

固液界面における吸着構造と摩擦力分布計測のための FM-AFM/LFM 同時測定システムの開発

Development of FM-AFM/LFM simultaneous measurement system
for measuring adsorption structure and frictional force distribution at solid-liquid interface

東理大・工（学）*山口 湧矢 島津（非）小暮 亮雅 島津（非）新井 浩
島津（非）大田 昌弘 東理大・工（正）佐藤 魁星 東理大・工（正）佐々木 信也
Yuya Yamaguchi*, Akinori Kogure**, Hiroshi Arai**, Masahiro Ota**, Kaisei Sato*, Shinya Sasaki*

*Tokyo University of Science, **Shimadzu Corporation

1. 緒言

極性基を持つ油性剤はしゅう動面に吸着膜を形成し、摩擦摩耗の低減効果を発現する¹⁾。先行研究より、油性剤による低摩擦効果は、摩擦界面における吸着膜形成のみならず、基油分子との相互作用が関与していることが示唆されている。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した。直鎖ドデカン基油にステアリン酸を添加した潤滑油中において、ステアリン酸に拘束された直鎖ドデカン分子がせん断場において構造変化を起こすことを明らかにした²⁾。このため、油性剤の低摩擦効果を理解する上では、基油分子が形成する溶媒和層の役割にも注目する必要がある。

原子間力顕微鏡（Atomic force microscopy: AFM）は、カンチレバー探針と試料表面間に働く原子間力を検知することで、ナノスケールで表面形状を取得する走査型プローブ顕微鏡である。原子間力顕微鏡には、摩擦力を検出できる水平力顕微鏡（Lateral force microscopy: LFM）や、カンチレバー励振の共振周波数変化を検知する周波数変調原子間力顕微鏡（Frequency-modulated atomic force microscopy : FM-AFM）がある。特に、FM-AFM は、表面の相互作用力に対し、極めて敏感であることから、液中における相互作用力や分子密度を可視化でき、新たな界面構造観察手法として応用が期待されている。佐藤らは、FM-AFM と LFM を別々に用い、テアリン酸吸着膜上の直鎖ヘキサデカンを可視化するとともに、直鎖ヘキサデカンが低摩擦効果の発現に寄与すると推察した³⁾。しかしながら、ステアリン酸吸着膜上の直鎖ヘキサデカン分子の固液界面構造の観察と摩擦特性を同時に計測した研究はない。

本研究では、ステアリン酸添加油中の直鎖ヘキサデカンによる摩擦低減メカニズム解明を目的に、FM-AFM と LFM を組み合わせた新たな原子間力顕微鏡システムを開発した。本報では、開発した FM-AFM/LFM 機構を用いて、直鎖ヘキサデカンならびにステアリン酸添加油における固液界面構造と摩擦特性を同時測定した結果を報告する。

2. 実験装置

2.1 開発装置の概要

Figure 1 に FM-AFM と LFM の同時測定システムの概略図を示す。FM-AFM 測定では、カンチレバーをピエゾ素子で Z 方向に励振させ、共振周波数変化を検出した。また、FM-AFM 測定と同時にファンクションジェネレータにより、XYZ スキャナを Y 方向に振動させた状態で摩擦を行い、ロックインアンプ（LI5660, NF, JP）を用いてカンチレバーのノイズを低減してねじれ信号を検出した。なお、Y 方向の横ねじれのノイズ低減のため、カンチレバーは 2 次共振周波数で励振させた。

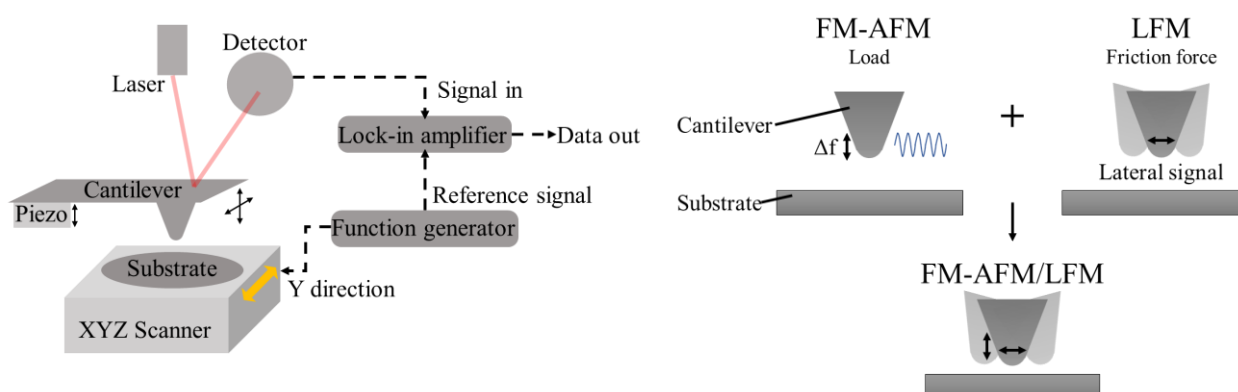
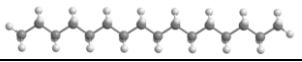
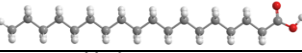


Fig.1 Schematic of FM-AFM/LFM system

2.2 試料の概要

基板にはマイカ、潤滑油には直鎖ヘキサデカン単体ならびに直鎖ヘキサデカンにステアリン酸を 0.1mass% を添加したステアリン酸添加油の 2 種類を使用した。Table 1 に直鎖ヘキサデカンとステアリン酸の分子構造式を示す。

Table 1 Chemical structure of lubricant molecules	
n-hexadecane: C ₁₆ H ₃₄	
stearic acid: C ₁₈ H ₃₆ O ₂	

● Oxide ● Carbon ● Hydrogen

※These molecule thickness are approximately 0.6, nm

2.3 FM-AFM/LFM の同時測定

FM-AFM/LFM 同時測定には、SPM-8100FM (SHIMADZU, JP) を用いた。実験には、シリコン製カンチレバー (PPP-NCLAuD, ばね定数 C: 20 N/m, 共振周波数 f: 78-80 kHz) を使用し、室温 (25°C) 環境下で深さ方向の斥力層分布ならびに摩擦力変化を同時取得した。押し込み力は、Sader の式⁴⁾を用いて FM-AFM によるカンチレバーの共振周波数変化を用いて算出した。Table 2 ならびに Table 3 に、摩擦特性調査における FM-AFM の測定条件ならびにしゅう動条件を示す。

Table 2 FM-AFM observation condition	
Amplitude, mV	400
Resonant frequency, kHz	226
Scan range (Z × X), nm	10 × 1
Scan speed, Hz	2

Table 3 Function generator observation condition	
Sliding speed, kHz	1
Sliding distance, nm	0.625

3. 実験結果

3.1 ステアリン酸添加油中の摩擦分布の可視化

Figure 2, 3 に、ステアリン酸添加油中の ZX 断面における共振周波数変化ならびに摩擦分布の結果を示す。Figure 2(a) ならびに Fig. 3(a) の画像はカンチレバーを溶液中から試料表面に近づけたときの A から B への共振周波数と摩擦信号の変化を示し、明るい領域ほど大きな値となっている。実験結果より、試料表面に近づくほど、共振周波数変化ならびに摩擦信号が大きくなることが確認された。また、Figure 2(b) ならびに Fig. 3(b) より、Z 位置 2 nm 付近で共振周波数変化ならびに摩擦信号が同時に増加することが確認された。これは、Z 位置 2 nm 付近で斥力と摩擦力が同時に増加していることを示している。このことから、固液界面付近に存在する分子が斥力層を形成し、この分子により摩擦が生じたと考えられる。

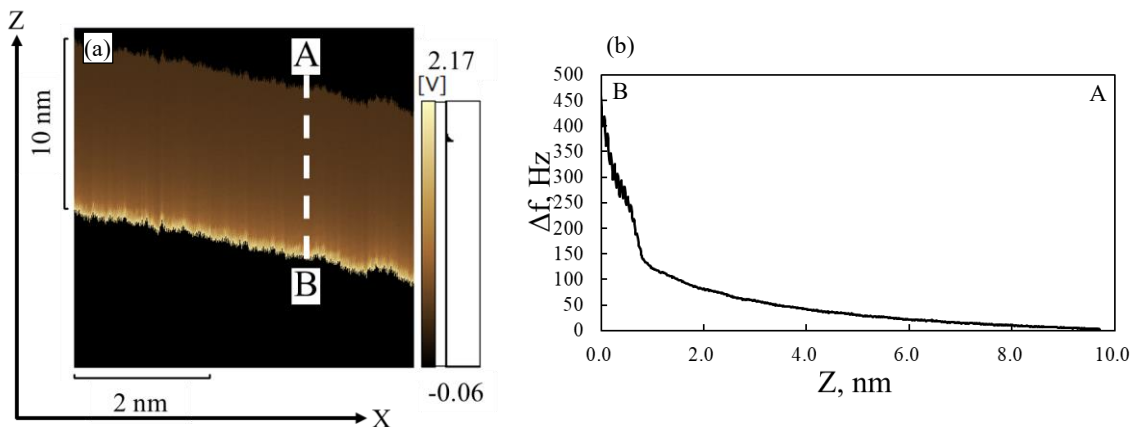


Fig. 2 Molecular density in hexadecane with stearic acid
(a) ZX cross-sectional image, (b) Force-distance curve

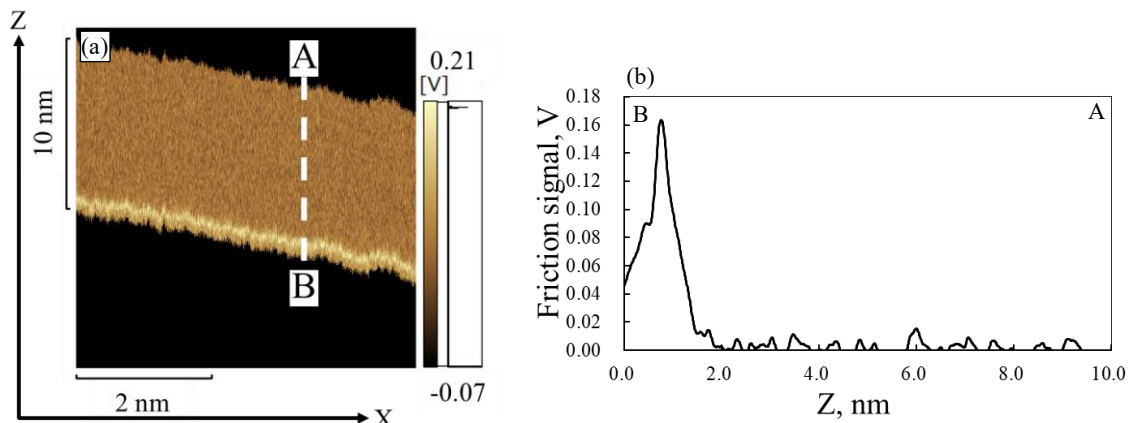


Fig. 3 Friction signal in hexadecane with stearic acid
(a) ZX cross-sectional image, (b) Force-distance curve

3.2 各潤滑油の押し込み力にならびに摩擦力調査

Figure 4 に Sader の式を用いて算出した(a)直鎖ヘキサデカンならびに(b)ステアリン酸添加油の押し込み力分布の結果を示す。これより、直鎖ヘキサデカン中では、押し込み力が単調増加した一方で、ステアリン酸添加油中では、押し込み力が 0.75 nm で立ち上がり、 0.08 nm で減少し、再度増加することが確認された。これは 0.75 nm から 0.08 nm の界面に、厚さ 0.67 nm の斥力層が存在していることを表している。また、直鎖ヘキサデカン分子の短径は、 0.6 nm 程度であることから、今回の実験で得られた斥力層は、直鎖ヘキサデカン分子であると考えられる⁵⁾。

Figure 5 に(a)直鎖ヘキサデカンならびに(b)ステアリン酸添加油の摩擦力分布の結果を示す。Figure 5 より、直鎖ヘキサデカン中では、摩擦力が単調増加した一方で、ステアリン酸添加油中では、押し込み力のピークと対応した摩擦力のピークが確認された。

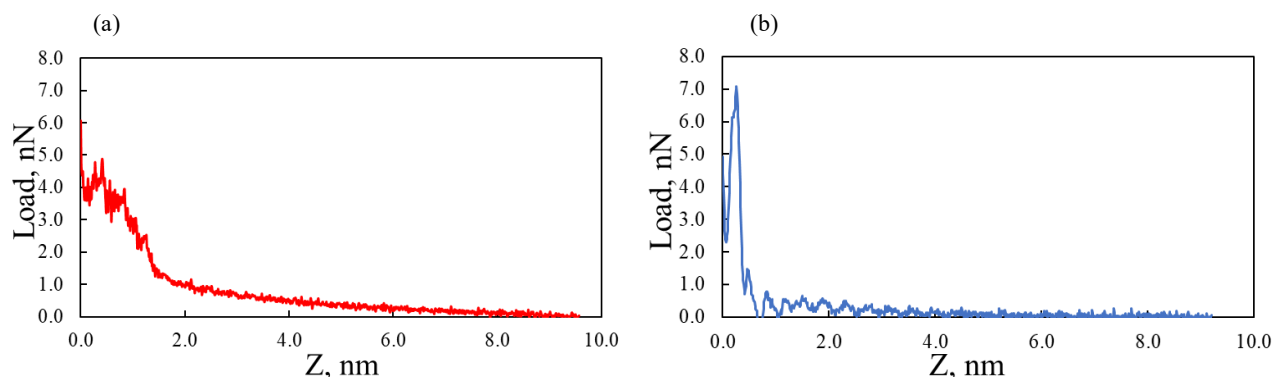


Fig. 4 Normal force measured in
(a) n-hexadecane and (b) n-hexadecane with stearic acid

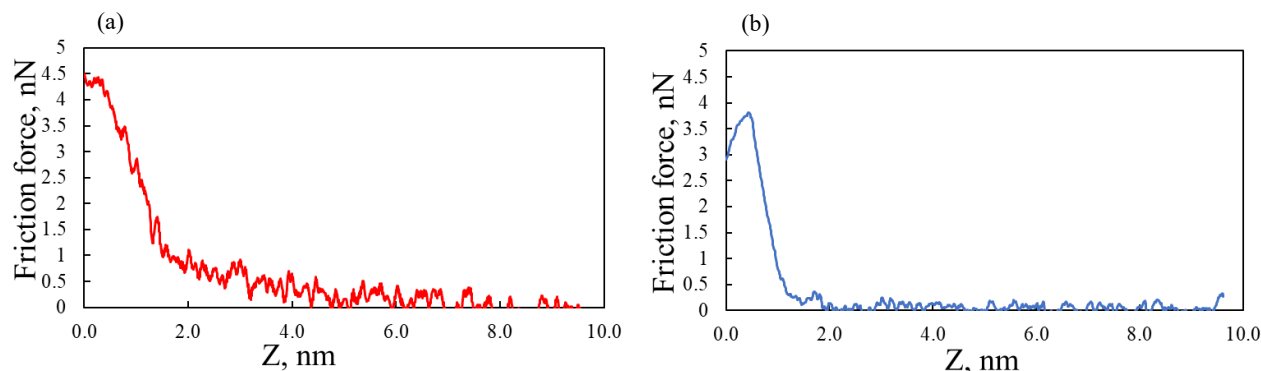


Fig. 5 Friction force measured in
(a) n-hexadecane and (b) n-hexadecane with stearic

4. 考察

Figure 4 ならびに Fig. 5 の結果より、直鎖ヘキサデカン中ならびにステアリン酸添加油中における摩擦係数を算出した。Figure 6 に基板付近の Z 位置 0.00 nm から 0.30 nm における直鎖ヘキサデカンならびにステアリン酸添加油の摩擦係数分布を示す。Figure 6 より、基板付近の Z 位置 0.00 nm の摩擦係数は、直鎖ヘキサデカン中では 0.73 、ステアリン酸添加油中では 0.59 という結果となった。多くの先行研究において、ステアリン酸添加油は、直鎖ヘキサデカン単体よりも低摩擦効果を有することが報告されている³⁾。本実験結果においても同様の傾向が確認された。また、Fig. 4 のステアリン酸添加油中の結果では、Z 位置 0.26 nm にピークをとる直鎖ヘキサデカン斥力層が存在することが確認された。また、Fig. 6 より、Z 位置 0.26 nm における摩擦係数は 0.51 となった。この結果は、ステアリン酸の Z 位置 0.00 nm の摩擦特性よりも、直鎖ヘキサデカン斥力層において、さらなる低摩擦効果があることを示している。佐藤らは、ステアリン酸吸着膜上の直鎖ヘキサデカンの影響によって摩擦係数が低くなることを示唆している。先行研究で示唆された直鎖ヘキサデカンによる低摩擦効果が、本装置により確認ができたものと考えられる。

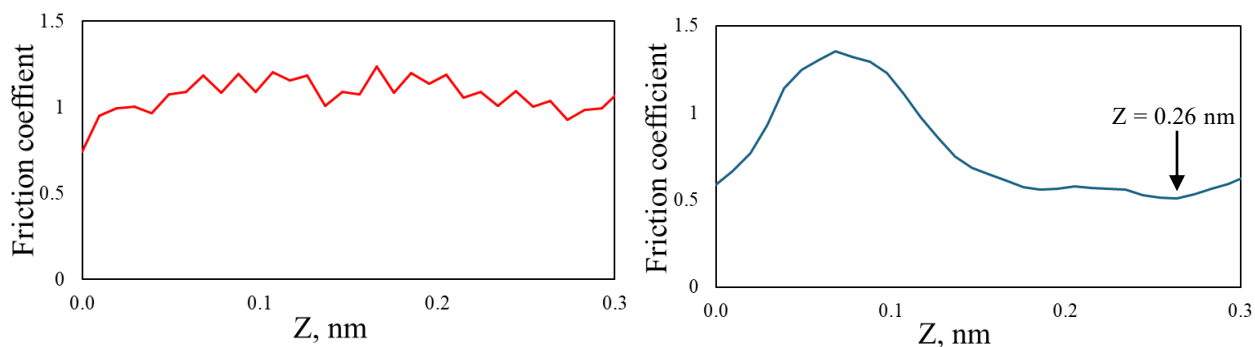


Fig. 6 Friction coefficient distribution of
n-hexadecane and (b) n-hexadecane with stearic acid

5. 結言

FM-AFM と LFM を組み合わせた新たな原子間力顕微鏡システムを開発し、直鎖ヘキサデカン中ならびにステアリン酸添加油中の固液界面構造と摩擦特性を調査した結果、以下の知見を得た。

- (1) FM-AFM/LFM 同時測定により、直鎖ヘキサデカン中では、押し込み力が単調増加した一方で、ステアリン酸添加油中では、 $Z = 0.26 \text{ nm}$ 付近にピークをとる 0.67 nm の斥力層の存在が確認された。直鎖ヘキサデカン分子の短径は、 0.6 nm 程度であることから、この斥力層は直鎖ヘキサデカンであると考えられる。
- (2) 固液界面における押し込み力に対する摩擦力分布の測定を測定した結果、ステアリン酸添加油中において、押し込み力と摩擦力が同時に増加することが確認された。
- (3) FM-AFM/LFM 同時測定による摩擦係数から、基板付近 $Z = 0.00 \text{ nm}$ において、直鎖ヘキサデカン中に比べてステアリン酸添加油の方が低摩擦であることが確認された。これは、基板に吸着したステアリン酸吸着膜の影響であると考えられる。ステアリン酸添加油中の深さ方向の摩擦係数分布から、基板付近と比べて直鎖ヘキサデカン斥力層付近 $Z = 0.26 \text{ nm}$ で摩擦低減が確認された。このことから、ステアリン酸添加油中では、ステアリン酸吸着膜ならびにステアリン酸吸着膜上の直鎖ヘキサデカン分子が摩擦低減に寄与していると考えられる。

文献

- 1) C. M. Allen & E. Drauglis: Boundary layer lubrication : monolayer or multilayer, *Wear*, 14, 5 (1969) 363-384.
- 2) S. Watanabe, M. Nakano, K. Miyake & S. Sasaki: Analysis of the interfacial molecular behavior of a lubrication film of 直鎖 dodecane containing stearic acid under lubricating conditions by sum frequency generation spectroscopy, *Langmuir*, 32, 51 (2016) 13649-13656.
- 3) K. Sato, A. Nakajima, Y. Sato, S. Watanabe & S. Sasaki: FM-AFM Investigation into the Molecules Adsorption State on Steel Surface in Oiliness Additive Solution, WTC 2022, Posters-Theme7-Surface engineering in tribology, France.
- 4) J. E. Sader & P. J. Suzanne: Accurate formulas for interaction force and energy in frequency modulation force spectroscopy, *Applied Physics Letter*, 84, 10 (2004) 1801-1803.
- 5) T. Hirayama, R. Kawamura, K. Fujino, T. Matsuoka, K. Hiroshi & H. Onishi: Cross-sectional imaging of boundary lubricant layer formed by fatty acid by means of frequency-modulation atomic force microscopy, *Langmuir*, 33, 40 (2017) 10492-10500.