

アルミ合金の酸化処理によるエンジン油中における低摩擦界面の形成誘起

Oxidation process of aluminum alloy inducing formation of low-frictional interface in engine oil

東北大・工（院）*山名 哲夫 東北大・工（正）村島 基之 東北大・工（正）足立 幸志

Theo Yamana, Motoyuki Murashima, Koshi Adachi

Tohoku University

1. 緒言

内燃機関の主要部品の一つであるクランクシャフトを支えるすべり軸受に用いられる材料には、運転開始時などの厳しい潤滑条件で耐焼き付き性となじみ性が求められる。そのうちの一つとして挙げられる Al-Si-Sn 合金は、境界潤滑下で鉄鋼材料と摩擦させた際に Al が相手材に移着しエンジン油の添加剤による低摩擦界面の形成を阻害するという問題がある¹⁾。先行研究²⁾では、アルミ合金表面にレーザー照射処理を施すことでアルミの移着の抑制と添加剤由来の低摩擦界面の形成に成功している。レーザー照射処理を施したアルミ合金表面は、照射エネルギー密度の高い条件では深さ 2 μ m 程度まで酸化しており、これがアルミの鉄鋼材料への移着の抑制と摩擦調整剤による境界膜形成の鍵を握ると考えられている²⁾。

そこで本研究では汎用的に用いられている酸化処理の一種であるアルマイト処理により形成されたアルミ合金表面の陽極酸化膜の応用の可能性を明らかにすることを目的に、相手材への移着性と添加剤との反応性を明らかにする。

2. 実験方法

恒温槽で油温を 80 $^{\circ}$ C に保持した潤滑油に浸漬させたボールオンディスク型摩擦試験を行った。荷重とすべり速度は各々 25N, 0.1m/s 一定とした。ディスク試験片には軸受ライニング材である Al-Sn-Si 合金を用いた。直径 30mm, 厚さ 6mm のディスク表面を算術平均粗さ Ra<0.1 μ m まで研磨し、シュウ酸および硫酸の 2 種類の電解液でそれぞれ膜厚 20 μ m の酸化膜を作成した。ボール材には直径 8mm の軸受鋼を用いた。潤滑油は鉱油を基油とし、主な添加剤として極圧剤のジアルキルジチオリン酸亜鉛(ZnDTP)と摩擦調整剤のモリブデンジチオカーバメート(MoDTC)を含むエンジン油を用いた。計測される摩擦力のスムージングには 1 サイクルに該当するウィンドウ幅で隣接平均法を用いた。元素分析にはエネルギー分散型 X 線分光法(EDS)を用い、表面の各原子数濃度と基材の原子数濃度(ディスクにおいてはアルミニウム、ボールでは鉄)の比を算出した。

3. 実験結果および考察

3.1 エンジン油中におけるアルマイト皮膜の摩擦特性

シュウ酸および硫酸の 2 種類の電解液でアルマイト処理をした合金および未処理合金を用いた場合のエンジン油中で摩擦特性を Fig.1 に示す。シュウ酸アルマイト被膜の場合、初期 200 サイクルにおいて $\mu=0.15$ の高い摩擦を示すものの、未処理のアルミ合金を用いた場合の $\mu=0.10$ の摩擦係数と比較していずれのアルマイト皮膜においてもなじみ後に低い摩擦 ($\mu=0.05$) を示すことがわかる。さらに、シュウ酸に対し硫酸を電解液とするアルマイト処理は、初期のなじみ期間が大幅に減少することがわかる。

3.2 摩擦特性に及ぼす添加剤の影響

Figure 2 にシュウ酸アルマイト皮膜を用いた場合のエンジン油と添加剤を含まない基油下でしゅう動させた際の摩擦特性を示す。基油中では摩擦係数は 1000 サイクルで $\mu=0.12$ に留まり、エンジン油中と同様の低摩擦は発現しない。それぞれの環境下での摩擦試験後のボール摩耗痕におけるアルミニウム(Al)、酸素(O)、硫黄(S)元素の濃度分布を Fig. 3 に示す。エンジン油中で摩擦させたボールの接触部には添加剤由来の硫黄がみら

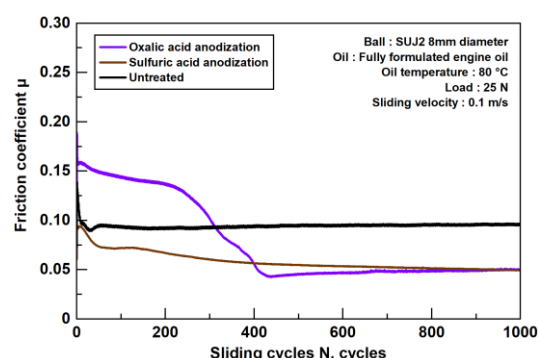


Fig. 1 Effect of anodization treatments on friction of aluminum alloy against steel

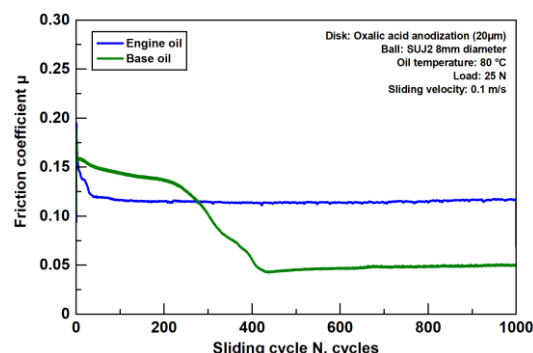


Fig. 2 Effect of presence of oil additives on friction of aluminum alloy against steel

	SEM	Al	O	S
Base oil				
Fully formulated Engine oil				

Fig. 3 Presence of Aluminum, Oxygen and Sulfur on ball surface after 1000 cycle sliding against aluminum alloy anodized in oxalic acid

れる一方、基油中で摩擦させたボール表面には硫黄が見られず相手材由来のアルミニウムが確認できる。アルマイト処理により発生する低摩擦は、添加剤との反応により形成される境界膜に由来するといえる。一方、アルミニウムと酸素の分布が一致していることと酸化膜が摩滅していないことから酸化アルミが移着していることが推察される。

3.3 アルマイト皮膜のなじみによる移着の抑制

シュウ酸アルマイト皮膜においてエンジン油中で 1000 サイクル摩擦させた後に、新しいボールに置換し同じディスクトラックを摩擦させた時の摩擦特性を Fig. 4 に示す。ボールの置換後、すぐに低摩擦に移行していることからボール表面より、アルマイト皮膜の摩耗面が低摩擦発現の鍵を握るといえる。

続いて、シュウ酸アルマイト皮膜を用い、基油中で 2000 サイクル摩擦させた後に潤滑油を MoDTC を除いたエンジン油（以下「ZnDTP 油」という）に置換し、その後、エンジン油に置換した際の摩擦特性を Fig. 5(a)に示す。さらに ZnDTP 油中しゅう動前後のボール表面の Al 濃度分布を Fig. 5(b)に示す。基油中では移着する酸化アルミは、ZnDTP 油に置換することにより移着が抑制されており、ZnDTP との反応が酸化アルミの移着抑制の鍵を握るとともに、アルマイト皮膜はその反応を促進すると考えられる。

3.4 アルミの移着の抑制に及ぼすアルマイト処理条件の影響

シュウ酸アルマイトと硫酸アルマイトを用いた場合の摩擦初期のなじみ期間でのボール表面の Al, S 濃度、ディスク表面の P 濃度の摩擦試験中の変化を Fig. 6 に示す。

シュウ酸アルマイトを用いた場合、初期の高摩擦期間にかけてボール表面の Al 濃度の増加が見られ、摩擦が低減する期間においてディスク表面の P 濃度、ボール表面の S 濃度が増加し、Al 濃度が低減する。一方、硫酸を用いた場合、初期にアルミの移着がみられるものの、その濃度は初期から減少した。アルマイト処理に用いる電解液によるなじみ期間の相違は、摩擦初期のアルミの移着特性に支配されているといえる。

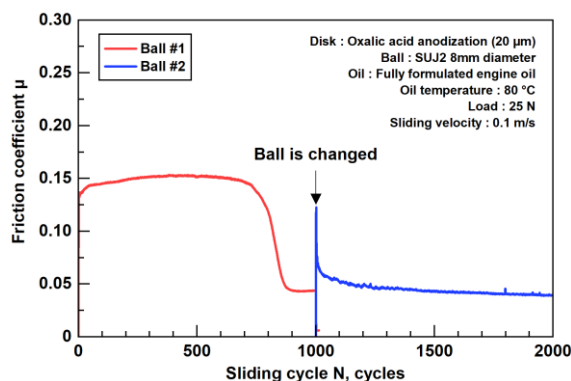


Fig. 4 Friction behavior of a new ball slid against pre-slid anodic layer

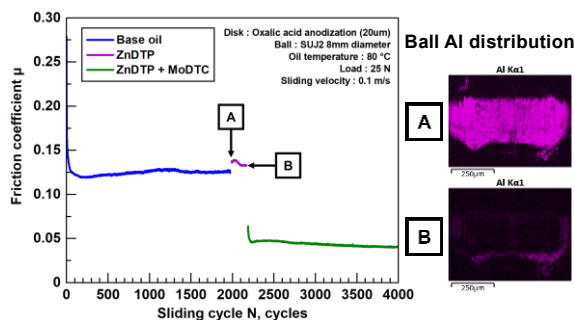


Fig. 5 Effect of adding ZnDTP and MoDTC on aluminum transfer and friction

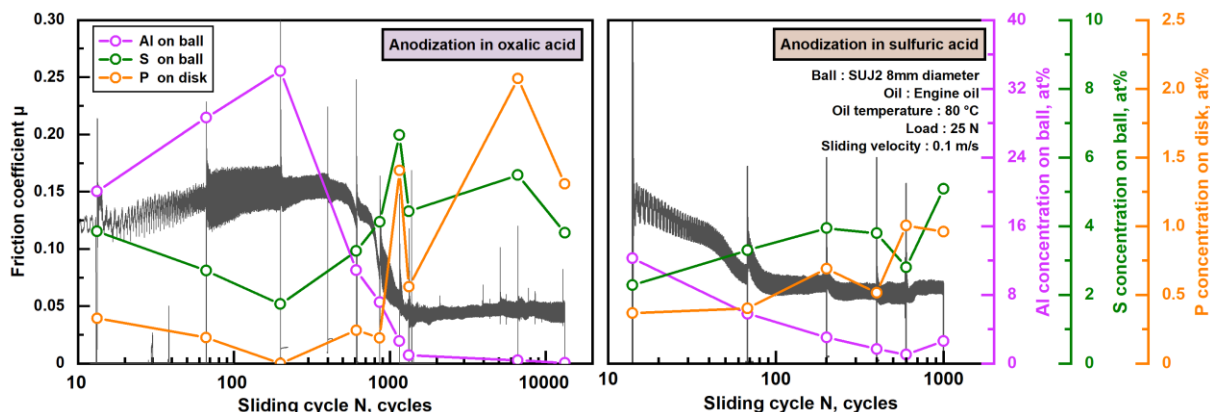


Fig. 6 Evolution of amount of transferred aluminum, adsorbed sulfur on steel ball and adsorbed phosphore on anodized disk

4. 結言

シュウ酸および硫酸の 2 種類の電解液で処理を施したアルマイト皮膜と軸受鋼とのエンジン油中での摩擦において、以下のことが明らかになった。

- (1) アルミ合金のアルマイト処理表面は、ZnDTP との反応を誘起し、添加剤由来の境界膜の自己形成に起因するなじみの結果、摩擦係数 $\mu \approx 0.05$ 程度の低摩擦を発現する。
- (2) シュウ酸に対し硫酸を電解液とするアルマイト処理は、初期のなじみ期間を大幅に減少させ得ることを示した。

文献

- 1) J. Blouet, R. Courtel, Phases of Wear of the Aluminum/Steel Couple in Lubricated Friction, Wear, 34, 1 (1975) 109–125.
- 2) K. Ihara, K. Adachi, Necessary Conditions for Low Friction between Laser-Irradiated Aluminum Alloy and Bearing Steel in Engine Oil, Tribology International, 186 (2023) 108607.