

エンジンオイルの耐摩耗性に対する水素ガスの影響

Effect of Hydrogen Gas on the Anti-Wear Properties of Engine Oil

ENEOS (正) *江龍 翔瑚 九大・工 (正) 田中 宏昌 ENEOS (正) 小野寺 康 九大・工 (正) 八木 和行

Shogo Eryu*, Hiroyoshi Tanaka**, Ko Onodera*, Kazuyuki Yagi**

* ENEOS Corporation, ** Kyushu University

1. はじめに

持続可能なエネルギー利用が求められる中で、水素、e-fuel、メタノールやアンモニアなど各種カーボンニュートラル燃料の内燃機関への適用に向けた研究が注目されている。その中でも水素ガスは、それ自体の燃焼生成物として水以外に発生せず、排出ガスの環境負荷が小さい燃料として注目されており、水素を燃料とするエンジンの開発研究が進んでいる⁽¹⁾。この水素エネルギーを利用するためには、これまでの内燃機関とは異なる条件下での材料特性の理解が重要である。特にエンジンオイルは、エンジンしゅう動部における摩擦や摩耗といった信頼性に関する影響が大きく、またエンジン性能を左右する重要な役割を持つ。水素エンジンを想定した研究として、添加剤被膜により水素の材料への侵入を防止することが報告されている²⁾。従来、空気と不活性ガス等の比較によって ZnDTP や MoDTC といった金属系添加剤に由来する反応被膜の形成やトライボロジー特性に与える酸素の影響が知られている^{3,4)}一方で、水素ガスあるいはその還元力による影響については十分に報告されていない。本研究では、省燃費ガソリンエンジンオイルを模擬した試験油を用いて、水素ガス環境下で摩擦摩耗試験を実施し、摩擦摩耗に及ぼす影響を調査した。

2. 試験方法

Figure 1 に本検討で用いた試料室内部をガス置換可能なトリピンオンディスク試験機の模式図を示す。試験片の材質についてはディスクおよびピンともに SUJ-2 を用い、ピンは直径 5 mm、しゅう動部の曲率は 19.05 mm とした。しゅう動条件は Table 1 に記載の通り、一定荷重で定速しゅう動を継続する一定荷重試験と 2 分毎に荷重を 32.7 N ずつ上げるステップ荷重試験の 2 種類を実施した。試験油は試料室内に約 200 mL 充填した。Table 2 に供試したエンジンオイルの組成と性状を示す。ガスの種類は水素(H₂)、乾燥空気(Air)およびアルゴン(Argon)の 3 種類を使用し、各ガスで試験室内を十分に置換した後に、ガスを流したまま摩擦試験を実施した。摩擦試験後、試験油の性状分析、摩耗痕の顕微鏡観察、XPS およびラマン分光分析を実施した。

3. 試験結果と考察

3-1. 一定荷重試験

Figure 2 に各ガス種を用いた一定荷重試験における摩擦係数の推移を示す。いずれのガスでも初期の摩擦係数が高く、一定時間経過後に摩擦係数が低下する現象が共通してみられた。摩擦係数が最も小さい Air 条件では試験開始 10 分後に摩擦係数が最小値を示したのに対し、H₂ および Ar 条件では 1 時間の試験終了時まで徐々に摩擦係数が低下した。また、H₂ 条件の方が平均的には Ar 条件よりも高い摩擦係数で推移した。

Table 1 Conditions of the friction test

| | Constant load | Step load |
|-----------------|---------------|----------------------------|
| Load | 131 N | 32.7 ~ 327 N (10 steps) |
| Duration | 60 min | 2 min/step |
| Oil temperature | 90 °C | |
| Sliding speed | 1.6 m/s | |

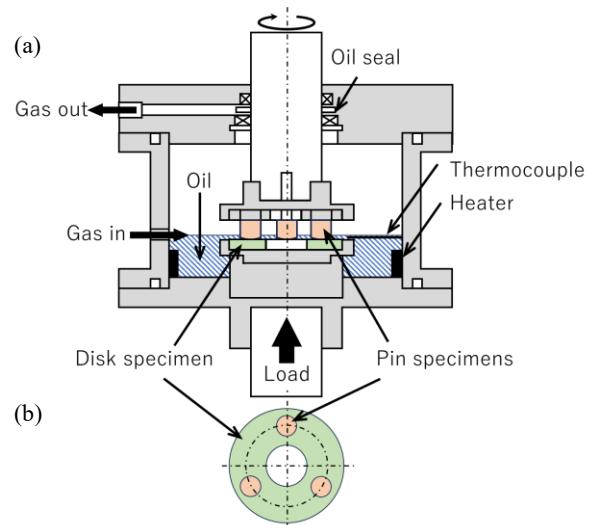


Fig. 1 Configuration of the friction testing rig (a) Side view of the test rig, (b) Top view of the test piece area.

Table 2 Composition and properties of the test oil

| | | |
|-----------------------|--|-------------------------|
| Base oil | Gr. III, 4.2 cSt | |
| Viscosity Modifier | PMMA type | |
| Anti-Wear Agent | ZnDTP | |
| Detergent | Ca-based, Mg-based | |
| Ashless dispersant | High-molecular bis-imide type | |
| Antioxidant | Diphenylamine-based Hindered phenol-based | |
| Friction modifier | MoDTC | |
| Deformer | Dimethylsiloxane-based | |
| SAE viscosity grade | 0W-20 | |
| Kinematic viscosity | 40°C | 34.3 mm ² /s |
| | 100°C | 8.3 mm ² /s |
| Viscosity index | 231 | |
| Element concentration | Ca + Mg | 0.19 mass% |
| | Mo | 0.07 mass% |
| | P | 0.08 mass% |

Figure 3 に試験後のピン表面の摩耗痕径を、Fig. 4 に摩耗痕写真を示す。Air 条件と比較して、H₂ および Ar 条件では摩耗痕径が増大した。なお、試験後のオイル性状はいずれのガス条件においても変化に有意な差異は確認されなかった。

Figure 5 に Ar スパッタエッチングを伴った XPS 測定によるピン表面摩耗痕上の反応膜由来の元素分析結果を示す。摩擦摩耗が小さい Air 条件においては、Mo および P がいずれも深さ方向において高濃度で分布していることが確認された。最表面の Mo 3d ピーク位置はいずれのガス雰囲気においても、MoS₂ と推定されるスペクトルであった。Figure 6 に一例として H₂ 条件での試験後のピン表面のラマン分光測定結果を示しているが、いずれの試験においても層状構造を有する MoS₂ の生成が支持される結果が得られた。MoDTC に由来する MoS₂ 被膜形成に対して空気中の酸素の寄与が指摘されており³⁾、H₂ および Ar 条件では酸素の不足により Air と同等水準の MoS₂ 被膜が形成されなかつたことから、Air 条件では摩擦係数が低くなつたと推察される。また、ZnDTP 由来の被膜形成においても同様に酸素の寄与が指摘されており⁴⁾、Air 条件で摩耗痕径が小さくなつたと推察される。前記に加えて、いずれも酸素分子を含有しない H₂ と Ar の比較においても、反応膜の組成には差異が見られた。まず Mo に関して、H₂ 条件では Ar 条件に比較して表面近傍で高濃度である一方で深さ方向には低濃度になり、厚さが小さい傾向が示された。H₂ 条件では MoS₂ 被膜が厚膜化しにくいことから摩擦係数が Ar 条件よりも高く推移した可能性が想定される。また、P および S の分布の傾向についても同様に、H₂ 条件では Ar 条件に比較して表面近傍で高濃度である一方で深さ方向は低濃度であった。H₂ 条件においては Ar 条件と比較して同等程度の摩耗痕径となつていたが、被膜の形成状態が必ずしも同様でないことが確認された。

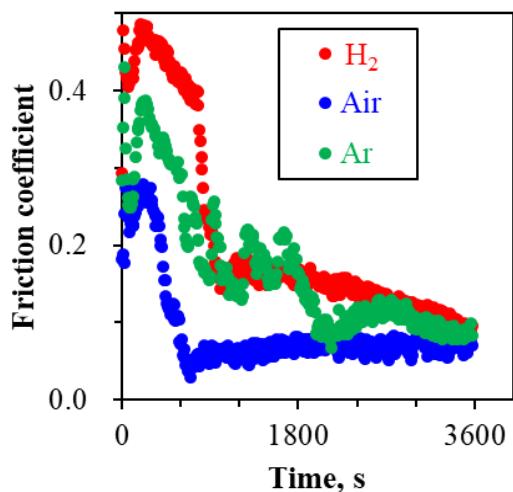


Fig. 2 Variation of friction coefficient in constant load test.
The plot shows the average value of every 10 seconds

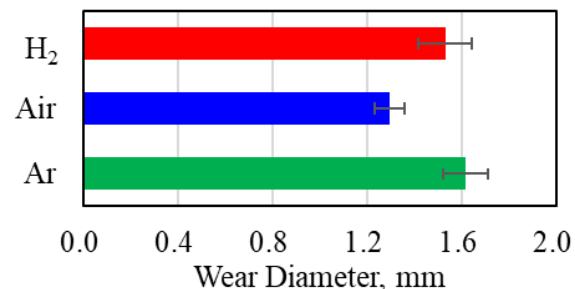


Fig. 3 Wear scar diameter of pin after constant load test.



Fig. 4 Wear scar on the pins constant load test. From left to right: test results for H₂, air and Ar conditions.

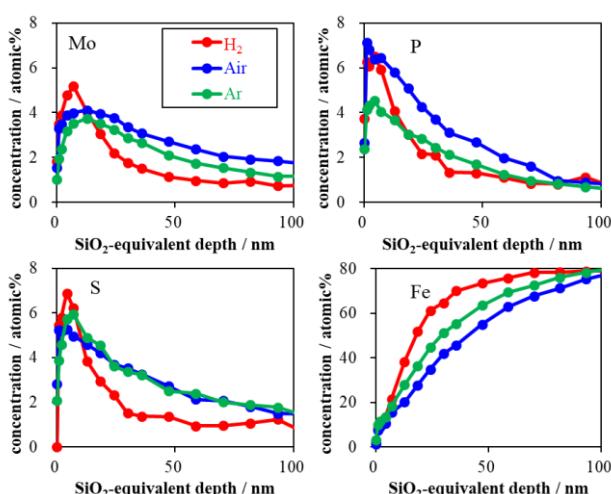


Fig. 5 Elemental ratio measurement of pin by XPS after constant load test

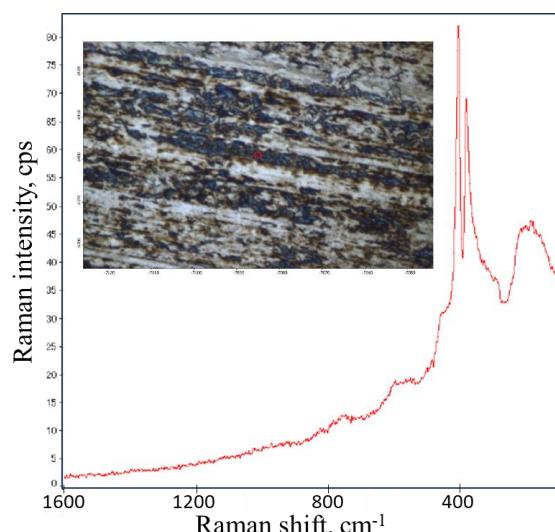


Fig. 6 Raman spectroscopy result for the disk after the constant load test under the hydrogen gas condition

3-2. ステップ荷重試験

Figure 7 に各ガス条件のステップ荷重試験における摩擦係数の推移を示す。本試験においては、いずれのガスにおいても低荷重時の摩擦係数は小さく、荷重の上昇とともに摩擦係数が増加する、という傾向が見られた。一定荷重試験は比較的低荷重であったため、反応膜の形成速度が破壊速度よりも大きかったために摩擦が低下したのに対し、ステップ荷重試験においては、高荷重時において反応膜の形成速度よりも破壊速度が大きくなつたために、ある荷重に到達すると摩擦係数が大きくなつたものと推察される。Figure 2 の一定荷重試験での摩擦係数の結果とステップ荷重試験における摩擦係数の結果を比較すると、一定荷重で最も摩擦係数が大きかつた H_2 では荷重 65.3 N のステップから摩擦係数の立ち上がりが起つた。Ar では H_2 より高い荷重である 163.3 N まで低摩擦係数が維持され、一定荷重試験で最も摩擦係数の低かつた Air の場合では最も高荷重の 228.7 N まで低摩擦係数が維持された。以上のように、ステップ荷重試験においても一定荷重試験と同様に Air の場合が最も良好な摩擦状態となるのに対し、 H_2 では最も過酷な摩擦状態となつた。摩耗痕径の比較は Fig. 8 に示す通り、相対的な順列は一定荷重試験と同様に Air で最小、 H_2 および Ar では同等に大きい結果であった。

4. おわりに

本研究では、省燃費エンジンオイルを用いてガス条件を H_2 、Air および Ar の 3 種類で一定荷重、ステップ荷重の二種類の荷重付与条件でしゅう動試験を行い、以下のことが明らかとなつた。

- 一定荷重試験では Air で摩擦係数が最小となり、 H_2 が最も高かつた。ステップ荷重試験では Air が最も高荷重まで低摩擦係数が維持されていたのに対し、 H_2 では最も低荷重で摩擦係数が上昇した。
- 摩耗痕の大きさについては両負荷条件ともに Air が最も小さかつた。Ar 中では H_2 中よりも少し摩耗痕の大きさが大きかつた。
- 一定荷重試験においていずれのガス条件においても摩擦低減効果を示す MoS_2 被膜が形成された。Air では Mo, P や S の高濃度の被膜が厚く形成されていた一方で、 H_2 および Ar では相対的に濃度が低いか薄い皮膜が形成されており、厚膜化しにくい傾向が観察された。

上記の検討結果から、 H_2 ガス条件においては Air と比較して添加剤皮膜生成が抑制されていることから、Air 条件下と同等の摩擦摩耗特性を得るために、添加剤の反応性に着目した検討が必要であると考えられる。

文献

- P. Dimitriou & T. Tsujimura: International Journal of Hydrogen Energy 42, 38 (2017) 24470.
- H. Tanaka, M. Ratoi & J. Sugimura: RSC Advances 11, (2021) 726.
- Y. Yamamoto & S. Gondo: Tribology Transactions 37, 1 (1994) 182.
- N. Yamashita & T. Hirayama: Tribology International 193, (2024) 109400.

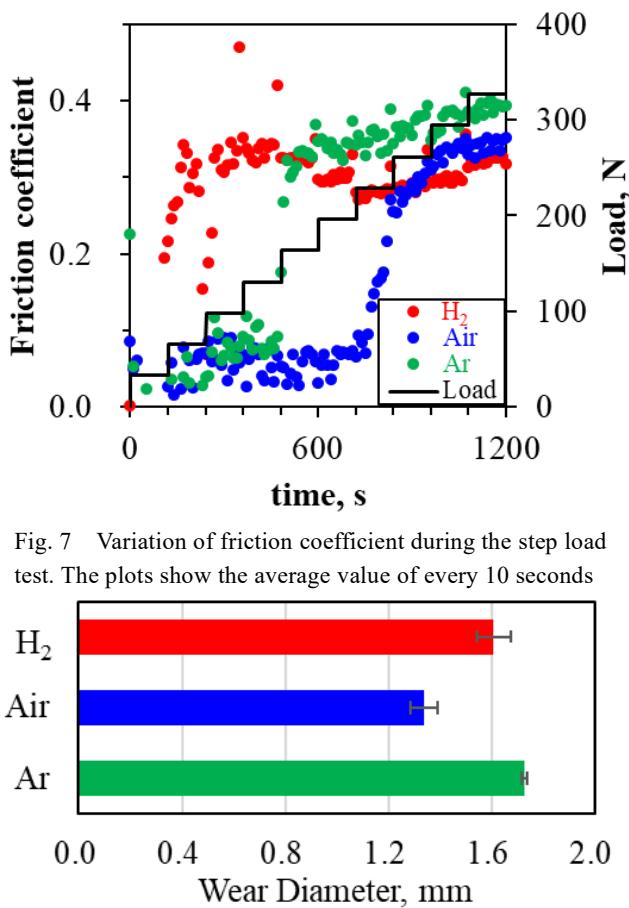


Fig. 7 Variation of friction coefficient during the step load test. The plots show the average value of every 10 seconds

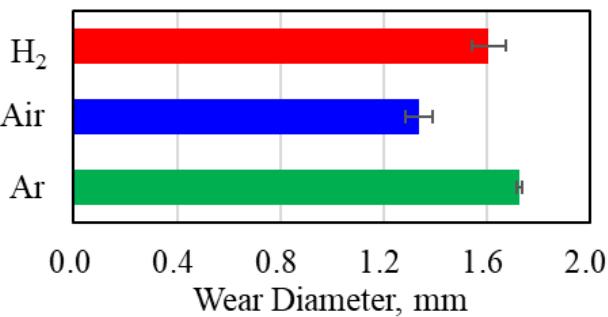


Fig. 8 Wear scar diameter of pins after the step load test.