

潤滑膜と金属との埋もれた界面における組成、化学結合状態の解明 Study on Chemical Composition and Chemical State of Buried Interface between Tribofilm and Metal

岩波 睦修, 鈴木 昭雄
Yoshimu Iwanami, Teruo Suzuki

JXTG エネルギー株式会社
JXTG Nippon Oil & Energy Corporation

自動車用潤滑油の省燃費性等の特性は、潤滑油添加剤が金属表面に作用して形成される潤滑膜の組成、構造に大きく依存する。本研究では極性の異なる基油に摩耗防止剤のみ添加した潤滑油を使用して金属表面に2種類の潤滑膜を形成させ、HAXPESにより潤滑膜成分の化学結合状態の推定を試みた。検討の結果、高極性基油により形成させた潤滑膜は低極性基油により形成させた潤滑膜に比べて、膜厚が薄く、潤滑膜を構成するポリリン酸分子鎖が短いと推定された。また、低極性基油により形成させた潤滑膜は界面近傍においてポリリン酸分子鎖が表層部に比べて短く、高極性基油により形成させた潤滑膜は表層部から界面近傍にかけてほぼ同じ長さのポリリン酸分子鎖が分布していると推定された。

キーワード： 潤滑膜、ZnDTP、HAXPES

背景と研究目的：

近年の地球温暖化問題に係る炭酸ガス排出を抑制する方法の一つとして、自動車の省燃費性の向上がある。自動車に使用される潤滑油の省燃費性等の特性は、潤滑油に使用される添加剤が金属表面に作用して形成される反応被膜すなわち潤滑膜の組成、構造に大きく依存する。

そこで、本研究では低極性基油と高極性基油に自動車用エンジン油に添加される摩耗防止剤ZnDTP(zinc dialkyl dithiophosphate)のみ添加した潤滑油により形成する潤滑膜について、省燃費性の指針となり得る摩擦係数(μ)と潤滑膜成分の化学結合状態との関係の把握するために、非破壊で深さ方向分析が可能な放射光利用HAXPESに着目し、潤滑膜成分の化学結合状態の推定を試みた。

実験：

低極性基油と高極性基油にZnDTPを添加した2種類の潤滑油を用いて、材質SUJ-2の試験片を転がりすべり摩擦試験機によりトライボロジー特性を評価した。 μ は高極性基油を使用した方が、低極性基油よりも低かった。これは、高極性基油を使用したとき金属表面に形成した潤滑膜(以下、高極性基油潤滑膜)の方が低極性基油を使用したときの潤滑膜(以下、低極性基油潤滑膜)よりもせん断応力が低いためと考えられる。

これら潤滑膜について、HAXPES(HARd X-ray PhotoEmission Spectroscopy)を用いて、潤滑膜成分の化学結合状態の分析を行った。HAXPES測定はBL46XUにおいてVG Scienta R4000を用いて行った。入射X線エネルギーを7.94keV、パスエネルギーを200 eV、TOA(Take Off Angle)を15, 30, 50, 80 degとした。また、エネルギー基準には試験片の材質に含まれるFeの2p_{3/2}(金属状態)を用いた。

結果および考察：

HAXPES分析の結果、2種類の潤滑膜からは潤滑油添加剤成分C, O, P, S, Znおよび試験片成分Feが検出された。各潤滑膜ともTOAを変化させるとO1s, Fe2p_{3/2}スペクトルの形状が大きく変化することから、深さ方向で化学結合状態が異なると推定された。

また、各潤滑膜についてTOA = 80 degにおけるFe2p_{3/2}スペクトルを比較した結果、Fe酸化物等に由来するピークに対する試験片の金属Feに由来するピークの強度比は、高極性基油潤滑膜が

より高く、またスペクトルの S/N は高極性基油潤滑膜の方が良いことから(図 1)、高極性基油潤滑膜は低極性基油潤滑膜に比べて薄いと推定された。

さらに、O1s スペクトルにおいて主に潤滑膜を構成しているポリリン酸由来ピークが認められ(図 2)、スペクトルを(1)Fe または Zn 酸化物、(2)ポリリン酸中の非架橋型酸素(NBO: non-bridging oxygen)、硫酸塩・炭酸塩・水酸化物由来の酸素、(3)ポリリン酸中の架橋型酸素(BO: bridging oxygen)の3成分に波形分離し(図 3)、各成分の比率を算出し、BO/NBO 比率を求めた[1]。波形分離の際、ピークはガウス・ローレンツ混合関数、バックグラウンドは Shirley 法を用いた。なお、C1s, S1s, Fe2p スペクトルにおいて、硫酸塩、炭酸塩等に由来するピーク強度が低かったため、上記(2)に由来するピークは NBO 由来のみとした。

各潤滑膜の BO/NBO 比率を比較した結果、どの TOA においても BO/NBO 比率は μ の低い高極性基油潤滑膜が μ の高い低極性基油潤滑膜より低かった。このことから、高極性基油潤滑膜は低極性基油潤滑膜に比べてポリリン酸中の BO が少ないこと、すなわち潤滑膜を構成するポリリン酸分子鎖が短いと推定された。また、低極性基油潤滑膜は TOA が大きいほど BO/NBO 比率が低いことから、金属との界面近傍においてはポリリン酸分子鎖が表層部と比べて短いと推定された。一方、高極性基油潤滑膜は TOA によらず BO/NBO 比率がほぼ一定であることから、表層部から界面近傍にかけて、ほぼ同じ長さのポリリン酸分子鎖が分布していると推定された。

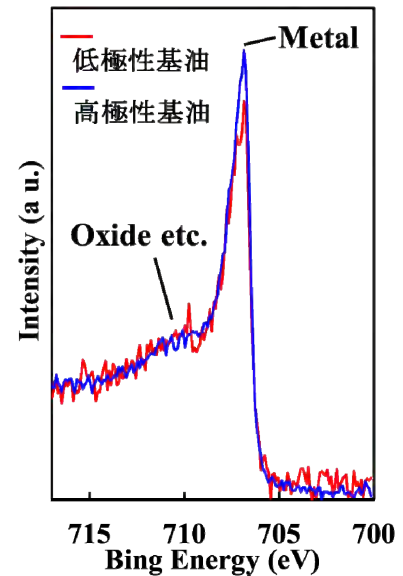


図 1. 潤滑膜の Fe2p3/2 HAXPES スペクトル

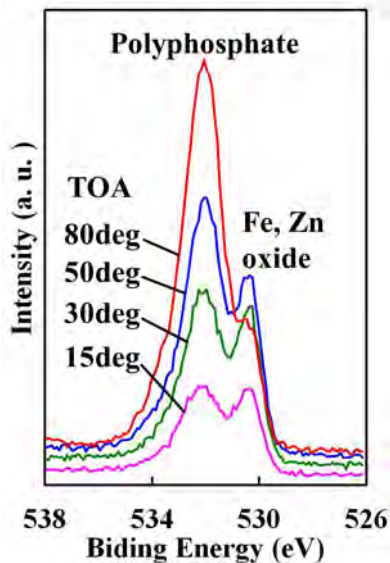


図 2. 高極性基油潤滑膜の O1s HAXPES スペクトル

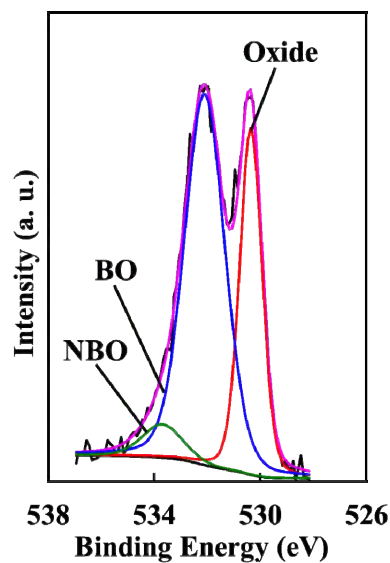
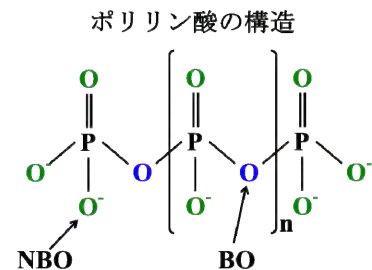


図 3. 高極性基油潤滑膜の O1s HAXPES スペクトル (TOA=15deg) の波形分離およびポリリン酸の構造



今後の課題：

今回得られた HAXPES による潤滑膜の分析結果に加えて、今後潤滑膜断面について STEM/EDX 分析、ラボ XPS 分析を行い、潤滑膜の厚さ(絶対値)、深さ方向の組成変化を把握して、潤滑油基油の極性が潤滑膜の組成・構造、摩擦係数に与える影響を明らかにする。

参考文献：

[1] R. Heuberger et al., Tribology Letters, 25, 185 (2006).