

博士論文

潤滑油添加剤の吸着特性および境界潤滑膜形成
に関する研究

平成 27 年 3 月

横浜国立大学 大学院 環境情報学府
環境システム学専攻 博士課程後期

小西 正三郎

目次

第1章 序論	1
1.1 諸言	3
1.1.1 油圧作動油	3
1.1.2 油圧作動油の規格と分類	4
1.1.3 油圧作動油の高性能化	5
1.2 研究の位置づけ	8
1.3 研究の目的	9
1.4 本論文の構成	10
第1章の文献	12
第1章の表	15
第2章 油圧作動油の省エネルギー化と摩擦特性	17
2.1 諸言	19
2.2 油圧システムのエネルギー損失	20
2.3 油圧作動油の低粘度化・高粘度指数基油化	21
2.3.1 低粘度化	21
2.3.2 高粘度指数基油化	21
2.4 添加剤による省エネルギー化	23
2.4.1 油性剤および極圧剤に関する過去の研究	24
2.4.1.1 油性剤	24
2.4.1.2 極圧剤	25
2.4.2 吸着膜に関する過去の研究	26
2.5 結言	29
第2章の文献	30
第2章の表および図	34

目次

第3章 リン系添加剤の摩擦特性	41
3.1 諸言	43
3.2 ベーンポンプ試験	45
3.2.1 実験装置	45
3.2.2 試料油	45
3.2.3 実験方法	46
3.2.4 実験結果	46
3.2.4.1 摩耗量	46
3.2.4.2 電力消費特性	47
3.2.5 しゅう動部分析	48
3.2.5.1 光学観察	48
3.2.5.2 断面観察	49
3.2.5.3 最表面吸着物	50
3.2.6 考察	52
3.3 摩擦試験	55
3.3.1 実験装置	55
3.3.1.1 ブロックオンリング型 (B/R) 摩擦試験機	55
3.3.1.2 シリンダオンディスク型 (S/D) 摩擦試験機	55
3.3.2 試料油	56
3.3.3 実験方法	56
3.3.3.1 B/R 摩擦試験	56
3.3.3.2 S/D 摩擦試験	56
3.3.4 実験結果	56
3.3.5 しゅう動部分析	57
3.3.5.1 電子プローブマイクロアナライザ (EPMA)	58
3.3.5.2 断面観察	59
3.3.5.3 最表面吸着物	59

目次

3.3.6 考察	61
3.4 結言	64
第3章の文献	66
第3章の表および図	68
第4章 各種添加剤の吸着挙動と境界潤滑膜	87
4.1 諸言	89
4.2 実験	91
4.2.1 膜厚測定の原理	91
4.2.2 実験装置	92
4.2.3 試料油	93
4.2.4 実験方法	93
4.3 実験結果	95
4.3.1 基油	95
4.3.2 オレイン酸添加油	96
4.3.3 各種添加剤添加油	97
4.4 考察	99
4.5 結言	104
第4章の文献	105
第4章の表および図	107
第5章 考察	121
5.1 諸言	123
5.2 オレイン酸単独添加による潤滑性改善と境界膜厚さ	124
5.3 TCPによる潤滑性改善におけるトライボフィルムと境界膜厚さ	125
5.4 TCP/DTPによる潤滑性改善におけるトライボフィルムと境界膜厚さ	127

目次

5.5 オレイン酸添加油によるリン系添加剤の潤滑性改善とトライボ フィルム	128
5.6 結言	129
第5章の文献	130
第5章の図	131
第6章 結論	133
謝辞	139

第 1 章

序 論

第1章 序論

第1章 序論

1.1 諸言

1.1.1 油圧作動油

自動車に用いられるエンジン油あるいは自動変速機油などの自動車用潤滑油に対し，産業機械や工業的な目的で使われている潤滑油は工業用潤滑油と呼ばれている．工業用潤滑油としては，日本工業用規格（JIS）で制定されているスピンドル油，冷凍機油，タービン油，さらにはギヤ油[1]などが挙げられるが，未だ，日本工業規格として制定されてはいないが，国際規格がすでに制定されている油圧作動油は，工業用潤滑油の中で，機械の動力伝達に欠かすことのできない大変重要な油種である．油圧作動油は油圧装置に充てんされ使用されるが，油圧装置は油圧駆動を行うための装置であり，電動機や内燃機関などから機械的エネルギーを受け取り，それを流体の動力に変換し，作業に必要な形態の機械動力に再変換するものである[2]．そのため，油圧作動油は油圧装置の血とも呼ばれる存在であり，製造業においては，ドリルや旋盤などの加工装置，プレス機などの工作機械，あるいは制御装置として用いられる油圧装置など数多くの機器の運転を担っている．

油圧装置の特徴を述べると，動力源として比較的小型のポンプで大きな力を発揮できること，出力や速度の制御が容易であること，遠隔地においてもその操作が可能であることなど，機械要素として有用な特徴を持っている．その特徴を生かし，工場では大きな圧力を発揮するプレス機や加圧装置あるいは各種小型機械の昇降用動力などに多用されている．その他の油圧機械としては，建設機械や荷役機械などで目にするパワーショベルやフォークリフトやレッカー車の作業機部分の操作動力などがある．

近年地球環境負荷低減が求められており，多くの潤滑油が使われてい

第1章 序論

る生産現場である工場において、その取り組みが積極的に行われている。工場では素材から製品を作り出す過程において、投入するエネルギー量を減らすこと、不要となる廃棄物を減らすこと、高い品質の製品を作り出すことが求められており、油圧作動油には生産に投入したエネルギーを減らすことすなわち投入する電力量を減らすという省エネルギー性が強く求められている[3, 4].

1.1.2 油圧作動油の規格と分類

油圧作動油は一般産業用機械ならびに建設機械等に広く使用されているにもかかわらず、世界的に統一された製品規格は存在していない。米国では MIL 規格（米軍規格）が制定されているが、航空用作動油など特殊用途であるため一般的な作動油規格とは言い難い。一方、ISO 規格は欧州を中心に規格制定が進められた。粘度グレードについては ISO3448 に工業用潤滑油粘度グレードが規定され、粘度表示の基準となっている。油圧作動油（液）の機能別製品分類としては 1999 年 ISO6743-4 として改訂された油圧作動油（液）の製品分類に油圧作動油の分類が示されている。表 1.1 に ISO6734-4 に基づく油圧作動油の分類を示した。1990 年代後半より、この分類に基づく鉱油、難燃性、生分解性の 3 種類の油圧作動油（液）の性能規格が、順次制定された経緯にある[5].

性能規格として制定された ISO11158 では、6 種の鉱油系油圧作動油について、VG10~150 の粘度グレード分類毎に性能規格を規定している。無添加鉱油 HH 規格から HL 規格には、銅板腐食、防錆性、泡立ち性、放気性、酸化安定性の項目が追加されている。さらに HL 規格に耐摩耗添加剤を加えた HM 規格には FZG ギヤ試験[6]、V104C (Vickers104C) [7]、ベーンポンプ試験[8]が規定されている。市販の多くの産業用耐摩耗性油圧作動油はこの HM 規格に該当する。油圧作動油（液）の ISO 規格の耐摩耗性には、ギヤ試験であり耐焼付き荷重にて極圧性能を評価する FZG 試験を規定しているのが大きな特徴となっている。HL 規格及び HM 規格の粘度温

第1章 序論

度特性を改善した規格が、HR 規格及び HV 規格として制定され、粘度指数の数値規格化と共に流動点については、HL 規格、HM 規格より低い規格値が制定されている。なお、HG 規格は工作機械用としての性能を持った油圧作動油と定義されるが、多くの工作機械で問題となるスティックスリップに関する要求項目は、現時点では制定されていない。

次に生分解性油圧作動油として規格制定された ISO15380 では、生分解性は ISO14593 もしくは ISO9434 で規定された生分解性試験法を用い、28 日間の試験で生分解率 60%以上の結果が得られれば生分解性油圧作動油として認められる。要求性能としては生分解性の他に、急性魚毒性などの生態毒性試験も含まれている。その他の要求性能は鉱油系油圧作動油に近いが、基油の酸化安定性、水混入の影響を把握するため複数の酸化安定性試験などが規定されている。耐摩耗性試験は FZG ギヤ試験、ベーンポンプ試験が具体的数値で要求されており、FZG ギヤ試験の規格数値は鉱油系油圧作動油と同じ要求値である。

ISO12922 で規格制定された難燃性油圧作動油（液）では、6 種類のカテゴリーで分類された難燃性油圧作動油（液）の規格内容が示され、水 80%以上を含む HFAE 規格及び HFAS 規格とその他の油圧作動液で大きく内容が異なる。また現時点では HFDR 規格（リン酸エステル）と HFDU 規格（その他合成油）は同一の規格内容となっている。HFB 規格から HFDU 規格については、抗乳化性、貯蔵安定性、せん断安定性、シール適合性試験などのほかに 3 種類の難燃性試験も規定されている。耐摩耗性は先に述べたベーンポンプ試験、高速四球試験、FZG ギヤ試験などの項目が含まれているが、具体的数値は示されておらず、多くは使用側と供給側の協議により決定されている。

1.1.3 油圧作動油の高性能化

前節で示したように、油圧作動油に対する要求性能は、油圧システム内の各しゅう動部において低摩擦性・耐摩耗性を有し、しゅう動部で発

第1章 序論

生じた熱に対する高温酸化安定性，油圧システム内を循環使用されたためスラッジの発生を抑える耐スラッジ性，さらに発生したスラッジを油中に分散させるためスラッジ分散性などが挙げられるが，さらに通常の潤滑油が求められる冷却性，防錆性，耐腐食性，材料適合性，抗乳化性など多くの必要性能もある．さらに供給側の要求性能も加わり，油圧作動油はそれらの性能を満たすため，基油選定や添加剤配合を十分に検討した商品開発が行われている．

油圧作動油は動力源として油圧システムに用いられるため，1960年台から油圧システムの高圧化が進み，油圧作動油には耐摩耗性の向上が大きな課題となっていた[9, 10]．

耐摩耗性の向上は，しゅう動部における潤滑油添加剤作用によるものであるが，その作用機構を推定することは容易ではない．すなわちしゅう動材料の硬さ，表面形態，せん断応力あるいは潤滑油添加剤のしゅう動部における粘度や密度など多くの物理的性質や，潤滑油添加剤の分解あるいはしゅう動材料との反応という化学的性質が複雑に関与しているためである．さらに，実機しゅう動部を直接的に評価することは容易ではないことがあるため，各種潤滑油添加剤の評価では，実験室における摩擦摩耗試験機を使い，しゅう動材料の耐摩耗性能や極圧性能に影響を及ぼす極圧添加剤の，境界潤滑条件下における作用機構解明に関し，研究が行われてきた[11-19]．

油圧作動油における耐摩耗性向上については，平田らがベーンポンプを用いた評価手法に着目し，旧来の検討と自らの検討をまとめ，耐摩耗性向上に関して実機ベーンポンプを用いた評価の重要性を説いている[20]．

1980年代になると石油製品の高騰および経済成長が低下してきたことにより，自動車部品をはじめとする製造工場では生産性向上が強く求められるようになり，使用する油圧機器には精密かつ高速制御が要求されるようになった．そのような油圧機器への要求に伴い，油圧作動油にはしゅう動バルブの作動不良原因となるスラッジ生成を抑制する耐スラッ

第1章 序論

ジ性が求められ、またコストダウンの観点から潤滑油の更油を延長するため油圧作動油の酸化寿命を延長する長寿命性能向上に対する要望が高くなった[21].

さらに1999年4月より施行された改正省エネ法により、日本の産業界は各工場事業所において、エネルギー消費単位で年平均1%ずつの低減が義務づけられた。また2010年の改正では、事業所や工場ごとに課していたエネルギー管理などの義務を、事業者単位に変更し、企業全体のエネルギー使用量が1,500 kL/年以上であれば規制対象とするなど、省エネルギー化を強化している[22]。この省エネルギー化対応において、製造工場での電力消費を削減することが着目され、潤滑油に対しても省エネルギー性向上が要求されてきた。油圧作動油の長寿命性向上と省エネルギー性向上にはいくつかの手法があるが、1980年台後半に出現した高度精製基油は、粘度の温度による変化が小さいこと、弾性流体潤滑領域におけるトラクション特性が小さいこと、従来の鉱油系基油に比べ不純物が少ないことにより酸化安定性が向上するなど、多くの潤滑油の高性能化に貢献した。油圧作動油も例外ではなく、省エネルギー性向上と長寿命性向上に大きく成果をあげた。最近では環境負荷低減という観点から、トラクターなど農業用機械においては植物性油脂を用いた生分解性作動油に関する報告などがある[23]。生分解性現在、高性能油圧作動油には多くの製品が投入されているが、潤滑性能として極圧性能を重視した耐摩耗型油圧作動油と省エネルギー性能を重視した省エネルギー型油圧作動油が主力商品となっている。

1.2 研究の位置づけ

油圧作動油の高性能化は基油・添加剤配合を調整することにより行うため、基油および添加剤が影響を及ぼすしゅう動部におけるトライボロジー要素として、研究対象となるのは耐摩耗性向上と省エネルギー性向上である。耐摩耗性向上については、近年、金属材料の表面修飾や硬質薄膜化など材料における研究要素が大きいと考えられる。一方、省エネルギー性向上については、油圧作動油の側からの改善は費用対効果の高い手法であり、未だ期待の高いものであると考えられる。しかしながら、油圧作動油の低粘度化による配管抵抗低減、高粘度指数基油配合による粘度温度特性改善を行う手法ではなく、環境負荷低減を目的としたさらなる省エネルギー性向上を達成するためには、潤滑油を構成する基油および表 1.2 に示す添加剤、とりわけ極圧剤や油性剤[24, 25]が実機しゅう動部にどのような状態で接触・吸着するのか、接触・吸着後にどのように物理的・化学的に作用するのかなど、物理的・化学的に作用した後に形成される反応被膜の状態を的確に捉えられることは、研究対象とすべき大きな課題であると考えられる。

1.3 研究の目的

本研究は潤滑油添加剤による省エネルギー性向上と、省エネルギー性向上に寄与する周辺技術開発を目指して実施したものである。油圧作動油による省エネルギー性向上の本質、すなわち境界潤滑領域における極圧添加剤および油性剤の作用機構解明は、摩擦摩耗試験機を用いた評価と実機の評価で乖離が生じるという問題点が存在する。従って、実機における評価が重要であり、実機において潤滑油添加剤により改善される潤滑性について、その作用機構を解明することは極めて重要であると考えられる。詳細には、極圧添加剤や油性剤による、過酷条件下での潤滑性を改善する添加剤作用機構の解明は、高温下、高負荷条件となる摩擦摩耗試験機を用いた研究により、多くの知見が得られている。しかしながら、接触面間の潤滑状態が流体潤滑から境界潤滑へと変化する、マイルドな境界潤滑条件下における基油の低粘度化や添加剤による潤滑性改善については、流体潤滑から境界潤滑条件まで評価が可能な試験装置にて、境界膜形成を正確に評価することは、潤滑油添加剤の新たな作用機構解明に知見を与えるものと考えられる。

1.4 本論文の構成

本論文では，産業機械の省エネルギー化の鍵となる工業用潤滑油の性能向上を念頭に置いて，潤滑油添加剤の境界潤滑性能に着目して実施した一連の実験的検討について論じる．

本論文では，潤滑油添加剤の吸着特性および境界潤滑膜形成について，油圧作動油の省エネルギー化を評価するため，基油に合成油であるポリアルファオレフィン（PAO）を用い，極圧添加剤と摩擦調整剤を配合した試料油にて，ベーンポンプ実機を用い極圧添加剤および摩擦調整剤由来の反応被膜形成と最表面吸着物と境界潤滑作用機構を検討し，潤滑油添加剤の極圧性や摩擦低減機構に関して，しゅう動部の初期境界膜形成効果について論じた．以下に本論文の構成を示す．

第2章「油圧作動油の省エネルギー化と摩擦特性」

油圧作動油の省エネルギー化に関し，油圧システムのエネルギー損失を低減するという観点から行われた，潤滑油性能向上検討に関する過去の研究について述べる．

また境界潤滑条件下における添加剤の作用機構解明に関し，極圧添加剤，油性向上剤の作用機構解明に関する検討，さらに潤滑油添加剤によって形成される吸着膜に関する検討など，過去の研究成果について示す．

第3章「リン系添加剤の摩擦特性」

ASTM D-2882 で試験法が制定されているビッカース 104C のベーンポンプを用い，設定ポンプ軸回転数・設定温度条件における電力消費特性を評価し，油圧作動油に配合される添加剤がベーン・リングのしゅう動部に作用して形成される被膜に着目しその被膜分析を含めた検討について論じる．また被膜形成性に関して，摩擦試験装置を用いて得られた摩擦特性と被膜分析結果をベーンポンプ摩擦試験による結果と比較した検討結果を論じる．

第1章 序論

第4章「各種添加剤の吸着挙動と境界膜形成」

工業用潤滑油として使用されている各種添加剤の吸着挙動と境界膜形成について，超薄膜光干渉計を具備する，転がり接触試験機を用いて実施した実験的検討について論じる．

第5章「考察」

第3章と第4章で得られた本研究の成果を，第2章にまとめた技術と関連づけながら，包括的に考察する．

第6章「結論」

以上の検討を通して得られた本研究の結論をまとめる．

文 献

- [1] 藤田稔, 大掛亮次, 杉浦健介: 潤滑剤の実用性能, 幸書房 (1975).
- [2] 作動油ハンドブック, 潤滑通信社 (1985).
- [3] 佐々木啓次・村上洋一・池島昌三・宮崎光俊・山田勝実: 省エネ油圧作動油の適用, トライボロジー会議予稿集 (2004-11 鳥取) 587.
- [4] 小西徹, 斎藤正典, 三本信一: 省エネルギー油圧作動油の開発と各種油圧システムへの実用化, 石油学会第 47 年会講演要旨 (2003) 14.
- [5] ISO 6743-4: Lubricants, industrial oils and related products (class L) - Classification - Part 4, Family H (hydraulic systems) (1999).
- [6] ASTM D5182 - 97: Standard test method for evaluating the scuffing load capacity of oils (FZG visual method) (2014).
- [7] ASTM D2882-00: Standard test method for indicating the wear characteristics of petroleum and non-petroleum hydraulic fluids in constant volume vane pump (2000).
- [8] ASTM D2783-03: Standard test method for measurement of extreme-pressure properties of lubricating fluids (four-ball method) (2003).
- [9] R. Renard, A. Dalibert: On the evaluation of mechanical properties of hydraulic oils, J. Inst. Petrol., 55 (1969) 10.
- [10] E. E. Klaus: To Make Approved hydraulic fluids, Hydro. Proc., (1966) 167.
- [11] A. J. Groszek: Heat of preferential adsorption of surfactants on porous solids and its relation to wear of sliding steel surfaces, ASLE Trans., 5 (1962) 105.

第1章 序論

- [12] C. N. Rowe: 境界潤滑状態における凝着摩耗, 潤滑, 13 (1968) 2.
- [13] C. W. Cowley, C. J. Ultee, C. W. West: Influence of temperature on boundary lubrication, ASLE Trans., 1 (1958) 281.
- [14] 曾田範宗: 潤滑序論, 機械の研究, 3 (1951) 213.
- [15] R. S. Fein: Effect of lubricants on transition temperature, ASLE Trans., 8 (1965) 59.
- [16] W. Davey, E. D. Edwards: The extreme-pressure lubricating properties of some sulphides and disulphides in mineral oil as assessed by the four-ball machine, Wear, 1 (1957-8) 291.
- [17] D. Godfrey: Chemical changes in steel surfaces during extreme pressure lubrication, ASLE Trans., 5 (1962) 57.
- [18] R. C. Coy, T. F. J. Quinn: The use of physical methods of analysis to identify surface layers formed by organo sulfur compounds in wear test, ASLE Trans., 18 (1975) 163.
- [19] 山本雄二, 権藤誠吾: すべり接触におけるリン酸エステルの摩擦摩耗特性 (第1報), 潤滑, 27 (1982) 930.
- [20] M. Hirata, H. Watanabe: Wear in vane pump test, ASLE Trans., 22 (1979) 342.
- [21] J. Arbuckle, T. Abe: The development of zinc-free anti-wear hydraulic oil: doubling useful service life, hydraulic fluids and alternative industrial lubricants, SAE STP1384 (1998) 155.
- [22] (財) 省エネルギーセンターのホームページ: 省エネ実績・政策・表彰・法令「省エネ法改正案の主な内容 (平成 14 年 2 月)」
<http://www.eccj.or.jp/summary/revise/0202.html> (2002 年 2 月).
- [23] A. Arnsek, J. Vizintin: Lubrication properties of rapeseed-based oils, Lubr. Sci., 16 (2000) 281.
- [24] 桜井俊男: 新版石油製品添加剤, 幸書房 (1986) 556.

第1章 序論

[25] 藤田稔：潤滑經濟，395，2（1999）4.

第1章 序論

Table 1.1 ISO 6734-4 [5].

Code letter	General applications	Particular applications	More specific applications	Composition and properties	Symbol ISO-L	Typical applications	Remarks		
H	Hydraulic systems	Hydrostatic		Non-inhibited refined mineral oils	HH				
				Refined mineral oils with improved anti-rust and anti-oxidation properties	HL				
				Oils of HL type with improved anti-wear properties	HM	General hydraulic systems which include highly loaded components			
				Oils of HL type with improved viscosity/temperature properties	HR				
				Oils of HM type with improved viscosity/temperature properties	HV	Construction and marine equipment			
				Synthetic fluids with no specific fire-resistant properties	HS		Special properties		
				Applications where environmentally acceptable fluids are requested	Triglycerides	HETG	General hydraulic systems (mobile)	a	
			Polyglycols		HEPG				
			Synthetic esters		HEES				
			Polyalphaolefin and related hydrocarbon products		HEPR				
			Hydraulic slide-way systems		Oils of HM type with anti-stick/slip properties	HG	Machines with combined hydraulic and plain bearing way lubrication systems where vibration or intermittent sliding (stick/slip) at low speed is to be minimized	These fluids are intended to be multifunctional but they do not function successfully under all hydraulic applications	
			Applications where fire-resistant fluids are required		Oil in water emulsions	HFAE		Typically more than 80% mass fraction of water	
					Chemical solutions in water	HFAS		Typically more than 80% mass fraction of water	
					Water-in-oil emulsions	HFB			
					Water polymer solutions	HFC		Typically more than 35% mass fraction of water	
						Synthetic fluids containing no water and consisting of phosphate esters	HFDR		b
						Synthetic fluids containing no water and of other composition	HFDU		
				Hydrokinetic	Automatic transmissions		HA		Classification concerning those applications has not been examined in detail and can be supplemented
					Couplers and converters			HN	

a The minimum content of base fluids for each category shall not be less than 70% (m/m).

b Fluids of this type may also fulfil the requirement of eco-biodegradability and eco-toxicity defined in HE categories.

第1章 序論

Table 1.2 Main additives for industrial lubricants [24, 25].

種類		使用目的と機能	代表的な化合物
清浄分散剤	DD		
清浄剤	Dispersant	エンジンなどの高温運転で生成する有害な堆積物を金属表面から取り除き、堆積前駆物質を化学的に中和し、エンジン内部を清浄にする。	有機金属化合物 ・中性、塩基性金属 (Ba, Ca, Mg) スルフォネート ・塩基性金属 (Ba, Ca, Mg) フェネート ・塩基性金属 (Ca, Mg) サリシレート
分散剤	Detergent	低温時でのスラッジ、カーボンを油中に分散させる。	コハク酸イミド コハク酸エステル ベンジルアミン (マンニツヒ化合物)
粘度指数向上剤	Viscosity Modifier	温度変化に伴う潤滑油の粘度変化を低減する。エンジン油では、省燃費性の向上、オイル消費の低減、低温始動性の向上が得られる。	ポリメタクリレート オレフィンコポリマー スチレンオレフィンコポリマー ポリイソブチレン
流動点降下剤	Pour Point Depressant	低温における潤滑油中のろう分の結晶化を防止し、流動点を低下させる。	ポリメタクリレート アルキル化芳香族化合物 フマレート錯化合物 エチレン錯化合物
極圧剤	Extreme Pressure Agent	極圧潤滑状態における焼付きや、スカuffingを防止する。	有機硫黄、リン化合物 有機ハロゲン化合物
油性向上剤 (油性剤)	Oiliness Agent	低荷重下における摩擦面に油膜を形成し、摩擦および摩耗を減少させる。	長鎖脂肪酸、脂肪酸エステル、高級アルコール、アルキルアミン
酸化防止剤	Oxidation Inhibitor	遊離基、過氧化物と反応して安定な物質に変えることにより、油の酸化を防止し、油の酸化に起因するワニス、スラッジの生成を抑制する。	・ジチオリン酸亜鉛、 有機硫黄化合物 ・ヒンダードフェノール、芳香族アミン N,N-ジサリシリデン-1-2-ジアミノプロパン
防錆剤	Rust Inhibitor	金属表面に保護膜を形成する。あるいは、酸類を中和してさびの発生を防止する。	カルボン酸、スルフォネート、リン酸塩、 アルコール、エステル
腐食防止剤	Corrosion Inhibitor	潤滑油の劣化により生じた腐食性酸化生成物を中和する。また、金属表面に腐食防止被膜を形成する。	含窒素化合物 (ベンゾトリアゾールおよびその誘導体、2,5-ジアルキルメルカプト-1,3,4-チアジアゾール)、 ジチオリン酸亜鉛
消泡剤	Antifoaming Agent	潤滑油の泡立ちを抑制し、生成した泡を破壊する。	ポリメチルシロキサン、 シリケート有機フッ素化合物、 金属石鹼、脂肪酸エステル、 リン酸エステル、高級アルコール、 ポリアルキレングリコール
その他		着色剤	
		シール膨潤剤	

第2章

油圧作動油の省エネルギー化と 摩擦特性

第2章 油圧作動油の省エネルギー化と摩擦特性

2.1 諸言

本章では油圧作動油による省エネルギー化を検討するため、油圧システムにおけるエネルギー損失低減手法として対応されてきた油圧作動油の低粘度化・高粘度指数基油化がおよぼす課題を述べ、油圧作動油による省エネルギー化における、潤滑油添加剤しゅう動部位の添加剤作用を正確に把握することの重要性を示す。またさらなる省エネルギー化対応として、ポンプにおけるしゅう動部の低摩擦化を目指すため、摩擦特性に影響を及ぼす潤滑油添加剤に関し、極圧添加剤および油性剤による潤滑性能とその作用機構解明に関する過去の研究動向を述べる。

2.2 油圧システムのエネルギー損失

油圧システムでは，入力したエネルギーに対し様々な損失が生じている．図 2.1 に油圧システムにおけるエネルギー損失の例を示す[1, 2]．電動機によって入力されたエネルギーは，油圧ポンプ，制御バルブ，アクチュエーターや配管・継ぎ手などで 40～70%のエネルギーが損失し，有効エネルギーは入力値の 30～60%になる．従って，損失するエネルギーを出来る限り小さくすることが油圧システムでの省エネルギー化となる．ここで油圧作動油によって，エネルギー損失改善が可能な部位は配管の圧力損失とポンプおよびアクチュエーターにおけるしゅう動特性改善である．

2.3 油圧作動油の低粘度化・高粘度指数基油化

前節にて示した油圧システムのエネルギー損失において、油圧作動油による損失低減が対応可能なのは配管の圧力損失低減と、ポンプしゅう動部の摩擦低減およびアクチュエーターしゅう動部の摩擦特性改善である。ここで、アクチュエーターしゅう動部の摩擦特性改善に油圧作動油からの貢献は小さいと考えられるため、以下に配管の圧力損失低減に寄与する低粘度化と高粘度指数基油化に関する考え方について述べる。

2.3.1 低粘度化

一般に、配管における圧力損失は層流条件下で、次式で表される。

$$\Delta P = \frac{32L\gamma V}{D^2g} \nu \quad (2-1)$$

ただし、 ΔP [kgf/cm²] は圧力損失、 L [cm] は配管の長さ、 γ [kg/cm³] は作動油の密度、 V [cm/s] は配管内流速、 D [cm] は配管径、 g [cm/s²] は重力加速度、 ν [cm²/s] は作動油の動粘度を表す。同式の中で、流体すなわち油圧システムに充てんされる油圧作動油の関わる量は、動粘度と密度であることから、エネルギー損失の中でも 1/3 を占める配管の圧力損失を低減させるため油圧作動油の低粘度化は、極めて効果の高い方法であることが分かる。

動粘度に着目した検討例として図 2.2 では、同一添加剤組成において動粘度のみを変え、一定の仕事量における消費電力量を測定した[3]。動粘度の増加と共に消費電力量が漸増する傾向が確認されている。

2.3.2 高粘度指数基油化

第2章 油圧作動油の省エネルギー化と摩擦特性

油圧ポンプしゅう動部における摩擦低減は低粘度化による配管損失の低減に比べると小さいものの、同一粘度で摩擦を低減することは、オイル漏れや制御システムへの影響が小さいという点から、省エネルギー化対策として極めて効果的な手法と考えられる。

油圧作動油に配合される基油は鉱油系と合成系の2つに分類されるが、鉱油系基油は米国石油協会（API）の分類では、表 2.1 に示すように以下のようにさらに3分類される。

ここで鉱油系基油のグループ I（Gr. I）基油とグループ II（Gr. II）では硫黄分と飽和分の含有量が異なるが、Gr. I 基油とグループ III（Gr. III）基油では粘度指数、すなわち粘度の温度による変化が異なり、Gr. III 基油は Gr. I 基油に対し良好な粘度温度特性を持つということになる。

図 2.3 に粘度指数の異なる二つの基油における、運転温度における粘度変化の例を示す[3]。

図より、高粘度指数である Gr. III 基油を用いることは Gr. I 基油を用いた場合に比べ、低温側の粘度が小さいことが分かる。すなわち運転開始時の粘度から、暖機運転によって最適粘度に到達する時間が短くなり、初期に投入するエネルギー量を削減するという省エネルギー化を図ることが可能である。さらに油圧システムの運転を工場における作業時間と考えると、暖機運転時間の短縮は作業時間の延長、さらには作業日程の効率化にもつながると考えられ、工場における省エネルギー化に大きく貢献する手段となっている。近年、鉱油系作動油基油は省エネルギー性向上と長寿命性向上という観点から、Gr. III 基油が主流となっており、環境負荷低減にも大きく貢献している[4]。

2.4 添加剤による省エネルギー化

添加剤による省エネルギー化に対するアプローチは、各潤滑条件下での低摩擦化を目的とし、基油特性を十分に生かし、粘度およびその他の諸特性とのバランスに注意した上で添加剤を配合することにある。省エネルギー化を目指した潤滑油の性能向上のため配合される代表的な添加剤としては、リン酸エステルなどのリン系添加剤や、ジアルキルジチオリン酸亜鉛（ZDTP）、硫化油脂などの硫黄系添加剤が挙げられる。近年、長寿命性を求められる作動油やタービン油では、摩耗防止剤兼酸化防止剤として多用されてきた ZDTP を配合しない非 ZDTP タイプの潤滑油が開発されてきた[5]。ただし、歴史的に見ると、従来は切削油やギヤ油など、最大接触圧力が数 GPa に達する過酷な条件での極圧性能に着目した研究が精力的に進められ、添加剤の多量添加による潤滑特性の改善と、反応被膜の分析の観点から成果が挙げられてきたという経緯がある[6-10]。

しかし近年、省エネルギー化に貢献する作動油やタービン油は、最大接触圧力が数 100 MPa 程度の「マイルドな境界潤滑条件」にて、長時間にわたりしゅう動を受ける傾向にある。従って、長期の酸化安定性と潤滑性を同時に満たすためには、要求性能を鑑みた添加剤の「少量添加」に基づく潤滑油の開発が重要であり、その方向性は、潤滑油の環境負荷を低減するという観点からも優位性が高い。これらの添加剤は、ギヤ油などの高い極圧性を求める油種で多く使われていた反面、酸化安定などへの悪影響が大きく、その添加量は減少傾向にある。さらに、油圧作動油では最大接触圧力が数 100 MPa 程度の「マイルドな境界潤滑条件」にて、長時間にわたりしゅう動を受ける傾向にある。従って、長期の酸化安定性と潤滑性を同時に満たすためには、要求性能を鑑みた添加剤の「少量添加」に基づく潤滑油の開発が重要であり、その方向性は、潤滑油の環境負荷を低減するという観点からも優位性が高い。

本節では、潤滑油の省エネルギー化に重要な役割を果たす油性剤および極圧剤に関する潤滑特性改善とその作用メカニズム解明に関する吸着

膜に関連した過去の研究について述べる。

2.4.1 油性剤，極圧剤に関する過去の研究

2.4.1.1 油性剤

摩擦表面への添加剤の作用機構については，まず添加剤分子の吸着作用を考えなければならない。Zisman[11]らは脂肪族極性化合物が金属表面への物理的な吸着が摩擦低下となることを示し，高級脂肪酸を用いた実験により，境界潤滑の概念図を示した Bowden[12]によれば，金属接触部のせん断強さに対し境界膜のせん断強さは相当に小さいため，境界膜の被覆率 α が大きくなれば摩擦力は低くなり，さらに高級脂肪酸による分子膜は吸着層が厚くなることにより，繰り返し摩擦に対する強固な被膜となることが示された。また，脂肪族極性化合物の吸着性については，直鎖アルキル基で炭素数の多いものほど摩擦面に配列する，分子の横方向の結合力が大きく，強固な被膜ができるため摩擦特性にすぐれるということが明らかにされた（図 2.4）。Rowe[13]は摩擦面に物理吸着した油性剤の一部が金属とせっけんを作り化学吸着被膜を形成するが，形成した被膜が摩擦面の温度上昇により摩擦係数の増大や摩耗速度の急増が観察されることを示した。これは摩擦面での温度上昇により吸着分子の脱着，分子配列の乱れあるいは金属せっけんの融解による現象であるが，このような温度は転移温度と呼ばれている。この転移温度に関して，Frewing[14]は，数種の脂肪酸を用い，濃度と転移温度の関係を調べ，極性物質の吸着している面積の占める割合が転移温度を支配していることを示している。さらに Fein[15]は転移温度が摩擦面の材料や潤滑剤の種類によって変化することを明らかにした。また Jahamir[16]は Ball-on-Disk 型摩擦試験機を用いて，アルキル鎖長の違う脂肪酸の摩擦係数の温度依存性を明らかにしている。

2.4.1.2 極圧剤

油性剤は転移温度以上で耐摩耗性や極圧性を発揮しない。一方、金属表面との化学反応によりその表面に膜を形成する極圧添加剤に関する研究は古くからおこなわれている。極圧添加剤には、硫黄系極圧剤、リン系極圧剤、硫黄—リン系極圧剤、ハロゲン系極圧剤および有機金属系極圧剤などがある。この中でも硫黄系極圧剤とリン系極圧剤について、その作用機構解明に関する検討が1950年代から精力的に行われてきた。また、市販されている油圧作動油には、酸化防止性能や摩耗防止性能をもつ極圧剤としてZDTPを含有するタイプとZDTPを含有しない非ZDTPタイプがある。しかしながら、ZDTPは分子中に含むリンと硫黄による鉄との反応物が高摩擦係数を示すことが明らかとなっており[17]、さらに近年の長寿命性を考慮した検討においても非ZDTPタイプの優位性が示されている[18]。

ここでZDTPにかわる極圧剤としてリン系極圧剤に着目すると、リン系極圧添加剤の作用機構はBeeckら[19]の化学研磨説と、Barcroft[20]、Godfrey[21]、大森ら[22]などのリン酸鉄生成機構説がある。Beeckらの化学研磨説では、有機リン酸化合物としてトリクレジルフォスフェート(TCP)を用い4球摩耗試験により、鉄粉とTCPの反応生成物がリン化鉄($\text{Fe-Fe}_3\text{P}$)であることから、TCPの高負荷状態での作用機構は、TCPが高温で金属表面と反応しリン化合物を生成し、さらに生成したリン化合物が金属と反応して低融点の共融混合物を生成する。この混合物が摩擦に伴い表面突起頭頂部(凸部)から溶解して谷部(凹部)へ流れこみ、摩擦表面の平滑化により摩耗が低減するという説である。この化学研磨説を支持する研究もあるが、一方のリン酸鉄生成説について、Barcroftは放射性同位元素素利用した被膜分析にて、摩擦面の生成物が金属リン酸塩であることを明らかにした。作用機構はリン化合物の分解による酸性のリン酸エステルの金属表面と塩形成と、高温分解による金属リン酸塩形成にあるとした。また、Godfreyはしゅう動部被膜分析により FePO_4 ,

$\text{FePO}_4\text{-H}_2\text{O}$ の生成と、リン化鉄 (Fe_2P) ペーストとリン酸鉄ペースト ($\text{FePO}_4\text{-2H}_2\text{O}$) による摩擦試験により、TCP 添加油の摩擦挙動がリン酸鉄ペーストのそれに近いことを明らかにした。

2.4.2 吸着膜に関する過去の研究

極圧添加剤の吸着に関する過去の研究については、Godfrey[21]は TCP による摩擦表面被膜がリン酸鉄を生成していることを X 線回折 (XRD : X-ray Refractive) などを用いて明らかにしている。山本ら[23]は TCP の $150^\circ\text{C} \times 17\text{h}$ 浸漬による静的反応被膜を XPS にて分析した結果、リン化鉄の存在は認められずリン酸鉄の形成が起きていることを確認し、さらに約 $2.0\text{nm}/\text{min}$ となる Ar スパッタリング条件による深さ方向分析を行い、TCP の静的反応被膜が約 8 分で消失していることを示した(図 2.5)。また大森らは電子プローブマイクロアナライザ (EPMA : Electron Probe Micro Analyzer) や X 線光電子分光法 (XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy) による分析を行い、酸性リン酸エステルによって鉄鋼材表面にリン酸鉄被膜層が形成し、その表層に有機吸着物としてリン酸エステルが存在するモデルを提唱している[24] (図 2.6)。

XPS やオージェ電子分光法 (AES : Auger Electron Spectroscopy) を用いた潤滑油添加剤の作用効果を評価する手法は、省燃費エンジン油における金属系清浄剤、耐摩耗防止剤兼酸化防止剤である ZDTP あるいは摩擦調整剤である MoDTC などの作用機構解明を中心に数多くの研究成果が報告されている[25-29]。最表面分析としては、オージェ電子分光法 (AES : Auger electron spectroscopy) を用いた検討が報告されており、添加剤により形成された反応被膜を最表面から 100nm 以下の領域で分析により精度よく分析する技術はる表面被膜解析が重要視されている。一方、大森ら[30]は XPS 分析において、金属酸化物が Ar スパッタリングによる還元反応により低結合エネルギー側へシフトすることから、XPS におけるスパッタリング分析の問題点を指摘している。

被膜表面だけでなく、境界潤滑膜断面にまでその分析範囲を広げる可能性がある透過型電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscope) を用いた潤滑膜断面評価が検討されている [31]. 透過電子顕微鏡の持つ高分解能による最表面元素組成だけでなく、収束イオンビーム (FIB: Focused Ion Beam) によって、境界潤滑膜断面の切り出しと観察を行うことにより、断面膜厚さと組成を明らかにできることから、今後の活用が期待される。

近年、注目を集める最表面分析手法として、飛行時間型 2 次イオン質量分析 (TOF-SIMS: Time of flight Secondary Ion Mass Spectrometry) がある。沼田ら [32] は磁性ディスク表面の潤滑材由来の吸着物を明らかにしている。また、久保ら [33] は過塩基性スルフォネート二硫化ベンジルおよび TCP を添加した鉍油の摩擦試験後の表面構造を評価し、添加剤単独および複数系における摩擦係数と、母材である鋼材上に形成された境界潤滑膜を TOF-SIMS を用いイオン銃に Ar を用いたスパッタリングにて、厚さおよび摩耗量について論じている。一方、村瀬ら [34-36] は、リングオンブロック型の摩擦試験機を用い、基油にパラフィン系鉍油を用い、有機リン酸系添加剤 [34]、脂肪酸などの摩擦調整剤 [35]、摩擦調整剤と有機リン酸系添加剤 [36] を混合した試料油を用い、しゅう動部に形成された被膜について TOF-SIMS による系統的な評価を行っている。その結果によると、ブロックオンリング型の摩擦試験装置において、有機リン酸化合物を用いた評価では、添加剤分解物のアルキル基を有するリン酸の存在と共に鉄、酸素、リンからなる反応吸着物の存在が確認され、摩擦係数の増加とリン酸の存在比に相関がみられることを明らかにし、さらには脂肪酸が共存する系では、リン酸と鉄からなる化合物とともに脂肪酸の吸着がみられ (図 2.7)、鉄と脂肪酸の反応物である脂肪酸鉄あるいは脂肪酸由来の分解物が、有機リン酸化合物の分解過程や吸着物へ変化をもたらし、低摩擦化を発現するなどの摩擦特性に大きく影響を及ぼすことを明らかにしている。

次に、物理吸着に関する研究として Allen ら [37] により提案された多

分子吸着モデルを示すが、(図 2.8)，固体表面近傍では添加剤分子による多分子膜が形成されて、バルクとは異なる挙動を、すなわちナノメートル厚さの薄膜（潤滑油）が連続体として挙動するため、流体力学的な取扱いを考慮する必要があることが指摘されている。

潤滑油添加剤の形成する膜厚さを直接計測する手法としては、光干渉法による転がり接触状態の潤滑膜厚さを測定する手法であり、Hamrockら[38]、やCameronら[39]によって、ガラスディスクを用いた光干渉法による油膜厚さ測定で成果があげられている。これらの手法は長い間、弾性流体潤滑域における膜厚計測に適用されてきたが、数百 nm オーダ以下の測定が、ガラス層とガラス層表面に蒸着したクロム層において生じる干渉が、光の波長が数百 nm オーダであり、波長の 1/2 の膜厚が確保されないため、測定が出来ないという課題があった。この課題を解決し、計測できる膜厚の下限値を nm オーダにまで拡大したのが Spikes らの研究グループである[40]。Spikes らはガラス平板の半反射膜の上にスペーサ層を設けることで、超薄膜光干渉法を開発した。本手法は、高圧の接触面の膜厚を in-situ で計測するのに適した方法である。Nakano と Spikes[41]は、脂肪酸の境界潤滑膜は、2000 秒の転がり接触を経て形成されることを示した。これらの手法は接触部の平均情報として、膜厚さを測定することが可能であり、静的条件から動的条件へと変化した系での潤滑油添加剤の作用機構解明に有効である。また眞鍋ら[42]は、鋼-油水銀系の膜厚計測システムを用い、直鎖アルカンであるヘキサデカン潤滑油基油として使用した場合は、飽和脂肪酸の添加によって発現する数 nm の境界膜厚が、脂肪酸の構造により異なることを明らかにしている。

2.5 結 言

油圧作動油の省エネルギー化のために検討された、低粘度化・高粘度指数基油化がおよぼす課題を述べ、油圧作動油による省エネルギー化における、潤滑油添加剤しゅう動部位の添加剤作用を正確に把握することの重要性を示した。

さらに境界潤滑下における添加剤の作用機構に関する研究の多くは、過酷な潤滑条件における機械要素の信頼性向上が主な目的であり、過酷なしゅう動条件下の摩擦により生じる反応被膜と、形成された被膜分析により得られた知見である。従って、作動油の省エネルギー性評価などのマイルドな境界潤滑状態では、添加剤の作用効果と相関が見られないことがあり、実機を用いた的確なしゅう動条件下の摩擦により生じるトライボフィルムの解析が重要となる。

さらにトライボフィルムの形成と成長を考えるためには、しゅう動部に形成されたトライボフィルムの初期状態を想定し、しゅう動する材料の接触開始時など、添加剤潤滑油による接触初期における膜形成挙動を明確にすることが重要であり、本研究の研究対象である、マイルドな境界潤滑状態で作用する、潤滑油添加剤による摩擦低減メカニズムの解明に有用な知見を与えると考えられる。

文 献

- [1] 西本栄司, 広川昇: ベーンポンプの耐摩耗設計, 油圧化設計, 13, 6 (1976) 50.
- [2] 茂長幸夫, 小堀憲一: 油圧装置の省エネルギー対策, 油空圧技術, 41, 12 (2002) 55.
- [3] 小西徹, 斎藤正典, 三本信一: 省エネルギー油圧作動油の開発と各種油圧システムへの実用化: 石油学会第47年会講演要旨 (2003) 14.
- [4] 佐々木啓次, 村上洋一, 池島昌三, 宮崎光俊, 山田勝実: 省エネルギー油圧作動油の適用, トライボロジー会議鳥取予稿集 (2004) 587.
- [5] J. Arbuckle, T. Abe: The development of zinc-free anti-wear hydraulic oil: doubling useful service life, hydraulic fluids and alternative industrial lubricants, SAE STP1384 (1998) 155.
- [6] T. Sakurai, K. Sato: Chemical reactivity and load carrying capacity of lubricating oils containing organic phosphorus compounds, Tribol. Trans., 13, 4 (1970) 252.
- [7] H. E. Bieber, E. E. Klaus, E. J. Tewksbury: A study of tricresyl phosphate as an additive for boundary lubrication, ASLE Trans., 11, 2 (1968) 155.
- [8] M. Hirata, A. Masuko, H. Watanabe: A study of the frictional behavior of sulfur-phosphorus type industrial gear oils using the Timken test, Wear, 46, 2 (1978) 367.
- [9] 大橋広: S-P系極圧剤の摩擦摩耗特性, 潤滑, 26, 9 (1981) 592.
- [10] T. Nogami, K. Nakano: Interaction between additives in metalworking fluids under difficult cutting conditions, Tribol. Online, 3, 3 (2008) 177.
- [11] W. C. Bigelow, D. L. Pickett, W. A. Zisman: Oleophobic

第2章 油圧作動油の省エネルギー化と摩擦特性

- monolayers I: films adsorbed from solution in non-polar liquids, *J. Colloid Sci.*, 1 (1946) 513.
- [12] F. P. Bowden, D. Tabor: 固体の摩擦と潤滑, 丸善 (1961) 209.
- [13] C. N. Rowe: 境界潤滑状態における凝着摩耗, 潤滑, 13 (1968) 2.
- [14] J. Frewing: The heat of adsorption of long-chain compounds and their effect on boundary lubrication, *Proc. Roy. Soc.*, A182 (1943-44) 270.
- [15] R. S. Fein: Effect of lubricants on transition temperature, *ASLE Trans.*, 8 (1965) 59.
- [16] S. Jahanmir: Chain length effect in boundary lubrication, *Wear* 102(1985)331.
- [17] M. J. Furey: Film formation by an antiwear additives in an automotive engine, *ASLE Trans.*, 2(1959)91.
- [18] D. Godfrey: Chemical changes in steel surface during extreme pressure lubrication, *ASLE Trans.*, 5 (1962) 57.
- [19] O. Beeck, J. W. Givens, E. C. Williams: On the mechanism of boundary lubrication II: Wear prevention by addition gents, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, A177 (1940) 103.
- [20] F. T. Barcroft, S. G. Daniol: The action of neutral organic phosphate as E. P. Additives, *Trans ASME Ser. D*, 87 (1965) 761.
- [21] D. Godfrey: The lubrication mechanism of Tricresyl phosphate on steel, *ASLE Trans.*, 8 (1965) 1.
- [22] 大森俊英, 北村憲彦, 団野敦, 川村益彦: リン系極圧添加剤を配合した冷間鍛造用潤滑油の性能 (第1報), *トライボロジスト*, 36, 6 (1990) 452.
- [23] 山本雄二, 権藤誠吾: すべり接触におけるリン酸エステルの摩擦摩耗特性 (第1報), *潤滑*, 27 (1982) 930.
- [24] 大森俊英, 北村憲彦, 団野敦, 川村益彦: リン系極圧添加剤を配合した冷間鍛造用潤滑油の性能 (第3報), *トライボロジスト*, 36,

- 10 (1990) 799.
- [25] C. Guerret-Piécourt, C. Grossiord, T. Le Mogne, J. M. Martin, T. Palermo: Role of complexation in the interaction between antiwear and dispersant additives in lubricants, *Lubr. Sci.*, 13, 3 (2001) 201.
- [26] E. S. Yamaguchi, P. R. Ryson: Boundary film formation by ZnDTPs and detergents using ECR°, *Tribol. Trans.*, 41, 2 (1998) 262.
- [27] 村木正芳, 和田寿之: ZnDTP 共存下における有機モリブデン化合物の滑り摩擦特性 (第2報) ZnDTP のアルキル基の影響ならびに摩擦低減機構, *トライボロジスト*, 39, 9 (1994) 800.
- [28] 山本雄二, 権藤誠吾: モリブデンジチオカーバメイト (MoDTC) による表面膜生成条件とその性状について, *トライボロジスト*, 36, 3 (1991) 235.
- [29] J. Graham, H. Spikes, S. Korcek: The friction reduction properties of molybdenum dialkyldithiocarbamate additives: part I: factors influencing friction reduction, *Tribol. Trans.*, 44, 4 (2001) 626.
- [30] 大森俊英: トライボロジーにおける表面分析の利用, *トライボロジスト*, 42, 9 (1997) 718.
- [31] 森誠之, 三宅正二郎: トライボロジーの最新技術と応用, CMC 出版 (2012) 265.
- [32] T. Numata, H. Nanao, S. Mori, S. Miyake: Chemical analysis of wear tracks on magnetic disks by ToF-SIMS, *Tribol. Int.*, 36 (4-6) (2003) 305.
- [33] 久保朋生, 七尾英孝, 南一郎, 森誠之, 市橋俊彦: 複合添加剤系における境界潤滑の TOF-SIMS 解析 (第2報), *トライボロジスト*, 52, 12 (2007) 871.
- [34] A. Murase, T. Ohmori: ToF-SIMS analysis of phosphate-type lubricant additives adsorbed on friction surfaces of ferrous

- materials, Surf. Interface Anal., 31 (2001) 93.
- [35] A. Murase, T. Ohmori: ToF-SIMS analysis of model compounds of friction modifier adsorbed onto friction surfaces of ferrous materials, Surf. Interface Anal., 31 (2001) 191.
- [36] A. Murase, T. Ohmori: ToF-SIMS analysis of friction surfaces tested with mixtures of a phosphite and a friction modifier, Surf. Interface Anal., 31 (2001) 232.
- [37] C. M. Allen, E. Drauglis: Boundary layer lubrication: monolayer or multilayer, Wear, 14 (1969) 363.
- [38] B. J. Hamrock, D. Dowson: Isothermal elastohydrodynamic lubrication of point contacts: part III: fully flooded results, Trans. ASME, J. Lubr. Tech., 99 (1977) 264.
- [39] C. A. Foord, W. C. Hammann, A. Cameron: Evaluation of lubricants using optical elastohydrodynamics, ASLE Trans., 11 (1968) 31.
- [40] G. J. Johnston, R. Wayte, H. A. Spikes: The measurement and study of very thin lubricant films in concentrated contacts, Tribol. Trans., 34, 2 (1991) 187.
- [41] K. Nakano, H. A. Spikes: Process of boundary film formation from fatty acid solution, Tribol. Online, 7, 1 (2012) 1.
- [42] K. Manabe, K. Nakano: Breakdown of oil films and formation of residual films, Tribol. Inter. 41 (2008) 1103.

第2章 油圧作動油の省エネルギー化と摩擦特性

Table 2.1 API base oil category.

Base Oil Category	Sulfur (%)		Saturates (%)	Viscosity Index
Group I	>0.03	and/or	<90	80 to 120
Group II	≤0.03	and	≥90	80 to 120
Group III	≤0.03	and	≥90	≥120
Group IV	All polyalphaolefins (PAOs)			
Group V	All others not included in Groups I, II, III or IV			

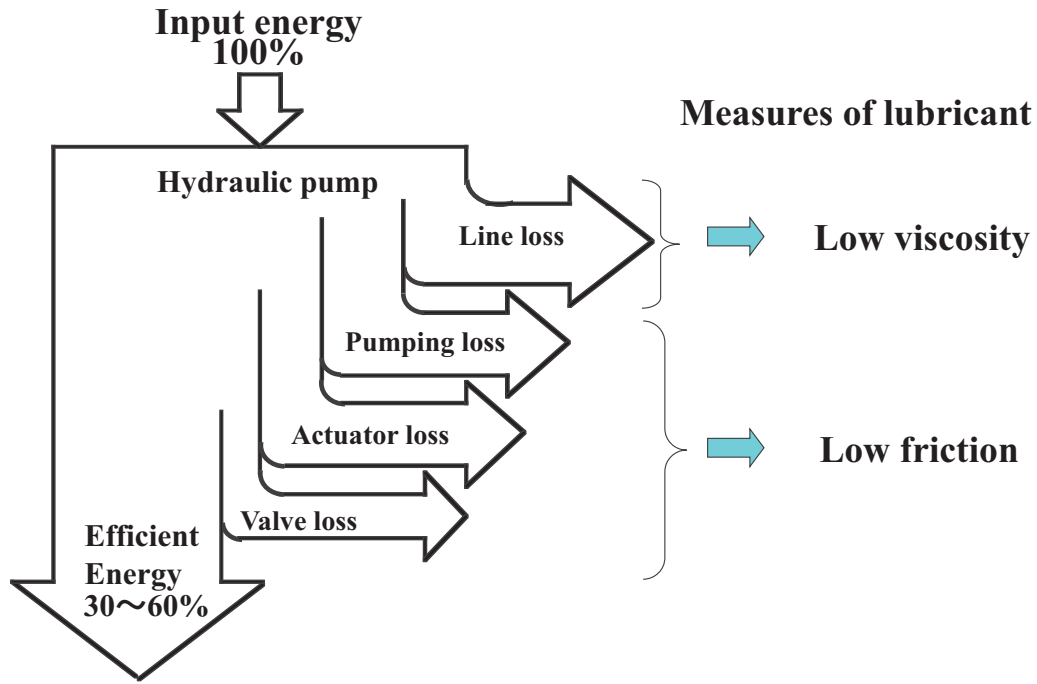


Fig. 2.1 Energy loss of the hydraulic pump system.

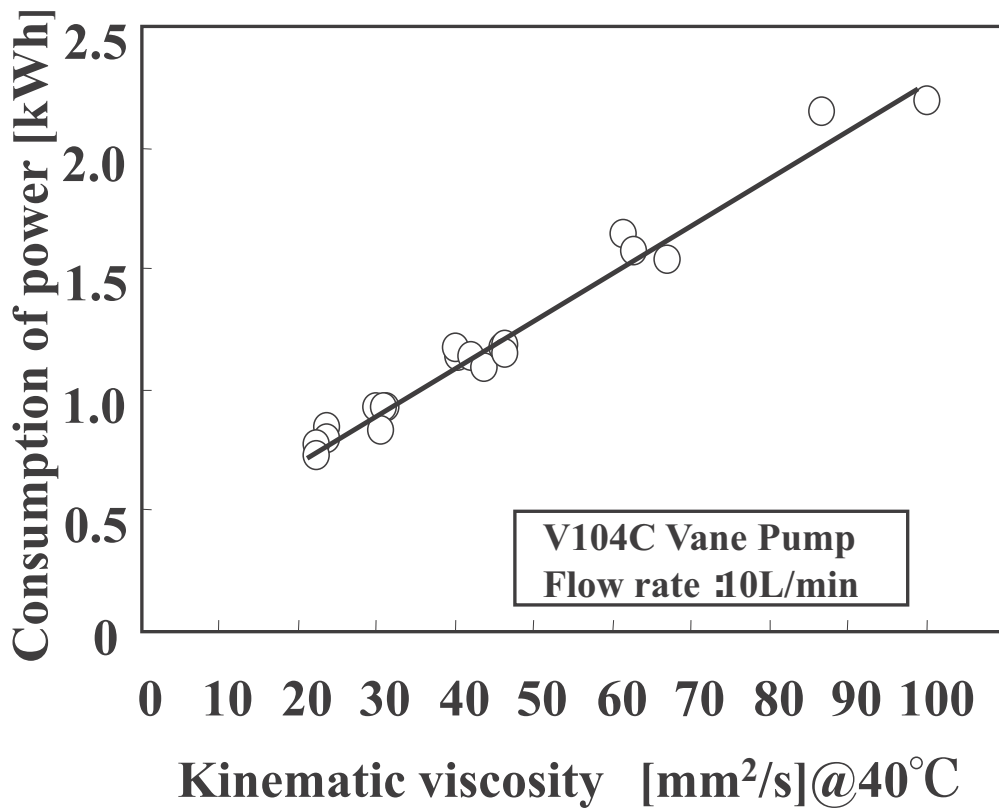


Fig. 2.2 Influence of kinematic viscosity for energy consumption (V104C vane pump).

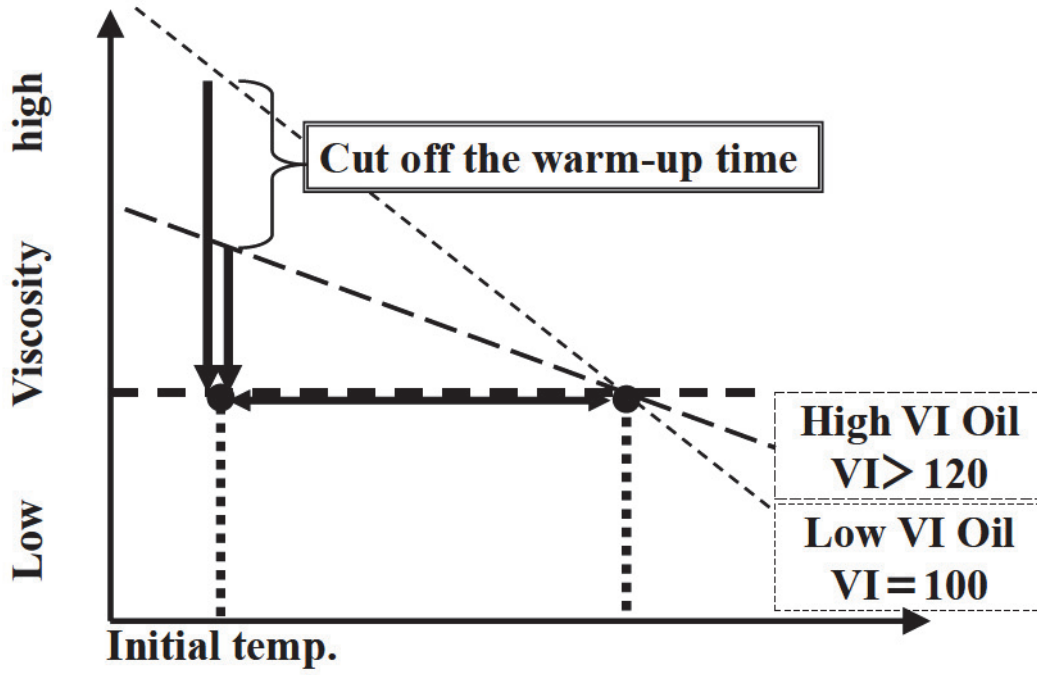


Fig. 2.3 Efficiency of high viscosity index oil: cut off the warm-up time [3].

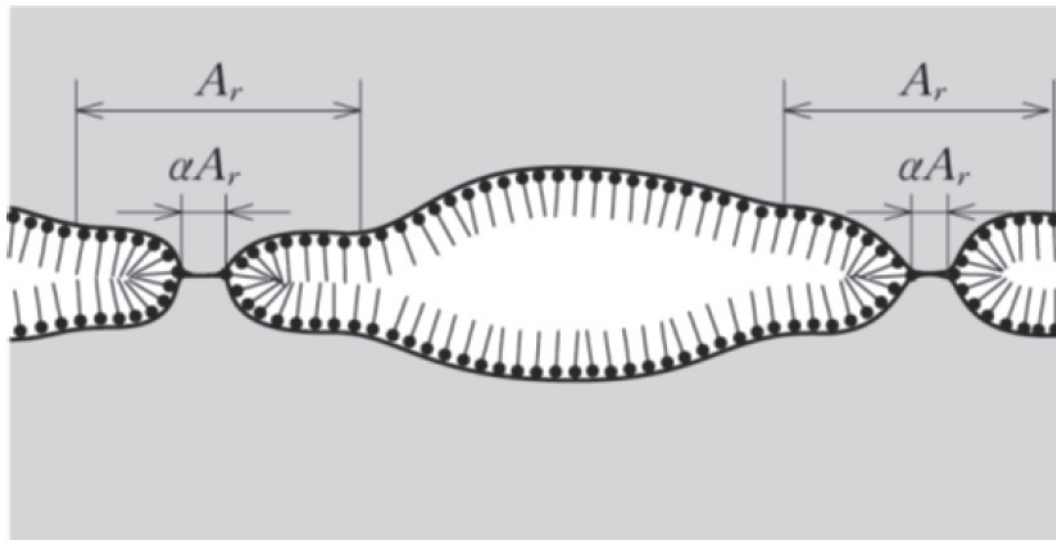
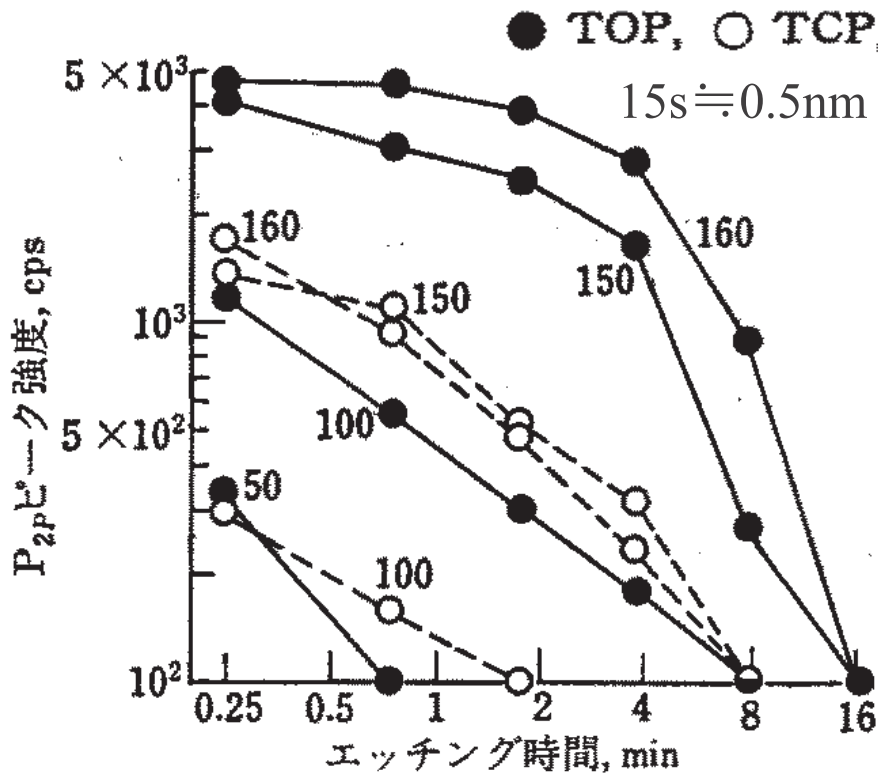


Fig. 2.4 Schematic diagram of Bowden and Tabor [12].



(a) リン酸エステル, リン濃度

Fig. 2.5 Depth profiling results of iron phosphate - film under static condition [24].

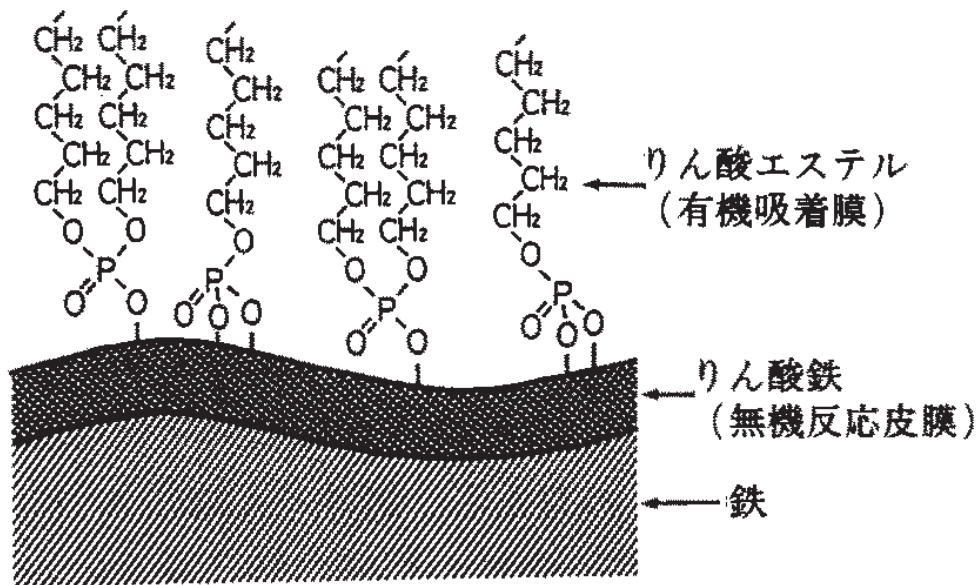


Fig. 2.6 Generation film formation model [25].

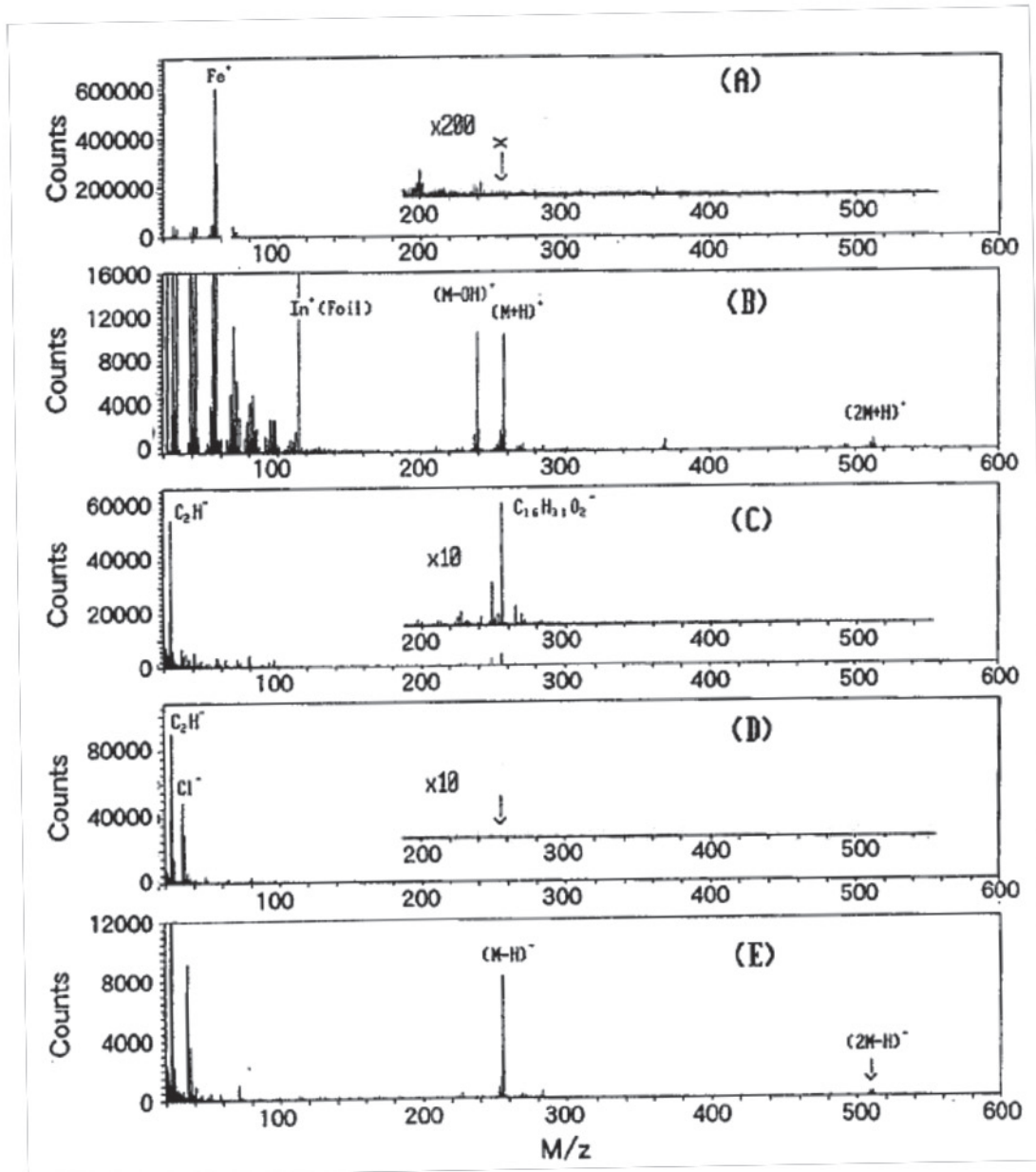


Fig. 2.7 The ToF-SIMS spectra of the surface of the block tested with palmitic acid: (a) positive ion spectrum of the friction surface; (b) positive ion spectrum of palmitic acid reagent held on an In foil; (c) negative ion spectrum of the friction surface; (d) negative ion spectrum of the non-friction surface; (e) negative ion spectrum of palmitic acid reagent held on an In foil [35].

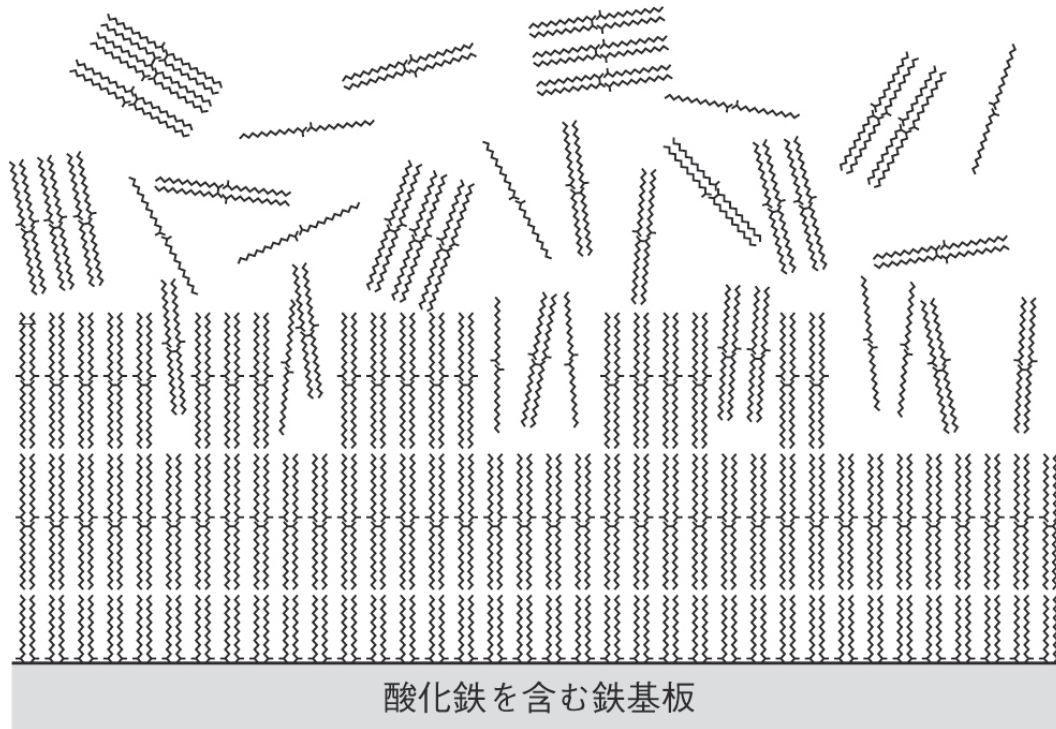


Fig. 2.8 Ordered liquid model [37].

第3章

リン系添加剤の摩擦特性

第3章 リン系添加剤の摩擦特性

第3章 リン系添加剤の摩擦特性

3.1 諸言

油圧作動油には耐摩耗性、酸化安定性、耐スラッジ性など多くの性能が要求される。これら要求性能の要求性能を満たすため、実機における最終確認を行う前段階に、実験室にて可能な試験を数多く評価することが一般的である。実験室における代表的な試験としては、酸化安定性を評価するタービン油酸化安定度試験[1]が挙げられる。タービン油酸化安定度試験では、試験油の長期間にわたる酸化安定性を評価することが可能であり、油圧作動油における評価においても、酸化安定性に影響を及ぼす、基油組成や酸化防止剤をはじめとする各種添加剤のスクリーニングを行うことが可能である。一方、油圧作動油の耐摩耗性を評価する場合には、実際のポンプを使用することが多い。ASTMでは、耐摩耗性の評価としてベーンポンプを用いた試験法 D-2882 が制定されている。このベーンポンプを用いた試験は、一定負荷にてポンプを動作させ、一定時間後のベーン・カムリングの摩耗総重量を測定し、試験油の耐摩耗性を評価するものである。しかし、試験が大変煩雑であるため、ベーンポンプ試験における耐摩耗性を実験室で簡便に評価可能となる代替手法を検討した例が、幾つか報告されている[2,3]。しかしながら、ベーンポンプ試験と実験室での代替手法における評価結果に明確な相関を見出すことは難しく[4]、油圧作動油の耐摩耗性にベーンポンプを用いた評価手法を用いることは、油圧作動油の実用性能を的確に評価する手法の一つとなっている[5]。

本章では、油圧作動油によって省エネルギー性の変化を、ASTM D-2882で試験法が制定されているビッカース104Cベーンポンプ[6]を用い、設定ポンプ軸回転数・設定温度条件における電力消費特性を評価し、油圧作動油の基油または、配合された添加剤の作用によりベーンポンプしゅう動部に形成されたトライボフィルムに着目し、その分析を試み、添加剤

第3章 リン系添加剤の摩擦特性

の作用とトライボフィルムの形成機構に関する検討を行った。また、ベーンポンプ試験のしゅう動部潤滑状態を正確に把握するため、ブロックオンリング型摩擦試験機およびシリンダオンディスク型摩擦試験機によるしゅう動特性と得られるトライフィルム形成に関し比較評価を行い、その考察を行った。

3.2 ベーンポンプ試験

3.2.1 実験装置

ベーンポンプの消費電力を評価する実験装置として、米国材料試験協会規格ASTM D2882[6]に倣い、ビッカース社製のベーンポンプV104Cを用いた。その断面図を図3.1に示す。表3.1にその緒元を示すカムリングとベーンは、静止するカムリングの内面に対して、根元をロータに差し込んで取り付けた12枚のベーンの先端が接触・しゅう動する形態となる。

一端を大気圧開放した、図3.2に示した油圧回路（内径：10 mm，長さ：50 m）に対してベーンポンプが作動油を圧送するとき、リングとベーンのしゅう動部を作動油が潤滑する。作動油として供試油を用い、供試油の温度と吐出流量が一定になるように制御しながらベーンポンプを作動させるとき、ベーンポンプが要する電力消費量を計測して、供試油の性能を評価した。

3.2.2 試料油

供試油の基油として、合成油であるポリアルファオレフィン（PAO：poly-alpha-olefin）を用いた。基油に加える添加剤としては表3.2に示す3種類の添加剤を用いた。P系添加剤としてリン酸トリクレジル（TCP：tricresyl phosphate）、S-P系添加剤としてジチオリン酸（DTP：alkylated dithiophosphate）、油性剤としてオレイン酸（OA：oleic acid）を用いた。

ここで添加剤の配合濃度は、TCPは0.50 mass%、DTPとOAは0.01 mass%とした。基油に添加剤を溶解して得た供試油は、以後、配合した添加剤の略号を用いて表記する。用いた供試油を表3.3に示す。

表3.3に示した供試油4種類（1）OA添加油、（2）TCP添加油、（3）TCP/DTP添加油、（4）TCP/DTP/OA添加油の性状例を表3.4に示す。いずれの供試油

も、40℃での動粘度は29.7 mm²/s前後で、粘度指数も141～142の範囲にあり、供試油間の粘度の差は無視できるほど小さいことが確認された。

3.2.3 実験方法

はじめにベーンポンプと油圧回路に充填されている油を抜き取って、未使用の供試油を充填し、油温 40℃、吐出流量 20 L/min の条件にて、1時間のフラッシング運転を行った。この工程をもう一度繰り返した後、リングとベーンを未使用品と交換して、未使用の供試油を充填した。これらの準備を経て、以下の消費電力試験を実施した。まず、油温 50℃、吐出流量 20 L/min にて、1時間の慣らし運転を行った。次に、図 3.3 に示すフローに従い電力消費量を測定した。最初に測定吐出流量 20 L/min にて、油温 42℃、50℃、60℃での電力消費量をそれぞれ 1 時間ずつ測定した。引き続き、吐出流量 25 L/min にて、油温 42℃、50℃、60℃での電力消費量をそれぞれ 1 時間ずつ測定した。以上の試験を通して、油温は±1.0℃、流量は±0.2 L/min の精度で制御した。試験における温度上昇イメージを温度なお、油温の設定は運転を止めずに行い、油温の変更のたびに約 1 時間を要した。従って、ひとつの供試油に対して試験したリングとベーンは、最終的に約 15 時間の運転を経た。

3.2.4 実験結果

3.2.4.1 摩耗量

試験前後のリングとベーンの総重量変化を調べたところ、約 15 時間の運転を経た摩耗量を表 3.5 に示す。結果、リングおよびベーンの総摩耗量は 0.4～2.3 mg の範囲にあった。これは、一般に 100 時間の連続運転時に問題となる摩耗量の目安 (50 mg) を大きく下回っている。従って、消費電力に及ぼす摩耗の影響は、本実験では無視できる範囲にあると考

えられる。

3.2.4.2 電力消費特性

表 3.3 に示した 4 種類の添加油について電力消費量を測定したところ、0A 添加油が最大となった。試料油毎の各温度、各流量における電力消費傾向を図 3.4 に示す。

図3.4より、油種によらず流量25 L/min@42℃で最大の消費電力を示し、温度の増加により消費電力は低下することが分かる。また20 L/minの消費電力に対し25 L/minは60%以上もの消費電力が増加する傾向も見て取れる。そこで、供試油Xについて、吐出流量*i*のもとで計測した合計3時間の消費電力の平均を P_{Xi} とすると、消費電力改善率 Q_{Xi} を次式で求めた。

$$Q_{Xi} = -\frac{P_{Xi} - P_{OLi}}{P_{OLi}} \times 100 \quad (3-1)$$

ただし、 P_{0Ai} は、同流量での0A添加油の平均消費電力を表す。このようにして得た消費電力改善率の結果を図3.5に示す。同図には、吐出流量（20 L/minおよび25 L/min）ごとに算出した結果と両者の平均を示しているが、全体的な傾向はいずれも共通しているので、以後は平均に着目した。まず、TCP添加油では、0A添加油に対して約2%の消費電力の改善が現れている。これは、ベーンポンプの主たる摩擦損失の原因と考えられるリングとベーンのしゅう動部に対して、P系添加剤が効果的に作用したことを意味している。一方、TCP/DTP添加油の消費電力改善率は約0.5%に留まった。これは、単独で正の効果を発揮するP系添加剤（TCP）に対して、分子中に硫黄を含むS-P系添加剤（DTP）が負の効果と及ぼしたことを意味している。また、TCP/DTP/0A添加油の消費電力改善率は約3%となり、表3.2に示した供試油の中では、省エネルギー性が最も高いことがわかった。

供試油間の粘度の差は無視できるほど小さい上に、微量の添加剤の違いにより消費電力の差が認められたことは、その差の要因がリングとベーンのしゅう動部における境界潤滑効果の差にあることを意味している。

3.2.5 しゅう動部分析

ベーンポンプ消費電力試験で約15時間の運転を経たリングとベーンについて、ヘキサンで脱脂してからヘキサン中で超音波洗浄した後、経時変化を避けるために、基油として用いたPAOを表面に塗布して保管した。しゅう動部の分析においては、保管したリングとベーンをヘキサンで脱脂してから用いた。分析箇所となるベーンポンプのリングは平面でないため、マイクロ스코プによる外観観察を行い、摩擦試験におけるブロックおよびディスクしゅう動部は電子プローブマイクロアナライザ（EPMA）で外観観察と元素分布を評価した。また添加剤による反応被膜形成を評価するため、しゅう動部より収束イオンビーム（FIB: Focused Ion Beam）加工を行い透過電子顕微鏡（TEM）により断面観察を行った。さらに、最表面の組成を把握するため二次イオン質量分析装置（TOF-SIMS）による吸着物組成を同定した。

3.2.5.1 光学観察

リング内面のしゅう動部を光学顕微鏡で観察した結果を図3.6に示す。(a)は比較のための未使用のリング（New ring）、(b)は電力消費量の基準としたOA添加油、(c)消費電力改善効果が小さかったTCP/DTP添加油、(d)消費電力改善効果が最大であったTCP/DTP/OA添加油の場合を示している。いずれの供試油の場合にも、過酷な金属接触の痕跡はなく、内径が最小となる位置（図3.1ピンホール位置）の内面中央付近に、薄い擦過痕が認められる程度であった。そこでの算術平均粗さは、試験前の未使用リングでは $1.30\ \mu\text{m}$ 、試験後は概ね $1.50\ \mu\text{m}$ 前後であった。なお、

試験後のリングにはすべて図 3.6(d)で顕著に見られる波状の擦過痕が認められたが、これはポンプのロータとベーンとの間に設けられた隙間により、運転中のベーンが揺動したためであると考えられる。一方、ポンプの運転中には常に剪断を受けるベーンの先端を観察すると、特に 0A 添加油の場合に比較的明瞭な擦過痕が認められたが、リングの内面と同様に、いずれの供試油の場合にも、著しい損傷は認められなかった。

3.2.5.2 断面観察

次に、リングの内面に認められた擦過痕の中央部分に集束イオンビーム (FIB: focused ion beam) 加工を施し、しゅう動方向と直交するリングの断面を切り出した後、透過電子顕微鏡 (TEM: transmission electron microscope) で観察した。なお、FIB 加工の前処理として、擦過痕の上に炭素を蒸着した。ただし、TCP 添加油の場合には、炭素蒸着後の TEM 観察において帯電が認められたので、帯電防止策として白金をあわせて蒸着した。得られた画像を図 3.7 に示す。

図 3.7 に示した (a) New ring (b) TCP 添加油, (c) TCP/DTP 添加油, (d) TCP/DTP/OA 添加油のいずれの場合にも、リングの母材と蒸着した炭素膜の間に、明瞭な白色層が認められる。この白色層は、しゅう動によってリング表面上に形成された後、超音波洗浄を経ても離脱しないほど頑強な、添加油または基油に由来するトライボフィルムである。

まず、トライボフィルムの厚さに着目すると、(a) TCP 添加油では 225 nm, (b) TCP/DTP 添加油では 42 nm, (c) TCP/DTP/OA 添加油では 73 nm であることがわかる。これらの膜厚を図 2 の結果と比較すると、ベーンポンプの消費電力改善率が最小であった TCP/DTP 添加油由来のトライボフィルムが最も薄いという関係にある。しかし、消費電力改善効果が最も高い TCP/DTP/OA 添加油よりも、TCP 添加油由来のトライボフィルムの方が 2.5 倍以上厚いことから、トライボフィルムの厚さという物理的な因子だけでは、ベーンポンプの消費電力低減メカニズムを説明することはできな

い. 次に, トライボフィルムの色に着目する. 一般にTEM観察においては, 軽元素は明るく, 重元素は暗く見えるという特徴がある[7]. 図3.7のトライボフィルムが炭素蒸着膜よりも明るいことは, 炭素よりも軽元素の水素が炭化水素の形で, トライボフィルムの中に多く含まれていることを示唆している. さらに, 観察中に帯電が生じて画像が白色化した(a)を除外して考えると, (b)よりも(c)のトライボフィルムの方が明るいことは, TCP/DTP添加油に微量のOAを加えることにより, トライボフィルムが炭化水素リッチな組成に変化したことを示唆している.

また, トライボフィルムとリングの母材の間には, いずれの場合にも, 8~23 nmの厚みを持つ境界層(図中のBL)が認められる. このような境界層は, 未使用リングの表面を同様に観察した際にも認められたので, 母材の酸化膜である可能性が高いが, 添加剤と反応して化学的組成が変わった可能性も否定できない.

なお, OA添加油の場合についても同様にリング擦過痕をTEM観察したが, トライボフィルムの存在は認められなかった.

3.2.5.3 最表面吸着物

TEM観察により認められたトライボフィルム最表面の化学組成を分析するために, 飛行時間型二次イオン質量分析(TOF-SIMS: time-of-flight secondary ion mass spectrometry)を行った. 測定条件を表3.6に示す. リングの擦過痕上の近接する2点以上で測定を行い, 得られた二次イオン質量スペクトルが一致した場合を信頼できる結果として採用した. 図3.5に対応する消費電力を比較した3条件, (a) TCP添加油, (b) TCP/DTP添加油, (c) TCP/DTP/OA添加油が形成したトライボフィルムの最表面の分析結果を図3.8と図3.9に示す. 前者は質量電荷比 $m/z=30\sim 100$, 後者は $m/z=200\sim 600$ での負イオン質量スペクトルを示している.

まず, 両図に共通する全体的な傾向として, (c) TCP/DTP/OA添加油の場合に最も高いカウント数でピークが現れることが挙げられる. (a) TCP

第3章 リン系添加剤の摩擦特性

添加油の検出ピークの最大カウント数は、図3.5では(c)の1/10程度、図3.9では1/100程度であり、同様に、(b) TCP/DTP添加油の検出ピークの最大カウント数は、図3.8では(c)の1/10程度、図3.9では1/4程度に留まっている。

個別に見ていくと、図3.8 (a)と(b)では基油由来と予想される $C_3H_2^-$ ($m/z=38$) と $C_4H_3^-$ ($m/z=51$) のピークが認められるのに対して、(c)では添加剤由来の S^- ($m/z=32$)、 PO_2^- ($m/z=63$)、 PO_3^- ($m/z=79$) のピークが明瞭に現れている。また、図3.9 (a)では、やはり基油由来と予想される炭化水素のピークが認められるのに対し、(b)では基油由来の弱いピークと $m/z=223$ に有機物由来と推測されるピークが認められた。一方、(c)では $m/z=215\sim 509$ の範囲に多数の卓越したピークが検出されている。図3.9(c)のピーク成分の特徴は、 $m/z=215$ と 231 、 $m/z=277$ と 293 のように、 O ($m/z=15.995$) の脱着と考えられる関連性や、 $m/z=293$ 、 365 、 437 、 509 のように、 $Fe+O$ ($m/z=71.93$) の脱着と考えられる関連性が認められることである。さらに、 P_4+O_7+Fe+H の質量数が 293 となることを考慮して精査した結果、図3.9(c)の卓越成分が意味する物質は、表3.7に示すように、 Fe 、 P 、 O 、 H 、 PO_2 および PO_3 からなることが明らかとなった。

図3.9の負イオン質量スペクトルにおいて Fe の存在が認められたので、リング表面上に形成されたトライボフィルムの最表面を対象として、 $m/z=56$ 近傍の正イオン質量スペクトルを調べた。分析結果を図3.10に示す。

図3.10にはTEM観察でトライボフィルムが認められた3種類の供試油に加え、比較のためにOA添加油を作動油とした場合のリング表面の分析結果をあわせて示した。得られた正イオン質量スペクトルには、 Fe^+ のピーク ($m/z=55.93$ 近傍) とともに、 $C_4H_8^+$ のピーク ($m/z=56.06$ 近傍) が認められる。前者はリングとベーンの母材由来であり、後者は基油であるPAOもしくは添加剤 (OAまたはDTP) 由来のピークである。個別に見ていくと、(a) OA添加油では、4種類の供試油の中で Fe^+ のピークのカウント数が最大を示しているのに対して、 $C_4H_8^+$ のピークはほとんど認められない。一方、(b) TCP添加油では、 Fe^+ のピークは認められず、 $C_4H_8^+$ がわず

かに検出されるに留まっている。また、(c) TCP/DTP添加油では、 Fe^+ よりも C_4H_8^+ のピークが大きく、逆に(d) TCP/DTP/OA添加油では、 Fe^+ のピークが高いカウント数で現れるという結果を得た。

3.2.6 考察

ベーンポンプ消費電力試験では、約15時間の運転を経たにもかかわらず、しゅう動部には薄い擦過痕が認められた程度であったことに加えて、作動条件（すべり速度：7 m/s，吐出圧力：10 MPa）より推定されるベーン先端の最大圧力は500 MPa程度である[16]ことから、比較的マイルドな条件にてリングとベーンのしゅう動がなされたと考えられる。しかし、供試油の添加剤として用いたP系添加剤（TCP）とS-P系添加剤（DTP）および油性剤（OA）がベーンポンプの消費電力に影響を及ぼし、実際にリングのしゅう動部にはトライボフィルムの形成が認められたことから、このしゅう動は混合潤滑から境界潤滑下でなされ、添加剤由来のトライボフィルムが境界潤滑効果を左右したと考えられる。TCP添加油の場合に断面TEM観察で認められた厚さ約230 nmのトライボフィルムは、TOF-SIMSによる深さ方向のプロファイル計測により久保ら[8]が同定したトライボフィルム（膜厚：240～450 nm）と定量的に一致する。TEM観察において帯電が生じたことは、トライボフィルムの絶縁性が高いことを示唆しており、このトライボフィルムがリン酸化合物主体[9]であることを裏付けている。このようなトライボフィルムの形成プロセスには、山本ら[4]、平田ら[11]あるいは村木ら[9]が報告しているように、P系添加剤の分解反応によるトライボフィルムの厚膜化と、大森ら[12]が報告しているように、P系添加剤の加水分解吸着機構が関与していると考えられる。一方、TCP/DTP添加油の場合に断面TEM観察で認められたトライボフィルムの厚さは約40 nmであり、TCP単体を添加した場合の1/4程度に留まった。これは、分子の中に硫黄を含むDTPの反応性が高いために、TCPよりもDTPの分解吸着反応が優先して生じ、自身の分解によってTCPが供給するリン

酸の反応量が減少して、リン酸化合物の形成とその厚膜化が阻害された結果であると予想される。こうして形成されたトライボフィルムがTCP添加油の場合よりも薄膜化したことにより、粗さを有するリングとベーンの直接接触面積が増加して、摩擦力の増加が結果的にはベーンポンプの電力消費量の増加を招いたと考えられる。

また、供試油の中では最も高い省エネルギー性を示したTCP/DTP/OA添加油では、断面TEM観察で認められたトライボフィルムの厚さは約70 nmであり、TCP添加油とTCP/DTP添加油の中間の値となった。TCP/DTP添加油の場合よりも厚膜化したことは、リン酸化合物形成を阻害するDTPの作用が、OAの微量添加により緩和・改善されたことを意味している。ひとつはこの厚膜化により、TCP/DTP添加油の場合よりもリングとベーンの直接接触面積が減少して、摩擦力の減少がベーンポンプの省エネルギー性を高めたと考えられる。ただし、トライボフィルムの厚さが最大となったTCP添加油との比較においては、リングとベーンの直接接触面積の増減の影響ではなく、リング上に形成されたトライボフィルムと対向面（ベーン）との界面の剪断強さの影響が優勢に作用したと考えられる。すなわち、TOF-SIMSによるトライボフィルム最表面の化学組成分析において、微量の炭化水素以外に明確な物質が検出されなかったTCP添加油に対して、TCP/DTP/OA添加油では、鉄を含むリン酸化合物（表3.7）が明確に検出されている。鉄を含むこれらのリン酸化合物の存在が、剪断強さの低い界面を提供し、摩擦力の減少がベーンポンプの省エネルギー性を高めたと考えられる。

なお、OA添加油の場合の正イオン質量スペクトル（図3.10(a)）において、明確な Fe^+ のピークが現れていることは、TCP/DTP/OA添加油の結果と矛盾しない。すなわち、トライボフィルムの最表面に鉄をもたらしたのは、TCP/DTP/OA添加油の中のOAの作用であったと考えられる。おそらく、OAが微量の摩耗粉と結合して金属石鹸を形成し、トライボフィルムの最表層に吸着したと予想される。

鉄を含むリン酸化合物がどのように分布しているのかを明らかにする

第3章 リン系添加剤の摩擦特性

ために、TCP/DTP/OA添加油により形成されたトライボフィルムの表面をアルゴンで深さ方向に5 nmだけエッチングして、図3.8(c)と同じ条件で、TOF-SIMSにより化学組成分析を行った。その結果を図3.11に示す。トライボフィルムの最表面（上段）では明確に現れていた図3.9(c)に見られた9本のピークが、表面から深さ5 nmの位置（下段）では、ほぼ完全に消失していることがわかる。これらの結果は、界面の剪断強さを低減したと考えられる鉄を含むリン酸化合物が、トライボフィルムそのものではなく、トライボフィルム表面上への吸着物であることを意味している。これら吸着作用については村瀬らの一連の研究[13-15]にて説明している、しゅう動材料である鉄、添加剤であるリン酸化合物および脂肪酸それぞれの分解物が吸着するという説明で一致しているが、村瀬らの被膜は、赤外吸収スペクトルで確認できるほど厚膜化するしゅう動条件であり、本研究対象となるマイルドなしゅう動条件では、最表面の吸着物の組成が顕著に摩擦特性に影響を及ぼしたものと考えられる。

3.3 摩擦試験

摩擦試験には、しゅう動形態の異なるブロックオンリング型 (B/R) 摩擦試験機とシリンダオンディスク型 (S/D) 摩擦試験機の二つを用いた。

3.3.1 実験装置

3.3.1.1 ブロックオンリング型 (B/R) 摩擦試験機

B/R 摩擦試験のブロックとリングの接触状態を図 3.12 に示す。B/R 摩擦試験機では、本体支持部に固定されたブロックが、回転するリングに押し付けられる線接触状態にて実験を行った。試験片緒元を表 3.8 に示す。リングは材質がニッケルクロムモリブデン鋼 (JIS-SNCM220H)、焼き入れ焼きなましによる硬さはロックウェル硬度 $HRc=60$ 、ブロックは材質が高速度工具鋼 (SKH-51) で焼き入れ焼きなましによりロックウェル硬度 $HRc=58\sim 62$ 、表面あらさはディスクが $Ra < 0.1 \mu m$ 、ブロックが $Ra < 0.5 \mu m$ 、の試験片を用いた。

3.3.1.2 シリンダオンディスク型 (S/D) 摩擦試験機

S/D 摩擦試験機の装置概略図を図 3.13 に示す。図に示すように S/D 摩擦試験機では 3 つのシリンダをディスクに横置きとした 3 箇所の線接触状態にて実験を行った。試験片緒元を表 3.9 に示す。シリンダは $\phi 6 \text{ mm}$ × 高さ 8 mm 円筒形であり、ディスクは $\phi 32 \text{ mm}$ 厚さ 3 mm で中央部に $\phi 10 \text{ mm}$ の穴が施されている。材質はともに高炭素クロム軸受け鋼 (JIS SUJ-2) であり、表面あらさはシリンダが $Ra < 0.1 \mu m$ 、ディスクは $Ra < 0.01 \mu m$ であり、ディスク中心からシリンダ/ディスク接触中央部までの距離は 26 mm である。また、試験中は接触部の摩耗状態のモニターのため、下部ディスク試験片の位置を測定した。

3.3.2 試料油

試料油には表3.2にその性状を示し、また図3.5に対応する消費電力を比較した油種、(a) TCP添加油、(b) TCP/DTP添加油、(c) TCP/DTP/OA添加油を用いた。

3.3.3 実験方法

3.3.3.1 B/R 摩擦試験

実験は表 3.10 に示す条件にて行った。本実験では、試料油温度が所定の温度に到達した後に、駆動軸であるリングを回転させ、所定のすべり速度にした。その後所定の負荷となるように荷重をかけ始めた点を実験開始点として、所定の負荷となるように荷重を調整した。なお、試験開始から試験終了時の試料油の最大温度上昇は約 6℃であった。

3.3.3.2 S/D 摩擦試験

実験は表 3.11 に示す条件にて行った。本実験では、B/R 試験同様に試料油温度が所定の温度に到達した後に、駆動軸であるシリンダ保持部を回転させ、所定のすべり速度にした。その後、所定の負荷となるように荷重をかけ始めた時間を実験開始時間として所定の負荷となるように荷重を調整した。なお、試験開始から試験終了時の試料油の最大温度上昇は約 3℃であった。

3.3.4 実験結果

B/R摩擦試験による摩擦特性を図3.14に、S/D摩擦試験の摩擦特性を図3.15にそれぞれ示す。B/R摩擦試験とS/D摩擦試験では、しゅう動部の接

触形態により摩擦係数が異なり、B/R摩擦試験の摩擦係数はS/D摩擦試験の摩擦係数よりも全般的に高いことが分かる。さらに摩擦係数の経時変化を見ると、B/R摩擦試験では接触初期に高い摩擦係数を示すが、その後漸減し600秒前後に安定化した状態を維持し、試験終了に至る。一方、S/D摩擦試験では接触初期の高い摩擦係数が試験初期に漸減する傾向は同じであるが、漸減した後に油種により摩擦係数が増加するケースと、ほぼ同じ摩擦係数を維持するケースが存在することが見て取れる。

次に、試験開始直後から300秒までと、1500秒後から試験終了までの各300秒間の平均摩擦係数を算出した。図3.16にB/R摩擦試験による結果を、図3.17にS/D摩擦試験結果をそれぞれ示す。上述したように、各試験装置により摩擦特性が異なり、B/R摩擦試験では初期の平均摩擦係数が高く、試験終了付近の平均摩擦係数はやや小さくなる。一方S/D摩擦試験では初期の平均摩擦係数より試験終了付近の平均摩擦係数が高い傾向を示した。ここで油種による傾向を見ると、B/R摩擦試験では(a)TCP、(b)TCP/DTP、(c)TCP/DTP/OAの順に摩擦係数が低くなっているが、S/D摩擦試験では(b)TCP/DTP、(c)TCP/DTP/OA、(a)TCPの順に摩擦係数が低くなった。これら試料油の摩擦試験機による摩擦特性は、図3.5で示した消費電力改善率とはかならずしも一致しないものの、S/D摩擦試験における結果の方が、消費電力改善率に近いと考えられる。

3.3.5 しゅう動部分析

B/R摩擦試験およびS/D摩擦試験にて摩擦特性を評価した後の摩擦試験片について、添加剤によりしゅう動部に形成される被膜の状態を調べるために、各試験片のしゅう動部分析を行った。分析対象はB/R摩擦試験ではブロック試験片、S/D摩擦試験ではディスク試験片であり、摩擦試験終了後は、試験終了後にヘキサンの脱脂し、ヘキサン中で超音波洗浄した後、基油として用いたPAOを表面に塗布して保管した。表面分析実施時は、保管したブロックとディスクをヘキサンにて脱脂して用いた。

3.3.5.1 電子プローブマイクロアナライザ (EPMA)

B/R 摩擦試験のブロック試験片，S/D 摩擦試験のディスク試験片とも，分析対象領域が平らな平面であるため多くの表面分析装置を使うことが出来る．ここでは潤滑油添加剤元素の作用機構解明に多く用いられている電子プローブマイクロアナライザ (EPMA) にて，元素分布を評価した．

B/R摩擦試験におけるブロックしゅう動部表面の二次電子像を図3.18に示す．まずしゅう動幅に着目すると，(a)TCP/DTP添加油と(b)TCP/DTP/OA添加油のしゅう動幅はほぼ同等であり，試料油の差異による著しい摩耗は認められなかった．しかしながら，二次電子像で見られるしゅう動部以外の黒色部はしゅう動によって発生した摩耗粉とその反応物であり，入口部，出口部ともに堆積しており，とりわけ入口部に多くの堆積が見られた．

二次電子像と共に得た，試料油中に含まれるS，PおよびOの元素分布を図3.19に示す．本研究におけるEPMAを用いた元素分布では，青色，緑色，黄色，赤色，薄赤色そして白色の順で検出される元素の強度が強くなる．まずしゅう動部にS，P，Oの各元素が検出されていることが分かるが，同時に未しゅう動部の入口部付近でも元素の検出が認められた．試料油(a)TCP/DTP添加油と(b)TCP/DTP/OA添加油を比較すると，(b)TCP/DTP/OA添加油の元素が若干であるが赤色から白色部の比率が多く，各元素が多く検出されている．また，Sについては顕著な差が見られ，(b)TCP/DTP/OA添加油ではSが明確に検出されているが，(a)TCP/DTP添加油ではしゅう動部と未しゅう動部でわずかに差がついている程度であった．

次に，S/D摩擦試験におけるディスクしゅう動部表面の二次電子像を図3.20に示す．

B/R摩擦試験のブロックしゅう動部と異なり，試料油によらずディスク試験片の円周状に僅かにしゅう動痕が認められた．さらにEPMAによる元素分布を図3.21に示す．添加剤由来と推測されるS，P，Oの各元素がしゅう動痕に沿って検出されてはいるが，油種による差異を論ずるほどの差は

見られなかった。

3.3.5.2 断面観察

ベーンポンプ試験におけるリングと同様に、摩擦試験片しゅう動部に集束イオンビームFIB加工を施し、しゅう動方向と直交するB/R摩擦試験におけるブロック試験片およびS/D摩擦試験におけるディスク試験片の断面を切り出した後、TEMにて観察した。なお、FIB加工の前処理として、しゅう動痕の上に炭素を蒸着した。

図 3.22 に示した B/R 摩擦試験における (a) TCP/DTP 添加油、(b) TCP/DTP/OA 添加油の結果および、S/D 摩擦試験における (a) TCP/DTP 添加油、(b) TCP/DTP/OA 添加油の結果において、母材と蒸着炭素膜間に白色層が認められる。この白色層は、3.3.4.2 項での結果と同様にしゅう動によってリング表面上に形成された添加油または基油に由来するトライボフィルムである。トライボフィルムの厚さに着目すると、B/R 摩擦試験における (a) TCP/DTP 添加油で 10 nm、(b) TCP/DTP/OA 添加油で 5 nm であることがわかる。さらにトライボフィルムとリングの母材の間には、(a) TCP/DTP 添加油で 30 nm 前後の、(b) TCP/DTP/OA 添加油では 2 nm 程度の厚みを持つ境界層（図中の BL）が認められた。次いで、S/D 摩擦試験におけるトライボフィルムの厚さは (a) TCP/DTP 添加油で 30 nm 程度、(b) TCP/DTP/OA 添加油では 40 nm 程度の母材と蒸着炭素膜間に白色層が認められる。

3.3.5.3 最表面吸着物

トライボフィルム最表面の化学組成を分析するために、リング試験片同様に TOF-SIMS を実施した。測定条件は表 3.6 に示した通りであり、まず、B/R 摩擦試験ブロック試験片しゅう動部の TOF-SIMS 負イオン質量スペクトルを、(a) TCP/DTP 添加油および (b) TCP/DTP/OA 添加油について、

第3章 リン系添加剤の摩擦特性

質量電荷比 $m/z = 30 \sim 100$ を図 3.23 に、質量電荷比 $m/z = 200 \sim 600$ を図 3.24 にそれぞれ示す。

検出されたイオン数を比較すると、(b) TCP/DTP/OA添加油で最も高いカウント数のピークが現れ、(a) TCP/DTP添加油の検出ピークの最大カウント数は(b) TCP/DTP/OA添加油の1/2程度である。一方、図3.23に示す質量電荷比 $m/z = 30 \sim 100$ の(a) TCP添加油の検出ピークの最大カウント数が、図3.24に示す質量電荷比 $m/z = 200 \sim 600$ のその1/10程度を示すのに対し、(b) TCP/DTP/OA添加油における同様の比較では1/1000程度という、試料油により大きく異なる傾向が見られた。検出されたピークについては、試料油によらず質量電荷比 $m/z = 30 \sim 100$ において、添加剤由来の S^- ($m/z = 32$)、 PO_2^- ($m/z = 63$)、 PO_3^- ($m/z = 79$) の各ピークが検出された。さらにリングしゅう動部において見られた特徴的なピーク群と同様に、 $m/z = 215, 231, 277, 293, 365, 437$ にピークが現れた。これらは表 3.7に示した通り、Fe, P, O, H, PO_2 および PO_3 で関連付けられるピークと考えられる。ここで(a) TCP/DTP添加油において $m/z = 241$ にピークが見られたが、これはDTP由来の $C_8H_{18}O_2PS_2^-$ の組成と分子量で一致したことから、DTPの分子構造（組成式： $C_8H_{18}O_2PS_2C_3H_5O_2$ ）から、カルボキシル基が脱離したフラグメントイオンであると推定された。

さらに、S/D摩擦試験のディスク試験片しゅう動部のTOF-SIMS負イオン質量スペクトルをブロック試験片しゅう動部と同様に質量電荷比 $m/z = 30 \sim 100$ を図3.25に、質量電荷比 $m/z = 200 \sim 600$ を図3.26にそれぞれ示す。

検出されたイオン数の比較を行うと、B/R摩擦試験のブロックしゅう動部と同様に (b) TCP/DTP/OA添加油が(a) TCP/DTP添加油に比べ高い傾向を示した。一方、質量電荷比 $m/z = 30 \sim 100$ の(a) TCP/DTP添加油の検出ピークの最大カウント数が、質量電荷比 $m/z = 200 \sim 600$ のその1/20程度を示すのに対し、(b) TCP/DTP/OA添加油における同様の比較では1/10程度であり、ブロックしゅう動部ほどの差は見られなかった。

検出されたピークについて個別に見ると、図3.25のブロックしゅう動部と同様、試料油によらず、図3.25の質量電荷比 $m/z = 30 \sim 100$ の結果に

において、添加剤由来の S^- ($m/z=32$) , PO_2^- ($m/z=63$) , PO_3^- ($m/z=79$) の各ピークが検出された。さらに(b) TCP/DTP/OA添加油では添加剤由来のピーク以外にも相当に多くのピークが見られることから、基油などに由来するピークも多く存在することが推定される。図3.26の質量電荷比 $m/z=200\sim 600$ では、(a)TCP/DTP添加油では基油由来の弱いピークが認められたが、(b) TCP/DTP/OA添加油ではリング擦過痕部、ブロックしゅう動部において見られた特徴的なピーク群である $m/z=215, 231, 277, 293, 349, 365, 437$ にピークが見られた。現れた。これらも表3.7に示した通り、Fe, P, O, H, PO_2 および PO_3 で関連付けられるピークと考えられる。

3.3.6 考察

ここでは、マイルドなしゅう動条件で運転したベーンポンプ試験を、摩擦試験にて模擬することが可能か、摩擦特性と反応被膜形成の双方の点から考察した。3.3節で示したベーンポンプ消費電力試験における消費電力特性と、B/R摩擦試験およびS/D摩擦試験それぞれの摩擦特性を比較したところ、試料油による消費電力特性と摩擦特性が同じ傾向を示したのはS/D摩擦試験であった。両摩擦試験では、ポンプしゅう動部のしゅう動状態を模擬するため、すべり速度を0.2 m/sと同一にし、初期接触圧力はB/R摩擦試験では230 MPa、S/D摩擦試験は223 MPaと同等になるように荷重を調整した。従って、本研究では潤滑状態を表現する粘度 η [Pa·s]、 P [N] およびすべり速度 V [m/s] をほぼ同等に揃えてあり、添加剤による反応被膜形成は、接触形態やしゅう動による発熱と放熱に関係する試料油の循環状態などが、影響するものと考えられる。

各試験について論じると、B/R摩擦試験では最も低摩擦傾向を示したTCP/DTP/OA添加油の平均摩擦係数が0.1を超え、試験開始からの温度上昇が最大で7°Cであった。このことはB/R摩擦試験のしゅう動による発熱は、ベーンポンプのしゅう動に比べ大きく、添加剤の吸着・分解・反応に大きく影響したものと考えられた。一方、S/D摩擦試験では、最も低摩擦傾

向を示すTCP/DTP/OA添加油の平均摩擦係数が0.05程度となり，試験開始からの温度上昇も最大3°Cであったことは，マイルドなしゅう動が保たれたと考えられた。

次に，しゅう動部の摩耗状態とEPMAによる反応被膜において検出された元素について考察すると，まずしゅう動部の摩耗状態の観察で，B/R摩擦試験後ブロックでは，しゅう動部の摩耗が明確に認められるが，S/D摩擦試験後のディスクしゅう動部では，二次電子像では不明瞭な擦過痕が認められる程度であり，しゅう動状態はB/R摩擦試験が過酷であると考えられる。さらに，B/R摩擦試験後ブロックのEPMAでは添加剤元素である，S，P，Oが検出されたが，S/D摩擦試験後のディスクしゅう動部では，添加剤由来元素が認められなかったのは，B/R摩擦試験では，Godfreyら[17]や久保ら⁸⁾が示したように，極圧剤であるTCPおよび，S-P系添加剤であるDTP由来のリン酸被膜の形成が促進されたためであるが，S/D摩擦試験では，EPMAで得られる程の厚い反応被膜が形成されなかったと考えられた。

次に，図3.22に示されたトライボフィルム断面観察において，ディスクしゅう動部の断面膜厚さをトライボフィルムと母材とトライボフィルム間の境界膜層（BL）との総和とすると，(a) TCP/DTP添加油では50 nm，(b) TCP/DTP/OA添加油は60 nmとなる。対応した3.3節で評価したリングの断面膜厚さは (a) TCP/DTP添加油は約50 nm，(b) TCP/DTP/OA添加油は約80 nmとなる。一方，B/R摩擦試験後ブロックしゅう動部(a) TCP/DTP添加油では40 nm，(b) TCP/DTP/OA添加油では7 nmとなった。この結果は，ディスクで形成されたトライボフィルムとBL層からなる断面膜厚さはリングにおけるトライボフィルムとBL層からなる断面膜厚さと同様の傾向であると考えられる。一方，膜厚さの絶対値は，久保ら[8]が示した数百nmまでの厚さには届かなかったが，久保らの実験はブロックオンリング試験による結果であり，潤滑状態の過酷度により，膜の状態が変化したと考えた。ここで潤滑状態が異なるB/R摩擦試験の膜厚さに着目すると，(b) TCP/DTP/OA添加油にて，ブロックのEPMAにて強く検出された添加剤元素S，P，OとTEMによる断面膜厚さを関連付ける説明が難しくなる。こ

第3章 リン系添加剤の摩擦特性

の説明としては、B/R摩擦試験のしゅう動条件の過酷さと、リングの回転による、摩耗の促進にあると考えられる。すなわち、Sを含むDTPの吸着によって反応被膜は形成されるが摩耗も進行する。一方、摩耗によって生じた摩耗粉は、リングの回転に伴い、試料油とともにしゅう動部の反応被膜形成に影響するといったサイクルが想定され、しゅう動部での摩耗が安定せず、しゅう動部表面形状は大きく変化した（図3.18）と考えた。リング/ベーン間のしゅう動部よりも過酷な潤滑状態であるB/R摩擦試験のブロック最表面吸着物（図3.23, 図3.24）は、油種によらず(b) TCP/DTP/OA添加油のリングしゅう動部で見られたFe, P, および酸素から形成される化合物が認められた。さらにTCP/DTP添加油でのみ $m/z=241$ のDTP分子由来のフラグメントイオンが認められた。このフラグメントイオンの検出は、村瀬らが行ったブロックオンリング型摩擦試験における、オレイン酸を評価した摩擦試験後のしゅう動部にて、オレイン酸から水素分子が脱離した分子イオンが検出された結果[14]と同様な結果であり、村瀬らはさらに添加剤成分と鉄との塩が形成されることを示唆している。以上より、B/R摩擦試験はベーンポンプの潤滑を模擬するには過酷な潤滑状態だと考えられた。

ベーンポンプにおけるリングと同様な断面膜の形成が認められた、S/D摩擦試験ディスクの最表面吸着物（図3.25, 図3.26）について考察すると、TCP/DTP添加油およびTCP/DTP/OA添加油ともに最表面に硫黄とリン酸が検出された。さらにTCP/DTP/OA添加油では、ベーンポンプのリングしゅう動部で見られた鉄、リンおよびリン酸から形成される化合物が認められた。これは前項3.3.5でも述べたように、ディスク試験片上においてもトライボフィルムによる低せん断被膜効果が作用し、TCP/DTP添加油に対しTCP/DTP/OA添加油が低摩擦化挙動を示したと推測された。

3.4 結 言

本章では、油圧作動油によって改善される省エネルギー性を、実機ベーンポンプを用い電力消費特性を評価し、油圧作動油に配合した添加剤がベーン・カムリングのしゅう動部に作用して形成するトライボフィルムに着目し、その詳細分析により添加剤作用機構に関する検討を行い考察した。

さらにベーンポンプ試験における省エネルギー性と、しゅう動部のトライボフィルム形成と、ブロックオンリング摩擦試験機およびシリンダオンディスク型摩擦試験機によって得られる摩擦特性とトライボフィルム形成の比較評価を行い、考察を行った。以下の結論を示す。

〔ベーンポンプ試験における省エネルギー性とトライボフィルムの相関〕

- (1) TCP添加油，TCP/DTP添加油，TCP/DTP/OA添加油を用いると，その中に炭化水素を少なからず含んだトライボフィルムが形成された。
- (2) TCP添加油では，リン酸化合物を主体とするトライボフィルムにより作動油としての省エネルギー性はOA添加油よりも良好となる。トライボフィルムは最も厚膜化する傾向を示す。
- (3) TCP/DTP添加油では，TCPによるリン酸化合物を主体とするトライボフィルム形成にDTPが影響を及ぼす。その結果，作動油としての省エネルギー性は，OA単独の場合と同程度となる。トライボフィルムは最も薄膜化する傾向を示す。
- (4) TCP/DTP添加油にOAを加えると H, Fe, FeO, P, PO₂, PO₃からなる化合物がトライボフィルム最表面に強く吸着し，鉄を含むこの吸着物が高い潤滑性能を有することにより，最高の省エネルギー性を発揮した。トライボフィルム厚さは，結果として70 nmまで回復した。

〔摩擦試験機による摩擦特性とトライボフィルムの相関〕

第3章 リン系添加剤の摩擦特性

- (5) B/R摩擦試験では、ベーンポンプのしゅう動部よりも過酷なしゅう動条件となり、省エネルギー性と摩擦特性には相関が見いだせなかった。また、TCPと共存するDTPは過酷なしゅう動条件下では吸着性が向上した。
- (6) P/D摩擦試験では、ベーンポンプしゅう動条件と同等のしゅう動状態が再現でき、省エネルギー性と摩擦特性に相関が認められた。
- (7) トライボフィルム解析において、TEMによるトライボフィルム断面観察とTOF-SIMSによる最表面吸着物推定を用いた、添加剤作用機構解明は、基油および添加剤を含むしゅう動部反応機構解明に有効な手法である。

文 献

- [1] JIS K 2514: Testing methods for oxidation stability of lubricating oils.
- [2] A. J. Macleod: Developments in hydraulic oil, *Ind. Lub.*, 20 (1968) 11.
- [3] E. E. Kraus: To make improved hydraulic fluids, *Hydrocarbon Processing*, 45 (1966) 167.
- [4] R. Renard, A. Dalibert: On the evaluation of mechanical properties of hydraulic oils, *J. Inst. Petrol.*, 55 (1969), 110.
- [5] 平田昌邦, 渡辺治道: ベーンポンプの摩耗, *潤滑*, 25 (1980) 355.
- [6] ASTM D2882-00: Standard test method for indicating the wear characteristics of petroleum and non-petroleum hydraulic fluids in constant volume vane pump (2000).
- [7] 日本顕微鏡学会編: 電顕入門ガイドブック, 学会出版センター (2004).
- [8] 久保朋生, 七尾英孝, 南一郎, 森誠之, 市橋俊彦: 複合添加剤系における境界潤滑のTOF-SIMS解析 (第2報), *トライボロジスト*, 52, 12 (2007) 871.
- [9] 村木正芳, 福山正寿, 安達隆夫, 坂口一彦: ポリオールエステル
の転がり滑り摩擦・摩耗特性に及ぼすトリクレジルフォスフェートの効果, *トライボロジスト*, 43, 11 (1998) 995.
- [10] Y. Yamamoto, S. Gondo: A study in EP activity evaluation of some new oil-soluble Mo-S complexes, *Tribol. Trans.* 32, 2 (1989) 251.
- [11] 平田昌邦, 渡辺治道: 四球試験における硫黄-リン系極圧剤の摩擦-摩耗特性, *潤滑*, 28, 8 (1983) 615.

第3章 リン系添加剤の摩擦特性

- [12] 大森俊英, 北村憲彦, 団野敦, 川村益彦: リン系極圧添加剤を配合した冷間鍛造用潤滑油の性能 (第3報), トライボロジスト, 36, 10 (1991) 799.
- [13] A. Murase, T. Ohmori: ToF-SIMS analysis of phosphate-type lubricant additives adsorbed on friction surfaces of ferrous materials. Surf. Interface Anal., 31 (2001) 93.
- [14] A. Murase, T. Ohmori: ToF-SIMS analysis of model compounds of friction modifier adsorbed onto friction surfaces of ferrous materials. Surf. Interface Anal., 31 (2001) 191.
- [15] A. Murase, T. Ohmori: ToF-SIMS analysis of friction surfaces tested with mixtures of a phosphite and a friction modifier. Surf. Interface Anal., 31 (2001) 232.
- [16] 大森俊英, 川村益彦: リン系極圧添加剤の鉄表面における吸着と反応 (第1報), トライボロジスト, 35, 3 (1990) 181.
- [17] D. Godfrey: The lubrication mechanism of tricresyl phosphate on steel, STLE Trans., 8 (1965) 1.

第3章 リン系添加剤の摩擦特性

Table 3.1 Specifications of Ring and Vane.

Ring	
Major axis, mm	67
Minor axis, mm	57
Width, mm	15
Surface roughness Ra, μm	1.0
Vane	
Thickness, mm	2
Width, mm	15
Surface roughness Ra, μm	0.2

Table 3.2 Chemical structure of additives.

<p>TCP (Tricresyl phosphate)</p>	
<p>DTP (Alkylated dithiophosphate)</p>	
<p>OA (Oleic acid)</p>	

第3章 リン系添加剤の摩擦特性

Table 3.3 Composition of tested fluids.

Tested fluid	PAO [mass%]	TCP [mass%]	DTP [mass%]	OA [mass%]
OA	99.99	99.49	99.48	99.48
TCP	—	0.50	0.50	0.50
TCP/DTP	—	0.01	0.01	0.01
TCP/DTP/OA	0.01	—	0.01	0.01

Table 3.4 Physical properties of tested fluids.

			TCP	OA	TCP/DTP	TCP/DTP/OA
Density	15°C	g/cm ³	0.8280	0.8280	0.8281	0.8281
Density	20°C	g/cm ³	0.8249	0.8249	0.8250	0.8250
Kinematic Viscosity	40°C	mm ² /s	29.69	29.70	29.66	29.70
Kinematic Viscosity	100°C	mm ² /s	5.802	5.800	5.784	5.798
Viscosity Index			142	142	141	142

Table 3.5 Weight loss of vane & ring after test.

Test fluid	Wear(mg)		
	Vane	Ring	Total
OA	0.1	0.3	0.4
TCP	0.1	1.8	1.9
TCP/DTP	0.4	1.9	2.3
TCP/DTP/OA	0.0	1.4	1.4

Table 3.6 Measurement conditions of TOF-SIMS.

Primary ion	30 keV, Au ⁺
Ionic current	0.6 pA
Measurement area	100 μm ²
Secondary ion	positive & negative (0~1850 amu)
Mass resolution	5000

Table 3.7 Estimated functional group of peaks in TCP/DTP/OA negative ion spectra.

m/z	Functional groups
215	H, Fe, (PO ₃) ₂
231	H, FeO, (PO ₃) ₂
277	H, Fe, P, (PO ₂) ₃
293	H, FeO, (PO ₂) ₃
349	H, Fe, FeO, P, (PO ₂) ₃
365	H, (FeO) ₂ , P, (PO ₂) ₃
421	H, Fe, (FeO) ₂ , P, (PO ₂) ₃
437	H, (FeO) ₃ , P, (PO ₂) ₃
509	H, (FeO) ₄ , P, (PO ₂) ₃

第3章 リン系添加剤の摩擦特性

Table 3.8 Properties of test specimens, B/R tester.

	Ring	Block
Material	JIS SNCM220H	JIS SKH51
Hardness (HRc)	60	58 - 62
Surface roughness (Ra)	<0.5	<0.5

Table 3.9 Properties of test specimens, S/D tester.

	Sylinder	Disk
Material	JIS SUJ-2	JIS SUJ-2
Hardness (HRc)	62	62
Surface roughness (Ra)	<0.1	<0.1

Table 3.10 Measurement condition of cylinder-on-disk tester.

Oil temp. (°C)	40
Sliding velocity (m/s)	0.2
Load (N)	300
Test duration (min)	30

Table 3.11 Measurement condition of cylinder-on-disk tester.

Oil temp. (°C)	40
Sliding velocity (m/s)	0.2
Load (N)	150
Test duration (min)	30

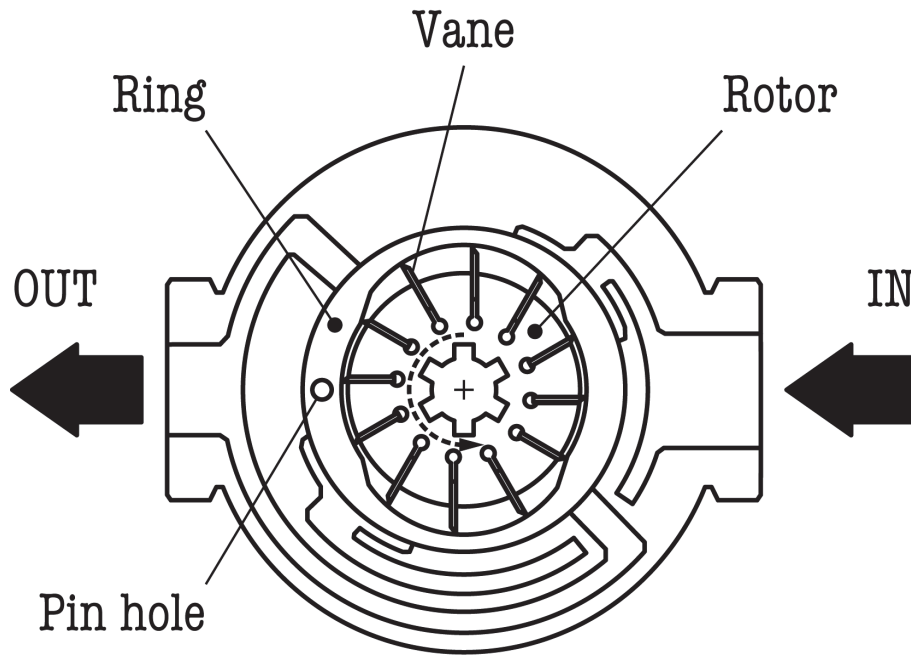


Fig. 3.1 Schematic diagram of vane pump V104C.

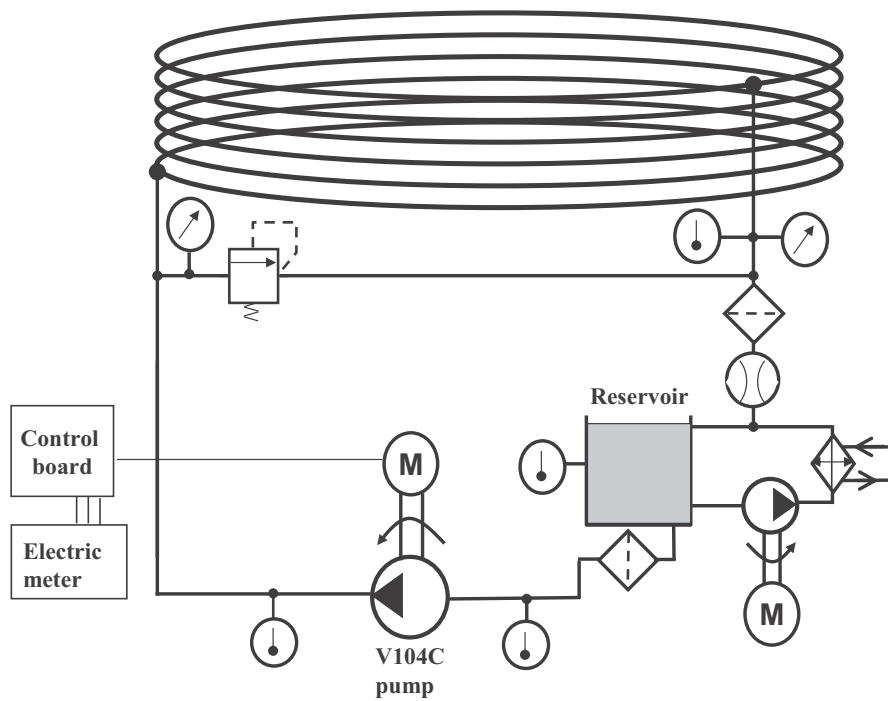


Fig. 3.2 Circuit of pump system.

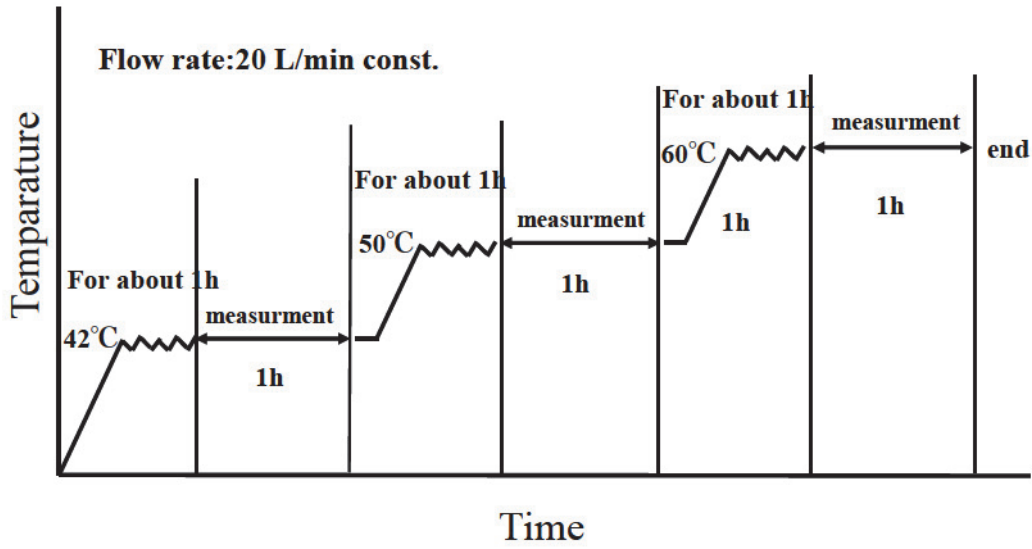


Fig. 3.3 Process of tested temperature condition (flow rate: 20 L/min).

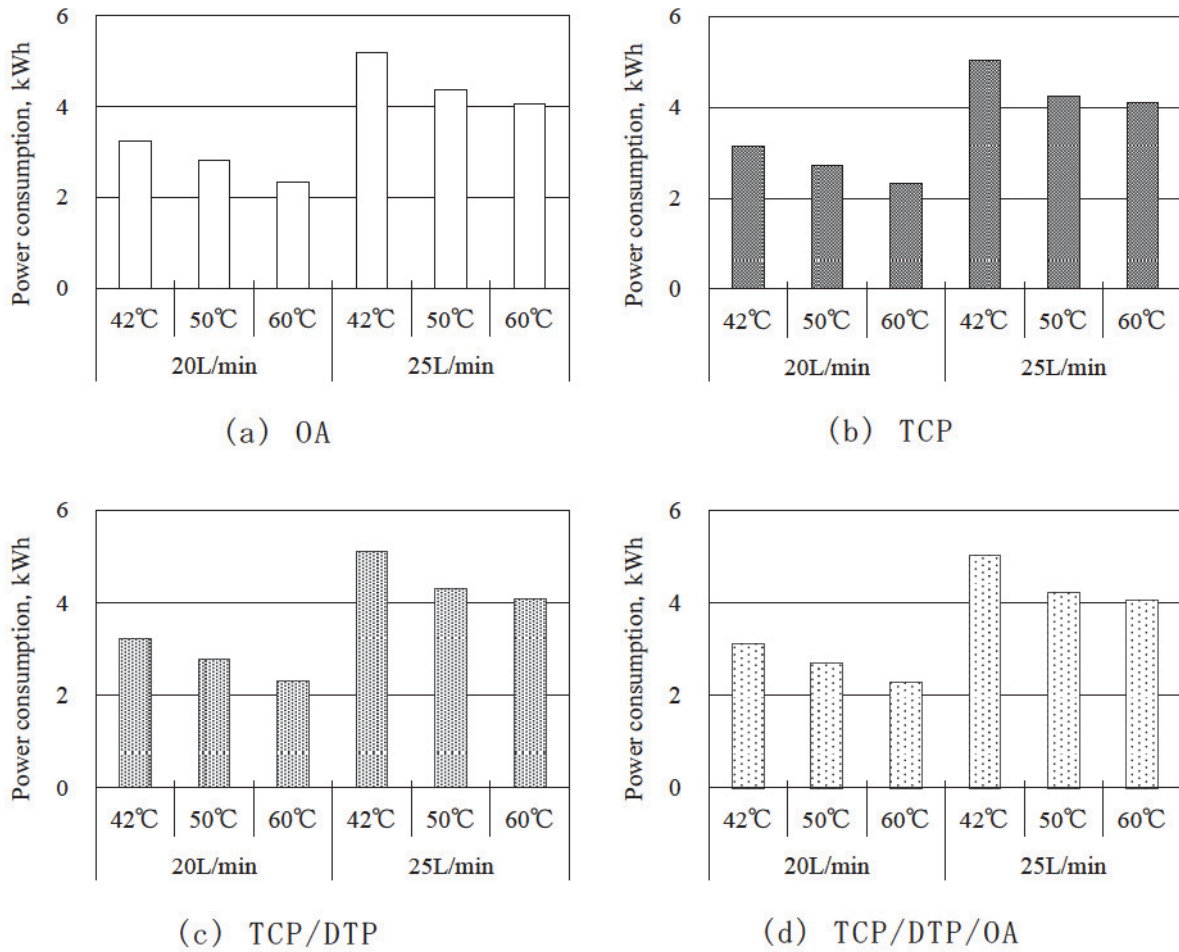


Fig. 3.4 Power consumption of tested fluids.

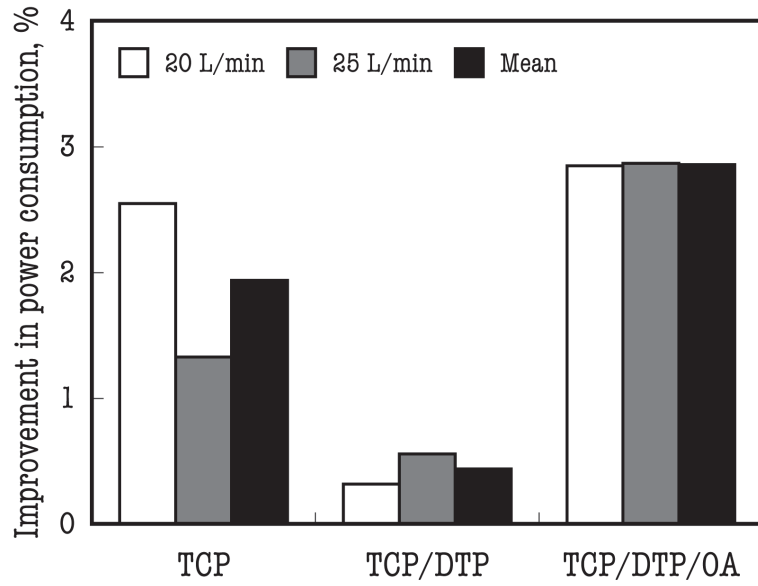


Fig. 3.5 Improvement in power consumption.

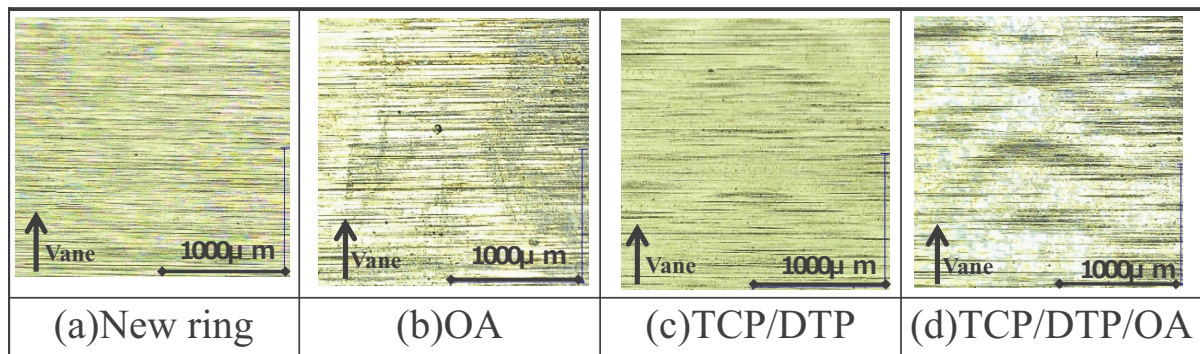


Fig. 3.6 Optical microscope images of friction track on ring; moving direction of vane: bottom to top.

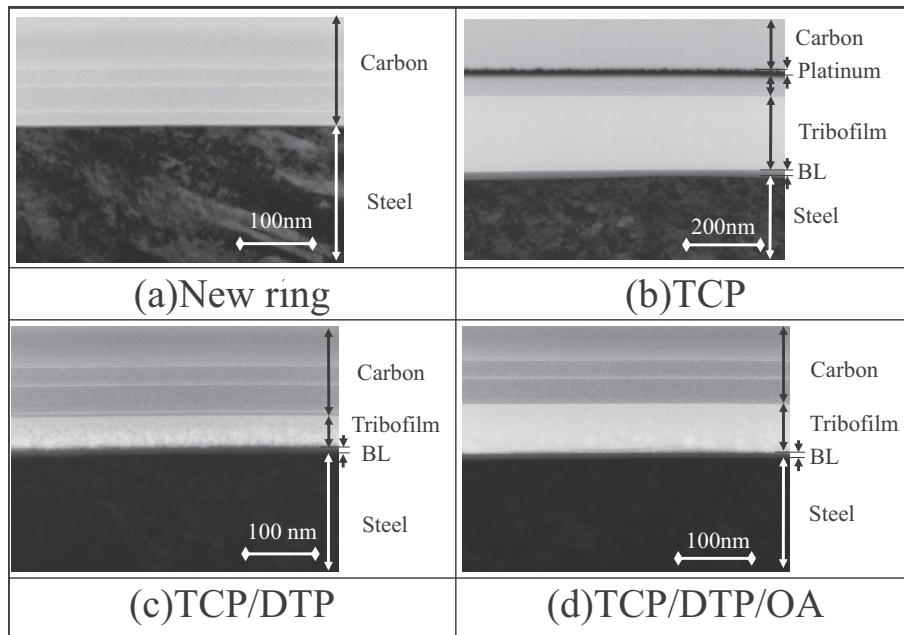


Fig. 3.7 Cross-sectional TEM images of tribofilms formed on ring surface.

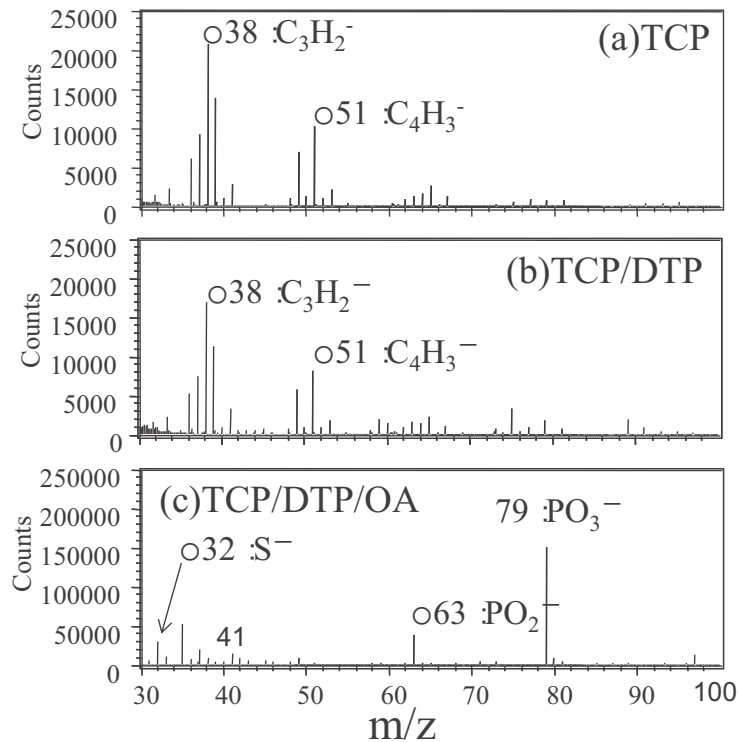


Fig. 3.8 TOF-SIMS negative ion mass spectra of the tribofilm surface formed on ring surface ($m/z = 30$ to 100).

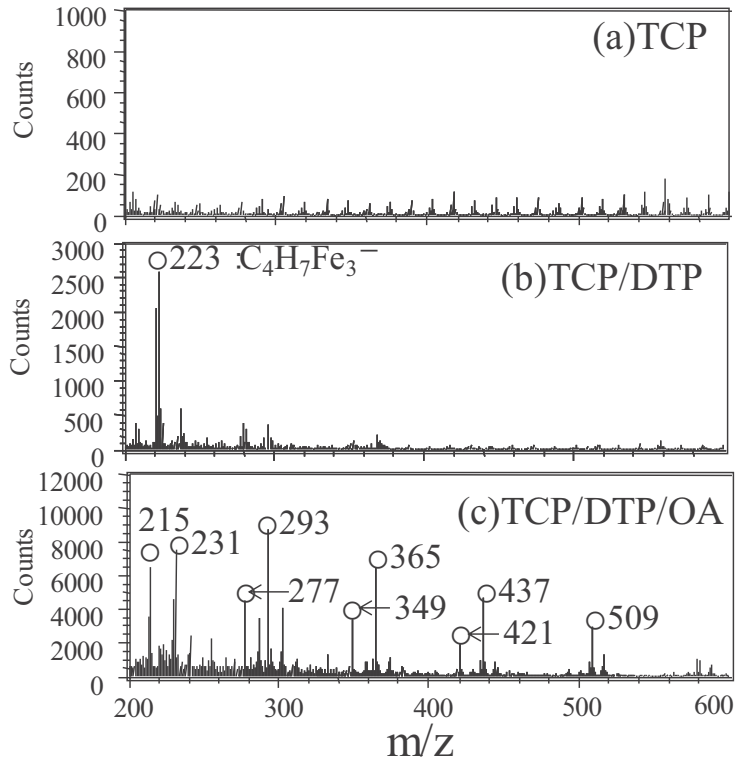


Fig. 3.9 TOF-SIMS negative ion mass spectra of the tribofilm surface formed on ring surface ($m/z = 200$ to 600).

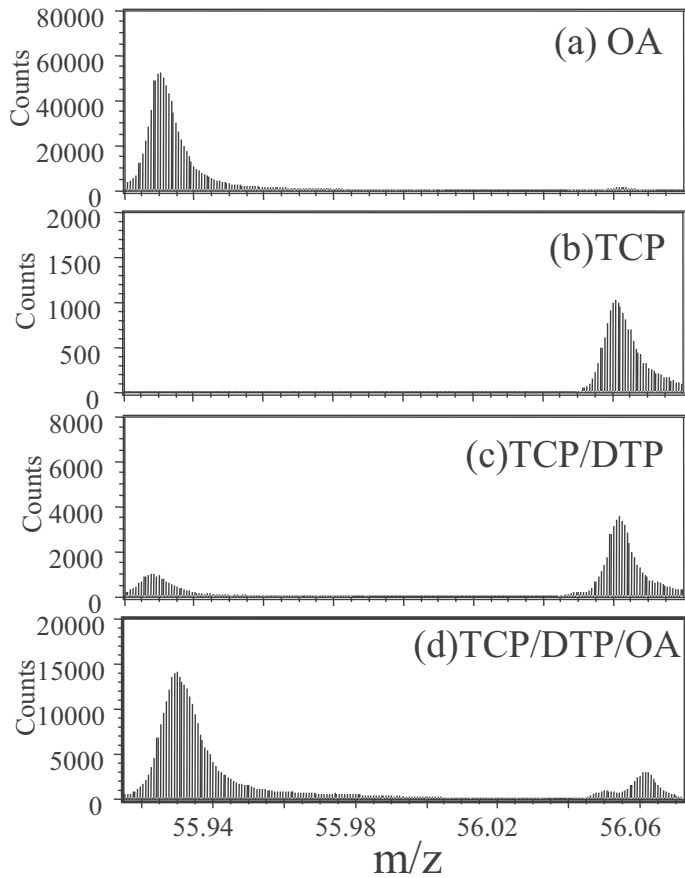


Fig. 3.10 TOF-SIMS positive ion mass spectra of the tribofilm formed on ring surface (around $m/z = 56$).

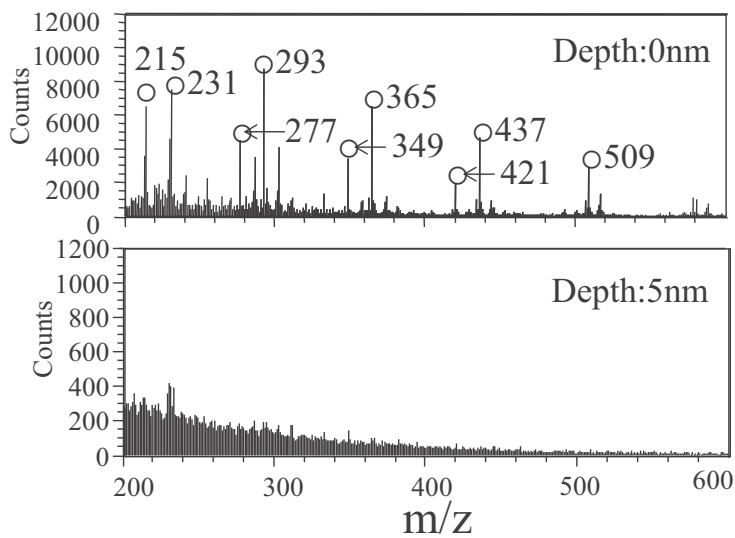


Fig. 3.11 TOF-SIMS negative ion mass spectra at 0 and 5 nm depth of the tribofilm formed on ring surface, TCP/DTP/OA ($m/z = 200-600$).

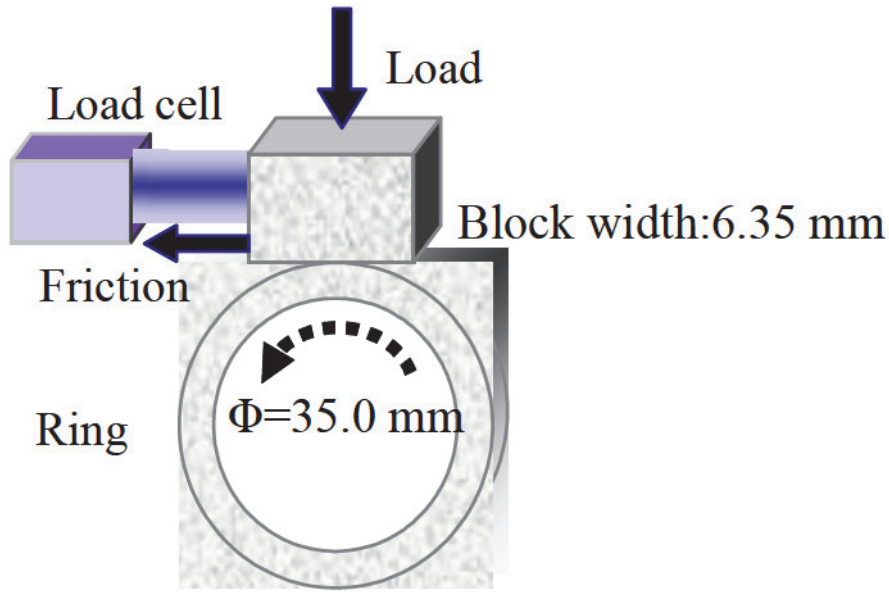


Fig. 3.12 Schematic illustration of block-on-ring test.

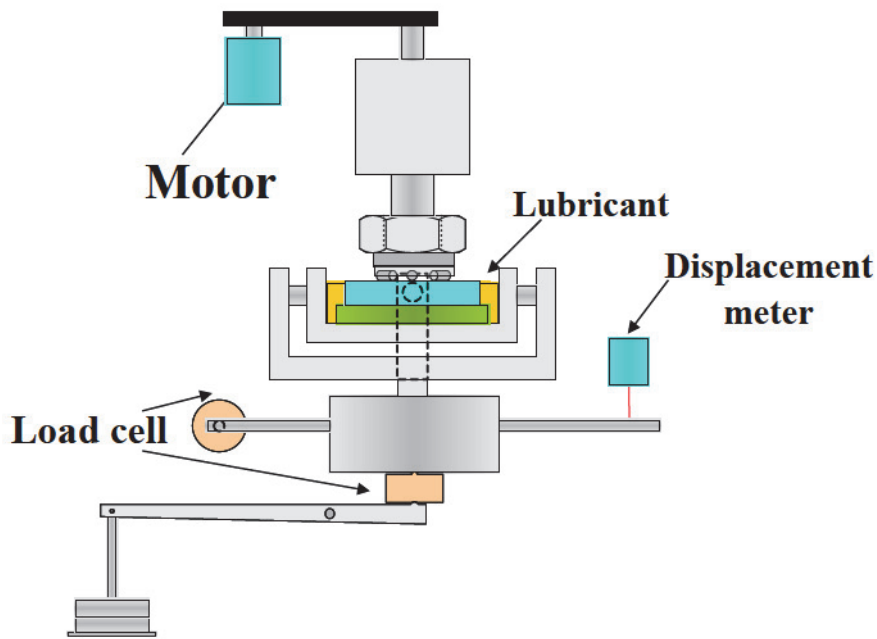


Fig. 3.13 Schematic diagram of cylinder-on-disk friction tester.

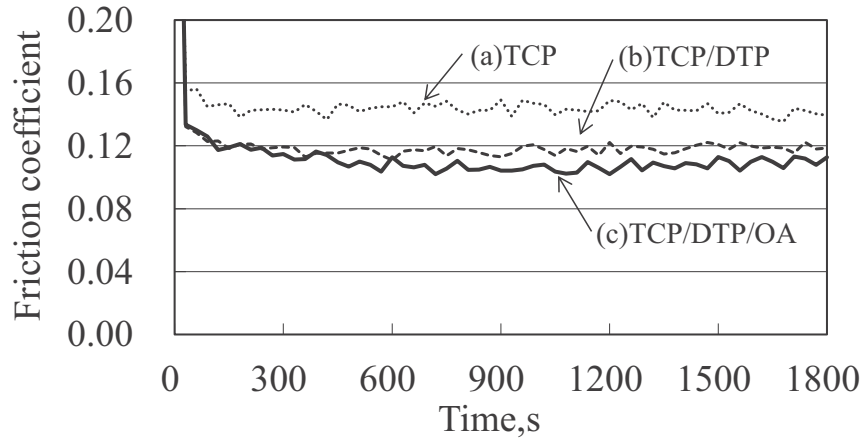


Fig. 3.14 Typical friction curves, B/R friction tester.

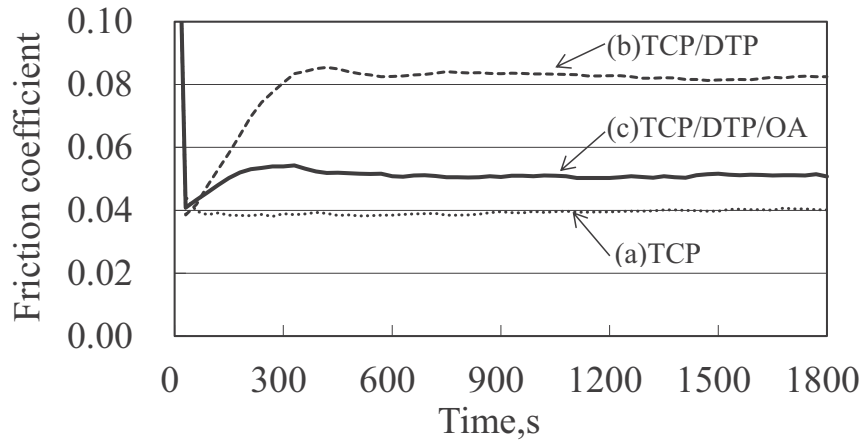


Fig. 3.15 Typical friction curves, S/D friction tester.

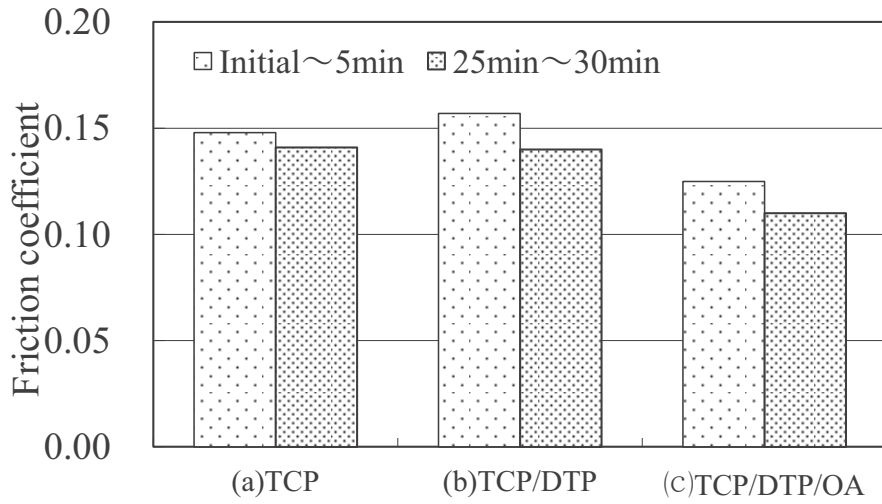


Fig. 3.16 Test results of mean friction coefficient on B/R friction tester.

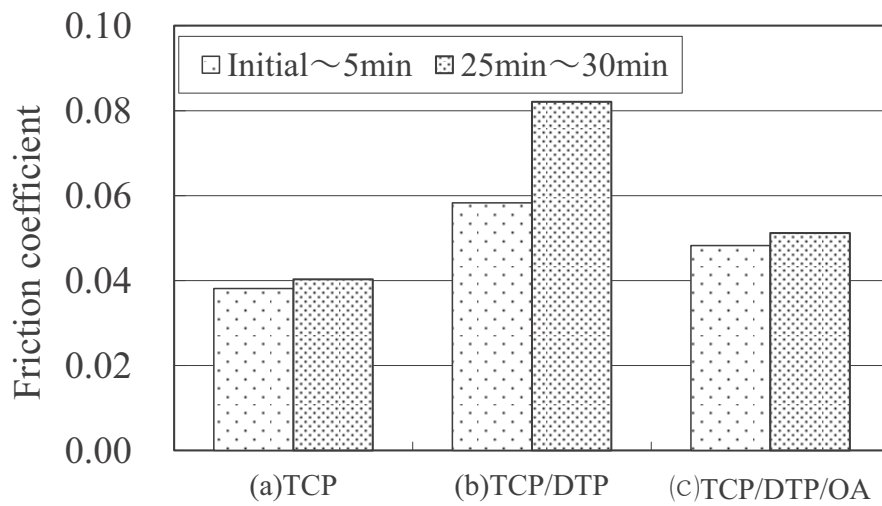


Fig. 3.17 Test results of mean friction coefficient on S/D friction tester.

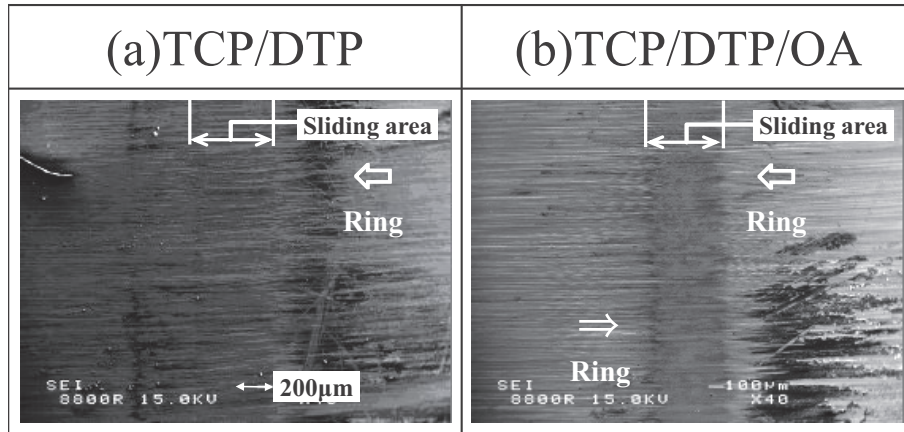


Fig. 3.18 Secondary electron image of block surface.

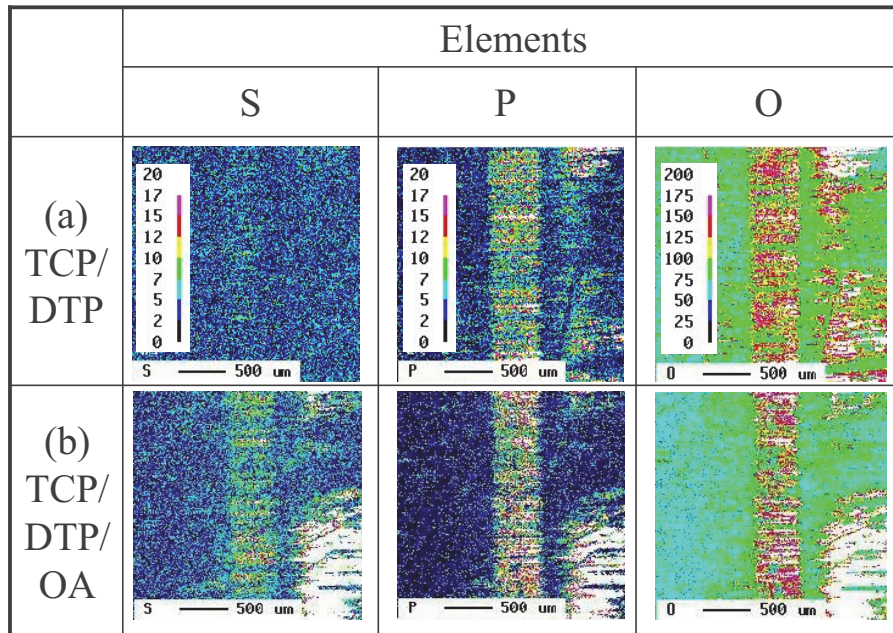


Fig. 3.19 The EPMA elements distribution of block surface.

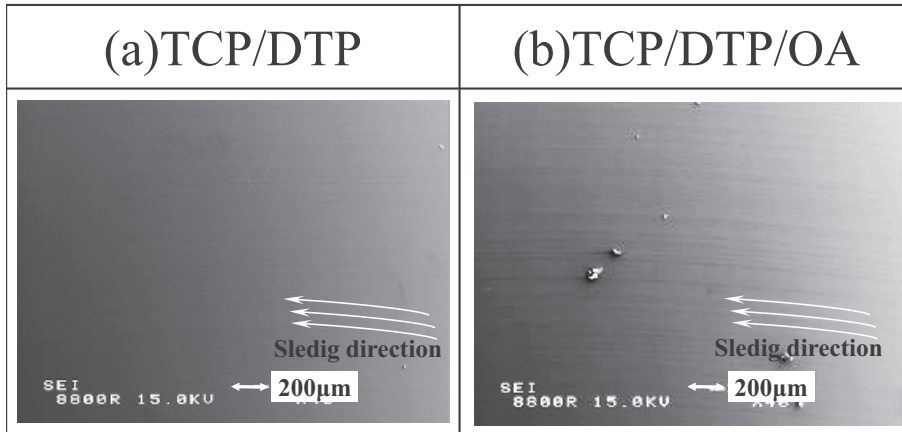


Fig. 3.20 Secondary electron image of disk surface.

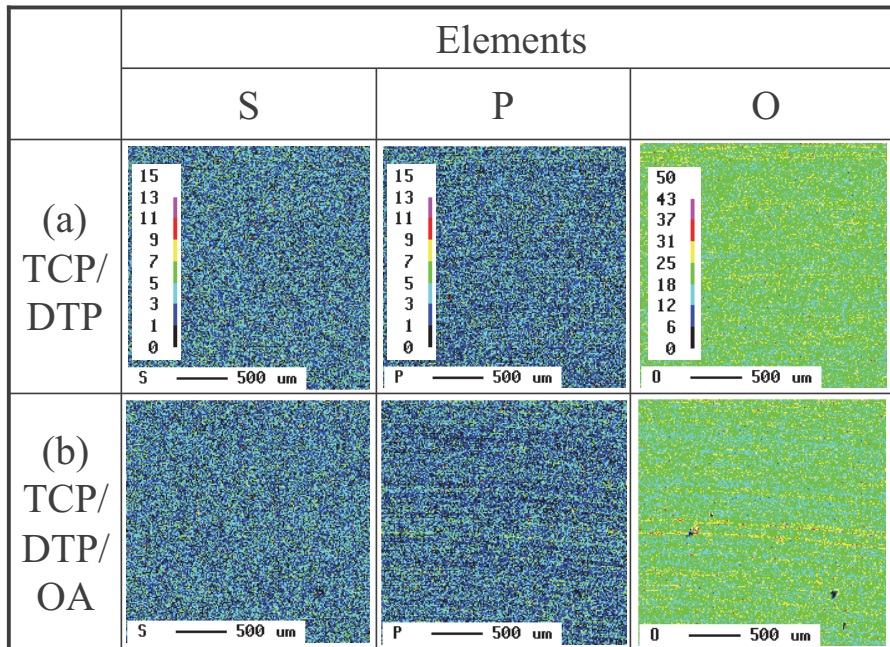


Fig. 3.21 The EPMA elements distribution of disk surface.

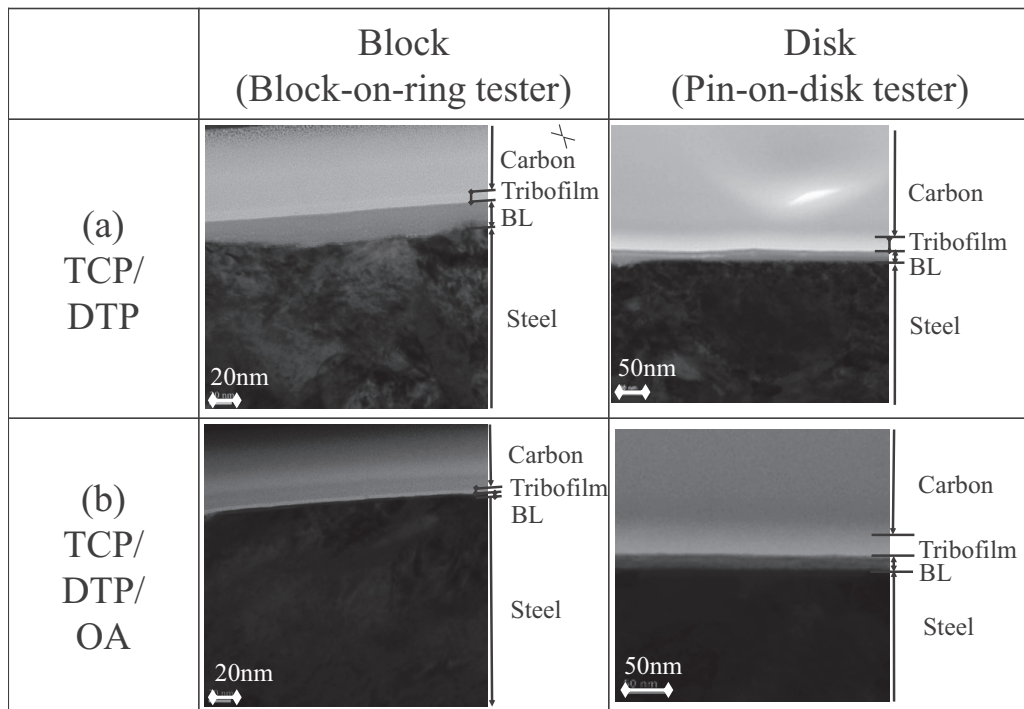


Fig. 3.22 TEM images of tribofilms formed on test pieces surface after test.

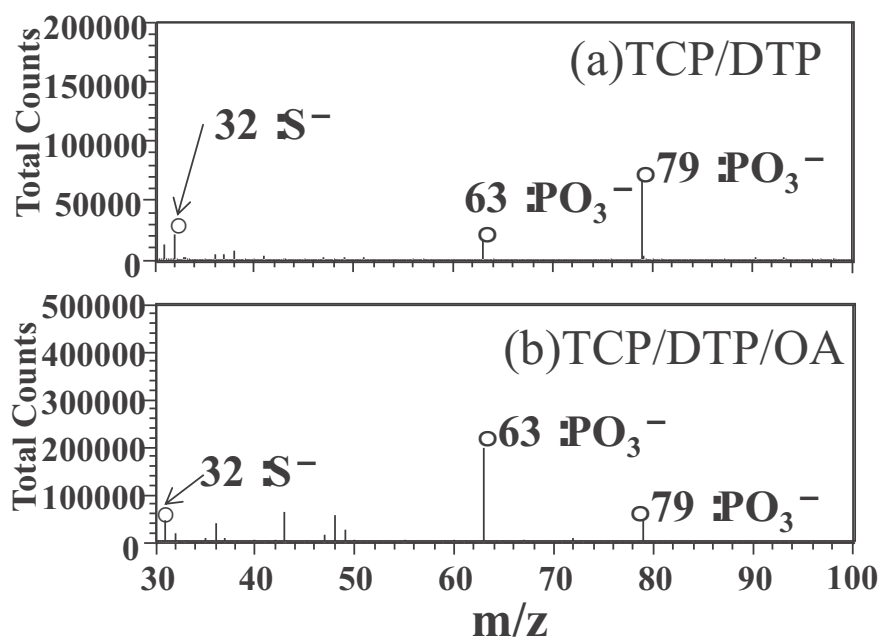


Fig. 3.23 TOF-SIMS negative ion mass spectra of the tribofilm surface formed on block surface ($m/z = 30$ to 100).

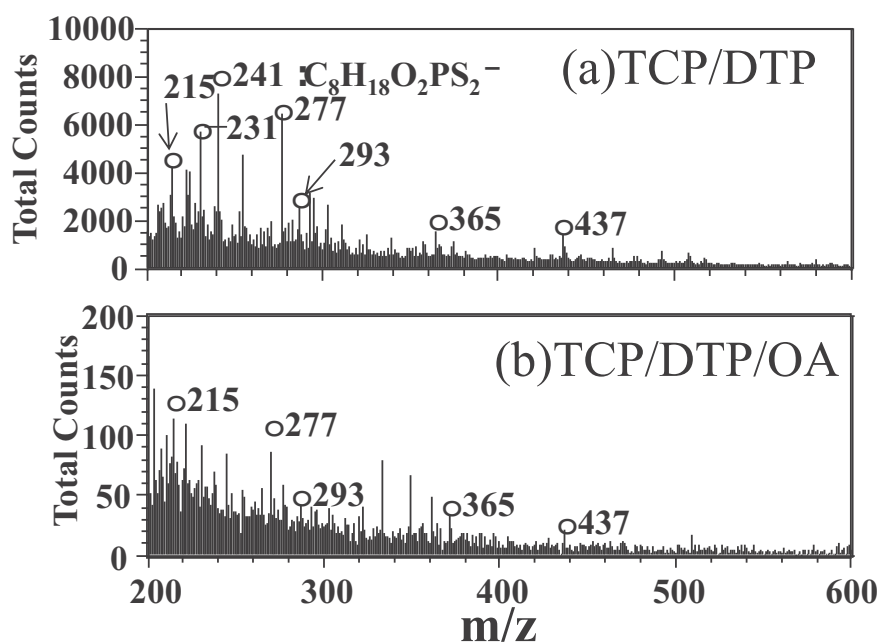


Fig. 3.24 TOF-SIMS negative ion mass spectra of the tribofilm surface formed on block surface ($m/z = 200$ to 600).

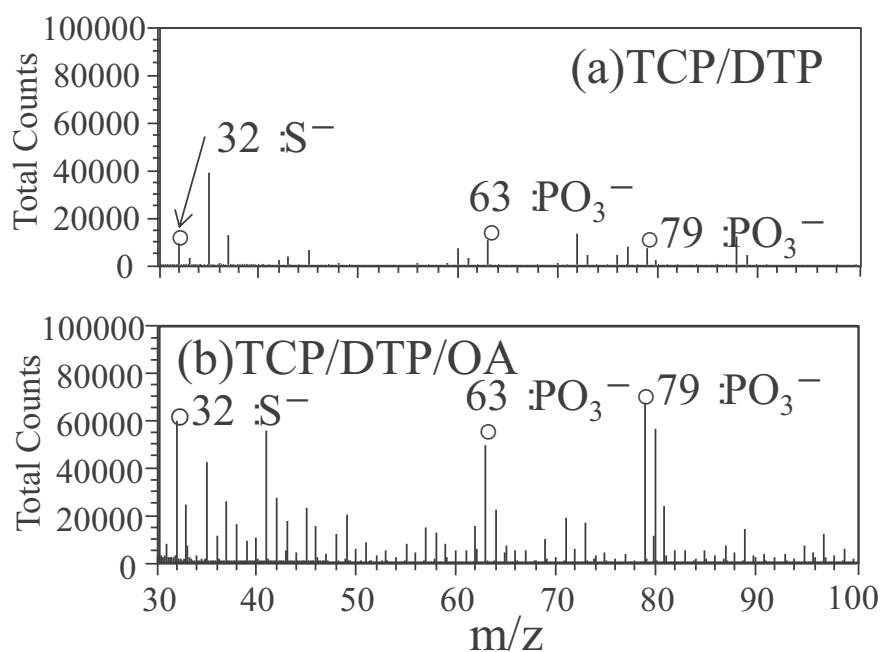


Fig. 3.25 TOF-SIMS negative ion mass spectra of the tribofilm surface formed on desk surface ($m/z = 30$ to 100).

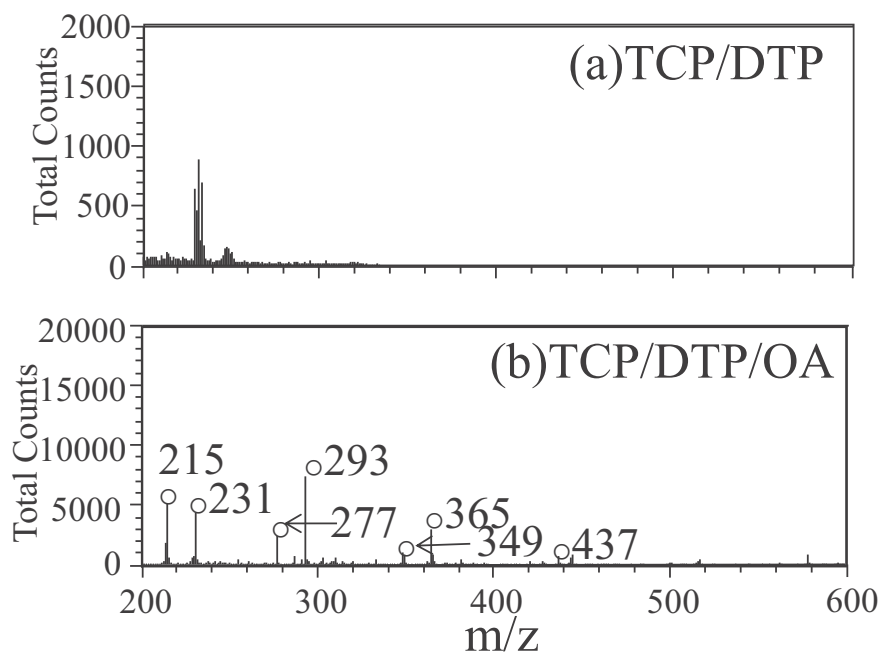


Fig. 3.26 TOF-SIMS negative ion mass spectra of the tribofilm surface formed on desk surface ($m/z = 200$ to 600).

第3章 リン系添加剤の摩擦特性

第 4 章

各種添加剤の吸着挙動と 境界潤滑膜

第4章 各種添加剤の吸着挙動と境界潤滑膜

4.1 緒言

潤滑油添加剤が介在する境界潤滑膜形成には、基油または添加剤の化学組成が大きく影響する。さらに機械の運転条件、すなわちしゅう動条件も境界潤滑膜形成に大きな影響を及ぼすため、実験的に境界潤滑膜を形成させる摩擦試験では、実機において得られる摩擦摩耗特性を模擬した試験を行い、基油または添加剤をスクリーニングする手法が多く用いられている。境界潤滑状態において、基油または添加剤による摩擦摩耗特性を評価する試験装置としては、四球試験機が多く用いられているが、四球試験のしゅう動部は極めて高い負荷であり、かつすべり速度が速いことから、摩耗や焼付きに対する極圧添加剤の効果や、極圧添加剤の作用機構解明などを対象とする検討が多くの研究者により行われている[1-5]。一方、油圧ポンプのカム/リング間のように、接触部の負荷が低く、ベーンとリングの接触頻度も少なく、さらには試料油が接触面間に十分に供給されるような、マイルドな境界潤滑条件で運転されるしゅう動部では、過度の金属間接触は見られず、形成される境界潤滑膜は最大200 nmレベルの厚みを示し、さらに試料油による差異は数十 nmにとどまっていることが明らかとなった[6]。このことは、マイルドな境界潤滑条件における反応被膜形成が、潤滑油の基油・添加剤構造に起因する、数分子レベルでの吸着・分解・反応が大きく関与していると考えられ、さらなる解明が求められている。

本検討では、反応初期に発生する基油および添加剤の吸着と吸着膜厚さに着目し、その挙動を機械的に測定する手法にて評価することを目的とした。また、潤滑状態に大きく関与する荷重、温度（粘度）、すべり速度の各パラメータにおいて、同一荷重・同一粘度を基本とした潤滑油添加剤の吸着特性を評価することを目的とし、Johnstonら[7]の測定原理に基づき、中野ら[8]が改良した超薄膜光干渉法を利用した膜厚の in-situ

第4章 各種添加剤の吸着挙動と境界潤滑膜

計測を通して，転がり接触初期における，潤滑油添加剤の境界潤滑膜形に関する検討を行った．

4.2 実験

本研究では、超薄膜光干渉法を利用した、純転がり接触面間における厚さを in-situ で計測し、試料油である潤滑油の、基油組成や粘度、基油に添加する添加剤構造や配合割合、あるいは添加剤の組合せ効果などについて比較検討を行った。

4.2.1 膜厚測定の原理

まず、超薄膜光干渉法による膜厚さ計測の原理について説明する。図4.1に膜厚計測の模式図を示す。測定の原理は Johnston ら [7] に基づくが、鋼球とガラス平板との接触面に、白色光が照射されている。2つの反射光が強め合う条件は次式であらわされる。

$$2h_{\text{opt}} = (N - \phi)\lambda_{\text{max}} \quad \text{where } N = 1, 2, 3... \quad (4-1)$$

$$h_{\text{opt}} = n_{\text{sp}}h_{\text{sp}} + n_{\text{lub}}h_{\text{lub}} \quad (4-2)$$

これより潤滑油膜厚さ h_{lub} は、

$$h_{\text{lub}} = \frac{(N - \phi)\lambda_{\text{max}} - 2n_{\text{sp}}h_{\text{sp}}}{2n_{\text{lub}}} \quad (4-3)$$

ただし、 h_{opt} はガラス表面から鋼球面までの光路長、 N は干渉縞の次数、 ϕ は相変化、 n_{sp} はスペーサの屈折率、 h_{sp} はスペーサ膜厚、 n_{lub} は潤滑油の屈折率、 λ_{max} は入射光の波長最大値、 n_{lub} は潤滑油の屈折率を表す。以上の式により潤滑油膜厚さが計算される。ここで、超薄膜光干渉法で使用されるガラス平板の接触面側には、クロムの半反射膜が成膜されており、その上にスペーサ層であるシリカが成膜されている。接触面に照射

された白色光は、半反射膜を透過し、鋼球面で反射する光と、半反射膜で反射する光とに分かれる。両者の干渉光を分光器で分光し、各波長における反射率スペクトルを得る。

図 4.2 にスペーサ層を設けない場合と、設けた場合の接触面の光学像をそれぞれ示す。スペーサ層を設けない場合は、接触面には光の干渉が見られず、スペーサ層を設けた右図では光の干渉によって接触面が紫色に色づいている事がわかる。通常の光干渉法では、膜厚の測定限界は、光の波長の $1/2$ であるので、ナノメートルオーダーの膜厚計測には適さない。一方、スペーサ層を設ける事で、見掛け上の光学距離を伸ばし、可視光の波長よりも薄い潤滑膜が存在しない無潤滑から、可視光域のいずれかの波長での干渉が生じるため、可視光の最も強く反射する光の波長の変化を捉えることで、ナノメートルオーダーの膜厚を計測することができる。

鋼球と、クロムの半透過膜の上にシリカのスペーサ膜を重ねた、2層コーティング膜を付与した透膜なガラスディスクである。接触部に白色光を照射すると、鋼球の表面で反射した光とクロムの半透過膜で反射した光が干渉する。このとき、もっとも強く干渉している波長を、干渉像を分光して得られる画像において、もっとも明るい波長を求めることにより特定する。この波長から求めた厚さからスペーサ膜の初期厚さを差し引くことで膜厚さが求められる。このように、スペーサ膜を施して見掛け上の光学距離を伸ばすことによって、可視光の波長よりも薄い膜厚さまで測定することができる。

4.2.2 実験装置

実験には表 4.1 にその緒元を示す鋼球とガラスディスクを用いた。また実験は表 4.2 に示す条件にて、純転がり条件下での膜厚さを計測した。なお、ガラスディスクの鋼球との接触面には、厚さ約 20 nm のクロム層が半反射膜として形成され、さらに厚さ約 550 nm のシリカ層がスペーサ

層として被覆されている。ガラスディスクの表面粗さは、 $Ra=4\text{ nm}$ 、鋼球の表面粗さは、 $Ra=16\text{ nm}$ である。装置外観を図 4.3 に、超薄膜光干渉膜厚測定システムの模式図を図 4.4 にそれぞれ示す。

4.2.3 試料油

本検討における試料油基油には、PAO を分留分画した 1-デセンの 2 量体を主成分とする C_{20} 成分、1-デセンの 3 量体を主成分とする C_{30} 成分および 1-デセンの 4 量体を主成分とする C_{40} 成分の 3 種を用いた。各成分の主成分構造を図 4.5 に示す。これら C_{20} 成分、 C_{30} 成分および C_{40} 成分を、 40°C の動粘度を示す ISO-VG グレードの VG5, VG15 および VG32 で表記し、試料油名を VG5S, VG15S および VG32S とした。また、比較として用いた鉱油系基油として Gr. III 基油を用いた。添加剤未配合の基油代表性状を表 4.3 に示す。また、添加剤は前章同様、表 3.2 にその構造を示した 3 種類の添加剤 TCP, DTP, OA を用いた。添加剤配合濃度は、TCP は 0.50 mass%, DTP は 0.01 mass% としたが、OA は油性剤としての境界潤滑膜形成性を評価するため、0.01 mass%, 0.1 mass% および 1.0 mass% の 3 水準とした。基油に添加剤を配合した試料油の配合割合を表 4.4.1 および表 4.4.2 に示す。

4.2.4 実験方法

鋼球とガラス平板をヘキサン、アセトン、ヘキサンでそれぞれ 10 分間ずつ超音波洗浄した。その後、ガラス平板に紫外線を 3 分間照射することで、表面の有機汚れを除去した。洗浄後、キャリッジを装置に取り付け、鋼球とガラス平板をそれぞれ装置に設置した。鋼球とガラス平板を接触させ、垂直荷重を加えて、静荷重下でのクロムおよびシリカの層の厚さを同定した。その後、境界潤滑膜の初期形成プロセスを調べるために、図 4.6 に示すプロトコルに則って膜厚計測を実施した。まず、区間 A

第4章 各種添加剤の吸着挙動と境界潤滑膜

において、無潤滑状態で膜厚を計測した。荷重が付加されていない A1 の状態から、A2 において、荷重を負荷する。荷重を負荷した後、静荷重下で接触面の膜厚を計測した。区間 B では、潤滑状態での静荷重下での膜厚を計測した。無潤滑で静荷重が負荷されている B1 の状態から、B2 において潤滑油を供給し、B3 で静荷重下での膜厚を計測した。区間 C では、一度除荷することで、接触面を潤滑油に曝露し、その後、再び静荷重下での膜厚を計測した。接触面が潤滑油に曝露されていない C1 の状態から、C2 で荷重を除荷し、その後再び C3 において荷重を負荷し、C4 で膜厚を計測した。C5 では、次の転がり接触に備えて、半ストローク (0.5 mm) だけ純転がりさせた。区間 D および E では、転がり接触下での膜厚を計測した。D2 において、転がりのストロークの中央部で膜厚を計測することで、静荷重下で膜厚計測したときと同一の接触面で、膜厚を計測した。区間 E では区間 D と逆方向での転がりにおける膜厚を計測した。区間 D と E を繰り返すことで、9 回の転がり接触における膜厚を計測した。転がり接触下での膜厚を計測した後、区間 F において、静荷重下での膜厚を計測した。F1 で接触面を元の位置に戻し、F2 で膜厚を計測した。

また、図 4.7 に、一連の実験のタイムテーブルを示す。区間 A, B, C, F はそれぞれ 500 秒間、区間 D と E を繰り返す区間 WRC は 1000 秒間である。膜厚の計測は、無潤滑で静荷重を負荷した時刻 $t=0$ と、各区間の境界 ($t=500, 1000, 1500, 2500, 3000$ s) を除いて 100 秒ごとに実施した。図 4.6 の白抜き部分は 20 N の静荷重が負荷されている箇所、青で塗りつぶした箇所は、除荷により鋼球とガラス平板が非接触となっている箇所、赤で塗りつぶした箇所は、20 N の垂直荷重下で、転がり速度 0.1 mm/s で純転がり接触をさせた箇所を示している。青色で示した除荷の時間は、10 秒間とした [8]。

4.3 実験結果

膜厚測定の実験は、各試料油について、試験行程を3回行い、その平均値と標準偏差を求め図に示した。

4.3.1 基油

図4.6に示した実験プロトコルを用い、粘度および主成分の構造が異なる表4.3に示す3種のPAOおよびGr. III基油を用い、転がり初期における膜厚を評価した結果を図4.8に示す。

まずPAOの結果に着目すると、無潤滑であるDSCから、試料油を注入したWSC1までは、試料油によらずほぼ膜厚は0を示すが、負荷を除いた後のWSC2より、最も粘度の高いVG32Sが0.5 nmの膜厚を呈し、大きく漸減することなくWSC2の終点でも0.5 nm程度の膜厚を維持した。一方、VG5SおよびVG15SはWSC2初期からWSC2の終点まで0.1 nm程度の膜厚を呈した。さらに、転がり条件であるWRCにおいて、試料油によって傾向が異なることが見て取れるが、PAO系試料油に共通した傾向として、転がりであるWRC初期には膜厚が増加しており、Hamrock-Dowsonによる中央部油膜厚さの式[9]を、本実験条件にあてはめ算出した膜厚よりも、厚い膜厚を呈した。詳細にみると、WRC始点の膜厚は、VG5S、VG15S、VG32Sの順に、0.6、1.2、2.3 nmの膜厚を呈した。最も粘度の低いVG5Sは、転がりの回数を経るに従い漸減する傾向を示し、WRC終点では0.2 nmとなり、次いでWSC3始点からWSC3終点までほぼ膜厚は0 nmとなった。一方、VG15SはWRCの転がり条件でやや不安定な挙動を示すが、WRC終点ではWRC開始点とほぼ同じ膜厚となり、WSC3開始時には0.3 nmまで薄膜化し、ほぼ同じ膜厚さで終点を迎えた。最も粘度の高いVG32Sは、VG15S同様、転がり条件でやや不安定な挙動を示すが、WRC終点ではWRC始点よりやや薄くなる膜厚を呈し、WSC3始点では0.9 nmまで薄膜化し、WSC3終点では0.8 nmを示した。比較として用いた、Gr. III基油では、PAOの結

果と同様に、無潤滑である DSC から試料油を注入した WSC1 まで、膜厚は 0 を示すが、負荷を除いた後の WSC2 始点で 0.3 nm の膜厚を呈し、WSC2 の終点でもほぼ同じ膜厚を維持した。また転がりとなる WRC 始点で 1.6 nm の膜厚を呈し、WRC 終点では 1.3 nm とやや減少する傾向を示した後、WSC3 始点から終点までは 0.5 nm 程度の膜厚を呈した。

4.3.2 オレイン酸添加油

基油にオレイン酸を 1.0 mass% 添加した VG5S_0A1, VG15S_0A1 および VG32S_0A1 の結果を図 4.9 に示す。まず全試料油の傾向として、基油単独と同様に、無潤滑である DSC から試料油を注入した WSC1 までは、膜厚はほぼ 0 を示した。再び負荷をかけ始めた後の各試料油を個別にみると、VG5S_0A1 では、WSC2 の始点で 1.1 nm の膜厚を呈した。さらに転がり初期に 2.6 nm の膜厚となり、ほぼ同程度の膜厚で推移した後、WSC3 の開始点から終点まで 2.1 nm のほぼ同じ膜厚を呈した。次に VG15S_0A1 では、WSC2 の始点で 1.5 nm の膜厚を示し、WRC 始点で 3.3 nm の膜厚となり、ほぼ同程度の膜厚で推移し、WSC3 の開始点で 2.3 nm となり、終点まで同様の膜厚であった。さらに VG32S_0A1 では、WSC2 の始点にて 1.5 nm の膜厚を呈し、やや漸減する傾向を示した。さらに WRC 始点で 3.5 nm の膜厚から始まり、WRC 終点では 3.7 nm となり、WSC3 では始点から終点までほぼ 2.3 nm の膜厚となった。

次に、オレイン酸を 0.01 mass% 添加した VG15_0A0.01 およびオレイン酸を 0.1 mass% 添加した VG15S_0A0.1 により、オレイン酸濃度による影響を評価した結果では、両試料油とも、無潤滑である DSC から試料油を注入した WSC1 までは、膜厚はほぼ 0 を示した。試料油ごとの各状態を比較するため、VG15S_0A0.01, VG15S_0A0.1 の順で膜厚を示すと、WSC2 の始点で 0.7 nm, 0.9 nm, WRC 始点で 2.2 nm, 2.6 nm となり、両試料油とも膜厚に大きな変化は見られず、WSC3 始点で 1.5 nm, 2.0 nm となり、WSC 終点で 1.5 nm, 1.8 nm であった。

4.3.3 各種添加剤添加油

図 4.10 に各種添加剤の膜厚への影響を評価して結果を示す。図 4.10(a)に示した TCP 添加油である VG15S_TCP と図 4.10 (b)に示した DTP 添加油である VG15S_DTP に共通する傾向として、無潤滑である DSC から試料油を注入した WSC1 までの膜厚は、ほぼ 0 に近い値を示した。WSC2 の始点からの結果を個別にみると、VG15S_TCP で WSC2 の始点で 0.3 nm となり、さらに転がりの WRC 始点で 2.1 nm の膜厚となり、やや増加した 2.2 nm で WRC 終点となった。その後 WSC3 では始点から終点までの変化は少なく終点は 1.1 nm となった。一方、DTP を配合した VG15S_DTP では WSC2 の始点で 0.5 nm であり、転がりの WRC では、1.7 nm から 1.8 nm となり、WSC3 では終点は 1.0 nm であった。多少の値の違いはあるが、両者の相違は小さいことが見て取れる。

次に図 4.10(c)に示した TCP および DTP を添加した VG15S_TCP/DTP と図 4.10 (d)に示した TCP とオレイン酸 0.01 mass% 添加した VG15S_TCP/OA0.01 でも、初期の WSC1 まではほぼ 0 に近い値を示した。WSC2 始点からの結果を個別にみると、VG15S_TCP/DTP では WSC2 始点が 0.5 nm、さらに転がりの WRC 始点で 2.1 nm を呈した後、やや減少した 1.9 nm で終点となる。その後、WSC3 の始点で 1.1 nm となり、終点で 0.9 nm となった。一方、VG15S_TCP/OA0.01 では、WSC2 始点が 0.9 nm、終点が 0.8 nm となり、次の転がりの WRC では 2.6 nm から 2.7 nm の膜厚となり、WSC3 では終点は 1.9 nm であった。ここで VG15S_TCP/DTP と VG15S_TCP/OA0.01 の結果を、TCP のみ配合した VG15S_TCP の結果と比較すると、VG15S_TCP/DTP では VG15S_TCP に対し、DTP 添加による膜厚への影響は小さく、最も厚くなる転がり状態においても、大きな差はないことがわかる。一方、VG15S_TCP/OA0.01 では VG15S_TCP/OA0.01 に対し、WSC2 始点で 0.8 nm、転がり初期状態で 0.5~0.6 nm、静的条件で 0.5 nm 程度と、初期の静的条件を除いた、各状態で厚膜化するという結果が得られた。

図 4.11 に、本検討で用いた添加剤 3 種を配合した、

第4章 各種添加剤の吸着挙動と境界潤滑膜

VG15S_TCP/DTP/OA0.01 の評価結果を示す．無潤滑である DSC から試料油を注入した WSC1 までの膜厚の傾向に変化は見られないが，WSC2 始点が 0.5 nm，さらに WRC 始点の 2.2 nm から終点ではやや減少し 2.1 nm となり，WSC3 始点の 1.1 nm から，終点は 1.0 nm であった．この結果は添加剤 2 成分を配合した，VG15S_TCP/OA0.01 および VG15S_TCP/DTP 双方の膜厚さの範囲内であったが，添加剤 2 成分配合した系とは異なり，図中に誤差として示した標準偏差が小さくなったことが見て取れる．

4.4 考察

試験を通じての傾向について考察すると、試料油を注入し、WSC1 から負荷を除すまで膜厚はほぼ 0 を示した。これは、本研究において、試験機が静的な条件下では、安定した挙動を示すことを表しており、また仁平ら [13] が示したように、ヘキサデカンと同様に VG5S は基油としての境界膜形成性を持たないと考えられる。次に負荷を除した後に、再び負荷をかけた後の WSC2 で多くの試料油に膜厚が見られる。これは静的な条件でも形成され、潤滑油の接触面への暴露によって生じる、基油中に含む添加剤や共存物など極性物質による吸着膜である。さらに、転がり条件下である WRC の膜厚さは厚くなる。転がりによって成長した膜について詳細にみると、VG5S, VG15S, VG32S の順に 0.2 nm, 1.1 nm, 1.6 nm の膜厚を得ている。弾性流体潤滑下における、経験的な油膜厚さを算出する Hamrock らの式⁹⁾にて、本研究の転がり条件下での中央部油膜厚さを計算したところ、VG5S, VG15S, VG32S の順で 0.10 nm, 0.27 nm および 0.46 nm と算出され、実験により得られた膜厚と粘度の高さの順が一致する程度にとどまった。このことは、静的条件下で形成される境界膜だけでなく、転がり領域においても、基油に含まれる残存物や添加剤による境界膜形成の可能性があることが示唆された。

転がりにおいて膜厚は試料油により転がり回数に伴う変化を見せ、転がりが終了し再び静的な条件下となる WSC3 では、WRC より薄い膜厚を呈す。ここで、基油および添加剤による、境界膜形成を詳細に論じるため、各領域において形成された膜厚さについて、図 4.12 に示した VG5S_0A1 の膜厚さ変化を例にとり、以下のように分類した。まず、試料油を注入した後の WSC1 から負荷を除した後に、再び負荷をかけた後に形成され、その終点で安定化した膜を、初期境界膜（図 4.12 中の①）とした。次いで、形成された初期境界膜厚から、転がりにおいてさらに成長した転がり終点における膜は、転がりによって成長した流体膜（図 4.12 中の②）と、静的な状態でも残存する境界膜（図 4.12 中の①+③）を含む膜であ

ると考えた．表 4.5 に，4 種の基油を用いた膜厚測定結果から，初期境界膜，流体膜および残存境界膜を算出した結果を示した．

VG5S を除く，VG15S, VG32S および Gr. III 基油からなる試料油において，残存境界膜が 0.2～0.3 nm 確認されており，さらに Gr. III 基油，VG32S では初期境界膜も無視できないほどの値を示したのは，油中に含む残存物が境界膜形成に寄与したためと考えられる．一般的に，これらの基油は無極性であると言われているが，VG15S の主成分は 1-デセンの 3 量体であり，同様に VG32S の主成分は 1-デセンの 4 量体であり，ともに飽和炭化水素で無極性の基油である．一方，比較として用いた Gr. III 基油は無極性であると考えられているが，鉱油であるため，精製によっても取り除くことができない，微量残存物が存在する[10, 11]．言い換えると，本実験条件では，Gr. III 基油が含む微量残存物により発現した転がりによる厚膜化と，その後の静的条件下でも発現する境界膜形成性を評価することができたと考えられる．従って，PAO である 2 種の結果を Gr. III 基油と比較することにより，VG15S は Gr. III 基油よりも含有する微量残存物は少なく，VG32S では Gr. III 基油よりも多くの微量残存物を含んでいたものと考察した．

表 4.6 に，オレイン酸を 1.0 mass% 配合した試料油の，初期境界膜，流体膜および残存境界膜を算出した結果を示す．図 4.9 の各工程における膜厚測定結果とともに考察すると，オレイン酸添加により，試料油注入，負荷を除してから再び負荷をかけるといった工程を経た後，各工程で，基油に比べてオレイン酸添加油の膜は成長し，転がり状態では，最も厚膜を呈した．個別にみると，オレイン酸添加により厚膜化した初期境界膜厚さは，VG5S の 1.1 nm に対し VG15S および VG32S は 1.5 nm と膜厚を呈した．基油のみにおける結果と比較して，オレイン酸 1.0mass% 添加による残存境界膜が厚かったことは，上述した基油中の残存物に対し，オレイン酸の境界膜形成への影響が大きいと考えられる．また，VG15S が，VG32S 同等の膜厚を呈したのは，基油組成と関連したためと考えられる．真鍋らは，ヘキサデカンにオレイン酸を添加し，鋼-油-水銀系

第4章 各種添加剤の吸着挙動と境界潤滑膜

の複素インピーダンス測定にて、膜破断と膜形成状態を評価しており、直鎖構造を持つ飽和炭化水素であるヘキサデカン層中に直鎖飽和脂肪酸が屹立するモデルを提案している[12]。不飽和脂肪酸ではあるが、本研究で用いたオレイン酸においても、同様な膜形成が発現すると考えれば、VG5Sが基油である場合、基油である1-デセンの2量体とオレイン酸が形成する層状構造により、結果として1.1 nmの膜厚が発現したと推測される。一方、VG15Sが基油である場合、1-デセンの3量体の構造は、1-デセンの2量体に比べればかさ高いと考えられ、含有する微量残存物および添加されたオレイン酸とで形成する膜構造はVG5Sよりも厚く、1.5 nm程度の膜厚を呈したと考えられる。しかしながら、VG32Sでは、主成分である1-デセンの4量体の構造が、1-デセンの3量体の構造よりもかさ高い構造とはならず、VG15Sと同等の膜厚にとどまる膜厚となったと考えられた。次に、流体膜および残存境界膜に着目すると、流体膜の膜厚さの傾向は、粘度の高さと順位を一致する程度であったが、試料油によらずほぼ1.0 nm近い膜厚を呈しており、残存境界膜の形成には、添加剤の吸着が大きく作用していると考えられた。

オレイン酸1.0mass%添加にて、安定した初期境界膜と残存境界膜の形成が確認されており、添加量による影響について考察する。表4.6に示した結果より、オレイン酸無添加、0.01 mass%、0.1 mass%、1.0 mass%の各試料油の初期境界膜は、順に0.1 nm、0.4 nm、0.8 nm、1.5 nmとなり、濃度の序列と一致したが、動的条件下での吸着特性と考えられる残存境界膜は、オレイン酸の添加量によらないことから、オレイン酸は動的条件下での吸着と静的条件下での吸着特性が異なると考えられた。しかしながら、オレイン酸は0.01 mass%において、無添加油と比べ初期境界膜と残存境界膜を厚くする傾向があることから、0.01 mass%ほどの添加濃度であっても、基油中に含む残存物よりも、境界膜を強く発現する性能は十分に保持したものと考えられる。

表4.7に、各種添加剤を配合した試料油の、初期境界膜、流体膜および残存境界膜を算出した結果を示す。図4.10の各工程における膜厚測定

結果とともに考察すると、TCP 添加油に対し、DTP 添加油の初期境界膜は厚くなるが、流体膜は薄くなる。この相違は添加剤構造に起因すると考えられる。表 3.1 にその構造を示した TCP では、極性基であるリン酸を中心とし、ベンゼン環を含む、やや広がった構造であるのに対し、DTP は末端に極性基であるカルボキシル基を配しており、静的条件下である初期境界膜形成における吸着性能が高く、厚膜となったと考えられる。しかし、動的条件下となるころがり状態からは、TCP は配合量が多いこともあり、流体膜、残存境界膜とも厚くなったものと考えられる。

添加剤 2 成分系では、TCP とオレイン酸 0.01 mass%を配合した VG15S_TCP/OA0.01 は、初期境界膜が 0.8 nm となり、TCP とオレイン酸 0.01 mass%単独で添加した試料油の膜厚以上の厚さを示したことは、静的条件下で吸着性能が低い二つの添加剤は、競争吸着による厚膜化が発現したと考えられた。また流体膜および残存境界膜においては、相互の阻害はなかったものと考えられた。一方、VG15S_TCP/DTP では、まず初期境界膜で、添加剤単独で得られる膜厚を超えないことは、静的条件下で吸着性能が異なる二つの添加剤の、競争吸着による相乗効果が発現しなかったものと考えた。さらに動的条件下である流体膜、残存境界膜とも、それぞれの添加剤単独系の値を超えないことから、静的条件下での吸着特性同様、この 2 成分系では、双方の添加剤による相乗効果は無いと考えられた。

最後に、表 4.7 に示した添加剤 3 成分を配合した VG15S_TCP/DTP/OA0.01 の各膜厚を見ると、初期境界膜 0.4 nm、流体膜 1.0 nm、残存境界膜 1.0 nm であり、この結果は、境界膜形成における TCP とオレイン酸による吸着の相乗効果による厚膜化と、境界膜形成における TCP に対する DTP の阻害効果による薄膜化を評価した 2 成分系の実験結果から推測される結果であった。しかしながら、図 4.11 で示された各工程における膜厚の標準偏差は、極めて小さいことが見て取れる。ここで、添加剤 2 成分系で見られたオレイン酸による、TCP 配合油に対する吸着特性改善作用の検証実験を行った。結果を 3 回の平均値と、標準偏差を誤差として図 3.12 に示

す.

実験は、一連の工程通りに実施し、初期に注入する試料油を VG15S_TCP/DTP とし、転がりまでの境界膜を形成させ、転がりの中間点で VG15S_TCP/DTP/OA0.01 を注入し、膜厚の変化を追った結果、初期に注入した VG15S_TCP/DTP の膜厚は、VG15S_TCP/DTP/OA0.01 の注入により、図 4.10(c) に示した VG15S_TCP/DTP の膜厚の推移では見られない、転がり条件下での安定した膜厚と、転がり後の残存境界膜の安定化が見られており、本研究の目的である、複数添加剤共存における境界膜形成における、オレイン酸添加による潤滑特性改善効果を立証する結果を得たと考えられる。

4.5 結 言

本章では、反応初期に発生する基油および添加剤の吸着と吸着膜厚さに着目し、その挙動を、超薄膜光干渉法を利用した膜厚の in-situ 計測により、転がり接触初期における、潤滑油添加剤に起因する境界潤滑膜の膜厚さを測定し、その形成機構に関して考察を行った。以下の結論を示す。

- (1) VG15S における残存境界膜と、VG32S における初期境界膜と残存境界膜は、基油成分以外の残存物を含む Gr. III 基油における残存境界膜と初期境界膜の発現と同様、残存物により発現する。
- (2) オレイン酸は、初期境界膜および残存境界膜を厚くする性質を持つ。さらに初期境界膜厚さは、添加量と相関して厚くなるが、残存境界膜は 0.01 mass% 添加においても、一定の膜厚さとなり、動的条件下での吸着特性と静的条件下での吸着特性が異なる。
- (3) TCP は転がりにおける流体膜と残存境界膜を厚くする性能を持ち、動的条件下での吸着性能が他の DTP、オレイン酸よりも高いことが示唆された。
- (4) DTP は初期境界膜および残存境界膜を厚くする性質を持ち、静的条件下での吸着性能が TCP、オレイン酸よりも高いことが示唆された。
- (5) TCP 共存下では、オレイン酸は競争吸着により、初期境界膜および残存境界膜を厚膜化する。
- (6) TCP/DTP 共存下では、オレイン酸は TCP との競争吸着による厚膜化と、TCP に対する DTP の吸着阻害を抑制する効果を発現し、安定化した境界膜を形成する。

文 献

- [1] D. Godfrey: The lubrication mechanism of phosphate on steel, ASLE Trans., 8 (1965) 1.
- [2] O. Beeck, J. W. Givens, E. C. Williams: On the mechanism of boundary lubrication II wear prevention by addition agents, Proc. Roy. Soc. Lond., A177 (1940) 103.
- [3] F. T. Barcroft, S. G. Daniol: The action of neutral organic phosphate as E. P. additives, Trans. ASME Ser. D, 87 (1965) 761.
- [4] Y. Yamamoto, S. Gondo: A study in EP activity evaluation of some new oil-soluble Mo-S complexes, Tribol. Trans., 32, 2 (1989) 251.
- [5] 大森俊英, 北村憲彦, 団野敦, 川村益彦: リン系極圧添加剤を配合した冷間鍛造用潤滑油の性能 (第3報), トライボロジスト, 36, 10 (1990) 799.
- [6] 小西正三郎, 中野健: 省エネルギー型作動油が形成するトライボフィルム分析, トライボロジスト, 56 (2011) 780.
- [7] G. J. Johnston, R. Wayte, H. A. Spikes: The measurement and study of very thin lubricant films in concentrated contacts, Tribol. Trans., 34 (1991) 187.
- [8] K. Nakano, H. A. Spikes: Initial process of boundary film formation with fatty acid solution, Tribology Online, 7 (2012) 1.
- [9] B. J. Hamrock, D. Dowson: Isothermal elastohydrodynamic lubrication of point contacts Part III: fully flooded results, Trans. ASME, J. Lub. Tech., 99 (1977) 264.
- [10] 丹地節: 潤滑油の水素化精製高度精製 (その1), 石油学会誌, 20 (1977) 1058.

第4章 各種添加剤の吸着挙動と境界潤滑膜

- [11] 丹地節：潤滑油の水素化精製高度精製（その2），石油学会誌，20（1977）1175.
- [12] K. Manabe, K. Nakano: Breakdown of oil films and formation of residual films, Tribol. Int., 41（2008）1103.

第4章 各種添加剤の吸着挙動と境界潤滑膜

Table 4.1 Operating condition.

Load [N]	20
Rolling speed [mm/s]	0.1
Stroke [mm]	1
Temperature [°C]	25
Relative humidity [%]	20 - 60

Table 4.2 Test specimens.

Ball	Material	SUJ-2 steel
	Size	dia. : 19 mm
	Surface roughness	Ra : 16 nm
Plate	Material	BK7 glass
	Size	dia. : 50 mm, t : 5 mm
	Surface roughness	Ra : 4 nm

Table 4.3 Physical properties of base fluids.

			VG5S	VG15S	VG32S	Gr. III BO
Density	15°C	g/cm ³	0.797	0.817	0.827	0.822
Kinematic Viscosity	40°C	mm ² /s	5.01	15.7	29.6	19.7
Kinematic Viscosity	100°C	mm ² /s	1.69	3.72	5.69	4.28
Viscosity Index			—	127	136	126

第4章 各種添加剤の吸着挙動と境界潤滑膜

Table 4.4.1 Composition of tested fluids ①.

	VG5S OA1 [mass%]	VG15S OA1 [mass%]	VG32S OA1 [mass%]	VG15S OA0.01 [mass%]	VG15S OA0.1 [mass%]
PAO C ₂₀ fraction	99.00	—	—	99.99	99.90
PAO C ₃₀ fraction	—	99.00	—	—	—
PAO C ₄₀ fraction	—	—	99.00	—	—
TCP	—	—	—	—	—
DTP	—	—	—	—	—
OA	1.00	1.00	1.00	0.01	0.10

Table 4.4.2 Composition of tested fluids ②.

	VG15S TCP [mass%]	VG15S DTP [mass%]	VG15S TCP/OA0.01 [mass%]	VG15S TCP/DTP [mass%]	VG15S TCP/DTP/OA0.01 [mass%]
PAO C ₂₀ fraction	99.50	99.99	99.49	99.49	99.48
PAO C ₃₀ fraction	—	—	—	—	—
PAO C ₄₀ fraction	—	—	—	—	—
TCP	0.50	—	0.50	0.50	0.50
DTP	—	0.01	—	0.01	0.01
OA	—	—	0.01	—	0.01

第4章 各種添加剤の吸着挙動と境界潤滑膜

Table 4.5 Estimated lube-film thickness: base oil.

	VG5S	VG15S	VG32S	Gr.Ⅲ BO
Initial boundary-film [nm]	0.1	0.1	0.6	0.3
Rollong lube-film [nm]	0.2	0.9	1.3	0.9
Remaining boundary-film [nm]	0.0	0.2	0.8	0.5

Table 4.6 Estimated lube-film thickness: influence of oleic-acid concentration.

	VG5S_OA1	VG15S_OA1	VG32S_OA1	VG15S_OA0.01	VG15S_OA0.1
Initial boundary-film [nm]	1.1	1.5	1.5	0.4	0.8
Rollong lube-film [nm]	0.7	1.1	1.6	0.8	1.1
Remaining boundary-film [nm]	2.0	2.2	2.1	1.5	1.8

Table 4.7 Estimated lube-film thickness: influence of phosphorus type additives with oleic acid.

	VG15S_OA0.01	VG15S_TCP	VG15S_DTP	VG15S_TCP/OA0.01	VG15S_TCP/DTP	VG15S_TCP/DTP/OA0.01
Initial boundary-film [nm]	0.4	0.2	0.5	0.8	0.4	0.4
Rollong lube-film [nm]	0.8	1.1	0.8	1.0	0.9	1.0
Remaining boundary-film [nm]	1.5	1.0	1.1	1.0	1.0	1.0

Conventional Interferometry

Ultrathin Film Interferometry

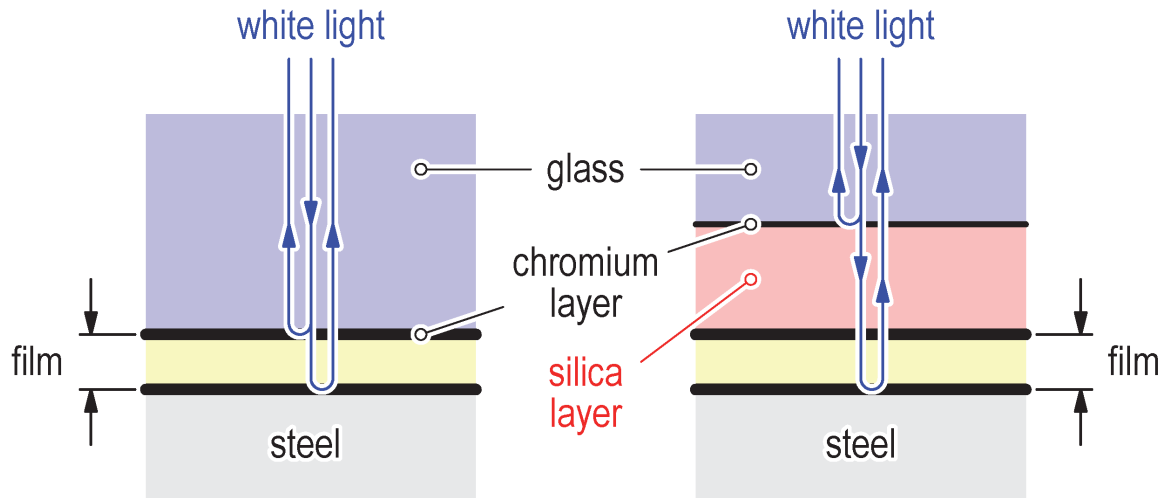


Fig. 4.1 Schematic diagram of ultrathin film interferometry.

Conventional Interferometry

Ultrathin Film Interferometry

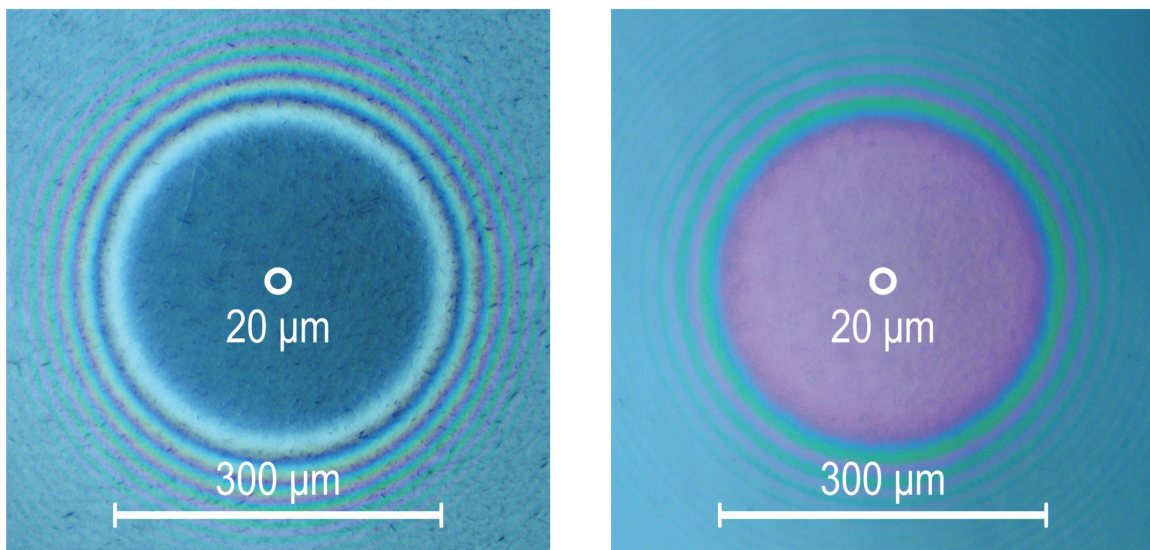


Fig. 4.2 Images of contact area in interferometry.

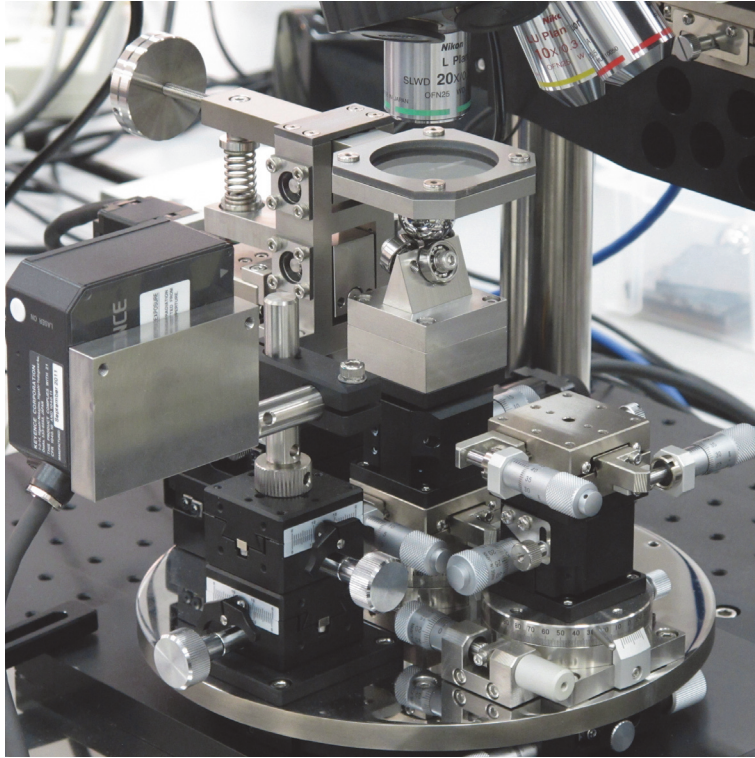


Fig. 4.3 Experimental apparatus.

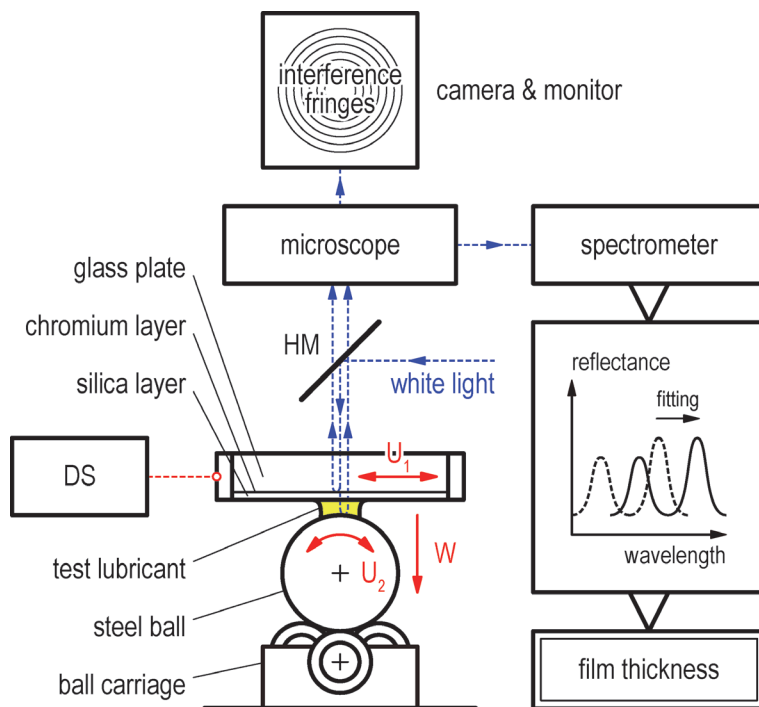
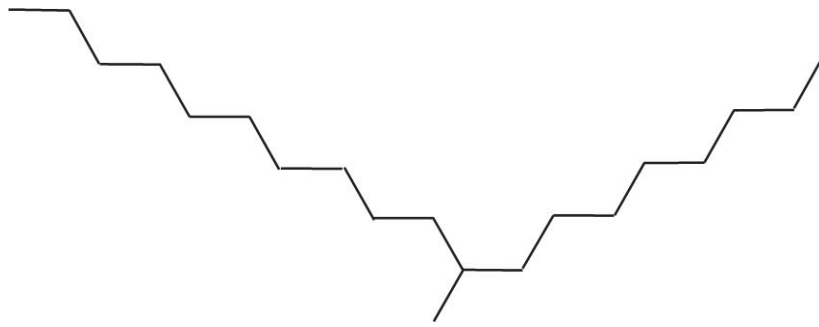
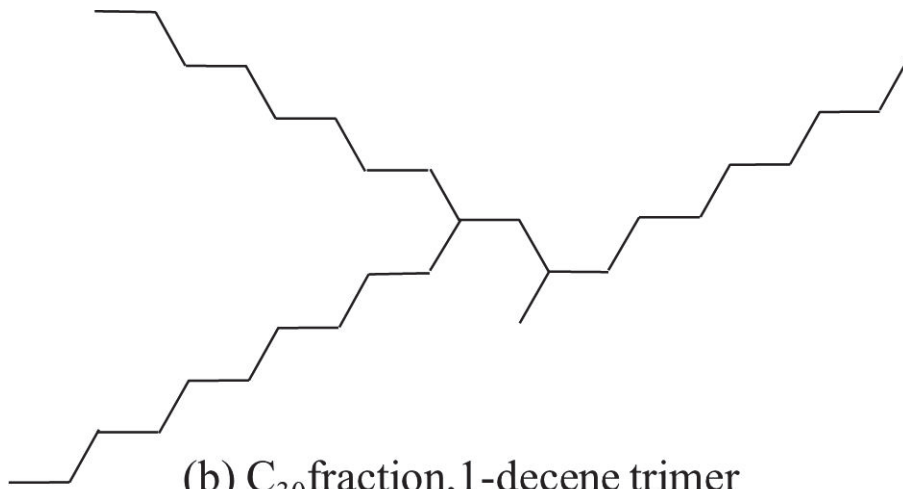


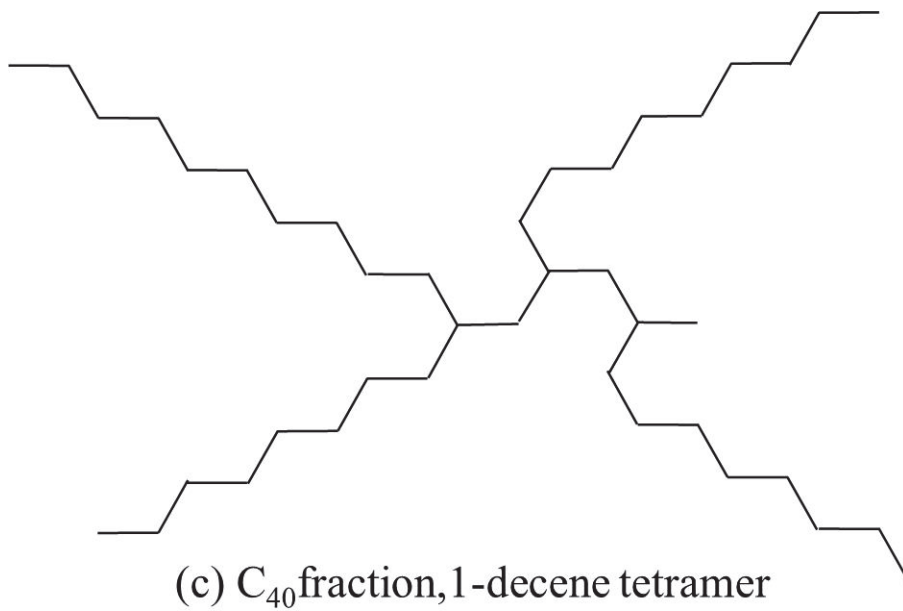
Fig. 4.4 Outline of ultrathin film interferometry system.



(a) C_{20} fraction, 1-decene dimer



(b) C_{30} fraction, 1-decene trimer



(c) C_{40} fraction, 1-decene tetramer

Fig. 4.5 Estimated structure of principal component:
(a) C_{20} fraction, (b) C_{30} fraction, (c) C_{40} fraction.

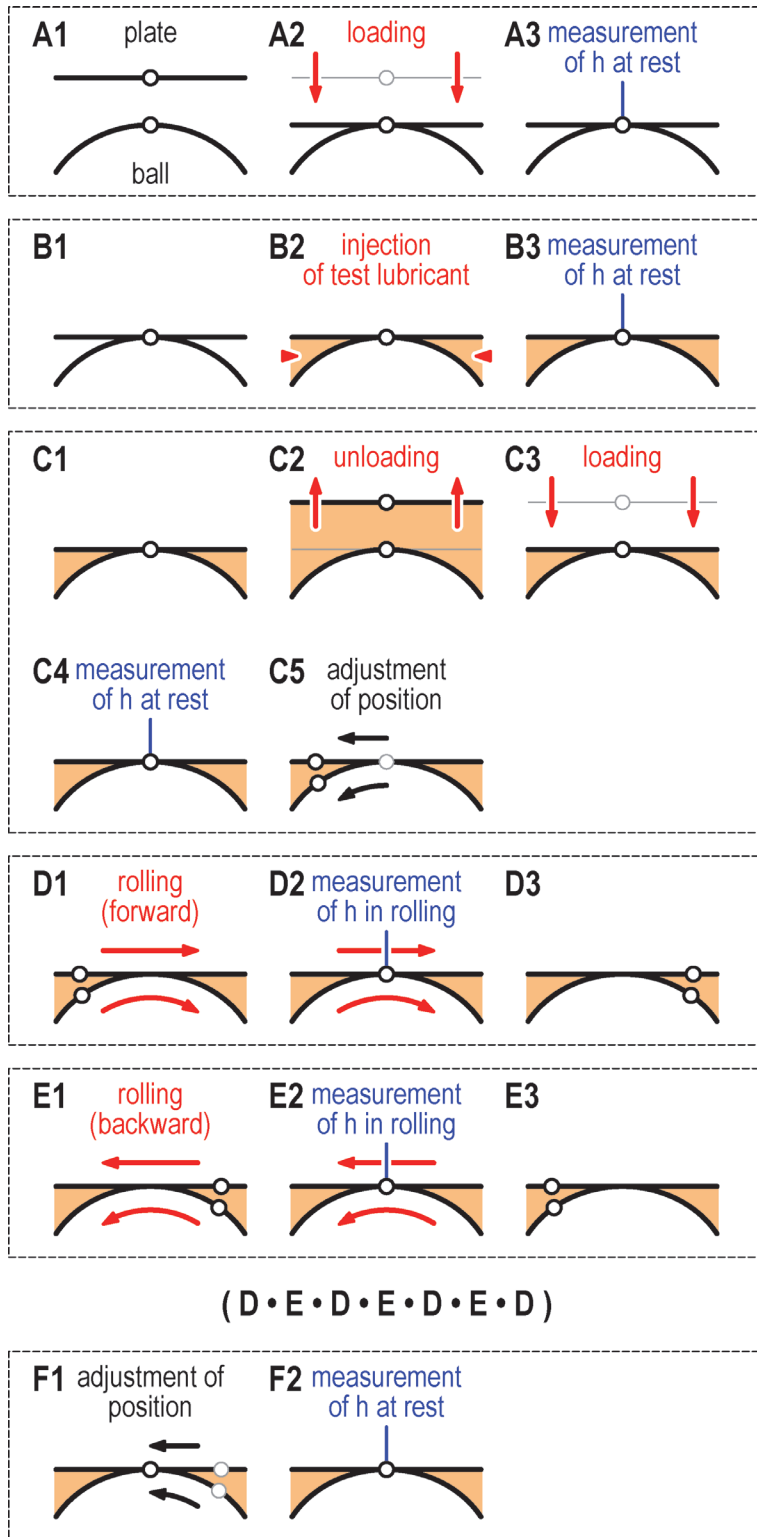


Fig. 4.6 Schematic diagram of experimental protocol.

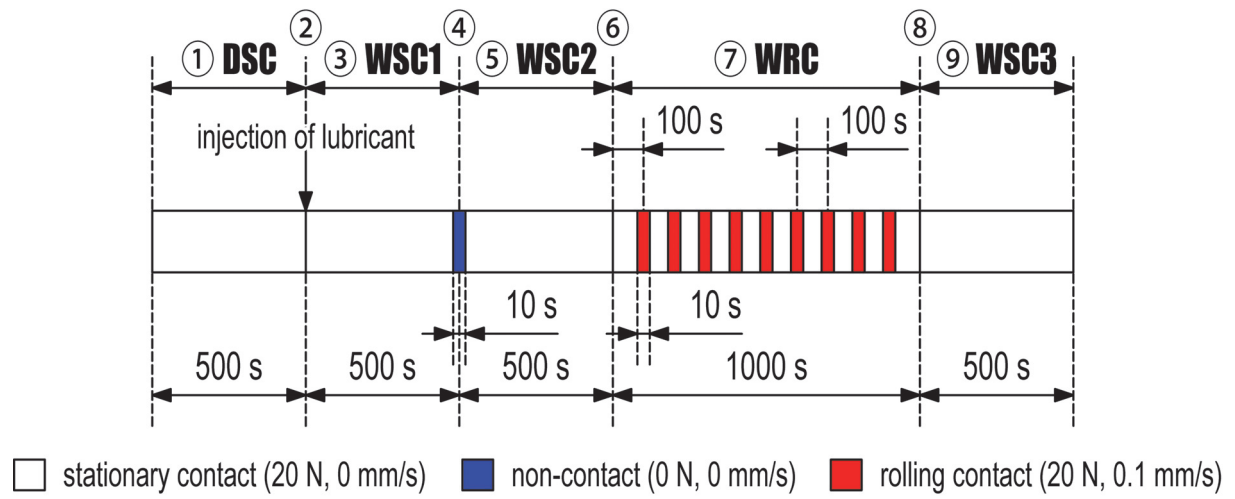
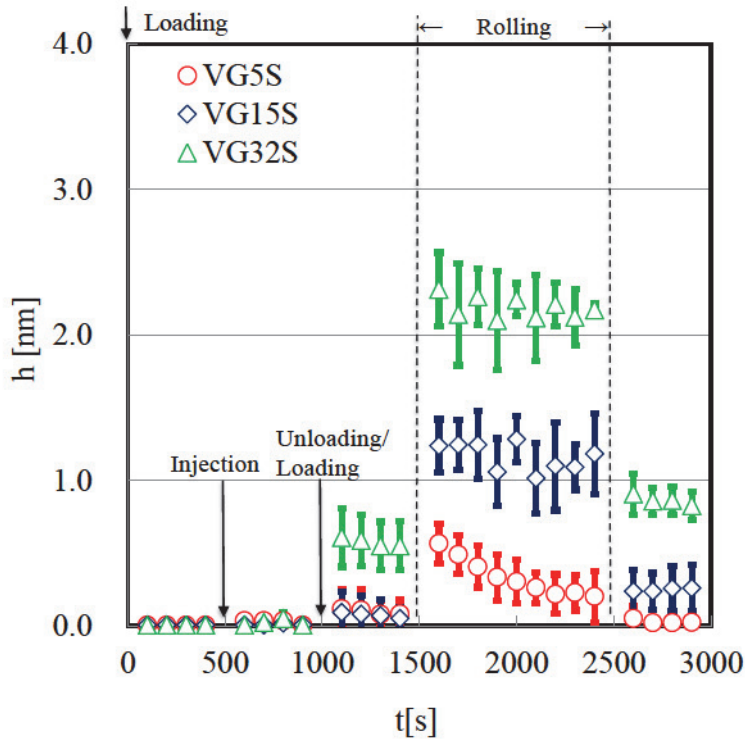
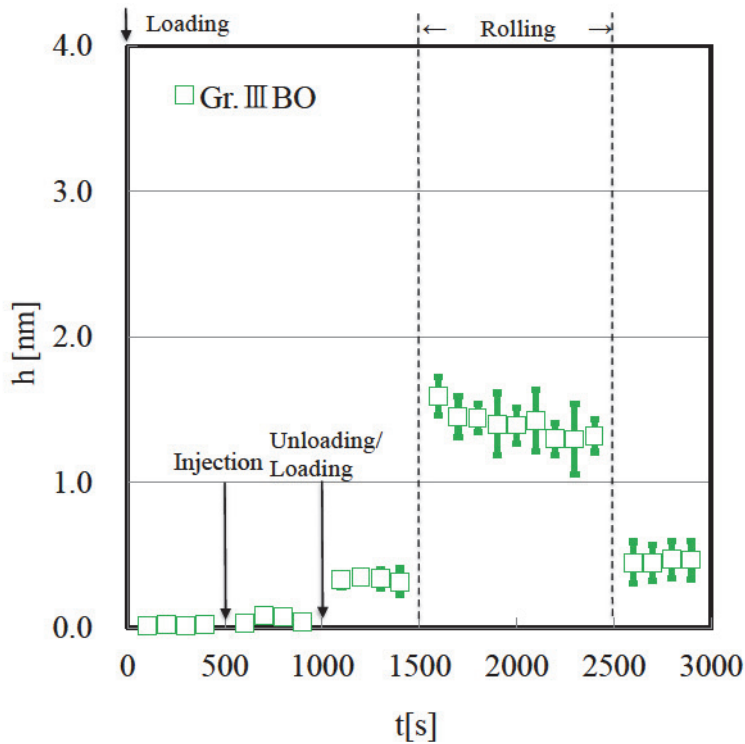


Fig. 4.7 Experimental protocol.



(a) PAO



(b) Gr. III BO

Fig. 4.8 Effect of base oil composition on lubricating film thickness.

第4章 各種添加剤の吸着挙動と境界潤滑膜

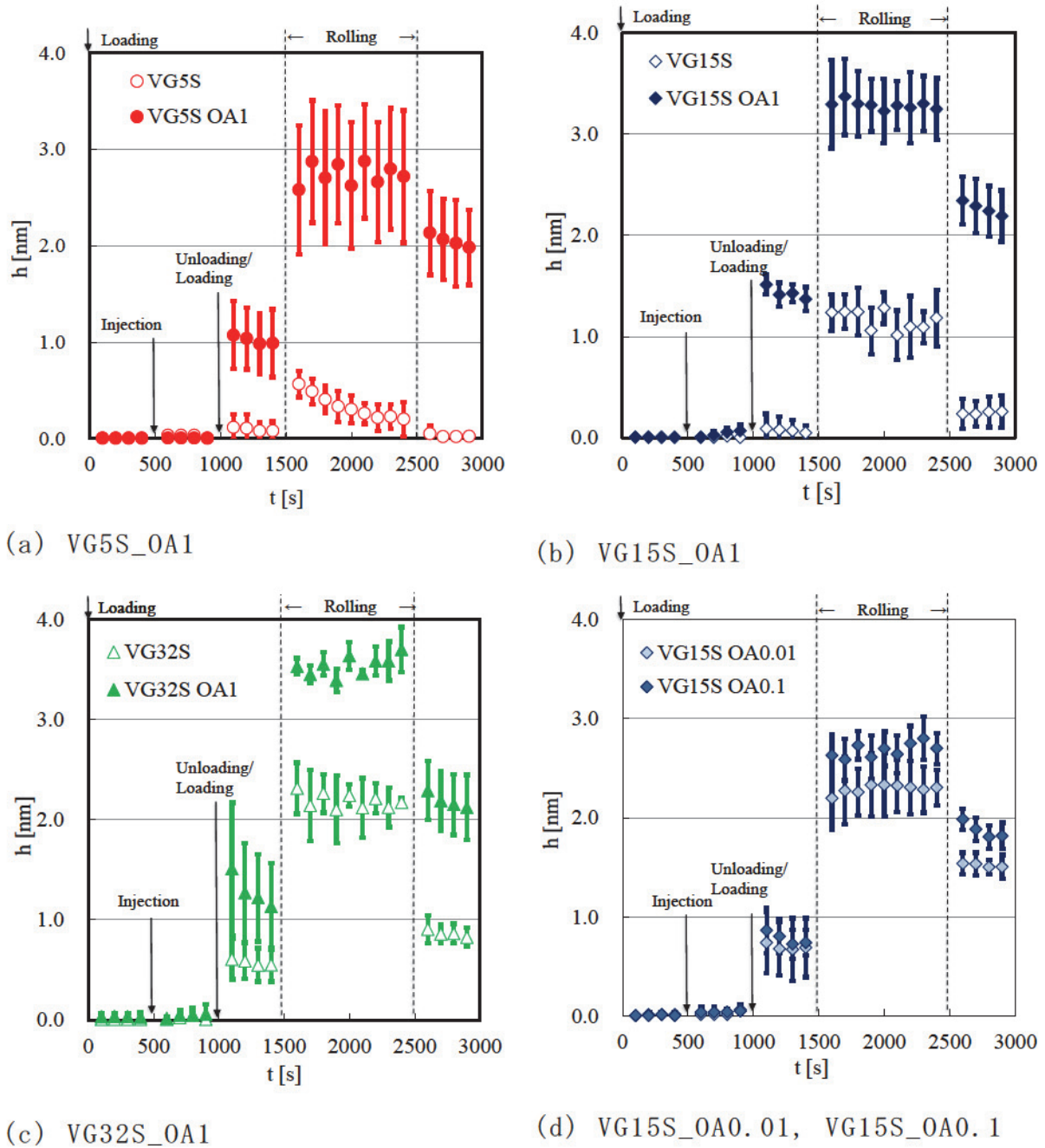


Fig. 4.9 Effect of oleic acid on lubricating film thickness.

第4章 各種添加剤の吸着挙動と境界潤滑膜

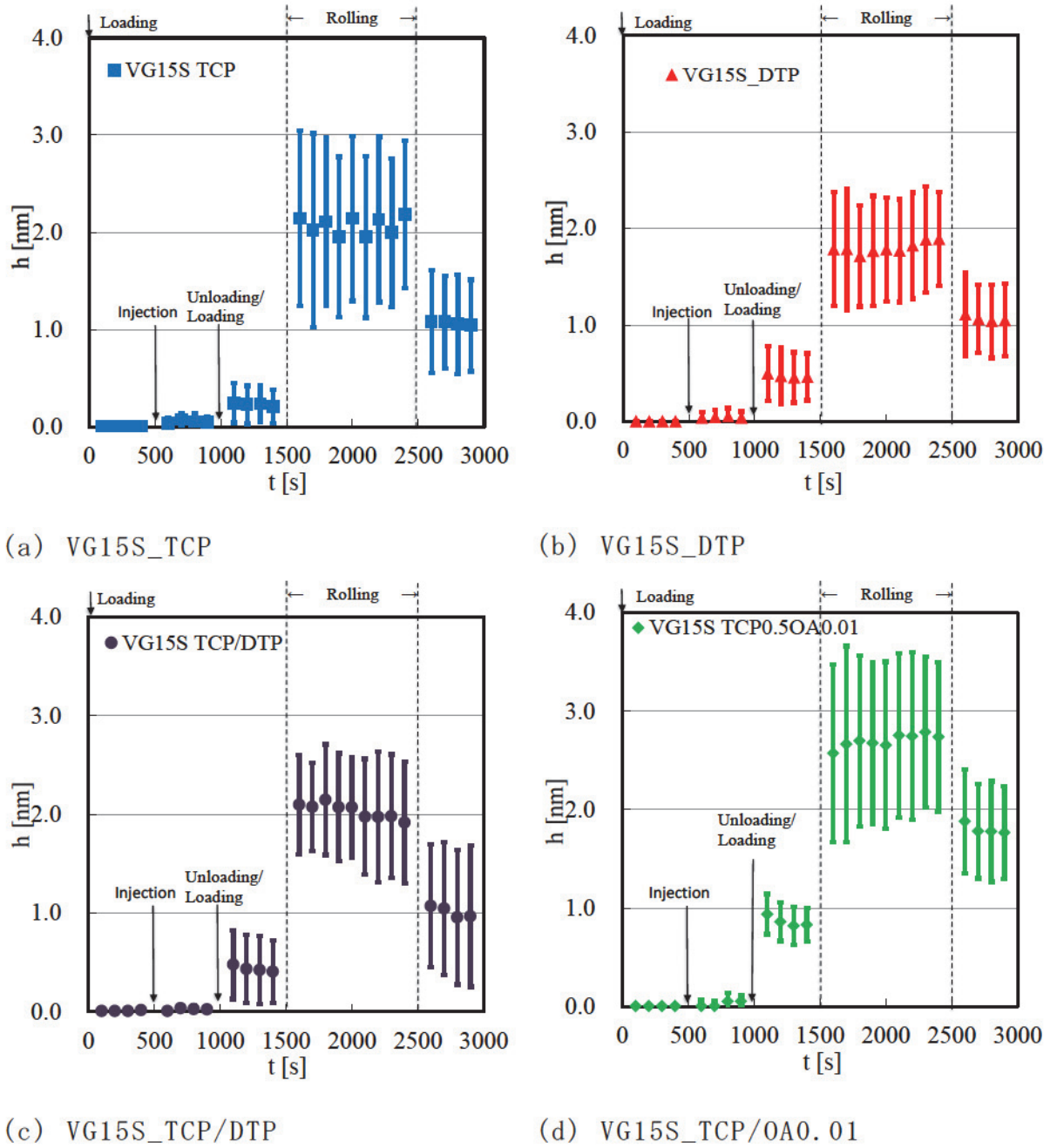


Fig. 4.10 Effect of additive on lubricating film thickness.

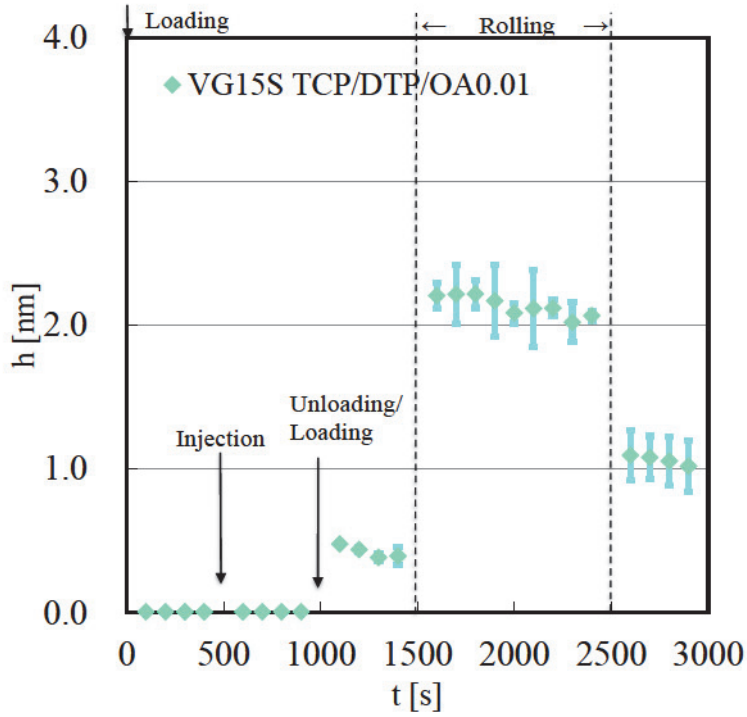


Fig. 4.11 Effect of additive on lubricating film thickness.

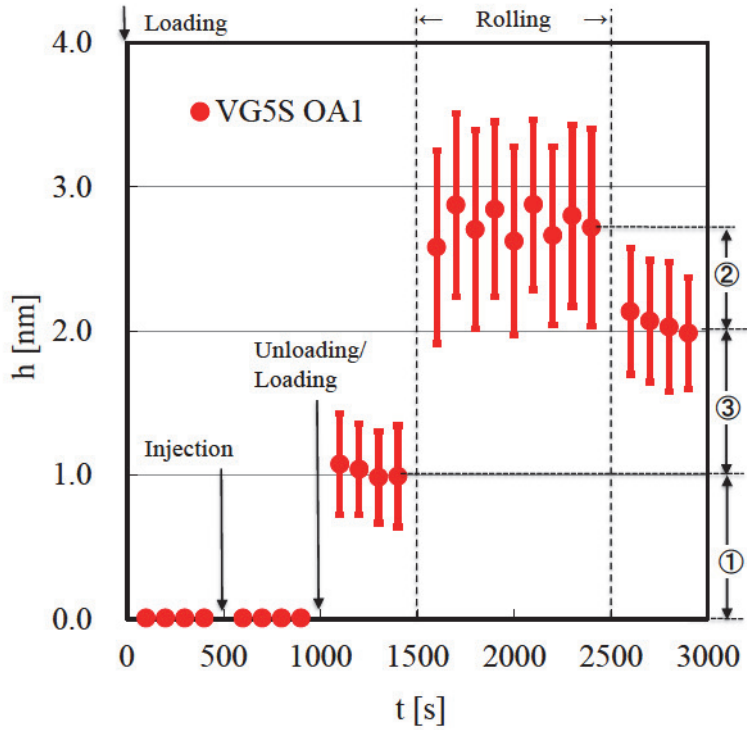


Fig. 4.12 Estimation of three types of films: (1) Initial boundary-film ①, (2) Rolling lube-film ②, (3) Remaining boundary-film (①+③).

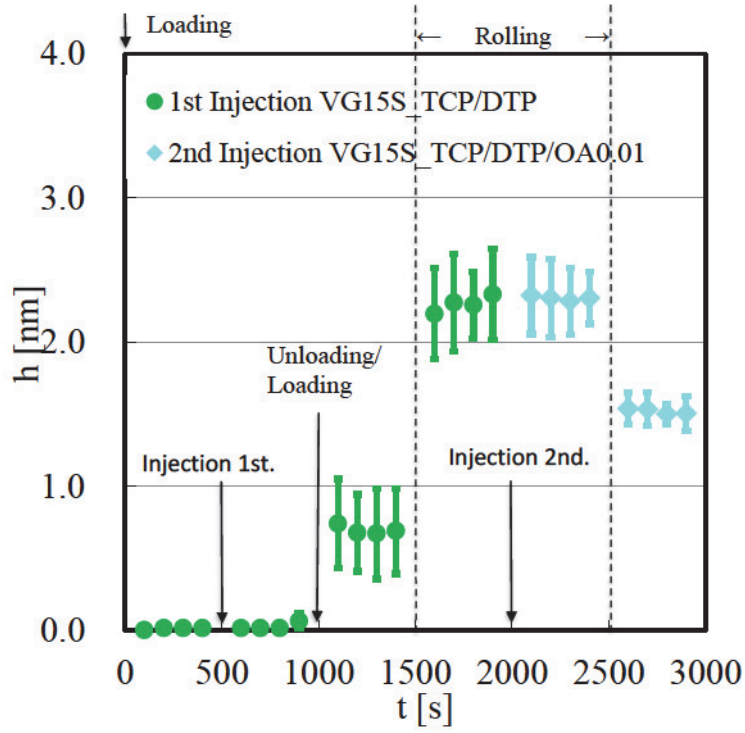


Fig. 4.13 Effects of two types of injections of lubricant.

第 4 章 各種添加剤の吸着挙動と境界潤滑膜

第5章

考察

第5章 考察

第5章 考察

5.1 緒言

潤滑油添加剤による，種々の機械要素しゅう動部の潤滑性向上は，費用対効果の高い手法であり，潤滑状態の過酷度が増していく流体潤滑から混合潤滑，そして境界潤滑へと変化する各潤滑領域においては，潤滑油の基油および添加剤による性能向上を図るために，従来以上に細やかな視点で事象を捉え，改善していくべき課題であると考えられる[1]．

本研究では，第3章において，実機ベーンポンプを用いた油圧システムにて，エネルギー損失低減となる潤滑油添加剤配合に関する指針を取得し，得られた指針を精度良く再現する摩擦試験方法とトライボフィルムが形成された潤滑条件の観点から論じた．さらに第4章では，超薄膜計測が可能な境界膜計測システムにて，反応初期に発生する基油および添加剤による吸着作用とその作用によって変化する初期境界膜厚さ，転がり条件下にて発生する流体膜厚さ，および転がり運動後にも残留する残留境界膜厚さの相関について論じた．

本章では，これらの検討結果を，油性剤やリン系添加剤により発現した潤滑特性改善効果と，しゅう動部に形成されたトライボフィルムとトライボフィルム形成過程における添加剤の吸着や転がりにより発現した境界膜厚さが，どのように関連づけられるかを総合的に考察した．

5.2 オレイン酸単独添加による潤滑性改善と境界膜厚さ

オレイン酸単独添加による潤滑性改善について考察すると、その添加効果を得たのは、表 3.5 に示した省エネルギー性をオレイン酸添加油である OA 油にて評価した後の、リングおよびベーンの摩耗重量変化である。結果として試験中、最少の摩耗量が得られたが、省エネルギー性評価における比較油であり、他試料油に比べれば省エネルギー性は小さい。この結果について、潤滑状態から考えると、超薄膜計測システムにて、基油 PAO およびオレイン酸添加油を比較した結果にて、オレイン酸 0.01 mass%は初期境界膜、流体膜、残留境界膜とも厚膜化する傾向を示し、基油である PAO の結果に比べれば、しゅう動部における境界潤滑は吸着作用により改善されていると考えられる。すなわち、試験後のリングしゅう動部の TOF-SIMS 分析 (図 3.10(a)) にて、最も高い強度で Fe^+ イオンが検出される以外は、オレイン酸などの吸着が見られなかった結果は、オレイン酸添加によって耐摩耗性は向上するが、最表面には強固といえるほどの境界膜形成に至らなかったためと考えられる。村瀬ら[2]は、パラフィン系鉱油にオレイン酸を含む 4 種のカルボン酸 0.01 mol/kg 添加油について、摩擦挙動と摩擦試験後のしゅう動部の TOF-SIMS による吸着物測定結果とを関連付けているが、カルボン酸の系において低摩擦となる系では、カルボン酸による鉄との化学吸着膜とともに、検出される Fe^+ イオンよりも多くの有機物の吸着が、摩擦低減に効果があると説明しており、オレイン酸による鉄との化学吸着膜が明確にみられないベーンリング間のしゅう動条件は、村瀬らの実験よりもマイルドな境界潤滑条件であり、オレイン酸の物理吸着特性が本実験条件下で大きく影響したと考えられた。オレイン酸単独の膜形成イメージを図 5.3 に示す。

5.3 TCPによる潤滑性改善におけるトライボフィルムと境界膜厚さ

TCPの吸着による研究では、大森ら[3]がTCPの鉄表面への吸着において吸着水の影響を論じているが、本試験におけるしゅう動部は潤滑油中であり、実機試験および各種実験室試験においては、その環境はほぼ同一であるため、試料油の比較においてはその影響は小さいものと考えた。まず、TCPによる潤滑性改善は、図3.7(b)に示したリング表面に形成されたトライボフィルムにより強く発現したことが示唆されたため、その形成過程について、境界膜の膜厚さと関連付けて考察した。超薄膜計測システムでは、基油にPAOおよびTCP添加油の初期境界膜、残留境界膜の膜厚さ測定にて、初期境界膜の膜厚さが、基油で得られた膜厚さに対して、添加剤による境界膜厚さの増加が見られないことは、TCPの静的吸着性能が十分ではないためと考えられる。しかし、初期吸着から動的な転がり条件に変化した後の、残留境界膜の厚膜化は、省エネルギー特性評価試験におけるトライボフィルム膜厚の成長と境界層BLの膜厚と関連があると考えられる。すなわち、TCPはマイルドな境界潤滑条件下では、Barcroft[4]が示すような十分なすべり条件や高温条件とはならず、金属リン酸塩が十分に形成されず、金属リン酸塩上にリン酸エステルが吸着するという、大森ら[5]の示した吸着性能までも十分に発現しなかったと考えた。省エネルギー性評価試験におけるベーン/リング間のしゅう動条件は、オレイン酸添加油においても摩耗が少なく、過酷な擦過条痕もみられないマイルドなしゅう動であるため、しゅう動部の発熱も、試験開始直後には十分ではなかったものと予想される。しかし、時間の経過に従い、しゅう動部の発熱が十分になった場合には、静的条件下で吸着性能の乏しいTCPの吸着特性が変化し、吸着・分解・反応によって、Barcroftが示す金属リン酸塩が形成されたと考えられる。BL層として形成されたリン酸鉄は、Godfrey[6]が示した固体表面へのTCPの吸着作用か、あるいは大森ら[5]が示したように、形成されたリン酸鉄にTCPが吸着すると

第5章 考察

いうメカニズムが発現するが、きわめてマイルドな境界潤滑条件であり、摩耗により減少する膜厚さに対して、それらトライボフィルムの成長が大きかったため、本処方系ではリン酸エステルや有機物を含む厚膜化したトライボフィルムが出現したと考えられた。TCP 単独添加油の膜形成イメージを図 5.4 に示す。

5.4 TCP/DTP による潤滑性改善におけるトライボフィルムと境界膜厚さ

上述した TCP 添加油の結果と異なり, TCP/DTP 添加油を用いた省エネルギー性試験結果である図 3.7(c)に示したリング表面に形成されたトライボフィルムは, TCP 添加油と比べ 1/5 程度の膜厚さであり, その形成過程は TCP 添加油とは大きく異なると考えられた. 超薄膜計測システムにおける境界膜形成からその形成過程を考察すると, まず初期境界膜厚さは, TCP 添加油で得られる膜厚は超えるが, DTP 添加油で得られた膜厚を超えない. さらに動的条件下である流体膜, 残留境界膜とも, それぞれの単独添加油の値を超えないことから, TCP および DTP が競争吸着による相乗効果を発現しなかったためと考えられた. ここで, 2 成分系を評価した B/R 摩擦試験のブロックしゅう動部に着目すると, 摩耗粉がしゅう動部入り口に堆積する過酷なしゅう動条件のため, TCP/DTP 添加油および TCP/DTP/OA 添加油とも, その添加剤の反応性が増し, $m/z=215, 231, 277, 293, 365, 437, 509$ に鋼材からの鉄と TCP の分解物からなる一連のピークと, TCP/DTP 添加油では $m/z=241$ の DTP 分子フラグメントイオンの存在が見られた. このことは, DTP が静的条件下での吸着性ととともに, 過酷な潤滑条件下においては高い反応性を持つと考えられる[7]. しかしながら, マイルドな潤滑条件であるリング/ベーン間のしゅう動部では, B/R 試験ほどの境界膜形成状態とはならず, TCP/DTP 添加油は OA 油と比較した場合に, 低摩擦化となるトライボフィルム形成には至らなかったと考えられ, リング/ベーン間のしゅう動における添加剤挙動の推定が, 一連の摩擦試験におけるしゅう動部のトライボフィルム解析および超薄膜計測システムにおける境界膜厚さ測定と関連付けられた. TCP/DTP2 成分系による膜形成イメージを図 5.5 に示す.

5.5 オレイン酸添加油によるリン系添加剤の潤滑性改善とトライボフィルム

省エネルギー性評価試験におけるベーン/リング間のしゅう動部において、TCP および DTP のリン系添加剤 2 成分系では省エネルギー性向上が認められない結果であったが、リン系添加剤 2 成分系へのオレイン酸 0.01 mass% の添加により、Fig. 3.5 に示した省エネルギー性向上が認められたことは、非常に有意義な結果を得たものと考えられる。境界膜の膜厚さと関連付けて考察すると、超薄膜計測システムにて TCP 添加油は静的吸着性能が十分ではないため、流体膜厚さを厚くする傾向があり、TCP 添加油に対して、DTP 添加油とオレイン酸添加油は、初期境界膜、残留境界膜とも厚さ増加が見られることから、静的条件下での吸着性能が高いと考えられた。しかし、リン系添加剤 2 成分にオレイン酸を加えた 3 成分系の初期境界膜、残留境界膜の膜厚さの絶対値は、リン系添加剤 2 成分系と差異は大きいものではなかったが、各工程における、膜厚さの偏差がきわめて小さく（図 4.11）、形成された境界膜が、各回ごとに安定した膜厚さを発現するという特徴を有していた。このことは、トライボフィルムの成長と大きく関連していると考えられる。すなわち、リン系添加剤 2 成分である TCP および DTP だけでは競争吸着による相乗効果を発現しないが、オレイン酸添加により対向する 2 面間の反応被膜形成が変化する。形成される反応被膜は、添加剤由来の反応物からなる初期境界層 BL と、その表層に吸着するトライボフィルム層であり、初期の吸着にて安定的な膜厚さで導入された添加剤が、しゅう動によりリン酸鉄を形成する。さらに、リン酸鉄は TCP 単独添加ほど厚膜化せず、この適度な膜厚さによって、しゅう動部に鉄が発生する（図 3.10(a), (d)）。結果、形成したリン酸鉄上に添加剤が吸着する作用と、発生した鉄とオレイン酸による金属石鹼の形成という、二つの省エネルギー性を有するトライボフィルム形成機構が発現したと考えられた。TCP/DTP およびオレイン酸添加による膜形成イメージを図 5.6 に示す。

5.6 結 言

- (1) ベーンポンプしゅう動部は、オレイン酸により、耐摩耗性は向上するが、最表面に強固といえるほどの境界膜は形成せず、オレイン酸の物理吸着特性が大きく影響したと考えられる。
- (2) ベーンポンプしゅう動部は、きわめてマイルドな境界潤滑条件のため、摩耗による薄膜化に勝る TCP によるトライボフィルムが形成され、リン酸エステルや有機物などの吸着物からなるトライボフィルムの厚膜化が出現したと考えられる。
- (3) マイルドな境界潤滑状態であるベーンポンプしゅう動部では、TCP/DTP 添加油は低摩擦化を発現するトライボフィルム形成には至らなかったと考えられる。一方、ベーンポンプのしゅう動における添加剤挙動の推定が、一連の摩擦試験におけるしゅう動部のトライボフィルム解析および超薄膜計測システムにおける境界膜厚さ測定と関連付けられた。
- (4) リン系添加剤 2 成分系へのオレイン酸添加により、添加剤の吸着特性が変化し、リン酸鉄の形成と適度な鉄の発生により、形成したリン酸鉄上に添加剤が吸着する作用と、発生した鉄とオレイン酸による金属石鹼の形成という、省エネルギー性を有するトライボフィルム形成機構が発現した。

文 献

- [1] 益子正文, 大森俊英: 油性剤ならびに耐荷重性向上剤の効果に及ぼす温度の影響, トライボロジスト, 50, 1 (2005)9.
- [2] A. Murase, T. Ohmori: ToF-SIMS analysis of model compounds of friction modifier adsorbed onto friction surfaces of ferrous materials, Surf. Interface Anal, 31 (2001) 191.
- [3] 大森俊英, 川村益彦: リン系極圧添加剤の鉄表面における吸着と反応 (第1報), トライボロジスト, 35, 3 (1990)181.
- [4] F. T. Barcroft: A technique for investigating reactions between E. P. additives and metal surfaces at high temperatures, Wear, 3 (1960) 440.
- [5] 大森俊英, 北村憲彦, 団野敦, 川村益彦: リン系極圧添加剤を配合した冷間鍛造用潤滑油の性能 (第3報), トライボロジスト, 36, 10 (1990) 799.
- [6] D. Godfrey: The lubrication mechanism of tricresyl phosphate on steel, ASLE Trans., 8 (1965) 1.
- [7] P. Rohrbach, P. Hamblin: An ashless EP/AW additives with new performance level for industrial lubricants, Proc. ITC Nagasaki (2000) 1245.

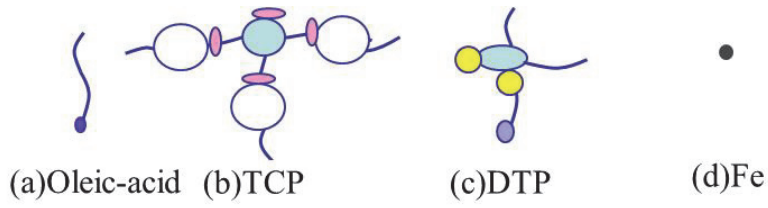


Fig. 5.1 Remarks of additives and Fe (a) Oleic-acid, (b) TCP, (c) DTP, (d) Fe.

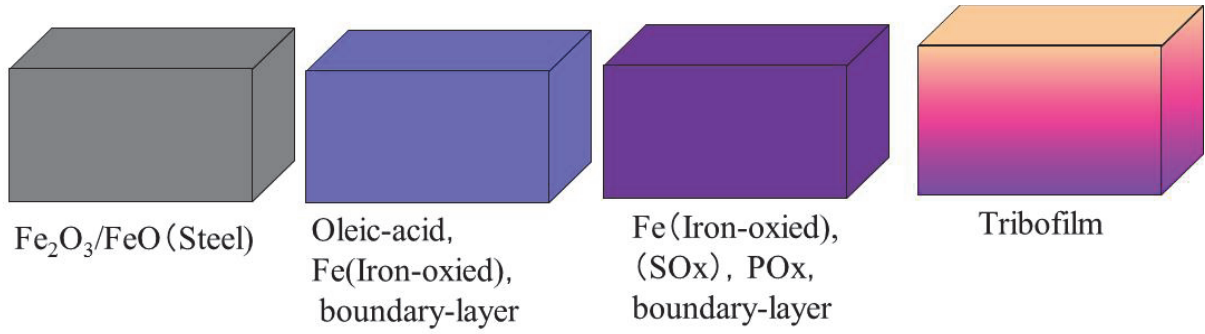


Fig. 5.2 Remarks of boundary-layer and tribofilm.

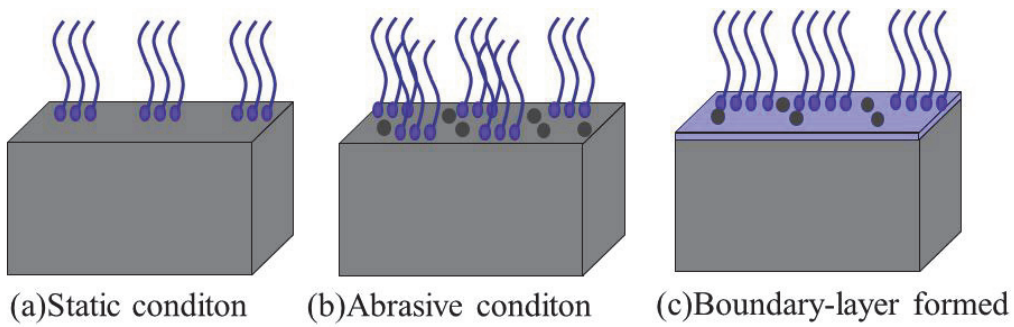


Fig. 5.3 Schematic diagram of film formation (oleic acid).

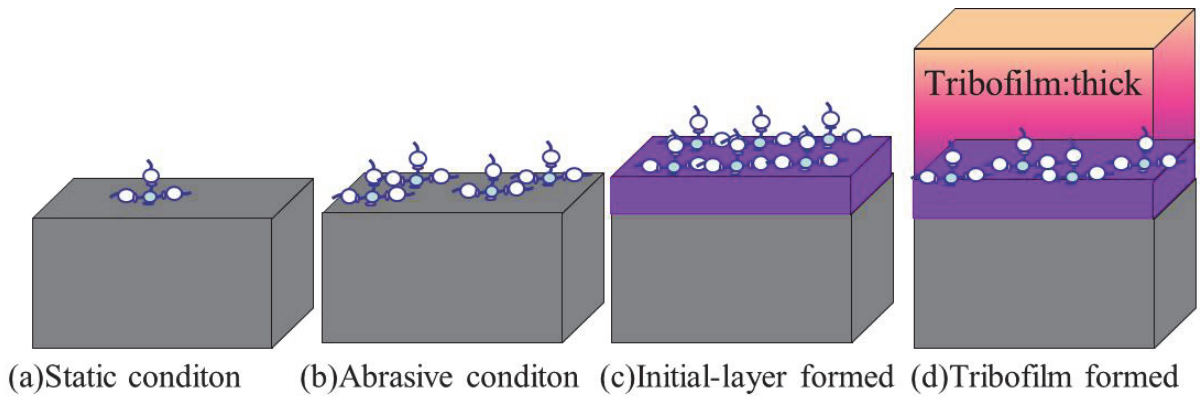


Fig. 5.4 Schematic diagram of film formation (TCP).

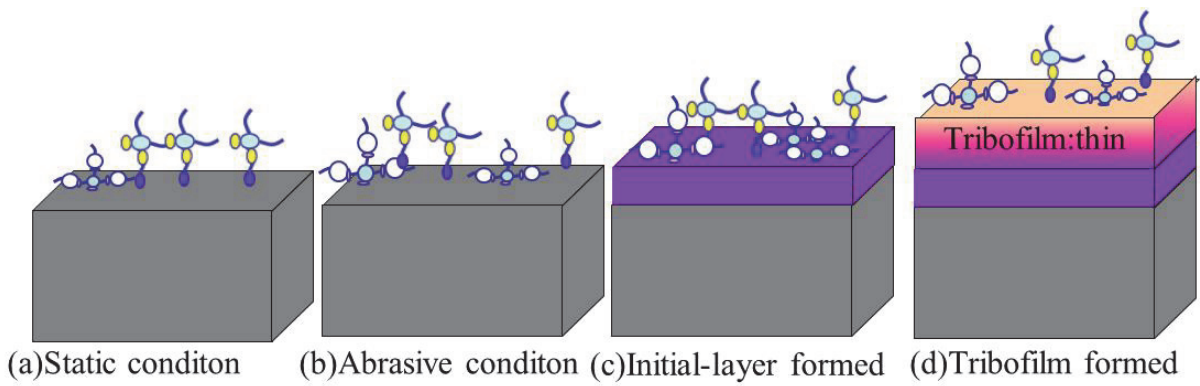


Fig. 5.5 Schematic diagram of film formation (TCP and DTP).

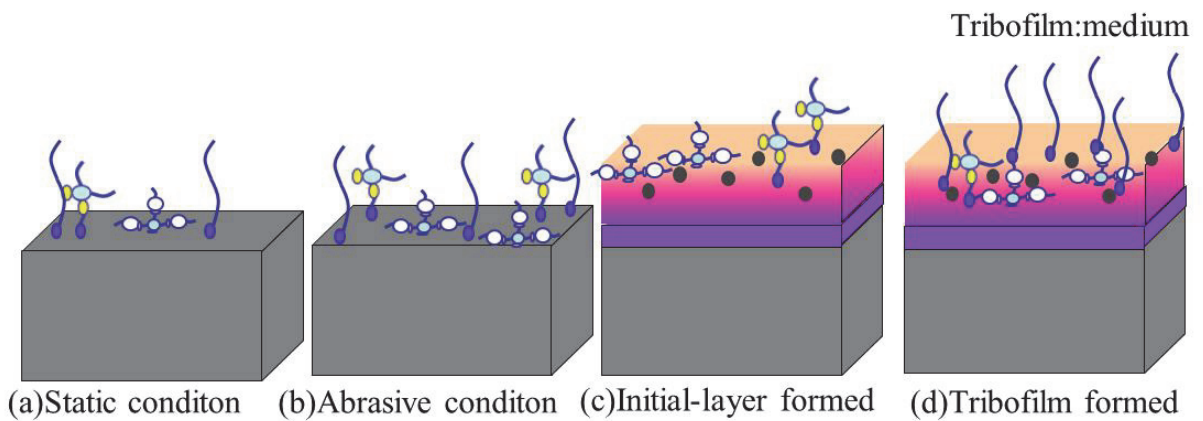


Fig. 5.6 Schematic diagram of film formation (TCP, DTP, and oleic acid).

第 6 章

結 論

第 6 章 結 論

第6章 結論

本論文では，産業機械の省エネルギー化の鍵となる工業用潤滑油の性能向上を念頭に置き，潤滑油添加剤の境界潤滑性能に着目して実施した一連の実験的検討について論じた．

第1章「序論」では，近年の油圧作動油に求められる性能と対応した高性能化に関し歴史的な背景とともに，その概要を説明し，現在求められている環境保護の観点から求められる省エネルギー性能向上に関し，本研究の目的である潤滑油添加剤による省エネルギー化のためには，物理的・化学的に作用した後に形成される反応被膜の状態を的確に捉えらえることの重要性を述べた．

第2章「油圧作動油の省エネルギー化と摩擦特性」では，油圧作動油の省エネルギー化に関し，油圧システムのエネルギー損失低減という観点から行われた，潤滑油性能向上に関する過去の研究について述べた．また境界潤滑メカニズム解明のためになされてきた，添加剤の作用機構に関する研究の多くが，過酷なしゅう動条件における摩擦により生じる反応被膜と形成された被膜分析により得られた知見であり，省エネルギー性などのマイルドな境界潤滑状態での添加剤の作用効果と相関が見られないことから，実機による評価とともに，接触開始時に形成されるトライボフィルムの膜解析や，接触初期における境界潤滑膜の挙動を調べることが大変重要であることを述べた．

第3章「リン系添加剤の摩擦特性」では，実機ベーンポンプを用い電力消費特性を評価し，油圧作動油に配合した添加剤がベーン・カムリングしゅう動部に作用して形成するトライボフィルムとその詳細分析を行い添加剤作用機構に関して考察した．さらにベーンポンプ試験における省エネルギー性と複数の摩擦試験機による摩擦特性と形成されたトライ

第6章 結論

ボフィルムの比較評価を行い考察した，その結果，以下の結論を得た．

〔ベーンポンプ試験における省エネルギー性とトライボフィルムの相関〕

- (1) TCP 添加油，TCP/DTP 添加油，TCP/DTP/OA 添加油を用いると，その中に炭化水素を少なからず含んだトライボフィルムが形成された．
- (2) TCP 添加油では，リン酸化合物を主体とするトライボフィルムにより作動油としての省エネルギー性は OA 添加油よりも良好となる．トライボフィルムは最も厚膜化する傾向を示す．
- (3) TCP/DTP 添加油では，TCP によるリン酸化合物を主体とするトライボフィルム形成に DTP が影響を及ぼす．その結果，作動油としての省エネルギー性は，OA 単独の場合と同程度となる．トライボフィルムは最も薄膜化する傾向を示す．
- (4) TCP/DTP 添加油に OA を加えると H，Fe，FeO，P，PO₂，PO₃ からなる化合物がトライボフィルム最表面に強く吸着し，鉄を含むこの吸着物が高い潤滑性能を有することにより，最高の省エネルギー性を発揮した．トライボフィルム厚さは，結果として 70 nm まで回復した．

〔摩擦試験機による摩擦特性とトライボフィルムの相関〕

- (5) B/R 摩擦試験では，ベーンポンプのしゅう動部よりも過酷なしゅう動条件となり，省エネルギー性と摩擦特性には相関が見いだせなかった．また，TCP と共存する DTP は過酷なしゅう動条件下では吸着性が向上した．
- (6) P/D 摩擦試験では，ベーンポンプしゅう動条件と同等のしゅう動状態が再現でき，省エネルギー性と摩擦特性に相関が認められた．
- (7) トライボフィルム解析において，TEM によるトライボフィルム断面観察と TOF-SIMS による最表面吸着物推定を用いた，添加剤作用機構解明は，基油および添加剤を含むしゅう動部反応機構解明に有効な手法である．

第6章 結論

第4章「各種添加剤の吸着挙動と境界潤滑膜」では、反応初期に発生する基油および添加剤の吸着と吸着膜厚さに着目し、超薄膜光干渉法を利用した膜厚の in-situ 計測により、転がり接触初期における、潤滑油添加剤に起因する境界潤滑膜の膜厚さを測定し、その形成機構に関して考察した。その結果、以下の結論を得た。

- (1) VG15S における残存境界膜と、VG32S における初期境界膜と残留境界膜は、基油成分以外の残存物を含む Gr. III 基油における残存境界膜と初期境界膜の発現と同様、残存物により発現する。
- (2) オレイン酸は、初期境界膜および残留境界膜を厚くする性質を持つ。さらに初期境界膜厚さは、添加量と相関して厚くなるが、残留境界膜は 0.01 mass% 添加においても、一定の膜厚さとなり、動的条件下での吸着特性と静的条件下での吸着特性が異なる。
- (3) TCP は転がりにおける流体膜と残留境界膜を厚くする性能を持ち、動的条件下での吸着性能が他の DTP, オレイン酸よりも高いことが示唆された。
- (4) DTP は初期境界膜および残留境界膜を厚くする性質を持ち、静的条件下での吸着性能が TCP, オレイン酸よりも高いことが示唆された。
- (5) TCP 共存下では、オレイン酸は競争吸着により、初期境界膜および残留境界膜を厚膜化する。
- (6) TCP/DTP 共存下では、オレイン酸は TCP との競争吸着による厚膜化と、TCP に対する DTP の吸着阻害を抑制する効果を発現し、安定化した境界膜を形成する。

第5章「考察」では、第3章および第4章を総括し、各章における研究で得られた知見をもとに、省エネルギー化を発現した添加剤配合系におけるトライボフィルム形成に関して、第2章で示した過去の研究における知見と総合的な考察を行った。その結果、以下の結論を得た。

第6章 結論

- (1) ベーンポンプしゅう動部は、オレイン酸により、耐摩耗性は向上するが、最表面に強固といえるほどの境界膜は形成せず、オレイン酸の物理吸着特性が大きく影響したと考えられる。
- (2) ベーンポンプしゅう動部は、きわめてマイルドな境界潤滑条件のため、摩耗による薄膜化に勝る TCP によるトライボフィルムが形成され、リン酸エステルや有機物などの吸着物からなるトライボフィルムの厚膜化が出現したと考えられる。
- (3) マイルドな境界潤滑状態であるベーンポンプしゅう動部では、TCP/DTP 添加油は低摩擦化を発現するトライボフィルム形成には至らなかったと考えられる。一方、ベーンポンプのしゅう動における添加剤挙動の推定が、一連の摩擦試験におけるしゅう動部のトライボフィルム解析および超薄膜計測システムにおける境界膜厚さ測定と関連付けられた。
- (4) リン系添加剤 2 成分系へのオレイン酸添加により、添加剤の吸着特性が変化し、リン酸鉄の形成と適度な鉄の発生により、形成したリン酸鉄上に添加剤が吸着する作用と、発生した鉄とオレイン酸による金属石鹸の形成という、省エネルギー性を有するトライボフィルム形成機構が発現した。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり，多くの方々にご支援を頂きました．ここに謹んで感謝の辞を述べさせていただきます．

責任指導教員である中野健准教授には，長い期間にわたり，様々なご指導およびご鞭撻をいただきましたこと，深く感謝申し上げます．

本論文の審査を務めてくださった，森下信教授，多々見純一教授，荒牧賢治准教授、白石俊彦准教授には，本研究を進める上で，有意義かつ貴重なご意見をいただきましたこと，深く感謝申し上げます．

本研究を遂行するにあたり，中野研究室在籍の田所千治様，眞鍋和幹様，前川覚様，仁平貴大様，角直広様，吉武知美様，原山真弓様には多くの手助けをいただきましたこと，深く感謝申し上げます．

本研究の発表の機会を与えていただいた，JX 日鉱日石エネルギー株式会社 常務取締役 中央技術研究所 所長 五十嵐仁一博士，中央技術研究所 副所長 松岡徹博士に，厚く御礼申し上げます．また，松岡徹博士には，本研究において多大な支援をいただきましたこと，深く感謝申し上げます．

三菱石油株式会社（現 JX 日鉱日石エネルギー株式会社）時代から，多くの研究においてご指導を賜りました湘南工科大学 村木正芳教授，本研究開始時に同僚であった三本信一様，中尾元様，高橋邦子様，トライボフィルムの分析でご協力いただいた岩波睦修様，小西友弘様，今野聡一郎様には厚く御礼申し上げます．

最後に，日々の生活の中で私にやすらぎを与えてくれている 妻 和子と 3 人の子供たち，達也，翔太，愛，そして私に工学系大学の道に進むことを後押しし，昨年 2 月に他界した父，私たち家族を温かく見守ってくれている母に，心から感謝の意を表します．