

潤滑油添加剤が金属表面に作用して形成された  
反応膜の化学状態に関する研究  
**Study on Chemical States of Reaction Films Formed on Metal Surfaces  
by Lubricant Additives**

岩波 睦修, 木村 信治  
Yoshimu Iwanami, Nobuharu Kimura

ENEOS 株式会社  
ENEOS Corporation

アルキル鎖長の異なる摩耗防止剤 ZnDTP のみ基油に添加した 2 種類の潤滑油、およびアルキル鎖長の異なる ZnDTP と摩擦調整剤 MoDTC を基油に添加した 2 種類の潤滑油を用いて金属表面に形成させた 4 種類の反応膜について、HAXPES (hard X-ray photoemission spectroscopy) により反応膜を構成するポリリン酸の分子鎖長の推定を試みた。その結果、ZnDTP のアルキル鎖の長さにかかわらず、ZnDTP と MoDTC を添加する場合は ZnDTP 単独添加と比べて反応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、MoDTC 添加の有無にかかわらず、添加する ZnDTP のアルキル鎖が短い場合はアルキル鎖が長い場合と比べてポリリン酸分子鎖が長いと推定された。

キーワード： 反応膜、ZnDTP、MoDTC、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膜の組成、構造に大きく依存する。よって、潤滑油の省燃費性を向上させるためには、反応膜の組成、反応膜中の潤滑油添加剤由来成分の化学結合状態を制御する必要があり、そのためには反応膜の生成機構の解明が必要である。

これまでに反応膜の生成機構の解明の一環として、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 dialkyldithiophosphate) のみ添加した潤滑油により形成させた反応膜について角度分解 HAXPES 分析を行い、用いる ZnDTP のアルキル鎖の長さにより、反応膜を構成するポリリン酸の分子鎖の長さ、および膜厚方向のポリリン酸分子鎖の長さ分布が異なることを明らかにした (課題番号 2017A1591)。

そこで本研究では、摩耗防止剤 ZnDTP に摩擦調整剤 MoDTC (molybdenum dialkyldithiocarbamate) を加えた実際の処方により近い潤滑油を用いて形成させた反応膜について、角度分解 HAXPES により反応膜を構成するポリリン酸分子鎖の長さの推定を試みた。

**実験：**

アルキル鎖長の異なる ZnDTP のみ基油に添加した 2 種類の潤滑油、およびアルキル鎖長の異なる ZnDTP と MoDTC を添加した 2 種類の潤滑油を用いて、転がりすべり摩擦試験機を使用して金属試験片表面に 4 種類の反応膜を形成させた。

これら反応膜について、HAXPES を用いて反応膜成分の化学結合状態の分析を行った。HAXPES 分析は 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 7939 eV、パステルエネルギーを 200 eV、TOA (take off angle) を 15、30、50、および 80°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：**

反応膜を構成するポリリン酸の分子鎖の長さを推定するために、HAXPES O1s スペクトルに着目して、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1)、各成分の比率を算出し、BO/NBO比を求めた[1]。BO/NBO比が大きいほど、ポリリン酸分子鎖が長いと推定される。また波形分離の際、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。

まず、ZnDTPのみ添加した潤滑油を用いて形成させた反応膜のBO/NBO比を比較した。その結果、どのTOAにおいてもBO/NBO比は短鎖アルキル基ZnDTPによる反応膜が長鎖アルキル基ZnDTPによる反応膜より大きいことから、短鎖アルキル基ZnDTPによる反応膜は膜を構成するポリリン酸分子鎖がより長いと推定された。また、短鎖アルキル基ZnDTPによる反応膜はTOAが小さいほどBO/NBO比が大きいことから、反応膜の表層部ほどポリリン酸分子鎖が長いと推定された。

次に、ZnDTPとMoDTCを添加した潤滑油を用いて形成させた反応膜とZnDTPのみ添加した潤滑油を用いて形成させた反応膜についてBO/NBO比を比較した。その結果、ZnDTPのアルキル鎖の長さにかかわらず、MoDTCを添加すると反応膜のBO/NBO比が小さくなる、すなわちポリリン酸分子鎖が短くなると推定された。また、MoDTC添加の有無にかかわらず、短鎖アルキル基ZnDTPを含む潤滑油による反応膜は長鎖アルキル基ZnDTPを含む潤滑油による反応膜よりポリリン酸分子鎖が長いと推定された。

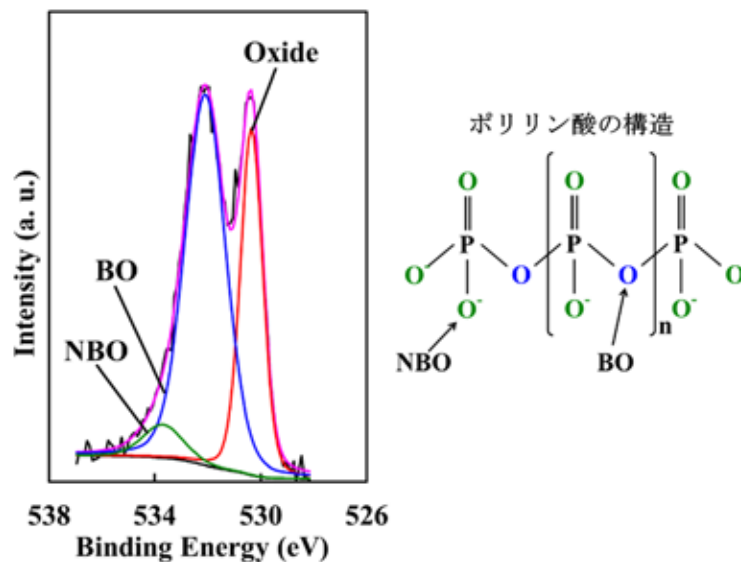


図1 反応膜のO1s HAXPES スペクトル (TOA=15°) の波形分離およびポリリン酸の構造 (課題番号 2017A1591 のデータ)

参考文献:

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