

金属／潤滑油界面におけるフラーレン吸着層の研究（第2報）

Study on Fullerene Adsorbed Layer at Metal/Lubricant Oil Interfaces (Second report)

昭和電工・融合製品開発研究所（正）*亀井 雄樹 （正）安部 禎典 （正）今村 貴子

（非）イルワンシャ （非）島津 嘉友 （非）南 拓也 （正）近藤 邦夫

Yuuki Kamei, Yoshinori Abe, Takako Imamura, Irwansyah, Yoshitomo Shimazu, Takuya Minami, Kunio Kondo

Showa Denko K. K.

1. 序

フラーレンは金属・ハロゲンなどを含まない、炭素原子のみから構成される構造が特定された分子で、グラファイトなどの炭素系固体潤滑剤とは異なり、種々の有機溶媒に単分子分散する特徴がある。これまでにフラーレンを配合した潤滑油が、低摩擦 (Fig. 1) ¹, 耐摩耗, 焼き付き防止といった優れた潤滑性能を示すことが報告されている。また、フラーレン配合潤滑油では引火点が上昇する効果 ²), フラーレン分子のラジカルトラップ能による酸化防止効果 ³)も期待されている。これらのことから、フラーレンは潤滑油やグリースへの潤滑油添加剤として期待されている。

一方、フラーレンの潤滑メカニズムについては、歴史的には 2003 年に分子ベアリング効果が報告 ⁴)されているものの、それ以外ではほとんど報告されていない。とりわけ、フラーレンを油（有機溶媒）に配合した状態では、油中のフラーレンが摺動界面にどのように作用し、効果を発現するかは未知であった。

我々の研究では、これまでにフラーレンを配合した油中でフラーレンに起因する特異な構造体（以下“構造体 X”と記載）が形成されていることが示されてきた。

共焦点顕微鏡測定および SAXS 観察、紫外可視吸収スペクトル測定等から、“構造体 X”はフラーレンの分子直径（～1nm）に対して十分に大きく、幅広いサイズ分布で存在し (Fig. 2) ⁵), さらに、フラーレン分子同士は一般的に知られている結晶や凝集状態とは異なり、互いに接触しない状態で“構造体 X”中に存在していることが示唆されている。

この“構造体 X”が潤滑性の発現に関わっていると考え、そのメカニズムとして次の(i)~(iii)のステップによる仮説をたてた (Fig. 3) ⁵-⁷)。その仮説を下記に示す。(i) 油中のフラーレン分子が潤滑油分子で溶媒和された構造体（以下“カエルの卵”と記載）が形成され、(ii) “カエルの卵”が金属表面に吸着し、(iii)金属表面上に筋子状の“構造体 X”を形成し、油膜を保持することで低摩擦・耐摩耗性が発現する。

上記フラーレン潤滑メカニズムの仮説のうち、鉄表面に構造体 X が形成されていること（ステップ(iii)）の検証に関して、これまでに油中で測定された“構造体 X”に類似した形態の粒状粒子が、フラーレンを配合した鉱油に浸漬した後にトルエンで洗浄した後の鉄表面に吸着していることを AFM 観察で確認している (Fig. 4) ⁸)。

今回の発表では、先回に引き続き、上記潤滑メカニズムの仮説、ステップ(iii)の検証の一つとして、フラーレン配合潤滑油が鉄表面の酸化劣化に及ぼす影響について検証したので報告する。

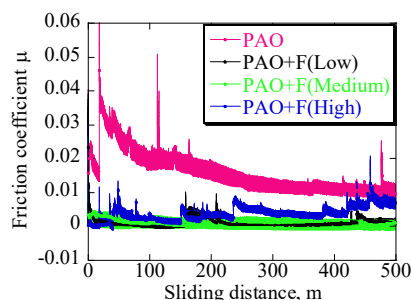


Fig.1 Friction coefficient between SUJ2 disk and ball lubricated by PAO with and without fullerene (as shown in “F”). Three fullerene concentrations were examined; Low, Medium, and High. The measurement was conducted by using ball-on-disc system (0.25m/sec of velocity, 500m of sliding distance, and 20.4MPa of applied pressure).

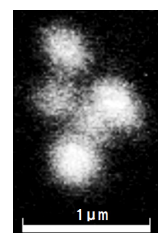


Fig.2 A confocal micrograph of structure X emerged in fullerene-containing mineral oil. The structure X about 1 micrometer in diameter, and smaller components 10~100nm are observed.

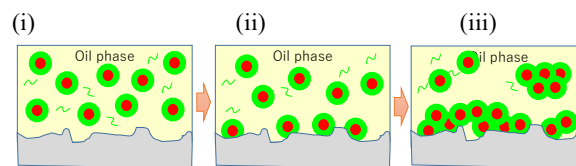


Fig.3 A proposed mechanism of lubrication by film of adsorbed fullerene and oil formed on the metal surface.

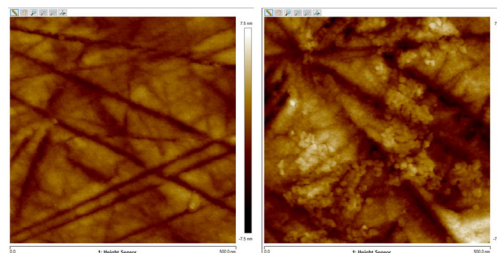


Fig.4 AFM images of SUJ2 surfaces after soaked in pure mineral oil (left) and oil containing fullerene (right). Granular objects about 10nm in diameter were observed.

2. フラーレン配合潤滑油が鉄表面の酸化劣化に及ぼす影響

鉄表面の酸化劣化に対して、フルーレン配合潤滑油が鉄表面に及ぼす影響について調査するため、潤滑油に浸漬した鉄表面を大気中で加熱することで酸化を進行させた試料の鉄表面の形態を AFM で観察した。試料の作製方法と AFM での表面形態観察条件は以下の通りである。

＜試料の作製方法＞

SUJ2 基板の鏡面加工表面 (R_a =約 3nm) に潤滑油を滴下し、大気中にて 120℃で 4 時間加熱後、トルエンで洗浄して潤滑油を除去した。潤滑油は、鉱油とフルーレン配合鉱油の 2 種類を作製した。

＜AFM 観察条件＞

測定装置：Dimension XR Nanomechanics/Bruker 社製

観察条件：ScanAsyst Mode(PeakForce Tapping)による形状測定

Fig.5 に各試料の SUJ2 表面の AFM 像を示す。鉱油で浸漬して加熱した基板表面(Fig.5(b))は、加熱前(Fig.5(a))と比べて表面形態が凸凹状に顕著に粗く変化したことを確認した。一方、フルーレンを配合した鉱油で浸漬して加熱した基板表面(Fig.5(c))は(Fig.5(b))と比べて表面形態変化の進行が抑制されている。このことから、フルーレンを配合した鉱油で鉄 (SUJ2) 表面を浸すことによって、高温大気中環境下での酸化劣化による鉄表面の形態変化を抑制可能であることが示唆された。さらに(Fig.5(c))でのみ、約数十 nm サイズの粒状粒子の存在を確認した。これら粒子サイズはフルーレン配合油中で観察された“構造体 X”(Fig. 2)に近く、鉱油のみでの試料基板表面(Fig.5(b))では確認されなかったことから、“構造体 X”であるものと推察される。以上の結果と推察から、“構造体 X”と考えられる粒状粒子が基板に吸着することで、この吸着層が鉄表面の保護層として機能した可能性が要因の一つとして考えられる。

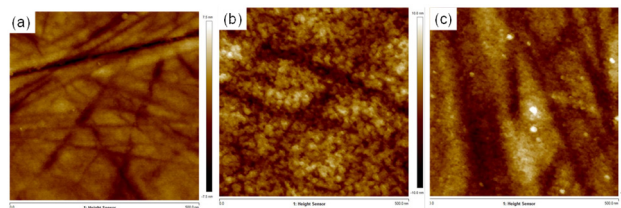


Fig.5 AFM topography image of SUJ2 surfaces after soaked in different oils with the heat treatment(120°C in air for 4h) (a) mineral oil without heat treatment, (b)mineral oil, (c) mineral oil with fullerene.

3. まとめと展望

フルーレンを鉱油に配合することで、同油に浸された鉄表面は高温大気中環境下での形態変化が抑制されることを AFM 観察で確認した。現在、鉄表面の酸化劣化による形態変化に加えて化学状態変化の追跡を行い、フルーレンに起因した粒状粒子が鉄表面に吸着することで鉄表面の保護層として機能しているのかの検証を進める。この検証を知見として、金属表面上に筋子状の“構造体 X”を形成し、油膜を保持することで低摩擦・耐摩耗性が発現するといったフルーレン潤滑メカニズムを明らかにしていく。

文献

- 1) 三田村・宇佐美:トライボロジー会議 2019 春口頭発表
- 2) 栗谷・門田・高・近藤・塙・大坪・南:トライボロジー会議 2017 春口頭発表
- 3) 栗谷・門田・高・近藤・大坪・南:トライボロジー会議 2018 春口頭発表
- 4) Miura and Sasaki, Phys. Rev. Lett. , 90, 5 (2003)
- 5) 近藤・門田・高・栗谷・坂口・上野・島津 :トライボロジー会議 2019 春口頭発表
- 6) K. Kondo, R. Monden, A. Morelos-Gomez, H. Ushiyama, Y. Gao, M. Kuritani, S. Tejima, M. Terrones, M. Endo: ITC 2019 Sendai 口頭発表
- 7) 近藤・門田・安部・今村: トライボロジー会議 2020 秋口頭発表]
- 8) 今村・近藤・安部・イルワンシャ・亀井・南・島津: トライボロジー会議 2021 秋口頭発表