

令和元年6月13日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K14149

研究課題名(和文) プラズモンセンサを用いたナノトライボロジーの研究

研究課題名(英文) Study on nanotribology using plasmonic sensor

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・客員上級研究員(研究院客員教授)

研究者番号：20421224

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、トライボロジー現象(摩擦・摩耗・潤滑)を摺動時の“機械的な挙動と化学構造の変化を同時にその場観察”する新手法として、サファイヤ基板にAg粒子を埋め込んだ耐荷重耐摩耗性摺動子を開発し10N以上の荷重で、“接触界面から界面直下の領域の応力と物質の動的挙動をナノスケールで明らかにする”ことに成功した。新手法はラマン散乱光を数桁増強することができ、ダイヤモンドカーボン薄膜や各種潤滑剤薄膜の摺動中の化学変化と摩擦係数の関係を明らかにすることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果は、いままでよく分からなかった摺動界面の現象を化学構造の変化と摩擦係数の同時測定をミリ秒レベルの時間分解能で可能にすることにより詳細に調べることが可能になった。これにより従来摩擦力の変化や摺動前後の表面分析などで推測していたトライボロジー現象の解明にとってきわめて強力なツールとなる。また実際に用いられている材料系で実際に近い形で計測できることから、自動車や航空機などさまざまな工業分野における材料設計や部品設計に応用することができ、省エネ・信頼性など社会的な意義も極めて大きい。

研究成果の概要(英文)：We developed a novel measurement tool consist of wear resisting plasmonic sensor using SERS (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy) to investigate an tribological interface in sliding. We succeeded in observing chemical structure in a kinetic nanometer scaled interface with a time resolution of several milliseconds and with a high loading force of 10N or more. In-situ measurement was carried out for diamond-like carbon (DLC) film or some lubricant film using the system, resulting in finding some new tribochemical phenomenon in a friction process between the coefficient of friction and the chemical structure of that films.

研究分野：工学

キーワード：ナノマイクロトライボロジー

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

トライボロジーにおける動的埋もれた界面は、ナノスケールであり複雑かつ測定プローブが無かったため未知の領域であった。特に化学構造の変化を測定することは、界面現象の理解にとって極めて重要にもかかわらず技術的な困難さが故にまったくなされていなかった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、未知のトライボロジー界面の動的な摩擦力や摩擦・潤滑状態の挙動を化学構造の変化と高速かつ高感度で計測する手法を開発し、いくつかの材料系で実証することにある。

3. 研究の方法

本研究のトライボロジー界面の観察法として表面増強ラマン分光法を、独自のセンサーデバイス (Ag 埋め込み型耐摩耗性プラズモンセンサ) によって新しい動的界面計測法として開発し、ナノスケールのトライボロジー界面現象を相変態や化学反応などの化学構造の観点から測定・解析を行った。

4. 研究成果

(1) トライボロジー界面の計測技術開発

図1に開発したAg埋め込み型の石英基板からなる耐摩耗性プラズモンセンサを示す。また図2に本センサをスライダーとして組み込んだトライボテスタを示す。試料を摺動させながらセンサの背面から励起光を照射し、接触界面から増強されたラマン散乱光を観察し、荷重と摩擦力センサにより摺動中の摩擦係数とラマンスペクトルを同時観察する。摺動温度はスペクトルのアンチストークス線とストークス線の比から測定する。

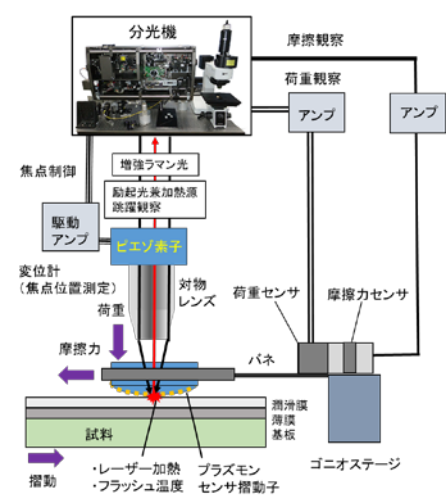
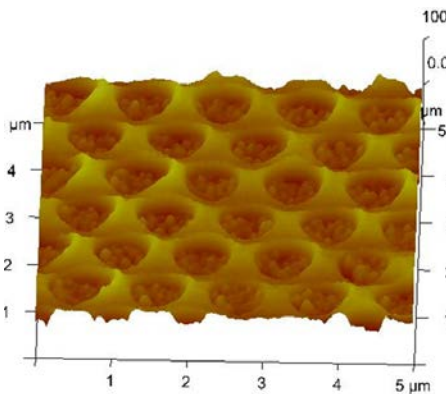


図1 耐摩耗性プラズモンセンサ 図2 開発したラマン分光機組み込み型トライボテスタ

(2) 計測および解析

① Si 摺動におけるトライボロジー界面

図3にサファイヤ摺動子とSi基板の摺動における摩擦力とSiおよびサファイヤの温度およびSiのスペクトルの摺動時間変化を示す。単結晶Siの平滑な界面では摩擦力の変動が大きい、摩擦による非晶質化が生じると粗面化して摩擦変動が少なくなる領域でSiが600°C程度のフラッシュ温度が観察された。これはラマンスペクトルから相変態時の化学結合の破断による熱エネルギーの解放による。

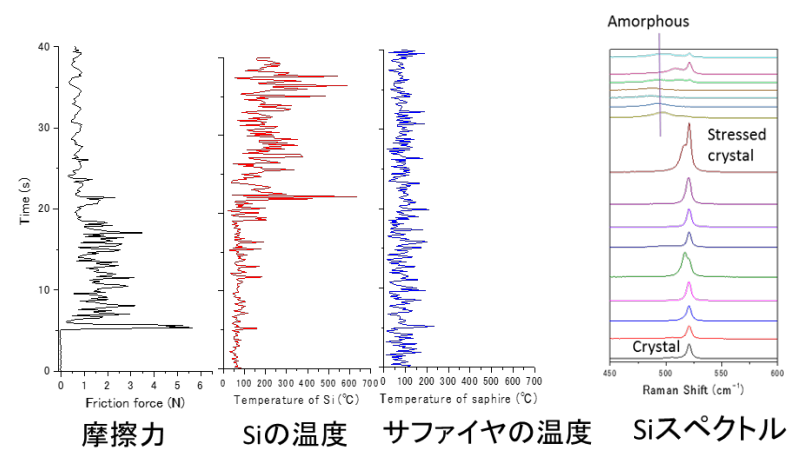


図3 Siとサファイヤ摺動における摩擦力とSiおよび材料の温度

② カーボン材料の摺動におけるトライボロジー界面

図4にダイヤモンド状カーボン (DLC) 膜の摺動時のDピークとGピークの強度および強度比 (I(D)/I(G)) の変化が急激に増加するメカニズムを摺動面の干渉像 (図5) と同時に測定し、I(D)/I(G) の大きな摩擦デブリの成長と関係していることを明らかにした。

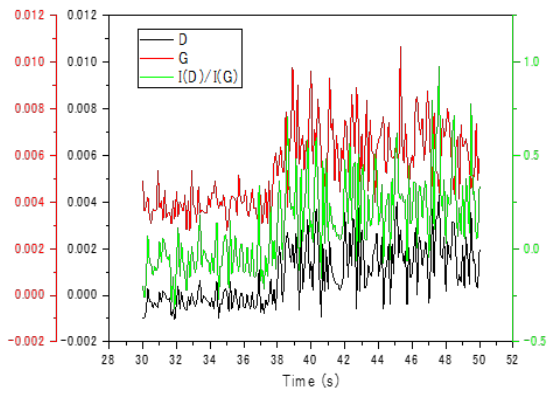


図4 DLC膜のI(D)/I(G)値の摺動時間変化

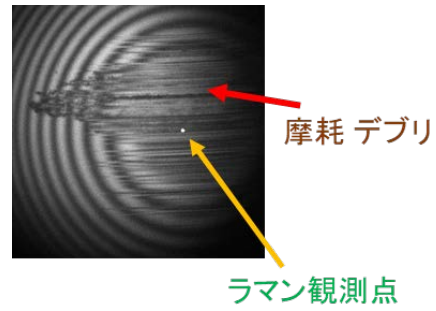


図5 I(D)/I(G)値変化時の摺動面の干渉像

③ 潤滑オイルとの摺動におけるトライボロジー界面

図6に鉄表面にポリアルファオレフィン(PAO)のベースオイルにジスルフィド添加剤DTDDS(Di-tert-dodecyl disulfide)を混合した潤滑油のサファイヤとの摺動時における摩擦力の変化と、その各領域(I, II, III)におけるラマンスペクトルを示す。摩擦変動の少ないIとIIIの領域ではDTDDSの硫黄と鉄が反応してトライボフィルムを形成し、変動の大きいIIの領域では化合物が除去と形成を繰り返すためであることが分かった(図7)。また図8摺動面の偏光ラマンスペクトルを測定したところ、分子は摺動トラック面で摺動方向に配向していることが分かった(図9)。

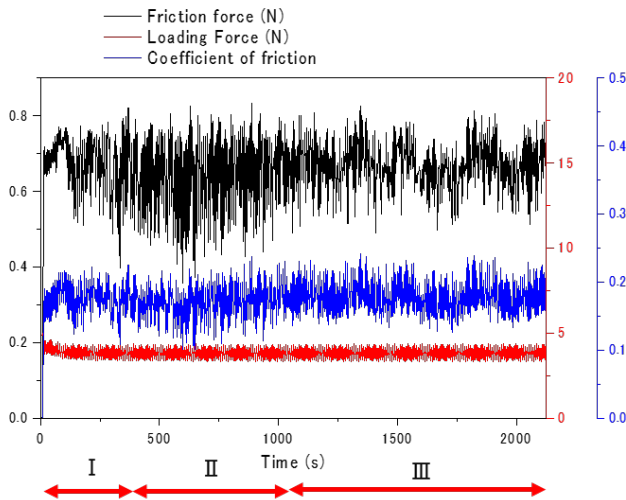


図6 鉄表面のDTDDS混入PAO潤滑油における摩擦力の変化

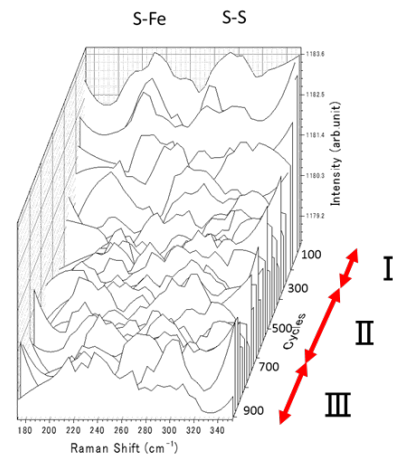
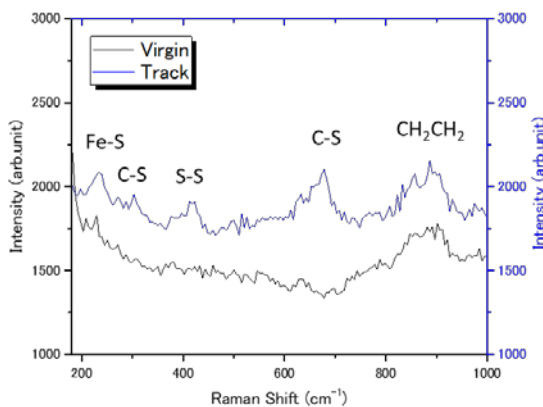
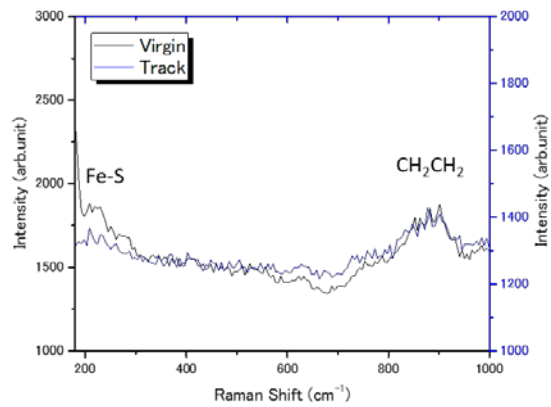


図7 各時間領域(I, II, III)でのラマンスペクトル



(a)



(b)

図8 摺動面の偏光ラマンスペクトル (a)摺動方向と平行、(b)摺動方向に垂直

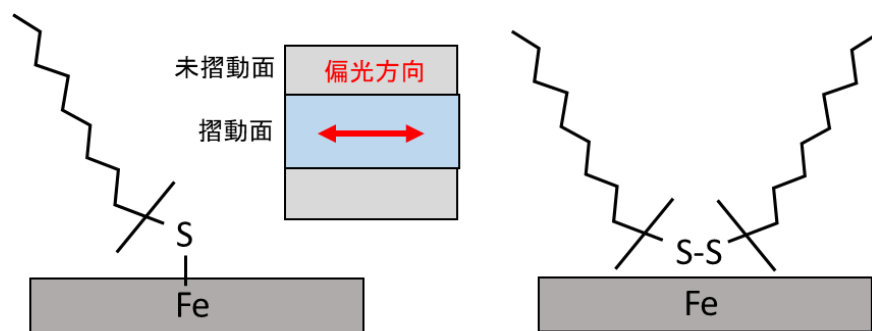


図9 添加剤 DTDS の鉄表面での結合と分子配向状態

本研究の成果は、トライボロジーにおける研究手法に変革をもたらすものであり、国内外の学会においても大きな反響があり招待講演や解説書の依頼も多くなされている。また論文 (3) についてもすでに 1375 件のダウンロードがなされている。さらにすでに 50 社を超える企業からの問い合わせがあり 20 社レベルの共同研究に結びついている。今後は、さらに多くの事例を積み重ねて今まで未知であったトライボロジー界面のメカニズム解析をおこなうとともに、従来の論文には記載されていない新規な現象が次々と見つかり、益々研究の加速を行うと共に技術供与を含めた産業への貢献を加速させていく。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 5 件)

(1) 著者名: 柳沢雅広

論文標題: 新しいラマン分光法による埋もれた界面解析

雑誌名: トライボロジスト

査読の有無: 無

巻: 62

発行年: 2017

最初と最後の頁: 87-94

(2) 著者名: 柳沢雅広、本間敬之

論文標題: SERS センサを用いた深さ方向および温度解析

雑誌名: 表面科学

査読の有無: 無

巻: 37

発行年: 2016

最初と最後の頁: 435-440

(3) 著者名: M. Yanagisawa, M. Saito, M. Kunimoto, and T. Homma

論文標題: Transmission-type Plasmonic Sensor for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy

雑誌名: Applied Physics Express

査読の有無: 有

巻: 9

発行年: 2016

最初と最後の頁: 122002-1, 122002-4

<http://doi.org/10.7567/APEX.9.122002>.

〔学会発表〕 (計 12 件)

(1) 柳沢雅広、國本雅宏、ベルツモルテン、本間敬之、増強ラマン散乱分光法による接触およびナノすき間界面における潤滑分子の計測、日本トライボロジー学会 トライボロジー会議 2018 秋, 2018 年

(2) 柳沢雅広、本間敬之

発表標題: 透過型プラズモンセンサを用いた表面増強ラマン分光法の汎用表面・界面分析手法, 日本分析化学会第 66 年会, 2017 年

(3) M. Yanagisawa, M. Kunimoto, T. Homma, Operando Analysis in Contact Sliding using Novel Raman Spectroscopy, 日本表面科学会 ISSS8, 2017 年

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：
○取得状況（計 0 件）
名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：
〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8 桁）：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：齋藤 美紀子

ローマ字氏名：SAITO Mikiko

研究協力者氏名：國本 雅宏

ローマ字氏名：KUNIMOTO Masahiro

研究協力者氏名：本間 敬之

ローマ字氏名：HOMMA Takayuki

※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、研究者個人に帰属されます。