



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カルシウム系添加剤の反応膜のXAFS分析

加藤 直樹, 荒木 雄也, 谷下 亮太
 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、過塩基性カルシウムスルホネートに代表される添加剤群は、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、極圧条件において生成した硫黄系ならびにカルシウム系添加剤由来の反応物の分析・同定を試みたので報告する。

2. 実験内容

XAFS 分析をおこなった一部のサンプル詳細を 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 2500 N と 4000 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とカルシウム系添加剤を使用し、添加剤量基準で硫黄系添加剤が 5.0 wt%、カルシウム系添加剤が 10 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 動粘度が 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。

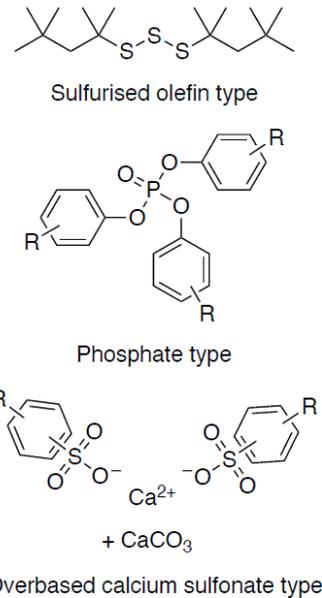


Fig. 1 極圧添加剤の構造例

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	
		硫黄系添加剤量	カルシウム系添加剤量
①	最大荷重 2500 N	5.0 wt%	—
②			10 wt%
③	最大荷重 4000 N		



Fig. 2 サンプル①の摩耗痕

測定手法としては S K-edge と Ca 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子収量法にておこなった。また、分光結晶として S K-edge の測定においては InSb (111)、Ca K-edge の測定においては Ge (111)を用いた。本稿では転換電子収量法による 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①–③の XAFS 測定結果を Fig. 3 に示す。まず、Ca 系添加剤の有無による違いを比較するため、サンプル①および②を測定したところ、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、サンプル②からは硫酸鉄 (FeSO₄) に帰属されると思われる 2480 eV の吸収ピークも併せて観測された。試験油剤中の硫黄系添加剤量が同程度にもかかわらず、サンプル②の測定結果における S/N 比が悪かったことに関しては、金属表面上では添加剤の競争的な吸着・脱離が起こっており、硫黄系添加剤と比べカルシウム系添加剤の吸着が速く、硫黄系添加剤の吸着が阻害されてしまったため、鋼材表面に生成した硫黄量に差が生まれたことが考えられた。

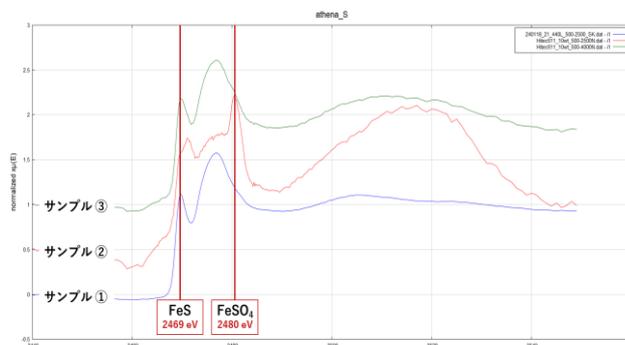


Fig. 3 サンプル①–③の XAFS 測定結果 (S K-edge: 転換電子収量法)

次に試験荷重の違いによる潤滑反応膜の違いを調べるためにサンプル③を作製し測定をおこなった。その結果、サンプル②と比べてより高荷重な条件において作製したサンプル③からは硫化鉄 (FeS) に帰属される 2469 eV の吸収ピークのみが観測される結果となった。また、同一の測定条件にもかかわらず、サンプル②と比べより高荷重な条件において作製されたサンプル③の測定結果における S/N 比が良かったことから、効率よく硫黄系添加剤が金属表面に吸着・反応できる環境にあるためには、添加剤反応場における圧力が重要なファクターであることが推測された。

次に試験荷重の違いによる潤滑反応膜の違いを調べるためにサンプル③を作製し測定をおこなった。その結果、サンプル②と比べてより高荷重な条件において作製したサンプル③からは硫化鉄 (FeS) に帰属される 2469 eV の吸収ピークのみが観測される結果となった。また、同一の測定条件にもかかわらず、サンプル②と比べより高荷重な条件において作製されたサンプル③の測定結果における S/N 比が良かったことから、効率よく硫黄系添加剤が金属表面に吸着・反応できる環境にあるためには、添加剤反応場における圧力が重要なファクターであることが推測された。

以上の測定結果から、

- ・カルシウム系添加剤が存在す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、②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②、③の比較より)

といったことが確認された。

今後は XRF 分析等をおこなうことで、摩耗痕表面に生成された硫黄量・カルシウム量を測定し、試験荷重や添加剤の組み合わせ方による添加剤反応量の違いについて確認していきたいと思う。

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、戸谷晃輔様、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)