

エステル添加剤の価数違いによる金属表面での
吸着挙動の変化に伴う動的摩擦特性への影響

Effect of valence of ester additives on dynamic friction characteristics for changing in adsorption
behavior on metal surfaces

カヤバ（正）*黒岩 侑紀 カヤバ（正）*加藤 慎治 東理大（学）**姉川 健祐

東理大（正）**佐藤 魁星 東理大（正）**佐々木 信也

Yuki Kuroiwa*, Shinji Kato*, Yusuke Anegawa**, Kaisei Sato**, Shinya Sasaki**

*KYB Corporation, **Tokyo University of Science

1. 緒言

自動車の操縦安定性や乗り心地といった運動性能に対し、サスペンションの構成部品であるショックアブソーバの動特性が及ぼす影響は大きい。運動性能の決め手となるショックアブソーバの制振力は、バルブ部で発生する油圧減衰力とピストンロッドとオイルシールやピストンとシリンダのしゅう動部で発生する摩擦力が合算されたものである。これまで、ショックアブソーバのしゅう動部に対しては、摩擦を極力下げることが要求されてきた¹⁾。しかしながら、必ずしも摩擦力を小さくすることが運動性能の向上に対して良いとは限らないということが、実車試験におけるテストドライバーらの指摘により明らかとなりつつある。サスペンションが動作する際、ショックアブソーバのピストンが移動することにより制振力が発生するが、大きな油圧減衰力が立ち上がるまでには時間差が生じてしまう。一方でショックアブソーバにおける摩擦力は、発生力そのものは小さいものの応答性が高いため、サスペンションの動作に対して有効な制振力を発生させる上で重要な役割を果たすと考えられている。ショックアブソーバにおける摩擦部位の潤滑状態は、1 mm 以下の微小振幅から数十 mm の大振幅までの様々な速度域における往復運動において多様に変化し、作動油の添加剤の効果も複雑に影響する。そのため、ショックアブソーバ特有の動作に着目し、基礎的な観点より動的摩擦特性についての評価指標が提案された²⁾。加えて、エステル系添加剤と ZDDP を併用することで動的摩擦特性をコントロールする作動油が開発された³⁾。しかしながら、環境負荷低減の観点からは、ZDDP を含まない作動油の開発が望まれている。そこで本研究では、往復動時の動的摩擦特性コントロールメカニズム解明を目的として、QCM-D による吸着挙動、AFM での反応膜形成プロセス観察、マクロ摩擦試験機による摩擦特性取得し、ナノ・メゾ・マクロの特性を結び付けることにより、ZDDP およびエステルの役割を検討した。

2. 実験概要

基油には無極性である PAO2 を用い、添加剤として ZDDP と 2 種類のエステルを供試した。エステルは、ペンタエリスリトールアルコールとオレイン酸から構成される 2 価のエステルである PDO (Pentaerythritol Di Oleate) と、4 価のエステルである PTO (Pentaerythritol Tetra Oleate) を用いた。Table 1 に試料油の組成を示す。エステルの添加量は、水酸基価量が同等となるよう、PDO を 2% 添加したものと PTO を 26% 添加した試料油を作製した。また、添加量の影響を比較するため、PDO を 26% 添加した試料油も供試した。

Table 1 Teat oil addition amount

	PAO2 [wt%]	PDO [wt%]	PTO [wt%]	ZDDP [wt%]
①	98	2	-	-
②	97	2	-	1
③	74	26	-	-
④	73	26	-	1
⑤	74	-	26	-
⑥	73	-	26	1
⑦	99	-	-	1

2.1 吸着挙動調査

QCM-D(Biolin Scientific, Q-Sense E4, Sweden)を用いて吸着挙動の調査を行った。測定条件を Table 2 に示す。PAO2 を 10 分流し安定した後、エステル添加油を 20 分、PAO2 を 20 分流すことでエステルの吸着量を測定した。その後、ZDDP 添加油を 20 分、PAO2 を 20 分流すことで、エステル添加剤吸着膜上の ZDDP 吸着量を測定した。さらに、エステル添加油を 20 分間流し、PAO2 を 20 分流すことにより、ZDDP とエステル添加剤が積層吸着するかについて観察した。膜厚は Sauerbrey の式(1)より、Table 3 に示す条件から算出した。

Table 2 QCM-D test condition

Frequency, MHz	4.97
Temperature, °C	40
Electrode material	Fe ₃ O ₄

Table 3 Measurement condition

F ₀ , Hz	4950000
ρ _Q , kg/m ³	2648
μ _Q , kg/ms ²	29470000000
A, m ²	0.000113097

$$\Delta F = - \frac{2F_0^2}{\sqrt{\rho_Q \mu_Q}} \frac{\Delta m}{A} \quad (1)$$

2.2 吸着膜の特性調査

AFM（日立ハイテック，AFM5200Z, JP）を用い，カンチレバーには OMCL-TR800PSA-1（ばね定数 0.15N/m），相手材は鉄鋼材を用い，試料油に浸漬状態で形状像と摩擦力の測定を行った．Table 4 に観察条件を示す．

Table 4 AFM test condition

	Friction force	Shape image
Load, pN	200, 400, 800, 1600	800
Scan range, μm	4.0 \times 4.0	4.0 \times 4.0
Frequency, Hz	10, 20, 40, 80, 125, 250, 500	2.0
Oil temperature, $^{\circ}\text{C}$	40	40

2.3 摩擦試験

SRV5 (Optimol, DE)を用い，摩擦試験片には SUJ2 製のディスク（ ϕ 24 \times t7.9mm）とシリンダ（ ϕ 15 \times L22mm）を用いた．Table 5 に摩擦試験条件を示す．摩擦係数の値は荷重負荷後 2 分 55 秒から 2 分 56 秒の 1 秒間の測定データ(50000 点)の平均値とした．また，摩擦波形は変位 0.001mm 毎の平均値とし，しゅう動方向が時計回りとなるようプロットした．

Table 5 SRV5 test condition

Load, N	5 \sim 100 (5N step)
Stroke, mm	4
Frequency, Hz	2
Temperature, $^{\circ}\text{C}$	40
Time, min	3 (each load)
Oil amount, μL	40

2.4 反応膜のヤング率測定

反応膜のヤング率測定には，ナノインデンター(iMicro, Nanomechanics, US)を用いた．摩擦試験後のディスクサンプルをヘキサンでリンス後，しゅう動痕内外端のヤング率を連続剛性測定法(Continuous Stiffness Measurement; CSM)にて測定した．圧子にはダイヤモンド製バーコピッチ圧子を用い，最大荷重 50nN で測定を行った．各測定値は 25 点の測定から上下 5 点を除外し，荷重毎に $\pm 0.5\text{N}$ の値を平均した．

3. 実験結果および考察

3.1 QCM-D

Figure 1 に吸着層の変化を示す．PDO, PTO それぞれ吸着層を形成し，吸着層上に ZDDP が吸着，さらに PDO, PTO が積層して吸着することが示唆された．また，Chem3D より PDO の分子長は 2.65nm，PTO の分子長は 5.21nm，ZDDP の分子長は 2.27nm であることから，金属表面上のエステル吸着層とエステル吸着層上の ZDDP 吸着層は単層膜だと考えられる．一方，ZDDP 吸着膜上のエステル層は多層からなり，エステル添加剤の価数が多いほど厚い吸着層が形成されることが示唆された．

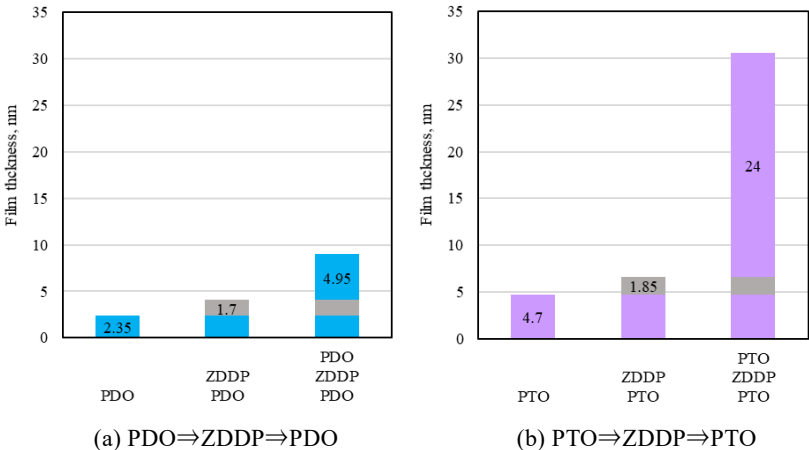
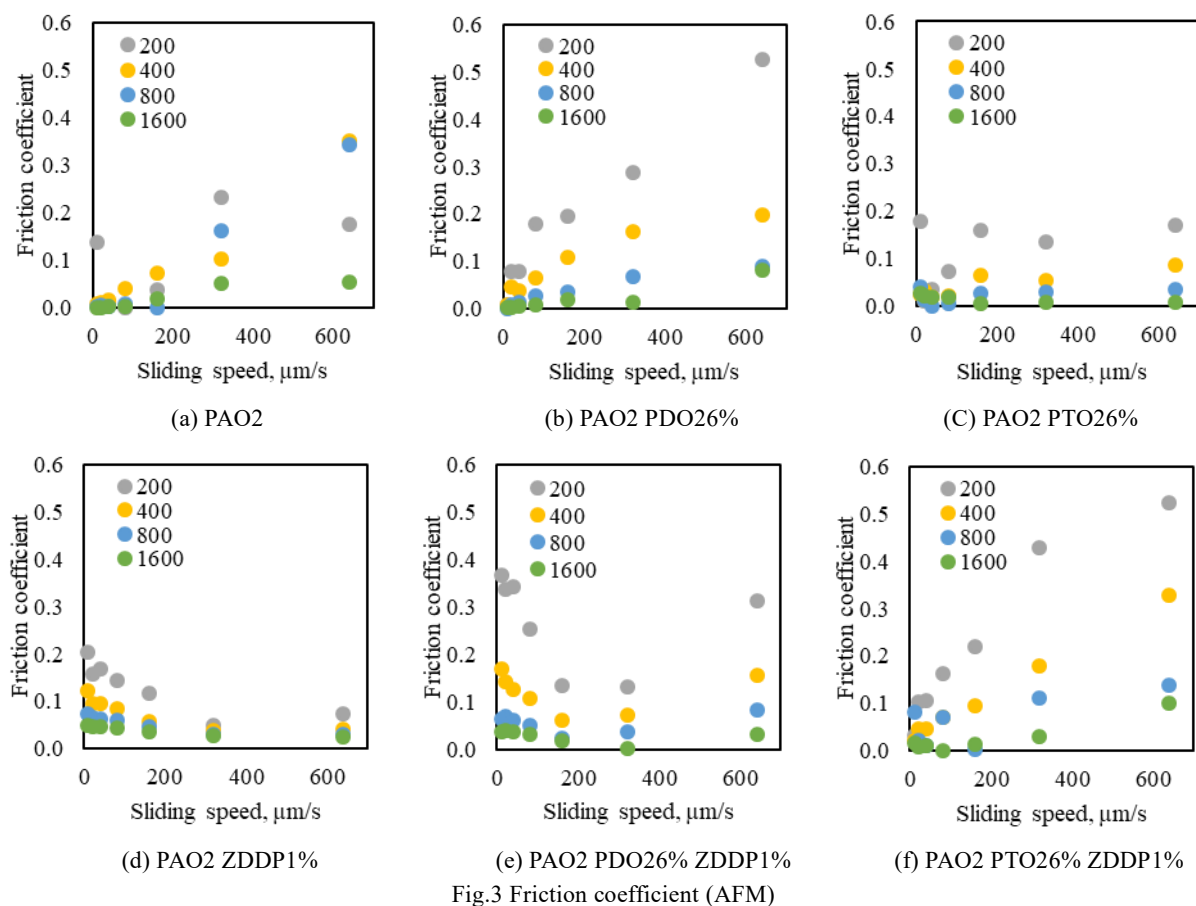
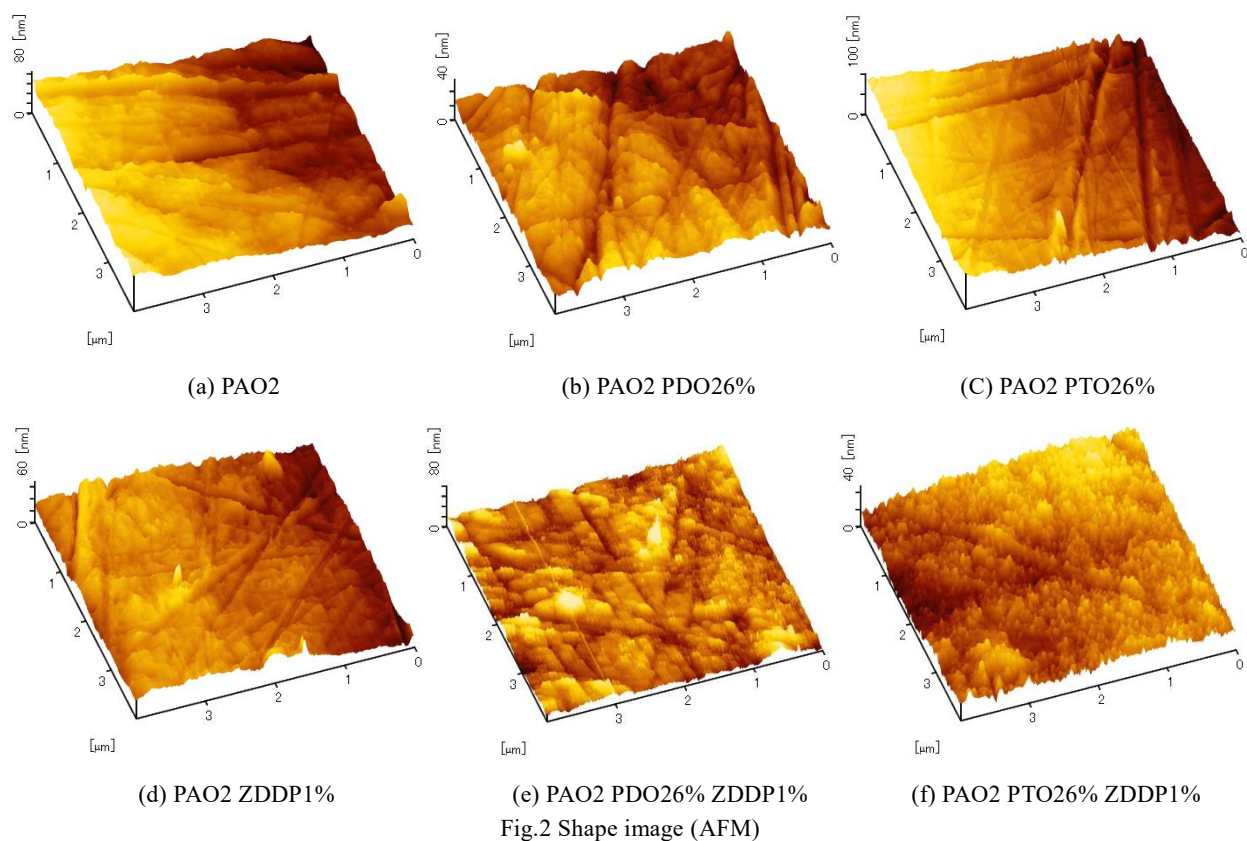


Fig.1 Calculation results of adsorption film

3.2 AFM

Figure 2 に AFM で取得した形状像を示す．QCM-D の結果と同様に，PDO，PTO，ZDDP 単独添加の(b), (c), (d)と比較してエステル添加剤と ZDDP を併用した(e)，(f)では異なる形状像を示しており，QCM-D での結果と同様に積層構造を形成していることが示唆される．また，エステル添加油中においては場所により吸着層の厚さが異なることが確認された．Figure 3 に摩擦係数-速度のグラフを示す．Figure 3(a)，(d)の比較より，基油単体と比較して ZDDP の添加により低速時の摩擦係数が高い値を示し，速度増加に伴い摩擦係数の値の低下を示した．Figure 3(b)，(c)の比較より，PDO では速度増加に伴い摩擦係数の値が上昇を示したのに対して，PTO では速度増加の影響が見られないことから，エステル添加剤の価数により吸着膜の速度特性が異なることが示唆された．Figure 3(b)，(c)より PDO と ZDDP を併用した際も基油に ZDDP を添加した際と同様に PDO の単独添加と比較して，低速時の摩擦係数が高い値を示し，速度増加に伴い低い摩擦係数の値を示した．一方で，Fig. 3(c)，(f)より，PTO と ZDDP を併用した際は PTO 単独添加と比較して，低速時，速度増加時どちらも高い摩擦係数の値を示した．これらのことから，エステル添加剤の価数により吸着膜の摩擦特性が異なり，ZDDP と併用した際の摩擦特性に与える影響が異なることが示された．



3.3 SRV

Figure 4 に平均摩擦係数-荷重のグラフを示す。Figure 4 より、AMF での結果と同様に PDO では単独添加と比較して ZDDP を併用することで摩擦係数の値が低下し、PTO においては単独添加と比較して ZDDP を併用することで摩擦係数の値が上昇していることが分かる。また、PDO の添加量 2%では 26%と比較して ZDDP の有無にかかわらず 50N 以降で荷重増加に伴い摩擦係数の値の上昇を示した。PDO と PTO の添加量 26%を比較すると、同等の摩擦係数の値を示しておりエステル添加剤の価数による影響は確認できない。Figure 5 に平均摩擦係数-変位の摩擦波形グラフを示す。Figure 5 より、エステル添加剤、ZDDP の有無にかかわらず往復動切替直後に高い摩擦係数の値を示し、しゅう動距離の増加に伴い低い摩擦係数の値を示していることが分かる。Figure 6 に往復動切替直後の摩擦波形グラフを示す。Figure 6 より、PDO と PTO の添加量 26%を比較すると、ZDDP の併用にかかわらず PTO の方が動き出しの摩擦係数の値が大きいことが分かる。PDO の添加量 2%と 26%を比較すると、Fig. 4 の結果と同様に 40N では同等の摩擦波形を示しているが、荷重増加に伴い添加量 2%の摩擦係数の値が上昇していることが分かる。また、PDO の添加量 2%の ZDDP 併用有無を比較すると、荷重増加に伴い ZDDP 併用の往復動切替直後の摩擦係数の値の上昇が示された。

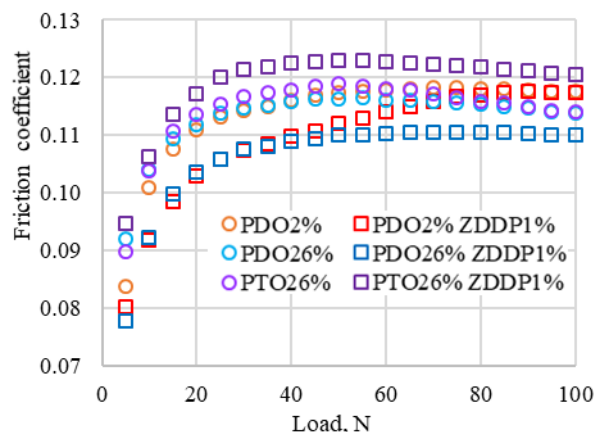


Fig.4 Friction coefficient (SRV5)

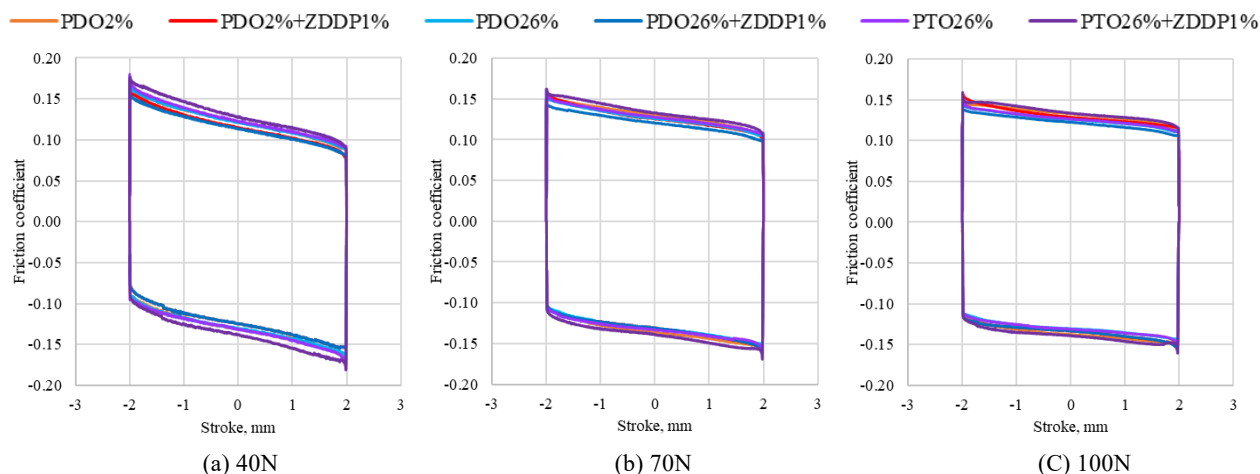


Fig.5 Friction coefficient waveform

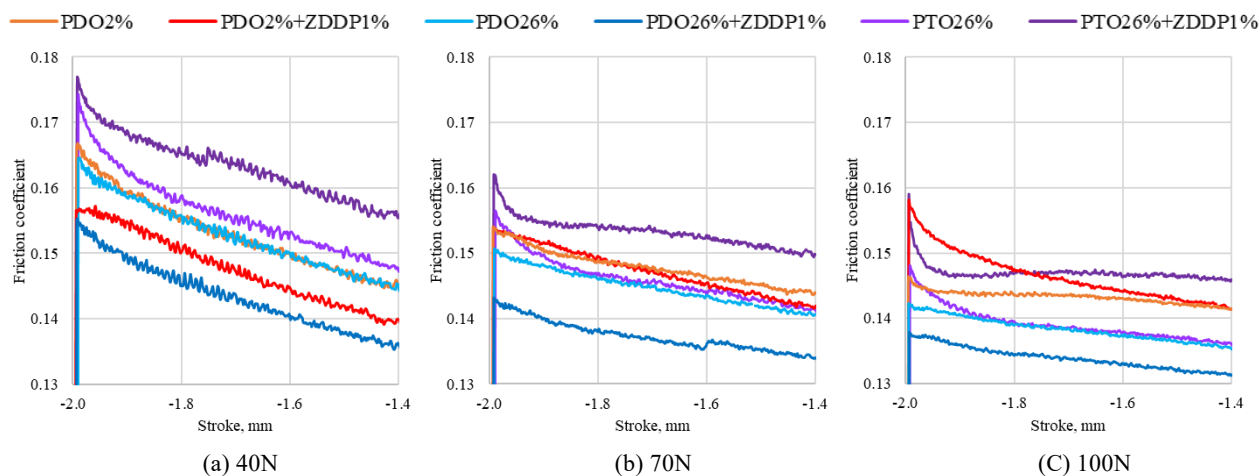


Fig.6 Friction coefficient waveform at the edge of sliding

3.4 ナノインデント

Figure 7 (a)にしゅう動痕内、(b)にしゅう動痕端のヤング率-押し込み深さのグラフを示す。Figure 7(a),(b)より、PDO の単独添加において反応膜と考えられる柔らかい層が確認できるが、PDO の添加量 26%は ZDDP と併用した際に柔らか

い層の存在が確認できない。このことから、PDO の添加量は ZDDP と併用した際のしゅう動による反応膜の形成に影響を与えることが示唆された。一方、PDO と PTO の添加量 26%を比較すると、PTO 単独添加においてしゅう動痕内に反応膜と考えられる柔らかい層が厚く存在することで、最大荷重に到達するまでの押込み距離が長くなっていると考えられる。このことから、エステル添加剤の価数により反応膜の形成しやすさが異なることが示唆された。

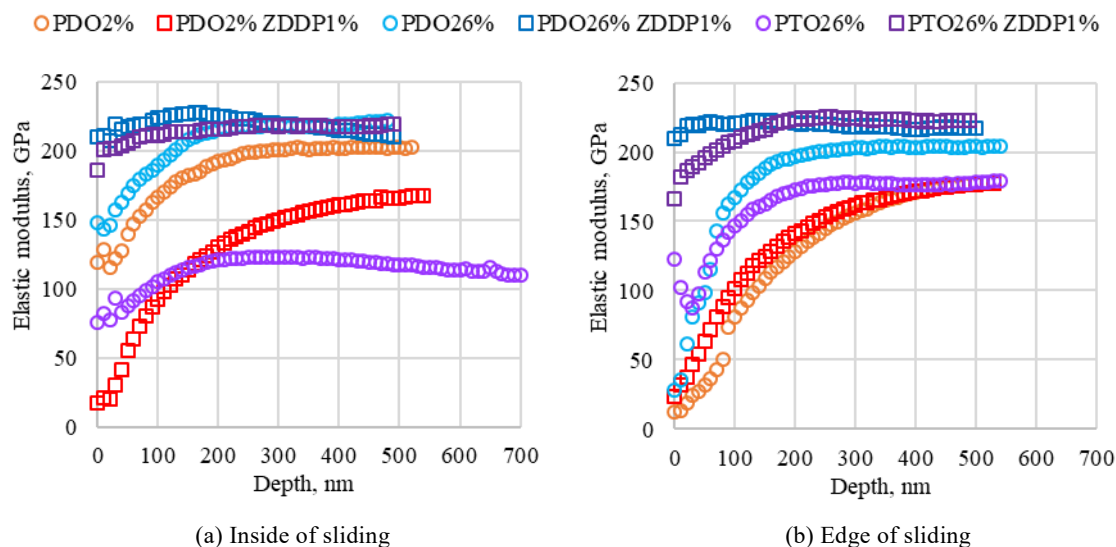


Fig.7 Young's modulus measurement results

4. 結言

価数違いのエステル添加剤と ZDDP の併用が摩擦挙動に与える影響について調査した結果、以下の知見を得た。

- ・エステル添加剤と ZDDP は積層して吸着膜を形成する。
- ・エステル添加剤の価数の違いは、ZDDP と併用した際の摩擦係数の増加効果に影響を及ぼす。
- ・エステル添加剤の価数の違いは、動き出し時の摩擦波形に影響を及ぼす。
- ・エステル添加剤の添加量は、ZDDP と併用した際の反応膜の形成に影響を与えることが示唆された。
- ・エステル添加剤の価数の違いにより、反応膜の形成しやすさに差異があることが示唆された。

文献

- 1) 中西：ショックアブソーバの技術動向とトライボロジー, トライボロジスト, 54, 9 (2009) 598-603.
- 2) 加藤・佐々木：ショックアブソーバにおける動的摩擦特性を特徴でける評価指標の検討, トライボロジスト, 64, 1 (2019) 55-62.
- 3) S. Kato & N. Samadi: The Power of Oil-Influence of Shock Absorber Oil on Vehicle Ride and Handling Performance, In 11th International Munich Chassis Symposium (2020) 93-107.