

PPG と ta-C 膜の組合せによる物理吸着膜の異なる手法による比較 (インピーダンス法, Cryo-TEM/EDX, AFM スクラッチ法)

Comparison of different methods of physisorption films with a combination of PPG and ta-C coating. (impedance method, Cryo-TEM/EDX, AFM scratch method)

宇大・工（学）*浦野 滉大 宇大・工（非）金子 太一 宇大・工（正）馬淵 豊
シェルブルリカンツジャパン（非）亀井 厳希 名大（非）高野 理貴 名大（正）梅原 徳次
名大（正）野老山 貴行 日産アーク（非）島貫 純一 日産アーク（非）荻生 秀作

Kodai Urano*, Taichi Kaneko*, Yutaka Mabuchi*, Genki Kamei**, Riki Takano***, Noritsugu Umehara***,

Takayuki Tokoroyama***, Junichi Shimanuki****, Shusaku Ogiu****

*Utsunomiya University, **Shell Lubricants Japan, *** Nagoya University, ****NISSAN ARC

1. 背景及び目的

昨今、地球温暖化を背景に自動車業界では、二酸化炭素の排出量削減のため自動車エンジンの燃費向上が求められている。また、シリーズハイブリッド車の普及により、エンジンの等価平均油温は低下すると考えられる。このため、更なる燃費性向上のため、低中温域においてエンジンの摩擦低減に有効な技術が求められている。

先行研究¹⁾にて次世代のベースオイルとして期待されている、ポリプロピレングリコール (PPG) と水素フリー DLC 膜 (ta-C, tetra-hedral amorphous carbon) の組み合わせで、低温一定での試験で摩擦係数が高いままであるのに対し、高温でいったん摺動した後にヒーターを切り、徐々に低温に下げると摩擦が下がり、その後、温度をさらに上げても摩擦係数が低いままであることがわかっている

(Fig.1). これは、まず高温摺動時に、ta-C 膜の表面に PPG 由来の OH 基が共有結合し、低温にすると、その OH 基に PPG の OH 基が水素結合することで吸着膜を形成し、低せん断層となることで、低摩擦になると考えている²⁾ (Fig.2).

また、PPG は分子量を変えることができ、低せん断層を厚くし、さらなる低摩擦化につながる可能性がある。先行研究³⁾の異なる分子量の PPG による摩擦試験結果では、摩擦係数の下がり代にばらつきはあるものの、すべての分子量の PPG で摩擦係数は一旦 80°C で摺動した方が低下し、また、PPG4000 で摩擦係数が一番低下した。

ただし、低温で形成される物理吸着膜は吸着力が弱く、洗浄で容易に脱離してしまうため、解析が困難となっている。そこで、物理吸着膜を可視化できる可能性のあるインピーダンス法⁴⁾、Cryo-TEM/EDX、AFM の 3 つの分析方法を用いることで、PPG の分子量違いによる低せん断層の厚さを解析し、それらを検証することで、測定方法の妥当性を検証することを目的とする。

2. 実験方法

2.1 試料

ta-C 膜の基材に SUJ2 鋼、硬さ HRC64、精度 29 号、直径 31.1mm、厚さ 2.4mm、表面粗さ 0.0091 μm のディスクを用い、ITF 社製 ta-C 膜 (MFA) の表面粗さが 0.004 μm の仕様を 0.5 μm 成膜した。相手材に材質 SUJ2 鋼、硬さ HRC64、精度 29 号、直径 3/8 インチのベアリング用ボールを用いた。試験油にポリアルファオレフィン 4 (PAO4) に PPG を 10mass% 添加したものを用い、分子量の違いによる摩擦特性を調べるために分子量の異なる PPG を用いた。また、Cryo-TEM/EDX による表面層の識別のため分子量 250 に着色剤のクロム (Cr) 錯体を添加したものを用意した。それぞれの密度と動粘度を Table 1 に示す。

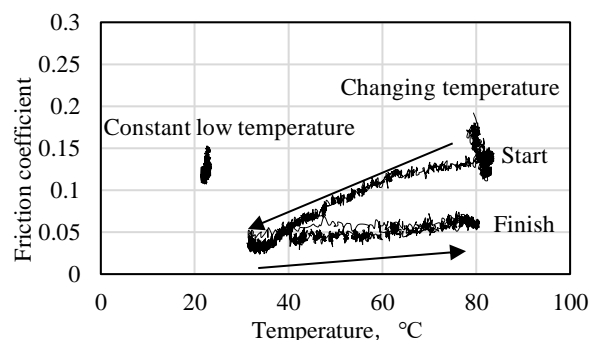


Fig.1 Friction coefficient for low temperature constant test and temperature change test with PPG250

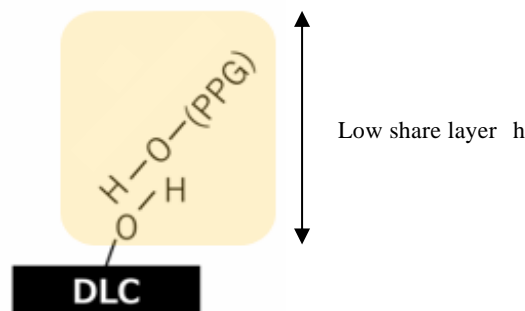


Fig.2 Model of low shear layer with combination of PPG and DLC

Table 1 Density and viscosity characteristics of each PPG.

| | PPG250 | PPG250+Cr | PPG4000 | PAO4 |
|--|--------|-----------|---------|-------|
| molecular weight | 250 | 250 | 4000 | - |
| Density at 15°C, g/cm ³ | 1.016 | 1.016 | 1.007 | 0.856 |
| kinematic viscosity at 40°C, mm ² /s | 23.78 | 23.78 | 433.50 | 18.00 |
| kinematic viscosity at 100°C, mm ² /s | 3.21 | 3.21 | 67.43 | 4.00 |

2.2 実験条件

試験には軽負荷摩擦試験機を用い、潤滑状態でボールオンディスク試験を行った。負荷荷重は 120g(最大ヘルツ接触面圧は 500MPa)、摺動回転数を 100rpm(周速度 0.08m/s)とした。異なる分子量の PPG の摩擦特性を解析するために、温度条件として、80°C で 1 時間摺動した後、ヒーターの電源を切り、温度を 20°C まで下げながら 1 時間摺動させる温度変化試験と、20°C 一定で 2 時間摺動させる温度一定試験の 2 種類を行った。また、PPG の物理吸着膜を確認するために温度変化試験を行った後、各分析を行った。その際、代表点として PPG250 と PPG4000 について分析した。

3. 結果

Fig.3 に今回分析した吸着膜厚さのまとめを示す。インピーダンス法では PPG250 で 20nm、PPG4000 で 50~110nm の吸着膜が確認された。Cryo-TEM/EDX では PPG250 で 6~20nm の吸着膜が確認された。AFM では PPG250 で 6nm、PPG4000 で 120nm の吸着膜が確認された。

4. 考察

3 つの分析結果の比較により、おおよその相関が認められた。インピーダンス法および AFM、いずれの結果も PPG4000 の吸着膜厚さは PPG250 よりも厚くなっており、分子量が大きいほど摩擦係数が下がる原因として、Fig.4 に示すようにより厚い低せん断層が形成され表面同士の接触が抑えられているためと考えられる。

PPG4000 のインピーダンス法による吸着膜厚さが AFM に比べ薄くなってしまった理由として、インピーダンス法の計算では Fig.5 の a)にあるように、PAO4 に PPG4000 が 10mass%ある状態の誘電率を用いているが、実際の界面では Fig.5 の b)にあるように PPG4000 が濃化しており、用いる誘電率が異なっているためと考えられる。そこで、PPG4000 のインピーダンス法による油膜厚さと AFM による油膜厚さが 1:1 になるような誘電率となる PPG4000 の濃度を計算すると、65~90mass%となり、吸着層として濃化が進んでいる様子が示唆された。

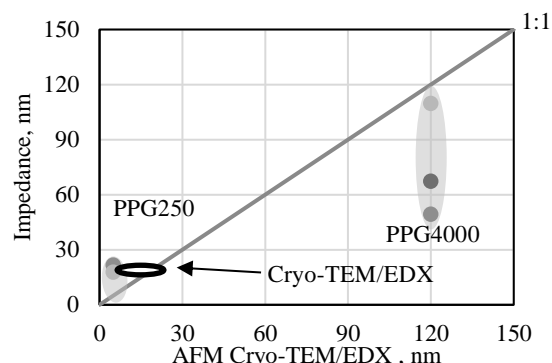


Fig.3 Adsorption film thickness for each method

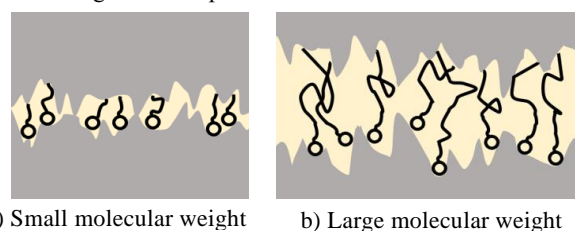


Fig.4 Adsorption model for different molecular weights of PPG

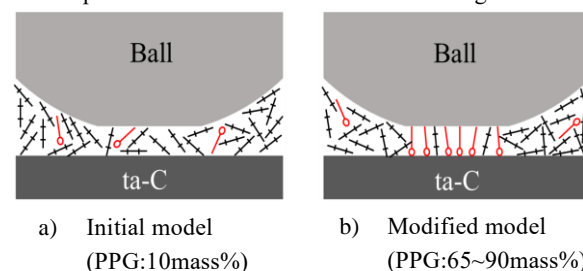


Fig.5 Adsorption membrane model by impedance method

5. 結言

- (1) インピーダンス法、Cryo-TEM/EDX、AFM の 3 つの分析方法にはおおよそ相関が認められ、PPG の分子量が大きいほど吸着膜が厚くなった。
- (2) PPG の分子量が大きいほど潤滑状態がよくなり摩擦が下がる原因として、より厚い低せん断層が形成され表面の接触を抑えている状態にあるためと考えられる。
- (3) PPG4000 のインピーダンス法による油膜厚さと AFM による油膜厚さが 1:1 になるような誘電率となる PPG4000 の濃度を逆算すると、65~90mass%と高い濃度となった。

文献

- (1) 七戸 英長, 他, トライボロジー会議 2020 秋別府予稿集, A10, p21~22.
- (2) 野老山 貴行, トライボロジスト第 63 巻 第 1 号 (2018), p20~26.
- (3) 金子 太一, 他, トライボロジー会議 2022 秋 福井, 予稿集, F14, p446-447.
- (4) Taisuke Maruyama, Ken Nakano, Tribology Transactions, Vol 61 (2018), p1057-1066.