

界面科学からみたトライボロジー

広 中 清一郎

東京工業大学工学部 152 東京都目黒区大岡山 2-12-1

(1991年2月12日 受理)

Surface Science and Tribology

Seiichiro HIRONAKA

Department of Inorganic Materials, Faculty of Engineering,
Tokyo Institute of Technology 12-1, 2-chome, O-okayama Meguro-ku, Tokyo 152

(Received February 12, 1991)

トライボロジーがいかに界面科学とかかわりをもった科学であるかを概観し、そのうち極性化合物のトライボロジー特性（特に摩擦低減作用、耐摩耗性）について概説する。脂肪酸などの極性化合物は、その分子構造の相違によりトライボロジー特性を大きく異にする。これは極性化合物の摩擦表面への吸着熱、表面に形成される潤滑膜の油膜強度、吸着分子の配向などの相違によることを著者らの研究結果を中心に議論する。

1. はじめに

潤滑 (Lubrication) は、従来、運動、力、仕事を伝達するための機械などの互いに作用し合う表面の摩擦、摩擦および伝達効率に対する技術として発展してきた。1966年に“トライボロジー (Tribology)”という言葉が生まれて、トライボロジーは相対運動する固体の表面間に起こる現象に関連する科学技術として、より広く機械工学、化学、物理学、材料工学、医学などの観点から、摩擦、摩擦および潤滑を総合する学問となっている。

界面科学からトライボロジーをみると、非常に多くのかかわりがみられる。たとえば、互いに接触して運動し合う機械のトライボシステムにおいて、表面同士の摩擦によって摩擦や表面疲労などが起こり、これらが機械の力の伝達効率、正常運転、寿命などを大きく左右する。これに対して固体潤滑剤による摩擦面への表面コーティングや潤滑剤（潤滑油および添加剤）の摩擦表面へのぬれ、吸着、表面反応による潤滑膜形成が不可欠となる。さらにトライボシステムで起こりうるさまざまな複雑な現象、すなわち摩擦熱の発生、摩擦熱や機械的せん断や酸素の影響による潤滑剤の熱および酸化劣化、摩擦新生面の触媒作用や電子放射などが、潤滑剤のトライボロジー特性（摩擦低減作用、耐摩耗性など）に関与している

といえる。

一般には、潤滑油は単独で実用されることはほとんどなく、潤滑油には目的に応じて、それぞれの機能をもった潤滑油添加剤が少なくとも数種類含まれている。添加剤は作用機構上、界面化学的作用によってその目的を達成するものと、潤滑油のバルク特性に作用するものとに大別される。前者には耐荷重添加剤（油性剤、耐摩耗剤、極圧剤）、清浄分散剤、乳化剤、さび止め剤、あわ消し剤などがあり、後者には酸化防止剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤などがある。これらの添加剤の界面化学作用に関連するものについていくつかあげると、添加剤の摩擦面への吸着やトライボ化学反応による潤滑膜の形成、磁気テープやディスクの潤滑性薄膜コーティング、潤滑油の酸化劣化物（カーボン、スラッジ、腐食性有機酸など）の分散と沈積防止、固体潤滑剤の表面処理と油中分散、トライボシステムの清浄化、金属加工における潤滑剤としてのエマルジョン調製および工具と被加工材表面への油成分のぬれ広がり（プレートアウト性）、機械および加工製品のさびや腐食の防止、油圧作動液中の泡の発生防止などがある。

本稿では、紙面の関係で主としてトライボシステムにおいて摩擦面間に介在する潤滑油（添加剤を含めて）と摩擦面との界面に起こる現象（特に吸着）と摩擦、摩擦

および潤滑との関連について述べる。

2. 吸着と摩擦、摩耗

潤滑剤が摩擦面に潤滑膜を形成することによって、摩擦面同士の直接接触を防ぎ、摩擦面を保護して、摩擦、摩耗を低減することは、潤滑剤の最も重要な機能である。潤滑膜には、潤滑油自身が摩擦面をぬらして形成する粘性油膜と、極性基をもつ潤滑油分子や添加剤分子が摩擦面に吸着して形成する吸着潤滑膜がある。一般に、これらのトライボロジー特性は、前者は潤滑油の粘性に支配されるのに対して、後者は潤滑膜の油膜強度によって支配され、後者のほうがすぐれている。

摩擦面同士の直接接触が起こり、摩擦の大きい境界潤滑では、摩擦面への吸着やトライボ化学反応によって、潤滑油のトライボロジー特性を向上させるために、ふつう油性剤や耐摩耗剤が潤滑油に添加される。油性剤は脂肪酸、脂肪族アルコール、脂肪酸アミンなどのように、分子中に長い炭化水素鎖と末端に強い極性基をもつ化合物で、一般には潤滑油よりも界面活性であるために、摩擦面により吸着しやすく、より強い潤滑膜を形成する。

たとえばステアリン酸やステアリルアルコールは、カルボキシル基や水酸基で金属（摩擦）表面に吸着し、長い炭化水素鎖間に働く凝集力によって吸着膜の油膜強度を大きくしている。この膜は金属の表面エネルギーを低下させるとともに、膜自身のせん断強さが金属接触部のせん断強さよりも著しく小さいために低摩擦を与える。

物理吸着膜と化学吸着膜とのトライボロジー性の相違はつぎのように説明される。たとえば脂肪酸は潤滑油中の微量水分の存在で酸化鉄と反応して鉄セッケンを生成し、化学吸着膜を形成する。ステアリン酸の鉄セッケンの融点は 120°C で、ステアリン酸自身の融点 (69°C) よりかなり高い。したがって鉄セッケンの潤滑油への溶解または脱離は、物理吸着したステアリン酸に比べて起こりにくく、より高温まで潤滑性を発揮しうる。化学吸着は吸着熱の大きい一種の化学反応であるのに対し、物理吸着はファンデルワールス力によるもので吸着熱は小さい。これらの吸着熱の差は吸着潤滑膜の強度や安定性の目安となり、大きくトライボロジー特性を左右する。

潤滑剤のトライボロジー特性と吸着性との相関性は、潤滑剤分子と相手摩擦面の種類や組合せによって異なる。

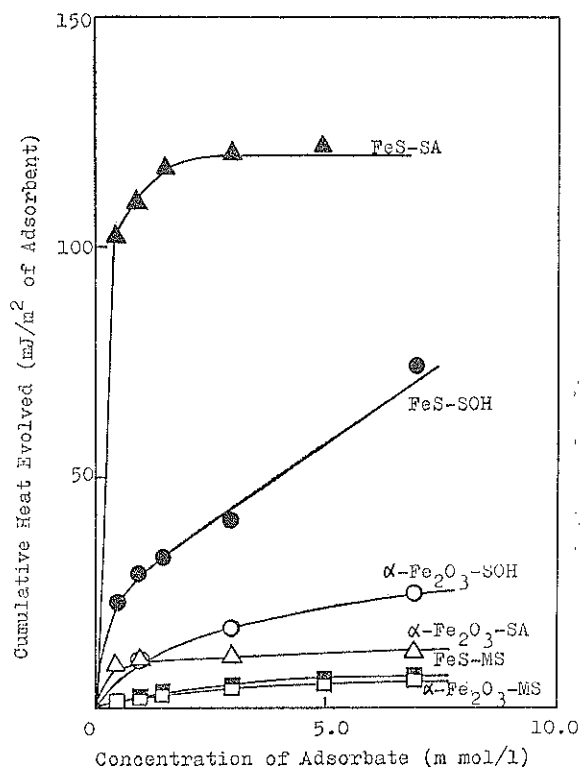


Fig. 1 Cumulative heats of adsorption of some polar substances from n-heptane onto FeS and α -Fe₂O₃ powders. SA: stearic acid, SOH: stearyl alcohol, MS: methyl stearate. (by saturation method)

Table 1 Effects of surfactant on wear*

Atmosphere	Wear Volume, $\times 10^{-6} \text{mm}^3$			
	In Air			
Additive	None**	Stearic Acid	Stearyl Alcohol	Methyl Stearate
Sulfidized Ball	19.1	0.2	8.2	11.5
Steel Ball	19.8	5.5	17.3	13.9

* Ball-on-disk friction machine, sliding speed 5.9 cm/s, 20°C, 60 min, 1 kgf, 0.1 wt% additive.

** Base oil: hydrofinished oil, viscosity 32.2 cSt at 37.8°C, 5.3 cSt at 98.9°C.

る¹⁻⁴⁾。Fig. 1 および Table 1 に示すように²⁾、吸着熱と耐摩耗性はよく相関している。ステアリン酸やステアarylアルコールの FeS や $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に対する吸着熱は異なり、たとえばステアリン酸の FeS に対する吸着熱は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に対する吸着熱の 10 倍ほど高く、鋼球 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) よりも硫化鋼球 (FeS) に対して著しい耐摩耗性を示している。Groszek³⁾ も極性化合物のベンゼン溶液からの鉄への吸着熱と摩耗体積との関係を検討し、摩耗量は吸着熱の高いものほど少ないとしている。ほぼ同じ炭化水素鎖長のものを比較すると、セチルアルコール、ステアリン酸、セチルアミンの吸着熱はそれぞれ 8.0, 36.0, 38.5 cal/g に対して、摩耗体積はそれぞれ 2.8, 0.8, $0.4 \times 10^{-6} \text{cm}^3$ と、吸着活性の高いものほど耐摩耗性にすぐれ

ている。また Gregory⁴⁾ は脂肪酸のトライボロジー特性は相手金属との反応性によって異なることを示している。ラウリン酸 (パラフィン油中へ 1 wt% 添加) と反応しやすい金属 (Cu, Zn, Cd など) は潤滑されやすく、反応しにくい金属 (Fe, Ni, Al など) は潤滑されにくい。

3. 分子構造と摩擦, 摩耗

前節では、同じ炭化水素鎖長でも極性基の相違により吸着性やトライボロジー特性が異なることを述べたが、潤滑剤分子の化学構造の相違として、そのほかに炭化水素鎖の長さおよび直鎖や分枝鎖、同じ鎖長でも極性基の数などがあり、これらによっても摩擦面への吸着熱、分子の吸着配向、吸着への立体障害、油膜強度が変化し、トライボロジー特性は異なる。桜井ら⁵⁾ は $\text{C}_4 \sim \text{C}_{18}$ の直鎖飽和脂肪酸について、炭化水素鎖長と静摩擦係数および油膜強度の関係を検討して、鎖長の増大とともに油膜強度は増大し、静摩擦係数は低下し、 C_{10} 以上で両方ともほぼ一定になることを示している。すなわち低摩擦を与えるには炭化水素鎖間の凝集力による油膜強度が必要である。

一方、鎖長が短くても、極性の強いパーフルオロオクタン酸 ($n\text{-C}_{17}\text{F}_{15}\text{COOH}$) は、鎖長の長いオレイン酸よりも摩擦低減作用は大きい⁶⁾。フッ素化合物の吸着膜が摩擦によるせん断に対してすべりやすく、摩擦面に配向し

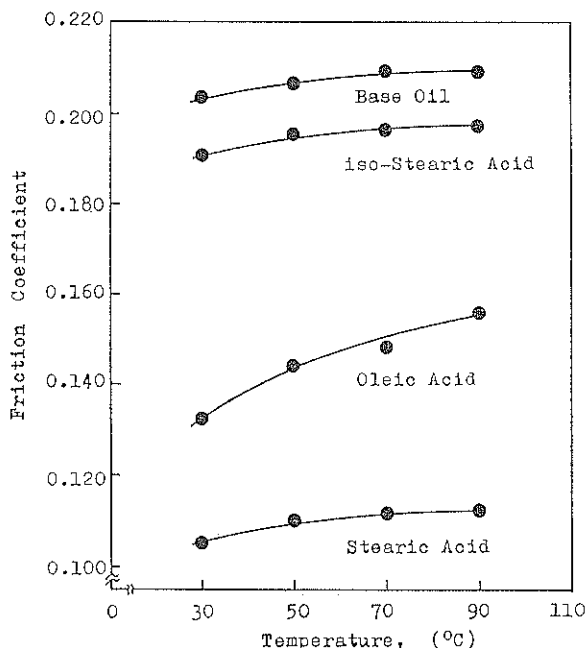


Fig. 2 Friction Properties of C_{18} -Fatty Acids.
Additive concentration: 1.0 wt%.

た $n\text{-C}_7\text{F}_{15}$ 鎖が基油に対してぬれにくく、溶解しにくいことを示す。実際にパーフルオロオクタン酸は炭化水素油に対してほとんど溶解せず、ジオクチルセバケートなど合成油に対して少量の溶解性を示す。フッ素原子は水素原子に比べてかさ高く、炭素鎖のまわりに最密充てんした棒状構造をとり、しかも $n\text{-C}_7\text{F}_{15}$ 鎖間の凝集力が炭化水素鎖間の凝集力より小さいために、せん断によってすべりやすい。また $n\text{-C}_7\text{F}_{15}$ 鎖の1価のアルコール、1,1-ジヒドロパーフルオロオクタノール ($n\text{-C}_7\text{F}_{15}\text{CH}_2\text{OH}$) よりも、2価の1-ヒドロパーフルオロオクタノール-1,1-ジオール ($n\text{-C}_7\text{F}_{15}\text{CH}(\text{OH})_2$) のほうが低摩擦係数を与える。

炭化水素鎖の構造変化によるトライボロジー特性の相違は、同じ極性基 (カルボキシル基) をもち、しかも同じ炭素数をもつ、ステアリン酸、オレイン酸およびイソステアリン酸の比較によって理解される。Fig. 2 に示すように⁷⁾、直鎖状のステアリン酸が最も低い摩擦係数を与え、分子がかさ高いほど摩擦係数は大きい。この結果は Table 2¹⁾ のステアリン酸とイソステアリン酸の吸着熱および耐摩耗性の相違ともよく対応している。これらの結果は水面上に展開した単分子膜の挙動からも説

Table 2 Heats of Adsorption and Antiwear Properties of Stearic Acid and Isostearic Acid.

Additive	Wear Volume*, at 5 kgf ($\times 10^{-4}$ mm ³)	Heat of Adsorption*** (kJ/mol)
Base Oil**	1.1	—
Stearic Acid	0.5	65.7
Isostearic Acid	1.8	43.1

* Ball-on-Disk friction machine, 19.74 cm/s, 20°C, 30 min, 0.5 wt%.

** Hydrofinished Oil: Viscosity, 106.5 cSt at 37.8°C, 11.6 cSt at 98.9°C.

*** by Injection Method

明される。Fig. 3 および Fig. 4 に示すように、ステアリン酸は直鎖間の強い凝集力により、油膜強度の大きい最密充てんの固体凝縮膜を形成するのに対して、分子の中央部で“くの字状”に折れ曲がった構造のオレイン酸はより膨張した膜を与え、最もかさ高いイソステアリン酸では分枝鎖による立体障害のために、炭化水素鎖間の凝集力は最も弱く、液体膨張膜を形成する。また摩擦面への吸着膜の油膜強度はこれらの崩壊圧の大小からう

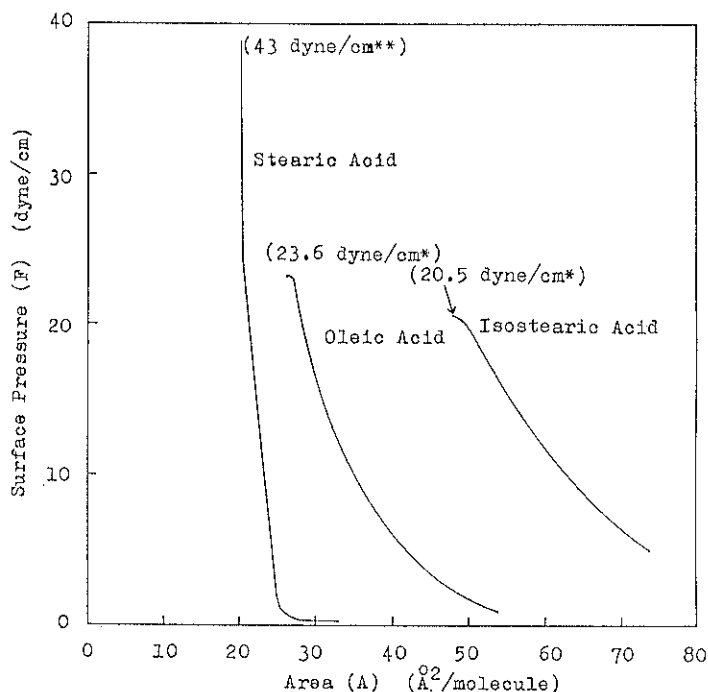


Fig. 3 The F-A Diagrams of C_{18} -Fatty Acids on Distilled Water at 20.0°C.

*, **: Collapse pressure

**: H. E. Ries, Jr., and H. D. Cook, J. Colloid Sci., 9, 535 (1954)

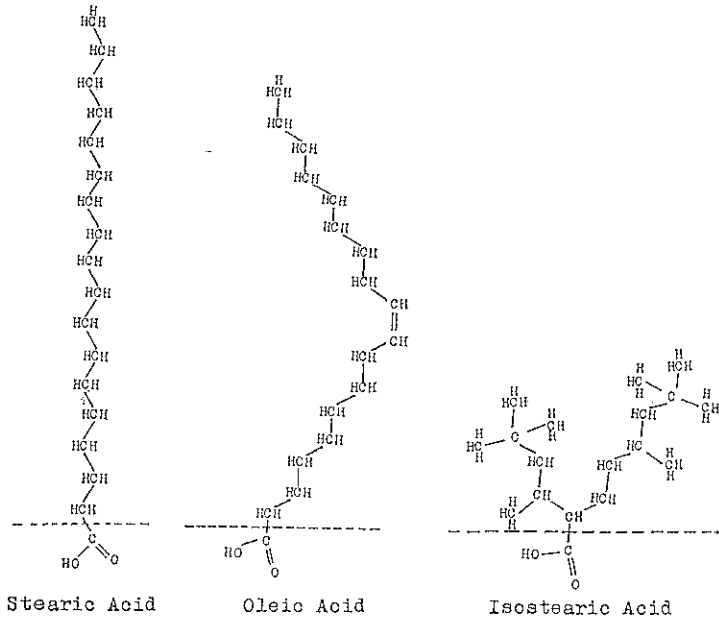


Fig. 4 The Orientation of C₁₈-Fatty Acids at the Air/Water Interface.

かかえる。

極性化合物の乾燥薄膜のトライボロジー特性の基礎研究として、LB 膜も検討されている。河野⁸⁾は同板上に累積したステアリン酸のLB膜の鋼球に対する摩擦特性を調べ、無塗布の清浄面同士の摩擦係数に対して、1枚のLB膜によって約1/3に低下することを示している。枚数を重ねると摩擦係数は幾分低下するが、わずか30 Å程度の厚さの単分子膜が摩擦低減作用に大きく寄与していることが理解される。

4. おわりに

界面科学とトライボロジーのかかわりについて、著者の研究を中心に、極性化合物のトライボロジーという点についてのみ触れたが、界面科学的研究がトライボロジーに不可欠であることの一面を理解していただければ幸いである。本稿で割愛した部分は、他の文献⁹⁻¹²⁾を参照されたい。

文 献

- 1) S. Hironaka, J. Yahagi and T. Sakurai: Bull. Japan Petrol. Inst. **17**, 201 (1975).
- 2) S. Hironaka, Y. Yahagi and T. Sakurai: ASLE Trans. **21**, 231 (1978).
- 3) A. Groszek: ASLE Trans. **5**, 105 (1962).
- 4) J. T. Gregory: C. S. I. R. (Australia) Tribophysics Division Report, A 74 (1974).
- 5) 桜井俊男, 古沢 昭, 馬場哲郎: 工化誌 **56**, 193 (1953).
- 6) 関屋 章, 広中清一郎: 石油学会誌 **29**, 183 (1986).
- 7) 広中清一郎: 石油学会誌 **31**, 216 (1988).
- 8) 河野彰夫, 杉浦 学: 潤滑 **31**, 703 (1986).
- 9) 広中清一郎: ペトロテック **6**, 62 (1983).
- 10) 桜井俊男, 広中清一郎: “トライボロジ” (共立出版 1984).
- 11) 広中清一郎, 林 剛: 石油学会誌 **31**, 221 (1988).
- 12) 林 剛, 渡辺 潔, 広中清一郎: 粘土科学 **29**, 55 (1989).