



極圧条件下において金属表面に生成した ジアルキルジチオリン酸亜鉛反応膜の組成分析

高木 健行¹, 荒木 雄也¹

¹ 中京化成工業株式会社 技術研究所 潤滑油グループ

キーワード：ジアルキルジチオリン酸亜鉛（ZnDTP），反応膜（トライボフィルム），XAFS

1. 背景と研究目的

ジアルキルジチオリン酸亜鉛（Zinc Dialkyldithiophosphate：以後 ZnDTP と呼称する）は極圧性・耐摩耗性・酸化防止性等といった様々な能力を油剤に付与することのできる、いわゆる多機能型添加剤としてエンジンオイルや工業用潤滑油に広く使用されている（Fig. 1）。一般にその構造はアルキル型及びアリアル型に分類され、側鎖の構造によって熱安定性・反応性が異なること^[1]が知られているものの、その詳細な反応メカニズムや反応生成物について未解明なところが多く、より良い潤滑油の開発のためにはこれら現象の理解が必要である。今回我々は、シンクロトロン光を用いた X 線吸収微細構造（X-ray Absorption Fine Structure：以後 XAFS と呼称する）解析により、極圧条件下において生成した ZnDTP 反応物の分析・同定を試みたので報告する。

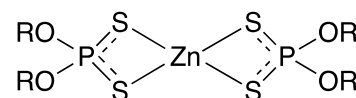


Fig. 1 ZnDTP の構造

2. 実験内容

試験に使用した油剤を Table 1 に示した。今回は市販の ZnDTP（アルキル型）を使用し、濃度が異なる 4 つの試験油剤①－④を調製した。その後、Table 2 に示した試験条件にて 4 球試験をおこない、摩耗痕を作製した。1 例としてサンプル F の顕微鏡写真を Fig. 2 に示す。この画像から、摩耗痕上に ZnDTP の反応物と思われる黒色状の付着物や、摩耗痕周辺に反応により変色したと思われる部分を確認することができた。今回の XAFS 測定では摩耗痕上の付着物や反応膜に焦点を置き測定をおこなった。

Table 1 試験油剤一覧

	鉱油 [%]	ZnDTP [%]	動粘度 (40℃) [mm ² /s]
試験油剤 ①	95	5	約 50
試験油剤 ②	90	10	
試験油剤 ③	80	20	
試験油剤 ④	70	30	

Table 2 測定サンプルの作製条件

サンプル	組み合わせ	
	試験油剤	4 球試験条件
A	①	・ 試験球材質: SUJ2 ・ 最大試験荷重 2500 N
B	②	
C	③	
D	④	
E	①	・ 試験球材質: SUJ2 ・ 最大試験荷重 5000 N
F	②	
G	③	
H	④	



Fig. 2 試験後の摩耗痕の様子（サンプル F）

測定手法としては P K-edge と S K-edge の 2 種類の吸収端において、部分蛍光収量法と転換電収量法にておこなった。なお本稿では部分蛍光収量法による P K-edge の XAFS 解析結果を中心に述べる。

3. 結果および考察

Fig. 3 には、サンプル A-D の測定結果を示した。サンプル A-D のいずれにおいても、リン酸鉄 (FePO_4) に帰属される 2152.8 eV の吸収ピークが観測された。このことから、最大荷重 2500 N の比較的低荷重の摩擦条件においても ZnDTP は金属表面と反応しており、その結果、リン酸鉄 (FePO_4) が生じていることが分かった。

Fig. 4 にはサンプル E-H の測定結果を示した。こちらも Fig. 3 の測定結果と同様に、いずれのサンプルにおいても、リン酸鉄 (FePO_4) に帰属される 2152.8 eV の吸収ピークが確認された。また、興味深いことに、サンプル E, F の 2 つからはリン化鉄 (Fe_2P , Fe_3P) に帰属される 2144.5 eV の吸収ピークも観測された。この結果から「①: ZnDTP 濃度の低い油剤においてリン化鉄 (Fe_2P , Fe_3P) の生成が優位に働いた」や「②: サンプル G, H においてもリン化鉄 (Fe_2P , Fe_3P) は生成しているものの、金属の表層に厚いリン酸鉄 (FePO_4) 層が生成しているため今回の測定では検出されなかった」といったことが考えられる。

今後は、②の確認をとるため、X 線光電子分光法 (XPS) のイオンスパッタリングを用いた深さ方向の元素分析をおこなっていき、サンプル G, H においてもリン化鉄 (Fe_2P , Fe_3P) が生成しているのか確認をおこなっていく。

4. 謝辞

本測定は「知の拠点あいち 重点研究プロジェクトIV」の支援により遂行できたものであり、取りまとめにおいて共同研究支援部の杉本貴紀様には大変なご尽力をいただいた。実測定では、共同研究支援部の柴田佳孝様、あいちシンクロトロン光センターの村井崇章様より多大なるご指導を賜った。また、産業技術センターの河田圭一様にはサンプルの事前加工においてご協力いただいた。この場を借りて厚く御礼申し上げる。

5. 参考文献

1. R. C. Coy; R. B. Jones, *ASLE Transactions* **1981**, 24, 77–90.

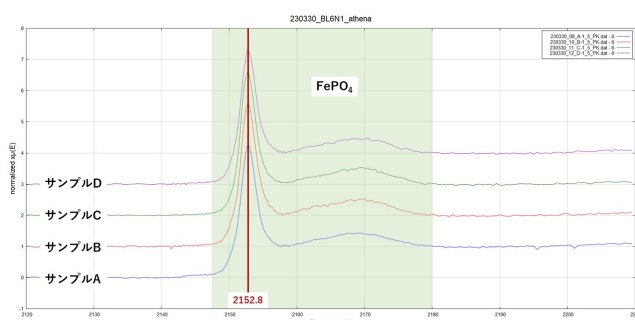


Fig. 3 サンプル A-D の XAFS 測定結果
(P K-edge: 部分蛍光収量法)

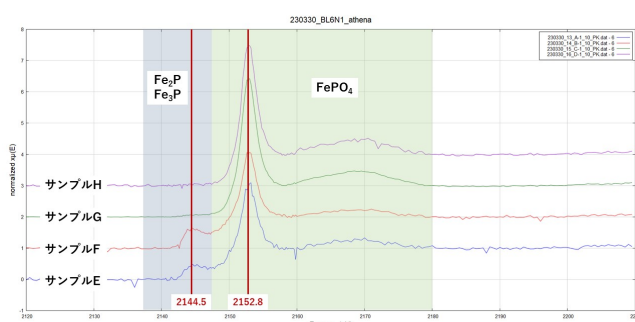


Fig. 4 サンプル E-H の XAFS 測定結果
(P K-edge: 部分蛍光収量法)