

令和 6 年 5 月 24 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2023

課題番号：20K14642

研究課題名（和文）分子吸着膜上の溶媒和層による摩擦低減メカニズム解明に関する研究

研究課題名（英文）Study on friction reduction mechanism of solvation layers on molecular adsorption films

研究代表者

渡部 誠也（Watanabe, Seiya）

大阪大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：20850035

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、分子吸着膜上の溶媒和層による摩擦低減メカニズムの解明を目的に、周波数変調原子間力顕微鏡（FM-AFM）を用いた分子吸着膜上の溶媒和構造の観察と、メソスコピック領域における摩擦表面観察を行った。FM-AFMを用いた実験では、油性剤分子吸着膜上に基油分子が形成する溶媒和構造の空間分布情報を明らかにし、それが摩擦低減効果を発揮する荷重域を定量的に評価した。メソスコピック領域の摩擦表面観察では、トライボ膜分子の表面形状と分子振動情報を同時取得可能なその場ラマン摩擦試験機を開発した。開発した装置により、ZDDP由来トライボ膜の形成過程における膜厚増加に伴う化学組成の変化を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、溶媒和構造の空間分布とその摩擦低減効果を関連付けること、ならびに、メソスコピック領域におけるトライボフィルムの形成過程の膜厚と化学情報を同時に観察することを達成した。本研究の計測・解析手法および開発した装置は、油性添加剤や極圧剤などの広範な潤滑油添加剤の潤滑メカニズム解明に有効であると考えられる。今日まで、潤滑油の開発、摩擦材料の選定は経験則に基づくものが多い。これは、潤滑状態における現象理解が、それを制御するまでの水準に達していないことに起因する。本研究の成果は、そのような潤滑現象のより一層の理解を助け、潤滑技術の向上に繋がると考えられる。

研究成果の概要（英文）：In this study, to elucidate the mechanism of friction reduction by the solvation layer on the molecular adsorption film, we performed (1) observation of the solvation structure on the molecular adsorption film using FM-AFM and (2) observation of the friction surface in the mesoscopic region. (1) For the experiments using FM-AFM, we clarified the spatial distribution information of solvation structures formed by base oil molecules on the molecular adsorption film of oiliness additive, and quantitatively evaluated the load range that has a friction-reduction effect. (2) For the observation of friction surfaces in the mesoscopic region, we developed an in-situ Raman friction tester that enables simultaneous acquisition of information on surface topography and molecular vibration of tribofilm molecules. The formation process of ZDDP tribofilms was observed by the developed apparatus, and the process of chemical composition change with increasing film thickness was clarified.

研究分野：機械工学

キーワード：摩擦 潤滑メカニズム 分子吸着膜 原子間力顕微鏡 分光分析

1. 研究開始当初の背景

機械システムの省エネルギー化を達成する手段の一つとして、摩擦損失の低減を目的とした潤滑技術の向上が挙げられる。とりわけ潤滑油は摩擦を制御する上での重要な役割を担っている。境界～混合潤滑では、潤滑油に含まれる添加剤分子が表面に吸着することで固体同士の直接接触を防ぎ、摩擦を低減させることが知られている。一方で、分子吸着膜の潤滑中の詳細な振る舞いおよび潤滑メカニズムについては不明な点が多く、全容の解明とまでは至っていない。

近年、和周波発生分光分析による摩擦界面のその場観察により、分子吸着膜の摩擦低減には、これまで信じられてきた①固体の直接接触の防ぎ効果のほかに、②吸着膜近傍の基油分子の配向を促すことによりすべり界面での流体抵抗を低減させる効果があることが明らかになり、分子吸着膜のみならず溶媒和層の摩擦に及ぼす影響も注目されている。しかしながら、既報の SFG 分光分析で得られる情報は、測定箇所における平均化されたものであり、実際の分子の空間分布について情報が得られていないのが現状である。より詳細な潤滑メカニズム解明においては、分子吸着膜ならびに溶媒分子の空間分布情報が必要となる。また、このような分子スケールの摩擦現象は、実際の機械システムのようなマクロな摩擦現象と必ずしも一致しない場合がある。そのため、分子スケールとマクロスケールの摩擦現象を結びつけることも、潤滑メカニズム解明のための重要な課題となる。

2. 研究の目的

本研究では、(1)周波数変調方式の AFM (FM-AFM) を用いた分子吸着膜上の溶媒和構造の観察、および、(2)ミクロマクロ現象を繋げるためのメゾスコピック領域における摩擦表面観察の二つのアプローチにより、分子吸着膜上の溶媒和層による摩擦低減メカニズムの解明を目的とする。

3. 研究の方法

(1)周波数変調方式の AFM (FM-AFM) を用いた、分子吸着膜上の溶媒和構造の解明

分子吸着膜上の溶媒分子層は、分子吸着膜に比べて弱い構造であるため、その検出には高感度な測定手法が求められ、測定の困難さから構造の詳細については明らかになっていない。そこで、高感度検出が可能な周波数変調原子間力顕微鏡 (FM-AFM: Frequency Modulation AFM) を用いて、分子吸着膜上の溶媒和層の 3 次元構造の観察を行った。

(2)メゾスコピック領域における摩擦表面観察

ミクロ領域における測定の代表的な手法として AFM が挙げられ、プローブのサイズは $\text{nm} \sim \mu\text{m}$ である。一方で、マクロな摩擦測定は、球や円柱の試験片を用いた場合に、 mm オーダーの曲率表面に対して行われる。そこで本研究では、メゾスコピック領域を数十～数百 μm と定め、そのスケールにおける現象解明を行った。これまで、メゾスコピック領域における測定を行った研究例はいくつかあるが、摩擦・摩耗特性の評価に留まり、現象解明のために重要な摩擦表面における形状や分子状態の情報は得られていない。そこで、メゾスケール摩擦試験機を顕微ラマン分光装置に組み込んだその場観察試験機を新たに開発し、メゾスコピック領域での分子の振る舞いの観点から潤滑メカニズムの検討を行った。

4. 研究成果

(1) FM-AFM を用いたステアリン酸吸着膜の層構造解析 [1]

FM-AFM によりステアリン酸添加油中の鉄鋼材表面上で形成される界面構造観察を行った (図 1)。結果より、固体表面側の斥力領域の上に厚さ 0.56 nm の斥力領域が確認された。ヘキサデカンとステアリン酸分子の短手方向の長さはともに 0.6 nm 程度であり、斥力領域の間隔とほぼ一致する。このことから、ステアリン酸吸着膜の表面のような密に配列したメチル基の平面上には、ヘキサデカンまたはステアリン酸が基板と平行に配列した構造を取ると考えられる。さらに、通常の AFM により摩擦特性調査を行い、界面構造と摩擦特性の関連について調査した。以上の結果から、(1)ステアリン酸添加油中において、鉄鋼表面にステアリン酸吸着膜が形成され、その吸着膜上に潤滑油分子が基板に対して平行に配列した層構造を形成すること、ならびに、(2)ステアリン酸吸着膜上に形成される潤滑油分子の層構造は、数十 pN オーダーの微小荷重領域において摩擦低減効果を担うことを明らかとした。

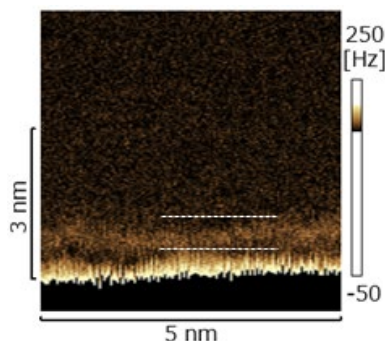


図 1. SUJ2 軸受鋼表面に吸着したステアリン酸膜上の溶媒和構造 [1]

先行研究では、油性剤分子吸着膜上に基油分子が形成する溶媒和構造が、混合～流体潤滑領域における摩擦低減に寄与することが示されている。しかしながら、その詳細なメカニズムや摩擦低減効果の定量性については不明な点が多く、その解明が望まれている。本成果は、油性剤分子吸着膜上に基油分子が形成する溶媒和構造の空間分布情報を明らかにし、さらに、摩擦低減効果を及ぼす荷重域を定量的に評価したものである。本研究成果による知見は、不明瞭な点の多い混合潤滑領域における現象の理解に進展をもたらすものと期待される。

(2) メゾスコピック領域における摩擦表面観察

①メゾスコピック領域観察のためのその場ラマン摩擦試験機の開発

メゾスコピック領域の摩擦状態におけるラマンスペクトルの取得、ならびに、表面形状を同時計測可能とする In-situ SPM (Scanning Probe Microscope) /Raman 装置を開発した。

表面形状を計測する SPM 機構には、 $\phi 0.4$ mm のサファイア半球プリズムを探針とし、探針側を固定して試料側を XYZ-3 軸ピエゾステージにより走査する方式を採用した。探針と試料間の垂直荷重をフォースセンサにより計測し、垂直荷重が一定値となるようにピエゾステージの Z 方向位置を制御した。また、試料表面の三次元形状は、試料を XY 方向に走査した際の Z 方向の変位から取得した。ラマン分光分析は、プリズム平面部からレーザ光を入射させ、プリズム凸部と試料間の接触域からの散乱光を顕微ラマン分光分析装置に取り込むことにより行った。開発した装置では、試料表面-プリズム間における負荷荷重を数 mN~80mN の範囲で設定できる。100 μ m \times 100 μ m の走査範囲において、目標荷重 10 mN に設定した場合のフィードバック制御の精度を検証したところ、検出荷重は ± 2 %以内の誤差で走査可能であることを確認した。この時、数～数十 nm 程度の”微細な凹凸形状”の取得に成功した。さらに、半球プリズムプローブと試料表面の接触部におけるラマンスペクトルを取得することにも成功しており、開発した装置は、潤滑中における表面形状と吸着膜分子の分子振動情報を同時取得可能な装置であることが確かめられた。

②開発した装置 (In-situ SPM/Raman) によるトライボフィルムのその場観察[2]

本研究の最終的な目的は、単分子～数分子層程度の厚さの分子吸着膜の計測であるが、まずは数 μ m 程度の厚さを持つトライボフィルムを対象にその場観察を行い、In-situ SPM/Raman 装置の有効性を確かめた。

140°Cに加熱した潤滑油(基油 (PAO4) + 添加剤 (ZDDP)) 中で、軸受鋼表面をサファイアプローブに対してしゅう動させ、トライボフィルムの形成過程を観察した。負荷荷重は 3 mN とし、表面形状とラマンスペクトルをしゅう動 300 回毎に取得した。図 2 にしゅう動回数毎の表面形状の結果を示す。反応膜の平均膜厚は、しゅう動回数の増加に伴って 60 nm まで単調に増加し、その後、成長と脱離を繰り返しながら 70 nm まで増加することが確認された。図 3 にしゅう動回数毎のラマンスペクトルの変化を示す。ZDDP 由来反応膜は、硫化物とリン酸塩から構成されていることが知られており、ZnS 由来の 273 cm^{-1} 、335 cm^{-1} のピーク、 PO_3 由来の 526 cm^{-1} 、984 cm^{-1} のピークならびに PO_4 由来の 910 cm^{-1} のピークの強度はしゅう動回数増加に伴って増加する傾向が確認された。以上の結果より、しゅう動により、硫化亜鉛ならびにリン酸亜鉛が同時に生成されることが示された。これは、ex-situ ラマン計測により提唱されている、硫化鉄が生成した後、リン酸亜鉛が生成するメカニズムとは異なる新たな知見であった。このように、開発した装置は、表面形状とトライボ膜の分子振動情報を同時に計測することで、潤滑下におけるメゾスコピック領域での潤滑メカニズムの理解に有効であることが確かめられた。今後、分子吸着膜観察への展開が望まれる。

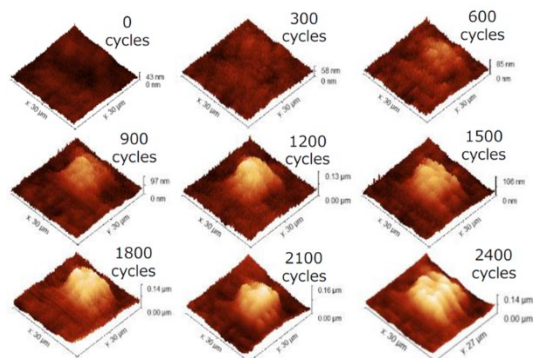


図 2. ZDDP トライボフィルム形成過程におけるトポグラフィ変化 [2]

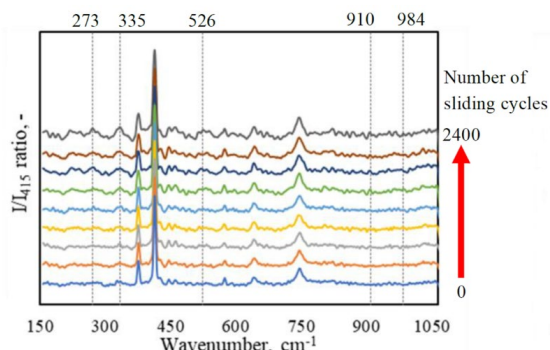


図 3. ZDDP トライボフィルム形成過程におけるラマンスペクトル [2]

[1] Y. Sato, A. Nakajima, K. Sato, S. Watanabe and S. Sasaki, Proceedings of 7th World Tribology Congress, 2022

[2] 北村亮輔, 佐藤魁星, 川崎友紀, 渡部誠也, 佐々木信也, トライボロジー会議 2024 春 東京 予稿集, 2024

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Yuko Sato, Ayaka Nakajima, Kaisei Sato, Seiya Watanabe, Shinya Sasaki
2. 発表標題 FM-AFM Investigation into the Molecules Adsorption State on Steel Surface in Oiliness Additive Solution
3. 学会等名 7th World Tribology Congress, WTC 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 北村 亮輔, 佐藤 魁星, 川崎 友紀, 渡部 誠也, 佐々木 信也
2. 発表標題 走査型プローブ顕微鏡機構を組み込んだその場ラマン分光装置の開発
3. 学会等名 日本機械学会2023 年度年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Ryosuke Kitamura, Kaisei Sato, Tomoki Kawasaki, Seiya Watanabe, Shinya Sasaki
2. 発表標題 Development of an In-Situ Scanning Probe Microscopy Equipped with Raman Spectrometer
3. 学会等名 2023 STLE Tribology Frontiers Conference (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 北村 亮輔, 佐藤 魁星, 川崎 友紀, 渡部 誠也, 佐々木 信也
2. 発表標題 開発したIn-situ SPM/Raman法によるせん断場におけるZDDP由来反応膜の分析
3. 学会等名 トライボロジー会議2024春 東京
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------