

令和 6 年 6 月 26 日現在

機関番号：13401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K03831

研究課題名（和文）油中酸化物の吸着力・せん断抵抗の直接測定と潤滑摩耗メカニズムの解明

研究課題名（英文）Direct measurement of the adsorption force and shear resistance of oxides in oil and elucidation of the wear mechanism under lubrication

研究代表者

本田 知己（Honda, Tomomi）

福井大学・学術研究院工学系部門・教授

研究者番号：80251982

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：潤滑油は使用とともに劣化し、本来の機能が失われるだけでなく、機械や装置の故障や不調の原因となる。特に、酸化された潤滑油は油中で不溶性で粘着性のある重合物を形成し、摺動面の焼き付きや損傷の原因となる。本研究では、酸化を模擬した潤滑油を作製し、原子間力顕微鏡を用いて潤滑油酸化物の固体表面への吸着物の大きさと吸着物の摩擦特性を調べた。その結果、酸化度の高い試料油ほど、試料表面での吸着物の増加や重合により吸着力や吸着量が増加した。また、試料表面に吸着した酸化物はある量までは脂肪酸のような挙動を示すことが明らかになった。それでも酸化物が過度に増加すると摩擦係数が高くなるという結果となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

トライボロジーの研究分野において、油潤滑下での摩耗機構と摩耗の起点となる油の酸化との因果関係について、その根源まで遡ることによるメカニズムの解明は行われてこなかった。また、機械設備の故障を未然に防ぐためには、摩擦摩耗の起点となる潤滑油の劣化、特に酸化進行メカニズムと酸化した油分子の摩擦面への吸着メカニズムの解明が鍵となる。これに対して、油の酸化物が固体表面に付着するメカニズムやその付着力およびせん断強度が摩擦抵抗の増大や摩耗に及ぼす影響を提示できた。さらに、分子動力学シミュレーションを用いて粘性係数の解析を行い、分子の極性の有無による比較を行い、摩擦・力学的特性の評価を行えることを示した。

研究成果の概要（英文）：Lubricating oil deteriorates with use, it not only loses its functions but also causes breakdowns and malfunctions of machine and equipment. In particular, it is lubricating oil that has been oxidized forms insoluble and sticky polymerized products in the oil, which cause sticking and damage to sliding surfaces. In this study, lubricating oils that have been simulated oxidized were prepared, and the size of the adsorbate of the lubricating oil oxides to solid surfaces and the frictional properties of the adsorbate were investigated using an atomic force microscope. As a result, the adsorption force and amount of the sample oil with a higher degree of oxidation increased due to the increase or polymerization of the adsorbate on the sample surface. It was also clarified that the oxide adsorbed on the sample surface behaved like fatty acids up to a certain amount. Still an excessive increase in oxide resulted in a higher friction coefficient.

研究分野：トライボロジー

キーワード：メンテナンストライボロジー 油中酸化物 吸着力直接測定 吸着シミュレーション 潤滑摩耗

1. 研究開始当初の背景

日本プラントメンテナンス協会により、機械における「問題の形態」の 49.3%が摩耗であり、「問題の原因」の 44.8%が潤滑油の劣化やメンテナンス不良であることが示されている。機械の中を流れる潤滑油中の劣化物は狭心症や心筋梗塞の原因となる血液中のコレステロールと置き換えて考えることができ、機械設備の故障を未然に防ぐためには、摩擦摩耗の起点となる潤滑油の劣化、特に酸化進行メカニズムと酸化した油分子の摩擦面への吸着メカニズムの解明が鍵となる。故障の根本原因を排除または許容レベルに維持するためには、当然のことながら、故障の根本原因つまり潤滑油酸化劣化機構や酸化物吸着機構を知り、その作用機構を理解した上で、根本原因を事前に除去もしくは無害化することが必要である。しかし、トライボロジーの研究分野において、油潤滑下での摩耗機構と摩耗の起点となる油の酸化との因果関係について、その根源まで遡ることによるメカニズムの解明は行われてこなかった。

潤滑油の劣化は、基油や添加剤の酸化、水や摩耗粉の混入による汚損の二つに大別できる。酸化は油に不溶性の重合物を形成し、潤滑油の物理的・化学的性質を変化させる。この不溶性の重合物がしゅう動面の固着や損傷を引き起こすと言われているが、これらの作用機構は明らかにされていない。とりわけ、油の酸化物が固体表面に付着するメカニズムやその付着力およびせん断強度が摩擦抵抗の増大や摩耗に及ぼす影響は全く明らかにされていない。それにもかかわらず、関連する教科書にはあたかも見てきたかのようなモデル図が描かれ、その説明が盲目的に信じられてきた。

2. 研究の目的

「潤滑油酸化劣化機構」、「酸化物吸着と潤滑摩耗機構」の二つの「学術的問い」に対して、実験解析と数値解析から研究することで、油潤滑下での摩擦摩耗の起点となる酸化物吸着について、その源流まで遡ってメカニズムを考察し、実験・分析とシミュレーションの両面から科学的根拠とトライボ志向設計モデルを提示することを目的とする。

3. 研究の方法

【研究開始当初の研究計画・方法】

2021年度：潤滑油の酸化劣化メカニズムの解明と油中酸化物の吸着挙動解析（本田）

- a. 実機での潤滑油酸化劣化形態と模擬酸化油との比較と整合性評価を行う。
- b. 申請設備である「水晶振動子測定システム」を用いて、金属表面への酸化物の吸着量を精密に測定し、酸化度と吸着物質量との関係を明らかにする。
- c. 周波数変調原子間力顕微鏡により、酸化物吸着挙動を直接観察する。

2022年度：油中酸化物の吸着力・せん断抵抗の直接測定と分子動力学シミュレーション

- a. 原子間力顕微鏡を活用したコロイドプローブ法により、種類と量を変化させた酸化物の吸着力およびせん断抵抗を直接測定する。（本田）
- b. 分子動力学を用いた数値解析により、酸化物の吸着とせん断をシミュレーションし、実験解析と比較することで、吸着メカニズムを定量的に明らかにする。（福島）

2023年度：油潤滑下しゅう動面の摩耗メカニズムの解明

- a. 模擬酸化油を用いた潤滑摩耗試験により、しゅう動面の摩擦抵抗と摩耗状態に影響を与える因子（酸化物の種類、吸着量、吸着力、など）を明らかにする。（本田）
- b. 実験により明らかにした摩耗メカニズムを、分子動力学を用いたシミュレーションにより理論的に裏付ける。（福島）

4. 研究成果

4.1 油中酸化物の吸着力・せん断抵抗の直接測定

4.1.1 吸着量測定

試料表面の酸化物の吸着量を調べるために水晶振動子マイクロバランス(QCM：Quartz Crystal Microbalance)を用いた。試験条件を Table 1 示す。水晶振動子は基本周波数が 9 MHz、Ti 表面に Fe₂O₃ を成膜したものをを用いた。測定温度は 20 °C とし測定中は溶液を入れたビーカーを恒温槽に設置することで 20 ± 0.1 °C の精度で温度管理を行った。試料セルには酸化物が堆積することを避けるためにディップ型を用いた。酸化油の

Table 1 Test conditions of QCM

Material of electrode	Fe ₂ O ₃
Resonant frequency, MHz	9
Diameter of electrode, mm	5
Temperature, °C	20 ± 0.1

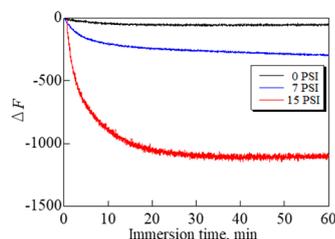


Fig.1 Frequency change of oxidized oil

吸着量測定結果を Fig.1 に示す. 7 PSI は 300 Hz 程減少したところで平衡に達し, 15 PSI は 1100 Hz 程減少したところで平衡に達した. この結果から酸化度の増加に伴い表面に吸着する量が増加することがわかった. また, 15 PSI では吸着初期にかけて急激に表面に吸着した. この現象は極性基を伏せ持つ摩擦調整剤にみられることが多いため, 15 PSI の吸着挙動は摩擦調整剤と類似していると考えられる.

4.1.2 試料油中の酸化物の質量分析

自動酸化反応によって高分子化した酸化物は分子量が増加することがわかっている. そこで, 質量分析を行うために大気圧イオン化飛行時間質量分析計 (日本電子: JMS-T100LP) を用いた. また, 質量分析を行うには測定対象物をイオン化させる必要がある. そこで, 高極性の化合物を測定する際に多く用いられる ESI-MS 法 (Electrospray ionization-mass spectrometry) によって質量分析を行った. 分析にはイオン化効率を高めるためにメタノールで希釈したトリフルオロ酢酸ナトリウムを用いた. 試験結果を Fig.2 に示す. メタノールのみの試験結果から質量電化比 m/z が 447 付近で最も大きいピークとなったため, そこを基準ピークとし, これを 100% として, 他のピークの強度を基準ピークに対する百分率で表した. この分析方法では, イオン化する際に分子イオンが開裂することから, 得られた試験結果は対象物質そのものの分子量分布を示してはいないが, m/z の分子イオンピークから最大の分子量を判断することができる. 分子イオンピークは酸化度の増加に伴い変化しなかった. このことから, 酸化初期から酸化物は高分子化し m/z が大きくなったのではないかと考えられる.

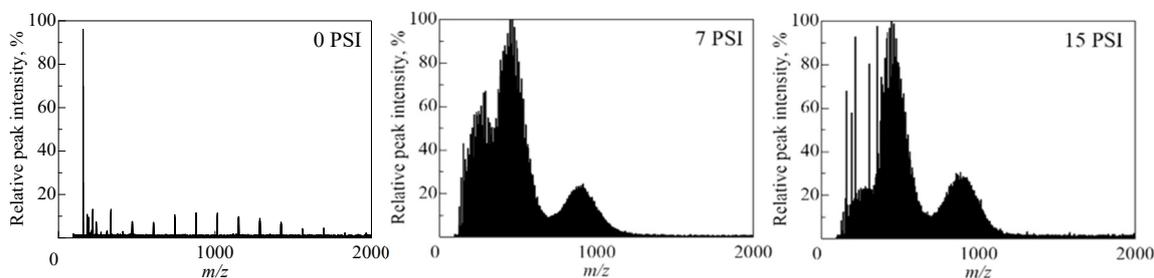


Fig.2 ESI-MS spectrum of oxidized oil

4.1.3 ナノスケール摩擦試験

4.1.3.1 試験装置および供試材料

吸着力の測定およびせん断抵抗の測定には原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscope) を用いた. 本研究では吸着力の測定にはフォースカーブモード, せん断抵抗の測定および表面観察には LFM (Lateral Force Microscope) モードを使用した. 試料基板としてシリコンウェハを用い, その上に 100 nm 程度の厚さの鉄スパッタ膜を成膜したものを用いた. また, カンチレバーのばね定数は 20–22 N/m で先端に直径 8 μm の SiO_2 粒子が付いている.

4.1.3.2 吸着力測定

吸着力の算出には坂東橋らの手法を参考にして算出した⁽¹⁾. 酸化度の異なる試料油における吸着力の面圧依存性を Fig.3 に示す. 酸化度の増加とともに吸着力が増加した. また, 7 PSI と 15 PSI では荷重の増加に伴い吸着力が増加した. QCM の吸着量測定において 15 PSI の吸着量は 7 PSI と比較して 3 倍程大きな値であったが, 吸着力測定においても 15 PSI は 7 PSI と比較して 2 倍以上大きな値であった. 以上のことから, 酸化が進行した潤滑油では油中の酸化物量の増加とともに試料表面に高密度な吸着膜を形成したことによって強い吸着力を生じたと考えられる.

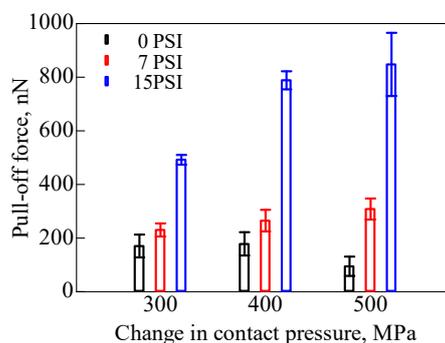


Fig.3 Relation between change in contact pressure and pull-off force

4.1.3.3 水平力測定

水平力の測定および試料表面の高さ像を取得するために AFM の LFM モードによって試験を行った. 試験条件を表 2 に示す. $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ の領域を走査速度 2 $\mu\text{m}/\text{s}$ で 20 分間走査した後, $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ の領域で走査し試料表面の観察を行った. また, 試験前後に取得した摩擦像から $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ の領域の平均の摩擦係数と水平力を算出した. 300 MPa, 500 MPa における試験前後の高さ像の一例を Fig.4 に示す. また, 面圧の変化に伴う 20 分間走査

後の摩擦係数を Fig.5 に示す。

300 MPa では走査を行った領域内の平均高さは領域外の平均高さと比較して 0 PSI が約 0.5 nm, 7 PSI が約 0.3 nm, 高さに差がみられたが, 15 PSI ではあまり差がみられなかった。これは酸化物が表面に吸着し高密度な分子膜を形成したためだと考えられる。

500 MPa では 0 PSI が約 1.5nm, 7 PSI が約 0.8 nm, 15 PSI が約 0.5nm と平均高さの違いが確認された。これは酸化物量が増加し表面に強固な分子膜を形成したためと考えられる。しかし, 500 MPa の走査後に 15 PSI では $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ の領域付近に堆積物が確認された。これは高分子化した酸化物が摩擦の繰り返しによって摩擦面外に押出され表面に付着していると考えられる。

摩擦係数は面圧の増加とともに低くなった。また各面圧で比較すると, 300 MPa と 400 MPa では試験前後ともに酸化度の増加に伴い摩擦係数は低くなったが, 500 MPa は 7 PSI より 15 PSI の方が高くなった。本研究では摩擦係数の算出を水平力 F_L , 吸着力 F_P , 押し付け力 F_N を用いて, 次式で表している。

$$\mu = \frac{F_L}{F_P + F_N} \quad (1)$$

式(1)より, 水平力が増加しても吸着力が支配的であるとき, 摩擦係数は低くなる場合があるが, 500 MPa では 15 PSI の水平力が顕著に増加したため, 摩擦係数が 7 PSI よりも高くなったと考えられる。

4.1.4 まとめ

増加した酸化物の吸着力は酸化度の増加に伴い増加した。また 15 PSI では面圧の増加に伴い吸着力が増加した。この要因として試料表面の吸着形態の違いが考えられる。Song らは極性が異なるポリマー添加剤を用いて中性子反射率法で表面に形成された吸着膜の厚さと密度を調査し, 極性が低い添加剤は表面に高密度な平坦化した分子膜で覆われ, 極性が高い添加剤は表面に分子同士が絡み合うループ構造などが生じ, 多重層を形成していたと報告している⁽²⁾。このことから, 7 PSI では脂肪酸と同様に極性の低い酸化物が試料表面に比較的高密度の膜を形成したと考えられ, その結果, 面圧が増加しても水平力が変化しなかったと推察される。しかし, 吸着速度が緩やかであったのは質量分析から異なる極性物質も存在し, 分子量が均一に統一されている脂肪酸のような吸着挙動を示すことができなかったためだと考えられる。15 PSI では極性の高い酸化物の生成量が多く, 比較的低密度の分子膜にループ構造をなした多重層を形成したと考えられる。そのため, Fig.4 の試験後のように除去された分子膜が表面に付着している様子が確認できたと推察される。

以上のことから, 7 PSI の酸化生成物は脂肪酸のように振る舞い, 摩擦を低減させる役割を果たし, 15 PSI の酸化生成物は粘性の増加から摩擦を増加させる性質を示すなど, 酸化した潤滑油は酸化度によって異なる吸着挙動を示し, それによって摩擦特性に影響を与えることがわかった。しかし, 実機環境下では今回の試験環境下と異なり, 潤滑油は自動酸化反応が不規則に進行しながら潤滑をしている。そのため酸化物がしゅう動面に均一にもしくは優先的に吸着するか不明である。

4.2 分子動力学シミュレーションによる粘性係数の解析

4.2.1 計算方法

Fig.6 に計算に用いた分子モデルを示す。Fig.6(a)はデカン($\text{C}_{10}\text{H}_{20}$)を, Fig.6(b)は極性を持つ分子としてオレイン酸($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$)をそれぞれ表す。黒は炭素原子, 白は水素原子, 赤は酸素原子を表している。分子の電荷には Restrained electrostatic potential (RESP)電荷を用い, Density Functional Theory に基づく電子状態計算で計算した。Fig.7 には本研究で使った計算系を示す。本研究では, 固体壁面のない Bulk 系と固体壁面がある系の 2 つを用いた。Fig.7(a)は固液界面を持たない Bulk 系である。分子 150 個で構成されており, この

Table 3 Test conditions of LFM mode

Contact pressure, MPa	300, 400, 500
Sliding velocity, $\mu\text{m/s}$	2
Test area, μm^2	1×1
Observation area, μm^2	4×4
Number of pixels	256×256
Friction test time, min	20
Temperature, $^{\circ}\text{C}$	20 ± 0.5

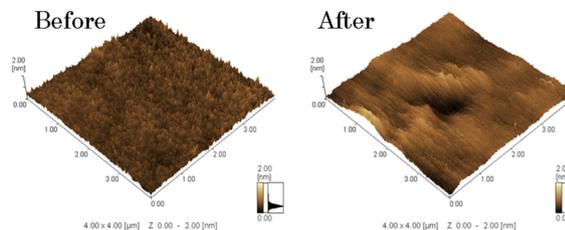


Fig.4 AFM topography before and after friction test(15 PSI 500 MPa)

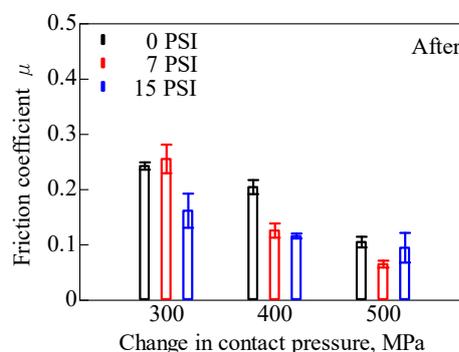


Fig.5 Relation between change in contact pressure and friction coefficient

系を用いて粘性係数を計算し、使用したポテンシャルの妥当性を確認した。また、Fig.7(b)を用いて固体壁面近傍の密度分布を求めた。本研究では電荷の異なる Graphite モデル及び Silica モデルの2つを用いた。系は1000個のデカンまたはオレイン酸で構成されており、緑色の原子は系内部の圧力を一定に保つ為に用いた仮想的な壁面である。相互作用は General Amber Force Field を用いて再現した。

Bulk の系における圧力は 0.1 MPa とし、温度は 300 K とした。粘性係数の計算方法として、まず、 $200 \times 200 \times 200 \text{ \AA}$ の立方体の系にデカン 150 個を配置し、圧力 10 MPa、温度 300K にして NVT アンサンブル(粒子数・体積・温度一定)を行い、系を緩和させる。その後圧力 0.1 MPa、温度 300 K にして NPT アンサンブル(粒子数・圧力・温度一定)を行い、これを交互に繰り返し系の体積が一定になるまで縮めた。オレイン酸の場合も同様にして計算を行った。系の体積が一定になった後、以下の式に従って剪断応力を計算し、剪断応力の自己相関関数を算出した。さらにその積分値から粘性係数を算出した。ここでは、式の詳細を割愛する。

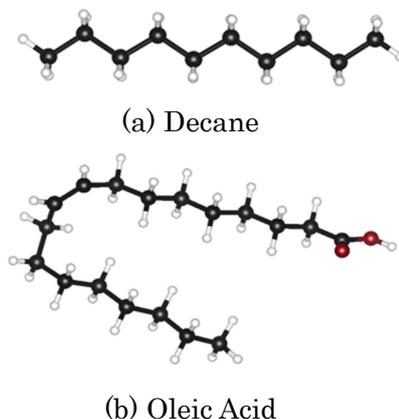


Fig.6 Molecular model of lubricants

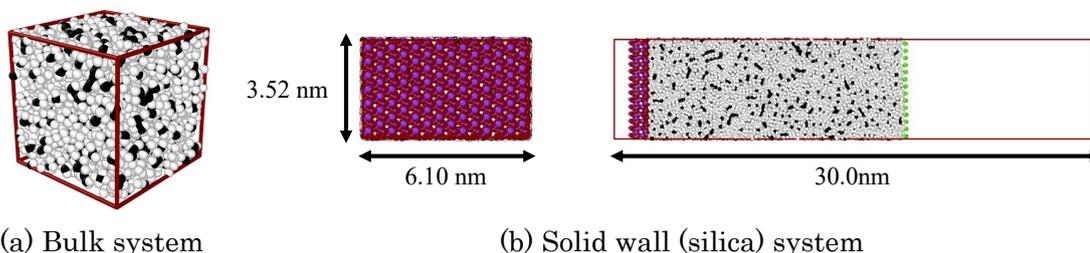


Fig.7 Simulation systems used in this study

4.2.2 結果および考察

最初にデカン粘性係数を計算する。デカンの粘性係数は $0.94 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ であり、実験で報告されている $0.84 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ とよく一致していた。一方、オレイン酸の粘性係数は $31.4 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。実験で報告されている $31.0 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ と良い一致を示していることがわかる。これにより、両者のポテンシャルが妥当であることが示された。Fig.8 にデカンとオレイン酸を混合した系における、オレイン酸の割合による粘性係数の変化を示す。横軸には全分子数のうち、オレイン酸が占める割合を示している。オレイン酸の分子数が増加するに従って粘性が増加しており、概ね線形に増加していることがわかる。次に、デカンおよびオレイン酸と SiO_2 の系における固体壁面に垂直な方向の密度分布を計算した。デカンの領域の密度は 0.7 g/cm^3 程度であり、実験値とよく一致した。一方、水と親水性の壁面との間に見られる液体分子が構造化した領域が見られず、オレイン酸の場合も同様に固体壁面近傍にピーク構造が見られなかった。

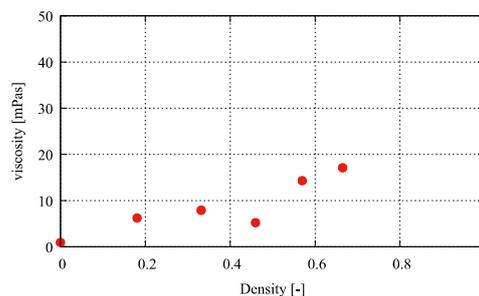


Fig.8 Viscosity as a function of the oleic acid density

4.2.3 まとめ

本研究では、分子動力学シミュレーションを用いて粘性係数の解析を行った結果、デカンおよびオレイン酸の粘性係数は実験値と良い一致を示し、ポテンシャルの妥当性を示した。また、 SiO_2 壁面上における密度分布はオレイン酸とデカンで違いが見られなかった。

参考文献

- (1) 板東橋 他：コロイドプローブ法による無灰摩擦調整剤の金属表面吸着力解析，トライボロジスト, 63, 10 (2018) 690-698.
- (2) Yuxi.S et al : Effects of Polarity of Polymers on Conformation and Lubricating Film Formation of adsorbed Films, Macromolecules, 56 (2023) 1954-1964.
- (3) Shaowei Li, Yuanzhe Li, Pengpeng Bai, Yonggang Meng, Yu Tian. Potential-Dependent Interfacial Frictional Behavior between Charged Microspheres and Gold in Aqueous Solutions. J. Phys. Chem. C 2022, 126, 9, 4555-4562.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 南立光一, 本田知己, 今智彦
2. 発表標題 油中酸化物の吸着力・せん断抵抗の直接測定
3. 学会等名 第20回 評価・診断に関するシンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 内藤雅之, 本田知己, 成田恵一
2. 発表標題 無灰摩擦調整剤の吸着および摩擦特性
3. 学会等名 第21回機素潤滑設計部門講演会 (MDT2022)
4. 発表年 2022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	福島 啓悟 (Fukushima Akinori) (50725322)	福井大学・学術研究院工学系部門・講師 (13401)	

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