

論文

複合添加剤系における境界潤滑膜の TOF-SIMS 解析 (第 2 報)

— 深さ方向の化学組成分析 —

原稿受付 2007 年 4 月 2 日

“トライボロジスト” 第 52 巻 第 12 号 (2007) 871~879

久保朋生
七尾英孝
南一朗
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 4 丁目 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 Over-based calcium sulfonates, dibenzyl disulfide and tricresyl phosphates were employed as additives by multi- or single use. It was found that reduction of wear and increase of friction at the same time, which is desirable for CVT fluids, can be achieved by adequate formulation of additives. TOF-SIMS analysis of the wear track was conducted to understand the chemical composition of the boundary lubrication film generated by the tribochemical reactions of the additives. The depth profile of the boundary lubrication film was also acquired by an etching technique. The analysis revealed that the profile of the boundary lubrication film depends on the film precursors, the additive(s). It was suggested that wear and friction can be controlled independently by designing the boundary lubrication film, which derived from additive(s).

1. 緒言

摩擦特性を制御する潤滑油添加剤は、一般に摩擦係数を低くすることを目的として使用される。一方 CVT (Continuously Variable Transmission) に代表される動力伝達機構においては高い摩擦係数を必要とする。そのような場合、しゅう動部の摩擦材表面に加工を施し、物理的に摩擦係数を高くすることが一般的である。しかし、この方法による高摩擦化は摩耗が進むにつれて効果が減衰、消滅することから、耐久性あるいは長寿命化という点に問題がある。また、表面加工に掛かる経費も量産を妨げる大きな問題点となる。表面加工を必要とせず、従来の摩擦材を使用し、さらに摩擦を抑制しながら高摩擦化を可能とする技術が望まれる。

これまでの研究において我々は、一般的な添加剤である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、ポリブテニルコハク酸

イミドの 3 種類を組み合わせることによる摩擦特性の変化を調べ、その主因となる境界潤滑膜を化学構造分析した^{1, 2)}。添加剤の一つとして使用した過塩基性カルシウムスルホネートは最も一般的な金属清浄剤であり、耐摩耗剤としても優れた機能を有している^{3~7)}。また鋼材同士の摩擦においては摩擦係数を低くする効果を示すことが知られている⁸⁾。

本研究では汎用の鋼材を使用し、その摩擦特性について調べた。配合においては前報¹⁾と同じ過塩基性カルシウムスルホネート (OBSC) と、これに新しく添加剤としてジベンジルジスルフィド (DBDS) およびトリクレジルホスフェート (TCP) を使用した。なお、DBDS は極圧添加剤として、TCP は耐摩耗剤として一般的に用いられている。分析には質量分解能、空間分解能共に優れた飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS: Time Of Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy) を使用した。

TOF-SIMS Analysis of Boundary Lubrication Film Derived From Multi-Additives (Part 2) — Chemical Analysis with Depth Profiling —

By Tomoo KUBO, Hidetaka NANAŌ, 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 Kosan Co., Ltd. (24-4, Anesakikaigan, Ichihara-shi, Chiba 299-0107)

Key Words: TOF-SIMS, boundary lubrication, calcium sulfonate, dibenzyl disulfide, tricresyl phosphate, tribochemistry

Table 1 Conditions of tribo-test

Sliding velocity, m/s	0.5
Load, N	1127
Oil temperature, °C	110
Time, min	20
Contact pressure, GPa	0.3

2. 実験

摩擦試験は ASTM D-3704, D-2714 にしたがってブロックオンリング型摩擦試験機を使用して行った¹⁾。リングはほぼ中央まで潤滑油に浸漬されており、リングの回転により摩擦面には常に潤滑油が供給される。試験条件を Table 1 に示した。また、潤滑油基油には水素化精製法により製造したパラフィン系鉱油を使用した。各試料油の組成を Table 2 に、添加剤として使用した過塩基性カルシウムスルホネート (OBCS)、二硫化ジベンジル (DBDS) およびトリクレジルホスフェート (TCP) の構造を Fig. 1 に示した。また、本研究で使用した 5 種類の試料油の動粘度は 5cSt であり、添加剤を加えたことによる動粘度の大きな違いは見られなかった。

TOF-SIMS を用いて境界潤滑膜の化学構造分析を行った。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。分析箇所は摩擦痕の内部、境界部、外部の 3 箇所である。また、エッチングにより深さ方向の分析も行った。分析条件の詳細を Table 3 に示した。

3. 結果と考察

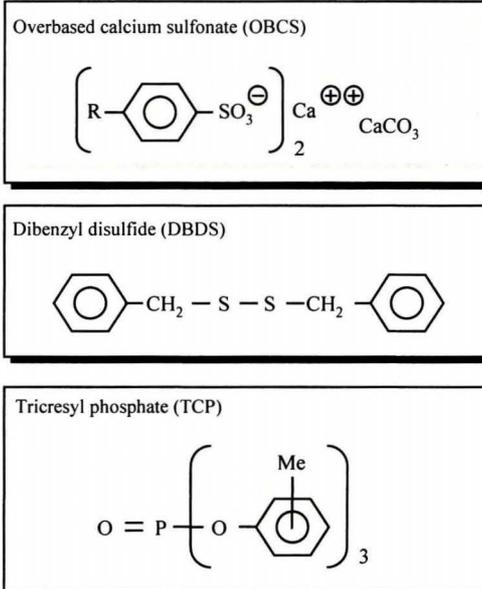


Fig. 1 Chemical structure of additives

3.1 摩擦試験結果

ブロックオンリング型摩擦試験機により得られた摩擦係数および比摩耗量の関係を Fig. 2 に示した。摩擦試験は 5 ないし 10 回行い、摩擦係数および摩耗量の誤差範囲は 10%以内であった。DBDS あるいは TCP を単独で使用した場合は高い摩擦係数を示し、OBCS 単独使用では摩擦係数および比摩耗量は共に低かった。TCP に OBCS を混合した場合、TCP を単独で使用した場合と比較して同程度の高い摩擦係数を維持しながら約 30% 耐摩耗性が向上した。一方 DBDS に OBCS を混合した場合、OBCS の耐摩耗性を維持しながら摩擦係数は DBDS 単独使用よりも約 40%減少した。添加剤の種類、組合せを変えることによって顕著な違いが見られたことから、摩擦面に形成された境界

Table 2 Chemical components of lubricant

Sample code	OBCS	DBDS	TCP	DBDS+OBCS	TCP+OBCS
Mineral oil 150N, mass%	99.0	99.8	99.7	98.8	98.7
Overbased calcium sulfonate, mass%	1.0			1.0	1.0
Dibenzyl disulfide, mass%		0.2		0.2	
Tricresyl phosphate, mass%			0.3		0.3

Table 3 Conditions of TOF-SIMS measurement

Primary ion source	Ga
Primary ion beam energy, keV	15
Area of analysis, micron square	25, 180
Area of etching, micron square	80
Etching rate (in Si/Mo conversion), nm/s	0.3
Depth, nm	0-750
Mass range of acquiring	0-3000
Secondary ion polarity	Positive, Negative

潤滑膜の化学構造が、使用する添加剤により異なると考えられる。そこで以下、境界潤滑膜の化学構造を TOF-SIMS で分析した。

3.2 TOF-SIMS 分析

TOF-SIMS は化学イメージとマスペクトルの両方からトライボフィルムの化学構造情報を得ることが可能な分析装置である。前者ではフラグメントイオンの二次元的な分布の情報を得ることができ、後者ではその種類や相対強度から膜成分の構造解析や相対量の比較が可能である。以下に結

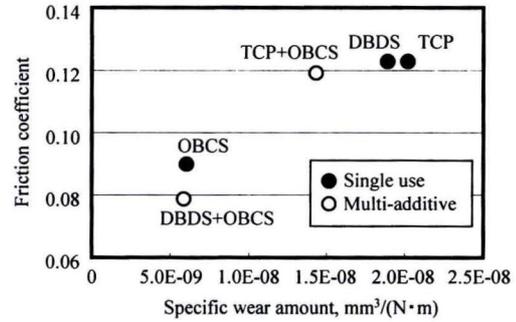


Fig. 2 Relationship between friction and wear

果の詳細を示す。

3.2.1 二次イオンマスペクトル

Figure 3 に各添加剤を単独使用した場合の、質量電荷比 0~80 における摩擦痕内部のマスペクトルを示した。ポジティブイオンにおいて、OBCS を使用した場合は Ca⁺イオンが特に強く検出された。一方、DBDS または TCP を単独で使用した場合は、ブロック材に由来する Fe⁺イオンが強く検出された。OBCS 単独使用時に Fe⁺イオンの強度が低かったことは、摩擦面にカルシウムを含む厚い境界潤滑膜が形成されたためと考えられる。

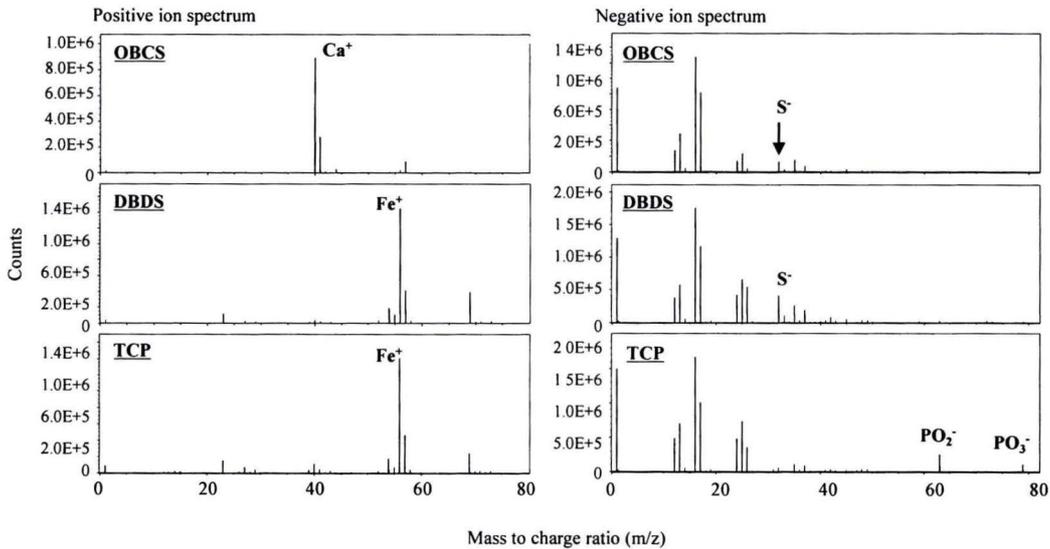


Fig. 3 TOF-SIMS spectra of samples (m/z 0-80, wear track, 25 micron meters)

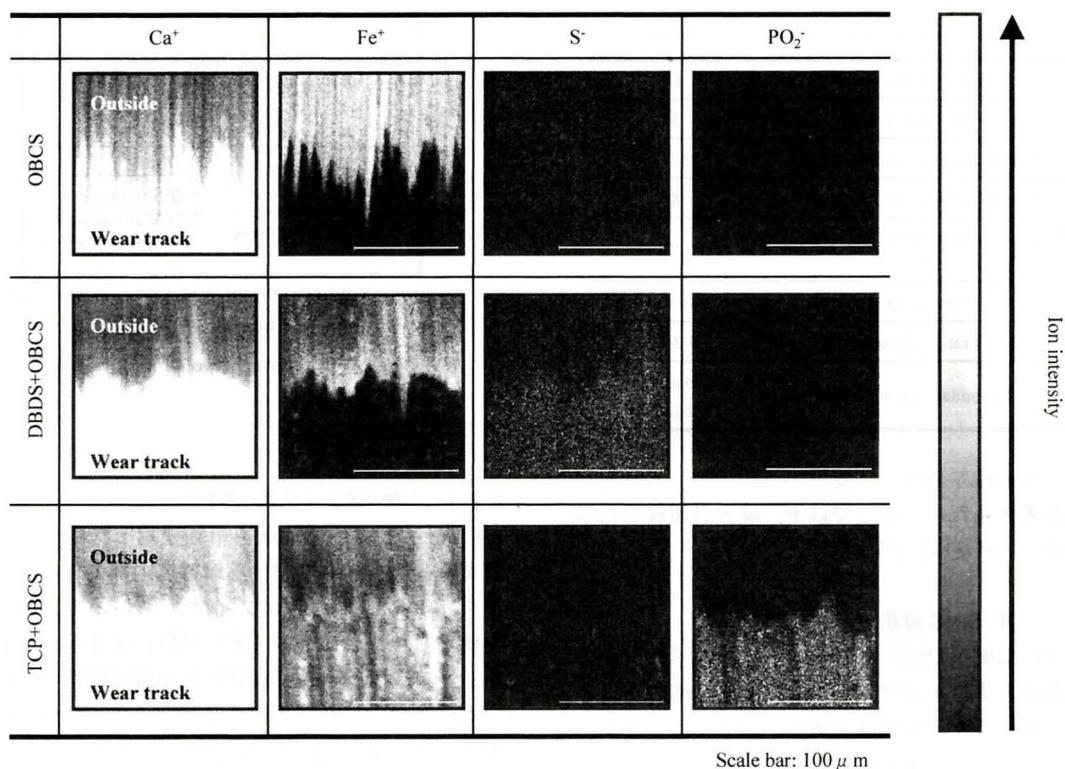


Fig. 4 Chemical images obtained by TOF-SIMS

ネガティブイオンでは、 S^- イオンと PO_3^- イオンの検出強度に顕著な違いが見られた。前者は OBCS のスルホニル基あるいは DBDS に由来するフラグメントイオンであるが、DBDS 単独使用において特に強度が高かったことから、この場合は DBDS 由来の硫黄成分が境界潤滑膜に多く含まれていることがわかった。また、ポジティブイオンで Fe^+ の強度が高かったことから、鉄の硫化物が生成したと考えられる。一方、 PO_2^- は TCP に由来するフラグメントイオンと考えられるので、摩擦痕内部でリン酸成分を含む境界潤滑膜が形成されたと推察される。

3. 2. 2 二次イオンイメージ 前項においての Ca^+ イオン等の代表的な二次イオンについて、摩擦痕境界部における化学イメージ分析を行った (Fig. 4)。

Ca^+ イオンは全てのサンプルにおいて摩擦痕外部よりも内部で強度が高く、Ca を含む境界潤滑

膜が形成されたことを示している。

ブロック材の鋼に由来する Fe^+ イオンは、OBCS 単独および DBDS+OBCS においては摩擦痕内部でほとんど無く、カルシウムを含む厚い境界潤滑膜が摩擦面に形成されたことを示している。一方、TCP+OBCS では摩擦痕内外の Fe^+ イオン強度差が小さく、外部よりもむしろ内部で若干 Fe^+ の強度が高かった。これは酸化膜や有機汚染物が残存する摩擦痕外部よりも、より薄い境界潤滑膜が内部で形成されたために内部の強度が高かったか、あるいは鉄成分を含む境界潤滑膜が内部に形成されたと推察される。

S^- イオンは DBDS+OBCS において摩擦痕内外に差が見られた。これより、DBDS+OBCS においては DBDS に由来する硫黄成分が境界潤滑膜に多く含まれていることがわかった。

また、TCP+OBCS では、TCP に由来する PO_2^- および PO_3^- イオンが摩擦痕外部よりも内部で強く検出

された。なお、この両イオンの分布は同じであったので Fig. 4 には前者のみを示した。Fig. 3 において摩擦痕内部で PO_4^- イオンが検出されたが、化学イメージにおいて摩擦痕内外で違いが見られたことから、TCP の吸着またはトライボ化学反応は摩擦により促進されることがわかった。

3.2.3 TOF-SIMS 深さ方向分析 境界潤滑膜の膜厚および深さ方向の化学構造分析をするために、エッチングによる深さ方向分析を行った。エッチングは Ga^+ イオンで行い、エッチングレートは既報⁸⁾で算出した Si/Mo 層状サンプルにおける換算値を適用した (Table 3)。なお、Si 層と Mo 層ではエッチングレートは殆んど同じであった。本研究においても、膜の成分によりエッチングレートは多少異なると考えられるが、これを境界潤滑膜のおおよその厚さを示すパラメータとした。

[Fe^+ イオン] はじめに下地の鋼に由来する Fe^+ イオンの相対強度を示した (Fig. 5)。横軸は表面からの深さであり対数目盛で示してある。摩擦痕外部においては、ばらつきはあるものの全てのサンプルで強度が徐々に高くなり、サンプルによる差は認められなかった。鋼の表面に酸化物や有機汚染物、あるいは吸着した添加剤分子が 100nm 程度の厚さで存在していたと考えられる。一方、摩擦痕内部において OBCS 単独使用では表面から約 450nm を超えた所で Fe^+ イオン強度が急に高くなったことから、下地の鋼に達したか、あ

るいは下層部に鉄を含む膜が形成されたと考えられる。DBDS あるいは TCP をそれぞれ単独使用した場合は OBCS 単独使用に比べて Fe^+ イオン強度が高かったことから、鉄成分を含む境界潤滑膜が形成されたと考えられる。DBDS と OBCS を混合した場合、表面近傍では Fe^+ イオンの強度が低かったが、OBCS を単独で使用した時よりも早い段階の約 20nm から上昇し始めたことから、OBCS 単独使用時よりも薄い境界潤滑膜が形成されたか、あるいは膜の下層部において鉄を含む境界潤滑膜が形成されたと考えられる。これに対して、TCP と OBCS を混合した場合、強度が増加し始める深さから膜厚は OBCS 単独使用時と同程度であったが、膜内の Fe^+ イオンの強度は比較的高かった。これより、TCP 単独使用時と同様に境界潤滑膜は鉄成分をその構造の中に含むことを示している。

[CaO^+ イオン] CaO^+ イオンは主として過塩基性カルシウムスルホネートの分解反応生成物に由来することを既報で示した^{1, 8)}。過塩基性カルシウムスルホネートはミセル構造をとっており、その中心に位置する $CaCO_3$ がトライボ化学的に分解し CaO を生成する。Figure 6 に CaO^+ イオンのデプスプロファイルを示した。摩擦痕内部において、OBCS を単独で使用した時よりも DBDS や TCP を混合すると CaO^+ イオンの強度は高くなるが、単独では 450nm においても検出されたのに対し、後者では 240nm までしか検出されなかったことから、

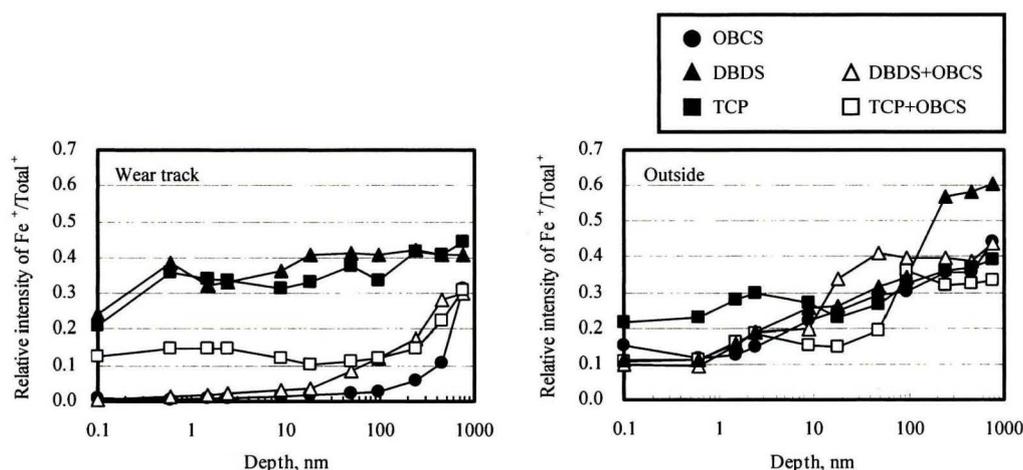
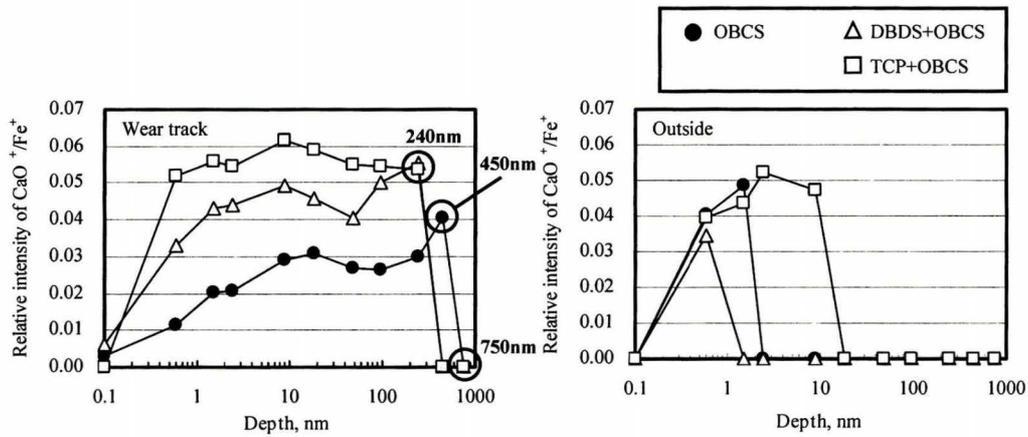


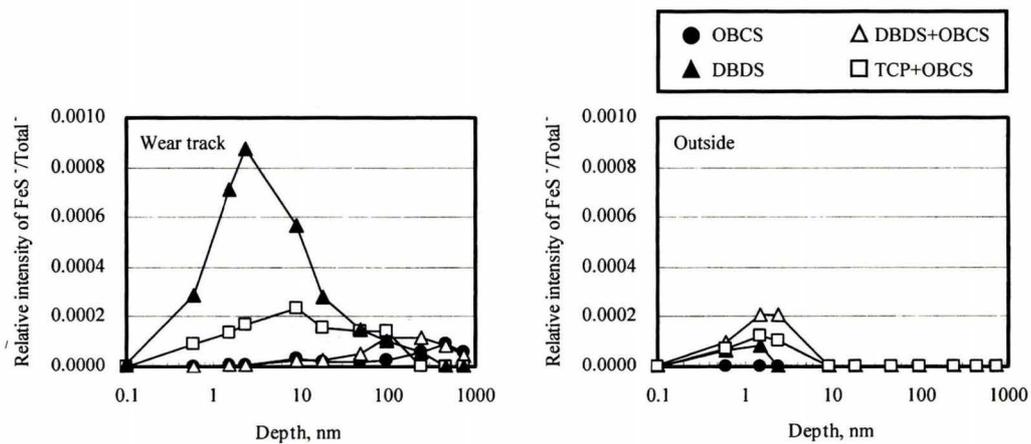
Fig. 5 Depth profiles of Fe^+ ion

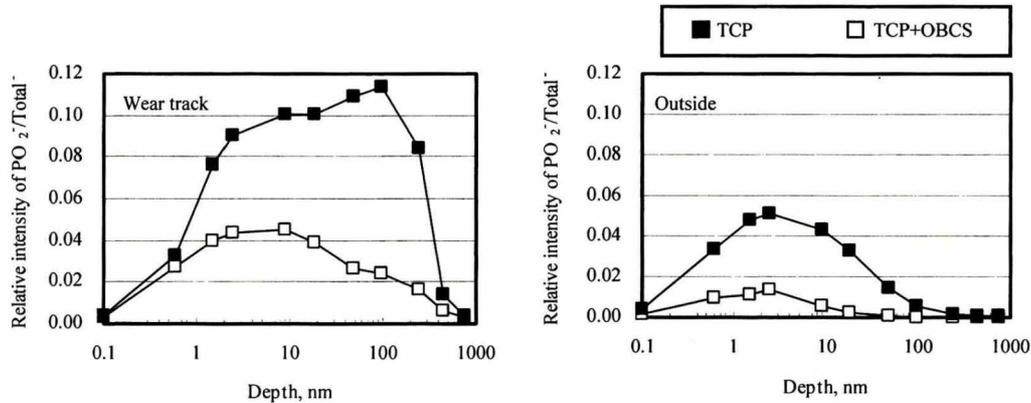
Fig. 6 Depth profiles of CaO^+ ion

混合することにより膜厚は単独の半分程度になったと考えられる。一方、摩擦痕外部からも CaO^+ イオンは検出されたが、その厚さは 10nm 以下と内部に比べて薄かった。つまり厚い CaO を含む膜の形成にはトライボ化学反応が関与していたと言える。

[FeS^- イオン] Figure 7 に FeS^- イオンのデプスプロファイルを示した。摩擦痕外部においては FeS^- イオンの強度は弱く、膜厚も薄かった。一方、摩擦痕内部においては DBDS を単独で使った場合に表層部から数 nm の部分で外部の数倍、強度が高くなった。DBDS を単独使った場合は膜と

金属の界面において硫化鉄が多く形成されたと考えられる。また、TCP+OBCS においても、表層部で FeS^- イオンが検出された。Figure 5 において、TCP+OBCS では膜内に Fe^+ イオンが比較的強く検出されたことから、トライボ化学反応により Fe 上にスルホン酸の膜が形成されたか、あるいは一次イオン照射により表面の複数の成分が活性化されて生成した FeS^- が検出されたものと考えられる。一方、DBDS+OBCS においては、100nm 付近から FeS^- イオンが検出され、750nm においてもまだ検出された。境界潤滑膜と金属の界面付近で硫化鉄が形成されていることを示している。

Fig. 7 Depth profiles of FeS^- ion

Fig. 8 Depth profiles of PO_2^- ion

[PO_2^- イオン] Figure 8にTCPの吸着あるいは反応に由来する PO_2^- イオンのデプスプロファイルを示した。摩擦痕外部においても PO_2^- イオンが検出されたが、これは鋼材料本来の表面、すなわち酸化鉄にTCP自体が吸着していたことを示している。摩擦痕内部においてTCPを単独で使用した場合は PO_2^- イオンは約240nmまで強く検出され、450nm以上では殆ど検出されなかったことから、膜厚は240~450nmと考えられる。また、摩擦痕外部よりも内部で PO_2^- イオンの強度が高かったことより、トライボ化学反応によりTCPの吸着が促進されたか、あるいは Fe^+ イオン (Fig. 5)の結果からリン酸鉄のような反応物が生成したと推察される。一方、TCPとOBSCSを混合した場合は、TCP単独使用に比べて PO_2^- イオンの強度が低かったことから、OBSCSによりTCPの吸着や反応が抑制されたと考えられる。また、 CaO^+ のデプスプロファイル (Fig. 6)とも対応していることから、リン酸カルシウムの生成も示唆される。

4. 境界潤滑膜構造と摩擦特性

ブロックオンリング型摩擦試験機により得られた摩擦特性、およびTOF-SIMSによる境界潤滑膜の化学構造分析結果から以下の知見を得た。また、Fig. 9に摩擦係数、摩耗量に対応させた境界潤滑膜の構造モデル図を示した。

[OBSCS 単独] 摩擦係数は低く比摩耗量も小さ

かった。化学構造分析では、過塩基性カルシウムスルホネートの分解反応物に由来する CaO^+ イオンが検出され、深さ方向分析より、450~750nmの厚いCaOを含む膜が形成されていることがわかった。この厚い膜が摩耗を抑えたと考えられる。

[DBDS 単独] 摩擦係数は高く比摩耗量も大きかった。化学構造分析の結果、硫化鉄を多く含む境界潤滑膜が形成されていた。 FeS^- イオンのデプスプロファイルにおいては、数nmで強度が最も高く、その膜厚は240~450nmであった。

[TCP 単独] 摩擦係数は高く比摩耗量も大きかった。化学構造分析の結果、金属表面にTCPの吸着膜またはリン酸化合物の膜が形成されていることがわかった。また、深さ方向分析の結果 (Fig. 8) から、膜厚は240~450nmであることがわかった。

[DBDS+OBSCS] 添加剤全ての組合せの中で摩擦係数は最も低く比摩耗量も最も小さかった。深さ方向分析の結果、 CaO^+ イオンは240~450nmで、 FeS^- イオンは750nmにおいても検出された。よって金属と境界潤滑膜の界面においては、硫化鉄が生成し、その上にCaO層がある層状構造であった。また、 FeS^- イオンの深さ方向分析から全ての組合せの中で最も膜厚が厚いことがわかり、この厚い膜によって摩耗が抑えられたと考えられる。

[TCP+OBSCS] TCP単独使用と同程度の高い摩擦係数を維持しながら、摩耗量はTCP単独使用に比べて約30%少なかった。化学構造分析の結果、境

界潤滑膜の主成分は、リン酸化合物および CaO の複合膜であった。この複合膜はリン酸化合物のみの膜よりも摩擦を抑える効果があったと考えられる。深さ方向分析の結果から、全体の膜厚は 240～450nm であった。

5. まとめ

OBCS, DBDS および TCP を添加剤として使用し、単独ならびに複合系における摩擦摩耗特性を調べた。また、TOF-SIMS で境界潤滑膜の化学構造を分析し、摩擦摩耗特性との関係を調べた。

[摩擦係数と摩耗量] OBCS 単独では摩擦係数が低く、耐摩耗性が良かった。TCP に OBCS を混合することにより、TCP 単独使用時と同等の高い摩擦係数を維持しながら、耐摩耗性が向上した。DBDS に OBCS を混合した場合は、DBDS 単独使用時

に比べて高い耐摩耗性を維持しながら摩擦係数が低下した。

[摩耗量と境界潤滑膜の化学構造] OBCS 単独と DBDS+OBCS においては CaO を含む厚い境界潤滑膜が形成され、これが摩擦を抑えたと考えられる。また、DBDS 単独および TCP 単独においては OBCS 使用時に比べて膜厚が薄く摩耗量も多かった。一方、TCP+OBCS において膜厚は TCP 単独と同程度であったが、摩耗量は TCP 単独に比べて少なかった。分析の結果、TCP+OBCS での境界潤滑膜成分はリン酸化合物だけではなく、CaO を含む複合膜であり、これがリン酸化合物のみの膜よりも摩擦を抑えたと考えられる。

[摩擦係数と境界潤滑膜の化学構造] DBDS および TCP を単独で使用した場合の境界潤滑膜の成分は、それぞれ硫化鉄とリン酸化合物であり、これらの摩擦係数は高かった。また、OBCS 単独と

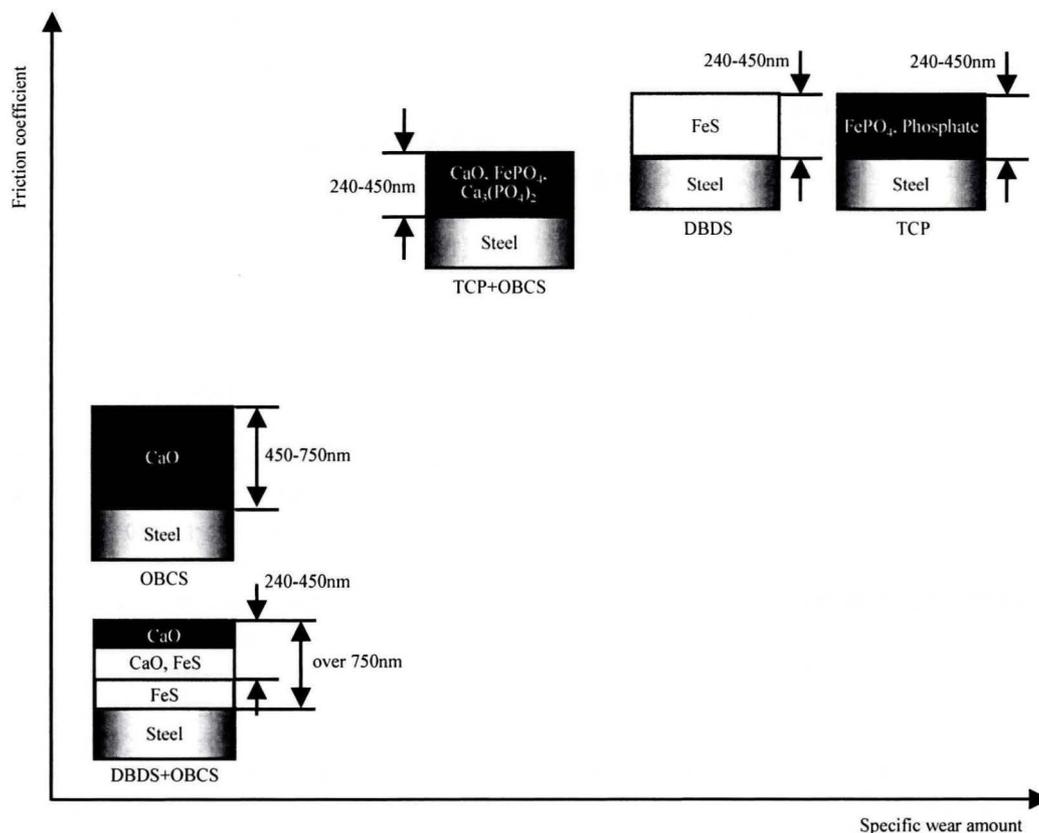


Fig. 9 Model structures of boundary lubrication film

DBDS+OBCS における境界潤滑膜表層部の主成分は CaO であり、これは摩擦係数を低くする効果があったと考えられる。一方、TCP+OBCS における境界潤滑膜は CaO とリン酸化合物の複合膜であり、この膜は摩擦係数が高いことがわかった。

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) 久保朋生・七尾英孝・南 一郎・森 誠之・市橋俊彦：複合添加剤系における境界潤滑膜の TOF-SIMS 解析，トライボロジスト，51 (2006) 819.
- 2) I. MIMAMI, T. ICHIHASHI, T. KUBO, H. NANAŌ & 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.
- 3) K. TAMURA: The Influence of Overbase Detergent Additives on the Wear of Cast Iron Material for Diesel Engines, Lubrication Engineering, 41 (1985) 599.
- 4) 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.
- 5) S. P. O'CONNOR, J. CRAWFORD & C. CANE: Overbased Lubricant Detergents - a Comparative Study, Lubrication Science, 6 (1994) 207.
- 6) 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.
- 7) J. L. MANSOT, M. HALLLOUIS & J. M. MARTIN: Colloidal Antiwear Additives 2. Tribological Behaviour of Colloidal Additives in Mild Wear Regime, Colloids and Surface A, 75 (1993) 25.
- 8) T. KUBO, S. FUJIWARA, H. NANAŌ, I. MINAMI & S. MORI: TOF-SIMS Analysis of Boundary Films Derived from Calcium Sulfonates, Tribology Letters, 23 (2006) 171.