

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：34416

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2015～2016

課題番号：15H06748

研究課題名(和文) トライボ反応膜におけるマイクロ・ナノトライボロジー特性に関する研究

研究課題名(英文) Micro- and nano-tribological properties of tribofilms

研究代表者

呂 仁国 (Lu, Renguo)

関西大学・システム理工学部・准教授

研究者番号：90758210

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、トライボ反応膜の摩擦特性と構造を対比しながら反応膜の低摩擦・耐摩耗性のメカニズムを解明することを目的とした。構築した高感度摩擦試験機を用い、添加剤由来の反応膜の摩擦特性を評価した。反応膜自身の摩擦特性は表面形状に関わらず、膜の化学構造に依存することが分かった。反応膜の成長速度は最初段階で速く、その後徐々に遅くなることが見られた。反応膜の成長に伴い、摩擦係数が減少した傾向が見出された。このような反応膜をスラスト玉軸受の軌道面に形成させ、摩擦係数は反応膜がない場合と比べ、約50%減少したことが分かった。

研究成果の概要(英文)：In boundary lubrication, tribofilms are crucial for the management of wear and control of friction. Although a significant progress has been obtained in understanding the mechanisms of the tribofilms, the tribological properties were measured in the presence of lubricants. Strictly speaking, the measured friction forces were not the tribofilms, but the lubricants. This study focused on the tribological properties of tribofilms to make clear their antiwear and low friction mechanisms. Using an AFM, the tribofilms' growth were studied. Periodic changes in film thickness were observed, suggesting that the tribofilm should be generated in a dynamic process of formation and destruction. Using a self-developed friction tester, the friction coefficient distribution was firstly obtained in a larger area. The friction coefficient in micro-scale did not depend on the surface morphology, but agreed well to the chemical images of the tribofilms.

研究分野：トライボロジー

キーワード：トライボロジー 添加剤 トライボ反応膜 境界潤滑

### 1. 研究開始当初の背景

地球温暖化防止や省エネルギーに向け、自動車の低燃費化の研究が急速に進んでいる。自動車の原動力として、内燃機関の燃費向上効果が最も期待されている。エンジンの燃費改善技術は燃焼効率の向上と摩擦抵抗の減少に分けられる。本研究は摩擦を抑制する技術に着目している。エンジンでの代表的な摺動部は動弁機構、ピストン、クランクの軸受、カムなどが挙げられる。そこで、エンジンオイルの低粘度で攪拌抵抗を減少することにより、摩擦低減がはかられている。ただし、オイルの粘度を減少させると、油膜が薄くなり、金属同士の接触率が高くなり、境界潤滑となる。一方、オイルには数多くの添加剤が含有されており、境界潤滑条件下で、金属表面と反応してトライボ化学反応膜が形成される。特に、極圧添加剤や耐摩耗剤、摩擦調整剤などが存在する場合、いずれも摩擦面でトライボケミカル反応により被膜を形成し、摩擦の低減、焼付き・摩耗の防止をする効果がある。このトライボ反応膜の化学構造や厚さがこれらの特性に大きく影響を及ぼすため、摩擦面に形成された表面膜の化学構造、膜厚を明らかにすることが重要である。これまでは潤滑油を用いたマクロなトライボロジー特性と反応膜の構造との関係解明に関する研究がほとんどである。ほとんどの研究方法は、潤滑油の中で、トライボ反応膜を成長させながら、マクロな潤滑特性を評価している。潤滑実験が終わった後、潤滑油を除去して、表面分析を行っている。このような手法は、厳密に言えば、評価した潤滑特性はトライボ反応膜自体の特性ではなく、反応膜間に介在する潤滑油のトライボロジー特性であるため、トライボ反応膜の役割を解明していないことになる。トライボ反応膜の劣化と寿命も重要であるので、トライボ反応膜のトライボロジー特性と構造との関係を解明しなければならない。

### 2. 研究の目的

本研究は、ミクロ・ナノスケールで反応膜自身のトライボロジー特性を研究することにより、反応膜の構造や物理特性、トライボロジー特性、さらに添加剤の作用メカニズムと境界膜形成に関わる制御因子を解明することを目的とする。具体的には、境界潤滑条件下でモリブデンジチオカーバメート (MoDTC) やジアルキルジチオリン酸亜鉛 (ZnDTP)、塩基性カルシウムスルホネート (OBSC) などの添加剤を含有する潤滑油の摩擦実験を行って、トライボ反応膜を形成させる。続いて、潤滑油を除去し、反応膜のトライボロジー特性を高感度フリクションテスターで評価し、摩擦特性の二次元分布を計測する。次に、X線光電子分光法 (XPS) などの表面分析手法を用いて、反応膜の三次元構造を解析する。これらの結果を用いて、反

応膜のトライボロジー特性と構造を対比して、反応膜の低摩擦・耐摩耗性のメカニズムを解明する。本研究は新しい添加剤の設計開発に貢献できると共に、界面・表面の構造制御を通して、摩擦・摩耗の抑制、燃費向上や省エネルギーなどにもつながる。

### 3. 研究の方法

再現性のある安定なトライボ反応膜の作成方法を検討した上で、高空間分解能を持つ軽荷重フリクションテスターで反応膜のトライボロジー特性を評価するとともに、反応膜自身の耐摩耗性を評価する。次に、原子間力顕微鏡 (AFM) を用い、反応膜の成長過程を観察する。さらに、XPS による、トライボ反応膜の三次元構造を分析し、構造と摩擦係数の分布を対比する。MoDTC や ZnDTP、OBSC など多種の添加剤を用いて、トライボ反応膜のトライボロジー特性を比較してまとめることにより、トライボロジー特性と膜の構造、添加剤の分子構造などの関係を解明する。

### 4. 研究成果

#### 1) トライボ反応膜の摩擦係数の測定系の構築

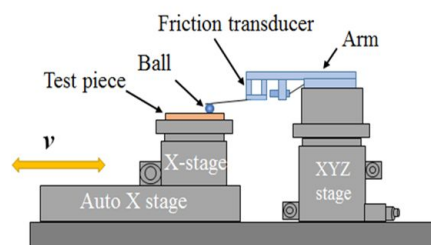


Fig.1 Schematic diagram of micro-tribometer

境界潤滑条件下で生成したトライボ反応膜の厚さは数十 nm から 200nm 未満である。それは潤滑油が存在しない場合、高荷重で反応膜は直ちに壊れるため、トライボロジー特性を評価できない。一方、AFM で摩擦力を測定できるが、測定範囲が狭すぎて、マクロなトライボロジー特性との対応が困難である。本研究では、ミクロの評価方法を提案した。そこで、摩擦力を測る時、空間分解能の高い摩擦センサーを用いて、軽荷重往復フリクションテスターで摩擦試験を行う方法を考えた。Fig.1 に示したボールオンディスクフリクションテスターを用い、トライボ反応膜自身の摩擦測定を行った。直径 1 mm の SUJ2 ボールを支持ばねの先端に接着し、さらに水平方向に変位する二対の平行板バネから構成された起歪体に固定した。起歪体の変形量を高感度の静電容量式変位センサーを用いて、トライボ反応膜摩擦力の測定が可能になった。摩擦実験によるトライボ反応膜の破壊を防ぐために、同一箇所での摩擦は一往復のみとした。摩擦係数の分布を測定するために、2.5

$\mu\text{m}$  ずつをずらして実験を行った。Fig.2 に示したのはマクロ摩擦実験で生成させたトライボ反応膜の摩擦係数の面分布である。はじめて数百  $\mu\text{m}$  以上の範囲の摩擦係数の分布を得た。摩擦痕内部、つまり、トライボ反応膜部の摩擦係数はディスク表面より低くなっていることが確認された。

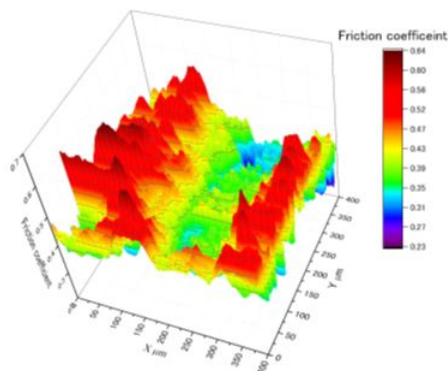


Fig.2 Friction coefficient microscopy of the tribofilm

2) ZnDTP 由来トライボ反応膜のトライボロジー特性及び反応膜形成過程のその場観察

添加剤の入れ替え実験結果を Fig.3 に示した。基油の代わりに ZnDTP を含む潤滑油に切り替えると、摩擦係数が下がりはじめており、境界膜が徐々に形成したことを示唆している。また、ZnDTP を含む潤滑油から再び基油に切り替えた場合、低摩擦係数を維持していたことから、ZnDTP から生成したトライボ反応膜の耐摩耗性は耐久性があることが確認できた。

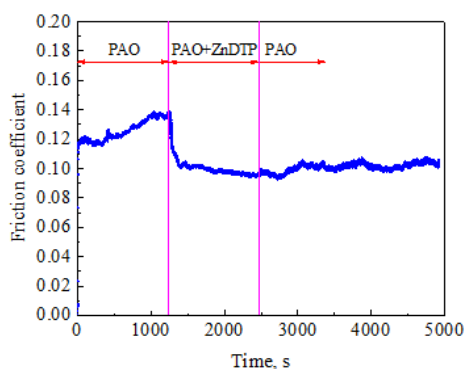


Fig.3 Friction coefficient variation due to the oil change by a ball-on-disk tribometer

Fig.2 に示したの ZnDTP 由来のトライボ反応膜の摩擦係数分布から、トライボ反応膜部の摩擦係数はディスク表面より低くなっていることが分かった。トライボ反応膜の低摩擦特性に至るのは表面形状の変化と反応膜組成である。反応膜の表面形状を Fig.4 に示している。表面粗さに関わらず、反応膜が低摩擦係数を示した。一方、反応膜を XPS で分

析したところ (Fig.5)、摩擦トラックには ZnDTP 由来の生成物が多いことが分かった。この結果から、トライボロジー特性は摩擦面の化学構造に依存していることが明らかになった。

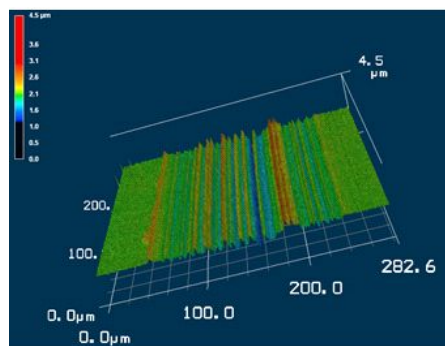


Fig.4 Surface morphology of tribofilm

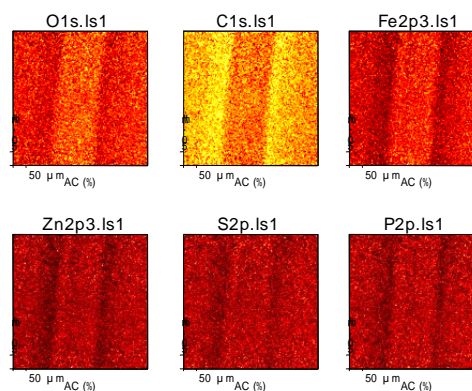


Fig.5 Chemical images of the tribofilm analyzed by XPS

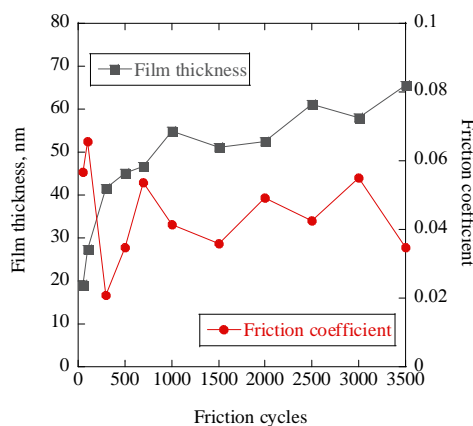


Fig.6 Dependence of friction coefficient and film thickness on friction cycles

摩擦回数に対して鉄薄膜表面形状と摩擦力の変化を Fig.6 に示している。無添加の基油で実験すると、摩擦前後に表面の変化はあまり見られなかった。ZnDTP を添加した場合、摩擦が始まると、表面にトライボ反応膜が形

成し、摩擦とともに成長したことが観察された。また、トライボ反応膜の成長に伴い、摩擦係数が減少した傾向が見られた。さらに、トライボ反応膜の成長速度は最初段階で速く、その後徐々に遅くなることが見られた。

一方、ZnDTP と MoDTC を併用した場合、形成した反応膜の摩擦係数は Fig.7 に示すように最も低かった。

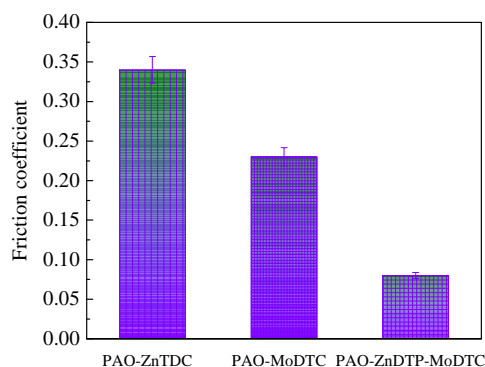


Fig.7 Averaged friction coefficient of the tribofilms

### 3) OBCS 由来のトライボ反応膜のトライボロジー特性及び反応膜形成過程のその場観察

OBCS 由来のトライボ反応膜の成長は Fig.8 に示す。トライボ反応膜の成長速度は最初段階で速く、その後徐々に遅くなることを見出された。さらに、OBCS を単独添加した場合は、十分厚い反応膜が形成された。OBCS 由来のトライボ反応膜では往復回数が 1000 回を超えると膜の減少がみられ、2000 回ではほとんどなくなっていた。TCP と OBCS を併用、または TCP を単独に添加した場合のトライボ反応膜の膜厚減少はあまり見られなかった。

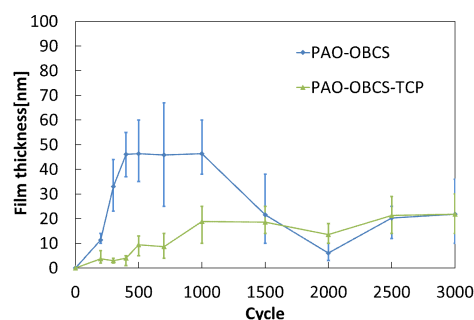


Fig.8 Dependence of tribofilm thickness on friction cycles

潤滑油の入れ替え試験で行ったトライボ反応膜の耐久性に関する評価結果を Fig.9 に示す。添加剤が OBCS のみを使用した場合は、潤滑油を基油 PAO に戻した直後に摩擦係数が直ちに上昇した。一方、添加剤が TCP を使用した場合は、基油 PAO に戻したのち約 40 分の間に低い摩擦係数を維持した。添加剤が OBCS と TCP を併用した場合は、基油 PAO に戻したのち約 20 分間、低い摩擦係数を維持し

た。この結果から、TCP 由来のトライボ反応膜は潤滑油内に TCP がなくなった後もしばらく効果を発揮したことがわかる。しかし、OBCS では潤滑油内に OBCS がなくなるとその効果は瞬時になくなった。これより反応膜自体の耐久性は OBCS 由来のトライボ反応膜より TCP があつた方が優れることが分かった。それについて、反応膜に酸化カルシウムが多く検出されたことから、耐摩耗性は反応膜の化学構造に依存したことが考えられる。

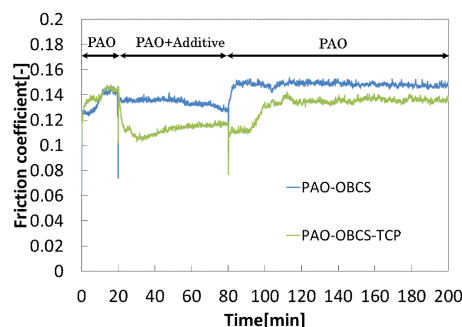


Fig.9 Friction coefficient variation due to oil change

### 4) 機械要素への検証実験

以上の結果によって、トライボ反応膜は低摩擦・耐摩耗性に重要な役割を分担していることが分かった。そこで、例として、ZnDTP と MoDTC を併用し、スラスト軸受の軌道面にトライボ反応膜を形成させ、トライボロジー特性への影響を調べた。Fig.10 に摩擦係数を示している。トライボ反応膜がない場合と比較し、反応膜があつた場合の摩擦係数は約半分までに減少したことが分かった。

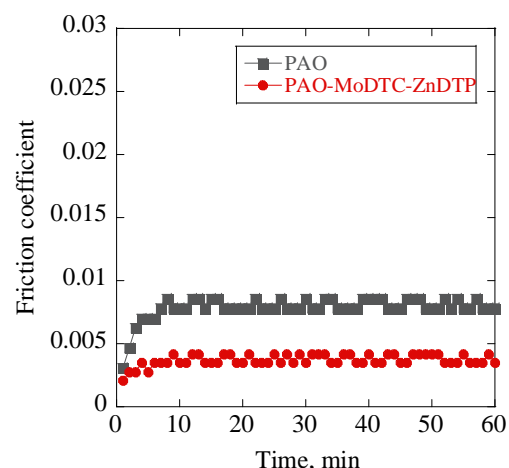


Fig.10 Friction coefficient of thrust bearings

### 5) 低摩擦に及ぼす分子配向の影響

低摩擦に至るのは、添加剤分子が金属表面との反応でトライボ反応膜の形成だけではなく、分子の配向も重要である。そこで、無極性基油ポリアルファオレフィン (PAO) に

添加した場合は、摩擦係数(0.06)は無添加(0.12)と比べて半分に低下した。極性基油ポリプロピレングリコール(PPG)に添加した場合は、摩擦係数(0.09)は無添加(0.105)と比べて僅かしか低下しなかった。顕微FT-IR のその場観察を行ったところ、オレイン酸の二量体が存在すると、せん断場での分子配向で、分子間が滑りやすくなり、低摩擦に至ることが明らかになった。さらに、二種類のカルボン酸会合体を合成し、基油に添加した場合は、会合体分子の配向で摩擦係数が著しく減少したことが分かった。添加剤を溶解する基油の構造を選択し、基油と添加剤とのより優れた組み合わせを見出した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

Renguo Lu, Shigeyuki Mori, Hiroshi Tani, Norio Tagawa, Shinji Koganezawa, Low friction properties of associated carboxylic acids induced by molecular orientation, Tribology International, 査読あり, 2016, <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2016.10.042>

[学会発表](計11件)

Sora Shiode, Renguo Lu, Hiroshi Tani, Norio Tagawa, Shinji Koganezawa, Observation of Tribofilm Growth and Friction Coefficient Microscopy of Tribofilms, World Tribology Congress 2017, 17-22 Sep 2017, Beijing (China)

Renguo Lu, Hiroshi Tani, Norio Tagawa, Shinji Koganezawa, A Study on Tribofilm Growth and the Friction Coefficient Microscopy, 6<sup>th</sup> European Conference on Tribology, 7-9 Jun 2017, Ljubljana (Slovenia)

西谷 暁, 呂仁国, 多川則男, 谷弘詞, 小金沢新治, OBCS 由来トライボ反応膜の形成に関する研究, 13-14 Mar 2017, 日本機械学会関西支部第 92 期定時総会講演会, 大阪大学(大阪府)

塩出空, 呂仁国, 多川則男, 谷弘詞, 小金沢新治, ZnDTP 由来のトライボ反応膜の形成過程の観察, 11 Mar 2017, 日本機械学会関西支部 学生員卒業研究発表講演会, 大阪大学(大阪府)

呂仁国, 谷弘詞, 多川則男, 小金沢新治, 森誠之, ZnDTP 由来トライボ反応膜のマイクロ摩擦特性二次元分布および反応膜形成過程のその場観察, 12-14 Oct 2016, トライボロジー会議 2016 秋, 新潟コンベンションセンター(新潟県)

Renguo Lu, Hiroshi Tani, Norio Tagawa, Shinji Koganezawa, Tribochemical Reaction

and Tribofilm Formation on Friction-Activated Steel Surfaces, EMN Meeting on Surface and Interface, 12-16 Sep 2016, Kuala Lumpur (Malaysia)

塩出空, 呂仁国, 谷弘詞, 小金沢新治, 多川則男, トライボ反応膜のマイクロ摩擦特性, 11-14 Sep 2016, 日本機械学会 2016 年度年次大会, 九州大学(福岡県)

Renguo Lu, Shigeyuki Mori, Hiroshi Tani, Norio Tagawa, Shinji Koganezawa, Low Friction Properties of Associated Carboxylic Acids Induced by Molecular Orientation, 43rd Leeds-Lyon Symposium on Tribology, 6-9 Sep 2016, Leeds (UK)

塩出空, 近井奎介, 呂仁国, 谷弘詞, 小金沢新治, 多川則男, 境界潤滑効果に及ぼすオレイン酸と基油との相互作用の影響, 15 Jul 2016, 関西潤滑懇談会 7 月例会, 兵庫県立大学(兵庫県)

呂仁国, 谷弘詞, 多川則男, 小金沢新治, 森誠之, 境界潤滑条件におけるカルボン酸会合体の摩擦特性, 23-25 May 2016, トライボロジー会議 2016 春 東京, 国立オリンピック記念青少年総合センター(東京都)

Sora Shiode, Renguo Lu, Shigeyuki Mori, Hiroshi Tani, Norio Tagawa, Shinji Koganezawa, Shigeyuki Mori, Effect of Molecular Orientation on Friction Properties of Associated Carboxylic Acids, The 7th Advanced Forum on Tribology, 9-11 Apr 2016, Kashihara Commerce and Industry Economy Hall (Nara, Japan)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

呂仁国 (LU, Renguo)

関西大学・システム理工学部・准教授

研究者番号: 90758210

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号:

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号:

##### (4) 研究協力者

塩出 空 (SHIODE, Sora)

西谷 暁 (NISHITANI, Akira)

近井 奎介 (CHIKAI, Keisuke)