

共振ずり測定法による摩擦に関わる非定常現象の評価

Non-stationary phenomena related to friction studied by resonance shear measurement

東北大・SRIS (正) *水上 雅史

Masashi Mizukami *

*Tohoku University

1. はじめに

我々は、表面力装置 (Surface Forces Apparatus, SFA), および SFA をベースとして独自に開発した共振ずり測定法 (Resonance shear measurement, RSM) ^{1, 2)}を用いて、表面間に挟まれた液体 (潤滑層)の厚さを μm からゼロまでサブ nm 分解能で制御しながら、その粘性・弾性、摩擦・潤滑特性を評価してきた ³⁻¹⁴⁾. RSM を用いると、表面間距離 (潤滑層厚さ) をバルクからナノまで連続的に変えながら評価可能であり、液体がナノレベルの空間に閉じ込められることで、バルクとは異なる特異な挙動、例えば、著しい粘度増大を示すことを明らかにしてきた. ナノレベルの空間での粘度増大は、分子運動が制限されるため冷却と類似の効果で生じると理解される. しかし、粘度の増大距離、増大の程度は、分子構造 ^{3, 5, 8-10, 13, 14)}、表面の特性 ^{6, 10, 15)}、成分 (複数成分、添加剤の寄与など) ^{4, 11)}にも依存する. さらに、バルクでニュートン流体である液体もナノ厚みではせん断速度依存性 (シアシンギング) を示し、条件によってはスティック-スリップ挙動 ⁴⁾を示す. 従って、ナノ閉じ込め液体の挙動はバルクの特性の延長では理解できない. 一方で、その特異な特性が発現する機構を分子レベルで解明できれば、分子設計に基づいた合理的な潤滑 (特に境界潤滑) の設計指針につながると期待できる.

本発表では、トライボロジーでは一般的に制御パラメータとなっていない表面間距離に着目し、表面間距離の変化 (潤滑層に対する空間的な閉じ込めの効果) により潤滑層に現れる特異な挙動 (非定常現象) の例を紹介し、さらに放射光 X 線回折による構造評価と合わせて機構の解明を行った成果を紹介する. また、ナノ閉じ込め液体の示す特性の理解が具体的にどのようなトライボロジー課題の解決に貢献出来るかを議論したい.

2. 実験

Figure 1 に示した共振ずり測定装置で、上表面は円柱形状ピエゾ、縦バネにより保持される. ピエゾに正弦波電圧 (振幅 U_{in} , 周波数 $\omega=2\pi f$) を印加し、上表面を水平方向に振動させる. 縦バネの変位 (U_{out}) は静電容量計により測定し、周波数を挿引して共振カーブ U_{out}/U_{in} vs ω ($=2\pi f$) を得た. 上下の表面が離れている状態では、上表面を保持する上部ユニットの共振周波数にピークが観測される (AS ピーク). 雲母表面を空气中で接触させると上下表面が一体となって振動し、下部ユニットのバネの寄与により、共振周波数は高周波数へシフトする (MC ピーク). 表面間に液体を挟むと、バルク粘度により AS 側のピーク強度が減少する. 表面を接近させて、閉じ込めにより液体の粘度上昇が起こると、さらにピーク強度の減少、MC ピークに向かって高周波数シフトとピーク強度増大が観測される.

また、機械モデル解析により試料の粘性 b_s (Ns/m), 弾性 k_s (N/m), それぞれに由来する摩擦力を定量評価できる ^{12, 16)}.

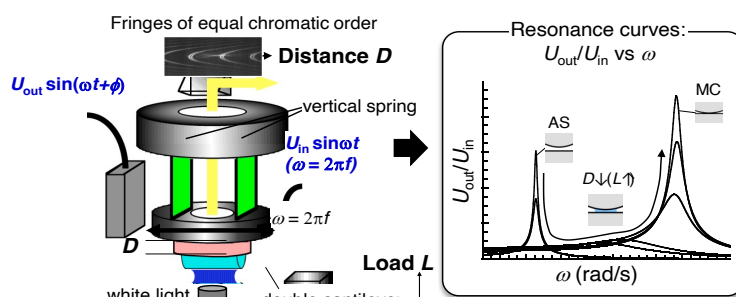


Fig. 1 Schematic illustration of resonance shear measurement.

3. RSM によるナノ閉じ込め液体の特性評価: フェニルエーテル系潤滑油のナノ閉じ込め粘度

バルク粘度の異なる 4 種類のフェニルエーテル系潤滑油の評価例を示す. Figure 2 に 4 種の潤滑油の粘性パラメータ b_s (Ns/m) の表面間距離 (D) 依存性を示した. $D > 30$ nm において粘性 b_s はバルク粘度と良く対応している. しかし, $D < \text{ca. } 20$ nm ではどの潤滑油も粘性 b_s が増大し, $D < 2-3$ nm での粘性 b_s は $\text{MADE} > \text{DADE} > \text{m-4P2E} \approx \text{m-5P4E}$ となり, バルクの大小関係と逆転した. 特に MADE は高荷重条件でも 0.4 ± 0.2 nm の厚みで表面間に残り, その粘性 b_s は他の潤滑油より 1 桁以上高い値となった. 摩擦試験機による評価でも, 油膜厚さが減少する低滑り速度条件で, MADE の摩擦係数が m-5P4E より高くなることを観測している.

これらの結果から、低粘度油で起こり易い境界潤滑における摩擦増大・焼き付は、油の排出に伴う固体接触ではなく、潤滑油の粘度が著しく増大することが原因という新しいモデルを提案している. また、潤滑油の分子設計により、低粘度でありながらナノ厚みでも粘度が上がりにくい分子設計により、流体潤滑と境界潤滑のどちらでも低摩擦を実現できる可能性を示唆している.

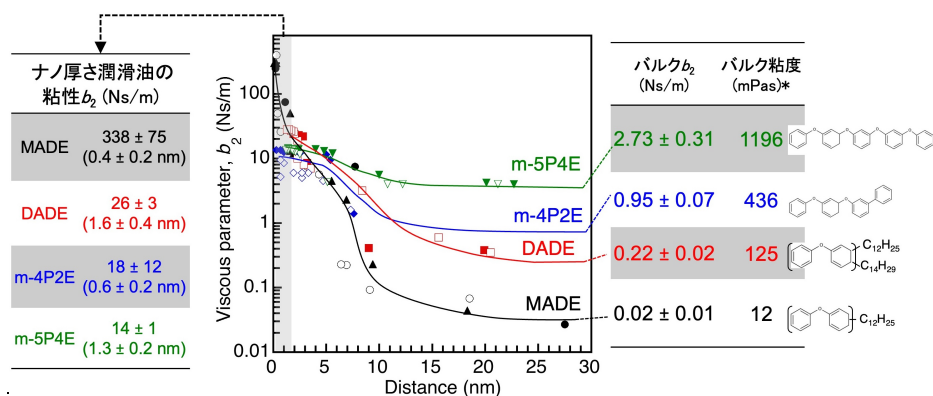


Fig. 2 Viscous parameter b_s of four phenyl ether lubricants confined between mica surfaces.

4. RSM と放射光 X 線回折測定によるナノ閉じ込め液体の特性と構造相関説明

ナノ閉じ込め液体が示す特異な特性の理解には、その構造の評価が必須と考え、放射光 X 線を用いたナノ閉じ込め液体の回折測定に取り組み、初めてナノ厚みの液体の測定を実現した (Figure 3)^{17, 18)}。ここでは、擬球形の分子構造をもつオクタメチルシクロテトラシロキサン (OMCTS)、直鎖炭化水素であるヘキサデカンの X 線回折による構造評価を紹介する¹⁹⁾。OMCTS は原子レベルで平滑な雲母表面間のナノレベルの隙間に閉じ込められると層状構造を形成し、また粘度が著しく増大することが知られている。しかし、ナノ閉じ込めにおける構造化挙動の機構については議論が続いており、固体への 1 次相転移、或いはガラス状態への連続的な変化など異なる機構が提案されていた。

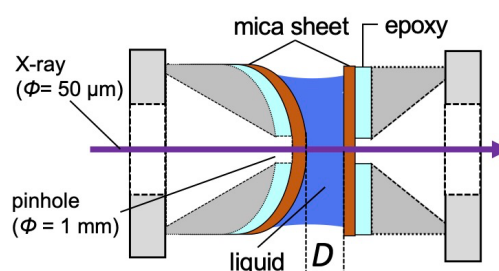


Fig. 3 Schematic of XRD measurement.

Figure 4(a) に示した雲母表面間の OMCTS の X 線回折プロファイルで、 $q = 8.6 \text{ nm}^{-1}$ (構造周期 0.73 nm) に OMCTS 分子間の距離に対応するピーク、 $q = 15.7 \text{ nm}^{-1}$ (構造周期 0.40 nm) にメチル基間距離に対応するピークが観測された。2 次元回折像において、スポット状の回折は観測されないことから、結晶化の様な相転移は起こっていないと考えられる。

また、 $q = 8.6 \text{ nm}^{-1}$ のピーク強度を表面間距離で規格化した値を距離に対してプロットすると、300 nm 以下で僅かに、50 nm 以下で著しく増大し、最小表面間距離($1.9 \pm 0.5 \text{ nm}$)では 100 倍以上まで増大した (Figure 4(b))。また、ピーク幅から見積もられる OMCTS のドメインサイズ (コヒーレンス長) は 4 分子程度で、距離によらず一定であった。これらの結果から、表面間距離の減少に伴うピーク強度の増大は、ドメインサイズの増大や結晶化ではなく、表面に平行な同一面内に存在する OMCTS のドメインの数が徐々に増加したことによると考えられる (Figure 4(c))。

一方、共振ずり測定法により得られた粘性パラメータの値の増大が観測されたのは 6 nm 以下であった。この距離で X 線回折ピークの強度因子はバルクの約 40 倍まで増大している。従って、閉じ込めによる粘度の増大には、ある程度まで構造秩序度が上がる必要があると考えられる (配列したドメインの数がバルクの 40 倍程度まで増大)。OMCTS と同様に、ナノレベルの隙間で層状構造を形成することが知られているヘキサデカン(直鎖アルカン)についても同様の結果が得られた。

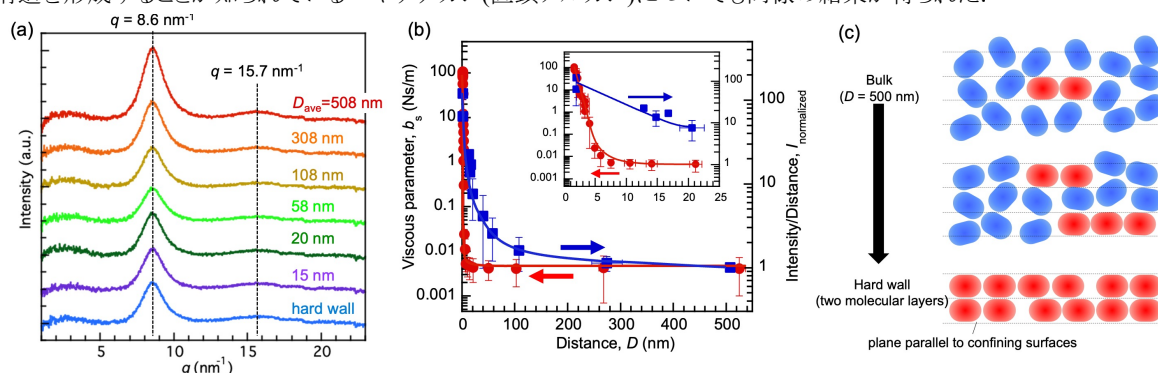


Fig4 (a) X-ray diffraction profiles of OMCTS confined between mica surfaces, (b) Distance dependence of viscous parameter b_s and normalized diffraction intensity, (c) schematic drawing of OMCTS confined between mica surface.

5. おわりに

ナノ空間に閉じ込められた液体がバルクとは異なる特性を示し、その特性は分子構造、表面の特性に依存することを紹介した。さらに、ナノ閉じ込め液体の示す特異な特性は滑り速度や荷重する。この様な挙動の機構を理解できれば、潤滑油の設計による境界摩擦の低減のための基礎的知見となると期待している。評価法の高度化、普及を進めてナノ閉じ込め環境における現象の基礎的な理解し、具体的な摩擦課題の解決に貢献したいと考えている。その様な観点で意見交換させて頂ければ幸いです。

文献

- 1) C. Dushkin & K. Kurihara: Nanotribology of thin liquid-crystal films studied by the shear force resonance method, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 129-130 (1997)131.
- 2) C. Dushkin & K. Kurihara: A resonance shear force rheometer modeled as simple oscillating circuit, *Rev. Sci. Instrum.*, 69 (1998)2095.
- 3) M. Mizukami, K. Kusakabe & K. Kurihara: Shear Resonance Measurement on Structuring of Liquids Confined between Mica Surfaces, *Surface and Colloid Science*, (2004)105.
- 4) H. Mizuno, T. Haraszti, M. Mizukami & K. Kurihara: Nanorheology and Nanotribology of Two-Component Liquid Crystal, *SAE Int. J. Fuels Lubr.*, 1 (2009)1517.
- 5) K. Ueno, M. Kasuya, M. Watanabe, M. Mizukami & K. Kurihara: Resonance shear measurement of nanoconfined ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 (2010)4066.
- 6) M. Kasuya, M. Hino, H. Yamada, M. Mizukami, H. Mori, S. Kajita, T. Ohmori, A. Suzuki & K. Kurihara: Characterization of Water Confined between Silica Surfaces Using the Resonance Shear Measurement, *J. Phys. Chem. C*, 117 (2013)13540.
- 7) S. Nakano, M. Mizukami & K. Kurihara: Effect of Confinement on Electric Field Induced Orientation of a Nematic Liquid Crystal, *Soft Matter*, 10 (2014)2110.
- 8) J. Watanabe, M. Mizukami & K. Kurihara: Resonance shear measurement of confined alkylphenyl ether lubricants, *Tribol. Lett.*, 56 (2014)501.
- 9) T. Kamijo, H. Arafune, T. Morinaga, S. Honnma, T. Sato, M. Hino, M. Mizukami & K. Kurihara: Lubrication properties of ammonium-based ionic liquids confined between silica surfaces using resonance shear measurements, *Langmuir*, 31 (2015)13265.
- 10) M. Kasuya, K. Tomita, M. Hino, M. Mizukami, H. Mori, S. Kajita, T. Ohmori, A. Suzuki & K. Kurihara: Nanotribological Characterization of Lubricants between Smooth Iron Surfaces, *Langmuir*, 33 (2017)3941.
- 11) S. Shibasaki, M. Mizukami, S. Yoshida, T. Yanagimachi, T. Tanabe & K. Kurihara: Resonance Shear Measurement on Lubrication Properties of Engine Oils: Effects of Additives, *J. Jpn. Soc. Triborogis*, 63 (2018)284.
- 12) M. Mizukami, S. Hemette & K. Kurihara: Mechanical model analysis for resonance shear measurement, *Rev. Sci. Instrum.*, 90 (2019)055110.
- 13) M. Iizuka, M. Mizukami & K. Kurihara: Viscosity of nanoconfined branched-chain fatty acids studied by resonance shear measurements, *Langmuir*, 38 (2022)12944.
- 14) M. Iizuka, M. Mizukami & K. Kurihara: A Macro and Nanoconfined Tribological Study of Linear and Branched Molecules, *Tribo. Lett.*, 71 (2023)71.
- 15) M. Mizukami, N. Ohta, K. Tomita, T. Yanagimachi, Y. Shibuya, N. Yagi & K. Kurihara: Effects of Surface and Shear Forces on Nano-confined Smectic-A Liquid Crystals Studied by X-ray Diffraction, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 23 (2021)131.
- 16) M. Mizukami & K. Kurihara: A new physical model for resonance shear measurement of confined liquids between solid surfaces, *Rev. Sci. Instrum.*, 79 (2008)113705.
- 17) S. Nakano, M. Mizukami, N. Ohta, N. Yagi, I. Hatta & K. Kurihara: Structural Change in Smectic Liquid Crystal Nanofilm under Molecular-Scale Confinement Measured by Synchrotron X-ray Diffraction, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 52 (2013)035002.
- 18) K. Tomita, M. Mizukami, S. Nakano, N. Ohta, N. Yagi & K. Kurihara: X-Ray Diffraction and Resonance Shear Measurement of Nano-Confined Ionic Liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20 (2018)13714.
- 19) M. Mizukami, T. Yanagimachi, N. Ohta, Y. Shibuya, N. Yagi & K. Kurihara: Structures of Nanoconfined Liquids Determined by Synchrotron X-ray Diffraction, *Langmuir*, 38 (2022)5248.