

マイクロ SEIRAS による添加剤界面濃縮のその場観察（第 1 報） ～せん断下における新規観察手法の開発～

In Situ Observation of Concentration of Lubricant Additives at Shearing Interface
by Micro-SEIRAS (Part 1) Development of a New Observation Method under Shearing

出光興産（正）*田巻 匡基 岩手大・工（非）星 靖 一関高専（正）滝渡 幸治

岩手大・工（正）七尾 英孝 出光興産（正）上村 秀人 TS ラボ（名）森 誠之

Masaki Tamaki*, Yasushi Hoshi**, Koji Takiwatari***, Hidetaka Nanao**, Hideto Kamimura*, Shigeyuki Mori****

*Idemitsu Kosan Co. Ltd, **Iwate University, ***NIT Ichinoseki College, ****TS Laboratory

1. はじめに

摩擦調整剤は金属表面に吸着して潤滑膜を形成し、潤滑特性を発揮するといわれている。潤滑特性は潤滑膜の界面構造に依存すると考えられるため、吸着膜のその場観察が進められている。筆者等らは、赤外分光法をその場観察に適用し潤滑膜の成分と構造を捉えてきた¹⁾。しかし赤外分光法は、感度が低く金属界面の吸着膜をナノオーダーで捉えることが難しかった。そこで筆者等は吸着膜の高感度観察を実現する方法として、触媒化学分野にて金属界面の反応観察に用いられてきた表面増強 IR 法（SEIRAS）²⁾が有効と考え、適用を検討してきた。SEIRAS は増強薄膜となる金属界面から 10nm 程度の領域にある吸着分子の赤外吸収を増強し観察する手法である。摩擦のない条件にて解析が容易なモデル表面である金表面にて観察した結果、代表的な有機系摩擦調整剤（OFM）であるオレイン酸の観察に成功し、本手法が吸着挙動解析に適用可能であることを示した³⁾。現在は次のステップとして、潤滑というダイナミックな条件における観察に取り組んでいる。顕微赤外分光装置を有する摩擦試験機に SEIRAS 法を導入した技術（マイクロ SEIRAS）を開発し適用することで、0.1 mass% の濃度で調製したオレイン酸添加油の高感度観察に成功している⁴⁾。

本報では、マイクロ SEIRAS 法を用いたせん断下における観察手法の開発と近年の適用事例について紹介する。

2. 実験

試料油として、OFM であるオレイン酸（OA）を基油である PAO（40℃動粘度 48 mm²/s）に添加した。添加濃度は、通常測定では 1.0 mass%，低濃度条件測定では 0.1 mass%を用いた。測定は、物理蒸着法により金薄膜を平面に形成した半球型 Si プリズムと Ball-on-Disk タイプの潤滑試験機を装備した ATR 用カセグレン鏡を有する顕微 FTIR ユニットを用いて、ATR 配置にて行った（Fig.1）。観察中心をボールの頂点に置き、試料油をプリズムとボールに塗布し、油膜を 200 μm に調整した。静的条件でスペクトルを得たのち、ボールを 0.1 m/s で回転し、せん断条件での赤外吸収スペクトルを得た。せん断条件で繰り返し赤外吸収スペクトルを得ることで、せん断による界面構造の経時変化をとらえた。1つのスペクトルの測定時間は約 1.2 min である。

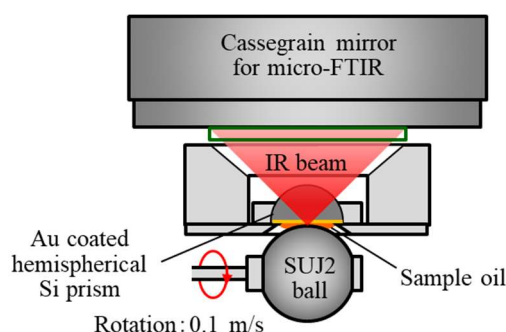


Fig. 1 Overview of testing apparatus

3. 結果と考察

3.1 マイクロ SEIRAS の観察

Au 薄膜による増強効果を観察するため、オレイン酸 1.0 mass% の PAO 溶液を試料油として静的条件下で Au 薄膜なし条件の顕微-FTIR 測定によるスペクトル、及び Au 薄膜あり条件のマイクロ SEIRAS 測定によるスペクトルを得た（Fig. 2）。主として PAO の吸収である C-H 伸縮振動（2750 - 3050 cm⁻¹）の吸収面積強度（以後、強度）から測定のバラツキ及び Au 薄膜による赤外吸収の増強率を求めた。Au 薄膜なしの顕微-FTIR スペクトルの強度は 5.7 で、繰り返し測定したときのバラツキは 1.7%であった。一方、Au 膜ありのマイクロ SEIRAS スペクトルの強度は 9.0 でありバラツキは 7.0%以内であった。すなわち、Au 膜による赤外吸収の増強率は約 1.6 倍であった。よって、マイクロ SEIRAS 測定では、従来の顕微-FTIR と比べ、測定のバラツキ以上に赤外吸収が増強されたことが観察された。

続いて、マイクロ SEIRAS 測定にて C=O 伸縮振動の吸収ピークの領域を見ると、1720 cm⁻¹ 付近に C=O のピークが明瞭に観察された。Au 薄膜による C=O の増強率は約 5.5 倍であり、前述の C-H 伸縮振動の増強率の約 1.6 倍より大きい値を示した。増強率の異なるスペクトルが得られたことは、金表面近傍の分子を観察できたことを示唆している²⁾。マイクロ SEIRAS 測定の結果から、金属表面にオレイン酸のカルボキシル基が吸着・集積したことが示唆された。

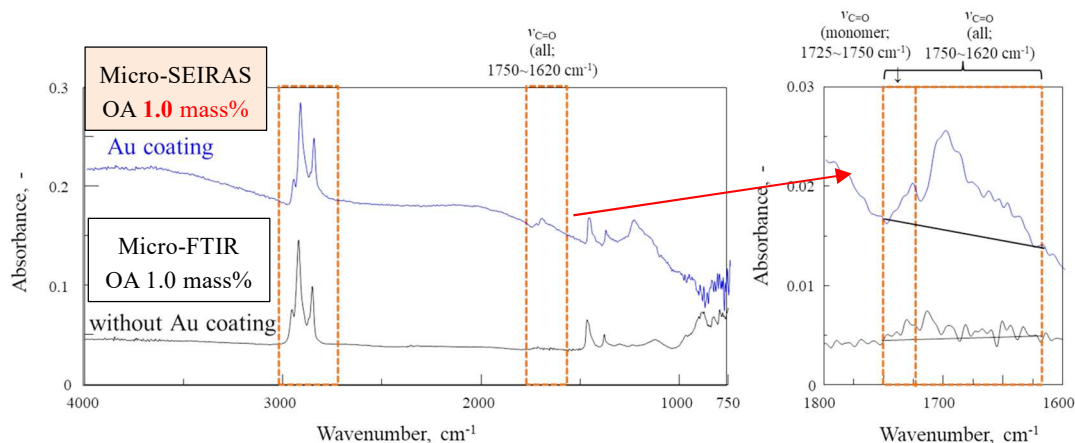


Fig 2. Micro-SEIRAS (upper) and Micro-FTIR (lower) spectra of oleic acid solution (1.0 mass%).

3.2 セン断によるスペクトルの経時変化

オレイン酸 0.1 mass%の低濃度条件の試料油を用いてせん断条件でのマイクロ SEIRAS 測定を行った (Fig. 3). セン断のない静的条件でのスペクトルでは, C=O 伸縮振動の吸収は弱く, 明瞭なピークが観察できない (Fig. 3, 青破線). そこで, 油膜厚さ 200 μm に保ちボールを 0.1 m/s で回転させながらダイナミックな条件で測定を行った (Fig. 3, 赤実線). 結果, セン断開始後, 時間経過とともに 1720 cm^{-1} 付近の C=O の単量体と二量体由来の吸収ピークが上昇した. このことは, セン断により金表面近傍にオレイン酸が単量体と二量体で界面に吸着・集積したことを示唆している. また一度上昇した C=O の吸収強度は, セン断を停止しても変化がなかったことから, セン断によって形成されたオレイン酸の潤滑膜は, セン断の外力がなくなっても構造が保持されていることが示唆された.

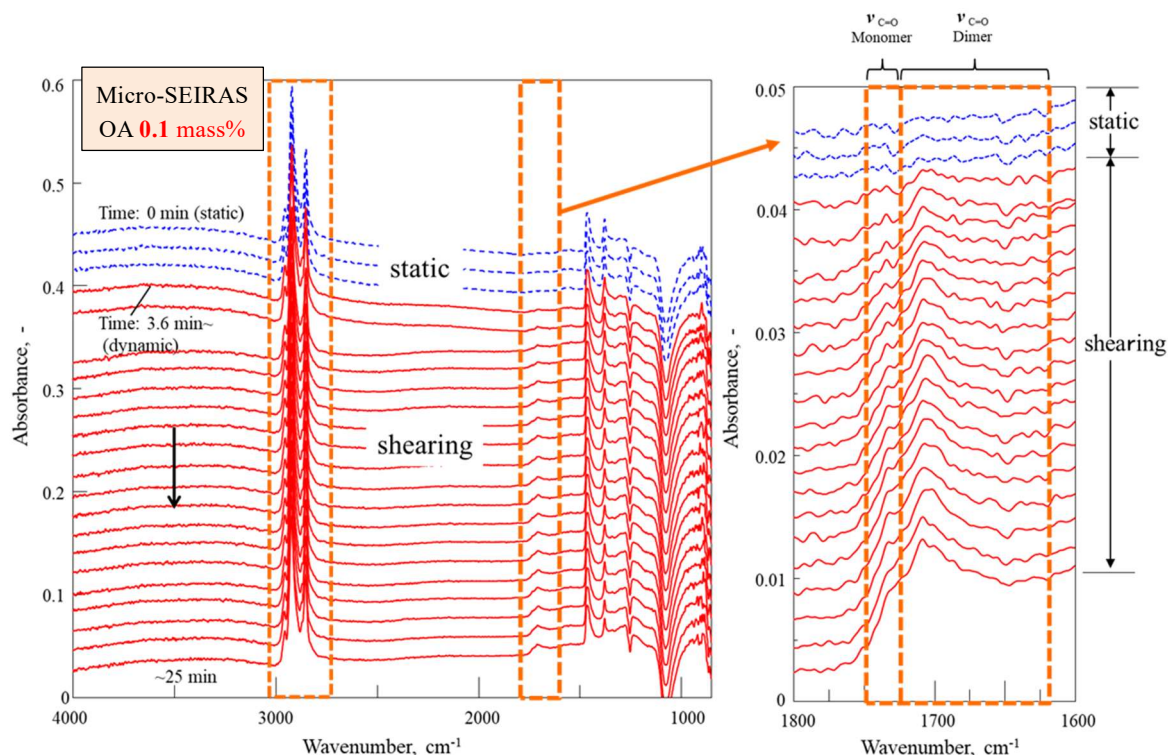


Fig 3. Micro-SEIRAS spectra of OA solution (0.1 mass%) with Au coating under shearing condition (0.1m/s).

4. まとめ

顕微赤外分光装置を有する摩擦試験機に SEIRAS 法を導入したマイクロ SEIRAS 法を用いて, Au 表面にて低濃度 (0.1 mass%) 条件におけるオレイン酸の界面濃縮の観察に成功した. セン断によりオレイン酸は単量体と二量体で界面に吸着・集積し, 形成したオレイン酸の膜は, セン断後も界面に保持されることが明らかになった.

本発表では第二報にて報告する基油の極性, および摩擦調整剤の化学構造との関係について併せて紹介する.

5. 文献

- 1) S.Mori, Advanced Analytical Methods in Tribology, p.215(2018)Springer.
- 2) M. Osawa & M. Ikeda : J. Phys. Chem., 95 (1991) 9914.
- 3) 田巻・長瀬・本林: トライボロジー会議 2018 春東京 予稿集 E12.
- 4) 田巻・星・七尾・滝渡・上村・森: トライボロジスト, 68, 7 (2023) 483.