

摩擦調整剤潤滑膜のマイクロ SEIRAS によるその場観察 (第 2 報) —基油の影響—

In situ Observation of Boundary Layer of Organic Friction Modifiers under Sliding Condition
(Part 2)
Effect of Base Oil

岩手大・工 * (正) 七尾英孝 (非) 星 靖 一関高専 (正) 滝渡幸治
出光興産 (正) 田巻匡基 (正) 上村秀人 TS ラボ (名) 森 誠之

Hidetaka Nanao*, Yasushi Hoshi*, Koji Takiwatari**

*Iwate University, **NIT Ichinoseki College, ***Idemitsu Kosan Co. Ltd, ****TS Laboratory

1. はじめに

省エネルギーを目的として低摩擦を得る潤滑油が求められており、その一つの重要な添加剤として摩擦調整剤が用いられている。特に、重金属やリン、硫黄を含まない有機系摩擦調整剤が注目され、作用機構について基礎的な理解が求められている。摩擦調整剤による摩擦低減機構は、摩擦調整剤が摩擦材表面に吸着して潤滑膜を形成することが重要になる。特に、潤滑というダイナミックな条件において接触部に形成される潤滑膜の構造に興味を持たれ、様々な分析手法を用いてその場観察による膜構造の解析が行われている。中でも赤外分光法は界面における結合構造を捉えることができるため有用であるが、感度が低いため界面近傍の解析が困難であった。そこで、薄膜の解析に有効な SEIRAS 法を潤滑におけるその場観察に適用した。第 1 報では、潤滑中における潤滑界面の構造をマイクロ SEIRAS 法によりその場観察することを試みた。その結果、添加剤のオレイン酸がせん断により界面濃縮することを見出した。一方、添加剤の潤滑効果に基油が影響することが知られている^{2,3)}。ここでは、オレイン酸の界面濃縮に対する基油の影響を明らかにすることを目的とした。

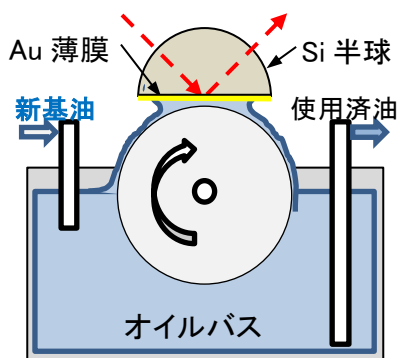


Fig. 1 Experimental Apparatus

2. 実験

有機系摩擦調整剤として、第 1 報と同様にオレイン酸を用いた。基油として無極性のポリアルファオレフィン (PAO)、鉱油 (150N) および極性のポリプロピレングリコール (PPG) を用い、オレイン酸の添加濃度を 0.1 mass% とした。

実験装置およびせん断条件は第 1 報と同じであるので、ここでは要点だけを述べる。シリコン半球の平面に金を蒸着し、顕微 FTIR のカセグレン鏡からの赤外光を全反射させ金膜による増強効果により SEIRAS を測定した。油膜厚さを $200\ \mu\text{m}$ としボールを $0.1\ \text{m/s}$ で回転させ試料油にせん断をかけた。なお、ここでは、基油の入れ替え試験を行った。Figure 1 に示したように、PAO を基油とした試料油を用いてせん断試験を行いオレイン酸の界面濃縮を確認した後、油溜りの試料油を基油 PPG と入れ替えた。その後、PPG 基油を用いたせん断試験を行い、界面に濃縮していたオレイン酸の動的な挙動をその場観察した (入れ替え試験)。

3. 結果と考察

第一報で報告したように、オレイン酸を PAO に 0.1mass% 溶解した試料油にせん断をかけると徐々にオレイン酸の C=O 吸収強度が上昇することを、マイクロ SEIRAS によってその場観察することができた。SEIRAS は表面から $10\ \text{nm}$ 程度の界面の成分を敏感に検出することから、せん断によって、プリズムと試料油の界面近傍のオレイン酸濃度が上昇したことを示している。すなわち、PAO を基油とするとき、潤滑油をせん断することによって、添加剤で

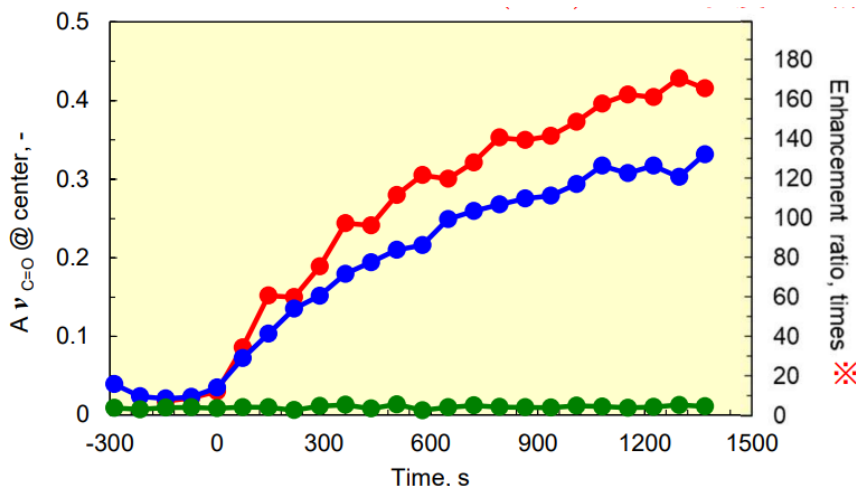


Fig. 2 Effect of base oils on the absorbance of $\nu(\text{C=O})$

あるオレイン酸が界面に濃縮することを確認した。

そこで、界面濃縮に対する基油の影響を検討した。基油に 150N および PPG を用いたときの C=O 吸収域のスペクトルを解析した。150N を基油としたとき、せん断開始とともに C=O の吸収ピークが増加している。この強度変化は PAO と同様の傾向であった。一方、PPG を基油としたときは、せん断中でも C=O ピークを観察することができず、オレイン酸の界面濃縮が起こらなかったものと考えられる。Figure 2 に、C=O ピークの面積強度をせん断時間に対して図示した。図の右軸は、SEIRAS による C=O ピーク強度の増強率を示している。PAO を基油としたとき、せん断によって C=O 強度が著しく増加した。150N を基油とした場合、せん断により吸光度が上昇するものの、PAO よりも吸光度の変化が低くなっている。これに対して、PPG が基油のときはせん断により C=O ピークが検出されず、せん断による変化が認められなかった。このように、無極性の基油でオレイン酸の界面濃縮が観察されるのに対し、極性基油では界面濃縮が観察されなかった。

これらの結果から、極性基油の PPG よりも無極性基油の PAO から、せん断によりオレイン酸の界面濃縮が起こりやすいことを示している。オレイン酸は無極性基油 PAO 中では、二量体を形成しているのに対し、極性基油 PPG 中では主として単量体で存在していることが C=O の IR ピーク位置から知ることができる。すなわち、オレイン酸はカルボキシル基と PPG とが極性の相互作用を持つことにより比較的強く結合し、PPG に溶解しやすいと理解される。これに対し、PAO 中では二量体を形成するオレイン酸は PAO とはファンデアワールス力による弱い相互作用をしている。このため、PAO に溶解したオレイン酸は表面との相互作用により界面濃縮が起こりやすかったものと考えられる。150N の主成分は炭化水素であるので、PAO と同様にせん断による界面濃縮が観察された。しかし、C=O の吸光度変化は PAO よりも小さかった。これは、オレイン酸が PAO よりも炭化水素の混合物である 150N に溶解しやすいためと考えられる。

オレイン酸の界面濃縮と基油への溶解性の関係をさらに検証するために、基油の入れ替え試験を行った(Fig.3)。PAO を基油とするオレイン酸試料油でせん断試験を行い、マイクロ SEIRAS により界面濃縮を確認した。C=O の吸光度が安定したのち、せん断を停止しても C=O の吸光度は変化しなかった。すなわち、せん断により界面に濃縮したオレイン酸はせん断がなくても安定して界面に存在することを示している。続いて、試料油を PPG 基油に入れ替えてせん断を再開した(Fig.3)。その結果、C=O の吸光度は徐々に低下した。すなわち、界面に濃縮していたオレイン酸が溶解しやすい極性の基油 PPG によって脱離し濃度低下したことを示している。文献においても、脂肪酸石鹸の境界膜は基油の溶解性が低いとき形成しやすい²⁾。また、MoDTC の摩擦低減効果も基油が極性より無極性の方が大きいことが報告³⁾されている。基油との親和性が添加剤の界面濃縮に関わっていることを示しており、ここで得られた結果はそれを支持している。

4. まとめ

顕微 FTIR と金を蒸着したシリコン半球を用いたマイクロ SEIRAS 法により潤滑中の界面をその場観察した。0.1mass%という希薄なオレイン酸がせん断により界面濃縮することが確認できた。この界面濃縮は基油の影響を強く受け、無極性の PAO や 150N では界面濃縮が明瞭に観察されるのに対し、基油が極性の PPG の場合には界面濃縮は観察できなかった。さらに、PAO で界面濃縮したオレイン酸は、基油を PPG に変えることにより界面から失われることを見出した。以上、潤滑油のせん断によるオレイン酸の界面濃縮は基油の影響を強く受けることが明らかとなった。

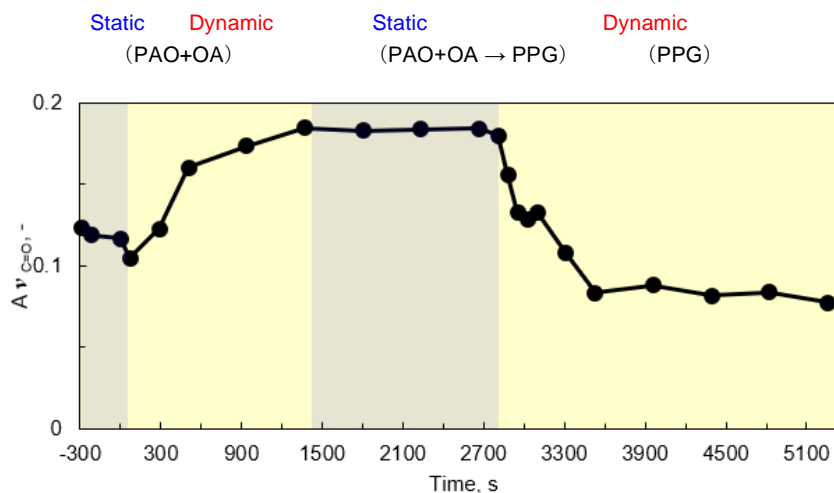


Fig. 3 Effect of exchanging base oil on the surface concentration

文献

- 1) Mori, Adv. Analytical Methods in Tribology, Springer (2019) 215.
- 2) Ratoi, et al., Tribology Letters, 14 (2003) 33.
- 3) Muraki, et al., J. Appl. Mechanics and Eng., 7 (2002) 397.