

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成26年6月2日現在

機関番号：34310
研究種目：基盤研究(B)
研究期間：2011～2013
課題番号：23360078
研究課題名(和文) 高感度反射 FT-IR 機構付き中性子反射率計の開発と
摩擦調整剤吸着メカニズムの解明
研究課題名(英文) Development of Novel Neutron Reflectometer with IR-RAS for
Understanding of Adsorption Mechanism of Friction Modifier Additives
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
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,600,000 円、(間接経費) 4,380,000 円

研究成果の概要(和文)：本研究では、中性子反射率法および高感度反射 FT-IR を用いて、摩擦調整剤による境界潤滑被膜の形成メカニズムの解明とトライボ特性との関連性の把握を目標とした。中性子反射率法測定により、長鎖脂肪酸によって摺動表面に形成される添加剤吸着層は単分子層であることが分かった。また、高感度反射 FT-IR 測定により、表面に摩擦刺激を加えるとその吸着層の厚みは増すことが示唆された。

研究成果の概要(英文)：The purpose of the study was to clarify the mechanism for the formation of boundary lubrication layer made by friction modifier additives and to understand the relationship between the later structure and tribological properties by means of neutron reflectometry and IR-RAS. The neutron reflectometry study showed that the additive layers made by long-chain fatty acids are monolayers, and IR-RAS study indicated that the additive layers grew up due to the friction process.

研究分野：工学

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：潤滑・添加剤・固液界面分析

1. 研究開始当初の背景

機械工学技術において、要素間の摩擦およびそれに伴う摩耗の発生に関する諸問題は極めて重要な課題であり、トライボロジー分野において多くの研究が進められている。機械における摩擦の形態は乾燥摩擦と潤滑摩擦に大別することができ、さらに潤滑摩擦は、一般的に、境界潤滑状態、混合潤滑状態、流体潤滑状態(弾性流体潤滑状態含む)の三態に分類できる。このうち、機械の約 60%の摺動部が「境界潤滑状態」にあるとされており、高効率な低摩擦摺動の実現を目指す上で境界潤滑摩擦の現象理解は決して避けて通ることができない。

境界潤滑状態を表す摩擦モデルが初めて公に提示されたのは 1930 年代であり、その歴史は極めて古い。境界潤滑状態においては、固体間に形成される何らかの「被膜」の存在がキーとなっていることは周知の事実であり、これまで、それら被膜の形成メカニズムに関する多くの議論がなされてきた。それら被膜形成の素となるのは、主として、潤滑剤

中に混入されている添加剤である。中でも、「摩擦調整剤(油性剤)」は脂肪酸、アルコール、アミン、エステルなどの有機分子から成り、摩擦面に吸着し、その結果形成される吸着被膜によって固体同士の直接接触を防ぐ役割を持つ。この形成メカニズムを把握し、より良い境界潤滑被膜の形成を促すことは、機械の性能向上にとって極めて重要な課題である。

近年、これら境界潤滑被膜に関わる研究の気運が一気に高まった理由として、①適切な被膜形成の有無に応じて、摺動部の摩擦・摩耗挙動が大きく異なるとの認識が広く一般的となったこと、②分析機器技術の発展に伴い、化学分析が比較的容易に行えるようになったこと、③環境問題、CO₂削減問題などの世論の動きから、いっそうの摩擦低減が望まれるようになったこと、④LoHS 規制の強化に伴い、これまで使用が許可されてきた添加剤に対しても使用制限が課せられる可能性が高まってきたこと、等が挙げられる。そして今なお、境界潤滑被膜の形成メカニズムの更な

る理解と被膜形成促進を目指し、新しい分析手法およびそれに基づく新しい表面被膜創成指針の提案が強く望まれている。

2. 研究の目的

上述のとおり、機械の更なる低摩擦摺動を実現するためには、境界潤滑摩擦の現象理解が必須である。古くより、潤滑油に含まれている摩擦調整剤が摩擦面に吸着して被膜を形成し、摩擦を低減するとされているが、その具体的な機構は未だ明らかでない。そこで本研究では、摩擦調整剤による境界潤滑被膜の形成メカニズムの解明とトライボ特性との関連性の把握を目標とする。具体的には、金属/潤滑油固液界面の化学吸着情報の取得が可能な高感度反射FT-IRを中性子反射率計に組み込むことにより、吸着層の物理物性（厚み・密度）および化学物性（面内の構造情報）を同時に取得できる世界初のトライボ分析装置の開発を目指す。また、それを用いて、金属表面への摩擦調整剤の吸着状態、メカニズムを明らかにし、より良い境界潤滑被膜形成のための添加剤設計指針を提示する。

3. 研究の方法

本研究では、3年の研究期間を4期に分けて研究を実施した。第1期では、添加剤を混入した潤滑剤を塗布したさまざまな金属表面に対して、高感度反射FT-IR分析を用いて吸着層の基本データを取得した。第2期では、京大原子炉実験所内に、さまざまな条件での分析を可能とするTOF型中性子反射率計を立ち上げた。第3期では、開発した分析システムを用いて、各種金属表面における摩擦調整剤の吸着層形成状態（厚み・密度）を調査した。第4期では、軽荷重・超精密ボールオンディスク型摩擦試験機を用いて、分析で得られた吸着層形成状況と摩擦試験機で巨視的に測定される摩擦係数の関係性を詳細に調べた。また、最後に、一連の研究結果をまとめ、機械の低摩擦摺動の実現により効果的な添加剤設計指針を提示した。

4. 研究成果

本研究で得られた主な成果を以下に記す。
 (1) 高級脂肪酸油性剤吸着層の厚みを各種分析法で推定したところ、その厚みは脂肪酸単層膜の鎖長とほぼ同じであった(図1)。また、その層は表面に弱く吸着しており、エタノールによる超音波洗浄で簡単に除去された。
 (2) 圧力場において、添加剤吸着層の膜厚は厚くなる傾向を示した。
 (3) NRおよびQCM分析の結果、添加剤は添加後数分で表面側に移動し、表面近傍で濃縮する。その後、数時間の化学反応を得て被膜を形成していくことが推察された。

(4) IRRAS および XPS 分析の結果、摩擦プロセスの後、金属石鹸層の厚みは厚くなる傾向を示すことが分かった(図2)。

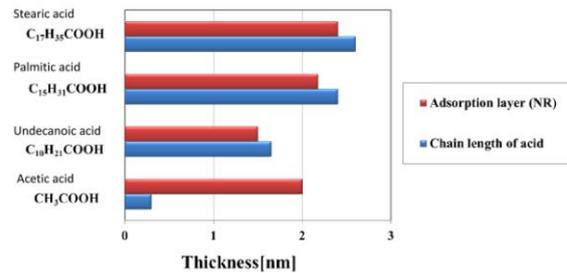


図1 中性子反射率法で計測された添加剤吸着層の厚みと鎖長の関係

Cu + PAO with 0.3 mass%-palmitic acid

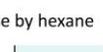
1) Drop the liquid on surface



2) Rolling friction using an iron cylinder (1N)



3) Keep for 24 hours



4) Rinse by hexane



5) Measurement

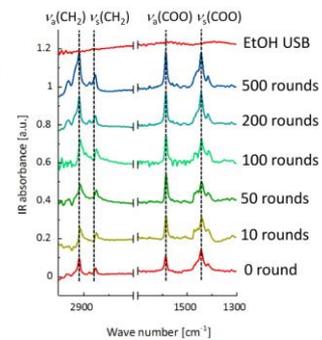


図2 IR-RAS で計測された信号強度の変化

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10件)

- ① Fatty Acid Adsorption on Several DLC Coatings Studied by Neutron Reflectometry, Rok Simic, Mitjan Kalin, Tomoko Hirayama, Panaqiotis Korelis, Thomas Geue, Tribology Letters, Vol. 53, No. 1 (2014) pp. 199-206. [査読有]
DOI: 10.1007/s11249-013-0257-0
- ② Neutron-Reflectometry Study of Alcohol Adsorption on Various DLC Coatings, Mitjan Kalin, Rok Simic, Tomoko Hirayama, Thomas Geue, Panaqiotis Korelis, Applied Surface Science, Vol. 288 (2014) pp. 405-410. [査読有]
DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.10.047
- ③ Variation of Oil Introduction

- Behaviour during Oil-in-Water Emulsion Rolling, Hironobu Nakanishi, Kozo Saiki, Tomoko Hirayama, Takashi Matsuoka, Materials Transactions, Vol. 54, No. 8 (2013) pp. 1408-1415. [査読有]
https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans/54/8/54_P-M2013807/_pdf
- ④ O/W エマルション圧延におけるロール／ストリップ間の導入油膜形成メカニズムの把握, 中西裕信, 山中佑資, 徳岡伶哉, 平山朋子, 松岡敬, トライボロジスト, Vol. 58, No. 6 (2013) pp. 407-414. [査読有]
<http://webcat.nii.ac.jp/naid/40019708174>
- ⑤ Microstructural Evolution during Dry Wear Test in Magnesium and Mg-Y Alloy, Hidetoshi Somekawa, Shunsuke Maeda, Tomoko Hirayama, Takashi Matsuoka, Tadanobu Inoue, Toshiji Mukai, Materials Science and Engineering: A, Vol. 561 (2013) pp. 371-377. [査読有]
<http://yadda.icm.edu.pl/yadda/element/bwmetal.element.elsevier-a0985bb0-f5ba-36b7-a19f-5221bf763621>
- ⑥ Thickness and Density of Adsorbed Additive Layer on Metal Surface in Lubricant by Neutron Reflectometry, Tomoko Hirayama, Takashi Torii, Yohei Konishi, Masayuki Maeda, Takashi Matsuoka, Kazuko Inoue, Masahiro Hino, Dai Yamazaki, Masayasu Takeda, Tribology International, Vol. 54 (2012) pp. 100-105. [査読有]
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X12001296>
- ⑦ Lubricated Friction Reduction by Spiral-Groove-Shape Nano-Texturing, Yusuke Tanaka, Kazuma Okada, Tomoko Hirayama, Takashi Matsuoka, Hiroshi Sawada, Kosuke Kawahara, Shunji Noguchi, Key Engineering Materials, Vol. 516 (2012) 431-436. [査読有]
 DOI : 10.4028/www.scientific.net/KEM.516.431
- ⑧ Si 添加および Ti 添加 DLC/DLC 摺動のトライボロジー特性, 原田陽一, 松岡敬, 平山朋子, 浅野誠, 表面技術, Vol. 63, No. 1 (2012) 29-34. [査読有]
https://www.jstage.jst.go.jp/article/sfj/63/1/63_29/_pdf
- ⑨ 往復動用リップシールのシール特性に及ぼす気液界面メニスカスの影響, 荒川陽, 中嶋将人, 平山朋子, 松岡敬, 菱田典明, 設計工学会誌, Vol. 47, No. 1 (2012) pp. 43-48. [査読有]
<http://ci.nii.ac.jp/naid/10030354560>
- ⑩ 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, 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, 日本機械学会論文集 C 編, Vol. 77, No. 779 (2011) pp. 2884-2893. [査読有]
https://www.jstage.jst.go.jp/article/kikaic/77/779/77_779_2884/_article
- [学会発表] (計 12 件)
- ① ATR-IR 法による摩擦条件下における油性剤吸着層の形成・成長プロセスの把握, 山下健志, 秋元翔太, 松岡敬, 平山朋子, トライボロジー会議秋予稿集博多 2013 (2013). [2013/10/24, 福岡]
- ② Oiliness Additive Adsorption onto Metal Surface Analyzed by Infrared Reflection, Absorption Spectroscopy, Ryota Kawamura, Masato Nakashima, Tomoko Hirayama and Takashi Matsuoka, Extended Abstract for 5th Word Tribology Congress in Torino (2013). [2013/9/11, イタリア・トリノ]
- ③ ATR-IR 法による金属表面上の油性剤吸着層の化学物性測定, 山下健志, 松岡敬, 平山朋子, 日本機械学会 2013 年度年次大会講演論文集 (2013) S114045. [2013/9/10, 岡山]
- ④ Increase of Film Thickness by Nano-Texturing under Elastohydrodynamic Lubrication, Tomoko Hirayama, Mitsutaka Ikeda, Toshiteru Suzuki, Takashi Matsuoka, Hiroshi Sawada, Kosuke Kawahara and Shunji Noguchi, Extended Abstract for 5th Word Tribology Congress in Torino (2013). [2013/9/10, イタリア・トリノ]

- ⑤ Neutron Reflectometry of Adsorbed Additive Layers on (a-C) DLC, Rok Simic, Mitjan Kalin and Tomoko Hirayama, Extended Abstract for TribLyon 2013, 40th Leeds-Lyon Symposium on Tribology (2013). [2013/9/5, フランス・リヨン]
- ⑥ DLC/DLC 摺動のトライボロジー特性と油性剤添加の影響, 山口義文, 平山朋子, 松岡敬, 三木靖浩, 浅野誠, ミテイヤンカリン, ロクシミック, トライボロジー会議春予稿集東京 2013 (2013). [2013/5/20, 東京]
- ⑦ Physical and Chemical Properties of Fatty Acids as Oiliness Additives, Tomoko Hirayama, Masayuki Maeda, Masato Nakashima, Takashi Matsuoka, Masahiro Hino, Abstract of ASME/STLE 2012 International Joint Tribology Conference (2012). [2012/10/8, アメリカ・デンバー]
- ⑧ FT-IR (フーリエ変換赤外分光法) による添加剤吸着層の分析, 中嶋将人, 松岡敬, 平山朋子, 日本機械学会 2012 年度年次大会 (2012). [2012/9/10, 石川]
- ⑨ 油性剤含有潤滑下における DLC/DLC 摺動のトライボロジー特性, 山口義文, 松岡敬, 平山朋子, 浅野誠, 花本直哉, 日本機械学会 2012 年度年次大会 (2012). [2012/9/10, 石川]
- ⑩ 中性子反射率測定を用いた固液界面における油性剤吸着層の厚さと密度に関する研究, 前田成志, 松岡敬, 平山朋子, 小西庸平, 日本機械学会 2012 年度年次大会 (2012). [2012/9/9, 石川]
- ⑪ 産業利用を目的とした TOF 型中性子反射率計の構築と評価, 小西庸平, 前田成志, 平山朋子, 松岡敬, 日野正裕, 北口雅暁, 小田達郎, 第 46 回京都大学原子炉実験所学術講演会 (2012). [2012/2/2, 大阪]
- ⑫ Thickness and Density of Adsorbed Acid Additive Layer by Neutron Reflectometry, Yohei Konishi, Masayuki Maeda, Tomoko Hirayama, Takashi Matsuoka, Masahiro Hino, Masaaki Kitaguchi, Dai Yamazaki, Masayasu Takeda, Extended abstract of International Tribology

Conference Hiroshima (2011) H4-02.
[2011/11/2, 広島]

[図書] (計 1 件)

- ① はじめてのトライボロジー, 佐々木信也, 平山朋子 他, 講談社, 2013.

[その他]

研究室ホームページ

<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 : 80173813

(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 : 00340505