

カルシウムスルホネート由来トライボフィルムの耐摩耗性評価による 摩耗低減メカニズムの提案

Proposal of Wear Reduction Mechanism Based on Wear Resistance Evaluation of Calcium Sulfonate-Derived Tribofilm

住友重機械（正）*林 優美 東理大・工（正）佐藤 魁星 東理大・工（正）佐々木 信也

Yumi Hayashi*, Kaisei Sato**, Shinya Sasaki**

*Sumitomo Heavy Industries, Ltd., **Tokyo University of Science

1. 緒言

産業機械は、歯車、軸受、オイルシールなどの機械要素で構成されており、多くのしゅう動部を有する。これらのしゅう動部において、潤滑油は産業機械の性能向上に重要な役割を果たす。ジアルキルジチオリン酸亜鉛（Zinc alkyl dithiophosphate: ZnDTP）やモリブデンジチオカーバメート（Molybdenum dithiocarbamate: MoDTC）をはじめとする潤滑油添加剤は、摩擦・摩耗特性の改善を目的として広く用いられる。MoDTCはZnDTPと組み合わせることで効率的にMoS₂（二硫化モリブデン）のトライボフィルムを形成し、相乗効果により優れた低摩擦効果を発現する1)。金属表面で作用する潤滑油添加剤には、これらのほかに、金属表面に物理的に吸着し、錆を防ぐ防錆剤も含まれる。特に、スルホネート系の防錆剤は油中にミセル構造を形成し、スラッジ等の極性物質を吸着し、油中に分散させる働きを担う。しかし、物理吸着作用のある防錆剤は金属表面で他種の添加剤と競争反応もしくは相乗効果を引き起こす可能性があり、添加剤特性に影響を及ぼすことがある。例えば、過塩基性のカルシウムスルホネートは、ZnDTPとの併用下では、ZnDTPの極圧性および耐摩耗性を低下させることが報告されている2)。一方で、カルシウムスルホネートとトリクレジルフォスフェート（Tricresyl phosphate: TCP）との併用下では摩擦面全体にカルシウム化合物が分布し、リン酸化合物と複合膜を形成して摩耗を抑制することが報告されている3)。このように、添加剤を併用した潤滑油では、予期せぬ潤滑効果を示すことがあり、産業機械の性能や機械寿命に大きな影響を与える可能性がある。さらに、実用される潤滑油のほとんどは、いくつかの添加剤が複合的に添加されているため、添加剤の併用時における潤滑効果を理解し、潤滑設計に繋げていくことが重要である。しかしながら、このような複合添加油中における添加剤の化学的相互作用やメカニズムについては、詳細な解明には至っていない。

前報において筆者らは、ZnDTP、MoDTC、およびカルシウムスルホネートの複合添加油の添加剤特性について、マクロスケールならびにナノスケールでの評価を行い、カルシウムスルホネートの併用により摩耗低減効果があることを明らかにした4)。AFM摩擦面その場観察およびAFMスクラッチ試験法により、カルシウムスルホネート複合添加油では、カルシウムスルホネートを含まない併用油と比較して、緻密で比較的平滑なトライボフィルムを形成することにより、摩耗低減効果の発現に寄与している可能性が示唆された。本研究では、カルシウムスルホネート複合添加油の摩耗低減メカニズムについて、トライボフィルムの構造をより詳細に分析した結果を報告すると共に、摩耗低減メカニズムを提案する。

2. 実験方法

2.1 潤滑油ならびにしゅう動材

基油にポリ- α -オレフィン4（poly- α -olefin 4: PAO4）ならびに添加剤にはZnDTP、MoDTC、カルシウムスルホネートを用いた。Figure 1に各添加剤の化学構造式を示す。ZnDTPはSecondary C3/C6、MoDTCにはC8/C13を用い、添加量は基油に対して0.75 mass% (2.5 mmol/kg)、0.46 mass% (10 mmol/kg)とした。カルシウムスルホネートは過塩基性であるHBCS (High based calcium sulfonate, TBN: 303 mgKOH/g)を用いて、添加量は基油に対して0.50 mass%とした。また、全ての試験では、しゅう動材に鉄鋼材であるSUJ2を使用した。

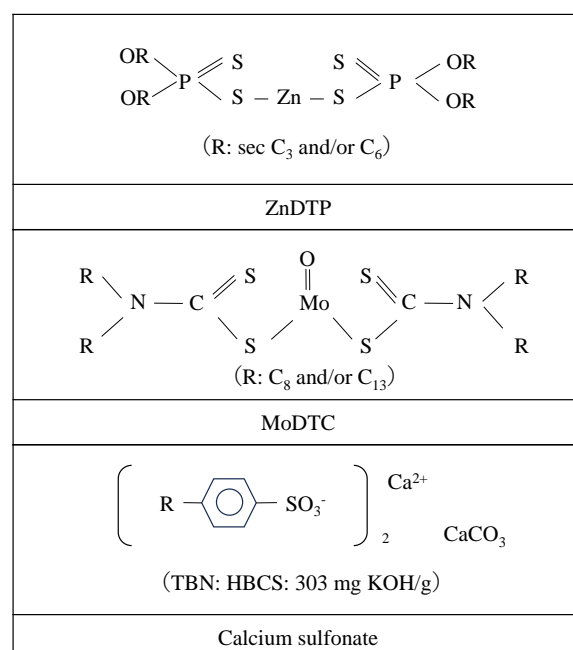


Fig. 1 Chemical structures of the additives

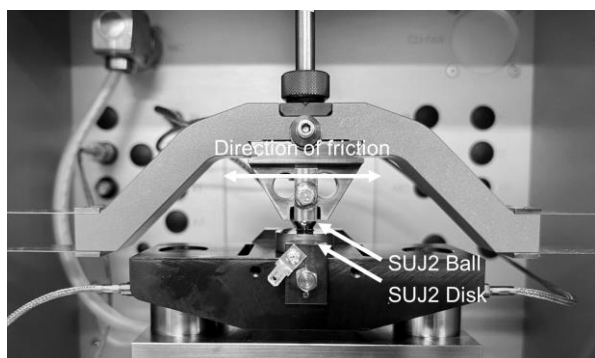


Fig. 2 Photograph of the SRV tribotester

Table 1 Experimental condition

Normal load, N	100
Stroke, mm	1
Frequency, Hz	50
Volume, μL	30
Temperature, $^{\circ}\text{C}$	50
Time, h	1

2.2 マクロ摩擦試験

摩擦試験には、往復動摩擦摩耗試験機（SRV5, Optimol, DE）を用いた。Figure 2 に試験装置の概略図を、Table 1 に試験条件を示す。試験形態はボールオンディスクとした。

2.3 表面分析

摩擦試験後の試験片を共焦点レーザー顕微鏡（VK-X150, KEYENCE, JP）により表面形状測定を行い、摩耗量を測定した。また、摩擦試験後のディスク試験片について、集束イオンビーム（FIB; NB5000, Hitachi, JP）および透過型電子顕微鏡

（TEM; JEM-2100F, JEOL, JP）を用いてトライボフィルムの断面分析を実施した。TEM 分析試料は、ディスク側の摩擦痕中央部の $10\ \mu\text{m}$ 領域をあらかじめ薄い炭素膜でコーティングし、FIB により断面加工して作製した。得られたトライボフィルム断面部の化学組成は、走査型透過型電子顕微鏡 - エネルギー分散型 X 線分光法（STEM-EDS）を用い、倍率 100 万倍、加速電圧 200 KV で分析した。

3. 実験結果

3.1 摩擦試験後の摩耗量算出結果

Figure 3 に摩擦試験後のディスク試験片の摩耗量の算出結果を示す。Figure 3 より、カルシウムスルホネートを含まない PAO + ZnDTP + MoDTC に比べて、カルシウムスルホネートを併用添加した PAO + ZnDTP + MoDTC + HBCS の方が摩耗量はわずかに低減される傾向が確認された。

3.2 トライボ被膜の断面構造分析結果

Figure 4 に PAO + ZnDTP + MoDTC の FIB による断面加工後のトライボフィルムの TEM 像と EDS マッピングおよびライン分析の結果を示す。カルシウムスルホネートを含まない PAO + ZnDTP + MoDTC では、トライボフィルムの厚さは約 $50\ \text{nm}$ であった。EDS 分析の結果、トライボフィルム上部の厚い層は O（酸素）、P（リン）、Zn（亜鉛）で構成され、下部の薄い層は S（硫黄）、Mo（モリブデン）、Fe（鉄）で構成されていた。さらに、ライン分析の結果、トライボフィルムの表面から内部に向かって Zn の検出強度が徐々に減少することが確認された。対照的に、P の検出強度は比較的一定であり、S の検出強度は母材とトライボフィルムの界面で大幅に増加した。

続いて Figure 5 に PAO + ZnDTP + MoDTC + HBCS の FIB による断面加工後のトライボフィルムの TEM 像と EDS マッピングおよびライン分析の結果を示す。カルシウムスルホネートを併用添加した PAO + ZnDTP + MoDTC + HBCS のトライボフィルムの厚さは約 $100\ \text{nm}$ であった。EDS 分析の結果、トライボフィルム上部の厚い層は O, P, Ca（カルシウム）、Zn で構成され、下部の薄い層は S, Mo, Fe で構成されていた。さらに、ライン分析の結果、トライボフィルムの表層近傍では P および Ca の検出強度が他の添加剤由来の元素よりも高いことが示された。対照的に、S および Mo の検出強度は母材とトライボフィルムの界面で大幅に増加した。

4. 考察

TEM 分析の結果（Figure 4 および Figure 5）から、PAO + ZnDTP + MoDTC + HBCS のトライボフィルム上部の厚い層は O, P, Ca, Zn で構成されることが明らかとなった。STEM イメージングによる断面観察からも、カルシウムスルホネートを添加した潤滑剤のトライボフィルムは、PAO + ZnDTP + MoDTC のトライボフィルムよりも厚いことが確認された。本研究で得られたトライボフィルムの構造は、先行研究におけるカルシウムスルホネート併用油の層構造³⁾と類似しており、トライボフィルム上部では Ca 化合物と ZnDTP の分解生成物であるリン酸化合物等との複合膜が形成されたと推測される。このカルシウムスルホネートを併用したことによる Ca 化合物とリン酸化合物との複合膜形成が、トライボフィルムの厚膜化に寄与したと考えられる。

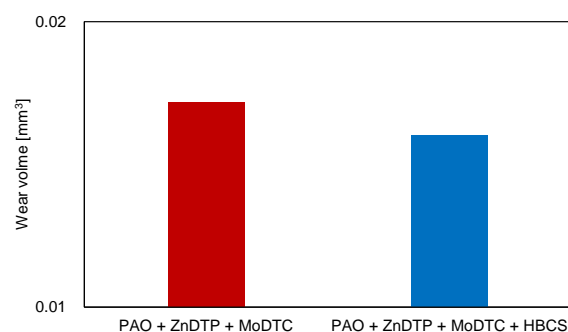


Fig. 3 Wear volume of the steel disks

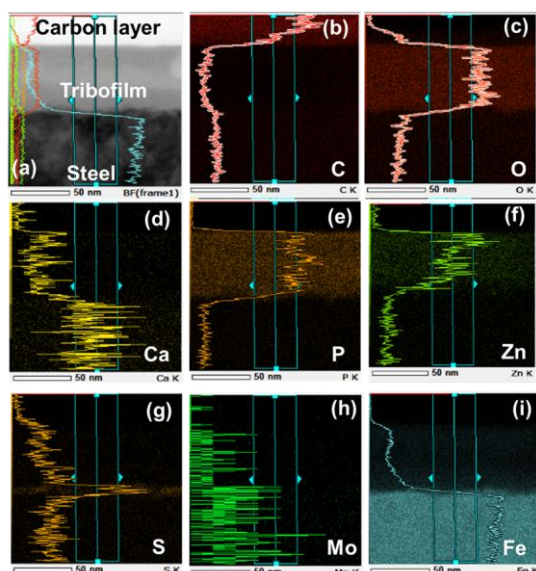


Fig. 4 (a) Scanning transmission electron microscope image and (b-i) energy dispersive X-ray spectroscopy maps and cross-sectional scans of the tribofilm of PAO + ZnDTP + MoDTC

さらに前報において、カルシウムスルホネートを含まない PAO + ZnDTP + MoDTC では、粗く不均一な構造のトライボフィルムが形成されることが AFM その場観察から明らかになった (Figure 6) 4)。対照的に、カルシウムスルホネートを併用添加した PAO + ZnDTP + MoDTC + HBCS では、緻密で比較的平滑なトライボフィルムが形成された。これらのトライボフィルムの形状と耐摩耗性の関係を Figure 7 に示し、そのメカニズムを考察した。PAO + ZnDTP + MoDTC では、摩擦面で ZnDTP および MoDTC のトライボケミカル反応が起こり、粗く不均一な形状のトライボフィルムが形成される。このトライボフィルムの層構造は、母材とトライボフィルムの界面において S が鉄の新生面と反応し、その上部に O, P, Zn を含む膜が生成したと推定される。一方、カルシウムスルホネートを含む PAO + ZnDTP + MoDTC + HBCS では、ZnDTP および MoDTC の反応生成物に加えて、Ca 化合物を含むトライボフィルムが形成される。このトライボフィルムの層構造は、母材とトライボフィルムの界面においては S や Mo が存在し、その上部に O, P, Zn, Ca を含む膜を生成することで、より緻密で厚いトライボフィルムが形成されたと推定される。したがって、このトライボフィルムの緻密化ならびに Ca 化合物とリン酸化合物との複合膜形成による厚膜化により、摩耗低減効果が発現したと考えられる。

5. 結言

本研究では、ZnDTP, MoDTC ならびにカルシウムスルホネートの複合添加油中における摩耗低減メカニズムの解明を目的として、添加剤特性を調査した結果、以下の知見を得た。

- 1) マクロ摩擦試験の結果、カルシウムスルホネートを併用添加することで耐摩耗性が向上した。
- 2) トライボフィルムの断面分析の結果、カルシウムスルホネートを併用添加した場合にはトライボフィルム上層に Ca 化合物とリン酸化合物との複合膜で構成された厚い層が形成されていることが分かった。
- 3) カルシウムスルホネート併用添加油では、AFM その場観察で見られたトライボフィルム形状と照合すると、緻密で厚いトライボフィルムが形成されたことにより、摩耗低減効果が発現したとも考えられる。

以上の結果は、カルシウムスルホネートと ZnDTP および MoDTC の相乗効果を示唆しており、潤滑剤の最適な配合の可能性を示している。耐摩耗性に優れたトライボフィルムの形成により、適切に設計された潤滑剤の配合が摩擦・摩耗特性を同時に向上させ、産業機械の寿命延長に貢献できることが期待される。

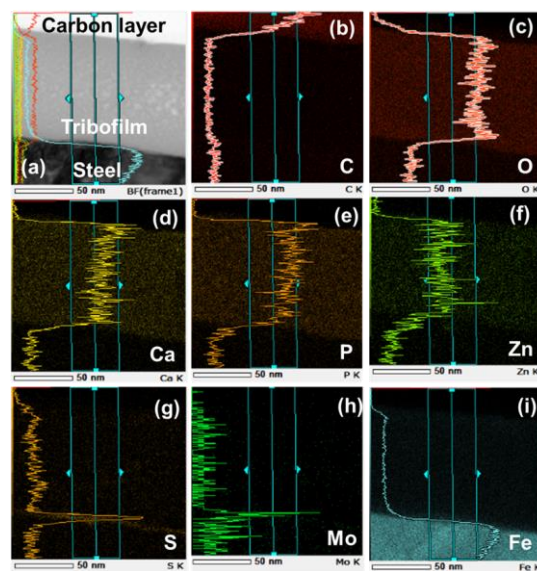


Fig. 5 (a) Scanning transmission electron microscope image and (b-i) energy dispersive X-ray spectroscopy maps and cross-sectional scans of the tribofilm of PAO + ZnDTP + MoDTC + HBCS

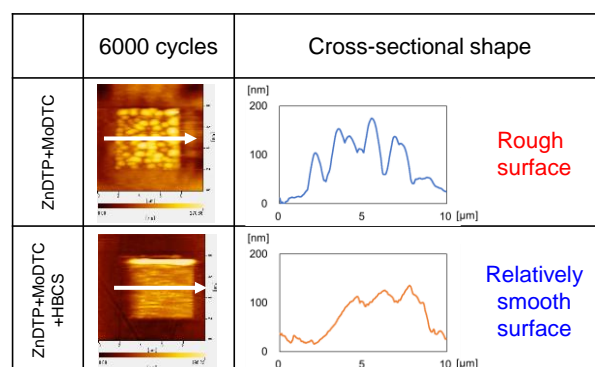


Fig. 6 The morphology of the tribofilms 4)

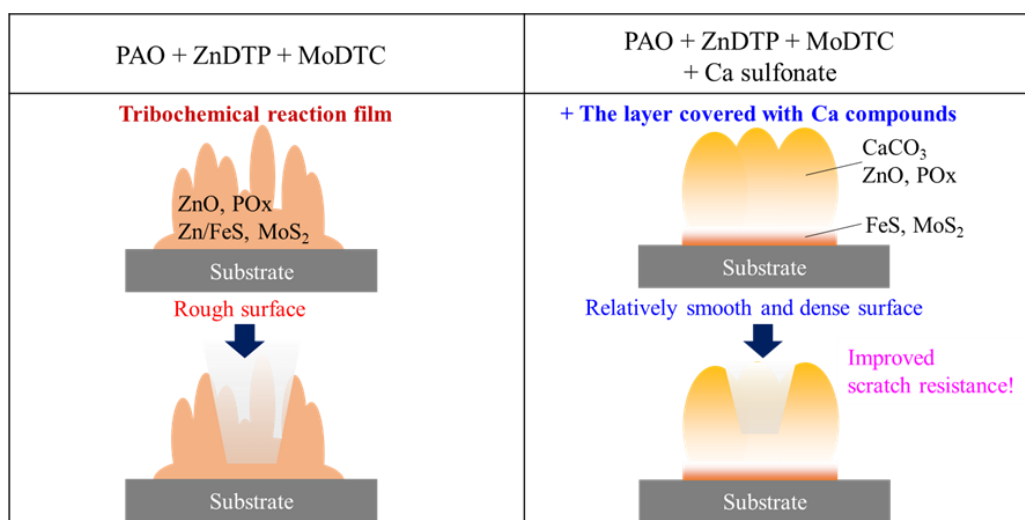


Fig. 7 Proposed mechanism for the formation and scratch resistance of tribofilms

文献

- 1) Muraki, M., Yanagi, Y., Sakaguchi, K.: Synergistic effect on frictional characteristics under rolling-sliding conditions due to a combination of molybdenum dialkyldithiocarbamate and zinc dialkyldithiophosphate, Tribol. Int. 30, 1 (1997) 69.
- 2) Yamada, Y., Igarashi, J., Inoue, K.: Effects of metallic detergents on the antioxidant and antiwear properties of zinc alkyldithiophosphates, Lubr. Eng. 48, 6 (1992) 511.
- 3) 久保ら, 複合添加剤系における境界潤滑膜の TOF-SIMS 解析(第 2 報)ー深さ方向の化学組成分析ー, トライボロジスト, 52, 12 (2007), 871.
- 4) 林・佐藤・佐々木: AFM スクラッチ試験法を用いたトライボフィルムの摩耗過程観察に基づくマクロスケールの摩耗メカニズムの提案, トライボロジー会議 2024 秋 予稿集, (2024)D31.