

## 潤滑現象解明に向けた量子ビーム分析の現状と展望

Current Status and Future Prospects of Quantum Beam Analysis for Elucidation of Lubrication Phenomena

京大（正）平山 朋子

Tomoko Hirayama\*, \*Kyoto University

### 1. 緒言

トライボロジー現象を理解する上で、潤滑油の組成および摺動基材との相性は極めて重要であり、それが固体間の摩擦特性に大きな影響を及ぼし得ることは周知の事実である。中でも、潤滑油中に含まれる「添加剤」は特定の機能を付与するために加えられた分子であり、その添加量はたかだか数パーセントであるにもかかわらず、摩擦特性を大きく左右する。

トライボロジー特性に寄与する添加剤としては、表面に吸着して摩擦摩耗を緩和する「油性剤」と摺動面で化学反応して被膜（トライボフィルム）を形成する「極圧剤」に大別することができるが、機械機器の高信頼性と長寿命化が求められた時代においては、「極圧剤」の研究が圧倒的に主流であった。通常、極圧剤が形成するトライボフィルムは簡単には除去されないため、十分な脱脂洗浄を行った後、摩擦した試験片を表面分析装置に入れてその化学組成等を調べる手法が採られてきた。一方、吸着型の添加剤に関しては、物理吸着型と化学吸着型の2種類があるが、どちらも洗浄によって洗い流されてしまうか、少なくとも油中にある状態とは異なる状態になってしまう場合が多い。よって、油中にある「そのままの状態」で分析する手法の適用が求められる。

現在、機械が故障しないことは大前提とした上で、機械の高効率化、省エネルギー化がより一層厳しく求められる時代となった。そのような時代背景の下、摩擦低減に大きく寄与する吸着型添加剤の活用がより重要性を増している。本発表では、添加剤の吸着特性とトライボロジー特性について量子ビームを用いて行った研究を2例紹介するとともに、更なるトライボロジー現象の理解に向けた近年の取り組みについて紹介する。

### 2. 添加剤分子の溶媒中での構造および吸着構造とトライボロジー特性

#### 2.1 背景

吸着型の添加剤分子は吸着性を高めるために極性基を有しており、その極性基が表面に吸着することで分子膜が形成され、二面間の摩擦を下げるとしている。このような吸着型の添加剤のうち、もっとも典型的なものは脂肪酸である。水溶媒中で脂肪酸を用いる場合、それらは一般的に「界面活性剤」と呼ばれ、分子構造と濃度に応じて、単分散、ミセル、ペシクル、ラメラなどのさまざまな凝集構造をとることが知られている。一方で、このような溶媒中での添加剤分子の構造は表面での吸着構造に影響を及ぼすのか、そして最終的に摩擦特性にまで関与し得るのかという観点から調査を行った研究は見当たらない。

#### 2.2 溶媒中における添加剤構造解析<sup>1)</sup>

本研究事例では、濃度に応じて構造が変わりやすい添加剤分子として2-ヘキシルデカン酸ナトリウム(2HDNa)を、また、溶媒には水を選んだ。実際、この2HDNaは水溶性添加剤として工業的にも用いられている一方、摩擦係数を下げるための最適濃度が存在することが知られていた。また、Fig. 1のように、濃度に応じて溶液の暈り具合が異なることから、水中での凝集構造が濃度に応じて変化することが推察された。

まず初めに、濃度に応じた水中での構造を調べるために、電気伝導率測定(Electric Conductivity, EC)、X線小角散乱法(Small-Angle X-ray Scattering, SAXS)、動的光散乱法(Dynamic Light Scattering, DLS)を用いてその構造同定を行った。その結果をFig. 2に示す。まず(a)に示すECの結果より、濃度が25mMとなるあたりで電気伝導率の傾きが変化することから、ここで2HDNaの水中での凝集構造が大きく変化することが分かった。一般的にはこのような点を超えるとミセル化が進むことから、臨界ミセル濃度(Critical Micelle Concentration, CMC)と呼ばれる。また、(b)に示すSAXSプロファイルより、1、15mMと100mM溶液では低q域での傾きが異なること、また、100mM溶液では高q域にピークが見られることが分かった。これは、100mMでは数nmオーダーの細かい凝集構造状態にあることを示唆している。さらにDLS測定から得られた(c)の流体力学直径プロファイルより、15mM近傍以下では100nmを超える大きな凝集体が、一方、30mM以上の濃度では数nmの凝集構造を探って存在していることが分かった。以上の結果より、2HDNaは25mM近傍未満の濃度では100nmを超えるペシクル構造状態にあり、それ以上の濃度ではミセル化が進むことが分かった。



Fig. 1 Photos of aqueous solutions with different concentrations of 2HDNa<sup>1)</sup>

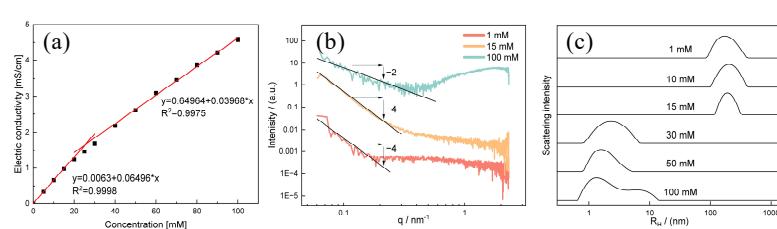
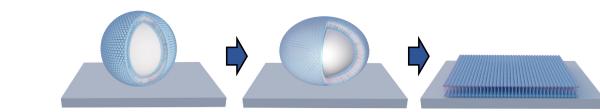
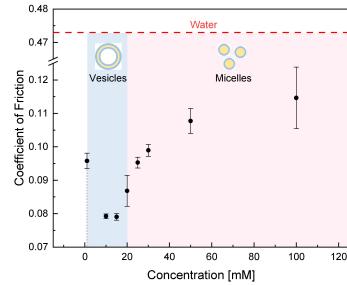


Fig. 2 Structural analyses of 2HDNa in aqueous solution<sup>1)</sup>

### 2.3 吸着構造および摩擦特性<sup>1)</sup>

そのような濃度に応じて異なる凝集構造を採る 2HDNA 水溶液を用いて行ったボールオンディスク摩擦試験の結果を Fig. 3 に示す。なお、摩擦試験の条件詳細は文献[1]を参照されたい。興味深いことに、2HDNA がミセル構造状態よりもベシクル構造状態にあるときのほうが低い摩擦係数を示すことが分かった。このような結果となるのは表面での吸着層構造に起因すると想定されることから、中性子反射率法 (NR) を用いて界面 (ここでは鉄表面と水溶液の界面) における 2HDNA の吸着構造を調べたところ、15mM のときのみ、強固な吸着層の形成が認められた。過去にも、ベシクルは表面で破裂し、表面に密な吸着層構造を形成するとの報告があることから、Fig. 4 に示すように、水中でのベシクル構造がいわば吸着層形成に寄与するプレ構造となっており、これが摩擦特性に大きな影響を及ぼすことが分かった。このように溶媒中の添加剤の凝集構造に着目した研究はトライボロジー分野ではまだ少ないが、吸着層構造およびトライボロジー特性との関連付けは、今後大きなテーマの一つとなるであろう。



← Fig. 3 Coefficient of friction of stainless steel disk in aqueous solutions with various 2HDNA concentrations<sup>1)</sup>

↑ Fig. 4 Three steps in bilayer formation via vesicle fusion: (1) vesicle adsorption, (2) vesicle fusion, and (3) vesicle rupture and bilayer formation<sup>1)</sup>

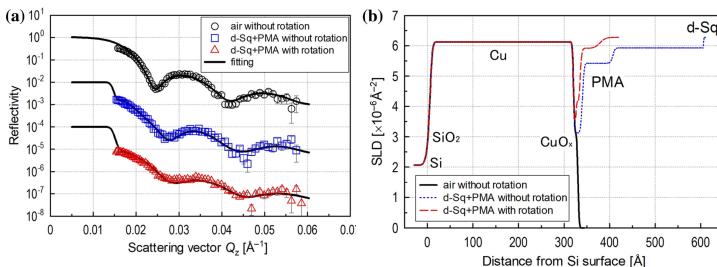
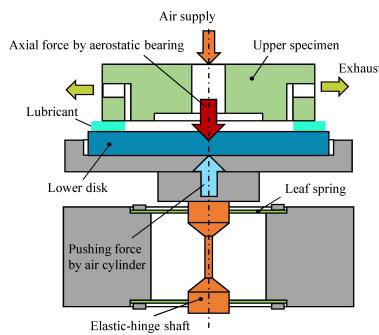
### 3. 高せん断場にある高分子添加剤の吸着構造

#### 3.1 背景

先にも述べた通り、近年の分析技術の発展に伴って、金属表面と潤滑油界面における添加剤の吸着構造が明らかになってきたが、実際のトライボロジー環境下においてそれらの吸着層はどのようにになっているのかというのを誰しもが思う疑問であろう。実際、近年、初期の摩耗防止に有用であるとされる高分子添加剤を潤滑油に添加して用いると、境界潤滑域での摩擦係数は低減するが、特に低速流体潤滑下における摩擦係数は増大してしまう可能性が報告されている。このような現象は、単なる数 nm オーダーの吸着層形成のみでは説明することができない。

#### 3.2 高せん断場での吸着構造<sup>2)</sup>

本事例では、基油に重水素化したスクワランを、添加剤にポリメタクリレート (PMA) 系高分子添加剤を用意し、2%の濃度で溶解させたものを試料油とした。なお、潤滑油はリングオンディスク型の狭小すきま摺動試験機 (Fig. 5)<sup>3)</sup>の円周部にのみ挟み、そこでのすきま長さを約 2 μm とすることで、 $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  オーダーの高いせん断速度を実現した。実験によって得られた反射率プロファイルとそのときの散乱長密度 (Scattering Length Density, SLD) プロファイルを Fig. 6 に示す。SLD プロファイルでは、重水素化スクワランに比べて高分子添加剤のほうが SLD 値が小さいため、SLD 値の低減具合から高分子添加剤吸着層の密度と厚みが推定できる。これより、非回転時には 20nm 程度の厚みであった添加剤吸着層が、回転時には 5nm 程度の膜厚となり、さらにその吸着密度も下がっていることが見て取れる。これは、実際のトライボロジー環境下では吸着層構造が変化している可能性を示す一例であり、今後、このようなトライボオペランド分析がより一般化していくことであろう。



← Fig. 5 Parallel-disk viscometer with narrow gap<sup>3)</sup>

↑ Fig. 6 NR results: (a) reflectivity profiles, (b) scattering length density profiles<sup>2)</sup>

### 4. 展望

近年の表面界面分析技術の進展に伴って、これまで摩擦試験結果のみから推定してきた界面構造が手に取るようになる時代となってきた。加えて、量子ビーム分析技術の進展も目覚ましく、空間分解能、時間分解能とともに、飛躍的な早さで向上している。現在、本稿で紹介したような添加剤分子の溶解構造、吸着構造に加え、そのダイナミクスを調べることにより、点接触系および面接触系での摩擦特性を予測しようとする科研費プロジェクトを手掛けている<sup>4)</sup>。微視的な構造解析に立脚した摩擦現象の理解は、分子シミュレーションや機械学習等とも親和性が高く、今後のトライボロジー研究の進展に大きく寄与するものであると信じる。

参考文献 1) H. Gu, T. Hirayama, N. Yamashita et al., Tribol. Int., 188, 108881 (2023). 2) N. Yamashita, T. Hirayama et al., Scientific Reports, 13, 18268 (2023). 3) T. Hirayama, N. Yamashita et al., Lubrication Science, 32, 2, 46 (2020). 4) 科研費基盤(S)『境界潤滑の科学－添加剤吸着層の構造・物性に基づく低摩擦現象の本質的理』(2023-2027).