

DLC 界面における清浄分散剤共存下の Hydroxy 基含有ホスホネートの潤滑挙動
Lubrication behavior of hydroxy-containing phosphonate
in the presence of detergent/dispersant additives at the DLC interface

名大・工（学）*松下 鳳良 名大・工（正）野老山 貴行 名大・工（正）梅原 徳次
東京科学大（正）張 鋭璽 ENEOS（正）八木下 和宏

Takara Matsushita*, Takayuki Tokoroyama*, Noritsugu Umehara*, Ruixi Zhang**, Kazuhiro Yagishita***
*Nagoya University, **Institute of Science Tokyo, ***ENEOS Corporation

1. 緒言

近年、エンジン油の低粘度化に伴い弾性流体潤滑膜が薄膜化し、接触する二面間の直接接触が増大している。この課題に対し、境界潤滑領域での摩擦低減と耐摩耗性向上を目的として、各種添加剤やダイヤモンドライクカーボン（DLC）膜の適用が検討されてきた。しかし、鋼表面を前提に開発された従来添加剤の一部は DLC 表面で摩耗を助長することが報告されており^{1,2)}、また複数添加剤を併用すると目的添加剤が表面に吸着しない現象も確認されている^{3,4)}。このため、DLC に適合する新規添加剤体系の開発が課題となっている。グリセリンモノオレート（GMO）に含まれるヒドロキシ基は、しゅう動によって DLC 膜表面に OH 末端の吸着した層を形成し、境界潤滑領域における摩擦係数を顕著に低減することが報告されている⁵⁾。一方、リン酸骨格を有するトライボ被膜は高いせん断耐性を持ち、摩耗量の抑制が期待できる。これらの知見から、ヒドロキシ基とリン酸骨格を併せ持つホスホネート系添加剤は、DLC 向け境界潤滑剤として有望視されている。代表的なホスホネート添加剤である 2 級ジアルキルモノヒドロキシプロピルホスホネート（Sec-DMHP）は、他の添加剤が共存するエンジン油処方系においても、水素非含有 DLC（ta-C）膜表面で同一処方系の ZnDTP よりも低摩擦・耐摩耗性を示す。しかし、その摩擦・摩耗低減メカニズムは明らかになっていない。エンジン油には、基油や添加剤の劣化物を無害化する清浄剤（Detergent）と分散剤（Dispersant）が必須な成分として含まれている。これらの添加剤は、鉄表面ではトライボケミカル反応に関与することが報告されており、同様の現象が DLC 膜表面でも発現する可能性は否定できない。そこで本研究では、添加剤の相互作用が DLC 膜の摩擦・摩耗に及ぼす影響を明らかにするため、ta-C/ta-C 同士の摩擦において、Sec-DMHP と清浄剤・分散剤の有無を変えてパラメトリック試験を行った。

2. 実験方法

2.1 ローラオンディスク摩擦試験

摩擦試験には Fig. 1 に示す油中ローラオンディスク摩擦試験機を用いた。基油にはポリアルファオレフィン（PAO）を使用し、境界潤滑剤として Sec-DMHP、清浄剤として過塩基性カルシウムサリシレート（CaSa）、分散剤としてポリブテニルコハク酸イミド（PBU SI）を使用した。試験片には、物理蒸着法によって ta-C 膜を成膜した SUJ2 ローラ（φ 5.0 mm）および同ディスク（φ 22.5 mm）を用いた。その機械的特性を Table 1 に示す。試験油の配合は L8 直交表（DOE）に基づき設定した（Table 2）。計 8 回の摩擦試験を、垂直荷重 5 N、すべり速度 0.05 m/s、総すべり距離 180 m、潤滑油温度 80 °C の条件で実施した。与えた条件から算出した λ 値は 0.12 であり、すべて境界潤滑下で行われた。

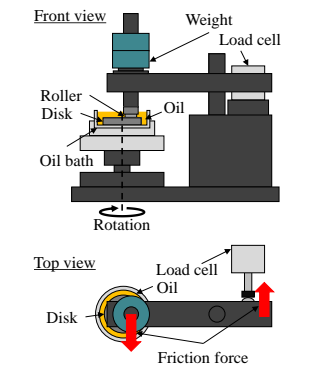


Fig. 1 Image of friction tester

Table 1 Mechanical properties of ta-C	
Hardness H_v , GPa	46.9
Young's modulus E , GPa	449

Table 2 Oil conditions			
Oil No.	Sec-DMHP	CaSa	PBU SI
1	-	-	-
2	-	-	○
3	-	○	-
4	-	○	○
5	○	-	-
6	○	-	○
7	○	○	-
8	○	○	○

3. 実験結果および考察

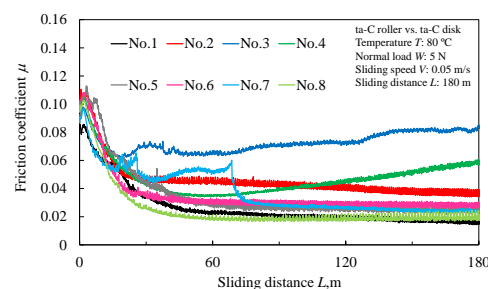
計 8 回の摩擦試験の摩擦係数の測定結果を Fig. 2 (a)に、摩擦試験後の ta-C ローラの摩耗体積をレーザー顕微鏡により測定し比摩耗量を算出した結果を Fig.2 (b)に示す。Sec-DMHP を含有した試験油条件群（No. 5,6,7,8）の最終時点で

の摩擦係数の平均値は 0.024 であり, Sec-DMHP を含有していない試験油条件群 (No. 1,2,3,4) の最終時点での摩擦係数の平均値 0.048 と比較して, 51 %低い値であった. ta-C ローラの比摩耗量については, CaSa, PBUSt, Sec-DMHP を添加したものは, 基油のみの場合よりもそれぞれ 56 %, 58 %, 66 %比摩耗量が低減した.

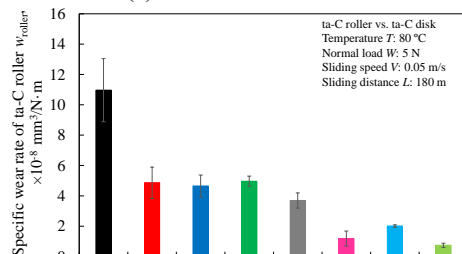
直交表実験における各因子 (Sec-DMHP, CaSa, PBUSt, ta-C 群) の影響度とその有無が摩擦試験の結果に与える影響を視覚的に分析するために, 望小特性 SN 比を用いた要因効果図を Fig. 3 に示す. S/N 比は, 摩擦係数および比摩耗量において, より小さい方が良いという基準に基づいて計算される. 要因効果図では, 点が平均水平線に近いほど有意な影響は少なく, 傾きが最も大きい要因は応答に最も有意な影響を与える⁷⁾.

Figure 3 より, 摩擦係数に最も顕著な影響を及ぼしたのは Sec-DMHP であった. 次いで, CaSa の添加は摩擦係数を増加させる方向で有意な影響を示した. 一方, PBUSt の添加による摩擦係数への影響は有意ではなかった. 比摩耗量に関しては, Sec-DMHP, PBUSt, CaSa の順に影響が大きく, 特に Sec-DMHP の添加は摩擦抑制に有効であることが確認された.

CaSa の添加は, 摩擦特性には不利な影響を与えたが, 摩耗特性には有益な影響を与えることが明らかとなった. これは, 鉄表面と同じようにトライボケミカル反応を起こし, 摩擦摩耗特性に影響を与えていることを示している. Sec-DMHP はこのような複数の添加剤が潤滑油に含まれている競争環境においても, 自身の低摩擦, 耐摩耗特性を発揮できることが示された.



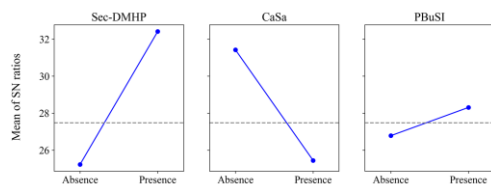
(a) Friction behavior



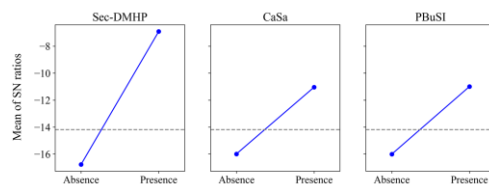
(b) Specific wear rate of ta-C roller

	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8
Sec-DMHP	-	-	-	-	○	○	○	○
CaSa	-	-	○	○	-	-	○	○
PBUSt	-	○	-	○	-	○	-	○

Fig. 2 Friction test results



(a) Friction of coefficient (COF)



(b) Specific wear rate of ta-C roller

Fig. 3 Main effects plot for S/N ratio

4. 結言

本研究では, 境界潤滑下における 2 級ジアルキルモノヒドロキシプロピルホスホネート (Sec-DMHP) と清浄剤・分散剤の相互作用が ta-C 膜の摩擦摩耗特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的として, ローラオンディスク摩擦試験を実施した. 得られた結論は以下のとおりである.

- ① ta-C ローラ対 ta-C ディスクの摩擦試験において, 過塩基性カルシウムサリシレート (CaSa) は, ta-C 表面とトライボケミカル反応をおこし, 摩擦特性に不利な影響を, 摩耗特性に有利な影響を与えることが明らかとなった.
- ② ta-C ローラ対 ta-C ディスクの摩擦試験において, Sec-DMHP の添加は, 基油に清浄剤を加えることによって生じる摩擦係数の増加を抑制する効果があること, 他添加剤との競争環境においても自身の優れた低摩擦・耐摩耗性を発揮することが明らかとなった.

文献

- 1) K.A.M. Kassim, T. Tokoroyama, M. Murashima, W.-Y. Lee, N. Umehara, and M.M.B. Mustafa, "Wear Acceleration of a-C:H Coatings by Molybdenum-Derived Particles: Mixing and Temperature Effects," Tribology International, Vol. 159 (2021), 106944.
- 2) C. Espejo, B. Thiebaut, F. Jarnias, C. Wang, A. Neville, and A. Morina, "Influence of Additive-Surface Interactions on Friction and Wear of DLC Coatings," Journal of Tribology, Vol. 141 (2019), 012301.
- 3) 大城・三宅: 日本トライボロジー学会トライボロジー会議 2020 年秋講演論文集, (2020) D5.
- 4) H. Okubo, S. Sasaki, D. Lancon, F. Jarnias & B. Thiebaut: Wear, 454-455 (2020) 203326.
- 5) M. Kano, Y. Yasuda, Y. Okamoto, Y. Mabuchi, T. Hamada, T. Ueno, J. Ye, S. Konishi, S. Takeshima, J. M. Martin, M. I. De Barros Bouchet & T. Le Mognee: Tribology Letters, 18 (2005) 245.
- 6) F. J. M. Bryan: Multivariate Statistical Methods: A Primer, 3rd ed., Chapman & Hall/CRC, London (2004).
- 7) D.C. Montgomery, Design and analysis of experiments, John Wiley & Sons, New York, 2001.