



## 摩擦試験後の鋼表面の放射光 XANES・XPS 測定

Measurements of steel surfaces after friction test using  
synchrotron radiation XANES and XPS

長瀬直樹，藤井智明

Naoki Nagase, Tomoaki Fujii

出光興産 株式会社

Idemitsu Kosan Co., Ltd.

### 1. 測定実施日

2014 年 6 月 25 日 10 時 - 17 時 (2 シフト) , BL6N1

2014 年 6 月 26 日 10 時 - 17 時 (2 シフト) , BL7U

2014 年 9 月 24 日 10 時 - 17 時 (2 シフト) , BL6N1

2014 年 9 月 25 日 10 時 - 17 時 (2 シフト) , BL7U

### 2. 概要

2 種類の異なる硫黄系化合物を添加した潤滑油 2 油を用いて鋼と鋼の摩擦試験を行い、鋼表面に生成した潤滑膜の放射光 XANES, XPS 測定を行い比較した。その結果、いずれの潤滑油を用いて摩擦試験した場合も、鋼表面に硫黄を含む生成物が確認できた。表面生成物の組成は、いずれの潤滑油を用いた場合も硫化鉄が主な化合物であるが、今回用いた潤滑油 2 種類においては、硫化鉄に加えて硫酸鉄を生じている油剤の方が摩擦量が多く低い摩擦係数を示した。

### 3. 背景と研究目的

金属と金属の摩擦を低減する目的で使用される潤滑油は、近年ますます高負荷条件で使用されるようになり、負荷の高い高温高荷重な条件でも焼付きを防ぐことが重要になってきている。一般に、金属間の焼付き防止や摩擦低減のため潤滑油に硫黄系化合物などが添加されており、その種類や構造によって摩擦・摩耗に対する効果が大きく異なる<sup>1-4)</sup>。そのため、過去から様々な研究がなされており、硫黄系化合物の構造によって摩擦時に金属表面に形成される生成物の異なることが摩擦・摩耗低減効果に現れると考えられているが、いまだ生成物の同定やその生成過程の解明は十分ではない。その理由として、表面生成物が極薄皮膜であり通常の XPS や EPMA では硫黄の化合物の同定には十分な感度が得難いことが挙げられる。これまで、高感度な表面分析が可能な XANES などが注目され、代表的な硫黄系化合物であるジチオリン酸亜鉛を含む潤滑油製品について検討がなされている<sup>5)</sup>。しかし、本基剤はスラッジの原因となるため、今後、その原因となる亜鉛を含まない硫黄系化合物が主力となっていくと考えている。

そこで、本報ではあいちシンクロトロン光センターの施設を活用して、2 種類の硫黄系化合物をそれぞれ添加した潤滑油 2 油を用いて摩擦後の鋼表面について XANES 及び XPS 測定により鋼表面生成物を推定し、鋼表面生成物と摩擦特性との関係を考察した。

### 4. 実験方法

#### 4.1 摩擦試験に用いた潤滑油

摩擦試験に用いた試験油の仕様を表 1 に示す。試験油 A と試験油 B は、それぞれチオ

ジカルボン酸とチアジアゾールを硫黄量で 2.0wt%になるようにパラフィン系炭化水素基油に添加して調製した。

表 1 試験油の仕様

	試験油 A	試験油 B
パラフィン系炭化水素基油	残り	残り
チオジカルボン酸	S量で2.0wt%	-
チアジアゾール	-	S量で2.0wt%

#### 4.2 測定用試験片の準備

図1に示すブロックオンリング試験後のブロックを XANES 測定用試験片として用いた。本試験は、一般的な潤滑油の摩擦試験法の一つである ASTM D3704-96<sup>9)</sup>に準拠して、表2のように荷重負荷条件を変更して行った。本法は、回転する鋼リングに鋼ブロックを押し付けて行うので、リングの回転に応じて非連続的に試験油が塗油されるものである。摩擦摩耗特性としては、摩擦の大小の指標の一つである摩擦係数と摩耗の指標の一つである摩耗痕幅で評価した。摩擦係数は、摩擦力を荷重で除したもので、値が小さいほど摩擦を低減したといえる。摩耗痕幅は、リングとの接触によりブロック材の摩耗はリングの回転方向に進行していくので、その幅が大きいほど摩耗量が多いといえる。

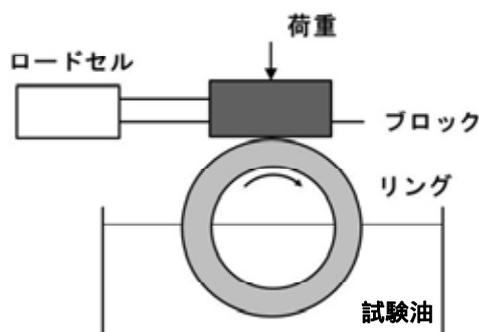


図 1 ブロックオンリング試験の模式図

表 2 ブロックオンリング試験条件

ブロック: SAE01, Ra 0.02 $\mu\text{m}$
リング: SAE4620, Ra 0.04 $\mu\text{m}$
ならし: 油温110, 荷重222N, すべり速度0.5m/s, 10min
本試験: 油温110, 荷重445N, すべり速度0.5m/s, 30min
評価: 摩擦係数 $\mu$ (29.5 ~ 30.0minの値の平均値)
試験後のブロックの摩耗痕幅, mm

#### 4.3 XANES 及び XPS の測定・解析条件

XANES 測定はあいちシンクロトロン光センターの BL6N1 にて S- K 吸収端測定(電子収量法, ビーム径: 約  $1 \times 2\text{mm}$ ) により行い, XPS 測定は同所の BL7U にて入射エネルギー  $265.4\text{ eV}$  にて S  $2p$  スペクトル測定を行った。XANES の標準サンプルとして, 表3に示す摩擦によって生成する可能性のある二硫化鉄, 硫化鉄, 有機硫黄, 亜硫酸塩, 硫酸鉄を測定し, フリーソフトの Athena(ver.0.9.20)を用いてカーブフィッティングを行った。

表 3 標準試料

二硫化鉄	二硫化鉄, ALFA社(試薬特級)
硫化鉄	硫化鉄, ステム社(試薬特級)
有機硫黄	L-メチオン, 和光純薬(試薬特級)
亜硫酸塩	亜硫酸ナトリウム, 和光純薬(試薬特級)
硫酸鉄	硫酸鉄( ) $\cdot$ n水和物, 和光純薬(試薬特級)

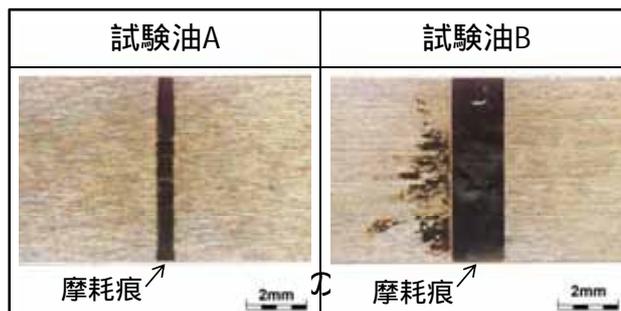
## 5. 結果および考察

### 5.1 摩擦試験結果

表 4 に試験油 A,B のブロックオンリング試験結果を示す。硫黄化合物の種類により摩擦係数及び摩耗痕幅が異なっており、試験油 A を用いて摩擦すると試験油 B に比べて摩擦係数が高く摩耗痕幅が小さい。図 2 に示す試験後のブロック外観を見ると、いずれの試験油を用いた場合も摩耗痕が黒色になっており、表面に生成物を生じている可能性がある。試験油 B を用いた場合には、摩耗痕幅が大きくなるとともにリングとブロックの接触面積が大きくなって面圧が下がり、結果として摩擦係数が低下したと考える。

表 4 試験油のブロックオンリング結果

	試験油 A	試験油 B
摩擦係数 $\mu$	0.11	0.03
ブロック摩耗痕幅, mm	0.57	1.74



### 5.2 XANES 測定結果

図 3 に試験油 A, B で摩擦後のブロック材表面摩耗痕の S-K 吸収端スペクトルを示す。試験油 A, B とともに、2471, 2478, 2480eV にピークがみられた。S-K 吸収端エネルギーが 2470eV であることから、いずれも高エネルギー側にシフトしていることがわかる。ピーク毎の強度比が異なる。この結果から、試験油 A と B とで摩擦後のブロック材表面摩耗痕の生成物が異なると推定される。そこで、摩擦によって生成する可能性のある表 3 に示した硫黄系化合物の標準試料についても XANES 測定し図 4 に示す S-K 吸収端スペクトルとのカーブフィッティングにより、試験油 A, B の各ピークの帰属を行った。その結果を表 5 に示す。試験油 A を用いた場合には、硫化鉄がほぼ 100%であるのに対し、試験油 B では硫化鉄中心であるが硫酸鉄も生成している。

これらの結果を表 4 の摩擦試験結果と比較する。試験油 B を用いて摩擦試験を行うと、硫化鉄に加えて硫酸鉄が生成し、その硫酸鉄が摩耗し易いため接触面積を大きくして摩擦係数が低下していると考えられる。

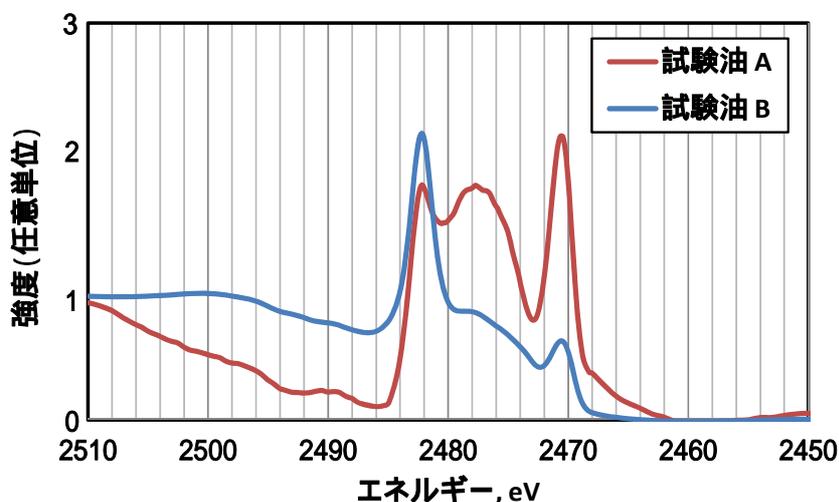


図 3 試験油 A, B での摩擦後のブロック材表面摩耗痕の S-K 吸収端スペクトル

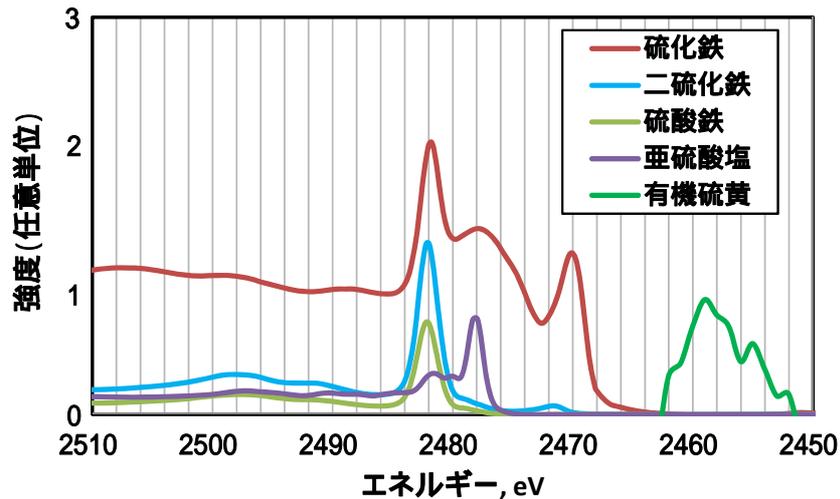


図4 標準試料のS-K吸収端スペクトル

表5 カーブフィッティング結果

単位:%

	試験油 A	試験油 B
硫化鉄	100	93
二硫化鉄	0	0
硫酸鉄	0	7
亜硫酸塩	0	0
有機硫黄	0	0
合計	100	100

### 5.3 XPS 測定結果

図5に、試験油A,Bを用いた摩擦試験後のブロック材表面摩耗痕のXPSのS2pスペクトルを示す。XANES(表面から数100nm)にくらべて鋼の表層のみを測定するXPS(表面から数nm)では、両試験油ともに2478,2480eVにスペクトルが観察された。これらは、それぞれ硫化物と硫酸塩・亜硫酸塩が生成したと考えられる<sup>8)</sup>。試験油Bの方が試験油Aにくらべ相対的に硫酸塩・亜硫酸塩の強度が大きい。これらの結果からも、硫酸塩の存在が摩耗の増大と摩擦係数の低減に寄与していると考えられる。

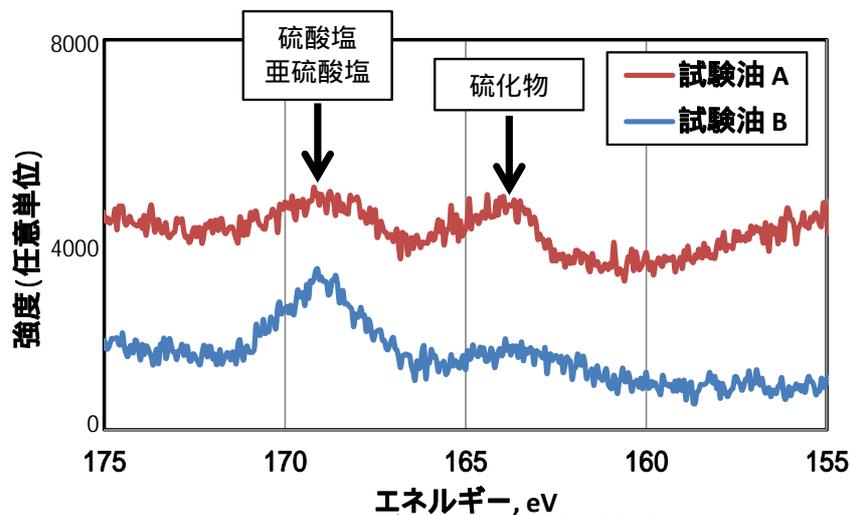


図5 試験油A,Bで摩擦後のブロック材表面摩耗痕のS2pスペクトル

## 6. まとめ

本報では、あいちシンクロトロン光センターにおける放射光分析の無償利用制度を活用して、異なる摩擦特性を持つ硫黄系化合物添加油 2 油を用いて摩擦後の鋼表面の XANES 測定を行った。その結果、いずれの油剤を用いた場合も鋼表面生成物は硫化鉄が主体で、摩擦係数が高く摩耗量の多い油剤を用いた場合には硫酸鉄も存在した。

今回選定した硫黄系化合物においては、いずれの摩擦後の鋼表面生成物も硫化鉄と硫酸鉄が主体であったが XANES では標準スペクトルとのカーブフィッティングにより XPS では難しい硫黄の結合状態の違い（硫酸塩、亜硫酸塩と有機硫黄等）を容易に推測することができる。

このことから XANES は各種硫黄系化合物の摩擦後の鋼表面生成物を同定することで、摩擦摩耗メカニズムの解明と適切な基剤選定に結び付く有効な手法であることがわかった。

## 7. 参考文献

- 1) 豊口満, 他: 潤滑, 7, 6 (1962), 352.
- 2) 坂本亭, 他: 潤滑学会予稿集, 7, 6 (1981), 97.
- 3) 境忠男, 他: 潤滑学会予稿集, 7, 6 (1981), 105.
- 4) 森誠之, 他: 潤滑, 27, 7 (1982), 505.
- 5) M. M. Fuller: *Tribo. Int.*, 30, 4 (1997), 305.
- 6) ASTM D3704-96, (2006) .
- 7) J. A. Bearden and A. F. Burr: *Rev. Mod. Phys.*, 39 (1967), 125.
- 8) C. D. Wagner: *Practical surface analysis*, vol.1 (1990), 595.

## 謝辞

本研究は、(財)あいちシンクロトロン光センターの無償利用制度によって行ったものであることを記して謝意を表する。