

## 水素環境下における耐摩耗剤添加油の摩擦摩耗特性

## Friction and Wear Performance of Lubricant with Anti-wear Additives in Hydrogen

九州大・工（院）南 和希 九州大・工（正）田中 宏昌 ENEOS（正）江龍 翔瑚 ENEOS（正）小野寺 康  
九州大・工（正）八木 和行

Kazuki Minami\*, Hiroyoshi Tanaka\*, Shogo Eryu\*\*, Ko Onodera\*\*, Kazuyuki Yagi\*

\*Kyushu University, \*\*ENEOS Corporation

## 1. はじめに

持続可能なエネルギーとして水素エネルギーの利用が注目されている。それに伴い、既存のガソリンエンジンと同様のシステムながら燃料を水素とする、水素エンジンの開発も進められている。水素エンジンにおいては、ブローバイガス中に高濃度の水素が含まれていることが報告されている<sup>1</sup>。このため、構造体材料や潤滑油が水素環境下においてどのような影響を受けるのか、信頼性や安全性の観点から明らかにする必要がある。エンジンオイルには摩擦調整剤や耐摩耗剤など数多くの添加剤が混入されているが、それらの水素雰囲気中での特性は未解明な点が多い。

潤滑油添加剤として広く使用されているものにジアルキルジチオリン酸亜鉛(Zinc Dialkylldithiophosphate：以後 ZnDTP と称する)がある。ZnDTP は主に耐摩耗剤として潤滑油に添加され、耐摩耗効果を持つ数十から数百 nm の被膜を摩擦面に形成することが報告されている。このとき摩擦面には硫化鉄やリン酸種などの被膜が形成されることが確認されており<sup>2)</sup>、Smith ら<sup>3)</sup>がこの被膜のモデル化をしている。しかし、このモデルは大気中での試験結果に基づくものであり、水素環境ではその被膜組成は異なる可能性がある。また ZnDTP は分子内部に持つアルキル基によって特性が変化することが知られている。例えば、アルキル鎖長の違いによって、耐摩耗性や熱安定性、油溶性が変化する。また、分岐構造によっても影響され、具体的にはリン酸エステル結合の炭素に結合する他の炭素原子の数によって Primary(以後 Pri. と称する)、Secondary(以後 Sec. と称する)と分類され、摩擦摩耗特性に影響を与える。そのため工業製品として使用されるときは、所望の性能に合う ZnDTP が選定される。

本研究では炭素数や炭素鎖長、Pri/Sec の異なる複数の ZnDTP を使用して、水素を含む複数の雰囲気中で摩擦試験を行い、摩擦面の表面分析を行うことで、ZnDTP の水素中での被膜形成について検討した。

## 2. 試験方法

Figure 1 に本研究で用いた、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及びピンともに軸受用鋼である SUJ 2 を使い、ピンは直径 5 mm、ピン先端の曲率半径は 19.05 mm とした。しゅう動条件は Table1 に記載の通り、一定荷重 392 N で 60 分の試験を行った。試験油は試験前に試料室内に 200 mL 充填した。潤滑油には基油にアルキル鎖組成を変えた ZnDTP(Sec.2 種, Pri.1 種)をリン量として 660 massppm 添加した 3 種のオイルを調整し、供試した。3 種の ZnDTP(以後 Sec. A, Sec. B, Pri. C と称する)の反応性は高い順に、Sec. B, Sec. A, Pri. C である。Table2 に供試した潤滑油の組成と性状を示す。ガスの種類は水素(H<sub>2</sub>)、乾燥空気(Air)、アルゴン(Ar)の 3 種類を使用し、各ガスで試験室内を 8 時間以上置換した後に、ガスを流したまま摩擦試験を実施した。摩擦試験後、摩耗痕の顕微鏡観察、オージェ分光(Auger Electron Spectroscopy：以後 AES と称する)分析を実施した。

Table 1 Conditions of the friction test

Load	392 N
Duration	60 min
Oil temperature	90 °C
Sliding speed	1.6 m/s

Table 2 Composition and properties of the test oil

Base oil	Gr. III, 4.2 mm <sup>2</sup> /s	
Anti-Wear Agent	ZnDTP Sec. A, Sec. B, Pri. C	
Kinematic viscosity	40°C	19.5 mm <sup>2</sup> /s
	100°C	4.2 mm <sup>2</sup> /s

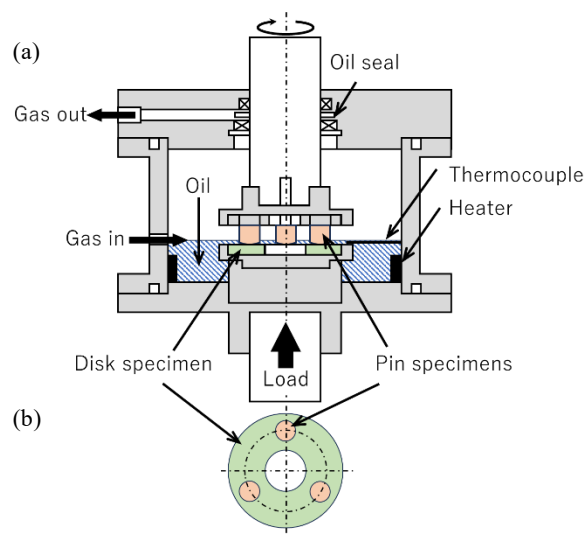


Fig. 1 Configuration of the friction testing rig (a) Side view of the test rig, (b) Top view of the test piece area.

### 3. 試験結果と考察

#### 3.1 試験結果

それぞれの試験での摩耗量を Figure 2 に示す. ZnDTP を用いた空気中の試験では ZnDTP の種類に関わらず、摩耗量は少なく焼付きも見られなかった. 水素中の試験では Sec. ZnDTP を用いた場合摩耗量は少ない結果となった. しかし Pri. ZnDTP を用いた試験では焼付きを引き起こし、pin 試験片は 10mg を超える大きな摩耗となった. アルゴン中の試験では Sec. ZnDTP を用いた場合は、摩耗量は多く焼付きも見られた. 一方、Pri. ZnDTP を用いた試験では摩耗量は相対的に低く、焼付きは見られなかった. また、焼付きを起こさない場合、摩擦係数はいずれも同様な傾向であり、有意な差異は認められなかったため、本報では摩耗に焦点を当てて議論する.

Figure 3 は Sec. A を添加した各ガス中での試験と Sec. B を添加した水素中での試験での摩擦痕を走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : 以後 SEM と称する) で観察した画像である. それぞれの試験片で同様な形態の特徴を持つ箇所が確認された. その SEM 像内に示された点での AES スペクトルを取得し、オージェ電子以外の影響を取り除くために一次微分したスペクトルを Figure 4 に示す. 同様な形態的特徴を持つ摩擦痕からは有意差の無い AES スペクトルが得られた. このスペクトルではリンや酸素、亜鉛、硫黄、炭素に由来するピークが確認されたことから、ポリリン酸亜鉛やその生成の過程で発生する有機硫黄化合物などが存在する可能性がある.

Figure 5 は Figure 3 から摩耗がさらに進んだと考えられる箇所の SEM 画像である. Figure 6 にその点での AES スペクトルの一次微分グラフを示す. この箇所では Fig. 3 の測定箇所より、硫黄や酸素のピークと比較して相対的にリンのピーク強度が減少し、炭素のピークが増大した. このことからこの分析点では被膜の主体となる成分は、リン酸を含む化合物ではなく硫化物を含む化合物と考えられる.

#### 3.2 考察

ここまでの測定結果から ZnDTP から生成される被膜の構成元素は雰囲気大きく依存はしないと考えられる. 一方で雰囲気によって摩耗量は異なる. Figure 2 より Sec. A を添加した試験では水素中および大気中での摩耗量は比較的低かったのに対し、アルゴン中の試験では摩耗量が 10 倍以上大きくなった. また、Fig. 5 に示される測定点では摩耗の多い箇所が外観上判断できるが、この測定点の AES スペクトルの Fig. 6 からは Fig. 3 の測定点で見られたようなリンの強いピークは見られない. そのためリンを含有する被膜の生成が停滞したために、摩耗が進行した可能性がある. またこの傾向は他多数の測定箇所でも同様に見られた. リンを含む被膜とは主にポリリン酸亜鉛であるが、ZnDTP 中に含有される酸素原子とリン原子の比率ではポリリン酸の形成に酸素原子が不足するため、外部の酸素原子を使用して P-O-P 結合を形成することを想定する<sup>4)</sup>. そのため酸素原子が多く存在する空気中の試験で最もリン酸由来の被膜が生成した、つまり摩耗が抑えられたと考えられる. また水素中およびアルゴン中の試験でも ZnDTP 由来の酸素原子を用いて、空気中試験と比較すると少ないが P-O-P 結合を形成してリン酸由来の被膜が生成したと考えられる.

水素中試験ではアルゴン中試験と比較して、同じ酸素の無い環境でありながら摩耗量はかなり低く、空気中と同水準である. その原因として、水素が試験片の酸化鉄被膜を還元することで酸素原子が増え、リン酸被膜形成の初期過程である P-O-P 結合が行われやすくなった可能性がある.

水素中で Pri. C を用いた試験では、他の試験と比較して著しく大きな摩耗量となった. これは ZnDTP が Pri. のため

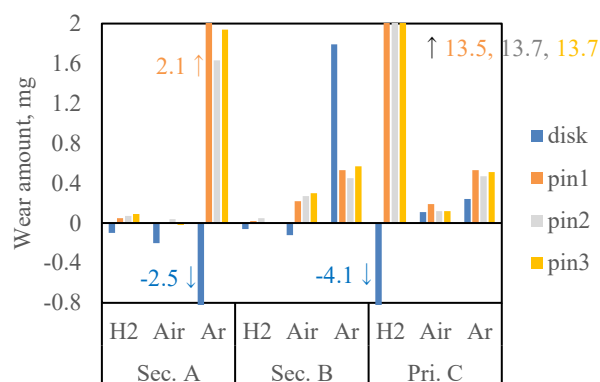


Fig.2 Weight loss of specimens after friction tests. Negative values indicate weight gain.

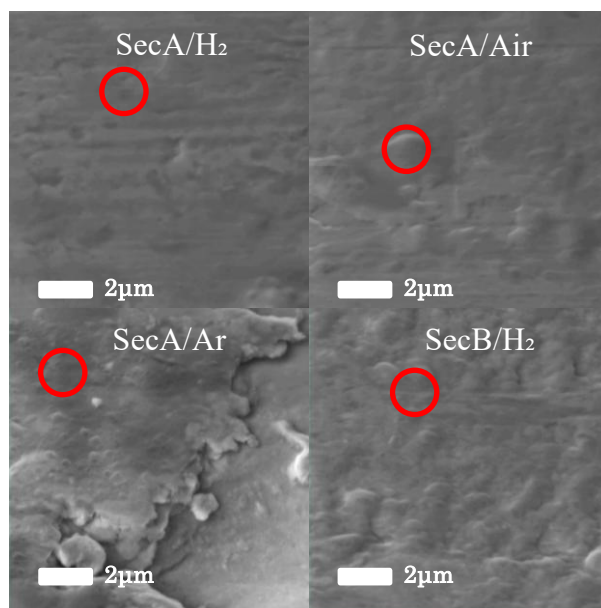


Fig.3 SEM images of the surfaces after friction tests conducted under various gas conditions.

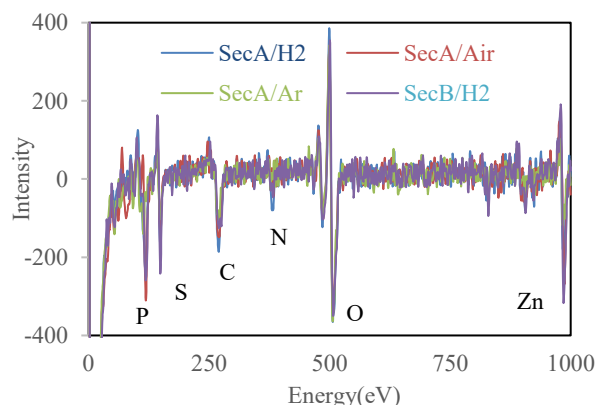


Fig. 4 AES spectra of the sliding surfaces after the tests.

に反応性が著しく低かったことが原因と考えられる。ZnDTP の反応性が低いため、酸化鉄が還元されてもリン酸由来の被膜が活発に生成されない。その一方で酸化鉄が還元されたことで純鉄同士の凝着摩耗が発生し、著しく大きな摩耗を生んだと考えられる。

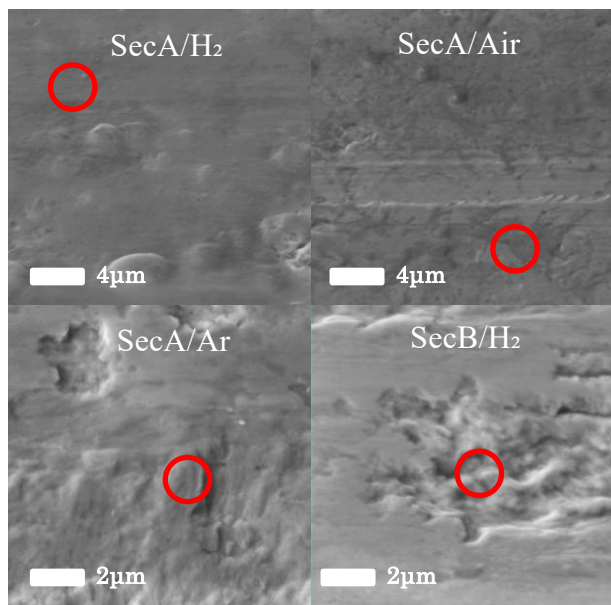


Fig. 5 SEM images of the sliding surfaces after testing at the excessive wear regions.

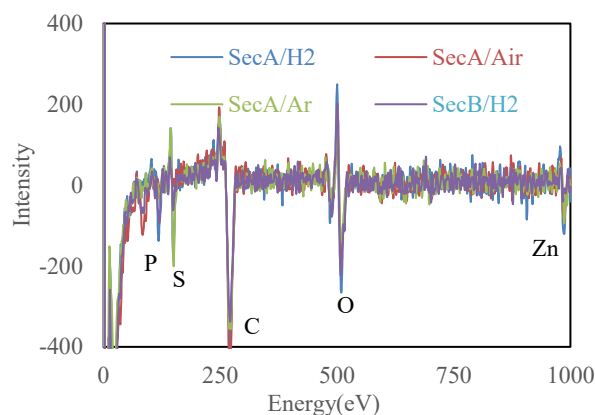


Fig. 6 AES spectra of the sliding surfaces after the tests at the excessive wear regions.

#### 4. おわりに

本研究では ZnDTP のみを添加した潤滑油を使用し、水素中、空気中、アルゴン中での摩擦試験を行い、その性能を比較した。また ZnDTP はアルキル鎖組成の異なるものを合わせて 3 種類使用した。そして以下のことが明らかとなった。

- ・それぞれの雰囲気で類似した形態的特徴を持つ被膜が生成し、それらは AES 分析により類似の組成を持つことが確認された。
- ・摩耗の進展した箇所では相対的にリンの AES 強度が減少し、この現象も雰囲気に関与しなかった。
- ・Secondary ZnDTP では水素中試験でも空気中と同じ水準で耐摩耗効果を得た。
- ・Primary ZnDTP では水素中試験で大きな摩耗となった。
- ・アルゴン中では ZnDTP の種類に関わらず大きな摩耗を生じた。

以上の結果を踏まえ Secondary ZnDTP では、水素のはたらきによりポリリン酸亜鉛被膜の生成が進行し、耐摩耗効果を得たと考えられる。一方で反応性の乏しい Primary ZnDTP では反応性が劣るためにポリリン酸亜鉛皮膜の生成よりも、還元された純鉄同士の凝着摩耗が起きたと考えられる。本研究の結果から、H<sub>2</sub>条件下では反応性の高い Secondary ZnDTP が耐摩耗効果に優れていると考えられる。

#### 文献

- (1) Daisuke Hiyama, Yoshinori Nanba, Ryuichi Sasaki, Akemi Ito, Koichi Nishibe : A study on hydrogen concentration in the crankcase of a hydrogen internal combustion engine, Tribology International, Volume 211, November 2025, 110778
- (2) Joanna Dawczyk, Neal Morgan<sup>2</sup>, Joe Russo<sup>3</sup>, Hugh Spikes : Film Thickness and Friction of ZDDP Tribofilms, Tribology Letters, (2019) 67:34
- (3) G.C. Smith, J.C. Bell : Multi-technique surface analytical studies of automotive anti-wear films, Applied Surface Science, 144–145, 1999, 222–227
- (4) Naoki Yamashita, Tomoko Hirayama : Effect of atmospheric gas on ZDDP tribofilm formation, Tribology International, 193 (2024) 109400