

連 載

トライボロジーにとりつかれた男の遊油ぶらぶらトーク⑥

## 油の酸化生成物の付着力（点接触条件で）

㈱クリーンテック工業 佐々木 徹

### 1. 油の酸化生成物の潤滑性

昔、筆者が造船会社で船の修理仕事の見習いをしてきたとき、機械の油を交換した職長さんが古い油を布でろ過して新油の中に入れ、「これでよく滑るようになる」と言ったことを今でも鮮明に覚えている。職長さんはその理由を説明してくれなかったが、使った油の中には潤滑性を高める物質があることを経験から知っていたと思われる。後年筆者は油の酸化生成物の潤滑問題を研究するようになって、職長さんが添加した使用油の中の油の酸化生成物を添加剤として利用しようとしたことがわかった。大学教育を受けていなくても、経験を積んだ職長さんたちは毎日の仕事の中で起こっている微妙な現象を見逃さなかったことに、改めて敬意を表する。しかし現在の研究レベルでは、間違っているとは言わないが、そのままでは賛成できかねる。

確かに使用油の中には油の酸化生成物があり、それは潤滑性を向上させる部分もある。しかしその反面、使用油の中にはたくさんのフリーラジカルが存在しており、このフリーラジカルは布で浄化しても除去できず、基油を攻撃して新油の劣化を早める。本誌の10月号の「フィルタは油を劣化せる」をお読みいただいた方には、一旦油の中にフリーラジカルができると油の酸化変質は止まることなく連鎖的に進行することがわかっており、筆者が「賛成できかねる」と言った理由がおわかりだと思う。

本誌9月号の「ステイック・スリップの話」の中で、油の酸化生成物が潤滑性を高めるのは一時的であり、ガム状の物質ができると潤滑性が低下することを、パウデン達を確認したことを書いた。そこで今回は潤滑

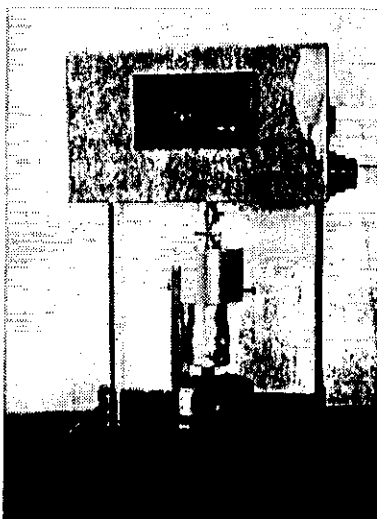
性を高めたり、低下させたりする油の酸化生成物とはどんなものかを、点接触条件で油の酸化生成物の付着力を測定し、分子量のレベルで検討する。

### 2. 失敗は成功のもと

この後で示す付着力の測定値を見ても、比較するものがなければ実感が湧かないかもしれないので、実験時の筆者の失敗談を紹介することによって、油の酸化生成物の大雑把な付着力を実感していただくことから始めたい。あるとき、実験の最中に急用ができ、筆者は実験を中断して出張しなければならなくなった。本来、実験を中止する場合、次の実験のことを考えて実験に使用したバルブを洗浄しておくべきだったが、その時間もなく、酸化油を塗布してあったバルブ・スプールに空気中のごみが付着するのを防ぐために布を被せておいた。数日間の出張から帰って、実験を再開しようとしたところ、被せていた布が実験台のバルブ・スプールに接触していた。その布を持ち上げたところ、25gの重さをもつバルブ・スプールが布にくっついて持ち上がった。接触面積は正確に計れなかったが、およそ2cm<sup>2</sup>であった。それに対して、点接触の点とは本来面積がないほど小さいものだから、点接触での実験で測定される付着力は非常に小さいことを予め知っていただきたい。

### 3. 実験

第1図の写真は油の酸化生成物の点接触条件での付着力を測定するために使用した測定機である。これは1mgまで正確に測定できる、島津製作所製の不定量増



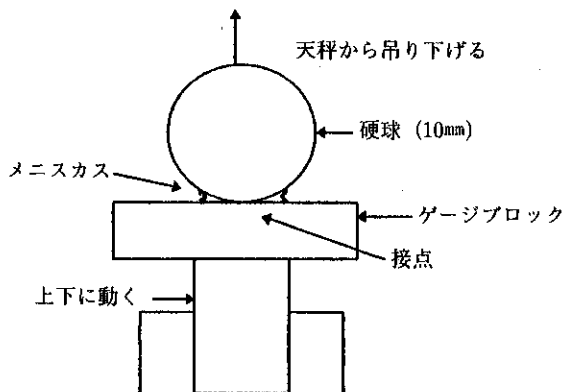
第1図 点接触での付着力測定に使用した精密天秤とマイクロメータを組み込んだ上下直動治具

おもり付き吊り下げ式精密天秤 (機械式) である。これはそのまま使用できないので、吊り下げ秤の代わりに重さを調整できる吊り下げ金具を作り、高精度に磨いた真円度の高い硬球を取り付け、天秤の目盛りが0mgになるように調整した。

硬球との間で点接触させる相手側の平面にゲージブロックを使用した。点接触での油の酸化生成物の付着力を測定するには、ねじれを起こさずゲージブロックを上下に運動させなければならない。上下の軸方向に直動往復運動ができるように直動玉軸受とマイクロメータを組み合わせた治具を製作して、精密天秤測定室の硬球の真下に固定した。この治具は第1図の測定室の中に見える。測定のためにはゲージブロックを乗せた治具をマイクロメータの操作で持ち上げて、ゲージブロック上の油面に硬球を接触させた、無負荷状態に維持するために、天秤の目盛りが0mgを指す位置に静置する。そのとき硬球とゲージブロックの間の油膜によって、第2図に示すようなメニスカスができる。このメニスカスは硬球とゲージブロックが作るすき間での試料油の表面張力によってできる。天秤の負荷が0mgの状態ですら定められた時間静置した後、ゲージブロックを引き下げて硬球がゲージブロックから離れる瞬間の天秤の目盛りをmg単位で読み取り、硬球とゲージブロック間に生じる付着力とした。

この実験には直径2mmと10mmの硬球を使用した。本稿では10mmで測定したデータだけを示す。

実際の研究では多くの種類の試料油を使用した。



第2図 硬球とゲージブロックの接点と油膜がつくるメニスカス

第1表 試料油の付着力測定値の例 (付着力はmg)

試料油	静置時間 (h)	試料油(1)	試料油(2)	試料油(3)
	0	190mg	192mg	191mg
	5	190	192	191
	10	190	194	191
	15	190	194	191
	24	190	198	191

(注) RBOT試験機とは、サンプル油を入れたポンペ (圧力容器) に酸素ガスを加圧・充填し、そのポンペを150℃に加熱された油の中に入れて回転させ、油を強制酸化させる試験機である。通常、この方法で使用中の油の残存寿命を調べるのに用いる。

本稿ではテーマに適った下記の3種の油、

試料油(1): ISO VG32のパラフィン基油P-150

試料油(2): 試料油(1)をRBOT試験機で3時間酸化させた油

試料油(3): 試料油(2)を0.8ミクロンのメンブラン・フィルタでろ過した油

を使用し、静置時間ゼロの繰り返ししゅう動時の付着力、静置5時間、10時間、15時間、24時間後の付着力を測定したデータを検討する。

#### 4. 実験結果

実験結果の代表例を第1表に示す。

第1表から新油の場合、付着力は静置時間と無関係に一定だったが、酸化油で試験した場合、静置時間が10時間以上になると付着力が少しずつ増大した。しかし酸化油を0.8ミクロンのメンブラン・フィルタで浄化した油を同様の方法で試験したところ、試料油の付着力は静置時間と無関係に一定であった。

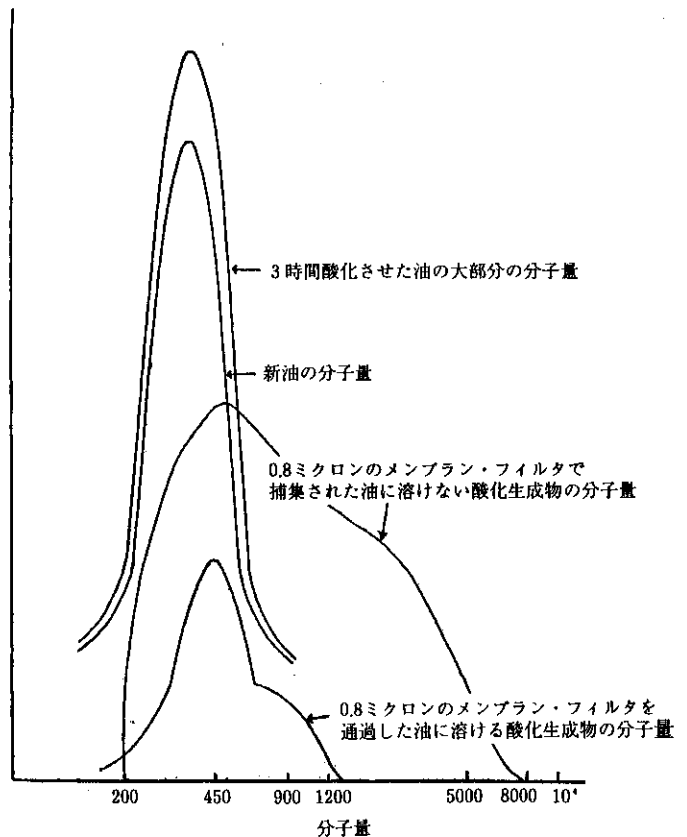
### 5. 実験結果の検討

本実験で測定しようとしている付着力は、硬球とゲージブロックが互いに接している点とその近接部で、それぞれの表面に吸着した油の酸化生成物分子同士が結合する力、すなわち、硬球とゲージブロックの接触点に働く吸着分子の両面間での結合力である。

点接触では接触部が小さいため、極く少しの油の酸化生成物分子しか固着に関与していないと考えられる。本実験で24時間静置後に付着力が192mgから198mgへ6mg増加していたことから、計算がし易いように仮に点接触部の面積を0.1mm<sup>2</sup>とすると2cm<sup>2</sup>の面積での付着力は約12gになる。本体点とは面積がないものだから、点接触部の面積を上記仮定の半分の0.05mm<sup>2</sup>としたら、2cm<sup>2</sup>での付着力は24gとなる。この値は布に付着した25gのバルブ・スプールを持ち上げた付着力とほぼ同等であった。

酸化油をメンブラン・フィルタでろ過した油の付着力は、新油の付着力と同様、静置時間と関係なく一定であったが、ろ過しなかった酸化油の付着力は静置時間が長くなると増大した。このことは酸化された油の中に付着力を増大させる「何か」が存在し、メンブラン・フィルタでその「何か」が除去された可能性を示している。そこでその「何か」を見つけることが、この研究ポイントになる。

この「何か」は酸化油の中に存在するものだから、油の酸化生成物であると考えても大きな間違いはないと考えられる。そこで油の酸化生成物について考えて見る。よく知られているように基油は極性をもたないが極性をもつ分子は無極性の基油分子を押しつけて金属表面に吸着する。1年以上の長期間使用した油の分子の一部は極性をもつ酸化生成物となる。そのような酸化生成物の一部は高分子化してスラッジと言われるものになる。本誌9月号の「ステイック・スリップの話」の中で紹介したように、パウデン等の研究によってステイック・スリップはガム状の油の酸化生成物の付着力によっても起こることが明らかになった。すなわち、油の酸化変質物が起こすステイック・スリップはガム状の酸化生成物による付着と付着部のせん断によって起こる現象だから、ガム状の油の酸化生成物はしゅう動部を付着させる。油の酸化生成物の中で付着を起こすものと付着を起こさないものの違いを知るため、油の酸化生成物の分子量を調べることにした。



第3図 基油、油の酸化生成物の分子量の測定例

### 6. 油の酸化生成物の分子量

基油、RBOT試験機で3時間酸化させた油を0.8ミクロンのメンブラン・フィルタでろ過して捕集した物質と、ろ過された油の3種の試料の分子量を測定し、その結果を1つのグラフにまとめて第3図に示す。

新油の分子量は約400を中心にして狭い範囲で分布しており、高度に精製された油であることがわかる。この油をRBOT試験機で3時間酸化させてメンブラン・フィルタでろ過し、ろ過油とろ過で捕集された物質に分けて分子量を測定して、つぎの3つの分子量分布を得た。

0.8ミクロンのメンブラン・フィルタを通過した油の中には、新油とほとんど変わらない分子量分布をもった油の分子と、極く少量だが、分子量が約450と約900でピークを示す油に溶ける酸化生成物分子が存在していることがわかった。

他方、メンブラン・フィルタで捕集された油に溶けない酸化生成物の分子量は、500をピークに約8000まで幅広く分布していた。油に溶けない酸化生成物の中に、分子量が500位のものが最もたくさんあったが、

このことから酸化生成物は分子量が500位になると油に溶けなくなるとは必ずしも言えないし、油に溶けるとも言えない。例えば、ほとんど同じ分子量をもつオレイン酸（分子量：282.45）は常温で液体だが、ステアリン酸（分子量：284.47）は常温で結晶体である。大雑把に、高分子化した油の酸化生成物は油に溶けないが、分子量が比較的小さい酸化生成物は油に溶けるものが多くなるとしか言えない。

この分子量を基準にして考えると、新油や油に溶ける油の酸化生成物がある場合には、その油の付着力は静置時間と関係なく一定であるが、油に溶けない高分子化した酸化生成物のある油の場合には、静置時間が長くなればなるほど付着力は大きくなると言える。

## 7. 表面張力との関係

第2図のように、硬球とゲージブロックが接する点の周囲の小さいすき間に表面張力でメニスカスができることからわかるように、硬球と平面が接触するすき間にできる油膜の付着力は次式で表される。

$$Z = 4 \pi R \gamma \cos \alpha \quad \dots(1)$$

ただし、

$Z$  = 付着力 ( $10^{-5}$  N)

$R$  = 硬球の半径 ( $10^{-2}$  m)

$\gamma$  = 油の表面張力 ( $10^{-3}$  N/m)

$\alpha$  = 油と固体の間の接触角

この式(1)から、硬球半径と油の表面張力が同じならば、付着力も同じはずである。本実験に使用した油の表面張力は第2表の通りであった。

式(1)と第2表の表面張力から、基油やメンブラン・フィルタでろ過した油の付着力が静置時間と関係なく一定であることは説明できるが、ろ過前の酸化油はろ過後の油と同じ大きさの表面張力を持ちながら、ろ過前の油の付着力は静置時間が長くなるにつれて増大することを式(1)からは説明できない。すなわち、この現象は表面張力では説明がつかない。

しかし分子量分析結果を見ると、ろ過前の酸化油の中には、ろ過後の酸化油の中よりも分子量の大きな酸化生成物が存在する。油の酸化生成物は極性をもっているため、酸化油で潤滑すると、この極性物質が金属の表面に吸着して境界潤滑膜を形成する。静置時間が

第2表 試料油の表面張力

試料油	試料油(1)	試料油(2)	試料油(3)
表面張力 (dyne/cm)	31.1	31.2	31.2

長くなると、高分子化した油の酸化生成物の極性基部分が金属表面に吸着し、フリーな他端同士が硬球とゲージブロックの界面の中間部で分子間力によって互いに引き合い、結合して凝集する。この結合力が付着力として測定される。このことからバルクの液体の表面張力が同じであっても、境界部でバルク状で存在する油の表面張力が主に作用している場合と極性分子が吸着して形成した境界潤滑膜の分子間力が主に作用している場合とは異なった結果が現われることがわかる。

## 8. まとめ

本実験で下記のことが明らかになった。

- (1) 油の酸化生成物には時間が経つと付着力を増大させるものと、付着力を増大させないものがあること。
- (2) 付着力を増大させるものは、高分子化して油に溶けなくなった酸化生成物であること。
- (3) 油に溶ける酸化生成物は、付着力を増大させないこと。
- (4) 計算式によると、2面間の油の付着力は油の表面張力に支配されるはずだが、油の中に極性物質が存在すると、その極性物質によって付着力が支配される。そのため、計算式とバルク状の油の表面張力だけを鵜呑みにして付着力を判断すると間違いを起こすこと。

この研究には出光興産(株)営業研究所殿に試料油の提供や油の分析をしていただいたことを報告し、感謝の意を表します。

筆者連絡先

佐々木 徹

(株)クリーンテック工業 常務取締役

〒140 東京都品川区東大井2-7-7 品川テクノビル4F

TEL: (03) 3740-4141 FAX: (03) 3740-4966