

高分解能 走査型プローブ顕微鏡 FM-AFM

潤滑油中で酸化鉄表面に形成される
リン酸エステル吸着膜のSPM-8100FMによる分析

R. Fuji, S. Moriguchi

キーワード：潤滑油、添加剤吸着膜、分子分解能、摩擦特性の評価、コスト削減

■要旨

SPM-8100FMは、わずか500 μ lの潤滑油から、潤滑油-酸化鉄界面を分子分解能で分析できます。実験室スケールの材料試験で潤滑油の性能を評価できることから、潤滑油開発にかかるコストを大幅に削減する新たな評価手法として期待されます。

潤滑油は機械内部の潤滑、冷却、防錆等を目的として使用される油で、基油と添加剤から成ります。例えば、エンジン内部では各部品が高速で動作し、金属の摩耗や焼き付き（シリンダー又はピストンに傷が入る現象）が生じます。このとき潤滑油（エンジンオイル）に含まれる添加剤は金属表面に吸着膜を形成し、固体同士の直接接触を防ぐことで、摩擦を低減し、金属の摩耗を防止します。図1に添加剤の働きについての模式図を示します。

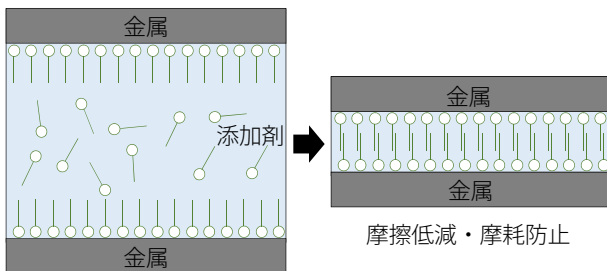


図1 添加剤の働きについての模式図

添加剤は、エンジン等、機械の摺動部において摩擦・摩耗対策の主力となっています。しかしながら、潤滑油中において添加剤由来の吸着膜を分析することは難しく、その形成過程や作用機構には未解明な点が多く残されています。そのため、潤滑油開発の現場では、添加剤の種類や最適な濃度を絞り込むために、実車試験やエンジン試験などの大規模なデバイス試験が繰り返し行われることもあり、膨大な時間とコストがかかることが課題となっています。



図2 周波数変調原子間力顕微鏡 (FM-AFM) の外観

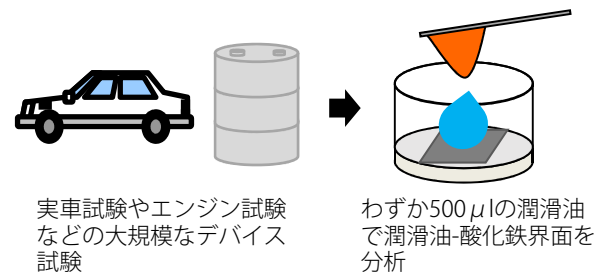


図3 FM-AFMに期待できること

■酸化鉄と潤滑油

ここでは、SPM-8100FMを用いて、潤滑油中で酸化鉄表面に形成されるリン酸エステル吸着膜を分析しました。

酸化鉄のモデル表面として、Siウエハ上にスパッタリング法によって純鉄を約50 nm厚に成膜したものを（以下酸化鉄基板と表記）を用いました。XPS分析によって、最表面に厚さ2~5 nm程度の酸化膜の存在が確認されています。潤滑油は、基油としてPAO4（100 $^{\circ}$ C動粘度が4 mm²/sの合成系炭化水素基油、以下PAOと表記）、添加剤としてリン酸エステル（以下C18APと表記）を用いました。図4に基油と添加剤の分子構造式を示します。PAOのみ（C18AP無添加）の潤滑油と、C18APを濃度0.2 ppm、2 ppm、20 ppm、200 ppmで添加した潤滑油について分析を行いました。

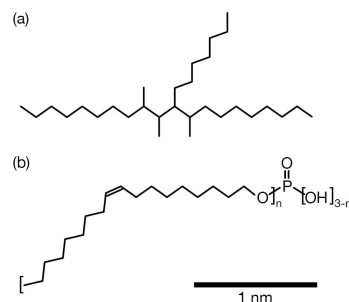


図4 基油と添加剤の分子構造式
(a) PAO、(b) リン酸エステル(C18AP)

■潤滑油-酸化鉄界面の分析

図5に、潤滑油-酸化鉄基板界面における Δf マッピング像とフォースカーブを示します。C18APを添加していないPAO中では、層間距離が0.66 nmの層構造が観察されました。この層から、PAO分子が酸化鉄膜表面に横倒しで並行に配向し、層を形成していることが分かります。この層構造は、0.2 ppm、2 ppmとC18APの濃度が増加するに従って不明瞭となり、20 ppmと200 ppmでは消失しました。層構造の消失は、C18APによりPAO分子の配向が阻害されていること、つまりC18APの酸化鉄基板への吸着を示唆します。

酸化鉄基板表面は、C18APの濃度が増加するに従って徐々に吸着膜で覆われていき、2 ppmでは一部の領域が、20 ppm、200 ppmでは全面が覆われていると推測できます。図6は、振り子式摩擦試験機を用いて測定された鉄鋼材料-潤滑剤-鉄鋼材料界面の摩擦係数です。この試験において興味深い点は、20 ppmのC18APが添加されたPAOで摩擦係数が大きく減少していることです。 Δf マッピングでは、20 ppmより高濃度のC18APが添加されたPAO中で、酸化鉄基板表面はC18APの吸着層に完全に覆われることが確認されています。これらの実験結果は、摺動条件下である動的環境、表面分析という静的環境の違いはあるものの、摺動面の摩擦特性を、FM-AFMによる潤滑油-酸化鉄界面の分析で評価できた一例です。

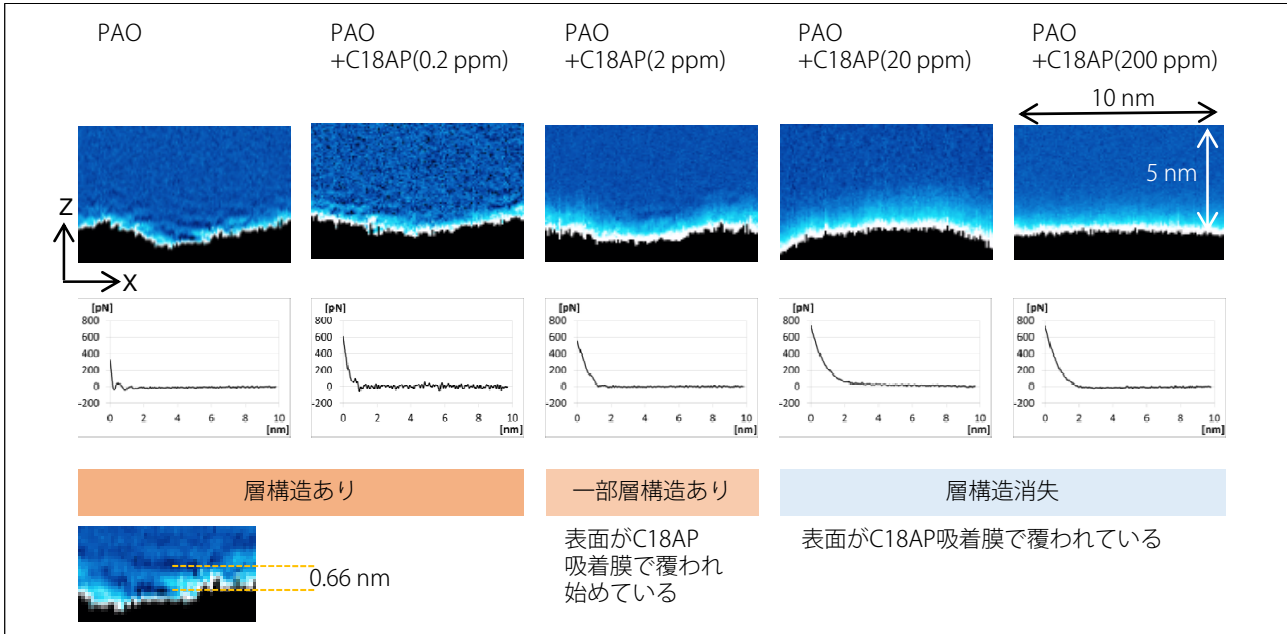


図5 潤滑油-酸化鉄基板界面における Δf マッピング像とフォースカーブ

(a) PAO、(b) PAO+C18AP(0.2 ppm)、(c) PAO+C18AP(2 ppm)、(d) PAO+C18AP(20 ppm)、(e) PAO+C18AP(200 ppm)

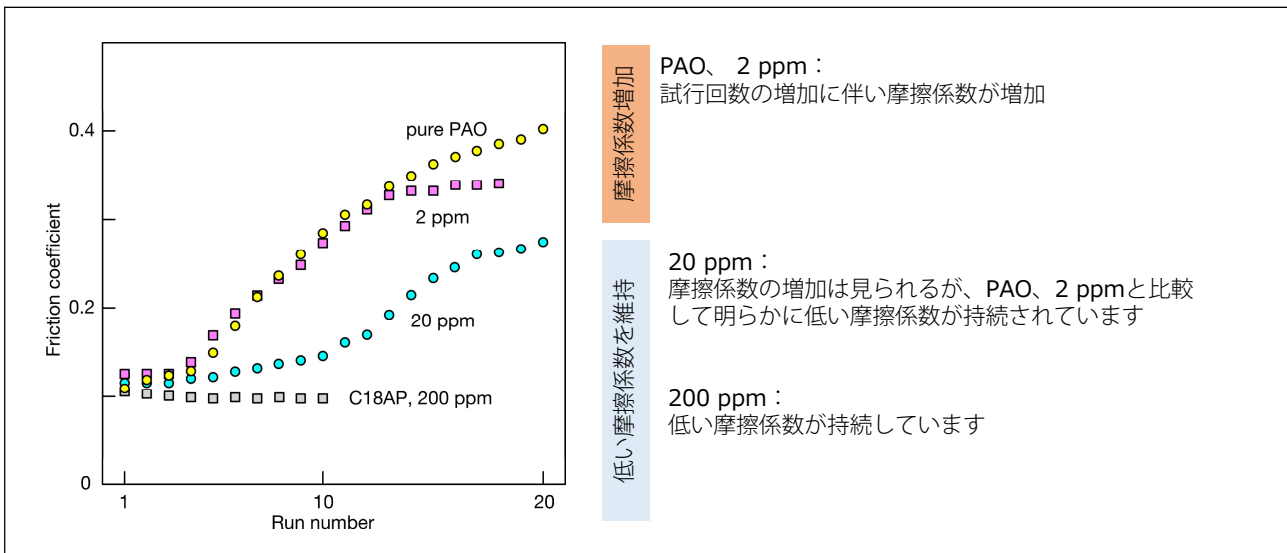


図6 摩擦係数測定振り子式摩擦試験機を用いて測定された鉄鋼材料-潤滑剤-鉄鋼材料界面の摩擦係数

■参考文献

S. MORIGUCHI, T. TSUJIMOTO, A. SASAHARA, R. KOKAWA, H. ONISHI: Nanometer-Scale Distribution of a Lubricant Modifier on Iron Films: A Frequency-Modulation Atomic Force Microscopy Study Combined with Friction Test 4, 17 17593-17599 (2019)

試料ご提供
酸化鉄基板：同志社大学 平山朋子先生
潤滑油：JXTGエネルギー株式会社 辻本鉄平様

株式会社 島津製作所

分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2020年2月

島津コールセンター ☎0120-131691
(075) 813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。