

# 硫黄/リン混合系極圧剤の反応膜形成：硫黄系極圧剤の化学種と面圧の影響

## Formation of Tribofilms from Mixtures of Sulfur-/Phosphorus-Type Extreme Pressure Agents: Effects of Species of Sulfur-Type Extreme Pressure Agents and Surface Pressure

東理大創域理工（学）\*川口 瑞葉      DIC（正）松枝 宏尚

東理大創域理工（非）荒川 京介      東理大創域理工（非）酒井 秀樹      東理大創域理工（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利点が活かされるため、S/P 混合系極圧剤は幅広い産業分野で使用されている。当研究グループでは、化学構造の異なる硫黄系極圧剤を単独で添加した場合の評価結果を報告してきた<sup>2)</sup>。例えば、酸化鉄表面への吸着質量は硫化脂肪酸の方が硫化オレフィンよりも多くなることがわかった。こうした知見を踏まえて本研究では、S/P 混合系極圧剤が形成する反応膜における S 系極圧剤の化学構造の影響と面圧の効果を検討した。

### 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'-trisulfanediyldistearic acid（硫化脂肪酸 COOH 型）と、カルボキシ基を有さない 1,3-bis(2,4,4-trimethylpentan-2-yl)trisulfane（硫化オレフィン CH 型）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、レーザー顕微鏡を用いて基板の摩耗痕から摩耗量を測定した。また、基板に形成された反応膜の組成解析を X 線光電子分光法（XPS）により行った。

### 3. 結果と考察

#### ○ S 系極圧剤の化学構造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。CH/P 混合系では、徐々に動摩擦係数が上昇し、動摩擦係数が約 0.5 に達すると一定となった。しゅう動初期は P 系極圧剤が効いている一方、しゅう動後期になると CH 型が効いてきたために、P 系から CH 型単独系での挙動に切り替わっていったと考えられる。一方、COOH/P 混合系では、しゅう動初期に動摩擦係数が一時的に上昇したが、その後、動摩擦係数は約 0.2 で一定となった。しゅう動初期は P 系極圧剤の影響を受けて動摩擦係数が上昇したが、すぐに COOH 型が効いてきたために動摩擦係数が低下したと考えられる。これらの結果から、特にしゅう動回数が増してくると、S/P 混合系では S 系極圧剤の影響を大きく受けていることがわかった。

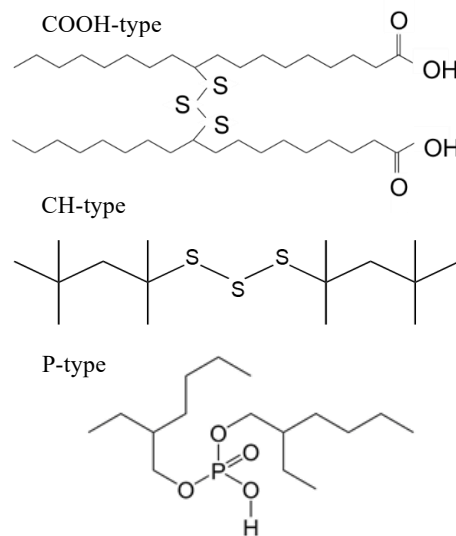


Fig. 1 Chemical structures of sulfur (S)-type and phosphorus (P)-type extreme pressure (EP) agents used in this study.

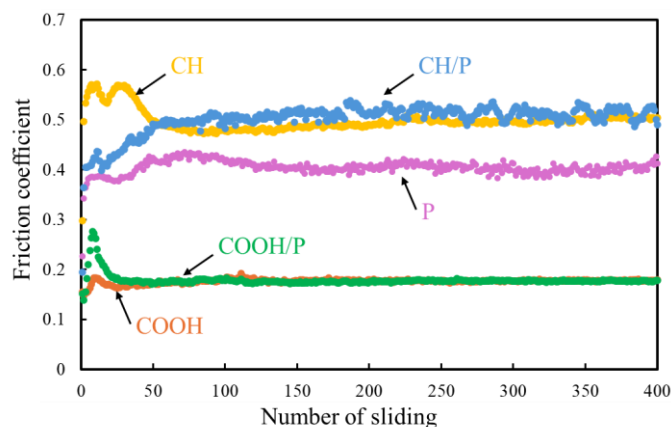


Fig. 2 Friction coefficients measured with different EP agents.

## ○ S 系極圧剤の化学構造が摩耗量に与える影響

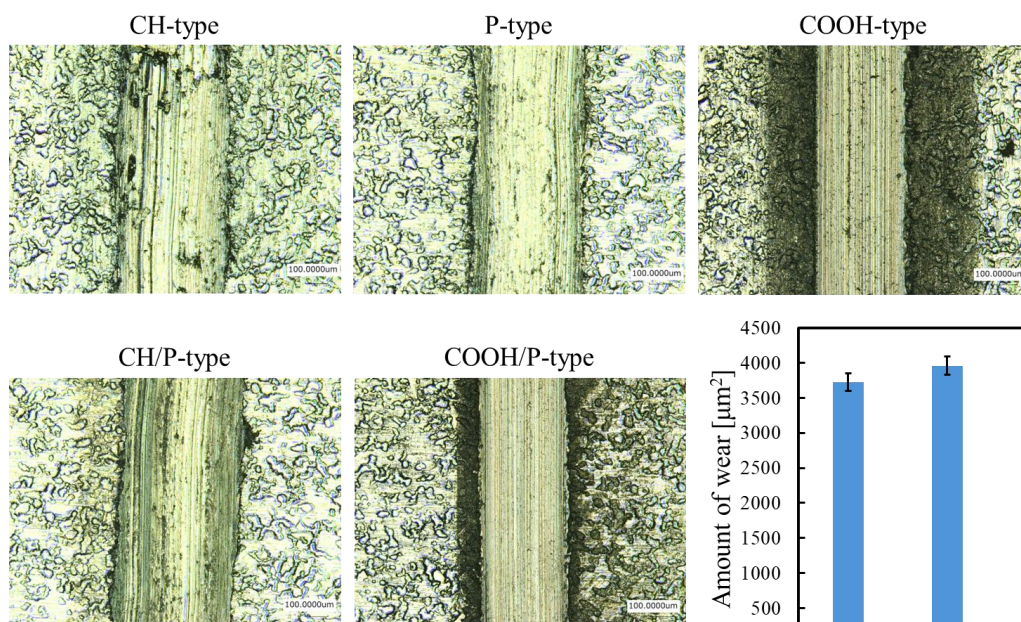


Fig. 3 Laser microscopic image of wear scar.

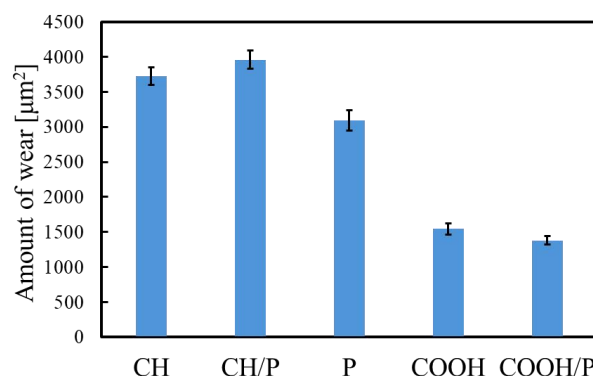


Fig. 4 Amount of wear measured with different EP agents.

摩擦試験後の基板表面を、レーザー顕微鏡を用いて観察した。摩耗痕のレーザー顕微鏡画像を図3に示す。どれも摩耗している様子を確認できた。CH型を用いた場合では摩耗痕がでこぼこしていたが、COOH型を用いた場合ではきれいにしゅう動方向に摩耗痕が生じていた。これらの摩耗量を算出した。結果を図4に示す。COOH/P混合系で最も摩耗量が少なく、摩耗防止効果の高さが示された。

## ○ S 系極圧剤の化学構造が反応膜に与える影響

XPS測定により、反応膜表面の組成解析を行った。図5では、しゅう動を400回繰り返して形成された反応膜の表面組成（各元素の相対的な存在割合）を示す。CH/P混合系ではSよりもPの方が多く存在していた一方、COOH/P混合系ではPよりもSの方が多く存在していた。COOH型はCH型よりも吸着能が高く、酸化鉄の表面に多く存在し、反応膜の形成に積極的に寄与したと考えられる。

次に、S 2p ナROWSPEクトルを波形分離し、その成分内訳を分析した。各成分の定量結果を図6に示す。CH型単独系と比べてCH/P混合系では、FeSおよびFeS<sub>2</sub>から成る金属硫化物の割合が少なくなった。P系極圧剤を混合したことでその反応膜が形成され、Sの反応が抑制されたためと考えられる。一方、COOH型とCOOH/P混合系ではFeSとFeS<sub>2</sub>の存在割合に大きな違いは見られなかった。COOH型の吸着能が高くSの反応膜が優先的に形成されるため、P系極圧剤の影響が小さくなったと考えられる。

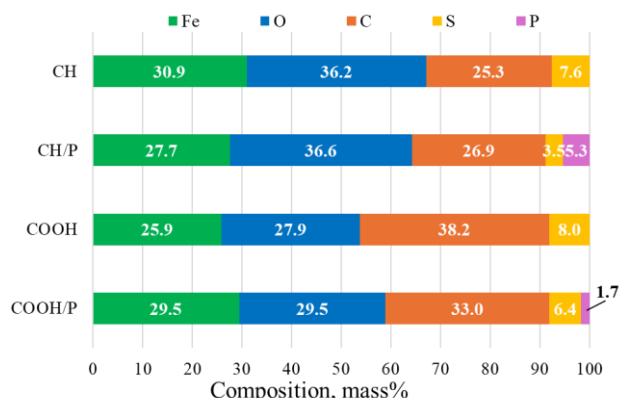


Fig. 5 Elemental compositions of the tribofilms formed by the S-type and S/P-type EP agents.

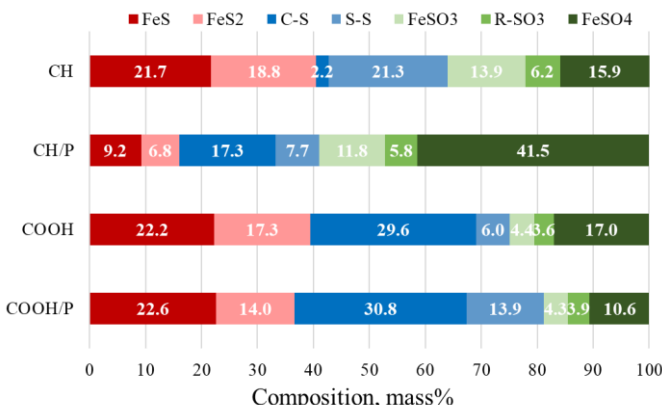


Fig. 6 Sulfur compositions of the tribofilms formed by the S-type and S/P-type EP agents.

発表当日は動摩擦係数と反応膜表面の組成に関して面圧の影響も議論する予定である。

## 文献

- 1) A. J. Gellman, and N. D. Spencer, J. Eng. Tribol., 216 (2002) 443.
- 2) 藤田, 松枝, 赤松, 酒井(健), 酒井(秀), トライボロジー会議 2022 秋福井予稿, B14 (2022).