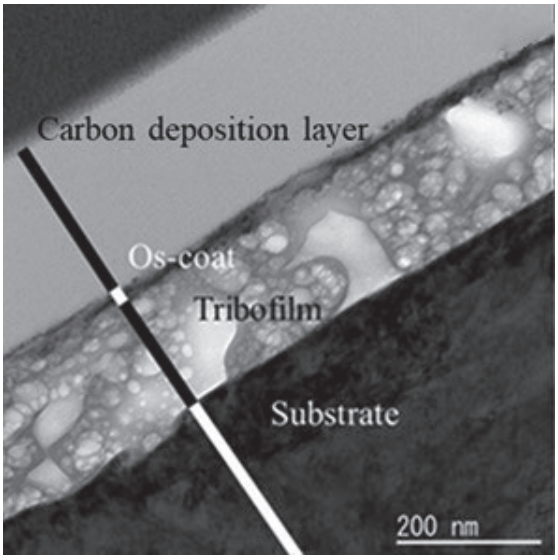
カルシウムスルホネート系複合トライボフィルムの耐摩耗性向上メカニズム

Mechanism of Enhanced Wear Resistance in Calcium Sulfonate-Based Composite Tribofilms

●林　優美*　菖蒲祐輔*　石塚正幸*
Yumi HAYASHI　Yusuke AYAME　Masayuki ISHIZUKA



トライボフィルムの断面観察結果
Cross-sectional image of tribofilm

生産年齢人口の減少を背景とした産業機械の高負荷化・長寿命化に伴い，減速機用潤滑剤には高い信頼性が求められている。本報では，カルシウムスルホネートが潤滑剤の耐摩耗性向上に及ぼす影響を明らかにするべく，摩擦・摩耗試験と表面分析を組み合わせて潤滑剤に由来する保護被膜（トライボフィルム）の形成挙動を評価した。潤滑油系では，耐摩耗剤であるジアルキルジチオリン酸亜鉛（ZnDTP）および摩擦調整剤であるモリブデンジチオカーバメイト（MoDTC）にカルシウムスルホネートを併用することで，厚く平滑なトライボフィルムが形成され耐摩耗性が向上した。また，カルシウムスルホネートコンプレックスグリースでは，耐摩耗剤を含まない条件でもカルシウム化合物を主体とする厚いトライボフィルムが形成され，優れた耐摩耗性を示した。これらのことから，カルシウムスルホネートはトライボフィルム形成を促進し，その結果として耐摩耗性向上に寄与することを明らかにした。

With the increasing demand for higher load capacity and longer service life of industrial machinery driven by the decline in the working-age population, highly reliable lubricants are required for gear reducers. In this study, the effect of calcium sulfonate on improving the wear resistance of lubricants was investigated by evaluating tribofilm formation behavior through a combination of friction and wear tests and surface analyses. In lubricating oils, the addition of calcium sulfonate to formulations containing zinc dialkyldithiophosphate (ZnDTP) and molybdenum dithiocarbamate (MoDTC) promoted the formation of a thick and smooth tribofilm, resulting in improved wear resistance. In calcium sulfonate complex grease, a thick tribofilm mainly composed of calcium compounds was formed even in the absence of antiwear additives, exhibiting excellent wear resistance. These results demonstrate that calcium sulfonate promotes tribofilm formation and thereby contributes to improved wear resistance.

1　まえがき

近年，日本をはじめとする先進国では生産年齢人口の減少が進行しており，製造現場においては省人化・自動化のニーズが急速に高まっている。このような背景のもと，協働ロボットをはじめとする産業機械の高度化が進展しており[1]，それらの駆動を担う減速機には，高負荷条件下における長寿命化および高信頼性が求められている。減速機には歯車，オイルシール，軸受など多くのしゅう動が存在し，なかでも摩擦・摩耗特性を制御する潤滑剤が重要な役割を担っている。たとえば，オイルシールでは，弾性体と金属との異種材料接触における潤滑不良がグリース漏れやしゅう動面の摩耗に直結する。さらに，実用される潤滑剤には複数の添加剤が配合されており，摩擦面における添加剤の反応挙動は極めて複雑である。添加剤間の競争吸着や反応阻害により，期待される潤滑性能が十分に発現しない場合があり，そのメカニズムには未解明な点が多い[2]~[4]。

また，従来の潤滑剤評価は実機試験に依存した経験的評価

＊技術本部

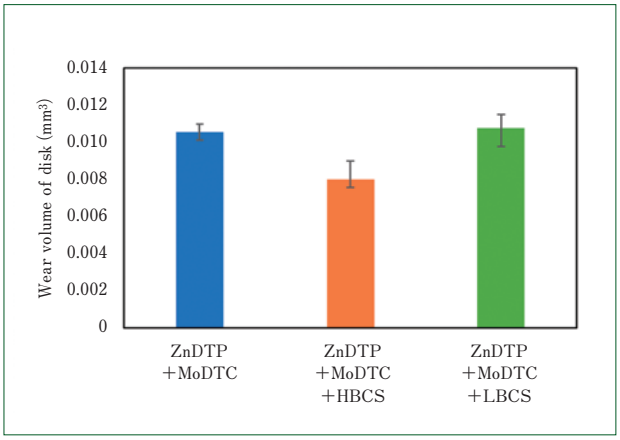


図1　各潤滑油の摩耗量算出結果
Wear volumes of steel disks lubricated using different lubricants

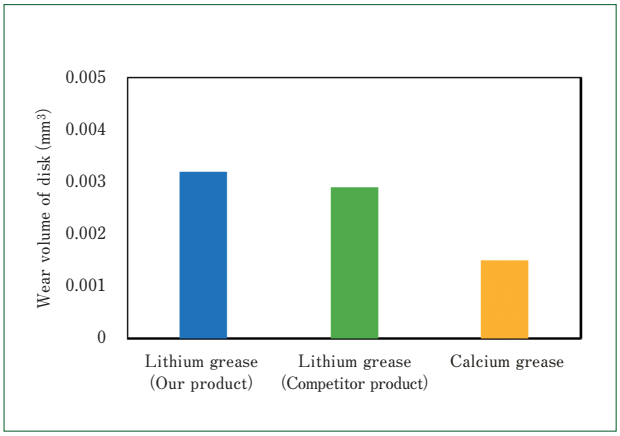


図2　各グリースの摩耗量算出結果
Wear volumes of steel disks lubricated using different greases

が主流であったが，試験コストや期間の観点から効率的な開発には限界がある。これらのことから，実機試験に依存しない潤滑剤の評価と潤滑メカニズムの理解に基づく潤滑設計が求められている。

2　研究目的

本報では，カルシウムスルホネートによる複合添加剤由来トライボフィルムの耐摩耗性向上メカニズムに関する研究結果を報告する。本研究では，摩擦・摩耗試験により得られた摩擦・摩耗特性と，各種表面分析によるトライボフィルムの形成挙動および微細構造評価を組み合わせることで，トライボフィルム構造と耐摩耗性との関係を調査した。さらに，減速機用グリースの分離・分析結果をもとに，本来は防錆剤として用いられてきたカルシウムスルホネートに着目し，複合添加油およびカルシウムスルホネートコンプレックスグリース(CSCG)におけるトライボフィルム形成挙動を検証した。その結果，カルシウムスルホネートがトライボフィルム形成を促進し，耐摩耗性向上に寄与するメカニズムが明らかになった。

3　試験方法

3.1　評価対象とした潤滑剤

減速機用潤滑剤としての有効性を検討するべく，潤滑油およびグリースを評価対象とした。潤滑油には，基油としてポリ-α-オレフィン(PAO)を用い，耐摩耗剤であるZnDTPおよび摩擦調整剤であるMoDTCを添加した油に加え，防錆剤であるカルシウムスルホネートを併用した複合添加油(高塩基性はHBCS併用油，低塩基性はLBCS併用油と称する)を対象とした。また，グリースは，カルシウムスルホネートを増ちょう剤とするCSCGについて評価を行った。

3.2　摩擦特性試験

摩擦特性の評価には，潤滑剤の摩擦・摩耗特性評価に広く用いられる往復動型摩擦試験機(SRV 5，Optimol Instruments, DE)を用いた。試験形態は，ボールオンディスクとし，試験片には軸受鋼(AISI 52100)製のボールおよびディスクを使用した。試験荷重は，潤滑油系では100 N，グリース系では50 Nとし，試験温度はいずれも50℃，振幅は1 mm，周波数は50 Hzとした。これらの条件下で，試験中の摩擦係数を連続的に測定した。

また，摩耗量の評価には，試験後のディスクおよびボールの摩耗痕を観察し，共焦点レーザ顕微鏡を用いて摩耗断面形状を取得した。得られた摩耗幅ならびに断面積から摩耗体積を算出することで，各潤滑剤における耐摩耗性を比較評価した[5]。

3.3　トライボフィルムの形成挙動および断面分析

摩擦試験後に形成されたトライボフィルムの構造を評価するべく，摩擦面表面および断面を分析した。摩擦面に形成されるトライボフィルムの形成過程は，原子間力顕微鏡(AFM：Atomic Force Microscope)を用いた摩擦面その場観察法[6]により評価した。この分析方法により，試料表面に潤滑油を供給した状態でカンチレバーを用いて微小領域を繰り返ししゅう動させ，所定のしゅう動サイクルごとに同一領域の表面形状像を取得した。この方法でトライボフィルムの生成，成長挙動をナノスケールで連続的に観察し，膜厚および表面形状の変化を分析した。また，摩擦試験後のディスク片から，対象とする摩耗痕領域を集束イオンビームにより加工し，摩擦面に対して垂直方向の断面試料を作製した。断面観察には透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて，トライボフィルムの層構造および膜厚を調査した。さらに，エネルギー分散型X線分光法(EDS)および電子エネルギー損失分光法(EELS)により，トライボフィルムの断面組成を分析した。

4　評価結果

4.1　摩擦・摩耗特性

摩擦・摩耗試験の結果，HBCS併用油はカルシウムスルホネート非併用油(ZnDTP＋MoDTC)に比べて良好な耐摩耗性を示した(**図1**)。さらに，HBCS併用油ならびにLBCS併用油の比較結果から，塩基価の高いカルシウムスルホネートであるほど，摩耗低減効果が大きいことが認められた。また，グリースについては，カルシウムスルホネートを増ちょう剤としたCSCGを用いた場合，耐摩耗剤を含むリチウム系グリースに比べて摩耗量が大幅に低減されることが示された(**図2**)。これらの結果から，カルシウムスルホネートは潤滑油およびグリースのいずれにおいても耐摩耗性向上効果を示すことが

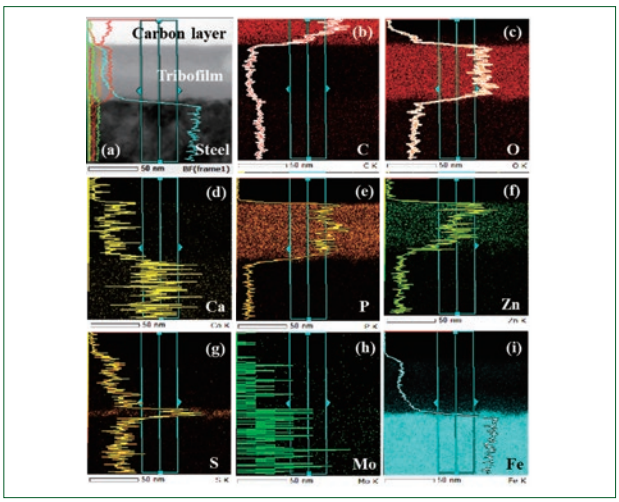


図3　カルシウムスルホネート非併用油由来トライボフィルムの膜厚および断面組成分析結果
Film thickness and cross-sectional composition analysis for tribofilms derived from calcium sulfonate-free oil

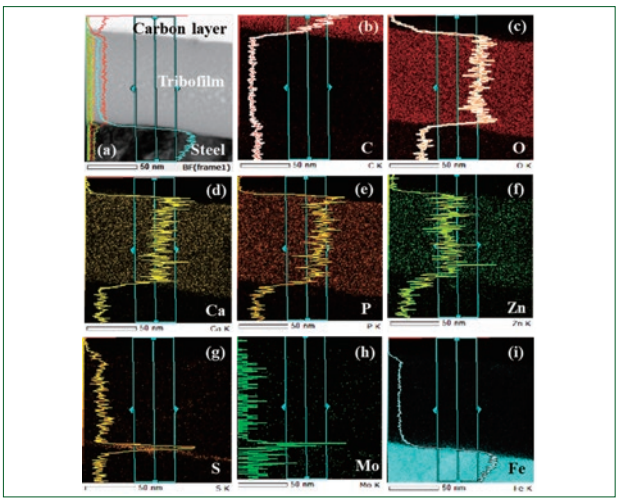


図4　HBCS併用油由来トライボフィルムの膜厚および断面組成分析結果
Film thickness and cross-sectional composition analysis for tribofilms derived from calcium sulfonate combined oil

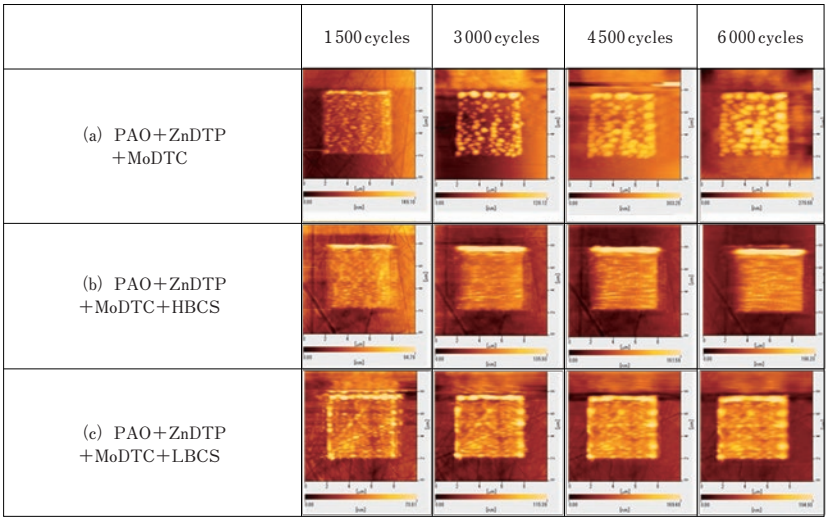


図5　AFM摩擦面その場観察により得られた各潤滑油由来トライボフィルムの形状像比較
Tribofilm formation in different lubricants as observed by in situ atomic force microscopy

確認できた。

4.2　トライボフィルムの断面分析結果

潤滑油系において，カルシウムスルホネート非併用油とHBCS併用油のトライボフィルム断面組成分析結果を**図3**，**図4**に示す。カルシウムスルホネート非併用油（**図3**）ではトライボフィルムの膜厚が約50 nmであるのに対し，HBCS併用油（**図4**）では膜厚が約100 nmまで増大した。また，膜厚全体にわたってCa（カルシウム）が分布していることが元素分析より明らかになった。また，**図5**に示すAFM摩擦面その場観察より得られたトライボフィルム形状においても，カルシウムスルホネート併用油（**図5** (b)，(c)）では厚く，さらに平滑な膜が形成されていることが分かった。一方，CSCG潤滑後のトライボフィルム断面の観察結果（**図6**）より，トライボフィルム断面の膜厚は約170 nmもの厚い膜が形成されていることが確認された。さらに，トライボフィルムの構成元素はC（炭素），O（酸素），Ca（カルシウム）であり（**図7**），トライボフィルム領域の高倍率観察結果（**図8**）から，トライボフィルム中には数nm程度の微粒子が無数に取り込まれていることが判明した。

5　本研究の成果と考察および適用展開

カルシウムスルホネートは単なる防錆剤またはグリース増ちょう剤としてだけでなく，摩擦面におけるトライボフィルム形成に直接寄与することが示された。潤滑油系では，カルシウムスルホネートを併用することで，ZnDTPおよびMoDTCを含む摩擦調整剤由来の摩擦特性を損なうことなく耐摩耗性が向上した。断面分析では，カルシウムスルホネート併用油において膜厚が増大し，膜全体にCaが分布することが確認されたことから，Ca化合物を含む複合膜が摩擦面を保護したものと考えられる。特に，高塩基性カルシウムスルホネートでは摩耗低減効果が大きく，炭酸カルシウムを主とするカルシウム化合物がトライボフィルム形成に寄与したと推察される。

一方，CSCGでは，耐摩耗剤を含むリチウム系グリースと比較して低い摩耗量を示し，そのトライボフィルムはC，O，Caを主成分とし，無数の微粒子を取り込んだ厚い膜であっ

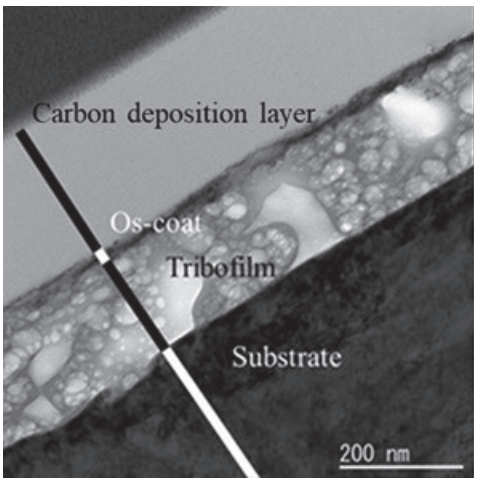


図6　CSCG由来トライボフィルムのTEM観察結果
Cross-sectional TEM image of CSCG-derived tribofilm

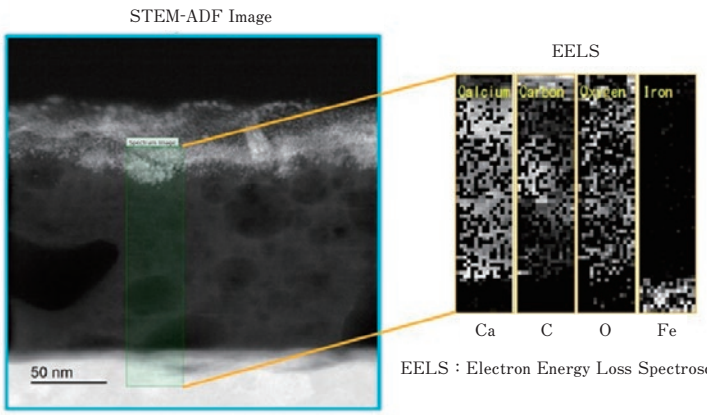


図7　CSCG由来トライボフィルムのEELSマッピング結果
EELS mapping of CSCG-derived tribofilm

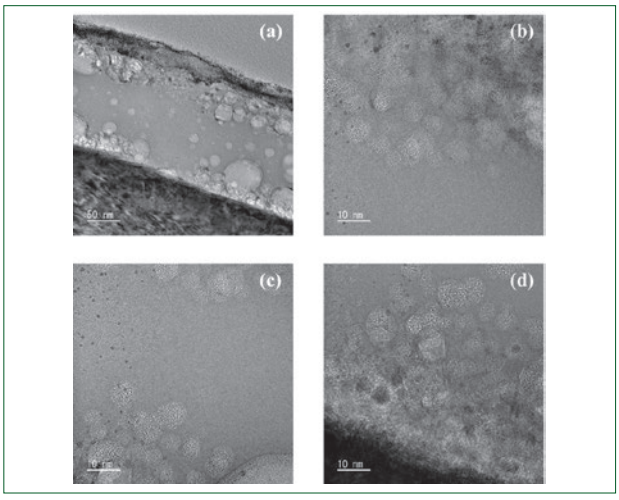


図8　CSCG由来トライボフィルム領域の高倍率観察結果
High-magnification TEM images of CSCG-derived tribofilm region

た。これらの結果から，増ちょう剤由来のカルシウムスルホネートが摩擦面でトライボフィルムを形成し，しゅう動面を保護することが認められた。

このように，摩擦・摩耗試験に加えて種々の分析手法を組み合わせることで，潤滑剤の性能を摩擦面の現象と関連付けて評価することが可能となった。この分析手法は，添加剤配合およびグリース組成の設計指針を得るうえで有効であり，減速機の長寿命化に向けた潤滑設計の効率化に貢献できる。特にCSCGは，耐摩耗剤を含まない条件においても優れた耐摩耗性を示したことから，長寿命化が求められる各種産業機械用潤滑剤への適用が期待される。また，リチウム資源への依存低減の観点からも，リチウム系グリースの代替技術としての可能性を有している。本研究で得られた成果は，STLE Annual Meeting & Exhibitionおよびトライボロジー会議において発表実績があり，日本トライボロジー学会では学会奨励賞を受賞した。これらの社外発信を通じて，本研究における評価技術の有用性を示した。今後は，一連の研究で得られた知見を活用するとともに，実機耐久性との相関を見極めることで，潤滑メカニズムの理解に基づく潤滑剤開発を推進し，当社製品の長寿命化および高信頼性化に貢献していく。

6　むすび

(1) 摩擦・摩耗試験および各種表面分析により，トライボフィルムの微細構造と耐摩耗性との関係を評価した。この分析手法は，添加剤配合およびグリース組成の設計指針を得るうえで有効である。

(2) ZnDTPおよびMoDTCを含む潤滑油にカルシウムスルホネートを併用することで，厚く均一なトライボフィルムが形成され，耐摩耗性が向上することを確認した。

(3) カルシウムスルホネートコンプレックスグリースでは，カルシウム化合物を主体とする厚いトライボフィルムが形成され，従来のリチウムグリースと比べて優れた耐摩耗性を示すことを明らかにした。特に，耐摩耗剤を含まない条件下でも優れた耐摩耗性が認められたことから，長寿命化を求められる各種産業機械用潤滑剤への適用が期待される。

(参考文献)

(1) Robots and robotic devices-Collaborative robots, ISO/TS 15066, International Organization for Standardization, 2016.

(2) 林 優美，添加剤由来トライボフィルムの耐摩耗性評価技術に関する研究，東京理科大学博士学位論文，2026.

(3) Hayashi, Y., Sato, K. and Sasaki, S., The Effect of Lubricity of Calcium Sulfonate on ZnDTP and MoDTC, Tribology Letters, 72-62 (2024)

(4) Hayashi, Y., Sato, K. and Sasaki, S., In Situ AFM Observation of Tribofilms Derived from Antiwear Additives: Formation and Wear Resistance, Tribology Transactions, 68-4 (2025) , 727-738

(5) ASTM International, ASTM D6425-19: Standard Test Method for Measuring Friction and Wear Properties of Extreme Pressure (EP) Lubricating Oils Using SRV Test Machine, ASTM International, 2019.

(6) Gosvami, N. N., Ma, J. and Carpick, R. W., An in situ method for simultaneous friction measurements and imaging of interfacial tribochemical film growth in lubricated contacts, Tribology Letters, 66-154 (2018)