

令和 5 年 6 月 21 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02057

研究課題名（和文）SEM摩擦界面観察法による酸化グラフェンおよびMoDTCの潤滑メカニズム解明

研究課題名（英文）Analysis of tribological mechanisms of graphene oxide and MoDTC by the SEM friction interface observation method

研究代表者

木之下 博（Kinoshita, Hiroshi）

兵庫県立大学・工学研究科・教授

研究者番号：50362760

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,000,000円

研究成果の概要（和文）：我々は電子透過膜とマイクロトライボメーターを用いて走査電子顕微鏡（SEM）で摩擦界面をその場観察する装置を世界に先駆けて実現した。本研究では、電子透過膜に吸着させた酸化グラフェンとSUJ2球との摩擦界面を観察した。摩擦前には酸化グラフェンはまばらに吸着していたが、摩擦によってほとんどの場所が酸化グラフェンで覆われた。これは摩擦によって多層で吸着した酸化グラフェンが引き延ばされたためと思われる。また潤滑油中でもSEMで摩擦界面が観察でき、摩擦界面には多数潤滑油が残存していることがわかった。ただ、潤滑油は電子線照射の影響が大きく、間欠的な観察によってトライボフィルムらしきものの形成が確認できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで全くSEMで観察できていなかった酸化グラフェン摩擦界面を観察できた。摩擦後に酸化グラフェンが引き延ばされることは初めての発見で、今後のナノ材料を用いた摩擦研究に非常に意義のある結果であると思われる。さらに潤滑油中の摩擦界面もSEMで観察できた。驚くべきことに、潤滑油中でも摩擦界面を観察でき、メニスカスや潤滑油があるところでも相手表面が観察できることなどがわかった。潤滑油中の摩擦は観察手段が限られるが、1つ観察手段が増えたこととなる。これらの観察によって、摩擦・摩耗を下げることができれば低炭素社会に寄与できることとなる。

研究成果の概要（英文）：We have developed the first device for in-situ observation of frictional interfaces with a scanning electron microscope (SEM) using an electron transparent film and a micro-tribometer. In this study, a friction interface between SUJ2 ball and graphene oxide adsorbed on an electron transparent film were investigated. Graphene oxide was sparsely adsorbed on the electron transparent film. After the friction, most of the surface of the electron transparent film was covered with graphene oxide. This is thought to be due to the stretching of graphene oxide adsorbed in multiple layers by friction. In addition, the friction interface in a lubricating oil was observed by SEM even, and it was found that an amount of lubricating oil remained at the friction interface. However, lubricating oil is greatly affected by electron beam irradiation, and intermittent observation confirmed the formation of a tribofilm-like substance.

研究分野：トライボロジー

キーワード：摩擦界面 その場観察 SEM 酸化グラフェン

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

摩擦界面は、数百 MPa から GPa オーダーの高圧、せん断力が生じ、これらによって摩擦界面では力学的変形のみならず、物理・化学反応が生じる。特に水や潤滑油、グリースには性能を向上のため数々の添加剤が含まれているが、添加剤の反応によって薄膜(トライボフィルム)形成などが生じ、摩擦界面はさらに複雑な反応場になっている。これらトライボ現象はサブマイクロオーダーのマイクロな現象である。しかも、刻一刻と状態が変化する動的な現象でもある。だが、摩擦界面での現象の理解は非常に困難である。マイクロ現象のその場観察方法がないのが大きな原因である。トライボ研究・開発が進まない理由でもある。これまでも摩擦界面観察について試みられてきた。しかし透明材料を用いた通常の光学顕微鏡では分解能が全く不足し、干渉を用いた方法では縦分解能は nm レベルを達成できるが、横方向の分解能は十分でない。また通常の走査電子顕微鏡(SEM)では摩擦面の斜め上からのみの観察になり、透過電子顕微鏡(TEM)では真横からのみで情報が限られる。また TEM では潤滑油中の観察は難しく、摩擦材料も限定され、非常に高価な TEM を具備する研究機関・大学・企業も限られる。マルチスケール、動的観察可能な SEM で摩擦界面の真上からの観察が、マクロな摩擦界面全体からマイクロな極微部分の現象の観察が可能で最適である。しかし実現されていなかった。

### 2. 研究の目的

このような中で本研究代表者らは電子透過膜とマイクロトライボメーターを用い、SEM で摩擦界面を真上からその場観察する方法を開発した。本研究では、酸化グラフェン分散水あるいは分散潤滑油、さらにモリブデンジチオカーバメート (MoDTC) 分散油の境界潤滑での摩擦界面をその場観察することを試み、ブラックボックスと言えるこれらの潤滑メカニズムの解明を目指した。

### 3. 研究の方法

図1に摩擦界面その場 SEM 観法の概要を示している。摩擦基板に電子透過膜( $\text{Si}_3\text{N}_4$  などの 5nm-500nm の薄膜)を用い、それを摩擦球で摩擦する。摩擦球の反対側から、電子線は入射して電子透過薄膜を透過し、球表面で二次電子が発生する。これら二次電子は電子透過薄膜を再び透過して SEM の二次電子検出器に到達する。すなわち電子線は電子透過膜の影響をほとんど受けず、摩擦界面の球表面、および電子透過膜の付着物を観察できる。また二次電子のみならず、反射電子や特性 X 線も SEM の改造なしに検出されるので、SEM の機能をほとんど使用できる。ただ極薄な電子透過膜が破壊されないように荷重は 100mN 程度に制限される。そのためマイクロトライボメーターを用いている。最初、開発した装置の摩擦と荷重測定は、原子間力顕微鏡(AFM)と同様に、カンチレバーの曲げとねじれをレーザーの光を用いて検出していた。カンチレバーのサイズ(ワイヤーの直径)を適切に調整することで  $\mu\text{N}$ - $\text{mN}$  荷重レベルの摩擦が可能となる。しかし、光路の調整などが非常に困難であり、実験回数が限られていた。そこで、本研究で、二重板バネにひずみゲージを取り付け、二重板バネのひずみから摩擦力、荷重を測定できるシステムに変更した。このシステムによって、実験が非常に簡便になり、多くの実験を行えるようになった。このようなシステムでも 1mN 以下の荷重でも十分な分解能で実験できる。図2は二重板バネを用いたときのマイクロトライボメーターで、下図が全体を、上図は SEM 内に導入したときの写真を示している。電子透過膜を拡張機構付き PZT で移動させ、摩擦走査、荷重調整している。電子透過膜が電子ビームの真下に来るようにセッティングし、摩擦界面を観察できるようにしている。

### 4. 研究成果

潤滑油に分散させた酸化グラフェンを摩擦界面に塗布し、SUJ2 球で摩擦させて摩擦界面を観察した。このとき酸化グラフェンは分散剤で修飾し、酸素官能基にアルキル基が結合するようにして極性を下げている。酸化グラフェンをポリ  $\alpha$  オレフィン(PAO)に 1mass%分散させたものを

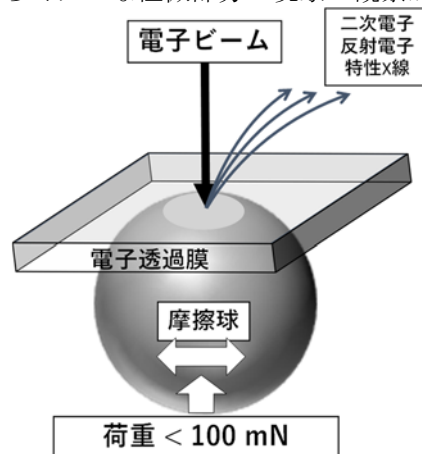


図1 摩擦界面その場 SEM 観法の概要

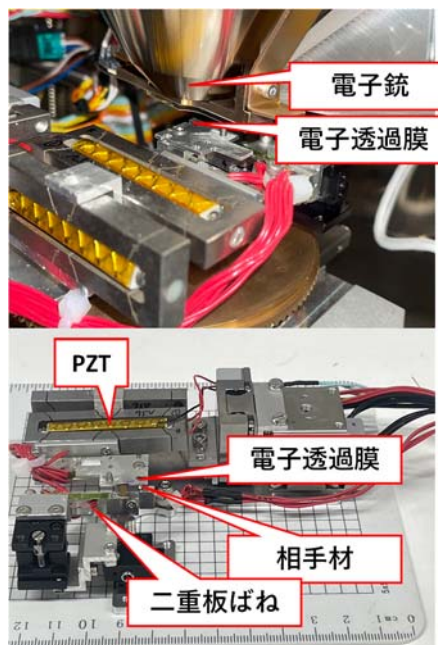


図2 摩擦界面その場 SEM 観察装置の写真

用いた。

このような酸化グラフェン分散 PAO を用いて光学顕微鏡で摩擦界面を観察したときは、酸化グラフェンが凝集体となっていたときは明瞭に観察できた。しかしながら SEM 観察では、ほとんど酸化グラフェンが観察できなかった。これは SEM 観察では二次電子の強弱がコントラストになるが、酸化グラフェンと周りの PAO はほとんどが炭素で構成され二次電子の発生確率があまり変わらず、しかも密度もあまり変化が無いと思われ、それゆえ PAO 中の酸化グラフェンを観察するのが困難であったと思われ、酸化グラフェンが非常に多数凝集したもののしか観察できなかった。

そこで酸化グラフェン分散水を電子透過膜に滴下し、乾燥させたのちにその表面を摩擦し、摩擦界面を観察した。図 3 はその時の SEM 像を示している。摩擦球として直径 1mm の SUJ2 球を用いている。電子透過膜側から電子線を照射し、その裏側に酸化グラフェンが吸着しており、その表面に SUJ2 球が接触していることとなる。図 3(a)は約 50 回摩擦したときの SEM 像である。薄い酸化グラフェンが明瞭に観察できている。中央の若干右側に暗くなっているところがあるが、それは SUJ2 球に形成された炭素のトライボフィルムが酸化グラフェンに接触して摩擦しているものである。摩擦を繰り返すと明るく結像されている酸化グラフェンの部分が徐々に増加している。これは電子透過膜に吸着している酸化グラフェンが単層ではなく、複数層で吸着しているものが摩擦によって押し広げられているために生じたと思われる。また図 3(c)の約 5000 回摩擦後にはほぼ摩擦面が酸化グラフェンで覆われているが、白丸で囲んだところは SUJ2 球が接触しているところであり、SUJ2 球上に形成された炭素膜が減少して点状になっていた。

またヘルツの接触理論から接触半径は数  $\mu\text{m}$  と計算されたが、接触面積はそれよりもはるかに大きかった。これは薄い電子透過膜が湾曲し、接触面積が増大したと思われる。有限要素解析でもどのような結果が得られたので、面圧を上げるにはある程度小さな球かあるいは先端が尖ったピンを用いる必要があることがわかった。液中の酸化グラフェンを明瞭に観察するためには密度の小さなものあるいは、さらに倍率を上げて電子透過膜表面付近の酸化グラフェンを見つけて観察する必要があると思われる。

また潤滑油中の摩擦界面が SEM でどのように結像されるか調べた。PAO を直径 1mm の SUJ2 球に塗布し、それを電子透過膜に接触摩擦させた。図 4 はその結果を示している。上図は摩擦界面の SEM 像であり、光学顕微鏡でみられるようなメニスカスが結像されている。また PAO 中も電子線は透過し、電子透過膜に接触していない SUJ2 表面を結像できている。ただ減衰があり、PAO の厚みがある中心から離れた場所では、厚さに応じてだんだんと不明瞭になっていった。まるで光学顕微鏡で摩擦界面を見た時と同じような像が結像されている。ただ PAO の膜厚が薄くなるとチャージアップもしやすくある程度、明るく結像されていた。

また図 4 の下 3 つのグラフは EDS の line プロファイル測定したときのもので、上から電子線の加速電圧が 10kV、15kV、30kV のものとなっている。PAO からの炭素のシグナルと SUJ2 からの鉄のシグナルが強く観察でき、それらをプロットしている。また 2 つの縦の直線の内側が電

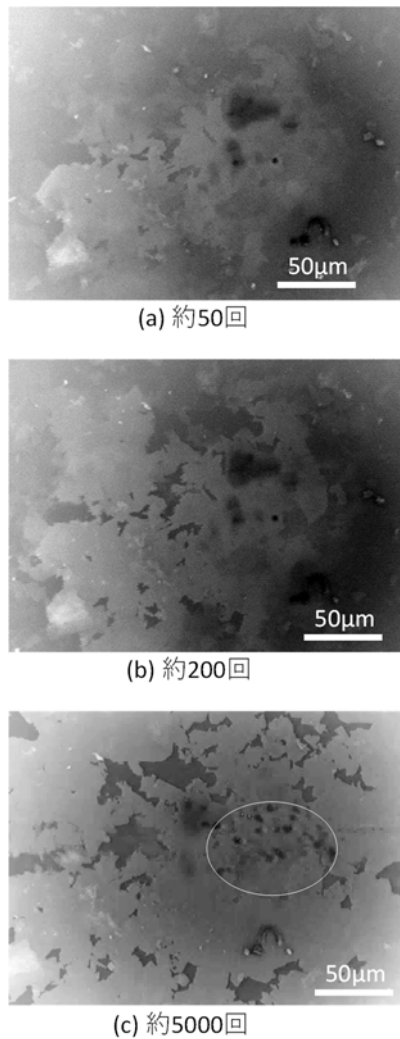


図 3 電子透過膜に酸化グラフェンを吸着させたときの摩擦界面その場 SEM 観察像[1]

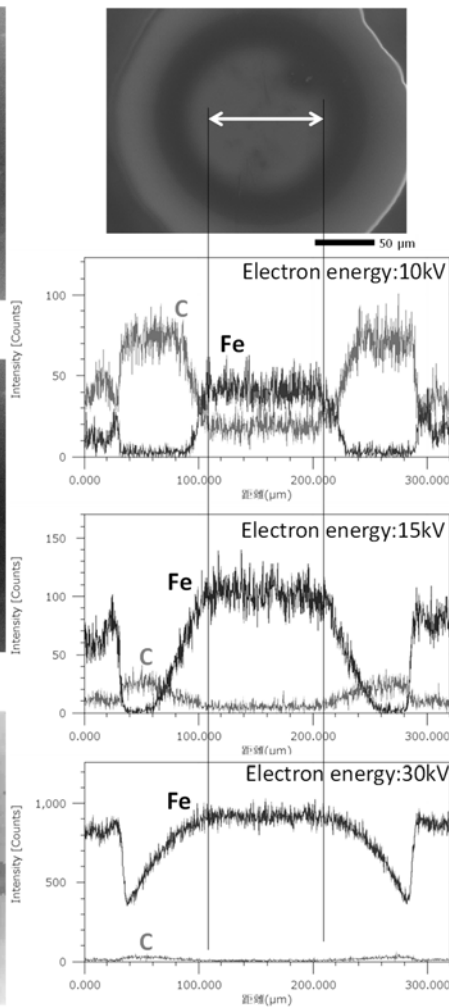


図 4 PAO 塗布 SUJ2 球の摩擦界面その場 SEM 観察像[2]

子透過膜と SUJ2 球が接触しているとき領域と思われる。10kV のものを見ると接触部分でも炭素のシグナルが観察できている。これは接触部分でも PAO が掃き出されずにある程度残存しているためと思われる。また接触部以外でも鉄のシグナルが観察できるが、その強度は接触部分よりも弱くなっている。これは PAO によって特性 X 線のシグナルが弱められたためと思われる。また接触中心から離れたところで鉄のシグナルが増加しているが、これは PAO が無いところで PAO の減衰が無いためと思われる。おおむね、鉄と炭素のシグナルは強弱が反転したような形になっており、鉄のシグナルが PAO で減衰させられていることがよくわかる。さらに電子線の加速電圧を上げていくと、SUJ2 からのシグナルが増加している。

また、電子透過膜および PAO の有無での SEM 像の結像について調べた。図 5 は電子透過膜および PAO の有無での SEM 像の見え方を、それぞれ比較したものである。直径 1mm の SUJ2 球を用いて、その表面に PAO を滴下し、電子透過膜を接触させている。耐水ペーパーで SUJ2 表面に傷をつけて、表面形状が認識しやすいようしている。図 5(a)は電子透過膜を通さないでそのまま観察したもので、傷がついた表面が観察されている。さらに図 5(b)は電子透過膜を通して電子透過膜と球の乾燥状態での摩擦界面を観察したものである。同様に傷のついた表面が明瞭に観察されており、若干電二次電子の強度は落ちるが、電子透過膜の影響は見られない。さらに図 5(c)は摩擦界面に PAO が存在しているときに観察したものである。各像の黒点は SUJ2 球表面のほぼ同じ位置を明示している。図 5(c)を見ると、図 5(b)では全体的に明瞭に表面形状が観察できているに対して、傷の谷部分や、像の右上など所々で暗く結合され不明瞭な像となっている。これらの部分は電子透過膜と SUJ2 球表面の間が大きく、PAO が多く存在している場所と思われる。それゆえ、先ほど述べたように、PAO によって電子が阻害され、検出強度が落ちるためと思われる。反対に図 5(c)の最も明るい部分が接触部分で、PAO 中であっても PAO が薄く明瞭に結像されていると思われる。このように PAO によって電子が阻害されるために、PAO が薄いところは明瞭に結像され、PAO が厚いところは不明瞭に結像される。

このように PAO 中であっても摩擦界面を観察することが可能であることが示された。しかし PAO の場合、電子線の影響によって非常に影響を受けることがわかった。図 6 は摩擦実験後に傷をつけた SUJ2 球の表面を洗浄して PAO を取り除き、SEM で観察したものである。洗浄後であっても、摩擦界面から離れたところで堆積物が確認された。この堆積物は SEM 中の真空環境で摩擦しても、電子線を照射しなければ確認されず、電子線の影響と思われる。また摩擦界面の PAO が薄いところはその影響が小さいが、周りの PAO が厚いところでは PAO が変質し堆積したと思われる。あるいは摩擦界面で生じた PAO 変質物質が摩擦でその周りに掃き出された可能性もある。実際に摩擦中では凝着力が非常に大きくなることもあり、この堆積物が影響しているものと思われる。

そのため、PAO に ZnDTP や MoDTC を分散させて摩擦実験を行ったが、電子線を照射し続けて観察する方法では、PAO が変質して、ZnDTP や MoDTC のトライボフィルムの形成を確認するのは困難であった。そこで電子線の影響を抑えるために、間欠的に摩擦中に SEM 観察することをおこなった。そうするとトライボフィルムらしきものが形成されているのが確認できた。ただ現在まで、明瞭に形成されているかの確認は取れておらず、今後は電子線の影響を抑えて摩擦実験を行う必要がある。

[1]木之下・松本:電子透過膜を用いた SEM による摩擦界面 のその場観察 -ナノ材料の摩擦 -. トライボロジー会議 2022 春 東京 (2022).

[2] 木之下・松本:電子透過膜を用いた PAO 中の境界潤滑摩擦界面の SEM によるその場観察, トライボロジー会議 2021 秋 松江 (2021).

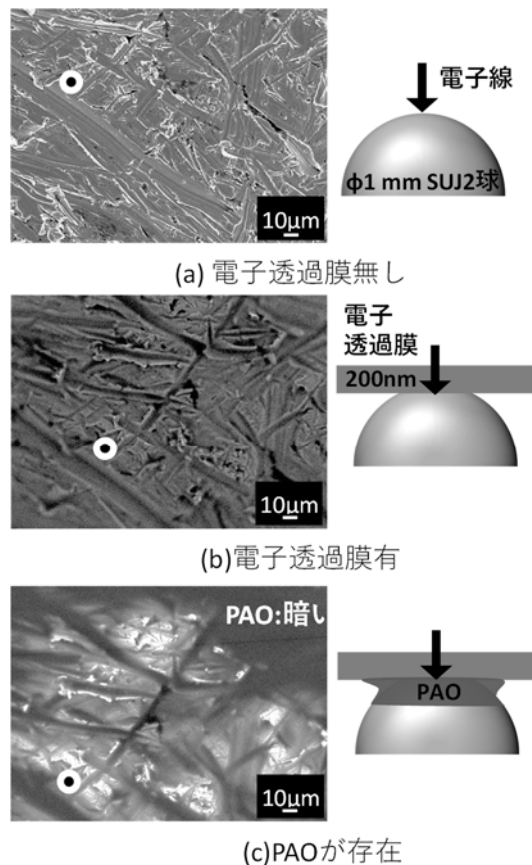


図 5 電子透過膜および PAO 有無での SEM 像[2]

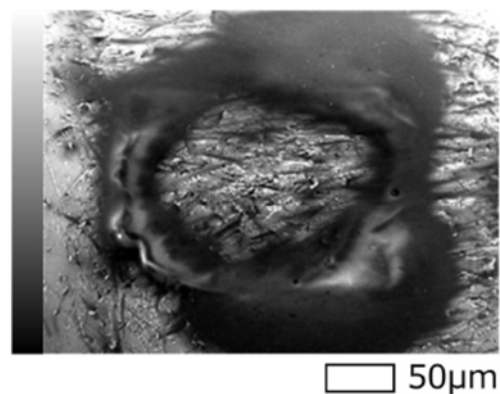


図 6 PAO 塗布 SUJ2 球の摩擦後の SEM 像

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 岡本龍弥、岡本龍弥、岡本龍弥、岡本龍弥
2. 発表標題 ミリニュートン荷重の摩擦によるZnDTPと MoDTCの混在潤滑油でのトライボフィル ム生成メカニズムの解明
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 木之下博、松本直浩
2. 発表標題 電子透過膜を用いたSEMによる摩擦界面 のその場観察 -ナノ材料の摩擦 -
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 木之下博, 松本直浩
2. 発表標題 酸化グラフェンの摩擦特性について凝集体としての視点から
3. 学会等名 トライボケミストリー研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岡本龍弥, 木之下博
2. 発表標題 光学顕微鏡を用いた摩擦界面その場観察可能なマイクロトライボロジー試験法に関する研究
3. 学会等名 関西潤滑懇談会 7月例会 ポスター発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岡本龍弥, 木之下博, 松本直浩, 菅野孝一
2. 発表標題 ミリニュートン荷重領域における摩擦中のナノ材料凝集体の変形およびトライボフィルム形成の光学顕微鏡観察
3. 学会等名 トライボロジー会議2021 秋 松江
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 奥田涼太, 木之下博
2. 発表標題 酸化グラフェンの摩擦界面侵入挙動の摩擦球側からのその場観察
3. 学会等名 関西潤滑懇談会 7月例会 ポスター発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木之下博, 平井悠太郎, 松本直浩
2. 発表標題 酸化グラフェン凝集体の低摩擦潤滑油添加剤への適応 - 摩擦材料依存性に関する研究
3. 学会等名 トライボロジー会議2021 春 東京
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松本直浩, 梶田憲志, 前田樹大, 小幡晃平, 木之下博
2. 発表標題 木材細胞中での銅系粒子の合成と摩擦利用
3. 学会等名 トライボロジー会議2021 春 東京
4. 発表年 2021年



1. 発表者名 木之下博, 松本直浩
2. 発表標題 電子透過膜を用いたPA0中の境界潤滑摩擦界面のSEMによるその場観察
3. 学会等名 トライボロジー会議2021 秋 松江
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 榎見浩平, 中山美聖, 木之下博, 松本直浩
2. 発表標題 酸化グラフェン凝集体の低摩擦潤滑油添加剤への適応2 -分散条件による潤滑状態への影響
3. 学会等名 トライボロジー会議2021 秋 松江
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木之下博, 柴田真範, 松本直浩
2. 発表標題 酸化グラフェンの摩擦界面への侵入挙動のその場観察(1) -分散水中でのくさび効果-
3. 学会等名 トライボロジー会議2020秋別府
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 平井悠太郎, 木之下博, 松本直浩
2. 発表標題 酸化グラフェンの摩擦界面への侵入挙動のその場観察(2) -分散PA0中での分散方法による相違-
3. 学会等名 トライボロジー会議2020秋別府
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
研究 分担 者	松本 直浩  (Matsumoto Naohiro)  (80843987)	兵庫県立大学・工学研究科・准教授   (24506)	

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