

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	自動車用潤滑油および添加剤による摩擦制御技術に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	遠山護
Author(English)	Mamoru Tohyama
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第7574号, 授与年月日:2009年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:益子 正文
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第7574号, Conferred date:2009/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

自動車用潤滑油および添加剤による  
摩擦制御技術に関する研究

化学工学専攻

遠山 護

# 目 次

第1章 序 論	… 1
1. 1 自動車用潤滑油の役割と摩擦制御の必要性	… 1
1. 2 エンジン油に求められる摩擦制御技術	… 5
1. 3 多段自動変速機油に求められる摩擦制御技術	… 8
1. 4 新規摩擦調整剤および摩擦面解析技術の必要性	… 12
1. 5 本研究の目的	… 14
第2章 エンジン油による低摩擦化技術	… 16
2. 1 緒 言	… 16
2. 2 実験方法	… 16
2. 2. 1 低粘度化検討用試作エンジン油	… 16
2. 2. 2 FM 検討用試作エンジン油	… 18
2. 2. 3 ラジオアイソトープトレーサ法を用いたエンジン摩擦試験	… 18
2. 2. 4 動弁系単体摩擦試験	… 21
2. 2. 5 台上エンジン燃費試験	… 22
2. 3 結果および考察	… 22
2. 3. 1 エンジン各部の摩擦に及ぼす粘度の影響	… 22
2. 3. 2 摩擦に及ぼすFMの影響	… 26
2. 3. 3 低粘度化限界の見極め	… 28
2. 3. 4 各種FMの動弁系摩擦低減効果	… 29
2. 3. 5 FMの摩擦低減効果と潤滑状態との関係	… 31
2. 3. 6 燃費に及ぼす影響	… 33
2. 4 結 言	… 34
第3章 MoDTC の摩擦低減機構解析	… 35
3. 1 緒 言	… 35
3. 2 実験方法	… 35
3. 2. 1 試料油	… 35
3. 2. 2 摩擦低減効果の評価	… 37
3. 2. 3 摩擦面の解析	… 38
3. 2. 4 摩擦面生成物の境界摩擦特性評価	… 38

3. 3	結果および考察	… 40
3. 3. 1	MoDTC の効果と摩擦面生成物との関係	… 40
3. 3. 2	MoDTC の効果に及ぼす共存添加剤の影響	… 44
3. 3. 3	MoDTC の効果と表面粗さとの関係	… 50
3. 3. 4	摩擦特性に及ぼす MoS <sub>2</sub> 生成量および表面粗さの影響	… 51
3. 4	結 言	… 52
第4章	自動変速機油による湿式クラッチの $\mu$ - $v$ 特性制御技術	… 53
4. 1	緒 言	… 53
4. 2	実験方法	… 53
4. 2. 1	供試油	… 53
4. 2. 2	シャダー防止性の評価	… 55
4. 2. 3	ロックアップクラッチの粗さ測定	… 56
4. 2. 4	境界摩擦特性の評価	… 58
4. 2. 5	摩擦面生成物の分析	… 59
4. 2. 6	ATF の劣化解析	… 59
4. 3	結果および考察	… 60
4. 3. 1	シャダー防止寿命に及ぼす ATF 添加剤の影響	… 60
4. 3. 2	接触面粗さとシャダーとの関係	… 60
4. 3. 3	混合潤滑モデルに基づく接触面粗さとシャダー防止性との関係解析	… 63
4. 3. 4	接触面粗さの形成機構	… 65
4. 3. 5	境界摩擦特性とシャダーとの関係	… 69
4. 3. 6	添加剤の境界摩擦低減作用	… 70
4. 3. 7	混合潤滑モデルに基づく境界摩擦特性とシャダー防止性との関係解析	… 73
4. 3. 8	シャダー防止性に及ぼす接触面粗さおよび境界摩擦特性の影響	… 74
4. 4	結 言	… 76
第5章	自動変速機油による湿式クラッチの高摩擦化技術	… 77
5. 1	緒 言	… 77
5. 2	実験方法	… 77
5. 2. 1	試料油	… 77
5. 2. 2	湿式クラッチの摩擦特性評価	… 79
5. 2. 3	境界摩擦特性の評価	… 80
5. 2. 4	摩擦面生成物の分析	… 80
5. 3	結果および考察	… 81
5. 3. 1	摩擦増大に有効な ATF 添加剤種の選定	… 81

5. 3. 2	硫黄系添加剤の高摩擦化効果	… 82
5. 3. 3	湿式クラッチの $\mu_s$ と摩擦面生成物の境界摩擦特性との 関係	… 83
5. 3. 4	摩擦面生成物の同定	… 84
5. 3. 5	摩擦増大に有効な摩擦面生成物の特定	… 88
5. 3. 6	硫化鉄および有機硫黄化合物の生成による境界摩擦 増大機構	… 93
5. 3. 7	硫黄系添加剤の摩擦増大効果に及ぼす表面粗さの影響	… 95
5. 4	結 言	… 97
第6章	多点吸着有機化合物の分子構造と摩擦低減効果に関する 基礎的検討	… 98
6. 1	緒 言	… 98
6. 2	実験方法	… 98
6. 2. 1	多点吸着有機高分子化合物	… 98
6. 2. 2	試料油	… 100
6. 2. 3	摩擦低減効果の評価	… 100
6. 2. 4	摩擦面に生成した境界潤滑膜の分析	… 101
6. 2. 5	表面相互作用力の評価	… 101
6. 2. 6	境界摩擦特性の評価	… 103
6. 3	結果および考察	… 104
6. 3. 1	官能基付与 PMA の摩擦低減効果	… 104
6. 3. 2	PMA によって生成した境界潤滑膜の分子構造	… 104
6. 3. 3	摩擦面に生成した境界潤滑膜の分布状態	… 109
6. 3. 4	摩擦面の表面相互作用力に及ぼす影響	… 110
6. 3. 5	摩擦面の境界摩擦特性に及ぼす影響	… 111
6. 4	結 言	… 113
第7章	総 括	… 114
参考文献		… 118
謝 辞		… 128

# 第1章 序論

## 1.1 自動車用潤滑油の役割と摩擦制御の必要性

潤滑油は機械システムにおいて、焼付き防止、摩耗抑制、摩擦の低減もしくは適正化、冷却、洗浄、密閉、防錆、圧力および動力の伝達など、様々な作用を発現することによって、各部品の円滑な動作ならびに機能を支えている。自動車においても、エンジン油、変速機油、デファレンシャルギヤ油、ブレーキフルード、パワーステアリングフルードおよびショックアブソーバ油など、複数の潤滑油が用いられている<sup>1)</sup>。変速機油に関しては、ユニット機構毎に適した性能を付与するため、手動変速機油、多段自動変速機油 (Automatic Transmission Fluid: 以下, ATF と略記)、ベルト式およびトラクション式の無段変速機油などへの専用油化が図られている。これら自動車用潤滑油のうち、エンジン油および ATF は、その性能がユニットの信頼性ならびに性能を左右し、かつ使用量も多いことから、重点的な研究開発の取り組みがなされている。その重要性は、要求性能を定めた潤滑油規格が数年毎に改訂されていること<sup>2)</sup>にも表れている。

エンジン油および ATF に求められる性能に関して、焼付き防止性、摩耗防止性、腐食防止性、清浄分散性、酸化防止性、安定した粘度特性、消泡性などは概ね共通するが、摩擦特性には大きな差異がある。エンジン油では摩擦損失を最小に抑えるべく、低摩擦特性が望まれる。一方、ATF は自動変速機において動力伝達を担う湿式クラッチの潤滑にも用いられており、この部位では最大限の伝達効率を得るために、高い摩擦係数(以下,  $\mu$  と略記)を示すこと、係合ショックならびに摩擦振動を防止するために、 $\mu$  のすべり速度依存性、すなわち  $\mu$ - $v$  特性を正勾配化 ( $d\mu/dv \geq 0$ ) することが必要とされる<sup>3, 4)</sup>。

このようにエンジン油と ATF では要求される摩擦特性が異なるものの、処方される基油および添加剤の種類には類似性も多く、これまでの性能向上に対する方向性において共通点が認められる。従来、両潤滑油の性能向上対象は、焼付き、摩耗、腐食、スラッジや堆積物の生成、粘度低下および油酸化劣化を抑制することなど、信頼性ならびに油寿命に関わる特性が主体であった<sup>2)</sup>。しかし、1980年に4億台程度であった世界の自動車保有台数は、2008年現在で9億台超に至るほど年々増加しており<sup>5, 6)</sup>、エネルギー問題への対応ならびに CO<sub>2</sub> 排出量削減のため、自動車の更なる燃費改善が急務となっている。このような背景の下、各潤滑油に対しても、エンジンの摩擦損失低減ならびに多段自動変速機の動力伝達効率向上につながる摩擦特性の適正化に対する要求が強まっている。したがって、潤滑油の設計、開発においては、低摩擦、高摩擦ならびに  $\mu$ - $v$  特性の正勾配化など、適用対象ユニットに応じて摩擦を最適に制御する技術が必要となっている。

摩擦制御を考える上で参考とすべき基礎知見として、図1-1に示す Stribeck 曲線が広く知られている<sup>7~10)</sup>。この線図は、油潤滑下でしゅう動するジャーナル軸受の  $\mu$  が、粘度 ( $\eta$ ) × 速度 ( $v$ ) / 単位長さ当りの荷重 ( $P$ ) で表される無次元の軸受特性数に依存して変化することを示している。このような  $\mu$  変化は、軸受特性数の減少に伴い油膜が薄くなり、流体潤滑域から混合潤滑域を経て境界潤滑域へと移行していくことに由来する。詳細に

は、流体潤滑域と混合潤滑域との境界付近において、接触部に集中荷重が加わり摩擦面に弾性変形を生じる場合には、弾性流体潤滑 (Elastohydrodynamic Lubrication: EHL) 域が存在することも、Dowson らによって明らかにされている<sup>11~13)</sup>。この Stribeck 曲線は、本来、軸受の $\mu$ 変化を示したものであるが、その基本概念は他の部位にも適用されている<sup>14, 15)</sup>。この知見に基づくと、 $\mu$ を小さくするには流体潤滑の限界となる混合潤滑域への移行部に近づけることが、逆に $\mu$ を大きくするには図左側の境界潤滑域とすることが、それぞれ有効と考えられる。

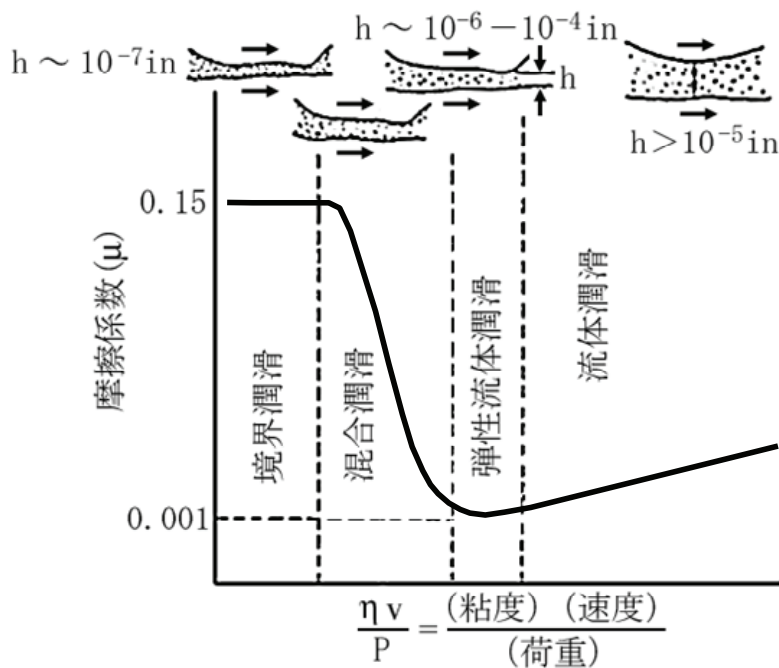


図1-1 Stribeck 曲線 [文献 7)より一部修正して転載]

軸受特性数に含まれる粘度、速度および荷重に加えて、表面粗さ、ならびにしゅう動材料およびその表面に形成された境界潤滑膜に依存する境界摩擦係数も、 $\mu$ を決定付ける因子となることが知られている<sup>16~19)</sup>。図1-2<sup>16)</sup>に示されるように、表面粗さの低減は、流体潤滑域を拡張し、最小 $\mu$ を低減する。更に混合潤滑域においては、同一軸受特性数条件での境界摩擦の占める割合を減少させ、 $\mu$ を低減する。一方、境界摩擦係数に関しては、Bowden と Tabor らによって図1-3に示す境界潤滑の概念図および関係式で示されているように、真実接触部 ( $A$ ) における固体接触部と境界潤滑膜部のせん断強度 ( $s_m, s_f$ ) および両者の荷重分担率 ( $\alpha, 1-\alpha$ ) に依存することが知られている<sup>20, 21)</sup>。この概念に基づき、境界摩擦低減には、摩擦面にせん断強度が小さくなる境界潤滑膜を強固に、かつ高い被覆割合で形成することが有効であるとの提示がなされている<sup>22)</sup>。

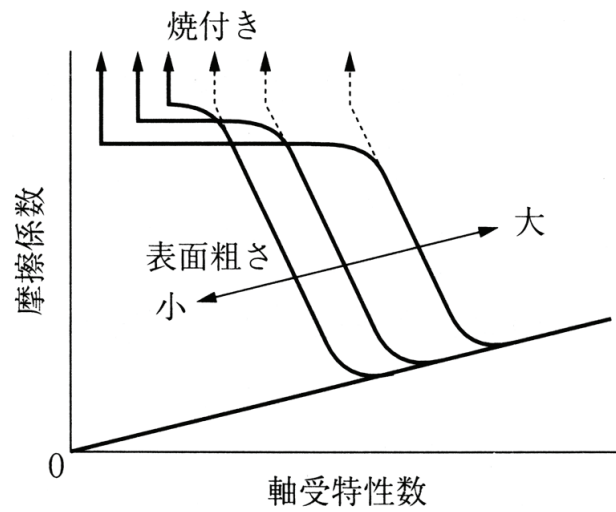
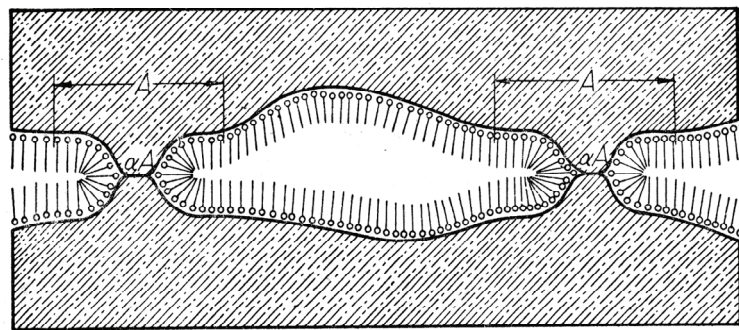


図1-2 表面粗さと摩擦係数との関係 [出典:文献 16]



$$F = A \{ \alpha s_m + (1 - \alpha) s_l \} \quad 0 \leq \alpha \leq 1$$

$F$ : 摩擦抵抗

$A$ : 真実接触面積(荷重支持部の面積)

$\alpha$ : 真実接触面における固体接触部の割合

$s_m$ : 固体接触部のせん断強度

$s_l$ : 境界潤滑膜部のせん断強度

図1-3 Bowden による境界潤滑モデル [出典:文献 20]

境界潤滑膜を形成して摩擦を調整する潤滑油添加剤の摩擦調整剤 (Friction Modifier: 以下, FM と略記) としては, 図1-4<sup>21)</sup>に示すように物理吸着あるいは化学吸着によって摩擦面に有機吸着膜を形成する油性剤, ならびに金属表面との化学反応によって無機反応被膜を形成する極圧剤が広く知られている<sup>23~31)</sup>. 油性剤に関して, 長鎖のアルキル基とその末端に吸着性を有する官能基を付与した分子が摩擦の低減に適するとされており, 長鎖の脂肪酸, 脂肪酸の金属塩, アルコール, アミンおよびエステルなどが一般的に用いられている<sup>23, 25~29)</sup>. 極圧剤としては, リン酸エステル, 亜リン酸エステルなどのリン系添加剤, 硫化オレフィン, 硫化油脂および有機スルフィド化合物等の硫黄系添加剤, 塩素化パラフィンおよび塩素化脂肪酸等の塩素系添加剤, ジアルキルジチオリン酸亜鉛(以下, ZnDTP と略記) およびジアルキルジチオカルバミン酸モリブデン(以下, MoDTC と略記) 等の有機金属系化合物などが用いられている<sup>23~26)</sup>.

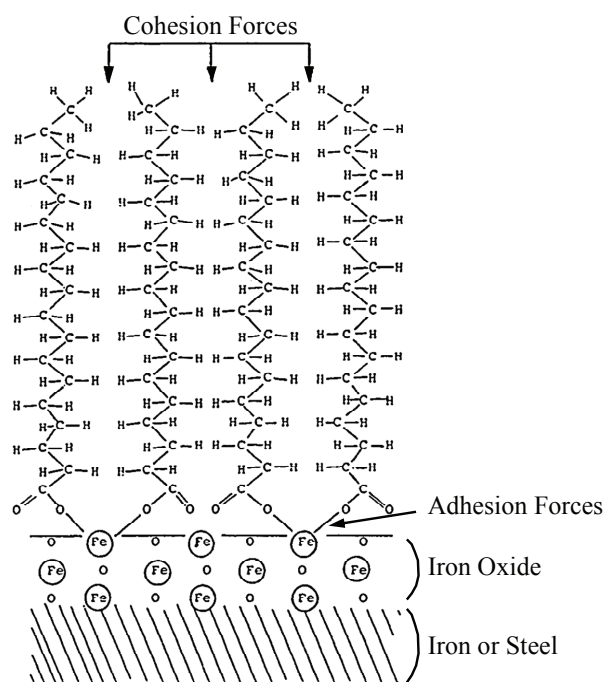


図1-4 酸化鉄表面へのステアリン酸の化学吸着モデル〔出典:文献 21)〕

以上のように, 基本的に $\mu$ が流体潤滑域から境界潤滑域への潤滑状態の遷移に依存して変化し, 更に境界潤滑域における $\mu$ が潤滑油添加剤によって形成される境界膜部のせん断強度とその被覆割合によって変化すると基礎知見は, 潤滑油による摩擦制御手法の指針を与えるものとなる. すなわち, 潤滑油の粘度および摩擦面における粗さや境界膜を適正化することにより, 潤滑状態と境界摩擦係数の制御を通して, エンジンの低摩擦化, 自動変速機における湿式クラッチの高摩擦化ならびに $\mu$ - $v$ 特性正勾配化などの摩擦制御を図ることが可能となる.

## 1. 2 エンジン油に求められる摩擦制御技術

1886年にCarl Benzによってガソリンエンジン三輪自動車が発明された当時のエンジン油は添加剤を含んでいない無添加油であったが<sup>30)</sup>、現在では様々な要求性能を満たすため、摩耗防止剤、FM、金属清浄剤、無灰分散剤、粘度指数向上剤、酸化防止剤、消泡剤など、数多くの添加剤が配合されている<sup>31)</sup>。

エンジン油への要求性能は、1911年に規格化された Society of Automotive Engineers (SAE)による粘度分類<sup>32)</sup>に始まり、1947年から制定されている American Petroleum Institute (API)の規格ならびに European Automotive Manufacturers Association (ACEA)の規格(旧:CCMC規格)などにおいて明示されてきている。規格試験における主な評価項目は、エンジンの信頼性確保およびエンジン油の寿命に関わる焼付き防止性、摩耗防止性、腐食防止性、堆積物およびスラッジ生成の防止性、酸化安定性ならびに粘度特性などとなっている。こうした各規格での要求性能は、エンジン油の高性能化を図るべく順次改訂されている<sup>2)</sup>。

1975年に米国において自動車メーカーに対する企業別平均燃費(CAFE)規制が施行されて以来、燃費改善に対する関心が高まり、1983年には新たにガソリンエンジン油の省燃費性評価がAPIおよびASTMによって開始され、省燃費性認定油には“Energy Conserving”と付記されるようになった<sup>33)</sup>。その後、自動車メーカーにおけるエンジン油の省燃費性への期待は更に高まり、日米の自動車工業会(JAMA)は自ら新たな規格団体として International Lubricant Standardization and Approval Committee (ILSAC)を発足させ、1993年に省燃費性を必須とするGF-1規格を独自で定めるに至った。ILSACの規格内容もAPI規格と同様に順次改訂され、燃費改善要求値は図1-5に示すように段階的に引き上げられている<sup>34)</sup>。また、欧州においても、1996年の“ACEA A1”規格から、省燃費性の評価が開始されている<sup>35)</sup>。このように、ガソリンエンジン油の省燃費性は、最も重要な性能のひとつとなっている。

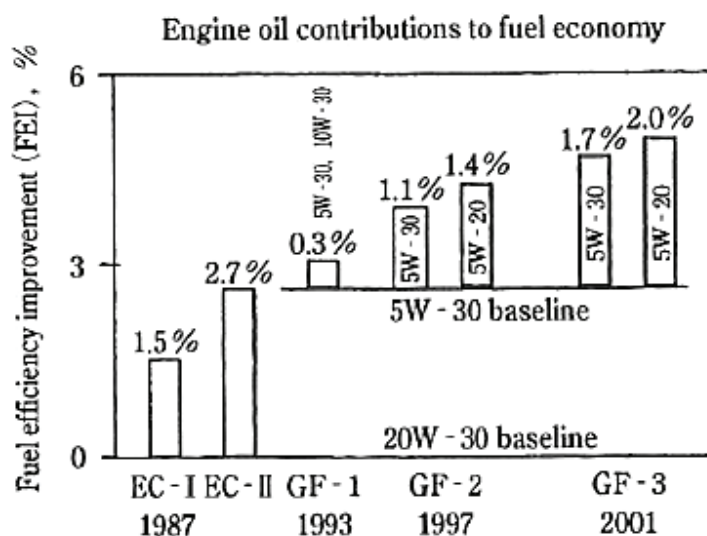


図1-5 エンジン油省燃費規格の変遷〔出典:文献 34)〕

一方、ディーゼルエンジンの燃費改善策に関しては、コモンレール式燃料噴射装置の導入による高噴射圧化、および高過給化などによる熱効率向上が主流となっており<sup>36, 37)</sup>、ディーゼルエンジン油に対する省燃費性の規格化は現段階ではなされていない。ただし、ディーゼルエンジン油についても燃費改善に対する有効性が示されており<sup>38)</sup>、いずれは規格導入されるものと考えられる。

エンジン油による省燃費化は、エンジンの摩擦低減を通して成される。エンジン摩擦損失の内訳は、図1-6 b)に示すように、境界潤滑域での摩擦が主体となる動弁系、流体潤滑域での摩擦が主体となるピストン系および軸受系、ならびにその他の捕機類に大別される<sup>39, 40)</sup>。摩擦損失の内訳を潤滑状態で整理すると、図1-6 c)に示すように、約6割が流体摩擦であり、約4割が境界摩擦とされている<sup>40)</sup>。

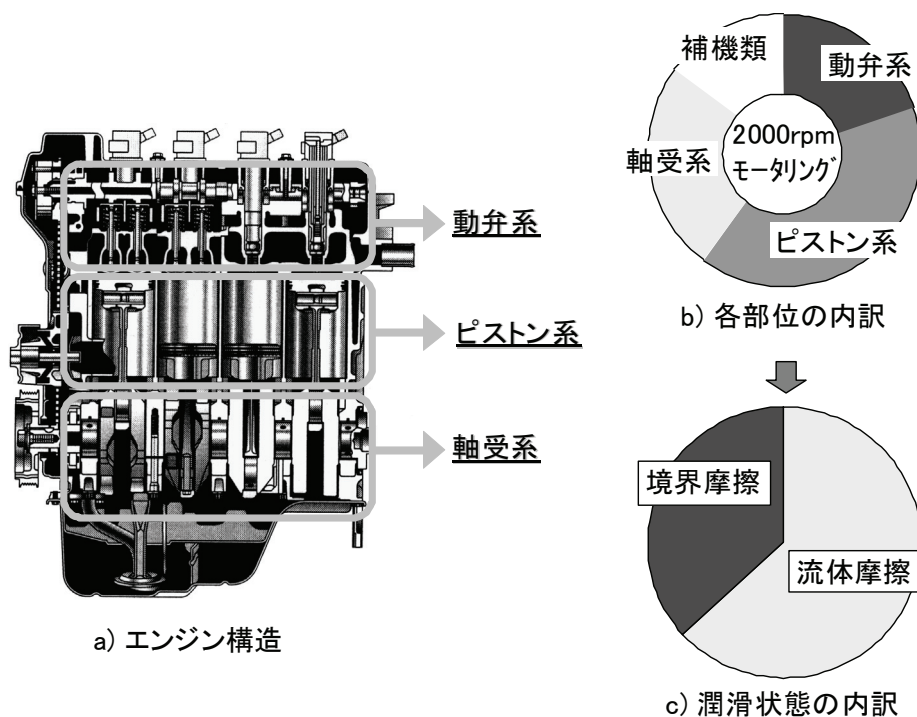


図1-6 エンジン摩擦損失の内訳

したがって、エンジン油による低摩擦化の手法としては、前節に記した Stribeck 曲線に基づき図1-7に示すように、第一に流体潤滑域での粘性抵抗を低減する低粘度化(手法Ⅰ)が有効であり、次いで FM 配合(手法Ⅱ)による境界摩擦の低減が適すると判断できる。また、FM などの添加剤によって、表面粗さの低減(手法Ⅲ)が可能であった場合には、流体潤滑域の拡張、最小 $\mu$ の低減、もしくは混合潤滑域における境界摩擦割合の減少などによって、更なる摩擦低減が可能になる。

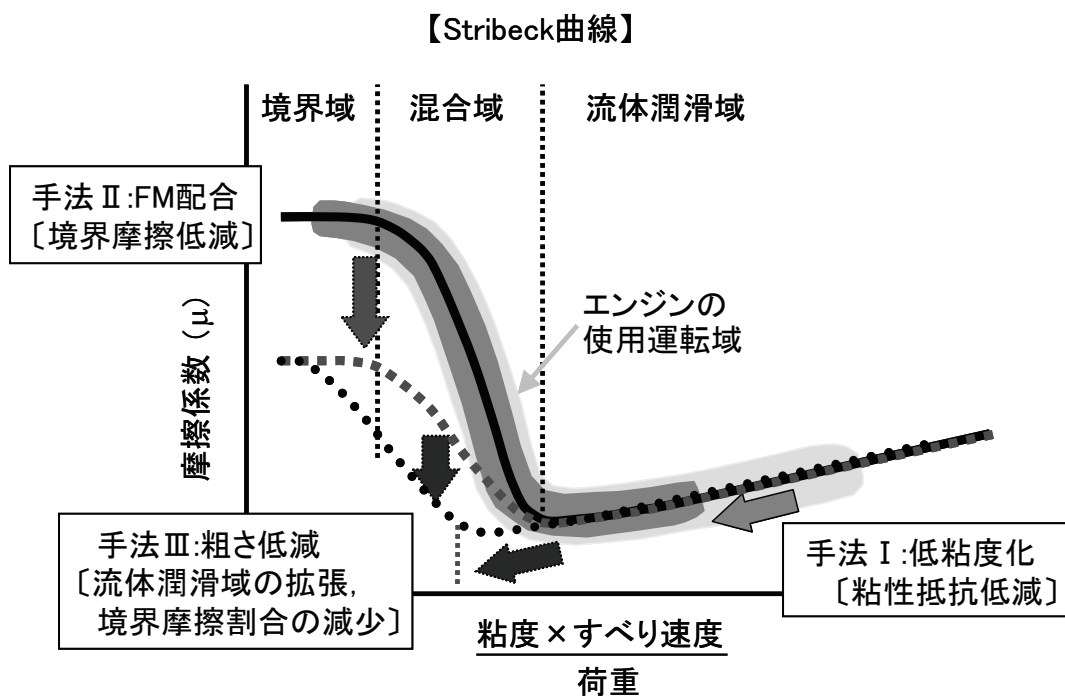


図1-7 エンジン油による低摩擦化の手法

ガソリンエンジン油の低粘度化に関しては、ピストン系、軸受、動弁系およびエンジン全体の摩擦に及ぼす影響、ならびにファイアリングエンジン試験によって燃費改善効果を検討した報告が数多くなされている<sup>41~51)</sup>。それらにおいて、供試エンジンおよび評価条件が異なり、低摩擦および省燃費性に対する粘度の最適値に差異はあるものの、全般的にエンジンの摩擦低減および燃費改善に対する低粘度化の有効性が示されている。例えば、Akiyamaらは、排気量2.2 L、4気筒、直打式動弁系タイプのエンジンを用いた台上燃費試験によって、高温高せん断(High Temperature High Shear:以下、HTHSと略記)粘度を 3.3 mPa・s から 2.6 mPa・s まで低くすることで、米国の FTP(Federal Test Procedure)モードにおける燃費が2%弱改善されることを報告している<sup>45)</sup>。また、Sagawaらは、4気筒エンジンを搭載した車両走行試験において、図1-8に示す結果を得ており、HTHS粘度を約 4.5 mPa・s から約 2.0 mPa・s まで下げることにより、日本の10・15モードでの燃費が約2.5%改善することを示している<sup>47)</sup>。ただし、低粘度化は摩擦低減および燃費改善に有効であるものの、しゅう動部の油膜厚さ減少につながるため、摩耗防止の観点から下限が存在すると考えられる。しかしながら、エンジン各部の摩耗に及ぼす低粘度化の影響<sup>43, 52~54)</sup>については十分な検討がなされているとは言い難く、摩耗防止の観点からの低粘度化限界は不明確なものとなっている。

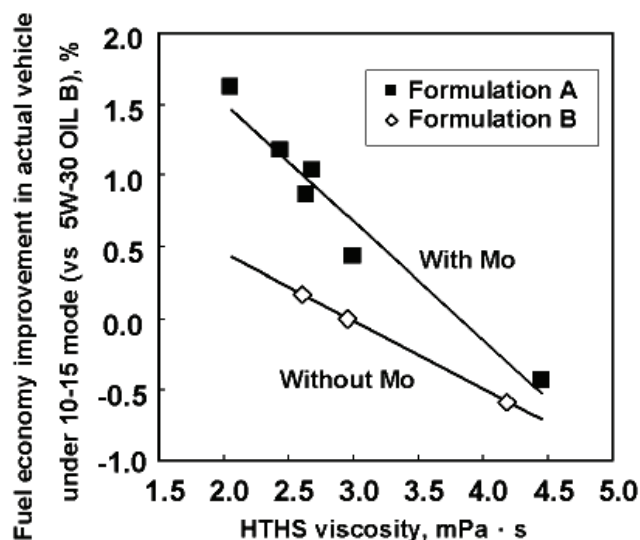


図1-8 10・15モードでの実車両試験における燃費に及ぼすエンジン油高温高せん断(HTHS)粘度の影響〔出典:文献 47)〕

一方、エンジンの摩擦低減ならびに燃費改善に対するFMの配合効果に関しても、多くの検討がなされている。FMの効果は、その種類、評価エンジン機種および運転条件によって異なるものの、概してモード燃費にて0.5%~1.5%程度の改善が得られるとされている<sup>45~50, 55~57)</sup>。また、FMの配合が、境界潤滑を主体とする動弁系摩擦の低減に有効であること<sup>58, 59)</sup>、流体潤滑割合の大きいピストン系摩擦に対しては効果が小さいこと<sup>41, 42)</sup>なども示されている。ただし、検討されているFMの種類に関しては、MoDTC<sup>60~63)</sup>が大半を占めており、それ以外に関しては、ほとんどの報告において単に“FM”と記載されるに留まり、その詳細が明らかにされていない<sup>56, 58)</sup>。また、各種FMの摩擦低減効果を実際のエンジンにおいて比較検討した例は極めて少なく<sup>57, 58)</sup>、FMの種類による摩擦低減効果の序列ならびに有効な運転条件の差異に関しては、不明な点も多い。

以上の背景の下、エンジン各部における摩耗防止の観点からの低粘度化限界および各運転条件における各種FMの効果を明らかにすることは、更なる燃費改善の具現化に向け、摩擦低減に有効なエンジン油の設計指針を得る上で、極めて有益な知見になると言える。

### 1.3 多段自動変速機油に求められる摩擦制御技術

ATFは多段自動変速機における歯車、クラッチおよび軸受の潤滑や冷却、トルクコンバータ部および油圧制御ユニットでの作動流体としての役割を担っている。1937年に乗用車に採用された半自動変速機にはATFとしてエンジン油が用いられたが十分な性能

を確保できず、1939年に採用された初めての全自動変速機において専用油が開発された<sup>64, 65)</sup>。1949年には、ATFの規格として、粘度特性、腐食防止性、酸化安定性および摩擦特性などを規定した“Type-A”がGM社によって一般に公開された<sup>66)</sup>。その後、油の著しい酸化劣化や多量のスラッジを生じること、低温粘度が高く寒冷地において適正な油圧制御ができなくなること、変速ショックが大きいことなどの課題が見出され、GM社の規格内容は要求性能ならびに評価方法が順次改定されている。また、他の自動車メーカーからも独自規格が新設されている<sup>2)</sup>。これらの規格に適合させるべく、清浄分散性、酸化安定性の向上ならびに粘度特性および摩擦特性の適正化など、ATFの高性能化が図られてきた。こうした様々な要求性能を満たすため、現在のATFには、エンジン油と同様に、FM、摩耗防止剤、粘度指数向上剤、金属清浄剤、無灰分散剤、酸化防止剤および消泡剤など数多くの添加剤が配合されている<sup>3)</sup>。

エンジン油と異なるATFの最たる特徴は、規格において摩擦特性の規定がなされていることにある。これは、図1-9に示すような多段自動変速機<sup>67)</sup>において、変速動作を担う湿式クラッチの変速特性がATFの摩擦特性に依存するためである<sup>68)</sup>。ただし、ATFに求められる摩擦特性は各自動車メーカーによって若干異なるため<sup>64, 69)</sup>、ATFには前節に記したエンジン油のような統一規格が設けられていない。現在のATFは、広く公開されているGM社の“DEXRON®”規格、Ford社の“MERCON®”規格、JAMAの“JASO M315”規格、もしくはその他自動車メーカーの独自規格に準じたものとなっている<sup>2, 4, 70)</sup>。なお、統一規格として、JAMA、GM社およびFord社の三者にて、ILSAC規格の制定も検討されている<sup>70~72)</sup>。

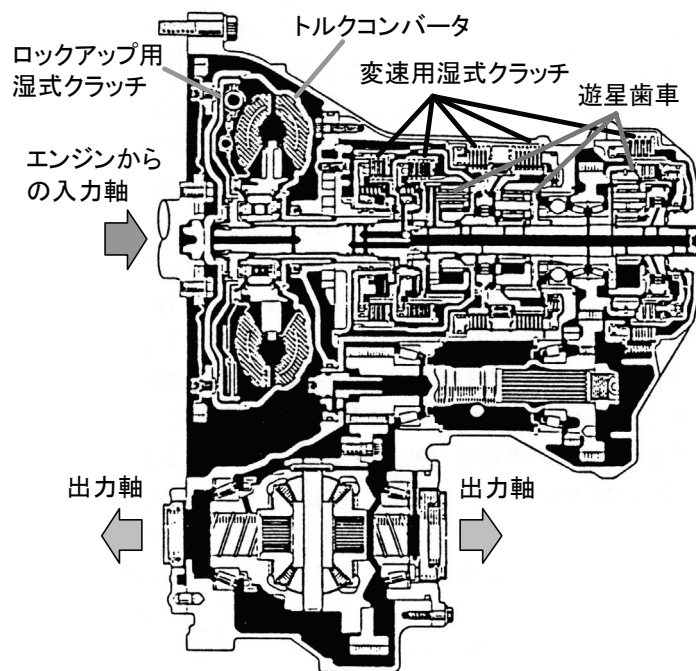


図1-9 多段自動変速機の構造例〔出典:文献 67)〕

ATF の摩擦特性と変速特性との関係については、多くの報告がなされている。すべり速度が 0～約 20 m/s と大きく変化する変速クラッチのしゅう動条件において<sup>73)</sup>、低すべり速度域での $\mu$ が高速度域での値に比して著しく大きい場合には、図1-10<sup>74)</sup>のクラッチ係合時における摩擦トルク波形に示すように、係合終了直前に摩擦トルクが増大し、変速ショックを生じる<sup>68, 75, 76)</sup>。一方、全体的に $\mu$ が小さい場合には、係合時間が長くなる、もしくは高い押付け油圧が必要になる、などの不具合を生じる。したがって、ATF には変速クラッチにおいて、 $\mu$ を大きく保ちながら、すべり速度の低下に伴う $\mu$ 増大を抑制し、それらの摩擦特性を長期に亘って維持することが求められる<sup>77)</sup>。変速クラッチの摩擦特性に着目したATF 添加剤の検討もなされており、長鎖のアルキル基を有する ZnDTP、金属清浄剤、無灰分散剤および FM の配合が変速ショックの抑制に有効であることが示されている<sup>65, 78～81)</sup>。

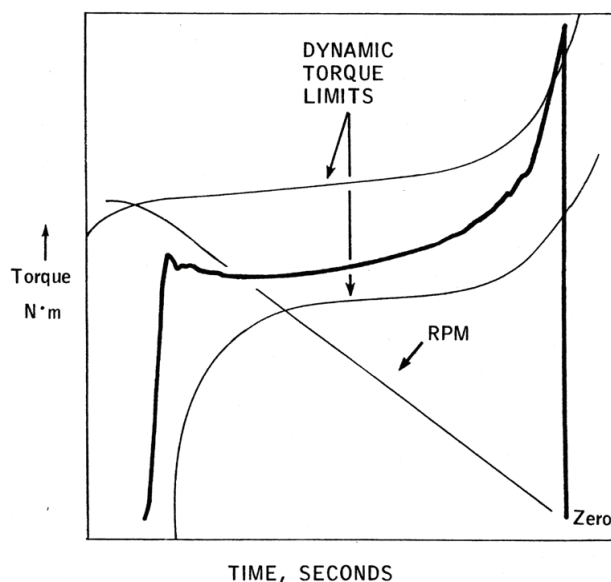


図1-10 変速用湿式クラッチにおける摩擦波形の例〔出典:文献 74)〕

近年、新たに重要となり規格に導入された評価項目として、シャッター防止性が挙げられる<sup>77, 82)</sup>。これは、多段自動変速機において、燃費改善に有効な技術として採用されたロックアップクラッチのスリップ制御<sup>83, 84)</sup>に対応するためのものである。この制御は、図1-11に示すように、トルクコンバータ部に設けられたロックアップクラッチを低車速度領域においてスリップさせながら係合することで、エンジン振動を遮断しつつ直接的に動力を伝達する機構であり、従来のトルクコンバータ単独での伝達に比べて高効率化が可能となる。このスリップ制御の採用によって、10・15 モードでの燃費が約7%改善できるとの報告がなされている<sup>84)</sup>。ただし、スリップ制御時には、シャッターと称される車両振動やノイズを発生

し易いとの課題がある。シャダーは、クラッチ部から変速機ならびに駆動軸に至る駆動経路での自励振動によって生じるものであり、ロックアップクラッチにおける負勾配の $\mu$ - $v$ 特性 ( $d\mu/dv < 0$ ) に起因することが知られている<sup>85~87)</sup>。したがって、シャダーの防止には、クラッチの $\mu$ - $v$ 特性を正勾配化 ( $d\mu/dv \geq 0$ ) させることが有効であり、スリップ制御用ATFには $\mu$ - $v$ 特性の規定がなされている。更に ATF は長期に亘って使用されるため、初期のシャダー防止性のみならず、その寿命が長いことも要求される<sup>77, 88~90)</sup>。

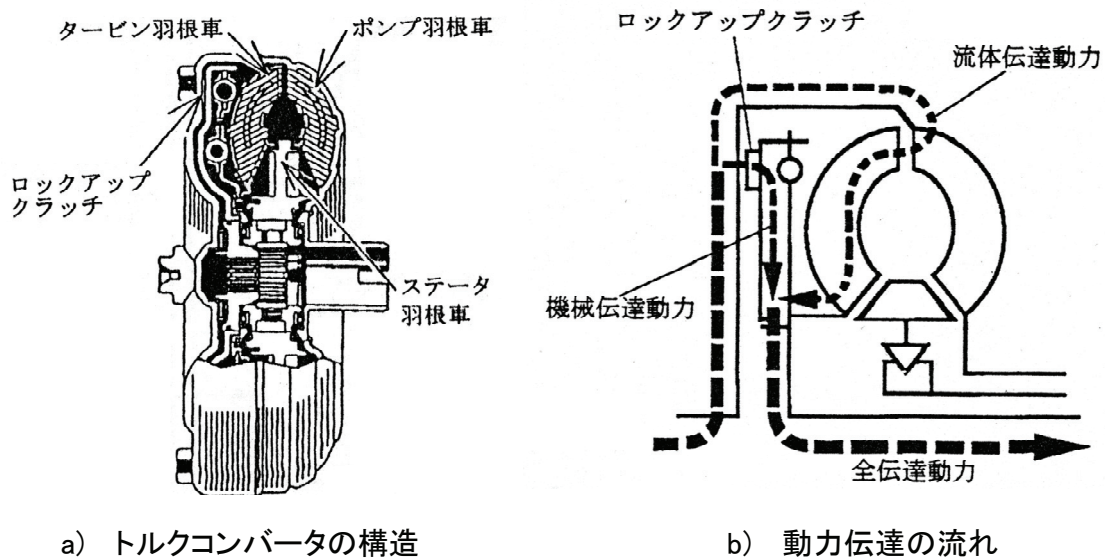


図1-11 スリップ制御ロックアップクラッチによる動力伝達の概略  
〔出典:文献 84)〕

ATFのシャダー防止性向上に関しては、油性剤系のFM, Ca-スルホネートなどの金属系清浄剤およびコハク酸イミドなどの無灰分散剤の配合が有効との報告がなされている<sup>91~93)</sup>。また、FMの消耗を抑制することによって、シャダー防止寿命を延長できることが提示されている<sup>94, 95)</sup>。これら数多くの検討により、ATFにおけるシャダー防止性の向上ならびにその寿命延長が図られてきた。しかしながら、ATF添加剤のシャダー防止機構については不明な点が多い。燃費改善のため、スリップ制御ロックアップクラッチの適用は広まってきており<sup>96)</sup>、シャダー防止寿命の長いATFが切望されている。シャダー防止性およびその寿命に及ぼすATF添加剤の影響ならびにその作用機構を明らかにすることは、ATF設計に有益な基礎知見となる。

また、自動変速機に関して、燃費向上に直接的につながる伝達効率向上、ならびに車両重量低減を可能とする小型・軽量化のため、湿式クラッチには伝達トルク容量の増大が必要とされており、それを具現化するための要素技術として湿式クラッチの高摩擦化が求められている<sup>97)</sup>。湿式クラッチの高摩擦化に対しては、摩擦材による対応例が報告されているが<sup>98)</sup>、ATF もしくは ATF 添加剤に関して検討した報告はほとんど見当たらない。ATF においては、前述のシャッター防止性の向上に加えて、高摩擦化も実現すべき重要な技術課題となっている。

#### 1. 4 新規摩擦調整剤および摩擦面解析技術の必要性

潤滑油および潤滑油添加剤などの化学物質の中には、環境への排出を通じて、人体および生態系に害を及ぼす可能性、すなわち環境リスクを有するものも存在する。1992年に開催された地球サミット以降、日本を含む経済協力開発機構(OECD)加盟国において、環境リスクを有する化学物質に関して、排出量ならびに廃棄量を管理するPRTR (Pollutant Release and Transfer Register)制度が順次導入されるようになり<sup>99)</sup>、その使用は削減される方向にある。我が国では1999年から化学物質排出把握管理促進法(化管法)によって、PRTR制度が義務付けられている<sup>100)</sup>。表1-1<sup>101)</sup>に示す潤滑油に関わるPRTR対象物において、モリブデン化合物が指定されており、1. 2節に記したFMのMoDTCが該当している。更に、MoDTCのように金属元素および硫黄を含有する添加剤、ならびにリンを含有する添加剤に関しては、ディーゼルパーティキュレートフィルタの目詰まりやエンジン排気触媒の被毒を生じさせることも指摘されている<sup>102~105)</sup>。このような背景から、MoDTCの代替として、環境負荷が少なく、かつ優れた摩擦低減効果を有する新規の有機系FMが切望されている。

表1-1 潤滑油に含まれる主な PRTR 対象物質〔出典:文献 102)〕

使用薬剤・原料	対象物質(括弧内は物質番号)			
潤滑油	直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩(アルキル基の炭素数が10から14までのもの及びその化合物に限る。)(24)			
	トルエン (227)	ノルフィール (242)	ホリ(オキシエレン)=ノルフィールエーテル (309)	エチレングリコール (43)
切削油	2-アミノエタノール (16)		ほう素及びその化合物(304)	
			ホリ(オキシエレン)=ノルフィールエーテル (309)	
			エチレングリコール (43)	2-(ジエチルアミノ)エタノール
			モリブデン及びその化合物(346)	リン酸トリ-n-ブチル (354)

新規添加剤の設計指針を得るためには、添加剤の分子構造、生成する境界膜の状態および膜物性と摩擦低減効果との関係を明らかにする必要がある。MoDTCなどの化学

反応によって生成するサブ $\mu\text{m}$ オーダー厚さの境界膜の形成状態に関しては、表面分析による解析が比較的容易であるものの、油性剤などの有機系FMによって形成される有機吸着膜については、膜厚が数nm以下であり、分析上の難易度は高い。しかし、1981年以降にChaitら<sup>106)</sup>やBenninghovenら<sup>107)</sup>が提示した飛行時間型2次イオン質量分析法 (Time-of-Flight Secondary-Ion Mass Spectrometer:以下, TOF-SIMSと略記)によって、試料最表面に存在する有機物を高感度かつ高空間分解能で捉えることが可能となり、摩擦面に生成した有機吸着膜の構造解析にも応用されつつある<sup>108, 109)</sup>。

また、nmオーダー以下の分解能での形状測定が可能な原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope:以下, AFMと略記)が1986年にIBM社のBinnigらによって開発されて<sup>110)</sup>間もなく、AFMの測定原理を応用した図1-12に示す摩擦力顕微鏡 (Frictional Force Microscope)が考案され、nmオーダー以下の面分解能での摩擦力分布測定が可能となった<sup>111~113)</sup>。近年、この摩擦力顕微鏡を用いて、有機系自己組織化膜の形成状態<sup>113, 114)</sup>や潤滑油添加剤によって生成した境界膜の摩擦力分布<sup>115)</sup>を測定する試みがなされている。

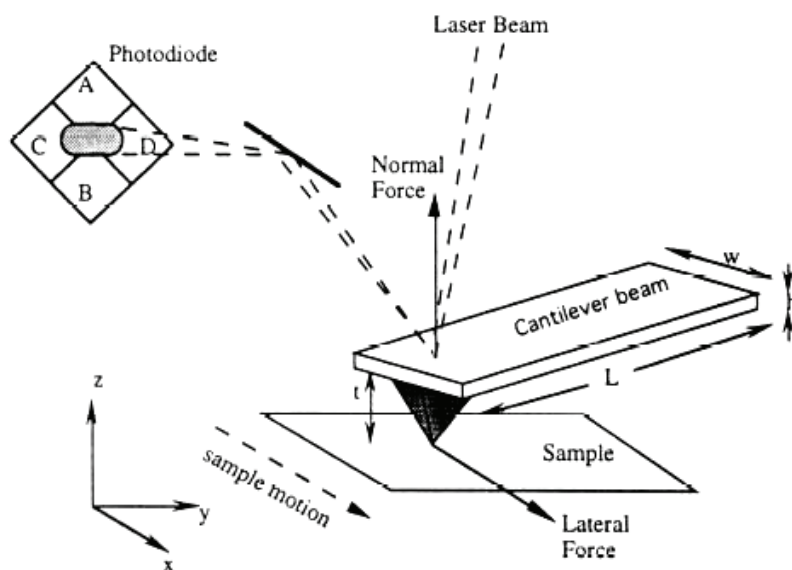


図1-12 摩擦力顕微鏡の概略[出典:文献 113)]

これらの新たな解析手法を活用することで、従来解析が困難であった摩擦面に生成する有機吸着系境界膜の形成状態および膜物性についての知見が得られると期待される。環境負荷が小さく、かつ更なる低摩擦化を可能とする新規FMを開発するためには、新たな解析手法を活用し、添加剤分子構造および境界膜構造と摩擦特性との関係を解明していくことが必要不可欠と考える。

## 1.5 本研究の目的

本研究の目的は、自動車の燃費改善に貢献するべく、潤滑油による摩擦制御技術として、低摩擦化に有効なエンジン油、ならびに多段自動変速機における湿式クラッチの高摩擦化および $\mu$ - $v$ 特性正勾配化に有効な ATF の設計指針を得ると共に、環境負荷低減に貢献できる新規有機系 FM の分子設計指針を得ることにある。各章での目的を以下に記す。

「第2章 エンジン油による低摩擦化技術」では、ガソリンエンジンの摩擦損失低減を可能とする低摩擦エンジン油の設計指針を得ることを目的として、流体摩擦の低減に有効なエンジン油低粘度化に関して摩耗防止性の観点からその下限値を見極めると共に、実際のエンジンにおける境界摩擦の低減に最も有効となる FM の選定を行う。低粘度化限界の見極めに対しては、様々なエンジン運転条件において、各部の摩耗に及ぼすエンジン油粘度および FM 配合の影響を検討することで、摩耗増大を生じさせない下限粘度を明らかにする。FMの選定に関しては、境界摩擦が主体となるエンジン動弁系摩擦に着目して、各種 FM の摩擦低減効果を様々な運転条件において検討し、燃費改善に最も有効な FM を特定する。これら一連の検討によって得られた設計指針に基づき、低摩擦エンジン油を試作し、台上エンジン燃費試験によってその有効性を確認する。

「第3章 MoDTC の摩擦低減機構解析」では、前章において有効な FM として選定した MoDTC に関して、その摩擦低減効果が最大限に得られるよう、作用機構ならびにエンジン油に共存する各種添加剤との相互作用についての基礎知見を得ることを目的とした。MoDTC の摩擦低減効果と、摩擦面に生成する化合物の種類および生成量との関係、生成物の境界摩擦特性との関係、ならびに摩擦面粗さとの関係を検討し、それにより、摩擦面生成物と表面粗さの両観点に基づき、摩擦低減機構を提示する。更に、MoDTC の摩擦低減効果ならびに作用に及ぼす ZnDTP、過塩基性 Ca-スルホネートおよびコハク酸イミドなどの他のエンジン油添加剤の影響についても検討を行い、それらの共存添加剤と MoDTC との相互作用について明らかにする。

「第4章 自動変速機油による湿式クラッチの $\mu$ - $v$  特性制御技術」では、多段自動変速機における燃費改善に有効なロックアップクラッチスリップ制御の導入に対して、その背反課題となるシャダーの発生を長期に亘って防止できる ATF の設計指針を得ることを目的とした。シャダー防止に有効となる湿式クラッチの $\mu$ - $v$ 特性正勾配化を ATF 添加剤によって具現化する方策を検討する。実機のスリップ制御自動変速機を用いた台上試験により、シャダー防止性の向上ならびにその寿命延長に有効な ATF 添加剤を特定すると共に、見出した有効添加剤について、クラッチ摩擦面の粗さ形状および境界摩擦特性に及ぼす影響と、それらの $\mu$ - $v$ 特性との関係に着目して、シャダー防止機構を明らかにする。

「第5章 自動変速機油による湿式クラッチの高摩擦化」では、多段自動変速機における変速用湿式クラッチの高摩擦化を可能とする ATF の設計指針を得ることを目的とした。湿式クラッチの高摩擦化が可能となれば湿式クラッチの小径化およびプレート枚数削減が可能となり、自動変速機の小型化および軽量化を通じて、燃費改善に貢献できる。湿

式クラッチの摩擦に及ぼす各種 ATF 添加剤の影響を検討し、高摩擦化に有効な添加剤を特定する。また、クラッチ摩擦面の境界摩擦特性および生成した境界膜との関係に着目して、特定した有効添加剤の摩擦増大機構を解明する。

「第6章 多点吸着有機化合物の分子構造と摩擦低減効果に関する基礎的検討」では、環境リスクを有する化学物質に指定されている MoDTC の代替添加剤として切望されている、低環境負荷でかつ摩擦低減に有効な新規有機系 FM の分子設計指針を得ることを目的とする。高分子量の有機化合物分子に極性官能基を複数導入した多点吸着有機系高分子化合物が、摩擦面に吸着し易く脱離しにくい、摩擦低減に有効な境界潤滑膜を形成し得ると考え、その摩擦低減効果を検討する。更に、この多点吸着有機高分子化合物に対して、新たな摩擦面の分析、計測手法を適用することで、従来困難であった有機吸着分子から成る境界潤滑膜の形成状態を解析し、有機系 FM の分子構造と境界膜の形成状態ならびに摩擦低減効果との関係についての基礎的な知見を得る。

## 第2章 エンジン油による低摩擦化技術<sup>116, 117)</sup>

### 2.1 緒言

エンジン油による低摩擦化には、第一に低粘度化によって粘性抵抗を低減し(図1-7, 手法Ⅰ), その上で境界摩擦を低減させる FM を配合することが有効(図1-7, 手法Ⅱ)と考えられる. 低粘度化はエンジンの摩擦低減ならびに燃費改善に有効であるものの<sup>41~51)</sup>, しゅう動部油膜厚さの減少につながるため, 過度の低粘度化は摩耗増大を招くことが懸念される. しかし, エンジン各部の摩耗に及ぼすエンジン油粘度の影響を検討した報告は少なく<sup>43, 52~54)</sup>, 摩耗防止の観点からの低粘度化限界の見極めが必要となっている.

境界摩擦を低減することで燃費改善に有効とされる FM<sup>45~50, 55~59)</sup>に関しても, その種類ならびにしゅう動条件によって摩擦低減効果が異なると考えられるものの, 実際のエンジンでの幅広い運転条件において各種 FM の効果を比較検討した報告は少なく<sup>57, 58)</sup>, 運転条件による効果の差異については不明な点も多い. 一方, FM は摩擦低減のみならず摩耗防止にも有効に作用するとの報告がなされている<sup>63)</sup>. したがって, FM の配合によって低粘度化に伴う摩耗の増加を抑制することができれば, 更なる低粘度化が可能になると考えられる.

このような背景の下, ガソリンエンジンの摩擦損失低減を可能とする低摩擦エンジン油の設計指針を得ることを目的として, 粘性抵抗低減に有効な低粘度化に関して, 摩耗防止性の観点からその下限値を見極めると共に, 実エンジンにおける境界摩擦の低減に最も有効な FM の選定を行った. 低粘度化については, ラジオアイソトープトレーサ法を用いたエンジン摩耗試験<sup>118)</sup>によって, 様々なエンジン運転条件において, 各部の摩耗に及ぼすエンジン油粘度および FM 配合の影響を検討することで, 摩耗増大を生じない粘度下限値を見極めた. また, FM の選定に関しては, 境界摩擦が主体となるエンジン動弁系摩擦に着目して, 様々な運転条件における各種 FM の摩擦低減効果を検討した. これらの検討を通じて得られた設計指針に基づく低摩擦試作エンジン油の燃費改善効果を, 台上エンジン燃費試験によって評価し, その有効性を確認する.

### 2.2 実験方法

#### 2.2.1 低粘度化検討用試作エンジン油

HTHS 粘度<sup>119, 120)</sup>が異なる 4 種類の試作エンジン油を調製し, 試験に供した. HTHS 粘度は, 摩耗防止の観点からエンジン油の下限粘度を規定する指標のひとつとされており, エンジン主軸受のしゅう動条件において最も粘度が低下する条件を想定した 150 °C の高油温かつ  $10^6$  /s の高せん断条件で測定される実効粘度である. エンジン油の国際規格である ILSAC-GF1(1993 年 8 月~1996 年 10 月)では, HTHS 粘度の下限値が 2.9 mPa・sとなっている<sup>121)</sup>.

試作エンジン油の HTHS 粘度および組成を表2-1に示す。粘度が異なる基油の使用および粘度指数向上剤の配合量によって、試作油の粘度を調整した。摩耗防止剤、酸化防止剤、清浄剤および分散剤の種類ならびに配合量はいずれも同一とした。これらの試作油 2.2～試作油 3.1 に関しては、粘度の影響に着目するべく、FM は配合していない。基油には粘度の異なる溶剤精製パラフィン系鉱油を用いた。試作油の性状を表2-2に示す。表2-2中に記した 50 °C, 90 °C および 130 °C での高せん断粘度の値は、100 °C および 150 °C 条件での実測値を用いて、密度を 0.85 一定として Walther の実験式<sup>122)</sup>に基づき算出した。

表2-1 試作エンジン油(FM 非配合)の HTHS 粘度および組成

試料油名称	試作油 2.2	試作油 2.4	試作油 2.6	試作油 3.1
高温高せん断(HTHS)粘度, mPa·s 〔温度: 150°C, せん断速度: 10 <sup>6</sup> /s〕	2.2	2.4	2.6	3.1
基油	70 N *	70 N *	100 N **	150 N ***
ポリメタクリレート〔粘度指数向上剤〕	3.0 mass%	3.8	2.3	3.0
secondaryタイプ ZnDTP 〔摩耗防止剤/酸化防止剤〕	1.05 % (エンジン油中のリン濃度: 0.10 mass%)			
フェノールタイプ酸化防止剤	0.5			
アミンタイプ酸化防止剤	1.0			
過塩基性Ca-スルホネート〔清浄剤〕 (全塩基価: 400 mgKOH/g)	1.5			
コハク酸イミド〔分散剤〕	8.0			

70 ニュートラル(N) \* : 鉱油, 12.9 mm<sup>2</sup>/s at 40 °C, 3.1 mm<sup>2</sup>/s at 100°C  
 100 N \*\* : 鉱油, 21.3 mm<sup>2</sup>/s at 40 °C, 4.2 mm<sup>2</sup>/s at 100°C  
 150 N \*\*\*: 鉱油, 28.6 mm<sup>2</sup>/s at 40 °C, 5.1 mm<sup>2</sup>/s at 100°C

表2-2 試作エンジン油(FM 非配合)の性状

試料油名称		試作油 2.2	試作油 2.4	試作油 2.6	試作油 3.1
高せん断粘度, mPa·s 〔せん断率10 <sup>6</sup> /s〕	50°C	16.5	17.0	22.9	30.6
	90°C	5.8	6.2	7.4	9.3
	100°C	4.8	5.1	6.0	7.4
	130°C	2.9	3.1	3.5	4.2
	150°C	2.2	2.4	2.6	3.1
SAE粘度グレード		0W-20	0W-20	5W-20	10W-30
動粘度, mm <sup>2</sup> /s	40°C	30.5	33.1	44.7	63.4
	100°C	6.7	7.2	8.1	10.3
全酸価, mgKOH/g		2.8	2.8	2.8	3.0
全塩基価, mgKOH/g〔HCl法〕		7.4	7.4	7.4	7.5
P, mass%		0.10	0.10	0.10	0.10
Ca, mass%		0.23	0.23	0.23	0.23
N, mass%		0.10	0.10	0.10	0.10



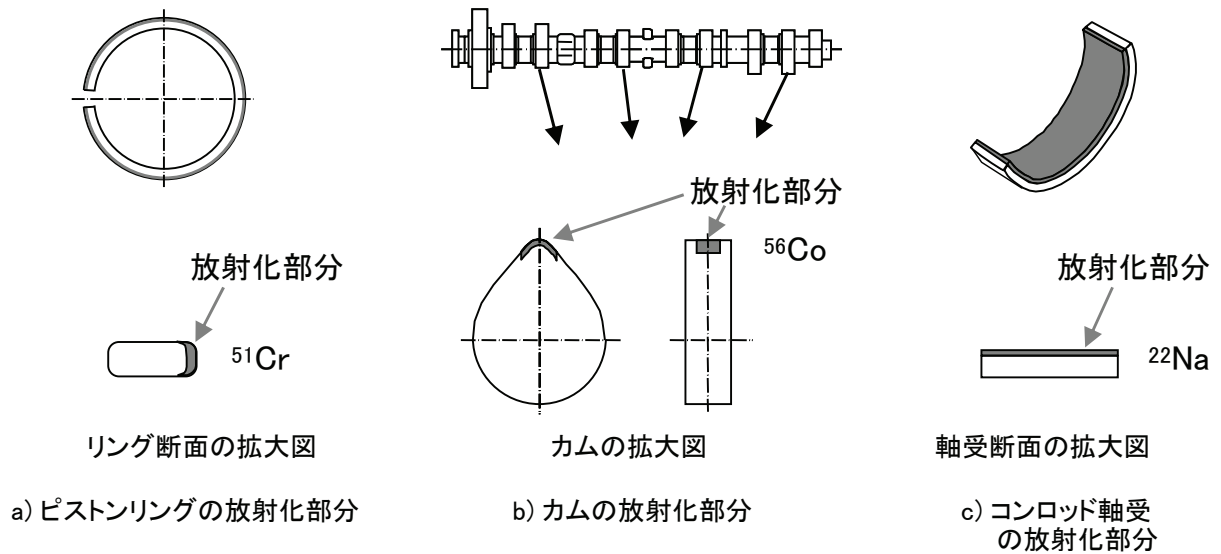


図2-2 摩耗計測のための放射化部位

ピストンリングおよびカムに関しては、シリンダヘッド側とシリンダブロック側の潤滑経路を分離することによって、摩耗を同時に計測した。軸受については、通常の潤滑経路の状態を別途計測した。一例として、リングおよびカムの摩耗同時計測システムの概要を図2-3に示す。放射化した部品を組付けて運転することによって、放射能を帯びた摩耗粉が潤滑油中に混入、蓄積してくる。その摩耗粉が混入した潤滑油の放射線強度を計測することで、摩耗量を算出した。リングおよびカムの摩耗同時計測の実測例を図2-4に示す。運転時間の経過に伴い、シリンダブロック側およびシリンダヘッド側におけるエンジン油の放射能強度が直線的に増大しており、リングおよびカムに定常的な摩耗が生じていることが分かる。

試験条件を表2-3に示す。エンジン回転数は、2000 rpm から 6000 rpm まで 1000 rpm 刻みで変化させた。油温に関しては、一般走行時を想定した 90 °C と、苛酷走行時を想定した 130 °C の2条件について検討した。リングおよび軸受への供給油温は、メインギャラリ部で制御し、カム部についてはシリンダヘッド入口部で制御した。冷却水温はシリンダヘッドの出口部で 90 °C 一定とした。摩耗量については、計測を3回繰り返し、その平均値によって整理した。



表2-3 ラジオアイソトープトレーサ法を用いたエンジン摩耗試験の条件

エンジン回転数, rpm	2000, 3000, 4000 5000, 6000
油温, °C	90, 130
冷却水温, °C	90
負荷	全負荷
計測時間, min	30 [リングおよびカムの計測], 60 [ベアリングの計測]
繰返し回数	3

#### 2. 2. 4 動弁系単体摩擦試験

前項で述べた摩耗試験と同型エンジンのシリンダヘッド部(ダブルオーバヘッドカムシャフト, 直打式)を用いた動弁系単体摩擦試験を実施した. 試験機の概略構成を図2-5に示す. 動弁系摩擦として, カムシャフトを所定の回転数で駆動するために必要な平均トルクを測定した. 本試験機では, バルブリフタ上に取り付けられたシム板とカムとの摩擦が主であるが, その他にバルブリフタとシリンダヘッドとの摩擦, カムシャフト軸受部の摩擦およびインテーク側カムとエキゾースト側カムとを連動させるシザースギヤ部等での摩擦が含まれる. 本試験機において, シリンダヘッド全体の温度を均一にするべく, オイルヒータによる試料油温の制御に加え, 試料油温と同一に調整した熱媒体をヘッドの冷却水路に循環させた.

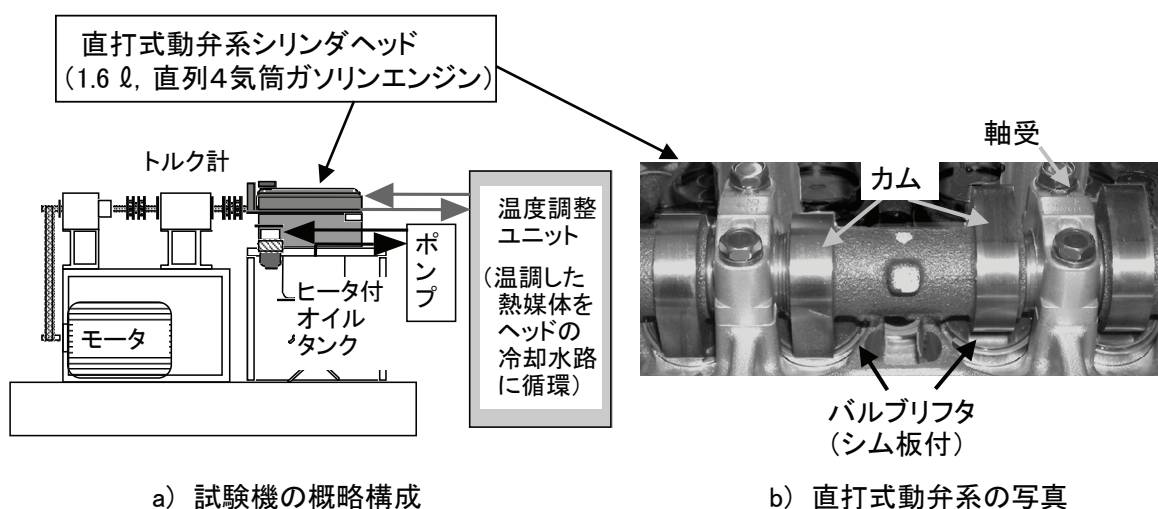


図2-5 モータリング式動弁系単体摩擦試験

試験条件を表2-4に示す。油温に関しては、それぞれ、始動直後、一般走行時および苛酷走行時を想定した、50 °C、90 °Cおよび130 °Cの3種類の条件において実施した。試験結果については、測定を3回実施し、その平均値によって整理した。3回の測定トルク値のばらつきは、一連の試験を通して、±0.1 N・m 以下であった。本検討では、部品および組付けによる結果のばらつきをなくすため、部品の交換ならびに動弁系の分解、再組付けを行わず、試料油のみを交換した。

表2-4 モータリング式動弁系単体摩擦試験の条件

エンジン回転数, rpm	1000, 2000, 3000 4000, 5000, 6000
油温, °C	50, 90, 130
計測時間, min	10
繰返し回数	3

### 2. 2. 5 台上エンジン燃費試験

2 l, 直列4気筒のガソリンエンジンを用いた台上燃費試験を実施した。試験条件は、回転数2000 rpm, 負荷50 N・m, 油温100 °C一定とした。試料油として、2. 2. 2項に記したHTHS粘度が2.6 mPa・sのFM配合油および2. 2. 1項に記したFM非配合油を用いた。比較のために、非Mo系FMが配合されているHTHS粘度3.0 mPa・s(粘度グレード: 5W-30)の省燃費型市販油(ILSAC-GF1規格品)も試験に供した。

## 2. 3 結果および考察

### 2. 3. 1 エンジン各部の摩耗に及ぼす粘度の影響

エンジン油粘度が各しゅう動部の摩耗に及ぼす影響を検討するため、FMを配合していない試作油を用いて、エンジン摩耗試験を実施した。油温90 °Cおよび130 °CにおけるHTHS粘度のピストンリング摩耗に及ぼす影響をそれぞれ図2-6および図2-7に示す。リング摩耗量のばらつきは、一連の試験を通じて±3 μg/(h・本)であった。全般的には、4000 rpm~6000 rpmの高回転運転条件において、リング摩耗が多い傾向にある。これは、回転数の増加に伴い、単位時間当たりのしゅう動距離が増加すること、ならびに燃焼回数の増加によってピストン上死点近傍の温度が上昇することに起因していると推察される。

図2-6に示した油温90 °Cでは、HTHS粘度を3.1 mPa・sから2.2 mPa・sまで下げても、リング摩耗量に有意な差は認められない。しかし、図2-7に示した油温130 °Cにおいて

は、2.6 mPa・s までは 3.1 mPa・s の場合と同程度の摩耗量が維持されているが、2.4 mPa・s 以下では摩耗量が増加している。低粘度化に伴うリング摩耗の増加割合は、回転数 6000 rpm 条件で特に大きい。ピストン上死点付近でのトップリングは、回転数の増加に伴い燃焼ガスの影響によって上昇し、6000 rpm のような高回転運転条件では 200℃以上の高温にさらされる<sup>122, 123)</sup>。このような燃焼ガスによる温度上昇が供給油温の高さに加わり、潤滑油の実効粘度は大きく低下していると考えられる。それにより、油温 130℃かつ 6000 rpm 条件では、油膜厚さが十分に確保できなくなり、低粘度化による摩耗増大が顕著に現れたと推察される。

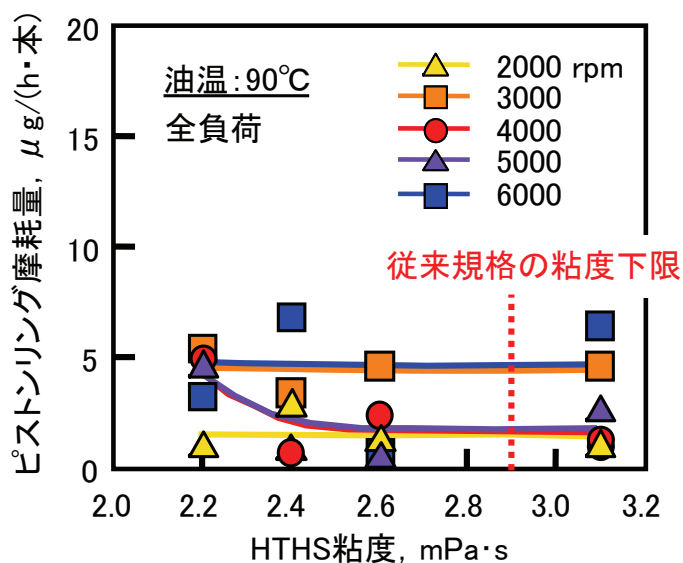


図2-6 油温 90 °C条件におけるピストンリング摩耗に及ぼすエンジン油粘度の影響

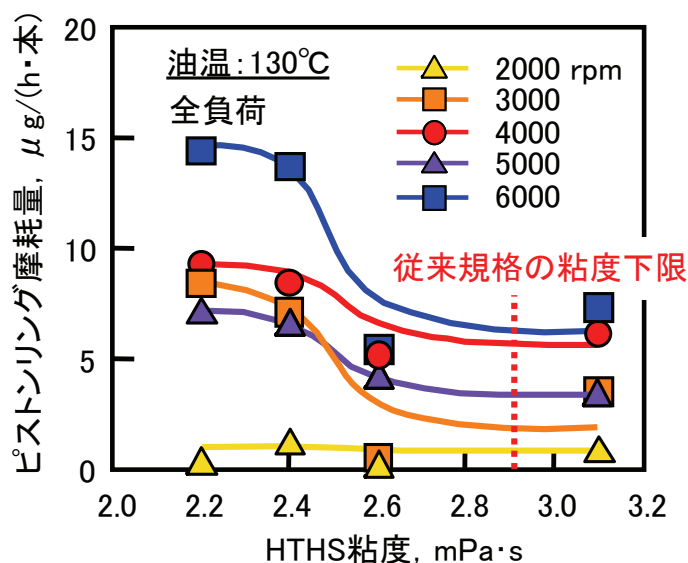


図2-7 油温 130 °C条件におけるピストンリング摩耗に及ぼすエンジン油粘度の影響

油温 90 °C および 130 °C におけるカムノーズの摩耗に及ぼす粘度の影響をそれぞれ、図2-8および図2-9に示す。カム摩耗量のばらつきは、試験を通じて±1 μg/(h・面)であった。図2-8に示した油温 90 °C ではリングの場合と同様に、HTHS 粘度を 2.2 mPa・s まで下げても、摩耗の増加が認められない。それに対して、図2-9に示した 130 °C 条件においては、2.6 mPa・s までは 3.1 mPa・s と同等であるが、2.4 mPa・s 以下では全般的に摩耗が増加している。ただし、その増加割合は、図2-7に示した高回転条件でのリングの場合に比べて小さい。これは、直接的な燃焼の影響を受けないカムのしゅう動部付近では、前述したピストン上死点におけるリング程の温度上昇を生じないためと考えられる。

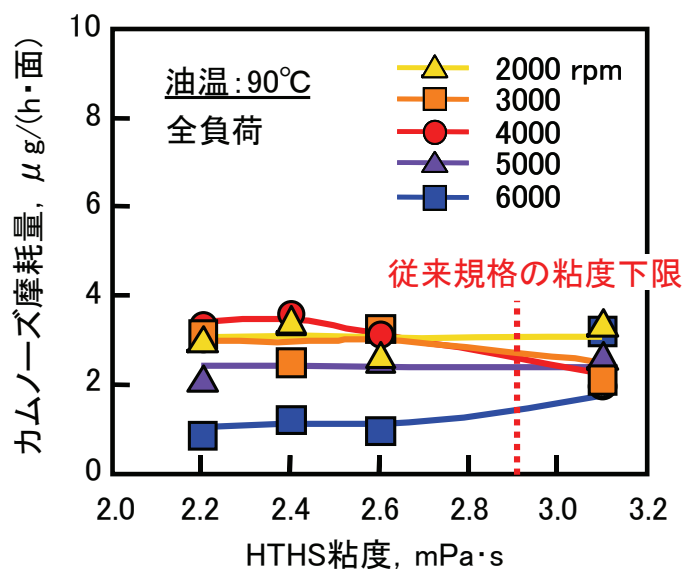


図2-8 油温 90 °C 条件におけるカムノーズ摩耗に及ぼすエンジン油粘度の影響

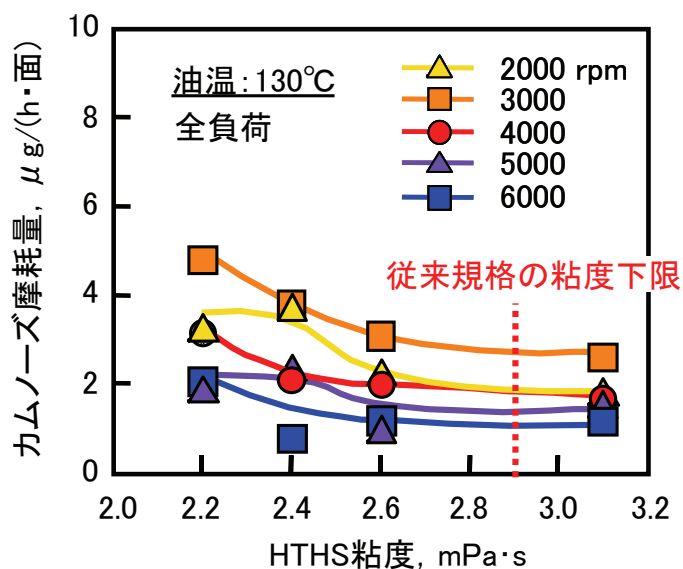


図2-9 油温 130 °C 条件におけるカムノーズ摩耗に及ぼすエンジン油粘度の影響

また、カムの摩耗量は、リングの場合とは異なり、2000 rpm および 3000 rpm の比較的  
 低回転域において多い。カム・シム間の接触状態は、最大ヘルツ面圧が 500 MPa 以上と  
 なっている<sup>125, 126)</sup>。このような高面圧状態にあるカムの摩耗には、回転数の低下に伴い、  
 単位時間当たりのしゅう動距離が減少する影響に比べて、すべり速度の低下によって油  
 膜が薄くなる影響の方が大きくなっていると推察される。

次いで、油温 90 °C および 130 °C におけるコンロッド軸受の摩耗に及ぼす粘度の影響  
 をそれぞれ図2-10 および図2-11 に示す。コンロッド軸受摩耗量のばらつきは、試験を通  
 じて±8 μg/(h・枚)であった。軸受では、油温 90 °C および 130 °C の両条件において、  
 HTHS 粘度を 3.1 mPa・s から 2.2 mPa・s まで下げても、摩耗の増加は特に認められない。  
 本検討エンジンの軸受では、HTHS 粘度 2.2 mPa・s でも過度の油膜厚さの低下は生じて  
 いないと判断される。

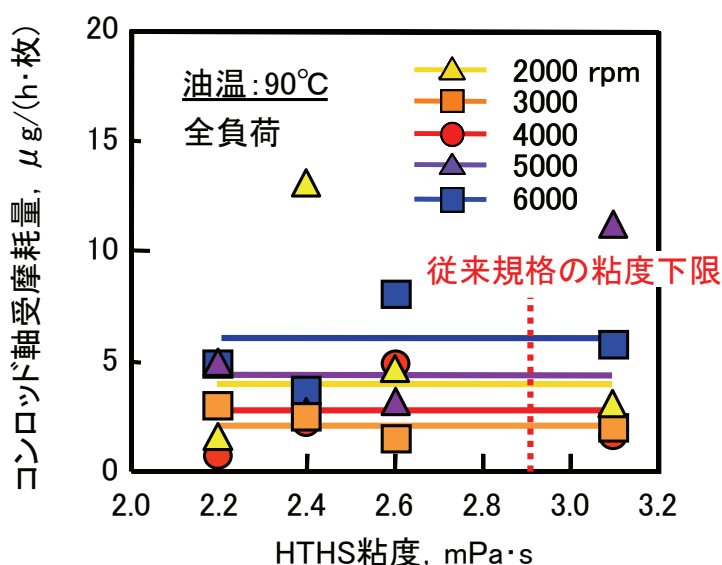


図2-10 油温 90 °C 条件におけるコンロッド軸受摩耗に及ぼすエンジン油粘度の影響

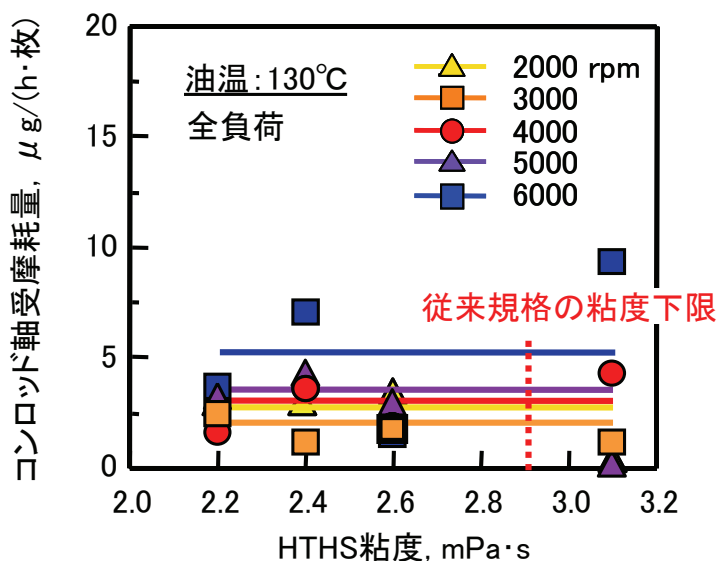


図2-11 油温 130 °C 条件におけるコンロッド軸受摩耗に及ぼすエンジン油粘度の影響

以上のように、HTHS粘度2.4 mPa・s以下に低粘度化した場合、高油温条件においてリングおよびカムには摩耗の増加が認められた。したがって、摩耗防止性の観点から、FM非配合油を用いた場合の低粘度化の下限値は、HTHS粘度で2.6 mPa・sであることが分かった。

### 2.3.2 摩耗に及ぼすFMの影響

HTHS粘度2.6 mPa・sから更なる低粘度化を実現するためには、リングおよびカムの摩耗を抑制する必要がある。そこで、エンジン油添加剤によるリングおよびカムに対する摩耗防止効果を検討した。エンジン油の摩耗防止剤としては、ZnDTPが広く用いられているものの、その分子に含まれるリンが、ガソリンエンジンにおける排気浄化用三元触媒を被毒し、その性能を低下させることもあるため<sup>102,103)</sup>、その配合量は制限されている<sup>127)</sup>。したがって、ZnDTPの増量による摩耗防止性の向上は不適となる。一方、摩擦低減を主目的に配合されるFMに関して、摩擦低減のみならず摩耗防止作用を示すことが報告されており<sup>63)</sup>、リンを含有しないFMの配合による摩耗防止性の向上が期待される。そこでFMに関して、次節に記す動弁系摩擦試験において優れた摩擦低減効果を示したMoDTCおよびエステルに着目し、それらの摩耗防止効果を検討するため、2.2.2項に記したMoDTCのみ、もしくはMoDTCとエステルの両者を配合したHTHS粘度2.4および2.6 mPa・sの試作エンジン油でのリングおよびカムの摩耗量をFM非配合油の場合と比較検討した。

リングの摩耗に及ぼすFM配合の影響を図2-12に示す。HTHS粘度2.4 mPa・sの場合、MoDTC配合油およびMoDTC+エステル配合油でのリング摩耗量は、FM非配合油と同程度となっており、その値は粘度2.6 mPa・sの場合に比べて大きい。すなわち、リングにおいては、FMの配合による摩耗防止性の向上は特に認められず、低粘度化に伴う摩耗増加の抑制が困難と判断される。リング摩耗の防止に対してMoDTCおよびエステルの効果が得られない要因として、リング摩耗が主に生じる上死点付近では200~250℃の高温条件にさらされ<sup>123,124)</sup>、FMが熱分解および酸化され<sup>127)</sup>有効に作用しなくなることが考えられる。

カムの摩耗に及ぼすFM配合の影響を図2-13に示す。HTHS粘度2.4 mPa・sのMoDTC配合油およびMoDTC+エステル配合油は、いずれも同粘度のFM非配合油に比べて摩耗量が少なく、FM非配合の2.6 mPa・s油と同等以上の摩耗防止性が得られている。すなわち、カムにおいては、FMの配合によって低粘度化に伴う摩耗増加の抑制が可能である。これは、カムではリングと異なり、局所的な著しい温度上昇を生じないことなど、FMが有効に作用する潤滑条件にあるためと推察される。

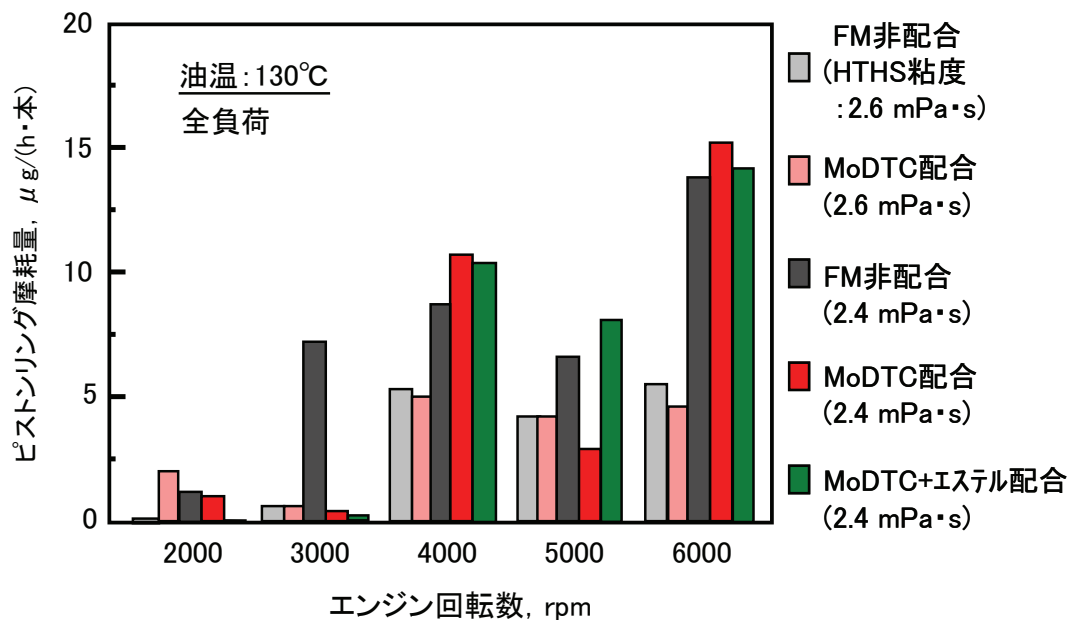


図2-12 ピストンリングの摩耗に及ぼす粘度およびFMの影響

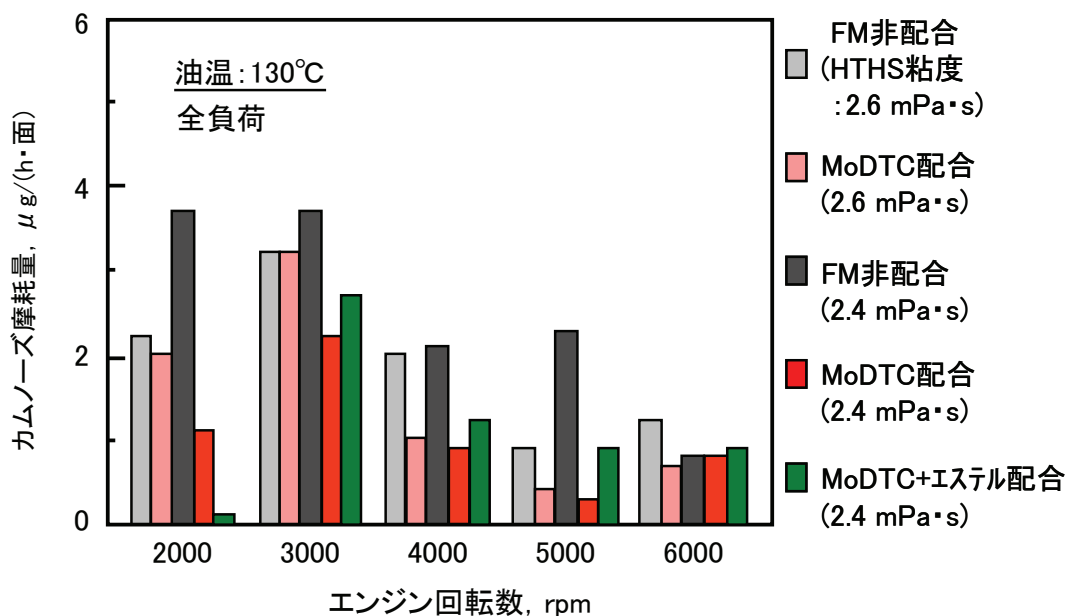


図2-13 カムの摩耗に及ぼす粘度およびFMの影響

### 2. 3. 3 低粘度化限界の見極め

各部の摩耗が最大となる条件での、摩耗に及ぼす粘度および FM の影響をまとめて図2-14に示す。HTHS粘度 3.1 mPa・s から 2.6 mPa・s までは、FM 非配合油においても、リング、カムおよびコンロッド軸受の摩耗を増大することなく低粘度化が可能であるとの知見が得られた。ただし、FM 非配合油においてHTHS粘度を 2.4 mPa・s 以下とした場合には、リングおよびカムの摩耗が増大することが判明した。MoDTC の配合によって、2.4 mPa・s 以下への低粘度化に伴うカム摩耗増大は抑制可能であるものの、リング摩耗に対しては効果が得られなかった。したがって、摩耗防止性の観点に基づく低粘度化の下限值は、2.6 mPa・s にあると判断される。

本知見がエンジン油規格の改定指針のひとつとなり、ILSAC-GF2(1996年10月～2001年7月)から追加された低粘度グレード 0W-20, 5W-20 では、HTHS粘度の下限値が 2.6 mPa・s に設定されている<sup>126, 129)</sup>。

ここで、しゅう動部の耐摩耗性はエンジン油組成のみならず、材料および設計諸元、使用条件等によって大きく異なる。一例として、著者らは、しゅう動部へのダイヤモンドライクカーボンなどの硬質膜被覆処理ならびに軸受の転がり化等を施した場合に、HTHS粘度 2.4 mPa・s 以下への低粘度化が可能との知見も得ている<sup>38)</sup>。更なる低粘度化を可能とすべく、このような油、材料および設計の三者による総合的な最適化が今後の課題となっている。

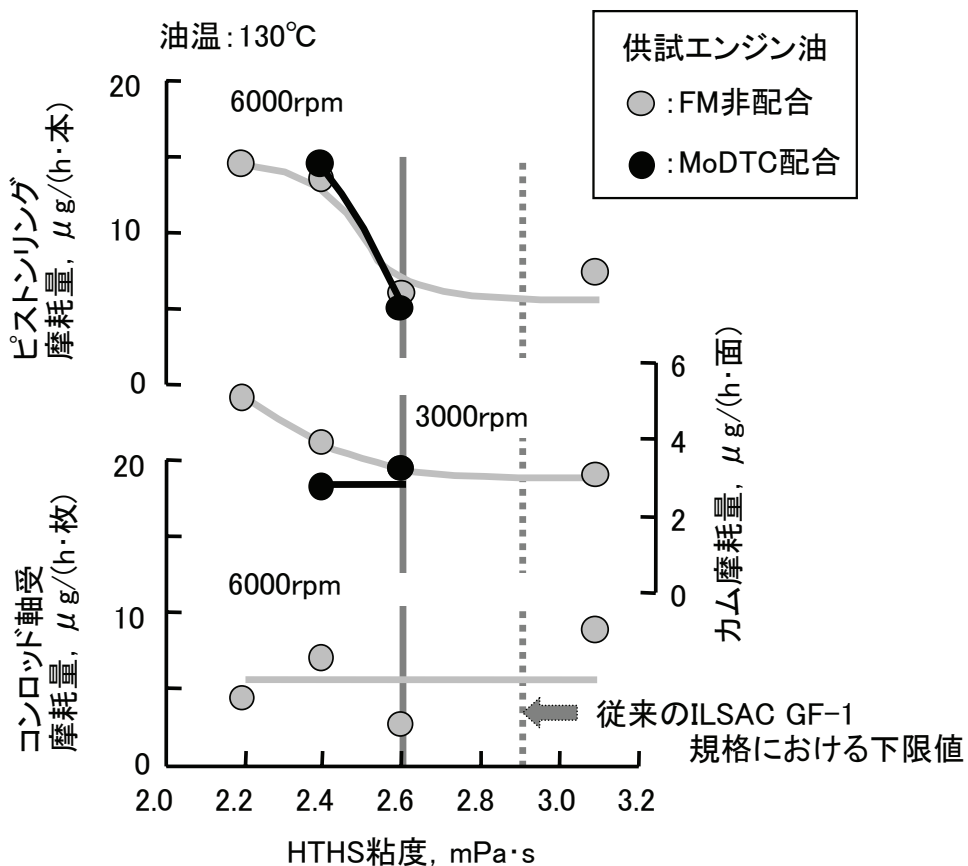


図2-14 各しゅう動部位の摩耗に及ぼすエンジン油粘度および FM 配合の影響

#### 2.3.4 各種 FM の動弁系摩擦低減効果

境界摩擦が主体となる動弁系に着目し、動弁系単体摩擦試験によって各種 FM の摩擦低減効果を検討した。油温 50 °C、90 °C および 130 °C における各種 FM 配合油を用いた場合の動弁系駆動トルクをそれぞれ図2-15、図2-16 および図2-17 に示す。全般的に、FM 配合油では FM 非配合油に比べて駆動トルクが減少しており、FM の配合によって動弁系摩擦が低減していることが分かる。その摩擦低減効果は、エンジン回転数が低くかつ油温が高くなるほど、すなわち油膜が薄くなり境界摩擦の占める割合が増加するほど大きくなる傾向にある。

FM の中では、MoDTC およびエステル系 FM が優れた効果を示している。無機反応皮膜を生成して摩擦を低減する極圧剤系 FM の MoDTC<sup>23~27)</sup>は、図2-17 に示した 130 °C の高油温かつ 2000 rpm 以下の低回転運転時において、最も優れた効果を示している。図2-15 および図2-16 に示した 50 °C および 90 °C の低油温条件全般および図2-17 の 130 °C における 2000 rpm 以上の領域では、有機吸着膜を形成して摩擦を低減する油性剤系 FM とされるエステルの効果が大きくなっている。

一方、MoDTC とエステルの両者を配合した場合には、いずれの油温条件においても、MoDTC 単独配合とエステル単独配合の中間的な特性を示しており、相乗的な効果は特に認められない。このような特性は、MoDTC とエステルの摩擦面への吸着・反応が競争関係にあるためと推察される。

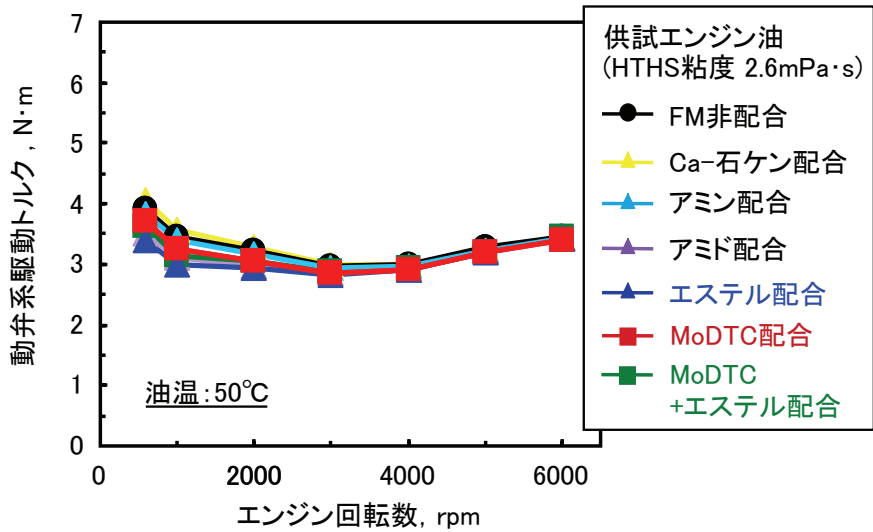


図2-15 油温 50 °Cにおける各種 FM の動弁系摩擦低減効果

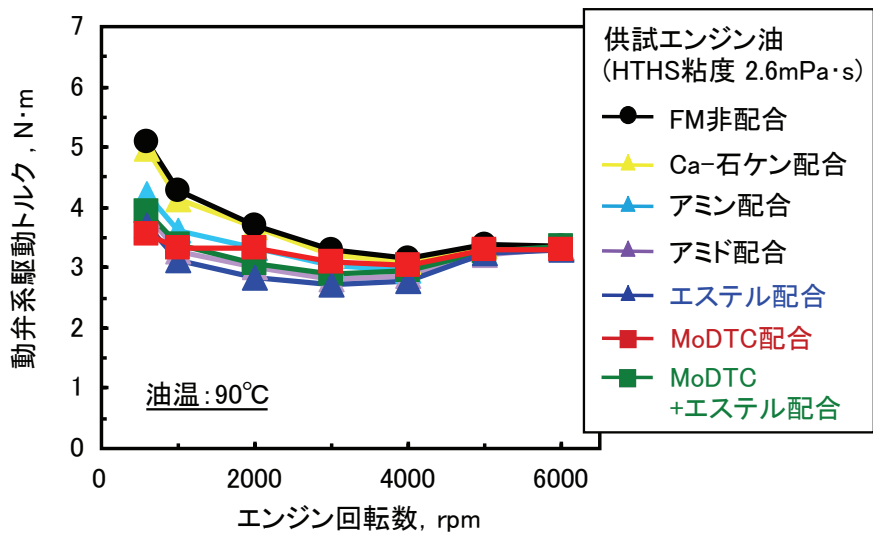


図2-16 油温 90 °Cにおける各種 FM の動弁系摩擦低減効果

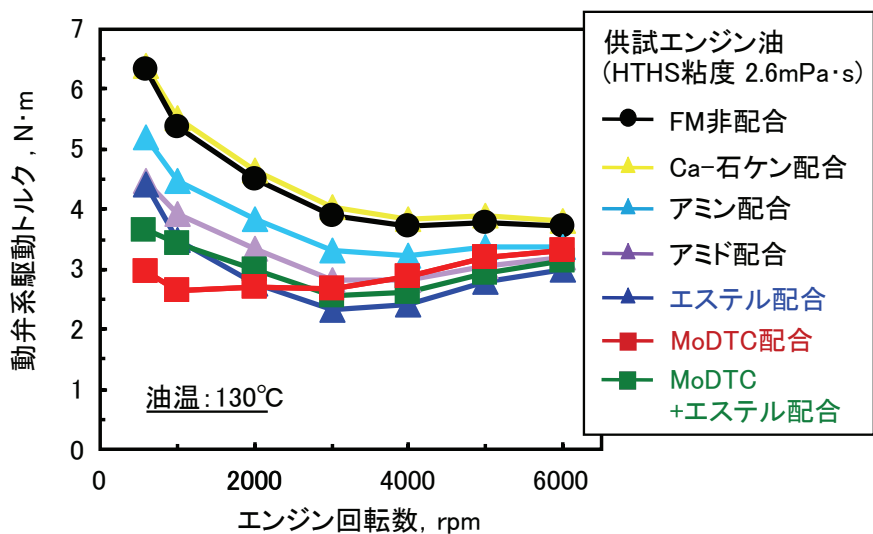


図2-17 油温 130 °Cにおける各種 FM の動弁系摩擦低減効果

### 2.3.5 FMの摩擦低減効果と潤滑状態との関係

MoDTC およびエステル摩擦低減効果と潤滑状態との関係を検討するべく、1.1節における図1-1等に記したように、粘度( $\eta$ )、すべり速度( $v$ )および荷重( $P$ )をパラメータとした $\eta \times v/P$ によって潤滑状態の遷移に伴う $\mu$ 変化を表した Stribeck 曲線<sup>7~10)</sup>にならって、動弁系の摩擦特性を整理した。本検討では、各試験油温における高せん断粘度を実効粘度( $\eta$ )とみなし、すべり速度( $v$ )を表す指標としてエンジン回転数を用い、試料油間の比較において同一条件となる荷重( $P$ )項を省略して、“実効粘度・エンジン回転数”を横軸パラメータとして、動弁系摩擦に相当する駆動トルクの変化を整理した。

基準となるFM非配合油(HTHS粘度:2.6 mPa·s)における結果を図2-18に示す。FM非配合油を用いた場合には、油温 50℃~130℃条件における動弁系駆動トルクが、実効粘度およびエンジン回転数に依存する同一曲線で概ね表せられる。全般的には、エンジン油の実効粘度もしくはエンジン回転数が低くなるのに伴い、摩擦が増大する傾向が認められる。すなわち、油温は実効粘度に影響を及ぼす因子として寄与しており、基本的に動弁系全体の摩擦は、境界摩擦と流体摩擦とが混在する中で、両者の占める割合の変化によって主に決定付けられていると言える。また、実効粘度およびエンジン回転数の低下に伴う摩擦の増大は、動弁系全体の潤滑状態における境界摩擦割合の増加に起因していると推察される。

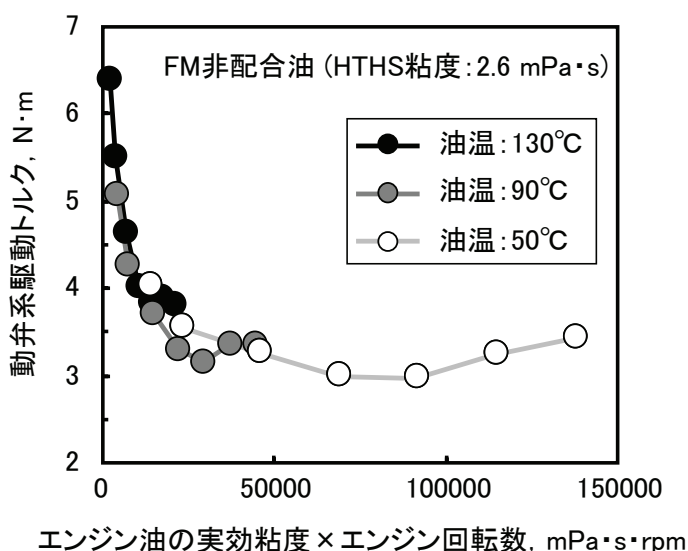


図2-18 FM非配合油を用いた場合の動弁系摩擦

エステル配合油および MoDTC 配合油を用いた場合の摩擦特性をそれぞれ図2-19 および図2-20に示す。これらの場合には、図2-18に示したFM非配合油と比較すると、全般的に図中左側の粘度もしくはすべり速度が低い条件において駆動トルクが減少している。このような結果は、“FMは境界潤滑条件において優れた摩擦低減効果を示す”との一般的な知見<sup>27)</sup>と一致する。

また、FM配合油を用いた場合にはFM非配合油とは異なり、各油温における動弁系

の摩擦特性が同一曲線では表されない。すなわち、油温は実効粘度への影響因子のみならず、FM の化学的作用にも影響を及ぼしていると判断される。なお、エステルと MoDTC では、摩擦特性に及ぼす油温の影響が異なっている。境界摩擦の割合が高くなる図中左端付近の領域に着目すると、図2-19 に示したエステル配合油では油温 130 °C において横軸左側への移行に伴い摩擦の増大傾向が認められる。一方、図2-20 に示した MoDTC 配合油では油温 130°Cにおいて、横軸左側への移行に伴い摩擦が減少する傾向が認められる。また、MoDTC では、全体的に油温の上昇に伴う摩擦の低下傾向も認められる。このような油温の影響差は、前項でも記したように有機吸着膜を形成する油性剤系のエステルと無機反応被膜を生成する極圧剤系の MoDTC との作用機構の差に起因すると推察される。MoDTC では、油温の上昇に伴い反応が促進されることにより<sup>130)</sup>、摩擦低減効果が増大していると考えられる。なお、MoDTC の摩擦低減機構に関しては、次章にて詳細を検討した結果について述べることとする。

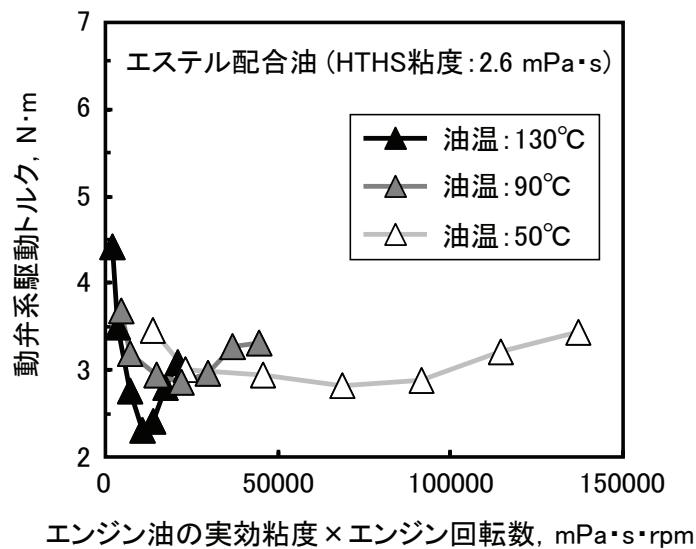


図2-19 エステル系 FM 配合油を用いた場合の動弁系摩擦

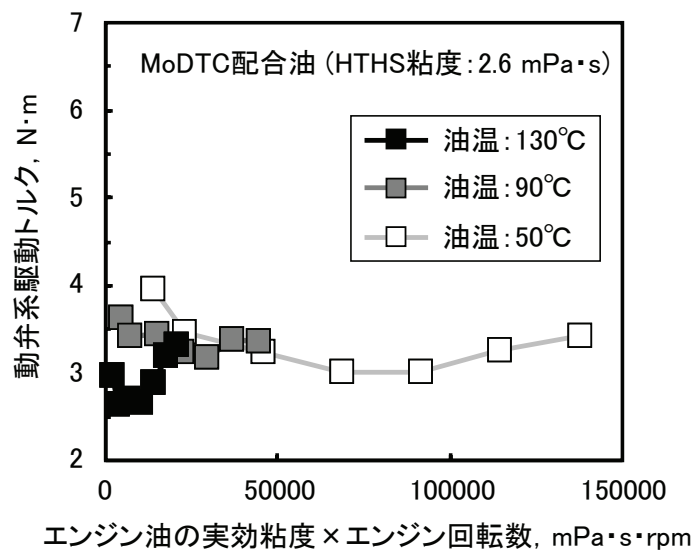


図2-20 MoDTC 配合油を用いた場合の動弁系摩擦

### 2.3.6 燃費に及ぼす影響

エンジン油の低粘度化および FM の配合による摩擦低減を通して得られる燃費改善効果を評価すべく、台上エンジン燃費試験を実施した。HTHS 粘度 2.6 mPa・s の FM 非配合油での燃料消費量を基準とした各種 FM 配合油での燃費改善率を図2-21 に示す。MoDTC 単独配合、エステル単独配合ならびに MoDTC とエステルとの複合配合により、それぞれ 1.7%、1.3 %および 1.4%の燃費改善効果が得られている。特に、最も効果の大きい MoDTC 単独配合試作油では、市販省燃費油に対する燃費改善率に換算しても、約 0.8%に相当する効果が得られている。これによって、エンジン油の低粘度化およびFMの配合による燃費改善への有効性が確認できた。

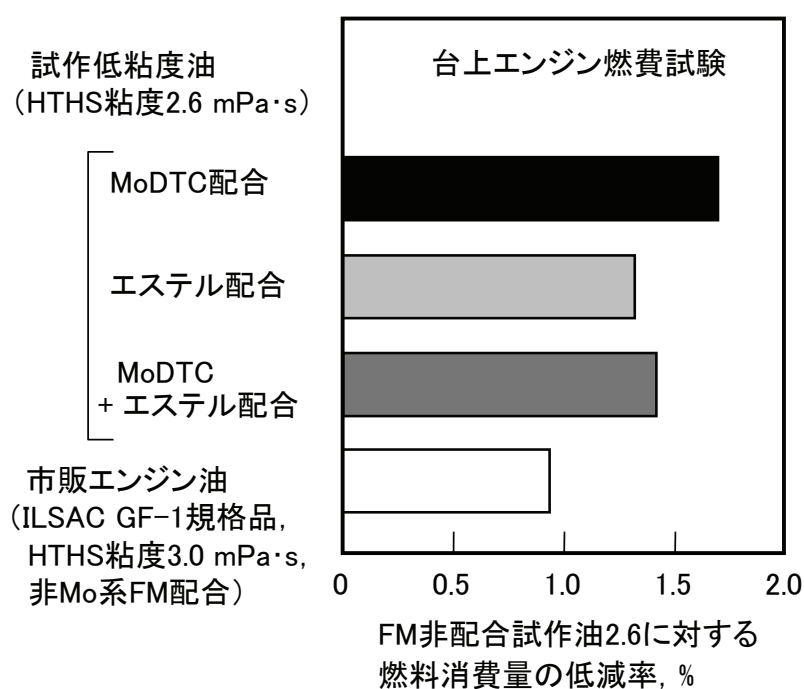


図2-21 FM 配合による燃費改善効果

## 2.4 結 言

ガソリンエンジンの摩擦に占める粘性抵抗低減に有効となるエンジン油の低粘度化に関して、各しゅう動部の摩擦に及ぼす粘度およびFM配合の影響を様々な運転条件において検討することによって、摩擦防止性の観点から下限値を見極めた。また、境界摩擦が主体となる動弁系に着目し、実エンジンでの摩擦低減に有効なFMを選定するとともに、その効果と潤滑条件との関係を明らかにした。得られた設計指針に基づく低摩擦エンジン油の燃費改善効果を、台上エンジン燃費試験によって確認した。得られた知見を以下にまとめる。

- (1) FM非配合油においては、HTHS粘度を3.1 mPa・sから2.6 mPa・sまで低減しても、ピストントップリング外周面、カムノーズ面およびコンロッド軸受の摩擦増大は認められない。ただし、HTHS粘度を2.4 mPa・s以下に低減した場合、130℃の高油温条件において、ピストントップリング外周面の摩擦が高回転運転域で増大し、カムノーズ面の摩擦が低回転域で増大する。コンロッド軸受については、油温130℃条件におけるHTHS粘度2.2 mPa・sまでの低粘度化によっても摩擦増大が認められない。
- (2) MoDTCのエンジン油への配合は、HTHS粘度2.4 mPa・sにおいて、カム摩擦の抑制に有効に作用する。しかし、燃焼ガスによって高温にさらされるピストントップリングでは摩擦低減効果が認められない。
- (3) 各しゅう動部の摩擦に及ぼすエンジン油粘度およびFM配合の影響検討で得られた一連の知見により、既存エンジンにおける低粘度化の下限値は、高油温条件でのピストントップリング摩擦増大を防止する観点から、HTHS粘度で2.6 mPa・sにあると判断される。
- (4) MoDTCおよびエステル系FMのエンジン油への配合が、エンジンの境界摩擦低減に有効である。極圧剤系のMoDTCは高油温、低回転域での運転条件において優れた摩擦低減効果を示す。一方、油性剤系のエステルは低油温かつ高回転域で優れた効果を示す。
- (5) MoDTCの配合およびエステル系FMの配合によって、HTHS粘度2.6 mPa・sではFM非配合油に比べて、それぞれ1.7%および1.3%の燃費改善効果が得られた。
- (6) エンジン油のHTHS粘度2.6 mPa・sへの低粘度化とMoDTCの配合によって、ILSAC-GF1規格の市販省燃費油（HTHS粘度3.0 mPa・s）から更に0.8%の燃費改善効果が得られた。

## 第3章 MoDTC の摩擦低減機構解析<sup>131)</sup>

### 3.1 緒言

前章において、FMであるMoDTC<sup>60~63)</sup>が境界摩擦を主体とするエンジン動弁系に対して優れた摩擦低減効果を示し、エンジンの燃費改善に有効であることを述べた。低摩擦エンジン油の設計、開発に当たり<sup>132)</sup>、MoDTCによる摩擦低減効果を最大限に得るためには、その作用機構ならびにエンジン油に共存する各種添加剤の影響を明らかにすることが必要となる。

MoDTCの作用機構に関しては、多くの研究がなされており、せん断抵抗が小さいMoS<sub>2</sub>の摩擦面への生成に起因するとの推察がなされている<sup>62, 63, 133~137)</sup>。詳細には、MoS<sub>2</sub>を多く生成した場合ほど $\mu$ が小さくなる傾向が認められること<sup>133)</sup>、摩擦面にはMoS<sub>2</sub>のみならずMoO<sub>3</sub>も生成されること<sup>63, 137)</sup>も論じられている。ただし、摩擦面に生成する各種のモリブデン化合物と摩擦特性との関係について定量的に解析された報告は見当たらず、生成物と摩擦低減効果の関係についても不明な点が残されている。また、MoDTCによって生成した生成物そのものの境界摩擦特性を評価した例は見当たらず、その境界膜が小さな摩擦係数を発現するとの実証は得られていない。

一方、エンジン油には、摩擦低減のみならず、摩耗防止性、清浄性ならびにスラッジ分散性など多くの機能が要求され、FM以外に幾種もの添加剤が配合されている<sup>31)</sup>。摩耗防止剤であるZnDTPに関しては、MoDTCとの相互作用が検討されており<sup>136~139)</sup>、その反応生成物がMoDTCの摩擦面への吸着を促進し、安定化させることなどが示されている<sup>136, 137)</sup>。しかし、エンジン油に配合されている過塩基性Ca-スルホネートおよびコハク酸イミドなどZnDTP以外の添加剤に関しては、MoDTCとの相互作用について、ほとんど解析がなされていない。

このような背景の下、本章では、エンジン摩擦低減に有効なFMとして選定したMoDTCに関して、上述した未解明となっている作用機構、ならびに共存する各種のエンジン油添加剤との相互作用を明らかにすることを目的として、実験室スケールの摩擦試験機を用いて、摩擦面に生成する各種化合物を定量的に解析すると共に、摩擦面生成物の境界摩擦特性を評価した結果について述べる。更に、これまでほとんど議論がなされていない摩擦面粗さに及ぼすMoDTCの影響についても検討を加え、摩擦面生成物と表面粗さの両観点に基づいて、MoDTCの作用機構を考察した結果について論じる。

### 3.2 実験方法

#### 3.2.1 試料油

表3-1に示すように、基油にポリメタクリレートを配合した組成を基準として、更に、MoDTC、ZnDTP、過塩基性Ca-スルホネートもしくはコハク酸イミドをそれぞれ配合した試料油(以下、単純組成油と略記)を調製し、摩擦試験に供した。基油には、100℃での

動粘度が 5.1 mm<sup>2</sup>/s の 150 N 溶剤精製パラフィン系鉱油を用いた。MoDTC 配合油に関しては、0.5～4.0 mass%の範囲で配合量の異なる試料油を調製した。ZnDTP 配合油、Ca-スルホネート配合油およびコハク酸イミド配合油における添加剤の種類ならびに配合量は、2. 2. 1項に記した試作エンジン油と同一とした。供試添加剤の一般的な分子構造を図3-1に示す。なお、基準油の 100℃での動粘度が SAE 粘度グレード 10W-30 の市販エンジン油と同程度の 10 mm<sup>2</sup>/s になるよう、ポリメタクリレート配合量を 7.0 mass%とした。

また、前章に記した HTHS 粘度 3.1 mPa・s の試作エンジン油組成を基に、表3-2に示すように、MoDTC 配合量が 0.0～4.0 mass%の範囲で異なる試料油(以下、フォーミュレート油と略記)を調製し、試験に供した。

表3-1 単純組成油の組成

試料油の略称	着目添加剤の配合量, mass%
基準油(基油+ポリメタクリレート 7.0 mass%)	—
MoDTC配合油	0.5 ~ 4.0 (230 ~ 1840 ppmMo)
ZnDTP配合油	1.05
過塩基性Ca-スルホネート [全塩基価: 400 mgKOH/g]配合油	1.5
コハク酸イミド配合油	8.0

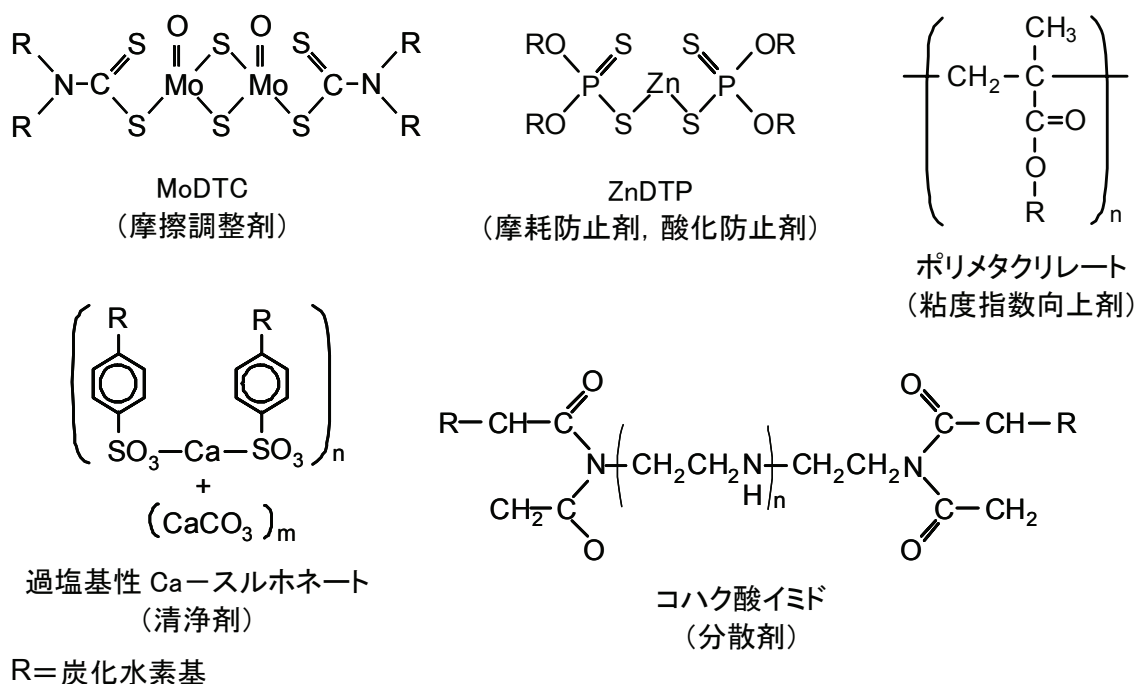


図3-1 供試した主要添加剤の一般的な分子構造

表3-2 フォーミュレート油の組成

添加剤の種類	配合量, mass%
MoDTC〔摩擦調整剤〕	0 ~ 4.0 (0 ~ 1840 ppmMo)
ZnDTP 〔摩耗防止剤／酸化防止剤〕	1.05
フェノール系酸化防止剤	0.5
アミン系酸化防止剤	1.0
過塩基性Ca-スルホネート 〔全塩基価: 400 mgKOH/g, 清浄剤〕	1.5
コハク酸イミド〔分散剤〕	8.0
ポリメタクリレート〔粘度指数向上剤〕	3.0

### 3. 2. 2 摩擦低減効果の評価

図3-2に示すクロスピン摩擦試験によって、境界摩擦が主体となる混合潤滑条件における試料油の摩擦特性を評価した。本試験は、直交させた2本のSUJ-2ピン試片(硬さ: HV 700~800)を押し付け、一方のピンを回転させることで、点接触形態における連続すべり条件での $\mu$ を評価するものである。両ピン試片の表面粗さは算術平均粗さ(Ra)で0.06~0.07  $\mu\text{m}$  となっている。試験条件を表3-3に示す。 $\mu$ については、試験終了直前の値を採用した。

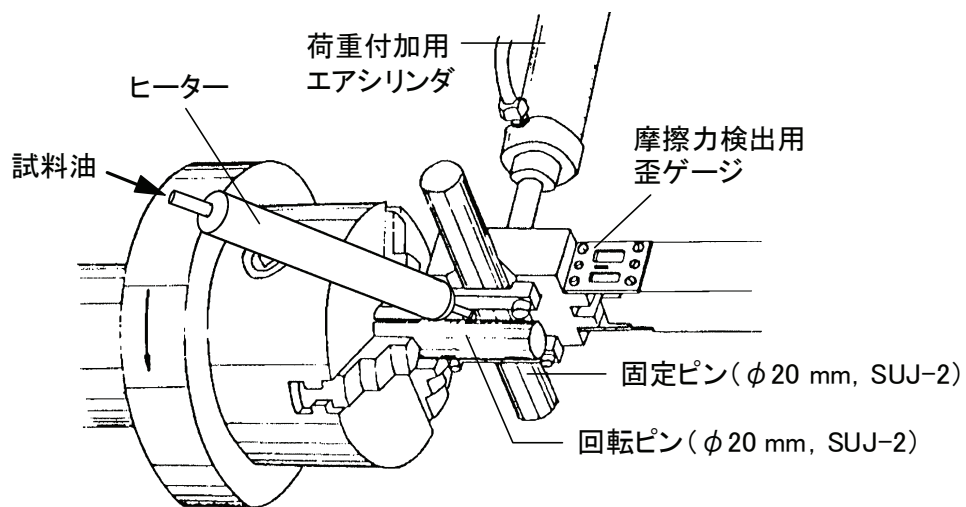


図3-2 クロスピン摩擦試験の概略図

表3-3 クロスピン摩擦試験の条件

すべり速度(m/s)	1.57
荷重(N) 〔最大ヘルツ圧(GPa)〕	124 〔1.45〕
油温(°C)	90
試験時間(min)	60

### 3. 2. 3 摩擦面の解析

X線光電子分光分析(XPS)によって、クロスピン摩擦試験後における固定ピン側摩擦面に生成した反応物の同定および定量を行った。モリブデン化合物に関しては、 $\text{MoS}_2$  および  $\text{MoO}_3$  の標準試料ならびに MoDTC 添加剤の実測スペクトルを参照したカーブフィッティング法による波形分離を行うことにより、生成物の同定ならびに定量を実施した。分析領域は約  $\phi 400 \mu\text{m}$  である。更に、EPMA を用いた線分析による摩擦面元素の定量も実施した。また、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた摩擦表面の観察、ならびに同装置に付随した電子線式三次元粗さ解析装置による表面粗さ測定を行った。

### 3. 2. 4 摩擦面生成物の境界摩擦特性評価

図3-3に示す2種類の摩擦試験を順に行い、添加剤に由来する摩擦面生成物の境界摩擦特性を評価した。まず、試料油を用いたバーオンプレート摩擦試験によって、プレート試片摩擦面に境界潤滑膜を生成させた。次いで、*n*-ヘキサンを用いた超音波洗浄によって脱脂したプレート試片をボールオンプレート摩擦試験に供し、乾燥条件下にて $\mu$ を測定した。得られた $\mu$ の値を $\mu_c$ と称し、その値を評価尺度として、各試料油を用いたバーオンプレート試験によって摩擦面に生成した境界膜の摩擦特性を相対比較した。

ここで、超音波洗浄による脱脂処理によって、境界膜のうち比較的吸着力の弱い物理吸着膜が除去されることも考えられるが、洗浄によって除去されない程度まで強固に吸着した化学吸着膜ならびに反応皮膜が境界摩擦特性に強く関与すると考え、本手法による検討を行った。

バーオンプレート摩擦試験に供したバー試片およびプレート試片は、SUJ-2製で、表面粗さRaは0.10~0.11  $\mu\text{m}$ である。バー試片接触面の曲率半径は5 mmであり、長さは26 mmである。試験条件を表3-4に示す。境界潤滑状態となるよう、平均すべり速度0.2 m/s、最大ヘルツ面圧640 MPaの低速かつ高面圧条件とした。

ボールオンプレート摩擦試験は、相手材として $\phi 4.8 \text{ mm}$ のSUJ-2製軸受球を用いて、境界膜の摩擦特性を評価するため、低荷重かつ極低速度条件とした。試験条件を表3-5に示す。比較のために、プレート試片として、 $\text{MoS}_2$ の単結晶も供した。

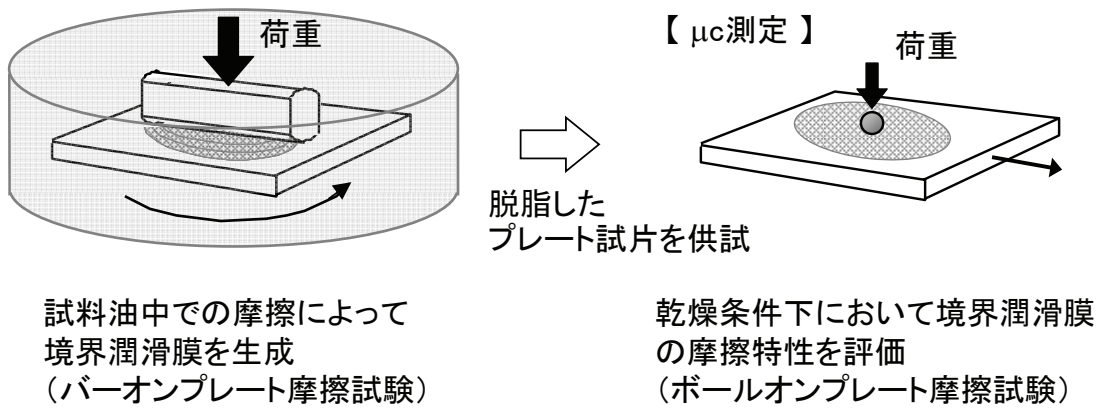


図3-3 摩擦面生成物の境界摩擦特性の評価方法

表3-4 バーオンプレート摩擦試験の条件

平均すべり速度 (m/s)	0.2
荷重 (N) 〔最大ヘルツ圧 (MPa)〕	1470 〔640〕
油温 (°C)	90
試験時間 (min)	60

表3-5 ボールオンプレート摩擦試験の条件

すべり速度 (m/s)	0.01
荷重 (N) 〔最大ヘルツ圧 (MPa)〕	0.98 〔750〕
温度 (°C)	25~26 (室温)
摺動距離 (mm)	約10

### 3.3 結果および考察

#### 3.3.1 MoDTC の効果と摩擦面生成物との関係

クロスピン摩擦試験によって評価した単純組成油における MoDTC の摩擦低減効果に及ぼす配合量の影響を図3-4に示す. 本報では, MoDTC 配合量を試料油中の Mo 含有量で表記した. MoDTC 配合量の増加に伴い $\mu$ が小さくなり, 特に 690 ppmMo 以上の配合量では $\mu$  0.05 以下の優れた低摩擦特性が得られている.

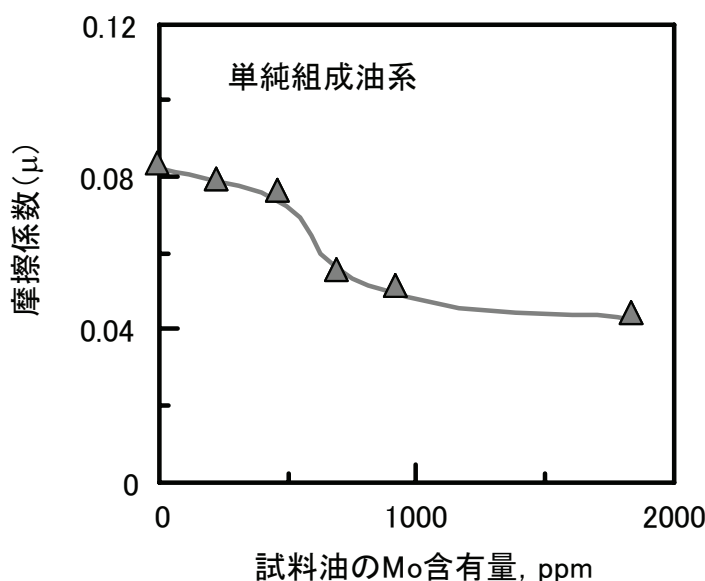


図3-4 単純組成油における MoDTC 配合量の摩擦特性に及ぼす影響

MoDTC 配合単純組成油を用いた摩擦面の Mo に関する XPS スペクトルの例を図3-5に示す. 波形分離によって, 摩擦面には, これまで生成が示唆されていた  $\text{MoS}_2$  および  $\text{MoO}_3$ <sup>63, 137)</sup>のみならず, Mo の結合エネルギーに関して MoDTC と一致したモリブデン化合物(以下, S-Mo-O 化合物と略記)も混在していることが分かる. S-Mo-O 化合物は, MoDTC の吸着物, もしくは MoDTC が S-Mo-O 結合を維持した状態で分解, 変質した吸着物ないしは反応物と考えられる. 本検討<sup>131)</sup>の後には, Grossiord らによって図3-6に示す MoDTC の反応機構<sup>134)</sup>が提示されており, これは MoDTC によって  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoO}_3$  および S-Mo-O 化合物が生成するとの本結果と符合するものとなっている.

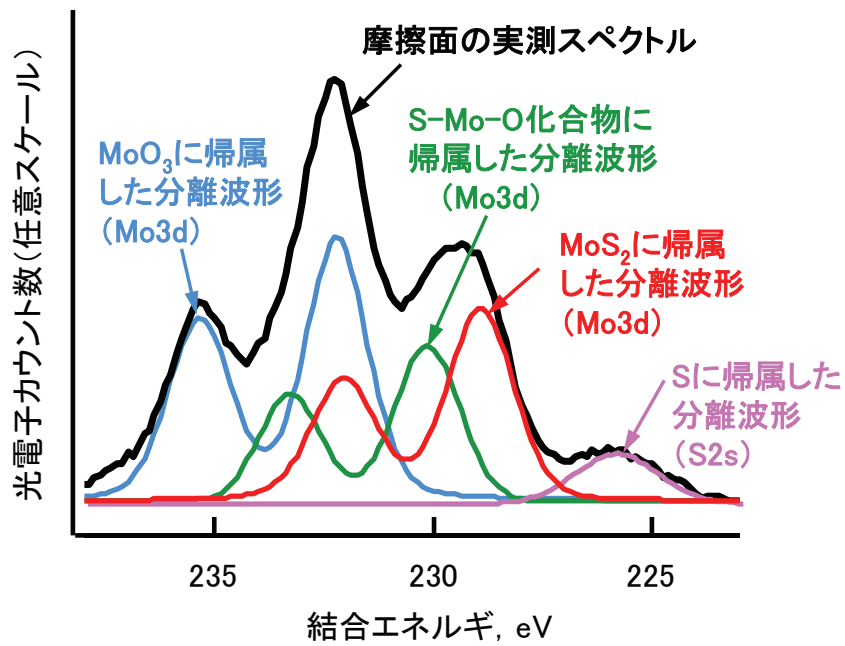


図3-5 MoDTC 配合単純組成油を用いた摩擦面の Mo に関する XPS スペクトルの例 (MoDTC 配合単純組成油, 460 ppmMo)

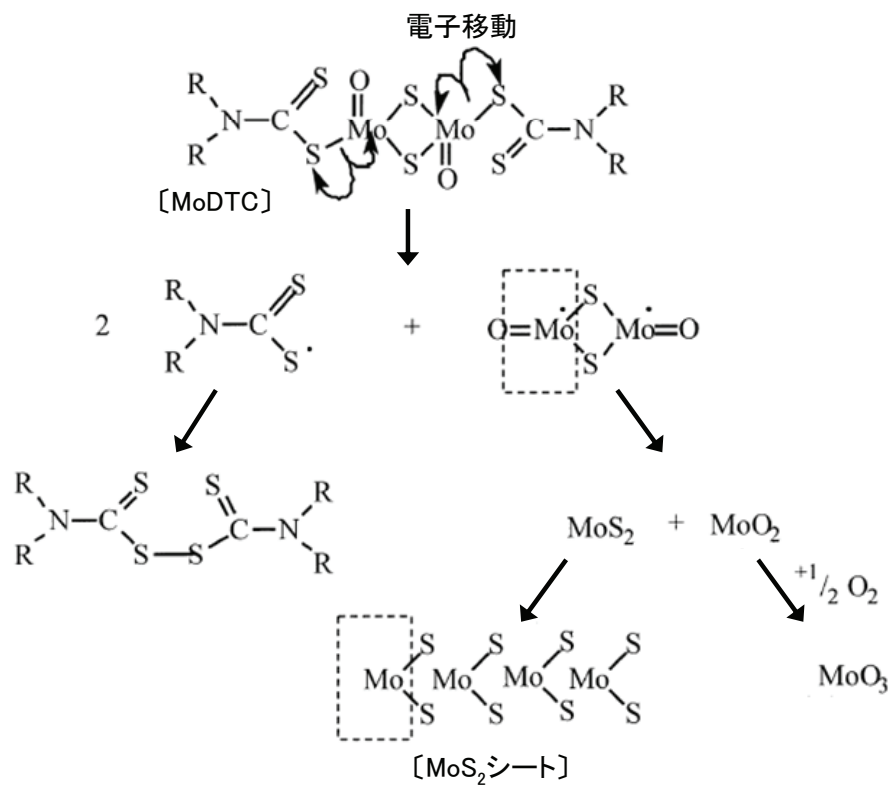


図3-6 MoDTC の反応機構〔出典:文献 134〕

XPS 分析によって定量した摩擦最表面におけるモリブデン化合物の生成量を図3-7に示す。試料油における MoDTC 配合量の増加に伴い  $\text{MoS}_2$  の生成量が増加する傾向にある。先に示した図3-4と比較すると、 $\text{MoS}_2$  の生成量が多い場合ほど  $\mu$  が小さくなっており、これまで報告されている  $\text{MoS}_2$  の生成が摩擦を低減するとの知見<sup>62, 63, 133~137)</sup>を定量的に裏付ける結果と言える。

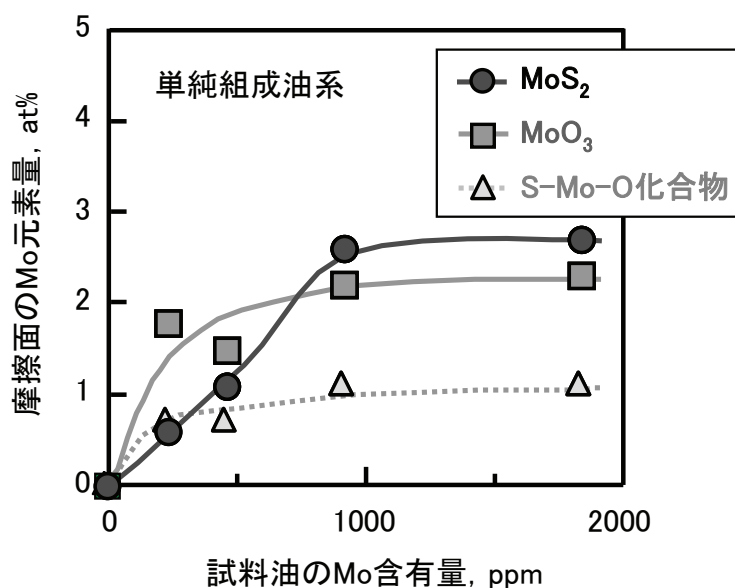


図3-7 XPS によって定量した単純組成油を用いた摩擦面の Mo 化合物量

バーオンプレート摩擦試験とボールオンプレート摩擦試験とを組合せて評価した摩擦面生成物の境界摩擦特性を図3-8に示す。MoDTC 配合油を用いた摩擦面は、基準油、ZnDTP 配合油、過塩基性 Ca-スルホネート配合油およびコハク酸イミド配合油を用いた摩擦面に比べて、小さな  $\mu_c$  を示している。また、その値は、MoDTC 配合量の多い 1840 ppmMo 油を用いた場合において小さくなっており、 $\text{MoS}_2$  単結晶へき開面の値に近づいている。すなわち、MoDTC によって摩擦最表面に生成する  $\text{MoS}_2$  を含む反応物そのものが、小さな境界摩擦係数を示すことが確認できた。なお、層状化合物である単結晶  $\text{MoS}_2$  に関しては、分子間力による層同士の結合が弱いため層間のせん断抵抗が小さく、それによって低摩擦を示すとされている<sup>140)</sup>。

以上の結果から、境界摩擦が主体となる混合潤滑条件における MoDTC の摩擦低減機構のひとつとして、しゅう動に伴い摩擦最表面にせん断抵抗が小さい  $\text{MoS}_2$  を生成することで、小さな境界摩擦係数を発現していることが挙げられる。

各種単純組成油を用いた  
ボールオンプレート摩擦試験片

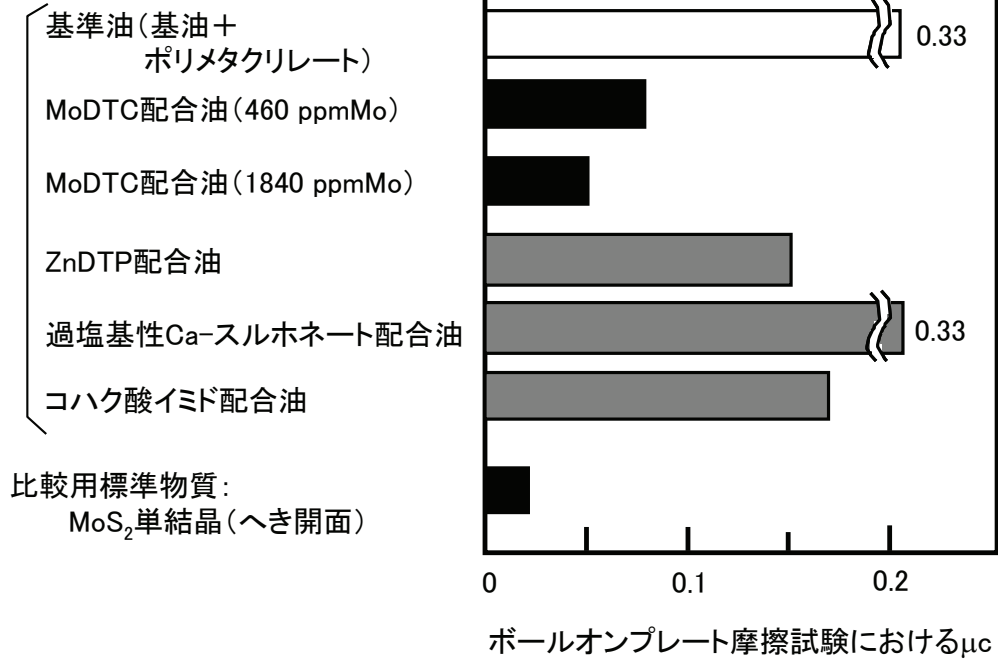


図3-8 摩擦面生成物に関する境界摩擦特性の評価結果

### 3. 3. 2 MoDTC の効果に及ぼす共存添加剤の影響

フォーミュレート油を用いて、エンジン油中に共存する ZnDTP, 過塩基性 Ca-スルホネート, 無灰酸化防止剤およびコハク酸イミドなど他の添加剤が MoDTC の摩擦低減効果に及ぼす影響を検討した。クロスピン摩擦試験によって評価したフォーミュレート油における MoDTC 配合量と $\mu$ の関係を図3-9に示す。同図には図3-4に示した単純組成油の結果も併記した。フォーミュレート油においては, MoDTC 含有量の増加に伴い $\mu$ が順次小さくなっている。フォーミュレート油では, 図3-8に示したように, ZnDTP, 過塩基性 Ca-スルホネートおよびコハク酸イミド等の, MoDTC に比べて大きな境界摩擦係数を示す摩擦面生成物を形成する添加剤が共存している。それにもかかわらず, MoDTC を配合したフォーミュレート油は, 全般的には単純組成油と概ね同等の $\mu$ を示している。比較的 low 濃度の 460 ppmMo では, フォーミュレート油の方が単純組成油に比べて小さな $\mu$ をも示している。したがって, エンジン油中に共存するいずれかの添加剤が MoDTC の作用を促進する側面も有していると言える。

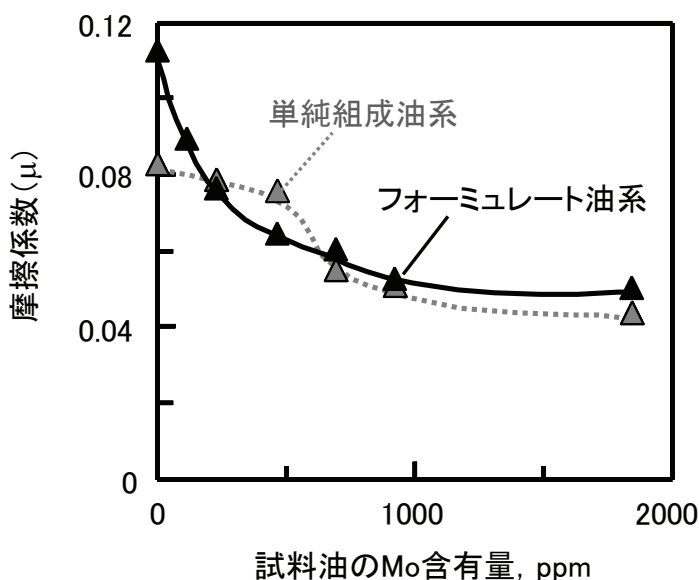


図3-9 摩擦特性に及ぼす MoDTC 配合量の影響

460 ppmMo の MoDTC 配合フォーミュレート油を用いた摩擦面の XPS スペクトルを図3-10に示す。この摩擦面では, モリブデン化合物に関して  $\text{MoS}_2$  が主体となっており, 図3-5に示した単純組成油の場合に認められた  $\text{MoO}_3$  および S-Mo-O 化合物の混在は認められない。このような結果は, 他の共存添加剤が, MoDTC から選択的に  $\text{MoS}_2$  を生成し易くしていることを示唆するものである。本検討後には, Barros らによって, 本結果を支持する“ZnDTP が MoDTC から選択的に  $\text{MoS}_2$  を生成し易くする”との報告もなされている<sup>141)</sup>。

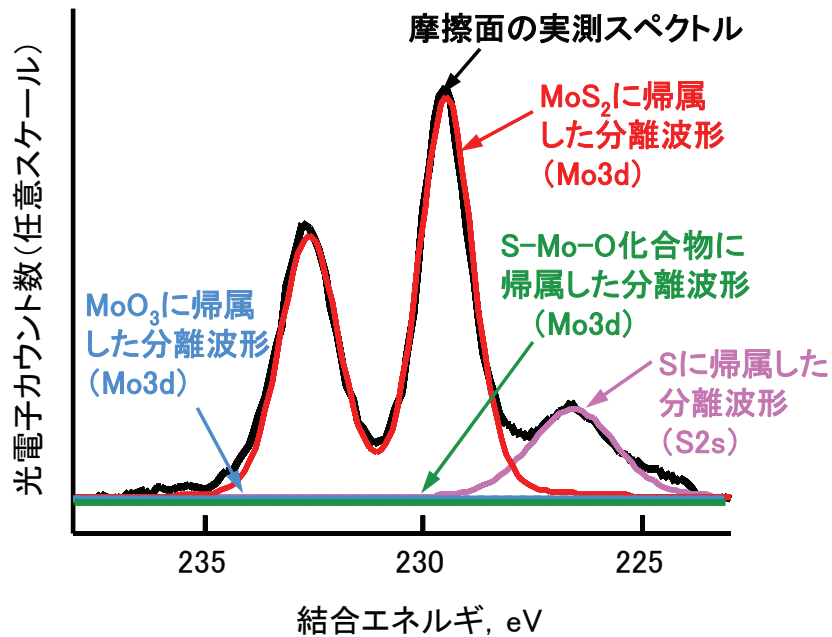


図3-10 MoDTC 配合フォーミュレート油を用いた  
摩擦面の Mo に関する XPS スペクトルの例  
(MoDTC 配合フォーミュレート油, 460 ppmMo)

XPS 分析によって定量した摩擦最表面のモリブデン化合物生成量に及ぼすフォーミュレート油における MoDTC 配合量の影響を図3-11 に示す。MoS<sub>2</sub> の生成量は、Mo 含有量 460 ppm 以下の低濃度域では、MoDTC の配合量の増加に伴い増加している。しかし、Mo 含有量 460 ppm 以上ではかえって減少している。MoDTC の配合量とμの関係を示した図3-9との比較により、Mo 含有量 460 ppm 以下の領域では、μの低下が MoS<sub>2</sub> の生成量の増加に対応していることが分かる。しかし、Mo 含有量 460 ppm 以上の高濃度域では、摩擦面における MoS<sub>2</sub> の生成量は少なくなっており、この領域においても維持されている低摩擦特性との対応は認められない。

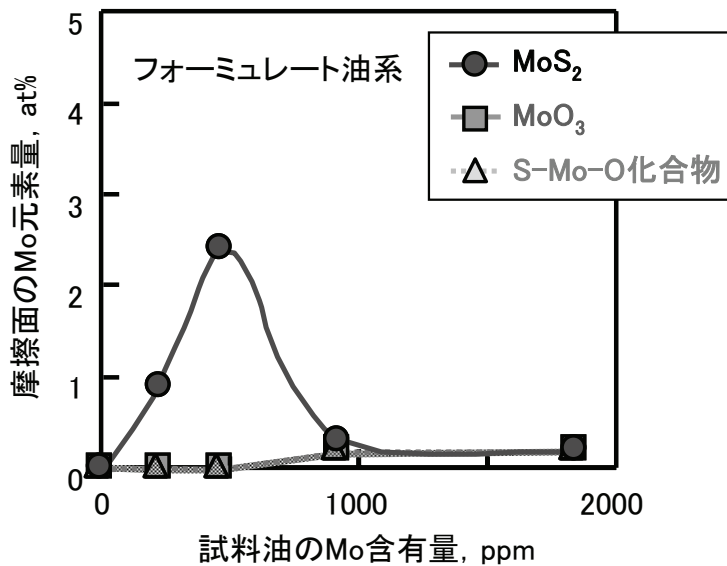


図3-11 XPS によって定量したフォーミュレート油を用いた摩擦面の Mo 化合物量

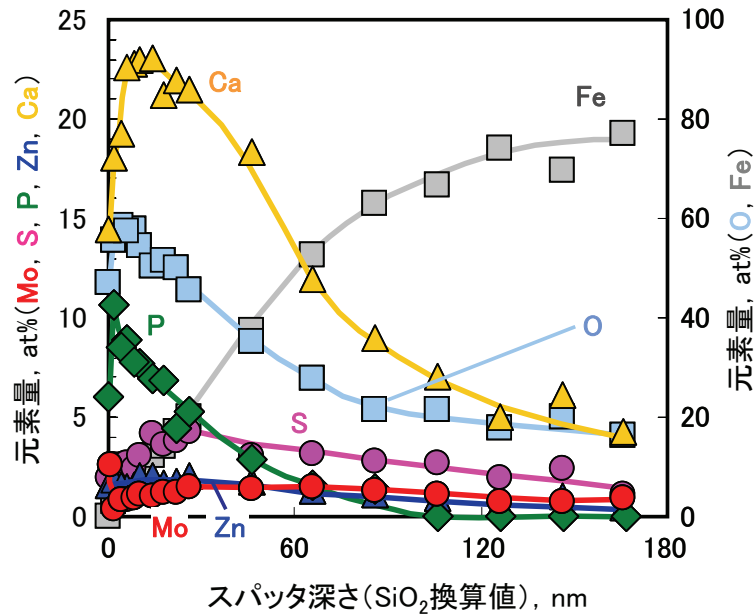
これらの摩擦面生成物と $\mu$ との関係から、以下の二つの疑問が生じる。第一に“何故、MoDTC 配合量の増加にもかかわらず MoS<sub>2</sub> 生成量が減少しているのか”，次いで，“何故、摩擦面への MoS<sub>2</sub> 生成量が少ないにもかかわらず、 $\mu$ が小さくなっているのか”である。

第一の疑問を解明するため、摩擦面の深さ方向に着目した生成物の解析を実施した。XPS 分析によって得られた摩擦面における各元素の深さ分布を図3-12 に示す。ここで、深さ分析に際しては、Ar イオンスパッタによって、MoS<sub>2</sub>、MoO<sub>3</sub> および S-Mo-O 化合物のいずれも金属 Mo への分解を生じるため<sup>137)</sup>、それぞれのモリブデン化合物への判別は行っていない。図3-12 における横軸のスパッタ深さは、SiO<sub>2</sub> に対するエッチング速度の 2 nm/min を用いた換算値である。同図において、P および Zn は ZnDTP に由来し、Ca は過塩基性 Ca-スルホネートに由来する元素である。一方、S および O は、MoDTC、ZnDTP および過塩基性 Ca-スルホネートに由来する元素である。

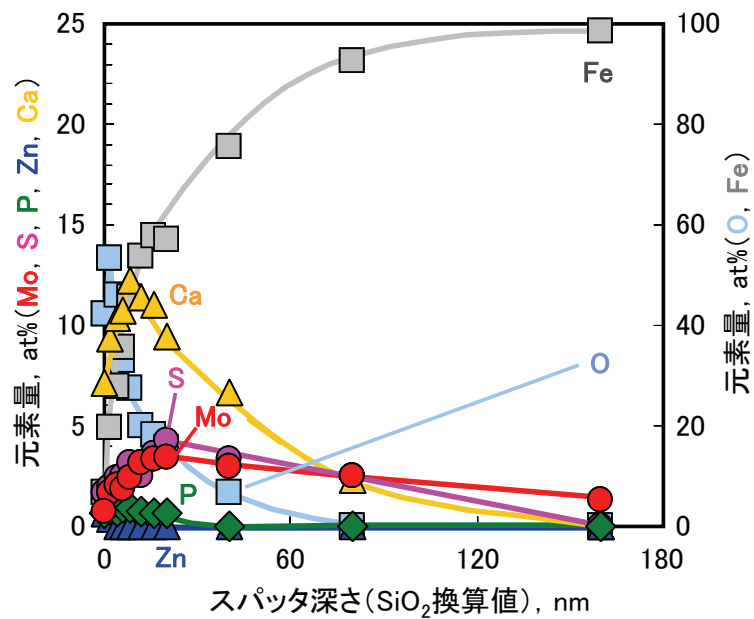
Mo 元素の深さ分布に着目すると、a)に示した低濃度 MoDTC 配合油を用いた場合、摩擦最表面には2.5 at%程度存在するものの、スパッタによりすみやかに1.5 at%未満に減少している。一方、b)の高濃度配合油を用いた場合における Mo 元素量は、最表面では0.6 at%程度であるものの、スパッタ深さ数 nm 以上の鋼材内部側に、2 at%~4 at%弱の範囲で多く存在していることが分かる。

次いで、MoDTC には含まれず共存添加剤である ZnDTP および過塩基性 Ca-スルホネートだけに由来する P、Zn および Ca の深さ分布に着目すると、a)の低濃度 MoDTC 配合では、最表面から深さ 100 nm の範囲において P および Ca が特に多く存在し、それらの量はスパッタ深さの増加に伴い減少しているものの、P では深さ約 100 nm 程度、Ca は 150 nm 以上の深い部分まで検出されている。また、Zn についても、最表面から 150 nm 以上の深さまで、それぞれ 1 at%弱~2 at%の範囲で存在している。一方、b)の高濃度

MoDTC 配合の場合では、P、Zn および Ca の量がいずれも、a)の低濃度配合に比べて少なくなっていると共に、それらが検出される深さも、それぞれ、Pが約 50 nm、Znが数 nm、Ca が 150 nm 未満となっており、いずれも a)に比べて減少している。



a) 低濃度MoDTC配合 (460ppm Mo)  
フォーミュレート油を用いた摩擦面



b) 高濃度MoDTC配合油 (1840ppm Mo)  
フォーミュレート油を用いた摩擦面

図3-12 XPS によって定量した各元素の深さ分布

したがって、MoDTCと共存する他の添加剤であるZnDTPおよび過塩基性Ca-スルホネートは、MoDTCとは摩擦面への吸着、反応に対して競争関係にあると推察される。なお、本検討では各生成物の同定は行っていないが、ZnDTPおよび過塩基性Ca-スルホネートに関する複数の知見<sup>137, 139, 141, 142)</sup>から、ZnDTPに由来するリン化合物に関してはリン酸化合物であり、亜鉛化合物に関しては酸化亜鉛、硫化亜鉛およびリン酸亜鉛などであり、カルシウム化合物に関しては、炭酸カルシウム、酸化カルシウムおよびリン酸カルシウムなどであると考えられる。

EPMAによって定量した摩擦面における各元素量と摩擦試験に供した試料油のMoDTC配合量との関係を図3-13に示す。試料油におけるMoDTC配合量の増加に伴い、モリブデン化合物の生成量が順次増加しており、Mo含有量960ppm以上の領域では、図3-11に示した摩擦最表面のXPS分析結果とは逆傾向にある。両分析法の分析深さは、XPSが数nmであるのに対して、EPMAでは数 $\mu\text{m}$ とされている。したがって、両分析法による結果から、試料油のMo含有量を960ppm以上とした場合のモリブデン化合物生成量は、摩擦最表面においては減少しているものの、深さ方向を含めた反応被膜全体としては増加していると判断できる。なお、図3-13のEPMA分析結果において、ZnDTPに由来するPおよびZn、ならびに過塩基性Ca-スルホネートに由来するCaの生成量に関しては、図3-12のXPSを用いた深さ方向分析の結果と同様に、MoDTC配合量の増加に伴い減少している。

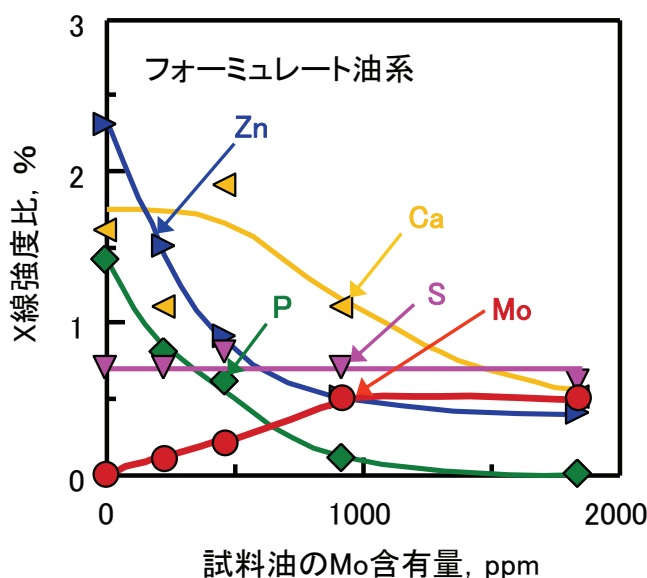


図3-13 EPMAによる摩擦面生成物の定量値

村木らによって、MoDTC と ZnDTP の共存系における検討がなされており、ZnDTP に由来する摩擦面生成物がモリブデン化合物の金属内部への拡散を抑制する作用を有するとの推察がなされている<sup>137)</sup>。また、金らは、リン酸化合物および金属酸化物がモリブデン化合物の金属内部への拡散を抑制する一方で、硫黄化合物は格子欠陥が多くモリブデン化合物の拡散抑制に作用しないことを示している<sup>143, 144)</sup>。これらの知見を参照し、ZnDTP のみならず過塩基性 Ca-スルホネートなどの各種エンジン油添加剤が共存するフォーミュレート系において本検討で得られた結果について考察する。

XPS および EPMA による分析結果から推察される摩擦面生成物に関する深さ方向の分布状態をまとめて、図3-14に模式的に示す。試料油のMoDTC 配合量が少ない場合には、MoS<sub>2</sub> の総生成量は少ないものの、ZnDTP に由来するリン酸化合物および酸化亜鉛、および過塩基性 Ca-スルホネートに由来する炭酸カルシウム、酸化カルシウムなどの化合物が多く生成する。この場合、従来報告されていたリン酸化合物のみならず、酸化亜鉛、炭酸カルシウムおよび酸化カルシウムなどの化合物が、MoS<sub>2</sub> の金属内部への拡散を抑制することで、最表面の MoS<sub>2</sub> 存在量が多くなっていると推察される。一方、MoDTC 配合量が多い場合には、MoS<sub>2</sub> の総生成量が多いものの、MoDTC と競争関係にある ZnDTP および過塩基性 Ca-スルホネートの摩擦面への吸着、反応が抑制され、それらの共存添加剤に由来するリン酸化合物、酸化亜鉛、炭酸カルシウムおよび酸化カルシウムの生成量が少なくなり、MoS<sub>2</sub> の金属内部への拡散を生じていると考えられる。これらのことが、第一の疑問であった“何故、MoDTC 配合量の増加にもかかわらず摩擦最表面における MoS<sub>2</sub> 生成量が減少しているのか”の要因となっていると推察される。

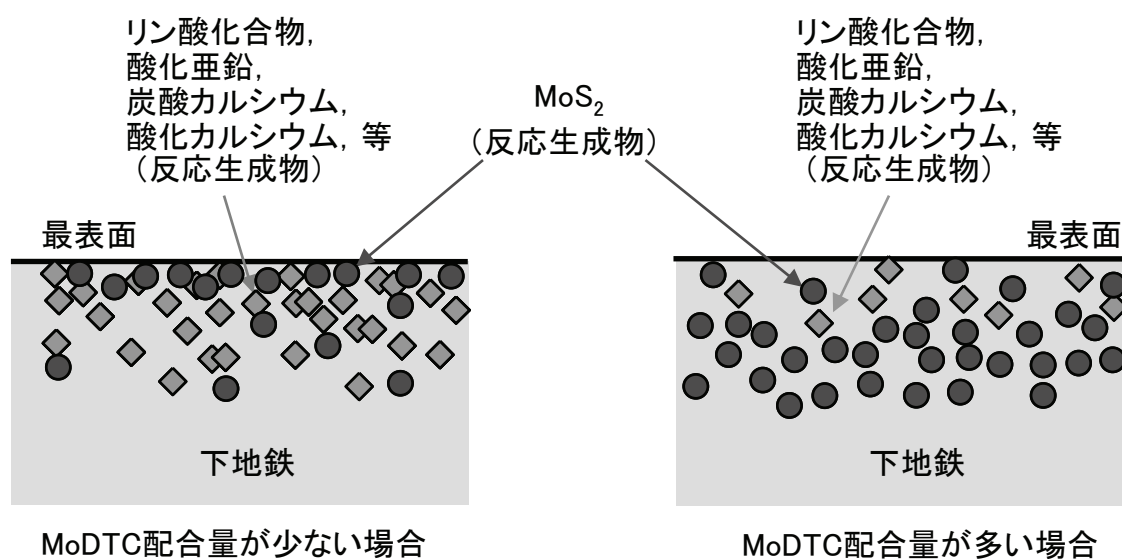
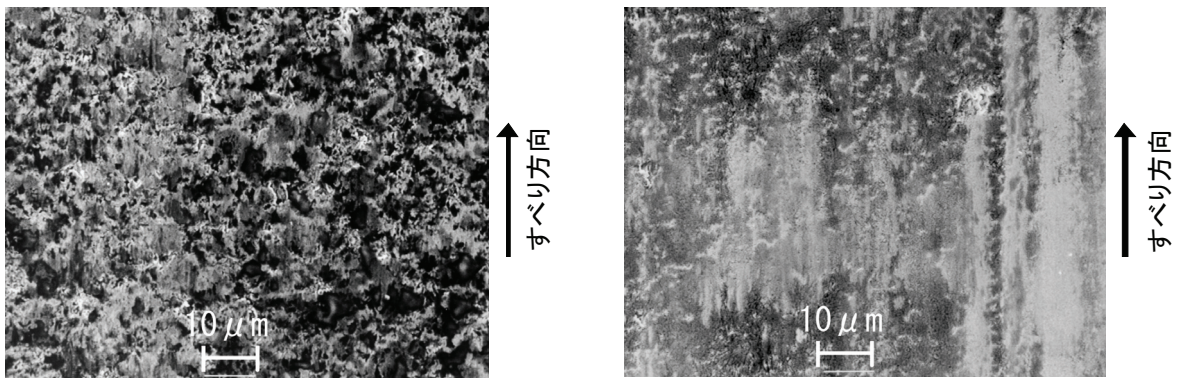


図3-14 摩擦面生成物の深さ方向分布の模式図

### 3. 3. 3 MoDTC の効果と表面粗さとの関係

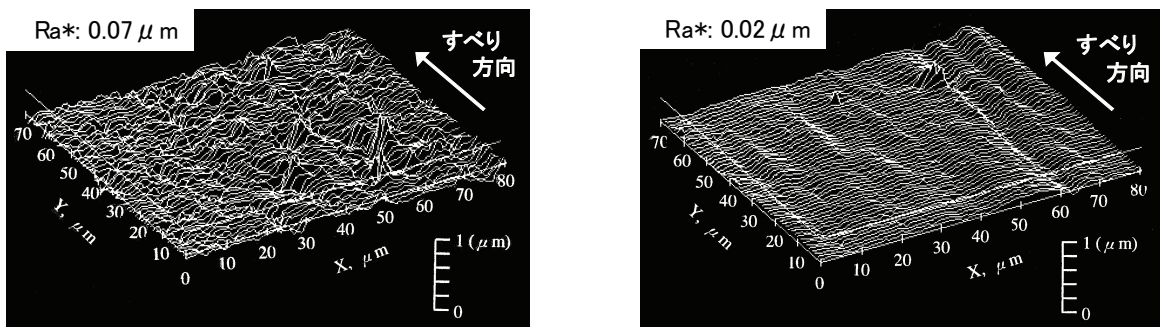
第二の疑問である“何故、摩擦面への  $\text{MoS}_2$  生成量が少ないにもかかわらず、 $\mu$  が小さくなっているのか”を解明するため、摩擦面の観察および形状測定を実施した。MoDTC 配合油を用いたクロスピン試験後における摩擦面の SEM 観察結果の例を図3-15に示す。試料油中の MoDTC 配合量によって、摩擦面の様相に差異が認められる。同摩擦面の表面形状を電子線三次元粗さ解析装置によって測定した結果を図3-16に示す。MoDTC 配合量によって摩擦面の粗さ形状が異なり、高濃度配合油を用いた場合には表面が平滑化していることが分かる。



a) MoDTC低濃度油を用いた摩擦面 [230 ppmMo]

b) MoDTC高濃度油を用いた摩擦面 [1840 ppmMo]

図3-15 フォーミュレート系油を用いた摩擦面の SEM 像



a) MoDTC低濃度油を用いた摩擦面 [230 ppmMo]

b) MoDTC高濃度油を用いた摩擦面 [1840 ppmMo]

図3-16 MoDTC 配合フォーミュレート油を用いた摩擦面の表面形状例  
(\*: 電子線三次元粗さ解析装置での測定値)

試料油の MoDTC 配合量と摩擦試験後における表面粗さとの関係を図3-17に示す。MoDTC 配合量の増加に伴い摩擦面の粗さが低減する傾向にある。図3-9に示した $\mu$ の評価結果と比較すると、表面粗さと $\mu$ との間に相関関係が認められ、粗さの低減に伴い $\mu$ が小さくなっていることが分かる。混合潤滑条件において表面粗さの低減は、1.2節の図1-7(手法Ⅲ)に示したように、同一油膜厚さ条件での粗さ凸部に生じる固体接触を減少させることにより、境界摩擦成分割合の低下をもたらし、摩擦低減に作用する。したがって、“何故、摩擦面への  $\text{MoS}_2$  生成量が少ないにもかかわらず、 $\mu$ が小さくなっているのか”については、摩擦面の平滑化を生じているためと推察され、MoDTC の摩擦低減作用が、 $\text{MoS}_2$ の生成のみに起因するものではないと考えられる。

また、MoDTC による表面粗さ低減作用としては、図3-6の反応過程で化学研磨作用を発現することが考えられるが、詳細については今後の検討が必要である。また、フォーミュレート油系においては、次の第4章で述べるように粗さ増大作用を有する過塩基性 Ca-スルホネートの吸着、反応を抑制することで、粗さの増大を抑制していることも MoDTC の作用として挙げることができる。

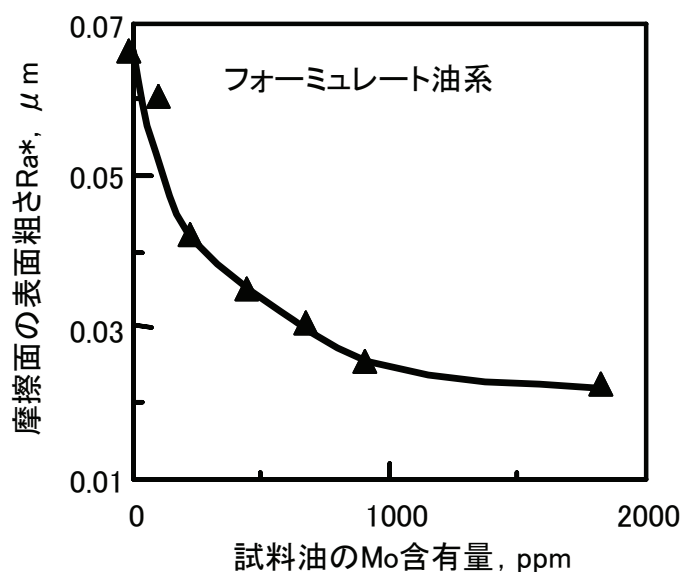


図3-17 表面粗さに及ぼす MoDTC 配合量の影響  
(\*: 電子線三次元粗さ解析装置での測定値)

### 3.3.4 摩擦特性に及ぼす $\text{MoS}_2$ 生成量および表面粗さの影響

摩擦最表面における  $\text{MoS}_2$  の生成量および表面粗さと $\mu$ との関係を図3-18 にまとめて示す。本図では、単純組成油およびフォーミュレート油の結果を併せて示している。 $\mu$ は摩擦最表面における $\text{MoS}_2$ の生成量と表面粗さの両者に依存し、 $\text{MoS}_2$ 生成量の増加および表面粗さの減少に伴い $\mu$ が低減していることが分かる。すなわち、 $\text{MoS}_2$ を多く生成し、かつ摩擦面が平滑化した場合に、最も優れた低摩擦特性が得られると言える。

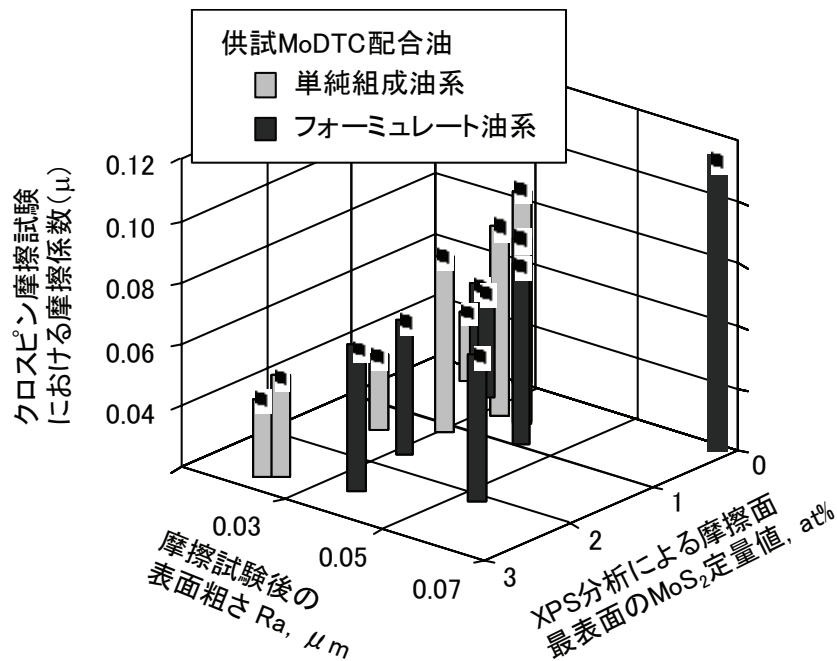


図3-18 MoS<sub>2</sub>生成量と表面粗さとμとの関係

### 3.4 結言

エンジン摩擦低減に有効な FM として選定した MoDTC の摩擦低減機構に関して、従来検討がなされている摩擦面生成物との関係のみならず、反応生成物の境界摩擦特性ならびに摩擦面粗さに及ぼす影響についても着目し、生成物と表面粗さの両観点に基づく解析を行った。また、エンジン油中に共存する ZnDTP および過塩基性 Ca-スルホネートなど各種の添加剤が MoDTC の摩擦低減効果に及ぼす影響についても解析を実施し、それらの相互作用を明らかにした。得られた知見を以下にまとめる。

- (1) MoDTC は、摩擦面に MoS<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, ならびに MoDTC の S-Mo-O 結合を維持した構造の吸着物もしくは反応物を生成する。
- (2) MoDTC は、せん断抵抗が小さい MoS<sub>2</sub> を摩擦最表面に生成することで境界摩擦係数を低減すると共に、表面粗さを低減することで混合潤滑条件における境界摩擦成分の割合を減少させる。その両作用によって、MoDTC は境界摩擦を主体とする混合潤滑における μ を低減していると推察される。摩擦最表面において MoS<sub>2</sub> を多く生成し、かつ表面粗さを低減するほど、優れた低摩擦特性が発現される。
- (3) エンジン油に共存する ZnDTP および過塩基性 Ca-スルホネートは、摩擦面への吸着、反応に対して MoDTC と競争関係にあるものの、それらの反応生成物であるリン酸化合物、酸化亜鉛、酸化カルシウム、炭酸カルシウムなどから成る被膜が、MoS<sub>2</sub> の金属内部への拡散を抑制する。それにより、これらの共存添加剤は、MoDTC 配合量が少ない場合において、MoS<sub>2</sub> を摩擦最表面に多く存在させ、MoDTC の摩擦低減効果を促すと推察される。

## 4.1 緒言

第2章および第3章においては、エンジン油による低摩擦化に着目した技術について述べた。本章では、ATF によって多段自動変速機における湿式クラッチの $\mu$ - $v$ 特性を適正化する技術について論じる。燃費改善に有効となるスリップ制御ロックアップクラッチ <sup>83, 84)</sup>を装備した自動変速機に用いる ATF には、シャダーと称される振動やノイズの発生を防止する特性が必要となる <sup>85~87)</sup>。シャダー防止には、湿式クラッチの $\mu$ - $v$ 特性を正勾配化 ( $d\mu / dv \geq 0$ ) させることが有効である <sup>87)</sup>。ATF への FM 配合による低すべり速度領域での $\mu$ 低減 <sup>93)</sup>、ならびに Ca-スルホネートおよびコハク酸イミドの配合による高すべり速度領域での $\mu$ 増大 <sup>91, 92)</sup>が、 $\mu$ - $v$ 特性を正勾配化し、シャダー防止性向上につながるとの報告がなされている。しかしながら、シャダー防止性および $\mu$ - $v$ 特性に及ぼす ATF 添加剤の影響については未だ不明な点も多い。

また ATF は、長期に亘って使用されるため、シャダー防止性に関しては、初期性能のみならずその持続性も重要となる <sup>88~90, 97)</sup>。シャダー防止性の持続には FM の消耗を抑制することが有効との提示がなされている <sup>94, 95)</sup>。近年、燃費改善のため、スリップ制御ロックアップクラッチの適用は広まっており <sup>96)</sup>、かつ ATF の更油期間の延長 <sup>77)</sup>や無交換化 <sup>97)</sup>が進められていることから、車両寿命に亘ってシャダー防止可能な ATF が切望されている。

本章では、シャダー防止寿命の長い ATF の設計指針を得ることを目的とし、実機のスリップ制御自動変速機を用いた台上試験において、シャダー防止性の向上ならびにその寿命延長に有効な ATF 添加剤を明らかにすると共に、シャダー発生の有無と摩擦面の形状、摩擦面生成物、境界摩擦特性および $\mu$ - $v$ 特性との関係に着目し、有効添加剤の作用機構を検討した結果について論じる。

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 試料油

解析を容易にするため、組成をできる限り単純化した解析用 ATF を調製し、後述する台上シャダー試験に供した。供試 ATF の組成を表4-1に示す。なお、表4-1において、各添加剤の具体的な配合量に関しては、開発油に関わる機密の都合によって開示できないため、それぞれの配合量を a, b, c 等のアルファベット記号によって表示している。表中において、同一記号は同一量を意味する。これらの解析用 ATF は、標準油 (4/4-Ca) を基準として、Ca-スルホネートの配合量および種類、ならびに FM の配合量を変えたものである。このうち、3/4-Ca, 2/4-Ca, 1/4-Ca および 0/4-Ca は、標準油から過塩基性 Ca-スルホネートを減量ないし除いたものである。中性 Ca は、スルホネート成分量が標準油と同一となるように中性 Ca-スルホネートを配合したものである。また、FM 非配

合は標準油からFMを除いたものである。基油には、100℃での動粘度が4.0 mm<sup>2</sup>/sの水素化精製パラフィン系鉱油を用いた。

更に詳細な解析を行うため、各添加剤を単独で基油に配合した試料油(以下、単独配合油と略記)も調製し、実験室規模の摩擦試験に供した。単独配合油の組成を表4-2に示す。単独配合油における各添加剤の種類および配合量は、解析用ATFに準じた。また、比較のために市販のATFも試験に供した。

表4-1 供試解析用ATFの組成

試料油名 配合添加剤	配合量						
	標準油 (4/4-Ca)	3/4-Ca	2/4-Ca	1/4-Ca	0/4-Ca	中性Ca	FM 非配合
過塩基性Ca-スルホネート (全塩基価:100 mgKOH/g)	a	3/4 a	2/4 a	1/4 a	0	0	a
中性Ca-スルホネート (全塩基価:0 mgKOH/g)	0					b	0
アミン系FM	c						0
エステル系FM	d						0
リン系極圧剤	e						
コハク酸イミド	f						
酸化防止剤(A)	g						
酸化防止剤(B)	h						
ポリメタクリレート	i						
シリコーン	j						
基油	残り						

表4-2 供試単独配合油の組成

試料油名	配合量
過塩基性Ca-スルホネート配合油(TBN:100 mgKOH/g)	a
中性Ca-スルホネート配合油(TBN:0 mgKOH/g)	b
FM(アミン系+エステル系)配合油	c+d
リン系極圧剤配合油	e
コハク酸イミド配合油	f
酸化防止剤(A)配合油	g
酸化防止剤(B)配合油	h
ポリメタクリレート配合油	i

#### 4. 2. 2 シャダ－防止性の評価

図4-1に示す実機のスリップ制御自動変速機を用いた台上試験によって、ATF のシャダ－防止性ならびに寿命を評価した。スリップ制御を行うロックアップクラッチは、鋼プレートとペーパー摩擦材とが組み合わされている。

台上試験において、3 h 程度のなじみ運転を実施した後、表4-3に示す一定条件においてロックアップクラッチを連続スリップさせる試験を行った。試験開始直後でのシャダ－発生有無によって ATF の初期シャダ－防止性を評価すると共に、シャダ－が発生するまでの所要時間によってシャダ－防止寿命を評価した。本検討においては、変速機出力トルクの変動幅が  $50 \text{ N}\cdot\text{m}$  以上となった状態をシャダ－とみなした。シャダ－発生例として、変速機出力トルク変動の実測例を図4-2に示す。同図 a)部分では出力トルク変動幅が  $20 \text{ N}\cdot\text{m}$  以下と小さいが、b)では  $100 \text{ N}\cdot\text{m}$  以上に増大しており、シャダ－発生と判定した。

また、比較解析用のクラッチ摩擦面を得るために、シャダ－を発生していないなじみ運転のみで打ち切る試験も実施した。

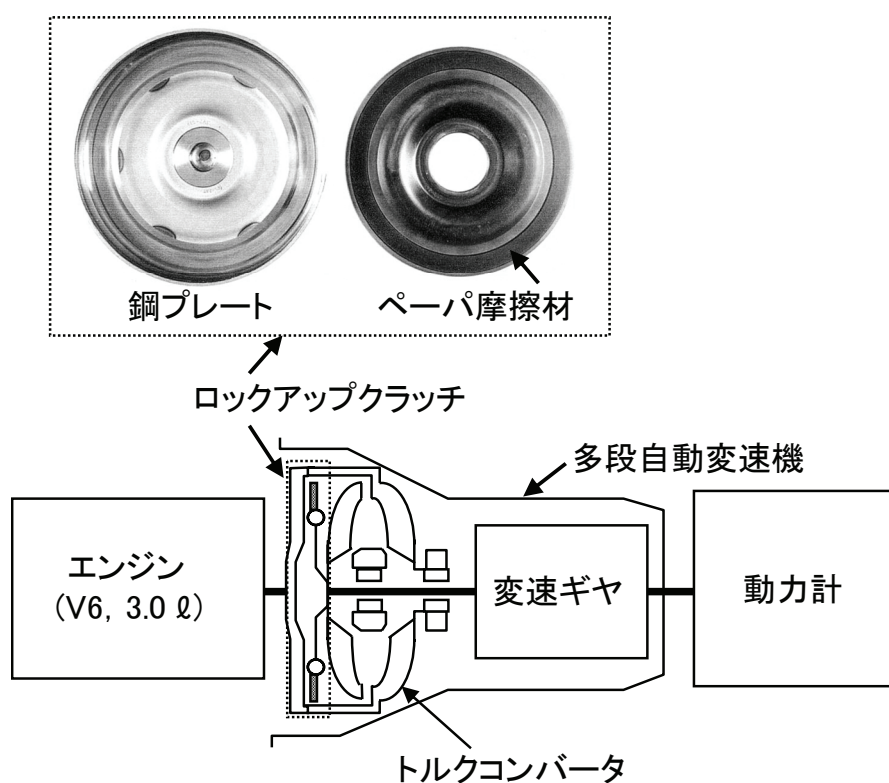


図4-1 ロックアップクラッチの概観写真とスリップ制御自動変速機を用いた台上シャダ－試験の概略図

表4-3 シャッター防止性の評価条件

エンジン	ガソリン, 3 ℓ, V6
エンジン回転数	1430 rpm
L/Uクラッチの スリップ回転数	100 rpm
変速機出力回転数	446 rpm
変速機出力トルク	388 N・m
変速機シフト位置	O/D
ATF油温	100 ± 5 °C

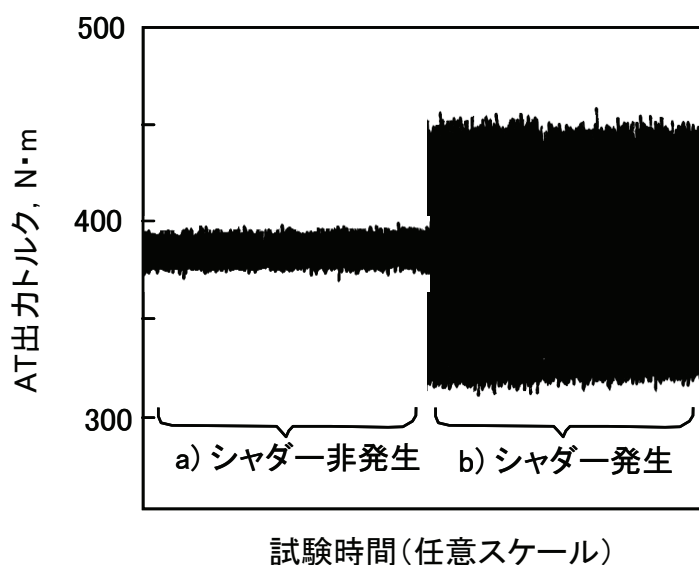


図4-2 シャッターの発生例

#### 4. 2. 3 ロックアップクラッチの粗さ測定

ロックアップクラッチなどの湿式クラッチでは、流体摩擦成分と境界摩擦成分とが混在する混合潤滑状態にある<sup>15)</sup>。したがって、クラッチ材表面の粗さは、両摩擦成分の割合に関与し、クラッチ全体の摩擦特性に影響を及ぼすことになる。クラッチ材表面は、高さ数 $\mu\text{m}$ ～数十 $\mu\text{m}$  オーダの凹凸からなる比較的大きな粗さと、その頂部に存在するサブ $\mu\text{m}$

オーダ以下の微細な粗さとからなっている。三田らによって、湿式クラッチでは、ペーパー摩擦材表面の凸部頂面のごく狭い領域を除いて、大半が微細キャビテーションで覆われていることが明らかにされており<sup>73)</sup>、凸部頂面の実接触部分(以下、接触ユニットと略記)における摩擦成分が、主としてクラッチ全体の摩擦に寄与するとしている<sup>148)</sup>。すなわち、粗さに関して、クラッチの摩擦に大きな影響を及ぼすのは、比較的大きな粗さではなく、接触ユニットとなる凸部頂面に存在する微細な粗さ(以下、接触面粗さと略記)であると考えることができる。

なじみ試験後におけるロックアップクラッチの鋼プレートおよびペーパー摩擦材の表面形状を触針式粗さ計によって測定した例を図4-3に示す。図4-3中の矢印で示したような摩擦により平坦化した比較的大きな粗さの凸部頂面を接触ユニットとみなし、その上に存在する微細な接触面粗さを、電子線式三次元粗さ解析装置によって測定した。

鋼プレートの接触面粗さに関しては、低倍率条件で凸部を識別し、その頂面に存在する微細な粗さを、測定領域  $40\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$  の高倍率条件で測定した。1試片あたり10箇所での測定を行い、算術平均粗さ(Ra)の平均値を求めた。ペーパー摩擦材に関しては、セルロース繊維およびフェノール樹脂からなる平坦部分を、SEM観察によって識別し、その部分に存在する微細な粗さを鋼プレートと同様に測定した。

また、参考のために、触針式粗さ計を用いて、一般的な表面粗さも測定した。

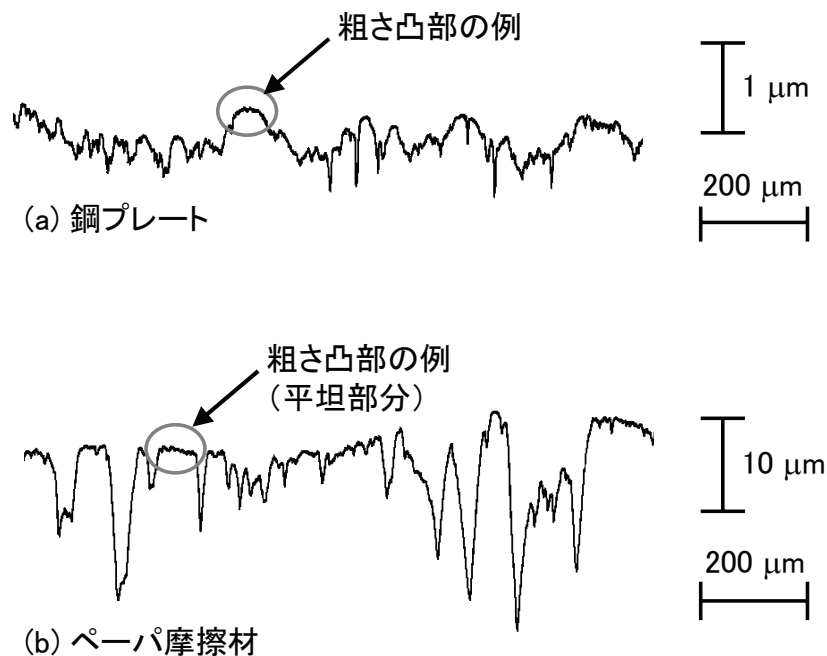


図4-3 触針式粗さ計によって測定したロックアップクラッチの表面形状  
(標準油を用いたなじみ試験後)

#### 4. 2. 4 境界摩擦特性の評価

台上シャッター試験後のロックアップクラッチの鋼プレートおよびペーパー摩擦材を切り出して脱脂した後、3. 2. 4項と同様に、図4-4に示すボールオンプレート摩擦試験に供試した。乾燥条件下において $\mu_c$  を測定し、摩擦面に生成した境界膜の摩擦特性の相对比较を行った。

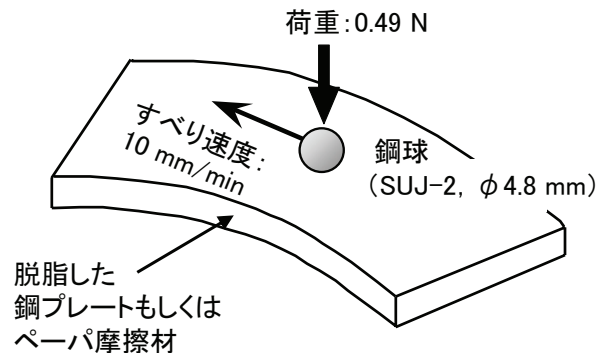


図4-4  $\mu_c$  の測定方法(ボールオンプレート摩擦試験)

また、個々の添加剤による摩擦面生成物の境界摩擦特性を評価するため、以下の実験も実施した。まず添加剤単独配合油を用いた図4-5に示すスラストカラー摩擦試験を行い、次に上記ロックアップクラッチの場合と同様に、試験後の鋼プレート試片を脱脂した後、ボールオンプレート摩擦試験に供して $\mu_c$  を測定した。

なお、両試験に際して、鋼プレートの脱脂は、*n*-ヘキサンを用いた超音波洗浄によって実施した。気孔性を有するペーパー摩擦材については、超音波洗浄だけでは含浸した油分を完全には除去できなかったため、更に *n*-ヘキサンを用いたソックスレー抽出を 6 時間実施して脱脂した。

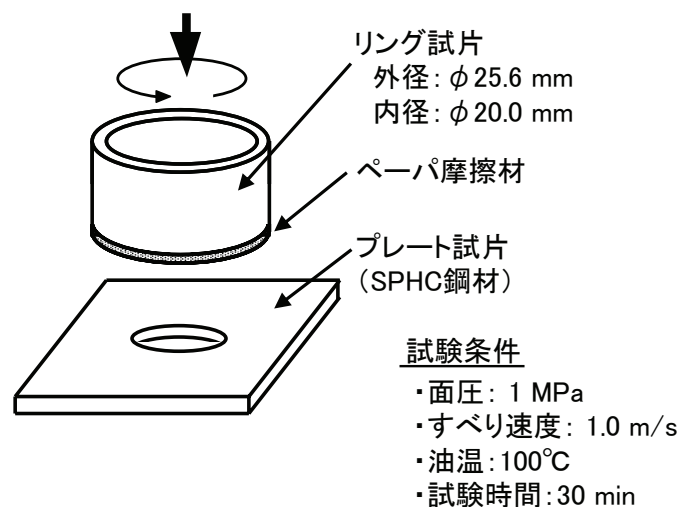


図4-5 スラストカラー摩擦試験の概略図

#### 4. 2. 5 摩擦面生成物の分析

台上シャダー試験後におけるロックアップクラッチ鋼プレートの摩擦面に生成した反応物の分布状態をエネルギー分散型 X 線分光法分析 (EDX) によって測定した。また, XPS 分析によって, 鋼プレートおよびペーパー摩擦材の摩擦面に生成した反応物の同定および定量を行った。また, 添加剤単独配合油を用いたスラストカラー摩擦試験後における鋼プレート試片の TOF-SIMS 分析<sup>106~108)</sup>を実施して, 摩擦最表面に存在する吸着膜を同定した。EDX 分析の領域は, 前項に記した接触面粗さ測定と同一の  $40\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$  とし, XPS 分析では  $\phi 800\ \text{mm}$  とし, TOF-SIMS 分析では  $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$  とした。なお, 表面分析に際する脱脂方法は, いずれも前項に記した手順と同一である。

#### 4. 2. 6 ATF の劣化解析

赤外分光法分析 (FT-IR) によって, シャダー試験に伴う ATF 添加剤の消耗量を求めた。まず, 各添加剤単独の IR スペクトルを測定し, 着目する添加剤に関して, 解析用 ATF 組成において他の添加剤と干渉しない特有の吸収帯を選定した。次いで, シャダー試験油と新油の IR スペクトルを測定し, 選定した吸収帯に関して, 試験前後での強度比を求めることで, 試験油における添加剤残存量を算出した。本検討では, 過塩基性 Ca-スルホネート中に存在する炭酸カルシウムを波数  $865\ \text{cm}^{-1}$  の吸収帯強度にて, リン系極圧剤を  $690\ \text{cm}^{-1}$  の吸収帯強度によって, それぞれ定量した。

FM に関しては, 配合量が少なく, 解析用 ATF そのものの分析では十分な吸収帯強度が得られなかったため, メタノール抽出によって解析用 ATF からアミン系 FM 濃縮油を得た上で FT-IR 分析を実施した。この手法は, 本検討で用いたアミン系 FM がメタノールに溶解し易いことを利用したものである。定量に先立ち, ATF にアミン系 FM を追加配合した試料油を調製し, そのメタノール抽出によって得られたアミン系 FM 濃縮油を用いて, FM 含有量と IR 分析における波数  $1070\ \text{cm}^{-1}$  の吸収帯強度との検量線を作成した。本手法では, ATF を直接分析した場合に比べて, 約 40 倍大きな吸収帯強度が得られた。なお, エステル系 FM に関しては, 有効な抽出法が見出せなかったことから, その定量は実施していない。

### 4. 3 結果および考察

#### 4. 3. 1 シャダ－防止寿命に及ぼす ATF 添加剤の影響

供試 ATF のシャダ－防止寿命を図4-6に示す. 解析用 ATF の標準油では, 比較に用いた市販 ATF に比べて, 3 倍以上のシャダ－防止寿命が得られている. 過塩基性 Ca-スルホネートの配合量が異なる標準油 (4/4-Ca) ~0/4-Ca を比較すると, 配合量の多いフルードほどシャダ－防止寿命が長いことが分かる. 中性タイプの Ca-スルホネートを用いた中性 Ca では, 0/4-Caと同様に, 試験開始直後からシャダ－が発生している. また, 標準油から FM を除いた FM 非配合の寿命は, 標準油に比べて半分以下まで短くなっている.

以上の結果から, 過塩基性 Ca-スルホネートおよび FM はシャダ－防止作用を有し, これらの適量配合がシャダ－防止寿命の延長に有効であると判断できる. Ca-スルホネートについては, 中性タイプでは効果が得られないことから, 過塩基性成分である炭酸カルシウムがシャダ－防止に作用していると推察される.

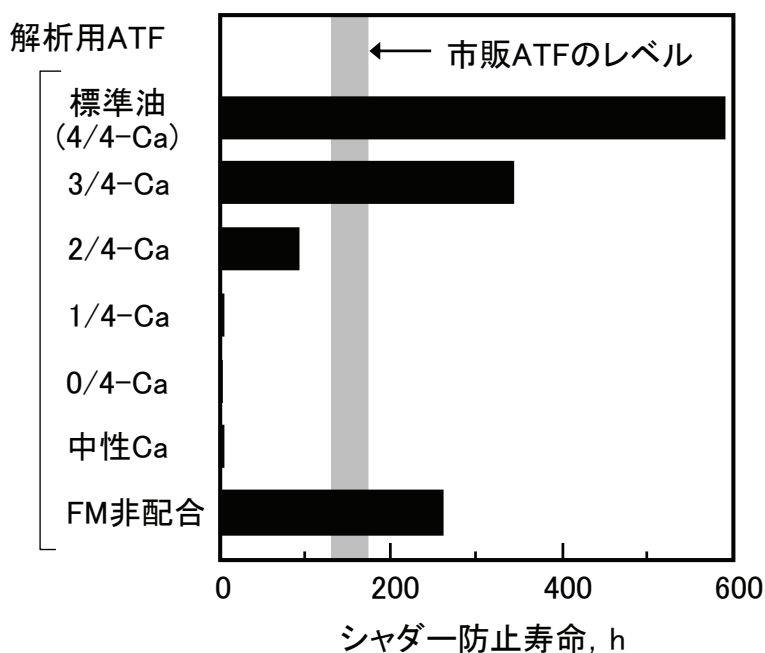


図4-6 供試 ATF のシャダ－防止寿命の比較

#### 4. 3. 2 接触面粗さとシャダ－との関係

ロックアップクラッチ鋼プレートの代表的な接触面粗さ形状を図4-7に示す. ATF の組成およびシャダ－耐久試験の前後で, 接触面粗さ形状が異なっていることが分かる. 平滑な初期面(a)に比べて, 標準油を用いたなじみ試験後 b)では接触面粗さが増大している. しかし, シャダ－の発生した耐久試験終了時 c)では粗さが小さくなっている. 一方,

Ca-スルホネートを配合していない 0/4-Ca を用いたなじみ試験後 d) では、初期面 a) と同様の平滑な面を呈している。

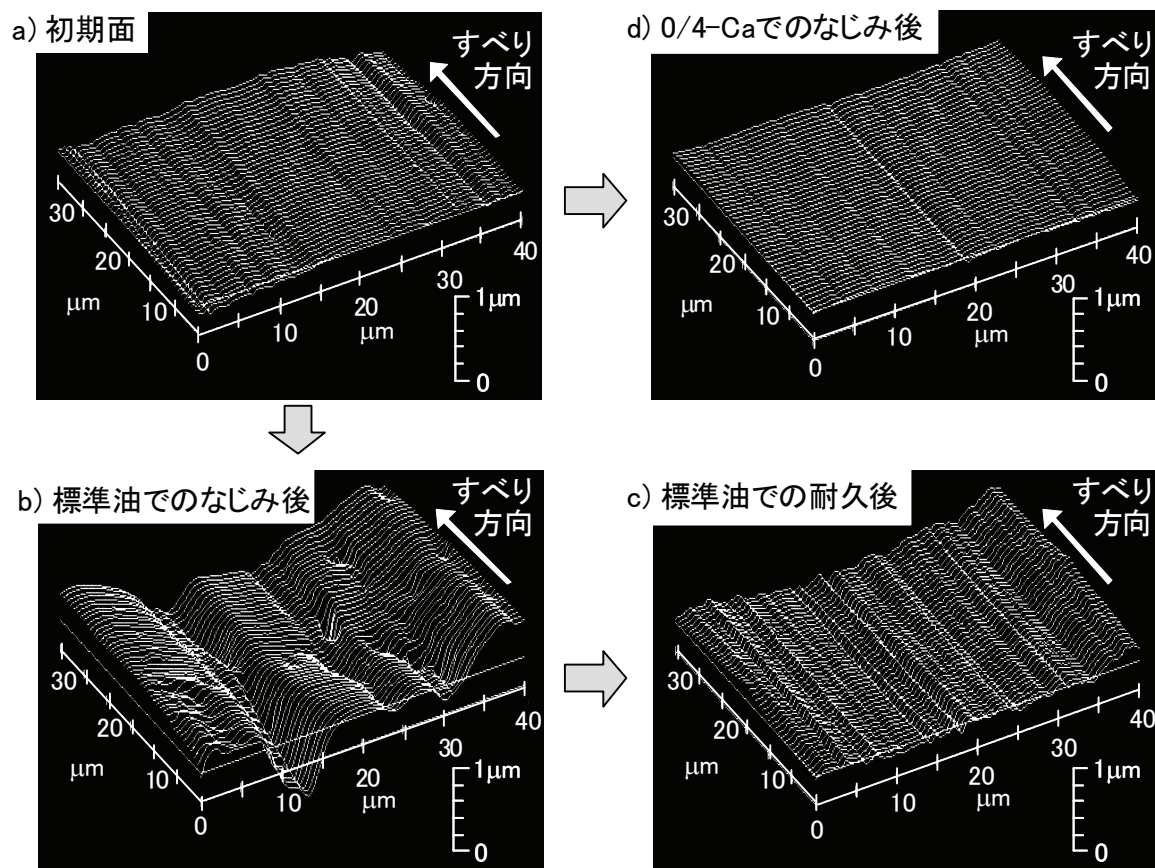


図4-7 ロックアップクラッチ鋼プレートの接触面粗さ形状

鋼プレートの接触面粗さとシャダーの発生、非発生との関係をまとめて、図4-8に示す。全般的には、シャダーが発生していないなじみ運転後において、接触面粗さが大きくなっている。標準油(4/4-Ca)、3/4-Ca および 2/4-Ca を用いたなじみ後と比較すると、過塩基性 Ca-スルホネート配合量の多い ATF を用いた場合ほど、粗さが大きいとの序列が認められる。一方、シャダーが発生した耐久試験後では全体的に小さな粗さを呈している。中性 Ca は 0/4-Ca とそれほど大きな差がなく、FM 非配合では標準油と同程度となっている。

上記の結果から、鋼プレートの接触面粗さとシャダーとの間には相関があり、粗さが大きいほどシャダーが生じにくくなっていることが考えられる。また、接触面粗さの形成には過塩基性 Ca-スルホネートが強く関与していると判断される。一方、中性 Ca-スルホネートおよび FM の接触面粗さに及ぼす影響は特に認められない。

鋼プレートと同様に、ペーパー摩擦材の接触面粗さとシャダーの発生、非発生との関係を

図4-9に示す. 鋼プレートの場合とは異なり, ペーパー摩擦材の接触面粗さには, シャダーとの相関は認められない. その要因としては, 主にセルロース繊維とフェノール樹脂によって構成されるペーパー摩擦材の硬さは鋼材に比べて小さく, 接触面粗さを測定した無負荷状態の場合に比べて, 荷重が付加された実際のしゅう動状態では, ペーパー摩擦材の接触面粗さが小さくなっていることが考えられる. なお, 摩擦材の接触面粗さは, 耐久試験後において小さくなっており, 詳細には試験時間の経過に伴い減少する傾向にある.

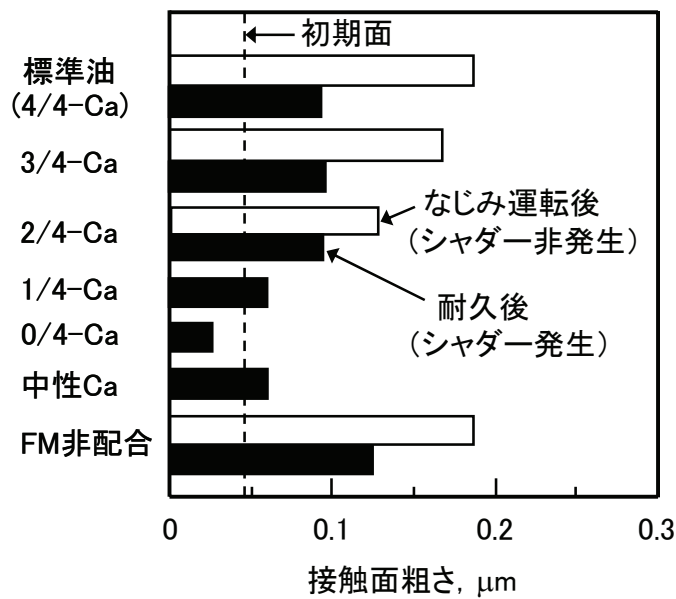


図4-8 鋼プレートの接触面粗さ

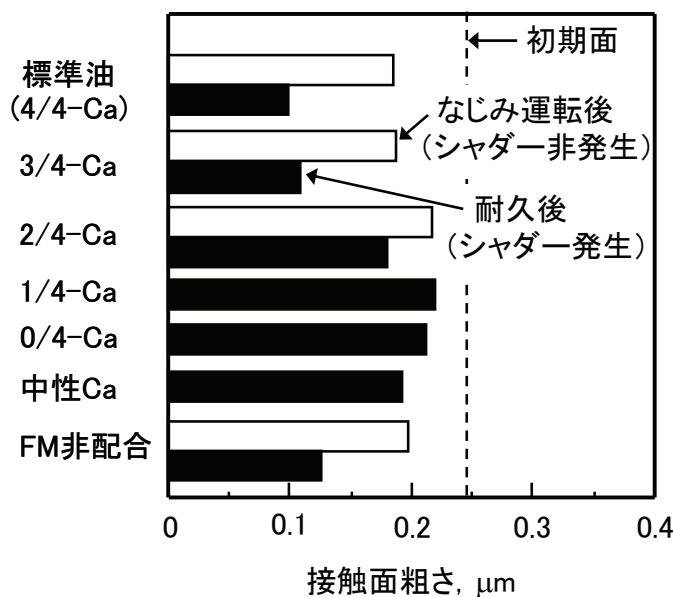


図4-9 ペーパー摩擦材の接触面粗さ

一方、鋼プレートの鏡面化や、ペーパー摩擦材の目詰りに起因する平滑化がシャダー防止性を低下させ、その場合には触針式粗さ計によって測定される表面粗さとシャダーとの間に相関が認められるとの報告がなされている<sup>90, 149)</sup>。そこで、触針式粗さ計による表面粗さ測定も実施し、表面粗さとシャダーとの相関性についても検討を行った。しかし、本検討範囲においては、鋼プレートの鏡面化およびペーパー摩擦材の目詰りは認められず、鋼プレートおよびペーパー摩擦材の両者とも、表面粗さとシャダーとの間に相関性は見出せなかった。したがって、鋼プレートの鏡面化やペーパー摩擦材の目詰りが生じない範囲では、接触面粗さの方が、表面粗さに比べてシャダー防止性への寄与度は大であると考えられる。

#### 4. 3. 3 混合潤滑モデルに基づく接触面粗さとシャダー防止性との関係解析

三田らが提示している湿式クラッチの観察結果に基づく混合潤滑モデル<sup>73, 148)</sup>の概略を図4-10 に示す。このモデルは、ペーパー摩擦材の比較的大きな粗さの凸部頂面の実接触部分を図4-10 a)に示した接触ユニットモデル形状に近似して、この部分における境界摩擦成分と流体摩擦成分を計算することで、クラッチ全体の $\mu$ を算出するものである。

このモデルを用いて、接触面粗さとシャダー防止性との関係についての解釈を試みた。シャダー発生速度域(2 m/s 以下)におけるロックアップクラッチの $\mu$ - $v$  特性を計算するため、実際のロックアップクラッチ材の物性、形状等に準じた表4-4に示すパラメータ値を用いた。

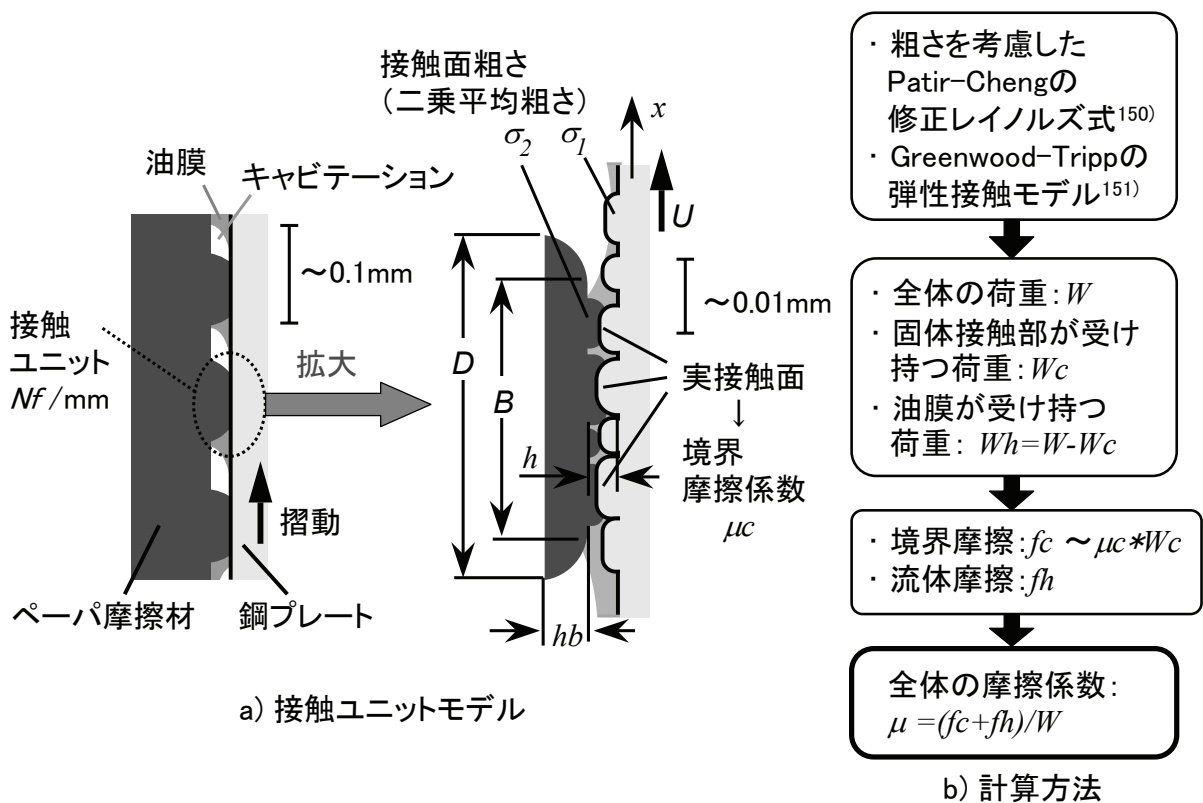


図4-10 湿式クラッチの混合潤滑モデル<sup>73, 148)</sup>の概略

表4-4 モデル計算に用いた各種パラメータ

弾性 - 鋼材	$E_1$	210 GPa
弾性 - ペーパー摩擦材	$E_2$	13 GPa
ポアソン比 - 鋼材	$\nu_1$	0.3
ポアソン比 - ペーパー摩擦材	$\nu_2$	0.4
潤滑油粘度	$\eta$	2 mPa·s
無荷重条件における境界膜のせん断強度	$\tau_0$	2 MPa
境界摩擦係数	$\mu_c$	0.05 ~ 0.3
鋼プレートの接触面粗さ	$\sigma_1$	0.05 ~ 0.25 $\mu\text{m}$ ( $Rq$ )
ペーパー摩擦材の接触面粗さ	$\sigma_2$	0.1 $\mu\text{m}$ ( $Rq$ )
接触ユニット数	$Nf$	12 /mm
接触ユニット幅	$D$	60 $\mu\text{m}$
形状パラメータ	$hb$	0.1 $\mu\text{m}$
	$B$	54 $\mu\text{m}$
すべり速度	$U$	0.1 ~ 2.2 m/s
圧縮応力		0.8 MPa

鋼プレートの接触面粗さ $\sigma_1$ を変えた場合の計算結果を図4-11 に示す。 $\sigma_1$  が大きい場合ほど、 $\mu$ - $v$  負勾配が小さくなる傾向が得られている。

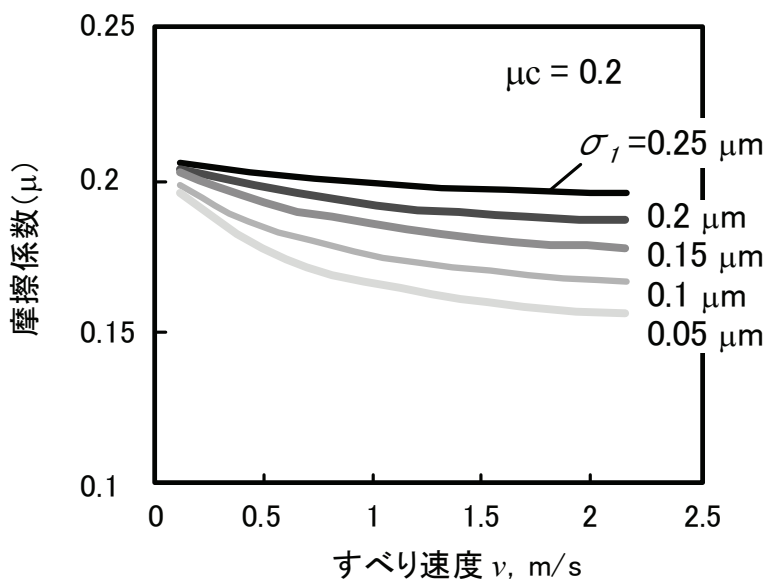


図4-11  $\mu$ - $v$ 特性に及ぼす粗さの影響

$\mu$ に対する境界摩擦成分と流体摩擦成分の内訳を、図4-12に模式的に示す。a)に示した接触面粗さが小さい場合には、すべり速度の増大に伴い、油膜形成が促進され、境界摩擦成分が減少し、全体の $\mu$ が小さくなる。一方、b)に示した粗さが大きい場合には、油膜が平均的に厚くなっても、接触面粗さ突起部において固体接触が維持されることで、境界摩擦成分の減少を抑制でき、大きな $\mu$ が保たれると考えられる。

したがって、前項に示した過塩基性 Ca スルホネートによる鋼プレートにおける接触面粗さの増大は、 $\mu$ - $v$  負勾配を減少させることによって、シャダー防止に作用していると考えられることができる。

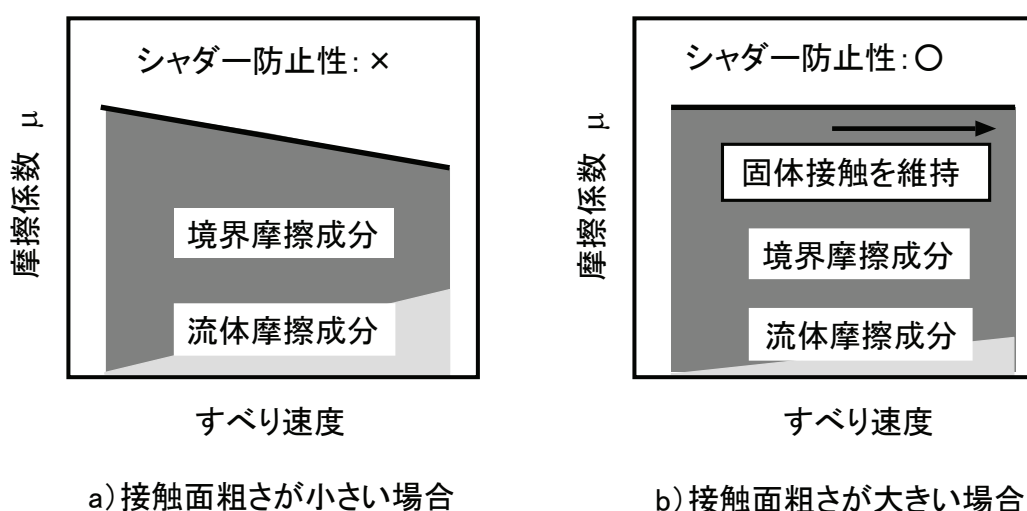


図4-12 接触面粗さの増大による湿式クラッチの $\mu$ - $v$  正勾配化機構

#### 4. 3. 4 接触面粗さの形成機構

EDX 分析によって測定した標準油を用いたなじみ運転後の鋼プレートにおける各種元素の分布状態を、接触面粗さ形状と対応付けて、図4-13に示す。Ca, O および P が、同一部分に多く検出されている。また、これらの元素は、接触面粗さの凸部に多く存在していることが分かる。

更に、標準油を供したなじみ運転後および耐久試験後の鋼プレートについて、Ar イオンスパッタを用いた XPS 分析によって、深さ方向の元素分布を測定した。摩擦面のスパッタ深さを  $\text{SiO}_2$  に対するエッチング速度 2 nm/min を用いた換算値で整理して、各元素の深さ分布を図4-14に示す。a) のなじみ運転後では、Ca, O および P を含む化合物が 400 nm 以上の深さまで存在していることが分かる。一方、b) の耐久試験後では、これら化合物の存在深さは 50nm 以下となっている。図4-14 と図4-7とを比較すると、反応物を厚く生成している場合ほど、接触面粗さが大きくなっていると言える。これらの結果から、鋼プレートの接触面粗さは、摩擦面に生成した反応物によって形成されていると推察される。

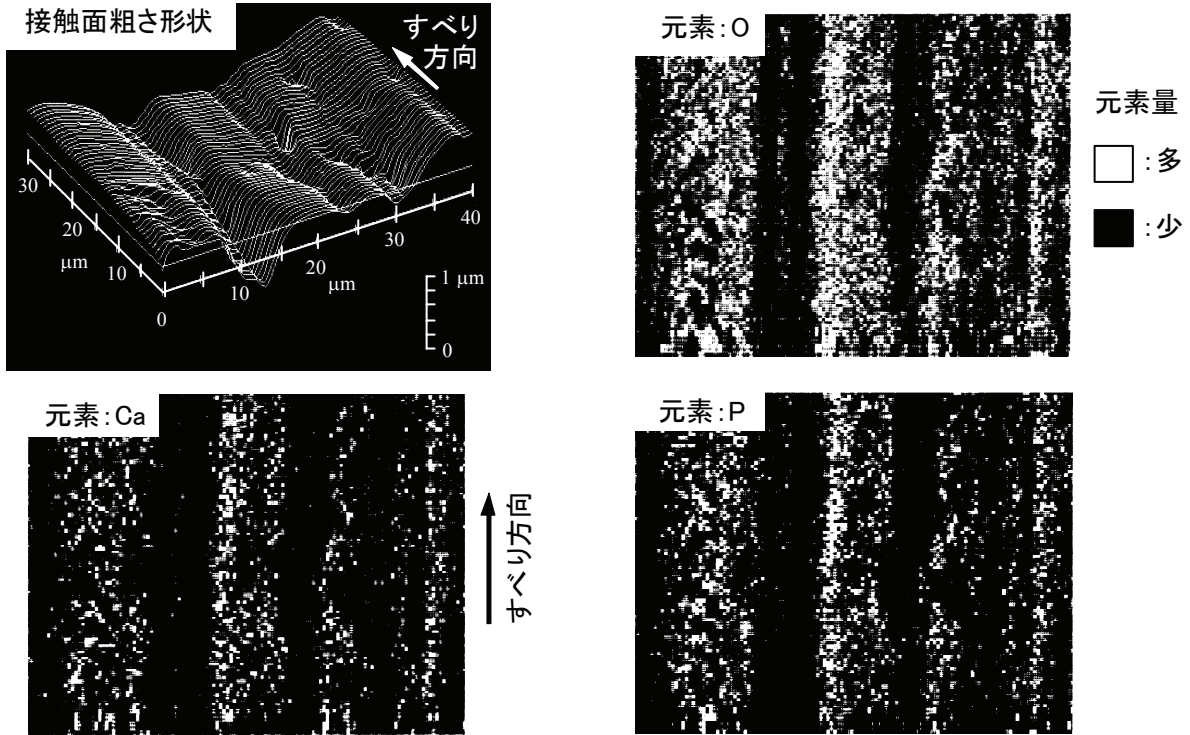


図4-13 鋼プレートの接触面粗さ形状と生成物の元素分布との比較  
(標準油を用いたなじみ運転後)

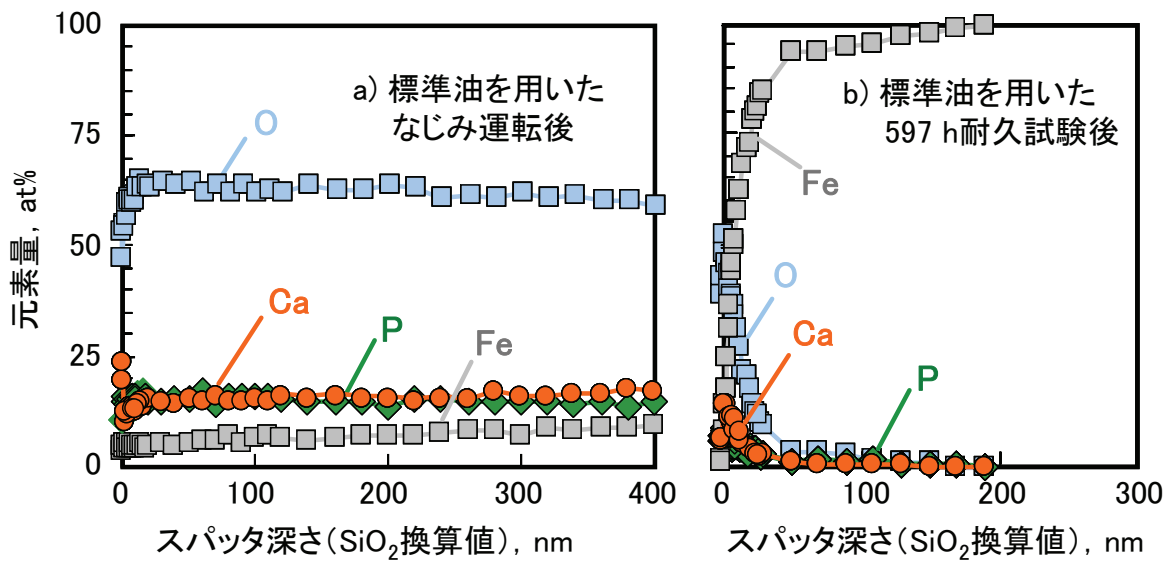


図4-14 XPS 分析によって測定した鋼プレート摩擦面における深さ方向の元素分布

標準油を用いたなじみ運転後における鋼プレート最表面の XPS スペクトルを図4-15に示す。得られたスペクトル波形から、鋼プレート摩擦面には、リン酸カルシウム、酸化カルシウム、炭酸カルシウムおよびリン酸鉄が生成していると推察される。これらは、過塩基性 Ca-スルホネート中の炭酸カルシウムおよびリン系極圧剤に起因する無機反応生成物と判断される。

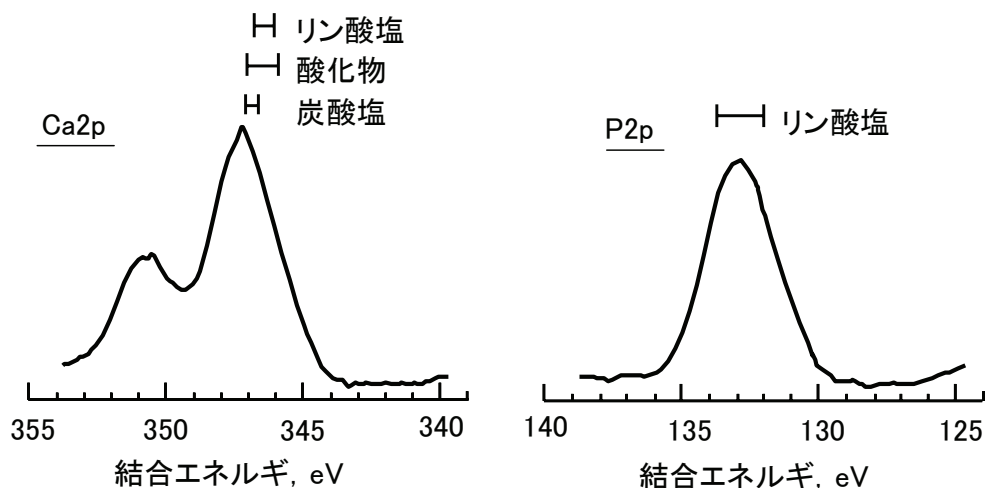


図4-15 鋼プレート摩擦面の XPS スペクトル(標準油を用いたなじみ運転後)

FT-IR 分析によって求めた ATF 中における炭酸カルシウムの残存量と、鋼プレートの接触面粗さとの関係を図4-16に示す。ATF 中の炭酸カルシウムの残存量が多いほど接触面粗さが大きくなっている。リン系極圧剤の残存量と接触面粗さとの関係を図4-17に示す。炭酸カルシウムの場合とは異なり、リン系極圧剤の残存量と接触面粗さとの間には相関が認められない。

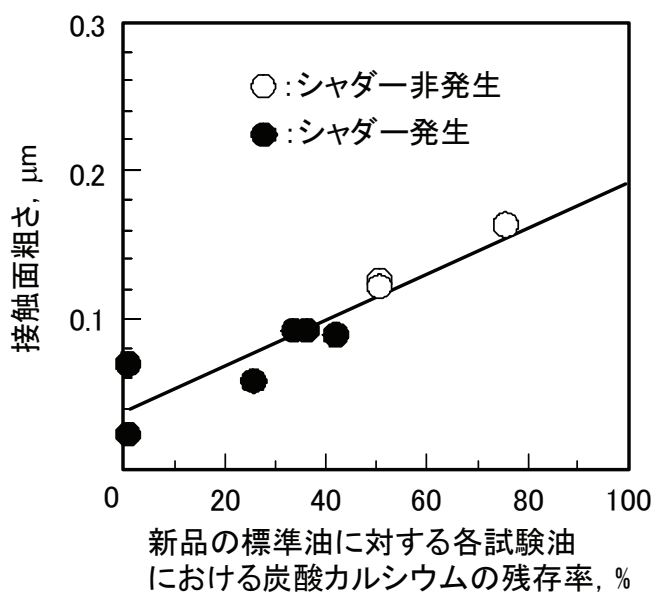


図4-16 炭酸カルシウムの残存量と接触面粗さとの関係

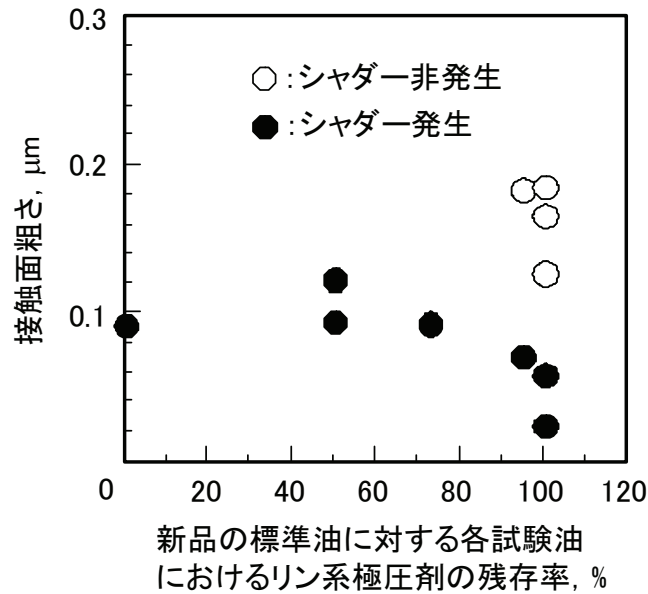


図4-17 リン系極圧剤の残存量と接触面粗さとの関係

以上の解析結果から推察される接触面粗さの形成機構を模式的に図4-18 に示す。鋼プレートの接触面粗さは、過塩基性 Ca-スルホネート中の炭酸カルシウムが主体となり、リン系極圧剤も反応に関与の上、摩擦面に炭酸カルシウム、酸化カルシウム、リン酸カルシウムおよびリン酸鉄等の厚さ数百 nm に至る機反応物を生成することによって、形成されると考えられる。すなわち、過塩基性 Ca-スルホネートの作用機構として、無機反応被膜の生成による接触面粗さの増大が、油膜が厚くなる高すべり速度領域において固体接触を維持し、 $\mu-v$  負勾配性を減少させることによって、シャダー防止に寄与していると推察される。

一方、シャダー防止効果を示した FM の接触面粗さに及ぼす影響は認められなかった。したがって、有機吸着膜生成など、接触面粗さ形成以外のシャダー防止要因も考慮する必要がある。

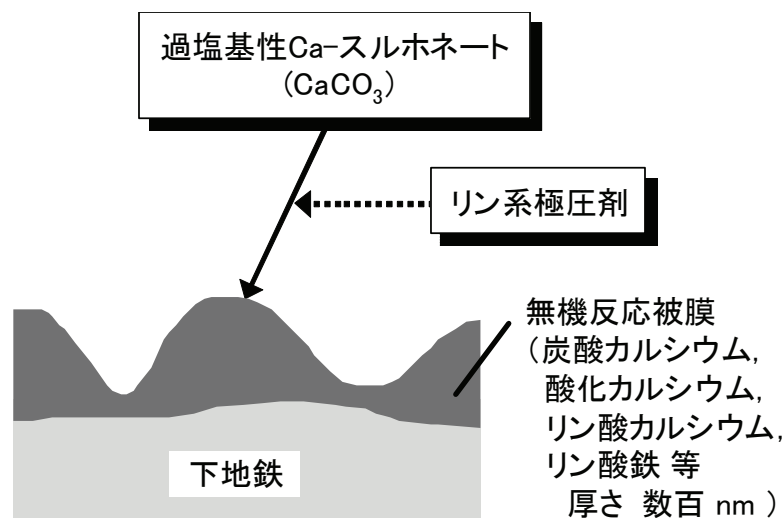


図4-18 摩擦面生成物による接触面粗さ形成の模式図

#### 4. 3. 5 境界摩擦特性とシャダーとの関係

接触面粗さ以外のシャダー防止への影響因子として、添加剤によって形成される吸着膜ないしは反応被膜の境界摩擦特性の関与が考えられる。そこで、クラッチ摩擦面の境界摩擦特性を評価することにより、ATF 添加剤の作用機構を検討した。

ボールオンプレート摩擦試験によって測定した台上シャダー試験後における鋼プレートしゅう動面での $\mu_c$ を図4-19に示す。 $\mu_c$ の大小とシャダーの発生、非発生との間には、4. 3. 2 項で述べた接触面粗さの場合ほどの明瞭な相関は認められない。しかし、詳細に見ると、標準油(4/4-Ca), 3/4-Ca, 2/4-Ca および FM 非配合において、いずれも $\mu_c$ はシャダー非発生品の方がシャダー発生品に比べて小さくなっている。このことから、接触面粗さのみならず、境界摩擦特性もまたシャダーに影響を及ぼし、境界摩擦係数が小さい方がシャダーを生じにくいと考えられる。

図4-19において、なじみ運転後に着目して標準油(4/4-Ca)~0/4-Caを比較すると、全般的に過塩基性Ca-スルホネートの配合量の多いものほど $\mu_c$ は小さくなっている。また、中性Ca-スルホネートを配合した中性Caに比べて、過塩基性Ca-スルホネートを配合した標準油の方が $\mu_c$ は小さい。FMについては、配合品である標準油の方が、配合されていないFM非配合に比べて小さな値となっている。したがって、過塩基性Ca-スルホネートおよびFMの配合が、 $\mu_c$ 低減に有効であると言える。

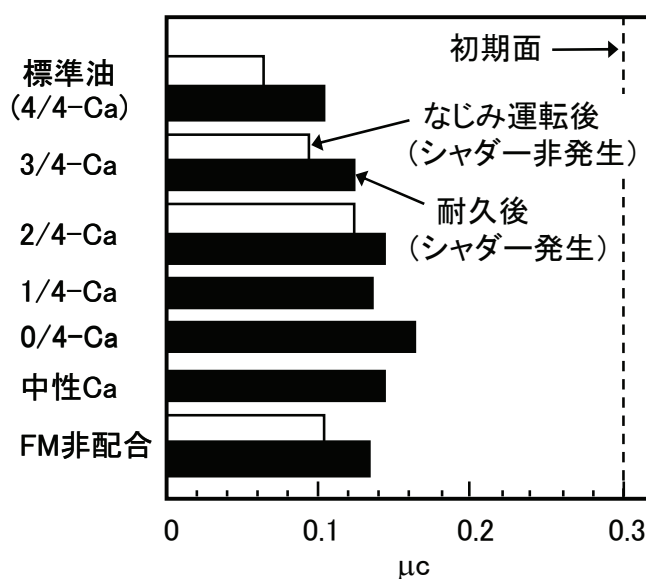


図4-19 鋼プレートにおける摩擦面の境界摩擦特性

同様に、ペーパー摩擦材しゅう動面での $\mu_c$ の測定結果を図4-20に示す。いずれの摩擦材も、供試 ATF によらず概ね一致した値を示している。すなわち、本検討範囲内では、摩擦材の境界摩擦特性に及ぼす ATF 添加剤の影響は小さいと判断される。ただし、ATF 添加剤は摩擦材に化学吸着膜を生成し得るとの指摘もされていることから<sup>93, 152, 153</sup>、添加剤および摩擦材の種類もしくは試験条件等によっては、ATF 添加剤がペーパー摩擦材の境界摩擦特性へも影響を及ぼし得ると考えられる。

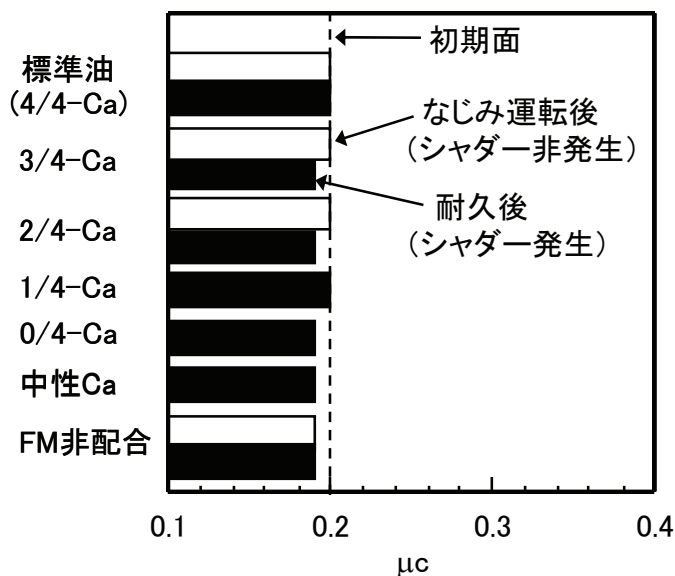


図4-20 ペーパー摩擦材における摩擦面の境界摩擦特性

#### 4. 3. 6 添加剤の境界摩擦低減作用

添加剤単独配合油を用いたスラストカラー摩擦試験後における鋼プレート摩擦面での  $\mu_c$  の測定結果を図4-21に示す。過塩基性 Ca-スルホネートおよび FM では、他の添加剤によるものよりも  $\mu_c$  が小さい。また、両者において、試作 ATF の標準油と同等の小さい  $\mu_c$  が得られている。この結果ならびに前項の結果から、過塩基性 Ca-スルホネートおよび FM によって、鋼材の摩擦面には、小さな境界摩擦係数を発現する境界潤滑膜が形成されていると推察される。また、試作 ATF の標準油によって実現される小さな  $\mu_c$  は、ATF 添加剤のうち主に過塩基性 Ca-スルホネートおよび FM に起因するものと考えられる。

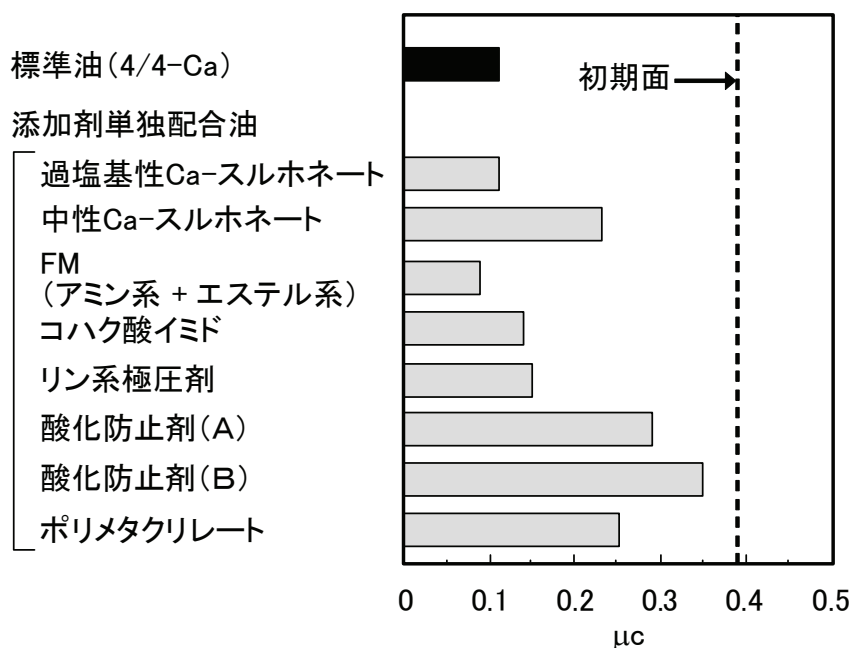
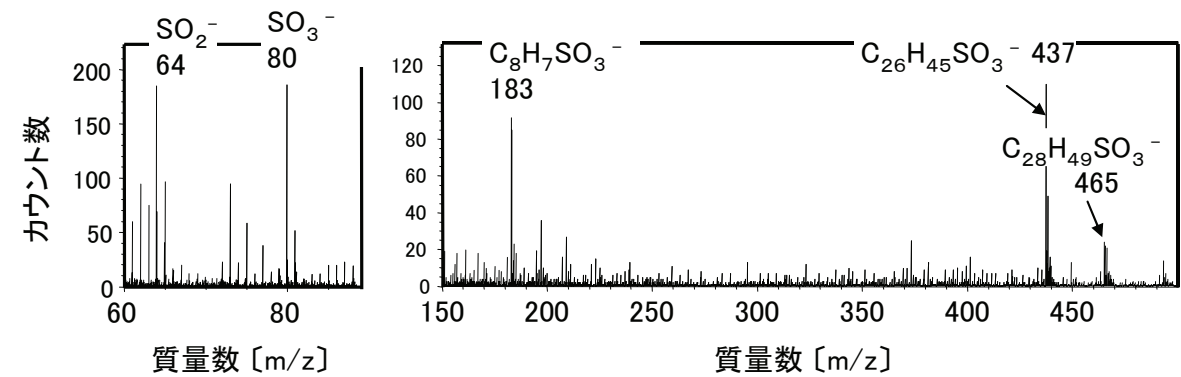


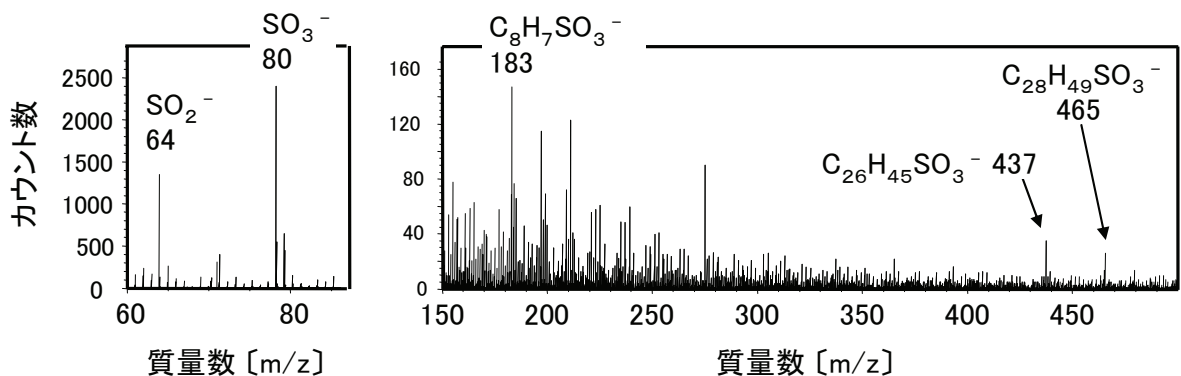
図4-21 各添加剤による摩擦面生成物の境界摩擦特性

過塩基性 Ca-スルホネート単独配合油を用いたスラストカラー摩擦試験後における鋼プレート摩擦面の TOF-SIMS 負イオンスペクトルを図4-22 b)に示す. 同図 a)には, 比較のために測定した添加剤である過塩基性 Ca-スルホネートそのもののスペクトルを示す. b)に示した摩擦面のスペクトルにおける質量数 64, 80, 183, 437 および 465 に, a)に示した添加剤のスペクトルと一致するピークが検出されている. これらは, それぞれ,  $\text{SO}_2^-$  (64),  $\text{SO}_3^-$  (80),  $\text{C}_8\text{H}_7\text{SO}_3^-$  (183),  $\text{C}_{26}\text{H}_{45}\text{SO}_3^-$  (437)および  $\text{C}_{28}\text{H}_{49}\text{SO}_3^-$  (465)に帰属される.

TOF-SIMS 分析による過塩基性 Ca-スルホネートならびにアミン系 FM に関する解析結果を表4-5にまとめて示す. 摩擦面から, 過塩基性 Ca-スルホネート, FMともに, それぞれの添加剤を構成するフラグメントが検出, 帰属されており, 過塩基性 Ca-スルホネートおよび FM が鋼材最表面に有機化学吸着膜を生成することが分かる.



a) 添加剤(過塩基性Ca-スルホネート)on Siウエハ



b) 過塩基性Ca-スルホネート配合油を用いた鋼プレート摩擦面

図4-22 TOF-SIMS スペクトルの測定例(負イオン)

表4-5 鋼材摩擦面の TOF-SIMS 分析結果

	電荷	質量, amu	検出イオン
過塩基性 Ca-スルホネート	正	40	Ca <sup>+</sup>
	負	64	SO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
		80	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
		187	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
		437	C <sub>26</sub> H <sub>45</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	465	C <sub>28</sub> H <sub>49</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
アミン系FM	正	84	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N <sup>+</sup>
		98	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sup>+</sup>
		112	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sup>+</sup>
		126	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> N <sup>+</sup>
		140	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sup>+</sup>

以上の TOF-SIMS 分析結果から推測される鋼プレートの摩擦面生成物を, 4. 3. 4項の図4-18 に示した摩擦面生成物の模式図に加えて, 図4-23 に示す. 接触面粗さを形成する無機反応被膜の上に, 更に過塩基性 Ca-スルホネートおよび FM による有機吸着膜が形成されていると推察される. 境界摩擦係数の低減は, 下地鉄に比べてせん断抵抗が小となる有機吸着膜を摩擦面最上層に生成したことに起因すると考えられる<sup>154)</sup>.

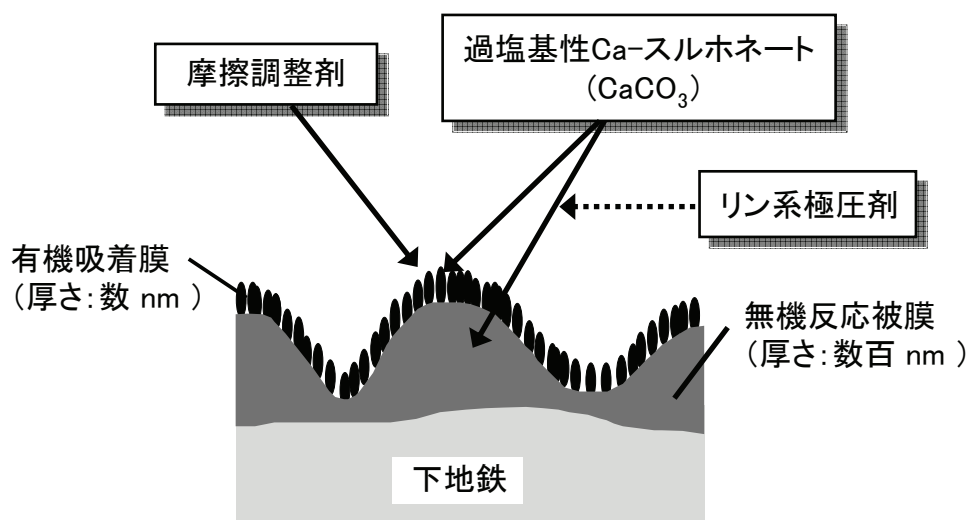


図4-23 鋼プレート摩擦面生成物の模式図

#### 4. 3. 7 混合潤滑モデルに基づく境界摩擦特性とシャッター防止性との関係解析

4. 3. 3項で述べた接触面粗さの場合と同様に、三田らの混合潤滑モデルを用いて、境界摩擦係数 $\mu_c$ を変化させた場合における $\mu$ - $v$ 特性の計算を行い、 $\mu_c$ とシャッターとの関係について検討した。計算条件については、鋼プレートの接触面粗さ $\sigma_f$ を  $0.15 \mu\text{m}$ (Rq) で一定とし、その他のパラメータ値については表4-4と同一にした。

$\mu$ - $v$ 特性の計算結果を図4-24に示す。 $\mu_c$ が小さくなるほど、すべり速度全域に亘って全体の $\mu$ が小さくなると共に、 $\mu$ - $v$ の負勾配性が減少し、正勾配化する傾向にある。その要因を模式的に図4-25に示す。図4-25 a)および b)に示すように、低速ほど境界摩擦成分の占める割合が大きく、 $\mu_c$ 低減の全体 $\mu$ への寄与度が大きくなり、 $\mu_c$ の低減が $\mu$ - $v$ 正勾配化をもたらすこととなる。

また、鋼材対鋼材系での検討結果であるが、有機吸着膜を形成する長鎖の脂肪酸、アミン等のFMによる $\mu$ - $v$ 正勾配化機構に関して、吸着と摩擦による吸着膜の脱離との平衡状態の観点から、低すべり速度条件ほど、摩擦面における吸着膜の被覆割合が高くなり、境界摩擦低減効果が増大することが実験的に示されている<sup>155)</sup>。鋼材対ペーパー摩擦材系での検討においても、オレイルアミン等のFMが、低すべり速度域での $\mu$ を低減し、 $\mu$ - $v$ 正勾配化の方向に作用することが報告されている<sup>91, 93)</sup>。これらのように、有機吸着膜を生成する添加剤の境界摩擦低減効果が、低速度域ほど大きくなることも、 $\mu$ - $v$ 正勾配化に寄与していると考えられる。

以上のように、前項に示した有機吸着膜を生成する過塩基性Ca-スルホネート、アミン系およびエステル系のFMによる鋼材の境界摩擦係数の低減は、 $\mu$ - $v$ 特性の正勾配化方向に作用し、それによりシャッター防止に寄与していると推察される。

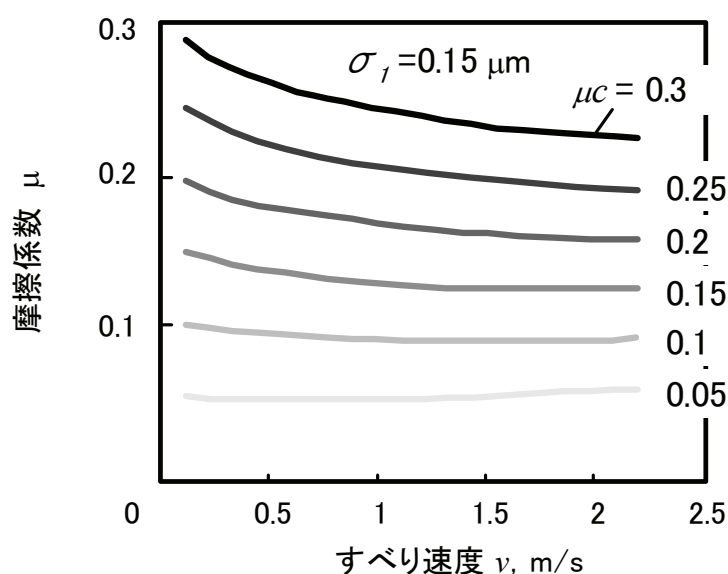


図4-24  $\mu$ - $v$ 特性に及ぼす境界摩擦係数の影響

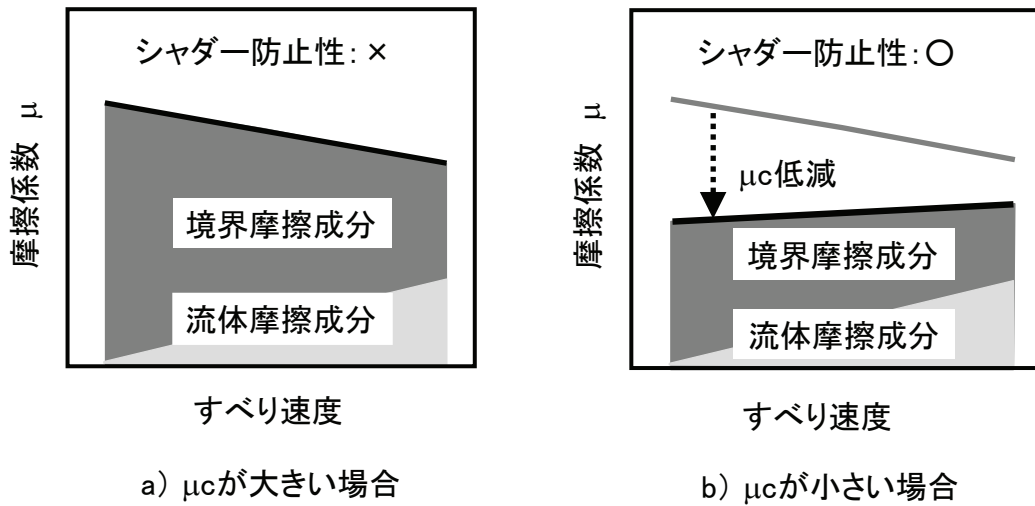


図4-25 境界摩擦係数の低減による湿式クラッチの $\mu$ - $v$  正勾配化機構

#### 4. 3. 8 シャダール防止性に及ぼす接触面粗さおよび境界摩擦特性の影響

台上シャダール試験後の鋼プレート試片における、接触面粗さおよび $\mu_c$  の測定値とシャダール発生の有無との関係をまとめて図4-26に示す。接触面粗さと $\mu_c$ との関係によって、シャダール発生域と非発生域とに二分されている。すなわち、シャダールが発生するか否かは、接触面粗さおよび $\mu_c$  のどちらか一方ではなく、両者に依存していることが分かる。シャダールの防止に望ましいのは、接触面粗さが大きく、かつ $\mu_c$  すなわち境界摩擦係数が小さい方向と言える。

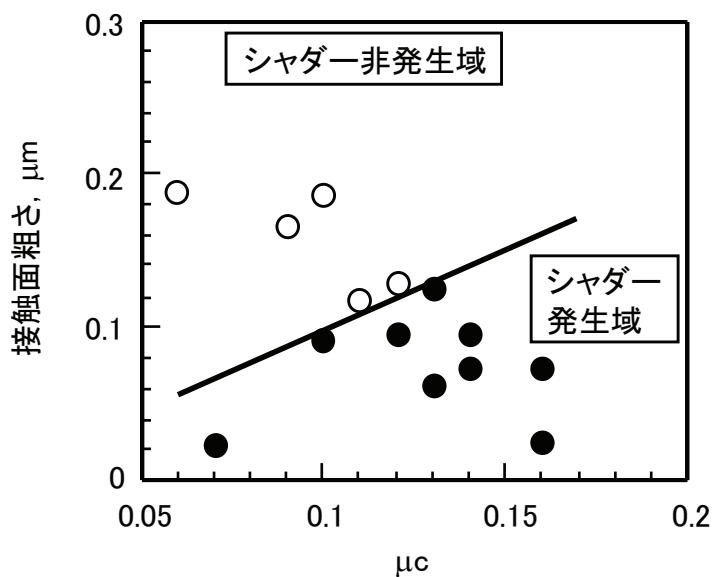


図4-26 接触面粗さおよび $\mu_c$  のシャダールとの関係

4. 3. 4項においては、「過塩基性 Ca-スルホネートが接触面粗さを増大する」との仮説を、更に4. 3. 6項において、「過塩基性 Ca-スルホネートおよび FM は境界摩擦係数を低減する」との仮説を提示した。これらの添加剤の作用機構に関する仮説について、図4-26 のマッピングを利用して、検証試験を行った。

試料油に 3/4-Ca を用いてシャダーが発生するまで台上試験を一旦実施した後、過塩基性 Ca-スルホネートもしくは FM を再添加してシャダーを収束させた際、接触面粗さおよび $\mu c$  がどのように変化するかを調査した。得られた結果を図4-27 に示す。シャダーの発生していない試料油 3/4-Ca を用いたなじみ運転後に対して、その耐久試験後では、接触面粗さが減少すると共に $\mu c$  が大きくなり、そのプロットはシャダー発生域に移行している。耐久試験後では、試料油中の過塩基性 Ca-スルホネートが炭酸カルシウム換算値で 67%消費していた。この消費量相当の過塩基性 Ca-スルホネートを再添加して台上シャダー試験を再開したところ、シャダーが収束した。再添加後の摩擦面を解析すると、図4-27 中の矢印部で示すように、鋼プレートの接触面粗さが大きくなると共に $\mu c$  は小さくなり、プロットがシャダー非発生域に移行していることを確認できた。

同様に、シャダー発生後の試料油 3/4-Ca において、アミン系 FM は初期添加量に対して 70%消費していた。エステル系 FM については、適切な分析法を見出すことができず、消費量を定量することはできなかつた。そこで、アミン系 FM のみを初期添加量の 70%刻みで添加しながら、台上シャダー試験を再開したところ、初期添加量の 3 倍相当量を添加した時点でシャダーが収束した。この場合には、図4-27 に示すように、接触面粗さはほとんど変化することなく、 $\mu c$  だけが小さくなり、シャダー非発生域にプロットが移行していることを確認した。

以上の検証試験の結果は、「接触面粗さの増大には過塩基性 Ca-スルホネートが機能し、境界摩擦係数の低減には過塩基性 Ca-スルホネートおよび FM が機能する」とした仮説と符合し、それを裏付けるものである。

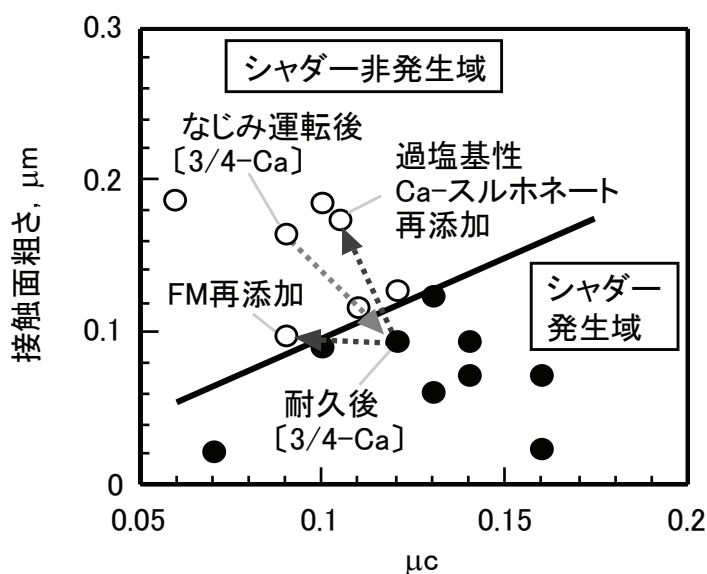


図4-27 推察した添加剤作用機構の検証

#### 4.4 結 言

シャダー防止寿命の長い ATF の設計指針を得るべく、実機のスリップ制御自動変速機を用いた台上試験によってシャダー防止効果を有する ATF 添加剤を特定すると共に、摩擦面の表面形状、摩擦面生成物、境界摩擦特性および $\mu$ - $v$ 特性とシャダーとの関係を検討することにより、見出した有効添加剤のシャダー防止機構を明らかにした。新たに得られた知見を以下にまとめる。

- (1) 過塩基性 Ca-スルホネートおよび FM が優れたシャダー防止効果を有し、ATF への両者の適量配合がシャダー防止性の長寿命化に対して有効となる。
- (2) ロックアップクラッチの鋼プレートしゅう動部の接触面粗さおよび境界摩擦特性とシャダー発生の有無との間には相関が認められ、接触面粗さが大きく、かつ境界摩擦係数が小さい場合ほど、優れたシャダー防止効果が得られる。
- (3) 接触面粗さの増大は、油膜が厚くなる高すべり速度領域における固体接触割合の減少を抑制し、 $\mu$ - $v$  負勾配性を低減させることによって、また境界摩擦係数の低減は、クラッチ全体の摩擦に及ぼすその寄与度が低速度域ほど大きく、 $\mu$ - $v$  正勾配化に作用することで、シャダー防止に寄与していると推察される。
- (4) 添加剤の作用機構に関して、過塩基性 Ca-スルホネートは、過塩基性成分である炭酸カルシウムが鋼材表面に厚さ数百 nm に至る無機反応被膜を生成することにより、接触面粗さを増大し、過塩基性 Ca-スルホネートおよび FM は、鋼材最表面に有機化学吸着膜を生成し、境界摩擦係数を低減することで、シャダー防止に作用していると推察される。

## 第5章 自動変速機油による湿式クラッチの高摩擦化技術<sup>156)</sup>

### 5.1 緒言

多段自動変速機に用いられる湿式クラッチでは、前章で述べた正勾配の $\mu$ - $v$ 特性のみならず、摩擦によって動力伝達がなされるため、高摩擦を発現することが望まれる<sup>97, 157)</sup>。湿式クラッチの摩擦特性は、ペーパー摩擦材の組成、気孔性、材料物性、表面形状およびATF添加剤とクラッチしゅう動部材との相互作用などに大きく依存することが知られている<sup>15, 73, 91, 149, 152, 157, 158)</sup>。これらに着目した研究開発の取組みにより、湿式クラッチにおいて高摩擦化と $\mu$ - $v$ 特性の適正化との両立が図られてきた。しかしながら、自動変速機の小型化、軽量化につながる湿式クラッチの小径化およびプレート枚数削減、ならびにエンジンの高出力化などに対応するべく、湿式クラッチには更なる高摩擦化が求められている。

高摩擦化を具現化する手法例として、混合潤滑となるしゅう動条件下において、ペーパー摩擦材の低弾性率化や接触部の平坦化によって、真実接触面積を増大させ、境界摩擦成分の占める割合を大きくすることが有効との提案がなされている<sup>159)</sup>。一方、ATF添加剤によって生成される吸着膜もしくは反応被膜に着目し、境界摩擦そのものを増大させる手法について検討した報告はほとんど見当たらない。

そこで、本章では、変速用湿式クラッチの高摩擦化に有効なATFの設計指針を得ることを目的とし、摩擦増大を可能とする添加剤を見出すと共に、湿式クラッチの摩擦特性とクラッチプレート摩擦面における生成物の組成、生成物の境界摩擦特性ならびに表面形状との関係に着目し、有効添加剤の作用機構を解析した結果について述べる。

### 5.2 実験方法

#### 5.2.1 試料油

高摩擦化検討に際して、着目すべきATF添加剤の種類<sup>160)</sup>を選定するため、ポリメタクリレート(粘度指数向上剤)、コハク酸イミド(分散剤;標準型,硫黄含有型の2種類)、リン系極圧剤および過塩基性Ca-スルホネート(清浄剤)の各種添加剤を基油へ順に追加配合した基礎検討用フルードを調製した。代表的なフルード組成を表5-1に示す。なお、一部を除く各添加剤の配合量に関しては、前章と同様に、それぞれの値をアルファベット記号によって記述する。本章に示す組成表中において、同一記号は、表4-1および表4-2に用いたもの(a~j)を含めて、同一量を意味する。表5-1において、ポリメタクリレートの配合量は、基礎検討用フルード3の100℃における動粘度が市販ATFと同程度の7.7 mm<sup>2</sup>/sとなるよう設定した。標準型のコハク酸イミド、リン系極圧剤および過塩基性Ca-スルホネートの配合量は、それぞれATFにおける一般的な量とした。硫黄含有型のコハク酸イミド配合量は、標準型のコハク酸イミドと窒素含有量が同一となるように設定した。なお、本一連の検討に用いた基油は、100℃での動粘度が4.0 mm<sup>2</sup>/sの水素化精製パラフィン系鉱油で、前章に用いたものと同じである。

高摩擦化に有効な添加剤として着目することとした硫黄系化合物については、より詳細に検討すべく、各種の硫黄系添加剤を用いて表5-2に示す単純組成フルードおよび解析用 ATF を調製した。解析用 ATF において硫黄系添加剤以外の組成は、前章の標準油と同一である。本検討に用いた硫黄系添加剤を図5-1に示す。各化合物名に関して、以後本章では図5-1中の[ ]内に記した略名で称する。

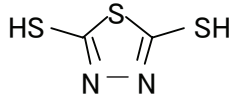
硫黄系添加剤の配合量は、単純組成フルードでは 0.17 mass%S 一定とし、解析用 ATF では 0.50 mass%S 一定とした。供試フルードの調製に際しては、単独では油に溶解しにくい硫黄系添加剤も存在するため、予めコハク酸イミドと希釈用基油との混合および加熱かくはんによって、硫黄系添加剤を可溶化させた状態で配合する手順に統一した。

表5-1 基礎検討用フルードの組成

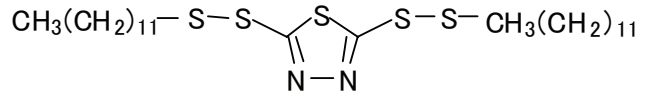
	基礎検討用フルード					
	1	2	3	4	5	6
ポリメタクリレート (粘度指数向上剤)	—	k %	←	←	←	←
コハク酸イミド (分散剤)	標準型	—	f %	—	—	—
	硫黄含有型	—	—	—	l %	←
リン系極圧剤	—	—	—	—	e %	←
過塩基性Ca-スルホネート (清浄剤, 摩擦調整剤)	—	—	—	—	—	a %
基油	残り					

表5-2 硫黄系添加剤検討用フルードの組成

	単純組成 フルード	解析用ATF
ポリメタクリレート	k %	i %
コハク酸イミド (標準型)	f %	f %
過塩基性Ca-スルホネート	—	a %
アミン系FM + エステル系FM	—	c + d %
リン系極圧剤	—	e %
酸化防止剤 (A) + (B)	—	g + h %
シリコーン消泡剤	—	j %
硫黄系添加剤 [コハク酸イミドとの加熱・混合 によって可溶化]	0 mass%S もしくは 0.17 mass%S	0 mass%S もしくは 0.50 mass%S
基油	残り	

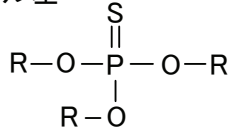


ジメルカプトチアゾール [DMTD]



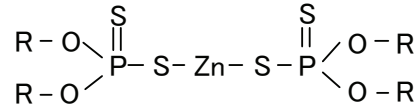
ジドデシルジチオチアゾール [C12-S2-TD]

R: アルキル基

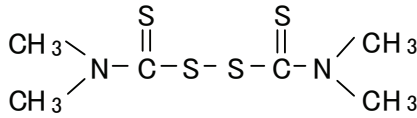


チオフォスフェート [TP]

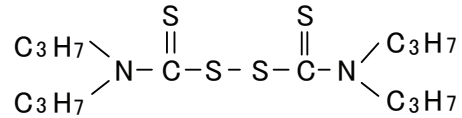
R: 2級アルキル基



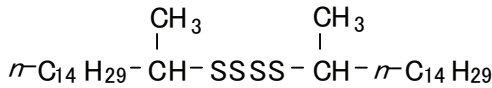
ジアルキルジチオリン酸亜鉛 [ZDTP]



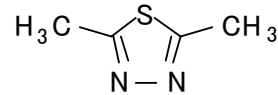
ビス(ジメチルチオカルバミル) ジスルフィド  
[C1-TC-S2]



ビス(ジブチルチオカルバミル) ジスルフィド  
[C3-TC-S2]



C<sub>16</sub> α-オレフィン テトラスルフィド [C16-S4]

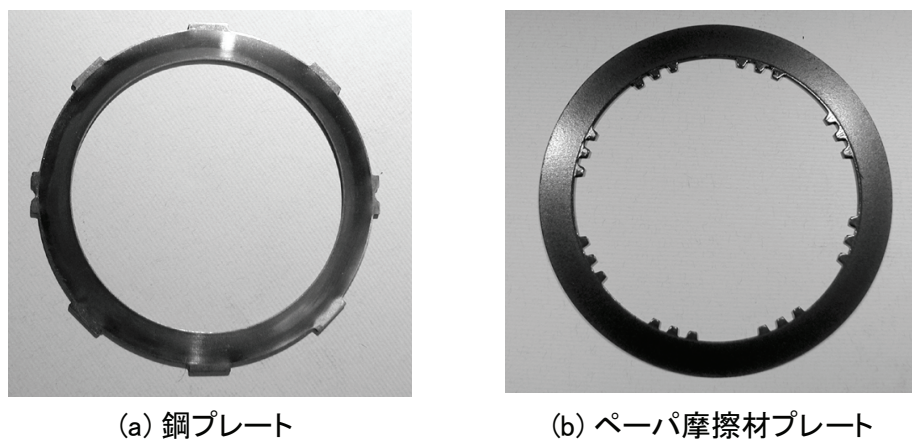


ジメチルチアゾール [C1-TD]

図5-1 供試した硫黄系添加剤

### 5. 2. 2 湿式クラッチの摩擦特性評価

SAE No.2 摩擦試験によって変速用湿式クラッチの摩擦特性を評価した。本試験では、図5-2に示す鋼プレートとペーパー摩擦材プレートとをそれぞれ4枚と3枚用いて、それらを交互に重ね合わせた状態で組み込んでいる。評価方法は、自動車技術会規格M348-02<sup>75)</sup>に準じた。図5-3に示すように、静摩擦試験として静止状態から0.7 rpmの極低速でしゅう動を開始した際の最大摩擦係数 $\mu_s$ の測定、および動摩擦試験として回転数3600 rpmから0 rpmまでの摩擦制動を行った際の1800 rpm時点での摩擦係数 $\mu_d$ の測定を交互に繰り返した。これらの摩擦特性のうち、本検討では実際の多段自動変速機において、変速クラッチ部でのすべりを生じることなく動力伝達が可能なトルク容量の指標となる $\mu_s$ に着目した。フルードの温度は100℃である。



(a) 鋼プレート

(b) ペーパー摩擦材プレート

図5-2 SAE No.2 摩擦試験に供したクラッチプレート

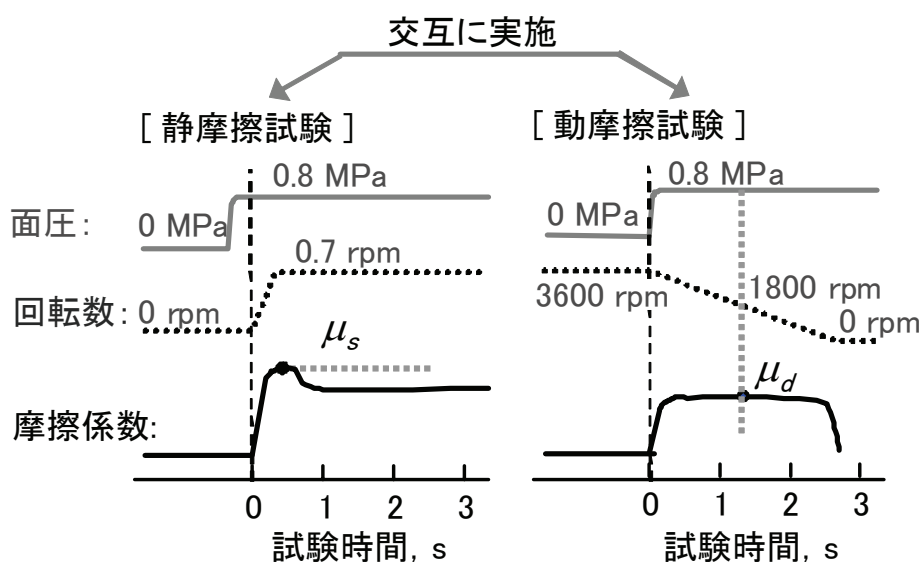


図5-3 SAE No.2 摩擦試験における $\mu_s$ および $\mu_d$ の測定条件

### 5. 2. 3 境界摩擦特性の評価

SAE No.2 摩擦試験によってクラッチプレートの摩擦面には、フルード添加剤に起因する吸着膜ないしは反応被膜などの境界膜が生成されることが考えられる。プレート摩擦面に生成した境界膜の摩擦特性を評価するため、前章の4. 2. 4項に準じて、ボールオンプレート摩擦試験によって $\mu_c$ を測定した。鋼プレートおよびペーパー摩擦材プレートの脱脂方法についても、前章と同一である。

### 5. 2. 4 摩擦面生成物の分析

SAE No.2 摩擦試験終了後のクラッチプレート摩擦最表面を XPS, TOF-SIMS および EDX によって分析して、生成した境界膜の同定、定量を行った。供試試片の脱脂ならびに洗浄方法は、前項のボールオンプレート摩擦試験の場合と同一である。

### 5.3 結果および考察

#### 5.3.1 摩擦増大に有効な ATF 添加剤種の選定

SAE No.2 摩擦試験における $\mu_s$ に及ぼす各 ATF 添加剤の影響を図5—4に示す。添加剤の追加配合に伴う $\mu_s$ の変化に着目すると、標準型および硫黄含有型のコハク酸イミドを配合した場合に $\mu_s$ が増大している。特に、硫黄含有型の配合によって0.18以上の高い値が得られている。したがって、コハク酸イミドおよび硫黄系添加剤のフルードへの配合は湿式クラッチの高 $\mu_s$ 化に有効であると言える。

ここで、コハク酸イミドについては、一般的にATFの必須添加剤とされている。本研究では、更なる高 $\mu_s$ 化に有効な ATF 組成を見出すべく、コハク酸イミドが存在するフルード組成系において、硫黄系添加剤に着目し、 $\mu_s$  増大に有効な化合物の詳細検討を行うこととした。

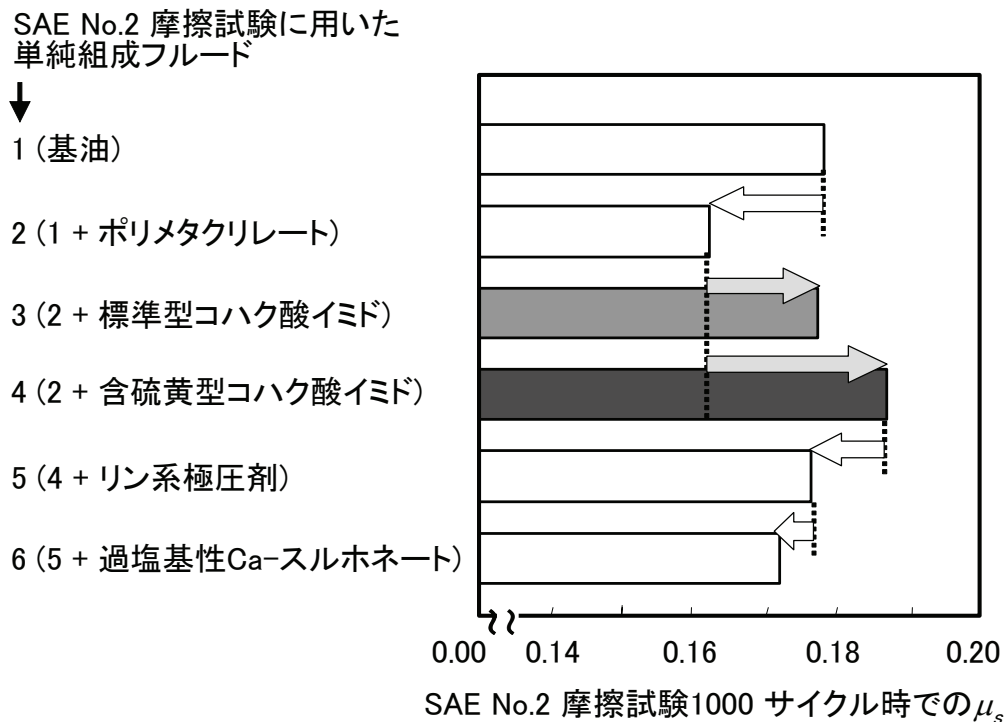


図5—4 湿式クラッチの静摩擦特性に及ぼす ATF 添加剤の影響

### 5.3.2 硫黄系添加剤の高摩擦化効果

各種の硫黄系添加剤を配合した単純組成フルードを用いた SAE No.2 摩擦試験での $\mu_s$ を図5-5に示す. DMTD 配合フルードおよび C12-S2-TD 配合フルードでは, 硫黄系添加剤非配合フルードに比べて, 2000 回繰返し時まで, 大きな $\mu_s$  が得られている. 特に, DMTD 配合では0.2 程度の高い $\mu_s$ を発現している. なお, 本検討範囲では高 $\mu_s$ が得られた場合においても, ペーパー摩擦材のはく離, 著しい摩耗や目詰りなどの, クラッチプレート表面の損傷は認められなかった.

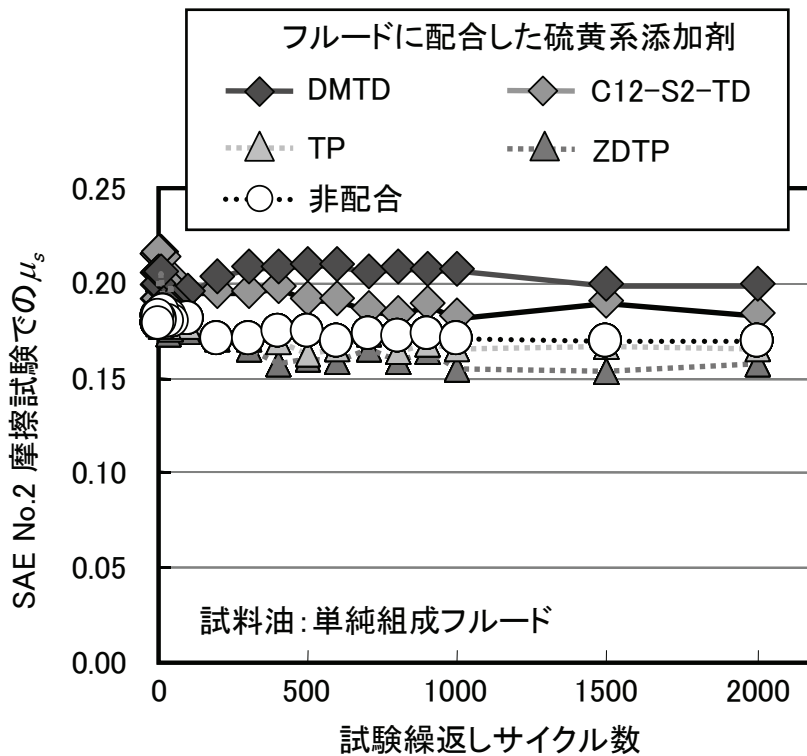


図5-5 湿式クラッチの静摩擦特性に及ぼす単純組成フルード系における硫黄系添加剤の影響

解析用 ATF における各種硫黄系添加剤の $\mu_s$ への影響を図5-6に示す. 同図には, 参考として製品 ATF の $\mu_s$ も付記している. 解析用 ATF では, DMTD 配合フルードおよび, 新たに評価に加えた C16-S4 ならびに C1-TC-S2 を配合したフルードにおいて, 硫黄系添加剤非配合フルードに比べて高 $\mu_s$ が得られている. 特に, C16-S4 配合では0.18 程度の高 $\mu_s$ が2000 回繰返し試験時まで安定して得られている.

以上の結果から、DMTD、C16-S4 および C1-TC-S2 などの硫黄系添加剤の ATF への配合が、湿式クラッチの高 $\mu_s$ 化に有効であることが明らかとなった。

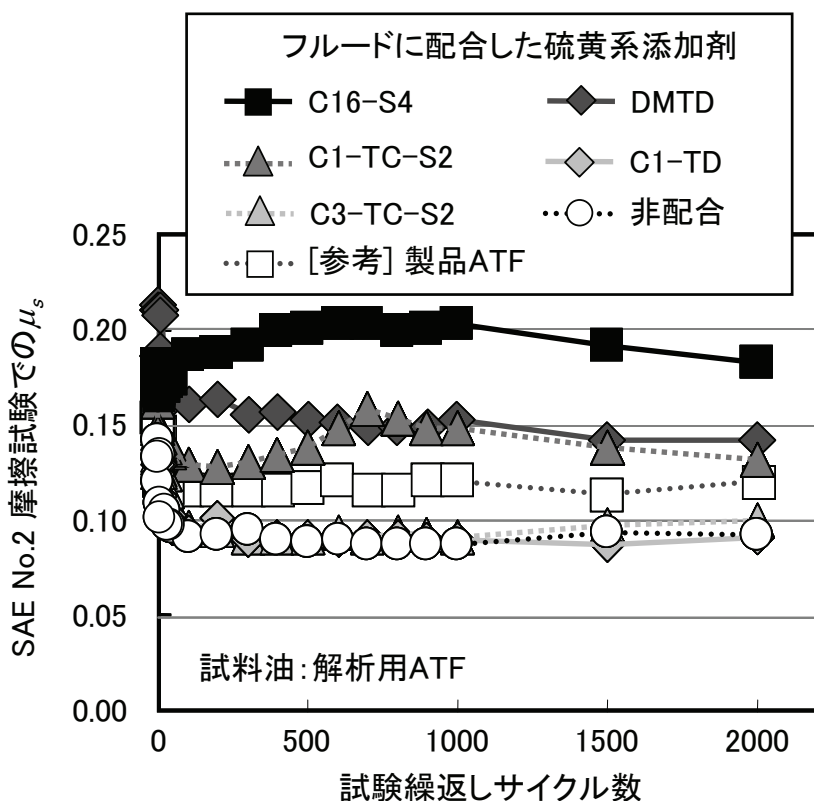


図5-6 湿式クラッチの静摩擦特性に及ぼす解析用 ATF 系における硫黄系添加剤の影響

### 5. 3. 3 湿式クラッチの $\mu_s$ と摩擦面生成物の境界摩擦特性との関係

ボールオンプレート摩擦試験によって測定した SAE No.2 摩擦試験後における鋼プレートおよびペーパー摩擦材プレートの $\mu_c$ と、SAE No.2 摩擦試験終了時の $\mu_s$ との関係について、図5-7にまとめて示す。全体的には単純組成系と解析用 ATF 系によらず、鋼プレートおよびペーパー摩擦材のそれぞれにおいて、 $\mu_c$  と $\mu_s$  に相関が認められ、 $\mu_c$  が大きい場合ほど SAE No.2 摩擦試験での $\mu_s$  が大きい傾向にある。したがって、SAE No.2 摩擦試験での高 $\mu_s$  発現は、鋼プレートおよびペーパー摩擦材プレート両者の摩擦面に、大きな境界摩擦係数を有する境界膜を生成したことに起因すると推察される。

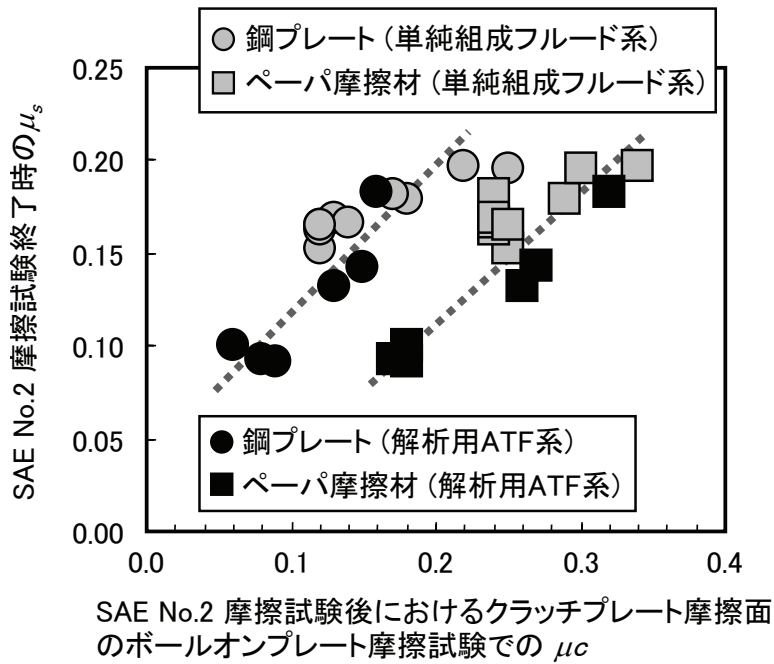


図5-7 クラッチプレート摩擦面の境界摩擦特性( $\mu_c$ )とSAE No.2 試験での $\mu_s$ の関係

#### 5.3.4 摩擦面生成物の同定

単純組成フルードを用いたSAE No.2 摩擦試験終了後における鋼プレート摩擦最表面の硫黄化合物に関するXPS スペクトルを図5-8に示す。スペクトル波形から、DMTD 配合およびC12-S2-TD 配合フルードを用いた摩擦最表面には、硫化物、有機硫黄化合物および硫酸塩が混在していることが分かる。

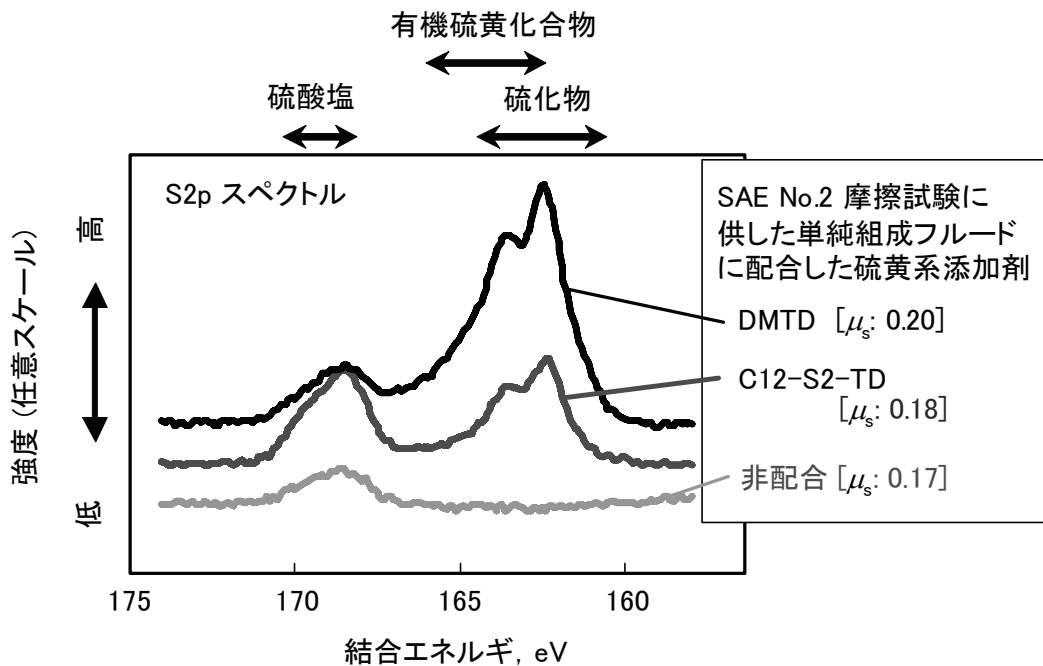


図5-8 SAE No.2 試験後における鋼プレート摩擦面の硫黄に関するXPS スペクトル

DMTD 配合単純組成フルードを用いた鋼プレート摩擦面の鉄元素に関する XPS スペクトルを図5-9に示す。硫化鉄に起因するピークが得られており、前述した硫化物は主に硫化鉄<sup>161)</sup>であると判断される。

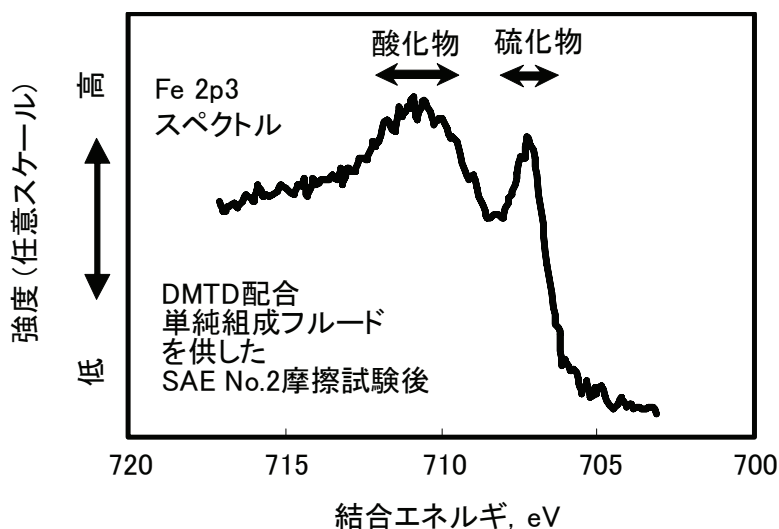
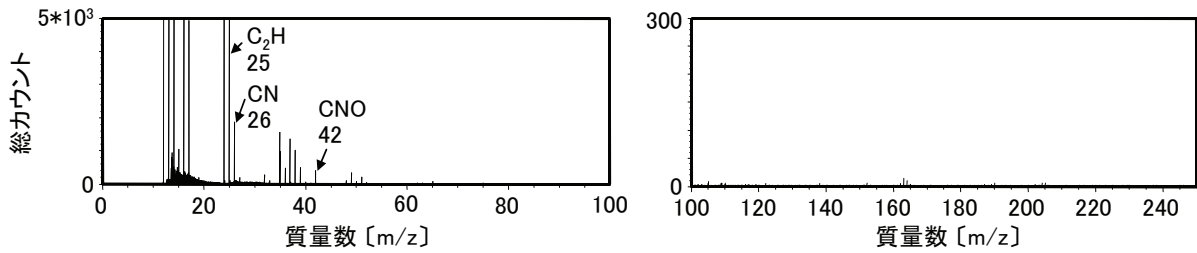


図5-9 SAE No.2 試験後における鋼プレート摩擦面の鉄に関する XPS スペクトル

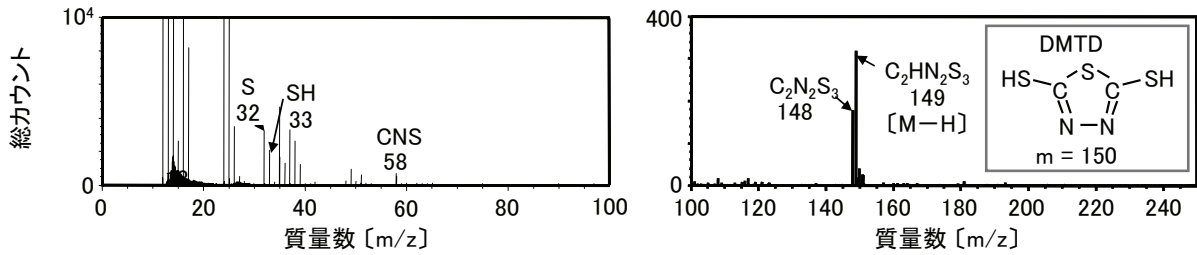
硫黄系添加剤非配合および DMTD を配合した単純組成フルードを用いた SAE No.2 摩擦試験後の鋼プレート摩擦面の TOF-SIMS 分析における負イオンスペクトルを図5-10に示す。比較のために、添加剤であるコハク酸イミドならびに、DMTD とコハク酸イミドとの加熱混合物のスペクトルも図5-10に併記する。

図5-10 c)の硫黄系添加剤非配合フルードを用いた摩擦面では、a)の添加剤であるコハク酸イミドのスペクトルと同様に、質量数が 50 以上の領域にフラグメントイオンはほとんど認められない。一方、d)に示した DMTD 配合フルードを用いた摩擦面からは、CNS(質量数: 58), CNSO<sub>3</sub>(106), CNSFe(114), C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(148), C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Fe(198), C<sub>2</sub>N<sub>3</sub>SFe<sub>2</sub>(210)などの有機硫黄化合物に帰属される特徴的なフラグメントイオンが検出されている。これらの多くは、b)に示した添加剤である DMTD とコハク酸イミドとの加熱混合物そのもののスペクトルには現れていない。したがって、摩擦面には DMTD が分解、変質した上で化学吸着していると考えられる。ただし、図5-10 d)の DMTD 配合フルードを用いた摩擦面には、CNS(58), CNSFe(114), C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(148)のピークも存在しており、DMTD の構造をほぼ維持した状態での化学吸着膜も混在していると推察される。

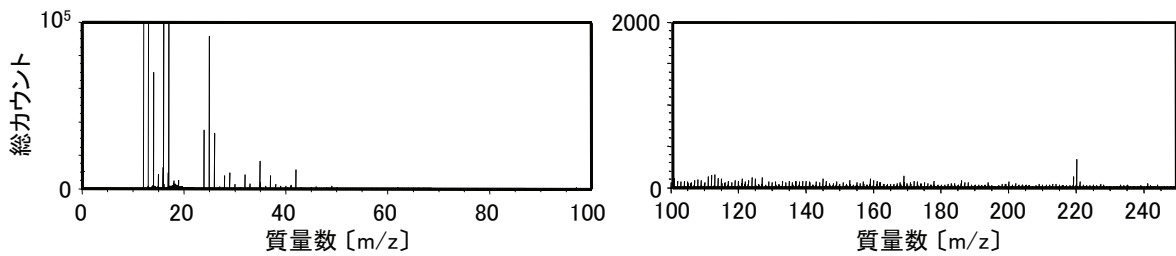
また、別途 TOF-SIMS 分析を実施した C12-S2-TD 配合フルードを用いた摩擦面の負イオンスペクトルにも、CNS(58), CNSO<sub>3</sub>(106), CNSFe(114), C<sub>2</sub>HS<sub>4</sub>(153), C<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Fe(168), C<sub>4</sub>HS<sub>2</sub>Fe(169)などの有機硫黄化合物のフラグメントイオンが検出された。ただし、この摩擦面からは、C12-S2-TD 添加剤単独から検出される CNS(58)および C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(148)のフラグメントイオンは検出されなかった。



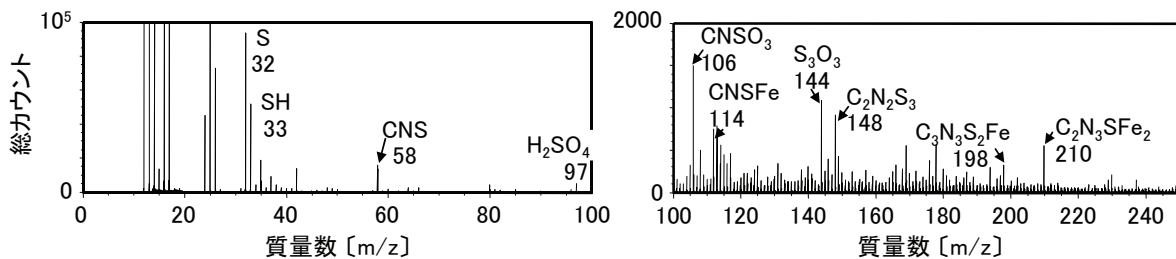
a) コハク酸イミド(添加剤のスペクトル)



b) コハク酸イミドと DMTD の加熱・混合物(添加剤のスペクトル)



c) 硫黄系添加剤非配合の単純組成フルードを用いた SAE No.2 試験後の鋼プレート摩擦面



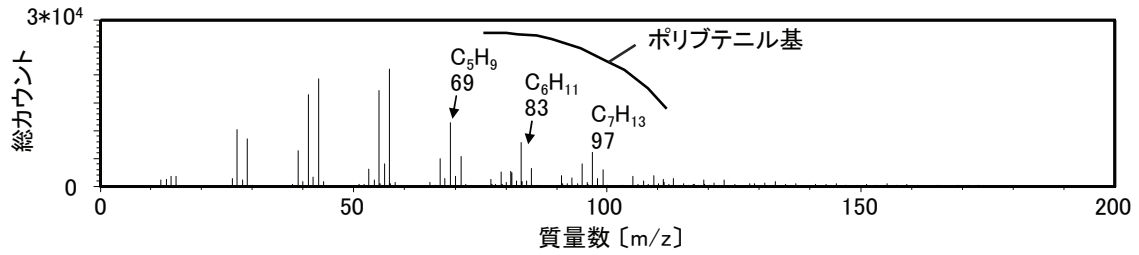
d) DMTD 配合単純組成フルードを用いた SAE No.2 試験後の鋼プレート摩擦面

図5-10 鋼プレート摩擦面および添加剤の TOF-SIMS スペクトル(負イオン)

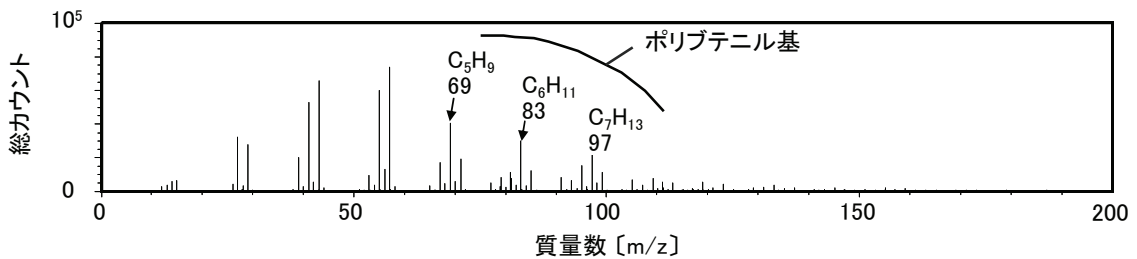
これらの TOF-SIMS 分析の結果から、前述した XPS 分析で検出された摩擦面の有機硫黄化合物に関しては、フルードに配合した硫黄系添加剤の分解物、変質物、ないし添加剤の初期構造をほぼ維持した吸着物をも含む混合物から成っていると推察される。

添加剤であるコハク酸イミド、および DMTD とコハク酸イミドとの加熱混合物、ならびに硫黄系添加剤非配合および DMTD を配合した単純組成フルードを用いた鋼プレート摩擦面の正イオンスペクトルを図5-11 に示す。同図の a)および b)に示した添加剤である

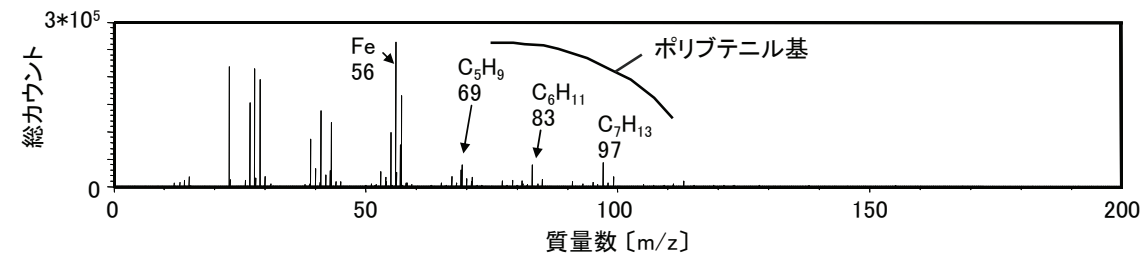
コハク酸イミドおよび DMTD とコハク酸イミドとの加熱混合物に着目すると、正イオン側では特徴的な DMTD のフラグメントイオンは現れないものの、コハク酸イミドのポリブテニル基に由来する  $C_5H_9(69)$ ,  $C_6H_{11}(83)$ ,  $C_7H_{13}(97)$ などのフラグメント<sup>162)</sup>が検出されている。これらのフラグメントは、図5-11 c)の硫黄系添加剤非配合を用いた摩擦面のみならず、d)の DMTD 配合油を用いた場合にも認められる。これらの結果は、DMTD とコハク酸イミドの両者が共存する DMTD 配合油を用いた場合に、硫黄系添加剤による吸着膜のみでなく、コハク酸イミドによる吸着膜も形成していることを示唆するものである。



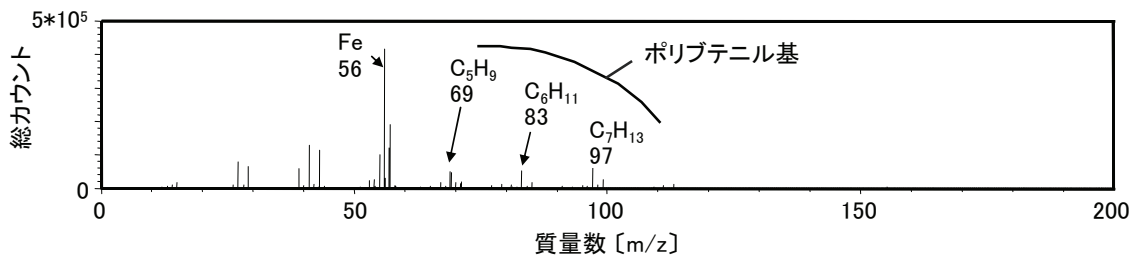
a) コハク酸イミド(添加剤のスペクトル)



b) コハク酸イミドと DMTD の加熱・混合物(添加剤のスペクトル)



c) 硫黄系添加剤非配合の単純組成フルードを用いた SAE No.2 試験後の鋼プレート摩擦面



d) DMTD 配合単純組成フルードを用いた SAE No.2 試験後の鋼プレート摩擦面

図5-11 鋼プレート摩擦面および添加剤の TOF-SIMS スペクトル(正イオン)

以上の XPS 分析および TOF-SIMS 分析の結果をまとめると、摩擦最表面には、硫黄化合物として、硫化鉄、有機硫黄化合物ならびに硫酸塩が混在していると言える。このうち、有機硫黄化合物は、硫黄系添加剤が分解、変質、ないし添加剤の初期構造をほぼ維持した状態で吸着したものと考えられる。また、可溶化剤として硫黄系添加剤と加熱、混合させたコハク酸イミドの吸着膜も共存していると推察される。

### 5.3.5 摩擦増大に有効な摩擦面生成物の特定

摩擦面に生成した境界膜の組成と $\mu_s$ との関係を検討するため、硫黄化合物の XPS スペクトルに関して、3.3.1項に記したモリブデン化合物の場合と同様に、カーブフィッティング法によって図5-12 に示すように硫化鉄、有機硫黄化合物および硫酸塩についての波形分離を行い、それぞれの硫黄化合物を定量した。

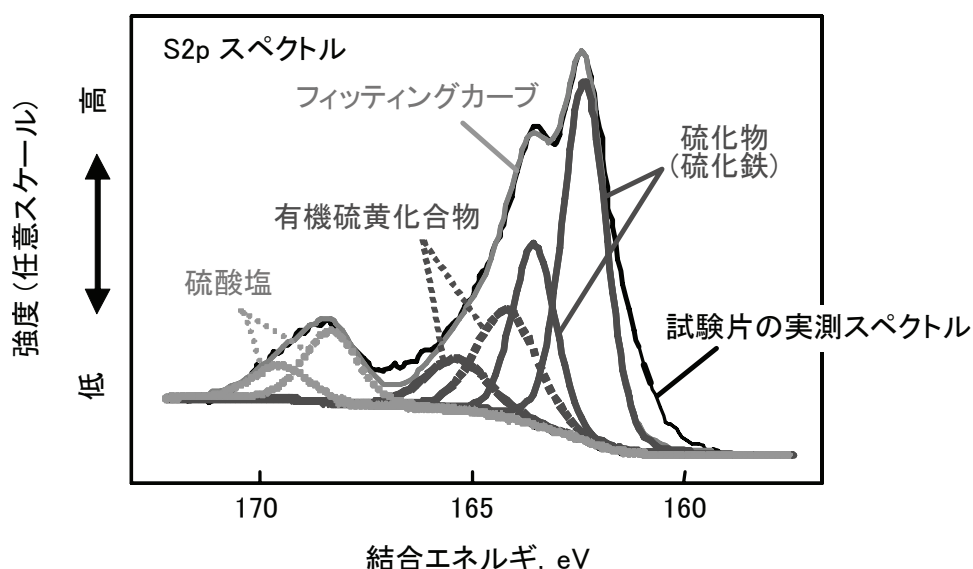


図5-12 硫黄に関する XPS スペクトルのカーブフィッティング例  
(試料: DMTD 配合単純組成フルードを用いた SAE No.2 試験後の鋼プレート)

単純組成フルードを用いた SAE No.2 摩擦試験終了後の鋼プレート摩擦最表面の生成物量を図5-13 に示す。硫黄化合物に関して、硫化鉄および有機硫黄化合物(図中▼記号にて両者の和を表示)が多く生成している場合ほど、SAE No.2 摩擦試験の $\mu_s$ が大き

い傾向にある。この結果は、和田らの金属/金属間の摩擦を対象としたベルト式無段変速機フルードの境界膜を解析した結果<sup>163, 164)</sup>と一致する。

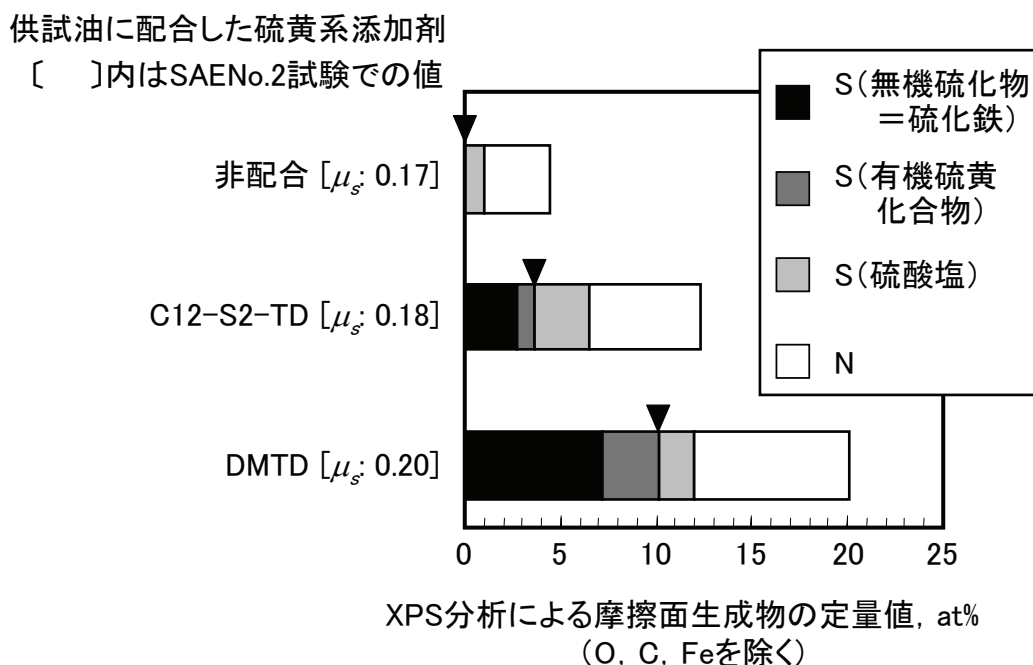


図5-13 単純組成フルードを用いた鋼プレートにおける摩擦面生成物量

解析用 ATF を用いた SAE No.2 摩擦試験終了後における鋼プレート摩擦面の生成物量を図5-14 に示す。単純組成フルードの場合と同様に、硫化鉄および有機硫黄化合物の生成量が多い場合に、大きな $\mu_s$  が得られている傾向が認められる。また、硫黄系添加剤非配合フルードでは、添加剤のリン系極圧剤および過塩基性 Ca-スルホネートにそれぞれ由来するリン化合物およびカルシウム化合物が多く生成しており、この場合の $\mu_s$  は 0.09 と小さい。リン系極圧剤と過塩基性 Ca-スルホネートに関しては、図5-4に示したように、 $\mu_s$  低減方向に作用することが判明している。図5-14において、硫黄系添加剤を配合した解析用 ATF を用いた場合には、硫化鉄および有機硫黄化合物が多く生成するほど、リン化合物およびカルシウム化合物の生成量が相対的に減少する傾向にあり、それと共に $\mu_s$  が大きくなっている。すなわち全般的には、硫化鉄および有機硫黄化合物を多く生成し、かつリン化合物およびカルシウム化合物の生成が相対的に少ない場合ほど、湿式クラッチの $\mu_s$  が増大していると言える。

供試油に配合した硫黄系添加剤  
〔 〕内はSAENo.2試験での値

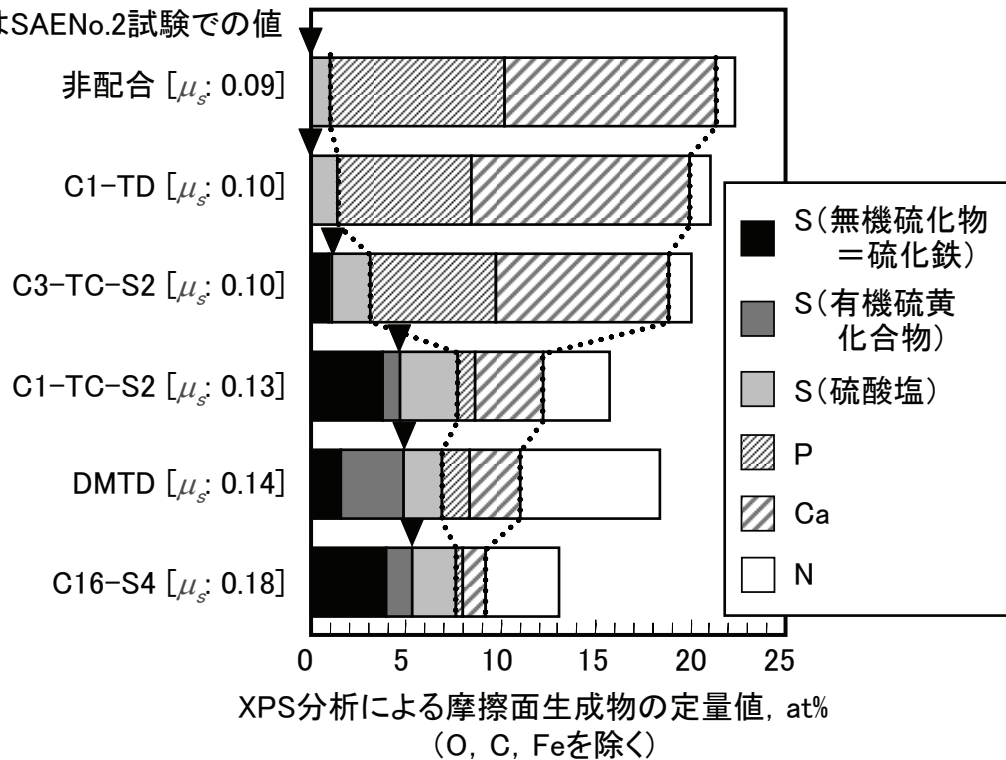


図5-14 解析用 ATF を用いた鋼プレートにおける摩擦面生成物量

単純組成フルードを用いたペーパー摩擦材プレート摩擦面の生成物量を図5-15 に、解析用 ATF を用いた摩擦面における生成物量を図5-16 に示す。なお、ここで検出されている硫化鉄および鉄元素は相手鋼プレートからの移着物と考えられ、シリコン元素はペーパー摩擦材に配合されているけい藻土に由来するものである。

相手材の移着物および気孔が存在するペーパー摩擦材では、図5-13 および図5-14 に示した鋼プレートの場合ほどの明確な序列は得られていないものの、全般的には鋼プレート側で得られた知見と符合し、単純組成系では硫化鉄および有機硫黄化合物が多く存在している場合ほど、解析用 ATF 系では相対的に硫化鉄および有機硫黄化合物が多く存在し、リン化合物およびカルシウム化合物が少ない場合ほど、SAE No.2 試験での  $\mu_s$  が増大している傾向にある。

供試油に配合した硫黄系添加剤  
〔 〕内はSAENo.2試験での値

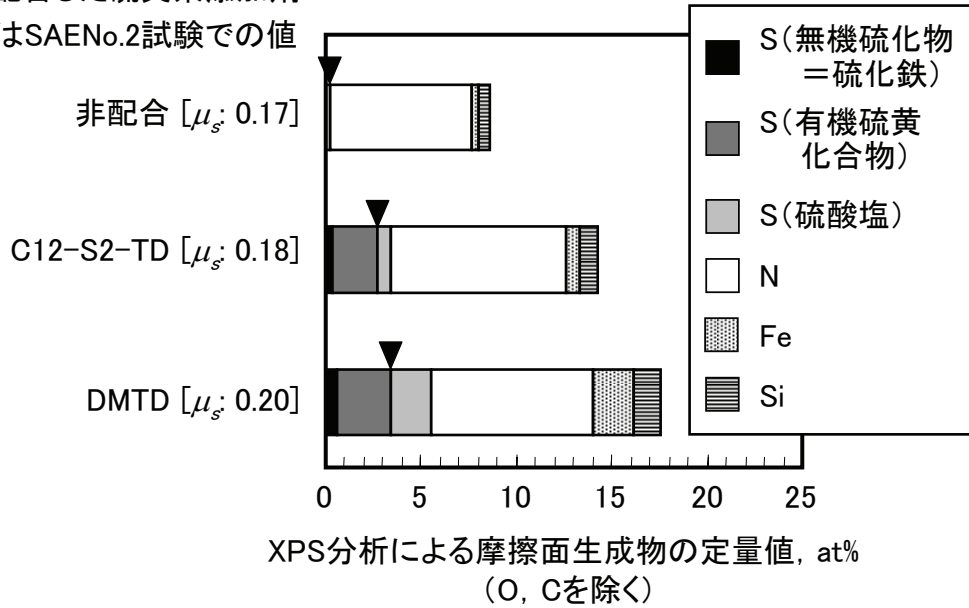


図5-15 単純組成フルードを用いたペーパー摩擦材における摩擦面生成物量

供試油に配合した硫黄系添加剤  
〔 〕内はSAENo.2試験での値

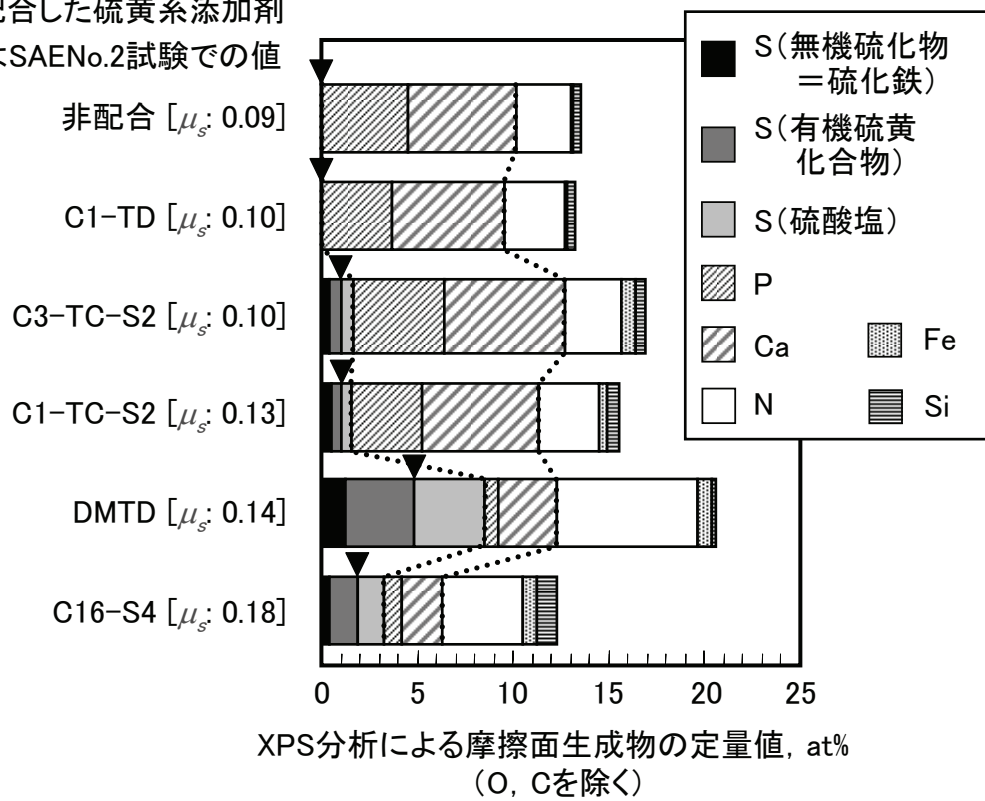


図5-16 解析用ATFを用いたペーパー摩擦材における摩擦面生成物量

次いで、硫黄系添加剤の種類と摩擦面生成物の境界摩擦特性との関係を検討するため、代表的な硫黄系添加剤配合フルードを用いたSAE No.2 試験後のクラッチプレート摩擦面に関して、ボールオンプレート試験によって測定した $\mu_c$  を図5-7より抜粋し、図5-17にまとめる。C12-S2-TD および DMTD を配合した単純組成フルードを用いた場合、ならびに DMTD および C16-S4 を配合した解析用ATFを用いた場合では、鋼プレートおよびペーパー摩擦材の両摩擦面における $\mu_c$  が増大しており、それらの値は、標準物質の硫化鉄における約 $\mu_c$  0.3 に近づいていることが分かる。

図5-17とXPS分析結果を示した図5-13～図5-16を比較して、摩擦面生成物の組成と境界摩擦特性との関係に着目すると、鋼プレートおよびペーパー摩擦材のそれぞれについて、硫化鉄および有機硫黄化合物の生成量が多く、かつ相対的にリン化合物およびカルシウム化合物の生成量が少ない摩擦面が、大きな境界摩擦係数を発現していると言える。

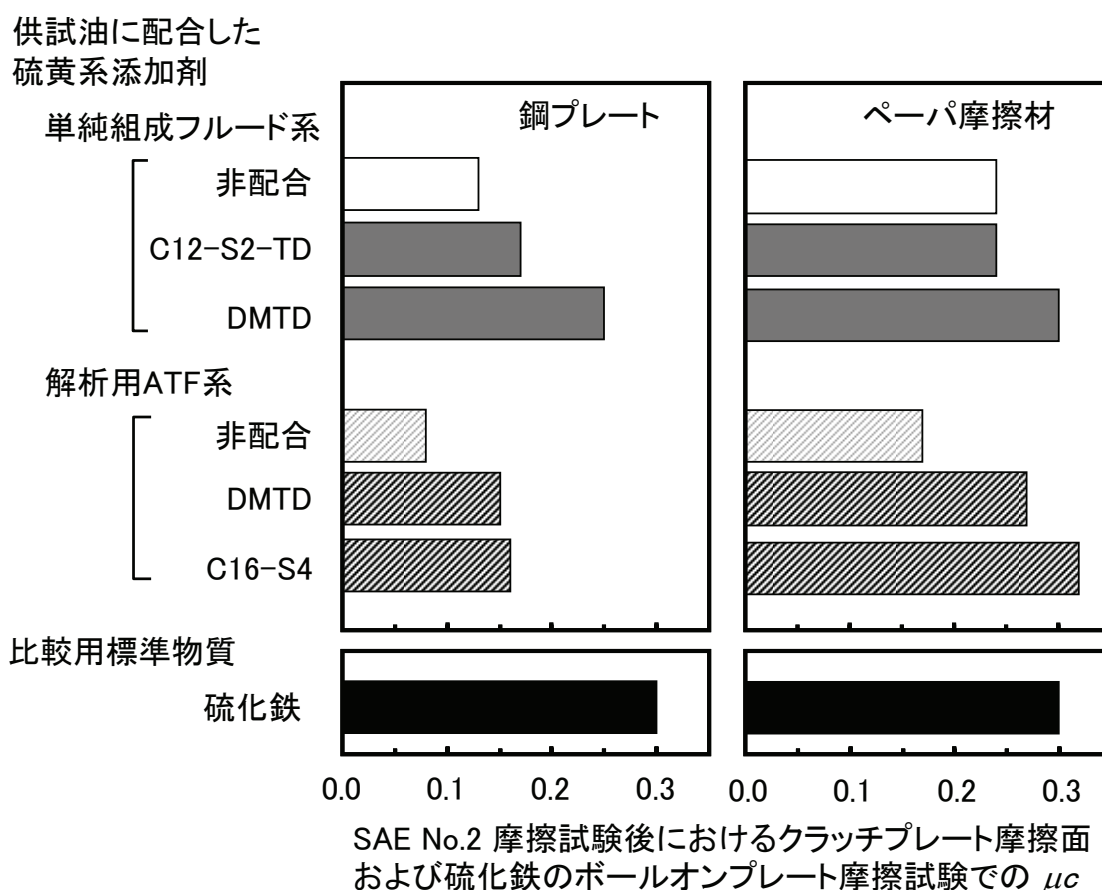


図5-17 各試料油を用いた SAE No.2 試験後におけるクラッチプレート摩擦面の境界摩擦特性( $\mu_c$ )

### 5. 3. 6 硫化鉄および有機硫黄化合物の生成による境界摩擦増大機構

硫黄系添加剤非配合および C16-S4 配合の解析用 ATF を用いた SAE No.2 試験終了後におけるクラッチ摩擦面の SEM 像を図5-18 に示す。また、図5-18 に示した鋼プレート摩擦面の SEM 像における明暗領域を代表する A~D 部について、それら部位の高倍率 SEM 像および EDX による元素分析結果を図5-19 および図5-20 にそれぞれ示す。

図5-18 に示した鋼プレート摩擦面の表面状態に関して、a)の硫黄系添加剤非配合フルードを用いた場合と b)の高 $\mu_s$  を発現した C16-S4 配合フルードを用いた場合では、様相が異なっていることが見て取れる。一方、同図に示したペーパー摩擦材の SEM 像においては、供試フルードによる表面状態の明確な差異は認められない。

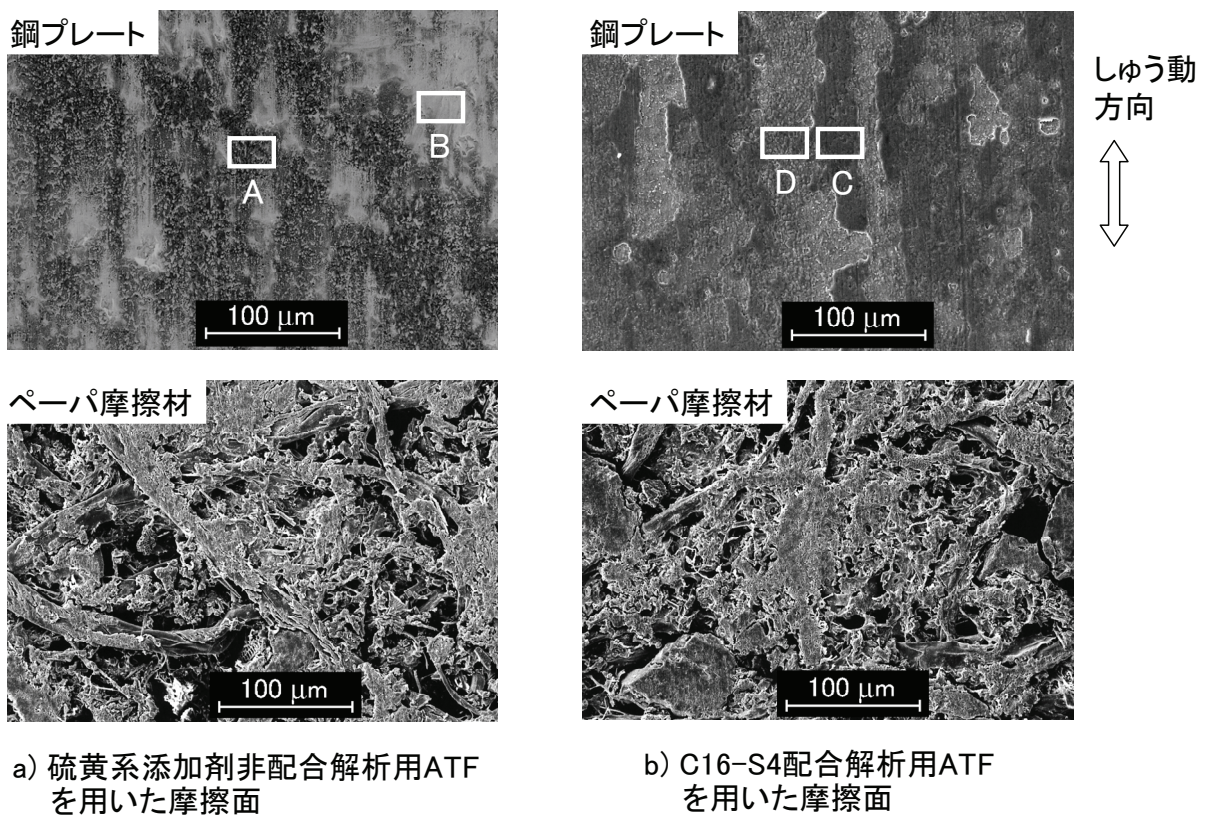


図5-18 硫黄系添加剤非配合および C16-S4 配合のフルードを用いた SAE No.2 摩擦試験後におけるクラッチ摩擦面の SEM 像

硫黄系添加剤非配合フルードを用いた鋼プレート摩擦面に関して、図5-19 に示した A(暗)部には、サブ $\mu\text{m}$  オーダの微小突起が多く存在しており、カルシウム化合物およびリン化合物が多く生成している。一方、B(明)部では、比較的平坦な表面を呈していると共に、添加剤に由来する化合物生成が EDX の分解能ではほとんど認められず、薄く生成したカルシウム化合物およびリン化合物から成る境界膜が、せん断によって除去された状態にあると考えられる。

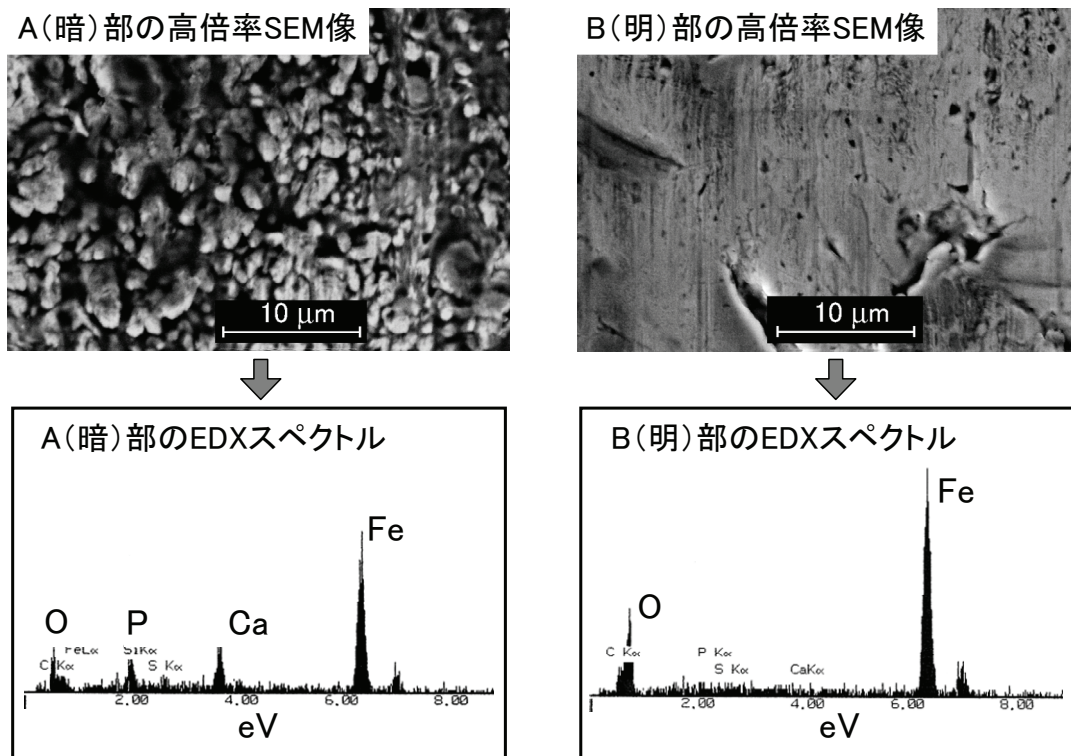


図5-19 硫黄系添加剤非配合解析用 ATF を用いた SAE No.2 試験後における鋼材摩擦面の高倍率 SEM 像および元素分析スペクトル

C16-S4 配合フルードを用いた鋼プレート摩擦面に関して、図5-20 に示した C(暗)部は、しゅう動によって表面が塑性流動した様相を示している。一方、D(明)部の表面には、粒状の突起形状が存在しており、塑性流動を生じた様子は認められない。また、C(暗)部と D(明)部の EDX スペクトルでは同様に Fe, S および O が多く検出されており、明暗領域の組成的な差異は少なく、全面に硫黄を含有する境界膜が生成していると言える。したがって、図5-18 b)の鋼プレート SEM 像における明領域は、暗領域のような境界膜表面が相手材と凝着し、しゅう動に伴って膜内部での破断を生じた状態にあると考えられる。

以上の SEM 観察ならびに EDX 分析の結果と、前項に記した XPS 分析結果とを併せてまとめると、SAE No.2 試験において高 $\mu_s$ を発現した C16-S4 配合 ATF を用いた場合、鋼プレートの摩擦面には、硫化鉄および有機硫黄化合物から成る境界膜が厚く形成されると言える。更に、摩擦面に生成したそれらの境界膜部にて相手材との凝着を生じ、膜表面が塑性流動すると共に、部分的には膜内部での破断を発生していると考えられる。すなわち、硫黄系添加剤は、硫化鉄および有機硫黄化合物から成る境界膜を厚く生成し、その境界膜部での塑性流動および破断を通して、大きなせん断抵抗を発現することで、境界摩擦係数を増大していると推察される。

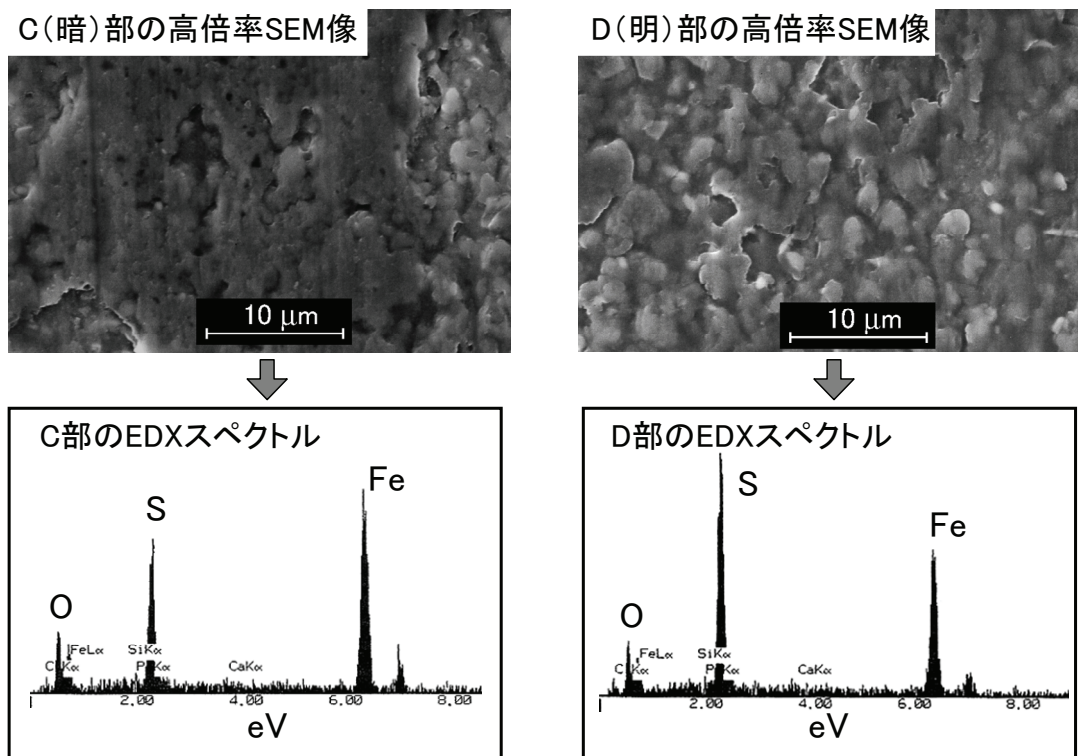


図5-20 C16-S4 配合解析用 ATF を用いた SAE No.2 試験後  
 における鋼材摩擦面の高倍率 SEM 像および元素分析スペクトル

### 5. 3. 7 硫黄系添加剤の摩擦増大効果に及ぼす表面粗さの影響

SAE No.2 摩擦試験後の鋼プレートおよびペーパー摩擦材の表面粗さ(Ra)を触針式粗さ計によって測定した. 得られた表面粗さと SAE No.2 摩擦試験終了時の $\mu_s$  との関係を図5-21 にまとめて示す. 全般的に, 試験後の表面粗さと $\mu_s$  には明確な相関関係は認められない.  $\mu_s$  の測定は, 静止状態からすべり速度約 5 mm/s までの極低速度においてなされるため<sup>75)</sup>, その潤滑条件は境界摩擦が主体であり, 粗さの影響に比べて, 摩擦面生成物の境界摩擦特性が大きく影響しているためと推察される.

検証のため, 表面を平滑化した鋼プレート試片を用いて, 100 回繰返しまでの SAE No.2 摩擦試験を実施した. DMTD を配合した解析用 ATF と硫黄系添加剤非配合 ATF の $\mu_s$  を図5-22 に示す. 同図中の[ ]内には試験終了後の表面粗さを付記している. DMTD 配合 ATF を用いた場合には, 表面粗さによらず, 硫黄系添加剤非配合 ATF に比べて大きな $\mu_s$  を示している. したがって, 本検討における硫黄系添加剤による高 $\mu_s$  発現は, 表面粗さの影響によるものではなく, 主として前述した境界膜の摩擦特性に起因するものと判断される.

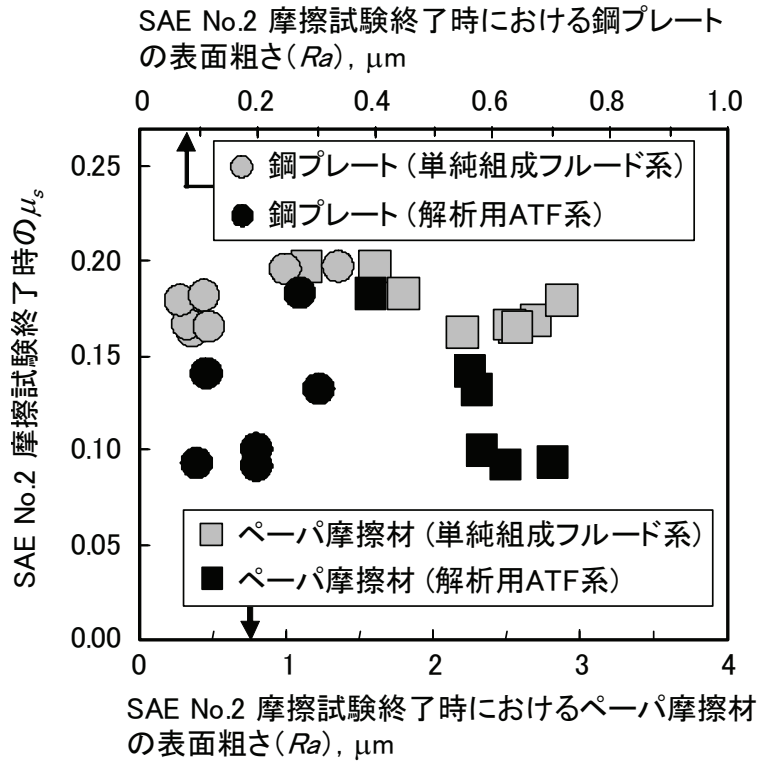


図5-21 クラッチプレート表面粗さとSAE No.2試験での $\mu_s$ との関係

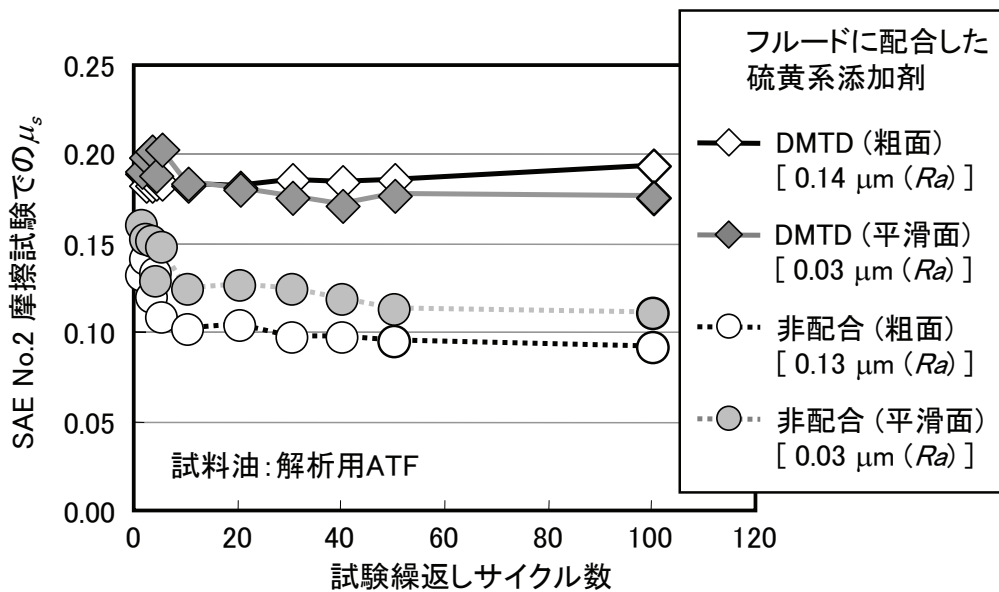


図5-22 粗面および平滑面で摩擦を行った場合の硫黄系添加剤配合油の摩擦特性

## 5.4 結 言

変速用湿式クラッチの $\mu_s$ 増大を可能とする ATF の設計指針を得るべく、高 $\mu_s$ 化に有効な ATF 添加剤を探索すると共に、見出した有効添加剤の作用機構について、摩擦面の境界摩擦特性評価、分析ならびに観察等によって解析し、以下の知見を得た。

- (1) ジメルカプトチアジアゾール (DMTD)、硫化オレフィン (C16-S4) などの硫黄系添加剤をフルードに配合することによって、湿式クラッチの高 $\mu_s$ 化が可能となる。
- (2) 硫黄系添加剤配合フルードによって得られる高 $\mu_s$ は、大きな境界摩擦係数を発現する硫化鉄および有機硫黄化合物から成る境界膜の生成に起因すると推察される。
- (3) 鋼材摩擦面に生成した硫化鉄および有機硫黄化合物から成る境界膜が、相手ペーパー摩擦材と凝着することにより、その境界膜部での塑性流動および破断を生じることによって大きなせん断抵抗を発現し、境界摩擦係数を増大させると推察される。
- (4) 硫黄系添加剤は、ATF 中に共存するリン系極圧剤や過塩基性 Ca-スルホネートの吸着、反応を抑制し、硫化鉄および有機硫黄化合物に比して境界摩擦の小さなリン化合物およびカルシウム化合物の生成割合を減少することによっても、高 $\mu_s$ 化に寄与していると考えられる。

## 第6章 多点吸着有機化合物の分子構造と摩擦低減効果に関する基礎的検討<sup>165)</sup>

### 6.1 緒言

エネルギー消費量およびCO<sub>2</sub>排出量を削減するべく、更なる自動車の燃費改善が望まれ、エンジン摩擦損失の低減は重要な課題となっている。FMのMoDTCは、優れた摩擦低減効果を有し、2.3.6項に記したように燃費改善への寄与度も大きく、近年のエンジン油に広く用いられている<sup>43, 45~47)</sup>。しかし、MoDTCなどのモリブデン化合物は、我が国の化学物質排出把握管理促進法において、環境リスクを有するPRTR対象物に指定されている<sup>101)</sup>。また、エンジン油に関して、金属元素、リンおよび硫黄のSAPSと称される成分は、ディーゼルパティキュレートフィルタの目詰まり、ならびに三元触媒およびNO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒の被毒など、排ガス後処理装置の浄化性能を低下させる要因となることが指摘されている<sup>102~105, 166)</sup>。したがって、SAPS成分である金属元素のモリブデン、ならびに硫黄を含むMoDTCの使用は削減される方向にある。このような背景から、MoDTCの代替として、環境リスクが無く、SAPS成分を含まず、かつ優れた摩擦低減効果を有する新規の有機系FMが求められている。

有機系FMによって境界摩擦を低減させる手法としては、摩擦面にせん断抵抗の小さな有機吸着膜を高い被覆割合で形成させることが挙げられる<sup>22)</sup>。そのようなFMとして、従来、C<sub>12</sub>からC<sub>18</sub>程度のアルキル基の末端に吸着性を有する官能基を付与した、長鎖の脂肪酸、アルコール、アミンおよびエステルなどの油性剤が用いられてきた<sup>23, 25~29, 167)</sup>。しかしながら、2.3.6項に示したように、従来の有機系FMはMoDTCに比べると実エンジンにおいて摩擦低減効果ならびに燃費改善効果が小さいことから、更に摩擦低減に有効な有機系FMが求められている。ここで、従来の油性剤に比べて高分子量の有機化合物分子に極性官能基を複数導入することによって、摩擦面への多点吸着を可能とすれば、吸着性が増大すると共に、脱離しにくい境界潤滑膜を形成し得ると考えられる。

この着眼点に基づき、本章では、環境負荷が小さくかつ摩擦低減に有効となる新規FMの分子設計指針を得ることを目的とし、多点吸着有機高分子化合物を試作し、その摩擦低減効果を検討した結果について述べる。更に、この多点吸着有機高分子化合物を対象として、従来困難であった有機吸着分子から成る境界潤滑膜の形成状態の解析を、TOF-SIMS分析<sup>106~108)</sup>および走査プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscope; 以下、SPMと略記)<sup>168)</sup>を用いて実施し、有機系FMの分子構造と境界膜の形成状態ならびに摩擦低減効果との関係についての基礎的な知見を得た結果をまとめる。

### 6.2 実験方法

#### 6.2.1 多点吸着有機高分子化合物

有機高分子化合物の基本構造をポリメタクリレート(以下、本章ではPMAと略記)とし、その分子内に吸着点となる極性官能基を複数導入した多点吸着有機高分子化合物を

試作した。なお、PMAは、粘度指数向上剤としても機能することが知られており、分子量が数万～数十万程度のものが、エンジン油やATFに用いられている。供試PMAの概略構造を図6-1に示す。PMAは吸着点として機能し得る極性官能基のエステル構造を元来有するが、多点吸着タイプのPMAとして更に極性官能基を付与するべく、末端のアルキル基をジメチルアミノエチル(DMAE:以下、アミノと略記)基に置き換えている。

試験に供したPMAを表6-1に示す。PMAのアミノ基量は0 mass%N, 0.3 mass%Nおよび0.6 mass%Nの3水準とした。分子量は約7,500と約20,000の2水準とした。以後、それぞれのPMAを表6-1に示した略称で記す。

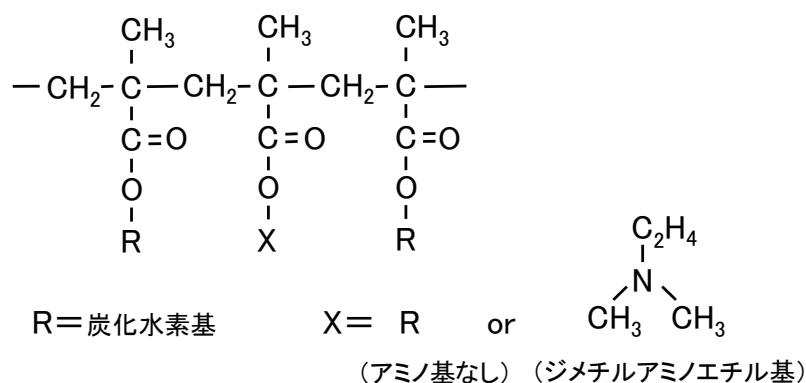


図6-1 供試 PMA の概略構造

表6-1 供試PMAの種類

略称	アミノ基量	Mw
アミノ基なし Mw 7500	—	7,300
アミノ基なし Mw 20000	—	20,200
アミノ基 <sub>x</sub> 1 Mw 7500	0.3 mass%N	7,570
アミノ基 <sub>x</sub> 1 Mw 20000	0.3 mass%N	20,600
アミノ基 <sub>x</sub> 2 Mw 7500	0.6 mass%N	7,250
アミノ基 <sub>x</sub> 2 Mw 20000	0.6 mass%N	21,000

### 6. 2. 2 試料油

各種PMAを基油に10 mass%配合した試料油を調製し、試験に供した。基油には、100 °Cでの動粘度が4.2 mm<sup>2</sup>/sの合成油であるポリ $\alpha$ オレフィン(以下、PAO 4と略記)を用いた。Mw 7500およびMw 20000タイプのPMA配合油の100 °Cでの動粘度は、それぞれ4.9と5.7 mm<sup>2</sup>/sである。比較のために、PMAを配合していない、100 °Cでの動粘度が5.8 mm<sup>2</sup>/sのポリ $\alpha$ オレフィン(以下、PAO 6と略記)も試験に供した。

### 6. 2. 3 摩擦低減効果の評価

図6-2に示すブロックオンリング摩擦試験<sup>169)</sup>によって、境界摩擦の影響を含む混合潤滑条件における試料油の摩擦特性を評価した。本試験は、ブロック試片を所定荷重でリング試片に押し付け、線接触形態における連続すべり条件での $\mu$ を測定するものである。ブロック側には硬さ HV560~770、表面粗さ(Ra) 0.15  $\mu\text{m}$ の市販 Falex H-60 試片を用い、リング側には硬さ HV560~770、表面粗さ(Ra) 0.35  $\mu\text{m}$ の市販 Falex S-10 試片を用いた。

本検討では、各試料油毎での摩耗防止性の差異に起因して接触面積の差が生じぬよう、予め同一面積の摩耗面を設けるために、各試験前には添加剤を配合していないPAO 4を用いた初期なじみ運転を実施した。初期なじみは、荷重 145 N、すべり速度 1000 mm/s、油温 100 °Cの一定条件にて、30 min間実施した。その後、PAO 4を試験油に交換して、初期なじみ運転の条件と同一条件で30 min間、第2のなじみ運転を行った。次いで、表6-2に示す条件にて、本試験を開始した。すべり速度を1000 mm/sから100 mm/sまで段階的に下げていき、各速度条件での $\mu$ を測定した。摩擦試験後のブロック試片には、次項以降に記す分析および表面解析のため、*n*-ヘキサンを用いた超音波洗浄を施した。

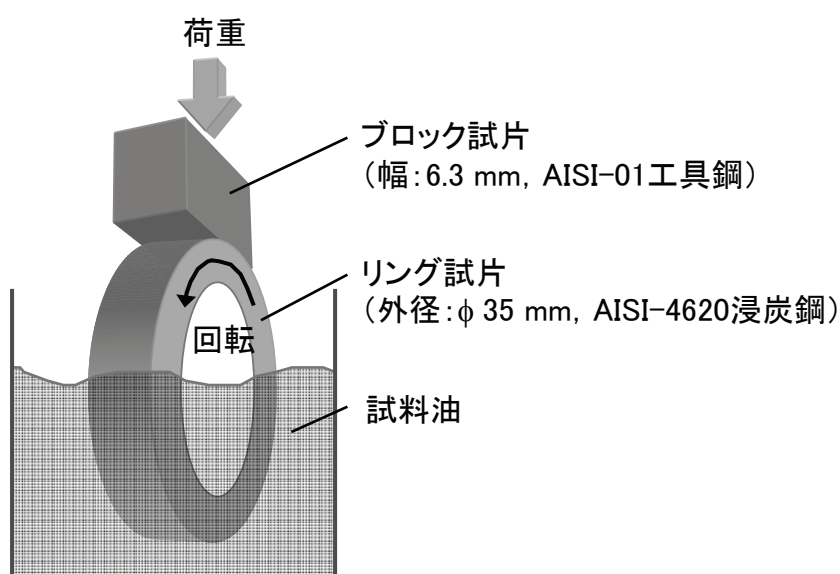


図6-2 ブロックオンリング摩擦試験の概略図

表6-2 ブロックオンリング摩擦試験の条件

項目	条件
荷重 [最大ヘルツ圧]	145 N [217 MPa]
すべり速度	1000, 650, 400, 250, 160, 100 mm/s
試験時間	すべり速度条件毎に各2分
油温	100 °C

#### 6. 2. 4 摩擦面に生成した境界潤滑膜の分析

ブロック試片の摩擦面に生成した境界潤滑膜の分子構造および分布状態を、TOF-SIMSによって解析した。分析には15keVのパルスGaビームを用いた。境界膜の分子構造同定に際しては、領域100 μm×100 μmの高分解能スペクトル測定を行い、分布状態測定には、領域200 μm×200 μmのイメージングを行った。

#### 6. 2. 5 表面相互作用力の評価

SPMを用いて、摩擦試験後におけるブロック試片摩擦面の表面相互作用力を評価した。図6-3に示すフォースカーブ測定<sup>168, 170, 171</sup>を行い、SPMプローブとブロック試片表面との付着力を測定し、その値を表面相互作用力の評価尺度とした。測定は恒温恒湿環境(温度:24~25°C, 湿度:44~45 %RH)の大気雰囲気にて実施した。付着力の値は、カンチレバの製品データシートに記されたたわみばね定数を用いて、下式(1)によって算出した<sup>172</sup>。

$$\text{付加荷重: } F_N = C \times 10^3 \times V_N / P_V \text{ [nN]} \quad \dots \text{式(1)}$$

C:カンチレバのたわみばね定数 [N/m]

$V_N$ :垂直方向フォトディテクタ出力電圧 [V]

$P_V$ :Z 方向ピエゾ変位に対する垂直方向フォトディテクタ出力電圧の変化量 [V/nm]

C:カンチレバのたわみばね定数 $= (W \times T^3 \times E) / (4 \times L^3)$  [N/m]

W:カンチレバの幅 [μm]

T:カンチレバの厚さ [μm]

E:カンチレバ材の弾性率 (例:Si (110)面の弾性率  $1.69 \times 10^{11}$  [Pa] )

L:カンチレバの長さ [μm]

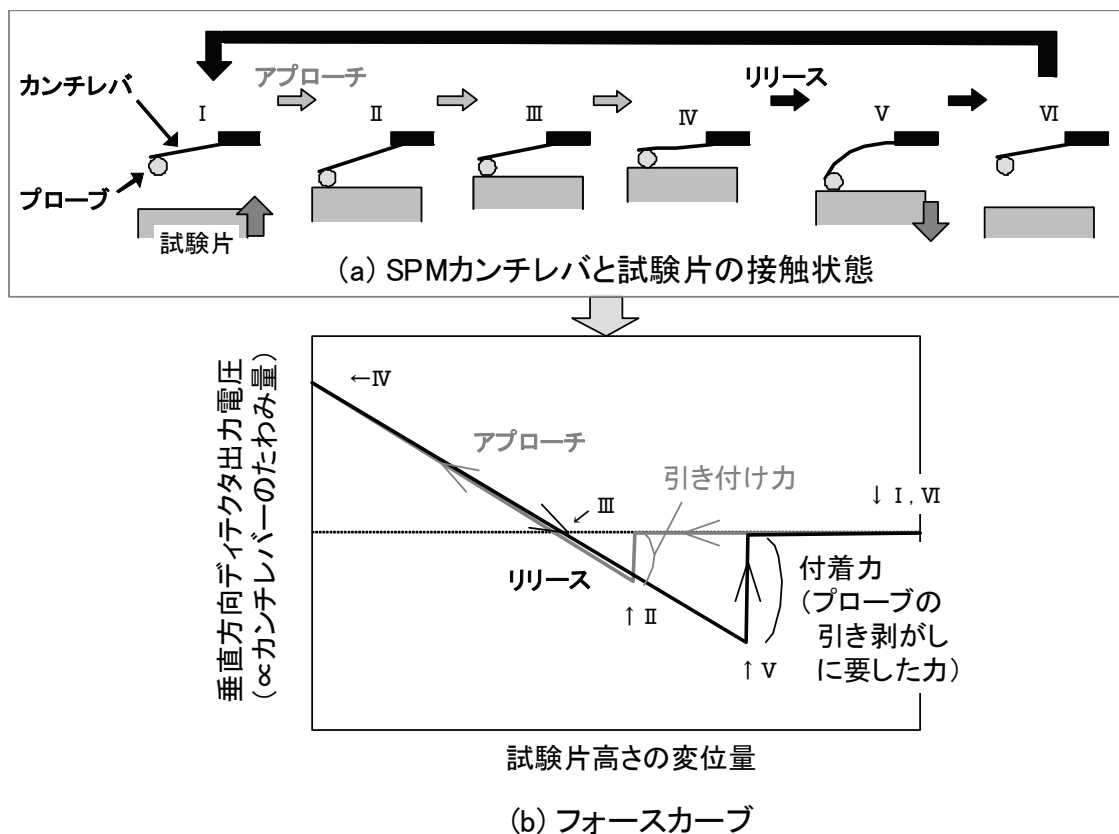


図6-3 フォースカーブ測定法の概略

SPMプローブとしては、境界膜の損傷を避けるべく、先端径が $\phi 20$  nm以下の一般的な形状測定用プローブではなく、接触面圧の低減が可能となる $\phi 10$   $\mu\text{m}$ の球状 $\text{SiO}_2$ 粒子(以下、 $10$   $\mu\text{m}$   $\text{SiO}_2$ プローブと略記)を用いた。 $10$   $\mu\text{m}$   $\text{SiO}_2$ 球プローブのSEM像を図6-4に示す。プローブの個体差に起因するばらつきを除くため、各測定においてプローブ交換は行わず、同一のものを用いた。

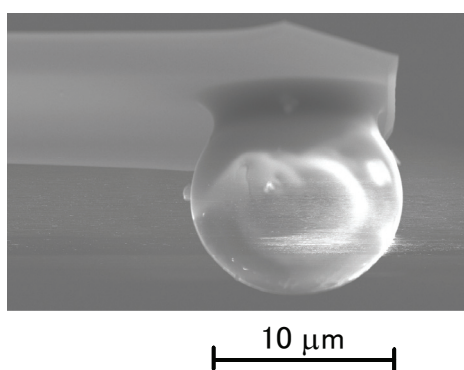


図6-4 供試  $10$   $\mu\text{m}$   $\text{SiO}_2$ 球プローブのSEM像

### 6.2.6 境界摩擦特性の評価

SPM の摩擦顕微鏡モードにおいて乾燥条件での $\mu$ を測定することにより、ブロック試片摩擦面の境界摩擦特性を評価した。摩擦顕微鏡による摩擦測定法の概略を図6-5に示す<sup>170~174</sup>。10  $\mu\text{m}$   $\text{SiO}_2$  球プローブをブロック試片に押し付け、図6-5の a)およびb)に示すように、プローブを水平方向に走査した際に生じるカンチレバのねじれ量に対応する水平方向のフォトディテクタ出力を測定した。次いで、下式(2)によって水平力を算出した<sup>171~174</sup>。カンチレバのねじれバネ定数の算出に用いる形状値には、プローブの製品データシートに記された値を用いた。更に、トレースとリトレース走査時における水平力の絶対値平均から、摩擦力を算出した。最後に、付加荷重と前項に記した付着力との合計を実垂直荷重として扱い、全走査領域での摩擦力の平均値を実垂直荷重で除することで、 $\mu$ を計算した。

本検討では、付加荷重を約 1.1  $\mu\text{N}$  とした。なお、垂直荷重 1.1  $\mu\text{N}$  条件における  $\text{SiO}_2$  球プローブと鋼ブロック試片との間の最大ヘルツ圧力は、約 340 MPa となる。測定領域に関しては、20  $\mu\text{m}$  の水平走査を 78.13 nm 間隔で 256 回行い、計 20  $\mu\text{m}$  角とした。また、1試片あたりで2面の測定を実施した。

$$\text{水平力: } F_L = C_t \cdot 10^3 \times V_F / P_L \text{ [nN]} \quad \dots \text{式(2)}$$

$C_t$ : カンチレバのねじれバネ定数  $= (W \times T^3 \times G) / (3 \times (d + T / 2)^2 \times L)$  [N/m]

$W$ : カンチレバの幅 [ $\mu\text{m}$ ]

$T$ : カンチレバの厚さ [ $\mu\text{m}$ ]

$G$ : カンチレバ材の剛性率 (例: Si の剛性率  $0.5 \times 10^{11}$  [N/m<sup>2</sup>])

$d$ : チップの高さ [ $\mu\text{m}$ ]

$L$ : カンチレバの長さ [ $\mu\text{m}$ ]

$V_F$ : 水平方向フォトディテクタ出力電圧 [V]

$P_L$ : カンチレバのねじれ量に対応する水平方向フォトディテクタ出力電圧の変化量 [V/nm]

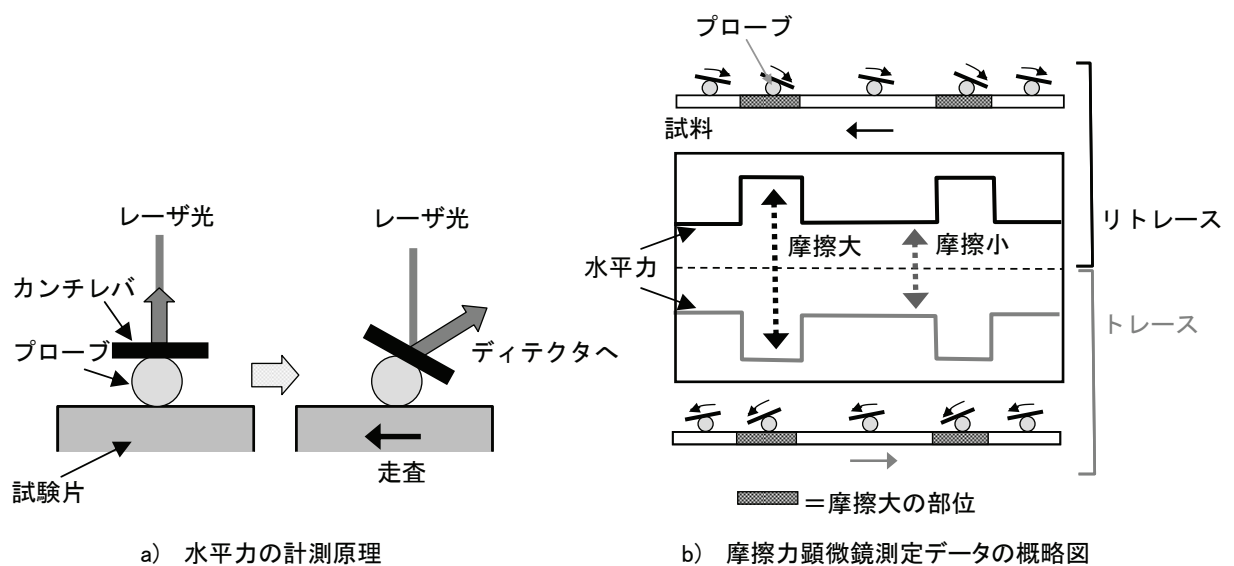


図6-5 摩擦顕微鏡による摩擦測定

## 6.3 結果および考察

### 6.3.1 官能基付与 PMA の摩擦低減効果

ブロックオンリング摩擦試験における各 PMA 配合油の $\mu$ を図6-6に示す. ほとんどの PMA 配合油が, PMA 非配合油に比べて低摩擦を示している. PMA 配合による摩擦低減効果は, 転がりすべり条件にて検討した Muller らの結果<sup>175)</sup>と同様に, 100 mm/s のような低すべり速度条件において明確に認められる. 本試験での 100 mm/s 条件は, すべり速度の低下に伴う摩擦の増大傾向と $\mu$ の絶対値が 0.1 程度となっていることから判断して, 境界摩擦が主体となっていると考えられる.

図6-6において, それぞれの PMA を比較すると, Mw 20000 タイプの方が Mw 7500 タイプに比べて摩擦低減効果大きい. すなわち, 分子量が大きい方が, 摩擦低減に有効と言える. 更に, PMA に付与したアミノ基量の増加に伴って, すなわちアミノ基なし>アミノ基 x1>アミノ基 x2 の序列で, 低速度域での $\mu$ が小さい傾向にある. これらの結果から, 多点吸着有機高分子化合物が境界潤滑条件において摩擦低減に有効であると判断される.

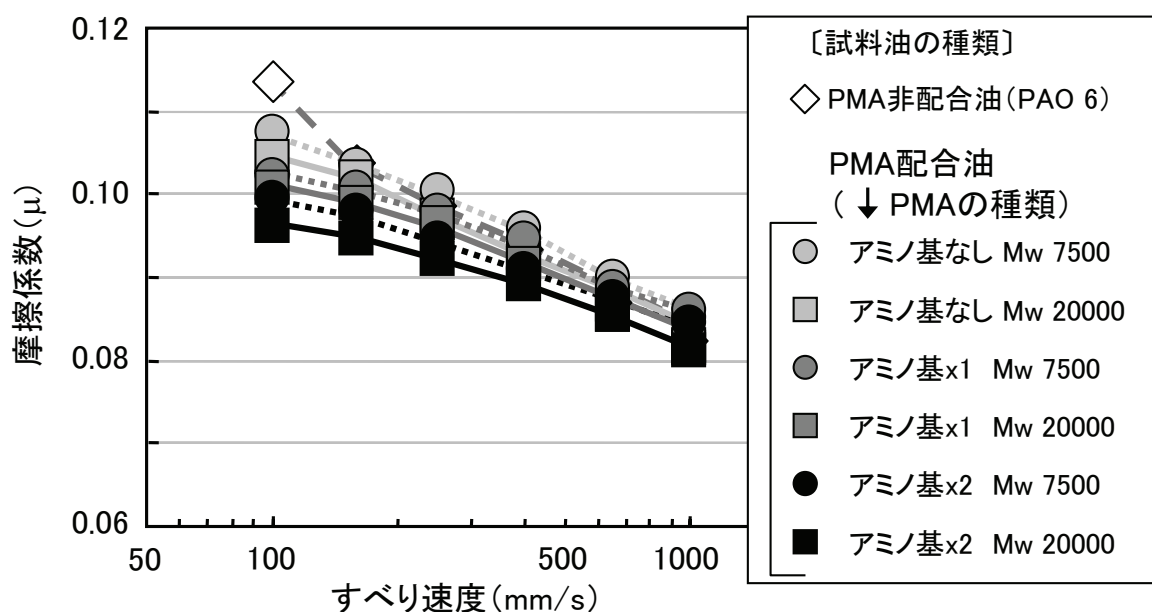
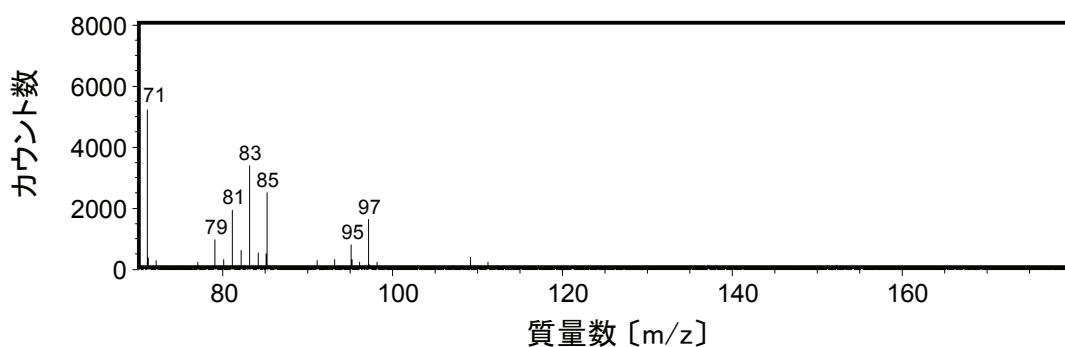


図6-6 ブロックオンリング試験における各種 PMA 配合油の摩擦特性

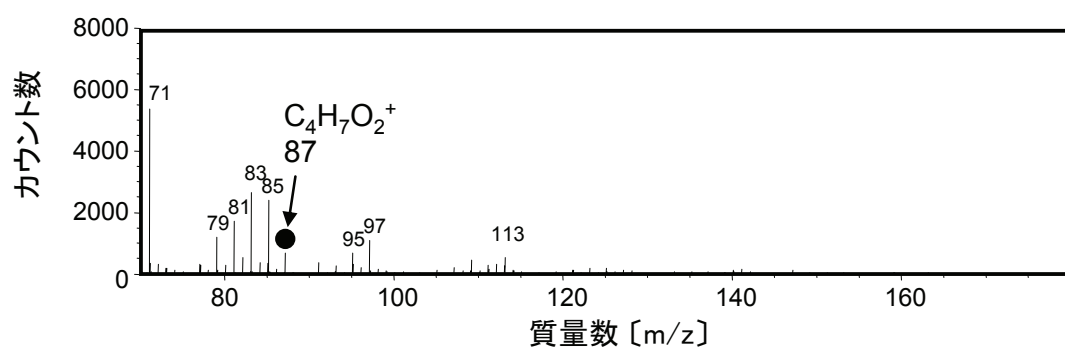
### 6.3.2 PMA によって生成した境界潤滑膜の分子構造

ブロックオンリング摩擦試験後におけるブロック試験片の摩擦面に生成した PMA に由来する吸着膜の構造を TOF-SIMS によって分析した. 摩擦面の分析を実施する前に, 参照データを得るべく, 基油 PAO 4 および PMA 自身の TOF-SIMS スペクトルを測定した.

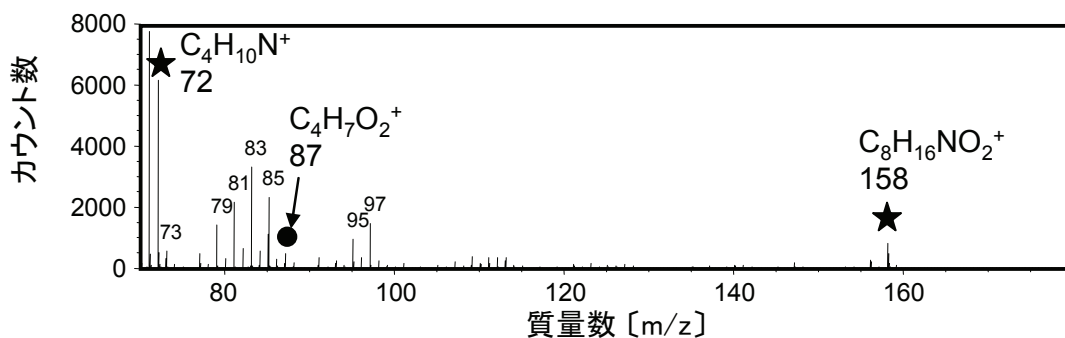
基油および代表的な PMA の正イオンスペクトルを図6-7に示す。なお、ここで用いた PMA は希釈油として 10 mass%の PAO 4を含んでいる。図6-7の a)と b)とを比較すると、PMA のスペクトルには、質量 87 に  $C_4H_7O_2^+$ と推察される特徴的な PMA 構造のピークが認められる。そのピークは、図6-7 c)に示したアミノ基 x2 Mw 20000 タイプの PMA についても検出されている。このアミノ基 x2 Mw 20000 タイプの PMA では、付与したアミノ (DMAE) 基構造に対応して、質量 72 および 158 に、それぞれ  $C_4H_{10}N^+$ および  $C_8H_{16}NO_2^+$ に帰属される特徴的なピークも認められる。



a) 基油 (PAO 4)



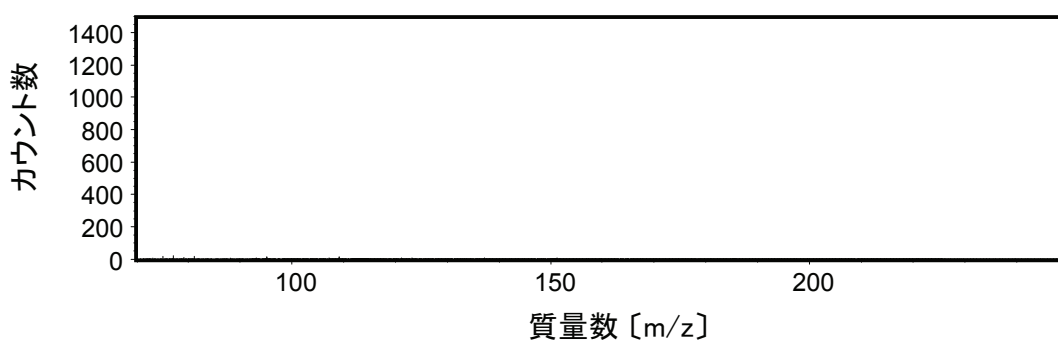
b) アミノ基なし Mw 20000 タイプの PMA



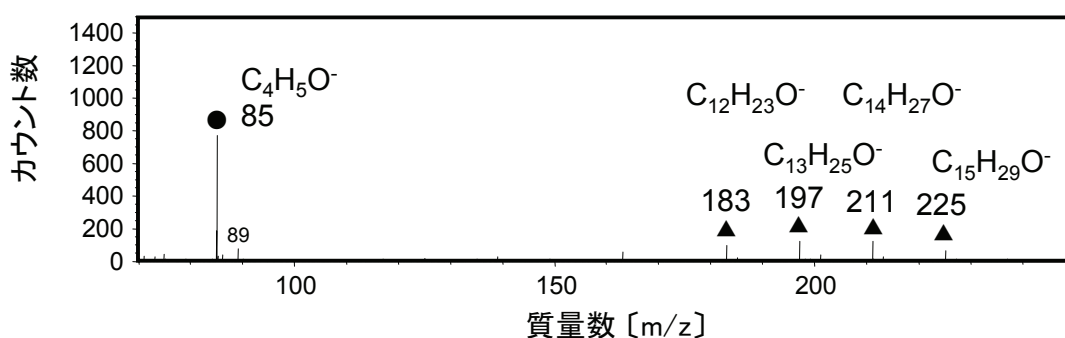
c) アミノ基 x2 Mw 20000 タイプの PMA

図6-7 基油および PMA の TOF-SIMS スペクトル(正イオン)

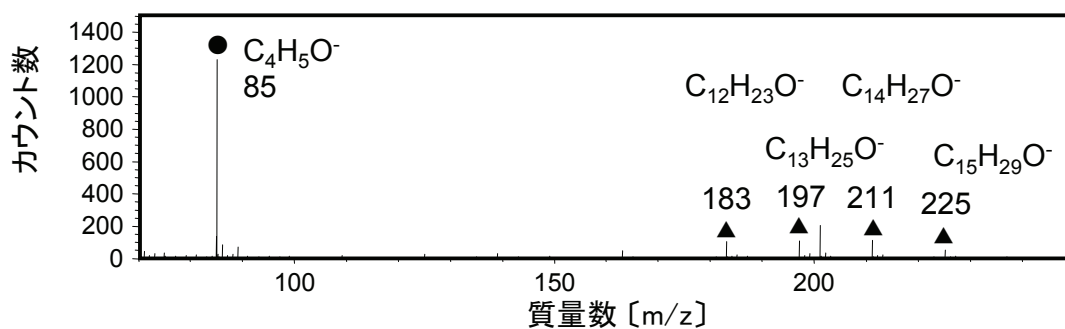
次いで、基油および代表的な PMA の負イオンスペクトルを図6-9に示す。a)の基油では、質量数70から250の範囲にピークがほとんど検出されないのに対して、b)とc)のPMAでは、質量85の $C_4H_5O^-$ 、および質量183, 197, 211ならびに225の長鎖炭化水素基に帰属されるピークが検出されている。ただし、負イオンスペクトルでは、正イオンの場合とは異なり、PMA に付与したアミノ基に由来する特徴的なピークは認められない。



a) 基油 (PAO 4)



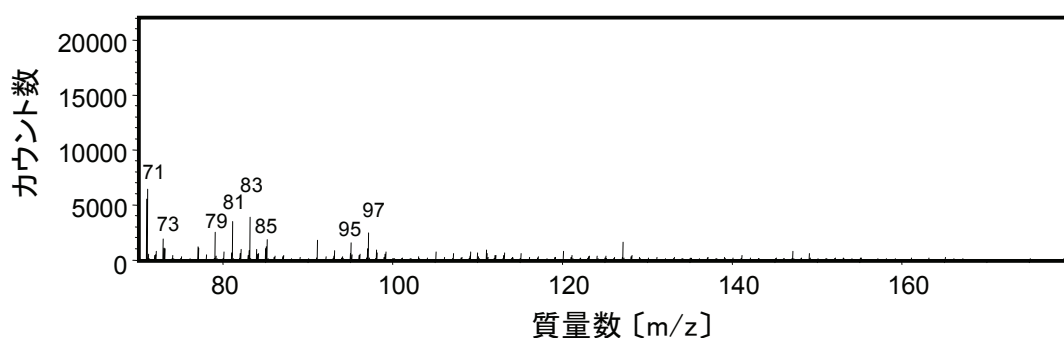
b) アミノ基なし Mw 20000 タイプの PMA



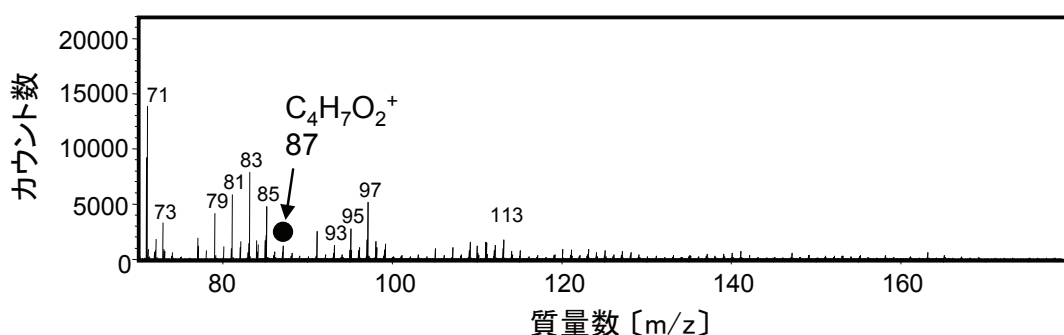
c) アミノ基 x2 Mw 20000 タイプの PMA

図6-8 基油および PMA の TOF-SIMS スペクトル(負イオン)

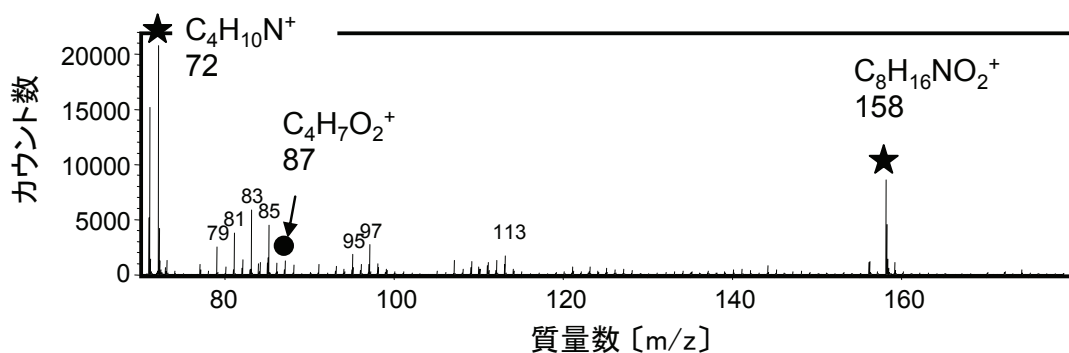
PMA 非配合油 (PAO 6) および代表的な PMA 配合油を用いた摩擦試験後のブロック試片摩擦面から得られた正イオンスペクトルを図6-9に示す. 図6-9 a)に示した PMA 非配合油を用いた摩擦面と異なり, 同図 b)および c)に示した PMA 配合油を用いた摩擦面には, 前述した図6-7 b)および c)に示した添加剤自身のスペクトルと同様に, 質量 87 の  $C_4H_7O_2^+$  と推察される特徴的な PMA のピークが認められる. 更に図6-9 c)のアミノ基 x2 Mw 20000 タイプの PMA 配合油を用いた摩擦面では, 同じく添加剤自身のスペクトルと一致する質量 72 および 158 に, それぞれ  $C_4H_{10}N^+$  および  $C_8H_{16}NO_2^+$  に帰属されるアミノ基のピークが検出されている.



a) PMA 非配合油(PAO 6)での摩擦面



b) アミノ基なし Mw 20000 タイプの PMA 配合油での摩擦面

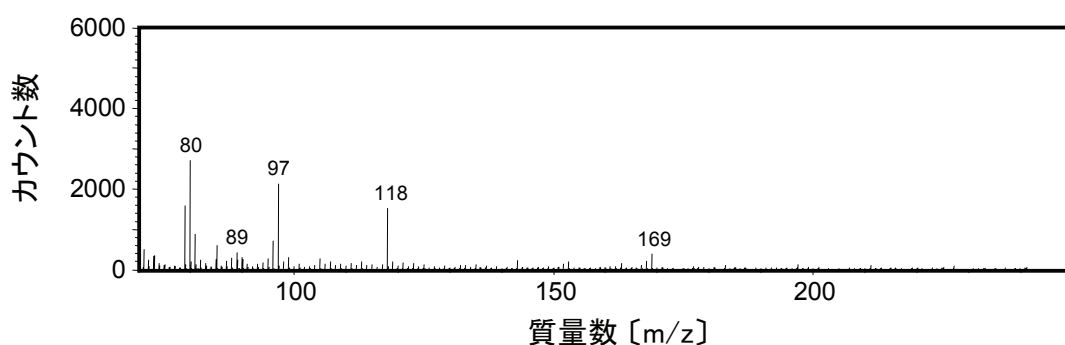


c) アミノ基 x2 Mw 20000 タイプの PMA 配合油での摩擦面

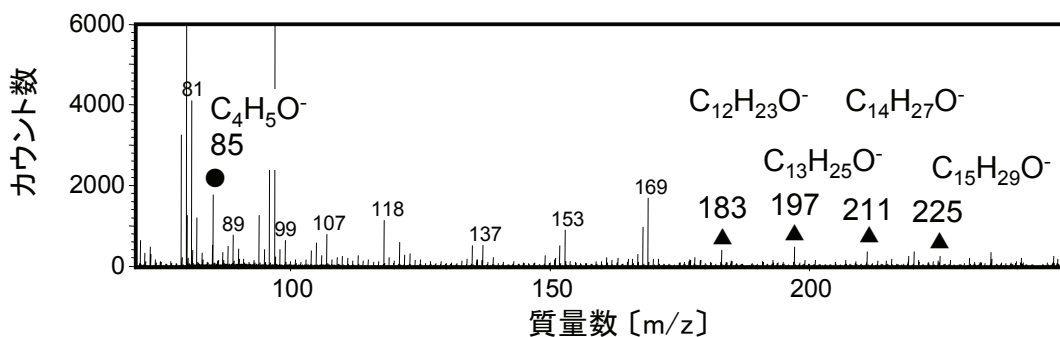
図6-9 各試料油を用いた摩擦面の TOF-SIMS スペクトル(正イオン)

正イオンスペクトルと同様に、ブロック試片摩擦面の負イオンスペクトルを図6-10に示す。b)およびc)のPMA配合油を用いた摩擦面には、図6-8に示した添加剤のPMAに由来する、質量85の $C_4H_5O^-$ および質量183, 197, 211ならびに225の長鎖炭化水素基に帰属される特徴的なピークが認められる。なお、いずれの摩擦面にも、質量80および97などに、基油および添加剤の成分とは異なるピークが現れている。これらはa)のPMA非配合油を用いた摩擦面でも認められることから、摩擦によって生成した基油の変質物に由来するものと考えられるが、詳細な構造は帰属できていない。

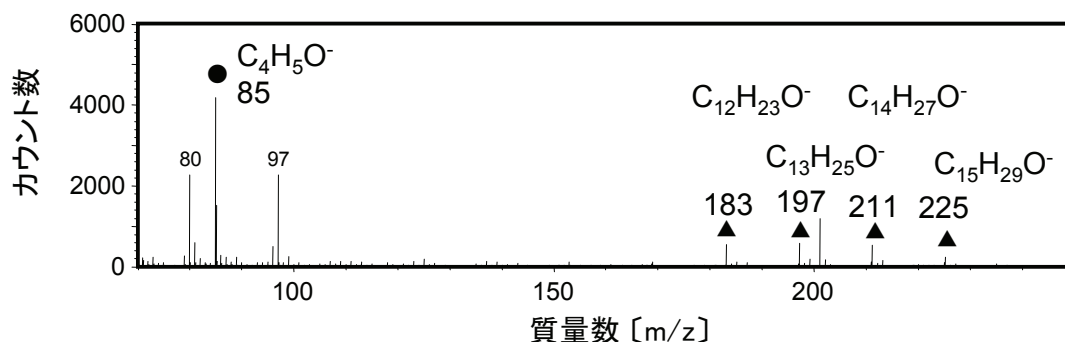
以上のTOF-SIMS分析において帰属がなされた結果から、試料油に配合したPMAは、メタクリレート、長鎖の炭化水素基およびアミノ基などのPMAの構造を維持した状態で摩擦面に吸着し、境界潤滑膜を形成していると推察される。



a) PMA非配合油(PAO 6)での摩擦面



b) アミノ基なし Mw 20000 タイプの PMA 配合油での摩擦面



c) アミノ基 x2 Mw 20000 タイプの PMA 配合油での摩擦面

図6-10 各試料油を用いた摺動面の TOF-SIMS スペクトル(負イオン)

### 6. 3. 3 摩擦面に生成した境界潤滑膜の分布状態

PMAの境界潤滑膜が形成されたブロック試片摩擦面をTOF-SIMSイメージング分析することによって得られたFe<sup>+</sup>の分布を図6-11に示す。この図におけるFe<sup>+</sup>の分布は、鋼材試片の表面に吸着した境界膜の被覆量を反転して表すものである。

図6-11 a)に示したPMA非配合油での摩擦面とb)に示したアミノ基なし Mw 2000タイプのPMA配合油を用いた摩擦面では、Fe<sup>+</sup>の少ない部位と多い部位とが混在している。それらに比して、アミノ基x1とアミノ基x2タイプのPMA配合油を用いた摩擦面のc)とd)では、アミノ基付与量の増加に伴い、全面的にFe<sup>+</sup>量が少なくなり、Fe<sup>+</sup>の分布も小さくなっている。すなわち、極性官能基を多く付与したPMAほど、しゅう動条件下での摩擦面における境界膜の被覆割合が増大していると言える。この結果は、図6-12に模式的に示すように、“分子内に極性官能基を複数導入した多点吸着有機化合物が、摩擦面に吸着し易く、脱離しにくい境界潤滑膜を形成し得る”との所期の着眼点が妥当であったことを裏付けるものである。

図6-11には、ブロックオンリング摩擦試験のすべり速度100 mm/sにおける $\mu$ を図6-6から抜粋して付記した。摩擦試験における $\mu$ と境界膜の被覆割合とを比較すると、全面的に境界膜が生成している場合ほど、小さな $\mu$ が得られている傾向が認められる。このような境界膜による表面被覆割合の増大は、鋼表面同士の直接接触を防止することで、摩擦低減に作用していると考えられる。

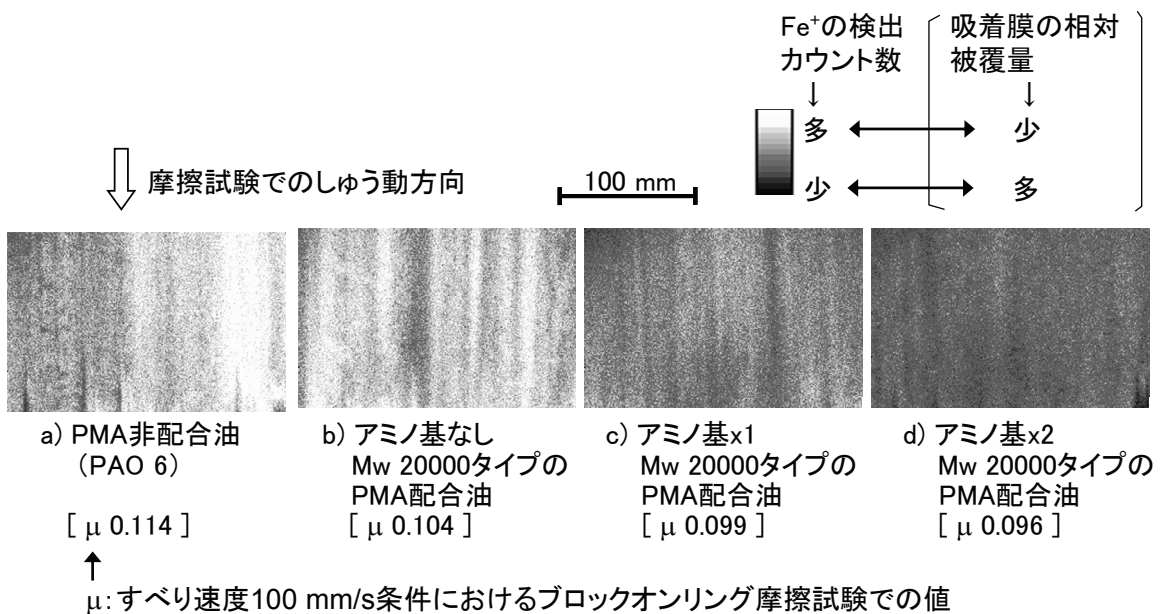


図6-11 TOF-SIMS 分析によって検出した Fe<sup>+</sup>(鋼基材)強度の分布

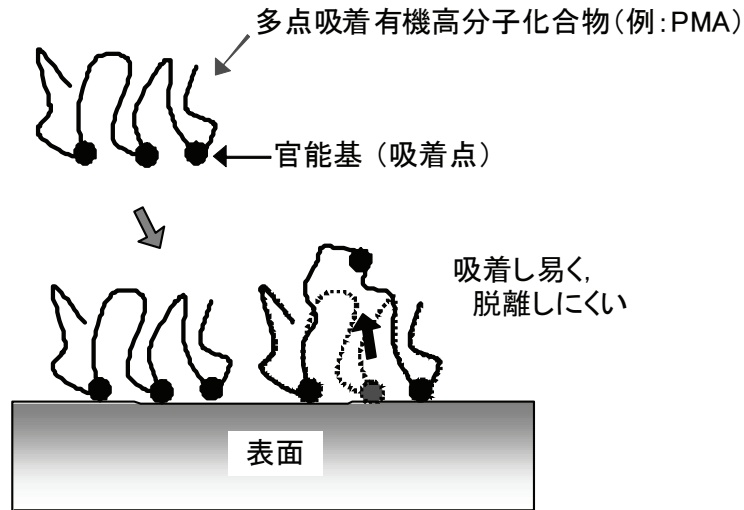


図6-12 多点吸着有機高分子化合物の概略図

#### 6.3.4 摩擦面の表面相互作用力に及ぼす影響

PMA による境界膜の形成が摩擦表面の相互作用力に及ぼす影響を検討するため、SPM を用いて 10  $\mu\text{mSiO}_2$  プローブとブロック試片摩擦面間の付着力を測定した結果を図6-13 に示す。付着力の測定は、次いで評価を行う境界摩擦特性の測定部位と同一の 20  $\mu\text{m}$  角領域2面内のそれぞれ任意の6点において実施した。図6-13において、各プロットは実測値を表し、棒グラフは平均値を示している。

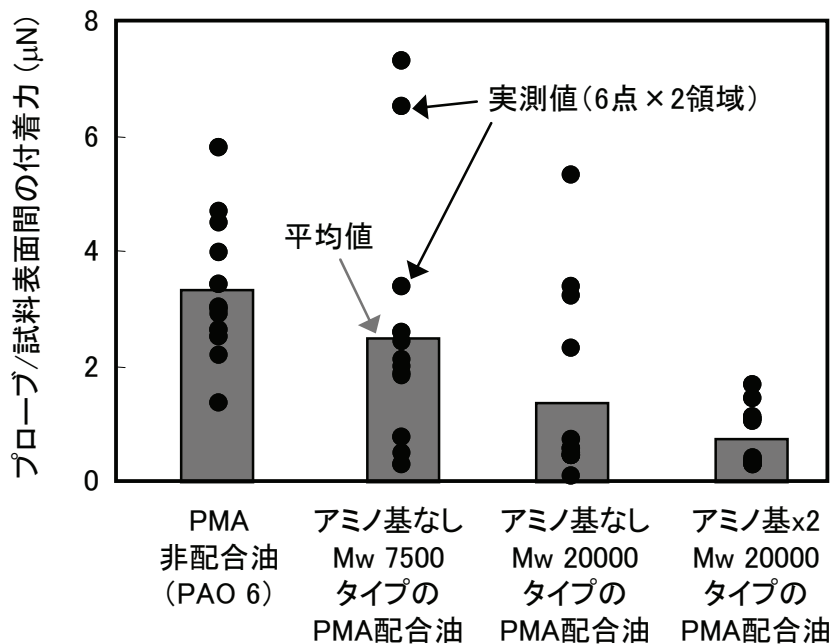


図6-13 各試料油を用いた摩擦表面の相互作用力

実測値にはばらつきが大きいものの、平均値で比較すると、異なる試料油の間には付着力の差異が認められ、アミノ基 x2 Mw 20000 タイプ PMA < アミノ基なし Mw 20000 タイプ PMA < アミノ基なし Mw 7500 タイプ PMA < PMA 非配合、との序列が認められる。アミノ基 x2 Mw 20000 タイプ PMA 配合油を用いた摩擦面の付着力は、PMA 非配合油を用いた摩擦面の半分以下となっている。この結果は、PMA の吸着が鋼材表面の相互作用力を低減させること、および吸着性の高い PMA ほど表面相互作用力の低減に有効であることを示すものである。そのような表面相互作用力の減少は、有機吸着膜の形成によって、表面エネルギーが減少したことに起因すると推察される。

### 6. 3. 5 摩擦面の境界摩擦特性に及ぼす影響

供試 PMA の分子構造による摩擦面の境界摩擦特性の差異を検討するため、各試験油を用いたブロック試片摩擦面の  $\mu$  分布を摩擦力顕微鏡により測定した。 $\mu$  分布の測定は前項と共通となる 2 面の 20  $\mu\text{m}$  角領域において行い、それぞれの試片についての実測結果例を図6-14 に示す。

PMA 非配合油およびアミノ基なし Mw 7500 タイプの PMA 配合油での摩擦面に比べて、アミノ基なし Mw 20000 タイプの PMA 配合油、更にはアミノ基 x2 Mw 20000 タイプの PMA 配合油を用いた摩擦面の方が、 $\mu$  の分布が小さく、全面的に境界摩擦が小さい傾向にある。すなわち、摩擦面をサブ  $\mu\text{m}$  オーダの面分解能で見た場合、PMA における分子量の増大および極性官能基量の増加が、より全面的な境界摩擦係数の低減につながっているとと言える。これは、6. 3. 3項に記したように、しゅう動条件下における境界膜の被覆割合が増大することに起因していると考えられる。

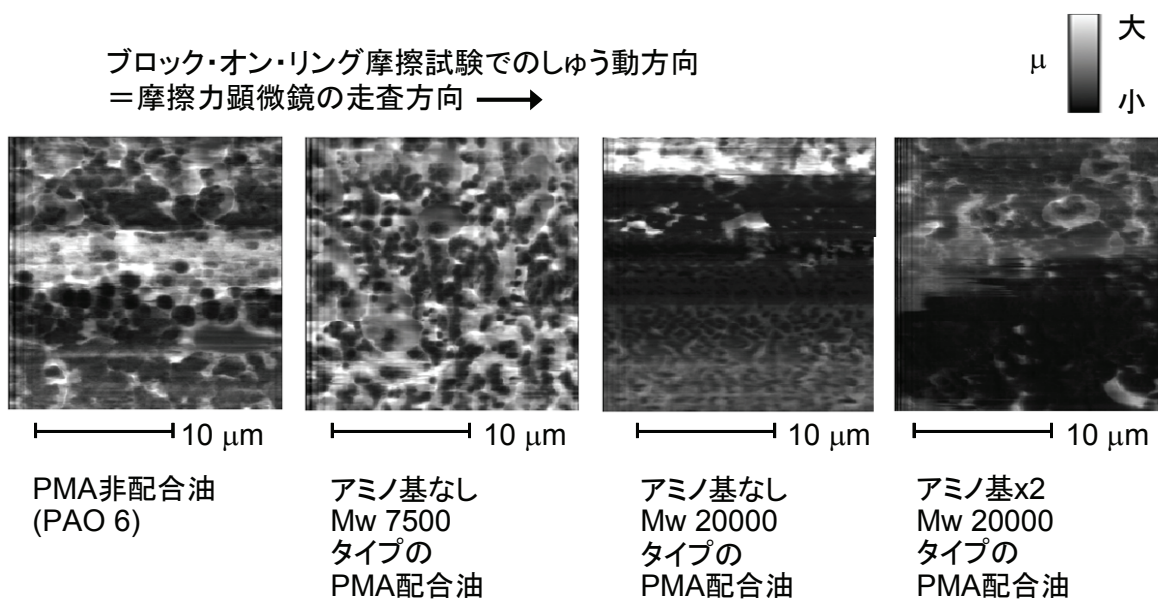


図6-14 摩擦力顕微鏡によって測定した各試料油を用いたブロック試片摩擦面における境界摩擦特性の分布

摩擦面の境界摩擦係数の絶対値を比較するため、前項に記した 20 μm 角領域におけるμの値を平均化して、図6-15 に示す。この図において棒グラフは、測定した 2 面の値を更に平均したものである。

摩擦顕微鏡で測定した摩擦面のμの絶対値には、アミノ基 x2 Mw 20000 タイプ PMA < アミノ基なし Mw 20000 タイプ PMA < アミノ基なし Mw 7500 タイプ PMA ≒ PMA 非配合、の序列が認められる。この結果から、図6-14 において全面的にμが小さくなっていた場合ほど平均値としてのμも小さく、分子量が大きくアミノ基を多く付与した PMA を用いた摩擦面でのμが最も小さいことが確認された。

図6-15 に示した摩擦顕微鏡でのμの序列を、図6-13 に示した表面相互作用力の序列と比較すると、相互作用力の小さな摩擦面ほど摩擦顕微鏡測定におけるμが小さいとの傾向が認められる。したがって、表面相互作用力の低減が、境界摩擦係数の低減に寄与していると考えられる。

摩擦顕微鏡で測定した摩擦面のμと、図6-15 に付記したブロックオンリング摩擦試験でのμについて、両者の序列を比較すると、完全な一致は得られていないものの、全体的には、摩擦顕微鏡でのμが小さい場合に、ブロックオンリング試験でのμが小さいとの相関が認められる。すなわち、分子量が大きくアミノ基を多く付与した PMA は、摩擦面の境界摩擦係数を小さくすることで、潤滑油中でのマクロスケール試験における摩擦の低減をもたらしていると考えられる。

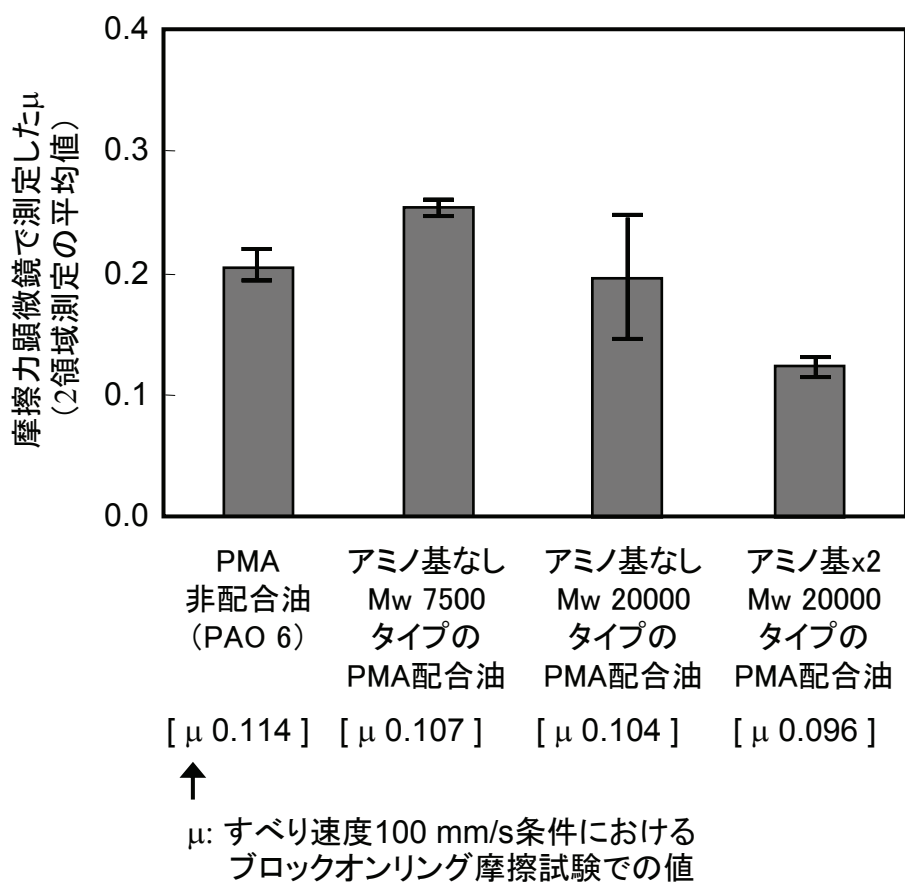


図6-15 各試料油を用いた摩擦面の境界摩擦特性

これまで得られた結果から、PMA の分子構造およびそれによって形成される境界膜の被覆状態と摩擦低減効果との関係について、以下のようにまとめることができる。PMA における分子量および吸着点となる官能基の増加は、摩擦面への吸着性を増大すると共に、脱離しにくい吸着膜を形成し易くする。それによって、しゅう動条件下での摩擦面における境界潤滑膜の被覆割合が増大し、鋼表面同士の直接接触を防止させると共に、表面の相互作用力を小さくすることにより、摩擦面の境界摩擦係数を低減させる。このような境界摩擦低減作用が、潤滑油中でのマクロスケール試験における摩擦の低減に寄与していると推察される。

## 6.4 結 言

環境負荷が小さくかつ優れた摩擦低減効果を有する新規の有機系 FM の分子設計指針を得るべく、摩擦面に吸着し易く、脱離しにくい境界潤滑膜を形成し得る新規の有機系 FM として、PMA の分子内に吸着点となる極性官能基としてアミノ基を複数導入した多点吸着有機高分子化合物を試作し、その摩擦低減効果を検討した。更に、その摩擦低減効果に対して、PMA の分子構造と、形成される境界膜の構造、分布状態、表面相互作用力および境界摩擦特性との関係を検討し、以下の知見を得た。

- (1) 多点吸着有機高分子化合物として分子内にアミノ基を複数付与した PMA は、境界摩擦が主体となる混合潤滑条件において、アミノ基を付与していない PMA に比べて優れた摩擦低減効果を示す。その効果は、PMA における分子量および官能基量の増加に伴い増大する。
- (2) アミノ基付与 PMA は、メタクリレート基、アミノ基および長鎖炭化水素基などの添加剤構造を維持した状態で、摩擦面に吸着し、境界潤滑膜を形成する。
- (3) PMA における分子量および官能基量の増加は、摩擦面への吸着性を増大すると共に、吸着膜を脱離しにくくし、しゅう動条件下における境界潤滑膜の表面被覆割合を増大させる。それにより、固体表面同士の直接接触を防止すると共に、相手材との表面相互作用力を小さくし、境界摩擦係数の低下をもたらすことで、潤滑油中での摩擦低減に作用すると推察される。

## 第7章 総括

本研究は、自動車の燃費改善および環境負荷低減に貢献すべく、エンジンの摩擦損失低減および自動変速機の伝達効率向上を可能とする摩擦制御に関わる技術知見を得ることを目的としたものである。エンジン油による低摩擦化、ATF による多段自動変速機における湿式クラッチの高摩擦化および $\mu$ - $v$  特性正勾配化、ならびに環境負荷小かつ摩擦低減に有効となる新規有機系 FM の基礎的検討に取り組んだ。一連の検討を通じ、自動車用潤滑油による摩擦制御の具現化手法を見出すと共に、エンジン油、ATF ならびに新規有機系 FM の設計指針を得た。得られた研究成果および今後の展望を以下にまとめる。

「第1章 序論」では、自動車用潤滑油の概要ならびに潤滑油による摩擦制御手法に関する従来の技術知見をまとめると共に、エンジンの低摩擦化、多段自動変速機における湿式クラッチの高摩擦化および $\mu$ - $v$  特性正勾配化、ならびに環境負荷小となる新規 FM の必要性と技術課題について述べ、本研究の目的を示した。

「第2章 エンジン油による低摩擦化技術」では、ガソリンエンジンの摩擦損失低減を可能とする低摩擦油の設計指針を得るべく、流体摩擦低減に有効となるエンジン油の低粘度化に関して、摩耗防止性の観点からその下限値を見極めると共に、実際のエンジンにおける境界摩擦低減に最も優れた効果を示す FM の選定を行った。

摩耗増大を生じさせないエンジン油粘度の下限値を見極めるため、ラジオアイソトープトレーサ法を用いたエンジン摩耗試験によって、様々な運転条件において各しゅう動部の摩耗に及ぼすエンジン油粘度および FM 配合の影響を検討した。HTHS 粘度について、従来の ILSAC GF-1 規格における下限値 2.9 mPa $\cdot$ s に対して 2.6 mPa $\cdot$ s までは、ピストントップリング、カムおよびコンロッド軸受の摩耗を増大させることなく、低粘度化が可能であることを明らかにした。一方、2.4 mPa $\cdot$ s 以下に低粘度化した場合、FM 非配合油においては、130  $^{\circ}$ C の高油温条件にて、ピストントップリングの摩耗が高回転運転域で増加し、カムの摩耗が低回転域で増加することが判明した。FM である MoDTC のエンジン油への配合は、カム摩耗の抑制に有効に作用するものの、燃焼ガスによって高温にさらされるピストントップリングでは摩耗低減効果が得られないため、既存エンジンにおけるエンジン油の HTHS 粘度下限値は 2.6 mPa $\cdot$ s にあると判断された。

境界摩擦が主体となるエンジン動弁系に着目して、各種 FM の摩擦低減効果を検討し、MoDTC およびエステル系 FM が動弁系摩擦低減に有効であることを明らかにした。MoDTC は 130 $^{\circ}$ C の高油温かつ 2000 rpm 以下の低回転域において、エステル系 FM は低油温かつ高回転域で優れた効果を示すとの知見を得た。MoDTC およびエステル系 FM の配合による燃費向上効果を台上エンジンファイアリング試験によって検討し、HTHS 粘度 2.6 mPa $\cdot$ s では FM 非配合油に比べて、それぞれ 1.7 %および 1.3 %の向上が見出された。

以上の知見から、低摩擦化に有効なエンジン油の設計指針として、HTHS 粘度 2.6 mPa・s への低粘度化と MoDTC の配合を提示し、その両者によって、ILSAC-GF1 規格の市販省燃費油 (HTHS 粘度 3.0 mPa・s) に対して、更に 0.8 %の燃費改善が可能となることを示した。

「第3章 MoDTC の摩擦低減機構解析」では、前章において有効な FM として選定した MoDTC に関する基礎的知見を得るべく、その作用機構ならびにエンジン油に共存する各種添加剤との相互作用を検討した。

MoDTC の混合潤滑条件における摩擦低減効果と、摩擦面に生成する化合物の種類および生成量、生成物の境界摩擦特性、ならびに表面粗さとの関係を解析し、その作用が、“せん断抵抗小となる  $\text{MoS}_2$  の摩擦最表面への生成による境界摩擦係数の低減”および“摩擦面の平滑化による境界摩擦成分の割合減少”の両者に起因するとの知見を得た。MoDTC 配合油を用いた場合、摩擦最表面における  $\text{MoS}_2$  の生成量が多く、かつ表面粗さが小さくなるほど、優れた低摩擦特性が得られることを明らかにした。

MoDTC の作用に及ぼすエンジン油中に共存する添加剤の影響に関して、ZnDTP および過塩基性 Ca-スルホネートは、摩擦面への吸着、反応に対して MoDTC と競争関係にある一方で、それらの反応生成物であるリン酸化合物、酸化亜鉛、酸化カルシウム、炭酸カルシウムなどから成る被膜が、MoDTC によって生成する  $\text{MoS}_2$  の金属内部への拡散を抑制することを明らかにした。その拡散抑制作用によって、これらの共存添加剤が、MoDTC 配合量が少ない場合において、 $\text{MoS}_2$  を摩擦最表面に多く存在させ、MoDTC の摩擦低減効果を促すとの知見を得た。

「第4章 自動変速機油による湿式クラッチの $\mu$ - $v$  特性制御技術」では、多段自動変速機の燃費改善に有効となるロックアップクラッチのスリップ制御に対して、その課題となるシャッター振動の発生を長期に亘って防止できる ATF の設計指針を得ることを目的とした。各種 ATF 添加剤のシャッター防止効果を検討し、過塩基性 Ca-スルホネートおよび FM が優れた効果を有すること、ならびに両者の適量配合が ATF のシャッター防止寿命の延長に有効であるとの知見を得た。

これら有効添加剤のシャッター防止機構を、クラッチ摩擦面の粗さ形状、生成物およびその境界摩擦特性と $\mu$ - $v$  特性との関係に着目して解析した。シャッター発生の有無と、ロックアップクラッチの鋼プレートしゅう動部における接触面粗さおよび境界摩擦特性との間に相関があり、接触面粗さが大きく、かつ境界摩擦係数が小さい場合ほど、優れたシャッター防止性が得られることを見出した。接触面粗さの増大は、油膜が厚くなる高すべり速度領域における固体接触割合の減少を抑制し、 $\mu$ - $v$  負勾配性を低減させることによって、また境界摩擦係数の低減は、クラッチ全体の摩擦に及ぼすその寄与度が低速度域ほど大きく、 $\mu$ - $v$  の正勾配化に作用することにより、シャッター防止に有効となることを明らかにした。添加剤の作用に関して、過塩基性 Ca-スルホネートは、過塩基性成分である炭酸カルシウムが鋼プレート表面に厚さ数百 nm に至る無機反応被膜を生成して接触面粗さを増大し、過塩基性 Ca-スルホネートおよび FM は、鋼プレート最表面に有機化学吸着

膜を生成して境界摩擦係数を低減することで、シャダー防止に寄与するとの機構を提示した。

「第5章 自動変速機油による湿式クラッチの高摩擦化技術」では、変速機の小型化および軽量化を通じた燃費改善に貢献するべく、変速用湿式クラッチの高摩擦化を可能とする ATF の設計指針を得ることを目的とした。変速クラッチの摩擦特性に関して、すべりを生じることなく動力伝達が可能なトルク容量の指標として、SAE No.2 型摩擦試験における静摩擦特性 $\mu_s$ に着目して、高 $\mu_s$ 化に有効となる ATF 添加剤の探索検討を行った。その結果、硫黄系添加剤であるジメルカプトチアジアゾール(DMTD)および硫化オレフィンなどのフルードへの配合が、湿式クラッチの高 $\mu_s$ 化に有効であることを見出した。非配合フルードの $\mu_s$ が 0.09 程度であるのに対して、硫化オレフィン配合フルードでは 0.18 以上の高 $\mu_s$ が試験繰り返しサイクル数 2000 回まで安定して得られた。

硫黄系添加剤の高 $\mu_s$ 化機構について、摩擦面生成物の境界摩擦特性評価および表面分析等によって解析し、その $\mu_s$ 増大作用が、大きな境界摩擦係数を発現する硫化鉄および有機硫黄化合物から成る境界膜を生成することに起因することを明らかにした。鋼材摩擦面に生成したこれらの境界膜は、相手ペーパー摩擦材と凝着することにより、その境界膜部での塑性流動および破断を通して、大きなせん断抵抗を発現し、境界摩擦係数を増大させていることを示した。また、硫黄系添加剤が、ATF 中に共存するリン系極圧剤や過塩基性 Ca-スルホネートの吸着、反応を抑制し、硫化鉄および有機硫黄化合物に比して相対的に小さな境界摩擦係数を示すリン化合物およびカルシウム化合物の生成割合を減少させることも、高 $\mu_s$ 化への寄与要因であると推察した。

「第6章 多点吸着有機化合物の分子構造と摩擦低減効果に関する基礎的検討」では、環境負荷小となる、金属、硫黄、リンなどの元素を含まない新規有機系 FM の設計指針を得ることを目的とし、基礎的な検討を実施した。高分子量の有機化合物分子に吸着点となる極性官能基を複数導入した多点吸着有機系高分子化合物が、摩擦面に吸着し易く脱離しにくい、摩擦低減に有効な境界潤滑膜を形成し得ると考え、アミノ基を複数付与した PMA を試作し、その効果を検討した。アミノ基付与 PMA は、境界摩擦が主体となる混合潤滑条件において摩擦低減効果を示し、その効果が分子量およびアミノ基量の増加に伴い増大することを明らかにした。

更に、従来困難であった摩擦面における有機吸着境界膜の生成状態および膜物性を、TOF-SIMS 分析および摩擦顕微鏡を用いて直接的に捉え、添加剤分子構造および生成する境界膜と摩擦低減効果との関係を検討した。アミノ基付与 PMA は、メタクリレート基、アミノ基および長鎖炭化水素基などの添加剤構造を維持した状態で摩擦面に吸着し、境界潤滑膜を形成することを明らかにした。また、PMA における分子量および官能基量の増加が、摩擦面における動的条件下での吸着量を増大させ、それにより、固体表面同士の直接接触を防止すると共に、相手材との表面相互作用力を小さくすることにより、境界摩擦の低減に寄与することを明らかにした。

本研究で得られたエンジン油による低摩擦化, ATF による多段自動変速機における湿式クラッチの高摩擦化および $\mu$ - $v$  特性正勾配化を具現化する摩擦制御に関する知見によって, エンジンの摩擦損失低減および多段自動変速機の動力伝達効率向上が可能となり, 自動車の燃費改善に貢献できるものと考えられる. 既に, ここで得られた指針に基づく省燃費ガソリンエンジン油<sup>132)</sup>およびシャッター防止寿命の長い ATF の製品化が, 自動車メーカーを通して実現されている. また, エンジン油の低粘度化限界に関する知見は, ガソリンエンジン油の国際規格である ILSAC での規格値設定の際にその根拠として採用され, HTHS 粘度の下限値が, 従来 GF-1 規格の 2.9 mPa $\cdot$ s から GF-2 規格以降では 2.6 mPa $\cdot$ s に引き下げられた.

本取り組みを通じて, 自動車用潤滑油による低摩擦化, 高摩擦化ならびに $\mu$ - $v$  特性最適化といった摩擦制御が, 潤滑油粘度, 潤滑油添加剤によって形成される境界膜およびしゅう動面粗さの適正化によって可能となるとの原理原則を提示できた. この原理原則は, エンジン油および ATF 等の潤滑油設計に限らず, しゅう動部の材料や表面形状の設計にも展開, 活用が可能と考えられる. 潤滑油による摩擦制御技術に, 材料の変更もしくは表面処理膜の被覆による境界摩擦係数の適正化, ならびに加工や表面処理による摩擦面形状制御などを連携させることによって, 更なる低摩擦化, 高摩擦化,  $\mu$ - $v$  特性の最適化が期待される.

摩擦制御の対象に関しても, 本検討のエンジンおよび湿式クラッチのみならず, 他のしゅう動部位への展開も考えられる. 例えば, 自動変速機に関しては, 近年, ベルト式無段変速機の採用が拡大しており, その動力伝達部となるベルトエレメントとプーリ間の高摩擦化も要望されてきている. それに対応するべく, 湿式クラッチにおける高摩擦化での知見を活かした展開検討も今後必要と考える.

新規有機系 FM として着目した多点吸着有機化合物に関する基礎検討においては, 環境負荷が小さくかつ摩擦低減に有効となる新規添加剤の分子設計指針を提示できたと考える. また, その摩擦面生成物の解析に対する取り組みを通じて, 従来は添加剤構造やマクロスケールにおける摩擦現象からの推察に頼らざるを得なかった有機吸着系境界膜の分子構造, 形成状態および膜物性を, TOF-SIMS 分析や摩擦力顕微鏡などを活用することで, 直接的に捉えられることを示した. これらのナノ~マイクロスケールの視点に立った新たな摩擦面の解析手法は, 境界潤滑膜の被覆割合など, これまで平均的な情報を得るに限られていた摩擦面の状態をより詳細に把握することを可能とするものである. 今後, ナノ~マイクロスケールの現象とマクロスケールの現象との関係を明確化する発展検討<sup>176)</sup>に取り組むことで, 摩擦現象の詳細解明に貢献できると共に, 更なる摩擦の最適制御を具現化するナノスケール視点からの潤滑油, 添加剤ならびにしゅう動材料の新たな設計指針提案に展開できるものと確信する.

## 参考文献

- 1) (社)トライボロジー学会発行, 第 39 回トライボロジー入門講座教材, トライボロジー入門—トライボロジーにおける基礎技術—(2008) 165.
- 2) Syed Q. A. Rizvi: “History of Automotive Lubrication”, SAE Paper 961949(1996).
- 3) T. P. Newcomb, C. D. Tipton & T. C. Jao: “Automatic Transmission and Driveline Fluids”, SAE Paper 2007-01-3988 (2007).
- 4) 市橋: “湿式摩擦材用潤滑油の現状と将来”, トライボロジスト, 39, 12(1994) 1026.
- 5) (社)日本自動車工業会 HP 公開資料:  
[http://www.jama.or.jp/world/world/world\\_2t1.html](http://www.jama.or.jp/world/world/world_2t1.html)
- 6) 渡辺: 2008 年 6 月 11 日 トヨタ環境フォーラム資料(2008),  
[http://www.toyota.co.jp/jp/vision/message/conference/080611\\_president.pdf](http://www.toyota.co.jp/jp/vision/message/conference/080611_president.pdf)
- 7) ウイリアム R. ジョーンズ, Jr., 石垣: “新しい観点から見た境界潤滑”, 潤滑, 31, 3 (1986) 157.
- 8) R. Stribeck: “Characteristics of Plain and Roller Bearings” (In German), Zeit. V.D.I., 46 (1902) 1341.
- 9) M. D. Hersey: “The Laws of Lubrication of Horizontal Journal Bearings”, Journal of the Washington Academy of Sciences, 4 (1914) 542.
- 10) H. A. Spikes: “Mixed lubrication – an overview”, Lubrication Science, 9, 3 (2006) 221.
- 11) D. Dowson & G. R. Higginson: “A numerical solution to the elastohydrodynamic Problem”, J. Mech. Eng. Sci., 1 (1959) 6.
- 12) B. J. Hamrock & D. Dowson: Ball Bearing Lubrication, John Wiley & Sons (1981).
- 13) R. Gohar: Elastohydrodynamics (Second Edition), World Scientific (2002).
- 14) D. W. Griffiths & D. J. Smith: The Importance of Friction Modifiers in the Formulation of Fuel Efficient Engine Oils, SAE Paper 852112 (1985).
- 15) 江口, 武居, 山本: “湿式クラッチ用摩擦材の摩擦特性—実験結果とストライベック線図による検討—”, トライボロジスト, 36, 7(1991) 535.
- 16) 山本: トライボロジー, 理工学社(1998) 96.
- 17) 曾田, 青木: “流体潤滑および混合潤滑における軸受面積および表面あらかさの影響”, 潤滑, 23, 9(1978) 654.
- 18) 木村, 岡部: トライボロジー概論, 養賢堂 (1982) 120.
- 19) 曾田: “混合潤滑域におけるすべり軸受摩擦曲線の分岐について —S. A. and T. R. McKee の実験結果の再検討— (第 2 報) 粘度, 硬さ, 境界摩擦係数, その他の因子の影響”, 潤滑, 25, 11(1980) 768.
- 20) F. P. Bowden (原著) & D. Tabor (原著), 曾田 範宗(翻訳): 固体の摩擦と潤滑, 丸善 (1961) 206.
- 21) F. P. BOWDEN, J. N. GREGORY & D. TABOR: “Lubrication of Metal Surfaces by

- Fatty Acids”, nature 156 (1945) 97.
- 22) 加藤, 益子: トライボロジーの基礎, 培風館 (2004) 141.
  - 23) 桜井: 石油製品添加剤, 幸書房 (1973) 190.
  - 24) R. J. Hartley & A. G. Papay, 西川(訳): “耐摩耗剤・極圧剤”, トライボロジスト, 40, 4 (1995) 326.
  - 25) 日本トライボロジー学会 編: トライボロジーハンドブック, 養賢堂 (2001) 598.
  - 26) 田中: “油性剤, 摩擦調整剤”, トライボロジスト, 52, 9 (2007) 675.
  - 27) A. G. PAPAY: “Oil Soluble Friction Reducers Theory & Applications”, Lubrication Engineering, 39, 7 (1983) 419.
  - 28) 益子, 森木, 岡部: “境界摩擦に関する研究(第2報) — 極性化合物の潤滑性とその挙動の解析 —”, 潤滑, 30, 6 (1985) 422.
  - 29) M. Ratoi, V. Anghel, C. Bovington & H. A. Spikes: “Mechanisms of oiliness additives”, Tribology International, 33 (2000) 241.
  - 30) 高野: “エンジン油規格とその変遷について”, 潤滑, 17, 4 (1972).
  - 31) 大田: “自動車用潤滑油に使用される添加剤の役割と動向”, 潤滑経済, 2004年2月号 (2004) 6.
  - 32) Michael L. McMillan: “Engine Oil Viscosity Classifications—Past, Present, and Future”, SAE Paper 770373 (1977).
  - 33) R. F. Irwin & F. Fernandez: “Energy-Conserving Engine Oils—Techniques and Technology”, SAE Paper 830164 (1983).
  - 34) 小鹿野: “エンジン油の環境対応と今後の課題”, トライボロジスト, 51, 4 (2006) 270.
  - 35) 潤滑経済編集部記: “欧州エンジン油規格“ACEA”について”, 潤滑経済, 467 (2005) 33.
  - 36) 山口: “ディーゼルエンジン”, 自動車技術, 62, 8 (2008) 100.
  - 37) 小川: “ディーゼルエンジンの新技術”, 自動車技術, 62, 9 (2008) 10.
  - 38) H. Moritani, H. Tokoro, M. Tohyama, H. Mori, T. Ohmori & M. Murakami: “Challenge to the Diesel Engine Lubrication With Fuel”, SAE Paper 2007-01-1978 (2007).
  - 39) M. Hoshi: “Reducing friction losses in automobile engines”, Tribology International, 17, 4 (1984) 185.
  - 40) C. Bovington, V. Anghel & H. A. Spikes: “Predicting sequence VI and VIA fuel economy from laboratory bench tests”, SAE Paper 961142 (1996).
  - 41) 古浜, 佐々木: “潤滑油の性状がピストン摩擦力に与える影響”, 自動車技術会論文集, 29 (1984) 55.
  - 42) 和栗, 副島, 北原, 布谷, 可部: “ピストンリングの摩擦特性に関する研究(潤滑油性状の影響)”, 日本機械学会論文集(C編), 59, 560 (1993) 1186.
  - 43) H. Tanaka, T. Nagashima, T. Sato, S. Kawauchi: “The Effect of 0W-20 Low Viscosity Engine Oil on Fuel Economy”, SAE Paper 1999-01-3468 (1999).

- 44) A. B. Boffa & S. Hirano: "Oil Impacts on Sequence VIB Fuel Economy", SAE Paper 2001-01-1903 (2001).
- 45) K. Akiyama, F. Ueda, J. Miyake, K. Tasaka & S. Sugiyama: "Fuel Economy Performance of the Highly Efficient Fuel Economy Oils Using Chassis Dynamometer Test", SAE Paper 932690 (1993).
- 46) K. Hoshino, H. Kawai & K. Akiyama: "Fuel Efficiency of SAE 5w-20 Friction Modified Gasoline Engine Oil", SAE Paper 982506 (1998).
- 47) T. Sagawa, T. Ueno, K. Nakamura, T. Ishikawa, T. Ando & M. Ishikawa: "Development of 0W-20 ILSAC GF-3 Gasoline Engine Oil", SAE Paper 2002-01-1636 (2002).
- 48) J. E. Clevenger, D. C. Carlson & W. M. Kleiser: "The Effects of Engine Oil Viscosity and Composition on Fuel Efficiency", SAE Paper 841389 (1984).
- 49) A. J. Moore: "Influences of Lubricant Properties on ASTM Sequence VI and Sequence VI-A Fuel Efficiency Performance", SAE Paper 961138 (1996).
- 50) P. I. Lacey: "Predicting Sequence VI, VIA, and VIB Engine Tests Using Laboratory Methods", SAE Paper 2001-01-1904 (2001).
- 51) 久保, 馬場, 森木, 永仮: "環境適応型超低粘度ガソリンエンジン油の研究", 財団法人石油産業活性化センター 2000 年度技術開発研究成果発表会要旨集, 2001.M4.4.5. (2001).
- 52) T. W. Bates & G. B. Toft: "Effect of oil rheology on journal bearing performance: part 4—bearing durability and oil film thickness", SAE Paper 892154 (1989).
- 53) 丸谷, 長島: "4サイクルガソリンエンジンのコンロッド軸受焼き付きに関する潤滑性の考察", 自動車技術, 44, 4 (1990) 42.
- 54) A. Ono, S. Kurimoto, T. Kawachi, K. Arai & T. Kuribayashi: "Properties of Engine Bearings Lubricated With Low HTHS Viscosity Oil", SAE Paper 980702 (1998).
- 55) J. Stipanovic & J. P. Schoonmaker: "The Impact of Organomolybdenum Compounds on the Frictional Characteristics of Crankcase Engine Oils", SAE Paper 932779 (1993).
- 56) D. H. Heath, J. G. Brown, G. R. Farnsworth, R. J. Patrick & T. L. Zahalka: "ASTM's Development of the Sequence VI Fuel Efficient Engine Oil Dynamometer Test", SAE Paper 872120 (1987).
- 57) 田本: JAST トライボロジーフォーラム (1991) 43.
- 58) J. Kocsis, M. Sutton, I. Nakagawa: "Improved Friction Modifiers to Aid in Future Fuel Economy Targets", SAE Paper 2007-01-4134 (2007).
- 59) P. A. Willermet, J. M. Pieprzak, D. P. Dailey, R. O. Carter III, N. E. Lindsay, L. P. Haack, & J. E. deVries: "The Composition of Surface Layers Formed in a Lubricated Cam/Tappet Contact", Journal of Tribology, 113, 1 (1991) 38.
- 60) 半田: "ジアルキルジチオカルバミン酸モリブデン系潤滑油添加剤の開発と工業化", ペトロテック, 18, 8 (1995) 630.

- 61) 桜井：“有機モリブデン化合物の潤滑機構”，潤滑，28，5(1983)338.
- 62) H. Isoyama & T. Sakurai：“The lubricating mechanism of di-*u*-thio-dithio-bis (diethyldithiocarbamate) dimolybdenum during extreme pressure lubrication”，Tribology, 7, 4(1974)151.
- 63) Y. Yamamoto & S. Gondo：“Friction and wear characteristics of molybdenum dithiocarbamate and molybdenum dithiophosphate”，Tribology Transactions, 32, 2 (1989) 251.
- 64) R. L. Anderson & N. A. Hunstad, “DEXRON Automatic Transmission Fluid”, SAE Paper 680038(1968).
- 65) J. M. Stanek & D. B. Smith：“Considerations in Design of Type F Automatic Transmission Fluid”，SAE Paper 680040(1968).
- 66) H. R. Wolf & J. L. McCloud：“Automatic Transmission Fluid-Type-A for Passenger Cars”，SAE Paper 490137(1949).
- 67) T. Kanada, Y. Iijima, H. Yasue & T. Takahashi: “Toyota’s New Generation “SuperECT” (U140E) Four-Speed Automatic Transaxle”，SAE Paper 1999-01-0749 (1999).
- 68) 加藤，柴山：“自動変速機の構造・機能と湿式クラッチ”，トライボロジスト，39，12 (1994)1008.
- 69) 杉浦：“自動変速機油の現状と将来”，潤滑，18，6(1973)451.
- 70) 村上，加藤，斎藤，伊藤，若崎，野城，金子，渡部：“JASO M315「自動変速機油」の改訂 - 自動車変速機油分科会 M315 改訂 WG 活動と ATF の国際標準化”，自動車技術会学術講演会前刷集 20025011, 15-02(2002)17.
- 71) 安藤，新井，瀬古，安部，飯野，古本，岩本，鹿島，倉品，田島：“ILSAC ATF 規格の紹介 - 日本自動車工業会の要求項目”，自動車技術会学術講演会前刷集 20025083, 15-02(2002)1.
- 72) H. Ohtani, P. A. Willermet, J. Sprys, J. L. Linden, T. E. King, M. Kagawa, M. Furumoto, S. Iwamoto, H. Kurashina, T. Sagawa：“Oxidation Stability of Automatic Transmission Fluids - A Study By the International Lubricants Standardization and Approval Committee (ILSAC) ATF Subcommittee”，SAE Paper 2001-01-1991(2001).
- 73) S. Sanda, Y. Nagasawa, A. Suzuki, K. Hayashi & H. Itoh：“Mechanism of Friction of Wet Clutch with Paper Based Facings, Part 1 Observation and Modeling of Facing Surface during Engagement”，Proc. Int. Trib. Conf., Yokohama 1995, 3 (1996) 1519.
- 74) H. E. Deen, R. O’Halloran, E. F. Outten & J. P. Szykowski：“Bridging the Gap Between Dexron®-II and Type F ATF”，SAE Paper 790019(1979).
- 75) “自動変速機油摩擦特性試験方法”，JASO 規格 No.M348-02(2002).
- 76) 池本：“湿式クラッチ，湿式ブレーキの摩擦と潤滑”，潤滑，28，2(1983)122.
- 77) R. Fewkes, B. Calcut & A. Willis：“General Motors DEXRON®-VI Global Service-Fill Specification”，SAE Paper 2006-01-3242(2006).

- 78) G. J. Liddell & T. D. Newingham: "Some Physical Effects of Transmission Fluid Degradation", SAE Paper 660097 (1966).
- 79) A. G. Hopkins & J. N. Anderson: "Effect of Commercial Oil Additives on Wet Friction Systems", SAE Paper 831312 (1983).
- 80) M. Miyazaki & M. Hoshino: "Evaluation of Vibration-Preventive Properties of Lubricating Oils in Wet Friction Plates and Retention of Such Properties Using a Friction Tester", SAE Paper 881674 (1988).
- 81) T. Nakada, T. Nomura, T. Yoshioka & M. Nonoyama: "A Study of Additive Effects on ATF Frictional Properties Using New Test Methods", SAE Paper 902150 (1990).
- 82) "自動変速機油のシャッター防止性能試験方法", JASO 規格 No.M349-01 (2001).
- 83) K.Kono, H.Itoh, S.Nakamura, K.Yoshizawa & M.Osawa: "Torque Converter Clutch Slip Control System", SAE Paper 950672 (1995).
- 84) 河野, 伊藤, 芳澤: "トルクコンバータ・ロックアップクラッチのスリップ制御", 自動車技術, 50, 9 (1996) 89.
- 85) 加藤, 赤坂, 柴山: "自動変速機のロックアップシャッターメカニズムに関する実験的研究", トライボロジスト, 39, 12 (1994) 1067.
- 86) T. Kugimiya, J. Mitsui, N. Yoshimura, H. Kaneko, H. Akamatsu, F. Ueda, T. Nakada & S. Akiyama: "Development of Automatic Transmission Fluid for Slip-Controlled Lock-up Clutch Systems", SAE Paper 952348 (1995).
- 87) T. Kugimiya, N. Yoshimura & J. Mitsui: "Tribology of automatic transmission fluid", Tribology Letters, 5, 1 (1998) 49.
- 88) R. Ashikawa, T. Naruse, H. Kurashina, T. Matsuoka, T. Adachi & T. Nakayama: "ATF Characteristics Required for the Latest Automatic Transmissions", SAE Paper 932849 (1993).
- 89) J. Noles, R. F. Watts, M. Ishikawa & H. Saito: "Test Methods for Determining Anti-Shudder Durability of Automatic Transmission Fluids", SAE Paper 2007-01-1974 (2001).
- 90) 弟子丸: "ATF, ベルト CVT の技術動向", JAST トライボロジーフォーラム'99 テキスト (1999) 23.
- 91) 釘宮: "ATF 添加剤および摩擦材構成成分の $\mu$ - $v$  特性に及ぼす影響", トライボロジスト, 45, 5 (2000) 387.
- 92) 釘宮: "分散剤および金属系清浄剤の分子構造と $\mu$ - $v$  特性", トライボロジスト, 45, 5 (2000) 396.
- 93) 松岡, 村木: "ペーパー摩擦材の低すべり速度における摩擦特性に及ぼす油性剤の効果に関する研究", トライボロジスト, 46, 8 (2001) 201.
- 94) T. Kugimiya, N. Yoshimura, T. Kuribayashi, J. Mitsui, F. Ueda, Y. Ando, T. Nakada & H. Ohira: "Next Generation High Performance ATF for Slip-Controlled Automatic Transmission", SAE Paper 972927 (1997).
- 95) 猪狩, 市橋, 滝川, 島田: "アミド系 FM の劣化メカニズムについて", トライボロジスト,

- 44, 10(1999)801.
- 96) 八並：“自動変速機油要添加剤の動向”，トライボロジスト, 51, 3(2005)211.
- 97) 新井：“変速機用フルードの現状と今後の動向”，自動車技術, 53, 5(1999)56.
- 98) Y. Nozaki, Y. Tanaka, H. Tomomatsu, H. Tsukamoto, F. Hanji：“Toyota’s New Six-Speed Automatic Transmission A761E for RWD Vehicles ”, SAE Paper 2004-01-0650(2004).
- 99) 環境省 HP PRTR インフォメーション広場：  
<http://www.env.go.jp/chemi/prtr/risk0.html>
- 100) 経済産業省 HP 化学物質排出把握管理促進法：  
[http://www.meti.go.jp/policy/chemical\\_management/law/index.html](http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/law/index.html)
- 101) (社)潤滑油協会発行：環境冊子“環境と潤滑油—省エネルギーとのかかわり 2007—”(2007)56.
- 102) K. Inoue, T. Kurahashi, T. Negishi, K. Akiyama, K. Arimura & K. Tasaka.：“Effects of phosphorus and ash contents of engine oils on deactivation of monolithic three-way catalysts and oxygen sensors”, SAE Paper 920654(1992).
- 103) F. Ueda, S. Sugiyama, K. Arimura, S. Hamaguchi & K. Akiyama：“Engine Oil Additive Effects on Deactivation of Monolithic Three-Way Catalysts and Oxygen Sensors”, SAE Paper 940746(1994).
- 104) S. Nemoto, H. Yamamoto, K. Nakamura, M. Miura, T. Hashimoto, S. Yoshida & K. Matsuura：“Impact of oil-derived sulfur and phosphorus on diesel NOx storage reduction catalyst JCAP II oil WG report”, SAE Paper 2006-01-3312(2006).
- 105) W. A. Givens, Jr., A. Hertzberg, N. Pelz, A. Kaldor, W. H. Buck, A. Jackson, W. Moehrmann & G. Wenninger：“Lube Formulation Effects on Transfer of Elements to Exhaust After-Treatment System Components ”, SAE Paper 2003-01-3109 (2003).
- 106) B. T. Chait & K. G. Standing：“A Time-of-Flight Mass Spectrometer for Measurement of Secondary Ion Mass Spectra”, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics, 40, 2(1981)185.
- 107) P. Steffens, E. Niehuis, T. Friese, D. Greifendorf & A. Benninghoven：“A time-of-flight mass spectrometer for static SIMS applications”, Journal of Vacuum Science & Technology A, 3, 3(1985)1322.
- 108) A. Murase & T. Ohmori：“ToF-SIMS analysis of model compounds of friction modifier adsorbed onto friction surfaces of ferrous materials”, Surface and interface analysis, 31, 3(2001)191.
- 109) I. Minami, T. Furesawa, T. Kubo, H. Nanao & S. Mori：“Investigation of tribo-chemistry by means of stable isotopic tracers: TOF-SIMS analysis of Langmuir-Blodgett films and examination of their tribological properties”, Tribology Letters, 20, 3-4 (2005)287.
- 110) G. Bennis, C. F. Quate & Ch. Gerber：“Atomic Scope Microscope”, Physical

- review letters, 56(1986)930.
- 111) C. M. Mate, G. M. McClelland, R. Erlandsson & S. Chiang: "Atomic-scale friction of a tungsten tip on a graphite surface", *Physical Review Letters*, 59, 17(1987)1942.
  - 112) O. Marti, J. Colchero & J. Mlynek: "Combined scanning force and friction microscopy of mica", *Nanotechnology*, 1(1990)141.
  - 113) Y. Liu, T. Wu & D. Fennell Evans: "Lateral Force Microscopy Study on the Shear Properties of Self-Assembled Monolayers of Dialkylammonium Surfactant on Mica", *Langmuir*, 10, 7(1994)2241.
  - 114) J. Chen, I. Ratera, A. Murphy, D. F. Ogletree, J. M. J. Fréchet & M. Salmeron: "Friction-anisotropy dependence in organic self-assembled monolayers", *Surface Science*, 600, 18(2006)4008.
  - 115) G. Yablon, P. H. Kalamaras, D. E. Deckman & M. N. Webster: "Atomic Force Microscopy and Raman Spectroscopy Investigation of Additive Interactions Responsible for Anti-Wear Film Formation in a Lubricated Contact", *Tribology Transactions*, 49, 1(2006)108.
  - 116) T. Ohmori, M. Tohyama, M. Yamamoto, K. Akiyama, K. Tasaka & T. Yoshihara: "Influence of Engine Oil Viscosity on Piston Ring and Cam Face Wear", *SAE Paper* 932782(1993).
  - 117) 遠山, 大森: "エンジン各部の摩耗に及ぼす潤滑油の粘度および摩擦調整剤の影響", *トライボロジスト*, 42, 11(1997)841.
  - 118) 山本, 川本: "薄層放射化法によるエンジン摩耗計測", *トライボロジスト*, 35, 1(1990)26.
  - 119) ASTM D 4683, "Standard Test Method for Measuring Viscosity at High Shear Rate and High Temperature by Tapered Bearing Simulator".
  - 120) M. F. Smith: "History of ASTM Involvement in High-Temperature, High-Shear Oil Viscosity Research", *ASTM STP1068-EB*(1989)3.
  - 121) 加賀谷, 井上: "自動車用エンジン油", *ペトロテック*, 18, 7(1995)557.
  - 122) ASTM D341-03, "Standard Test Method for Viscosity-Temperature Charts for Liquid Petroleum Products".
  - 123) 古浜, 榎本: "自動車用ガソリン機関の実用時におけるピストン温度", *日本機会学会論文集*, 39, 317(1973)324.
  - 124) 榎本, 北原, 竹中: "気化器付4気筒ガソリン機関の熱負荷に関する研究", *自動車技術会論文集*, 44(1990)32.
  - 125) M. Priest & C.M. Taylor: "Automobile engine tribology - approaching the surface", *Wear*, 241(2000)193.
  - 126) C. M. Taylor: "Automobile engine tribology-design considerations for efficiency and durability", *Wear*, 221, 1(1998)1.
  - 127) (社)潤滑油協会: "省燃費潤滑油に関する調査", 平成 17 年度 潤滑油環境対策補助事業報告書(2005)47.

- 128) J. Igarashi & Y. Yamada: "Degradation of Friction Modifiers", Proceeding of the Japan ITC, Nagoya (1990) 421.
- 129) SAE STANDARD J300, "Engine Oil Viscosity Classification" (2007).
- 130) 益子, 大森: "油性剤ならびに耐荷重能向上剤の効果に及ぼす温度の影響", トライボロジスト, 50, 1 (2005) 9.
- 131) M. Tohyama, T. Ohmori, Y. Shimura, K. Akiyama, T. Ashida & N. Kojima: "Mechanism of Friction Reduction with Organo-Molybdenum type Additives", Proc. Int. Trib. Conf., Yokohama 1995, 2 (1996) 739.
- 132) 秋山, 河合, 杉山: "低燃費 5W-20 ガソリンエンジン油の開発", TOYOTA Technical Review, 47, 2 (1997) 20.
- 133) 山本, 権藤: "モリブデンジチオカーバメイト (MoDTC) による表面膜生成条件とその性状について", トライボロジスト, 36, 3 (1991) 235.
- 134) C. Grossiord, K. Varlot, J. M. Martin, Th. Le Mogne, C. Esnouf & K. Inoue: "MoS<sub>2</sub> single sheet lubrication by molybdenum dithiocarbamate", Tribology International, 31, 12 (1998) 737.
- 135) J. Graham, H. Spikes & S. Korcek: "The Friction Reducing Properties of Molybdenum Dialkyldithiocarbamate Additives: Part I-Factors Influencing Friction Reduction", Tribology Transactions, 44, 4 (2001) 626.
- 136) 村木, 和田: "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.
- 137) 村木, 和田: "ZnDTP 共存下における有機モリブデン化合物の滑り摩擦特性 (第 2 報) - ZnDTP のアルキル基の影響ならびに摩擦低減機構 -", トライボロジスト, 39, 9 (1994) 800.
- 138) F. Rounds: "Effects of organic molybdenum compounds on the friction and wear observed with ZDP-containing lubricant blends", Tribology Transactions, 33, 3 (1990) 345.
- 139) A. Morina, A. Neville, M. Priest & J. H. Green: "ZDDP and MoDTC interactions in boundary lubrication- The effect of temperature and ZDDP/MoDTC ratio", Tribology International, 39 (2006) 1545.
- 140) 松永監修, 津谷編集: 固体潤滑剤ハンドブック, 幸書房 (1978) 84.
- 141) M. I. De Barros, J. Bouchet, I. Raoult, Th. Le Mogne, J. M. Martin, M. Kasrai & Y. Yamada: "Friction reduction by metal sulfides in boundary lubrication studied by XPS and XANES analyses", Wear 254 (2003) 863.
- 142) T. Kubo, S. Fujiwara, H. Nanao, I. Minami & S. Mori: "TOF-SIMS analysis of boundary films derived from calcium sulfonates", Tribology Letters, 23, 2 (2006) 171.
- 143) 金, 益子, 岡部: "油溶性有機モリブデン化合物の摩擦低減作用と雰囲気の効果", トライボロジスト, 34, 11 (1989) 823.
- 144) 金, 益子, 岡部: "油溶性有機モリブデン化合物の摩擦低減作用に及ぼす共存す

- る添加剤の影響と表面反応被膜の効果”, トライボロジスト, 34, 12(1989)901.
- 145) M. Tohyama, T. Ohmori & Fumio Ueda: “Anti-Shudder Mechanism of ATF Additives at Slip-Controlled Lock-Up Clutch”, SAE Paper 1999-01-3616 (1999).
- 146) 遠山, 大森, 三田, 植田: “ATF 添加剤によるシャッター防止作用(第1報) -接触面粗さの形成-”, トライボロジスト, 47, 7(2002)565.
- 147) 遠山, 大森, 三田, 植田: “ATF 添加剤によるシャッター防止作用(第2報) -境界摩擦特性および接触面粗さの影響-”, トライボロジスト, 47, 7(2002)575.
- 148) A. Suzuki, K. Hayashi, S. Kotani, Y. Nagasawa & S. Sanda: “Mechanism of Friction of Wet Clutch with Paper Based Facings, Part 2 Effect of Surface Behavior for  $\mu$ -v Characteristics”, Proc. Int. Trib. Conf., Yokohama 1995, 3 (1996) 1525.
- 149) C. D. Tipton, M. E. Huston & W. R. Wetsell: “Fundamental Studies on ATF Friction Part II”, SAE Paper 982670 (1998).
- 150) N. Patir & H. Cheng: “An Average Flow Model for Determining Effects of Three-Dimensional Roughness on Partial Hydrodynamic Lubrication”, Trans ASME J.Lub.Tech., 100 (1978) 12.
- 151) J. A. Greenwood & J. H. Tripp: “The Contact of Two Nominally Flat Surfaces”, Proc. IMechE, 185 (1971) 625.
- 152) 鎌田, 荒木, 吉田, 王, 向井田: “湿式摩擦材への ATF 添加剤の吸着特性が低速滑り摩擦に及ぼす効果”, トライボロジスト, 44, 3(1999)207.
- 153) 伊藤, 鳥谷: “湿式摩擦材成分と ATF 添加剤の吸着特性”, NSK Technical Journal, 662(1996)38.
- 154) 桜井: 潤滑の物理化学, 幸書房(1978)122.
- 155) 益子, 森木, 岡部: “境界摩擦に関する研究(第2報) -極性化合物の潤滑性とその挙動の解析-”, 潤滑, 30, 6(1985)422.
- 156) 遠山, 村瀬, 高橋, 大森: “硫黄系化合物配合 ATF による湿式クラッチの高摩擦係数化”, トライボロジスト, 52, 12(2007)904.
- 157) 北原, 松本: 湿式摩擦材の現状と将来, トライボロジスト, 39, 12(1994)1020.
- 158) 白浜: “湿式摩擦材/鋼表面への添加剤の吸着と摩擦特性”, トライボロジスト, 39, 12(1994)1037.
- 159) 鈴木, 川端: “高トルク容量湿式摩擦材の開発”, 自動車技術会学術講演会前刷集, 65-03(2003)13.
- 160) C. D. Tipton, 栗原(訳): “自動車用自動変速機油における添加剤の技術動向”, 月刊トライボロジー, 220, 12(2005)39.
- 161) E. S. Forbes: “The load-carrying action of organo-sulphur compounds”, Wear, 15, 2(1970)87.
- 162) 井上, 村瀬, 杉浦: “銀蒸着/飛行時間型二次イオン質量分析法による固体表面でのシリコンオイルの分子量評価”, 分析化学, 52(2003)927.
- 163) 和田, 岩波, 野村: “ベルト式 CVTF により生成した境界潤滑膜の構造解析”, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議予稿集, 鳥取 2004-11(2004)577.

- 164) H. Wada, Y. Iwanami & M. Nomura: "Chemical Characterization of Surface Films Generated from Continuously Variable Transmission Fluids Using XAFS", SAE Paper 2003-01-1970 (2003).
- 165) M. Tohyama, T. Ohmori, A. Murase & M. Masuko: "Fundamental study on friction reducing characteristic and structure of boundary film formed from multiply adsorptive organic polymer", Tribology International (In Press).
- 166) 八木下: "自動車用エンジン油の将来動向", トライボロジスト, 52, 9(2007)657.
- 167) T. Mang (Editor) & W. Dresel (Editor): Lubricants and Lubrication (2nd, Completely Revised and Extended Edition), Wiley(2007)113.
- 168) 日本表面科学会編, ナノテクノロジーのための走査プローブ顕微鏡, 丸善(株)出版事業部 (2002).
- 169) ASTM International: "Test Method for Calibration and Operation of the Falex Block-on-Ring Friction and Wear Testing Machine", ASTM Standard D2714-94(2003).
- 170) R. W. Carpick & M. Salmeron: "Scratching the surface: Fundamental investigations of tribology with atomic force microscopy", Chem Rev, 97, 4(1997)1163.
- 171) J. Ralston, I. Larson, M. W. Rutland, A. A. Feiler & M. Kleijn: "Atomic force microscopy and direct surface force measurements (IUPAC technical report)", Pure Appl Chem, 77, 12(2005)2149.
- 172) G. Meyer & N. M. Amer: "Simultaneous measurement of lateral and normal forces with an optical-beam-deflection atomic force microscope", Appl Phys Lett, 57, 20 (1990)2089.
- 173) 松本, 小林: "まさつ測定による測定雰囲気の影響をみる研究", 平成 15 年度 京都大学 ナノテク支援事業成果報告書 H15-049, (2003).
- 174) エスエスアイテクノロジー株式会社 Application Brief, SPI No.37(2001).
- 175) M. Müller, M. K. Topolovec, A. Dardin & H. A. Spikes: "The design of boundary film-forming PMA viscosity modifiers", Tribol Trans, 49, 2(2006)225.
- 176) M. Masuko, K. Kurosawa, A. Suzuki & M. Tohyama: "Tribology and characterization of self-assembled monolayer formed at the liquid-air interface on a half-dipped Si wafer surface", Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers (投稿中).

## 謝 辞

本論文は、株式会社豊田中央研究所において実施した研究成果と、社会人大学院博士課程プログラムにより東京工業大学化学工学専攻に在籍する中で取り組んだ研究の成果をまとめたものである。

研究の遂行ならびに本論文の作成に当たり、終始御懇篤なる御指導を賜りました東京工業大学 益子正文教授に深甚なる謝意を表します。また、本論文について有益なる御討論と御教示を賜りました東京工業大学 中原綱光教授、京極啓史教授、久保内昌敏准教授、関口秀俊准教授ならびに名古屋工業大学 中村隆教授に深く感謝致します。

本研究と論文発表の機会を与えて頂きました株式会社豊田中央研究所 工学博士斉藤卓代表取締役所長、三木一生取締役、工学博士浅野勝弘取締役、機械基盤研究部大澤正敬副部長に感謝の意を申し上げます。

本研究を進めるに際して、御指導、御協力を賜りました、株式会社豊田中央研究所トライボロジ研究室 工学博士大森俊英室長、工学博士野田卓主任研究員、所博治主任技師、志村好男主任研究員、工学博士三田修三主任研究員、工学博士森谷浩司主任研究員、動力システム研究室 長沢裕二主任研究員、車両・生体システム研究部 工学博士吉田一徳部長、表面分析研究室 工学博士村瀬篤室長、高橋直子副技師、有機分析研究室 江崎泰雄主席技師、工学博士水谷嘉之氏(現、岐阜大学監事)ならびに工学博士山本匡吾氏(現、帝国ピストンリング株式会社技術顧問)の各氏に厚く御礼申し上げます。

また、本研究の実施に際して、御協力、御支援を賜りました東京工業大学 工学博士鈴木章仁助教、益子研究室の皆様、トヨタ自動車株式会社 植田文雄氏、斉藤浩二氏、新井博之氏、鈴木厚氏ならびにトヨタ自動車株式会社、DIC 株式会社、エボニック デグサ ジャパン株式会社、エクソンモービル有限会社および株式会社豊田中央研究所トライボロジ研究室の関係各位に厚く感謝の意を表します。

最後に、本論文の作成に当たり、絶えず支えて頂いた家族に心より感謝致します。