

研究報告書

「超低摩擦摺動メカニズムの解明と新規相界面の創成」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 25 年 10 月～平成 29 年 7 月

研究者: 平山 朋子

1. 研究のねらい

「摩擦」とはさまざまな相界面で生じる現象であり、摺動に伴うエネルギーの散逸現象を指す。機械における摺動表面の多くは潤滑油中に晒されており、潤滑下でのトライボロジー現象を真に理解するには、摺動場における界面の状態を正確に把握することが重要である。特に、超低摩擦特性を有する摺動界面には境界潤滑層と呼ばれる何らかの分子鎖層が形成されているとされているが、その構造、挙動および形成プロセスはほとんど明らかになっていない。そこで本研究では、中性子反射率法(NR)、周波数変調式原子間力顕微鏡法(FM-AFM)、全反射式赤外分光法(ATR-IR)、水晶振動子微量天秤法(QCM-D)等の各種固液界面分析手法をトライボロジーユースに改良・展開することによって、摺動界面に存在する境界潤滑層の構造や挙動を定量的に明らかにする手法の確立を目指すこととした。

また、研究期間後半では、具体的な機器のいっそうのエネルギー高効率化を目指す取り組みとして、前半で確立した摺動界面分析手法を用いてエンジンオイル用添加剤の最適化を図ることにより、更なる低摩擦摺動を実現する添加剤の組み合わせや配合を検討することとした。特に、エンジン中で極圧剤として一般的に使用されているモリブデンジチオカルバメート(MoDTC)に無灰摩擦低減剤(OFM)を加えて併用する試みに着目し、併用時に形成される境界潤滑層の構造および力学特性を調査することとした。力学特性の把握には、コロイドプローブ原子間力顕微鏡法(AFM)や表面力測定装置(SFA)、また、独自に開発した狭小すきま摺動試験機やすべり軸受試験機等を用い、併用による摩擦低減効果の可能性を検証した。最終的に、これら一連の結果をまとめることによって低摩擦摺動を実現するための境界潤滑層のあり方を提示するとともに、エンジンオイル用添加剤の更なる最適化の方向性を示すことを目標とした。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、低摩擦摺動面の創成によるエネルギーの高効率化を目指し、固液界面における境界潤滑層のあり方に焦点を当て、研究を行った。具体的には、(A)トライボロジーユースに特化した固液界面分析手法の確立、(B)固液界面分析に基づくエンジンオイル用添加剤の最適化、の2点を目標とし、その達成に向けて研究を進めた。

テーマ(A)においては、中性子反射率法(NR)、周波数変調式原子間力顕微鏡法(FM-AFM)、全反射式赤外分光法(ATR-IR)、水晶振動子微量天秤法(QCM-D)等の固液界面分析手法をトライボロジーユースに改良・展開することで、摺動界面に形成される境界潤滑層の構造および形成プロセスの把握を試みた。その結果、(1)NR および FM-AFM による分析の結果、極性基を持つ添加剤は金属表面に層状の吸着層を形成するのみならず、外からの

力学的刺激に応じて成長する、(2)摺動機構を付与した NR および ATR-IR による分析の結果、添加剤は金属表面に数分以内に物理吸着層を形成し、その後徐々に化学吸着層に変化する。また、形成された吸着層は摺動によって一時的に表面から剥ぎ取られるものの、最初の吸着層形成時より短時間で表面に再吸着する、(3)各種界面分析手法を適切な仕様で相補的に用いれば、固液界面に形成される添加剤吸着層の構造および形成プロセスの定量的な把握が可能である、等の成果を得た。

テーマ(B)においては、(A)で確立した界面分析手法を用いてエンジンオイル用添加剤の最適化を図ることにより、更なる低摩擦摺動を実現する添加剤の組み合わせや配合を検討した。その結果、(1)極圧剤であるモリブデンジチオカルバメート(MoDTC)と油性剤である無灰摩擦低減剤(OFM)を併用すると、各単体使用時よりも厚い境界潤滑層が固液界面に形成される、(2)MoDTC と OFM を併用した場合の摩擦係数は各単体使用時よりも格段に低い、等の事実を確認した。

以上一連の実験により、厚くサスティナブルな境界潤滑層の形成が摩擦係数の低減には極めて重要であり、極圧剤と油性剤の併用系では単体使用時とは異なる形態の境界潤滑層が形成される可能性を示した。そのメカニズムには未だ一部疑問が残るものの、実摺動系における更なる摩擦低減への新規的なアプローチとして極圧剤と油性剤の併用が有効であることを界面構造および力学特性の両者から証明した。

(2) 詳細

研究テーマ(A)「トライボロジーユースに特化した固液界面分析手法の確立」

本研究では、中性子反射率法(NR)、周波数変調式原子間力顕微鏡法(FM-AFM)、全反射式赤外分光法(ATR-IR)、水晶振動子微量天秤法(QCM-D)等の固液界面分析手法をトライボロジーユースに改良・展開することで、摺動界面に形成される境界潤滑層の構造および形成プロセスの把握を試みた。本研究によって得られた主な成果を以下に示す。

①NR および FM-AFM による吸着層の形成および成長過程の観察

NR を用いて金属基板/潤滑油界面における境界潤滑層の構造を把握するために、50nm 程度の厚みの銅を成膜したシリコンブロックを用意し、図1に示すプロセスで分析を行った。そ

の際、基油には一般的なポリアルファオレフィン(PAO)を、添加剤には代表的な脂肪酸であるパルミチン酸(ただしコントラストを付けるために重水素化したもの)を用いた。得られた結果の一例を図2に示す。下から、PAO 中、PAO+d-パルミチン酸中、さらに 3MPa の静水圧を掛けた環境中での NR プロファイルに相当する。それぞれの NR プロファイルにおいてフリンジの谷の位置が徐々に左にずれていることから、添加剤を混入すると金属界面に添加剤吸着層を形成すること、静

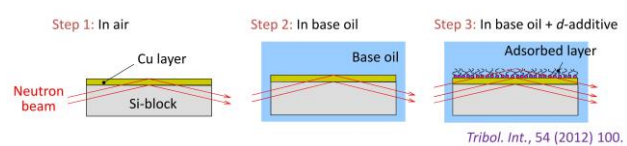


図1 NRによる添加剤吸着層の構造解析手順

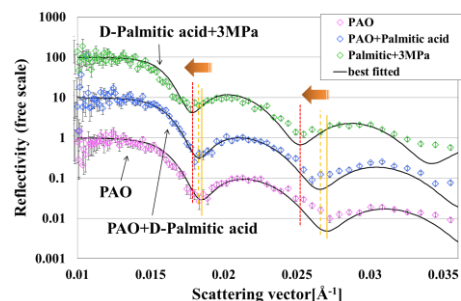


図2 得られた NR プロファイル一例

水圧を付与するとその厚みがさらに増大することが分かった。これらを解析すると添加剤吸着層はパルミチン酸の鎖長にほぼ対応する2.2nm、静水圧下では5.9nmであった〔招待講演[1]参照〕。

また、FM-AFMを用いて取得した銅基板／潤滑油間の断面像を図3に示す。左は添加直後、右は2時間カンチレバーで走査を続けた後の画像であり、右では添加剤吸着層が厚く成長している様子が見て取れる。これより、添加剤吸着層は外からの力学的刺激によって成長し得ることを示した〔原著論文[1]参照〕。

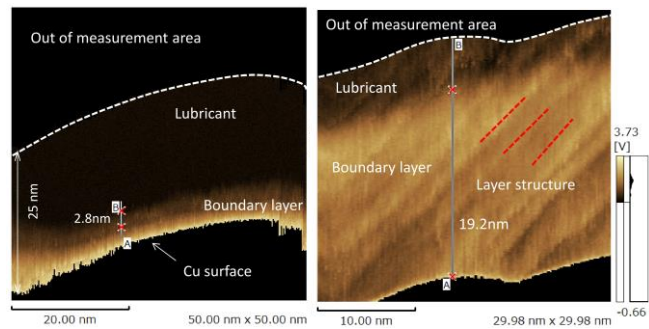


図3 FM-AFMによる添加剤吸着層の断面像

また、添加剤吸着層が厚く成長している様子が見て取れる。これより、添加剤吸着層は外からの力学的刺激によって成長し得ることを示した〔原著論文[1]参照〕。

② 摺動機構付きNRおよびATR-IRによる添加剤吸着層の形成プロセスの把握

摺動環境下における添加剤吸着層の形成・剥離プロセスを把握するために、図4に示すようなNR用およびATR-IR用の摺動機構付きサンプルホルダーを製作した。

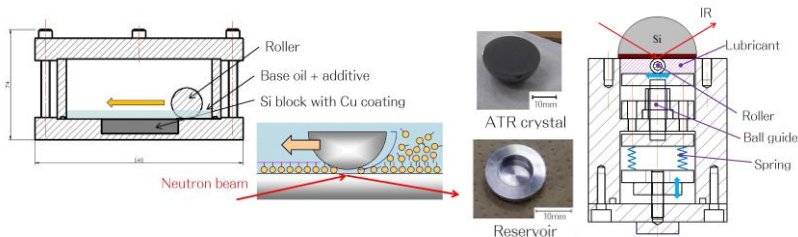


図4 摺動機構付きサンプルホルダー(左:NR用、右:ATR-IR用)

得られた結果を図5に示す。これより、NRプロファイルでは摩擦前後で変化がないにも関わらず、ATR-IRプロファイルでは摩擦をすることで吸着層が剥がされ、シグナル強度が一時的に下がっている様子が見て取れる。これは、NRでは固液界面近傍における添加剤濃縮層(物理吸着層)の形成状態に対応し、ATR-IRでは化学吸着層の量に対応するためであると言える。ATR-IRプロファイルにおいて添加剤吸着層の修復過程が見られるが、修復時には最初の吸着層形成時より短時間で表面に再吸着することが分かった。

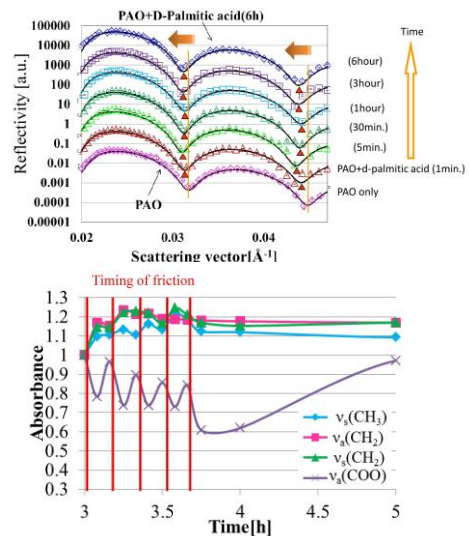


図5 摩擦前後のプロファイル変化(上:NR、下:ATR-IR)

③ トライボロジー界面のin-situ分析手法の確立

表1にトライボロジーユースにおけるNRとFM-AFMの特徴比較を示す〔招待講演[2]参照〕。このように各種界面分析手法を適切な仕様で相補的に用いれば、固液界面に形成される添加剤吸着層の構造および形成プロセスの定量的な把握が可能であること

表1 トライボロジー研究のためのNRおよびFM-AFMの特徴

	NR	FM-AFM
Thickness resolution	⊙Å-level	⊙Å-level
Spatial resolution	×mm-level	⊙nm-level
Information	Averaged	Local
Density profile	⊙Absolute	△Relative
Elemental analysis	⊙Possible (if you use d-material)	×Impossible
Others	<ul style="list-style-type: none"> × Necessary for neutron facility ○ Non-destructive ○ Not necessary for high technique × Necessary for super-flat surface × Necessary for d-material ⊙ Easy for environmental control (pressure, temperature etc.) 	<ul style="list-style-type: none"> ⊙ Possible in lab × Destructive △ Necessary for high technique ○ Not necessary for flat surface ○ Not necessary for material marking × Difficult for environmental control

が分かった。なお、本分析手法の有効性は実用コーティング材および実用添加剤でも確認済みであり、例えば、DLC においても脂肪酸が表面に吸着していることが確認できた〔原著論文 [5]参照〕。

研究テーマ(B)「固液界面分析に基づくエンジンオイル用添加剤の最適化」

(A)で確立した界面分析手法を用いてエンジンオイル用添加剤の最適化を図ることにより、更なる低摩擦摺動を実現する添加剤の組み合わせや配合を検討した。特に、エンジン中で極圧剤として一般的に使用されているモリブデンジチオカルバメート(MoDTC)に無灰摩擦低減剤(OFM)を加えて併用する試みに着目し、併用時に形成される境界潤滑層の構造および力学特性を調査した。本研究によって得られた主な成果を以下に示す。

①併用時の界面構造の把握

OFM の代表的なモデルとしてパルミチン酸を用いた場合の NR および ATR-IR の解析結果を図 6 に示す。ここで、基板には銅被膜を成膜したシリコン基材を用いた。NR 解析の結果、MoDTC と OFM を混合

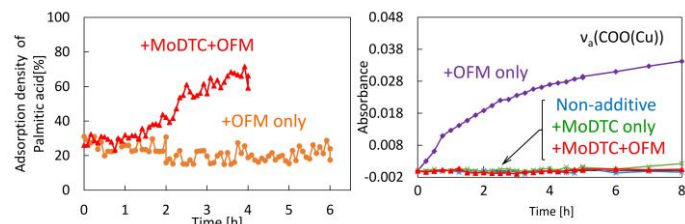


図 6 MoDTC および OFM 併用時の分析結果(左:NR、右:ATR-IR)

すると時間に応じて表面近傍での OFM 濃度が徐々に濃くなるのが分かった。にもかかわらず、ATR-IR の結果より、MoDTC と OFM を混合すると OFM 単体使用時には見られた COO(Cu)(脂肪酸銅)のピークが全く見られなくなることが分かった。これより、MoDTC と OFM の併用時には化学吸着とは異なる形態で厚く密度の高い境界潤滑層が形成されることが示唆された。

②併用時のナノトライボロジー特性

銅基板上で OFM および MoDTC を単体で使用した場合と併用した場合のコロイドプローブ AFM による表面プロファイル像を図 7 に示す。領域 A は 1 時間 210MPa の面圧で擦った箇所、領域 B は各面圧で摩擦試験を行った箇所、領域 C は最後に観察を行った箇所を指す。これより、併用時には何らかの厚い境界潤滑層が形成されることが分かった。また、MoDTC 単体使用時に見られた摩擦による表面の隆起は併用時のほうが抑制されることが分かった。XPS 分析の結果、これは摩擦による MoS₂ の生成に対応しており、併用するとその生成量が少なくなることを確認した。

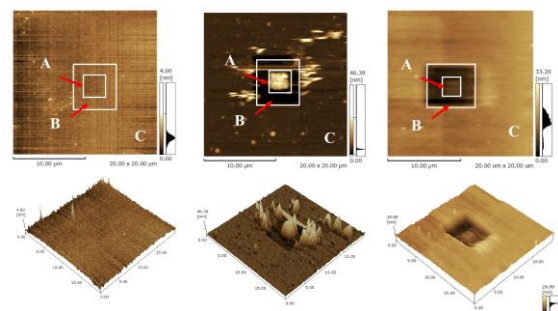


図 7 コロイドプローブ AFM による表面プロファイル像 (左:OFM のみ、中央:MoDTC のみ、右:併用時)

最後に、各領域 B で計測した摩擦係数

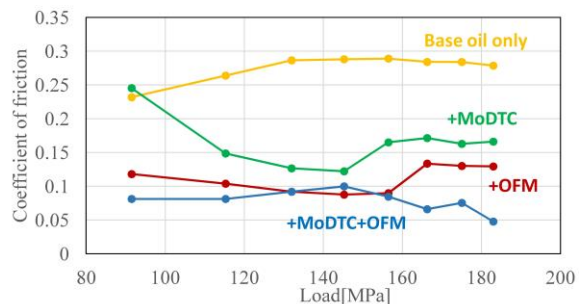


図 8 コロイドプローブ AFM で測定した摩擦係数

結果を図 8 に示す。これより、MoDTC および OFM 併用時に全荷重域において低い摩擦係数が得られることが見て取れる。構造解析の結果と併せると、これまで摩擦を下げるメカニズムとして理解されてきた MoS_2 の生成量が抑制されるにもかかわらず低い摩擦係数結果が得られるのは厚く密度の高い境界潤滑層の形成に依るものと考えることができる。

以上一連の実験により、厚くサステナブルな境界潤滑層の形成が摩擦係数の低減には極めて重要であり、極圧剤と油性剤の併用系では単体使用時とは異なる形態の境界潤滑層が形成され、これまで以上の摩擦係数の低減が期待できる可能性を示した。この厚く密度の高い境界潤滑層がどのような化学構造および形態となっているのかに関しては疑問が残るものの、実摺動系における更なる摩擦低減への新規的なアプローチとして極圧剤と油性剤の併用が有効であることを界面構造および力学特性の両者から証明することができたと言える。現在、さまざまな機器で同様となる極圧剤と油性剤の併用が検討されており、そのさきがけとなる実験結果の創出に成功したことから、今後、本研究の結果に即した添加剤の併用事例はますます増えるであろうことが期待できる。

3. 今後の展開

①添加剤併用時に形成された境界潤滑層の化学構造の同定

最後に課題として残った併用時に形成された境界潤滑層の化学構造の同定に向けて、さらに分析を続ける。具体的には NIMS 増田先生、AIST 白澤先生のご協力を得て、KEK PF-AR にて固液界面 XAFS(将来的には固液界面 XPS)に取り組む。形成された境界潤滑層の化学構造が把握できればより意図的に境界潤滑層の構造設計が可能となり、引いては、更なる摩擦係数の低減や摩擦係数のコントロールが可能になると考える。

②実システムにおける摩擦試験結果との対比

現在、実際のエンジンを用いて添加剤の併用効果に関する検証を進めている。これまで、MTM 試験およびスラスト式すべり軸受試験では併用による摩擦係数の低減を確認することができている。しかしながら、実際のエンジンでは面圧、摺動速度、基油の種類などパラメータが広く分布しており、それらに対応した長期的な検証が必要である。

また、併用する油性剤の最適化も重要な検討課題である。現在、本研究で OFM のモデルとして用いたパルミチン酸とは異なる多種の OFM を用意し、MoDTC との併用系における摩擦係数測定を行っている。実際、パルミチン酸使用時よりもより低摩擦を発現する油性剤もすでに見つかっており、①の化学構造に加えてこれらの摩擦特性が把握できれば、より具体的な産業応用までの道筋が明るく見えてくる。潤滑剤メーカーと共同で実験を進めており、成功すれば大きな波及効果が期待できる。

4. 評価

(1)自己評価

(研究者)

本さきがけプロジェクトでは、トライボロジーで最も重要となる金属/潤滑油の固液界面に焦点を当て、その分析手法を確立するとともに、具体的な産業応用としてエンジンの低摩擦化

をターゲットに新規的な相界面の提案、創出を目指すものである。期間前半は分析手法の確立を目標として各種固液界面分析手法をトライボロジーユースに展開し、摺動界面に形成される境界潤滑層の定量的な構造解析に注力した。また、期間後半はエンジンオイル用添加剤の最適化を目指し、極圧剤である MoDTC と油性剤である OFM の併用をベースに研究を展開することによって新しいメカニズムでの摩擦係数低減を提案するに至った。併用時に形成された厚く高密度な境界潤滑層の化学構造や化学形態には最後まで疑問が残る結果となったが、それ以外では摺動界面における境界潤滑層の分析からナノトライボロジー特性の把握まで、世界的に見ても最先端なレベルで研究を実施することができたと考える。特に最終年度となる H29 年度には、トライボロジー分野で最も大きい国際会議である World Tribology Congress (WTC) とヨーロッパで権威のある European Conference TRIBology (ECOTRIB) の 2 つの会議で Invited Talk に招かれ、講演をさせていただく機会を得たのは、さきがけ研究での成果の一つの表出であると自負する。

また、本研究の意義の一つとして、具体的な産業応用に直結している点も大きいと考える。現在、異なる機能を持つ添加剤の併用による更なる摩擦係数低減は産業界でも極めて大きなテーマの一つであり、そのような意味で本研究は大きなインパクトを残すことができた。本さきがけ期間中に、同様のテーマでの共同研究企業数は 10 社程度にまで増加した。トライボロジー分野でこれまでほぼ未着手であった境界潤滑層の *in-situ* 分析に切り込み、境界潤滑層の姿や構造を提示するとともにトライボロジー特性との関係性を示すことができたことは大きな成果である。機器のいっそうの高効率化、低摩擦化において添加剤の最適化は避けられない課題であり、そのような観点で分野を先導、牽引する研究が実施できたものとする。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本さきがけ研究は、潤滑油下の摺動における摺動界面の境界潤滑層に着目し、その測定・解析手法を開発し、さらに、その手法を用いてエンジンオイル用添加剤の最適化を図ることで、さらなる低摩擦摺動を実現できる系を明らかにしようとするものである。

本研究者は、まず、種々の工夫・改善により、中性子反射法、周波数変調式原子間顕微鏡法、全反射式赤外分光法、及び水晶振動子微量天秤法の固液界面分析手法を、摺動界面の境界潤滑層の解析に適用させた。その結果、摺動面に添加剤吸着層が形成され、静水圧付与によりその厚みが増す現象や、一旦局所的に剥離したとしても速やかに修復されること等を明らかにした。これらの結果は、トライボロジー研究に新たな解析手法の導入と知見を与えたものであり、その功績を評価する。今後、さらなる解析手法に磨きをかけ、多くの新しい知見を見出しつつ、トライボロジーに関わるサイエンスの進展に寄与することを期待する。

また、エンジンオイル用添加剤において、極圧剤と油性剤を併用することで摩擦係数が低下することを見出した。これは、摩擦係数低減機構が、従来の MoS₂ではなく、密度の高い境界層に由来することを示しており、大変興味深い低摩擦機構を示唆している。

今後は、これらの基礎的な研究の進展に加え、既に開始している 10 社に及ぶ企業との共同研究を発展させることで具体的な産業応用につながることを期待する。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. Tomoko Hirayama, Ryota Kawamura, Keita Fujino, Takashi Matsuoka, Hiroshi Komiya, Hiroshi Onishi, Cross-Sectional Imaging of Boundary Lubrication Layer Formed by Fatty Acid by Means of Frequency-Modulation Atomic Force Microscopy, Langmuir, 2017, in press.
2. Tomoko Hirayama, Yuri Eguchi, Koichi Saeki, Takashi Matsuoka, Takumi Kikegawa, Structural Analysis of a-C:H and a-C:H:Si Films under High-Pressure and High-Temperature by Synchrotron X-ray Diffraction, Diamond and Related Materials, 2016, Vol. 70, pp. 83-90.
3. Tomoko Hirayama, Heinosuke Shiotani, Kazuki Yamada, Naoki Yamashita, Takashi Matsuoka, Hiroshi Sawada, Kosuke Kawahara, Hydrodynamic Performance Produced by Nanotexturing in Sub-micrometer Clearance with Surface Roughness, Trans. ASME, Journal of Tribology, 2014, Vol. 137, No. 1, Paper No. 011704.
4. Tomoko Hirayama, Mitsutaka Ikeda, Toshiteru Suzuki, Takashi Matsuoka, Hiroshi Sawada, Kosuke Kawahara, Effect of Nano-Texturing on Increase in EHL Oil Film Thickness, Trans. ASME, Journal of Tribology, 2014, Vol. 136, No. 3, Paper No. 031501.
5. Mitjan Kalin, Rok Simic, Tomoko Hirayama, Thomas Geue, Panaqiotis Korelis, Neutron-Reflectometry Study of Alcohol Adsorption on Various DLC Coatings, Applied Surface Science, 2014, Vol. 288, pp. 405-410.

(2)特許出願

研究期間累積件数：0件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【主要な学会発表】

本研究に関連した招待講演：計20件(国内・国外含む)

- [1] Tomoko Hirayama, In-Situ Analysis for Adsorbed Additive Layer on Metal Substrate and Its Nanotribological Properties (Invited Talk), 6th World Tribology Congress 2017 Beijing, 2017/9/20.
- [2] Tomoko Hirayama, In-Situ Analysis and Evaluation of Adsorbed Additive Layer for Boundary Lubrication (Invited Talk), 6th European COntference TRIBology (ECOTRIB), 2017/6/8. 等

【受賞】

- [1] 平山朋子, 第27回 中小企業優秀新技術・新製品賞 産学官連携特別賞 (2015).

【著作物・解説記事】

- [1] 平山朋子, 固液界面とトライボロジー【解説】, ながれ, Vol. 35, No. 4 (2017) pp. 297-300.
- [2] 平山朋子, 柔らかい境界潤滑層の創成による低摩擦摺動の実現【解説】, 高分子, Vol.

6. その他関連の情報

(1) 新たに構築した研究ネットワーク:

相手先分類	相手先名称	形態	概要
領域内	増田卓也先生	共同研究	放射光実験の共同実施
領域内	白澤徹郎先生	共同研究	放射光実験の共同実施
企業	A 社	共同研究	固液界面分析に基づく添加剤開発
企業	B 社	共同研究	固液界面分析に基づく添加剤開発
企業	C 社	共同研究	固液界面分析に基づく添加剤開発
企業	D 社	共同研究	固液界面分析に基づく添加剤開発
企業	E 社	共同研究	固液界面分析に基づく添加剤開発

(2) 研究会・領域会議での助言・指導による研究課題の進め方、方向修正等について

トライボロジー分野からの採択としてはさきがけで唯一であり、研究開始当初は分野ならではの現状や取り組み方をアドバイザーの先生方に理解いただくのに大変苦労したのを覚えている。しかしながら、さまざまな分野を牽引する先生方だからこそその貴重なアドバイスをたくさん頂くことができ、これまでとは異なる視点からの意見やアプローチを常に意識しながら研究に取り組むことができた。そのような意味では月例のさきがけ研究会は本当に贅沢な時間であった。頂くアドバイスは常に的を得ており、研究者として大きく成長させていただいたように思う。また、他の研究者の発表を聞くことで、エネルギーの高効率化に向けた世界的な動向を知ることができ、自分の立ち位置を客観的に見直す契機にもなった。自身の研究が具体的なアウトプットに近い段階まで何とか辿り着くことができたのは、ひとえに皆様の温かく厳しいご助言、ご指導のおかげである。ここにあらためて、領域アドバイザーの先生方、また多くの刺激を頂いた同じさきがけ研究者の先生方に深く感謝の意を表したい。

(3) さきがけ期間を通じて研究手法、実用化への考え方、取り組み方で学んだこと

領域アドバイザーの先生方、また、他の多くのさきがけ研究者と交流させて頂くことによって、これまででは想像できなかったほど世界が広がったように感じる。例えば具体的には、物理・化学分野からの招待講演や原稿執筆依頼が格段に増えたこと、企業からの共同研究の依頼が著しく増えたこと、一人では二の足を踏むような新しい分析手法にもチャレンジすることができたこと、大型プロジェクトへの参画が以前よりずっと身近になったことなど挙げればきりが無いが、振り返れば振り返るほどこのさきがけ研究によって得たものは大きく、なんて恵まれた立場にいられたのだろうとあらためて感ずる。特に自身の場合、このさきがけ期間中に 2 回の産休・育休を頂いたが、それまで研究生活に没頭してきた分、社会との隔離感想像以上のものであった。今ここで研究者としての道からドロップアウトすることなく、あらためて前向きな気持ちで研究に取り組んでいるのは、さきがけがあったからこそと心から思う。多くの先生方との交流は大変刺激になり、研究の面白さを今一度再確認することができた。また私自身もささやかながらも社会に何らかの形で貢献できているという満足感、使命感を感じることで

き、それが後ろ向きになる気持ちを奮い立たせてくれた。自身にとって大きな転機となるタイミングでこのようなさきがけという幸運な機会を頂いたこと、また、ここまで温かく導いて下さった研究総括、領域アドバイザーの先生方、JST スタッフの皆さまにあらためて深く感謝を申し上げたい。