

新生面における硫黄複素環化合物のトライボ化学的安定性の評価 Evaluation of Tribochemical Stability of Sulfur-Containing Heterocycles on Nascent Steel Surfaces

関西大（正）*呂 仁国 関西大・院（非）今井 健人 関西大（正）谷 弘詞 関西大（非）小金沢 新治

Renguo Lu *, Kento Imai **, Hiroshi Tani *, Shinji, Koganezawa *

*Kansai University, **Graduate School of Science and Engineering, Kansai University

1. はじめに

金属表面は通常、酸化物や有機汚染物質に覆われ化学的に安定であるが、摩擦により被膜が除去され、高活性な新生面が現れる。これにより潤滑油が分解し、水素脆化などの問題が生じることが報告されている¹⁻³⁾。このため、熱的かつ化学的に安定で、分解しにくい潤滑油の開発が重要である。既報の研究では、硫黄やリンを含む添加剤を使用することで、新生面の形成を抑制し、炭化水素系潤滑油のトライボ化学分解に伴う水素発生を抑えられることが明らかにされている⁴⁾。さらに、炭化水素油と比較して、アルキルジフェニルエーテル（ADE）は優れた耐摩耗性を示し、新生面の露出や分解が起こりにくいことが報告されている⁵⁾。一方で、極端な接触条件下では、摺動面が摩耗して新生面が形成され、ADEの分解が確認されている⁶⁾。以上を踏まえ、本研究では、ADEに硫黄を導入した複数の潤滑油を調製し、その耐摩耗性を評価することで、トライボ化学的に高い安定性を示す化学構造について検討を行った。

2. 実験方法

Figure 1 に、本研究で用いた実験装置の概略図を示す。本装置は、真空チャンバー内に構築したボールオンディスク型の摩擦試験機である。潤滑油のトライボ化学分解によって生成される気体生成物は、四重極質量分析計（Q-Mass）を用いて測定した。実験条件は Table1 に示す。

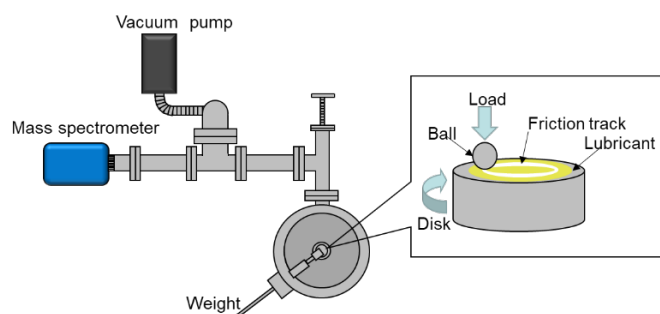


Fig.1 In-situ system for observing lubricant decomposition

本研究で使用した潤滑油は、アルキルジフェニルエーテル（ADE）、モノアルキルジフェニルスルフィド（MADS）、モノアルキルフェノキサチン（MAPT）、およびジアルキルフェノキサチン（DAPT）である。これらの潤滑油の分子構造を Fig.2 に示す。なお、以降では ADE を除く 3 種の潤滑油を総称して、硫黄系潤滑油と呼ぶ。

Load	8.37 N
Speed	0.02 m/s
Vacuum	$< 2.0 \times 10^{-4}$ Pa
Temperature	23±2 °C
Ball and Disk	AISI 52100
Ball size	Φ6.35 mm
Vickers hardness	182 HV (Disk) 786 HV (Ball)

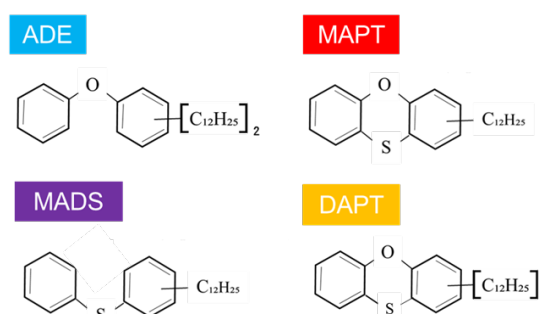


Fig.2 Molecular structure of lubricants

3. 実験結果と考察

潤滑油のトライボ化学分解は、摺動面に生じる格子欠陥などの触媒作用が要因の一つであり、摺動面の状態によって分解量が変化する。すなわち、分解を抑制するためには、潤滑油が新生面の形成を抑制し、新生面の高い活性によって潤滑油が分解に至るまでの誘導期間を延長することが重要である。本研究では、水素の発生量が増加するまでの期間に着目し、ADE と硫黄系潤滑油における誘導期間を比較した。Figure 3 は、摩擦試験中の水素脱離速度の変化を示

している。ADE では、摺動距離が約 8 km を超えた時点から分解量の増加が確認された。一方、硫黄系潤滑油の誘導期間は、MADS が約 4 km、MAPT が約 48 km であり、DAPT については摺動距離が 100 km を超えても分解は確認されなかった。これらの結果から、フェノキサチンはトライボ化学的に高い安定性を有する構造であることが明らかとなった。

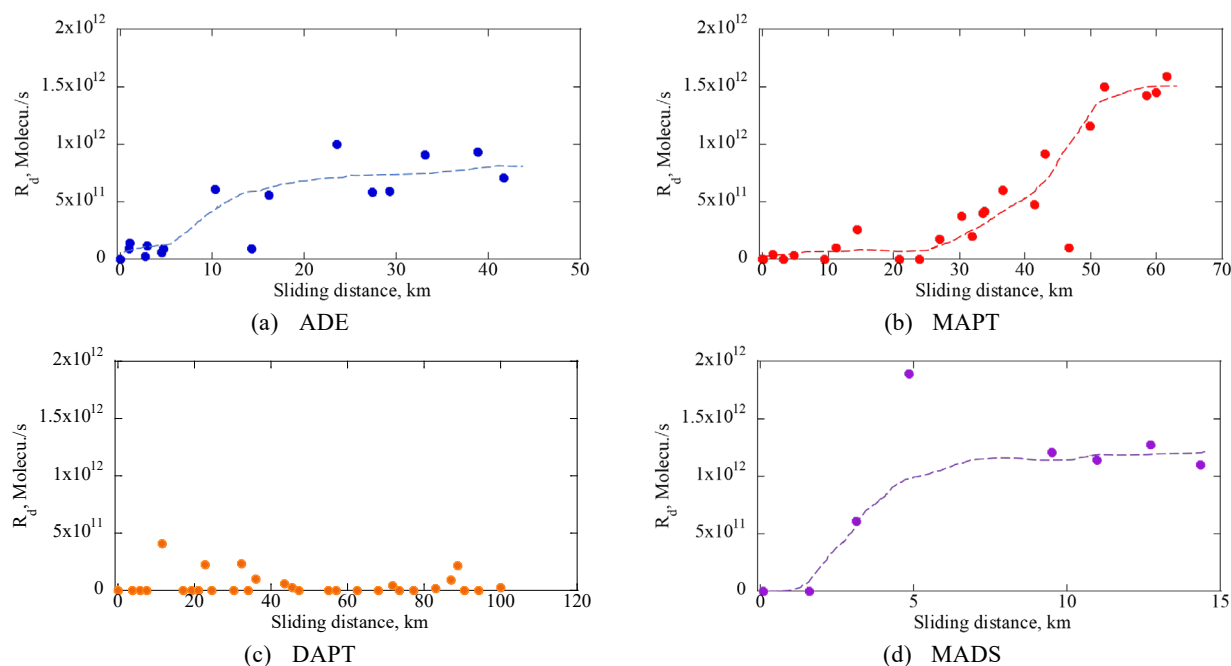


Fig.3 Correlation between sliding distance and hydrogen evolution

各試料油において誘導期間に差が見られたのは、主に 2 つの要因によると考えられる。その一つは、潤滑油分子の化学的安定性の違い。まず、最も誘導期間が短かった MADS についてであるが、トライボ化学分解の際に MADS のみベンゼンのフラグメントイオンが検出されたことから、スルフィド結合のみを有する MADS は比較的開裂されやすく、化学的安定性に劣ると考えられる。その結果、表面に吸着された硫黄の濃度が高くなり、腐食摩耗が生じたものと推察される。一方、ベンゼン環を 2 つの結合 (C-O-C と C-S-C) で連結するフェノキサチンは、その安定した化学構造により、油膜を長期間維持できると考えられる。特に DAPT は、側鎖の数が多いため油膜の保持力が高く、優れた耐摩耗性を有しており、この特性が誘導期間の延長に寄与したと推定される。

誘導期間に差が見られたもう一つの要因は、硫化鉄のトライボフィロムの形成によるものであると考えられる。フェノキサチンが優れたトライボ化学安定性を示すのは、硫化鉄のトライボフィロムが耐摩耗性を発揮するだけでなく、摩耗により生成した活性点と反応することで表面の活性が低下し、結果としてトライボ化学分解が抑制されるためであると推察される。以上の結果から、フェノキサチンの化学構造はトライボ化学的に高い安定性を有しており、硫黄を導入する手法として有効であると考えられる。

4. おわりに

本研究では、ADE と硫黄系潤滑油のトライボ化学分解特性を比較した結果、フェノキサチンは化学構造の安定性と硫化鉄トライボフィロムの形成により優れた耐摩耗性と分解抑制効果を示した。特に DAPT は誘導期間が最も長く、硫黄導入法として有効であると確認された。

文献

- 1) H. Tanimoto, H. Tanaka, J. Sugimura: Observation of hydrogen permeation into fresh bearing steel surface by thermal desorption spectroscopy, Tribology Online, 6, 7 (2011) 291-296.
- 2) M. Nagumo: Hydrogen related failure of steels—a new aspect, Materials Science and Technology, 20, 8 (2004) 940-950.
- 3) D. Kürten, I. Khader, R. Raga, P. Casajus: Hydrogen assisted rolling contact fatigue due to lubricant degradation and formation of white etching areas, Engineering Failure Analysis, 99, 5 (2019) 330-342.
- 4) R. Lu, H. Nanao, K. Kobayashi, T. Kubo, S. Mori: Effect of lubricant additives on tribochemical decomposition of hydrocarbon oil on nascent steel surfaces, Journal of the Japan Petroleum Institute, 53, 1 (2010) 55-60.
- 5) R. Lu, H. Nanao, K. Takiwatari, S. Mori, Y. Fukushima, Y. Murakami, S. Ikejima, T. Konno: The effect of the chemical structures of synthetic hydrocarbon oils on their tribochemical decomposition, Tribology Letters, 60, (2015) 27.
- 6) R. Lu, H. Tani, S. Koganezawa, M. Hata: Alkylated polyphenyl ethers as high-performance synthetic lubricants, Lubricants, 10, (2022) 275.