

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 17 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2018～2022

課題番号：18H01361

研究課題名（和文）トライボロジーにおける動的埋もれた界面のオペランド観察および解析に関する研究

研究課題名（英文）Study on operando observation and analysis of buried interface on tribology

研究代表者

柳沢 雅広 (Yanagisawa, Masahiro)

早稲田大学・ナノ・ライフ創新研究機構・その他（招聘研究員）

研究者番号：20421224

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は表面増強ラマン散乱スペクトルを汎用的に計測できる独自の光学デバイスをを用いて、トライボロジー界面の化学構造、粘弾性などの機械物性、および温度などの物理特性を同一場所かつ同時に計測するマルチメッセンジャー計測法を開発し、動的界面を観察するオペランド観察手法を確立した。本手法を用いて摺動試験における各種潤滑油の分解反応や摩耗防止反応膜の形成過程やDLCなどの耐摩耗性コーティング膜のトライボロジー界面観察を通じてその化学構造変化や摩耗との関係を明らかにした。またポリマーやSiなど各種摺動痕の表面から深部までの化学構造と粘弾性の変化を解析することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の基盤となっている表面科学の最後のフロンティアとして注目されている埋もれた界面の計測技術は、未知の現象や新機能の発見など学術的な基礎研究以外にも自動車・航空宇宙、精密機械、半導体、エネルギーデバイス、バイオ・医療などのきわめて広い産業分野において界面の機能解明や化学的・機械的・物理的構造解析に基づいた材料・機構設計などを通じて改良および新デバイス・部品の開発に貢献できる。その応用の一つが極めて複雑なトライボロジー界面であり、本研究成果は潤滑剤や硬質膜を一例として摩擦・摩耗・潤滑のメカニズムを化学的、機械的、物理的な観点から解明することができたことは大きな意義のあることと思われる。

研究成果の概要（英文）：In this study, multi-messenger measurement method and operando measurement method for tribological buried interface are established by using our optical device named plasmonic sensor which can measure surface-enhanced Raman spectra of surface and interface. The developed multi-messenger tool can simultaneously measure chemical structure, mechanical properties, e.g. elasticity or viscosity, and physical properties, e.g. temperature, with the operando measurement for the tribological interface. Some lubricant materials on some metals, some oxide films, or on carbon materials, e.g. graphite or hard coating film like diamond-like carbon (DLC), are examined. For example, thermal, catalytic, or tribochemical reaction, is observed in sliding operation.

研究分野：工学

キーワード：トライボロジー ラマン分光法 表面増強ラマン プラズモニクス オペランド観察 マルチメッセンジャー観察 埋もれた界面 ナノテクノロジー

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

トライボロジーは、工業的に自動車、航空機、磁気ディスクなどのさまざまな機械部品の信頼性や省エネルギー、省資源に係わるきわめて重要な分野であるが、摩擦・摩耗・潤滑の現象はナノメートルからマイクロメートルのマルチスケール領域の動的な固体/固体、液体/固体界面が複雑に係わるが故に、従来から多くの研究がなされているにもかかわらず学術的にもそのメカニズムは十分には明らかにされていなかった。これらの現象を解明するには高度な計測技術が必要であるが、測定部位がナノスケールでかつ表面から深部に存在する「埋もれた界面」であるために計測プローブが届きにくく、さらに非破壊分析が必要であるため手法自体が限られていた。さらに摩擦力や荷重の変化は高速であると同時に長時間の観察が必要となるなど、時間分解測定も難しい課題となっている。特に摩耗現象などは過渡現象として生じる場合が多く、さらに難しい測定手法が必要となる。すなわち機械物性と化学分析、物理分析を同時に測定するオペランド(実働下)観察が必須となるが、感度、空間分解能、および時間分解能に関して満足できる手法はなかった。

2. 研究の目的

本研究では、提案者らが開発してきた新規な光学デバイスを用いた表面増強ラマン分光法(SERS)を用いた埋もれた界面分析手法を拡張改良し、トライボロジーにおけるオペランド(実働下)観察の実現をめざして、従来測定困難であった動的接触界面を、化学構造、機械物性、および物理的性質の変化として多面的に高速で時間分解同時測定・解析を行い摩擦・摩耗・潤滑現象のメカニズムを明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、トライボロジー-界面を精密かつ動的に測定できる高度な観察技術であるオペランド測定法およびマルチメッセンジャー測定法を開発し、併せて提案者らが開発した表面増強ラマン分光法が観察できる光学デバイス(耐摩耗性プラズモンセンサ)()を用いて、金属、金属酸化物、炭素材料上のポリオレフィン、グリセリンモノオレート(GMO)、MoDTCなどの各種潤滑油や潤滑剤添加剤やグラファイトやダイヤモンド状カーボン(DLC)などの炭素材料における熱的、触媒作用、摺動による機械的作用による化学反応を調べ、トライボロジー界面における現象の解析を行った。

4. 研究成果

(1) マルチメッセンジャー測定法

図1にマルチメッセンジャー計測法の一つであるブリュアン散乱/ラマン散乱分光法の原理を示す。測定試料に励起光を照射すると、分子振動に対応するラマン散乱光と音響波に対応するブリュアン散乱光が発生しそれぞれを分光することにより、化学構造および粘弾性を同時および同一場所で測定することができる。図2に本分光法を用いた分光装置に摺動装置を組み込んだトライボロジー測定装置を示す。

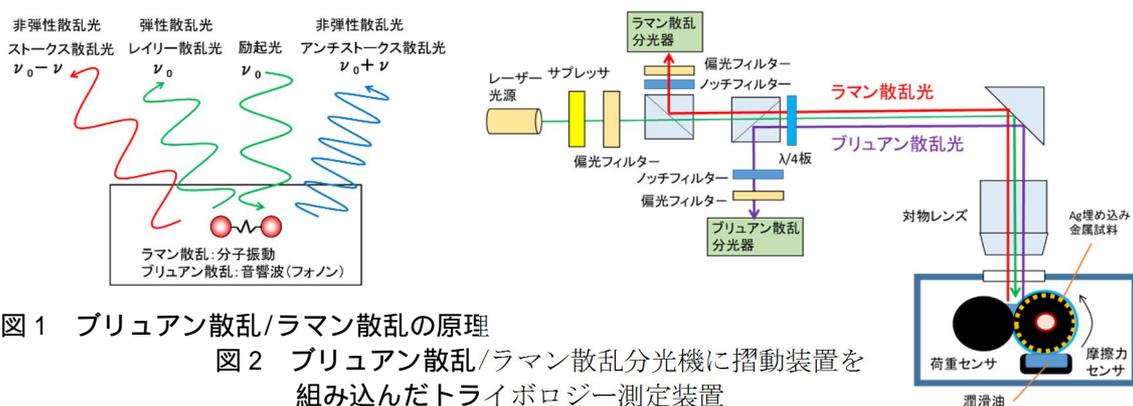


図1 ブリュアン散乱/ラマン散乱の原理

図2 ブリュアン散乱/ラマン散乱分光機に摺動装置を組み込んだトライボロジー測定装置

また図3にレーザーパワーを連続的に変化させて試料を加熱し、試料の化学構造や化学反応を測定するレーザーパワースキャン装置を示す。各パワーにおける試料の温度がラマンスペクトルのアンチストークス線とストークス線の強度比から測定できることから、化学構造と温度のマルチメッセンジャー測定が可能である。また図4に摺動子の動きや表面幾何学構造と化学構造を同時に測定できる光学干渉ラマン分光装置を示す。照明光として3波長の単色レーザー光を導入し、ラマンスペクトルを妨害せずに化学構造と幾何構造のマルチメッセンジャー測定が可能である。

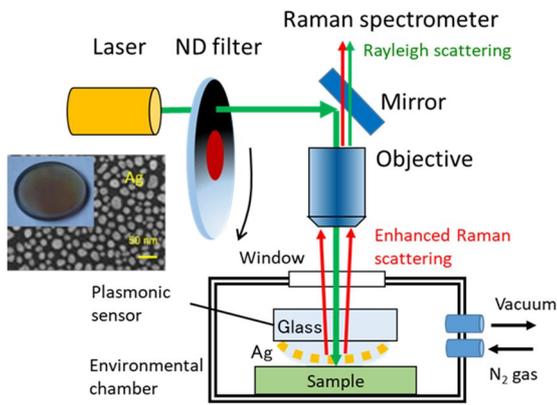


図3 レーザーパワースキャン装置

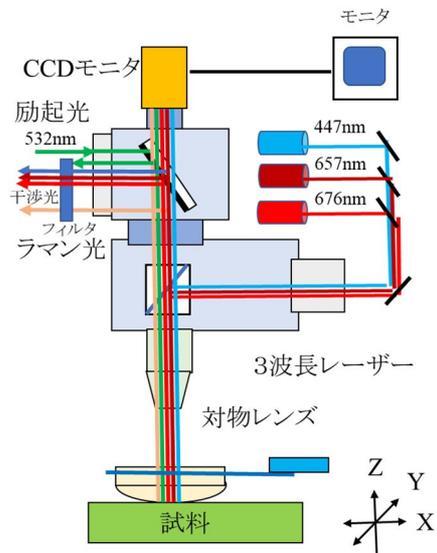
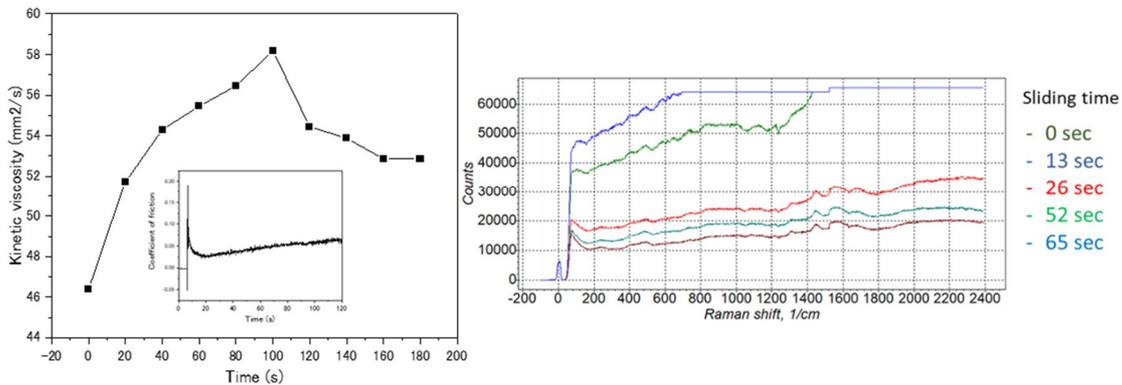


図4 光学干渉ラマン分光装置

図5(a)および(b)にFe表面でのポリ オレフィン潤滑油 (PAO) の摺動試験におけるブリュアン散乱スペクトルから計算した粘度とラマンスペクトルの変化を示す。(b)のラマンスペクトルにおいてPAOの分解による蛍光(バックグラウンド)の増加に伴い、(a)粘度が増加していくことがわかった。

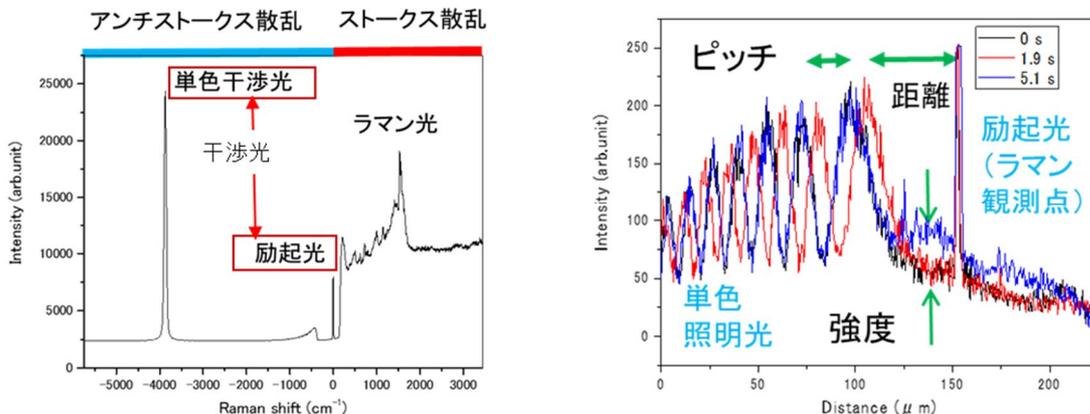


(a)粘度の時間変化

(b)ラマンスペクトルの時間変化

図5 PAO 潤滑油のブリュアン散乱/ラマン散乱分光機組み込み摺動試験による(a)粘度および(b)ラマンスペクトルの変化

図6(a)および(b)に、図4に示した光学干渉ラマン分光装置を用いて、摺動時の摺動子の姿勢を測定した例を示す。(a)に波長447nmの干渉光を混入した場合のラマンスペクトルを示す。干渉光ピークはアンチストークス領域にあるのでスペクトル解析に問題は無い。干渉パターンは(b)に示すように時間とともに変化するので、励起光強度から摺動子の跳躍、干渉縞の周期と中心からの距離から摺動子のピッチおよびロール、励起光からの距離から摺動子の並進運動が測定できる。



(a) 干渉光混入のラマンスペクトル

(b) 摺動子の干渉パターン

図6 光学干渉ラマン分光装置を用いた摺動試験におけるラマンスペクトルと干渉パターン

(2) オペランド測定法

図7に11×11のマルチラマン分光機を用いた摺動試験機を示す。1つの励起ビームであるトラマン測定点が数平方マイクロンなのに対し、摺動面は1平方ミリメートルと10万倍の差があることから、摺動面全体の化学構造変化が生じないとスペクトルでの変化に反映されにくい。マルチビームであると摺動面全体のラマンスペクトルが測定できることから、より精密な時間分解を有するオペランド測定が可能となる。図8に55000rpmの高速モータを用いた高速摺動試験機を示す。オペランド測定として、機械部品が実際に用いられる条件に近い状態で測定をする必要がある。例えば自動車のエンジンでは毎秒10m、タイヤにおいてははすべり率100%の場合毎秒30m程度となる。本摺動試験機はこれらの機械部品の使用条件でのトライボロジー界面の摩擦と化学構造の同時測定が可能である。

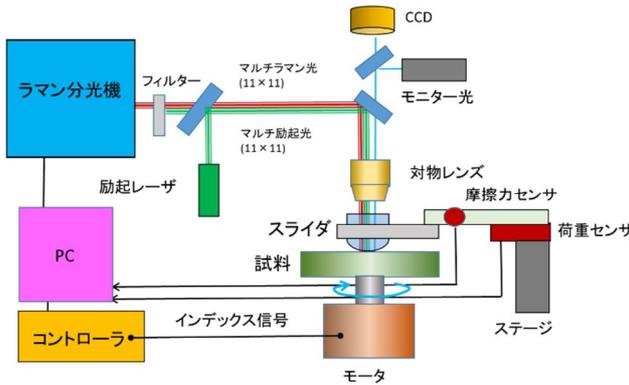


図7 マルチラマン分光機を用いた摺動試験機

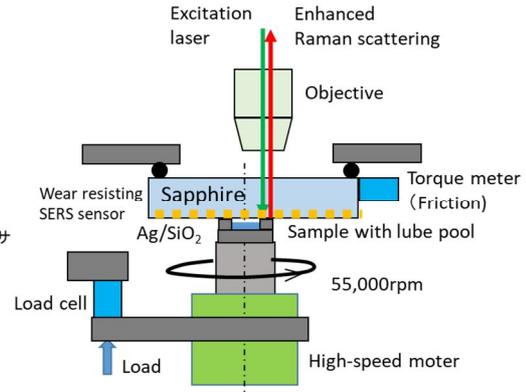
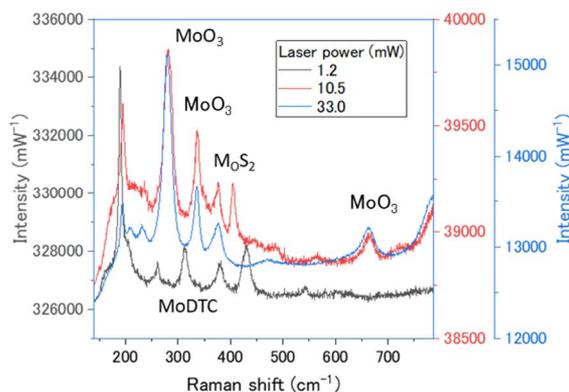


図8 高速摺動ラマン分光測定装置

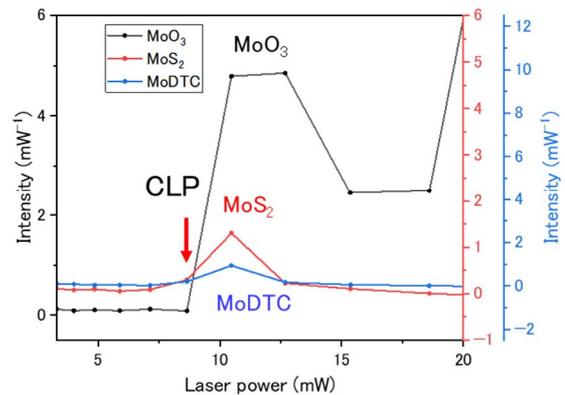
(3) 各種潤滑剤のトライボロジー界面の観察および解析

開発した上記測定装置を用いて、潤滑剤の熱的、触媒的、およびトライボケミカル反応の観察を行った。図9(a)および(b)に潤滑油添加剤として知られているモリブデンジチオカルバメート(MoDTC)とFe粉末の混合試料を、それぞれレーザーパワースキャナにより加熱した時のスペクトル変化、およびレーザーパワーによる MoO_3 および MoS_2 への変化をラマンピークの強度の変化として表した。MoDTC単体では硫黄の解離以外には酸化や MoS_2 への変化は見られなかったが、図9(a)に示すようにFeとの混合により MoS_2 への変化や酸化が生じることがわかった。図9(b)において MoS_2 や MoO_3 への反応が始まるレーザーパワーを臨界レーザーパワー(CLP)と定義すると、15mWで変化が始まり145に相当することがわかった。単体ではこれらの反応は見られなかったことからFeと触媒作用によるものと考えられる。

次に、図10(a)および(b)にMoDTCと Fe_3O_4 粉末の混合試料についてそれぞれスペクトルおよび MoS_2 および MoO_3 ピーク強度の変化を示す。 Fe_3O_4 との混合の場合、CLPは4.8mW(108)であり、Feよりも低い温度で化学反応が生じることから Fe_3O_4 の方がより触媒作用が強いことがわかった。

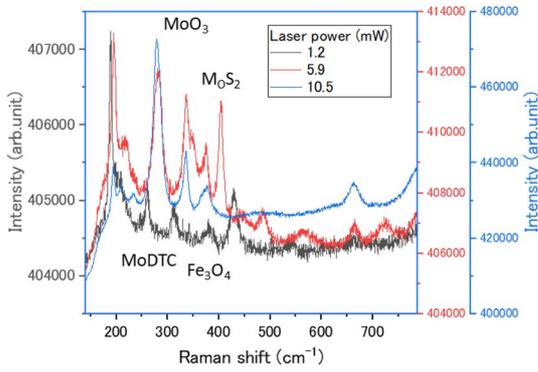


(a) スペクトル変化

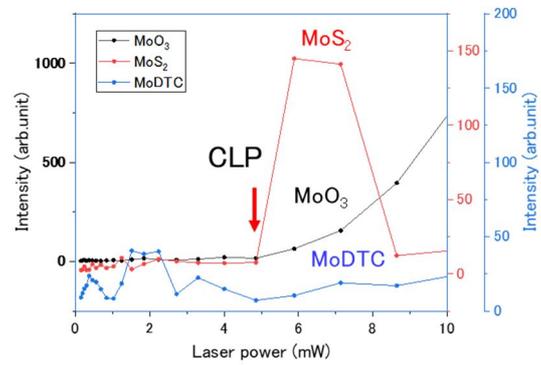


(b) MoO_3 および MoS_2 ピークのパワー依存性

図9 MoDTCとFe混合試料の加熱挙動



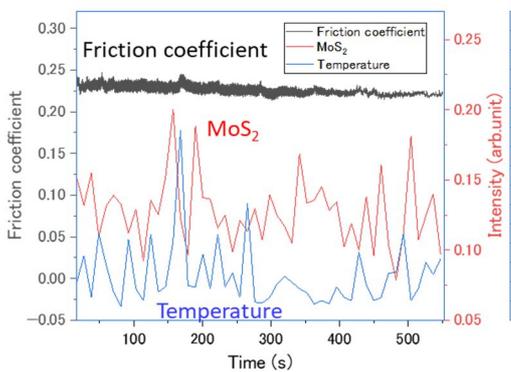
(a) スペクトル変化



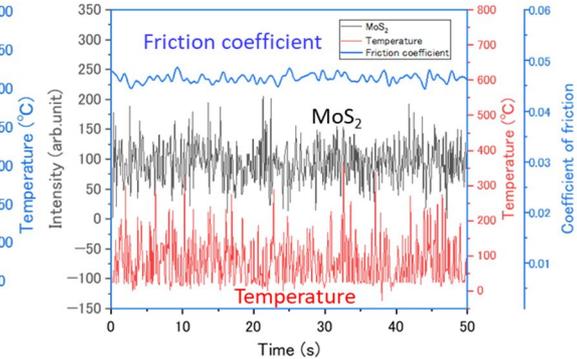
(b) MoO₃ および MoS₂ ピークのパワー依存性

図 10 MoDTC と Fe₃O₄ 混合試料の加熱挙動

図 11(a)および(b)に Fe を含む鋼材 (SUJ2) 上の MoDTC の PAO 溶液膜を、それぞれ(a)低速 31.4mm/s および(b)高速 28m/s で摺動した時の MoS₂ ピーク強度と温度の時間変化を示す。低速条件では室温から 50 においても定常的に MoS₂ が生成することがわかり、摺動下ではトライボケミカル作用により Fe の 145 や Fe₃O₄ の 108 よりも低温で反応が進むことが分かった。高速条件では 100 (瞬間的に 300)で MoS₂ が定常的に生成することが分かった。



(a) 低速摺動 (31.4mm/s)

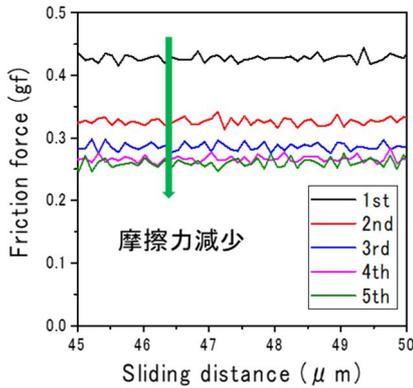


(b) 高速摺動 (28m/s)

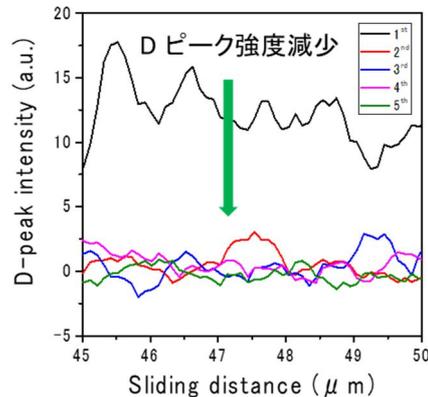
図 11 鋼材 (SUJ2) 上の MoDTC の PAO 溶液の摺動における MoS₂ 生成、摺動温度および摩擦係数変化

(4) カーボン材料のトライボロジー界面の観察および解析

図 12 に単結晶グラファイトの摺動試験における摺動回数毎の(a)摩擦力および(b)D ピーク強度の変化を示す。D ピークはグラフェンシート内の欠陥を反映していることから、摺動により表面の欠陥を多く含む層が劈開により除去されて欠陥の少ない層と摺動することにより摩擦力が低下した物と考えられる。



(a) 摺動回数毎の摩擦力変化



(b) 摺動回数毎の D ピーク強度変化

図 12 単結晶グラファイトの摺動試験

< 引用文献 >

M. Yanagisawa, M. Saito, M. Kunimoto, and T. Homma Transmission-type plasmonic sensor for surface-enhanced Raman spectroscopy, Appl. Phys. Express, 9 (2016) 122002.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kohei Ide, Masahiro Kunimoto, Satoru Yoshida, Masahiro Yanagisawa, Takayuki Homma.	4. 巻 34
2. 論文標題 Surface-enhanced Raman Spectroscopy for Versatile In Situ Measurements of Local pH near Electrode Surface	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Electroanalysis	6. 最初と最後の頁 1682-1689
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/elan.202200075	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tomohiro Otani, Tetsuya Yasuda, Masahiro Kunimoto, Masahiro Yanagisawa, Yasuhiro Fukunaka, Takayuki Homma	4. 巻 305
2. 論文標題 Effect of Li ⁺ addition on growth behavior of ZnO during anodic dissolution of Zn negative electrode	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Electrochim Acta	6. 最初と最後の頁 90-100
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.electacta.2019.03.005	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takayuki Homma, Akira Kato, Masahiro Kunimoto, Masahiro Yanagisawa	4. 巻 88
2. 論文標題 Direct observation of the diffusion behavior of an electrodeposition additive in through-silicon via using in situ surface enhanced Raman spectroscopy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Electrochem Comm	6. 最初と最後の頁 34-38
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.elecom.2018.01.008	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計32件（うち招待講演 0件／うち国際学会 3件）

1. 発表者名 柳沢 雅広、ベルツ モルテン、國本 雅宏、本間敬之
2. 発表標題 トライボロジー界面計測の新技术コンセプト
3. 学会等名 日本トライボロジー学会トライボロジー会議2021年春東京
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 柳沢 雅広、ベルツ モルテン、國本 雅宏、本間敬之
2. 発表標題 ライボロジーのオペランド観察（第7報）-潤滑油の化学反応
3. 学会等名 日本トライボロジー学会トライボロジー会議2021年春東京
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 ベルツ モルテン、柳沢 雅広、國本 雅宏、本間 敬之
2. 発表標題 Operando Observation of Wear during Sliding using Multipoint Raman Microscopy
3. 学会等名 日本トライボロジー学会トライボロジー会議2021年春東京
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山口 健、ベルツ モルテン、柳沢 雅広、本間 敬之
2. 発表標題 エラストマー変形時における内部構造変化の計測・解析
3. 学会等名 日本トライボロジー学会トライボロジー会議2021年春東京
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 李 相哲、野村 理行、柳沢 雅広、本間 敬之
2. 発表標題 表面増強ラマン散乱を用いたセリア表面の吸着ポリマの水中観察
3. 学会等名 日本トライボロジー学会トライボロジー会議2021年春東京
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 古賀 遼、園川 沙織、二宮 貢治、有馬 志織、柳沢 雅広、本間 敬之
2. 発表標題 表面増強ラマン分光法による衛生設備機器/水垢界面の分析
3. 学会等名 日本トライボロジー学会トライボロジー会議2021年春東京
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 柳沢 雅広、ベルツ モルテン、國本 雅宏、本間敬之
2. 発表標題 トライボロジーのオペランド観察(第8報)-潤滑油のトライボ触媒反応
3. 学会等名 日本トライボロジー学会トライボロジー会議2021年秋松江
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 柳沢 雅広、ベルツ モルテン、國本 雅宏、本間敬之
2. 発表標題 ナノスケール接着界面の計測・解析
3. 学会等名 日本トライボロジー学会トライボロジー会議2021年秋松江
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 ベルツ モルテン、柳沢 雅広、國本 雅宏、本間 敬之
2. 発表標題 Visualizing Stress Distributions Using Raman Imaging Combined with Machine Learning
3. 学会等名 日本トライボロジー学会トライボロジー会議2021年秋松江
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉田 立樹、國本 雅宏、本間 敬之、柳沢 雅広
2. 発表標題 ナノ隙間における固液界面分子構造の表面増強ラマン分光解析
3. 学会等名 日本トライボロジー学会トライボロジー会議2021年秋松江
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山口 健、ベルツ モルテン、柳沢 雅広、本間 敬之
2. 発表標題 エラストマー変形時における表面及び内部変化の計測・解析
3. 学会等名 日本トライボロジー学会トライボロジー会議2021年秋松江
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 柳沢 雅広、國本 雅宏、ベルツ モルテン、本間 敬之
2. 発表標題 プラスモニクセンサを用いた熱アシスト磁気記録用保護膜および潤滑膜の寿命推定
3. 学会等名 日本機械学会IIP2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 柳沢 雅広、國本 雅宏、ベルツ モルテン、本間 敬之
2. 発表標題 次世代高密度磁気ディスク用単層グラフェン保護膜の提案
3. 学会等名 日本機械学会IIP2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 柳沢 雅広, 國本 雅宏, ベルツ モルテン, 本間 敬之
2. 発表標題 磁気ディスク用フッ素系潤滑油のトライボ触媒分解反応の解析
3. 学会等名 日本機械学会IIP2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 柳沢 雅広, 國本雅宏, 本間敬之, イゴーリ クドゥリアショフ, ドミトリ ディレヴィヤンチュク, 武智英明, 河村賢一
2. 発表標題 マルチメッセンジャープローブによるトライボロジー界面の解析
3. 学会等名 日本トライボロジー学会トライボロジー会議2020年秋別府
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 柳沢 雅広, ベルツ モルテン, 國本 雅宏, 本間 敬之
2. 発表標題 トライボロジーのオペランド観察 (第6報)
3. 学会等名 日本トライボロジー学会トライボロジー会議2020年秋別府
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 李相哲, 野村理行, 柳沢雅広, 本間敬之
2. 発表標題 ST1-CMPスラリにおける添加剤ポリマの基板への吸着特性観察
3. 学会等名 日本トライボロジー学会トライボロジー会議2020年秋別府
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 柳沢雅広、ベルツモルテン、齋藤美紀子、國本雅宏、本間敬之
2. 発表標題 マルチセンサレイによる極薄DLC膜、潤滑膜の耐熱特性測定・解析
3. 学会等名 トライボロジー学会トライボロジー会議2019春 東京
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masahiro Yanagisawa, Mikiko Saito, Masahiro Kunimoto, Takayuki Homma
2. 発表標題 HAMR Emulation using Plasmonic Sensor Arrays
3. 学会等名 ISPS 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masahiro Yanagisawa, Morten Bertz, Mikiko Saito, Masahiro Kunimoto, Takayuki Homma
2. 発表標題 Observation of Tribological Buried Interface using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy
3. 学会等名 ITC 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 柳沢 雅広、齋藤 美紀子、國本 雅宏、本間 敬之
2. 発表標題 ラマン分光法を用いたトライボロジーのオペランド観察 (第3報)
3. 学会等名 トライボロジー学会トライボロジー会議2018春 東京
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 柳沢 雅広、齋藤 美紀子、國本 雅宏、本間 敬之
2. 発表標題 ラマン分光法を用いたトライボロジーのオペランド観察(第4報)：高速摺動時の界面温度と化学変化の同時観察
3. 学会等名 トライボロジー学会トライボロジー会議2018秋 伊勢
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 ベルツ・モルテン、柳沢雅広、國本雅宏、本間敬之
2. 発表標題 Deformation Mapping by Combining Optical and Raman Microscope
3. 学会等名 トライボロジー会議2022春東京
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 柳沢雅広、國本雅宏、ベルツ・モルテン、本間敬之
2. 発表標題 フッ素系潤滑油のトライボ触媒反応(2)
3. 学会等名 トライボロジー会議2022秋福井
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 柳沢雅広、國本雅宏、ベルツ・モルテン、本間敬之
2. 発表標題 炭化水素系潤滑油のトライボ触媒反応(2)
3. 学会等名 トライボロジー会議2022秋福井
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 ベルツ・モルテン、山口健、柳沢雅広、会田昭二郎、本間敬之
2. 発表標題 Using Raman Imaging to Visualize Structural Changes in Polymers and Elastomers During Deformation
3. 学会等名 トライボロジー会議2022秋福井
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山口健、会田昭二郎、ベルツ・モルテン、柳沢雅広、本間敬之
2. 発表標題 ESB エラストマーの変形時における内部構造変化の計測・解析
3. 学会等名 トライボロジー会議2022秋福井
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 柳沢雅広、國本雅宏、ベルツ・モルテン、本間敬之
2. 発表標題 次世代超高記録密度磁気ディスク用単層グラフェン保護膜と潤滑膜の化学構造解析
3. 学会等名 IIP2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Masahiro Yanagisawa, Masahiro Kunimoto, Morten Bertz, Takayuki Homma
2. 発表標題 Smear Creation Mechanism on Heat-Assisted Magnetic Recording using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy
3. 学会等名 MIPE2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 柳沢雅広、國本雅宏、ベルツ・モルテン、本間敬之
2. 発表標題 フッ素系潤滑油のトライボ触媒反応
3. 学会等名 トライボロジー会議2022春東京
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 柳沢雅広、國本雅宏、ベルツ・モルテン、本間敬之
2. 発表標題 炭化水素系潤滑油のトライボ触媒反応
3. 学会等名 トライボロジー会議2022春東京
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉田立樹、國本雅宏、柳沢雅広、本間敬之
2. 発表標題 表面増強ラマン分光法を用いた水の摺動界面における摩擦と化学構造の解析
3. 学会等名 トライボロジー会議2022春東京
4. 発表年 2022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
研究分担者	齋藤 美紀子 (Saito Mikiko) (80386739)	早稲田大学・ナノ・ライフ創新研究機構・上級研究員(研究院教授) (32689)	

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
---------	---------