

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 31 日現在

機関番号：11201
 研究種目：挑戦的萌芽研究
 研究期間：2010～2012
 課題番号：22656040
 研究課題名（和文） トライボロジー特性を向上する表面柔軟構造体の設計と評価解析
 研究課題名（英文）
 Design and evaluation of flexible boundary film that improve the tribological properties
 研究代表者
 南 一郎（MINAMI ICHIRO）
 岩手大学・工学部・准教授
 研究者番号：00183111

研究成果の概要（和文）：軽荷重の混合潤滑領域における潤滑剤のトライボロジー特性をラボ摩擦試験で評価・解析した。この領域では従来の摩擦モデルでは説明できない「潤滑剤の分子構造と機能の相関」が見られた。この現象はスチールの他にアルミニウム合金と耐摩耗コーティング材でも観察され、各材料に対し特有の分子構造が効果的であった。潤滑剤の分子構造と摩擦面の分析から接触領域で一時的に生じる潤滑剤の柔軟構造体がトライボロジー特性の向上に貢献すると考察した。

研究成果の概要（英文）：The tribological properties of lubricants under light-load mixed lubrication regime were evaluated by laboratory tribo-testers. A unique “structure – activity relation” was observed, not only for steel but also for aluminum alloy and for anti-wear coatings under these conditions. The effective friction modifiers for each material were also found to depend on the material. The lubrication mechanism based on time dependent flexible boundary film was discussed from the chemical properties of lubricants and analysis of the rubbed surface.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,400,000	0	1,400,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	510,000	3,610,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学 設計工学・機械機能要素・トライボロジー

キーワード：環境調和型潤滑剤，合成炭化水素油，耐摩耗剤，摩擦調整剤，表面分析，摩擦機構，トライボ化学，潤滑剤設計

1. 研究開始当初の背景

境界潤滑下では添加剤が摩擦面を改質して摩擦や摩耗を緩和する。穏和な混合潤滑領域では吸着型の添加剤が、厳しい条件では反応型の添加剤が有効である [H.A.Spikes: Lubrication Science, 9(3), 221-253 (1997)]. ところが摩擦条件が厳しくなると反応型の添

加剤は腐食摩耗を促進するので好ましくない。実用油ではこれを防ぐために清浄剤などを加えることがある。その結果、潤滑剤組成が複雑になるとともに環境負荷の高い物質が使われることもある。従前の研究では合成潤滑油に適する摩擦調整剤と耐摩耗剤の分子設計とその評価・解析を行った [I.Minami:

Lubrication Science, 19(2), 127-149 (2007).]. その過程で、特定の炭化水素油と摩擦調整剤の組み合わせで摩擦を顕著に下げることを見いだした。両者の分子構造を比較して、炭化水素基同士のチェーンマッチング [H.Okabe: ASLE Transactions, 24(4), 467-473 (1981).] の効果であると推定したが、この現象が繰り返し性よく観察される条件は限定的だった。これは炭化水素分子間に働く相互作用がファン・デル・ワールスカという弱い力なのでせん断に耐えられないと考察した。そこで分子設計を利用してより効果的な構造体を形成する前駆体モデルを評価/解析することとした。

2. 研究の目的

本研究は、混合潤滑から境界潤滑に至る広い領域で摩擦と摩耗を低減する保護膜を摩擦面上に形成する前駆体を分子設計し、その評価と解析を行うものである。そのキーポイントは分子間相互作用で摩擦面近傍の百～数百ナノメートルに摩擦面－バインダー分子－基油からなるフレキシブルな構造体を形成させて摩擦を緩和することである。分子間相互作用が可逆であることから、この構造体がせん断によって部分的に破壊しても自己修復可能であることも本設計の重要ポイントである。分子間相互作用で保護膜を形成しやすい前駆体分子の分子構造と適切な分子相互作用の強度を与える構造の分子を合成して評価・解析を行った。

3. 研究の方法

(1) 評価方法：四球式試験 (ASTM D 4172), ピン－Vブロック試験 (ASTM D 3233) 改良型試験 [I.Minami: Tribology Online, 2 (1), 40-43, 2007], SRV 式試験 (ASTM D 6425) によりトライボロジー特性を評価した。操作条件を表 1-3 に示した。

(2) 試料：潤滑油基油は工業製品として市販品を、摩擦調整剤は試薬として市販品および既知の方法で合成した。それらの構造式と略号を図 1 に示す。摩擦試験片の材料は市販品である。

表1 摩擦試験条件 (ASTM D 4172)

Operation parameters	Applied load, N	3.9E+02
	(Hertz contact stress, GPa)	3.4
	(Hertz deformation indentation, mm)	0.30
	Rotation, rpm	1.2E+03
	Sliding velocity, m·s ⁻¹	0.46
	Oil temperature, centigrade	75
	Test duration, minute	5 - 360
	Test ball	Material
Diameter, mm		12.7
Hardness, HRc		62
Surface roughness Ra, micro meters		0.040

表2 摩擦試験条件 (ASTM D 3233改良型)

Operation parameters	Applied load, N	1.0 × 10 ²
	Maximum contact stress, GPa	1.8 × 10 ⁻¹
	Hertzian contact width, mm	2.0 × 10 ⁻²
	Rotation of cylinder, rpm	145
	Sliding velocity, m s ⁻¹	4.8 × 10 ⁻²
	Oil temperature, °C	20-25
	Oil supply, mg s ⁻¹	0.5
	Test duration, min	120
Test cylinder	Material	SUJ2 (JIS)
	size, mm	6.35Φ × 32 L
Test block	Material	aluminum alloy
	size, mm	5.0 × 5.0 × 12.7

表3 摩擦試験条件 (ASTM D6425)

Operation parameters	Applied load, N	48
	Maximum contact stress, GPa	1.0 × 10 ⁻¹
	Hertzian contact width, μm	22
	Frequency, Hz	50
	Stroke, mm	1.0
	Oil temperature, °C	50
	Oil supply, mm ²	0.5
	Test duration, min	120
Test cylinder	Material	AISI52100 (steel)
	size, mm	φ15 × 22
Test block	Material (see Table 1)	DLC-coated steel
	size, mm	φ24 × 7.9

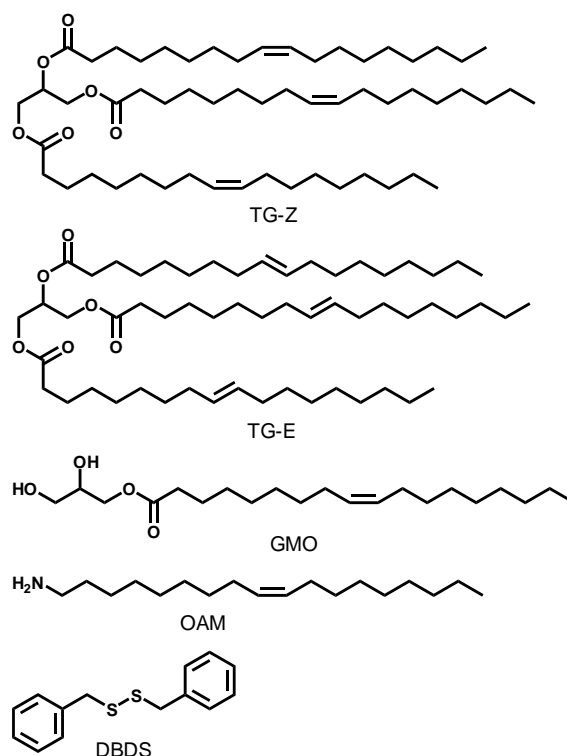


図1 添加剤の構造式と略号

4. 研究成果

(1) 有機スルフィドによる過剰摩耗を防止するトリグリセリド構造の解明

基油に様々な性能向上添加剤を加えて総合的な機能を発現するように潤滑剤は調製される。従来の鉱油(炭化水素)に対して有効である添加剤 DBDS がエステル油, 特に環境負荷の低い植物油(トリグリセリド)に対して逆効果(摩耗促進)を示すことを見いだした(図 2-3)。そこで DBDS の作用に及ぼすトリグリセリドの化学構造を解明した。酸化防止剤の添加は摩耗促進を緩和したので基油の自動酸化で生じた炭素ラジカルあるいは過酸化物が DBDS を分解すると仮定し, ヨウ素価(IV)の異なる植物油を比較した。IV が同程度で熱分析による酸化安定性もほぼ等しいトリグリセリドに対して DBDS の効果が異なる事例を見いだした(図 4)。機器分析の結果摩耗を顕著に促進しない基油には E 体(トランス体)不飽和脂肪酸の含有量が高いことがわかった。これは天然の植物油には含まれない成分なので精製過程で何らかの異性化反応が起こった結果であると考察した。天然の植物油の成分である TG-Z に 5-10%の TG-E を添加すると DBDS による摩耗促進が緩和した。また, 飽和脂肪酸トリグリセリド(TS)も同じような傾向を示した(図 5)。熱分析では TG-Z と TG-E に顕著な差が見られなかったことから(図 6-7), DBDS による摩耗促進の程度は基油の化学構造の影響を受けるが構造由来の酸化安定性とは単純には関連しないことがわかった。TG-E の効果を解明するために表面分析を行ったが摩擦面上に生じた境界膜は現行の分析機器では検出あるいは同定が不可能だった。TG-E はその炭化水素基同士が相互作用(主にファンデルワールス力)しやすい立体配座をとることが分子モデリングから推察した。すなわち分子間の弱い相互作用に基づく構造体が摩擦面を覆って DBDS が金属面と相互作用するのを防いで摩耗促進を緩和する機構を推察した。

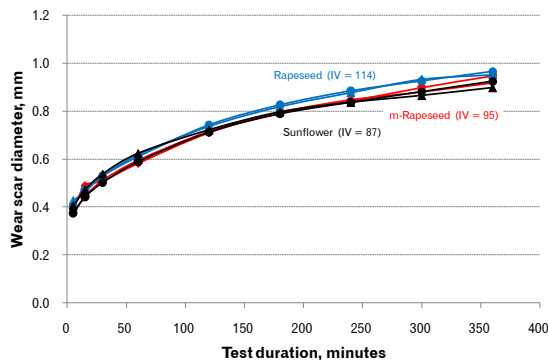


図 2 無添加トリグリセリドの摩耗経時変化 (ASTM D 4172)

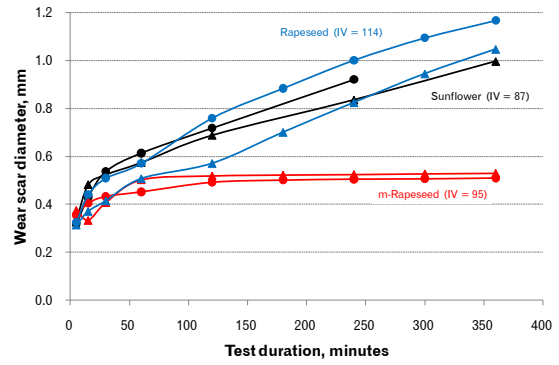


図 3 DBDS 添加トリグリセリドの摩耗経時変化 (ASTM D 4172)

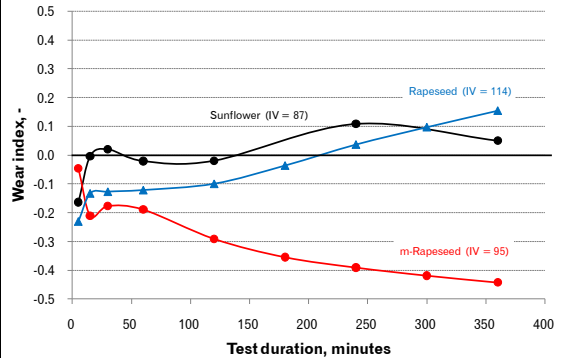


図 4 DBDS の効果に及ぼす基油構造の影響

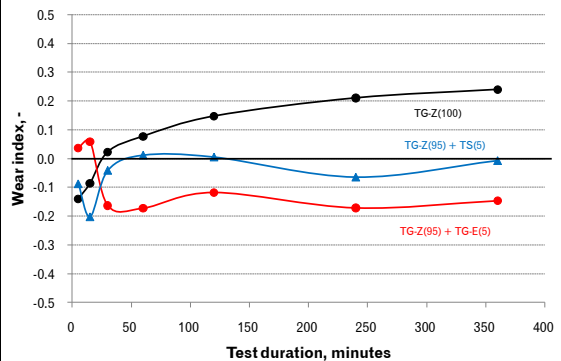


図 5 DBDS による摩耗促進に対する TG-E と TG-Z の比較

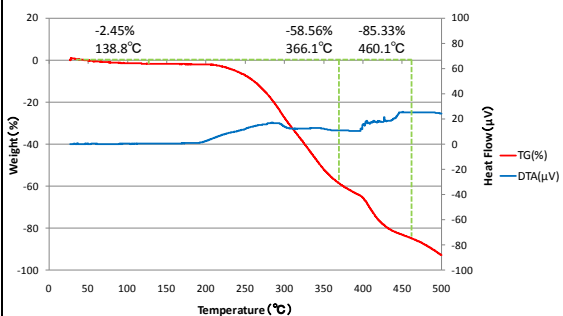


図 6 TG-Z の熱分析 (TG/DTA)

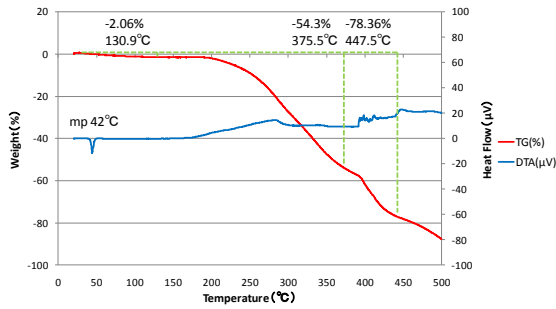


図7 TG-Eの熱分析 (TG/DTA)

(2) アルミニウム合金に対する摩擦調整剤の効果

アルミニウム-ケイ素合金は軽量材料として機械摺動部への適応が期待されている。しかし従来のスチール材と比べて潤滑剤の選定が難しいとされ、この点の問題解決が望まれている。上記トリグリセリドの実験データを詳細に解析したところ、植物油由来の物質にアルミニウム-ケイ素合金の潤滑に効果を示す可能性が示唆された。そこで数種類のモデル物質を合成炭化水素油に添加して摩擦試験を行った。結果、植物油成分が部分的に分解して生じるGMOが、なじみ期間を短縮して安定した低摩擦を示すこと、なじみ過程と定常状態の全体を通して低摩擦率を示すことを見いだした(図8)。表面分析の結果、摩擦によって表面近傍のケイ素濃度が増加することがわかった(図9)。ケイ素濃度の経時変化(図10)を見ると、摩擦が定常状態に達する20分間で単調増加している。以上の分析は表面近傍1μm程度を検知する。さらに表面に敏感なXPSにより詳細に解析したところ、最表面では柔らかい金属が露出して摩擦を下げる事が明らかとなった(図11-13)。ここで植物油由来の物質は潤滑層を形成する前駆体としてではなく、アルミニウム-ケイ素合金の表面を覆う硬い酸化物層(不動態層)を穏やかに除去して柔らかい金属層を露出する機構が推定された(図14)。この結果は本研究の計画時には想定していなかった意外なメカニズムである。

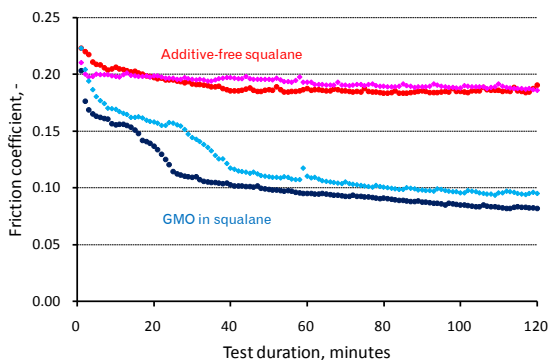


図8 GMOの効果 (ASTM D 3233 改良型試験)

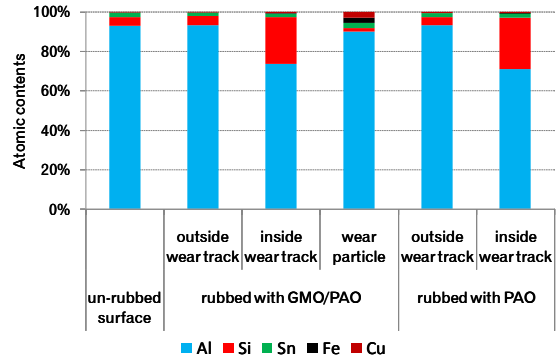


図9 摩擦前後の表面の元素比 (SEM-EDX)

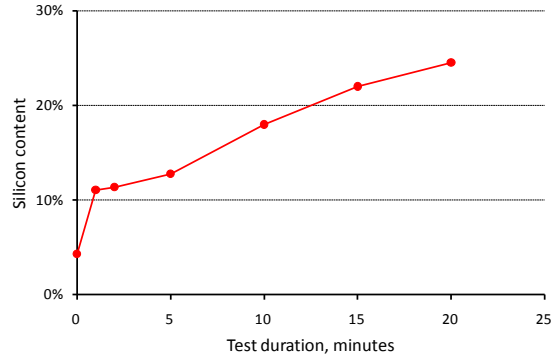


図10 摩擦によるケイ素濃度の経時変化 (SEM-EDX)

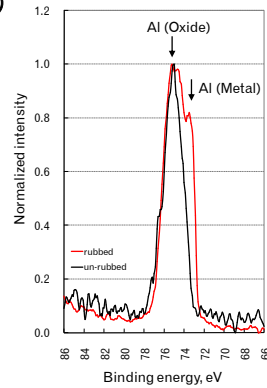


図11 摩擦面再表面に存在するアルミニウムの化学状態 (XPS, Al2p)

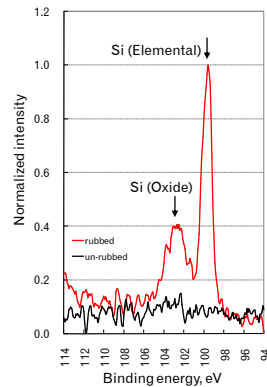


図12 摩擦面再表面に存在するケイ素の化学状態 (XPS, Si2p)

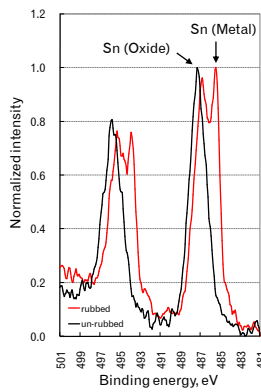


図 13 摩擦面再表面に存在するスズの化学状態 (XPS, Sn3d)

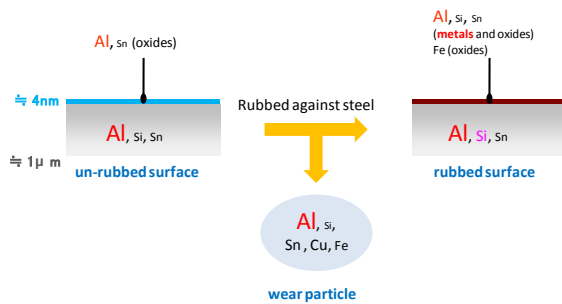


図 14 GMOによるアルミニウム合金のトライボロジー特性向上メカニズム

(3) 耐摩耗コーティング材に対する摩擦調整剤の効果

前述のように GMO がアルミニウム合金のトライボロジー特性を向上することがわかった。しかしアルミニウム合金はスチールと比較して潤滑性に劣るので摺動材料には使いにくいのが現状である。この問題を解決するために潤滑剤の改良を試みたが耐摩耗性を向上することが難しかった。そこで耐摩耗コーティングを施した材料に対して表面上に柔軟構造体を形成して潤滑性が向上することを目指した。既存のコーティング数種類を比較したところ、硬質炭素皮膜のひとつである DLC (Diamond Like Carbon) と摩擦調整剤のモデルである OAM を組み合わせると低摩擦が観察された。特に sp³ 結合を主とするアモルファス炭素コーティング (DLC-3 と DLC-4) に対して OAM は定常状態で低摩擦を示し(図 15)、摩擦初期のなじみ過程を円滑にする(図 16)と同時にコーティングの摩耗も減じる(図 17)。OAM は摩擦面の炭素含有率を増加させることが表面分析の結果から明らかとなった(図 18)。OAM の化学構造と機能を考察すると、炭素骨格(アルケニル構造)は柔軟構造の前駆体であり極性基(アミン)はコーティングへのアンカーである。トライボ材料との適合性には後者の性質がキーとなる。このように適切な構造の摩擦調整剤と耐摩耗コー

ティングの組み合わせにより優れたトライボシステムの設計が可能となった。

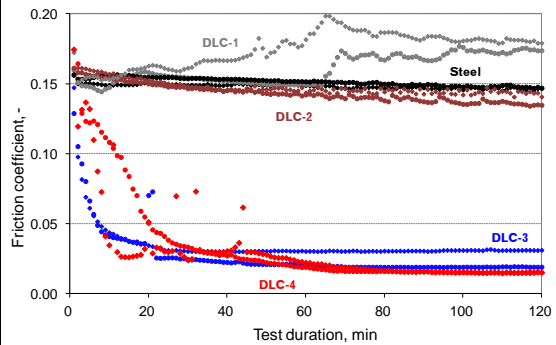


図 15 耐摩耗コーティングに対する潤滑剤の効果 (ASTM D 6425)

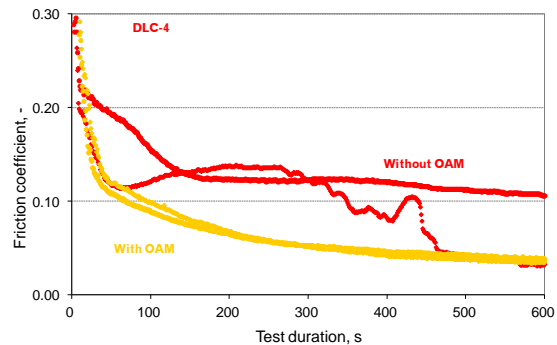


図 16 DLC-4 に対する OAM の効果：なじみ過程の改善 (ASTM D 6425)

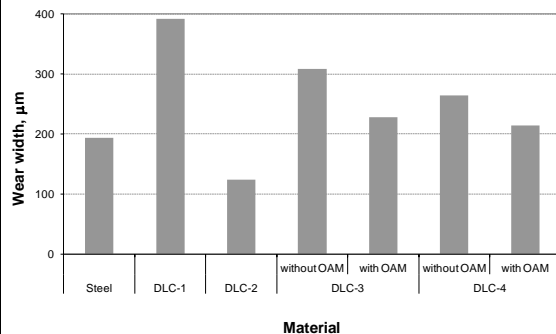


図 17 DLC-4 に対する OAM の効果：摩擦・摩耗の改善改善 (ASTM D 6425)

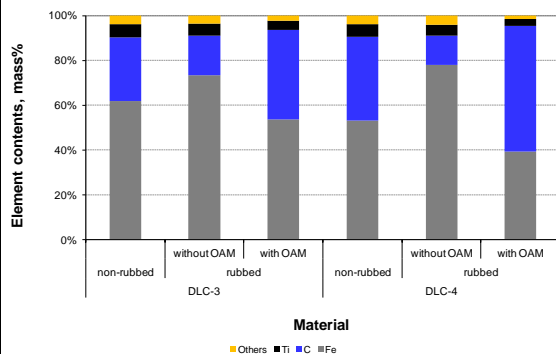


図 18 摩擦面の元素分析 (SEM-EDX)

(4) 得られた成果の現状技術に対する位置づけとインパクトおよび今後の展望

摩擦面に柔軟構造を形成する分子が軽荷重でのトライボロジー特性を向上することを検証した。スチール材と同様にアルミニウム合金でも類似した低摩擦が観測されるがメカニズムは異なる。このように耐摩耗性に劣る材質では柔軟構造の形成だけでは不十分なので耐摩耗コーティングと柔軟構造前駆体の組み合わせを検討した。その結果 DLC-OAM の組み合わせによる優れたトライボロジー特性を見いだした。

図 19 に Stribeck 線図と対応する潤滑剤モデルを示した。現状技術では幅広く機械類の操作条件に対応するために複数の潤滑剤が同時に添加されている。対して DLC-OAM の組み合わせでは、耐摩耗性下地の最表面に柔軟構造を形成するので、シンプルな組成で幅広い領域をカバーできる。これは潤滑剤の環境負荷低減に貢献する。

今後の展開として、学術面では柔軟構造の解析が残されているが現状の分析技術では分解能が不十分なので困難が予想される。工業面ではベアリングなどの機械要素への適応を想定して Luleå University of Technology と共同研究を進めている。

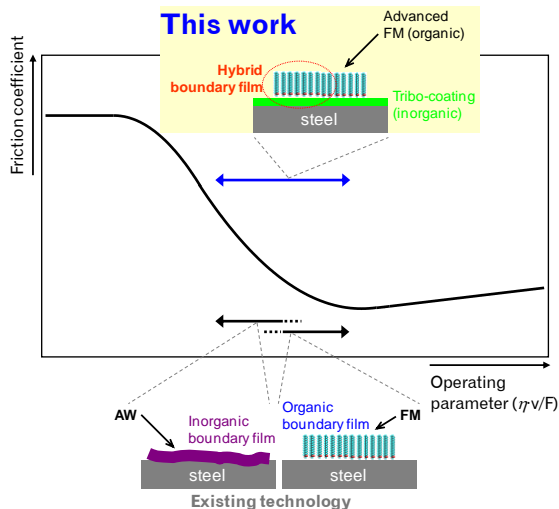


図 19 潤滑モードと潤滑剤の機能モデル

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

① I.Minami, A.Sugibuchi: “Surface chemistry of aluminum alloy slid against steel lubricated by organic friction modifier in hydrocarbon oil” *Advances in Tribology*, 査読有, 2012 巻, 2012, Article ID 926870, pp. 1-7.

DOI:10.1155/2012/926870

② J.Andersson, R.Larsson, A.Almqvist, M. Grahn, I.Minami: “Semi-Deterministic Chemo-

mechanical model of boundary lubrication” *Faraday Discussions*, 査読有, 156 巻, 2012, pp. 343-360

DOI:10.1039/C2FD00132B

[学会発表] (計 7 件)

① I.Minami: “Boundary and elastohydrodynamic lubrication behavior of glycerol and its aqueous solutions,” *3rd. International Symposium on Tribology*, 2013/03/19, Luleå University of Technology (Luleå, Sweden)

② I.Minami: “Novel coating-lubricant systems for improving tribosystem performance,” *3rd. International Symposium on Tribology*, 2013/03/19, Luleå University of Technology (Luleå, Sweden)

③ I.Minami: “Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy for Lubricant Chemistry,” *67th. STLE Annual Meeting*, 2012/05/09, Marriott St. Louis (St. Louis, USA)

④ I.Minami: “Tribology: How to investigate mechanism of additives,” *Tribology Days – Seminar on Automotive Tribology*, Invited, 2011/11/10, Scandic Hotel (Trolhättan, Sweden)

⑤ I.Minami: “Influence of chemical structure of vegetable oil on wear properties of disulfide additives,” *66th. STLE Annual meeting*, 2011/5/19, Hilton Atlanta (Atlanta, USA)

⑥ I.Minami: “How to design lubricant molecule: friction modifiers and anti-wear additives,” *Swedish Research School in Tribology*, Invited, 2010/9/20, Luleå University of Technology (Luleå, Sweden)

⑦ I.Minami: “Influence of autoxidation of vegetable oil on their tribological properties,” *65th. STLE Annual meeting*, 2010/5/18, Bally's Las Vegas (Las Vegas, USA)

[図書] (計 1 件)

① I.Minami: Intech Publishing, “New Tribological Ways (Chapter 21: A Novel Tool for Mechanistic Investigation of Boundary Lubrication: Stable Isotopic Tracers)” 2011, pp. 425-450

ISBN 978-953-307-206-7

DOI: 10.5772/14648

[その他]

ホームページ等

<https://www.tribology.jp/kenkyu/LubChem/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

南 一郎 (MINAMI ICHIRO)

岩手大学・工学部・准教授

研究者番号：00183111