

## ZDDP と複数摩擦調整剤併用系のトライボロジー特性

Tribological properties of mixtures of ZDDP and various friction modifiers

京大・工（院）\*SHEN WEIQI 京大・工（正）平山 朋子 京大・工（正）山下 直輝

ENEOS 株式会社（正）常岡 秀雄 ENEOS 株式会社（正）田川 一生 ENEOS 株式会社（正）置塙 直史

Weiqi Shen\*, Tomoko Hirayama\*, Naoki Yamashita\*, Hideo Tsuneoka\*\*, Kazuo Tagawa\*\* and Tadashi Oshio\*\*

\*Kyoto University, \*\* ENEOS Corporation

### 1. 研究背景

近年ではエンジンオイルの低粘度化が進められているが、そのトライボロジー特性を向上させるために、粘度指数向上剤や摩擦調整剤（FM）をはじめとする添加剤の研究が盛んに行われている。また、耐摩耗添加剤として最も広く使われているジアルキルジチオリン酸亜鉛（ZDDP）は、境界・混合潤滑領域で高摩擦を引き起こすことが知られており、その優れた耐摩耗性を維持した上で摩擦特性を改善することが重要な課題だと考えられる。これまでに、ZDDP と相乗効果を示す FM としてモリブデンジチオカーバメート（MoDTC）が用いられてきた。MoDTC は摺動に伴い低せん断の  $\text{MoS}_2$  層が形成され、更に ZDDP との併用によってその形成が促進される。しかし、これらの添加剤が摩擦低減効果を発揮するためにはトライボケミカル反応が必要であり、温度や摺動条件に強く依存する<sup>1)</sup>。また、MoDTC と ZDDP の併用は ZDDP の耐摩耗性効果を阻害するという報告もある<sup>2)</sup>。

このような背景の中で、著者らは ZDDP と有機摩擦調整剤（OFM）であるオレイルサルコシン（OS）を併用したときのトライボロジー効果について調査を行ってきた。OS は金属の界面に強く結合し、その吸着膜は摩擦低減に役立つと考えられており、前々報<sup>3)</sup>および前報<sup>4)</sup>では、ZDDP と OS の併用系におけるトライボフィルムの形成と摩擦係数の関係について報告を行った。ZDDP+OS で形成したトライボフィルムは、ZDDP のみや OS のみで形成されたトライボフィルムの特性を備えており、また、OS は ZDDP 由来の硫黄成分の形成を抑制する効果が見られ、其々の単独使用より優れた耐摩耗・低摩擦特性を示した。

本報では、今までの結果を踏まえ、ZDDP と MoDTC を含む潤滑油に OS を加えたときの摩擦低減・耐摩耗性向上効果について調査し、この併用系における OS の効果と機能を明らかにすることとした。

### 2. 試料油と実験方法

本研究では PAO4+MoDTC (添加量 : Mo 700ppm)を基準潤滑油とし、添加剤として ZDDP (P 700ppm), OS(0.3 wt%) 及び ZDDP+OS の 3 種類を加えて実験を行った。SUJ2 のボール (3/16 inch) とディスク (10×10×t5 mm, Ra~0.04 μm, 焼入無) を用いて、ボールオンディスク試験を行った。100°Cにおいて荷重を変化させ測定を行い、摩擦係数を評価した。また、試験後のディスクを洗浄し、レーザ顕微鏡 (OLS4000-SAT) を用いて表面を観察し、摩耗痕のサイズ、プロファイル及び面粗さ情報を取得した。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 摩擦係数の評価

摩擦試験の結果を Fig.1 に示す。MoDTC 単独使用の場合、100 gf と 300 gf の荷重において、摺動時間の増加につれ摩擦係数が急激に減少した。これは、 $\text{MoS}_2$  層の形成によるものと推測される。しかし、500 gf の場合は同様な傾向が見られなかつた。これは、荷重の増加により  $\text{MoS}_2$  を含む反応膜が破壊され、本来の摩擦低減効果が阻害されたためと考えられる。また、前報<sup>4)</sup>で報告した OS のみの摩擦係数は 0.1 以下に収まったのに対しても、+OS では、全荷重条件において摩擦係数がより高かつた。+OS では  $\text{MoS}_2$  の形成が阻害され、OS は MoDTC の分解物と反応して OFM の機能を失った可能性が考えられる。MoDTC と ZDDP を併用した場合、摩耗に起因する初期の摩擦

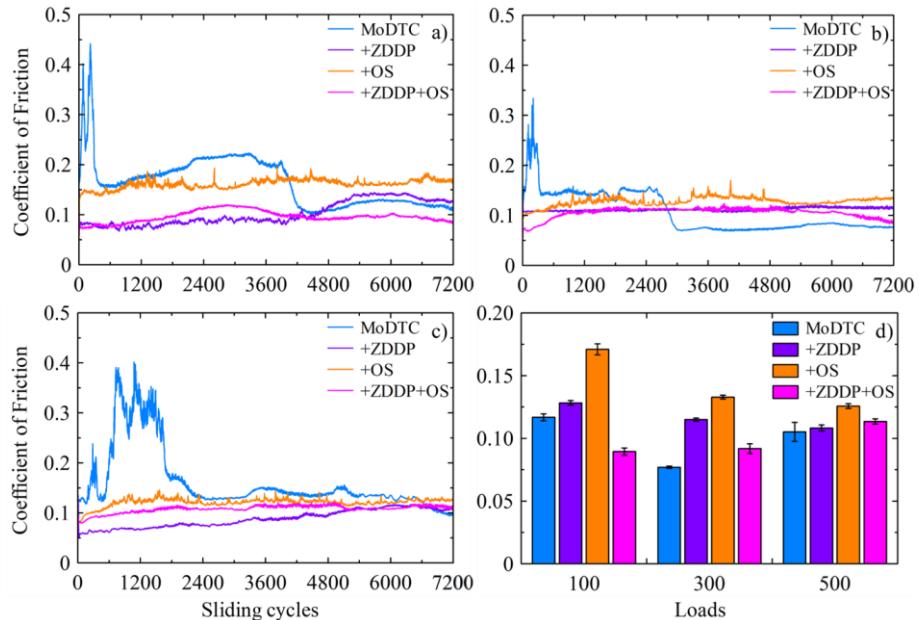


Figure 1. Coefficient of friction with each lubricating oil under different loads.

a) 100 g, b) 300 g, c) 500 g, d) average of the last 600 cycles

(Fig. 1a, Fig. 1b の 0~600 サイクル, Fig. 1c の 0~2400 サイクル) を有効に低減させたとみられるが、摺動時間の増加につれ、MoDTC 単独使用の摩擦係数を上回った。これらに対して、+ZDDP+OS は摩擦低減効果を示した。Fig. 1-d) は最後 600 サイクルの摩擦係数の平均値を示す。100 gf と 300 gf の場合、+ZDDP は MoDTC 単独使用より摩擦係数が高く、これは既に報告された結果<sup>5)</sup>と一致する。しかし+ZDDP+OS では、300 gf において MoDTC 単独使用より摩擦が高いものの、+ZDDP と比較して摩擦を大幅に低減させた。更に 100 gf では最も低い摩擦係数を示した。

### 3.2 耐摩耗性の評価

ディスク上の摺動痕幅を測定した結果を Fig. 2 に示す。MoDTC 単独使用の場合、加えた荷重に関わらず、摩耗痕の幅が最も大きかった。MoDTC と OS の併用は、MoDTC 単独使用より耐摩耗性を向上させたが、+ZDDP と +ZDDP+OS より劣っている。一方で、+ZDDP と +ZDDP+OS は低い摩擦係数を示すのみならず、摩耗痕の幅も小さかつた。特に 100 gf において、+ZDDP では 120 μm、+ZDDP+OS では 102 μm であり、MoDTC (306 μm) と +OS (185 μm) より大幅に低減させた。

添加剤の併用系における OS の役割を明らかにするために、摺動後のディスクを観察し、観察画像から摺動痕の断面プロファイルを得た。100 gf 時の結果の一例を Fig. 3 (上) に示す。摺動痕のプロファイルより、+ZDDP の場合は摺動痕内には 200 μm 程度の深さで全体的に削れているのに対し、+ZDDP+OS では摺動痕の中央付近にのみ摩耗が激しく、エッジでは摩耗が少ない様子が見て取れる。また、摺動痕内任意の 30 μm 四方の領域を五つ選び、表面粗さを測定して平均した結果を Fig. 3 (上) 内に示しているが、+ZDDP では摩耗が激しいにもかかわらず表面粗さが小さい一方、+ZDDP+OS では摩耗が少ないので表面粗さが大きかった。そのときのボール側での摺動痕の顕微鏡写真を Fig. 3 (下) に示す。+ZDDP の場合には楕円形の摺動痕が見られており、トライボフィルムは摺動方向に対して垂直な方向に成長したと考えられる。これに対して +ZDDP+OS では円形のトライボフィルムが形成された。+ZDDP の場合、トライボフィルムが垂直方向に成長するにつれ摩耗が進行し、摩擦係数が上昇したと考えられる。これに対して、+ZDDP+OS では表面粗さは粗いものの、OS の併用によってトライボフィルムの性質が変化し、摩擦係数を低下させながら摩耗を防いだと考えられる。

### 4. 結論

本報では、ZDDP と複数摩擦調整剤併用系のトライボロジー特性について調べた。MoDTC と ZDDP の併用は耐摩耗性を向上させる一方、MoDTC 単独使用より高い摩擦係数を示した。一方で、MoDTC、ZDDP と OS の三者併用系では、MoDTC と ZDDP の二者併用系より摩擦を低下させることができ、耐摩耗性を向上させる効果が得られた。

### 文献

- 1) 駒場・近藤・鈴木・栗原・森：MoDTC 添加油の潤滑効果に対する温度の影響、トライボロジスト, 62, 11 (2017) pp703-710.
- 2) A. Morina, A. Neville, M. Priest & J.H. Green: ZDDP and MoDTC interactions and their effect on tribological performance - Tribofilm characteristics and its evolution,” Tribology Letters, 24,3(2006) 243–256
- 3) SHEN・齊藤・山下・平山・常岡・田川・置塩：ガソリン用エンジン油の省燃費性能向上に関する検討（第 2 報）、トライボロジー会議 2020 秋別府, A13
- 4) SHEN・HAN・平山・安達・山下・常岡・田川・置塩：ガソリン用エンジン油の省燃費性能向上に関する検討（第 4 報）、トライボロジー会議 2022 春東京, D23
- 5) A. Morina, A. Neville, M. Priest & J.H. Green: ZDDP and MoDTC interactions in boundary lubrication—The effect of temperature and ZDDP/MoDTC ratio, Tribology International, 39 (2006) 1545–1557

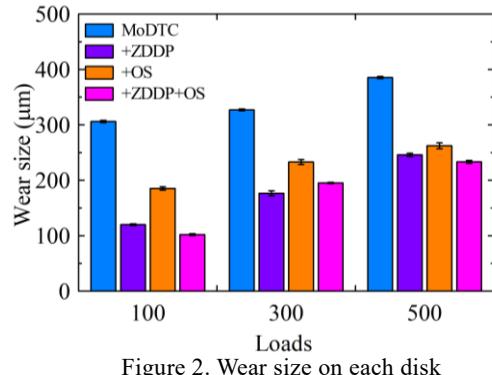


Figure 2. Wear size on each disk

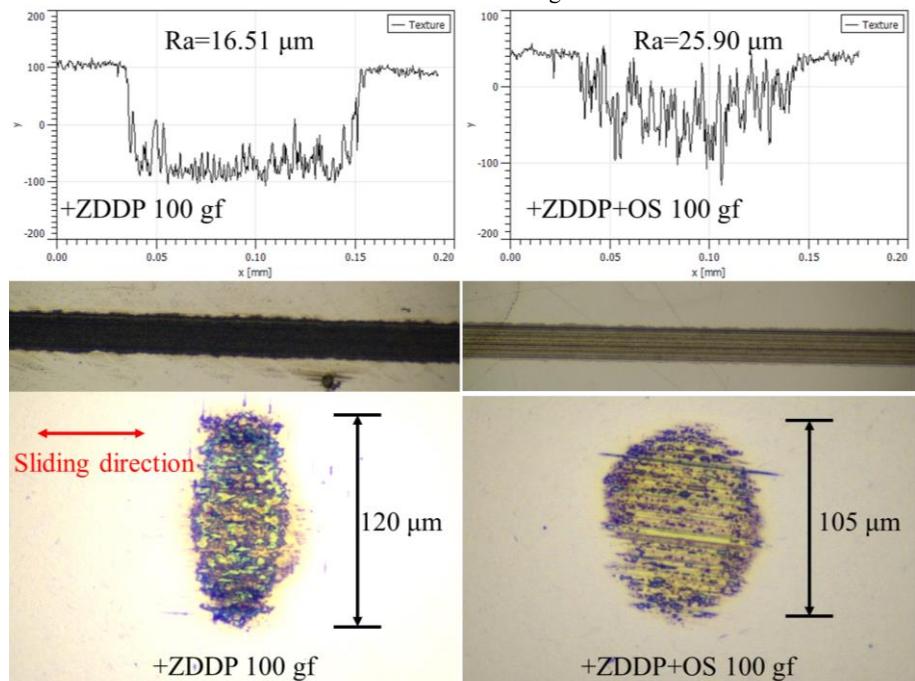


Figure 3. Worn area profile and roughness of disk surface (upper) and ball surface (lower)