

令和 4 年 6 月 29 日現在

機関番号：51501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04159

研究課題名(和文)ハイブリッド構造を有する超低摩擦摺動システムの創製

研究課題名(英文)Development of ultra-low friction sliding system with hybrid structure

研究代表者

上條 利夫(Kamijo, Toshio)

鶴岡工業高等専門学校・その他部局等・教授

研究者番号：00588337

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：摺動基板の一方にテクスチャリングを施し、その表面にイオン液体型濃厚ポリマーブラシ(ILPB)を修飾したハイブリッド構造を有する基板と平滑な表面とを組み合わせた超低摩擦摺動システムの開発を試みた。その結果、ガラス基板に蒸着したアルミニウム基板の陽極酸化によって得られたポーラスアルミナのテクスチャ基板に表面開始リビングラジカル重合にてILPBを修飾したハイブリッド構造と平滑ガラス表面の摺動面にて、5Nの荷重条件下において、実験的にマクロスケールで摩擦係数 <0.001 の超低摩擦特性が発現する挙動が確認された。ハイブリッド構造が低摩擦摺動システムとして有用であることを示すことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、摺動基板に表面をパターンニングするテクスチャリング技術とイオン液体型濃厚ポリマーブラシ(ILPB)の表面修飾技術を組み合わせたハイブリッド構造が平滑な表面と組み合わせることで超低摩擦摺動システムになることを示すことができた。ここで得られた成果は、他のこれまでのテクスチャリングのみや表面修飾のみでアプローチしてきた技術に対しても応用でき、摺動面の低摩擦化の実現が可能となり、エネルギーロスを減らす有用な低摩擦技術に供するものと期待できる。

研究成果の概要(英文)： We have developed an ultra-low friction sliding system by combining a smooth surface with a substrate having a hybrid structure in which one of the sliding substrates is textured and its surface is modified with an ionic liquid-type polymer brush (ILPB). The results showed an experimental macroscale coefficient of friction (<0.001) under a loading condition of 5 N. It was demonstrated that the hybrid surface is useful as a low-friction sliding system.

研究分野：分析化学，材料化学，トライボロジー

キーワード：イオン液体 ポリマーブラシ トライボロジー 陽極酸化アルミナ テクスチャ 低摩擦

1. 研究開始当初の背景

摩擦による機械的エネルギー損失はGDPの3%以上、金額にしておよそ16兆円に及ぶとされ、この損失を低減させる研究開発は国家レベルで取り組まれている極めて重要な研究課題である。低摩擦材料に関する研究報告として、表面開始リビングラジカル重合 (SILRP) の手法を用い、分子鎖長の揃ったポリマーブラシが高密度 ($0.1 \text{ polymer chain} / \text{nm}^2$ 以上) に配列する表面において超低摩擦性 (摩擦係数 $\sim 10^{-4}$) を示すことがAFMを用いたマイクロスケールの測定において実証されてきた [Adv. Polymer Sci. 2006, Macromolecules 2012 など]。一方、マクロスケールの摩擦試験機で濃厚ブラシ表面間における測定の報告がなされてはいるものの、その摩擦係数は $\sim 10^{-2}$ にとどまっており、マイクロスケールで観測されたポリマーブラシの低摩擦特性のポテンシャルを活かせていない現状にある。

申請者は、実用的なスケールの測定において、これまでにイオン液体型濃厚ポリマーブラシ (ILPB) と未処理シリカ球 (最大高低粗さ $R_z = 220 \text{ nm}$) を用いたボールオンプレート型往復摺動摩擦試験機によるマクロ測定を行い、既報のブラシ面/ブラシ面の場合と同等の低摩擦 (摩擦係数 $\sim 10^{-2}$) が得られることを見出した。しかし、シリカ球を用いた場合では、繰り返し数回でその低摩擦特性が失われた。更なる低摩擦発現に向け、シリカ表面の粗さに着目し、既報 [R. G. Horn ら, J. Phys. Chem. 1988] の作製方法に従い、溶融したシリカを吹いて作製したシリカ薄膜をUV樹脂を介してシリカ球に接着した超平滑シリカ球 (最大高低粗さ $R_z = 2.4 \text{ nm}$, $R_a = 0.311$) をILPB (膨潤時のブラシ長: ca. 50 nm) 対向面に用いることによって、極めて低い摩擦係数 (10^{-3} オーダー) が得られること、荷重 10 N 、往復摺動 4000 回の摩擦試験においてもその低摩擦係数が保たれることを確認した。

一方、摺動面のトライボロジー特性改善の手法として、表面に微細な凹凸を加工する表面テクスチャリングが注目を集めており [佐々木, トライボロジスト 2015, 2016]、現在、シームレスなスケールにおいて支配的となるトライボロジー現象をナノ・マイクロ・マクロスケールといった階層に捉え、それぞれの効果発現の最適化をはかることで低摩擦化を目指すマルチスケール・テクスチャリングの概念の提唱がなされ研究が進められているが、マルチスケールに組み合わせる技術が確立されておらず、そのほとんどは各スケールのテクスチャリング技術と表面修飾の組み合わせに留まっており、マルチスケールとして総合的な理解するまでには至っていないという現状にある。

2. 研究の目的

本研究では、平滑対向面に表面修飾 (有機) とテクスチャリング材料 (無機) を複合したハイブリッド構造を用いた摺動システム (図1) を開発することとする。具体的にはまずテクスチャ材料の有効面積を制御し、表面状態の異なるテクスチャ基板を作製し、そのテクスチャ基板にILPB コーティングした材料 (ハイブリッド構造) と平滑材料との摩擦試験測定によって、テクスチャ基板の表面状態の違いによる摩擦特性に与える影響について検証し、市販の摩擦試験装置にて 10^{-3} 以下の超低摩擦摺動表面システムの開発を目指す。

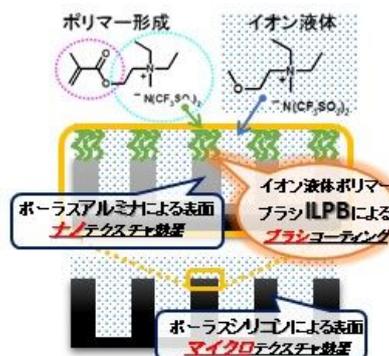


図1 ハイブリッド (ILPB, テクスチャ) 構造を有するイオン液体中での超低摩擦摺動システムの概略図

3. 研究の方法

本研究では主に表面粗さの影響を避けるために、洗浄したガラス基板を蒸着装置 (VTS-350M/X ULVAC 製) により Al を蒸着した基板を用い、異なる定電圧下で陽極酸化処理を施すことで細孔径・空隙率・有効面積の異なるテクスチャ基板となる陽極酸化ポーラスアルミナ (PAA) を作製することを試みた。表面状態の違いについて電解放出型走査型電子顕微鏡を用いて評価した。この表面状態の異なるテクスチャ基板である PAA にシランカップリング反応によって開始剤を付加し、イオン液体モノマーを原子移動ラジカル重合によって ILPB を重合した。Al 単体基板, PAA に ILPB を修飾したハイブリッド表面材料 (PAA-ILPB) について、相手材には作製したガラス薄膜を、潤滑剤には DEME-TFSI を用いて市販の摩擦試験装置 TRIBOGEAR TYPE: 38 (新東科学株式会社製) にて摩擦係数を調べた。その結果に基づき、最適なテクスチャ構造となる PAA と ILPB を修飾したハイブリッド表面材料の最適化を図り、超低摩擦摺動システムの開発を進めた。

4. 研究成果

印加電圧を 40 V, 60 V, 90 V に作製した PAA をリン酸エッチング処理した後, その表面を走査型電子顕微鏡にて評価した結果を図 2 に示す。印加電圧の増加に伴い, 細孔径が大きくなっていることが確認できた。得られた画像を image J にて解析した結果, PAA(40 V), PAA(60 V), PAA(90 V) における細孔径は, それぞれ 15 nm, 22 nm, 24 nm, 空隙率は, それぞれ 11 %, 9.0 %, 6.0 %, 有効面積は, それぞれ 89 %, 91 %, 94 % となり, 印加電圧によって異なる ILPB を付与させるためのテクスチャ基板を作製することができた。

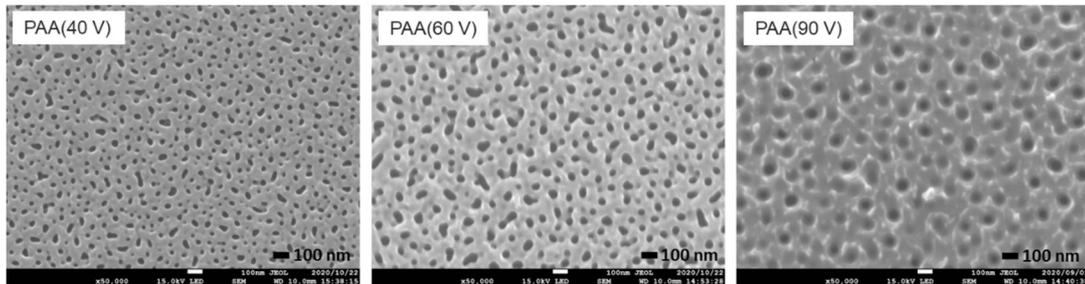


図 2 異なる電圧で作製した陽極酸化ポラスアルミナ (PAA) の SEM 画像

図 3 にイオン液体 DEME-TFSI を用いて 3N の条件下にて AI 蒸着板, AI 蒸着板に ILPB を修飾した AI-ILPB, 作製したテクスチャ基板である PAA に ILPB を修飾した PAA (40 V)-ILPB, PAA(60 V)-ILPB, PAA(90 V)-ILPB と平滑ガラス表面との摩擦試験結果を示す。AI 蒸着板単体の摩擦試験結果をみると, 速度が 50 mm/s から 30 mm/s にかけて摩擦係数が減少し, 30 mm/s から 0.5 mm/s にかけて摩擦係数が増加した。この挙動は, 流体潤滑領域から, 表面の一部が接触する混合潤滑領域に移行していることを示しており, AI 蒸着板とガラス薄膜表面では, 速い速度から表面接触に入ることがわかる。同様の条件で, AI-ILPB は 50 mm/s から 10 mm/s にかけて摩擦係数が減少, 10 mm/s から 0.5 mm/s にかけて摩擦係数が増加することから, 50 mm/s から 10 mm/s にかけて流体潤滑領域, 10 mm/s から 0.5 mm/s にかけて混合潤滑領域に移行していることがわかる。AI 単体に ILPB を付与することで, 50 mm/s から 10 mm/s にかけて摩擦係数が 2 桁減少する大きな摩擦特性改善効果が得られた。これは, AI に ILPB をグラフトすることによって, 50 mm/s から 10 mm/s にかけて, ILPB の超低摩擦特性が発現したことを示唆する。また, 相手材にガラス薄膜を用いることで, 既報に匹敵する極めて小さい摩擦係数が実現できた。

ILPB 単体に対する PAA と ILPB のハイブリッド表面の効果について, まず PAA(40 V)-ILPB の摩擦試験結果に注目すると, 速度減少に伴い, 50 mm/s から 1.0 mm/s にかけて摩擦係数が減少し, 1.0 mm/s から摩擦係数の増加が確認された。これはストライベック曲線と形状を比較すると, 全速度範囲で流体潤滑領域に属していることがわかる。その摩擦係数は全速度範囲で 10^{-3} オーダーを維持した。AI-ILPB の摩擦試験結果と比較すると, AI-ILPB が流体潤滑領域を示す速度範囲は 50 mm/s から 10 mm/s にかけてであるのに対し, PAA(40 V)-ILPB では 50 mm/s から 1.0 mm/s と, 低速度領域において流体潤滑領域の拡大が確認された。この結果から, PAA と ILPB の複合化は摩擦特性を改善しているといえる。PAA と ILPB のハイブリッド表面により発現する摩擦特性のメカニズムは明らかではないが, PAA の細孔内に潤滑剤が入り込むことで, PAA-ILPB 複合材料内に保持される潤滑剤の量が, ILPB 単体よりも多くなり, 潤滑膜の形成が維持されるため(潤滑剤保持効果)と考えている。PAA の有効面積の違いによる潤滑特性への寄与について, PAA(60 V)-ILPB および PAA(90 V)-ILPB の摩擦試験結果と比較すると, PAA(90 V)-ILPB は, 速度を遅くしていくに従い, 50 mm/s から 5.0 mm/s にかけて摩擦係数が減少し, 5.0 mm/s から 0.5 mm/s にかけて摩擦係数が増加することから, 50 mm/s から 5.0 mm/s にかけて流体潤滑領域, 5.0 mm/s から 0.5 mm/s にかけて混合潤滑領域に属するといえる。摩擦係数は, 50 mm/s から 5.0 mm/s にかけては PAA(40 V)-ILPB および PAA(60 V)-ILPB と同様, ほぼ同じ挙動を示した。しかしながら, 5.0 mm/s から 0.5 mm/s の速度範囲にかけては, 摩擦係数が増大していき, 10^{-1} オーダーにまで達した。PAA(40 V)-ILPB, PAA(60 V)-ILPB と同様に, 混合潤滑領域へのシフトが ILPB 単体よりも低速度側に位置していることから, 低摩擦領域の拡大が確認できた。しかしながら, PAA(40

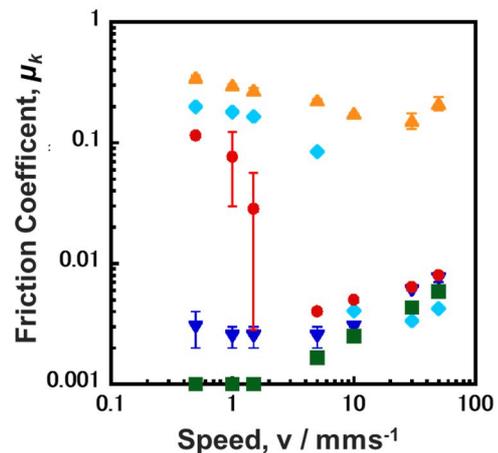


図 3 摩擦係数の速度依存性 AI 蒸着板 (), AI-ILPB (), PAA (40 V)-ILPB (), PAA(60 V)-ILPB (), PAA(90 V)-ILPB ()

V)-ILPB ,PAA(60 V)-ILPB と比較して摩擦係数に大きな変化は得られなかった。一方 ,PAA(60 V)-ILPB では、速度を遅くするに従い、50 mm/s から 0.5 mm/s にかけて摩擦係数が減少していることから、全速度域で流体潤滑領域を維持していることがわかる。その摩擦係数は、50 mm/s から 5.0 mm/s にかけては PAA(40 V)-ILPB とほぼ同じ挙動を示すが、5.0 mm/s から 0.5 mm/s にかけては、PAA(60 V)-ILPB は、PAA(40 V)-ILPB の摩擦係数が半分以下になった。ILPB の基板を PAA にすることによる効果として予測していたことは、相手材との接触面積が少なくなるために面圧が増大するため低摩擦特性が発現する速度領域が低速度側へシフトすることである。しかし、摩擦係数にも変化が見られたことから、実際の摩擦試験結果は、低速度側へのシフトだけでなく摩擦特性への寄与も得られたといえる。PAA(40 V)-ILPB よりも PAA(60 V)-ILPB のほうが小さい摩擦係数を示しながら流体潤滑領域を維持したことから、PAA(60 V)-ILPB は低速度でより薄い膜厚を形成しつつ、2 面間が接触しない摺動状態であることが示唆された。

以上の結果をまとめると、PAA-ILPB ハイブリッド構造は ILPB 単体以上の低摩擦特性を示すが、その摩擦特性は、PAA のわずかな有効面積の変化により大きく異なるといえる。有効面積は PAA(40 V) < PAA(60 V) < PAA(90 V) の順に大きくなるため、PAA 内部に保持される潤滑剤の量は PAA(40 V) > PAA(60 V) > PAA(90 V) となっていると予想される。しかしながら、摩擦特性は PAA(90 V) < PAA(40 V) < PAA(60 V) の順で改善されており、潤滑剤の保持量によらないことがわかる。つまり、PAA-ILPB 複合材料に保持される潤滑剤の量が増えることだけでなく、相手材と接触する有効面積が小さくなりすぎないこと、すなわちテクスチャ基板となる PAA と ILPB との最適な組み合わせが存在することが明らかになった。

図 3 で観測された最も低摩擦特性を示した PAA(60 V)-ILPB における混合潤滑領域を確認するため、更なる高荷重条件下 (5 N) にて測定した。その結果を図 4 に示す。50 mm/s から 1.0 mm/s にかけて摩擦係数が減少し、0.5 mm/s から摩擦係数の増加が確認された。これは荷重が増加したことにより、3N 条件下では保持されていた潤滑油が不足し、表面同士の部分的な接触が始まったためと考えられる。最も摩擦係数が低い 1.0 mm/s における摩擦試験の摺動試験の結果を確認すると、摩擦係数が $< 10^{-3}$ である結果が確認された。この結果は、PAA テクスチャ基板と ILPB を組み合わせたハイブリッド構造が、使用条件に合わせて最適化することによって、超低摩擦特性を発現させることが可能であることを示唆する。一方、実用的な利用を考え、繰り返し耐久性の評価にて、ILPB の重合度を増やした基板にて測定した結果、0.001 オーダーで 10000 回以上繰り返し低摩擦特性が維持されることも明らかとなった。

本研究にて、PAA テクスチャ基板と ILPB を組み合わせた低摩擦摺動システムを開発し、その有用性を示すことができた。

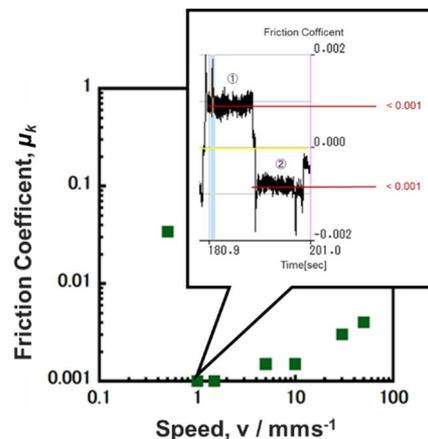


図 4 5N 条件下における PAA(60 V)-ILPB の摩擦係数の速度依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Toshio KAMIJO, Hiroyuki ARAFUNE, Saika HONMA, Ryo SATO, Takashi MORINAGA, Takaya SATO
2. 発表標題 Development of a super low friction sliding system based on ionic liquid type polymer brushes combined with molecularly smooth surface materials
3. 学会等名 第30回日本MRS年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Reita SHOJI, Toshio KAMIJO, Hiroyuki ARAFUNE, Saika HONMA, Takashi MORINAGA, Takaya SATO
2. 発表標題 ナノ粒子とイオン液体の複合化による潤滑性能の改善
3. 学会等名 第30回日本MRS年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Chisa ITO, Toshio KAMIJO, Hiroyuki ARAFUNE, Saika HONMA, Takashi MORINAGA, Takaya SATO
2. 発表標題 Development of the low friction material using Porous Anodized Alumina- Concentrated Polymer Brushes Composite
3. 学会等名 第30回日本MRS年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 伊藤 千紗, 上條 利夫, 荒船 博之, 本間 彩夏, 森永 隆志, 佐藤 貴哉
2. 発表標題 ナノポーラスアルミナと濃厚ポリマーブラシを組み合わせた超低摩擦材料の開発
3. 学会等名 令和2年度日本表面真空学会東北・北海道支部学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 上條 利夫
2. 発表標題 社会実装に向けたイオンブラシを用いた高機能コーティング技術の開発
3. 学会等名 トライボロジー応用へのアクセラ
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 上條利夫, 阿部真衣, 荒船博之, 森永隆志, 佐藤貴哉
2. 発表標題 イオン液体を用いたマイクロテクスチャ鉄摺動表面におけるトライボロジー効果
3. 学会等名 第29回日本MRS年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊藤千紗, 上條利夫, 荒船博之, 本間彩夏, 森永隆志, 佐藤貴哉
2. 発表標題 Development of low friction materials using anodized porous alumina with concentrated polymer brushes
3. 学会等名 第29回日本MRS年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊藤千紗, 上條利夫, 荒船博之, 本間彩夏, 森永隆志, 佐藤貴哉
2. 発表標題 濃厚ポリマーブラシを形成させた陽極酸化ポーラスアルミナを用いた低摩擦材料の開発
3. 学会等名 化学系学協会東北大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊藤千紗, 上條利夫, 荒船博之, 本間彩夏, 森永隆志, 佐藤貴哉
2. 発表標題 陽極酸化ポラスアルミナを用いた低摩擦材料の開発
3. 学会等名 平成30年度日本表面真空学会東北・北海道支部学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Toshio Kamijo, Hiroyuki Arafune, Takashi Morinaga, Takaya Sato
2. 発表標題 A low friction sliding system based on ionic liquid type polymer brushes combined with molecularly smooth sheets
3. 学会等名 ICKEM2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Toshio Kamijo, Hiroyuki Arafune, Takashi Morinaga, Takaya Sato
2. 発表標題 Development of the low friction sliding system using ionic liquid polymer brush
3. 学会等名 Polymer Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2020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
---------------------------	-----------------------	----

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