

境界潤滑下における鋼の動摩擦挙動に及ぼすエステル系添加剤の脂肪酸構造の影響

Effect of the fatty acid structure of ester-based additives on the dynamic friction behavior of steel under boundary lubrication conditions

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*, Kensuke 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大きく影響する。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の合計によって決まる。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、単純な摩擦力の低減は運動性能の向上に直結しないことが、実車試験から明らかとなりつつある。サスペンションが動作する際、摩擦力は小さいものの応答性が高く、サスペンションの動作に対して有効な制振力を瞬時に発生させると考えられている。そのため、価数の異なるエステル系添加剤とジアルキルジチオリン酸亜鉛（Zinc Dialkyl Dithiophosphate: ZDDP）を併用することにより、往復動切り替わり時の動的摩擦特性をコントロール可能な作動油の開発も進められており、運動性能への影響が確認されている²⁾。そこで本研究では、ショックアブソーバの性能に大きく影響する往復動切り替わり時の動的摩擦特性に着目し、エステル系添加剤の脂肪酸構造が摩擦特性に与える影響を調査することを目的とした。

2. 実験概要

基油には無極性であるポリアルファオレフィン 2（Poly Alpha Olefin: PAO）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、4 価の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 PTO（Pentaerythritol Tetra Oleate）とペンタエリスリトールアルコールとイソステアリン酸から構成される PTIS（Pentaerythritol Tetra Isostearate）を用いた。Table 1 に試料油の組成を示す。

Table 1 Test oil addition amount

	PAO2 [wt%]	ZDDP [wt%]	PTO [wt%]	PTIS [wt%]
PAO2	100	–	–	–
PAO2+ZDDP1%	99	1	–	–
PTO2%+ZDDP1%	97	1	2	–
PTO26%+ZDDP1%	73	1	26	–
PTIS2%+ZDDP1%	97	1	–	2
PTIS26%+ZDDP1%	73	1	–	26

2.1 往復動摩擦試験機による摩擦試験

SRV5（Optimol, DE）を用い、試験片には SUJ2 製のディスク（φ24×t7.9mm）とシリンダ（φ15×L22mm）を用いた。Table 2 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 秒間における値とした。

Table 2 SRV5 test condition

Load, N	5~100 (5N step)
Stroke, mm	4
Frequency, Hz	2
Temperature, °C	40
Time, min	3 (each load)
Oil amount, μL	40

2.2 SEM-EDX によるトライボフィルムの表面分析

摩擦試験後のディスク試験片をヘキサンでリンス後、走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope: SEM, Zeiss, Ultra Plus, DE）エネルギー分散型 X 線分光法（Energy-Dispersive X-ray Spectrometry: EDX, Bruker, XFlash 4010, US）を用い、加速電圧 5 kV、拡大倍率 500 倍でしゅう動面の観察と元素分析を行った。元素組成割合は、ZAF（Zahl Absorption und Fluoreszenz）補正法により半定量値化することにより求めた。

2.3 ナノインデントによるトライボフィルムの硬さ測定

トライボフィルムの硬さ測定には、ナノインデント（iMicro, Nanomechanics, US）を用いた。摩擦試験後のディスク試験片をヘキサンでリンス後、しゅう動痕内の硬さを連続剛性測定法（Continuous Stiffness Measurement; CSM）にて測定した。圧子にはダイヤモンド製バーコビッチ圧子を用い、最大荷重 50 mN 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、押し込み深さ±1 nm 以内の範囲で平均値を算出した。

2.4 QCM-D による吸着挙動調査

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 3 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 10 分流すことでエステルの吸着量を測定した。膜厚は

Table 3 QCM-D test condition

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

Sauerbrey の式(1)より、Table 4 に示す条件から、周波数変化量より質量変化量 Δm を導出し、金電極面積 A と各エステルの密度で除することで算出した。

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

Table 4 QCM-D measurement parameters

F_0 , MHz	4.95
ρ_Q , kg/m ³	2648
μ_Q , kg/m ³ ·s ²	29.47×10 ⁹
A , mm ²	113.097
ρ_{PTO} , g/cm ³	0.910
ρ_{PTIS} , g/cm ³	0.918

3. 実験結果および考察

3.1 往復動摩擦試験機による摩擦試験結果

100N における平均摩擦係数と最大摩擦係数の値を Table 5 に示す。Table 5

より、PAO2+ZDDP1%と比較して、PTO, PTIS を添加することで摩擦係数の低下を示した。また、PTO は添加量増加で摩擦係数低下の傾向を示しているのに対して、PTIS では添加量の影響は少ないことから、脂肪酸構造が添加量による摩擦係数低減効果に影響を与えることが示唆された。

Table 5 Summary of SRV5 test results

	PAO2	PAO2 +ZDDP1%	PTO2% +ZDDP1%	PTO26% +ZDDP1%	PTIS2% +ZDDP1%	PTIS26% +ZDDP1%
Ave	0.186	0.144	0.132	0.121	0.129	0.127
Max	0.266	0.226	0.187	0.163	0.177	0.177

3.2 SEM-EDX によるトライボフィルムの表面分析結果

EDX を用いて分析したしゅう動面の元素組成割合を Table 6 に示す。Table 6 より、ZDDP 単独添加と比較してエステルを併用した場合は ZDDP 由来元素である P, S, Zn の割合が減少したことから、エステルの添加により ZDDP 由来トライボフィルムの形成が抑制されたと考えられる。また、ZDDP 由来元素の比率に着目すると、PTO26%+ZDDP1%において P, S, Zn の比率が 0.3 : 0.3 : 1 であるのに対して、PTIS26%+ZDDP1%では 0.8 : 1 : 1 と異なることから、併用するエステルの脂肪酸構造によって ZDDP 由来トライボフィルムの組成が変化することが確認された。

Table 6 Element ratio after sliding test

	PAO2 +ZDDP1%	PTO26% +ZDDP1%	PTIS26% +ZDDP1%
Iron, at%	65.78	76.75	74.72
Carbon, at%	8.12	11.74	9.67
Oxygen, at%	17.12	8.59	10.93
Phosphorus, at%	2.42	0.49	1.29
Sulfur, at%	1.83	0.52	1.71
Zinc, at%	4.73	1.91	1.67

3.3 ナノインデントーによるトライボフィルムの硬さ測定結果

押し込み深さ 50 nm における硬さと最大押し込み深さを Table 7 に示す。Table 7 より、PAO2 と比較して PAO2+ZDDP1%, PTO の添加では 50 nm における硬さが低下し、最大押し込み深さが増加している一方で、PTIS の添加では 50 nm における硬さと最大押し込み深さが同等であることが確認された。ZDDP 由来トライボフィルムが表面に形成されることで硬さが低下し、押し込み深さは膜厚分増加すると考えられることから、PTIS は ZDDP 由来トライボフィルムの成長を抑制していることが示唆される。

Table 7 Summary of film thickness and hardness measurement results by nanoindentation

	PAO2	PAO2 +ZDDP1%	PTO2% +ZDDP1%	PTO26% +ZDDP1%	PTIS2% +ZDDP1%	PTIS26% +ZDDP1%
Hardness at 50 nm depth, GPa	10.4	7.7	3.8	7.6	10.0	11.2
Maximum indentation depth, nm	450	510	540	510	450	450

3.4 QCM-D による吸着挙動調査結果

PTO の吸着膜厚は 1.76 nm であったのに対して、PTIS の吸着膜厚は 0.15 nm であったことから、エステルの脂肪酸構造が酸化鉄表面の吸着挙動に影響を与えることが確認された。この吸着膜厚の違いは、イソステアリン酸は分岐構造を持つため、立体障害によって吸着し難いためであると推察される。

4. 結言

脂肪酸構造の異なるエステルと 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。

- ・エステルの脂肪酸構造は、ZDDP 併用時の摩擦係数低減効果に影響を及ぼすことを確認した。
- ・エステルの脂肪酸構造は、ZDDP 由来トライボフィルムの成長に影響を及ぼし、その成長に影響を与えることが示唆された。
- ・エステルの脂肪酸構造の違いにより、酸化鉄表面への吸着挙動の差が見られた。
- ・以上より、エステルの脂肪酸構造を適正に選択することで摩擦挙動の制御が可能であると考えられる。

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) 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.