

金属，硫黄，リン原子不含摩擦調整剤のトライボロジー挙動

児玉 邦彦*, 横川 夏海*, 滋野井 悠太*, 藤原 淑記**, 藤田 光宏***

Tribological Characteristics of a Friction Modifier that does not Contain Metal, Sulfur, and Phosphorus Atoms

Kunihiko KODAMA*, Natsumi YOKOKAWA*, Yuta SHIGENOI*,
Toshiki FUJIWARA**, and Mitsuhiro FUJITA***

Abstract

We developed a friction modifier called FFJ-1 that does not contain environmentally hazardous atoms such as those of metals, sulfur, or phosphorus. Adding a small amount of FFJ-1 improved the tribology features of lubricants. Their anti-wear properties were improved even under high-temperature or high-load conditions, wherein the oil film becomes thin. In particular, when using FFJ-1 with MoDTC, the low-friction properties of MoDTC were significantly improved.

1. はじめに

近年、省資源、CO₂削減の観点から機器の高効率化が求められており、潤滑剤による摩擦低減も重要なアイテムの一つとなっている。摩擦低減には潤滑剤の低粘度化が有効であるが、油膜切れが起きやすくなるため摩耗・焼付きが懸念され、低摩擦化と摩耗・焼付き抑制両立のために潤滑剤には基油に加えて極圧剤、摩擦調整剤などさまざまな添加剤が用いられている。本稿では、金属、硫黄、リン原子を含有しない新規な摩擦調整剤FFJ-1の基油への単独添加およびモリブデンジチオカーバメート（MoDTC）と併用した際のトライボロジー挙動について述べる。

FFJ-1はFig. 1に示すイメージの分岐構造を有する化合物であり、側鎖に基材と相互作用する極性基と疎水基油への溶解性基を最適に配置することにより、基油への溶解性、基材への偏在性を両立し、極圧部に集積して摩擦調整剤として機能するように設計されている。

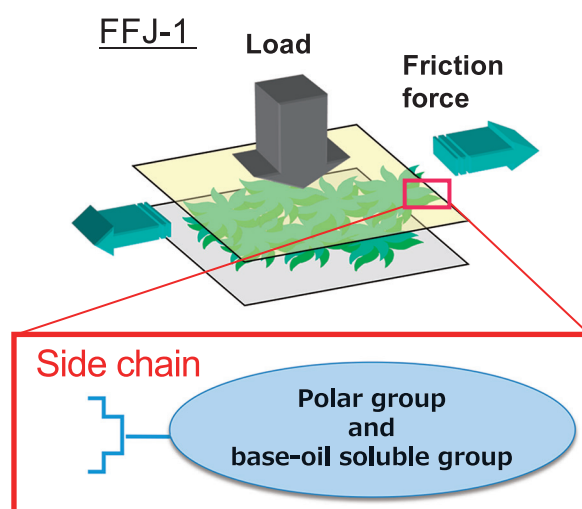


Fig. 1 Design of FFJ-1

本誌投稿論文（受理2016年12月5日）

*富士フイルム（株）R & D統括本部
有機合成化学研究所
〒258-8577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577

*Synthetic Organic Chemistry Laboratories
Research & Development Management Headquarters
FUJIFILM Corporation
Ushijima, Kaisei-machi, Ashigarakami-gun, Kanagawa
258-8577, Japan

**富士フイルム（株）高機能材料開発本部
〒107-0052 東京都港区赤坂9-7-3

**Highly Functional Materials Business Development
Headquarters
FUJIFILM Corporation
Akasaka, Minato-ku, Tokyo
107-0052, Japan

***富士フイルム（株）R & D統括本部
解析技術センター
〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

***Analysis Technology Center
Research & Development Management Headquarters
FUJIFILM Corporation
Nakanuma, Minamiashigara, Kanagawa
250-0193, Japan

Table 1 Properties of the friction modifier FFJ-1

	FFJ-1	
Appearance	Pale-yellow liquid	
Kinematic viscosity (mm ² /s)	40°C	720
	100°C	64
Metal content	wt%	<0.005
S content	wt%	<0.005
P content	wt%	<0.005

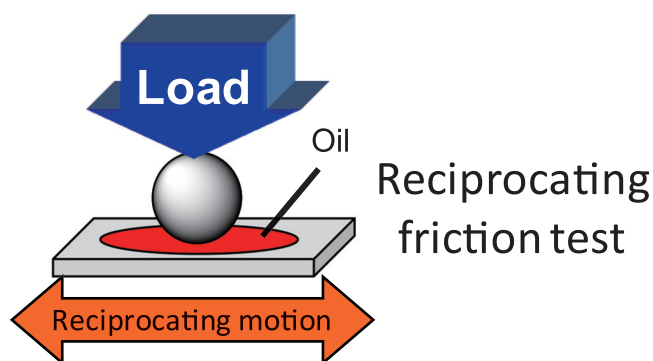


Fig. 2 Friction-test method

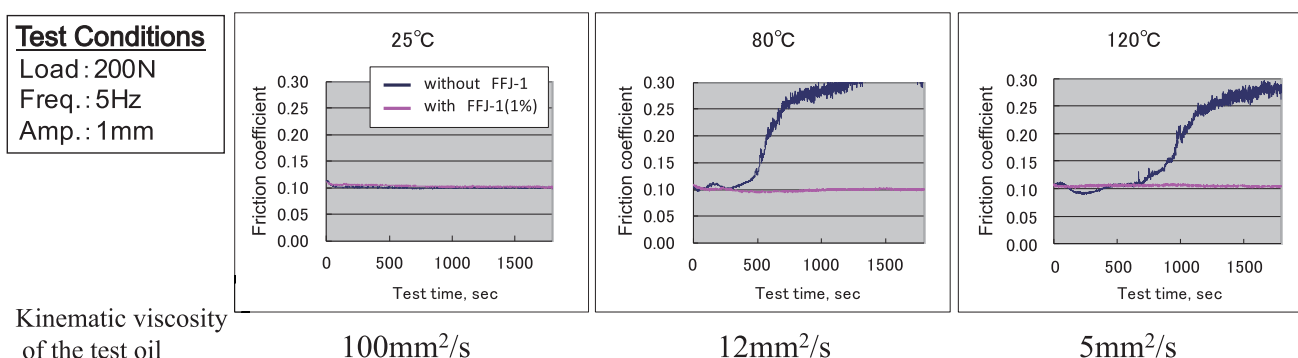


Fig. 3 Friction coefficient of Gr-I oil with and without FFJ-1

FFJ-1の特性をTable 1に示す。FFJ-1は環境懸念元素である金属、硫黄、リン原子を含有しない環境に配慮した無灰系摩擦調整剤である。

2. 実験

2.1 試料油

本実験に用いた試料油としては基油への添加系についてはGroup-IまたはIIIの鉱油系基油を用い、また、完成油への添加系として低粘度ガソリンエンジンオイル (ULV-GEO) に摩擦調整剤FFJ-1を1～2wt%添加して用いた。

2.2 試験方法

摩擦試験は試験片としてSUJ2 (高炭素クロム鋼) の10mmボール、およびプレートを用い、ボールとプレート間に潤滑油を挟んだ状態で高速往復運動させるボールオンプレート往復摩擦試験を行い、温度、荷重を変化させた際の摩擦係数を観測した (Fig. 2)。

3. 試験結果と考察

3.1 基油へのFFJ-1添加効果

Fig. 3にGr-I基油を用い、25°C～120°Cまで温度を変化させて摩擦試験を行った際の摩擦係数に対するFFJ-1の添加効果を示す。Gr-I基油のみでは、80°C、120°Cの高温条件において摩擦係数の上昇が見られたのに対し、FFJ-1を1wt%添加することで、高温条件においても摩擦係数の上昇は見られなかった。この結果は、温度上昇に伴いオイル粘度が低下し、油膜が薄くなるため、基油のみでは油膜が破断して金属同士の接触が起これ、摩擦係数が上昇しているのに対し、FFJ-1を添加することで、油膜が破断せず、安定な摩擦状態を維持できているものと推測している。

Fig. 4に120°Cで30分摩擦試験を行った後のボール摩耗痕の写真を示す。FFJ-1無添加では摩耗痕直径が大きく、激しく摩耗しているのに対し、FFJ-1を添加することで摩耗が大幅に抑制されている。このようにFFJ-1は油膜切れが起きやすい低粘度領域において摩耗を抑制する。作用メカニズムとしては、FFJ-1が摩擦部に吸着または集積して油膜を維持することで、金属同士の接触を防ぎ、摩耗を抑制していると推測している。

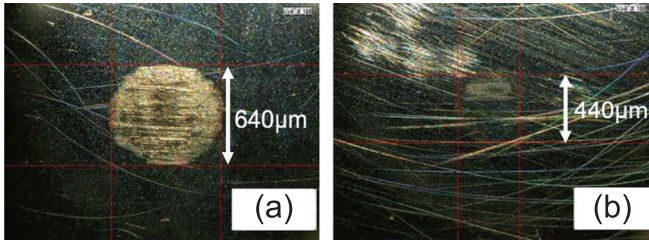


Fig. 4 Optical images of wear scars on a ball after a 30-min test at 120°C : (a) without FFJ-1 and (b) with FFJ-1 (1 wt%)

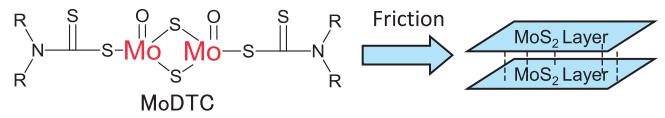


Fig. 5 Function of MoDTC

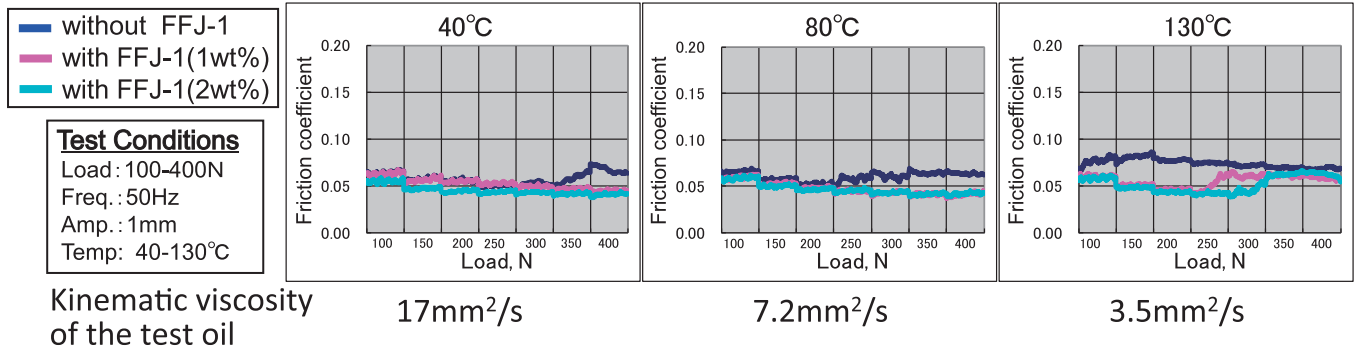


Fig. 6 Friction coefficient of a low-viscosity gasoline engine oil (containing MoDTC) with and without FFJ-1

3.2. モリブデンジチオカーバメート (MoDTC) との併用効果

モリブデンジチオカーバメート (MoDTC) は摩擦調整剤として省燃費エンジンオイルなどに広く用いられている添加剤であり、摩擦面で反応して形成する層状MoS₂の層間すべりにより優れた低摩擦効果を発現するといわれている (Fig. 5) ²⁾。しかしながら、高温・高荷重などの厳しい摩擦条件においては、MoS₂層同士の強い接触により、MoS₂層が破壊され、低摩擦を維持できなくなると考えられ、低摩擦の持続性に課題があった。

Fig. 6にMoDTCを含有する市販の低粘度ガソリンエンジンオイル (ULV-GEO) を用い、荷重を100Nから400Nまでステップ上昇させて摩擦試験を行った際の、各温度における摩擦係数へのFFJ-1の添加効果を示す。

ULV-GEOはMoDTCの効果で低荷重領域では0.05程度の非常に小さい摩擦係数を示す。しかしながら、荷重を上げていくと、摩擦係数の上昇が見られ、MoDTCの低摩擦効果が減少する。この挙動はオイル粘度が低くなる高温で試験するほど顕著に見られ、130°Cでの摩擦試験においては低荷重領域から摩擦係数の上昇が見られた。先述のように、MoDTCは摩擦面で反応して形成されたMoS₂層に起因して低摩擦効果を発現していると考えられているが、高温、高荷重のような厳しい摩擦条件では油膜が破断しやすく、境界潤滑状態となりMoS₂層が破壊されてしまったため、摩擦係数が上昇したと考えられる。

一方、FFJ-1を添加すると、無添加に比べてより高温・高荷重まで摩擦係数の上昇を抑制している。FFJ-1は油膜を維持し、摩擦を抑制する機能を有することから、MoS₂層の破壊を抑制し、低摩擦状態を維持しているメカニズムが想定され、MoDTCの低摩擦効果の持続性向上が期待される。

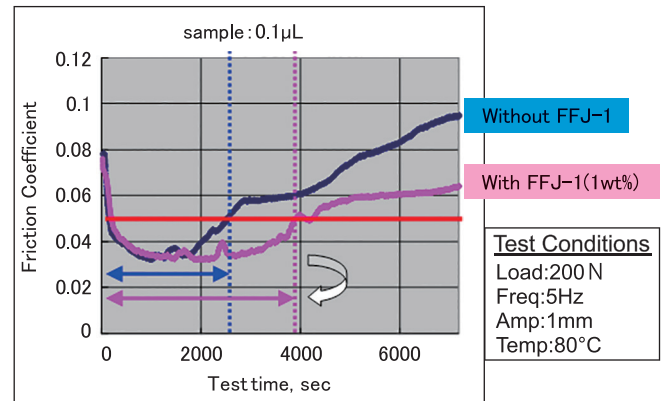


Fig. 7 Durability of MoDTC with and without FFJ-1

MoDTC含有市販ガソリンエンジンオイルを用い、試験サンプル量を極少量とし、MoDTCの供給を制限した条件で摩擦試験を行うことでFFJ-1添加によるMoDTCの低摩擦効果の持続性向上を検証した。Fig. 7は試験油を極少量である0.1マイクロL用いて摩擦試験を行った時の試験時間に対する摩擦係数の変化である。FFJ-1無添加だと、比較的早い試験時間から摩擦係数の上昇が見られたのに対し、FFJ-1を添加すると摩擦係数の上昇が抑制され、摩擦係数が0.05を超えるまでの時間が約1.5倍となり、低摩擦効果の持続性が向上した。この結果は、先に述べたようにFFJ-1がMoS₂層の破壊を抑制し、MoDTCの消費速度を低下させることができたため、MoS₂層の形成が長時間継続し、低摩擦特性の持続性が向上したものと推測している。

このように、FFJ-1はMoDTCの機能を阻害せず、むしろ相乗的に機能して、MoDTCの低摩擦効果をより広い温度/荷重範囲で発現させ、持続性を向上させる。

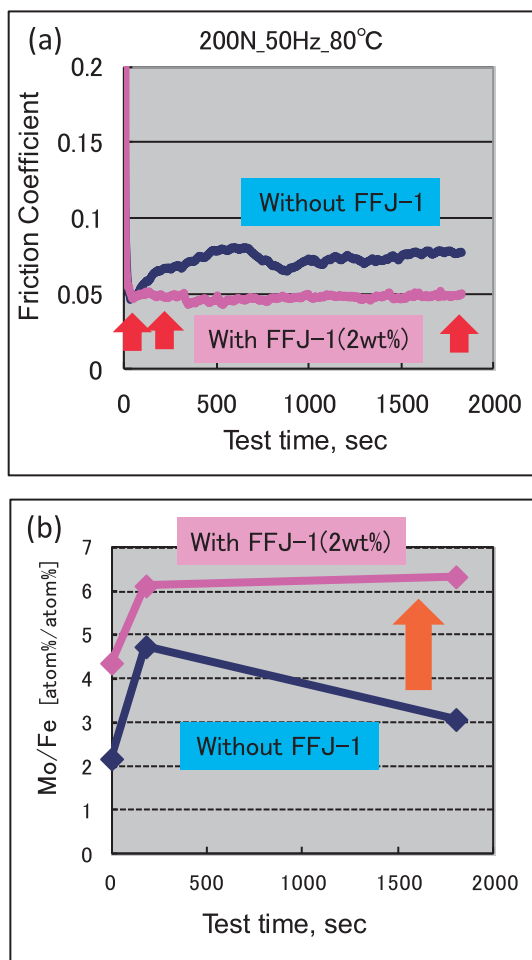


Fig. 8 (a) Friction coefficient and (b) Mo/Fe ratio of the tribo-film surface

3.3 摩擦部位の表面解析

摩擦部位に形成されたトライボフィルムの解析を行うことにより、FFJ-1添加によるMoDTCとの相乗効果に関する情報を得た。

ボールオンプレート摩擦試験を行った際の摩擦係数変化と各試験時間における摩擦面に形成されたトライボフィルムの表面元素分布をX線光電分光法(XPS)を用いて観測し、MoS₂層に由来するMo量と基材に由来するFe量の比率Mo/Fe比からMoS₂層の被覆度合いの指標とした(Fig. 8)。

FFJ-1を添加することでMoS₂に由来すると考えられるMo比率が向上し、より高密度にMoS₂層が形成されていると推測される結果を得た。

また、1800s試験後の摩擦部位に形成されたトライボフィルムの形態を断面透過型電子顕微鏡(TEM)画像により観察したところ、FFJ-1無添加ではトライボフィルムが不均一で非連続であったのに対し、FFJ-1を添加することでトライボフィルムの均一性と平滑性が大幅に向上していることが分かった(Fig. 9)。このトライボフィルムの均一性向上もMoS₂層の破壊をFFJ-1が抑制していることに起因していると推察している。

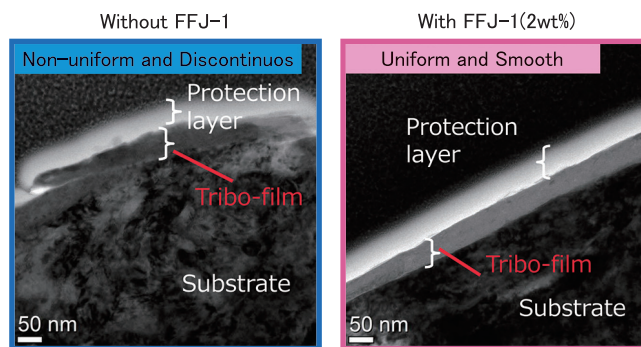


Fig. 9 Cross-sectional TEM Images of the tribo-film (test time: 1800 s)

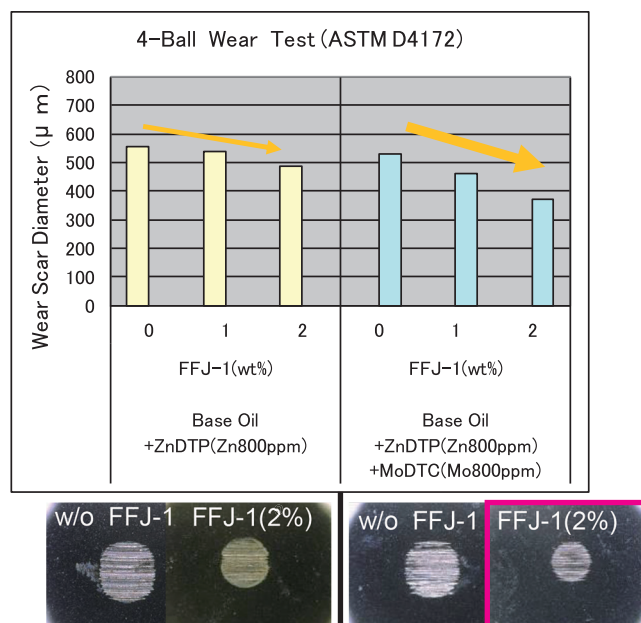


Fig. 10 Four-ball wear test

3.4 摩耗・焼付き耐性

潤滑油特性においては低摩擦化と同時に摩耗・焼付き耐性を両立していることが重要である。Fig. 10にASTM D4172法による四球摩耗試験結果を示す。Gr-III基油に汎用の摩耗防止剤であるジアルキルジチオリン酸亜鉛(ZnDTP)を添加したオイルおよび、ZnDTPとMoDTCを併用したオイルいずれにおいても、FFJ-1の添加により、摩耗抑制が見られ、特にMoDTCを含有するオイルにおいてその効果が顕著であった。摩耗痕画像においてもMoDTC含有オイルにFFJ-1を添加した水準が最も摩耗痕径が小さいことが分かる。

また、Fig. 11にASTM D3233-A法によるFALEX焼付き試験結果を示す。摩耗試験同様、MoDTCとFFJ-1を併用した水準が最も焼付き耐性が高く、摩耗・焼付き耐性においてもMoDTCとFFJ-1併用による相乗効果が見られた。

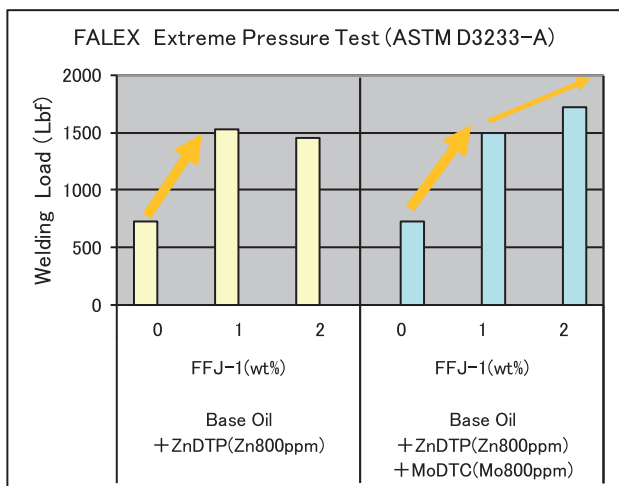


Fig. 11 FALEX extreme-pressure test

4. まとめ

金属、硫黄、リン原子を含有しない新規な摩擦調整剤 FFJ-1 のトライボロジー挙動について調べ以下の結果を得た。

- ・FFJ-1 は油膜切れが起きやすい低粘度領域において摩耗を抑制する。
- ・FFJ-1 は MoDTC と併用した際に、MoDTC の低摩擦効果をより広い温度／荷重範囲で発現させ、また、MoDTC の低摩擦効果の持続性を向上させる。さらに、摩耗・焼付き耐性においても MoDTC との併用による相乗効果が見られる。

以上に述べた特性から、FFJ-1 を用いることで、自動車をはじめとするさまざまな機器においてエネルギー効率や信頼性の向上が期待できる。

参考文献

- 1) 浜口仁. 世界の潤滑油/潤滑油添加剤技術と市場・規格動向. S&T出版, 2014, 328p.
- 2) 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. 1991, 36(3), p.235-241.

商標について

- ・本論文中で使われている会社名、システム・製品名は、一般に各社の商標または登録商標です。