

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
油性添加剤吸着膜のSPM-8100FMによる分析

R. Fuji, S. Moriguchi

キーワード：潤滑油、分子分解能、硬い（固体的な）吸着膜、
やわらかい（液体的な）吸着膜

■要旨

SPM-8100FMを用いて、潤滑油中で酸化鉄表面に形成された比較的硬い吸着膜を表面形状の変化により、形状の変化として捉えられない程フレキシブルな吸着層を断面イメージングにより、評価することができました。

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。

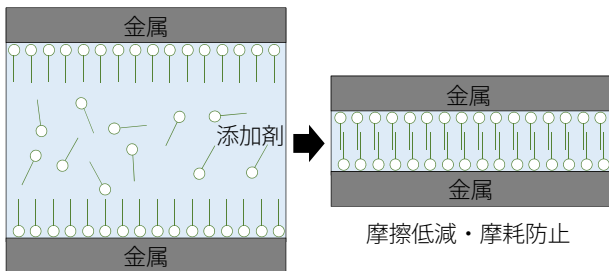


図1 添加剤の働きについての模式図

■周波数変調原子間力顕微鏡による
添加剤由来吸着膜の解析

周波数変調原子間力顕微鏡SPM-8100FMによる潤滑油-金属界面の分析では、金属表面に形成された比較的硬い吸着膜は、吸着前後の表面形状の変化によって評価できます（図2）。また、形状の変化として捉えられない程フレキシブルな吸着層が形成されている場合は、断面イメージングにより、潤滑油-金属界面における液体構造として吸着層を評価できます（図3）。

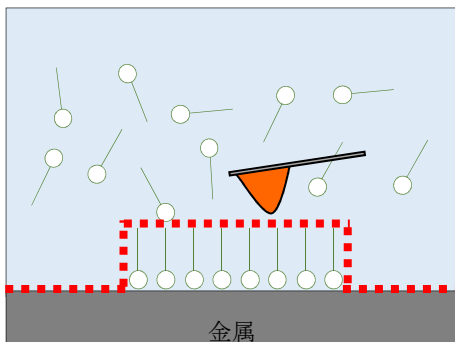


図2 硬い（固体的な）吸着膜の観察

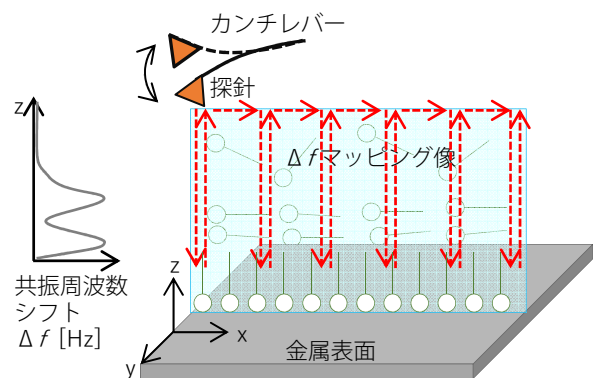


図3 やわらかい（液体的な）吸着膜の観察

■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油性添加剤吸着膜を分析しました。

酸化鉄のモデル表面として、 $Fe_2O_3(0001)$ 単結晶基板（以下、酸化鉄基板と表記）を用いました。表面には、原子ステップが確認されています（図4）。

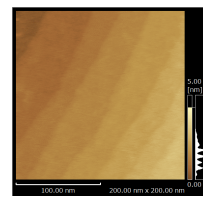


図4 $Fe_2O_3(0001)$ 単結晶基板の表面形状像

潤滑油は、基油としてPAO4（100℃動粘度が4 mm²/sの合成系炭化水素基油、以下PAOと表記）、添加剤としてオレイン酸、ステアリン酸を用いました。分子構造式を図5に示します。PAOのみの潤滑油と、PAOにオレイン酸、ステアリン酸を1 mmol/kgで添加した潤滑油について分析を行いました。

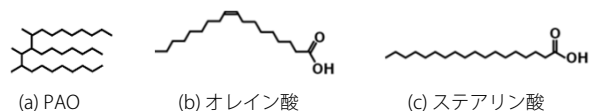
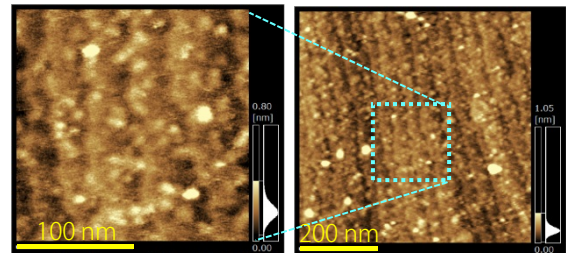


図5 PAOと添加剤の分子構造式

(a) PAO、(b) オレイン酸、(c) ステアリン酸

■比較的硬い吸着膜の形状変化による評価

図6は、潤滑油中で観察された酸化鉄基板表面の形状像です。使用した潤滑油は、(a)がPAOのみ、(b)がオレイン酸含有PAO、(c)がステアリン酸含有PAOです。(a) PAOのみでは、試料表面を探针で走査する擬似摺動による形状の変化は見られません。一方、(b)と(c)では、高さサブnmから数nmの盛り上がりを確認できます。これは、擬似摺動により添加剤由来の吸着膜が形成されたからだと考えられます。



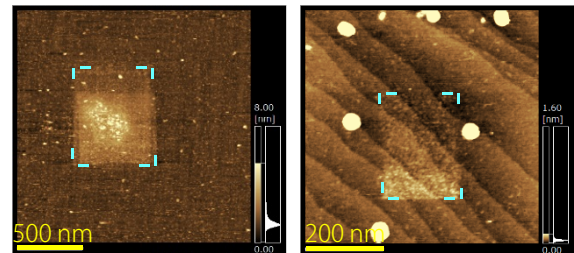
□ 探针を走査させた領域

探针を走査させた領域（左の形状像の視野範囲）で走査による形状の変化（吸着膜）が見られない。

(a) PAO

■フレキシブルな吸着層の液体構造による評価

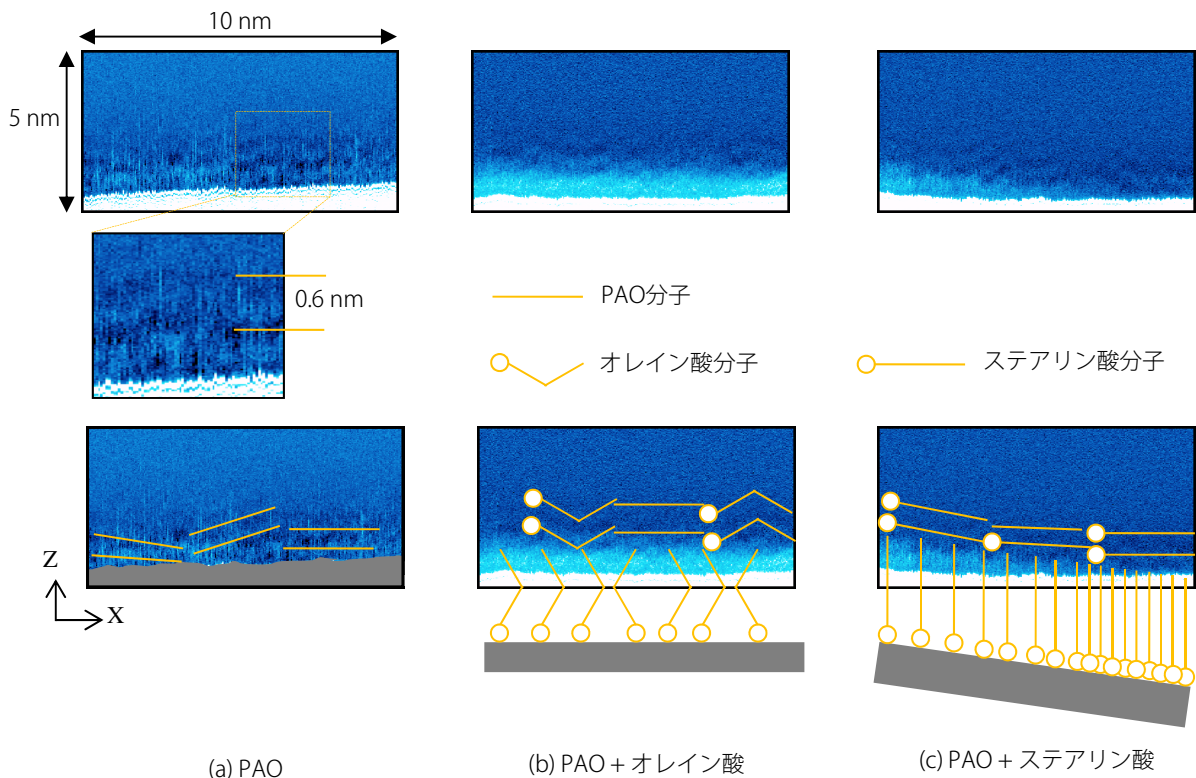
図7は、潤滑油-酸化鉄基板界面近傍における断面イメージング像（上段）と、予想される吸着層分子モデルのイラスト（下段）です。潤滑油は、(a)がPAOのみ、(b)がオレイン酸含有PAO、(c)がステアリン酸含有PAOです。いずれの潤滑油でも、画像下部でPAOや添加剤分子によって形成された層間距離0.6 nm程度の構造が見られます。特に(b)、(c)のみでは層構造の下に中間色の層を確認できます。この中間色の層は、酸化鉄基板表面に化学吸着された添加剤分子のフレキシブルな尾部による抵抗力を捉えていると考えられます。



(b) PAO + オレイン酸

(c) PAO + ステアリン酸

図6 潤滑油中で観察された酸化鉄基板表面の形状像



(a) PAO

(b) PAO + オレイン酸

(c) PAO + ステアリン酸

図7 潤滑油-酸化鉄基板界面近傍におけるZ-X断面イメージング像（上段）と予想される吸着層分子モデルのイラスト（下段）

試料ご提供
酸化鉄基板：神戸大学 大西洋先生、笹原亮先生
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。