

摩擦力顕微鏡と Eyring モデルを用いた有機摩擦調整剤の特性評価

Characterization of Organic Friction Modifiers Using Friction Force Microscopy and Eyring Model

名大・情（学）*黄 鑫雷 名大・情（学）侯 金赤 名大・情（非）塚本 眞幸 名大・情（正）張 賀東

名大・工（正）福澤 健二 名大・工（正）伊藤 伸太郎 名大・工（正）東 直輝

Xinlei Huang*, Jinchi Hou*, Masaki Tsukamoto*, Hedong Zhang*, Kenji Fukuzawa*, Shintaro Itoh*, Naoki Azuma*

*Nagoya University

1. はじめに

世界エネルギー消費量の約 23%は、仕事せずに摩擦・摩耗で失われている。このエネルギー損失や温室効果ガスを極限まで削減できるグリーン潤滑技術が、地球温暖化防止には極めて重要である^{1,2)}。そのため、粘性による摩擦損失を大幅に低減できる究極の潤滑油低粘度化が試みられている。しかし、固体二面の相対速度が低い場合、低粘度の潤滑油が固体二面を十分に分離できず、固体同士の直接接触の発生により摩擦・摩耗が急増する。この問題の解決には、摩擦調整剤を潤滑油に添加する方法がある³⁾。摩擦調整剤が固体表面に吸着膜を形成することによって、固体接触を回避させ、その結果摩擦・摩耗の急増が抑制される。現在、摩擦調整剤として硫黄・リン系物質を含むモリブデン化合物が一般的に用いられているが、環境保全のために、これらの物質を含まず、炭素、窒素、酸素、窒素原子のみで構成される環境にやさしい有機摩擦調整剤（Organic Friction Modifier: OFM）が必須である。しかし、既存の OFM はモリブデン化合物に比べ摩擦・摩耗低減効果が低いため、より高性能な OFM の開発が必須で、OFM の分子構造と摩擦・摩耗特性との相関およびそのメカニズムを解明することが重要な課題である。

OFM の摩擦・摩耗特性の計測には、ピンオンディスク摺動試験機や摩擦力顕微鏡（Friction Force Microscope: FFM）がよく使用される。前者は、マクロ・マイクロスケールにおける計測であり、表面粗さの突起間の固体摩擦・摩耗による影響が含まれる。それに対して、後者は、ナノスケールにおける計測で、表面粗さによる影響が抑制され、OFM 分子自身の特性が評価される。そこで本研究では、FFM を用いて最近開発した TEMPO 系 OFM 分子⁴⁻⁷⁾および従来の OFM 分子の摩擦特性を測定するとともに、摺動条件下における OFM 分子の吸着やせん断挙動に関する知見を得るために、Eyring モデルを用いて測定結果を解析した。

2. 実験方法

OFM としては、合成した TEMPO 系分子 C₁₂Amide-TEMPO、C₁₂Amino-TEMPO、および市販のステアリン酸、モノオレイン酸グリセリル（Glyceryl mono-oleate: GMO）を用いた。これらの分子構造を Fig. 1 に示す。分子量は、それぞれ 353.57, 339.58, 284.48, 356.54 g/mol である。TEMPO 系 OFM 分子は、片末端に 6 員環状構造とその両端にラジカルと官能基（アミドもしくはアミノ）をもつことが特徴である。基油として、無極性のヘキサデカン（C₁₆H₃₄、分子量 226.41 g/mol）を用いた。基油にそれぞれの OFM 分子を 0.5 wt% の濃度で添加し、温度 65 °C で約 30 分間攪拌した。

すべての溶液は、摩擦特性計測時に使用した温度 40 °C では透明であった。固体表面としては、材質が SUS304 ステンレス鋼で、一辺の長さ 30.0 mm と厚み 1.0 mm の正方形板を用いた。原子間力顕微鏡（Dimension Icon, Bruker AXS）で測定した算術平均粗さ Ra は 0.76 nm、二乗平均平方根粗さ Rq は 1.33 nm であった。

摩擦力の測定は、原子間力顕微鏡の液中摩擦力測定モード（FFM）、およびバネ定数 0.1 N/m、先端曲率半径 10 nm の窒化ケイ素プローブを用いた。測定範囲は 4 μm × 4 μm で、スキャンレートを 0.5–3 Hz に設定することにより、摺動速度を 4–24 μm/s に変えた。垂直荷重を 6.0, 12.0, 24.0 nN に設定し、ヘルツ平均圧力は 2.5, 3.2, 4.0 GPa であった。

3. Eyring モデル

Figure 2 に示すように、Eyring モデルは、せん断運動を熱活性化プロセスと見なして、分子または分子セグメントが横移動する際に、ポテンシャルエネ

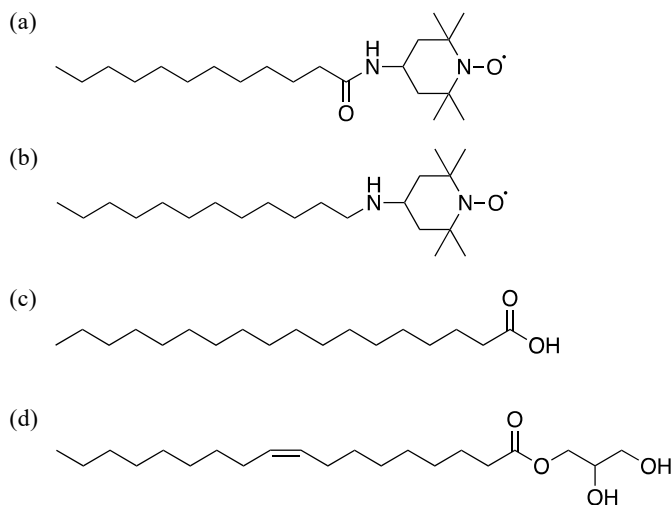


Fig. 1 Chemical structures of the OFMs used in this study: (a) C₁₂Amide-TEMPO, (b) C₁₂Amino-TEMPO, (c) stearic acid, and (d) GMO.

ルギーの障壁を乗り越えることが必要で、それに要する平均時間の逆数は、分子または分子セグメントの実効振動数とボルツマン因子の積に等しいと仮定している。図中では、 P は垂直圧力、 Ω は負荷体積、 τ はせん断応力、 φ はせん断体積、 Q は垂直圧力とせん断応力がゼロのときのポテンシャルエネルギー障壁である。負荷体積 Ω は、摺動時の分子運動に必要な局所的体積増加量と解釈される。したがって、圧力活性化エネルギー $P\Omega$ は、摺動中に印加する垂直荷重を支えるためのエネルギーと見なされ、OFM吸着膜の負荷能力を反映する。せん断体積 φ は、単位せん断過程で移動するセグメントの大きさと解釈されるため、せん断活性化エネルギー $\tau\varphi$ は、せん断過程を維持するためのエネルギーと見なされる。せん断活性化エネルギー $\tau\varphi$ は次式で表される⁸⁾。

$$\tau\varphi = Q + P\Omega + K_b T \ln \frac{v}{v_0} \quad (1)$$

ここで、 K_b はボルツマン定数、 T は温度、 v はせん断速度、 v_0 は分子運動の特徴的速度である。本研究では、典型値 $v_0 = 20$ m/sを用いた。摺動速度および垂直圧力に対するせん断応力の測定結果に式(1)を適用することにより⁸⁾、各活性化エネルギー成分 $P\Omega$ 、 $\tau\varphi$ 、および Q を求めた。

4. 結果と考察

用いた荷重と速度範囲において、基本的には、TEMPO系分子の摩擦力が最も小さく、その次はGMO、そしてステアリン酸の摩擦力が最も大きかった。Eyringモデルを用いた解析結果では、 $P\Omega$ はTEMPO系分子とGMOがステアリン酸より大きく、 $\tau\varphi$ はGMOがTEMPO系分子とステアリン酸より大きく、 Q はステアリン酸とGMOがTEMPO系分子より大きかった。なお、 $P\Omega$ は荷重を支える吸着分子のみによる寄与であるのに対して、 $\tau\varphi$ はせん断過程に関与する吸着していない分子（主に基油分子）による寄与も含む。また、 Q は隣接分子との相互作用によるポテンシャルエネルギー障壁であるため、せん断がどの分子間に発生しているかを示唆する。活性化エネルギー $P\Omega$ 、 $\tau\varphi$ 、および Q の結果から、TEMPO系分子は厚い吸着膜を形成し、せん断が主にOFMと基油分子間で発生していると解釈される。GMOも厚い吸着膜を形成するが、せん断が主に吸着膜内に発生していると思われる。ステアリン酸の場合、本研究の荷重条件下では吸着膜が大きく破壊され、せん断が主にOFMと固体表面間に発生していることが示唆される。

5. まとめ

最近開発したTEMPO系OFM分子および従来のOFM分子を対象に、ナノスケールの摩擦特性をFFMで測定するとともに、Eyring活性化エネルギーモデルを用いて解析した。Eyringモデルから求めた活性化エネルギーから、吸着膜の負荷能力やせん断運動がどの分子間に発生しているかなど、固体摺動面間のOFM分子挙動に関する知見が得られた。

謝辞

本研究は、一部をJSPS科研費（基盤研究（B）21H01238）およびNSKメカトロニクス技術高度化財団の研究助成を受けて実施した。本研究で合成したTEMPO系OFMの質量分析を行っていただいた尾山公一博士（名古屋大学物質科学国際研究センター化学測定機器室）に謝意を表す。侯金赤は、中国国家留学基金（番号：202006030017）の支援に感謝する。

文献

- 1) S. W. Zhang: Green Tribology: Fundamentals and Future Development, Friction, 1 (2013) 186.
- 2) K. Holmberg & A. Erdemir: Influence of Tribology on Global Energy Consumption, Costs and Emissions, Friction, 5 (2017) 263.
- 3) H. Spikes: Friction Modifier Additives, Tribol. Lett., 60 (2015) 5.
- 4) X. Zhang, M. Tsukamoto, H. Zhang, Y. Mitsuya, S. Itoh & K. Fukuzawa: Experimental Study of Application of Molecules with A Cyclic Head Group Containing A Free Radical as Organic Friction Modifiers, J. Adv. Mech. Des. Syst., 14 (2020) 44.
- 5) 侯金赤, Seanghai Hor, 塚本眞幸, 張賀東, 福澤健二, 伊藤伸太郎, 東直輝: 環状構造とラジカルを含む有機摩擦調整剤の性能に対する官能基の影響, 日本機械学会 2021 年度年次大会, J111-12.
- 6) X. Chen, J. Yang, K. Yasuda, N. Koga & H. Zhang: Adsorption Behavior of TEMPO-Based Organic Friction Modifiers during Sliding between Iron Oxide Surfaces: A Molecular Dynamics Study, Langmuir, 38 (2022) 3170.
- 7) J. Hou, M. Tsukamoto, S. Hor, X. Chen, J. Yang, H. Zhang, N. Koga, K. Yasuda, K. Fukuzawa, S. Itoh & N. Azuma: Molecules with a TEMPO-Based Head Group as High-Performance Organic Friction Modifiers, Friction (2022) In Press.
- 8) B. J. Briscoe & D. C. B. Evans: The Shear Properties of Langmuir-Blodgett Layers, Proc. R. Soc. Lond. Ser. A, Math. Phys. Sci., 380 (1982) 389.

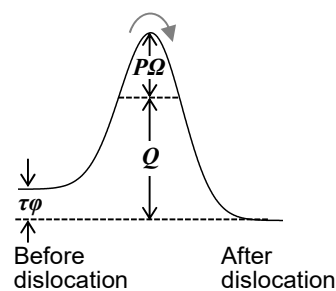


Fig. 2 Schematic of the Eyring activation energy model