

化学吸着系添加剤を加えた潤滑油の飽和溶解度と摩擦低減効果の関係性

Relationship between saturated solubility and friction reduction effect of lubricating oil with chemisorbent additives

京大・工（学）内海涼平 京大・工（院）谷海洋 京大・工（正）平山朋子 京工織大・工（正）山下直輝

Ryohei Utsumi*, Haiyang Gu*, Tomoko Hirayama*, Naoki Yamashita**

*Kyoto University, **Kyoto Institute of Technology

1. はじめに

近年、地球温暖化などの環境問題の高まりに伴い、機械や機器における省エネルギー化が求められている。摩擦の制御には潤滑油が用いられ、潤滑油は基油と添加剤の組み合わせによって調整される。摩擦低減を目的とした添加剤代表例として、有機系摩擦調整剤が挙げられる。有機系摩擦調整剤は、長鎖の炭化水素基と極性基で構成されており、大きく物理吸着系と化学吸着系に分けられる。本研究では、添加剤として化学吸着系添加剤である飽和脂肪酸を用いた場合を対象とし、さまざまな基油に対する飽和溶解度と摩擦低減率、吸着量の関係性について調査した。

2. 潤滑油と試験片

基油には酢酸ドデシル (DA), ドデカン, テトラデカン, ヘキサデカンを使用した。添加剤として、脂肪酸であるラウリン酸, パルミチン酸, ステアリン酸を各基油に 0.1 wt% の濃度で添加した。基油 4 種類と添加剤を添加した 12 種類の合計 16 種類の潤滑油を使用した。摩擦試験と FT-IR 測定には鉄を成膜した基板を使用した。摩擦試験では 10 mm × 10 mm 程度、FT-IR 測定では 20 mm × 20 mm 程度カットして使用した。

3. 実験結果と考察

3.1 AFM による各種脂肪酸使用時の表面観察と摩擦測定

鉄基板上に各種潤滑油を滴下して、AFM による表面観察と摩擦測定を行った。実験には直径 8 μm の SiO₂ を接着したコロイドプローブカンチレバーを使用した。2 μm × 2 μm 領域を 128px × 128px、接触面圧 250 MPa で 5Hz の速度で往復スキャンした。2 μm × 2 μm 領域の観察回数を摺動回数としてカウントし、30 回の連続摺動を行った。各潤滑油を滴下した基板について、摺動範囲を変えて同条件で 3 回摩擦係数を測定し、平均した。また、安定したと思われる摺動回数 16-30 回目の摩擦係数を平均した。各潤滑油中での AFM による摩擦係数の結果を Fig. 1 に示す。摩擦低減率が大きい順に酢酸ドデシル (DA), ドデカン, テトラデカン, ヘキサデカンとなる傾向が観察された。この結果は、添加剤の効果が基油の化学構造や物理的特性に依存することを示唆している。具体的には、DA において最も顕著な摩擦低減効果が見られたことは、極性を持つエステル基の存在が摩擦低減に有利に働く可能性を示唆している。また、DA が持つ吸着性が添加剤の吸着膜形成を促している可能性も考えられる。

3.2 飽和溶解度と摩擦低減率の関係性

実際に添加剤を基油に溶解させることで飽和溶解度を測定した。測定方法は、溶解が確認された場合の濃度と溶解が確認されなかった場合の濃度をそれぞれ算出し、これらの値の平均を飽和溶解度として定義した。求めた飽和溶解度と Fig. 1 から算出した摩擦低減率を対応させてプロットした結果を Fig. 2 に示す。

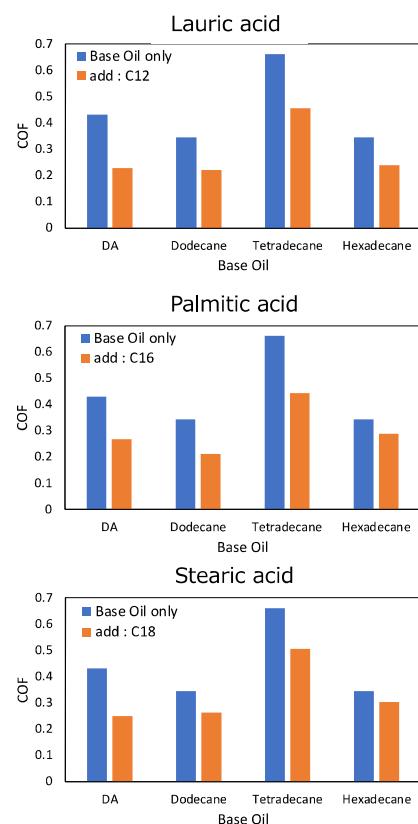


Fig. 1 Coefficient of friction for each lubricant

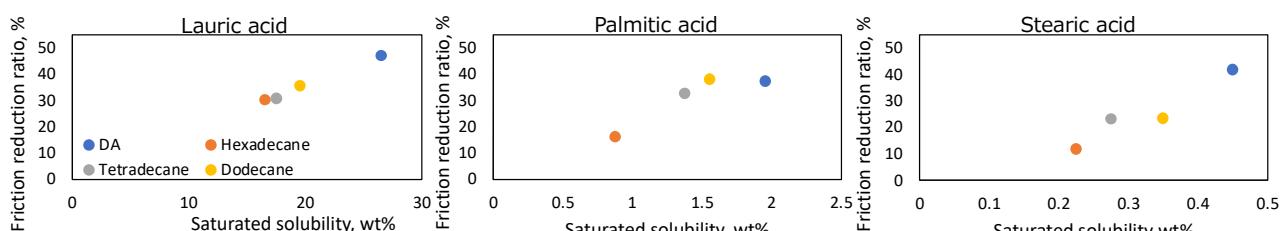


Fig. 2 Relationship between saturated solubility and friction reduction

これより、化学吸着系添加剤である飽和脂肪酸を添加剤として用いた場合、摩擦低減率と飽和溶解度には正の相関関係があることがわかった。ここで、先行研究である物理吸着系添加剤で同様に実験した際の知見^[1]と比較検討した。その結果、摩擦低減効果と飽和溶解度の関係性において、両者で相反する傾向が観察された。具体的には、物理吸着系添加剤の研究では溶解度が低いほど摩擦低減効果が高くなることが報告されている^[1]。この相違は、添加剤の金属表面への吸着機構の違いに起因すると推察される。先行研究で示された物理吸着系添加剤の場合、飽和溶解度が小さいほど添加剤は基油よりも金属表面への親和性が高まり、結果として金属表面への吸着が促進され、より高密度な吸着層が形成されることで効果的な摩擦低減が実現されると説明されている。一方、本研究の化学吸着系添加剤に関しては、飽和溶解度が大きいほど金属石けんが生成されやすく、それが摩擦特性に影響を及ぼした可能性がある。金属石けんとは、特定の金属に対して、添加剤と化学反応して形成された化学吸着膜が金属表面から剥離した後に堆積することで形成される厚い吸着膜であり、高い潤滑性能を持つ。脂肪酸を添加剤として加えた潤滑油を用いた先行研究では、特に反応性の高い金属に対しては金属石けんの吸着量が増加し続けることが報告されている^[2]。本研究においても、脂肪酸が鉄表面と反応することで金属石けんが生成されたと推察する。

3.3 FT-IRによる吸着量の測定

3.2 節で得られた結果について、添加剤の金属表面に対する吸着量が多いほど摩擦が低減するという既知の前提に基づき、飽和溶解度が大きい潤滑油において、添加剤の吸着量が増加するかどうかを検証した。このアプローチにより、AFM での摩擦試験で得られた摩擦低減の傾向が、添加剤の吸着量と対応しているかを確認した。また、金属石けんが生成している可能性についても検討した。添加剤の化学吸着膜と金属石けんの吸着量を定量的に評価する手法として FT-IR 分析を採用した。ここで、FT-IR 分析において化学吸着膜と金属石けんは同じ構造として波数 1452 cm^{-1} と 1587 cm^{-1} の波数で検出される。本研究では、FT-IR による検出感度を考慮し、潤滑油を基板上に滴下し、24 時間および 48 時間放置した試料を準備した。次に、試料をヘキサンによって洗浄した後、乾燥させた。鉄基板をバックグラウンドスペクトルとして、添加剤を加えた潤滑油を滴下した鉄基板をサンプルスペクトルとして測定した。これにより、鉄表面に形成された膜の吸着量を正方向に表示できる。ピークの波数と大きさを分析し、吸着膜の定性分析と定量分析を行った。結果を Fig. 3 に示す。全てのグラフを見ると、波数が 1452 cm^{-1} の位置でピークの有無が確認できた。この波数は脂肪酸の(COO)結合と一致するため、ピークが確認された場合、飽和脂肪酸の添加剤が鉄表面に吸着膜を形成したと考えられる。ここで、概ね飽和溶解度が高い組み合わせほどピークが大きくなっていることが確認できた。また、24 時間と 48 時間を比較すると、滴下後放置する時間を長くすることで吸着量が増えている傾向にあることから鉄基板表面には金属石けんが生成しており、放置時間を長くするほど金属石けんが成長していると考えられる。

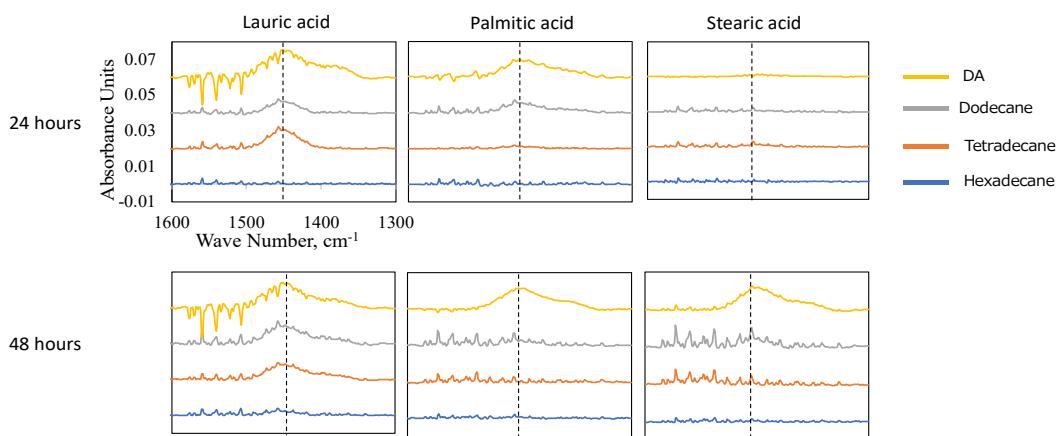


Fig. 3 IR spectrum showing adsorption volume

4. 結論

本研究では、潤滑油における化学吸着系添加剤について、摩擦低減効果と飽和溶解度の関係性を検証した。実験の結果、摩擦低減率と飽和溶解度には正の相関があることが明らかになった。これは、物理吸着系添加剤で見られる傾向とは逆の傾向であった。化学吸着系添加剤では、飽和溶解度が高いほど金属石けんが生成されやすく、その結果、潤滑性能が向上すると考えられる。さらに FT-IR 分析を通じて、飽和溶解度と吸着量にも正の相関があることが明らかになった。また、鉄基板が潤滑油に晒される時間が長くなることで吸着量が増加したことから、鉄表面には金属石けんが生成していることが示唆された。

参考文献

- [1] H. Gu, T. Hirayama, N. Yamashita et al., Tribology International, 202 (2025) 110304.
- [2] T. Hirayama et al., Langmuir, 33, 40 (2017), 10492.

謝辞 本研究は JSPS 科研費（課題番号：23H0544）の助成によって行われた。ここに謝意を記す。