

添加剤の基油への溶解性および表面への吸着性と摩擦特性の関係性

(第1報：脂肪酸系添加剤の潤滑特性)

Relationship between Solubility of Additives in Base Oils and Adsorption on Surfaces and Friction Properties (Report 1: Lubrication Properties of Fatty Acid Additives)

京大・工（院）*谷 海洋 京大（非）郭 玉婷 合肥工大・工（非）許 吉敏

京大・工（正）山下 直輝 京大（正）平山 朋子

Haiyang Gu*, Yuting Guo*, Jimin Xu**, Naoki Yamashita*, Tomoko Hirayama*

* Kyoto University **Hefei University of Technology

1. 緒言

有機摩擦調整剤は、表面に吸着することで境界潤滑層を形成し、しゅう動面を保護することによって境界潤滑下における摩擦低減効果を発揮する。境界潤滑下における摩擦を議論する上で、基油中での摩擦調整剤分子の「溶解構造」と表面における「吸着構造」は重要な極めて重要な因子であるが、この両者を結び付けて議論した研究は未だ少ない^[1]。本報では、境界潤滑層形成の源流となる添加剤の「溶解」と表面への「吸着」に焦点を当て、溶解度を考慮に入れた観点から脂肪酸系添加剤の摩擦低減効果についてまとめられるかどうかを検討した。

2. 実験試料及び基板

本研究では、基油にヘキサデカンを用い、有機摩擦調整剤には鎖長の異なる脂肪酸として、カプリン酸（C12）、ミリスチン酸（C14）、パルミチン酸（C16）、ステアリン酸（C18）を用いた。基板には、スパッタ法によってFe被膜（厚み約50nm）を成膜したシリコンウエハを用いた。なお、基油に対する添加剤の濃度は0.1wt%とした。

3. 実験方法

3.1 原子力顕微鏡（AFM）による摩擦測定と接触角計による接触角測定

初めに、AFMを用いて各脂肪酸入り潤滑油に対するFe表面の摩擦係数を取得した。実験では、カンチレバーで試料表面を走査することで、表面形状画像と摩擦係数を取得した。摩擦測定においては、 $\phi 8\mu\text{m}$ のSiO₂コロイドプローブを用い、 $1\times 1\mu\text{m}^2$ の範囲で30回の連続摺動を行うことで各条件での摩擦係数を2回ずつ測定した。接触角測定では、鉄基板を潤滑油中に2時間浸漬し、ヘキサンで洗浄した後、窒素で吹き込んで乾燥させ、水液滴を落としてから1秒ごとに30秒間の接触角を計測した。

3.2 中性子反射率法による吸着膜解析

中性子反射率法は、潤滑油/金属表面界面における添加剤吸着層の厚みおよび密度の定量化に極めて有用な手法である^[2]。中性子反射率法においては、添加剤に2章に記載した各種脂肪酸を、基油には重水化したヘキサデカンを使用した。実験で取得した反射率プロファイルから、フィッティングによって吸着層の厚さと密度を推定した。

3.3 分子シミュレーションによる吸着エネルギーの算出

Material Studioで酸化鉄と潤滑油の固液界面モデルを構築した後、Smart法で構造最適化を行い、250psのアニーリングを行った。その後、500psのMD計算を行った。その間、2.5psごとに吸着エネルギーを計算することによって、吸着エネルギーの時間変化曲線を得た。Fig.1に、酸化鉄と潤滑油の固液界面モデルの一例を示す。

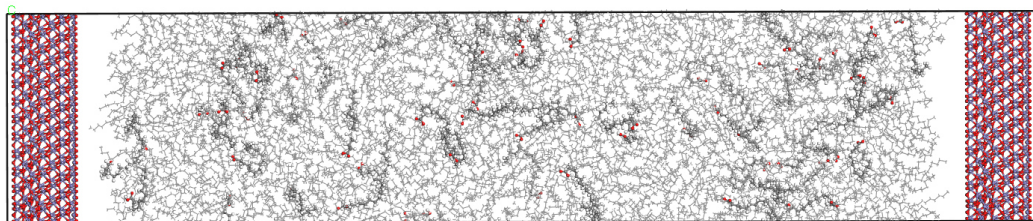


Fig.1 Solid-liquid modeling by material studio

4. 結果と考察

4.1 摩擦係数と吸着膜の厚さ・密度

Fig.2に、AFMによる摩擦試験の結果を示す。また、Fig.3に、摩擦試験中における最後の15サイクルの摩擦係数の平均値を示す。これより、脂肪酸系添加剤の摩擦低減効果が確認できる。異なる鎖長の脂肪酸の中では、C14のミリスチン酸の摩擦係数が最も低いことが分かった。Fig.4に、水滴接触角と摩擦係数の関係性を示す。水滴接触角と摩擦係数は相反の関係にあり、C14で最も高い接触角が得られた。さらに、Fig.5およびFig.6に、中性子反射率法で得られた吸着膜の密度と厚さを示す。C14を用いた時の吸着膜の密度と厚さはどちらも最大値をとっており、水滴接触角測定、中性子反射率法の結果および摩擦試験結果が一致することを確認した。

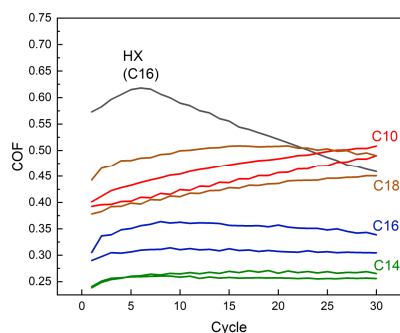


Fig.2 Results of AFM friction test

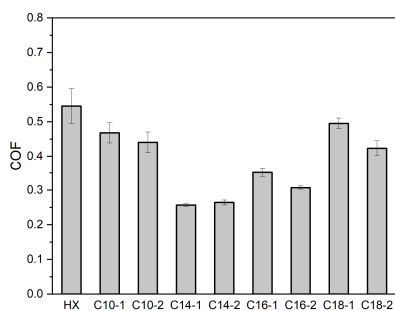


Fig.3 Average of friction coefficients for the last 15 cycles

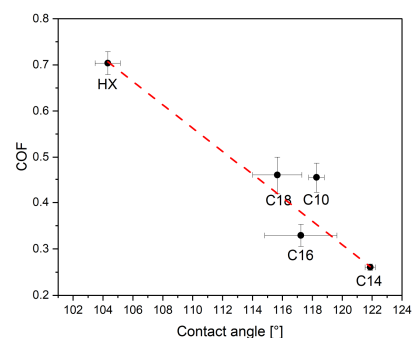


Fig.4 Relationship between COF and contact angle

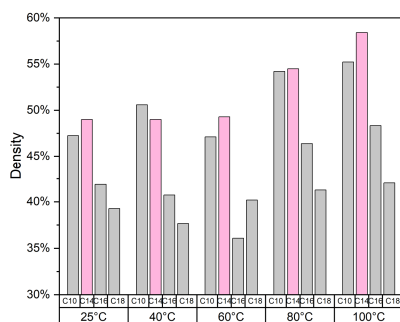


Fig.5 Density of absorbed layer by NR

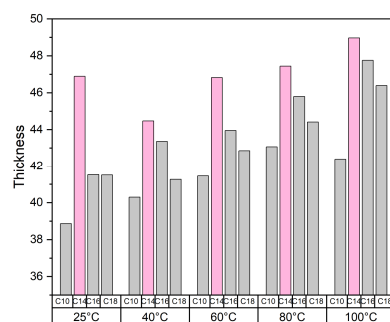


Fig.6 Thickness of absorbed layer by NR

4.2 シミュレーション結果

Fig.7 に、各脂肪酸入り潤滑油の酸化鉄表面への吸着エネルギーの時間変化曲線を示す。脂肪酸添加剤の鎖長の増加に伴い、吸着エネルギーの絶対値が増加することが分かった。すなわち、脂肪酸添加剤が長ければ長いほど、酸化鉄表面に吸着しやすくなることを示唆している。しかしながら、このシミュレーション結果を踏まえると、添加剤分子の鎖長が長いほど吸着膜は厚く高密度になり、摩擦係数は低くなるはずである。これは、C14 が最も摩擦係数が低いという実験結果と矛盾する。

4.3 溶解度との関連性

本研究では、上述の矛盾の原因として、添加剤分子の基油への溶解度を検討することとした。一般的に、基油に溶けやすい添加剤ほど基油中で広く分散するため吸着しやすくなるが、一方で、基油中にいるほうが安定であれば表面には行きにくくなるとされている^[3]。しかしながら、溶けにくい添加剤は自身で凝集体を形成する可能性があり、その場合も表面への吸着は抑制されることが推察される。そこで本研究で用いた各脂肪酸のヘキサデカンへの溶解度を調べたところ、鎖長が短い脂肪酸ほど高い溶解度を示した。これより、吸着層の形成状態は添加剤の吸着エネルギーのみに依るものではなく、基油中での溶解状態を考慮に入れる必要があることが示唆された。

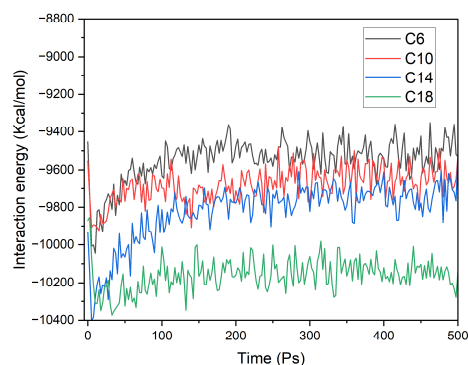


Fig.7 Interaction energy calculated by MD

5. まとめと展望

本報では、AFM 摩擦試験、水滴接触角測定、中性子反射率法および分子シミュレーションにより、鉄表面への吸着特性と摩擦特性に及ぼす脂肪酸系添加剤の鎖長の影響について調査した。今後は、X 線小角散乱法や動的光散乱法等によって添加剤分子の基油内での構造を調べるとともに、添加剤の自己凝集のしやすさについて分子シミュレーションを用いた定量的な評価を行っていく予定である。

参考文献

- [1] H. Gu, T. Hirayama, N. Yamashita, T. Okano, J. Xu, N. Sato, M. Yamada, Tribology International, 188 (2023) 108881.
- [2] T. Hirayama, T. Torii, Y. Konishi, M. Maeda et al., Tribology International, 54 (2012) 100.
- [3] 南一郎：JAST トライボロジーフォーラム 94 テキスト (1994) 51.

謝辞 本研究は JSPS 科研費（課題番号：23H05448）の助成によって行われた。また、本研究成果の一部は、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用して得られたものである。ここに謝意を記す。