代替冷媒用潤滑油の摩擦摩耗特性に及ぼす添加剤の影響*

金 重 炫^{*1}, 山 本 雄 二^{*2}, 権 藤 誠 吾^{*2}The Effects of Additives on Friction and Wear Characteristics
of Lubricants for Alternative Refrigerant

Joonghyun KIM, Yuji YAMAMOTO, Seigo GONDO

The effects of the addition of TCP and stearic acid to synthetic lubricating oils, polyolesters (POE), polypropylene glycols (PPG), polyvinylethers (PVE) for alternative refrigerants were studied using two different friction testers together with hydrogenated coal-tar oil (TN), and paraffinic and naphthenic mineral oils. The effectiveness of the additives was significantly affected by the polarity of the base oils. For the oils without polarity such as TN oil, paraffinic oil and naphthenic oil the additives improved their friction and wear characteristics compared with the oils with polarity such as POE, PPG and PVE which hindered the additives from the adsorption to the rubbing surfaces according to their reactivity. Particularly POE with highest adsorption ability was not improved in friction and wear performance by containing TCP. In contrast, the wear and friction performance of PVE which formed a solidified film more easily than POE was considerably improved by containing the additives. Although solidified films formed could prevent the rubbing surfaces from the direct contact, they were broken at a high contact pressure. The addition of the additives to an oil forming a boundary film of a solidified film considerably improved the friction and wear performance, while the movability of the additives in the oil became poor resulting in suppressing to some extent the formation and recovery of the adsorption film.

Key Words: Friction, Wear, Tribology, Solidified Film, Adsorbed Film, Additive, Alternative Refrigerant

1. 緒 言

オゾン層破壊防止のためのクロロフルオロカーボン(CFC)規制に伴い, CFC は既に全廃されハイドロフルオロカーボン(HFC) 134a等の代替フロンに変更されており, またハイドロクロロフルオロカーボン(HCFC)に対しても全廃に向ける代替冷媒の研究が活発になされている⁽¹⁾. 代替冷媒の開発に伴い新たな代替冷媒と相溶性のある合成潤滑油が開発されて, カーエアコンにおいてはエーテル系潤滑油であるポリアルキレングリコール(PAG), 電気冷蔵庫やエアコンなどでは主としてエステル系潤滑油ポリオールエステル(POE)が使用されている. しかし, POEは潤滑性能とくに摩擦特性が劣ること⁽²⁾や加水分解性などに問題があるため, POEの代替油として, POEより加水分解性が低く, PAGより電気絶縁性に優れているポリビニルエーテル(PVE)の検討が進められている⁽³⁾.

著者らは, POE, PAGのHFC134a雰囲気中での摩擦摩耗特性および添加剤の添加効果⁽²⁾や, PVEとPOE, PAGとの摩擦摩耗特性を比較し, 境界潤滑特性がPOEにおいては吸着膜により, POEと比べ 固化しやすいPVEでは固化膜により主に支配されることを報告した⁽⁴⁾.

本研究は上記2種類の境界潤滑膜, すなわち吸着膜と固化膜の違いが添加剤の作用に与える影響について, 代替冷媒用潤滑油を始めとする各種の潤滑油により検討したものである.

2. 実験方法

2.1 実験装置 使用した試験機は2種の滑り接触型試験機(球/平板型往復動試験機, 球/円板型試験機)である. 球/平板型往復動試験機は前報⁽²⁾と同じものであり, その概略を図1に示す. 上部試験片は軸受用鋼球(SUJ2, 直径19.09mm, 硬さHV760), 下部試験片は軸受用ころの端面を鏡面仕上げしたものである. 実験条件はHFC134a

* 原稿受付 1998年5月22日.

^{*1} 九州大学大学院 (☎812-8581 福岡市東区箱崎6-10-1).^{*2} 正員, 九州大学工学部.

E-mail: yyama@mech.kyushu-u.ac.jp

Fig. 1 Ball/plate reciprocating type friction tester

Fig. 2 Ball/disk type friction tester

雰囲気, 荷重 100N (ヘルツ最大接触圧力 $P_{\max}=1.4\text{GPa}$), 振動数 8.33 Hz, 振幅 2.5mm であり, 潤滑油温度は一定とし, 3段階の温度, 50, 100, 150℃, での実験を実施した。なお, 実験中は試験片間に電圧を印加 (印加電圧 50mV, 並列抵抗 30 Ω) し, 測定電圧の変化より試験片間の接触状態を調べた。接触状態を示す尺度として分離度=測定電圧/印加電圧を採用する。

また, 境界潤滑膜の特性とその摩擦摩耗特性, 添加剤の機能をさらに検討する目的で使用した球/円板型試験機の概略を図 2 示す。上部固定試験片は直径 4.75mm 軸受用鋼球, 下部回転試験片は直径 78mm の軸受鋼円板である。実験は, 雰囲気の制御は行わず, 一定回転速度 (100rpm) 条件で, 荷重を 10 分間隔で 4.9N ($P_{\max}1.3\text{GPa}$) より 29.4N ($P_{\max}2.3\text{GPa}$) まで増加させた。摩擦摩耗特性が円板試験片の表面粗さにより影響を受けるため, 実験は全て同一試験片を用い, 摩擦トラックのみを変えることにより行った。そのため滑り速度は 300~340mm/s の範囲で変化したが, この程度の滑り速度の差異は実験結果にはほとんど影響を与えないものと考えられる。なお, 油温は各潤滑油の粘度が 44cSt になるように調節し, 実験中の分離度 (並列抵抗 250 Ω) の測定も行った。

2. 2 潤滑剤 使用した潤滑剤は HFC134a との相溶性の高い含酸素化合物であるエステル系のポリオールエステル POE, エーテル系のポリプロピレングリコール PPG とポリビニルエーテル PVE である。また, 極性のない炭化

水素系潤滑油として, 粘度圧力係数 α の異なるパラフィン系鉱油 P, ナフテン系鉱油 N, およびタール水添油 TN も基油として用いた。ナフテン系鉱油, タール水添油は代替冷媒用潤滑油, パラフィン系鉱油に比べて α が大きく, 固化圧力が低いため固化膜を形成しやすく, とくにタール水添油はこの傾向が顕著である。潤滑油性状を表 1 に示す。添加剤としてはアリール系りん酸エステルのトリクレジルホスフェート TCP (添加量 1mass %) とステアリン酸 (添加量 0.5 mass %) を使用した。

3. 実験結果

3. 1 往復動試験 HFC134a 雰囲気での, 代替冷媒用潤滑油の往復動型摩擦試験の結果を図 3 に示す。潤滑油としては, POE32, PPG32, PVE32 およびそれらの TCP 添加油を用いた。摩擦係数は, 各潤滑油とも温度上昇とともに増加している。全般的な傾向として, 摩擦係数は POE32 < PPG32 < PVE32 の順に大きくなっており, 今回の実験条件では吸着性に富むエステル系潤滑油⁽⁵⁾である POE32 の摩擦特性が PPG32, PVE32 に比べて良好なことが分かる。TCP 添加に関しては, 50℃では TCP 添加による摩擦係数の改善効果は見られないが, 150℃では PPG32, PVE32 において摩擦係数の低下が認められた。TCP 添加による高温での摩擦係数の低下には, 後述するように TCP と摩擦面との反応膜形成による摩擦面間の直接接触の抑制が寄与したものと思われる。しかし, POE32 の場合は高温

Table 1 Properties of oils

	POE32	POE68	PPG32	PPG46	PVE32	PVE68	TN68	P68	N68
Viscosity(cSt@ 40℃)	24.52	65.94	32.27	43.94	30.70	63.48	67.6	67.6	71.90
Viscosity(cSt@100℃)	5.07	12.31	7.58	9.63	4.91	7.62	6.2	9.06	7.09
Viscosity Index	139	188	216	212	67	77	-4	105	26
Density(g/cm ³ , 15℃)	0.993	0.927	0.991	0.995	0.904	0.925	0.988	0.869	0.920
Viscosity-Pressure Coefficient(Gpa ⁻¹ , 40℃)	10.6	10.3	11.3	13.2	15.7	15.1	42.7	16.8	24.3

Fig.3 The effect of the addition of TCP on friction characteristics with POE,PPG and PVE in ball / plate reciprocating type testing

領域でもその効果がほとんど見られなかったのは、POE32自身の吸着膜⁽²⁾によりTCPの摩擦面への吸着と反応が妨げられたためである。

図4に摩耗特性を示す。摩耗量としては球試験片の摩耗痕直径とヘルツ接触円直径との比を採用している。POE32、PPG32においては、摩耗量は50、100℃に比べて150℃では著しく増加しているが、固化境界膜を形成しやすいPVE32においては150℃においても摩耗がほとんど増加していない。また、TCP添加によりPPG32、PVE32の摩耗量の減少が低温において認められるが、POE32においては150℃でのみ摩耗量の減少が見られる。

TCPと摩擦面との反応の有無を調べるため、上下試験片表面のりん濃度をEPMAにより測定した。その結果を図5に示す。図中の N_0 、 N は各々摩擦面外部と摩擦面内部のりん濃度であり、図の縦座標は摩擦面でのりん濃度の増加率である。当然のことながら、TCPを添加しない場合には、りん濃度増加率は0であった。TCPを添加の場合、りん濃度増加率は $POE32 < PVE32 < PPG32$ の順に多くなり、吸着性の強いPOE32においてはりん濃度の増加が認められない。また同じエテル系の化合物であるPPG32とPVE32においては、固化膜を形成しやすいPVE32の方がPPG32よりもりん濃度の増加が少ないことがわかる。

3.2 球／円板型摩擦試験 境界膜の性質がTCPの添加効果に影響を与えることが分かったので、この点をさらに調べるために、摩擦形態が往復動試験に比べて単純と考えられる滑り摩擦試験を、球／円板型滑り接触試験機を用いて実施した。潤滑油としては、極性を有する上記3種類の潤滑油以外に、極性のない炭化水素系潤滑油として、異なる分子構造および α を持つパラフィン鉱油P、ナフテン系鉱油N、およびタール水添油TN⁽⁶⁾を使用し、添加剤にはステアリン酸を追加した。

図6に代替冷媒用潤滑油に関する結果を示す。今回採用した実験条件では、理論上の油膜厚さは最大でも $0.04 \mu m$ であり、極めて薄い潤滑膜しか形成されない条件での実験である。図中の横座標は軸受特性数 $\eta U/P$ であり、 η は粘度、 U は滑り速度、 P は荷重である。実験は粘度、滑り速度一定のもとに荷重を増加する方法で行っており、荷重増加、したがって軸受特性数減少とともにしだいに潤滑状態が厳しくなっている。今回の実験においては、円板試験片の表面粗さが前報⁽⁴⁾の $0.007 \mu m R_{rms}$ に比べて $0.017 \mu m R_{rms}$ と大きかったため、前報に比較して各油の分離度が低くなっており、とくにPVE68においては前報⁽⁴⁾ではほとんど観測されなかった軸受特性数の小さい領域で固化膜の破断によると考えられる摩擦係数の増加、分離度の低下が生

Fig. 4 The effect of the addition of TCP on wear with POE, PPG and PVE in Ball/plate reciprocating type testing

Fig. 5 Increase in phosphorus concentration on rubbing surfaces

じている。

TCP 添加の場合、POE68 では添加により摩擦係数の増加、分離度の低下が見られ、摩擦特性が悪化している。一方、PPG46、PVE68 では軸受特性数が 10^{-3} 以上で、分離度がほぼ 1 と摩擦面間が境界膜により十分に分離されており、摩擦係数も添加により低下している。しかし、さらに軸受特性数が小さく、潤滑状態が厳しくなると、TCP の添加効果は認められなかった。

一方、ステアリン酸の添加の場合には、全潤滑油において、軸受特性数の小さい領域での摩擦係数の低下が認められた。

また、POE68 においては軸受特性数の低下に伴い摩擦係数が増加しているのに対して、PPG46、PVE68 では摩擦係数の増加が生じておらず、添加効果に差があることがわかる。これら 3 種の潤滑油は全て極性を有しており、添加剤と競争吸着をされると考えられるので、次に無極性の炭化水素系の潤滑油での実験を行った。その結果を図 7 に示す。

Fig. 6 Changes in friction and degree of separation with $\eta U / P$

Fig.7 Changes in friction and degree of separation of nonpolar oils with $\eta U / P$

図6に示した代替フロン用潤滑油に比べて、添加剤の添加効果が、とくに過酷な潤滑条件下で顕著に認められる。無極性油の中でもパラフィン系鉱油 P68 が最も添加効果があり、TCP およびステアリン酸添加により、今回の実験範囲では分離度は1を保持し、吸着境界膜により摩擦面の分離が達成されており、摩擦係数も0.1以下の低値を維持することが分かる。一方、N68, TN68では添加油においても、潤滑条件が厳しくなるにつれて分離度は低下し、摩擦係数も増加傾向を示した。これは、N68, TN68は α が大きく前報⁽⁴⁾に示したように固化しやすいため⁽⁷⁾、高荷重下では固化膜による摩擦面の保護が期待できるものの、潤滑油中の添加剤の流動性が低下するため、添加剤の吸着膜の形成と補修がP68に比べて劣ったためと考えられる。

図8に摩擦に及ぼす添加剤の影響について、図4と同様に球試験片の摩耗痕直径とヘルツ接触円直径との比として表した。基油のみの場合、摩耗量は $PVE68 < POE68 < PPG46 < P68 < TN68 < N68$ となっており本実験条件では、無極性潤滑油の方が極性を有する代替冷媒用潤滑油よりも摩耗が大きく、また無極性潤滑油においても固化膜を形成しやすい潤滑油の方が摩耗が大きいことが分かる。すなわち、軸受

特性数の小さい条件下では、吸着膜による摩耗抑制が期待できるものの、固化膜による摩擦面の保護は期待できない条件での実験であることが分かる。一方、TCP 添加油の場合、POE68を除き添加により摩耗は減少しているが、摩耗低減効果は無極性油の方が顕著である。また、ステアリン酸添加の場合には、全潤滑油において摩耗は減少しているが、やはり無極性油の方が添加効果が優れている。すなわち、TCP、ステアリン酸添加により形成される吸着膜により十分に摩擦面の分離が達成されたP68ばかりでなく、固化膜による摩擦面の保護が期待されるN68, TN68においても吸着膜による摩擦面の保護、それに伴う摩擦摩耗特性の改善が可能なことがわかる。

4. 議 論

今回添加剤として使用した TCP は $-P=O$ 結合の強い電子親和性により表面に吸着し⁽⁸⁾、吸着膜を形成するとともに、摩擦面にりん酸鉄やりん化鉄との低融点共融混合物を生成することにより摩耗を低減させる⁽⁹⁾ことが知られている。また、ステアリン酸は表面に金属石けんを形成し、吸着性境界膜を形成する。したがって、これらの添加剤の機

Fig. 8 Effect of additives on wear in ball/disk type test

能、とくに摩擦面への吸着特性には、基油の影響が大きい。例えば、TCP 添加に関して、吸着能力の高い POE には添加効果が認められないが、吸着能力が POE よりも低い PAG や極性のない鉱油に対して添加効果があることが報告されている^{(2), (5)}。今回の実験においても、図 3、図 4、図 6 に示したように、TCP 添加により POE の摩擦摩耗特性は改善されず、図 5 に示すように摩擦面にりん濃度の増加も生じなかった。しかし、吸着能力の高いステアリン酸の場合にはある程度の添加効果が認められており、さらに極性潤滑油を基油として使用する場合には基油よりも吸着能力の高い添加剤を使用することが必要である。

一方、PPG, PVE では TCP, ステアリン酸ともに添加効果が現れており、さらに無極性潤滑油の場合には両添加剤の添加により著しい摩擦摩耗特性の改善が達成されている。

つぎに、固化境界膜と添加剤の関係について検討する。まず無極性油の場合、図 7 に示したようにパラフィン系鉱油 P68 では TCP またはステアリン酸を添加することにより、実験を通して完全に分離度 1 を維持し、摩擦面を分離するのに十分な TCP またはステアリン酸の吸着膜が形成されることが分かる。一方、縮合ナフテン環構造を有するタール水添油 TN68 は粘度圧力係数 α が大きく、形成油膜厚さは P68 に比べて厚いと考えられるにもかかわらず、軸受特性数の小さい範囲で分離度の低下、摩擦係数の増加が生じている。TN68 は極めて高い α 値を持ち、高圧力で容易に固化膜を形成するため、高圧下での急激な粘度の増加、固化に伴い潤滑油中での添加剤の流動性が著しく低下する結果、摩擦面全体にわたっての吸着膜の形成と補修が不十分になったため、TCP またはステアリン酸の添加による摩擦特性の改善効果が P68 に比べて低下したものと考えられる。しかし、分離度の低下に伴う摩擦係数の増加の程度は無添加の場合に比べて小さく、添加剤吸着膜による摩擦面保護は生じている。また、図 8 に示すように TCP またはステアリン酸の添加により摩耗特性は著しく改善されており、低軸受特性数領域での固化膜の破断は添加剤分子の吸着膜により十分に補償できていることが分かる。 α が TN68 よ

りも小さい N68 の場合には、添加効果に関しても、P68 と TN68 の中間的な特性を示している。

つぎに、3 種の極性油の吸着能力は、前報⁽⁴⁾の振り子試験結果から、POE > PPG > PVE の順と考えられるが、図 5 に示す摩擦面のりん濃度の増加量は、POE < PVE < PPG となっており、PVE よりも吸着性の高い PPG のりん濃度増加量が高くなっている。これは、PVE がより固化膜を形成しやすいために、PPG よりも TCP の摩擦面への吸着を妨げた結果と考えられる。しかし、図 6、図 8 に示したようにステアリン酸添加では、摩擦摩耗特性は PPG, PVE とともに著しく向上しており、無極性油の場合と同様に、固化境界膜を形成する基油への添加は摩擦摩耗特性を改善することが分かる。

5. 結 論

代替冷媒用潤滑油を始めとする各種の潤滑油において添加剤の効果およびその添加剤の作用に対して境界潤滑膜の特性すなわち吸着膜と固化膜の違いが与える影響について検討した結果、以下のことが分かった。

(1) 吸着膜主体の境界潤滑膜を持つ POE に比べて固化膜主体の境界潤滑膜を持つ PVE において添加剤による摩擦摩耗改善効果が認められた。しかし、その程度は無極性潤滑油に比べては小さかった。

(2) 無極性油においては固化膜を形成しやすいほど、TCP, ステアリン酸の添加効果を抑制するものの、極性油に比べて添加により摩擦摩耗特性は改善される。

終わりに、試料油を提供された出光興産(株)、新日鐵化学(株)に謝意を表します。

6. 参考文献

- (1) 角南, 瀧川, トライボロジスト, 42, 8 (1997) 607-612.
- (2) 山本, 権藤, 機論, 63-612, C (1997) 2845-2851.
- (3) Takagi, K., Proc. Int. Symp. on HCFC Alternative Refrigerants, (1996) 141-147.
- (4) 山本, 金, 権藤, 機論, 64-624, C (1998) 3179-3184.
- (5) 水原, トライボロジスト 38, 5 (1993) 414-420.
- (6) Sakai, T., Murakami, T. and Yamamoto, Y., J. of Syn. Lubric., 9, 3 (1992) 223-235.
- (7) Alsaad, N., Bair, S., Sanborn, D.M. and Winer, W.O., Trans ASME, JOLT, 100 (1978) 404-417.
- (8) 和泉嘉一, 潤滑, 20, 3 (1975) 150-158.
- (9) O.Beeck, J.W. Givens & A.E. Smith, Proc. Roy. Soc. London, A177 (1940) 103.