

## 無灰摩擦調整剤および酸化生成物の吸着と摩擦特性

Adsorption and friction properties of ashless friction modifiers and oxidation products

福井大・工（正）\*本田 知己 福井大・工（院）内藤 雅之 福井大・工（正）今 智彦

出光興産（株）（正）成田 恵一

Tomomi Honda\*, Masayuki Naito\*, Tomohiko Kon\*, Keiichi Narita\*\*

\*University of Fukui, \*\* Idemitsu Kosan Co., Ltd.

### 1. 緒言

潤滑油はしゅう動部の摩擦・摩耗の低減や冷却などの役割を担っており、機械設備が長時間安定して稼働するためには必要不可欠である。潤滑油の性能はしゅう動部の添加剤の表面吸着特性によって大きく左右される。表面に形成される吸着膜は基油と添加剤の構造と密接に関係しており、潤滑油設計において吸着膜の性能評価は重要な役割を果たす。本研究では、無灰摩擦調整剤と潤滑油の酸化によって生成された酸化生成物が吸着および摩擦特性に与える影響について調べた。本報では、主に酸化生成物の結果について報告する。基油や添加剤に関する表面吸着挙動とトライボロジー特性を調査した研究は長年にわたりなされてきた。しかしながら、それらの研究は潤滑油の新油の特性について議論したものであり、実環境に即した酸化の影響に関して考慮されていない。潤滑油は酸化が進行すると油中に不溶性の重合物を形成し、潤滑油の物理的・化学的性質を変化させる。潤滑油の酸化は基油の主成分である炭化水素の自動酸化反応の過程で過酸化物を生じ、これが中間生成物としてアルコールやケトンへと変化し、カルボン酸などの高分子量の酸化物となる。生成された酸化物の表面吸着が摩擦特性に影響を与えることは知られているが、それらはマクロな摩擦摩耗試験の結果から酸化油が摩擦特性に影響するメカニズムを推し測っている研究であり、ナノスケールで調査した研究例は乏しい。そこで、本研究では潤滑油中の酸化物が摩擦摩耗特性に及ぼす影響を調べるためにあたり、酸化物が固体表面に付着する吸着量および吸着力、耐荷重性を調べることで、酸化油におけるナノスケールでの摩擦メカニズムの解明につながると考えた。

### 2. 試料油

#### 2.1 模擬酸化油の作製

模擬酸化油の作製には回転圧力酸化安定度試験(RPVOT : Rotating Pressure Vessel Oxidation Test) 装置を用いた。RPVOT 装置の概略を図 1、試験条件を表 1 に示す。酸素を充填した圧力チャンバー内を加熱することで圧力を上昇させ、圧力チャンバー内の最高到達圧力からの圧力低下量を酸化度と定義し、圧力低下量を任意に変更することで段階的に酸化させた試料油を作製した。通常 RPVOT は潤滑油の酸化安定度を測定するために使用され、酸化を促進させる目的で銅コイルや水が用いられるが、それらが試験結果に与える影響を避けるために本研究では使用しなかった。試料油には無添加鉱物油 (動粘度 :  $32.5 \text{ mm}^2/\text{s}$  @ $40^\circ\text{C}$ , 粘度指数 : 100) を用い、圧力低下量は 7, 15 PSIとした。圧力低下量に伴う酸化物量を調べるために、フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy)を用いて性状分析を行った。カルボン酸由来の酸化物のピークが検出される  $1710 \text{ cm}^{-1}$  付近の波数帯で酸化度の増加に伴いピークが一定に増加した。このことから、酸化度とともに生成された酸化物量が増加したことがわかった。

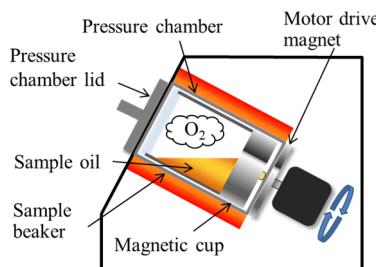


Table 1 Test conditions of RPVOT

Change in pressure, PSI	7, 15
Sample oil, g	$50 \pm 0.2$
Pressure, PSI	$90 \pm 0.2$
Temperature, °C	130
Rotational speed, rpm	$100 \pm 5$

Fig. 1 Schematic of RPVOT apparatus

#### 2.2 吸着量測定

試料表面の酸化物の吸着量を調べるために水晶振動子マイクロバランス(QCM : Quartz Crystal Microbalance)を用いた。試験条件を表 2 に示す。水晶振動子は基本周波数が  $9 \text{ MHz}$ , Ti 表面に  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を成膜したものを用いた。測定温度は  $20^\circ\text{C}$  とし測定中は溶液を入れたビーカーを恒温槽に設置することで  $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$  の精度で温度管理を行った。試料セルには酸化物が堆積することを避けるためにディップ型を用いた。酸化油の吸着量測定結果を図 3 に示す。7 PSI は  $300 \text{ Hz}$  程減少したところで平衡に達し、15 PSI は  $1100 \text{ Hz}$  程減少したところで平衡に達した。この結果から酸化度の増加に伴い表面に吸着する量が増加することがわかった。これらの挙動は極性基を持つ摩擦調整剤にみられることが多いため、酸化物の吸着挙動は摩擦調整剤と類似していると考えられる。

Table 2 Test conditions of QCM

Material of electrode	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Resonant frequency, MHz	9
Diameter of electrode, mm	5
Temperature, °C	20 ± 0.1

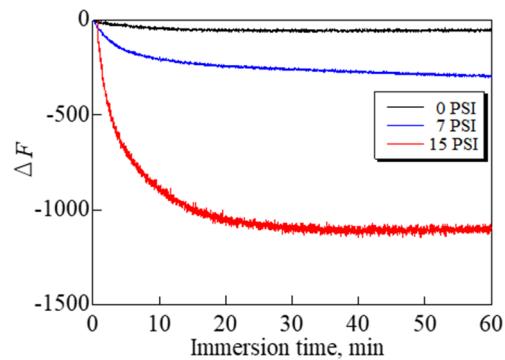


Fig.3 Frequency change of oxidized oil

### 2.3 試料油中の酸化物の質量分析

自動酸化反応によって高分子化した酸化物は分子量が増加することがわかっている。そこで、質量分析を行うために大気圧イオン化飛行時間質量分析計（日本電子：JMS-T100LP）を用いた。また、質量分析を行うには測定対象物をイオン化させる必要がある。そこで、高極性の化合物を測定する際に多く用いられる ESI-MS 法 (Electrospray ionization-mass spectrometry) によって質量分析を行った。分析にはイオン化効率を高めるためにメタノールで希釈したトリフルオロ酢酸ナトリウムを用いた。試験結果を図 4 に示す。メタノールのみの試験結果から質量電化比  $m/z$  が 447 付近で最も大きいピークとなったため、そこを基準ピークとし、これを 100 % として他のピークの強度を基準ピークに対する百分率で表した。この分析方法では、イオン化する際に分子イオンが開裂することから、得られた試験結果は対象物質そのものの分子量分布を示してはいないが、 $m/z$  の分子イオンピークから最大の分子量を判断することができる。分子イオンピークは酸化度の増加に伴い変化しなかったことから、酸化初期から酸化物は高分子化し、 $m/z$  が大きくなつたと考えられる。

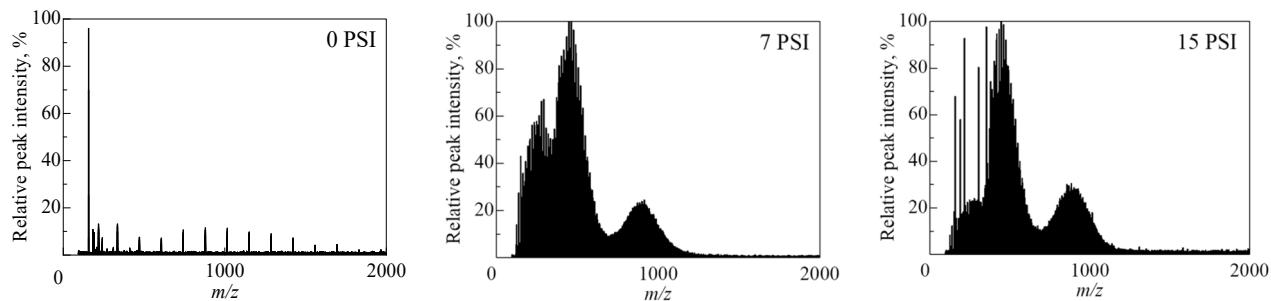


Fig. 4 ESI-MS spectrum of oxidized oil

## 3. ナノスケール摩擦試験

### 3.1 試験装置および供試材料

吸着力の測定およびせん断抵抗の測定には原子間力顕微鏡(AFM :Atomic Force Microscope) を用いた。本研究では吸着力の測定にはフォースカーブモード、せん断抵抗の測定および表面観察には LFM (Lateral Force Microscope) モードを使用した。試料基板としてシリコンウェハを用い、その上に 100 nm 程度の厚さの Fe スパッタ膜を成膜したものを用いた。また、カンチレバーのばね定数は 20–22 N/m で先端に直径 8 μm の SiO<sub>2</sub> 粒子が付いている。AFM による試験ではカンチレバーを基板に押し付けることから、カンチレバーのばね定数に応じて印可される荷重の範囲が決定され、探針先端の曲率半径から基板との接触面圧を算出することができる。また、静電気の影響を避けるため試料基板に試料油を滴下した後に 20 °C で 24 時間以上放置した後に試験を行った。

### 3.2 吸着力測定

試料表面の吸着力を測定するために AFM のフォースカーブモードによって試験を行った。吸着力は坂東橋らの手法を参考にして算出した<sup>(1)</sup>。酸化度の異なる試料油における吸着力の面圧依存性を図 5 に示す。酸化度の増加とともに吸着力が増加した。また、7 PSI と 15 PSI では荷重の増加に伴い吸着力が増加した。QCM の吸着量測定において 15 PSI の吸着量は 7 PSI と比較して 3 倍程大きな値であったが、吸着力測定においても 15 PSI は 7 PSI と比較して 2 倍以上大きな値であった。以上のことから、酸化が進行した潤滑油では油中の酸化物量の増加とともに試料表面に高密度な吸着膜を形成したことによって強い吸着力を生じたと考えられる。

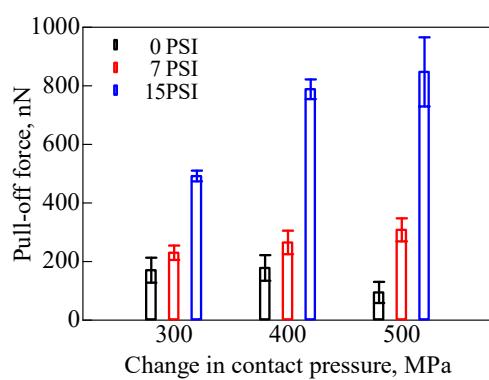


Fig. 5 Relation between change in contact pressure and pull-off force

### 3.3 水平力測定

水平力の測定および試料表面の高さ像を取得するために AFM の LFM モードによって試験を行った。試験条件を表 3 に示す。 $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  の領域を走査速度  $2 \mu\text{m}/\text{s}$  で 20 分間走査した後、 $4 \times 4 \mu\text{m}^2$  の領域で走査し試料表面の観察を行った。また、試験前後に取得した摩擦像から  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  の領域の平均の摩擦係数と水平力を算出した。 $300 \text{ MPa}$ ,  $500 \text{ MPa}$  における試験前後の高さ像を図 6 に示す。ただし、 $300 \text{ MPa}$  における 15 PSI の試験後の高さ像のみ、 $4 \times 4 \mu\text{m}^2$  の領域境界部にノイズが検出されたため中央部を拡大した  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  である。

Table 3 Test conditions of LFM mode

Contact pressure, MPa	300, 400, 500
Sliding velocity, $\mu\text{m/s}$	2
Test area, $\mu\text{m}^2$	1×1
Observation area, $\mu\text{m}^2$	4×4
Number of pixels	256×256
Friction test time, min	20
Temperature, °C	20 ± 0.5

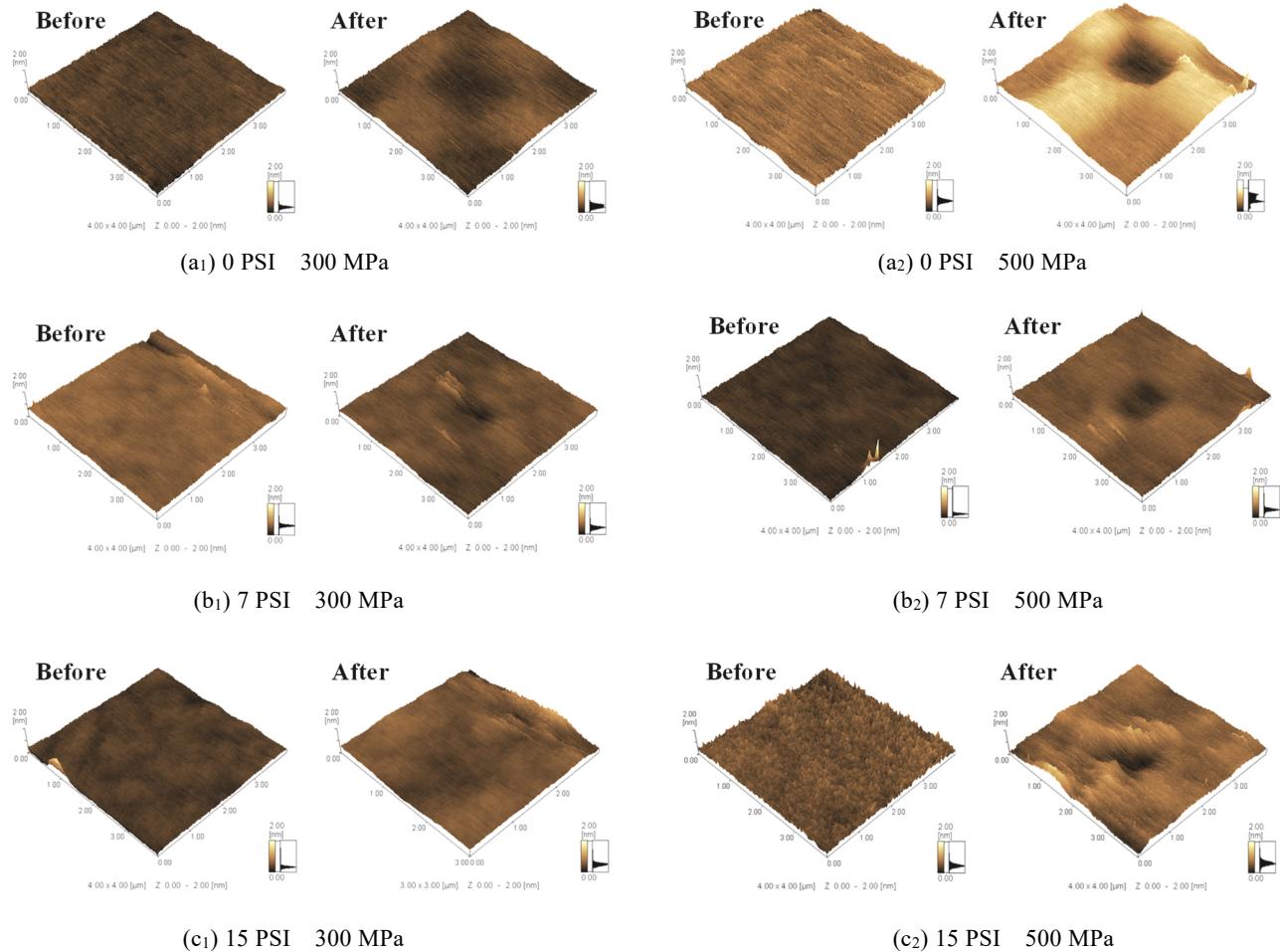


Fig. 6 AFM topography before and after friction test

300 MPa では走査を行った領域内の平均高さは領域外の平均高さと比較して 0 PSI が約 0.5 nm, 7 PSI が約 0.3 nm, 高さに差がみられたが、15 PSI ではあまり差がみられなかった。これは酸化物が表面に吸着し高密度な分子膜を形成したためだと考えられる。

500 MPa では 0 PSI が約 1.5nm, 7 PSI が約 0.8 nm, 15 PSI が約 0.5nm と平均高さの違いが確認された。これは酸化物量が増加し表面に強固な分子膜を形成したためと考えられる。しかし、500 MPa の走査後に 15 PSI では  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  の領域付近に堆積物が確認された。これは高分子化した酸化物が摩擦の繰り返しによって摩擦面外に押出され表面に付着していると考えられる。

面圧の変化に伴う走査後の水平力を図7に、摩擦係数を図8に示す。0 PSIでは300 MPaから400 MPaにかけて水平力は増加し、500 MPaで変化はなかった。7 PSIでは試験前後とともに面圧の増加による変化はなかった。15 PSIでは面圧の増加とともに水平力が高くなった。また、摩擦係数は、300 MPaと400 MPaでは酸化度の増加に伴い摩擦係数は低くなつたが、500 MPaは7 PSIより15 PSIの方が摩擦係数は高くなつた。本研究では摩擦係数の算出を水平力  $F_L$ 、吸着力  $F_P$ 、押し付け力  $F_N$ を用いて、次式で表している。

$$\mu = \frac{F_L}{F_R + F_N} \quad (1)$$

式(1)より、水平力が増加しても吸着力が支配的であるとき、摩擦係数は低くなる場合があるが、500 MPa では 15 PSI の水平力が顕著に増加したため、摩擦係数が 7 PSI よりも高くなつたと考えられる。

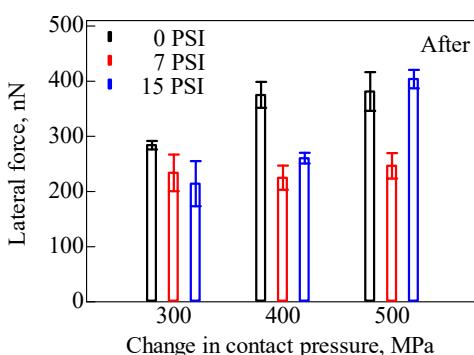


Fig. 7 Relation between contact pressure and lateral force

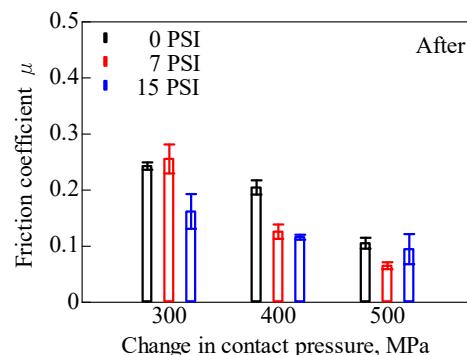


Fig. 8 Relation between contact pressure and friction coefficient

#### 4. 考察

QCM の結果から酸化が進むにつれて酸化物量が増加し、表面に吸着する酸化物量も増加することが確認された。また、その酸化物は酸化初期から高分子化することが確認された。また、増加した酸化物の吸着力は酸化度の増加に伴い増加し、15 PSI では面圧の増加に伴い吸着力が増加した。この要因として試料表面の吸着形態の違いが考えられる。Song らは極性が異なるポリマー添加剤を用いて中性子反射率法で表面に形成された吸着膜の厚さと密度を調査し、極性が低い添加剤は表面に高密度な平坦化した分子膜で覆われ、極性が高い添加剤は表面に分子同士が絡み合うループ構造などが生じ、多重層を形成していたと報告している<sup>(2)</sup>。このことから、7 PSI では脂肪酸と同様に極性の低い酸化物が試料表面に比較的高密度の膜を形成したと考えられ、その結果、面圧が増加しても水平力が変化しなかつたと推察される。しかし、吸着速度が緩やかであったのは質量分析から異なる極性物質も存在し、分子量が均一に統一されている脂肪酸のような吸着挙動を示すことができなかつたためと考えられる。15 PSI では極性の高い酸化物の生成量が多く、比較的密度の低い分子膜にループ構造をなした多重層を形成したと考えられる。そのため、図 6(c<sub>2</sub>)の試験後のように除去された分子膜が表面に付着している様子が確認できたと推察される。

以上のことから、7 PSI の酸化物は脂肪酸のように振る舞うことで摩擦を低減させる役割を果たし、15 PSI の酸化物は粘性の増加から摩擦を増加させる性質を示すなど、酸化した潤滑油は酸化度によって異なる吸着挙動を示し、それによって摩擦特性に影響を与えることがわかった。しかし、実機環境下では今回の試験環境下と異なり、潤滑油は自動酸化反応が不規則に進行しながら潤滑をしている。そのため酸化物がしゅう動面に均一にもしくは優先的に吸着するか不明である。また、Song らはバイオディーゼルに用いられる不飽和脂肪酸メチルエステルが潤滑油に混入したときの潤滑油の酸化に及ぼす影響について調査し、少量の混入で潤滑油の酸化を加速させることを報告していることから<sup>(3)</sup>、潤滑油の酸化過程には様々な要因が関与することから、その進行速度を推し測ることは困難である。さらに、しゅう動面に吸着した酸化物がその強い吸着力によって摩耗粉などの固形粒子を巻き込むことでしゅう動面の摩擦摩耗を促進するなどの悪影響を与えることも考慮する必要がある。

#### 5. 結言

- (1) QCM による吸着量の測定結果から、酸化度が大きくなるほど表面に吸着する酸化物量が増加することを示した。
- (2) ESI-MS による質量分析から、酸化油は酸化初期から高分子化した酸化物を生成することを示した。
- (3) AFM のフォースカーブモードによる吸着力の測定結果から、酸化度が大きく酸化物が多く生成された試料油では吸着力が増加することを示した。
- (4) AFM の LFM モードによる表面観察結果と水平力の測定結果から、15 PSI において試料表面に酸化物が吸着した場合、走査後で面圧が増加するにつれて水平力が増加することを明らかにした。
- (5) AFM の LFM モードによる水平力の測定結果から、試料表面に吸着する酸化物は一定量まで脂肪酸と同様の働きをするが、過度に酸化物が増加すると摩擦係数が高くなることを明らかにした。

#### 参考文献

- (1) 板東橋 他：コロイドプローブ法による無灰摩擦調整剤の金属表面吸着力解析、トライボロジスト、63、10 (2018) 690-698.
- (2) Yuxi.S et al : Effects of Polarity of Polymers on Conformation and Lubricating Film Formation of adsorbed Films, Macromolecules, 56 (2023) 1954–1964.
- (3) Hualong.S et al : Biodiesel Promotes Iron-Catalyzed Oxidation of Engine Lubricating Oil, Ind. Eng. Chem. Res, 62 (2023) 9054–9061.