

# エステル基油中におけるリン系摩耗防止剤の潤滑特性

Lubrication characteristics of phosphorus-type anti-wear agents in ester base stocks

ENEOS (正) \*高木 智宏 ENEOS (非) 木村 武史 ENEOS (正) 小野寺 拓

東理大・創域理工 (学) 湯浅 大海 東理大・創域理工 (非) 荒川 京介

東理大・創域理工 (非) 酒井 秀樹 東理大・創域理工 (正) 酒井 健一

Tomohiro Takaki\*, Takefumi Kimura\*, Tasuku Onodera\*,

Hiroimi Yuasa\*\*, Kyosuke Arakawa\*\*, Hideki Sakai\*\*, Kenichi Sakai\*\*

\*ENEOS Corporation, \*\* Tokyo University of Science

## 1. 緒言

潤滑油では、基油に鉱物油や PAO といった炭化水素のみならず、用途に合わせてエステル化合物が用いられる。例えば、冷凍サイクルを構成する冷媒圧縮機内部を潤滑する冷凍機油においては、フッ素系冷媒との相溶性等の観点からエステル化合物が広く用いられる。また、エステルをはじめとした極性基油に対して、リン系摩耗防止剤を配合した様々な検討が行われている<sup>1,2)</sup>。極性基油とリン系摩耗防止剤の溶解度パラメータの差異によって、最適なリン系摩耗防止剤の配合量が異なること<sup>1)</sup>や、極性基油は無極性の炭化水素基油よりも吸着力が強く、反応被膜の形成に影響を及ぼすこと<sup>3)</sup>が報告されている。

著者らは、QCM-D(エネルギー散逸測定型水晶振動子マイクロバランス)や分子シミュレーションを用いて、エステル基油中のリン系摩耗防止剤の吸着挙動に着目した研究を行ってきた<sup>3)</sup>。エステル基の数が異なるセバシン酸ジエチル(以下,DES)とラウリン酸エチル(以下,EL)は、それら単体の吸着特性だけでなく、リン酸トリクレジル(以下, TCP)を配合させた場合にも、吸着特性は異なることが確認された。そこで本研究では、QCM-D で得られた知見をもとに、摩擦摩耗特性を評価した。

## 2. 実験

Figure 1 と 2 に DES と EL の化学構造を示す。DES や EL, ならびに当該基油に TCP を 0.1 mol/kg 配合したものを試料油に用いた。また、基油の動粘度と密度を Table 1 に示す。

本研究では、摩擦摩耗特性を評価するため、MTM 試験機(PCS Instruments 製 MTM2)を用いた。試験条件を Table 2 に示す。実験では、Step 1 として滑り率と荷重を一定にし、滑り速度を変えて摩擦係数を取得した。なお、3 回連続して測定を行った。その後、Step 2 として摩耗挙動を把握するため、Step 1 と同一の試験片を用いて一定速度で 15 分間の摩擦摩耗評価を実施した。

MTM 試験後、レーザー顕微鏡でディスク試験片の摩擦面を観察するとともに、試験片を *n*-ヘキサンで洗浄後、X 線光電子分光法(以下, XPS)にて反応被膜の形成有無を調べた。また、最表面の分析に加えて、スパッタリングを行い、深さ方向の分析も実施した。

## 3. 結果

Step 1 の MTM 試験で得られた、基油単体の滑り速度に対する摩擦係数を Fig. 3 に示す。両基油の動粘度は Table 1 に示すとおり、ある程度の差があるため、しゅう動中の油膜厚さは異なると考えられる。しゅう動中の油膜厚さの影響を考慮して比較するため、本報では各試料油の油膜厚さパラメータ  $\Lambda$  を算出し、MTM 試験で得られた摩擦係数との関係を整理した。Fig. 4 にその結果を示す。 $\Lambda$  は、最少油膜厚さを試験片の合成粗さで割ったものであり、最少油膜厚さは実測した動粘度と密度から過去の文献<sup>4)</sup>を参考にして算出した。また、摩擦係数は 3 回測定した平均値を採用した。はじめに、基油単体の摩擦係数の比較においては、油膜厚さパラメータで整理すると  $\Lambda \geq 1$  では、両者は概ね一致する傾向となった。DES 単体とその TCP 配合油の摩擦係数も、大きな違いは認められなかった。一方で、EL 単体に対して、TCP を配合することにより摩擦係数は上昇する傾向が確認された。QCM-D と分子シミュレーションでの検討結果から、DES の吸着力が強いことや、DES や EL を酸化鉄表面に吸着させた後に TCP 配合油を通過させると、TCP によって DES よりも EL 由来の吸着膜の方が、剥がされやすいことが示されている。本実験において、TCP 配合前後で摩擦係



Fig.1 Chemical structure of DES

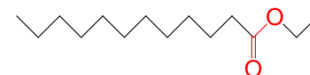


Fig.2 Chemical structure of EL

Table 1 Properties of the ester base stocks

			DES	EL
Density	15°C	g/cm <sup>3</sup>	0.97	0.87
Kinematic viscosity	40°C	mm <sup>2</sup> /s	3.81	2.59
	100°C	mm <sup>2</sup> /s	1.50	1.11

Table 2 Conditions of MTM test

Load: 10 N (0.42 GPa)	
SRR: 50%	
Oil temperature: 40 °C	
Step 1	Sliding speed: from 3.0 to 0.1m/s Number of tests: 3
Step 2	Sliding speed: 0.5m/s (const) Test time: 15min

数が DES よりも EL において変化しやすい原因は、各化合物の吸着力の大小関係に起因すると推察される。

次に、Step 2 の一定滑り速度でしゅう動させた後の摩擦面を Fig. 4 に示す。基油単体を比較すると、しゅう動痕の状態が異なることが分かった。DES および EL は、TCP 配合によりしゅう動痕は減少しているが、EL の方が明らかに変化している。TCP 配合油の摩擦面を XPS で分析した結果、基油種によらず P2p スペクトルの 134 eV 付近と、O1s スペクトルの 533 eV 付近のピークが検出されたため、リン酸被膜が形成していると考えられる。リン酸被膜の形成度合いを比較するため、深さ方向に対して、検出されたリン量(atom%)を鉄量(atom%)で割ったものを Fig. 6 に示す。最表面におけるリンは、EL の TCP 配合油で強く検出された。一方で、同油は SiO<sub>2</sub> 換算で 5 nm の位置でリンが検出されなくなり、DES の TCP 配合油の方が深い位置からもリンが検出されている。本結果については、基油自体の摩擦摩耗特性も影響している可能性があり、今後の検討課題と考えている。また、DES と EL を同一の滑り速度だけでなく、 $\Lambda$  が同じ値になる条件で試験を行い、比較した考察が必要と考えている。

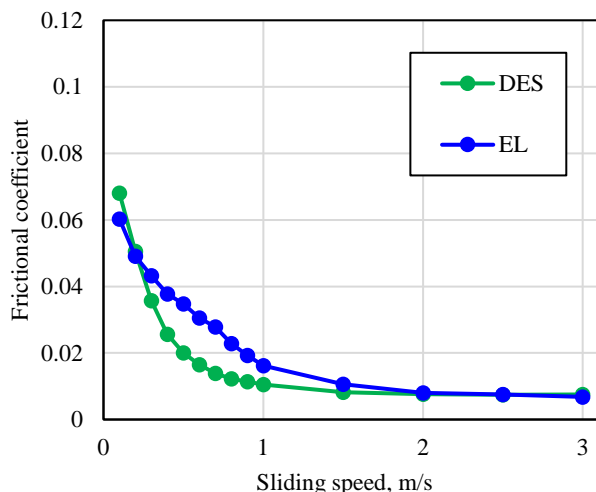


Fig.3 Results of MTM test

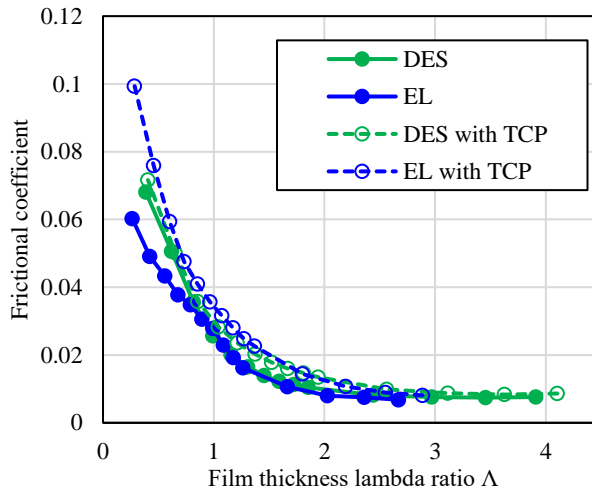


Fig.4 Results of MTM test

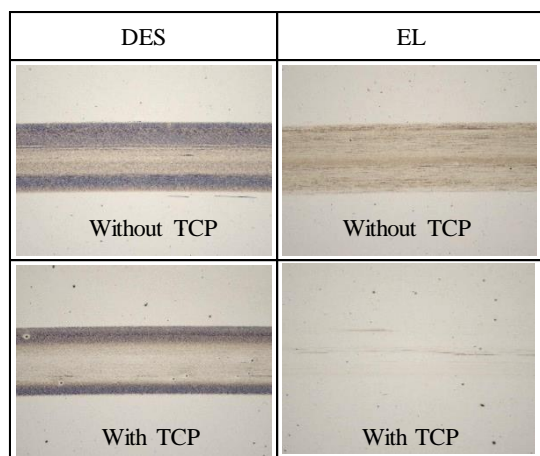


Fig.5 Friction surface after MTM test

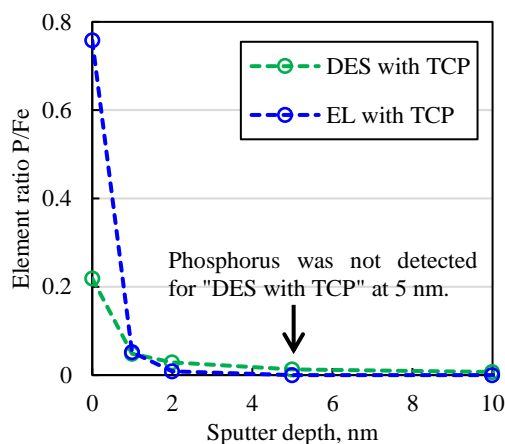


Fig.6 Results of XPS analysis

#### 4. 結言

- 各エステル基油に TCP を配合して MTM 試験で評価した結果、DES よりも EL の方が TCP 配合前後で摩擦係数が変化した。各化合物の吸着力の大小関係に起因するものと推察される。
- 各エステル基油で摩耗挙動が異なっていたが、TCP 配合によりしゅう動痕が減少しているように見える。また EL の方が TCP の配合効果が大きく、最表面からリンが強く検出された。しかし、明かになっていない点がある上、MTM 試験では様々な条件での評価が必要であり、今後の課題と考えている。

#### 文献

- 韓：極性合成潤滑油および添加した耐摩耗添加剤の潤滑特性に関する研究，学位論文（2000）。
- A. N. Suarez, M. Grahn, R. Pasaribu & R. Larsson: The influence of base oil polarity on the tribological performance of zincdialkyl dithiophosphate additives, Tribol. Int., 43 (2010) 2268.
- H. Yuasa, T. Takaki, Y. Shitara, Y. Onumata, M. Akamatsu, K. Sakai & H. Sakai: Adsorption of phosphorus-type anti-wear agents from refrigeration oils, 9th International Tribology Conference (2023) 27-PO-42.
- D.Dowson & G. R. Higginson; Elasto-Hydrodynamic Lubrication (SI Ed.) Pergamon Press (1977) 80.