

潤滑グリースの添加剤化学 ～摩擦・摩耗低減剤を中心に～

岩手大学 工学部 准教授 みなみ いちろう
南 一郎



1. はじめに

文明の興隆と発展の背景には生産や輸送手段の発達が不可欠である。そこでは「もの」を動かすために摩擦の問題が生じる。潤滑油が摩擦を緩和することは古代から経験的に知られていた。その証拠として推定約 4000 年前に描かれた古代エジプトの壁画があり、重量物を運ぶ橇の下に液体を注いでいる様子が見られる¹⁾。当時は水が、後にオリーブ油や獣脂など天然油脂が潤滑剤として使われたようである。時代が下ってイタリアのルネサンス期にはレオナルド・ダ・ヴィンチが摩擦係数の概念を導いている¹⁾。余談であるが国内でも何回かレオナルド・ダ・ヴィンチの展示会が開催され筆者も足を運んだ。著名な絵画よりもヘリコプターやベアリングの設計図のほうに興味を持ったのは職業病ゆえである。18 世紀のイギリスで興った産業革命を機に多くの機械が使われるようになった。さらに 19 世紀中盤に人類が手にした石油という便利なエネルギー源は豊かな文明を支えてきた。そして様々な機械を故障することなく動かすために潤滑技術の重要性がますます高まった。原油を蒸留して工業原料としてナフサを、燃料としてガソリンや軽油などを分別すると粘稠な液体が得られる。これを精製した鉱油（鉱物油）は価格と供給の両面で天然油脂よりも優れているので潤滑油として使われるようになった。しかし鉱油単独では潤滑剤として十分な性能が得られないので添加剤が登場した。今日、潤滑油基油として鉱油が主流を占めている背景には添加剤の開発と適応が大きく寄与している。

潤滑剤にはオイルのほかに固体潤滑剤とグリースがあり、それぞれ使用条件によって適材適所がはかられている。なかでもグリースは少量で手軽に使える潤滑剤として広範囲な用途がある。これらグリースの組成、製造法、評価法、規格、実用例、術語などは成書に詳しい²⁾。グリースを扱うトライボロジストには座右の書である。

筆者は潤滑「油」に適する添加剤の分子構造と機能の関係をトライボ化学の視点から解明して設計することを主な研究課題として取り組んでいる。混合潤滑から境界潤滑の領域で摩擦、摩耗、焼き付きを防止するために使われる添加剤をそれぞれ「摩擦調整剤」、「耐摩耗剤」、「極圧剤」という。これまでに実に多くの物質が考案されて実

用されているが、化学の視点で整理するとこれら添加剤の分子構造にはある程度の共通性がある。グリースにもこれらトライボロジー特性を向上するための添加剤が使用される。ところが前掲の成書²⁾や潤滑剤全般の成書³⁾では「グリースには基本的にオイルと同じ添加剤が使用される」として簡単に述べられている。確かに市販のギア油用耐摩耗剤や極圧剤がリチウム石けんグリースの性能向上に効果的であると文献にもある⁴⁾。潤滑添加剤の成書⁵⁾には "Additives for grease applications" として 30 頁にわたる独立した章がある。同書ではグリースの潤滑機構とともに増ちょう剤と添加剤の相性や異種添加剤の混合による相乗効果についての指針が述べられている。

添加剤の効果が基油の組成や精製度に左右されることはよく知られている⁶⁾。ならばオイルとグリースでも添加剤の組成や効果の違いはあるのだろうか。このような視点でグリースの添加剤に関する学術文献を整理することにした。それらと比較しながらグリースの添加剤化学に残された課題を考えてみた。本稿では既報の内容を簡単に紹介するにとどめたので詳細は原著を参照されたい。

2. グリース潤滑における増ちょう剤の役割

増ちょう剤分子が三次元のミセル構造（網目構造）を形成し、そのネットワークの間にファン・デル・ワールスやキャピラリー力を介して基油が浸透してグリースとなる。このグリースにせん断や圧力がかかるとミセル構造に取り込まれた基油が浸みだして潤滑する。ミセル構造は基油を貯蔵する役割を持ち、さらにその柔軟な構造ゆえにグリースは潤滑箇所に少量塗布すればよい。これがグリース潤滑のキープポイントである²⁻³⁾。

潤滑場におけるグリースの挙動観察は H.A.Spikes と P.M.Cann らの精力的研究が挙げられる。しかし前掲の成書²⁾では紹介されていないので若干の紙面を割く。ところで潤滑状態を直接観察することを「その場」あるいは "in situ" 観察と記述されることが多い。"in situ" とはラテン語で「本来の位置」の意味だが、そもそも動いている摩擦面のどこが本来の位置を指すのか曖昧である。これに対して "in lubro"⁷⁾ はまさに正鵠を射た表現である。

赤外分光分析は有機化合物の同定に広く使われている

機器分析法のひとつである。これをボール-平板式摩擦試験機に接続して接触部分の化学組成を分析する試みはオイル潤滑で報告されている⁷⁾。分析領域の概要を図1に、測定装置の摩擦部分の写真を図2に示す。スチール表面で反射した赤外線波長を解析すれば接触部分に存在する物質が推定できる。ここで平板の材質は赤外線をよく透過するダイヤモンドである。入り口領域や出口領域を分析するには入射光の照射位置をずらせばよい。鉱油を12-ヒドロキシステアリン酸リチウム塩で増ちょうしたグリースをこの装置に供してEHL (Elastohydrodynamic lubrication, 弾性流体潤滑) 条件下での挙動を追跡して以下のことが明らかにされた⁸⁻⁹⁾。このうち(1)～(3)は試験機を動かしながら、すなわち"in lubro"化学分析である。同論文で明らかにされた潤滑機構は既に提唱されていたものだが、実験で証明した点で価値が高い。

- (1) 摩擦初期段階でミセル構造が変化して基油を放出する。すなわちミセル構造が潤滑剤の貯蔵器として働く。
- (2) せん断によって増ちょう剤のミセル構造が乱れる。これにはせん断を解除すれば回復する可逆的なものと永久的な構造破壊がある。長時間のせん断で後者が増加する。
- (3) 増ちょう剤分子はEHL接触部分に進入する。
- (4) 試験後の摩擦面上には配向した増ちょう剤分子が存在した。

感度と分解能の制約があつて接触部分の"in lubro"赤外分光分析は難しい。光干渉法を用いるとEHL接触部分の動的挙動を観察できる。接触部分の概要は図1と同じだが、平板の材質はサファイアまたはガラスである。この方法では化学分析はできないが、EHL接触部の"in lubro"観察から以下のことが明らかにされた⁹⁻¹⁰⁾。

- (1) 基油と比べてグリースはより厚い油膜を接触部に形成する。
- (2) 摩擦係数は基油よりもグリースのほうが低い。ただし高温では摩擦係数に対する増ちょう剤の影響が顕著に見られた。
- (3) 空気中の酸素によって増ちょう剤分子が酸化してグリースの性能が変化する。増ちょう剤の酸化物は摩擦面に堆積物を与えるが添加剤を使用するとそれが抑制できる。

同論文ではせん断によって増ちょう剤と基油が混合して粘ちような構造体が形成する機構を提唱している。ただし堆積物の生成を抑制する添加剤の成分は記述されていない。

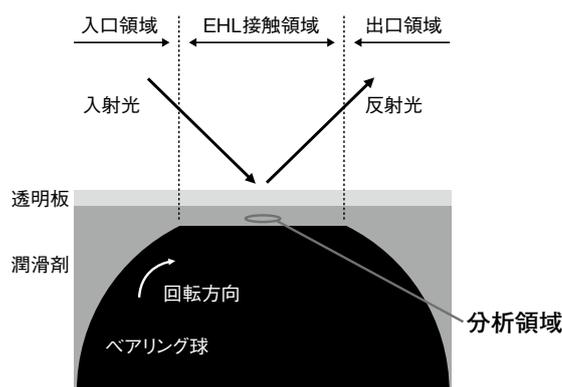


図1 in lubro 測定領域 (模式図)



図2 in lubro 測定装置の摩擦部分

3. グリースに効果がある添加剤

3.1. 固体潤滑剤

トライボロジー特性を改善するための潤滑油添加剤では、基油に対する溶解性と摩擦面に対する吸着性のバランスが大切である¹¹⁾。グリースでは添加剤は必ずしも基油に溶解しなくてもよい。実際に、グリースでは二硫化モリブデン (MoS_2) やグラファイトなどの固体潤滑剤を練り込んで耐摩耗性や耐荷重能を向上させることがよく行われる⁵⁾。これら層状構造の固体潤滑剤は、摩擦面に介在して突起同士が直接接触するのを緩和すると考えられている。同じような層状構造をとる物質として二硫化ニオブ (NbS_2) と二硫化タンタル (TaS_2) がある。これらも固体潤滑剤として期待された。層間にニオブ (Nb) 原子やクロム (Cr) 原子を挿入 (これをインターカレーションという) することで層間隔が広がって滑りやすくなる。実際にリチウムセッケングリースに添加すると MoS_2 よりも優れた摩擦低減能を示す¹²⁻¹³⁾。元素の周期表 (表1) を見ると Nb と Ta は同じ第5族に属する。同じ属にある元素は似たような性質を示すことが多く、これは潤滑剤の設計やメカニズムを考える際にも役に立つ。たとえば Mo と同じ属にあるタングステン (W) の硫化物 (WS_2) はリチウムセッケングリースのトライボロジー特性を向上する¹⁴⁾。このような層状構造物質を複数組み合わせると耐摩耗性や耐荷重能が向上することがある¹⁵⁾。同論文では潤滑機構に言及していないが、摩擦面の状態や潤滑条件に対して固体潤滑剤には得手不得手があり複数の組み合わせでうまく補完しているようである。

表1 元素の周期表

		族																	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He	
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	◯	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra																	
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		

注) キー元素として本稿で取り上げたものを白抜きで表した

硫化ヒ素 (As_2S_3)¹⁶⁾ や硫化アンチモン (Sb_2S_3) はグリースの潤滑性向上に効果があり、後者は特にシリコングリースに対して耐摩耗性と耐荷重能の向上に MoS_2 よりも優れている¹⁷⁾。これら硫化物はアモルファス(無定形)である。したがって層状構造の MoS_2 やグラファイトとは異なる潤滑機構が考えられる。オイルに硫化物を加えるとスチール表面に硫化鉄を生じて耐摩耗性を向上させる機構が知られている¹⁸⁾。元素の周期表ではヒ素 (As) とアンチモン (Sb) はリン (P) の同族である。硫化リン (P_2S_5) は硫化剤試薬として合成反応によく使われることから As_2S_3 や Sb_2S_3 は、摩擦面の金属原子を硫化する機構が推察される。ただし同論文では表面分析を行っていないので As_2S_3 や Sb_2S_3 の硫化作用は筆者の推察である。なお、 P_2S_5 は反応性が高すぎて金属の腐食を促進するので添加剤として使いにくい。同族の As や Sb の硫化物は添加剤として適度な反応性を示すようである。

バックミンスターフラーレン (C_{60}) は、炭素数 60 で直径約 0.7nm の球殻状分子でダイヤモンドとグラファイトに次ぐ炭素の同素体である。その美しい形状の分子は様々な用途が期待された。潤滑用途もその一つで、 C_{60} を添加したグリースは、 MoS_2 添加グリースと比較すると摩擦係数は同程度で耐摩耗性が優れている¹⁹⁾。同論文には C_{60} が微少ベアリングのような働きをすると述べられている。なんともわくわくするようなメカニズムだが、鏡面仕上げのスチールでも数十 nm 程度の粗さで、その突起部分に選択的に C_{60} が存在して転がる現象は考えにくい。

製造法をうまく制御すると直径数 nm 程度で真球度の高い二酸化ケイ素 (SiO_2) 微粒子が得られる。これをグリースに添加すると耐荷重能が向上する²⁰⁾。摩擦後の表面を化学分析した結果 SiO_2 が一様に分散していたので微粒子が表面の平滑化に寄与した機構が考えられる。 SiO_2 の表面をアルキル基で修飾すると微粒子がグリース中に分散しやすくなるので添加剤効果は優れる²⁰⁾。

カーボンナノチューブ (CNT) も炭素の同素体である。グラファイト状の炭素が積み重なって形成する管状の分子で、

直径約 2～50nm、長さ約 1～10 μm である。CNT は両端が C_{60} の半球で閉じているが、両端が開いているものをカーボンナノホーン (CNH) という。これらが摩擦面に介在してナノサイズのころとして作用することが期待され、文献も発表されている²¹⁻²²⁾。

多くの固体潤滑剤は無機化合物でオイルには溶解しにくい。練り込んで使えるグリースは固体潤滑剤の長所を引き出しているといえよう。

3. 2. 有機酸金属塩

いわゆる「有機金属」と称される一群の添加剤のことである。ただし金属原子と炭素原子が直接結合していないものは有機金属には含めない。詳しくは拙著²³⁾をご覧ください。ここで紹介する添加剤は、炭化水素基を含むチオカルバミン酸やチオリン酸 (これらを有機酸と称する) と金属から成る「塩」である。

MoS_2 は溶解性の問題がありオイルには使用しにくい。ならば MoS_2 の前駆体でかつオイルに溶解しやすい物質を使って "in lubro" で MoS_2 を摩擦面に供給できないか。このような着想でチオカルバミン酸モリブデン ($MoDTC$) やチオリン酸モリブデン ($MoDTP$) がオイルの添加剤として評価された²⁴⁾。この分子中のアルキル基 (C_nH_{2n+1}) がオイルの化学構造に類似しているので溶解性に寄与している (図 3)。エンジン油の摩擦調整剤に使われている $MoDTC$ はグリースの添加剤としても効果を示す²⁵⁾。オイルではあまり見かけないが Sb やビスマス (Bi) のジチオカルバミン酸 ($BiDTC$) がグリースに有効である⁵⁾。リチウムセッケングリースにはカルシウム清浄剤が相乗効果を示す²⁶⁾。ジチオリン酸亜鉛 ($ZnDTP$) は金属材料の腐食防止、炭化水素油の酸化防止、摩擦面の摩耗防止を示す多機能添加剤としてオイルにもグリースにも広く使われている²⁷⁻²⁸⁾。最近では SAPS (sulphated ash, phosphorus and sulphur) の原因となるので $ZnDTP$ を削減することが求められている²⁹⁾。ただしこれはエンジン油に限ったことで、その理由は SAPS が排気ガス浄化処理装置の触媒を被毒するためである。ほと

多くのグリースではこのような問題は生じないので便利な ZnDTP は強力な新規添加剤が開発されるまで使われ続けるだろう。なお、エンジン油では ZnDTP の代替物としてアルキルリン酸亜鉛が開発されている³⁰⁾。

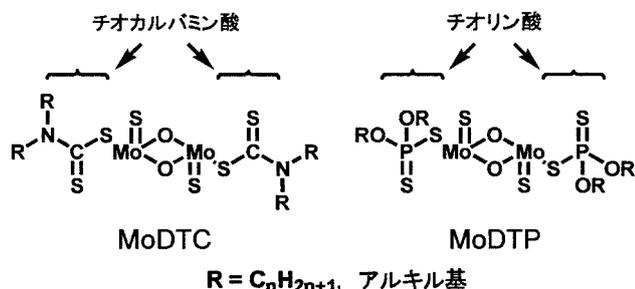


図3 有機酸モリブデン塩の化学構造

前述したように As₂S₃ や Sb₂S₃ はグリースの添加剤として効果があり、チオカルバミン酸金属塩が分解すると金属硫化物が生じる。Bi は As や Sb と同族であるが潤滑機構は異なるようである。BiDTC が与えた境界膜の成分は金属ビスマスと酸化ビスマスで、柔らかい金属ビスマスがトライボロジー特性の向上に寄与したとされている³¹⁾。同族の As や Sb と比べて Bi は毒性が低いので注目株のひとつである。

ランタン (La)、セリウム (Ce)、プラセオジウム (Pr)、ネオジウム (Nd)、サマリウム (Sm) などランタノイド塩が「グリース用添加剤」と明記して文献にある³²⁻³⁵⁾。ランタノイド (希土類) は元素の周期表では 3 族の「張り出し」の部分に位置している。多くの元素では縦に並んだ同族元素が似たような性質を示すが、ランタノイド元素は「横並び」で似たような性質を示す。La や Nd は光学材料や磁気材料として使われている。これら元素の毒性が低いことは添加剤として使用するメリットではあるが、肝腎のトライボロジー特性は「MoS₂ などの既存添加剤と同じレベル」であると文献には記載されている。価格面では優位性が見られないランタノイド元素を添加したグリースが上市されたとは耳にしたことがない。不思議に思って学術文献を調査したが何の手がかりもつかめなかった。「ランタノイド元素の埋蔵量が最も多いのは中国」³⁶⁾ なる記述を偶然見つけたときに疑問が氷解した。本稿で紹介した文献以外にもランタノイド元素を含む潤滑剤の報告は圧倒的に同国からの発表が多く、それらは用途開発研究の一環であると理解した。学術文献も時として行間を読むことが大切である。以上、既存添加剤のキー元素が周期表の近接した位置にあることをみてきた。物質の機能を化学情報から整理する考えの一例である。分子設計は既存物質の化学情報を基本にして新規物質の機能と構造を類推する、いわば帰納的推理の手順を踏む。そのヒントとなれば幸いである。

4. おわりに：グリース添加剤化学への展望

グリースは循環しないので摩擦部周辺の洗浄と冷却が難しい。よってグリース成分の分解物や摩耗粉の発生は極力抑えなければならない。しかも機械部品の寿命まで交換することなくグリースが所定の機能を発揮することが求められる。すなわちグリースに適した添加剤は「高性能かつ安定」な物質である。この点でオイル用の添加剤とは差別化が図られてよいだろう。文献⁹⁻¹⁰⁾で述べられている、摩擦場で形成される基油と増ちょう剤の構造体を積極的に活用することはできないか。例えばこの構造体と摩擦材料の間にバインダーの役割を持たせた分子を介在させる (図4)。その分子の部分構造を修飾することで、様々なトライボ材料とグリースの組み合わせが可能となる。このような分子を「グリースに特化した添加剤」のモデルとして提案したい。闇雲に安定な分子構造をつくるのではなく、たとえ分解しても堆積物に変化しないようなフェイルセーフの発想を取り入れてはどうか。さぞ高価な分子になるだろうが、もともとグリースは少量の塗布で潤滑出来ることがメリットである。機械部品ごとに機能特化したグリースで高級化・ブランド化を目指すといふと思う。

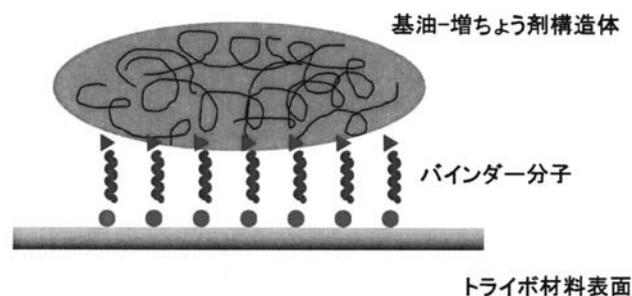


図4 グリースに特化した添加剤モデル (提案)

— 引用文献 —

- 1) D.Dowson; History of Tribology second edition, Professional Engineering Publishing, 1998 年.
- 2) 日本トライボロジー学会グリース研究会; 潤滑グリースの基礎と応用, 養賢堂, 2007 年.
- 3) 小西誠一, 上田亨; 潤滑油の基礎と応用, コロナ社, 1992 年.
- 4) S. F. Calhoun; ASLE Transactions, 3, 2, 208-214 (1960).
- 5) L.R.Rudnick; Lubricant Additives, Marcel Dekker, Inc., 2003 年.
- 6) F. G. Rounds; ASLE Transactions, 11, 1, 19-30 (1968).

- 7) R. W. M. Wardle, R. C. Coy, P. M. Cann, H. A. Spikes; *Lubrication Science*, 3, 1, 45-62 (1990).
- 8) P.M.Cann,H.A.Spikes; *Lubrication Engineering*, 48, 4, 335-343 (1992).
- 9) P.M. Cann; *Tribology International*, 39, 12, 1698-1706 (2006).
- 10) P. M. Cann;*Lubrication Science*, 19, 3, 183-196 (2007).
- 11) I.Minami, S.Mori; *Lubrication Science*, 19, 2, 127-149 (2007).
- 12) 広中清一郎, 脇原将孝, 日野出洋文, 森内勉, 太田善郎; *トライボロジスト*, 38, 7, 620-627 (1993).
- 13) 広中清一郎, 脇原将孝, 日野出洋文, 谷口雅男; *トライボロジスト*, 38, 4, 375-380 (1993).
- 14) N.Canter; *Tribology & Lubrication Technology*, 63, November, 10-11 (2007).
- 15) J.P.Antony, B.D.Mittal, K.P.Naithani, A.K.Misra, A.K.Bhatnagar; *Wear*, 174, 1, 33-37 (1994).
- 16) M. J. Devine; J. P. Cerini; W. H. Chappell; J. R. Soulen; *ASLE Transactions*, 11, 4, 283-289 (1968).
- 17) J. P. King, Y. Asmerom; *ASLE Transactions*, 24, 4, 497-504 (1981).
- 18) R. C. Coy, T. F. J. Quinn ; *ASLE Transactions*, 18, 3, 163-174 (1975).
- 19) B.K.Gupta, B.Bhushan; *Lubrication Engineering*, 50, 7, 524-528 (1994).
- 20) 細江広樹, 平塚健一, 南一郎, 広中清一郎; *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 105, 10, 867-870 (1997).
- 21) K. Kobayashi, S. Hironaka, A. Tanaka, K. Umeda, S. Iijima, M. Yudasaka, D. Kasuya, M. Suzuki; *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 48, 3, 121-126 (2005).
- 22) F. Kobayashi, T. Yamabe, M. Endo and Y. Fujinami ; *Tribology Online*, 3, 4, 228-231 (2008).
- 23) 南一郎; *トライボロジスト*, 39, 11, 964-967 (1994).
- 24) T.Sakurai, H.Okabe, H.Isoyama; *Bulletin of The Japan Petroleum Institute*, 13, 2, 243-249 (1971).
- 25) A.K.Rai, M.L.Massey, L.J.Gchwender, C.E.Snyder, J.S.Zabinski, W.R.Jones, Jr.; *Tribology Transactions*, 44, 4, 678-684 (2001).
- 26) E.Zheng, X.Qian; *Wear*, 130, 1, 233-247 (1989).
- 27) H.A.Spikes; *Tribology Letters*, 17, 3, 469-489 (2004).
- 28) M. A. Nicholls, T. Do, P. R. Norton, M. Kasrai, G. M. Bancroft; *Tribology International*, 38, 1, 15-39 (2005).
- 29) H.A.Spikes; *Lubrication Science*, 20, 2, 103-136 (2008).
- 30) 松井茂樹・八木下和宏; *ENEOS Technical Review*, 49, 3, 120-124 (2007).
- 31) L. Chen, J. Dong, G. Chen; *Lubrication Science*, 11, 1, 3-12 (1998).
- 32) Z.Zhang, C.Su, W.Liu, Q.Xue, M.Tan; *Wear*, 192, 1, 6-10 (1996).
- 33) W.Liu, Z.Zhang, Q.Xue; *Wear*, 199, 2, 153-156 (1996).
- 34) L. Yu, Y. Lian, Q. Xue; *Wear*, 214, 2, 151-155 (1998).
- 35) Zefu Zhang, Weimin Liu, Qunji Xue; *Wear*, 215, , 40-45 (1998).
- 36) 桜井弘; 元素111の新知識, 第2版, 講談社, 2009年.