

令和 6 年 6 月 25 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14171

研究課題名（和文）有機系潤滑添加剤の分子膜が石鹸膜へと変化する過程における温度と摩擦の影響評価

研究課題名（英文）Evaluation of temperature and friction effect on transformation of molecular films of organic lubricant additives into metallic soap films

研究代表者

山下 直輝（Yamashita, Naoki）

京都大学・工学研究科・特定助教

研究者番号：50847746

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：潤滑油中でのin-situ分析に拘り、中性子反射率測定（NR）によって得た潤滑油/金属界面のミクロ構造と、原子間力顕微鏡（AFM）によって得たナノトライボロジー特性の関連について評価した。表面が酸化した銅を使用した場合には、時間の経過とともに銅表面に厚い金属石鹸膜が形成され、低い摩擦係数を示すことを確認した。NRの実験では、120℃まで加熱すると、ステアリン酸を使用した場合には銅表面のナノレベルの膜厚減少がみられた反面、重水素化ステアリン酸を使用した場合には明確な膜厚減少は見られなかった。この結果は、ステアリン酸が形成する膜が銅表面の腐食量と同程度の厚さで厚膜化した可能性を示している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

吸着分子膜がどの段階でどのように金属石鹸膜へと変化する、吸着分子膜と比較してどれほど摩擦を抑制できるのか？という根本的な疑問の解明に向け、実際の摩擦場での有機系潤滑添加剤のふるまいを詳細に評価した。機械の摺動部や金属加工では基本的に熱の発生を伴うため、有機系添加剤が形成する膜の状態変化への温度影響の調査は、高温環境下においても低摩擦を発揮する高性能な添加剤や、摺動部への過度な腐食摩耗を生じさせない添加剤を設計するための指針となり、最終的には機械や金属加工における摩擦ロスの抑制の実現につなげることが可能である。

研究成果の概要（英文）：The relationship between the microstructure of the lubricant/metal interface obtained by neutron reflectometry (NR) and the nanotribological properties obtained by atomic force microscopy (AFM) has been evaluated, with a focus on in-situ analysis in lubricants. When copper with an oxidised surface was used, a thick metallic soap film formed on the copper surface over time, resulting in a low coefficient of friction. In the NR experiments, when stearic acid was used, a nano-level reduction in film thickness on the copper surface was observed when heated to 120 °C, whereas no significant reduction in film thickness was observed when deuterated stearic acid was used. This result suggests that the film formed by the stearic acid may have been as thick as the amount of corrosion on the copper surface.

研究分野：トライボロジー

キーワード：トライボロジー 原子間力顕微鏡 中性子反射率測定 有機系潤滑添加剤 脂肪酸 吸着分子膜 金属石鹸膜 ナノ腐食

1. 研究開始当初の背景

自動車エンジンや機械要素の摺動部では、基油に様々な添加剤を配合した潤滑油を使用することによって、摩擦ロスの抑制が図られている。近年では、環境負荷やメンテナンス性の観点から、硫黄やリン、および金属非含有の有機系添加剤の開発が進められている。有機系添加剤は、金属材料に吸着するための極性基と、基油との相溶性が高い非極性基から構成され、油中では極性基を金属材料表面に向けて接近し、物理吸着した後に化学吸着へと遷移することによって「吸着分子膜」を形成する。吸着分子膜は摺動部の金属接触を防ぎ、荷重を支えることによって摩擦低減に貢献する。また、連続的な摩擦や、それに伴う発熱の影響で添加剤分子が下地金属を伴って脱離し、界面で濃縮することによって低せん断特性を持つ「金属石鹸膜」へと変化するものと考えられている(図1)。申請者はこれまでに、高分子型の有機系添加剤(N. Yamashita, et al., Tribology Letter, 69, 2021)や、カルボン酸とアミンを極性基として持つ有機系の添加剤(山下直輝, 他, トライボロジー学会2020秋)が形成する吸着分子膜の構造を量子ビームを使った界面分析で評価し、その構造の温度依存性と摩擦特性の関連を評価してきた。その過程で、与えた摩擦や温度の影響で膜状態が変化し、摩擦係数に差が生じることを確認できたが、詳細なメカニズム解明には至らなかった。トライボロジー分野における一般的な研究では、「吸着分子膜」と「金属石鹸膜」のそれぞれの特性を切り分けた摩擦測定はなされておらず、摩擦試験を長時間実施した後の安定した摩擦係数で添加剤の性能が評価される。それに加え、摩擦面に生成される膜状態の分析は摩擦試験終了後に行われるのが主流となっており、摩擦中の膜の状態変化にまで評価が及んでいないのが実状である。

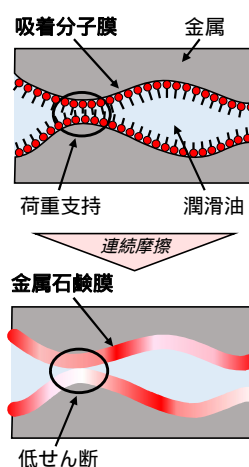


図1 有機系潤滑添加剤が摺動部に形成する膜の状態変化

2. 研究の目的

有機系の潤滑添加剤が金属表面に形成する「吸着分子膜」が「金属石鹸膜」へと変化していく過程での温度や摩擦、時間の影響を調査し、それぞれの膜状態とトライボロジー特性を関連づけることによって、実際の摩擦場における添加剤の摩擦低減メカニズムの解明を目的とする。

3. 研究の方法

上記の目的を達成するために、以下の内容に焦点を当てた研究を実施した。

(A) AFMを使用した分子膜/石鹸膜の状態観察と摩擦係数の同時計測

鏡面研磨されたシリコン基板の上にスパッタ装置を使って銅を50 nm成膜した基板を使用した。また、半導体微細加工装置を使って幅3 μm、厚さ20 nm程度の銅薄膜を形成した基板を用意して実験に使用した。潤滑油は基油であるヘキサデカンにステアリン酸、またはオレイン酸を2.5 mM添加したものを使用した。

(B) 中性子反射率測定(NR)による温度制御下での下地金属と分子膜/石鹸膜の膜構造分析

鏡面研磨されたシリコンブロック(50 mm×50 mm、厚さ10 mm)にイオンビームスパッタ装置を使って銅を30 nm成膜した基板を使用した。専用のホルダにセットして基油としてヘキサデカン、またはポリアルファオレフィン(PAO)を使用し、添加剤には重水素化(d-)ステアリン酸、または通常の(h-)ステアリン酸を2.5 mM添加したものを使用した。

4. 研究成果

4.1 AFMによる表面観察および摩擦測定

ステアリン酸とオレイン酸を含む潤滑油を銅基板上に滴下して1日後の表面観察画像を図2に示す。探針の先端曲率半径が150 nm程度のラウンドプローブカンチレバーを使用し、できるだけ弱い荷重に設定してコンタクトモードで表面走査した。ステアリン酸を使用した場合には、銅表面に厚い膜が形成されている様子が観察された。これが金属石鹸膜であると考えられる。一方で、オレイン酸やその他の添加剤の場合は厚い金属石鹸膜の形成は確認できず、基油であるヘキサデカンを単独で使用した場合の表面状態と類似していた。

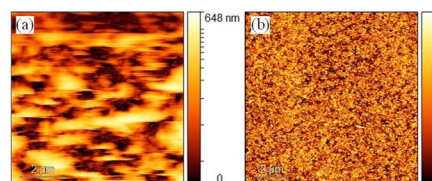


図2 (a)ステアリン酸,(b)オレイン酸含有潤滑油中におけるAFMでの表面観察

AFMを使って潤滑油中で連続摩擦したときの摩擦

係数の変化を図3に示す。摩擦測定には、直径8 μm のシリカ球を接着して作製したコロイドプローブカンチレバーを使用した。ヘキサデカン中で摩擦した場合は、初期摩擦係数が0.3であったが、銅の表面なじみ効果によって摩擦係数は大幅に低下し、0.13程度で安定した。また、アルキル鎖に二重結合を持つオレイン酸を含む潤滑油を使用した測定では、初期摩擦係数は0.2であったが、その後の低下量は小さく、ヘキサデカン中での摩擦試験時と同様に0.13程度で安定した。これに対し、直鎖脂肪酸であるステアリン酸は、初期から0.1以下の低い値を示し、その後さらに低下して0.07程度まで到達した。この摩擦係数の低下は、銅の表面なじみ効果の可能性や、一般的に報告されている金属石鹸膜の成長による可能性がある。本実験では摩擦試験前の段階から、ステアリン酸を含む潤滑油を使用した場合に厚い金属石鹸膜が形成されていたことを考慮すると、一般的に報告されているような摩擦による金属石鹸膜の成長の影響はそれほど小さくなく、銅基板を潤滑油に浸漬してからの反応時間の影響の方が有効に作用したことがわかった。

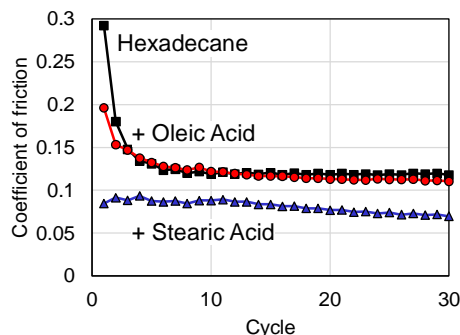


図3 AFMでの摩擦試験結果

4.2 ラインパターン付基板を使った膜厚測定

ヘキサデカン中で銅薄膜のラインパターンの段差を計測した後、ステアリン酸を含む潤滑油中で再度段差測定を行った。結果を図4に示す。ステアリン酸を含む潤滑油中では、シリコン表面から銅表面までの段差が大きくなっていった。これは、銅上にステアリン酸の膜が形成されている可能性を示している。なお、中性子反射率測定において、銅表面に形成されるステアリン酸が形成する分子膜の厚さは1.5~2.0 nm程度であり、これはステアリン酸の分子長に対応している。今回の測定では、概ね1.0 nm程度の厚さの変化を確認しており、銅表面に形成されたステアリン酸の分子膜が傾斜している可能性を示している。また、この値は連続摩擦した場合でもほぼ変動しないことを確認している。この結果は、銅表面に形成されたステアリン酸は分子膜状態を維持し、金属石鹸膜への変化は生じていない可能性を示している。また、連続摩擦時の銅上での摩擦係数の変動も4.1と同様にそれほど大きくなかった。

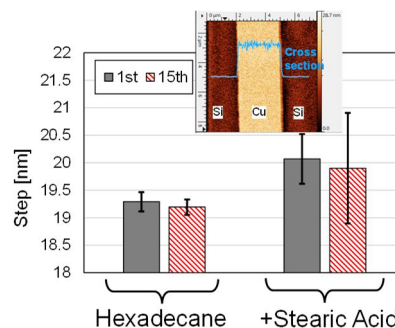


図4 ラインパターン付基板で評価したステアリン酸の膜厚変化

4.3 NRによる時間の影響評価

測定には、茨城県東海村にある大規模加速器施設(J-PARC)内の、JRR-3に設置された中性子反射率計(MINE2)を使用した。この実験では、ステアリン酸と同じく直鎖の脂肪酸であるパルミチン酸をPAOに5 mMの濃度で添加した潤滑油を使用した。パルミチン酸は、ステアリン酸よりも炭素鎖の長さが2炭素分短く、より反応性の高い添加剤であるといえる。専用のイオンビームスパッタリング装置を使って2つのシリコンブロックに対して30 nmの銅薄膜を同時成膜した。この装置を使用して測定した金属薄膜はサブナノメートルレベルで均一な厚さで成膜できることを確認している。ヘキサデカン中およびパルミチン酸含有ヘキサデカン中での測定によって得られた反射率プロファイルを図5に示す。パルミチン酸含有ヘキサデカン中での測定は、銅基板を潤滑油に浸漬してからおよそ5時間後に開始したものと、10日後に開始したものの2つを載せている。今回使用したパルミチン酸は重水素化されたものでないため、反射率プロファイルの変化は銅薄膜の膜厚変動を表している。パルミチン酸含有ヘキサデカンに浸漬して5

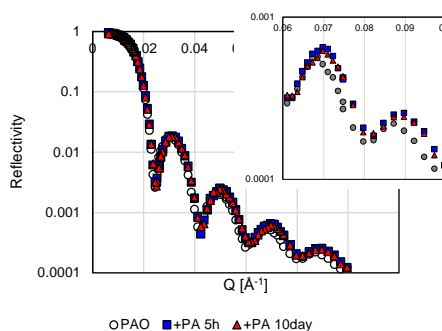


図5 中性子反射率プロファイル (時間の影響)

時間後の時点で、プロファイルの谷の位置が右方向にシフトしている。フィッティング解析結果、銅がおよそ1 nm腐食していることが明らかになった。一方で、同じサンプルを10日間常温で静置した後の測定においても変動がみられなかった。

AFM用に用意した基板では、100 nmを超える厚さの金属石鹸膜の形成を確認できたのに対し、NR用の銅基板上では時間経過に伴う厚い金属石鹸膜の形成を確認できなかった。この差を生む

要因の調査のため、X線光電子分光装置(XPS)を使って銅基板表面を分析した。その結果、XPSで分析可能な表面から数ナノメートルレベルの深さまでに金属銅が確認されず、適度に酸化している場合には厚い金属石鹸膜が形成されることがわかった。また、金属石鹸が形成されやすい銅の表面状態であっても、オレイン酸のような不飽和脂肪酸は厚い金属石鹸膜は形成されなかった。AFMで確認したような厚い金属石鹸膜は、脂肪酸が銅表面に化学吸着した後、銅原子を伴って表面から脱離し、互いに凝集・結晶化した状態で表面に堆積しているものと考えられる。オレイン酸の場合、アルキル鎖が二重結合の影響で折れた構造を持つために凝集しにくいことに加え、オレイン酸銅のヘキサデカンへの溶解度が高く凝集体を形成しにくかったために厚い金属石鹸膜が形成されなかった可能性が考えられる。

現時点では、NR用に準備した銅基板上ではAFM用の基板ほどの厚い金属石鹸の厚膜化を確認できていない。金属石鹸が形成されにくい表面状態の場合、脂肪酸が銅表面に吸着分子膜を形成する過程で銅表面がナノレベルで腐食されるが、その後静置しただけでは銅の腐食(脂肪酸の銅原子を伴う表面からの脱離)は生じず、分子膜が表面に残り続けることによって、それ以上の銅の膜厚減少を抑制している可能性が高いことがわかった。

4.4 NRによる温度の影響評価

測定には、J-PARC内の物質生命科学実験施設(MLF)に設置された中性子反射率計(SOFIA)を利用した。初めに、ヘキサデカン中で反射率測定したのち、重水素化ステアリン酸または通常のヘキサデカンを含む潤滑油に置換してNRを行った。潤滑油中での実験では、温度を挙げながら測定を行った。結果を図6に示す。NRでは、金属と重水素化した試料が鮮明に検出されるため、重水素化していない通常の潤滑油を使用すれば、吸着分子膜やバルクの基油層は検出されず、金属最表面の腐食のみを可視化できる。一方で、重水素化した基油と重水素化していない添加剤の組み合わせによる従来手法での測定も別途行い、前者の実験で見積もった金属の腐食量を、後者の従来測定でのフィッティング解析時のモデルに組み込むことによって、これまで実現できなかった腐食環境下で脂肪酸分子が形成する膜構造を精密に分析可能となる。

まず、h-ステアリン酸を使用した場合、常温での測定において狙い通り膜の形成は反射率プロファイルには現れなかった。その後、サンプルを昇温したが、100°Cまでの加熱では反射率プロファイルにはほとんど変化がなかったが、120°Cまで加熱した段階で反射率プロファイルには明確な変化が表れた。フリンジが右側に移動したがこれは銅の膜が薄くなったことを表している。一方、重水素化ステアリン酸を使用した実験では、基油から置換した段階で反射率プロファイルが左側に移動している。これは銅薄膜上に重水素化ステアリン酸の膜が形成されたことを意味している。その後、120°Cまで加熱しても、h-ステアリン酸の時に見られたほど明確なプロファイルの変化は見られなかった。

一般的に報告されている脂肪酸による腐食は、静的な場では生じず、摩擦や温度の影響で銅表面から脂肪酸が連続的に脱離するような状況でないと発生しないことがわかった。120°Cまで加熱すると、h-ステアリン酸を使用した場合には銅表面のナノレベルの膜厚減少がみられる反面、d-ステアリン酸を使用した場合には明確な膜厚減少は見られなかった。この結果は、d-ステアリン酸が銅の表面の腐食量と同程度の厚さで厚膜化した可能性を示している。

4.5 NRによる摩擦の影響評価

この実験では、潤滑油としてステアリン酸を含むPAOを使用した。25°Cの潤滑油中で反射率測定を行った後、試験片をホルダから取り外し、同種類の潤滑油を滴下済みの鏡面研磨されたシリコンウエハ上に重ねて置き、手動で100回摩擦した。その後、ホルダに再度セットして改めて同種の潤滑油中に浸漬して反射率を測定した。結果を図7に示す。摩擦前後で反射率プロファイルの変動は小さく、摩擦を与えても特別に厚膜化するような挙動は観察できなかった。

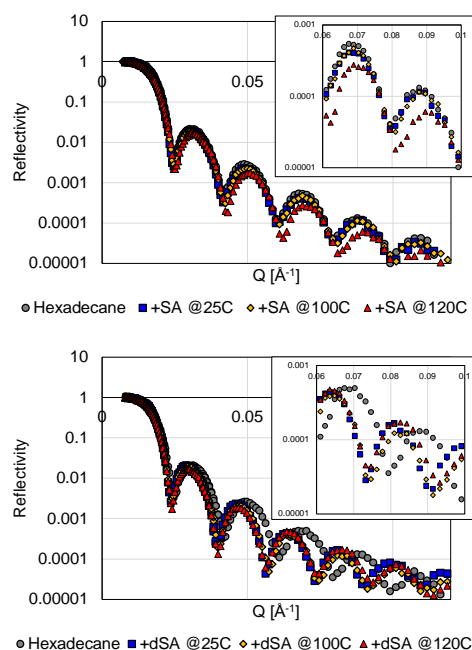


図6 中性子反射率プロファイル
(温度の影響)

上：通常のスチアリン酸

下：重水素スチアリン酸

本研究における AFM や NR での摩擦試験においては金属石鹸膜の厚膜化を確認できなかった。AFM での摩擦測定は微小なカンチレバーを使うため、摩擦によって金属石鹸膜が厚膜化するような状況であったとしても摺動部から排出されて確認できなかった可能性もある。また、NR においても今回は手動での摩擦であったため、条件が整っていなかった可能性は高い。今後、接触面積や接触面圧を十分考慮した精密実験を行うことによって、脂肪酸が形成する金属石鹸膜が接触面においてどのようにその低摩擦特性を発揮していくかについて検討していく必要がある。

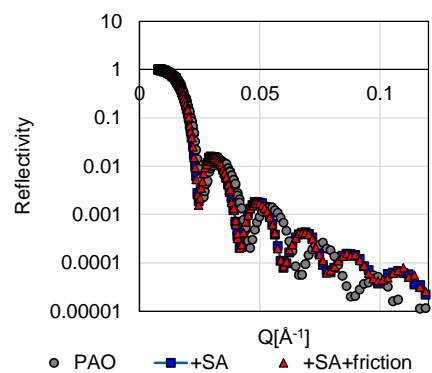


図7 中性子反射率プロファイル
(摩擦の影響)

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 1件）

1. 発表者名 山下 直輝, 江河 日向乃, 平山 朋子, 湊 丈俊
2. 発表標題 銅表面における脂肪酸金属石けんの形成条件とナノトライボロジー特性評価
3. 学会等名 トライボロジー会議2024春 東京
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Naoki Yamashita, Hinano Egawa, Tomoko Hirayama, Taketoshi Minato
2. 発表標題 AFM Studies on Formation and Tribological Properties of Fatty Acid Metal Soaps on Copper Surfaces
3. 学会等名 ASIATRIB2024 (国際学会)
4. 発表年 2024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
---------	---------