

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 9 日現在

機関番号：32660

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2009～2011

課題番号：21656046

研究課題名（和文） QCM による潤滑油添加剤の吸着挙動計測法の開発

研究課題名（英文） Development of measuring method for adsorption behavior of lubricant additives by using QCM.

研究代表者 佐々木信也（SASAKI SHINYA）

東京理科大学工学部第一部機械工学科・教授

研究者番号：40357124

研究成果の概要（和文）：本研究は、潤滑油添加剤の摩擦面吸着挙動を、QCM（水晶振動子マイクロバランス）法を応用した計測システムを開発することにより明らかにすることを目的とした。溶液中QCM計測装置を用い、各種溶媒中における溶媒分子の吸着挙動測定を行い、QCM計測法の問題点や改善点を明確にした。潤滑油基油のモデルとして、ヘキサデカン、潤滑油基油としてスクアランを用い、これらに油性剤であるオレイン酸、極圧添加剤であるTCPを添加し、それぞれの添加剤の吸着量ならびに吸着速度に及ぼす温度ならびに表面材料の影響を明らかにした。また、振り子式摩擦試験による摩擦の温度特性より、摩擦と吸着特性との関係を考察した。

研究成果の概要（英文）：

In this study, we applied the Quartz Crystal Microbalance (QCM) method for the in-situ monitoring phenomena of lubricant additives. The QCM is a sensitive mass measuring method based on an inverse piezoelectric effect. The additives such as oleic acid, TCP and etc. are added to Hexane, Hexadecane and Scwaran as base oils. Mass change which is derived from adsorption of additive is measured as frequency shift by the QCM. Using the QCM method influences of temperature and surface materials on adsorption velocity and adsorption strength were examined. In addition, we measured friction coefficient by using a pendulum friction tester and investigated the relation between the friction properties and the absorption behavior considering with the lubricating temperature conditions.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
21年度	2,000,000	0	2,000,000
22年度	600,000	0	600,000
23年度	600,000	0	600,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	0	3,200,000

研究分野：

### 1. 研究開始当初の背景

地球環境問題を背景として，機械システムの省エネルギー化が重要な課題となっている．機械システムの摩擦損失は，ほとんどの機器において全エネルギーの半分以上を占めるとされ，その低減が喫緊の課題となっている．そこで，摩擦低減のための潤滑技術の開発が急がれているが，トライボロジー特性に潤滑油添加剤がどのようなメカニズムで機能しているかについては，不明な点も多い．特に，摩擦面への吸着特性については，油性効果のみならず，トライボケミカル反応の促進にも影響を及ぼすと考えられるため，添加剤分子の吸着挙動を計測する技術の開発が強く求められている．

### 2. 研究の目的

本研究は，潤滑油添加剤の摩擦面吸着挙動を，QCM（水晶振動子マイクロバランス）法を応用した計測システムを開発することによって，明らかにすることを目的とする．QCM 計測システムでは，各種添加剤分子の競争吸着現象を動的に捉えるとともに，吸着強さ，吸着層の粘弾性について定量的に評価可能な手法の確立を目指す．これにより，潤滑油添加剤の効果発現メカニズムの解明に貢献するとともに，複数の添加剤を用いる際の分子間相互作用および最適添加割合などを予測するための評価ツールとしての応用が期待される．

### 3. 研究の方法

QCM 法は，水晶振動子の表面に吸着した分子によって生じる僅かな周波数変化によって，その吸着分子の質量を測定するものであり，気体中および液体中における吸着量の計測や分子センシングなどに応用されている．本研究では，QCM 法を従来の吸着量測定のみを用いるのではなく，吸着量を把握した上で，吸着膜の粘弾性や吸着膜構造を分析するための新しい手法を開発する．これにより，多様な吸着分子が存在する中での競争吸着挙動および吸着膜形成過程を明らかにし，潤滑油添加剤の作用メカニズムを明らかにするとともに，添加剤の設計・開発に資する．

#### 3.1 水晶振動子マイクロバランス法（QCM）

水晶振動子マイクロバランス法は，水晶の圧電効果を利用した高感度な質量測定方法であり，微小吸着量計測や蒸着膜厚測定に実際に利用されている．水晶振動子表面の電極に物質が付着，または吸着した場合，水晶振動子の質量変化が生じ，水晶の圧電効果によりこれに比例し共振周波数変化が起きる．吸着膜が薄膜の場合，周波数変化と質量変化の

関係は式(1)で表される．また，振動数は周囲の溶液の密度と粘性に依存して変化し，共振周波数変化と粘性の関係は式(2)で表される．

$$\Delta F = -\frac{2F_q^2}{A\sqrt{\rho_q\mu_q}}\Delta m \quad (1)$$

ここで $\Delta F$ ， $F_q$ ， $\Delta m$  はそれぞれ水晶振動子の発振周波数変化，基本周波数，吸着質量変化を表わし， $A$  は電極面積， $\rho_q$  は水晶振動子密度， $\mu_q$  は水晶振動子弾性率である．

$$\Delta F = -F_q^{\frac{3}{2}} \left( \frac{\rho_l \eta}{\pi \rho_q \mu_q} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

$\rho_l$  は溶液密度， $\eta$  は溶液の粘性を表わしている．本研究では，添加剤分子の水晶振動子上の電極表面への吸着量を QCM により測定した．

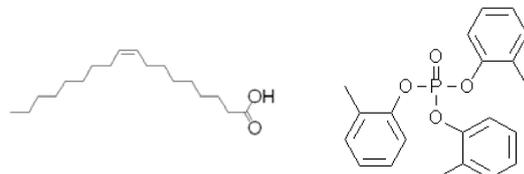
#### 3.2 振子式摩擦試験

曾田式振子式摩擦試験機を用い，添加剤使用時の摩擦係数の測定を行った．本試験では境界，混合潤滑状態において振子の減衰振動を利用し，ピンとボールが4点で点接触する際の摩擦係数を求めることができる．潤滑における様々な要因を単純化し，添加剤そのものが持つ潤滑特性による摩擦挙動をとらえることを目的とした．ピンとボールは，SUJ2材とSUJ2にDLCコーティングを施したものの2種類を用い，表面材料の違いによる添加剤使用時の摩擦挙動の差を比較した．

#### 3.3 基油及び添加剤

基油としてn-ヘキサデカンを使用し，添加剤として代表的な油性剤であるオレイン酸，極圧剤であるトリクレジルホスフェート

(TCP)を使用した．オレイン酸は末端基のカルボキシル基により表面と吸着し，TCPは分子中のリンが表面と反応することにより吸着する．構造式をFig. 1に示す．一般にオレイン酸は脱離温度以下の温度域で吸着膜を形成し潤滑に寄与し，TCPは高温高压の接触面内で分解，表面に析出または反応して保護膜を形成することが知られている．



(a) Oleic acid (b) TCP

Fig.1 Structural Formula of Lubricant Additive

4. 研究成果

4.1 QCM による吸着挙動測定

Fig.3 に銅 (Cu) を電極とする QCM センサ上へのオレイン酸及び TCP の吸着挙動測定結果を示す. 恒温槽内にて 25°C に保ったセンサ上へヘキサデカンのみを注入し, 50 分経過し周波数が安定した時点で, 添加剤 0.5wt% を添加した試料油を注入した. 注入直後, オレイン酸を添加した試料油では, 急激に周波数が 250Hz ほど低下したことが確認できる. 粘度を個別に測定した結果, Fig.2 に示すようにヘキサデカンへの 0.5wt% のオレイン酸添加による濃度の変化が 0.02mPa・s 程度のため粘性の変化による周波数変化無視することができ, これはオレイン酸がセンサ表面へ吸着したことにより起きたものだと考えられる. 式(1)より, オレイン酸の吸着量を求めると 250ng となる. 同面積上にオレイン酸単分子膜が吸着したと仮定すると 150ng と算出されることから, 本実験では単分子膜上にも吸着層が形成されているものと推察できる. TCP を添加した場合は 25°C 時点ではヘキサデカンとの周波数変化の違いは確認できない. その後 35°C, 60°C と温度を上昇させた際, 40Hz, 100Hz とヘキサデカンと比較して周波数の減少がみられた. これは, 温度上昇により TCP とセンサ表面の Cu が反応を起こし徐々に反応吸着膜が形成されているものと考えられる.

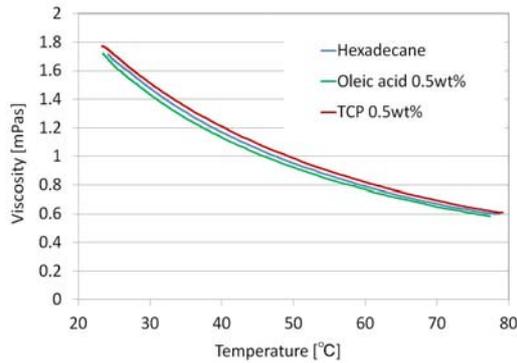


Fig.2 Viscosity of Lubricants

Fig.4 にカーボン (C) 電極のセンサへのオレイン酸及び TCP の吸着挙動を示す. C のセンサでは, 初期のオレイン酸の吸着が 120ng ほど確認できたが, 温度上昇による TCP の吸着は確認できなかった. これは C の表面の化学活性が Cu と比較して劣っており, 反応が

起きなかったためであると考えられる.

4.2 振子式摩擦試験

Fig.5 に SUJ2 製のピンとボール, Fig.5 に DLC コーティングを施したピンとボールを使用した際の摩擦挙動を示す. 試料油温を上昇させていき, 温度ごとに摩擦係数を測定した. SUJ2 に TCP 添加試料油を使用したものは, 温度下降時も測定を行った. SUJ2 の試験片においては, オレイン酸を添加することにより, 全温度域で大幅に摩擦係数が低下した. TCP を添加した場合, 50°C を越えると摩擦係数が減少する. これはリンが表面と反応し吸着膜を形成し, その摩擦低減効果によるものだと考えられる. 温度下降時においても低い摩擦係数を示したことから, 反応後脱離することなく保持されていることが考えられる. DLC コーティングの摩擦係数は, SUJ2 と比較して, どの試料油を使用した際も全温度域に亘って低い摩擦係数を示した. 添加剤を使用した場合もヘキサデカンと同様の摩擦挙動を示したことから, 添加剤分子による吸着膜や反応膜は生成されないと考えられる. これらの違いは, 金属である SUJ2 と非金属であるカーボンの表面の化学活性の差によるものと考えられる.

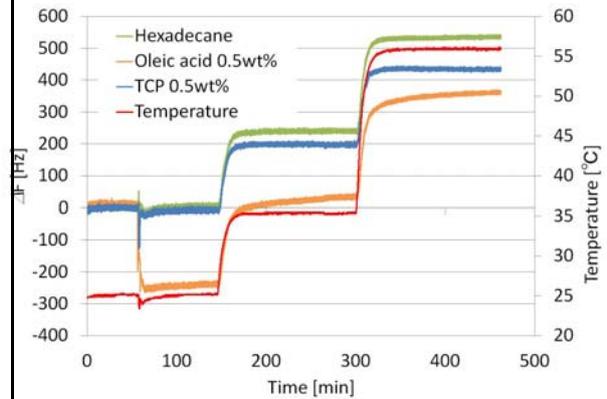


Fig.3 Adsorption of Lubricant Additive on Copper Surface

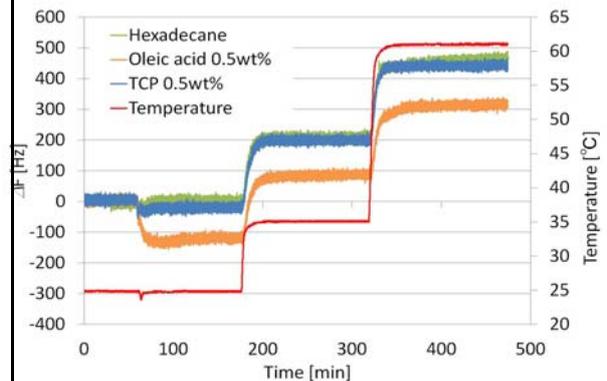


Fig. 4 Adsorption of Lubricant Additive on Carbon Surface

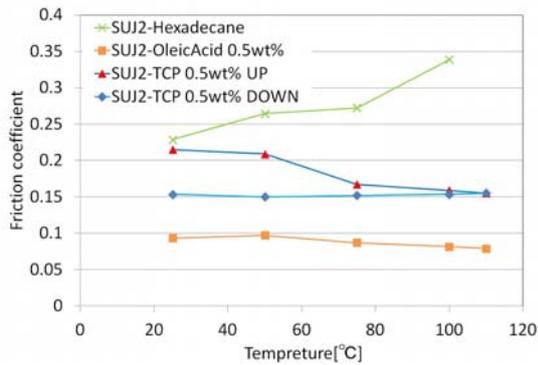


Fig.5 Friction Coefficient of SUJ2

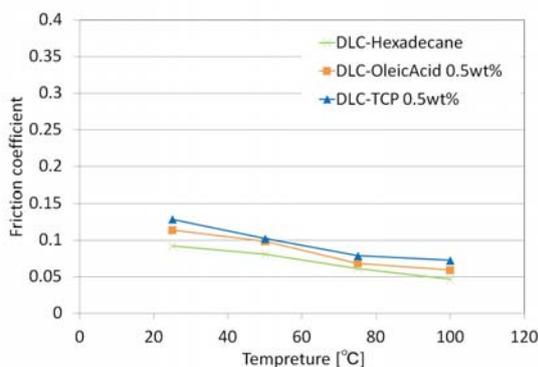


Fig.6 Friction Coefficient of DLC

#### 4.3 まとめ

オレイン酸, TCP を使用した QCM による添加剤吸着測定及び振子式摩擦試験を行った結果, 以下の知見を得た.

- (1) 温度変化に伴うオレイン酸と TCP の吸着挙動並びに摩擦挙動の違いを確認した. TCP を使用した場合, 50°C以上の温度域において挙動の変化が発生した. オレイン酸は温度に関わらず, 吸着層を形成していることが示唆された.
- (2) 表面材料によるオレイン酸と TCP の吸着挙動の差及び摩擦挙動の違いを確認した. カーボンの表面では表面の化学活性が乏しいため, 吸着や反応が起こりにくく添加剤による摩擦低減効果が確認されなかった.

#### 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0件)

[学会発表] (計10件)

- (1) 白戸翔, 佐々木信也: “潤滑油添加剤によって形成される反応膜の物性測定”, トライボロジー会議春, 2012年5月16日, 東京

(2) H. Ono, S. Sasaki: “Effect of concentration ratio and surface material on adsorption behavior of oleic acid by QCM”, International Tribology Conference Hiroshima, 2011年11月1日, 広島

(3) 小野はるな, 佐々木信也: “QCMによるオレイン酸吸着に及ぼす濃度及び表面材料の影響に関する研究”, 日本機械学会2011年度年次大会, 2011年9月15日, 東京

(4) 石田亮太, 佐々木信也: “植物油の潤滑性能に及ぼす脂肪酸添加の影響”, トライボロジー会議春2012年5月16日, 東京

(5) 白戸翔, 佐々木信也: “ZnDTP, MoDTC 添加潤滑下におけるトライボフィルムの機械的性質の測定”, トライボロジー会議春, 2011年5月15日, 東京

(6) 白戸翔, 佐々木信也: “表面トライボフィルムのナノ物性測定”, 日本機械学会第50回関東支部大会, 2011年3月6日, 東京

(7) H. Ono, S. Sasaki: “Measurements of Adsorption Behavior of Lubricant Additive by Quartz Crystal Microbalance”, ASIATR, 2010年12月10日, パース・オーストラリア

(8) 小野はるな, 佐々木信也: “オレイン酸の吸着挙動に及ぼす表面材料の影響に関するQCM測定”, トライボロジー会議秋2010年9月14日, 福井

(9) 小野はるな, 佐々木信也: “QCMによる潤滑油添加剤の吸着挙動測定に関する研究”, 日本機械学会全国大会, 2010年9月5日, 名古屋

(10) 小野はるな, 佐々木信也: “QCMによる潤滑油添加剤の吸着挙動測定に関する研究”, トライボロジー会議春, 2010年5月17日, 東京

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0)

○取得状況 (計0)

[その他]

<http://www.rs.tus.ac.jp/tribolab/index.html>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐々木 信也 (SASAKI SHINYA)

東京理科大学 工学部

第1部機械工学科・教授

研究者番号: 40357124

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3)連携研究者  
( )

研究者番号：