

令和 2 年 6 月 12 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03167

研究課題名(和文) 複数添加剤併用系における吸着層の形態カテゴリーとナノトライボロジー特性

研究課題名(英文) Categorization of Boundary Layers Formed by Adsorption of a Couple of Additives and Its Tribological Property

研究代表者

平山 朋子 (Tomoko, Hirayama)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：00340505

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、特にエンジンオイルに用いられるMoDTCとOFM(無灰摩擦調整剤)のを併用した際の固液界面の構造解析とその吸着層形態の分類分けを行った。また、コロイドプローブAFMを用いて、界面に形成された吸着層のナノトライボロジー特性を把握した。その結果、MoDTCとOFMを併用すると固液界面でOFMが濃縮化すること、また、併用した場合の摩擦係数が最も低くなることを確認した。一連の実験により、厚くサステナブルな境界潤滑層の形成が摩擦係数の低減には極めて重要であり、極圧剤と油性剤の併用系では単体使用時とは異なる形態の境界潤滑層が形成され、これまで以上の摩擦係数の低減が期待できる可能性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

形成される厚く密度の高い境界潤滑層がどのような化学構造および形態となっているのかに関しては多少疑問が残るものの、実摺動系における更なる摩擦低減への新規的なアプローチとして極圧剤と油性剤の併用が有効であることを界面構造および力学特性の両者から示すことができた。現在、さまざまな機器で同様となる極圧剤と油性剤の併用が検討されており、そのさきがけとなる実験結果の創出に成功したことから、今後、本研究の結果に即した添加剤の併用事例はますます増えるであろうことが期待できる。

研究成果の概要(英文)：Categorization of boundary layers formed by MoDTC and organic friction modifier (OFM) was examined from the viewpoint of the interfacial structure. In addition, their nanotribological properties were evaluated by atomic force microscopy with colloidal probe. The obtained results showed that OFM was made condensing at the interface by the existence of MoDTC, and that the coefficient of friction was the lowest when the OFM was mixed with MoDTC in lubricant. A series of experiments proved that the formation of thick and sustainable boundary layer is important, resulting in the lower coefficient of friction by a new mechanism.

研究分野：トライボロジー

キーワード：トライボロジー 潤滑 複数添加剤 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、固体表面あるいは固体間に形成される何らかの柔らかい「層」（一般的に「境界潤滑層」と呼ばれる）の存在がキーとなっているとされており、これまで、それら層の構造および形成メカニズムに関する多くの議論がなされてきた。一般的な機械において、そのような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る。一方、「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、この数 nm～数十 nm の厚みと言われる極めて薄い境界潤滑層の構造や挙動を in-situ 状態で精密に捉えた事例は未だ少ないのが現状である。

一方、添加剤による境界潤滑層の形成メカニズム解明は近年特に重要視されており、それらに関わる研究発表も年々増えつつある。これら境界潤滑層に関わる研究の気運が一気に高まった理由として、①適切な境界潤滑層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、物理・化学分析が以前より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。そして現在、機械摺動部の更なる摩擦摩耗低減を目指し、境界潤滑層の特性をより積極的に活かした新しい界面設計指針の提案が強く望まれている。

境界潤滑層の形成による摩擦低減効果をさらに高める方法として、現在、潤滑油中への複数添加剤の添加とその最適化があらためて脚光を集めている。例えば、エンジンオイルへの展開を念頭に、油性剤と MoDTC（ジアルキルジチオカルバミン酸モリブデン：一般的には摩擦に伴う化学反応によって MoS₂ を生成して摩擦摩耗を抑制するため前述の分類に従うと「極圧剤」に近いが、摩擦を低減する効果が高いため「摩擦調整剤」と呼ばれることが多い。）の併用効果を MTM 試験による結果が示されている。それによると、限定された条件下ではあるものの、複数添加剤の使用によりさらなる摩擦低減効果の発現が確認されている。しかしながら、そのメカニズムはほぼ分かっていないと言ってよい。

そもそも通常の潤滑油には複数の添加剤が配合されており、数多くの摩擦試験を経て最適化が図られている。MoDTC に関しても、硫黄系添加剤を併用すると MoS₂ の形成が促進され、より高い摩擦低減効果が得られることは周知の事実である。しかしながら、このような反応膜の形成（この場合は MoS₂）に着目するのではなく、「吸着」現象に基づく柔らかい境界潤滑層の形成に及ぼす複数添加剤の併用の影響に関して調査した例はほとんどない。一方、エンジンピストン等摺動部位のさらなる摩擦低減には、このような柔らかい境界潤滑層に着目し、その形成メカニズムを把握した上で最適化を図る必要がある。

2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、本研究では、NR、FM-AFM、QCM-D、ATR-IR 等の分析手法を多角的に活用することにより、複数添加剤併用時の固液界面における吸着層形成状態の解明を目指す。また、形成された吸着層に対してコロイドプローブ AFM による凝着力測定および摩擦試験を行い、そのナノトライボロジー特性の把握を行う。最終的に、複数添加剤併用時に形成される吸着層の役割を構造、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。以上をまとめ、本研究における具体的な研究目標として、次の 3 つを掲げることとした。

<研究目標①> 複数添加剤併用時に形成される吸着層の構造同定とその形態カテゴライズ

<研究目標②> コロイドプローブ AFM による吸着層のナノトライボロジー特性の把握

<研究目標③> 上記結果に基づく最適な添加剤の組み合わせとその境界潤滑層構造の提示

複数添加剤併用時の吸着層構造にはさまざまなパターンが考えられる。本研究では、申請者が有する界面分析手法を駆使してその構造を明らかにするとともに、添加剤の種類に応じてその形態をカテゴライズする（研究目標①）。また、形成された吸着層の微視的摩擦特性をコロイドプローブ AFM によって調査し、①でカテゴライズした形態情報と関連付ける（研究目標②）。最後に、摩擦低減効果を最大限に発揮し得る境界潤滑層のあり方について検証し、最適な添加剤の組み合わせとその設計指針の提示を目指す（研究目標③）。

3. 研究の方法

本研究では、さまざまな *in-situ* 界面分析手法を多角的に活用することにより、複数添加剤併用時の固液界面における吸着層形成状態の解明を目指す。同時に、形成された吸着層のナノトライボロジー特性をコロイドプローブ AFM によって計測し、界面構造との関連を調査する。以下に、再度研究目標と具体的なアプローチ手法を明確にしておく。

<研究目標①> 複数添加剤併用時に形成される吸着層の構造同定とその形態カテゴライズ

NR、FM-AFM、QCM-D、ATR-IR 等の各種分析手法を駆使することにより、複数添加剤併用時における吸着層構造を明らかにする。その際、静的な状態（未摺動状態）と摺動状態における吸着層構造の変化も調査すべく、それぞれの分析手法に「潤滑油自動添加機構」および「摺動機構」を組み込み、トライボロジーユースに向けた高度化を図る。分析結果から各種添加剤併用時の構造を同定し、その形態を分類分け（カテゴライズ）する。

<研究目標②> コロイドプローブ AFM による吸着層のナノトライボロジー特性の把握

コロイドプローブ AFM を用いて、複数添加剤併用時に形成される吸着層のナノトライボロジー特性（摩擦係数、摩耗量）の計測を行う。その際、特定の領域のみプレスクラッチ試験を施すことによって「未摺動領域」と「摺動領域」を設け、その両領域においてトライボロジー特性を取得する。

<研究目標③> 上記結果に基づく最適な添加剤の組み合わせとその境界潤滑層構造の提示

①によって同定した吸着層構造と②で計測したナノトライボロジー特性を突き合わせ、層構造の形態とトライボロジー特性を関連付けた新しい「トライボロジーマップ」を創成する。最終的に、低摩擦摺動を実現しうる最適な添加剤の組み合わせとその吸着層構造を提示する。

4. 研究成果

(1) トライボロジーユースに特化した固液界面分析手法の確立

本研究では、中性子反射率法（NR）、周波数変調式原子間力顕微鏡法（FM-AFM）、全反射式赤外分光法（ATR-IR）、水晶振動子微量天秤法（QCM-D）等の固液界面分析手法をトライボロジーユースに改良・展開することで、摺動界面に形成される境界潤滑層の構造および形成プロセスの把握を試みた。本研究によって得られた主な成果を以下に示す。

①摺動機構付き NR および ATR-IR による添加剤吸着層の形成プロセスの把握

摺動環境下における添加剤吸着層の形成・剥離プロセスを把握するために、NR 用および ATR-IR 用の摺動機構付きサンプルホルダーを製作した。これより、NR プロファイルでは摩擦前後で変化がないにも関わらず、ATR-IR プロファイルでは摩擦をするごとに吸着層が剥がされ、シグナル強度が一時的に下がることが分かった。これは、NR では固液界面近傍における添加剤濃縮層（物理吸着層）の形成状態に対応し、ATR-IR では化学吸着層の量に対応するためであると言える。ATR-IR プロファイルにおいて添加剤吸着層の修復過程が見られるが、修復時には最初の吸着層形成時より短時間で表面に再吸着することが示唆された。

②トライボロジー界面の *in-situ* 分析手法の確立

表 1 にトライボロジーユースにおける NR と FM-AFM の特徴比較を示す。このように各種界面分析手法を適切な仕様に相補的に用いれば、固液界面に形成される添加剤吸着層の構造および形成プロセスの定量的な把握が可能であることが分かった。なお、本分析手法の有効性は実用コーティング材および実用添加剤でも確認済みであり、例えば、DLC においても脂肪酸が表面に吸着していることが確認できた。

表 1 トライボロジー研究のための NR および FM-AFM の特徴

	NR	FM-AFM
Thickness resolution	◎A-level	◎A-level
Spatial resolution	×mm-level	◎nm-level
Information	Averaged	Local
Density profile	○Absolute	△Relative
Elemental analysis	○Possible (if you use d-material)	×Impossible
Others	<ul style="list-style-type: none"> ×Necessary for neutron facility ○Non-destructive ○Not necessary for high technique ×Necessary for super-flat surface ×Necessary for d-material ◎Easy for environmental control (pressure, temperature etc.) 	<ul style="list-style-type: none"> ◎Possible in lab ×Destructive △Necessary for high technique ○Not necessary for flat surface ○Not necessary for material marking ×Difficult for environmental control

(2) 固液界面分析に基づくエンジンオイル用添加剤の最適化

(1) で確立した界面分析手法を用いてエンジンオイル用添加剤の最適化を図ることにより、更なる低摩擦摺動を実現する添加剤の組み合わせや配合を検討した。特に、エンジン中で極圧剤として一般的に使用されているモリブデンジチオカルバメート (MoDTC) に無灰摩擦低減剤 (OFM) を加えて併用する試みに着目し、併用時に形成される境界潤滑層の構造および力学特性を調査した。本研究によって得られた主な成果を以下に示す。

(1) 併用時の界面構造の把握

OFMの代表的なモデルとしてパルミチン酸を用い、NRおよびATR-IR解析を行った。ここで、基板には銅被膜を成膜したシリコン基材を用いた。NR解析の結果、MoDTCとOFMを混合すると時間に応じて表面近傍でのOFM濃度が徐々に濃くなることが分かった。にもかかわらず、ATR-IRの結果より、MoDTCとOFMを混合するとOFM単体使用時には見られたCOO(Cu) (脂肪酸銅)のピークが全く見られなくなることが分かった。これより、MoDTCとOFMの併用時には化学吸着とは異なる形態で厚く密度の高い境界潤滑層が形成されることが示唆された。

(2) 併用時のナノトライボロジー特性

銅基板上でOFMおよびMoDTCを単体で使用した場合と併用した場合のコロイドプローブAFMによる表面プロファイル像を図1に示す。領域Aは1時間210MPaの面圧で擦った箇所、領域Bは各面圧で摩擦試験を行った箇所、領域Cは最後に観察を行った箇所を指す。これより、併用時には何らかの厚い境界潤滑層が形成されることが分かった。また、MoDTC単体使用時に見られた摩擦による表面の隆起は併用時のほうが抑制されることが分かった。XPS分析の結果、これは摩擦による MoS_2 の生成に対応しており、併用するとその生成量が少なくなることを確認した。

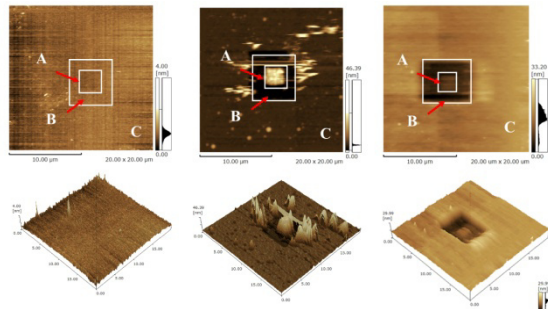


図1 コロイドプローブAFMによる表面プロファイル像
(左:OFMのみ、中央:MoDTCのみ、右:併用時)

最後に、各領域Bで計測した摩擦係数結果を図2に示す。これより、MoDTCおよびOFM併用時に全荷重域において低い摩擦係数が得られることが見て取れる。構造解析の結果と併せると、これまで摩擦を下げるメカニズムとして理解されてきた MoS_2 の生成量が抑制されるにもかかわらず低い摩擦係数結果が得られるのは厚く密度の高い境界潤滑層の形成に依るものと考えられることができる。

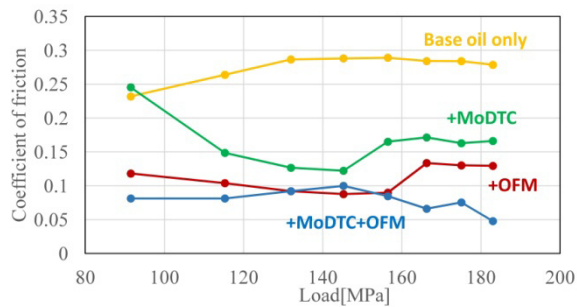


図2 コロイドプローブAFMで測定した摩擦係数

以上一連の実験により、厚くサステイナブルな境界潤滑層の形成が摩擦係数の低減には極めて重要であり、極圧剤と油性剤の併用系では単体使用時とは異なる形態の境界潤滑層が形成され、これまで以上の摩擦係数の低減が期待できる可能性を示した。この厚く密度の高い境界潤滑層がどのような化学構造および形態となっているのかに関しては疑問が残るものの、実摺動系における更なる摩擦低減への新規的なアプローチとして極圧剤と油性剤の併用が有効であることを界面構造および力学特性の両者から証明することができたと言える。現在、さまざまな機器で同様となる極圧剤と油性剤の併用が検討されており、そのさきがけとなる実験結果の創出に成功したことから、今後、本研究の結果に即した添加剤の併用事例はますます増えるであろうことが期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 Masayuki Maeda, Yuto Sasaki, Takashi Matsuoka, Hiroshi Komiya, Masahiro Hino	4. 巻 1
2. 論文標題 Growth of Adsorbed Additive Layer for Further Friction Reduction	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Lubrication Science	6. 最初と最後の頁 1-8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/ls.1420	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 Tomoko Hirayama, Ryota Kawamura, Keita Fujino, Takashi Matsuoka, Hiroshi Komiya, Hiroshi Onishi	4. 巻 33
2. 論文標題 Cross-Sectional Imaging of Boundary Lubrication Layer Formed by Fatty Acid by Means of Frequency-Modulation Atomic Force Microscopy	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 10492-10500
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.langmuir.7b02528	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6件（うち招待講演 2件／うち国際学会 6件）

1. 発表者名 Naohiro Kikuchi, Tomoko Hirayama, Hidetoshi Sakamoto, Takashi Matsuoka, Ko Onodera, Honami Watanabe, Takehisa Sato
2. 発表標題 Interfacial Structure and Nanotribological Property of Adsorption Layer Formed by Polyacrylate Type Friction Modifiers Having Poorly-Oil-Soluble Units
3. 学会等名 STLE Tribology Frontiers（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuto Sasaki, Tomoko Hirayama, Takashi Matsuoka, Hidetoshi Sakamoto, Toshiro Emura, Shintaro Kusahara
2. 発表標題 Friction Reduction Effect by the Combination Use of MoDTC and Organic Friction Modifiers
3. 学会等名 STLE Tribology Frontiers（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Naohiro Kikuchi, Tomoko Hirayama, Hidetoshi Sakamoto, Takashi Matsuoka
2. 発表標題 Friction Reduction by the Combination Use of MoDTC and Organic Friction Modifier (Part 1: Interfacial Structure Analyzed by NR and ATR-IR)
3. 学会等名 BALTTTRIB2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yuto Sasaki, Tomoko Hirayama, Hidetoshi Sakamoto, Takashi Matsuoka
2. 発表標題 Friction Reduction by the Combination Use of MoDTC and Organic Friction Modifier (Part 2: Nanotribological Property Measured by Colloidal Probe AFM)
3. 学会等名 BALTTTRIB (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Tomoko Hirayama
2. 発表標題 In-Situ Analysis and Evaluation of Adsorbed Additive Layer for Boundary Lubrication
3. 学会等名 ECOTRIB2017 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Tomoko Hirayama
2. 発表標題 In-Situ Analysis for Adsorbed Additive Layer on Metal Substrate and Its Nanotribological Properties
3. 学会等名 6th World Tribology Congress 2017 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017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
--	---------------------------	-----------------------	----