

硫黄系・リン系添加剤のマクロおよびナノしゅう動特性

Macro and Nano Scale Sliding Performance of Sulfur and Phosphorus Additives

東理大（正）*小野寺 康 東理大（正）馬守 布治 東理大（正）佐藤 魁星 東理大（正）佐々木 信也

Ko Onodera*, Nobuharu Umamori*, Kaisei Sato*, Shinya Sasaki*

*Tokyo University of Science

1. 緒言

カーボンニュートラル実現に貢献するために自動車の燃費改善による二酸化炭素排出削減が重要な課題になっている。低燃費を達成するために、オイルの更なる低粘度化が求められている。低粘度化はオイルの攪拌抵抗を低減する一方で、油膜が薄くなり固体間接触頻度が増えるため、摩耗・焼き付き・疲労等の信頼性の低下をもたらす。そのため、添加剤技術で信頼性を補う必要がある。信頼性を確保するために、主に硫黄系、リン系添加剤が使用されている。これらの作用機構については、従来よりマクロスケールの摩擦試験で検討されてきたが¹⁾、その作用機構を解明するためには、より詳細な調査手法が必要とされている。近年、原子間力顕微鏡（AFM）をナノスケールでの摩擦試験に応用することにより、新たな知見が得られるようになった²⁾。本報では、従来の摩擦試験とAFMを用いた摩擦試験を実施することにより、硫黄系・リン系添加剤について、マクロおよびナノしゅう動特性を検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試料油

試料油をTable 1に示す。硫黄系添加剤として活性の異なる2種類の硫化オレフィン(S-Olefin 1, S-Olefin 2)を、リン系添加剤として酸性リン酸エステルとそのアミン塩を用い、添加剤単独、ならびにその併用効果を検討した。基油にはGr.III基油を用いた。硫黄系添加剤濃度はS量で0.17 mass%，リン系添加剤濃度はP量で0.08 mass%とした。すべての試料油をマクロ摩擦試験に供試し、B-1, S-1, S-2, P-2, SP-2をナノ摩擦試験に供試した。

2.2 マクロ摩擦試験 (SRV)

マクロ摩擦試験には、SRV試験機 (SRV5, Optimol instruments) を用いた。試験条件をTable 2に示す。試験後のしゅう動痕については、レーザー顕微鏡 (VK-X150, Keyence) で計測し、摩耗体積、および、表面粗さ S_a を測定した。なお、 S_a は摩耗痕内の100 μm 四方の5カ所の S_a の平均値とした。また、摩耗痕中央部について、EDS分析 (x-stream2, Oxford instruments) を行い、硫黄量ならびにリン量の測定を行った。

2.3 ナノ摩擦試験 (AFM)

ナノ摩擦試験にはAFM (Nano Navi, Hitachi High-Tech, Japan) を用いた。ばね定数52 N/mのシリコン製ピラミダルカンチレバー (SI-DF40, Hitachi High-Tech, JP) を用い、鋼材 (SUJ-2) 上でのしゅう動中の表面形状を調査した。Figure 1に概略図を示す。AFM試験では、試料油に鋼材を120°Cで一晩浸漬後、摩擦力測定モードを用いて、1.0 $\mu\text{m} \times 1.0 \mu\text{m}$ (画素数64×64) の範囲を2000 nN、走査周波数20 Hzで、1000 cycleしゅう動することにより、ナノ摩擦力測定と反応膜の生成観察を同時に行った。表面の形状変化を調査するため、500 cycle毎にしゅう動痕を含む2.0 $\mu\text{m} \times 2.0 \mu\text{m}$ (画素数256×256) の範囲でAFM形状像を取得した。

3. 結果

3.1 マクロ摩擦試験

試験中の摩擦係数（最後の5分間の平均値）をFig. 2に、試験後の摩耗体積をFig. 3に、摩耗痕の表面粗さ S_a をFig. 4に示す。基油のみの場合と比較して、摩擦係数は、硫黄系添加剤を含むS-1, S-2は上昇し、リン系添加剤を含

Table 1 Test samples

Sample code		B-1	S-1	S-2	P-1	P-2	SP-1	SP-2
Additives	S-Olefin 1 (high)		✓				✓	✓
	S-Olefin 2 (low)			✓				
	Acid phosphate(AP)				✓		✓	
	AP amine salt					✓		✓
Test	Macro (SRV)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	Nano (AFM)	✓	✓	✓		✓		✓

Table 2 SRV test condition

Ball on Disk	
Materials	SUJ-2 ($R_a=0.01\mu\text{m}$)
Load	50 N
Herz pressure	1.7 GPa
Temperature	120 °C
Stroke	1 mm
Frequency	50 Hz
Test duration	30 min

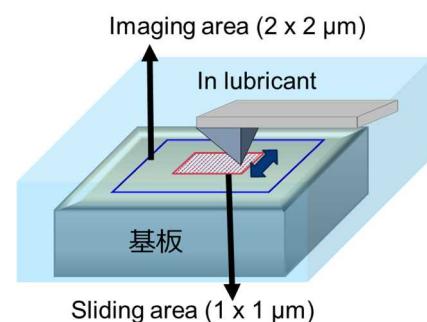


Fig. 1 Schematic diagram of in-situ AFM

む P-1, P-2, および、両者の組合せの SP-1～SP-2 は低下した。摩耗体積は硫黄系添加剤が基油よりやや減少し、リン系添加剤、両者の組合せは大幅に減少した。表面粗さは、硫黄系添加剤はやや減少したのに対し、リン系添加剤、両者の組合せは、大幅に減少した。EDS 分析の結果から、硫黄系添加剤の場合は硫黄が、リン系添加剤の場合はリンが検出され、両者の組合せにおいては、いずれの場合も硫黄の検出量はわずかで、高い濃度でリンが検出された。また、硫黄系添加剤ならびにリン系添加剤のそれぞれにおいて、添加剤種間の顕著な違いは確認されなかった。

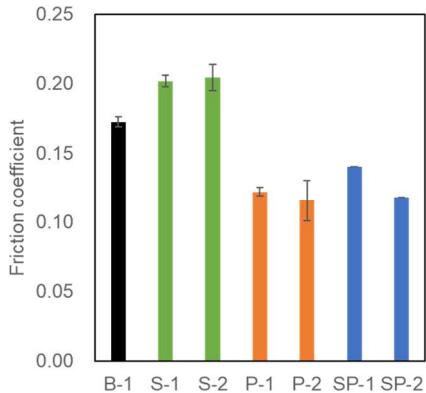


Fig. 2 Friction coefficient

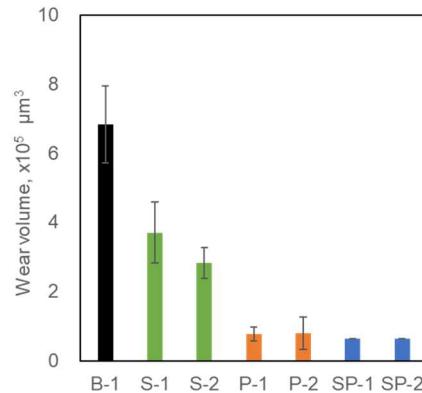


Fig. 3 Wear volume

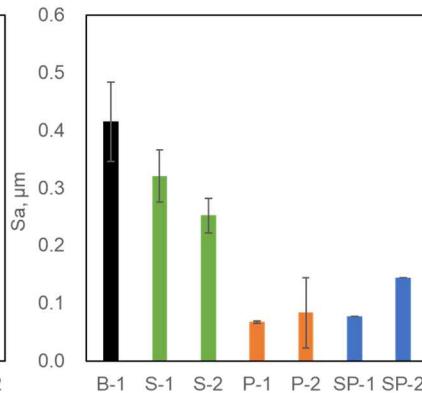


Fig. 4 Surface roughness

3.2 ナノ摩擦試験

摩擦試験前後のしゅう動部（中心部 $1.0 \mu\text{m} \times 1.0 \mu\text{m}$ ）を含む $2.0 \mu\text{m} \times 2.0 \mu\text{m}$ の領域の表面形状を Fig. 5 に示す。基油では、しゅう動前後に変化は見られなかった。活性の高い硫黄系添加剤 S-1 では、 120°C で一晩静置したしゅう動前に、表面上に粒状の突起の生成が観察された。これらの突起は、1000cycle しゅう動後に、削られていた。一方、活性の低い硫黄系添加剤 S-2 やリン系添加剤 P-2, S-1 と P-2 の組合せである SP-2 においては、基油と同様にしゅう動前後に変化は見られなかった。

4. 考察

マクロ摩擦試験の結果から、硫黄系添加剤は、硫黄を含む反応膜を形成し、基油単体と比較して、摩耗を抑制するものの、リン系添加剤よりも摩耗が進行することがわかった。硫黄系添加剤においては、比較的柔らかい硫化鉄の皮膜が形成されたためと推察される。一方で、リン系添加剤は、表面粗さが小さく摩耗も抑制されたことから、硬いリンを含む反応膜が摩耗防止効果を発揮したものと考えられる。両者の組合せでは、リン系添加剤と類似した元素分析の結果が得られたことから、リン系添加剤が硫黄系添加剤よりも優先的に表面に作用し、リン系の反応膜を形成し摩耗を抑制したと推察される。本試験では、用いた試験片の初期粗さが小さいため、初期なじみでの新生面の露出が起こりにくく、新生面に作用しやすい硫黄系添加剤の効果が小さくなり、酸化鉄に作用しやすいリン系添加剤が優先的に表面に作用したと推察される。

ナノ摩擦試験の結果から、活性の高い硫黄系添加剤 S-1 の場合は、 120°C で一晩静置により鉄と硫黄系添加剤とが反応して比較的柔らかい硫化鉄皮膜を形成しそれがしゅう動によって削られたと考えられる。一方で、活性が低い S-2 の場合は、しゅう動による変化が見られなかったことから、鉄との反応には添加剤の活性が重要なことがわかった。リン系添加剤の場合に変化が見られなかったのは、表面に吸着するものの、反応膜形成には至らなかったためと推察する。両者組合せの場合は、硫黄系添加剤よりも、リン系添加剤が優先的に吸着したため、S-1 でみられたような鉄と硫黄による反応膜は形成しなかったと考えられる。

以上の結果から、活性が高い硫黄系添加剤は、削られやすい硫化鉄から成る表面を形成することがナノレベルの摩擦試験で明らかになった。これは、マクロレベルの摩耗のしやすさと関連している可能性が示唆される。一方、リン系添加剤や硫黄・リン系添加剤共存下においては、反応膜の摩耗現象が見られないことが確認された。これは、リン系添加剤の優先的な作用によるマクロレベルでの高い耐摩耗性との関連が考えられる。

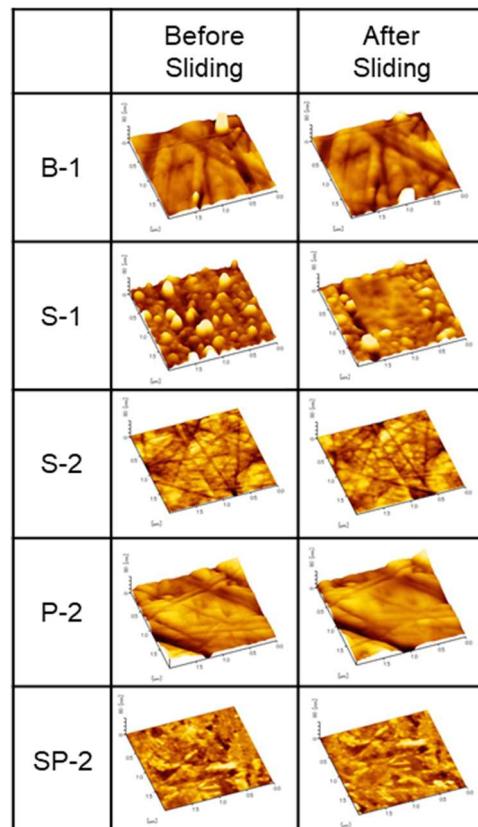


Fig. 5 AFM image

5. まとめ

従来の摩擦試験 (SRV) と AFM を用いた摩擦試験を用いて、硫黄系・リン系添加剤について、マクロおよびナノしゅう動特性を調査した結果、以下の知見を得た。

- (1) 硫黄系添加剤は、マクロ摩擦試験においては硫黄を含む反応膜を形成し、摩耗が進行した。ナノ摩擦試験においては、活性の高い硫黄系添加剤は削られやすい表面を形成した。
- (2) リン系添加剤は、マクロ摩擦試験においてはリンを含む反応膜を形成し、摩耗を抑制した。ナノ摩擦試験においてはしゅう動による変化は見られなかった。
- (3) 硫黄・リン系添加剤共存下では、マクロ摩擦試験、ナノ摩擦試験ともにリン系添加剤と同様の結果が得られたことから、リン系添加剤が優先的に吸着し、表面に作用したと考えられる。

本結果から、ナノレベルでのしゅう動特性がマクロレベルでのしゅう動特性と相関し、硫黄・リン系添加剤の作用機構を解明する上で有用である可能性を示した。

謝辞

本研究で使用した硫黄系添加剤は DIC 株式会社およびヴァンダービルト日本合同会社より、リン系添加剤は SC 有機化学株式会社よりご提供頂いた。ここに記し、感謝の意を表する。

文献

- 1) M. Morita, S. Tachiyama, K. Onodera, A. Hase: Study on Reaction Mechanism of Sulfur and Phosphorus Type Additives Using an Acoustic Emission Technique, *Tribology Online*, 17 (2022) 78.
- 2) N. N. Gosvami, J. A. Bares, F. Mangolini, A. R. Konicek, D. G. Yablon & R. W. Carpick: Mechanisms of antiwear tribofilm growth revealed in situ by single-asperity sliding contacts, *Science*, 348 (2015) 102.