



極圧条件下において金属表面に生成した 硫黄系ならびにリン系添加剤の反応膜のXAFS分析

加藤 直樹, 荒木 雄也

中京化成工業株式会社 技術研究所 潤滑油グループ

キーワード：極圧添加剤, 潤滑反応膜 (トライボフィルム), XAFS

1. 背景と研究目的

極圧条件下において金属表面と反応し、潤滑反応膜 (トライボフィルム) を生成することで耐焼き付き性を付与する極圧添加剤¹⁾は、金属加工において使用される金属加工油を構成する重要な成分要素の一つである。特に、硫化オレフィンやリン酸エステルに代表される硫黄系ならびにリン系添加剤は、環境保全への影響から使用が制限されてきている塩素化パラフィンに代表される塩素系添加剤²⁾の代替添加剤として注目を集めている (Fig. 1)。しかしながらその詳細な反応・潤滑メカニズムについて未解明なところが多く、より良い潤滑油の開発のためにはこれら現象の解明・理解が必要である。

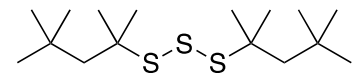
今回我々は、シンクロトロン光を用いた X 線吸収微細構造 (X-ray Absorption Fine Structure : 以後 XAFS と呼称する) 解析により、極圧条件下において生成した硫黄系ならびにリン系添加剤反応物の分析・同定を試みたので報告する。

2. 実験内容

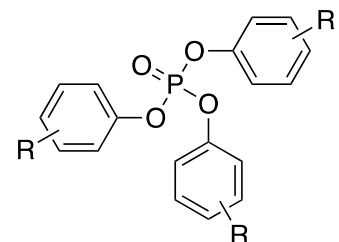
XAFS 分析をおこなったサンプル詳細の一覧を Table 1 に示す。摩耗痕は四球試験機を用いて作製した (使用した試験球: 材質 SUJ2 鋼・サイズ 3/4 inch)。摩耗痕作製時の荷重条件については、最大荷重 2,500 N と 4,000 N の 2 パターンにておこなった。摩耗痕作製時に使用した油剤については、市販の硫黄系添加剤 (Type A と Type B の二種類) とリン系添加剤 (Type C) を使用し、硫黄分が 2.0 wt%、リン分が 0.070 wt% となるようにそれぞれ調製したものをを用いた。なお、いずれの油剤も 40°C 動粘度は 50 mm²/s となるように調整している。一例としてサンプル①の顕微鏡写真を Fig. 2 に示す。今回の XAFS 測定では、この摩耗痕上の付着物や添加剤反応物に焦点を置き測定をおこなった。

Table 1 測定サンプル一覧

サンプル	四球試験条件	試験油剤の詳細			
		硫黄系添加剤	硫黄分 [wt%]	リン系添加剤	リン分 [wt%]
①	最大荷重 2,500 N	Type A	2.0	—	—
②		Type B	2.0	—	—
③		Type A	2.0	Type C	0.070
④		Type B	2.0	Type C	0.070
⑤	最大荷重	Type A	2.0	Type C	0.070
⑥	4,000 N	Type B	2.0	Type C	0.070



Sulfurised olefin type



Phosphate type

Fig. 1 極圧添加剤の構造



Fig. 2 サンプル①の様子

測定手法としては P K-edge と S K-edge の二種類の吸収端において、部分蛍光収量法と転換電収量法にておこなった。なお本稿では転換電収量法による S K-edge の XAFS 解析結果を中心に述べる。

3. 結果および考察

サンプル①–④の測定結果を Fig. 3 に示す。まず、種類が異なる硫黄系添加剤を用いた油剤から作製したサンプル①、②を比較すると、どちらのサンプルからも硫化鉄 (FeS) に帰属される 2469 eV の吸収ピークが観測された。硫黄系添加剤とリン系添加剤を組み合わせた油剤から作製したサンプル③、④の場合には、硫化鉄 (FeS) の他に硫酸鉄 (FeSO₄) に帰属される 2481 eV の吸収ピークが観測された。また、2471 eV 付近に吸収ピーク (黄色枠) が別途観測されており、同定までは至っていないが Fe²⁺とは異なるイオン種と S²⁻との化合物³⁾であると推測される。

次に、サンプル⑤、⑥の測定結果を Fig. 4 に示す。比較のため、前述のサンプル③、④も併せて載せている。サンプル⑤、⑥を測定した結果、Fig. 3 の測定結果と同様にいずれのサンプルにおいても硫化鉄 (FeS) に帰属される 2469 eV の吸収ピークが観測され、サンプルによってばらつきもあるが、硫酸鉄 (FeSO₄) に帰属される 2481 eV の吸収ピークも同様に観測された。また、興味深いことに、試験荷重 2,500 N で作製したサンプル③、④から観測された 2471 eV 付近の吸収が試験荷重 4,000 N で作成したサンプル⑤、⑥からは観測されなかった。

以上の測定結果から、

- ・リン系添加剤を組み合わせることで生成する潤滑反応膜 (トライボフィルム) に違いが生まれる (サンプル①–④の比較より)
- ・荷重の違いによって潤滑反応膜 (トライボフィルム) の成分が変化する (サンプル③–⑥の比較より)

といったことが示唆された。今後、XPS や TOF-SIMS を用いて 2471 eV 付近の成分同定をおこない、本油剤の潤滑反応モデルの解明をおこなっていく予定である。

4. 謝辞

本測定は「知の拠点あいち 重点研究プロジェクトIV」の支援により遂行できたものであり、取りまとめにおいて共同研究支援部の杉本貴紀様には大変なご尽力をいただいた。実測定では、共同研究支援部の福岡修様、あいちシンクロトロン光センターの村井崇章様より多大なるご指導を賜った。この場を借りて厚く御礼申し上げる。

5. 参考文献

1. 日本塑性加工学会編：“新塑性加工技術シリーズ3 プロセス・トライボロジー 塑性加工の摩擦・潤滑・摩耗のすべて”, 54–58, コロナ社, (2020)
2. 産業総合技術研究所 化学物質リスク管理研究センター 水圏環境評価チーム：“詳細リスク評価書 短鎖塩素化パラフィン 外部レビュー”, (2004)
3. 松本諭; 石井秀司; 田辺晃生; 河合潤 鉄と鋼, 2007, 93, 132–173.

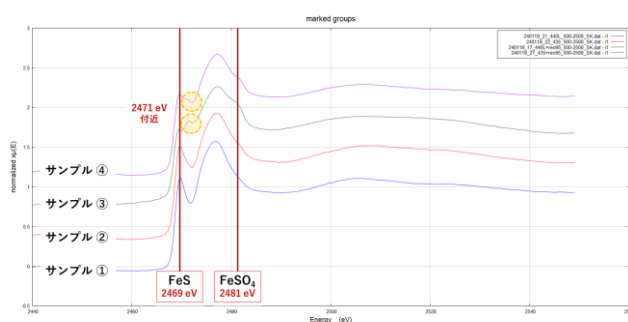


Fig. 3 サンプル①–④の XAFS 測定結果 (S K-edge: 転換電収量法)

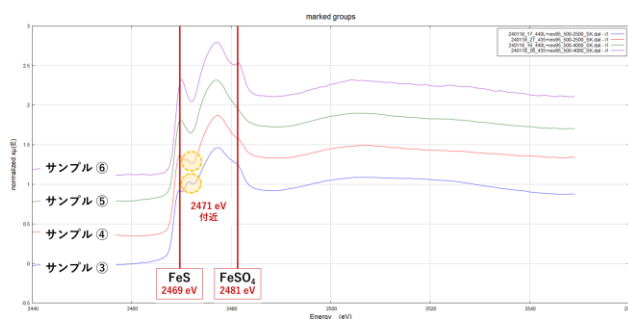


Fig. 4 サンプル③–⑥の XAFS 測定結果 (S K-edge: 転換電収量法)