

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 20 日現在

機関番号：34310

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2014～2016

課題番号：26289030

研究課題名（和文）添加剤によって形成された境界潤滑層のイメージングとナノすきま摺動特性の把握

研究課題名（英文）Cross-Sectional Imaging of Boundary Lubrication Layer Formed by Additives and Its Sliding Properties in Narrow Gap

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） 12,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、次世代型AFMと呼ばれるFM-AFMをトライボロジーユースに改良・応用し、潤滑下における添加剤境界潤滑層の実画像の取得と形成状態の把握を目指すこととした。また、コロイドプローブAFMおよびディスクオンディスク型狭小すきま摺動試験機を用い、狭いすきまにおける境界潤滑層の力学応答および摺動特性の計測を行った。最終的に、添加剤境界潤滑層の役割を各観点からまとめ、より良い摺動面実現への境界潤滑層の設計指針の提示を目標とすることとした。

研究成果の概要（英文）：This study aimed to acquire the cross-sectional images at the interface between metal surface and lubricants by frequency-modulation atomic force microscopy (FM-AFM). In addition, physical properties of boundary layers formed by additives were evaluated by AFM with colloidal probe and disk-on-disk tribometer with narrow gap. Finally, the guideline for boundary lubrication layers for friction reduction was aimed to be proposed.

研究分野：トライボロジー

キーワード：トライボロジー FM-AFM 固液界面 境界潤滑層

1. 研究開始当初の背景

一般的な機械において、摩擦低減効果を発揮する境界潤滑層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、「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、摩擦面に吸着することによって固体同士の直接接触を防ぐ役割を果たすとされ、「極圧剤」はリンや硫黄等の無機元素を含み、摩擦面と反応することによって強固な被膜を形成するとともに、最表面に高分子鎖層を形成し、低摩擦、耐摩耗特性を発揮するとされている。しかしながら、数 nm~数十 nm の厚みと言われる極めて薄い境界潤滑層を in-situ 状態で画像取得した事例は世界的に見て未だ一例もない。

以上の背景を踏まえ、本研究では、次世代型 AFM と呼ばれる『周波数変調式原子間力顕微鏡 (FM-AFM)』を用い、表面に形成された添加剤境界潤滑層の実画像の取得による形成状態の把握を試みる。また FM-AFM にコロイドプローブを取り付けることにより、境界潤滑層を形成した面間における相互作用力および微視的摺動特性の把握を目指す。さらに、当研究室で開発した 10 ナノ~100 ナノメートルオーダーのすきまを保ちながら二平板を平行に対向させる『ディスクオンディスク型ナノすきま摺動試験機』により、それら添加剤境界潤滑層が巨視的な摩擦係数にどのように寄与しているかを実験的に調査する。最終的に、その役割を構造、挙動、力学特性、摺動特性等の観点からまとめることにより、より良いトライボロジー特性を発揮する境界潤滑層の設計指針の提示を目指す。

2. 研究の目的

境界潤滑下において添加剤吸着層がその摩擦特性に及ぼす影響は極めて大きく、これまでも、潤滑面材料と添加剤の反応特性の違いや、吸着分子の非極性基の長さ及び構造の違いによる摩擦特性の変化に着目して、数多くの研究がなされてきた。しかしながら、その大多数が摩擦試験によってその効果を検証するものであり、吸着層の構造や特性に関しては未だ不明点が多い。中でも、潤滑最表面における添加剤の吸着状態をその場観察し、その構造を議論した事例は世界的に見て例がない。そこで本研究では、周波数変調式原子間力顕微鏡 (FM-AFM) を用いて表面/潤滑剤固液界面の断面イメージング像の取得を試みることにした。

3. 研究の方法

FM-AFM の原子分解能を確認するために、試料にマスコバルトマイカ、溶液に KCl 水溶液を用い水和構造を観察した。その後、試料としてシリコンウエハ上に銅を蒸着させた基板、基油にヘキサデカン、添加剤に油性剤であるパルミチン酸を用いて溶媒和構造を観察した。また実験において、パルミチン酸濃

度は 0.01、0.03 mass% と変化させた。

4. 研究成果

(1) 断面観察による溶媒和構造の確認

Fig. 1 に KCl 水溶液/マイカ界面の垂直断面分布を示す。最下部の最も明るい部分はマイカ表面に対応しており、その上に見られる色の明暗は分子の疎密を表すとされている。図よりマイカ上に KCl 水溶液の層構造、すなわち、水和層を確認することができる。この層の明暗をプロファイル化したところ、その層の周期間隔は約 0.25 nm であった。水分子の大きさは 0.25 nm であるので、この周期はマイカ表面上で構造化した水分子による層構造に対応していると推察できる。これより FM-AFM を用いて分子オーダーでの断面イメージング像の取得が可能であることが確認できた。次に、Fig. 2 にヘキサデカン溶液/銅界面の垂直断面分布を示す。KCl 水溶液と同様、銅表面上にヘキサデカンの溶媒和層を確認することができる。ヘキサデカン分子の短手方向の長さが約 0.60 nm であるので、水分子の場合と同様、ヘキサデカン分子が銅表面に対して平行に配向し、層構造を形成していると推察できる。一般的なベースオイルは非極性であり、表面への吸着性に関してはこれまでほとんど議論がなされて来なかったが、FM-AFM を用いた測定により、ヘキサデカン分子がファンデルワールス力によって銅表面に物理吸着していることが確認できた。

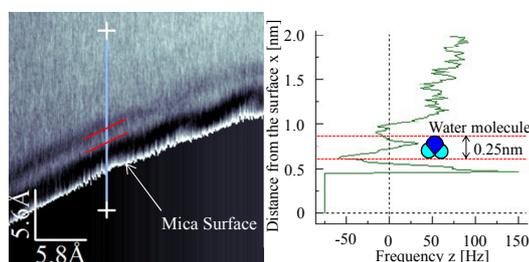


Fig. 1 Cross-sectional image of the interface of water/Mica

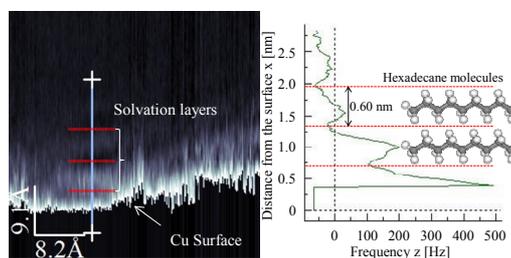


Fig. 2 Cross-sectional image of the interface of hexadecane/Cu

(2) 銅基板上でのヘキサデカン+パルミチン酸溶液の観察

Fig. 3 に 0.01 mass% の濃度のパルミチン酸を添加したヘキサデカン溶液/銅界面の断面像を示す。銅表面上において、一旦明度の高い層が出現した後、暗明暗の順に層が形

成されているのを確認することができる。断面プロファイルよりこの上側の層の間隔は約 2.78 nm であることが分かった。パルミチン酸の鎖長は 2.4 nm 程度であり、これはパルミチン酸分子による吸着層構造である可能性が高い。また、この吸着層と銅表面との間の明度の高い層は金属石鹸層など何らかの別の層に対応すると思われるが、XPS などを用いてさらなる検証が必要である。次に、0.03 mass% の濃度のパルミチン酸を添加したヘキサデカン溶液／銅界面の垂直断面分布を Fig. 4 示す。銅表面上にくっきりと明るい層が見え、これが境界潤滑層に対応していると言える。断面プロファイルより、この層の厚さは約 20.43 nm であった。添加剤濃度を 0.03 mass% に変化させた途端、このような明るい層が見えたことから、金属石鹸層の成長や吸着層の多層化が生じた可能性も否定できない。少なくとも添加剤の濃度に伴って形成される境界潤滑層の膜厚は変化すると言える。なお、明るい層の中に斜めの筋状の構造が見られるが、これが何の構造を表すものであるかも現在検証中である。

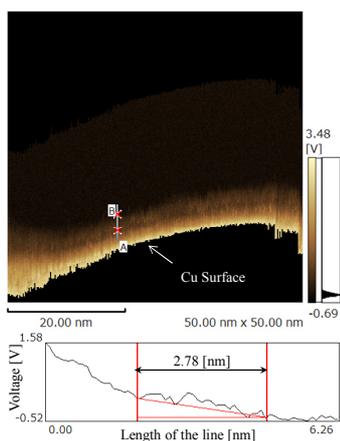


Fig. 3 Cross-sectional image of the interface of hexadecane with palmitic acid (0.01 mass%) and Cu

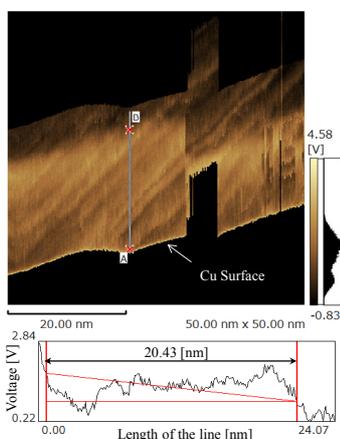


Fig. 4 Cross-sectional image of the interface of hexadecane with palmitic acid (0.03 mass%) and Cu

(3) 銅基板上でのヘキサデカン+MoDTC 溶液の観察

応用事例として、エンジンオイル等で実添加剤として使用されている MoDTC を混入した場合の断面イメージ像を Fig. 5 に示す。このように添加剤を変化させるとそれに応じて得られる断面像も変化することが確認できた。

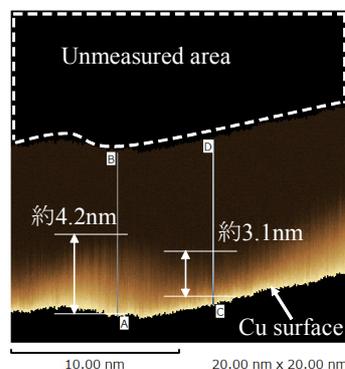


Fig. 5 Cross-sectional image of the interface of hexadecane with MoDTC (0.1 mass%) and Cu

(4) 結論

- ① FM-AFM を用いて、水和構造およびヘキサデカンによる溶媒和構造を観察することができた。特に、銅表面上におけるヘキサデカンの溶媒和構造の周期は 0.60 nm であり、ヘキサデカン分子がファンデルワールス力により銅表面上に横向きに配向した状態で吸着していることが分かった。
- ② 濃度 0.01 mass% のパルミチン酸を添加したヘキサデカン溶液と銅界面を観察したところ、パルミチン酸分子の鎖長にほぼ対応する約 2.78 nm の層構造が見られた。パルミチン酸濃度を 0.03 mass% にしたところ、境界潤滑層に対応すると思われる明るい層の厚みが格段に厚くなった。

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)

[学会発表] (計 5 件)

① 平山朋子, MoDTC と無灰 FM 剤の併用系における 固液界面構造とナノトライボロジー特性 (招待講演), H29 年度第 1 回境界潤滑研究会, 東京工業大学 (東京都・目黒区), 2017/4/21.

② 藤森慎, 菊地直紘, 平山朋子, 松岡敬, 小宮広志, 山田悟史, 星野耕治, 楠原慎太郎, MoDTC と無灰摩擦低減剤の併用系における固液界面構造と微視的摩擦特性の把握 (第 1 報: 中性子反射率法および ATR-IR 法による分析), トライボロジー会議 2016 秋新潟 (2016), 朱鷺メッセ 新潟コンベンションセンター (新潟県・新潟市), 2016/10/12.

③ 藤野敬太, 二股佑允, 平山朋子, 松岡敬,

小宮広志, 星野耕治, 楠原慎太郎, MoDTC と無灰摩擦低減剤の併用系における固液界面構造と微視的摩擦特性の把握 (第2報:周波数変調原子間力顕微鏡による断面像の取得), トライボロジー会議 2016 秋新潟 (2016), 朱鷺メッセ 新潟コンベンションセンター (新潟県・新潟市), 2016/10/12.

④佐藤佑太郎, 平山朋子, 松岡敬, 小宮広志, 星野耕治, 楠原慎太郎, MoDTC と無灰摩擦低減剤の併用系における固液界面構造と微視的摩擦特性の把握 (第3報:コロイドプローブ AFM を用いた摩擦試験結果), トライボロジー会議 2016 秋新潟 (2016), 朱鷺メッセ 新潟コンベンションセンター (新潟県・新潟市), 2016/10/12.

①川村亮太, 平山朋子, 松岡敬, 小宮広志, 大西洋, 周波数変調原子間力顕微鏡 (FM-AFM) による表面/潤滑剤固液界面の断面イメージング像の取得, トライボロジー会議 2014 秋盛岡 (2014), アイーナ いわて県民情報交流センター (岩手県・盛岡市), 2014/11/6.

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・教授
研究者番号: 00340505