

脂肪酸の吸着過程に対する温度の影響

Effect of temperature on the adsorption process of fatty acids

埼玉大（院）*土屋 巧 埼玉大（正）長嶺 拓夫 兵県大（正）鷲津 仁志 埼玉大（正）田所 千治

Takumi Tsuchiya*, Takuo Nagamine*, Hitoshi Washizu**, Chiharu Tadokoro*

*Saitama University, **University of Hyogo

1. 緒言

潤滑油は、優れた摩擦特性を実現させるために基油に添加剤を加えて用いられる。例えば、基油に脂肪酸を添加すると、僅かな添加量(<0.1 wt%)であっても優先的に脂肪酸が摺動面へ吸着し、吸着膜が形成される⁽¹⁾。吸着膜は境界潤滑下において固体面同士の直接接触を妨げ、摩擦・摩耗の大幅な低減に寄与することが知られている。しかしながら、吸着膜の成長過程や成長分布、成長速度に影響する因子など、摩擦面における添加剤の吸着現象の詳細については明確になっていない。

本研究では、添加剤の吸着現象に対する温度の影響を調査することを目的としている。本報では、超薄膜光干渉法による潤滑膜厚の空間分布を取得する実験⁽²⁾と分子動力学法による分子吸着シミュレーション⁽³⁾を、温度を変化させて実施した結果について報告する。

2. 実験方法

Figure 1 に実験装置の概念図を示す。駆動系は、ガラス平板（材質：BK-7、直径：25 mm、厚さ：2 mm）と鋼球（材質：SUJ-2、直径：19.1 mm）を点接触させ、ガラス平板を並進駆動（速度 V_1 ）、鋼球を回転駆動（速度 V_2 ）させる構成とした。ガラス平板には半反射層（材質：Cr、厚さ：10 nm）とスペーサ層（材質：SiO₂、厚さ：500 nm）を蒸着させ、接触面近傍に明瞭な干渉縞が現れるようにした。ガラス平板と鋼球の接触面を、駆動系の上方に位置する光学系を用いて観察した。接触面の中央部線状（幅：10 μm）の反射光を分光器に通して得られた分光像としてカメラに記録した。分光像の各位置における光強度スペクトルに対して膜厚解析を行い、潤滑膜厚のプロファイルを得た。ガラス平板と鋼球の純転がり運動中にスキャンするように潤滑膜厚プロファイルを連続的に取得（撮影速度：10 Hz）し、つなぎ合わせることで潤滑膜厚の空間分布を取得した。

実験中の駆動系の運転は以下の手順で行った。(a) $t = 0 - 600$ s では、乾燥状態のまま $V_1 = V_2 = 0.1$ mm/s の低速度で 1 mm ストロークの往復純転がり運動を 5 回繰り返し、基準面（Cr 層と SiO₂ 層の膜厚）を取得した。(b) $t = 600$ s では、試験油を接触面周囲に 150 μL 注入し、メニスカスにて保持した。(c) $t = 600 - 3000$ s では、 $V_1 = V_2 = 0.1$ mm/s で 1 mm ストロークの往復純転がり運動を 20 回繰り返し、吸着膜の形成過程を調べた。

基油の n-ヘキサデカン (HD) に、ステアリン酸 (SA), エライジン酸 (EA), オレイン酸 (OA) をそれぞれ 3 mM 添加した試験油 (SA/HD, EA/HD, OA/HD) を用いた。荷重は 10 N、接触面の温度 T は 25 °C, 80 °C とし、それぞれの条件について実験を 3 回行った。

3. 解析方法

Figure 2 に分子吸着シミュレーションの解析モデルを示す。上下端の固体層（材質：Fe、サイズ：27 × 33 Å (11 × 14 原子)、5 層）は 180 Å 離れて固定配置されており、その間に試験油分子を介在させる系を構築した。上側の固体層は帶電させず下側の固体層は、1 層目の鉄原子に +e、2 層目の鉄原子に -e の電荷を与え、3 層目以降は帶電させなかった。その他の境界面は周期境界条件とした。本解析には、分子動力学プログラム LAMMPS を使用した。

試験油分子の初期位置は、固体層を配置していない試験油分子のみの解析空間 (27 × 33 × 180 Å) において、設定温度を 727 °C (1000 K) として 0.5 ns のアニールをすることで定めた。その後、試験油の上下に固体層を配置して設定温度を試験温度 (25 °C または 80 °C) に変更し、1.5 ns 間の計算を行うことによって試験油分子の挙動を調べた。解析の時間刻み幅は 1 fs とした。

基油分子として n-ヘキサデカン (HD) を 40 分子配置し、添加剤分子としてステアリン酸、エライジン酸、オレイン酸をそれぞれ 10 分子加えた系 (SA10/HD40, EA10/HD40, OA10/HD40) を構築した。系の温度 T は実験と同じ 25 °C, 80 °C とし、それぞれの条件について、試験油分子の初期配置を変えて分子吸着シミュレーションを 3 回行った。

4. 実験結果

Figure 3 に実験結果の代表例として SA/HD における潤滑膜厚の空間分布図を示す。往復回数 N は実験手順 (b) で試験油を注入してからカウントを始めており、実験手順 (c) における 20 往復が $N=1 - 20$ に対応している。各分布図の縦軸はライン分光計測により計測された位置 Y 、横軸は転がり運動により計測された位置 X を示しており、カラーバーの色合いで膜厚 h を示している。25 °C では $N=1$ から吸着膜の形成が始まり、 $N=20$ には接触面全体に 2 - 3 nm の

吸着膜が形成された。80 °Cでは $N=20$ において接触面全体に1-2 nmの吸着膜が形成された。他の実験条件においても同様の空間分布図を作成し、 $N=20$ における吸着膜厚の平均値 \bar{h}_{20} を求めた。

Figure 4 に $N=20$ における吸着膜厚の平均値 \bar{h}_{20} と温度 T の関係を示す。25 °Cと80 °Cの結果を比較すると、SA/HDとEA/HDでは25 °Cの方が形成される吸着膜厚が厚くなつたが、OA/HDでは温度を変化させても吸着膜厚に大きな差は認められなかつた。

5. 解析結果

Figure 5 に解析結果の代表例として SA10/HD40 のシミュレーションにおける時間ごとのスナップショットを示す。25 °Cでは試験油分子が空間中央に向かって凝集した後に、帶電している下側の固体層に引き寄せられる様子が観察された。一方、80 °Cでは分子が活発に運動し、試験油分子が上下の固体層を活発に往来する様子が確認された。他の解析条件においても同様のシミュレーションを行い、電荷を与えた下側の固体層に吸着した脂肪酸分子数 n をカウントした。

Figure 6 に電荷を与えた下側の固体層に吸着した脂肪酸分子数の平均値 \bar{n} と温度 T の関係を示す。吸着した脂肪酸分子数の平均値は、0.5-1.0 nsの間に下側の固体層から0.5 nm以内の空間に存在する脂肪酸のカルボキシ基を数えることによって求めた。25 °Cと80 °Cの結果を比較すると、SA10/HD40では25 °Cの方がカルボキシ基の平均個数が多くなつたが、EA10/HD40とOA10/HD40では温度を変化させてもカルボキシ基の平均個数に大きな差は認められなかつた。

6. 考察

実験結果と解析結果に対して、吸着量に対する温度の影響の有意差を調べるために有意水準0.05でウェルチの検定を行つた。検定の結果、SA/HDの25 °Cと80 °C、EA/HDの25 °Cと80 °Cについて有意差があつた。OA/HDの25 °Cと80 °Cについては有意差がなかつた。また、SA10/HD40の25 °Cと80 °C、EA10/HD40の25 °Cと80 °C、OA10/HD40の25 °Cと80 °Cについては有意差がなかつた。

25 °Cと80 °Cの結果を比較すると、ステアリン酸とエライジン酸の各試験油では、実験においては80 °Cの方が吸着量が少なく、解析においては有意差が認められたものの吸着したカルボキシ基の平均個数の3回実施平均値は80 °Cの方が少なかつた。一方、オレイン酸の試験油では温度を変化させても吸着量が大きく変化しなかつた。

25 °Cでは直線形のステアリン酸、エライジン酸は接触面を規則正しく占有する構造をとりやすいため、十分な厚さの吸着膜が形成される。一方、折れ線形のオレイン酸は接触面を不規則に覆うため十分な厚さの吸着膜が形成されない。80 °Cでは分子運動がより活発になり、固体表面の試験油分子の着脱が激しくなる。したがつて、25 °Cで十分に厚い吸着膜が形成されるステアリン酸とエライジン酸においては、80 °Cでは吸着する分子より脱離する分子の方が多い、吸着量が減少したと考えられる。一方、25 °Cで十分に厚い吸着膜が形成されないオレイン酸においては、80 °Cでも吸着する分子と脱離する分子が同程度に存在し、吸着量が大きく変化しなかつたと考えられる。

7. 結言

超薄膜光干渉法による潤滑膜厚の空間分布を取得する実験と分子動力学法による分子吸着シミュレーションを実施し、添加剤分子の吸着に対する温度の影響を調べた。その結果、添加剤として用いたステアリン酸、エライジン酸、オレイン酸について、温度を変化させることで吸着挙動が変化することがわかつた。また、ステアリン酸とエライジン酸の各試験油では25°Cと比較して80 °Cの方が吸着量は少ないが、オレイン酸の試験油では温度を変化させても吸着量は変化しないことがわかつた。

謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 JP 21K14065 の助成により実施された。また、本研究の膜厚解析は、JFE テクノリサチ株式会社 近藤様の支援により実施された。

文献

- 1) S. Campen, et al.: In situ study of model organic friction modifiers using liquid cell AFM; saturated and mono-unsaturated carboxylic acids, Tribology Letters, Vol. 57 (2015) 1-20.
- 2) 土屋・田所・長嶺：超薄膜光干渉法による脂肪酸吸着膜の成長分布のその場計測、トライボロジー会議 2021 秋 松江 予稿集 (2021) F11.
- 3) M. Konishi, H. Washizu: Understanding the effect of the base oil on the physical adsorption process of organic additives using molecular dynamics, Tribology International, Vol. 149 (2020) 105568.

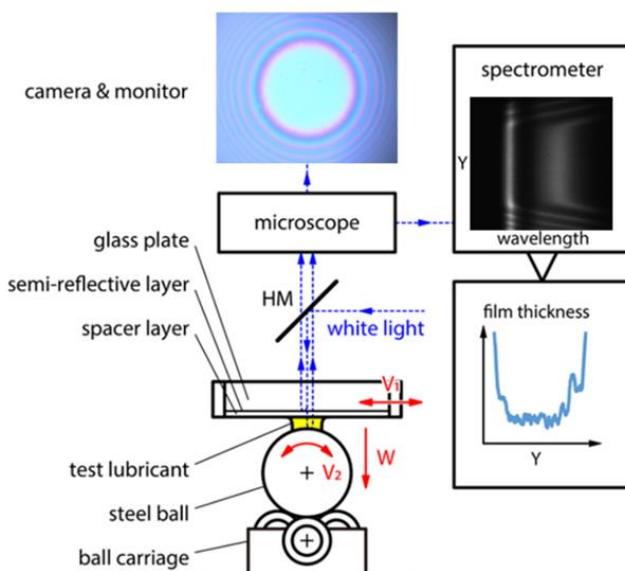


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

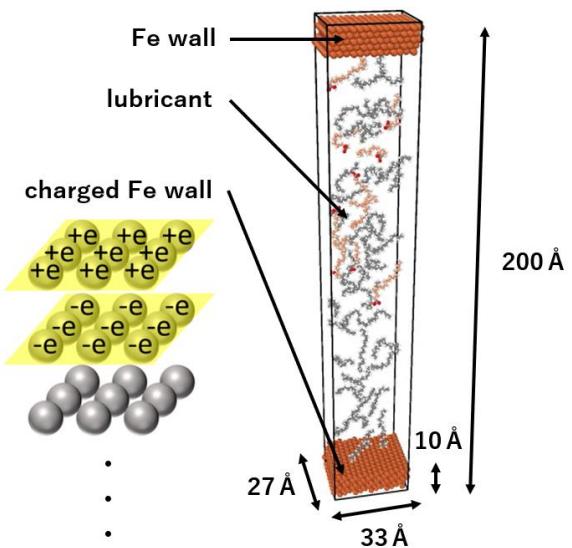


Fig. 2 Schematic diagram of simulation model

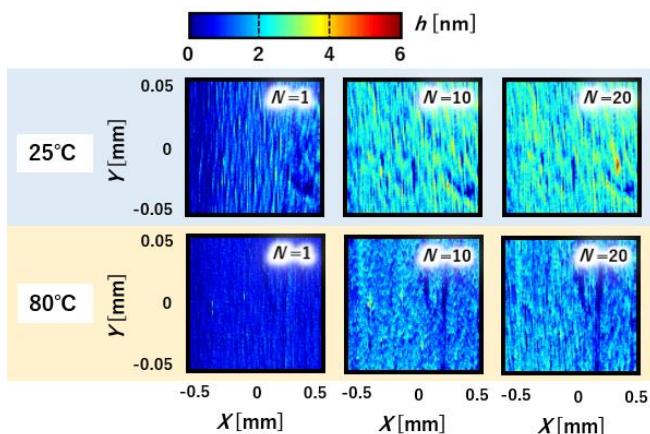


Fig. 3 Film thickness distribution of adsorbed film of SA/HD

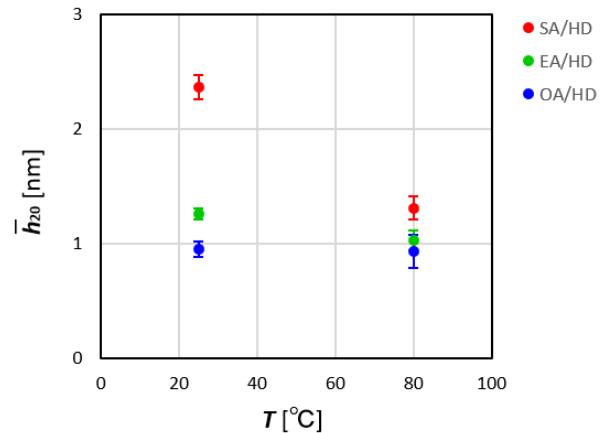


Fig. 4 Effect of T on \bar{h}_{20}

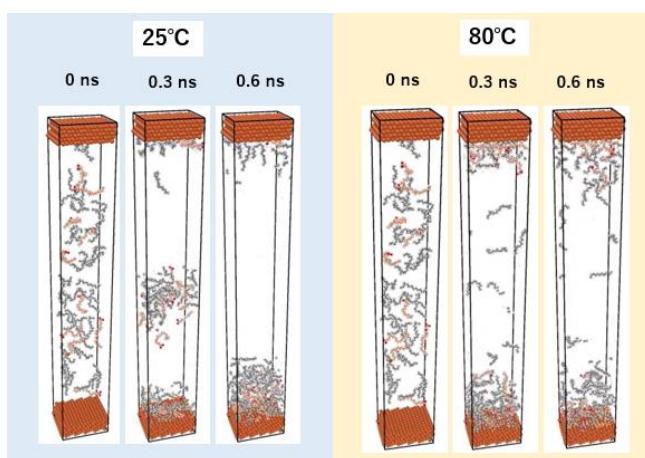


Fig. 5 Snapshots of molecular simulation of SA10/HD40

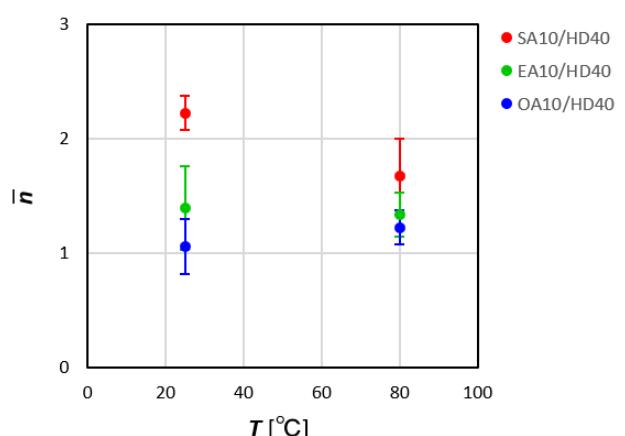


Fig. 6 Effect of T on \bar{n}