で生成された反応膜の物性測定

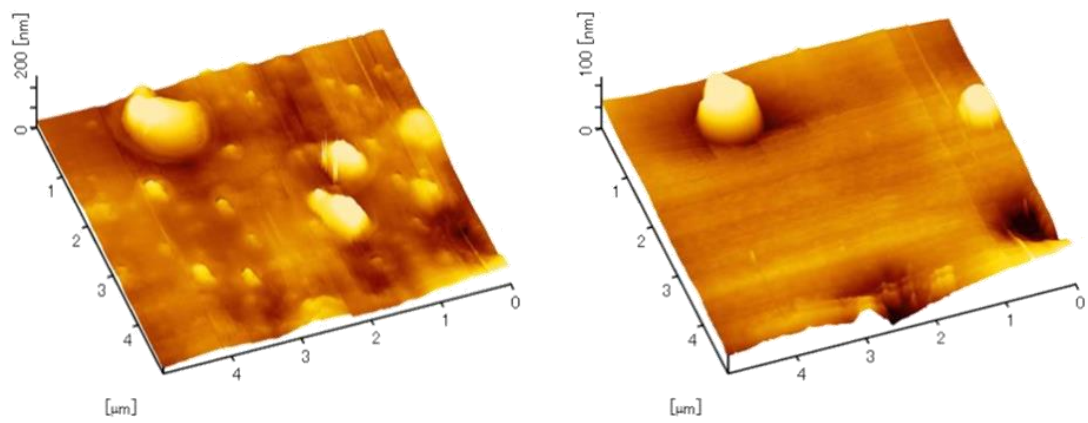
Fig. 5-8 に摺動試験後のそれぞれの反応膜のナノインデンテーション試験より与えられた機械特性であるナノインデンテーション硬さならびに弾性率を示す。反応膜のナノインデンテーション硬さにおいては、ZDDP 単独添加油 > ZDDP + GMO 複合添加油 > ZDDP + TDEA 複合添加油の順に硬い結果となった。弾性率の場合も同様に、ZDDP 単独添加油 > ZDDP + GMO 複合添加油 > ZDDP + TDEA 複合添加油の順に高い値を示した。ZDDP + TDEA 複合添加油においては、ほかの潤滑油と比較し柔らかい機械的物性を示したことから、油中錯体構造が影響し反応膜の物性が変化したものと考えられる。



(a) ZDDP



(b) ZDDP+GMO



(c) ZDDP+TDEA

Fig. 5-7 AFM images (left side: tapping mode, right side: contact mode)

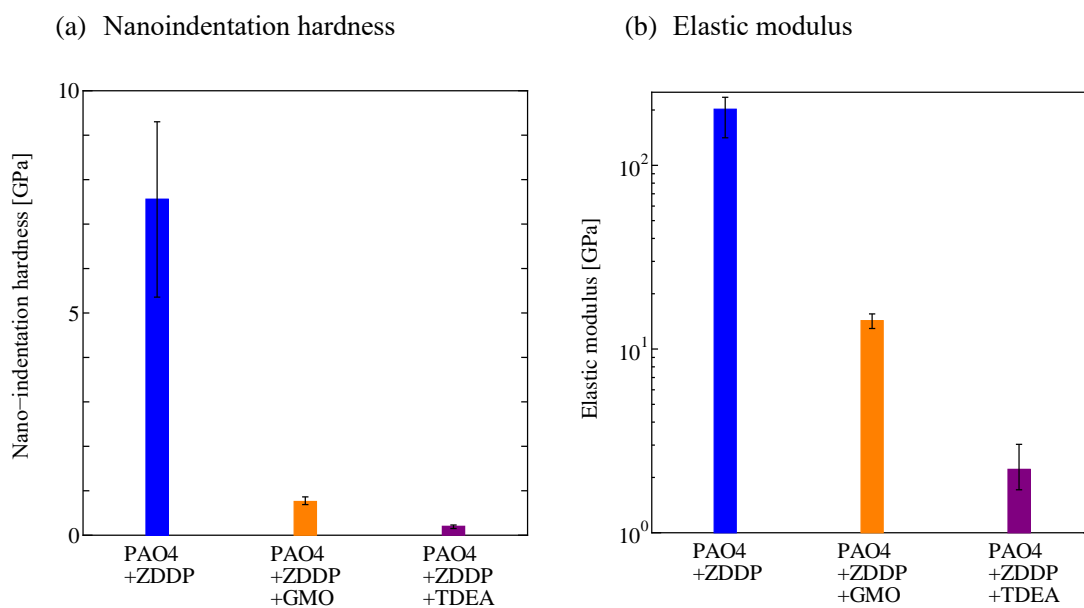


Fig. 5-8 Nanoindentation hardness and elastic modulus

5.1.3.6. ナノ摩擦試験（AFM 摩擦面その場観察）

Fig. 5-9, Fig. 5-10 ならびに Fig. 5-11 に各潤滑油のナノ摩擦試験における AFM 形状像の時間変化を示す。Fig. 5-9 ならびに Fig. 5-10 より、ZDDP 単独添加油中と ZDDP+GMO 複合添加油中では反応膜の形成が確認された。ZDDP+TDEA 複合添加油の場合では、反応膜の形成が確認されなかった。マクロな摩擦試験では反応膜が形成されたのに対し、ナノレベルの摺動試験では反応膜の形成は観察されなかった。マクロな試験では最大ヘルツ応力 275 MPa であったのに対し、ナノレベルの今回の AFM その場観察における試験では最大ヘルツ応力 931 MPa と大きい値であった。したがって、高面圧下では、耐摩耗性に優れる硬いリン由来の膜と比べやわらかい錯体構造変化に起因する硫黄由来の膜を破壊してしまった、または生成されなかったと考えられる。

一方で、Fig. 5-11 より、ZDDP+TDEA 複合添加油中ではしゅう動領域において、反応膜の形成は確認されなかった。しかしながら、ZDDP+TDEA 複合添加油中においては、ZDDP 単独添加油ならびに ZDDP+GMO 複合添加油とは異なり、画像の端部に柔らかい膜が形成していることが確認された。また、この形成した膜は、画像取得とともに、消えることも確認している。マクロ摩擦試験の結果より、ZDDP+TDEA 複合添加油では、柔らかい膜が生成していたことから、ZDDP+TDEA 複合添加油では、膜が表面に強固に被覆せず、密着性の低い膜が生成していたものと考えられる。そのために摺動痕内部には膜が形成されず、吐き出されてしまったものと考えられる。

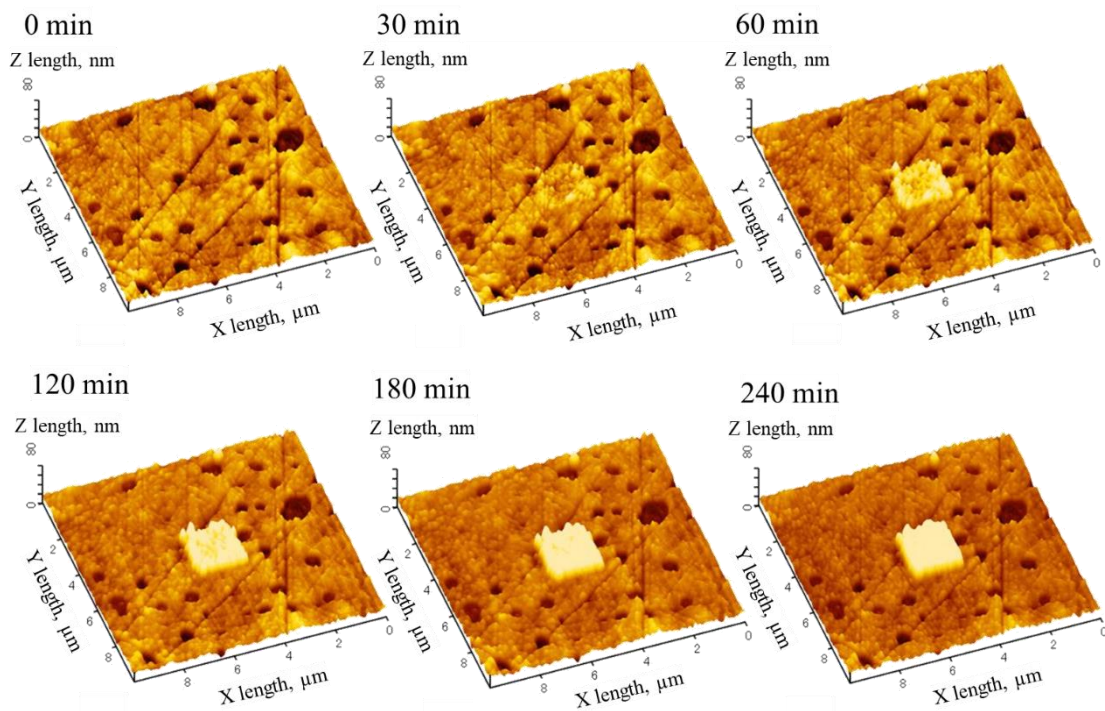


Fig. 5-9 In-situ AFM observation in ZDDP

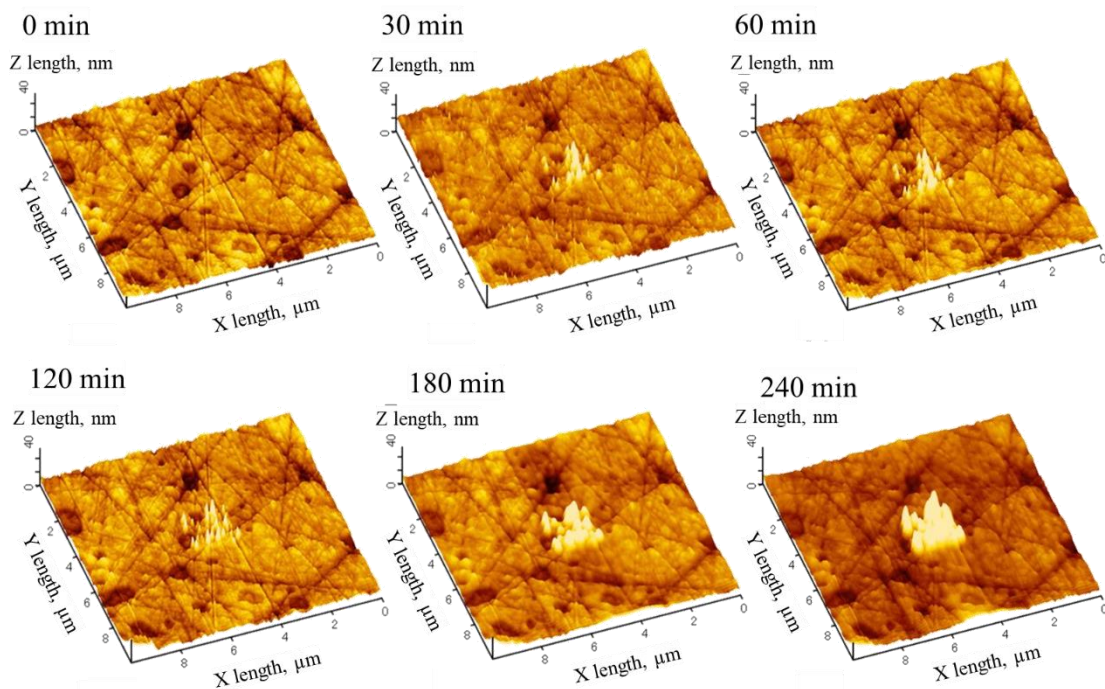


Fig. 5-10 In-situ AFM observation in ZDDP+GMO

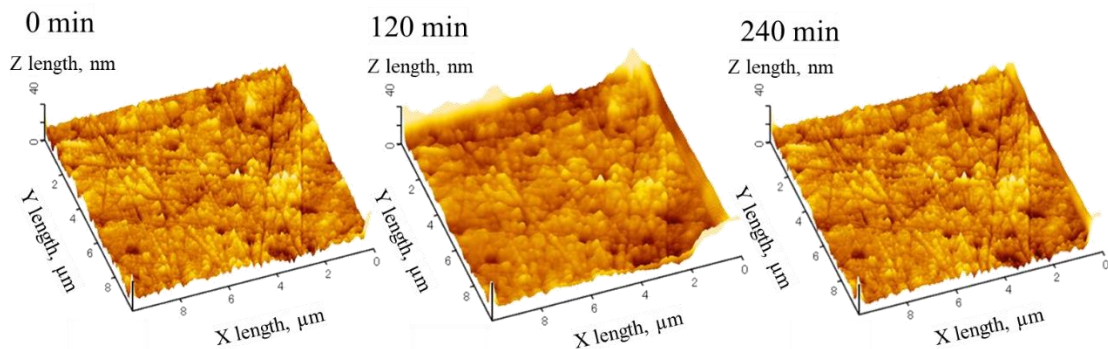


Fig. 5-11 In-situ AFM observation in ZDDP+TDEA

摺動時間の経過に伴う反応膜の成長過程に関しては、初期段階でスクラッチ痕付近において、尖った膜が成長したのちに、摺動面全体が膜成長し生成と脱離の平衡状態になることが確認された。ZDDP+GMO 複合添加油の場合については、ZDDP 単独添加油の場合と同様に、反応膜は表面の小さなアスペリティより生じ、それを中心に横方向に反応膜が成長することが確認された。また、反応膜の生成は、徐々に安定化していくことが確認され、240 min においては、ZDDP 単独添加油よりも疎らな反応膜の成長が確認された。

Fig. 5-12 に ZDDP 単独添加油ならびに ZDDP+GMO 複合添加油における反応膜の膜厚変化を示す。この結果より、ZDDP 単独添加油ならびに ZDDP+GMO 複合添加油中においては、40 nm ならびに 20 nm 程度の膜が生成されたことがわかる。また、膜の生成量は、ZDDP 単独添加油のほうが多いことから、GMO 分子が ZDDP の吸着を阻害し ZDDP 膜の生成を妨げたものと考えられる。

Figure 5-13 に ZDDP 単独添加油ならびに ZDDP+GMO 複合添加油における反応膜の生成過程の二次元画像をしめす。この結果から、しゅう動初期の反応膜の成長は、スクラッチ痕内部ではなく、スクラッチ痕近傍の突起部より膜が成長していることが確認された。また、反応膜が成長した後においては、反応膜の生成した箇所において反応膜の生成が促進されていることがわかる。このことは、第三章で示した膜生成と同様な傾向であり、ZDDP+GMO 複合添加油中においても、同様な膜成長機構が作用しているものと考えられる。

5.1.3.7. ナノ摩擦試験表面の凝着特性

反応膜が生成された ZDDP 単独添加油と ZDDP+GMO 複合添加油中で摺動 240 分後の摺動箇所上と、摺動箇所外でのフォースカーブ測定を実施した。Fig. 5-14 に ZDDP 単独添加油の場合のフォースカーブを示す。この結果から、フォースカーブにより得られた凝着

力は、摺動痕内部のほうが増加することが確認された。これは第二章で得られた結果を同様であり。マクロ摩擦試験における ZDDP 単独添加油中の摩擦の上昇は、反応膜の高凝着特性に起因するものと考えられる。

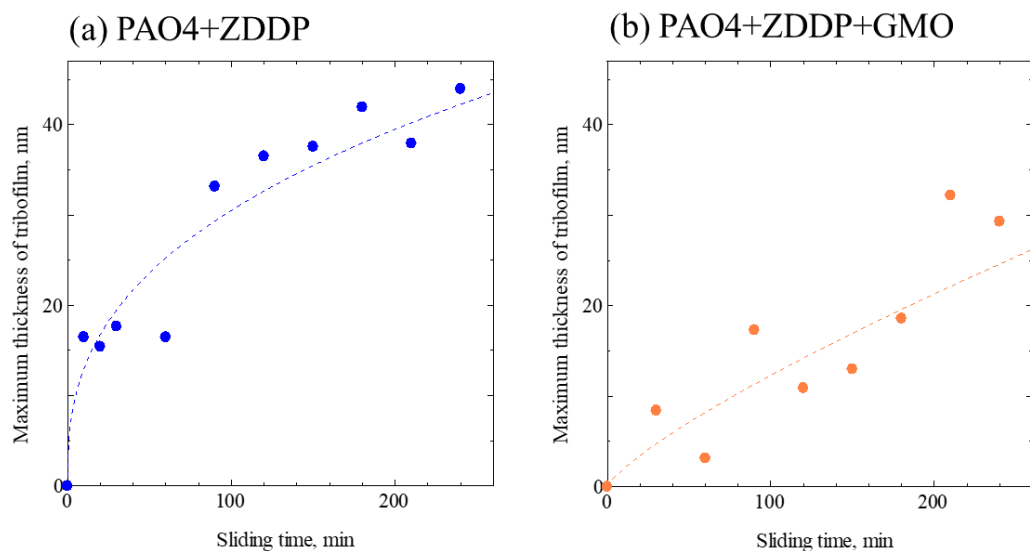
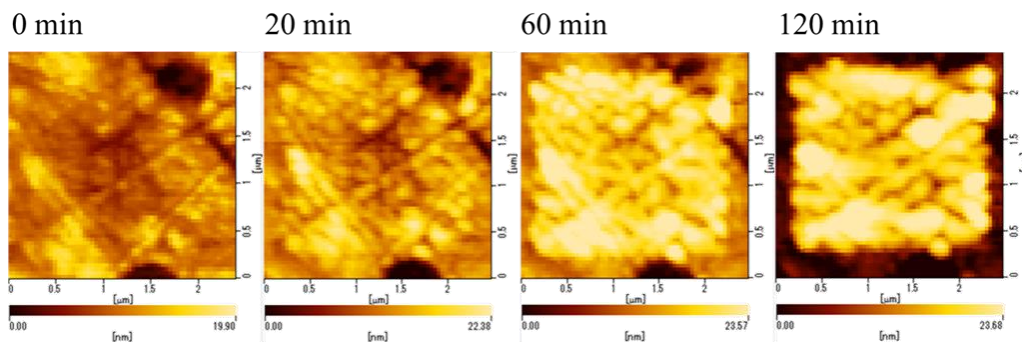


Fig. 5-12 Tribofilm thickness with the increase of sliding time

PAO4+ZDDP



PAO4+ZDDP+GMO

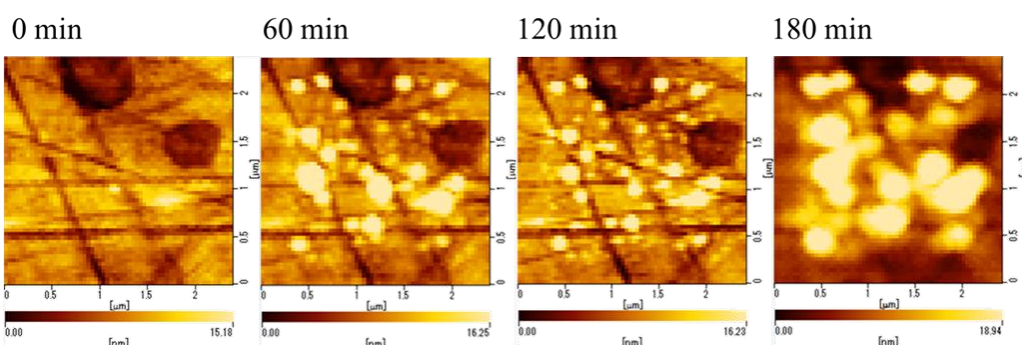


Fig. 5-13 Tribofilm thickness with the increase of sliding time

Fig. 5-15 に各潤滑油中における凝着力を示す． Fig. 5-15 より，凝着力は ZDDP 単独添加油，ZDDP+GMO 複合添加油ともに反応膜内の方が大きいことがわかる．また，その値は ZDDP 単独添加油の反応膜上の方が ZDDP+GMO 反応膜上より大きい値を示している．これは ZDDP 単独添加油中で形成された反応膜の方が膜厚は大きく，均一な膜であったためと考えられる．ZDDP+TDEA 複合添加油の場合にはにおいては，摺動痕内外にて凝着力の違いは確認されなかった．これは，AFM 摩擦面その場観察において，トライボケミカル反応膜が生成されなかったためと考えられる．しかしながら，ZDDP 単独添加油中と比べ，小さい凝着力を示したことから，マクロ摩擦試験における低摩擦化は，表面の凝着力の低下に起因するものと考えられる．

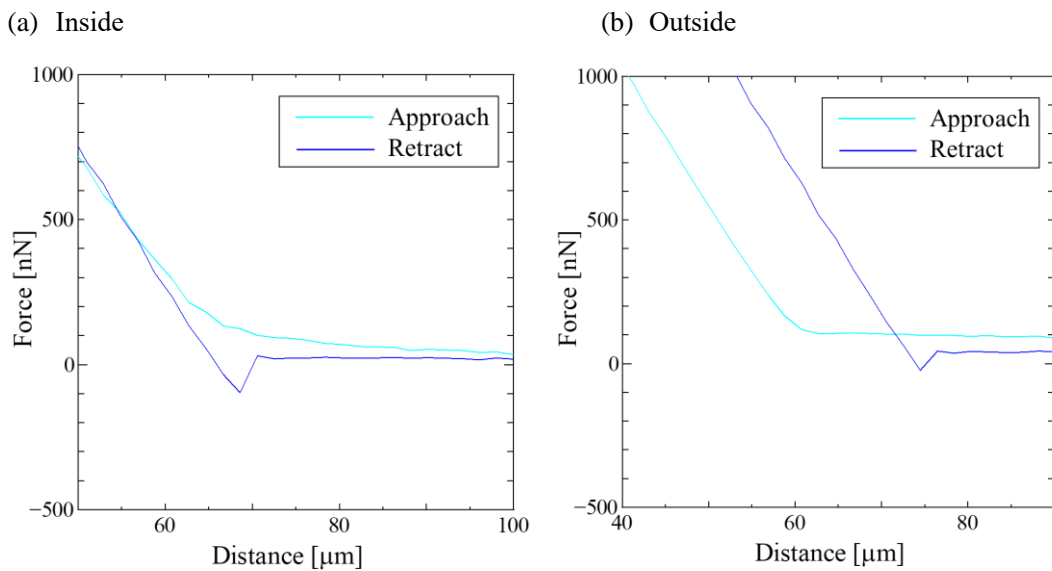


Fig. 5-14 Force displacement curve in ZDDP oil on inside and outside of sliding area

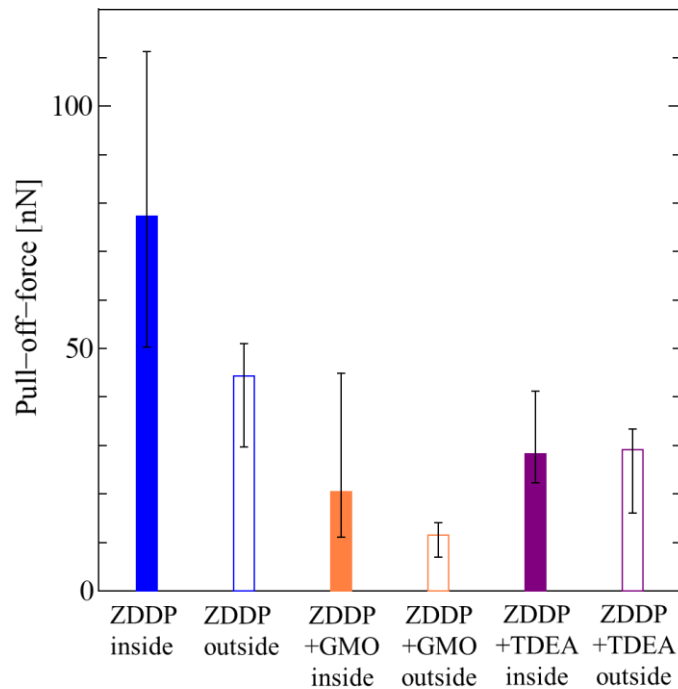


Fig. 5-15 Pull off force on inside and outside of sliding area using in-situ AFM

5.1.3.8. ナノ摩擦試験表面の元素分析

反応膜の生成が確認された ZDDP 単独添加油の場合と ZDDP+GMO 複合添加油の場合において SEM-EDS を用いて元素分析を行うために、摺動範囲の広い反応膜の生成を試みた。120 °C で 10 μm × 2.5 μm (画素数 64 × 128(1:4)) の範囲を 3300 nN (最大ヘルツ応力 931 MPa), 走査周波数 5.0 Hz で、また膜厚が ZDDP 単独添加油の場合も 180 分では薄かったため 270 分間摺動した。この場合の走査間隔は 0.08 μm 程度である。

Fig. 5-16 ならびに Fig. 5-17 に各潤滑油の AFM 摺動試験前後の 20 μm × 20 μm の AFM 形状像を示す。Fig. 5-16 ならびに Fig. 5-17 より、ZDDP 単独添加油中と ZDDP+GMO 複合添加油中では反応膜の生成が確認された。一方で、ZDDP+GMO 複合添加油の場合は、薄い反応膜となった。2 μm × 2 μm の摺動範囲で生成した ZDDP+GMO 複合添加油中における反応膜も同様に、不均一な反応膜であったこと、また、10 μm × 5 μm の範囲の摺動では反応膜が生成されなかったことから、ZDDP 単独添加油の場合と比較し、表面付近における ZDDP の吸着 GMO 分子が阻害しているものと考えられる。

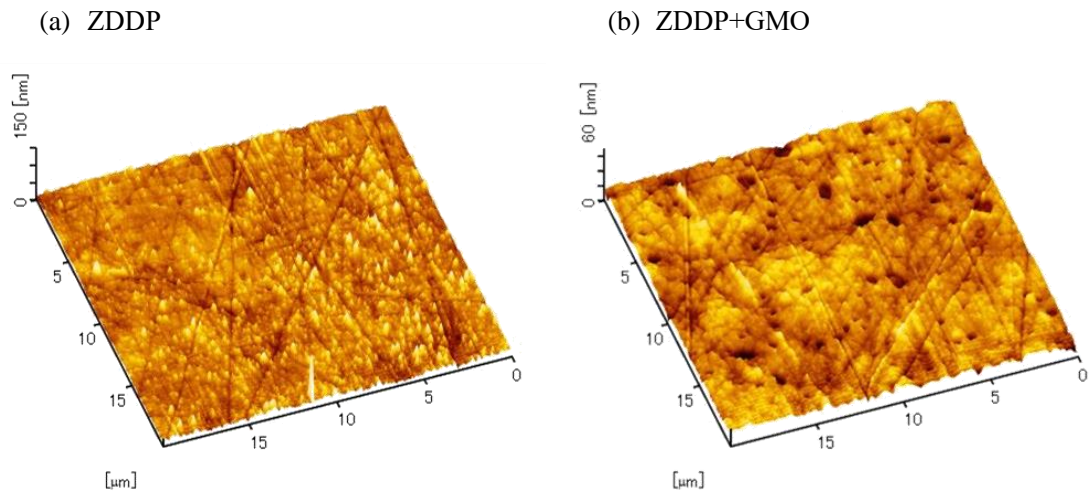


Fig. 5-16 AFM images before in-situ AFM sliding tests

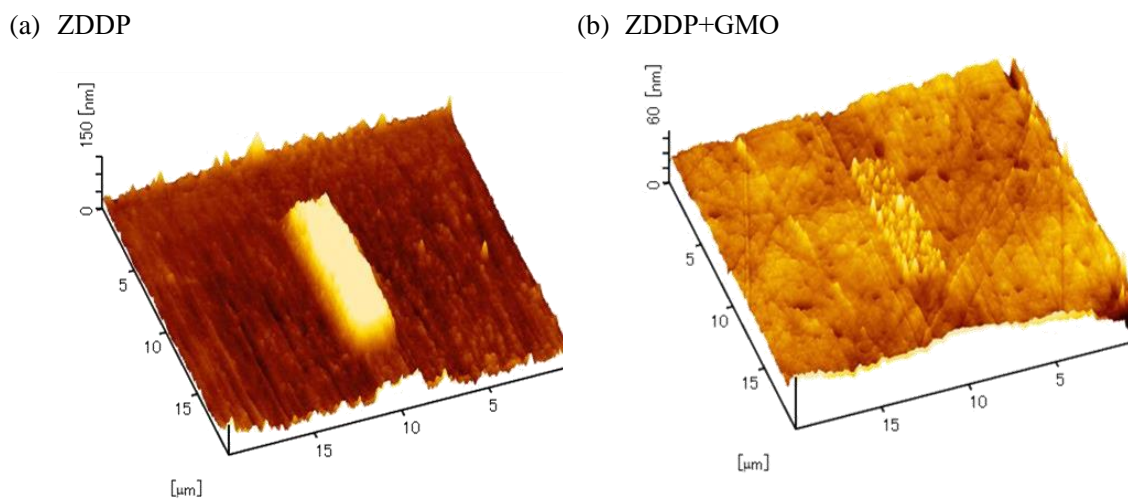


Fig. 5-17 AFM images after in-situ AFM sliding tests

Fig. 5-18 に ZDDP 単独添加油中で生成された反応膜の反射電子像を示す. また, Table 5-2 に ZDDP 単独添加油中で生成された反応膜内部と外部における EDS 分析結果を示す. Fig. 5-18 の SEM 画像より中央に反応膜の形成箇所が観察された. 加えて, 形状像を取得するために走査した箇所が明確に確認されることから, ZDDP 由来のサーマルフィルムが形成されており, 形状像を取得する際に削っていることがわかる. 形状像を取得する際に, 反応膜を生成する摺動試験より低荷重 (2000 nN 程度) で走査しているが, サーマルフィルムはその荷重に耐えられないことから, 摺動により生じた反応膜より脆い膜と考えられる.

Table 5-2 より、反応膜が生成された位置では ZDDP 由来の元素が検出され、P 濃度より、S 濃度の高い結果となった。このことから、マクロ摩擦試験の XPS と同様の傾向を示していることから、マクロ摩擦試験と同質な膜が AFM 摩擦面その場観察によって形成されたものと考えられる。

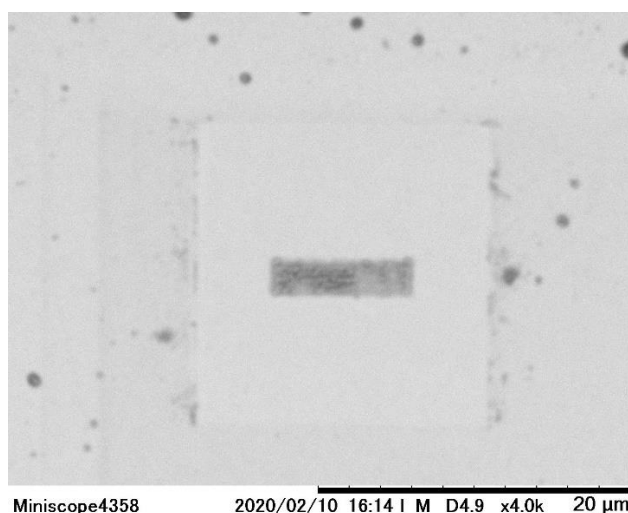


Fig. 5-18 Backscattered electron image of sliding area in ZDDP

Table 5-2 Atomic concentration by EDS analysis in ZDDP

Atomic concentration [%]	Fe	O	C	Zn	P	S	total
Tribofilm	52.82	7.32	14.99	7.71	3.16	2.50	100.00
Substrate	69.87	8.04	19.26	1.51	0.74	0.58	100.00

Fig. 5-19 に ZDDP+GMO 複合添加油中で生成された反応膜の反射電子像を示す。また、Table 5-3 に ZDDP+GMO 複合添加油中で生成された反応膜内部と外部における EDS 分析結果を示す。ZDDP 単独添加油と比較し明瞭に反応膜の存在は確認されないが、SEM 画像の中心部にわずかながら反応膜が形成されているのが確認された。また、EDS 元素分析結果からは、わずかではあるものの摺動痕内部において、ZDDP 由来元素の元素濃度が大きく泣ていることがわかる。このことから、ZDDP+GMO 複合添加油においても反応膜の生成を確認することができた。

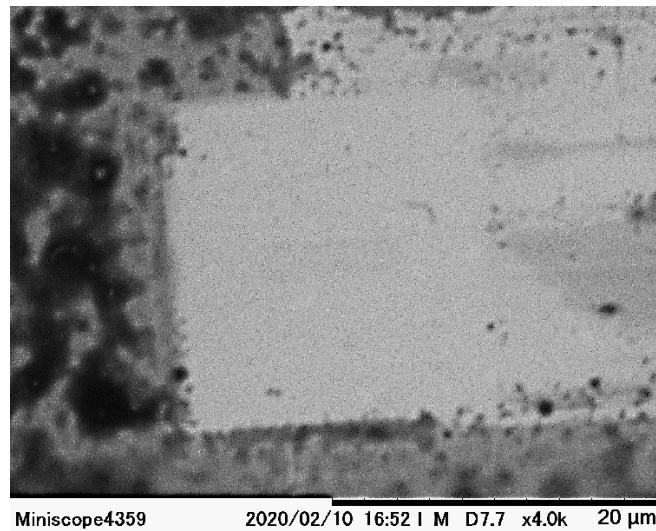


Fig. 5-16 Backscattered electron image of sliding area in ZDDP+GMO

Table 5-3 Atomic concentration by EDS analysis in ZDDP+GMO

Atomic concentration [%]	Fe	O	C	Zn	P	S	total
Tribofilm	34.60	14.46	47.90	1.51	1.07	0.46	100.00
Substrate	34.79	13.23	49.44	1.29	0.97	0.27	100.00

5.1.4. 考察

5.1.4.1. ZDDP 錯体構造変化が反応膜の成長過程に及ぼす影響

NMR 分析より、ZDDP 単独添加油中と ZDDP + GMO 複合添加油中では中性 ZDDP を形成し、ZDDP+TDEA 複合添加油中では塩基性 ZDDP を形成することが確認された。青木らは、有機系 FM、分散剤ならびに粘度調整剤の各それぞれを ZDDP と複合添加した潤滑油において、中性 ZDDP の比率が増加するにつれて、リン濃度が高い反応膜が形成されることを報告している[29]。本実験では、油中で中性 ZDDP の錯体構造を持つ ZDDP 単独添加油ならびに ZDDP+GMO 複合添加油はリン濃度が高い反応膜を形成し、塩基性 ZDDP の錯体構造を持つ ZDDP+TDEA 複合添加油は硫黄濃度が高い反応膜を形成した。このことから、TDEA の添加が、ZDDP 併用添加油中の錯体構造を中性 ZDDP から塩基性 ZDDP に変化させ、組成の異なる反応膜の形成に影響を与えたと考えられる。

5.1.4.2. ZDDP と有機系 FM 複合添加油に生成される反応膜モデル

Fig. 5-20 に ZDDP + GMO 複合添加油ならびに ZDDP + TDEA 複合添加油において生成された反応膜のモデル図を示す。XPS 深さ方向分析ならびに AFM の結果より、ZDDP + GMO 複合添加油では、下層に硫黄濃度が高い膜が、上層にリン濃度が高い膜が存在しており、AFM 形状像は凹凸を有する粗い pad-like 構造を有していた。また、ZDDP 単独添加油においても、ZDDP+GMO 複合添加油と同様の膜形状・物性を有することが確認されていることから、ZDDP + GMO 複合添加油では、ZDDP 単独添加油と同様の反応膜が生成したものと考えられる。一方、ZDDP+TDEA 複合添加油では、AFM 分析より、平滑な膜の上に軟らかい膜を持つ二層構造を有していることが確認されており、XPS 深さ方向分析より、硫黄濃度が高い反応膜が深さ方向に均一な元素濃度で存在していることが確認された。このことから、ZDDP+TDEA 複合添加油においては、膜構造は平滑な膜の上に軟らかい層が覆う二層構造であり、その元素濃度は硫黄濃度が高い均一な膜が存在していたと考えられる。このことから、ZDDP + TDEA 複合添加油中においては、ZDDP 単独添加油ならびに ZDDP + GMO 複合添加油由来の pad-like 構造をした反応膜とは大きく異なる反応膜が生成されたものと考えられる。

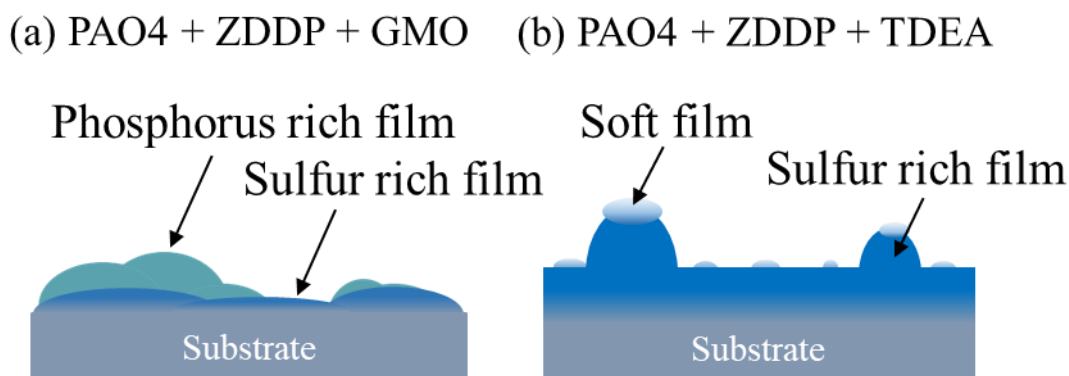


Fig. 5-20 Tribofilm model formed in ZDDP and ZDDP+GMO

5.1.4.3. ZDDP と有機系 FM 複合添加油の摩擦特性と反応膜の関係

マクロ摩擦試験より、ZDDP 単独添加油では 0.178 と高い摩擦係数を示し、ZDDP+GMO 複合添加油では 0.151 と、GMO 単独添加油の摩擦係数 0.147 よりも高い値を示していることが確認された。さらに、ZDDP 単独添加油と ZDDP + GMO 複合添加油の反応膜は、類似の組成比・形状からなる反応膜構造を有していた。Miklozic らは、ZDDP 添加油中においては、ZDDP 反応膜の生成に伴い、摩擦が上昇することを報告している[48]。このことから、

GMO と ZDDP 複合添加による摩擦係数の上昇は、ZDDP 単独添加油と同様の膜形状・物性を有する反応膜の形成に起因するものと考えられる。

一方で、ZDDP+TDEA 複合添加油は、TDEA 単独添加油よりも摩擦が低く、XPS 深さ方向分析より ZDDP 単独添加油ならびに ZDDP+GMO 複合添加油とは異なる反応膜が形成していた。また、ZDDP+TDEA 複合添加油中の ZDDP 単独添加油とは異なる反応膜の形成は、TDEA 添加により ZDDP が塩基性 ZDDP を形成したためと考えられる。これらの結果より、ZDDP + TDEA 複合添加油では、塩基性 ZDDP を形成することで、硫黄濃度の高い二層構造を持つ反応膜を生成し、上層の軟らかい膜が摩擦低減に寄与したのと考えられる。

5.1.4.4. AFM 摩擦面その場観察における反応膜生成に及ぼす複合添加の影響

AFM を用いた反応膜の成長過程観察により、ZDDP 単独添加油中と ZDDP + GMO 複合添加油中では反応膜の生成が確認されたが、ZDDP+TDEA 複合添加油中では反応膜の生成が確認されなかった。AFM 摩擦面その場観察における AFM 探針と鉄鋼材間におけるヘルツの最大接触面圧は 931 MPa であり、マクロ摩擦試験時のヘルツの最大面圧 275 MPa と比較して 3.4 倍程大きい値であった。また、ZDDP+TDEA 複合添加油中では、ナノインデンテーション試験の結果より、ZDDP 単独添加油ならびに ZDDP+GMO 複合添加油よりもやわらかい膜を生成していたことも確認されている。そのため、ZDDP+TDEA 複合添加油中では、AFM 探針と鉄鋼材間の高い接触面圧のために硫黄由来の軟らかい膜の積層が妨げられ、反応膜の生成が確認できなかったものと考えられる。また、AFM 摩擦面その場観察より、ZDDP + GMO 複合添加油中において、ZDDP 単独添加油中よりも、反応膜の成長膜厚が小さいことが判った。各反応膜の XPS 深さ方向分析より、ZDDP + GMO 複合添加油は ZDDP 単独添加油よりも、ZDDP 由来の元素濃度が低く、基板までのエッチング時間が短いことが確認された。小野寺らは、GMO の添加により ZDDP 反応膜の生成量が減少することを報告しており[47][46]、この研究結果は小野寺らとの研究結果と一致する。このことから、AFM 摩擦面その場観察により確認された ZDDP + GMO 複合添加油中における成長膜厚の減少は、GMO の吸着が ZDDP の吸着を阻害し、ZDDP 反応膜の生成が阻害されたためと考えられる。また、AFM 摩擦面その場観察では、ZDDP 単独添加油中と ZDDP+GMO 複合添加油中において、反応膜が表面の研磨痕近傍の小さな突起部より成長する様子が観察された。これは、膜生成における反応起点の存在を示唆するものであり、第 3 章の研究内容と一致するものである。このことから、ZDDP 単独添加油での現象を応用することで、複合添加油中における反応膜の生成過程に応用することができるものと考えられる。

5.1.5. 結言

ZDDP 単独添加油および ZDDP と有機系 FM 複合添加油を用い、マクロ摩擦試験ならびに AFM 摩擦面その場観察、および各種機器分析を行った結果、以下の知見を得た。

- (1) マクロ摩擦試験では、ZDDP 単独添加油、ZDDP+GMO 複合添加油、ZDDP+TDEA 複合添加油の順で高い摩擦係数が測定された。これは、有機系 FM は ZDDP に摩擦低減効果を付与することを示している。
- (2) ^{31}P -NMR 分析の結果から、ZDDP の錯体構造は複合添加する有機系 FM の種類により変化することが判った。摩擦面の元素分析ならびに形状測定結果より、潤滑油中における ZDDP の錯体構造の違いは、形成される反応膜の組成と形状に影響を及ぼすものと考えられる。
- (3) ZDDP+TDEA 複合添加油の場合は、マクロ摩擦試験において硫黄濃度の高い厚く軟らかい反応膜が形成されることが確認された。一方で、AFM 摩擦面その場観察では、反応膜の生成が確認されなかった。これは、ZDDP+TDEA 複合油由来の軟らかい反応物は、AFM カンチレバーによる高接触面圧下では、膜として摩擦表面に生成できなかったためと考えられる。
- (4) AFM 摩擦面その場観察において、ZDDP 単独添加油と ZDDP + GMO 複合添加油の場合は反応膜の生成が確認され、摺動時間とともに成長する様子が観察された。また、ZDDP+GMO 複合添加油由来の反応膜は、ZDDP 単独添加油に比べて疎で薄い反応膜の生成が確認された。その原因は GMO 分子の吸着による ZDDP 反応膜生成の阻害効果に起因するものと考えられる。

5.2. ZDDP とイオン液体の組み合わせによる潤滑特性への影響

5.2.1. 緒言

第一節において、ZDDP と有機系 FM において、競争吸着現象ならびに反応膜の構造変化が発現し、AFM 摩擦面その場観察において、マクロ摩擦試験で見られるのと同様な反応膜の生成を確認することができた。このことから、更なる AFM 摩擦面その場観察の応用においては、他の添加剤のとの反応が伴う系における反応膜の成長過程観察が重要である。そこで、本章においては、新規潤滑油添加剤として、期待されているイオン液体に着目した。

5.2.1.1. イオン液体とは

イオン液体とは、新規潤滑油添加剤として、低蒸気圧、高熱安定性、高イオン伝導性、高化学的安定性などの優れた特性を有した常温で液体の塩である[71]。イオン液体は、カチオンとアニオンのそれぞれが多様な構造を取ることが可能であり、その組み合わせにより、多種多様なイオン液体が合成可能である[72]。Fig. 5-21 にイオン液体の組み合わせの例を示す。イオン液体は Fig. 5-21 に示すように、カチオンとアニオンを組み合わせることで、カチオンとアニオンそれぞれに異なる特性を付与することで、イオン液体のもつ特性を摺動材料にあったものを選択することが可能になる。

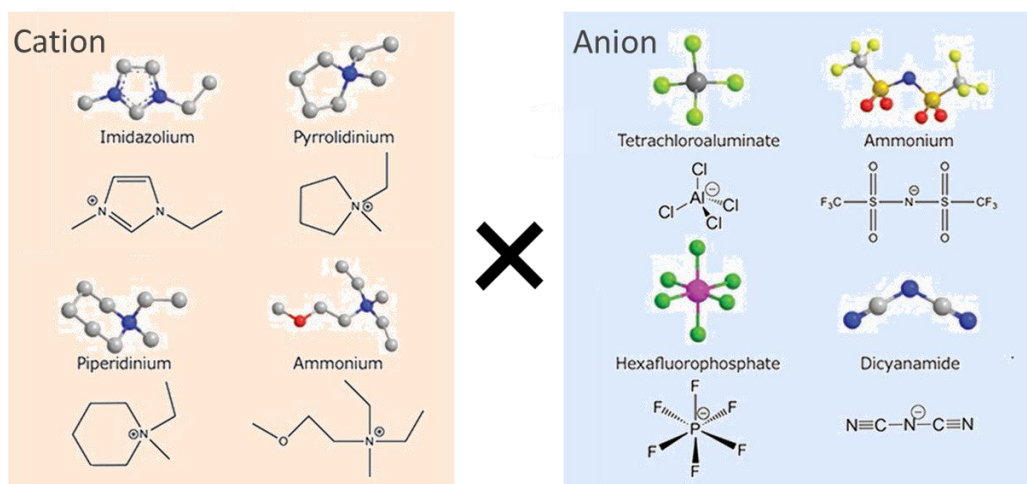


Fig. 5-21 Example of ionic liquids

5.2.1.2. イオン液体の添加剤としての利用

イオン液体の実際の摺動部品への適応に際しては、イオン液体のコストが高いという欠点から優れた性能の反面、実用上の適用例がすくないということがある[73]。イオン液体を潤滑油添加剤として用いることができれば、潤滑油添加剤は基油に対して 1%の添加量であることから、1/100のコストでイオン液体の優れた性能を活用することが可能であると考えられる。そのため、新規潤滑油添加剤として、イオン液体の利用に大きな期待が寄せられている。イオン液体の潤滑油添加剤としての先行研究としては、Quの先行研究がある[73][74]。Quらは、イオン液体を基油に単独添加した場合、イオン液体が優れた摩耗低減効果を発現するとともに、その性能はZDDP以上であることを報告している[74]。また、佐藤らは、ZDDPとイミダゾリウム系イオン液体を複合添加することで、相乗効果が発現し、摩擦・摩耗特性が改善することを報告している。また、その相乗効果の発現は、ZDDP-イオン液体由来の化学反応膜とイオン液体層の二層構造に起因するものであると報告されている[72]。しかしながら、今後のイオン液体の適応拡大を図るうえで、イオン液体の構造変化による選択的な潤滑特性付与を目指すには、様々なイオン液体を潤滑油添加剤として利用するためには、イオン液体の構造変化と他添加剤の作用メカニズムの把握が重要となる。

5.2.1.3. 本節の目的

本研究の目的は、イオン液体と他添加剤を併用した場合の摩擦・摩耗特性を調査し、その潤滑メカニズムを解明することである。本報では、イオン液体の構造変化が摩擦・摩耗特性に与える影響を把握のため、イオン液体とZDDP複合添加油について、イオン液体を構成するカチオンのアルキル鎖長さ変化の影響を調査した結果を報告する。

5.2.2. 実験方法

5.2.2.1. 潤滑油

基油にはエステル油であるDiocetyl sebacate (DOS)を使用した。イオン液体は極性を持つため、極性の持つ基油を用いることで、イオン液体を基油中に分散させることができる。また、実験に使用した潤滑油は、ZDDPならびにイオン液体を単独で基油に添加したものと、ZDDPとイオン液体を基油に複合添加したものを使用した。ZDDPならびにイオン液体単独添加油では、それぞれ添加量は基油に対して0.67 mass%、1.5 mass%とした。複合添加油では各々の添加量は基油に対して0.465 mass%とし、すべての潤滑油において、リン濃度を800 ppmとして調整した。

Fig. 5-22 に使用した基油ならびに添加剤の化学構造式を示す。使用したイオン液体は、 $[C_2H_5MIM][FAP]$, $[C_4H_9MIM][FAP]$, $[C_6H_{13}MIM][FAP]$ であり、カチオンの有するアルキル鎖長が異なるものを使用することで、イオン液体のカチオンのアルキル鎖構造が異なる際の ZDDP との複合効果に着目する。

5.2.2.2. マクロ摩擦試験

試験片の基板であるディスク ($\phi 24 \text{ mm} \times t 7.9 \text{ mm}$) 及びシリンダー ($\phi 15 \text{ mm} \times 22 \text{ mm}$) には軸受鋼 (SUJ2) を使用した。また、摺動試験には、Fig. 5-23 に示すように往復動摩擦摩耗試験機 SRV4 を用いた。摩擦試験条件は Table 5-4 に示す。

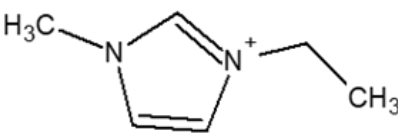
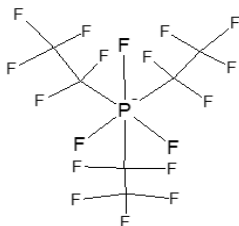
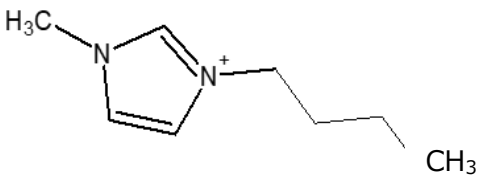
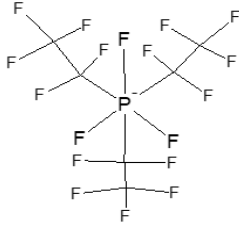
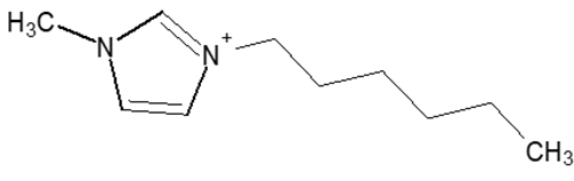
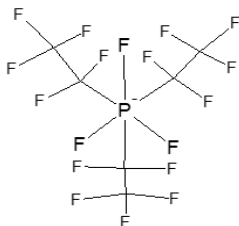
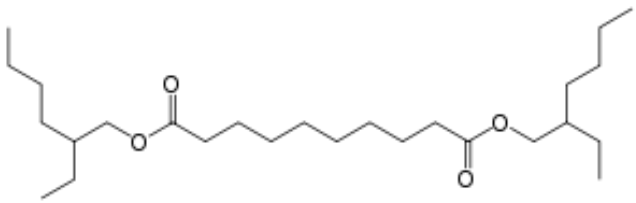
	Cation	Anion
$[C_2H_5MIM][FAP]$		
$[C_4H_9MIM][FAP]$		
$[C_6H_{13}MIM][FAP]$		
DOS		

Fig. 5-22 Chemical structure used as lubricant additives

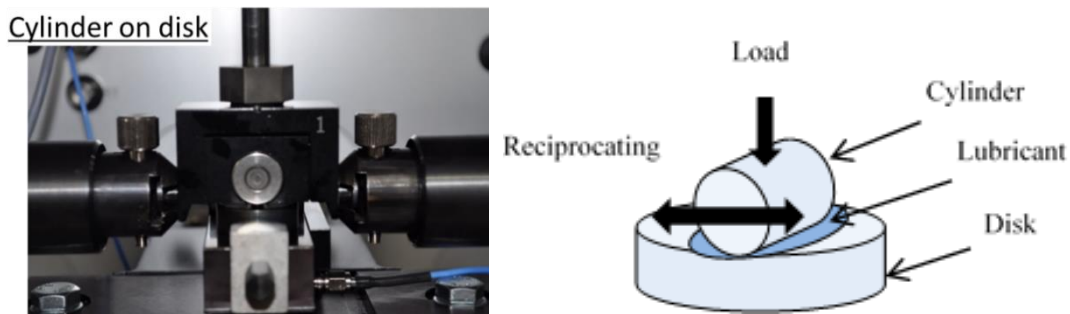


Fig. 5-23 SRV sliding tests

Table 5-4 Sliding conditions using SRV tester

Load force	[N]	200
Temperature	[°C]	80
Stroke	[mm]	1.0
Frequency	[Hz]	50
Lubricant	[ml]	90
Test duration	[h]	1.0

5.2.2.3. マクロ摩擦試験における表面分析

試料の表面分析には、SEM-EDS (SIGMA, ZEISS, DE) ならびに AFM (S-image, Hitachi-HighTech, JP)を用いた。SEM-EDS 測定では、マクロ摩擦試験後の摺動面に対して、加速電圧 5 keV にて行い元素分析を行い、アルキル鎖長の異なるイオン液体を併用した際の反応膜の生成量を調査する。AFM 測定においては、摺動面の形状ならびに摩擦特性を油中で測定し、摺動後の表面のナノ物性ならびにナノ形状を評価した。また、摺動後表面に対してフォースカーブを取得することで、反応膜上の凝着特性を評価した。

5.2.2.4. ナノ摩擦試験 (AFM 摩擦面その場観察)

ナノ摩擦試験は、第 2 章に示した実験条件で AFM 摩擦面その場観察を実施した。AFM 摩擦面その場観察では、ZDDP と各イオン液体を併用した 3 種の潤滑油に対してトライボケミカル反応膜の成長過程を調査した。

5.2.2.5. アルキル鎖の異なるイオン液体の吸着特性評価

イオン液体の種類による吸着特性を調査するため、QCM-D (Biolin Scientific, Q-Sense E4, Sweden) を用いて、吸着量の違いを調査した。QCM-D は共振周波数シフトから、吸着量を測定することが可能である。今回の実験においては、イオン液体単独添加油、ZDDP とイオン液体複合添加油の計 7 種の潤滑油に対して、吸着量測定を実施した。

5.2.3. 実験結果

5.2.3.1. マクロ摩擦試験

Fig. 5-24 に摩擦試験結果を示す。この結果から、イオン液体単独の基油と比較し、高い摩擦係数を示していることが確認された。また、ZDDP とイオン液体を複合添加した場合には、アルキル鎖が長くなるほど摩擦が低くなる傾向が確認された。これは、イオン液体のアルキル鎖長を変化させること、摩擦特性を変化させることができることを示している。また、ZDDP+[C₆H₁₃MIM][FAP]ならびに ZDDP+[C₄H₉MIM][FAP]複合潤滑油においては、相乗効果が発現し、ZDDP 単独添加油よりも低い摩擦特性を示していることが確認された。一方で、ZDDP+[C₂H₅MIM][FAP]複合添加油では、摺動初期の 5 min 前後においては、摩擦が低下し、基油ならびに ZDDP 単独添加油よりも摩擦係数が低くなるものの、摺動時間の上昇に伴い、徐々に摩擦係数が上昇する傾向が確認された。

Fig. 5-25 に基油単体と ZDDP 含有潤滑油における平均摩擦係数ならびに摩耗量の結果を示す。平均摩擦係数に関しては、摩擦挙動と同様に、ZDDP+[C₆H₁₃MIM][FAP]ならびに ZDDP+[C₄H₉MIM][FAP]複合潤滑油においては低摩擦、ZDDP+[C₂H₅MIM][FAP]複合添加油においては高摩擦になることが確認された。また、摩耗量に関しては、基油と比較し、添加剤が添加されたすべての潤滑油で摩耗量の低減が確認された。これは、ZDDP 単独添加油においては、先行研究より耐摩耗性が向上することが報告されており、それは ZDDP 反応膜が摺動表面に硬い被膜を生成することに起因すると考えられている。そのため、今回の ZDDP における耐摩耗性の向上は反応被膜の生成によるものだと考えられる。また、ZDDP とイオン液体複合添加油のすべてにおいて、ZDDP 単独添加油よりも耐摩耗性の向上が確認された。先行研究から、ZDDP と FAP アニオンを含むイオン液体を併用した際に、フッ化鉄層を生成することで、耐摩耗性が向上することを報告している[x 5]。そのため、今回も FAP アニオンが表面と反応することで、耐摩耗性が向上したものと考えられる。

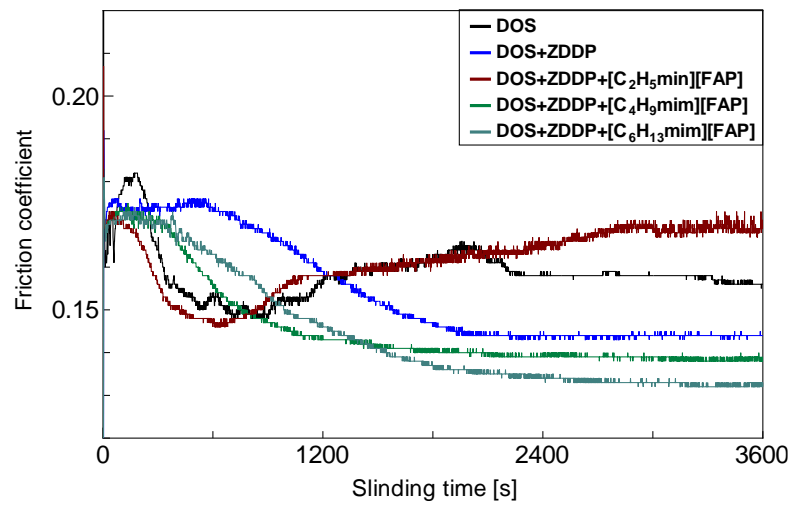
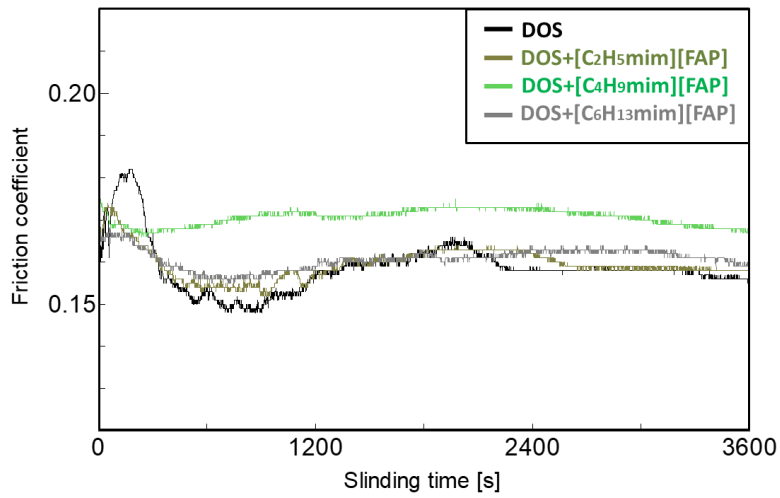


Fig. 5-24 Friction behavior in each lubricant

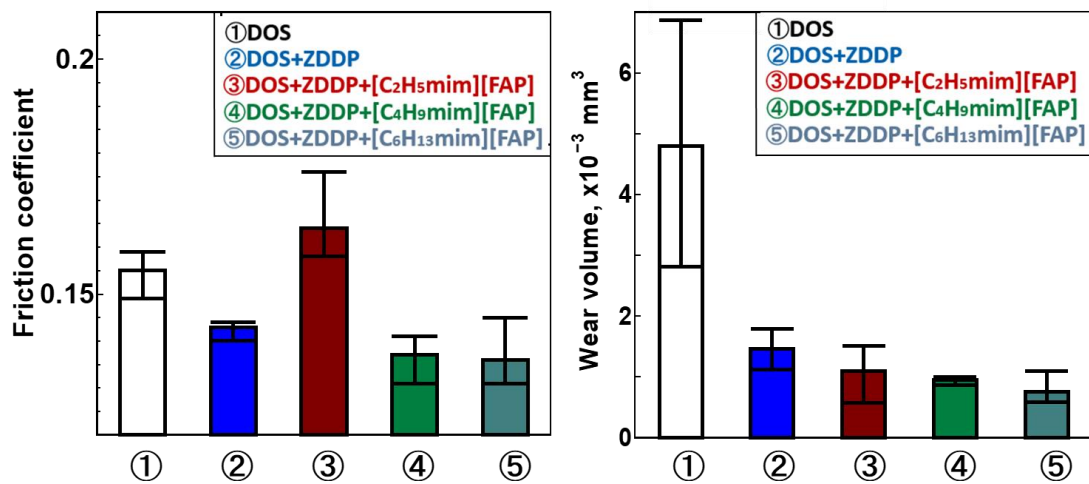


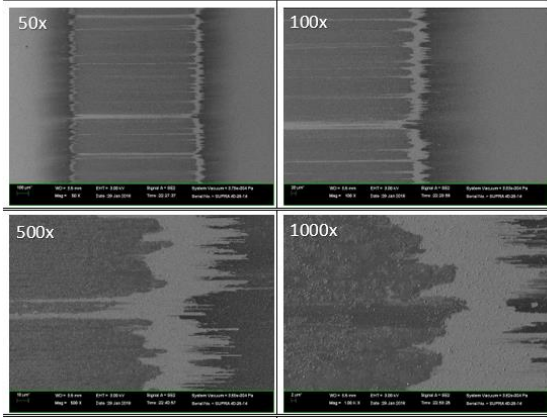
Fig. 5-25 Average friction coefficient and wear volume at the end of sliding test in each lubricant

5.2.3.2.SEM-EDS 分析

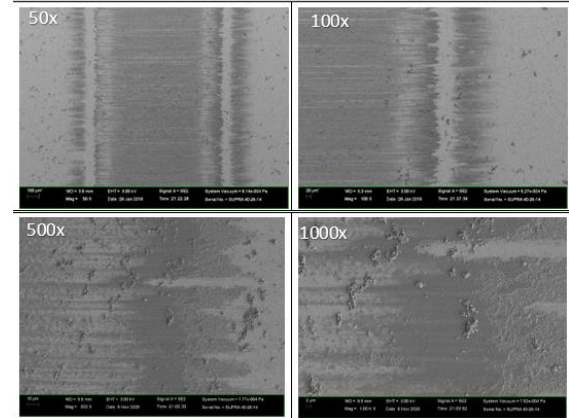
Fig. 5-26 に ZDDP 単独添加油, ZDDP と各イオン液体複合添加油における SEM 画像を示す. SEM 画像の結果から, すべての摺動表面に関して, 摺動内部において, 黒色の領域が確認された. この内部において, アブレッシブ痕確認されないことから, 摺動に伴いトライボケミカル反応膜が生成したものと考えられる. また, アブレッシブ痕が存在しないことより, 今回の摩擦は凝着摩擦が支配的であったと推定される. SRV4 では, 摺動端部の摩擦係数が算出されるため, 摺動痕端部における SEM 画像を比較したところ, 高摩擦化した ZDDP+[C₂H₅MIM][FAP]複合添加油のみで, 摺動端部に黒い膜に挟まれた白い領域が存在することがわかる. これは, ZDDP+[C₂H₅MIM][FAP]複合添加油において摩擦が上昇したことから, 反応膜が脱離した領域であると考えられる. そのため, 反応膜の生成量を評価するため, EDS を用いて反応膜の組成分析を行った.

Fig. 5-27 に ZDDP 単独添加油, ZDDP と各イオン液体複合添加油における EDS 点分析の結果を示す. また, Fig. 5-27 の左図に SEM 画像上に点分析を実施した箇所を示している. この結果より, 低摩擦化した ZDDP+[C₄H₉MIM][FAP] ならびに ZDDP+[C₆H₁₃MIM][FAP]複合添加油においては, ZDDP 由来元素である P, S ならびに Zn の元素ピークが確認されたものの, 高摩擦化した ZDDP+[C₂H₅MIM][FAP]複合添加油においては, ZDDP 由来元素のピークが確認されないことが分かった. また, Fig. 5-28 に ZDDP+[C₂H₅MIM][FAP]複合添加油における EDS マッピングの結果を示す. この結果から, ZDDP+[C₂H₅MIM][FAP]複合添加油の摺動痕端部において, ZDDP 由来元素が消失している箇所が存在していることが分かる. 今回の実験においては, ZDDP 単独添加油において低摩擦化したことと, 低摩擦化した ZDDP とイオン液体複合添加油において ZDDP 反応膜が生成していたことから, ZDDP の反応膜の生成が低摩擦化に重要であると考えられる. そのため, ZDDP+[C₂H₅MIM][FAP]複合添加油においては, 摺動痕端部において, 反応膜が存在しない領域があり, そこで直接接触が増加したことで摩擦係数が増加したものと考えられる.

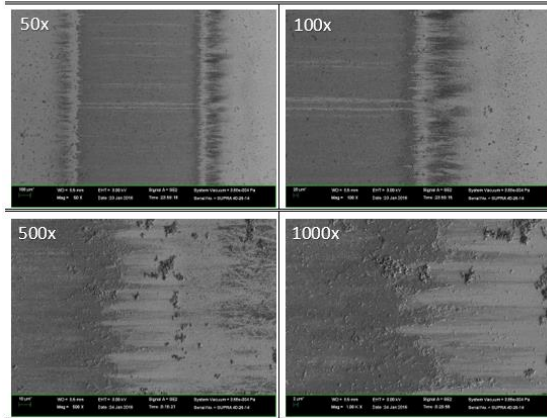
ZDDP



ZDDP+[C₂H₅MIM][FAP]



ZDDP+[C₄H₉MIM][FAP]



ZDDP+[C₆H₁₃MIM][FAP]

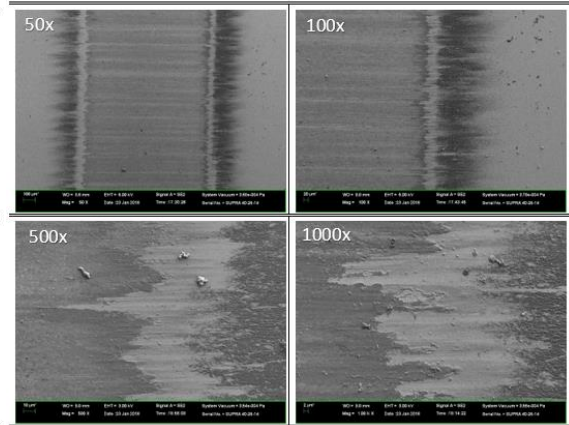


Fig. 5-26 SEM images at the end of friction test in ZDDP containing oil

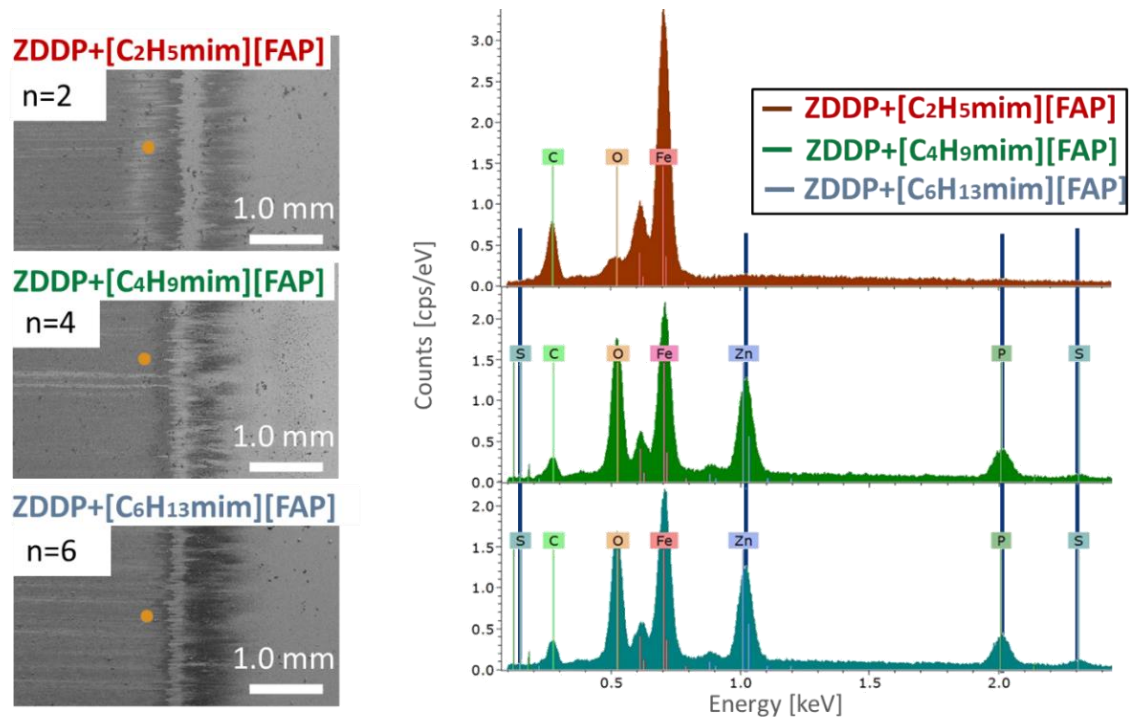


Fig. 5-27 EDS spectrum of wear scar in oils containing ZDDP and IL

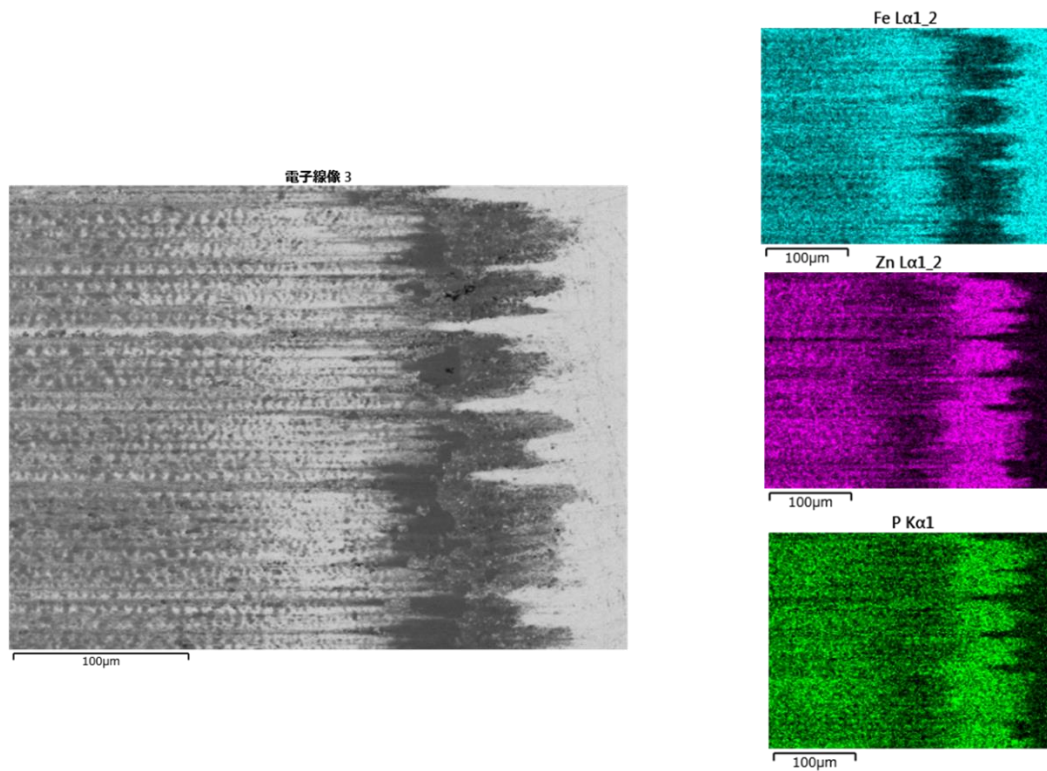


Fig. 5-28 EDS mapping of wear scar lubricated in ZDDP+[C₂H₅MIM][FAP]

次に、ZDDP+[C₂H₅MIM][FAP]複合添加油における反応膜の成長過程において、端部における反応膜の成長過程を調査するため、摺動時間 5, 10 ならびに 60 min における EDS 分析を実施した。Fig. 5-29 に 5, 10 ならびに 60 min における SEM 画像ならびに EDS 点分析の結果を示す。この結果より、5 min と 10 min の SEM 画像においては、反応膜が摺動痕端部まで生成されていることがわかる。また、EDS 点分析の結果についても、5 min ならびに 10 min においては、ZDDP 由来元素が確認される一方で、60 min においては、ZDDP 由来元素が確認されない。このことは、ZDDP+[C₂H₅MIM][FAP]複合添加油においては、摺動中において反応膜の生成が阻害されたために、ZDDP 反応膜が生成できずに、高摩擦化したものと考えられる。

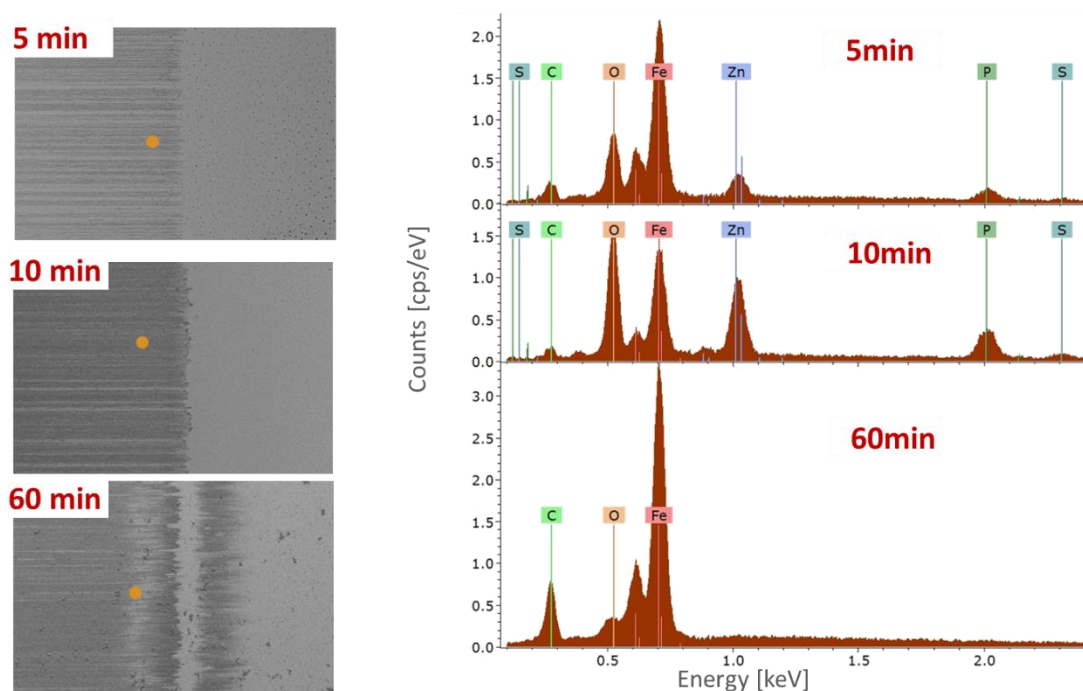


Fig. 5-29 EDS spectrum of wear scar lubricated in ZDDP+[C₂H₅MIM][FAP]

5.2.3.3. AFM 表面分析

AFM を用いて、トライボケミカル反応膜の摺動端部における、反応膜のナノ形状、ナノ摩擦特性ならびに凝着特性を調査した。Fig. 5-30 に、ZDDP と各イオン液体複合添加油中における AFM 形状像を示す。AFM 形状像は 20 μm×20 μm の領域で取得した。Fig. 5-30 より、各潤滑油添加剤の表面において、凹凸を有する形状が確認された。これは、ZDDP が凹凸を有する反応膜を形成することから、ZDDP 由来反応膜であると考えられる。この結果は、

ZDDP+[C₂H₅MIM][FAP]においても、凹凸を有しており、摩耗した表面が確認されないことから、ZDDP+[C₂H₅MIM][FAP]においても微量な ZDDP 反応膜が存在していたものと考えられる。また、凹凸形状に関しては、ZDDP+[C₂H₅MIM][FAP]においては、小さい粒のような形状も同時に確認されるものの、ZDDP+[C₄H₉MIM][FAP]ならびにZDDP+[C₆H₁₃MIM][FAP]においては、小さい粒のような形状は確認されない。EDS 分析の結果より、ZDDP+[C₂H₅MIM][FAP]においては、ZDDP 由来元素が確認されないことから、ZDDP 反応膜が存在するものの微量であったものと考えられる。微小な膜形状の違いが存在するものと考えられる。

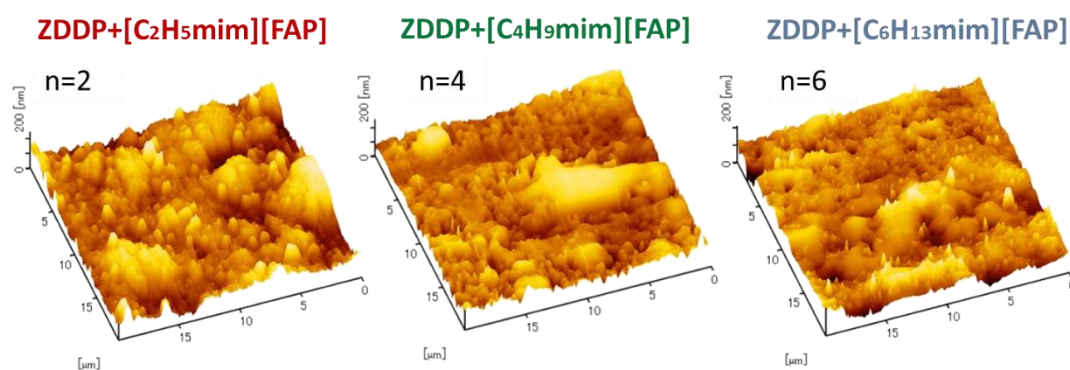


Fig. 5-30 AFM images of wear scars lubricated in ZDDP+ILs

Fig. 5-31 に ZDDP と各イオン液体複合添加油中におけるフォースカーブの結果を示す。フォースカーブ挙動は、カンチレバーの引き離しの際に一度離れたのちに完全にカンチレバーが離れることができていない特異的な挙動を示していることがわかる。これは、一度表面から離れたカンチレバーが、表面の粘性層の影響によって離れることができず2回の離脱挙動が存在していることをあらわしている。先行研究より、この二回の離脱挙動は、イオン液体粘性層の影響によって現れることが確認されている。そのため、今回の摺動後表面にはイオン液体の粘性層が存在していたことがわかる。また、各 AFM における凝着力を測定したところ、高い摩擦を示した ZDDP+[C₂H₅MIM][FAP]においては、高い凝着力を示した一方で、ZDDP+[C₄H₉MIM][FAP]ならびに ZDDP+[C₆H₁₃MIM][FAP]では、凝着力が小さいことが確認された。今回の摩擦現象はアブレッシブ痕が確認されないことから、凝着摩擦が支配的であると考えられるため、表面の凝着特性が変化することで ZDDP+[C₂H₅MIM][FAP]においては、摩擦増加したものと考えられる。

Fig. 5-32 に ZDDP と各イオン液体複合添加油中におけるナノ摩擦調査の結果を示す。また、摩擦係数の算出は以下の式から算出した[54]。

$$F = \mu(W + W_0)$$

ここで、 F は摩擦力、 W は縦荷重、 W_0 は凝着力、 μ は摩擦係数である。上記の式から摩擦係数を算出するため、荷重に対する摩擦力変化を最小二乗法でフィッティングすることで、その傾きと x 切片から摩擦係数ならびに凝着力を算出した。また、Table 5-5 に算出した摩擦係数ならびに凝着力を示す。この結果より、ZDDP+[C₂H₅MIM][FAP]中におけるトライボケミカル反応膜上の摩擦特性は、ZDDP+[C₄H₉MIM][FAP]ならびに ZDDP+[C₆H₁₃MIM][FAP] 中におけるトライボケミカル反応膜の摩擦特性よりも大きな値を示したことが確認された。このことから、ZDDP+[C₂H₅MIM][FAP]における摩擦の増加は反応膜の剥離に伴う表面上の摩擦特性の上昇に起因することが分かった。

(a) ZDDP+[C₂H₅MIM][FAP] (b) ZDDP+[C₄H₉MIM][FAP] (c) ZDDP+[C₆H₁₃MIM][FAP]

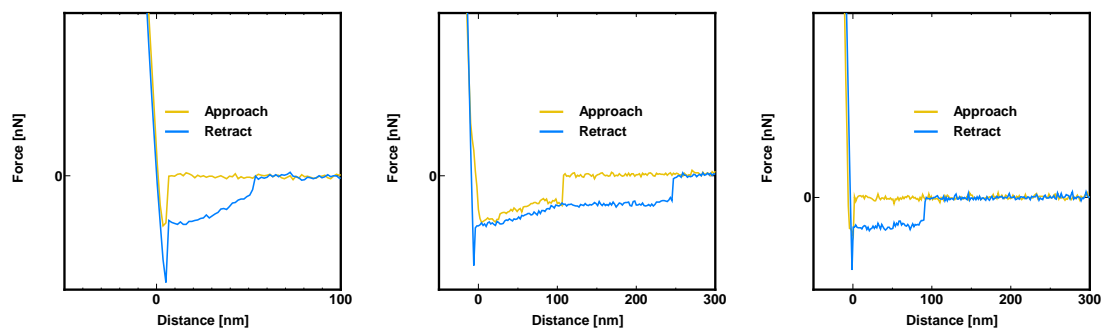


Fig. 5-31 Force distance curve of wear scar lubricated by ZDDP+ILs

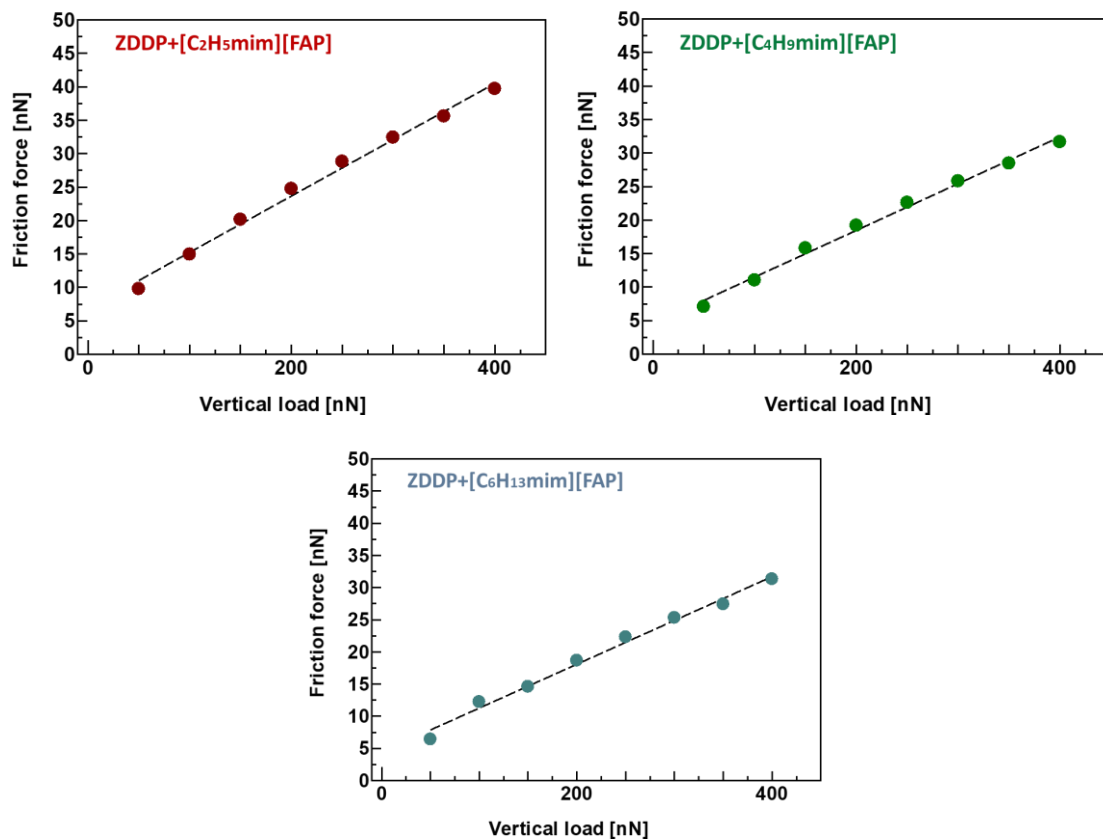


Fig. 5-32 Nano friction properties in ZDDP+ILs using AFM

Table 5-5 Nano friction coefficient and adhesion properties in ZDDP+ILs

	ZDDP+[C ₂ H ₅ MIM][FAP]	ZDDP+[C ₂ H ₅ MIM][FAP]	ZDDP+[C ₂ H ₅ MIM][FAP]
μ	0.084	0.070	0.068
W_0	81.1	65.1	65.5

5.2.3.4. ナノ摩擦試験（AFM 摩擦面その場観察）

Fig. 5-33 に ZDDP と各イオン液体併用添加油中における AFM 摩擦面その場観察における実験結果を示す。AFM 摩擦面その場観察においては、 $2.0\ \mu\text{m} \times 2.0\ \mu\text{m}$ の領域を 2000 nN で摺動しており、摺動面内部においてトライボケミカル反応膜の生成が確認された。また、反応膜の生成は、すべての潤滑油において、800 cycle まで徐々に膜厚が上昇して、凹凸を有する膜を生成した。このことから、ZDDP 由来の凹凸を有する反応膜が生成したのと考えられる。また、ZDDP+[C₄H₉MIM][FAP]ならびに ZDDP+[C₆H₁₃MIM][FAP]においては、1200 cycle まで厚い膜が生成していることが確認されたものの、ZDDP+[C₂H₅MIM][FAP]においては、

1200 cycle で大きく膜形状ならびに膜厚が変化することが確認された。これは、マクロ摩擦試験において、摺動にともない膜の剥離が見られた現象と傾向が一致する傾向となった。

Fig. 5-34 に、AFM で得られた形状像から算出した各潤滑油添加剤の反応膜の膜厚変化を示す。この結果から、ZDDP+[C₄H₉MIM][FAP]ならびに ZDDP+[C₆H₁₃MIM][FAP]においては、膜厚が、800 cycle まで上昇した後に安定化し、1200 cycle まで高い膜厚が維持されていることが確認された。一方で、ZDDP+[C₂H₅MIM][FAP]においては、膜厚が、800 cycle では、100 nm あったものの、1200 cycle では 50 nm 程度となり、半分に膜厚が低下することが分かった。

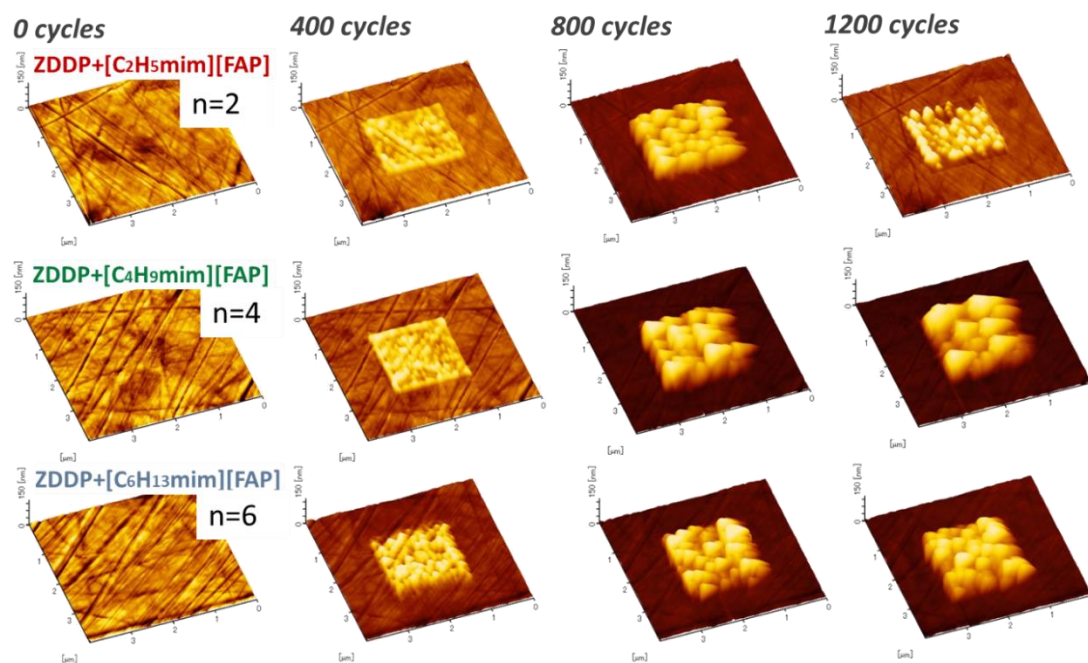


Fig. 5-33 Growth process in ZDDP+ILs using In-situ AFM observation

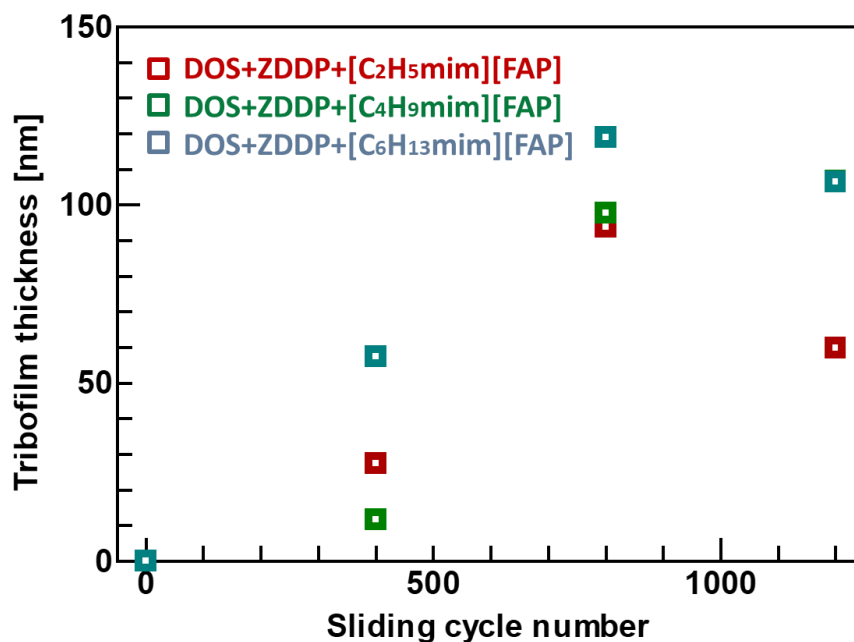


Fig. 5-34 Maximum thickness of tribofilm formed in ZDDP+ILs using in-situ AFM

5.2.3.5. ZDDP とイオン液体複合添加油の吸着量測定

Fig. 5-35 にイオン液体単独添加油と ZDDP+イオン液体複合添加油を比較したグラフを示す。この結果は、各イオン液体単独添加油と ZDDP と各イオン液体複合添加油を同じ図上に示している。各吸着量に関して、イオン液体単独添加油の場合は、ZDDP+[C₂H₅MIM][FAP] ならびに ZDDP+[C₄H₉MIM][FAP] は同程度の周波数変化を示した。また、ZDDP+[C₆H₁₃MIM][FAP] においては、ZDDP+[C₂H₅MIM][FAP] ならびに ZDDP+[C₄H₉MIM][FAP] と比較し、低い周波数変化を示した。これらの結果から、イオン液体単独添加油においては、イオン液体のアルキル鎖長が長くなるにつれて、吸着量が低下することが分かった。これは、アルキル鎖長が長いことで、立体障害が生じた影響で、表面イオン液体が吸着できなかったもしくは、アルキル鎖長の長いイオン液体では、拡散係数が小さくなるために、表面に存在するイオン液体が小さくなったためと考えられる。

ZDDP と各イオン液体複合添加油の場合においては、ZDDP+[C₄H₉MIM][FAP] ならびに ZDDP+[C₆H₁₃MIM][FAP] においては、同程度の吸着量である一方で、ZDDP+[C₂H₅MIM][FAP] ならびにおいては、吸着量が小さいことが確認された。イオン液体単独添加油においては、ZDDP+[C₂H₅MIM][FAP] は吸着量が大きかったことから、ZDDP+[C₂H₅MIM][FAP] の吸着は、ZDDP の吸着を阻害していると考えられる。

5.2.4. 考察

5.2.4.1. アルキル鎖長の異なるイオン液体を複合添加時の摩擦メカニズム

今回の実験においては、イオン液体のアルキル鎖長が短い[C₂H₅MIM][FAP]イオン液体において、マクロ摩擦試験中に摩擦が上昇する傾向が確認され、ZDDP 単独添加油と比較し、ZDDP+[C₂H₅MIM][FAP]では高摩擦、ZDDP+[C₄H₉MIM][FAP]ならびにZDDP+[C₆H₁₃MIM][FAP]では、低摩擦傾向を示すことが分かった。先行研究より、ZDDP+[C₄H₉MIM][FAP]における低摩擦化は、ZDDP 反応膜に存在するイオン液体層の影響であることが報告されている。また、ZDDP 反応膜の生成量増加が低摩擦化に重要であること報告されている。また、EDS 分析により、ZDDP+[C₂H₅MIM][FAP]において、膜の剥離が見られ、剥離した表面のナノ摩擦特性は、高摩擦を示していた。このことから、膜が剥離するとともに、表面が高摩擦化し、その影響で摩擦が上昇したものと考えられる。また、AFM 摩擦面その場観察より、反応膜の生成において、ZDDP+[C₂H₅MIM][FAP]中においてのみ生成した反応膜が消失していく過程が観察され、膜の剥離過程は、真実接触部におけるトライボケミカル反応に由来すると考えられる。また、ZDDP+[C₂H₅MIM][FAP]において、[C₂H₅MIM][FAP]のみが ZDDP の吸着を阻害したことから、初期の形成では、激しい接触で膜が成長されるものの、摩擦が定常化した際には、ZDDP の吸着を阻害し、ZDDP が膜成長を維持できないことで膜が剥離し摩擦が増加したものと考えられる。

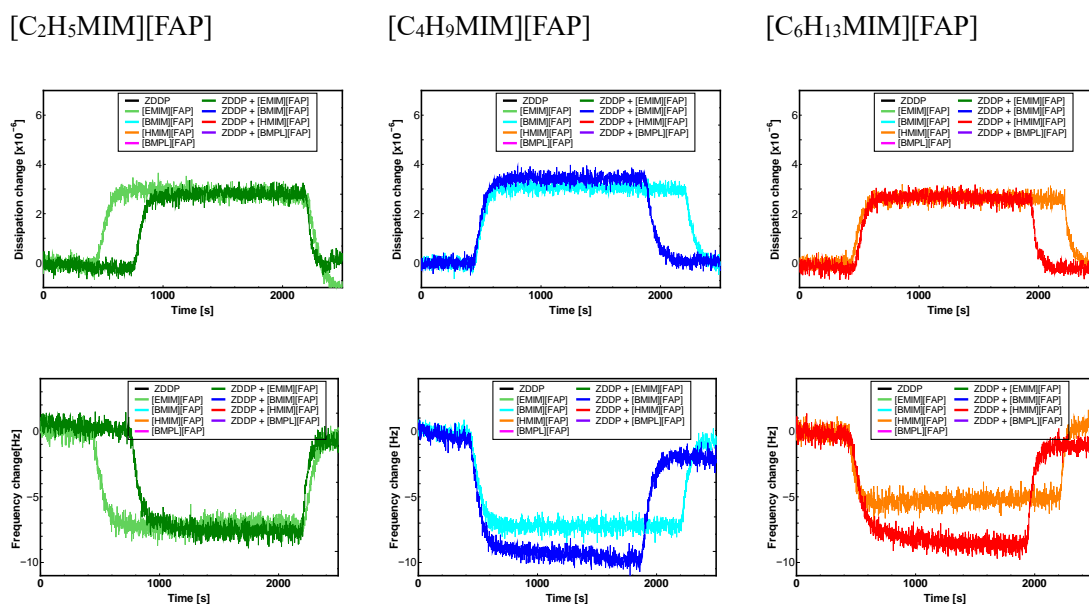


Fig. 5-35 QCM-D measurement in each IL

5.2.5. 結言

ZDDP 単独添加油ならびにイオン液体単独添加油, ZDDP+ イオン液体複合添加油の摩擦試験ならびに吸着量, 反応膜のナノ形状・ナノ摩擦特性調査した結果, 以下の知見を得た.

- (1) ZDDP 単独添加油と比較して, ZDDP+[C₂H₅MIM][FAP]複合添加油では高摩擦・低摩擦を示し, ZDDP+[C₄H₉MIM][FAP]複合添加油ならびに ZDDP+[C₆H₁₃MIM][FAP]複合添加油では低摩擦・低摩擦を示した.
- (2) 摺動痕端部における SEM-EDS 分析の結果より, ZDDP+[C₄H₉MIM][FAP]複合添加油ならびに ZDDP+[C₆H₁₃MIM][FAP]複合添加油では, ZDDP 由来元素が検出された一方で, ZDDP+[C₂H₅MIM][FAP]複合添加油では, ZDDP 由来元素が検出されなかった. また, ZDDP+[C₂H₅MIM][FAP]複合添加油において, 摺動初期においては, ZDDP 由来元素が確認されることから, ZDDP+[C₂H₅MIM][FAP]複合添加油においては, 摺動に伴い ZDDP 反応膜が消失していったものと考えられる.
- (3) AFM を用いて, マクロ摩擦試験後の ZDDP+[C₂H₅MIM][FAP]複合添加油, ZDDP+[C₄H₉MIM][FAP]複合添加油ならびに ZDDP+[C₆H₁₃MIM][FAP]複合添加油中の摺動面のナノ摩擦特性は, ZDDP+[C₂H₅MIM][FAP]複合添加油では高摩擦, ZDDP+[C₄H₉MIM][FAP]複合添加油ならびに ZDDP+[C₆H₁₃MIM][FAP]複合添加油では, 低摩擦を示していた. これは, マクロ摩擦試験の結果と一致することから, マ

クロ摩擦試験における摩擦特性は、摺動表面に生成した反応膜の摩擦特性が影響したものと考えらえる。

- (4) AFM 摩擦面その場観察の結果より、ZDDP+[C₄H₉MIM][FAP]複合添加油ならびにZDDP+[C₆H₁₃MIM][FAP]複合添加油中においては、反応膜が徐々に成長していく様子が確認された一方で、ZDDP+[C₂H₅MIM][FAP]複合添加油では、1200 cycle で反応膜が剥離していく現象が確認された。これは、ZDDP+[C₂H₅MIM][FAP]複合添加油中において、[C₂H₅MIM][FAP]が、ZDDP の吸着を阻害していたことから、ZDDP 反応膜が、摺動に伴い生成と脱離の平衡状態を維持できなかったためと考えられる。

第6章 総括

6.1. 結論

第1章では、潤滑油添加剤の性能向上が求められる背景と性能向上にはナノレベルのトライボケミカル反応が伴うトライボケミカル反応膜の成長過程に及ぼす影響因子を明らかにすることと、複数の添加剤が配合された潤滑油中における反応膜の成長過程観察の重要性を説明した。

第2章では、AFM 摩擦面その場観察により、ZDDP 添加油中におけるトライボケミカル反応膜の成長過程観察に取り組み、高温潤滑油環境下におけるトライボケミカル反応膜の成長過程観察とともに、ナノ凝着特性とナノ摩擦特性を取得し、代表的な反応型添加剤であるZDDPのAFM摩擦面その場観察を通して、新たな摩擦メカニズムを提案した。

Fig. 6-1 に ZDDP 添加油中の高摩擦メカニズムの概略を示す。

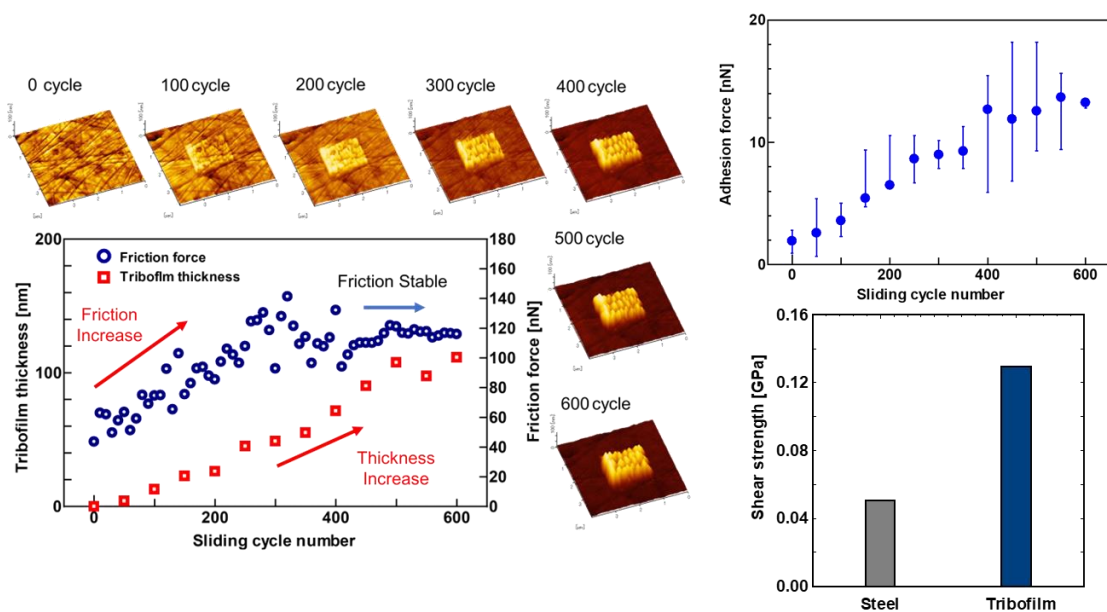


Fig. 6-1 High friction mechanism by ZDDP tribofilm

この結果のように、ZDDP 反応膜の生成とともに摩擦力ならびに凝着力が増加することから、ZDDP 反応膜は凝着特性の増加によるせん断強さの増加により高摩擦特性を示すものと結論付けた。

第3章では、トライボケミカル反応膜の成長過程に及ぼす影響因子を明らかにするため、真実接触部における反応膜の成長過程を観察し、有限要素法を用いた粗さを持つ実表面の接触応力分布を調査することで、トライボケミカル反応膜の生成には、突起部での圧力増加が重要であることを示した。Fig. 6-2 ZDDP の真実接触部における反応膜の成長過程を示す。

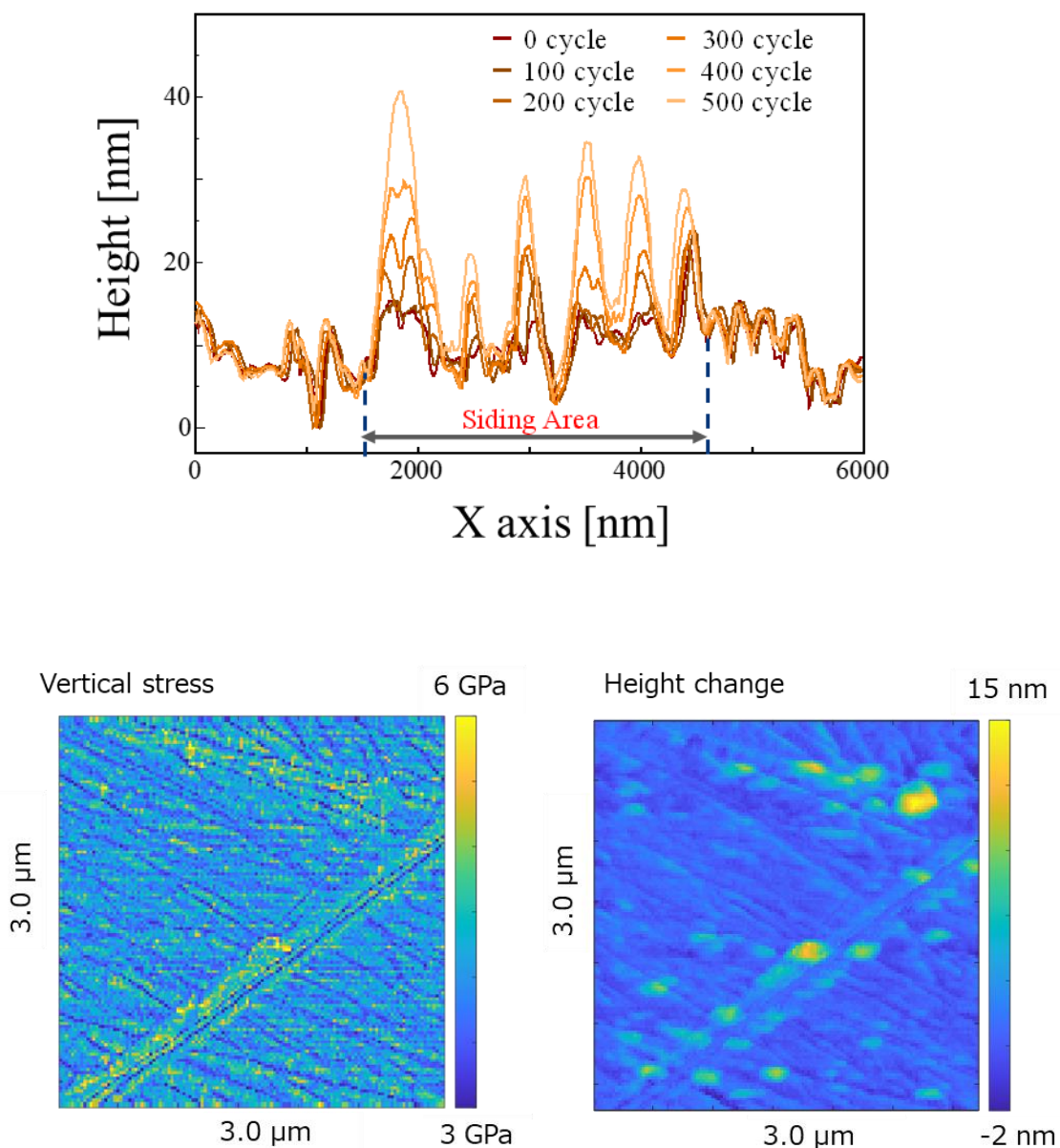


Fig. 6-2 Formation of tribofilm on single asperities in ZDDP solution

第4章では、突起部での応力増加が反応膜の生成量を促進する結果をもとに、粗さ変化に着目し、粗さ変化がトライボケミカル反応膜の生成量に及ぼす影響を調査し、粗さ増加によりトライボケミカル反応膜の生成を促進できることを明らかにした。Fig. 6-3 に表面粗さの違いによる反応膜の生成量の違いを示す。

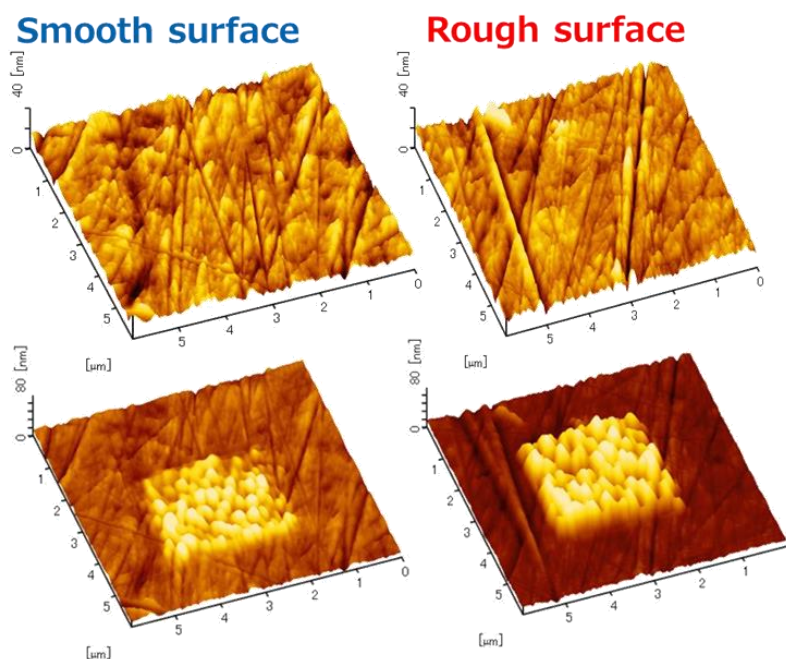


Fig. 6-3 Volume of tribofilm on smooth and rough surfaces

第5章では、AFM 摩擦面その場観察法の応用として、AFM 摩擦面その場観察をナノ摩擦試験として、複合添加油中でのトライボケミカル反応膜のマクロ摩擦試験ならびにナノ摩擦試験より成長過程を調査した。その結果、ZDDP と有機系 FM の競争吸着現象による ZDDP 膜の生成が妨げることを可視化し、油中 ZDDP 錯体構造がトライボケミカル反応膜の生成に及ぼす影響をマクロスケールとナノスケールにおいて検証した。また、新規潤滑油添加剤であるイオン液体と ZDDP 複合添加油におけるトライボケミカル反応膜の成長過程においても、マクロ摩擦試験でのトライボケミカル反応膜の成長過程を AFM 摩擦面その場観察によって調査できることが分かった。

第6章では、第1章から第5章までの各章についての概要を記述し、本論文の総括とした。

6.2. 今後の課題

本研究の発展においては、多くの課題が残されている。トライボケミカル反応は、摩擦場における機械的相互作用により特異的な化学反応が進行する現象であるが、本研究においては、摩擦の影響を直接的に検証できていない。また、実際の反応膜の生成時においては、分子の吸脱着やトライボケミカル反応膜の生成と脱離における非平衡現象が存在しているが、本研究では、平衡状態を仮定している。また、実際の摺動部品では、多種多様な反応型の添加剤が使用されていることをふまえると、本研究は始まったばかりであると言わざる負えない。そのため、以下に本研究における今後の課題を示す。

(1) ZDDP トライボケミカル反応膜の生成に及ぼすせん断応力の影響

本研究においては、接触解析の結果より、垂直方向の応力分布より、機械的作用と反応膜の生成をナノスケールの真実接触部において応力が影響することを確認した。しかしながら、トライボケミカル反応は、摩擦が作用することで、表面において化学反応が進行することから、せん断応力の影響を直接観察する必要がある。せん断応力の影響に関しては、その場観察 AFM 法によって、摩擦力を同時取得することで可能となるため、予備試験として付録 A に示すように、せん断応力の影響を可視化しているが、明確にせん断応力が反応膜の生成に及ぼす影響については不明な点が多く存在する。今後はより詳細な検討を進めることで、トライボケミカル反応における応力誘起のアレニウスモデルの体系化を図る。

(2) ZDDP のトライボケミカル反応経路の決定

ZDDP のトライボケミカル反応においては、膜の生成とともに、異なる膜が生成されていくことから、その反応物の成長において、各々の異なる膜の生成においては、その反応経路が異なることで、反応膜の生成速度に影響を与えていると考えられる。この反応経路に決定には、膜の組成分析が重要であるため、XPS を用いた膜構造解析ならびに量子計算を実施し、反応膜の反応経路を推定する。また、反応膜組成を同時取得できるその場観察手法も同時開発し、AFM を用いたその場観察手法と表面増強ラマンや走査型近接場光学顕微鏡を組み合わせることで、反応膜組成のナノスケールでのその場観察を目指す。

(3) 他添加剤におけるトライボケミカル反応に及ぼすせん断応力の影響

本研究においては、ZDDP という限られた反応膜の成長過程を捉えたに過ぎない。潤滑油添加剤においては、トライボケミカル反応は多種多様な添加剤で確認されており、その摩擦の寄与は異なると推定される。そのため、他添加剤においても、トライボケミカル反応を捉えることを課題とする。

(4) マクロスケールでの反応膜の成長過程のモデル化

真実接触部において、垂直応力が反応膜の成長を促進することを明らかにした。また、先端曲率半径が応力の増加をもたらし、反応膜の生成を促進していることを示した。このことから、今後は本モデルが、マクロスケールでの反応膜の成長を動的に予測するモデルが必要である。シミュレーションにおいては、Greenwood – Williamson モデルが知られており、これによりマクロ摩擦の表面をモデル化することで、マクロスケールの反応膜の成長を予測し、実際の摺動面での実験との整合性を検証する。

参考文献

- [1] 2021, "IPCC Sixth Assessment Report," <https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/>.
- [2] Dowson, D., 1998, History of Tribology, Professional Engineering Publishing.
- [3] 佐々木信也, 2018, 数値解析と表面分析によるトライボロジーの解明と制御, 株式会社 テクノシステム.
- [4] 松川宏, 2012, 岩波講座 物理の世界 摩擦の物理, 株式会社 岩波書店.
- [5] Frank Philip Bowden, D. T., 2001, The Friction and Lubrication of Solids, Oxford University Press, Oxford.
- [6] 社団法人日本トライボロジー学会, 2001, トライボロジー ハンドブック, 株式会社 養賢堂.
- [7] 丸山雅司, ギ. ニ., 2014, "省燃費・低粘度ガソリンエンジンオイルの動向," トライボロジスト, 59(7), pp. 380-386.
- [8] Holmberg, K., Andersson, P., and Erdemir, A., 2012, "Global energy consumption due to friction in passenger cars," Tribology International, 47, pp. 221-234.
- [9] Ali, M. K. A., Xianjun, H., Turkson, R. F., and Ezzat, M., 2016, "An analytical study of tribological parameters between piston ring and cylinder liner in internal combustion engines," Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part K-Journal of Multi-Body Dynamics, 230(4), pp. 329-349.
- [10] Hsu, S. M., Zhang, J., and Yin, Z. F., 2002, "The nature and origin of tribochemistry," Tribology Letters, 13(2), pp. 131-139.
- [11] Bowden, F. P., Stone, M. A., and Tudor, G. K., 1947, "HOT SPOTS ON RUBBING SURFACES AND THE DETONATION OF EXPLOSIVES BY FRICTION," Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences, 188(1014), pp. 329+.
- [12] 中山景次, 2019, "トライボケミストリーの分野の最新動向," トライボロジスト, 64(1), pp. 23-24.
- [13] 桜井俊男, 1972, "金属表面のメカノケミストリ," 日本機械学会誌, 75(641), pp. 913-921.
- [14] Vakis, A. I., Yastrebov, V. A., Scheibert, J., Nicola, L., Dini, D., Minfray, C., Almqvist, A., Paggi, M., Lee, S., Limbert, G., Molinari, J. F., Anciaux, G., Aghababaei, R., Restrepo, S. E., Papangelo, A., Cammarata, A., Nicolini, P., Putignano, C., Carbone, G., Stupkiewicz, S., Lengiewicz, J., Costagliola, G., Bosia, F., Guarino, R., Pugno, N. M., Muser, M. H., and Ciavarella, M., 2018, "Modeling and simulation in tribology across scales: An overview," Tribology International, 125, pp. 169-199.
- [15] Kawada, S., Watanabe, S., Tadokoro, C., Tsuboi, R., and Sasaki, S., 2018, "Lubricating mechanism of cyano-based ionic liquids on nascent steel surface," Tribology International, 119, pp. 474-480.
- [16] Kamimura, H., Kubo, T., Minami, I., and Mori, S., 2007, "Effect and mechanism of additives for ionic liquids as new lubricants," Tribology International, 40(4), pp. 620-625.

- [17] Carpick, R. W., 2019, In situ Studies of Tribofilm Growth Using Atomic Force Microscopy.
- [18] 重川秀実, 吉村雅満, 河津璋, 2009, 走査プローブ顕微鏡 -正しい実験とデータ解析のために必要なこと-, 共立出版株式会社.
- [19] 秋永広幸, 秦信宏, 2013, 走査プローブ顕微鏡入門, 株式会社 オーム社.
- [20] Campen, S., Green, J. H., Lamb, G. D., and Spikes, H. A., 2015, "In Situ Study of Model Organic Friction Modifiers Using Liquid Cell AFM; Saturated and Mono-unsaturated Carboxylic Acids," *Tribology Letters*, 57(2).
- [21] Andoh, Y., and Kaneko, R., 1995, "MICROWEAR OF SILICON SURFACES," *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers*, 34(6B), pp. 3380-3381.
- [22] Kaneko, R., Miyamoto, T., Andoh, Y., and Hamada, E., 1996, "Microwear," *Thin Solid Films*, 273(1-2), pp. 105-111.
- [23] Xu, J. G., and Kato, K., 1996, "Microwear mechanisms of silicon sliding against diamond in water vapor," *Tribology Transactions*, 39(3), pp. 621-626.
- [24] 金子礼三, 1996, "マイクロトライボロジー," *日本ロボット学会誌*, 14(8), pp. 1098-1101.
- [25] Gosvami, N. N., Bares, J. A., Mangolini, F., Konicek, A. R., Yablon, D. G., and Carpick, R. W., 2015, "Tribology. Mechanisms of antiwear tribofilm growth revealed in situ by single-asperity sliding contacts," *Science*, 348(6230), pp. 102-106.
- [26] Spikes, H., 2004, "The history and mechanisms of ZDDP," *Tribology Letters*, 17(3), pp. 469-489.
- [27] Yamaguchi, E. S., Ryason, P. R., Labrador, E. Q., and Hansen, T. P., 1996, "Comparison of the relative wear performance of neutral and basic ZnDTP salts," *Tribology Transactions*, 39(1), pp. 220-224.
- [28] E.S.ヤマガチ, P. R. ラ., 五十嵐仁一, 1997, "中性および塩基性 ZnDTP の物理化学的およびトライボロジーの特性," *トライボロジスト*, 42(6), pp. 413-418.
- [29] Matsui, Y., Aoki, S., and Masuko, M., 2018, "Elucidation of the Action of Functional Groups in the Coexisting Ashless Compounds on the Tribofilm Formation and Friction Characteristic of Zinc Dialkyldithiophosphate-Formulated Lubricating Oils," *Tribology Transactions*, 61(2), pp. 220-228.
- [30] Zhang, S. W., 1998, "State-of-the-art of polymer tribology," *Tribology International*, 31(1-3), pp. 49-60.
- [31] Martin, J. M., 1999, "Antiwear mechanisms of zinc dithiophosphate: a chemical hardness approach," *Tribology Letters*, 6(1), pp. 1-8.
- [32] Zhang, J., Ueda, M., Campen, S., and Spikes, H., 2020, "Boundary Friction of ZDDP Tribofilms," *Tribology Letters*, 69(1).
- [33] Barnes, A. M., Bartle, K. D., and Thibon, V. R. A., 2001, "A review of zinc dialkyldithiophosphates (ZDDPS): characterisation and role in the lubricating oil," *Tribology International*, 34(6), pp. 389-395.

- [34] Dorgham, A., Parsaeian, P., Neville, A., Ignatyev, K., Mosselmans, F., Masuko, M., and Morina, A., 2018, "In situ synchrotron XAS study of the decomposition kinetics of ZDDP triboreactive interfaces," *Rsc Advances*, 8(59), pp. 34168-34181.
- [35] Nicholls, M. A., Do, T., Norton, P. R., Kasrai, M., and Bancroft, G. M., 2005, "Review of the lubrication of metallic surfaces by zinc dialkyl-dithiophosphates," *Tribology International*, 38(1), pp. 15-39.
- [36] Dorgham, A., Azam, A., Morina, A., and Neville, A., 2018, "On the Transient Decomposition and Reaction Kinetics of Zinc Dialkyldithiophosphate," *Acs Applied Materials & Interfaces*, 10(51), pp. 44803-44814.
- [37] Rabinowicz, E., 1995, *Friction and Wear of Materials*, Wiley.
- [38] 大前伸夫, 中., 森誠之, 1995, "エキソ電子とトライボロジー," *トライボロジスト*, 40(5), pp. 363-368.
- [39] Fujita, H., Glovnea, R. P., and Spikes, H. A., 2005, "Study of zinc dialkyldithiophosphate antiwear film formation and removal processes, part I: Experimental," *Tribology Transactions*, 48(4), pp. 558-566.
- [40] Fujita, H., and Spikes, H. A., 2005, "Study of zinc dialkyldithiophosphate antiwear film formation and removal processes, part II: Kinetic model," *Tribology Transactions*, 48(4), pp. 567-575.
- [41] Jacobs, T. D. B., Gotsmann, B., Lantz, M. A., and Carpick, R. W., 2010, "On the Application of Transition State Theory to Atomic-Scale Wear," *Tribology Letters*, 39(3), pp. 257-271.
- [42] Gosvami, N. N., Ma, J., and Carpick, R. W., 2018, "An In Situ Method for Simultaneous Friction Measurements and Imaging of Interfacial Tribochemical Film Growth in Lubricated Contacts," *Tribology Letters*, 66(4).
- [43] Dorgham, A., Parsaeian, P., Azam, A., Wang, C., Morina, A., and Neville, A., 2019, "Single-asperity study of the reaction kinetics of P-based triboreactive films," *Tribology International*, 133, pp. 288-296.
- [44] 佐藤剛久, 山., 2001, "境界潤滑摩擦に対する ZnDTP と無灰分散剤の併用効果," *トライボロジスト*, 46(9), pp. 714-724.
- [45] 村木正芳, 和., 1993, "nDTP 共存下における有機モリブデン化合物のすべり摩擦特性 (第1報) —MoDTC と MoDTP の摩擦特性—," *トライボロジスト*, 38(10), pp. 919-926.
- [46] 小野寺康, 佐., 佐藤魁星, 渡部誠也, 佐々木信也, 2021, "MoDTC と吸着型 FM 共存下の摩擦特性に関する研究," *トライボロジスト*, 66(1), pp. 77-85.
- [47] 小野寺康, 佐., 渡部誠也, 佐々木信也, 2021, "ZnDTP と FM 共存下の摩擦特性と吸着特性に関する研究," *トライボロジスト*, 66(5), pp. 363-371.
- [48] Miklozic, K. T., Forbus, T. R., and Spikes, H. A., 2007, "Performance of friction modifiers on ZDDP-Generated surfaces," *Tribology Transactions*, 50(3), pp. 328-335.

- [49] Oblak, E., and Kalin, M., 2015, "Relationship Between the Nanoscale Topographical and Mechanical Properties of Tribochemical Films on DLC Coatings and Their Macroscopic Friction Behavior," *Tribology Letters*, 59(3).
- [50] Nakamura, Y., Hiraiwa, S., Suzuki, F., and Matsui, M., 2016, "High-Pressure Viscosity Measurements of Polyalphaolefins at Elevated Temperature," *Tribology Online*, 11(2), pp. 444-449.
- [51] Meyer, G., and Amer, N. M., 1990, "Simultaneous Measurement of Lateral and Normal Forces with an Optical-Beam-Deflection Atomic Force Microscope," *Applied Physics Letters*, 57(20), pp. 2089-2091.
- [52] Wang, C., Gojzewski, H., and Schipper, D. J., 2020, "A multi-technique characterization of the tribofilm formed by a fully formulated CVT fluid," *Tribology International*, 146.
- [53] BharatBhushan, 2004, "Comprehensive model for scale effects in friction due to adhesion and two- and three-body deformation (plowing)," *Acta Materialia*, 52(8), p. 14.
- [54] Bhushan, B., 2010, *Springer Handbook of Nanotechnology*, Springer, Berlin.
- [55] Sato, K., Watanabe, S., and Sasaki, S., 2022, "High Friction Mechanism of ZDDP Tribofilm Based on in situ AFM Observation of Nano-Friction and Adhesion Properties," *Tribology Letters*, 70(3).
- [56] Pharr, G. M., Strader, J. H., and Oliver, W. C., 2009, "Critical issues in making small-depth mechanical property measurements by nanoindentation with continuous stiffness measurement," *Journal of Materials Research*, 24(3), pp. 653-666.
- [57] Oliver, W. C., and Pharr, G. M., 1992, "An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic-Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments," *Journal of Materials Research*, 7(6), pp. 1564-1583.
- [58] Ye, J. P., Kano, M., and Yasuda, Y., 2002, "Evaluation of local mechanical properties in depth in MoDTC/ZDDP and ZDDP tribochemical reacted films using nanoindentation," *Tribology Letters*, 13(1), pp. 41-47.
- [59] Nehme, G., Mourhatch, R., and Aswath, P. B., 2010, "Effect of contact load and lubricant volume on the properties of tribofilms formed under boundary lubrication in a fully formulated oil under extreme load conditions," *Wear*, 268(9-10), pp. 1129-1147.
- [60] Kalin, M., Oblak, E., and Akbari, S., 2016, "Evolution of the nano-scale mechanical properties of tribofilms formed from low- and high-SAPS oils and ZDDP on DLC coatings and steel," *Tribology International*, 96, pp. 43-56.
- [61] Pereira, G., Munoz-Paniagua, D., Lachenwitzer, A., Kasrai, M., Norton, P. R., Capehart, T. W., Perry, T. A., and Cheng, Y. T., 2007, "A variable temperature mechanical analysis of ZDDP-derived antiwear films formed on 52100 steel," *Wear*, 262(3-4), pp. 461-470.
- [62] Zolper, T., Li, Z., Chen, C. L., Jungk, M., Marks, T., Chung, Y. W., and Wang, Q., 2012, "Lubrication Properties of Polyalphaolefin and Polysiloxane Lubricants: Molecular Structure-Tribology Relationships," *Tribology Letters*, 48(3), pp. 355-365.

- [63] Greenwood, J. A., 2007, "On the DMT theory," *Tribology Letters*, 26(3), pp. 203-211.
- [64] Israelachvili, J. N., Chen, Y. L., and Yoshizawa, H., 1994, "Relationship between Adhesion and Friction Forces," *Journal of Adhesion Science and Technology*, 8(11), pp. 1231-1249.
- [65] Tomala, A., 2013, "Effect of base oil polarity on micro and nanofriction behaviour of base oil + ZDDP solutions.," *Tribol. - Mater. Surf. Interfaces*, 19, p. 7.
- [66] Martin, J. M., Grossiord, C., Le Mogne, T., Bec, S., and Tonck, A., 2001, "The two-layer structure of zndtp tribofilms Part 1: AES, XPS and XANES analyses," *Tribology International*, 34(8), pp. 523-530.
- [67] Hauert, R., 2004, "An overview on the tribological behavior of diamond-like carbon in technical and medical applications," *Tribology International*, 37(11-12), pp. 991-1003.
- [68] 鳳大志, 長., 山本千秋, 張立群, 2017, "垂直力を受ける粗い表面の弾塑性接触問題の定式化及び数値解析," 第30回 計算力学講演会., 一般社団法人 日本機械学会.
- [69] Polonsky, I. A., and Keer, L. M., 1999, "A numerical method for solving rough contact problems based on the multi-level multi-summation and conjugate gradient techniques," *Wear*, 231(2), pp. 206-219.
- [70] Butt, H. J., Cappella, B., and Kappl, M., 2005, "Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications," *Surface Science Reports*, 59(1-6), pp. 1-152.
- [71] 川田将平, 佐., 2018, "潤滑剤としてのイオン液体の展望," *トライボロジスト*, 63(5), pp. 317-323.
- [72] Sato, K., Okubo, H., Kawada, S., Watanabe, S., and Sasaki, S., 2021, "Synergistic Enhancement of the Lubrication Performance of Zinc Dialkyldithiophosphate by Coexistence with Ionic Liquid," *Tribology Online*, 16(3), pp. 178-191.
- [73] Qu, J., Meyer, H. M., Cai, Z. B., Ma, C., and Luo, H. M., 2015, "Characterization of ZDDP and ionic liquid tribofilms on non-metallic coatings providing insights of tribofilm formation mechanisms," *Wear*, 332, pp. 1273-1285.
- [74] Qu, J., Luo, H. M., Chi, M. F., Ma, C., Blau, P. J., Dai, S., and Viola, M. B., 2014, "Comparison of an oil-miscible ionic liquid and ZDDP as a lubricant anti-wear additive," *Tribology International*, 71, pp. 88-97.

謝辞

本研究をまとめるにあたり，修士懇切なるご指導およびご助言を賜りました東京理科大学工学部機械工学科佐々木信也教授に心から感謝の意を表します。

学位論文審査にあたり，労をお執りくださいました，東京理科大学工学部 山本 誠 教授，牛島 邦晴 教授，大竹 勝人 教授，宮武 正明 准教授，東京理科大学 理工学部 野口 昭治 教授，酒井 健一 准教授には，お忙しい中多くの貴重なご助言と温かいご支援を賜りましたこと，厚くお礼申し上げます。また，本研究を行うにあたり，佐藤 剛久 様，EMGL 小野寺 康 様，馬守 布治 様，大阪大学 渡部 誠也 助教，関西大学 川田 将平 助教，横浜国立大学 大久保 光 助教には，ご助言をいただきましたこと心より感謝申し上げます。また，原子間力顕微鏡に関しては，島津製作所の小暮 亮雅 様，新井 浩 様，有限要素法を用いた弾塑性接触解析に関しては，ニュートンワークス株式会社の長沼 寛樹 様，サンプル提供に関しては，株式会社 ADEKA の山本賢二様にサポートをしていただいたことをここに記し感謝の意を表します。

研究業績

【筆頭査読付き論文】

1. **K. Sato**, H. Okubo, S. Kawada, S. Watanabe, S. Sasaki, Synergistic Enhancement of the Lubrication Performance of Zinc Dialkyldithiophosphate by Coexistence with Ionic Liquid, Tribol. Online 16 (2021), 178. <https://doi.org/10.2474/trol.16.178>
2. **佐藤**, 大内, 大久保, 渡部, 佐々木, AFM 摩擦面その場観察による ZDDP と有機系 FM 複合添加潤滑油中の反応膜の成長過程と潤滑メカニズムの調査, トライボロジスト, 67 (2022) 354. <https://doi.org/10.18914/tribologist.21-00011>
3. **K. Sato**, S. Watanabe, S. Sasaki, High Friction Mechanism of ZDDP Tribofilm Based on in situ AFM Observation of Nano-Friction and Adhesion Properties, Tribol. Lett., 70 (2022) 94. <https://doi.org/10.1007/s11249-022-01635-x>

【学会賞】

1. トライボロジー会議 2021 秋 松江「日本トライボロジー学会学生奨励賞」(2021)

【共著査読付き論文】

1. R. Wäsche, **K Sato**, G. Brandt, T. Schmid, S. Sasaki, M. Woydt, Wear Behaviour of MgO Stabilized Zirconia in Hot Steam Environment up to 400°C, Wear, 426 (2019), 428. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.01.047>
2. K. Nakagome, **K. Sato**, H. Okubo, S. Watanabe, S. Sasaki, Friction and Wear Properties of Hard Coatings on Steel Surfaces under Lubrication with a Fully Formulated Oil with a Mo Additive, Tribol. Online, 16 (2021), 59. <https://doi.org/10.2474/trol.16.59>
3. 小野寺, 佐藤, **佐藤**, 渡部, 佐々木, MoDTC と吸着型 FM 共存下の摩擦特性に関する研究, トライボロジスト, 66 (2021) 77. <https://doi.org/10.18914/tribologist.20-00011>
4. 小野寺, **佐藤**, 渡部, 佐々木, ZnDTP と FM 共存下の摩擦特性と吸着特性に関する研究, トライボロジスト, 66 (2021) 363. <https://doi.org/10.18914/tribologist.20-00014>
5. 渡邊, 小野寺, **佐藤**, 川田, 佐々木, ホウ素含有イオン液体による摩擦低減効果, トライボロジスト, 67 (2022) 191. <https://doi.org/10.18914/tribologist.21-00014>
6. 中島, **佐藤**, 渡部, 佐々木, FM-AFM を用いた水和層観察によるコンタクトレンズ表面の潤滑メカニズムの提案, トライボロジスト, 67 (2022), 581. <https://doi.org/10.18914/tribologist.21-00022>

7. S. Watanabe, Y. Nito, **K. Sato**, S. Watanabe, S. Sasaki, Relationship between Nano/Macrofriction Behaviors and Mechanical Properties of Tribofilms: An Investigation using Multidimensional Nanoindentation Equipment, Tribol. Online, (2022), Accepted

【国際学会における発表】（発表者で抜粋: Oral 7 件, Poster 2 件, ※査読プロシーディング: 6 件）

1. **K. Sato**, H. Okubo, S. Kawada, Y. Hirata, S.Sasaki, Synergistic effects of ionic liquids and zinc dialkyldithiophosphate (ZDDP) on tribological properties under boundary lubrication, 44th Leeds-Lyon Symposium on Tribology, September 5, 2017, Lyon, France, Oral※
2. **K. Sato**, H. Okubo, S. Kawada, Y. Hirata, S.Sasaki, Effects of zinc dialkyldithiophosphate (ZDDP) and ionic liquids with different cations on tribological properties under boundary lubrication, 45th Leeds-Lyon Symposium on Tribology, September 5, 2018, Leeds, UK, Oral※
3. **K. Sato**, S. Watanabe, S.Sasaki, Application of AFM for novel in-situ observation of tribo-film formation process, ICSPM28, December 10, 2020, Online, JP, Poster
4. **K. Sato**, S. Watanabe, S.Sasaki, Increasing the adhesion force with the formation of ZDDP tribofilm using in situ AFM, Friction 2021, November 18, 2021, Online, DE, Oral※
5. **K. Sato**, S. Watanabe, S.Sasaki, Nanoscale in situ study of adhesion property of ZDDP tribofilm using atomic force microscopy, ICSPM29, December 5, 2021, Online, JP, Oral
6. **K. Sato**, A. Nakajima, Y. Sato, S. Watanabe, S.Sasaki, FM-AFM Investigation into the Molecules Adsorption State on Steel Surface in Oiliness Additive Solution, 7th World Tribology Congress 2022, July 12-15, 2022, Lyon, France, Poster※
7. **K. Sato**, S. Watanabe, S. Sasaki, The effects of initial surface morphology on the ZDDP tribofilm growth on steel by using in situ AFM method, 7th World Tribology Congress 2022, July 13, 2022, Lyon, France, Oral※
8. H. Fujita, M. Ishihara, Y. Okigawa, **K. Sato**, S. Watanabe, S. Sasaki, Selective fabrication of graphene oxide by tribo-chemical reaction by using atomic force, 7th World Tribology Congress 2022, July 14, 2022, Lyon, France, Oral※
9. **K. Sato**, S. Sasaki, Effects of alkyl chain length of ionic liquids on tribological properties in combined oil of ZDDP and ionic liquid under boundary lubrication, IndiaTrib – 2022, December 13, 2022, New Delhi, India, Oral

【国内学会における発表】（発表者で抜粋：15件）

1. **佐藤**, 大久保, 川田, 平田, 佐々木, ZDDP 添加量の低減を目的としたイオン液体添加効果について, トライボロジー会議 2017 春東京, 2017 年 5 月 15 日
2. **佐藤**, 大久保, 川田, 平田, 佐々木, 境界潤滑下における ZDDP の潤滑性に及ぼすイオン液体添加の影響, 日本機械学会機素潤滑設計部門講演会, 2018 年 4 月 23 日
3. **佐藤**, 大久保, 川田, 平田, 佐々木, 境界潤滑下における潤滑特性に対するイオン液体添加の影響, トライボロジー会議 2018 春東京, 2018 年 5 月 23 日
4. **佐藤**, 大久保, 川田, 佐々木, 添加剤としての ZDDP とイオン液体併用におけるイオン液体構造変化の影響, トライボロジー会議 2018 秋 伊勢, 2018 年 11 月 7 日
5. **佐藤**, 佐藤, 川田, 渡部, 佐々木, アルキル鎖長の異なるイオン液体が ZDDP 併用添加油の摩擦・摩耗特性に与える影響, トライボロジー会議 2020 秋 別府オンライン, 2020 年 11 月 13 日
6. **佐藤**, 佐藤, 川田将平, 渡部誠也, 佐々木信也, アルキル鎖長の異なるイオン液体が ZDDP 併用添加油の摩擦・摩耗特性に与える影響, トライボロジー会議 2020 秋 別府オンライン, 2020 年 11 月 13 日
7. **佐藤**, 渡部, 佐々木, 高温下における潤滑油添加剤由来反応膜の成長過程の観察, Nanospec2021, オンライン, 2021 年 3 月 10 日, ポスター
8. **佐藤**, 渡部, 佐々木, FM-AFM を用いた軸受鋼表面における分子吸着膜の溶媒和構造観察による新たな油性効果メカニズムの提案, トライボロジー会議 2021 春 東京オンライン, 2021 年 5 月 24 日
9. **佐藤**, 渡部, 佐々木, その場高温 AFM 観察下における ZDDP 反応膜の生成に及ぼす表面粗さ変化の影響, トライボロジー会議 2021 春 東京オンライン, 2021 年 5 月 24 日
10. **佐藤**, 渡部, 佐々木, ナノスケールの表面粗さ変化による ZDDP トライボフィルムの生成量増加の可視化, 日本機械学会 2021 年度年次大会, 千葉オンライン, 2021 年 9 月 6 日
11. **佐藤**, 渡部, 佐々木, 粗さ変化に伴う真実接触部の接触応力増加が ZDDP 反応膜の成長過程に及ぼす影響, トライボロジー会議 2021 秋, 松江オンライン, 2021 年 10 月 27 日,
12. **佐藤**, 渡部, 佐々木, 真実接触部の温度上昇が ZDDP トライボフィルムの成長過程に及ぼす影響, 日本機械学会関東支部 第 28 期総会・講演会, 東京オンライン, 2022 年 3 月 14 日
13. **佐藤**, 渡部, 佐々木, AFM その場観察法を用いた真実接触部における ZDDP 反応膜の高摩擦メカニズムの提案, トライボロジー会議 2022 春, 東京オンライン, 2022 年 5 月 24 日

14. 佐藤, 佐々木, 真実接触部における接触圧力と ZDDP トライボケミカル反応膜の生成量の関係, 日本機械学会 2022 年度年次大会, 富山, 2022 年 9 月 13 日, オーラル
15. 佐藤, 佐々木, 単一アスペリティにおける ZDDP 反応膜の成長速度に対するせん断応力の影響, トライボロジー会議 2022 秋, 福井, 2022 年 11 月 11 日, オーラル

【その他】

- (1) 日本学術振興会 特別研究員 DC2 採用

付録A 真実接触部における ZDDP トライボケミカル反応膜の成長過程に及ぼすせん断応力の影響

A.I. 緒言

トライボケミカル反応は、せん断場において進行する特異的な化学反応である。しかしながら、せん断応力が真実接触部において反応膜の生成量に与える影響に関しては、流体の粘性抵抗の増加に伴い反応膜の生成が促進されることが報告されており、せん断の影響を真実接触部においても直接観察する必要がある。

本研究の目的は、単一アスペリティ上における反応膜の生成過程を観察することで、垂直応力ならびにせん断応力が反応膜の生成過程に及ぼす影響を調査することである。本報では、AFM 摩擦面その場観察の結果に対し、画像解析を用いることで微小な位置ずれを補正し、単一アスペリティ上での反応膜の生成過程を調査する。また、単一アスペリティ上における摩擦特性と有限要素法を用いた垂直応力分布を調査することで、せん断応力が単一アスペリティ上での反応膜の生成過程に及ぼす影響を調査する。

A.II. 実験方法

A.II.I. 潤滑油ならびに摺動材

潤滑油には、基油にポリ- α -オレフィン 4 (poly- α -olefin 4: PAO4) ならびに添加剤にジアルキルジチオリン酸亜鉛 (zinc dialkyldithiophosphate: ZDDP) を用いた。ZDDP は Secondary C4 を用い、添加量は基油に対して 0.08 mass %P とした。しゅう動材には鉄鋼材である SUJ2 を使用した。

A.II.II. AFM による ZDDP 反応膜の生成過程その場観察とナノ物性評価

AFM (SPM9700HT, Shimadzu, Japan) 測定には、ばね定数 1.11 N/m のシリコン製ピラミダルカンチレバー (SI-DF03, Hitachi High-Tech, Japan) を用い、しゅう動中の ZDDP 反応膜の形状・膜厚変化を調査した。Figure A-1 に AFM を用いたその場観察の概略図を示す。AFM その場観察では、摩擦力測定モードを用い、ナノ摩擦力測定と反応膜の生成観察を同時に行い、120 °C の潤滑油中において、1.0 μm \times 2.0 μm (画素数 64 \times 128) の範囲を 400 nN, 走査周波数 10 Hz で、50 cycle しゅう動した。

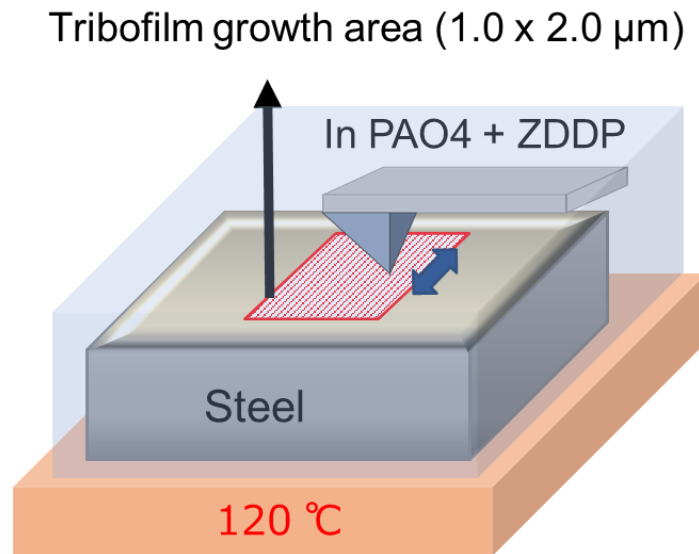


Fig. A-1 Schematic of in-situ AFM

A.III. 解析方法

A.III.I. 画像解析

AFM 像の位置ずれの補正には、数値解析ソフトウェアである Matlab (The MathWorks, USA) を用いて行った。イメージレジストレーション構文を用いて、1.0 μm×2.0 μm の AFM 像に対し位置補正を行った後に、750 nm×750 nm の領域を抽出し、単一アスペリティ上での反応膜の生成量を画像化した。Figure A-2 に概略図を占めず。Figure A-2 は、10 cycle における位置ずれを表している。その位置ずれを Figure A-3 に示す青色の線の箇所にレジストレーション構文を用いて移動させ、中心部の画像を抽出することで、単一アスペリティ上における表面反応膜の成長量を調査した。

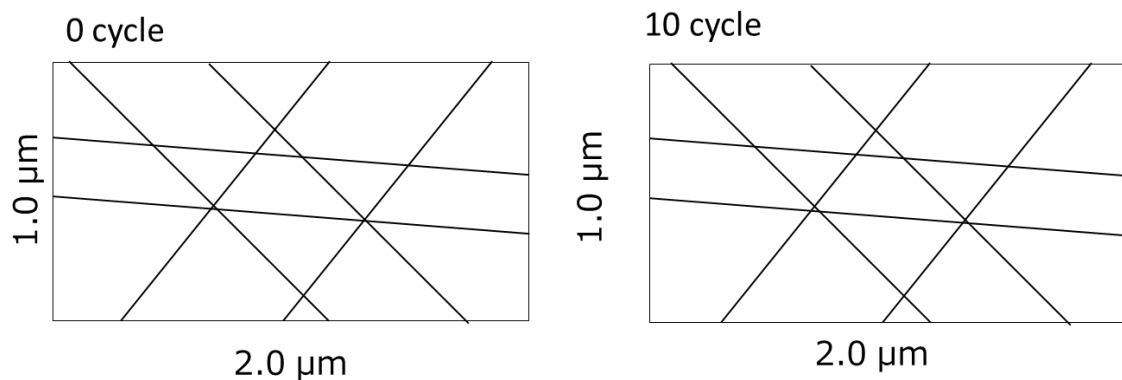


Fig. A-2 Example of AFM images at 0 cycle and 10 cycle. This figure shows the position aberration occurs using in-situ AFM

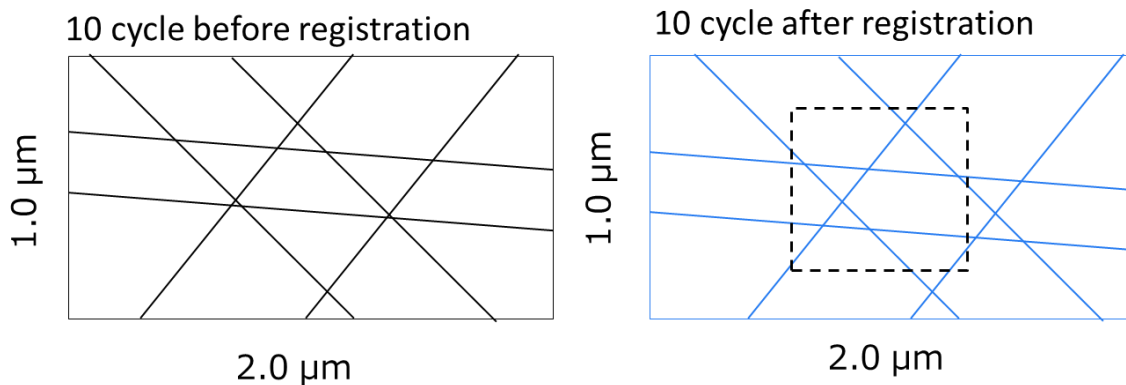


Fig. A-3 Example of AFM images before and after registration by Matlab.

A.III.II. 有限要素法を用いた接触解析

しゅう動面の垂直応力ならびにせん断応力分布を調査するため、AFM で取得した 0, 10, 20, 30, 40 ならびに 50 cycle の形状像に対して、接触解析を行った。接触解析には、商用の接触解析ソフト（NewtonSuite-ASP- μ , NewtonWorks Corporation, Japan）を用いた。

Figure A-4 に、接触解析の概略図を示す。接触解析では、AFM 摩擦面その場観察による接触状態を模擬するため、基板として SUJ2（ヤング率：207 GPa, ビッカース硬さ：7.3 GPa, ポアソン比：0.3）、相手材として Si（ヤング率：130 GPa, ビッカース硬さ：10.2 GPa, ポアソン比：0.27）の物性値を用いた。また、相手材は半径 85 nm の球とし、750 nm \times 750 nm の AFM 像に対し 96 点 \times 48 点に分割し、その各点に接触解析を実施することで、しゅう動面の垂直応力分布を算出した。

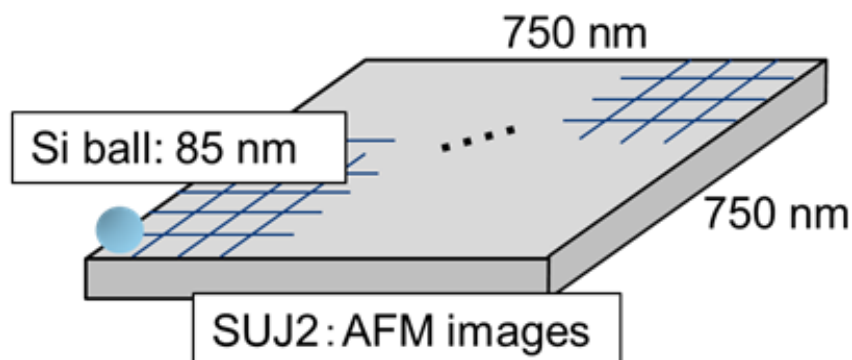


Fig. A-4 Contact analysis model of in-situ AFM

せん断応力分布に関しては、AFM 摩擦面その場観察にて取得した摩擦係数をもとに、以下の式により、各ピクセルのせん断応力分布を求めた。

$$\tau_{i,j} = \mu_{i,j} * p_{i,j} \quad (\text{A-1})$$

ここで、 $\tau_{i,j}$ はせん断応力、 $\mu_{i,j}$ は摩擦係数、 $p_{i,j}$ は垂直応力である。

Figure A-5 にせん断応力分布の算出の模式図を示す。せん断応力分布の算出に当たっては、摩擦像と垂直応力分布を各ピクセルで書けることで算出された。

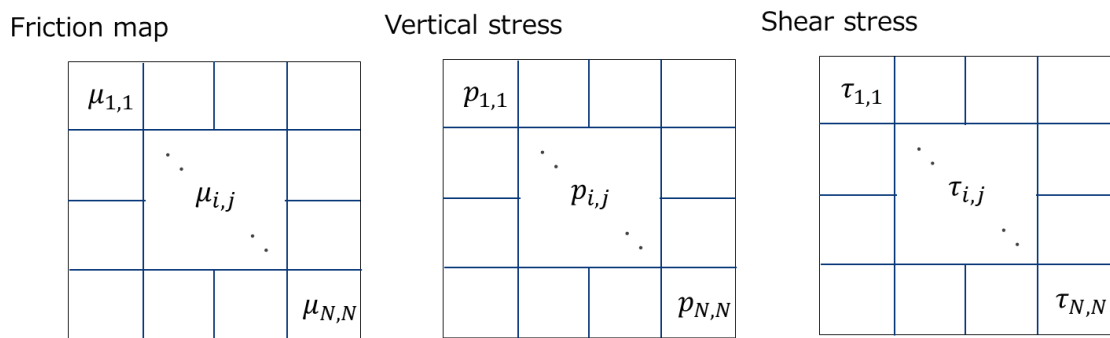


Fig. A-5 Calculation of shear stress using friction coefficient and vertical stress.

A.IV. 実験結果

A.IV.I. AFM による ZDDP 反応膜の生成過程観察

Figure A-6 に、750 nm×750 nm の領域における ZDDP 添加油中における反応膜の生成過程観察の結果を示す。0 cycle の形状像より、鉄鋼材表面は、摺動前において、約 100 nm の先端半径のアスペリティで構成されていることがわかる。また、しゅう動するにつれて、各アスペリティ上において AFM 像の高さが徐々に増加していることが確認される。このことから、画像解析を用いることで、単一アスペリティ上における反応膜の生成過程を観察できることがわかった。

Figure A-7 に、各サイクルにおける反応膜の生成量変化像を示す。各サイクルにおける反応膜の生成量の画像は、各サイクルの高さ像から 0 cycle の高さ像の差をとり算出した。この結果から、反応膜は各アスペリティを起点として生成するとともに、高さが高い箇所において顕著に成長することがわかった。

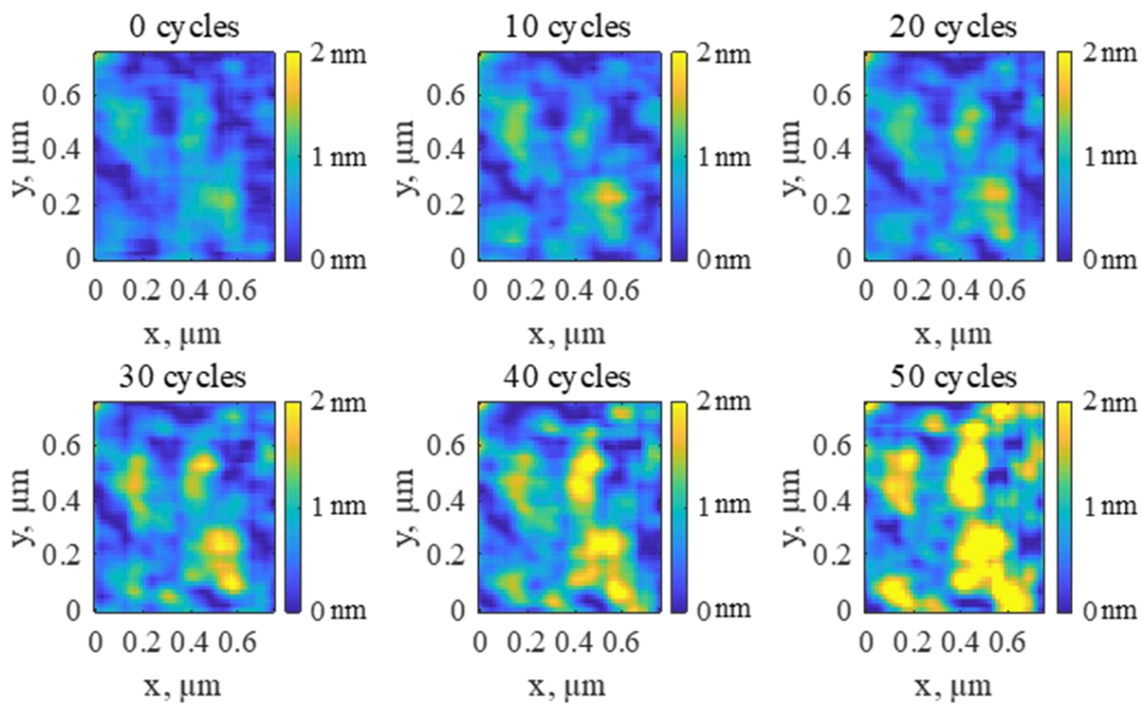


Fig. A-6 AFM images between 0 to 50 cycle using in-situ AFM

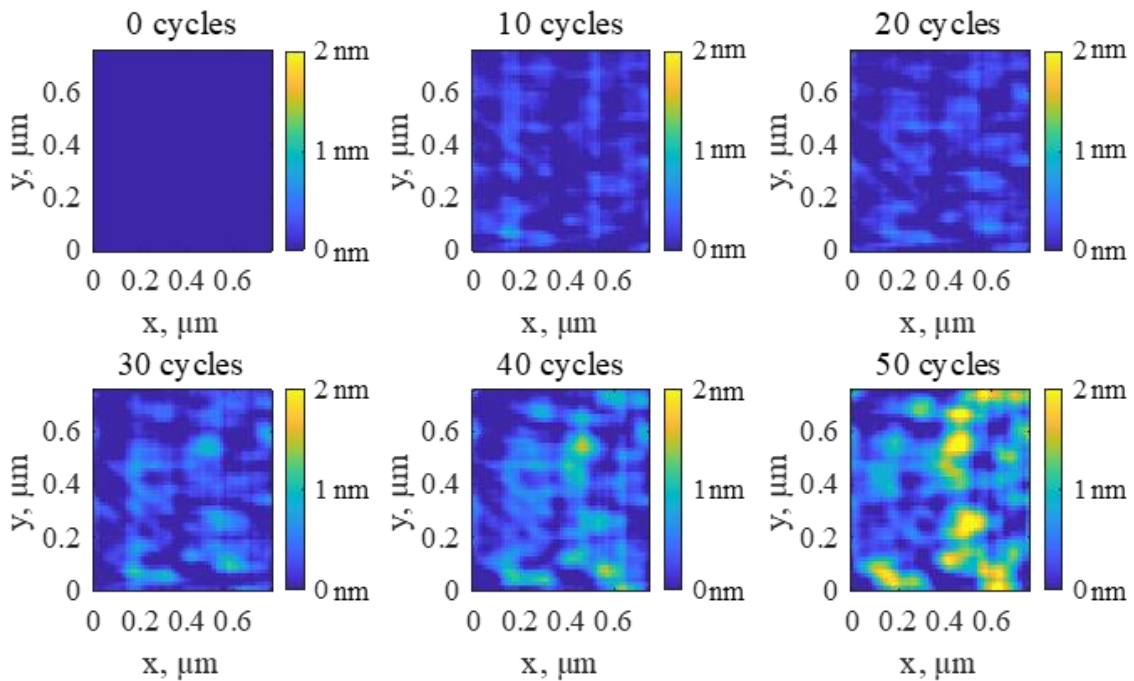


Fig. A-7 Tribadism thickness on single asperities between 0 to 50 cycles

A.IV.II. 接触解析による垂直応力ならびにせん断応力分布

Figure A-8 に、しゅう動面の垂直応力分布を示す。解析結果より、しゅう動面の垂直応力分布は 0 cycle から 50 cycle になるにつれて、分布の幅が徐々に大きくなることが確認された。また、Fig. 4 と Fig. 5 の比較より、垂直応力が大きい箇所において、反応膜が生成していることが確認された。このことから、反応膜の生成は、真実接触部における応力増加によって促進されるものと考えられる。

Figure A-9 にしゅう動面のせん断応力分布を示す。画像内の各点におけるせん断応力は、AFM により取得した摩擦係数と垂直応力の積として算出された。Figure 6 より、せん断応力の増加と反応膜の生成箇所が一致する傾向は確認されなかった。

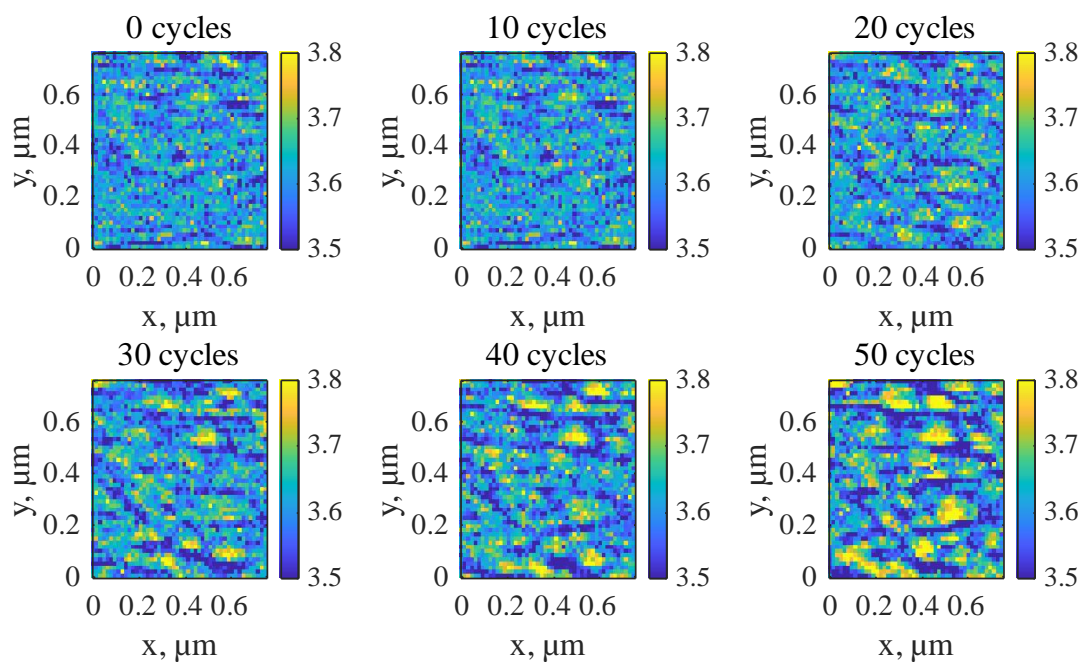


Fig. A-9 Distribution of contact pressure on AFM images between 0 to 50 cycles (GPa)

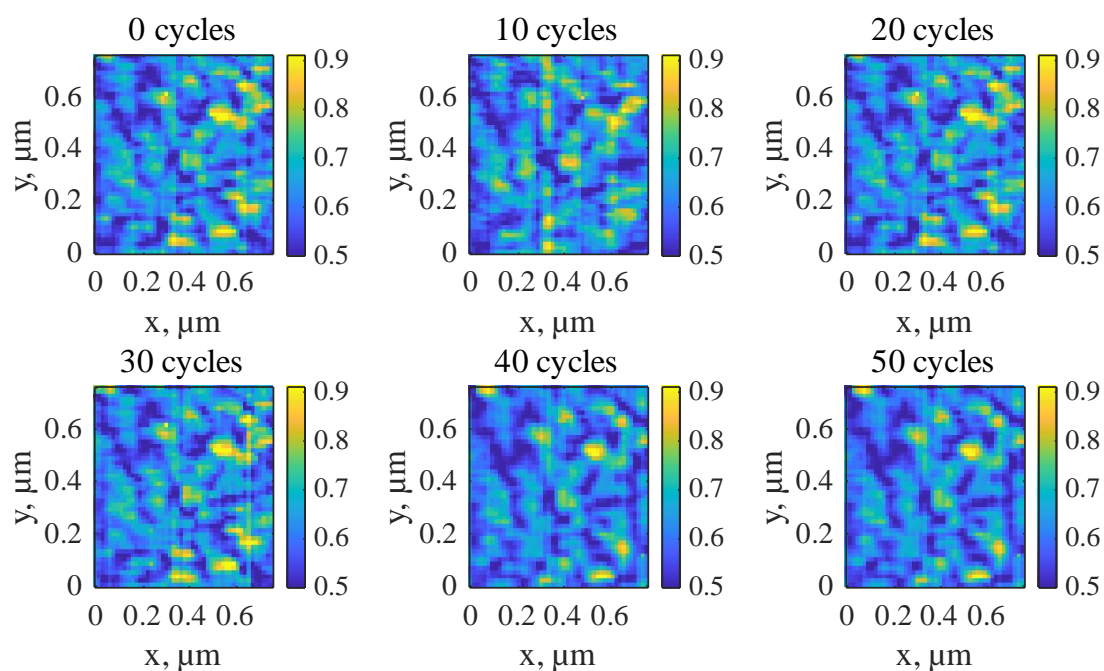


Fig. A-10 Distribution of shear stress between 0 to 50 cycles (GPa)

A.V. 考察

Figure A-11 に各サイクルごとの反応膜厚と垂直応力ならびにせん断応力の関係を示す。50 cycle における結果から、せん断応力と膜生成においては、せん断応力の増加と反応膜の成長膜厚に相関関係は確認されない一方、垂直応力に関しては、垂直応力の増加とともに、成長膜厚増加している傾向が確認される。また、10 cycle においては、垂直応力ならびにせん断応力ともに相関関係が確認されないが、垂直応力に関しては、サイクル数の増加とともに、成長膜厚との相関を示していくことがわかる。これは、本実験条件においては、ZDDP トライボケミカル反応膜の成長には、せん断応力ではなく垂直応力が支配的に作用していたことを示すものである。

Tse らは、224 °Cにおいてダイヤモンドアンビルセルを用い、ZDDP の分解は静水圧 18.4 GPa において開始することを報告している[A-1]。また、Zhnag らは、回転式摩擦試験機を用いて、非接触状態において流体のみによるせん断応力を二面間に発生させ、100 MPa のせん断応力で ZDDP 反応膜が生成されることを報告している[A-2]。これらの結果は、静水圧の 1/100 以下のせん断応力において、ZDDP 反応膜が生成されることを示しており、せん断応力が ZDDP の反応膜の生成に重要な因子であることを示唆している。しかしながら、AFM 摩擦面その場観察においては、せん断応力の増加と反応膜の生成箇所が一致する傾向が

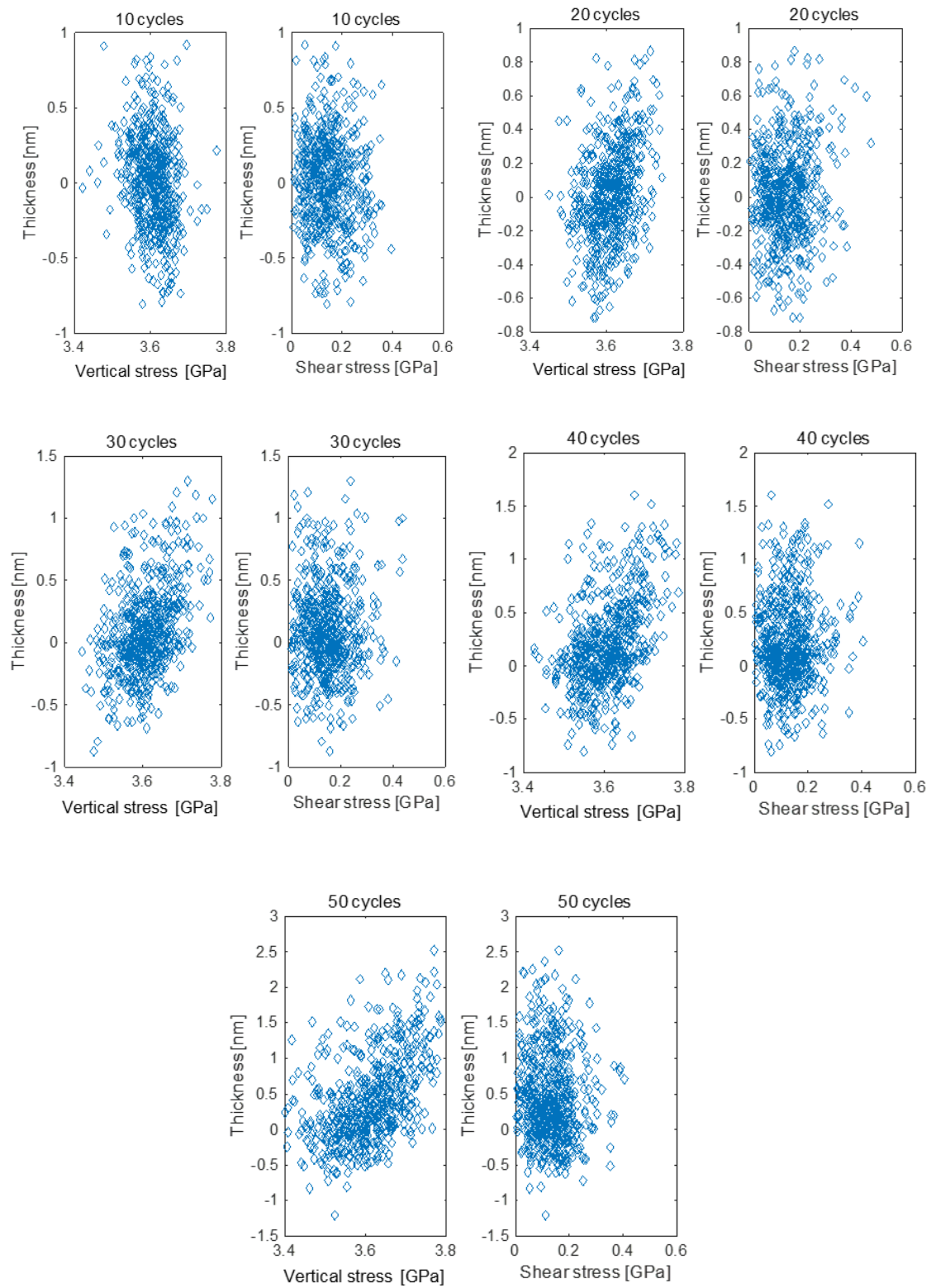


Fig. A-11 Correlation between tribofilm thickness and vertical/shear stress

確認されなかった。一方、垂直応力が大きくなるアスペリティ上において、反応膜が生成する様子が確認された。以上より、本実験条件においては、垂直応力が ZDDP 反応膜の生成に支配的に作用するものと考えられるが、せん断の寄与に関しては今後さらなる調査が必要である。

A.VI. 結言

ZDDP 添加油中において、AFM 摩擦面その場観察、画像解析ならびに接触解析を実施し、単一アスペリティ上での垂直応力ならびにせん断応力が反応膜の生成過程に及ぼす影響を調査した結果、以下の知見を得た。

- (1) AFM 摩擦面その場観察結果より、反応膜はアスペリティの頂上部分で生成されていくことが確認された。また、各アスペリティの頂上部分において反応膜が生成されたことから、ZDDP 添加油中における反応膜は突起部を起点に生成していくものと考えられる。
- (2) 反応膜の生成と応力分布との関係を調査した結果、反応膜の生成する箇所において、垂直応力の増加が確認された一方で、せん断応力の増加は確認されなかった。このことから、本実験条件においては、垂直応力の増加が反応膜の生成に支配的に作用したものと考えられる。

参考文献

- A-1) J.S. Tse, Y. Song, & Z.X. Liu: Effects of temperature and pressure on ZDDP, Tribol. Lett., 28 (2007) 45.
- A-2) J. Zhnag, & H. Spikes: On the mechanism of ZDDP antiwear film formation, Tribol. Lett., 63 (2016) 24.

付録 B 摩擦面その場観察中におけるカンチレバーの摩耗による先端半径の経時変化の調査

B.I. 緒言

AFM 摩擦面その場観察においては、数百 nN から数 μN で長時間形状取得を継続するため、カンチレバーが経時変化とともに摩耗し、それにより統一的な評価ができないという問題が生じる可能性がある。そのため、真実接触部における垂直応力ならびにせん断応力評価には、先端半径の調査が不可欠である。

本研究では、先端半径の摩耗の経時変化を、SEM を用いて調査した結果を報告する。

B.II. 実験方法

B.II.I. 摺動材

摺動材は、AFM 摩擦面その場観察で使用した SUJ2 基板を用いた。

B.II.II. AFM 摩耗試験

AFM 摩耗試験では、AFM 摩擦面その場観察と同条件において、しゅう動距離が 160 mm まで大気中にて AFM イメージングを行った。また、各しゅう動距離で、カンチレバーの摩耗を評価するため、SEM (SUPRA40, Carl Zeiss, DE) を用いて先端半径を調査した。

B.III. 実験結果及び考察

Figure B-1 にしゅう動距離と AFM カンチレバーの先端半径の関係を示す。この結果から、カンチレバーの先端半径は、60 mm 程度において摺動とともにさちる傾向が確認される。また、160 mm における先端半径は、140 nm であった。

Figure B-2 に摺動距離 160 mm における先端半径の SEM 画像を示す。この結果より、先端は丸みを帯びた形状を示しており、このことから球体を仮定できるものと考えられる。

以上の結果より、カンチレバーの摩耗はある曲率半径においてさちることから、カンチレバーをある程度摩耗させた状態で AFM 摩擦面その場観察を実施することで、カンチレバーの先端半径が一定の条件にて、反応膜の成長過程観察を実施できるものと考えた。

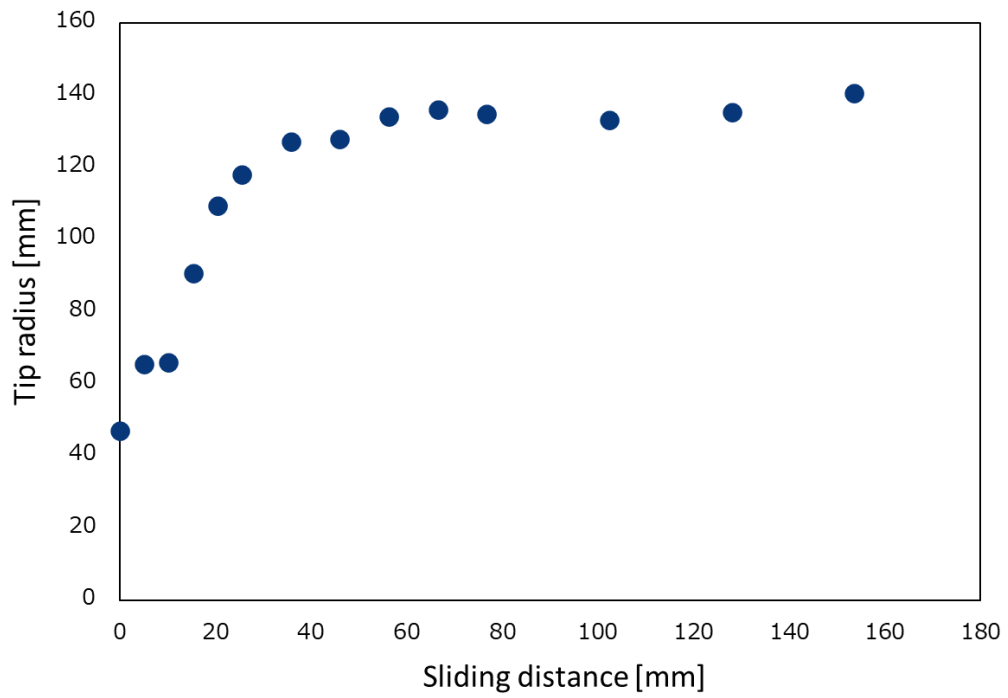


Fig. B-1 Tip radius with the increase of sliding distance at the condition of in-situ AFM

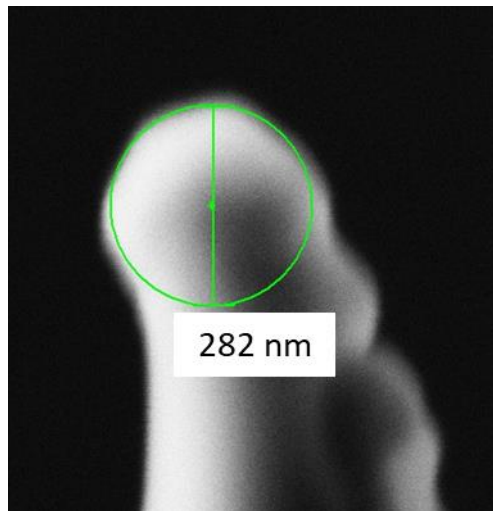


Fig. B-2 SEM image at a sliding distance of 160 mm. The tip radius is 141 nm and the shape is sphere.

B.IV. 結言

AFM カンチレバーの先端の摩耗を評価するため、大気中にて AFM カンチレバー摩耗試験を行った結果、カンチレバーは先端半径はしゅう動距離 60 mm で幸る傾向が確認された。また、垂直荷重 2000 nN においては、先端半径は 140 nm であり、その形状は球を示していることが分かった。