

機関番号：34310

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20360080

研究課題名 (和文) 中性子反射率法による物質/潤滑剤固液界面のナノ構造解析

研究課題名 (英文) Structural Analysis of Metal-Lubricant Interface by Means of Neutron Reflectometry

研究代表者

松岡 敬 (MATSUOKA TAKASHI)

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号：80173813

研究成果の概要 (和文)：本研究では、境界潤滑下における摩擦現象の解明を目指し、中性子反射率法による物質/潤滑剤界面の構造解析を行った。得られた反射率プロファイルに対してパラット理論に基づいたフィッティング解析を行ったところ、1～2nm の添加剤吸着層が金属表面上に形成されていることが分かった。また、より簡便に固液界面分析が行えるトライボロジーユース用中性子反射率計を京都大学原子炉実験所内に立ち上げ、その性能を確認した。

研究成果の概要 (英文)：The thickness and density of the adsorbed additive layer on a metal surface under lubrication were directly measured by neutron reflectometry. Fitting operation based on Parratt's theory to the obtained reflectivity profiles showed that the thicknesses of the adsorbed layers on the iron and copper surfaces were quite thin, only 1-2 nm. In addition, a TOF-mode neutron reflectometer for structural analysis of solid-liquid interface was developed in the CN-3 in KURRI.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	5,700,000	1,710,000	7,410,000
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	2,300,000	690,000	2,990,000
年度			
年度			
総計	10,300,000	3,090,000	13,390,000

研究分野：機械要素・トライボロジー

科研費の分科・細目：機械工学、設計工学・機械機能要素・トライボロジー

キーワード：境界潤滑、固液界面分析、添加剤吸着層、中性子反射率法

1. 研究開始当初の背景

トライボロジー分野においては、古くより、潤滑下摩擦現象の解明が目指されてきた。1950年代に F. P. Bouden らによって提唱された境界潤滑モデルは現在でも継承され、潤滑条件下での摺動モデルとして認知されている。このモデルに示されるとおり、固体最表面に吸着する分子鎖が摩擦特性に極めて大きな影響を及ぼし、固体間での摩擦を減少させ、安定的な摺動を実現させていることは周

知の事実である。しかしながら、実際の固液界面の状態観察が行われた事例は一例もなく、真の界面状態に関しては未だ推測の域を脱していないのが現状である。

そのように、直接観察を通しての現象把握は未だ例を見ないものの、総合的情報、すなわち、摩擦係数や摺動前後の表面変化、生成物の有無等から、固液間の相互吸着性を適切に利用すれば、ある範囲内で摩擦係数を制御し得るといった報告が幾例かなされている。近

年の例では、超硬質薄膜表面（この場合はダイヤモンドライクカーボン被膜）に対する適切な潤滑剤選定のための摩擦係数試験結果等があり、この結果が直接実用機器の開発に活かされている。また、より低摩擦、低摩耗な摺動を実現するために、生体を模する研究も近年盛んであり、これも物質表面での潤滑液の吸着がキーとなっている。

このように、潤滑現象にとって固液界面の状態把握は極めて重要であり、近年の表面改質技術や機能性潤滑剤生成技術の発展に伴い、その現象把握の必要性は日増しに高まっていると言える。

2. 研究の目的

申請者らは、固液界面の直接観察を実現するために、中性子反射率法に注目した。中性子線は物質透過能が極めて高く、固体、液体を問わずその内部まで観察することが可能である。従って適切に利用すれば、液体浸漬中の固体表面から、固液界面の情報を入手することができる。また、X線に比べ、軽元素に対してもポテンシャルの差異が明瞭であり、潤滑油の構造解析に適しているという特長がある。また、反射率法とは、ポテンシャル界面からの反射・屈折波の干渉を利用し、表面垂直方向（深さ方向）に対するナノメートルオーダーでの構造解析に有効な手法である。申請者は、日本原子力研究開発機構（JAEA）JRR-3に設置されている中性子反射率計MINEおよびSUIRENを用いて分析を実施した。

3. 研究の方法

超平滑なシリコンブロック（ $50 \times 50 \times t10\text{mm}$ ）表面に、真空蒸着法を用いて銅、鉄の金属薄膜を作成した。表面粗さは原子間力顕微鏡（AFM）によって測定した。

一般的に、潤滑油は、ベースオイルにさまざまな添加剤を混合することで潤滑性能の向上が図られている。本研究では、ベースオイルに一般的な機械潤滑油であるポリアルファオレフィン（PAO32）を、添加剤にカルボキシル基を有する酢酸およびウンデカン酸（ただしマーキングのため重水素化したもの）を用いることとした。

一般的に、カルボキシル基を有する添加剤は金属表面への選択的吸着性が強く、表面に数ナノの厚みの吸着層を形成すると言われている。そこで本研究では、その添加剤吸着層の有無および厚みを正確に調べるために、以下に示すような実験手順を採ることとした。まず試料をセッティングし、大気中での反射率プロファイルを得る。次に、サンプルホルダーに基油を流し入れ、基油/金属界面の構造を調べる。そして最後に、基油に添加剤を混入し、その状態で再度基油/金属界面

の構造を調べる。そして、得られた3種類の反射率プロファイルを比較した。本研究では、中性子線の高い物質透過能を利用し、全てシリコンブロックの側面からビームを入射して界面の分析を行った。一連の実験の間、光学系には一切触れておらず、そのため、得られる反射率プロファイルに差があれば、それは、潤滑油や添加剤の存在によってもたらされたものであると言える。なお、基油に添加する添加剤の量は0.1mass%とした。

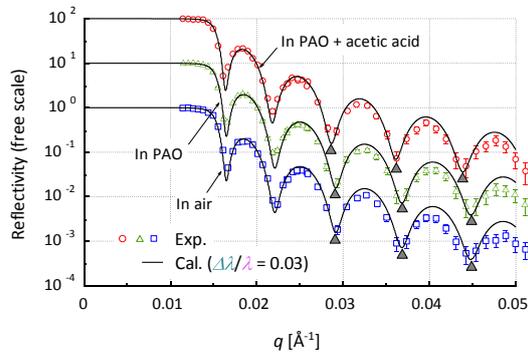
4. 研究成果

一連のプロセスによって得られた反射率プロファイルを図1に示す。点は実験結果を、実線はその実験結果に対してR値が最も小さくなる最適フィッティング曲線を示している。図1(a)は銅表面を用いた場合、図1(b)は鉄表面を用いた場合の結果である。本来、全ての反射率プロファイルの最大値が1となるべきところ、見やすさのために縦方向にずらして表示しており、下から順に、空气中、基油中、基油+添加剤（酢酸）中での結果に該当する。

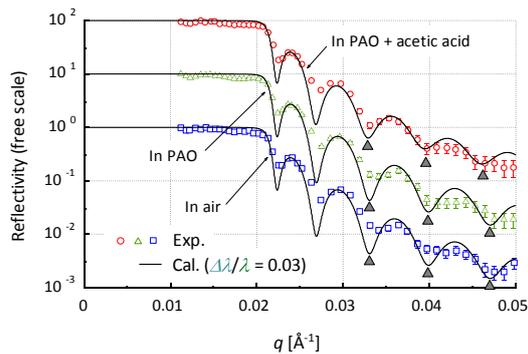
図1(a)より、空气中（一番下）、PAO中（上から二番目）での反射率プロファイルには全く変化がなく、同一のフィッティング曲線にぴったりと乗っていると言える。これは、PAOのNb値が $-0.37e-6\text{\AA}^2$ と極めて小さく、中性子線にとって空気（ $0.0e-6\text{\AA}^2$ ）とほぼ同等のポテンシャルと見えたためである。これに対して、酢酸を添加した場合のプロファイル（一番上）のみ、明らかにフリンジ（干渉縞）の間隔が狭くなっている様子が見取れる。最適フィッティング曲線の谷部に位置する△印が、そのフリンジ間隔の変化を明瞭に示している。フリンジの間隔が狭くなるのは、添加剤の混入によって何らかの吸着層が表面に形成され、見かけ上の膜厚が厚くなったからに他ならない。フィッティング解析の結果、その吸着層の厚みは2.0nmであり、形成された層のNb値は $5.0e-6\text{\AA}^2$ であることが分かった。バルク状態での重水素酢酸のNb値は $5.4e-6\text{\AA}^2$ であるため、表面に吸着した酢酸の密度はバルク密度とほぼ同等であると言える。

図1(b)においても、空气中、PAO中での反射率プロファイルは、ほぼ同一であると言える。高q領域において反射率プロファイルがなまってくるのは、鉄表面に形成された酸化層の影響である。最表面に、酸化層を仮定したガウス分布モデルを適用してフィッティング解析を行ったところ、その酸化層の厚みはおおよそ5nmであり、最表面に近づくにつれて酸化の程度が増す傾斜構造を有していることが分かった。これに対し、酢酸を添加した場合のプロファイルのみ、やはりフリンジの間隔が狭まっている様子が見取れる。銅

の場合ほど明瞭ではないが、フィッティングラインの谷部に配置した△印の位置の変化を見れば、確かにその間隔は狭まっていると言える。フィッティング解析の結果、その吸着層の厚みは銅の場合と同様 2.0nm であり、形成された層の Nb 値は $3.0e-6\text{\AA}^{-2}$ 、すなわち、表面に吸着した酢酸の密度はバルク密度の約半分であることが分かった。



(a) 銅表面



(b) 鉄表面

図1 金属表面/潤滑油間から得られた反射率プロファイル

以上の研究により、得られた結論を以下に示す。

- 基油と明瞭に識別し得るよう、重水素化した添加剤を用いることによって、固液界面に存在する添加剤吸着層の物理特性（厚みおよび密度）を調べる手法を確立した。
- 分析の結果、添加剤を混入すると、中性子反射率プロファイルのフリッジの間隔が狭まることが分かった。これは、添加剤が表面に均質な吸着層を形成しているためであると考えられる。フィッティング解析を行ったところ、その吸着層の厚みは 1.5~2.0nm であることが分かった。
- ボールオンディスク摩擦試験を行ったところ、室温において、添加剤の混

入による摩擦係数の大幅な低減が見られた。これより、わずか数 nm のオーダーの添加剤吸着層が、巨視的な摩擦係数に極めて大きな影響を及ぼしていることが確認できた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計5件)

① 平山朋子, 鳥居誉司, 小西庸平, 前田成志, 松岡敬, 井上和子, 日野正裕, 山崎大, 武田全康, 中性子反射率法を用いた金属表面における添加剤吸着層の厚みおよび密度測定とそのトライボロジー特性, 日本機械学会論文集 C 編, 査読有, 2011, 印刷中。

② 平山朋子, 中性子反射率法による潤滑摩擦面の吸着層解析とトライボロジー特性との関連性【解説記事】, 検査技術, 査読なし, Vol. 14, No. 12, 2009, pp. 30-36。

③ Kazuko Inoue, Tomoko Hirayama, Tomoki Uno, Toru Ebisawa, Kazuaki Ikeda, Hisayoshi Honda and Hirohiko Shimizu, Neutron Reflectometry for Observation of Machined Surface Roughness, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 48, No. 12, 2009, pp. 126504:01-12。

④ 平山朋子, 潤滑現象の解明に向けた中性子反射率法によるアプローチ【解説記事】, 波紋, 査読有, Vol. 19, No. 1, 2009, pp. 18-21。

⑤ Morimasa Nakamura, Ken'ichi Miura, Takashi Matsuoka, Tomoko Hirayama and Ichiro Moriwaki, Effects of Deposition Conditions on Adhesion of DLC Films Prepared by UBM Sputtering, Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, 査読有, Vol. 3, No. 5, 2009, pp. 748-757。

〔学会発表〕(計8件)

① 小西庸平, 前田成志, 平山朋子, 松岡敬, 日野正裕, 北口雅暁, 山崎大, 武田全康, 中性子反射率法による金属/潤滑油界面の構造解析へのアプローチ, JRR-3 改造20周年記念シンポジウム2011, 2011/2/27, 東京。

② 前田成志, 小西庸平, 平山朋子, 松岡敬, 日野正裕, 北口雅暁, 小田達郎, 中性子反射率法による表面吸着層構造解明へのアプローチ, 京都大学原子炉実験所学術講演会 2011, 2011/1/27, 大阪。

③ Tomoko Hirayama, Takashi Torii, Takashi Matsuoka, Kazuko Inoue, Masahiro Hino, Naoya Torikai, Dai Yamazaki, Direct Observation of Adsorbed Layer on Metal Surface Using Neutron Reflectometry, Nordtrib 2010, 2010/6/9, Lulea, Sweden。

④ 鳥居誉司, 須山友貴, 平山朋子, 松岡敬,

中性子反射率法による潤滑摩擦面の吸着層解析とそのトライボロジー特性, 日本機械学会 2010 年度機素潤滑部門講演会, 2010/4/19, 新潟.

⑤ Takashi Torii, Takashi Kashihara, Tomoko Hirayama, Takashi Torii, Takashi Matsuoka, Kazuko Inoue, Dai Yamazaki, Masahiro Hino, Density of Lubricants near DLC Film Surface Having Different Wettability Measured by Neutron Reflectometry, World Tribology Congress 2009, 2009/9/6, Kyoto.

⑥ Tomoko Hirayama, Takashi Torii, Takashi Matsuoka, Kazuko Inoue, Masahiro Hino, Naoya Torikai, Dai Yamazaki, Structural Analysis of Solid-Liquid Interface Using Neutron Reflectometry, Tribochemistry 2009, 2009/9/2, Kyoto.

⑦ Takashi Torii, Takashi Kashihara, Tomoko Hirayama, Takashi Torii, Takashi Matsuoka, Kazuko Inoue, Dai Yamazaki, Masahiro Hino, Thickness of Additive Layer on Metal Surfaces Measured by Neutron Reflectometry and Its Effect to Tribological Properties, ICMDT2009, 2009/6/26, Jeju, Korea.

⑧ Tomoko Hirayama, Takashi Torii, Takashi Matsuoka, Kazuko Inoue, Toru Ebisawa, Seiji Tasaki, Masahiro Hino, Naoya Torikai, Structure Analysis of Interface between DLC Films having Various Wettabilities and Lubricants Using Neutron Reflectometry, STLE/ASME International Joint Tribology Conference, 2008/10/22, Miami, USA.

〔講演〕(計 8 件)

① Tomoko Hirayama, Structural Analysis of Surface-Lubricant Interface Using Neutron Reflectometry for Nanotribology, Front-line of Tribology in the Asian Region, International Forum in JAST Tribology Conference 2010-5, 2010/5/17, Tokyo.

② 平山朋子, 中性子反射率法による固液界面のナノ構造解析とトライボロジー研究への応用, 日本伝熱学会関西支部第 17 期定時総会 第 1 回講演討論会, 2010/5/7, 京都.

③ 平山朋子, 機械工学における固液界面の分析事例と将来展望, 第 57 回応用物理学会「X 線による埋もれた固液界面の精密科学の可能性」シンポジウム, 2010/3/18, 神奈川.

④ 平山朋子, 中性子反射率法による金属/潤滑油界面の構造解析とトライボロジー特性との関係, 日本鉄鋼協会「新世代中性子源を利用した鉄鋼元素機能の解明」研究会, 2010/3/30, 茨城.

⑤ 平山朋子, 中性子反射率法によるトライボロジー研究の近況, 拡大 IRT 研究会 小角・反射率分科会, 2009/8/5, 茨城.

⑥ 平山朋子, 中性子反射率法による表面/潤

滑油界面の構造解析とそのトライボロジー特性, 埋もれた界面の X 線・中性子解析に関するワークショップ 2009, 2009/7/14, 東京.

⑦ 平山朋子, 中性子反射率法による固液界面の構造解析とトライボロジー特性, 第 57 回自動車のトライボロジー研究会, 2008/10/10, 愛知.

⑧ 平山朋子, 中性子反射率法を用いた DLC 膜/潤滑油界面の構造解析, 第 25 回"超"を目指す軸受技術研究会, 2008/7/5, 京都.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www1.doshisha.ac.jp/~tribolab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松岡 敬 (MATSUOKA TAKASHI)

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号: 8 0 1 7 3 8 1 3

(2) 研究分担者

平山 朋子 (HIRAYAMA TOMOKO)

同志社大学・理工学部・准教授

研究者番号: 0 0 3 4 0 5 0 5