

## 極圧剤としてのポリスルフィド化合物の性能と応用

### Performance and application of polysulfide compounds as EP agents

DIC (正) \*松枝 宏尚 DIC (正) 坂田 浩 東理大理工 (非) 赤松 允顕

東理大理工 (正) 酒井 健一 東理大理工 (非) 酒井 秀樹

Hironobu Matsueda\*, Hiroshi Sakata\*, Masaaki Akamatsu\*\*, Kenichi Sakai\*\*, Hideki Sakai\*\*

\*DIC, \*\*Tokyo University of Science

#### 1. 緒言

ポリスルフィド構造を有する硫黄系添加剤は、高温・高圧条件下で金属表面に潤滑性を付与し、融着防止に優れることが知られている。ところが、潤滑成分の硫化金属皮膜に至るまでの過程は、これまで解明が不十分であり、過去の知見に基づいた使用法が一般的であった。現在、電気自動車を始めとする駆動機構や部材の変化に伴い、潤滑油の「銅適合性」や「耐熱性」がより重視され、熱分解で硫化金属を生成して潤滑性を発現する硫黄系添加剤の特性把握が重要となっている。そこで、本研究では溶液中の存在状態から、発熱・しゅう動によって変化する硫黄系添加剤の特性を考察した。

#### 2. 方法

硫黄系添加剤としては、硫化オレフィン A、B、C と、硫化脂肪酸を用いた。各添加剤の熱分解挙動は熱重量示差熱分析装置 (Tg-DTA) と、ASTM D1662 の活性硫黄量を用いて測定した。また、摩擦摩耗の挙動解析として基油には、パラフィン系炭化水素の n-ドデカンを使用した。酸化鉄基板として、SPCC (JIS 規格: G 3141)、ステンレスには、約 17% の Cr を含む SUS316L (17Cr) を用いた。バウデン式摩擦摩耗試験機による動摩擦係数の測定を行った後に、用いた基板の表面組成を X 線光電子分光法 (XPS) により解析した。摩擦試験は R 接触子を使用して、速度 0.8 mm/s、距離 8 mm、しゅう動回数 200 回、重さを 250, 500, 1000g と変更して試料基板を解析した。

#### 3. 結果と考察

##### ○ 硫化オレフィンの違いによる熱分解と硫化反応への影響

多く使用されている硫化オレフィンは金属への吸着性が乏しく、溶液中に分散する成分が多い。そのため、しゅう動部で直接作用するよりも、摩擦熱で油中のポリスルフィドが分解し、発生した硫黄ラジカルが金属表面に近づいた際に硫化反応を進行させると考えている<sup>1)</sup>。このことから、熱分解温度をマネジメントすることが目的反応を進行させるうえで非常に重要であり、添加剤選択の鍵となる。そこで、低温から熱分解を引き起こす活性な硫化オレフィン A と、高温でも不活性な硫化オレフィン B で熱分解挙動を比較した (Fig.1)。硫化オレフィン A は 150℃ 付近から急激な熱分解が発生し、油中に硫黄ラジカルが供給されていることが示唆される。一方、不活性な硫化オレフィン B は 200℃ 付近で熱分解が始まり、油中への硫黄ラジカルの放出が緩やかに進行している。これらのサンプルを混合すると、200℃ までは硫化オレフィン A による影響がやや強く、200℃ 以上では硫化オレフィン B の影響が強くなる傾向にある。

次に、硫化反応と温度との関連性を調べるため、ASTM D1662 を参考に硫黄系添加剤を 50、90、130℃ で銅粉末と攪拌し、反応する硫黄量 (活性硫黄量) を比較した (Fig.2)。活性な硫化オレフィン A では 90℃ で約 7% (添加剤の硫黄量が 39% のため総量の 17%)、130℃ では約 34% (総量の 87%) が硫化した。一方、不活性な硫化オレフィン B では 90℃ で約 3% (添加剤の硫黄量が 16% のため総量の 19%)、130℃ では約 7% (総量の 45%) が硫化し、高温になるほど硫化し難い結果が得られた。そこで、A と B を混合した状態で活性硫黄量を調べたところ、90℃ では約 6% (添加剤の硫黄量が 27.5% のため総量の 23%)、130℃ では約 14% (総量の 51%) となり、90℃ では活性な硫化オレフィン A の影響が強く、130℃ になると硫化オレフィン B の影響が強まる結果となった。

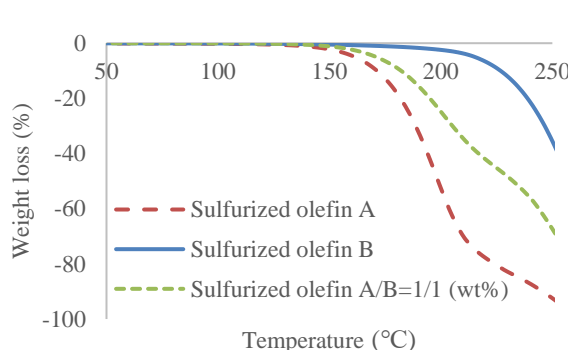


Fig. 1 Thermal decomposition rate of sulfurized olefin.

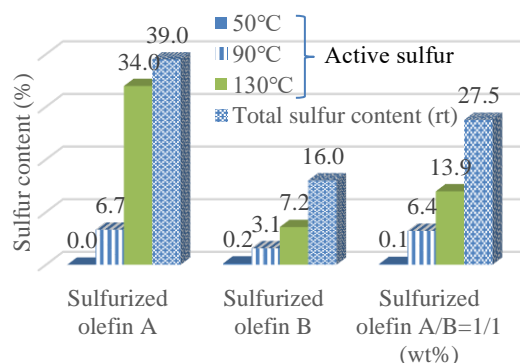


Fig. 2 Active sulfur rate of sulfurized olefin.

## ○ 硫化脂肪酸と硫化オレフィンの違いによる硫化反応への影響

低極性の硫化オレフィンでは物理吸着で簡単に剥離するため、しゅう動で潤滑油の流動がある際は吸着成分は寄与し辛いことが分かっている。一方、高極性もしくは高粘性の硫化油脂、脂肪酸などは金属表面に予め化学吸着をもたらし、しゅう動部で効果的に硫化反応が進行することが分かってきた<sup>2)</sup>。例えば、潤滑油の循環が乏しい状態の被膜を再現するため、硫黄系添加剤 5wt%を溶解した n-ドデカン溶液に SUS316L をディッピングした後、各添加剤が最も硫化し易い温度で 1 時間焼成した基板の表面硫黄量を XPS で測定した。その結果、金属表面の硫黄量は硫化オレフィン C は硫化脂肪酸の 1/9 しか存在しないことが分かった。本検討の硫化オレフィンは硫黄含有量が硫化脂肪酸より約 3 倍多いため、多量の潤滑油が供給されない条件では、金属吸着性が潤滑性発現に大きな影響を与えることが分かる。そこで次に、潤滑油が豊富に存在する油中でしゅう動をかけ、潤滑成分の推移を比較した。硫黄系添加剤の添加量は 5wt% とし、基板には硫黄と Cr の吸着影響を排除するため SPCC を使用し、バウデン式摩擦試験を行った。

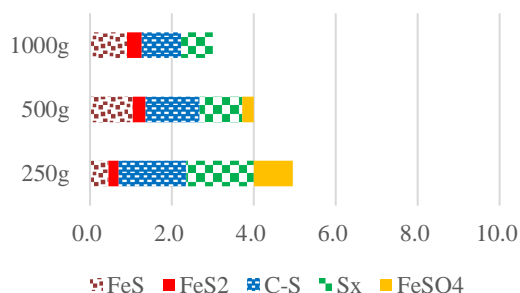


Fig. 3 Sulfur content ratio for Sulfurized fatty acid at different load.

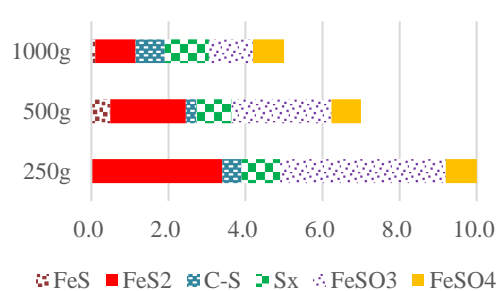


Fig. 4 Sulfur content ratio for Sulfurized olefin C at different load.

潤滑層を観察するため、しゅう動後に余分な油分はヘキサン洗浄して除去し、窒素乾燥後の表面を観察した。吸着性に乏しい硫化オレフィンでも液浸状態の潤滑油から硫黄を多量に供給できるため、多くの硫黄成分が検出された。硫黄成分を比較すると、硫化オレフィンには  $\text{FeSO}_3$ ,  $\text{FeSO}_4$  などの硫黄酸化物が多く観察され、硫化脂肪酸ではこれらの硫黄酸化物はあまり見られなかった。この結果から、硫化オレフィンは油中の熱分解で発生した硫黄ラジカルが酸化鉄表面と反応し、 $\text{FeS}_2$  や硫黄酸化物を生成すると考えられる。一方、硫化脂肪酸は有機硫黄 (C-S,  $\text{S}_x$ ) と、硫化鉄 (FeS) がメイン成分で観察され、吸着した硫黄系極圧剤が酸化鉄表面に押し付けられることで硫化反応が進行し、反応メカニズムが異なることが判明した。

潤滑油の温度変化が小さく荷重が増加する本条件では、潤滑層の生成よりも剥離が有利な状態となる。そのため、吸着性の乏しい硫化オレフィンでは顕著に差が現れる。例えば、負荷荷重が 250g から 1000g になると潤滑層の硫黄成分が半分ほどに低下している。一方、硫黄系極圧剤が吸着した状態で押し付けられ、硫化が進行する硫化脂肪酸では、荷重増加による影響は小さいことが分かった。この違いは摩擦係数として顕著に表れており、200 回しゅう動した状態の摩擦係数は、硫化脂肪酸では荷重に関わらずほとんど差がないのに対し、硫化オレフィンでは摩擦係数が 0.3 (荷重 250g) から 0.6 (荷重 1000g) まで悪化していた。発表では摩擦係数と硫黄の潤滑成分の関係性について報告する。

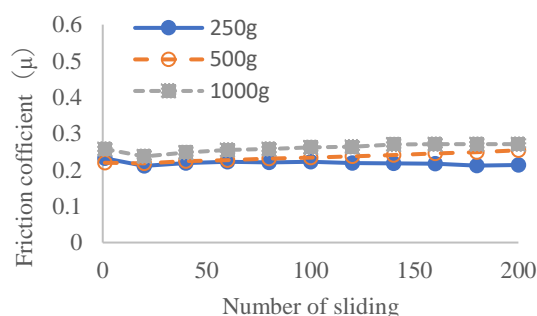


Fig. 5 Friction coefficient for Sulfurized fatty acid at different load.

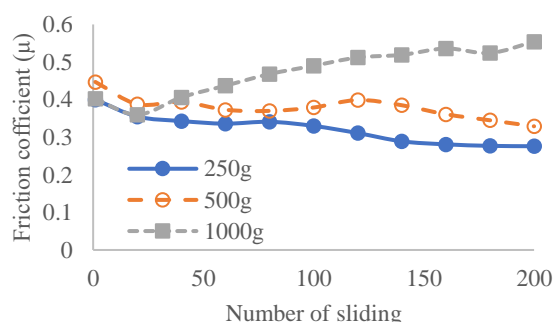


Fig. 6 Friction coefficient for Sulfurized olefin C at different load.

## 文献

- 1) 松枝：硫黄系潤滑油添加剤の金属摺動面における挙動メカニズム，月刊トライボロジー，407 (2021) 22-26
- 2) 酒井・高橋・松枝・砂川・宇野・坂田・赤松・酒井：硫黄系極圧剤の酸化鉄基板に対する吸脱着挙動と反応膜組成の解析（極性油の添加効果），トライボロジスト，67 (2022) 61-67