

硫黄系添加剤の皮膜形成挙動に関するオペランド観察 Operando Observation in Film Formation of Sulfur-type Additives

EMG ルブリカンツ（正）*金子 博之 早稲田大（正）柳沢 雅広 早稲田大（非）本間 敬之

Hiroyuki Kaneko*, Masahiro Yanagisawa**, Takayuki Homma**

*EMG Lubricants, **Waseda University

1. 緒言

カーボ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。燃費改善を目的とした潤滑油の低粘度化やユニットのコンパクト化に伴い、潤滑油には摩耗・焼付き・疲労等の信頼性向上に寄与する添加剤技術の更なる向上が求められている。なかでも、硫黄系添加剤は摩耗/焼付きを防止する皮膜形成に優れており多くの潤滑油に使用されている。しかしその使用には材料適合性の悪化が背反となるケースがあるため、必要かつ不可欠な量とタイプの選定が重要であり、作用メカニズムの理解が必要となる。

近年、直接的に情報を得ることができるため作用メカニズムの解析に有用なオペランド観察が各方面で行われつつあるが、過渡的な現象である焼付き現象に対するオペランド観察事例は観察の難しさから報告は少なく¹⁾、特に硫黄系添加剤タイプによる皮膜形成挙動の差異をオペランド観察から検討した研究はこれまで報告されていない。

今回は硫黄系添加剤の皮膜形成挙動のオペランド観察手法を構築し、その手法を用いて硫黄系添加剤タイプによる作用を比較した結果を報告する。

2. 試験

2.1 サンプル

試験に用いた添加剤を Table 1 に示す。代表的な硫黄系添加剤である硫化オレフィンのうち、活性の異なる 2 種類（S-Olefin 1, S-Olefin 2）を選定した。効果をより明確に観察するため、希釈せずそのまま用いた。

Table 1 Test samples

	S-orefin 1	S-orefin 2
Alkyl chain	C8	C8
Sulfur content, %	39.5	28.8
Average strength of sulfur chain	4.5	3.0
Active sulfur content@150°C, %	39.0	27.5
Copper corrosion@5%,100°C,3h	4c	1b

2.2 実験方法

分析にはラマン散乱分光を用いた。ラマン散乱分光は可視光を用いて大気環境下で測定するため、摩擦した環境を脱脂せずに保存したままの分析が可能である。加えて、高い空間分解能を有し構造解析が可能な特長を持つためオペランド観察に有用な評価法であることから、トライボロジーを含む様々な分野での適用が試みられつつある²⁾。

今回はラマン散乱分光機（東京インスツルメンツ製 Nanofinder30）の計測部分に摺動試験治具を設置した装置を用いた。概要を Fig. 1 に示す。試験片にラップ加工で鏡面処理（ $R_a=0.32\mu\text{m}$ ）した SUJ2 を、対となるスライダーにオペランド観察のためレーザーを透過させる透明な石英半球（直径 5 mm）を用いた。この実験方法の場合、含硫黄化合物のピークが見られる $200\text{--}500\text{cm}^{-1}$ の領域が石英起因のブロードなピークと重複し結果が見づらくなることに加え、焼付きに伴う大幅なベースライン変化が見られるケースもあることから、スペクトルを 2 階微分することでベースラインを平滑化して観察し易くしたうえで解析を行った。

試験条件を Table 2 に示す。摩擦試験は荷重 10N（最大ヘルツ圧 1.0GPa ）、速度 10mm/s で、30 分連続して摺動させた。温度は試験プレートを直接ヒーターで加熱することで調整し、 80°C と 120°C の 2 水準で評価した。添加剤は 0.03cc を試験片に滴下して薄く延ばした後、実験用スポンジで余分を除去した。ラマン散乱分光測定には 532nm の励起波長レーザーを用い、レーザー加熱による試料への影響を避けるため、レーザー強度は 1.54mW と低く設定した。それに伴い S/N 比が低下するため、低倍率である $\times 10$ 倍のレンズを使用し、露光時間 1 秒で計測後に 200 秒分を平均化することで、観察に十分な S/N 比を確保した。なお、レイリー光除去フィルターの特性から測定領域は 200cm^{-1} 以上となる。

Table 2 Test condition

Test pieces	SUJ2 plate (Mirror finish, $R_a=0.32\mu\text{m}$) Quartz slider (hemisphere, $\phi 5\text{mm}$)
Sample	0.03cc , spread coating
Load	10N (P_{max} of Hertz= 1.0GPa)
Speed	10mm/s
Temperature	$80, 120^\circ\text{C}$
Duration	30min

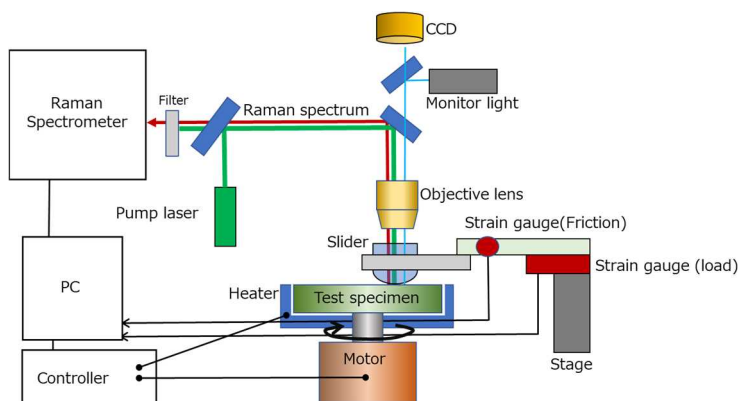


Fig. 1 Test apparatus

3. 結果

3.1 オペランド観察手法の構築

S-olefin 1, S-olefin 2 とも、試験後摺動面のラマン散乱分光評価にて FeS₂ のピークが得られたことから、本試験条件においては FeS₂ 皮膜が形成されることを確認した。オペランド観察のラマン散乱分光結果について先に記した処理を行った結果を Fig.2 に示す。処理により FeS₂ のピークを明確にすることができ、試験の影響を受けない石英 (SiO₂) スライダー起因のピークとの比をとることで、FeS₂ 皮膜形成の経時変化が定量化できることを確認した。

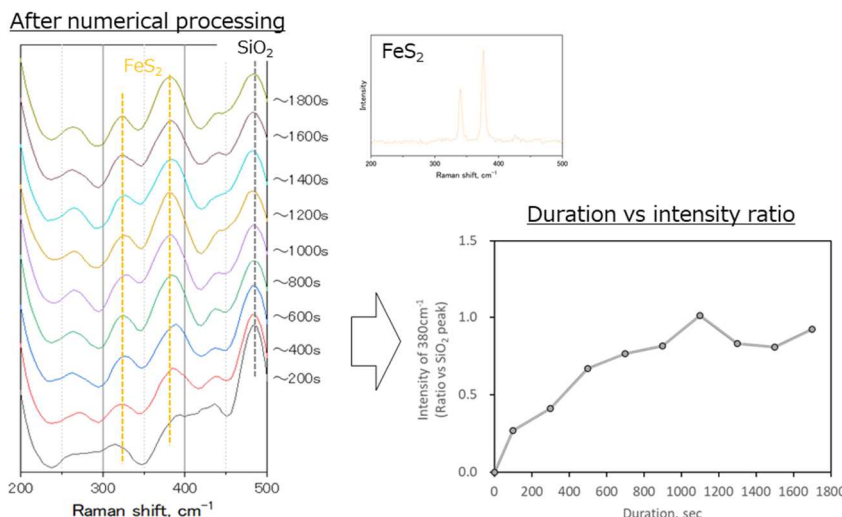


Fig. 2 Data processing procedure for operando observation

3.2 添加剤タイプの比較

摩擦試験中の摩擦係数の経時変化を Fig.3 に示す。S-olefin 2×120℃のみ試験途中から振動が発生して摩擦係数が上昇し、試験後の摺動面観察から焼付きが発生していることを確認した。それ以外の 3 試験はいずれも安定した摩擦係数を示した。

各々の試験のオペランド観察にて FeS₂ 皮膜形成の経時変化をまとめた図を Fig.4 に示す。S-olefin 2×120℃が焼き付く 500 秒までの変化に着目すると、S-olefin 2 に比べ S-olefin 1 の方が FeS₂ 皮膜形成速度が早いことが伺える。なお、500 秒以降で S-olefin 2×120℃の FeS₂ 皮膜形成が急激に上昇するのは、焼付きに伴う表面温度上昇による副次的なものと考えられる。

S-olefin 1 は S-olefin 2 に比べ硫黄架橋構造が長く硫黄量も多いため、このような現象は活性硫黄量の多少のみで言及されることが従前であったが、今回のオペランド観察により摺動初期から差異が見られていることを実験的に確認できた。また、S-olefin 1×80℃では摺動初期から-C-S-もしくは-S-S-構造のピークも観察できたことから、この皮膜形成速度の違いのメカニズムは添加剤の熱分解で発生したラジカルの物理吸着量の違いに起因していることも今回のオペランド観察で明らかにできた。

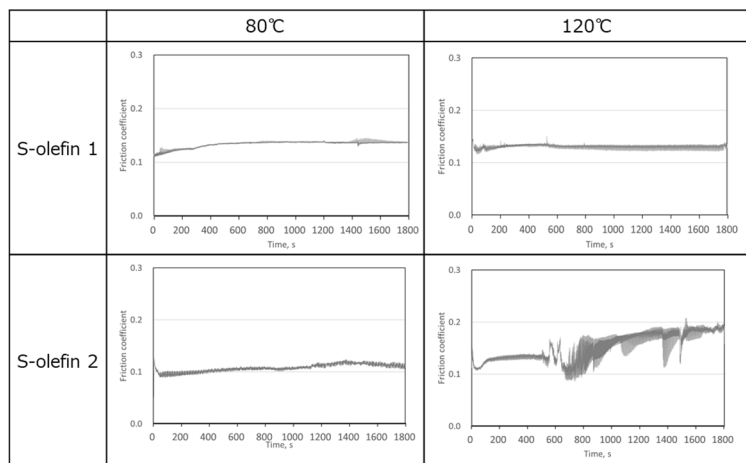


Fig. 3 Friction coefficient

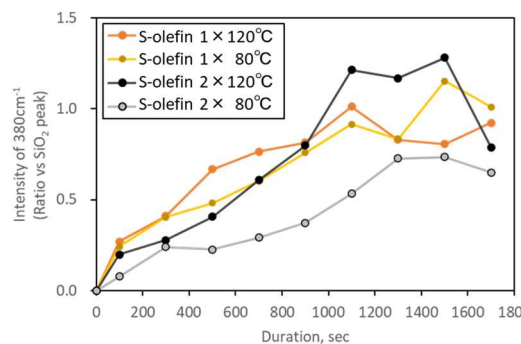


Fig. 4 FeS₂ intensity change

4. まとめ

ラマン散乱分光を用い、S/N 比の最適化とデータ処理方法を提案することで、硫黄系添加剤の皮膜形成の様子を定量的に示すことのできるオペランド観察手法を構築した。さらにタイプの異なる硫化オレフィンの評価にて、活性の違いにより FeS₂ の皮膜形成速度が異なることと、耐焼付き性を付与する皮膜形成の前段階として添加剤の熱分解で発生したラジカルの物理吸着の関与が示唆されることを示した。

謝辞

本研究で使用了硫黄系添加剤は DIC 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) 宮島慎, 来村和潔, 松本圭司: トライボロジー会議予稿集. 東京, 2014-5, C22
- 2) Yanagisawa, Kunimoto, and T.Homma, Novel Raman Spectroscopy for Tribology, ITC2015, Sep.20th (2015).