

中性子反射率法による金属被膜表面における添加剤吸着層の構造解析

Structural Analysis of Adsorbed Additive Layer on Metal Surface
by Means of Neutron Reflectometry

平山 朋子¹⁾ 小西 庸平¹⁾ 前田 成志¹⁾ 日野 正裕²⁾ 武田全康³⁾

Tomoko HIRAYAMA, Yohei KONISHI, Masayuki MAEDA, Masahiro HINO and Masayasu TAKEDA

¹⁾同志社大学 ²⁾京都大学原子炉実験所 ³⁾原子力機構

(概要)

Thicknesses and densities of additive adsorbed layers on metal surfaces under lubrication were directly measured by neutron reflectometry. Two kinds of metal surfaces, iron and copper, on ultra-flat silicon blocks were prepared by physical vacuum deposition. After that, each target surface was analyzed by neutron reflectometer SUIREN in air, in base oil (poli-alpha-olefin) and in base oil with deuterated acids as additives. Fitting operation based on Parratt's theory showed that the thicknesses of additive adsorbed layer on the iron and copper surfaces were quite thin, only 1.5-2.0 nm. The friction coefficients of the metal surfaces, measured by a ball-on-disk friction tester, decreased considerably when the additive was added to the base oil. We concluded that the additive adsorbed layers on the metal surfaces considerably affected friction properties despite being only several nanometers thick.

キーワード： トライボロジー， 添加剤吸着層， 中性子反射率法， 固液界面分析

(1行あける)

1. 目的

しゅう動条件下において、しゅう動表面と潤滑剤の「相性」がその潤滑下摩擦特性に大きな影響を及ぼすことは古くから知られている。ここで言う「相性」とは、表面の濡れ性、潤滑剤の表面吸着性等を指す。しゅう動面の表面エネルギーを変化させることによって潤滑特性の向上が見込めるため、表面と潤滑剤の相性に関する研究はこれまで数多くなされてきた。昨今、それらしゅう動表面と潤滑剤の間で生じている物理・化学的な作用を、多種多様な分析機器を用いて明らかにしようとする研究はいつそう盛んになっている。これまでに、フーリエ変換型赤外分光法 (FT-IR) や水晶発振子マイクロバランス測定法 (QCM) を用いることによって、それら油性剤の吸着挙動が調べられた事例は幾例もある。前者は潤滑油中の分子配向の構造的性を、後者はセンサに吸着する添加剤の質量を定量する手法である。しかしながら、両者とも添加剤吸着層の直接観察とは言い難く、未だ、その物理物性 (厚み、密度) に関しては未だ不明な点が多い。

そこで本研究では、中性子反射率計 SUIREN を用いて、金属表面における添加剤吸着層の厚みおよび密度測定を行うこととした。また、ピンオンディスク摩擦試験機を用いて、それら吸着層の形成状態と境界潤滑下における金属表面のトライボロジー特性の関係性を調査することとした。

2. 基板および試料油

超平滑なシリコンブロック (50×50×t10mm) 表面に、真空蒸着法を用いて銅、鉄の金属薄膜を作成した。一般的に、潤滑油は、ベースオイルにさまざまな添加剤を混合することで潤滑性能の向上が図られている。本研究では、ベースオイルに一般的な機械潤滑油であるポリアルファオレフィン (PA032) を、添加剤にカルボキシル基を有する酢酸およびウンデカン酸 (ただしマーキングのため重水素化したもの) を用いることとした。

3. 研究成果

反射率計 SUIREN におけるサンプル設置の様子を図 1 に示す。SUIREN は試料を垂直に設置するタイプの反射率計であり、図に示すようなサンプルホルダーを用意してサンプルを設置した。

実験では、原子炉から飛来する中性子線を上流側の 2 つのスリット (スリット 1 およびスリット 2) でカットし、シリコンブロック側面から固体表面 (固液界面) に入射した。そしてその界面で反射し、シリコンブロックを透過してブロック側面から出てきた中性子線を検出器で検出した。最終的に、検出器で得られた中性子線強度を入射中性子線強度で正規化することにより、各反射率プロファイルを得た。実験において、スリット 1 および 2 のスリット幅は、入射中性子線の角度分散幅 $\Delta\theta/\theta$ が波長分散幅 $\Delta\lambda/\lambda$ と同等の 3% となるよう、低 q 領域 ($0.2 \leq \theta \leq 0.45^\circ$) では 0.224mm および 0.064mm に、高 q 領域 ($0.45 \leq \theta \leq 0.9^\circ$) では 0.312mm および 0.156mm に設定した。また、検出器前のスリットは幅 10mm と大きく開け、反射中性子線を全て受け取るようにした。測定に要した時間は、1 サンプルあたり 5~6 時間であった。

銅表面において得られた反射率プロファイルを図 2 に示す。点は実験結果を、実線はその実験結果に対して R 値が最も小さくなる最適フィッティング曲線を示している。本来、全ての反射率プロファイルの最大値が 1 となるべきところ、見やすさのために縦方向にずらして表示しており、下から順に、空气中、基油中、基油+添加剤 (酢酸) 中での結果に該当する。

図 2 より、空气中 (一番下)、PAO 中 (上から二番目) での反射率プロファイルには全く変化がなく、同一のフィッティング曲線にぴったりと乗っていると見える。これは、PAO の Nb 値が $-0.37e-6\text{\AA}^{-2}$ と極めて小さく、中性子線にとって空気 ($0.0e-6\text{\AA}^{-2}$) とほぼ同等のポテンシャルと見えたためである。これに対して、酢酸を添加した場合のプロファイル (一番上) のみ、明らかにフリンジ (干渉縞) の間隔が狭くなっている様子が見取れる。最適フィッティング曲線の谷部に位置する Δ 印が、そのフリンジ間隔の変化を明瞭に示している。フリンジの間隔が狭くなるのは、添加剤の混入によって何らかの吸着層が表面に形成され、見かけ上の膜厚が厚くなったからに他ならない。フィッティング解析の結果、その吸着層の厚みは 2.0nm であり、形成された層の Nb 値は $5.0e-6\text{\AA}^{-2}$ であることが分かった。バルク状態での重水素酢酸の Nb 値は $5.4e-6\text{\AA}^{-2}$ であるため、表面に吸着した酢酸の密度はバルク密度とほぼ同等であると言える。

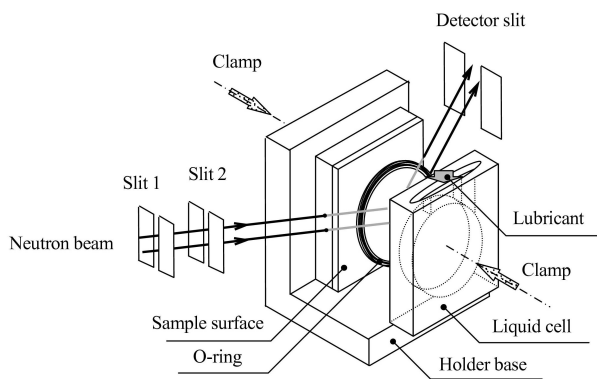


Fig. 1 Sample holder in optical alignment

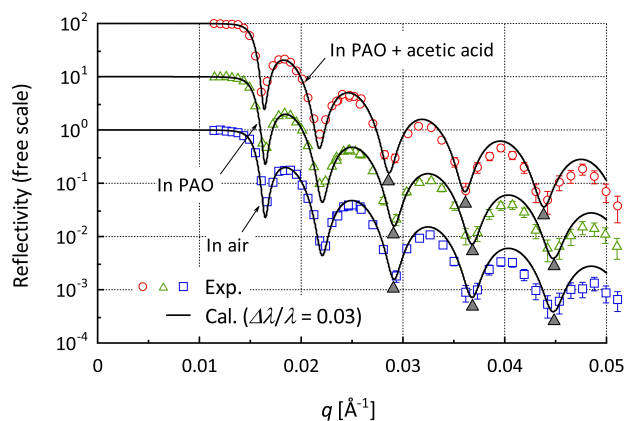


Fig. 2 Neutron reflectivity profiles from Cu surface

4. 結論・考察

中性子反射率法を用いることにより、金属表面に形成される添加剤吸着層の厚みおよび密度を調べた。本研究により、以下のことが分かった。

- ・ 基油と明瞭に識別し得るよう、重水素化した添加剤を用いることによって、固液界面に存在する添加剤吸着層の物理特性 (厚みおよび密度) を調べる手法を確立した。
- ・ 分析の結果、添加剤を混入すると、中性子反射率プロファイルのフリンジの間隔が狭まることが分かった。これは、添加剤が表面に均質な吸着層を形成しているためであると考えられる。フィッティング解析を行ったところ、その吸着層の厚みは 1.5~2.0nm であることが分かった。