

論文

複合添加剤系における境界潤滑膜の
TOF-SIMS 解析

原稿受付 2006年4月20日
 “トライボロジスト” 第51巻 第11号 (2006) 819~825

久保 朋 生
 七尾 英 孝
 南 一 郎
 森 誠 之

岩手大学 工学部応用化学科
 (〒020-8551 岩手県盛岡市上田丁3-5)

市橋 俊彦
 出光興産(株) 営業研究所
 (〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸24-4)

Abstract Antagonistic effect on lubricity of overbased calcium sulfonate by zinc dialkyldithiophosphate (ZnDTP) and polybutenyl succinimide (PBSI) was investigated under boundary lubrication conditions by using a block-on-ring type tribo-tester. It was found that overbased calcium sulfonate reduced friction and wear of steel-steel contacts with its single use whereas they increased with multi-additives. Surface analyses of boundary films by means of TOF-SIMS (Time Of Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy) revealed that the major component of film derived from calcium sulfonate in single use was calcium oxide, whereas it decreased in multi-additives. Especially in the combination with PBSI, the major component of the film was alkylbenzen sulfonate derived from overbased calcium sulfonate. It suggests that the boundary film composed of calcium oxide play a significant role to reduce friction and wear. On the other hand in combination with PBSI, the adsorption of carbonate micelle was blocked by the adsorbed layer of alkylbenzene sulfonate.

1. 緒言

境界潤滑条件下におけるトライボロジー特性は、潤滑剤から生成する境界膜の構造に強く依存することが知られており^{1~4)}、目的に適したトライボロジー特性を得るためには添加剤分子の種類、化学構造、添加量あるいは組合せの適切な選択が必要である。

カルシウムスルホネート(Calcium sulfonate)は最も一般的な金属系清浄剤であり、特に過塩基性のカルシウムスルホネートは酸化防止剤、防錆剤、耐摩耗剤としての機能も有している^{5~8)}。また、ZnDTP は酸化防止剤、極圧剤、腐食防止剤とし

て多くの機械しゅう動部に用いられている添加剤である^{9~12)}。一般に機械しゅう動部に用いる潤滑油では数種類の添加剤が混合して使用されているが、複数の添加剤を混合使用した場合に、各々を単独使用した時に得られた機能がそのまま現れるとは限らない。混合使用における添加剤の複合効果^{13~16)}を基礎的に理解し、実機への応用に結びつけるためには、表面化学の立場から現象を明らかにすることが重要である。

トライボロジーに応用されてきた代表的な表面分析装置として EPMA(電子線マイクロアナライザ)やXPS(X線光電子分光装置)が挙げられる。EPMA は表面から数 μm の深さに存在する元素

TOF-SIMS Analysis of Boundary Film Derived from Multi-Additives

By Tomoo KUBO, Hidetaka NANA, Ichiro MINAMI, Shigeyuki MORI, Department of Chemical Engineering, Iwate University (3-5, Ueda 4 chōme, Morioka-shi, Iwate 020-8551) and Toshihiko ICHIHASHI, Lubricants Research Laboratory, Idemitsu Koran Co., Ltd. (24-4, Anesakikaigan, Ichihara-shi, Chiba 299-0107)

Key Words: TOF-SIMS, boundary lubrication, calcium sulfonate, ZnDTP, PBSI, tribochemistry

の濃度、分布を見ることができる。一方、XPS は表面から 2nm 程度の元素の結合状態やその分布を見ることができる。本研究では近年進歩が著しい表面分析装置の中で、TOF-SIMS(飛行時間型二次イオン質量分析計)を境界膜の化学構造解析に適用した。TOF-SIMS は前述した分析装置に比べて検出感度が高く、表面を非破壊的に分析でき、かつ二次元分解能が $1\mu\text{m}$ であることから、摩擦痕における化学成分の二次元分布すなわち化学イメージを得ることができる。さらに質量分解能が高いという性能を有している^{17,18)}。

ここでは駆動系潤滑油で多用されている添加剤に着目し、トライボロジー特性に対する複合効果と、その境界膜構造について明らかにすることを目的とした。構造解析には上記の特徴を有する TOF-SIMS を利用して、潤滑油添加剤の複合使用時における摩擦痕の化学イメージと TOF-SIMS スペクトルを複合的に解析し、摩擦による材料表面の化学変化を検討した。

2. 実験

2.1 摩擦試験

摩擦試験にはブロックオンリング型試験機を用いた(Fig.1)。リングはほぼ中央まで潤滑油に浸漬されており、摩擦面にはリングの回転により常に潤滑油が供給される。摩擦試験条件を Table 1 に示した。ブロックおよびリングには ASTM D-3704, D-2714 に規定される材料を用いた(Table 2)。また、潤滑油基油には鉱油を使用し、添加剤として過塩基性カルシウムスルホネート、ジアルキルジチオリン酸亜鉛(ZnDTP, R: C4 and C5 primary), ポリブテニルコハク酸イミド(PBSI)の3種類を単独または混合して使用した。

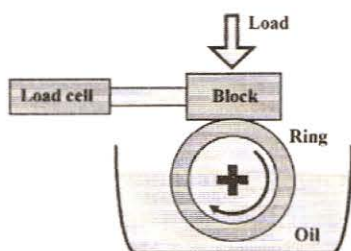


Fig. 1 Block-on-ring type tribo-tester

Table 1 Conditions of tribo-test

| | |
|-----------------------|------|
| Oil temperature, °C | 110 |
| Load, N | 1127 |
| Sliding velocity, m/s | 0.5 |
| Test duration, min | 120 |

Table 2 Properties of block and ring

| | Block | Ring |
|-----|---------------|-------------|
| Re | 58-63 | |
| Rms | 6.00 - 12.00 | 4.00 - 8.00 |
| Ra | 0.22 | — |
| C | 0.17 - 0.22% | 0.90 % |
| Si | 0.20 - 0.35 % | 0.25 % |
| Mn | 0.45 - 0.65 % | 1.00 % |
| Ni | 1.65 - 2.00 % | — |
| Mo | 0.20 - 0.30 % | — |
| Cr | — | 0.50 % |
| W | — | 0.50 % |

潤滑油の性状を Table 3 に示した。なお、過塩基性カルシウムスルホネート添加油を CS, ZnDTP 添加油を ZP, ポリブテニルコハク酸イミド添加油を IM と略語表記した。他の図表も同様の略語を使用した。また、添加剤の構造を Fig.2 に示した。

2.2 TOF-SIMS 分析

境界潤滑膜最表面の化学状態を調べるためにブロックの摩擦痕外部、内部および内外両方を含む境界部の $180 \times 180 \mu\text{m}^2$ の領域3箇所を TOF-SIMS で分析した。摩擦試験後のブロックをヘキサンで超音波洗浄し、付着した油分を除去してから分析を行った。一次イオン源にはガリウムを使用し、イオン照射により発生するポジティブあるいはネガティブの二次イオンを検出し質量スペクトルを得た。その他の TOF-SIMS 分析条件を Table 4 に示した。

3. 結果と考察

3.1 摩擦試験結果

ブロックオンリング型摩擦試験により得られた摩擦係数と摩擦量の関係を Fig.3 に示した。この

Table 3 Properties of lubricant

| Sample oil | Base oil | Overbased calcium sulfonate | ZnDTP | PBSI |
|------------|-----------------|-----------------------------|-------|------|
| | Contents, mass% | | | |
| CS | 98 | 2 | — | — |
| ZP | 98 | — | 2 | — |
| IM | 92 | — | — | 8 |
| CS+ZP | 98 | 1 | 1 | — |
| CS+IM | 95 | 1 | — | 4 |
| ZP+IM | 95 | — | 1 | 4 |
| CS+ZP+IM | 94 | 1 | 1 | 4 |

| Sample oil | Ca | Zn | P | N |
|------------|-------------------|------|------|------|
| | Contents, massppm | | | |
| CS | 3090 | — | — | — |
| ZP | — | 1790 | 1470 | — |
| IM | — | — | — | 1400 |
| CS+ZP | 1550 | 900 | 740 | — |
| CS+IM | 1550 | — | — | 700 |
| ZP+IM | — | 900 | 740 | 700 |
| CS+ZP+IM | 1550 | 900 | 740 | 700 |

CS: Base oil + Overbased calcium sulfonate

ZP: Base oil + ZnDTP

IM: Base oil + PBSI

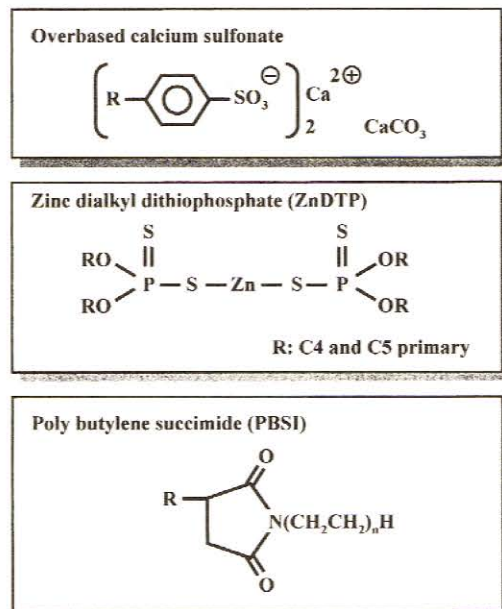


Fig.2 Chemical structure of additives

Table 4 Conditions of TOF-SIMS measurement

| | |
|---------------------------------|--------------------|
| Primary ion beam energy, keV | 15 |
| Area of analysis, micron square | 180 |
| Time of analysis, min | 10 |
| Mass range of acquisition | 0-3000 |
| Secondary ion polarity | Positive, Negative |

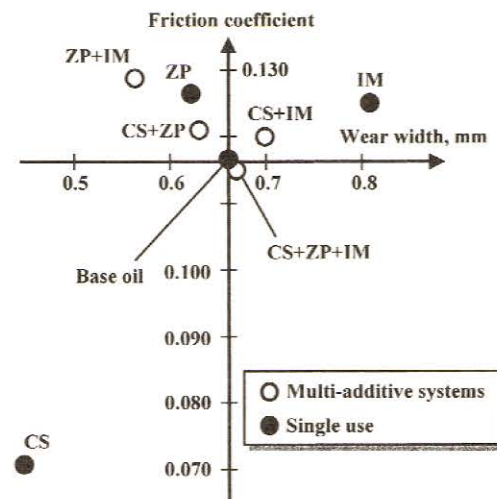


Fig.3 Relationship between wear width and friction coefficient

図では、左上の方向が摩耗を抑制しながら高 μ を実現できる領域である。過塩基性カルシウムスルホネートを基油に単独添加した場合が摩擦係数および摩耗量共に最も低く、PBSIを基油に単独添加した場合に摩耗量が最も多かった。

過塩基性カルシウムスルホネートに ZnDTP あるいは PBSI を添加した場合、摩擦係数は高くなった。特に過塩基性カルシウムスルホネートと ZnDTP の組合せでは、基油に比べて摩擦係数を高く維持しながら摩耗量を減少させることができた。過塩基性カルシウムスルホネートと PBSI の組合せでは基油に比べて摩耗量が増加したが、3種類の添加剤混合時には摩擦係数、摩耗量共に基油とほぼ同等であった。また、ZnDTP に PBSI を混合した場合が全ての組合せの中で最も摩擦係数が高く、摩耗量もカルシウムスルホ

ネート単独添加時に次いで少なかった。

以上の結果から、摩擦界面で形成された各添加剤由来の境界潤滑膜の組成、性質がトライボロジー特性を支配する大きな因子であると考えられ、表面化学分析により、これらの境界潤滑膜を解析した。次節に境界潤滑膜の表面化学分析結果を述べる。

3.2 TOF-SIMS 分析結果

多くのフラグメントイオンを精査した結果、過塩基性カルシウムスルホネートに由来する Ca^+ や SO_3^- , ZnDTP に由来する Zn^+ や PO_2^- , さらに PBSI の長鎖アルキル基に由来する C_xH_y^+ イオン等が検出された。この中で複合系においてスペクトルに最も顕著な違いが見られた過塩基性カルシウムスルホネートの成分について以下詳細に検討した。

過塩基性カルシウムスルホネートを単独で添加した時の摩擦痕の TOF-SIMS 化学イメージを Fig.4 に示した。これらは過塩基性カルシウムスルホネートおよびブロック材由来のフラグメントイオンである。 Ca^+ イオンおよび O^- イオンは摩擦痕外部よりも内部で強度が高く、逆に Fe^+ イオン、 SO_3^- イオンは内部よりも外部で強度が高かった。これ

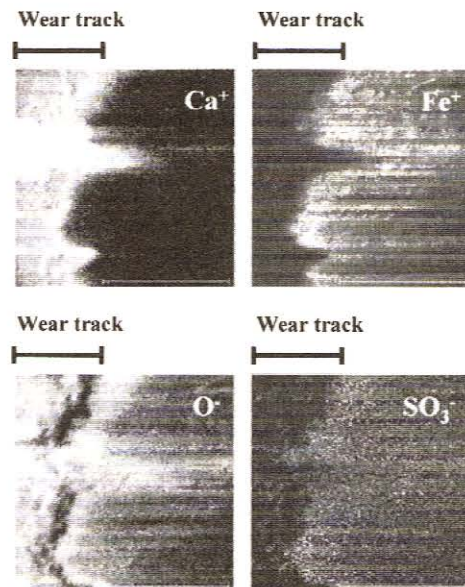


Fig. 4 Chemical images by TOF-SIMS
Sample: CS, 180 μm square

は摩擦痕内部で Ca や O を含む反応膜が多く形成されていることを示している。 Fe^+ イオンの強度が摩擦痕外部よりも内部で低かったことは、Ca や O を含む反応膜が形成されたため、ディスク下地の鉄が検出されにくくなったためである。また、 SO_3^- イオンはスルホネート分子に由来するフラグメントイオンであるが、摩擦痕内部より外部で強く検出されたことから、外部には未反応の過塩基性カルシウムスルホネート分子が吸着しやすいか、あるいは摩擦することにより内部でトライボ化学反応を起こしたことを示している。

摩擦痕内部の Ca^+ イオンと Fe^+ イオンの強度を Fig.5 に示した。なお、これらは全イオン強度に対する相対強度である。 Ca^+ イオンは過塩基性カルシウムスルホネート単独添加時が最も相対強度が高く、他の添加剤の混合により Ca^+ イオンの相対強度は低下し、ディスク下地に由来する Fe^+

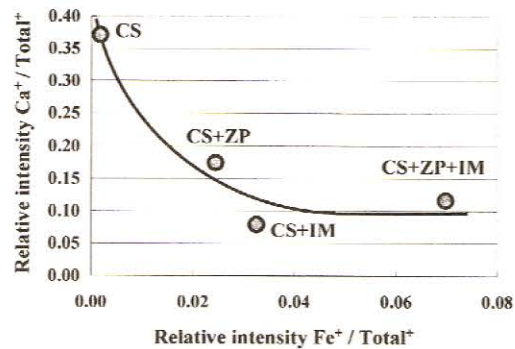


Fig. 5 Relative intensity of Fe^+ and Ca^+

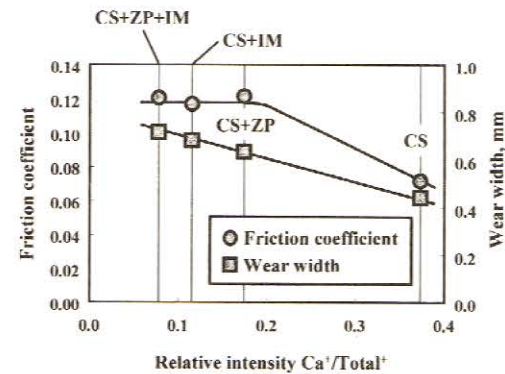


Fig. 6 Relative intensity of Ca^+
vs tribological properties

イオン相対強度は Ca^+ イオン相対強度と逆の相関を示した。この結果より、Ca を含む反応膜は過塩基性カルシウムスルホネート単独添加時に最も厚く形成され、他の添加剤を混合することにより、反応膜中のカルシウム成分が減少することがわかった。

カルシウムがトライボフィルムの重要な成分と考え、 Ca^+ イオン相対強度とトライボロジー特性の関係を Fig.6 に示した。 Ca^+ イオン相対強度の増加と共に摩擦は減少している。 Ca^+ イオン相対強度が最も大きい場合、すなわち過塩基性カルシウムスルホネート単独添加時に摩擦係数は最も低く、摩擦量も少なかった。また、過塩基性カルシウムスルホネートに ZnDTP を混合することにより Ca^+ イオン相対強度は 0.38 から 0.17 に減少し、摩擦係数は上昇した。 Ca^+ イオン相対強度が 0.12 以下である他の 2 種類の組合せにおいては摩擦係数が上昇したが、0.17 以上の 2 種類の組合せに比べて摩擦量は多かった。以上の結果は、Ca を含むトライボフィルムがトライボロジー特性に影響することを示している。

そこで摩擦痕内部の TOF-SIMS ポジティブイオンマスペクトルについて、高質量分解モード ($M/\Delta M=5000$, Al^+) で化合物解析した。この中で、 CaO^+ イオンに興味深い結果が見出された (Fig.7)。すなわち、過塩基性カルシウムスルホ

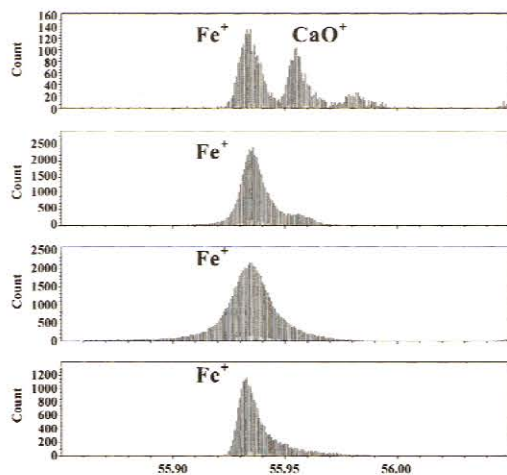


Fig. 7 Positive ion spectra of TOF-SIMS
m/z=55.85-56.05

ネート単独添加時においてのみ Fe^+ イオン近傍に CaO^+ イオンが検出され、他の組合せではそれは殆ど見られなかった。 Fe^+ ($m/z=55.93$)イオンと CaO^+ ($m/z=55.96$)イオンは質量電荷比において僅か0.03しか違い無いが、通常の質量分析計では区別が難しいけれども、TOF-SIMS では区別が可能であり、化学種の同定に有効であることがわかる。 CaO は過塩基性カルシウムスルホネート本来の構造の中には含まれず (Fig.2)、吸着成分のある摩擦痕外部からも検出されなかった。これは過塩基性カルシウムスルホネートあるいは CaCO_3 の吸着成分ではなく、トライボ化学反応によって形成された $\text{CaO}^{(19)}$ と考えられる〔式(1)〕。



一方、ネガティブイオンからも摩擦面の化学種に関する興味深い結果が得られた。過塩基性カルシウムスルホネート単独添加時のネガティブイオンマスペクトル (Fig.8) から、質量電荷比 79.96 に SO_3^- イオンが、200 付近にアルキル鎖部分が CH_2 ($m/z=14$)ごとに断片化したアルキルベンゼンスルホン基 (①~⑤)に相当)が同定された。

Figure 9 には各配合油における SO_3^- イオンに対する Ca^+ イオンおよび R-SO_3^- イオン強度の相関図を示した。 R-SO_3^- イオンが SO_3^- イオンと共に

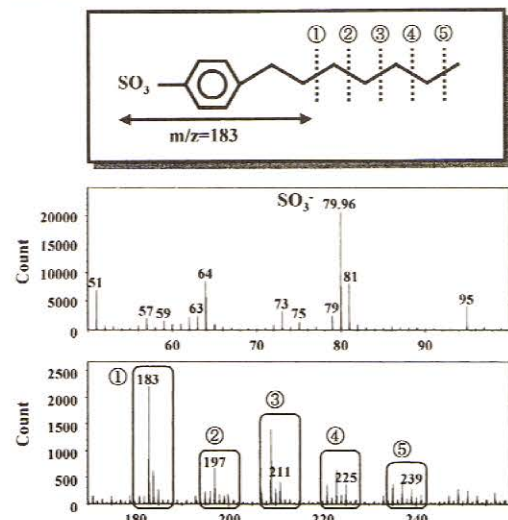


Fig. 8 Negative ion spectra of TOF-SIMS
m/z 50-100, 170-260, Sample: CS

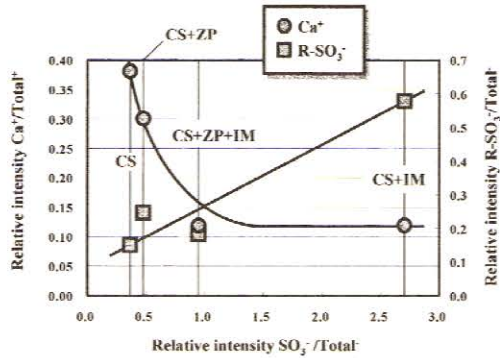


Fig. 9 Relative intensity of SO_3^- vs Ca^+ and R-SO_3^-

増加していることから、摩擦面にはスルホネートが吸着し、その量は共存する添加剤に依存することを示している。PBSIを混合することにより SO_3^- イオンの相対強度が増加し、 Ca^+ イオンの相対強度が減少したことから、PBSI共存によって界面活性剤としてのスルホネートの吸着は増加するが、カルシウム成分を含む反応皮膜の形成は抑制されたと考えられる。過塩基性カルシウムスルホネート単独添加時に比べ、PBSIを混合することにより摩擦係数は高くなったことから(Fig.3)、摩擦低減効果に関しては R-SO_3^- よりもCaが関与していると考えられる。すなわちこれらの結果は、界面活性剤であるカルシウムスルホネートの油性効果よりもカルシウムを含む反応膜による潤滑効果が重要であることを示唆している。

過塩基性カルシウムスルホネートの反応モデルをFig.10に示した。過塩基性カルシウムスルホネートを基油に単独添加した場合(Ⓐ)、摩擦痕内部から Ca^+ イオン、 CaO^+ イオン、 O^- イオンが強く検出されたことから、 CaCO_3 のトライボ化学反応に由来するCaOを含む境界膜が形成されていると考えられる。一方、過塩基性カルシウムスルホネートに他の添加剤、特にPBSIを混合した場合(Ⓑ)にアルキルベンゼンスルホニル基に由来するフラグメントイオンが強く検出された。これは過塩基性カルシウムスルホネートのミセル構造がPBSIとのイオン交換によって分解され、それが摩擦面に吸着し、 CaCO_3 を含むミセルの吸着を妨げたと推察される。

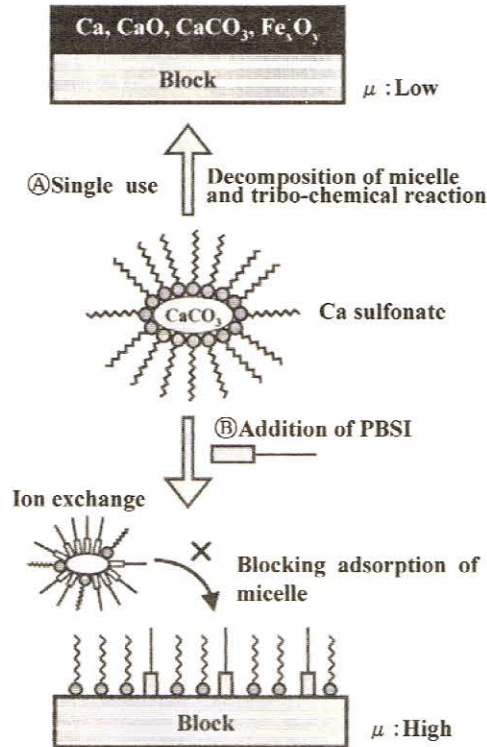


Fig. 10 Model structure of boundary films formed from overbased calcium sulfonate

4. まとめ

過塩基性カルシウムスルホネート、ZnDTP およびPBSIを添加した潤滑油中で、ブロックオンリング試験機により潤滑試験を行った。その結果、複合効果によるトライボロジー特性の変化が観察された。また、今回は過塩基性カルシウムスルホネートのトライボ化学反応に由来する境界潤滑膜の構造に着目し、試験後のブロック表面をTOF-SIMSで分析した。その結果、吸着および反応に由来する特徴的フラグメントイオンを、それぞれ検出することができた。以下に詳細を簡条書きで示す。

- (1) 過塩基性カルシウムスルホネートのアルキルベンゼンスルホニル基に由来するフラグメントイオンを検出することができた。
- (2) 過塩基性カルシウムスルホネートを基油に単

独添加した場合、摩擦面には CaCO_3 の反応に由来する CaO を成分とする境界膜が形成された。また、この境界膜が過塩基性カルシウムスルホネートが優れた耐摩耗効果と摩擦係数を下げる効果を示したことの一つの要因であると考えられる。

- (3) 過塩基性カルシウムスルホネートに他の添加剤を混合することにより境界膜の CaO 量が低下し、摩擦係数は高くなり、摩耗量は増加した。 CaO 膜がトライボロジー特性を左右する原因の一つであると考えられる。

謝 辞

本研究は経済産業省の委託事業である「低摩擦損失高効率駆動機器のための材料表面制御技術の開発」の中で行われたものである。

文 献

- 1) D.DOWSON: History of Tribology, Professional Engineering Publishing (1998) 365.
- 2) S.M.HSU & R.S.GATES: Boundary Lubricating Films; Formation and Lubrication Mechanism, Tribology International, 38 (2005) 305.
- 3) R.B.CHOUDHARY & M.K.JHA: Action Mechanisms of Boundary Lubrication Additives - A Review, Part 1, Lubrication Science, 16 (2004) 405.
- 4) R.B.CHOUDHARY & M.K.JHA: Action Mechanisms of Boundary Lubrication Additives - A Review, Part 2, Lubrication Science, 17 (2004) 5.
- 5) K.TAMURA: The Influence of Overbased Detergent Additives on the Wear of Cast Iron Material for Diesel Engines, Lubrication Engineering, 41 (1985) 599.
- 6) H.HONG, A.T.RIGA, J.M.CAHOON & J.N.VINCI: Evaluation of Overbased Sulfonates as Extreme-Pressure Additives in Metalworking Fluids, Lubrication Engineering, 49 (1993) 19.
- 7) S.P.O'CONNOR, J.CRAWFORD & C.CANE: Overbased Lubricant Detergents - a Comparative Study, Lubrication Science, 6 (1994) 297.
- 8) A.B.VIPPER, S.J.COOK, A.K.KARAULOV, D.J.MORETON, O.A.MISCHUK & R.LEAHY: Tribological Performance and Mechanism of Action of Overbased Detergents, Lubrication Science, 9 (1997) 207.
- 9) M.A.NICHOLLS, T.DO, P.R.NORTON, M.KASRAI & G.M.BANCROFT: Review of the Lubrication of Metallic Surfaces by Zinc Dialkyl-dithiophosphates, Tribology International, 38 (2005) 15.
- 10) H.FUJITA, R.P.GLOVNEA & H.A.SPIKES: Study of Zinc Dialkyldithiophosphate Antiwear Film Formation and Removal Process, Part 1, Tribology Transactions 48 (2005) 558.
- 11) H.FUJITA, R.P.GLOVNEA & H.A.SPIKES: Study of Zinc Dialkyldithiophosphate Antiwear Film Formation and Removal Process, Part 2, 48 (2005) 567.
- 12) H.SPIKES: The History & Mechanisms of ZDDP, Tribology Letters, 17 (2004) 469.
- 13) S.S.V.RAMAKUMAR, N.AGGARWAL, A.M.RAO, A.S.SARPAL, S.P.SRIVASTAVA and A.K.BHATNAGAR: Studies on Additive-Additive Interactions; Effects of Dispersant and Antioxidant Additives on the Synergistic Combination of Overbased Sulphonate and ZDTP, Lubrication Science, 7 (1994) 25.
- 14) P.A.WILLERMET, D.P.DAILEY, R.O.CARTER III, P.J.SCHMITZ, W.ZHU, J.C.BELL & D.PARK: The Composition of Lubricant-derived Surface Layers Formed in a Lubricated Cam/Tappet Contact II. Effects of Adding Overbased Detergent and Dispersant to a Simple ZDTP Solution, Tribology International, 28(1995) 163.
- 15) N.HAN, L.SHUI, W.LIU, Q.XUE & Y.SUN: Study of the Lubrication Mechanism of Overbased Ca Sulfonate on Additives Containing S or P, Tribology Letters, 14 (2003) 269.
- 16) I.MIMAMI, T.ICHIHASHI, T.KUBO, H.NANAO & S.MORI: Tribochemical Approach Toward Mechanism for Synergism of Lubricant Additives on Antiwear and Friction Reducing Properties, Life Cycle Tribology, edited by D.Dowson, M.Priest, G.Dalmaz, A.A.Lubrecht, Elsevier (2005) 259.
- 17) P.CONG, T.KUBO, H.NANAO, I.MINAMI & S.MORI: Tribological Performance and Transfer Behavior of Lubricating Oils at Head-disk Interface under Volatile Organic Contamination, Tribology Letters, 19(2005)299.
- 18) A.BENNINGHOVEN, B.HAGENHOFF & E.NIEHUIS: Surface MS; Probing Real-world Samples, Analytical Chemistry, 65 (1993) 630.
- 19) A.T.RIGA, H.HONG, R.E.KORNBREKKE, J.M.CAHOON & J.N.VINCI: Reactions of Overbased Sulfonates and Sulfurized Compounds with Ferric Oxide, Lubrication Engineering, 49 (1993) 65.