潤滑油の油性に関する一考察

特に飽和脂肪酸の摩擦係数について

—昭和 27 年 10 月 1 日 受理—

桜井俊男

東京工業大学燃料科学研究所 石崎正規

馬場哲郎

要旨 飽和脂肪酸を試料として水で濡れている固体表面を潤滑する場合、摩擦面にある水分の量が動摩擦係数に著しい影響を与えるか、測定回数増加にともない、やがて固体界面にある水分は脂肪酸と置換する。この現象が金属表面の防錆作用にも関聯することを示唆した。また各脂肪酸の動摩擦係数測定における温度の影響を検討し、摩擦測定による転移温度を求め、転移温度を越えた後冷却時における動摩擦係数に関する履歴現象について説明を加え、さらに飽和脂肪酸系列の静止ならびに動摩擦係数の傾向が全く同一であることを明らかにし、且つ、これについて考察した。

(I) ま え が き

潤滑油の界面化学的研究は近年著しい進歩を示しつつあり、特に油性とよばれる潤滑油の固体界面における一性質に関して、一步一步秘境の扉が開かれてきている。炭化水素油系潤滑油はその組成が複雑であり、また微量の界面活性物質が精製過程にあるいは保存中に生成し、あるいは天然に含有せられているものがそのまま精製後まで残つてきて潤滑油の界面化学的性質をますます混乱させることが多い。すなわち界面を占めるより活性物質の飽和一次膜が界面現象に支配的であるからである。従つて油性研究に関して純度の高い物質の潤滑性はこの研究の対象となるゆえんである。

ここには摩擦面かさきに水によつて濡れている際に、これを油で潤滑する場合の水分の影響、すなわち相対湿度と、カプリン酸を潤滑油とする場合の動摩擦係数 μ_K と測定回数との関係を求め、さらに脂肪酸の動摩擦係数測定における温度の影響を検討した。また今日常識的に考えられている飽和脂肪酸などに関する Hardy 氏の静止摩擦係数 μ_S の結果とここに得られた μ_K ならびに μ_K の測定結果とを対照し、境界潤滑状態にある潤滑油の動ならびに静止摩擦係数について一考察を加えた。

(II) 実験方法と試料

静止摩擦係数の測定には試験片として鋼平板と鋼ボール滑走体を用いて天秤法によつた¹⁾。動摩擦係数の測定は曾田式振子 I 型試験機を用い、鋼—鋼間において行つた。なお本装置を用いる場合は、全荷重 160 5g、

最大圧力 10 7kg/mm²、平均圧力 8 4kg/mm² である。測定に際し各試験片は試料を変えることに新しくラッピンクし、十分に洗滌した。湿度の影響に関する実験は装置を密閉器に入れ、これに水蒸気を送入手、その器内の相対湿度を求めた後測定を行つた。

使用した飽和脂肪酸の性状を第 1 表に示す。なお低級脂肪酸は測定に際し容易に鋼表面を腐食するゆえ、きわめて手早く測定を完了するようにした。

第 1 表 飽和脂肪酸の性状

脂肪酸	分子式	d_4^{20}	n_D^{20}	中和価	
				実測値	計算値
プロピオン酸	C ₃ H ₈ O ₂	0 9950	1 3876	756 6	757 3
酪酸	C ₄ H ₈ O ₂	0 9592	1 3988	636 2	636 8
キノソウ酸	C ₆ H ₁₀ O ₂	0 9415	1 4100	549 6	549 3
カプロン酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	0 9208	1 4167	482 7	483 0
カプリル酸	C ₈ H ₁₆ O ₂	m p 16 5~16 7°C		389 3	389 2
カプリン酸	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	m p 31 6~31 7°C		325 5	325 9
ラウリン酸	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	m p 43 7~44 1°C		280 0	280 2
ミリスチン酸	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	m p 52 7~53 7°C		246 2	245 8
パルミチン酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	m p 63 0~64 0°C		218 2	218 9
ステアリン酸	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	m p 69 0~70 0°C		197 7	197 3

(III) 実験結果と考察

1. 摩擦係数測定に及ぼす湿度の影響

振子型試験機を用いて μ_K を測定する場合に、既に

試験片が水によつて濡れている際脂肪酸の摩擦係数にいかなる影響を与えるかを検討した。計器内の温度 $29.0 \sim 31.0^\circ\text{C}$ 、相対湿度 50, 66, 88, 93, 98% の各場合につき、それぞれピボットを浮かした位置において約45分間（本装置で平衡に達すると考えられる時間、すなわち30分、45分、1時間後の μ_K はほぼ同様）保持した後、測定温度 $31.0 \pm 1^\circ\text{C}$ 、1分間ごとに1回の割合に測定を行つたゆゑ、第1図の回数は同時に時間の経過をあらわしている。なお鋼—鋼乾燥動摩擦係数は0.43～0.45、蒸溜水の室温における μ_K は0.33を示す。

第1図

まず境界層にある水分のみの影響を求め、第1図A群の曲線で示し、また水で濡れている各場合についてカプリン酸の小油滴を摩擦部分に滴下して測定を行い、これを第1図B群の曲線であらわした。

第1図AおよびB群の曲線をそれぞれ対照してみると、相対湿度の相違による影響が明らかにあらわれている。すなわちA曲線群において、98%相対湿度でははじめ水の μ_K に近似するか、やがて水は境界層より逐次蒸発あるいは除去され、水薄膜はついに破断されて乾燥摩擦を呈するに至る。他の相対湿度の場合においてもそれぞれ水分凝縮の程度によつて初期の μ_K に相異を示すか、やがて同様に乾燥摩擦を示すようになる。これらの結果に対して曲線B群においてカプリン酸の μ_K に到達するには相対湿度の最も小なる場合に最小の回数を要し、相対湿度の最大の場合に最も多くの回数を要する。98%湿度の第1回において μ_K は0.26を示し、一部のカプリン酸が鋼表面に附着していることか考えられ、これが逐次測定回数を増すにしたがい、鋼表面にある水分子とカプリン酸とが置換し、ついに鋼表面はカプリン酸によつて占められるものと推察される。すなわち浸透ならびに機械的擾乱によつて水分子がカプリン酸と置き換わる。しかし、この際

98%湿度の場合にみられるように、Aにおいては13回で乾燥摩擦に達するのに、Bにおいてはカプリン酸の μ_K に達するのに40回を要することである。これは脂肪酸の極性基と水分子との間に水加現象を起すために水分子の固体表面からの離脱を抑制するものと考察され、この傾向は各場合について同様に認められる現象である。このような現象は防錆油の防錆作用に一つの問題を提起するであらう。なお、このようにして一度鋼表面に附着したカプリン酸は室温附近においても化学収着を起すものと考えられ、強いカプリン酸膜を構成する。

2. 脂肪酸の動摩擦係数に及ぼす温度の影響

摩擦の測定によつて潤滑油の転移温度を求めようとする試みは既に多くの研究者によつて行われている。ここには、振子型測定機によつて、脂肪酸の動摩擦係数が温度によつていかに影響を受けるかを検討した。各脂肪酸について実験を行い、そのうちラウリン酸の場合を第2図に示す。なお転移温度附近ははじめ 4°C

第2図 ラウリン酸の温度変化による動摩擦係数

おきに、さらにその中間の温度をえらんで測定し、 μ_K の急増しはじめる温度をもつて転移温度とした。転移温度を越えて μ_K が著しく上昇を示した後、逐次冷却させながら μ_K を測定する場合に2つの方法を採用した。すなわち、油を全く補給しない場合を第2図A曲線で示し、冷却に際し摩擦部分に小油滴を補給した場合の曲線をBで示した。他の脂肪酸($\text{C}_{10} \sim \text{C}_{18}$)の場合もほぼ同じ傾向を示す。すなわち、冷却時潤滑油を補給しない場合はA曲線のように室温に至つてもはじめの μ_K を示さない。しかし油を補給する場合は一般にある履歴を示しながら μ_K 上昇前の値にもとめる。なお各脂肪酸の転移温度を第2表に示す。

これらの結果は次のように考察される。これらの高級脂肪酸は室温においても化学収着を起しているものと考察される。すなわち、各脂肪酸の室温および融点よりやや高温における油膜の強度が、化学的に不活性

第2表 脂肪酸の転移温度

脂 肪 酸	転移温度 ±1°C	脂 肪 酸	転移温度 ±1°C
C ₁₀ H ₂₀ O ₂	108	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	132
C ₁₂ H ₂₄ O ₂	117	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	143
C ₁₄ H ₂₈ O ₂	121		

な白金面間の値と鋼面間の値とは著しい差を示すからである。

このように化学収着の状態にある油膜は強い油膜を構成しているが、温度上昇などの影響によりついに鉄石ケンを生成するに至るのであろう。ここにおいて金属表面と石ケンを構成する金属原子との結合は弱まりそれぞれその石ケンの軟化点附近において表面から剝離するに至り、 μ_K は上昇しはじめる。 μ_K 上昇領域-Iにおいては脂肪酸と鉄との化学反応は繰返えされているはずである。ここに生成せられる脂肪酸塩の量は摩擦部分にある脂肪酸の量、加熱時間およびその温度の函数であることはもちろんである。 μ_K 上昇後冷却時において、Aのように μ_K に関し不可逆的な場合を生ずるのは、脂肪酸の量は少なくなり、鋼表面に飽和膜を構成しうに至らず、また一方鉄石ケンの鋼表面への再配列はこのような熱的機械的擾乱を併う條件では困難なためであらう。これは固体表面上に塗布法を用いて石ケンの方向配列油膜をうることが困難であることから推察できる。しかるに少量の脂肪酸を添加する場合は、Bのようにある履歴をみせながらも、 μ_K に関しはほぼ可逆的であるのは、未反応脂肪酸が石ケンよりも優先的に鋼表面に再び吸着せられ、化学収着の状態を再現するものとして説明しうる。なお履歴現象にはもちろん冷却速度も問題となるが、機械的な熱的擾乱の条件において脂肪酸分子が摩擦表面に飽和一次膜を構成しうに要する時間、さらに転移温度が生成せる石ケンの軟化点であることに由来するのであろう。

なお、 μ_K 上昇領域-I後、再び温度上昇に伴い μ_K が降下する場合があるが、これに関しては後報にゆずる。

3 静止摩擦係数

飽和脂肪酸系の μ_S および μ_K は従来多くの研究者によつて行われてきているが、 μ_S に関する代表的結果はHardy氏のもの⁸⁾であり、 μ_K に関するものはBowden氏の結果である。両者の μ -分子量関係の傾向は全く相異し、前者においては μ_S は分子量の増大に伴い直線的に減少し、ある分子量において $\mu_S \rightarrow 0$ に収れんすべきことを示唆し、また、そのような分子量の化合

物(C₁₄H₂₈O₂)において実際に μ_S の測定が不可能になることを認めた。一方Bowden氏の μ_K の測定結果はC₆を臨界炭素数として一定値に達することである。静止摩擦係数の問題に関して、著者はさきに、脂肪酸エステル系列ではあるが、 μ_S がある分子量以上において一定値に達することを認め、また静的条件¹⁰⁾下の脂肪酸薄膜の整流作用(油分子の方向配列)¹¹⁾の実験において、その傾向がBowden氏の μ_K 傾向と全く一致することを認めたので、これらの実験に使用した同じ試験片を用いて飽和脂肪酸の μ_S を測定し、且つ振子型測定機によつて μ_K を測定して両者を比較考察した。これらの結果を第3図に掲げる。すなわち μ_S の傾向も μ_K と全く同じ傾向を示し、Bowden氏の結果と一致する。

第3図 飽和脂肪酸摩擦係数

いまここに得られた結果を考察する前にHardy氏の結果について考察してみよう。固体表面上において方向配列を示す飽和脂肪酸類の μ_S の値は、polished filmにおいてC₁₈<C₁₂<C₁₄<C₁₆の関係にあり、またエーテル溶液がらつくつた薄膜は明らかに固体の状態において測定し、C₁₄の $\mu_S=0.17\sim0.52$ 、C₁₆の $\mu_S=0.8\sim0.23$ を示して測定値がきわめて不規則であること、さらにパラフィン油にパルミチン酸を溶解した場合の同酸の飽和膜の μ_S は0.100附近(鋼-鋼)の値を示している。従つて同氏の高融点脂肪酸の μ_S の測定結果には矛盾があり、問題が残されていることになる。

動摩擦係数と静止摩擦係数の測定結果を比較するに際し、まず振子型試験機で μ_K を測定する場合について考えてみよう。動摩擦係数の測定には液状潤滑の条件が入ってくることもあり、ややもすると固体摩擦まで含まれる場合がある。しかし一般に高級脂肪酸のように油膜の強い潤滑油を転移点以下において本実験条件で測定する場合には、固体摩擦を伴う危険はないと

考えてよいであろう。もし液状潤滑が入る場合の平均摩擦係数は次式で示される。すなわち

$$\mu = \mu_B \left[\left(1 - \frac{P_R}{P}\right) \frac{\mu_F}{\mu_B} + \frac{P_R}{P} \right] \quad (1)$$

ここに $P = P_F + P_B$, P : 全荷重, P_F および P_B : 液状潤滑および境界潤滑でそれぞれ支える部分, μ_F および μ_B : 粘性摩擦係数および境界摩擦係数である。(1) 式において μ_F は一般に 10^{-3} の桁にあるゆえ、カッポ内¹⁾の第1項は第2項に比べて無視しうるから(2式)となる。

$$\mu \approx \mu_B \frac{P_R}{P} \quad (2)$$

いま測定に液状潤滑条件が加っているならば $P_F/P < 1$, また一般に μ_B の値は 10^{-1} の桁にあるから測定値 μ は 10^{-2} の桁にあることとなる。しかし本測定値のうち最小の値を示したステアリン酸の場合でも 0.10 であるから、この場合、 P_F は P_B に比べて無視しうるとし、 $\mu \approx \mu_B$ 。すなわち本測定値 μ_K はそれぞれ境界摩擦係数と考えてよいであろう。また液状潤滑の入らないと考えられる同じステアリン酸の塗布膜(かるく塗布した後清浄な濾紙上で数十回こする)について同一条件下に μ_K を測定する場合に 0.10 の値を得たことも、境界油膜の μ_K が求められたものと考えられる。従つて脂肪酸油膜間の摩擦となり、方向配列分子からなる場合 (C_6 以上の脂肪酸)は一応模型的に比較的結合の弱いメチル基層間となるが、油膜内の力の場の最も均等な部分において¹²⁾、その摩擦抵抗があらわれてくると推察され、 C_8 以上の脂肪酸の μ_K かはほぼ同一なのは分子の屈撓性、自由に動きうるセグメントの長さによつて説明せられるのであろう。

他方静止摩擦の測定はきわめてむずかしく、測定装置の感度も重要な問題を提起する。測定に際し静→動への移動は連続的に起るので真の静止摩擦は存在しえないと考えられている¹³⁾。たとえば本装置で乾燥摩擦係数を測ろうとしても真の μ_s は求めえない。それは滑走体が滑ろうとする瞬間は肉眼でわかる程度の振動が起り、その振幅がある大きさに達した後滑走しはじめる。この際の μ_s は 0.7 の桁にある¹⁾。従つてこれは真の静止摩擦係数ではない。これについては Simon らも同様に認めている。また油膜がその間に存在する場合は、滑走体が移動を起す前に既に油膜内には滑走方向への力が働いているはずである。すなわちこのような方法による静止摩擦係数はきわめて小さな平均速度に相当する動摩擦係数と考えてよいであろう。

この見掛け上の静止摩擦係数の測定においても、境

界潤滑油膜の場合には、さきに考察したと同様に模型的には脂肪酸分子のメチル基層間の摩擦と考えてよいであろうから、脂肪酸系列の μ_K と μ_s が全く同じ傾向を示してくることは容易に推察しうる。また μ_s 測定と同じ条件において得られた飽和脂肪酸の配向効果曲線が全く同じ傾向を示すことも、これらの考察を支持する。

従来の結果すなわち静止摩擦係数の傾向が動摩擦係数の傾向と異つてあらわれてきたことは、 μ_s の測定条件の方がむしろ液体的であり、液状潤滑の条件が多く入つてきていたのではなからうか。両者とも境界油膜の条件にあるならば、ほぼ同じ傾向を示すことが考えられる。

(IV) む す び

飽和脂肪酸を一試料として潤滑油の油性について模型的に一考察を行つたに過ぎない。実際の鉱油系潤滑油は使用時に既に多くの界面活性物質を含み、また使用中にはさらに多種類の活性物質の生成を避けえないために、固体表面における界面現象だけでもきわめて複雑となる。しかし現象が複雑となればなるほど、固体界面における個々の基礎的事項をとらえ、逐次これを追求し、実用試験に併行してこれらの研究は進められなければならない。

本研究の一部は文部省科学研究費を仰いで行われた。ここに謝意を表する。

文 献

- (1) 桜井俊男, 工化, 53, 355 (1950).
- (2) 曾田範宗, 宮田皓, 航研報告, No 276 (1943); 曾田範宗, 岡本昇二, 応用物理, 15, 9 (1946).
- (3) 桜井俊男, 古沢昭, 馬場若郎, 工化, 投稿中.
- (4) D. Tabor, *Nature*, 147, 609 (1941).
- (5) 曾田範宗, 理工研報告, 2, 23 (1948)
- (6) 永井雄三郎, 長谷川浩, 理工研報告, 3 108 (1949)
- (7) J. W. Menter & D. Tabor, *Proc. Roy. Soc.*, A204, 514 (1951).
- (8) W. B. Hardy & I. Doubleday, *Proc. Roy. Soc.*, 100, 550 (1922).
W. B. Hardy, *Phil. Trans.*, 231, 1 (1931).
- (9) F. P. Bowden & L. Leben, *Phil. Trans.*, 239, 1 (1940).
- (10) 桜井俊男, 工化, 54, 276 (1951)
- (11) 桜井俊男, 古沢昭, 工化, 55, 309 (1952)
- (12) R. J. Bristow, *Proc. Roy. Soc.*, 169 A, 88 (1947).

A. Bondi, "Physical Chemistry of Lubricating Oils", p. 147 (1951).

(13) I. Simon, O. McMahon & R. J. Bowden, *App. Phys.*, 22, 177 (1951).

A Consideration for Oiliness of Lubricating Oils Especially Frictional Behaviors of Saturated Fatty Acids

By Toshio Sakurai, Masanori Ishizaki and Tetsurō Baba

(The Research Laboratory of Fuel Science, Tokyo Institute of Technology)

SYNOPSIS :—When the steel surfaces wetted with water are lubricated by saturated fatty acid, it has been found that the water molecules on the steel surfaces are displaced gradually by fatty acid molecules as number of measurements or mechanical agitation increases. This phenomenon is likely to be related to the rust preventive action of oils.

The frictional behaviors of saturated fatty acids are investigated from room temperature to higher temperatures, and the transition temperature is obtained. The hysteresis found in the measurements of the coefficient of kinematic friction is considered to be due to that the reorientation of fatty acid molecules are disturbed by the thermal and mechanical agitation. Furthermore, static frictional behavior of fatty acid series is about the same as observed in kinematic conditions.

炉 内 の ガ ス の 流 れ

— 昭和 27 年 8 月 30 日 受理 —

沢 井 郁 太 郎
功 刀 雅 長
京都大学工学部

要旨 炉内のガスの流れに関する従来の研究，とくに模型実験による研究について概説し，次いで著者らの行つたガラスタンク窯の模型実験の結果を報告した。模型の寸法は実物の $1/20$ とし，ガスの代わりにフェノールフタレンで着色した苛性ソーダ水溶液を，空気の代わりに塩酸を使用した。両者をポートから種々の速度で噴出させ，着色部の長さや幅を測定した。模型と実物との相似についてはガスポートの部分で Reynold 数と Froude 数とを一致させた。測定結果より (1) 焰の流れの方向は吹出口の傾きによつて支配されること，(2) ポート内で燃焼反応は数十% 終了していること，(3) 焰の幅は吹出口の幅の約 2.4 倍であることなどを認めている。

(I) 緒 言

燃焼および伝熱の諸問題は窯炉にとつては重要な事柄であるが，これらは流れの問題と密接な関係をもつ

ている。たとえば気体燃料の燃焼ではガスの流れと空気の流れとの混合速度がガスの燃焼速度を支配するし，また対流伝熱はもちろんのことガスの輻射熱にし