

# メタロセン触媒を用いたポリ $\alpha$ オレフィン合成油における せん断劣化を受けたEHL条件下の油膜の観察

竹田 雄祐\* 里永 憲昭\*\*

## Observation of Oil Film under Elasto Hydrodynamic Lubrication Conditions under Shear Degradation in Poly- $\alpha$ -Olefin Synthetic Oil using Metallocene Catalyst

by

Yusuke TAKEDA \* and Noriaki SATONAGA \*\*

### 要 旨

現在、潤滑油に対してエネルギー削減を志向する中で、低粘度、高せん断力の機能を求めながら、トライボロジー性能向上の期待がますます強くなっている。そうした中で潤滑油の高性能化のために使用されるものとしてオレフィンコポリマー系やポリメタクリレート系のような粘度指数向上剤（VII）が広く適用されてきた。近年、新たに粘度指数向上剤（VII）の代替になる成分としてメタロセン触媒を用いたポリ $\alpha$ オレフィン（以下、mPAOと称す。）が開発され、今後さらに普及することが期待されている。このmPAOはせん断劣化の影響を受けにくく、また安定的な性能を維持する特徴がある。著者らは、このたび開発されたmPAOとVIIを添加した合成油に関して軸受の寿命耐久試験を行い、試験前後の試料油を用いた粘度測定と軸受接触面の油膜形成状況を観測して性能劣化を比較することにより、mPAOの長期安定性能について検証した。

**Key Words :** 潤滑油、EHL、トライボロジー、メタロセン触媒、ポリ $\alpha$ オレフィン

### 1. はじめに

日本国内における自動車用低粘度エンジン油は、国際的な規格であるILSAC規格及びAPI規格に適合している0W-20が広く普及している。しかし、0W-12以下の低粘度エンジン油の評価が難しく、新たな規格の制定要望が出されていた。最近では自動車技術会がJASO GLV-1（Gasoline Low Viscosity-1）規格を設定し0W-8、0W-12なる極低粘度エンジン油の概要を発表し

た。新規格では低粘度かつ省燃費性に優れることが強調されている。一方、米国における現在の自動車用エンジン油は、5W-30もしくは5W-20が主力となっており、低粘度化に向けた要求が極めて高い。

2020年4月に米国石油協会（API）の新規格SPが施行された。この規格では適合する低粘度エンジン油として新たに0W-16が設定された。これらのエンジン油の性能に大きく寄与するものとして粘度指数向上剤（Viscosity Index Improver、以下、VIIと称す）がある<sup>1)</sup>。このたび合成油に広く用いられるVIIに替わるものとして、新たにメタロセン触媒由来のポリ $\alpha$ オレフィン系

\*崇城大学工学部機械工学科助教  
\*\*崇城大学工学部機械工学科教授

(以下、mPAO と称す) の合成油が開発された。この mPAO は VII とは違いせん断力に強い特徴を有している。本報において VII と mPAO を添加した低粘度エンジン油による寿命延長効果や弾性流体潤滑 (EHL) 条件下における軸受接触面に形成される油膜などを観測し、せん断劣化による挙動の変化を評価することで、mPAO の長期安定性能について検証した。

## 2. 添加剤である VII と mPAO の特徴

潤滑油は、低温から高温 (おおよそ  $-30 \sim 150^{\circ}\text{C}$ ) の広い温度領域で使用され、特に、エンジン油やギア油などの潤滑油は、摩擦を低減して機械を円滑に動かすために欠かせない。

液体の粘度は一般的に低温で高く、高温で低くなる性質を示すが、潤滑油は粘度変化が小さいことが望まれる。この温度による粘度変化を小さくするために潤滑油に添加されるのが VII であり、粘度変化が小さいほど燃費向上への効果が高い。VII は、化学組成からオレフィンコポリマー (OCP) 系、ポリメタクリレート (PMA) 系の二つに大きく分類される<sup>1)</sup>。VII の働きは、適正な範囲内で潤滑油の粘度を保持させることである。PMA 系は温度変化による分子鎖の広がり、収縮の差が大きいことから粘度指数向上性能に優れている。

一方、ポリ  $\alpha$  オレフィン (PAO) は鉱油に近い組成でありながら、不純物である硫黄分を含まず、温度が変化しても粘度を保ち続けるという特徴がある<sup>1)</sup>。鉱物油系基準油と同様の添加剤を使用することができ、各種工業用潤滑油に多く利用されている。主な特色として粘度指数が高く、高温下でも油膜を保持し、低温での流動性が良好でエンジンの始動性に優れている。

しかし、従来型の PAO は異性化があり、容積がより大きかったため、この度メタロセン触媒により、高粘度 PAO 性能の改善を行った。これが mPAO である<sup>2)</sup>。その結果、異性化が無いことにより比較的に低分子量で規則的な構造になり、優れた粘度特性を示す。ここで、VII と mPAO の化学的物性の比較を表 1 に示す。

表 1 VII と mPAO の化学的物性

添加剤	VII	mPAO	
動粘度	( $40^{\circ}\text{C}$ ) $\text{mm}^2/\text{s}$	36.91	32.68
	( $100^{\circ}\text{C}$ ) $\text{mm}^2/\text{s}$	7.294	6.507
粘度指数	167	158	
流動点	$^{\circ}\text{C}$	-37.5	-35.0
引火点	$^{\circ}\text{C}$	220	226

一般的にせん断劣化をした合成油は新油に対して著しくトライボロジー性能が低下するが、mPAO の合成油はせん断劣化を受けにくく安定的な性能を維持するように設計されている。エンジン油は油膜の形成および維持が重要であるため mPAO は油膜の薄膜条件下での金属接触において強固な油膜維持が可能になっている。

また、今回の実験に使用した合成油の添加剤である VII と mPAO の成分の分子構造を図 1 に示す。VII は一般的なオレフィンコポリマー (OCP) の構造である直鎖型であり、mPAO は立体格子状の構造である。VII の分子構造では mPAO に比べ分子量が大きく、また平面体に近いためせん断性能が劣るが増粘性に優れている。粘度低下に対する耐性としてせん断安定性があるが、一般的なせん断安定性は分子量が多いほどせん断されやすくなる。しかしながら、高温では粘度低下は起きにくいという利点がある。これに対して分子量が少ないとせん断安定性は高くなるが粘度指数は低くなってしまう。

mPAO の分子量は 1,000~2,000 であり、VII の分子量が 20,000~50,000 に対して比較的に低分子量である。そのため mPAO は粘度低下しにくく、立体構造であるためせん断劣化にも強いという特徴がある。

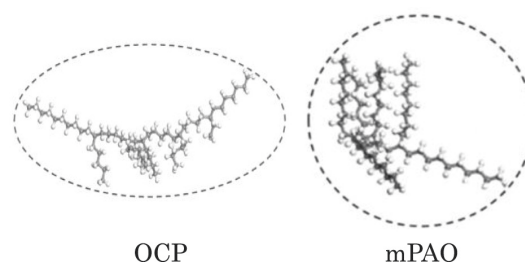


図 1 VII に含まれる OCP と mPAO の分子構造

### 3. 粘度指数向上剤を用いた軸受寿命評価

#### 3.1 軸受寿命評価試験の結果

VII と mPAO を添加した合成油 (0W-16) が軸受に与える寿命延長効果についてスラスト玉軸受寿命評価試験機<sup>2)</sup>を用いて比較評価した。

その試験結果を図2に示す。縦軸は累積破損率  $F$  であり、横軸は *Lundberg-Palmgren* の寿命理論<sup>2)</sup>に基づく理論寿命時間  $L_0$  に対する実稼働時間  $L_a$  である。なお、試験では理論寿命時間に対して10倍を超えた時点で、寿命としては優れると判断し停止した。VII と mPAO を添加した合成油の最大運転時間は理論寿命時間に対して共に10.9倍の時間経過後でも軸受損傷は無かった。ゆえにVII と mPAO に有意差はなく、共に従来の油よりも優れた添加剤であると言える。

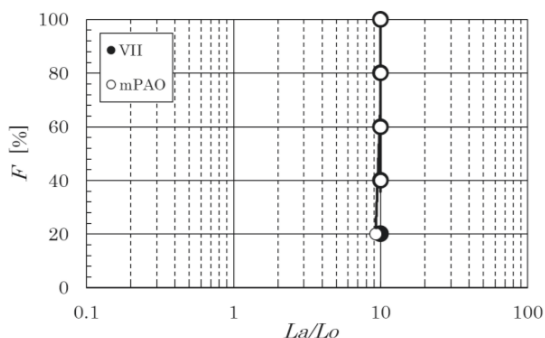


図2 VII と mPAO のワイブル線図

#### 3.2 VII と mPAO の動粘度変化

VII と mPAO を添加した合成油において、それぞれ新油と軸受寿命評価試験後の動粘度変化を比較評価した。その結果を表2に示す。

測定結果は、試料油 40℃ における VII と mPAO を添加した合成油の新油に対する試験後の粘度変化はそれぞれ 3%、0.8% の低下であった。

試料油 100℃ における粘度変化はそれぞれ 4%、0.9% の低下であった。試料油 100℃ における寿命試験前後の動粘度低下を図3に示す。図3にはSAEの高温粘度規格で規定されている新油における動粘度の範囲である6.1~8.2

表2 VII と mPAO の動粘度測定結果

添加剤	状態	温度 [°C]	動粘度 [mm <sup>2</sup> /s]
VII	新油	40	36.91
		100	7.29
	試験後	40	35.97
		100	6.99
mPAO	新油	40	32.68
		100	6.51
	試験後	40	32.43
		100	6.45

mm<sup>2</sup>/s をグレーで示している。VII と mPAO は寿命試験後においても、ともに規格の範囲に収まっている。

また、粘度低下の勾配から外挿して推定すると mPAO は長期間の使用でも規格の範囲を満足すると推察される<sup>7)</sup>。

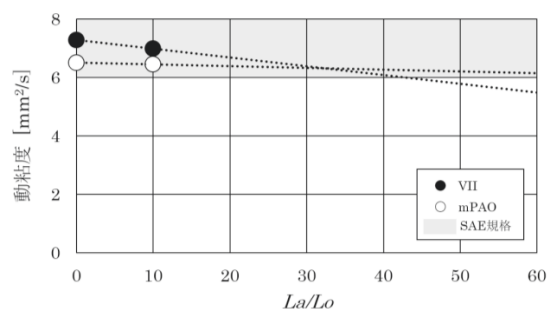


図3 時間推移による動粘度変化と予測 (100℃)

### 4. 軸受接触面における流動状態の観測

#### 4.1 軸受接触面流動状態可視化装置の概要

VII と mPAO を添加した合成油の性能向上に関するトライボロジカルなメカニズムを解明するため、接触面における流動状態を図4に示す可視化装置により直接的に観察する。本装置はスラスト玉軸受の上輪を透明なオプティカルガラスに置き換え、この下面に転動体となる鋼球と油浴槽を設置し、接触面に形成される油膜を直接観察する機構となっている。

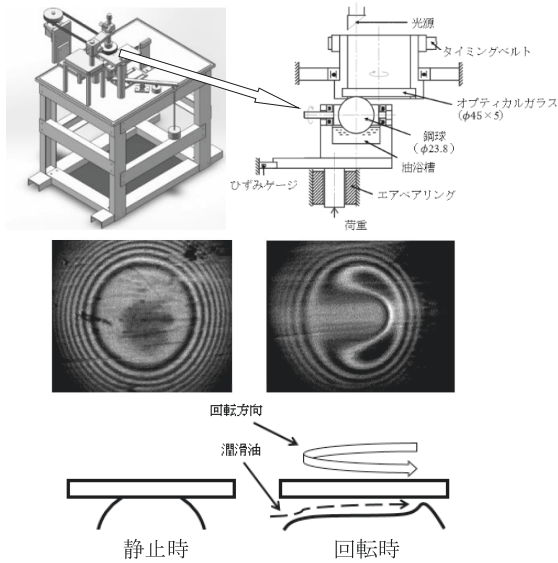


図4 軸受の接触面観測装置

接触面に形成される油膜は、転動体の静止時には同心円形の干渉縞を示し(図4左図)、回転を与えることにより流れの入り口側に開いた形状の馬蹄形を呈する形状(図4右図)に変化する。その時の縞次数を観測することにより油膜厚さを求めることが出来る。

#### 4.2 観測方法及び油膜厚さの算出

接触面の観測は、図5に示す光干渉法を用いることで直接観察することが可能である。

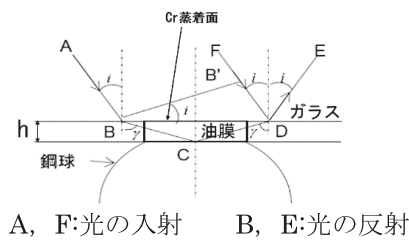


図5 光干渉図

ここで、油膜厚さは式(1)で与えられる。

$$h = \frac{m\lambda}{2n} \text{ [m]} \dots (1)$$

$h$ : 油膜厚さ  $m$ : 縞次数  $\lambda$ : ストロボ波長[m]  
 $n$ : 試験油の屈折率

式(1)の縞次数は観測時画像の黒と白の干渉縞を1枚としている。ストロボには赤色フィルムを取付けており、その波長は  $0.592 \mu\text{m}$ 、

試験油の屈折率は1.5として算出している。

なお、波長として赤色フィルム以外の青色、紫色などによる測定については、観測画像の明度が低下するなど、データの信頼性が確立していないことから、安定的に画像を確認できる赤色光を用いて観測を行う。

#### 4.3 油膜厚さの理論値算出

油膜厚さの理論値算出においては、弾性流体潤滑(EHL)理論に基づいて算出する<sup>2), 3), 4)</sup>。

可視化装置では、球と平面間の点接触となり、転がり軸に平行な方向に膜厚が変化だけでなく、有効な負荷領域が円形状になる。

Hamrock-Dowson<sup>3), 5), 6)</sup>が示した中心膜厚  $H_c$ 、最小膜厚  $H_{\min}$ の式は

$$H_c = \frac{h_c}{R} = 4.31U^{0.68}G^{0.49}W^{-0.073}(1 - e^{-1.23k}) \dots (2)$$

$$H_{\min} = \frac{h_{\min}}{R} = 3.68U^{0.68}G^{0.49}W^{-0.073}(1 - e^{-0.67k}) \dots (3)$$

となり、式(2)と(3)から理論膜厚を求める。

表3に式(2)と(3)で用いた各パラメータ及び無次元表示について示す。

表3 EHLにおける無次元表示

	変数名	記号	単位
潤滑面形状	面1: xz 面内の曲率半径	$R_{x1}$	m
	yz 面内の曲率半径	$R_{y1}$	m
	面2: xz 面内の曲率半径	$R_{x2}$	m
	yz 面内の曲率半径	$R_{y2}$	m
潤滑面材料	面1: 縦弾性係数	$E_1$	Pa
	ポアソン比	$\nu_1$	
	面2: 縦弾性係数	$E_2$	Pa
潤滑油	ポアソン比	$\nu_2$	
	大気圧下の粘度	$\eta_0$	Pa·s
作動条件	粘度圧力係数( $\alpha$ )	$\alpha$	Pa <sup>-1</sup>
	面1の速度	$U_1$	m/s
	面2の速度	$U_2$	m/s
	荷重	$w$	N
	圧力	$p$	Pa
変数名		定義式	
等価曲率半径 $R$	$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_{x1}} + \frac{1}{R_{y1}} + \frac{1}{R_{x2}} + \frac{1}{R_{y2}}$		
曲率半径の比 $\beta$	$\beta = R_x / R_y$		
等価弾性係数 $E$	$\frac{2}{E} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2}$		
引込み速度 $u$	$u = (U_1 + U_2)/2$		
ヘルツ接触楕円長径短径比 $\kappa$	$\kappa = (R_x / R_y)^{0.5}$ (近似式)		
無次元膜厚 $H$	$H = h / R_x$		
無次元速度パラメータ $U$	$U = \eta_0 u / (ER_x)$		
無次元荷重パラメータ $W$	$W = w / (ER_x^2)$		
無次元材料パラメータ $G$	$G = \alpha E$		

#### 4.4 実験方法

試料油として VII と mPAO を添加した合成油の新油と軸受寿命試験後の油を用いた。試験油温は 40℃ 近傍に調整して、周速を連続的に変更しながら、油膜厚さを比較観察した。併せて、参考油として一般的なエンジン油 (5W-30) とギア油 (VG320) も比較観測することで mPAO の成分が油膜の維持に与える効果を考察した。

実験装置は、直径  $\phi = 45$  mm、厚さ 5 mm のオプティカル・フラットガラス (ポアソン比:  $\nu = 0.25$ 、縦弾性係数:  $E = 63.7$  GPa、粗さ 5.6 mm) と、直径  $\phi = 23.8$  mm の鋼球 ( $\nu = 0.3$ 、 $E = 208$  GPa、粗さ 6.1 mm) を用いる。装置上部より投光することで現れる干渉縞を観察し、式 (1) から油膜厚さを求め、式 (2) から無次元膜厚を求める。

無次元評価には参考として一般的な鉱物油における理論線を記載している。鋼球の接触荷重は 19.6 N、最大ヘルツ圧力は 277 MPa、接触円直径は 0.30 mm として算出した。

#### 4.5 観測結果

VII と mPAO を添加したエンジン油における転動時の観測写真を図 6 と図 7 に示す。観測写真から縞次数を求め、式 (1) から算出した油膜厚さを表 4 に示す。

表 4 エンジン油の油膜厚さ

主成分	状態	油膜厚さ [ $\mu\text{m}$ ]
VII	新油	0.395
	使用後油	0.296
mPAO	新油	0.395
	使用後油	0.395

VII を添加した合成油の油膜厚さは、新油では 0.395  $\mu\text{m}$  と試験後の油では 0.296  $\mu\text{m}$  であり、油膜厚さは 20% 程度減少した。一方、mPAO を添加した合成油では、新油と試験後の油は、いずれも油膜厚さは 0.395  $\mu\text{m}$  であり、油膜厚さの減少は認められなかった。

次に、周速を変化させながら油膜厚さを測定し無次元膜厚で評価した結果を図 8 と図 9 に示す。縦軸は無次元膜厚  $H_c$ 、横軸は無次元速度

パラメータ  $U$  である。なお、油膜評価に関しては極低粘度であり中心膜厚と最小膜厚の差異が極めて少ないことから、接触面の金属疲労として負荷を与える場所を考慮し、接触領域として大半を占める中心膜厚部分を観測し、無次元膜厚  $H_c$  を比較することで流動状態の機構として取り扱った。

また、無次元膜厚評価の図中には理論上の無次元油膜厚さの理論線を示している。この理論線は潤滑油の高圧下における物性値である粘度圧力係数  $\alpha$  を一般的な既知の値である  $\alpha = 20$  にて算出した理論値である。本来であれば、潤滑油毎に粘度圧力係数を測定すべきであるが、軸受寿命試験後の資料油の量が不足しており測定できていないため、参考値として明示している。今後は試験後の資料油についても粘度圧力係数の測定に取り組み、観測精度を上げてきたいと考えている。

無次元膜厚の評価で VII を添加した合成油の無次元速度パラメータ  $1.3 \times 10^{-11}$  における無

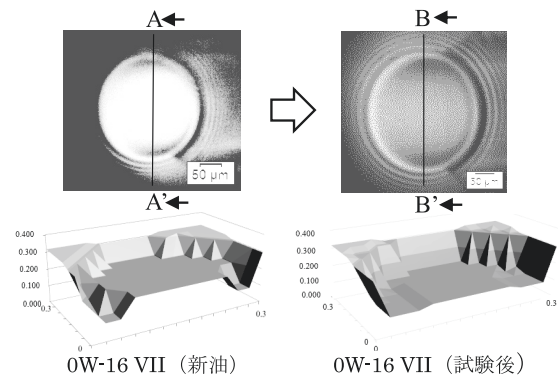


図 6 VII の観測結果 (40℃)

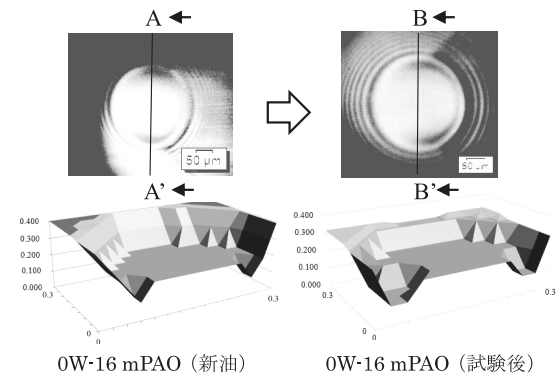


図 7 mPAO の観測結果 (40℃)

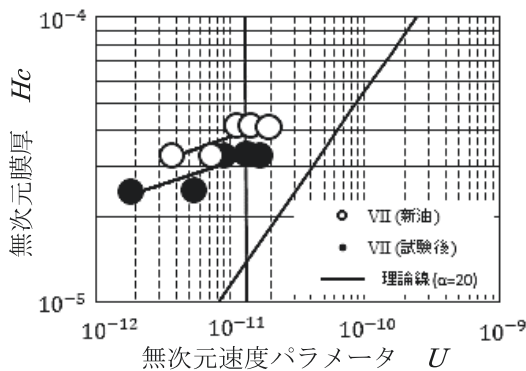


図8 VIIの無次元膜厚評価

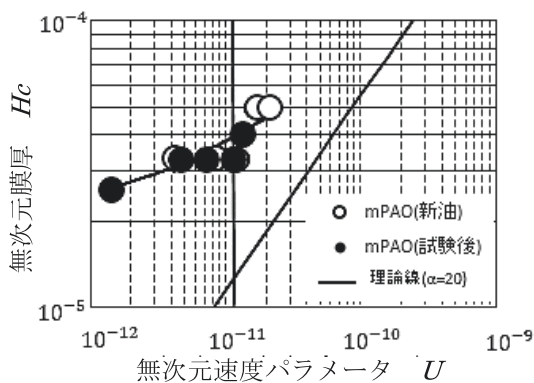


図9 mPAOの無次元膜厚評価

次元膜厚は、新油に対して試験後は20%減少していた。一方、mPAOを添加した合成油の無次元速度パラメータ  $1.13 \times 10^{-11}$  時における無次元膜厚は、新油に対して試験後の減少は無かった。

次に、観測した画像を基に油膜厚さを立体図画し油膜形成状態の違いを考察した。観測写真を0.02 mm毎に区切り、各格子の油膜厚さを式(1)から算出し油膜の形成状態を立体化し、鋼球の回転方向に対する垂直断面AA'とBB'の矢視における立体図を図6、図7の観測写真の下部に示す。色の濃淡が油膜厚さを、図中の平面軸は観測図の接触円径を、縦軸は油膜厚さをそれぞれ表している。VIIを添加した合成油では、試験後の油は、新油と比較して油膜最薄部の面積が広範囲になっていた。これは時間経過に伴いせん断の影響を受け、油膜が次第に減少し、面圧を受ける部分が狭い範囲では維持できなくなり、油膜厚さが減少したと考えられる。

一方、mPAOを添加した合成油の場合、新油と試験後では油膜最薄部の範囲に大きな差が認

められない。この結果からmPAOの特徴である時間の経過に伴うせん断の影響を受けにくく、油膜厚さの維持が可能であることが分かった。

比較実験として、一般的に用いられるエンジン油(5W-30)とギア油(VG320)により同一の方式で実験した観測結果を図10と図11に、油膜厚さの無次元評価を図12と図13に示す。また観測写真から算出した油膜厚さを表5に示す。エンジン油(5W-30)では、新油の油膜厚さは  $0.395 \mu\text{m}$ 、試験後の油の場合は  $0.296 \mu\text{m}$  となり油膜厚さは25%程度減少した。ギア油(VG320)では、新油の油膜厚さは  $0.593 \mu\text{m}$ 、試験後の油膜厚さは  $0.395 \mu\text{m}$  と新油時の33%程度減少した。

表5 エンジン油とギア油の油膜厚さ

使用油	状態	油膜厚さ [ $\mu\text{m}$ ]
エンジン油 (5W-30)	新油	0.395
	使用後油	0.296
ギア油 (VG320)	新油	0.593
	使用後油	0.395

新油に対する試験後の無次元膜厚の減少率は、エンジン油(5W-30)では無次元速度パラメータ  $7.0 \times 10^{-12}$  において25%減少し、ギア油(VG320)では無次元速度パラメータ  $6.31 \times 10^{-11}$  において33%減少していた。

エンジン油(5W-30)、ギア油(VG320)はせん断劣化の影響を受けた場合、油膜厚さが減少する結果となっており、立体図を用いた評価結果はともに低下傾向を示すVIIの結果と類似しており、最薄部における油膜は新油と比べ接地面積が広範囲になっているなど同一の現象を示した。

これまで述べてきたようにmPAOを添加した合成油の観測結果において油膜厚さの減少が認められない機構として、主成分であるmPAOが作用して、油膜厚さが途切れることなく維持されることにより長期に安定性ができていることが示唆される。

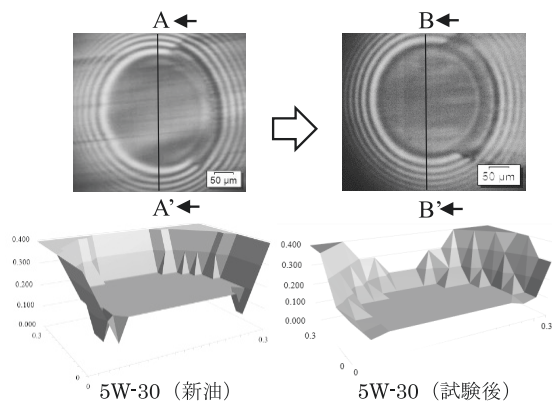


図10 エンジン油 (5W-30) の観測結果 (40°C)

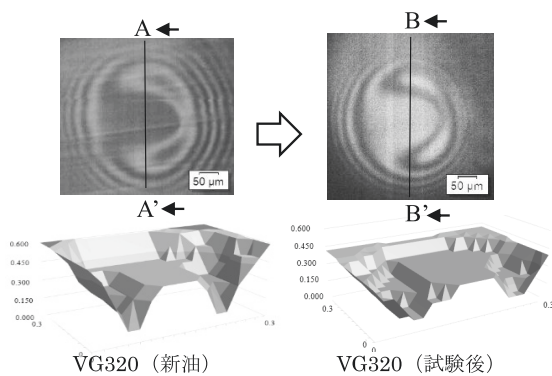


図11 ギア油 (VG320) の観測結果 (40°C)

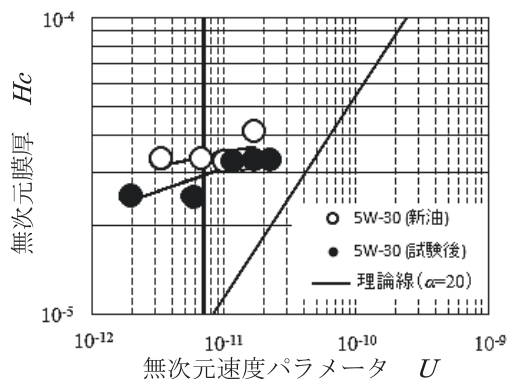


図12 エンジン油 (5W-30) の無次元膜厚評価

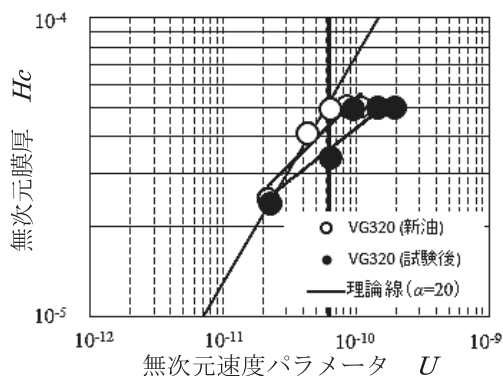


図13 ギア油 (VG320) の無次元膜厚評価

## 5. 結論

エンジン油 (0W-16) に VII と mPAO を添加した合成油において以下の事が明らかとなった。

- 1) 最大運転時間は理論寿命時間に対してそれぞれ10.9倍を示した。
- 2) 粘性の劣化を評価すると動粘度として、VII 添加油は低下し、mPAO を添加した合成油では低下しなかった。この結果から mPAO を添加した合成油は、時間経過後でも新油の状態を維持できていると考えられる。
- 3) 油膜厚さについて、VII を添加した合成油の新油の油膜厚さに対して、使用後油の油膜厚さとして20%程度の低下が認められた。一方、mPAO を添加した合成油では新油と試験後油について変化は認められなかった。
- 4) 以上の結果から VII を添加した合成油の場合、時間経過後粘度は低下し、油膜厚さも減少していた。一方、mPAO を添加した合成油は、時間経過後も粘度は低下せず、油膜厚さも変化しなかった。これはせん断劣化の抑制を持つ特徴を示すものと考えられ、mPAO には安定的な性能を維持し、VII を代替する主成分として期待できる。

## 謝辞

最後に実験の機器調整等にご協力いただいた元日本ケミカルズ販売(株) (現、(株) NAOLAB) の奥田直史殿、実験に協力いただいた崇城大学工学部機械工学科生産システム工学研究室の学生諸君に感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) 阪口歩：省燃費型エンジンオイル用粘度指数向上剤，三洋化成ニュース，No. 514 (2019)
- 2) 竹田雄祐，里永憲昭，渡邊孝司，園田智之：転がり軸受の損傷に与える自動車と産業機械における潤滑油新還元添加剤 (SOD-IPN) の寿命効果に対する考察，日本設備管理学会誌，Vol. 29，No. 2，pp37-41 (2017)

- 3) 杉村丈一：EHL 油膜計算式，トライボロジスト，Vol. 49, No. 10, pp51-52, (2004)
- 4) 佐々木信也ほか：数値解析と表面分析によるトライボロジーの解明と制御，テクノシステム，pp81-92 (2018)
- 5) T. Mawatari, T. Harada, M. Yano, H. Shiomi, S. Obara, N. Ohno: Rolling Bearing Performance and Film Formation Behavior of Four Multiply-Alkylated Cyclopentane (MAC) Base Greases for Space, Application Tribology Transaction, pp561-571, 56, 4 (2013)
- 6) B. J. Hamrock & D. Dowson: Ball Bearing Lubrication, John Wiley & Sons (1981)
- 7) 里永憲昭，竹田雄祐：メタロセン触媒を用いたポリ  $\alpha$  オレフィン合成油による低粘度化した潤滑油のトライボロジー的性能の紹介，潤滑経済，No. 659, pp1-8 (2020)