

潤滑の物理化学

の

東京工業大学教授 工学博士

桜井俊男 著



幸 書 房

著者紹介

桜井俊男 (さくらい・としお)

昭和16年 東京工業大学応用化学科卒業

現 在 東京工業大学教授, 工学博士

日本潤滑学会会長, 石油学会副会長

著 書 潤滑・潤滑剤 (日刊工業新聞社)

応用界面化学 (朝倉書店)

石油製品添加剤 (幸書房)

潤滑の物理化学

© 1974 Saiwai Shobo

昭和49年5月1日 初版発行

著 者 桜 井 俊 男

発 行 者 原 田 宏

発 行 所 株式会社 ^{さいかい} 幸 書 房

東京都千代田区外神田1-5-2

TEL 東京(253)1991(代表)

振替口座 東京 51894番

3058 - 0023 - 2707

目 次

1. 摩擦と摩耗

1.1 はじめに	1
1.2 摩擦の種類	2
1.2.1 乾 燥 摩 擦	2
1.2.2 境界摩擦（境界潤滑）	2
1.2.3 流体摩擦（流体潤滑）	2
1.3 乾 燥 摩 擦	2
1.4 摩擦の本性	3
1.4.1 分子論的理論	4
1.5 溶着摩擦理論	4
1.5.1 表 面 粗 さ	4
1.5.2 固体間の接触面積	5
1.5.3 摩擦力と接着力	8
1.6 摩 耗	10
1.6.1 摩耗のタイプ	10
1.6.2 ざらつき摩耗の機構	11
1.6.3 接着摩耗の機構	11
1.6.4 微 動 摩 耗	13

2. 潤 滑

2.1 流 体 潤 滑	16
2.1.1 ジャーナル軸受における潤滑油膜の構成	16
2.1.2 Petroff の式	18
2.1.3 Reynolds 式	18
2.1.4 流体潤滑から境界潤滑への転移	19

2.1.5	弾性流体潤滑 (Elastohydrodynamic Lubrication, EHL)	19
2.2	境界潤滑	20
2.2.1	極圧潤滑 (Extreme Pressure Lubrication)	22
3.	潤滑剤の機能とタイプ	
3.1	潤滑剤の機能	24
3.1.1	摩擦, 摩耗の制御	24
3.1.2	温度の制御	25
3.1.3	腐食の制御	25
3.1.4	汚れの除去作用	25
3.1.5	シールの形成	26
3.1.6	衝撃緩和作用	26
3.1.7	力の伝達 (作動液)	26
3.1.8	電気絶縁性	26
4.	潤滑剤の種類	
4.1	潤滑剤の種類と用途	27
4.2	エンジン油の API サービス分類	27
4.3	ギヤー油の API サービス分類	30
4.4	圧延油	30
4.4.1	圧延潤滑のシステム	30
4.4.2	冷間圧延油に要求される性状	31
4.4.3	圧延油の評価法	31
5.	レオロジー	
5.1	はじめに	34
5.2	液体の粘性	34
5.3	粘度の単位	35
5.4	正常流動と非ニュートン流動	35

5.4.1	正 常 流 動	36
5.4.2	非ニュートン流動	36
5.5	粘度の測定	42
5.5.1	毛管粘度計	42
5.5.2	回転粘度計	44
5.5.3	その他の粘度計	45
5.5.4	工業粘度計	46
5.6	粘度－温度関係	46
5.6.1	粘度の理論	47
5.6.2	粘性理論とその応用	50
5.6.3	粘度－温度関係式	52
5.7	流動点と低温粘度	59
5.8	粘度－圧力関係	59
5.8.1	圧力による粘度増加の理論	60
5.8.2	粘度－圧力関係の実験式	61
5.8.3	油の圧縮率	62
5.9	粘度－温度関係と化学構造	65
5.9.1	潤滑油の成分	65
5.9.2	分子構造と粘度指数	66
6.	界面化学現象	
6.1	固体の表面	72
6.1.1	固体の性質	72
6.1.2	固体の理想表面	74
6.1.3	固体の表面エネルギー	75
6.2	潤滑油の表面張力および界面張力	78
6.3	吸 着	80
6.3.1	気体／固体界面の吸着	81
6.3.2	液体／固体界面の吸着	82
6.3.3	吸 着 速 度	83

6.3.4	物理吸着と化学吸着	84
6.3.5	湿潤熱と吸着熱	87
6.3.6	吸 着 熱	88
6.3.7	固体表面のぬれ	90
6.4	ミセルの構成	98
6.4.1	臨界ミセル濃度 (c. m. c.)	98
6.4.2	可溶化とミセルの型	99
6.4.3	臨界ミセル濃度とミセルの大きさの測定	101
6.5	エマルジョン	101
6.5.1	エマルジョンのレオロジー	102
6.5.2	エマルジョンの型と転相	104
6.5.3	エマルジョンの安定性と破壊	105
6.6	あ わ	106
6.6.1	あわの破壊	106
6.6.2	あわ消し作用	107
7.	境界潤滑と摩耗	
7.1	表面温度	111
7.2	油性と油膜強度	113
7.2.1	油 性 剤	113
7.3	EHL 油膜 (Elastohydrodynamic Lubrication Film)	116
7.4	油 膜 強 度	117
7.5	境界潤滑における摩耗	118
7.5.1	潤滑時の金属接触摩耗	119
7.5.2	流体膜の転移	120
7.5.3	潤滑膜のはく離と摩耗	121
8.	トライボ化学反応と金属の表面疲れ	
8.1	トライボ化学反応とメカノケミストリー	127

8.2	固体表面の不均一性	128
8.2.1	物理的不均一性	128
8.2.2	化学的不均一性	129
8.2.3	誘発された不均一性 (Induced Heterogeneity)	129
8.2.4	応力に誘発される不均一性 (Stress Induced Heterogeneity)	129
8.3	金属表面の損傷と疲れ	130
8.3.1	物理的效果	130
8.3.2	化学的效果	130
8.4	疲れ破壊に至るまでの過程	131
8.4.1	微小割れの発生 (Microcrack Initiation)	131
8.4.2	微小割れの伝ば (Propagation of Microcrack)	131
8.4.3	割れの拡大と内部への伝ば	132
8.5	トライボ化学反応 (Tribochemical Reaction)	132
8.5.1	摩 擦 酸 化	132
8.5.2	潤滑油の化学反応，ことに触媒反応	134
8.5.3	トライボ化学反応の2，3の例	136
8.6	Rehbinder 効果	138
8.7	表面疲れに及ぼす潤滑油の影響	139
8.7.1	潤滑油の粘度	139
8.7.2	水分の共存と溶解化	140
8.7.3	潤滑油分子の化学構造	141
9.	酸 化	
9.1	酸化誘導期間	145
9.2	酸化反応速度	146
9.3	酸化反応機構	149
9.3.1	連鎖開始反応	150
9.3.2	連鎖成長反応	151
9.3.3	連鎖停止反応	152
9.3.4	ヒドロペルオキシドの分解	153

9.4 潤滑油の酸化	155
9.4.1 潤滑油の炭化水素組成と酸化	155
9.4.2 エンジン油の酸化	157
10. 潤滑油の製造	
10.1 石油の精製	161
10.2 潤滑油の精製	161
10.2.1 蒸 留	163
10.2.2 溶 剤 精 製	163
10.2.3 化学的処理	169
10.2.4 吸 着	169
10.2.5 水素化精製	170
10.2.6 混合と添加剤の添加	181
10.3 合成潤滑油	181
10.3.1 脂肪族ジエステル	182
10.3.2 シリケートエステル	185
10.3.3 りん酸エステル	185
10.3.4 ネオペンチルポリオールエステル	187
10.3.5 ポリグリコール	190
10.3.6 シリコン油	192
10.3.7 ハロシリコン系	195
10.3.8 ハロカーボン系	196
10.3.9 ポリフェニルエーテル	197
10.4 耐放射線性潤滑油	200
11. 潤滑グリース	
11.1 潤滑グリースの相転移	205
11.1.1 Li-せっけんおよびLi-せっけん-炭化水素系グリースの相転移	205
11.1.2 極性化合物または不純物混入の際の相転移	207
11.2 潤滑グリースの製造	208

11.3	グリースの性状と種類	210
11.4	せっけん粒子の構造	212
11.5	グリースの破壊と安定性	213
12. 固体潤滑剤		
12.1	固体潤滑剤の種類	216
12.2	層状格子固体	217
12.2.1	グラファイト	217
12.2.2	二硫化モリブデン, MoS_2	218
12.2.3	潤滑機構	219
12.3	非薄層固体および軟質金属	220
12.4	有機化合物	221
12.5	固体潤滑剤の使用限界	221
13. 潤滑油添加剤		
13.1	潤滑油に要求される機能	223
13.2	潤滑油添加剤の種類	223
13.3	耐荷重添加剤 (Load Carrying Agents)	224
13.3.1	油性剤 (Oiliness Agents)	225
13.3.2	極圧添加剤 (Extreme Pressure Additives, EP additives)	226
13.3.3	耐摩耗剤 (Anti-Wear Agents)	229
13.4	耐摩耗剤および極圧剤の種類とその特徴	230
13.5	さび止めおよび腐食防止剤 (Rust and Corrosion Inhibitors)	232
13.6	あわ消し剤 (Anti-Foam Additives)	233
13.7	清浄分散剤 (Detergents-Dispersants)	233
13.7.1	清 浄 剤	234
13.7.2	分 散 剤	235
13.8	流動点降下剤 (Pour Point Depressants)	236

13.9	粘度指数向上剤 (Viscosity Index Improver)	236
13.10	酸化防止剤 (Oxidation Inhibitors)	237
13.11	乳化剤・抗乳化剤・かび防止剤.....	239
13.12	添加剤の選択と添加量	240
14. 潤滑剤の物理試験および化学試験の意義		
14.1	酸化試験	243
14.2	耐荷重能試験	245
付 録		247
索 引		257

1. 摩 擦 と 摩 耗

1.1 は じ め に

潤滑が近代文明において最も重要な役割をはたしていることは、ここに改めて述べるまでもなく、あらゆる機械の運動部分が摩擦と摩耗を伴うことを考えてみれば明らかである。

摩擦の大きなことは第一に動力損失を招き、ついで摩耗を生じ、それがディメンションの変化をきたし、ついに機械要素の破壊から機械そのものに焼付きなどの致命的な事故を生ずることになる。

摩擦が動力損失の要因であることを、はじめに指摘したのは Thurston である¹⁾。Pittsburgh の優秀な機械技術者が彼の上司に圧延機における摩擦損失について問われたとき、すべての機械を含めて 90 % の損失があると彼は答えた。Vogelpohl は全世界において発生するエネルギーの 1/2 ～ 1/3 が無駄に消費されているという驚くべき見解を示した²⁾。また 1956 年にアメリカ自動車技術協会のシンポジウムで、自動車エンジンの摩擦による動力損失は約 30 % に達すると結論した。しかしその後の研究ではさらに大きいといわれている。自動車エンジンの摩擦による動力損失はガソリンの消費量に当然関係してくる。Keller によれば北アメリカの列車の燃料費は 1962 年に 1 日に 100 万ドルであるが、もし 1 % 摩擦損失を減らすことができれば 1 日に 1 万ドル節約できるという³⁾。

今日自動車エンジンの排気ガスによる公害問題も摩擦による動力損失を減少すればそれだけ全体としての燃料の消費量も減り、公害に対し寄与できることになる。

摩擦と潤滑の問題はとかく特殊な学問、技術と見られがちであるが、実は物理学、機械工学、化学、金属学などの広い分野にまたがる境界領域の分野である。イギリスにおいては摩擦、潤滑、摩耗の学問と技術の開発と進歩のためには各分野の研究者、技術者の協力が重要であるとし、技術省および教育・科学省が中核となって“トライボロジー (Tri-bology)”という総合的な学問・技術としてとりあげて、この境界領域の発展に大いに寄与してきている。

1.2 摩擦の種類

摩擦現象を大別すれば、次のような種類に分けることができる。

1.2.1 乾燥摩擦

静摩擦と動摩擦とがあり、二つの固体表面に汚れの存在しない場合の摩擦である。ここでいう汚れとは、固体表面上の酸化膜や水蒸気を含めて一般的汚れをいう。実際には、汚れのないことは稀であり、潤滑関係ではいわゆる潤滑物質の存在しない条件をいうことが多い。

摩擦係数は非常に鋭敏なもので、表面の酸化膜または窒化膜、水蒸気、表面の仕上度、すべり速度によって著しく影響を受けるものである。

1.2.2 境界摩擦（境界潤滑）

これにも静摩擦と動摩擦がある。二固体表面間に潤滑剤またはその他の不純物が存在し、荷重が大きい、すべり速度が小さい時に起こる摩擦である。一般に潤滑油の存在するジャーナル軸受においても高荷重、低速において起こり、境界潤滑ともよばれる。その他の例としてはハイポイドギヤー、工作における工具や線引きのダイスとワークまたはピストンリングとシリンダー壁との間においても、しばしばこの状態がみられる。

1.2.3 流体摩擦（流体潤滑）

滑り合う二固体間が流体膜によってへだてられている場合は、それらの摩擦は粘性流体内の摩擦に置き換えられる。潤滑の条件としては最も理想的な状態である。

1.3 乾燥摩擦

摩擦に関する最初の基礎的実験は偉大な天才である Leonardo da Vinci⁴⁾ (1426-1519) によって行なわれた。彼は平面上にマッチ箱のような直方体の固体を滑らせて、実に驚くべき発見をし、彼のノートにスケッチと共に記している（図 1.1 参照）。“同一荷重のもとでは摩擦は接触部の幅、長さのいかにかわらず、その運動のはじめにおいて抵抗は同じであらう。”

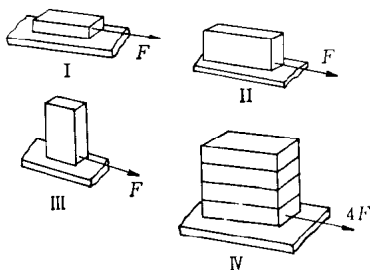


図 1.1 摩擦法則を示す図

摩擦は固体間の見かけ面積に無関係、また荷重に直接比例する。

“摩擦抵抗は荷重が2倍になると、やはり2倍になる。”その他3項に分けて書かれているが、それらは今日われわれが認識していることと同じである。

その後フランス人の技術者 Amonton によってこの法則が再発見され、さらに 1781 年に Coulomb によって再確認されると共に、静止摩擦と動摩擦が区別された。

Amonton は簡単な摩擦試験機を使って固体間の摩擦の測定を行ない、摩擦係数 f が摩擦力 F を垂直荷重 W で除したものに等しいこと、すなわち、 $f = F/W$ であることを認めた。

今日では乾燥摩擦法則は Amonton-Coulomb の法則としてよばれている。すなわち、

- 1) 摩擦力は直接荷重に比例する。
- 2) 摩擦力は接触面積に無関係である。
- 3) 摩擦力はすべり面の性質に関係する。
- 4) 摩擦力はすべり速度に無関係である。

この法則が種々の物質について成立することは Morin⁵⁾ によって確かめられた。

1.4 摩擦の本性

摩擦の本性の説明には、凹凸説、分子論的理論、溶着または接着、または凝着理論、静電理論などがある。

摩擦力の本性にはじめて触れたのは Coulomb であった。彼は摩擦力が表面の凹凸のかみ合いに起因し、ある荷重のものが凸の山を越えるときになされる仕事が摩擦であると考えた。したがって表面が粗であればあるほど、摩擦は大きく、逆に表面が平滑であれば、それだけ摩擦は小さいことになる。この説明も比較的粗な面では認められる。

ここで極めて平滑な二つの表面を考えてみよう。たとえば、二つのブロックゲージを互いに接触させてみると強く接着し、すべりに対する摩擦抵抗も著しく高い。これはブロックゲージの面がきわめて平滑であり、すべり面間に分子間凝集力 (cohesion) または付着力 (adhesion) が働くためである。二面間に分子間力が働くような至近距離にあるときは、二面は強く接着し (しばしば溶着することもある)、摩擦抵抗は大きい。表面粗度と摩擦との関係は、定性的には図 1.2 のように示す⁶⁾ことができる。

摩擦の本性が表面の凹凸によるものではなく、分子論的に考察しなければならないとして、はじめて分子論的説明を与えたのは Hardy⁷⁾ であった。

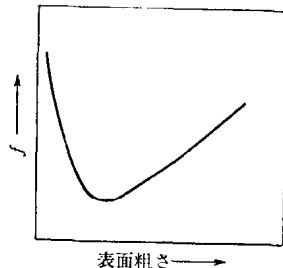


図 1.2 表面の粗さと摩擦係数の関係

1.4.1 分子論的理論

Hardy は固体の表面分子は内部の分子と異なり、周りの分子からの影響の不均衡により、表面に凝集力または接着力の力の場をもっていると考え、この力が固体表面の分子間に作用して摩擦を生ずるものとした。彼の説の論拠としては、普通の板ガラスと光学ガラスにおいて、それぞれ摩擦係数が変わらないこと、また表面に有機物を塗った時、摩擦係数が著しく変化することなどがあるが、彼はこれらについて凹凸説では説明ができなとしている。しかし、この説はやや漠然としたものであり、むしろ Hardy の輝かしい業績は境界潤滑の研究にある。

Tomlinson⁸⁾ は乾燥摩擦について興味ある凝着摩擦 (cohesion friction) 理論を 1929 年に発表した。この理論は彼の実験とよく一致しているが、測定値が低く、試験片の洗浄が不十分であったようである。しかし、分子力という見地から、摩擦の本性を説明しようとした点で注目に値するものであった。

Tomlinson と同様に Derjaguin⁹⁾ も分子論的説明を行なった。また Adam¹⁰⁾ も分子説の一人であるが、彼は引力のみに着目した点で前二者と異なっている。したがって、前二者に比べて Adam の説はやや粗雑である。Hardy の考えから一步も出ていない。

1.5 溶着摩擦理論

1.5.1 表面粗さ

固体表面の原子配列の研究には、低速電子回折法 (LEED)、高速電子回折法 (HEED)、電界電子および電界イオン顕微鏡 (FEM, FIM) がある。これらの方法を用いて表面状態を観察すると、表面を清浄にすることがいかに困難であるかを教えてくれる。たとえば金属材料を極高真空中で加熱しても、1 ppm 程度の不純物は清浄過程中に表面に拡散してしまう。

金属表面の粗さは、静止している水の表面 (分子的) と異なって凸凹が大きい。表面の粗さを知る方法としては、表面を含む切断面を光学顕微鏡でみるか、またはプロフィロメーターで測定できる。しかしこれらの方法は単に直線状に知りうるにすぎない。表面の凸凹状態を知るには、走査型電子顕微鏡 (SEM) がある。これは、普通の電子顕微鏡と異なっておりレプリカを必要としない。この方法によって金属表面が原子的に平滑でないことがわかる。普通、工業的にえられる最平滑面でもたかだか 1×10^{-6} cm 程度の粗度である。粗さの表わし方、粗さのパラメーターはアメリカ機械学会で定義されている¹¹⁾。Bowden の著書には真実接触面積をきめるための表面の粗さの型と大きさについて多くの研究が集約されている¹²⁾。

研摩金属表面の粗さ 機械的に研摩またはポリッシュした表面の粗さは原子的スケールか

らほど遠いものである。凸部は円錐形、ピラミッド型またはしわの状態に近いものである。研摩すると表面は著しく変形し、高速度でポリシングすると、表面層は金属のスミアリングが起きて、金属酸化物を構成し、それとともに研摩剤が残ることがある。この表面層の最上層には新しい酸化物ができ、酸化物の生成する条件によってその構造や凸凹状態がきまってくる。表面層のすぐ下層にはポリシングの初期にできた変形の痕跡が残る。図1.3に代表的な表面層の状態を図示した。このような表面は平滑でもないし、また簡単な構造でもない。

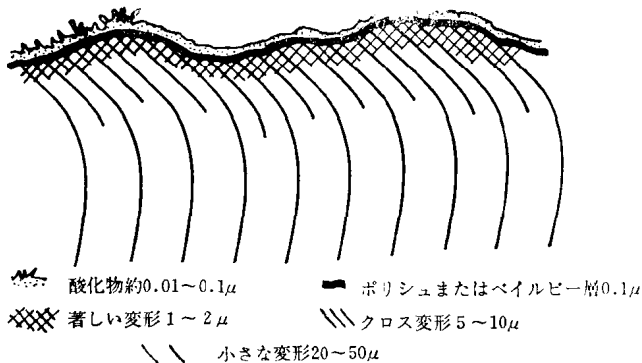


図1.3 ポリッシュした金属面の凸凹と構造

1.5.2 固体間の接触面積

いかに注意深く磨いた面でも分子の大きさより大きい山と谷が存在する。したがって、このような二面を接触させたときは、下の面の何ヵ所かの不規則な山の頂で上の面が支えられていることになり、大部分の面積は分子間力の作用範囲外にあることになる。いま図1.4のように硬い金属の幾何学的球面が軟らかい金属の平面上にのり、荷重 W がかかるとすれば、荷重が著しく大きくならなければ変形は弾性的であり、接触面は円となる。その半径 a は Hertz 式で与えられる。

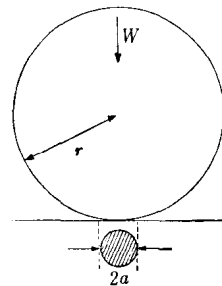


図1.4

$$a = 1.1 \left\{ \frac{W \cdot r}{2} \left(\frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} \right) \right\}^{1/3} \quad [1.1]$$

r : 球面の曲率半径

E_1, E_2 : 上下金属のヤング率

$A = \pi a^2$ であるから、したがって、接触面積 A は $W^{2/3}$ に比例することになる。このことは

Tomlinson の分子論説に従えば、摩擦力は $W^{2/3}$ に比例してよいことになるが、実際には Amonton-Coulomb の法則が成立することは明らかであり、ここに矛盾を生ずるわけである。また接触面における平均圧は $P_{\text{mean}} = W/\pi a^2$ であるから、 $W^{1/3}$ に比例する。

1) 真実接触面積：金属表面間の接触については Bowden, Tabor によって次のように説明されている¹²⁾。

二つの金属面が接触するとき、表面は原子的スケールの平面でないから図 1.5 のように凸部同志が接触し、見かけの接触面積より著しく小さい面積で接触するはずである。はじめは弾性的変形であるが、弾性限界をこえると塑性流動がおこる。局部的塑性降伏圧 P_m は金属の押し込みかたさに比べれば定値と考えてよく、凸部同志の接触面積はその荷重を W_1 とすれば、 $A_1 = W_1/P_m$ となる。

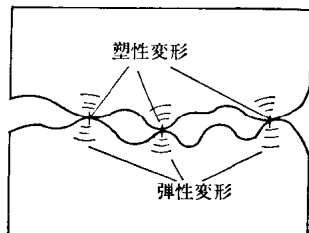


図 1.5

いま総真実接触面積を A_r とすれば、

$$A_r = A_1 + A_2 + \dots = \frac{W_1}{P_m} + \frac{W_2}{P_m} + \dots = \frac{W}{P_m} \quad [1.2]$$

ここに W は全荷重である。 A_r は荷重に比例し、面積の大きさや平滑さに無関係である。

この問題は Bowden 以後多くの研究者に興味をもたれた。Archard¹³⁾ は凸部の変形に対して極端な二つのタイプとして純弾性と純塑性変形を考え、弾性変形部の面積には $W^{2/3}$ に比例するとし、両者を含めて W^m に比例するとした。ここに $m = 2/3 \sim 1$ と与えたが結局は $m = 26/27$ になるとした。

Greenwood¹⁴⁾ は、はじめ表面の凸凹の高さの分布は指数関数分布であると考えたが、後に図 1.6 のようなガウス分布であるとした。また表面の粗さを図 1.7 に示す。現在変形挙動は二つのパラメーターで表わされる。

(1) 表面の凸凹は σ/r で表わされる。ここに σ ：凸の高さの平均偏差， r ：凸部の頂部を球としたときの半径。

(2) 変形状は材料の弾性/塑性性状の比として表わし、 E/P_m とする。ここに E ：ヤング率， P_m ：表面降伏圧。

(1)と(2)の両パラメーターは無次元で、それらの積を塑性指数 (plastic index, Ψ) とすると、

$$\Psi = \left(\frac{E}{P_m} \right) \sqrt{\frac{\sigma}{r}} \quad [1.3]$$

$\Psi < 0.6$ ならば広い荷重領域にわたって弾性的で、 P_m が E に比べて大きく、 r に比べて σ が平滑である材料にみられる。