

MoDTC 添加油中の摩擦により形成するトライボフィルム構造に及ぼす 金属清浄剤と有機 FM の併用の影響

Effect of Combined Use of Detergent and Organic FM on Tribofilm Structure Formed by Friction
In MoDTC Contained Oil

トヨタ自動車東日本（正）*小池 亮 トヨタ自動車（正）山守 一雄 東北大・工（正）足立 幸志

Ryo KOIKE*, Kazuo YAMAMORI**, Koshi ADACHI***

*Toyota Motor East Japan Inc., **Toyota Motor Corporation, ***Tohoku University

1. 緒言

カーボンニュートラル化が世界的な潮流となっている現在、自動車の電動化は進み、燃費向上のための機械損失の低減が益々求められている。電動車の主流であるハイブリッド車では、エンジンの燃焼時間が減ることから、エンジン始動時など低油温の環境下でも摩擦低減が必要である。さらには流体損失の低減のためエンジン油の低粘度化が進んでおり、低温から高温までの環境に配慮した摩擦低減技術が求められている。

従来から境界潤滑域における摩擦低減の方策としてモリブデンジチオカーバメート（MoDTC）といった摩擦調整剤（FM）が使用されているが、より幅広い摺動条件での摩擦低減を考慮し、有機系摩擦調整剤との併用も検討が進められている。小野寺らは、低分子のグリセリンモノオレート（GMO）と高分子有機FM（PFM）をMoDTC添加油と併用した際に、吸着型FMの吸着速度と密度の観点から、PFM併用時のなじみ後に低い摩擦を示すことを報告している^[1]。また大久保らはPLA/HEAとMoDTCの併用系でFM-AFMを用いた実験において、MoDTC及びポリラウリルアクリレートヒドロキシエチルアクリレートコポリマー（PLA/HEA）両分子による高粘性の吸着膜も摩擦に影響することに言及している^[2]。このように有機FMとMoDTCを併用した潤滑油中での現象の理解は進み始めている一方で、従来のMoDTCによるMoS₂形成反応への影響については分かっていない点も多い。

本報では、MoDTC、耐摩耗剤、金属清浄剤も含む潤滑油の中で有機FM（OFM）も添加した際のトライボフィルム構造から、各添加剤間での反応に着眼した考察を行い、添加剤処方の知見を得ることを目的とする。

2. 実験方法

本研究では、Fig. 1 に示すボール・オン・ディスク型のすべり摩擦試験を用いた。オイルバスは 80°C一定とし接触部を潤滑油に浸漬して試験を行った。試験片は φ 8mm の軸受鋼 (SUJ2) ボールと φ 30×t4mm の SUJ2 ディスクを用いた。試験条件は 0.5m/s, 10N で統一した。

試験は初期に基油 (PAO4) のみで 30 分間の試験を行い、その後添加剤を含む潤滑油に変え本試験を行った。本試験で用いた潤滑油は Table 1 に示す添加剤の組合せであり、OFM としては GMO を用いた。

摩耗痕の化学分析は走査型電子顕微鏡 (SEM) によるエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) 及び共焦点レーザーラマン分光分析を行った。また極表面の分析として、飛行時間型二次イオン質量分析 (TOF-SIMS), X 線光電子分光法 (XPS) を行い、摩擦面の化学状態の考察を行った。さらにトライボフィルム構造の把握のため、球面収差補正型走査透過電子顕微鏡 (Cs 補正 STEM JEM-ARM200F) により、トライボフィルム断面の TEM 観察と STEM 観察を行った。断面観察用試片は、FIB 加工装置を用い摺動方向と平行にボール摩耗痕から切出し作製した。

3. 実験結果及び考察

Figure 2 に、基油中でのなじみ試験、及び続けて行った本試験におけるオイルサンプルごとの摩擦特性の一例を示す。MoDTC を含まないオイル D は摩擦低減しない一方、MoDTC のみを添加したオイル A は初期から摩擦が下がり安定した摩擦を示す。さらに MoDTC と OFM を適量併用したオイル B は、A と比較して摩擦低減が遅いものの、安

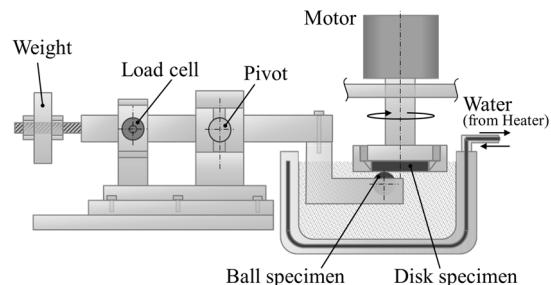


Fig. 1 Schematic drawing of ball-on-disk apparatus

Table1 Oil samples for friction test

	Sample A	Sample B	Sample C	Sample D
	Without OFM	With OFM	OFM rich	Without MoDTC
Base oil	PAO4	PAO4	PAO4	PAO4
ZnDTP	○	○	○	○
MoDTC	○	○	○	-
Ca sulfonate	○	○	○	○
OFM (GMO)	-	○	◎(2.0)	○

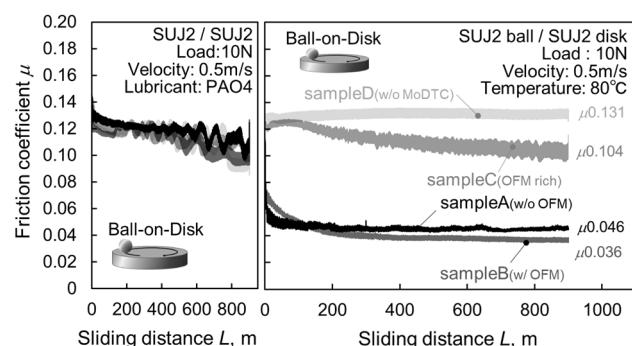


Fig. 2 Friction properties of SUJ2/SUJ2 in 4 kinds of lubricants with different additives

定後はさらに低い摩擦を示すことが分かる。

Figure 3 に摩擦試験後の表面の XPS 分析スペクトルからピーク分離した、定量分析結果を示す((a)Mo3d, (b)Ca2p)).サンプル A 及び B からは MoS₂ が検出されており、摩擦低減の主因は MoS₂ の存在によると推察される。また Fig. 3(b)より、サンプル B や C のトライボフィルム中にはリン酸カルシウムが多く含まれるのに対し、A では相対的に炭酸カルシウムが多いことが分かる。

Figure 4 に最終的な摩擦に差が見られたサンプル A と B の、摩擦安定後の SUJ2 ボール上に形成したトライボフィルムの断面 TEM 像を示す。サンプル A 中で摩擦したトライボフィルムは、MoS₂ が場所によらず存在し、トライボフィルム中に C や Ca を含むクラスタのようなものが見られる一方、サンプル B で摩擦後のサンプルは、MoS₂ が主に表層側に存在する傾向である。このことから添加剤の残渣成分がトライボフィルム構造に少なからず影響することが示唆される。

Figure 5 に、サンプル A 及び B の摩擦低下過程におけるボール摩耗痕上の、C, OH, CN, CNS の TOF-SIMS マッピング結果を示す。さらに摩擦低減後の摩耗痕の窒素 N1s の XPS スペクトルを Fig. 6 に示す。これより、OFM を含まないサンプル A からはトライボフィルム中に窒素を含むことが分かる。さらに相対的に C や N などを含むフラグメントが検出されることより、添加剤の残渣となる生成物が多く存在すると考えられる。MoDTC や ZnDTP、および Ca スルフォネートなどの反応過程において、MoS₂ などの主生成物以外も生成することを考慮すると、以下の過程が考えられる。

1) MoDTC と ZnDTP 間で S 及び O の受給があり、MoO₃ や MoS₂ の生成と共にリン酸が生成する^[3]

2) リン酸は Ca スルフォネートの石けん部の Ca と反応しリン酸 Ca を形成する^[4]

3) これらの反応で残渣となる MoDTC の N を含むアルキル部、炭酸 Ca などが、トライボフィルム中に混入するつまり添加剤が複合系になると、様々な副生成物がトライボフィルム中に混在する。一方で OFM 併用によりこれらが減少していることより、OFM が残渣への吸着、油中への分散を促している可能性が示唆される。

4. 結言

MoDTC 添加油に金属清浄剤及び有機 FM を添加した潤滑油中の摩擦において、以下の結論を得た。

- (1) MoDTC と共に OFM を適量添加したサンプルでは、OFM 無しのサンプルと比較してさらに摩擦低減する。
- (2) OFM 無しのサンプルでは、N や炭酸 Ca など、添加剤由来の残渣成分がトライボフィルムに存在する。
- (3) MoDTC と OFM を添加したサンプルでは残渣が少なく、より MoS₂ が配向したトライボフィルムとなる。

文献

- [1] 小野寺ら、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 (2021) 77-85.
- [2] 大久保ら、ポリマー型無灰摩擦調整剤と MoDTC の相乗効果およびその潤滑メカニズム、トライボロジスト、64, 11 (2019) 691-699.
- [3] 小池ら、エンジン油中の摺動で形成する反応膜構造に及ぼす添加剤の影響、自動車技術会論文集、51, 5 (2020) 900-905.
- [4] 真鍋ら、摩擦特性に及ぼすエンジンオイル中の清浄剤構造の影響、トライボロジー会議 2021 東京春、D24.

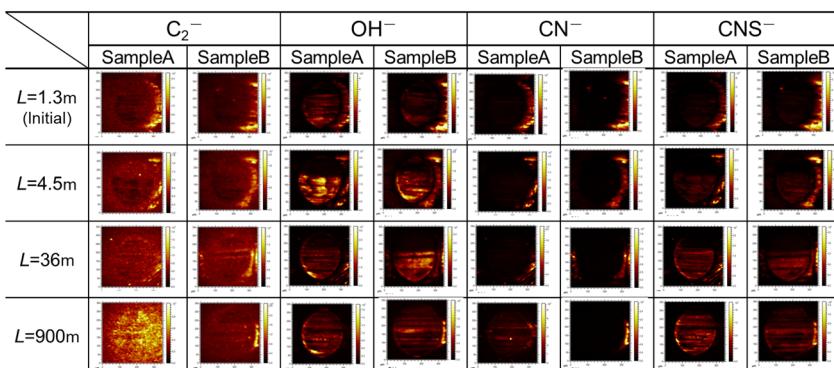


Fig.5 TOF-SIMS mapping of ball wear scar in running-in process

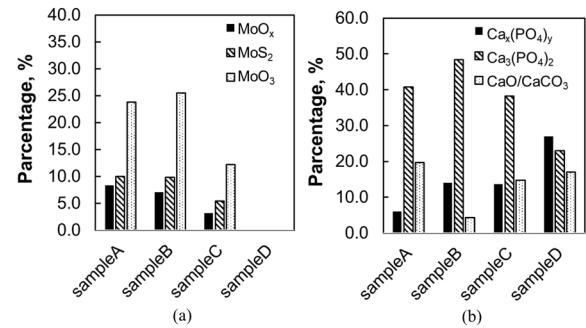


Fig. 3 Quantitative analysis of wear scar sliding in 4 kinds of lubricants by XPS, (a) Mo3d, (b) Ca2p

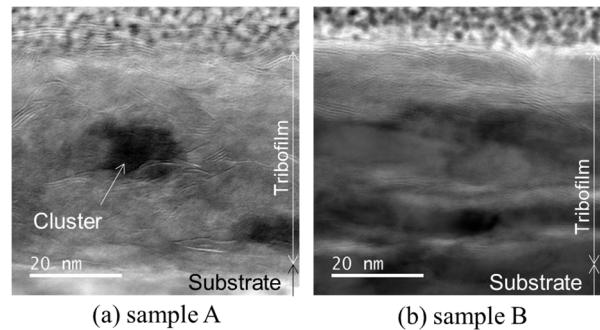


Fig. 4 Cross sectional images of tribofilm after sliding, (a) in sample A, (b) in sample B

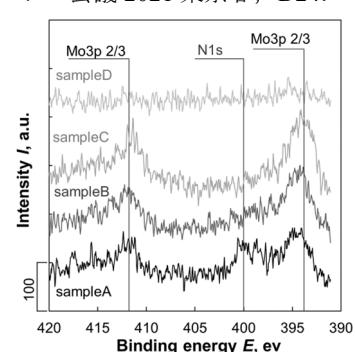


Fig.6 XPS spectra of N1s after sliding in 4 kinds lubricant