

## エタノール存在下におけるエンジンオイル添加剤から形成された トライボフィルムの化学組成評価

### Evaluation of chemical composition of tribofilm formed from engine oil additives in the presence of Ethanol

東工大・院（学）\*大澤 一翔 東工大（正）青木 才子 日産自動車（正）奥田 紗知子

Hayato Osawa\*, Saiko Aoki\*, Sachiko Okuda\*\*

\*Tokyo Institute of Technology, \*\*NISSAN Motor Co.Ltd.

#### 1. はじめに

カーボンニュートラルの実現を目指して、自動車用燃料としてエタノールや ethyl tert-butyl ether (ETBE) などのバイオ燃料の普及が拡大している。直噴エンジンでは、燃料の燃焼生成物であるスラットや酸等だけでなく未燃焼燃料もエンジンオイルに混入しエンジンのしゅう動部の摩擦摩耗を増大する問題が指摘されている。特に、ハイブリット自動車では、エンジン運転時間の減少により従来車よりもエンジンオイルの温度が低下するため、未燃焼燃料がエンジンオイルに混入し希釈する割合が増加傾向にある。燃料希釈によりエンジンオイル添加剤の摩擦摩耗特性に影響を及ぼす可能性が示唆されており、燃料成分や希釈割合、温度がエンジンオイル添加剤の作用機構に及ぼす影響を明らかにする必要がある。本研究では、汎用のエンジンオイルにエタノールや ETBE などバイオ燃料を添加した試料油を調製し、各試料油の摩擦摩耗特性を調査するとともに、摩擦面に形成される反応被膜（トライボフィルム）の化学組成分析を実施した。得られた結果より、エンジンオイルの摩擦摩耗特性とエンジンオイルの主要添加剤であるジアルキルジチオカルバミン酸モリブデン（Molybdenum dialkyldithiocarbamate, MoDTC）やジアルキルジチオリン酸亜鉛（Zinc dialkyldithiophosphate, ZnDTP）から形成されるトライボフィルムの化学組成に及ぼすバイオ燃料による希釈の影響を明らかにすることを目的とした。

#### 2. 実験方法

##### 2.1 試料油

本研究では市販のエンジンオイル GF-5 0W-20（FF と表記）を使用した。試料油の概要を Table 1 に示す。また、バイオ燃料による希釈の影響を明らかにするために、FF に EtOH を濃度 10, 20 mass% で添加した試料油（それぞれ+EtOH(10), +EtOH(20)と表記）を調製し、摩擦試験に供した。

Table 1 Sample lubricating oils

CODE	Concentration, mass%			
	Mo	Zn	P	S
FF	0.10	0.09	0.077	0.23

##### 2.2 摩擦試験

高速往復動摩擦試験機（High Frequency Reciprocating Tribometer, HFRT）を使用して、各種試料油における摩擦摩耗特性とトライボフィルムの形成を評価した。また、供試材として、ボール試験片には軸受鋼球（SUJ2,  $\phi$  9.525 mm）、ディスク試験片には軸受用コロ（SUJ2,  $\phi$  8×8 mm）を用いた。ディスク試験片は予め粒径の異なる数種の油性ダイヤモンドスラリにより鏡面研磨を行い、特徴的な粗さ形状をもたない平滑面を作製した。ボールおよびディスク試験片ともに試験前にトルエンによる超音波洗浄 15 min を二回を行い、乾燥後 UV オゾンクリーナーにより乾式洗浄を行った。下部試料油カップ内部にディスク試験片を設置し、試料油が試験温度に達した後、Dead weight より試験荷重 29 N（最大ヘルツ接触圧 1.40 GPa）を負荷して、上部ボール試験片を振動数 15 Hz、振幅 2.8 mm で往復しゅう動させ、両試験片の間で生じる摩擦力を測定した。試験時間は 4 h とした。本研究では、温度の影響を確認するため、試験温度を 50, 60, 70°C に設定し、各温度条件下で摩擦試験を実施した。摩擦試験後のディスク試験片はトルエンを用いてすすぎ洗いした後、摩擦面の元素分布および化学組成を測定するために電子プローブマイクロアナライザ（Electron Probe Micro Analyzer, EPMA）ならびに X 線光電子分光分析（XPS）を実施した。

#### 3. 結果および考察

3 種類の試料油（FF, +EtOH(10), +EtOH(20)）をそれぞれ用いた摩擦試験より得られた平均摩擦係数（終了前 30 分間の摩擦係数を平均）を試験温度に対してプロットした図を Fig. 1 に示す。Figure 1 より、50°C では FF はわずかに高い摩擦係数を示すものの、EtOH の添加により大きな差異は見られなかった。一方、60°C 以上の高温では、FF で摩擦係数の低減が観測されたが、+EtOH(10)および+EtOH(20)では FF ほどの摩擦低減は見られず、EtOH が高濃度であるほど高い摩擦係数が維持される結果となった。また、70°C では、EtOH の濃度により摩擦係数に差異は見られなかったが、依然として FF よりも大きい摩擦係数を示した。EtOH の添加により FF の摩擦低減効果が阻害されたことから、EtOH は摩擦調整剤である MoDTC からの MoS<sub>2</sub> トライボフィルム形成に影響を及ぼすことが考えられる。次に、3 種類の試料油（FF, +EtOH(10), +EtOH(20)）について、試験温度に対するボール試験片の摩耗量の変化を Fig. 2 に示す。50°C では、FF が最も摩耗量が小さく、EtOH の添加濃度の増加に伴い摩耗量が増加した。一方、60°C 以上の高温

度では, EtOH の添加により摩耗量は FF よりも低減する正反対の結果となり, EtOH の添加濃度による差異は見られなかった. 先述したように, EtOH は MoDTC からの MoS<sub>2</sub> トライボフィルムの形成を阻害した可能性を踏まえると, EtOH 添加による摩耗量の減少は FF において耐摩耗性を担保する添加剤 (ZnDTP 等) からのトライボフィルム形成を阻害したことが原因であると考えられる.

ディスク試験片摩耗痕に形成したトライボフィルムの元素分布を評価するために, EPMA による元素マッピング分析を行った. トライボフィルムを構成する元素 (硫黄(S), リン(P), カルシウム(Ca), 酸素(O), モリブデン(Mo), 亜鉛(Zn)) に着目し, 元素マッピングのピーク強度の頻度分布から元素強度の加重平均値を算出した. 2 種類の試料油 (+EtOH(10), +EtOH(20)) について, FF の各元素強度を 1 としたときの S, P, Ca, O, Mo, Zn の各比元素強度の試験温度に対する変化をそれぞれ Fig. 3 および Fig. 4 に示す. Figure 3 より, +EtOH(10)では, 60°C 以上の高温において, S および Mo の比強度は 1 以下となり, FF に比べて強度が減少したことがわかった. また, Fig. 4 より, +EtOH(20)においても S および Mo 比強度が 1 以下となり+EtOH(10)と類似した傾向を示した. S および Mo 比強度は MoDTC から形成した MoS<sub>2</sub> 由来のものであると推察すると, S および Mo 強度が FF よりも減少したことから, EtOH の添加により MoS<sub>2</sub> の形成が阻害されたことが考えられる. すなわち, 60°C 以上の高温において, +EtOH(10)および+EtOH(20)が FF に比べて高摩擦を示す理由として, EtOH による MoS<sub>2</sub> 形成の阻害が起因していると考えられる. 一方, Fig. 2 に示したように, 摩耗量について, 60°C を境に EtOH の添加により FF よりも増加あるいは減少するという正反対の結果となった. 耐摩耗性に関与する ZnDTP 由来のトライボフィルムの構成元素である P, Zn の比強度に着目すると, P 比強度は EtOH 濃度に関わらず, 50°C では 1 以上であり, 60°C で一旦 1 以下に減少し, 70°C で再度 1 以上に増加する傾向を示した. 一方, Zn 比強度は EtOH の添加により FF と同程度かそれ以下の強度を示し, P 強度の変化と一致しないことが分かった. この結果より, 耐摩耗性と P, Zn 濃度は単純な比例関係にないことが推察され, すなわち EtOH の添加によりトライボフィルムの形成量や組成が変化し腐食的な摩耗へと発展したり優れた耐摩耗効果を発揮する可能性を示唆している. さらに, Ca 系清浄剤由来の化合物から検出された Ca および O 比強度に着目すると, 高濃度の +EtOH(20)では 60°C 以下において 1 以下となり, 高濃度の EtOH は Ca 系清浄剤由来の化合物の形成を阻害したことがわかった. EtOH 添加の摩擦摩耗特性において濃度により生じた差異は Ca と O を含む化合物の生成に由来することが考えられる.

#### 4. まとめ

- 1) 60°C 以上において EtOH は MoS<sub>2</sub> の形成を阻害し, 摩擦係数を増加させた.
- 2) 高濃度の EtOH は 60°C 以下において Zn 系トライボフィルムの生成を阻害した. 一方で, EtOH は P 比強度を変化させたが, 耐摩耗性との関連は単純な比例関係ではなかった.
- 3) 高濃度の EtOH は Ca と O を含む化合物の生成を阻害し, 摩擦係数や摩耗を増加させた.

#### 5. 文献

- 1) Takumaru Sagawa, Hiroya Fujimoto and Kiyotaka Nakamura : Study of Fuel Dilution in Direct-Injection and Multipoint Injection Gasoline Engines, SAE TECHNICAL PAPER SERIES, 2002-01-1647

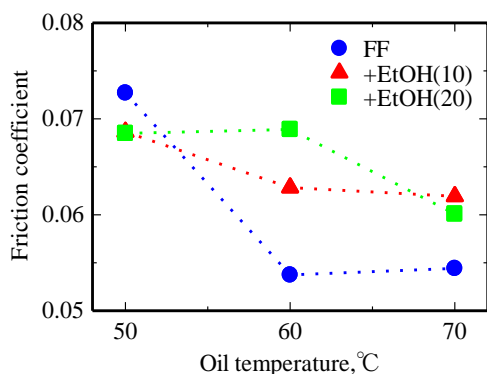


Fig. 1 Change in Friction coefficient with oil temperature

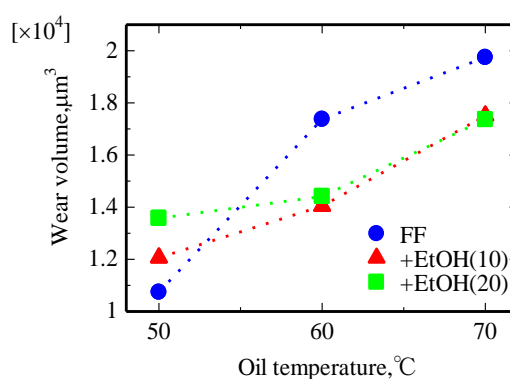


Fig. 2 Change in wear volume with oil temperature

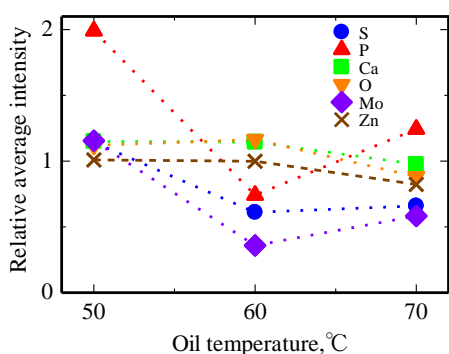


Fig. 3 Change in Relative average intensity of +EtOH(10)

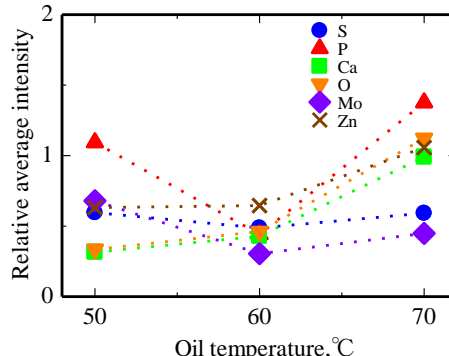


Fig. 4 Change in Relative average intensity of +EtOH(20)