

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	鋼切削新生面の関与するすべり接触における多成分系水溶液の潤滑機構
Title(English)	
著者(和文)	小野肇
Author(English)	Hajime Ono
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第2915号, 授与年月日:1995年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:岡部 平八郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第2915号, Conferred date:1995/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

鋼切削新生面の関与するすべり接触における  
多成分系水溶液の潤滑機構

1995年 3月

小野 肇

## 目次

第1章 序論	1
1.1 切削加工とは	1
1.2 切削油剤の働き	1
1.3 切削油剤研究の変遷と現在の問題点	3
1.4 水系潤滑剤研究の変遷と現在の問題点	5
1.5 本研究の目的と構成	6
参考文献	7
第2章 新生面摩擦試験機の試作	11
2.1 緒言	11
2.2 摩擦試験機の試作	11
2.3 実験条件の検討	13
2.3.1 試験材料	13
2.3.2 工具の選定	14
2.3.3 工具の寿命判定	17
2.3.4 仕上げ面あらさに及ぼす試料液の影響	17
2.3.5 試料液の性能評価	18
2.4 結言	19
参考文献	19
第3章 新生面摩擦の特異性と界面活性剤の効果	20
3.1 緒言	20
3.2 実験方法	20
3.2.1 摩擦試験	20
3.2.2 試料	21
3.3 実験結果および考察	21
3.3.1 ステアリン酸ナトリウムの潤滑性能	21
3.3.2 温度の影響	26
3.3.3 ステアリン酸ナトリウムと界面活性剤の併用効果	28
3.4 ステアリン酸ナトリウムの潤滑機構	30
3.5 直鎖脂肪酸ナトリウムの鎖長効果	31
3.6 結言	36
参考文献	36
第4章 新生面摩擦における酸素の影響	38
4.1 緒言	38
4.2 実験方法	38
4.2.1 摩擦試験	38

4.2.2	吸着実験	39
4.2.3	試料	40
4.3	実験結果および考察	41
4.3.1	ステアリン酸ナトリウムの潤滑性能に及ぼす酸素の影響	41
4.3.2	界面活性剤とステアリン酸ナトリウムの併用効果に及ぼす 酸素の影響	44
4.3.3	ステアリン酸ナトリウムの吸着に及ぼす酸素の影響	45
4.3.4	吸着膜の同定	47
4.4	結言	49
	参考文献	49
第5章	不溶解成分の潤滑性能	50
5.1	緒言	50
5.2	実験方法	50
5.2.1	摩擦試験	50
5.2.2	試料	50
5.3	実験結果および考察	51
5.3.1	摩耗に及ぼす濁りの影響	51
5.3.2	摩擦係数に及ぼす濁りの影響	55
5.3.3	被削材の仕上げ面あらさと潤滑性能	57
5.3.4	不溶解成分の潤滑性能	63
5.3.5	ステアリン酸ナトリウムの吸着に及ぼす界面活性剤の影響	64
5.3.5.1	吸着量の測定	64
5.3.5.2	吸着膜脱離量の測定	66
5.4	結言	66
	参考文献	67
第6章	ステアリン酸ナトリウムの可溶化形態と潤滑性能	68
6.1	緒言	68
6.2	実験方法	68
6.2.1	摩擦試験	68
6.2.2	試料	68
6.3	実験結果および考察	69
6.3.1	非イオン界面活性剤によるステアリン酸ナトリウムの可溶 化と潤滑性能	69
6.3.2	脂肪酸ナトリウムによるステアリン酸ナトリウムの可溶化 と潤滑性能	74
6.3.3	PNS型陰イオン界面活性剤によるステアリン酸ナトリウム の可溶化と潤滑性能	78
6.3.4	ステアリン酸ナトリウムの吸着に及ぼす界面活性剤の影響	80

6.3.5	複合ミセルの構造解析	81
6.4	結言	83
	参考文献	83
第7章	低極性化合物の可溶化形態と潤滑性能	84
7.1	緒言	84
7.2	実験方法	84
7.2.1	摩擦試験	84
7.2.2	試料	84
7.3	実験結果および考察	86
7.3.1	アルキルポリサルファイドの可溶化と潤滑性能	86
7.3.1.1	アルキルポリサルファイドの摩耗防止効果	86
7.3.1.2	反応被膜に及ぼす界面活性剤の影響	88
7.3.1.3	界面活性剤による反応被膜の脱離作用	90
7.3.2	硫化オレイン酸の可溶化と潤滑性能	90
7.3.3	複合ミセルの構造と潤滑性能	93
7.4	結言	96
	参考文献	97
第8章	切削加工における水系潤滑剤の効果	98
8.1	緒言	98
8.2	実験方法	98
8.2.1	切削試験	98
8.2.2	切削条件	99
8.2.3	試料	100
8.3	実験結果および考察	101
8.3.1	ステアリン酸ナトリウムの切削性能	101
8.3.1.1	ステアリン酸ナトリウムと界面活性剤の併用効果に及ぼすすくい角の影響	101
8.3.1.2	ステアリン酸ナトリウムの可溶化と切削性能	108
8.3.2	アルキルポリサルファイドの切削性能	109
8.3.3	ステアリン酸ナトリウムの切削性能に及ぼす酸素の影響	112
8.4	結言	115
	参考文献	116
第9章	総括	117
謝辞		120

## 第1章 序 論

### 1.1 切削加工とは

切削加工とは、工具と工作機械を用いて材料（加工物）の不要部分を機械的に破壊して切りくずとして除去し、必要とされる形状と寸法とを得る加工形態と定義される。日常、我々がそれに接する機会も多く、鯉節の削り出しや彫刻刀での木版作りなどは誰しも一度は経験したことであろう。鉛筆削りによる芯の削り出しに至っては、まさに工作機械による切削加工そのものである。

溶融加工や成形加工などの非除去加工に対して、切削加工は除去加工に分類され、以下のような多くの特長を有している。

- ①複雑な形状の加工が可能である
- ②高精度な加工が可能である
- ③多品種少量生産でも加工コストが低い
- ④どのような材料の加工も可能である

鍛造や圧延などの塑性加工工具や、鋳造、射出成形用の金型などを造り出すのも多くの場合切削加工である。

一口に切削加工といってもその種類は多く、単一切れ刃のバイトによる旋削加工だけをとっても、端面旋削、外周旋削、テーパ削り、綫型旋削などに細分される。複数の切れ刃が切削にあずかる多刃工具による穴あけ、フライス、歯切りなどに及んでは加工の複雑さはさらに増し、切削形態はゆうに数十種を越えることになる<sup>1)</sup>。

切削加工の目的は、付加価値の高い製品を、高い生産性、経済性、安全性のもとに産み出すことにある。そして、その目的を達成するためには、①仕上げ面性状と加工精度の向上、②切削力の低減、③工具寿命の延長、④切りくず処理性の向上、などが不可欠の要素となる。

切削加工の主役はあくまでも工具と加工物であり、上記のいわゆる被削性を改善するためには、工具や加工物の組成や製造方法、あるいは加工方式の検討が第一に重要である。しかし、いかなる切削条件の改善を図っても、切削の過程で生じる摩擦・摩耗、また摩擦や塑性変形により発生する熱の問題は、被削性を阻害する大きな要因として残される。これを比較的容易に、かつ経済的に解決する手段として用いられるのが切削油剤である。

### 1.2 切削油剤の働き

切削油剤は、その成分性状から不水溶性切削油剤と水溶性切削油剤とに大別される<sup>2)</sup>。不水溶性切削油剤はさらに油性形、不活性極圧形、活性極圧形に区分される。油性形は鉱物油に油性向上剤を添加したもので、主に被削性の良い非鉄金属の切削や鋼の高速切削などに用いられる。不活性極圧形は油性形にさらに塩素・硫黄系極圧添加剤を加えたもので、鋼や合金鋼の切削加工に適用される。活性極圧形には特に反応性の高い硫黄系極圧添加剤や硫化鉍油が使用されており、難削材の低速加工あるいは仕上げ面精度の要求される加工などに効

果を發揮する。水溶性切削油剤は希釈液の外観および組成によってエマルション形とソリュブル形とに分けられる。エマルション形は鉱物油および界面活性剤を主成分とし、希釈液は白濁を呈する。潤滑性が比較的良好であるため、鋼、鋳鉄、非鉄合金などの切削加工に多用される。ソリュブル形は界面活性剤を主成分としており、希釈液は透明または半透明を呈する。切りくずの洗浄性に優れるため、鋼や合金鋼の軽切削や研削加工に用いられる。

切削油剤の選定に際しては、前述の加工性能（一次性能）以外に、錆止め性、耐腐敗性、廃液処理性、管理の経済性など、多くの二次的な性能も考慮する必要がある。それらの総論については成書<sup>3-5)</sup>に譲ることとし、以下に最も重要な一次性能に関する切削油剤の働きについて簡単にまとめておく。

I. 浸透作用：切削のような強制切込み加工では、工具は加工物に対して弾性限界をはるかに越えた圧力を加えて塑性変形を行わせる。そのため、工具の受ける圧力は一般の潤滑剤が作用するような弾性限界内での圧力に比べて非常に高く、また摩擦面の隙間もきわめて狭い。したがって、切削油剤には優れた浸透性（ぬれ性）が要求される。特に水は油と比べて浸透性に劣るため、水溶性切削油剤には各種の界面活性剤が配合され浸透性の向上が図られている。

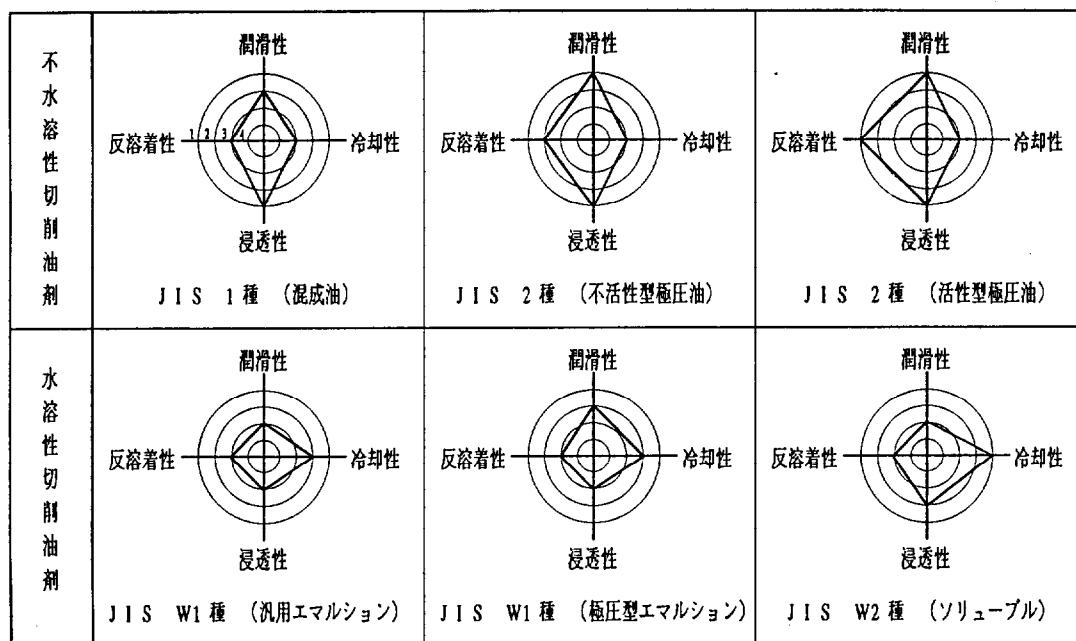
II. 潤滑作用：工具（逃げ面）と加工物、あるいは工具（すくい面）と切りくずとの間で起こる摩擦を抑制し、切削抵抗や工具摩耗などを軽減する作用をいう。具体的には、摩擦部分に直接作用して金属接触を防ぐ働きと、せん断角を増大させることにより切りくずと工具との接触長さを短くする働きの2つが主体となる。通常、工具と加工物との間には逃げ角が設けられている。したがって、刃先近傍以外では脱落した構成刃先や微細な摩耗粉による摩擦が支配的となる。切削油剤の境界潤滑性能は工具の逃げ面摩耗を防止する働きとして現れることが多い。

III. 構成刃先の抑制作用：熱のたまりやすい切れ刃先端部には、高温のために加工硬化した切りくずの一部が徐々に堆積し、固い構成刃先が形成される。これが常時安定した形で付着していれば、見かけのすくい角の増大による切削抵抗の減少や刃先の保護などに非常に有効に働くことになる。しかし実際には、構成刃先は1/200~1/10秒という短い周期で生成・脱落を繰り返しており<sup>6)</sup>、工具母材の溶着剥離やチッピング、あるいは仕上げ面あらさの増大などをもたらすことが少なくない。構成刃先の抑制効果は、特に反応性の高い極圧添加剤を含有する不水溶性切削油剤に顕著に認められる。

IV. 冷却作用：切削における全仕事の約97%までは熱に変わり、その2/3はせん断部分での塑性変形熱、残りの1/3は工具と加工物あるいは切りくずとの接触による摩擦熱であるといわれている<sup>7)</sup>。発生した熱の大半は切りくずによって除去されるが、刃先付近や、切りくずと接触している工具すくい面は、蓄積された熱により1000℃近い高温に晒されているという報告もある<sup>8)</sup>。切削油剤はこのような熱の発生を抑制し、また発生した熱を速やかに除去することにより、①工具の硬度低下を防ぐ、②工具および加工物の熱膨張による仕上げ精度不良を防ぐ、③作業性を改善する、などの効果をもたらす。比熱の大きい水を

ベースとした水溶性切削油剤が優れた性能を発揮する。

各タイプの切削油剤の一次性能上の特徴を図1.1にまとめて示す。



1:非常に優れる 2:優れる 3:良好 4:劣る

図1.1 切削油剤の一次性能

### 1.3 切削油剤研究の変遷と現在の問題点

切削油剤は、18世紀中期の産業革命に端を発した急速な工業化と共にその歴史を辿ることになる。そして約100年の後、先人らが長く培ってきた経験的知識を学問的・体系的に捉えようという試みが始まり、今日に引き継がれている。

切削油剤の研究は、1883年、F. W. Taylor<sup>9)</sup>による注水実験がその先駆けであると言われている。大量の注水によって加工能率が向上することが確認されて以降、切削油剤の働きに関する研究が精力的に進められた。

M. E. Merchant<sup>10)</sup>は 工具と切りくずとの隙間の顕微鏡観察を行い、毛細管現象によって油剤が浸透することを見出した。これは後にT. H. C. Childsら<sup>11)</sup>やJ. A. Williamsら<sup>12)</sup>によって支持された。一方、篠崎ら<sup>13)</sup>や竹山ら<sup>14)</sup>は油剤はむしろ逃げ面側から浸入することを提唱した。工具の逃げ面側には通常、逃げ角が設けられており、これによって切れ刃と被削材との接触領域は小さくなり、また刃先にかかる圧力もすくい面側より低くなるためとしている。油剤の浸入は切りくずや摩耗粉の出方によっても影響を受けるはずであり、水原ら<sup>15)</sup>は、低速切削では逃げ面とすくい面の両面側から浸入し、高速切削で切りくずが流れ型で排出される場合に限りすくい面側から浸入すると報告している。

今日、実際の加工現場では、逃げ面に切削油剤を強制給油することによって加工能率（工具寿命、仕上げ面精度）が向上するケースが多い。油剤は切れ刃



の側面に廻り込み、切削点に到達するのではないかとの見方が優勢である。

切削点での油剤の作用機構についても検討されている。臼井ら<sup>16)</sup>は工具のすくい面における応力分布状態を調べ、切削油剤（不活性硫化油）を用いると、切りくず接触長さが乾式切削時の約2/3に減少することを報告した。その後、菜種油<sup>17)</sup>や塩素・硫黄系不水溶性切削油剤<sup>18)</sup>を用いた切削実験でも、乾式と比べてせん断角を増大させる効果が認められている。

H. Ernstら<sup>19)</sup>は静的な条件下での塩化鉄や硫化鉄のせん断強さと切削におけるすくい面摩擦減少率との間に相関があることを見出し、極圧添加剤の潤滑効果が固体被膜のせん断によるものであると推定した。塩素・硫黄系添加剤の極圧性能についてはその後もR. W. Mouldら<sup>20-23)</sup>によっても検討されているが、大庫ら<sup>24)</sup>は表面分析により工具のすくい面から塩素や硫黄を検出し、すくい面上で極圧剤が実際に作用していることを明らかにした。

このように摩擦面に形成された潤滑被膜の働きを論じた多くの報告<sup>25-30)</sup>に対して、切削油剤は摩擦表面の機械的性質を変えることにより被削性を改善するという考え方も出されている。M. C. Shaw<sup>31)</sup>は四塩化炭素を用いた実験により、切りくずが弾性変形する際に形成されるマイクロクラックの接着回復が固体被膜の形成によって妨げられ、その結果切りくずの可塑性が増すことを提唱した。E. M. Kohn<sup>32)</sup>や結城ら<sup>33)</sup>も同様の見解を述べている。

G. Boothroydら<sup>34, 35)</sup>は、切りくずや脱落した構成刃先が排出される流れに逆ってまで油剤が切削点に到達できるかを疑問視し、同じく四塩化炭素を用いた実験により、被削材表面から塑性変形で歪んだ結晶格子内を拡散してすくい面に達するという考えを明らかにした。その後T. Smithら<sup>36)</sup>も、油剤は切りくず内部に発生した亀裂の間を浸透してゆくという経路を提唱している。この他、いわゆるレビンダー効果<sup>37)</sup>によって被削材表面の機械的強度が低下し、切削効果が現れるとする意見も多く<sup>38-41)</sup>、切削油剤の浸透に関する複雑な現象の解明は数十年を経た今日なお課題として残されている。

工具寿命に大きな影響を与える切削点近傍の温度解析についても種々の手法により検討が行われている<sup>42-45)</sup>。M. C. Shawら<sup>42)</sup>は、切削点温度を測定するために工具熱電対法を開発し、油剤の供給によって刃先温度が大幅に低下することを見いだした。正野崎<sup>43)</sup>は、高速切削で切削油剤を使用すると、軟化して塑性変形しやすくなった被削材を冷却することになり、被削材の硬さが回復してせん断熱がかえって大きくなることを報告している。またA. Dorinson<sup>44)</sup>は、切削油剤の冷却作用は工具の刃先を直接冷やすのではなく、切りくずの背面から熱を奪うとしている。

切削油剤の基礎的な研究と並行して、その実用化も精力的に進められている。1930年代に硫化油や水溶性切削油剤の量産化が始まり、第二次世界大戦および戦後1950年代からの機械工業の発展とともに切削油剤も成長期を迎えた。1960年代に入り、自動車産業が飛躍的な発展を見せ始めると、切削油剤にも多様化する機械加工への対応が求められ、高速・高精度加工および工具の高寿命化を目指して、実機を用いた市販油剤の性能評価に関する研究が盛んに行われるよ

うになった。高速切削での油剤の供給や切りくず処理などが問題となるドリル加工や、高い仕上げ精度が要求されるリーマ加工など、切削油剤の性能が加工の良否を左右する穴加工に関する研究が中心となっている<sup>46-58)</sup>。また、廃液処理に際しての環境保全という点から、従来の塩素・硫黄系極圧剤<sup>59-62)</sup>に代わる新たな添加剤の探索も始まっている。ホウ素系化合物<sup>63)</sup>やオーバーベース（過塩基性）のスルフォネート<sup>64-68)</sup>などを用いる試みも始まっている。

以上のように、切削油剤を対象とする研究は基礎と応用の両面ですでに幾多に及んでいる。しかし、切削油剤が成熟期に入った近年、研究対象の多くは上述のように製品化された油剤を用いた性能評価を主眼としたものとなり、基礎的な検討が先送りにされつつある。従来から重用されているごく一般的な添加剤の作用機構についても、未だ不明な点が数多く残されたままである。ここ10年来、切削油剤の性能向上が足踏み状態にあるのは、このような基礎研究の遅れが顕在化してきたためであることは否めない。早急に対処すべき課題である。

また、添加剤の作用機構に関する検討に際しては、四球式摩擦試験機やファレックス試験機などの汎用潤滑試験機が用いられることが多いが、そこで得られる結果が実際の切削性能と結びつかないことが少なくない<sup>69)</sup>。これは、切削加工における工具と被削材あるいは切りくずとの間の摩擦現象が、通常の摩擦試験で得られるそれとは大幅に異なるためと考えられる。切削加工における摩擦現象を精度良く再現し、その特異性を明らかにできる潤滑試験方法の開発が望まれている。

#### 1.4 水系潤滑剤研究の変遷と現在の問題点

1960年代後半に起こったオイルショックを契機に、産業界全般にわたって省資源・省エネルギーが指向されるようになった。さらに、急成長期に入った自動車産業を中心にトランスファーマシンを軸とする大規模な生産システムが普及し、それに伴う防災体制の強化などを目的として、切削油剤の水溶性化を求める気運が高まった。切削油剤の全生産量に占める水溶性切削油剤の比率は、1970年から1990年までの20年間に15%から35%にまで倍加している。

水溶性切削油剤の実用性能に関する研究も増えており<sup>70-78)</sup>、旋削<sup>71, 72)</sup>や穴加工<sup>75-77)</sup>において優れた冷却性能を活かした工具寿命の向上作用などが報告されている。また、従来では不水溶性切削油剤でないと不可能とされていたタップ加工<sup>79-81)</sup>や歯切り加工<sup>82-84)</sup>などの重切削加工を、極圧添加剤を多用したエマルジョン形水溶性切削油剤で行うという試みも始まっている。

切削油剤の水溶性化を促進する上で最大の課題は、一次性能（切削性能）をいかに不水溶性切削油剤に近づけるかにある。ところが昨今の水溶性切削油剤の切削性能に関する研究は、前項でも触れたように市販油剤の性能評価を主目的とするものが多く、切削油剤を構成する個々の成分の作用機構についてはほとんど追求されていないのが実状である。

このような中で近年、水溶性切削油剤に関して新たな問題が生じている。一般の凝集処理方法で廃液処理することが困難で、河川等の富栄養化と水道水の

汚染の元凶となりやすい窒素系界面活性剤の使用に対する規制が強まりつつある。同様に自然環境の保護という観点から、塩素・硫黄系の極圧添加剤に対しても酸性雨などの問題点が指摘されている。また当面の課題として、職場環境の改善を目指して油汚れの少ないオイルフリータイプの油剤が求められるようになりつつある。従来のエマルジョン潤滑から、新たな水溶性添加剤を主成分としたマイクロエマルジョン（ソリュブル）による潤滑への移行が望まれている。

最近行われた水溶性添加剤の基本的な機構に関する主な研究例としては、水溶性ポリマー<sup>85-89)</sup>や、脂肪酸塩または脂肪酸誘導体<sup>90-99)</sup>の潤滑性能に関するものが挙げられる。岡部ら<sup>87)</sup>や反町ら<sup>88)</sup>は、ポリエチレンオキサイドやグリセリン水溶液の粘性効果について論じ、一方F. W. Mouldら<sup>85)</sup>は、四球試験におけるグルコースの摩耗防止効果が分子中の水酸基の数に比例することを見だし、水酸基を介した吸着膜の形成を予測した。極性の高い水をベースとした系での水酸基による物理吸着の効果がどれほどのものであるかは疑問の残るところであるが、A. Takahashiら<sup>86, 89)</sup>はガラス同士の摩擦においてグルコース以外にもポリアクリル酸ナトリウムを用いて静摩擦係数を測定し、その摩擦低減効果が化学吸着膜の形成によるものと考察している。吸着膜による境界潤滑性能を論じたものとしては、一般に長鎖脂肪酸のアルカリ金属塩あるいはアミン塩に関する研究例<sup>90-97)</sup>が多いが、最近ではジカルボン酸モノエステル類<sup>98)</sup>や、無水マレイン酸と不飽和脂肪酸とのDiers-Alder反応生成物<sup>99)</sup>などの合成潤滑剤の性能についての検討も始まっている。

このように、水溶性添加剤の潤滑性能についてはすでに多くの報告がなされているが、水系において非水系と同様な吸着膜が形成されるのか、あるいは潤滑剤がバルクとしてもつ界面活性能の働きなどについてはほとんど考察されていないのが現状である。また上述したような脂肪酸型の添加剤は、境界潤滑性能が期待される長鎖のものほど水溶性が劣るという重大な欠点を有している。実用に際しては他の界面活性剤などの助けを借りて水溶性化を図ることになるが、その場合に界面活性剤が脂肪酸塩の潤滑効果に与える影響についても不明な点が多い。水系潤滑で直面する、極性化合物から成る多成分系での添加剤同士の相互作用については、界面化学（溶液化学）の分野でも未開領域である。水系潤滑剤の性能向上ならびに実用化に際しては、経験的に得られていた知見を整理し直し、新たな実験的知見を系統的に蓄積してゆくことがその第一歩であると考えられる。

## 1.5 本研究の目的と構成

本研究の目的は、1.3項および1.4項で述べた背景のもとに、切削油剤の作用機構を解明する新たな一步として、切削加工における摩擦現象の特異性を明らかにするとともに、水系潤滑剤の基本的な働きについての知見を得るところにある。

本研究では特に、従来の潤滑剤研究では議論されることの少なかった、

①鋼切削新生面の関与する摩擦（新生面摩擦）における潤滑剤の作用

②多成分系水溶液における添加剤同士の相互作用

の2点に焦点を当て、検討を進める。

以下の本論は8章から構成されている。

第2章では、切削加工における特殊な摩擦状況を再現し、かつ通常の摩擦試験との比較も可能な試験機を試作し、摩擦試験に適した条件の探索に関する検討結果について述べる。

第3章では、第2章で試作した試験機を用いて新生面摩擦試験を行い、その特性を明らかにするとともに、油性向上剤のモデル化合物である直鎖脂肪酸塩の潤滑作用について論じる。

第4章では、新生面摩擦試験の雰囲気を制御することにより、水系での脂肪酸塩の潤滑作用に及ぼす酸素の影響、および形成される吸着膜の構造について論じる。

第5章では、長鎖脂肪酸塩の不溶解成分が潤滑に及ぼす影響について、摩擦面のあらさと界面活性剤による可溶化（溶解化）とに着目して検討を行った結果について述べる。

第6章では、長鎖脂肪酸塩を異なるタイプの界面活性剤で可溶化した場合の潤滑性能に関して検討を行った結果について述べる。

第7章では、潤滑成分に低極性化合物を用いて、界面活性剤による可溶化と潤滑作用との関係を検討し、第6章での結果と併せて、可溶化形態（複合ミセルの構造）が潤滑成分（被可溶化体）の性能に及ぼす影響について論じる。

第8章では、実際の切削試験を行い、その結果を前章までの新生面摩擦試験で得られた結果と比較することにより、試作した新生面摩擦試験機の有用性を明らかにする。

第9章では、本研究の内容を総括する。

## 参考文献

- 1) 星光一：機械と工具, 9, 4(1965)39.
- 2) JIS K 2241-1986.
- 3) 山本明・鈴木音作：切削油剤とその効果，朝倉書店(1966).
- 4) R. K. Springborn ed.: Cutting and Grinding Fluids - Selection and Application, SME(1967).
- 5) 広井進・山中康夫：切削油剤と研削油剤，幸書房(1982).
- 6) 星光一：日本機械学会論文集, 5, 18(1939)137.
- 7) E. G. Thomsen, J. T. Lapsley & R. C. Grassi: Trans. ASME, 75, 5(1953)591.
- 8) A. O. Schmidt & J. R. Roubik: Trans. ASME, 71, 3(1949)245.
- 9) F. W. Taylor: On The Art of Cutting Metals, ASME, New York(1906).

- 10) M. E. Merchant:Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Preprint 3, No4A(1958)179.
- 11) T. H. C. Childs & G. W. Rowe:Reports on Progress in Physics, 36, 1(1973) 223.
- 12) J. A. Williams & D. Tabor:Wear, 43, 3(1977)275.
- 13) 篠崎襄・吉川弘之:精密機械, 24, 3(1958)140.
- 14) 竹山秀彦・糟谷梅太郎:精密機械, 26, 6(1958)347.
- 15) 水原和行・臼井英治:精密機械, 47, 3(1981)350.
- 16) E. Usui & H. Takeyama:Trans ASME, Ser B, 82, 4(1960)303.
- 17) 篠崎襄:機械の研究, 14, 5(1962)635.
- 18) 正野崎友信:不二越技報, 30, 4(1974)7.
- 19) H. Ernst & M. E. Merchant:Am. Soc. for Metals, (1941)299.
- 20) R. W. Mould, H. B. Silver & R. J. Syrett:Wear, 19, 1(1972)67.
- 21) R. W. Mould, H. B. Silver & R. J. Syrett:Wear, 22, 2(1972)269.
- 22) R. W. Mould, H. B. Silver & R. J. Syrett:Wear, 26, 1(1973)27.
- 23) R. W. Mould, H. B. Silver & R. J. Syrett:Lub. Eng., 33(1977)291.
- 24) 大庫和孝・中島耕一・粟野泰吉:潤滑, 21, 7(1976)447.
- 25) H. Selli:Lub. Eng., 14(1958)435.
- 26) D. Godfrey:Lub. Eng., 14(1958)27.
- 27) 和泉嘉一:潤滑, 19, 6(1974)459.
- 28) 和泉嘉一:潤滑, 19, 7(1974)514.
- 29) 和泉嘉一:潤滑, 20, 3(1975)150.
- 30) J. A. Williams:J. Mech. Eng. Sci., 19, 5(1977)202.
- 31) M. C. Shaw:Wear, 2, 3(1959)217.
- 32) E. M. Kohn:Wear, 8, 1(1965)43.
- 33) 結城明泰・後藤末弘:軽金属, 27(1977)282.
- 34) P. W. Wallace & G. Boothroyd:J. Mech. Engng Sci., 6(1964)74.
- 35) C. Cassin & G. Boothroyd:J. Mech. Eng. Sci., 7(1965)67.
- 36) T. Smith, Y. Naerheim & M. S. Lan:Trib. Int., 21, 5(1988)239.
- 37) P. A. Rebinder:Z. Phys., 72(1931)72.
- 38) P. L. Barlow:Proc. Inst. Mech. Eng., 181, 1(1966-67)687.
- 39) S. N. Postnikov:Wear, 10, 2(1967)142.
- 40) 石渡秋二・正野崎友信:潤滑, 27, 9(1982)677.
- 41) 船橋鉦一・馬淵英二:潤滑, 28, 6(1983)476.
- 42) M. C. Shaw, J. D. Pigott & L. P. Richardson:Trans. ASME, 73, 1(1951)45.
- 43) 正野崎友信:機械と工具, 4, 12(1960)5.
- 44) A. Dorinson:Trans. ASLE, 6, 4(1963)270.
- 45) A. C. Rapier:British J. of Appl. Phys., 5(1954)400.
- 46) P. M. Blanchard & R. J. Syrett:Lub. Eng., 30, 2(1974)62.
- 47) E. Holodnik & L. M. Edwards:Lub. Eng., 30, 4(1974)195.
- 48) G. W. Skells, Jr. & S. C. Cohen:Lub. Eng., 33, 8(1977)401.

- 49) L. De. Chiffre:Lub. Eng. , 34, 5(1978)244.
- 50) T. Sutcliffe, S. J. Barber, W. Dykan & C. G. Wall:Lub. Eng. , 35, 3(1979)145.
- 51) H. R. Leep:Lub. Eng. , 37, 12(1981)715.
- 52) 田口紘一・佐久間敬三：潤滑, 26, 7(1981)495.
- 53) 田辺光夫：鶴岡工業高等専門学校研究紀要, 17(1982)167.
- 54) L. Yane:Cutting Tool Eng. , 35, 7-8(1983)8.
- 55) C. Trost:Cutting Tool Eng. , 37, 4(1985)32.
- 56) H. R. Leep & S. J. Kelleher:Lub. Eng. , 46, 2(1990)111.
- 57) G. Denney, R. Freeman & C. Skevington:Cutting Tool Eng. , 42, 1(1990)46
- 58) T. Stokes:Cutting Tool Eng. , 43, 1(1991)61.
- 59) E. N. Ladov:Lub. Eng. , 30, 1(1974)5.
- 60) 重松日出見・富田進・野口武志：機械と工具, 25, 7(1981)69.
- 61) 重松日出見・富田進・野口武志：日本機械学会論文集C, 47, 415(1981)390.
- 62) E. Holodnik & T. H. Webb:Lub. Eng. , 39, 9(1983)570.
- 63) K. Inoue:Lub. Eng. , 49, 4(1993)263.
- 64) H. Hong, A. T. Riga, J. M. Cahoon & J. N. Vinci:Lub. Eng. , 49(1993)19.
- 65) H. Hong, A. T. Riga, J. M. Cahoon & C. G. Scott:Wear, 162-164, Part A(1993)  
34.
- 66) A. T. Riga, H. Hong, R. E. Kornbrenke, J. M. Cahoon & J. N. Vinci:Lub. Eng. , 49  
(1993)65
- 67) J. M. Cahoon, A. T. Riga, H. Hong & J. N. Vinci:Lub. Eng. , 50, 2(1994)155.
- 68) 若林利明・横田秀雄・岡嶋稔・小倉茂稔：トライボロジスト, 39, 9(1994)  
784.
- 69) T. H. Webb, W. J. Kelly, S. M. Darling & L. R. Woodhill:Lub. Eng. , 30, 5(1974)  
231.
- 70) T. Kurimoto & G. Barrow:Ann. CIRP, 31, 1(1982)19.
- 71) N. Narutaki, A. Murakoshi & S. Motonishi:Ann. CIRP, 32, 1(1983)65.
- 72) S. Chatterjee, T. S. Srivatsan & P. Giusti:Lub. Eng. , 50, 5(1994)395.
- 73) R. P. Hunz:Lub. Eng. , 40, 9(1984)549.
- 74) B. J. Michaels & J. H. Wright:Cutting Tool Eng. , 36, 5(1984)14.
- 75) H. R. Leep:J. Synth. Lub. , 6, 4(1990)325.
- 76) L. De. Chiffre:Lub. Eng. , 36, 1(1980)33.
- 77) H. R. Leep:Lub. Eng. , 37, 12(1981)71.
- 78) R. P. Bergstrom:Production, 104, 10(1992)56.
- 79) P. M. Hernandez & H. Shiraki:Lub. Eng. , 43, 6(1987)451.
- 80) J. C. Nash & N. Colakovic:Lub. Eng. , 41, 12(1985)721.
- 81) E. Holodnik & T. H. Webb:Lub. Eng. , 39, 9(1983)570.
- 82) 甲木昭・松岡寛憲・上野拓・小原正男：日本機械学会論文集C, 48, 433  
(1982)1511.
- 83) 甲木昭・松岡寛憲・上野拓・小原正男：日本機械学会論文集C, 50, 456

- (1984)1530.
- 84) 吉田隆夫・畔堂健一・相川延弘：潤滑, 28, 10(1983)773.
  - 85) F. W. Mould & H. B. Silver: Trib. Int., 11, 5(1978)280.
  - 86) T. Kato, N. Kozaki & A. Takahashi: Polym. J. 18, 2(1986)111.
  - 87) 岡部平八郎・村田雅詩・益子正文：潤滑, 32, 3(1987)198.
  - 88) 反町和則・長谷川富市：日本機械学会論文集B, 57, 542(1991)3408.
  - 89) A. Takahashi & N. Kozaki: Polym. J., 19, 8(1987)945.
  - 90) J. M. Thorp: Wear, 37(1976)241.
  - 91) T. Nakamura & S. Hironaka: J. Japan Petroleum Inst., 25(1982)376.
  - 92) 中村鉄太郎：石油学会誌, 25, 6(1982)343.
  - 93) S. Watanabe, T. Fujita, K. Suga & K. Kasahara: Lub. Eng., 38, 7(1982)412.
  - 94) 渡辺昭次・藤田力・須賀恭一・米島隆：潤滑, 27, 12(1982)943.
  - 95) 麦島与・山口章三郎・関口勇：潤滑, 29, 11(1984)839.
  - 96) 麦島与・忠山昌展：油化学, 34, 11(1985)957.
  - 97) 益子正文・小高智之・岡部平八郎：潤滑, 32, 3(1987)205.
  - 98) S. Watanabe, T. Fujita, T. Yoneshima & H. Nakagawa: J. Am. Oil Chem. Soc., 62, 11(1985)1607.
  - 99) S. Watanabe, T. Fujita, S. Fukuda, K. Hirano & M. Sakamoto: Mater. Chem. Phys., 15, 1(1986)89.

## 第2章 新生面摩擦試験機の試作

### 2.1 緒言

切削加工における摩擦現象の特徴は、工具が常に被削材の新生面で擦られているという点である。

通常、潤滑剤の性能評価に用いられる汎用摩擦試験機<sup>1)</sup>は、試験片の特定の部分が繰返し擦られるタイプのものが多い。これは潤滑試験の大半が、機械の摺動部での潤滑挙動の解析を目的としているためであると考えられる。むしろ一般の摩擦試験においても、金属同士が高圧で擦り合わされる以上、多くの微小な新生表面が局所的に形成されているはずである。しかし、摩擦の途中で形成される酸化層<sup>2-4)</sup>や摩擦表面のマイクロ構造の変化<sup>5)</sup>などによる“なじみ”の効果が現れ、摩擦はやがて定常状態(安定期)に入る。潤滑剤の実用性能が評価されるのは、多くの場合この領域である。

ところが切削加工の場合は、そのような効果はほとんど期待できず、いわば初期摩擦に近い摩擦状態が継続することになる。工具の表面はきわめて過酷な摩擦条件に晒されることになる。

本研究の主な目的は、鋼新生面の関与する摩擦条件下での潤滑剤の作用機構を解明するところにある。本章では、そのような特殊な摩擦状況を再現し、かつ一般的な繰返し摩擦との比較によってその特異性を明らかにできるような摩擦試験機を試作した。また、試作した摩擦試験機の特性を明らかにし、精度良く摩擦試験が可能となる条件を探索した。

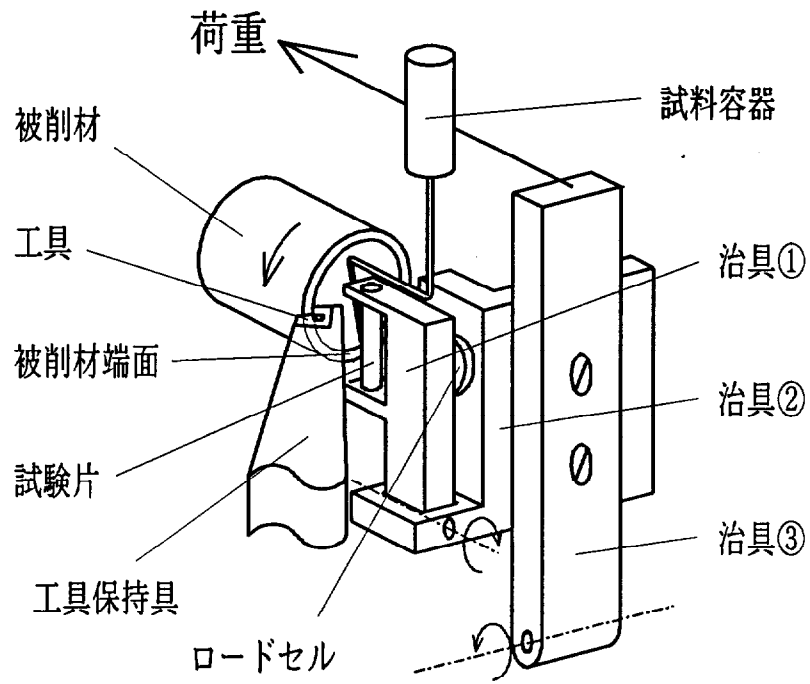
### 2.2 摩擦試験機の試作

精密実用旋盤((株)島本鐵工所製 ML-J3A)の一部を改造し、摩擦試験機を試作した。摩擦部分の概要を図2.1に示す。

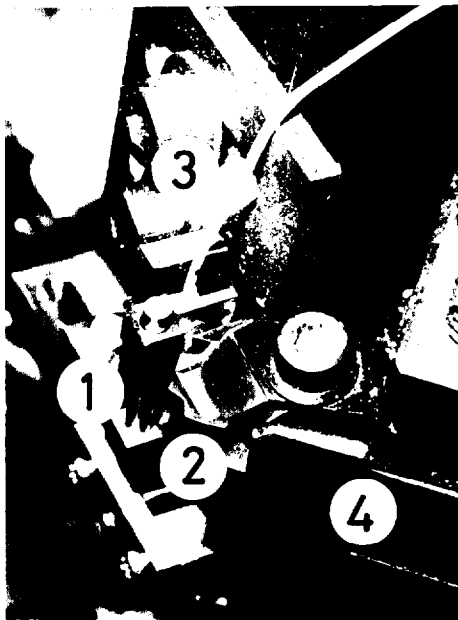
図2.1(a)で、矢印方向に回転する円筒状の被削材の端面を工具で切削し、その仕上げ面に円柱状の試験片の側面を押し当てて摩擦を行う。摩擦点は円形状端面の一番低い部分、すなわち切削点から約90°進んだところに位置する。試験片は治具①に固定されている。治具①はさらにベアリングを介して治具②に取り付けられており、ベアリングを支点として自由に振り子運動ができる。治具②には治具①との間にロードセルが取り付けられており、摩擦点で試験片にかかる摩擦力を検出できるようになっている(図2.1(c))。治具②は治具③に固定されており、治具③はベアリングを介して刃物送り台に取り付けられている。治具③もベアリングを支点として振り子運動が可能で、最上部に水平方向の荷重をかけることにより試験片を被削材に押し当てることができる。工具保持具と治具③は同じ刃物送り台に取り付けられているので(図2.1(d))、切削にともなって被削材が短くなっても、試験片が被削材に当たる角度は被削材の回転軸に対して常に直角に保つことができる。

試料液は試料容器から細い管を介して摩擦点にのみ供給される。



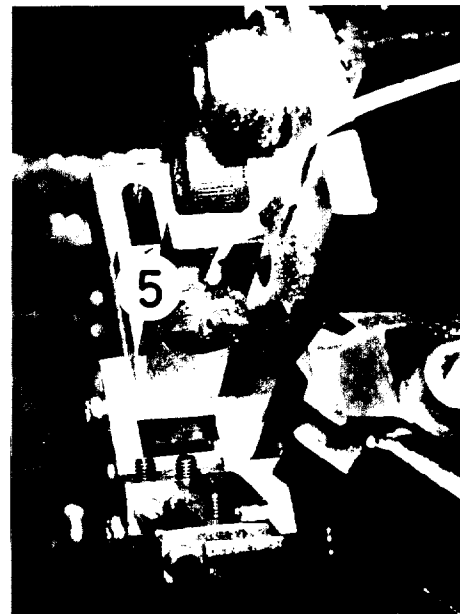


(a) 試験機概要



①試験片 ②工具 ③治具  
④工具保持具

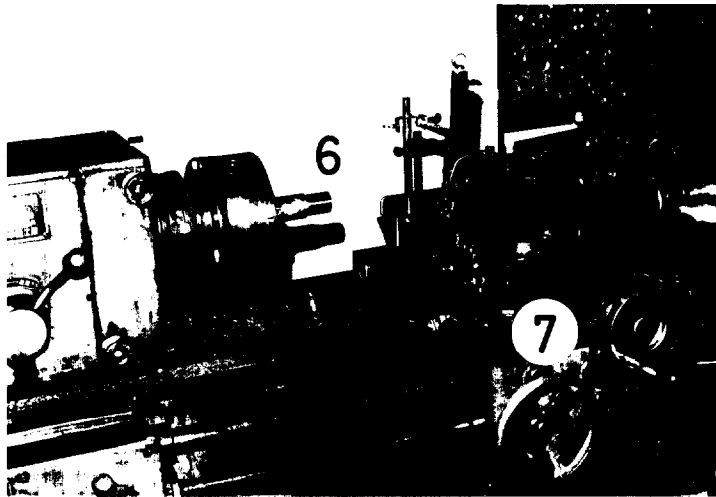
(b) 摩擦部分周辺



⑤ロードセル

(c) 摩擦力検出部

図2.1 摩擦試験機



⑥被削材 ⑦刃物送り台

(d) 試験機全様

図2.1 摩擦試験機

## 2.3 実験条件の検討

### 2.3.1 試験材料

摩擦試験に入る前に、被削材の端面が精度良く仕上がるような切削条件を選定しなければならない。

被削材には外径29mm、厚さ2mm、突出し量（実験に使用可能な長さ）100mmの炭素鋼S45C調質材を用いることとした。硬さはHV295である。化学成分の分析値（神奈川県工業試験所にて測定）を表2.1に示す。いずれの値もJISの規格を満たしている。

内外壁を、トルエン-メタノール混液を染み込ませた脱脂綿でよく拭き、乾燥させた後、実験に供した。

表2.1 被削材の化学成分（製品分析値）

C%	Si%	Mn%	P%	S%
0.42	0.26	0.71	0.020	0.006

試験片は直径4mm、長さ30mmの丸棒で、表面あらかさは $R_{max}2\mu m$ に研磨仕上げされている。材質には切削工具に多用される高速度工具鋼 SKH51を選定した。硬さはHV246である。被削材S45Cの硬さと同程度にするため焼入れ処理は施していない。化学成分を表2.2に示す。いずれの値もJIS規格を満たしている。

トルエン-メタノール混液で超音波洗浄後、トルエンにてソックスレー洗浄を行い、真空デシケータ中で十分乾燥後、実験に供した。

表2.2 試験片の化学成分（製品分析値）

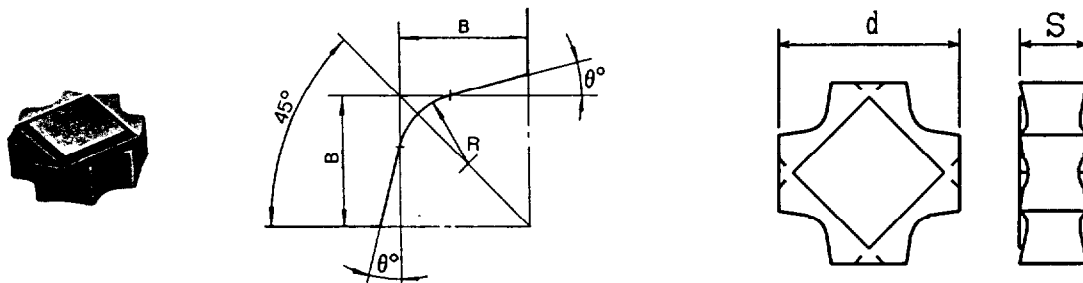
C%	Si%	Mn%	P%	S%		
0.88	0.20	0.31	0.021	0.003		
Cu%	Ni%	Cr%	Mo%	W%	V%	Co%
0.09	0.11	4.14	4.94	5.99	1.88	0.58

### 2.3.2 工具の選定

摩擦試験開始時の試験片と被削材との片当りを避けるため、被削材端面を凸形状に仕上げることにした。そのために、切れ刃部分が凹形状の工具を探索した。

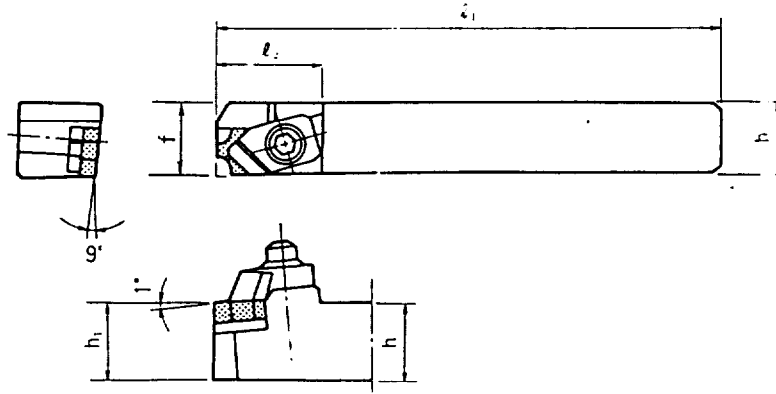
切れ刃の曲率半径（切れ刃R）の異なる3種類のR面取り用スローアウェイチップ（日本特殊陶業（株）製）を入手した。工具形状および工具保持具の形状を図2.2、図2.3に示す。工具材質はいずれもTiC-TiN系のサーメットである。

図2.2の各工具を図2.3の保持具に取り付けたとき、切れ刃中央部における見かけのすくい角は $5^{\circ}40'$ 、逃げ角は $4^{\circ}20'$ となる。



工具	寸法, mm					
	d	S	R	$\theta, ^{\circ}$	B	すくい角, $^{\circ}$
①	12.7	4.76	1.5	18	2.9	10
②	12.7	4.76	2.0	18	2.6	10
③	12.7	4.76	3.0	18	3.3	10

図2.2 工具形状（日本特殊陶業カタログより）



寸法, mm :  $h=25$ ,  $h_1=25$ ,  $b=25$ ,  $f=25$ ,  $l_1=150$ ,  $l_2=28$

図2.3 工具保持具形状 (日本特殊陶業カタログより)

各工具を用いて被削材を切削した場合の、切れ刃Rと切削方向の仕上げ面あらさとの関係を調べてみた。切削速度は5.1, 14.8, 48.3, 74.6m/minの4通りに変化させ、各速度で被削材を5m切削した時点での仕上げ面あらさを測定した。あらさの測定には触針式表面あらさ計を用いた。

結果を図2.4に示す。図中、湿式と記したものは、図2.1の試験片と被削剤の接触点(摩擦点)付近に少量の蒸留水をかけながら切削を行った場合の結果である。送り速度は当初、旋盤の最小送りの0.04mm/revを採用する予定であったが、切れ刃の食付き時に逃げ(滑り)が生じることがあったため、以降の実験では全て0.06mm/revとした。いずれの工具および切削速度でも、切削終了時に工具はほとんど摩耗していなかった。図2.4より次のことがわかる。

- ・乾式と比べると湿式の方があらさは全体的に小さく、あらさが最大となる切削速度は高速側へ移行している。これは、水の冷却作用によって構成刃先の形成が抑えられたためと推察される。摩擦点で付着したわずかな水があらさに大きな影響を及ぼすことが明らかになった。このことは、試料液毎にあらさが異なる可能性を示唆しており、摩擦試験を行う上で問題となる。この点については後の項目で改めて検討を行う。

- ・切れ刃Rとあらさとの関係は、ややばらつきは見られるが、乾式、湿式ともRが小さい方があらさも小さくなる傾向にある。

- ・切削速度については、15~50m/minの速度域であらさが大きくなる。炭素鋼の切削では、刃先で形成された微小な切りくず(摩耗粉)が適度な凝着性をもち、かつ再結晶温度以下であるときに構成刃先を成長させる。本実験の場合には中速度域でそのような条件が満たされたものと推察される。同様な結果は竹山ら<sup>6)</sup>によっても報告されている。

図2.4の結果から、仕上げ面あらさという点のみで判断する限り、切削速度は最高速の74m/minが望ましいことになる。そこで、実際にSKH51試験片を試験機(p.12, 図2.1(a))にセットし、試料液に蒸留水を用いて新生面摩擦を試み

た。蒸留水は室温下で自然落下の6.9ml/minで供給した。荷重は0.98~6.03Nの間で変化させた。この条件で試験片を被削材の仕上げ面に接触させると、切れ刃Rや荷重の大小によらず著しい振動が生じ、摩擦試験の継続は困難であった。

切削速度を49m/minまたは15m/minに下げると振動はおさまったが、被削材の仕上げ面あらさが大きいせいも、試験片の摩耗こんの型崩れが激しく、摩耗こん径の正確な測定は困難と判断された。よって切削速度には、最も低速である5.1m/minを採用することにした。

ところで、この速度で湿式切削を行った場合、切削方向の仕上げ面あらさは切れ刃Rの影響をあまり受けなかった。そこで切削と直角方向のあらさを調べてみた。結果を図2.5に示す。あらさは切れ刃R1.5mmで最小となることがわかった。

切れ刃R1.5mm、切削速度5.1m/minの条件では、荷重6.03Nでも試験片の摩耗こんに型崩れは発生しなかった。

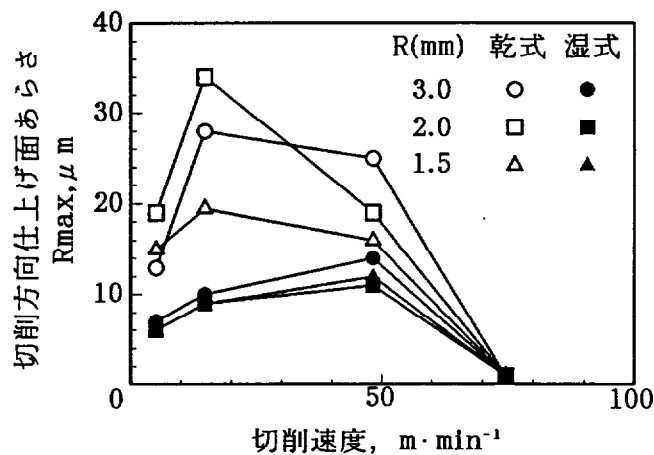


図2.4 切削方向仕上げ面あらさに及ぼす切削条件の影響

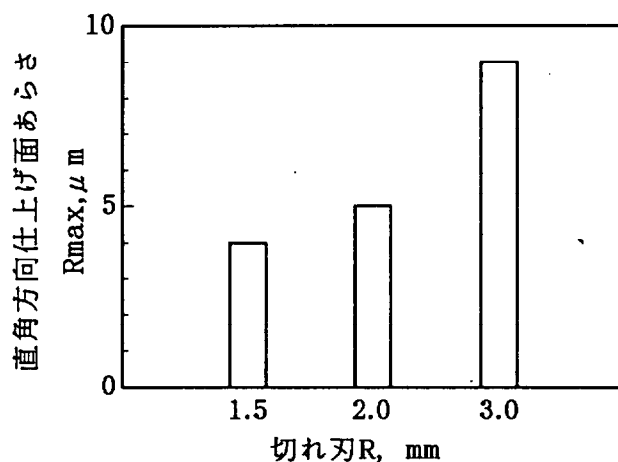


図2.5 切れ刃Rと直角方向仕上げ面あらさ

### 2.3.3 工具の寿命判定

本来、実験毎に新しい工具を用いるべきであるが、経済的な面から得策ではない。被削材の仕上げ面あらかさが劣化するまで工具を繰返し使用したい。切削速度5.1m/minの条件では構成刃先が付きにくいいため、仕上げ面あらかさを決定する最大の要因は、工具の逃げ面摩耗であると考えられる<sup>7)</sup>。そこで、逃げ面摩耗と仕上げ面あらかさとの関係について調べてみた。結果を図2.6に示す。

切削方向のRmaxとRaは逃げ面摩耗幅0.1mm程度まで比較的安定しているが、直角方向のRmaxは逃げ面摩耗幅0.05mmを越えるあたりから早くも増大し始める。したがって、この時点が工具交換の目安と判断される。このときの仕上げ面あらかさは以下ようになる。

切削方向Rmax $6\mu\text{m}$ 、直角方向Rmax $4\mu\text{m}$ 、切削方向Ra $<1\mu\text{m}$

念のため、各摩擦試験終了時に被削材の仕上げ面あらかさを表面あらかさ計で確認するものとする。

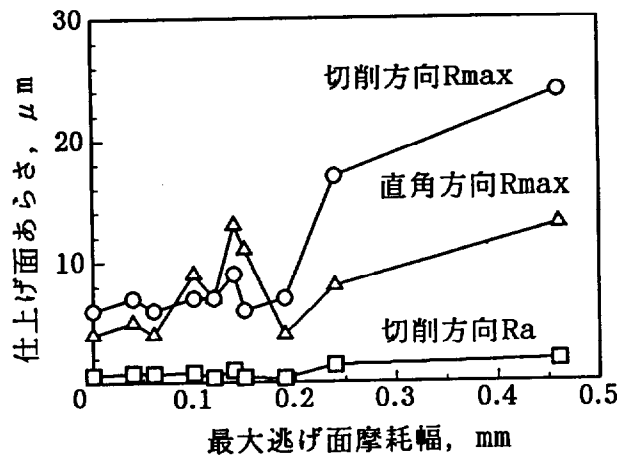
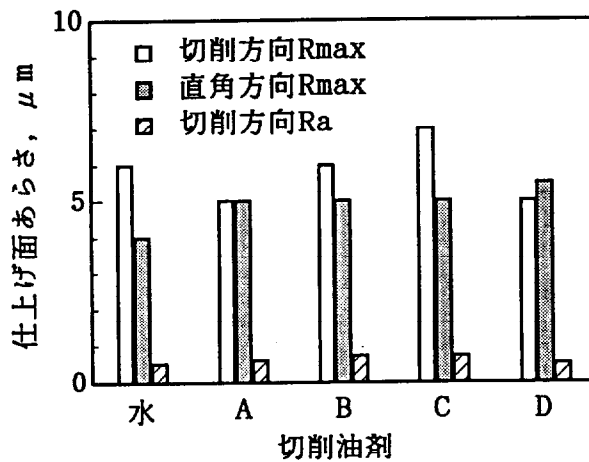


図2.6 工具摩耗と仕上げ面あらかさ

### 2.3.4 仕上げ面あらかさに及ぼす試料液の影響

新生面摩擦試験の際、摩擦点に供給した試料液の一部が切削点にまで運ばれ、仕上げ面あらかさを变化させることが懸念された。そこで、市販の切削油剤を用いて、この点の確認を行った。試験片は用いず、被削材端面上の試験片を押し当てる個所に切削油剤を供給しながら切削を行った。結果を図2.7に示す。

各切削油剤で得られたあらかさは、いずれも水におけるあらかさの $\pm 1\mu\text{m}$ 程度の範囲内におさまっている。切削油剤を用いると、乾式切削の場合よりも仕上げ面あらかさは小さくなるが、油剤間の差は小さいことが明らかになった。後の各章の実験で用いる添加剤としては、一般的な直鎖脂肪酸塩、非イオン界面活性剤および比較的低濃度の硫黄系極圧剤を予定しているので、上記A~Dの油剤以上に被削材の仕上げ面あらかさに大きな影響を及ぼすことは少ないと考えられる。ただし、 $\pm 1\mu\text{m}$ という値は摩擦試験に用いる試験材料の表面あらかさとして



- A: JIS W2種1号, ソリューション(×50)
- B: JIS W1種1号, エマルジョン(×30)
- C: JIS W1種2号, 重切削用エマルジョン(硫黄分12.6%含有)(×30)
- D: JIS W1種2号, 重切削用エマルジョン(硫黄分12.6%含有)(×10)

図2.7 仕上げ面あらさに及ぼす試料液の影響

は必ずしも小さいとはいえないので、摩擦試験終了時に適宜あらさを測定し、結果のバラツキの原因となっていないかどうかを確認することとする。

### 2.3.5 試料液の性能評価

試料液の潤滑性能の評価は、摩擦試験終了時の試験片の摩耗こん径、および摩擦開始から終了時までの平均摩擦係数により行う。摩耗こんは楕円形状となるため、楕円の長半径と短半径との平均値を摩耗こん径と呼ぶことにする。

摩擦係数はロードセル (p. 12, 図2.1(a)) で検出される摩擦力から算出する。実験は全ての条件で2回以上行い、再現性が悪い場合にはさらに実験を繰り返す。傾向に誤りのないことを確認する。

## 2.4 結言

鋼新生面の関与する摩擦試験が可能である新たな試験機を作製した。

水系潤滑剤の性能評価が精度良く行えるような実験条件を探索したところ、以下のような結果を得た。以降の各章での摩擦試験はこの条件に準じて行うこととする。

### 実験条件

#### 切削条件

被削材	:	外径29mm, 肉厚2mm, 材質S45C(HV295)
工具	:	TiC-TiN系サ-メットチップ°, 切れ刃R=1.5mm
すくい角	:	5° 40′
逃げ角	:	4° 20′
切削速度	:	5.1m/min (回転数60rpm)
送り速度	:	0.06mm/rev

#### 摩擦条件

試験片	:	直径4mm, 長さ30mm, 表面あらさRmax2μm 材質SKH51(HV246)
荷重	:	6.03N
摩擦速度	:	8.5×10 <sup>-2</sup> m/s (=切削速度)
摩擦距離	:	5.1m (摩擦時間60s)
試料液流量	:	6.9ml/min

### 参考文献

- 1) 坂口一彦：機械の研究, 43, 2(1991)233.
- 2) L. E. Samuels: J. Inst. Metals, 85(1956/57)51.
- 3) S. C. Kang & K. C. Ludema: Wear, 108(1986)375.
- 4) S. C. Kang & K. C. Ludema: Wear, 108(1986)325.
- 5) N. P. Sue: Wear, 25(1973)111.
- 6) 竹山秀彦：切削加工, 丸善(1980)116に紹介.
- 7) 竹山秀彦・宮坂金佳：精密機械, 35, 10(1969)629.



## 第3章 新生面摩擦の特異性と界面活性剤の効果<sup>1)</sup>

### 3.1 緒言

機械的に造り出された金属の新生面は、高温高圧下での塑性流動、エネルギー的に不安定な結晶格子欠陥<sup>2-4)</sup>、化学結合の不飽和、あるいはエキソ電子の放射<sup>5-11)</sup>などによって、酸化物表面と比べて極めて活性な性質を有している。

金属新生面の特性の多くは“触媒的な役割”として知られている。たとえば鋼（鉄）やニッケルなどの遷移金属の切削面での芳香族化合物やオレフィンの分解<sup>12-14)</sup>や、アルミニウム切削面でのハロゲン化炭化水素の分解<sup>15-17)</sup>、また静的な条件下でも各種金属蒸着面上での炭化水素の分解反応などが報告されている<sup>18, 19)</sup>。これらの有機物による反応は金属の材質に対して選択性を有しており、たとえば上記のアルミニウム切削面には芳香族化合物やオレフィンが、また鋼の切削面に対しては極性の高い脂肪酸が、それぞれほとんど吸着しないことが知られている<sup>20, 21)</sup>。切削点近傍での摩擦現象にこのような新生面の特異性が大きな影響を与えるであろうことは想像に難くない。

本章では、第2章で試作した摩擦試験機を用いて、新生面摩擦の特異性を明らかにするとともに、水系潤滑剤の基本的な性能について検討を試みた。試料には油性向上剤の代表例として直鎖脂肪酸塩を用いた。

### 3.2 実験方法

#### 3.2.1 摩擦試験

第2章で述べた手法により新生面摩擦試験を行うとともに、新生面摩擦の特徴をより明確にするために、切削後数分以上経過した被削材と試験片とを擦り合わせる単純な繰返し摩擦試験も行った。主な実験諸元を表3.1に示す。

表3.1 実験諸元

切削条件	
被削材	外径29mm, 肉厚2mm, 材質S45C(HV295)
工具	TiC-TiN系サ-メットチップ <sup>o</sup> , 切れ刃R=1.5mm
切削速度	5.1m/min (回転数60rpm)
送り速度	0.06mm/rev
摩擦条件	
試験片	直径4mm, 長さ30mm, 表面あらさRmax2 $\mu$ m 材質SKH51(HV246)
荷重	6.03N
摩擦速度	8.5 $\times 10^{-2}$ m/s (=切削速度)
摩擦距離	5.1m (摩擦時間60s)
試料液温度	30 $\pm 2$ °C
試料液流量	6.9ml/min

被削材の回転速度は60rpm (1回転/秒) であるため、切削点から摩擦点までの間に切削面が大気に触れる時間は1/4秒と計算される。一説によれば、固体表面が化学的に内部と同じ状態であるのは $10^{-6}$ Torrという高真空下でもわずか1秒程度と言われている<sup>22)</sup>。したがって、本章における新生面なるものは完全な清浄面とは異なり、ごく表層が酸素あるいは気体状有機物などの吸着膜で被われている可能性がある金属表面を意味している。

### 3.2.2 試料

実験に用いた試料を表3.2に示す。いずれも入手したものを精製せずに使用した。水には蒸留水 (電気伝導度 $5 \times 10^{-6}$ S/m以下) を用いた。以降の本文中では各試料を表中の略号で記すことにする。

表3.2 試料

潤滑成分	
StNa	ステアリン酸ナトリウム $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COONa}$ (試薬1級)
LauNa	ラウリン酸ナトリウム $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COONa}$ (試薬1級)
OctNa	オクタン酸ナトリウム $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COONa}$ (試薬1級)
StH	ステアリン酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ (試薬特級)
界面活性剤	
PNS	ホリオキシエチレンアルキルエーテル系非イオン界面活性剤 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\underset{\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{H}}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (m+n=9~11, 高純度工業用製品, >97%)

## 3.3 実験結果および考察

### 3.3.1 ステアリン酸ナトリウムの潤滑性能

まず、摩耗防止効果について考える。ステアリン酸ナトリウム (StNa) の濃度に対する摩耗こんの大きさの変化を図3.1に示す。

繰返し摩擦では良好な濃度効果が認められる。水系における直鎖脂肪酸のアルカリ金属塩は、非水系での脂肪酸と同様に摩擦面に吸着膜を形成することが予想される。今回の摩耗防止効果もこうした吸着作用によるものと思われる。

一方、新生面摩擦では、StNaは摩耗防止効果を示さず、むしろ摩耗を促進する傾向にある。ここで主な摩擦条件下での摩耗痕の状態を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察してみると図3.2(a)~(d)のようになる。水潤滑下における新生面摩擦 (図3.2(a), 矢印については後述する) では、繰返し摩擦 (図3.2(b)) と比べて筋状の条こんが目立っている。後者を一般的な凝着摩耗とみなすならば、前者のそれは一種のアブレイブ摩耗的な性格が強いのではないかと思われる。

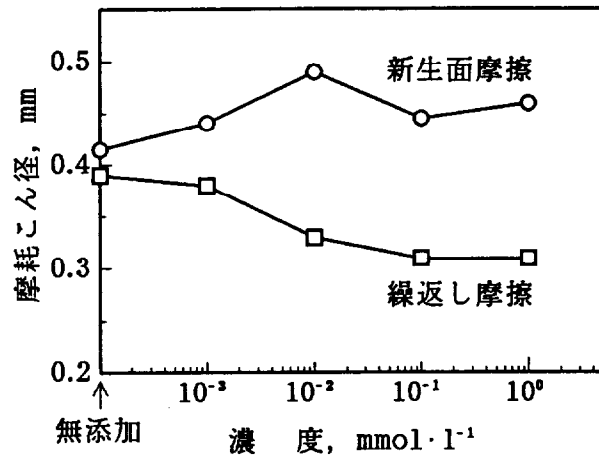


図3.1 StNaの摩耗防止効果

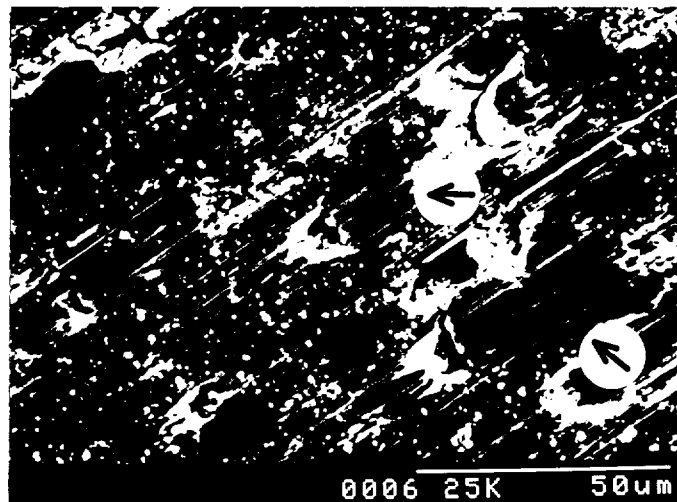


図3.2(a) 摩耗こん表面 (水, 新生面摩擦)

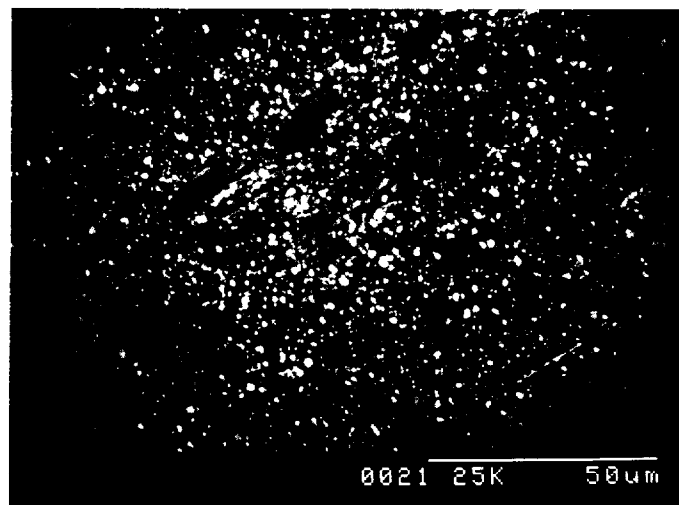


図3.2(b) 摩耗こん表面 (水, 繰返し摩擦)

このような条件下ではStNaは緻密で配向性の良い吸着膜を形成することは難しいであろうし、それゆえ十分な荷重支持効果も期待し得ない。非水系で鉍物油あるいは極性化合物がアブレシブ摩耗を促進する現象については、例えば笹田ら<sup>23, 24)</sup>により、摩耗粉が系外へ容易に排出されるようになるためと論じられている。本実験でStNaが摩耗を促進した条件下での摩耗こん（図3.2(c)）を見ると、StNaが有効に働いている場合（図3.2(d)）と比べて荒れが著しい様相となっている。したがってここでは、いわゆる“切削摩耗”が助長されたというよりも、むしろ熱的・機械的な強度低下と相まって応力腐食割れや、それに伴うレビンダー効果などが引き起こされている可能性が大きい。

また図3.1を見ると、水（StNa無添加）を用いた場合に、新生面摩擦と繰返し摩擦とで摩耗こん径にあまり大きな差が見られない。これは水による冷却効果が双方に現れたためではないかと思われる。水に脂肪酸塩を溶解させると冷却性能が低下することが焼入れ性試験で確認されている（未発表）。これは吸

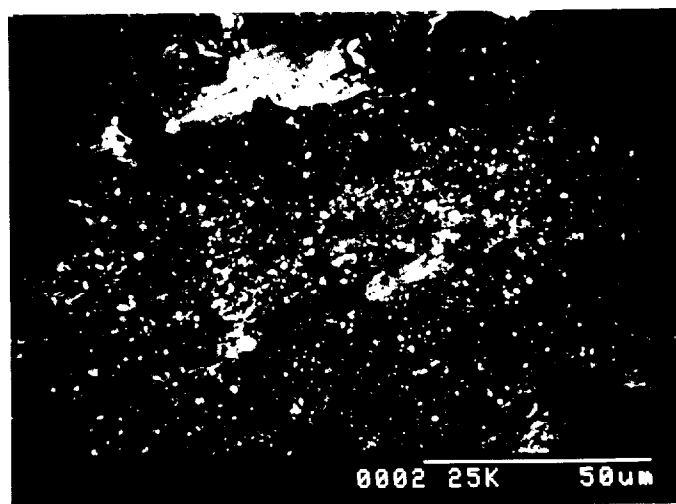


図3.2(c) 摩耗こん表面 (StNa1mmol/l, 新生面摩擦)

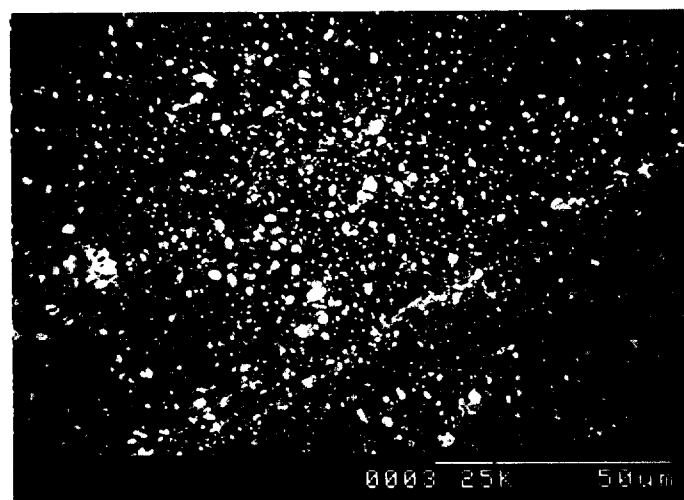


図3.2(d) 摩耗こん表面 (StNa1mmol/l, 繰返し摩擦)

着膜の断熱作用によるものであろう。したがって、新生面摩擦でStNaが摩耗を促進した理由の一つとして、吸着膜が耐荷重能を発揮しにくい条件下にあっては、むしろ水の冷却性を阻害する作用の方が顕著に現れた可能性もある。

次に摩擦係数についての結果を図3.3に示す。摩耗の場合と様相がかなり異なっている。StNaの効果は繰返し摩擦における $10^{-2}$  mmol/l以上の濃度域でのみ認められる。

通常、脂肪酸の潤滑効果はその飽和濃度付近で頭打ちになってしまうことが多く、さらに高濃度で、より一層の効果を期待することは難しいとされている。これは、添加剤分子が摩擦面に高密度で配向する確率は飽和濃度付近で最大となり、それ以上の高濃度における不溶解分は吸着膜の形成に関与しないためと理解される。むしろ析出物が摩擦面の入口付近に堆積すると、スターベーションなどを誘発する恐れもある。

本実験の場合、StNa濃度 $10^{-2}$ ~ $10^{-1}$  mmol/lで摩擦係数が急激に低下している。この濃度域は試料液の外観が透明から半透明の状態へ変化する領域である。StNa濃度が溶解度に達し、固液界面（摩擦面）への吸着が起こりやすくなったため、良好な摩擦低減効果が現れたものと推定される。室温付近でのStNaの飽和溶解度はきわめて低く<sup>25)</sup>、試料液の外観を見てもそれは明らかである。摩擦係数が一定値に達する潤滑効果の飽和点がStNaの飽和濃度よりも若干高濃度域にあった理由としては、摩擦面近傍の試料液温度が注液温度の30℃よりも高く、溶解度が上がっていたためと考えられる。

なお、StNa低濃度域での繰返し摩擦の摩擦係数が新生面摩擦のそれよりも大きいのは、凝着摩耗における真実接触面のせん断抵抗がアブレジブ摩耗におけるそれを上回ったためと推察される。こういった摩擦・摩耗の問題や添加剤の吸着挙動に対しては、試験片材質が大きな影響を与えるといわれている<sup>26, 27)</sup>。

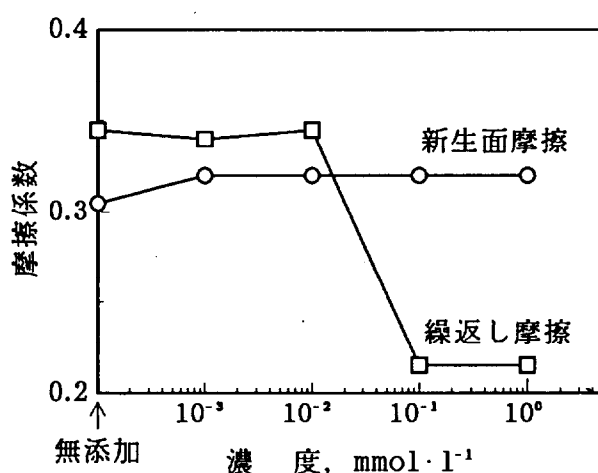


図3.3 StNaの摩擦低減効果

ここで、水系でのStNaの潤滑効果と比較するため、非水系でのステアリン酸 (StH) の働きについて調べてみた。StHをパラフィン系水素化精製鉱油 (40℃粘度, 8.046mm<sup>2</sup>/s) に0~10mmol/l程度添加したものを試料液とした。摩擦条件は注液量が0.7ml/minとなった以外は全て表3.1 (p.20) と同様である。

摩擦試験の結果を図3.4, 図3.5に示す。水系と比べると被削材の仕上げ面あらさが著しく悪化したため、摩耗量はかなり大きくなっている。仕上げ面あらさが悪化した理由は、冷却性不良によって構成刃先が形成されやすくなったためと考えられる。非水系の切削油剤でしばしば観察される現象である。

このように摩擦条件が厳しくなったせいか、繰返し摩擦でも摩耗防止・摩擦低減効果とも全く認められない。ここで注目すべきは新生面摩擦においてStHが摩耗を促進している点である。StHは完全に溶解していたのでオイルスターベーションは考えられない。レビンダー効果などによる摩擦面の機械的強度の低下が主因ではないかと思われる。

水系と非水系とで同様な結果が得られたことより、水系におけるカルボン酸塩の摩耗促進作用が、最終的には吸着膜の形成によってもたらされることが示唆された。

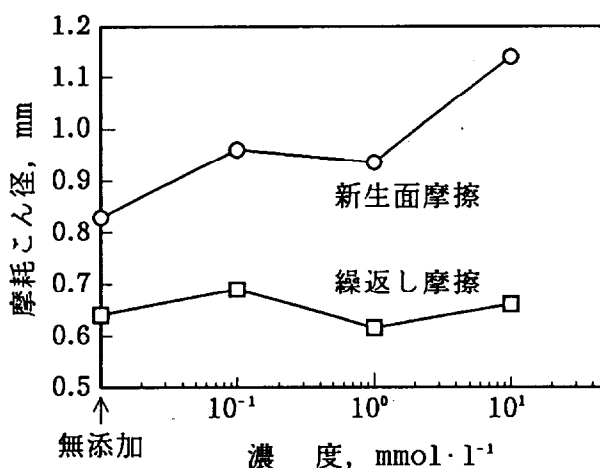


図3.4 StHの摩耗防止効果

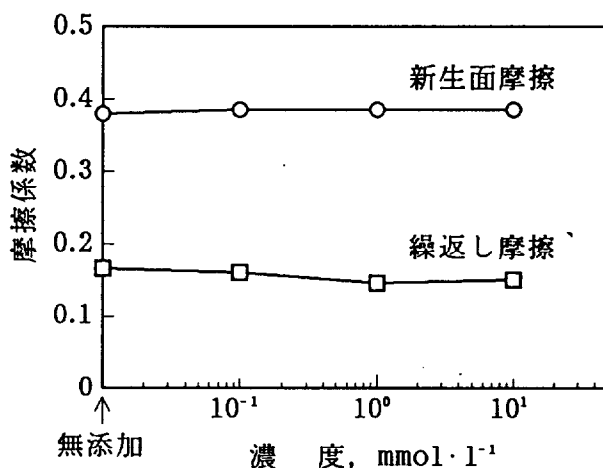


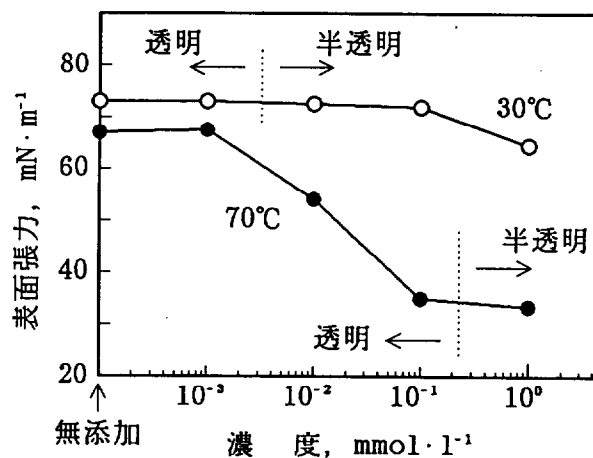
図3.5 StHの摩擦低減効果

以上の結果、本研究における新生面摩擦では、繰返し摩擦に比べてStNaの摩擦・摩耗低減効果が著しく阻害されることが明らかになった。その最大の理由は潤滑被膜が十分に形成されないためと思われる。然るに、潤滑剤がもてる性能を発揮するためには、それが摩擦面に十分に供給されていることが前提となる。摩擦面への浸透作用も潤滑性能の一つとみなすならば、非水系と比べてぬれ性に劣る水系潤滑剤の場合、浸透性不良は大きな欠点となる。次項ではその点について検討を行った。

### 3.3.2 温度の影響

摩擦面に対する潤滑剤の浸透性を直接測定するのは困難である。そこで便法として表面張力を取り上げた。界面活性剤のもつ表面張力低下能は、金属表面に対する界面張力低下能（ぬれ性向上効果）と相関関係にあると考えられるからである。測定にはDu Noüyの表面張力計を用いた。

前項では30℃という低温で摩擦試験を行ったため、StNaの溶解性不足に起因する性能不良が現れた可能性がある。そこでまずこの点を明らかにするため、高温条件下にて実験を試みた。液温は、StNaのクラフト点が約55℃である<sup>28)</sup>ことを考慮して、70℃とした。試料液の性状を図3.6(a)に示す。StNaの溶解性（外観から判断）、表面張力低下能とも大幅に向上している。



(a) 試料液性状

図3.6 温度の影響

摩擦試験の結果を図3.6(b)(c)に示す。70℃（図中●■印）では、新生面摩擦、繰返し摩擦とも期待していたほどの効果は得られなかった。これらの理由としては、試料液の冷却性能の低下、およびそれらに伴う摩擦面の熱疲労や吸着膜の軟弱化などが考えられる。摩擦面に形成される吸着膜は百数十℃程度の融点をもつステアリン酸石けんと推定され、液の冷却性不良が吸着膜の脱離を促した可能性が大きい。吸着膜の同定については第4章で検討を行う。

また、水系でも粘度が潤滑性能を左右する一因となることは既に報告されているが<sup>29, 30)</sup>、表3.3に示すような本実験での粘度域で水の粘度効果がどれほ

どのウェイトを占めるのかについては明らかでない。

いずれにしても、試料液の温度上昇が負の効果をもたらしたことは事実である。そこで次に、温度を上げずに試料液に浸透性を付与する方法、すなわち界面活性剤との併用を検討した。

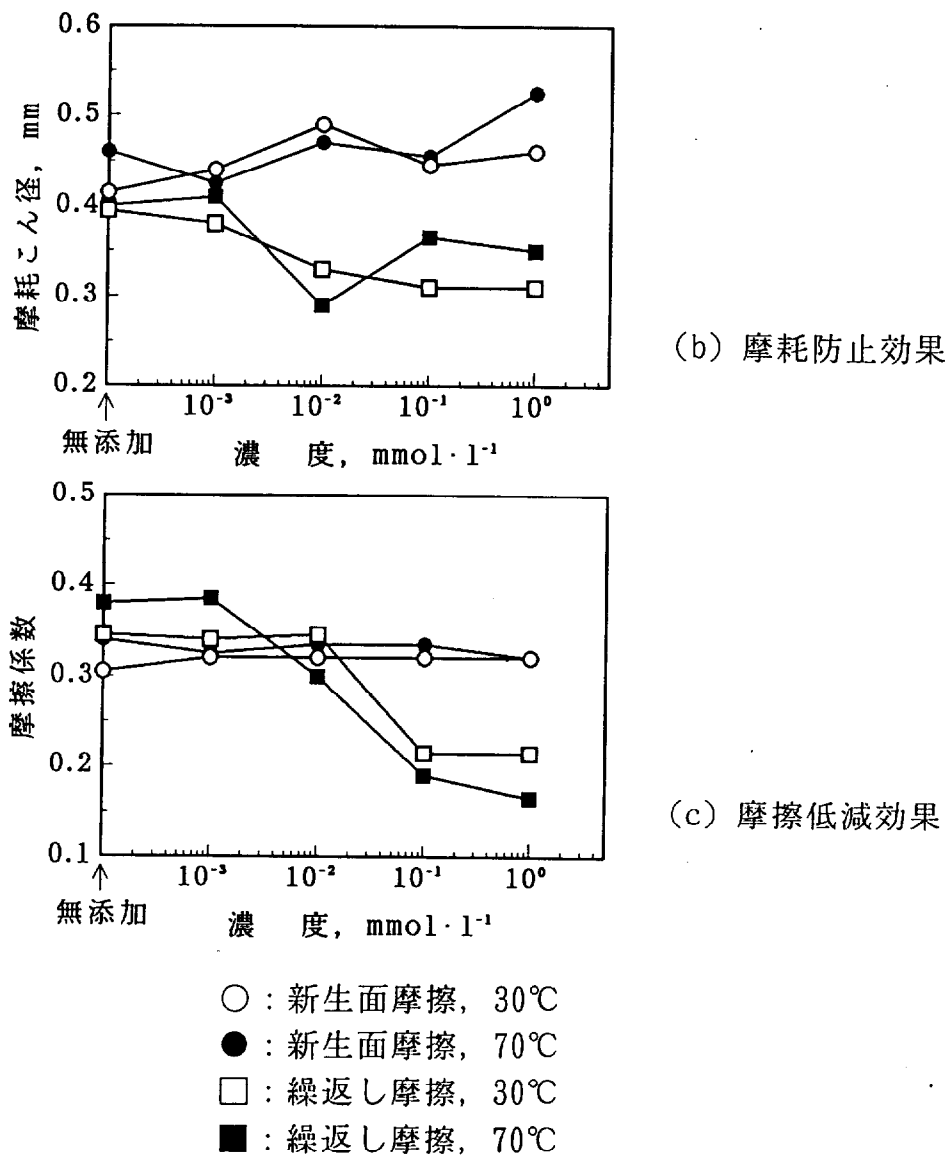


図3.6 温度の影響

表3.3 試料液の粘度

	30℃	70℃
純水	0.8144	0.4216
StNa1mmol/l	0.8246	0.4359

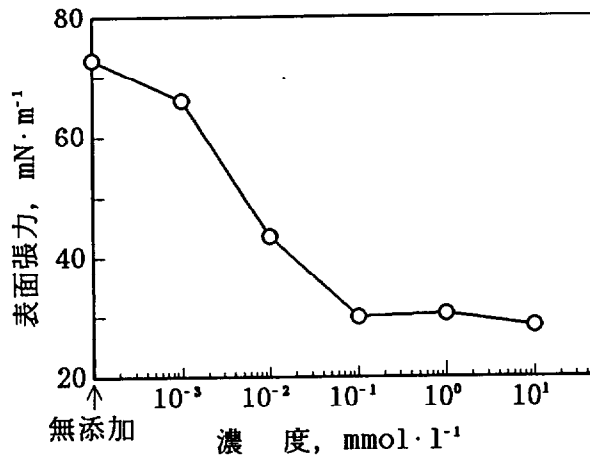
(mm<sup>2</sup>/S)



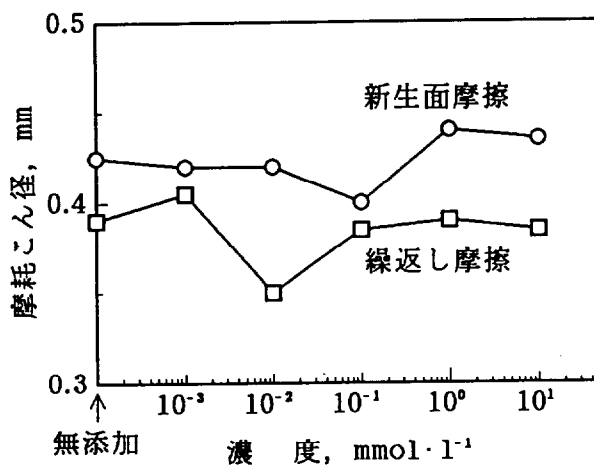
### 3.3.3 ステアリン酸ナトリウムと界面活性剤の併用効果

摩擦試験に用いる界面活性剤は、それ自身あまり潤滑性能をもたないことが望ましいと考え、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系の非イオン界面活性剤（PNS）を選定した。PNSの構造は表3.2（p.21）に示したとおりである。

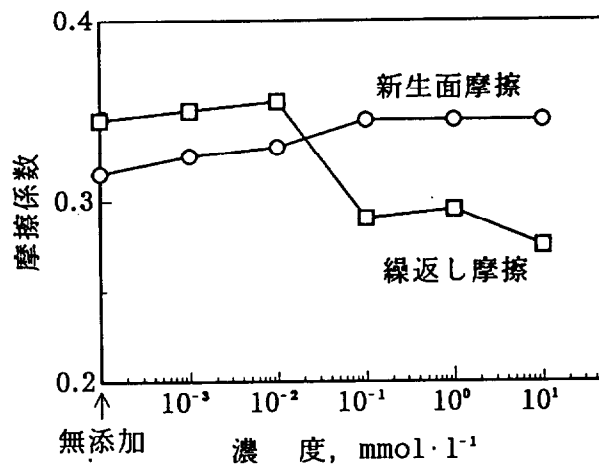
PNSの界面活性性能および潤滑性能を図3.7(a)~(c)に示す。PNSは表面張力低下能には優れているが、摩擦・摩耗低減能は小さい。



(a) 試料液性状



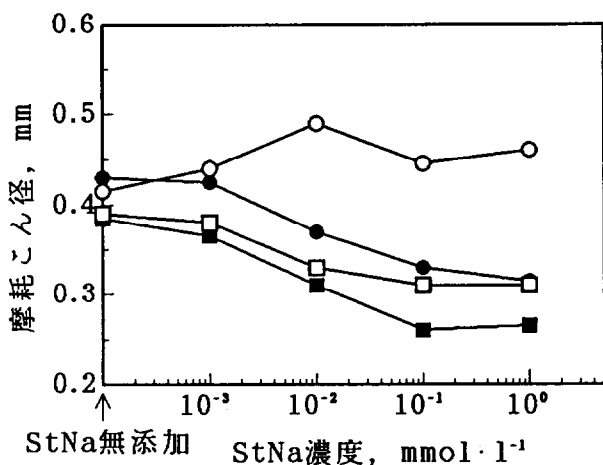
(b) 摩耗防止効果



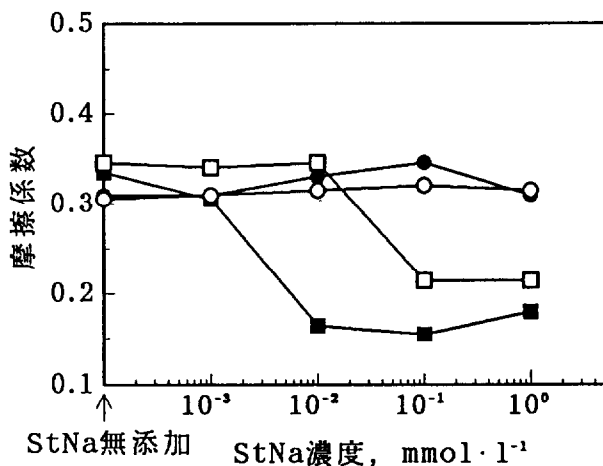
(c) 摩擦低減効果

図3.7 PNSの潤滑性能

そこで、PNSが潤滑効果を示さず、かつ表面張力のみを低下させる濃度として $10^{-2}$ mmol/lを選び、この水溶液にStNaを添加した場合の潤滑性能を調べてみた。StNaを $10^{-3}$ ~1mmol/l添加した試料液の表面張力は、何れも39~42mN/mで、PNSの $10^{-2}$ mmol/l溶液とほぼ同値であった。摩擦試験の結果を図3.8(a)(b)に示す。新生面摩擦、繰返し摩擦とも、StNaの潤滑効果は概ねPNSとの併用によって向上している。特に新生面摩擦での摩擦防止効果（図中●印）と繰返し摩擦での摩擦低減効果（図中■印）は顕著である。水系潤滑剤の場合、試料液の界面活性能が大きな役割を担っていることが確認された。その働きは、潤滑成分を摩擦面へ効率よく浸透させるところにあるものと思われる。



(a) 摩耗防止効果



(b) 摩擦低減効果

- : 新生面摩擦, StNa単独
- : 新生面摩擦, PNS $10^{-2}$ mmol/l + StNa
- : 繰返し摩擦, StNa単独
- : 繰返し摩擦, PNS $10^{-2}$ mmol/l + StNa

図3.8 PNSとStNaの併用効果

### 3.4 ステアリン酸ナトリウムの潤滑機構

PNSとStNaの併用効果が現れた場合の摩耗こんの表面をSEM観察した。結果の一例を図3.9に示す。図3.2(c) (p.23) のような“荒れ”は認められない。

ここで注目したいのは、水潤滑下 (p.22, 図3.2(a)) と比べて摩耗粉の溶着が抑制されていることを示唆する現象が見られる点である。この理由は次のように考えられる。試験片SKH51の表面を観察すると図3.10(a)のように白斑点状の微細な析出物が多量に認められる。これはタングステン、バナジウム、クロムなどの炭化物と予想される<sup>31)</sup>。被削材S45Cでは図3.10(b)のように、そういった析出物はない。したがって図3.2(a)で矢印を付けた部分は、SKH51の表面にS45Cの摩耗粉が溶着していることを示すものである。図3.9ではこのような部分が見られず、これはStNaの吸着膜によって金属間接触が防がれていたことを物語っている。

ここで再び図3.8を眺めてみると、StNaの効果の現れ方が摩擦と摩耗とで大きく異なっていることがわかる。摩擦係数は所定濃度を境に急激に、また摩耗は低濃度域から徐々に減少してゆく傾向が強い。すなわち摩擦の低減には、吸着膜が摩擦面上にある程度以上の被覆率で存在し、十分な荷重支持能力と低せん断性を有する膜構造<sup>32)</sup>であることが必要であり、摩耗に対しては、添加剤がどのような形であれ摩擦面に効率よく供給されて幾らかでも吸着すれば、それに見合った効果を発揮するということになる。

吸着膜の形成が不十分なStNa低濃度域での摩耗防止機構については次のように考えられる。摩擦面では金属間接触がまだ頻繁に生じており、微小な摩耗粉が数多く形成される。こうしてできた摩耗粉は化学的に活性であるが、その表面にStNa分子が吸着すると局部的に表面エネルギーが下がることになる<sup>33)</sup>。この働きは摩擦面に対しても同様である。このような現象は時として“酸化摩耗”などの形であられることがあるが、本研究の摩擦条件下では溶着などによる摩耗粉の成長を阻止し、結果的に摩耗防止効果につながったものと解釈できる。

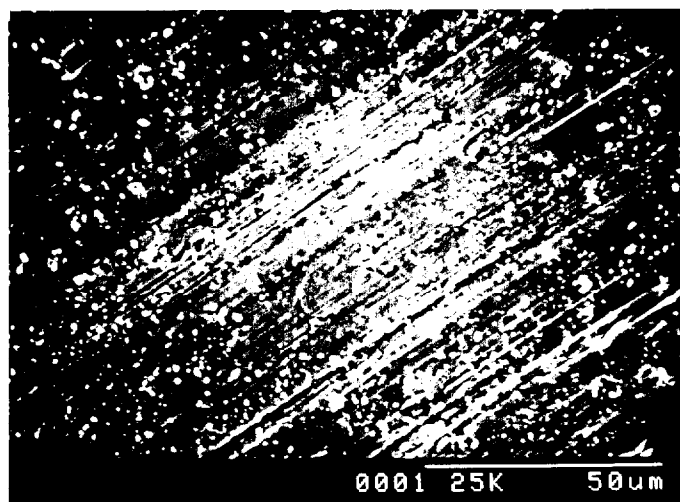
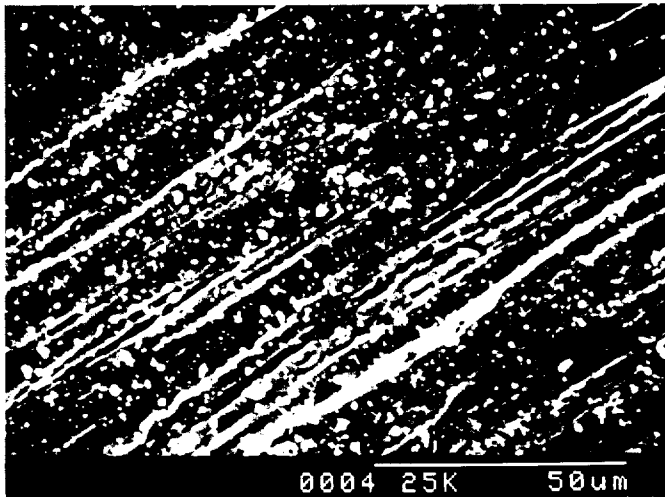
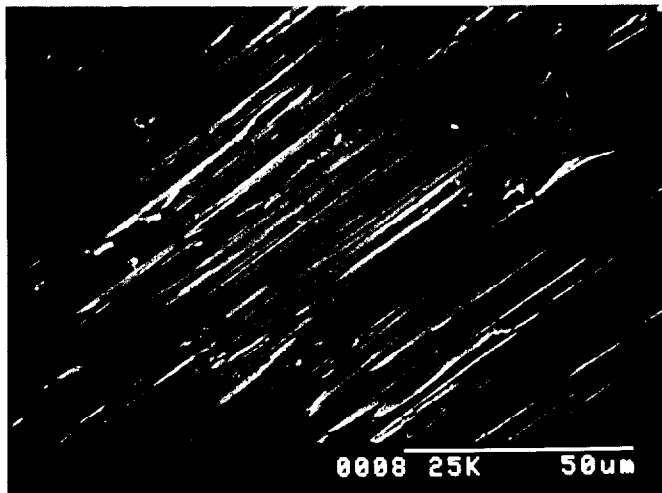


図3.9 摩耗こん表面 (PNS $10^{-2}$ mmol/l + StNa $1$ mmol/l, 新生面摩擦)



(a) 試験片SKH51



(b) 被削材S45C

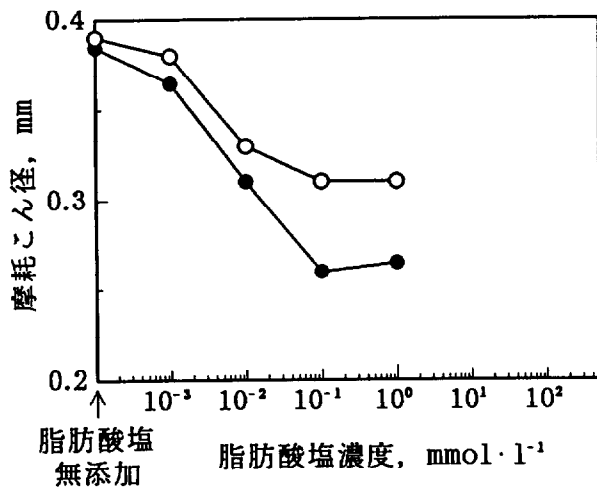
図3.10 試験片，被削材の表面状態

### 3.5 直鎖脂肪酸ナトリウムの鎖長効果

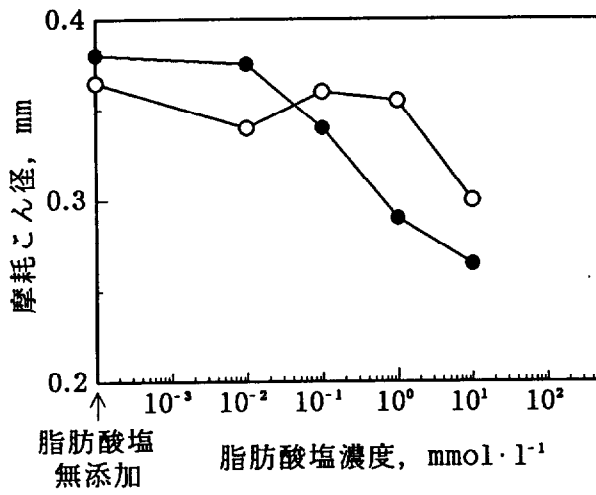
脂肪酸ナトリウムの潤滑作用についてさらに考察を進めるため、炭素鎖長の異なる3種類の試料を用いて、その濃度効果およびPNSとの併用効果を調べてみた。PNS濃度は前節と同様に $10^{-2}$ mmol/lとした。結果を図3.11~3.14に示す。

繰返し摩擦（図3.11，図3.12）では、各脂肪酸ナトリウムとも単独で摩擦防止効果（図3.11）および摩擦低減効果（図3.12）を発揮している。PNSとの併用効果は、摩擦においては鎖長によらずほぼ一律であるが、摩擦係数に対しては長鎖のものほど大きい。繰返し摩擦では、PNSは直鎖脂肪酸による緻密で配向性の良い吸着膜の形成に寄与していることになる。

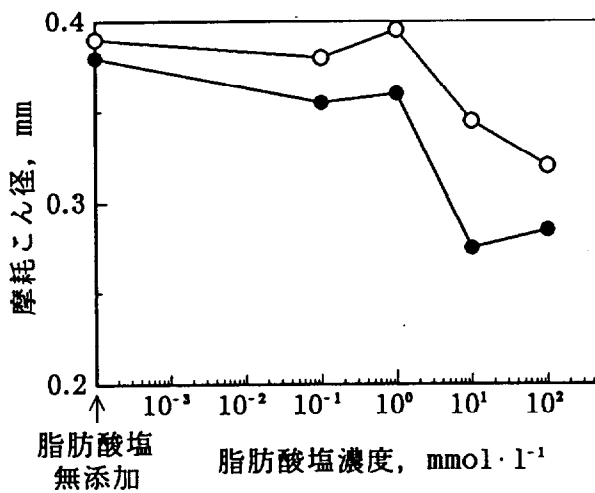
これに対して新生面摩擦（図3.13，図3.14）では、脂肪酸ナトリウム単独での効果は、摩擦、摩耗いずれにおいても非常に現れにくい。PNSとの併用効果は、繰返し摩擦の場合と異なり、摩擦よりも摩耗において顕著に現れている。これは前項で触れたように、新生面摩擦における脂肪酸ナトリウムの働きは、吸着膜の形成よりも、むしろ摩擦面（摩耗粉）の不活性化作用に負うところが大きいことを示唆しているものと思われる。



(a) StNa(C<sub>18</sub>)



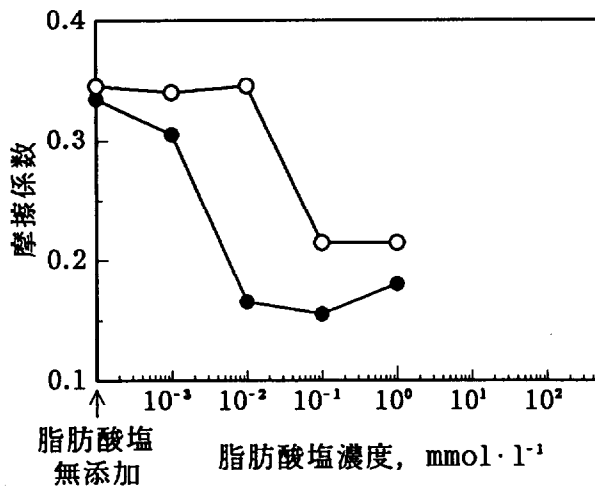
(b) LauNa(C<sub>12</sub>)



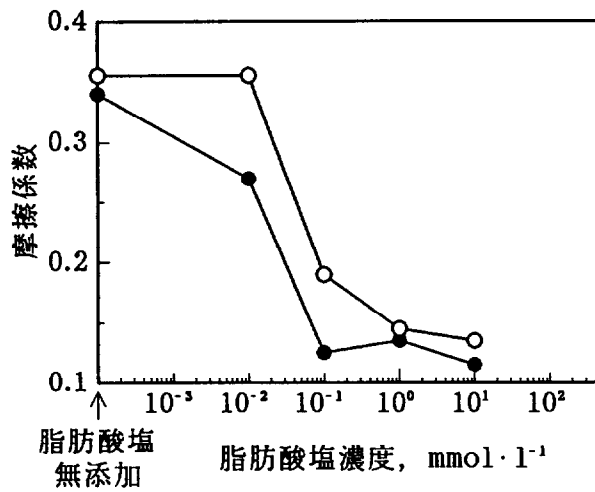
(c) OctNa(C<sub>8</sub>)

○ : 脂肪酸塩単独    ● : PNSと併用時

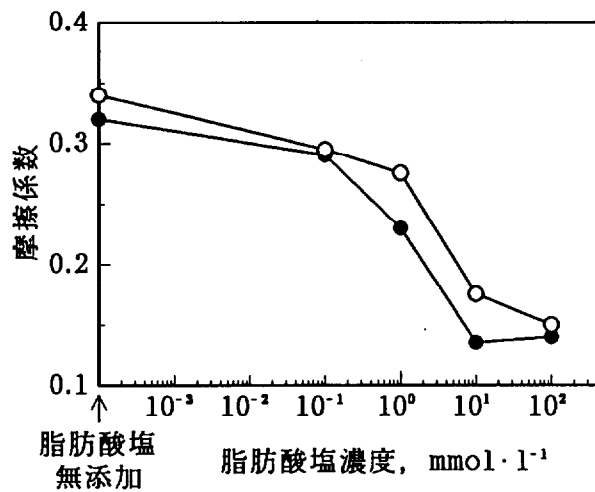
図3.11 繰返し摩擦における直鎖脂肪酸ナトリウムの摩擦防止効果



(a) StNa(C<sub>18</sub>)



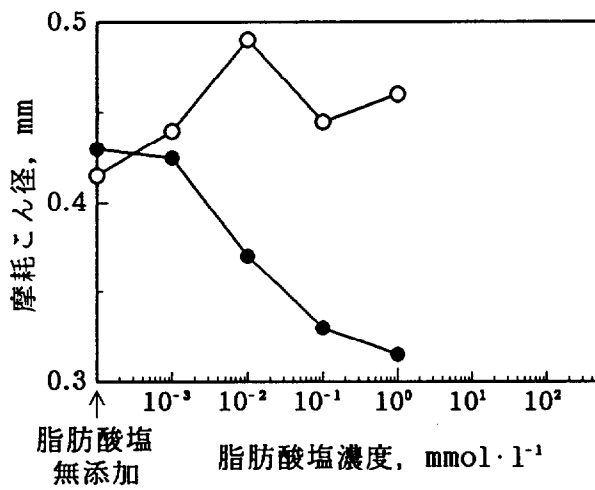
(b) LauNa(C<sub>12</sub>)



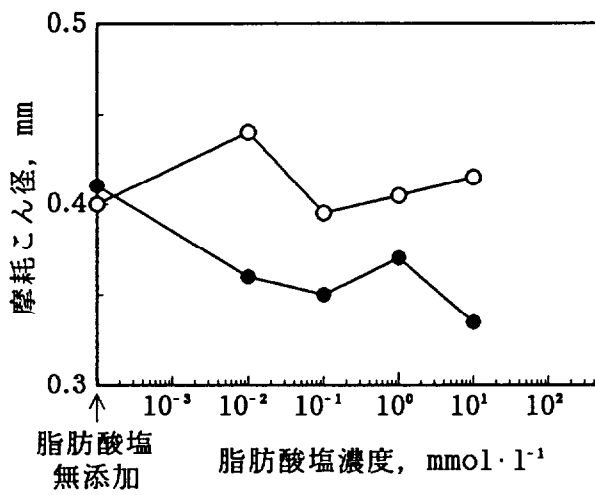
(c) OctNa(C<sub>8</sub>)

○ : 脂肪酸塩単独 ● : PNSと併用時

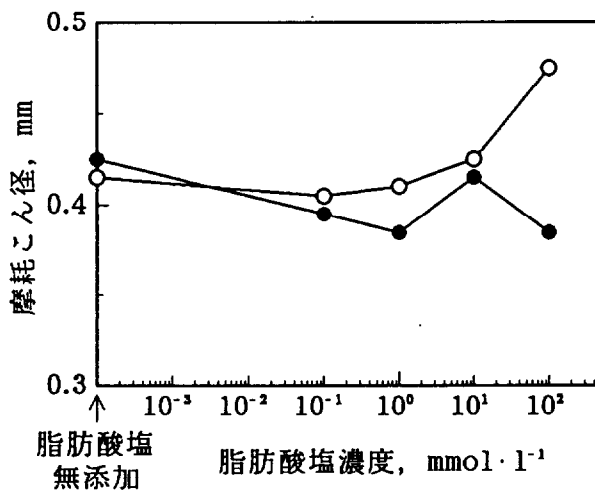
図3.12 繰返し摩擦における直鎖脂肪酸ナトリウムの摩擦低減効果



(a) StNa(C<sub>18</sub>)



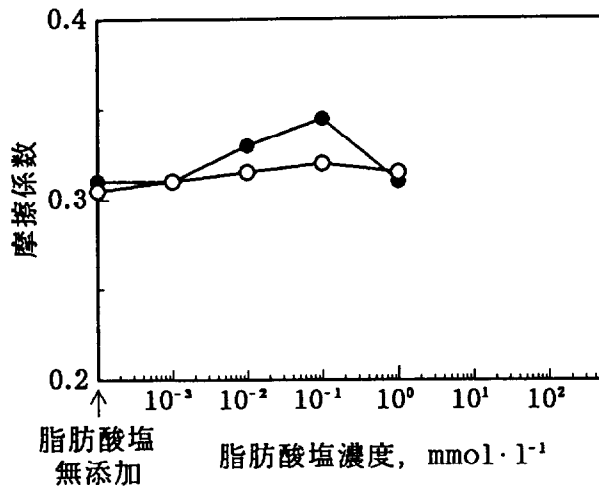
(b) LauNa(C<sub>12</sub>)



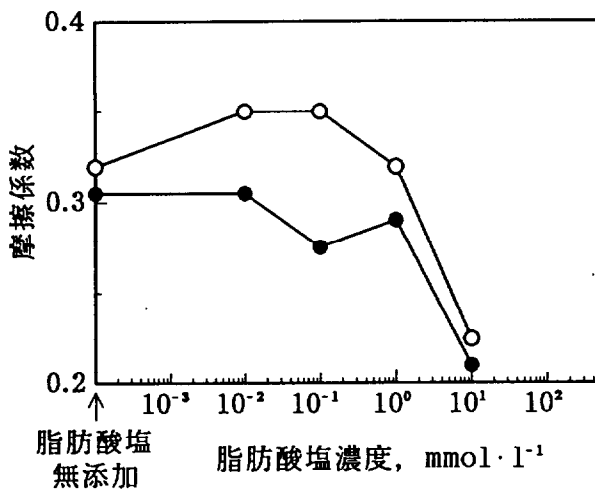
(c) OctNa(C<sub>8</sub>)

○ : 脂肪酸塩単独 ● : PNSと併用時

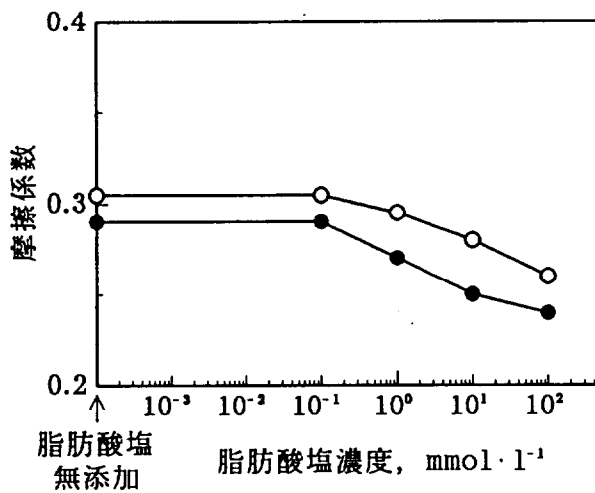
図3.13 新生面摩擦における直鎖脂肪酸ナトリウムの摩耗防止効果



(a) StNa(C<sub>18</sub>)



(b) LauNa(C<sub>12</sub>)



(c) OctNa(C<sub>8</sub>)

○ : 脂肪酸塩単独 ● : PNSと併用時

図3.14 新生面摩擦における直鎖脂肪酸ナトリウムの摩擦低減効果



### 3.6 結言

新生面摩擦の特異性, およびそのような特殊な条件下における直鎖脂肪酸ナトリウムの作用機構を検討した. 得られた知見を以下にまとめる.

(1) 新生面摩擦における脂肪酸ナトリウムの潤滑効果は, 通常の繰返し摩擦の場合と比べて著しく劣った. 新生面の熱的・機械的条件の過酷さが潤滑剤の働きを損なったものと考えられる.

(2) 脂肪酸ナトリウムの濃度効果は, 摩擦と摩耗とで現れ方が異なった. 摩擦に対しては緻密で配向性の良い吸着膜の形成, 摩耗に対しては吸着膜の形成に加えて活性表面の不活化による摩耗粉成長の抑制などといった働きが, それぞれ推察された.

(3) 界面活性剤を用いて試料液に界面活性能を付与することにより, 難水溶性の長鎖脂肪酸ナトリウムでも新生面摩擦で優れた摩耗防止効果を発揮するようになった. ただし, 加熱によって脂肪酸ナトリウム自身の溶解度を上げて界面活性能を引き出すといった手法は, 水の冷却性能を損なうことになるため効果がなかった.

### 参考文献

- 1) 小野肇・岡部平八郎: トライボロジスト, 37, 10(1992)831.
- 2) K. Miyoshi & D. H. Buckley: Thin Solid Films, 118(1984)363.
- 3) 小野雅敏: 潤滑, 33(1988)603.
- 4) 大前信伸夫: 潤滑, 33(1988)608.
- 5) J. Kramer: Z. Phys., 125(1949)739.
- 6) J. Lohff: Z. Phys., 146(1956)436.
- 7) L. Grunberg, K. H. R. Wright: Brit. J. Appl. Phys., 9(1958)85.
- 8) S. W. Chaikin: Wear, 10(1967)49.
- 9) M. Connelly, E. Rabinowicz: ASLE Trans., 26(1983)139
- 10) C. Z. Kajdas: ASLE Trans., 28(1985)21.
- 11) 森誠之: 日本金属学会会報, 24(1985)639.
- 12) 森誠之・杉本正明・晴山昭: 表面科学, 5, 1(1984)22.
- 13) S. Mori & M. Yoshida: Tribology Trans., 31, 1(1988)128.
- 14) S. Mori & Y. Imaizumi: Tribology Trans., 31, 4(1988)449.
- 15) M. C. Shaw: J. Appl. Mech., 15(1948)37.
- 16) L. Grunberg: Proc. Phys. Soc. B, 66(1953)153.
- 17) S. Mori, O. Kuriyama, M. Maki & Y. Tamai: Z. Anorg. Allg. Chem., 492(1982)201.
- 18) R. W. Roberts: J. Phys. Chem., 66(1962)1742.
- 19) D. W. Morecroft: Wear, 18(1971)333.
- 20) S. Mori, M. Suginoya & Y. Tamai: ASLE Trans., 25, 2(1982)261.
- 21) 森誠之・設楽裕治: 表面科学, 12, 5(1991)278.

- 22) 玉井康勝：表面, 24, 4(1986)189.
- 23) 笹田直・尾池守：潤滑, 27, 9(1982)703.
- 24) 尾池守・江森信彦・笹田直：潤滑, 28, 1(1983)39.
- 25) J. W. McBain & W. C. Sierch: J. Am. Oil Chem. Soc., 25(1948)221.
- 26) F. P. Bowden & A. Moore : Trans. Faraday Soc., 47, 2(1951)900.
- 27) 葉山房夫, 金属・合金の摩耗現象の基礎, 丸善(1987)115.
- 28) 峰岸裕・相上紘二・荒井明彦：油化学, 24, 4(1975)237.
- 29) 岡部平八郎・益子正文・村田雅詩：潤滑, 32, 3(1987)198.
- 30) 反町和則・長谷川富市：日本機械学会論文集B, 57, 542(1991)3408.
- 31) 佐藤知雄編：鉄鋼の顕微鏡写真と解説, 丸善(1968)178.
- 32) A. S. Akhmatov : Molecular Physics of Boundary Friction, Moscow(1963)  
277.
- 33) A. S. Akhmatov : Molecular Physics of Boundary Friction, Moscow(1963)  
205.

## 第4章 新生面摩擦における酸素の影響<sup>1)</sup>

### 4.1 緒言

金属の新生面は大気に接触すると、ごく短時間のうちに酸素と反応し、酸化膜を形成する。酸化膜はそれ自身、潤滑膜として摩擦や摩耗を低減する<sup>2-5)</sup>と同時に、潤滑油中に含まれる添加剤の働きに対しても大きな影響を及ぼすことになる。酸化を受けていない金属表面の活性がカルボン酸の吸着を促進する<sup>6, 7)</sup>、あるいは潤滑油中の溶存酸素と添加剤とが競争反応によってお互いの働きを阻害し合う<sup>8)</sup>など、酸素による弊害が認められている一方、特にカルボン酸の吸着に関しては、金属の酸化表面上で容易に起こるとする報告も多い<sup>9-11)</sup>。

このように酸素の複雑な働きについては既に幾多もの研究がなされているが、それらは真空中あるいは非水溶液中における挙動を対象としたものが主であり、水系における溶存酸素の働きや、潤滑添加剤との相互作用などについてはあまり検討がなされていないのが現状である。

前章では、鋼の新生面摩擦における直鎖脂肪酸ナトリウムの働きについて、短時間ではあるが大気と接触する条件下での新生面の特異性と添加剤の溶解状態とに着目して考察を行った。本章では、試験雰囲気を制御することにより、水系における脂肪酸ナトリウムの潤滑作用に対して酸素がどのような影響を及ぼすのかについて検討を行った。さらに、摩擦によって鋼表面に形成される吸着膜の構造解析も試みた。

### 4.2 実験方法

#### 4.2.1 摩擦試験

鋼の切削を行う際に雰囲気を変えると仕上げ面あらさが変化する<sup>12, 13)</sup>。したがって、摩擦試験機全体を風袋などで覆うと雰囲気ごとに被削材のあらさが変わり、摩擦試験に不都合が生じる。そこで、第2章で試作した摩擦試験機を図4.1のような装置に改造した。

工具保持具の下側の狭いすき間に細管を5本通し、うち1本の吹出し口を工具の逃げ面側から切削点に向け、他の4本の吹出し口は切削点から摩擦点までの仕上げ面に向けて並べた。切削点には常に不活性な窒素ガスを吹き付け、仕上げ面に吹き付けるガスのみを変化させた。ガスの吹付量は各管1本当たり11/minとした。その他の摩擦条件は第3章の表3.1 (p. 20)と同様である。

予備実験として、切削点に窒素、乾燥空気または酸素を吹き付け、試料液に水を用いて表3.1の条件で切削を行ったところ、仕上げ面あらさは図4.2のような結果となった。いずれのあらさも酸素濃度が高いほど減少している。これは酸素によって構成刃先の形成が防がれたためか、あるいは構成刃先がくさび型で安定であったため<sup>14)</sup>と推察される。

以降の新生面摩擦試験では切削を窒素雰囲気下で行うので、被削材の仕上げ面あらさは図4.2より、切削方向Rmax9 $\mu$ m, 同Ra1 $\mu$ m, 直角方向Rmax6 $\mu$ mとなる。潤滑剤の性能は摩耗防止効果により判定した。

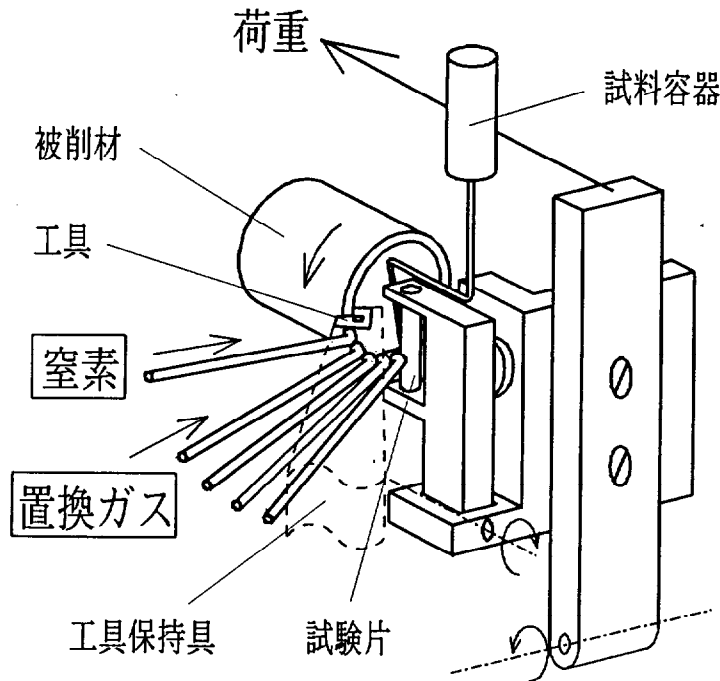


図4.1 摩擦試験機概要

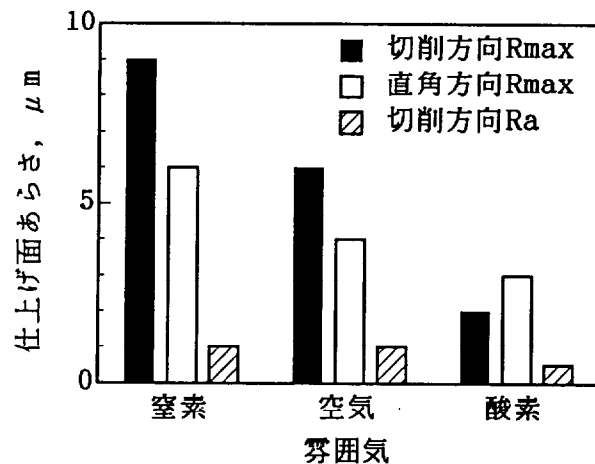


図4.2 仕上げ面あらしさに及ぼす酸素の影響

#### 4.2.2 吸着実験

摩擦によって形成される吸着膜の解析を試みた。新生面摩擦試験で得られる摩耗量は小さいため、赤外分光 (IR) 分析が困難であった。そこで、広い摩擦面の得られる二円筒端面型摩擦試験を行った。試験装置の概要および摩擦条件を図4.3、表4.1に示す。試料液に置換ガスを吹き込みながら、2つの円筒状試験片の端面同士を擦り合わせる。下部 (固定) 試験片には、摩擦面への試料液の流入を助ける目的で細い切込みを設けてある。上部・下部試験片とも摩擦部分は#3000研磨仕上げを施し、エタノール-トルエン混液で超音波洗浄後トルエンでソックスレー洗浄し、真空デシケータ中で乾燥後使用した。摩擦終了後、上部 (回転) 試験片を純水およびアルコールで軽く洗浄し、乾燥させた後、摩擦面のIR分析を行った。測定条件を表4.2に示す。

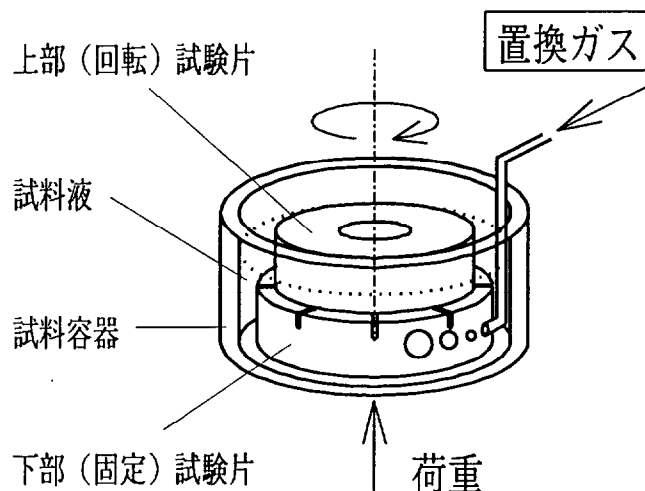


図4.3 摩擦試験機概要

表4.1 摩擦条件

上部試験片	外径36mm, 内径10mm, 材質SKH51(HRC62), $R_{max} < 0.1 \mu m$
下部試験片	外径42mm, 材質SUJ2(HRC62), $R_{max} < 0.1 \mu m$
荷重	377N
摩擦速度	0.36m/s
摩擦時間	2時間 (30分毎に新しい試料液に交換)
液温	室温 (23~25℃)
ガス流量	300ml/min

表4.2 IR測定条件

FTIR	偏光反射測定法 (検知器: MCT)
偏光子	0° (平行偏光), 90° (垂直偏光)
入射角	70°
分解能	$4cm^{-1}$
積算回数	1024回

#### 4.2.3 試料

添加剤には、ステアリン酸ナトリウム (StNa) およびポリオキシエチレンアルキルエーテル系の非イオン界面活性剤 (PNS)、水には蒸留水を用いた。

試料液の調製ならびに液中に溶存している空気の置換は、液の種類に応じてそれぞれ次のような手法で行った。

I. 水の場合：純水50mlを容量200mlのナス型フラスコに入れ、減圧ポンプで3分間脱気後、仕上げ面に吹き付けるのと同じガスを流量1l/minで20分間吹き込む。

II. StNa溶液の場合：Iで得られた水にStNaを添加し、置換ガス雰囲気中で70～80℃に加熱溶解後、30℃まで放冷する。

III. PNS溶液の場合：Iで得られた水にPNSを添加し、30℃、置換ガス雰囲気中で溶解させる。

IV. PNSとStNaの混合溶液の場合：IIで得られたStNa溶液にPNSを添加し、置換ガス雰囲気中で再度70～80℃に加熱溶解後、30℃まで放冷する。

II～IVのような手法を用いたのは、添加剤を溶かした後に置換ガスを吹き込むと発泡するためである。Iの方法で得られた水中の溶存酸素濃度を表4.3に示す。なお、30℃の水に対する酸素の飽和溶解度は約36mg/lとされており<sup>15)</sup>、

表4.3 ガス置換後の水中の溶存酸素濃度

置換ガス	酸素	空気	窒素
酸素濃度, mg/l	28.0±0.3	6.2±0.2	0.2±0.2

### 4.3 実験結果および考察

#### 4.3.1 ステアリン酸ナトリウムの潤滑性能に及ぼす酸素の影響

摩擦試験の結果を図4.4に示す。まず水についてみると、酸素の存在下で摩擦は減少している。水潤滑下では酸素は鋼の摩擦を促進する例もあるが<sup>16)</sup>、本実験では摩擦面に酸化膜を形成し、摩擦防止効果を発揮したと思われる。摩擦面に存在する酸素を電子線マイクロアナリシス(EPMA)により定量したところ、図4.5に示すように、酸素濃度の高い雰囲気中で摩擦を行った場合ほど摩擦面の酸素量も多くなることがわかった。ただし、図4.4では空気置換でも酸素置換でも摩擦量はほぼ同じ値を示していることより、耐摩擦性能を有する酸化膜を形成させるには空気中に存在する酸素程度で足りることが窺える。

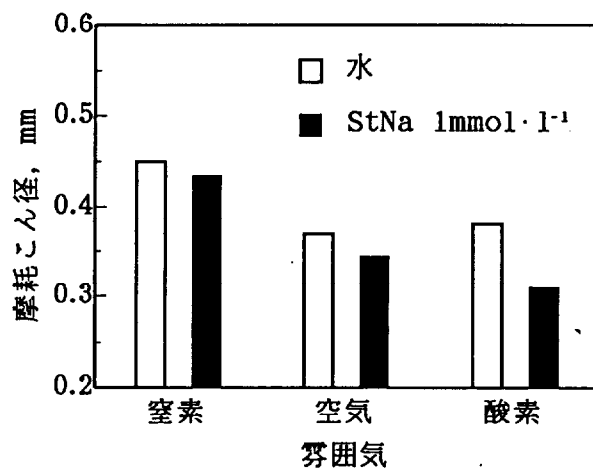
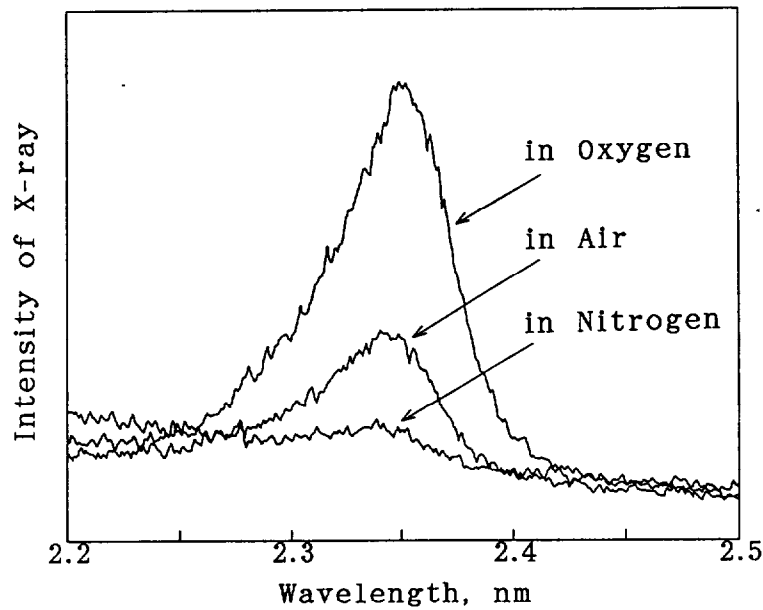


図4.4 StNaの摩擦防止効果に及ぼす酸素の影響



分析箇所 : 摩耗こん中央付近,  $\phi 100 \mu\text{m}$ 円内を面分析  
 印加電圧 : 10kV  
 プローブ電流 :  $2 \times 10^{-7} \text{A}$

図4.5 摩擦面の酸素量

StNa 1mmol/l 溶液では、いずれの雰囲気中でも水より摩耗が減少しており、その度合いは酸素濃度の増加とともに大きくなっている。カルボン酸は金属の新生面よりも酸化表面に対する吸着活性が高いとされているが<sup>11)</sup>、水溶液中でイオンに解離するStNaの場合も同様の吸着挙動を示したものと思われる。

ところで、酸化膜による摩耗防止効果が空気中の酸素量ですでに飽和に達しているのに、StNaの摩耗防止効果が空気中よりも酸素中でさらに良好になっていることは一見矛盾している。StNaの摩耗防止効果が金属酸化物への吸着によってもたらされるとするならば、その効果も空気中と酸素中とで同等となるはずだからである。酸素の働きについては次のように考える。金属の摩耗に対する酸素の働きは、酸化膜の形成による摩耗防止効果と、酸化摩耗による摩耗促進作用という二面性をもっている。水潤滑における酸素中での摩耗量が空気中でのそれとほとんど変わらなかったのは、過剰の酸素による酸化摩耗が発現してきたためではないかと思われる。StNa溶液の場合は、酸化膜上に形成された吸着膜によって、臨界膜厚以上の厚みに達した酸化膜の剥離<sup>17)</sup>や微小な酸化摩耗粉の脱離が防がれたのではないだろうか。そのため、StNaによる吸着膜の効果に加えて、酸化膜の効果も相乗的に現れたものと推察される。

なお、第3章ではStNaは大気中での新生面摩擦において摩耗促進作用を示した(p. 22, 図3.1)。今回、空気雰囲気中でそのような現象が見られないのは、切削点への窒素の吹付けによって仕上げ面あらかさが $R_{\text{max}} 9 \mu\text{m}$ とあらかくなり、StNaの不溶解成分によるスターベーションが起こりにくくなったためと考えられる。

ところで図4.4では、仕上げ面への吹付ガスと試料液の置換ガスに同じ気体を用いて摩擦試験を行った。そこで、吹付ガスと置換ガスのいずれの影響がより大きいかを調べるため、次のような2通りの実験を試みた。すなわち、試料液は全て窒素ガスで置換し、仕上げ面に吹き付けるガスのみを変化させた場合と、仕上げ面には窒素ガスを吹き付け、試料液中の置換ガスのみを変化させた場合である。

それぞれの摩擦試験の結果を図4.6, 図4.7に示す。両図とも酸素の効果はほとんど見られない。仕上げ面と試料液のいずれかが窒素雰囲気下にあると、もう一方の雰囲気を変化させても酸素の効果はほとんど現れないことがわかる。これは、StNaによる吸着膜や酸化膜が潤滑効果を発揮するためには、それらが両方の摩擦面に同時に形成されていなければならないことを物語っている。仕上げ面に対しては吹付ガス中の酸素が、また、試験片の摩擦面に対しては試料液中の酸素がそれぞれ大きく関与しているものと思われる。

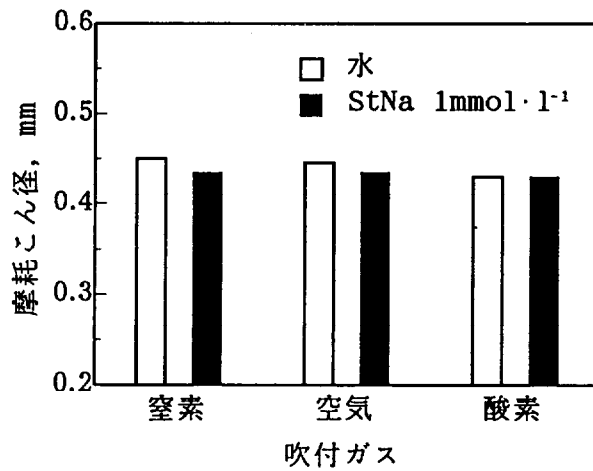


図4.6 吹付ガスだけを変えた場合の酸素の影響

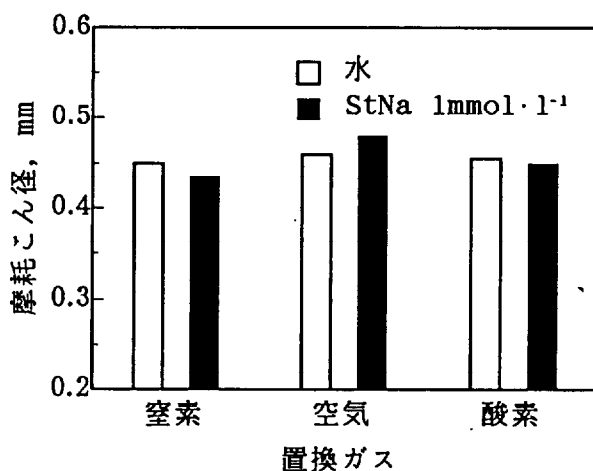


図4.7 試料液の置換ガスだけを変えた場合の酸素の影響



本研究のような新生面摩擦の場合、仕上げ面が切削直後にいかに酸化を受けようとも、そこに緻密な吸着膜が作られるだけの時間的余裕はほとんどないはずである。したがって、仕上げ面に形成される酸化膜は、それ自身の固体潤滑膜的な働き<sup>4)</sup>によって、仕上げ面と試験片との間の凝着摩耗を防いでいるものと推察される。

#### 4.3.2 界面活性剤とステアリン酸ナトリウムの併用効果に及ぼす酸素の影響

第3章において、StNaによる摩耗防止効果がPNSとの併用によって促進されることを述べた。これは、試料液の浸透性がPNSの働きによって向上するためと考えた。本項では、そのようなPNSとStNaの併用効果が雰囲気中の酸素によってどう変化するのかについて調べてみた。新生面摩擦試験の結果を図4.8に示す。PNS濃度は $10^{-2}$ mmol/l、StNa濃度は1mmol/lである。

雰囲気中の酸素濃度が高いほど、StNaの添加による摩耗防止効果が明瞭に現れている。酸素が不足する条件下では、PNSを用いてStNaの溶解状態や液の界面活性を変化させても、StNaの摩耗防止効果の向上は望めないことがわかる。酸素の働きはPNSによる界面化学的作用に対してではなく、StNaの摩擦面への吸着に対して及ぼされるものであることが明らかになった。

なお、ここでPNS自身の潤滑作用について若干触れておく。PNSは酸素中および空気中では水よりも摩耗を増大させている。この理由としてはPNSによる酸素の補足作用が考えられる。一般に水に対する気体の溶解量は界面活性剤の存在下で増大すると言われている<sup>18)</sup>。本実験の場合、酸素濃度が一定になった後にPNSを添加しているので、酸素がPNSのミセルと疎水結合を起し、摩擦面での酸化膜の形成が妨げられたものと思われる。

一方、窒素中では逆に僅かではあるが摩耗防止効果が認められる。水溶性ポリマーの潤滑効果は金属表面への物理吸着によって生じるとの報告もあるが<sup>19)</sup>、強固な吸着膜が形成されるとは考え難い。酸化膜の効果が期待できない系においては、試料液の浸透性や、それにとまなう冷却効果などが顕著に現れてくるものと推察される。

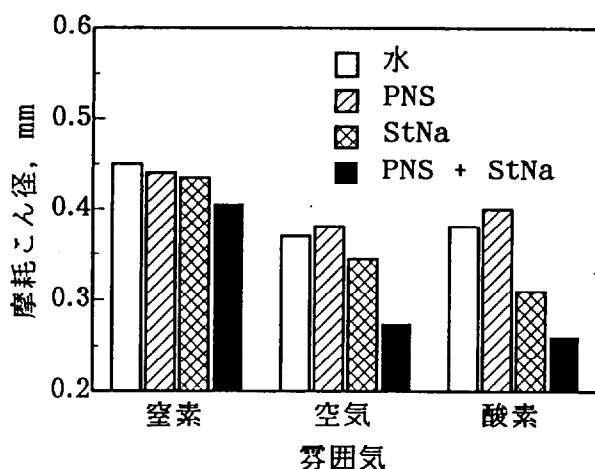


図4.8 PNSとStNaの併用効果に及ぼす酸素の影響

### 4.3.3 ステアリン酸ナトリウムの吸着に及ぼす酸素の影響

4.3.1項において、StNaの潤滑性能が酸素雰囲気中で向上することを述べた。これは摩擦面での吸着膜の形成が金属の酸化膜上で促進されたためと推定した。そこで、二円筒端面型摩擦試験機を用いて、雰囲気中の酸素が吸着膜の形成に及ぼす影響について検討を行った。摩擦面のIR分析結果を図4.9~4.11に示す。酸素雰囲気中で摩擦を行った場合の結果(図4.9)を見ると、垂直・平行偏光とも、 $2920\sim 2840\text{cm}^{-1}$ にアルキル基のC-H伸縮振動、 $1585\text{cm}^{-1}$ 付近にカルボニル基のC=O逆対称伸縮振動に起因すると思われる吸収が認められる。 $1450\sim 1400\text{cm}^{-1}$ の吸収帯では、カルボニル基のC=O対称伸縮振動とアルキル基のC-H対称変角振動の吸収が重なるため、金属石けんの同定には通常 $1610\sim 1520\text{cm}^{-1}$ のC=O逆対称伸縮振動の吸収を拠り所とすることが多い(以降、このC=O逆対称伸縮振動の吸収を単にC=O吸収と呼ぶ)。

試薬のStNaをKBr透過法で分析するとC=O吸収は $1559\text{cm}^{-1}$ に認められた。また、StNa水溶液に酸素を吹き込みながら $100^\circ\text{C}$ で1時間環流を行い、水を留去した後に残存物を分析したところ、C=O吸収は $1558\text{cm}^{-1}$ に現れ、StNaを酸素存在下で加熱しただけでは他の位置にシフトしないことが確認された。したがって、図4.9で $1585\text{cm}^{-1}$ 付近に認められた吸収は、StNaが金属表面に化学吸着してできた金属石けんによるものと解釈される。

なお、アルキル基の吸収が垂直・平行偏光とも現れていることより、アルキル鎖が摩擦面に対して一方向(直角あるいは平行)にのみ配向しているのではないことがわかる<sup>20)</sup>。水系では脂肪酸が吸着する際に、水分子による擾乱などが起こりやすいためと推察される。

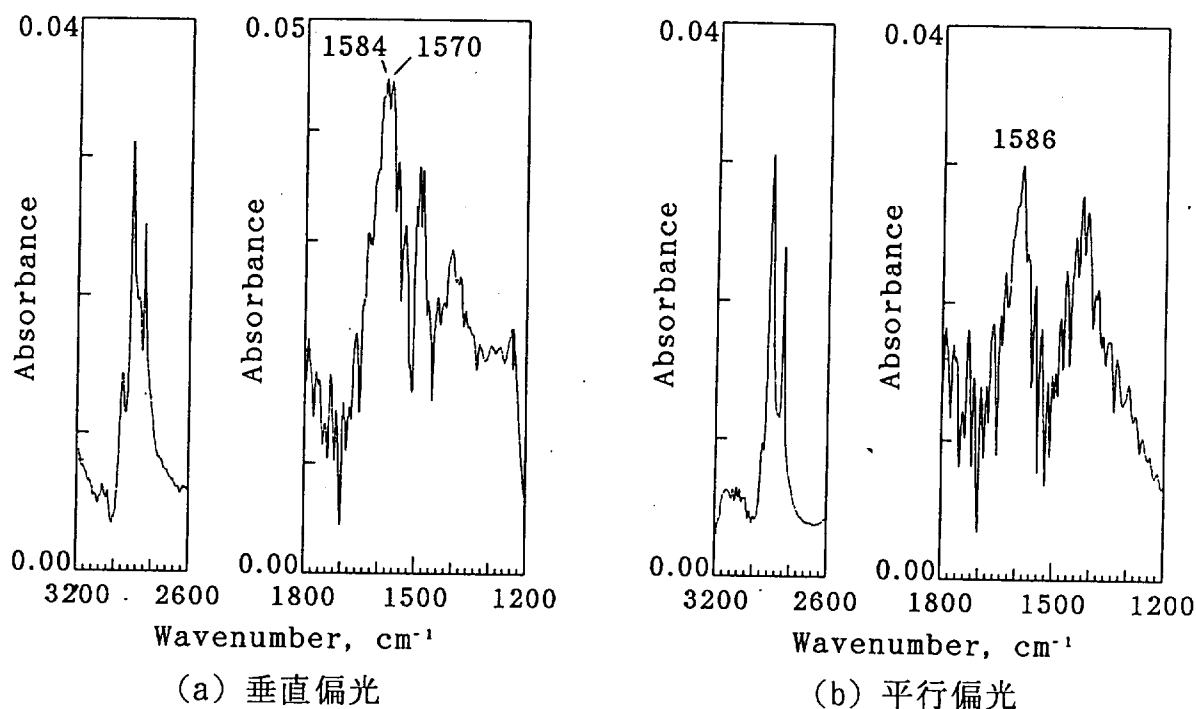
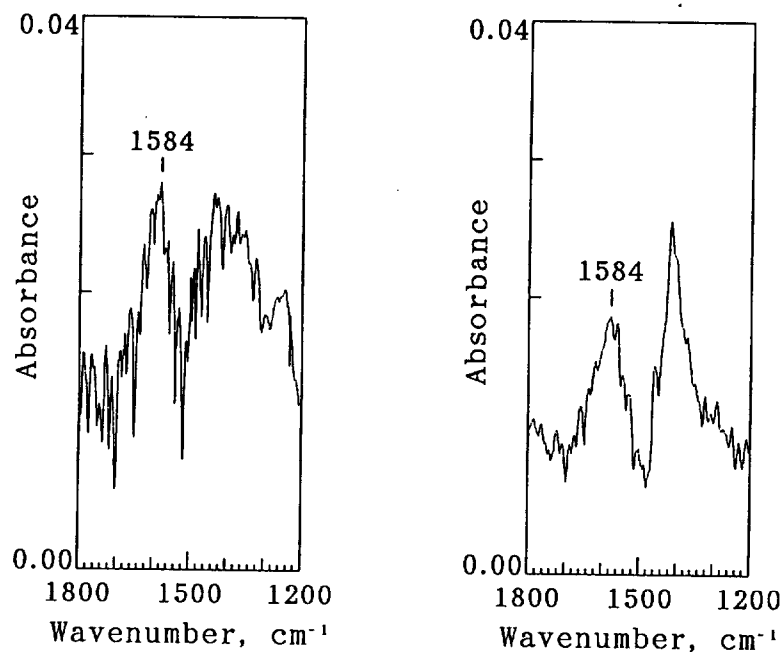


図4.9 吸着膜のFTIR分析結果(酸素雰囲気中)

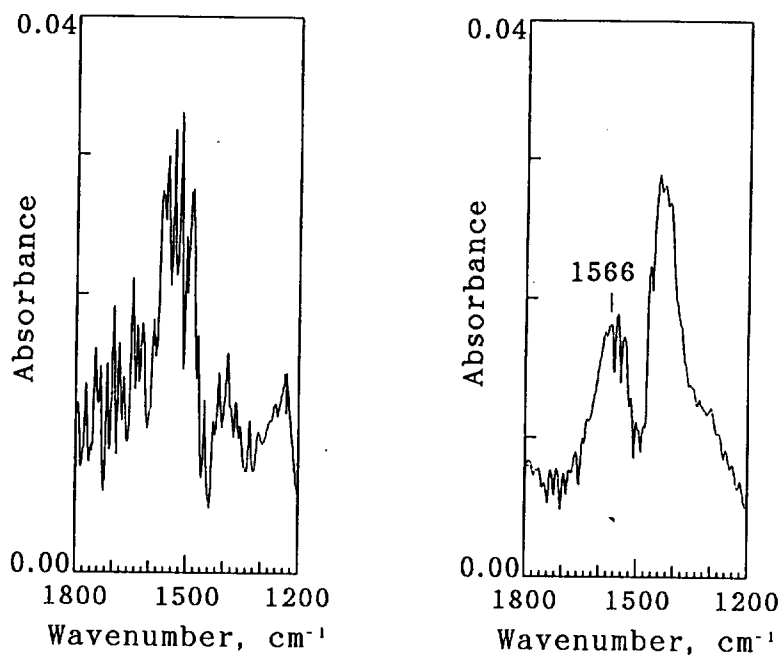
一方、摩擦を空气中（図4.10）および窒素中（図4.11）で行うと、垂直・平行偏光とも、摩擦雰囲気中の酸素濃度が少なくなるにつれて、 $1585\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収は周辺の吸収と比べて相対的に小さくなっていくことがわかる。特に、



(a) 垂直偏光

(b) 平行偏光

図4.10 吸着膜のFTIR分析結果（空気雰囲気中）



(a) 垂直偏光

(b) 平行偏光

図4.11 吸着膜のFTIR分析結果（窒素雰囲気中）

図4.11(a) (窒素中, 垂直偏光) のプロフィールは, 摩擦試験前の鋼表面自身のそれとよく似ていた. アルキル基については 図4.9 (酸素中) の場合と同様, 垂直・平行偏光とも吸収が認められたが, 酸素中から空气中および窒素中へと酸素濃度の低下とともに吸収も縮小した.

また, 垂直偏光によるC=O吸収の測定結果は摩擦雰囲気中の酸素濃度の低下にともなってノイズが増え, ピークが不明瞭になっている. 高感度偏光反射の理論<sup>21)</sup> からいって, この結果は酸素が不足すると吸着膜の厚みが非常に薄くなることを示しているものと思われる.

以上の結果, 摩擦雰囲気中に酸素が少ないとStNaの吸着膜 (金属石けん) が形成されにくいことが明らかになった.

#### 4.3.4 吸着膜の同定

吸着実験に用いた試験片 (SKH51) には, 合金成分として鉄, クロム, タングステンなど複数の元素が含まれており, いずれもナトリウムより電気陰性度が大きい金属である<sup>22)</sup>. したがって どのようなステアリン酸石けんが形成されたとしても, そのカルボニル基の共有結合性は増大し, C=O吸収は高波数側にシフトすることになる. 前項の $1585\text{cm}^{-1}$ 付近にC=O吸収をもつ吸着膜がいずれの金属元素を対イオンとするステアリン酸石けんであるかを, IR分析の結果だけで判断することは難しい. そこで, 以下の手法により吸着膜に含まれる金属元素の定量を試みた.

摩擦後の試験片をベンゼン-エタノール溶液 (1:1) にて超音波洗浄後, 洗液を採取し溶媒を留去する. 残存物を塩酸酸性水溶液 (pH3~4) 中で加熱し酸分解する. 冷却後, 液中に含まれる金属元素を原子吸光分析法によって定量した. 結果を表4.4に示す.

表4.4 吸着膜の元素分析結果

試験片	①	②	③
摩擦雰囲気	酸素	窒素	酸素
試料液	StNa <sub>1</sub> mmol/l	StNa <sub>1</sub> mmol/l	水
検出元素	ppm		
Fe	4.27	0.32	0.088
Cr	0.017	0.0070	0.0047
Mn	0.017	0.0022	0.0015
Mo	trace	trace	trace
W	trace	trace	trace
V	trace	trace	trace

注) trace : 検出精度以下

鉄、クロム、マンガンとも試験片①（酸素雰囲気中でStNa溶液を用いて摩擦試験を行った後の試験片）で検出量が最も多く、次いで、試験片②（窒素中、StNa溶液）、試験片③（酸素中、水）の順となっている。

試験片③から溶出した金属元素は、超音波洗浄時に摩擦面から溶け出した水酸化物あるいは機械的に剥離された金属酸化物によるものであろう。したがって、試験片①、②の結果と試験片③の結果との差が金属酸化物以外のもの、すなわちステアリン酸石けんに起因するものと推定される。

試験片①では試験片②よりも各金属元素の検出量が多く、酸素が吸着膜の形成を促進するというこれまでの考察を支持するものとなっている。そして、全ての金属元素の中で鉄の検出量がクロムやマンガンよりも著しく多いことから、吸着膜はステアリン酸鉄が主体であることがわかる。

カルボン酸鉄の赤外吸収については、オレイン酸鉄<sup>23)</sup> :  $1590\text{cm}^{-1}$ 、ステアリン酸鉄(Ⅲ)<sup>24)</sup> :  $1520\text{cm}^{-1}$ 、ステアリン酸鉄(Ⅲ)（筆者による試薬実測値） :  $1580\text{cm}^{-1}$ と $1540\text{cm}^{-1}$ 、などの情報が得られている。いずれも粉末状試薬を用いての測定結果である。今回の二円筒端面型摩擦試験で得られたステアリン酸鉄は、それらとは異なるIRスペクトルとなった。

また、SKH51および純鉄 (>99%) の平板をStNa水溶液中で酸素を吹き込みながら $100^{\circ}\text{C}$ で1時間加熱（環流）させた後、試験片表面に形成された吸着膜を超音波洗浄によって溶剤中に採取し、これをKBr粉末に混ぜて乾燥後ディスクに固め、KBr透過法にてIR分析を行ったところ、図4.12に示すように $\text{C}=\text{O}$ 吸収はいずれも $1570\text{cm}^{-1}$ 付近に現れた。これより、摩擦によって形成されるステアリン酸鉄は、単なる熱反応によって形成されるものとは異なることが示唆された。

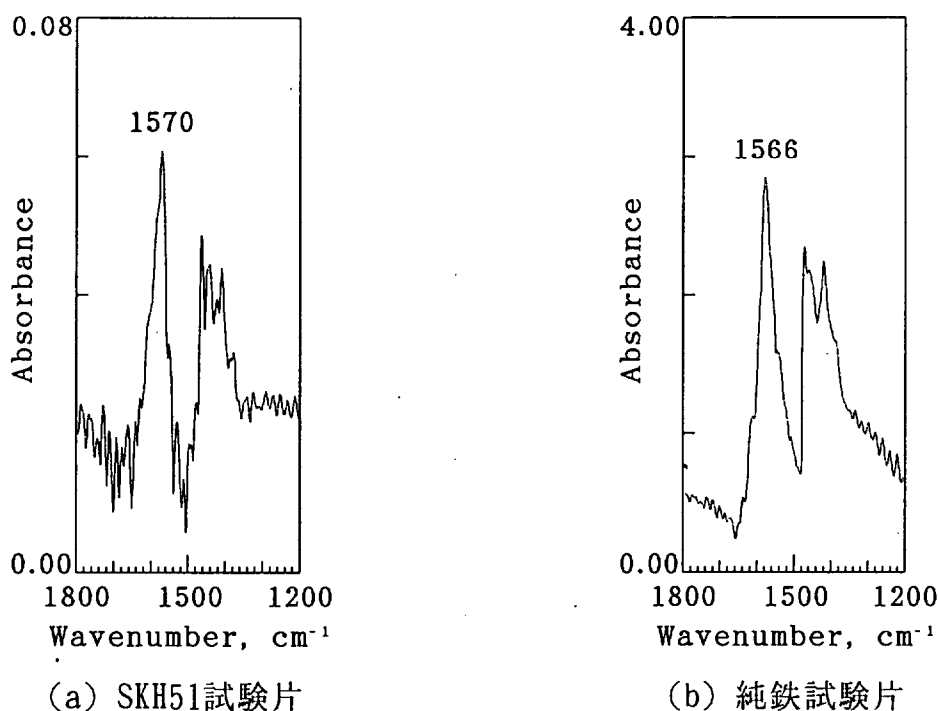


図4.12 熱反応による吸着膜のIR分析結果

#### 4.4 結言

鋼の新生面摩擦におけるStNaの潤滑性能に対して雰囲気中の酸素がどのような影響を及ぼすのかについて検討を行った。得られた知見を以下にまとめる。

(1) 新生面摩擦におけるStNaの摩擦防止効果は、雰囲気中の酸素により促進された。ただしその働きは、酸素が吹付ガスと試料液中の双方に存在するときのみ現れた。被削材の新生面と試験片の摩擦面に同時に酸化膜が形成されることが重要であると結論される。

(2) 二円筒端面型摩擦試験において摩擦面に形成された吸着膜のIR分析および元素分析を行ったところ、吸着膜の主体はステアリン酸鉄であることが明らかになった。また、ステアリン酸鉄の生成量は酸素雰囲気中で増大した。これらの結果は、(1)の新生面摩擦試験におけるStNaと酸素との相乗効果をよく説明し得るものとなった。

#### 参考文献

- 1) H. Ono, H. Okabe & M. Masuko: STLE Prep. No. 94-TC-2F-3(1994).
- 2) 豊口満・高井義郎：石油学会誌, 1(1958)28.
- 3) R. O. Bjerk: ASLE Trans., 16(1973)97.
- 4) D. R. Wheeler: J. Appl. Phys., 47(1976)1123.
- 5) S. C. Kang & K. C. Ludema: Wear, 108(1986)325.
- 6) H. A. Smith & R. M. McGill: J. Phys. Chem., 61(1957)1025.
- 7) D. W. Morecroft: Wear, 18(1971)333.
- 8) 曾田範宗・小西誠一：潤滑, 13, 11(1968)602.
- 9) E. D. Tingle: Trans. Faraday Soc., 46(1950)93.
- 10) H. A. Smith & K. A. Allen: J. Phys. Chem., 58(1954)449.
- 11) S. Mori & Y. Imaizumi: Trib. Trans., 31(1988)449.
- 12) 上原邦雄・檀原袈裟男：精密機械, 38, 4(1972)363.
- 13) 大野幸彦・竹山秀彦：精密機械, 41, 3(1975)287.
- 14) 古市亮蔵・玉村謙太郎・上神謙次郎：潤滑, 18, 11(1973)839.
- 15) 日本化学会編：化学便覧 基礎編Ⅱ, 丸善(1975)769.
- 16) J. K. Appeldoorn, I. B. Goldman & F. F. Tao: ASLE Trans., 12(1969)140.
- 17) T. F. J. Quinn: ASLE Trans., 10(1967)158.
- 18) 高阪康一・木瀬秀夫・妹尾学：油化学, 29, 3(1980)177.
- 19) F. W. Mould & H. B. Silver: Trib. Int. 11, 5(1978)280.
- 20) 鈴木孝和・佐藤照夫・末高洽：潤滑, 24, 9(1979)592.
- 21) 田隅三生：FTIRの基礎と実際, 東京化学同人(1986)92.
- 22) W. Gordy & W. J. O. Thomas: J. Chem. Phys., 24(1956)439.
- 23) M. J. D. Low & H. Inoue: Canadian J. Chem., 43(1965)2047.
- 24) Y. Koga & R. Matsuura: Dep. of Chem. Faculty of Sci., Kyusyu Univ. Ser. C, 4(1961)1.

## 第5章 不溶解成分の潤滑性能<sup>1)</sup>

### 5.1 緒言

水系潤滑剤として直鎖脂肪酸塩を用いる場合に問題となるのは、良好な境界潤滑性が期待される長鎖のものほど水に溶けにくいという点である。不溶解成分は潤滑効果を示さないばかりでなく、摩擦面の入口付近に堆積すればスターベーションなども起こしかねない。鉱油と比べてぬれ性に劣る水がベースの場合、その可能性はさらに高まると思われる。

一方、潤滑添加剤は基油に際限なく溶ければよいというものでもない。固体表面への脂肪酸の吸着は溶媒に対する溶解度と相反する関係にある<sup>2-4)</sup>。また、水に溶けにくく臨界ミセル濃度の低い脂肪酸塩ほど表面張力低下能が大きいことも、Traubeの法則として古くから知られている<sup>5, 6)</sup>。

添加剤が優れた潤滑性能を発揮するためには適度な溶解性をもつことが条件となるが、同時に溶解性の低い添加剤をいかに効率よく摩擦面に供給して吸着させるかといった点も実用上重要な課題である。

第3章で、新生面摩擦において摩擦を促進させる難水溶性のステアリン酸ナトリウム (StNa) が、界面活性剤を併用させることによって、不溶解状態のままでも良好な潤滑性能を示すようになることを述べた。その作用機構については、界面活性剤のもつ表面張力低下能がStNaの摩擦面間への浸透を助けたものと推論した。

本章では、難水溶性脂肪酸塩の不溶解成分の潤滑機構をさらに追究するため、界面活性剤による可溶化現象と摩擦面のあらさとに着目し、それが脂肪酸塩の潤滑性能にいかなる影響を与えるのかについて検討を試みた。また界面活性剤による可溶化作用は、液中のStNaばかりでなく摩擦面に形成される吸着膜に対しても及ぼされることが予想される。静的な条件下で吸着実験を行い、それらの点についても考察した。

### 5.2 実験方法

#### 5.2.1 摩擦試験

第3章と同様の手法および条件で摩擦試験を行った。

#### 5.2.2 試料

実験に用いた試料を表5.1に示す。所定濃度のPNS溶液に潤滑成分を1mmol/l添加し、70~80℃に加熱溶解後、室温下で30℃まで放冷し試料液とした。

表面張力の測定にはDu Noüyの表面張力計を用い、30℃における値を測定した。

潤滑成分の溶解状態は透過光濁度<sup>7)</sup>で判定した。試料液を通過した波長660nmの透過光の強度を測定し、市販の濁度標準液 (カオリン1mg/ml = 濁度1000) を用いて作成した検量線から濁度を求めた。その値が小さいほど液の透明化、すなわち潤滑成分の可溶化が進んでいることになる。

表5.1 試料

潤滑成分（被可溶化体）	
StNa	ステアリン酸ナトリウム $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COONa}$
StH	ステアリン酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
StCa	ステアリン酸カルシウム $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO})_2\text{Ca}$
界面活性剤（可溶化剤）	
PNS	ホ <sup>o</sup> リオキシエチレンアルキルエーテル系非イオン界面活性剤 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\underset{\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{H}}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ $(m+n=9\sim 11)$

### 5.3 実験結果および考察

#### 5.3.1 摩耗に及ぼす濁りの影響

まずStNaについて、試料液の性状（表面張力、濁度）および摩擦試験の結果を図5.1に示す。(b)(c)中の点線（Y軸上の●プロット）は、StNaもPNSも含まない純水を用いた場合の摩耗量を意味し、Y軸上の○プロットは純水にStNaを1mmol/l添加した場合の結果を示している。

(a)の表面張力の測定結果は 第3章の図3.7(a) (p. 28) に示したPNS単独での結果ときわめて似ていることより、PNSとStNaを併用した試料液の界面活性能はほとんどPNSが支配していると考えてよいであろう。(a)の結果から、PNSの臨界ミセル濃度 (cmc) は $10^{-1}$ mmol/l近辺にあると推察され、StNaの可溶化がそれよりも高濃度側で起こり始めることがわかる。

これらの試料液性状と摩擦試験の結果とを対比させてみると、StNaの摩耗防止効果が最大となるのは、新生面摩擦、繰返し摩擦とも、液の表面張力は低下し始めるがStNaの可溶化は未だ起こらないPNS濃度 $10^{-2}$ mmol/l程度の領域であることがわかる。これはPNSの界面活性能によって不溶解状態にあるStNaの摩擦面への浸透が容易になるためと考えられる。その機構の詳細については、後節で仕上げ面のあらさとの関係において考察を行うことにする。

なお、試料液の性状を見ると、PNS低濃度域 ( $10^{-3}\sim 10^{-1}$ mmol/l) での溶液の濁度がPNS無添加時よりも大きくなっている。同種の現象は界面活性剤による“Salting out effect”として古くに報告されている<sup>8)</sup>。しかし本研究の場合は、可溶化能を有する界面活性剤ミセルがまだ十分に形成されていない濃度域では、界面活性剤は溶媒である水の活量を低下させることだけに働くためではないかと思われる。

ところで、上述したように難水溶性のStNaの摩耗防止効果は液のもつ界面活性能によって促進されたものと考えられる。そこで次に、表面張力が一定の条件下での不溶解成分の効果について調べてみた。

StNaの代りに、水溶性がより低いステアリン酸 (StH) および ステアリン酸



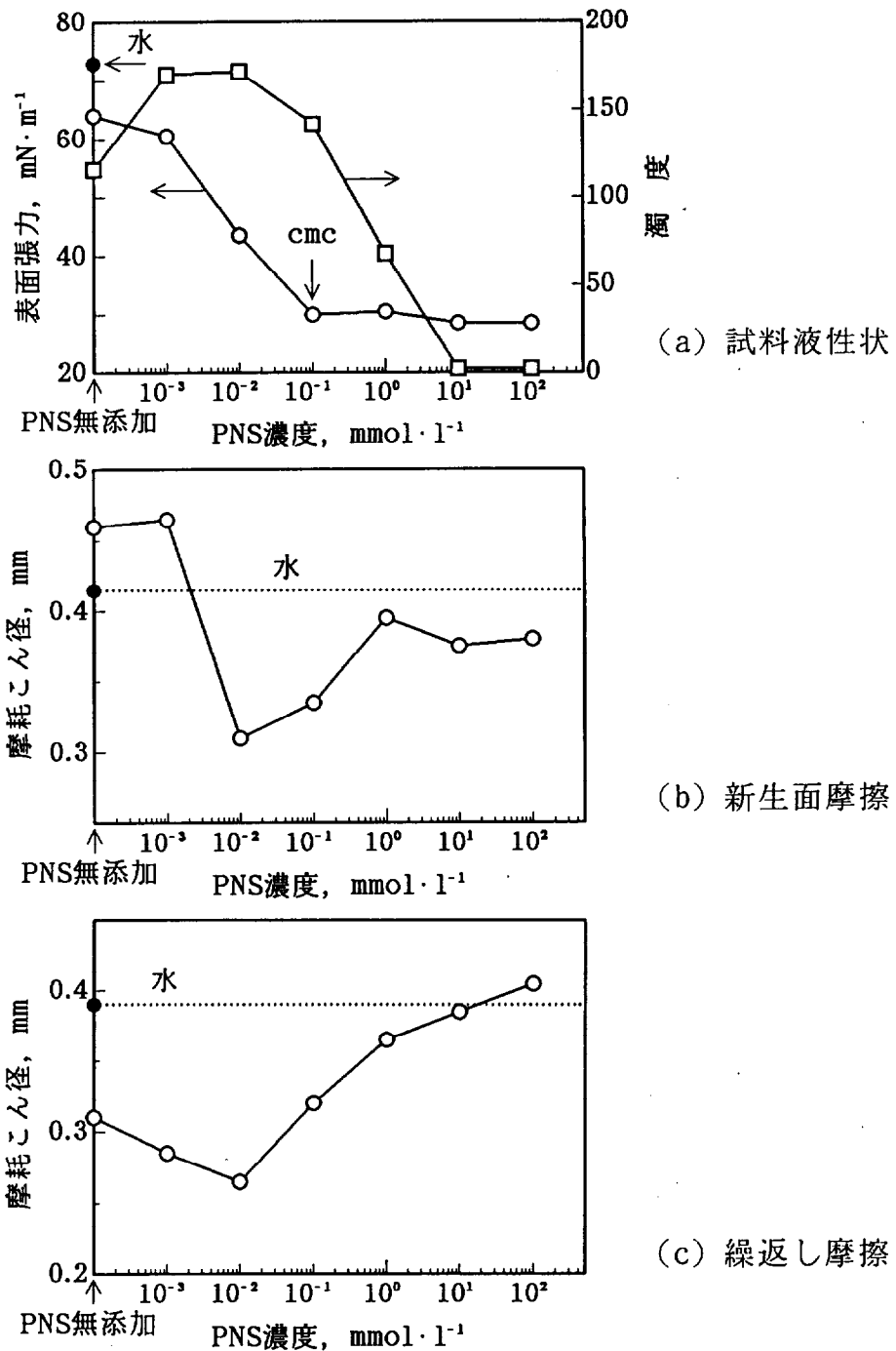
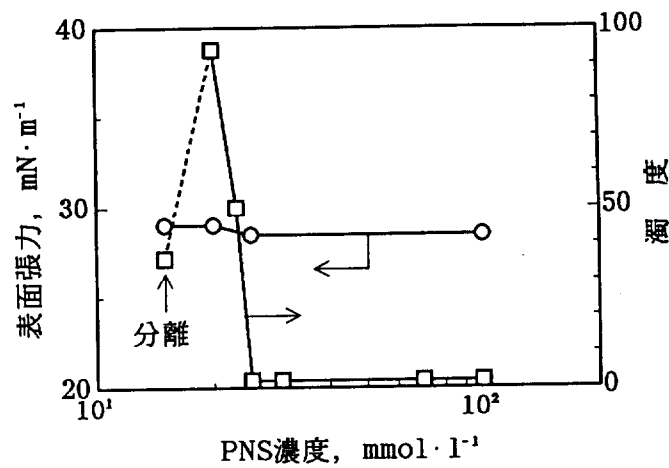


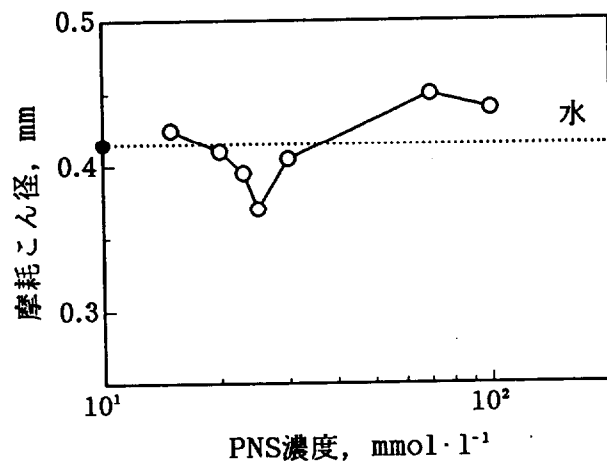
図5.1 StNaの摩擦防止効果

カルシウム (StCa) を用い、これらを多量のPNSと併用した場合の摩擦試験を試みた。PNSの濃度範囲はStHとStCaとで異なるが、いずれも1mmol/lを可溶化し得る適当量 (10~10<sup>2</sup>mmol/l) の近傍とした。これらの濃度域では試料液の表面張力は29±1mN/mと一定であった。

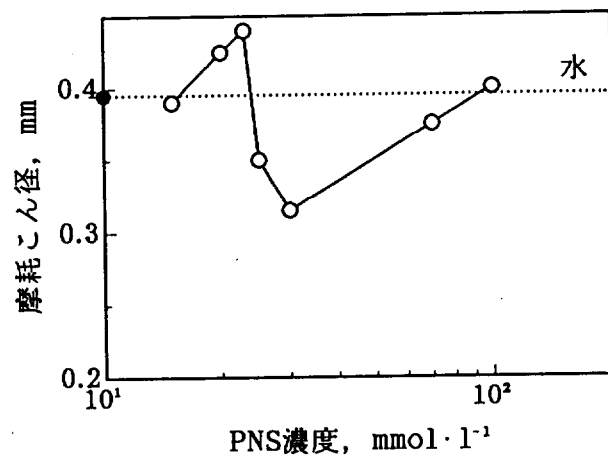
摩擦試験の結果を図5.2, 図5.3に示す。新生面摩擦 (各図(b)) では、StH, StCaともStNaの場合と同様に摩擦曲線に極小値がみられる。表面張力が一定で液の浸透性がほとんど変わらない領域でも、不溶解成分ならびに可溶化の影響が明瞭に現れることが明らかになった。



(a) 試料液性状



(b) 新生面摩擦

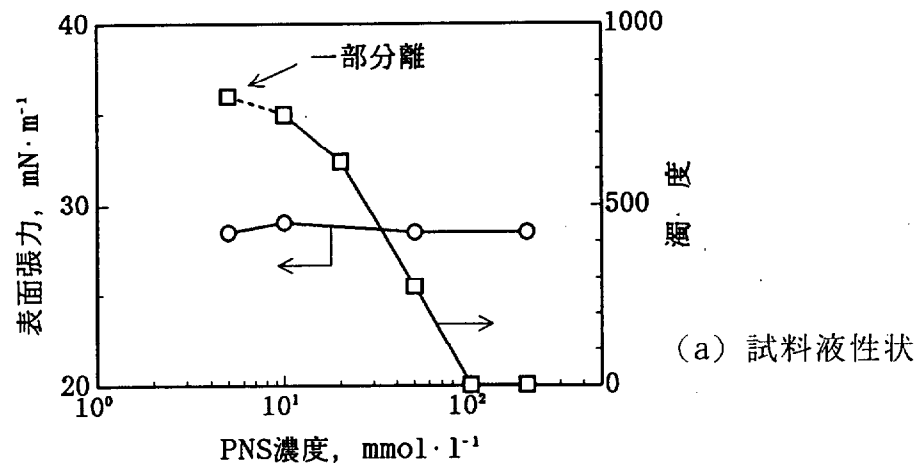


(c) 繰返し摩擦

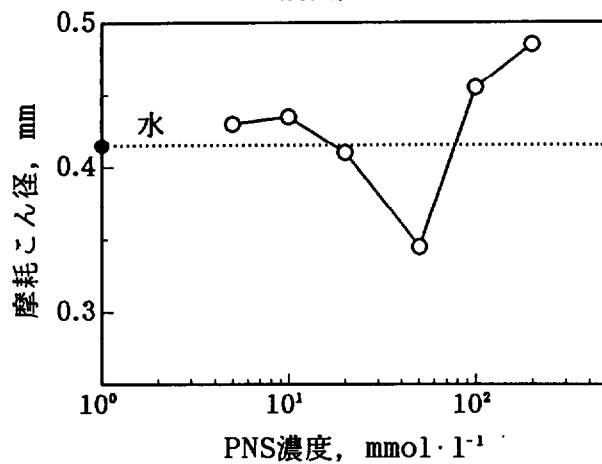
図5.2 StHの摩耗防止効果

詳細にみると、PNSが低濃度のとき液中での安定性がきわめて悪いStHの場合は、完全に可溶化されたときにその耐摩耗効果は最大となり、一方、低濃度のPNSでも細かい粒子となって分散しているStCaでは、まだ濁りの残っている状態で最大の効果を示している。不溶解成分の液中での分散安定性が潤滑性能に対して重要な影響を及ぼすことが明らかになった。

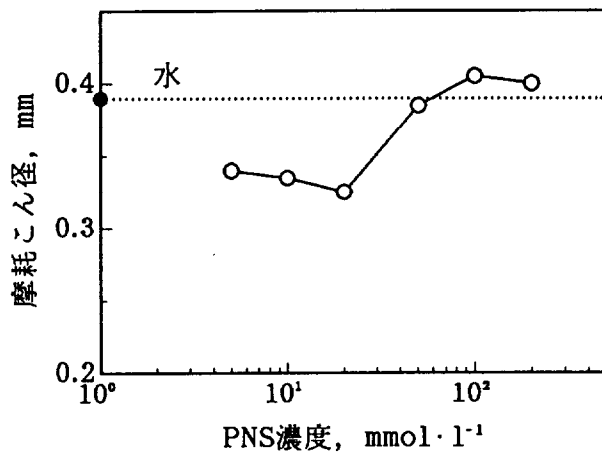
以上の結果から、新生面摩擦という条件下で水系潤滑剤が有効に作用するためには、試料液が良好な界面活性性能（ぬれ性、浸透性）を有し、かつ不溶解成分が液中に安定に存在していることが必要であると結論される。また、可溶化



(a) 試料液性状



(b) 新生面摩擦



(c) 繰返し摩擦

図5.3 StCaの摩擦防止効果

されにくい（低濃度のPNSでは安定に分散されない）ものほど、可溶化が進んだ状態でなければ十分な摩擦防止効果を発揮できないことも確認された。

繰返し摩擦（各図(c)）については、PNSが低濃度でも不溶解成分の分散状態が比較的安定であるStNaとStCaでは、濁度が大きくても摩擦防止効果が現れている。新生面摩擦の場合とは異なる結果であり、摩擦面の性状が潤滑剤の働きに大きく関与していることが窺える。

なお、いずれの潤滑成分でも、新生面摩擦、繰返し摩擦とも、PNSが高濃度になると摩擦は再び増大し、中には水よりも大きな値となるものもある。この

理由については後節で検討を行う。

### 5.3.2 摩擦係数に及ぼす濁りの影響

摩擦係数の測定結果を図5.4, 図5.5に示す。摩耗の場合とはかなり様相が異なっている。

新生面摩擦（図5.4）では、いずれの潤滑成分の摩擦低減効果もさほど良好とはいえない。StHとStCaで、摩耗が水よりも増大したPNS高濃度域で摩擦係数が若干低めの傾向となっているだけである（図5.2(b), 図5.3(b)）。

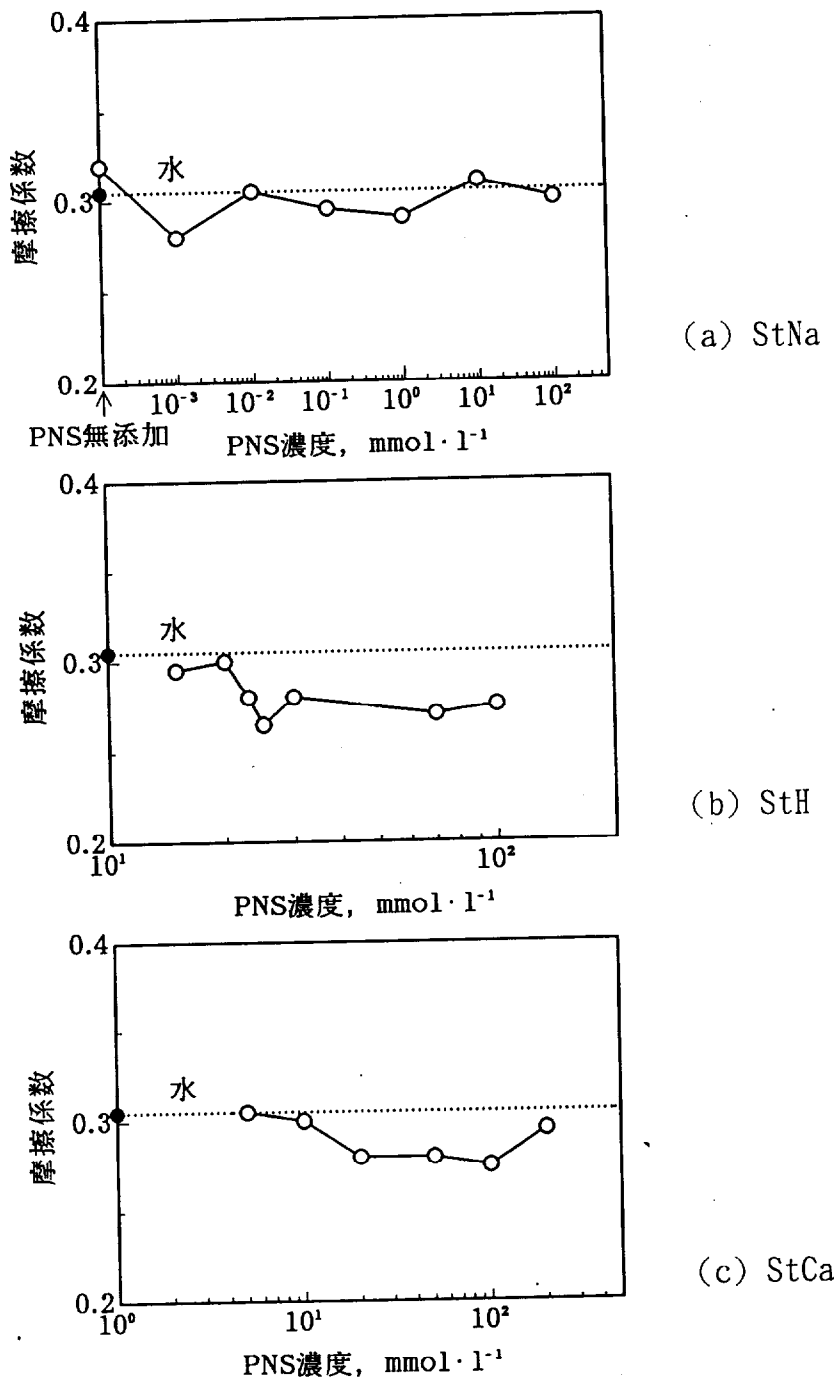
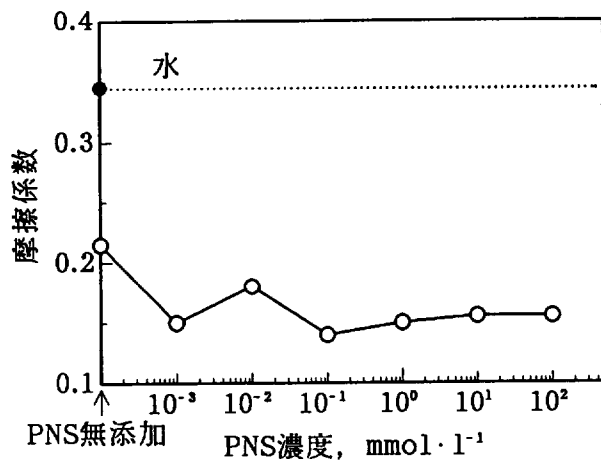
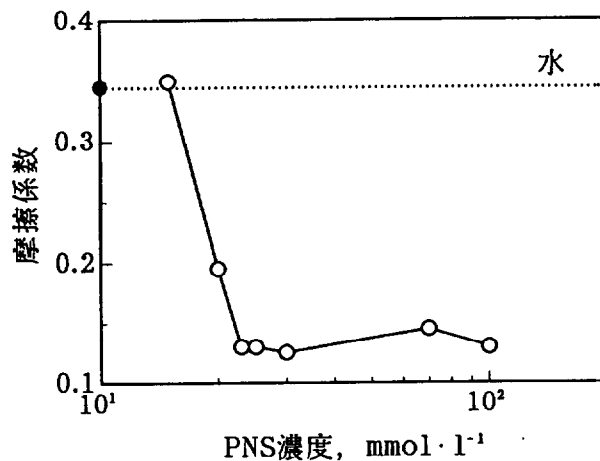


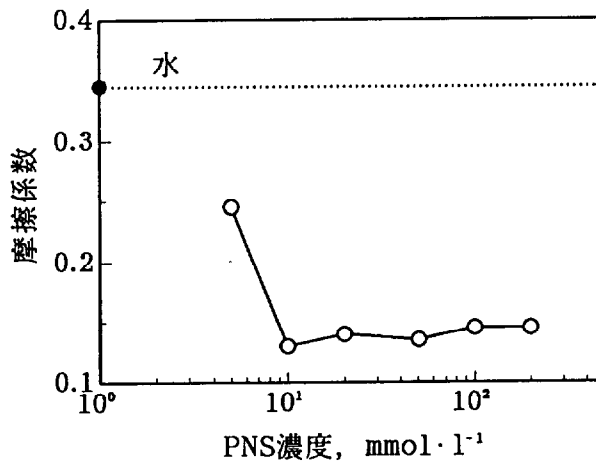
図5.4 新生面摩擦における摩擦低減効果



(a) StNa



(b) StH



(c) StCa

図5.5 繰返し摩擦における摩擦低減効果

一方、繰返し摩擦（図5.5）では、StHが分離しているPNSの低濃度域を除けば、全ての試料液で摩擦係数は水よりも大幅に減少している。

各潤滑成分の摩擦低減効果は基本的には吸着膜の形成による境界潤滑性能に負うところが大きいものと思われる。ただし、そこに界面活性剤が存在するとその影響も無視できなくなる。新生面摩擦、繰返し摩擦とも、PNS高濃度域で摩耗が増えているにもかかわらず摩擦係数がそれとともに増加しない理由は次のように考えられる。

PNSは難水溶性の潤滑成分を可溶化し摩擦面への浸透を助けるが、それは反

面で潤滑成分の摩擦面への吸着性を阻害することにもなる。またPNSのミセルには、一般の洗剤のように付着物の親水性を高めて液中に溶出させる働きも予想される。高濃度のPNSによって潤滑成分の吸着量が減れば摩擦や摩耗は増えるが、同時に吸着膜の溶出も促進されるのであれば、それは腐食的な性格をもち摩擦係数を低下させることになる。PNS高濃度域での摩擦係数において、このような相反する働きが同時に現れたものと解釈される。なお、この点については本章の最後に確認実験を行う。

### 5.3.3 被削材の仕上げ面あらさと潤滑性能

添加剤の不溶解成分が潤滑に及ぼす影響について議論する際には摩擦面のあらさも無視できない。そこで被削材の仕上げ面あらさを変化させることにより、その点の検討を試みた。

これまで用いてきた工具はすくい角が $10^\circ$ のものであった。そこですくい角が $0^\circ$ と $35^\circ$ のものを試作し、これを用いて切削を行ったところ、表5.2に示すようにあらさを3通りに変化させることが可能となった。試験片のあらさは全て $R_{max}2\mu m$ である。

表5.2 工具のすくい角と仕上げ面あらさ

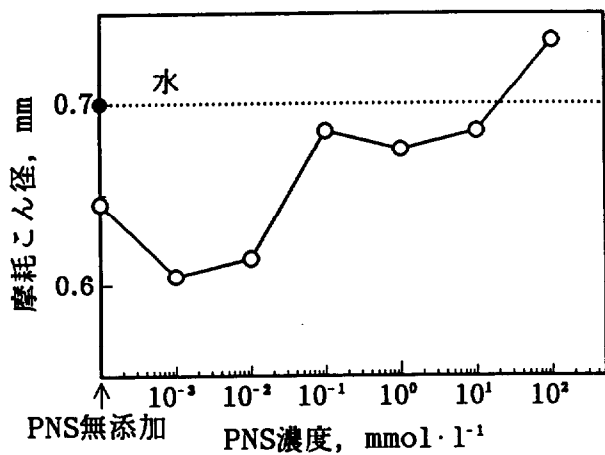
工具の すくい角, $^\circ$	仕上げ面あらさ, $\mu m$		
	切削方向 $R_{max}$	直角方向 $R_{max}$	切削方向 $R_a$
0	16	17	3
10	6	4	0.5
35	2	2	0.5

仕上げ面あらさを変化させて行った摩擦試験の結果を図5.6~5.9に示す。

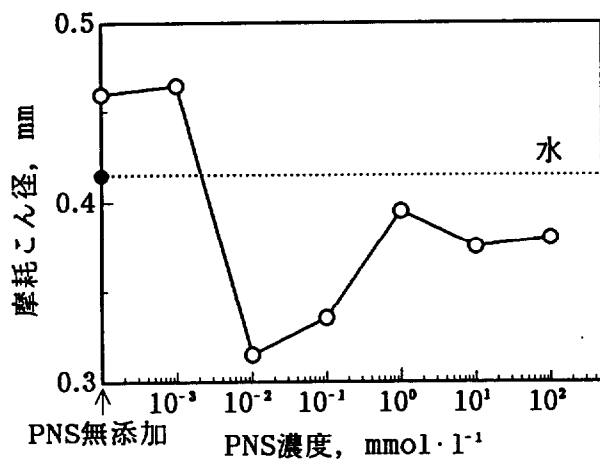
まず摩耗について考える。図5.6は新生面摩擦におけるあらさの影響について示したものである。各あらさ条件とも、StNaが最大の摩耗防止効果を発揮するPNSの濃度域が存在する。そしてそれは、 $R_{max}16\mu m$ では $10^{-3}\sim 10^{-2}mmol/l$ 、 $R_{max}6\mu m$ では $10^{-2}\sim 10^{-1}mmol/l$ 、 $R_{max}2\mu m$ では $1mmol/l$ 付近というように、仕上げ面あらさが小さいほどPNSの高濃度側に移行する。

PNS $10^{-3}\sim 10^{-2}mmol/l$ は液の表面張力が高い領域であるが(p.52, 図5.1), あらさが大きければ液の浸透作用が不十分でもStNaは結晶状態のまま摩擦面に容易に浸入できるのであろう。結晶は摩擦面近傍で摩擦熱によって溶解し、試料液はStNaの高濃度溶液に変化するものと考えられる。

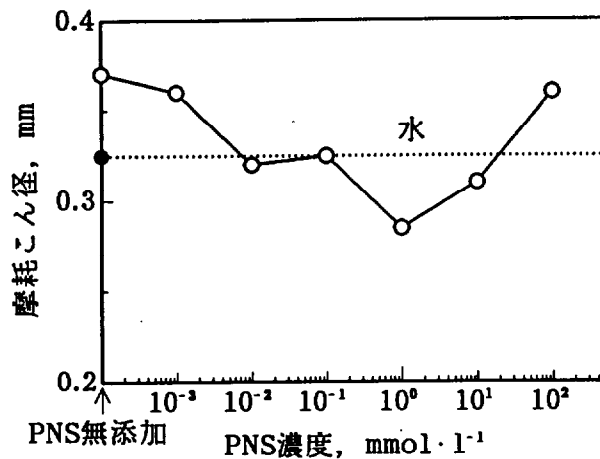
一方、 $R_{max}6\mu m$ と $R_{max}2\mu m$ の場合は、PNSが $0\sim 10^{-3}mmol/l$ の低濃度域で水よりも摩耗が増大している。あらさが小さい条件下では摩擦面間も狭くなり、潤滑液の浸入が困難になることが予想される。したがってStNaの結晶は摩擦面の入口付近に蓄積しやすくなり、スターベーションなどを引き起こす可能性が高くなる。第3章の図3.2(c)(p.23)で示したように、摩耗が促進されている場



(a) Rmax16 μm



(b) Rmax6 μm



(c) Rmax2 μm

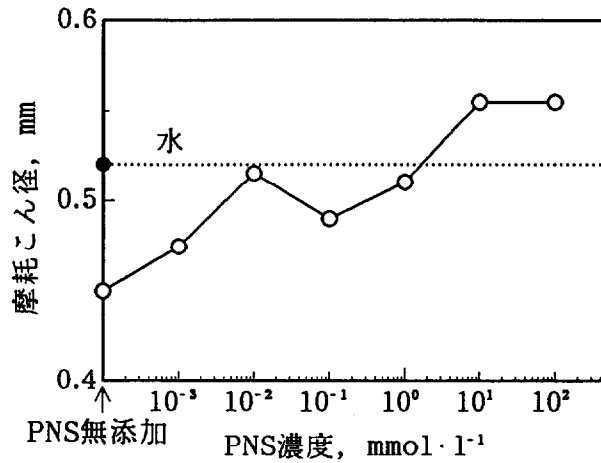
図5.6 StNaの摩耗防止効果に対するあらさの影響 (新生面摩擦)

合の摩擦面を観察すると熱疲労を思わせる様相が見られることが多い。油膜切れが摩擦条件を一層過酷にし、それがさらにレビンダー効果や腐食作用による異常摩耗を誘発しているものと解釈される。

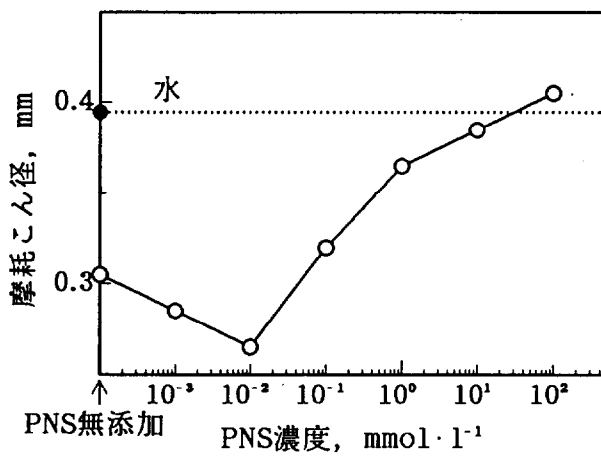
不溶解状態にある潤滑成分が有効に作用できるか否かは摩擦面のあらさと密接な関係にあることが明らかになった。難水溶性の添加剤を用いる場合、摩擦

面のあらさと試料液の浸透性を考慮した上で実用に供することが肝要である。

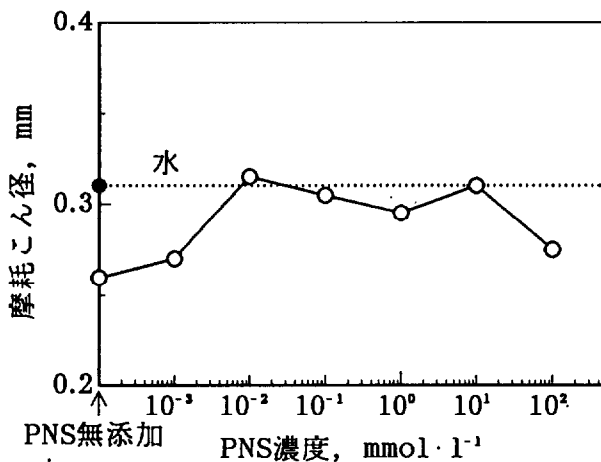
新生面摩擦に対し、繰返し摩擦（図5.7）では不溶解成分の効果とあらさとの関係が不明瞭である。その理由としては、摩擦中に仕上げ面あらさが変化することが挙げられる。実験終了時の被削材の摩擦部分のあらさを測定したところ、PNS濃度とはほとんど無関係に、実験開始時のあらさがRmax16  $\mu\text{m}$ の場合は



(a) Rmax16  $\mu\text{m}$



(b) Rmax6  $\mu\text{m}$



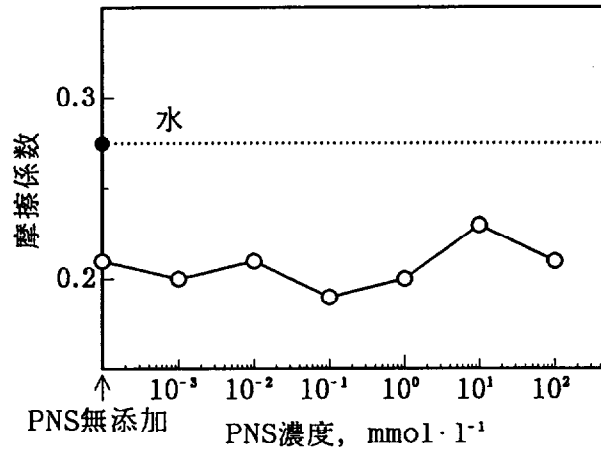
(c) Rmax2  $\mu\text{m}$

図5.7 StNaの摩耗防止効果に対するあらさの影響（繰返し摩擦）

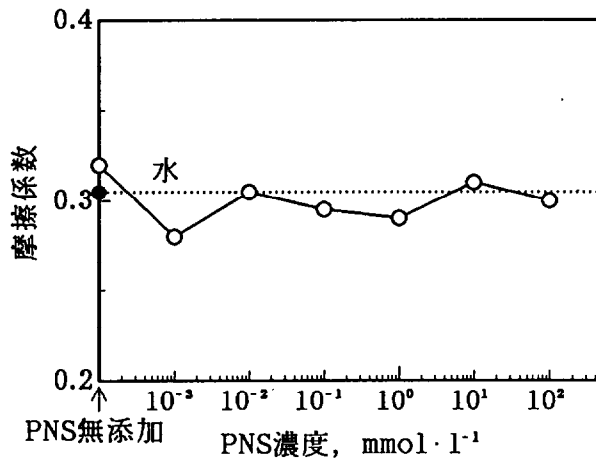


6  $\mu\text{m}$ ,  $R_{\text{max}}6 \mu\text{m}$ と $R_{\text{max}}2 \mu\text{m}$ の場合はそれぞれ4  $\mu\text{m}$ となっていた。 $R_{\text{max}}6 \mu\text{m}$ の場合のみ新生面摩擦とよく似た形状の摩耗曲線が得られたのは、他のあらか条件と比べて摩擦中のあらか変化の割合が小さかったためと考えられる。

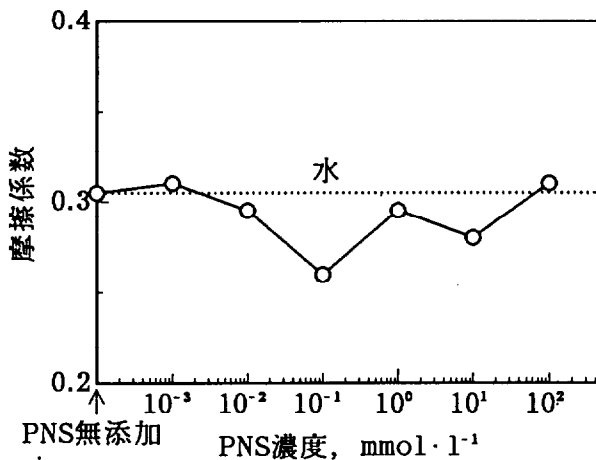
なお、摩擦係数（図5.8, 図5.9）については前項の図5.4, 図5.5と同様に、新生面摩擦、繰返し摩擦ともPNS濃度の影響はほとんど認められなかった。



(a)  $R_{\text{max}}16 \mu\text{m}$

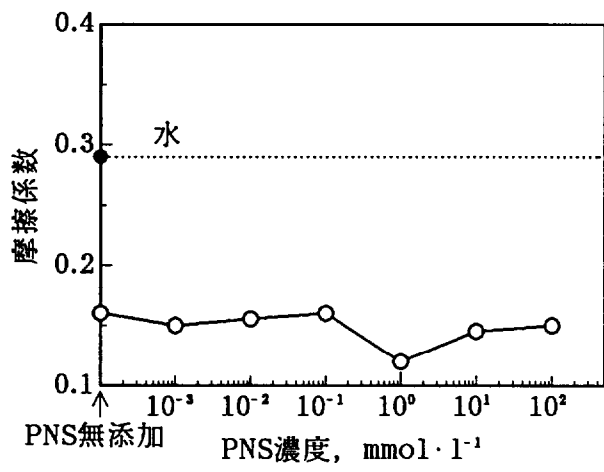


(b)  $R_{\text{max}}6 \mu\text{m}$

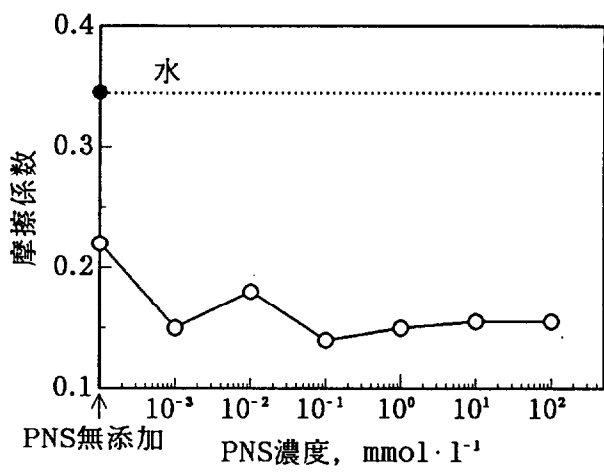


(c)  $R_{\text{max}}2 \mu\text{m}$

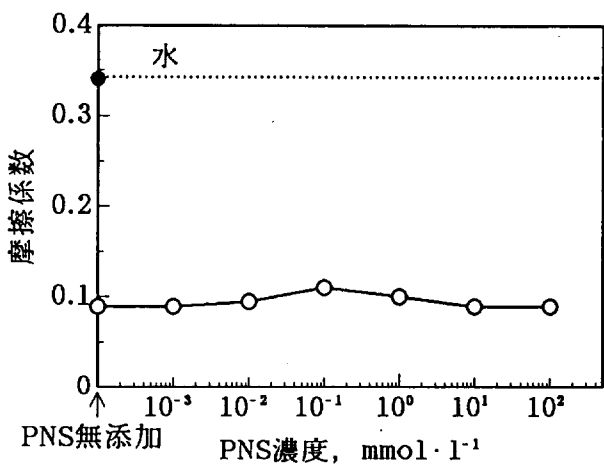
図5.8 StNaの摩擦低減効果に対するあらかの影響（新生面摩擦）



(a) Rmax16 μm



(b) Rmax6 μm



(c) Rmax2 μm

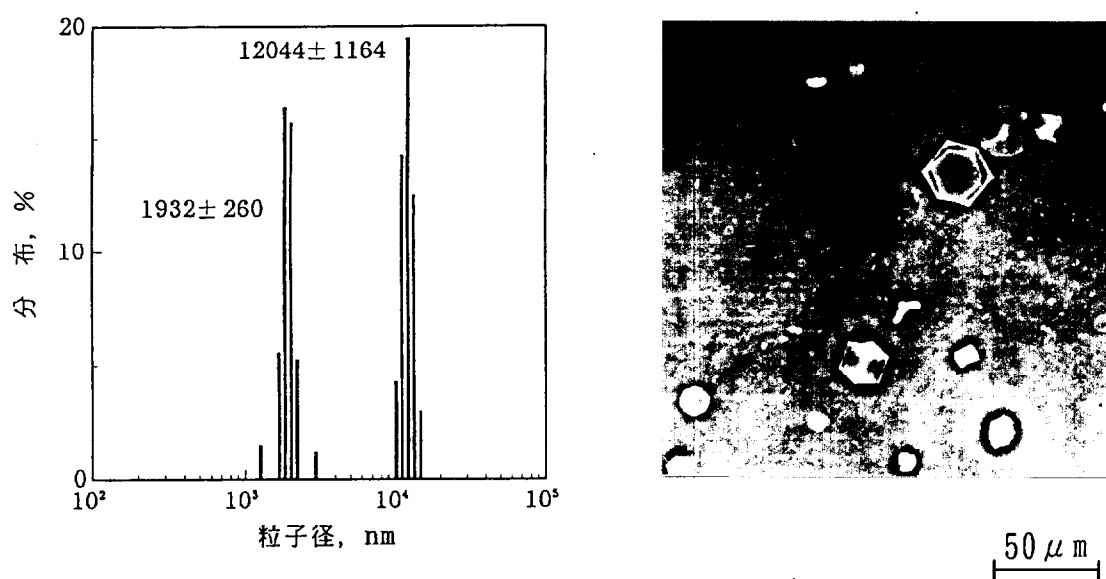
図5.9 StNaの摩擦低減効果に対するあらさの影響（繰返し摩擦）

さて、不溶解成分の効果について以上のような結果が得られたところで、StNaの結晶の大きさを調べてみた。測定には動的光散乱法を応用したレーザー粒径解析システム（大塚電子(株)製LPA3000）を用いた。この装置は本来エマルジョンなどの球状粒子の粒径を測定するために開発されたものである。したがって、板状を呈するStNaの結晶の寸法測定には大きな誤差が含まれる恐れが

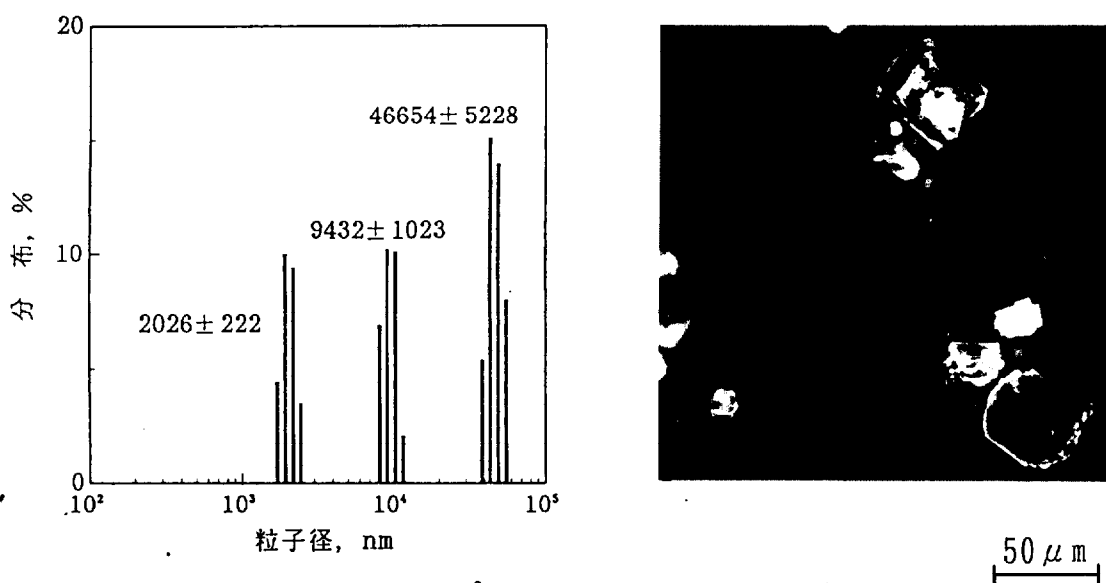
ある。そこで念のため、光学顕微鏡での目視観察によって各結晶粒子の寸法のオーダーに誤りが無いことを確認した。

濁度の高い代表的な2つの試料液の測定例を図5.10に示す。(a)の水にStNaを添加した場合は、粒径約 $2\mu\text{m}$  (数平均粒径 $1932\text{nm} \pm$  標準偏差 $260\text{nm}$ )と $12\mu\text{m}$  ( $12044 \pm 1164\text{nm}$ )のところにピークが現れている。このように複数のピークが見られるのは、適当な大きさに成長したStNaの板状結晶同士が優先的に凝集してさらに大きな凝結体を作るためであろう<sup>9)</sup>。(b)のPNS $10^{-2}\text{mmol/l}$ とStNaを併用した場合には粒径が $50\mu\text{m}$ に近い結晶 ( $46654 \pm 5228\text{nm}$ )も認められる。

摩擦面のあらさよりもはるかに大きなこれらの結晶が果たしてPNSの浸透作用によって実際に潤滑に寄与し得るのかどうかを次項で検討した。



(a) PNS  $0\text{mmol/l}$  + StNa  $1\text{mmol/l}$



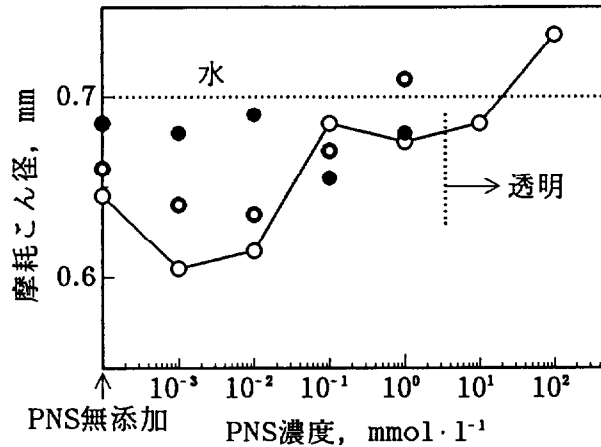
(b) PNS  $10^{-2}\text{mmol/l}$  + StNa  $1\text{mmol/l}$

図5.10 不溶解成分の粒径分布

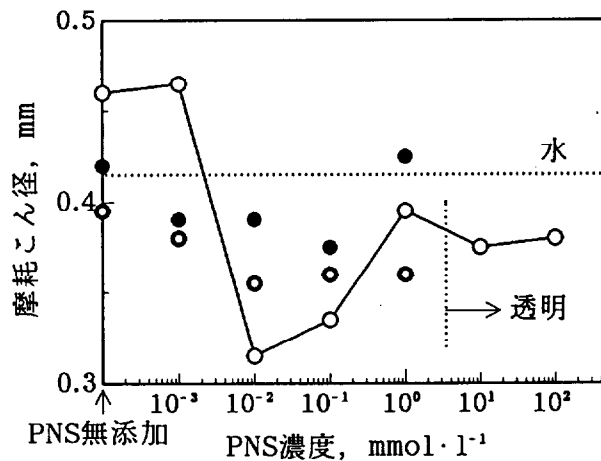
### 5.3.4 不溶解成分の潤滑性能

濁りの認められる試料液を、 $10\mu\text{m}$ または $1\mu\text{m}$ のメンブランフィルタで吸引ろ過し、そのろ液を用いて摩擦試験を行った。潤滑性能の評価は、前項であらさの影響が明瞭に現れた新生面摩擦における摩耗防止効果により行った。

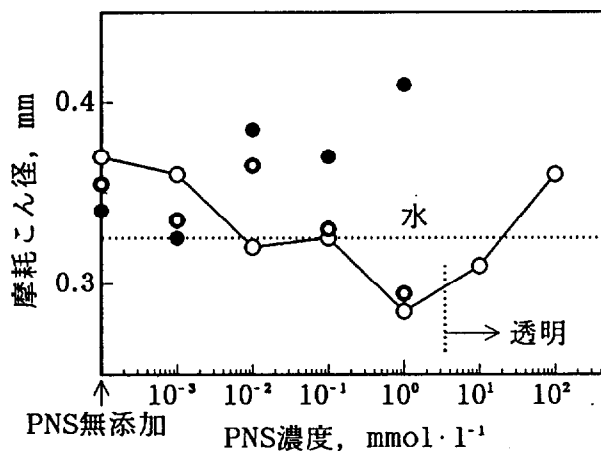
結果を図5.11に示す。データに若干のばらつきはあるが、各あらしごとに以下のような傾向が認められた。



(a)  $R_{\text{max}}16\mu\text{m}$



(b)  $R_{\text{max}}6\mu\text{m}$



(c)  $R_{\text{max}}2\mu\text{m}$

● :  $1\mu\text{m}$ フィルタでろ過, ◎ :  $10\mu\text{m}$ フィルタでろ過, ○ : ろ過せず

図5.11 不溶解成分の摩耗防止効果 (新生面摩擦)

Rmax16  $\mu\text{m}$ の場合、ろ液の摩耗防止効果はろ過前と比べて減少している。その度合いはフィルタの目が細かいほど大きい。Rmax6  $\mu\text{m}$ では、ろ過操作によってPNS濃度が $10^{-3}\text{mmol/l}$ 以下での摩耗促進作用が消失している。むしろ若干ではあるが、水よりも摩耗を減少させる傾向にある。ただしPNS $10^{-2}\text{mmol/l}$ 以上では、ろ過によって摩耗防止効果は低下している。Rmax2  $\mu\text{m}$ でも、PNS低濃度での摩耗促進作用の減少はRmax6  $\mu\text{m}$ の場合と同様である。すなわち、StNaの摩耗防止効果は結晶化によって妨げられていたことになる。このように同じ不溶解成分でも、あらさの違いによって潤滑性能を発揮する場合とそうでない場合とに分かれたことより、その潤滑機構は次のように説明される。

ろ過によって不溶解成分が除去されても溶解しているStNa濃度に変化はないはずである。したがって、摩擦面のあらさが大きい場合に、ろ過によって試料液の潤滑性能が低下する現象は、StNaの結晶が直接摩擦面に浸入して効果を発揮することを物語っている。一方、あらさが小さい場合には、不溶解成分は摩擦面の入口付近に堆積してスターベーションを起こすのであろう。ろ過によって潤滑性能が向上するのはそのような弊害が解消されるためと考えられる。

不溶解成分の効果については、液の界面活性能も重要な役割を担っている。Rmax6  $\mu\text{m}$ の場合、PNS $10^{-2}\text{mmol/l}$ 以上でろ液の摩耗防止効果が低下していることより、試料液の表面張力が低くて（p. 52, 図5.1）浸透性が良好な領域では不溶解成分も潤滑効果に直接寄与することが確認された。

なお、Rmax2  $\mu\text{m}$ の場合、1  $\mu\text{m}$ フィルターを通したろ液がPNS $10^{-2}\sim 1\text{mmol/l}$ で摩耗を促進している。ろ液によるこうした現象がRmax2  $\mu\text{m}$ という条件で顕著にあらわれた理由については次のように推論される。

本実験のような水系潤滑では、鉱油系基油がもつ通常の流体効果は期待できない。したがって、摩擦面のあらさが小さいことは単に潤滑剤の供給不良をもたらすだけの要因となる。ろ過によってスターベーションの問題が解消されたとしても、試料液中のStNaの総量も減少するため十分な境界潤滑性能を発揮することは困難となる。何らかの理由で、後述するPNSによる摩耗促進作用の方が顕著に現れたのではないかと思われる。

### 5.3.5 ステアリン酸ナトリウムの吸着に及ぼす界面活性剤の影響

#### 5.3.5.1 吸着量の測定

本章で摩擦試験に用いた各潤滑成分は、PNSによって可溶化された後、PNS濃度がさらに増大するにつれてその摩耗防止効果が減少するという共通の特性を示した。これは多量のPNSミセルによって潤滑成分の水中の安定性が向上し、摩擦面への吸着が妨げられるためと推察された。そこでPNSがStNaの吸着挙動に及ぼす影響について調べてみた。

試料液50mlに酸化鉄粉（ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 平均粒径2  $\mu\text{m}$ ）3gを加えて100 $^{\circ}\text{C}$ で1時間加熱（還流）する。鉄粉をろ別後、ろ液中のStNa濃度を測定し、加熱前の試料液中のStNa濃度との差を吸着量とした。濃度測定には陰イオン界面活性剤の定量法として知られるアルカリ分相滴定法<sup>10)</sup>を応用した。これは陰イオン界面

活性剤 (StNa) 水溶液/溶剤系に対して陽イオン界面活性剤 (塩化ベンゼトニウム) を用いて滴定を行う方法で、水溶性の指示薬 (プロモクレゾールグリーン) が過剰の陽イオン界面活性剤とキレートを形成し、油溶性になって溶剤層に移る性質を利用した手法である。酸化鉄粉はトルエンでソックスレー洗浄し、約200°Cで減圧加熱乾燥後使用した。

実験結果を図5.12に示す。PNS濃度が1mmol/lを越えるあたりからStNaの吸着量は急激に低下している。摩擦面に吸着膜を形成させる場合、界面活性剤による可溶化がその障害となることが明らかになった。図5.1(a) (p. 52) に示したとおり、PNS1mmol/lはほぼ臨界ミセル濃度に相当する領域である。このことは、PNSによるStNaの吸着阻害の原因が単分子同士の競争吸着ではなく、ミセルが関与するものであることを示唆している。

本実験における可溶化系は、被可溶化体であるStNaが極性化合物であるため、形成されるミセルはPNSとStNaとの複合ミセル (柵層浸透型) から成るものと推定される<sup>11-12)</sup>。したがって表面吸着型のミセルの場合とは異なり、被可溶化体は摩擦面と直接接触する機会が少なく、吸着膜を形成しにくい環境下におかれることになるものと思われる。ミセルの構造に関する詳細な考察は後章で改めて行う。

上記の結果から、過剰なPNSの存在がStNaの潤滑効果を損なう恐れのあることが示唆されたわけであるが、それだけではPNSが摩耗を積極的に促進する理由としては不十分であろう。第3章での摩擦試験では、PNSは単独では摩耗に対してほとんど影響を及ぼさないという結果が得られていた (p. 28, 図3.7)。

そこで、鋼の表面に形成された化学吸着膜、すなわちステアリン酸鉄に対するPNSの影響について調べてみた。

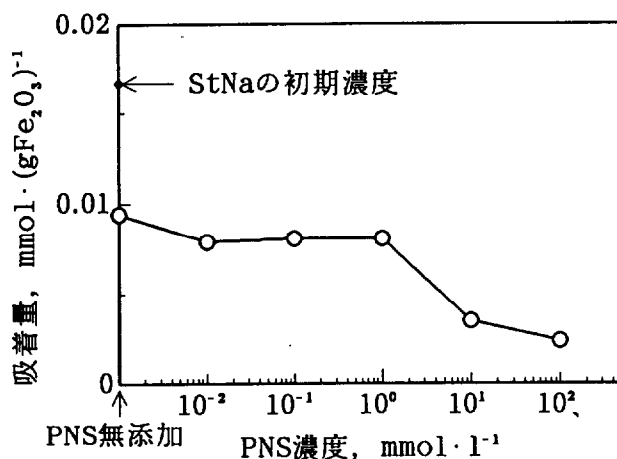


図5.12 吸着実験結果

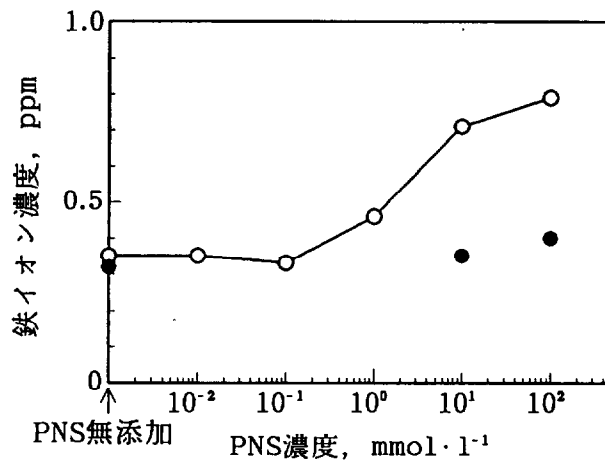
### 5.3.5.2 吸着膜脱離量の測定

表面にあらかじめステアリン酸鉄を形成させた酸化鉄粉をPNS溶液中で加熱し、脱離あるいは溶出する全鉄量を測定した。実験手順は次のとおりである。

ステアリン酸濃度80mmol/lのヘキサデカン溶液50mlを作り、これに酸化鉄粉5gを入れ、100～120℃で2時間加熱する。鉄粉を取り出しベンゼンによる超音波洗浄後、減圧乾燥させる。IR分析により吸着膜がステアリン酸鉄であることを確認した。これを0.5g採り、所定のPNS溶液50mlに加えて1時間加熱（還流）する。鉄粉をろ別後、ろ液中の全鉄量を通常のコオシアン酸塩比色法<sup>13)</sup>により3価の鉄イオンとして定量した。

実験結果を図5.13に示す。PNS1mmol/l (cmc) あたりから鉄イオン濃度は増大し始める。ステアリン酸を吸着させていない鉄粉では、高濃度のPNS溶液中でも鉄イオン濃度はPNS無添加の場合とほとんど変わらない（図中●印）。したがって、吸着処理を施した鉄粉を用いた際に検出される鉄イオンは吸着膜に起因することになる。ステアリン酸鉄の炭化水素鎖部がPNSミセルの疎水基間に取り込まれ、複合ミセルとなって試料液中に脱離したものと推察される。

図5.12と図5.13の結果は、摩擦試験においてPNSによって可溶化された潤滑成分が摩耗を促進した現象を矛盾なく説明し得るものである。



(● : 未反応酸化鉄粉使用時)

図5.13 吸着膜脱離実験結果

## 5.4 結言

難水溶性脂肪酸塩の不溶解成分の潤滑性能について、界面活性剤による浸透性向上作用と摩擦面のあらかさの影響との両面から検討を行った。得られた知見を以下にまとめる。

(1) 摩擦面のあらかさが大きい場合、StNaは完全に溶解していない状態でも、PNSによって液の浸透性が改善されると優れた摩耗防止効果を発揮した。不溶

解成分をろ別すると潤滑効果が減少したことより、不溶解成分が直接潤滑に寄与していることが明らかになった。

(2) 摩擦面のあらかさが小さい場合、StNaの不溶解成分は摩耗を促進し、PNSによる可溶化が進むと摩耗防止効果が現れるようになった。不溶解成分の働きは摩擦面のあらかさと密接な関係のもとに現れることが明らかになった。

(3) 上記(1)(2)のような傾向は、摩擦面のあらかさが経時変化しない新生面摩擦試験においてのみ認められた。

(4) 多量のPNSを用いなければ水中に分散することすら困難であるStCaの場合、不溶解成分が安定に存在する領域で最大の潤滑効果を発揮した。しかし親水性がさらに小さいStHでは、可溶化された状態で最大の潤滑効果を示した。不溶解成分の働きについては、液中での安定性が重要な因子となることが示唆された。

(5) 静的な条件下での吸着実験によって、過剰なPNSの使用が吸着膜の形成を妨げるばかりでなく、形成された吸着膜の脱離をも促進することが明らかになった。界面活性剤を潤滑添加剤と併用させるに際しては、摩擦条件に応じて最適使用量を選定することが肝要であると結論される。

#### 参考文献

- 1) 小野肇・益子正文・岡部平八郎：トライボロジスト, 38, 10(1993)911.
- 2) S. G. Daniel: Trans. Faraday Soc., 47, 12(1951)1345.
- 3) 水渡英二・荒川正文・荒川照：日本化学雑誌, 75, 6(1954)596.
- 4) 安部郁夫：表面, 22, 10(1984)568.
- 5) I. Traube: Ann. Chem., 265(1891)27.
- 6) J. Powney & C. C. Addison: Trans. Faraday Soc., 34(1938)372.
- 7) JIS K 0101-1979 p. 13.
- 8) J. W. McBain, K. J. Lissant: J. Phys. Colloid Chem., 55(1951)655.
- 9) 北原文雄・古澤邦夫：分散・乳化系の化学, 工学図書(1979)140.
- 10) M. Bares: Tenside, 6(1969)312.
- 11) H. B. Klevens: Chem. Reviews, 47, 1(1950)1.
- 12) W. D. Harkins & R. Mittelman: J. Colloid Sci., 4, 4(1949)367.
- 13) 無機応用比色分析編集委員会：無機応用比色分析2, 共立出版(1974)345.



## 第6章 ステアリン酸ナトリウムの可溶化形態と潤滑性能<sup>1)</sup>

### 6.1 緒言

非水系における直鎖脂肪酸の潤滑性能を左右するものは、極性基による吸着力とアルキル基間の凝集作用である。アルキル鎖長がある程度長くなければ、形成される吸着膜は十分な荷重支持効果を発揮し得ない<sup>2-5)</sup>。しかし、脂肪酸を水系で用いる場合には、長鎖のアルキル基の存在は脂肪酸自身の水への溶解性を低下させることになり、添加剤として使用することを困難にしている。

前章までに、鋼の切削新生面が関与する摩擦におけるステアリン酸ナトリウム (StNa) の潤滑作用に及ぼす界面活性剤の影響について検討を重ねてきた。StNaは水に対する溶解性に劣るため濃度が上げられず、単独では十分な潤滑効果を発揮することができない。高濃度にすれば結晶が析出してしまう。そこで、このような難水溶性の潤滑添加剤に、浸透性向上作用に優れるポリオキシエチレンアルキルエーテル系の非イオン界面活性剤 (PNS) を併用したところ、試料液は濁りのある状態でも良好な潤滑性能を発揮するようになった。ところが、StNaが過剰のPNSによって可溶化されると潤滑性能はかえって低下した。これはStNaが液中に安定に存在するようになり、摩擦面への吸着量が減少するためではないかと推察された。静的な条件下での脂肪酸の固体表面への吸着性が可溶化によって低下する例は既に報告されているが<sup>6)</sup>、そのような作用は可溶化形態、すなわち複合ミセルの構造<sup>7-11)</sup>と密接に関連しているはずである。

本章では、界面活性剤の構造がStNaの可溶化形態および潤滑性能に与える影響について検討を行った。

### 6.2 実験方法

#### 6.2.1 摩擦試験

前章と同様の条件で摩擦試験を行った。試料の潤滑性能は摩耗防止効果によって判定した。

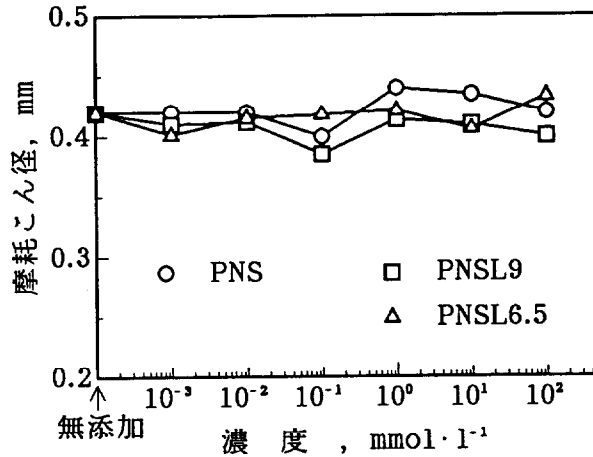
#### 6.2.2 試料

実験に用いた試料を表6.1に示す。全て高純度工業用製品またはJIS1級以上の試薬を未処理のまま用いた。以降の本文中では、それぞれの化合物を表中の略称で記すものとする。

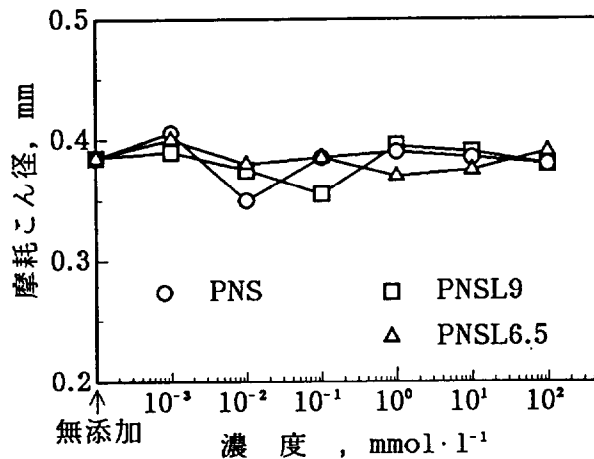
PNSL6.5はラウリルアルコールの末端にエチレンオキサイドを平均6.5モル付加したものである (6~7モルの混合物)。付加モル数がこれ未満であると水溶性が消失する。PNSL9は同じくエチレンオキサイドを9モル付加したものである。分岐構造を有するPNSとの構造的な違い、およびエチレンオキサイドの付加モル数の影響について明らかにすることを目的として選定した。

LauNaとOleNaは通常、水系潤滑において一種の油性向上剤として用いられる。いずれも分子中に強い親水基 (カルボン酸イオン) と疎水基 (アルキル基) を有する両親媒性物質である。このため、両者は界面活性剤としての能力も備え





(a) 新生面摩擦



(b) 繰返し摩擦

図6.1 非イオン界面活性剤単独での摩耗防止効果

以上を確認のうえ、界面活性剤とStNaとの併用実験を試みた。StNa1mmol/l に対してPNSL6.5またはPNSL9を0~100mmol/lの範囲で変化させて摩擦試験を行った。結果を図6.2、図6.3に示す。両図とも(a)が試料液の性状、(b)(c)が摩擦試験の結果である。(b)(c)中に点線で記したデータは、添加剤を何も含まない水を用いた場合の摩耗量を示している。

図6.2、図6.3とも全体の傾向はよく似ている。例えばPNSL6.5の場合、新生面摩擦(図6.2(b))では、PNSL6.5の濃度が1mmol/lまでは摩耗は徐々に減少してゆくが、それ以上の高濃度になると摩耗は再び増大する。試料液の性状(図6.2(a))を見ると、この濃度域が濁度が急激に低下する(すなわちStNaが可溶化され始める)領域であることがわかる。繰返し摩擦(図6.2(c))では、PNSL6.5の低濃度域からStNaの摩耗防止効果が認められるが、StNaの可溶化が始まると摩耗はやはり増大する。

同様の傾向は、図6.3のPNSL9の場合だけでなく、前章でPNSを用いて行った実験でも認められた(p.52, 図5.1)。

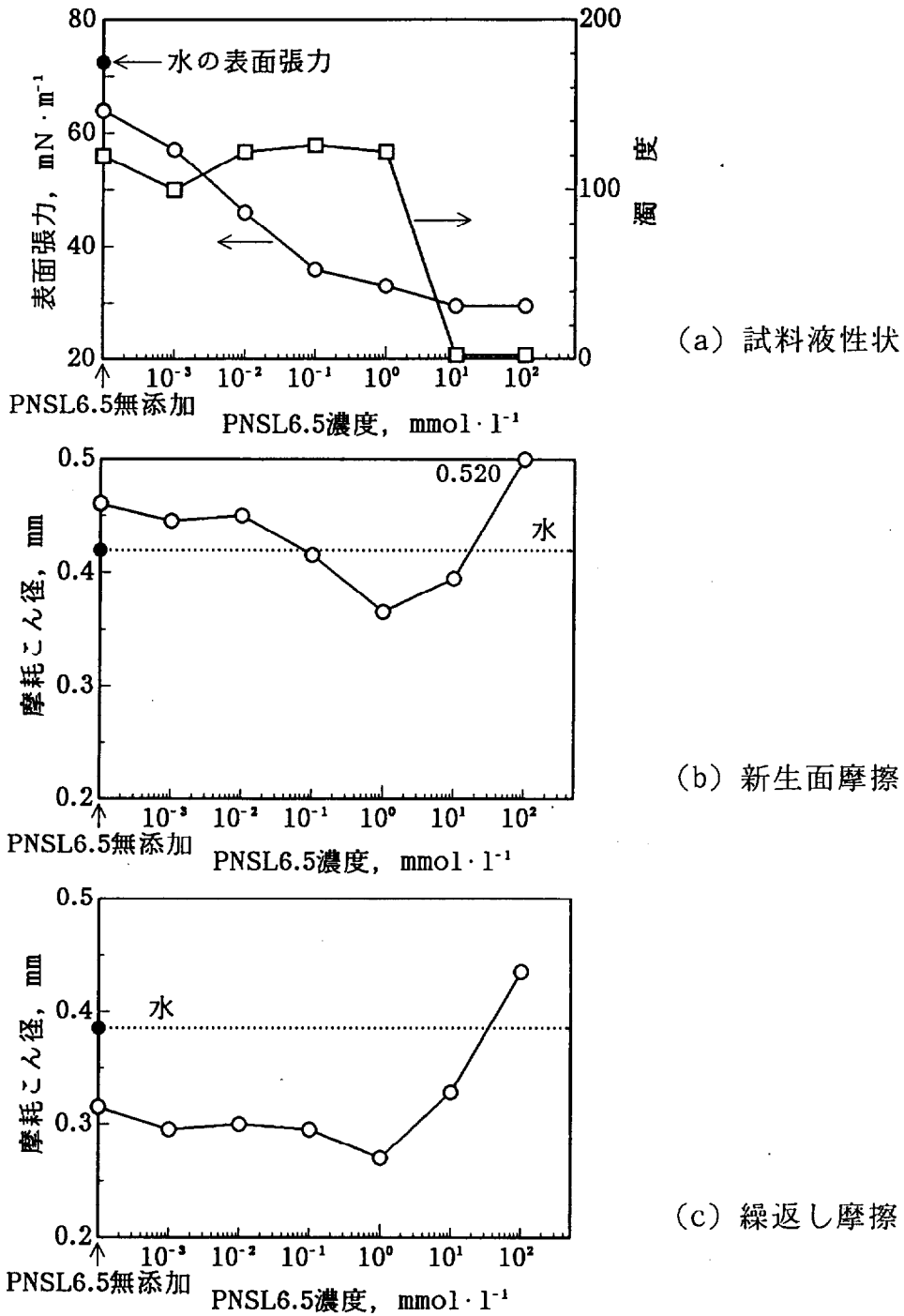
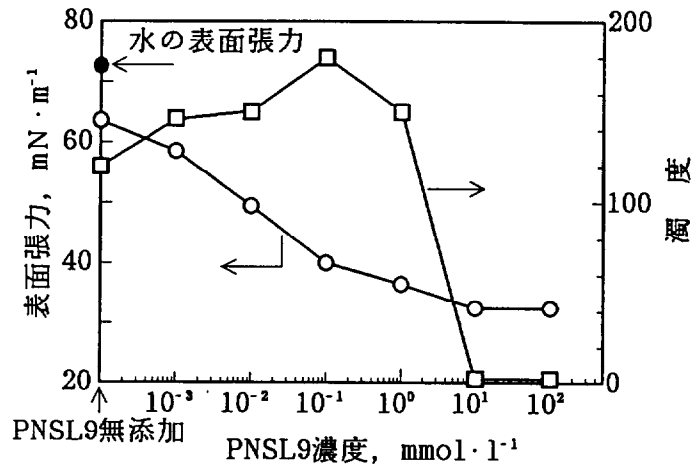


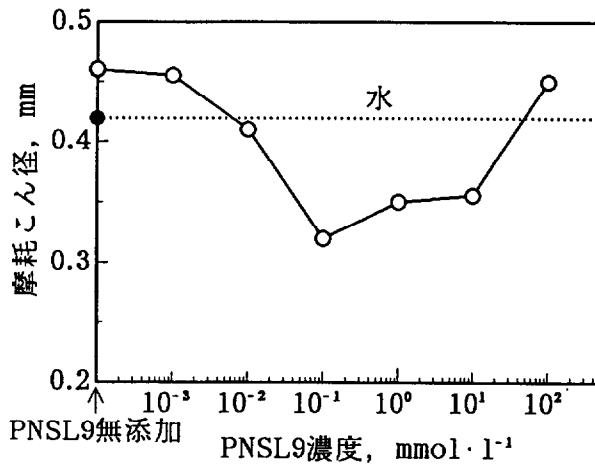
図6.2 StNaの摩擦防止効果 (PNSL6.5と併用時)

ポリオキシエチレンアルキルエーテル系の非イオン界面活性剤 (以降, PNS型と略記する) を用いた一連の摩擦試験の結果から, それらの働きは新生面摩擦, 繰返し摩擦を問わず, 親水基 (ポリオキシエチレン基) の大きさや分子構造 (分岐の有無) などにはあまり左右されないものであることが明らかになった。

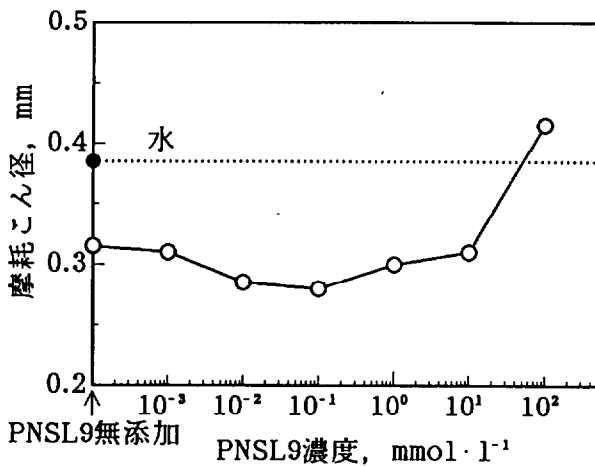
前章でも若干述べたが, PNS型界面活性剤とStNaとの併用効果の機構は次のように説明できる。



(a) 試料液性状



(b) 新生面摩擦



(c) 繰返し摩擦

図6.3 StNaの摩耗防止効果 (PNSL9と併用時)

新生面摩擦の場合、切削仕上げ面は非常に高温であり、また酸化膜もあまり形成されていないため、StNaにとっては潤滑効果を発揮しにくい状況であると考えられる。ぬれ性に劣る水は摩擦面に十分に浸透せず、このためStNaの不溶解成分は摩擦面の入り口付近に堆積し、スターベーションを引き起こす可能性も高い。これらの理由により、摩擦面は熱的な疲労、あるいはわずかに存在するStNaによるレビンダー効果などの作用を受け、摩耗が促進されるものと思われる。ここに界面活性剤を併用すると試料液の浸透性が向上し、StNaは分散状

態でも摩擦面に効率よく供給され、良好な摩耗防止効果を示すようになる。図6.2や図6.3で摩耗量が最小値を示すのが、濁度が急激に低下する直前（すなわち大きな結晶が液中に析出されている）領域であることから、そのような働きが予想される。ところがStNaが界面活性剤によって可溶化されると、StNaは試料液中に安定に存在するようになり摩擦面に吸着しにくくなる。よって摩耗防止効果は低下する。さらに界面活性剤が過剰になると、形成された吸着膜（鉄石けん）も多量の界面活性剤ミセルに取り込まれて試料液中に脱離されやすくなるため、あたかも腐食摩耗が起こっているかのように水よりも摩耗が増大することになる。

繰返し摩擦の場合は摩擦面温度は比較的低温、酸化膜も摩擦によって次第に厚くなってゆくため、界面活性剤を併用せずとも僅かなStNaで摩耗防止効果が現れるのであろう。不溶解成分の悪影響が出にくいいため、新生面摩擦で見られたような摩耗が最小となるような極小点は明瞭には認められない。界面活性剤の高濃度域で摩耗が増大してゆくのは新生面摩擦の場合と同様の理由によるものと思われる。

さてここで、ポリオキシエチレン基（親水基）の大きさに注目してみると、分子量の最も小さいPNSL6.5の場合でも炭素原子を13個と酸素原子を6.5個（いずれも平均値）含んでいる。したがって、形成されるミセルは、疎水基の構造によらず親水部が疎水部を厚く取り囲む形となり、StNaはミセル親水部の深い位置に可溶化されることになる。これがStNaの摩擦面との接触（吸着）を妨げる大きな要因となっているものと思われる。そうであるならば、親水基の小さな界面活性剤を用いることによってこの問題は解決できるはずである。想定される機構を模式的に図6.4に示す。次項では、そのような界面活性剤として水溶性の高い脂肪酸ナトリウムを用いてStNaの可溶化を試みた。

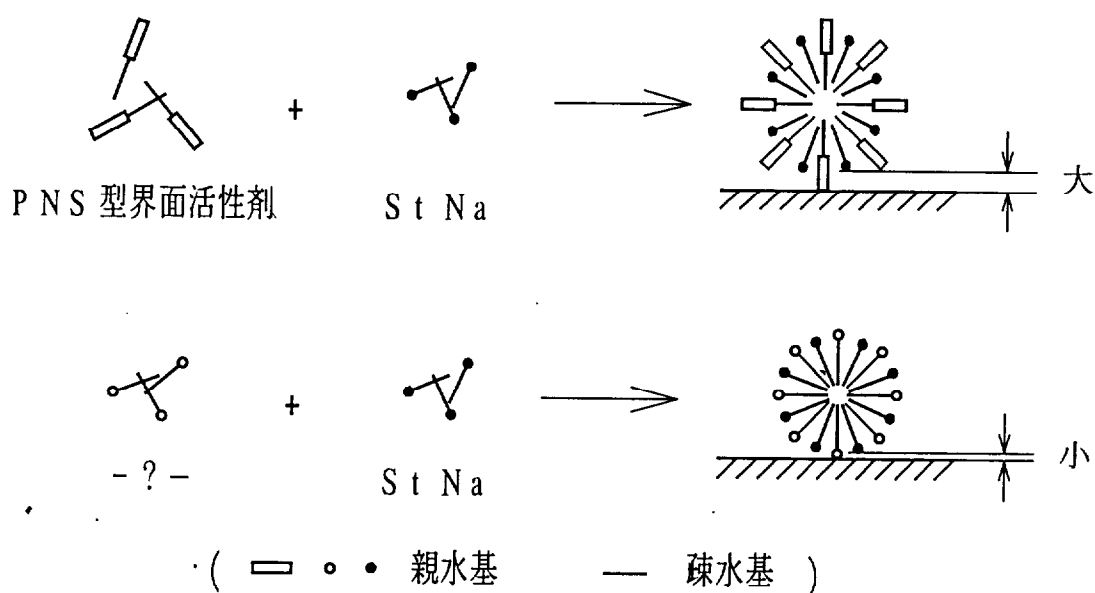
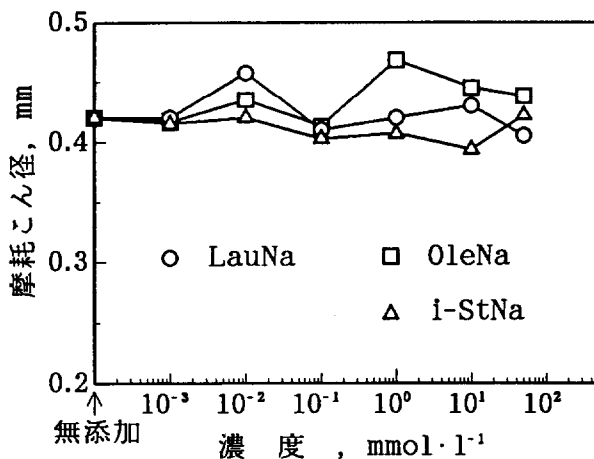


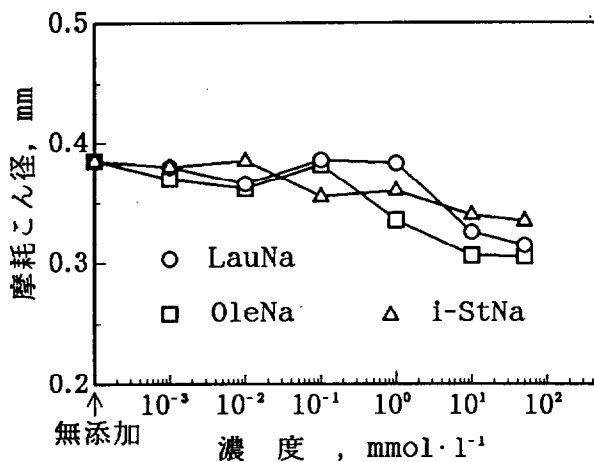
図6.4 被可溶化体の吸着に及ぼす複合ミセルの構造

6.3.2 脂肪酸ナトリウムによるステアリン酸ナトリウムの可溶化と潤滑性能  
 まず、界面活性剤として用いる各脂肪酸ナトリウムの単独での摩耗防止効果を調べてみた。結果を図6.5に示す。

新生面摩擦（図6.5(a)）では、いずれの脂肪酸ナトリウムでもほとんど摩耗防止効果がみられない。一方、繰返し摩擦（図6.5(b)）では、いずれも高濃度域で摩耗防止効果が現れている。吸着膜の形成による油性向上剤としての働きが窺える。



(a) 新生面摩擦



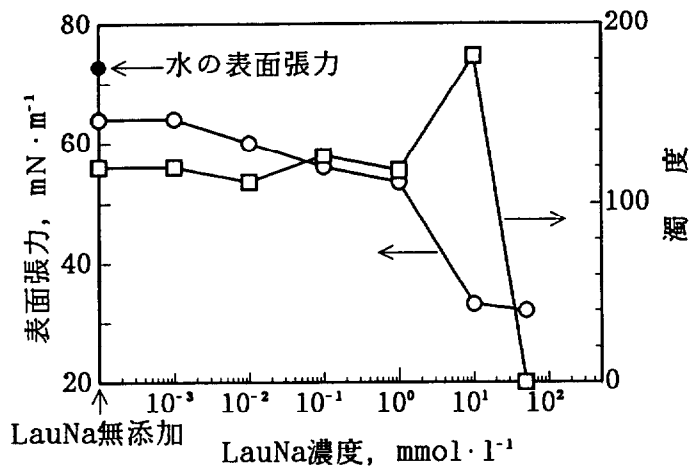
(b) 繰返し摩擦

図6.5 脂肪酸ナトリウム単独での摩耗防止効果

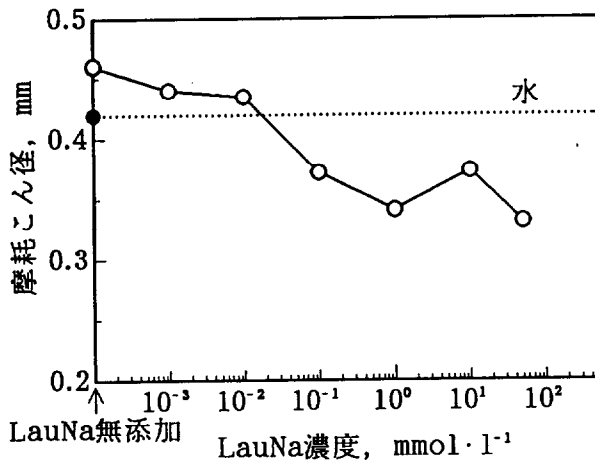
以上を確認のうえ、これらをStNa1mmol/lと併用させて摩擦試験を行った。

まずLauNaを用いた場合の結果を図6.6に示す。新生面摩擦（図6.6(b)）、繰返し摩擦（図6.6(c)）とも摩耗はLauNa濃度の増加とともに減少している。先のPNS型界面活性剤の場合との違いは、LauNaの高濃度域でStNaが可溶化されても摩耗が増大しない点である。これは次のような理由によるものと思われる。

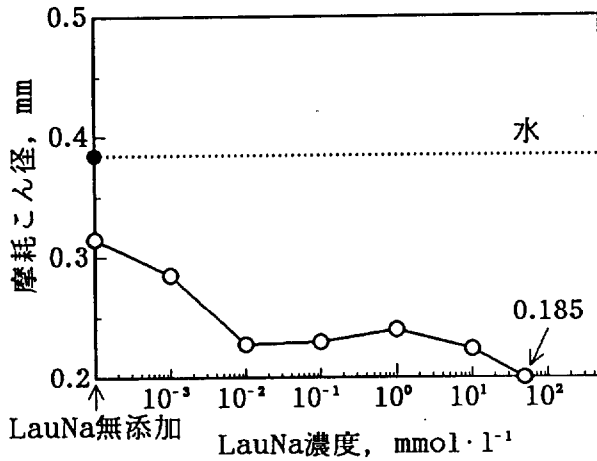
LauNaとStNaはともに直鎖脂肪酸塩である。炭素数も12と18と極めて近く、極性基（親水基）も同じである。したがって、LauNaによって可溶化されているStNaは、極性基を外側に向けた状態でLauNaのミセルの柵層間に取り込まれ、複合ミセルを形成している可能性が高い。カルボキシル基の占める容積はポリ



(a) 試料液性状



(b) 新生面摩擦



(c) 繰返し摩擦

図6.6 StNaの摩擦防止効果 (LauNaと併用時)

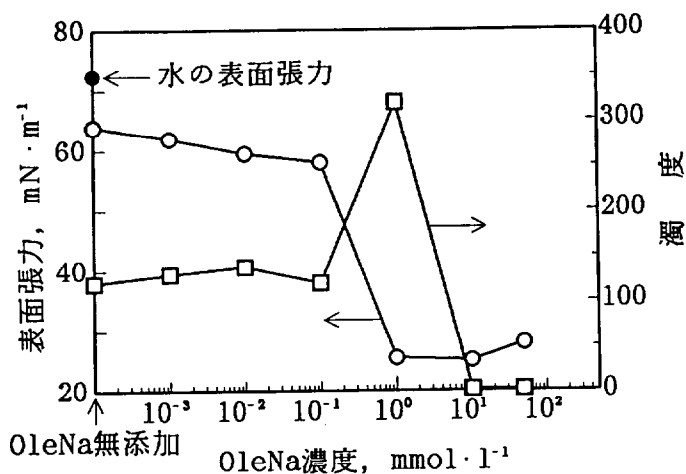
オキシエチレン基のそれよりも小さい。そのため、StNaの極性基が摩擦面と接触する確率はPNS型界面活性剤を用いたときよりも上がり、吸着膜の形成が容易になるものと思われる (図6.4参照)。

なお、試料液の性状 (図6.6(a)) を見ると、StNaの可溶化が始まる直前の濃度域で試料液の濁度が增大している。これは後述する他の脂肪酸塩を界面活性

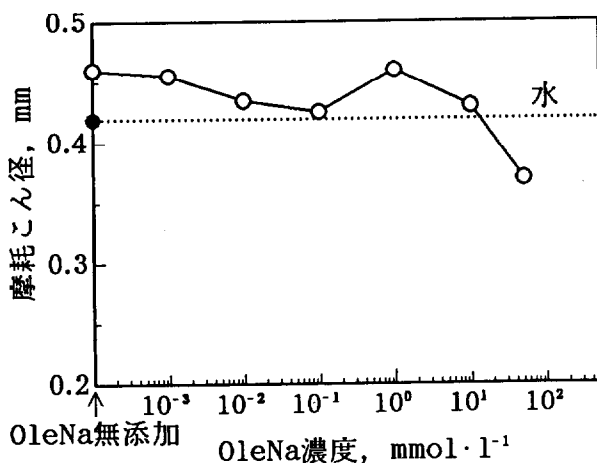


剤に用いた場合でも同様である。この理由としては、第5章 (p. 51) で述べたように可溶化能をもたない脂肪酸陰イオンによる水の活量の低下が考えられる。

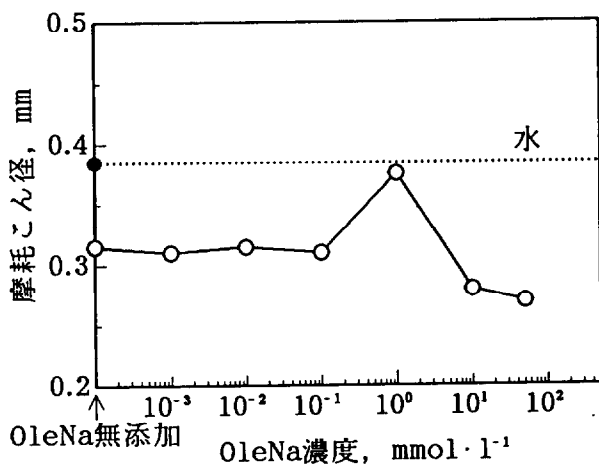
ここで、脂肪酸ナトリウムの炭素鎖の構造による影響を調べるため、LauNaの代わりにOleNaとi-StNaを用いて同様の実験を行った。結果を図6.7, 図6.8に示す。



(a) 試料液性状

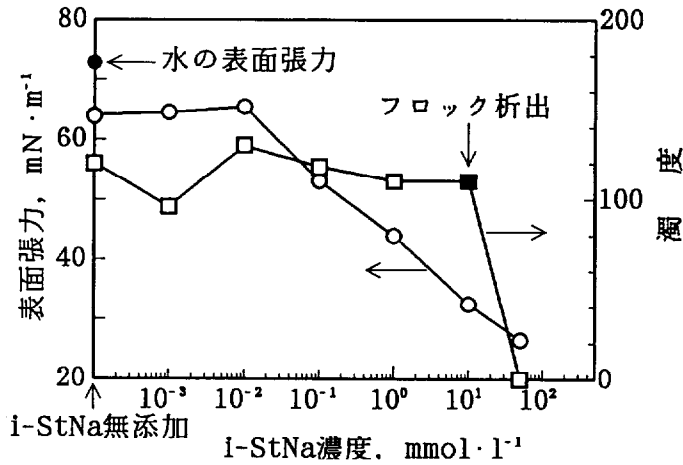


(b) 新生面摩擦

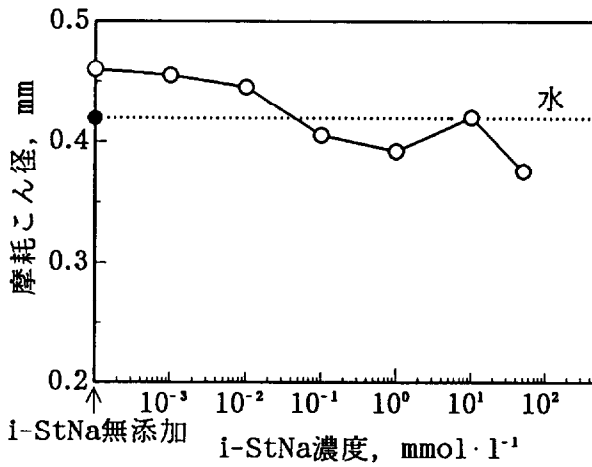


(c) 繰返し摩擦

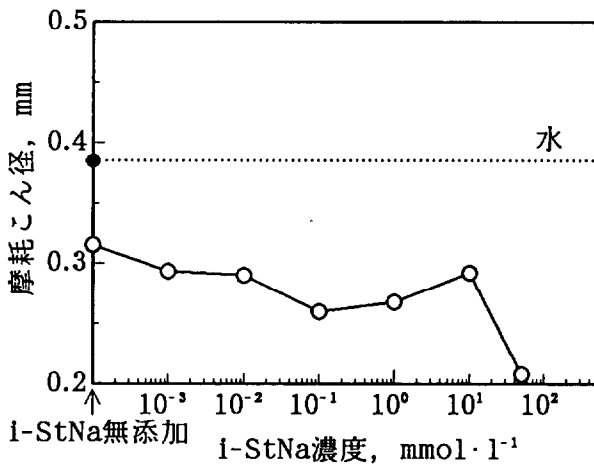
図6.7 StNaの摩擦防止効果 (OleNaと併用時)



(a) 試料液性状



(b) 新生面摩擦



(c) 繰返し摩擦

図6.8 StNaの摩耗防止効果 (i-StNaと併用時)

OleNa, i-StNaとも、全体の傾向はLauNaの場合とほぼ同様で、StNaは高濃度のOleNaやi-StNaで可溶化されることによって摩耗防止効果が向上している。ただし、摩耗こん径の絶対値はLauNaの場合よりもわずかに大きくなっており、OleNaの不飽和結合やi-StNaの分岐構造が複合ミセルの構造を複雑化している (StNaの極性基をミセル内部に取り込んでしまう) か、あるいは競争吸着によってStNaによる吸着膜の配向性を乱していることなどが予想される。また、可溶化が起こる直前の濁度が急増する濃度域でStNaの摩耗防止効果が減少してい

るが、これは増加した不溶解成分によるスターベーションと同時に、StNaの溶液濃度そのものが減少したことにもよるものと思われる。

6.3.1項、6.3.2項での検討により、PNS型界面活性剤と脂肪酸ナトリウムがStNaの潤滑性能に及ぼす影響は大きく異なることが明らかになった。PNS型界面活性剤で可溶化されたStNaが潤滑効果を発揮できないのは、StNaの極性基が界面活性剤ミセルの深い位置に取り込まれ、摩擦面と接触しにくくなるたと推察される。ここで複合ミセルの構造を考えてみると、PNS型界面活性剤によって形成されるミセルの表層はポリオキシエチレン基であり、脂肪酸ナトリウムの場合はカルボン酸イオンである。したがって、ミセル自身の摩擦面に対する吸着性そのものが、PNS型界面活性剤では脂肪酸ナトリウムと比べて劣ることが予想される。次項ではこの点について考察するため、1分子中にポリオキシエチレン基とカルボン酸イオンを有する界面活性剤を用いて、StNaとの併用効果について調べてみた。

### 6.3.3 PNS型陰イオン界面活性剤によるステアリン酸ナトリウムの可溶化と潤滑性能

まず、カルボキシル化ポリオキシエチレンラウリルエーテルナトリウム塩(CPNa)単独での摩耗防止効果について図6.9に示す。全体の傾向は前項の脂肪酸ナトリウムの場合と同様である。

次にCPNaをStNa1mmol/lと併用させた場合の実験結果を図6.10に示す。新生面摩擦(図6.10(b))では、CPNa濃度が1mmol/lまでは表面張力の低下とともに摩耗量は減少するが、StNaの可溶化が始まる高濃度域では摩耗は再び増大する。繰返し摩擦(図6.10(c))でも同様に、CPNa高濃度域で摩耗は増大している。このような傾向は脂肪酸ナトリウムよりもPNS型界面活性剤を用いた場合と一致している。

分子の末端に極性の大きなカルボン酸イオンがあっても、それに隣接してポリオキシエチレン基が存在する界面活性剤では、被可溶化体であるStNaの潤滑

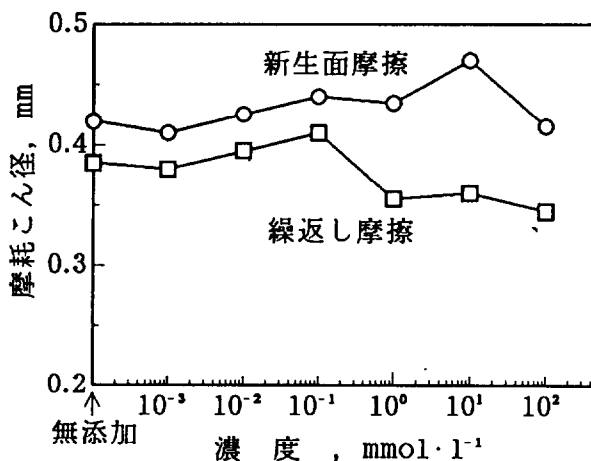
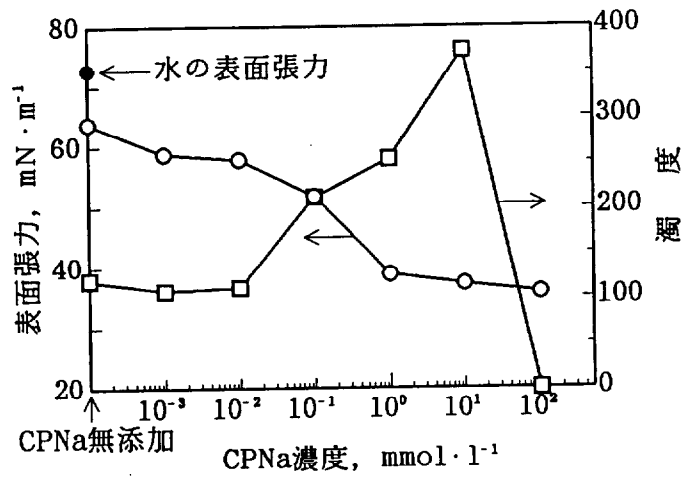
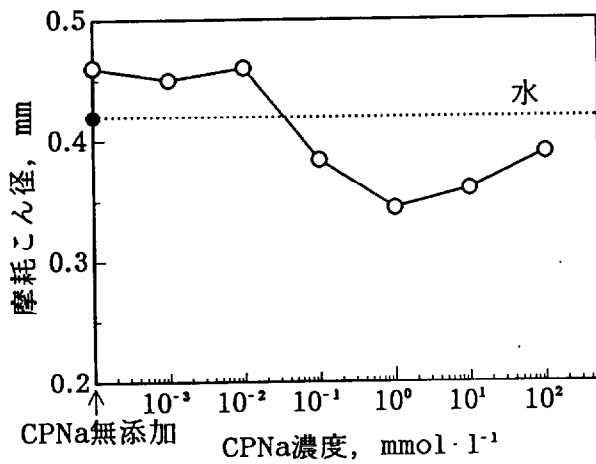


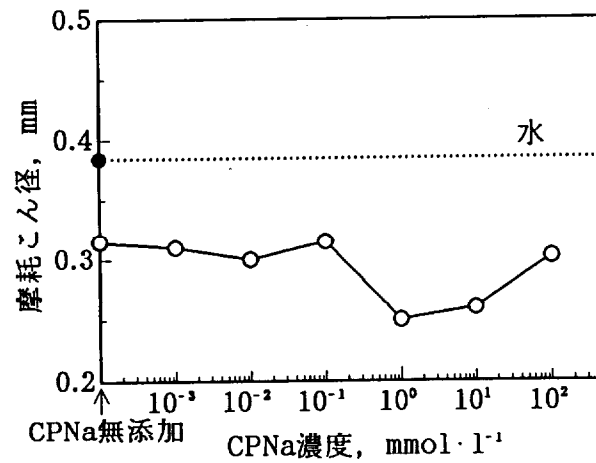
図6.9 CPNa単独での摩耗防止効果



(a) 試料液性状



(b) 新生面摩擦



(c) 繰返し摩擦

図6.10 StNaの摩耗防止効果 (CPNaと併用時)

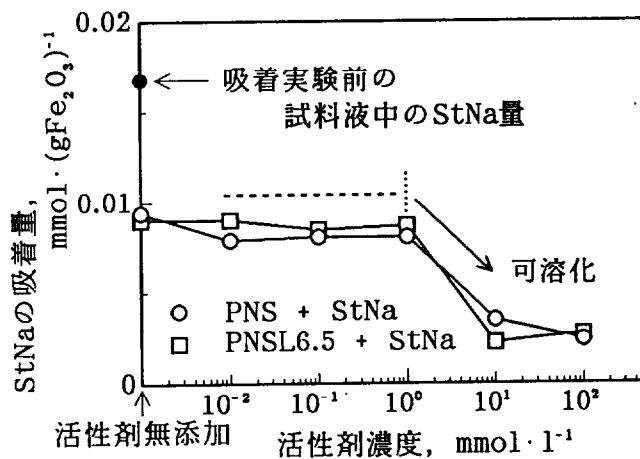
性能を損なうことが明らかになった。このことにより、界面活性剤ミセルの親水部の厚み (StNaの可溶化位置) がStNaの働きに大きな影響を与えていることが改めて確認された。

### 6.3.4 ステアリン酸ナトリウムの吸着に及ぼす界面活性剤の影響

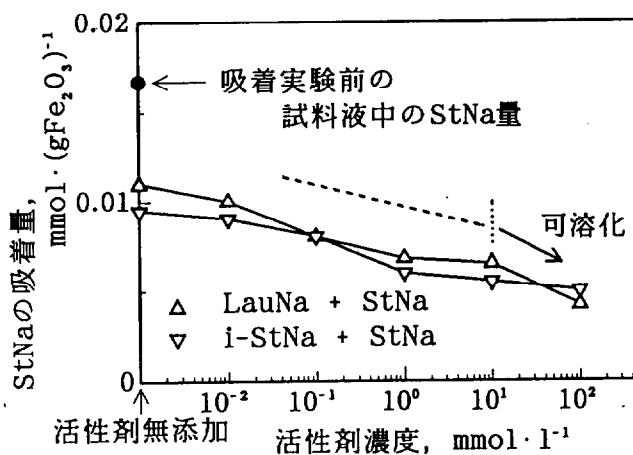
界面活性剤がStNaの吸着挙動に及ぼす影響を及ぼすのかについて、静的な条件下で検討を行った。実験方法の詳細については前章 (p. 64, 5.3.5項) を参照されたい。結果を図6.11, 図6.12に示す。

図6.11は酸化鉄粉に対するStNaの吸着が界面活性剤によってどの程度妨げられるのかについて示したものである。PNS型界面活性剤をStNaと併用した場合 (図6.11(a)) はStNaの可溶化が始まる活性剤濃度域でStNaの吸着量が急激に減少するのに対し、脂肪酸ナトリウムを併用した場合 (図6.11(b)) にはそのような傾向は小さい。これは、StNaは脂肪酸ナトリウムのミセル中に取り込まれていても比較的容易に酸化鉄表面に吸着されることを物語っている。StNa分子が極性基を界面活性剤ミセルの表層に出した状態で可溶化されているのではないかという前述の推論を支持するものである。

また、図6.11(b)ではStNaの吸着量は脂肪酸ナトリウムの低濃度域から徐々に低下し始めている。このことから、脂肪酸ナトリウムがStNaの吸着を阻害するのは、PNS型界面活性剤のようにStNaをそのミセル中に取り込むのではなく、StNaと競争吸着を起こすことが大きな要因となっていることがわかる。



(a) PNS型界面活性剤



(b) 脂肪酸ナトリウム

図6.11 StNaの吸着に及ぼす界面活性剤の影響

図6.12は、酸化鉄表面にすでに形成されている吸着膜（ステアリン酸鉄）が界面活性剤溶液中に脱離してくる様子を示している。黒塗りプロットは未反応酸化鉄粉から液中に溶出してくる鉄イオン量である。したがって、白抜きプロットと黒塗りプロットとの差が、脱離した吸着膜に起因する鉄イオン量と考えられる。図より、PNS型界面活性剤は脂肪酸ナトリウムと比べて高濃度域での吸着膜の脱離作用が大きいことがわかる。各界面活性剤の臨界ミセル濃度はいずれも1~10mmol/l付近にあるので、この脱離作用はミセル中への吸着膜の取込みによるものと考えられる。StNaの摩耗防止効果が脂肪酸ナトリウムによって可溶化された後でも低下しないのは、脂肪酸ナトリウムのミセルにはそのような脱離作用が少ないためであると解釈される。

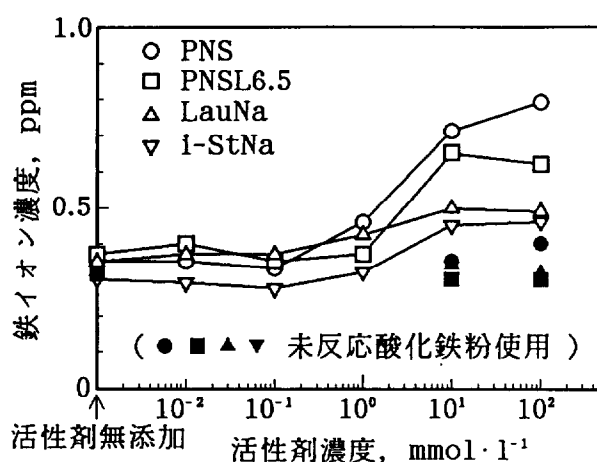


図6.12 界面活性剤による吸着膜の脱離作用

### 6.3.5 複合ミセルの構造解析

脂肪酸塩のIRスペクトルをとると、カルボン酸イオンのC=O逆対称伸縮振動の吸収は、脂肪酸のそれよりも低波数側に現れる（脂肪酸：1725~1700cm<sup>-1</sup>，脂肪酸塩：1610~1550cm<sup>-1</sup>）。これは、前者のC=Oはイオン化して2つのC-O間で共鳴を起こすためである。脂肪酸塩が水に溶解すると、水分子との水素結合によってこの共鳴構造はさらに安定化する。

水系で難水溶性の脂肪酸（あるいは脂肪酸塩）が界面活性剤で可溶化される場合、可溶化形態（被可溶化体の可溶化位置）によってC=Oに及ぼされる水の影響は異なるはずである。そこで可溶化状態にある脂肪酸塩のC=Oの吸収位置を調べてみた。スペクトルの測定にはFTIRを用い、全反射吸収スペクトル法（ATR法）を応用した。測定条件は、水溶液用セル材質：ZnSe、検出器：MCT、分解能：4cm<sup>-1</sup>、積算回数：16回とした。

ATR法によって水溶液のIRスペクトルを測定する場合、赤外光が進入できる液膜部分の厚さはわずか数μmとされている。したがって、溶質を検出するためにはその濃度はかなり高くなければならない。通常、100mmol/l以上が必要

とされる。摩擦試験に用いたStNaは常温での水に対する溶解度は1mmol/l以下であるため、本法でのスペクトル測定は困難である。そこで、モデル実験を行うことにした。

StNaに代わる脂肪酸塩の選定に際しては、100mmol/l程度の濃度で完全には溶解せず（すなわち濁りが残っている状態にあり）、PNSおよび他の脂肪酸塩で可溶化されることを条件とした。予備実験の結果、炭素数14のミリスチン酸ナトリウム（MyrNa）が、PNSおよび炭素数12のラウリン酸ナトリウム（LauNa）で可溶化できることが判明した。これらを用いて調製した試料液のIRスペクトルの測定結果（C=Oの吸収位置）を表6.2に示す。

表6.2 IRスペクトル測定結果

試料液, mmol/l	C=O吸収位置, $\text{cm}^{-1}$
MyrNa 100 + LauNa 100	1547
MyrNa 100 + LauNa 200	1543
MyrNa 100 + PNS 100	1555
MyrNa 100 + PNS 300	1557

考察に先だち、炭素数6, 8, 10, 12の脂肪酸ナトリウムの飽和濃度付近でのIRスペクトルをとったところ、C=Oの吸収はいずれも1545~1543 $\text{cm}^{-1}$ に現れた。このことから、溶解状態での脂肪酸ナトリウムのC=Oの吸収位置はその炭素鎖長にはほとんど影響されないものと判断される。したがってMyrNaの場合も、仮に常温で100mmol/l以上溶解するとすれば、そのC=Oの吸収は1545~1543 $\text{cm}^{-1}$ 付近に現れるものと推定される。

表6.2において、LauNaとMyrNaとを併用した試料液で見られる吸収は、双方のC=Oが同一位置に現れたものである。またPNSとMyrNaとを併用した場合は、PNSは1610~1550 $\text{cm}^{-1}$ には吸収をもたないため、1557~1555 $\text{cm}^{-1}$ の吸収はMyrNaのC=Oに起因するものと判断できる。すなわち、MyrNaのC=Oの吸収位置はLauNaで可溶化されるときは、単独で溶解しているとき（上述の仮定）とほとんど変わらないが、PNSで可溶化されるときはそれよりも高波数側（1557~1555 $\text{cm}^{-1}$ ）にシフトすることになる。

上記の結果は、MyrNaのC=OはLauNaよりもPNSで可溶化されたときの方がイオン性が小さくなる、すなわち2つのC-O間の共鳴が弱くなり共有結合性が大きくなることを示している。これは、カルボン酸イオンが水分子と水素結合しやすいPNSミセルの表面近傍ではなく、ミセルの深い位置（疎水性中心部付近）に存在していることを示唆するものである。

以上のような本項でのIR分析の結果も、PNS型界面活性剤で可溶化された脂肪酸塩は摩擦面に吸着しにくい状態にあることを物語っており、摩擦試験の結果を支持するものとなった。

#### 6.4 結言

難水溶性のStNaを PNS型非イオン界面活性剤と脂肪酸塩で可溶化した場合の潤滑性能について検討を行った。得られた知見を以下にまとめる。

(1) StNaは、PNS型界面活性剤で可溶化されるとその摩擦防止効果が減少したが、脂肪酸ナトリウムで可溶化された場合にはそのような現象は起こらなかった。これらの可溶化剤の作用は、アルキル基の分岐構造やポリオキシエチレン基の大きさ（PNS型界面活性剤の場合）とは無関係に現れた。

(2) 静的な条件下での吸着実験において、StNaはPNS型界面活性剤ミセルに可溶化されるとその吸着量が著しく低下した。脂肪酸ナトリウムにはそのような働きは少なかった。IRを利用したモデル実験により、その理由は、PNS型界面活性剤ミセルに可溶化されるStNaは、脂肪酸ナトリウムミセルで可溶化されるときよりもミセルの深い位置に取り込まれるためと推察された。

(3) 静的な条件下での吸着膜脱離実験において、PNS型界面活性剤はその臨界ミセル濃度以上で吸着膜（ステアリン酸鉄）の脱離を促進した。脂肪酸ナトリウムにはそういった働きは少なかった。

(4) 潤滑成分の可溶化と潤滑性能との関係は、界面活性剤（可溶化剤）の種類によって大きく異なることが明らかになった。そして上記（2）（3）の結果は、（1）の摩擦試験の結果を矛盾なく説明するものとなった。

#### 参考文献

- 1) 小野肇・益子正文・岡部平八郎：トライボロジスト, 39, 11(1994)987.
- 2) 桜井俊男・古沢昭・馬場哲郎：工業化学雑誌, 56(1953)193.
- 3) O. Levine & W. A. Zisman: J. Phys. Chem., 61(1957)1068.
- 4) H. Okabe, M. Masuko & K. Sakurai: ASLE Trans., 24(1981)467.
- 5) S. Jahanmir: Wear, 102(1985)331.
- 6) 荻野圭三・粟飯原和彦・高橋浩：油化学, 28, 12(1979)906.
- 7) S. Riegelman, N. A. Allawala, M. K. Hrenoff & L. A. Strait: J. Colloid Sci., 13(1958)208.
- 8) J. E. Gordon, J. C. Robertson & R. L. Thorne: J. Phys. Chem., 74(1970)957.
- 9) K. Ogino, M. Abe & N. Takeshita: Bull. Chem. Soc. Jpn., 49(1976)3679.
- 10) M. Abe, A. Shimizu & K. Ogino: J. Colloid Interface Sci., 88(1982)319.
- 11) M. Abe, N. Suzuki & K. Ogino: J. Colloid Interface Sci., 99(1984)226.



### 7.1 緒言

潤滑添加剤がもてる性能を発揮するためには、それが摩擦面に化学吸着膜あるいは反応被膜を形成することが必要となる。いずれの場合も、摩擦面に対する添加剤の物理・化学吸着性が最終的な潤滑性能に多大な影響を与えることになる。そして、そのような吸着挙動を支配する主な要因として添加剤の溶解性と、共存する他の添加剤との相互作用が挙げられる。

難溶性の潤滑添加剤を基油に適度に溶解させる簡便な手法として界面活性剤がしばしば用いられる。特に水系潤滑の場合、界面活性剤のブレンド技術が潤滑剤の実用化の鍵を握っているといっても過言ではない。

然るに従来の添加剤研究では、複数の添加剤間の相互作用については、水系・非水系を問わず、単独でも溶解可能な添加剤を用いてその機構が検討されることが多く<sup>2-4)</sup>、可溶化現象という界面化学的な観点から添加剤間の相互作用に着目した研究例はほとんど見当たらない。

前章では、難水溶性のステアリン酸ナトリウム (StNa) は、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系の非イオン界面活性剤 (PNS型) で可溶化されるとその摩耗防止効果が減少するが、脂肪酸ナトリウムで可溶化されてもそのようなことは起こらないことを述べた。その理由としてStNaは、PNS型界面活性剤のミセルに対してはその柵層の深い部分に可溶化されるが、脂肪酸ナトリウムのミセルに対しては極性基をミセル柵層の親水基の間に、かつ炭化水素鎖をミセルの疎水基の間に横たえ、複合ミセルを形成するためと考えた。後者の場合、StNaの極性基は外部と接触する機会が増え、摩擦面への吸着が起りやすくなったものと推察した。

上述のような結果はStNaが極性の高い脂肪酸塩であることに起因している。したがって、潤滑成分が低極性化合物の場合にはこれとは異なる挙動が予想される。そこで本章では、潤滑成分にStNaよりも極性(吸着活性)の低いアルキルポリサルファイド、および高極性ではあるが親水性の小さい硫化脂肪酸を用いて、可溶化と潤滑性能との関係について検討を行った。

### 7.2 実験方法

#### 7.2.1 摩擦試験

摩擦試験は前章と同様の条件で行った。試料の潤滑性能は摩耗防止効果により判定した。

#### 7.2.2 試料

実験に用いた試料を表7.1に示す。アルキルポリサルファイド (APS)、非イオン界面活性剤 (PNS)、オレイン酸 (OA) およびオレイン酸ナトリウム (Ole Na) は市販の高純度工業用製品またはJIS1級以上の試薬を精製せずにそのまま用いた。硫化オレイン酸 (SOA) は以下の手法により合成した。

表7.1 試料

潤滑成分 (被可溶化体)	
APS	アルキルホ <sup>+</sup> リサルファイト <sup>-</sup> $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{S}_n-\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$ (n=5, 高純度工業用製品, 純度94%以上)
SOA	硫化オレイン酸 (合成品, 硫黄分7.8wt%) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ $\begin{array}{c}   \\ \text{S}_n \\   \end{array}$ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ (n = 1.48)
OA	オレイン酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
界面活性剤 (可溶化剤)	
PNS	ホ <sup>+</sup> リオキシエチレンアルキルエーテル系非イオン界面活性剤 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ $\begin{array}{c}   \\ \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{H} \end{array}$ (m+n=9~11)
OleNa	オレイン酸ナトリウム $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COONa}$

オレイン酸90gを窒素雰囲気下で攪拌しながら100~110℃まで加熱する。これに硫黄粉末10gを加え、170~180℃で2時間反応させる。未反応の硫黄を除去するため銅粉末5gを加えて150~160℃で30分間攪拌し、70~80℃まで放冷した後、5Aのろ紙で吸引ろ過する。このろ液(反応粗生成物)をカラムクロマトグラフで精製した。吸着剤にはシリカゲル、展開溶媒にはn-ヘキサン、ベンゼン、アセトンを用いた。得られた主生成物の平均分子量は凝固点降下法により465、硫黄含有量は燃焼管式硫黄分測定法(JIS K 2541)により7.8wt%であることがわかった。生成物は複数の硫化物が混合したものであるが、計算上、オレイン酸1molに対して硫黄が0.74mol相当付加した硫化物として扱うことにする。推定される構造式を表7.1に示す。

APS, SOAとも親水性が非常に小さいため、StNaの場合のようにPNSやOleNaの水溶液に添加して加熱攪拌するだけでは分散あるいは可溶化が困難であった。そこで次のような手法をとった。

I. 界面活性剤にPNSを用いる場合: APSまたはSOAとPNSをあらかじめ所定量ずつ混合したものを水に添加し、試料液とする。

II. 界面活性剤にOleNaを用いる場合: APS, SOAとも液状であるため粉末状のOleNaと均一に混ぜ合わせるのは困難である。そこで、APSまたはSOAをベンゼンに、またOleNaをメタノールにそれぞれ溶解させ、両溶液を混合した後に両溶媒を減圧留去する。得られた混合物を水に添加し試料液とする。

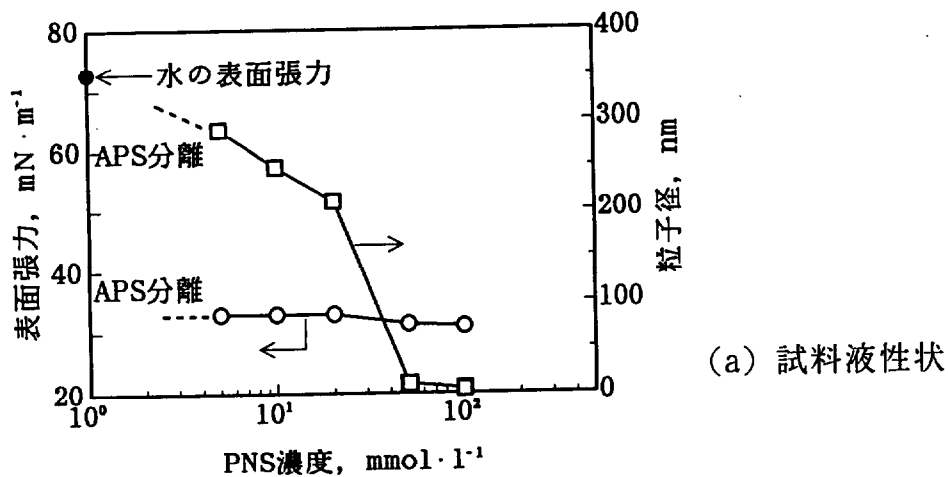
水には蒸留水を用いた。

### 7.3 実験結果および考察

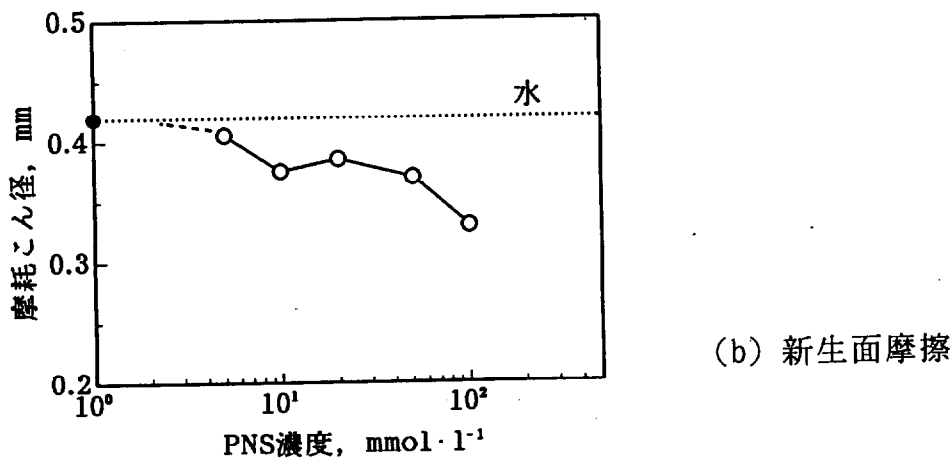
#### 7.3.1 アルキルポリサルファイドの可溶化と潤滑性能

##### 7.3.1.1 アルキルポリサルファイド (APS) の摩耗防止効果

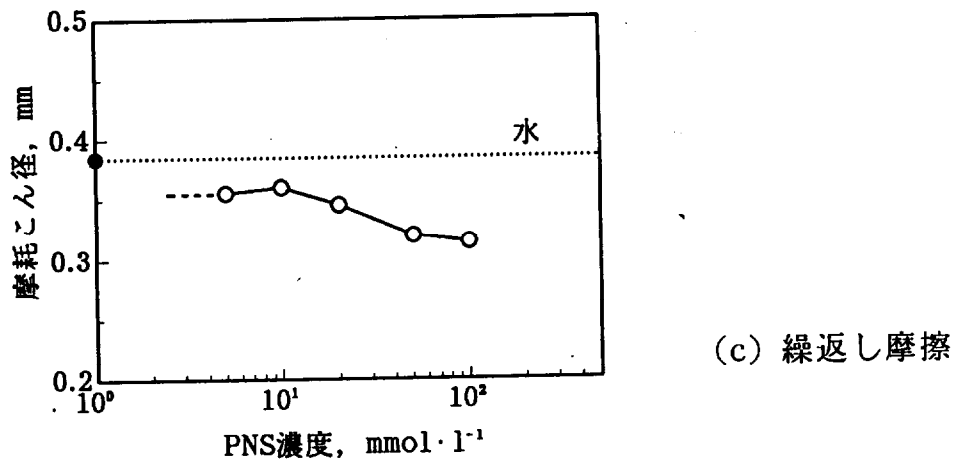
PNS5~100mmol/lをAPS10mmol/lと併用した場合、および01eNa5~50mmol/lをAPS5mmol/lと併用した場合の試料液の性状ならびに摩擦試験の結果をそれぞれ図7.1, 図7.2に示す。後者のAPS濃度を前者の半分としたのは、01eNaの可溶化能がPNSのそれよりも小さかったためである。



(a) 試料液性状



(b) 新生面摩擦

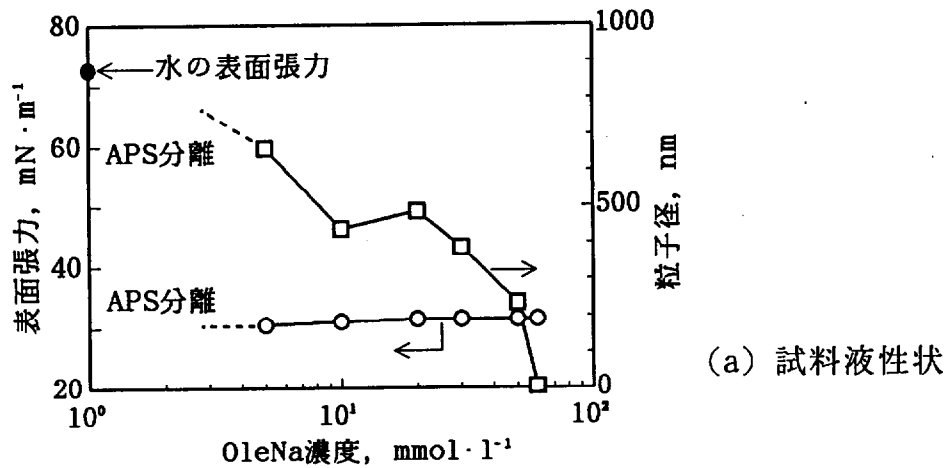


(c) 繰返し摩擦

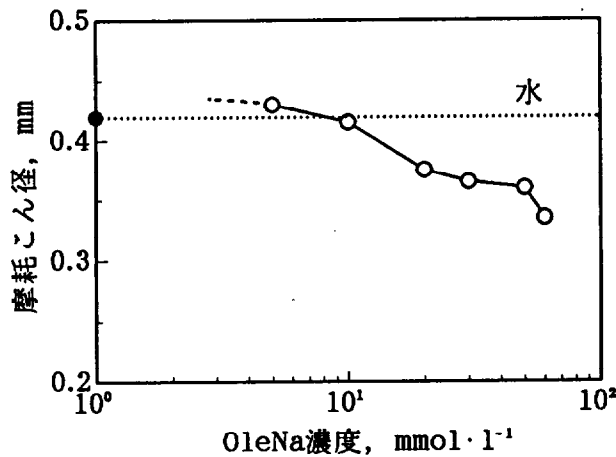
図7.1 APSの摩耗防止効果 (PNSと併用時)

図7.1(a), 図7.2(a)は30℃における試料液の性状を示したものである。表面張力はDu Noüyの表面張力計で測定した。粒子径は動的光散乱法により測定した平均径（ストークス径）で、この値が小さいほどAPSは可溶化状態に近づくことになる。

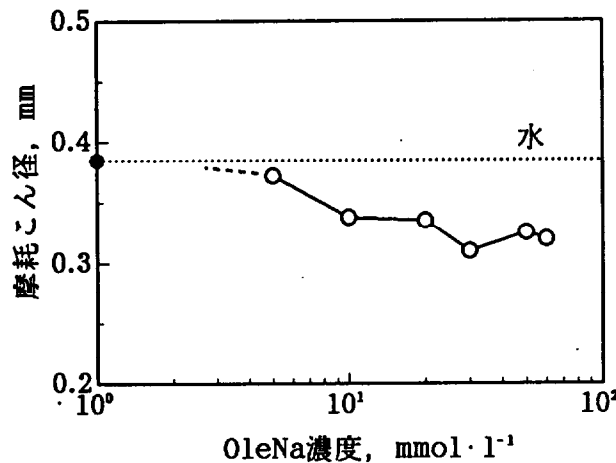
界面活性剤にPNSを用いた場合（図7.1(a)）は濃度50mmol/lで、またOleNaを用いた場合（図7.2(a)）は60mmol/lで、粒子径はともに10nm程度となる。目視で液は完全に透明であり、可溶化が起こっているものと判断できる。PNS, OleNaとも5mmol/l未満のときはAPSは大きな油滴として分離した。



(a) 試料液性状



(b) 新生面摩擦



(c) 繰返し摩擦

図7.2 APSの摩擦防止効果（OleNaと併用時）

これらの試料液を用いて摩擦試験を行った結果を図7.1(b)(c), 図7.2(b)(c)に示す。図中に点線で記したのは、添加剤を何も含まない水を用いた場合の結果である。図7.1, 図7.2ともAPSの粒子径とともに摩擦量も減少している。前章でのStNaを潤滑成分に用いた場合の結果と特に異なる点は、APSではPNSによる可溶化が起こってもその摩擦防止効果が低下しないことである。むしろ可溶化によって摩擦防止効果は良好になっている。

前章では、StNaがPNSによって可溶化されるとその摩擦防止効果が低下する理由として次のような観点から考察を行った。

- ①可溶化によって摩擦面に対するStNaの吸着が妨げられる
- ②摩擦面に形成された吸着膜がPNSによって脱離される

そこで本章でも、金属表面とAPSとの反応に対して界面活性剤がどのような影響を与えるのかについて調べてみた。

### 7.3.1.2 反応被膜に及ぼす界面活性剤の影響

#### (a) 反応被膜の分析

硫黄系極圧添加剤による摩擦防止効果は多くの場合、硫化物の形成が関与すると考えられている<sup>5-10</sup>。そこで、界面活性剤の影響について調べる前に摩擦試験後の摩擦こんの元素分析（硫黄分の定量）を試みた。

測定には電子線マイクロアナライザ（EPMA）を用いた。金属表面と添加剤との反応生成物は偏在することが多いため、特定の個所の点分析あるいは線分析は避け、摩擦面のできるだけ広い範囲の面分析を行った。定量には本来、外部標準法（標準試料と被験試料との特性X線強度の比較）を用いるべきであるが、標準試料の作製が困難であったため、試験片材料の主構成成分である鉄元素の特性X線との強度比S/Feにより対象元素の定量化を試みた。EPMAの測定条件は、加速電圧：20.00kV, プローブ電流：0.20nA, 電子線入射角：70.0°, X線取出し角：32.9°である。

測定結果を図7.3（PNSとAPSを併用した場合）および図7.4（OleNaとAPSを併用した場合）に示す。いずれも摩擦試験の結果と対比させて図示してある。左右の縦軸上のプロットは、水のみを用いて摩擦試験を行った場合の摩擦こん径および摩擦こんの分析結果を示している。両図より、界面活性剤の濃度が高く摩擦こん径が小さいほど、摩擦面に存在する硫黄の量が多いことがわかる。何らかの硫黄系の反応被膜が摩擦防止効果に寄与していることが確認された。

#### (b) APSと鋼との反応性

摩擦試験用のSKH51試験片を試料液50mlに全浸漬し、100℃で1時間加熱（還流）した後、EPMAにより試験片表面の元素分析を行った。結果を図7.5に示す。界面活性剤がPNSとOleNaのいずれであっても、APSが完全に可溶化される濃度（50mmol/l）で試験片表面の硫黄量が急激に減少することはない。APSと金属表面との反応は、前章で述べたStNaの場合のように可溶化されることによって著しく妨げられるものではないことが明らかになった。

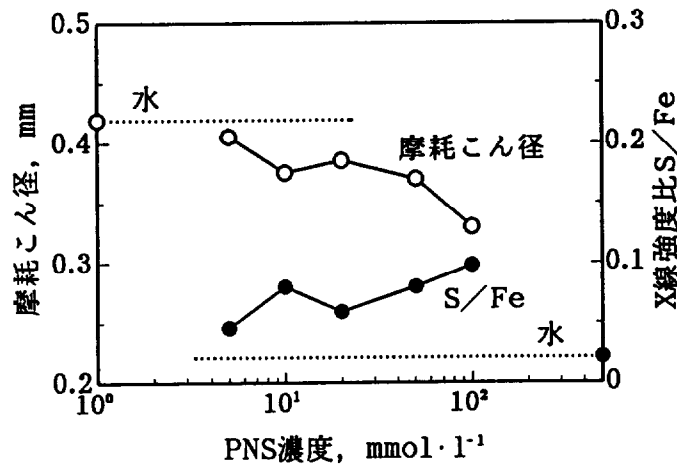


図7.3 摩耗こんの表面分析結果 (PNSとAPSの併用時)

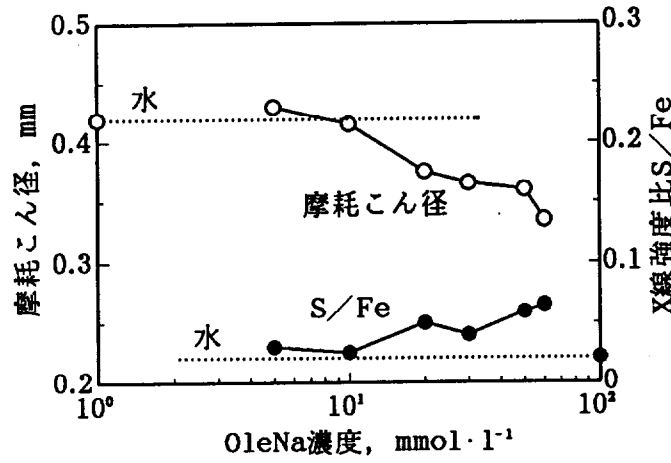


図7.4 摩耗こんの表面分析結果 (OleNaとAPSの併用時)

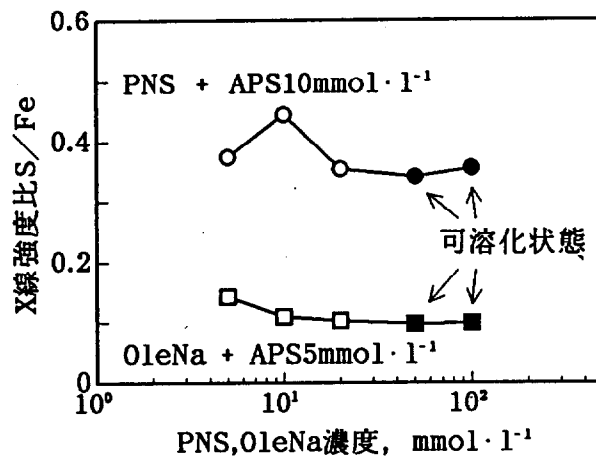


図7.5 反応性試験結果

### 7.3.1.3 界面活性剤による反応被膜の脱離作用

あらかじめ表面に反応被膜を形成させた試験片を用いて、被膜の脱離実験を行った。手法は以下のとおりである。

PNS10mmol/lとAPS10mmol/lを含有する試料液中で、7.3.1.2(b)項と同様の方法でSKH51試験片表面に反応被膜を形成させる。この試験片を界面活性剤水溶液中に入れ、100℃で1時間加熱（還流）し、加熱前後の試験片表面の硫黄量（鉄とのX線強度比S/Fe）を測定した。次式で示すIを反応被膜の脱離率とした。

$$I = (a-b) / a \times 100 \quad (a = \text{加熱前のS/Fe}, b = \text{加熱後のS/Fe})$$

結果を図7.6に示す。脱離率はいずれの界面活性剤濃度でも10%以下で、濃度依存性も明瞭に現れていない。反応被膜はPNSによってもOleNaによってもほとんど脱離されないことがわかる。このような結果が得られたことより、水系におけるAPSによる反応被膜は、長い炭化水素鎖をもつ吸着膜ではなく硫化物のような無機物である可能性が示された。

ここで、APSの潤滑作用機構について反応性試験の結果（図7.5）と併せて考えてみる。APSはStNaのような脂肪酸塩と比べて極性（吸着活性）が低い。したがって、可溶化されることによってその吸着が妨げられるということも少ない。また親水性が小さいため、分散状態のまま摩擦面に入っても摩擦熱による溶解性の向上は期待できない。これらのことから、APSは可溶化によって液中に均一に存在し、機械的なせん断など何らかの理由でミセルが破壊されたときに、広い範囲で摩擦面と直接反応することによって摩擦防止効果を発揮したものと推察される。

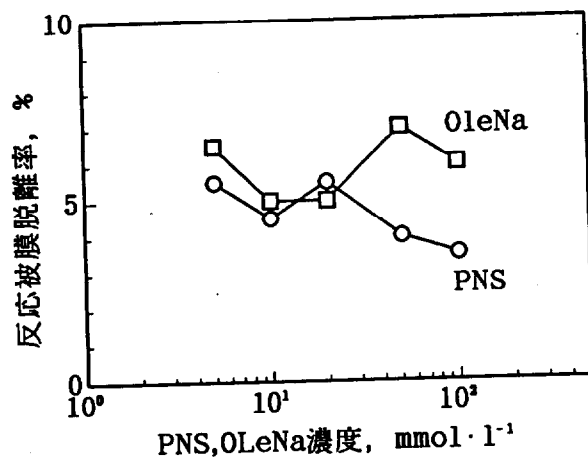
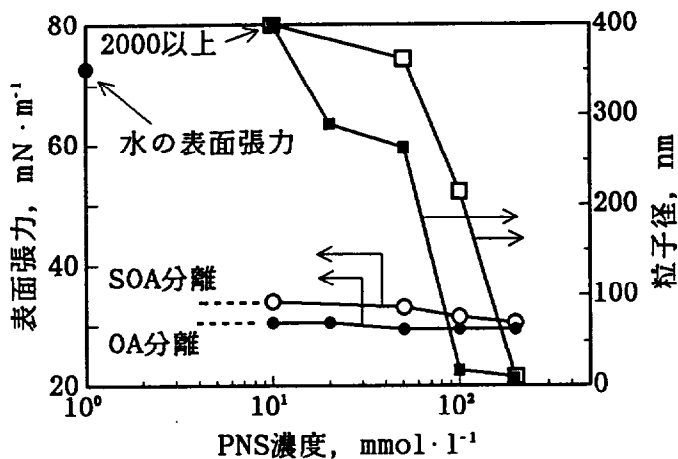


図7.6 反応被膜の脱離試験結果

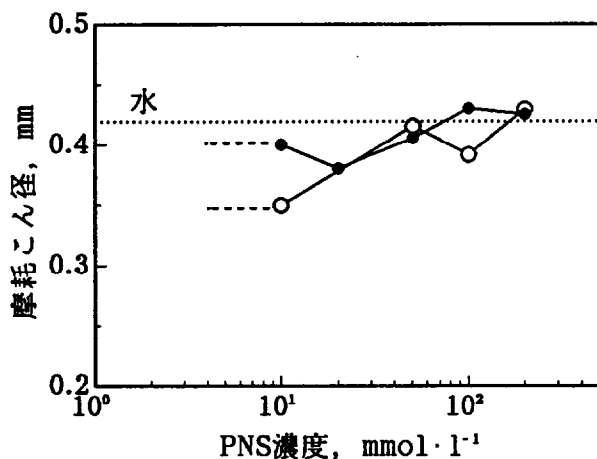
### 7.3.2 硫化オレイン酸の可溶化と潤滑性能

水に対する溶解性の低い極圧添加剤における極性基の役割について、分子内にカルボキシル基を有する硫化オレイン酸（SOA）を用いて検討を行った。

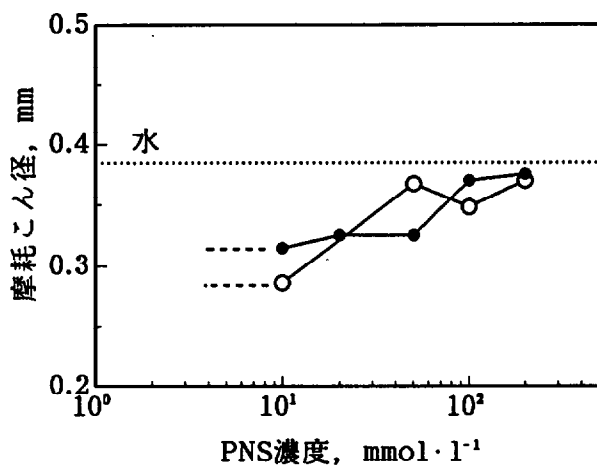
図7.7、図7.8はそれぞれ、PNS10～200mmol/lとSOA20mmol/lを併用した場合と、OleNa20～300mmol/lとSOA10mmol/lを併用した場合の試料液の性状ならびに摩擦試験の結果である。比較のため、SOAの代わりに同濃度のオレイン酸（OA）を用いた場合の結果も併記した。SOA、OAとも摩擦防止効果は、PNSで可溶化さ



(a) 試料液性状



(b) 新生面摩擦



(c) 繰返し摩擦

○□:SOA, ●■:OA

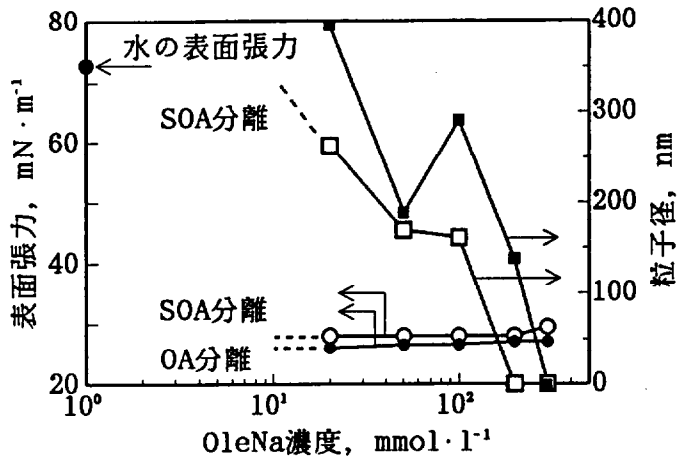
図7.7 SOAの摩耗防止効果 (PNSと併用時)

れると減少するのに対して (図7.7), OleNaで可溶化されると向上している (図7.8). これらの傾向は潤滑成分にStNaを用いた場合 (第6章参照) と同様である.

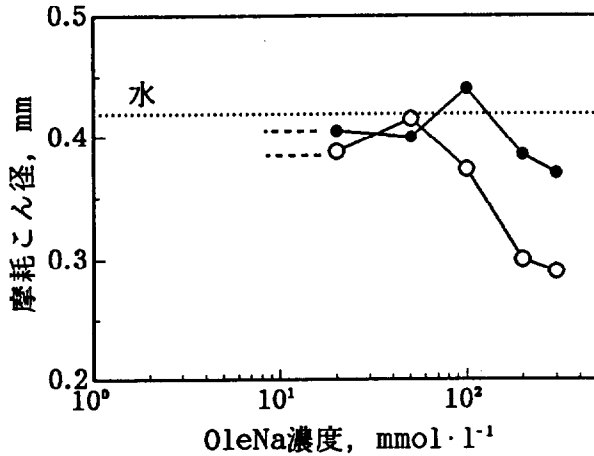
ここで, 特に新生面摩擦におけるSOAの摩耗防止効果が傾向的にOAよりも良好であることから, それが硫化反応によるものか否かを確認するため, EPMAにより摩擦こん表面の硫黄分の定量を行った. 結果を図7.9, 図7.10に示す.

界面活性剤の種類によらず, 摩擦こんが小さいほど硫黄の含有量S/Feが高く

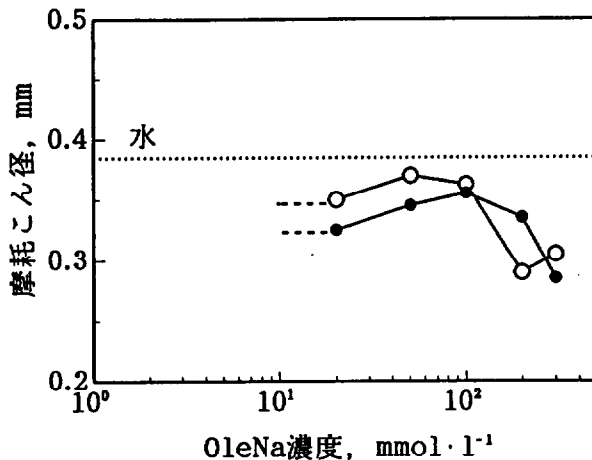




(a) 試料液性状



(b) 新生面摩擦



(c) 繰返し摩擦

○□:SOA, ●■:OA

図7.8 SOAの摩耗防止効果 (OleNaと併用時)

なっていることがわかる。この結果から、SOAの摩耗防止効果は単なる吸着膜（金属石けん）の形成によるのではなく、APSの場合と同様に硫化物の形成によるものと推察される。

ただし、可溶化形態と摩耗防止効果との関係については、SOAの摩耗防止効果はPNSで可溶化されると低減し、OleNaで可溶化されると向上している。これはむしろ、StNaを用いた場合と同様の傾向である。SOAによる硫化反応は、その前段階である吸着過程に大きく左右されることが明らかになった。

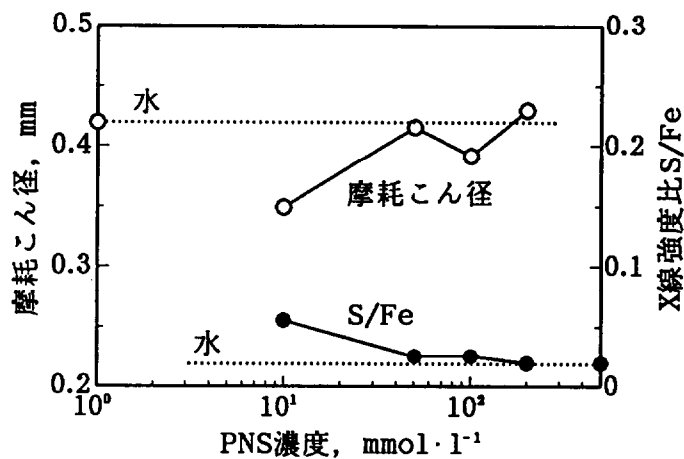


図7.9 摩耗こんの表面分析結果 (PNSとSOAの併用時)

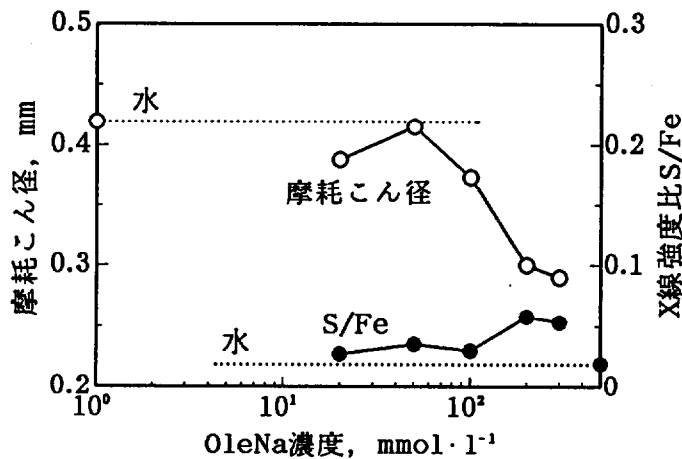


図7.10 摩耗こんの表面分析結果 (OleNaとSOAの併用時)

### 7.3.3 複合ミセルの構造と潤滑性能

以上の摩擦試験の結果から、APSの摩耗防止効果は界面活性剤が非イオン系であっても陰イオン系であっても可溶化によって増大するが、SOAの摩耗防止効果はStNaの場合と同様に、陰イオン系の脂肪酸塩で可溶化されたときに現れ、非イオン系の界面活性剤で可溶化されると逆に減少することが判明した。両者の摩耗防止機構を考察するために、以下に述べる無機塩添加法により複合ミセルの構造解析を行った。

一般に、イオン性界面活性剤水溶液に無機塩（無機電解質）を添加するとミセルの構造が変化することが知られている。すなわち、同種電荷をもつ親水基（極性基）間の反発力が減少してミセルの会合数が大きくなる。その結果、ミセルの中心部分に可溶化されやすい非極性化合物の可溶化量は増加し、一方、ミセルを構成する柵層の有効容積が減少するため極性化合物の可溶化量は減少する<sup>11, 12)</sup>。イオン性の低い非イオン界面活性剤の場合でも、無機塩の添加によってミセルの会合数が増大することが一部報告されている<sup>13, 14)</sup>。これを模式的に示すと図7.11のようになる。

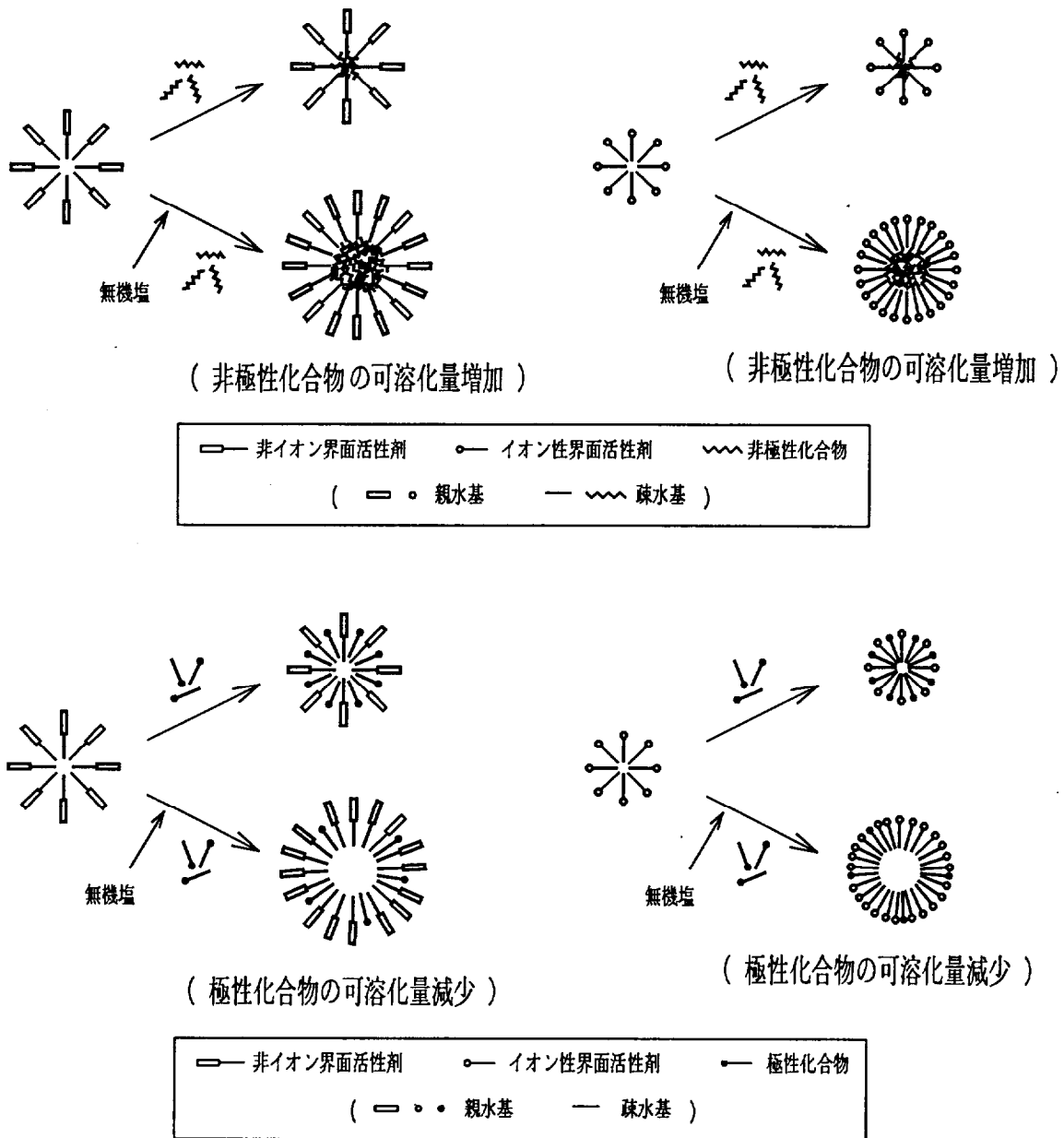


図7.11 可溶化形態に及ぼす無機電解質の影響

本項では下記の手法によって可溶化に対する無機塩の影響について調べてみた。7.2.2項 (p. 85) に記した方法で界面活性剤と被可溶化体を所定量ずつ混合した試料を、無機塩濃度0~50mmol/lの水溶液に添加し、被可溶化体がどの程度可溶化されるかを観測した。被可溶化体が完全に可溶化されているかどうかは濁度により判定した。濁度が10以下となる試料液を可溶化溶液とみなした。

実験結果を図7.12~7.15に示す。図7.12と図7.13はそれぞれ、PNS50mmol/lまたはOleNa50mmol/lで可溶化されるAPSの量がNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>濃度によってどのように変化するかを示したものである。APSの可溶化量は、PNSで可溶化された場合もOleNaで可溶化された場合もNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の濃度とともに増大している。このことからAPSは、PNSとOleNaいずれのミセル中でも、ミセルの疎水性中心部近傍に可溶化されていることがわかる。

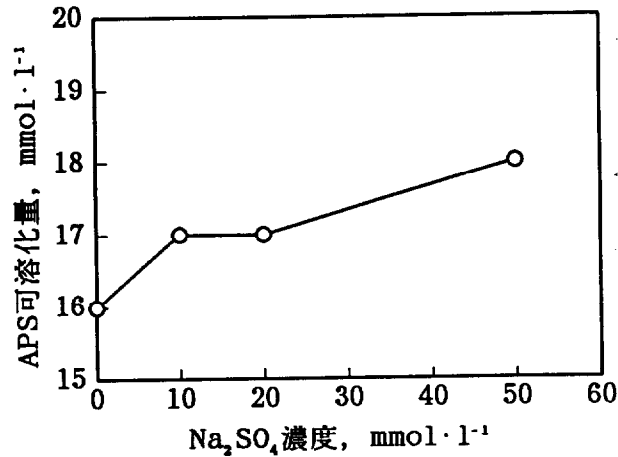


図7.12 PNSによるAPSの可溶化に及ぼすNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の影響

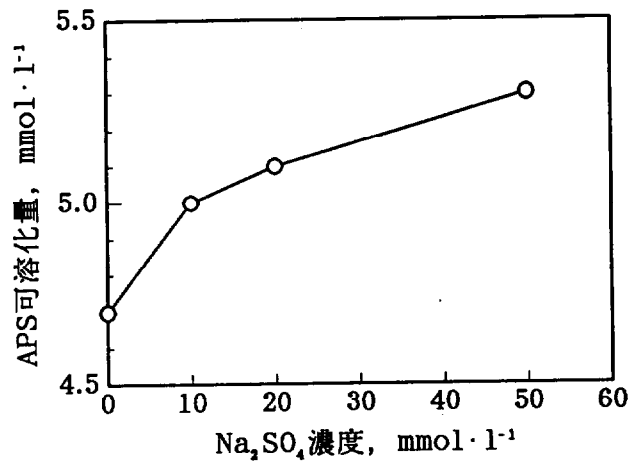


図7.13 01eNaによるAPSの可溶化に及ぼすNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の影響

一方、図7.14と図7.15はそれぞれ、PNS50mmol/lまたは01eNa50mmol/lで可溶化されるSOAの量がNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>濃度によってどのように変化するのを示したものである。参考のためStNaを被可溶化体に用いた場合の結果も併記した（右の縦軸）。SOAの可溶化量は、PNSと01eNaのいずれで可溶化された場合ともNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の添加によって減少する。これはSOAが両界面活性剤ミセルの柵層間に可溶化されていることを意味している。

またSOAの可溶化量は、01eNaによる可溶化（図7.15）ではNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の高濃度域まで減少し続けるのに対して、PNSによる可溶化（図7.14）ではNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の濃度が10mmol/lを越えるとほとんど一定になっている。このことから前者の場合は、SOAは01eNaミセルの柵層でも特に極性の大きな部分に、その極性基を01eNaミセルの極性基に隣接させた形で可溶化されているのに対して、後者では、SOAは電解質の影響が比較的小さいであろうPNSミセル柵層の疎水基部に可溶化されていることがわかる。PNSで可溶化されたSOAが摩耗防止効果を発揮できなかったのは（p. 91, 図7.7）、このようにPNSミセルの柵層間でも特にその深い部分に可溶化されているため、01eNaで可溶化された場合のようにSOAの極性基が

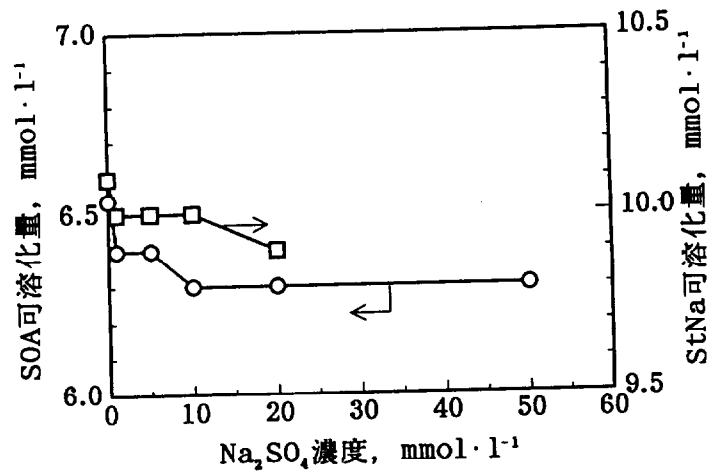


図7.14 PNSによるSOAの可溶化に及ぼすNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の影響

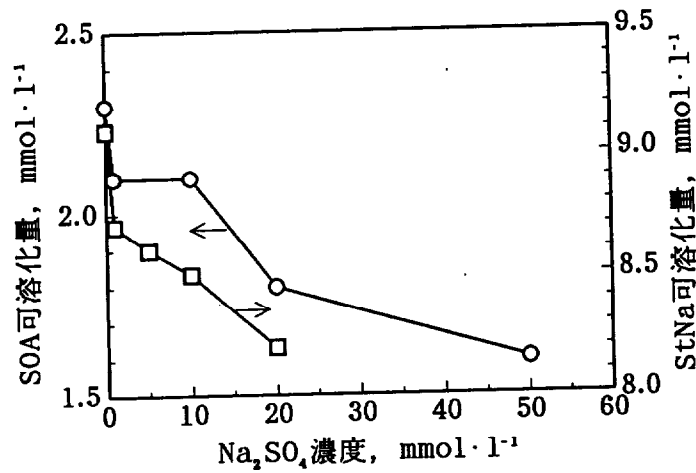


図7.15 OleNaによるSOAの可溶化に及ぼすNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の影響

容易に摩擦面と接触できなかつたためと推察される。

前章で同様の機構が推定されたStNaの可溶化についても、図7.14、図7.15でそれを支持する結果が得られている。

#### 7.4 結言

極性の異なる2つの硫黄系極圧添加剤の水への可溶化と潤滑性能との関係について、StNaの場合と比較しつつ検討を行った。得られた知見を以下にまとめる。

(1) 低極性のAPSは、PNSとOleNaのいずれで可溶化された場合でもその摩擦防止効果は向上した。これは、APSのようにそれ自身に吸着性が乏しい化合物では、界面活性剤ミセルに取り込まれて液中に均一に存在することによって摩擦面と反応する確率が増すためと考えられる。

(2) 水への溶解性は低いが高極性のSOAは、PNSで可溶化されると摩擦防止効果が低減したが、OleNaで可溶化されると逆に向上した。これ

は、前章でStNaをPNSやOleNaで可溶化した場合と同様の結果であった。摩擦面の表面分析によってSOAの効果は硫化物の形成によるものと推定されたが、その効果が有効に現れるか否かは前段階である吸着特性に依存するものであることが明らかになった。

(3) 上記(1)(2)の理由として、APSはPNSやOleNaのミセルの疎水性中心部近傍に可溶化され、StNaとSOAはPNSミセルに対しては柵層の深い部分、OleNaミセルに対しては柵層の浅い部分(ミセル表面近傍)にそれぞれ可溶化されると推定された。無機塩添加法による可溶化形態の検討結果はそれを支持するものとなった。

## 参考文献

- 1) 小野肇・益子正文・岡部平八郎：トライボロジスト，掲載待ち。
- 2) K. Inoue & H. Watanabe: ASLE Trans., 26(1983)189.
- 3) F. G. Rounds: Lub. Eng., 45(1989)761.
- 4) J. M. Cahoon, A. T. Riga, H. Hong & J. N. Vinci: Lub. Eng., 50, 2(1994)155.
- 5) R. J. Bird & G. D. Galvin: Wear, 37(1976)143.
- 6) D. R. Wheeler: Wear, 47(1978)243.
- 7) 森誠之：潤滑, 27(1982)505.
- 8) 豊口満・高井義郎：石油学会誌, 1(1958)28.
- 9) D. Godfrey: ASLE Trans., 5(1962)57.
- 10) K. G. Allum & E. S. Forbes: ASLE Trans., 11(1968)162.
- 11) E. Valenzuela, E. B. Abuin & E. A. Lissi: J. Colloid Interface Sci., 102(1984)46.
- 12) 鷺谷広道・池田由美子・大郷保治：油化学, 33(1984)156.
- 13) A. M. Mankowich: Ind. Eng. Chem., 47(1955)2175.
- 14) H. Saito & K. Shinoda: J. Colloid Interface Sci., 24(1967)10.

## 第8章 切削加工における水系潤滑剤の効果

### 8.1 緒言

すでに第1章の序論において述べたように、切削油剤の工具摩耗防止効果は一般の摩擦試験機における摩耗防止効果と相関を示さないことが多い。その大きな理由は、工具と摩擦する相手材が常に新生面となっているところにあるものと思われる。

前章までに、特別に試作した摩擦試験機を用いてステアリン酸ナトリウム (StNa) の潤滑性能評価を行ってきた。この試験機は切削加工における工具と被削材または切りくずとの間に発生する摩擦現象を、できるだけ実際の切削と同じ状態で再現することを目的として設計されたものである。

摩擦試験の結果、StNaの可溶化形態と摩耗防止効果との関係については新生面・繰返し摩擦とも似たような傾向となった。しかし摩擦面の酸化状態やあらさがStNaの働きに与える影響は新生面摩擦においてのみ現れる特殊な現象であった。

本章では、試作した摩擦試験機の有用性の確認の意味も含め、これまで用いてきた潤滑剤の切削性能について検討を試みた。切削試験には、少量の潤滑剤の切削性能を精度良く再現できる最も基本的な二次元切削加工を選定した。

### 8.2 実験方法

#### 8.2.1 切削試験

切削試験には実用高速旋盤 ((株)大隈製作所製LS形) を用いた。試験装置の切削点近傍の様子を図8.1に示す。

工具の逃げ面側から試料液および雰囲気ガスを供給できるように、工具保持具に内径1mmの銅パイプを5本取り付けた。それらのうち中央の1本を試料液用、左右の2本ずつを雰囲気ガス用とした。雰囲気ガスについては、さらにすくい面側からも吹き付けられるように、3本の銅パイプを旋盤の刃物台に設置した。



図8.1 切削試験装置

### 8.2.2 切削条件

前章までの摩擦試験で用いてきた円筒状被削材の端面の二次元切削を行った。切削の刃部諸元（諸角）および切削条件を図8.2、表8.1に示す。

切れ刃傾き角と逃げ角は一般的な $6^\circ$ とした。特注の工具（四角チップ）を市販の外周旋削用工具保持具に取り付けたためアプローチ角は $30^\circ$ となった。すくい角 $25^\circ$ 、 $35^\circ$ 、 $45^\circ$ の工具を保持具に取り付けると、真のすくい角はそれぞれ $19^\circ$ 、 $29^\circ$ 、 $39^\circ$ となる。

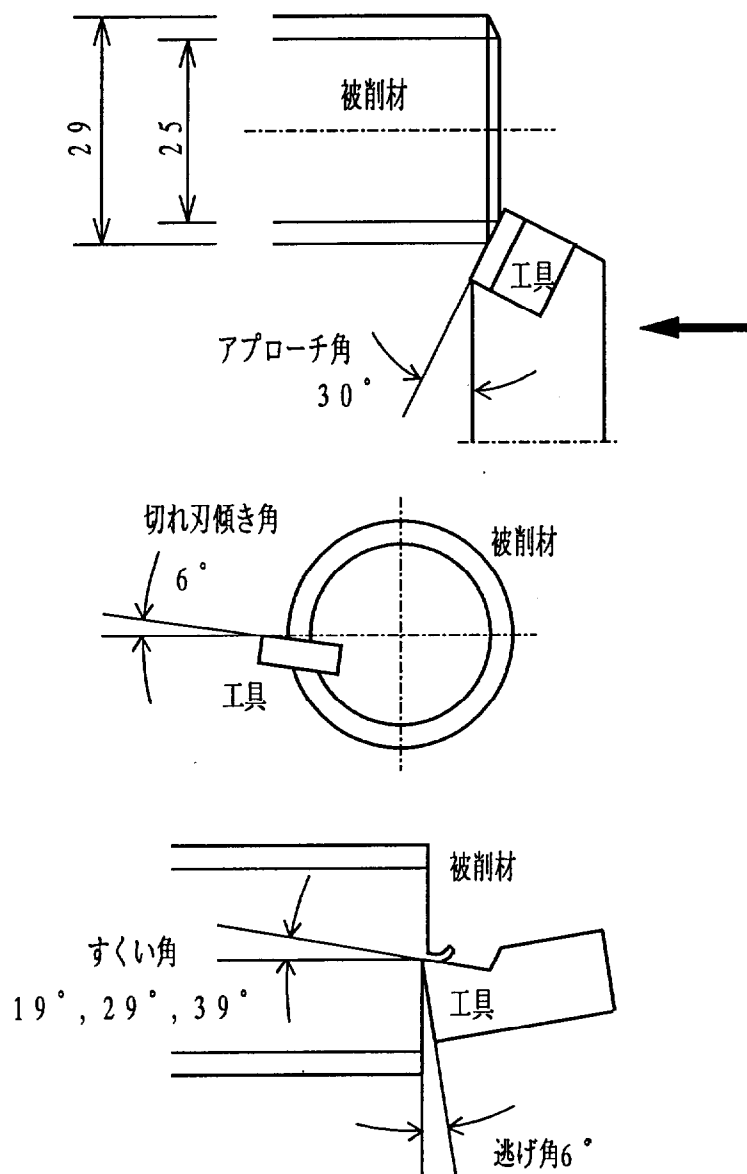


図8.2 円筒端面二次元切削（刃部諸元）



表8.1 切削条件

被削材	外径29mm×厚さ2mm×長さ100mm, 材質S45C (HV295)
工具	四角スローウェイチップ (すくい角25°, 35°, 45°) 12.70mm×12.70mm×4.76mm, 材質SKH51 (HRC63)
すくい角	19°, 29°, 39°
切削速度	5 m/min
送り速度	0.05 mm/rev
切削長	15 m (切削時間 3 min)
試料液流量	46 ml/min, 工具の逃げ面側から供給, かけ捨て
試料液温度	30±2 °C
評価項目	15m切削後の工具の最大逃げ面摩耗幅

雰囲気中の酸素の影響を調べる実験 (8.3.3項) に際しては, 市販の酸素, 乾燥空気, 窒素ガスを用い, パイプ1本当り1l/minの流量でポンベから無処理のまま直接供給した。

### 8.2.3 試料

実験に用いた試料を表8.2に示す。摩擦試験に使用したものと同様である。水には蒸留水を用いた。

表8.2 試料

潤滑成分 (被可溶化体)	
StNa	ステアリン酸ナトリウム $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COONa}$
APS	アルキルホ <sup>o</sup> リサルファイト <sup>o</sup> $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-S}_n\text{-C}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$ (n=5)
界面活性剤 (可溶化剤)	
PNS	ホ <sup>o</sup> リオキシエチレンアルキルエーテル系非イオン界面活性剤 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$   $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{H}$ (m+n=9~11)
LauNa	ラウリン酸ナトリウム $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COONa}$
OleNa	オレイン酸ナトリウム $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COONa}$

### 8.3 実験結果および考察

#### 8.3.1 ステアリン酸ナトリウムの切削性能

##### 8.3.1.1 ステアリン酸ナトリウム (StNa) と界面活性剤の併用効果に及ぼすすくい角の影響

前章までの摩擦試験ではStNa濃度1mmol/lで実験を続けてきたが、本章で予備切削試験を行ったところ、StNa1mmol/lでは工具摩耗防止効果はほとんど認められなかった。そこで、StNa濃度を10mmol/lに上げることにした。非イオン界面活性剤 (PNS) とStNa10mmol/lとを併用した試料液の性状を図8.3(a)(b)に示す。(a)の表面張力には、比較のためStNa濃度が1mmol/lの場合の結果も併記した。

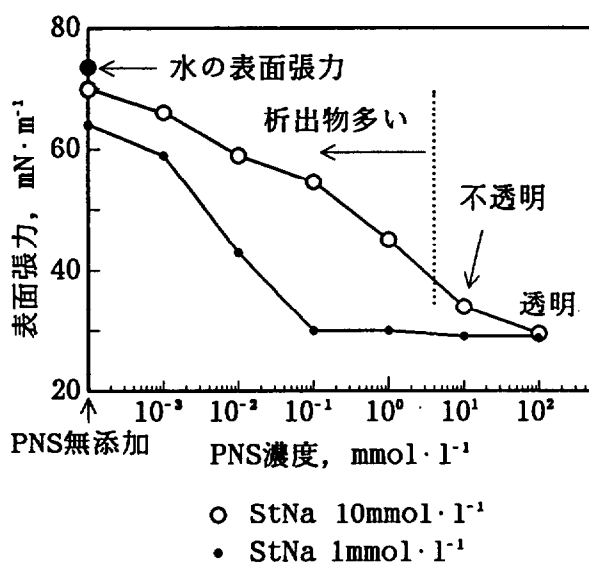
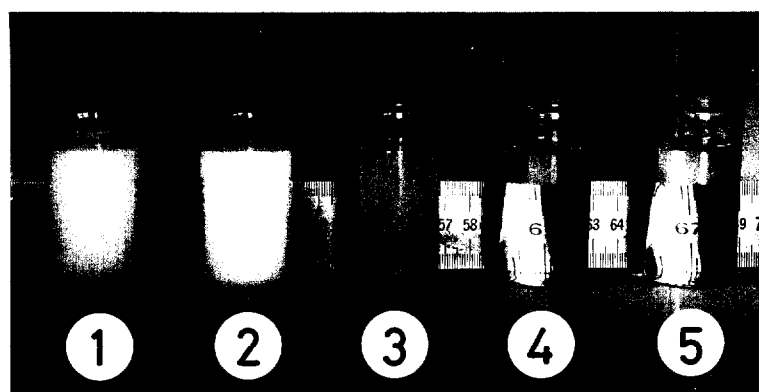


図8.3(a) 表面張力



- ①StNa10mmol/l (析出物多い)
- ②PNS10<sup>-1</sup>mmol/l+StNa10mmol/l (析出物多い)
- ③PNS10mmol/l+StNa10mmol/l (不透明)
- ④PNS10<sup>2</sup>mmol/l+StNa10mmol/l (透明)
- ⑤水

図8.3(b) 試料液外観

StNa濃度が10mmol/lの場合、PNS濃度が1mmol/l以下では試料液中の析出物（StNaの結晶）が著しく多く、いずれもフロック様を呈していた。液の濁りの具合を前章までのように濁度や平均粒子径などで表すことは困難であったので、目視観察の結果のみを図8.3(a)中に併記した。

PNSが10mmol/lになるとStNaの結晶は微粒子状になり、100mmol/lでは試料液は完全に透明になった。StNaがPNSによって可溶化された状態である。参考のため外観の写真を図8.3(b)に示した。

表面張力の値はPNS濃度とともに低下しているが、StNa1mmol/lの場合と比べると全体的に高めとなっている。また臨界ミセル濃度も不明瞭である。

ここで、図8.3で用いた全ての試料液中の不溶解成分（StNaの結晶）を5Aの定量ろ紙（保留粒子径7 $\mu$ m）でろ過し、また、その時点でまだ透明でないものについてはさらに5Cの定量ろ紙（保留粒子径1 $\mu$ m）でろ過した後、液の表面張力を測定してみた。その結果を図8.4に示す。

StNa10mmol/lの場合、ろ過によって試料液の表面張力は全体的に小さくなった。このことからStNa10mmol/l試料液の表面張力が大きかったのは、フロック状の大きな析出物が測定リングに付着し、その分の重力がかかったためと判断できる。

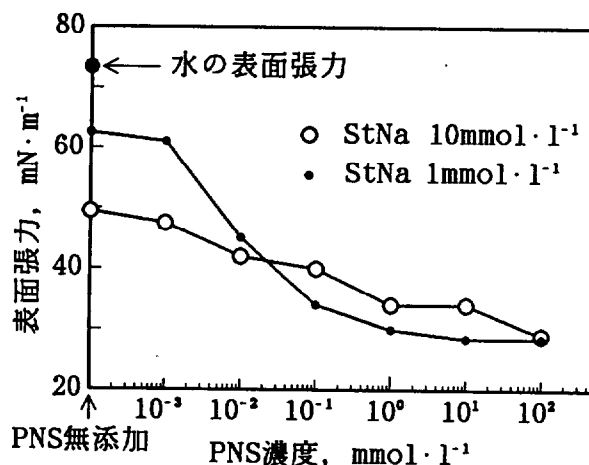


図8.4 ろ過後の試料液性状

ここで、本題とは直接関係ないが、StNaの溶解度と溶液性状について若干触れておく。

図8.4ではPNS濃度10<sup>-2</sup>~10<sup>-1</sup>mmol/l付近を境としてStNa1mmol/lと10mmol/lの表面張力の大小が逆転している。PNS自身の臨界ミセル濃度は10<sup>-1</sup>~1mmol/l付近にあることから（p. 28, 図3.7(a)）、PNSの高濃度域ではStNa分子が気液界面で飽和に達したPNS分子の配向を乱すことになり、StNa濃度が高いほど試料液の界面活性が低下し、表面張力が大きくなったものと思われる。

PNSの低濃度域、特にPNSの影響が全くないはずのPNS無添加時の表面張力の値が、StNa1mmol/lと10mmol/lとで異なる点については説明が難しい。30℃ではStNaは1mmol/lですでに飽和濃度に達しており、ろ液中に溶解しているStNa

の量は1mmol/l溶液と10mmol/l溶液とで同じになるはずである。したがって表面張力も等しくならなければならない。

念のため改めてStNa1, 5, 10mmol/l溶液を作り、析出物を0.45 $\mu$ mミリポアフィルターで十分ろ過し、ろ液が完全に透明になった後、ろ液中のStNa濃度と表面張力を分相滴定法により測定してみた。結果を表8.3に示す。

StNaの初期濃度（添加濃度）が高いほど、ろ液中のStNa濃度も高く、表面張力は小さくなることが再確認された。

StNaの添加濃度が高い場合、加熱溶解時に形成されるミセルの会合数が何らかの理由で増大し、液温が低下しても固体として析出する分子が減少したものと思われる。

このような現象が生じる機構については界面化学的には非常に興味あるところであるが、本論文の主旨からは外れるので、これ以上の論議は控える。

表8.3 StNa飽和溶液の性状

StNa添加濃度 (mmol/l)	ろ液中のStNa濃度 (mmol/l)	表面張力 (mN/m)
1	0.10	63.5
5	0.18	56.0
10	0.21	51.5

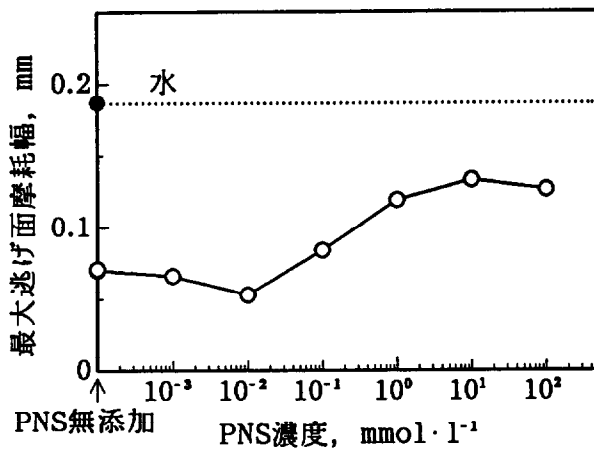
以上のような性状の試料液を用いて以下に切削試験を行った。切削は全て大気中で行い、試料液にはろ過操作は一切施していない。試料液の性能は工具の逃げ面摩耗幅の最大値で評価した。結果を図8.5に示す。

すくい角19°では、PNS濃度が10<sup>-2</sup>mmol/l（試料液にStNaの結晶が多量に析出している領域）で摩耗は最も小さく、PNSの濃度が増加するにつれて摩耗は増大してくる。この理由は、フロック状の析出物の多い試料液の外観には明瞭に現れていないが、StNaの可溶化が起こり始めているためと思われる。可溶化による摩耗防止効果の減少は、前章までに述べた機構で説明できる。

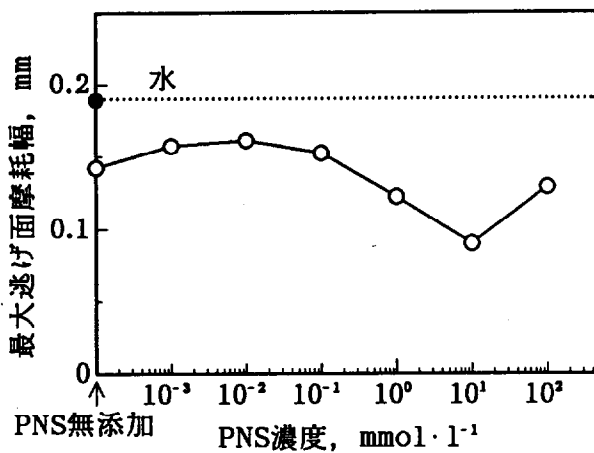
すくい角29°では、PNS低濃度域での摩耗がすくい角19°の場合よりも大きく、摩耗が最小になるPNSの濃度域は高濃度側に移行している。

すくい角39°では、さらにその傾向が強く、PNS低濃度域での摩耗は水の場合とほぼ同等で、PNS濃度が上がりStNaの可溶化がかなり進んでいると思われる領域で摩耗は減少し始める。

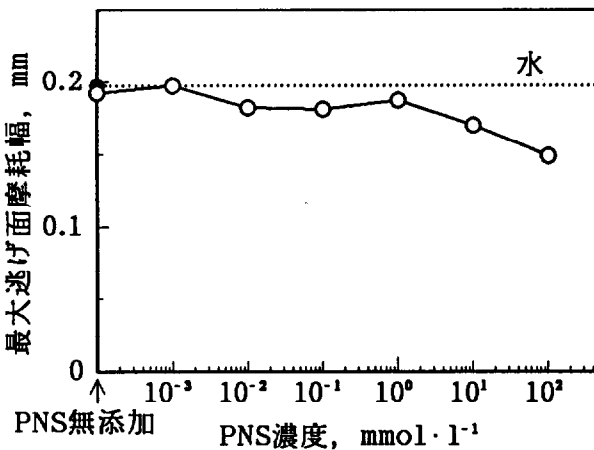
ここで、PNS単独での摩耗防止効果の測定結果を図8.6に示す。いずれのすくい角でも摩耗はPNS濃度の増加とともに徐々に減少している。



(a) すくい角19°



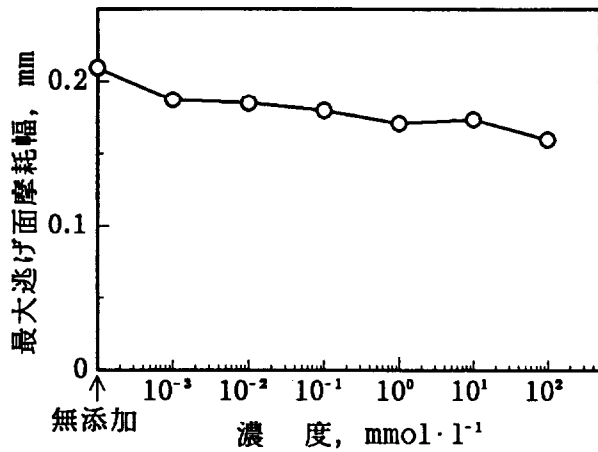
(b) すくい角29°



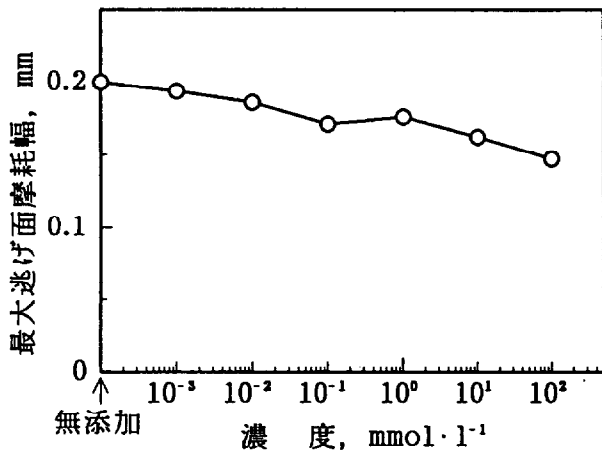
(c) すくい角39°

図8.5 StNaの摩耗防止効果

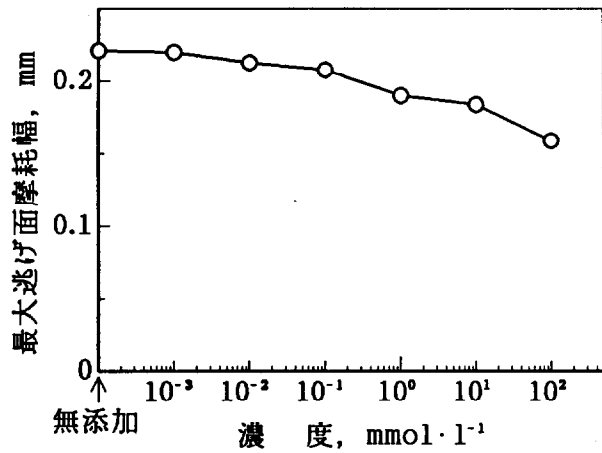
図8.5, 図8.6の結果から, 図8.5(a)(b)における摩耗防止効果は明らかにStNaによるものであり, また図8.5(c)ではStNaの摩耗防止効果はほとんど現れていないと解釈できる. このように, StNaが最大の摩耗防止効果を発揮する領域がすくい角の増大によってPNSの高濃度側に移行するという傾向は, 第5章の新生面摩擦において被削材の仕上げ面あらさが減少するときに見られたもの (p. 58, 図5.6) と全く同様である.



(a) すくい角19°



(b) すくい角29°

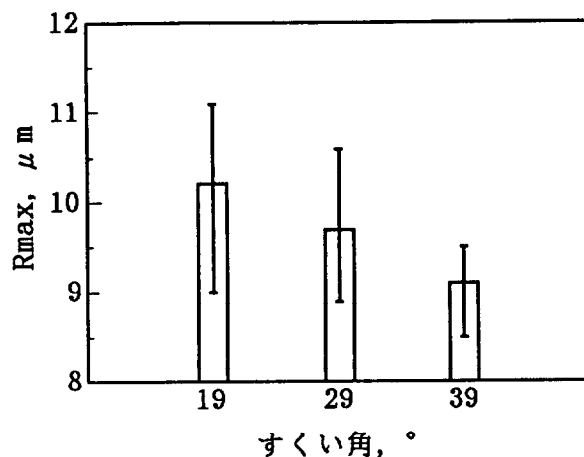


(c) すくい角39°

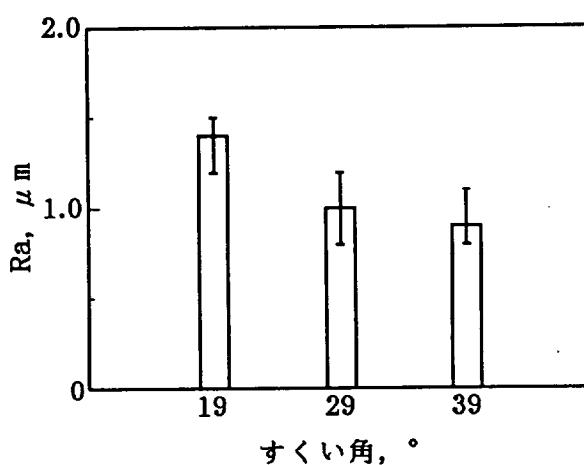
図8.6 PNS単独での摩耗防止効果

第5章ではその理由として、あらかさが小さいほど結晶状態のStNaは摩擦面間に入りにくくなるためと推察した。そこで、本切削試験においても同様な理由づけが可能かどうか、すくい角と仕上げ面あらかさとの関係について調べてみた。試料液には水を用いた。

結果を図8.7に示す。傾向的には、すくい角が大きい程あらかさは小さくなるといえそうであるが、データの有意差は実験誤差範囲以内に入っている。したがって図8.5に示したすくい角の影響については、仕上げ面あらかさ以



(a) 切削方向Rmax



(b) 切削方向Ra

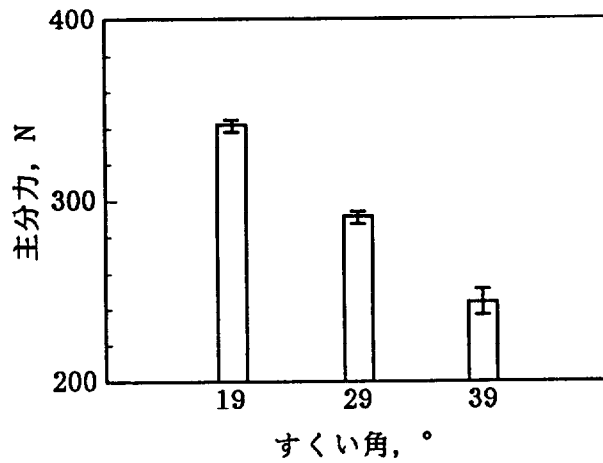
図8.7 すくい角と仕上げ面あらし

外にも別の要因があるものと予想される。

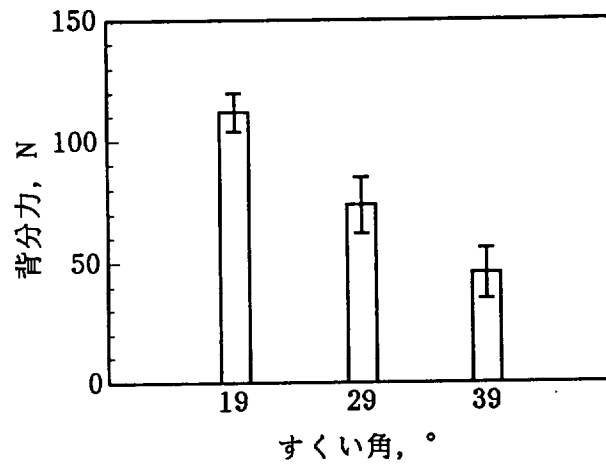
そこで次に、工具表面での摩擦現象に着目した。一般に、すくい角が増大すると、工具のすくい面上での摩擦力と垂直力との比（通常、これを切削における摩擦係数と呼ぶ）は大きくなる。これは、刃先付近での摩擦領域に対する凝着領域の割合が著しく大きくなるためである<sup>1, 2)</sup>。また、すくい角が大きい場合、工具にかかる背分力が負になることが経験的に知られており、そのとき切れ刃は被削材に食い込む状態となる。切れ刃には“圧壊力”と呼ばれる力がくさび角（切れ刃の先端の角度）の2等分線方向に作用し、切れ刃表面での摩擦力が非常に大きくなる<sup>3)</sup>。一般に鋼の切削で、すくい角が30度を越えると工具寿命が低下してくるのはこのためである。潤滑剤の浸入もきわめて困難になる。

このような現象を確認するため切削抵抗の測定を試みた。実験は神奈川県工業試験所において行った。同所所有の精密旋盤（(株)昌運工作所製HB-500）にAST式切削工具動力計（佐藤工機(株)製）を取り付けて行った。切削条件は全てこれまでどおりとした。試料には水を用いた。実験は各条件について2回ずつ行い平均値を求めた。

結果を図8.8に示す。主分力、背分力とも、すくい角の増加とともに減少し



(a) 主分力



(b) 背分力

図8.8 切削抵抗測定結果

てゆくが、背分力が負の値をとることはなかった。したがって、前述したような食込み現象が起こっている可能性は小さくなった。

そこで次に、刃先付近での摩擦状態を知るために、工具すくい面と切りくずとの間の摩擦係数を次式<sup>4)</sup>により求めてみた。

摩擦力  $F = F_c \cdot \sin \gamma + F_t \cdot \cos \gamma$

垂直力  $N = F_c \cdot \cos \gamma - F_t \cdot \sin \gamma$

摩擦係数  $\mu = F/N$

$F_c$ : 主分力

$F_t$ : 背分力

$\gamma$ : すくい角

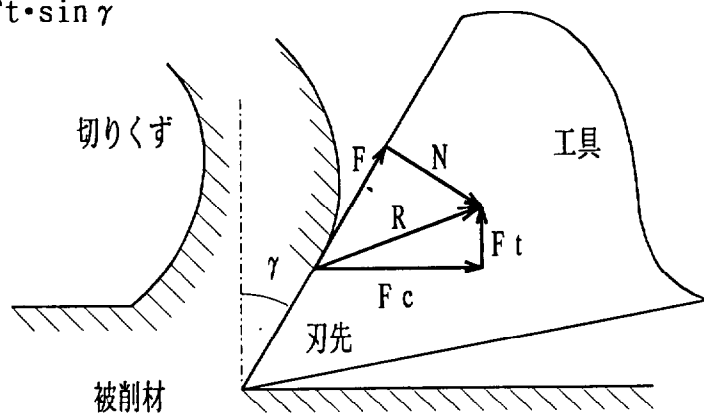




図8.8の主分力、背分力の値を用いて算出した摩擦係数を図8.9に示す。摩擦係数はすくい角とともに増大している。すくい角が大きくなると、工具すくい面での摩擦条件は厳しくなることが確認された。

試料液は工具の逃げ面側から供給されているが、実際に刃先付近へ流入する経路は、後述するように切れ刃の側面あるいはすくい面側からである可能性が大きい。逃げ面摩耗に対する試料液の効果がすくい角の増大に伴って減少したのは、StNaの不溶解成分が、厳しい条件下にあるすくい面の摩擦領域を経て逃げ面側に到達することが困難であったためと推察される。

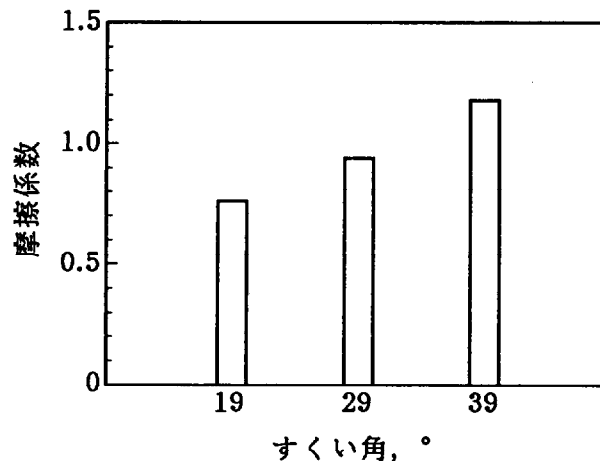


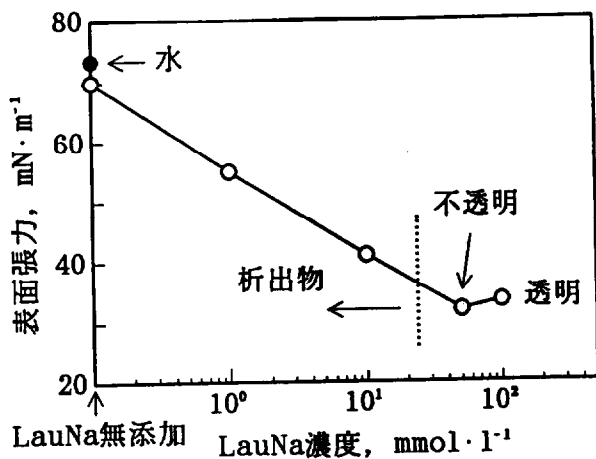
図8.9 摩擦係数計算結果

### 8.3.1.2 ステアリン酸ナトリウムの可溶化と切削性能

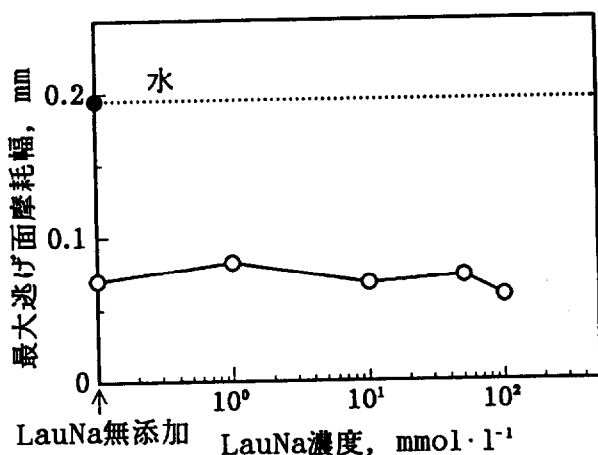
前章までの新生面摩擦試験では、StNaの摩耗防止効果は可溶化形態によって異なった。すなわちStNaはPNSによって可溶化されると摩耗防止効果が減少したが、脂肪酸塩であるラウリン酸ナトリウム(LauNa)で可溶化されてもそのようなことは起こらなかった。そこで、切削試験においても同様な結果が得られるか否かについて検討を行った。

PNSの代わりにLauNaを可溶化剤に用いて、前項と同様の条件にて切削試験を行った。すくい角だけは、StNaの溶解状態と摩耗防止効果との関係が明瞭に現れた19°に設定した。切削試験の結果を図8.10に示す。

LauNaがStNaの摩耗防止効果に及ぼす影響はPNSの場合とは大きく異なっている。LauNaの濃度が増加しStNaの可溶化が始まっても、摩耗が増大することはない。図8.11に示すように、LauNa単独での摩耗防止効果は1mmol/l以上の濃度域でほぼ一定であるから、LauNaがStNaの可溶化による性能低下を補っているというわけではない。すなわち図8.10の結果は、StNaはLauNaによって可溶化されてもその摩耗防止効果が減少しないことを物語っている。これは摩擦試験の場合と全く同様の結果である。



(a) 試料液性状



(b) 切削試験結果

図8.10 StNaの摩耗防止効果 (LauNaと併用時)

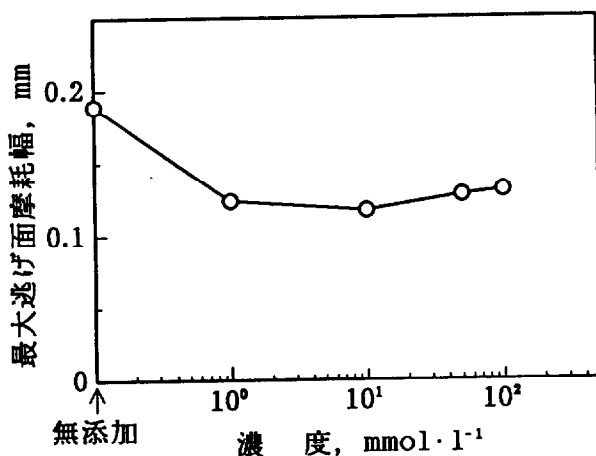


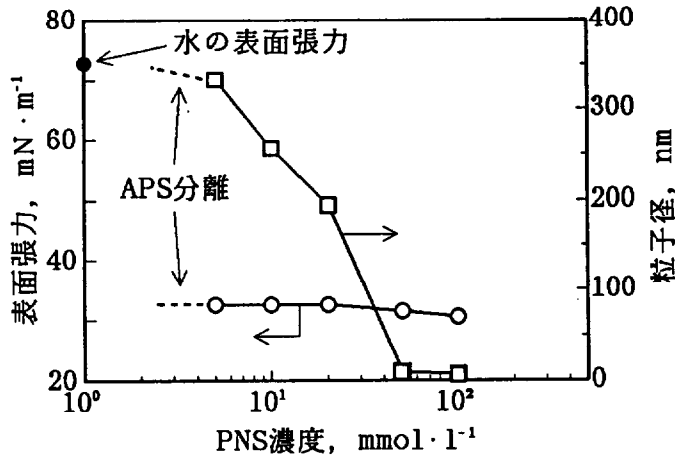
図8.11 LauNa単独での摩耗防止効果

### 8.3.2 アルキルポリサルファイドの切削性能

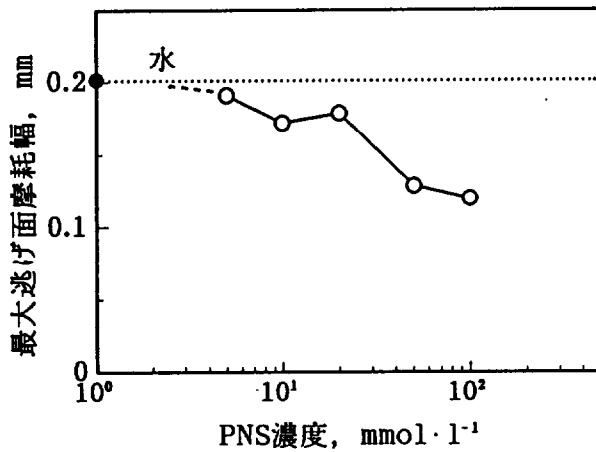
アルキルポリサルファイド (APS) をPNSまたは01eNaと併用した場合の工具摩耗防止効果について検討を行った。切削条件は前項と同様である。APS濃度はPNSとの併用の場合は10mmol/l, 01eNaとの併用の場合は5mmol/lとした。結果を図8.12~8.15に示す。

図8.12はPNSとAPSとを併用した場合である。摩耗はPNS濃度とともに減少している。PNS単独での摩耗防止効果を図8.13に示すが、これも同じような傾向となっており、両者の勾配の差がAPSの摩耗防止効果を示すものと考えられる。

PNS濃度50~100mmol/lでの摩耗量はPNSとAPSとの併用系の方が幾分小さいようであり、このことからAPSはPNSによって可溶化されてもその摩耗防止効果が低下しないことがわかる。



(a) 試料液性状



(b) 切削試験結果

図8.12 APSの摩耗防止効果 (PNSと併用時)

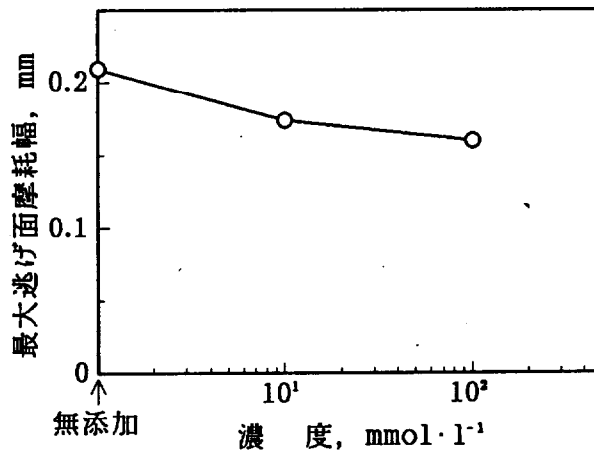
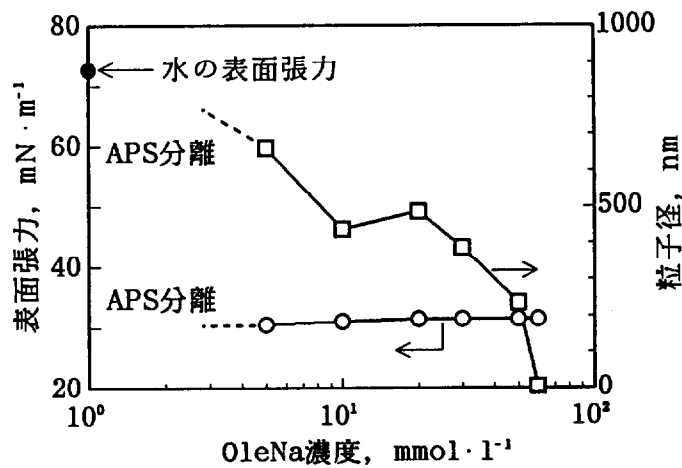
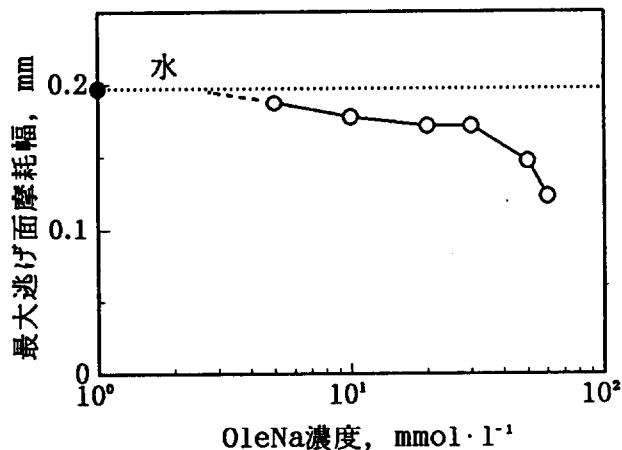


図8.13 PNS単独での摩耗防止効果

図8.14のOleNaとAPSとの併用系の場合も結果は同様で、図8.15のOleNa単独での摩耗防止効果が1mmol/l以上の濃度域で変化しないことを考えれば、OleNa 20~60mmol/lの濃度域での摩耗防止効果は、APSが可溶化されることによって現れているものと解釈できる。



(a) 試料液性状



(b) 切削試験結果

図8.14 APSの摩耗防止効果 (OleNaと併用時)

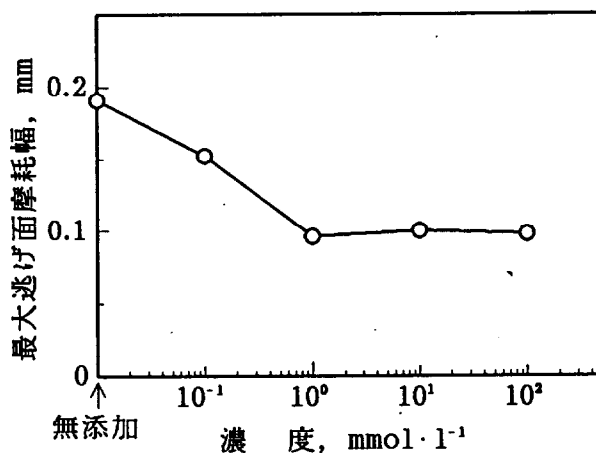


図8.15 OleNa単独での摩耗防止効果

ところで、OleNaとAPSを併用した場合（図8.14）の摩耗量の絶対値はOleNa単独の場合（図8.15）よりも大きくなっている。APSが存在するとOleNaの摩耗防止効果が損なわれるということである。これは、切削条件が極圧剤よりも油性剤の働きに適していたことを物語っている。OleNaとAPSとの併用系での潤滑性能は主としてOleNaが担っており、APSの摩耗防止効果は、APSによる硫化膜がOleNaの吸着膜の形成を妨げる以上の効果を発揮したときにのみ現れるものと推察される。

念のため、送り速度をこれまでの2倍の0.10mm/revにして、より厳しい切削条件下での性能評価を試みた。結果を図8.16に示す。OleNaとAPSとの併用系の摩耗防止効果は、OleNa単独の場合よりも良好になることが確認された。

以上の検討により、APSはPNSとOleNaのいずれによって可溶化された場合でも、摩耗防止効果が促進されることが判明した。それらは前章までの摩擦試験の場合と全く同様の結果となった。

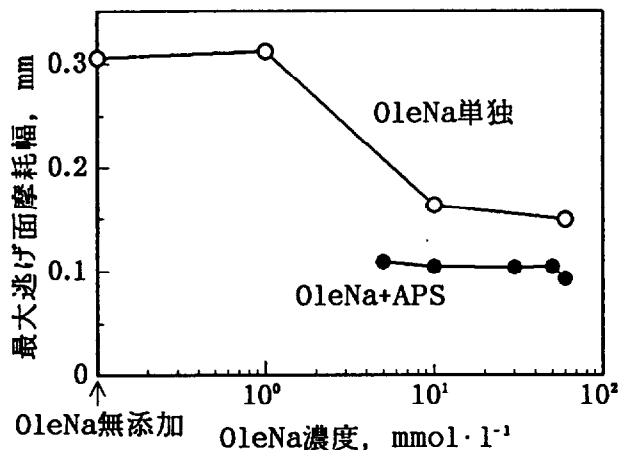


図8.16 高送り切削でのAPSの摩耗防止効果（OleNaと併用時）

### 8.3.3 ステアリン酸ナトリウムの切削性能に及ぼす酸素の影響

StNaの切削性能が雰囲気中の酸素によってどのような影響を受けるのかについて検討を行った。切削条件は、すくい角を19°に設定した以外は全て表8.1（p.100）と同様である。

試料液には水およびStNa10mmol/l水溶液を用いた。切削試験に供する前に、次のような方法で試料液中の溶存空気の置換を行った。

I. 水の場合：30℃、200mlの水に置換ガスを1l/minで10分間吹き込む。

II. 添加剤を加えた試料液の場合：上記のガス置換後の水に添加剤を加え、置換ガス気流中で加熱溶解後、30℃まで放冷する。

上記のガス置換により、試料液中の溶存酸素濃度は表8.4に示すようになった。試料液の供給は解放状態の三角フラスコから吸い上げ式ポンプを用いて行ったが、実験中の溶存酸素濃度の変化量はごくわずかで、考察を行う上で問題となるほどではなかった。

表8.4 試料液中の溶存酸素濃度

置換ガス	窒素	空気	酸素
水	0.3	6.5	28.9
StNa10mmol/l溶液	0.3	6.1	28.0

以上の試料液を用いて行った切削試験の結果を図8.17に示す。図中、例えば窒素雰囲気と記されている条件は、吹付ガスと試料液の置換ガスに同じ窒素を用いたことを意味している。

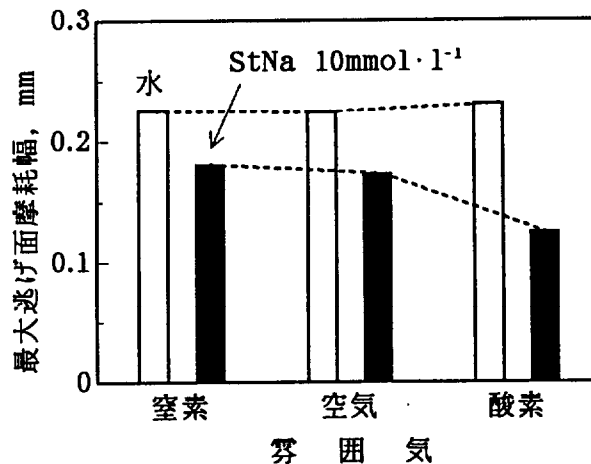


図8.17 StNaの摩耗防止効果に及ぼす酸素の影響

まず水の結果(□)を見ると、雰囲気によって摩耗量はほとんど変化していない。本実験条件においては、酸素による摩耗防止効果は現れないことがわかる。一方、StNa水溶液(■)では、窒素から酸素へと雰囲気中の酸素濃度が高くなるにつれて摩耗は減少しており、特に酸素雰囲気中での摩耗は空気中と比べて著しく小さくなっている。これはStNaの摩耗防止効果が酸素の存在下で発揮されやすいことを物語っており、前章までの摩擦試験と同様の結果となった。

ここで、試料液ならびに吹付ガスの浸入経路について検討するため、すくい面または逃げ面の一方側からのみガスを吹き付けながら切削を行ってみた。試料液は実験前に吹付ガスによって置換した。結果を図8.18、図8.19に示す。

逃げ面側からの吹付けを止めても図8.17とほとんど変わりはないが(図8.18)、すくい面側からの吹付けを止めると摩耗は全体的に小さくなり、StNaの効果は雰囲気によらず良好に現れるようになった(図8.19)。後者は、本切削試験における雰囲気効果がすくい面側の雰囲気の制御に依存していることを物語っている。

すくい面にガスを吹き付けると全体的に摩耗が増大するのは、試料液の一部が飛散させられるためではないかと思われる。そのことはまた、試料液が主としてすくい面側から供給されていることを示唆している。逃げ面側から供給さ

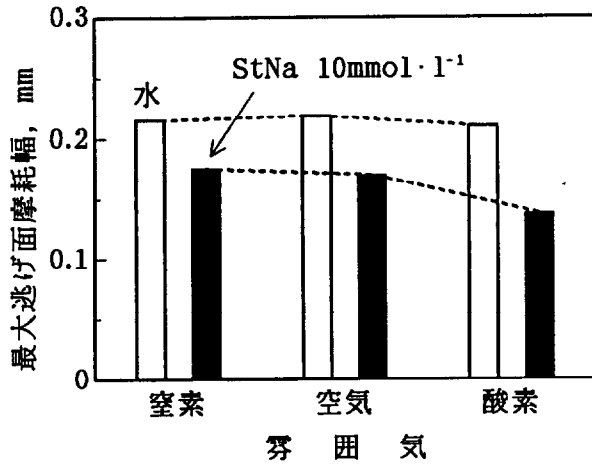


図8.18 すくい面側のみからの吹付効果

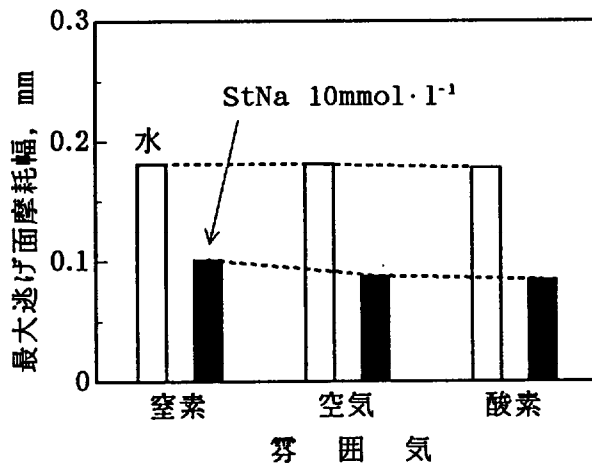


図8.19 逃げ面側のみからの吹付効果

れる試料液とガスは切削点に到達しないか、あるいは到達したとしても直ちに排出されることになるが、すくい面（および側面）側から供給されれば切削点付近に暫時滞留することができるものと推察される。

次に、試料液中の溶存酸素の影響について調べてみた。試料液中の空気の置換はせずにガスの吹付け（すくい面と逃げ面の両側から）だけを行った場合と、試料液の置換のみでガスの吹付けは行わなかった場合の切削試験結果を図8.20、図8.21に示す。

図8.20では試料液中にすでに空気が存在しているにもかかわらず、さらに吹付けガス中の酸素によってStNaの摩耗防止効果は向上している。一方、ガスの吹付けを行わないと（図8.21）図8.18の場合と同様に窒素置換したStNa添加液でも良好な摩耗防止効果が現れている。これらのことから、StNaの摩耗防止性能に対しては吹付けガス中の酸素が大きな影響を及ぼすことがわかる。

新生面摩擦試験ではStNaの摩耗防止効果に対して、試料液中の溶存酸素も吹付けガスと同等の影響を及ぼしていた。それは、摩耗こんの現れた試験片の摩擦

面の酸化は試料液中の溶存酸素に負うところが大きかったためと思われる。本章での切削試験の場合は、吹付ガスが直に工具の酸化に関与しているため、試料液中のわずかな溶存酸素よりも吹付ガス中の酸素の効果がより顕著に現れたものと推察される。

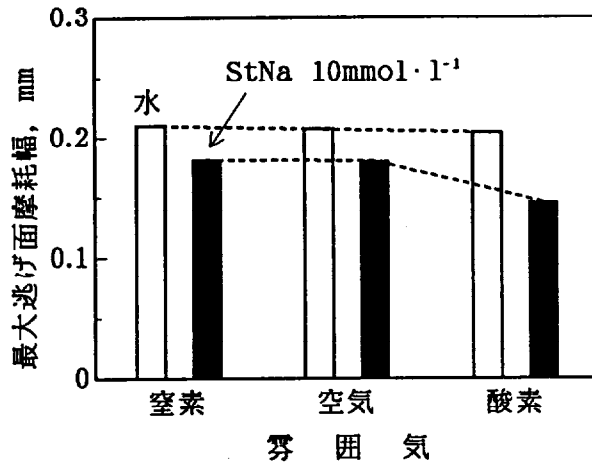


図8.20 吹付ガス中の酸素の影響

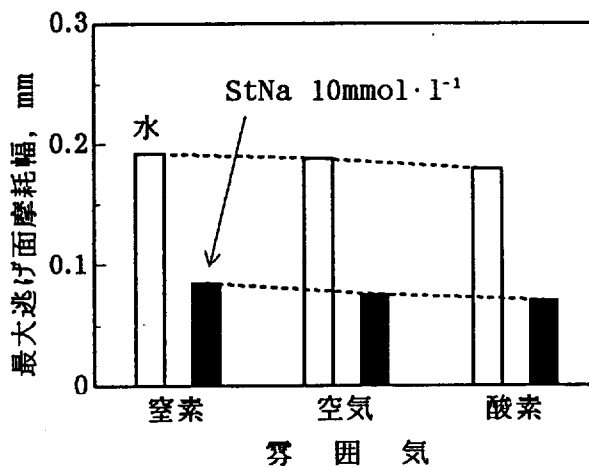


図8.21 試料液中の酸素の影響

#### 8.4 結言

切削加工における潤滑添加剤の工具摩耗防止効果に対する不溶解成分の影響、可溶化形態の影響、および雰囲気中の酸素の影響について検討を行った。得られた知見を以下にまとめる。

(1) 切削点近傍の摩擦条件が穏やかであると予想される条件下で、StNaの不溶解成分の効果が認められた。摩擦条件が厳しくなると、StNaは可溶化された状態でなければ効果を発揮し得なくなった。

(2) StNaの効果はPNSによって可溶化されると減少したが、脂肪酸塩である



LauNaで可溶化されてもそのようなことは起こらなかった。APSの効果はPNSとOleNaのいずれと併用した場合も可溶化によって向上した。

(3) 雰囲気中の酸素はそれだけで工具摩耗を減少させることはなかったが、StNaの効果を促進する働きを示した。また試料液や雰囲気ガスは工具のすくい面側から浸入している可能性が示唆された。

(4) 上記(1)～(3)の結果は随所で新生面摩擦試験結果と良い相関を示した。新生面摩擦試験における摩擦現象が切削加工における被削材と工具との摩擦現象を忠実に再現していたことが確認され、試作した摩擦試験機の有用性が明らかになった。

#### 参考文献

- 1) 中山一雄：切削加工論，コロナ社(1978)52.
- 2) 加藤仁・山口勝美・山田又久：日本機械学会論文集, 37, 298(1971)1228.
- 3) 臼井英治：切削・研削加工学(上)，共立出版(1971)31.
- 4) M. E. Merchant: J. Appl. Phys., 16, 5(1945)318.

## 第9章 総括

切削加工における摩擦現象を再現できる新たな摩擦試験機を試作した。これを用いて、鋼切削新生面の関与する摩擦における水系潤滑添加剤および界面活性剤の基本的な作用機構について検討を行った。得られた結果を以下に総括する。

第2章「新生面摩擦試験機の試作」では、精密実用旋盤を改造し、切削加工における摩擦の特徴である新生面摩擦を再現でき、かつ通常の摩擦試験との比較も可能な試験機を試作した。円筒状被削材の端面を切削した直後にその仕上げ面に試験片を押し当てる方式を採用することにより、目的とする新生面摩擦試験が可能となった。工具（切れ刃）形状や切削条件を種々検討した結果、被削材端面を摩擦試験に適した形状に仕上げ、潤滑剤の性能評価が精度良く行える実験条件が見い出せた。

第3章「新生面摩擦の特異性と界面活性剤の効果」では、第2章で試作した試験機を用いて新生面摩擦試験を行い、その特異性を検討した。新生面による摩擦は、通常の繰返し摩擦と比べてアブレーション的な性格を有しており、被摩擦面は熱的・機械的に過酷な環境下に置かれていることが観察された。

そのような条件下におけるステアリン酸ナトリウム（StNa）の潤滑作用を調べたところ、摩擦低減効果は著しく劣り、摩耗についても促進作用が現れた。同様の結果は非水系基油にステアリン酸を添加した場合にも認められた。したがって摩耗促進作用の主因は潤滑成分の吸着によるレビンダー効果などにあるものと推察された。

しかし水系では、水自身の浸透性が著しく小さい点、またStNaの一部が不溶解成分として試料液中に存在している点などを考え、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系の非イオン界面活性剤（PNS）を用いて試料液に界面活性能を付与することを検討したところ、StNaは新生面摩擦でも優れた摩耗防止効果を発揮するようになった。ただし、加熱によってStNaの溶解度を上げて界面活性能を引き出すといった手法は有効ではなかった。水系潤滑剤の冷却効果が示唆された。

第4章「新生面摩擦における酸素の影響」では、新生面摩擦試験の雰囲気を制御することにより、StNaの摩耗防止効果に対して雰囲気中の酸素がどのような影響を及ぼすのかについて検討を行った。その結果、StNaの効果は雰囲気中の酸素により促進されることが判明した。ただしその働きは、擦り合う双方の摩擦面に同時に酸化膜が形成される場合に限られた。

二円筒端面型摩擦試験により摩擦面に形成された吸着膜のIR分析を行ったところ、酸素濃度の高い雰囲気中で摩擦を行った場合ほど、摩擦面に金属石けんが多量に検出された。さらに元素分析により、その金属石けんの主体はステアリン酸鉄であることが明らかになった。これらの結果は、新生面摩擦試験におけるStNaと酸素との相乗効果を良く説明し得るものとなった。

第5章「不溶解成分の潤滑性能」では、不溶解状態にあるStNaの潤滑性能に

ついて、摩擦面のあらさとPNSによる浸透性向上作用との両面から検討を行った。その結果、摩擦面のあらさが大きい場合、PNSによって試料液の浸透性が改善されるとStNaは完全に溶解していない状態でも優れた摩耗防止効果を発揮した。不溶解成分をろ別すると潤滑性能が低下したことより、不溶解成分が直接潤滑に寄与していることが明らかになった。摩擦面のあらさが小さい場合は、StNaの不溶解成分は摩耗を促進し、PNSによる可溶化が進むと摩耗防止効果が現れるようになった。不溶解成分の働きは摩擦面のあらさと密接な関係のもとに現れることが示唆された。

親水性の小さなステアリン酸カルシウムの場合、多量のPNSによって不溶解成分が液中に安定に存在する領域で最大の潤滑効果が現れた。そして親水性がさらに小さいステアリン酸では、PNSで可溶化された状態で潤滑効果を示した。これは第7章で述べるような、低極性化合物の潤滑効果が可溶化によって促進されるという結果と良い相関を示すものとなった。

いずれの潤滑成分も、過剰のPNSによって可溶化が進むと潤滑性能が低下した。静的な条件下での吸着実験によって、界面活性剤による可溶化は潤滑成分（被可溶化体）の金属表面への吸着を妨げるばかりでなく、形成された吸着膜の脱離をも促進することが明らかになった。界面活性剤を潤滑成分と併用させるに際しては、摩擦条件に応じて最適使用量を選定することが肝要であることが示唆された。

第6章「ステアリン酸ナトリウムの可溶化形態と潤滑性能」では、StNaをPNS型界面活性剤と脂肪酸ナトリウムで可溶化した場合の潤滑性能について検討を行った。その結果、StNaはPNS型界面活性剤で可溶化されるとその摩耗防止効果が減少したが、脂肪酸ナトリウムで可溶化された場合にはそのような現象は起こらなかった。

静的な条件下で吸着実験を行ったところ、StNaはPNS型界面活性剤ミセル中に可溶化されるとその吸着量が著しく低下した。脂肪酸ナトリウムにはそのような働きは少なかった。これは、PNS型界面活性剤ミセル中に可溶化されるStNaは、脂肪酸ナトリウムミセルで可溶化されるときよりもミセルの深い位置に取り込まれるためと推察された。また、静的な条件下での吸着膜脱離実験において、PNS型界面活性剤はその臨界ミセル濃度以上で吸着膜の脱離を促進することが明らかになった。脂肪酸ナトリウムにはそのような働きは少なかった。これらの結果は摩擦試験の結果を矛盾なく説明するものとなった。

潤滑成分の可溶化と潤滑性能との関係は、界面活性剤（可溶化剤）の種類によって大きく異なることが明らかになった。

第7章「低極性化合物の可溶化形態と潤滑性能」では、潤滑成分に低極性の硫黄系極圧添加剤を用いて、界面活性剤による可溶化と潤滑作用との関係を検討した。その結果、アルキルポリサルファイド（APS）は、PNSと脂肪酸ナトリウムのいずれで可溶化された場合でもその摩耗防止効果は向上した。これは、APSのようにそれ自身に吸着性が乏しい化合物の場合、界面活性剤ミセルに取り込まれて液中に均一に存在することによって摩擦面と反応する確率が増すた

めと推察された。一方、水への溶解性は低いがPNSと比べて極性の高い硫化オレイン酸（SOA）は、PNSで可溶化されると摩耗防止効果が低減したが、脂肪酸ナトリウムで可溶化されると逆に向上した。摩擦面の表面分析によって、SOAの効果はAPSの場合と同様に硫化物の形成によるものと推定されたが、その効果が有効に現れるか否かは前段階である吸着特性に依存するものであることが明らかになった。

無機塩添加法によって潤滑成分の可溶化形態を検討したところ、APSはPNSや脂肪酸ナトリウムのミセルの疎水性中心部近傍に可溶化され、StNaとSOAはPNSミセルに対しては柵層の深い部分、脂肪酸ナトリウムミセルに対しては柵層の浅い部分（ミセル表面近傍）にそれぞれ可溶化されることが推定された。

界面活性剤で可溶化された潤滑成分の働きは、その可溶化形態（複合ミセルの構造）に依存するものであることが明らかになった。多成分系水溶液を用いる場合に十分に考慮されるべき事項と考える。

第8章「切削加工における水系潤滑剤の効果」では、実際の切削加工における潤滑成分の工具摩耗防止効果について検討を行った。その結果、切削点近傍の摩擦条件が穏やかであると予想される条件下でStNaの不溶解成分の効果が認められ、摩擦条件が厳しくなるとStNaは可溶化されていなければ効果を発揮できなくなった。また、StNaの効果はPNSによって可溶化されると減少したが、脂肪酸ナトリウムで可溶化されてもそのようなことは起こらなかった。APSの効果はPNSと脂肪酸ナトリウムのいずれと併用した場合も可溶化によって向上した。さらに雰囲気中の酸素はStNaの効果を促進する働きを示した。

これらの結果は全て新生面摩擦試験の結果と良い相関を示した。新生面摩擦試験における摩擦現象が切削加工における被削材と工具との摩擦現象を忠実に再現していたことになり、試作した摩擦試験機の有用性が確認された。

本研究により、切削加工などの特殊な摩擦条件下での潤滑剤の挙動を論じるためには、摩擦試験の方法から検討すべきであることが明らかになった。本研究で行った新生面摩擦試験だけで、あらゆる切削加工における複雑な摩擦現象を全て再現できるわけではない。しかし、摩擦試験に切削新生面という要因を付加することにより、切削における摩擦現象の本質に一步近づくことができたものと考えられる。こうした手法をさらに発展させてゆくことが、いずれ切削油剤の作用機構の解明につながるものと確信する。

また、切削油剤に限らず多くの水系潤滑剤には、潤滑性能以外の二次性能（錆止め性や浸透性など）を付与するために複数の界面活性剤が配合されている。それらは必ずしも単独で溶解しているとは限らず、複雑な複合ミセルなどを形成している可能性が高い。本研究により、複合ミセルに取り込まれている潤滑成分の働きはミセルの構造に大きく影響されることが明らかになった。界面活性剤の選定に際しては、このような添加剤同士の界面化学的な相互作用についても考慮されるべきであることを提言したい。

## 謝 辞

本研究を遂行するに際し、終始御懇篤なる御指導、御鞭撻を賜りました東京工業大学 岡部平八郎教授に深甚なる謝意を表します。また、有意義なる御討論、御教示を賜りました東京工業大学 神沢淳教授、川崎順二郎教授、津田健教授、益子正文助教授に深く感謝いたします。

大学での研究会等において、有益なる御討論をいただきました東京工業大学 南一郎助手および鈴木章仁助手に厚く御礼申し上げます。

本研究の当初から、切削試験に関して有益なる御助言を賜りました横浜国立大学 新井実博士に深く感謝いたします。

材料分析および切削試験に関して御助言、御協力を賜りました神奈川県工業試験所金属試験科長 愛恭輔氏、機械加工科 大石健司博士ならびに関係各位に深く感謝いたします。

厳しい社会情勢にもかかわらず、日常の業務を離れて本研究を行う機会を与えていただきましたユシロ化学工業株式会社代表取締役社長 小林義弘氏に厚く御礼申し上げます。また、絶えず励ましと御支援をいただきました常務取締役 廣井進氏、取締役技術研究所長 武藤俊美氏、生産技術部長 野田昌宏氏、第一研究開発部長 淵上正晴氏、第一研究開発部主査 阿部聡氏ならびに技術研究所関係各位に厚く御礼申し上げます。

学生生活の最後に水系潤滑という難題に果敢に挑まれました横山文彦氏、澤田有史氏、高地健次氏に心より御礼申し上げます。

また、大学での生活を楽しく充実したものにしていただきました岡部研究室の卒業生各位、現役学生諸氏ならびに教授秘書の皆様心より御礼申し上げます。