

自動変速機油用ポリマーの
トライボロジー性能に関する研究

平成 28 年 3 月

田川 一生

目 次

第1章 緒論	1
1. 1 研究の背景	1
1. 2 自動車用潤滑油の動向	2
1. 2. 1 エンジン油の動向	2
1. 2. 2 変速機用油の動向	2
1. 3 低粘度化技術	3
1. 3. 1 高粘度指数化	3
1. 3. 2 ポリマーの配合	4
1. 3. 3 高粘度指数基油の適用	5
1. 4 低粘度化の課題	5
1. 5 ポリマーのトライボロジー性能に関する従来の研究	6
1. 5. 1 油膜形成性	6
1. 5. 2 EHL トラクション特性	7
1. 5. 3 疲労寿命特性	8
1. 6 本研究の目的	9
1. 7 本研究の要旨	10
参考文献	19
第2章 ポリマーの種類と配合油のレオロジー特性	23
2. 1 はじめに	23
2. 2 ポリアルキルメタクリレートの合成	24
2. 2. 1 ポリマーの合成法	24
2. 2. 2 評価用ポリマーの合成	25
2. 2. 3 まとめ	27
2. 3 ポリマー配合油のレオロジー特性	27
2. 3. 1 ニュートン粘性	27
2. 3. 2 相対粘度と比粘度	28

2. 3. 3	ポリマーの溶解状態	29
2. 4	実験	30
2. 4. 1	粘度温度特性	30
2. 4. 2	レオロジー特性	30
2. 4. 3	まとめ	32
2. 5	第2章のまとめ	33
	参考文献	47
第3章	ポリアルキルメタクリレートの吸着性と摩擦特性	49
3. 1	はじめに	49
3. 2	潤滑状態	49
3. 2. 1	流体潤滑領域 (Hydrodynamic Lubrication)	50
3. 2. 2	境界潤滑領域 (Boundary Lubrication)	51
3. 2. 3	混合潤滑領域 (Mixed Lubrication)	52
3. 2. 4	弾性流体潤滑	53
3. 3	試料油	54
3. 4	吸着性	55
3. 4. 1	はじめに	55
3. 4. 2	水晶振動微量天秤法 (QCM)	55
3. 4. 3	実験結果	57
3. 4. 4	まとめ	57
3. 5	油膜形成性	58
3. 5. 1	はじめに	58
3. 5. 2	試験機・試験法	58
3. 5. 3	実験結果	59
3. 5. 4	油膜形成性まとめ	60
3. 6	摩擦特性 (振り子試験)	60
3. 6. 1	はじめに	60
3. 6. 2	試験機・試験法	60
3. 6. 3	実験結果	60

3. 6. 4	振り子試験まとめ	61
3. 7	摩擦特性（ボールオンディスク試験）	62
3. 7. 1	はじめに	62
3. 7. 2	試験機・試験法	62
3. 7. 3	実験結果	63
3. 7. 4	ボールオンディスク試験まとめ	65
3. 8	考察	66
3. 8. 1	静的条件下での吸着性と摩擦低減効果	66
3. 8. 2	動的条件下でのポリマーの表面被覆効果	66
3. 8. 3	摩擦特性と表面被覆維持性	67
3. 9	第3章のまとめ	67
	参考文献	96
第4章	ポリアルキルメタクリレートと摩擦防止剤併用系の摩擦特性	101
4. 1	はじめに	101
4. 2	潤滑油添加剤	101
4. 3	実験	102
4. 3. 1	試料油	102
4. 3. 2	高速四球試験	102
4. 3. 3	振り子試験	103
4. 3. 4	ボールオンディスク試験	104
4. 3. 5	周速可変試験	110
4. 5	第4章のまとめ	111
	参考文献	130
第5章	ポリアルキルメタクリレートの疲労寿命特性への影響	131
5. 1	はじめに	131
5. 2	駆動系油と疲労寿命	132
5. 3	疲労寿命評価	132
5. 3. 1	試料油	132

5. 3. 2	試験機・試験法	133
5. 3. 3	実験結果	134
5. 4	疲労寿命に及ぼす因子	134
5. 4. 1	転がり軸受の摩擦係数	134
5. 4. 2	摩擦係数測定方法と試験条件	134
5. 4. 3	試験結果	135
5. 5	疲労寿命と摩擦の関係	136
5. 6	第5章のまとめ	137
	参考文献	148
第6章 ポリマー配合油の摩擦特性と疲労寿命特性の相関		
6. 1	はじめに	149
6. 2	実験	149
6. 2. 1	試料油	148
6. 2. 2	評価方法	150
6. 3	試験結果	151
6. 3. 1	油膜形成性	151
6. 3. 2	高速四球試験	152
6. 3. 3	ボールオンディスク試験	153
6. 3. 4	周速可変試験	155
6. 3. 5	試験結果まとめ	156
6. 4	疲労寿命向上メカニズムの推定	157
6. 4. 1	摩擦係数と疲労寿命の関係	157
6. 4. 2	分離度と疲労寿命の関係	157
6. 4. 3	反応被膜厚さと疲労寿命の関係	158
6. 5	考察	158
6. 6	第6章のまとめ	159
	参考文献	175
第7章 結論		
		177

研究業績	179
謝辞	181

第1章 緒論

1.1 研究の背景

近年、オゾン層破壊，酸性雨や地球温暖化に代表される地球環境問題に関する関心が高まりつつある。とりわけ，地球環境問題の中でも温暖化は，気象や自然さらには，社会や経済への影響が大きいことから大きく取り扱われている。地球温暖化の原因は，炭酸ガス，メタン，一酸化炭素，フロンに代表される6種類の温室効果ガスである。その中でも，炭酸ガスの排出量は全体の約7割を占めている。2012年度の炭酸ガスの排出量は約13億7,300万トンもあり，1990年と比べて，11.8%増加している。炭酸ガスを直接排出する運輸部門は，そのうちの約18%を占めている。政府は運輸部門での炭酸ガス排出対策として，ハイブリッドカーや燃料電池車などのエコカーの導入を推進しているが，2015年までにどの程度販売台数が伸びるかなど，見通しには様々な意見がある。乗用車の省燃費に対する目標値は表1.1に示す様に明確に定められており，2015年には2004年度実績対比で23.5%もの燃費向上が目標となっている¹⁾。さらに，乗用車以外の車両についても，2004年度対比の改善率が個々に定められている。

炭酸ガス排出の対策として自動車メーカーでは，車両の軽量化，エンジン効率の向上，駆動・伝達系の改良に加え，タイヤの転がり抵抗・ボディの空気抵抗などの走行抵抗の低減等，多くの対策技術を導入している²⁾。具体的には，エンジン系においては，排ガス再循環装置（Exhaust Gas Recirculation：EGR），電子制御燃料噴射システム（Electronically Controlled Fuel Injection：EFI）や直噴（Direct Injection：DI）などにより，エンジンパフォーマンスを向上している。ただし，摩擦損失はガソリンが発生するエネルギーを100とすると，7~10%を占めると予想されており，摩擦損失の低減もエンジン効率の向上の一翼を担っている。

一方，駆動装置は，シフト操作の必要な手動変速機（Manual Transmission：MT），シフト操作の不必要な自動変速機（Automatic Transmission：AT）および，無段変速機（Continuously Variable Transmission：CVT）に大別され，操作の容易性から，ATとCVTの普及率が高まっている。図1.1にMTの機構を³⁾，図1.2にATの機構⁴⁾を示す様に，ATはMTに比べて動力伝達効率が低く，省燃費性を高めるために様々な新システムを導入して燃費改善を実施している。例えば，ロックアップ機構の改良

(スリップロックアップ制御)、ATの電子制御化、多段化(6速、7速、8速ATなどの多段ギヤ化)等が挙げられる。さらに、図1.3にCVTの機構⁵⁾を示す様に、ATとは異なり連続的に変化する変速比を特徴とする、ベルト式CVTや、さらにベルトの曲率半径を小さく設計できるため、さらなる小型化が可能な、チェーン式のCVTなどによる高効率化も進められている⁶⁾。図に示す様に、駆動装置はエンジンと比較して構造が複雑で、転がり軸受、歯車、クラッチなどの摺動部で様々な潤滑状態への対応が必要とされるため、駆動装置ごとの油の開発が必要である。

以上の様な背景のもと、潤滑油メーカーでは、新たに開発されたエンジンや、変速機構に対して適した潤滑油を開発するとともに、さらなる省燃費性の向上を目的として省燃費型の潤滑油が開発されている⁷⁾。

1.2 自動車用潤滑油の動向

1.2.1 エンジン油の動向

ガソリンエンジン油の規格は、アメリカ自動車技術協会(Society of Automotive Engineering : SAE)の定める粘度規定J300、品質・性能分類でAPI規格(アメリカ石油協会 : American Petroleum Institute)、省燃費性能を加えたILSAC規格(国際潤滑油規格化認証委員会 : International Lubricants Standardization and Approval Committee)およびACEA規格(欧州自動車製造者協会 : European Automotive Manufacture's Association)が代表的である。特に日本や米国で高性能エンジン油として認められるためには、APIの品質規格と、省燃費性能やオイル寿命などを評価するILSAC規格の承認を得る必要がある。

エンジン油の動向としては、省燃費性の向上を目的とした低粘度化が進んでいる。2000年には10W-30や5W-30の粘度グレードが主力製品であり、xW-20に代表される低粘度のエンジン油の数量は極僅かであった。しかし、2010年には、全エンジン油の約20%の5W-20エンジン油が販売されており、2014年にはその比率は全体の約25%になり、今後もさらなる低粘度化が進むと考えられる⁸⁾。

1.2.2 変速機油の動向

変速機油は、エンジン油とは異なり、統一的な自動変速機油(Automatic Transmission Fluid : ATF)の規格はなく、メーカーごとに開発されたトランスミッ

ションの特別な要求性能と、トランスミッションの特性を発揮するための専用油として開発販売されている。また、エンジン油はメーカーの推奨距離、あるいは推奨時間で更油するが、駆動系油は一部を除きフィルフォーライフが一般的である。そのため、要求性能も各変速機の潤滑油への過酷度によって異なる。自動変速機であっても、機構上、ギヤ油としての性能、油圧バルブなどを作動させるための作動油としての性能、トルクコンバーターを作動させる性能に加え、低温流動性や酸化安定性など、潤滑油としての一般的な性能も必要である。また、最近では、歯車を使用せず連続的な変速が可能な CVT も性能が向上し、日本の変速機の市場を 2 分している⁹⁾。

駆動系油の最近の動向として、図 1.4 に市場で使用されている ATF の動粘度を示す。当初主流は、マチック J や TOYOTA T IV などの、100°C の動粘度が 7.0mm²/s を超える性状であった。しかし、省燃費性の向上を目的とした低粘度化により近年では、4.0mm²/s 程度まで動粘度が低下している¹⁰⁾。現在では、さらなる低粘度の ATF も検討されている。一方 CVTF も同様の傾向をとっており、図 1.5 に示す様に、当初 100°C の動粘度は、7mm²/s を超えていたが現在では低粘度化が進行し、ATF ほどではないが、5.5mm²/s 程度となっている。

1.3 低粘度化技術

1.3.1 高粘度指数化

先述した通り、自動車用潤滑油の最近の傾向は、低粘度化である。この低粘度化は、粘度温度特性に優れる低粘度高性能基油と、それに適したポリマーの組み合わせにおいて、最高の性能を有することができる。低粘度化技術について、以下にまとめる。

通常、機械は、その機能の維持と故障保全の観点から、機械の極限の条件での使用が想定される最高温度での必要な粘度（以降、設計粘度と記す）が決まっている。図 1.6 に潤滑油の温度に対する粘度変化の例と、単純な低粘度化を示す。潤滑油は、温度の変化に対してその粘度も変化し、温度が高くなると潤滑油の粘度は低下する。機械は、使用される潤滑油の粘度が設計粘度を下回ると、故障する可能性が高くなり信頼性が低下するため、設計粘度は機械を長期間安全に使用するための必要最低の粘度である。しかし、設計粘度を決定する温度は、極限状態を想定しているため、機械の実用域よりも高く設定されている。図に示す通り、機械の実用温度は、設計粘度を決定する温度に比べ低いため、実用域での粘度は、設計粘度よりもずっと高くなる。この

高い粘度は、機械にとっては「不必要な粘性」となり、粘性抵抗となって燃費悪化の要因の一つとなる。

この問題を解消するために、実用温度域での粘度下げることが考えられる。しかし、温度に対する粘度の変化（傾き）が同じ潤滑油を用いての低粘度化は、設計粘度を維持することが出来ないため機械の損傷につながり、さらにシール性の低下による潤滑油の漏えい等の問題が懸念される¹¹⁾。この対策として、図 1.7 に示す様に、潤滑油の温度に対する粘度の変化を小さくすることで、高温の設計粘度を維持して低温側の粘度を下げる事が考えられる。これは、潤滑油の粘度温度特性を改良することである。潤滑油の粘度温度特性を改良すること、すなわち、潤滑油の高粘度指数化により、機械の信頼性を維持して実用域での粘性抵抗を低減し、省燃費性を向上することが可能となる¹²⁾。

1.3.2 ポリマーの配合

駆動系油には、要求性能を満足するために、様々な添加剤が配合されている。駆動系油の添加剤と添加目的を表 1.2 に示す。これら添加剤の中で、粘度温度特性を改良するために配合されるのがポリマーである。その種類は、オレフィンコポリマー（Olefin copolymer : OCP）、ポリイソブチレン（Polyisobuten : PIB）、スチレンジエンコポリマー（Stylen-Dien copolymer : SDC）やポリアルキルメタクリレート（Polyalkylmethacrylate : PAMA）などである。表 1.3 にポリマーの代表例を示す。ポリマーの粘度指数向上メカニズムについて説明を加える。

潤滑油の粘度温度特性の改良は、溶解したポリマー分子の凝集性に起因する。ポリマーは、基油中では糸まり状（流体力学的体積）で溶解している。低温で凝集力が強く溶媒（基油）との親和性が低くなると、基油分子を糸まりから排出し、糸まりの体積は小さくなる。逆に、温度が高くなると、溶媒との親和性が高まり、ポリマーが基油分子を取り込み、体積が増加し糸まりは大きくなる。ポリマーによる粘度温度特性の改良は、この低温と高温でのポリマー体積の変化を利用しており、温度に対する体積変化が大きいと、低温では潤滑油の粘度増加をおさえ、高温では基油粘度の低下を防ぐため、結果として、粘度温度特性に大きな影響を与える。先述した各種ポリマーの中でも、PAMA が粘度温度特性を向上する効果に優れ、殆どの省燃費用エンジン油に使用されている^{13,14)}。

1.3.3 高粘度指数基油の適用

潤滑油の粘度指数を高めるためには、ポリマーの配合のほかに、基油自体の粘度指数を高めることも有効である。図 1.8 にその具体例を示す。通常の鉱油は粘度指数が 95~100 程度である。この基油に、ポリマーを配合するとポリマーの効果により、粘度温度特性は改良される。一方、図 1.9 に示す様に、高度に精製した高粘度指数基油を使用し、高温を同じ粘度に調整した場合、高粘度指数基油を使用した方が、低温側の粘度増加を抑制するため粘度指数はより高くなる。現在の省燃費型エンジン油や駆動系用油には、殆ど高度精製基油が使用されている。基油の高粘度指数化は、基油組成の芳香族やナフテン分を低減し、パラフィン成分を増やす事で達成される。最近市場に出ている GTL 基油の粘度指数は、130 以上である¹⁵⁾。

1.4 低粘度化の課題

ガソリンエンジン油では、2001 年に規格の運用が開始された ILSAC GF-3 および API SL において、それ以前の規格に比べて省燃費性能向上の要求が高まった。0W-20 に代表される低粘度グレードでは、ポリマーの中でも潤滑油の粘度温度特性向上効果の大きい PAMA が主流である。その後さらに GF-4, GF-5 と規格は改定され、改定毎に省燃費性能の向上が求められている。潤滑油への要求性能の厳格化にともない、使用される PAMA の改良も実施されている。

PAMA の高性能化は、図 1.8 に示したように、基油中での温度の違いによる流体力学的体積の差を大きくすることであり、この変化はポリマー組成と分子量が影響する。しかし分子量の増加は、ポリマーのせん断安定性を悪くするため、単純に分子量を上げるだけではせん断安定性の問題が顕在化する。一方、モノマー組成の変更の影響は大きく、基油に溶けないメチルメタクリレート (C1) の様な、低炭素数のメタクリレートと、基油に溶解するステアシルメタクリレート (C18) 前後の、長鎖アルキル基を有するメタクリレートを配合して合成されている。当然、使用する基油の組成も影響し、Gp I と Gp III ではポリマーの溶解性が異なるため、基油とポリマーの溶解性パラメータを元にポリマーの組成が改良されている。

先述したように、駆動系油では、エンジン油の様な統一規格はないため、図 1.10 に示す様に、日本での燃費規制の厳格化により、エンジン油同様に粘度指数の改良による低粘度油が実施されている。さらに、駆動系油では、軸受や歯車の潤滑やフィルフ

オーバーライフという、駆動系特有の要求性能より、エンジン油に比べて厳しい性能や、安定性が求められている。特に駆動系油用のポリマーには、厳しいせん断安定性が要求され、各メーカーにより異なるが、この要求に対応するため使用可能なポリマーの分子量は、数万から十万程度までとなっている。

このポリマーの配合量は使用される基油や分子量にもよるが、数質量%程度と添加剤の中では多い。これまでのポリマーは、基油への溶解性も高く、潤滑油のレオロジー特性の改良を目的としていた。しかし、省燃費型潤滑油に適用される基油の低芳香族化に加え、従来のポリマーに比べて極性が高く、添加量も多いため、レオロジー特性の改良とともにトライボロジー特性への影響も懸念される。特に駆動系油では、エンジン油にくらべて低粘度の基油に高性能のポリマーを配合する。そのため、低粘度化による油膜の低下や、使用する基油の粘度の低下等がトライボロジー特性に大きく影響すると考えられる。さらに、図 1.11 に AT の構造を示す様に¹⁶⁾、その構造上、歯車や各種軸受を多く使用する。また、遊星歯車のピニオンギヤやサンギヤは、省燃費化を目的として高回転化するため、軸受や歯車の疲労寿命の低下が懸念されている¹⁷⁾。自動変速機の場合、内部には 20 を超える様々な形状の軸受が存在し、軸受の構造により油膜低下やすべりが生じるなど、低粘度化は疲労寿命に大きく影響を及ぼすと考えられる。

1.5 ポリマーのトライボロジー性能に関する従来の研究

省燃費性能の要求により、ポリマーの中でも、特に PAMA 系のポリマーを配合した潤滑油について高性能化が検討されてきた。一方、転がり軸受や歯車の歯面を想定した EHL 領域では、EHL 油膜厚さの測定技術の進歩により、極低速領域での油膜厚さへの影響の研究も進んでいる。さらに、混合潤滑領域や境界潤滑領域での摩擦特性への影響等について様々な研究がおこなわれている。最近のポリマーのトライボロジー性能に関する研究について取りまとめる。

1.5.1 油膜形成性

1970 年ごろまでは、油膜厚さは光学的に測定され、80~130nm 程度が測定限界であった^{18~20)}。しかしその後、シリカスペースレイヤー法が開発され、数 nm まで測定限界が薄くなった^{21~28)}。その効果により、油膜内でのポリマーの挙動に関する研究が盛んに行われるようになった^{29~38)}。

SPIKES らは、従来の測定法をさらに改良し、スペースレイヤー法で得られた色をコンピューターに取り込み画像解析することで、赤、青および黄に分解し、そのデータを元に油膜厚さを算出する方法を開発している²¹⁾。この方法を用い、十万から数十万の OCP, SDC, PAMA および、分散基を有する OCP について、ポリマー濃度数%から 5%までの溶液の油膜形成性および EHL トラクション特性を調べ、極性が高く、分散基を有する OCP や、分子量 40 万の PAMA が金属表面に吸着し、周速の低下とともに、吸着相の最表面の粘度の増加により、理論膜厚よりも実膜厚が厚くなることで、摩擦を低減すること、それらの効果は、吸着膜が境界潤滑領域を混合潤滑領域に換える効果によると報告している³²⁾。

また、FAN らは、従来のランダム重合ではなく、アミノ基やカルボニル基などの吸着基をブロック状に導入し、分子量 2 万から 16 万の異なる PAMA を合成し、同じ組成のランダム重合品とともに、実験温度での動粘度を揃えた試料油について評価し、吸着基をブロック状に有する PAMA がランダム重合の PAMA に比べ、10nm 前後油膜を厚くし、吸着膜による有効粘度の増加により、低速で油膜が厚くなり摩擦係数が低くなると報告している³⁸⁾。

村木らは、ポリマー溶液のレオロジーパラメーターとして高濃度まで適用可能な Martin 式を用い、固有粘度とレオロジー特性について、ポリマーの分子量や溶媒の影響について検討し、薄膜領域においてアルキル基の炭素数が短い方が、また、分子量は大きい方が油膜を厚くする効果が大きいこと、それは、ポリマーと基油の組み合わせによって得られる分子間相互作用と増粘効果の積と関連付けられることを報告している³⁹⁾。

これらの研究に共通しているのは、油膜増加効果の高いポリマーは、分子量が数十万程度であり、実用的な用途としてはガソリンエンジン油であることである。さらに、添加効果が明確になる様に、添加量が 10%程度である。省燃費性が求められる 0W-20 の低粘度グレード油での実際の添加量は、ポリマー濃度で 2 から 3%程度であることを考慮するとやや添加量が多い系での評価となっている。

1.5.2 EHL トラクション特性

中村らは、非分散型 PAMA のアルキル基の構造の影響を調べるため EHL から部分 EHL 領域の薄膜潤滑領域下における、油膜形成能とトラクションについて検討し、吸

着基を有し、吸着膜を形成するポリマー配合油は、境界摩擦係数の低減効果を有し、膜厚が EHL 理論の傾きからずれる周速以下では、ポリマー配合油の摩擦係数が同じ動粘度の基油よりも低くなることを示し、この効果はポリマーの吸着に基づく EHL 領域の拡大によることを報告している^{40~42)}。

また、村木らは、カルボキシル基、水酸基やエチル基を導入した官能基導入型 PAMA の油膜形成性とトラクション特性について検討し、導入した官能基の量が多いほど油膜が厚くなり、トラクション係数が低下し、その効果は導入した官能基の種類に依存する境界潤滑部の摩擦係数が関与することを報告している^{39,43,44)}。

これらの研究に共通するのは、PAMA の吸着膜の制御とそのトラクション特性である。ポリマーの分子量については、数万の低分子から数十万を評価しており、エンジン油および駆動系油に対応すると考えられる。ただし、分散型としてアミノ基を導入した PAMA は一部適用されているが、水酸基については、実使用では他の性能添加剤等が添加されているため、安定性や他添加剤との相互作用等を評価することが必要と考えられる。

1.5.3 疲労寿命特性

先述した様に、エンジン油では、コンロッドのすべり軸受やピストンリング／シリンダーライナーなどが、駆動系油では、歯車潤滑性、あるいは各種ベアリングの疲労寿命特性が求められる。疲労寿命特性の向上については、過去より軸受の設計や鋼材の面からの研究がおこなわれている^{45~53)}。特に、疲労寿命特性の求められる駆動系油に関して JOHANSSON らは、薄膜の摩擦を下げることで、歯車や転がり接触の表層材料が脱落するピッチング性能の向上について検討している。添加剤として、無灰系の摩耗防止剤と極圧剤、さらに粘度指数向上剤の組み合わせと、それらの濃度を変えた試料油を用い、転がりすべり試験機での混合潤滑領域下での摩擦係数と四球試験による耐ピッチング性および、摩擦面温度の測定より、摩耗防止剤や極圧剤が薄膜を形成して耐ピッチング性を向上し、官能基を導入していない粘度指数向上剤でも同様の効果が得られることを示唆している⁴⁷⁾。

また、KRAPFL らは、駆動系油用としてのランダム重合の PAMA とフィルムフォーマーの楕形 PAMA について、マイクロピッチング試験機、FZG 歯車試験機および四球試験機を用い、耐ピッチング性について検討し、ランダム重合型に比べ、フィル

ムフォーマー型 PAMA は疲労寿命，歯車潤滑性能および耐ピッチング性全てにおいて優れることを示し，それは境界潤滑膜の形成によると報告している⁴⁸⁾。

これに対して，GAJANAYAKE らは，低粘度駆動系油の疲労寿命向上を目的として，高温転がり試験機を用い，汎用のフルフォーミュレーションの駆動系油と比較してリン系，ZDDP 系および硫黄系の摩耗防止剤および金属系清浄剤の添加量を変更した試験油について，疲労寿命特性を評価しているが，あらい表面を有する試験片の影響が大きいため油種間の差異が明確に評価することが出来ないと報告している⁴⁹⁾。

このように，低粘度化を目的としたポリマー配合油の疲労寿命向上の目的は同じであるが，評価方法や用いる添加剤によって評価結果が異なっており，ポリマーが疲労寿命に与える影響は認められるものの，摩耗防止剤との影響や疲労寿命向上のメカニズムについてはまだ十分とは言えないと考えられる。

1.6 本研究の目的

駆動系油は，エンジン油とは異なり，統一の製品規格を有さない。このため，省燃費性の向上を目的として，ポリアルキルメタクリレート（PAMA）を配合油した低粘度駆動系油の長期信頼性は大きな課題である。そこで，本研究では，低粘度化による省燃費特性の向上を目的とした PAMA 配合油について，レオロジー特性向上のメカニズム，PAMA の摩擦低減および，摩耗防止剤との併用時の摩擦特性に加え，長期信頼性である，疲労寿命特性への影響を検討し，PAMA の摩擦低減メカニズムを解明し，さらなる省燃費特性と長期信頼性に優れる潤滑油開発の指針を得ることを目的とした。

本目的を達成するには，市販の PAMA や汎用の ATF，CVTF では，添加されている性能添加剤や PAMA の機能を明確にすることは難しく，それらのトライボロジー性能も，性能添加剤の相互作用もあるためメカニズム解明は難しい。そこで，本研究では，市販の PAMA ではなく，構造の影響を明確にするためと，分子量の影響を除いて評価するため，分子量を制御した PAMA を特別に合成した。また，摩耗防止剤の影響を調べるため，一部の ATF でも使用されており，中性で活性が低く，工業用ギヤ油等でも使用されているトリクレジルフォスフェート（TCP）をモデル化合物として選定した。そして，実用性能の評価としての疲労寿命特性は，リン系摩耗防止剤，コハク酸イミド系の無灰系分散剤，カルシウムスルホネート系の金属系清浄剤を配合したいわゆるパッケージ型添加剤と基礎評価に用いた PAMA を配合した試験油を用いて評

価し、摩擦特性と疲労寿命特性の相関について検討し、疲労寿命向上メカニズムを推定した。

1.7 本研究の要旨

本研究は、自動車用自動変速機の信頼性に関するもので、変速機油に用いられるポリマーによる摩擦低減機構を解明するとともに、転がり軸受の疲労寿命を向上するポリマーの最適分子設計を目的としている。

構造の異なる数種類のポリアルキルメタクリレートを用い、静的と動的な摺動条件下での鋼間の摩擦特性を評価した。その結果、静的条件下においては、ポリマーの極性に基づく吸着量と摩擦低減効果に相関が認められた。一方、動的条件下では、ポリマーの吸着膜維持性が摩擦特性に大きく影響を及ぼした。静的・動的条件において最も大きな摩擦低減効果を発現したのはメチル基を含むポリマー（C1Mix）で、高い表面被覆性と吸着膜維持性によると考えられた。

一方、りん系摩耗防止剤との併用による摩擦特性はポリマーの構造によって異なり、摩耗防止剤由来の反応膜が薄い組合せほど低い摩擦係数を示した。ポリマーは金属表面に優先的に吸着するが、機械的せん断によって脱着すると摩耗防止剤と金属面との反応が進行することで摩擦係数が高くなると考えられた。C1Mix との併用油が試料油中最も低い摩擦係数を示したのは、表面被覆性が優れていたためと考えられた。

実用性能となる、転がり軸受の疲労寿命 L_{50} は、ポリマーとパッケージ型添加剤を含む油を用いてスラスト軸受試験機により評価した。結果、 L_{50} はポリマーの種類により異なり、摩擦係数が低い組み合わせほど長寿命を示した。ポリマーとパッケージ型添加剤配合油による摩擦係数は、両者の吸着性とポリマーの表面被覆維持性によって変化すると考えられ、摩耗防止剤併用油におけるのと同様に、最も優れた摩擦低減効果を示したポリマーは C1Mix であった。

表 1.1 2015 年度車種別燃費改善率

乗用車	2004年度実績比改善率 23.5%	16.8km/ℓ相当 (JC08モード)
3.5t以下貨物車	2004年度実績比改善率 12.6%	15.2km/ℓ相当 (JC08モード)
3.5t以下バス	2004年度実績比改善率 7.2%	8.9km/ℓ相当 (JC08モード)
3.5t超	2004年度実績比改善率 12.2%	7.09km/ℓ相当 (重量車モード)



図 1.1 MT (Manual Transmission) の機構

文献 3) モーターファン別冊「トランスミッション・バイブル」,
三栄書房 (2012) 48.

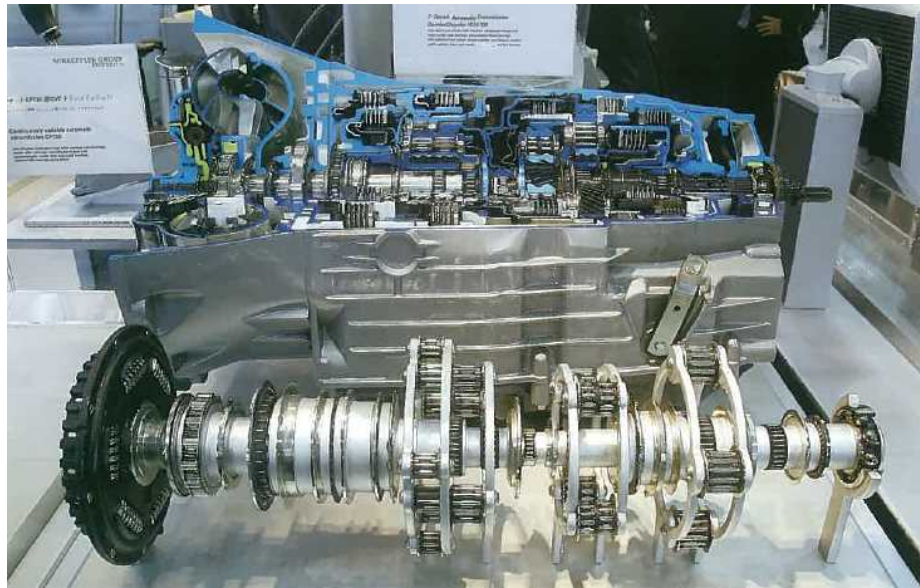


図 1.2 AT (Automatic Transmission) の機構

文献 4) モーターファン別冊「トランスミッション・バイブル」,
三栄書房 (2012) 107.



図 1.3 CVT (Continuously Variable Transmission) の機構

文献 5) モーターファン別冊「トランスミッション・バイブル」,
三栄書房 (2012) 188.

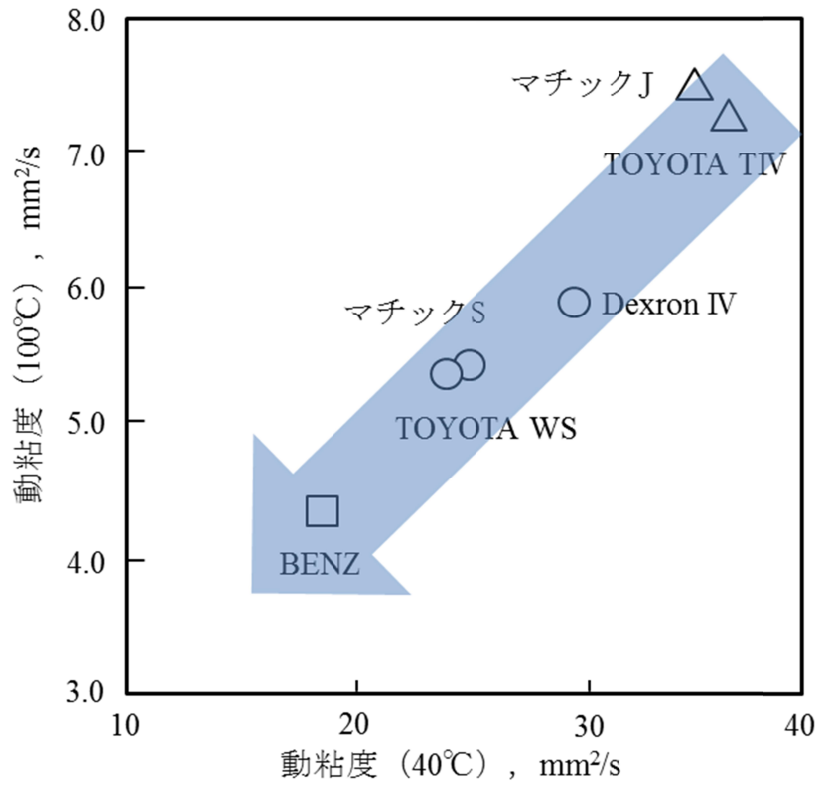


図 1.4 市場 ATF の動粘度

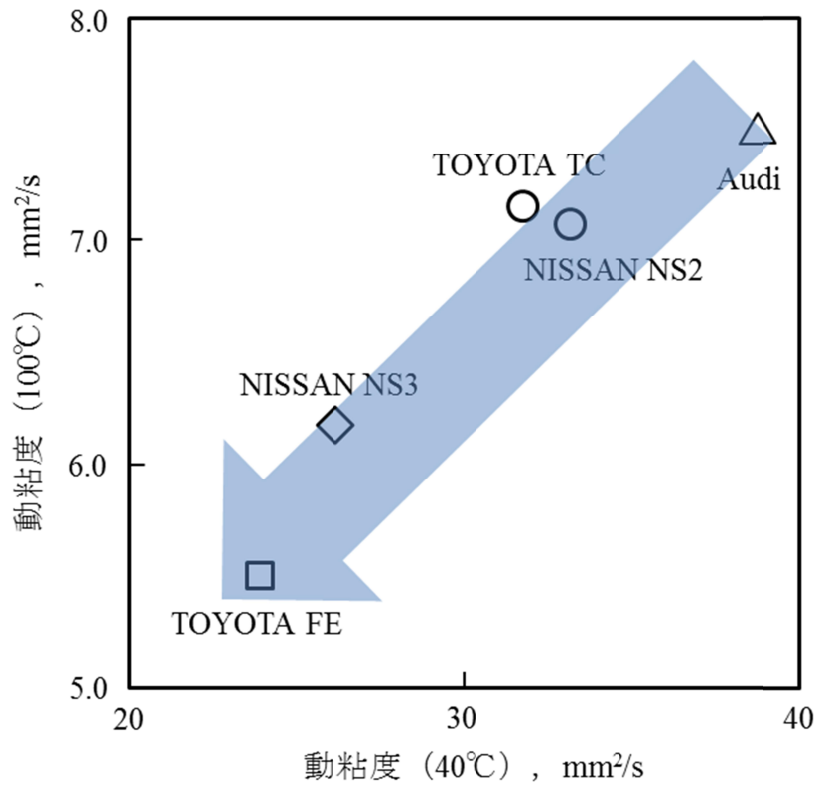


図 1.5 市場 CVTF の動粘度

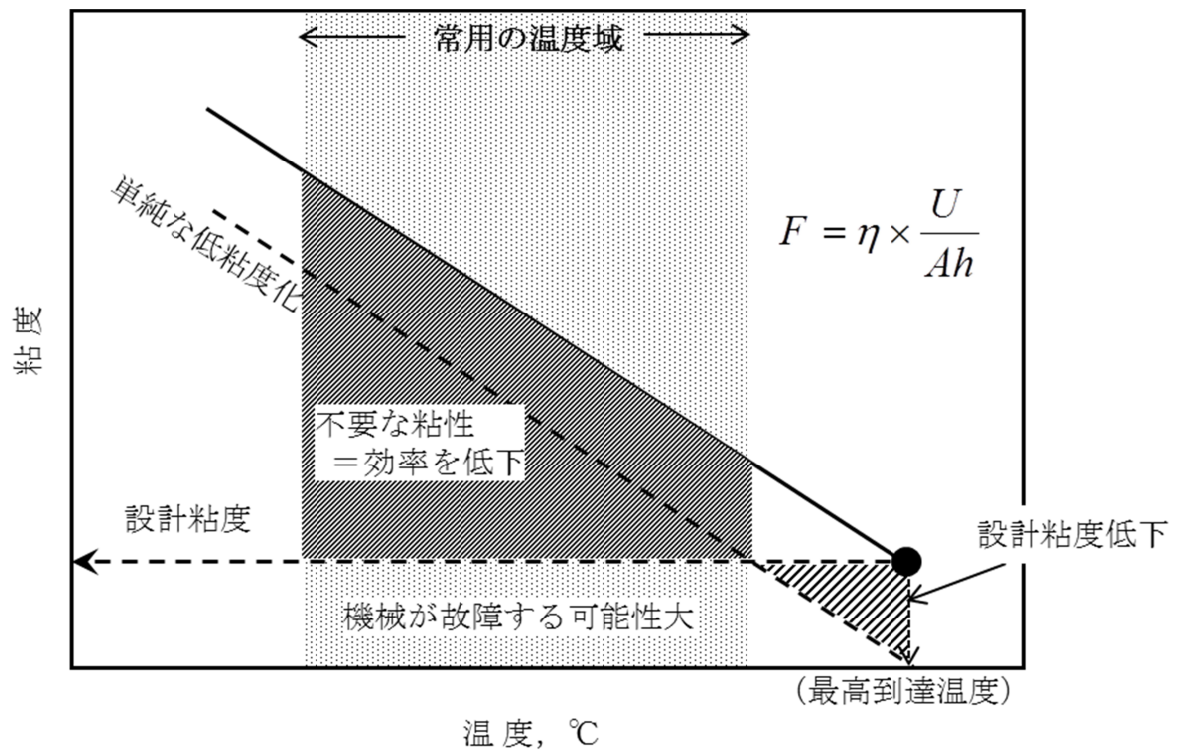


図 1.6 単純な低粘度化による問題

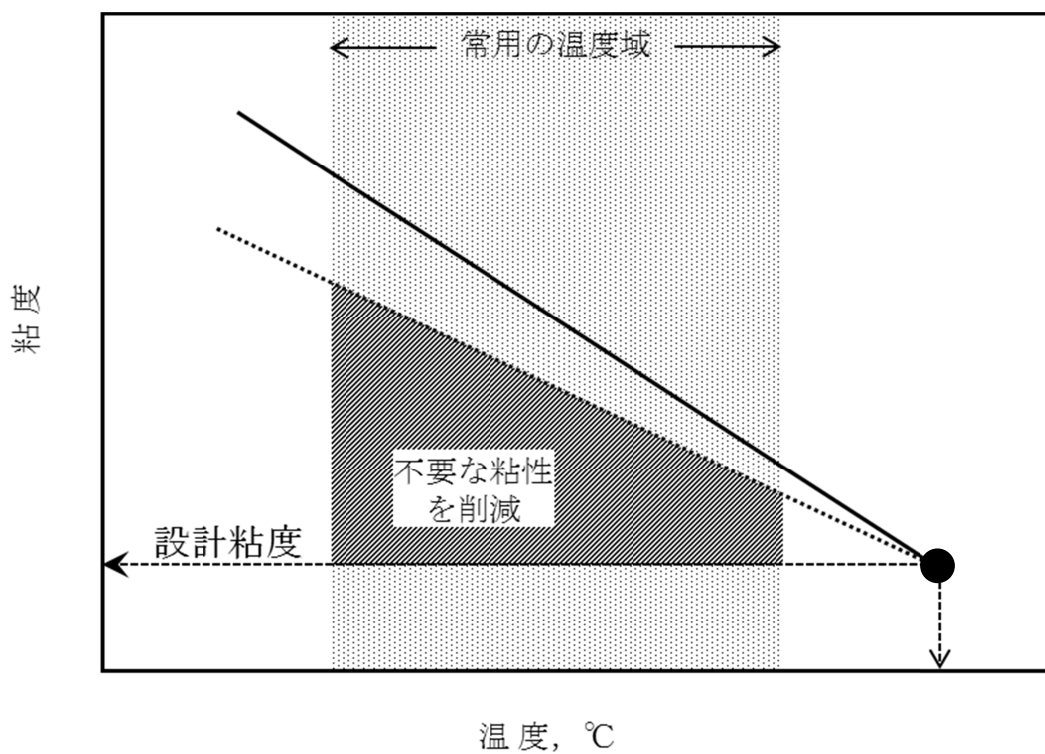
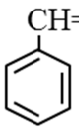


図 1.7 粘度温度特性の改良による低粘度化

表 1.2 駆動系油の代表的な添加剤

添加剤の種類	主な化合物
摩耗防止剤	ジアルキルジチオリン酸亜鉛, リン酸エステル
極圧剤	硫化オレフィン, 硫化油脂, リン酸系添加剤
金属系清浄剤	金属系スルホネート, フェネート, サリシレート
無灰分散剤	アルケニルコハク酸イミド
粘度指数向上剤	ポリアルキルメタクリレート, オレフィン共重合体, ポリイソブチレン
酸化防止剤	フェノール系, アミン系, 金属塩系
摩擦低減剤	高級脂肪酸, アミン化合物, エステル系化合物
流動点降下剤	ポリアルキルメタクリレート
さび止め剤	アルケニルコハク酸化合物, ベンゾトリアゾール
消泡剤	ポリジメチルシリコーン, アクリル酸エステル

表 1.3 ポリマーの代表例

	モノマー (原料)	VII (ポリマー)
OCP	$(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2) + (\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3)$ エチレン プロピレン	$\longrightarrow \text{H}-(\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2)_n-(\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m$ エチレン-プロピレン共重合体
PIB	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ イソブテン	$\longrightarrow \left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ ポリイソブチレン
SDC	$\text{CH}=\text{CH}_2$ + $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  イソブテン スチレン	$\longrightarrow \left\{ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2 \right\}_m - \left\{ \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2 \right\}_n$ スチレンイソブレン共重合体
PAMA	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{OR})=\text{O}$ (R: C1~C18) アルキルメタクリレート	$\longrightarrow \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HC}-\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OR} \end{array} \right]_n$ ポリアルキルメタクリレート

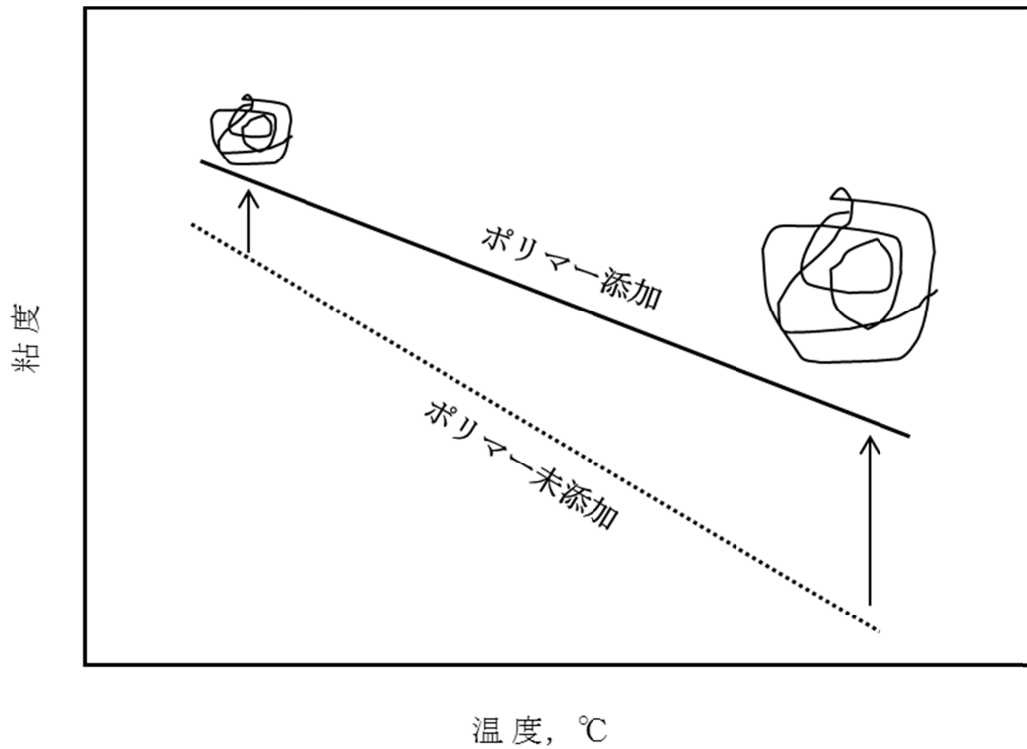


図 1.8 VII 添加による粘度温度特性改良メカニズム

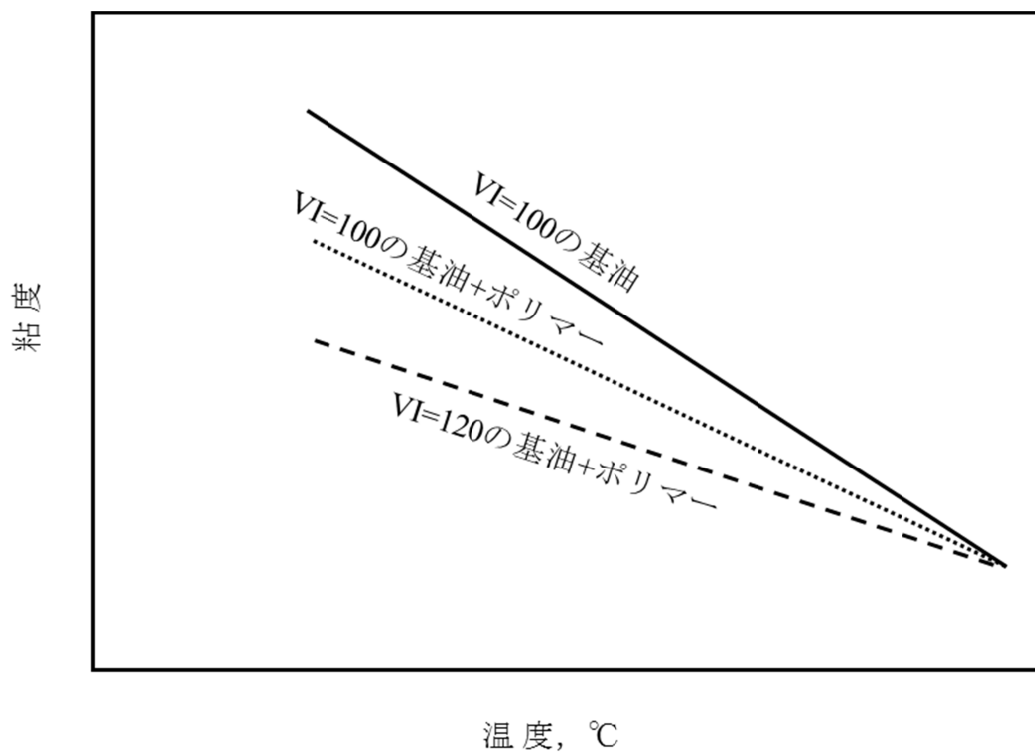


図 1.9 高粘度指数基油と VII の組み合わせ効果

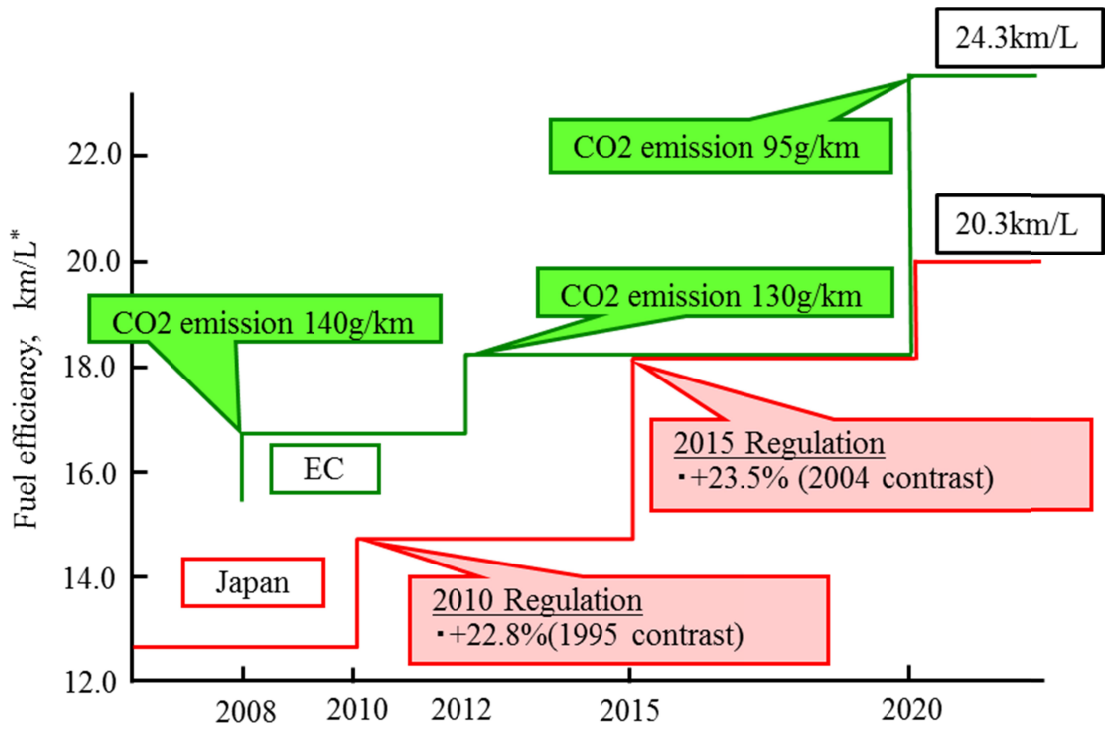


図 1.10 日本と欧州の燃費規制

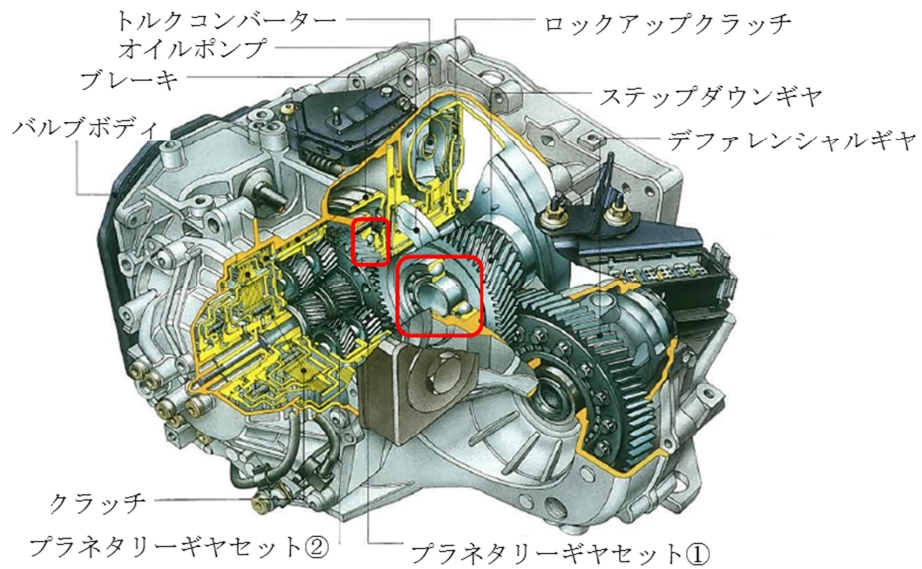


図 1.11 AT の構造と軸受

文献 16) モーターファン別冊「トランスミッション・バイブル」,
三栄書房 (2012) 98.

参考文献

- 1) 総合資源エネルギー調査会省エネルギー基準部会資料
- 2) 日本の自動車技術:日本自動車工業会 2010年10月
- 3) モーターファン別冊「トランスミッション・バイブル」, 三栄書房 (2012) 48.
- 4) モーターファン別冊「トランスミッション・バイブル」, 三栄書房 (2012) 107.
- 5) モーターファン別冊「トランスミッション・バイブル」, 三栄書房 (2012) 188.
- 6) A. LINNENBRUGGER, A. ENGLISCH and A. GOTZ : High Performance CVT Components by Luk, CVT・HYBRID 2007 Yokohama, 20074572 (2007) 177.
- 7) H. KURIHARA, Y. ITO, H. ISOMURA and K. YAMAGUCHI : A Study of Transmission Fluid Performance on Fuel Economy, 2007 JSAE/ SAE International Fuels and Lubricants Meeting, Kyoto, 2007, 20077254 (2007).
- 8) LUBRICANTS INDUSTRY FACTBOOK, 20, 8 (2014) 10.
- 9) 畑一志:自動車用駆動系油, トライボロジスト, 50, 4 (2004) 289
- 10) マーク デブリン, セーチ ジャオ, 八並憲治:駆動系潤滑油における高性能基油の使用事例と研究動向, トライボロジスト, 52, 4 (2007) 261.
- 11) S. JEON, H. G. KIM, S. J. YOO & M. H. OH: The Effect of Engine Oil Seal Using Low Viscosity Engine Oil for Fuel Economy Improvement, SAE Technical Paper, 2007-01-3539.
- 12) 田川一生:自動車の省燃費性能に及ぼす高粘度指数基油の効果, トライボロジー会議秋予稿集, (2008-9) 23.
- 13) 中西秀男:粘度指数向上剤の動向, トライボロジスト, 48, 11 (2003) 890.
- 14) 田中秀雄:粘度指数向上剤, トライボロジスト, 52, 11 (2007) 867.
- 15) 鈴木信市:GTL の新潮流—GTL プロジェクトへの逆風とその緩和の努力—, 石油・天然ガスレビュー, 41, 5 (2007) 41.
- 16) モーターファン別冊「トランスミッション・バイブル」, 三栄書房 (2012) 98.
- 17) 由岐剛:低粘度潤滑油における粘度指数向上剤の潤滑性向上技術, トライボロジスト 53, 7 (2008) 449.
- 18) R. GOHAR and A. CAMERON: Theoretical and Experimental Studies of the Oil Film in Lubricated Point Contact, Proc. Roy. Soc., A292 (1966) 520.
- 19) R. GOHAR and A. CAMERON: The Mapping of Elastohydrodynamic Contacts,

- ASLE Trans., 10 (1966) 215.
- 20) C. A. FOORD, W. C. HAMMANN & A. CAMERON : The Evaluation of Lubricants Using Optical Elastohydrodynamics, ASLE Trans., 11 (1968) 31.
 - 21) G. GUANGTENG & H. A. SPIKES: Properties of Ultra-Thin Lubrication Films Using Wedged Spacer layer Optical Interferometry, Proc. 14th Leeds-Lyon Symp. on Trib., (1988) 275.
 - 22) G. J. JOHNSTON, R. C. WAYTE & H. A. SPIKES: The Measurement and Study of Very Thin Lubricants Films in Concentrated Contacts, ASLE Trans., 34 (1991) 187.
 - 23) G. GUANGTENG & H. A. SPIKES: Behaviour of Lubricants in the Mixed Elastohydrodynamic Regime, Proc. of the 21st Leeds-Lyon Symp., (1995) 479.
 - 24) D. BAKER, G. J. JOHNSTON, H. A. SPIKES & T. BUNEMANN: EHD Film Formation and Starvation of Oil - in- Water Emulsion, Trib. Trans., 36 (1993) 565.
 - 25) P. M. CANN & H. A. SPIKES: Thin Film Optical Interferometry in the Study of Grease Lubrication in a Rolling Point Contacts, Acta Tribologica, 2 (1994) 45.
 - 26) G. GUANGTENG, P. M. CANN & H. A. SPIKES : A Study of Parched Lubrication, Wear 153 (1992) 91.
 - 27) J. Tichy: Modelling of Thin Film Lubrication, Trib. Trans., 38 (1955) 108.
 - 28) L. GUSTAFSSON, E. HOGLUND & O. MARKLUND: Measuring Lubricant Film Thickness with Image Analysis, Proc. IMechE, 208 (1994) 109.
 - 29) R.W. M. WARDLE, R. C. COY, P. M. CANN & H. A. SPIKES: An 'In Lubro' Study of Viscosity Index Improvers in End Contact, Lub. Scie., 75 (1990) 45.
 - 30) P. M. CANN & H. A. SPIKES: The Development of a Spacer Layer Imaging Method (SLIM) for Mapping Elastohydrodynamic Contacts, Trib. Trans., 39 (1996) 915.
 - 31) M. SMEETH & H. A. SPIKES: Viscous Surface Films by Polymer Solutions : Boundary or Elastohydrodynamic Lubrication?, Trib. Trans., 39 (1996) 720.
 - 32) S. MATTHEW & H. A. SPIKES: Friction and Wear Reduction by Boundary Film-Forming Viscosity Index Improvers, SAE Technical Paper, 962037.

- 33) G. GUANGTENG, M. SMEETH, P. M. CANN & H. A. SPIKES: Measurement and modelling of boundary film properties of polymeric lubricant additives, Proc. IMechE, 210 (1994) 1.
- 34) G. GUANGTENG & H. A. SPIKES: The Control of Friction by Molecular Fractionation of Base Fluid Mixtures at Metal Surface, Trib. Trans., 40 (1997) 461.
- 35) S. KORCEK, M. SMEETH & H. A. SPIKES: The Elastohydrodynamic Friction and Film Forming Properties of Lubricant Base Oils, Trib. Trans., 42 (1999) 559.
- 36) A. DARDIN, K HEDRICH & M. MULLER, K. TOPOLOVEC-MIKIZIC & H. A. SPIKES: Influence of Polyalkylmethacrylate Viscosity Index Improvers on the Efficiency of Lubricants, SAE 2003-01-1967.
- 37) R. P. GLOVNEA, A. V. OLVER & H. A. SPIKES: Lubrication of Rolling Surfaces by a Boundary Film-Forming Viscosity Modifier Additive, J. Trib., 127 (2005) 223.
- 38) J. FAN, M. MULLER, T STOHR, & H. A. SPIKES: Reduction of Friction by Functionalised Viscosity Index Improvers, Trib. Lett., 28 (2007) 287.
- 39) M. MURAKI & T. YAMASHINA : Shear Behaviour of Polyalkylmethacrylate Solutions under Thin Film Lubrication. Proc. IMechE, Part J: Jour. Eng. Trib., 225, 6 (2011) 479-485.
- 40) 中村健太・村木正芳：油膜形成能に及ぼすポリアルキルメタクリレートのアシル基と分子量の影響，トライボロジスト， 52, 9 (2007) 687.
- 41) 中村健太・村木正芳：潤滑領域の遷移に伴うポリアルキルメタクリレート添加油のトラクション挙動，トライボロジスト， 53, 9 (2008) 628.
- 42) M. MURAKI & K. NAKAMURA : Film-Forming Properties and Traction of Non-Functionalized Polyalkylmethacrylate Solutions under Transition from Elastohydrodynamic Lubrication to Thin-Film Lubrication, Proc. IMechE, Part J: Jour. Eng. Trib., 224, 1 (2010) 55.
- 43) 村木正芳・山科隆典：EHL から薄膜領域への遷移下におけるポリアルキルメタクリレート添加油の油膜形成能とトラクション，トライボロジスト， 55, 5 (2010)

348.

- 44) 村木正芳・山科隆典：EHL から薄膜潤滑への遷移下における官能基導入型ポリアルキルメタクリレート添加油の油膜形成能とトラクション，トライボロジスト，55，9 (2010) 666.
- 45) W. TUSZYNSKI & W. PIEKOSZEWSKI : Effect of the type and concentration of lubricating additives on the antiwear and extreme pressure properties and rolling fatigue life of a four-ball tribosystem, Lubrication Sci., 18 (2006) 309.
- 46) J. E. F. RICO, A. H. BATTEZ & D. G. CUERVO : Rolling contact fatigue in lubricated contacts, Tribology Int., 36 (2003) 35.
- 47) J. E. JOHANSSON M. T. DEVLIN & B. PRAKASH : Lubricant additives for improved pitting performance through a reduction of thin-film friction, Tribology Int., 80 (2014) 122.
- 48) T. KRAPFL, S. SHAKHVOROSTOV, J. LANGSTON, B. EISENBERG, D. DEBUS, K. TOPOLOVEC & G. MIKLOZIC : The effect of PAMA film-formers on pitting performance of driveline fluids, Tribology Online, 7, 3 (2012) 132.
- 49) A. GAJANAYAKE, A. GEIDER, S. HURLEY, M E. HUSTON, C. F. McFADDEN, M. N. NAJMAN, B. M. O'CONNOR & E. SCHIFERL : Fundamental Study on the Use of Unisteel Bearing Tester to Differentiate Driveline Lubricant Additives Performance, Tribology Online, 5, 4 (2010) 203.
- 50) Y. WANG, J.E. FERNANDES & D.G. CUERVO : Rolling-contact fatigue lives of steel AIS152100 balls with eight mineral and synthetic lubricants, WEAR, 196 (1996) 110.
- 51) 安江悠好・松本将・松下貴之：小径転動体を有する転がり軸受の転動疲労寿命に及ぼす転動体サイズと潤滑状態の影響（第1報），トライボロジスト，56，7 (2011) 441.
- 52) 安江悠好・松本将・松下貴之：小径転動体を有する転がり軸受の転動疲労寿命に及ぼす転動体サイズと潤滑状態の影響（第2報），トライボロジスト，57，7 (2012) 487.
- 53) H. K. TRIVEDI, N. H. FORSTER & L. ROSADO : Rolling Contact Fatigue Evaluation of Advanced Bearing Steels with and Without the Oil Anti-Wear Additive Tricresyl Phosphate, Tribology Lett., 41, (2011) 597.

第2章 ポリマーの種類と配合油のレオロジー特性

本章では、自動車用ガソリンエンジン油および駆動系油に粘度指数向上剤として用いられている、ポリマーの種類、特性および、合成法について説明し、本研究に使用したポリアルキルメタクリレート (PAMA) の合成と配合油のレオロジー特性について論じる。

2.1 はじめに

潤滑油にポリマーを添加して、粘度温度特性を改良する検討は 1930 年代頃より試みられていた¹⁾。その後エンジン油において、ポリマーの添加により、高温側の粘度規格と低温側の粘度規格を満足するマルチグレード油が開発され、粘度指数向上剤が普及してきた。当初の粘度指数向上剤は、PAMA とポリイソブチレン (Polyisobutylene : PIB) であった。その後、1960 年代には、当時の要求性能である低い低温粘度と化学安定性に対して良好な結果を示す、オレフィンコポリマー (Olefin copolymer : OCP) が開発された。OCP は、PIB の様な固定の構造ではなく、要求性能により様々なオレフィンモノマーを配合することで、特性の異なるポリマーを得ることが可能であった²⁻⁴⁾。1990 年代に入ると、省燃費性能が求められる様になり、10W-30 などの汎用的なマルチグレードエンジンオイルから、0W-20 の様な低粘度のマルチグレードエンジンオイルが求められる様になった⁵⁾。

低粘度化の要求により、基油への溶解性が良く、増粘効果の高い OCP は、粘度指数を高めるには不適當であった。そこで、粘度温度特性に優れる PAMA が開発され、省燃費油に使用されている。表 2.1 に代表的な粘度指数向上剤として、OCP, PIB および PAMA の合成法と特徴を示す³⁾。PAMA はラジカル重合により合成され、アルキル基の異なるモノマーを組み合わせるにより、粘度温度特性の効果を变えることが可能である。PIB はイソブテンをカチオン重合したもので、特性は分子量の違いで制御する。OCP は代表例として、エチレン-プロピレンコポリマーを示したが、エチレン比を多くすると粘度温度特性は良くなるが、低温特性は悪くなる。一方、プロピレン比を多くするとその逆の特性を有する様になる。

この様に、得られたポリマーは、PIB を除き、その性能はモノマー組成の影響を受け、要求性能によりその組成や重合度を変えて合成されている。近年では、エンジン

油用には、混合する原料にアミノ基や水酸基などを導入した分散型 PAMA などが、駆動系油用では、多機能型の粘度指数向上剤が開発され適用されている。

2.2 ポリアルキルメタクリレートの合成

2.2.1 ポリマーの合成法⁶⁾

ポリマーの合成は、小さい分子（モノマー）を化学結合で大きくする（ポリマー）ことから重合反応と言われる。高分子合成は、元となる反応機構や化学反応種によって細分化されており、重合機構により、連鎖重合と逐次重合に分類される。重合機構による重合法の分類を表 2.2 にまとめる。

2.2.1.1 付加重合

エチレンの様に、二重結合を有しているモノマーが、重合開始剤等により、分子が次々と付加してポリマーを生成する反応を付加重合（addition polymerization）という。重合の方法により、1)ラジカル重合、2)カチオン重合、3)アニオン重合、および4)配位重合が知られている。

2.2.1.2 縮合重合

酸とアルコールから水分子が脱水して、エステルを合成する反応に代表される様に、モノマーとなる化合物が反応に必要な官能基を 2 個有している場合、停止反応が起きない限りモノマーの濃度の分（分子の数）だけエステル化の反応が進行しポリマーが生成する。この反応を、重縮合反応（Condensation polymerization）という。通常、反応は、可逆反応なため、反応の収率を高める様に、反応側に平衡を偏らせる。また、分子量はモノマーのバランスが崩れると大きく変わるため、原料モノマーのモル数を等しくすることが求められる。

2.2.1.3 開環重合

エチレンオキシドに代表される、環状の分子を酸またはアルカリにより開環させ、それらが次々と環状化合物に付加して、ポリマーを形成していく重合方法。開環重合では、環状物質として酸素原子や窒素原子などのヘテロ環化合物がモノマーとして使用される。

2.2.1.4 ラジカル共重合^{7,8)}

モノマーを 2 種類以上混合した原料を重合して得られる重合方法で、共重合体（コポリマー）といわれる。コポリマーは、1 種類のモノマーで重合するホモポリマーの

物理的な混合物とは異なった性質を有し、各モノマー成分の良さをバランスよく引き出すこともできるため様々な分野で使用されている。

(1) ランダム共重合

高性能の粘度指数向上剤を目的として合成する場合は、アルキル基の異なる数種類のモノマーを使用するため共重合になり、合成前にあらかじめモノマーを混ぜた状態で重合する。生成したポリマーは2種類のモノマーが不規則(ランダム)に入るため、ランダム共重合といわれる。ランダム共重合の場合、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比で表される分子量分布(分散度)が広くなり、凝集力の低下や溶剤に溶けやすい性質を示すことが知られている。

(2) 交互共重合^{9,10)}

交互共重合は、電子供与体モノマーと電子受容体モノマーの2種類のモノマーが交互に重合した高分子である。比較的弱い電子受容体モノマーでも、SnCl₂やC₂G₅AlCl₂などのルイス酸で錯体化することにより交互重合体を形成する。配向性が制御されるため、得られたポリマーの結晶構造に大きく影響し、ポリマーのガラス転移点、光透過性、耐熱性や耐薬品性などの性質に影響する。

(3) ブロック共重合¹¹⁾

2種類以上のモノマーから成る重合体で、同種のモノマーからなる高分子鎖が、1本の鎖の中に結合している重合体を生成する反応をブロック共重合という。異なる性質を有するブロック鎖を結合することで、双方の性能を有することが可能となり、ポリマーの特性に大きく影響を及ぼすことが知られている。

(4) グラフト共重合¹²⁾

グラフト共重合は、幹となる高分子鎖に、枝となる高分子鎖を結合した形となる。幹と枝の長さおよび、モノマー種の選定により、得られるグラフトポリマーの特性が大きく異なる。特に、結晶構造に影響を及ぼし、モノマー組成のより高次構造による新しい機能を付与することが可能となり、機能の複合化を図ることが出来る。

2.2.2 評価用ポリマーの合成

ポリアルキルメタクリレート(PAMA)の原料となるアルキルメタクリル酸エステルは、分子内に二重結合を有しており、ラジカル重合やアニオン重合などによってポリマー化される。ラジカル重合は、高い反応性と汎用性、さらに水などの極性物質に

対する高い耐性から、工業的に最も広く用いられている重合法である。

2.2.2.1 分子量の調整

アルキルメタクリレートは、分子内にラジカルを安定化するエステル結合を有していることから、ラジカル重合での反応性が大きい。本実験に使用する PAMA の合成には、粘度指数向上剤の合成に汎用的に用いられているラジカル重合を選定した。ラジカル重合法での分子量は、モノマー量、重合開始剤、連鎖移動剤および反応温度により制御される。表 2.2 に、ラジカル重合に用いられる代表的なアゾ系の重合開始剤とその適用温度について示す。重合開始剤の半減期温度と反応温度が大きく影響するため、分子量の制御には適切な開始剤と反応温度を選定する必要がある。表 2.3 に、一定の原料組成および反応温度条件下において、ポリマー分子量への重合開始剤添加量の影響について検討した結果を示す。重合開始剤と連鎖移動剤の添加量を低減していくことにより、分子量を大きくすることが可能であるが、 M_w/M_n 比で示される分散度が大きくなるため、分子量の分布が広がる傾向にある。

2.2.2.2 供試 PAMA の合成

本実験に使用した PAMA は、以下の方法により合成した。PAMA の目標分子量は、せん断安定性の観点から、市場の駆動系油に使用されているものと同程度の分子量約 20,000 前後とした。そして、分子構造の影響を明確にするために、すべての PAMA は以下に述べる同一の条件によって合成した。

まず、4つ口反応フラスコに溶媒として評価基油 100g を秤量し、還流管を取り付け、85℃の油浴内にて 1 時間の窒素置換後、75g のモノマーと重合開始剤として、アゾビスジメチルバレロニトリル 0.68g、および連鎖移動剤として、ドデシルメルカプタン 0.9g を混合した原料を 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、窒素を吹き込んだ状態で反応温度を維持し、6 時間攪拌した。反応終了後 130℃に加熱し、真空蒸留により未反応のモノマーを除去することで目的の PAMA 溶液を得た。また、溶媒として評価基油を用いるのは、希釈油のトライボロジー性能への影響を考慮したためである。

合成に用いた原料モノマーはメチルメタクリレート (MMA)、2-エチルヘキシルメタクリレート (EHMA)、ラウリルメタクリレート (LAMA) およびステアリルメタクリレート (STMA) である。重合は、単体の極性が高く基油に溶解する下限近傍の EHMA をモノマーで原料としたもの、これに対して極性が低く基油への溶解性が高い STMA、それらの中間の極性となる LAMA を単体で原料としたもの、それらを等量混

合したもの(Mix), さらに極性成分としてMMAを, 油溶性成分としてEHMA, LAMAとSTMAを等量混合したもの(C1Mix)を原料として使用した. 合成したPAMAの収率は98%以上であったことから, 原料配合比に基づく目的のPAMAが得られたと考えられる. 合成したポリマーの分子量は, ポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)20,000前後で, 数平均分子量(Mn)との比Mw/Mnであらわされる分散度は1.4程度の狭域である. PAMAの分子量はGPC(Gel Permeation Chromatography: GPC)により測定した. 表2.4にGPC測定チャートを, 表2.5に合成したPAMAの組成と分子量測定結果を示す. なお表に示すように, PAMAの名称は以下モノマーと同一とした.

2.2.3 まとめ

本実験に使用するPAMAの合成を, 工業的に用いられているラジカル(共)重合法により実施した. 原料のアルキル鎖長の異なるPAMAおよび, 各種モノマーを原料とした共重合でのPAMAの収率(転化率)も高く, 目標とした分子量のポリマーを合成することが出来た. 分子量の制御についても, 重合開始剤と反応温度の選定により, 10,000から300,000まで制御できることも確認された.

2.3 ポリマー配合油のレオロジー特性

ポリマーは, 粘性と弾性の双方の特性を有しており, 温度, 荷重, 変形や変形速度により, 粘性や弾性の大きさが変わる材料である. このポリマーを配合したポリマー希薄溶液についても, 配合したポリマーの粘弾性の影響を受け, レオロジー特性が大きく変化する. 本項では, ポリマー希薄溶液のレオロジー特性と粘度指数向上効果について説明する¹³⁾.

2.3.1 ニュートン粘性

自動変速機用油は省燃費特性の向上を目的として, 潤滑油の粘度温度特性を改善するため, 分子量数万から数十万のポリマーを配合する. 粘度指数向上効果は, 配合したポリマー粒子の周りで, せん断流動場が乱されることにより, エネルギー損失が増大するためと説明される. 微粒子分散系のレオロジー特性は, Einsteinによって研究され, 溶液中に球体粒子が分散することにより粘度が増加することを表す式を理論的

に導き出している。本項では、ポリマー添加油の粘度温度特性向上効果について、配合油のレオロジー特性からポリマーの効果を論じる。

水のような流体が管内を流れる時、管壁との流体の接触面に摩擦力が働き、液体内部の摩擦力は殆ど作用しない。しかし潤滑油の場合は、流体間に摩擦力が働く。このような性質を粘性という。ニュートンは、平行板の間に粘性流体をいれ、一面を速度 v で移動させると、平板と平行な方向にせん断応力 τ が流速と垂直な方向の速度勾配に比例すると仮定し、式 2.1 および 2.2 を提案した。ニュートン粘性とは、一定の隙間と面積に対して、せん断速度に比例してせん断力が増加していく液体のことをいう¹⁴⁾。

$$F = \eta \frac{AU}{h} \quad (2.1)$$

$$\tau = \eta \frac{du}{dh} \quad (2.2)$$

ここで、 η は粘性率である物質定数を示す。液体の内部では、単位体積当たり $\eta(U/h)^2$ の力学的エネルギーが熱エネルギーとして散逸されることになる。

2.3.2 相対粘度と比粘度¹⁵⁾

ニュートン粘性流体に高分子粒子が分散した溶液では、分散した粒子の流体力学的相互作用が無視できる希薄分散系について理論的に考察されている。その基礎となるのは、Einstein の粘度式である^{16~18)}。高分子溶液の粘性率 η は高分子のエネルギー損失で、溶媒分子と高分子との間の一種の内部摩擦により、純溶媒の粘性率 η_0 よりも大きくなる。高分子同士が干渉しない希薄溶液では、粘性率 η よりも、 η_0 を基準としたときの粘性の相対的な増分が重要となる。Einstein は、コロイド粒子は液体との間で摩擦によるエネルギー損失を示し、次の式を理論的に導いた。

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5\phi) \quad (2.3)$$

ここで、 ϕ は溶質の体積分率である。この式より、高分子希薄溶液では、粒子の存在により、溶媒の粘度よりも 2.5 ϕ 分だけ粘度が高くなることを示している。ここで、 η と η_0 の関係は、溶媒粘度からの増加率を示し、 η/η_0 を相対粘度といい η_r と表し、また、粘度の相対的な上昇率 $(\eta - \eta_0) / \eta_0$ を比粘度といい η_{sp} と表す。相対粘度と比粘度の関係は次式で示される。

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = (\eta - \eta_0) / \eta_0 \quad (2.4)$$

これを利用し、式 2.3 は次のように書き換えられる。

$$\eta_{sp} = 2.5\phi \quad (2.5)$$

溶液中でのポリマーの糸まり分子の取り扱いには、コイルの中を素通りする場合と、通り抜けが出来ずに剛体として働く場合が考えられている。その他様々な理論があるが、剛体球として取り扱おうと、ポリマー溶液の無限希薄溶液における高分子の水力学的比体積を表す固有粘度 $[\eta]$ との関係は Einstein の粘度理論によると

$$[\eta] = 2.5Ve \quad (2.6)$$

とあらわされる。 Ve は溶質分子の溶液中での被容積（単位質量当たりの体積：体積分率）である。溶液中での 1 個の溶質分子の体積は、流体力学的体積 Vh といわれ、 Ve と Vh の関係は次のようにあらわされる。

$$Vh = VeM / N_A \quad (2.7)$$

ここで、 M は溶質高分子の分子量、 N_A はアボガドロ数を示している。式 2.6 と 2.7 より、 Vh は次の式で与えられる。

$$Vh = M[\eta] / 2.5N_A \quad (2.8)$$

また、流体力学的半径は、式 2.6 を用い、次式で示される。

$$Rh = [(3/4)Vh / \pi]^{1/3} \quad (2.9)$$

2.3.3 ポリマーの溶解状態

Einstein の剛体球モデルを元に、固有粘度からコイルの直径を求められるようになった。1%以下の希薄溶液の場合には、このモデルを使用することができるが、それ以上の濃度になると、固有粘度 $[\eta]$ は、濃度 ϕ の 2 次以上の項も効いてくる。溶質の単位当たりの粘度の増加量 η_{sp}/c は、 c （質量濃度）の関数であって、低濃度では次のようになる。

$$\eta_{sp} / c = [\eta] + k_2c + k_3c^2 + \dots \quad (2.10)$$

ここで、 k_2 、 k_3 は高分子の分子量、溶剤や温度などに依存する定数である。この関係式から、濃度の関数として、Huggins 式¹⁹⁾、Kraemer²⁰⁾式、Martin²¹⁾式、Schulz and Blaschke²²⁾式が良く知られている。

$$\text{Huggins 式} \quad \eta_{sp} / C = [\eta]_h + k_h [\eta]_h^2 C \quad (2.11)$$

$$\text{Kraemer 式} \quad \ln \eta_{sp} / C = [\eta]_k + k_k [\eta]_k^2 C \quad (2.12)$$

$$\text{Martin 式} \quad \ln(\eta_{sp} / C) = [\eta]_m + k_m [\eta]_m C \quad (2.13)$$

$$\text{Schulz-Blaschke 式} \quad \eta_{sp} / C = [\eta]_{sb} + k_{sb} [\eta]_{sb} \eta_{sp} \quad (2.14)$$

Huggins は 2 分子間相互作用を表す k_2 が、 $k_2 = k_h [\eta]^2$ で表されることを示した。ここ

で、 k_h は Huggins 定数と呼ばれ、溶質同士が相互に影響しあう効果（流体力学的分子間相互作用）の強さを表す。高分子が分散している場合の Huggins 定数 k_h は 0.3 から 0.6 になると考えられており、1 を超えると分子同士が会合していると考えられる。また、ポリマーの高濃度溶液においては、Martin 式（式 2.15）が知られている。

$$\ln(\eta_{sp}/c) = \ln[\eta] + k_M[\eta]c \quad (2.15)$$

Martin 式での k_M は溶存ポリマーの分子間相互作用の程度を表す数字である。近年では、マルチプロットではなくワンポイント法も検討されている。

2.4 実験

2.4.1 粘度温度特性

基油に対する PAMA の粘度温度特性向上効果を評価するため、以下に示す方法により PAMA 配合油を調整し、40°C と 100°C の動粘度を測定して、粘度温度特性の指標である粘度指数を算出した。PAMA 濃度は、市販の ATF や CVTF での実濃度が 2 質量% 前後であることと、高濃度でのポリマー分子間相互作用の影響を考慮し、目標 PAMA 濃度を 0.6, 1.2, 2.4, 3.6 および 6.0 質量% とした。図 2.2 に各 PAMA 配合油の濃度に対する 40°C 動粘度の変化を、図 2.3 に 100°C の動粘度の変化を、そして、図 2.4 に粘度指数の変化を示す。PAMA の配合によって粘度温度特性を向上するには、低温での動粘度の増加を抑制し、高温で粘度低下を抑制するものが好ましい。40°C の動粘度に対しては、EH がやや増粘する傾向を示し、その他は明確な差異は認められない。一方、100°C では PAMA の構造により動粘度の増加効果が異なり、ST の増粘効果が最も小さく、C1Mix の増粘効果が最も大きい。先述したように、粘度指数を高めるためには、低温では粘度が低く、高温では高い粘度が求められる。したがって、C1Mix は最も高い粘度指数を示す。一方、ST は 100°C での粘度増加効果が低いため、同じ添加量評価でも評価 PAMA 中で最も低い粘度指数となっている。

2.4.2 レオロジー特性

粘度温度特性向上効果の要因を定量的に表すため、ポリマー溶液のレオロジー特性の一つであるポリマーの溶存状態について評価した。溶媒となる基油に対するポリマー添加量と動粘度の関係から、固有粘度、Huggins 定数および、流体力学的半径を求め比較した。図 2.5 から図 2.9 に、基油として、100°C の動粘度 4.2mm²/s の高度精製

鉱油を選定し、これに合成した PAMA (EH, LA, ST, Mix, および C1Mix) を配合した試料油の粘度変化より, η_{sp}/c を計算し, PAMA 濃度に対してプロットした. プロット点を元に, 近似線を引いた y 切片が, 測定温度における PAMA の固有粘度となる. また, 近似式より Huggins 定数を求めた. 固有粘度 $[\eta]$ を図 2.10 に, η_{sp}/c の変化率を図 2.11 に, そして Huggins 定数を図 2.12 に示す.

2.4.2.1 固有粘度 $[\eta]$

本研究に使用する 5 種類の PAMA の固有粘度 $[\eta]$ は, 40°C で 0.05 から 0.063, 100°C では 0.046 から 0.063 となっている. 粘度指数を高めるためには, 固有粘度は, 低温では小さく, 配合油の粘度増加を抑え, 高温では大きく増粘効果が高いことが好ましい²³⁾. さらに, 固有粘度の大きさにもよるが, 低温下の $[\eta]$ の方が, 高温下の $[\eta]$ より小さく, 温度上昇による固有粘度の差の大きい方が粘度温度特性の向上効果が高い.

図 2.10 において, 白抜きの 40°C では, ST と C1Mix の固有粘度が小さく, LA, Mix と大きくなり, 最も大きいのは EH である. また, 100°C では, 最も大きいのは, C1Mix で次いで EH となり, 最も小さいのは, ST である. 本評価に用いたポリマーの分子量は殆ど同じであることから, 固有粘度は, モノマー組成と分子の長さが影響すると考えられる. まず, モノマーの組成について, EH と C1Mix は高温での固有粘度はほとんど同じであるが, 低温では C1Mix は小さくなるのに対して, EH は高温とほとんど変わらない. これは, PAMA の組成が大きく影響し, C1Mix は温度の低下により基油への溶解性が低下して, 分子の糸まりから基油分子が排出されたためと考えられる. また, 表 2.5 に側鎖アルキル基の平均炭素数を示す様に, 合成したポリマーの重量平均分子量は 20,000 前後であることから, モノマーの平均分子量が小さいと, 分子を構成するモノマーの重合度が高くなる, すなわち分子が長くなる. これに対して, 側鎖アルキル基の炭素数が大きいモノマーの場合, 重合度は少なく分子の長さは短くなる. EH, LA と ST を比較すると, 分子量 20,000 の PAMA は, EH ではモノマー約 145 分子, LA ではモノマー約 78 分子, ST では, モノマー約 60 分子から構成される. 分子の長さが糸まりの大きさに影響すると考えると, 糸まりの大きさは $ST < LA < EH$ の順になると推定される. 測定結果は推定と同じ結果となっていることから, 一定温度下でのポリマーの大きさは, ポリマーの主鎖を構成する炭素数の影響が大きいと考えられる.

一方, 温度の影響に関しては, MMA を含有しない PAMA では, 固有粘度に対する

温度の影響は小さく、PAMA 間の固有粘度の差は小さい。しかし、基油に不溶解成分である MMA 分子を含有する C1Mix のみ、温度変化による固有粘度の差が大きい。これは、基油に対する PAMA の溶解性にモノマー組成が影響しているためと考えられる。基油に不溶解成分である MMA の配合により、低温では糸まりから基油分子が排出されるため、糸まりが小さくなることによると考えられる。

2.4.2.2 Huggins 定数

また、Huggins 定数を図 2.12 に示す。Huggins 定数も、PAMA の温度による溶存状態の変化を反映している。C1Mix 以外は、基油と相溶性の良いモノマーであるため、モノマー組成による Huggins 定数の差異は認められるが、温度の影響はほとんど認められない。しかし、C1Mix の Huggins 定数は、温度による変化が最も大きい。このことから、溶解状態が変化していることが考えられる。また、ST は温度を問わず高い Huggins 定数を示している。ST は、今回のモノマー中最も側鎖アルキル基が長く、分子の主鎖が短いことから、固有粘度は小さい。しかし、基油への溶解性が高いため、増粘効果が大きいことから、Huggins 定数が大きくなったと考えられる。

2.4.2.3 流体力学的半径

PAMA および PAMA 溶液の物性を元に、40°C および 100°C における流体力学的半径 Rh を式 2.6 と 2.7 より算出した。結果を表 2.6 および、表 2.7 に、PAMA の比較を図 2.13 に示す。C1Mix 以外の Rh は、温度による変化は小さい。これに対して C1Mix の Rh は、温度により変化し、低温より高温の方が大きくなっている。C1Mix は、分子中に基油に難溶な成分と、C18 の様に易溶な成分含有することで、低温では分子が小さく高温では大きくなり、粘度温度特性を向上していると考えられる。

2.4.3 まとめ

特別に合成した、分子量約 20,000 の 5 種類の PAMA 配合油について、粘度温度特性および、レオロジー特性を評価した結果、分子量が同じ場合、モノマーの側鎖部分子量は、分子の長さに影響を及ぼす。分子が長くなると、溶存体積は大きくなり、粘度は増加する。低温での粘度の増加をおさえ、高温での増粘を抑制するには、分子の大きさと分子の溶解性の制御が必要であることが確認された。ただし、糸まりを小さくし過ぎる、すなわち極性を高め過ぎると、基油への溶解性が低下するため、実用上は粘度温度特性の向上と、低温での溶解性を考慮した分子設計が必要と考えられる。

2.5 第2章のまとめ

粘度指数向上剤の種類と添加油のレオロジー特性として、PAMA を合成し、その配合油のレオロジー特性を評価した結果、以下の事が明らかとなった。

- (1)組成の異なる PAMA について、分子量 20,000 を目標にランダム重合の反応条件の最適化を行い、狭分散のポリマーを合成した。
- (2)得られたポリマーによる粘度指数向上効果は、基油と比較して全てのポリマーで確認された。また、その効果は、C1Mix が最も高く、ST が最も低い結果となった。
- (3)レオロジー特性の評価より、粘度指数向上効果は、同一分子量でのポリマーの長さによる流体力学的体積と、ポリマーを構成するモノマーの極性による体積の温度依存性が大きな影響を及ぼす。
- (4)C1Mix は、側鎖の平均炭素数が合成したポリマーの中では短めであり一分子の長さは長くなることと、分子内に基油に不溶解成分である MMA を含有しているため、温度による流体力学的体積の変化が大きいことから、粘度温度特性向上効果が最も高くなる。
- (5)一方 ST は、モノマーの分子量が一番大きく、一分子の長さが最も短いため、固有粘度は小さい。しかし、基油への溶解性が高いため、濃度に対する増粘効果は高い。そのため粘度温度特性の向上効果は最も低い。

表 2.1 粘度指数向上剤の種類と合成法

粘度指数向上剤の種類	化学構造	製造方法	分子量, g
ポリアルキル メタクリレート	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{COOR}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_n$	ラジカル重合 触媒：アゾ化合物 パーオキサイド	数万～ 数百万
ポリイソブチレン	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_n$	カチオン重合 触媒：AlCl ₃ BF ₃	数万～ 数十万
オレフィン コポリマー	$\left[\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{R}}{\text{CH}} \right]_m \right]_p$	アニオン重合 触媒：有機金属系 遷移金属化合物	数万～ 数十万

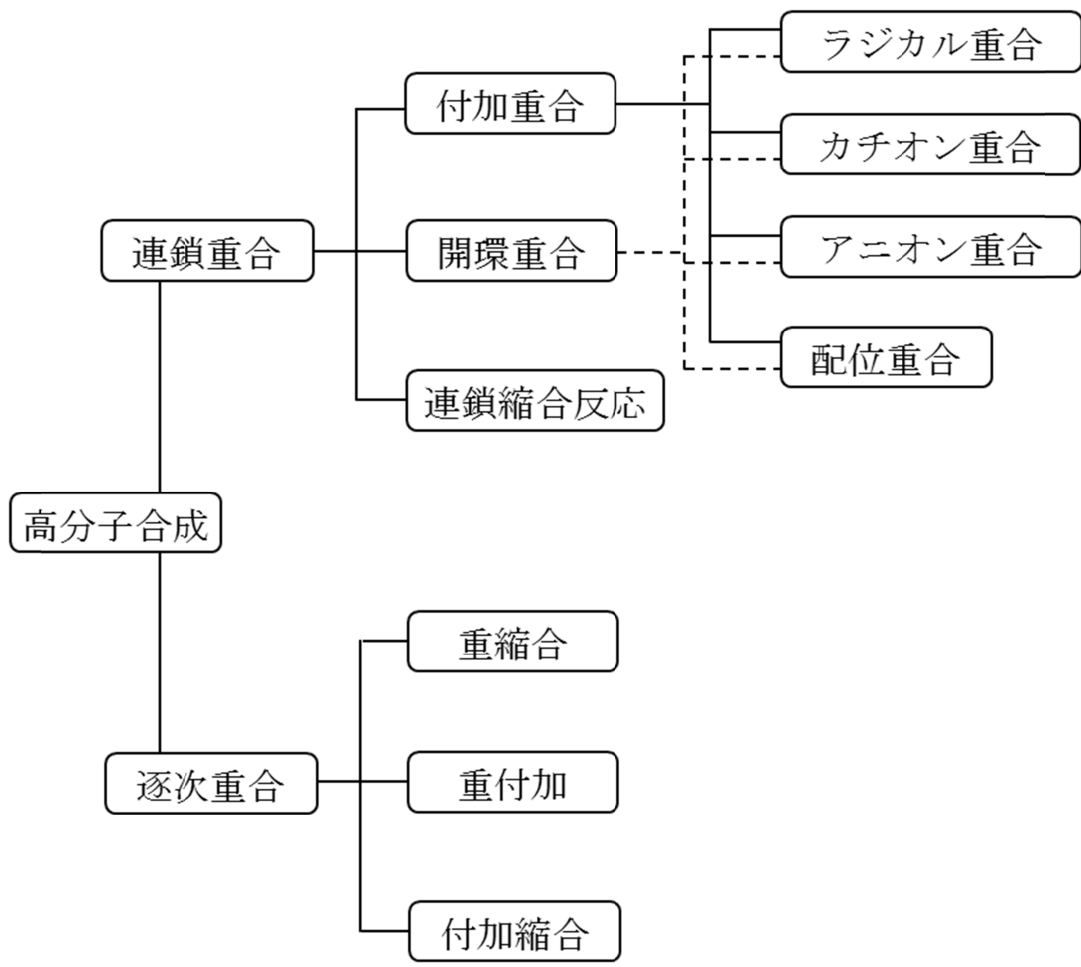
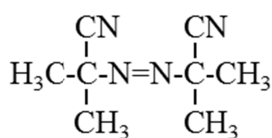


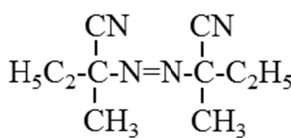
図 2.1 重合機構による重合法の分類

表 2.2 代表的アゾ系開始剤と適用温度

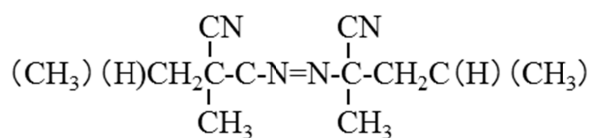
化合物名	2,2'-アゾビスイソブチルニトリル	2,2'-アゾビス 2-メチルイソブチルニトリル	2,2'-アゾビスジメチルバレロニトリル
略号	AIBN	AMBN	ADV N
分子量, g	164.2	192.3	248.4
融点, °C	100~103	48~52	45~70
分解点, °C	100~103	105~107	97~99
10 時間半減温度, °C	65	67	52



AIBN



AMBN



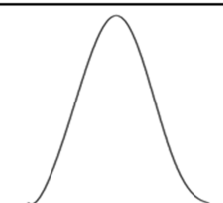
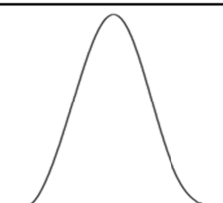
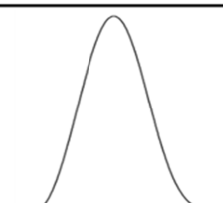
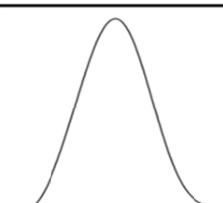
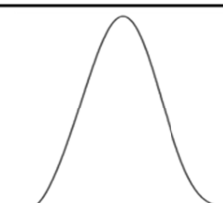
ADV N

表 2.3 開始剤量と分子量

	1	2	3	4
重合開始剤(ADV N)	1.5	1.0	0.6	0.4
連鎖移動剤*1	0.75	0.5	0.3	0.2
メチルメタクリレート	40mass%			
ステアリルメタクリレート	60mass%			
GPC (分子量) Mw, g	20,200	28,100	40,900	55,200
Mn, g	13,100	16,800	23,300	27,900
分散度 (Mw/Mn)	1.54	1.67	1.76	1.98

*1 : ドデカンチオール

表 2.4 合成したポリマーの GPC チャート

ポリマー名称	EH	LA
GPCチャート		
保持時間, min	3.5 4.0 4.5 5.0	3.5 4.0 4.5 5.0
ST	Mix	C1Mix
		
3.5 4.0 4.5 5.0	3.5 4.0 4.5 5.0	3.5 4.0 4.5 5.0

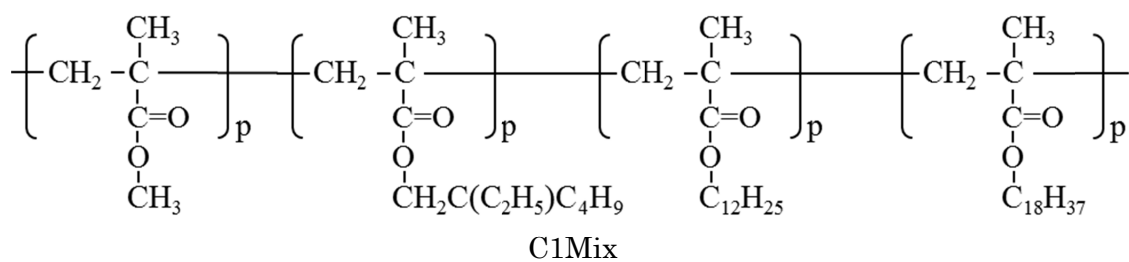
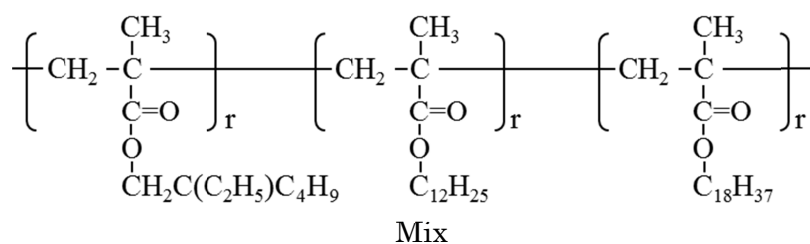
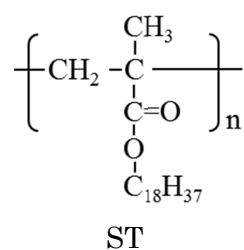
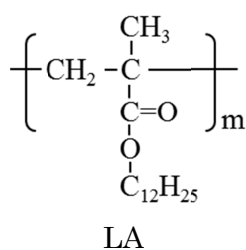
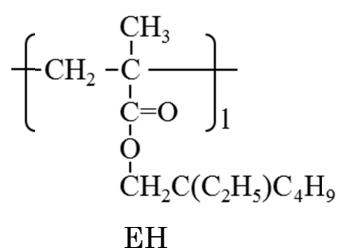


表 2.5 ポリマーの組成と収率

Abb.	EH	LA	ST	Mix	C1Mix
$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{COOR}}{\overset{ }{\text{C}}} \right]_n$	EH	LA	ST	Mix	C1Mix
	EH : R = iC8				
	LA : R = nC12				
	ST : R = nC18				
	Mix : R = iC8, nC12, nC18				
C1Mix : R = C1, iC8, nC12, nC18					
2EH-MA	100	—	—	33.3	25
C12-MA	—	100	—	33.3	25
C18-MA	—	—	100	33.3	25
C1-MA	—	—	—	—	25
Average Carbone No.	8	12	18	12.5	9.75
Molecular wt.					
Mn(× 10 ³)	13	13	13	13	14
Mw(× 10 ³)	18	18	18	19	20
Mn/Mw	1.38	1.41	1.30	1.37	1.41
Yield, %	98.6	>99	98.5	>99	98.1

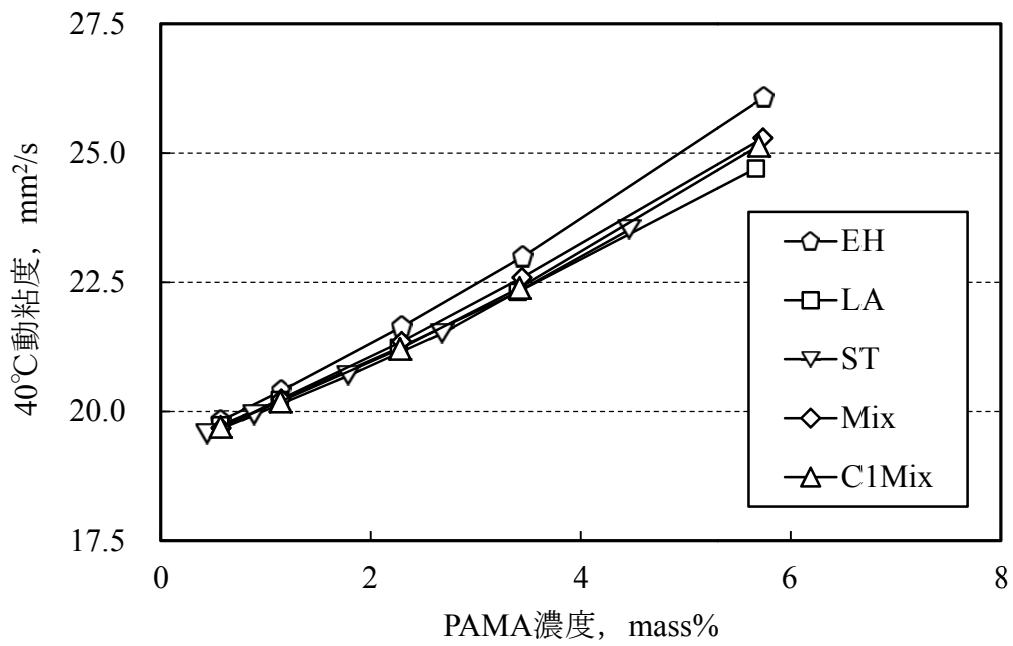


図 2.2 PAMA 濃度と 40°C 動粘度の関係

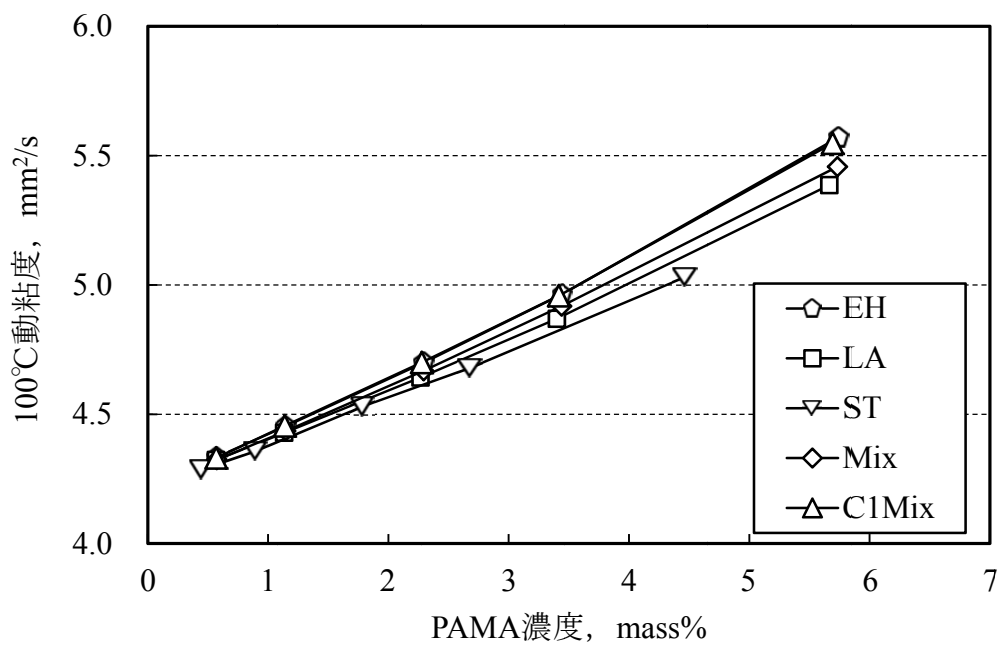


図 2.3 PAMA 濃度と動粘度の関係 (100°C)

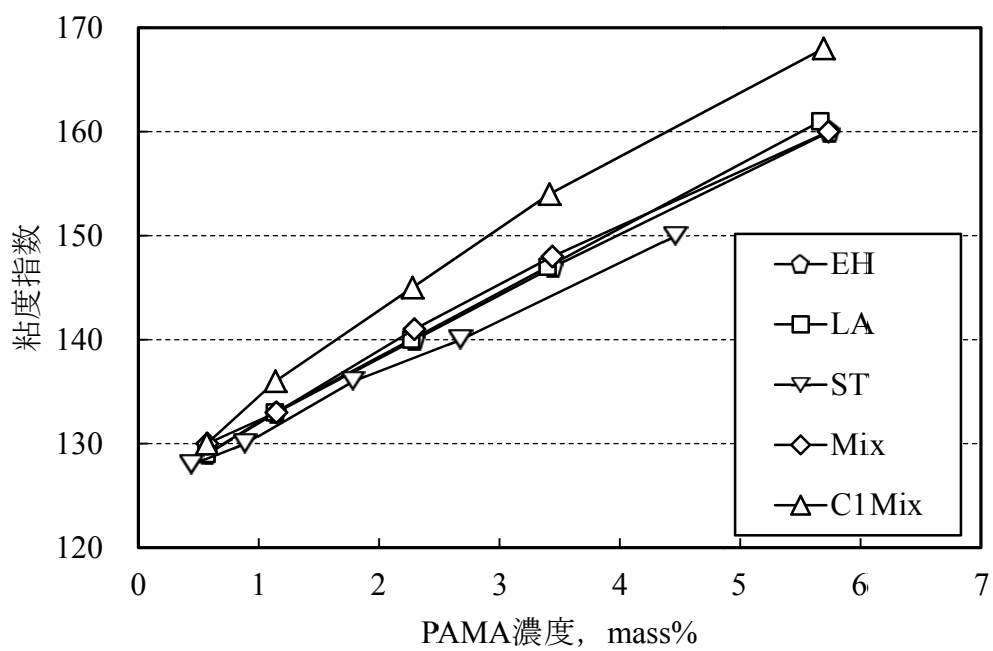


図 2.4 PAMA 濃度と粘度指数の関係

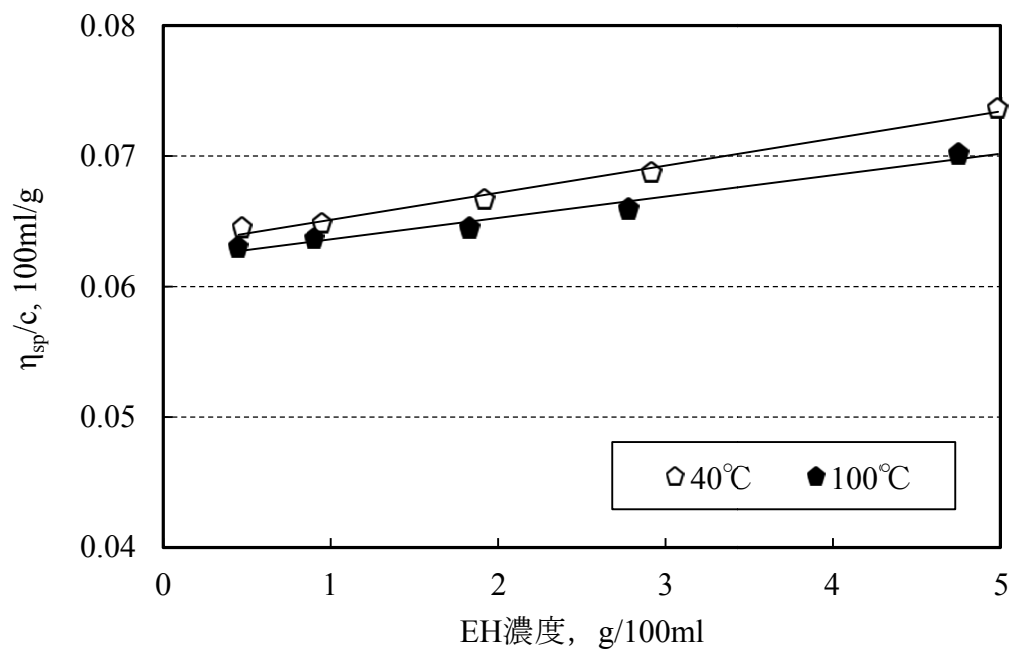


図 2.5 EH の Huggins プロット

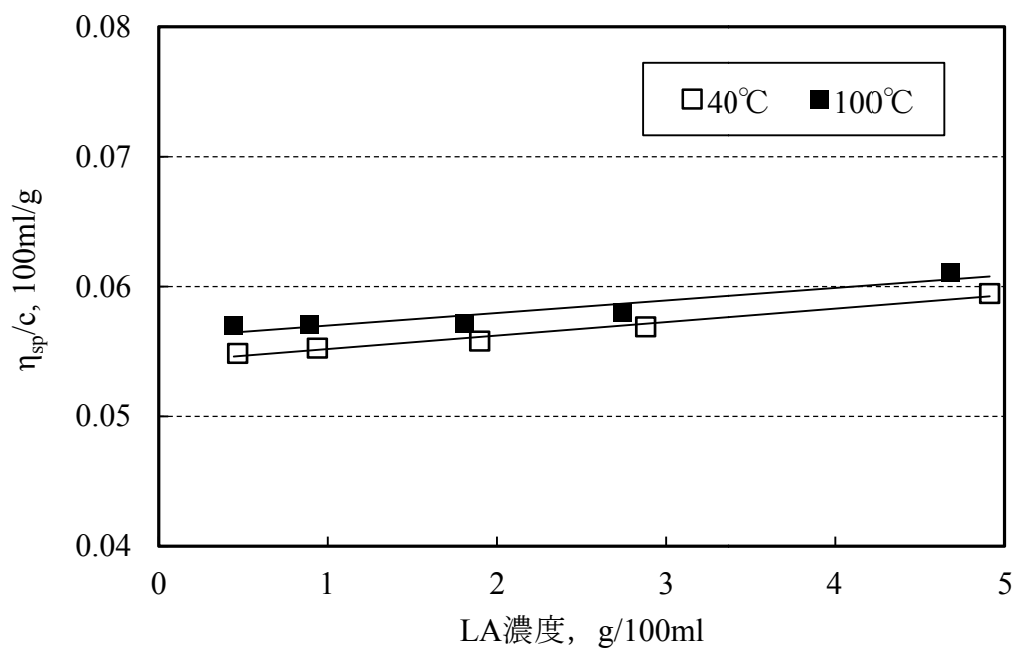


図 2.6 LA の Huggins プロット

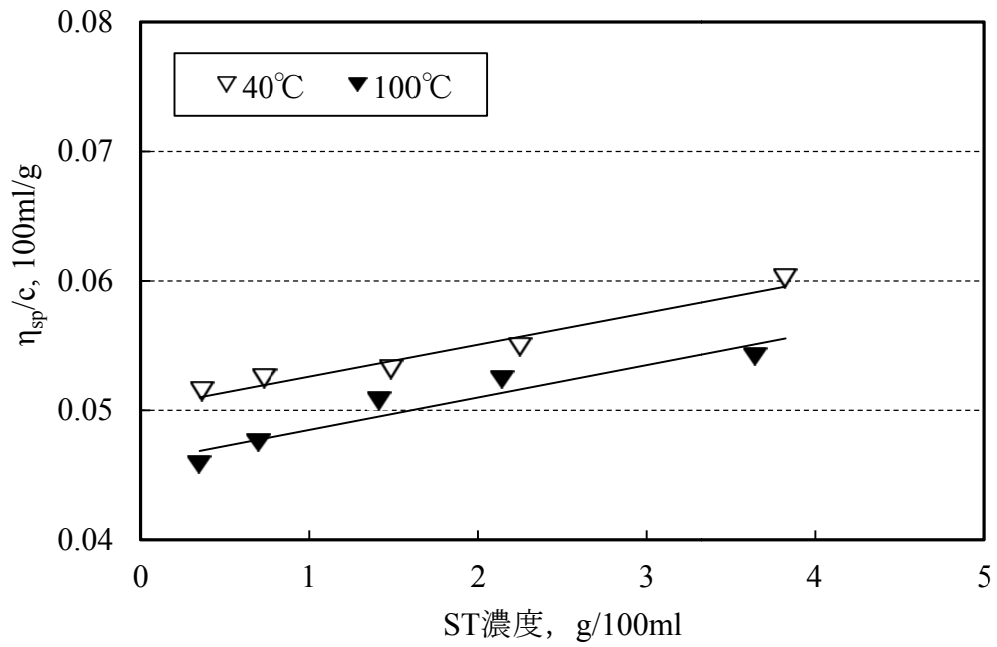


図 2.7 ST の Huggins プロット

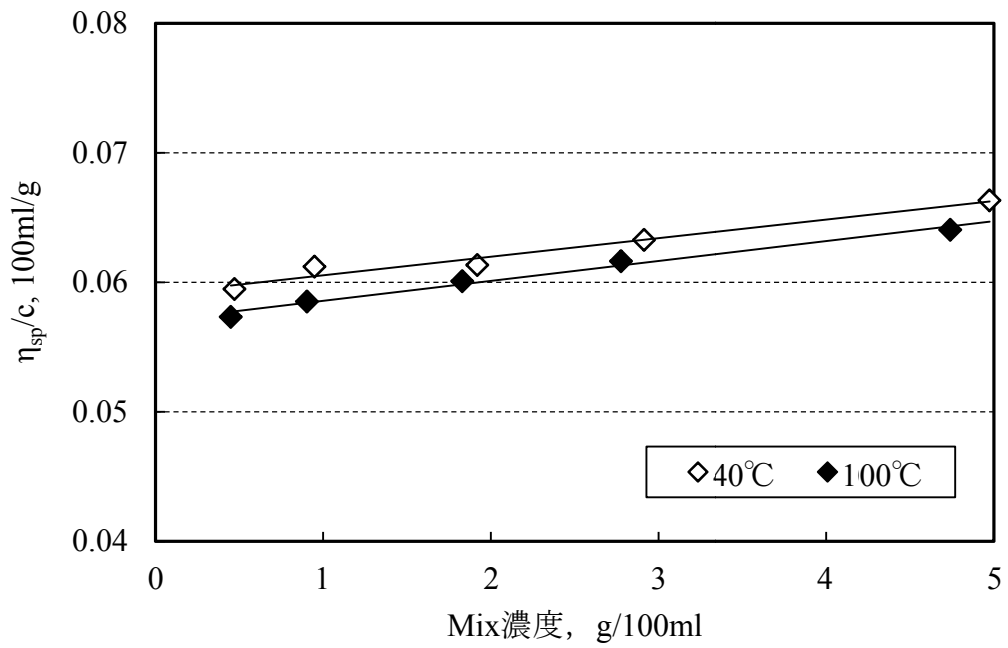


図 2.8 Mix の Huggins プロット

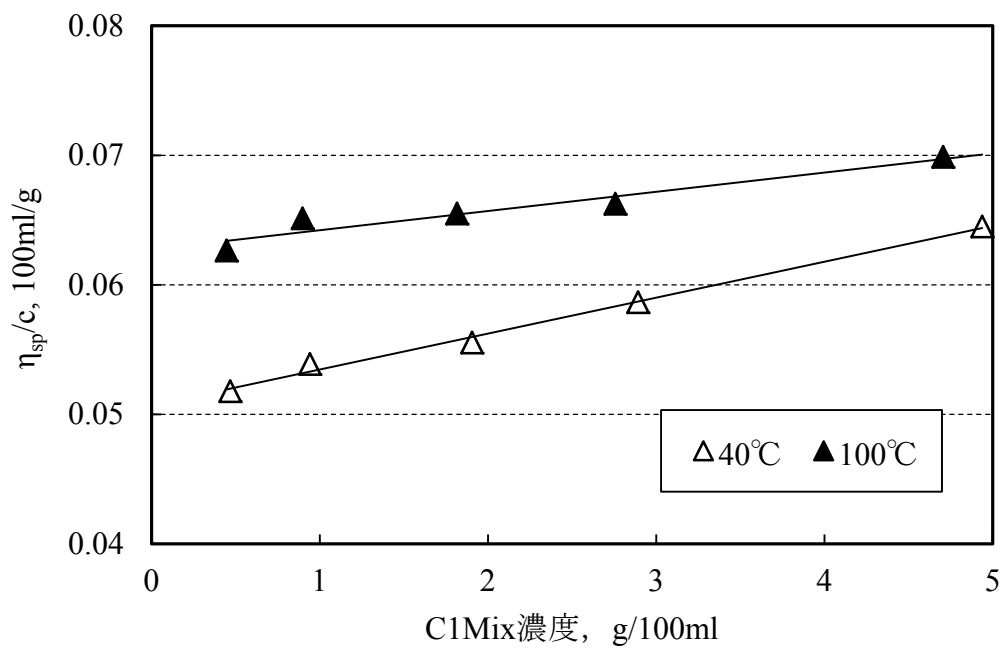


図 2.9 C1Mix の Huggins プロット

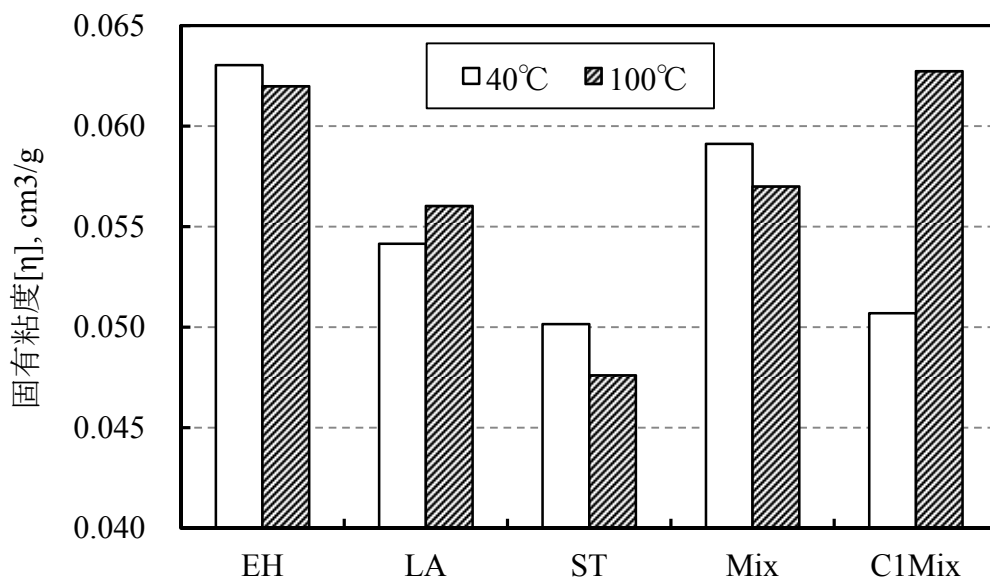


図 2.10 評価ポリマーの固有粘度

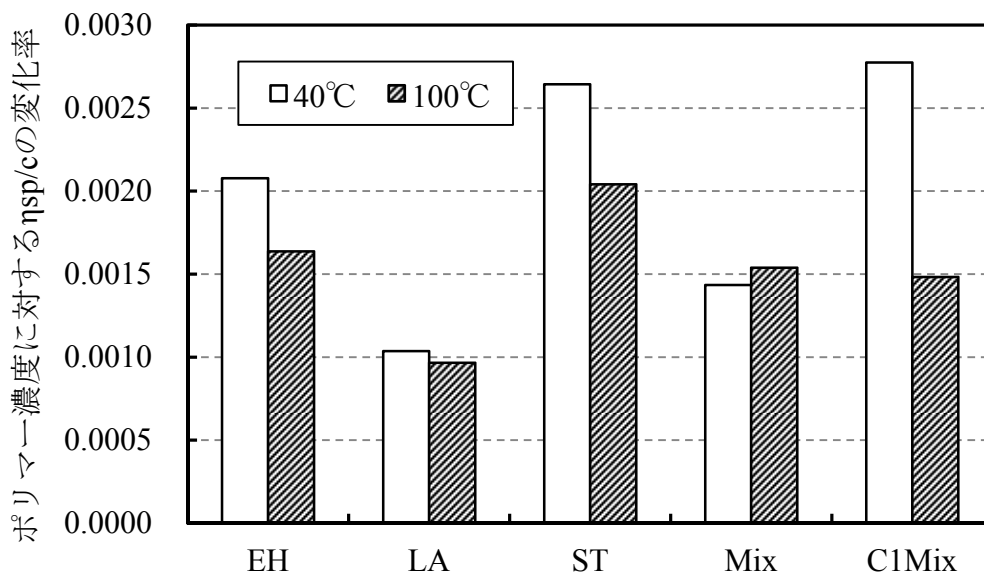


図 2.11 評価ポリマーの濃度に対する比粘度の変化率

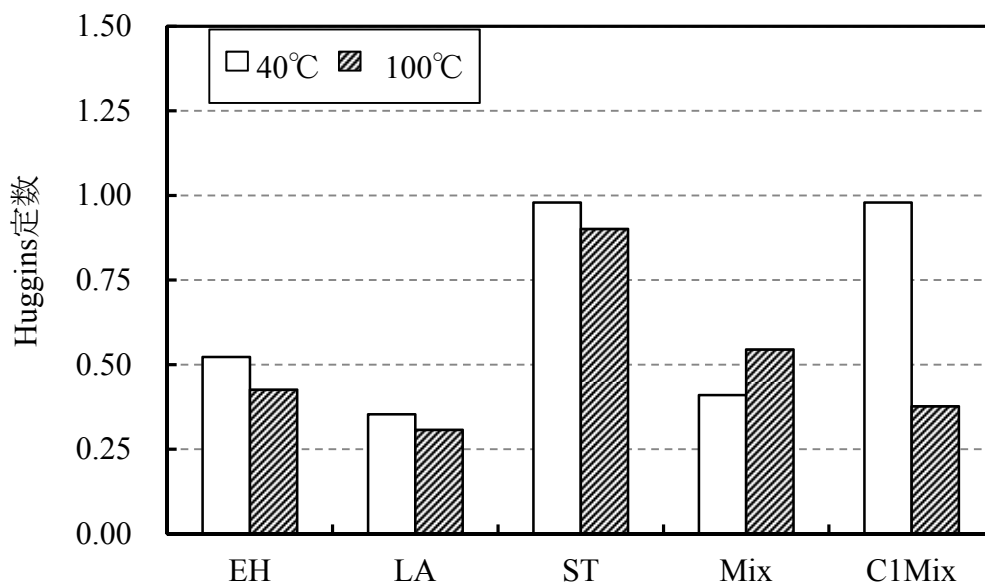


図 2.12 評価ポリマーの Huggins 定数の比較

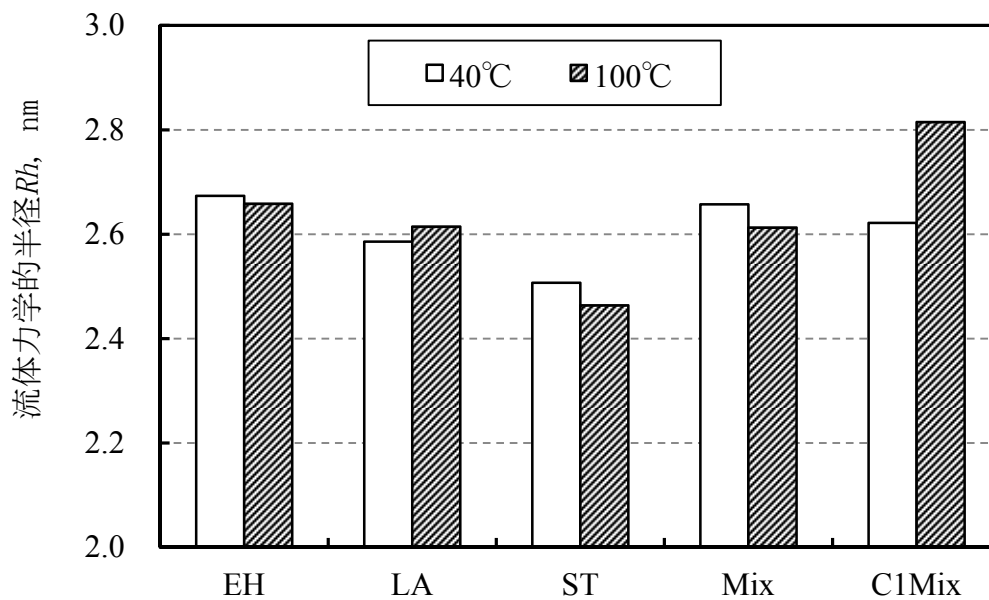


図 2.13 評価ポリマーの流体力学的半径(R_h)の比較

表 2.6 ポリマーの流体力学的半径の算出 (40°C)

項目		単位		EH	LA	ST	Mix	C1Mix
溶液動粘度(2%)	ν	mm ² /s		21.64	21.23	20.69	21.35	21.21
密度	ρ	g/cm ³		0.8208	0.82	0.8189	0.8199	0.8208
溶液粘度	η	cP	$\nu \times \rho$	17.76	17.40	16.94	17.50	17.41
溶液濃度	C	g/100ml		1.92	1.90	1.49	1.92	1.91
溶媒動粘度	ν_0	mm ² /s	Base Oil	19.25				
溶媒密度	ρ_0	g/cm ³		0.8178				
溶媒粘度	η_0	cP	$\nu_0 \times \rho_0$	15.74				
相対粘度	η_r		η / η_0	1.128	1.106	1.076	1.112	1.106
比粘度	η_{sp}		$\eta_r - 1$	0.128	0.106	0.076	0.112	0.106
VM分子量	Mw	g		19,100	20,100	19,800	20,000	22,400
アボガドロ数	N_A			6.02E+23	6.02E+23	6.02E+23	6.02E+23	6.02E+23
固有粘度	$[\eta]$	dl/g	$\eta_{sp}/C \rightarrow 0$	0.0630	0.0542	0.0502	0.0591	0.0507
流体力学的半径	Rh	nm		2.67	2.59	2.51	2.66	2.62

表 2.7 ポリマーの流体力学的半径の算出 (100°C)

項目		単位		EH	LA	ST	Mix	C1Mix
溶液動粘度(2%)	ν	mm ² /s		4.7	4.672	4.516	4.668	4.7
密度	ρ	g/cm ³		0.7824	0.7816	0.7805	0.7815	0.7825
溶液粘度	η	cP	$\nu \times \rho$	3.677	3.652	3.525	3.648	3.678
溶液濃度	C	g/100ml		1.83	1.81	1.42	1.83	1.82
溶媒動粘度	ν_0	mm ² /s	Base Oil	4.219				
溶媒密度	ρ_0	g/cm ³		0.7724				
溶媒粘度	η_0	cP	$\nu_0 \times \rho_0$	3.259				
相対粘度	η_r		η / η_0	1.128	1.121	1.082	1.120	1.129
比粘度	η_{sp}		$\eta_r - 1$	0.128	0.121	0.082	0.120	0.129
VM分子量	Mw			19,100	20,100	19,800	20,000	22,400
アボガドロ数	N_A			6.02E+23	6.02E+23	6.02E+23	6.02E+23	6.02E+23
固有粘度	$[\eta]$	dl/g	$\eta_{sp}/c \rightarrow 0$	0.620	0.560	0.460	0.562	0.627
流体力学的半径	Rh	nm		2.66	2.61	2.46	2.61	2.81

参考文献

- 1) W. L. V. HORN : Polymethacrylates as Viscosity Index Improver and Pour Depressants ,
Ind. Eng. Chem., 41 (1949) 952.
- 2) 松平義博:自動車用潤滑油と燃費節減, 潤滑, 25, 6 (1979) 367.
- 3) 有富正紀, 水間彦次:オレフィンコポリマー系粘度指数向上剤について, 石油学会誌, 20,
11 (1977) 1066.
- 4) 黒岩勝:オレフィンコポリマー系粘度指数向上剤について, トライボロジスト, 22, 6 (1977)
356.
- 5) 鹿谷裕・南波良行:環境負荷低減のための潤滑油技術, 月刊トライボロジー, 185,1
(2003) 12.
- 6) 荻野一善:高分子化学, 東京化学同人, (1987) 139.
- 7) 大津隆行:ラジカル重合, 高分子, 28,8 (1979) 593.
- 8) 上垣外正己, 佐藤浩太郎:ラジカル重合, ネットワークポリマー, 30, 5 (2009) 234.
- 9) 平井英史:高分子, 25, (1976) 546.
- 10) 城田靖彦:高分子, 25, (1977) 658.
- 11) 大津隆行:共重合体の合成とキャラクタリゼーション, 化学同人, (1971)
- 12) 井手文雄:グラフト重合の基礎と応用, 高分子, 12, 8 (1963) 636.
- 13) 甘利武司:高分子溶液のレオロジー, 生産研究, 24, 9(1972) 384.
- 14) 村木正芳:トライボロジー, 日刊工業新聞社, (2007) 101.
- 15) S. MATSUOKA & M. K. COWMAN : Equation of state for polymer solution, Polymer, 43
(2002) 3447.
- 16) A. Einstein : Uber die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte
Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen, Ann Physik, 322, 8
(1905) 549.
- 17) A. Einstein: Eine neue Bestimmung der Molekuldimensionen, Ann Physik, 324, 2 (1906)
289.
- 18) A. Einstein: Elementare Betrachtungen über die thermische Molekularbewegung in festen
Körpern, Ann Physik, 340, 9 (1911) 679.
- 19) M. L. HUGGINES: The Viscosity of Dilute Solutions of Long-Chain Molecules. IV.
Dependence on Concentration, J. Am. Chem. Soc., 64, 11 (1942) 2716.

- 20) E. O. KRAEMER : Molecular Weights of Celluloses and Cellulose Derivates, Ind. Eng. Chem., 30, 10 (1938) 1200.
- 21) F. MARTIN: Toward a Referee Viscosity Method for Cellulose, TAPPI, 34, (1951) 363.
- 22) G. V. SCHULZ & F. BLASCHKE : Eine Gleichung zur Berechnung der Viscositätszahl für sehr kleine Konzentrationen, [Molekulargewichtsbestimmungen an makromolekularen Stoffen, IX], J. Prakt. Chem., 158, 1-8 (1941) 130.
- 23) 酒井功: 粘度指数向上剤および流動点降下剤, トライボロジスト, 15, 6 (1970) 331.

第3章 ポリアルキルメタクリレートの吸着性と摩擦特性

本章では、第2章にて合成したポリアルキルメタクリレート（PAMA）配合油について、静的条件下における吸着性と摩擦特性、さらに動的条件下における摩擦特性を評価し、吸着性と摩擦特性の関係について論じる。

3.1 はじめに

第1章に述べたように、近年、自動車用潤滑油は低粘度化の傾向にある。機械の設計では、信頼性や機械の長期使用の観点から、機械が損傷しない潤滑状態が良いと考えられる。そのため、設計側では、潤滑油の粘度、速度、隙間の大きさ等を用い、レイノルズ方程式により最適な運転状態を導き出している¹⁾。潤滑油の粘度は温度上昇により低下するため、想定される最高の温度条件で機械の動作を保証する粘度が必要である。しかし、機械の通常の使用条件では、潤滑油の温度は設計上の保障温度に比べてずっと低いため、潤滑油の粘度は設計粘度よりも高くなる。潤滑油の粘度温度特性を向上した低粘度油は、高温の設計粘度を維持し、この通常使用域での粘度を低減することを目標として設計されている。

低粘度油を用いても、流体潤滑状態にある摺動部位では、摩擦損失を低減することが可能と考えられる。しかし、過度な低粘度化は油膜を薄くするため、潤滑領域が流体潤滑領域から混合潤滑領域になると、金属接触の頻度が高くなり摩擦損失が増大する。特に、歯車の歯面はEHLから部分EHL状態と考えられ、表面損傷や疲労寿命等の問題が顕在化する。そのため、潤滑油の粘度、油膜厚さ、表面粗さや材質などを考慮し、潤滑状態を見極め適正な状態に保つことが重要である。

3.2 潤滑状態

機械の長期信頼性を高め、摩耗による故障を軽減するには、摺動部が流体により完全に分離されている状態を保つことが好ましいと考えられる。しかし、機械的擾乱や使用環境、運転条件等の変化により、摩耗が進行し機械は故障する場合がある。潤滑状態の変化を説明するために、ジャーナル軸受を用いた場合の軸受特性を表すストライベック線図が用いられる。ストライベック線図は図3.1に示す様に、横軸に流体の粘度 η 、速度 V 、面圧 p からなる、軸受定数 $\eta V/p$ を変数にとり、縦軸にその条件の組

み合わせた点での摩擦係数をプロットすることで得られる^{2,3)}。

図中、摩擦係数が緩やかに増加する右側の流体潤滑領域 (Hydrodynamic Region) では、摩擦面同士が潤滑油により完全に分離された状態で、理想的な潤滑状態である。得られる摩擦係数も 0.001~0.01 と低い。しかし、粘度の低下、あるいはすべり速度の低下、または荷重の増加により、変数 $\eta V/p$ が小さくなると、摩擦係数は緩やかに低減していくが、ある限界値をこえると、摩擦面同士が接触を始め摩擦係数は上昇する。さらに条件が厳しくなると、摩擦係数はその与えられた条件においてほぼ一定値を示すようになる。この領域の摩擦係数は、表面に吸着あるいは表面と反応する添加剤によって支配される。この領域を境界潤滑領域 (Boundary Lubricating Region) という。境界潤滑領域では、潤滑油の粘度の影響はほとんどなく、表面の潤滑膜の性質に支配される⁴⁾。流体潤滑領域と境界潤滑領域の混在する領域は、混合滑領域 (Mixed Lubricating Region) といわれる。

一方、転がり軸受や歯車の歯面は、応力集中の潤滑形態であるため、一般的に横軸は油膜厚さ h と合成表面粗さ σ ⁵⁾ の比である膜厚比 Λ (h/σ) をとり、縦軸には摩擦係数をプロットする。ストライベック線図と似ているが、横軸は膜厚比 Λ で示され $\Lambda > 3$ の領域は、弾性流体潤滑領域 (EHL)、 $\Lambda < 3$ は、部分的に油膜が破断し金属が接触する部分 EHL 領域となる⁶⁾。自動車用の駆動装置では、応力集中型の摺動部位が多用されているため、この EHL から部分 EHL 領域の摩擦を低減することが必要と考えられる。次章で、各潤滑領域の詳細な説明を行う。

3.2.1 流体潤滑領域

流体潤滑領域は、ストライベック線図の右側の相対する摩擦面が十分な厚さの流体膜によって隔てられ、固体同士の接触が生じない潤滑状態を示す。その原理は、1883年に発表された B. TOWER に端を発し、1886年に O. REYNOLDS より、最初の流体潤滑基礎式として発表された¹⁾。REYNOLDS 方程式は、2つの個体面に存在する流体膜に発生する圧力を算出することが可能で、流体膜がどの程度の荷重を支えることが可能かを推定することができる。以下詳細に説明する。

まず、はじめに図 3.2 の様に座標軸を取り、3つの仮定をおく。1) 流体はニュートン流体であること、2) 流体は非圧縮性であること、3) 流れは層流であることである。これらの仮定の元、運動方程式を作成し、さらに、4) 流体の慣性力は小さいためないこ

ととし, 5)軸受内の隙間の体積力もないこととする, 6)発生する圧力は膜厚方向 (y 方向)には一様であり, x と z 方向のみの関数とし, 7)粘度 η の変化はないものと仮定し, 8)y 方向の速度勾配は x, z 方向の速度勾配に比べ非常に大きいとする. このような仮定により, 最終的に三次元 REYNOLDS 方程式は次式の形になる.

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(h^3 \frac{\partial p}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(h^3 \frac{\partial p}{\partial z} \right) = 6\eta(U_1 - U_2) \frac{dh}{dx} + 6\eta h \frac{\partial}{\partial x} (U_1 + U_2) + 12\eta V \quad (3.1)$$

ここで, h は隙間の形状, η は液体の粘度, V は隙間の体積, U_1 は動く面 1 の速度, U_2 は面 2 の速度を表す. 右辺第一項は, 軸受けの隙間がすべる方向に変化していることによる圧力発生作用 (くさび効果: wedge effect) を示し, 第二項は, 摩擦面の速度が異動方向に変化することによる圧力発生 (ストレッチ効果: stretch effect, 通常の潤滑面では発生しない), そして第三項は, 2 面が速度をもって接近・離反することによる圧力発生作用 (スクイズ膜効果: squeeze effect) を示している. この REYNOLDS 方程式の h と U_1 , U_2 , V を与え, 同式を積分して圧力分布を求め, さらにこの圧力を積分して合力を求めることで, 流体膜の支持する荷重を求めることが可能となる⁷⁾.

3.2.2 境界潤滑領域 (Boundary Lubrication)

境界潤滑領域は, 軸受ストライバック線図の左側の, 摩擦係数の変化が小さく, 横軸の軸受特性の影響の小さな領域である. 油膜は表面の粗さ以下であり, 固体間の接触が起こる状態である. したがって, 摩擦係数は, 表面のあらさや, 表面に物理的および化学的に吸着する物質の影響を受けるため一概には決まらない. さらに, 流体潤滑領域に比べて数十倍から数百倍の摩擦係数の値をとる.

境界潤滑では, 摺動により形成した境界潤滑膜が突起部のところどころで破断し凝着を生じている. この接触状態は, 図 3.3 に表され, 潤滑膜を介した部分と, 固体面同士が直接接触している部分があり, これらの総和が真実接触面積であり式(3.2)で与えられる.

$$Ar = p / p_m \quad (3.2)$$

ここで, Ar は真実接触面積, p は荷重, p_m は材料が塑性流動を起こす圧力を示している. さらにこの真実接触部は, 固体同士の接触部を α とすると, 潤滑膜が介在する接触部は $(1-\alpha)$ と表される^{8,9)}.

ここで, 真実接触部をせん断するのに必要な摩擦力 F は, 固体同士の接触部のせん

断強さを s_m 、潤滑膜のせん断強さを s_i として次のように表される。

$$F = A_r [\alpha s_m + (1 - \alpha) s_i] \quad (3.3)$$

したがって、固体同士の摩擦部が少なく、潤滑膜のせん断強さが小さいほど、摩擦力は小さくなる。摩擦係数は摩擦力 F を圧力で割れば良いので、

$$\mu = \frac{F}{W} = \frac{1}{P_m} [\alpha s_m + (1 - \alpha) s_i] \quad (3.4)$$

式中、 s_m/p_m は固体の乾燥摩擦係数 μ_d に等しく、 s_i/p_m を境界摩擦係数 μ_b とすると、式(3.4)は次式で表される。

$$\mu = \alpha \mu_d + (1 - \alpha) \mu_b \quad (3.5)$$

乾燥摩擦係数は境界摩擦係数にくらべて大きく、材質により決まるため、境界潤滑下での摩擦係数 μ を小さくするには、凝着部の接触面積の割合 α を小さくすることで、これは形成した境界潤滑膜を破断しにくくすることと、境界摩擦係数を低くすることとなる¹⁰⁾。

3.2.3 混合潤滑領域(Mixed Lubrication)

混合潤滑は、流体潤滑と境界潤滑が混在した状態を示し、流体摩擦、境界摩擦と乾燥摩擦の3種類の摩擦が混在している。そのため、軸や軸受の材質、表面粗さや荷重、速度などの運転条件の影響を大きく受ける。混合潤滑理論の中でも、荷重、速さ、粘度、硬さ、境界摩擦係数などの摩擦係数に及ぼす影響を表すのに曾田の理論がある^{11~14)}。曾田の理論では、混合摩擦係数は次式の様に表される。

$$\mu = \mu_b x_{b'} + (1 - x_{b'}) \mu_f \quad (3.6)$$

ここで、 μ_b は境界摩擦係数、 $x_{b'}$ は固体接触部（真実接触部）の荷重分担分、 μ_f は流体摩擦係数を示す。 $x_{b'}$ を求めるには、塑性接触を考慮し、固体接触部の荷重分担比と面積比の基本関係式として次式を用いる。

$$x_{b'} p_m = y_{b'} p \quad (3.7)$$

ここで、 p_m は軸受平均面圧を、 p は軟らかい方の材料の硬さである。真実接触面積を粗さのある面と、あらさのない面で考えた場合、あらさのある面のアボットの負荷曲線が $y_{b'}$ を表すこととなる。この $y_{b'}$ は KRAGELSKY の実験式を用いる¹⁵⁾。

$$y_{b'} = bx^n \quad (3.8)$$

この式は粗さの先端から 50%以下の範囲でアボットの負荷曲線を良く近似でき、 x は

接触開始後の接近量とあらかの最大高さとの比、 b と n は粗さの形状を表す定数で、加工法や摩耗による表面形状によって変化する。式(3.7)に油膜と部分的な固体接触による負荷が支持される混合潤滑を考えると、油膜が薄くなるに従い、増加する固体接触部の面積分担比を表す。ここで、最小膜厚を h 、あらかの最大高さを h_m とすると、 $x=1-h/h_m$ で表され、近似的に次式とする。

$$x = 1 - \frac{h}{h_m} = \frac{a'}{S_f} \quad (3.9)$$

ここで、 a' は定数であり、 S_f は軸受定数 (η_N/p_f p_f : 流体膜の平均面圧) を示す。また、 $\mu_f = cS_f$ (c は定数) とし、固体接触の混在する混合潤滑における平均面圧 p_m は次式で示される。

$$p_m = y_b p + (1 - y_b) p_f \quad (3.10)$$

軸受定数 S を p_m を用いて、 $S = \eta N/p_m$ とし、式(3.8)の $n=2$ とすると、混合潤滑理論による混合摩擦係数は次のように導かれる¹⁶⁾。

$$\mu = (\mu_b - cS) \left\{ \frac{p_m}{p} \cdot \frac{(Sc)^2}{a'^2 b' c^2} + 2 \right\} + cS \quad (3.11)$$

3.2.4 弾性流体潤滑

流体潤滑では、接触面の変形について考慮する必要がなかったが、歯車の歯面や転がり軸受は、応力集中型接触であるため、表面の弾性変形を考慮する必要がある。さらに、介在する粘度の圧力による変化を加え、油膜厚さの存在を流体潤滑理論に取り入れることによって、実際の現象を証明することが可能となった。この様な流体潤滑を弾性流体潤滑 (Elasto-hydrodynamic Lubrication : EHL) と呼び、その理論を弾性流体潤滑理論とよぶ。弾性流体潤滑では、油膜により 2 面が完全に分離する EHL 状態と、固体接触が存在した混合潤滑状態である部分 EHL を考える必要がある。EHL の場合、油膜厚さ h と表面あらかの比が重要なパラメータとなり膜厚比として整理される。DOWSON は EHL 油膜厚さ h_0 が両面の表面粗さの最大高さ R_{max1} と R_{max2} の和よりも小さくなると粗さ突起の接触が生じると考え、次式で示す D 値として取り扱われている¹⁷⁾。

$$D = (R_{max1} + R_{max2}) / h_0 \quad (3.12)$$

また、TALLIAN は最大粗さの代わりに、自乗平均平方根粗さ、すなわち粗さの高さ

の標準偏差 σ を用いて、次式の様なパラメータを提案している⁶⁾。

$$\Lambda = h_0 / (\sigma_1^2 + \sigma_2^2)^{1/2} = h_0 \sigma \quad (3.13)$$

粗さの確率密度関数が GAUSS 分布の場合、 $\Lambda=3$ の時、接触率 1=となるので、 $\Lambda=3$ が $D=1$ にほぼ対応する。EHL は $\Lambda>3$ の領域で、 $\Lambda<3$ は部分 EHL 領域となる。

弾性流体潤滑で重要なパラメータは、高压面での潤滑面の弾性変形と潤滑油の高压下での粘度上昇と考えられる。DOWSON と HIGGINSON は、これらの因子を以下に示す、速度、荷重および材料のパラメータとして、接触域の数値解析を行いその結果より線接触 EHL での簡単な計算式の形で提示した¹⁸⁾。

$$\text{速度パラメータ： } U = \eta_0 U' / E' R$$

$$\text{荷重パラメータ： } W = w / E' R$$

$$\text{材料パラメータ： } G = \alpha E'$$

ここで、 η_0 は流体の常圧粘度、 U' は 2 面の平均速度、 E' は固体の弾性係数、 R は等価半径、 w は単位当たりの付加容量、 α は流体の粘度圧力係数を示す。これらを用い最小油膜厚さに関する式は

$$H_{\min} = 2.65 G^{0.54} U^{0.7} W^{-0.13} \quad (3.14)$$

$$h_{\min} = 2.65 R (\alpha E')^{0.54} \left(\frac{\eta_0 \bar{u}}{E' R} \right)^{0.7} \left(\frac{w}{E' R} \right)^{-0.13} \quad (3.15)$$

一方点接触での膜厚計算式を次のように示す¹⁹⁾。

$$\text{最小油膜厚さ } H_{\min} = 3.63 G^{0.49} U^{0.68} W^{-0.073} (1 - \exp^{(-0.68k)}) \quad (3.16)$$

$$\text{中央油膜厚さ } H_c = 2.69 G^{0.53} U^{0.67} W^{-0.067} (1 - 0.61 \exp^{(-0.73k)}) \quad (3.17)$$

ここで、速度パラメータ： $U = \eta_0 u / E' R x$

$$\text{荷重パラメータ： } W = w / E' R x^2$$

$$\text{材料パラメータ： } G = \alpha E'$$

を示す。

3.3 試料油

PAMA 配合油の基油には、硫黄分と窒素分を殆ど含有しない 100°C における動粘度 4.2mm²/s の高度精製鉱油を用いた。PAMA 濃度は、市販の駆動系油に配合されているものと同程度の 2mass% とした。基油 (BO) を含む試料油の性状を、表 3.1 に示す。なお、

ポリマー配合油の名称は以下 PAMA と同一とした。PAMA 配合油の動粘度は、ポリマーの分子量をそろえてあるため差異は小さい。また、粘度指数は 141 から 135 の範囲にある。なお、試料油として PAMA 単独系を使用する場合には、すべて本試料油を使用した。

3.4 吸着性

3.4.1 はじめに

ストライベック線図を元に、流体潤滑領域の摩擦を下げるには、粘度、速度の増加または、荷重の低減が有効である。しかし、摺動条件の変化や機械的擾乱等により、摺動面の一部が接触する混合潤滑から境界潤滑領域では、摩擦の上昇や金属接触による表面損傷などが発生し、流体潤滑領域に比べ摺動条件が厳しくなる。この潤滑領域において金属同士の接触を防ぐには、長鎖アルコールや脂肪酸などを油に添加し、それらの金属表面への吸着膜を形成させることが有効である。この吸着膜については、単分子に近い膜を形成しており、吸着膜の機械的性質や化学的性質がトライボロジー特性に影響を及ぼすと考えられる。

特に、EHL 領域においては、極低速領域下でのポリマーの金属表面への吸着により、トラクション係数を低減する効果や、油膜を厚くする効果が報告されている²⁰⁻⁴⁶⁾。しかし、金属表面への吸着性については様々な研究が実施されており、吸着膜の分子構造や吸着構造に関する研究についても実施されているが、吸着量を直接的に測定することは難しい。

本研究では、ポリマーの吸着量について QCM (Quartz Crystal Microbalance:水晶振動微量天秤) を用い評価を実施した。

3.4.2 水晶振動微量天秤法 (Quartz Crystal Microbalance: QCM)

ポリマーの金属表面に対する吸着量の測定には、水晶振動子マイクロバランス法 (Quartz Crystal Microbalance with Dissipation : QCM) を用いた。QCM は水晶圧電素子を利用し、物質が吸着することで、電極表面におけるナノグラムオーダーの質量変化を振動数変化として検出する機器である⁴⁷⁻⁵⁰⁾。水溶液系や特殊処理をした表面との化学反応の評価にも適用されている。最近では、摩擦調整剤などの吸着性を評価するためにも検討されている⁵¹⁻⁵³⁾。

3.4.2.1 QCM 測定原理

図 3.4 に測定原理を示すように、一定の振動数で振動している水晶振動子表面に物質が吸着すると、吸着した質量分だけ振動数が低下する。振動数の変化は次に示す Sauerbrey の式から、質量変化量 Δm 、すなわち吸着量に関連する振動数変化量 Δf が求められる⁵⁴⁾。

$$\Delta f = -\frac{2F_q^2}{\sqrt{\rho_q\mu_q}} \frac{\Delta m}{A} \quad (3.18)$$

式中、 A は電極径面積、 F_q 、 ρ_q 、 μ_q は、それぞれ水晶の共周波数、剛性率および密度である。ただし、吸着量が少ないこと、吸着物の破壊を生じないこと、さらに吸着物が表面に均一に分散していることが条件として必要とされる。QCM-D は QCM の測定原理を基礎にして、得られた振動数変化から、溶剤などの基本振動を除き吸着物のみの振動数変化を測定することができる⁵⁵⁾。

また、QCM-D の特徴としては、吸着膜の粘弾性を評価することが可能である。測定原理は、以下の通りである。吸着量を測定するための振動を停止することで、徐々に振動は減衰する。その低下の度合いを、吸着膜に蓄積されたエネルギーの比として定義することにより、 ΔD を吸着によるエネルギー損失と評価する。これは、吸着膜の粘弾性に依存し、吸着膜が軟らかければ、膜にエネルギーが吸収散逸されて振動は直ぐに停止する。一方吸着膜が硬ければ、エネルギーの散逸は小さく振動が長く継続する。完全に固体膜を吸着させた ΔD は、 1×10^{-6} を示すため、この値よりも高い ΔD を示す場合、吸着膜が粘弾性体と考えられる⁵⁶⁾。

装置は、測定液を輸送するポンプ、振動子を制御測定する測定部と得られたデータを収集解析するコンピューターからなり、全てソフト上で制御・測定される。

3.4.2.2 測定条件

測定条件は、試料油の供給流速 0.1ml/min、温度 60°Cとし、QCM センサーには金属極に標準品である Au コーティング品を用いた。なお、振動子に酸化鉄を用いた場合も測定を行ったが、ポリマーの種類によって Δf の大小関係は変わらないものの、データのばらつきが大きかった。センサーは空気中において 5MHz を基本共振とし、3次 (15MHz)、5次 (25MHz)、7次 (35MHz)、11次 (55MHz) の高次共振まで測定し、バルクの影響を受けにくい 3次 (15MHz) のデータを評価に使用した。図 3.5

に測定例を示す。吸着量の評価は、BO（基油）をポンプにより移送し、振動数が安定したところを原点とした。その後、輸液を BO からポリマー配合油に替え、吸着による振動数の変化が安定することを確認し、再び輸液を BO に切り替えた。この操作を繰り返し、PAMA の吸着量を測定した。また、複数回繰り返し平均値として評価した。

3.4.3 実験結果

図 3.5 に QCM 振動数変化の測定例に示す様に、振動子はポリマーの吸着により徐々にその振動数を低下する。この振動数の低下は、吸着の速度に影響すると考えられる。図 3.6 に各試料油の測定時間に対する振動数の変化を示す。吸着開始から 240 秒後の振動数の変化は、ポリマーの種類により異なることが分かる。さらに、PAMA の構造により、振動数の変化が一定に達するまでの時間も異なる。ポリマーごとに見ると、振動数の変化の最も小さい Mix は、飽和に達するまで約 180 秒要する。一方、振動数変化の最も大きい LA は、飽和に達する時間は 90 秒程度と短い。また、C1Mix の振動数は、240 秒経過しても微減しており、その後振動数は安定する。このように、吸着量に加え、吸着速度についても、PAMA の構造の影響を大きく受けることが分かった。

各試料油について、吸着測定を繰り返し、安定した振動数変化の平均値を振動数変化量 Δf として図 3.7 に示した。図より、評価ポリマー中、LA と C1Mix の Δf は、その他に比べて大きいことが分かる。LA と C1Mix 以外の振動数変化の差は、データのばらつきも大きく明確ではないが、平均値を比較すると、EH、ST および Mix の順となっている。

一方、図 3.8 に、吸着膜の粘弾性を示す ΔD を示す。測定結果に示されるように、試料油間の D 値の差異は小さいことから、吸着膜の明確な粘弾性の差異はほとんど無いと推定される。吸着膜は一層と考えられ、吸着膜の粘弾性に対する PAMA の組成の影響は小さいと考えられる。

3.4.4 まとめ

水晶振動微量天秤 QCM を用い、静的条件に近い吸着条件でのポリマーの吸着性を評価した結果、以下のことが確認された。

(1) QCM により PAMA の吸着量が測定可能なことが分かった。

- (2) 吸着量は PAMA の構造の影響を受け、Mix が最も少なく、LA が最も多い。
- (3) 吸着量が飽和に達するまでの時間である吸着速度も、PAMA 構造の影響を受ける。Mix の吸着量は少ないが、吸着速度も遅い。一方 LA は吸着量が多く、吸着速度も速い。

3.5 油膜形成性

3.5.1 はじめに

ポリマー配合油の油膜形成性については、様々な研究がおこなわれている²⁰⁻⁴⁶⁾。特に、測定技術の進歩により、数 nm オーダーの油膜厚さを測定可能となり、それまでは評価できなかったポリマーの構造と吸着に関する影響も評価可能となった。PAMA では、吸着性を高めるために水酸基やアミノ基などの吸着基の導入の影響や、モノマーをブロック化したブロック共重合体による吸着性の評価等が報告されている。ポリマーの吸着性は、混合潤滑領域や境界潤滑領域での摩擦特性に大きく影響すると考えられる。従来の研究では、エンジン油用途を主目的としたため、分子量は数十万前後の PAMA が評価されており、分子量が 20,000 前後で構造を明確にした PAMA の油膜形成性についての報告は殆ど認められない。

そこで、本章では、第 2 章にて合成した PAMA について、油膜形成性への影響を評価する。

3.5.2 試験機・試験法

油膜形成性の評価には、図 3.9 に概略を示す EHL 試験機を使用した。この試験機の特徴は、シリカ被膜を蒸着したガラスディスクを使用することにより、数 nm オーダーの油膜厚さの測定が可能なことである。測定原理を以下に示す。試験片は、クロムの半透過膜上に、約 570nm の SiO₂ の被膜を蒸着した、ダブルコーティング膜付のガラスディスクと鋼球を使用する。光源に白色光を用い照射することにより、鋼球の表面で反射した光と、クロム膜で反射した光が干渉する。この時に、最も強く干渉している元波長と、干渉光を分光して得られる画像の最も明るい波長を求める。得られた波長を元に算出した厚さから、元の SiO₂ スペーサーの厚さを減じることで、試料油の油膜厚さを求める方法である。測定原理を式で表す。まず明縞の干渉式は以下の様に表される。

$$h_{oil} n_{oil} + h_{sp} n_{sp} = (N - \phi) \lambda_d / 2 \quad (3.19)$$

左辺は、干渉する光の油膜とシリカ被膜の光学被膜を示し、 h_{oil} と h_{sp} はオイルとサファイアの膜厚を示し、 n_{oil} と n_{sp} はオイルとサファイアの屈折率を示す。 λ_d は測定条件において最も強く干渉した光の波長で、 N は干渉縞次数、 ϕ は位相差である。初期のシリカ被膜の厚さは、静止接触状態において成立する以下の式より求める。

$$h_{sp}n_{sp} = (N - \phi)\lambda_s / 2 \quad (3.20)$$

ここで λ_s は、静止接触状態において、最も強く干渉する光の波長である。実際の測定では、試験前のシリカ被膜の λ_d を測定し、周速の変化による λ_d の変化を測定し、得られたデータをコンピューターで解析することで油膜厚さを算出する。シリカ被膜は、測定箇所により若干の差異があるため、測定箇所は角度センサーによるトリガーが設定され、常に同一場所で測定される。また、データは、一定の周速で、同一カ所で3回測定し平均化される^{57~62)}。

ローラーの材質はSUJ-2で、寸法は、転がり方向半径と軸方向半径ともに9.53mm、表面粗さ $Ra=8.3nm$ である。ディスクは材質がガラスで、寸法は、直径100mm、厚さ12mm、表面粗さ $Ra=4.5nm$ で、クロム膜とシリカ被膜を蒸着してある。測定条件は以下の通りである。試料油の温度100℃、周速0.001~3.0m/s、荷重20Nとしその時の面圧は平均ヘルツ圧で0.4GPaである。測定は、低速から開始し、シリカ被膜のばらつきの影響を避けるため、同じ測定点で3回測定し、平均化することで1周速の油膜厚さとして記録した。また、同一試料油で複数回測定し周速毎の平均を取り比較した。

3.5.3 実験結果

周速に対する各ポリマー配合油の油膜厚さの変化を図3.10~3.15に示す。基油の膜厚は、式3.15による近似式より求めた理論膜厚に対して、測定領域で10%以内の差となっている。このことから、先述したスペースレイヤー法により油膜厚さが精度よく測定可能なことが分かる。一方、PAMA配合油をみると、EHは理論膜厚と殆ど差異は認められない。しかし、その他のPAMA配合油の油膜厚さは、0.1m/s以下の速度領域において、理論膜厚よりも若干厚くなる傾向が認められる。その中でも、Mixが最も厚くなる傾向を示す。但し、図3.16に一定速下の油膜厚さを比較したように、0.01m/s下におけるBOの油膜厚さとの差異は、1~2nm程度と小さい。

3.5.4 油膜形成性まとめ

PAMA 添加油の油膜厚さについて評価した結果、以下の事が確認された。

- (1)評価した PAMA のうち, EH 以外は, 若干ではあるが, 0.01m/s の低速下において, 理論膜厚よりも油膜を厚くする傾向が認められた。
- (2)しかし, 0.1m/s 以上の高速では, 理論膜厚との差異は小さい。
- (3)油膜厚さと PAMA 構造との関係は明確でないことから, 油溶性成分としての C8 から C18 のメタクリレートの影響は小さいことが分かった。

3.6 摩擦特性（振り子試験）

3.6.1 はじめに

本試験で使用している PAMA は, 低速領域で油膜を厚くする効果は小さいが, QCM の結果より, 金属表面に吸着することが確認された。この吸着膜の摩擦への影響について評価する。本評価には, 振り子試験機を選定した。振り子試験機は, 面圧が高く, 周速も遅いことから粘度の影響が小さく, 境界潤滑膜の評価に適していると考えられる⁶³⁾。また, 振り子試験機は, モノエステル等の油性剤の評価に用いられて, アルキル鎖長の摩擦低減効果や極性基の構造の影響の評価に用いられる。本項では, PAMA 吸着膜の静的条件下における摩擦低減効果を評価する。

3.6.2 試験機・試験法

図 3.17 に振り子試験機の概略図を示す。振り子試験は, 平均すべり速度が 2.5×10^{-3} m/s と極めて小さいことから, 機械的擾乱の小さい条件下で得られる摩擦係数と考えられる。振り子試験機には試験片の違いにより I 型と II 型があるが, 試験片の交換の容易性から, 試験片として直径 2mm, 長さ 30mm の焼入炭素鋼製のローラーと, 軸受鋼球から構成される II 型を用いた⁶⁴⁾。

試験条件は, 油温 25°C と 100°C, 平均ヘルツ圧 0.74GPa とし, 摩擦係数の変化を評価すると共に, 摩擦係数の安定する 2~9 回までの摩擦係数の平均値を比較評価した。

3.6.3 実験結果

図 3.18 に, 室温条件下における振り子試験の試験回数に対する摩擦係数の変化を示す。○で示す BO の摩擦係数は, 試験開始 4 から 5 回程度で急増する。この摩擦係数

の急増は、油膜の破断にともなう、金属接触によると考えられる。したがって、BOでは殆ど油性効果が得られない。一方、PAMA配合油では、摩擦係数が急増するまでの試験繰り返し回数は、基油に対して全油種とも増加していることから、評価した全てのポリマーに摩擦低減効果が確認された。よく見ると、PAMAの構造により、摩擦係数が増加する回数が異なっていることがわかる。これは、PAMAの吸着性の差によると考えられ、吸着膜の破断により金属接触するためと考えられる。室温条件での摩擦係数急増までの繰り返し回数は、EH, Mix, LA, ST および C1Mixの順に長くなっていることから、C1Mixは、摩擦低減効果および、その効果の持続性が最も優れると考えられる。図 3.19 に、100℃条件下での摩擦係数の変化を示す。室温での結果と比較すると、BOとMixを除き摩擦係数は安定する傾向を示している。これは、温度の上昇により、PAMAの吸着量が増加し、さらに吸着膜が安定するためと考えられる。

図 3.20, 3.21 に、室温と100℃の各試料油の摩擦係数について、各条件において摩擦係数の比較可能な、試験回数2から9回までを平均して示す。PAMA配合油の平均摩擦係数は、室温、100℃の双方の温度条件とも、BOに比べて低いことがわかる。また、試料油間の差異は小さいが、100℃条件下の摩擦係数は、室温条件下に比べて最大1.5倍程度高い。温度上昇により、試験回数に対する摩擦係数は安定するが、摩擦係数の値は全体的に高くなっている。これは、PAMAの摩擦低減効果に加え、吸着膜の粘度も影響しているためと考えられる。ただし、PAMA添加油中では温度条件を問わず、C1Mixが最も低い摩擦係数を示している。

3.6.4 振り子試験まとめ

ポリマー添加油について、機械的擾乱の少ない極低速下での摩擦特性を振り子試験機により評価した結果、以下のことが確認された。

- (1) 粘度指数向上剤である PAMA は、基油と比較して摩擦低減効果を有することが確認された。
- (2) その効果は、モノマー組成により若干異なり、基油に不溶な成分である MMA を含有する C1Mix の摩擦低減効果が最も優れる。
- (3) 一方、摩擦低減効果の持続性は、特に低温においてモノマー組成の影響を大きく受ける。低温では、PAMA の吸着性の差異が大きく現れるためと考えられる。
- (4) 高温で、摩擦低減効果の持続性の差異が小さいのは、評価ポリマーの吸着性が高くなっ

たためと考えられる。

3.7 摩擦特性（ボールオンディスク試験）

3.7.1 はじめに

転がり軸受や歯車の歯面は、応力集中型接触であり、EHL状態にあると考えられる。さらに、実機条件は、3.5章に示した静的な潤滑条件ではなく、周速や荷重が常時変動する動的な条件と考えられる。本研究の目的である、ポリマーの摩擦特性に関し、駆動系の実機での接触状態をシミュレートするには、転がり-すべり接触で評価することが好ましいと考えられる。従来の研究では、膜厚比 $\Lambda > 3$ のフル EHL 領域での、油膜形成性および、トラクション特性に関する研究が主体であった^{20~46,65,66}。本研究では、低粘度化による、混合潤滑領域での摩擦特性を評価するため、ボールオンディスク試験機を用い $\Lambda < 3$ 未満の条件で評価した。

3.7.2 試験機・試験法

3.7.2.1 試験機概要と試験条件

図 3.22 にボールオンディスク試験機の概略図を示す。本試験機は、鋼球とディスク各々の回転を、個々のモータで駆動することで、すべり率を最大 200%まで任意に設定することができる⁵⁶。摩擦力は、鋼球側モータに設置したトルクメータにより測定され、試験荷重で除して摩擦係数として記録する。試料油温は、試験容器下部にあるヒータで加温され、容器内に設置した熱電対のデータを元に制御される。周速は、最低 0.001m/s～最大 4m/s、すべり率 0%～200%、油温は室温～150℃、面圧は最大ヘルツ圧で 0.2GPa（荷重 10N）～1.24GPa（荷重 70N）まで設定することが可能である。

試験片は、下部ディスクとして材質 SUJ-2、直径 45mm、接触面の表面あらさ $Ra=5.6\text{nm}$ の平滑なものを使用した。鋼球は材質 AISI 52100、直径 3/4 インチ、表面あらさ $Ra=8.3\text{nm}$ のものを使用した。試験片の合成粗さ σ は、12.5nm となる。ボールオンディスク試験の試験条件は、試験温度 100℃、荷重 50N（平均ヘルツ圧 0.73GPa）、すべり率 50%とし、周速の影響を確認するため、0.05m/s（膜厚比 $\Lambda=0.6\sim 0.8$ ）と 0.5m/s（膜厚比 $\Lambda=2.2\sim 2.4$ ）の 2 条件とし、試験時間は周速を問わず 3 時間とした。また、測定データは 30 秒毎に平均化してコンピューターに記録した。

3.7.2.2 接触電気抵抗

接触電気抵抗法は、接触する 2 点間の電気抵抗を測定することで、潤滑状態や、反応膜形成による表面接触状態を評価することが可能である^{67,68}。図 3.23 に本試験機での回路概略図を示す様に、PAMA の吸着による接触状態を評価する目的で、鋼球とディスク間の分離度 (Separation Degree : SD) を測定した。測定条件は、印加電圧 15mV、バランス抵抗 1k Ω とした。図 3.24 に摩擦係数と分離度の測定例を示す様に、周速の低下に伴い、摩擦係数が増加すると分離度の値は低下する。境界潤滑状態と考えられる摩擦係数 0.09 前後での分離度の値は、ほぼゼロとなる。この様に、適切なバランス抵抗の選定により潤滑状態を推定することが可能である。

3.7.2.3 周速可変試験

PAMA の摩擦低減効果について、周速の影響を調べるため、周速可変試験を実施した。周速は、すべり率 50% を維持し、ディスクとボールの平均周速を一定の割合で変更して測定される。得られた結果は、周速に対する摩擦係数の変化、すなわち摩擦係数一周速線図となる。また、摩擦係数測定時には、接触電気抵抗も同時に測定し評価した。測定は、周速を高速側から低速側に段階的に低下させ実施した。平均周速は、ボールの周速が早い場合と遅い場合の両方を測定し、得られた摩擦力を平均化して荷重で除して摩擦係数を算出した。

3.7.3 実験結果

3.7.3.1 摩擦特性

ボールオンディスク試験による、周速 0.5m/s ($\Lambda=2.2\sim 2.4$) の各試料油の摩擦係数プロファイルを図 3.25 に示す。プロファイルは全油種とも類似しており、試験開始直後に一旦低下し、その後漸増して約 2 時間で安定しそれ以降の変化は小さい。周速 0.5m/s 条件下では、PAMA の構造による摩擦係数の明確な差異は認められない。これは膜厚比が 3 に近く、ポリマーの境界摩擦係数の影響が小さいためと考えられる。

一方、周速 0.05m/s ($\Lambda=0.6\sim 0.8$) 条件下の、各試料油の摩擦プロファイルを図 3.26 に示す。周速 0.05m/s 条件下での摩擦係数は、0.05 前後と周速 0.5m/s の結果に比べ約 5 倍程度高く、摩擦プロファイルおよび、PAMA 間の摩擦係数の差異が明確になる。油種毎に見ると、BO の摩擦係数は 0.2 前後と、低速条件で最も高く、その値も不安定であることが分かる。これに対して PAMA 配合油の摩擦係数は、0.05 前後と BO の約

1/4 程度である。このことから、動的条件下においても、PAMA による摩擦低減効果が認められる。摩擦係数が安定する 1 時間以降の摩擦係数を見ると、C1Mix が 0.02 前後と最も低い値を示し、ST と Mix は 0.06 前後と、評価油中では高い値を示す。また、LA, ST および Mix の摩擦係数のプロファイルは、C1Mix や EH に比べて不安定であることがわかる。このように、動的条件では、PAMA の構造により、摩擦低減効果と摩擦係数プロファイルに違いが生じることが分かった。

3.7.3.2 接触電気抵抗

図 3.27 に、周速 0.5m/s ($\Lambda=2.2\sim 2.4$) における各試料油の分離度プロファイルを示す。まず、BO の分離度は、試験開始から終了まで 70~80%程度となっている。これに対して、PAMA 配合油の分離度は、構造により若干の差異は認められるが、全体的に BO に比べ高い。PAMA を比べると、ST と Mix の分離度は、試験開始から終了まで低下が認められる。これに対して EH, LA および C1Mix の分離度は、試験開始約 1 時間で 100%のほぼ完全分離状態となる。分離度の低下は、ボールとディスクの接触によると考えられることから、PAMA 配合油の分離度が BO より高いのは、PAMA の吸着による表面被覆効果と考えられる。また PAMA の構造により分離度に差異が認められるのは、吸着した後のせん断による脱着性の差異によると考えられる。C1Mix の分離度がその他に比べ高く安定しているのは、吸着性と表面被覆維持性が他のポリマーに比べ高いためと考えられる。

図 3.28 に、周速 0.05m/s ($\Lambda=0.6\sim 0.8$) 下の各試料油の分離度プロファイルを示す。0.05m/s 条件下の分離度プロファイルは、周速が低下し境界潤滑領域が増加するため、0.5m/s 条件と比較して全油種とも低くなる。その中でも、BO の分離度は、試験開始から試験終了まで 0~30%程度と最も低い。PAMA 配合油を見ると、C1Mix 以外は、分離度の値が不安定である。これは、PAMA 分子の吸着と脱着の繰り返しが、分離度の変動となって現れるためと考えられる。

3.7.3.3 周速可変試験

ポリマー添加油の周速に対する摩擦係数の関係を図 3.29 に示す。試験は高速側から、低速側へ周速を変化させて実施した。各試料油の摩擦係数は、周速の低下に伴い、増加している。まず○で示す BO は、試料油中最も高い摩擦係数を示している。PAMA 配合油の摩擦係数は、BO よりも低いことから、本試験のすべての周速条件において、PAMA による摩擦低減効果が確認される。PAMA 配合油間の摩擦係数の差異は明確で

はないが、よく見ると△で示される C1Mix が低い値を示している。

一方、周速に対する分離度の変化を図 3.30 に示す。周速の低下とともに分離度の値が低下していくことが分かる。周速が 0.6m/s 前後までの条件では、 $\lambda > 3$ となるため、ほとんどの試料油の分離度は 100% 近い値となっている。しかし、さらに減速し、油膜が薄くなると試料油間の分離度の差異が明確になり、LA や ST は、低い分離度を示す。一方 EH や C1Mix は、周速 0.01m/s 以下でも高い分離度を示しており、特に C1Mix の分離度の値は、周速条件を問わず最も高いことが分かる。

この分離度には、吸着膜と、吸着膜の表面被膜維持性が影響すると考えられる。C1Mix の分離度がすべての周速条件において高い値を示したのは、他の PAMA に比べて、吸着膜形成性と表面被覆維持性に優れているためと考えられる。これに対して、LA や ST の分離度が低いのは、吸着膜の表面被覆維持性が他の PAMA に比べて劣るためと考えられる。しかし、金属接触による影響が摩擦係数に明確に現れなかったのは、図 3.7 に示す様に低速条件での PAMA 吸着膜の回復が早いこと、周速毎の計測時間で摩擦係数も平均化されるためと考えられる。さらに、測定時間が短いため表面損傷の度合いは小さかったためと考えられる。

3.7.3.4 摩擦係数と分離度の関係

摩擦低減効果と表面被覆性の関係を確認するため、摩擦係数と分離度が安定する試験時間 2 から 3 時間の平均摩擦係数と、同時間の平均分離度 ASD の関係を図 3.31 と 3.32 に示す。まず周速 0.5m/s 条件下では、平均分離度と平均摩擦係数に特に関係は認められない。ただし、LA、EH および C1Mix の平均分離度は、ほぼ 100% であるが摩擦係数に差異が認められる。これは、吸着膜のせん断応力によるものと考えられ、C1Mix は表面被覆性も高く、吸着膜のせん断応力も小さいためと考えられる。

一方、周速 0.05m/s 条件下では、平均分離度と平均摩擦係数には相関が認められ、平均分離度の高い方が摩擦係数は低い。これは、ポリマーの吸着とその維持性による金属接触の抑制によると考えられ、C1Mix は吸着膜形成性と吸着膜の表面被覆維持性に優れるため、他のポリマーよりも摩擦低減効果が高いと考えられる。

3.7.4 ボールオンディスク試験まとめ

動的条件下での PAMA の摩擦低減効果に関して、ボールオンディスク試験による評価を実施した結果、以下のことが確認された。

- (1) 周速 0.5m/s および 0.05m/s の条件下においても、PAMA による摩擦低減効果が確認された。摩擦低減効果は、油膜の薄い 0.05m/s 条件下の方が明確に現れる。
- (2) 分離度の測定結果より、摩擦低減効果は PAMA の吸着による金属接触の抑制によると考えられ、その効果は PAMA の構造が大きく影響する。
- (3) 定速条件下での摩擦低減効果は、PAMA 吸着膜の表面被覆維持性による。C1Mix は表面被覆維持性が高いため、動的条件下での摩擦低減効果に優れると考えられる。

3.8 考察

3.8.1 静的条件下での吸着性と摩擦低減効果

PAMA の吸着による摩擦低減効果について考察するため、QCM による Δf の平均値から式 3.18 により吸着量を算出し、振り子試験の 100°C 条件下で得られた摩擦係数の関係をみた。図 3.33 に、PAMA 吸着量と摩擦係数との関係を示す。図には示していないが、BO の摩擦係数は 0.44 であったことから、いずれの PAMA も摩擦低減効果を有することができる。また、PAMA の吸着量と摩擦係数には大まかな相関が認められる。詳細にみるため、単一系の LA と ST の摩擦係数を比較すると、ST よりも LA の摩擦係数の方が低い。アルキル基の鎖長と摩擦係数の関係をみると、脂肪酸や脂肪酸エステルなどの油性剤でのアルキル基とは逆の効果となっている。したがって、振り子試験機で得られたポリマーの摩擦低減効果は、モノマー組成の影響よりも吸着量の影響の方が大きいと考えられる。

3.8.2 動的条件下でのポリマーの表面被覆効果

動的条件下での摩擦低減効果を考察するため、ボールオンディスク試験で得られた平均摩擦係数と PAMA の QCM 吸着量の関係を図 3.34 に示す。概ね右下がりの傾向は認められるが、静的条件下での関係ほど明確な関係は認められない。これは、先述した様に、動的条件下での摩擦低減効果は吸着性と表面被覆維持性が影響を及ぼしているためと考えられる。そこで、摩擦係数に及ぼす PAMA の表面被覆効果について考察するため、図 3.35 に、ボールオンディスク試験の周速 0.05m/s 条件にて得られた平均分離度 ASD に対して、平均摩擦係数をプロットした。図中白抜きは、試験初期 0～0.5h 間の平均値を、黒塗りは試験終了近くの 2.5～3h 間の平均値を示している。試験時間毎に、両者にはおおまかな相関関係が認められることから、摩擦低減効果は PAMA の表面被覆に基づく金属間接触の低減によると考えられる。次に、試験初期と終了の

データの変化を試料油毎にみると、LA, ST, Mix では、分離度は殆ど変化せず摩擦係数が高めにシフトする。一方、EH と C1Mix では、摩擦係数は殆ど変化せず分離度が高めにシフトする。試験時間の経過に伴う摩擦係数の変化に違いが現れたのは、機械的せん断を受け続けたときの PAMA の表面被覆維持性の差異によると考えられる。これは、機械的せん断による吸着膜の脱着が考えられ、LA, ST, Mix は、吸着膜の脱着により固体間接触の割合が大きくなって、摩擦係数が高くなったのに対して、EH と C1Mix は被覆維持性に優れるため、試験初期と終了とで摩擦係数に変化が現れなかったと考えられる。

上述の表面被覆維持性の違いは、試験後の試験片表面粗さにも影響を与える。図 3.36 に試験後の合成表面粗さを示す様に、いずれも試験前の合成粗さ 12.5nm より大きくなっている。平均分離度が最大の C1Mix が最も平滑で、平均分離度が最小の Mix の表面粗化が最も進行している。

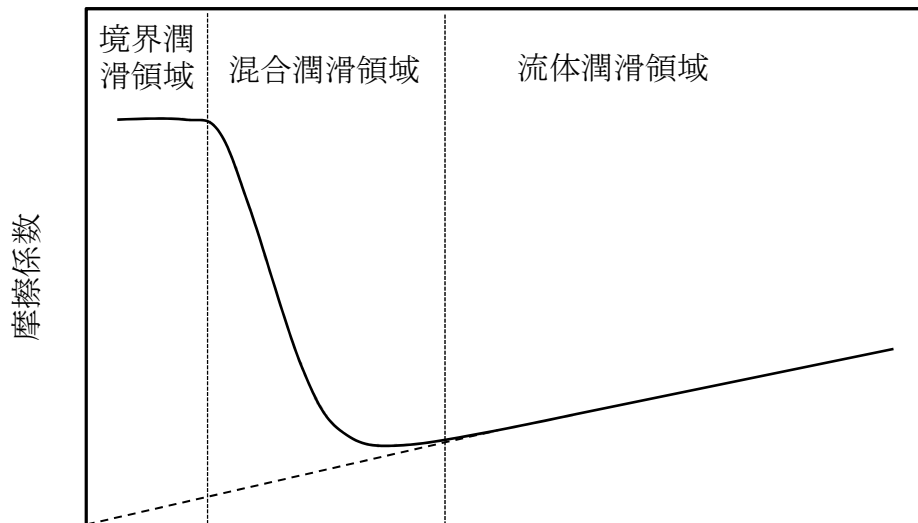
3.8.3 摩擦特性と表面被覆維持性

摩擦特性と表面被覆効果の維持性についてさらに考察を加える。図 3.37 は、表面被覆性が関係するパラメータとして、QCM の吸着量と平均分離度を取り上げ、両者の関係を見たものである。図より両者には相関性がないことは明らかである。すなわち、静的条件下で得られる表面被覆維持性と、動的条件下での表面被覆維持性が異なることを示している。PAMA の摩擦低減効果は、PAMA の吸着性と吸着膜の維持性に依存し、動的な条件下では、吸着膜維持性が吸着性よりも大きく関与すると考えられる。PAMA の中では、C1Mix の吸着膜維持性が最も優れていると推定される。一方、吸着量が最も多い LA は、表面被覆維持性が劣るため、機械的擾乱の大きな条件では十分な摩擦低減効果が得られなかったと考えられる。なお、上述の吸着膜には、物理的吸着の他に化学吸着を含む可能性があるものの、それらを明確に区別することは困難であるのでそれらを包含した吸着膜と推察している。

3.9 第3章のまとめ

静的条件下における PAMA の吸着性と摩擦特性、さらに動的条件下における摩擦特性について評価し、吸着性と摩擦特性の関係について検討した結果、本研究により以下のことが分かった。

- (1) PAMA の静的吸着量が大きくなるに従い、振り子試験による摩擦係数は低くなる傾向が認められた。機械的せん断の小さな条件下における摩擦は、PAMA の表面被覆性によって決まることを示唆している。
- (2) 機械的せん断の大きな条件下における摩擦特性に対しては、吸着量の他に、吸着膜の表面被覆維持性が重要な要因になる。表面被覆維持性は摩擦試験中の分離度として現れる。
- (3) 機械的せん断の大きさによらず、PAMA の中では C1Mix が最も摩擦係数が低く、耐摩耗性も優れていた。高い表面被覆性と表面被覆維持性によると考えられる。



(潤滑剤の粘度： η) \times (すべり速度： V) / (面圧： p)

図 3.1 ストライベック線図

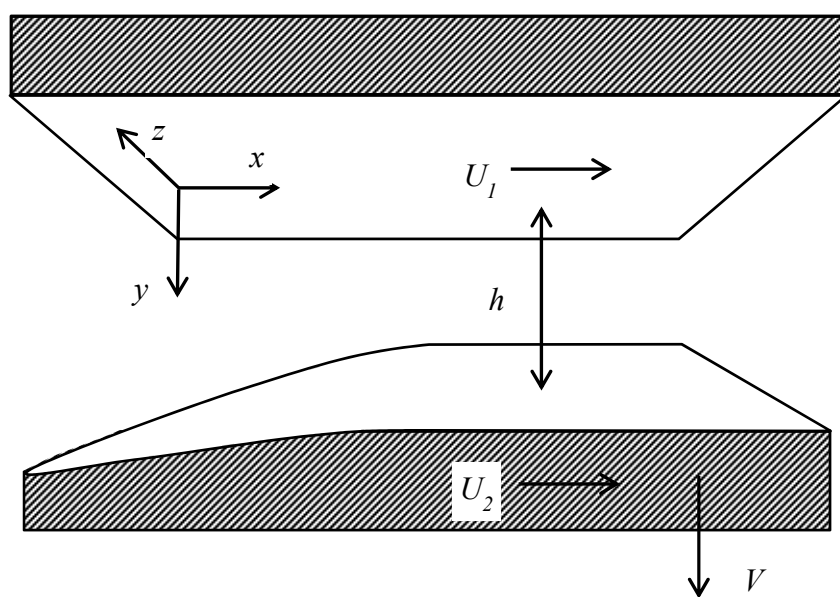


図 3.2 座標の設定

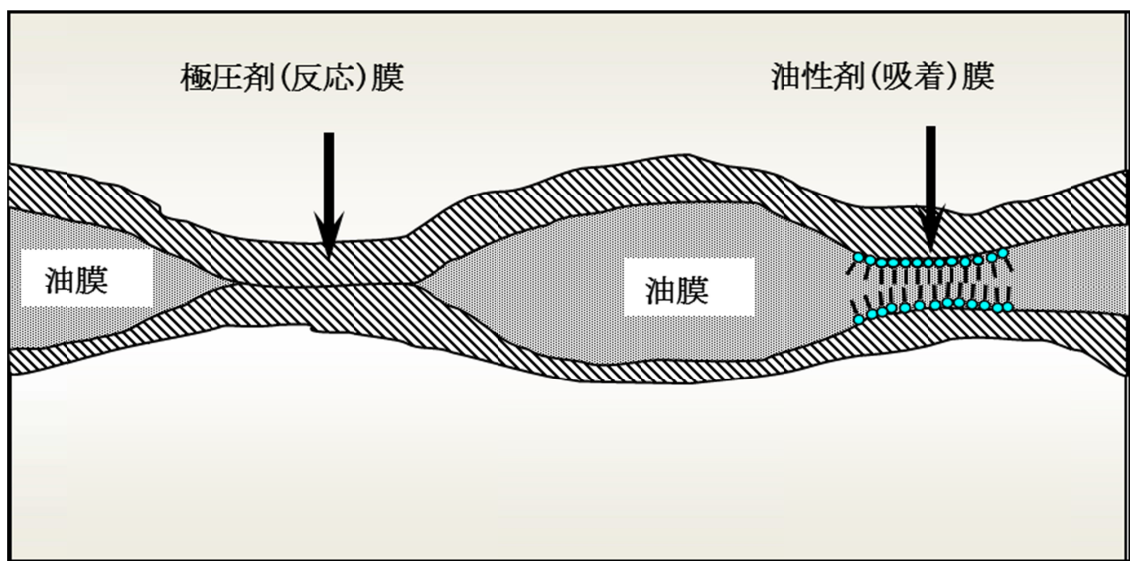


図 3.3 境界潤滑状態の接触状態模式図

表 3.1 試料油の代表性状

Abb.	EH	LA	ST	Mix	C1Mix	BO
密度, g/cm ³ (15°C)	0.836	0.836	0.835	0.836	0.836	0.834
動粘度						
mm ² /s (40°C)	20.4	20.2	20.6	21.0	20.1	19.9
mm ² /s (100°C)	4.5	4.5	4.5	4.6	4.5	4.2
粘度指数	137	137	135	138	141	125

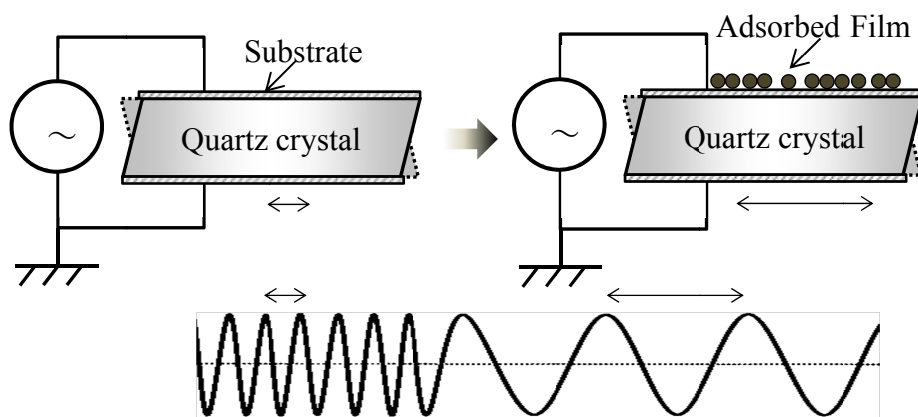


图 3.4 QCM 原理图

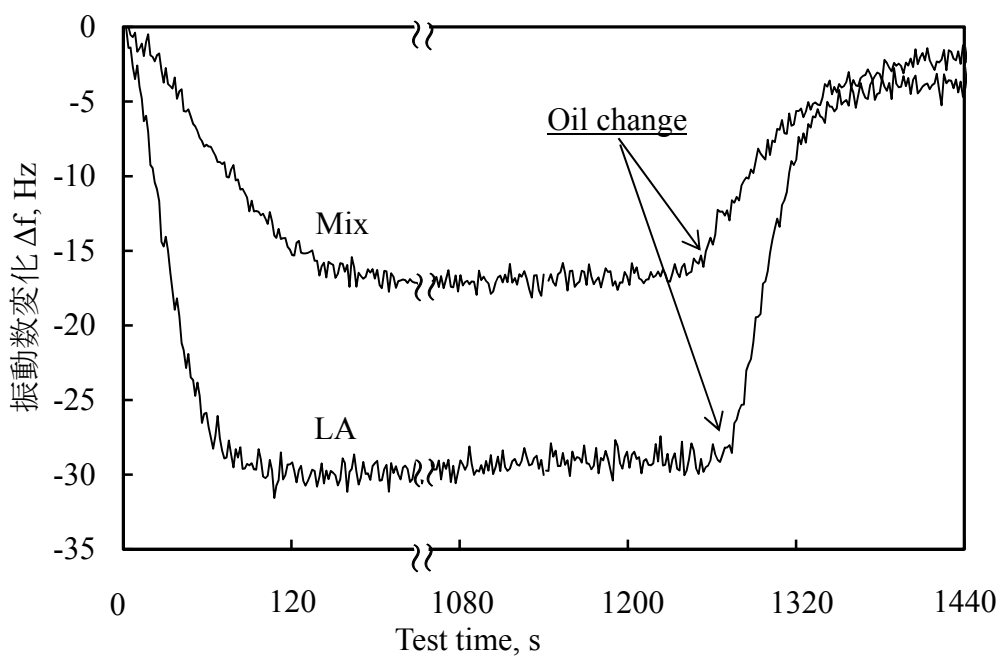


図 3.5 QCM 測定例

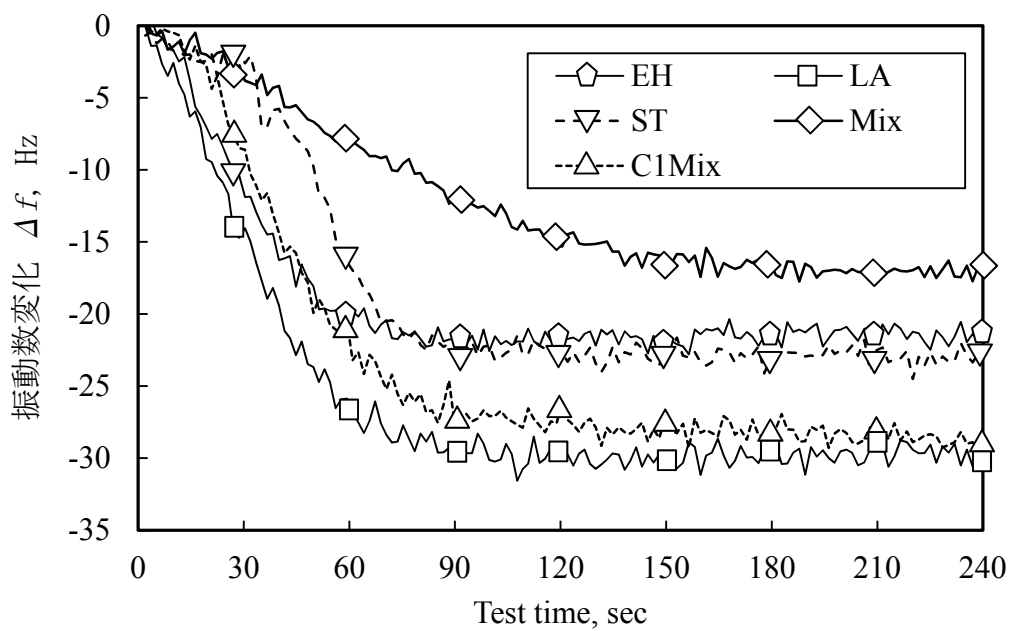


図 3.6 振動数の変化

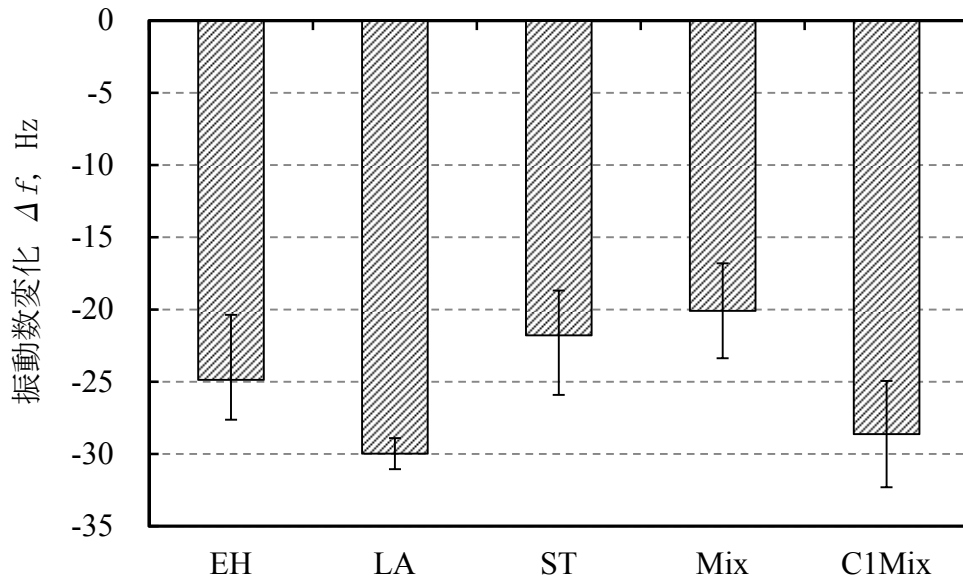


図 3.7 振動数変化量 (平均値)

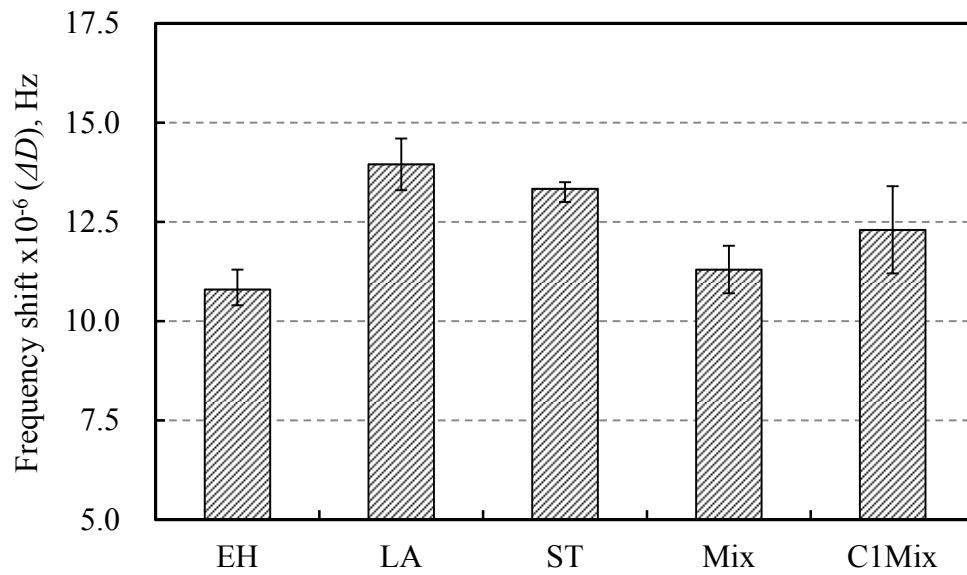


図 3.8 減衰量 ΔD (平均値) の比較

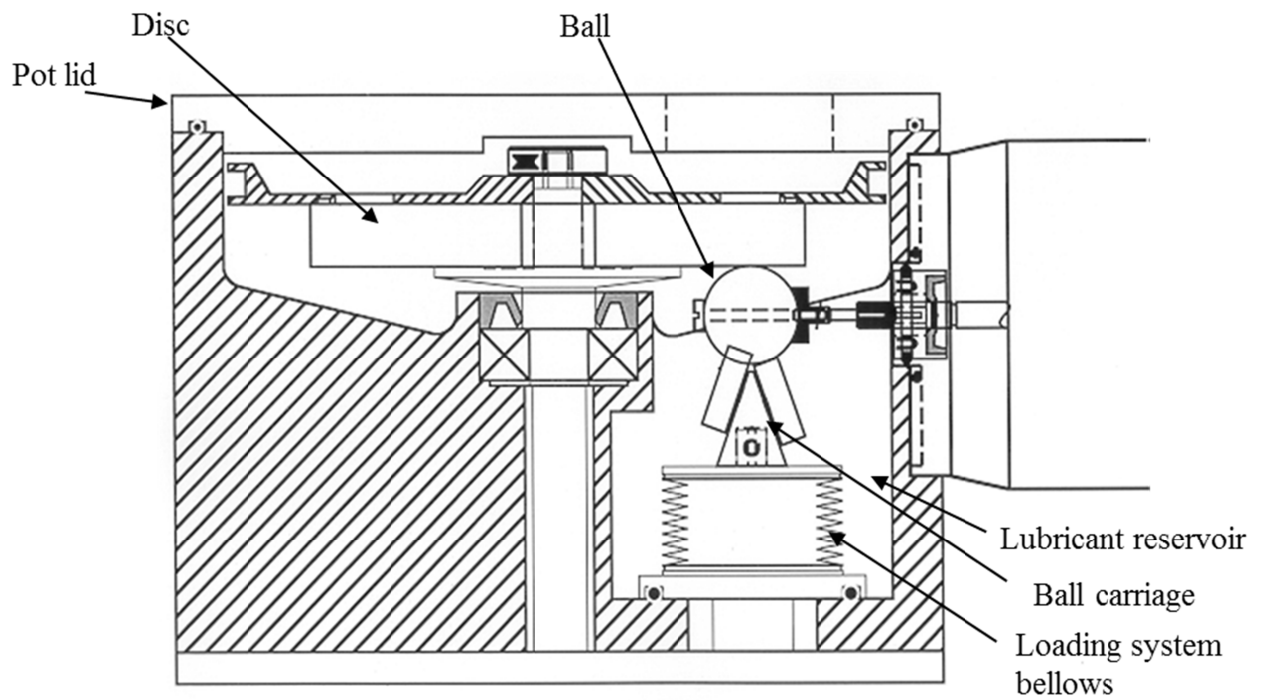
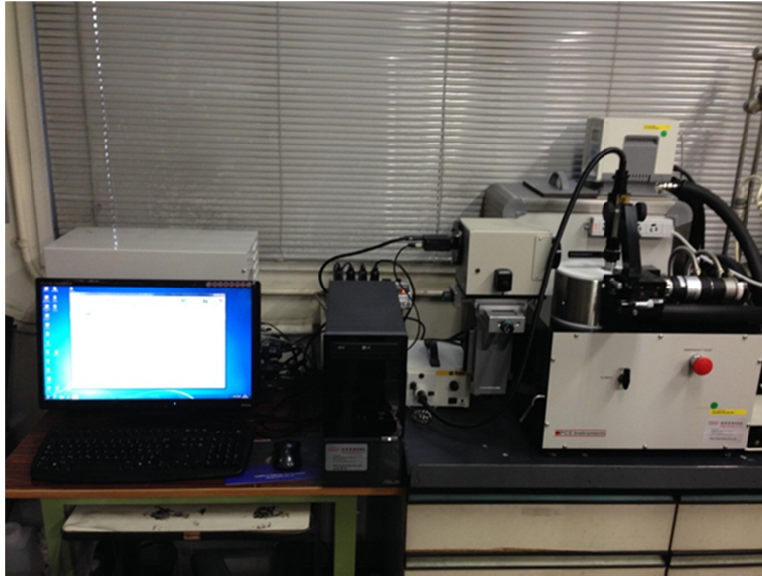


图 3.9 EHL 试验机概略图

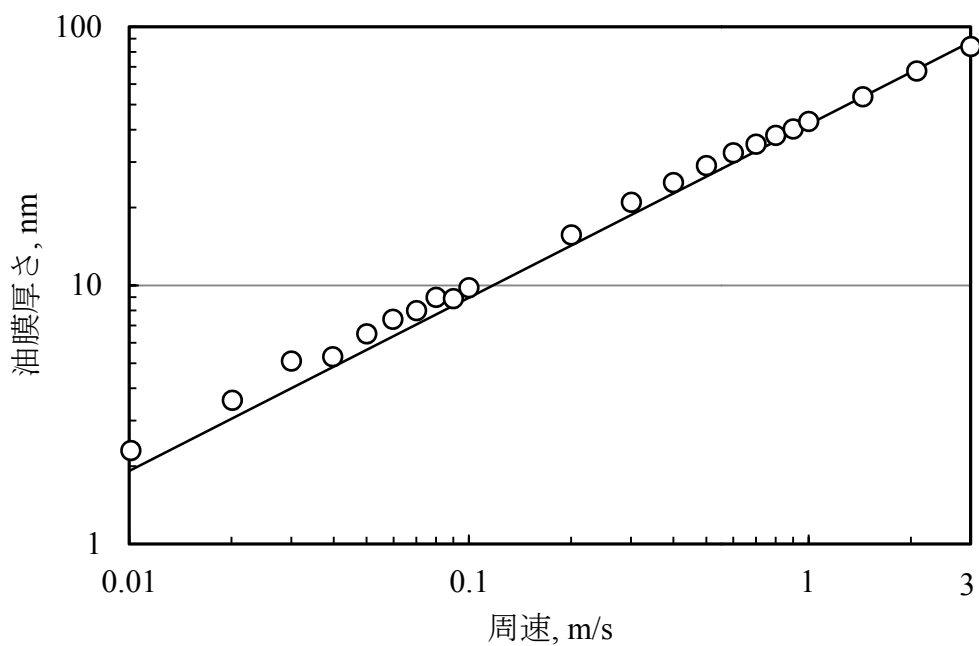


図 3.10 周速に対する油膜の変化 (BO)

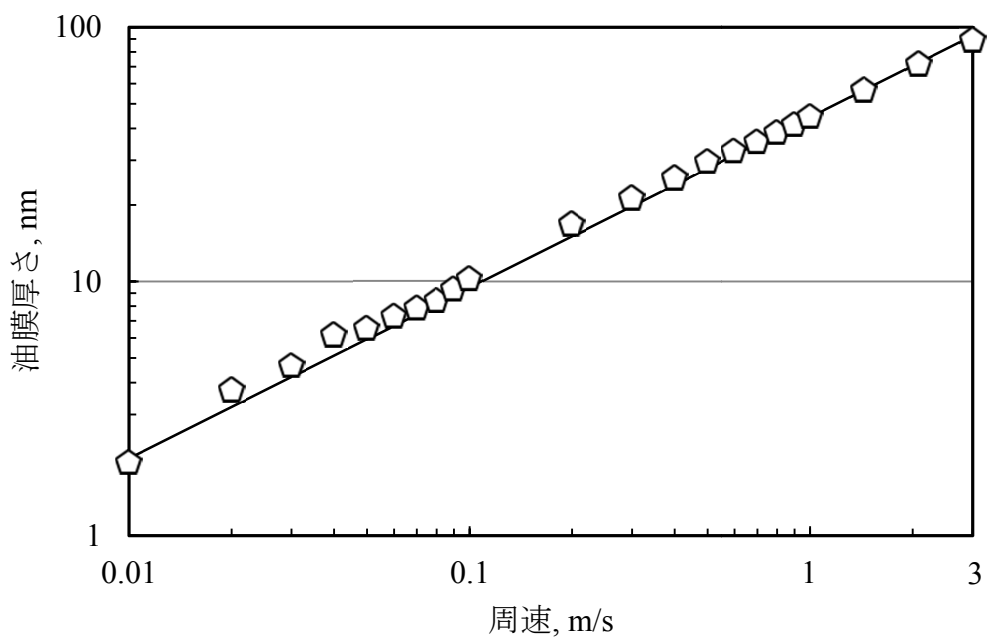


図 3.11 周速に対する油膜の変化 (EH)

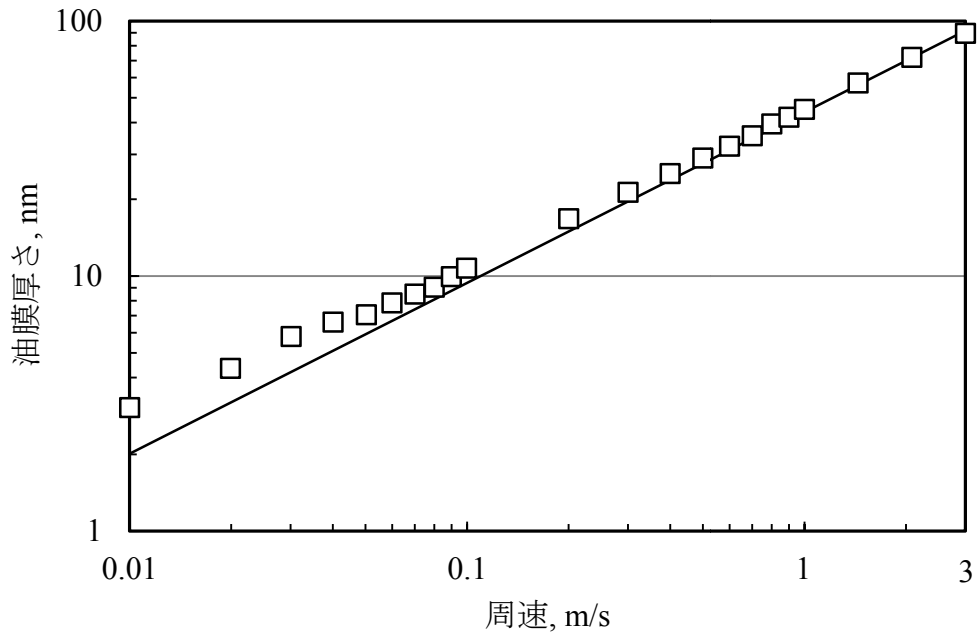


図 3.12 周速に対する油膜の変化 (LA)

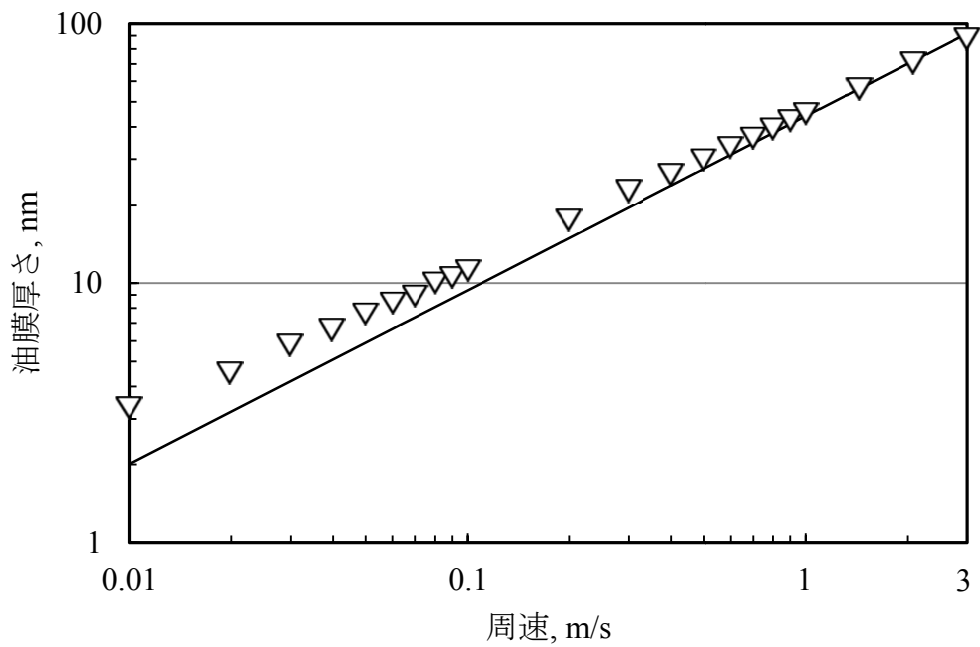


図 3.13 周速に対する油膜の変化 (ST)

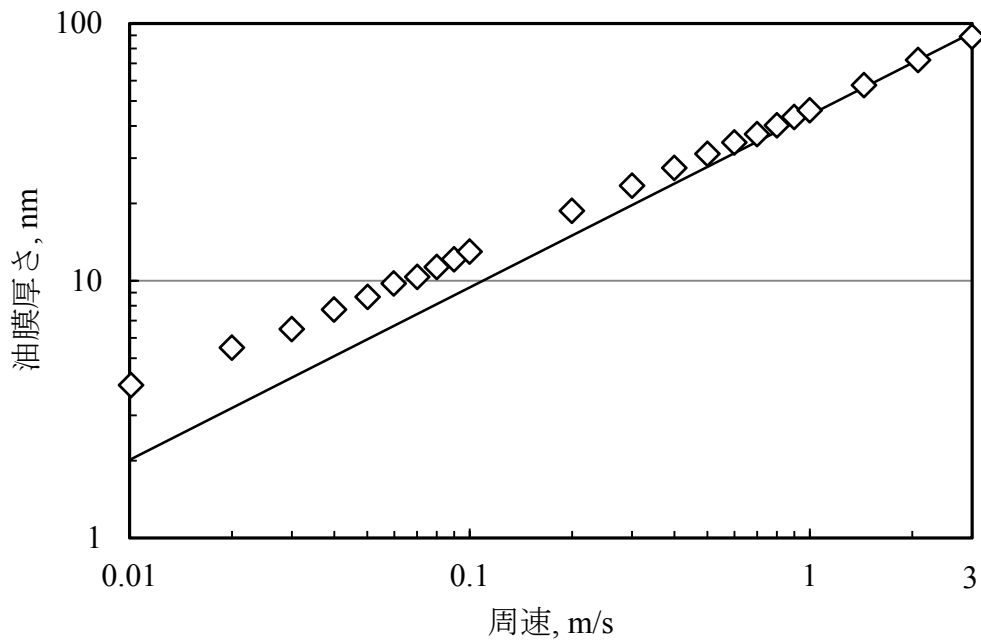


図 3.14 周速に対する油膜の変化 (Mix)

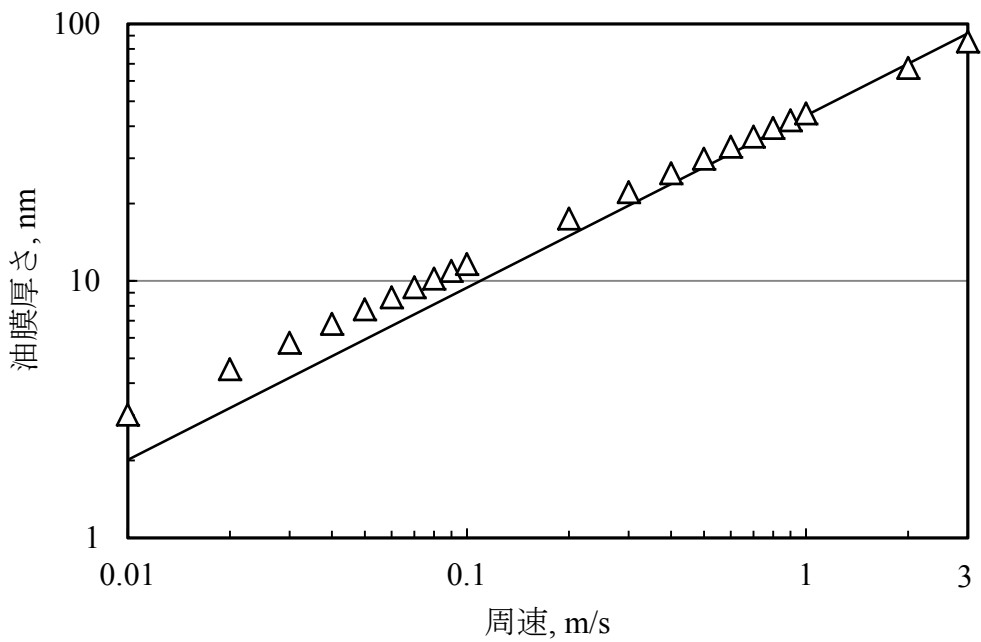


図 3.15 周速に対する油膜の変化 (C1Mix)

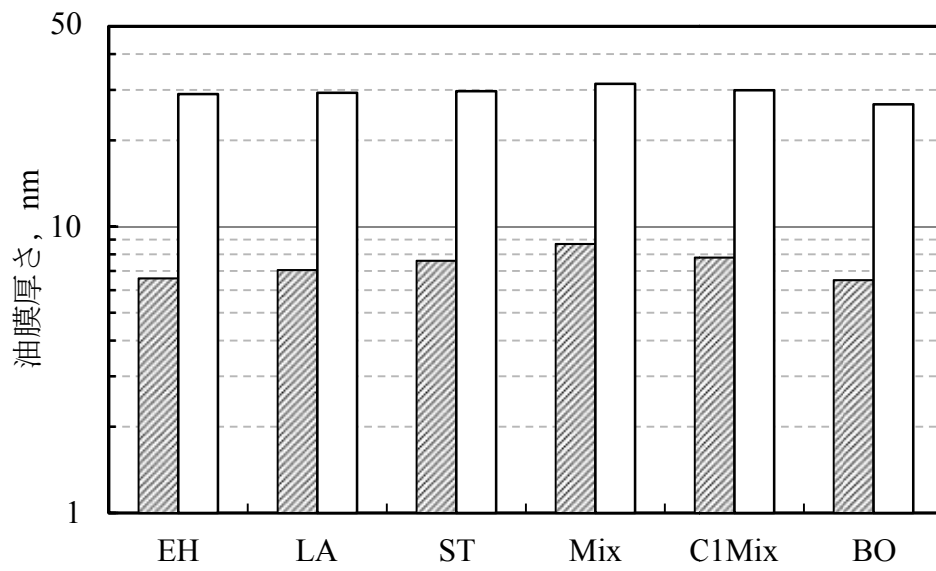


図3.16 一定周速下での油膜厚さの比較
 (□: 0.5m/s, ▨: 0.05m/s)

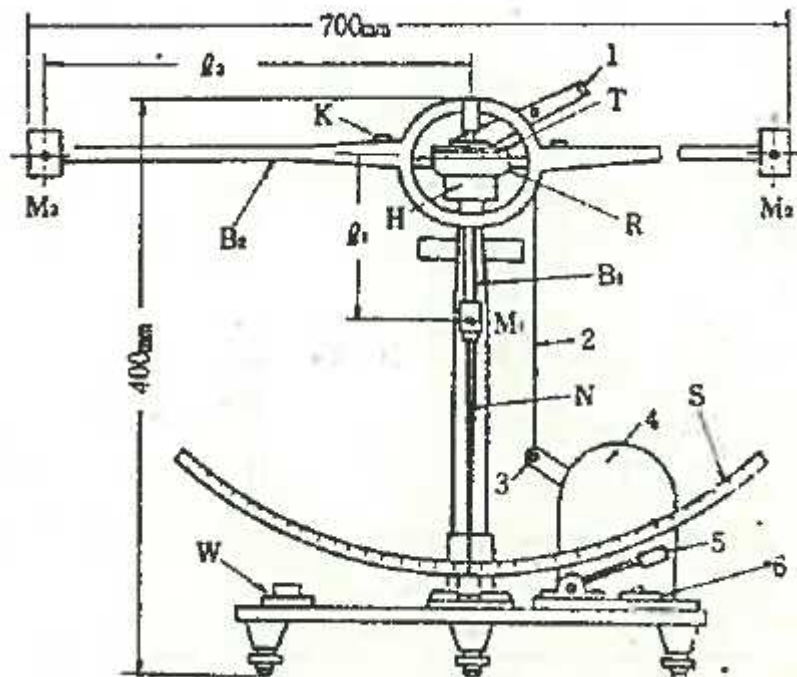


図 3.17 振り子試験機

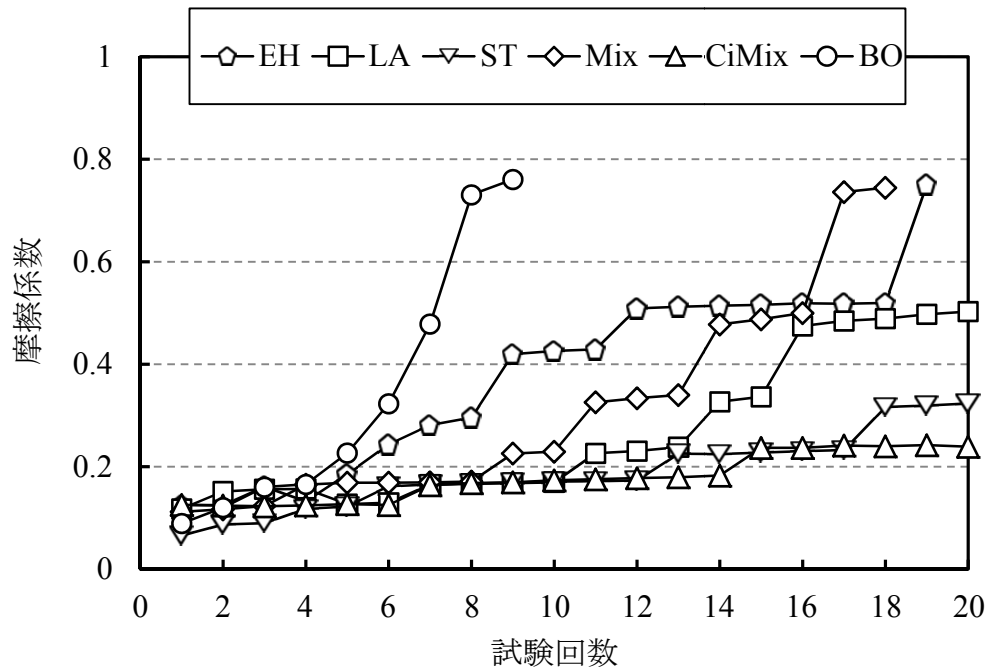


図 3.18 振り子試験結果 (室温)

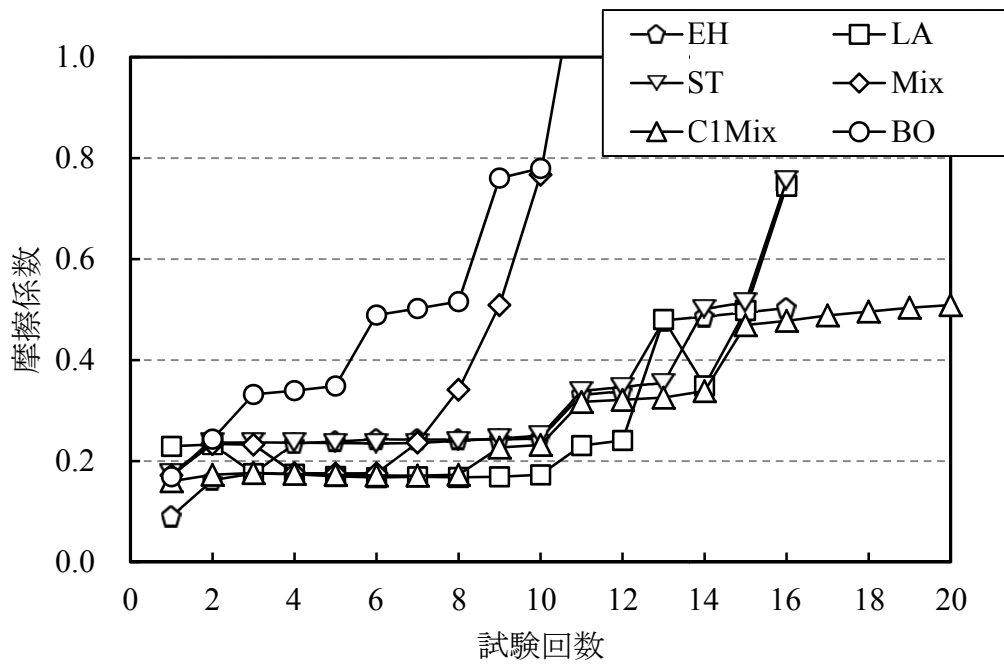


図 3.19 振り子試験結果 (100°C)

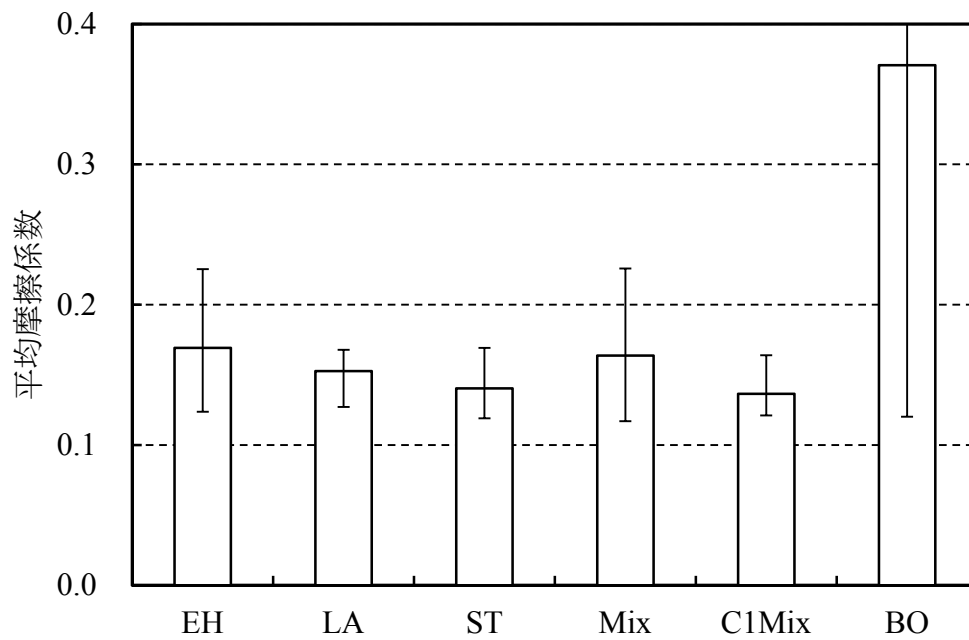


図 3.20 振り子試験平均摩擦係数 (室温)

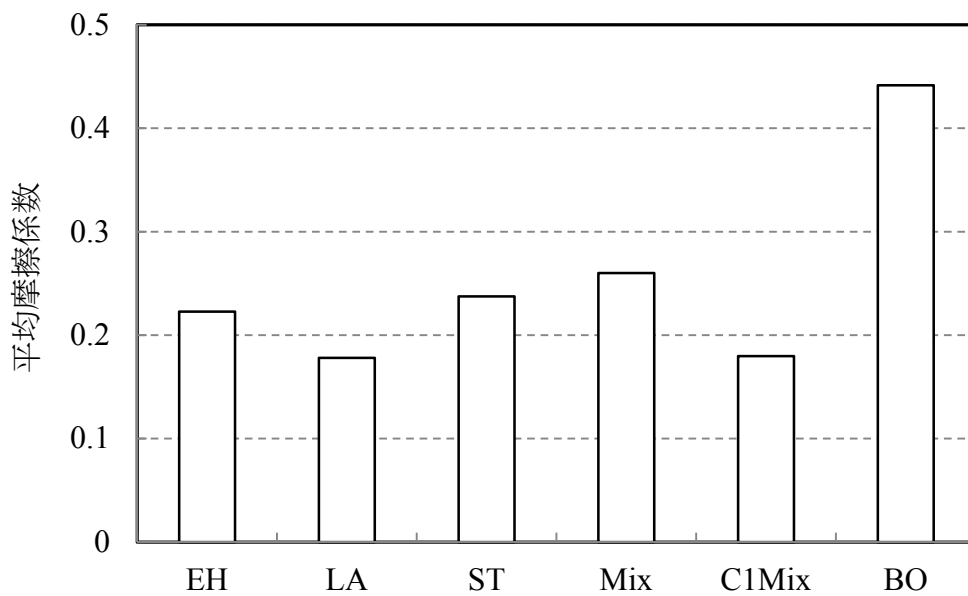


図 3.21 振り子試験平均摩擦係数 (100°C)

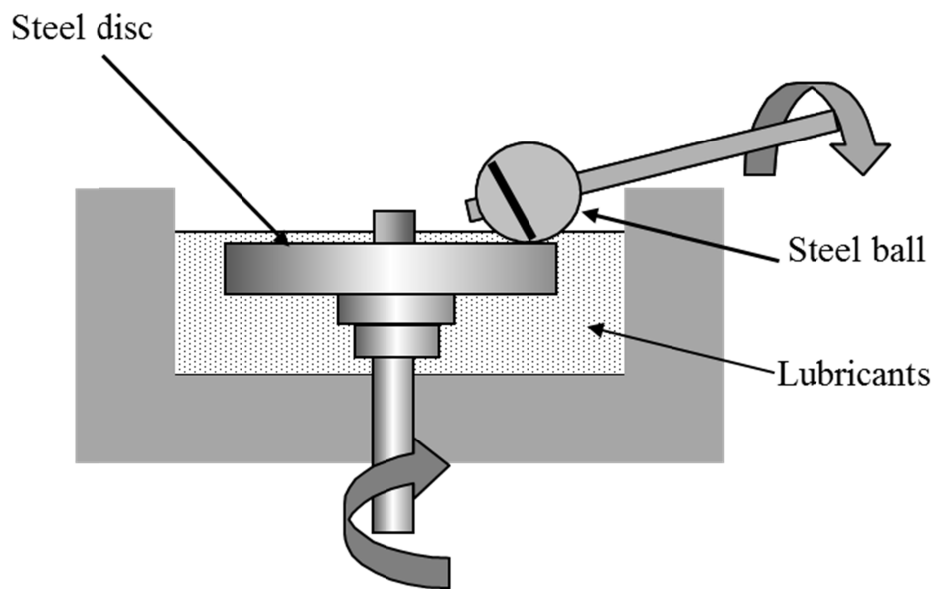
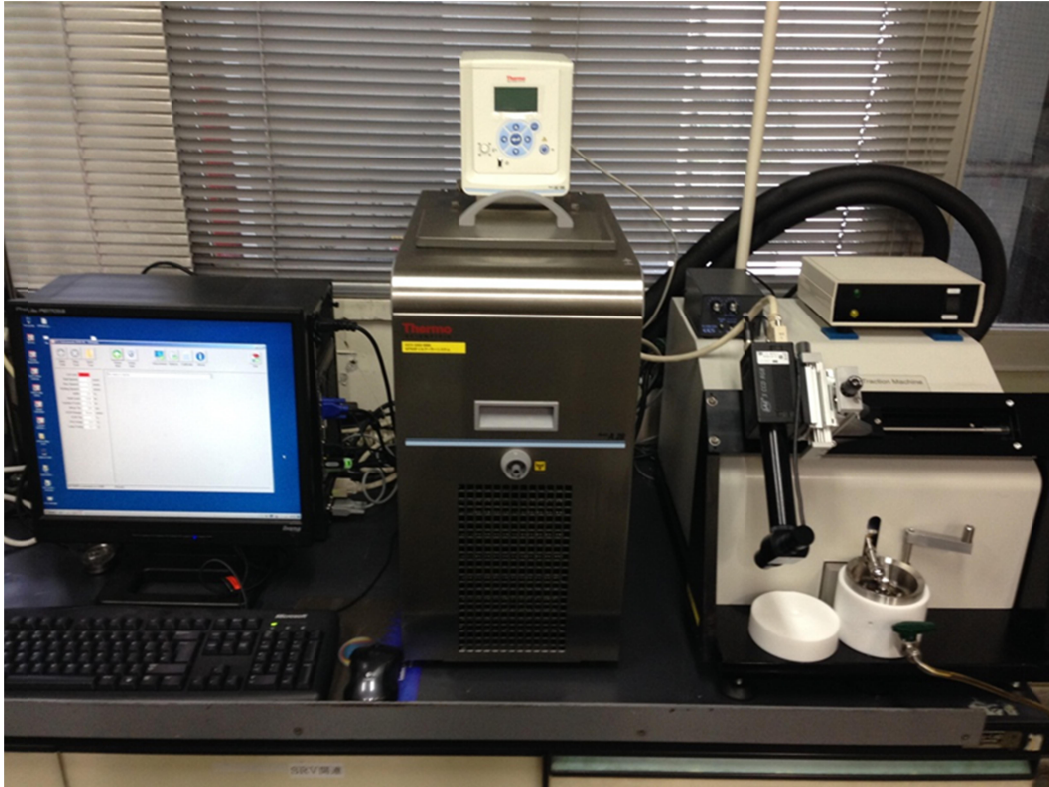


図 3.22 ボールオンディスク試験機概略図

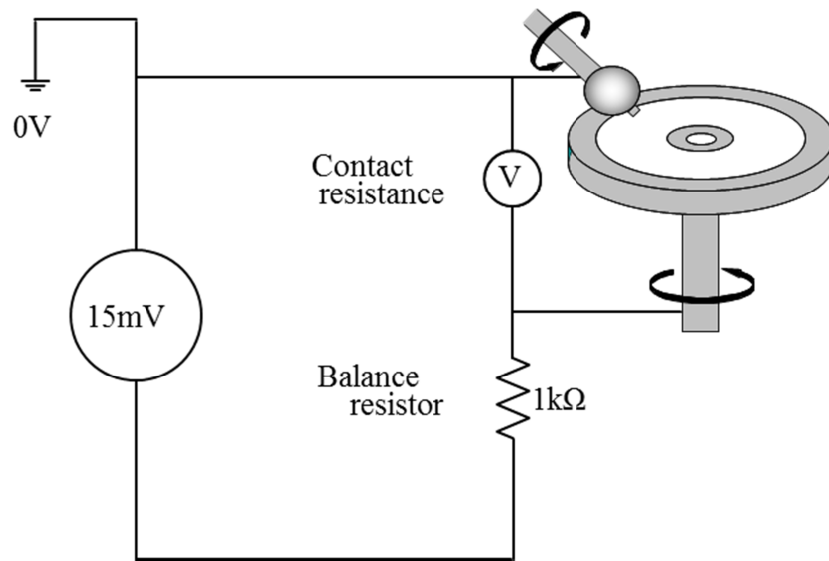


図 3.23 接触電気抵抗回路図

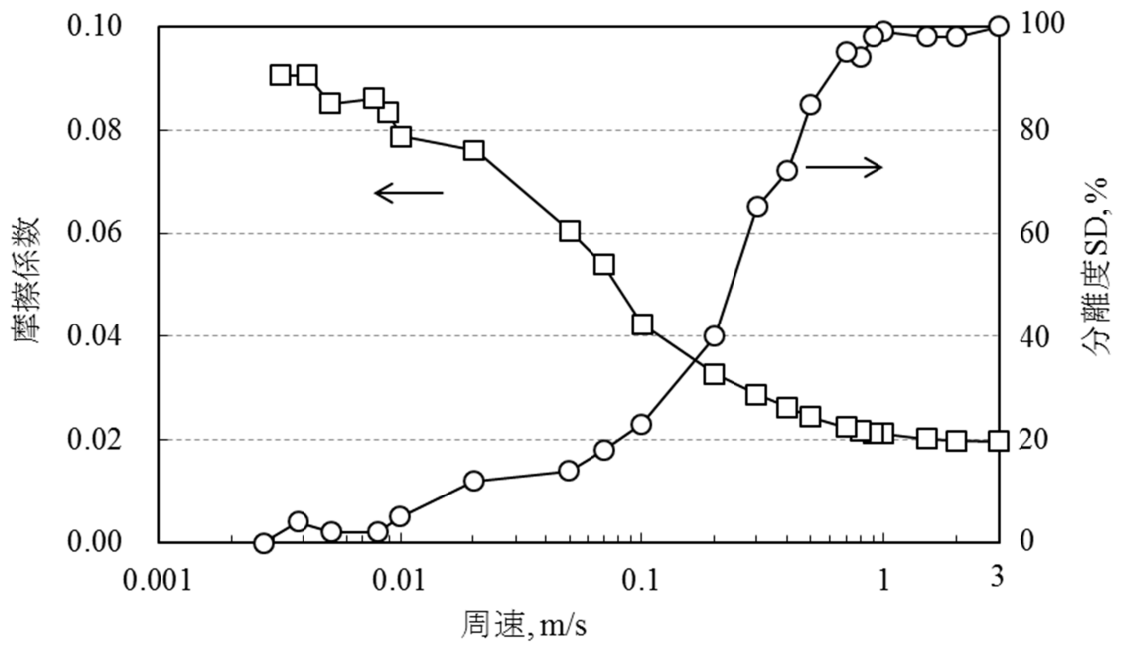


図 3.24 摩擦係数と ECR 測定例

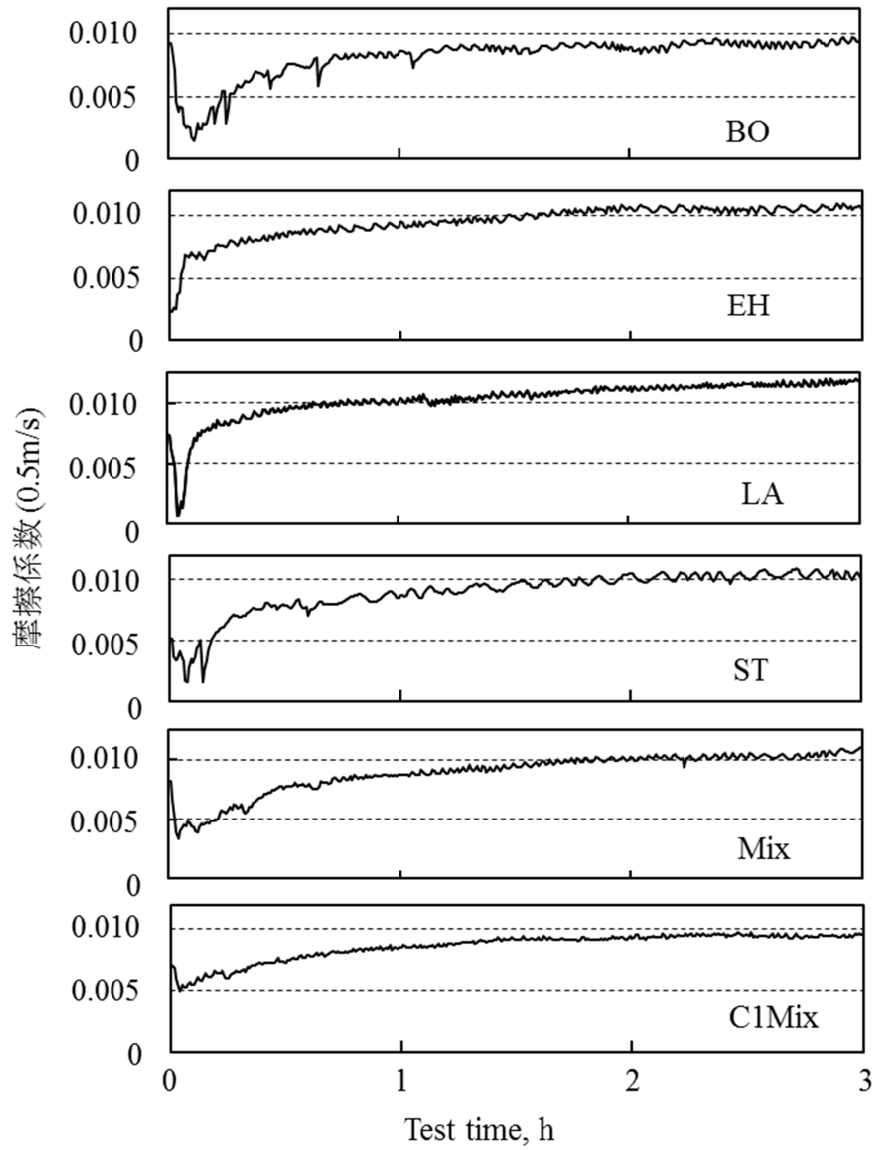


図 3.25 摩擦係数プロファイル (0.5m/s)

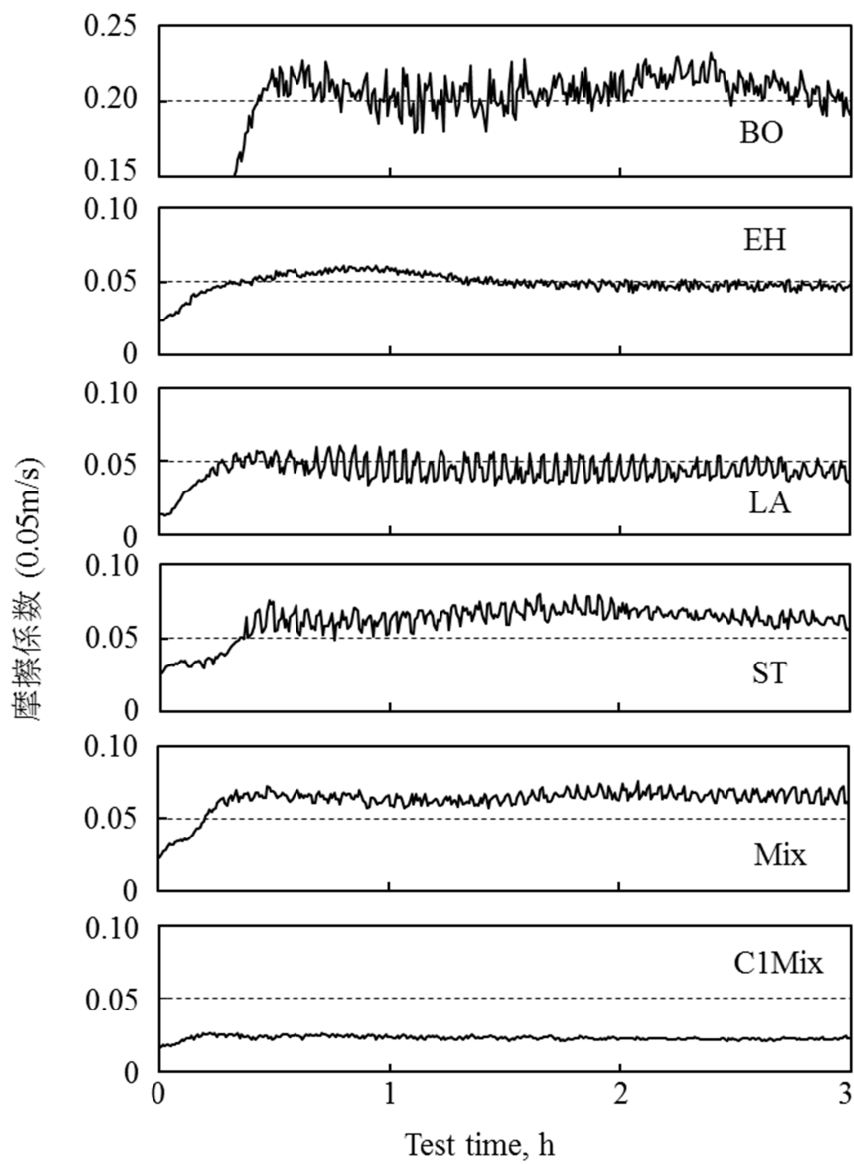


図 3.26 摩擦係数プロファイル (0.05m/s)

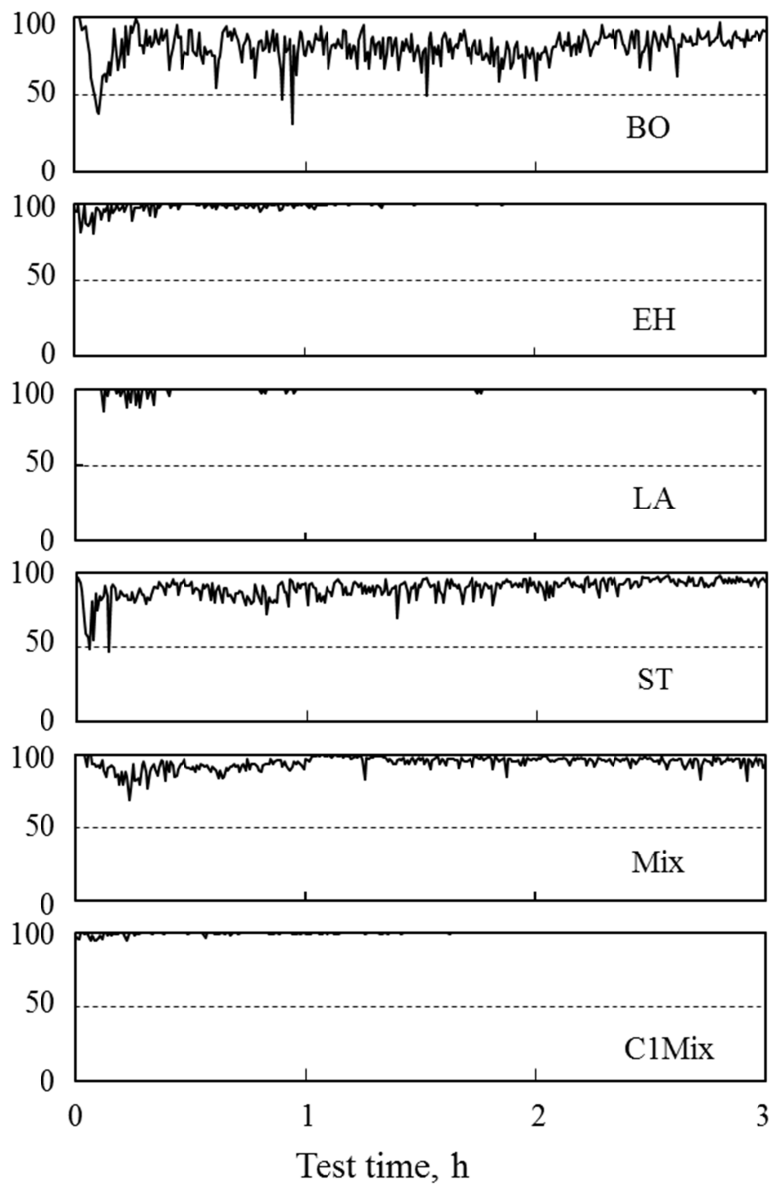


図 3.27 分離度プロファイル (0.5m/s)

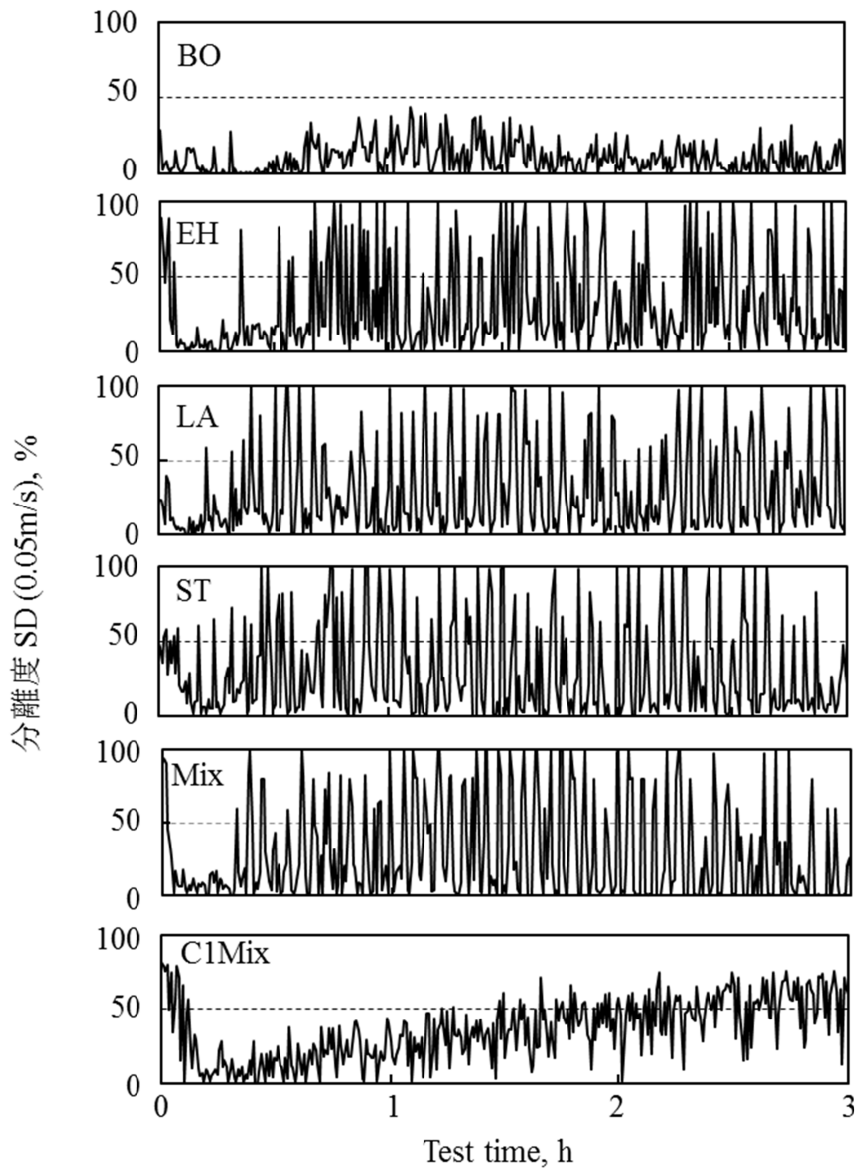


図 3.28 分離度プロファイル (0.05m/s)

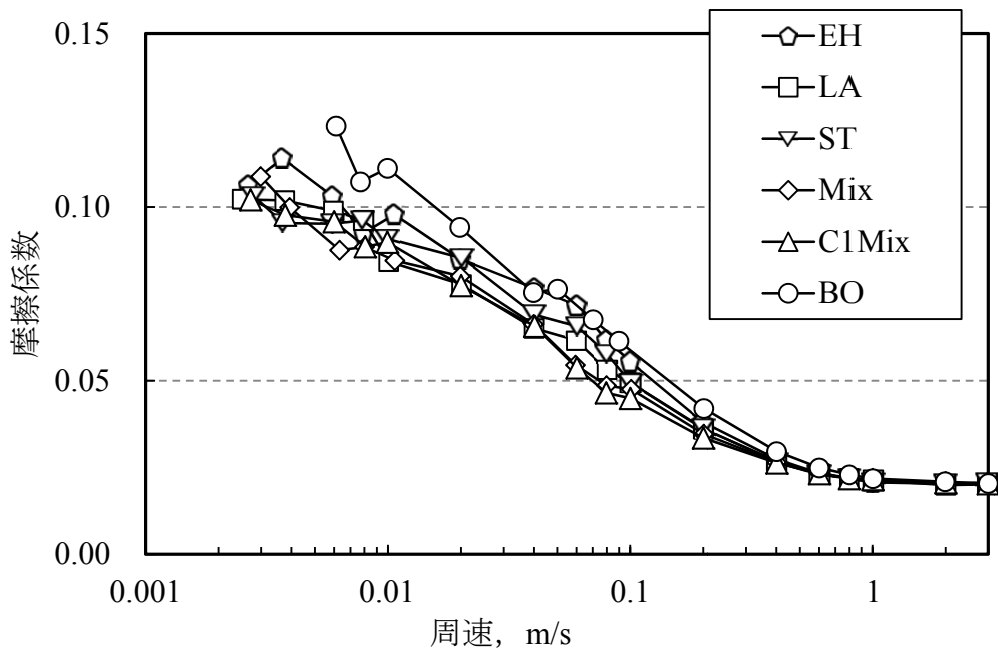


图 3.29 周速-摩擦係数線図(0h)

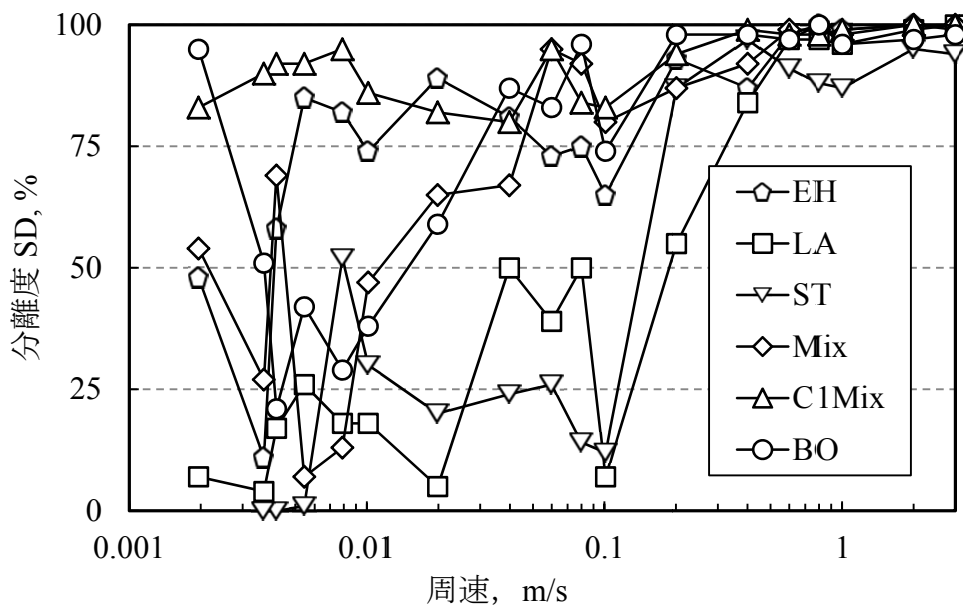


图 3.30 周速-分離度線図(0h)

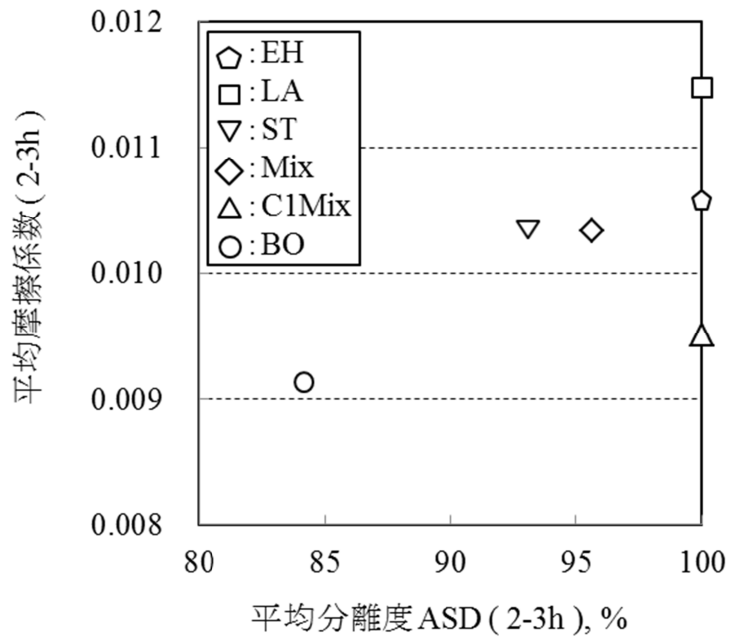


図 3.31 平均分離度 ASD と摩擦係数の関係 (0.5m/s)

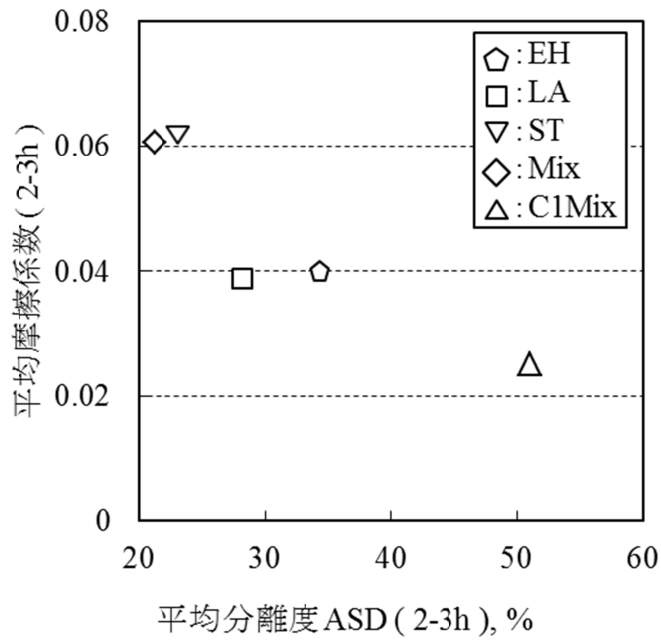


図 3.32 平均分離度 ASD と摩擦係数の関係 (0.05m/s)

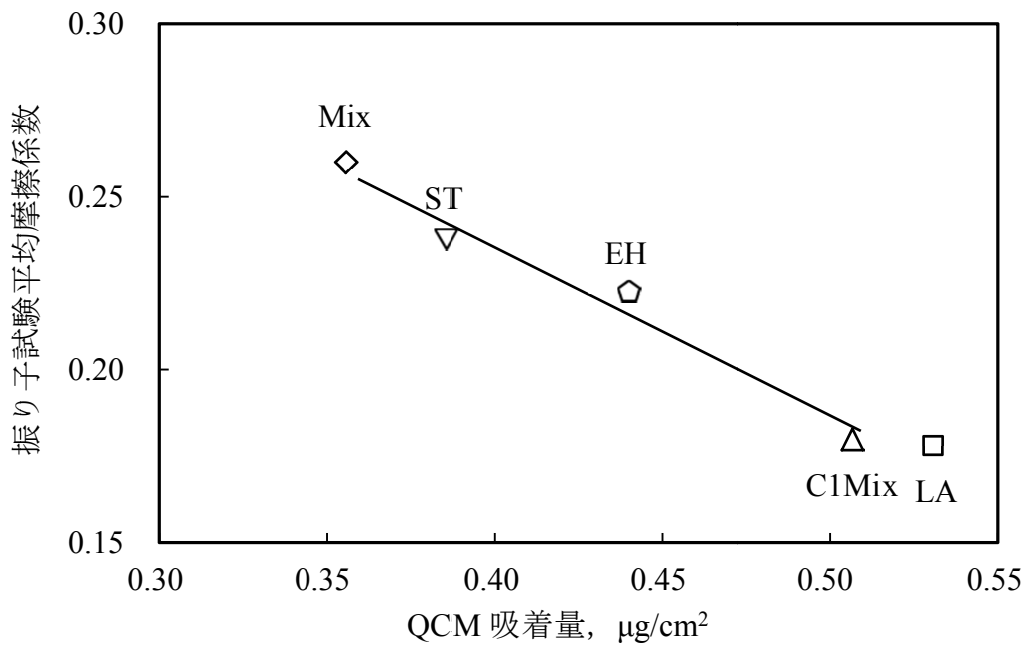


図 3.33 QCM 吸着量と振り子試験摩擦係数の関係

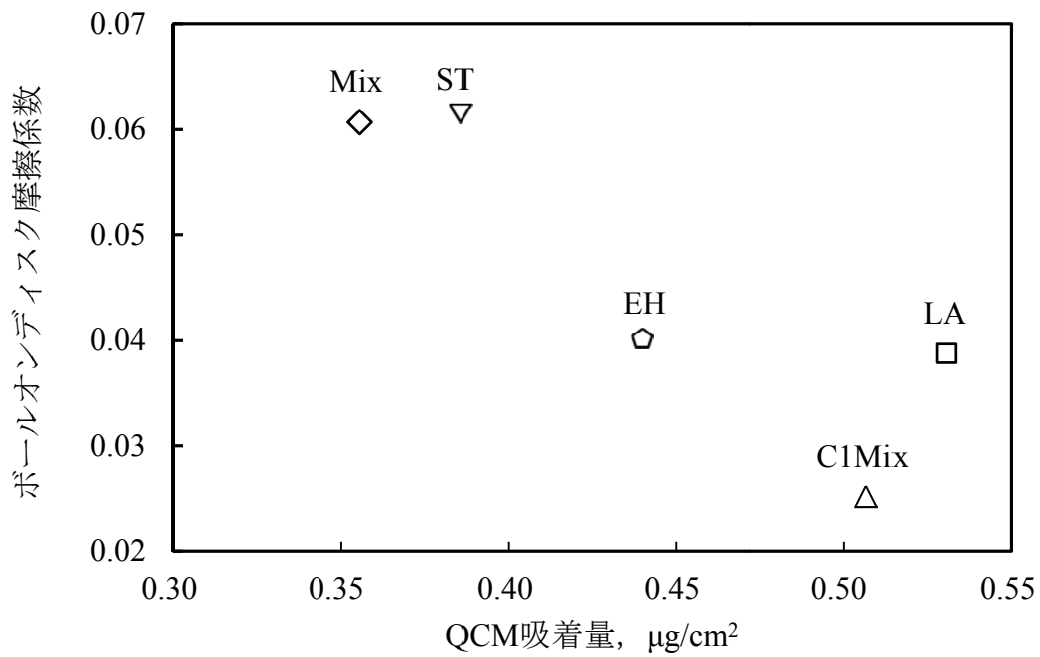


図 3.34 QCM 吸着量とボールオンディスク試験摩擦係数の関係

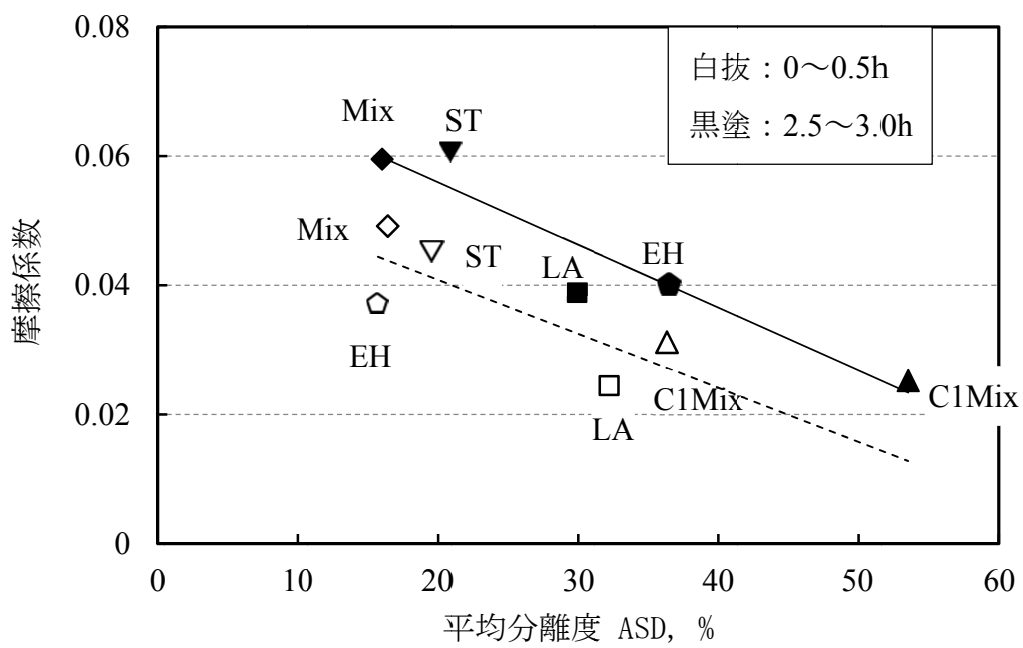


図 3.35 平均分離度 ASD と摩擦係数の関係 (0.05m/s)

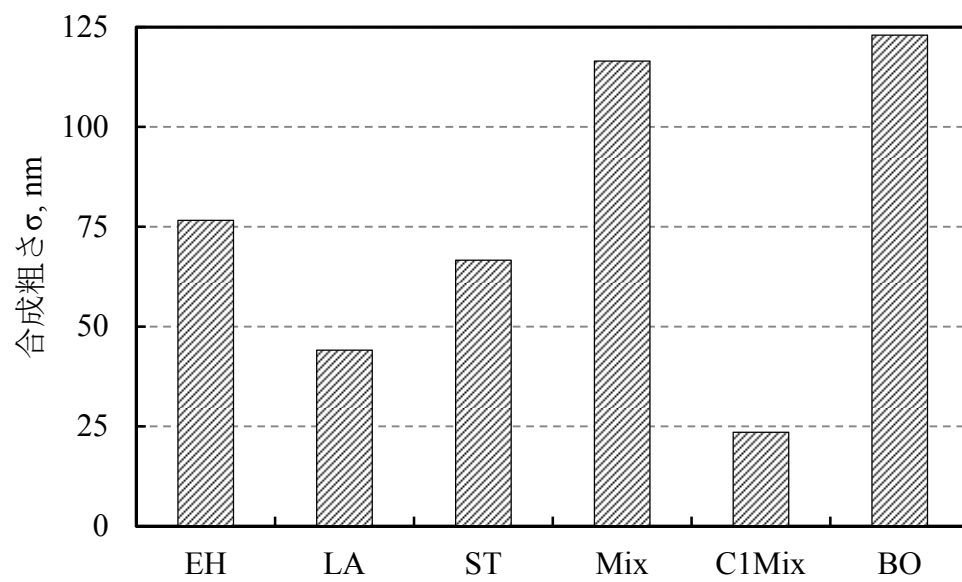


図 3.36 試験後の試験片合成あらし (0.05m/s)

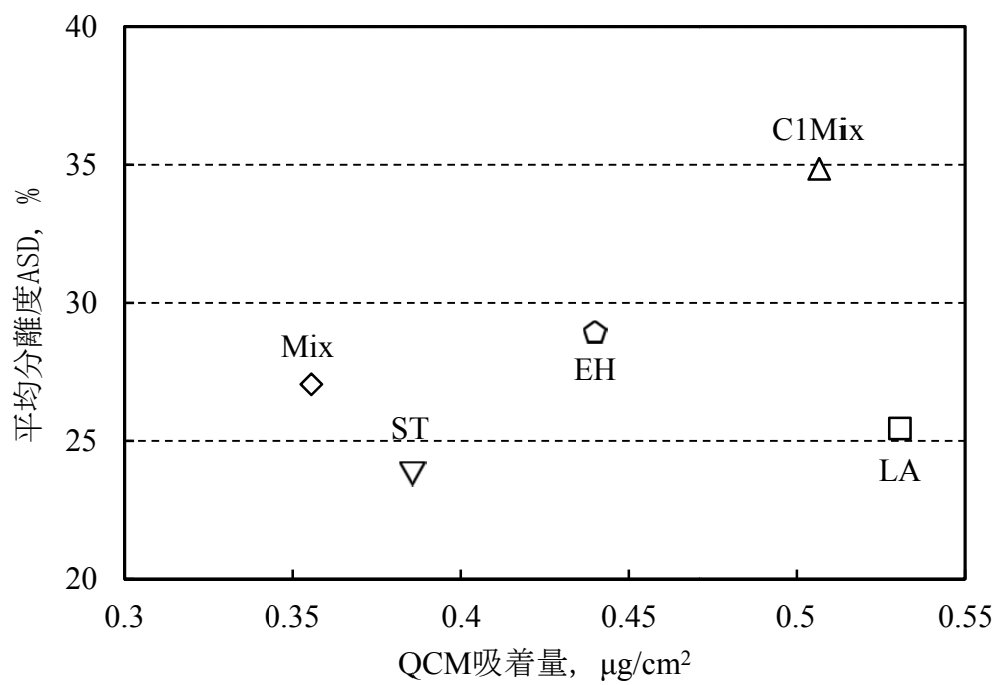


図 3.37 QCM 振動数変化と平均分離度 ASD(0.05m/s)の関係

参考文献

- 1) O. REINLDS : On the Theory of Lubricating and Its Application to Mr. Beauchamp Tower's Experiments, Including an Experimental Determination of the Viscosity of Olive Oil, Phil. Trans. Roy. Soc. Lond., 177, Pt.1 (1886) 157.
- 2) R. STRIBEC : Die wesentlichen Eigenschaften der Gleit- und Rollenlager, Z. des VDI, 46, 36 (1902) 1341.
- 3) R. STRIBEC : Die wesentlichen Eigenschaften der Gleit- und Rollenlager, Z. des VDI, 46, 38 (1902) 1432.
- 4) バウデン・テーパー, 曾田範宗訳:固体の摩擦と潤滑, 丸善(1961)206.
- 5) B. J. HAMROCK and D. DOWSON: Ball Bearing Lubrication, Jhon Wiley & Sons, New York., (1981) 187.
- 6) T. E. TALLIAN : On Competing Failure Modes in Rolling Contact, ASLE Trans., 10, 4 (1967) 418.
- 7) 木村好次・岡部平八郎:トライボロジー概論, 養賢堂 (1982) 83.
- 8) R. HOLM : Electric Contacts, H. Gebers Forlag (1946) 2.
- 9) E. RAMBINOWICZ : Friction and Wear of Materials, Jhon Wiley and Sons (1965) 32.
- 10) 村木正芳:図解トライボロジー, 日刊工業新聞社 (2007) 76.
- 11) 曾田範宗・青木 朗:流体潤滑および混合潤滑における軸受面積および表面あらさの影響, 潤滑, 23, 9 (1978) 654.
- 12) 曾田範宗:混合潤滑領域におけるすべり軸受け摩擦曲線の分岐について—S. A and T. R. MCKEE の実験結果の再検討 I, 潤滑, 25, 10 (1980) 669.
- 13) 曾田範宗:混合潤滑領域におけるすべり軸受け摩擦曲線の分岐について—S. A and T. R. MCKEE の実験結果の再検討 II, 潤滑, 25, 11 (1980) 768.
- 14) 曾田範宗:アボット 軸受面積がストリベック曲線の特性におよぼす影響, 潤滑, 31, 9 (1986) 637.
- 15) L. V. KRAGELSKII : Friction and Wear (1965) 36.
- 16) 野々垣稔, 中原綱光:ジャーナルすべり軸受けの混合潤滑摩擦特性の近似解析, トライボロジスト, 38, 4 (1993) 337.
- 17) P. H. DAWSON : Effect of metallic contact on the pitting of lubricated rolling surfaces, J. Mech. Engng. Sci., 4, 1 (1962) 16.

- 18) D. DOWSON : Elastohydrodynamics, Proc. Inst. Mech. Ehg., 182, Pt. 3A (1968) 151.
- 19) D. DOWSON and HIGGINSON : “Elasto-Hydrodynamic Lubrication (SI Ed.)” Pergamon Press (1977) 89.
- 20) R. GOHAR and A. CAMERON: Theoretical and Experimental Studies of the Oil Film in Lubricated Point Contact, Proc. Roy. Soc., A292 (1966) 520.
- 21) R. GOHAR and A. CAMERON: The Mapping of Elastohydrodynamic Contacts, ASLE Trans., 10 (1966) 215.
- 22) C. A. FOORD, W. C. HAMMANN & A. CAMERON : The Evaluation of Lubricants Using Optical Elastohydrodynamics, ASLE Trans., 11 (1968) 31.
- 23) G. GUANGTENG & H. A. SPIKES: Properties of Ultra-Thin Lubrication Films Using Wedged Spacer layer Optical Interferometry, Proc. 14th Leeds-Lyon Symp. on Trib., (1988) 275.
- 24) G. J. JOHNSTON, R. C. WAYTE & H. A. SPIKES: The Measurement and Study of Very Thin Lubricants Films in Concentrated Contacts, ASLE Trans., 34 (1991) 187.
- 25) G. GUANGTENG & H. A. SPIKES: Behaviour of Lubricants in the Mixed Elastohydrodynamic Regime, Proc. of the 21st Leeds-Lyon Symp., (1995) 479.
- 26) D. BAKER, G. J. JOHNSTON, H. A. SPIKES & T. BUNEMANN: EHD Film Formation and Starvation of Oil-in-Water Emulsion, Trib. Trans., 36 (1993) 565.
- 27) P. M. CANN & H. A. SPIKES: Thin Film Optical Interferometry in the Study of Grease Lubrication in a Rolling Point Contacts, Acta Tribologica, 2 (1994) 45.
- 28) G. GUANGTENG, P. M. CANN & H. A. SPIKES : A Study of Parched Lubrication, Wear, 153 (1992) 91.
- 29) J. Tichy : Modelling of Thin Film Lubrication, Trib. Trans., 38 (1955) 108.
- 30) L. GUSTAFSSON, E. HOGLUND & O. MARKLUND: Measuring Lubricant Film Thickness with Image Analysis, Proc. IMechE, 208 (1994) 109.
- 31) R.W. M. WARDLE, R. C. COY, P. M. CANN & H. A. SPIKES: An ‘In Lubro’ Study of Viscosity Index Improvers in End Contact, Lub. Scie., 75 (1990) 45.
- 32) P. M. CANN & H. A. SPIKES: The Development of a Spacer Layer Imaging

- Method (SLIM) for Mapping Elastohydrodynamic Contacts, Trib. Trans., 39 (1996) 915.
- 33) M. SMEETH & H. A. SPIKES:Viscous Surface Films by Polymer Solutions : Boundary or Elastohydrodynamic Lubrication?, Trib. Trans., 39 (1996) 720.
 - 34) S. MATTHEW & H. A. SPIKES:Friction and Wear Reduction by Boundary Film-Forming Viscosity Index Improvers, SAE Technical Paper, 962037.
 - 35) G. GUANGTENG, M. SMEETH, P. M. CANN & H. A. SPIKES:Measurement and modelling of boundary film properties of polymeric lubricant additives, Proc. IMechE, 210 (1994) 1.
 - 36) G. GUANGTENG & H. A. SPIKES:The Control of Friction by Molecular Fractionation of Base Fluid Mixtures at Metal Surface, Trib. Trans., 40 (1997) 461.
 - 37) S. KORCEK, M. SMEETH & H. A. SPIKES:The Elastohydrodynamic Friction and Film Forming Properties of Lubricant Base Oils, Trib. Trans., 42 (1999) 559.
 - 38) A. DARDIN, K HEDRICH & M. MULLER, K. TOPOLOVEC-MIKIZIC & H. A. SPIKES:Influence of Polyalkylmethacrylate Viscosity Index Improvers on the Efficiency of Lubricants, SAE 2003-01-1967.
 - 39) R. P. GLOVNEA, A. V. OLVER & H. A. SPIKES:Lubrication of Rolling Surfaces by a Boundary Film-Forming Viscosity Modifier Additive, J. Trib., 127 (2005) 223.
 - 40) J. FAN, M. MULLER, T STOHR, & H. A. SPIKES:Reduction of Friction by Functionalised Viscosity Index Improvers, Trib. Lett., 28 (2007) 287.
 - 41) M. MURAKI & T. YAMASHINA : Shear Behaviour of Polyalkylmethacrylate Solutions under Thin Film Lubrication. Proc. IMechE, Part J : Jour. Eng. Trib., 225, 6 (2011) 479-485.
 - 42) 中村健太・村木正芳：油膜形成能に及ぼすポリアルキルメタクリレートのアルキル基と分子量の影響，トライボロジスト， 52, 9 (2007) 687.
 - 43) 中村健太・村木正芳：潤滑領域の遷移に伴うポリアルキルメタクリレート添加油のトラクション挙動，トライボロジスト， 53, 9 (2008) 628.

- 44) M. MURAKI & K. NAKAMURA : Film-Forming Properties and Traction of Non-Functionalized Polyalkylmethacrylate Solutions under Transition from Elastohydrodynamic Lubrication to Thin-Film Lubrication, Proc. IMechE, Part J: Jour. Eng. Trib., 224, 1 (2010) 55.
- 45) 村木正芳・山科隆典 : EHL から薄膜領域への遷移下におけるポリアルキルメタクリレート添加油の油膜形成能とトラクション, トライボロジスト, 55, 5 (2010) 348.
- 46) 村木正芳・山科隆典 : EHL から薄膜潤滑への遷移下における官能基導入型ポリアルキルメタクリレート添加油の油膜形成能とトラクション, トライボロジスト, 55, 9 (2010) 666.
- 47) M. D. WARD and D. A. BUTTRY : In situ Interfacial Mass Detection with Piezoelectric Transducers, Science., 249 (1990) 1000.
- 48) R. LUCKLUM, D. BEHLING and P. HAUPTMAN : Role of Mass Accumulation and Viscoelastic Film Properties for the Response of Acoustic-Wave-Based Chemical Sensors, Anal. Chem., 71 (1999) 2488.
- 49) M. RODAHL and F. HOOK, C. FREDRIKSSON, C. A. KELLER, A. KROZER, P. BRZEZINSKI, M. VINOVA and B. KASEMO : Faraday Discuss, 107 (1997) 229.
- 50) H. L. BANDEY, A. R. HILLMAN, M. J. BROWN and S. J. MARTIN : Faraday Discuss, 107 (1997) 105.
- 51) K. KANAZAWA and J. G. GORDON II : The oscillation frequency of a quartz resonator in contact with a liquid, Anal. Chem. Acta., 178 (1985) 99.
- 52) K. KANAZAWA : Steady state and transient QCM solution at the metal solution interface, J. Electrochem., 524-525 (2002) 103.
- 53) K. O. EVANS and G. BIRESAW : Quartz crystal microbalance investigation of structure soybean oil and methyl oleate onto steel surface., Thin solid films, 519 (2010) 900.
- 54) G. SAUERBREY: Verwendung von Schwingquarzen zur Wagung dünner Schichten und zur Mikrowagung, Z. Phys., 155 (1959) 206.
- 55) F. HOOK, B. KASEMO, T. NYLMADER, C. FANK K. SPTT and H. ELWING : Variation in Coupled Water, Viscoelastic Properties, and Film Thickness of a Melfp-1 Protein Film during Adsorption and Cross-Linking: a Quartz Crystal Microbalance with

- Dissipation Monitoring, Ellipsometry, and Surface Plasmon Resonance Study, *Anal. Chem.*, 73 (2001) 5796.
- 56) M. RODAHL and B. KASEMO : A simple setup to simultaneously measure the resonant frequency and the absolute dissipation factor of a quartz crystal microbalance., *Rec. Sci. Instrum.*, 67, 9 (1996) 3238.
- 57) P. M. CANN & H. A. SPIKES: In *Lubro Studies of Lubricants in EHD Contact Using FTIR Absorption Spectroscopy*, *Tribology Transactions*, 34, 2 (1991) 248.
- 58) G. J. JOHNSTON, R. C. WAYTE & H. A. SPIKES: The Measurement and Study of Very Thin Lubricants Films in Concentrated Contacts, *ASLE Trans.*, 34 (1991) 187.
- 59) G. GUANGTENG & H. A. SPIKES: Behaviour of Lubricants in the Mixed Elastohydrodynamic Regime, *Proc. of the 21st Leeds-Lyon Symp.*, (1995) 479.
- 60) D. BAKER, G. J. JOHNSTON, H. A. SPIKES & T. BUNEMANN: EHD Film Formation and Starvation of Oil-in-Water Emulsion, *Trib. Trans.*, 36 (1993) 565.
- 61) P. M. CANN & H. A. SPIKES: Thin Film Optical Interferometry in the Study of Grease Lubrication in a Rolling Point Contacts, *Acta Tribologica*, 2 (1994) 45.
- 62) G. GUANGTENG, P. M. CANN & H. A. SPIKES : A Study of Parched Lubrication, *Wear*, 153 (1992) 91.
- 63) 曾田範宗, 宮田 皓: 油性試験機の研究(第 1 部), 東京帝国大学航空研究報告, 276 (1943) 203.
- 64) 岡本純三, 大森達夫: 鋼球を使った油性試験機の開発, 湘南工科大学紀要, 30, 1 (1996) 1.
- 65) J. Tichy : Modelling of Thin Film Lubrication, *Trib. Trans.*, 38 (1955) 108.
- 66) L. TAYLOR and H. SPIKES : Film-Forming Properties of Zinc-Based and Ashless Antiwear Additives, *SAE paper.*, 2000-01-2030 (2000).
- 67) 松永正久・伊藤義典: 摩耗試験における接触電気抵抗測定の意義, *生産研究*, 9, 8 (1957) 309.
- 68) 福永圭悟・麻生宣農・川野鉦平・藤井定: すべり軸受けの油膜形成状態, *大分工業高等専門学校紀要*, 43 (2006) 7.

第4章 ポリアルキルメタクリレートと摩耗防止剤併用系の摩擦特性

自動車用変速機油の実用性能には、機械の摩耗防止性も求められる。摩耗防止剤は、摺動により分解して金属表面に反応膜を形成することにより効果を発揮する。一方、第3章にPAMAの吸着による摩擦低減効果を示したように、PAMAは金属表面に吸着して摩擦低減効果を示す。実際の処方油では、摩耗防止剤とポリマーの双方が添加されているため、摩耗防止剤とPAMAの併用系での摩擦低減効果を検討することが必要である。そこで本章では、第2章にて合成したポリアルキルメタクリレート(PAMA)と摩耗防止剤としてのトリクレジルフォスフェート(Tricresylphosphate:TCP)併用油について、静的および動的条件下における摩擦特性を評価し、摩耗防止剤併用条件下でのPAMAの摩擦特性について論じる。

4.1 はじめに

省燃費特性の向上を目的として配合されたPAMAは、静的および動的条件下において摩擦低減効果を示すことが確認された。PAMAによる摩擦低減効果は、吸着性と吸着膜の表面被覆維持性が大きく影響することが分かった。一方、駆動系油の実用性能には、省燃費性の向上に加え、耐摩耗性や、長期信頼性である疲労寿命特性も求められている。高性能基油とポリマーの配合による低粘度化は、従来に比べ油膜が薄くなるため、歯車や軸受への負荷が高まることが考えられる。そのため、性能添加剤として添加されているリン系や硫黄系の摩耗防止剤の性能向上も検討されている。さらに、ATやCVTは、省燃費性の向上を目的として、小型化・軽量化が検討されているのに加え、伝達トルクを高くする検討も行われている¹⁻⁵⁾。しかし、機械の耐久性についてはメーカーごとに基準が異なっているため、統一的な検討はされていない。その中でも、CVTFに対しては、金属ベルトとプーリー間の摩擦である、金属間摩擦係数の向上に関して様々な添加剤に関する研究が行われている⁶⁻⁸⁾。

4.2 潤滑油添加剤

エンジン油や駆動系油をはじめとする潤滑油は、要求される特性を得るために、様々な添加剤が配合されている。添加剤の基本性能としては、基油に溶解すること、化学的に安定で他の添加剤と反応しないこと、水分との反応性が低いことがあげられる。

この他にも、色相、臭気や低揮発性などが挙げられる。添加剤の種類は大別すると、酸化防止剤、清浄分散剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、油性剤、極圧剤、さび止め剤および消泡剤となる。潤滑剤の種類と添加剤を表 4.1 に⁹⁾、添加剤の種類と代表構造および性能を表 4.2 に示す。工業用系の潤滑油では、添加剤の配合量は数%程度であるが、自動車用潤滑油のなかでもエンジン油や駆動系油では 10~20%の配合量となる。

4.3 実験

4.3.1 試料油

基油には、3章での評価と同様に、100°Cの動粘度 4.2mm²/s、硫黄分や窒素分の含有量の少ない高度精製鉱油を選定した。この基油に、ポリマー濃度が 2mass%なるように合成した PAMA を配合した。摩耗防止剤としては、中性の TCP を 1mass%配合して評価油とした。試料油中のリン濃度は、約 880ppm となる。表 4.3 に試料油の物性を示す。なお、試料油の表記は、PAMA の記号に+TCP をつけて記した。また比較油として、基油に TCP のみ 1mass%添加した REF を使用した。

4.3.2 高速四球試験

4.3.2.1 試験法・試験条件

PAMA と TCP の併用による摩耗防止性を評価するため、図 4.1 に装置概略図を示す高速四球試験を実施した。この試験は、潤滑油の耐摩耗性を評価する試験で、ASTM D4172 に準拠する。試験には、直径 12.7mm、材質 SUJ-2 の軸受鋼球を用い、3個の固定球と 1個の回転球により試験を実施する。試験条件は、荷重の影響を確認する目的で、294N と 392N とし、試験温度 80°C、回転数 1500rpm、試験時間 30分とした。試験後、3個の固定球に形成した摩耗痕径を平均化した平均摩耗痕径を比較評価した。

4.3.2.2 試験結果

図 4.2 に試験結果を示す。図中、白抜きは低荷重 294N の結果を、ハッチングは高荷重 392N の試験結果を示す。低荷重条件下の摩耗痕径は、REF、PAMA+TCP の順に小さくなっている。PAMA+TCP の摩耗痕径は、REF に比べて小さい傾向を示していることが特徴である。しかし、PAMA の構造の影響はほとんど認められない。また、高荷重条件下の摩耗痕径は、基油と REF を含めた TCP 添加油の差異は明確で、摩耗

防止性の効果が認められる。しかし高荷重条件では低荷重条件とは異なり、REF と PAMA+TCP 間の差異は小さい。これは、低荷重条件では、PAMA が耐摩耗性に影響を及ぼすが、高荷重条件では PAMA の影響はほとんどなく、TCP の摩耗防止効果の影響が大きいと考えられる。この結果より、PAMA の耐摩耗性の阻害効果は認められず、逆に低荷重では、耐摩耗性を向上する効果を示し、高荷重では TCP の耐摩耗性には影響しないことが分かった。

4.3.3 振り子試験

4.3.3.1 試験法・試験条件

PAMA と TCP の併用による、静的条件下での摩擦特性への影響を評価するため、PAMA 単独系と同様に振り子試験機を使用した。本評価では、TCP 併用による PAMA の摩擦低減効果と PAMA 単独系での結果を比較する。試験機は、3.5.2 で使用した振り子試験機を用いた。試験条件は、油温 25°C と 100°C、平均ヘルツ圧 0.74GPa とし、摩擦係数の変化を評価すると共に、2～9 回までの摩擦係数の平均値を比較評価した。

4.3.3.2 試験結果

(1) 室温条件

図 4.3 に、室温条件下での試験回数に対する摩擦係数の変化を示す。まず REF は、試験開始から 5 回程度で摩擦係数は上昇する。これに対して、PAMA+TCP は、摩擦低減効果の持続性が認められ、REF よりも長く低い摩擦係数を保持している。さらに、PAMA 間の摩擦係数を比べると、ST+TCP が最も高く、EH+TCP、Mix+TCP、LA+TCP はほぼ同じで、最も低いのは C1Mix+TCP となっている。図 4.4 に、2 回目から 9 回目までの平均摩擦係数を示す。白抜きは、各試料油の TCP 無添加を示し、REF の比較油は BO になる。まず、REF は、BO に比べ、摩擦係数が低減しており、室温条件下においては、TCP の配合により摩擦係数は低減する。PAMA+TCP をみると、REF よりも摩擦係数は低く、PAMA による摩擦低減効果が認められる。さらに、PAMA 単独と PAMA+TCP との差異が小さいことから、室温条件下では、TCP の摩擦低減効果より PAMA の吸着による摩擦低減効果の方が大きいと考えられる。

(2) 高温条件

一方、図 4.5 に高温条件下での試験回数に対する、摩擦係数の変化を示す。高温条件下では、室温条件下に比べて、全体的に摩擦係数は高くなり、油種間の差異が明確に

なる。油種ごとに見ると、REF が最も早く摩擦係数が高くなる。PAMA をみると、ST+TCP および LA+TCP の摩擦係数が高く、次いで、EH+TCP、最も低いのは室温結果と同様に C1Mix+TCP となっている。

図 4.6 に、2 回目から 9 回目までの平均摩擦係数を示す。まず、REF をみると、高温条件では TCP の添加により、BO に比べ摩擦係数は高くなっている。PAMA 添加油では、EH、LA および ST は REF と同様に、TCP 併用により摩擦係数が大幅に高くなっている。しかし、Mix および C1Mix の場合、摩擦係数に対する TCP 添加の影響は小さい。このような PAMA の構造による摩擦係数の違いは、PAMA と TCP の金属表面に対する競争吸着の差異によると考えられる。高温条件下では、TCP の吸着あるいは、反応膜の形成により摩擦係数は高くなると考えられる。一方、PAMA+TCP では、PAMA 吸着膜の表面被覆維持性が影響すると考えられ、表面被覆維持性が劣ると、TCP が吸着あるいは反応膜を形成し、PAMA 単独系に比べて高い摩擦係数を示す。この効果は、PAMA の構造により異なり、EH、LA および ST は TCP 併用系の方が高い摩擦係数を示す。一方、PAMA の表面被覆維持性が高いと、TCP を併用しても TCP の吸着あるいは反応膜の形成を抑えるため、摩擦係数は PAMA 単独と変わらないと考えられる。この傾向を示すのは、Mix および C1Mix である。

4.3.3.3 振り子試験まとめ

静的条件下における、ポリマーと TCP 併用における摩擦特性を振り子試験機により評価した結果、以下のことが確認された。

- (1) 室温条件において、ポリマーと TCP を併用しても、ポリマー単独系の摩擦係数と殆ど変わらない。
- (2) 高温条件では、TCP の併用により、殆どのポリマーで摩擦係数は高くなる。
- (3) これは、ポリマーと TCP の競争吸着によると考えられ、TCP の吸着膜または反応膜がポリマー吸着膜に比べせん断力が高いためと考えられる。

4.3.4 ボールオンディスク試験

4.3.4.1 はじめに

吸着量の影響が明確となる静的条件下では、PAMA の表面被覆維持性により、摩擦防止剤併用時の摩擦低減効果が異なることが分かった。AT や MT の転がり軸受や、歯車の歯面は、応力集中型の接触状態にあるため、ボールオンディスク試験機を用い、

動的条件下における PAMA と摩耗防止剤併用系の摩擦特性を評価する。

4.3.4.2 試験機・試験条件

試験機には、3 章で使用したボールオンディスク試験機を使用した。本試験では、PAMA 単独系での評価と同様に、摩擦係数と接触電気抵抗法による分離度を測定した。試験片は、PAMA 単独系と同等のものを使用した。転がりすべり摩擦特性の評価条件は、試験温度 100°C、荷重 50N（最大ヘルツ圧 1.09GPa）、すべり率 50%とした。周速は、PAMA と TCP の吸着性と摩擦特性を評価する目的で、0.05m/s（膜厚比 $\Lambda=0.6\sim 0.8$ ）で 3 時間の評価と、反応膜形成性と摩擦特性を評価する目的で、0.5m/s（膜厚比 $\Lambda=2.2\sim 2.4$ ）で 9 時間の 2 条件とした。また、周速条件を問わず、測定データは 30 秒毎に平均化して、コンピュータに記録した。

4.3.4.3 反応膜形成性の評価

リン系摩耗防止剤は、金属摩擦面と反応して、リン酸鉄などの反応生成物を形成し、反応膜により金属表面を被覆することで金属接触を抑制する。この反応膜の形成により、表面損傷を抑制するが、摩擦に対しては形成する反応膜の特性の影響を受けると考えられる。そのため本試験においても、表面に形成する反応膜と摩擦の関係を調べることが必要と考える。そこで、図 4.7 に示す様に、ボールオンディスク試験機の鋼球側に形成する反応膜について一定時間ごとに測定し、反応膜の厚さと摩擦の関係を評価した。

反応膜の厚さの測定は、SLIM (Space Layer Imaging Method) により実施した。SLIM の測定原理は以下のとおりである。まず、静止状態でクロム被膜とシリカ被膜をコーティングしたガラスディスクを鋼球に接触させ、白色光により得られるクロム被膜からの反射光と、シリカ被膜と反応膜を通過した鋼球表面からの反射光との干渉光を検出する。次いで、干渉光を Red, Green, Blue の各成分に分離し、得られた各成分の強度を基に、色相値 (Hue value) に変換する。なお、Hue value と既知のシリカ被膜厚さとのキャリブレーションカーブは、あらかじめ求めておく¹⁰⁾。

次いで、顕微鏡観察による結果を基に得られた Hue value を、キャリブレーションカーブに当てはめて、シリカ被膜としての膜厚を算出し、試験前に計測したシリカ被膜厚さを減じ、さらにシリカ被膜の屈折率 n_{sp} と反応膜の屈折率 n_p の比 n_{sp}/n_p を乗じて、反応膜厚さ h_p を算出した。なお、リン系添加剤由来の反応膜の組成は、後述するように、いずれの PAMA との併用油においても同じと仮定できる。ここで、メタリン

酸の屈折率は 1.50, ピロリン酸は 1.60, およびオルトリン酸の屈折率は 1.65 であり, 形成した反応膜はこれらの混合物と推定された. そこで, 反応膜の屈折率 n_p は共通して一律 1.6 とした^{11,12)}.

4.3.4.4 低速試験条件 (0.05m/s)

ポリマーと TCP 併用による, 反応膜の形成性と摩擦特性について, 金属接触頻度の高い, 膜厚比 $\Lambda \approx 0.6 \sim 0.8$ の条件を選定し評価する.

(1) 摩擦プロファイル

図 4.8 に, 摩擦係数の経時変化を示す. 図中, 実線は PAMA と TCP の併用系, 破線は PAMA 単独系を示す. REF は TCP のみの配合油を示し, 比較には BO を用いた. まず, TCP 無添加の BO の摩擦係数は, 試験開始直後に 0.2 程度まで高くなり, その後も不安定である. しかし, TCP を配合した REF の摩擦係数は, 0.05 程度に低下し, その値も安定している. 本試験条件での摩擦特性に対する TCP 添加効果は, 摩擦係数の低減とその安定化といえる. 一方, PAMA 添加油については, PAMA の配合のみでも摩擦低減効果が認められる. PAMA+TCP では, C1Mix 以外の PAMA 単独系にみられる摩擦係数の変動は消失し, 摩擦係数も低く安定化している. C1Mix は単独系でも摩擦係数が低く安定しており, TCP との併用により若干摩擦係数は高くなるが, 0.05 以下の試料油中で最も低い値を示し, その値も安定していることが分かる.

図 4.9 に, 各試料の 3 時間の平均摩擦係数を示す. C1Mix を除く油種で TCP 無添加に比較して, TCP 配合油の摩擦係数が低くなっている. PAMA+TCP 系の摩擦係数は, TCP 単独の REF よりも低くなっていることから, PAMA と TCP による摩擦低減の相乗効果が認められる. PAMA を比較すると, PAMA+TCP の摩擦係数の差異はほとんど認められない. これは, 膜厚比 Λ が 0.6~0.8 と, 摺動条件が厳しいため, PAMA の構造の影響より TCP の反応膜の影響が大きかったためと考えられる.

(2) 分離度プロファイル

図 4.10 に分離度プロファイルを示す. まず REF について, BO の分離度は試験開始から 10%前後と低く, 試験終了までその状態は変わらない. しかし, 分離度は TCP の配合により, 試験開始後直ちに高くなり, 1 時間後にはほぼ 100%の完全分離状態となる. これは, TCP の反応膜の形成によるためと考えられる. TCP 単独では, 反応膜の形成が早く, 分離度も安定していることから, 表面に形成した反応膜も安定であると考えられる.

PAMA 配合油の分離度は、PAMA 単独系でも、BO に比べ高い値を示す。PAMA の吸着によると考えられるが、いずれも 50%以下であり、PAMA 単独では、完全分離に達する程度の吸着膜は形成しない。PAMA+TCP では、いずれの分離度も試験開始から 1 時間程度は単独系と同様に低い。その後、分離度の値は徐々に高くなり、試験終了時には 80~90%以上の高い値となる。これは、試験開始直後は、PAMA の吸着膜による表面被覆が主体と考えられるが、その後摺動による PAMA 吸着膜の脱着により、部分的な金属接触が発生し、TCP が反応膜を形成していくものと考えられる。本試験条件での膜厚比は 0.6~0.8 であるため、TCP の反応膜の形成後は、PAMA の組成の影響は現れにくいと考えられる。

図 4.11 に、平均分離度 ASD を示した。本試験条件での PAMA 単独系と BO の分離度は、25~30%程度である。しかし、TCP の配合により、全油種とも 50~80%と高くなっている。PAMA 間の比較では、ST がやや低い傾向を示すが、その他のポリマー間の差異は極僅かとなっている。

(3) 摩擦係数と分離度の関係

PAMA の吸着と TCP の反応膜形成による摩擦係数と分離度の関係を調べるため、反応膜の少ない試験初期と、反応膜が形成した試験終盤の平均分離度 ASD と平均摩擦係数との関係をみたのが、図 4.12 である。白抜きは試験開始から 0.5 時間の平均値を示し、黒塗りは 2.5~3.0 時間の平均値を示している。まず、試験初期の結果をみると、REF は、PAMA+TCP に比べ摩擦係数も分離度も高い。これは、TCP が試験初期より反応膜を形成し、金属表面を被覆するが、形成した反応膜のせん断力が高いため、摩擦係数が高くなったと考えられる。PAMA+TCP は、分離度は REF より低い傾向を示すが摩擦係数は低減する。これは、PAMA の吸着により、せん断力の高い TCP 由来の反応膜の形成を抑制しているためと考えられる。分離度には PAMA の構造の影響が認められるが、摩擦係数は 0.03 前後と、差異は小さい。これは、膜厚比 Λ が小さいため、PAMA 構造の差異が出にくい条件のためと考えられる。一方、試験終盤では、試験前半に比べ全油種とも摩擦係数と分離度は高くなる。これは TCP の反応膜の形成によるためと考えられる。

試験後の鋼球表面の反応膜の厚さを、SLIM により測定した結果を図 4.13 示す。最も反応膜の厚いのは REF で、30nm 程度となっている。PAMA+TCP の反応膜は、REF より薄く 20 から 25nm 程度であり、PAMA 配合油間の反応膜の厚さの差異は小さい。

膜厚比の小さい条件下においては、PAMA 間の差異は明確ではなく、摩耗防止剤の影響が大きいことが分かった。

4.3.4.5 高速試験条件 (0.5m/s)

TCP の反応膜の形成性と摩擦特性の関係を調べるため、周速を 0.5m/s とし、膜厚比 $\Lambda=2.2\sim 2.4$ の条件下にて評価する。

(1) 摩擦プロファイル

図 4.14 に、摩擦係数プロファイルを示す。摩擦係数の大きな変動は、一定時間毎に反応膜の膜厚を測定する目的で一旦回転を停止するためである。REF を含めた試料油の摩擦係数は、0.002 から 0.02 と大きな差異が認められる。各試料油の摩擦係数は、試験開始から 3 時間までは、やや不安定であるが、その後、反応膜測定の影響以外、摩擦係数は安定する傾向にある。また、試験終了時の試料油間の摩擦係数の差異は明確で、REF と LA+TCP の値は 0.02 程度であるのに対して、C1Mix+TCP の摩擦係数は 0.002 程度と極めて低い。

(2) 分離度プロファイル

図 4.15 に、摩擦係数の安定する、試験時間 3 時間までの分離度プロファイルを示す。なお、3 時間以降の分離度はいずれの油種も 100%であった。TCP の影響をみるため、REF の比較には BO を、PAMA+TCP 油には、PAMA 単独油を比較した。まず、BO の分離度は、試験開始から 50~60%に低下し、その後徐々に高くなっていく。これに対して、REF の分離度は、BO に比べ、瞬間的な低下の度合いは大きいですが、全体的には安定化する。BO では、TCP の配合により、分離度は高く安定化する。PAMA 単独の分離度は、C1Mix を除き、試験開始から 70%前後の値でその値も不安定である。しかし、徐々に高くなり、試験開始から 2 時間程度経過後には 100%近辺で安定する。TCP を配合することにより、分離度の継続的な低下は消えるが、C1Mix+TCP を除き、吸着膜あるいは反応膜の破断によると考えられる大きな低下が認められる。ただし、その分離度の低下は継続せず、早期に回復して高い値に戻る。一方、C1Mix の分離度は、単独でも高く、TCP の添加によりさらに安定することが分かる。

(3) 反応膜形成性

図 4.16 に、鋼球の反応膜観察結果を示す。先述したように、試験開始時は約 130nm のシリカ被膜により表面は青色を呈する。反応膜の形成により、表面の色が変化する。まず、LA+TCP、Mix+TCP や REF では、1 時間後に黄色や茶色を呈する反応膜の

形成が認められるが、C1Mix+TCP は試験前の色と殆ど変わらない。ただし、いずれの試料油も、試験時間の経過とともに、試験前の青色が消失し、黄色や茶色を呈する反応膜の形成が認められる。LA+TCP, Mix+TCP と REF の反応膜は、摩擦係数や分離度の安定する 3 時間後には観測部全体に認められるが、色の状態から不均一な膜の様である。一方、C1Mix+TCP は、9 時間後でも試験前の青色の部分が認められる。

表面観察結果を元に、反応膜の厚さ h_p を試験時間に対してプロットしたのが図 4.17 である。試料油毎にみると、LA+TCP, ST+TCP, Mix+TCP の h_p は、試験開始から 1 時間まで大幅に増加するが、それ以降の増加は小さい。それらに対して、EH+TCP と C1Mix+TCP の h_p は薄く、試験終了まで漸増傾向であり厚くならない。

(4) ディスク反応膜の XPS 分析

試験終了後のディスクに形成した反応膜について、XPS による表面分析を実施した。図 4.18 に、REF を含めた試料油について、P2p のナローズキャンによる解析結果を示す。いずれも、エネルギー値 134eV にピークを示す様に、ピロリン酸エステルが主成分とみられ、PAMA による反応膜の組成の差異は殆ど認められない。

図 4.19 に、P の深さ方向の分析結果を示す。REF は表層、深さ方向ともにリン元素が最も高濃度で検出されている。REF に対して全ての PAMA 添加油は、表層および深さ方向に対するリン濃度は低い。XPS による反応膜の厚さは、LA が最も厚く、最も薄いのは C1Mix となっており、この傾向は、鋼球表面の反応膜の厚さと同じである。

(5) 摩擦係数と反応膜厚さの関係

図 4.20 に、反応膜の厚さ h_p と摩擦係数が安定する試験時間 6~9hr の平均摩擦係数との関係を示す。図より、反応膜が薄いほど摩擦係数が低い関係が明瞭に見られる。

この結果より、PAMA と TCP の併用系においては、PAMA の吸着膜と吸着膜の表面被覆維持性が摩擦特性および、反応膜の厚さに関係することを示唆している。すなわち、PAMA の表面被覆維持性の差異により、一部の PAMA は吸着膜が脱着することで金属間接触が起これ、TCP 由来の摩擦係数の高い反応膜の生成が促進されると考えられる。PAMA の中では、前章で記載した表面被覆維持性の高い C1Mix が、TCP 併用系においても高い被覆維持効果を発現するため、摩擦係数が低いと考えられる。

4.3.5 周速可変試験

4.3.5.1 試験法と試験条件

PAMA と TCP 併用油の、摩擦低減効果に対する周速の影響を確認するため、周速可変試験を実施した。試験条件は、荷重 30N、最大ヘルツ圧 0.92GPa、油温 100℃、すべり率 50%とした。周速は、3m/s から約 0.003m/s まですべり率を維持して段階的に低下し、その時の摩擦係数と分離度を測定した。

4.3.5.2 試験結果

(1)周速-摩擦係数線図

周速に対する摩擦係数の変化を図 4.21 に示す。1.0m/s 以上の周速では膜厚比 $\Lambda > 3$ 以上となり、フル EHL 状態の領域では、基油組成も同じであることから、摩擦係数の油種間の差異は認められない。しかし、周速の低下に伴い、各油種の摩擦係数は漸増し、油種間の差異が徐々に明確になる。最も高い摩擦係数を示すのは REF であり、最も低い摩擦係数を示すのは C1Mix+TCP となっている。その他のポリマーは、REF と C1Mix+TCP の摩擦係数の間に位置する。

(2)周速-分離度線図

周速に対する分離度の変化を図 4.22 に示す。摩擦係数の変化と同様に、周速 1.0m/s 以上の分離度は、全ての油種で 100%に近い値を示している。これは、摩擦係数同様に、フル EHL 条件下のため、2 面がほぼ完全分離状態にあるためと考えられる。周速の低下に伴い Λ が小さくなるため分離度は低下するが、油種によりその低下の傾向は異なる。油種ごとにみると REF、ST および LA の分離度は、周速の低下に伴い分離度も大幅に低下し、その値も不安定である。一方、C1Mix と EH の分離度は、周速が低下しても、高い値を維持している。図 3.29 の PAMA 単独系に比べ、TCP との併用系では、全油種とも分離度が高くなる傾向にある。その中でも、C1Mix と EH の分離度が高いのは、PAMA の吸着による金属接触の低減に加え、部分的な TCP の反応膜の形成による表面保護膜の形成によると考えられる。

4.3.4.6 動的条件下の摩擦特性まとめ

ボールオンディスク試験機を用い、PAMA と TCP 併用油を用い、動的な条件下における摩擦特性の評価を実施した。本試験にて得られた結果は以下の通りである。

膜厚比が 1 未満の潤滑条件では、PAMA と TCP の併用では、PAMA 単独に比べ摩擦係数は低く安定化する。PAMA は、金属表面に吸着することで、TCP 単独に比べ反

応膜の形成を抑える。ただし、PAMA の構造の差異は小さい。膜厚比が 1 未満の潤滑条件での摩擦特性には、PAMA の吸着効果より TCP の反応膜の影響が大きい。一方、高速条件下では、TCP 単独に比べ、PAMA 併用油の摩擦係数は低く安定し、PAMA の種類による摩擦係数の差異も明確になる。その要因は、PAMA の吸着によると考えられ、さらに TCP の併用により、PAMA の吸着膜と TCP の反応膜の双方で金属接触を抑制し低摩擦となる。ただし PAMA 吸着膜の表面被覆維持性により、TCP の反応膜の厚さが変わり摩擦係数も異なる。TCP の反応膜と摩擦係数には相関が認められ、TCP 反応膜の薄い方が低摩擦係数となる。

4.5 第 4 章のまとめ

PAMA と摩耗防止剤として TCP 併用油について、四球試験での耐摩耗性、静的および動的条件下における摩擦特性を評価し、摩耗防止剤併用での摩擦特性について、以下の知見を得た。

- (1) 高速四球試験での、PAMA と TCP 併用系と TCP 単独系での耐摩耗性は殆ど変わらない。PAMA の吸着による、摩耗防止性への影響は小さいと考えられる。
- (2) 静的条件下での摩擦係数には、PAMA の構造の影響が認められ、室温条件では、Mix と C1Mix は REF に比べ低い摩擦係数を示す。高温条件では、全油種とも摩擦係数は高くなるが、PAMA 添加油の摩擦係数は REF に比べて大幅に低下する。
- (3) 膜厚比の小さい動的条件下 ($\Lambda < 1$) では、PAMA は吸着するが、摺動条件が厳しいため脱着し TCP が反応膜を形成する。TCP の反応膜の厚さに対して、PAMA の構造の差異はほとんど認められない
- (4) 膜厚比が大きい場合 ($\Lambda \approx 2.2$)、PAMA の吸着膜形成性により、摩擦係数は大きく異なる。C1Mix は評価油の中で最も低い摩擦係数を示す。
- (5) TCP の反応膜の厚さと摩擦係数には相関が認められ、反応膜が薄い方が摩擦係数は低い。これは、PAMA の表面被覆維持性によると考えられ、PAMA の吸着膜により、金属接触を抑制するため、TCP の反応膜が厚くならないと考えられる。
- (6) C1Mix は、吸着性および表面被覆維持性が、その他の PAMA に比べ高いため、摩擦係数が低く、TCP の反応膜も薄いと考えられる。

表 4.1 潤滑剤の種類と添加剤

	エンジン油	軸受油	作動油	ギヤ油	冷凍機油	電気絶縁油
酸化防止剤	◎	◎	◎	◎	◎	○
防錆剤	◎	◎	◎	◎	○	—
消泡剤	◎	◎	◎	◎	○	—
摩耗防止剤	◎	—	◎	◎	○	—
極圧添加剤	◎	—	○	◎	—	—
摩擦調整剤	◎	—	○	○	—	—
清浄分散剤	◎	—	—	—	—	—
粘度指数向上剤	◎	○	○	○	—	—
流動点降下剤	◎	◎	◎	◎	—	—

表 4.2 添加剤の種類と代表的な構造

添加剤分類	化合物の種類
粘度指数向上剤	ポリアルキルメタクリレート (PAMA) エチレンプロピレン共重合体 (OCP)
耐荷重添加剤	ZnDTP, S, P, S・P を含有する有機物化合物
清浄分散剤	コハク酸イミド, サリシレート, スルホネート, フェネート
流動点降下剤	ヒンダードフェノール, 芳香族アミン
消泡剤	ポリアルキルメタクリレート (PAMA)
さび止め剤	多価アルコール, カルボン酸系, スルホネート
腐食防止剤	金属ジチオホスファイト, 金属ジチオカーバメート ベンゾトリアゾール
摩擦調整剤	アミン系, エステル系, Mo 系
着色剤 (染料)	芳香族化合物

表 4.3 合成した PAMA の組成と試料油の物性

Abb.	EH +TCP	LA +TCP	ST +TCP	Mix +TCP	C1Mix +TCP	REF (TCP1)
2EH-MA	100	—	—	33.3	25	
C12-MA	—	100	—	33.3	25	
C18-MA	—	—	100	33.3	25	
C1-MA	—	—	—	—	25	
Molecular wt.						
Mn($\times 10^3$)	13	13	13	13	14	
Mw($\times 10^3$)	18	18	18	19	20	
Mn/Mw	1.38	1.41	1.30	1.37	1.41	
Yield, %	98.6	>99	98.5	>99	98.1	
Test oil (Base oil)	Highly refined mineral oil					
Density, g/cm^3 (15°C)	0.838	0.838	0.838	0.838	0.838	0.836
Kinematic viscosity mm^2/s (40°C)	20.5	20.3	20.7	21.0	20.2	19.2
mm^2/s (100°C)	4.5	4.5	4.5	4.6	4.5	4.2
Viscosity Index	137	137	135	136	140	125

各試料油は、トリクレジルフオスフェート (TCP) 1mass%含有

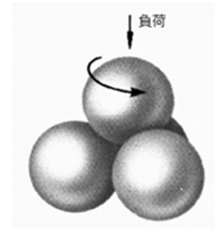


図 4.1 高速四球試験機と概略図

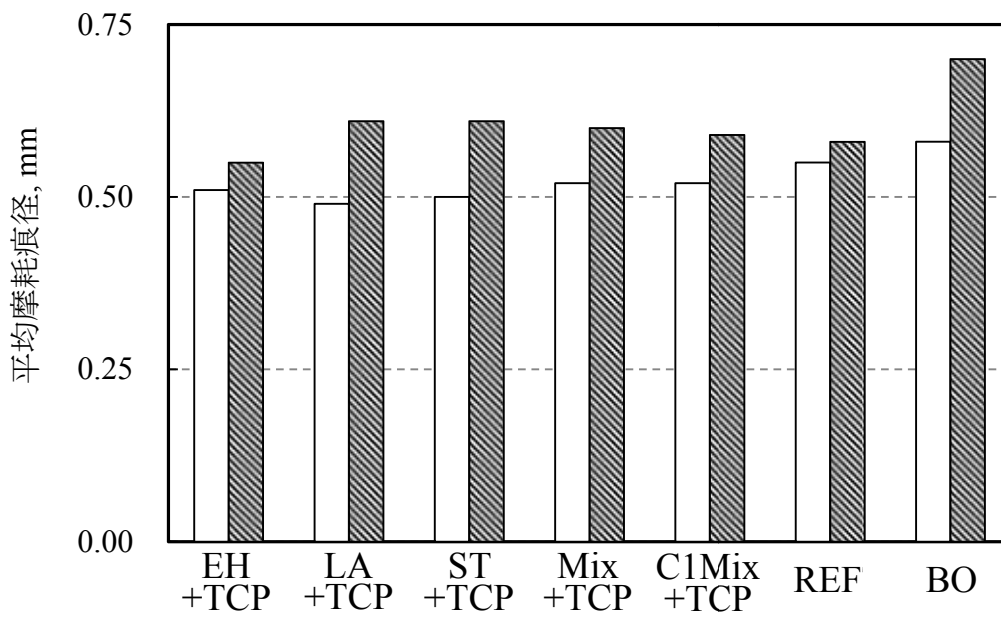


図 4.2 高速四球試験結果
 (□ : 294N, ▨ : 392N)

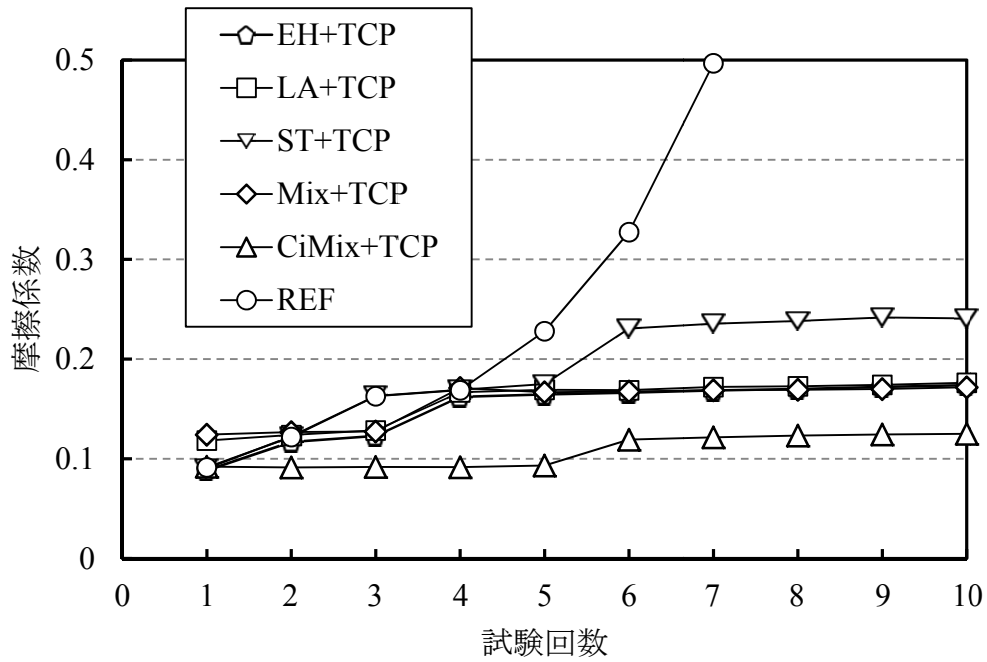


図 4.3 振り子試験摩擦係数の変化 (室温)

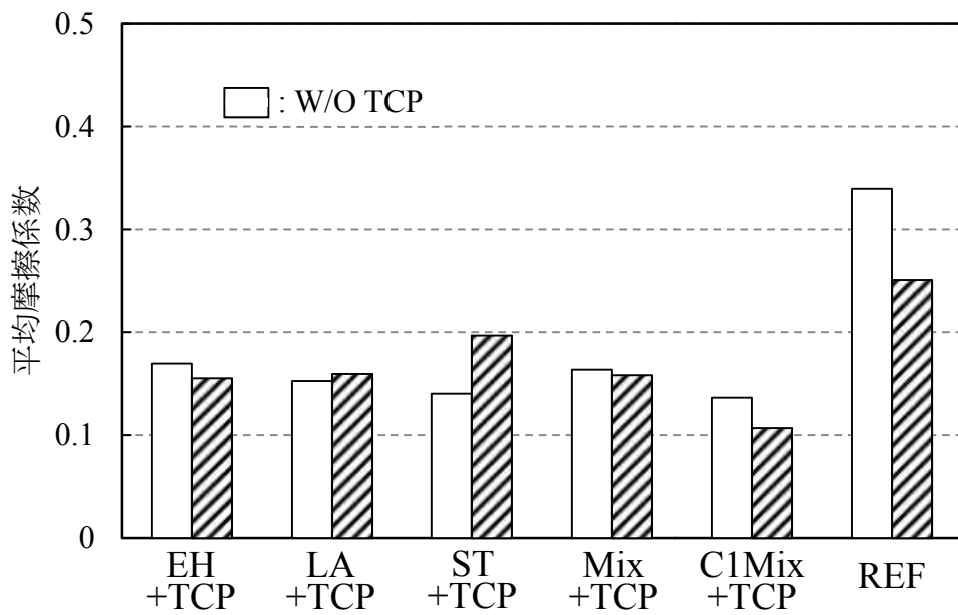


図 4.4 振り子試験平均摩擦係数 (室温, 2~9 回平均)

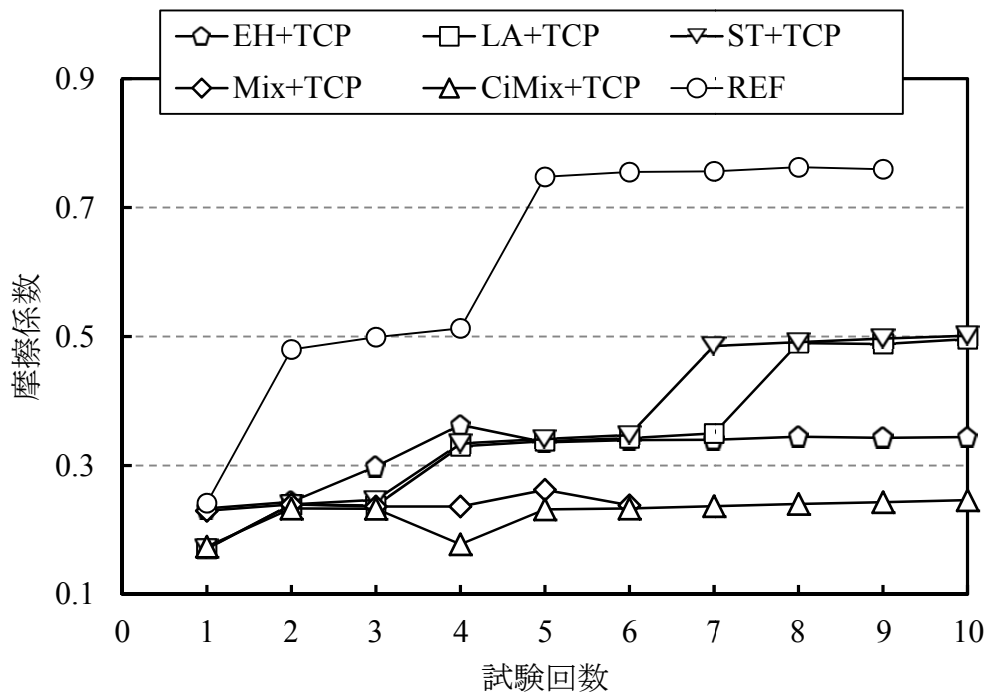


図 4.5 振り子試験摩擦係数の変化 (100°C)

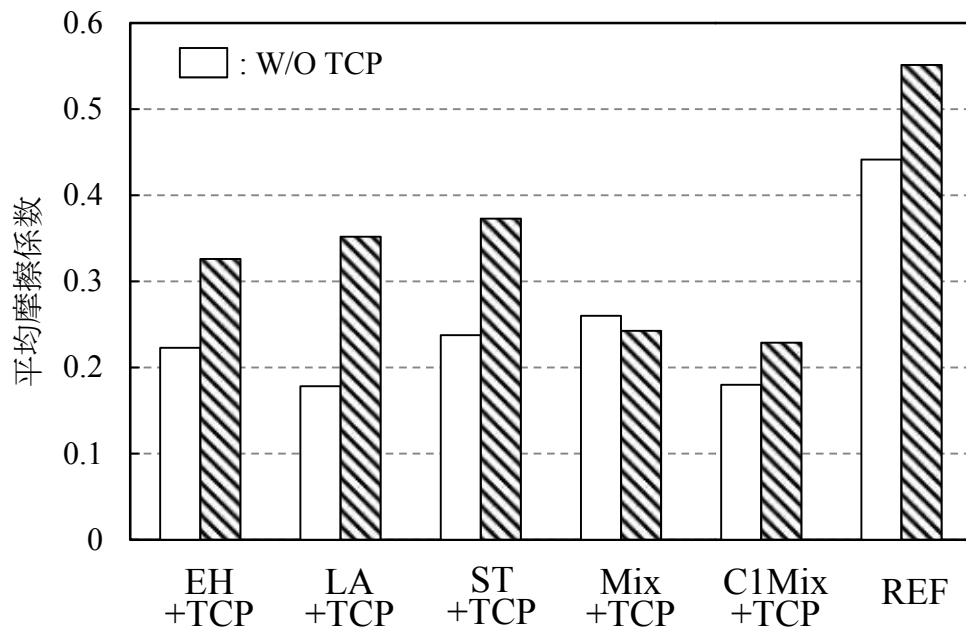


図 4.6 振り子試験平均摩擦係数 (100°C, 2~9 回平均)

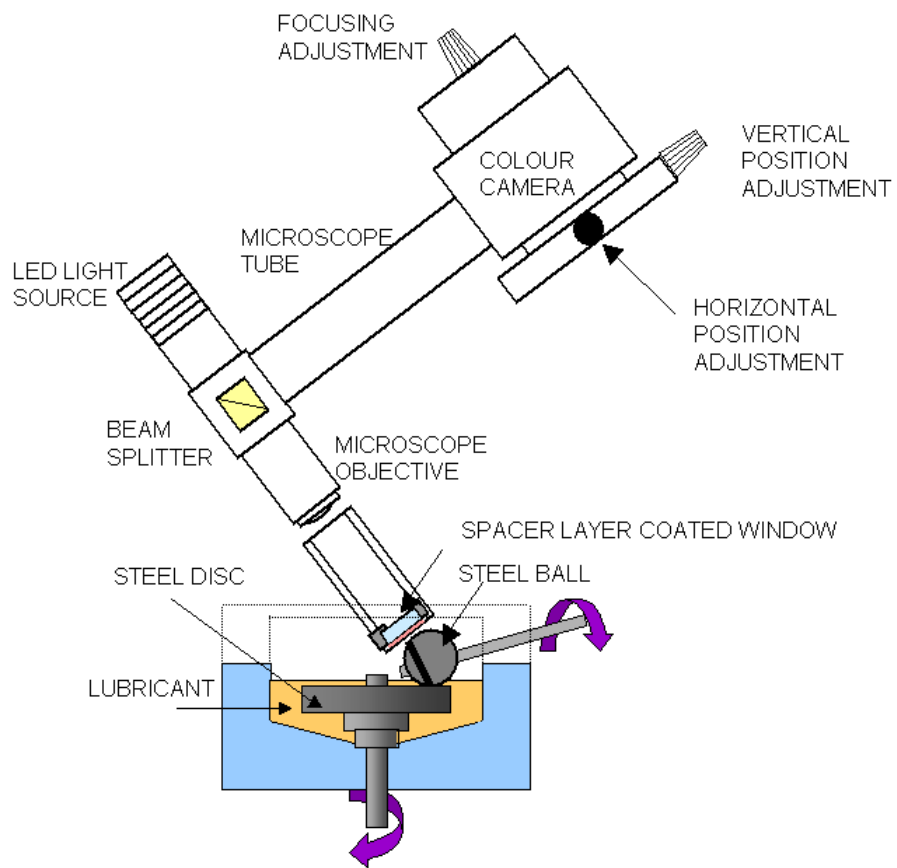


図 4.7 ボールオンディスク試験と SLIM 概略図

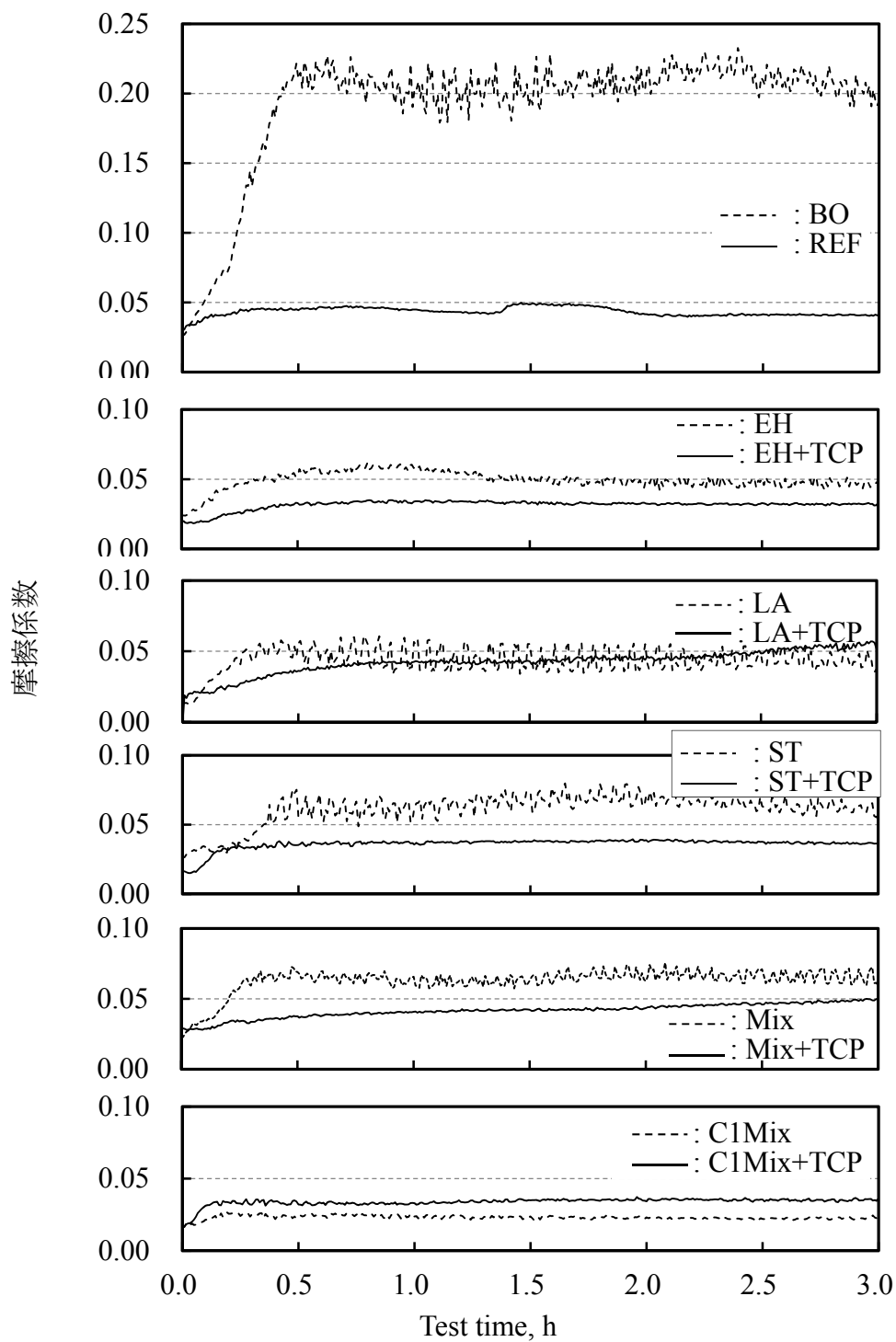


図 4.8 試料油の摩擦係数プロファイル

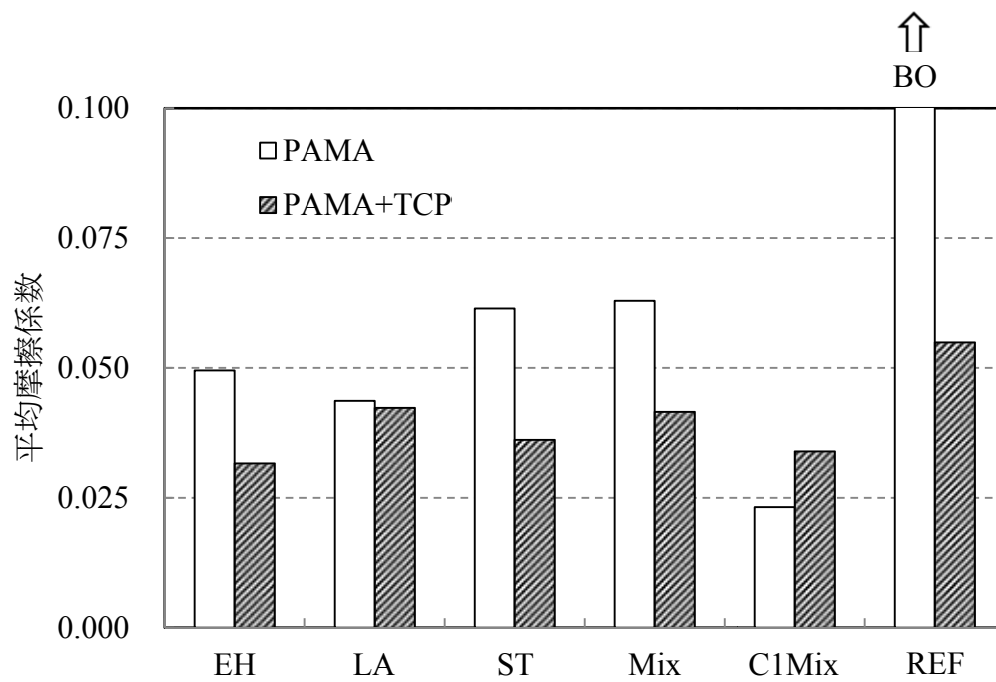


図 4.9 ボールオンディスク試験平均摩擦係数

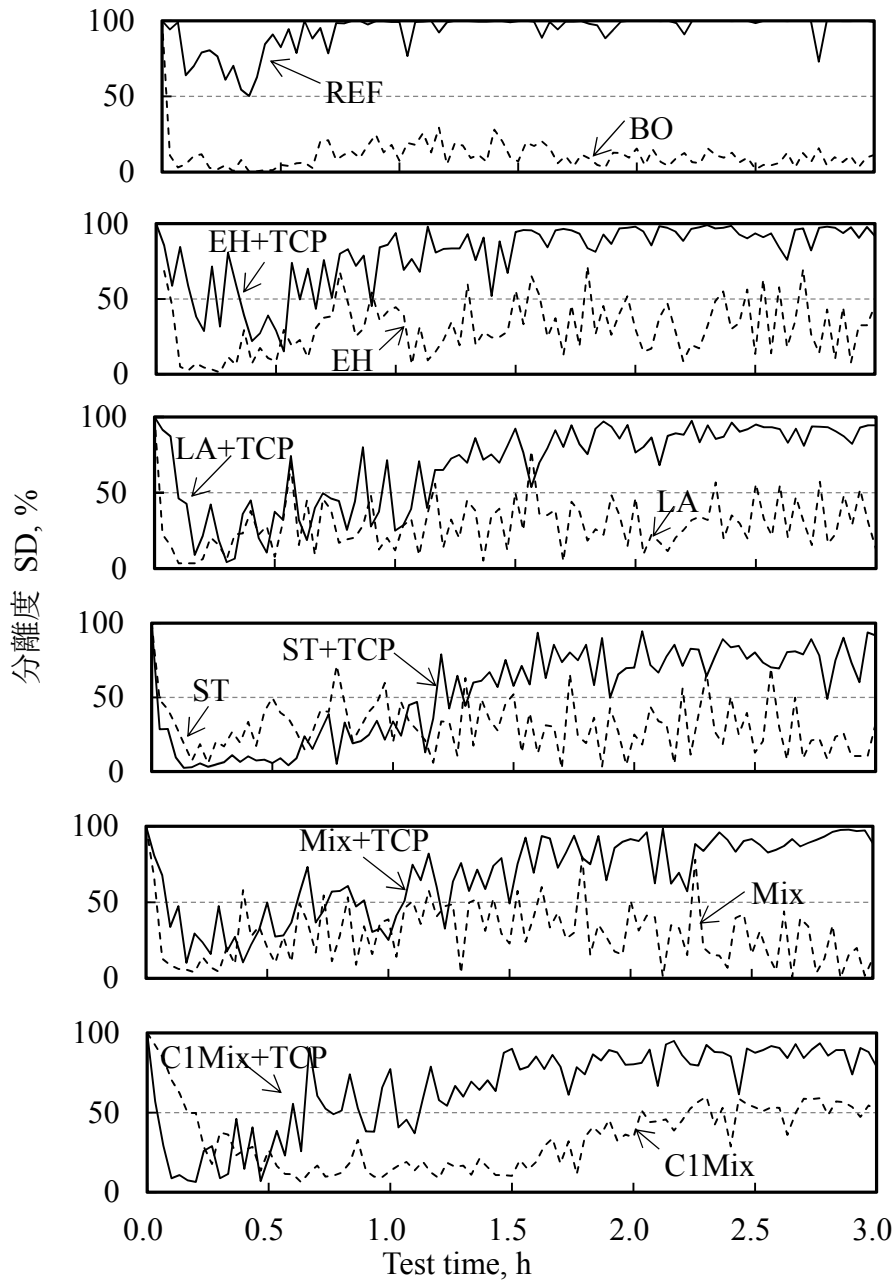


図 4.10 試料油の分離度プロファイル

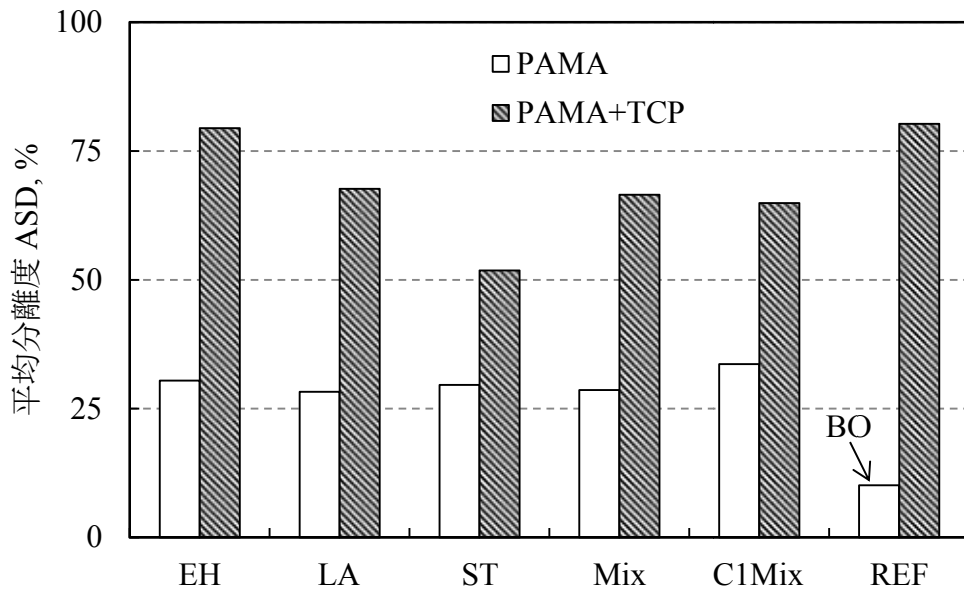


図 4.11 ボールオンディスク試験平均分離度の比較

(□ : ポリマー単独, ▨ : ポリマー+TCP)

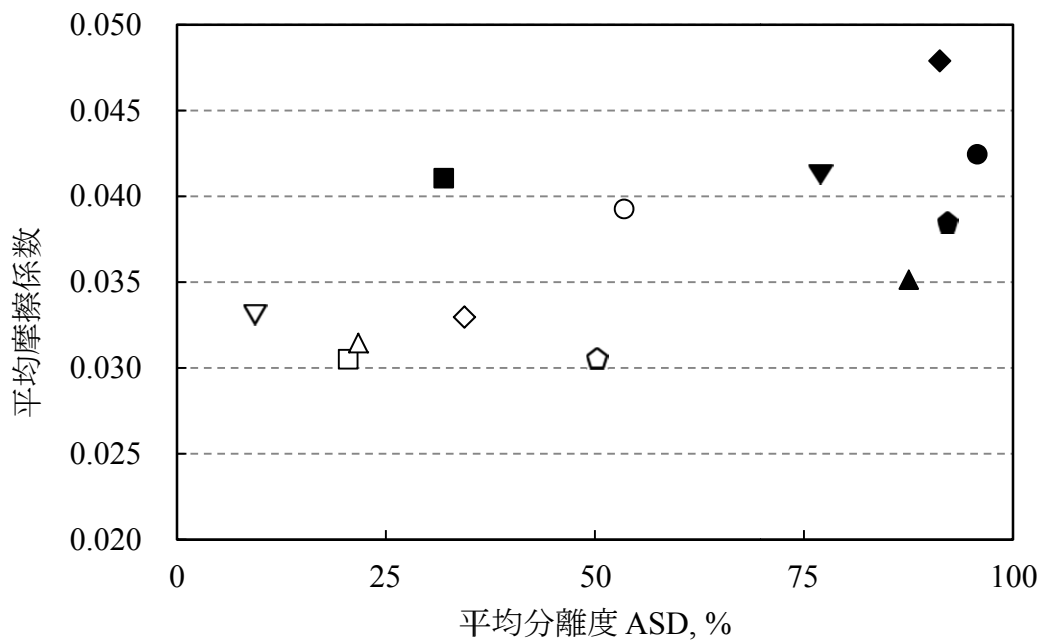


図 4.12 平均分離度 ASD と平均摩擦係数の関係

- | | |
|------------------------|------------------------|
| ◇ : EH+TCP (0-0.5h) | ◆ : EH+TCP (2.5-3h) |
| □ : LA+TCP (0-0.5h) | ■ : LA+TCP (2.5-3h) |
| ▽ : ST+TCP (0-0.5h) | ▼ : ST+TCP (2.5-3h) |
| ◇ : Mix+TCP (0-0.5h) | ◆ : Mix+TCP (2.5-3h) |
| △ : C1Mix+TCP (0-0.5h) | ▲ : C1Mix+TCP (2.5-3h) |
| ○ : REF(0-0.5h) | ● : REF (2.5-3h) |

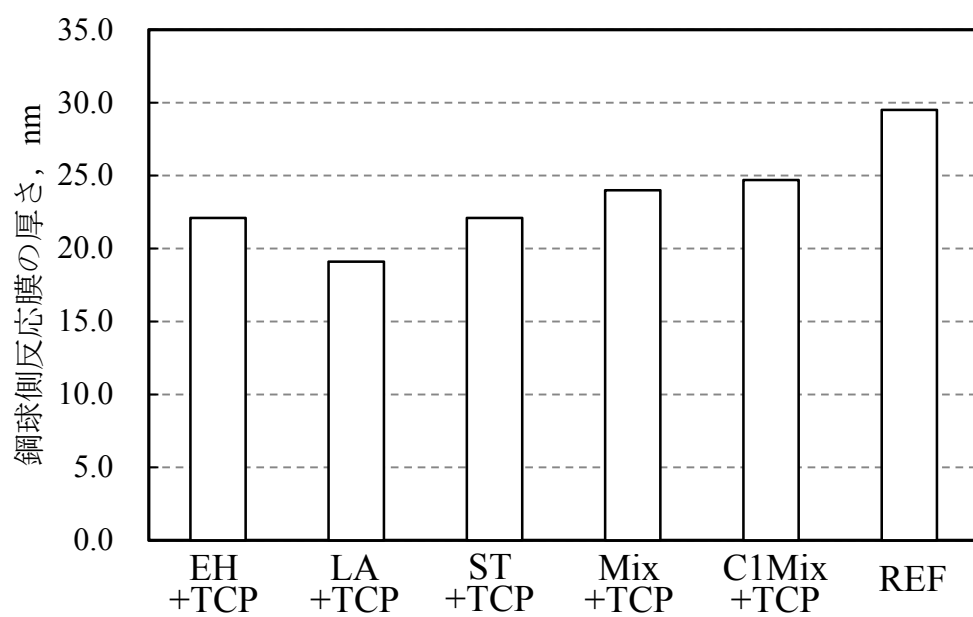


図 4.13 鋼球側反応膜の厚さの比較

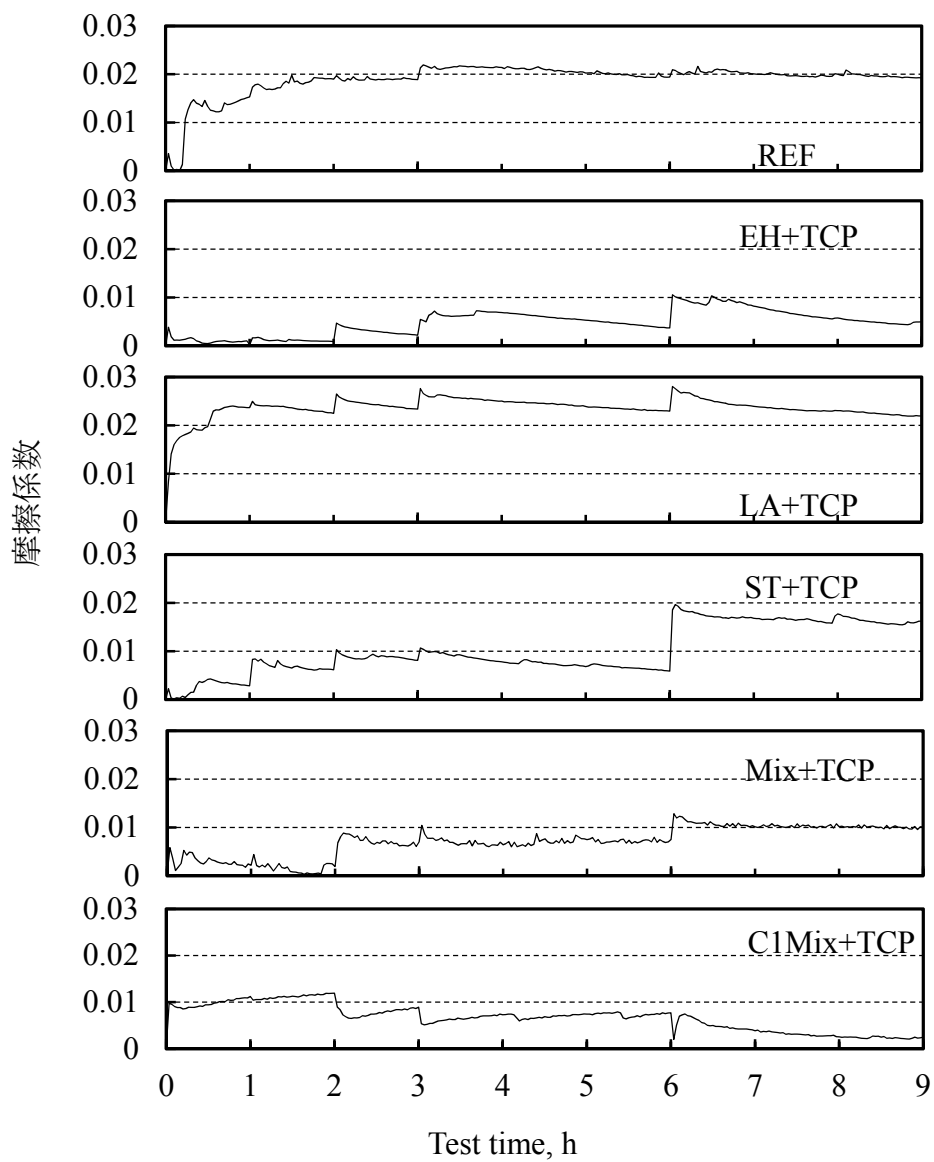


図 4.14 ボールオンディスク試験摩擦係数プロファイル

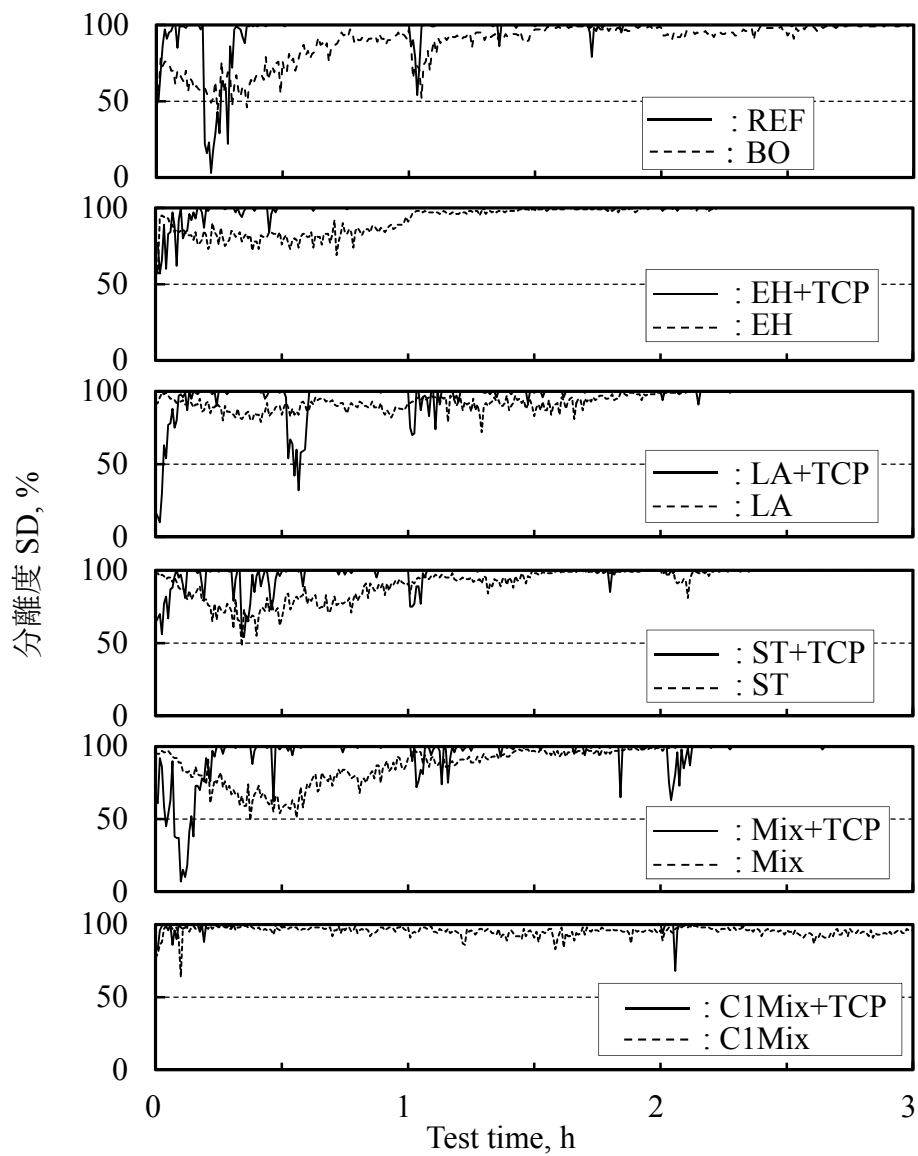


図 4.15 ボールオンディスク試験分離度プロファイル

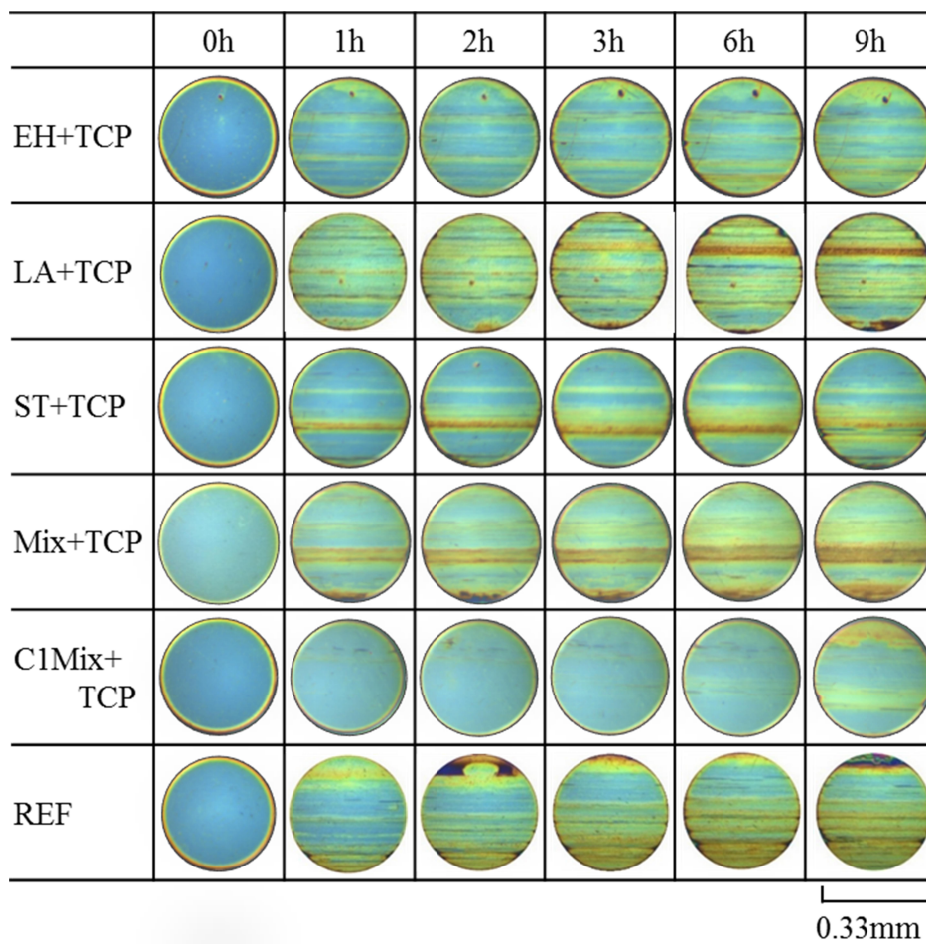


図 4.16 鋼球側反応膜形成観察結果

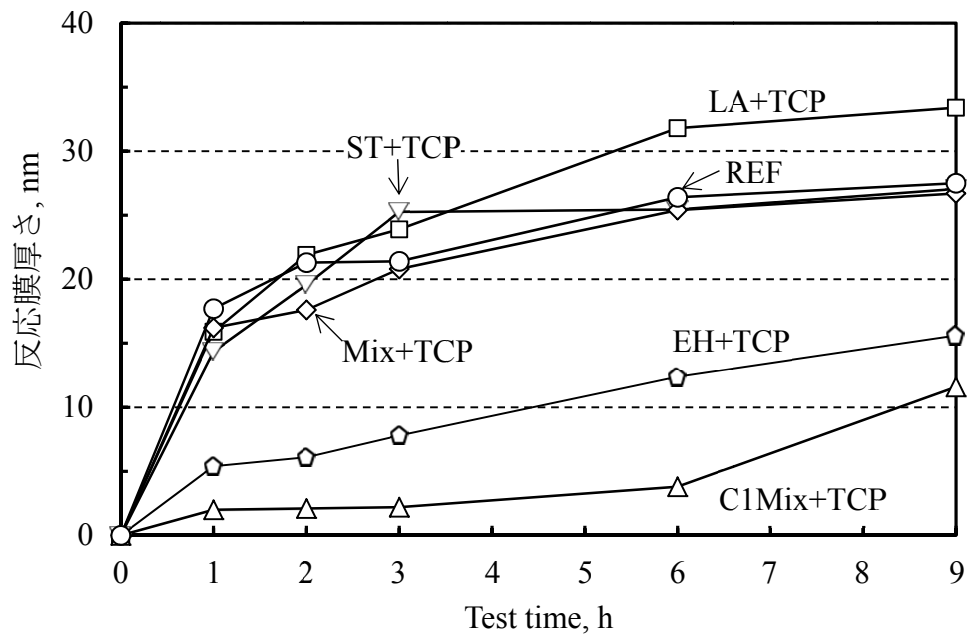


図 4.17 鋼球側反応膜厚さの変化

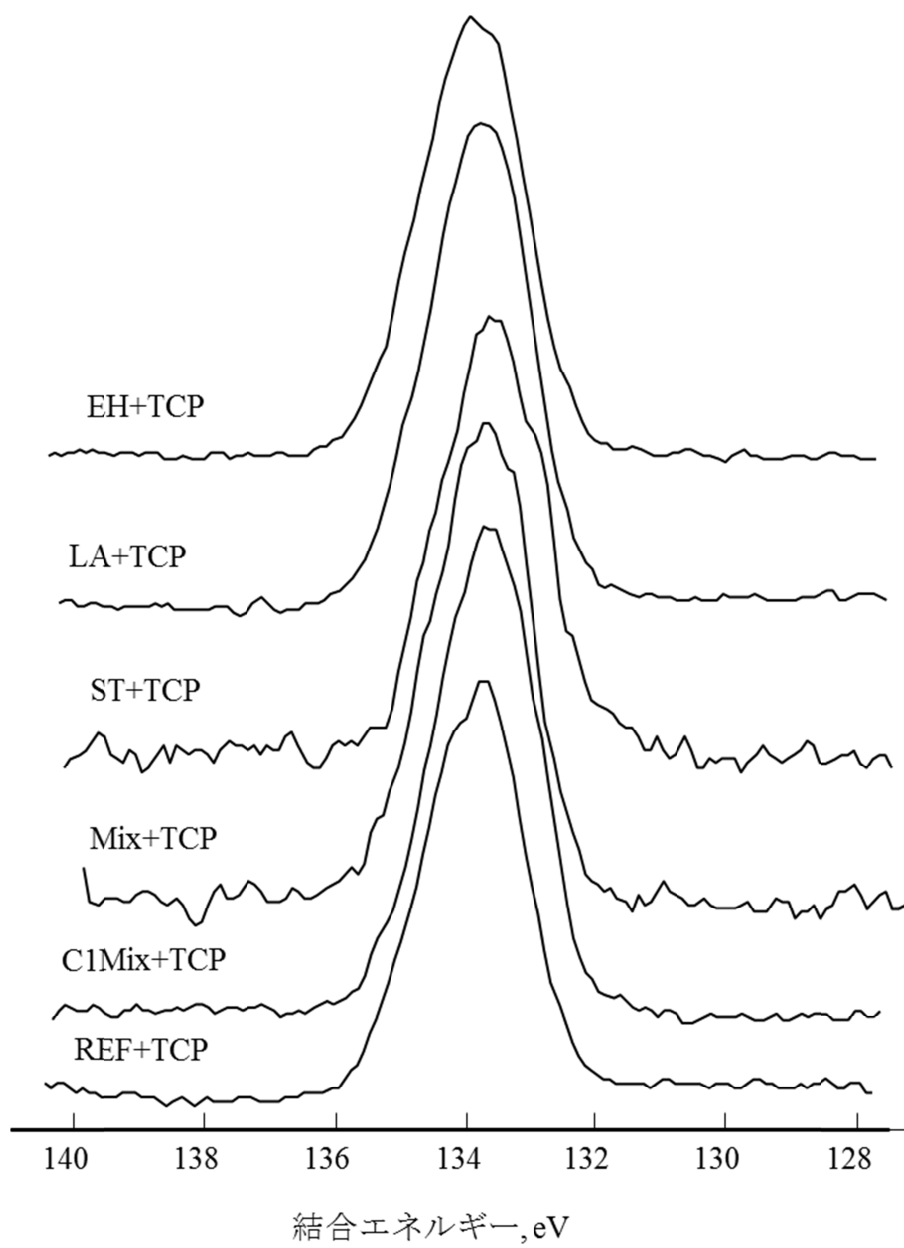


図 4.18 反応膜の XPS ワイドスキャン結果

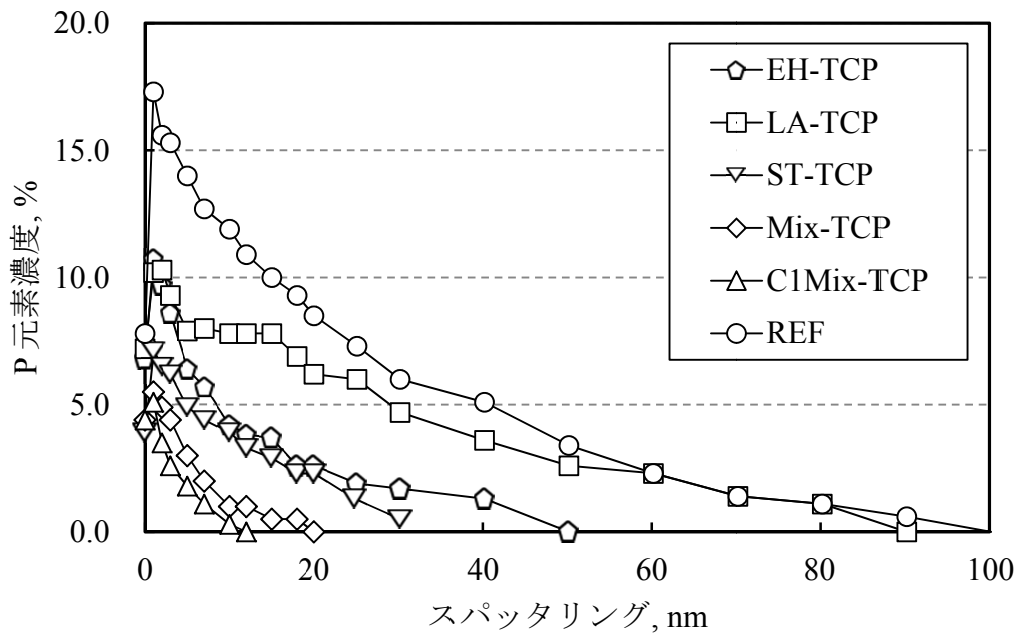


図 4.19 ディスク XPS 深さ方向分析結果

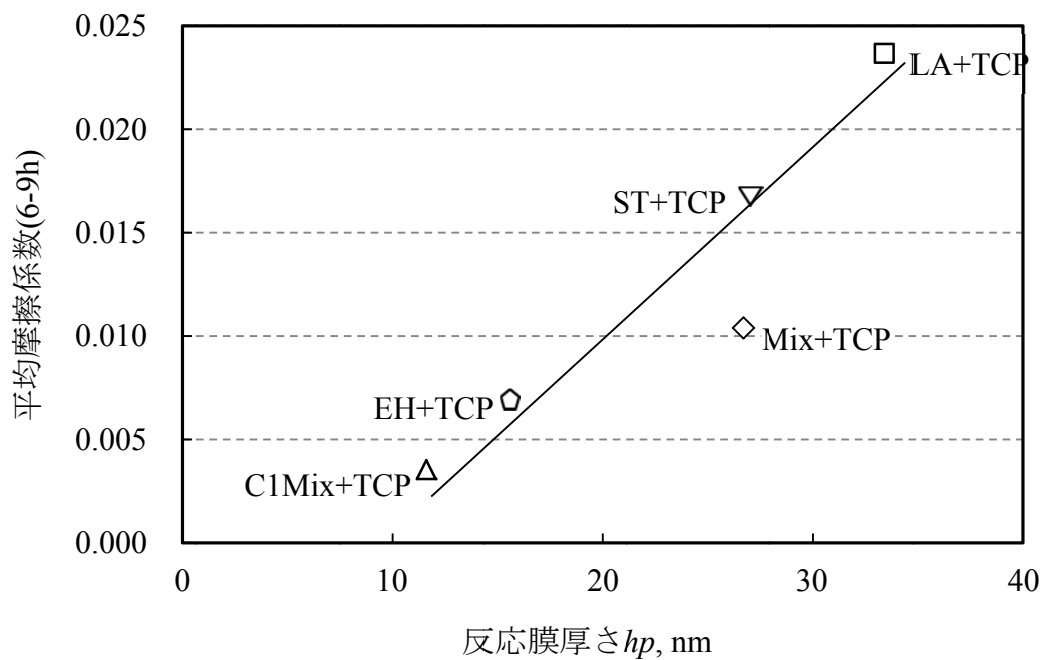


図 4.20 鋼球反応膜厚さと平均摩擦係数の関係

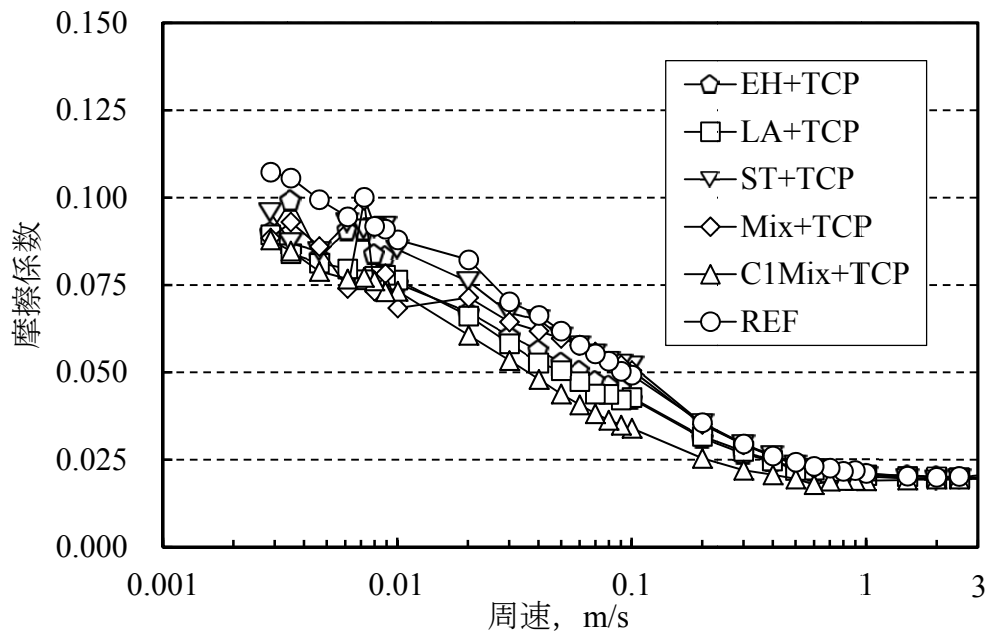


図 4.21 周速と摩擦係数の関係

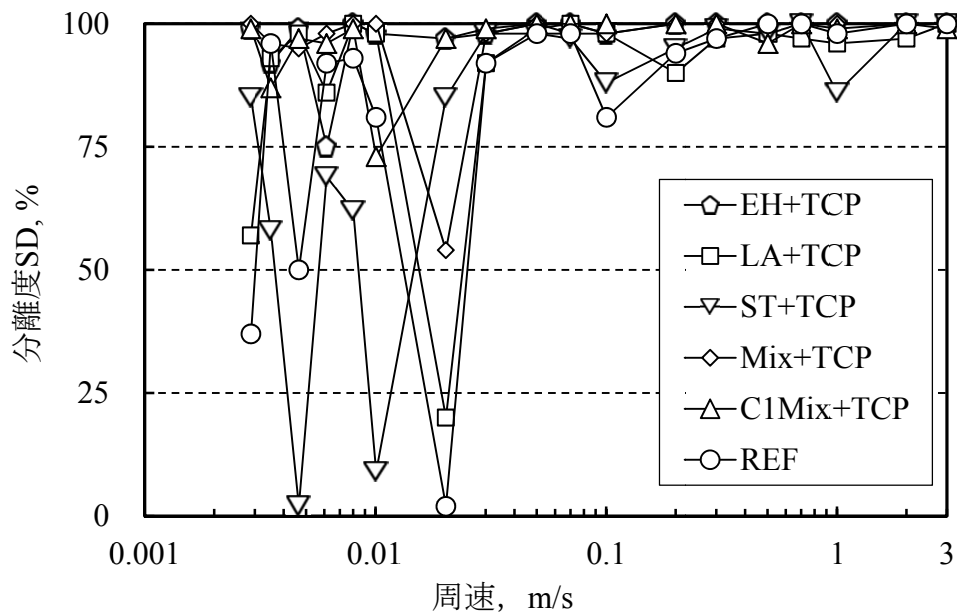


図 4.22 周速と分離度 SD の関係

参考文献

- 1) 新井博之:変速機用フルードの現状と今後の課題, 自動車技術, 53, 5 (1999) 56.
- 2) 市橋俊彦:自動車用自動変速機油の最新技術動向, 月刊トライボロジ, 10 (2000) 17.
- 3) 八並憲治:AID Nwesletter, 0222 (2002) 1.
- 4) K. YAMAMORI, K. SAITOU, Y. KOBIKI and A. OGAWA : Development of New Automatic Trasmission Fluid for Fuel Economy, SAE Technical Paper, 2003-01-3258.
- 5) O. LUROSAWA, S. MATSUI, K. KOMIYA, E. MORITA and Y. KAWASAKI : Development of the Fuel Saving Low Viscosity ATF, SAE Paper, 2003-01-3257.
- 6) T. ISHIKAWA, Y. MURAKAMI, R. YAUCHIBARA & A. SANO : The effect of Belt-Drive CVT Fluid on the Friction Coefficient Between Metal Components, SAE paper 972921.
- 7) K. NAKAZAWA, H. MITSUI, K. KAKEGAWA, Y. MURAKAMI, T. ISHIKAWA & R. YAUCHIBARA : Performance of a CVT Fluid for High Torque Transmitting Belt-CVTs, SAE Paper 982675.
- 8) 佐藤剛久・山本雄二境界潤滑摩擦に対する ZnDTP と無灰分散剤の併用効果, トライボロジスト, 46, 9 (2001) 38.
- 9) 木村好次・岡部平八郎:トライボロジー概論, (養賢堂)79.
- 10) P. M. CANN, J. HUTCHINSON & H. A. SPIKES:The Development of a Spacer Layer Imaging Method (SLIM) for Mapping Elastohydrodynamic Contact, Tribology Trans., 39, 4 (1996) 915.
- 11) R. K. BROW, D. R. TALLANT, S. T. MYRES and C. C. PHIFER : The short-range structure of zinc polyphosphate glass, J. Non-Crystalline Solids, 191, 1 (1995) 45.
- 12) H. FUJITA and H. A. SPIKES : The formation of zinc dithiophosphate antiwear films, Proc. IMechE, Part J: Jour. Eng. Trib., 218, 4 (2004) 265.

第5章 ポリアルキルメタクリレートの疲労寿命特性への影響

本章では、PAMA 配合油の実用性能の評価として、本研究の目的である長期信頼性の疲労寿命特性についてポリマー以外市場油と同じ添加剤処方を用いて評価し、PAMA の疲労寿命特性への影響について、これまでに得られた結果とともに考察する。

5.1 はじめに

第4章までの結果より、PAMA 配合油は、単独あるいは摩耗防止剤との併用系において摩擦特性向上効果を有することが確認された。その効果は、PAMA の吸着によるもので、吸着性と吸着膜の表面被覆維持性により、摩耗防止剤の反応膜の形成にも影響を及ぼすことが確認された。自動車の自動変速機油に PAMA を配合することにより、粘度温度特性の改善、すなわちレオロジー特性の改善により省燃費特性の向上が期待される。一方、PAMA の添加による低粘度化は、長期信頼性である疲労寿命特性への影響が懸念される¹⁾。特に、自動変速機の軸受損傷による不具合は、摺動部位の中ではギヤの摩耗と並んで多い現象である。

自動変速機油に疲労寿命が要求される背景には、その構造上軸受や歯車などが多く、特に自動変速機 AT の特殊なギヤの構造が挙げられる。AT は、遊星歯車（プラネタリーギヤ）により変速される。その構造は、図 5.1 に示す様に、中央にサンギヤ、外側にリングギヤ、それらの間に配置されるピニオンギヤによって構成される²⁾。AT は通常は、このギヤのセットが 2 から 3 組内蔵されており、油圧制御のクラッチや、ブレーキにより、サンギヤ、リングギヤおよびピニオンギヤのうち、2 組を使用して回転させ、ギヤ比を変えている。さらには、それらを支える軸と軸受など、応力集中型の接触形態が多数存在する。そのため、疲労寿命の向上は、省燃費特性を向上するための摩擦低減にとともに ATF には必要不可欠な性能である。近年の省燃費性能向上の要求に伴い、AT は従来の 4 段変速から、6 段、8 段と多段化が進んでいる。多段化することで、細かい変速をおこない、エンジン効率の良い回転数を使用することで省燃費性の向上を図るが、逆に回転と停止を繰り返すため、摺動部の潤滑条件は厳しくなる。

一方、CVT では、ギヤを要しない代わりに、図 5.2 に示す様に、2 つのプーリーにベルトを通して、ベルトをプーリーの半径方向を移動させることで連続的な変速が可能である³⁾。しかし、ベルトとプーリーの接触は、AT に比べて高面圧であり、この高

面圧を利用して大きなトルクを伝達する必要がある。そのため、CVTF は摩擦を高くするオイルが使用され、一方では、軸受の摩擦低減や長期信頼性が求められる。CVT の省燃費性の向上として、ベルトの曲率半径の向上により、プーリーを小型化し軽量化することや、プーリーとベルトを高面圧化して、伝達トルクを向上する高出力化などが検討されている⁴⁾。

本章では、実用性能として、市場の ATF に用いられる添加剤を用い、PAMA の種類のみ変更することで、PAMA 構造の長期信頼性の一つである疲労寿命特性に及ぼす影響について評価し、疲労寿命のメカニズムについて明らかにする。

5.2 駆動系油と疲労寿命

省燃費型低粘度駆動系油の要求により、それまで ATF の動粘度は、 $7\sim 8\text{mm}^2/\text{s}$ (100°C) であったが、近年では $5\sim 6\text{mm}^2/\text{s}$ と低下しており、更なる低粘度化も検討されている。これらの低粘度型駆動系油には、低粘度高性能基油とそれに適したポリマーと、摩耗防止剤や摩擦調整剤などの性能添加剤が配合されている^{5,6)}。しかし、低粘度化により、軸受表面の損傷や歯車歯面の損傷などの疲労寿命への影響が懸念されており、様々な検討が実施されている^{7,8)}。

変速機には、疲労寿命検討の部位として、軸受と歯車の双方が用いられている。歯車はピッチ線以外の部分ではすべりを伴い、軸受は殆どすべりがないと考えられる。また、歯車の材質は多種類使用されており一定でないのに対して、軸受は大部分に軸受鋼（高炭素クロム鋼）が使用されておりほぼ一定である。このように、軸受と歯車では状況が異なる。特に軸受の寿命は、ばらつきが多いため、確率的な評価が必要となる。本研究では、研究分野を転がり接触下における疲労寿命に焦点を絞り検討を実施する。

5.3 疲労寿命評価

5.3.1 試料油

配合する PAMA は、第 2 章に記載した、本研究に特別に合成した 5 種類を使用した。原料モノマーとして 2-エチルヘキシルメタクリレート (EHMA)、ラウリルメタクリレート (LAMA)、ステアリルメタクリレート (STMA) の、それぞれ単体から得たポリマー、並びに EHMA, LAMA, STMA を等量混合して得たポリマー (Mix)、さら

にメチルメタクリレート (MMA), EHMA, LAMA, STMA を等量混合して得たポリマー (C1Mix) である。

試料油は、100°Cの動粘度が 4.0mm²/s の高度精製鉱油に、リン系摩耗防止剤、コハク酸イミド系無灰分散剤、カルシウムスルホネート系清浄剤および酸化防止剤等からなる、いわゆるパッケージ添加剤を一定濃度配合したものに、100°Cの動粘度が 5.8mm²/s になるようポリマーを配合したものである。表 5.1 に試料油の性状を示す。試料油は、ポリマーの名称に+Pac として表記した。

5.3.2 試験機・試験法

疲労寿命の評価には、高温転がり疲労試験機を用いた。図 5.3 に装置概略を示す。試験片には、実際の軸受である、単式スラストボールベアリング (NSK #51305) を使用した。試験軸受の形状は、直径 52mm、厚み 18mm と直径 9.525mm の鋼球から成り、転動体は、試験片の直径 38.5mm の円周上を移動する。片側の軌道面に表面粗さの粗いフラットリングを用いることで、膜厚比 $\Lambda \approx 0.2$ となる。疲労寿命と Λ には相関が報告されており、 $\Lambda < 3$ で、ベアリングの表面起点を主体とした疲労寿命となる⁹⁾。本試験では、疲労寿命特性に及ぼす、PAMA の表面吸着の影響を評価するため、上述した条件にて実施した^{10,11,12)}。評価軸受を実際に使用する場合は、11 個の鋼球で荷重を支えるが、実験では面圧を高めるため、専用の保持器を作成し、鋼球を 3 個とした。鋼球 1 個当たりの面圧は、フラットリング側の平均ヘルツ圧で約 3.86GPa となる。

疲労寿命の評価は、以下の様に実施した。転走面や鋼球のはく離等による、表面損傷により発生する振動を荷重アーム先端に取り付けた振動計により計測し、一定基準を超えると機械は自動停止する。停止までの軸受の回転数から、停止時間を求め、ワイブル解析により評価した。図 5.4 に、ピッチングの生じたフラットリングの写真を示す様に、試験の 80%は、フラットリング側にピッチングが発生した。

試験手順は以下の通りである。試料油を容器下部のヒーターにより試験温度に温め、設定温度に達した後、なじみ運転として、荷重 1500N (平均ヘルツ圧 2.5GPa) で 10,000 回転 (約 6 分) させて、一旦回転を停止する。その後、5,500N の荷重をかけて、回転数をゼロにリセットし本試験を開始する。本試験では、振動の上限を 2G とし、設定上限を超えると試験は自動停止する。実験は試験機固体差の影響を考慮し、2 台の試験機を併用し、各試験機で 5 回、計 10 回測定を行い、最大と最少のデータを除き、さ

らに、ワイブル係数が大きくなる様に 1 点除き、計 7 回のデータをワイブル解析した。

5.3.3 実験結果

表 5.2 に疲労寿命試験結果を示す。疲労寿命は稼働時間で示しており、備考欄に示す P はプレート側に、B はボール側にピッチングが生じたことを示す。評価油の疲労寿命は短いもので約 11 時間、長いのは約 38 時間と、4 倍程度の開きが認められる。本試験結果をもとに、ワイブル解析を実施した^{13,14)}。結果を図 5.5 に示す。寿命は、 $1.0E+7$ から $4.0E+7$ サイクルと試料油間の差異は大きい。また、EH+Pac は、疲労寿命は短いですが、他の PAMA 配合油に比べ傾きが大きいことから、データのばらつきは小さいことが分かる、その他の試料油のばらつきは、あまり変わらない。ワイブル解析を元に、各試料油について、10% (L_{10}) および 50% (L_{50}) 破損確率として、図 5.6 に示す。まず L_{10} および L_{50} ともに、油種による差異が明確なことが分かる。特に L_{50} は L_{10} に比べて油種間の差異が拡大し、C1Mix+Pac が最も長い疲労寿命を示す。 L_{50} は C1Mix に次いで、LA+Pac, ST+Pac および EH+Pac と続き、最も短いのは Mix+Pac となっている。本試験に用いた試料油は物性を含め、PAMA 以外の基油や添加剤は同一であることから、PAMA の構造により疲労寿命特性に大きく影響を及ぼすことが分かった。

5.4 疲労寿命に及ぼす因子

5.4.1 転がり軸受の摩擦係数

疲労寿命の要因には、軸受に発生する摩擦が関係していると考えられる。転がり軸受の摩擦は、軸受内部の接触部分における転がり摩擦とすべり摩擦および、潤滑剤の攪拌抵抗がある。表 5.3 に、転がり軸受の内部摩擦の発生機構を示す¹⁵⁾。さらに、良好な潤滑状態下でのスラスト軸受の摩擦係数は、0.001 から 0.015 と報告されている。疲労寿命に及ぼす要因を解析するため、本試験条件下における各試料油の摩擦係数を測定し、疲労寿命との関係を確認した。

5.4.2 摩擦係数測定方法と試験条件

高温転がり疲れ試験機での摩擦係数は以下の様に測定した。まず、スラストベアリングの鋼球とフラットリング間の摩擦力として、下部の容器に発生する摩擦トルクを

測定する。得られた摩擦トルクを元に、測定アームの長さ、試験軸受の半径の関係から、軸受の摩擦モーメントを求め、式 6.1 に示す様に、荷重で除して摩擦係数を算出した。ここで、 R_1 は容器下部の中心から摩擦モーメントを測定するひずみゲージまでの半径、 R_2 は評価軸受の半径、 L は荷重を示し、 F は、ロードセルの値である。摩擦モーメント測定時には、熱電対やヒーターの結線をすべて外し、下部容器を完全にフリーの状態にした。

$$\mu = F / R_1 / R_2 / L / 2 \quad (6.1)$$

試験条件は、試験時間以外は疲労寿命測定時と同一とした。試験軸受と試料油ともに、試験毎に新品、新油に交換して、1油種で3回測定した。試験手順も、疲労寿命評価と同じ手順とした。摩擦係数の測定は、試験開始から30分間とし、摩擦係数と同時に振動も測定した。データは、10msec間隔で測定し、1000msecで平均化して、比較評価した。

5.4.3 実験結果

5.4.3.1 摩擦特性

図 5.7 に、高温転がり試験の各試料油の摩擦係数プロファイルの代表例を示す。いずれの試料油の摩擦係数は、試験開始直後よりやや低下し、5分程度で安定する。その後、摩擦係数はほぼ一定値を示す。試料油の摩擦係数のうち、最も高いのは、ST+Pacで、その値は約0.0023、逆に最も低いのは、C1Mix+Pacでその値は0.0019となっており、PAMA間の摩擦係数の差異はわずかではあるが認められる。各試料油について3回摩擦係数を測定し、平均摩擦係数を算出し比較したのが、図 5.8 である。試験数の増加により、油種間の差異は明確になり、平均摩擦係数の高い順に、ST+Pac、Mix+Pac、LA+Pac、EH+Pac および C1Mix+Pac となっており、C1Mix+Pac は他の4種に比較して低いことが分かる。平均摩擦係数が文献値よりも高いのは、 $\Lambda \approx 0.2$ であるため、理想的な潤滑条件よりも厳しいこと、軸受以外にも一部試験容器蓋シールとの接触部があるため、それらも摩擦抵抗となっているためと考えられる。

5.4.3.2 振動

また、図 5.9 に振動プロファイルの代表例を示す。各試料とも、0.1G 前後の振幅で推移しており、本試験時間内では振幅の大きさに違いは認められない。摩擦係数同様に、3試験の平均振動を算出し比較したのが、図 5.10 である。試料油中 C1Mix+Pac

の振動は、約 0.47G と最も低い値を示し、その他の油種は 0.55 から 0.58 となっており、C1Mix+Pac を除く油種間の振動の差異は小さい。

5.4.3.3 試験後の表面分析

添加剤の反応膜の形成を評価するため、摩擦係数評価試験後のフラットリングの摩擦痕について、EPMA による表面分析を実施した。分析元素はパッケージ添加剤に含まれる極圧剤の元素成分である、P, O, S と母材の Fe とした。結果を図 5.11 に示す。Fe は母材であるため、摺動部と未摺動部の判断がつきにくいものもあるが、全油種とも、摺動痕に P, S および O の元素が検出されていることが分かる。ただし、各元素の濃度には、差異が認められ、EH+Pac および Mix+Pac は、P および O の検出濃度が高い。一方、C1Mix は P, O, S とともに、他の油種に比べ検出濃度が低いことが分かる。摺動時間は 30 分間と同じであることから、C1Mix+Pac では、PAMA 吸着膜の表面被覆維持性により金属接触を抑制し、添加剤の反応膜の形成を抑えていると考えられる。

5.4.3.4 摩擦と振動の関係

高温転がり試験での摩擦係数の差異を考察するため、平均摩擦係数と振動の関係をみたのが図 5.12 である。両者には相関が認められ、振動が低い方が摩擦係数も低い傾向を示している。先述した様に、本試験条件は $\Lambda \approx 0.2$ と膜厚比は小さいため、金属接触が起きていると推定される。金属接触の発生は摩擦力の増大と、振動の要因となると考えられる。C1Mix+Pac は、分散剤や金属系清浄剤の存在するフルフォーミュレーション条件下においても、金属表面に吸着し、表面を保護することと、吸着膜の表面被覆維持性が高いため、金属接触を抑え低い摩擦係数を示したものと考えられる。さらに、金属接触の度合いが低いため、摩耗防止剤等の反応膜の形成を抑制したと考えられる。

5.5 疲労寿命と摩擦の関係

疲労寿命特性の向上のメカニズムを推定するため、疲労寿命 L_{50} と平均摩擦係数の関係をみたのが、図 5.13 である。疲労寿命と平均摩擦係数には概ね相関が認められ、疲労寿命の長い試料油は摩擦係数が低い。このことから、疲労寿命は、摩擦係数の低減、すなわち接線力の低減によって向上していると考えられる。C1Mix+Pac は、C1Mix 吸着膜の表面被覆維持性により、金属接触を抑制し、添加剤の反応膜の厚膜化を抑え、接線力を小さくすることで、高い疲労寿命特性を示すと考えられる。一方、Mix+Pac

や ST+Pac は、PAMA による表面被覆維持性が C1Mix に比べて小さく、金属接触によって摩擦係数が高くなり、疲労寿命が短くなると考えられる。金属接触の頻度が高いため、添加剤の反応膜も厚くなるのに加え、金属接触は表面損傷の原因にもなる。

図 5.14 に試験後のディスクの最大摩耗深さ (R_{max}) を示す様に、試験後の R_{max} は油種間に差異が認められ、ST+Pac の R_{max} は約 7.4nm で最も大きい。これに対して C1Mix+Pac の R_{max} は約 6.8nm と最も小さい。 R_{max} の増大は、接触幅を大きくするため、接触面内での速度差が大きくなり、微小のすべりが大きくなっていく。すべりの増加に伴いせん断応力が増加して摩擦係数が高くなる¹⁶⁾。したがって、疲労寿命低下の要因は、鋼球とフラットリング間の PAMA の脱着に起因した金属接触によるせん断応力の増加と、摩擦面内の微小のすべりの増加による、せん断応力増加の双方の影響によると考えられる。

5.6 第5章のまとめ

PAMA 配合油の実用性能として、自動変速機油に用いられる性能添加剤を用い、PAMA の種類のみ変更することで、PAMA 構造の疲労寿命特性への影響について評価し、以下の結果を得た。

- (1) 疲労寿命は、PAMA の構造により大きく異なる。本試験では、C1Mix が最も長い疲労寿命を示す。
- (2) 試験後の表面分析より、疲労寿命の最も長い C1Mix+Pac と疲労寿命の最も短い Mix+Pac を比較すると、摺動痕内のリン検出元素濃度は、Mix+Pac の方が高い。疲労寿命の短い方が、反応膜は厚い傾向を示す。
- (3) 疲労寿命 L_{50} と高温転がり試験での摩擦係数には相関が認められ、摩擦係数が低い方が長い疲労寿命特性を示す。同様に振動とも相関が認められ、振動の小さい方が疲労寿命は長い。
- (4) 軸受に発生する摩擦力は、金属接触によるせん断応力と、表面損傷によるすべり増加に伴うせん断応力の和からなる。C1Mix は、表面被覆効果および被覆維持性が他の PAMA に比べ高く、吸着膜は金属接触を抑制し、低い摩擦係数を維持するため、反応膜は薄くても疲労寿命が長い。

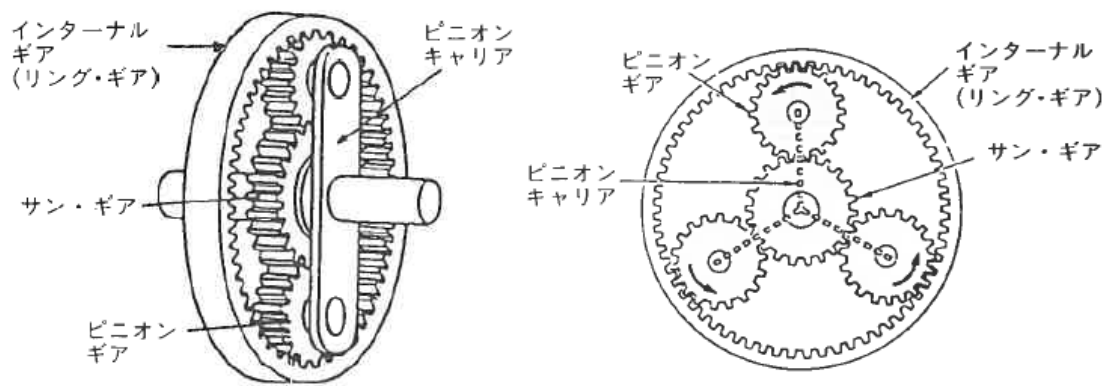


図 5.1 遊星歯車の構造

文献 2) 決定版 AT 車のすべて, 鉄道日本社 (1991) 51.

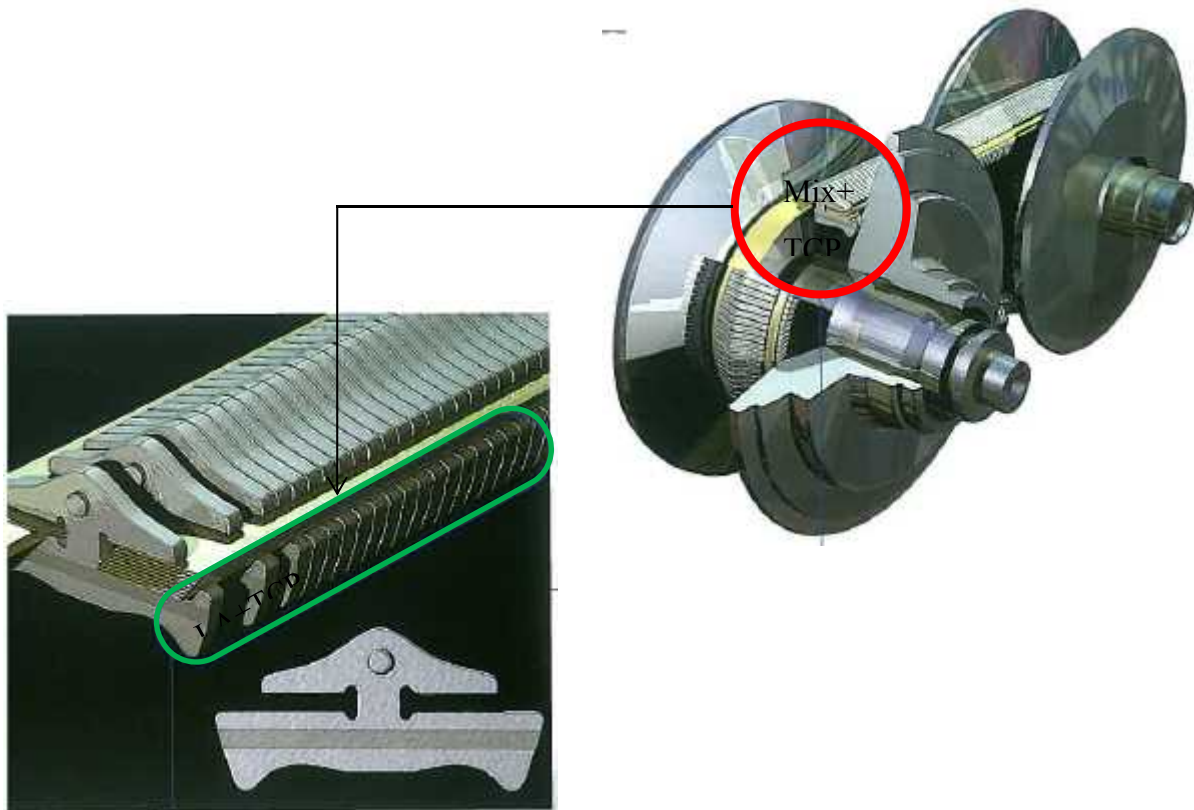


図 5.2 CVTF の構造

文献 3) モーターファン別冊「トランスミッション・バイブル」,
三栄書房 (2012) 172.

表 5.1 試料油の組成と性状

	EH+Pac	LA+Pac	ST+Pac	Mix+Pac	C1Mix+Pac
Base oil	Highly refined mineral oil				
Additive	Additive Package for ATF				
Polymer conc., mass%	2.8	3.2	3.4	3.0	3.0
Density, g/cm ³	0.852	0.851	0.850	0.851	0.851
Kinematic viscosity mm ² /s(40°C)	28.6	28.6	28.8	28.5	28.7
mm ² /s(100°C)	5.74	5.79	5.79	5.76	5.79
Viscosity index	147	149	149	148	151
ICP					
B, massppm	45				
Ca, massppm	110				
P, massppm	330				
S, mass%	0.36				
N, mass%	0.21				

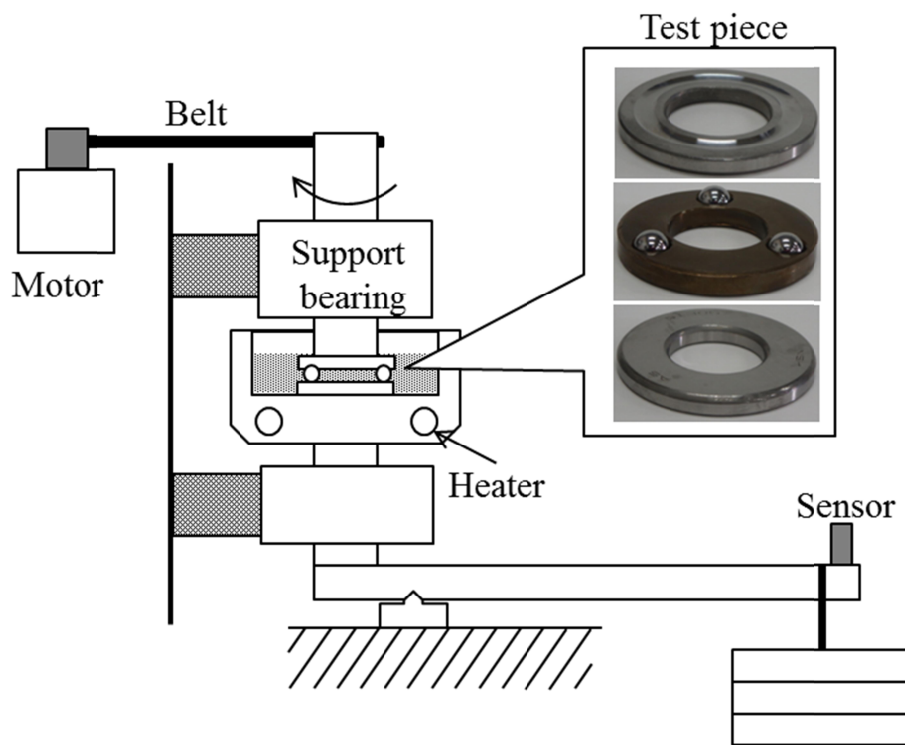


図 5.3 高温転がり疲労試験機概略図

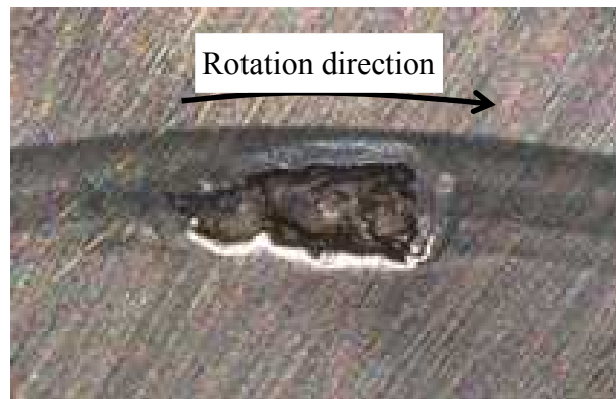


図 5.4 ピッチング例

表 5.2 疲労寿命試験結果

試験回数	EH+Pac		LA+Pac		ST+Pac		Mix+Pac		C1Mix+Pac	
	値	状態	値	状態	値	状態	値	状態	値	状態
1	23.6	B	25.5	B	14.8	P	13.2	P	18.4	P
2	18.7	P	17.8	P	26.8	B	20.7	P	34.6	P
3	20.4	P	21.3	P	22.4	B	12.7	P	38.0	P
4	17.4	P	19.1	P	25.6	P	15.6	B	25.1	P
5	17.9	P	22.5	B	21.8	P	16.3	P	32.5	B
6	20.3	P	32.9	B	18.7	P	11.7	P	29.4	P
7	18.0	P	25.5	P	16.5	P	11.3	B	37.6	P

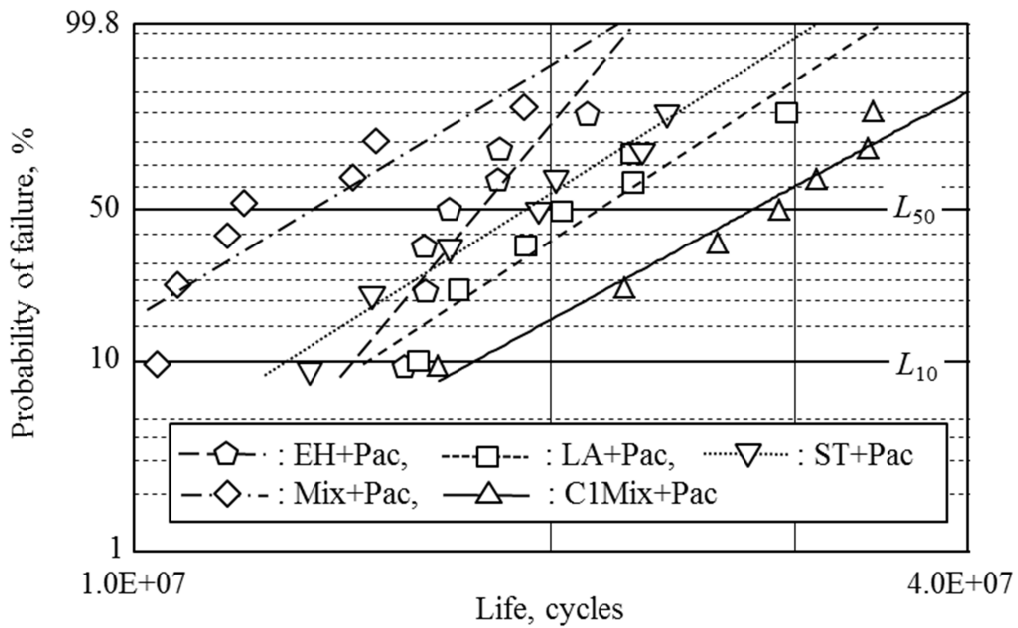


図 5.5 ワイブル解析結果

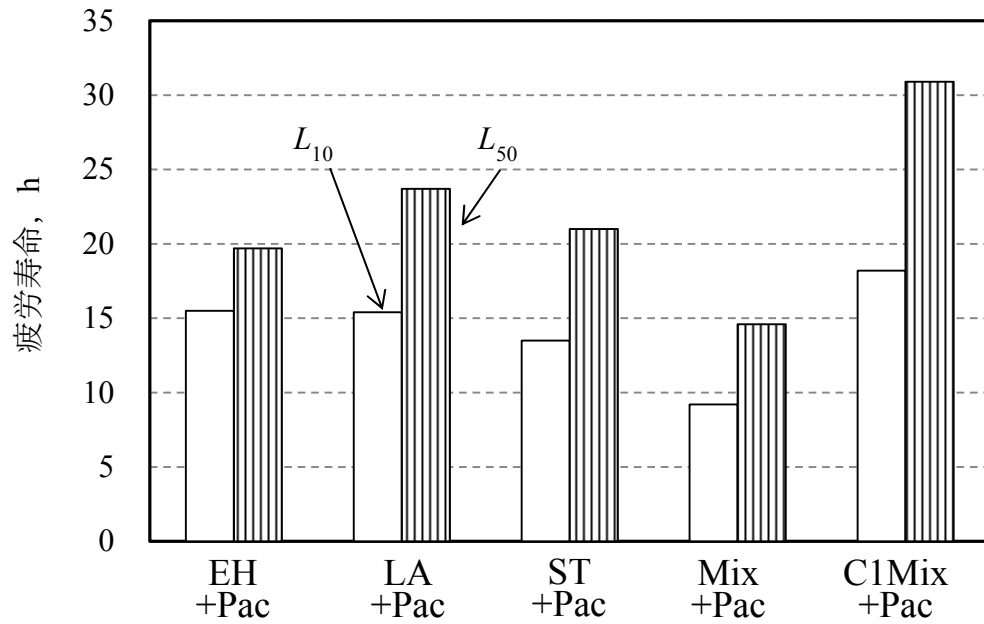


図 5.6 疲労寿命 L_{10} および L_{50} の比較

表 5.3 転がり軸受の内部摩擦の発生機構

1. 転動体と軌道との間の転がり摩擦
2. 転動体と軌道との接触部のすべり摩擦
3. 保持器案内部のすべり摩擦
4. ころ軸面と軌道輪つばとのすべり摩擦
5. 潤滑剤の攪拌抵抗

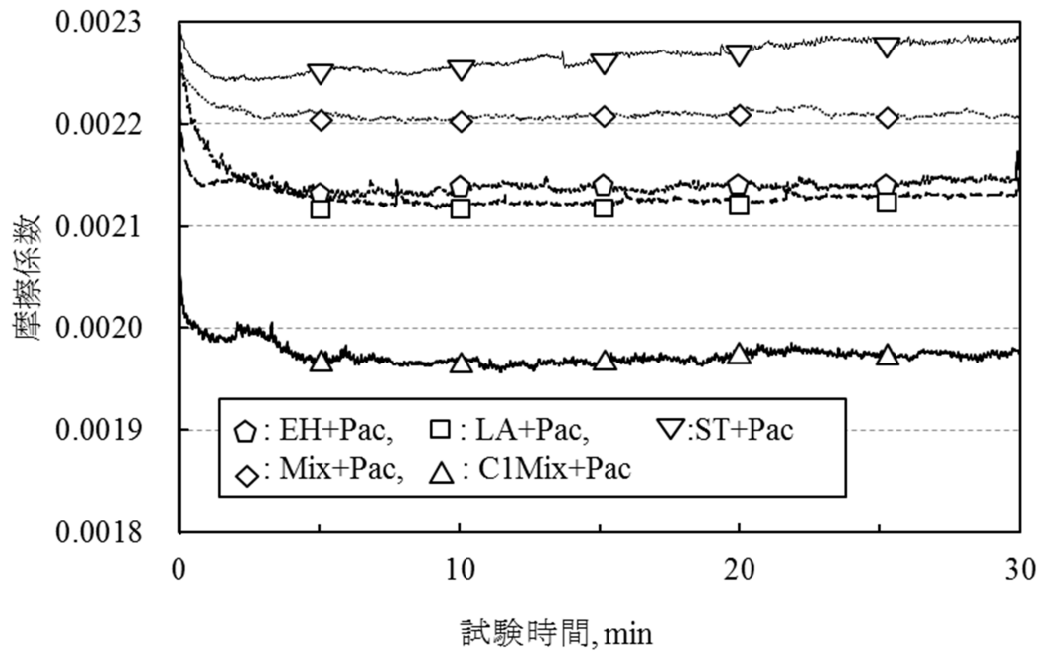


図 5.7 高温転がり試験摩擦プロファイル

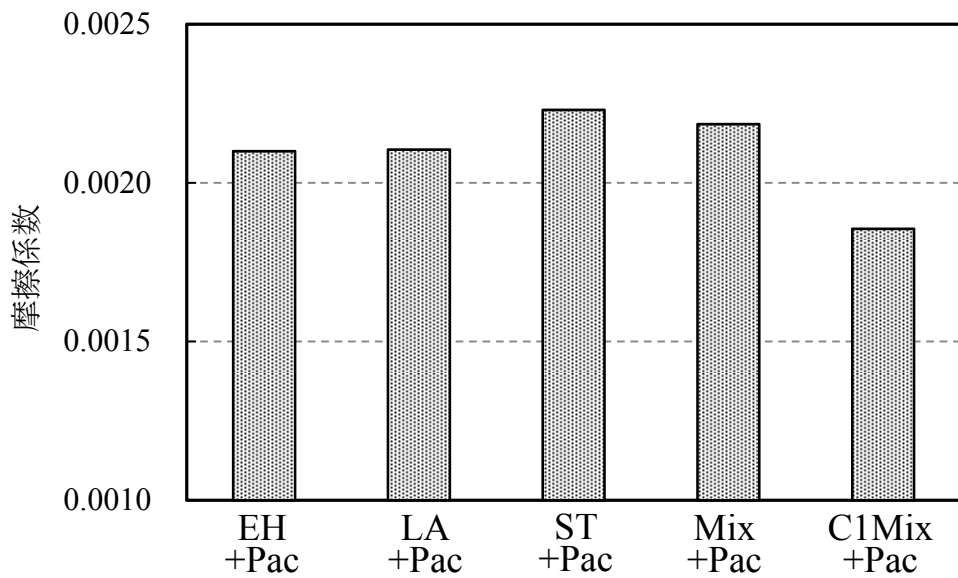


図 5.8 高温転がり試験平均摩擦係数の比較

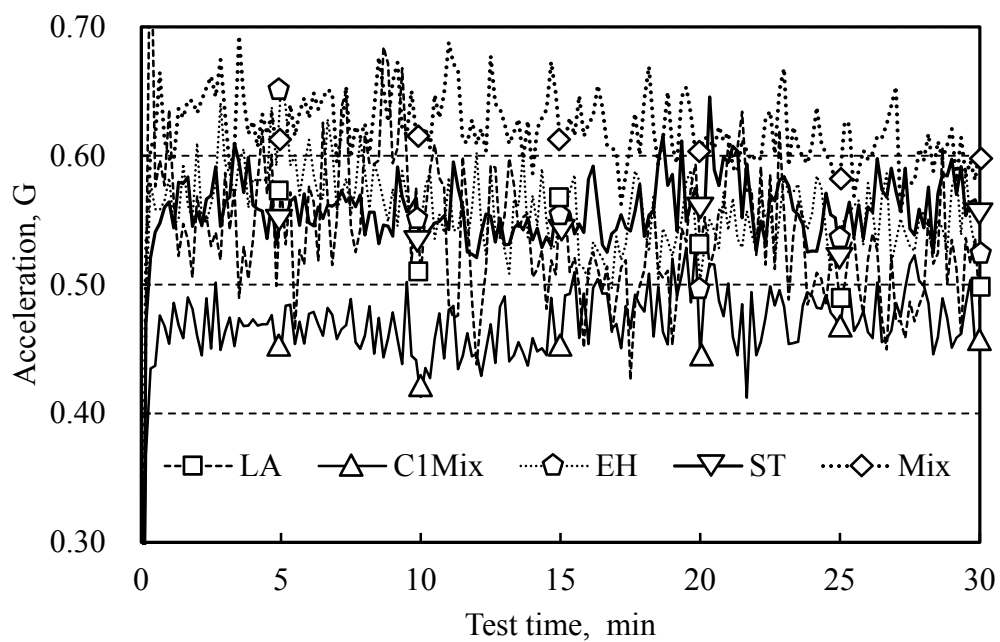


図 5.9 高温転がり試験振動プロファイル

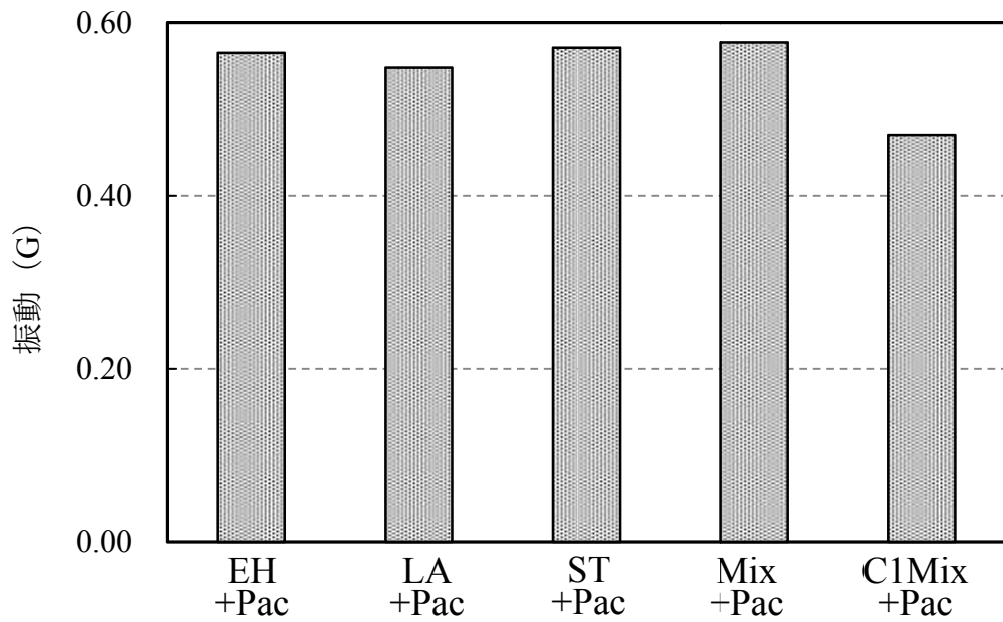


図 5.10 高温転がり試験平均振動 (G)

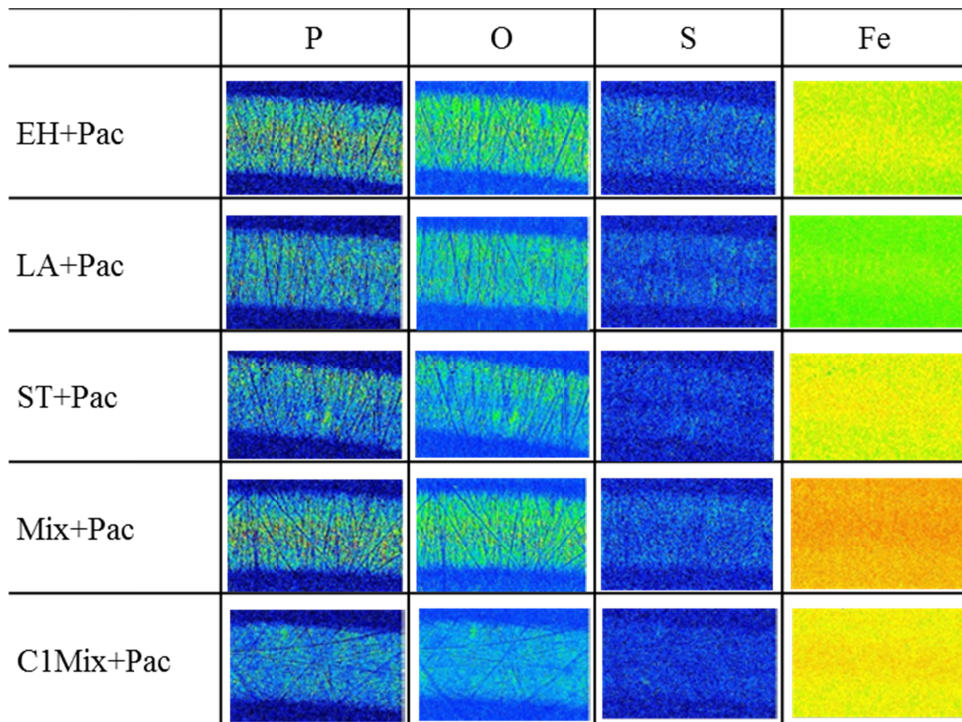


図 5.11 摩擦係数測定後のフラットリング EPMA 分析結果

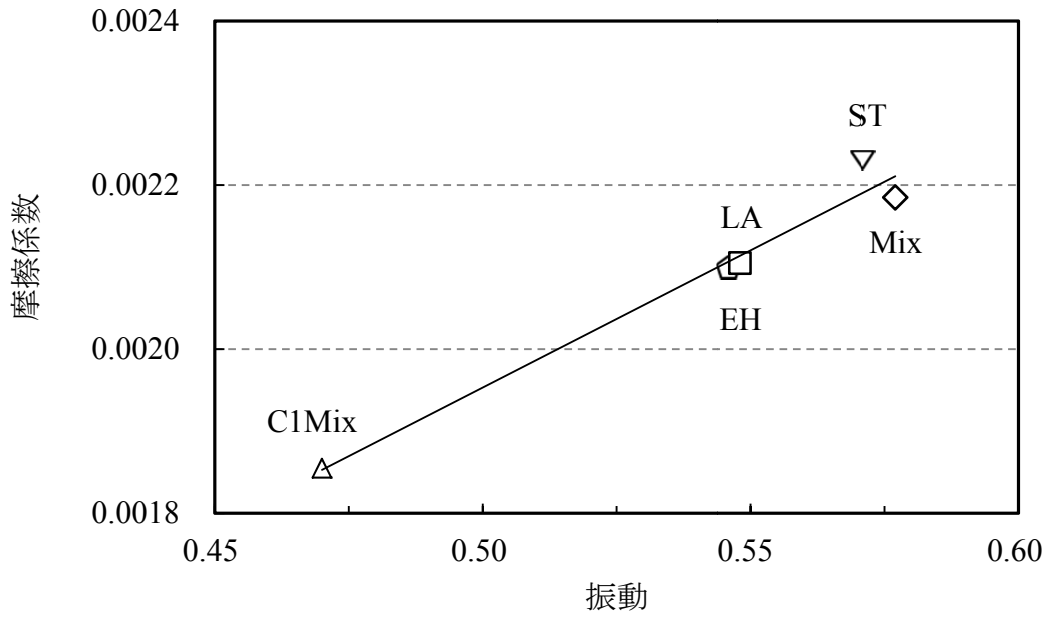


図 5.12 高温転がり疲労試験摩擦係数と振動の関係

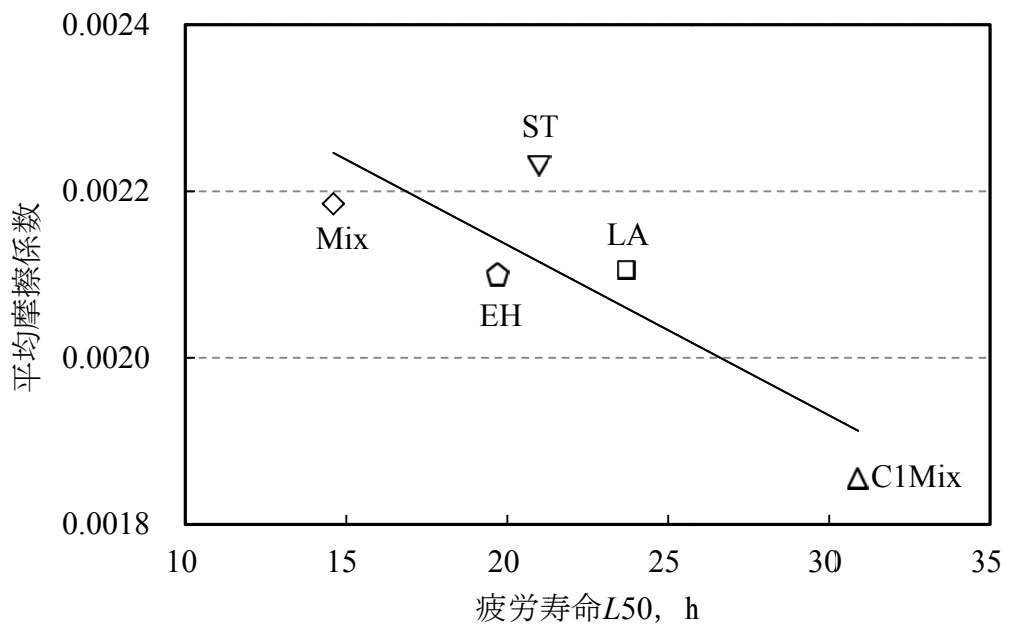


図 5.13 疲労寿命と平均摩擦係数の関係

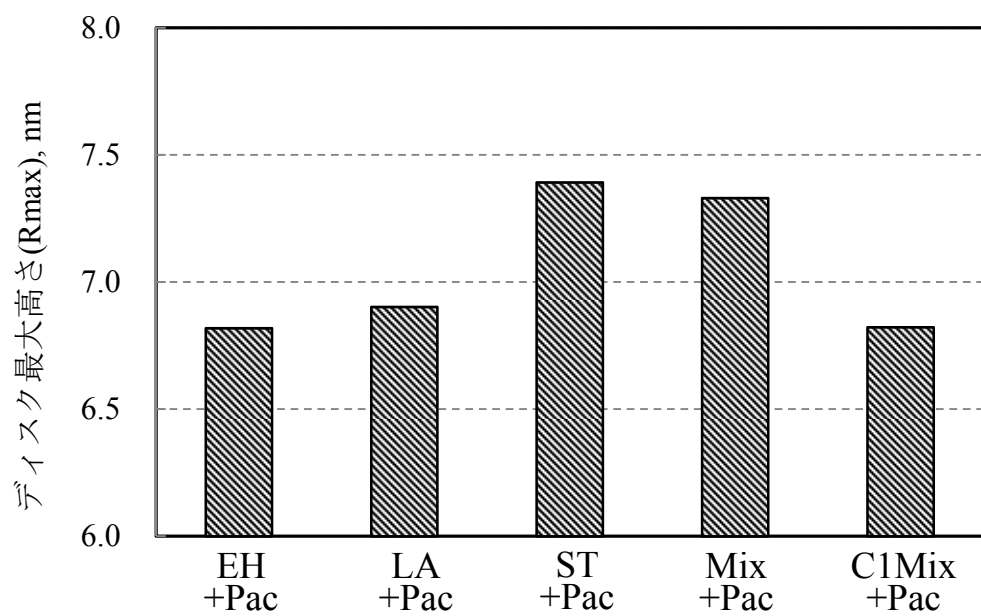


図 5.14 摩擦係数測定後のディスク表面粗さの比較

参考文献

- 1) 三田村宣晶: 転がり軸受の疲れとその研究動向, トライボロジスト, 53, 10 (2008) 641.
- 2) 決定版 AT 車のすべて, 鉄道日本社(1991)51.
- 3) Motor Fan, 三栄書房, (2012) 172.
- 4) H. KANEKO, T. KUGIMMIYA, T. KURIBAYASHI, H. ARAKI, A. HONDA & S. AKIYAMA : DEVELOPMENT OF CVTF FOR STEEL PUSHING V-BELT CVT, Proceedings of 2001 TVT Symposium (2001) 87.
- 5) 森里 裕: 自動車用駆動系添加剤の動向, トライボロジスト, 48, 11 (2003) 885.
- 6) 斎藤宏和: 基油の高性能化への潤滑油添加剤の対応, トライボロジスト, 52, 4 (2007) 279.
- 7) 藤田 裕: 省燃費駆動系潤滑油の潤滑性向上技術, トライボロジスト, 53, 7 (2008) 456.
- 8) T. C. JAO, M. T. DEVLIN, R. E. BAREN, J. MILNER & C. KOGLIN: Prediction of Lubricant's Fatigue Life in the FZG Micropitting Test, SAE Paper 2005-01-2179 (2005).
- 9) 安江悠好・松本将・松下貴之: 小径転動体を有する転がり軸受の転動疲労寿命に及ぼす転動体サイズと潤滑状態の影響(第2報), トライボロジスト, 57, 7 (2012) 487.
- 10) 山下龍城: 転がり軸受とEHL, トライボロジスト, 49, 4 (2004) 330.
- 11) T. A. Harris & M. N. KOTOZALAS: Rolling Bearing Analysis fifth ed. Advanced Concepts of Bearing Technology, CRC press (2007) 222.
- 12) 高田浩年, 相原了: 転がり軸受の寿命と信頼性, 日刊工業新聞社 (2005) 114.
- 13) R. B. ABERNETHY, J. E. MEDLIN & C. H. REINMAN, Weibull Analysis Handbook, AFWAL-TR-83, (1983) 2079.
- 14) 岡本純三: 玉軸受の計算, (1999) 163.
- 15) 戸田一寿, 星野輝男: 高濃度浸炭鋼の転動疲労寿命, トライボロジスト, 43, 6 (1998) 522.
- 16) 曾田範宗, 山本隆司: 歯車のピッチング発生における接線力の役割, 潤滑, 20, 4 (1975) 268.

第6章 ポリマー配合油の摩擦特性と疲労寿命特性の相関

第5章において、PAMAの疲労寿命特性への影響について検討し、PAMAの構造により、疲労寿命特性が異なること、疲労寿命は、PAMAによる接線力の低減により向上することが確認された。本章では、実用性能として疲労寿命特性を評価した試料油について、ボールオンディスク試験機を用い、PAMAの摩擦特性に及ぼす影響の評価により摩擦低減メカニズムを検討し、疲労寿命特性との相関について考察する。

6.1 はじめに

これまでに、PAMA単独系およびPAMAと摩耗防止剤併用系での摩擦特性を評価し、さらにATFとしての実用性能評価として、同PAMAと市販ATFに使用されている添加剤配合油の疲労寿命特性について検討した。その結果、静的条件下および、転がりすべり条件下において、PAMAは摩擦低減効果を示し、それはPAMAの吸着によること、また、PAMAの構造に起因する吸着膜の表面被覆維持性の差異により、摩擦低減効果が異なること、摩耗防止剤との併用系でも摩擦低減効果は認められ、吸着膜の表面被覆維持性により摩耗防止剤の反応膜の形成を抑制し、摩擦低減効果を維持することが確認された。さらに、実用性能評価としての疲労寿命特性について、PAMAとパッケージ型添加剤の併用系においても、疲労寿命特性に影響を及ぼし、PAMAの構造により疲労寿命特性が大きく異なることが確認された。

本章では、疲労寿命特性向上に及ぼすPAMAのメカニズムを推定するため、ボールオンディスク試験機を用い、低速と高速条件下にて摩擦特性を評価し、疲労寿命と机上評価の関係を確認し、PAMAの疲労寿命向上効果を明らかにする。

6.2 実験

6.2.1 試料油

試料油には、疲労寿命の評価に用いたものと同一のものを使用した。また、ボールオンディスク試験機の比較油として、性能添加剤を配合しPAMAを添加せず基油粘度の調整により試験条件下での物性を合わせた試料油REF2を用いた。試料油の物性を表6.1に示す。

6.2.2 評価方法

6.2.2.1 油膜測定

油膜の測定には、第3章で詳細を記載した EHL 油膜試験機を用いた。ローラーは材質 SUJ-2 で、寸法は、転がり方向半径と軸方向半径ともに 9.63mm、表面粗さ $Ra=8.3\text{nm}$ である。ディスクは材質がガラスで、寸法は、直径 100mm、厚さ 12mm、表面粗さ $Ra=4.5\text{nm}$ でクロム被膜と 570~600nm の厚さのシリカ被膜を蒸着してある。

測定条件は以下の通りである。試料油温度 100°C、周速 0.001~3.0m/s、荷重 20N とし、その時の面圧は平均ヘルツ圧で 0.4GPa である。測定は、低速から開始し、蒸着したシリカ被膜の厚さのばらつきの影響を避けるため、同一測定点で 3 回測定し、平均化することで、1 周速の油膜厚さとして記録した。また、同一試料油で複数回測定し、周速毎の平均を算出した。

6.2.2.2 高速四球試験

高速四球試験は、図 6.1 に概略図を示す様に、直径 12.7mm の鋼球を 3 個固定し、その上の乗せた鋼球に荷重をかけて、回転させる試験法である。試験条件は目的により多数あり、本評価では最大焼付荷重 (Last Non-Seizure Load : LNSL)、鋼球同士が融着する融着荷重 (Weld Load : WL) と、一定荷重で一定時間の摺動後の固定球側の摩耗痕の測定を行った^{1~4)}。

(1) LNSL (最大焼付荷重)

LNSL は、荷重により吸着膜が破断し、金属同士が直接接触して新生面が生ずるまでの限界荷重を示し、鋼球表面に形成する酸化鉄膜上に形成した吸着膜・反応膜の強度を示している。試験条件は、回転数 1,800rpm で 10 秒間摺動させ、試験後に酸化膜の破損が認められなければ、3 個の固定鋼球を新しいものに交換する。順次荷重を上げていき、摩耗痕がヘルツ圧痕よりも大きくなる前の荷重を示す。

(2) WL (融着荷重)

WL は、金属同士の摺動により生じる摩擦熱により、金属が融着する荷重であり、本試験での摺動の限界を示す。

(3) 耐摩耗性

摩耗痕測定条件は次の通りである。回転数 1500rpm、荷重 294N、油温 80°C で試験時間 30 分間とした。試験後に、下の 3 個の固定鋼球に形成する摩耗痕の大きさを測定し平均摩耗痕径として比較した。

6.2.2.3 摩擦特性

摩擦特性の評価には、第4章の図4.4に概略図を示す、ボールオンディスク試験機を用いた。摩擦係数は、ボール側に設置したトルクメータのデータを基に求めた。また、PAMAの吸着性および、添加剤由来の反応膜形成状態を評価するために、接触電気抵抗の回路を設けた。測定条件は、印加電圧15mV、バランス抵抗100Ωとした。評価は、鋼球とディスク間の印可電圧に対する、検出電圧の比として定義される分離度 (Separation degree : SD) を百分率で表した。

試験片の材質は、いずれも高炭素クロム軸受鋼 SUJ-2 で、寸法はディスクが直径46mm、鋼球が直径19.04mmである。表面あらさはディスク $Ra=5.6\text{nm}$ 、ボール $Ra=8.3\text{nm}$ であって、合成表面粗さ σ は12.5nmである。

実験は、温度100°C、荷重70N (最大ヘルツ圧1.2GPa)、すべり率50%とし、TCP併用系に比べて動粘度が高く、膜厚比 A を3以下にするため、周速0.05m/s、試験時間9時間とし、摩擦係数と分離度SDを測定した。さらに、実験開始から最初の3時間までは1時間毎、その後3時間毎に実験を中断し、SLIMにより鋼球摩擦面に形成する添加剤由来の反応膜の厚さを測定した⁵⁻⁷⁾。

6.2.2.4 周速可変試験

実機での、エンジンの回転に伴う軸受の変動をシミュレートするため、周速可変試験を実施した。周速を連続的に変えることで、PAMAの吸着性および、吸着膜の表面被覆維持性の差異により、摩擦特性が大きく変わると考えられる。試験条件は、油温100°C、荷重30N、すべり率50%とし、周速を3m/sから0.005m/sまで段階的に下げて摩擦係数を測定し、周速-摩擦係数線図を作成した。また、分離度についても測定し、周速-分離度線図より、摩擦特性とポリマーの吸着性について評価した。

6.3 試験結果

6.3.1 油膜測定

各種添加剤配合系における、PAMAの油膜形成への影響を評価するため、EHL油膜試験機により油膜厚さを測定した。図6.2から6.6に測定結果を示す。図中の実線は、3.17式より求めた理論膜厚である⁸⁾。各試料油とも、0.1m/s以上の高速領域では、理論膜厚との差が10%以内であることから、測定値の信頼性は高い。油種毎にみると、C1Mixのみ周速0.1m/sより低速域において、理論膜厚から外れ、厚膜化を示してい

る。0.01m/s での理論膜厚との差異は、1nm 程度と小さいが、C1Mix は他のポリマーと異なり、フルフォーミュレーション系においても、油膜を厚くする効果を有すると考えられる。

6.3.2 高速四球試験

表 6.2 に高速四球試験結果を取りまとめる。

6.3.2.1 LNSL (最大焼付荷重)

先述したように、LNSL は、金属の表面を覆う酸化膜が、破断する荷重を示し、添加剤の吸着性およびその表面被覆性により、LNSL に影響を及ぼすと考えられる。試験結果より、EH+Pac の LNSL は、その他の PAMA よりも低い傾向を示している。また、EH+Pac 以外には LNSL の差異は認められない。このことから、EH 吸着膜の表面被覆維持性は、その他よりもやや劣ると考えられる。その他の PAMA は、本試験では差異は認められない。

6.3.2.2 WL (融着荷重)

WL は、金属の摩耗が進行し、金属が融着する荷重であり、潤滑の限界と考えられる。試験結果より、本試験では、PAMA 間の差異は認められない。その理由としては、条件の厳しい潤滑の限界点では、PAMA の油性的な効果は影響せず、摩耗防止剤や極圧剤などの性能添加剤の影響が大きいためと考えられる。本試験では、性能添加剤の種類と添加量が同じであるため、結果に差異が生じなかったと考えられる。したがって、PAMA は性能添加剤の潤滑限界点には影響を及ぼさないと推定される。

6.3.2.3 耐摩耗性

高速四球試験による試料油の平均摩耗痕径は、0.36~0.41mm となっている。本試験条件下での HERTZ の接触径は 0.27mm であることから、表面の酸化膜が剥がれ摩耗は進行している。摩耗防止剤の効果には若干の差異が認められ、EH+Pac と C1Mix+Pac の摩耗痕は、その他の試料油に比べて小さいことが分かる。最も摩耗痕の大きいのは ST+Pac であり、その摩耗痕径は 0.41mm である。PAMA の種類により耐摩耗性への影響は異なることは確認されたが、影響は小さいと考えられる。

6.3.3 ボールオンディスク試験

6.3.3.1 摩擦特性

ボールオンディスク試験機による摩擦プロファイルの結果を、図 6.7 に示す。PAMA の影響を確認するため、比較油としては性能添加剤と基油粘度を調整して 100°C の動粘度を合わせた PAMA 無添加の REF2 を使用した。いずれの試料油の摩擦係数も、試験時間に対してやや右上がりの傾向を示し、試験後半で安定する傾向にある。摩擦係数は、PAMA 無添加の REF2 が最も高く、PAMA 配合油は REF2 よりも低い摩擦係数を示す。PAMA 配合油の比較では、C1Mix+Pac が最も低いことが分かる。

各試料油の平均摩擦係数を図 6.8 に示す。先述した摩擦プロファイル同様に、C1Mix+Pac が最も低い摩擦係数を示す。次いで低いのは、LA+Pac であり、その他の試料油間の差異は小さい。EH+Pac、ST+Pac および Mix+Pac の摩擦係数の差異が小さいのは、分散剤や清浄剤など他の添加剤の影響によると考えられるが、フルフォーミュレーション系においても、C1Mix が最も摩擦低減効果に優れていることが分かった。

6.3.3.2 分離度

試験時間に対する分離度プロファイルを図 6.9 に示す。全油種とも高い分離度を示しているが、いずれの油種も分離度の急激な低下が認められる。ただしその傾向には若干の差異が認められ、PAMA 配合油では、Mix+Pac の分離度低下の頻度が多い。これに対して、C1Mix の分離度は、試験初期には分離度の低下は認められるが、開始から 1 時間以降は、分離度の低下の頻度は減少し高い値を示している。先述したとおり、分離度の低下は金属接触によることから、C1Mix+Pac は吸着膜により金属接触を抑えていると考えられる。

図 6.10 に、試験時間 9 時間の平均分離度 ASD を示す。分離度プロファイルからも分かるように、平均分離度 ASD の最も高いのは、C1Mix+Pac であり、次いで、EH+Pac、LA+Pac および ST+Pac と続き、最も低いのは Mix+Pac となっている。この様に PAMA の構造により、平均分離度に差異が出るのは、フルフォーミュレーション系での PAMA の吸着膜維持性によるものと考えられる。

6.3.3.3 反応膜形成性

分離度は、ポリマーの吸着膜と、摩耗防止剤などの反応膜の形成により影響を受ける。そこで、鋼球に形成した反応膜を SLIM により測定し、時間に対する反応膜厚さの変化として図 6.11 に示す。試験開始から 1 時間程度までは、油種間の差異は小さい

が、2時間以降からは、反応膜の厚さに差異が生じ、その後その差異は拡大していく。試料油毎にみると、PAMA 無添加の REF2 は、試験時間に対してほぼ直線的に反応膜が厚くなり、試験終了時には最も厚い反応膜を形成する。一方、PAMA 配合油は、PAMA の構造により反応膜の厚さが異なっている。Mix, ST および EH は、LA と C1Mix に比べて、厚い反応膜を形成する。一方 LA は、6 時間までの反応膜は C1Mix と同等であるが、試験終盤で反応膜が厚くなっている。反応膜の最も薄いのは、C1Mix で、試験開始 1 時間後から殆ど厚さは変わらない。添加剤の反応膜は、金属接触により形成すると考えられ、C1Mix の吸着と吸着膜の表面被覆維持性が、添加剤反応膜の形成性を抑えていると考えられる。

6.3.3.4 摩擦係数, 分離度, 反応膜の関係

ボールオンディスク試験機で得られた、摩擦係数、分離度および反応膜の厚さの関係を確認するため、図 6.12 に平均分離度 ASD と平均摩擦係数との関係を、図 6.13 に試験終了時の反応膜の厚さと平均摩擦係数との関係を、そして図 6.14 に、試験終了時の反応膜厚さと平均分離度 ASD の関係を示す。摩擦試験は 2 回実施し、その平均値をプロットした。

まず、図 6.12 に示す平均分離度 ASD と平均摩擦係数をみると、両データには右下がりの傾向が認められ、平均分離度が高いほど平均摩擦係数は低くなる。これまでの検討から、分離度の低下は金属接触によると判断される。本試験に用いた試料油の実験条件下の動粘度は、 $5.75\text{mm}^2/\text{s}$ とほとんど同じであり、処方的な差異は PAMA の構造のみである。PAMA 無添加の REF2 の分離度は低く、摩擦係数は高い値を示している。REF2 の分離度と摩擦係数が高いのは、PAMA による摩擦低減効果が無いためと考えられる。PAMA ごとにみると、C1Mix+Pac が最も高い平均分離度と最も低い摩擦係数を示す。逆に、Mix+Pac は、最も低い分離度で最も高い摩擦係数を示す。このことから、Mix は他の PAMA に比べ、フルフォーミュレーション系において表面被覆維持性が劣ると考えられる。一方、EH+Pac は、摩擦係数と分離度の関係からやや外れていることが特徴である。QCM による、静的条件下の吸着試験から、EH の吸着性が高いことは確認されている。これより、2 つのことが考えられる。一つは、EH 吸着膜のせん断力が他の PAMA に比べ高いこと、もう一つは、EH の吸着膜は脱着が速いが、吸着性も速いため、表面吸着膜の回復が早く金属接触を抑制し分離度が高くなると考えられる。本試験結果からは、装置の分解能もあり、どちらの効果かを判断する

ことは出来ないが、PAMA の摩擦低減効果は、PAMA の構造に起因する金属表面への吸着性と吸着膜のせん断力も考慮する必要があると考えられる。

一方、図 6.13 に示す反応膜の厚さと平均摩擦係数の関係をみると、両者にも相関が認められ、反応膜の薄い方が摩擦係数も低くなっている。PAMA 無添加の REF2 は、試料油中最も反応膜が厚く摩擦係数も高い。これより、摩耗防止剤等が形成する反応膜は、せん断力が高く摩擦低減効果は低いと考えられる。PAMA は、金属表面に吸着することで、金属接触による添加剤の反応を抑制し、せん断力の高い反応膜の厚膜化を防止する効果を有すると考えられる、

また、分離度と反応膜厚さとの関係をみると、両者にも概ね相関が認められ、分離度が高い方が反応膜は薄い傾向を示している。このことから、金属接触の頻度が高いと摩耗防止剤等が反応し、反応膜は厚膜化する。ただし、反応膜のせん断力は高いため、厚い反応膜を形成すると摩擦係数は高くなる。PAMA は、フルフォーミュレーションにおいても表面に吸着し、金属接触を抑制する効果を有する。しかし、動的な条件下において、吸着膜が脱着すると、金属接触の頻度が高まり、摩耗防止剤が反応膜を形成すると考えられる。したがって、動的条件下での、ポリマーの表面被覆維持性が摩擦特性に大きく影響を及ぼすと考えられる。

6.3.4 周速可変試験

6.3.4.1 試験初期評価

周速可変試験では、EHL 状態から、部分 EHL、そして境界潤滑領域と潤滑領域を連続的に変化させ、PAMA の吸着による摩擦低減効果の変化を評価することが可能と考えられる。また、各試料油の試験条件での動粘度は殆ど同じであり、0.01m/s での油膜厚さの差異も 1nm 以内であるため、油膜厚さの影響は殆どないと考えられる。図 6.15 に、各試料油の周速に対する摩擦係数の変化を示す。試料油の摩擦係数は、0.5m/s 程度までは、約 0.02 とほぼ一定で、その後周速が遅くなるにしたがい摩擦係数は高くなる。周速 0.003m/s での摩擦係数は、約 0.11 となっている。試験初期における、摩擦係数の油種間の差異は小さいが、よく見ると、周速の変化を問わず最も低いのは、C1Mix+Pac で、最も高いのは REF2 となっている。

摩擦係数と同様に、試験初期の周速－分離度線図を、図 6.16 に示す。摩擦係数とは異なり、分離度は試験初期でも油種間に差異が認められる。周速の変化を通して、低

い分離度を示すのは比較油 REF2 である。PAMA 間では、Mix+Pac の分離度が低い傾向を示している。特徴的な分離度プロファイルを示す試料油は LA+Pac で、分離度が不安定であることが分かる。また、C1Mix+Pac は、周速を問わず高く安定した分離度を示している。

これらのことから、C1Mix は高速から低速まで、安定した吸着膜を保持し、金属接触を抑制すると考えられる。PAMA 無添加の REF2 は、分離度が低いことから、金属接触の頻度が高いと考えられる。ただし、各周速の評価時間が短いため、摩耗防止剤等の反応膜は形成していないか、非常に薄いと考えられる。一方、LA+Pac は、吸着膜を形成するが、周速の変化に対して吸着膜の表面被覆維持性が不安定なため、分離度が低下し、摩擦係数もポリマー添加油間では高い値を示す。

6.3.4.2 定速試験終了後評価（9 時間後）

9 時間の定速試験後に周速可変試験を実施し、周速－摩擦係数線図として図 6.17 に示す。試験初期とは異なり、REF2 を含めた油種間の差異が明確になる。特に、周速が 1m/s から 0.01m/s 間の摩擦係数は、最大 2 倍程度の差となっている。この摩擦係数の差の要因は、定速試験によって表面に形成する反応膜の影響と考えられる。油種間の摩擦係数の差の大きい周速 1m/s から 0.01m/s についてみると、ST+Pac が最も高い摩擦係数を示し、次いで Mix+Pac、LA+Pac となっている。最も低いのは、C1Mix+Pac である。しかし、C1Mix+Pac の摩擦係数でも、図 6.15 の同速度条件よりは、やや高い値を示していることから、添加剤反応膜の影響と考えられる。

図 6.18 に同条件での、周速－分離度線図を示す。試験前の分離度は最大 100 から、最低は 0% の変化であるのに対して、定速試験後は全体的に高く 90 から 100% となっている。これは、表面に 10～20nm の厚みの反応膜が形成するためと考えられ、反応膜が金属表面を被覆したためと考えられる。油種間の分離度の差異は小さいが、油種毎に見ると、Mix+Pac、LA+Pac と REF2 がやや低い分離度を示している。特に Mix+Pac は全周速域で低い値を示している。

6.3.5 試験結果まとめ

試験後の摩擦面は、金属接触により添加剤が反応膜を形成している。PAMA はフルフォーミュレーション系においても、吸着膜を形成しその表面を保護すると考えられる。この表面被覆維持性は、金属接触による表面損傷を軽減し、添加剤反応膜の形成

を抑えることで低摩擦を維持すると考えられる。

C1Mix はフルフォーミュレーション処方 of 定速試験において、その吸着膜維持性により、摩擦低減効果を維持すると考えられる。摩擦低減効果は一定速度条件だけでなく、周速を連続的に変化させる周速可変条件でも維持される。さらに、試験後の周速可変条件でも、全速度領域において低い摩擦係数を示す。これに対して Mix は、定速試験では、表面被覆維持性が他に比べ劣るため、吸着膜が脱着し金属接触が起こることにより、摩擦係数は高く分離度は低くなると考えられる。さらに、試験後の周速可変試験においても、厚い反応膜の影響により、摩擦係数は高くなると考えられる。また、LA の摩擦低減効果は、周速可変条件下よりも定速条件下の方が高い。これは、周速が変化する動的条件下における LA の表面被覆維持性が劣るためと考えられる。

6.4 疲労寿命向上メカニズの推定

机上評価において、摩擦低減に及ぼすポリマーの役割とそのメカニズムについて整理し、ポリマーの吸着性と吸着膜の表面被覆維持性が、摩擦特性に大きな影響を及ぼすことが分かった。そこで、5 章にて評価した疲労寿命の結果と、本章で得られたボールオンディスク試験の関係を確認し、疲労寿命向上に及ぼすポリマーの影響について考察する。

6.4.1 摩擦係数と疲労寿命の関係

疲労寿命向上メカニズムを推定するため、疲労寿命 L_{50} とボールオンディスク試験での平均摩擦係数との関係をみたのが、図 6.19 である。両者には良好な相関が認められ、ボールオンディスク試験の摩擦係数の低い方が長い疲労寿命を示している。このことから、高温転がり疲れ試験において疲労寿命が向上した要因は、ポリマーによる接線力の低減によるものと考えられる。ポリマー間の比較では、これまでに述べたとおり、C1Mix+Pac が、ボールオンディスク試験での摩擦係数が最も低く疲労寿命は最も長い。次いで LA, EH, ST と続き、摩擦係数が最も高く、疲労寿命が最も短いのは Mix となっている。

6.4.2 分離度と疲労寿命の関係

図 6.20 に、ボールオンディスク試験での平均分離度 ASD と疲労寿命 L_{50} の関係を示す、両者には相関が認められ、平均分離度 ASD の高い方が疲労寿命は長い傾向を示す。6.2.3 にボールオンディスクでの、摩擦係数と分離度の関係を示したように、摩擦

係数と分離度には相関が認められる。そのため、分離度と L_{50} の間にも相関が認められたと考えられる。PAMA 配合油を見ると、EH+Pac 以外は、ほぼ一本の線上に存在する。PAMA の摩擦低減効果は、吸着性と、吸着膜の表面被覆維持性の効果からなると考えられる。EH は、単一組成の PAMA の中では極性が高いため吸着性も良いと考えられる。しかし疲労寿命が低いのは、脱着と吸着が他の PAMA より早いため脱着により、摩擦係数が高くなるためと考えられる。

6.4.3 反応膜の厚さと疲労寿命の関係

疲労寿命試験後のフラットリングの表面分析では、PAMA により摩耗防止剤の表面の濃度に相違が認められた。疲労寿命試験後では、試験時間が異なることから、同一条件での表面の反応膜の厚さを測定することは難しい。そこで、ボールオンディスク試験で得られた反応膜と疲労寿命 L_{50} との関係を、図 6.21 に示す。本結果においても両者には良好な関係が認められ、ボールオンディスク試験で形成する反応膜の薄い方が、疲労寿命は高い関係となっている。これは、反応膜の形成が金属接触によるためと考えられ、PAMA の吸着および、その表面被覆維持性により、金属接触の頻度が少なくなることで摩耗防止剤の反応膜は厚くならないと考える。これまで同様に、C1Mix+Pac の反応膜が最も低く、Mix+Pac が最も厚い反応膜を形成している。

6.5 考察

PAMA の摩擦低減効果には、表面への吸着性と、吸着膜の表面被覆維持性が大きく影響する。ボールオンディスク試験では、分離度の測定により、ボールとディスクの金属接触の頻度を評価することが可能である。本試験で用いた試料油の粘度は、同一処方では差は小さいため、同じ周速条件で分離度が高いことは、表面被覆維持性が高いことを示している。C1Mix は、PAMA 単独系、摩耗防止剤との併用系およびフルフオーミュレーション系全てにおいて、最も高い分離度を示していることから、他の PAMA に比べ表面被覆維持性が高いことが分かる。金属接触の低減は、摩擦係数に影響し、C1Mix は殆どの試験条件において最も低い摩擦係数を示している。

一方、疲労寿命を向上するためには、接線力を低減することが有効とされている⁹⁾。実用性能として、高温転がり疲労試験において、疲労寿命に差異が認められた要因は、PAMA の表面被覆維持性によると考えられる。PAMA は軸受表面に吸着し、金属表面を被覆することで、金属接触やせん断力の高い添加剤の反応膜の形成を抑制する。し

たがって、表面被覆維持性の高い PAMA の配合により、疲労寿命が向上すると考えられる。C1Mix の表面被覆維持性は、フルフォーミュレーションの摺動条件の厳しい高温転がり疲労試験でも、他の PAMA よりも優れていたため、実用性能である疲労寿命が最も長かったと考えられる。表面被覆維持性は、C1Mix+Pac の疲労寿命評価のディスクの表面分析結果においても、摩耗防止剤由来の元素の検出濃度が他の PAMA より少なく、反応膜も薄いことから、表面被覆維持性が高いことが分かる。

疲労寿命とボールオンディスクの結果に相関が認められたことから、疲労寿命向上メカニズムは、ボールオンディスク試験での摩擦低減メカニズムと同じであると考えられる。すなわち、疲労寿命試験において PAMA は、摺動面に吸着し、表面を被覆・保護することで金属接触の頻度を低減する。金属接触の低減は、接線力を低減するため、軸受軌道面に対する積算応力が低減し、疲労寿命が向上したものと考えられる。疲労寿命の油種の差異は、この PAMA 吸着膜の表面被覆維持性の差異によるものと考えられ、表面被覆維持性が悪いと金属接触の頻度が高くなり添加剤が反応膜を形成する。この添加剤の反応膜のせん断力は、PAMA に比べ高いため、積算応力の増加につながり、疲労寿命特性は短くなると考えられる。

6.6 第 6 章のまとめ

疲労寿命特性を評価した試料油を用い、油膜測定とボールオンディスク試験機にて摩擦試験を実施し、得られた結果と疲労寿命特性との相関について検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) フルフォーミュレーション油において、油膜形成性への PAMA 構造の影響は PAMA 単独系に比べ小さい。周速 0.01m/s で最も厚くなる C1Mix+Pac と最も薄い Mix+Pac の差は 1nm 程度であり、他添加剤の影響によると考えられる。
- (2) ボールオンディスク試験では、PAMA による摩擦係数の差異は明確に現れる。C1Mix+Pac が最も低い平均摩擦係数を示し、PAMA 無添加が最も高い。
- (3) 平均分離度にも違いが認められ、C1Mix+Pac が最も高い。最も低いのは、Mix+Pac であり、PAMA 無添加油はその間となる。
- (4) 添加剤反応膜は、時間とともに増加傾向を示し、9 時間後の反応膜が最も薄いのは、C1Mix+Pac となっている。PAMA 無添加は最も厚い反応膜を形成する。
- (5) フルフォーミュレーションで得られた、ボールオンディスクの摩擦係数、分離度および反

応膜厚さの関係は、順列に違いは認められるが、TCP 併用系と同じ傾向を示す。PAMA の吸着により、金属接触を抑制し、吸着膜の表面被覆維持性により低摩擦を実現する。

(6) 疲労寿命 L_{50} と、ボールオンディスクの平均摩擦係数、平均分離度 ASD および反応膜厚さには、相関が認められる。疲労寿命は、PAMA による接線力の低減により向上すると考えられる。

(7) PAMA の吸着性の制御により、疲労寿命を向上することが可能と考えられる。

表 6.1 試料油の組成と性状

	EH+Pac	LA+Pac	ST+Pac	Mix+Pac	C1Mix+Pac	REF2
Base oil	Highly refined mineral oil					
Additive	Additive Package for ATF					
Polymer conc., mass%	2.8	3.2	3.4	3.0	3.0	—
Density, g/cm ³	0.852	0.851	0.850	0.851	0.851	0.848
Kinematic viscosity						
mm ² /s(40°C)	28.6	28.6	28.8	28.5	28.7	30.0
mm ² /s(100°C)	5.74	5.79	5.79	5.76	5.79	5.75
Viscosity index	147	149	149	148	151	136
ICP 元素分析						
B, massppm	45					
Ca, massppm	110					
P, massppm	330					
S, mass%	0.36					
N, mass%	0.21					

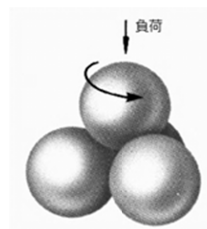


図 6.1 高速四球試験機と概略図

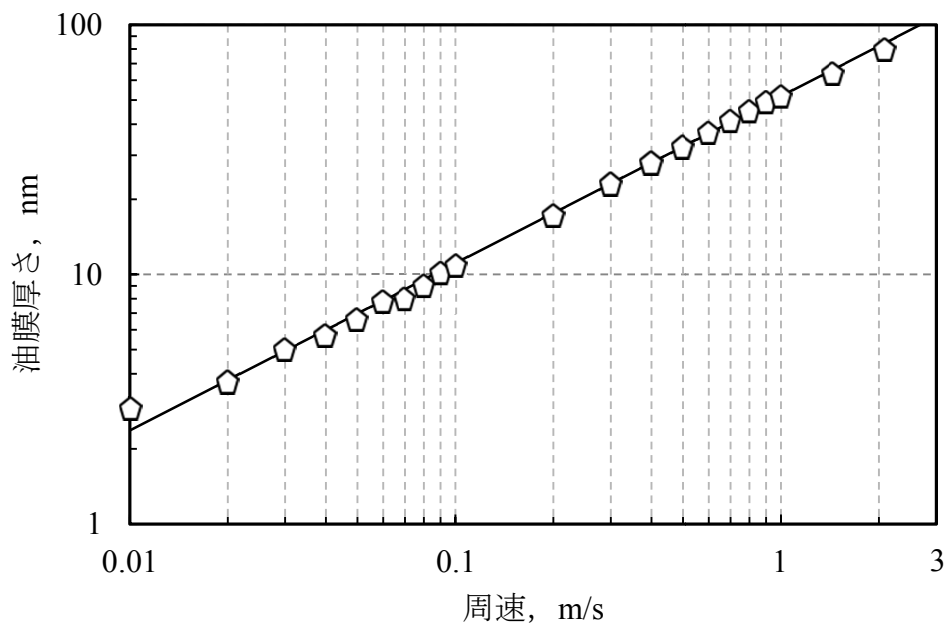


図 6.2 周速に対する油膜厚さの変化(EH)

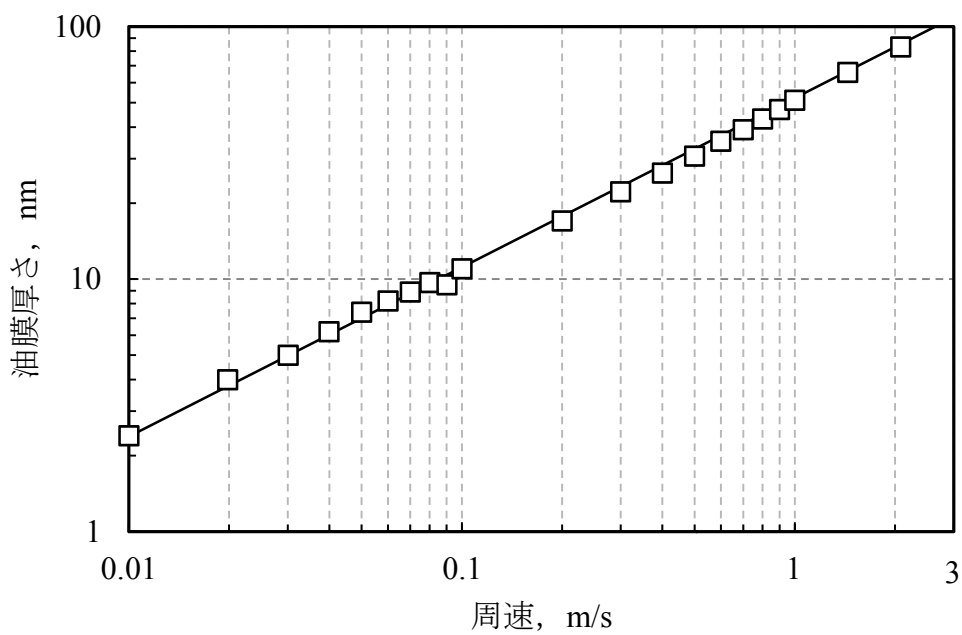


図 6.3 周速に対する油膜厚さの変化(LA)

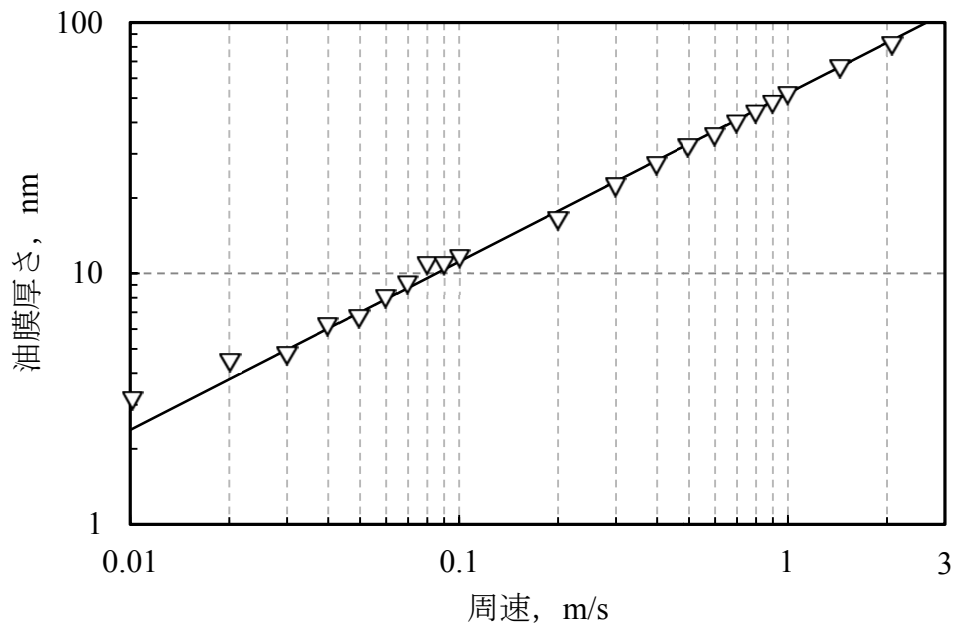


図 6.4 周速に対する油膜厚さの変化(ST)

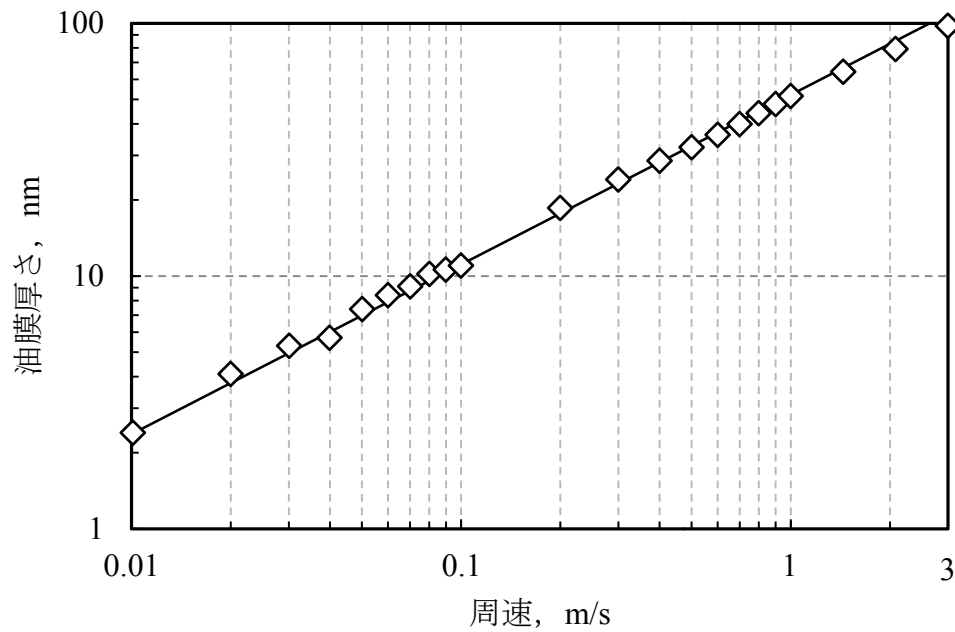


図 6.5 周速に対する油膜厚さの変化(Mix)

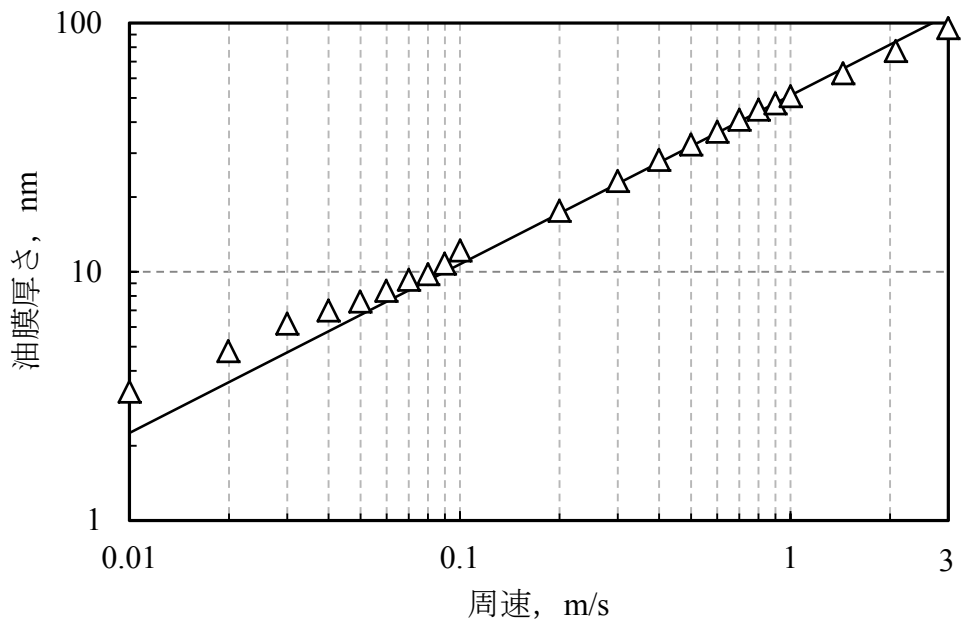


図 6.6 周速に対する油膜厚さの変化(C1Mix)

表 6.2 高速四球試驗結果

	EH+Pac	LA+Pac	ST+Pac	Mix+Pac	C1Mix+Pac
高速四球試驗					
LNSL, N	490	618	618	618	618
WL, N	1961	1961	1961	1961	1961
摩耗痕徑, mm	0.36	0.39	0.41	0.39	0.36

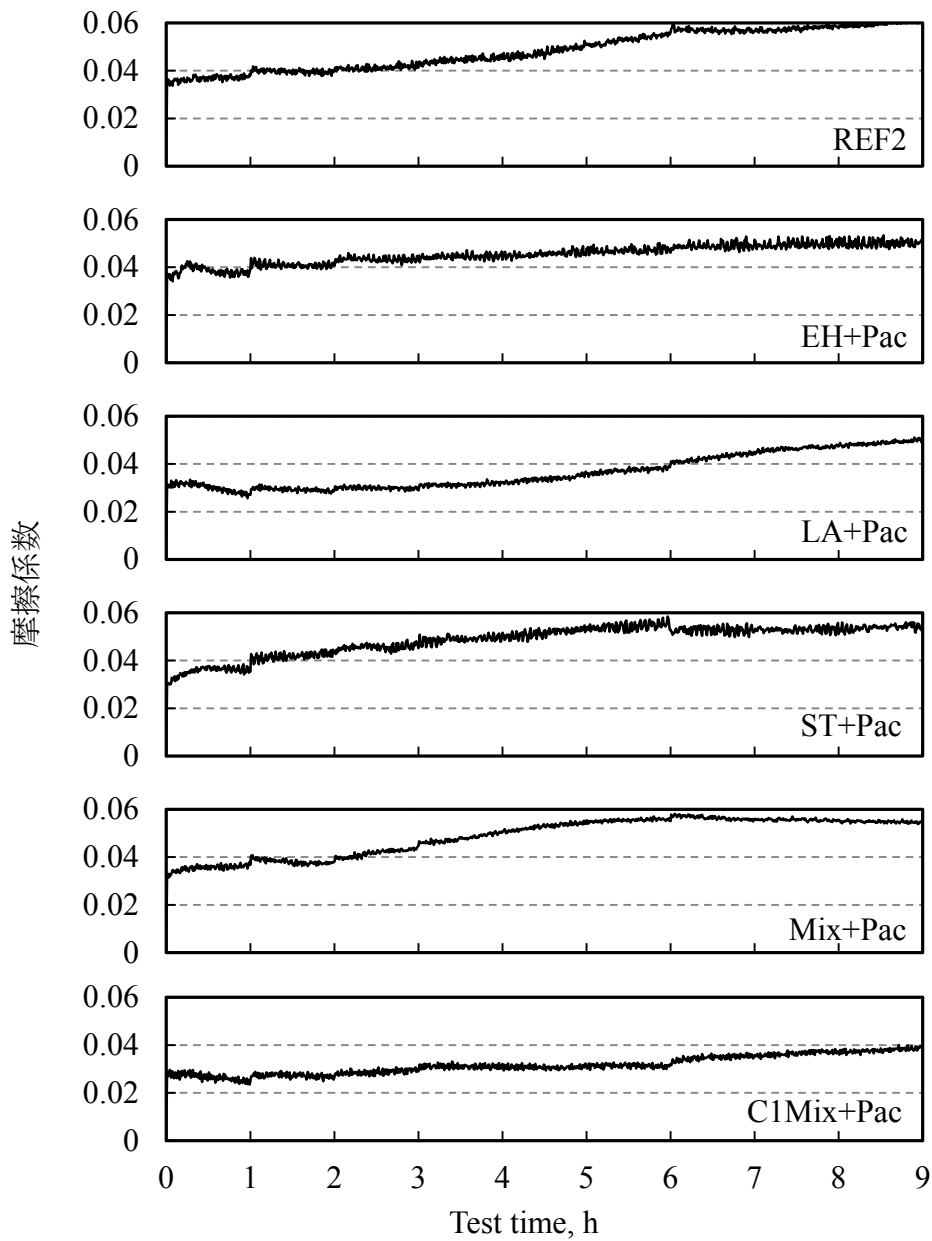


図 6.7 ボールオンディスク試験摩擦係数プロファイル

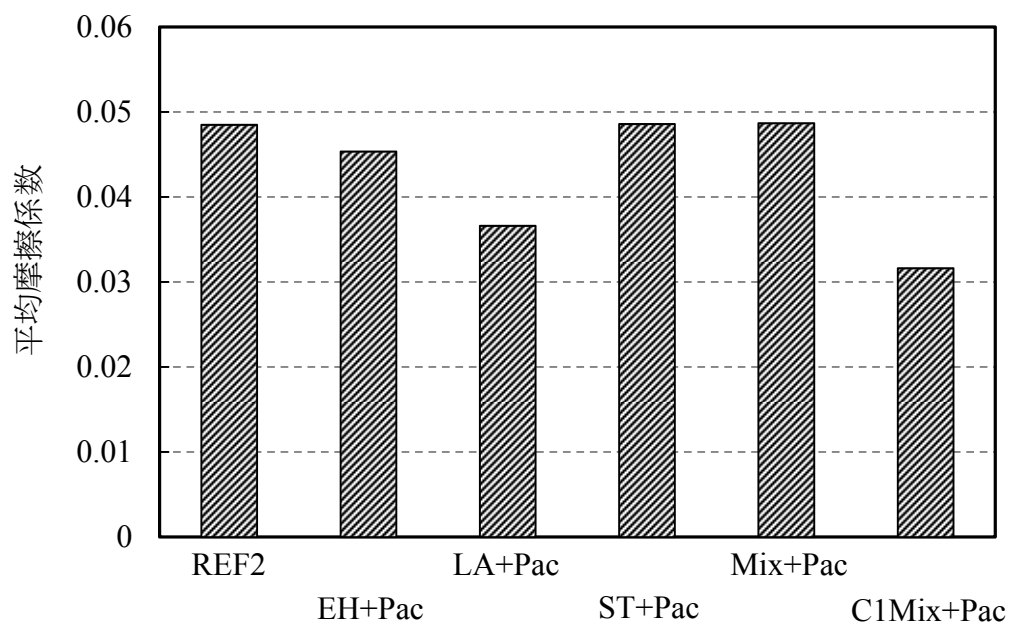


図 6.8 平均摩擦係数の比較

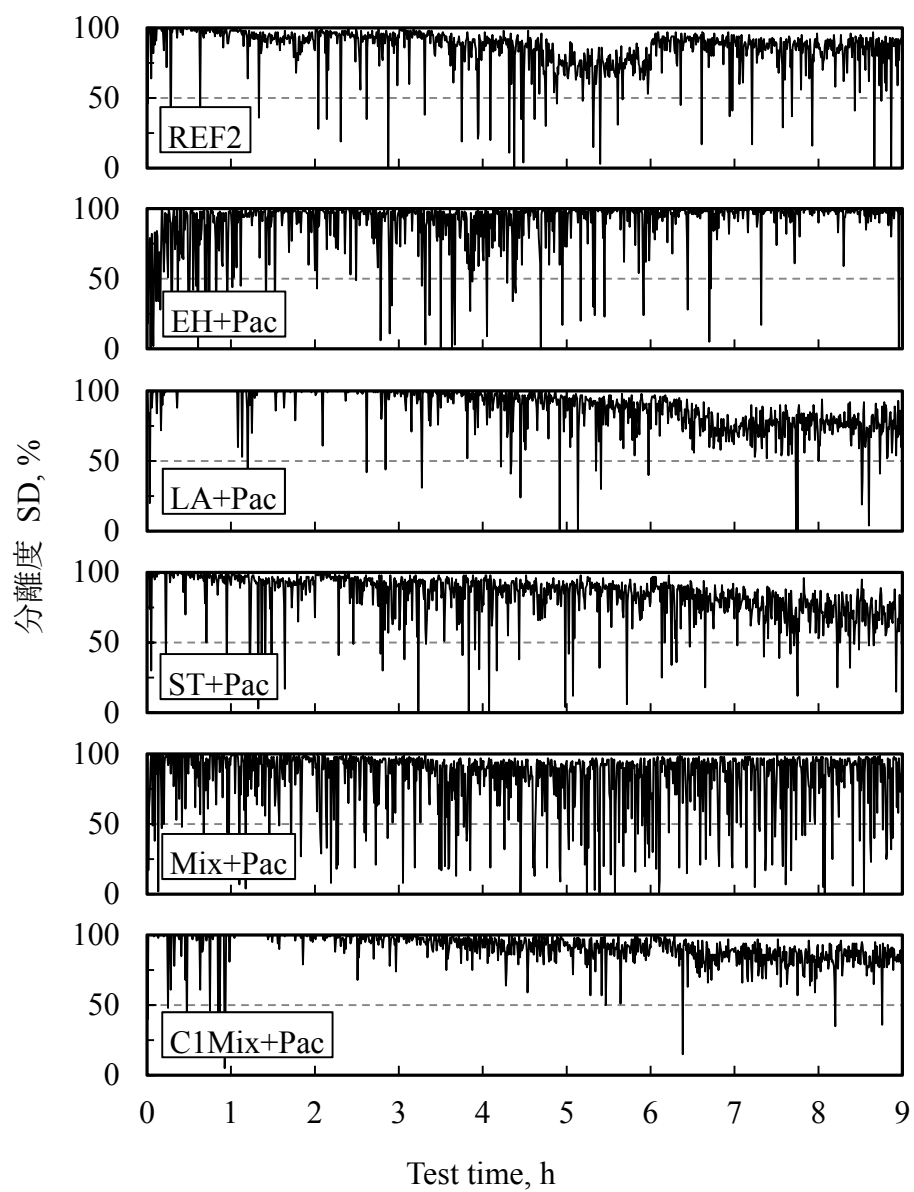


図 6.9 ボールオンディスク試験分離度プロファイル

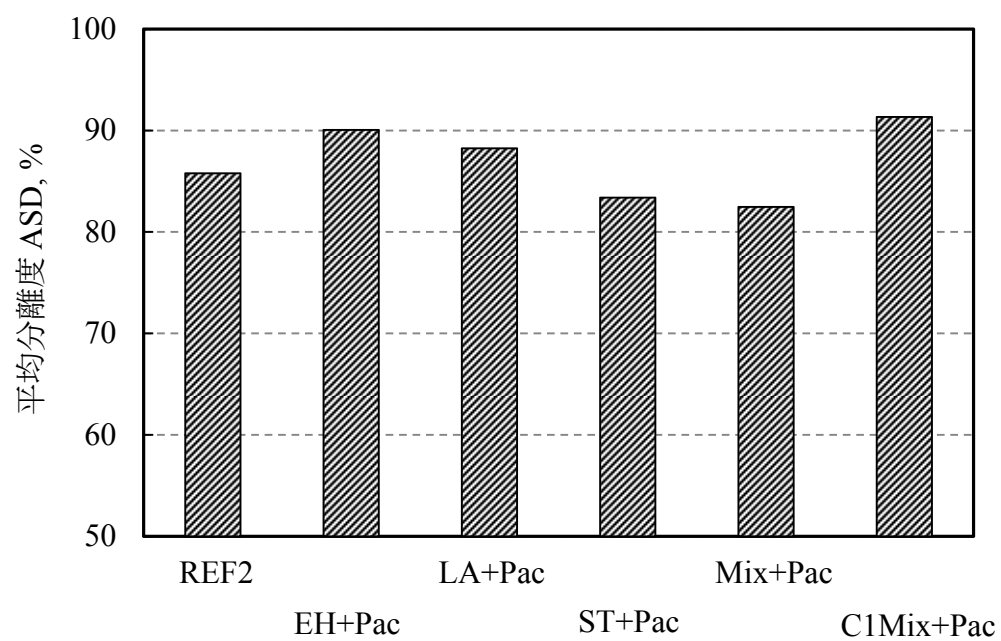


図 6.10 平均分離度 ASD の比較

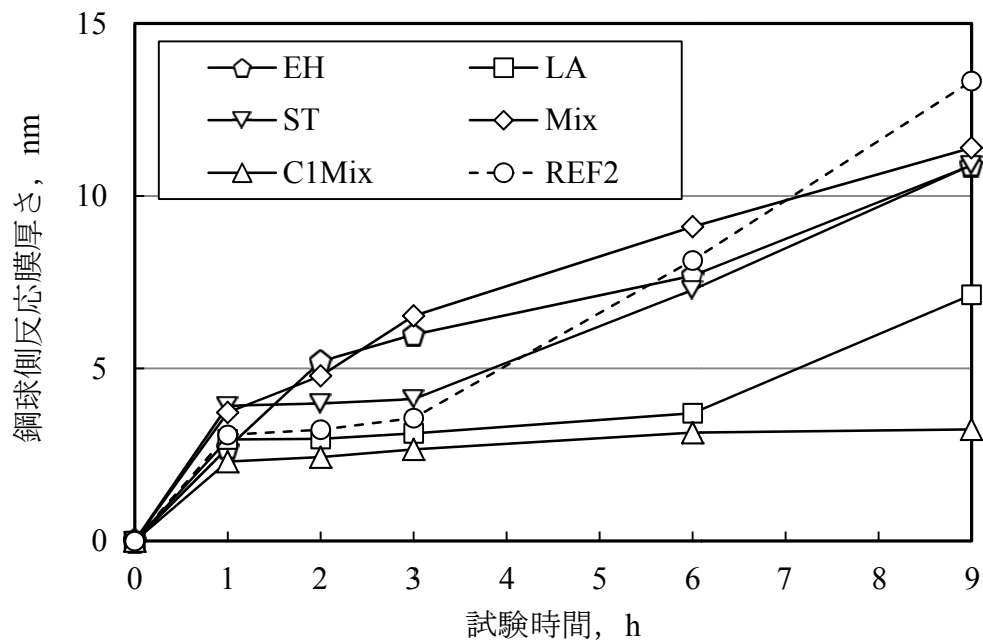


図 6.11 ボールオンディスク試験反応膜厚さの変化

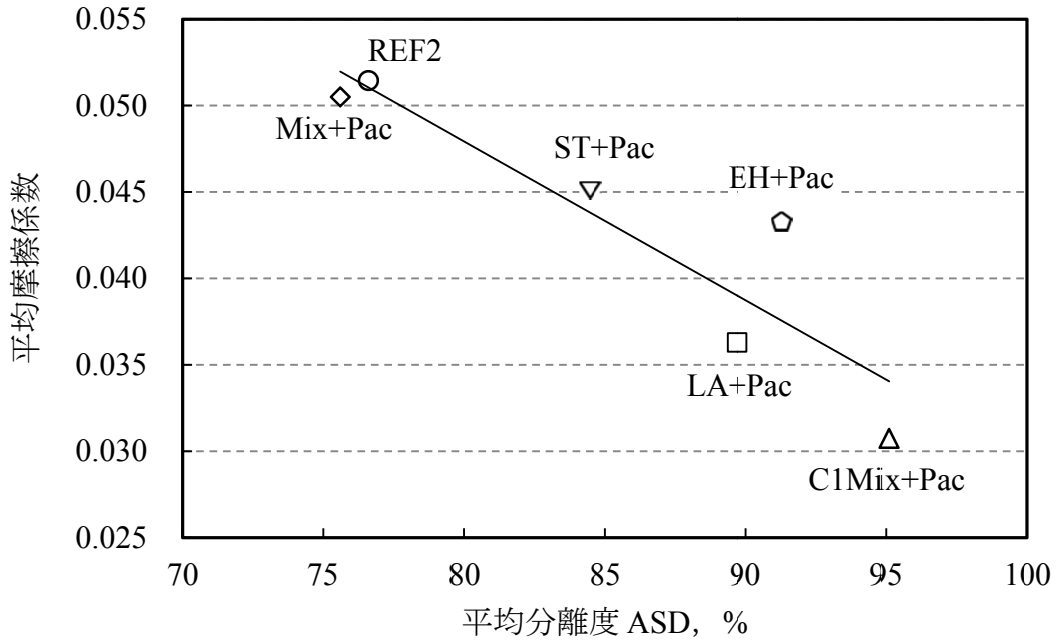


図 6.12 平均分離度 ASD と平均摩擦係数の関係
(ボールオンディスク試験)

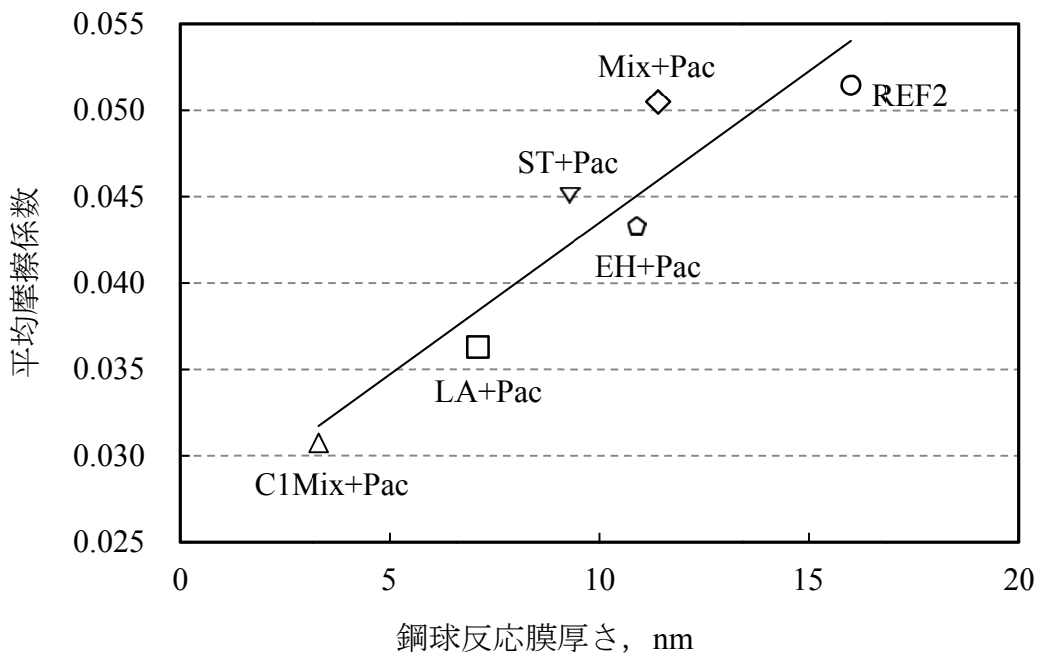


図 6.13 反応膜厚さと平均摩擦係数の関係
(ボールオンディスク試験)

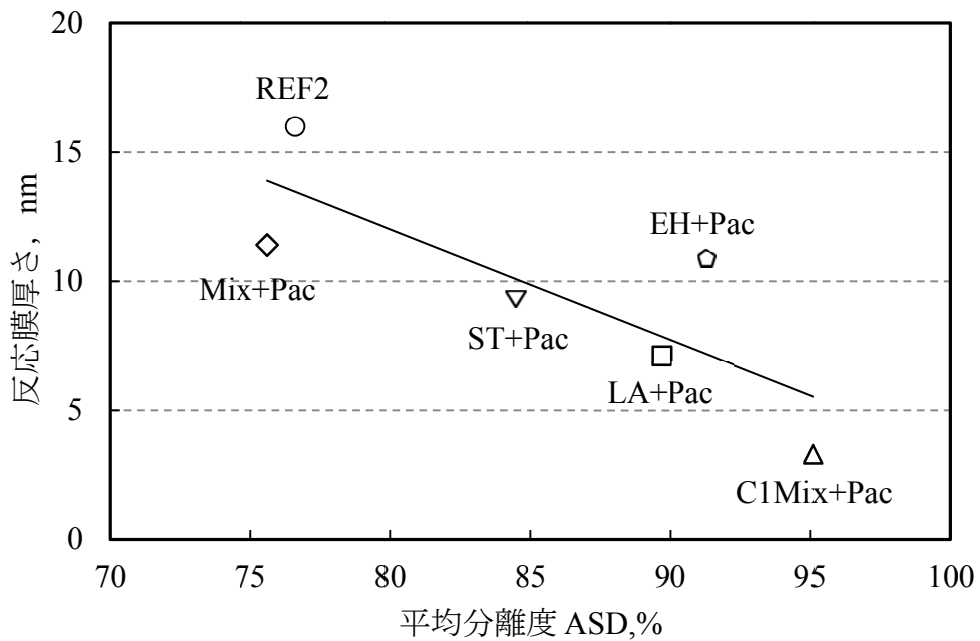


図 6.14 平均分離度 ASD と反応膜厚さの関係
(ボールオンディスク試験)

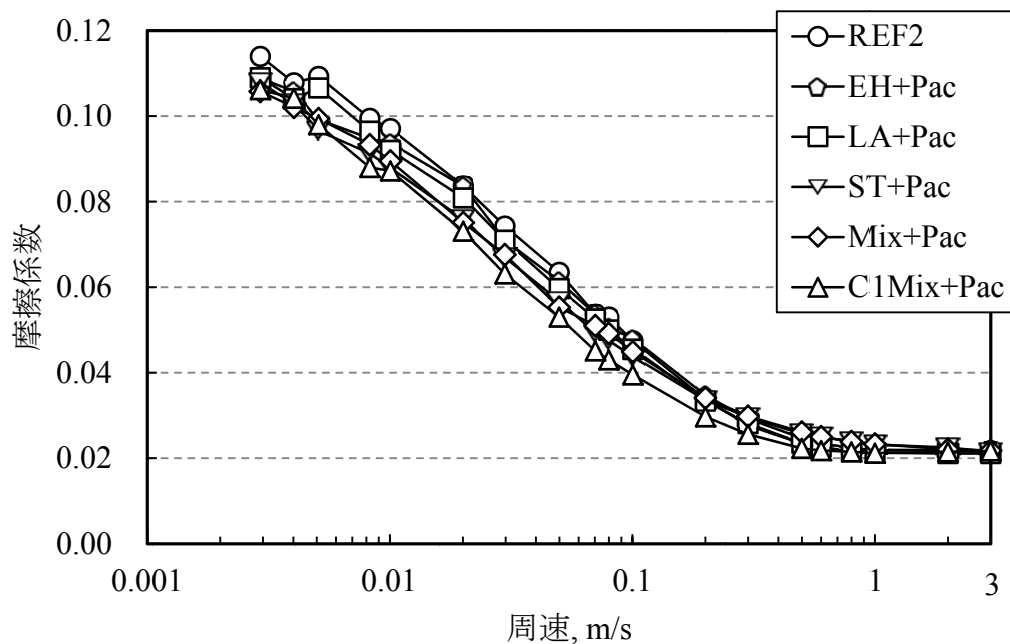


図 6.15 周速と摩擦係数の関係
(試験初期)

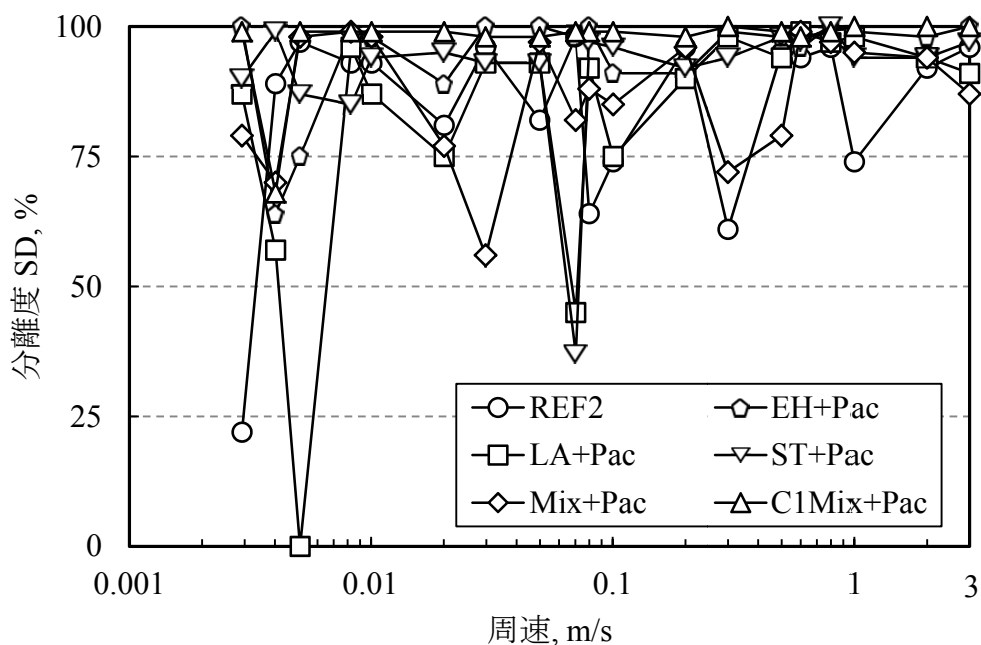


図 6.16 周速と分離度の関係
(試験初期)

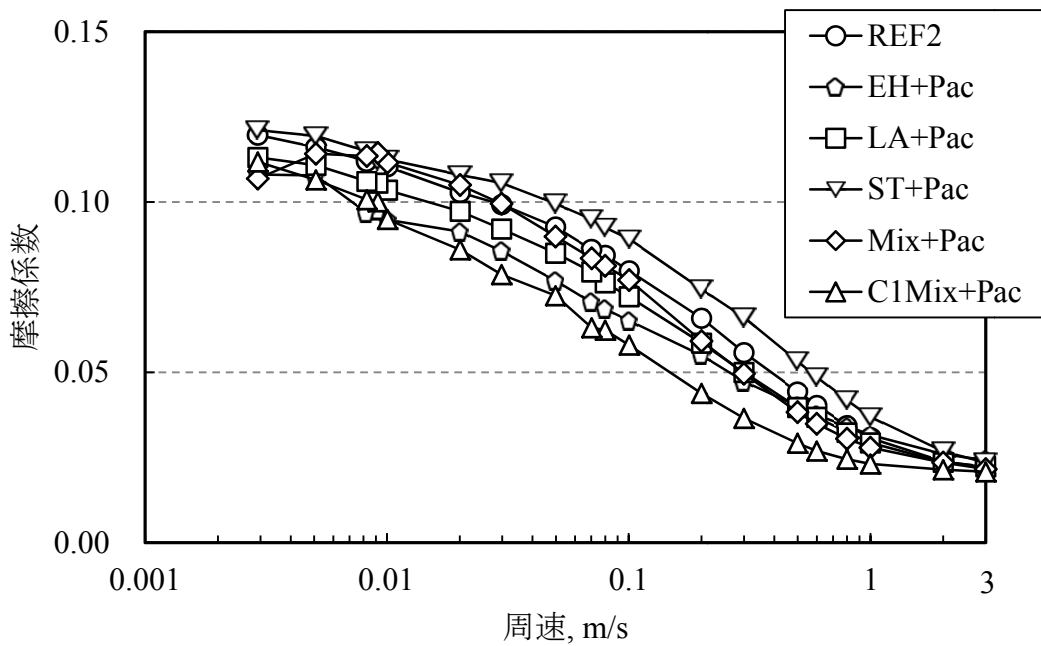


図 6.17 周速と摩擦係数の関係
(試験終了時)

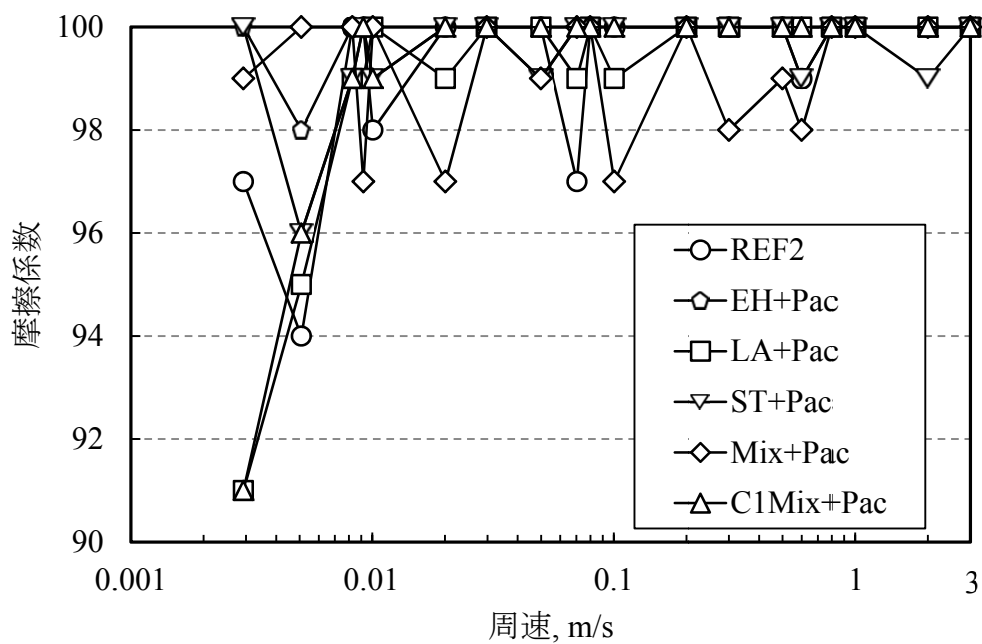


図 6.18 周速と摩擦係数の関係
(試験終了時)

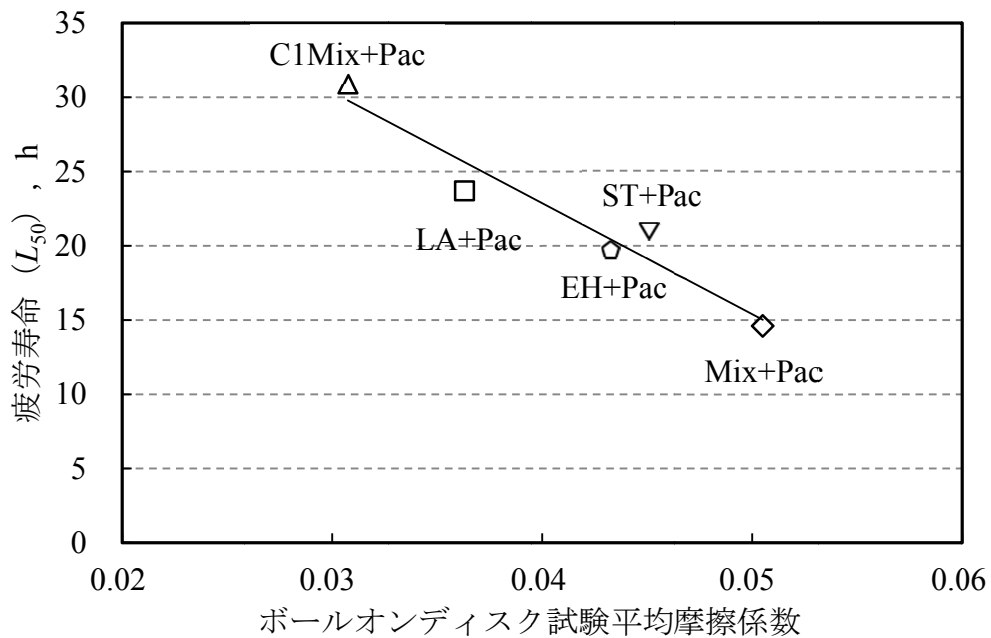


図 6.19 平均摩擦係数と疲労寿命 L_{50} の関係

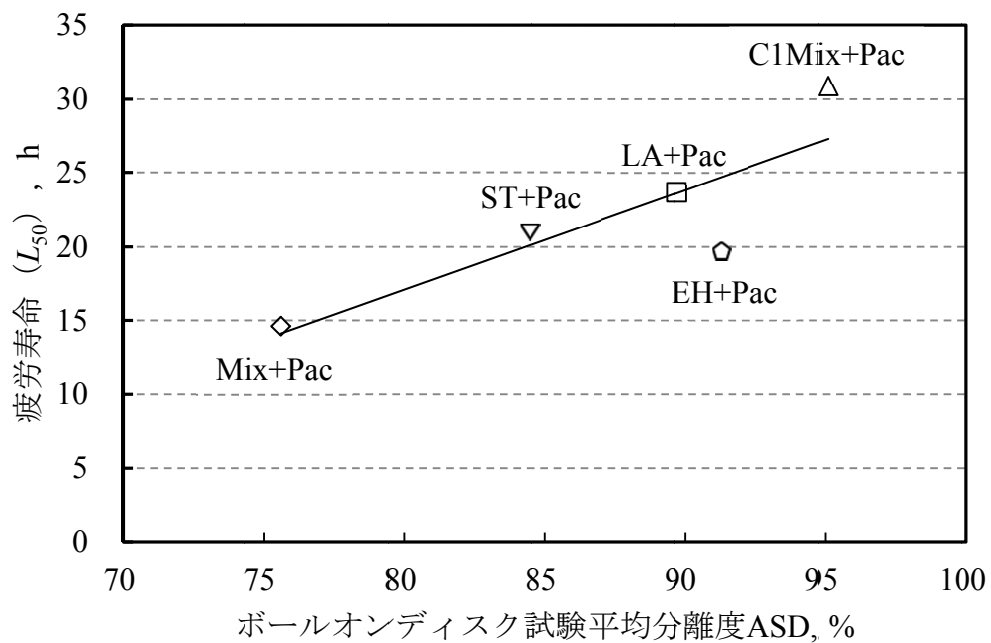


図 6.20 平均分離度 ASD と疲労寿命 L_{50} の関係

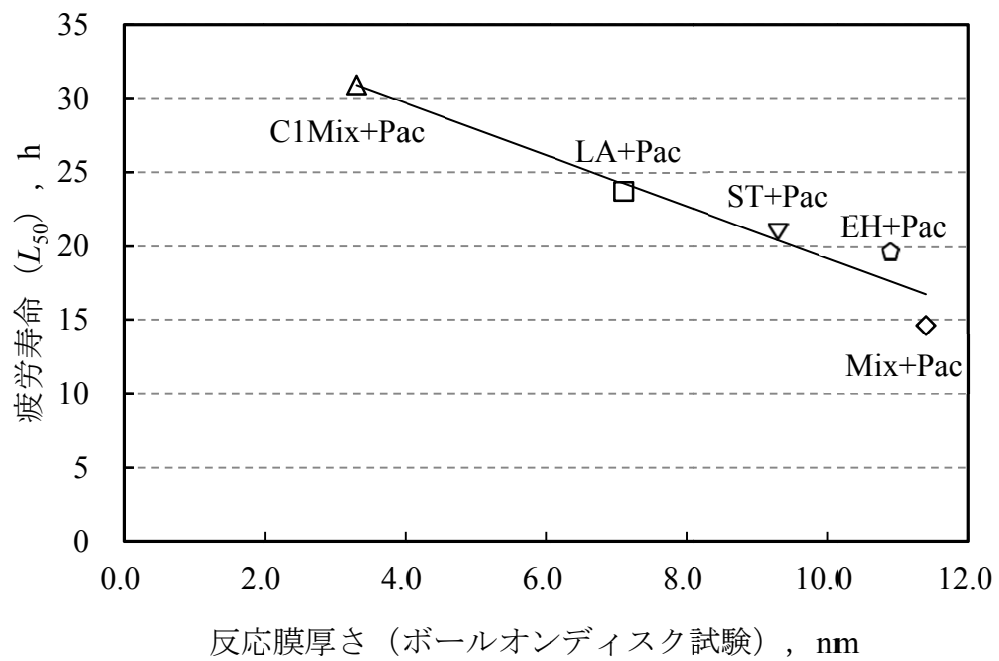


図 6.21 鋼球反応膜の厚さと疲労寿命 L_{50} の関係

参考文献

- 1) ASTM D2266, Standard Test Method for Wear Preventive Characteristics of Lubricating Grease (Four-Ball Method) .
- 2) ASTM D2596, Standard Method for Measurement of Extreme Pressure Properties of Lubricating Grease (Four-Ball Method) .
- 3) ASTM D2783, Standard Method for Measurement of Extreme Pressure Properties of Lubricating Fluids (Four-Ball Method) .
- 4) ASTM D4172, Standard Test Method for Wear Preventive Characteristics of Lubricating Fluid (Four-Ball Method) .
- 5) P. M. CANN, J. HUTCHINSON & H. A. SPIKES: The Development of a Spacer Layer Imaging Method (SLIM) for Mapping Elastohydrodynamic Contact, Tribology Trans., 39, 4 (1996) 915.
- 6) R. K. BROW, D. R. TALLANT, S. T. MYRES and C. C. PHIFER : The short-range structure of zinc polyphosphate glass, J. Non-Crystalline Solids, 191, 1 (1995) 45.
- 7) H. FUJITA and H. A. SPIKES: The formation of zinc dithiophosphate antiwear films, Proc. IMechE, Part J: Jour. Eng. Trib., 218, 4 (2004) 265.
- 8) D. DOWSON and HIGGINSON : “Elasto-Hydrodynamic Lubrication (SI Ed.)” Pergamon Press (1977) 89.
- 9) 曾田範宗, 山本隆司: 歯車のピッチング発生における接線力の役割, 潤滑, 20, 4 (1975) 268.

第7章 結論

本研究では、低粘度化による省燃費特性の向上を目的とした PAMA 配合油について、構造を明確にした PAMA を配合し、レオロジー特性向上のメカニズム、PAMA の摩擦低減および、摩耗防止剤との併用時の摩擦特性に加え、長期信頼性である疲労寿命特性への影響を検討し、PAMA の摩擦低減メカニズムを解明し、さらなる省燃費特性と長期信頼性に優れた潤滑油開発の指針を得ることを目的として実施した。本研究で得られた結果を以下に示す。

- (1) 潤滑油のレオロジー特性を改良するために、特別に合成した PAMA を配合し、構造とレオロジー特性への影響を評価した。本研究で合成・評価した PAMA では、C1Mix が高温での粘度低下を抑制する効果が高く、最も粘度温度特性を向上する効果が認められた。同程度の分子量の PAMA では、低温側のレオロジー特性の向上は、モノマー組成により流体力学的半径を小さくすること、一方、高温側のレオロジー特性の向上には、主鎖の炭素数を長くすることで流体力学的半径を大きくする効果によることが分かった。
- (2) PAMA は、金属表面に吸着することで、金属接触を抑制し、摩擦低減効果を示す。静的な条件での吸着性は、PAMA の極性とは相関は認められない。これらの PAMA は極低速条件において、吸着により理論膜厚よりも油膜を厚くする効果を示すが、0.01m/s で、数 nm レベルである。静的条件下での摩擦低減効果は、PAMA の吸着量で整理される。しかし、動的条件では、静的な吸着量との関係は認められない。これは、動的条件においては、吸着膜がせん断力により表面から脱着するためと考えられる。動的条件下においては、PAMA 吸着膜の表面被覆維持性が摩擦特性に大きく影響することが分かった。
- (3) PAMA と摩耗防止剤を併用した条件下における摩擦特性は、PAMA の表面被覆維持性がさらに大きく影響する。表面被覆維持性は、摩耗防止剤の反応膜形成性と関係があり、吸着膜が脱着すると、金属接触が起こり、摩耗防止剤が反応膜を形成する。本評価で用いた摩耗防止剤の反応膜は、せん断力が大きいいため摩擦係数は高くなる。この反応膜と摩擦係数には相関が認められ、反応膜が厚い方が摩擦係数は高い。省燃費効果を維持するためには、PAMA 吸着膜の表面被覆維持性が高いことが必要である。
- (4) 実用性能の一つである、長期信頼性としての疲労寿命特性を、高温転がり疲労試験機で評価した。試料油の相違は PAMA の構造のみで、市販 ATF に使用されるパッケージ

添加剤を配合した。評価条件での物性は同じであるが、疲労寿命には明確な差異が認められ、評価PAMAの中では、C1Mixが最も長い疲労寿命特性を示し、Mixが最も短い結果となった。疲労寿命向上には接線力を低減することが効果的であり、高温転がり試験においてもC1Mixは摩擦係数が最も低く、試験後のディスクの表面分析からも、摩耗防止剤の構成元素のリンや硫黄の検出量は少なかった。

- (5) 疲労寿命向上のメカニズムを解明するために、ボールオンディスク試験機により、摩擦特性を評価した。その結果、フルフォーミュレーションにおいても、PAMAの吸着膜の表面被覆維持性が大きく影響することが確認された。PAMAの表面被覆維持性が高いと、摩擦低減効果も高く、摩耗防止剤由来の反応被膜は薄い。ボールオンディスク試験結果と疲労寿命特性には、明確な相関が確認されたことから、疲労寿命試験においても、PAMAの吸着により、接線力を低く抑えることで、疲労寿命が長くなることが分かった。本評価の中では、C1Mixが、すべての評価において最も摩擦低減効果が高いことが分かった。これに対して、摩擦低減効果の低いPAMAは、PAMA単体と摩耗防止剤との併用系ではLAが最も劣る結果となっているが、フルフォーミュレーション系ではMixが最も疲労寿命が短い。PAMAの金属への吸着は、組み合わせる添加剤や基油の極性等に大きく影響を受けるため、添加剤系が異なる場合については、PAMAの極性の制御が必要となることが分かった。

研究業績

1) 査読付論文

- ①田川一生, 村木正芳: ポリアルキルメタクリレート系添加剤の構造と摩擦低減機構, トライボロジスト, 60, 5 (2015) 342-348.
- ②田川一生, 村木正芳: 転がり軸受の疲労寿命に及ぼすポリアルキルメタクリレート系添加剤の影響, トライボロジスト, 60, 11 (2015) 752-759.

2) 国際会議発表

- ①Kazuo Tagawa, Kouhei Masuda and Masayoshi Muraki : **Influence of polymer structure on frictional properties**, Proc. of World Tribology Congress 2013, Torino, Italy, September 8-13, 2013, 796.
- ②Kazuo Tagawa, and Masayoshi Muraki : **Influence of polymer structure on frictional properties and fatigue life**, Inter National Tribology Conference 2015, Tokyo.

3) 国内会議口頭発表

- ①田川一生, 村木正芳: 摩擦摩耗特性に及ぼすポリマー構造の影響, 日本トライボロジー学会 トライボロジー会議予稿集, 福岡 (2013-11) A17.
- ②田川一生, 村木正芳: オリゴマー分子配合油の転がり-すべり条件下における摩擦低減効果, 石油学会第 43 回石油・石油化学討論会要旨集, 北九州 (2013-11) 175.
- ③田川一生, 村木正芳: ポリマーの吸着性と摩擦低減効果の関係, 日本トライボロジー学会 トライボロジー会議予稿集, 盛岡 (2014-11) 435.
- ④田川一生, 村木正芳: 高粘度基材配合油の摩擦摩耗特性, 石油学会第 44 回石油・石油化学討論会, 旭川 (2014-11) 72.
- ⑤田川一生, 村木正芳: ポリアルキルメタクリレート系粘度指数向上剤の構造と転がり疲労寿命特性, 日本トライボロジー学会 トライボロジー会議予稿集, 姫路 (2015-5) 199.

謝 辞

本研究は、社会人として湘南工科大学大学院工学研究科（博士後期課程）に在学し、行ったものであります。本研究の実施、および博士論文をまとめるにあたり、丁寧かつ熱心なご指導を賜りました指導教員の湘南工科大学 機械工学科 村木 正芳教授に心から感謝いたします。思えば社会人なりたての私にトライボロジーの基礎からご指導をいただき、その集大成として社会人博士課程への進学およびトライボロジー研究全般にわたるまで暖かいご指導に深く感謝しております。また、論文をまとめるにあたり論文審査委員副査としてご指導ご助言をいただきました湘南工科大学大学院 大谷 俊博教授、北洞 貴也教授、田中 秀明教授には心よりお礼申し上げます。

実験のほとんどは、在籍する JX エネルギー株式会社中央技術研究所 潤滑油研究所にて実施したもので、本論文の発表の機会を与えていただきました JX エネルギー株式会社 常務執行役員 中央技術研究所 五十嵐 仁一博士、また、潤滑油研究所において現在のプロフェッショナル系の職種に進むことをご助言いただきました元潤滑油研究所長 三島 優博士、ご承認を頂きました前中央技術研究所長 岡崎 肇博士、社会人博士課程に進学することを応援していただきました前潤滑油研究所長 小西 徹様、めぐまれた研究環境を与えていただきました潤滑油研究所長 小宮 健一様、駆動系油グループ マネージャー 黒澤 修様、さらに様々な実験を優先的に実施させていただいた駆動系油グループをはじめ潤滑油研究所員の方には深くお礼を申し上げます。

最後に、自分の思う道に進むことに対して理解し支えてくれた妻と、応援してくれた子供たち、精神的に支えてくれた両親に対して深い感謝の意を表して謝辞といたします。