

顕微 FT-IR を用いたトライボロジー現象のその場観察

呂 仁 国*

In situ Observation in Tribology by Micro FT-IR Spectroscopy

Renguo LU

1. はじめに

トライボロジーという言葉はあまり聞きなれないかもしれないが、それは摩擦・摩耗を適切に制御する潤滑の科学・技術だと言える。本稿では、トライボロジーの役割、現象の特徴などを簡潔に説明するとともに、顕微 FT-IR を用いたトライボロジー現象の解析について紹介する。

近年は、地球温暖化防止や省資源、省エネルギーに向けて、高効率化技術が求められている。トライボロジーは効率化を実現する重要な技術の一つである。それは、摩擦を減らすことにより熱として散逸するエネルギーを低減し、エネルギー利用の効率化を図ることができる。例えば、乗用車を駆動するためにエンジンで作られた力学的エネルギーの87%が摩擦によって失われ、その内43%はエンジンとトランスミッションで摩擦により熱として失われている¹⁾。従って、摩擦の低減を通して、燃費の向上が可能となる。トライボロジー技術の進歩により普通ガソリン自動車の燃費は2010年と比べ、2020年に29%まで、ハイブリッド車(HV)は32%まで向上することが期待される²⁾。一方、摩耗を低減することで、軸受などの寿命が延ばされ、結果として機械装置全体の寿命やメンテナンス期間の延長にもつながり、資源の有効利用と技術の信頼性を高めることができる。

トライボロジー特性(摩擦、摩耗など)は接触部の表面構造に依存するが、表面や界面の構造は機械的接触によりダイナミックに変化する。また、接触界面に

力学的エネルギーを与えることにより、材料に変形、破壊、化学結合の切断と反応など、複雑な界面現象が起きる。つまり、トライボロジー特性はこれらの四つの因子(接触条件・材料・潤滑油成分・雰囲気)に強く依存している。

潤滑機構は流体潤滑と境界潤滑に大別され、それぞれが表面化学と深く関わっている。境界潤滑は二つの固体が接触して運動するため、より表面科学と深い関係を持つ現象である。その特性は表面あるいは接触界面の構造に強く依存する。それに対して、流体潤滑では、相対運動する二つの固体表面に挟まれた流体(潤滑油)が満たされ、流体の粘度特性が支配的因子である。ボールベアリングのような球が接触する場合は、応力が集中し接触部の圧力は1 GPa 以上になる。従って、トライボロジー特性は潤滑油の高圧物性とくに高圧粘度に依存し、潤滑油の分子構造に関係している。このような流体潤滑機構は弾性流体潤滑(elastohydrodynamic lubrication: EHL)と呼ばれる。EHLのようなダイナミックな現象を理解するためには、潤滑油膜の膜厚だけでなく、接触領域における潤滑油成分の化学的情報も求められる。

これまでは多くの表面分析装置が開発され、トライボロジー現象の解明のために応用されてきたが、以下では、近年注目されている顕微 FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) に焦点をあてて、その応用事例を紹介する。

2. 潤滑油膜の三次元分布の観察

光干渉法は潤滑油膜の膜厚さを計測する一つの方法である。それは EHL の基礎研究手法の主流となっており、具体的には、光学的干渉によって生じる明暗の

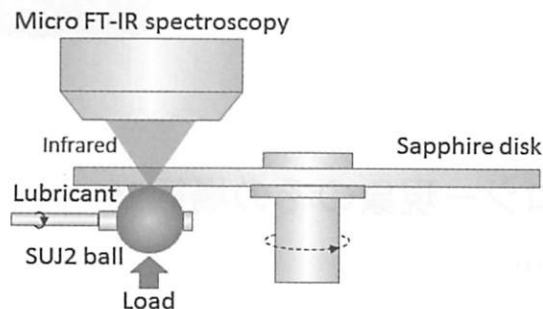


図1 摩擦試験機 - 顕微 FT-IR のその場観察システムの概略図

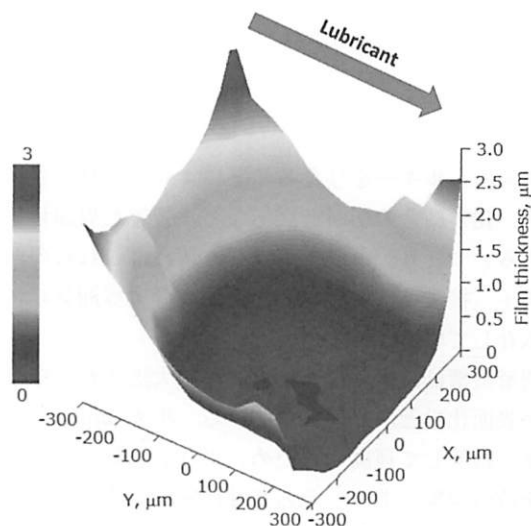


図2 ヘルツ接触域における潤滑油膜の膜厚分布

縞から油膜厚さを知ることのできる手法である。しかし、測定されるのは膜厚さのみであり、接触域における潤滑油成分の化学情報を得ることができない。一方、顕微 FT-IR を用いた場合、潤滑膜の構造を直接観察することができ、試料油の吸光度から油膜厚さを知ることができる³⁾。

図1に示したボールオンディスク型潤滑試験機と顕微 FT-IR を組み合わせた装置を用いて、潤滑油膜の厚さを測定した。ディスクには、赤外線が透過できるサファイヤを用い、ボールは直径19.05mmのSUJ2鋼球を使用した。ボールとディスクの接触面に油膜を形成させた。顕微 FT-IR からカセグレン鏡によって照射された赤外光は、ディスク並びに潤滑膜を透過し、鋼球表面に反射した後、再びカセグレン鏡によって分光器に取り込まれ、IR スペクトルが得られる。ヘルツ接触中心を原点として、600×600 μm の範囲を50×50 μm 間隔で、マッピング測定を行った。試料油として、ポリアルファオレフィン (PAO) を用いた。得られた潤滑膜の赤外線吸収スペクトルから、油膜厚

さは潤滑油由来する C-H 伸縮振動の面積強度から算出した。図2が示しているように接触域の油膜三次元形状が見られた。

3. 潤滑油膜中添加剤の濃度変化の観察

潤滑油の特性は、その成分に強く依存する。特に、EHL 条件下で、ヘルツ接触域における添加剤の濃度の変化は潤滑性能に直接関わる。顕微 FT-IR により、濃度の変化をダイナミックに捉えることが可能である。油性剤であるオレイン酸 (OA) を添加した試料油を用い、EHL 接触場のオレイン酸の濃度に対する基油の影響を調べた⁴⁾。試料油は無極性 PAO、および極性ポリプロピレングリコール (PPG)、ポリブチレングリコール (PBG) を用いた。ここでは、C-H 伸縮振動から基油の強度を、C=O の伸縮振動から添加剤の強度を求め、その比から濃度を算出した。サファイアディスクは赤外線透過波数域が狭く、C=O 伸縮振動の吸収を得られないため、CaF₂ディスクを用いた。図3は潤滑接触域における潤滑油成分の濃度の変化を示している。極性の基油である PPG や PBG を用いた場合、オレイン酸濃度は潤滑場でほぼ一定の値を示した。しかし、無極性の基油である PAO を使用すると、オレイン酸濃度が接触域で約1/2に低下する様子を直接観察することができた。つまり、EHL 接触域における添加剤濃度が基油に強く依存することが分かった。さらに、スペクトルの解析からは、基油が無極性の時に添加剤のオレイン酸が二量体を形成しているのに対して、基油が極性の場合には、オレイン酸が基油の PPG および PBG と強く相互作用するため単量体で溶解している、ということが分かった。

グリース潤滑の転がり接触においては、増ちょう剤が濃縮して境界膜を形成した⁵⁾。潤滑膜構造に対する増ちょう剤の影響を検討するために、リチウムグリー

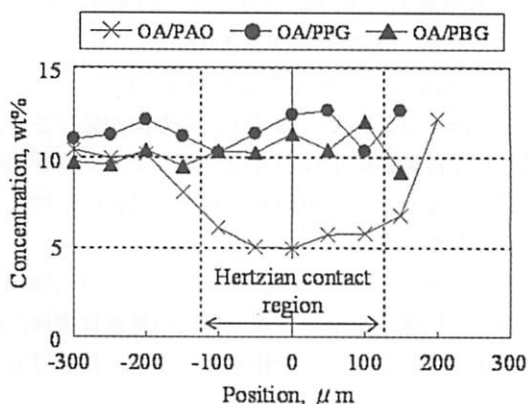
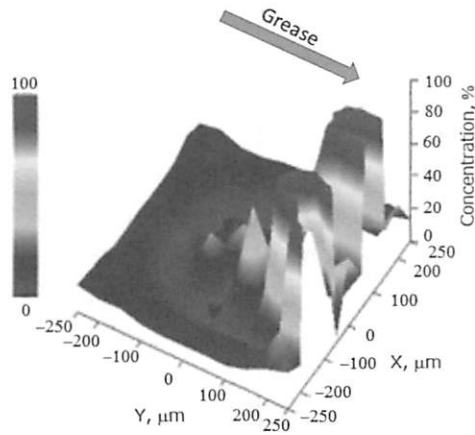
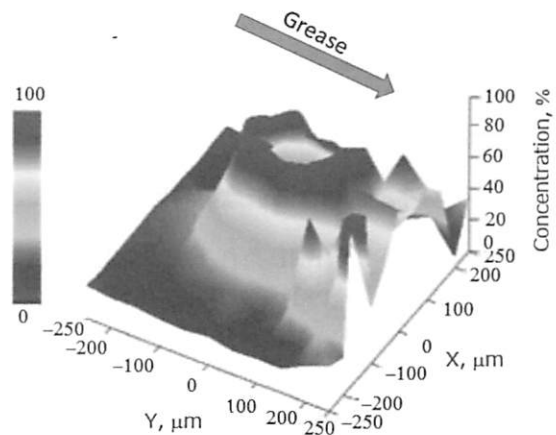


図3 ヘルツ接触域における添加剤の濃度変化および基油の依存性



(a) リチウムグリース



(b) ウレアグリース

図4 EHL条件下で油膜中増ちょう剤の濃度分布

スとウレアグリースを用いた。増ちょう剤の濃度は、リチウムグリースでは増ちょう剤由来のC=O伸縮振動とC-H伸縮振動の面積強度比から、ウレアグリースでは増ちょう剤由来のNH伸縮振動とC-H伸縮振動との面積強度比から算出した。増ちょう剤濃度の分布は図4で示している。リチウムグリースでは、接触域入口部や側方の接触域外の近傍で、仕込みのバルクより増ちょう剤濃度が減少していることが分かった。これに対し、ウレアグリースでは、接触域入口から増ちょう剤濃度が上昇し、接触域では濃度が最大となり、そのまま接触域出口から排出された。このように、リチウムグリースとウレアグリースの増ちょう剤が異なる挙動を示したことから、濃縮挙動は増ちょう剤に依存することが明らかとなった。

4. 潤滑油膜中分子間の相互作用の解析

EHLの接触領域では、圧力と温度が上昇し潤滑油にせん断を加えることで、接触域において潤滑油成分の化学組成や分子間相互作用が変化し、潤滑特性に影響を及ぼすと考えられる。潤滑油分子間にもっとも幅広く存在する相互作用は水素結合であるため、分子両末端にヒドロキシル基を有するPPGを試料油として用い、基油分子間の水素結合について検討した⁶⁾。試料油由来のヒドロキシル基やカルボニル基など極性基のピークシフトから、水素結合の強さや変化についても検討を行った。図5は潤滑試験中ヘルツ接触部付近から得たIRスペクトルである。数字はヘルツ接触中心からオイル導入部へ距離を示している。主鎖のメチル基由来のC-H非対称伸縮振動(ν_{C-H})はヘルツ接触域で高波数側にシフトし、荷重が増加するにつれシフトの程度が大きくなった。ヘルツ接触域の高圧により、分子の主鎖が規制された結果、高エネルギー側に

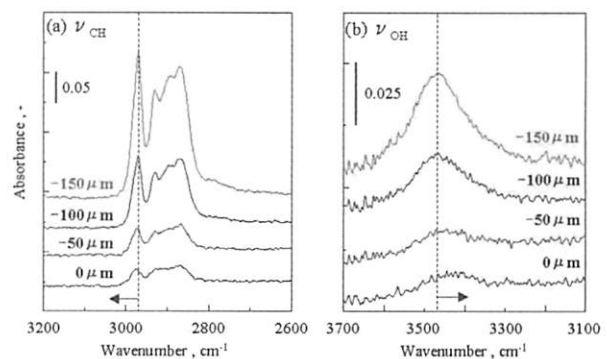


図5 C-HおよびO-H伸縮振動の接触部におけるピークシフト

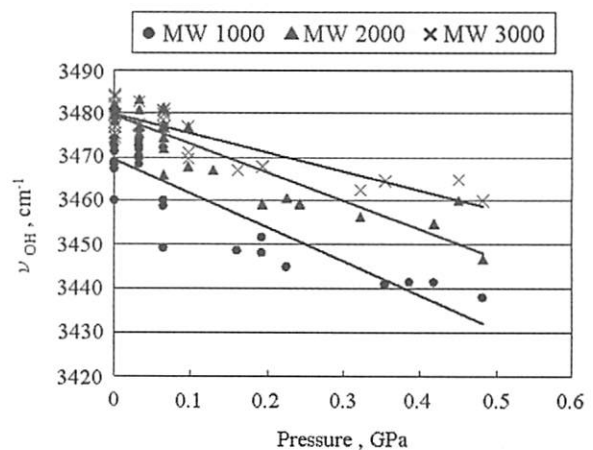


図6 ヘルツ接触近傍におけるピークシフトの接触圧力と分子量の依存性

ピークがシフトしたと考えられる。一方、 ν_{O-H} は接触域の中心に近づくにつれてピーク強度の減少とともにピークが低周波数側へシフトし、さらに分子量によるシフトの程度の違いが見られた(図6)。ヘルツ接触で水素結合が安定化して、低エネルギー側にシフト

するので、その場の観察結果から、ヘルツ接触における潤滑油分子の会合構造が変化し、分子間相互作用の安定化は、潤滑膜のレオロジー特性に影響を及ぼすことを示唆する。

5. 分子配向による低摩擦特性の解明

図7が示すように、EHL条件下で、常圧粘度にも関わらず、オレイン酸のトラクション係数(摩擦係数)はPAOより著しく低いことが分かった。それはEHL接触場においてオレイン酸が特殊な構造を作っていると推測する。そこで、赤外線透過材のダイヤモンド製ディスクを用いて、顕微FT-IRによるヘルツ接触域におけるオレイン酸潤滑膜の構造を調べた。EHL接触域中心から入口側にかけて得られたIRスペクトルから、オレイン酸のカルボキシル基由来のC=O伸縮振動とアルキル基由来のC-H伸縮振動および変角振動のピークを確認した。そして、C=O伸縮振動とC-H変角振動の比Rから、オレイン酸のせん断による構造変化を追跡した。ヘルツ接触域の外でRは1.7であったのに対し、EHL接触域中心では2.9まで大き

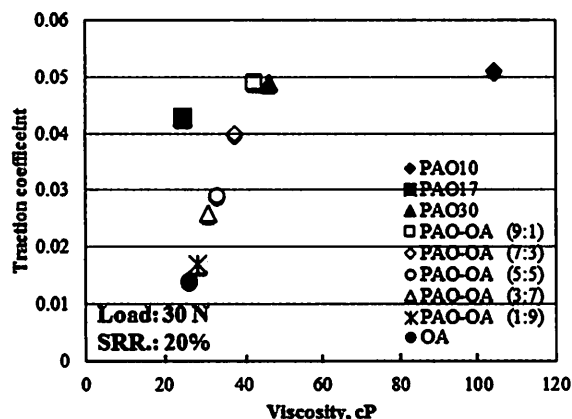


図7 トラクション係数と常圧粘度との関係

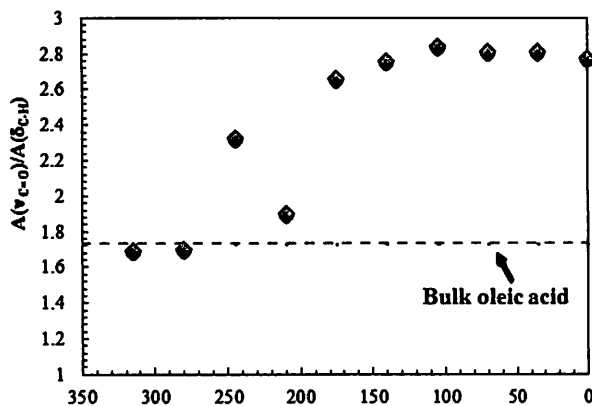


図8 ヘルツ接触域におけるC=O伸縮振動とC-H変角振動の強度比の変化

くなった(図8)。これは、せん断による分子配向と吸光係数の変化によるものと考えられる。つまり、Rは分子の配向度を示唆している。オレイン酸は二量体を形成しており、水素結合した部分は8員環で平面構造をとっている。これらの8員環平面構造内にあるカルボキシル基のC=O伸縮振動がEHL接触域のせん断面に対して平行に配向していることを示している。せん断面に配向した平面同士が滑ることによって、トラクション係数の低下に寄与したと考えられる。一方、ヘルツ接触域の近傍(中心から200 μm)でRが異例に低くなったことは、潤滑油の逆流を示唆している。

そこで、カルボン酸二量体が作る平面構造を拡大するために、一方のカルボン酸にベンゼン環を導入し、潤滑特性に対する平面構造の影響を検討した⁷⁾。試料としては、オレイン酸とp-ベンチル安息香酸(PBAc)がモル比1:1になるように混合した。オレイン酸とp-ベンチル安息香酸は水素結合を介して、図9に示すような会合体を形成した。さらに、OA-PBAc会合体を添加剤として、基油PAOに添加したものを試料油とした。OA-PBAcの添加量が50 wt%時、トラクション係数が最も低く、基油の50%に低減した。顕微FT-IRを用いて油膜を解析したところ、測定点の入口(300 μm)から、150 μm、中心部(0 μm)に移行するにつれ、吸光度が小さくなることから、膜厚が薄くなるのが分かる(図10)。なお、ボールの回転中は、中心部スペクトルのノイズが大きく解析できなかったため、回転止めてから油膜のスペクトルを測定した。IRスペクトルの特徴的なピークの帰属は、主に基油や添加剤に由来するC-H伸縮振動、添加剤オレイン酸とp-ベンチル安息香酸に由来するC=O伸縮振動、p-ベンチル安息香酸に由来するベンゼン環伸縮振動(1611 cm⁻¹)、C-H面内変角振動(1178 cm⁻¹)、C-H面外変角振動(856 cm⁻¹)などである。ベンゼン環の伸縮振動とC-H面外変角振動との強度(ピーク面積)比は入口では3.2、150 μmでは6.5、中心部では7.3であった。また、カルボキシル基由来のC=O伸縮振動とアルキル基由来のC-H伸縮振動との強度(ピーク面積)比は入口では0.2、150 μmでは0.6、中心部では0.6であった。つまり、EHL接触域中心に近づくとも強度比が大きくなった。これは、オレイン酸とp-ベンチル安息香酸のカルボキシル基から形成される8員環の面とベンゼン環はEHL接触域のせん断面に対して平行に配向していると言える。平面構造の配向が、低トラクション係数を示した理由の一つと考えられる。

6. おわりに

本稿では、トライボロジーの役割や現象の特徴など

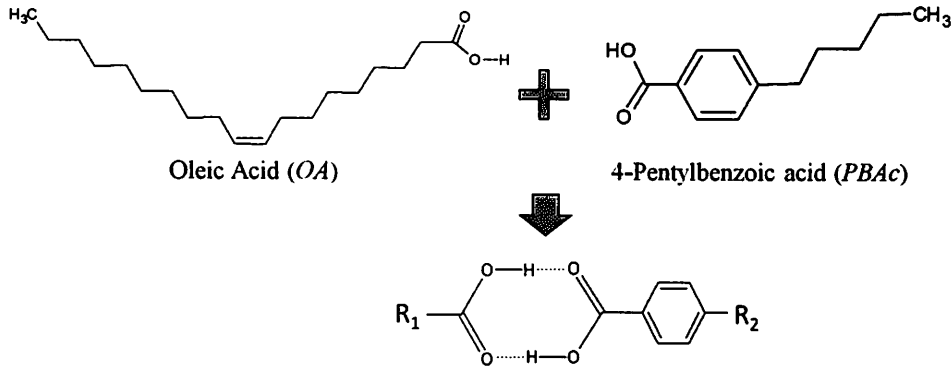


図9 水素結合した会合体

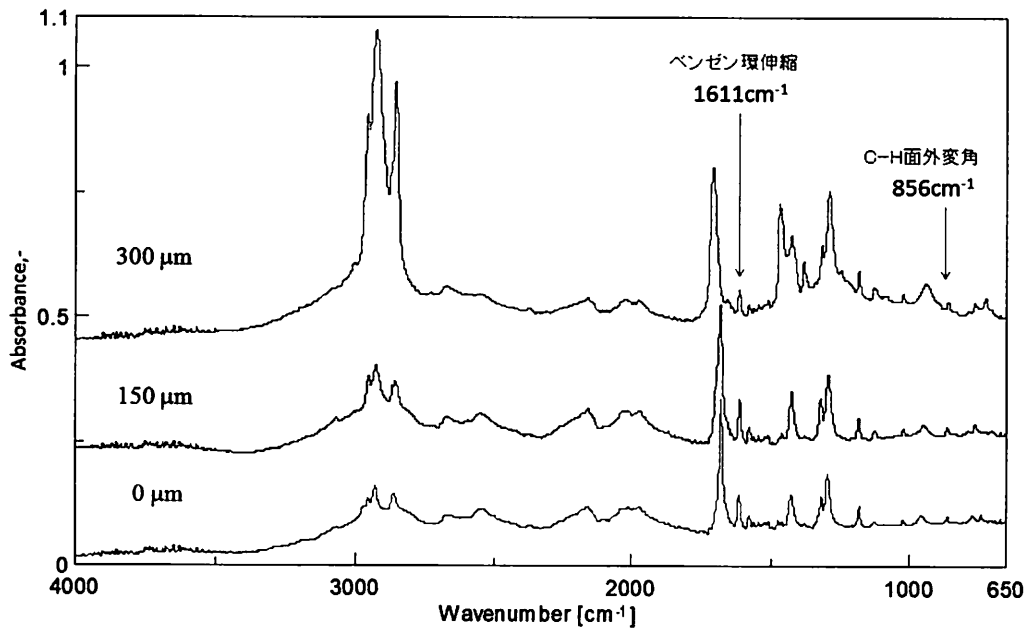


図10 EHL 条件下で潤滑油膜の FT-IR スペクトル (潤滑油 : PAO with OA-PBAC)

を簡潔に説明するとともに、顕微 FT-IR を用いたトライボロジー現象の解析について紹介した。まとめると、顕微 FT-IR は簡便な測定で化学情報が得られる点と、潤滑状態における現象のその場観察が可能である点が特徴である。つまり、顕微 FT-IR による EHL 条件下でのその場観察から、潤滑膜の膜厚さ、成分濃度、分子間相互作用、化学結合および、分子配向等に関する情報を直接確認できる。

冒頭で述べたように、境界潤滑は二つの固体が接触して運動するため、表面科学とより深い関係を持っている。加えて、そのトライボロジー特性は表面あるいは動的な接触界面の構造に強く依存しているため、接触界面での化学情報を明らかにする必要がある。そこで、顕微 FT-IR を用いて境界潤滑膜をその場観察することを通して、境界潤滑膜のメカニズムがより一層解明されることが期待できる。

参考文献

- 1) K. Holmberg, P. Andersson, A. Erdmir, Tribology International, 47, 221-234 (2012)
- 2) 中村隆, トライボロジー会議予稿集 2014春, 東京, F1 (2014)
- 3) S. Tanaka, T. Nakahara, K. Kyogoku, Tribology Letters, 14, 9-15 (2003)
- 4) K. Takiwarari, H. Nanao, S. Mori, Lubrication Science, 22, 89-101 (2010)
- 5) 星靖・滝渡幸治・七尾英孝・八代仁・森誠之, トライボロジスト, 60, 153-159 (2015)
- 6) K. Takiwarari, H. Nanao, E. Suzuki, S. Mori, Lubrication Science, 22, 367-376 (2010)
- 7) 呂仁国・星靖・七尾英孝・滝渡幸治・森誠之・佐々木隆介・北條とみ枝, トライボロジー会議予稿集 2015春, 姫路, F7 (2015)