

UDC 621.892:
621.822:
629.7

航空宇宙技術研究所報告

TECHNICAL REPORT OF NATIONAL AEROSPACE LABORATORY

TR-468

境界潤滑におよぼす雰囲気の影響 第2報

西村 允・松本 豊

1976年8月

航空宇宙技術研究所
NATIONAL AEROSPACE LABORATORY

境界潤滑におよぼす雰囲気の影響 第2報*

西村 允**、松本 豊***

Effect of Atmosphere on Boundary Lubrication (II)

By Makoto NISHIMURA and Yutaka MATSUMOTO

ABSTRACT

Load carrying capacities of mineral oils containing various extreme pressure additives and silicone oils were tested in air, argon, and a vacuum to 10^{-7} torr, using a crossed-cylinder load carrying tester. Friction and wear of iron and bearing steel lubricated with zinc dialkyl dithiophosphate and fluorosilicone were also studied at different atmospheric temperature of 6° to 280° C using a pin-on-disc friction tester.

The results obtained are summarized as follows:

1. All extreme pressure additives tested, including TCP, exhibited reduced load carrying capacity at 1×10^{-5} torr with a sliding velocity of 0.02 m/s. Of these zinc dialkyl dithiophosphate showed the highest load carrying ability.
2. The load carrying capacity of silicone oils was not affected by the presence of oxygen.
3. Zinc dialkyl dithiophosphate exhibited good vacuum lubricating properties within a temperature range of 6° to 130° C, but failed in lubrication at 150° C due to solidification.
4. Fluorosilicone (Dow Corning FS 1265) lubricates hardened bearing steel well in a vacuum at temperatures up to 150° C. However, it loses its lubricating effect to pure iron at even 40° C in 10^{-6} torr.

1. まえがき

真空用潤滑剤としては、現在、二硫化モリブデンを代表とする固体潤滑剤と、潤滑油やグリースなどの液体潤滑剤とが条件に応じて使い分けられている。

固体潤滑剤は高真空、高温、高荷重といった摩擦条件の厳しい所や、潤滑剤からの揮発成分による汚染が問題となる機器に使用されているが、摩擦係数が比較的高いこと、潤滑膜の自己補修性が低く寿命が制限されること、下地材料の選択、表面処理、適用法などに細心の注意を必要とすること、信頼性に欠ける面があること、冷却作用がないこと、などの欠点をもつ。液体潤滑剤はこれらの点において固体潤滑剤よりもはるかに優れている。と

はいえ、液体潤滑剤の真空中での使用は次の諸点により制限をうける。

その第1は液体潤滑剤の蒸発速度が固体潤滑剤よりも数倍～数百倍高いことである。Brainard⁽¹⁾は各種固体潤滑剤の蒸発速度を真空中で測定し、二硫化モリブデンなどの層状固体潤滑剤の蒸発速度が $10^{-8} \sim 10^{-9}$ torr 中において 10^{-8} g/cm² sec 以下であったと報告している。これに対して、筆者らの測定によれば、代表的な炭化水素油である90タービン油の蒸発速度は 10^{-7} torr においてすでに 4×10^{-8} g/cm² sec であり、スピンドル油やホワイト油は 10^{-5} torr 中で 10^{-7} g/cm² sec と固体潤滑剤よりかなり高い値を示した⁽²⁾。

第2には熱安定性が低いことである。液体潤滑剤は熱により分解や重合を起しやすく、その結果、潤滑性が低下したり粘度、蒸発速度が増加する。Buckleyによれば分子量1000のポリアルキレングリコールの 10^{-7} torr

* 昭和51年7月2日 受付

** 宇宙研究グループ

*** 慶応義塾大学大学院

室温における蒸発速度は 10^{-7} g/cm² sec であるが、温度が 205°C に上昇すると 10^{-6} g/cm² sec に急増した。⁽³⁾ いっぽう 2 硫化モリブデンは 10^{-8} torr 中において 600°C まで 10^{-8} g/cm² sec の蒸発速度を維持し、700°C 以上ではじめて 10^{-7} g/cm² sec の蒸発速度となる程度で⁽⁴⁾ 熱安定性は液体潤滑剤よりはるかに良い。

第 3 に流動性があることである。これは軸受表面に沿って拡がりやすいことを意味する。このクリーピング現象は真空中において特に顕著であり、潤滑部より潤滑剤の流出による損失と真空中にさらされる潤滑剤表面積の増加によって起る全体としての蒸発速度の増加による損失となってあらわれる。ただし、この性質は潤滑膜の破断した部分にも潤滑剤が流れこんで潤滑膜を修復するいわゆる自己補修性を与えることと表裏の関係にある。

第 4 に液体潤滑剤の下地表面への吸着強度や極圧添加剤の作用が雰囲気依存性を示す場合があることである。例えば鋳油系潤滑剤の耐荷重能は酸素のない雰囲気中で著しく低下するため、そのままでは真空中で使用できない。⁽⁵⁾⁽⁶⁾

以上のうち(1)~(3)は液体潤滑剤に共通した本質的な問題点であり、また熱の影響は強うける点で共通している。対流熱伝達による摩擦熱の除去がなく、熱的にか酷な条件にさらされやすい真空中では、液体潤滑剤の使用が温度上昇の低い、比較的ゆるい条件下のみに使用を限定されるゆえんである。

(4)で述べた潤滑油の吸着強度の雰囲気依存性については鋳油系潤滑油以外報告が少ない。しかしジメチルシリコン油の摩擦摩耗が空气中よりも真空中で低いことから⁽⁷⁾、シリコン系潤滑油の中には耐荷重能が高く、かつ雰囲気の影響をうけないものがあると予想される。一例として、ふっ化シリコン油は真空中での長時間の使用に耐えたとの報告があるが⁽⁸⁾、その詳細は公表されていない。

鋳油系潤滑油でも何らかの方法で酸素を供給してやるか、あるいは、酸素のない雰囲気中でも作用する極圧添加剤を添加することにより、真空中での使用が可能であると考えられる。前者についてはベンゾイルパーオキサイドなどの過酸化物の添加効果が曾田、小西により認められている⁽⁹⁾。しかしこの方法は、場合によっては潤滑油の酸化を促進することもありうるため、実用性は少ない。後者は雰囲気依存性のない極圧添加剤の効果に耐荷重性を期待しようとするもので、その場合、次の性能が要求される。第 1 にその極圧添加剤は低温すなわち低摩擦速度においても極圧膜を生成する能力があること、第 2 に添加量を多くしても耐荷重能の低下などの支障を生じないこと、である。空气中、低摩擦面温度においては鋳油

自身の耐荷重能が高いため、極圧添加剤は温度が上昇して潤滑油が荷重負荷能力を失う場合のみその効果を發揮すればよいのであるが、真空中においては摩擦面温度のいかにかわらず極圧性を維持する必要がある。したがって極圧剤の消耗速度は空气中より早くなると思われる。このことから第 2 の添加量を多くすることによる弊害のないものを選ぶ必要が生じてくる。

極圧添加剤の作用の雰囲気依存性については多くの研究が行なわれている。しかし雰囲気依存性のない極圧添加剤については Rounds がジアルキルジチオリン酸亜鉛を⁽¹⁰⁾ Goldblatt がトリクレシルフォスフェートを⁽¹¹⁾ 挙げている程度で、それらも低真空中もしくは不活性雰囲気中の結果にすぎず、高真空中での確認は行なわれていない。

さて、上に述べた問題点が克服され真空用潤滑油が開発されたとしても、その使用が比較的ゆるい条件下のみに制限されることは言うまでもないが、それでも使用条件がそれほどか酷ではなくしかも固体潤滑剤で代替できない用途が多く存在する。特に宇宙機器ではその特殊性から低摩擦、高信頼性が要求されるため、ころがり軸受に関する限り液体潤滑剤の使用をまず検討すべきであると言われている。⁽¹²⁾ また条件によっては液体潤滑剤を非常な長期間、宇宙環境で使用できるという試算も発表されている。Hamilton と Ogden はメチルクロロフェニルシリコンの蒸発速度を測定し、その結果をもとにこの潤滑油を真空中にさらす面積を 0.3 cm² (シャフト径 37.5 φ、すきま巾 0.12、ラビリンスシール使用) とした軸受に使用した場合、蒸発減量は 12 年で 0.5 g と計算している。⁽¹³⁾ もちろんこれは静的な状態での試算であり、実際の使用条件とは異なっているが、適当な軸受設計と潤滑油の選択により液体潤滑剤でも予想外の長寿命を期待できることを示している。また Jantzen は 10 年の寿命を想定する人工衛星に油潤滑軸受を使用することを提案しており、蒸発速度の非常に低い油を用い、特別の油槽およびラビリンスシールの採用により充分可能であるとしている。⁽¹⁴⁾

以上より本研究は高真空中における液体潤滑剤の長期間にわたる使用を目的とし、その第一段階として各種潤滑油および極圧添加剤の各雰囲気中における潤滑性能を第一報に引きついで試験したものである。本報の実験は主として次の諸点について行われた。

- (1) 鋳油および P, Cl, S 系、有機金属系各極圧添加剤添加油の耐荷重能におよぼす雰囲気の影響
- (2) シリコン系合成潤滑油の耐荷重能におよぼす雰囲気の影響
- (3) 鋳油、ジアルキルジチオリン酸亜鉛添加油、およ

びふっ化シリコン油の大气中および真空中の潤滑特性におよぼす温度の影響

その結果、極圧添加剤としてはジアルキルジチオリン酸亜鉛が、またシリコン系潤滑油ではトリフロロプロピルメチルポリシロキセンが真空中、低摩擦速度でも耐荷重能を維持することを確認した。またそれらの鉄系材料に対する潤滑性におよぼす雰囲気および温度の影響を調べることにより、真空中における潤滑特性および使用限界を知ることができた。

2. 実験装置および実験方法

実験には第1報と同じ真空摩擦試験機を使用した。本試験機はピン/円板摩擦試験およびクロスピン耐荷重能試験の両方に使用できるため、この実験においても目的に応じて試験法を使い分けた。

ピン/円板摩擦試験の場合、試験片として先端を半径4 mmに仕上げた純鉄 (Hv 155) のピンと直径40 mm、厚さ10 mmの同材料の円板の組合せ、および直径5/16"の鋼球 (SUS 440 C, Hr C 65) と直径43 mm、厚さ7 mmの円板 (SUJ 2, Hr C 61~63) の組合せを用いた。またクロスピン耐荷重能試験では直径6 mm、長さ41.8 mmの市販のニードルローラー (SUJ 2, Hr C 65) を試験片とした。

ピンおよび円板の試験片は#800 エメリー紙で仕上げ、酸化クロムで軽く研磨したのちNaOH 2%水溶液中で電解洗浄し、蒸留水で水洗、乾燥して使用した。ニードルローラーはトリクレン超音波洗浄を繰返したのち、NaOH 2%水溶液中で電解洗浄し、水洗、つづいて温風乾燥した。

実験に使用した極圧添加剤および添加量を表1、2に示す。基油には精製90タービン油(水分量175ppm)を用いた。また合成潤滑油としてジメチルシリコン油(信越化学製KF96, 粘度50 cst)およびふっ化シリコン油(トリフロロプロピルメチルポリシロキセン, ダウコーニング製, FS 1265, 粘度300 cst)についても実験を行った。

実験の手順は次のようである。試験片を試験機にとりつけ、ガラス棒で数滴の潤滑油を滴下する。真空槽内を真空に引いて 10^{-6} ~ 10^{-7} torrの真空度にし、その状態で30分放置したのち、ガス導入弁を開いて所定のガスを導入し、雰囲気圧力を所定の圧力に調節して実験する。この際、拡散ポンプが常に作動状態にあり、真空槽内にはたえず新鮮なガスが流入するよう注意した。

実験条件としてはピン/円板摩擦試験の場合、荷重1 kg、速度0.01 m/s、繰返し摩擦回数500回(摩擦距離

表1 極圧添加剤の成分(重量%)

極圧添加剤	P	Cl	S	Pb	Zn
トリクレジルフォスフェート(TCP)	4.3				
塩化パラフィン		70			
ジベンジルジサルファイド(DBDS)			26		
ナフテン酸鉛				15	
ジアルキルジチオリン酸亜鉛(Zn DTP)					
アルキル基	アルコール系	8.5	17	9.8	
	アロマチック系	2.85	5.75	3.0	

表2 極圧添加剤の添加率(重量%)

極圧添加剤	添加率
トリクレジルフォスフェート(TCP)	1%
塩化パラフィン	2%
ジベンジルジサルファイド(DBDS)	1%
ナフテン酸鉛	5%, 13%
ナフテン酸鉛 + DBDS	13% + 1%
ジアルキルジチオリン酸亜鉛(Zn DTP)	
アルキル基	アルコール系
	2.5%, 20%
	アロマチック系
	7.5%

50m)で実験し、摩擦係数および実験終了後のピン摩耗痕径を測定した。クロスピン耐荷重能試験では荷重0~180 kg(ヘルツ圧力 544 kg/mm^2)の間の一定荷重、速度0.02 m/sで1320回(摩擦距離25m)摩擦を繰返し、固定ピンの摩耗痕を測定した。摩擦速度は次の理由からこのような低い値を選んだ。すなわち空気中では摩擦速度が低くとも鉱油系潤滑油の耐荷重能は高いが、真空中ではそれが著しく低下するため、低摩擦速度でも極圧添加剤の効果に依存せざるをえない。したがって真空用極圧添加剤は低摩擦速度、言い換えれば低摩擦面温度でも耐荷重能の高い表面膜生成能力を持つことを第一条件とするためである。

試験した各潤滑油のうちZnDTP添加油とふっ化シリコン油は試験機の限界荷重である180kg以上の荷重負荷能力を示した。そこでこの両者については荷重160 kg(ヘルツ圧力 524 kg/mm^2)一定とし、摩擦速度を上げる実験を行った。

90タービン油、極圧添加剤ジアルキルジチオリン酸亜鉛添加油およびふっ化シリコン油については加熱摩擦試験も行い、それらの空気中および 10^{-6} torr中の温度特性を求めた。この場合、潤滑油を滴下した試験片を電熱ヒーターにより加熱し、所定の温度に5~10分保持したの

ち実験した。温度は円板を固定するセンターボルトの頭部に直径 1 mm の穴をあけアルメルクロメル熱電対を差込んで測定した。なお加熱試験はビン/円板摩擦試験についてのみ行った。

その作用機構を知るため、ジアルキルジチオリン酸亜鉛添加油(以下 Zn DTP 添加油と略す)については、摩耗痕の走査型電子顕微鏡による観察およびエネルギー分散型 X 線分光分析器による元素分布を測定した。その場合、加速電圧は 25 Ke V とし他の条件もすべて同一で行った。分析に使用した試料はエチルアルコール中で超音波洗滌して摩耗粉や付着の弱い残渣物を除去した。

3. 実験結果, 検討, および考察

3.1 各種極圧添加剤の作用におよぼす雰囲気の影響

極圧添加剤は潤滑状態が悪化して油膜が荷重を支えきれなくなった場合に、下地金属あるいは添加剤内部で反応して極圧膜を形成し、焼付きを防ぐ作用をする。極圧添加剤には非常に多くの種類があるが、もっとも多く使用されているものは、りん系、いおり系、ハロゲン系および有機金属系添加剤である。これらの添加剤の代表的なものとして、りん系極圧添加剤からはトリクレシルフォスフェート(以下 TCP と略す)、いおり系からは 2 硫化ジベンジル(以下 DBDS と称す)、ハロゲン系からは

塩素化パラフィン、有機金属系からはナフテン酸鉛 + DBDS およびジアルキルジチオリン酸亜鉛(以下 Zn DTP と略す)の各種について耐荷重能試験を乾燥空気中および 1×10^{-5} torr 中で行った。

上記の極圧添加剤の成分比および添加量は表 1, 2 に示したが、添加量については種々の文献をもとに妥当と思われる値に設定した。

はじめに基油である 90 タービン油, TCP, DBDS および塩素化パラフィン添加油の試験結果を図 1 に示す。90 タービン油の耐荷重能は真空中で大巾に低下し荷重 20 kg (ヘルツ圧力 208 kg/mm^2) ですでに油膜の破断を生じている。極圧添加剤添加油は空気中では基油の 90 タービン油とほぼ同等の荷重-摩耗特性を示し荷重 160 kg でも極圧膜の破断を生じていないが、 1×10^{-5} torr 中ではいずれも耐荷重能が大巾に低下し、耐荷重能の雰囲気依存性のもっとも少ない TCP 1% 添加油でも荷重 60 kg で摩耗痕径が急増している。塩化パラフィン添加油は TCP 添加油に近い耐荷重能を持つが、DBDS 添加油は真空中における荷重-摩耗痕径特性が基油と同一線上にあり、添加効果はまったく認められなかった。

なお摩耗痕径が低荷重領域よりの延長線はずれて急増しはじめる場合、常に摩擦音をともない、また試験後の摩耗痕上には金属接触による著しい損傷がみられたこ

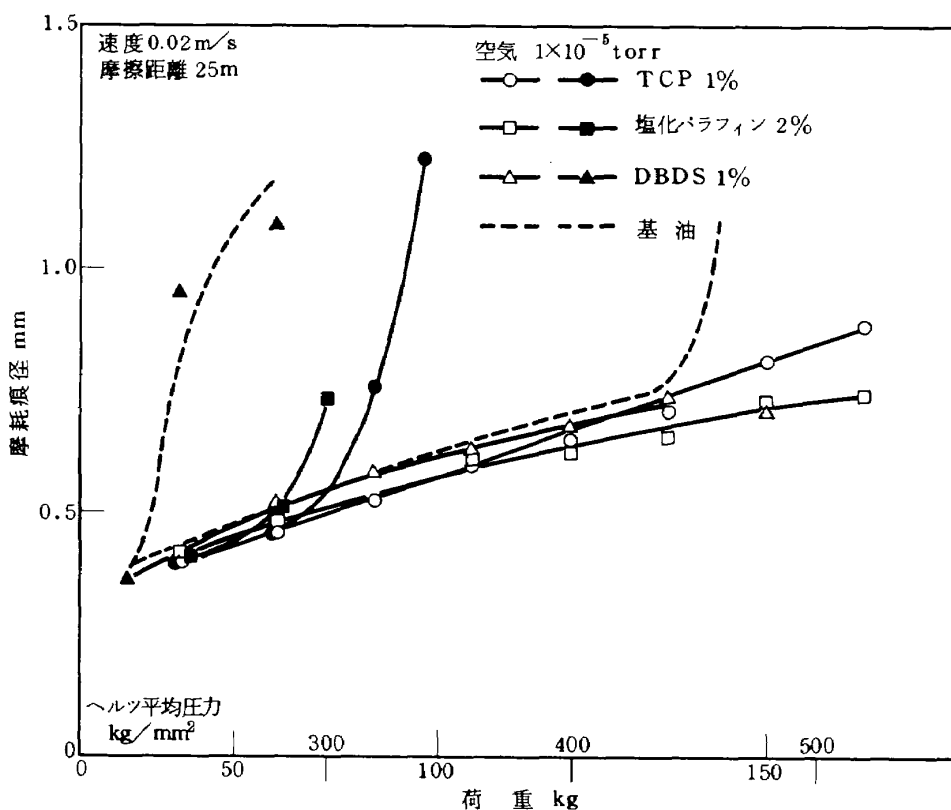


図 1 各種極圧剤添加油の空气中, 真空中における耐荷重能

とから、この領域では極圧膜が破断しているものと考えられる。そこで摩耗痕径曲線が立上る直前の荷重を耐荷重能の限界と見なし、以下この荷重を限界荷重と呼ぶことにする。

以上の3種の極圧添加剤は下地金属と極圧剤成分が反応して極圧膜を生成するタイプに属するが、極圧剤内部で反応して極圧作用を行うものに有機金属系極圧添加剤があり、ナフテン酸鉛といふ系添加剤の併用やジアルキルチオリン酸亜鉛がその代表的なものである。この両者の各雰囲気中における耐荷重能試験結果を図2に示す。

ナフテン酸鉛はいふ系添加剤と共用して効果を発揮すると言われているが、本実験結果より真空中においても共用が有効であることがわかる。すなわちナフテン酸鉛単体では添加量13%でも限界荷重が30 kg程度である。またDBDSも単体では真空中における添加効果はほとんどない。しかし両者を併用すると限界荷重は大巾に向上し100 kgとなる。とはいえこの値は空気中における限界荷重140 kgより低く、この組合せも雰囲気の影響を受けることを示している。ただ真空中と空気中の限界荷重の差は比較的小さく、この結果から雰囲気、特に酸素の影響の有無を断定することはできない。そこで確認のため真空中、真空中、およびアルゴンガス中において荷重

を100 kg一定とし、速度を変化させて摩耗痕径と摩擦速度の関係性を求めた。図3がその結果である。ナフテン酸鉛+DBDS添加油のアルゴンガス中における摩耗特性は真空中とほぼ同じで空気中の結果と明白に相違している。すなわち酸素の存在がこの添加剤の極圧作用を助長していることがわかる。

ナフテン酸鉛+DBDSの組合せの極圧作用は摩擦条件が厳しくなった場合に両者が反応して生成される硫化鉛によるとされている⁽¹⁵⁾ 固体潤滑剤としての硫化鉛膜の摩擦係数は空気中において0.15、 10^{-6} torr中で0.13であり、⁽¹⁶⁾ 空気中よりも真空中の方が低い摩擦係数を示し、被膜の寿命も長い。またアルゴンガス中0~400°Cにおいて0.13~0.20の比較的低い摩擦係数を示す⁽¹⁷⁾ したがってナフテン酸鉛+DBDSの組合せが真空中およびアルゴンガス中において耐荷重能の低下をきたすことは、酸素のない雰囲気中では両者の反応が進行せず、鉛硫化物の生成が少いことによるとと思われる。

前記Simardら⁽¹⁸⁾ はこの組合せの空気中における摩耗粉の電子回析から鉛硫化物や鉄酸化物を同定し、ナフテン酸鉛+DBDSの極圧作用が油中の溶存酸素に影響されるであろうとしているが、上の結果はこれを支持している。

同じく有機金属系添加剤で近年よく使用されているも

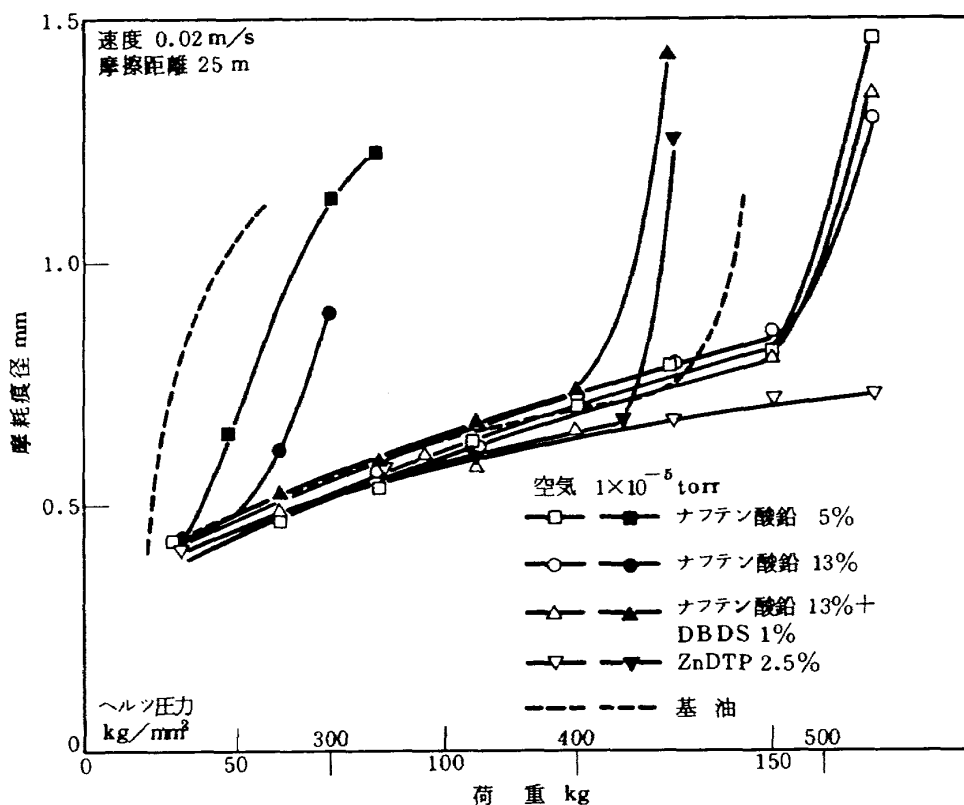


図2 有機金属系極圧添加剤の空気中、真空中における耐荷重能

のジアルキルジチオリン酸亜鉛がある。図2のように Zn DTP 2.5% 添加油も雰囲気の影響をうけるが、真空中における限界荷重は供試添加剤中もっとも高い値を示したことから、Zn DTP の雰囲気特性をより詳しく調べてみた。

図4は Zn DTP 添加油の 1×10^{-5} torr 中における耐荷重能と添加量の関係である。添加量を増加させると耐荷重能も向上し、20% 添加の場合、試験機の最大荷重 180 kg を印加しても極圧作用を失なわない。このように ZDTP

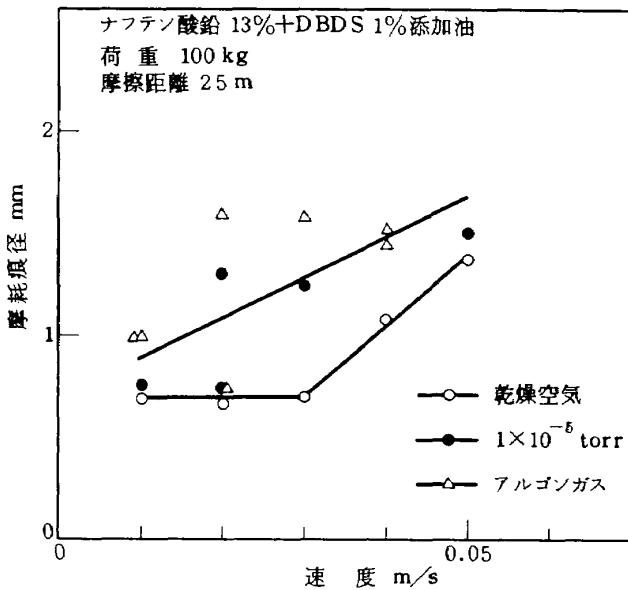


図3 ナフテン酸鉛+DBDS 添加油の各雰囲気における摩擦速度と摩耗痕径

の場合、大量添加はむしろ有利に働く。

20% 添加油の空気中および真空中における荷重と摩耗痕径の関係を図5に示す。摩耗特性は空気中、真空中の差がほとんどなく、ともに荷重 180 kg においても極圧膜の破断を生じていない。

以上の結果は Zn DTP 添加油が雰囲気の影響をうけにくいことを示していると解されるが、確認のためアルゴンガス中および真空中において荷重を 80 kg 一定として摩擦速度を 0.02 m/s から 2 分間摩擦するたびに 0.01 m/s ずつあげて焼付き発生速度と真空保持時間とを測定した。焼付きは摩擦音の発生をもって判断した。供試油は Zn DTP 2.5% 添加油 (アルキル基-アルコール系)、Zn DTP 7.5% 添加油 (アルキル基-アロマチック系)、および TCP 1% 添加油である。潤滑油を塗布した試料は $10^{-6} \sim 10^{-7}$ torr 中に所定時間保持ののち 1×10^{-5} torr の雰囲気圧力中で摩擦試験を行った。なお 2 種の Zn DTP 添加油の添加量は Zn 量がほぼ等しくなるよう選んだ。結果を表3に示す。TCP 添加油は真空保持時間が3時間以上になると焼付き速度が 0.6~0.7 m/s から 0.3~0.4 m/s に低下するが、Zn DTP 添加油ではアルキル基がアルコール系のものがアロマチック系のものよりも良い特性を示すという差はあるものの、真空保持時間の延長による焼付き速度の低下は両者とも認められない。

TCP の耐荷重能の雰囲気依存性について Goldblatt らは TCP の極圧性がアルゴンガス中でも低下しないことを観察しているが、⁽¹⁹⁾ 図2および上の結果はともに TCP の添

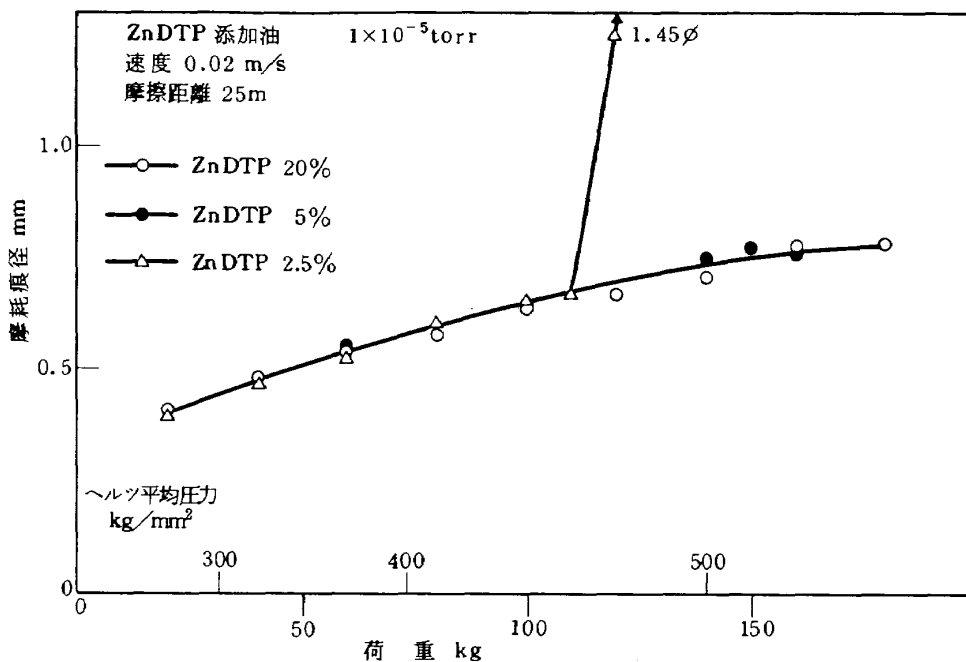


図4 真空中における Zn DTP 添加油の添加率と耐荷重能

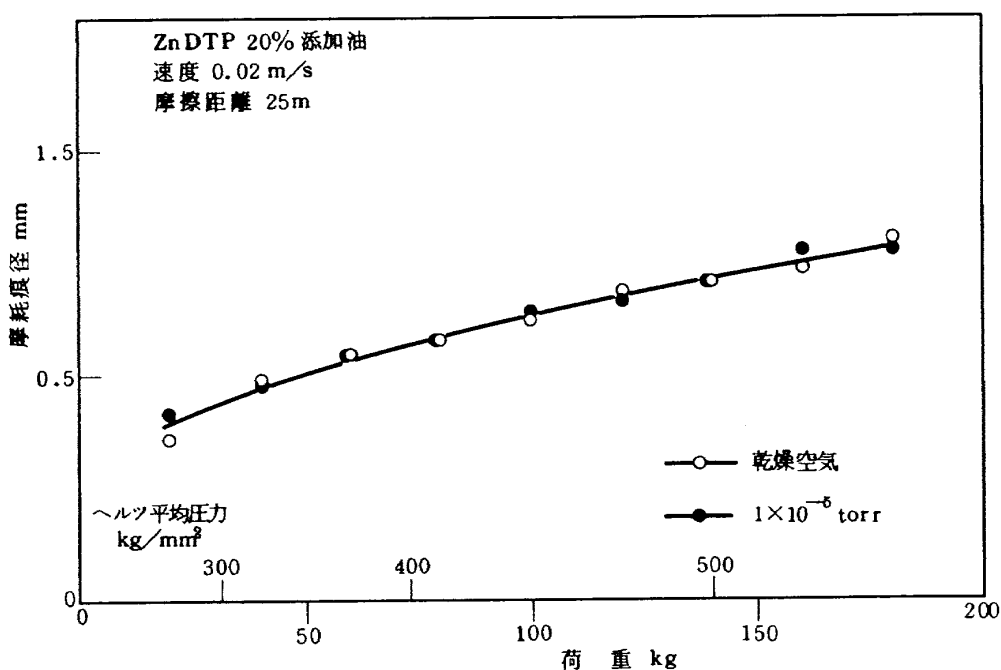


図5 ZnDTP 20%添加油の空气中、真空中における耐荷重能

表3 TCPおよびZDTP添加油のアルゴンガスおよび真空中における焼付き速度

雰囲気	真空保持時間 hr.	焼付き速度 m/s (荷重 80kg)		
		TCP 1%	ZnDTP 2.5% アルキル基: アルコール系	ZnDTP 7.5% アルキル基: アロマチック系
Ar ガス	0.5	0.06	0.10	0.05
		0.05	0.08	0.05
1×10^{-5} torr	0.5	0.07	0.08	0.05
	0.5	0.06	0.11	0.05
	1	0.06		0.04
	1	0.07		0.08
	3	0.04	0.08*	
	3	0.04		
	5	0.03	0.09	0.05
	5	0.04	0.10*	0.05
	7.5		0.10	

* 焼付きに至らず中止したもの。

加効果が真空中において低下することを示した。この結果の相違の原因として真空中におけるTCPの蒸発が考えられる。そこで 10^{-6} torr中にTCPを5時間保持して真空保持前後の重量差より蒸発速度を求めた結果、TCPの蒸発速度は 10^{-6} torr中、室温で 2.0×10^{-8} g/cm²·secであった。この値はZnDTPの同条件下における蒸発速度 1.2×10^{-7} g/cm²·secより低く、筆者らが測定した鉱油系潤滑油の蒸発速度の最も低いものと同程度である⁽²⁰⁾ことから、TCP添加油の極圧作用の真空中における低下

はTCPの蒸発ではなく、油中の溶解空気とりわけ酸素の減少によると思われる。この点については後に考察する。

上の実験では焼付きの判定を摩擦音の発生によったため、この結果をもってZnDTPが雰囲気に依存せず極圧性を維持すると断定するにはやや不十分であると考えられる。この点を一層明らかにするため空气中、アルゴンガス中、および真空中においてZnDTP 20%添加油に荷重160 kgを印加して各速度で1320回摩擦し、摩擦速度と摩耗径径の関係を比較した。結果を図6に示す。空気

中においては 0.09 m/s まで摩耗痕径の急激な増大は観察されないが、アルゴンガス中では 0.06 m/s から、また 1×10^{-5} torr 中では 0.04 m/s から摩耗痕径が増大している。この結果は ZnDTP の極圧性が雰囲気によって相違することを示している。その理由は、潤滑性能に酸素の影響をまったく受けない潤滑油あるいは極圧添加剤の摩擦摩耗特性は大気中と不活性ガス中においてほぼ同一で、真空中においてはそれより劣ると考えられ

るからである。真空中で潤滑特性がガス雰囲気中より低下するのは、対流熱伝達による摩擦熱の除去がなく熱的に過酷な条件にさらされやすいこと、軽質成分の蒸発や温度上昇時の潤滑油の分解、重合が起りやすく潤滑性の低下や流動性の減少を生じやすいこと、などによる。後述のようにトリフロロプロピルメチルポリシロキセンは以上に述べたような特性を示した。

以上の実験において真空中における耐荷重能の最も低かったのは DBDS 添加油で、その荷重-摩耗痕特性は無添加油とほぼ同じであった。このように高真空中では極圧性を失う DBDS でも、真空度が低くなり雰囲気中の酸素濃度が増加すれば効果を発揮するようになることが考えられる。図 7 は荷重 10 kg および 40 kg における DBDS 添加油の雰囲気圧力と摩耗痕径の関係である。比較のため基油の同一荷重下における特性も第 1 報より記載した。荷重 10 kg では $1 \sim 760$ torr の雰囲気圧力範囲において DBDS 添加油の摩耗痕径は基油のそれより大きいのが、 $1 \sim 10^{-3}$ torr では逆に減少している。DBDS が適当な酸素量の下では摩耗を減少させるが、酸素量が多くなると逆に摩耗を促進することを示している。また 10^{-3} torr 以下の圧力下では 10 kg の低荷重でも基油とほぼ同じ摩耗痕径となり DBDS の添加効果は明白でなくなる。荷重を 40 kg に増加すると、基油では 50 torr 以下の雰囲気圧力ですでに油膜は荷重を支えきれなくなり、摩耗は急増する。いっぽう DBDS 添加油では同じ 50 torr から圧力が低下

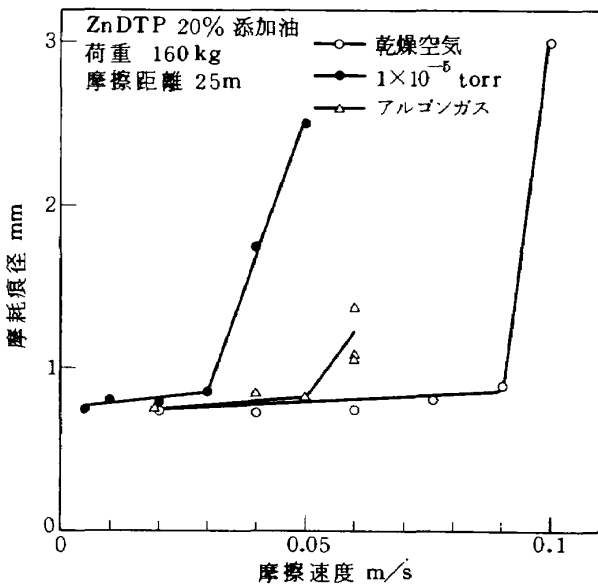


図 6 ZnDTP 20%添加油の各雰囲気中における摩擦速度と摩耗痕径

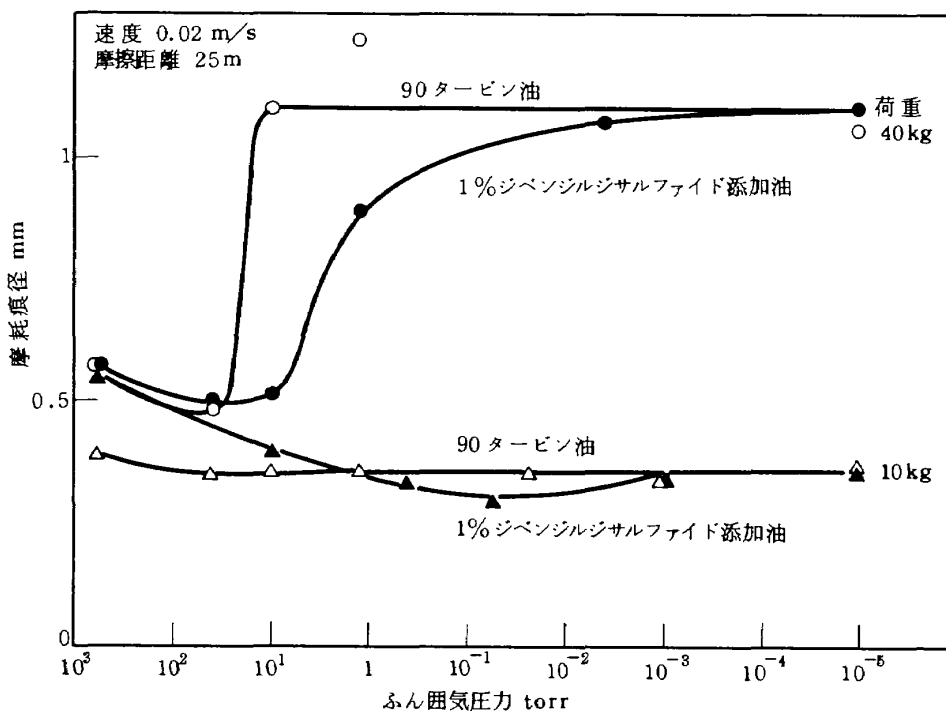


図 7 DBDS 添加油の低荷重下における雰囲気圧力と摩耗痕径

するにつれ摩耗は漸増しており、DBDSが低真空中ではある程度の効果をもつことを示している。

以上のようにDBDS添加油でも90タービン油や0.1%添加油にみられるような⁽²¹⁾摩耗を最小にする雰囲気圧力が存在する。荷重増加とともにこの圧力は高圧力側に移行しているが、これは摩擦条件がか酷になると極圧膜の生成および補修により多くの酸素を必要とするためと考えられる。

3.2 前節の考察

実験した添加剤をも含めて現在使用されている極圧添加剤はすべて空気中での使用を前提として研究、開発されている。したがってこれらの添加剤が真空中あるいは不活性雰囲気中で耐荷重能の低下をきたしたことはむしろ当然といえる。これらの添加剤が極圧作用の一部もしくは大部分を極圧元素酸化物や下地金属酸化物に依っているとされるからである。

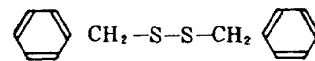
極圧剤の作用機構を知るため、極圧膜や摩耗痕上の残渣の成分研究が多く研究者によって行なわれているが、それらの結果を手際よくまとめた豊口の報告によると、⁽²²⁾DBDS、塩化パラフィン、ナフテン酸鉛+S系極圧剤などで潤滑された摩擦面にはすべて鉄酸化物が同定されている。豊口はさらに、これらの結果よりいおり化合物、塩素化合物あるいはナフテン酸鉛を含む添加剤は摩擦過程において金属表面の酸化膜の形成がこれらの化合物の極圧性の発揮に重要な役割を果していることは確かであると述べている。本実験結果はDBDS、塩化パラフィン、およびナフテン酸鉛の耐荷重能が真空中において大巾に低下することを示し、豊口の推定をうらざけた。

これらの酸化物がどのような機構で極圧膜生成に寄与しているかは不明であるとしても、酸素の存在が極圧作用を助長していることの確度は高い。そうであるとすれば、酸素を構造中に持つ極圧添加剤は、持たないものよりも酸素のない雰囲気中での低摩擦面温度における極圧効果を期待しうる可能性が大きいであろう。RiesはTCPがその分子構造の一端にある酸素を介して金属表面に吸着するモデルを考えているが、⁽²³⁾このような極圧剤は真空中においてもある程度の極圧作用を示すものと思われる。

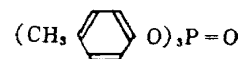
またBuckleyのオージェ電子分光分析による極圧剤の鉄表面への吸着過程の研究によれば、⁽²⁴⁾一端に酸素を持つジクロロフェニルフォスファインはいおりを持つものよりも早く吸着し、そのうえ酸素も吸着するが、いおりは吸着しないことを観察している。この実験はイオンボンバードした鉄表面への極圧剤の吸着を真空中で測定したものであり、酸化層のない鉄表面への吸着においても酸素の存在の影響が大きいことを示している。

以上より極圧剤内部の酸素原子が無酸素雰囲気中における極圧膜生成を助成する場合があると推定されるが、この点を本実験結果について検討してみよう。図8は本実験に用いられた極圧添加剤の分子構造である。塩化パラフィンの構造は不明のため記載してないが、その製法から基本的には構造中に酸素を有しないと思われる。したがって構造中に酸素を含まない極圧添加剤は塩化パラフィンとDBDSであり、他はすべて酸素原子を持っている。表4に図1および2より求めた各添加剤の真空中および空気中における最大許容荷重-限界荷重を記載する。

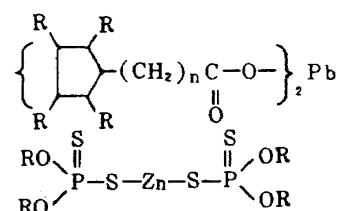
ジベンジルジサルファイド



トリクレシルホスフェート



ナフテン酸鉛



ジアルキルジチオリン酸亜鉛

図8 各種極圧添加剤の化学構造

表 4 極圧添加剤添加油の限界荷重

	真空中の 限界荷重	空気中の 限界荷重
基 油	10 kg	120 kg
基油+DBDS 1%	10	> 140
" +ナフテン酸鉛 5%	20	140
" +ナフテン酸鉛 13%	30	
" +塩化パラフィン 2%	40	> 160
" +TCP 1%	50	> 160
" + ナフテン酸鉛 13%	100	140
DBDS 1%		
" +ZDTP 2.5%	110	> 160
" +ZDTP 5%	> 160	> 160

0.02 m/s

空気中では各添加剤の限界荷重はほぼ 140 kg 以上で大きな差はないが、真空中では限界荷重の添加剤による差は大きく概して酸素を持つ極圧剤の限界荷重は持たないものより大きい。ただしナフテン酸鉛のみ DBDS に近い限界荷重であるが、これも単独で使用されることはなくいおう系極圧剤と併用されるのが常であるから、併用した時の値をとれば限界荷重は高い方に属する。測定例が少なく、特に酸素を含まない極圧添加剤の実験が 2 種のみであることから断定するに至らないが、以上より分子構造に酸素を有する極圧添加剤は有しないものよりも無酸素雰囲気かつ低摩擦速度においても極圧膜生成を期待しうる可能性が強い。ただしこのような酸素原子の効果はその構造における位置および他原子との結合状態に依存すると思われるため、それらの状態いかんによっては効果を発揮しない場合もありうる。

以上の議論は摩擦面温度が低い場合に限定されるのであって、摩擦面温度が高い場合、極圧元素と下地金属との直接反応が極圧膜生成に大きく影響することは論をまたない。

本実験において TCP 1% 添加油の真空中における耐荷重能が空気中より著しく低下することが分ったが、この結果は Goldblatt らの結果と相違している。彼らによればアルゴンガス中における TCP 添加油の耐荷重能は大気中と同程度であった。この不一致の原因は実験条件の相違によると思われる。すなわち Goldblatt らは本実験の 20 倍以上の 46-52 cm/sec の摩擦速度で実験を行っており、摩擦面温度は下地金属と TCP との直接反応をおこすまでに上昇していたのであろう。

以上を要するに、TCP は摩擦面温度が上昇するよ

うな条件下では酸素のない雰囲気中でも大気中と同等の耐荷重能を有するが、摩擦面温度が低い場合、無酸素雰囲気中での耐荷重能は著しく低下する。ただし分子構造中に酸素を持つことから、その場合でもある程度の耐荷重能を保持すると思われる。(追記参照)

本実験において真空中の耐荷重能がもっとも高かったのは Zn DTP 添加油である。Rounds は低真空中での実験に基づいて Zn DTP が酸素のない雰囲気中でも極圧性を失わないことを示唆している。⁽²⁶⁾ しかし本実験結果は Zn DTP もまた雰囲気の影響をうけることを示した。すなわち Zn DTP 添加油の摩擦の速度特性は各雰囲気中で異なり、空気中で最も良く、以下アルゴンガス中、真空中の順であった。(図 6) すでに述べたように雰囲気中の酸素の影響をまったく受けない潤滑油の潤滑特性はアルゴンガス中と空気中の差がないはずである。Zn DTP が上述の特性を示したことは Zn DTP の極圧作用に雰囲気中の酸素が効果的であることを意味する。とはいえ、Zn DTP は次に述べる理由から空気中より低下するものの酸素のない雰囲気中でも耐荷重能を維持すると思われる。第 1 に Zn DTP 添加油は試験した極圧剤中、真空中の耐荷重能が最も高く、かつアルゴンガス中でもある程度の極圧作用を示したことである。本実験に用いたアルゴンガスの公称純度は 99.995% で、残り 0.005% がすべて酸素であったとしても大気中の 1/4000 の酸素を含有するにすぎず、ガス中の酸素の影響は少い。また実験に使用した油量はわずか 2~3 滴で重量にして 0.04~0.06 g であり、しかも実験方法として油量に比較して油の表面積を大きくするようにしている。そして試料に潤滑油を塗布のち、 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ torr 中に 30 分保持して油中の溶存気体を充分除去し、その後でアルゴンガスを導入している。このように雰囲気中の酸素の影響を極力取除いているにもかかわらず、Zn DTP 添加油はアルゴンガス中である程度の極圧性を維持した。第 2 に Zn DTP もまた分子構造中に酸素原子を持つことで、この酸素原子が雰囲気酸素の代用として働くことは充分考えられる。表 3 においてアルキル基によって Zn DTP の真空中における耐荷重能が異なることを示したが、Zn DTP の構造中で酸素原子は一端をアルキル基と結合していることから、酸素原子とアルキル基の結合状態の違いがこの原因であることも考えられる。

以上を総合すると Zn DTP はその耐荷重能に雰囲気酸素の影響をうけにくく、低摩擦速度でも極圧作用を失わないこと、および添加量を増加するほど耐荷重能が増加すること、などの結果より、真空用極圧添加剤として使用可能であると判断される。

3.3 90タービン油およびZnDTP添加油の空気中および真空中における温度特性

真空中において軸受が高温になると潤滑油の熱分解、重合、あるいは蒸発による劣化が大気中よりもはるかに起りやすいことは先きに述べた。したがって潤滑油を真空中において実用する場合、真空中における温度特性を知ることが必要となるが、そのような報告は筆者らの調べた限りでは見当らなかった。そこでピン/円板型試験機を用いて90タービン油およびZnDTP添加油の乾燥空気中および $10^{-6} \sim 10^{-7}$ torr中、室温 $\sim 150^\circ\text{C}$ における潤滑特性を調べた。試料としては直径 $5/16''$ のSUS440C球とSUJ2円板、および半径4ミリの半球形に先端を仕上げた純鉄ピンと同材料の円板の組合せを用いて実験した。

図9は試料を鋼球(440C)/円板(SUJ2)とした場合の90タービン油潤滑下の大気中および真空中における試験結果である。その時の摩擦痕の顕微鏡写真を図10に示す。大気中における摩擦係数は 120°C までは $0.12 \sim 0.15$ であるが、 150°C になると油膜は荷重を支えきれなくなり、摩擦係数は 0.3 に増大し、摩擦痕の損傷も著しくなる。いっぽう真空中では 115°C までは摩擦摩耗とも空気中より低く、温度による変化も少ない。しかし 130°C になると潤滑油が表面に残存しているにもかかわらず摩擦摩耗は飛躍的に増大し、90タービン油の潤滑能力は失わ

れる。図11に 130°C 、各雰囲気中における摩擦特性を示す。空気中においては繰返し摩擦回数140回までは摩擦係数の若干の変動があるが、以後 0.16 の一定した値となる。いっぽう真空中では摩擦回数260回までははじめに存在する酸化膜が有効に作用し空気中より低い 0.12 の摩擦係数である。しかし摩擦の繰返しにより表面の酸化膜が破断しても油中の酸素による破断部分の補修が充分でないため、摩擦係数は次第に増加して 0.6 まで上昇し、潤滑作用はまったく失われる。なお摩擦の初期において真空中の摩擦係数が空気中より低いのは、真空中では潤滑油の酸化による劣化が少ないこと、および軽質成分の蒸発による粘度増加とそれに伴う流体潤滑項の増加によると思われる。また空気中において摩耗が真空中より多いのは油中溶存酸素が摩耗を促進するためであり、高温においては逆に酸素の存在が焼付きの発生を防止している。

図12はZnDTP 2.5%添加油潤滑下の同試料の組合せの空気中および真空中における摩擦摩耗の温度特性である。また図13に摩擦痕の顕微鏡写真を示す。空気中においては 150°C まで摩擦摩耗は低い値を維持し、摩擦痕も平滑で、ZnDTPの添加効果が明らかである。また真空中においても摩擦摩耗は 140°C までほぼ一定で、基油の90タービン油が潤滑性を失った 130°C 以上においても低い値を示し、ZnDTPが真空中においても効果を保持す

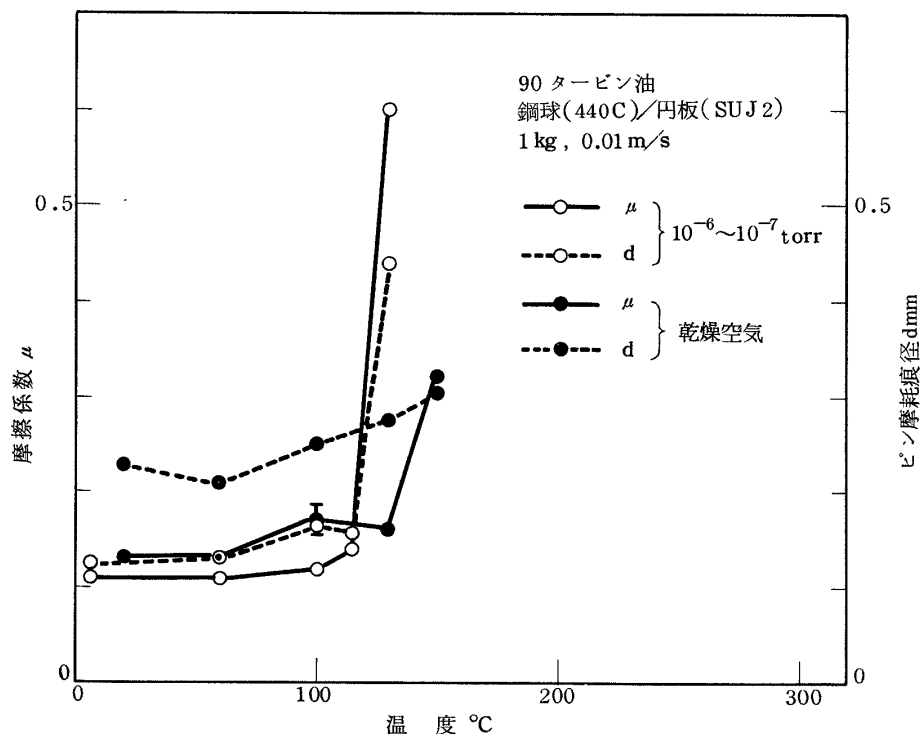


図9 90タービン油の空気中および真空中における温度特性

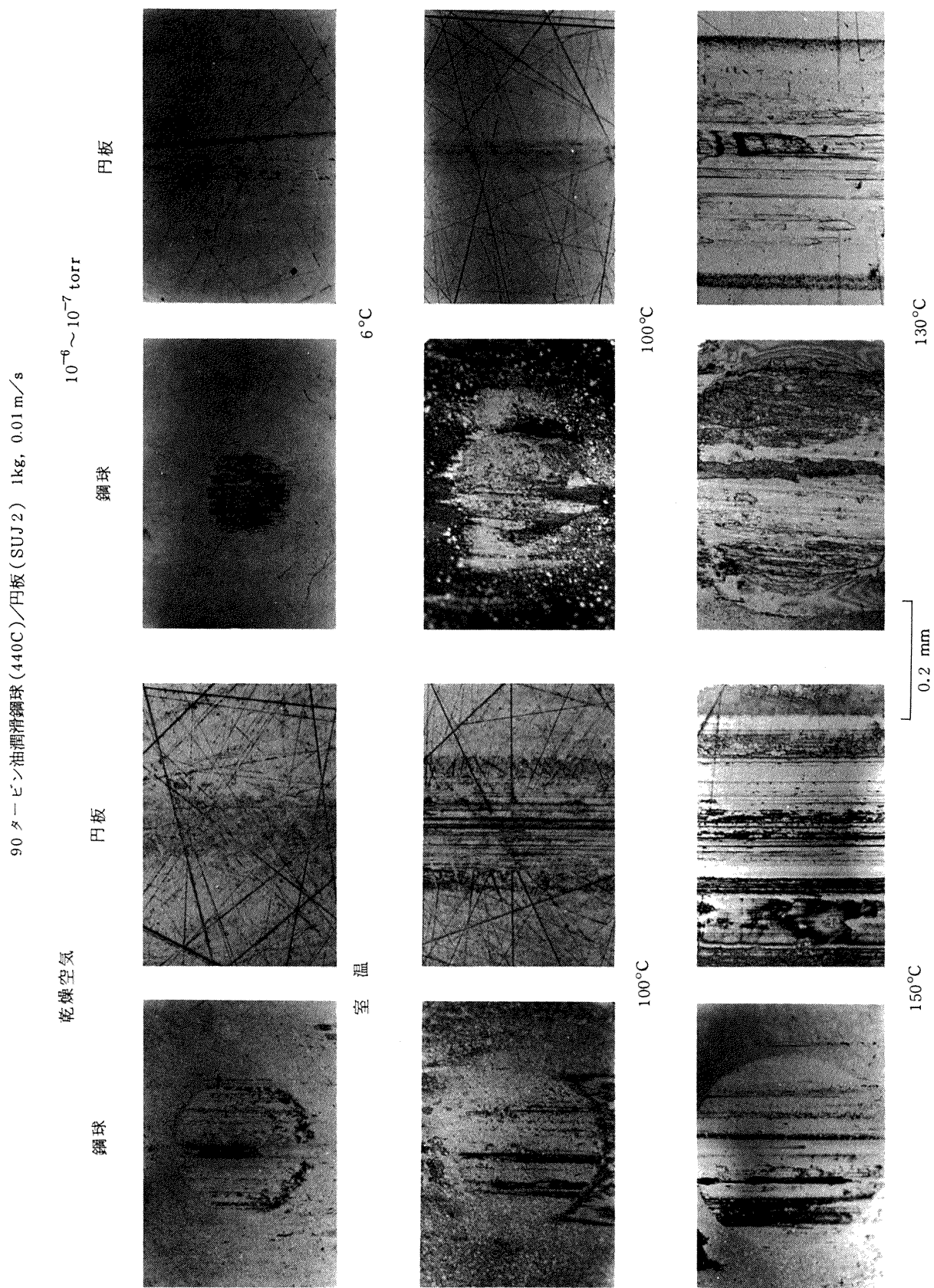


図 10 90 タービン油潤滑下の鋼球 (440C) / 円板 (SUJ2) の摩耗痕 (空气中, $10^{-6} \sim 10^{-7}$ torr 中)

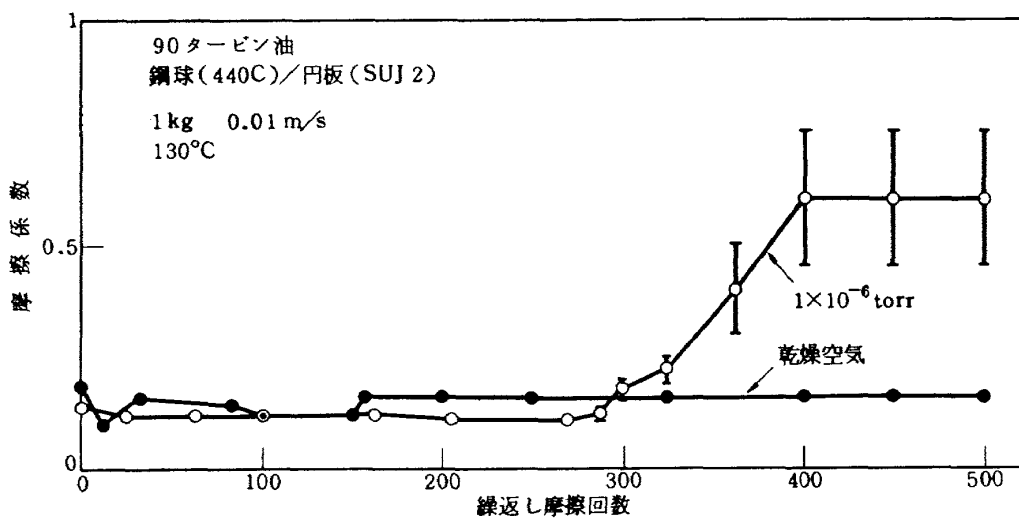


図11 90タービン油潤滑下の440C/SUJ 2の130°Cにおける摩擦特性

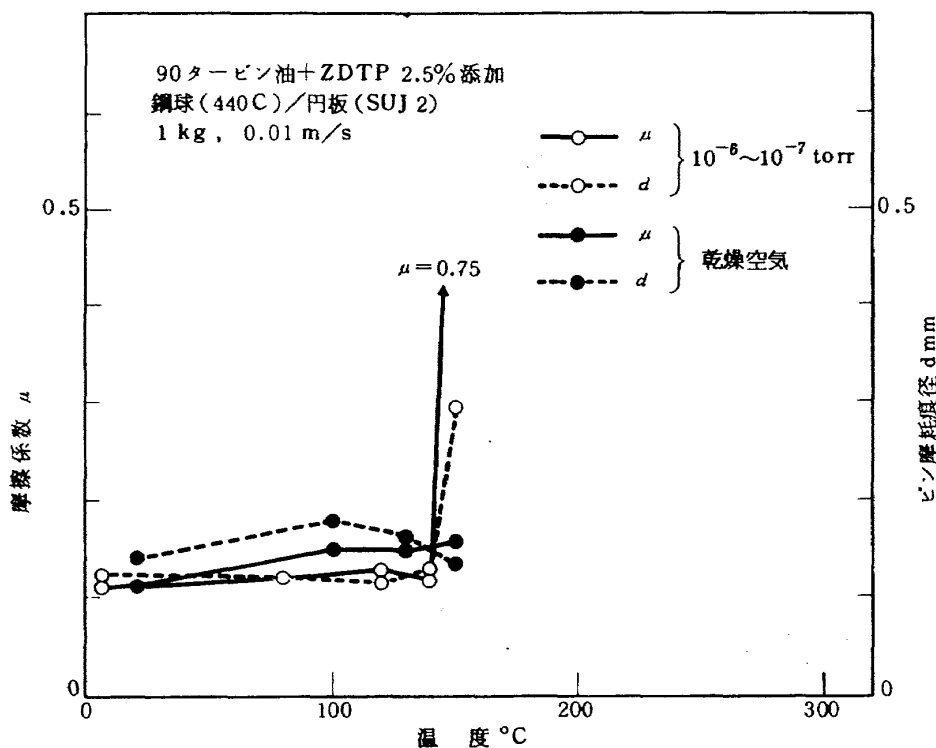


図12 ZDTP添加油潤滑下の鋼球(440C)/円板(SUJ 2)の空气中, 真空中における温度特性

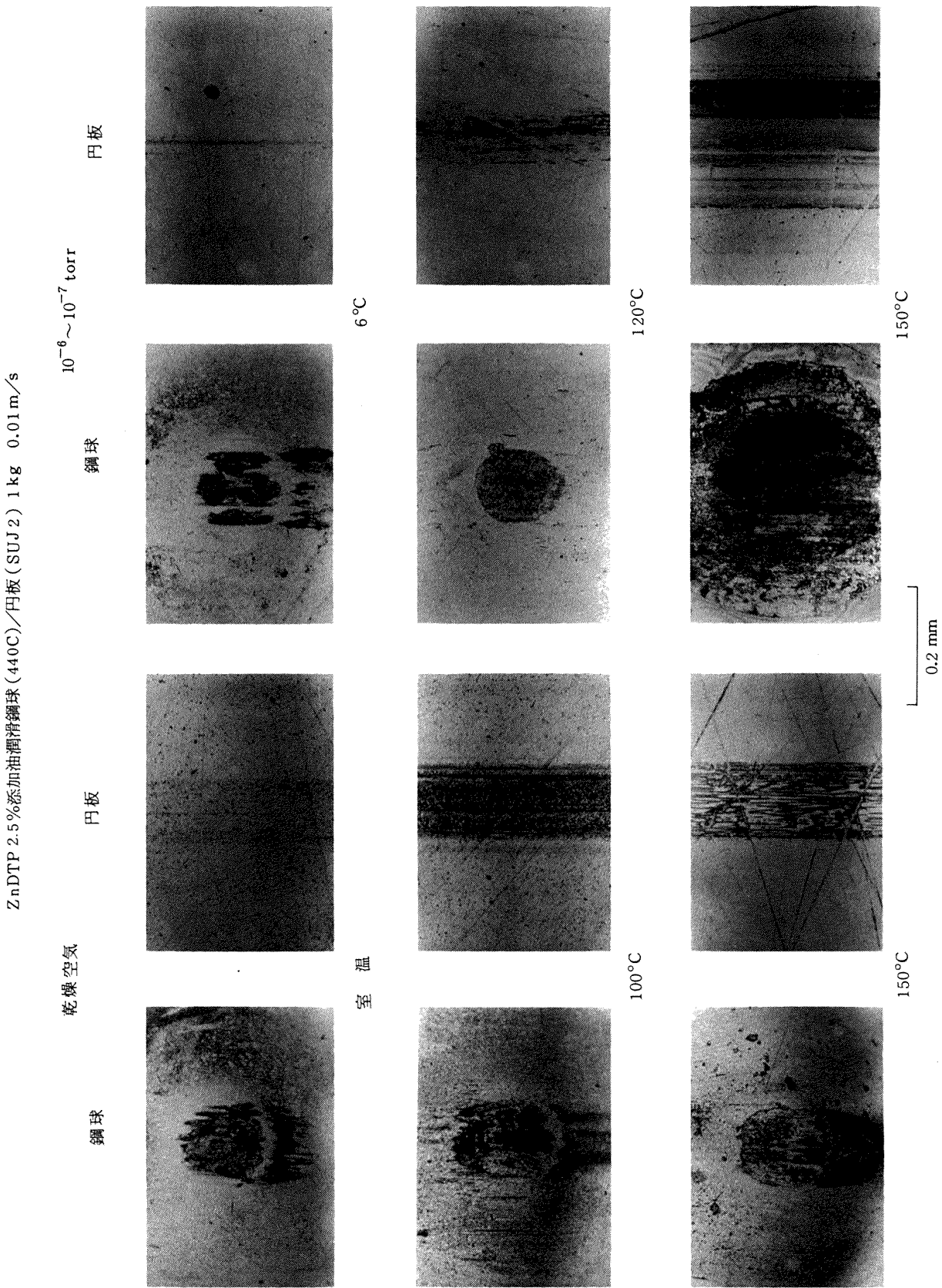


図 13 ZnDTP 2.5%添加油潤滑下の鋼球(440C)/円板(SUJ2)の摩耗痕(空气中, $10^{-6} \sim 10^{-7}$ torr 中)

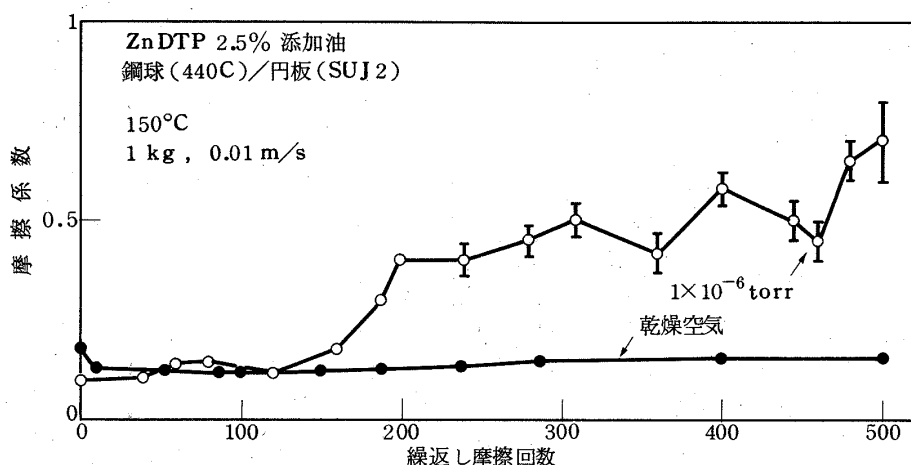


図14 ZnDTP添加油潤滑下の鋼球(440C)/円板(SUJ2)の150°Cにおける摩擦特性

ることが分る。150°Cにおける各雰囲気中の摩擦特性が図14である。空気中における摩擦係数は0.16の一定値を示すが、 10^{-6} torr中では摩擦回数120回までは0.10~0.12と低く、その後漸増して0.75に至る。図12の130°Cにおける90タービン油潤滑の場合、摩擦係数の立上りは急しゅんで、油が円板上に存在しているにもかかわらず油膜が荷重負荷能力を急激に失う過程を示した。これに対してZnDTP 2.5%添加油の場合、温度が150°Cと上例より20°C高い条件下でも摩擦係数は0.4に達したのちは極めてゆるやかに上昇しており、ZnDTPが焼付き防止作用をしていることを示している。またこの場合、実験後の試料表面には液体成分がほとんど存在しなかったことから、この摩擦係数の増加は基油およびZnDTPの蒸発による流動性喪失が原因であることが分った。事実、ZnDTP単体でも同条件下で固化し潤滑能力を失った。このことからZnDTPは真空中、高温という条件下では使用できないと言える。

ZnDTPの作用機構については不明な点が多いが、ForbesらはX線分光分析器を使って摩擦痕上の極圧元素の分布を測定し、空気中においては極圧元素の分布がほぼ対応していることを観察した。⁽²⁷⁾本研究でも走査型電子顕微鏡附属のエネルギー分散型X線分光分析器を用いて摩擦痕上の元素分布を測定した。各温度における440Cピン摩擦痕の反射電子像、およびZn, S, Pの各X線像を図15、図16に示す。図15が空気中、図16が真空中の摩擦痕である。空気中、室温の条件下ではピンの原形はほとんど損われておらず、付着物も少ないことを反射電子像は示している。またX線像も極圧元素がピン上に存在しないことを明示しており、この場合主として基油の油膜によって荷重が支えられていることが分る。いっぽう真空中、6°C

のピン摩擦痕上には極圧膜の生成が観察され、ピン上にも微量ではあるがZn, S, Pの分布が認められる。すなわち基油が荷重を支えきれないため、この条件下においてすでにZnDTPによる表面膜が生成されている。温度が上昇して100°C以上になると、空気中では100°C、150°Cとも比較的厚い極圧膜生成が認められるが、真空中では120°Cの試料での極圧元素分布は不明確で、生成された極圧膜の膜厚が極めて薄いことを示す。150°Cの場合、流動性喪失により極圧膜が破断し、摩擦係数が上昇した後の摩擦痕であるので、極圧元素はほとんど分布していない。空気中と真空中では、諸条件が異なるので同一温度の1対1の比較は意味を持たないが、高温における極圧膜の生成量は空気中の方が真空中よりも厚いように見受けられる。このことはZnDTPの空気中の速度特性が真空中よりも良かったという本実験結果とも定性的に一致している。なお真空中、150°Cにおいて摩擦痕径が増大したのは極圧元素の反応性増大による摩擦促進作用が主因と思われる。

さて以上のように真空中においてZnDTP添加油は液体成分が蒸発によって完全に失われる150°Cにおいてはじめて潤滑能力を喪失するが、基油のみでも120°Cまで焼付きを起さないのは興味深い。すでに知られているように鉱油の潤滑性維持には表面酸化膜の存在が不可欠である。したがってこの場合には摩擦による酸化膜の破断箇所を補修しうるだけの酸素が油中に存在したか、あるいは表面に存在する酸化膜が破断せず繰返し摩擦に耐えたかの原因が考えられる。真空中、高温という条件から油中酸素量が同一温度の空気中よりはるかに減少していることを考慮すると、後者が主因であろう。試料の硬度がHRC 63~65と高く表面酸化膜が破断しにくいこ

Zn DTP 2.5%添加油潤滑
 鋼球 (440C)/円板 (SUJ2)
 乾燥空気
 1 kg, 0.01 m/s

SK α 像

室温

100°C

150°C

SK α 像

PK α 像

ZnK α 像

反射電子像

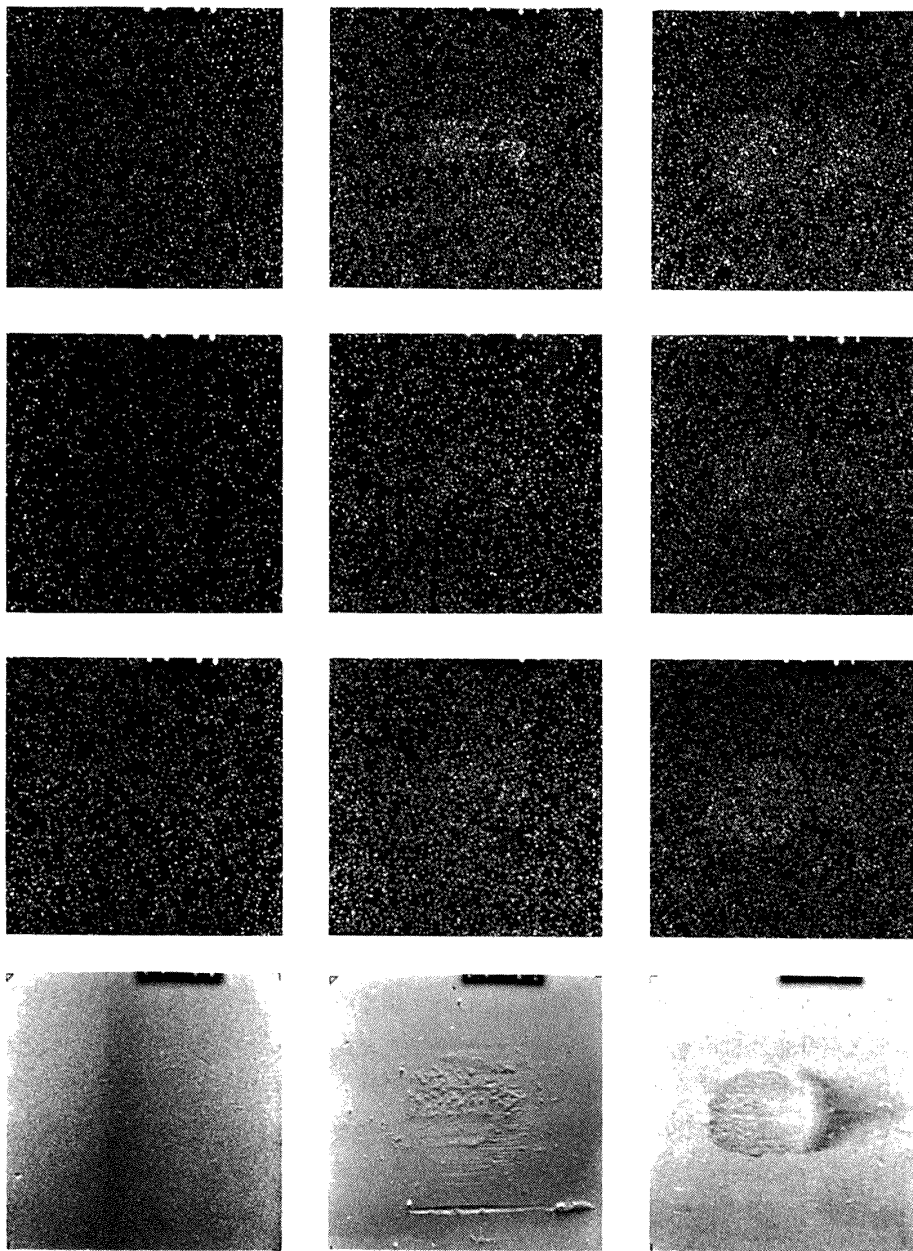


図15 Zn DTP 2.5%添加油潤滑下の440 C ピンの摩耗痕 (乾燥空气中)

0.2 mm

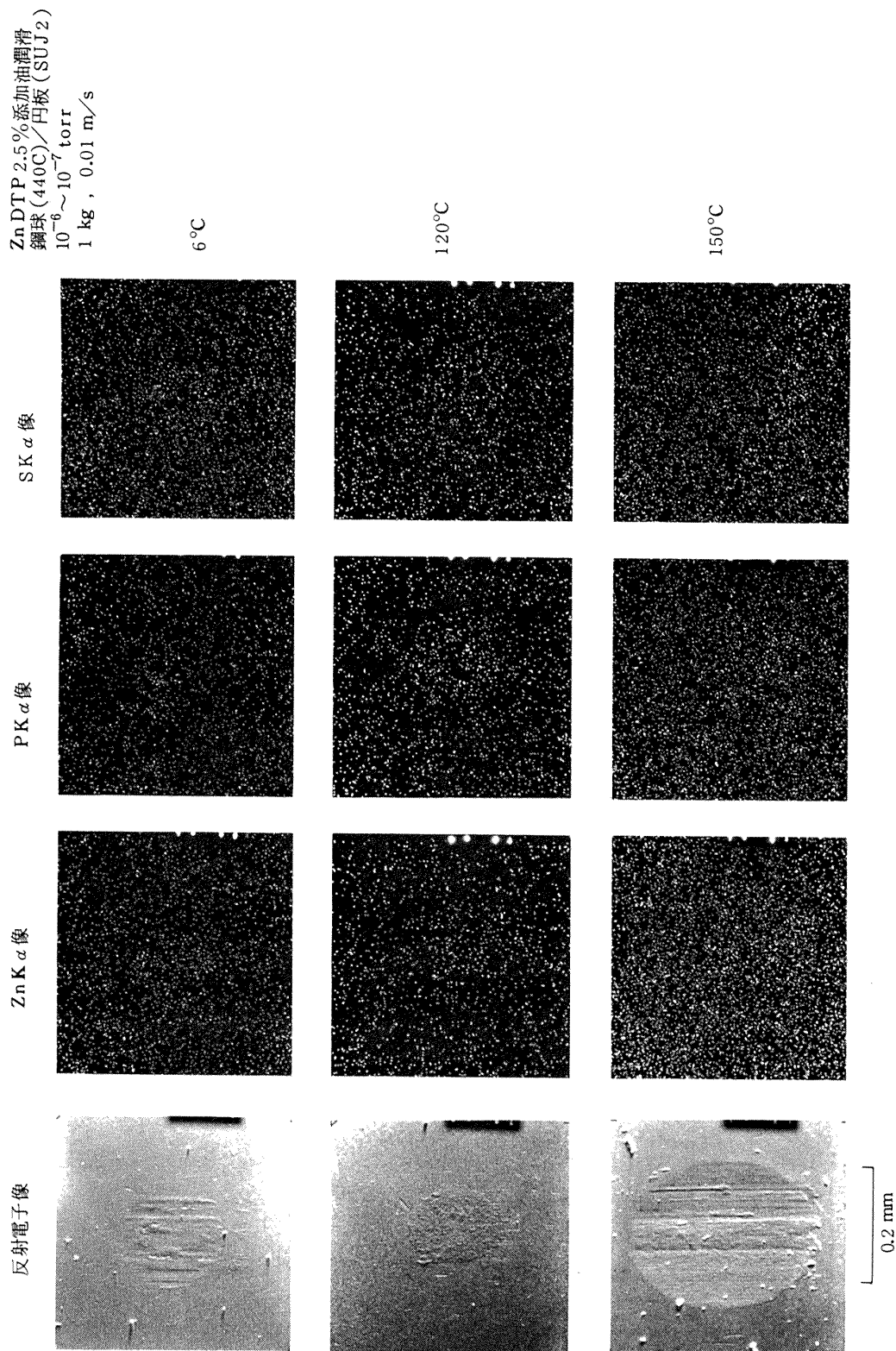


図16 ZnDTP 2.5% 添加油潤滑下の 440 C ピンの摩擦痕 ($10^{-6} \sim 10^{-7}$ torr)

とも上述を支持する材料である。とすれば荷重を増加させるか、同じ鉄系でも硬度が低く表面酸化膜が破断しやすい材料を使えば、油中の酸素の影響がより明確にあらわれるであろう。

以上の観点から硬度の低い純鉄同士を試料として90タービン油とZn DTP 2.5%添加油の真空中における摩擦の温度特性を測定した。図17はその結果で、図18に摩擦痕の顕微鏡写真を示す。基油のみではすでに80°Cで摩擦の増加が著しく、摩擦係数の変動も大きい。また摩擦痕上の損傷は40°Cですでに潤滑膜の破断と金属接触の発生を明示している。これに対してZn DTP添加油は120°Cまで摩擦摩擦が低く、150°Cにおいて液体成分がほとんど蒸発したのちにおいても摩擦係数は0.11の低い値である。これは硬度が低く酸化膜が破断して新生面の出やすい純鉄同士でも潤滑膜の修復が順調に行われることを示している。なお150°Cにおいて低摩擦係数にもかかわらずピン摩擦痕径が増大したのは、極圧元素と鉄との温度上昇による反応性増大の結果、摩擦が促進されたためと考えられる。同条件下における摩擦の増大は440 C / SUJ 2 試料にも観察された。図19は純鉄ピン摩擦痕の反射電子像およびX線像である。150°Cのピンおよび円板上にはともに表面膜が生成されており、上に述べた推測をうらずけている。またZn, P, Sの極圧元素の分布はほぼ対応している。この結果はForbesらの空気中における摩擦痕の観察と一致していることから⁽²⁸⁾ Zn DTP

の真空中における作用機構が空気中と基本的に相違していないことを意味すると思われる。また6°Cと150°Cの摩擦痕はほぼ円形であるのに対し、80°Cと120°Cの摩擦痕はそうではない。この原因は明確ではないが、ZnDTPの極圧元素の反応性の温度依存性を示すとも考えられる。

3.4 ふっ化シリコン油の潤滑特性におよぼす雰囲気の影響

シリコン系合成潤滑油は熱安定性において鉱油よりはるかに優れていることから真空用潤滑油に本質的に適している。しかし初期に開発されたジメチルシリコン油は鉄系材料に対して潤滑性が悪く、潤滑油としては実用性が低いとされてきた。その後この点に幾多の改良が加えられ、ふっ化シリコン油のような真空中において長期間使用しうるものもあらわれた。例えばダウコーニング社のふっ化シリコン油FS 1265は内径 6 mmのアンギュラコンタクト軸受に用いて $10^{-7} \sim 10^{-8}$ torr中3000 rpmラジアル荷重 250 gで21500 hr以上の寿命を示し、それにスラスト荷重を1 kg加えた場合でも1249 hrの寿命を示した。⁽²⁹⁾ またR3玉軸受を 10^{-8} torr, 8000 rpmラジアル荷重 90~140 gで試験した場合、同じ油は42,565時間以上の寿命を持っていた。⁽³⁰⁾ そこで本研究においてもジメチルシリコン油(信越化学, KF96, 粘度 50 cst)およびふっ化シリコン油としてトリフロロプロピルメチルポリシロキセン(ダウコーニング, FS-1265, 300 cst)の各雰囲気中における潤滑特性を調べた。

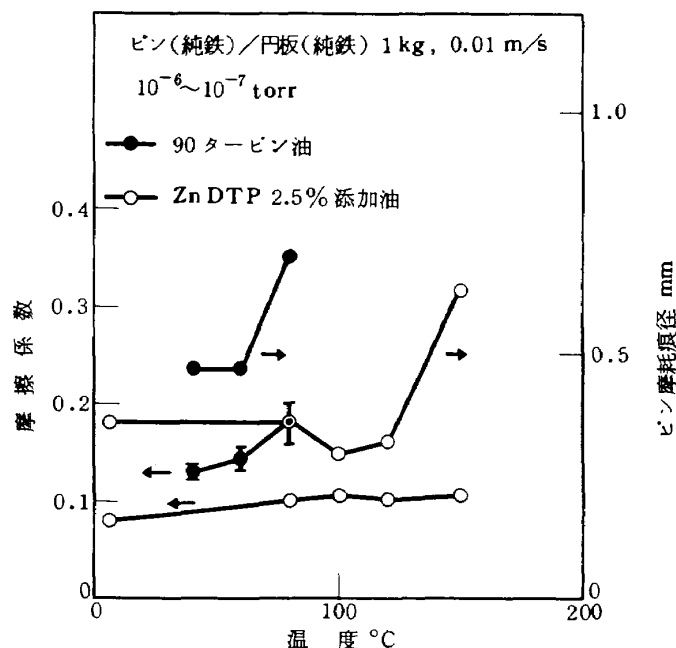


図17 90タービン油およびZn DTP添加油潤滑下の純鉄同士の真空中における温度特性

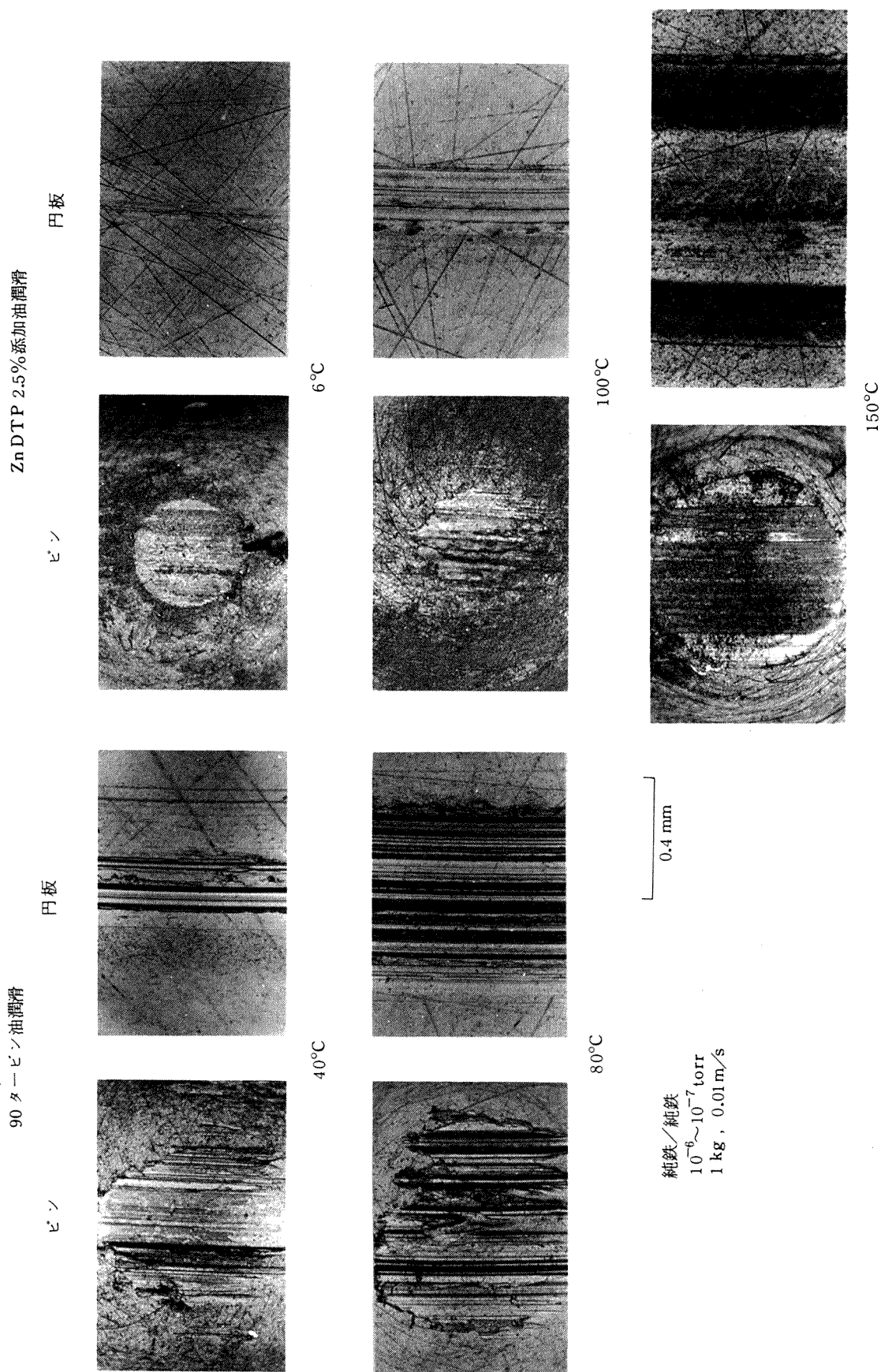


図18 90タービン油およびZnDTP 2.5%添加油潤滑下の純鉄同士の摩擦痕 (10⁻⁶~10⁻⁷ torr 中)

Zn DTP 2.5% 添加油潤滑 純鉄/純鉄
 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ torr, 1 kg, 0.01 m/s

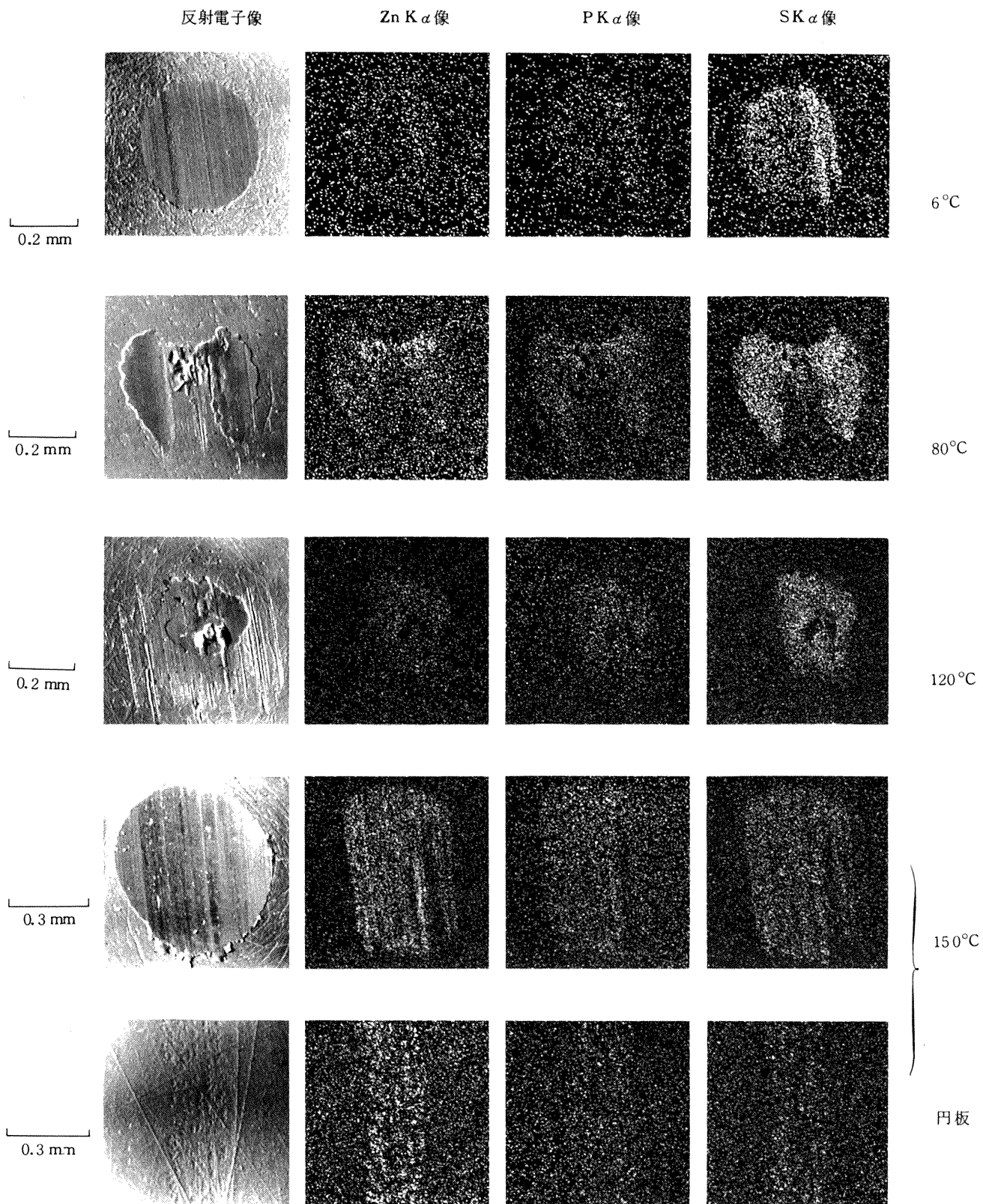


図19 Zn DTP 2.5% 添加油潤滑下の純鉄ピン摩耗痕 ($10^{-6} \sim 10^{-7}$ torr)

図20はこれらの潤滑油の各雰囲気中における耐荷重能特性である。ジメチルシリコン油の耐荷重能は雰囲気により影響されないが、荷重10 kgですでに油膜は破断し摩耗痕上には金属接触による表面損傷が観察された。このようにジメチルシリコン油は軸受鋼に対しほとんど潤滑能力を持たない。これに対してふっ化シリコン油は空気中では180 kgまで、また真空中においても140 kgの荷重まで良好な潤滑性を維持する。真空中において荷重を160 kgに増加すると摩耗痕径は急増するが、増加した状態で安定となり180 kg荷重下の摩耗痕径は140 kg荷重までの曲線の外挿線を平行移動した線上にのる。また摩耗痕もなめらかである。これは高荷重を支えきれず一たん破断した潤滑膜が接触面積の増大とともに再びその能力を回復したためと思われる。

図21はふっ化シリコン油潤滑下の440C/SUJ2の各雰囲気中における荷重160 kg下の摩耗の速度特性である。今まで述べてきた極圧添加剤添加油とは異なり、空気中の速度特性はアルゴンガス中とほぼ同一である。空気中とアルゴンガス中の酸素濃度比が1/4000以下であることから、ふっ化シリコン油の潤滑効果は酸素の存在に影響されないと言える。いっぽう真空中では摩耗の急増する速度限界が著しく低下し、空気中およびアルゴンガス中の1/2となった。このように酸素のない雰囲気中

効な潤滑油でも、真空中での使用には著しい制約をうける。では、ふっ化シリコン油の場合どの程度の真空度からその影響がでるであろうか。一例として、荷重160 kgで真空度を変化させて摩耗痕径を測定した結果を図22に示す。参考のためZnDTP 20%添加油についての計測値も同図に記載した。ふっ化シリコン油潤滑の摩耗痕径は、大気圧下ではZnDTP 20%添加油とほぼ同じであるが、1 torr中で早くも摩耗痕径の増大が観察され、雰囲気圧力が低下するほど径は拡がっている。そして 10^{-2} torr以下ではほぼ一定となる。この結果は主として雰囲気圧力の低下とともに対流熱伝達による熱の除去の減少、それともなう摩擦部の温度上昇および摩耗痕径の増大の経過を示している。ふっ化シリコン油の摩擦摩耗の温度特性は次節で述べるが、温度上昇による摩耗増大の傾向は上の結果と定性的に一致している。蒸発による成分変化の影響と考えることもできるが、ふっ化シリコン油は真空中、高温においても蒸発速度が非常に低いことから、その影響は微小と考えられる。

3.5 ふっ化シリコン油の大気中および真空中における温度特性

今までの結果より、ふっ化シリコン油は酸素のない雰囲気中でも潤滑性を失わないことが明らかとなった。真空用潤滑油として次に問題となるのは、その真空中に

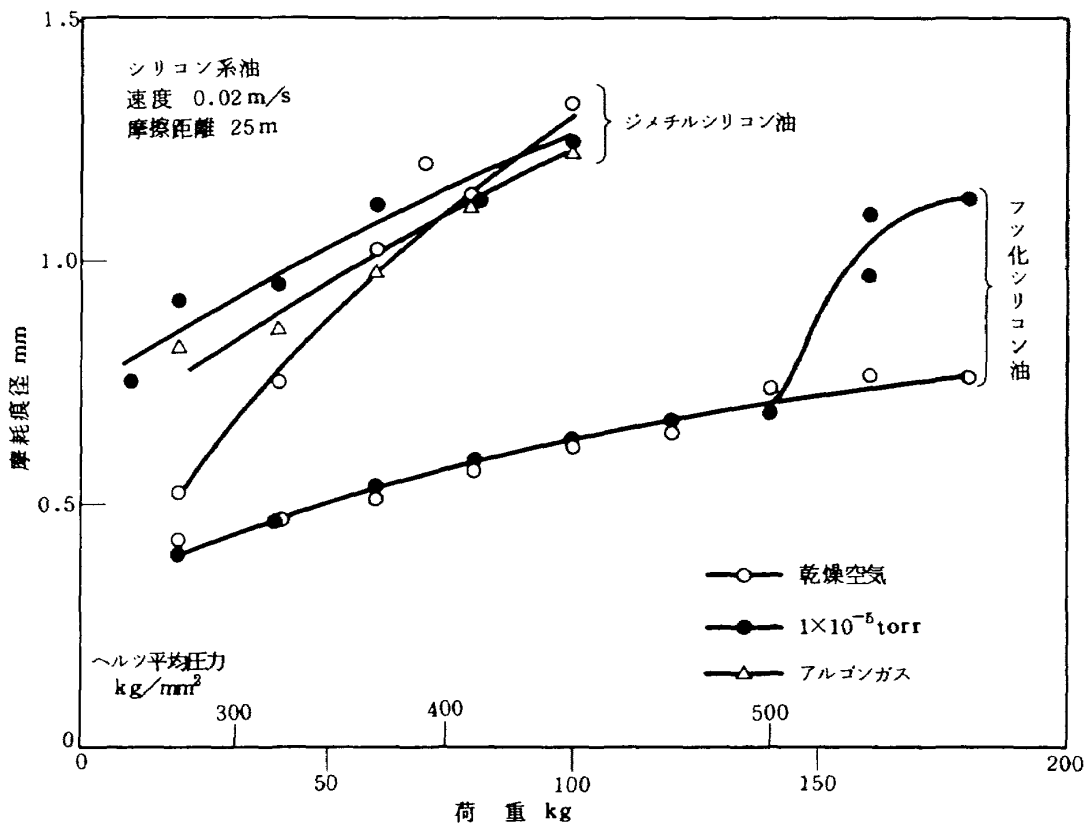


図20 シリコン系潤滑油の各雰囲気中における耐荷重能

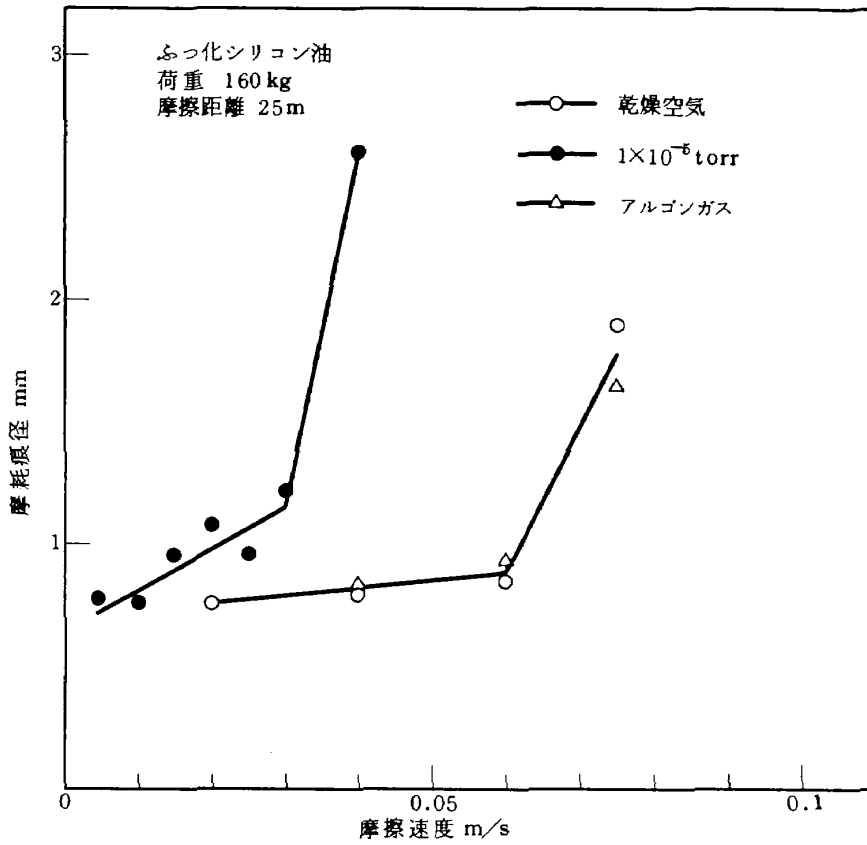


図21 ふっ化シリコン油の各雰囲気中における速度と摩耗痕径

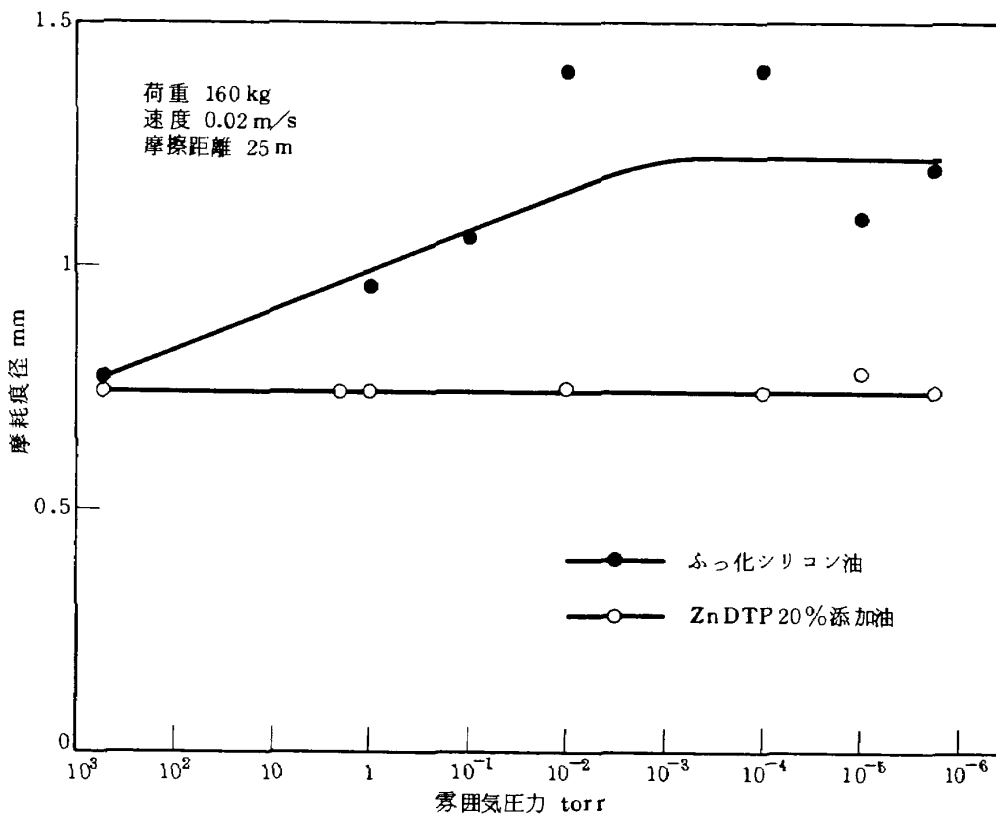


図22 ふっ化シリコン油および Zn DTP 添加油の摩耗痕径と雰囲気圧力

おける温度特性である。そこで、ふっ化シリコン油の空气中、真空中における温度-摩擦痕径を測定した。

図23は鋼球(440C)/円板(SUJ2)試料をふっ化シリコン油で潤滑した場合の摩擦摩擦の温度特性である。図24に摩擦痕の顕微鏡写真を示す。室温より180°Cまでの摩擦係数は空气中、真空中ともほぼ同じ値で、温度上昇とともに漸増の傾向である。装置の都合上、空气中では180°Cで実験を止めているが、摩擦係数は0.18で摩擦痕上にも顕著な損傷は認められず、まだ潤滑能力を維持していることが分る。ただし、空气中のピン摩擦痕径は真空中の1.2~2倍であった。このように空气中において真空中より摩擦が増大する傾向はジメチルシリコン油でも観察された。⁽³¹⁾ 10^{-6} torr 中においては180°C~250°Cの温度範囲で0.21~0.25の摩擦係数を示すが、280°Cになると0.4に上昇し、油膜は荷重支持能力を失う。いっぽうピン摩擦痕径は温度上昇とともに増加の傾向が著しい。ZnDTP添加油と比較した場合40°C以上では摩擦摩擦ともZnDTP添加油の方が少ないが、ZnDTP添加油は150°Cで固体化し潤滑油としての機能を失うのに対し、ふっ化シリコン油の場合 10^{-6} torr, 280°Cに約40分保持したのちにおいても円板上に相当量の油が残存しており、蒸発速度が低く熱安定性も高いことを示した。

次に試料を純鉄同士とした場合の 10^{-6} ~ 10^{-7} torr 中

におけるふっ化シリコン油潤滑の摩擦摩擦の温度特性を図25に示す。比較のためZnDTP 2.5%添加油の結果も図18より転載した。また図26は摩擦痕の顕微鏡写真である。ふっ化シリコン油潤滑下の純鉄の摩擦摩擦は温度と共に上昇しており、どの温度においてもZnDTP添加油潤滑の場合よりはるかに高い。例外は6°Cにおけるピン摩擦痕径で、この場合のみふっ化シリコン油とZnDTP添加油との差は小さい。しかし図26および図18の摩擦痕写真より明らかなようにふっ化シリコン油潤滑の方が表面損傷が著しい。

これらの結果よりふっ化シリコン油の使用は同じ鉄系材料でも硬度の高いものに限定されること、またその場合にも荷重は低く押える必要があることが明らかとなったが、後者はさきに引用したHarrisらの玉軸受試験の結果にもうかがわれる。すなわち玉軸受試験においてラジアル荷重250 grにスラスト荷重1 kgを加えた場合、ラジアル荷重のみの場合の $1/18$ に寿命は低下した。⁽³²⁾

なお不活性雰囲気中、高速下においてシリコン油の耐荷重能が低下しない原因を高井は次のように推測している。⁽³³⁾ すなわちシリコン油は分子構造中に酸素を持っているが、これが摩擦面で一部分解して金属と反応し、酸化膜を形成するためであろうとしている。本実験結果は2~6 cm/sという比較的低い摩擦速度でもシリコン系

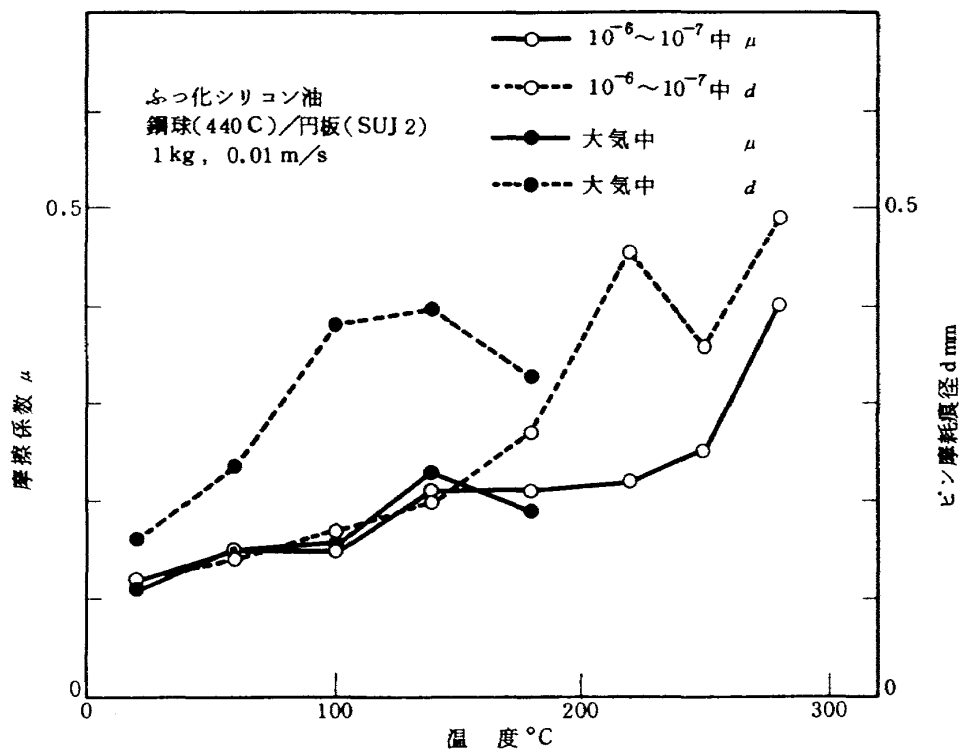


図23 ふっ化シリコン油潤滑下の440C/SUJ2の空气中および真空中における温度特性

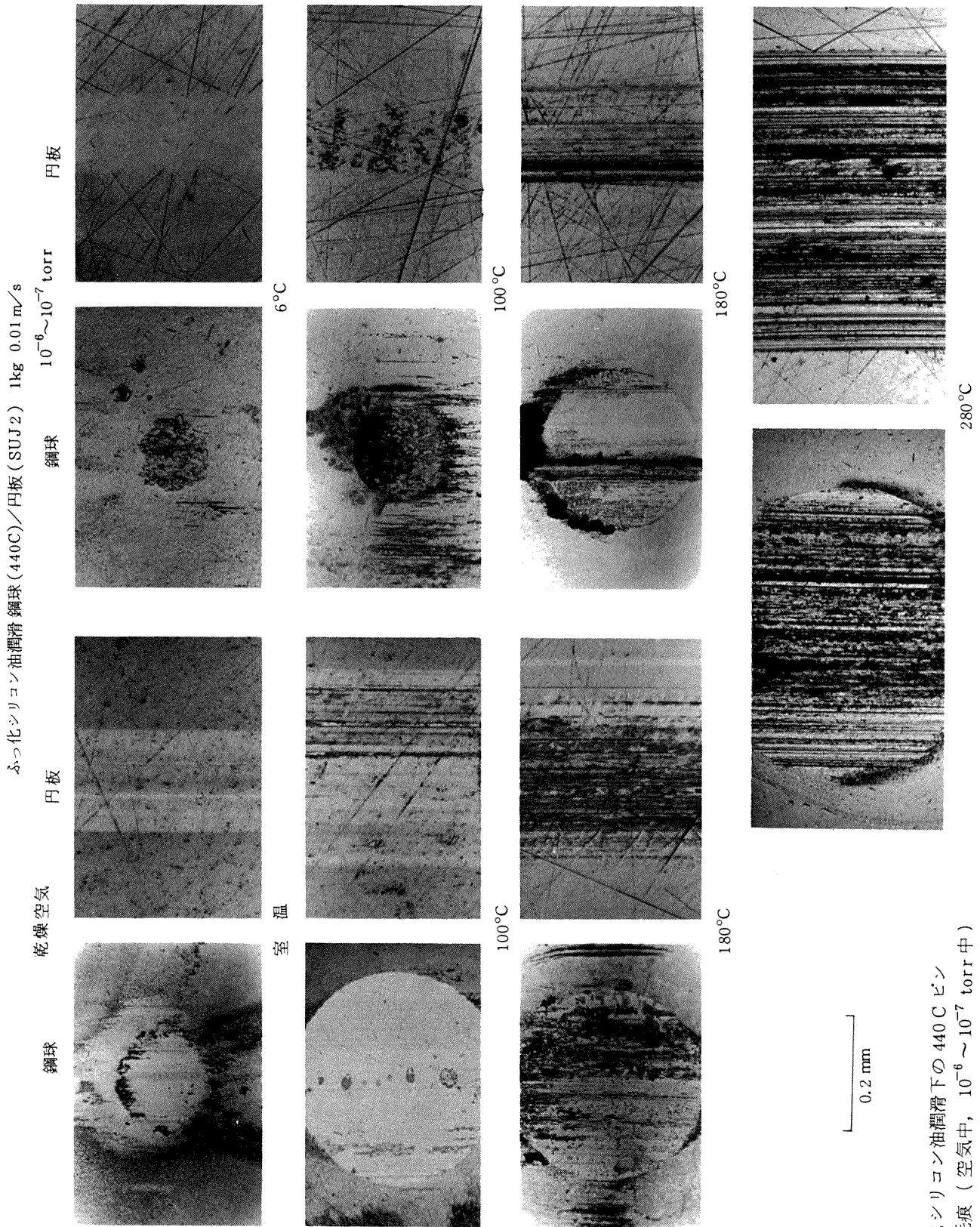


図24 ふっ化シリコン油潤滑下の440Cピンの
 の摩耗痕 (空气中, $10^{-6} \sim 10^{-7}$ torr中)

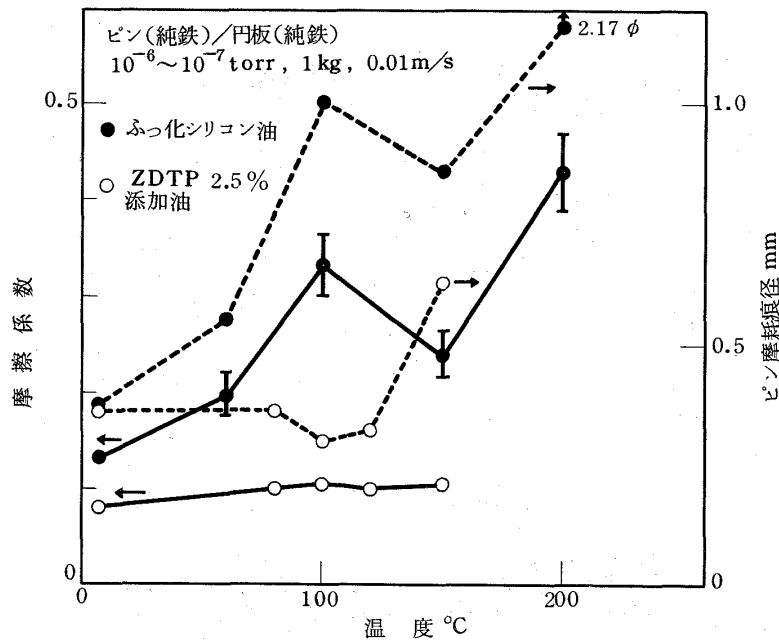


図25 ふっ化シリコン油潤滑下の純鉄同士の真空中における温度特性

潤滑油の耐荷重能が雰囲気中の酸素の影響をうけないことを示した。(図20, 21)

以上より、シリコン油においても分子構造中の酸素が耐荷重能付与の機構に重要な役割を演じていることは充分考えられる。

4. まとめ

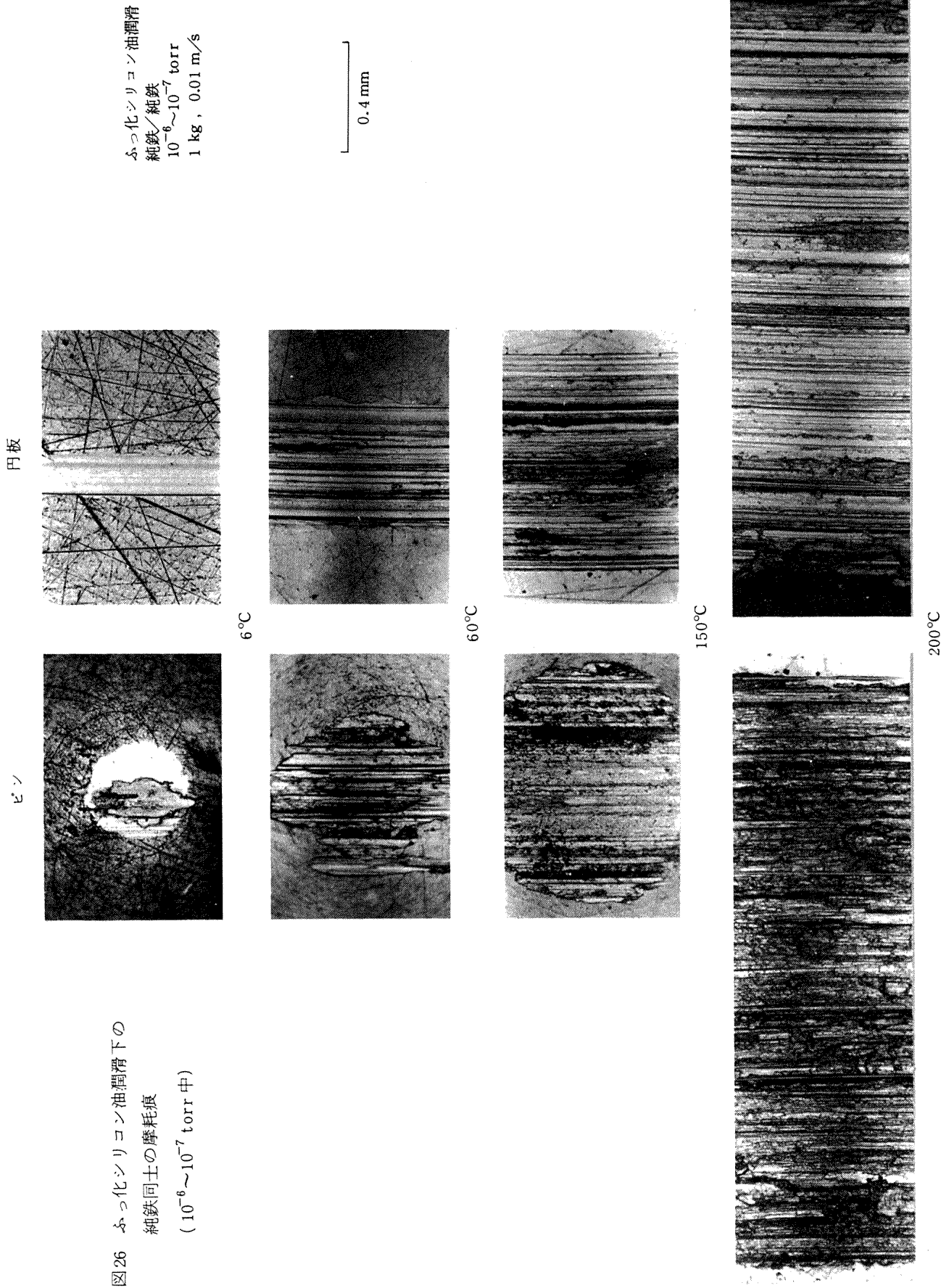
最近 Bnckley は極圧添加剤の鉄表面への吸着と摩擦による吸着層のはぎとりと再生の過程をオージェ電子分光分析を用いて研究している。⁽³⁴⁾ 結果の一部は3章において引用したが、真空中において表面に酸化層のない条件下での極圧元素の鉄との直接反応を扱っている点で注目される。それによると極圧添加剤の極圧効果が極圧元素の種類のみならず分子構造中の他元素との結合状態、相互作用などに影響されることを示している。空気中で極圧添加剤を使用する場合、空気中の酸素、水分、下地金属上の酸化物などの影響がこれに加わる。このように現象が複雑なため極圧添加剤の極圧膜生成機構はまだ不明な点が多く、特に数種の極圧元素を含む添加剤に関しては解明されていない部分が多い。したがって極圧添加剤が真空中でも作用するかどうかを判定する基準はなかったといつてよい。

本研究では空気中および真空中での併用を考えて(宇宙機器でも地上テストを考慮する必要がある)、現在実用されている極圧添加剤の選別試験を行い、その結果、

酸素を構造中に持つことが上に述べた基準になる可能性があることを示した。これに対して、真空中のみでの使用を考える場合には雰囲気ガスや下地金属酸化物の影響を考慮する必要が薄れるため、別の立場からの極圧添加剤の選択が可能であると考えられる。例えば空気中では酸素や水分との相乗作用により摩擦を促進するような極圧添加剤の再評価がそれである。そのような添加剤のうちには極圧元素が下地金属と直接反応して、真空中においても耐荷重能の高い表面膜を生成しうるものがあるのではなからうか。

本研究では雰囲気中の酸素の影響を主として調べたが、酸素とともに水蒸気もまた極圧添加剤の耐荷重能に大きく影響することが知られている。しかしここでは大気中の水蒸気や油中の水分の影響を求めるに至らず、今後の研究課題として残されている。

本研究はジベンジルジサルファイド、塩化パラフィン、トリクレシルフォスフェート、ナフテン酸鉛、ジアルキルジチオリン酸亜鉛の5種のP, S, Cl系および有機金属系の代表的極圧添加剤、またジメチルシリコン油およびふっ化シリコン油(トリフロロプロピルメチルポリシロキセン)の耐荷重能におよぼす雰囲気の影響を調べたものである。またジアルキルジチオリン酸亜鉛およびトリフロロプロピルメチルポリシロキセンについては鉄系材料の摩擦摩耗におよぼす雰囲気および温度の影響も調べ、次の結論を得た。



(1) 試験したすべての極圧添加剤の 1×10^{-6} torr 中における耐荷重能は、速度 0.02 m/s の条件下で空気中のそれよりも低下したが、そのうち有機金属系極圧添加剤の低下量が少なく、とりわけジアルキルジチオリン酸亜鉛の耐荷重能の落ちこみは最も少なかった。

(2) 有機金属系極圧添加剤以外ではトリクレシルフォスフェートが真空中においても比較的高い耐荷重能を示したが、その値はジアルキルジチオリン酸亜鉛よりもはるかに低かった。

(3) ふっ化シリコン油(トリフロロプロピルメチルポリシロキセン)の耐荷重能は酸素の存在に影響されず真空中でも高いが、ジアルキルジチオリン酸亜鉛添加油のそれよりも低い。

(4) ジアルキルジチオリン酸亜鉛は鉄系材料に対し 10^{-6} torr, 130°C まで良好な境界潤滑性を示すが、 150°C で固化し潤滑性を失う。

(5) ふっ化シリコン油(トリフロロプロピルメチルポリシロキセン)の鉄系材料に対する潤滑性はその材料の硬度によって異なる。すなわち高硬度材料には 10^{-6} 中 150°C においても低い摩擦摩擦を示すが、硬度の低い材料の場合、 40°C においても金属接触を起し潤滑能力を持たない。

5. 謝 辞

本研究は本所宇宙研究グループ宮川行雄主任研究官の御指導のもとに行われた。実験に協力いただいた当時慶応義塾大学学生の遠藤和己、矢野マサヒロの両君に感謝いたします。

追記 Bingeらによれば通信衛星のモーメントムホイール軸受に1% TCP添加油が使用されている。⁽³⁵⁾

文 献

- 1) W. A. Brainard; The Thermal Stability and Friction of the Disulfides, Diselenides, and Ditellurides of Molybdenum and Tungsten in Vacuum (10^{-9} to 10^{-6} torr), NASA TN D-5141, pp. 10.
- 2) 西村允, 松本豊; 境界潤滑におよぼす雰囲気の影響 第1報, 航技研報告 TR-348 (昭和49) pp. 5
- 3) D. H. Buckley and R. L. Johnson; Evaporation Rates for Various Organic Liquid and Solid Lubricants in Vacuum to 10 Millimeter of Mercury at 55° to $1,100^\circ$ F, NASA TN D-2081, pp. 20.
- 4) 文献(1)
- 5) 文献(2)
- 6) G. S. Reichenbach, R. Shaw, Jr., and R. G. Foster; Lubrication Behavior in High Vacuum, ASLE Trans. Vol. 7 (1964), pp. 82~90.
- 7) 文献(2) pp. 18
- 8) Lubrication, Friction, and Wear, NASA SP-8063, pp. 50.
- 9) 曾田範宗, 小西誠一; 潤滑油成分と油膜の耐荷重能 日本潤滑学会誌 vol. 13, No. 11 (1968) pp. 607
- 10) F. G. Rounds; Influence of Steel Composition on Additive Performance, Trans. ASLE, Vol. 15, No. 1 (1972), pp. 65.
- 11) I. L. Goldblatt and J. K. Appeldoorn; The Antiwear Behavior of TCP in Different Atmospheres and Different Base Stocks, Trans ASLE, Vol. 13, No. 3 (1970), pp. 203~214.
- 12) 文献(8) pp. 32
- 13) D. B. Hamilton and J. S. Ogden; The Evaporation of Various Lubricant Fluids in Vacuum, Lub. Engng. Vol. 29, No. 5 (1973), pp. 190.
- 14) E. Jantzen; Tribologie in der Raumfahrt, Schmiertechnik + Tribologie, Vol. 22, No. 3 (1975), pp. 65.
- 15) G. L. Simard, H. W. Russel, and H. R. Nelson; Ind. Engng. Chem., Vol. 33 (1941), pp. 1352.
- 16) 宮川行雄, 西村允, 安部巨; 高温固体潤滑剤としての一酸化鉛に関する研究, 航技研報告 TR-285 pp. 46
- 17) 宮川行雄, 西村允; 未発表
- 18) 文献(15)
- 19) 文献(11)
- 20) 文献(2) pp. 5
- 21) 文献(2) pp. 13
- 22) 豊口 満; 表面化学反法と防食法, 日本機械学会第355回講習会教材, (1972) pp. 65
- 23) H. E. Ries; The Structure and Behavior of Films One Molecule Thick Proc. Am. Petrol. Inst., Sec. III, Vol. 42 (1962), pp. 152~162.
下記文献より引用
D. Godfrey; The Lubrication Mechanism of Tricresyl Phosphate on Steel, Trans. ASLE, Vol. 8, No. 1 (1965), pp. 2.
- 24) D. H. Buckley; Interaction of Some Extreme-Pressure Type Lubricating Compounds with an Iron Surface, NASA TN D-7528.

- 25) 文献 (11)
- 26) 文献 (10)
- 27) E. C. Forbes, K. G. Allum, and H. B. Silver; The Load-carrying Properties of Metal Dialkyl Dithiophosphates. Application of Electron Probe Microanalysis, Proc. Instn. Mech. Engrs., Vol. 183 (Pt 3P), (1968~1969), pp. 35.
下記文献より引用
R. C. Coy and T. F. J. Quinn; An Application of Electron Probe Microanalysis and X-ray Diffraction to the Study of Surfaces Worn under Extreme Pressure Lubrication, Instn. Mech. Engrs., C 94/72, pp. 62~68.
- 28) 文献 (27)
- 29) C. L. Harris and M. G. Warwick; Lubrication of Bearings and Gears for Operation in a Space Environment, Lubrication in Hostile Environments, Instn. Mech. Engrs., London (1969), pp. 39~49.
- 30) 高木理逸; 高真空用潤滑剤の研究: 石油学会誌, vol. 16, No. 4 (1973) pp. 325
- 31) 文献(2) pp. 16
- 32) 文献 (29)
- 33) 高井義郎; 極圧に関して, 日本潤滑学会誌, vol. 20, No. 4, (1973) pp. 325
- 34) 文献 (22)
- 35) D. Binge and R. Treadwell; The Design of Momentum Wheels and Solar-Array Drives for Long-Life Spacecraft, Proceedings of the First European Space Tribology Symposium, Oct. 1975, pp. 82.

航空宇宙技術研究所報告468号

昭和51年8月発行

発行所 航空宇宙技術研究所
東京都調布市深大寺町1880
電話武蔵野三鷹(0422)47-5911(大代表)〒182
印刷所 株式会社 共 進
東京都杉並区久我山4-1-7(羽田ビル)
