

放射光 X 線回折法による高压下リン酸亜鉛系極圧添加剤の構造解析 Structural Analysis of Zinc Orthophosphate under High Pressure by Synchrotron X-Ray Diffraction

平山朋子^{1*}, 細野優人², 竹原弘耕², 松岡 敬¹

¹同志社大学 理工学部 〒610-0394 京田辺市多々羅都谷 1-3

²同志社大学大学院 理工学研究科 〒610-0394 京田辺市多々羅都谷 1-3

1 はじめに

エンジンの高性能化, 運転条件の過酷化, あるいは排出ガス対策装置の装着などに伴い, エンジン油に対する摩耗防止性, 酸化防止性, 腐食防止性といった要求は年々厳しくなっている。それらの要求に応えるため, エンジン油には様々な添加剤が使用される。特に, ジチオリン酸亜鉛 (ZDDP) は今まで発明された中でほぼ間違いなく最も良好な添加剤である。60 年以上前に導入されてから使い続けられ, 今もなおほとんどのエンジン油に使用されている。

ZDDP は極圧添加剤に分類され, 非常に優良な耐摩耗特性を持っているが環境汚染を引き起こす。環境に優しい添加剤の構築には耐摩耗特性をもたらす基本的メカニズムの把握が必要である。ZDDP は高压を発生する二面間の摩擦を通して分解し, ポリリン酸亜鉛を含むトライボフィルムと呼ばれる耐摩耗膜を形成する。ZDDP の耐摩耗特性はこのトライボフィルムに起因するとされているが, トライボフィルム形成の化学的メカニズムは明らかになっていない。近年, Mosey らは分子動力学シミュレーションにより, リン酸亜鉛に静水圧をかけたとき, 圧力増加とともに短鎖のリン酸亜鉛が徐々に繋がって長鎖のポリリン酸亜鉛となることを示した。また, Dassenoy らはラマン分光法を用いてリン酸亜鉛鎖の長さに関する考察を行った。

このような研究の高まりから, リン酸亜鉛の圧力に対する影響を明らかにすることが求められている。そこで本研究では, ラマン分光法および X 線回折法を用いて, 短鎖であるオルトリン酸亜鉛 ($Zn_3(PO_4)_2$) の高压下における分子挙動を把握することを目的とする。

2 試料

本研究では, ジョンソン・マッセイの Alfa Aesar 社製のオルトリン酸亜鉛 $Zn_3(PO_4)_2$ (Zinc phosphate (ortho), Puratronic®, 99.995% (metal basis)) および和光純薬工業株式会社製のピロリン酸亜鉛 $Zn_2P_2O_7$ (二リン酸亜鉛) (Zinc Pyrophosphate (Zinc Diphosphate)) を使用した。

3 実験方法

本実験は, KEK 内の PF のビームライン BL18C に設置されている超高压粉末回折計 (角度分散型, 高压相の結晶構造および高压相転移の探査などに用いられている) に DAC を設置し行った。本装置の光学系を図 5 に示す。モノクロメータにより波長が一定となった X 線がコリメータを通過し平行光線となり, 試料に入射し回折が起こる。その回折 X 線の回折角, 回折強度の検出にはイメージング・プレートを用いた。本実験では, 波長 $\lambda=0.6174 \text{ \AA}$ の X 線を用いた。コリメータ直径は $40 \mu\text{m}$ とした。

4 実験結果

実験で得られた回折プロファイルを図 1 に示す。これより, ①オルトリン酸亜鉛は圧力増加とともに非晶質化が進行する, ②オルトリン酸亜鉛は圧力増加と圧力減少のサイクルにおいて不可逆の構造変化をする。また, 最大圧力が高い方が, 初期構造を回復しにくい, ③オルトリン酸亜鉛は圧力増加とともに原子間距離が縮まる, ④オルトリン酸亜鉛が重合するためには摩擦が必要である, ⑤オルトリン酸亜鉛は 7.25 GPa と 10.58 GPa の間で相変態する, 等の結論が得られた。

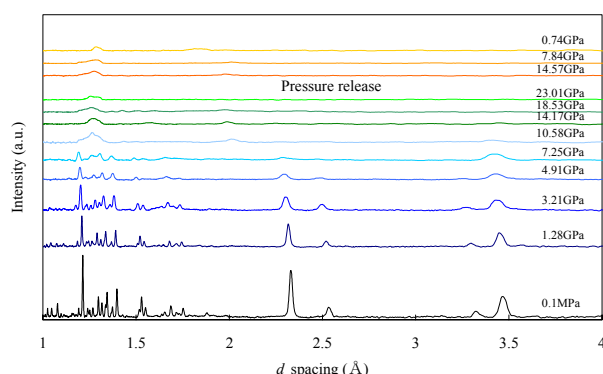


図 1 : 高压下オルトリン酸亜鉛の回折プロファイル

謝辞

実験の実施に際して, 様々なアドバイスおよびサポートを頂いた高エネルギー加速器研究機構 亀卦川卓美先生に心よりの謝意を表す。

* thirayam@mail.doshisha.ac.jp