

# 学位論文

低燃費自動車のエンジンに使用する  
潤滑油を用いた摩擦低減に関する研究

2021 年 3 月

小野寺 康

# 目次

第 1 章 序論 .....	1
1.1 緒言 .....	1
1.2 ハイブリッド化による潤滑条件の変化 .....	2
1.3 エンジン油を用いた摩擦低減技術 .....	4
1.4 ハイブリッド化で求められるエンジン油の低粘度化 .....	5
1.5 摩擦調整剤に関するこれまでの研究 .....	6
1.5.1 反応型 FM .....	6
1.5.2 吸着型 FM .....	7
1.6 反応型 FM と吸着型 FM とその作用メカニズムの違い .....	11
1.7 反応型 FM と吸着型 FM の相互作用 .....	12
1.8 研究目的と本論の構成 .....	14
第 2 章 低温低粘度化技術とその燃費効果 .....	16
2.1 緒言 .....	16
2.2 実験方法 .....	19
2.2.1 試料油の設計 .....	19
2.2.2 試験方法 .....	19
2.3 実験結果と考察 .....	22
2.3.1 試料油の粘度特性 .....	22
2.3.2 試料油の摩擦特性 .....	22
2.3.3 エンジンモータリング試験結果 .....	23
2.4 結言 .....	27
第 3 章 反応型 FM と吸着型 FM 共存下の摩擦特性の解明 .....	28
3.1 緒言 .....	28
3.2 実験方法 .....	29
3.2.1 試料油 .....	29
3.2.2 摩擦試験方法 .....	30
3.2.3 分析方法 .....	31
3.3 実験結果と考察 .....	32
3.3.1 温度の影響 .....	32
3.3.2 MoDTC の摩擦低減効果におよぼす ZnDTP の影響 .....	34

3.3.3 ZnDTP 含有基油における各 FM 添加による摩擦特性.....	38
3.3.4 吸着型 FM , MoDTC, ZnDTP 共存下の摩擦特性 .....	42
3.3.5 反応型 FM と吸着型 FM 共存による FM の配合指針 .....	47
3.4 結言 .....	50
第 4 章 反応型 FM と吸着型 FM の吸着特性とその相互作用の解明.....	51
4.1 緒言 .....	51
4.2 実験方法.....	52
4.2.1 QCM 法 (QCM-D 法) .....	52
4.2.2 吸着特性の解析 .....	57
4.2.3 吸着量の測定 .....	60
4.2.4 試料油 .....	61
4.3 実験結果と考察.....	62
4.3.1 添加剤単独の吸着特性 .....	62
4.3.2 添加剤共存下の吸着特性 .....	76
4.3.3 摩擦試験と吸着試験から得られた添加剤相互作用メカニズム .....	79
4.4 結言 .....	81
第 5 章 結論 .....	82
参考文献 .....	83
謝辞 .....	86
研究業績 .....	87
略称一覧 .....	89

## 第 1 章 序論

### 1.1 緒言

地球温暖化防止のために二酸化炭素排出量の削減が求められている。日本政府が 2050 年カーボンニュートラルの政策目標を表明するなど，その動きは加速しており，自動車産業にとって最も重要な使命の一つがエネルギー使用効率の向上になっている。エネルギー使用効率の向上のための対策の一つとして，自動車の動力源の電動化が挙げられる。

動力源として内燃機関（Internal Combustion Engine: ICE）とモーターを組み合わせたハイブリッド車は，ICE よりも燃費を向上するとともに，液体燃料の活用による長い航続距離，短い充電時間というメリットを持つ。そのため，図 1-1 に示すとおり [1]，今後，電気自動車，燃料電池車の普及が進むものの，2050 年においてもガソリンハイブリッド車，ディーゼルハイブリッド車，また，それぞれのプラグインハイブリッド車などが大きな割合で残存することが予想される。したがって，その低燃費化は，これまで以上に重要な課題になると考えられる。

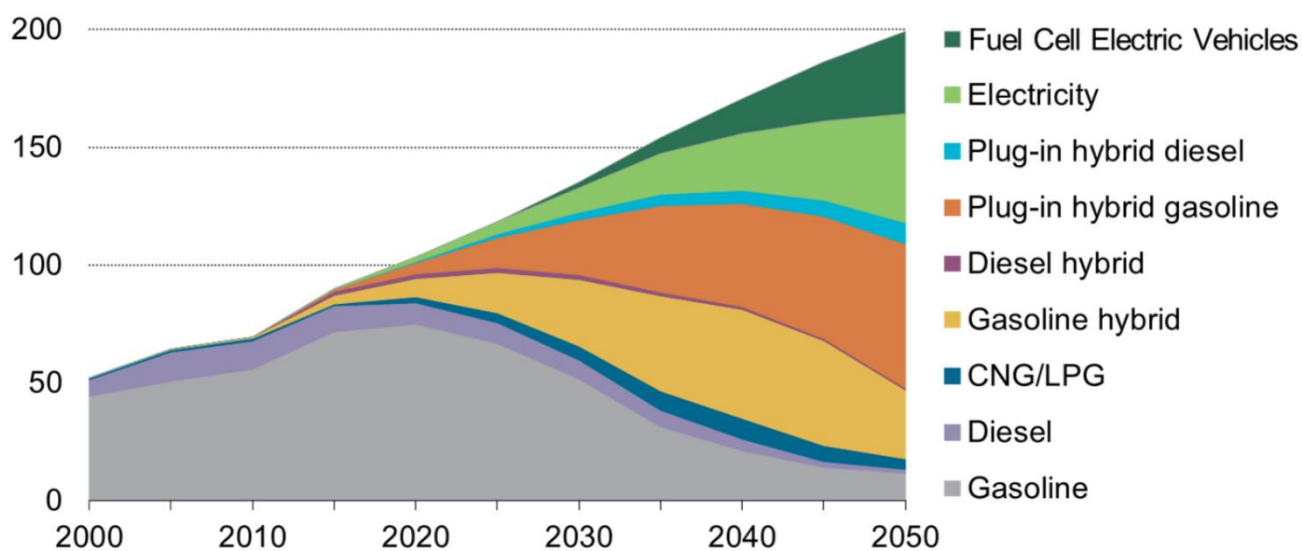


図 1-1 自動車の動力源の変遷の予測 [1]

## 1.2 ハイブリッド化による潤滑条件の変化

ハイブリッド車のエンジンにおいては、従来型の内燃機関車のエンジンと比較して、潤滑条件が変化しているのです。その普及により潤滑油にとっても新たな課題が生じてきている。

ハイブリッド車においては、エンジンとモーターとを使い分けができるので、エンジンの熱効率が良い回転数を中心に運転できること、および、減速時に回生エネルギーを蓄えられることにより、エンジン運転がより効率的に行われている。そのため、ハイブリッド車のエンジン油温は、従来の内燃機関車に比べて大幅に低くなる。図 1-2 に全世界の燃費測定に使用されるワールドワイド・ライトデューティ・テスト・サイクル (WLTC) [2]における従来型の内燃機関車とハイブリッド車のエンジン油温の比較を示す。ハイブリッド車では、低温 (40℃付近) ～中温域 (60℃付近) での運転時間の割合が増加している。したがって、低温～中温域でのエンジン油による摩擦低減、および、エンジン油の低粘度化がさらなる燃費向上のための重要となっている。

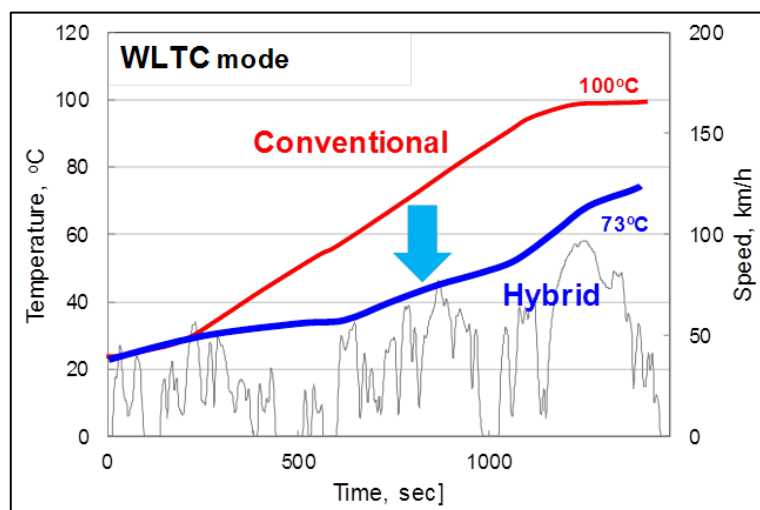


図 1-2 WLTC モードでのエンジン油温の比較

ハイブリッド化の進展に伴い、エンジン油を用いた燃費測定方法についても、より低温条件が重視されるようになってきた。表 1.1 に日本自動車技術会規格組織 (Japanese Automotive Standards Organization : JASO) が設定した燃費試験法 (M366) の試験条件を示す[3]。エンジン油温は、ハイブリッド車の主な油温に相当する 35℃～67℃に設定されていることがわかる。

エンジン油は、動弁系、クランクシャフトのメイン軸受、コンロッド軸受、ピストン・シリンダー間など、様々な部位を潤滑する。したがって、ハイブリッド車のようにエンジン油温自体が低下した場合でも、燃焼室に近い高温しゅう動部 (ピストン・シリンダー部等) は残るため、従来の内燃機関車と同様に高温部でも適切に潤滑されるように設計する必要がある。

表 1.1 JASO 燃費試験法 [3]

Stage	Engine Speed (r/min)	Torque (Nm)	Main Gallery Oil Temp. (°C)	Coolant Temp. (Outlet) (°C)	Weight Factor (%)	Nominal Power (kW)
1	1 000	10	64	73	20.0420	1.047198
2	1 300	87	67	67	20.4407	11.843804
3	1 570	94	64	64	14.2497	15.454541
4	1 970	95	47	67	13.4313	19.598302
5	1 600	91	37	37	18.5310	15.247196
6	1 300	22	35	35	13.3054	2.994985

そこで、ハイブリッド車に適用されるエンジン油には、従来の内燃機関に求められてきた高油温下での低摩擦化や高い信頼性能の発現に加えて、低油温でも優れた性能を発揮することが要求される。その結果、ハイブリッド車用エンジン油には広い温度領域で優れた性能を発揮することが必要となる。

### 1.3 エンジン油を用いた摩擦低減技術

エンジンには、様々なしゅう動部位があり、様々な条件（低速～高速，低油温～高油温，低面圧～高面圧）で運転されるため，それぞれの部位，運転条件に応じたエンジン油の摩擦低減技術が必要となる．

図 1-3 にエンジンの各部位とストライベック曲線との関係を示す．エンジン内で最も潤滑条件が厳しいのは動弁系である．動弁系では，境界潤滑下のしゅう動が余儀なくされる．また，ピストン・シリンダー間の潤滑においても，特に上下死点付近においては，しゅう動速度が著しく小さくなり，境界潤滑から混合潤滑の厳しい潤滑条件となる．これらのしゅう動部位はエンジン内の摩擦損失の大きな割合を占めるため，その低摩擦化は重要な意味を持つ．そのため，エンジン油にはさまざまな種類の摩擦調整剤（Friction Modifier：FM）が用いられている．その効果を図 1-3 に青線で示す．

一方，クランクシャフトのメイン軸受，コンロッド軸受については，始動停止などの一部の場合を除いて，流体潤滑になるように設計されている．また，ピストン・シリンダー間の潤滑においても大部分は流体潤滑に設計されている．これら流体潤滑下では，潤滑油の粘性抵抗による摩擦損失が大きくなるため，低粘度化が重要となる．低粘度化は，ストライベック曲線において，潤滑状態を図 1-3 の青線で示した方向に移動させる効果があり，摩擦損失の低減をもたらす．

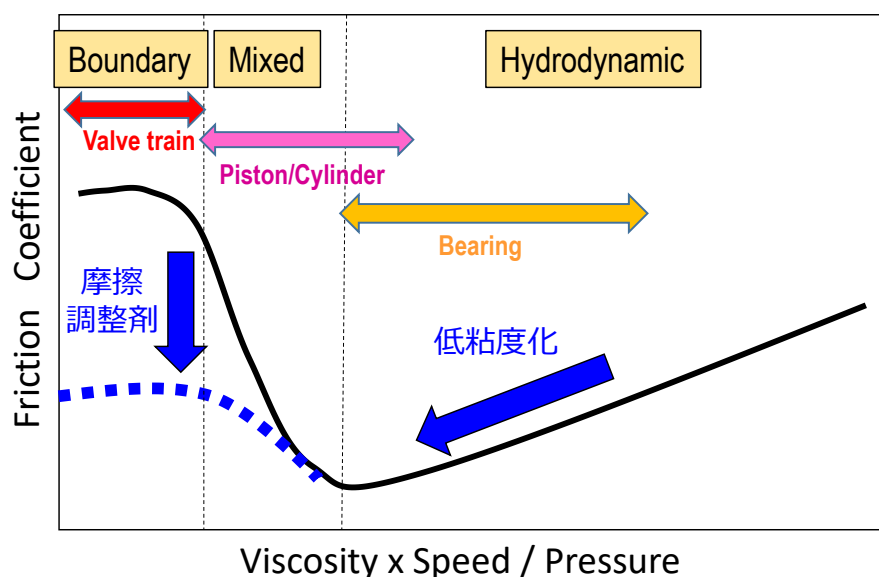


図 1-3 エンジンの潤滑状態と摩擦低減技術

このようにエンジン油に対しては，境界・混合潤滑領域での低摩擦化技術と流体潤滑領域での低粘度化技術が求められている．

#### 1.4 ハイブリッド化で求められるエンジン油の低粘度化

従来から、エンジン油の粘性抵抗低減による燃費向上を目指して低粘度化が進んでいる。長らくアメリカ自動車技術会（Society of Automotive Engineers : SAE）の SAE J300 のエンジン油粘度分類では、その最低粘度グレードは SAE 0W-20 であったが、低粘度化の流れを受けて、2013 年に SAE 0W-16 を含めるように改訂され[4]、2015 年には、新たに 2 つの低粘度グレード、SAE 0W-8 と SAE 0W-12 を含めるように再度改訂された[5]。さらにこれら粘度グレードの改訂に加えて、低粘度グレードのエンジン油を普及するために、エンジン油の品質規格についても更新されてきている。2015 年に SAE 0W-16 がアメリカ石油協会 (American Petroleum Institute : API) のサービスカテゴリー SN/RC の一部となり[6]、国際潤滑油標準化認証委員会 (International Lubricant Standardization and Approval Committee : ILSAC) は、SAE 0W-16 を ILSAC GF-6B 規格として規定した[7]。さらに、日本では、日本自動車技術会規格組織 (Japanese Automotive Standards Organization : JASO) が SAE 0W-8 と SAE 0W-12 に適合した新規格 GLV-1 を策定した[8]。

それにともない、従来の 0W-20 油に加え、低粘度油である 0W-16 油、0W-8 油が開発され、市場への導入が始まった[9]。図 1-4 に代表的な 0W-20 油、0W-16 油、0W-8 油の粘度特性を示す。図 1-4 に示す通り、これらの低粘度油においては、40℃～100℃にわたる低温～高温のすべての範囲において粘度が低減している。低粘度化は、油膜形成に支障をきたすため、その信頼性確保が課題となっている。そのため、低粘度油を充填できるように適合した車両においては、高温での信頼性をエンジン本体の設計変更により確保している。しかしながら、設計変更にはコストがかかるため、0W-8 油を充填可能な、「0W-8 油適合車」の普及は限られている。

ハイブリッド車においては低油温化が進むため、摩擦低減には低油温での低粘度化技術が重要となる。ただし、ハイブリッド車においても高温での潤滑状態は残るため、単純な低粘度化はエンジンの信頼性を損ねることにつながる。そのため、ハイブリッド車用エンジン油は、高温は高粘度を維持したまま低温では低粘度を示す粘度調整技術が必要とされる。

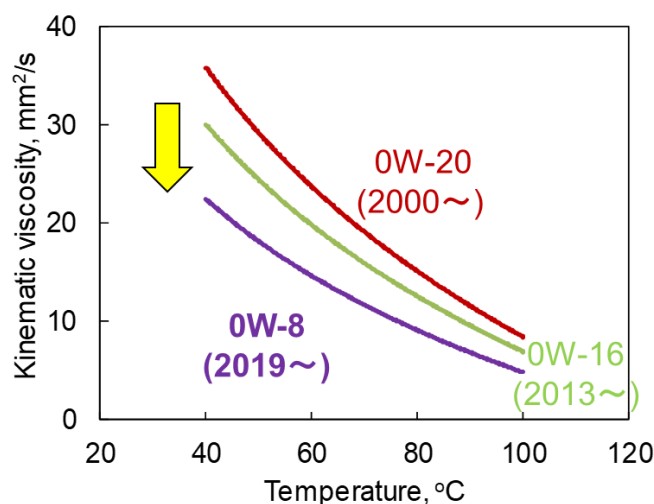


図 1-4 エンジン油の低粘度化



## 1.5 摩擦調整剤に関するこれまでの研究

潤滑油の摩擦を低減するために、摩擦調整剤 (FM) が用いられている。FM は金属表面に吸着あるいは反応することにより、皮膜を形成して摩擦低減効果を発現する。通常のエンジン油においても、品質規格に含まれる低燃費性能を満足するために FM が使用されている。大きく分けると、FM はモリブデンジチオカーバメート (MoDTC) に代表される反応型 FM と、グリセリルモノオレート (GMO) に代表される吸着型 FM に分類される。以下にそれぞれの作用機構と特徴について述べる。

### 1.5.1 反応型 FM

低燃費エンジン油では、摩擦を低減するために、MoDTC が広く使われている。MoDTC の構造と作用機構を図 1-5 に示す。MoDTC は、高温条件での分解反応により二硫化モリブデン ( $\text{MoS}_2$ ) をしゅう動表面に形成して摩擦低減効果をもたらす [10]。このように表面との反応によって摩擦を低減する添加剤を反応型 FM と定義する。MoDTC は、分解により  $\text{MoS}_2$  の反応膜を生成し摩擦低減効果を発現するため、比較的厳しいしゅう動条件で大きな摩擦低減効果を発揮する。一方、低温条件ではその分解反応が十分に進まないため、 $\text{MoS}_2$  を十分に生成することができず、その摩擦低減効果は小さくなる [11]。

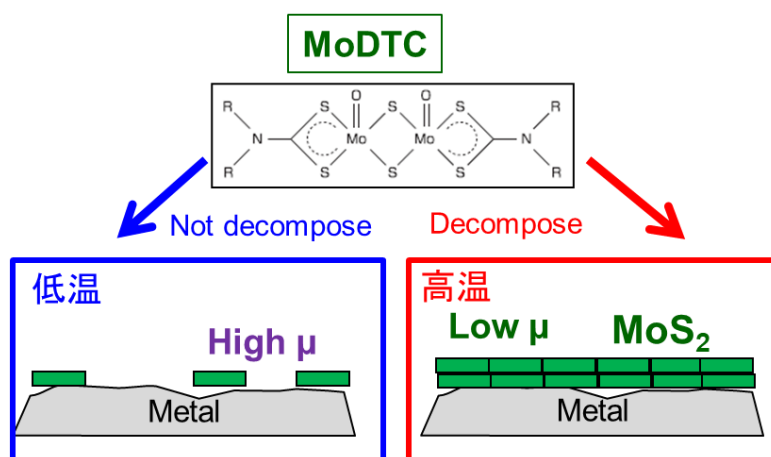


図 1-5 MoDTC の構造と作用機構

図 1-6 に MoDTC の摩擦低減効果の温度依存性を示す。MoDTC は  $100^\circ\text{C}$  では摩擦低減効果を発揮するが、 $40^\circ\text{C}$  ではその効果は見られない。

前述の通り、ハイブリッド車のエンジンでは油温が低いため、MoDTC による摩擦低減効果が発揮される部位は少なくなる。そのため、MoDTC 以外の FM による摩擦低減の発現が重要な設計を担う。

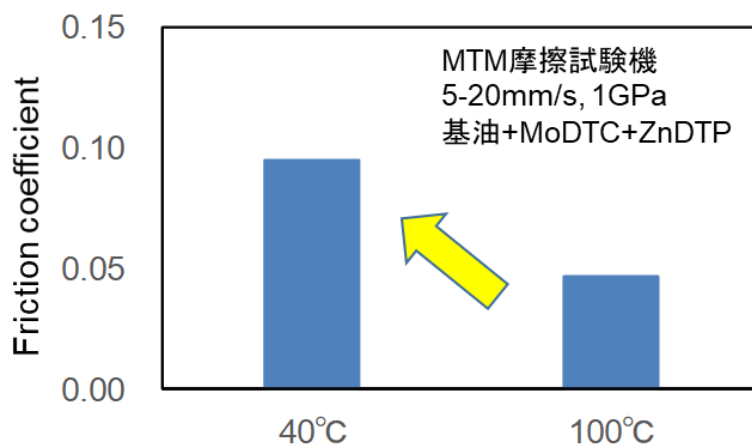


図 1-6 MoDTC の摩擦低減効果の温度依存性

### 1.5.2 吸着型 FM

低油温で摩擦低減効果を発揮するため、分解による反応膜生成を必要しないタイプの FM に着目した。これらは一般に油性剤とも呼ばれるもので、摩擦界面に吸着膜を形成することにより、金属間接触を防いで摩擦低減効果を発揮する。吸着型 FM 化合物としては、カルボン酸、アルコール、エステルなどの極性官能基を持つ有機分子が挙げられる。図 1-7 に吸着型 FM のモデルを示す[12]。

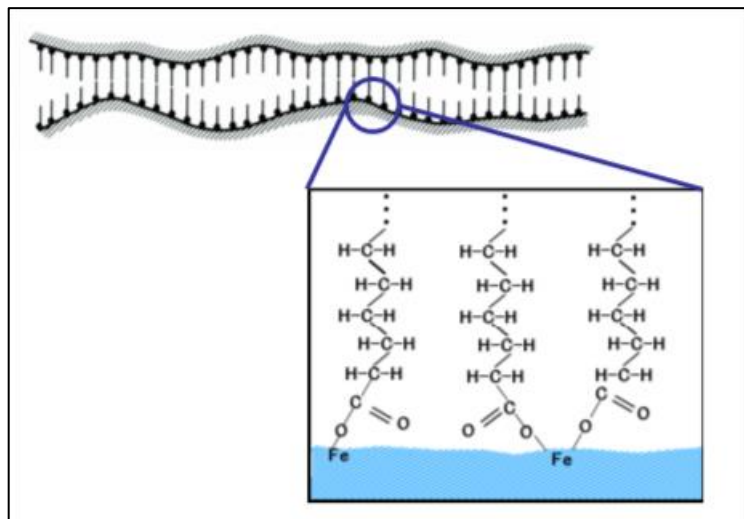


図 1-7 吸着型 FM モデル[12]

McFadden らは、超高真空中で準備した銅清浄面にフッ化アルコールを吸着させ、被覆率と摩擦係数を比較した(図 1-8)[13]。その結果、摩擦低減効果の発現には被覆率が 1 以上、すなわち単分子以上の吸着層の形成が必要であることを明らかにした。

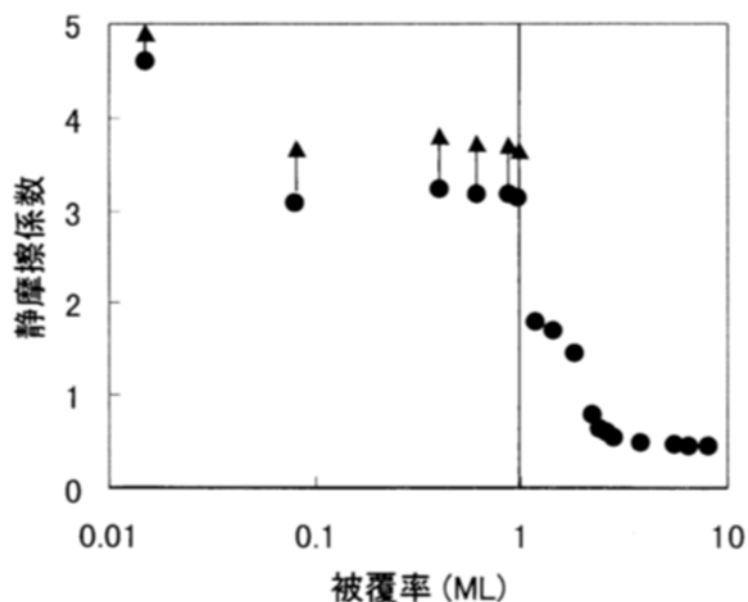


図 1-8 有機皮膜の被覆率と潤滑性[13]

吸着型 FM は，一般には金属表面に吸着する極性基と，油への溶解性を確保するための油性基から構成されている．図 1-9 に吸着型 FM の代表である GMO の例を示す．GMO は極性を持つ水酸基とエステル基と非極性の炭化水素基であるオレイル基から構成されている．水酸基とエステル基は金属表面への吸着性をオレイル基は油への溶解性を担っていると考えられる．

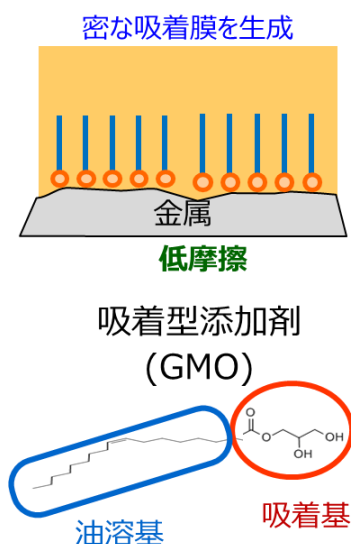


図 1-9 GMO の構造と吸着形態

これまで吸着型 FM としては，GMO やオレイン酸に代表される低分子のものが使用されてきた．近年，ポリマー骨格と官能基からなるポリマー型摩擦調整剤（ポリマーFM）と呼ばれる新しい吸着型 FM が広く研究されるようになってきた[14-18]．ポリマーFM も油溶基と吸

着基を持つという点では、従来の低分子の吸着型 FM と同様である。ポリマーであるため、油溶基と吸着基の種類、大きさ、数等を調整できるので、分子設計の自由度が高いというメリットがある。Muller らは、官能基を持つポリマーが低速域で油膜厚さを増大し、摩擦係数を低減することを示し、その要因としてポリマーが表面に厚い吸着層を形成することを提唱した[15]。また、ポリマーFM は、その分子サイズの大きさから、従来の摩擦調整剤よりも小さい分子数で効果を示すことが期待されている。

村木らは、アクリレート骨格を持つポリマーに、油溶性基としてのラウリル基と吸着基としてのヒドロキシエチル基からなる PLA/HEA を用い、ピンオンディスク試験の結果、PLA/HEA が FM 効果を示すことを報告している（図 1-10、図 1-11）[16]。

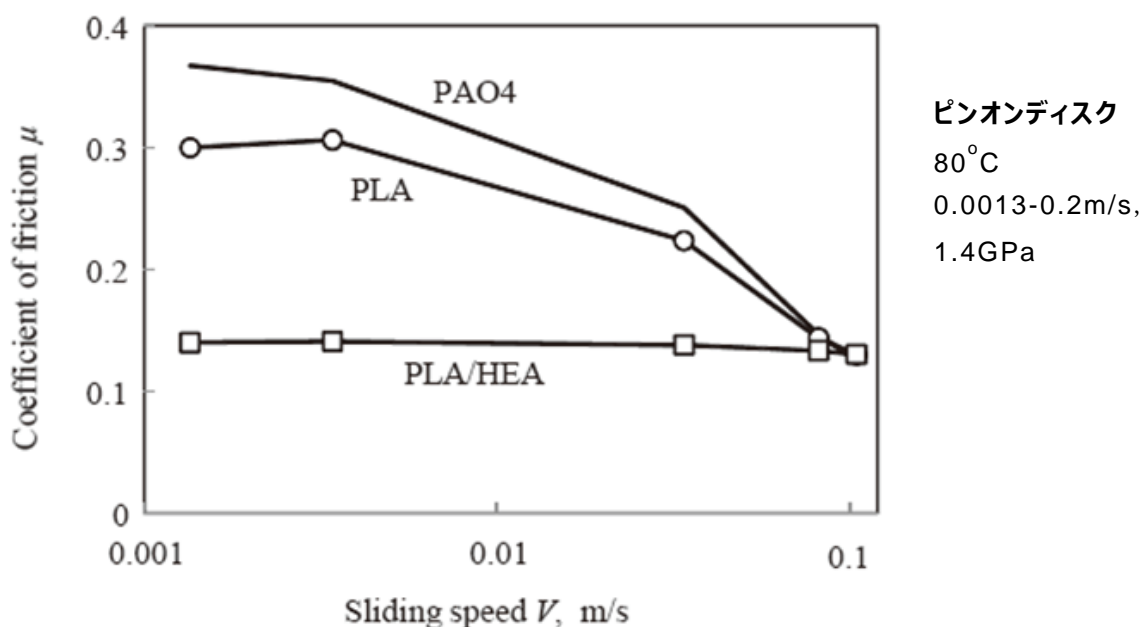


図 1-10 ポリマーFM による摩擦低減効果[15]

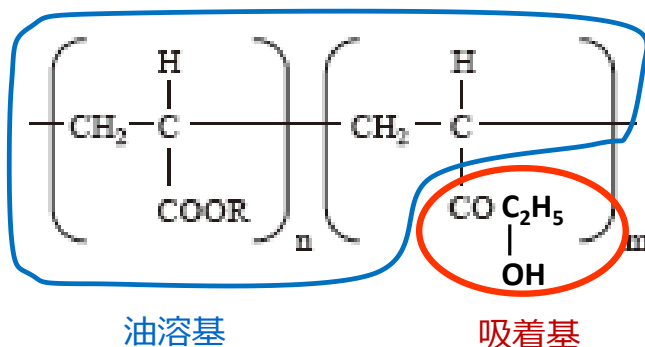


図 1-11 ポリマーFM の構造と吸着形態

後藤らは、吸着基として水酸基を持ち、ポリメタクリレート骨格から成るポリマーFMについて調べ、摩擦低減効果を発揮することを確認した。その場フーリエ変換赤外吸収スペクトル分析法を用いた解析から、ポリマーFMの濃縮多重吸着層が表面アスペリティ間の直接接触を防止し摩擦を低減をもたらす、とその摩擦低減メカニズムについて提案している[18]。

このようにポリマーFMは、従来型の低分子の吸着型FMに代わる新たな添加剤として期待され、その摩擦低減メカニズムも明らかにされつつある。

## 1.6 反応型 FM と吸着型 FM とその作用メカニズムの違い

反応型 FM は、高温で分解して生成する反応膜により摩擦を低減するので、その効果は高温では高く低温では低い。一方、吸着型 FM は、分子の運動がおだやかな低温で表面に吸着しやすいが、高温では表面に吸着しにくくなるため、摩擦低減効果は低温では高く、高温では低い（図 1-12）。したがって、反応型 FM と吸着型 FM はそれぞれの効果を発揮する温度域が異なっている。

前述の通り、特にハイブリッド車のエンジンにおいては、幅広い温度条件での摩擦低減効果の発現が必要とされるため、反応型 FM と吸着型 FM の共存が添加剤の設計において重要となる。

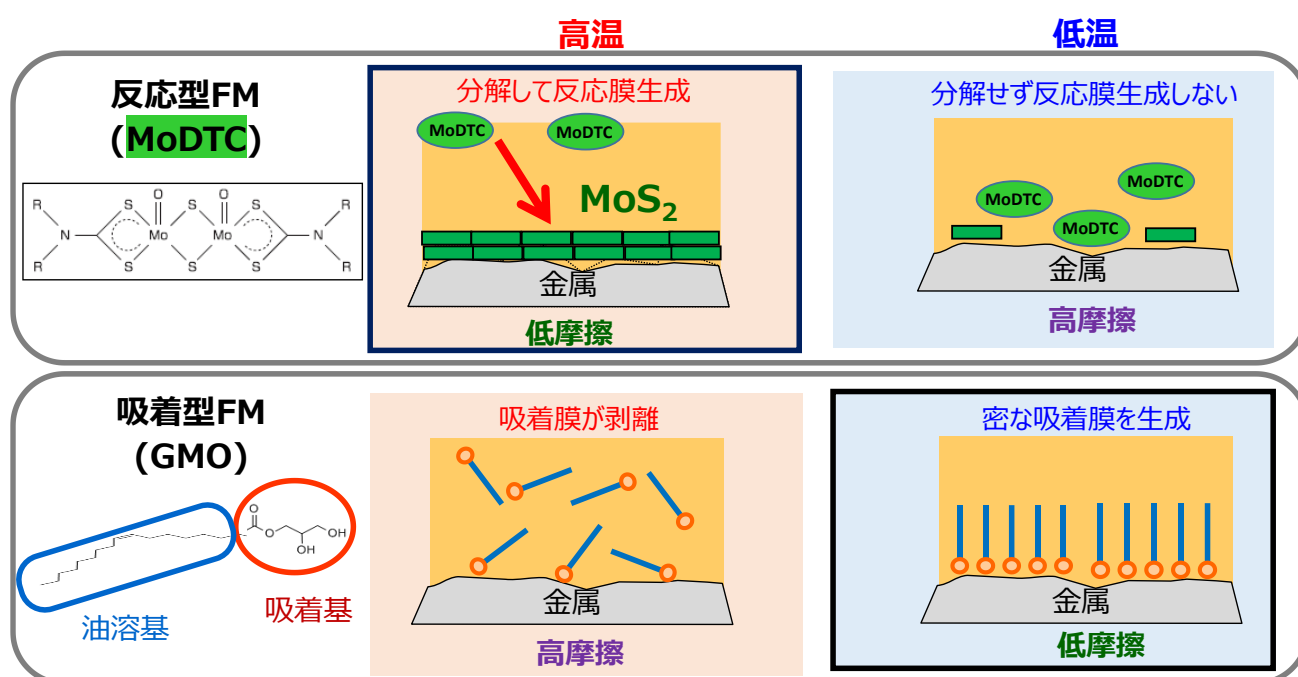


図 1-12 反応型 FM と吸着型 FM とその作用メカニズムの違い

## 1.7 反応型 FM と吸着型 FM の相互作用

広い温度領域で低摩擦を実現するためには、摩擦低減効果を発揮する温度域が異なる反応型 FM と吸着型 FM を併用することが有効と考えられる。しかしながら、両者を併用した場合は、添加剤同士の相互作用により、必ずしも両方の FM の効果が発揮されるとは限らないことが知られている。

Guegen らは、複数の FM 存在下での相乗効果と阻害効果について研究し、(1) 摩擦係数がいずれの摩擦係数より高くなる場合、(2) 摩擦係数がいずれの摩擦係数よりも低くなる場合、(3) 摩擦係数が両者の中間的な値をとる場合 (図 1-13)、(4) 摩擦係数がいずれかの一方と同じになる場合の 4 つのケースに場合分けされることを示した [19]。

一方、大久保らは、図 1-14 に示す通り、MoDTC とポリマー FM を併用すると、MoDTC 由来の  $\text{MoS}_2$  皮膜と MoDTC とポリマー FM との両分子から構成される高粘性の分厚い吸着膜を生成し、摩擦低減の相乗作用を示すことを明らかにした [20]。この結果は、反応型 FM と吸着型 FM を適切に併用することで、広い温度領域での摩擦低減できる可能性を示唆するものである。

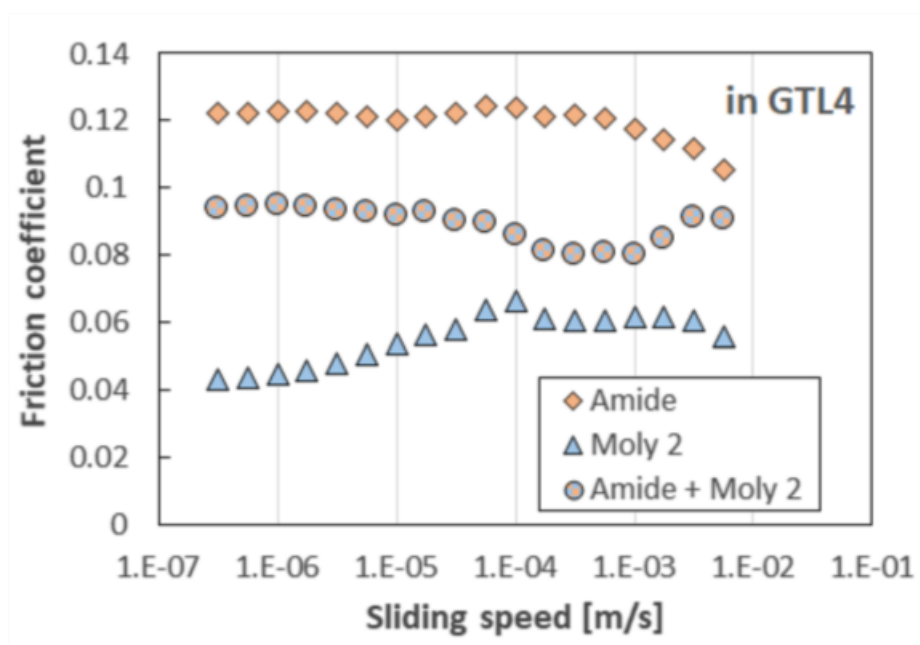


図 1-13 反応型 FM と吸着型 FM (低分子) 共存下の摩擦特性 [19]

反応型 FM と吸着型 FM との相互作用を考えていく上で、競争吸着という観点が重要となる。図 1-15 に示すように、反応型 FM による反応膜の生成機構としては、まず、金属表面に反応型 FM が吸着し、その後しゅう動により反応膜が生成されることが考えられる。

したがって、反応型 FM と吸着型 FM が共存すると、図 1-16 に示すように、より金属表面に吸着しやすい吸着型 FM が金属表面全体を被覆するため反応型 FM が吸着しにくくなり、低摩擦反応膜の形成が阻害されることが考えられる。そのため、反応型 FM と吸着型 FM との相互作用を理解することが添加剤設計においては重要である。

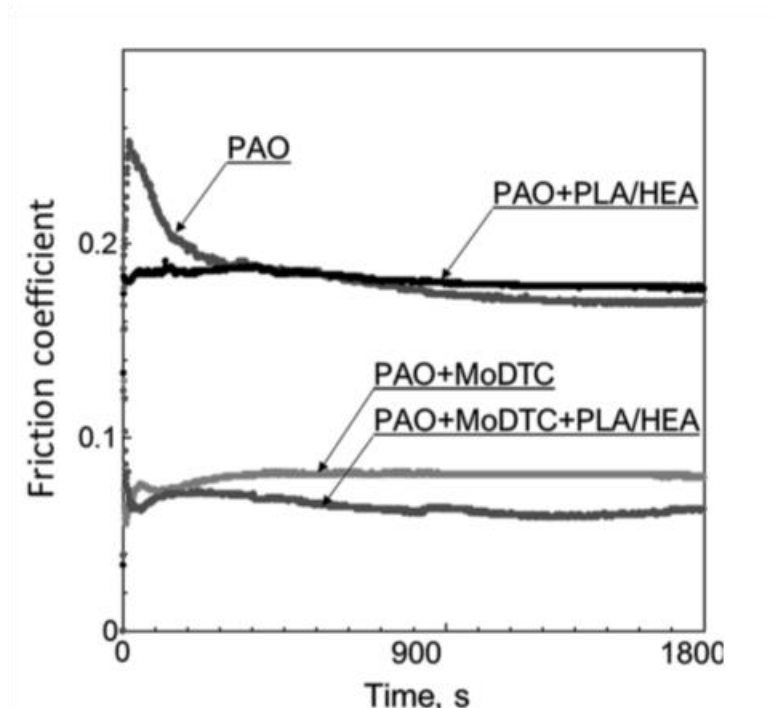


図 1-14 反応型 FM と吸着型 FM (PFM) 共存下の摩擦特性[20]

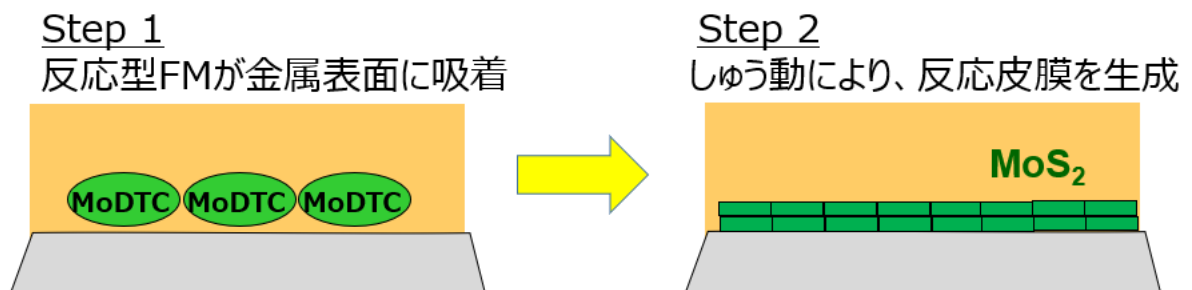


図 1-15 反応型 FM の反応膜生成機構

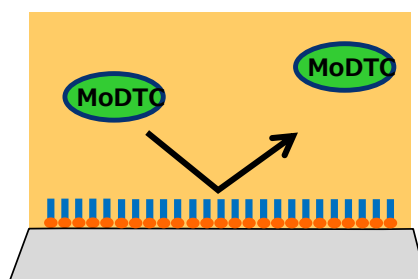


図 1-16 吸着型 FM による反応型 FM の吸着阻害

なお，反応型 FM と吸着型 FM の相互作用を考える上では，想定される添加剤同士の相互作用（金属表面に吸着する分子の被覆率等）がそれぞれの添加濃度により変わることが予想されるため，添加剤の分子数に着目した定量的な議論が必要である．



## 1.8 研究目的と本論の構成

本研究では、“低燃費自動車のエンジンに使用する潤滑油を用いた摩擦低減”を目的として、特にエンジン油が低油温になるハイブリッド車を想定して、高温粘度を確保しつつ低粘度化する技術、および、反応型 FM と吸着型 FM 共存下の摩擦特性とその吸着特性について研究を行った。一連の研究成果をもとに、“低燃費自動車のエンジンに使用する潤滑油に必要とされる粘度設計とその効果、および、低温から高温にわたって効果を有する摩擦調整剤の摩擦特性と吸着特性からみた妥当性”を明らかにし、低燃費自動車のエンジンに使用する潤滑油の設計指針を構築するとともに、新たな高性能低燃費潤滑油の効果を検証した。

本論文の構成および概要は次の通りである。

第 1 章では、本研究の背景であるハイブリッド化の進展とそれに伴うエンジン油の潤滑条件の変化、それに適合するためのエンジン油の特性を粘度特性、および、摩擦特性の観点から説明し、本論文の構成と目的について述べている。

第 2 章では、高温粘度を保持しつつ低温粘度を低減する超高粘度指数 (UHVI) コンセプトを提案し、ポリマー技術を用いて UHVI コンセプトを実現する試作油を評価する。その上で、モータリング試験による燃費特性の検証を行い、UHVI コンセプトがハイブリッド車用のエンジン油として有望なことを検証する。

第 3 章では、反応型 FM である MoDTC、および、吸着型 FM である低分子の GMO と高分子の PFM の摩擦特性を評価する。摩擦特性評価に際して、MoDTC の摩擦低減効果が ZnDTP により影響をされるため、各 FM について ZnDTP 存在下での摩擦特性を評価する。その上で、ZnDTP 存在下で吸着型 FM が MoDTC の摩擦低減効果におよぼす影響を明らかにする。各試験において表面分析を行い、MoDTC と吸着型 FM を共存させた場合の摩擦特性の変化を考察する。

第 4 章では、GMO、PFM、MoDTC、ZnDTP の油中におけるそれぞれ単独の吸着特性、および、共存下の吸着特性について、水晶振動子マイクロバランス (QCM) を用いて定量的に評価し、その吸着モデルを構築した上で、第 3 章で示した摩擦特性におよぼす影響について考察する。

第 5 章では、第 1 章から第 4 章までの概要について記述し、本論文を総括する。

本論文のフローチャートを図 1-15 に示す。

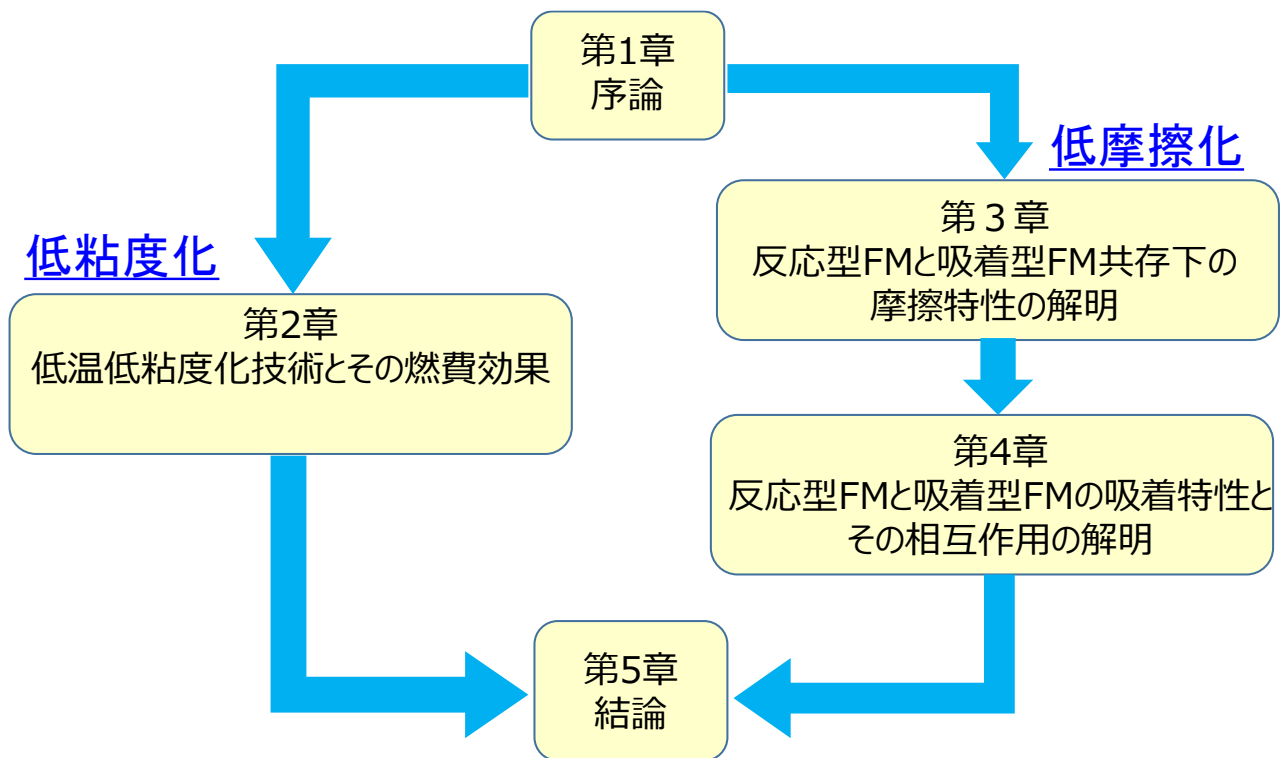


図 1-15 本論文のフローチャート

## 第2章 低温低粘度化技術とその燃費効果

### 2.1 緒言

本章では，高温粘度を保持しつつ低温粘度を低減する超高粘度指数（UHVI）コンセプトを提案し，高性能粘度調整剤（VM）技術を用いて UHVI コンセプトを実現する試作油を評価する．その上で，モータリング試験による燃費特性の検証を行い，UHVI コンセプトがハイブリッド車用のエンジン油として有望なことを検証する．

従来から使用されている粘度グレードである SAE 0W-20 から，近年，新たに設定された SAE 0W-8 への変更による高温粘度の低減は，低～中温域での粘度低減にも影響し，燃費向上に寄与している．一方，高温粘度の大幅な低減は，高温状態でのエンジン内のさまざまな潤滑部位における油膜厚さや，オイルポンプによるしゅう動部位へのエンジン油供給能力を低下させるため，エンジンの信頼性低下につながる．そのため，場合によってはエンジン本体の設計変更が必要となっている．エンジン本体の大幅な設計変更せずに，低～中温域での粘度低減効果を得るためには，高温域では十分に高粘度を確保しつつ，低～中温域では低粘度化したエンジン油を適用する必要がある．そこで非常に高い粘度指数を有するエンジン油の設計を「超高粘度指数（UHVI）」のコンセプトと定義した．UHVI コンセプトを持つエンジン油の粘度特性のイメージを図 2-1 に示す．

本研究では，UHVI コンセプトの実現のために新たな高性能粘度調整剤（Viscosity Modifier: VM）を設計し，それを用いた粘度特性および燃費向上効果について検証した．

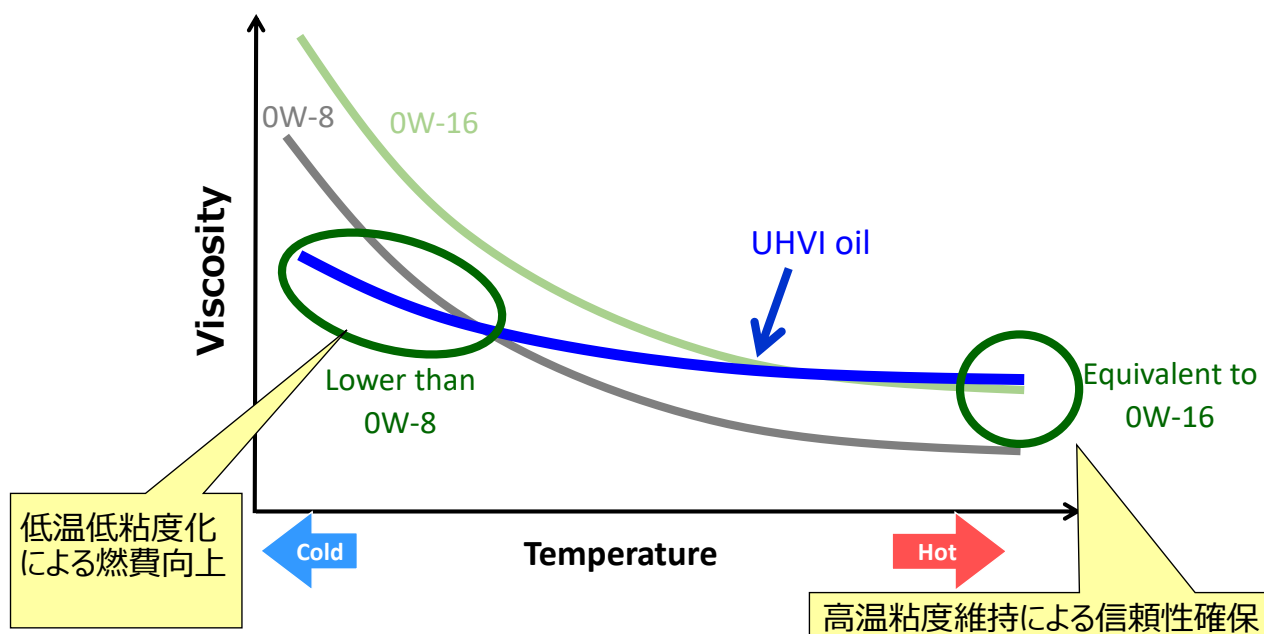


図 2-1 UHVI コンセプトのイメージ図

VM は、潤滑油に溶解するポリマーであり、エンジン油においては特に高温での粘度低下を抑制するために用いられる。通常の潤滑油基油は低温では高い粘度を、高温では低い粘度を示す。VM は、潤滑油基油に対する溶解性が低い極性成分と高い非極性成分から構成され、潤滑油基油とは異なる溶解度パラメータを持つ。VM は、低温では溶解性が低いため収縮して増粘作用が小さく、高温では溶解性が高くなり膨潤して増粘作用が大きい、すなわち、潤滑油基油の温度に対する粘度変化を打ち消す方向の粘度変化を発現するように設計されている（図 2-2）[21]。したがって、VM の溶解性を適切に制御することによって、VM を溶解した潤滑油の粘度温度特性を向上させることができる [22]。

本検討において、ポリマーの溶解性に影響を与える因子である分子量、溶解度パラメータ、非極性成分の大きさが粘度指数におよぼす影響を検討し、高性能な VM 設計を行った。

図 2-3 に VM の溶解性の影響を示す。VM の溶解性を下げることにより、低温で VM がより収縮するようになり、油の低温粘度と高温粘度との差を小さくすることができる。しかしながら、溶解性を下げ過ぎると、油に溶けなくなってしまうため、最適設計が必要となる。

図 2-4 に VM の分子量の影響を示す。VM の分子量を大きくすることにより、高温で VM の分子鎖の広がりをもっと大きくすることになり、油の低温粘度と高温粘度との差を小さくすることができる。しかしながら、分子量が大き過ぎると、油性能として重要なせん断安定性を損なうことになるため、最適設計が必要となる。

このような考えをもとに VM-1 を設計した。VM-1 は、低温での粘度増加効果を小さく、高温での粘度増加効果を高くすることを狙ったものであり、それを用いて UHVI コンセプトの実現を試みた。

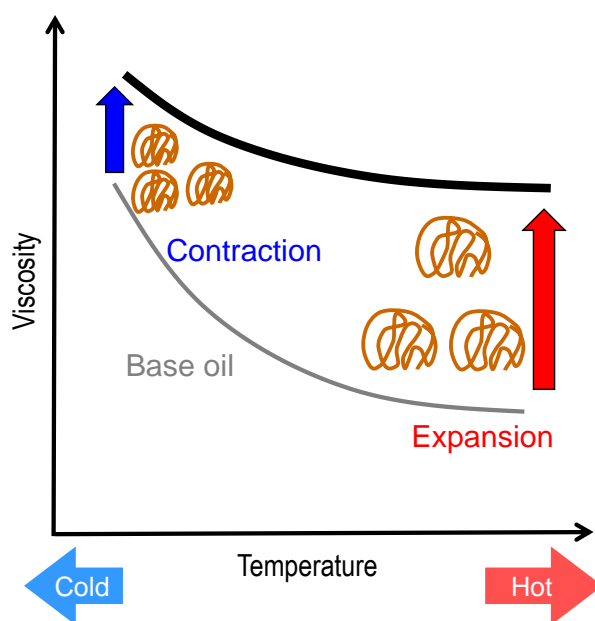


図 2-2 VM による粘度温度特性改善メカニズム

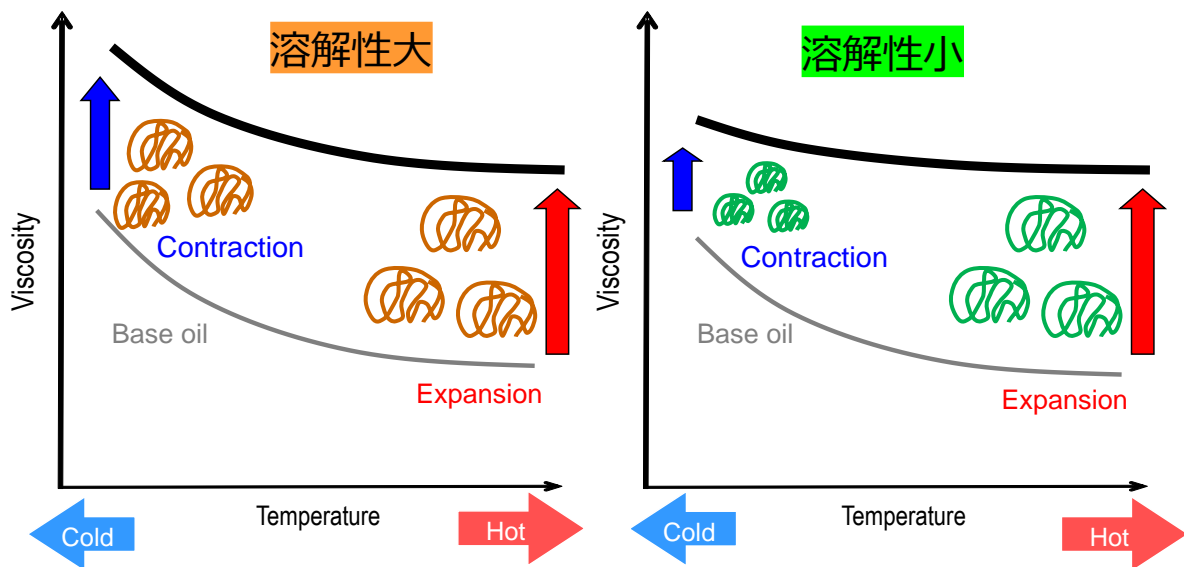


図 2-3 VM による粘度温度特性改善コンセプト (溶解性の影響)

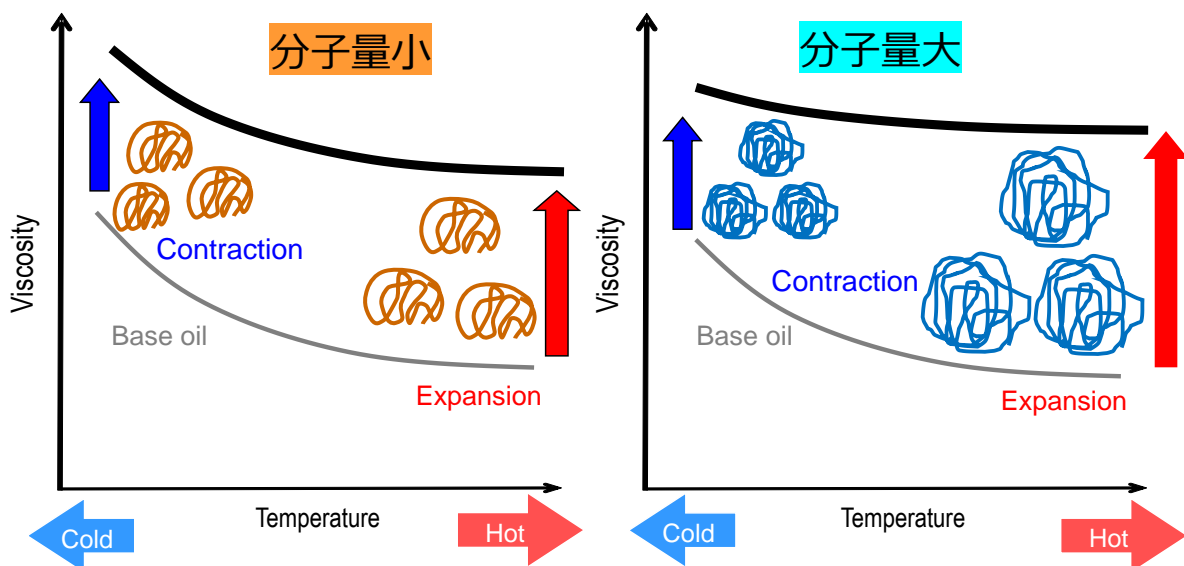


図 2-4 VM による粘度温度特性改善コンセプト (分子量の影響)

## 2.2 実験方法

ここでは、UHVI コンセプト実現するために、高性能 VM を適用してエンジン油を設計するとともに、その性能を粘度特性、摩擦特性、そして実機でのモータリングトルク特性の観点から検証した。

### 2.2.1 試料油の設計

本研究で使用した試料油を表 2-1 に示す。基油としては、いずれの試料油においても API グループ III 基油 [23] を用いた。

UHVI コンセプトを実現するため、高性能 VM-1 を用いて 2 種類の試料油 UHVI Oil-1, UHVI Oil-2 を調製した。MoDTC を FM として配合し、ILSAC GF-6 性能規格を満足するプロトタイプ添加剤パッケージ A および A' を配合した。添加剤パッケージ A と A' は、摩擦低減のための MoDTC の利点を最大化するために特別に開発された添加剤配合であり、A' は A に比べて分散剤の含有量が少ない [24]。粘度特性の燃費への影響を明らかにするための比較油として、0W-16 油と 0W-8 油についても検討した。0W-16 油は市販のポリメタクリレート (PMA) 型粘度調整剤を配合し、0W-8 油には VM 無配合である。また、燃費データの基準エンジン油として、ILSAC GF-5 規格を満足する市販 0W-20 油を用いた。

表 2-1 試料油の配合

	Ref. 0W-20*	Ref. 0W-16	Ref. 0W-8	UHVI Oil 1	UHVI Oil 2
Base oil type	Group III **				
Additive package	GF-5	GF-6 prototype A	GF-6 prototype A'		
FM	Organic	MoDTC			
Polymer	PMA-1	PMA-2	None	VM-1	

\* Commercial ILSAC GF-5 0W-20 Product

\*\* Base oil blend details depend on each sample

### 2.2.2 試験方法

ラボ試験にて、UHVI 油の摩擦特性を確認するとともに、実機のモータリングトルクを測定することにより、UHVI 油の燃費改善効果の検証を行った。

#### (1) ラボ試験

摩擦特性は、PCS インスツルメンツ社のミニトラクション試験機 (MTM 試験機) を用いて評価した。MTM 試験機の模式図を図 2-5 に示す。この装置では、試料油の存在下で、ディスクの平面に対してボールを回転させる。ボール、ディスクの動きを独立して制御できるため、流体潤滑条件から境界潤滑条件まで、高速から低速に速度変化させることにより、ストライベック曲線を測定することができる。

試験条件の詳細を表 2-2 に示す。試験片上に十分な  $\text{MoS}_2$  反応膜を形成させるため、2

時間の慣らし運転(running-in)を行った後に，摩擦係数の速度特性測定(ストライベック測定)を行った．

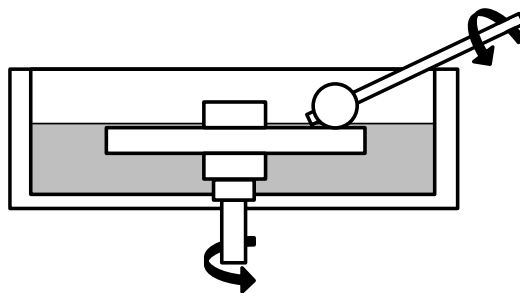


図 2-5 MTM 試験

表 2-2 MTM 試験条件

	Running In	Stribeck Measurement
Test Price Material	AISI 52100 Steel Ball and Disk	
Sliding Rolling Ratio	50%	
Load	36.6 N	
Hertzian Contact Pressure	1.0 GPa	
Temperature	100°C	
Speed	100mm/s	5 - 3000 mm/s
Test Duration	2 hours	6sec / step

## (2) エンジンモータリング試験

UHVI 油による燃費向上効果を明らかにするために，エンジンモータリング試験を実施した．試験エンジンであるトヨタ 2ZR-FXE のエンジン諸元を表 2-3 に示す．これは，市販ハイブリッド車（4 代目プリウス）に搭載されているエンジンである．

各試験油について，エンジン回転数 700～2800rpm において，4 つのエンジン油温条件（40℃，60℃，80℃，100℃）について，それぞれモータリングトルクの測定を行った．図 2-6 にハイブリッド車のエンジンにおける WLTC モードでのエンジン回転数とトルクとの関係を示す．本試験で実施したエンジン回転数域（700～2800rpm）では，WLTC モードのエンジン試験域をカバーしている（700～2500rpm）ことがわかる．

表 2-3 試験エンジンの諸元

Engine Model	2ZR-FXE
Cylinder Layout	L-4
Displacement Volume	1797 cc
Valve Train	16 valve DOHC Chain Drive Roller Rocker Arm

モータリングの試験結果は図 2-7 に示す計算過程により WLTC モードによる燃費向上

率に変換した．まず，基準エンジン油（0W-20）をベースラインとし，各試験油について各条件で測定したトルクマップの差分を算出した．次に，WLTC による車両運転データと各差分トルクマップに基づいて，燃料消費量の削減量を算出する．本研究では，これらの数値を用いて燃費向上率を求めた．

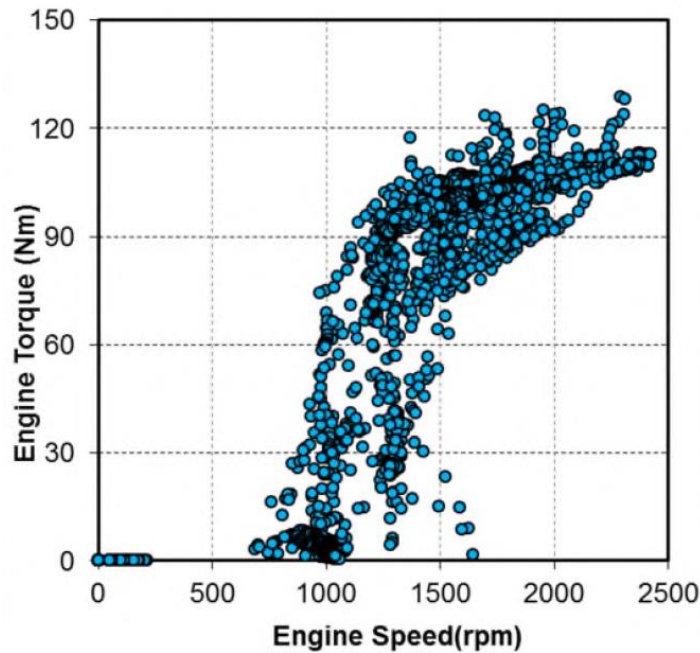


図 2-6 WLTC モードにおけるエンジン回転数-トルクの関係 [3]

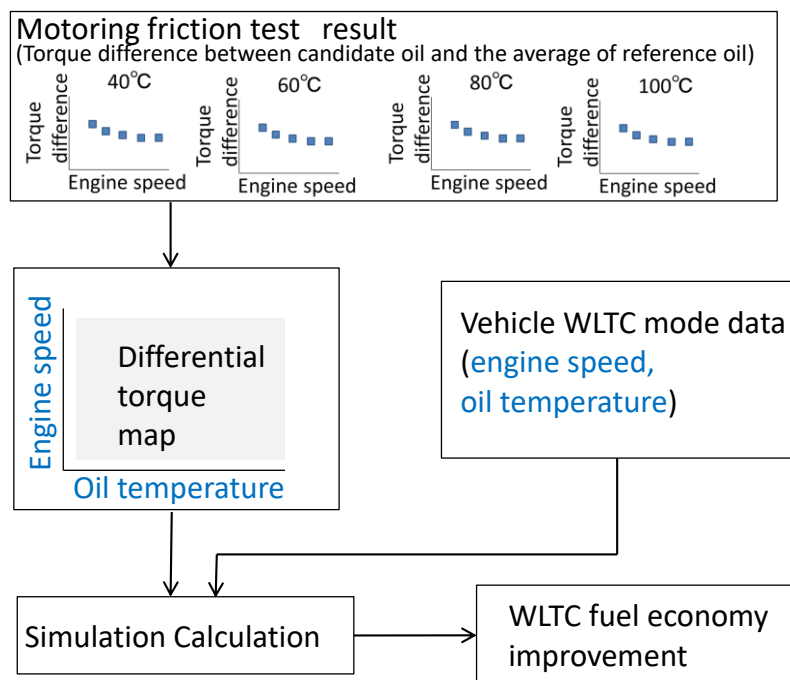


図 2-7 燃費計算プロセス



## 2.3 実験結果と考察

### 2.3.1 試料油の粘度特性

全試験油の粘度測定結果を表 2-4 に示す．UHVI 油-1 は SAE 0W-16 の粘度特性を，UHVI 油-2 は SAE 0W-12 の粘度特性を満たしている．40℃での動粘度（KV40）は，2つの UHVI 油ともに 0W-8 油よりも低い値を示した．また，100℃における高温高せん断粘度（High temperature high shear 粘度：HTHS 粘度）は，両油とも 0W-8 と同等レベルであった．HTHS 粘度は，軸受，ピストン・シリンダー間のような高せん断速度下でのエンジン部品のしゅう動部の実効粘度を示している．UHVI 油の HTHS 粘度は，動粘度からの低下が大きい特徴があり，低油温におけるせん断粘度の低下による燃費向上効果が期待される．

また，高温時のオイルポンプの油供給性能を示す 100℃の動粘度，および軸受の油膜形成能を示す 150℃の HTHS 粘度に着目すると，図 2-8 に示すように，UHVI 油は 0W-8 よりもともに高い値を示すため，高温信頼性も確保されていると考えられる．

表 2-4 全試験油の粘度測定結果

	Unit	Ref. 0W-20	Ref. 0W-16	Ref. 0W-8	UHVI Oil 1	UHVI Oil 2
Viscosity grade		0W-20	0W-16	0W-8	0W-16	0W-12
KV 40	mm <sup>2</sup> /s	35.8	30.0	22.4	20.1	18.4
KV100	mm <sup>2</sup> /s	8.4	6.9	4.8	7.2	5.8
VI		225	194	142	368	296
HTHS100	mPa.s	5.2	4.6	3.8	3.9	3.6
HTHS150	mPa.s	2.7	2.4	1.7	2.4	2.0

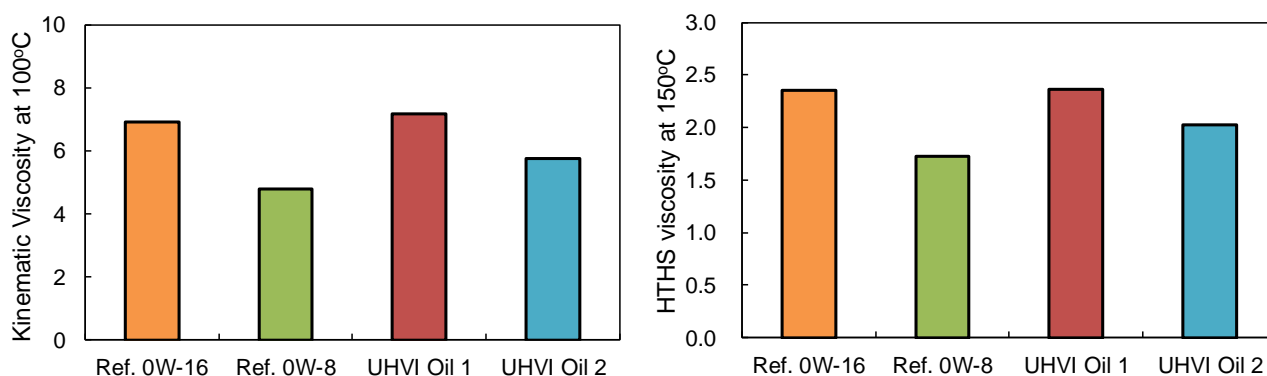


図 2-8 試料油の高温粘度

### 2.3.2 試料油の摩擦特性

UHVI 油の潤滑性を確認するために，0W-20 を除く 4 つの試験油について MTM 試験機を用いて摩擦試験を行い，ストライバック曲線を測定した．図 2-9 に摩擦試験結果を示す．UHVI 油を含むすべての試料油は同レベルの低い摩擦係数を示した．いずれの試料油も MoDTC を

用いて摩擦を低減するための配合技術[24]が用いられているため、良好な低摩擦特性を示す  $\text{MoS}_2$  皮膜を形成された結果であると考えられる。また、UHVI 油に用いられている高性能 VM-1 は、摩擦特性に対して悪影響を及ぼさないことが確認された。

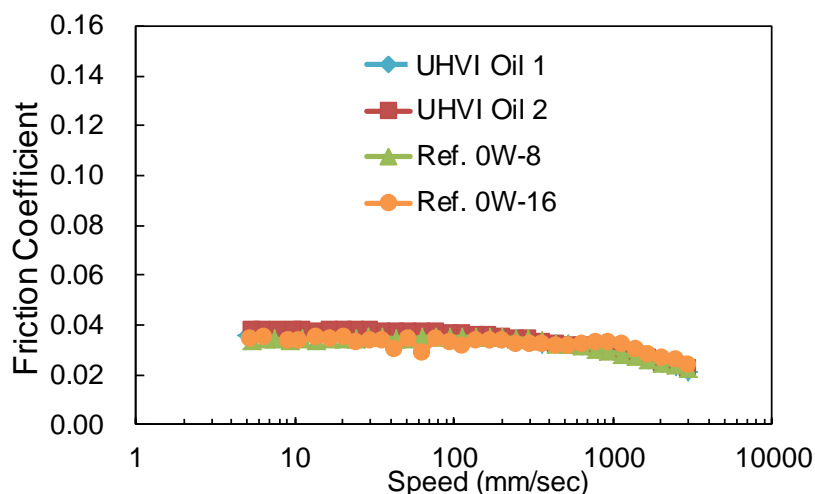


図 2-9 摩擦試験結果

### 2.3.3 エンジンモータリング試験結果

エンジンモータリング摩擦試験の結果を図 2-10～2-12 に示す。4 つの試料油について、基準エンジン油（0W-20）に対する相対的な摩擦トルクの低下（トルク低減率）として整理した。

40℃では、全てのエンジン回転数において、2 種の UHVI 油は 0W-8 油および 0W-16 油と比較して高いトルク低減率を示した。60℃でも同様の傾向が観察されたが、その差は小さかった。

80℃では UHVI-2 は 0W-8 油と同様のトルク低減率を示したが、UHVI-1 は 0W-8 油よりもトルク低減率が小さい結果となった。100℃では、0W-8 油が 4 つの試料油の中で最も高いトルク低減率を示した。これは 0W-8 油の 100℃粘度が最も低いことによると考えられる。

図 2-13 に、4 つの試験油について、図 2-4 に示した方法で求めた WLTC (LMH) の換算燃費を基準 0W-20 油と比較して示した。UHVI 油-1, UHVI 油-2 とともに、0W-8 油よりも高い燃費向上率を示した。

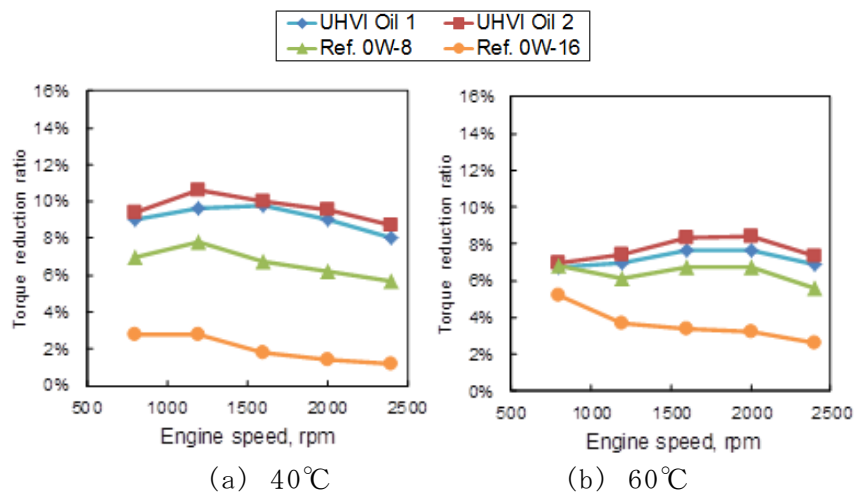


図 2-10 エンジンモータリング試験結果 (40°C, 60°C)

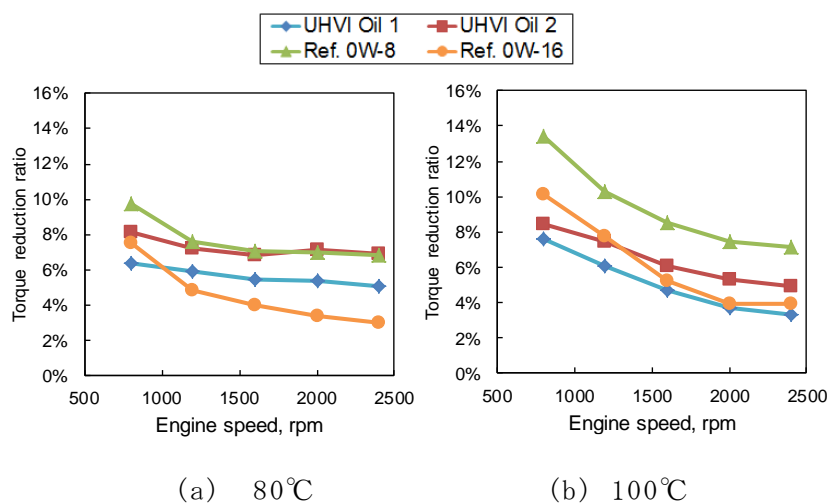


図 2-11 エンジンモータリング試験結果 (80°C, 100°C)

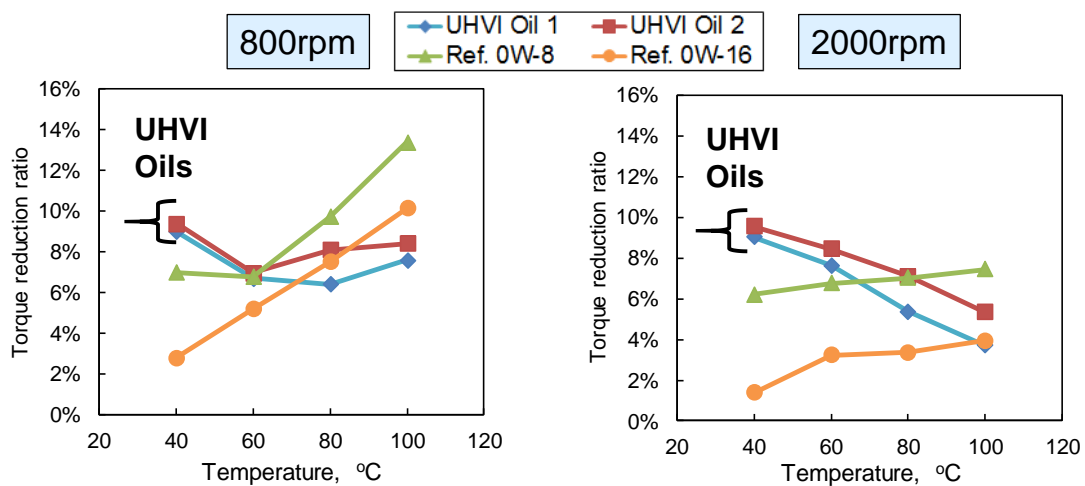


図 2-12 エンジンモータリング試験結果 (温度依存性)

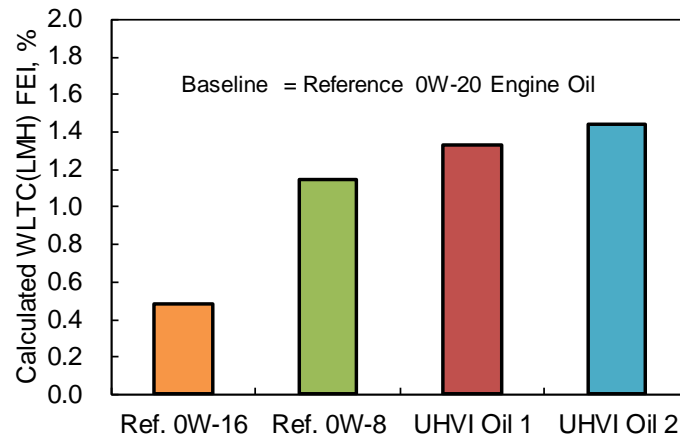


図 2-13 モータリングエンジン燃費試験結果  
(基準 0W-20 エンジン油に対する燃費向上率)

粘度と摩擦トルク低減率との関係を 3 つのエンジン回転数 (800, 1600, 2400 rpm) について整理した (図 2-14, 図 2-15, 図 2-16)。

40℃では, すべてのエンジン回転数で粘度の増加に伴ってトルク低減率が直線的に減少した (図 2-14)。この結果は, エンジンの 40℃ではほぼすべてのエンジン部位において流体潤滑条件が支配的であることを示している。0W-8 油と比較して 2 種類の UHVI 油は, 40℃での動粘度が低く, 高い摩擦トルク低減率を示した。

1600rpm と 2400rpm の摩擦トルク低減率は 100℃でも動粘度との相関が見られた (図 2-15)。一方, 800rpm では, 動粘度との直線的な相関は見られなかった。100℃, 800rpm の潤滑条件では, 十分な油膜形成されず, 混合および境界潤滑領域の摩擦条件が支配的となり, 単純に粘度特性のみでは整理できなくなった可能性が考えられる。

図 2-16 に 100℃における HTHS 粘度と 3 つのエンジン回転数における摩擦低減率を示す。一般に軸受やピストン・シリンダー間においては, セン断速度が大きいため, 動粘度よりも 100℃における HTHS 粘度が燃費性能の指標として用いられることが多い。しかし, 本研究では 100℃における HTHS 粘度とは良い相関関係が得られなかった。

2 種類の UHVI 油においては, 粘度指数の向上に高性能 VM-1 を活用することで, 0W-8 油に比べて, 低温時のエンジン油温での低粘度化と高温時の高粘度化を同時に実現し, 優れた燃費性能が確保できることを実証することができた。

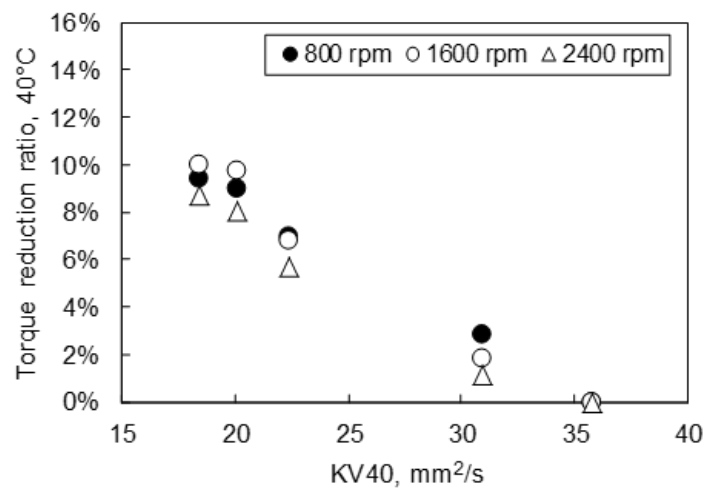


図 2-14 40℃動粘度とトルク低減率との相関

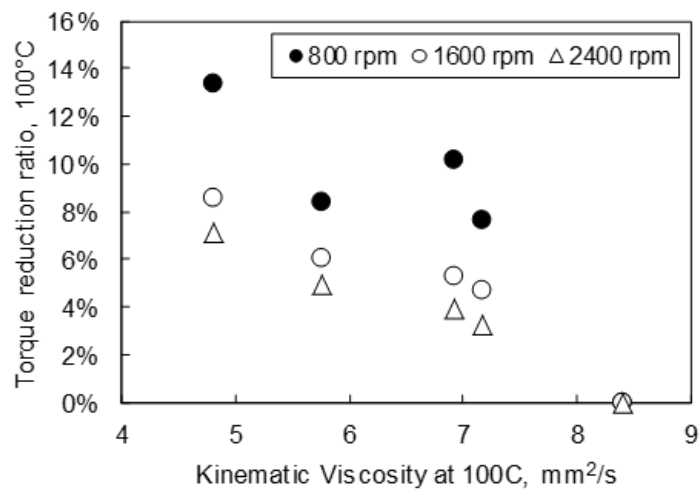


図 2-15 100℃動粘度とトルク低減率との相関

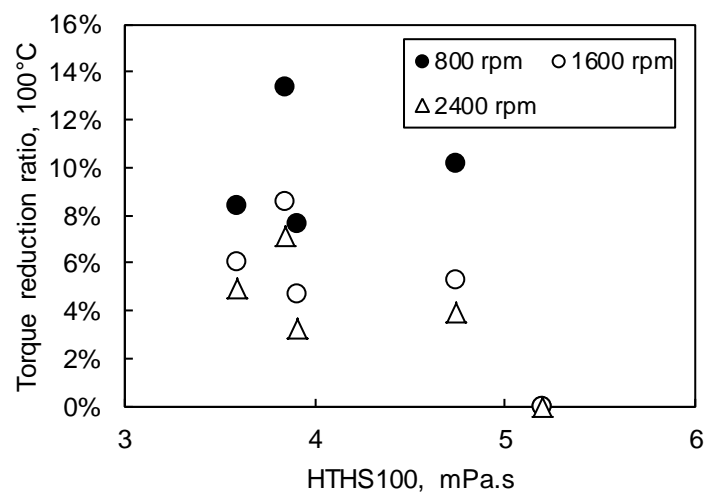


図 2-16 100℃高温高せん断粘度とトルク低減率との相関

## 2.4 結言

本章では，超高粘度指数（UHVI）コンセプトを満たすように，新たな粘度調整剤の構造最適化設計を行い，高性能粘度調整剤 VM-1 を用いた 2 つの UHVI 油を調製し，その性能を評価した．

いずれの UHVI 油も，SAE 0W-8 油と比較して，信頼性の指標となる 100℃での動粘度および 150℃の HTHS 粘度を高く維持した上で，燃費の指標となる 40℃での動粘度を低い特性を有することが確認された．

境界潤滑条件での MTM 試験では，両 UHVI 油は SAE 0W-16 油および SAE 0W-8 油と比較して同レベルの低摩擦係数を示し，高性能粘度調整剤 VM-1 が摩擦特性に対しては影響しないことが確認された．

エンジンモータリング試験においては，40℃および 60℃では，両油とも SAE 0W-16 油および SAE 0W-8 油に比べて高いトルク低減率を示した．

これらの性能向上により，UHVI 油は高温での信頼性を維持しつつ，0W-8 油よりも高い WLTC の換算燃費を示した．

本研究の結果から，UHVI コンセプトが特にハイブリッド車に対して，信頼性を確保しつつ燃費をさらに向上させるために有効であることを実証することができたといえる．

## 第3章 反応型 FM と吸着型 FM 共存下の摩擦特性の解明

### 3.1 緒言

ハイブリッド車に使用するエンジンにおいて、低温から高温にわたって境界～混合潤滑条件下の低摩擦化を実現するためには、高温で摩擦低減効果が高い反応型 FM と低温で摩擦低減効果が高い吸着型 FM の両者の特徴を生かすことが必要である。そのためには、反応型 FM と吸着型 FM 共存下の摩擦特性、および、その発現メカニズムを明らかにする必要がある。

本章では、反応型 FM として MoDTC、吸着型 FM として低分子の GMO と高分子の PFM を用いて、その共存下の摩擦特性を評価する。摩擦特性の評価に際しては、MoDTC の効果が ZnDTP により大きく影響を受けるため、まず ZnDTP が MoDTC による摩擦低減効果におよぼす影響を確認した上で、それぞれの FM について ZnDTP 存在下での摩擦特性を評価する。その上で、ZnDTP および MoDTC 存在下における摩擦特性を評価し、吸着型 FM が MoDTC の摩擦低減効果におよぼす影響を明らかにする。それぞれの摩擦特性、および MTM-3D-SLIM(3D spacer layer imaging)法ならびに電子プローブマイクロアナライザー (Electron Probe Micro Analyzer; EPMA)による表面分析結果をもとに、これらの解析結果を元に ZnDTP 存在下での MoDTC と吸着型 FM を共存させた場合の摩擦低減メカニズムを考察する。

一連の検討結果をもとに、MoDTC と吸着型 FM を共存させる場合の最適設計に関する指針を提案する。

## 3.2 実験方法

### 3.2.1 試料油

使用した添加剤の化学構造を図 3-1 に，試料油の組成を表 3-1 に示す[25]．反応型 FM としては MoDTC を用い，その添加濃度は，エンジン油の実用レベルである 2.5mmol/kg (Mo=480ppm)とした．低分子吸着型 FM として GMO，高分子吸着型 FM としてポリマーFM (PFM) を用いた．PFM は，ラウリルアクリレートをベースにヒドロキシエチル基（モル濃度 30～40 mol%）で部分的に修飾した共重合体であり，その合成反応はランダム重合で行い，分子量は約 15000 であった．GMO は，実用レベルである 8.7mmol/kg (0.31mass%) からその 10 分の 1 まで低減した量を，PFM は実用レベルである 0.25mmol/kg (0.38mass%) とその 10 倍量まで増加した量を添加して，それぞれの濃度効果を確認した．なお，MoDTC の摩擦特性に影響を与える添加剤として，ジチオリン酸亜鉛 (ZnDTP) を実用レベルである 10mmol/kg (P=620ppm)を添加してその影響を調査した．ZnDTP には，エンジン油に用いられる，反応性が比較的高いセカンダリータイプ(アルキル鎖長 C6)を用いた．なお，すべての試料油に，API グループ III 基油を用いた．

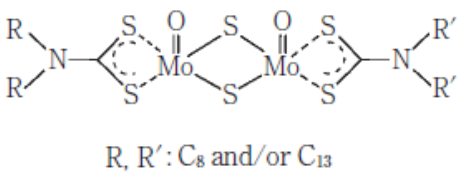
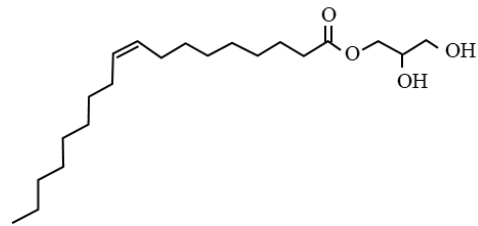
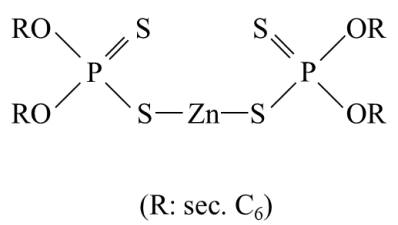
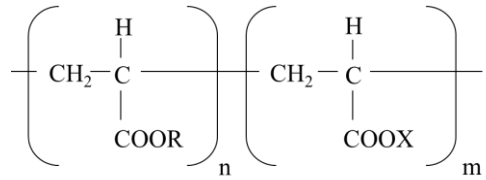
MoDTC	GMO
 <p>R, R': C<sub>8</sub> and/or C<sub>13</sub></p>	
ZnDTP	Polymer FM
 <p>(R: sec. C<sub>6</sub>)</p>	

図 3-1 使用した添加剤



表 3-1 摩擦試験試料油の組成

Adsorption type FM	GMO		Polymer FM		MoDTC	ZnDTP	FM ratio vs. MoDTC (MoDTC=1)
	mmol/kg	mass%	mmol/kg	mass%	mmol/kg	mmol/kg	
None	-		-		0	0	-
	-		-		2.5		-
	-		-		0	10	-
	-		-		2.5		-
GMO	0.87	0.031	-		2.5	10	0.3
	2.18	0.078	-				0.9
	8.7	0.31	-				3.5
	8.7	0.31	-		0		-
Polymer FM (PFM)	-		0.25	0.38	0	10	-
	-		0.25	0.38	2.5		0.1
	-		1.0	1.5			0.4
	-		2.5	3.8			1

### 3.2.2 摩擦試験方法

各試料油潤滑下での摩擦特性は，MTM 試験機を用いて評価した．各試料油の潤滑性の評価については，以下の手順で実施した．

- ① MoDTC による摩擦低減効果におよぼす温度の影響（MoDTC+ZnDTP）
- ② MoDTC による摩擦低減効果におよぼす ZnDTP の影響（MoDTC のみ，MoDTC+ZnDTP）
- ③ ZnDTP 含有基油における各 FM の摩擦特性（ZnDTP のみ，ZnDTP+各 FM）
- ④ 吸着型 FM，MoDTC，ZnDTP 共存下の摩擦特性（MoDTC+ZnDTP+吸着型 FM）

試験条件を表 3-2 に示す．試験は，反応膜生成のための慣らし運転（running-in）と摩擦特性を測定するストライベック測定から構成される．それぞれの試験条件を表 3-2 に示す．最初にストライベック測定（Before running-in）を実施した上で，慣らし運転を行い，その合計時間がそれぞれ 2 分，5 分，10 分，30 分，60 分，120 分となる時間で慣らし運転を一旦停止し，ストライベック測定を実施した．なお，120 分の慣らし運転後のストライベック測定を After running-in と定義した．

実際のエンジン内においては，繰り返しのしゅう動が起きることから，反応膜の形成が十分に進んだ状態での摩擦係数が重要となる．これまでの研究により 120 分後の摩擦係数と燃費改善率との相関ある結果が得られていることから，試験時間を 120 分と設定し，そのときの摩擦係数を FM の性能の指標とした．一方，慣らし運転途中での摩擦特性については，反応膜の生成プロセスを理解に使用した．

表 3-2 MTM 試験条件

	Running in	Stribeck measurement
Materials	AISI 52100 steel ball and disk	
Sliding rolling ratio	50%	
Load	36.6 N	
Herz pressure	1.0 GPa	
Temperature	60 °C*	
Speed	100 mm/s	5 - 3000 mm/s
Test duration	0, 2, 5, 10, 30, 60, 120 min	6 sec/step

\*①温度の影響評価時は、40℃、60℃、100℃の3条件で実施

### 3.2.3 分析方法

光干渉を用いた MTM-3D-SLIM 法 (spacer layer imaging) 用いて、反応膜生成過程を観察した。MTM-3D-SLIM 法の概要を図 3-2 に示す[26]。反応膜の観察は、MTM 試験機の慣らし運転の合計が 2 分、5 分、10 分、30 分、60 分、120 分の各時間において、試験を停止して実施した。

SLIM 法では、クロム膜とシリカ膜が蒸着されたガラスディスクを摩擦表面に押し当て、顕微鏡を通じて照明した白色光の反射光による干渉光を測定することによる膜厚を求めることができる。原理は干渉光を Red, Green, Blue 成分に分離し、各成分の強度を基に色相値に変換することで膜厚を算出するものである。本実験では、色相値と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き、屈折率は 1.4 と仮定して、中央部直径 100nm の色相値より反応膜厚さを求めた。

120 分後の試験片については、ディスク試験片をヘプタンで洗浄後、しゅう動痕を含む 0.25 mm×0.4mm の範囲について EPMA 分析を実施した。EPMA 分析は、加速電圧 15.0kV、照射電流 1.00e-007 の電子ビーム条件で実施した。

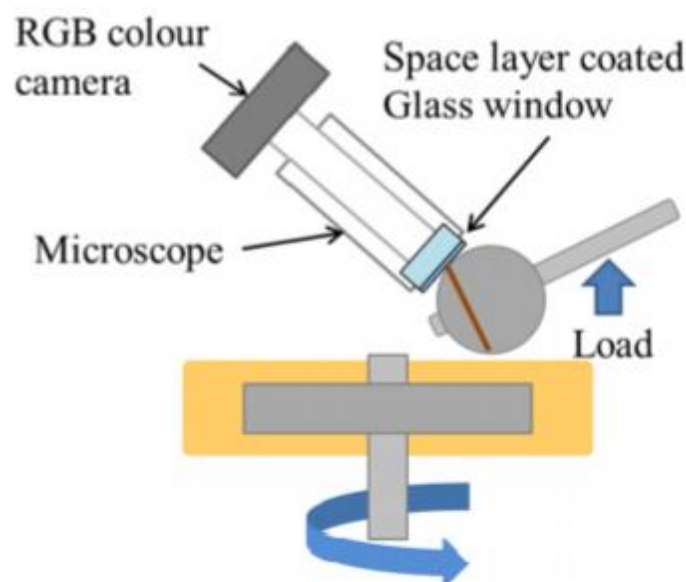


図 3-2 MTM-3D-SLIM 法の概要 [26]

### 3.3 実験結果と考察

#### 3.3.1 MoDTC による摩擦低減効果におよぼす温度の影響

MoDTC が摩擦低減効果を発現するためには、MoDTC が分解し、摩擦面に十分な  $\text{MoS}_2$  の反応膜を生成する必要がある。MoDTC の分解および  $\text{MoS}_2$  の生成は、試験温度だけでなく、しゅう動条件にも依存する。そこで、一連の評価に先立ち、今回の MTM 試験条件において、MoDTC が十分な摩擦低減効果を引き起こす温度について検討した。試験温度としては、 $40^\circ\text{C}$ 、 $60^\circ\text{C}$ 、 $100^\circ\text{C}$  に設定した。

それぞれの試験温度において、ZnDTP 含有基油に対して、MoDTC 添加有無による摩擦係数を比較して、MoDTC による摩擦低減効果を調べた。

各温度での Before Running-in（慣らし運転前）のストライベック曲線を図 3-3 左に示す。 $40^\circ\text{C}$ 、 $60^\circ\text{C}$  では、MoDTC の有無による差はみられない。このことから、 $40^\circ\text{C}$ 、 $60^\circ\text{C}$  では MoDTC 由来の低摩擦反応膜は Before Running-in では十分に生成されていないと推察される。一方、 $100^\circ\text{C}$  では Before running-in から MoDTC 添加による摩擦低減効果がみられており、低摩擦反応膜の生成を示唆している。

各温度での After running-in（120 分の慣らし運転後）のストライベック曲線を図 3-3 右に示す。いずれの温度においても MoDTC 添加油が無添加油よりも低摩擦を示している。

それぞれの摩擦低減効果がどのようなプロセスで生じたかを理解するために、各温度での摩擦係数の経時変化（図 3-4～図 3-6）について考察する。ここでは、FM による低減効果が顕著にみられる境界摩擦係数（Boundary Friction Coefficient）として、ストライベック測定 of 低速部（ $5\sim 20\text{mm/s}$ ）の平均摩擦係数についての経時変化を整理した。

図 3-4 に  $40^\circ\text{C}$  での摩擦係数の経時変化を示す。 $40^\circ\text{C}$  においては、MoDTC 添加油の摩擦係数はほぼ変化しておらず、MoDTC の低摩擦反応膜はほとんど生成していないと推察される。一方、無添加油については摩擦係数が上昇した。無添加油の摩擦係数の上昇は、後述するように ZnDTP の影響と考えられる。したがって、 $40^\circ\text{C}$  では MoDTC は摩擦係数の上昇を抑制するものの、MoDTC 添加により期待される摩擦低減効果を発揮できないと考えられる。

図 3-5 に  $60^\circ\text{C}$  での摩擦係数の経時変化を示す。 $60^\circ\text{C}$  では MoDTC 添加油の摩擦係数は、最初の 5 分で大幅に低減していることから、MoDTC 由来の低摩擦反応膜が生成していると推察される。無添加油については、 $40^\circ\text{C}$  と同様に摩擦係数が上昇した。

図 3-6 に  $100^\circ\text{C}$  での摩擦係数の経時変化を示す。 $100^\circ\text{C}$  では、MoDTC 添加油は、初期から摩擦係数を低減しており、その後、ゆるやかに摩擦係数は上昇した。

以上の結果から、本試験条件においては、MoDTC が摩擦低減効果を発現するためには、 $60^\circ\text{C}$  以上の試験温度が必要であることがわかった。ハイブリッド車のエンジン油温は主に  $40^\circ\text{C}\sim 60^\circ\text{C}$  付近であることから、本研究での試験温度は、MoDTC による摩擦低減効果が発現し、かつハイブリッド車のエンジン油温の代表温度である  $60^\circ\text{C}$  に設定して検討を行うこととした。

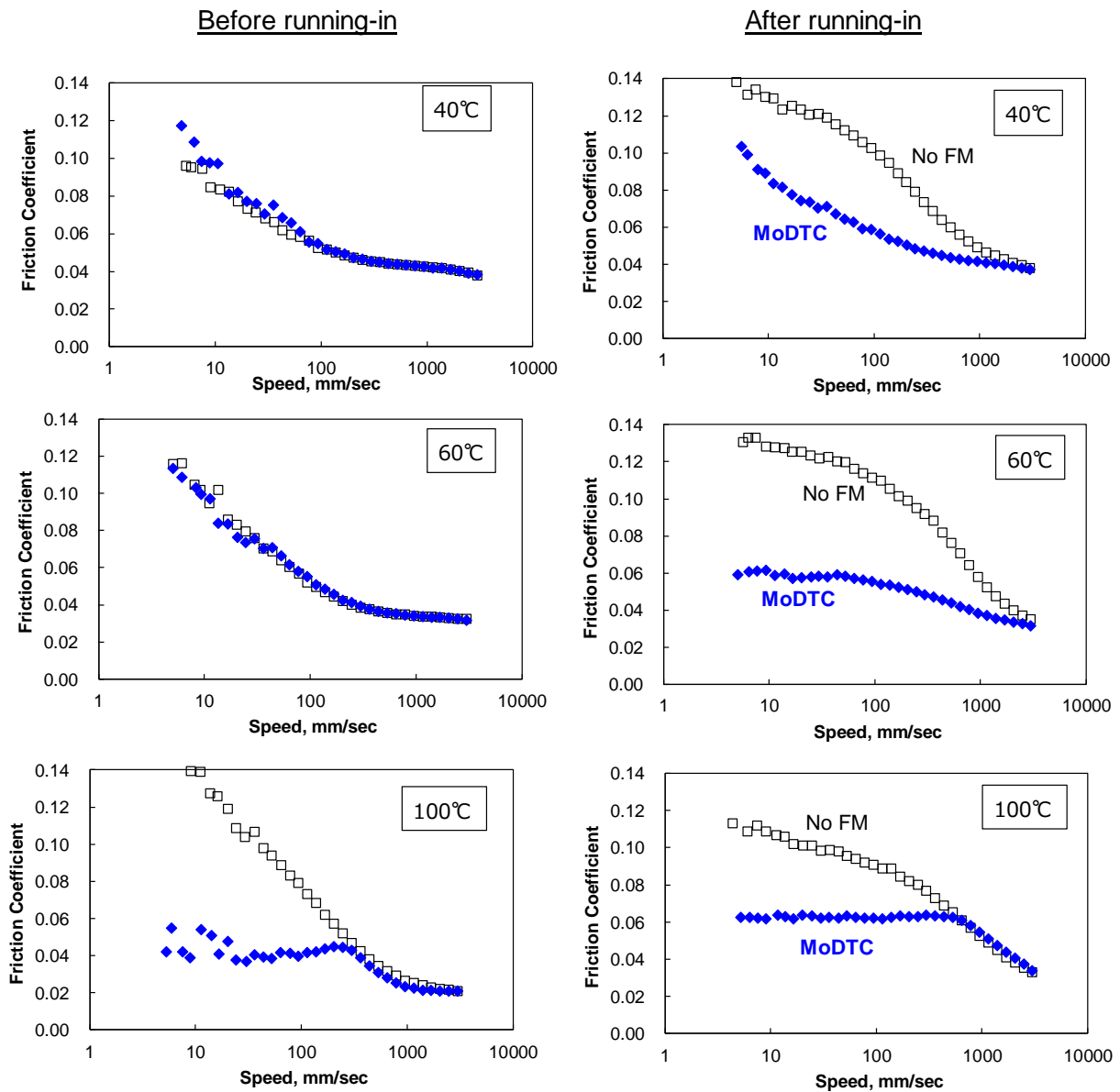


図 3-3 試験温度の影響 (in base oil + ZnDTP)

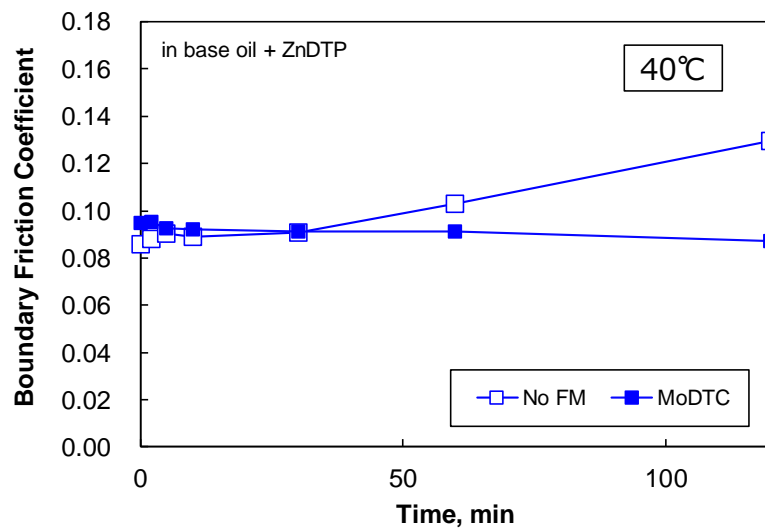


図 3-4 試験温度の影響 (40°C)

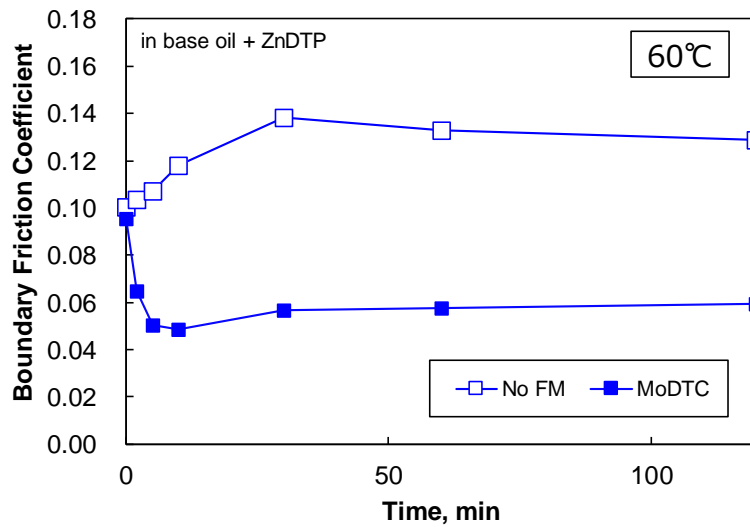


図 3-5 試験温度の影響 (60°C)

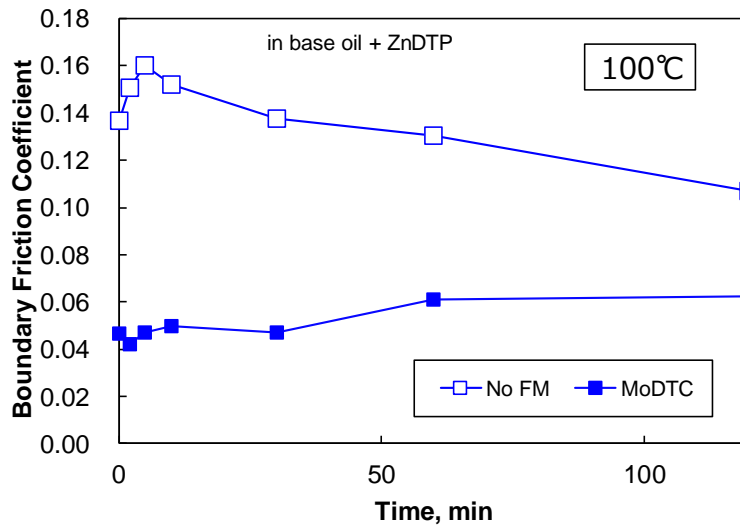


図 3-6 試験温度の影響 (100°C)

### 3.3.2 MoDTC による摩擦低減効果におよぼす ZnDTP の影響

エンジン油において、MoDTC の摩擦低減を検討する上で、エンジン油で必須の添加剤となっている ZnDTP との共存を考慮する必要がある。村木らは、ZnDTP の共存下において、MoDTC による反応膜生成能が向上し、摩擦係数低減が発現されることを示した[10]。これは、図 3-7 に示すように、ZnDTP がポリリン酸皮膜を鉄表面に形成し、それが  $\text{MoS}_2$  の下地膜の役割を果たし、 $\text{MoS}_2$  の生成を促進すると考えられている[24]。そこで、本試験条件における MoDTC による摩擦低減効果におよぼす ZnDTP の影響を調査した。

#### (1) 潤滑油基油中での MoDTC の添加効果

潤滑油基油(B0)，および MoDTC を 2.5mmol/kg 添加した試料油(B0+Mo)について，MTM 試験を実施した．After running-in の摩擦特性を図 3-8 に示す．MoDTC の有無にかかわら

ず，高速側の摩擦係数は 0.03 程度の小さい値を示している．これは，潤滑条件が弾性流体潤滑条件であるためと考えられ，潤滑油基油のトラクション係数を反映していると考えられる．一方，低速になるにしたがって摩擦係数は上昇した．これは潤滑条件が混合潤滑条件に移行したためと考えられる．また，MoDTC 添加油 (B0+Mo) の方が無添加油に比べ若干摩擦係数が小さいものの大きな差があらわれなかった．これより，潤滑油基油中においては，本試験条件では MoDTC による摩擦低減効果をほとんど発現しないと考えられる．

## (2) ZnDTP 含有基油中での MoDTC の添加効果

次に，潤滑油基油に ZnDTP を 10mmol/kg 加えた ZnDTP 含有基油 (B0+Zn)，およびそれに MoDTC を添加した試料油 (B0+Zn+Mo) の After running-in の摩擦特性を図 3-9 に示す．MoDTC 無添加油 (B0+Zn) は，潤滑油基油単体に加えた場合と比較して，ストライベック曲線が全体に右側にシフトするとともに，摩擦係数が高速側から低速側にかけて上昇している．これは，ZnDTP の表面粗さが粗い反応膜を生成することにより，混合潤滑領域を広げているためと考えられている [27, 28]．それに比べて，MoDTC 添加油 (B0+Zn+Mo) は，大幅に摩擦低減していることから，MoS<sub>2</sub> の低摩擦皮膜を生成しているものと考えられる．

## (3) MoDTC 存在下での ZnDTP の添加効果

MoDTC 存在下での ZnDTP 添加有無の経時変化におよぼす影響について考察する．摩擦係数を図 3-10 に，MTM-3D-SLIM 法で観察した結果を図 3-11 に，SLIM 法から反応膜厚さを計算した結果を図 3-12 にそれぞれ示す．

ZnDTP 無添加油 (B0+Mo) は，初期に摩擦係数が若干増加した後に，60 分後まで摩擦係数が低下し，その後 120 分後まで一定となった．MTM-3D-SLIM の結果から，反応膜は 120 分間にかけて，5nm 以下にとどまっていた．

ZnDTP 添加油 (B0+Zn+Mo) は，摩擦係数が試験開始直後から低下した．MTM-3D-SLIM の結果から，摩擦係数が低下した試験開始直後では顕著な反応膜の生成は観測されず，試験開始 30 分から 60 分にかけて膜厚が徐々に厚くなった．この結果から，ZnDTP による反応膜生成が MoDTC による摩擦低減に寄与したこと，摩擦低減効果は厚い反応膜生成より前に発現することが明らかになった．この結果に基づき，以降の FM 検討について ZnDTP 含有基油を用いて行うこととした．

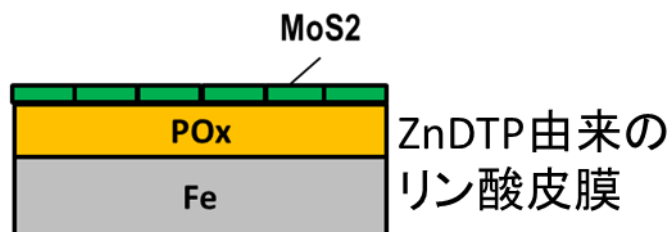


図 3-7 エンジン油における ZnDTP の MoS<sub>2</sub> 皮膜生成におよぼす役割

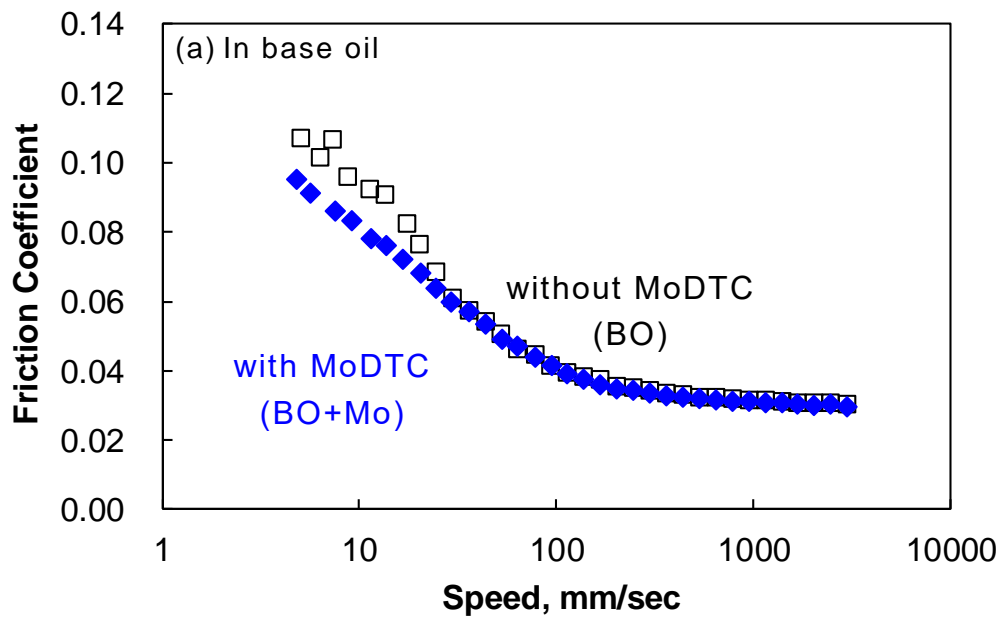


図 3-8 潤滑油基油中での MoDTC 有無が摩擦特性に及ぼす影響

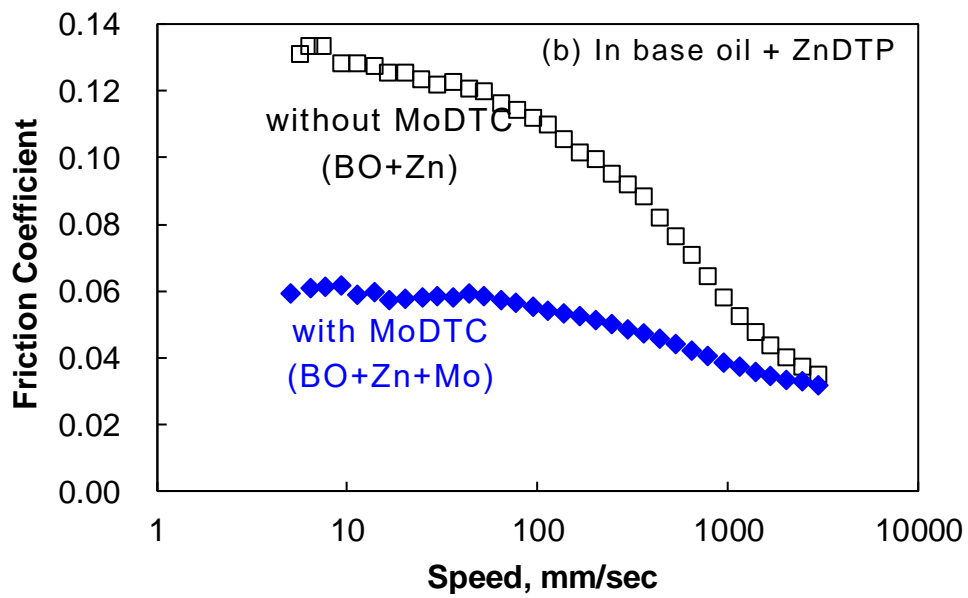


図 3-9 ZnDTP 含有基油中での MoDTC 有無が摩擦特性に及ぼす影響

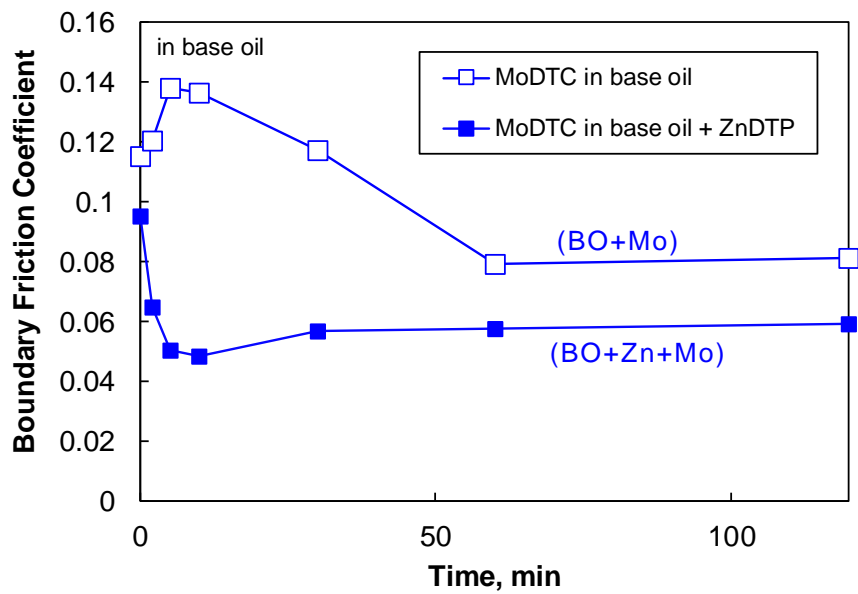


図 3-10 ZnDTP 有無が MoDTC による摩擦低減効果におよぼす影響

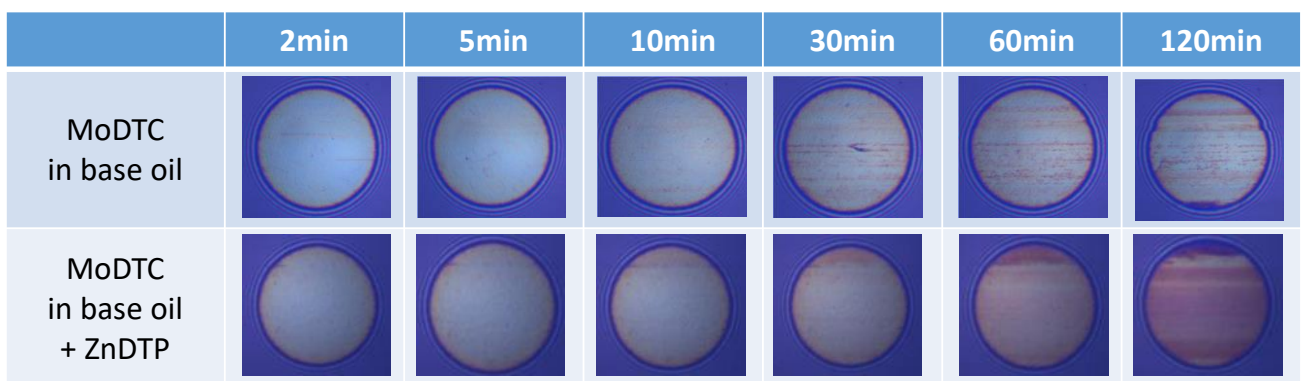


図 3-11 ZnDTP 有無が MoDTC による反応膜生成過程におよぼす影響

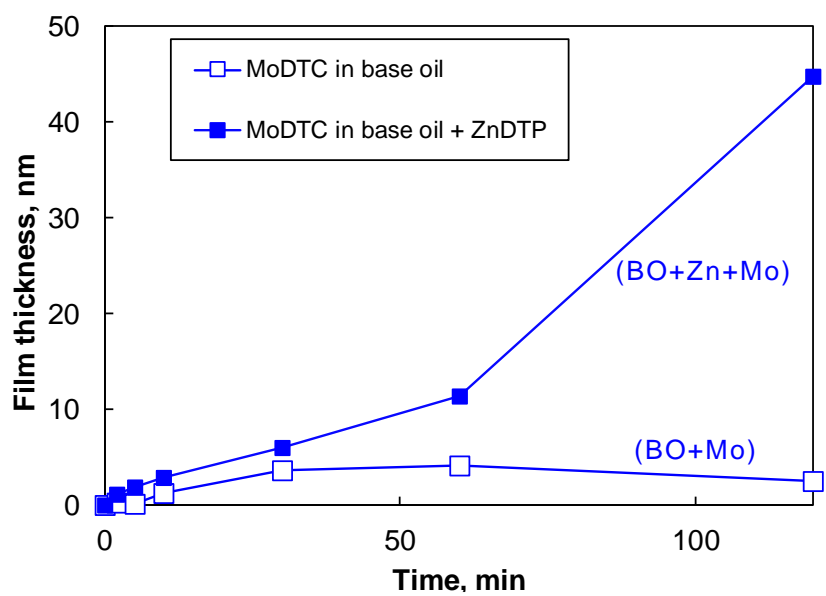


図 3-12 ZnDTP 有無が MoDTC による反応膜生成過程におよぼす影響



### 3.3.3 ZnDTP 含有基油における各 FM 添加による摩擦特性

#### (1) 摩擦特性

MoDTC の摩擦低減効果には、ZnDTP が大きく影響する．そこで、各 FM を添加した試料油を用いて摩擦特性を比較した．ZnDTP 含有基油 (Base oil +ZnDTP) に、いずれの FM も実用レベルの添加量である 0.3~0.4 mass% (GMO 8.7mmol/kg, PFM 0.25mmol/kg, MoDTC 2.5mmol/kg) を添加した．Before Running-in の摩擦試験結果を図 3-13 に、After Running-in の摩擦試験結果を図 3-14 に示す．

Before Running-in では、GMO 添加油および PFM 添加油は、FM 無添加油や MoDTC 添加油と比較して、いずれも低速で低い摩擦係数を示した．これは、吸着型 FM の摩擦低減効果によるものと考えられる．

After Running-in では、GMO 添加油は、FM 無添加油より高速側において低い摩擦係数を示した．これは、GMO が ZnDTP による反応膜生成を抑制したためと考えられる．PFM 添加油も同様に FM 無添加油よりは低い摩擦係数を示したが、GMO のような大きな低下効果はみられなかった．

境界摩擦係数の時間変化を図 3-15 に示す．MoDTC 添加油では、摩擦係数は試験開始 5 分で低減し、その後、緩やかに上昇した．一方、GMO を添加油では、摩擦係数は初期の低下の後、ほぼ一定の値を示した．GMO 添加油は、ZnDTP 由来の摩擦係数上昇をもたらす反応膜の生成を 120 分の試験にわたって阻害したと考えられる．PFM 添加油は、摩擦係数の初期の低下後、徐々に上昇した．これは、ZnDTP 由来の反応膜生成が PFM 存在下でも徐々に進んだ可能性を示している．

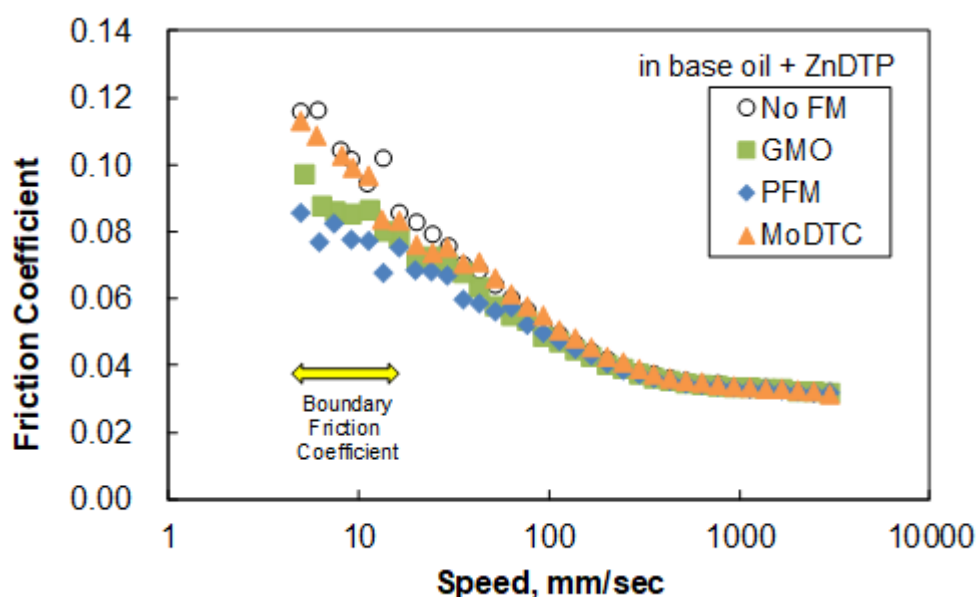


図 3-13 ZnDTP 含有基油における各 FM の摩擦特性 (Before running-in)

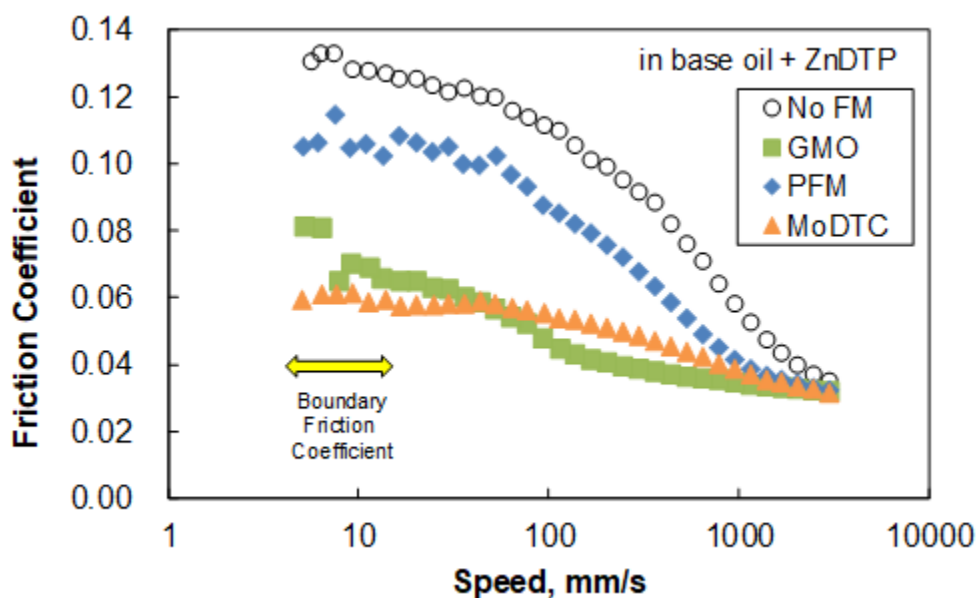


図 3-14 ZnDTP 含有基油における各 FM の摩擦特性 (After running-in)

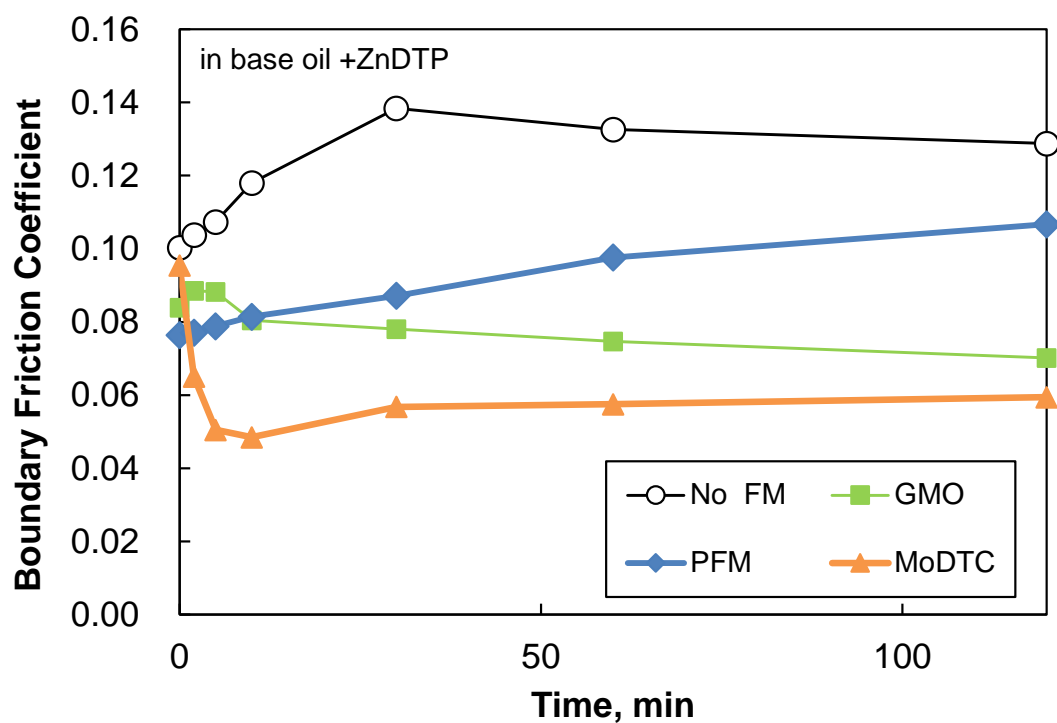


図 3-15 ZnDTP 含有基油における各 FM の摩擦特性の経時変化

## (2) 表面観察，分析結果

ZnDTP 含有基油に各 FM を添加した試料油について MTM 試験を実施し，MTM-3D-SLIM 法にて表面観察を行った結果を図 3-16 に，反応膜厚さ変化を図 3-17 に，試験後の試験片を EPMA 分析実施した結果を図 3-18 に示す。

FM 無添加の場合，反応膜生成は試験開始 30 分後から顕著にみられ始め，120 分後に反応膜厚は 120nm に達した．摩擦係数は，反応膜生成があまり顕著にみられない試験開始 5

分後から上昇が始まり、30分後まで連続的に上昇し、その後120分後まで高い摩擦係数を維持した。

GM0 添加油は、120 分間にわたって反応膜生成がほぼ見られず、反応膜厚さはほぼ 0nm であった。このことから、GM0 添加油では、ZnDTP 由来の反応膜はほとんど形成されないと考えられる。

PFM 添加油は、30 分後から反応膜生成がみられ始め、120 分後には約 60nm の反応膜を生成した。反応膜厚さは FM 無添加油の約半分であることから、PFM は ZnDTP による反応膜生成を部分的に阻害したと考えられる。摩擦係数においても FM 無添加油よりは小さいものの 120 分後に上昇が確認されている。

しゅう動試験後のディスク試験片の EPMA 分析結果を図 3-18 に示す。P, Zn は ZnDTP 由来, Mo は MoDTC 由来, S は, ZnDTP および MoDTC 由来の元素である。FM 無添加油は, P, S, Zn 元素が検出されており, ZnDTP 由来の反応膜生成を示している。GM0 添加油では, これら P, S, Zn 元素が検出されなかったことから, ZnDTP の皮膜生成を阻害していることが元素分析結果からも確認された。一方, PFM の場合には, P, S, Zn 元素が検出されており, ZnDTP 由来の反応膜の形成が示唆され, 摩擦係数および MTM-3D-SLIM の結果とも符合する。MoDTC の場合は, P, S, Zn に加えて, Mo 元素も検出されており, MoS<sub>2</sub> の生成が示唆される。

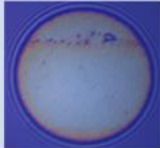

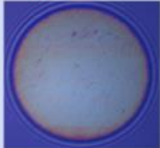
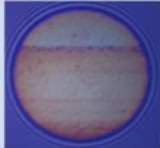

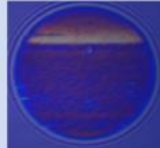
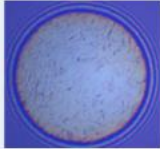
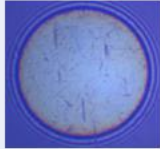
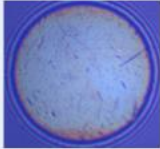
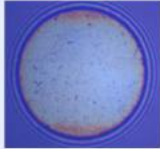
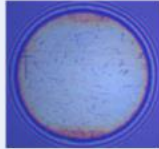
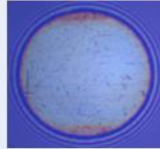
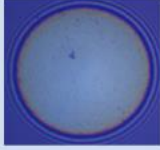
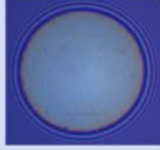
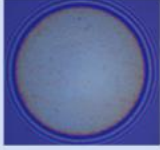
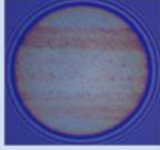
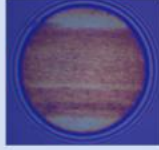
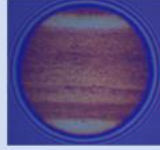
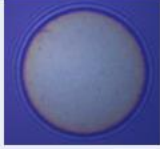
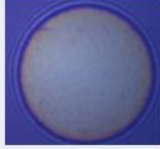
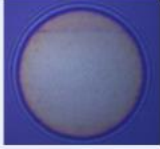
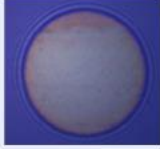
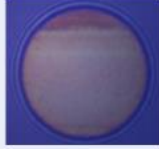

	2min	5min	10min	30min	60min	120min
No FM						
GM0						
PFM						
MoDTC						

図 3-16 MTM-3D-SLIM 試験結果(in base oil + ZnDTP)

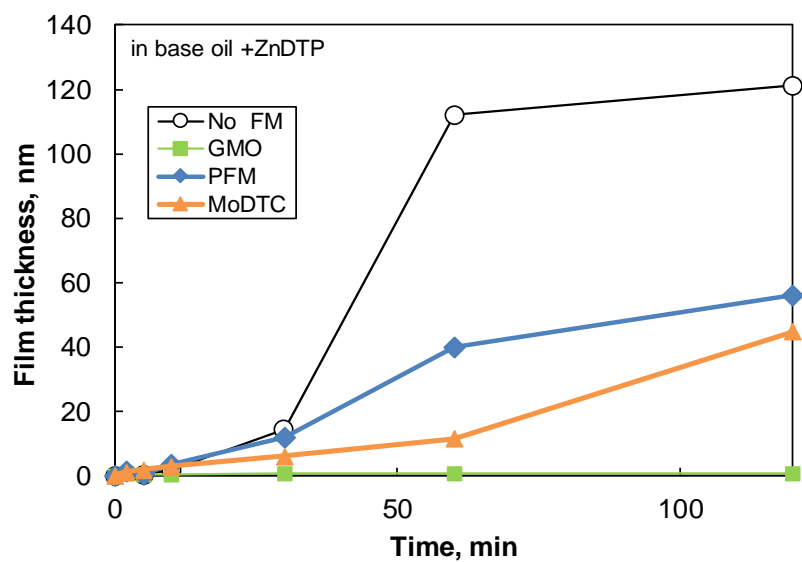


図 3-17 MTM-3D-SLIM 試験結果 (in base oil + ZnDTP)

	P	S	Zn	Mo
No FM				—
GMO				—
PFM				—
MoDTC				

- カラースケール：P, S, MoはMax.3%、ZnはMax.8%
- 特性X線：PKα, SKα, ZnKα, MoLα

図 3-18 EPMA 分析結果 (in base oil + ZnDTP)

### 3.3.4 吸着型 FM , MoDTC, ZnDTP 共存下の摩擦特性

#### (1) 摩擦特性

吸着型 FM の MoDTC および ZnDTP との共存下の摩擦特性を把握するために、ZnDTP 含有基油に MoDTC を添加し (base oil +ZnDTP+MoDTC), さらに吸着型 FM を添加した試料油の摩擦特性を評価した. 吸着型 FM については, 3 つの濃度でそれぞれ検討した. 吸着型 FM として GMO を共存した場合の境界摩擦係数の経時変化を図 3-19 に, PFM を共存させた場合については図 3-20 に示す.

GMO を共存させた場合, 8.7mmol/kg では, 初期の摩擦係数低下後は 120 分間にかけて摩擦係数が一定であるのに対し, 2.2mmol/kg 以下では, 120 分後の摩擦係数の低下がみられた. このことから, GMO が 2.2mmol/kg 以下では MoDTC 由来の低摩擦皮膜が形成していると考えられる. これらの結果から, MoDTC が GMO と共存下で摩擦低減効果を発現するためには, GMO では 2.2mmol/kg 以下にすることが必要と考えられる.

PFM を共存させた場合, 1mmol/kg 以下では 120 分後の摩擦係数低減がみられたことから, MoDTC 由来の低摩擦皮膜が形成していると考えられる. ただし, PFM 無添加と比較すると, 0.25mmol/kg, 1mmol/kg と濃度が上昇するにつれて, 摩擦係数の低下が開始する時間が遅れていることから, 低摩擦皮膜の生成を PFM が阻害していることが推察される. さらに濃度が高い 2.5mmol では, 120 分後においても摩擦係数の低下が見られず, MoDTC による摩擦低減効果をほぼ完全に阻害していることが確認された.

次に, Before Running-in, After Running-in について, 境界摩擦係数を濃度毎に整理した結果を図 3-21, 図 3-22 に示す. 左図は, 横軸を重量濃度 (mass%) で示したもので, 右図は, 横軸をモル濃度 (mol/kg) で示したものである.

Before running-in は, 吸着型 FM による摩擦低減効果を示しており, GMO, PFM いずれを添加した場合も, 吸着型 FM 無添加油と比較して, 低摩擦を示した. 重量濃度で比較した場合, GMO と比較して PFM の方がはるかに低濃度から摩擦低減効果を示す. モル濃度で比較した場合, その差はより顕著となり, PFM は低モル濃度から大きな摩擦低減効果を示すのに対し, GMO は同じモル濃度では摩擦低減効果は小さい. したがって, PFM は 1 分子あたり, GMO よりも大きな摩擦低減効果を持っていると考えられる.

After Running-in は, MoDTC による摩擦低減効果を示しているが, GMO を添加した場合は, いずれの濃度においても吸着型 FM 無添加油よりも高い摩擦係数を示した. これより GMO は, 低濃度から MoDTC の摩擦低減効果を阻害すると考えられる. したがって, MoDTC と GMO の摩擦低減効果を同時に発揮させることは困難であると考えられる. PFM の場合は, 1mmol/kg 以下では吸着型 FM 無添加油よりも低い摩擦係数を示したが, 2.5mmol/kg では, 同一モル濃度の GMO よりも高い摩擦係数を示した. このことから, PFM は 1 分子あたりの摩擦低減阻害効果が GMO よりも大きいと考えられる. したがって, PFM を MoDTC と共存させる場合においては, 適切な濃度設計が重要となる.

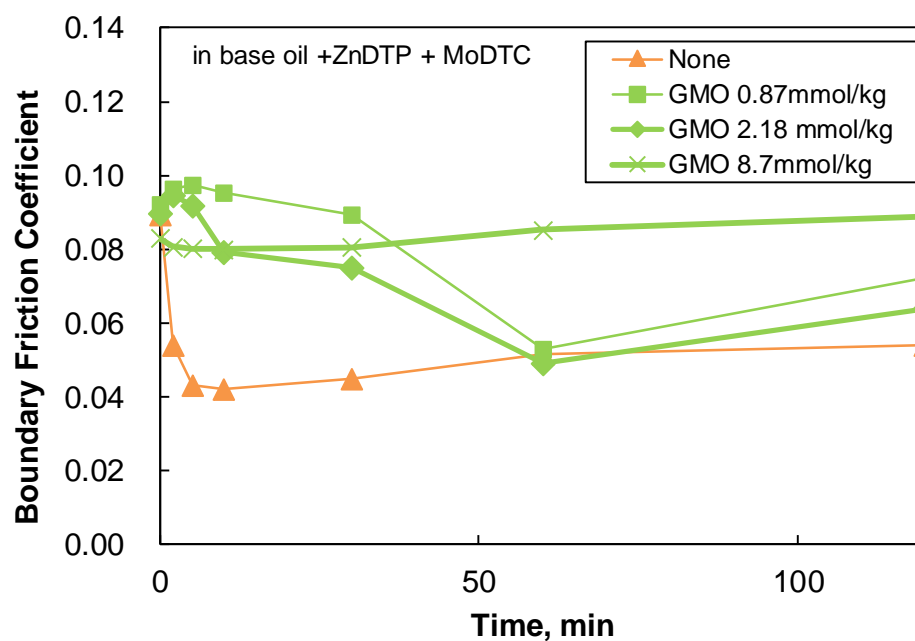


図 3-19 ZnDTP 含有基油における GMO と反応型 FM 共存下の摩擦特性経時変化

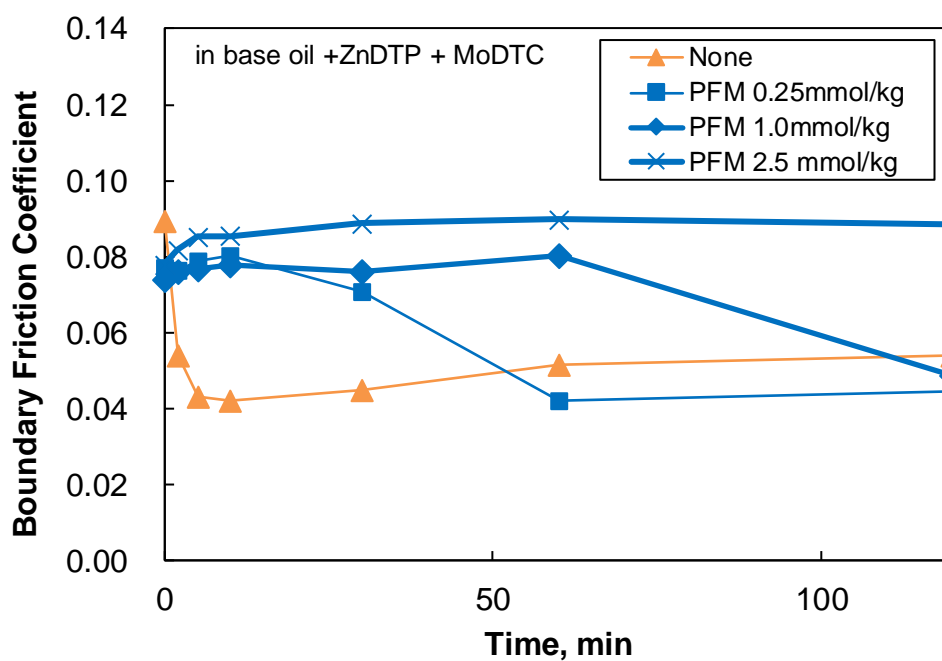


図 3-20 ZnDTP 含有基油における PFM と反応型 FM 共存下の摩擦特性経時変化

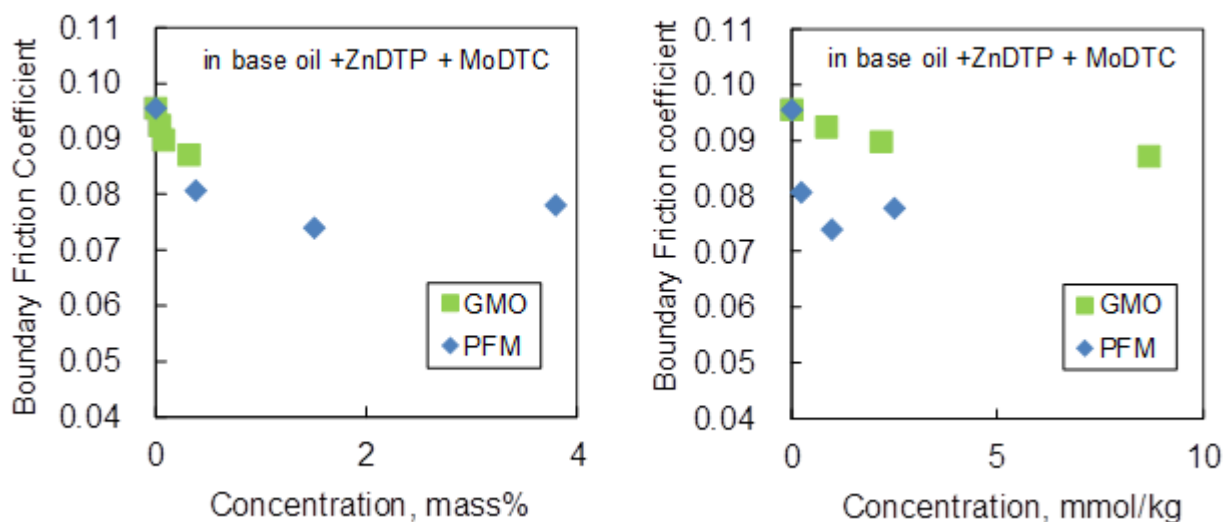


図 3-21 ZnDTP 含有基油における吸着型 FM と反応型 FM 共存下の摩擦特性  
(Before running-in)

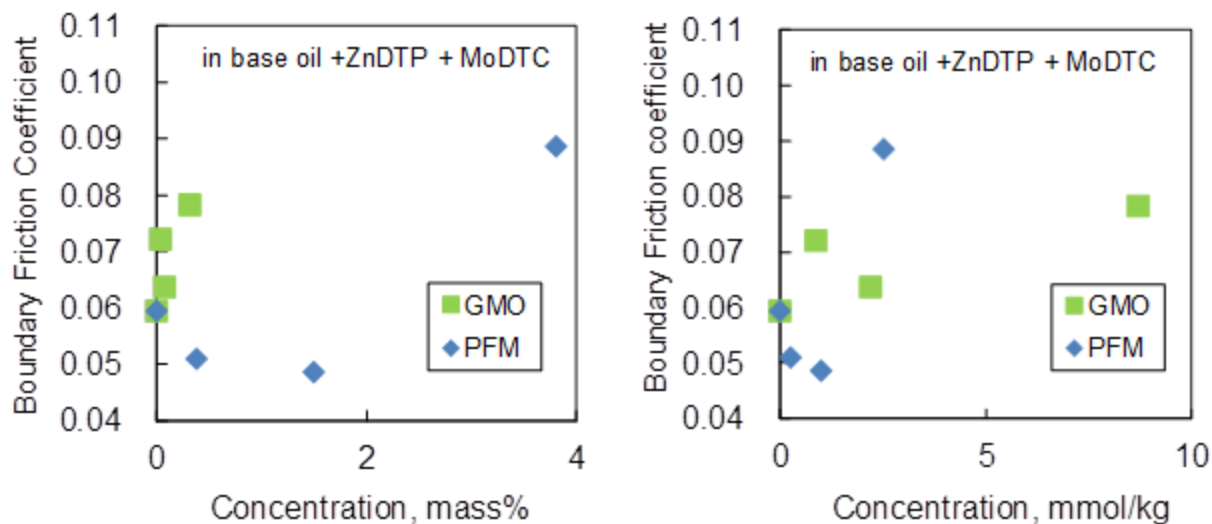


図 3-22 ZnDTP 含有基油における吸着型 FM と反応型 FM 共存下の摩擦特性  
(After running-in)

## (2) 表面観察，分析結果

MoDTC による低摩擦皮膜生成におよぼす吸着型 FM の影響を比較するために，ZnDTP 含有基油に MoDTC を添加した試料油 (base oil +ZnDTP+MoDTC)，さらに GMO を添加した試料油，あるいは，PFM を添加した試料油について，MTM-3D-SLIM 法にて表面観察を行った．試料油の性状を表 3-3 に，試験中の摩擦係数の推移を図 3-24 に，MTM-3D-SLIM 法による表面観察結果を図 3-25 に，反応膜厚さ変化を図 3-26 に示す．

吸着型 FM 無添加の場合，反応膜生成は試験開始 10 分後からみられ始め，120 分後に約 50nm となった．GMO を共存させた場合は，120 分間にわたって膜厚さは 10nm 程度であ



り，反応膜の成長はみられなかった．PFMを共存させた場合は，30分後から反応膜生成がみられ始め，その後120分後まで反応膜の生成が進んでおり，最終的な膜厚は吸着型FM無添加よりも厚い100nm程度となった．PFMの共存により，吸着型FM無添加油よりも反応膜厚が厚くなった理由としては，PFM，ZnDTP，MoDTCを含む複数の添加剤に由来する複合的な膜が生成した可能性が考えられる．

しゅう動試験後のEPMA分析結果を図3-27に示す．吸着型FM無添加では，P，S，Zn，Moがいずれもが検出されているのに対し，GMOを添加した場合はいずれの元素もほぼみられなかった．PFMを添加した場合は，吸着型FM無添加の場合と比較すると，検出濃度は低いですが，P，S，Zn，Moのいずれの元素も確認され，摩擦係数を低減した結果と合わせると， $\text{MoS}_2$ が形成したと考えられる．

以上の結果から，ZnDTPおよびMoDTCとGMOが共存した場合は，ZnDTPとMoDTCによる反応膜生成が阻害され，PFMが共存した場合は，MoDTCおよびZnDTPによる反応膜生成は，PFMにより部分的に阻害されるものの，その生成は進むことが明らかになった．

表 3-3 サンプルの粘度特性

Sample name		(1) No adsorption FM	(2) GMO	(3) PFM
Additives (mmol/kg)	GMO	-	8.7	-
	PFM	-	-	0.25
	ZnDTP	10	10	10
	MoDTC	2.5	2.5	2.5
KV40, $\text{mm}^2/\text{s}$		18.6	18.5	18.7
KV100, $\text{mm}^2/\text{s}$		4.1	4.1	4.2
VI		127	126	129

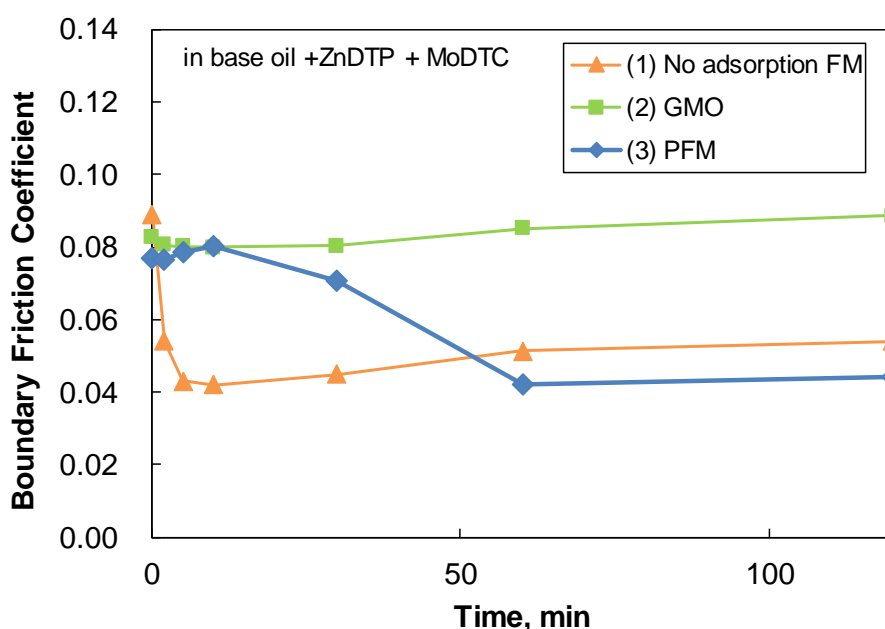
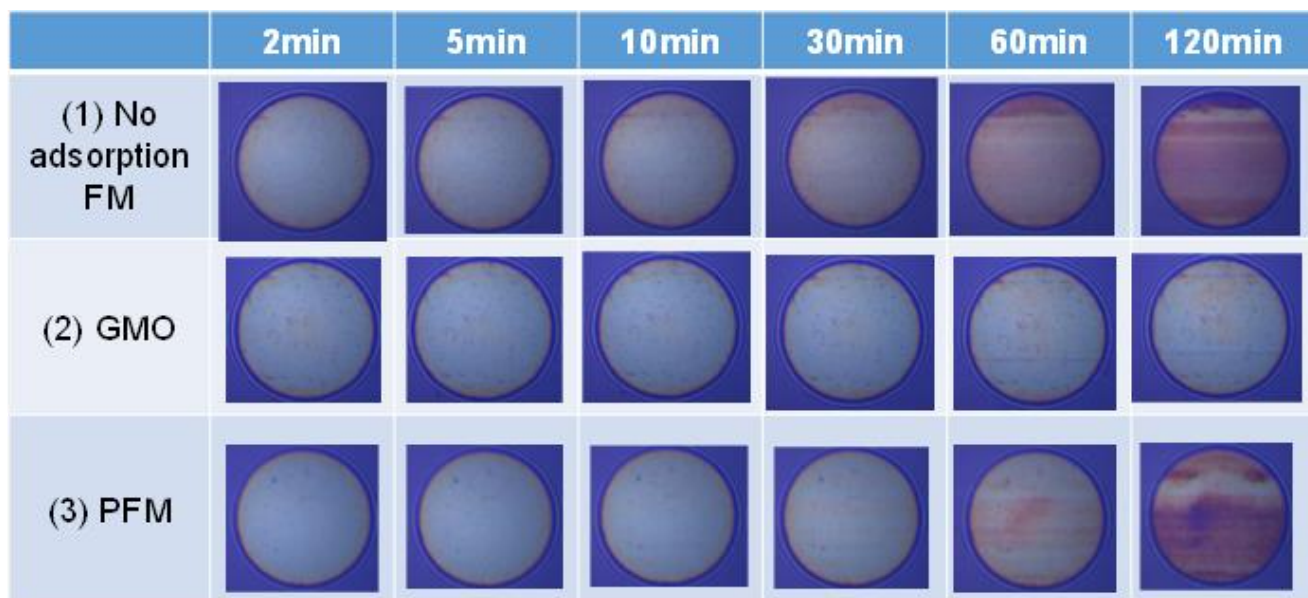


図 3-23 ZnDTP 含有基油における吸着型 FM と反応型 FM 共存下の摩擦特性の経時変化





in base oil + ZnDTP + MoDTC

圖 3-24 MTM-3D-SLIM 分析結果 (in base oil + ZnDTP + MoDTC)

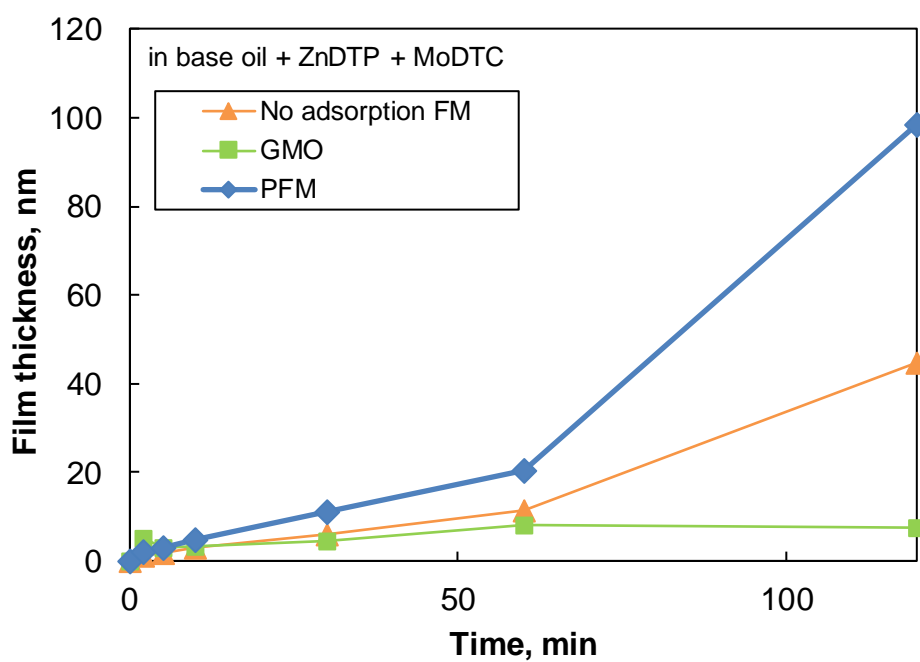
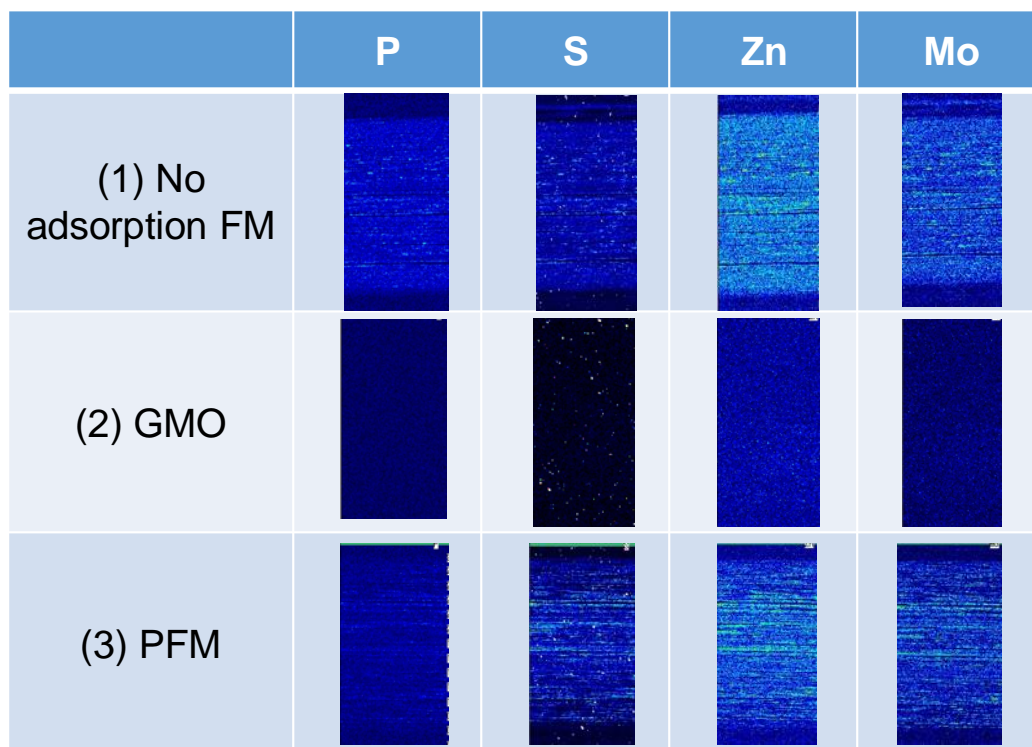


圖 3-25 MTM-3D-SLIM 分析結果 (in base oil + ZnDTP + MoDTC)



- カラースケール：P, S, MoはMax.3%、ZnはMax.8%
- 特性X線：PKα, SKα, ZnKα, MoLα

図 3-26 EPMA 分析結果 (in base oil + ZnDTP + MoDTC)

### 3.3.5 反応型 FM と吸着型 FM 共存による FM の配合指針

前項までの検討結果から、反応型 FM と吸着型 FM 共存による FM の配合指針について考察する。

第 1 章で示したように、ハイブリッド車で使用するエンジンの代表的な油温は、低温（40℃付近）～中温（60℃付近）であり、その温度領域での摩擦低減が必要となる。低温では反応型 FM である MoDTC が十分に機能しないため、吸着型 FM による摩擦低減が重要となる。一方、中温では MoDTC による摩擦低減効果が期待されるため、その効果を阻害しないことが重要となる。

前項までの結果の通り、60℃においては、反応型 FM と吸着型 FM 共存下では、MoDTC による低摩擦皮膜生成に対し低分子の GMO は阻害効果が大きいのに対し、高分子の PFM は阻害効果が小さいことが明らかになった。そこで低温域での FM には PFM の適用が有効と考えられる。

第 2 章で記したように低中温での低粘度化が重要であるため、高分子の添加剤である PFM の適用に際しては、粘度上昇を抑制することが重要である。

反応型 FM と吸着型 FM 共存による FM の配合指針を決める上では、以下の 3 つの要素が重要と考えられる。

- ① 低温（40℃）の摩擦係数(120 分後)を下げる
- ② 中温（60℃）の摩擦係数(120 分後)を下げる
- ③ 低温（40℃）～中温（60℃）の粘度をできるだけ下げる（上がらないようにする）

① 低温の摩擦係数を下げる

図 3-27 に ZnDTP と MoDTC 共存下で PFM を添加した試料油の 40℃ の摩擦係数を示す。PFM の添加により低温は 120 分後の摩擦係数を大幅に低減していることからその有効性が確認された。

② 中温の摩擦係数を下げる

60℃ における摩擦係数は、図 3-22 に示したように ZnDTP と MoDTC 共存下で PFM を添加したいずれの試料油（PFM 濃度：0 mmol/kg, 0.25mmol/kg, 1mmol/kg）においても MoDTC による低摩擦皮膜生成の阻害効果は確認されなかった。これより PFM の添加濃度は 1mmol/kg 以下にする必要がある。

③ 低温～中温の粘度をできるだけ下げる

図 3-28 に PFM の添加量と粘度の関係を示す。PFM の添加量の増加とともに、粘度が高くなっており、粘性抵抗による燃費悪化の可能性を考えると、PFM 濃度は低い方が望ましい。

以上まとめると、PFM 添加により 40℃ の摩擦低減効果が得られていること、また、MoDTC の摩擦低減の PFM による阻害効果からは PFM 濃度は 1.0mmol/kg 以下が望ましいこと、そして、PFM 濃度が低いほど粘度増加が小さいことから、PFM は摩擦低減効果が得られる範囲で、できる限り低い濃度（今回の場合は 0.25mmol/kg）で MoDTC と共存させることが望ましいことを明らかにした。

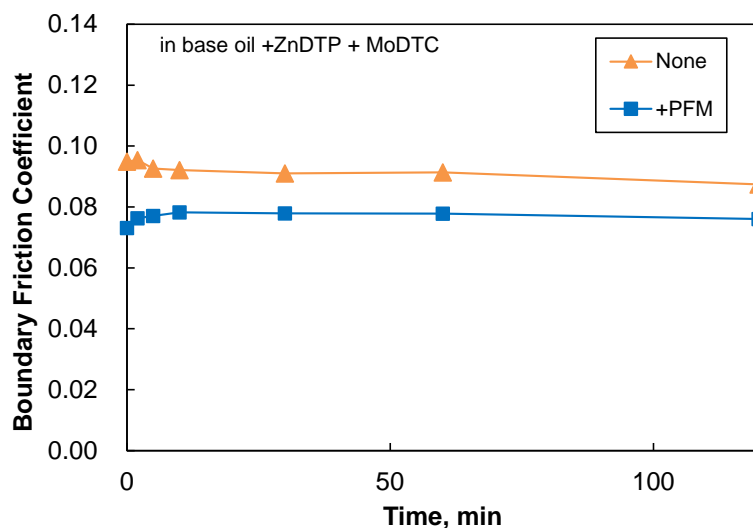


図 3-27 40℃ における PFM による摩擦低減効果

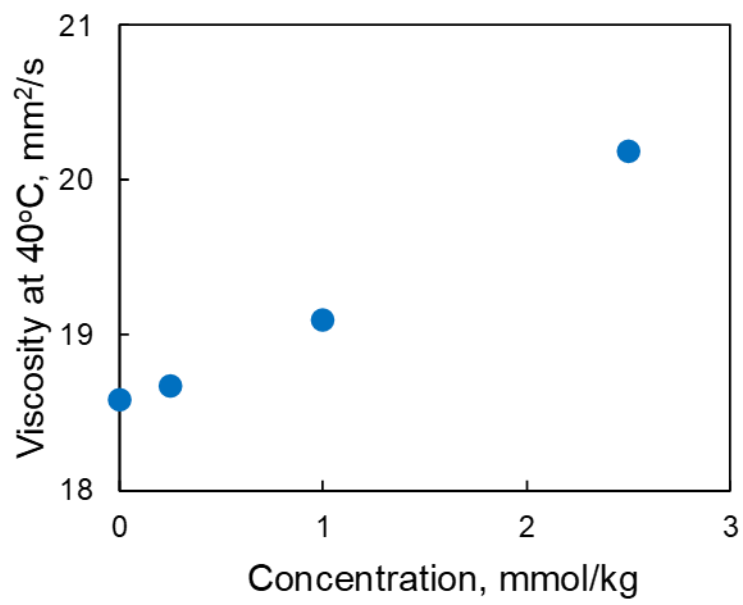


図 3-28 PFM 濃度が粘度におよぼす影響

### 3.4 結言

MoDTC の摩擦低減効果発現のためには、エンジン油の必須添加剤である ZnDTP 由来の反応膜生成が必要なことを確認し、吸着型 FM と反応型 FM の摩擦特性を検討する上で、ZnDTP 含有基油を用いた。

ZnDTP 含有基油、および、ZnDTP と MoDTC の共存させた基油に対して低分子の GM0、高分子の PFM をそれぞれ共存させた場合の摩擦試験の結果から、低分子の GM0 は、MoDTC による摩擦低減効果を阻害する一方、高分子の PFM は阻害を起こしにくいことを明らかにした。

MTM-3D-SLIM 法および EPMA を用いて、ZnDTP 含有基油における GM0 の添加効果を解析した結果、ZnDTP 由来の反応膜生成を阻害することがわかった。GM0 は、ZnDTP と MoDTC 共存下では MoDTC 由来の反応膜生成も阻害するため、低摩擦特性が発現しないことが明らかになった。

一方、PFM は、ZnDTP 由来および MoDTC 由来の反応膜生成を部分的に阻害し、その生成を遅らせるものの、適切な濃度に設定することにより、MoDTC と共存下で低摩擦を発現することを明らかにした。また、PFM 添加により 40℃ の摩擦係数が低減することも確認された。

以上のことから、反応型 FM と吸着型 FM の最適設計をする上では、PFM は摩擦低減効果が得られる範囲で、できる限り低い濃度（今回の場合は 0.25mmol/kg）で MoDTC と共存させることが望ましいことを明らかにした。

## 第4章 反応型 FM と吸着型 FM の吸着特性とその相互作用の解明

### 4.1 緒言

第3章では、反応型 FM と吸着型 FM 共存下の摩擦特性を明らかにした。反応型 FM, 吸着型 FM のいずれにおいても、金属表面への吸着が摩擦低減効果発現メカニズムの第一歩であることから、FM 共存下の摩擦特性を考察する上で、その吸着性について理解することは重要である。しかしながら、油中での FM の吸着量の測定は容易ではなかったため、吸着性を定量的に評価して、摩擦特性との関係を調べた例は少ない。それに対し、最近、QCM(Quartz Crystal Microbalance: 水晶振動子マイクロバランス)法を用い、油中での添加剤分子の吸着量を直接測定する試みが行われるようになった [29, 30]。

本章では、QCM の原理を概説した上で、第3章にて摩擦特性を検討した添加剤4種 (MoDTC, ZnDTP, GMO, PFM) について、QCM-D 法を用いて吸着特性を評価し、吸着密度および吸着エネルギーを明らかにし、それぞれの添加剤が分子レベルでの金属表面への吸着状態を考察する。

さらに、吸着型 FM と ZnDTP の2成分系、さらに MoDTC を共存させた3成分系での吸着特性を評価し、摩擦特性およびその表面分析結果との関係より添加剤相互作用のメカニズムを明らかにする。

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 QCM 法 (QCM-D 法)

QCM は、水晶振動子を用いて、単位面積あたりの質量のナノグラムレベルの変化を測定する高感度な質量天秤である。水晶は圧電材料であるため、金属電極を介して適切な電圧を印加することで、固有周波数で正確な振動に制御することができる。その周波数は、振動子のわずかな質量変化に応じてシフトする。この周波数のシフトをリアルタイムでモニターすることで、振動子への分子吸着量や吸着速度、さらに吸着等温線より吸着自由エネルギーを測定することができる。従来、QCM は、真空中や気相で使用されていたが、近年、液体中での測定にも広く利用できるようになった。トライボロジーの分野でも油中での添加剤吸着量の測定にも用いられている [31-33]。

分子の吸着により、電極表面に完全に結合した剛体膜を形成する場合、質量の変化は、後述する Sauerbrey の式に基づき、周波数変化に比例した値として求めることができる [34]。一方、軟らかい、または粘弾性のある膜が形成され、振動する表面に完全に結合しない場合がある (図 4-1)。これは、振動の減衰、またはエネルギー損失につながるため、このような膜の質量は、周波数変化だけでは正確に決定することはできない。粘弾性膜の質量変化を正確に知るためには、周波数変化 ( $\Delta F$ ) とエネルギー損失 ( $\Delta D$ ) の両方を測定する必要がある。この  $\Delta F$  と  $\Delta D$  の両方を測定することで、膜の構造変化や膨潤等の情報を得ることができる。このように  $\Delta D$  を測定する方法は QCM-D 法と区別して呼ばれている。QCM-D 法で解析する場合、(2)粘弾性モデルを用いる必要がある。 [35, 36]

以下にそれぞれの適用についてまとめる。

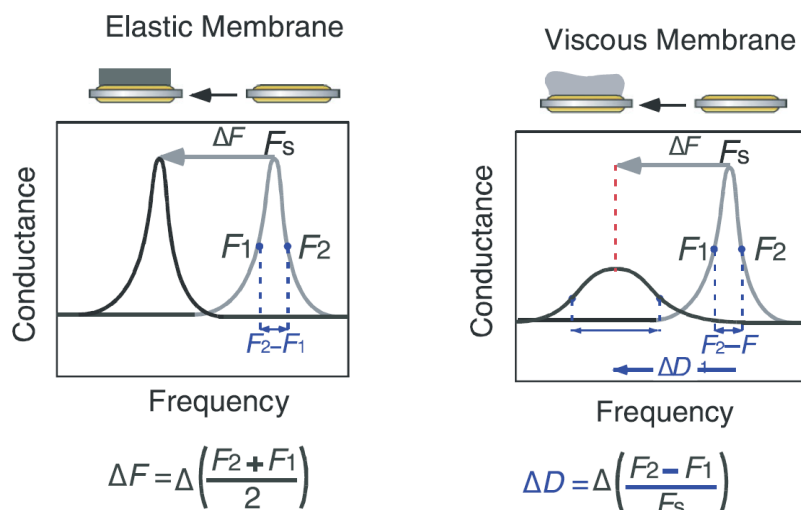


図 4-1 QCM-D における弾性膜と粘性膜における  $\Delta F$  と  $\Delta D$  の変化 [27]

(1) Sauerbrey の式

AT カットされた圧電効果を持つ水晶板の共振は、結晶の厚さが誘起された波の半波長の奇数整数倍の場合に発生する。そのときの共振周波数は、次のように記述することができる。

$$f = n \frac{v_q}{2h_0} = n \cdot f_0 \quad (1)$$

$f$  - 共鳴振動数,  $s^{-1}$

$f_0$  - 基底共鳴周波数,  $s^{-1}$

$n$  - オーバートーン数

$v_q$  - 水晶プレート上の波速度,  $ms^{-1}$

$h_0$  - 水晶の厚さ, m

$\rho_0$  - 水晶の密度,  $kg/m^3$

$M$  - 全質量, kg

$A$  - 有効面積,  $m^2$

$m_q$  - 面積当たりの質量,  $kgm^{-2}$

$n=1$  とする基底共鳴数は、次式であらわされる。

$$f = \frac{v_q}{2h_0} \quad (2)$$

面積当たりの質量は、均一に分布している場合、厚さと密度の積で表すことができる。

$$\frac{M}{A} = m_q = h_0 \cdot \rho_0 \left[ \frac{kg}{m^2} \right] \quad (3)$$

(2)式に(3)式を代入して、微分することにより次式が得られる。

$$df = -\frac{f}{m_q} dm_q \quad (4)$$

水晶板に添加剤が吸着することによって増加した質量  $m$  は、添加された添加剤が以下の①～③を満たすときに、その水晶板の等価物として扱うことができる。

- ① 振動子の質量と比べて小さい
- ② 揺動面に滑りや変形を与えずに剛直に吸着されている
- ③ 均等に分布している



これらを満足した場合、d を  $\Delta$  と置き換えて、式 (1)～(3)を用いて、式(4)中の  $m_q$  と f を変換する。

$$df = \Delta f = -\frac{f}{h_{q0} \cdot \rho_0} \Delta m = -n \cdot \frac{2f_0^2}{v_q \cdot \rho_0} \Delta m = -n \frac{1}{c} \Delta m \quad (5)$$

ここで、式(5)の一部を定数 C に置き換え、C の単位について計算すると、式(6)になる。

$$C = \frac{v_q \cdot \rho_0}{2f_0^2} \left[ \frac{kg \cdot s}{m^2} \right] \quad (6)$$

式(5)を用いて結晶上の質量変化を計算する場合、式(6)で定義した C を用いると、式(7)に書き換えることができる。

$$\Delta m = -C \frac{\Delta f}{n} \quad (7)$$

$\Delta m$ : 質量変化  $\Delta f$ : 振動数変化 C:定数 n: オーバートーン数

定数 C は、QCM で使用する水晶振動子に固有な既知の定数であり、振動数変化を求めることで、質量変化を求めることができる。

## (2) 粘弾性モデル

(1)項での述べた Sauerbrey 式が適用できる場合は、揺動面に滑りや変形を与えずに剛直に吸着されていることが前提となっているが、吸着層が振動する結晶に追従しない場合、すなわち、吸着したほとんどの添加剤の界面は基油に溶解しており、粘弾性が高い層を形成する場合、それらは完全に剛体ではなく、エネルギーの散逸を引き起こすことがある。このような場合、Sauerbrey 式が成立しない。より正確な質量を得るために、エネルギーの散逸を考慮する必要がある。エネルギー散逸は振動系のエネルギー損失として記述され、その損失係数は、(8)式のように定義される。

$$D = \frac{E_{dissipated}}{2\pi E_{stored}} \quad (8)$$

ここで、 $E_{dissipated}$  は散逸エネルギーであり、 $E_{stored}$  は振動系に蓄積されたエネルギーである。D は振動系で散逸した全てのエネルギーの総和である。スペンサーとスミスは、圧電振動子への駆動電力をオフにすると、水晶振動子の振幅が指数関数的な正弦波として減衰することを発見した[37]。振幅と減衰時間の関係は、(9)式の一般的な形式であらわすことができる。

$$A(t) = A_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \sin(2\pi f t + \phi) \quad (9)$$

A : 振幅,  $t$  : 時間,  $\tau$  : 減衰時間,  $f$  : 共振周波数,  $\phi$  : 位相角

これを解析することにより, 指数関数的に減衰した正弦波電圧の減衰時間( $\tau$ )と共振周波数( $f$ )を決定することができる. 圧電振動子に印加される電圧によって生じる水晶振動子上の損失係数  $D$  は, (10) 式の通り, 減衰時間  $\tau$  に反比例する.

$$D = \frac{1}{\pi f \tau} = \frac{2}{\omega \tau} \quad (10)$$

減衰時の振幅を記録し, 数値化し, 上式にデータをフィッティングすると, 共振周波数と結晶の損失係数を計算できる.

粘弾性モデルは, 完全に弾性的な挙動を取る水晶振動子が粘弾性的な挙動を取る薄い均質な吸着添加剤層でコーティングされ, 完全に粘性的な挙動を取る溶媒に浸漬されるとモデルである. 粘弾性層は, 図 4-2 に示すように, バネ (弾性応答) がダッシュポット (粘性応答) と並列に接続された Voigt モデル化することができる.

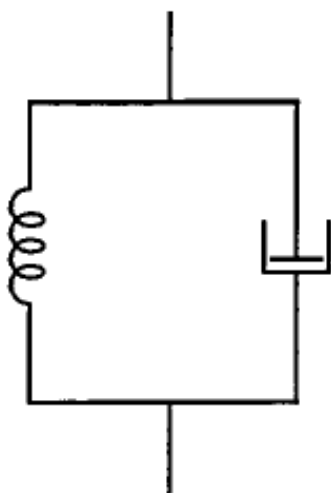


図 4-2 QCM-D における粘弾性モデルのジオメトリー [35]

QCM-D では, 複数の異なるオーバートーン ( $n=3, 5, 7, 9$ ) で同時に  $\Delta F$  と  $\Delta D$  を測定することができる. いくつかのオーバートーンで得られたこれらの複数の  $\Delta F$  および  $\Delta D$  データは, 粘弾性モデルに基づいて吸着添加剤層の粘弾性特性を計算することができる. QCM-D 測定における吸着軟膜の構造特性を推定するために Voigt モデルを使用する.

$$G^* = G' + iG'' = \mu_1 + i2\pi f \eta_1 \quad (11)$$

ここで、 $G^*$ は複素せん断弾性率、 $G'$  は貯蔵弾性率、 $G''$  は損失弾性率を示す。

Voigt モデルに基づいて、測定から得られた  $\Delta F$  および  $\Delta D$  データを用い、粘弾性膜上に吸着した添加剤層を薄くコーティングされたものと想定すると、吸着した添加剤層の密度、粘度、弾性、厚さなどの粘弾性特性と  $\Delta F$  および  $\Delta D$  との関係を求めることができる。

Voinova は、図 4-3 に示すモデル図を用いてこれらの方程式を解き、いくつかの単純化と仮定を用いて、以下に示す  $\Delta F$  と  $\Delta D$  に関する方程式を導き出した[35]。

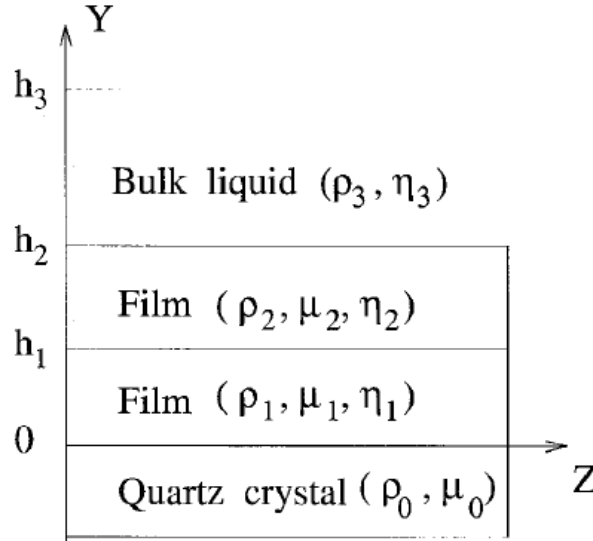


図 4-3 QCM-D における粘弾性モデルのジオメトリー [35]

$$\Delta f \approx -\frac{1}{2\pi\rho_0 h_0} \left\{ \frac{\eta_3}{\delta_3} + \sum_{j=1,2} \left[ h_j \rho_j \omega - 2h_j \left( \frac{\eta_3}{\delta_3} \right)^2 \frac{\eta_j \omega^2}{\mu_j^2 + \omega^2 \eta_j^2} \right] \right\} \quad (12)$$

$$\Delta D \approx \frac{1}{2\pi f \rho_0 h_0} \left\{ \frac{\eta_3}{\delta_3} + \sum_{j=1,2} \left[ 2h_j \left( \frac{\eta_3}{\delta_3} \right)^2 \frac{\mu_j \omega}{\mu_j^2 + \omega^2 \eta_j^2} \right] \right\} \quad (13)$$

$h_0$  : 水晶の厚さ

$\rho_0$  : 水晶の密度

$\mu_0$  : 水晶のせん断弾性率

$h_1, h_2$  : 吸着した添加剤層 1, 2 の厚さ

$\rho_1, \rho_2$  : 吸着した添加剤層 1, 2 の密度

$\mu_1, \mu_2$  : 吸着した添加剤層 1, 2 のせん断弾性率

$\eta_1, \eta_2$  : 吸着した添加剤層 1, 2 の粘度

$\delta_3$  : 潤滑油中のせん断波の粘性浸透深さ

$\rho_3$  : 潤滑油の密度

$\eta_3$  : 潤滑油の粘度

この数学モデルにより，以下の条件が満たされている場合，1つ，あるいは2つの添加剤層に対する  $f$  および  $D$  の任意のオーバートーンでの応答を正確に予測することができる．

- 各層が QCM センサー全体を覆っている．
- 各層の厚さが均一である．
- 各層が均質である．
- すべての層の粘弾性特性が Voigt 粘弾性モデルに当てはまる．
- センサーが共振している溶媒は，ニュートン流体である．
- すべての層は内部応力を含まない層である．すべての層の粘弾性特性は，使用されるすべての共振周波数に対して同じである．

なお，本論文における粘弾性モデルを用いた解析には，ソフトウェア Dfind を用い，Smartfit を適用した．

#### 4.2.2 吸着特性の解析

吸着量は液相の溶質の濃度および温度に依存し，ある温度で吸着平衡状態にある溶質濃度と吸着量の関係を表したものを吸着等温線という．吸着等温線は，吸着の量論を示す最も基本的な方法である．吸着等温線は，吸着質と吸着剤の組み合わせによってさまざまな形の曲線となり，その形は吸着剤と吸着質の物理化学的相互作用を表す[38, 39]．

Brunauer, Deming, Deming と Teller はいろいろな固体と気体について測定した吸着等温線を 5 つの典型的な型に分類した．これを BDDT の分類という[40]．さらに，Sing が VI 型の階段状の分類を加えた（図 4-4）[41]．

ここでは，単分子層の吸着を示す I 型 (Langmuir 型) と，多分子層吸着を示す II 型 (BET 型) について，以下に詳しく記載する．

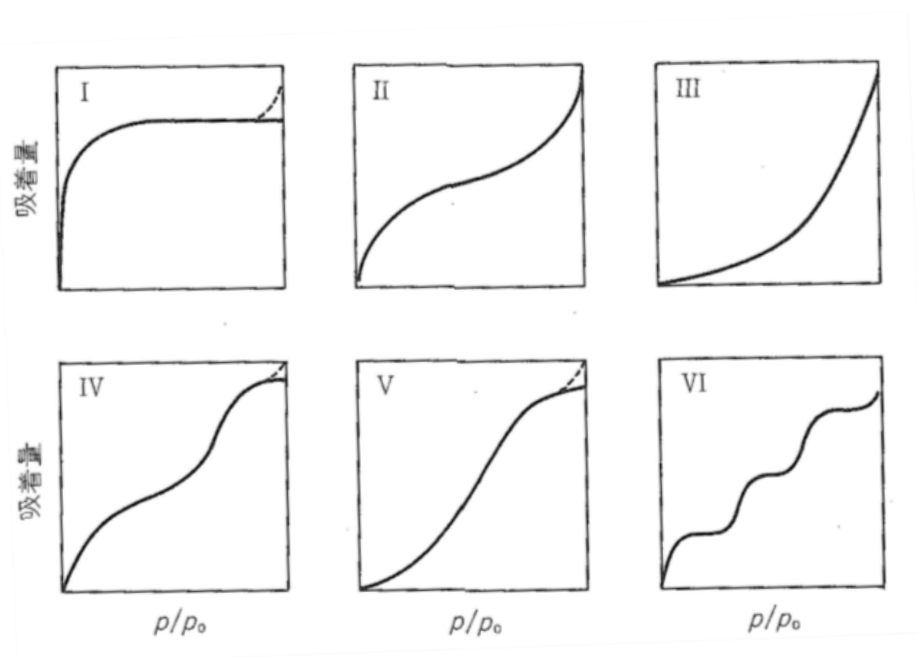


図 4-4 等温吸着線の型[37]

### (1) 単層吸着モデル

吸着モデルの中で最も代表的なものは単層吸着モデルである．吸着サイトに吸着質分子が単分子層で吸着するとき，Langmuir 式 が 成立する[42]．そのとき，等温吸着線は図 4-4 の I 型を示す．

$$\text{Langmuir 式 : } W = aW_s C / (1 + aC)$$

(W:吸着量,  $W_s$ :飽和吸着量, a:吸着平衡定数, C:濃度)

これを変形すると， $1/W = 1/W_s + (1/aW_s)(1/C)$  となり，図 4-5 に示す逆数プロットから， $W_s$  と a を求めることができる．また，ここに示す吸着平衡定数 a は，吸着の活性化エネルギーを示しており，その自然対数に気体定数と絶対温度を乗じることにより，吸着の自由エネルギーを求めることができる[43]．

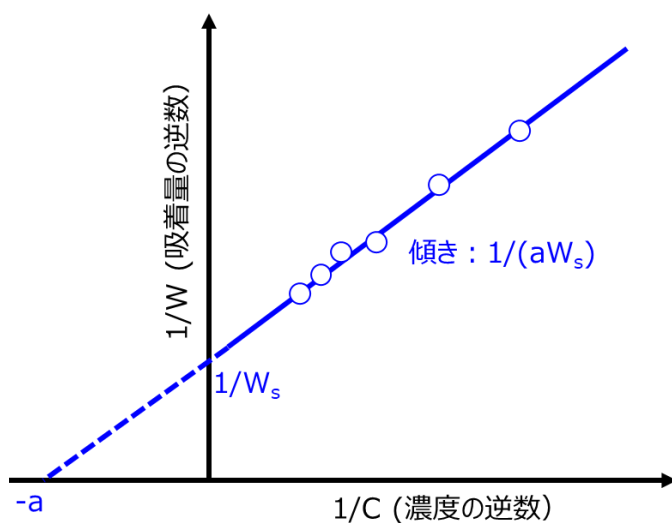


図 4-5 Langmuir 単分子吸着時の等温吸着線から求めた逆数プロット

Langmuir 式に基づき，2 成分系の吸着量についても計算することができる．成分 1 の平衡濃度  $C_1$  における吸着量を  $W_1$ ，成分 2 の平衡濃度  $C_2$  における吸着量を  $W_2$  とした場合，下式が成立する．

$$W_1 = b_1 W_{s1} C_1 / (1 + b_1 C_1 + b_2 C_2)$$

$$W_2 = b_2 W_{s2} C_2 / (1 + b_1 C_1 + b_2 C_2)$$

$W_{s1}$ ,  $W_{s2}$  : それぞれの単一成分系で得られた飽和吸着量

$b_1$ ,  $b_2$  : それぞれの単一成分系で得られた吸着平衡定数

## (2) 多分子層吸着モデル

吸着した分子は必ずしも単分子層を構成するわけではなく，分子が吸着するサイトに多分子層が吸着するモデル(図 4-6)が，Braunauer, Emmett および Teller によって提案された[44]．これを 3 名の頭文字を取って BET 吸着理論と呼ばれており，下記 BET 式が成立する．多分子層が吸着するとき，等温吸着線は図 4-4 の II 型を示す．

$$\text{BET 式 : } W = W_s BC / \{ (C_s - C) [1 + (B - 1) (C / C_s)] \}$$

( $W$ :吸着量,  $W_s$ :飽和吸着量,  $a$ :吸着平衡定数,  $C$ :濃度,  $C_s$ : 飽和濃度)

これを变形すると,  $C / W (C_s - C) = 1 / BW_s + [(B - 1) / BW_s] (C / C_s)$  となり, 下記のプロットから,  $W_s$  と  $B$  を求めることができる．また, 吸着平衡定数  $B$  から, 吸着エネルギー  $\Delta G$  を求めることができる

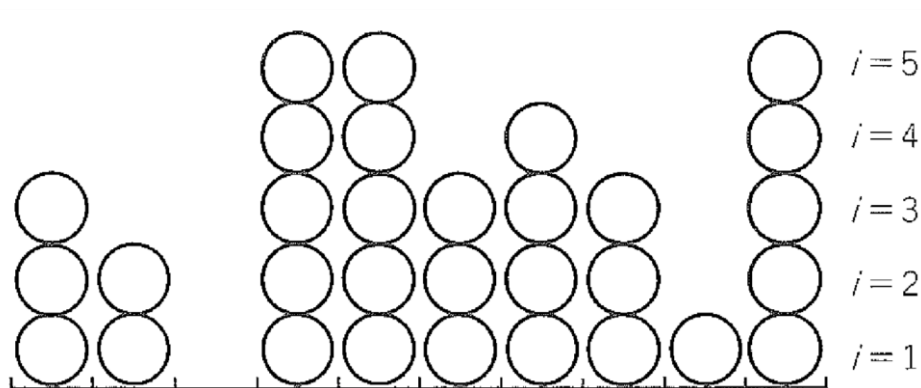


図 4-6 多分子層吸着モデル[37]

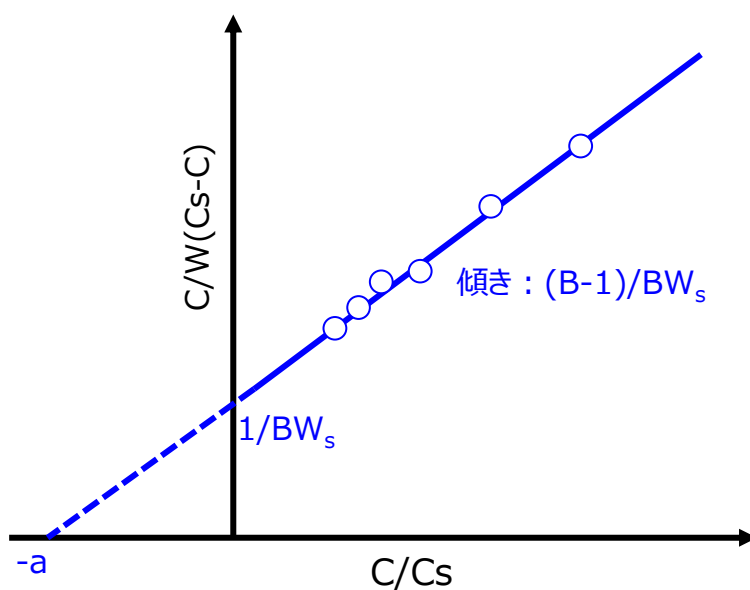


図 4-7 BET 多分子吸着時の等温吸着線から求めた逆数プロット

#### 4.2.3 吸着特性の評価

各添加剤の吸着特性を評価するために、QCM-D（図4-8 Biolin Scientific, Q-Sense E4, Sweden）を用いた。鋼材への吸着特性を理解するために、鋼材のモデルとして酸化鉄 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) をコーティングしたセンサーを用いた。測定のプロトコルを図4-9に示す。

設定温度は第3章で実施した摩擦試験温度と同じ  $60^\circ\text{C}$  に設定し、基本周波数 4.95 MHz の水晶振動子を用い、オーバートーン  $n=3, 5, 7, 9$  の  $\Delta F$  と  $\Delta D$  を用いた。最初の基油のみを回転式ポンプにより 0.1ml/min の速度で送液し、設定温度およびシグナル（振動数： $\Delta F$  および Dissipation： $\Delta D$ ）の安定を確認した上で、その5分後に、試料油に切り替えて  $\Delta F$  と  $\Delta D$  の変化を60分間観測した。単位面積あたりの吸着量は、 $\Delta F$  と  $\Delta D$  の変化に応じて、Sauerbrey の式、あるいは、粘弾性解析の結果から求めた。



図 4-8 QCM-D [45]

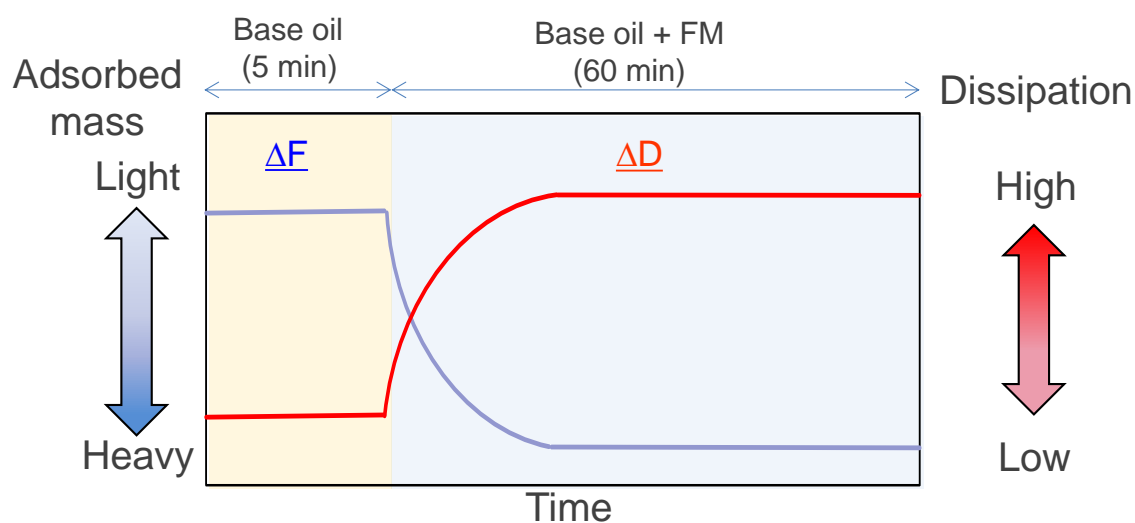


図 4-9 QCM-D を用いた吸着量の測定プロトコル

#### 4.2.4 試料油

吸着試験に供試した試料油の組成を Table 4-1 に示す．基油としては，API グループ III 基油を用いた．添加剤としては，摩擦試験と同様に，MoDTC, GMO, PFM, ZnDTP を用いた．MoDTC, GMO, PFM については，摩擦試験で適用した実用濃度に加え，等温吸着線を得るために，5つの濃度水準で吸着試験を実施した．MoDTC, GMO については，濃度の範囲は，実用レベルが当該基油に対する飽和濃度に近いたため，実用濃度よりも低い濃度～実用レベルまでの5つの濃度を選定した．PFM については，実用レベルよりも高濃度に溶解できるため，他の添加剤の評価濃度に近づけるように5つの濃度を設定した．ZnDTP については実用濃度で試験した\*．

さらに，GMO, PFM については，実用濃度において，ZnDTP との2成分系，および，ZnDTP と MoDTC とを共存させた3成分系についても吸着試験を実施した．

\*ZnDTP についても同様に濃度を変えて QCM 測定を実施したが，濃度変化による吸着量の依存性が見られず，また，試験の再現性が悪く，解析することが困難であった．吸着エネルギーが高く，濃度に関係なく吸着量が決定されてしまった可能性が考えられるが，明確に結論づけることができず，今後，さらなる検討が必要である．

表 4-1 試料油の組成

	Additive	MoDTC	GMO	Polymer FM	ZnDTP
		mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg
Single	MoDTC	0.25	-	-	-
		0.5			
		1			
		1.5			
		2.5			
	GMO	-	0.43	-	-
			0.87		
			1.10		
			2.2		
			8.7		
	Polymer FM (PFM)	-	-	0.15	-
				0.25	
				0.5	
				1.0	
				1.5	
	ZnDTP	-	-	-	-
Multiple	GMO	-	8.7	-	-
	GMO+ZnDTP	-			10
	GMO+ZnDTP+MoDTC	2.5			10
	PFM	-	-	0.25	-
	PFM+ZnDTP	-			10
	PFM+ZnDTP+MoDTC	2.5			10



### 4.3 実験結果と考察

#### 4.3.1 添加剤単独の吸着特性

##### (1) 各添加剤の吸着特性

##### (a) MoDTC

MoDTC について、5つの濃度水準で濃度が吸着性におよぼす影響について調べた。それぞれの濃度について、QCM-D で測定したオーバートーン  $n=3, 5, 7, 9$  についての  $\Delta F$  および  $\Delta D$  について、図 4-10 にまとめる。なお、オーバートーンで記載のないものについては、Calibration がうまくいかずに欠損したデータである。

MoDTC については、濃度にかかわらず  $\Delta D$  が小さく、比較的薄くて硬い膜を生成していることがわかった。したがって、MoDTC は Sauerbrey の式に当てはめて解析することとした。

等温吸着線を図 4-11 に示す。また、Langmuir 型の単層吸着を仮定した逆数プロットを図 4-12 に示す。

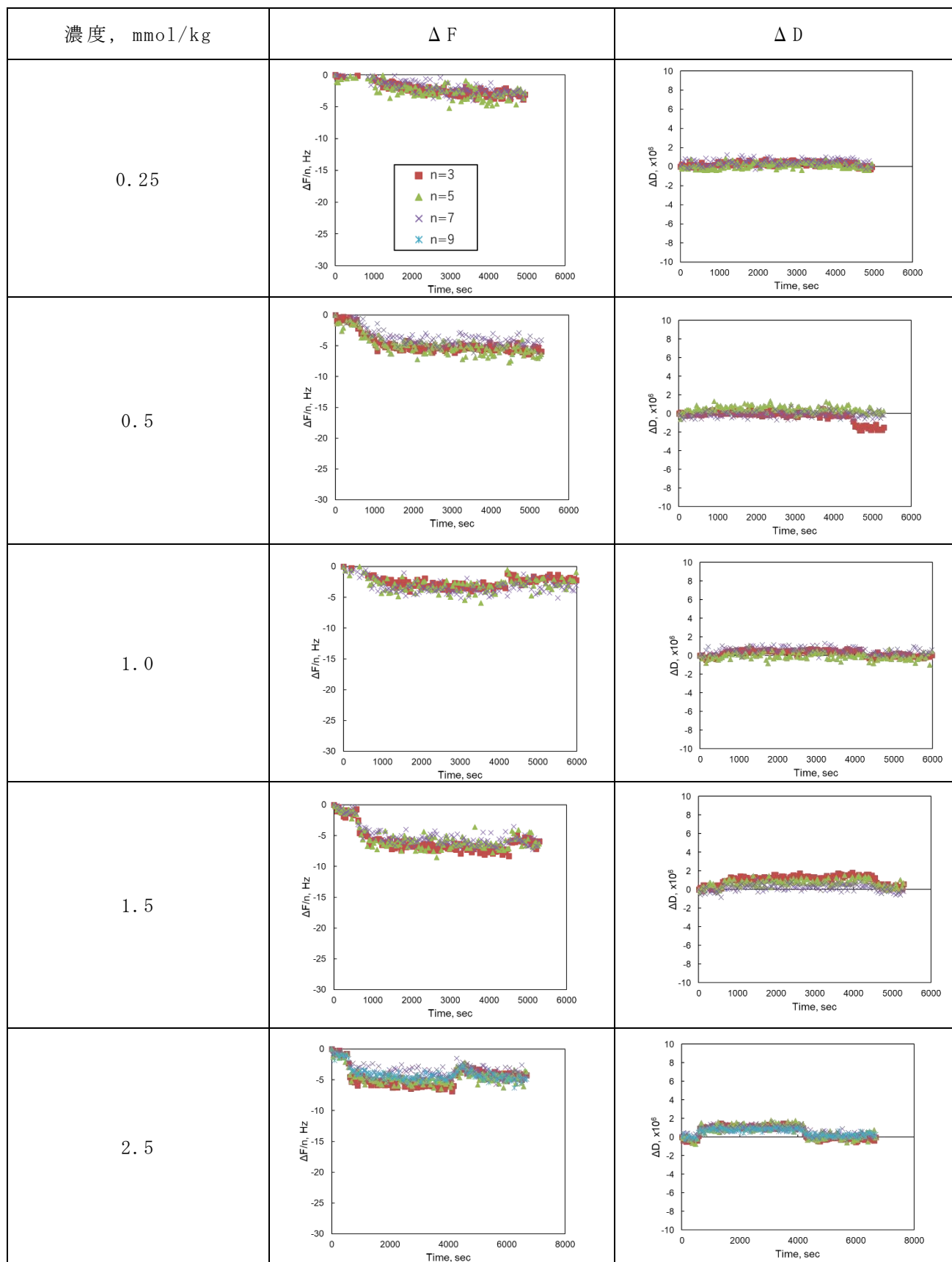


図 4-10 MoDTC の QCM-D 試験結果 (濃度の影響)

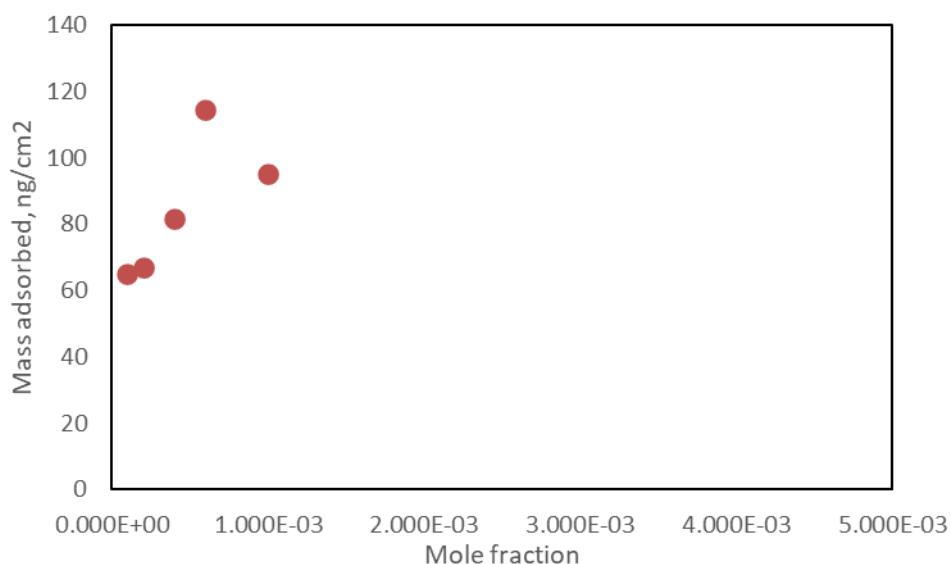


図 4-11 等温吸着線 (MoDTC)

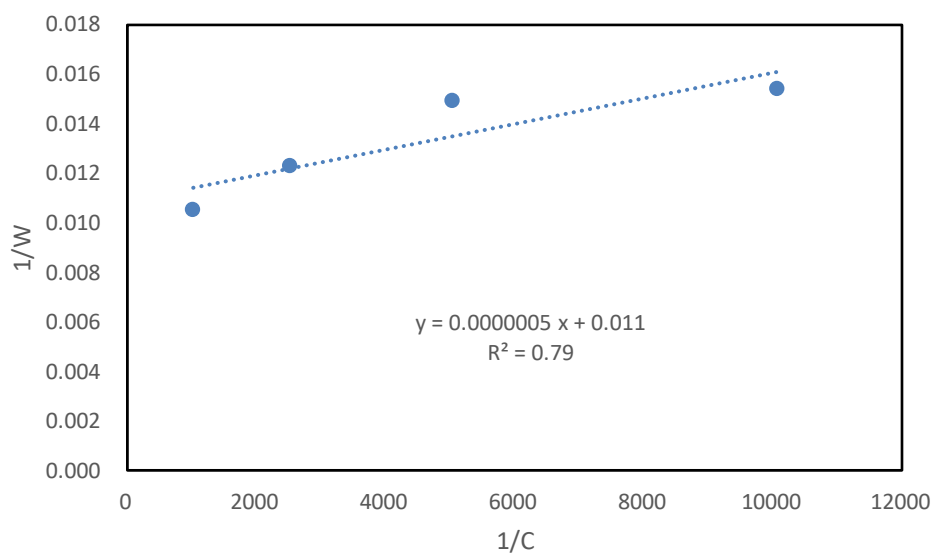


図 4-12 Langmuir の逆数プロット (MoDTC)

#### (b) GMO

GMO について、5つの濃度水準で濃度が吸着性におよぼす影響について調べた。それぞれの濃度について、QCM-Dで測定したオーバートーン  $n=3, 5, 7, 9$  についての  $\Delta F/n$  および  $\Delta D$  について、図 4-13 にまとめて示す。なお、オーバートーンで記載のないものについては、Calibration がうまくいかずに欠損したデータである。

この結果より、GMO 2.2mmol/kg 以下においては、 $\Delta D$  は十分に小さく、粘弾性モデルを用いた解析をする必要がないことがわかる。そこで、Sauerbrey 式を用いて、等温吸着線を作成した。

一方、8.7mmol/kg の場合には、 $\Delta D$  が大きな値をとったため、粘弾性モデルを用いた解析も行った。

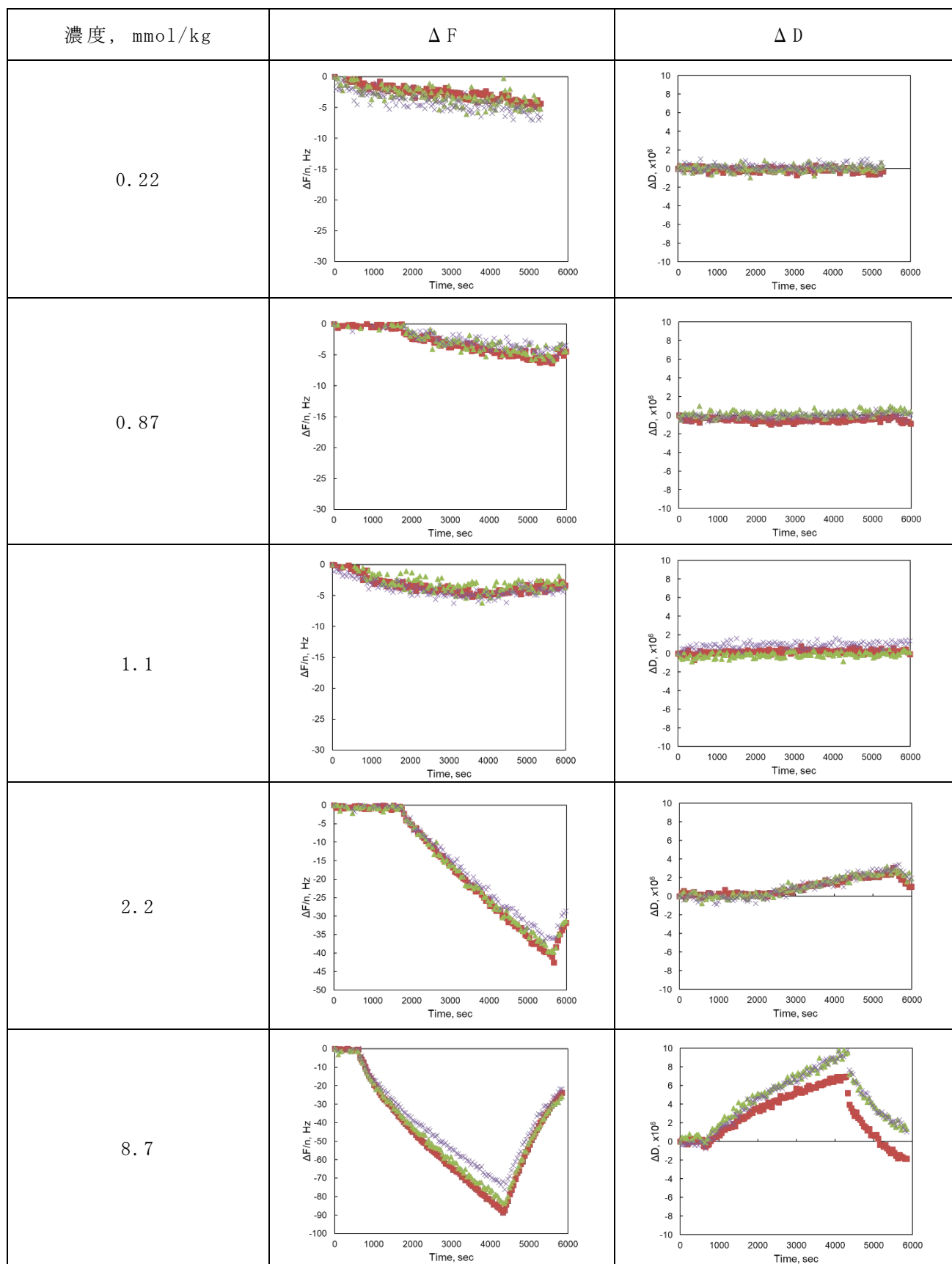


図 4-13 GMO の QCM-D 試験結果(濃度の影響)

粘弾性モデルを検討する上で、表 4-2 に示すパラメータを用いた．GM0.7mmol/kg について、Dfind を用いて、粘弾性解析を行った結果を図 4-14 に示す．

この結果から、Sauerbrey モデルと粘弾性モデルの間に GM0 の吸着膜厚さについて大きな差はみられなかった．粘弾性モデルにおいては密度に仮定が入っているために精度が不十分であることを考慮して、今回の GM0 の吸着量の検討においては、Sauerbrey モデルの結果をそのまま使用することとした．

表 4-2 粘弾性モデルに用いたパラメータ

	Density	Viscosity
	g/L	mPa.s
Base oil	777	7.69
GMO	940	-
PFM	950	-

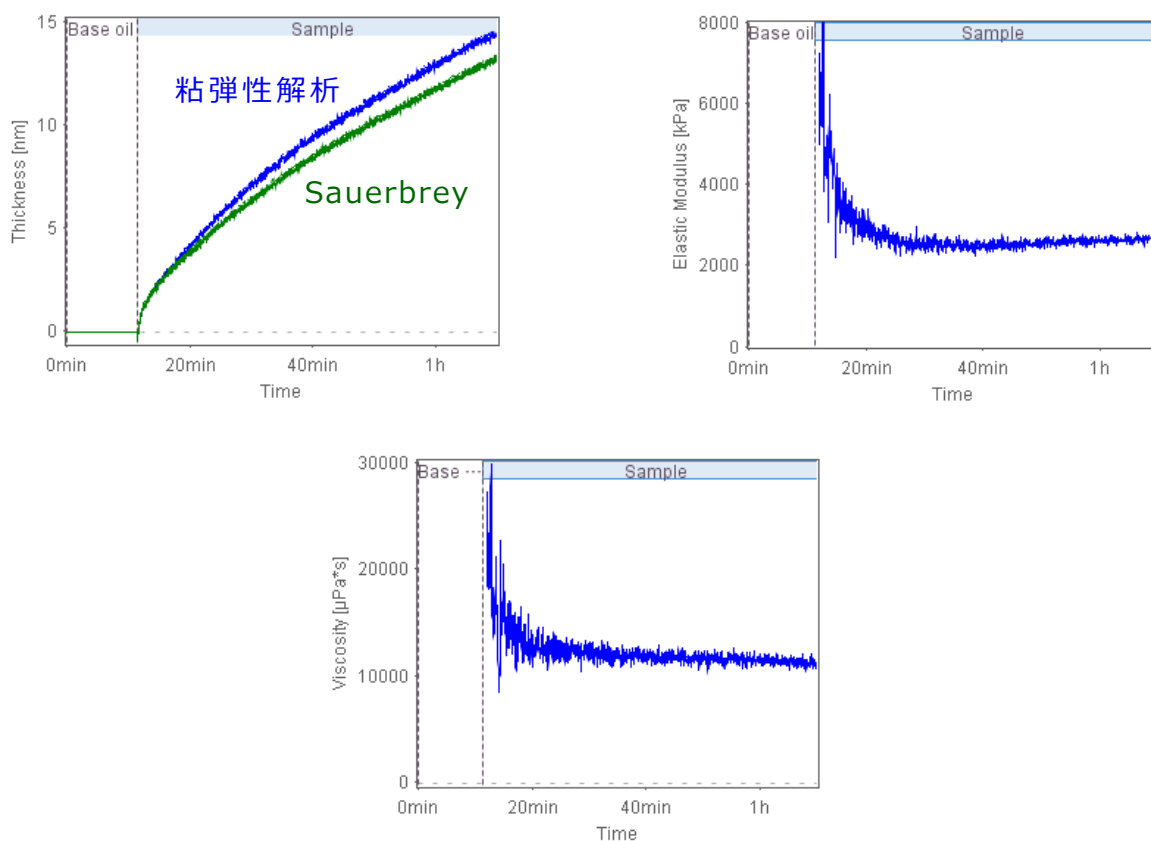


図 4-14 粘弾性モデルを用いた解析 (GM0.7mmol)

等温吸着線を図 4-15 に示す．また、Langmuir 型の単層吸着を仮定した逆数プロットを図 4-16 に示す．1.1mmol/kg 以下の低濃度部分は逆数プロットが直線状に載っており、この値から、 $W_s$  を求めることができ、また、吸着エネルギーを計算することができた．ここでの最大濃度における GM0 の吸着密度は 1.4 分子/nm<sup>2</sup>であるため、単分子吸着を想定しても妥当なレベルと考える．したがって、低濃度で GM0 は単分子吸着していることが想定される．

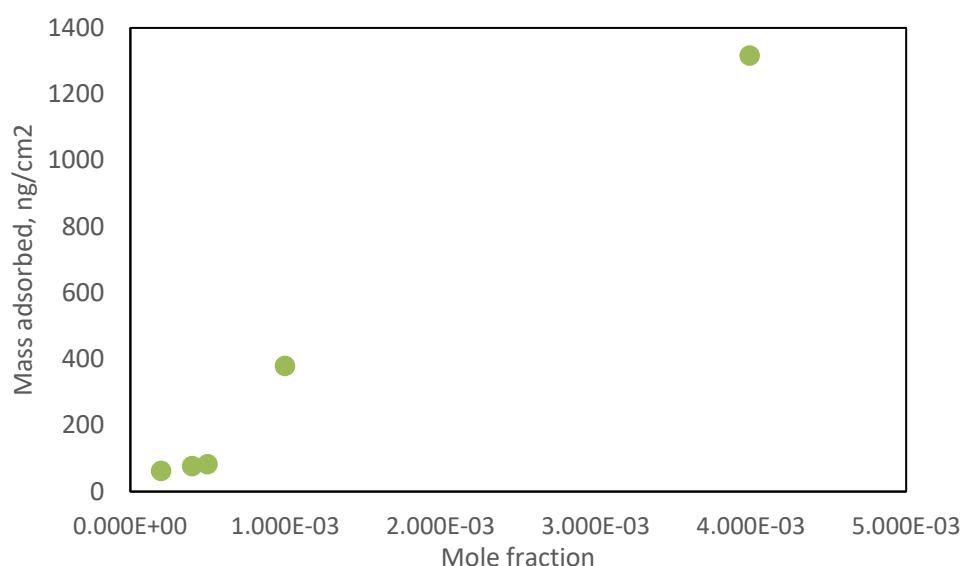


図 4-15 等温吸着線 (GMO)

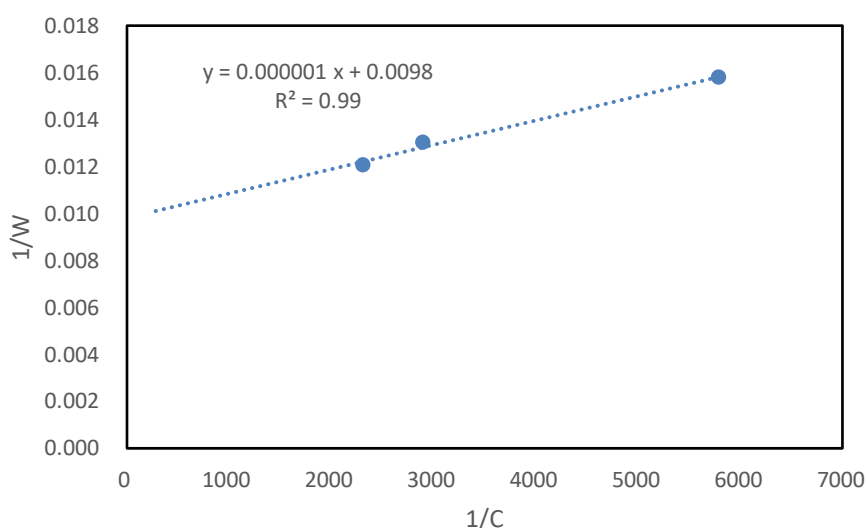


図 4-16 Langmuir の逆数プロット (GMO)

今回の GMO の吸着量は、実用レベルの 8.7mmol/kg においては、1nm<sup>2</sup> 中に 22 分子存在することになる。もし、単分子吸着と仮定すると、となりの分子との平均距離が 0.2nm と計算されるので、GMO の想定される分子サイズ(図 4-17)から考えると不可能である。したがって、GMO は単分子層の吸着ではなく、多分子層の吸着になっている可能性がある。

そこで、多分子層の吸着に適用される BET モデルに基づいて解析\*を行った。BET モデルの場合は、縦軸に  $C/W(C_s - C)$ 、横軸に  $(C/C_s)$  を取ると、それが直線で表される。今回の吸着等温線を整理した結果を図 4-18 に示す。5 つのプロットは直線になっていないことから、GMO の場合は、単純に BET モデルに合わないことが確認された。したがって、単純に GMO は多分子吸着しているモデルでも説明できないと考えられる。

\*GMO の Gr. III 基油中での飽和濃度  $C_s$  が明確ではないため、 $C_s = 1\text{mass}\%$  と仮定して計算を実施

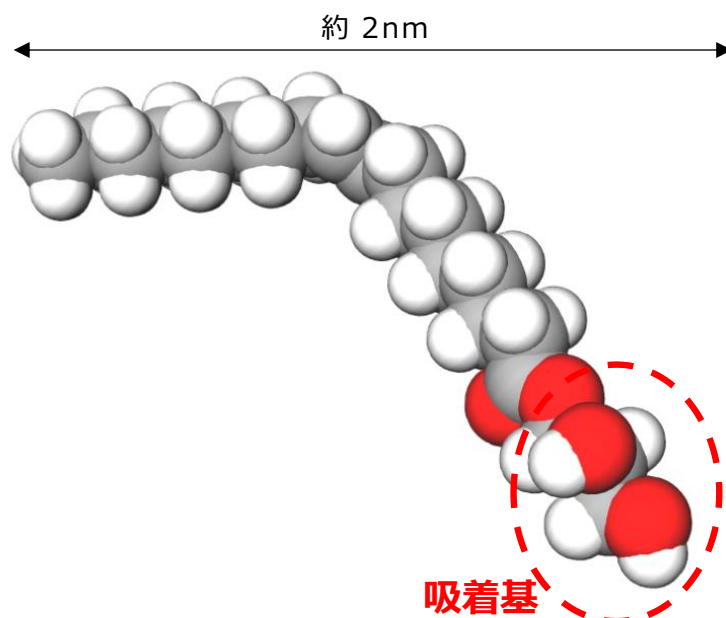


図 4-17 GM0 の分子サイズ  
(炭素原子はグレー，水素原子は白，酸素原子を赤で示している)

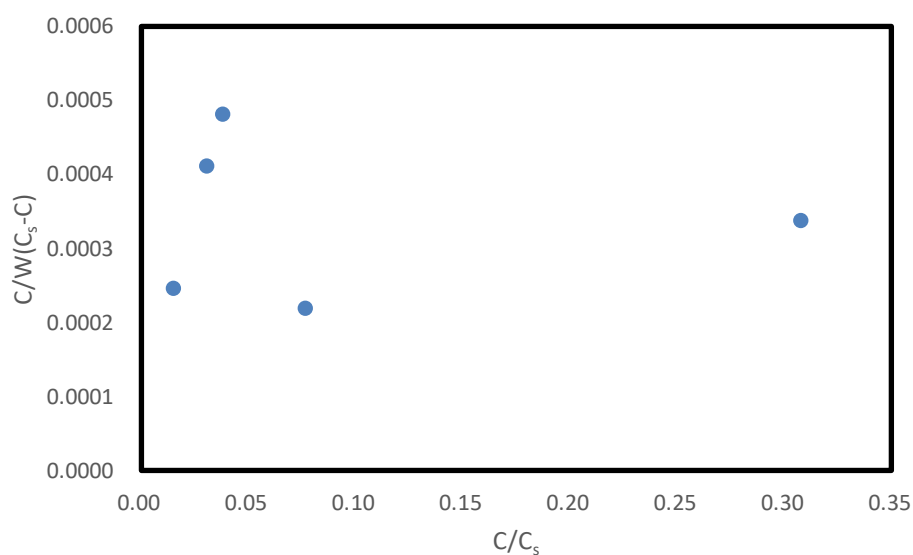


図 4-18 BET 式に基づく解析 (GM0)

次に GM0 が単分子ではなく，集合体を形成している可能性について検討した．GM0 は，潤滑油中では，数分子が自己凝集して，逆ミセル上の構造を取るという報告がある[44-48]．Bradley-Shaw らは，分子動力学シミュレーションと中性子線小角散乱法により，GM0 はヘプタン中では，GM0 分子が 30 個凝集した慣性半径 1.5nm 程度の逆ミセルを形成することを示した(図 4-19)．

このことから，GM0 は 30 分子が凝集した慣性半径が 1.5nm 程度の集合体としての挙動をとると仮定して考えることにすると，図 4-23 に示すようにその集合体が約 9 層程度積層

することにより，1nm あたり 22 分子の GM0 が存在することがおよそ可能と考えられ，QCM-D の結果と一致する (図 4-20)．

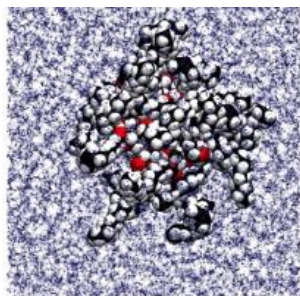


図 4-19 ヘプタン中での GM0 の挙動 [46]

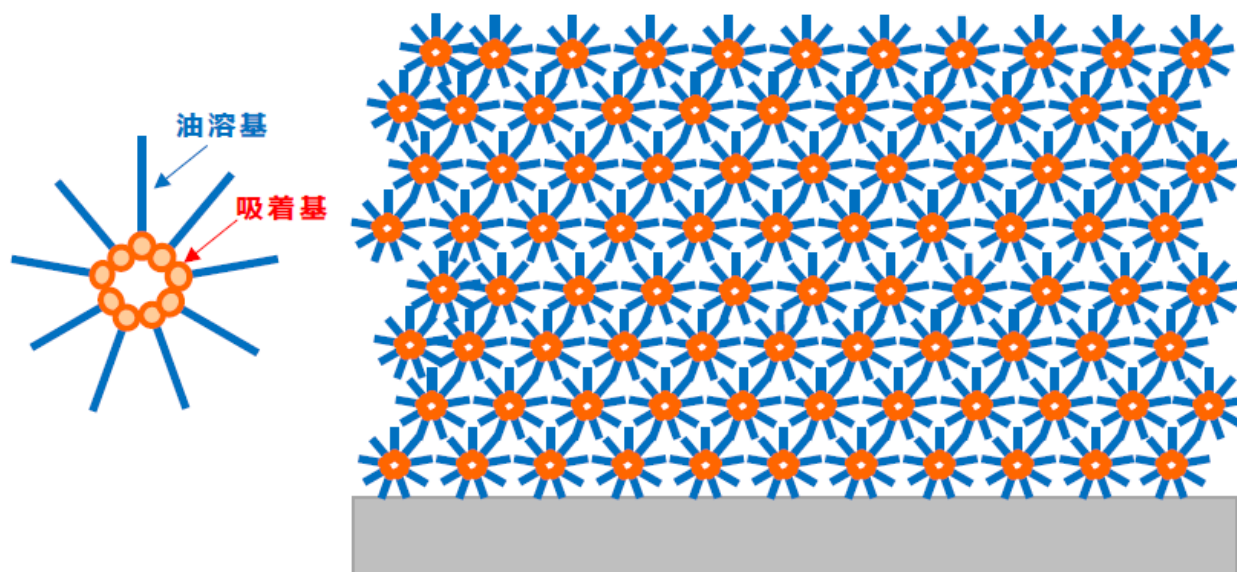


図 4-20 GM0 の吸着モデル

#### (c) PFM

PFM について，5つの濃度水準で濃度が吸着性におよぼす影響について調べた．それぞれの濃度について，QCM-D で測定したオーバートーン  $n=3, 5, 7, 9$  についての  $\Delta F$  および  $\Delta D$  について，図 4-21 にまとめる．なお，オーバートーンで記載のないものについては，Calibration がうまくいかずに欠損したデータである．

この結果より，PFM 濃度が  $0.25\text{mmol/kg}$  以下においては， $\Delta D$  は十分に小さいため，Sauerbrey 式を用いて吸着量を計算した．

一方， $0.5\text{mmol/kg}$  以上の場合には， $\Delta D$  が大きな値をとったため，粘弾性モデルを用いた解析も行った．粘弾性モデルを検討する上で，表 4-2 に示すパラメータを用いた． $0.5\text{mmol/kg}$  について粘弾性モデルを用いた解析結果を図 4-22 に， $1.0\text{mmol}$  について粘弾性モデルを用いて解析した結果を図 4-23 に， $1.5\text{mmol/kg}$  について粘弾性モデルを用いた



解析結果を図 4-24 に示す.

図 4-22～図 4-24 からわかるように, 0.5mmol/kg 以上の場合については, 吸着量について, Sauerbrey 式と粘弾性モデルとの間に 2 倍程度の差異がみられ, Sauerbrey の式では過小評価してしまうことがわかった. そこで, 0.5mmol/kg 以上の PFM の吸着量については, 粘弾性モデルを用いて解析した結果を用いた. 等温吸着線を図 4-25 に示す. また, Langmuir 型の単層吸着を仮定した逆数プロットを図 4-26 に示す

Langmuir の逆数プロットの計算においては, 単分子吸着が想定される濃度である 0.25mmol/kg 以下の 2 点を使って計算した. なお, 0.5mmol/kg 以上の場合では, 粘弾性解析の結果から, 6nm 以上の厚い膜が形成されていることが考えられ, 単分子吸着のモデルでは当てはまらないと考えられる. また, 0.5mmol/kg～2,5mmol/kg の範囲において, 吸着膜の弾性率, 粘度についての大きな差異は見られず, 膜の性質については大きな変化は生じなかったものと考えられる.

解析手法は GM0, MoDTC, PFM, ZnDTP の各添加剤の QCM 測定における  $\Delta F$  と  $\Delta D$  から表 4-3 に示すように, Sauerbrey あるいは粘弾性解析を用いた. 高分子の PFM 以外においては, 硬くて薄い膜を形成しているため, Sauerbrey 式での計算が適切であること, 高濃度の PFM については柔らかくて厚い膜を形成しているため粘弾性解析を適用した.

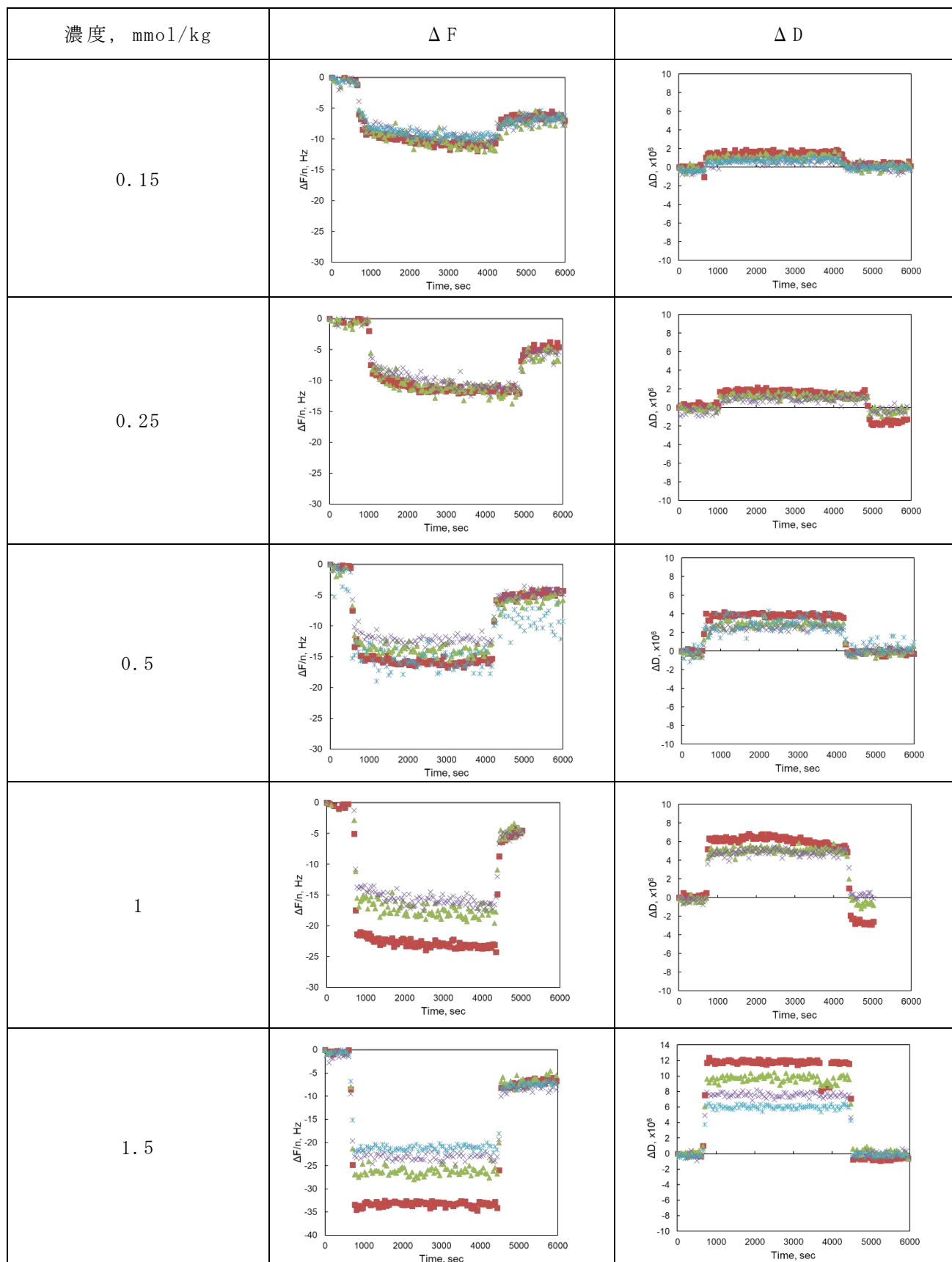


図 4-21 PFM の QCM-D 試験結果(濃度の影響)

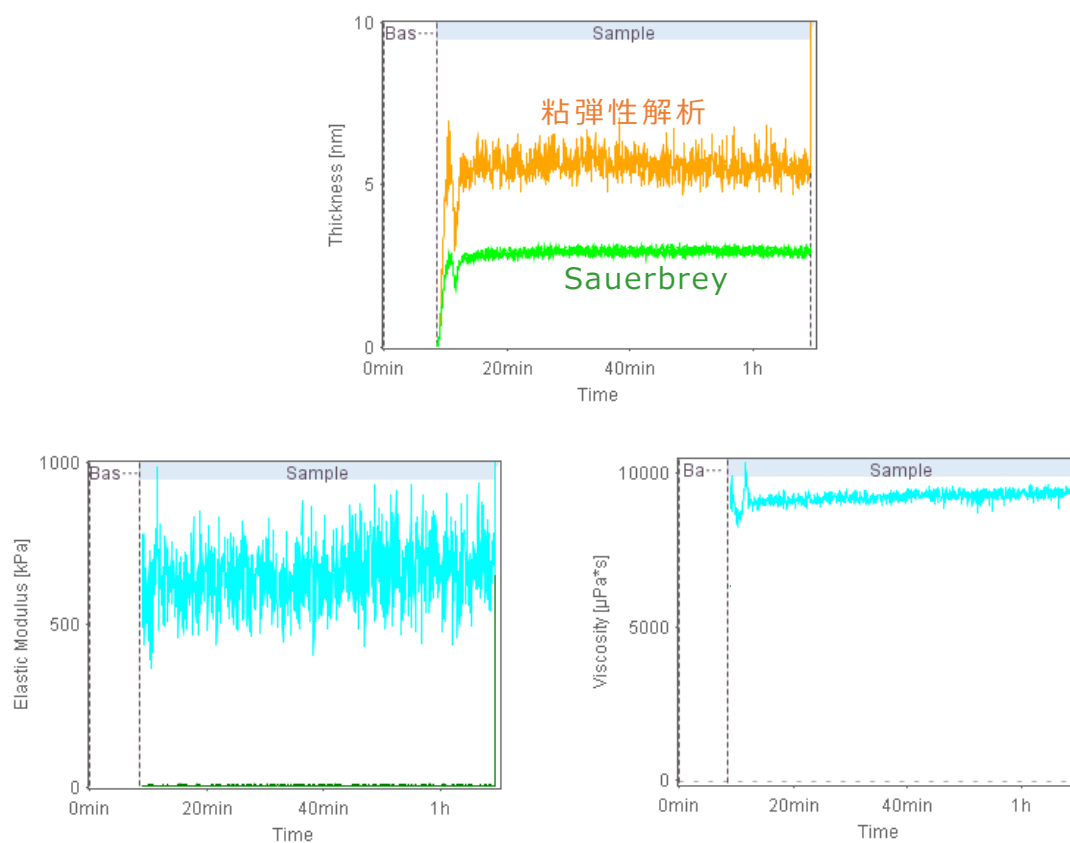


図 4-22 粘弾性モデルを用いた解析 (PFM 0.5 mmol)

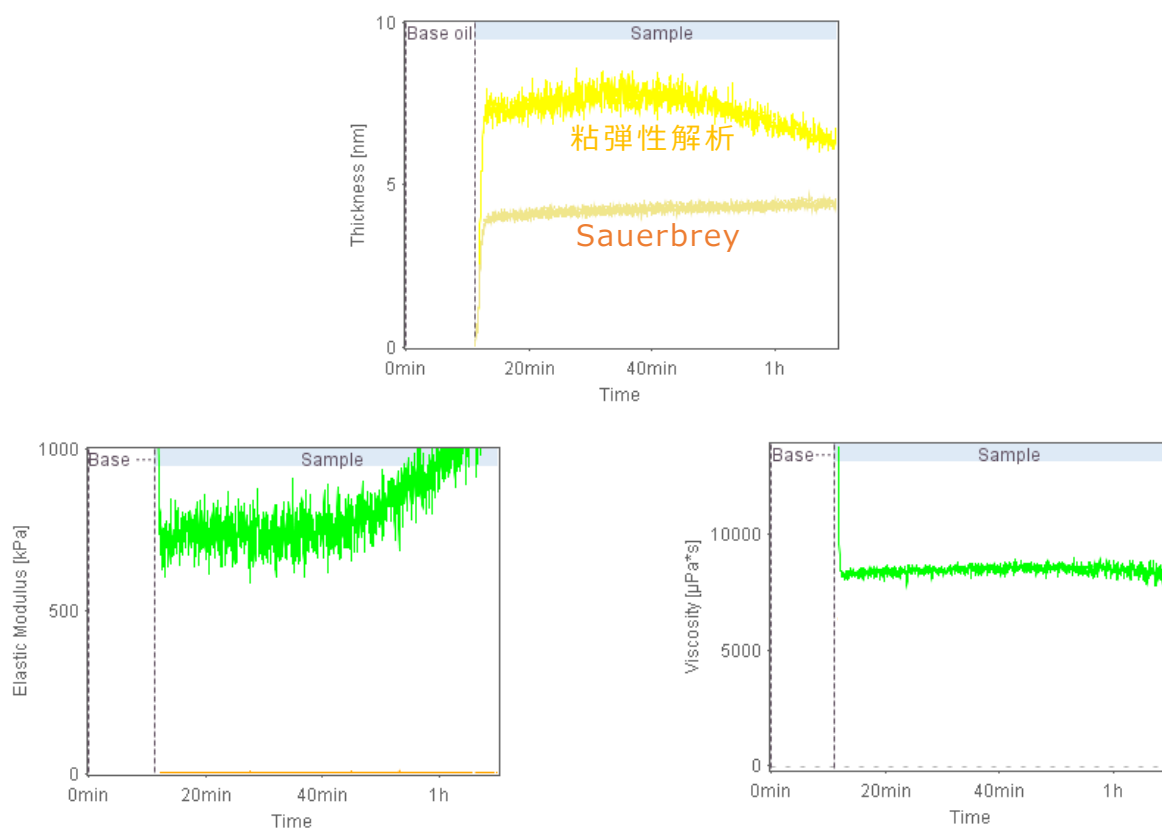


図 4-23 粘弾性モデルを用いた解析 (PFM 1mmol)

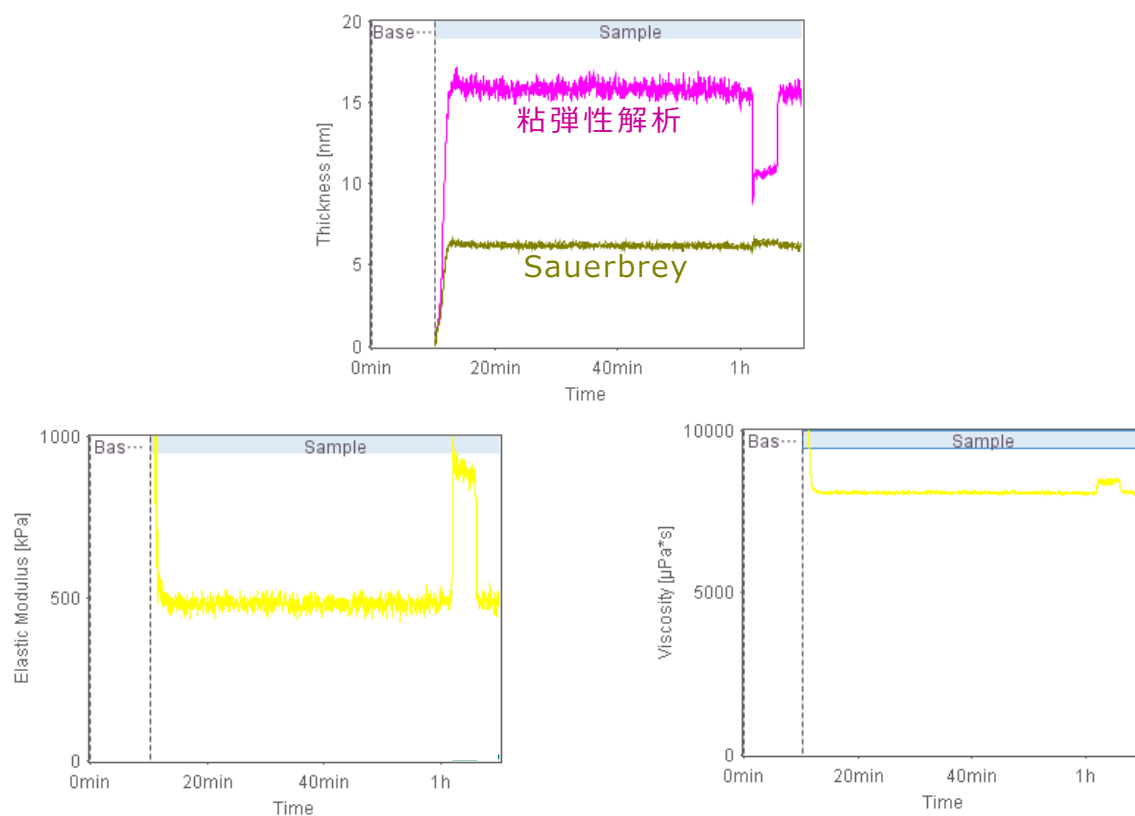


図 4-24 粘弾性モデルを用いた解析 (PFM 1.5 mmol)

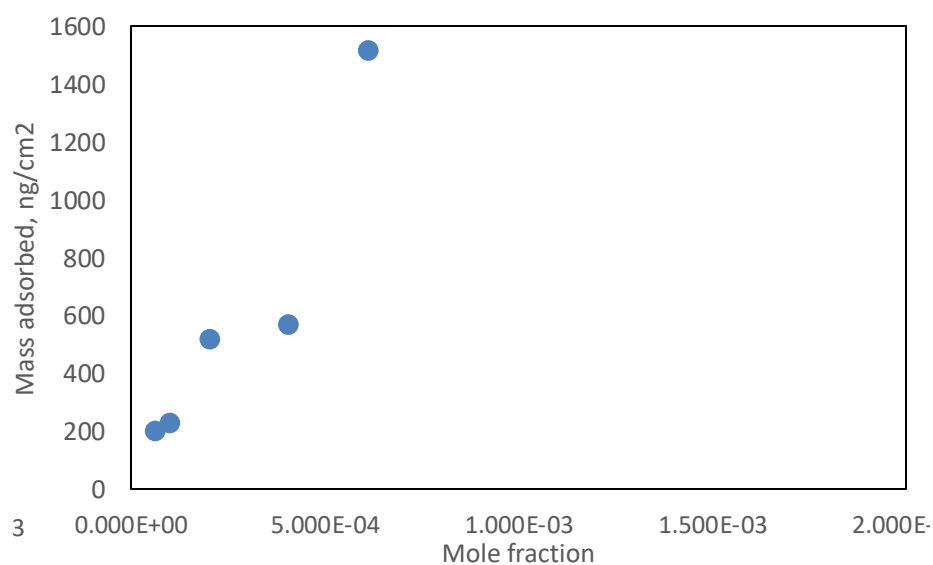


図 4-25 等温吸着線 (PFM)

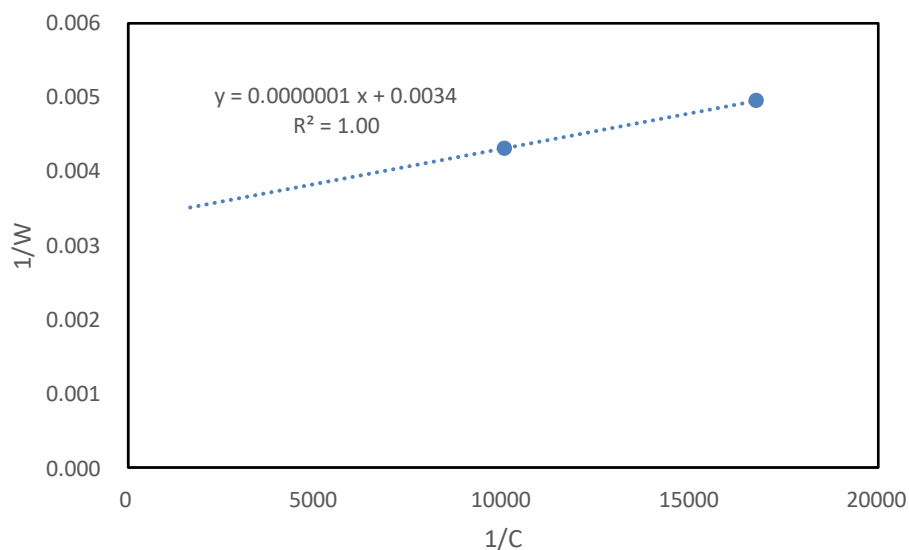


図 4-26 逆数プロット (PFM)

表 4-3 各添加剤の解析手法

添加剤	濃度 mmol/kg	ΔF値の オーバーートン間 差異	ΔD値 大きさ ( $\times 10^6$ )	解析手法	
				Sauerbrey	粘弾性
MoDTC	0.25	無し	5以下	✓	—
	0.5	無し	5以下	✓	—
	1	無し	5以下	✓	—
	1.5	無し	5以下	✓	—
	2.5	無し	5以下	✓	—
GMO	0.43	無し	5以下	✓	—
	0.87	無し	5以下	✓	—
	1.1	無し	5以下	✓	—
	2.2	無し	5以下	✓	—
	8.7	わずかにあり	5以上	✓	✓
PFM	0.15	無し	5以下	✓	—
	0.25	無し	5以下	✓	—
	0.5	わずかにあり	5以下	✓	✓
	1	あり	5以上	✓	✓
	1.5	あり	5以上	✓	✓
ZnDTP	10	無し	5以下	✓	—

(2) 各添加剤の実用濃度での吸着特性比較

GMO, PFM, MoDTC, ZnDTP の実用濃度での吸着特性を比較した結果を図 4-27 に示す。ΔF 値の変化から、MoDTC と PFM は FM 添加直後 (10min) に速く吸着量が増大し、その後、ほぼ一定の値を示した。GMO の場合は、FM 添加直後から 60 分後まで継続的に濃度の上昇が見られた。ZnDTP については、初期の速い ΔF の低下はみられたが、その後も継続的に ΔF

が低下した。

次に、60 分後の単位面積あたりの吸着質量を求めた結果を図 4-28 に示す。1nm<sup>2</sup> あたりの吸着分子数は、GMO は MoDTC の約 41 倍、ZnDTP の約 8 倍である一方、PFM は MoDTC の約 0.2 倍、ZnDTP の約 0.03 倍であることが確認された。

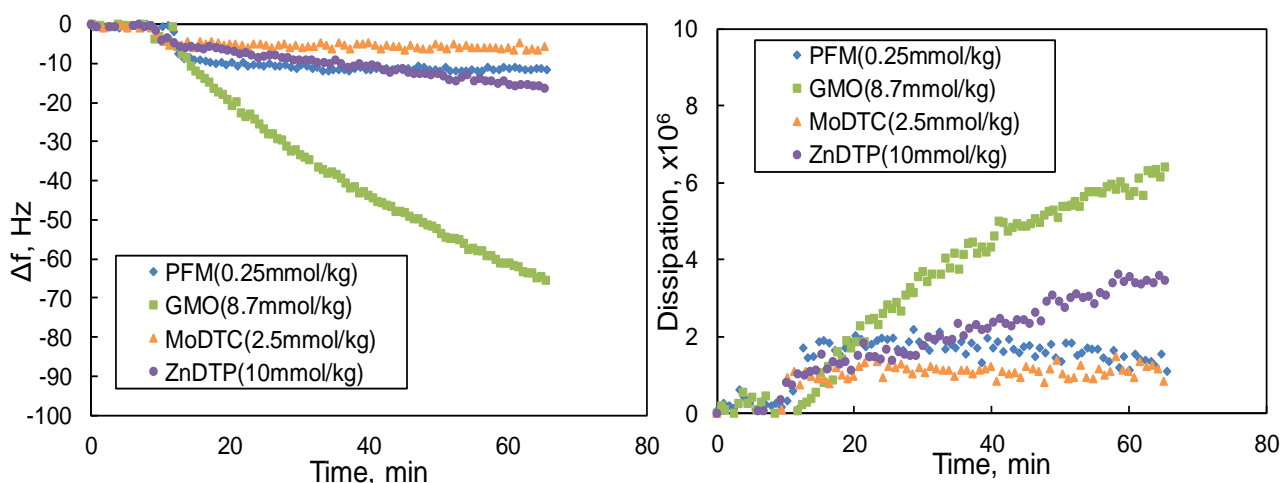


図 4-27 実用濃度における QCM 測定結果

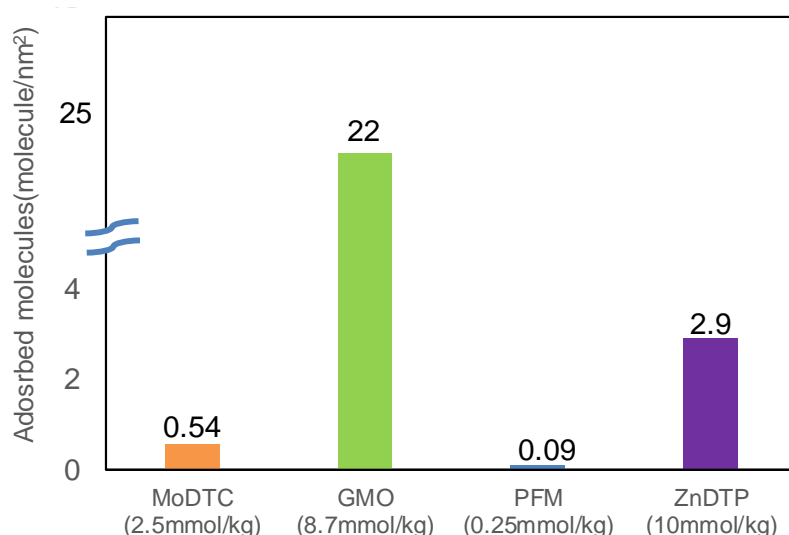


図 4-28 実用濃度におけるそれぞれの 1 平方 nm あたりの吸着分子数

図 4-29 に各添加剤の等温吸着線の比較を示す。これより、同一濃度においては、GMO が PFM, MoDTC に比べて大きい吸着量を示すことがわかった。

表 4-4 に実用濃度における各添加剤の吸着性解析結果のまとめ、および、等温吸着線から求めた吸着エネルギーを示す。各添加剤の吸着エネルギーは、PFM ≒ MoDTC > GMO であり、GMO の吸着強さは弱いことが確認された。しかしながら、いずれの吸着エネルギーも 30kJ/mol 以下であり、物理吸着レベルであった。ただし、GMO の吸着エネルギーは低濃度の単層吸着が想定される部分でのものであり、前述の逆ミセル吸着の場合は単純に当てはまらないと考えられるため、詳細な検討が必要である。ただし、逆ミセルモデルの場合は、化学的な吸着が考えにくいため、吸着エネルギーは小さいと考えられる。

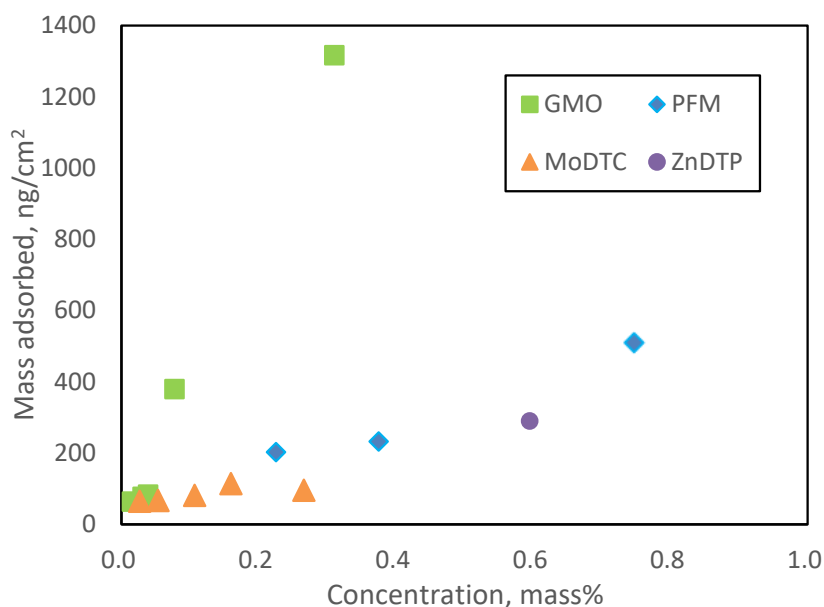


図 4-29 等温吸着線

表 4-4 吸着性まとめ(実用濃度)

	MoDTC	GMO	PFM	ZnDTP
吸着密度 (ng/cm <sup>2</sup> )	95	1317	232	290
吸着密度 (分子/nm <sup>2</sup> )	<b>0.54</b>	<b>22</b>	<b>0.09</b>	<b>2.9</b>
1 分子あたりの面積 (nm <sup>2</sup> /分子)	1.9	0.04	11	0.34
隣の分子との距離* (nm)	1.4	0.2	3.3	0.6
吸着エネルギー (kJ/mol)	28	26	29	-**

\*すべて等距離に存在すると仮定

\*\* ZnDTP は濃度依存性が見られなかったため、吸着エネルギーは計算できなかった。

#### 4.3.2 添加剤共存下の吸着特性

第3章では、ZnDTP 含有基油中での各 FM の摩擦特性、および、ZnDTP と MoDTC を含有した基油に吸着型 FM を共存させた場合の摩擦特性を評価した。そこで、添加剤共存下の吸着特性について、QCM-D にて評価した。ここでは、表 4-1 に示す通り、いずれの濃度も実用濃度とした。なお、QCM-D で得られる振動数変化からは、吸着した化学種の区別は原理的にはできないため、全体の吸着量について考察する。

##### (1) GMO を含む 2 成分系，3 成分系

GMO 単独の場合は、吸着量は経時的に増加した。GMO に、ZnDTP を加えた場合(2 成分系)、さらに MoDTC を加えた場合(3 成分系)の QCM-D 試験結果を図 4-30 に、60 分後の単位面積当たりの吸着量を図 4-31 に示す。

GM0 と ZnDTP が共存した場合，GM0 単独の場合と比較して初期の  $\Delta F$  の低下速度が若干早くなるものの，ほぼ吸着挙動は変わらない．これは，GM0 の表面への吸着が支配的であり，GM0 と ZnDTP が共存した場合にも，圧倒的に多い GM0 分子に対して，ZnDTP がほとんど吸着できなかったと考えられる．また， $\Delta D$  が徐々に上昇していくことから，GM0 を中心とした柔らかい吸着膜が形成されたものと推察される．

GM0 と ZnDTP と MoDTC の 3 成分が共存すると，GM0 単独の場合，および，GM0 と ZnDTP の 2 成分系の場合と比較して，吸着量は大幅に低減した．ZnDTP，MoDTC の共存下では，必ずしも GM0 が支配的に吸着しないことを示唆している．MoDTC が共存することにより，GM0 と MoDTC，あるいは，ZnDTP と MoDTC の油中での相互作用が発生し，表面吸着性に影響を与えた可能性がある．ただし，本結果は GM0 の吸着の影響が支配的という摩擦特性をうまく説明できていないため，その解釈については今後の課題とする．

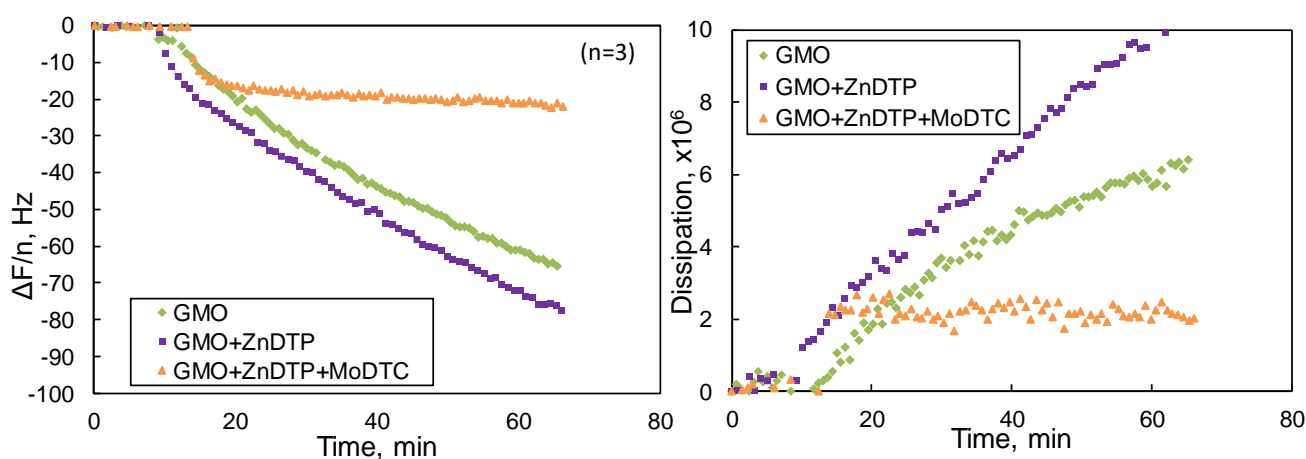


図 4-30 GM0 を含む 2 成分系，3 成分系の QCM-D 試験結果

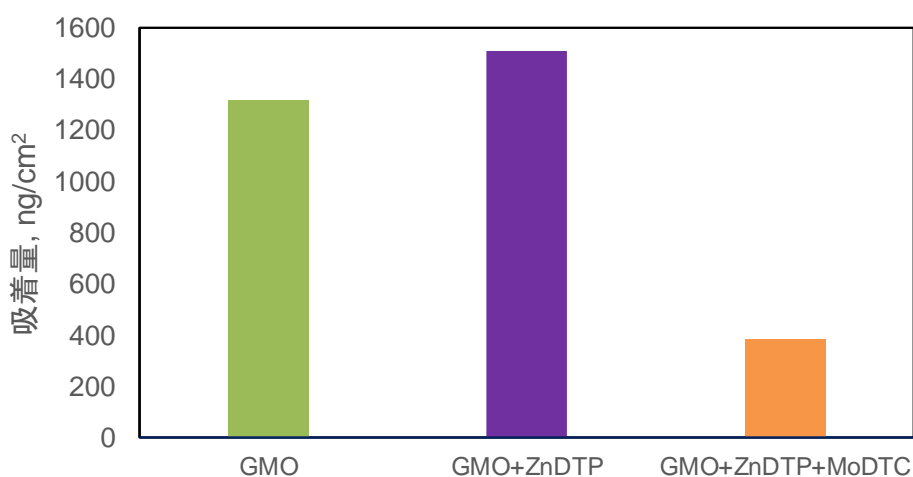


図 4-31 GM0 を含む 2 成分系，3 成分系の 60 分後の吸着量



(1) PFM を含む 2 成分系, 3 成分系

PFM は単独の場合は, 初期に大きな  $\Delta F$  の低下を示し, その後, 一定となった. PFM に対して, ZnDTP を加えた場合 (2 成分系), さらに MoDTC を加えた場合 (3 成分系) の QCM-D 試験結果を図 4-32 に, 60 分後の吸着量を図 4-33 に示す.

PFM と ZnDTP との 2 成分系でも 1 成分系と同様に, 初期に大きな  $\Delta F$  の低下を示し, その後,  $\Delta F$  は一定となった.  $\Delta F$  の低減度は PFM 単独よりも大きくなっており, ZnDTP の一部が表面に吸着した可能性を示唆している.

さらに MoDTC を添加した 3 成分系においても同様に, 初期に大きな  $\Delta F$  の低下を示し, その後,  $\Delta F$  は一定となった.  $\Delta F$  の低減度は 2 成分系よりもさらに大きくなっており, ZnDTP に加えて, MoDTC の一部が表面に吸着した可能性を示唆している.

ただし, 図 4-33 に示すように, 2 成分系, 3 成分系における添加剤の吸着量は, それぞれの単独の添加剤の吸着量の和よりも小さい. このことから, 3 種の添加剤が表面で競争吸着をして, いずれの添加剤も部分的に吸着したものと推察される.

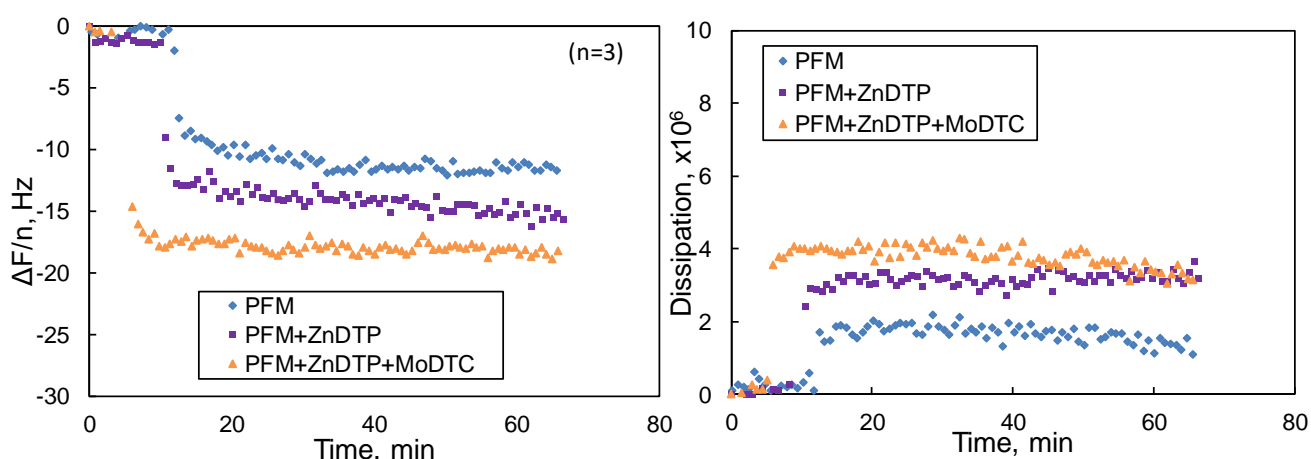


図 4-32 PFM を含む 2 成分系, 3 成分系の QCM-D 試験結果

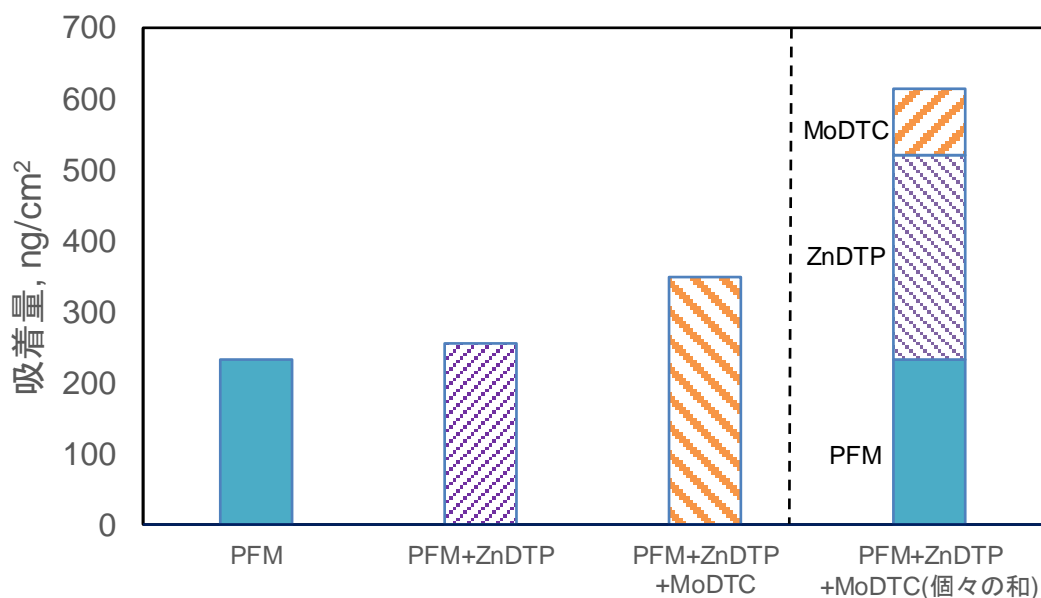


図 4-33 PFM を含む 2 成分系, 3 成分系の 60 分後の吸着量

#### 4.3.3 摩擦試験と吸着試験から得られた添加剤相互作用メカニズム

##### (1) GMOとZnDTP, MoDTCとの相互作用

摩擦試験の結果から、GMOはBefore Running-inでの摩擦低減効果が小さく、After Running-inでのMoDTCによる摩擦低減効果の阻害度が大きいことが明らかになった。MTM-SLIM観察およびEPMAの結果から、GMOはZnDTPおよびMoDTCの反応膜生成を阻害していることが明らかになった。

GMOの単独吸着特性の解析結果から、GMOは、MoDTCの40倍、ZnDTPの8倍の吸着分子数を示し、多層のGMO分子の集合体が表面を被覆することによって、反応型FMの効果を阻害したものと考えられる。すなわち、GMOとZnDTPとの共存下、および、GMOとZnDTPとMoDTCの両方との共存下において、GMOの厚い吸着層のため、MoDTCおよびZnDTPが吸着する隙間がなく、摩擦低減を発現する上で必要な反応膜の形成ができなかったものと考えられる。

GMOの吸着モデルを考えると、GMOは単純に表面を埋め尽くしているだけでなく、油中で複数の分子が結合して逆ミセル構造を取り、大きな逆ミセルが表面に物理吸着をした可能性が示唆された。その集合体は図4-34に示すように約9層程度積層すると今回のQCM-D結果と一致する。

GMOは吸着速度が遅く、吸着エネルギーは物理吸着レベルであることが明らかになった。遅くて弱い吸着でもZnDTPおよびMoDTCの反応膜生成を阻害した理由としては、吸着したGMOがしゅう動により鉄表面との反応を起こし、脱着しにくくなった可能性も考えられる。

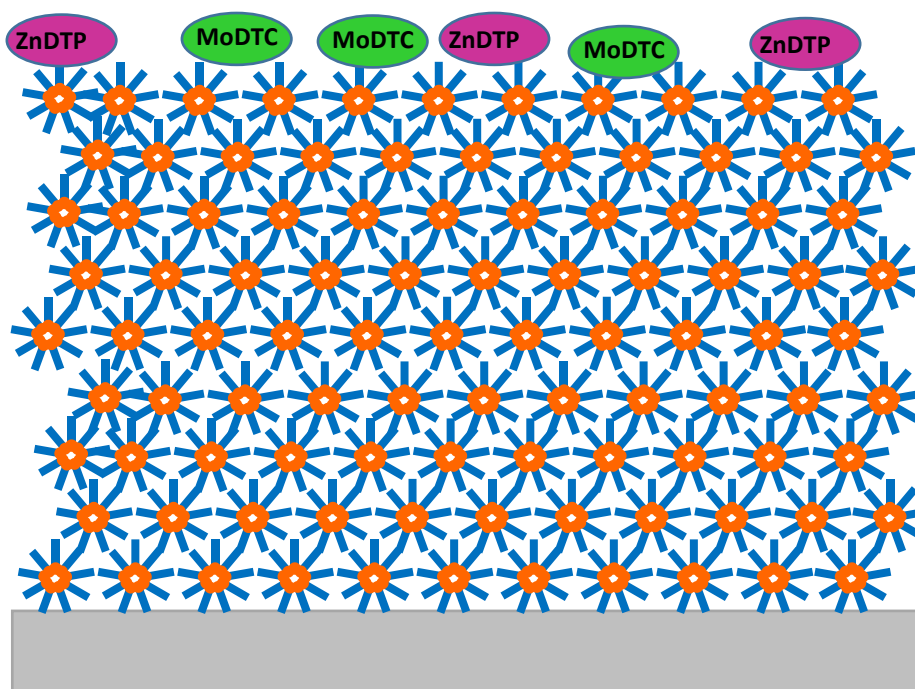


図 4-34 GMO・MoDTC・ZnDTP 共存下の表面状態の予想図

##### (2) PFMとZnDTP, MoDTCとの相互作用

摩擦試験の結果から、PFMは、Before Running-inでの摩擦低減効果が大きく、After

Running-in では、MoDTCおよびZnDTPによる低摩擦皮膜の生成を遅らせているものの120分後には、摩擦係数の低減、および、低摩擦皮膜の生成が確認された。

PFMの単独吸着特性の解析結果から、実用濃度におけるPFMの吸着分子数は、 $11\text{nm}^2$ あたり1個の分子が占めると計算される。今回用いたPFMの分子量15,000から考えて、分子の回転半径は2～3nm程度であることが想定されるので[49]、図4-35に示すように、分子の投影面積上の空隙はあまりないと考えられる。しかしながら、PFMは高分子であり立体的な構造をとるため、PFM分子間には空隙が生じることが考えられ、その空隙を用いて、ZnDTPやMoDTCなど、比較的小さな分子は入り込み表面反応を引き起こす余地があったものと考えられる。それにより、ZnDTPやMoDTCにより作られる反応膜の生成を完全には阻害せず、結果として、低摩擦効果を維持することができたものと考えられる。

このことは、PFM と ZnDTP 共存下の 2 成分系の QCM 試験において、PFM と ZnDTP それぞれ単独系の吸着量の和よりは小さいが、ZnDTP が有意に吸着していることが確認された結果、および、さらに MoDTC も含めた 3 成分系の QCM 試験において、MoDTC および ZnDTP が有意に吸着していることが確認された結果からも検証することができた。

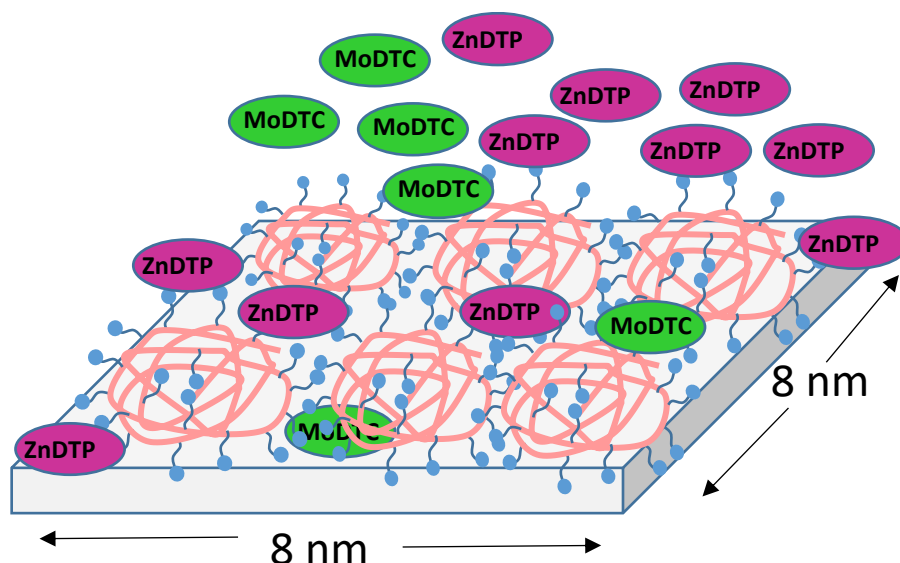


図 4-35 PFM・MoDTC・ZnDTP 共存下の表面状態の予想図

今回の結果から、高分子の吸着型 FM である PFM は、少ない分子数で低摩擦効果を示し、さらに MoDTC による低摩擦皮膜形成に対する阻害効果も小さいことが明らかとなった。その理由としては、PFM は比較的密に吸着するものの、高分子であるため、比較的 low molecular weight である他の添加剤表面反応できる空隙を有するため、反応型 FM による摩擦低減効果を阻害することへの影響が少ないと考えた。

以上より、適切な濃度の PFM と MoDTC と併用することにより、双方が吸着する状態を維持することが可能となり、それにより両方の摩擦調整剤の効果、すなわち、低温～高温に幅広く使用される潤滑油の摩擦を低減することが期待できると考えられる。

#### 4.4 結言

摩擦試験に供試した各添加剤について QCM-D 法を用いて吸着特性を測定した。GM0 は、MoDTC、ZnDTP と比較して、大きな吸着分子数を示した。一方、PFM は、MoDTC、ZnDTP と比較して、小さな吸着分子数を示した。また、いずれの添加剤も吸着エネルギーは物理吸着レベルであることを明らかにした。

GM0 は、 $1\text{nm}^2$  あたり 22 分子という高密度で吸着していることから、GM0 がミセル構造をとりながらも表面を積層して被覆する吸着形態を提案した。このような多層の分子集合体が表面を被覆することによって、摩擦試験でみられた ZnDTP および MoDTC による反応型生成による摩擦係数低減効果を阻害したものと考えられる。

一方、PFM は、 $1\text{nm}^2$  あたり 0.09 分子吸着し、投影面積上は密に吸着しているもののポリマーという性質上、MoDTC、ZnDTP が表面反応できる空隙を有しているため、MoDTC および ZnDTP による反応摩擦低減効果を阻害することへの影響が少ないものと考えられる。

さらに、添加剤を共存させた系にて吸着性を調査した結果、PFM 単体の吸着量よりも、ZnDTP、さらには MoDTC を共存させた場合に吸着量の増大がみられ、PFM 存在下でも ZnDTP、MoDTC が吸着できることを明らかにした。

以上より、高分子の吸着型 FM である PFM は、少ない分子数で低摩擦効果を示し、さらに MoDTC による低摩擦皮膜形成に対する阻害効果が小さいことから、MoDTC との併用は、低温～高温に幅広く使用される潤滑油の摩擦低減効果発現に有効な手段と考えられる。

## 第 5 章 結論

本研究では，“低燃費自動車のエンジンに使用する潤滑油の摩擦低減”を目的として，特にエンジン油が低油温になるハイブリッド車を想定して，高温粘度を確保しつつ低粘度化する技術，反応型 FM と吸着型 FM 共存下の摩擦特性とその吸着特性について研究を行った．本論の第 2 章から第 4 章で得られた知見を以下に示す．

第 2 章「低温低粘度化技術とその燃費効果」では，超高粘度指数（UHVI）コンセプトを満たすように，新たな高性能粘度調整剤の構造最適化設計を行い，それを用いた 2 つの UHVI 油を調製し，その性能を評価した．いずれの UHVI 油も，SAE 0W-8 油と比較して，100℃での動粘度が高く維持した上で，40℃での動粘度が低く設定できることを明らかにした．これらの性能向上により，UHVI 油は高温での信頼性を維持しつつ，0W-8 油よりも高い WLTC の換算燃費を示し，UHVI コンセプトが特にハイブリッド車の燃費をさらに向上させるための有望な選択肢を提供することを実証することができた．

第 3 章「反応型 FM と吸着型 FM 共存下の摩擦特性の解明」では，低分子の GM0 は，ZnDTP，MoDTC 由来の反応膜生成を阻害するため，MoDTC との共存下でその低摩擦特性が発現しないことを明らかにした．一方，高分子の PFM は MoDTC との共存下で，ZnDTP および MoDTC の反応膜形成を完全には阻害せず，MoDTC の低摩擦特性を阻害しないこと明らかにした．これらの知見から，反応型 FM と吸着型 FM 共存下においては，吸着型 FM として PFM を使用することが望ましく，PFM 濃度が低いほど粘度増加が小さいことから，PFM は摩擦低減効果が得られる範囲で，できる限り低い濃度で MoDTC と共存させることが望ましいことを明らかにした．

第 4 章「反応型 FM と吸着型 FM の吸着特性とその相互作用の解明」では，QCM-D 法を用いて，摩擦試験に供試した添加剤，および，添加剤を共存させた場合について吸着特性を評価した．GM0 は，MoDTC，ZnDTP と比較して，大きな吸着分子数を示し，多層の分子集合体が表面を被覆することによって，反応型 FM による反応膜生成を阻害したものと考えられる．一方，PFM は，吸着分子数は小さく，投影面積上は密に吸着しているもののポリマーという性質上，MoDTC，ZnDTP が表面反応できる空隙を有しているため，MoDTC および ZnDTP による反応摩擦低減効果を阻害することへの影響が少ないものと考えられる．

一連の研究成果をもとに，“低燃費自動車のエンジンに使用する潤滑油に必要とされる粘度設計とその効果，および，低温から高温にわたって効果を有する摩擦調整剤の摩擦特性と吸着特性からみた妥当性”を明らかとし，低燃費自動車のエンジンに使用する潤滑油の設計指針を構築するとともに，新たな高性能低燃費潤滑油の効果を検証した．本研究により，低燃費自動車のエンジン，特に低油温状態になるハイブリッド車のエンジンの潤滑油に対しては，低粘度化技術として，UHVI 技術，低摩擦技術として，PFM と MoDTC とを適切な濃度で併用することにより，従来の高温での低摩擦特性，信頼性を保持したまま低温での低摩擦特性を実現可能なことを明らかにした．

## 参考文献

- [1] IEA Publications, International Energy Agency (2012)
- [2] UNECE, Global Technical Regulation No. 15 (Worldwide harmonized Light vehicles Test Procedure),  
[http://www.unece.org/trans/main/wp29/wp29wgs/wp29gen/wp29glob\\_registry.html](http://www.unece.org/trans/main/wp29/wp29wgs/wp29gen/wp29glob_registry.html)
- [3] H. Jikuya, S. Mori, K. Yamamori, H. Hirano, “Development of Firing Fuel Economy Engine Dyno Test Procedure for JASO Ultra Low Viscosity Engine Oil Standard (JASO GLV-1)”, SAE Technical Paper (2019) 2019-01-2296
- [4] SAE J300, Engine Oil Viscosity Classification, APR2013
- [5] SAE J300, Engine Oil Viscosity Classification, JAN2015
- [6] Ishikawa, M., Yamamori, K., Hirano, S., Kowalski, T. et al., “Introduction of Fuel Economy Engine Oil Performance Target with New SAE Viscosity Grade”, SAE Int. J. Fuels Lubr. 9(2) (2016) 2016-01-0896.
- [7] ILSAC GF-6 recommendations for passenger car engine oils, Draft November 14, 2018
- [8] <https://www.fuelsandlubes.com/fli-article/new-low-viscosity-grade-engine-oil-specification-rises-from-the-ashes-of-category-development-delays/>
- [9] Yamamori, K., Uematsu, Y., Manabe, K., Miyata, I., Kusuhara, S., Misaki, Y., “Development of Ultra Low Viscosity 0W-8 Engine Oil”, SAE Technical Paper (2020) 2020-01-1425
- [10] 村木正芳, 和田寿之, “ZnDTP 共存下における有機モリブデン化合物のすべり摩擦特性 (第1報) —MoDTC と MoDTP の摩擦特性—”, トライボロジスト, 38, 10, (1993) 919
- [11] 駒場 雅範, 近藤 信也, 鈴木 厚, 栗原 和枝, 森 誠之, “MoDTC 添加油の潤滑効果に対する温度の影響 —摩擦係数の温度依存と境界潤滑膜構造—”, トライボロジスト, 62, 11, (2017) 703
- [12] Friction and Wear of Engineering Materials (1992), London
- [13] C. F. McFadden and A. J. Gellman, “Ultrahigh Vacuum Boundary Lubrication of the Cu-Cu Interface by 2,2,2-Trifluoroethanol”, Langmuir, 11, (1995) 273
- [14] Muraki, M., Nakamura, K., “Film-Forming Properties and Traction of Non-Functionalized Polyalkylmethacrylate Solutions under Transition from Elastohydrodynamic Lubrication to Thin-Film Lubrication”, Proc. IMechE, Part J: J. Eng. Trib., 224, 1 (2010) 55
- [15] Fan, J., Muller, M., Stohr, T., Spikes, H. A., “Reduction of Friction by Functionalised Viscosity Index Improvers”, Trib. Lett., 28, (2007) 287
- [16] 村木正芳, 中村健太, 鈴木真, 瀬上高博, 山本賢二, “ヒドロキシエチル基導入型ポリラウリルアクリレート添加油のトライボロジー特性”, トライボロジスト, 59, 8 (2014) 507

- [17] Moody, G., Eastwood, J., Ueno, K., “The Performance and Mechanisms of Organic Polymeric Friction Modifiers in Low Viscosity Engine Oils”, SAE Technical Paper, (2019) 2019-01-2204.
- [18] Goto, R., Onodera, K., Sato, T., Hoshi, Y., Nanao, H., Mori, S., “In situ FTIR observation of the Polymer FM Enrichment at the EHL Contact”, Tribology Online 15, 3, (2020) 135
- [19] Guegan, J., Southby, M. & Spikes, H., “Friction Modifier Additives, Synergies and Antagonisms” Trib. Lett., 67:83, (2019)
- [20] 大久保 光, 角 太朗, 田中 典義, 佐々木 信也, “ポリマー型無灰摩擦調整剤とMoDTCの相乗効果およびその潤滑メカニズム”, トライボロジスト, 64, 11, (2019) 691
- [21] 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 (2008) 449
- [22] 小池政法 “低粘度潤滑油用粘度指数向上剤”, 2011 石油製品討論会 (2011) 115
- [23] API1509, 17th edition, 2012
- [24] Kaneko, T., Yamamori, K., Suzuki, H., Onodera, K., and Ogano, S., “Friction Reduction Technology for Low Viscosity Engine Oil Compatible with LSPI Prevention Performance”, SAE Technical Paper, (2016) 2016-01-2276,
- [25] 山本賢二, “省エネルギー潤滑油に用いられる摩擦調整剤の技術動向”, トライボロジスト, 65, 8, (2020) 478
- [26] Shimizu, Y., Spikes, H.A., “The Tribofilm Formation of ZDDP Under Reciprocating Pure Sliding Conditions” Trib. Lett. 64:46 (2016)
- [27] Topolovec-Miklozic, K., Forbus, T.R., Spikes, H.A., “Film thickness and roughness of ZDDP antiwear films” Trib. Lett. 26, (2007) 161-171
- [28] Dawczyk, J., Morgan, N., Russo, J., Spikes, H.J.T.L., “Film thickness and friction of ZDDP Tribofilms” Trib. Lett., 67:34 (2019)
- [29] 瀬尾眞浩, “水晶振動微量天秤法(QCM)”, 表面技術, 45, 10, (1994) 1003
- [30] 岡畑恵雄・古澤宏幸, “水晶発振子を用いた生体分子の水和と粘弾性の定量化”, 表面科学 28, 10, (2007) 606
- [31] 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
- [32] Jusufi, A., Jaishankar, A., Onodera, K., Vreeland, J., Konicek, A.R., Watanabe, H., Sato, T., Manabe, K., Yamamori, K., Schilowitz, A.M., “Adsorption Properties of Molybdenum Based FMs on Boron-doped DLC”, Wear, 426-427, Part A, (2019) 805
- [33] 酒井健一, 砂川和輝, 松枝宏尚, 坂田浩, 赤松允顕, 酒井秀樹, “硫黄系極圧剤のアルミニウム系基板に対する吸脱着挙動と熱処理で得た反応膜の組成解析”, トライボロジスト, 64, 2, (2019) 118
- [34] Sauerbrey G. “Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung Dünner Schichten und zur Mikrowägung” Z. Phys., 155 (1959) 206

- [35] Voinova, M. V., Rodahl, M.H, Jonson, M., Kasemo, B., “Viscoelastic Acoustic Response of Layered Polymer Films at Fluid-Solid Interfaces: Continuum Mechanics Approach” Phys. Scr. 59, (1999) 391
- [36] S.X. Liu, J. Kim, “Application of Kevin-Voigt Model in Quantifying Whey Protein Adsorption on Polyethersulfone Using QCM-D” JALA 14, 4, (2009) 213
- [37] Spencer, W. J.; Smith, W. L. J. “Defects in Natural Quartz”, Appl. Phys. 37, (1966) 2557.
- [38] 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫, 吸着の科学 第2版, 丸善出版
- [39] S.J. Gregg, K.S., Sing, “Adsorption, Surface Area and Porosity”, Academic Press (1982) 4
- [40] Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E. and Teller, E. “On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases”, J. Am. Chem. Soc., 62, (1940)1723
- [41] K. S. W. Sing, “Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity”, Pure Appl. Chem., 57, 4, (1985) 603
- [42] Irving Langmuir “The Adsorption of Gases on Plane Surface of Glass, Mica and Platinum” J. Am. Chem. Soc. 40, 9 (1918) 1361
- [43] R.I. Masel, “Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces”, Wiley, New York, (1996) 299.
- [44] Stephen Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers”, J. Am. Chem. Soc., 60, 2, (1938) 309
- [45] <https://www.biolinscientific.com/qsense/instruments/qsense-analyzer>
- [46] Shrestha, L. K., Kumar, L, Glatter, O., Aramaki, K., “Structure of Nonionic Surfactant (Glycerol  $\alpha$ -Monomyristate) Micelles in Organic Solvents: A SAXS Study” J. Phys. Chem. B 113, 18, (2009) 6290
- [47] Bradley-Shaw, J. L., Camp, P.J., Dowding, P. J., Lewtas, K., “Self-Assembly and Friction of Glycerol Monooleate and Its Hydrolysis Products in Bulk and Confined Non-aqueous Solvents” Phys. Chem. Chem. Phys. 20 (2018) 17648
- [48] Apóstolo, R. F.G., Tsagkaropoulou, G., Camp, P.J., “Molecular adsorption, self-assembly, and friction in lubricants”, J. Mol. Liq., 277, (2019) 606
- [49] Bradley-Shaw, J. L., Camp, P.J., Dowding, P. J., Lewtas, K., “Glycerol Monooleate Reverse Micelles in Nonpolar Solvents: Computer Simulations and Small-Angle Neutron Scattering” J. Phys. Chem. B 119, 11 (2015) 4321
- [50] Bradley-Shaw, J. L., Camp, P.J., Dowding, P. J., Lewtas, K., “Molecular Dynamics Simulations of Glycerol Monooleate Confined between Mica Surfaces”, Langmuir 32, 31 (2016) 7707
- [51] 平本拓也ら, “ポリ- $\alpha$ -オレフィン (PAO) 中におけるポリメタクリレート (PMA) の 金属表面への吸着挙動に関する分子シミュレーション”, トライボロジー会議 2019 春 東京 予稿集 B21



## 謝辞

本博士論文は東京理科大学大学院工学研究科機械工学専攻後期博士課程の佐々木研究室において行った研究をまとめたものである。この博士論文を作成するにあたり、多くの方々のご支援、ご協力を賜りました。謹んで、御礼申し上げます。

本研究は、東京理科大学 佐々木信也教授のご指導を賜ることで博士論文としてまとめることができました。佐々木信也教授に深く感謝いたします。そして、野口昭治教授、石川仁教授、牛島邦晴教授、酒井健一准教授、宮武正明准教授には、有益なご討論とご教示を賜りましたことを、厚く御礼申し上げます。

本論文や投稿論文の執筆にあたって、ご指導いただきました東京理科大学 渡部誠也助教、川田将平助教に心より御礼申し上げます。

本論文のための QCM-D データ取得のために、ご指導、ご協力いただいた東京理科大学 佐藤魁星氏、佐藤優子氏に厚く御礼申し上げます。

そして、東京理科大学 佐々木研究室の皆氏に感謝いたします。

私の社会人博士課程への進学に際して、ご理解いただき、研究面でもアドバイスをいただいた EMG ルブリカンツ合同会社 小鹿野哲博士、佐藤剛久博士に感謝いたします。また、会社での実験について、サポートいただいた渡邊保奈美氏、立山翔大氏、菊地雄大氏に感謝いたします。

本研究の粘度特性改善による実機燃費効果の検証に際して、トヨタ自動車株式会社 山守一雄氏、金子豊治氏、宮田斎氏のご助力とアドバイスをいただきました。

摩擦調整剤の作用機構を考える上で、株式会社 ADEKA 山本賢二氏からのアドバイスがとても役立ちました。

本研究で使用した摩擦調整剤を株式会社 ADEKA よりご提供頂きましたことに心より感謝いたします。

最後に博士課程での研究に関して、日常よりささえてくれた妻の美奈子、2 人の息子、創太と力輝に感謝いたします。

## 研究業績

### ○原著論文（筆頭6報，共同著者4報）

- 1) Onodera, K., Watanabe, H., Sato, T., Lee, G.H., Kaneko, T., Yamamori, K., Miyata, I., “Fuel Economy Improvement by Engine Oil with Ultra-High Viscosity Index”, SAE Technical Paper, (2019) 2019-01-2203.
- 2) 小野寺康, 佐藤優子, 佐藤魁星, 渡部誠也, 佐々木信也, ” MoDTC と吸着型 FM 共存下の摩擦特性に関する研究” トライボロジスト, 66, 1, (2021) 77
- 3) 小野寺康, 佐藤魁星, 渡部誠也, 佐々木信也, “ZnDTP と FM 共存下の摩擦特性と吸着特性に関する研究” トライボロジスト, in press
- 4) Onodera, K., Kato T., Ogano, S., Fujimoto, K., Kato K., Kaneko, T. “Engine Oil Formulation Technology to Prevent Pre-ignition in Turbocharged Direct Injection Spark Ignition Engines” SAE Technical Paper, (2015) 2015-1-2027
- 5) 小野寺康, 中西博, “自動車用セラミックガスタービン用耐熱性潤滑油の開発研究”, トライボロジスト, 44, 9, (1999) 716
- 6) 小野寺康, 中西博, “ペンタエリスリトールエステルとポリフェニルエーテルとの混合基油の耐摩耗性の研究”, トライボロジスト, 44, 9, (1999) 723
- 7) Fujimoto, K., Yamashita, M., Kaneko, T., Hirano, S., Ito, Y., Nemoto, S., Onodera, K., “Development of ILSAC GF-5 0W-20 Fuel Economy Gasoline Engine Oil”, SAE Technical Paper”, (2012) 2012-01-1614
- 8) Kaneko, T., Yamamori, K., Suzuki, H., Onodera, K., Ogano, S., “Friction Reduction Technology for Low Viscosity Engine Oil Compatible with LSPI Prevention Performance”, SAE Technical Paper, (2016) 2016-01-2276
- 9) Jusufi, A., Jaishankar, A., Onodera, K., Vreeland, J., Konicek, A.R., Watanabe, H., Sato, T., Manabe, K., Yamamori, K., Schilowitz, A.M., “Adsorption properties of molybdenum based FMs on boron-doped DLC”, Wear, 426-427, Part A, (2019) 805-812
- 10) Goto, R., Onodera, K., Sato, T., Hoshi, Y., Nanao, H., Mori, S., “In situ FTIR observation of the Polymer FM Enrichment at the EHL Contact”, Tribology Online 15, 3, (2020) 135-140

### ○国際学会発表 2件（発表者のみ抜粋，2018年以降のみ）

- 1) Onodera, K., Watanabe, H., Sato, T., Ogano, S., T., Manabe, K., Kaneko T., Yamamori, K., Jaishankar, A., Jusufi, A., Vreeland, J., Schilowitz, A.M., “Low Friction and Anti-wear Mechanism of Molybdenum Based FMs on Boron-doped DLC”, STLE Tribology Frontier Conference, Oct. 2018 Chicago
- 2) Onodera, K., Watanabe, H., Sato, T., Lee, G.H., Kaneko, T., Yamamori, K., Miyata, I., “Fuel Economy Improvement by Engine Oil with Ultra-High Viscosity Index”, SAE 京都 2019

○国内学会発表 3 件（発表者のみ抜粋，2018 年以降のみ）

- 1) 小野寺康，佐藤優子，佐藤魁星，佐々木信也，“MoDTC と吸着型 FM 共存下の摩擦特性に関する研究” トライボロジー会議 2019 春 東京
- 2) 小野寺康，“摩擦調整剤の吸着性解析による摩擦低減メカニズム研究” 工作機械のトライボロジー 2019
- 3) 小野寺康，佐藤優子，佐藤魁星，渡部誠也，佐々木信也，“MoDTC と吸着型 FM 共存下の摩擦特性とその吸着性に関する研究” トライボロジー会議 2020 秋 シンポジウム

○受賞 2 件（共著）

- 1) トライボロジー学会技術賞 2018 金子豊治，山守一雄，宮田斎，鈴木寛之，小野寺康 “LSPI 対応低粘度油の開発”
- 2) 石油学会技術進歩賞 2019 金子豊治，山守一雄，宮田斎，鈴木寛之，小野寺康 “LSPI 対応低粘度油の開発”

## 略称一覧

MoDTC	Molybdenum dithiocarbamate	モリブデンジチオカーバメート
GMO	Glycerylmonooleate	グリセリルモノオレート
PFM	Polymer Friction Modifier	ポリマー型摩擦調整剤
ZnDTP	Zinc dithiophosphate	チオリン酸亜鉛
VM	Viscosity Modifier	粘度調整剤
FM	Friction Modifier	摩擦調整剤
UHVI	Ultra-High Viscosity Index	超高粘度指数
KV	Kinematic Viscosity	動粘度
HTHS	High temperature High shear	高温高せん断
MTM	Mini Traction Machine	ミニトラクション試験機
MTM-3D-SLIM	Mini Traction Machine 3-dimensional spacer layer imaging	ミニトラクション試験機 3次元 スパーサー層イメージング
EPMA	Electron Probe Micro Analyzer	電子線プローブマイクロアナライザー
QCM	Quartz Crystal Microbalance	水晶振動子マイクロバランス
WLTC	Worldwide Light-duty Test Cycles	国際乗用車試験サイクル
JASO	Japanese Automotive Standards Organization	日本自動車技術会規格組織
SAE	Society of Automotive Engineers	アメリカ自動車技術会
API	American Petroleum Institute	アメリカ石油協会
ILSAC	International Lubricant Standardization and Approval Committee	国際潤滑油標準化認証委員会
ICE	Internal Combustion Engine	内燃機関