

TCP 添加冷凍機油中での軸受鋼同士の摩擦システムにおける ナノダイヤモンド添加による摩耗抑制

Wear control by nanodiamond addition in friction systems
with bearing steels in TCP added refrigerant oil

東北大学・工(院)*吉町 健生

ダイセル(非)木本 訓弘

ダイキン工業(非)新宅 遥

東北大学・工(正)足立 幸志

Kensei Yoshimachi*, Norihiro Kimoto**, Haruka Shintaku***, Koshi Adachi*

*Tohoku University, **DAICEL CORPORATION, ***DAIKIN INDUSTRIES

1. 緒言

次世代のエアコン用圧縮機では環境負荷低減のための冷媒ならびに冷凍機油が用いられ、過酷な接触条件(境界潤滑)下でのそれらの潤滑機能の信頼性と耐久性の向上が実用化のための急務の課題として位置付けられている。

これに対し既存の冷凍機油においては、優れた極圧添加剤としてリン酸トリクレジル(TCP)が一般的に用いられており^[1]、摩擦下における TCP に起因したトライボ膜の形成が信頼性と耐久性の鍵を握る。一方、著者らは液体に添加剤としてナノダイヤモンド(ND)を導入することにより摩擦化学反応が促進され摩擦と摩耗が低減され得ることを明らかにしている^[2]。

そこで本研究では、摩擦化学反応の促進により冷凍機油における TCP の効果を誘起することを期待し、冷凍機油に対する TCP と ND の複合添加による摩擦・摩耗特性への影響を実験的に明らかにする。さらに安定した耐摩耗性を発現するトライボ膜形成に対する TCP と ND の複合添加の意義を明らかにする。

2. 実験方法

本研究では、油滴下型のボールオンディスク摩擦試験機を用いた。ボールおよびディスクには軸受鋼(SUJ2)を用い、ディスクには算術平均粗さ R_a が約 $0.12 \mu\text{m}$ の粗さを有するものを使用した。荷重は 10 N 、すべり速度は 0.005 m/s から 0.5 m/s まで変化させた。潤滑油には摩耗抑制効果が期待される添加剤である TCP を 1% 添加した冷凍機油及び無添加の 2 種類を用いた。また ND の添加濃度は $0, 10, 20, 50, 75, 100 \text{ ppm}$ の 6 種類に変化させた。

3. 実験結果および考察

3.1 比摩耗量に及ぼす ND 及び TCP 添加の影響

TCP 添加及び ND の添加濃度によらず摩擦はほぼ一定の値($\mu=0.12$)を示したのに対し、摩耗に対する添加剤の効果は明確に示された。そこで本報では、冷凍機油中の摩耗特性に着目し添加剤の影響を中心に報告する。Fig. 1 に ND の添加及び非添加時の TCP 添加冷凍機油中におけるボールの摩耗進行曲線を示す。いずれの条件においても 10 m 程度の摩擦後に定常摩耗 (ND 無添加時: $3.7 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, ND 添加時: $6.5 \times 10^{-9} \text{ mm}^3/\text{Nm}$) に遷移することがわかる。次に TCP 無添加及び 1% 添加した冷凍機油中における定常時の比摩耗量に及ぼす ND 添加濃度の影響を Fig. 2 に示す。TCP 無添加において、ND を添加することにより比摩耗量が約 $1/3$ に低減され、さらに TCP 添加油中では ND 添加濃度の増加に伴い比摩耗量がさらに減少し 50 ppm 以上の ND 濃度において、比摩耗量は無添加と比較し一桁減少することがわかる。ND による摩耗抑制効果は、TCP との併用により、さらに発揮されるといえる。続いて、ND 無添加及び添加時の定常摩耗に至った摩擦対を ND 無添加の TCP 添加冷凍機油中で摩擦した際の比摩耗量を Fig. 3 に示す。予め ND 添加中

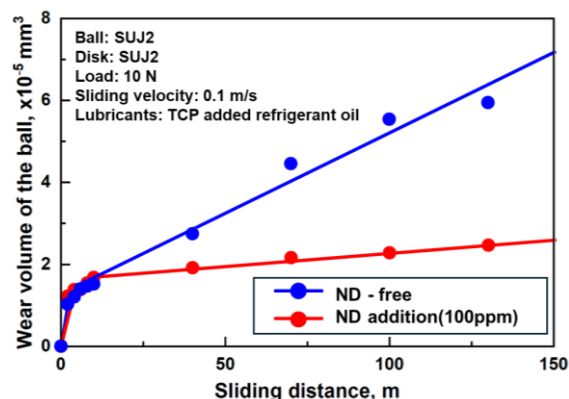


Fig. 1 Effect of ND addition on specific wear rate of ball in TCP added refrigerant oil.

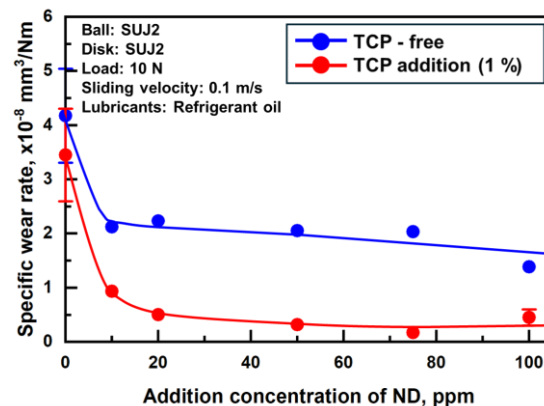


Fig. 2 Effect of ND addition concentration on specific wear rate of ball with and without TCP addition in refrigerant oil.

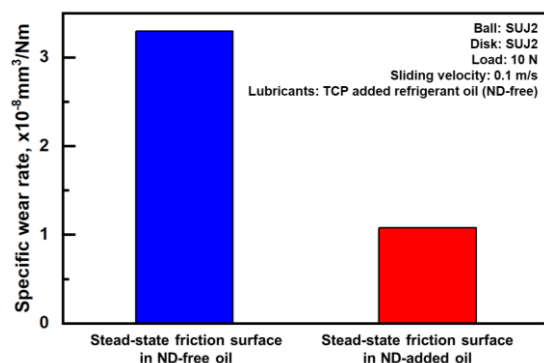


Fig.3 Specific wear rate of balls when two types of friction pairs rubbed in refrigeration oil without and with TCP added are rubbed in refrigeration oil without ND added.

で形成された摩擦対の比摩耗量 ($1.1 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{Nm}$) は、ND 添加時に形成された摩擦面が耐摩耗性を有することを示すと同時に ND と TCP の併用が、より優れた耐摩耗性を示すトライボ膜形成のためには必要であることを示唆するといえる。

3.2 トライボ膜形成に及ぼす ND 及び TCP 添加の影響

ND 添加油、TCP 添加油及び ND と TCP の併用添加油における定常時のボール摩耗痕の典型的なラマンスペクトルを無添加油の場合とともに Fig. 4 に示す。無添加及び ND と TCP を単独添加した場合には Fe_2O_3 ($180\text{--}450 \text{ cm}^{-1}$) を主成分とするトライボ膜が形成されているのに対し、TCP と ND を複合添加した場合には、 Fe_3O_4 ($310, 540, 665 \text{ cm}^{-1}$) とポリリン酸塩 (1040 cm^{-1}) によるトライボ膜が形成されることがわかる。本実験条件内においては、TCP 添加のみでは、耐摩耗性が期待されるポリリン酸塩は形成されず、ND との併用により TCP 起因のポリリン酸塩形成のための化学反応が促進されたといえる。

3.3 ND と TCP の複合添加におけるトライボフィルム形成

ディスク上のトライボ膜の形成過程を詳細に観察・分析するため、1 方向に $50 \mu\text{m}$ 間隔で高さ $10 \mu\text{m}$ の凸部を有するグループ状ディスクを導入した。このディスクを用いた場合の ND の添加及び非添加時の TCP 添加冷凍機油中におけるボールの摩耗進行曲線を Fig. 5 に示す。また Fig. 5 に示す各すべり距離におけるボール摩耗痕のラマンスペクトルを Fig. 6 に示す。ND 無添加の場合、まず初めにトライボ膜として Fe_3O_4 が形成されたのちに Fe_2O_3 が形成されることがわかる。これに対し ND を添加した場合には Fe_3O_4 の形成の後にポリリン酸塩が形成されることがわかる。Fig. 5 の結果と比較することにより、初期摩耗から定常摩耗への遷移に伴う ND と TCP 併用添加時の耐摩耗性はポリリン酸塩の形成により発揮されるといえる。また ND 無添加の場合、TCP 添加冷凍機油中では、 Fe_2O_3 が形成されポリリン酸塩の形成には至っていないことを鑑みると TCP 起因のポリリン酸塩の形成には、反応場である酸化鉄の質が鍵を握ると考えられる。

冷凍機油中での SUJ2 同士の定常摩擦状態においては、添加剤としての TCP 及び ND により Fig. 4, 6 に示す通り主成分が (a) Fe_2O_3 、(b) Fe_3O_4 及び (c) Fe_3O_4 とポリリン酸塩となる 3 種類のトライボ膜が形成される。TCP 添加冷凍機油中におけるこれらの 3 種類のトライボ膜の形成は、ND の添加濃度及びすべり速度条件により Fig. 7 に整理される。ND 濃度の増加により Fe_2O_3 から Fe_3O_4 の形成が誘起され、さらに耐摩耗性が期待されるポリリン酸塩の形成が誘起されることがわかる。さらに、すべり速度の増加も Fe_2O_3 から Fe_3O_4 の形成及びポリリン酸塩の形成に寄与しており、局所的な摩擦エネルギーの増加としての ND の意義が存在するといえる。

4. 結言

冷凍機油中での SUJ2 同士のボールオンディスク摩擦試験により摩耗に及ぼす ND と TCP 添加の影響に関し以下の結論を得た。

- (1) ND と TCP の複合添加により耐摩耗性を発揮するポリリン酸塩が形成され、無添加時と比較し摩耗は約一桁減少した。
- (2) 定常摩擦時において Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 及び Fe_3O_4 とポリリン酸塩が主成分となる 3 種類のトライボ膜が形成される。
- (3) TCP 添加冷凍機油中において ND 濃度の増加及びすべり速度の増加に伴い Fe_2O_3 から Fe_3O_4 が主成分となるトライボ膜の形成が誘起され、さらに耐摩耗性を発揮するポリリン酸塩の形成が誘起される。

文献

- [1] B. Guan, B. A. Pochopien and D. S. Wright, The chemistry, mechanism and function of tricresyl phosphate (TCP) as an anti-wear lubricant additive, *Lubrication Science*, 28, 5(2016) 257-265.
- [2] X. Wang, H. Sato, K. Adachi, Low friction in self-mated silicon carbide tribosystem using nanodiamond as lubricating additive in water, *Friction*, 9, 3 (2021) 598-611.

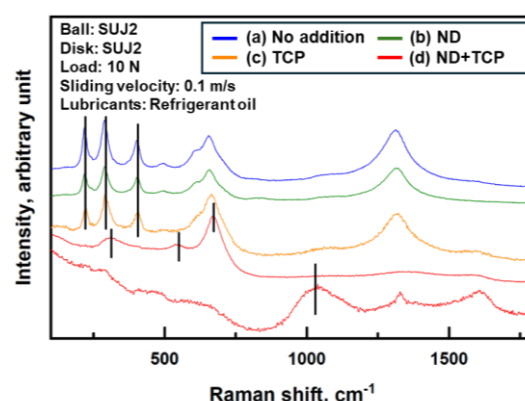


Fig. 4 Representative Raman spectra of ball wear scars after sliding in refrigerant oil with (a) no additives, and additives of (b) 100ppm ND, (c) 1% TCP and (d) both of ND and TCP.

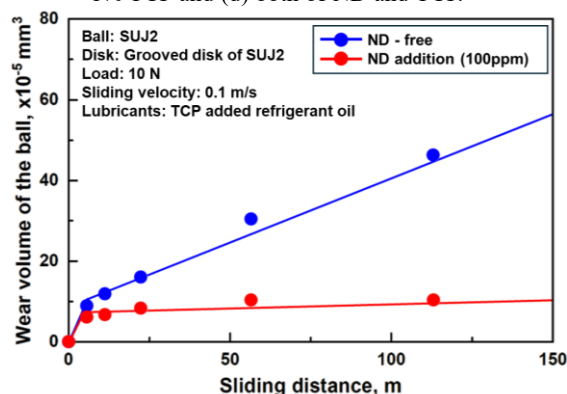


Fig. 5 Wear of ball sliding against grooved disk with and without ND addition in TCP added refrigerant oil.

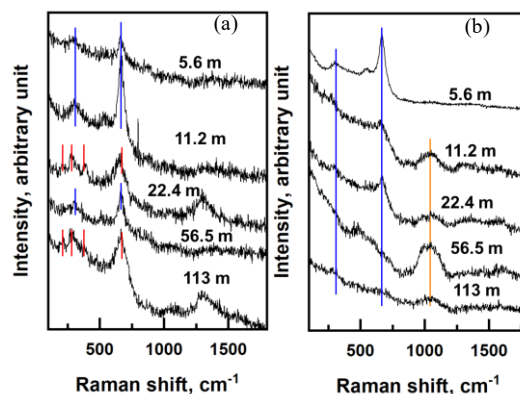


Fig. 6 Change of Raman spectra of wear scar of ball with sliding distance (a) without and (b) with ND addition (100ppm) in TCP added refrigerant oil.

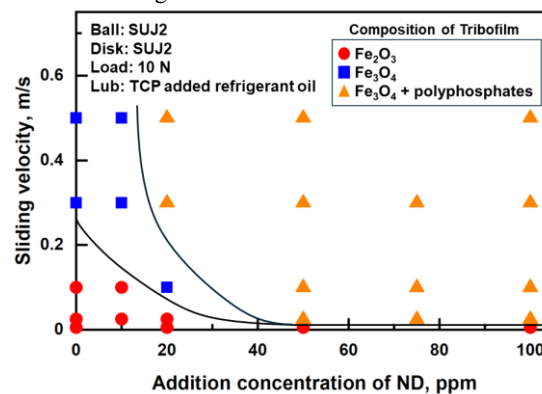


Fig. 7 Effect of ND addition concentration and sliding velocity on composition of tribofilm.