

「炭素材料-潤滑油界面の構造計測にもとづく摩擦低減メカニズムの解明」
 神戸大学理学研究科 大西 洋

1 研究の背景と目的

固体と液体が接する界面で発生する滑り（潤滑）は、エジプト壁画（図1）が象徴するように、古代から人間生活と深く関わってきた。現代においても、潤滑油を用いた摩擦低減は、エネルギー消費型の社会を支える基盤技術である。

長年にわたる潤滑油開発のなかで、基油（低粘度で揮発しにくい液体有機化合物）に少量の添加剤を加えると、摩擦係数が格段に低下して「滑りやすく」なる現象が発見され、現実の商用潤滑油に利用されている。しかし、添加剤が摩擦係数を引き下げるメカニズムは依然として曖昧なままである。

固体と潤滑油の界面に添加剤が析出して被膜を形成することが古くから想像されてきた。潤滑研究の先駆者であるバウデンとテイバーが1961年に提唱した想像図を図2に示す。固体と潤滑油が接する界面は本当に想像された構造をとるのか？このような構造があらわれたとして、界面の「どこ」が「どうして」よく滑るのか？バウデンとテイバーから半世紀を経た今日でも、これらの問いに答えることは難しい。

本研究は、周波数変調原子間力顕微鏡と中性子反射率解析という最先端の計測評価法を組み合わせることで潤滑界面の構造組成分析の方法論を開拓することを目的とした。

2 研究方法・研究内容

2-1 周波数変調原子間力顕微鏡（FM-AFM）による構造計測

固体と液体が接したとき、固体内部に侵入できない液体分子が界面で層状に整列する現象（図3）は「界面液体の構造化」として古くから知られている。潤滑油-固体界面では添加剤の存在が層状液体の構造に変化をもたらすはずだが、片側を固体、反対側を液体に挟まれた埋没界面に存在する流体の構造を実験的に計測することは簡単ではない。ゆえに潤滑界面の液体構造の分子論的理解は十分ではなく、添加剤による摩擦低減のメカニズムは依然明らかでない。

原子間力顕微鏡（AFM）は先鋭な針（探針）で固液界面を走査し、探針にかかる微弱な力を検出する計測器である。近年の技術開発によって、周波数変調方式の顕微鏡装置（FM-AFM）を用いるとピコニュートン（ $pN=10^{-12} N$ ）オーダーの微弱な力を検出できるようになった。液体密度が図3のような構造をもつならば、疎密に応じた力が顕微鏡探針にかかるので、力の強弱分布を測定して構造化した液体の密度分布を可視化できるはずである。

本研究では、ヘキサデカン（モデル基油）とデカノール（モデル添加剤）を混合したモデル潤滑油を調製し、ダイアモンドライクカーボン薄膜（DLC 薄膜）と接するモデル潤滑油の疎密構造をFM-AFMで可視化した。測定に用いた顕微鏡装置は（株）島津製作所が開発した試作機（図4左）であり、モデル潤滑油の調製と顕微鏡観察を神戸大学で実施した。

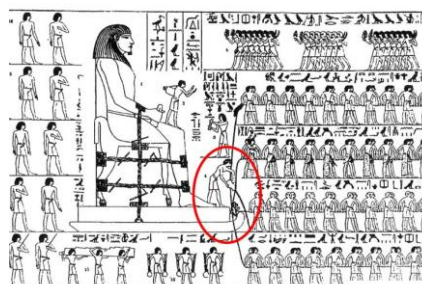


図1. 石像を積んだ橇を引く人間たち. 橇の先頭で液体を撒く男の姿がある.

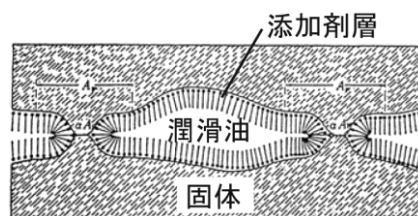


図2. 固液界面に析出した潤滑油添加剤の想像図.



図3. 層状に構造化した界面液体. 液体分子の密度が高い部分を濃い青色であらわす.

2-2 中性子反射率解析による組成計測

FM-AFM は「探針で液体を触診する」ことでモデル潤滑油の疎密を高感度に検出する。しかし、探針が接触している潤滑油の組成（ヘキサデカンとデカノールの比率）を知ることができない。本研究では DLC 薄膜と接した潤滑油の組成を決定するために、中性子反射率解析を併用した。中性子は軽水素（H）と重水素（D）で異なる反射率（より正確には散乱長）をもつ。スキーム 1 に示すように、軽水素のみを含むヘキサデカンと、水素をすべて重水素で置換したデカノールを混合すると、図 5 のような配置で計測した中性子ビームの反射率をもとにして DLC との界面に存在するヘキサデカンとデカノールの比率を決定できる。



スキーム 1. 軽水素を含むヘキサデカンと重水素で標識したデカノール。

本研究項目は、茨城県東海村の大強度陽子加速器施設（J-PARC）ビームライン 16 に設置されたソフト界面解析装置（SOFIA・図 4 右）を用いて、平山朋子（研究分担者・同志社大学機械工学科教授）が実施した。FM-AFM と中性子反射率解析で同一界面を計測するためには平坦性が高く（粗さ 1 nm 程度）かつ 5 cm 角程度の大きさの DLC 薄膜が必要であった。この要求を満たす材料として、厚さ 50 nm の DLC 薄膜をプラズマ CDV 法でシリコンウェハ上に製膜した試料を滝川浩史（豊橋技術科学大学電気電子工学系教授）から提供を受けた。

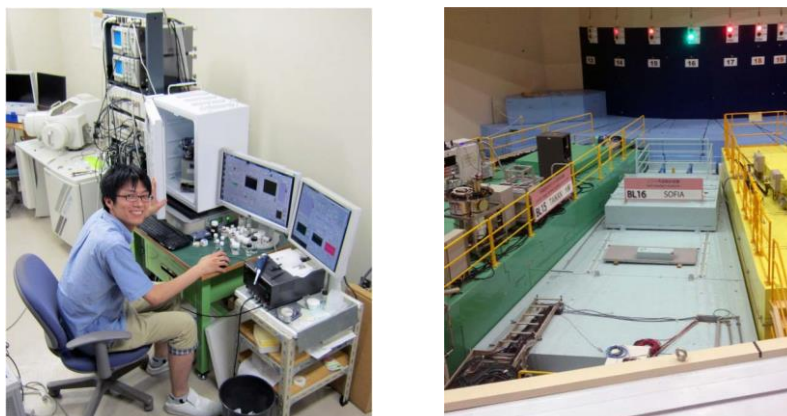


図 4. FM-AFM 装置（神戸大学）と中性子反射測定装置（J-PARC）。

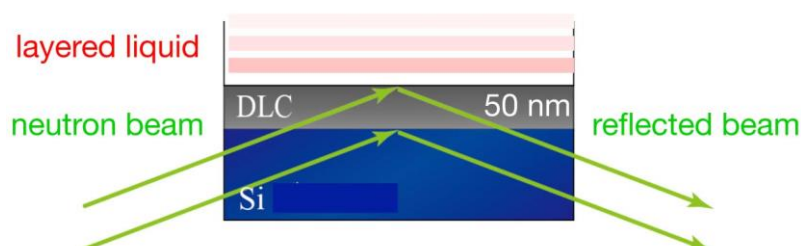


図 5. 中性子反射率の測定配置。

3 研究成果

3-1 FM-AFMによる構造計測

DLC 薄膜に接する潤滑油モデルの断面構造を FM-AFM で計測した。ヘキサデカンとデカノールの重量比を 0~100%の範囲でさまざまに変化させた潤滑油モデルのうち、純ヘキサデカン・50%混合液・純デカノールの結果を図6に示す。

FM-AFM の探針が周囲の液体から力を受けると、探針を取りつけた板バネ（カンチレバー）の機械的振動の共振周波数 (f) が変化する。探針を試料から遠ざけようとする斥力がはたらけば共振周波数変化 (Δf) は正、引力がはたらけば負となる。図6では Δf が大きな正の値をとった部分を白色で表示した。

いずれの断面でも DLC 膜のごく近傍で Δf が急増している。この急増は探針が DLC 膜に接触しつつあるために発生した斥力をあらわしている。DLC 膜上方の潤滑油中では、白色と暗色の繰り返しによる層状構造が 2-3 層にわたって認められた。白色と暗色の繰り返しは、探針-表面距離に応じて探針にかかる斥力が強弱を繰り返すことを意味している。まさに図3で想定した界面液体がつくる層状構造を捉えることができた。

潤滑油中にあらわれた層構造は常に DLC 表面に対して平行であった。DLC 表面に残存するナノメートル ($\text{nm}=10^{-9}\text{m}$) スケールの局所的な凹凸をなぞるように、潤滑油層が生成していることに注目してほしい。このような知見が得られたことは、局所的な液体構造を可視化する FM-AFM の特長を遺憾なく発揮した成果である。

斥力強弱の繰り返し周期は 0.6 nm であった。スキーム1に図示したようにヘキサデカン分子およびデカノール分子が直鎖構造をとって、その分子軸を DLC 表面に平行にして積層するとすれば 0.6 nm の層間隔は妥当な値である。

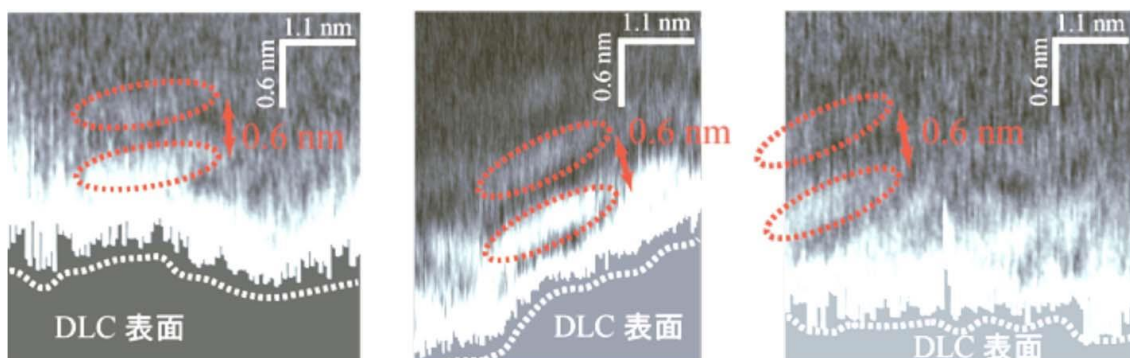


図6. 潤滑油モデルの断面構造. (左) 純粋なヘキサデカン・(中) ヘキサデカンとデカノールの重量比 50% 混合液・(右) 純粋なデカノール. FM-AFM で計測した共振周波数変化 (Δf) が大きな正の値をとる部分を白色で表示した.

3-2 中性子による組成計測

3 種類の潤滑油モデル（ヘキサデカン-デカノール 50%混合液・90%混合液・純ヘキサデカン）に浸漬した DLC 薄膜から反射された中性子ビームの強度を図7に示す。これらの測定結果に対して、ヘキサデカンと重水素標識したデカノールをさまざまな比率で混合した液体層を仮定した数値シミュレーションを比較した。その結果、すべての潤滑油モデルで、DLC 表面から数ナノメートルの領域にある界面液体（すなわち FM-AFM で層構造を形成した液体）の組成が、液体全体の組成と等しいことが明らかとなった。

添加剤が界面に析出あるいは濃縮されるであろうという、従来の想像とは異なる結果である。炭素を主成分とする DLC 表面は極性に乏しいために、添加剤であるデカノールとの親和性が高くないことが原因であると考えられる。FM-AFM 測定と中性子反射率解析の結果を重ねあわせて得られたモデル潤滑油の界面構造と組成を図8に図示する。

なお、当初計画では平成 27 年 6 月と 11 月に測定を予定したが、J-PARC の冷却水トラブルのため 6 月の測定がキャンセルされ 11 月のみの測定となった。

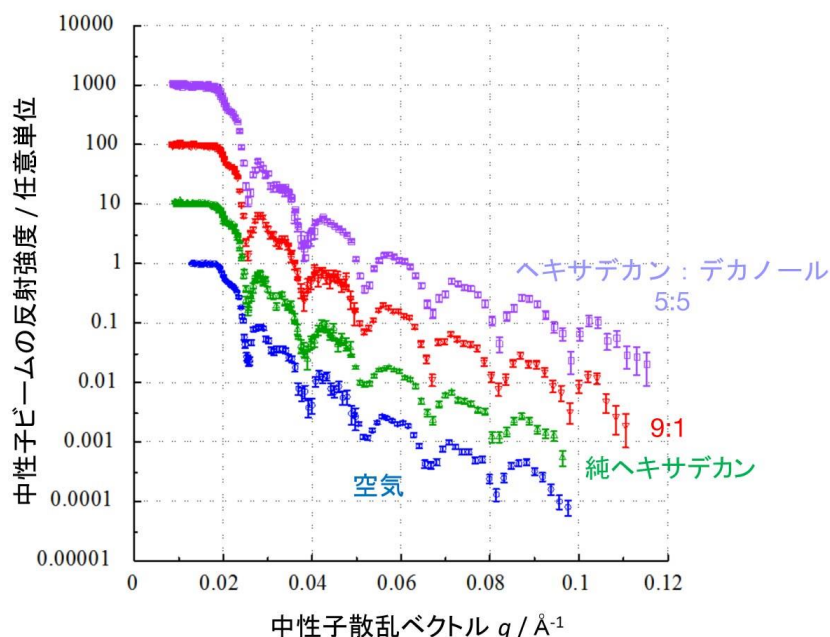


図 7. 潤滑油モデルと DLC 薄膜界面の中性子ビーム反射率. ヘキサデカン-デカノール 50%混合液・90%混合液・純ヘキサデカンに浸漬した薄膜からの反射強度と、比較のために空気中で測定した DLC 薄膜からの反射強度を散乱ベクトルの関数として示す.

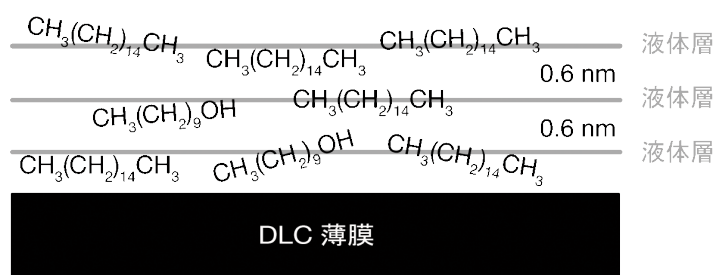


図 8. DLC 薄膜と接する潤滑油モデルの構造と組成.

4 生活や産業への貢献および波及効果

潤滑油の高機能化による摩擦低減はあらゆる機械的エネルギーの伝達効率を高める効果をもつ。摩擦に起因するエネルギー損失は GDP の 3%に相当すると試算されている。兵庫県の GDP を 20 兆円 (平成 26 年) とすると、県内だけでも摩擦によって毎年 6000 億円が失われている。この損失を少しでも抑えることは、東日本大震災 (平成 23 年) に起因するエネルギー危機を迎えた日本国民にとって重要な課題である。

とくに、重金属を含む現行の潤滑油添加剤が RoHS 規制に抵触する事態となったとき、これを代替する添加剤を保有することが、兵庫県を含む我が国全体の機械産業の対外競争力を維持向上させるために必要である。本研究でとりあげた DLC 膜は機械摺動部の硬化皮膜として広く実用されている材料であり、DLC 膜に接する潤滑油モデルの構造と組成を明らかにしたことは、固液界面潤滑を分子論的に理解する基礎研究として意義がある。

本研究は炭素材料の代表として DLC 薄膜に対象を絞って実施した。ここで得られた潤滑界面を解析する方法論を、金属など他の構造材料に応用していくことで、時代の要請に応える潤滑油添加剤を開発する指針を提供することを期待できる。