

中性子反射率測定による銅表面への脂肪酸吸着膜形成挙動とナノスケール腐食の評価

Boundary Lubrication Film Formation and Nanoscale Corrosion on Metal Surfaces by Fatty Acids Evaluated with Neutron Reflectometry

京都工繊大・工（正）*山下 直輝 京大・工（正）平山 朋子

Naoki Yamashita*, Tomoko Hirayama**

*Kyoto Institute of Technology, **Kyoto University

1. はじめに

脂肪酸は潤滑添加剤として広く用いられ、金属表面に形成する境界潤滑膜の構造やトライボロジー特性について多くの研究が行われてきた。特に、潤滑油中の水分量が多い場合、脂肪酸は厚い金属石けん膜を形成して摩擦低減に貢献するが、その過程で金属表面の腐食が生じることが報告されている。

中性子反射率測定（NR）では、軽水素と重水素の差を鮮明に判別できるため、基油に重水素置換された添加剤を加えることによって、添加剤が形成する分子膜の構造を分析可能である。本研究では、重水素化されていない基油および添加剤からなる通常の潤滑油を使用することによって、金属表面の腐食量を可視化する方法を導入した。具体的には、飽和脂肪酸であるステアリン酸と酸化が過度に進行していない銅が成膜された試験片を使用し、ステアリン酸濃度や潤滑油温度が、分子膜および金属石けん膜の形成過程で銅表面の腐食に及ぼす影響を調査した。さらに、原子間力顕微鏡（AFM）による摩擦測定を行い、膜構造と摩擦低減効果の関係を評価した。

2. 実験

2.1 NR による分析

ステアリン酸、またはそのアルキル基の水素原子が重水素に置換された重水素化ステアリン酸をヘキサデカンに添加した潤滑油を調製した。両ステアリン酸の濃度は、2.5 mM または 7.5 mM の濃度とした。2.5 mM は概ね 0.1wt% に対応する。50 × 50 mm、厚さ 10 mm の鏡面研磨されたシリコンブロック表面に、厚さ 30 nm の銅を成膜した試験片を使用した。実験には、J-PARC センターの物質生命科学実験施設（MLF）に設置された中性子反射率計（BL16 : SOFIA）を利用した。

初めに、基油であるヘキサデカン中で中性子反射率を測定した後、2.5 mM、または 7.5 mM のステアリン酸を含む潤滑油に置換してから、およそ 2 時間後、18 時間後に 25°C で再度反射率を測定した。また、2.5 mM の潤滑油に置換したものについては、18 時間経過後に 40, 60, 80, 100, 120°C の順でそれぞれ 30 分加熱し、その都度測定を行った。実験後、解析ソフト（Motofit）を使用して膜構造を評価した。

2.2 AFM 摩擦測定

ステアリン酸をヘキサデカンに添加した潤滑油を使用した。ステアリン酸濃度は、2.5 mM または、7.5 mM となるように調製した。この実験では、鏡面研磨されたシリコンウエハに、厚さ 50 nm の銅を成膜した試験片を使用した。試験片は、成膜後真空デシケータ内で保管し、実験前に取り出して使用した。AFM に、直径 8 μm のシリカ球を接着したコロイドプローブをセットし、2.5 mM または 7.5 mM のステアリン酸を含む潤滑油中に銅試験片を浸漬した直後から 24 時間後までの間に測定を実施した。ヘルツの最大接触面圧は 150 MPa であった。また、ステアリン酸の濃度が 2.5 mM の潤滑油中に銅基板を浸漬して 24 時間経過した後、AFM の昇温ユニットを使用して、40, 60, 80, 100, 120°C の順でそれぞれ 30 分以上加熱した後にその都度摩擦測定を行った。

3. 結果と考察

3.1 NR による濃度の影響評価

重水素化ステアリン酸（D-SA）をヘキサデカン（H-Hex）に 7.5 mM または 2.5 mM 添加した潤滑油中で取得した中性子反射率プロファイルをそれぞれ Fig. 1 (a), (b) に、非重水素化ステアリン酸（H-SA）をヘキサデカンに 7.5 mM 添加した潤滑油中におけるプロファイルを Fig. 1 (c) に示す。本実験において、反射率プロファイルの谷部が左側にシフトした場合には、膜厚が増加したことを、右側にシフトした場合には減少したことを表している。各反射率プロファイルにフィッティング解析を施した結果を Table 1 にまとめた。2.5 mM の低濃度の場合、潤滑油置換 2 時間後の段階では、分子膜の形成は不十分であり、変化が小さい。一方、濃度が 7.5 mM の場合、2 時間の段階で膜密度が低いものの、分子膜の形成が進んでいることを確認した。潤滑油置換後 18 時間経過した段階では、2.5 mM と 7.5 mM の両条件において、膜密度の高い単分子膜が形成された。非重水素化ステアリン酸を使用した場合において、銅薄膜は 0.3~0.4 nm 膜厚減少する結果と解析されたものの、反射率プロファイルはほとんど変動しておらず、誤差に近いレベルであった。したがって常温で静置した場合、本実験で使用した酸化度合いの小さい銅の表面はほぼ腐食せず、ステアリン酸は分子膜状態を長時間安定して維持すると考えられる。

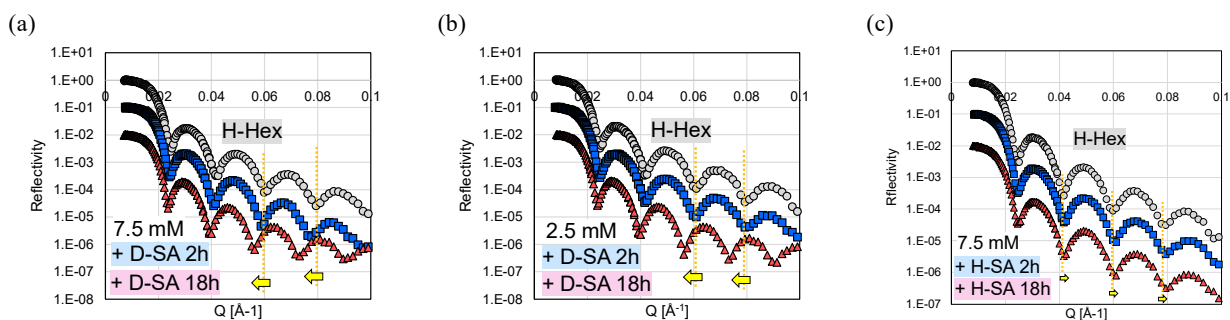


Fig. 1 Neutron reflectivity profiles as a function of the concentration of the additive, (a) 7.5mM deuterated stearic acid in hexadecane, (b) 2.5mM deuterated stearic acid in hexadecane, (c) 7.5mM stearic acid in hexadecane.

Table 1 Film formation of deuterated stearic acid and Cu corrosion

| | D-SA 7.5 mM, 2h | D-SA 7.5mM, 18h | D-SA 2.5mM, 2h | D-SA 2.5 mM, 18h | H-SA 7.5mM, 2h | H-SA 7.5mM, 18h |
|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|---------------------|-------------------|--------------------|
| Film thickness, nm | 1.8 | 2.3 | 0.3 | 2.5 | - | - |
| Film density, % | 26 | 72 | 58 | 77 | - | - |
| Cu corrosion, nm | - | - | - | - | -0.3 | -0.4 |

3.2 NRによる温度の影響評価

2.5 mM の濃度で非重水素化ステアリン酸を含む潤滑油を 100°C まで加熱しても、銅薄膜の厚さはほとんど変化しなかったが、120°C での加熱後には、1.1 nm 減少した。一方、重水素化ステアリン酸を含む潤滑油を使用した実験では、80°C 以上では膜密度がわずかながら低下する傾向がみられたが、120°C においては、4.0 nm まで膜厚上昇した。これらの結果から、80°C 程度からステアリン酸は銅表面から徐々に脱離し始め、金属石けんの形成へと遷移したと考えることができ、より長時間加熱することによって銅薄膜はさらに薄くなり、金属石けんの形成も進行すると予想される。一方で、本実験では、腐食した銅の量から推定されるほど厚い金属石けん膜の形成は確認できなかった。その理由として、高温状態では、ステアリン酸銅の潤滑油中への溶解性が高まり、試験片表面にとどまらにくかった可能性が考えられる。

3.3 摩擦測定結果

ステアリン酸の添加濃度の影響を調査する目的で実施した AFM による摩擦測定結果を Fig. 2 に示す。7.5 mM のステアリン酸を含む潤滑油中では、浸漬直後から摩擦係数が低下していることが確認できた。一方で、2.5 mM の低濃度の場合には、摩擦係数が十分に低下するまでに、時間を要することがわかった。この傾向は、NR で得られた結果とも対応しており、分子膜の形成度合いが摩擦係数の低下量に影響していることを確認した。

一方、別途実施した温度の影響を調査するための実験では、AFM での摩擦測定が安定せず結果のばらつきが大きかったものの、高温状態では摩擦低減効果が向上する結果が得られた。NR の結果と併せて考えると、腐食を伴い金属石けんの形成が進行する温度条件の方が、常温環境下での分子膜による潤滑と比較してより低い摩擦係数を示すものと考えられる。

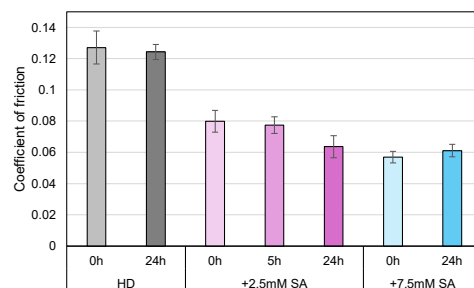


Fig. 2 AFM friction measurements

4. おわりに

酸化が過度に進行していない銅表面に対し、ステアリン酸は常温で分子膜を形成するが、低濃度の場合には高密度な分子膜が形成されるまでに時間を要することがわかった。さらに、長時間静置しても銅表面の腐食はほとんど進行せず、本実験で使用した銅表面においては、常温環境下では厚い金属石けん膜の形成は進行しなかった。提案した中性子反射率測定での分析手法によって、銅表面の腐食の定量化に成功し、高温環境下において分子膜が金属石けん膜へと遷移する過程の銅の表面状態の分析が可能となった。高温環境下で形成された金属石けん膜は、分子膜と比較してより優れた摩擦低減効果を示すことを明らかにした。

文献

- 1) 山下・江河・平山：トライボロジー会議 2024 春東京，No. A31

謝辞

本研究における中性子実験は、J-PARC 物質・生命科学実験施設における共同利用実験（課題番号：2023MP-S001）により実施した。ここに謝意を記す。