

硫黄/リン混合系極圧剤の反応膜形成：面圧の影響

Formation of Tribofilms from Mixtures of Sulfur-/Phosphorus-Type

Extreme Pressure Agents: Effect of Surface Pressure

東理大理工（学）*川口 瑞葉 DIC（正）松枝 宏尚

東理大理工（非）荒川 京介 東理大理工（非）酒井 秀樹 東理大理工（正）酒井 健一

Mizuha Kawaguchi*, Hironobu Matsueda**, Kyosuke Arakawa*, Hideki Sakai*, Kenichi Sakai*

*Tokyo University of Science, **DIC

1. 緒言

高温・高圧条件下でのしゅう動において、金属同士が直接接触すると、摩擦や摩耗が大きくなる。これらを防ぐ目的で、潤滑油には極圧剤が添加される。硫黄（S）系極圧剤は、厳しい潤滑環境下でも耐焼き付き性を示し、摩擦低減効果に優れている。リン（P）系極圧剤は、表面の酸化鉄層と反応して被膜を形成することで、摩擦抵抗を小さくし、高い摩擦防止効果を発揮する。これらを組み合わせることで両者の欠点を補い合うように作用するため、S/P 混合系極圧剤は幅広い産業分野で使用されている¹⁾。当研究グループでは、S/P 混合系極圧剤の吸着挙動やしゅう動により形成される反応膜の組成を解析することで、その作用機構を考察してきた²⁾。実際に極圧剤が使用される自動車のエンジンや金属加工用の工具等において、使用環境によって金属間にかかる圧力に違いがある³⁾。本研究では、S/P 混合系極圧剤が形成する反応膜の組成に面圧が与える影響を検討した。

2. 方法

S 系極圧剤としては、オレイン酸 2 分子をトリスルフィド結合で架橋した 10,10'-trisulfaneyldistearic acid（硫化脂肪酸）を用いた。P 系極圧剤としては、水酸基を 1 つ有する di(2-ethylhexyl)phosphate（リン酸ジエステル）を用いた。これらの化学構造を図 1 に示す。基油としては、パラフィン系炭化水素のドデカンを使用した。極圧剤の添加濃度は、S 系を 5 mass%、P 系を 0.5 mass%とした。動摩擦係数の測定をバウデン式ボール・オン・プレート試験（協和界面科学 Tsf-503）により行った。測定には点接触子と SPCC 基板（JIS 規格：G 3141）を用い、面圧 1432 MPa、しゅう動速度 0.8 mm/s、しゅう動距離 8 mm、油温 25 °C、しゅう動往復回数 400 回の条件下で行った。その後、基板に形成した反応膜の表面組成と内部構造を調べるため、X 線光電子分光法（XPS）を用いて解析を行った。

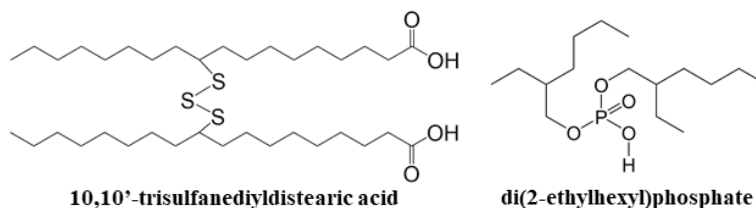


Fig. 1 Chemical structures of the extreme pressure (EP) agents used in this study.

3. 結果と考察

○ 面圧が動摩擦係数に与える影響

極圧剤添加系で動摩擦係数を測定した。結果を図 2 に示す。S 系極圧剤と P 系極圧剤を併用した S/P 混合系では、面圧によらず動摩擦係数が 0.2 付近で一定となった（しゅう動回数 50 回以降）。S 系極圧剤のみを添加した系でも同様に、面圧によらず動摩擦係数が 0.2 付近で一定となった（しゅう動回数 50 回以降）。一方、P 系極圧剤のみを添加した系では、高面圧時（濃紫）の方が低面圧時（薄紫）よりも動摩擦係数が上昇した。よって、S/P 混合系極圧剤の場合、動摩擦係数は面圧の影響をほとんど受けず、S 系極圧剤が主に効いていると考えられる。

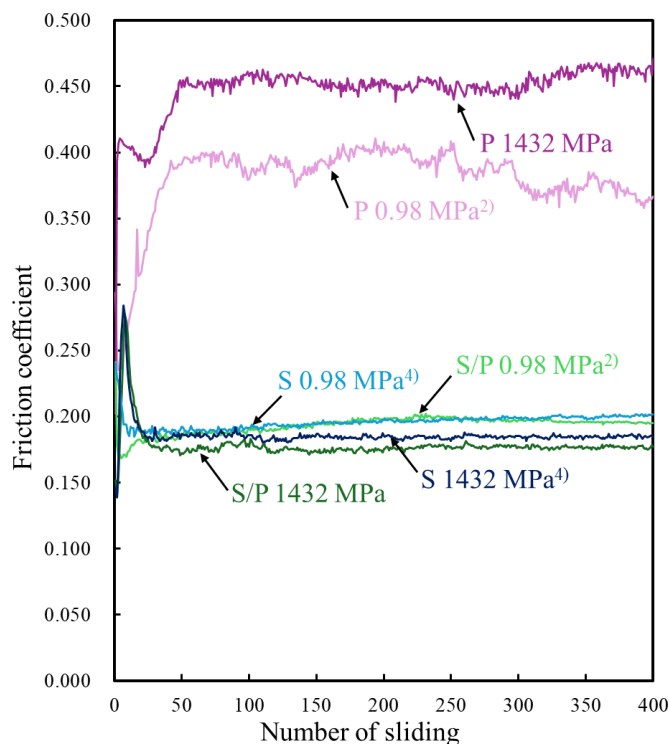


Fig. 2 Friction coefficients measured at different surface pressures.

○面圧が反応膜表面の組成に与える影響

XPS 測定により、反応膜表面の組成解析を行った。図 3 では、しゅう動を 400 回繰り返して形成された反応膜表面 (S/P 混合系) の組成解析結果を示す。グラフの元素組成は、各元素内での相対的な存在割合を示している。高面圧時の方が P (紫色) の含有量は少なく、S (黄色) の含有量は多くなった。高面圧になることで反応膜の最表面に存在している反応膜 (リン酸鉄が主成分)²⁾ が削られた一方、新生された 0 価の鉄が優先的に S 系極圧剤と反応した結果と考えられる。

次に、S 成分に着目した S 2p ナロースペクトルについて波形分離を行い、その結合状態を分析した。各成分の定量結果を図 4 に示す。グラフの元素組成は全硫黄含有量を考慮した割合を示している。面圧によらず、FeS および FeS₂ から成る金属硫化物 (赤系色)、極圧剤由来の構造を持つ有機硫黄種 (青系色)、そして硫酸鉄などの酸化硫黄種 (緑系色) に大別された。高面圧時の方が低面圧時よりも金属硫黄種と有機硫黄種が多くなった。高面圧になることで最表面に存在していたリン酸鉄が主成分の反応膜が削られ、基板 (0 価の鉄) と S 系極圧剤の反応性が高まったと考えられる。なお、高面圧時の有機硫黄種の増加は、未反応の S 系極圧剤が界面膜の内部に取り込まれている可能性を示唆している。

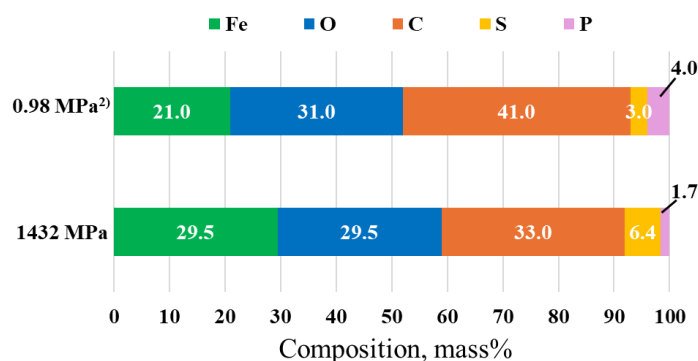


Fig. 3 Surface compositions of the S/P-type EP agent at different surface pressures.

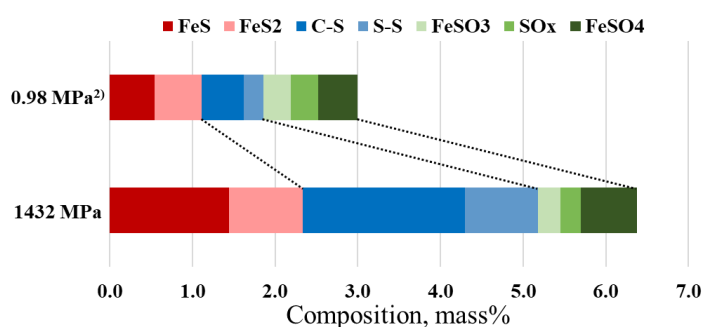


Fig. 4 Sulfur compositions of the S/P-type EP agent at different surface pressures.

○面圧が反応膜内部の構造に与える影響

XPS 測定による深さ方向解析を行った。Ar イオンによるスパッタリングを行うことで、反応膜内部の情報を得た。S (黄色) と P (紫色) の組成比率をスパッタリング時間に対してプロットした結果を図 5 に示す。スパッタリング時間が長くなるほどより深部の元素組成を表している。面圧によらず S と P の組成比はスパッタリング時間が長くなるほど低下しているが、P の方が先に検出感度以下のレベルに到達した。この結果から想定される反応膜の構造を図 6 に示す。反応膜の表面には S と P の両成分が存在しているが、深部になるほど S の含有率が増加する。また、高面圧時の方が S、P の両成分とも、検出感度以下のレベルに到達するまでの時間が長いことから、膜厚は高面圧時の方が厚いと考えられる。

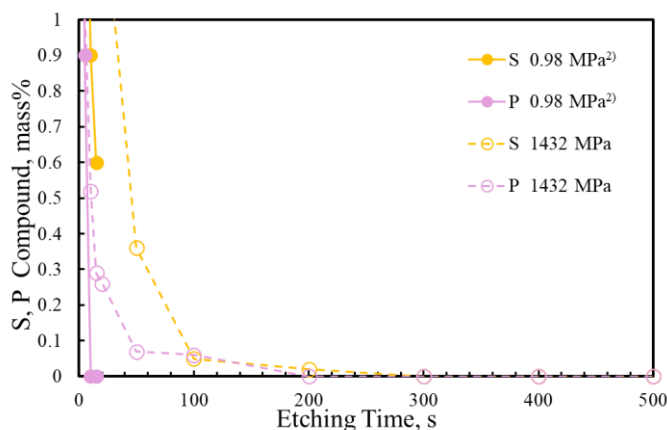


Fig. 5 XPS depth profile for the S/P-type EP agent system.

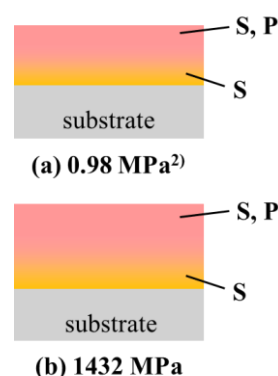


Fig. 6 Schematic figure of the reaction films.

文献

- 1) A. J. Gellman, and N. D. Spencer, *J. Eng. Tribol.*, 216 (2002) 443.
- 2) 酒井健, 宇野, 松枝, 坂田, 赤松, 酒井秀, トライボロジスト, 67 (2022) 711-717.
- 3) 日本塑性加工学会編, プロセストライボロジー, コロナ社, (1993) 65-89.
- 4) 藤田晃徳, 2023 年度 東京理科大学大学院 創域理工学研究科 先端化学専攻 修士論文.