

## 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 混大 宇大・工（非）金子 太一 宇大・工（正）馬渕 豊  
シェルルブリカンツジャパン（非）亀井 嶽希 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<sup>1)</sup>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-hederal 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き摩擦が下がり、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、低摩擦になると想定している<sup>2)</sup> (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<sup>3)</sup>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<sup>4)</sup>、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 インチのペ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 10 mass% 添加したもの用い、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) 錫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。

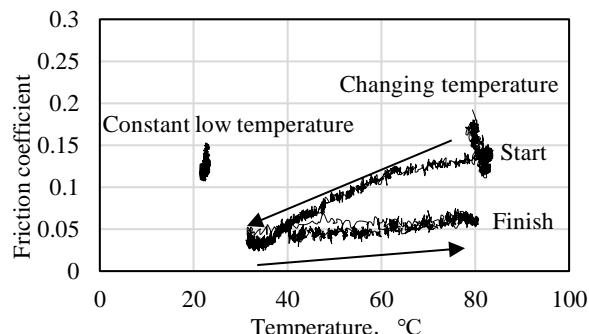


Fig.1 Friction coefficient for low temperature constant test and temperature change test with PPG250

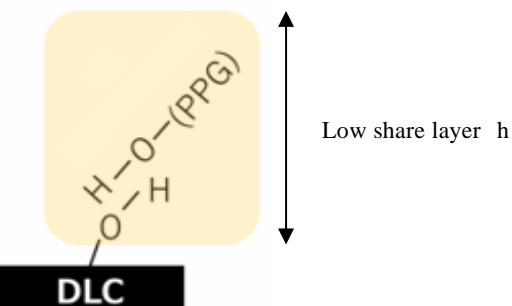


Fig.2 Model of low shear layer with combination of PPG and DLC

Table 1 Density and viscosity characteristics of each PPG.

	PPG250	PPG250+Cr	PPG4000	PAO4
molecular weight	250	250	4000	-
Density at 15°C, g/cm³	1.016	1.016	1.007	0.856
kinematic viscosity at 40°C, mm²/s	23.78	23.78	433.50	18.00
kinematic viscosity at 100°C, mm²/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よりも厚くなっている。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。

## 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つた。
- (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%と高い濃度となつた。

## 文献

- (1) 七戸 英長、他、トライボロジーカンファレンス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、トライボロジーカンファレンス2022秋 福井、予稿集、F14、p446~447。
- (4) Taisuke Maruyama, Ken Nakano, Tribology Transactions, Vol 61 (2018), p1057-1066.

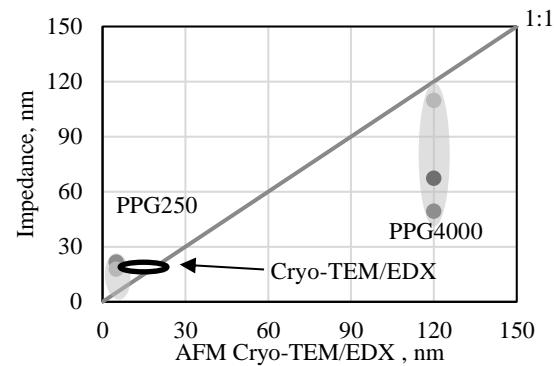


Fig.3 Adsorption film thickness for each method

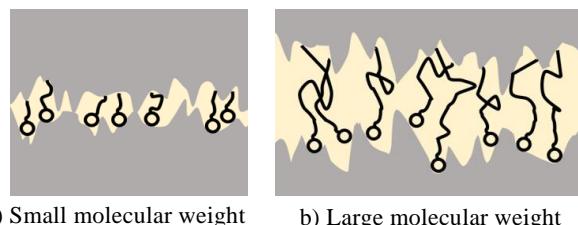


Fig.4 Adsorption model for different molecular weights of PPG

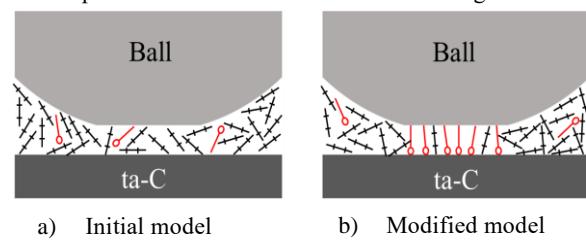


Fig.5 Adsorption membrane model by impedance method