

多極性基を有する難油溶性添加剤のトライボロジー特性 —アルコール添加による溶解性制御と常温 AFM 摩擦測定—

Tribological Properties of Poorly Oil-Soluble Additives with Multi-Polar Groups

-Solubility Control by Alcohol Mixing and AFM Friction Measurement at Ambient Temperature-

京都工繊大・工（正）*山下 直輝

Naoki Yamashita*

*Kyoto Institute of Technology

1. はじめに

境界潤滑での摩擦・摩耗を低減させるため、潤滑油には添加剤が使用される。古くは脂肪酸や脂肪族アルコール、アミン等の研究が多くなされていたが、近年ではより高性能な有機系の潤滑添加剤の研究/開発が進められている。中でも、多極性基を有する添加剤が摩擦・摩耗の低減に有効であることが報告されている。Long らは、ビタミン C 誘導体であるアスコルビン酸パルミテート (AP) は鋼表面に強固な分子膜を形成し、ステアリン酸や MoDTC と比較して摩擦・摩耗の抑制に効果的であることを示したり。AP を構成するアスコルビン酸は水溶性だが、アスコルビン酸が持つヒドロキシ基の 1 つとパルミチン酸のカルボキシ基がエステル結合した構造をしているため、油溶性が向上している。ビタミン C 誘導体は 150°C では、PAO に 1% の濃度で溶かすことができるが、高温環境下では容易に酸化する欠点がある。

本研究では、AP に代表される溶解性の低い他極性基を有する添加剤の溶解性を向上させるために、油溶性のアルコールであるラウリルアルコールをヘキサデカンと混合した。さらに、AP 以外にもパルミチン酸やその他の炭素数 15 の長鎖アルキル基を持つ添加剤と比較することによって、AP の常温での摩擦低減効果について検証した。

2. 潤滑油と試験片

アスコルビン酸パルミテート (AP)、アスコルビン酸ジパルミテート (A2P)、パルミチン酸 (PA)、ソルビタンモノパルミテート (SP)、モノパルミチン (MP)、トリパルミチン (TP) を添加剤として使用した (Fig. 1)。基油にはヘキサデカン (HD)、溶解助剤としてラウリルアルコール (LAlc) を使用した。

鏡面研磨されたシリコンウエハに、厚さ 30 nm の鉄を成膜した試験片を使用した。試験片は、成膜後真空デシケータ内で保管し、実験前に取り出して使用した。原子間力顕微鏡 (AFM) に、シリカ球を接着して製作したコロイドプローブをセットして摩擦測定を実施した。室温は 23°C 程度であり、AFM での摩擦測定時の油温は未制御であったが、概ね 30°C 以下であったと推測される。HD, LAlc の融点はそれぞれ、18, 23°C 程度である。

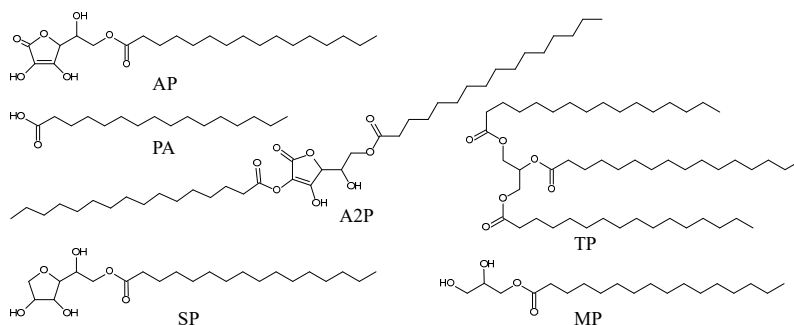


Fig. 1 Molecular structure of additives.

3. 実験結果と考察

3.1 溶解性の評価

まず初めに、難油溶性添加剤である AP の溶解性を確認した。HD に LAlc を 5~40% の割合で混合し、0.1wt% の濃度となるように AP を添加して 10 分間程度 60°C で加熱した。常温に戻して 1 週間以上経過した後の潤滑油の状態を Fig. 2 に示す。溶解助剤である LAlc を 10~20% 含む場合には、加熱直後は AP が溶解して透明であったが、時間経過に伴って析出した。30% 含む場合には、長時間経過後も透明性を維持した。また、その他の添加剤に対しても 0.1wt% の溶解性の検証を行った結果、本実験で検証した条件における LAlc の必要濃度は、A2P の場合は 20%, PA は 0%, SP は 5%, MP は 10%, TP は 5% であった。

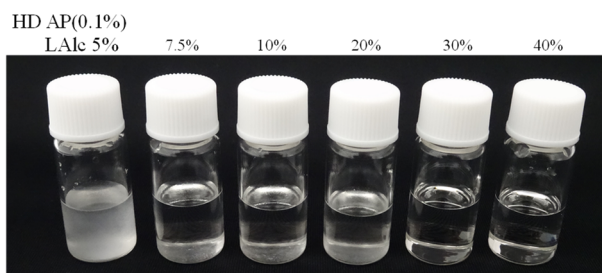


Fig. 2 Solubility of AP in different concentrations of LAlc.

3.2 AFM による摩擦特性評価

AFM での摩擦測定結果を Fig. 3 に示す。横軸は、往復運動するコロイドプローブカンチレバーの平均速度をヘルツ

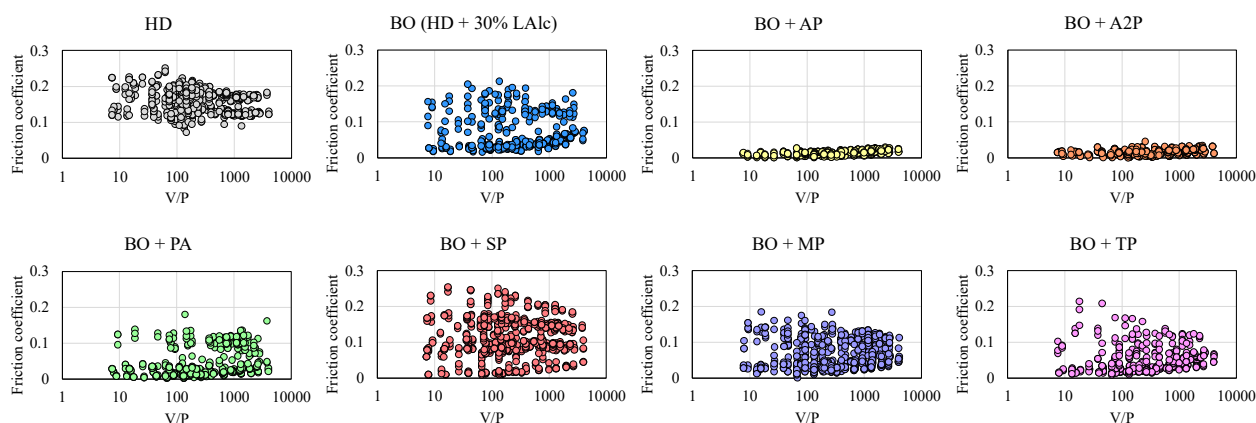


Fig. 3 Results of AFM friction measurements

の最大接触面圧で割った値とした。Fig. 3 において AP, A2P を使用した場合を除き、摩擦係数のばらつきが見られ、同一条件で摺動した際にも、必ずしも同等の摩擦係数は得られていない。HD と比較して、LAIc を 30% の濃度で添加した場合、摩擦係数は大幅に低下したが、HD と同等の値となる場合も見られた。この結果は、本実験において摩擦係数のばらつきを生んでいる原因が LAIc である可能性を示している。

Figure 4 に MP を含む潤滑油を使用した際の、一定条件でスキャンした AFM の摩擦像と形状像の例を示す。両画像の位置関係は対応している。低摩擦であった領域では、対応する形状像の領域は滑らかであり、鉄表面には添加剤由来の分子膜だけでなく、流動性を持つ層が存在していた可能性があり、これが低摩擦に貢献していたものと考えられる。一方、摩擦が上昇している領域では、対応する形状像内の領域において表面粗さが大きくなっていることが確認された。この粗さの程度は、AP や A2P を含む潤滑油中での観察時に得られた表面粗さと同程度であり、ヘキサデカン中で取得した表面粗さよりも少し大きいレベルであった。摩擦上昇時のカンチレバー探針直下に添加剤由来の分子膜が維持されているかについては、摺動条件によっても異なることが推測されるが、流動層が明確に消失した場合には低摩擦が維持されず、摩擦の上昇が生じた。

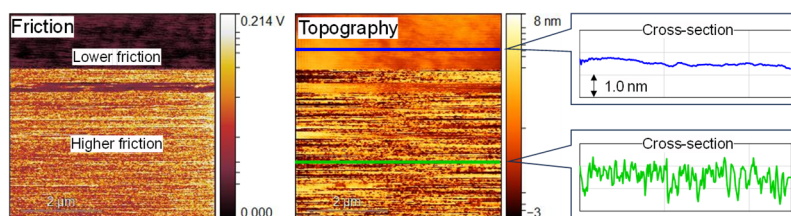


Fig. 4 Typical examples of friction patterns, topography and cross sections in lubricating oil containing MP.

AFM での摩擦測定は、摺動条件を考えれば境界潤滑状態となるが、本実験においては、高速摺動時ほど摩擦係数が大きくなる傾向がみられ、流体潤滑に似た挙動を示した。この結果は、添加剤が形成する分子膜と AFM のプローブ間に流動層が存在する可能性を示している²⁾。Figure 4 に見られたように、おそらく LAIc 由来と推測される明確な流動層の存在に加え、より高いレベルで低摩擦を維持した AP や A2P 上においてもコロイドプローブでは判別できないレベルの薄い流動層が存在している可能性が示唆された。本実験条件においては、SP を使用した場合に、特に摩擦係数の低下が生じにくい傾向がみられた。これは、SP の極性基部分が多いことによって吸着膜の密度が上昇しなかった可能性や、ヒドロキシ基を多く持ちアルコールとしての性質が表れやすかったために、溶解助剤の LAIc との吸着特性に差が小さかった可能性が考えられる。これに対し、AP や A2P は先行研究でも報告されているように、アスコルビン酸が鉄表面に強固に吸着するため、吸着膜が摩擦中に破断せず、摺動する二面の直接接触を防ぐことによって摩擦を抑制する¹⁾。したがって、AP や A2P を使用した場合には、流動層の存在に加え、強固な分子膜の影響によって幅広い条件下において低摩擦を維持できたものと考えられる。

4. おわりに

本研究では、多極性基を有する難油溶性添加剤に注目し、そのトライボロジー特性の評価を行った。各種難油溶性添加剤を使用するために、溶解助剤としてアルコールを添加することによって常温での溶解性を向上させ、AFM を用いた摩擦測定を行った。その結果、アスコルビン酸を有する添加剤は幅広い摺動条件下において特に優れた摩擦低減効果を示した。高速摺動時ほど摩擦係数が上昇する流体潤滑のような挙動を示したことから、添加剤由来の吸着分子膜の効果のみでなく、流動層の存在が低摩擦化に貢献している可能性が示された。今後、周波数変調型 AFM や、各種表面分析を実施することによって潤滑メカニズムをより詳細に検証していく必要がある。

文献

- 1) Y. Long, et al., "Ascorbyl Palmitate-Vitamin C Effective Friction Modifier and Wear Inhibitor for Steel in a PAO Base Oil." *Lubricants*, 10, 10 (2022) 253.
- 2) 森口・大西・小出・平山・山下, トライボロジー会議 2024 春 東京, No. A21.