

境界潤滑メカニズム解明のための摩擦界面その場観察法

In-situ observation method on friction interface for elucidating the boundary lubrication mechanism

東理大（正）佐々木 信也

Shinya Sasaki

Tokyo University of Science

1. はじめに

摩擦面では一体、何が起きているのか？トライボロジー現象を詳しく知ろうとする際、真っ先に思い浮かぶ“欲求”であろう。これは境界潤滑に限らない。レイノルズ方程式を導くきっかけとなった“タワーの実験”にも見られるように、古来、実際のしゅう動下における摩擦界面を観察することは、トライボロジーに係わるものであれば誰でも抱く想いとも言えよう。乾燥摩擦における真実接触部、境界潤滑における吸着膜の形成、弾性流体潤滑における油膜の厚さ、流体潤滑における流れの状態など、これらを観察・測定するため、これまでに数多くの手法が開発され、そこから得られた知見によって、今日のトライボロジーの基礎が構築されている。

摩擦面その場観察の難しさは、固体表面に挟まれた微小領域において、動的に変化する現象（相変化、化学反応、破壊）であることに起因している。また、接触面そのものでなくとも、直後の表面状態を分析しようとするれば、そのままの雰囲気を持続する必要がある。つまり、境界潤滑であれば、潤滑物質が存在する状態での観察が必要となり、真空を必要とするような分析手法は適用できない。以上のような、空間、時間、環境など様々な制約の中で、摩擦界面その場観察により必要な情報を得るためには、目的に応じて個々にカスタマイズした観察手法を確立する必要がある。

一方で、ナノテクブームを契機とした表面分析技術大きな進展は、摩擦界面のその場観察手法にも新たな可能性と展開をもたらした。かつては、あたかも“見てきたような法螺”をもとに議論されていた摩擦界面で起こる現象も、漸く実際の観測データをもとにメカニズムの解明が行える段階となりつつある。本講演では、いくつかの新しいその場観察法より、分光分析装置に摩擦機構を組み込んだその場観察システムと原子間力顕微鏡を用いた吸着構造と反応膜成長過程の観察法について紹介する。

2. 分光分析法によるその場観察

2.1 和周波発生（Sum-Frequency Generation : SFG）分光分析

境界潤滑下における摩擦メカニズムを説明する際、Bowden-Tabor による単分子吸着モデル図が用いられることが多い。このモデルでは、極性分子による吸着膜が金属接触を防ぐ境界潤滑膜として描かれているが、溶媒分子の役割については説明がない。また、せん断抵抗を受ける摩擦界面において、吸着分子群はどのような構造で吸着膜を形成しているのか？これまで、偏光解析を利用した吸着分子膜の配向性¹⁾などが調べられてきたが、境界潤滑メカニズムを議論する上で最も基本的な問題であるにもかかわらず、未だ不明な点も多い。

SFG 分光分析法は、界面構造に極めて敏感な分析手法²⁾で、吸着分子種や配向状態に関する情報を得ることが出来る点に特徴がある。渡部らは、SFG 分光分析装置に摩擦機構を組み込み、摩擦に伴う吸着分子構造の変化を観察することに成功した³⁾。中でも特筆すべきことは、ステアリン酸と n-ドデカン⁴⁾の潤滑下において、摩擦によるせん断抵抗を界面に加えた際、構造変化を起こすのはステアリン酸吸着分子ではなく、そのステアリン酸に拘束された溶媒分子の n-ドデカン分子であることを明らかにしたことである。すなわち、これまでは境界潤滑メカニズムを議論する際、極性分子からなる吸着膜のみがその対象とされてきたが、強固な化学吸着膜形成には直接関与しない溶媒分子が、摩擦メカニズムにも関与していることを測定結果より証明したのである。さらに渡部らは、吸着膜形成には、摩擦によるせん断場が大きく影響していることを、一連の研究の中で明らかにしている⁴⁾。

これまで油性効果の発現には極性分子による吸着膜形成のみが着目されてきたが、SFG 分光分析法を摩擦界面その場観察に適用することにより、溶媒分子との相互作用、そして摩擦に伴うせん断場が重要な役割を果たすことが明らかとなった。なお、SFG 分光分析法は、現状では高度な分析技術と解析知識が必要となるが、今後の境界潤滑メカニズム解明の重要な分析ツールになるものと期待される。

2.2 マイクロラマン分光分析（Micro-Raman Spectroscopy）

境界潤滑メカニズムを議論する上で、摩擦界面に形成される反応膜の組成や物性は重要な情報となる。通常は、摩擦試験後の試験片を洗浄し、SEM-EDX、XPS、ToF-SIMS などの表面分析装置が用いられる。これらの機器分析手法は、高分解能、高感度な元素組成や化学結合状態に関する有益な情報をもたらす一方で、動的に変化する生きた摩擦面のすべての情報を与えるものでない。大気中しかも潤滑油が存在する環境下において摩擦面のその場観察を行うには、直ちに吸収される電子線は用いることが出来ないため、光（X 線を含む）が唯一の情報伝達物質となり得る。上記の SFG 分光分析もその一つであるが、早くより赤外分光法が利用されている⁵⁾。赤外分光法とともに、分子の振動スペクトル情報を取得可能な手法にラマン分光分析法がある。測定対象によって活性が異なるため、赤外分析法と

ラマン分光法とは、お互いを補完する関係にある。

大久保らは、顕微ラマン分光分析装置に摩擦機構を組み込んだ、マイクロラマン分光その場観察装置を開発し⁶⁾、摩擦面の構造変化や反応膜の形成過程を摩擦挙動と同時測定することにより、DLC 膜の異常摩耗メカニズム⁷⁾や添加剤由来反応膜による摩擦低減メカニズム⁸⁾などを明らかにしている。境界潤滑下での添加剤と摩擦表面との相互作用を明らかにする上で、マイクロラマン分光その場観察法の活用が期待される。

3. 原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy : AFM)

AFM 摩擦面その場観察に関しては、トライボロジー分野において AFM が利用され始めた初期から、その適用例が報告されている。金子らは、AFM カンチレバーで Si 基板表面を摩擦した際、水和シリコン酸化物が形成されることにより表面が隆起する様子を観察している⁹⁾。GOSVAMI らは、潤滑油中において AFM カンチレバーを用いた摩擦により、ZDDP 由来反応膜の生成過程を観察し、温度ならびに接触面圧の増加に伴い反応膜生成速度が指数関数的に増加することを報告している¹⁰⁾。GOSVAMI らによる研究は、潤滑油添加剤による反応膜形成過程を、液中でその場観察に成功した点において大きなインパクトをもたらし、添加剤の作用メカニズムを解明するための新たなツールとして、AFM 摩擦面その場観察法の有用性を示した。これらの先行研究を参考に、佐藤らは、ZDDP と有機系 FM 併用時の潤滑機構解明を目的として、ZDDP 由来反応膜の生成過程を AFM 摩擦面その場観察法により測定することにより、ZDDP と有機系 FM の組合せにより発現する潤滑メカニズムについて考察した¹¹⁾。AFM 摩擦面その場観察法は、AFM チップ先端をシングルアスペリティーとみなすことで、トライボケミカル反応の素過程に近い状態を観察できる点に利点があると考えている。ただし、実際のマクロな摩擦現象との関係を議論する上では考慮すべき影響因子は他にもあり、これらを階層的に整理・統合することにより、ナノレベルからのメカニズムの解明が進むものと考えている。

4. おわりに

摩擦界面のその場観察法については、上記以外にも光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡を用いた摩耗形態の観察¹²⁾、透過型電子顕微鏡を用いたシングルアスペリティー間での凝着・破断過程の観察¹³⁾、中性子反射法による吸着膜の構造解析¹⁴⁾など、多種多様な手法が開発されている。重要なことは、特に境界潤滑メカニズムの解明に際しては、どのような情報をその場観察によって得たいか？を明確にし、適切な分析手法を摩擦機構と組み合わせたシステムを構築することにある。願わくは、摩擦面その場観察に動機付けられた、新たな分析手法が発明されることを。

参考文献

- 1) C. Tadokoro, et.al., "Polarization observations of adsorption behavior of fatty acids using optical anisotropy of liquid crystal", TRIBOLOGY LETTERS, 64, 2, 30-39, 2016
- 2) 叶深, 大沢雅敏, "和周波発生による有機薄膜界面構造の研究", 表面科学, 24, 12, 740-746 (2003)
- 3) S. Watanabe et.al., "Analysis of the Interfacial Molecular Behavior of a Lubrication Film of n-Dodecane Containing Stearic Acid under Lubricating Conditions by Sum Frequency Generation Spectroscopy", Langmuir 32, 51 (2016) 13649-13656
- 4) S. Watanabe et.al., "Processes of molecular adsorption and ordering enhanced by mechanical stimuli under high contact pressure, Scientific Reports, 3.1875, 2022"
- 5) 星, 滝渡, 七尾, 森, "顕微赤外分光法を用いた潤滑膜のその場観察", トライボロジスト, 62, 2, 73-78 (2017)
- 6) H. Okubo et.al., "In Situ Raman Observation of the Graphitization Process of Tetrahedral Amorphous Carbon Diamond-Like Carbon under Boundary Lubrication in Poly-Alpha-Olefin with an Organic Friction Modifier", Tribology Online, Tribology Online, 12, 5, 229-237, 2017
- 7) 大久保ほか, "MoDTC 油中における水素含有 DLC 膜の異常摩耗メカニズム", 日本機械学会論文集, 84, 861, 17-00564, 2018
- 8) 大久保ほか, "In-situ Raman-SLIM 複合分析摩擦試験機によるエンジン油中の摩擦生成物の化学組成および膜厚分布のその場同時観察", 日本機械学会論文集, 86, 885, 19-00445, 2020
- 9) Y. ANDO&R. KANEKO : Micro wear of Silicon Surfaces, Jpn. J. Appl. Phys., 34(1995)3380.
- 10) N. N. GOSVAMI, J. A. BARES, F. MANGOLINI, A. R. KONICEK, D. G. YABLON&R. W. CARPICK : Mechanisms of Anti wear Tribo-film Growth Revealed In Situ by Single-Asperity SlidingContacts, Science, 348(2015)102.
- 11) 「AFM 摩擦面その場観察による ZDDP と有機系 FM 複合添加潤滑油中の反応膜の生成過程と潤滑メカニズムの調査」, トライボロジスト, 67, 5, 354-365, 2022
- 12) 平塚, 菅原, 笹田, "SEM による凝着摩耗粉生成機構の解明 (第 1 報) — 切削摩耗と凝着摩耗 —", トライボロジスト, 36, 3, 212-218, 1991
- 13) T. Kizuka et.al., "Simultaneous Observation of Millisecond Dynamics in Atomistic Structure, Force and Conductance on the Basis of Transmission Electron Microscopy", Jpn. J. Appl. Phys., 40, L170-L173 (2001)
- 14) 平山朋子, "中性子反射法を中心とした量子ビーム分析のトライボロジー応用", 日本中性子科学会「波紋」, 28, 4, 192-195, 2018