

炭化水素系潤滑油のトライボ触媒反応 Tribo-catalytic Reaction of Hydrocarbon Lubricants

早大 (正) *柳沢 雅広 (非) 國本 雅宏 (正) ベルツ モルテン (非) 本間敬之

Masahiro Yanagisawa*, Masahiro Kunimoto*, Bertz Morten*, Takayuki Homma*

*Waseda University

1. はじめに

炭化水素系潤滑油は、自動車や航空機などのエンジン油や軸受けや金属加工などの機械部品のベースオイルとして広く用いられている。通常は極圧添加剤、酸化防止剤、粘度指数向上剤などさまざまな添加剤が加えられておりそれらのメカニズムについては非常に多く報告されているが、ベースオイル自体の化学反応については少ない。特に摺動中の化学反応については詳細な報告は無く、摺動後の化学分析で判断するしかなかった。化学反応は時間と共に変化していくので摺動時のオペランド観察 (Operando observation) が必須である。またその現象は非常に複雑であることから、現象解明のためには要因パラメータを単純化したモデル実験も必要である。潤滑油が変質するには Fig.1 に示すように活性化エネルギーを超える熱エネルギーが必要となるが、機械的エネルギーや触媒は活性化エネルギーを減少させ、より低温で酸化反応や分解反応が進行する。筆者らはナノメートルスケールの界面の化学構造を超高感度で計測できる光学デバイス (透過型プラズモンセンサ, 以下センサと称する) を開発し、表面増強ラマン (Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS) 分光法をさまざまな表界面の汎用分析技術として応用することに成功している¹⁾。本センサはとりわけ非常に複雑なトライボロジー界面現象のメカニズムを、化学的なアプローチで解明できる可能性を秘めている。ここでは連続レーザー加熱法および摺動実験により、潤滑剤特に炭化水素系ベースオイルの劣化反応を熱エネルギー、触媒作用、およびトライボケミカル反応を中心に計測・解析した結果を報告する。

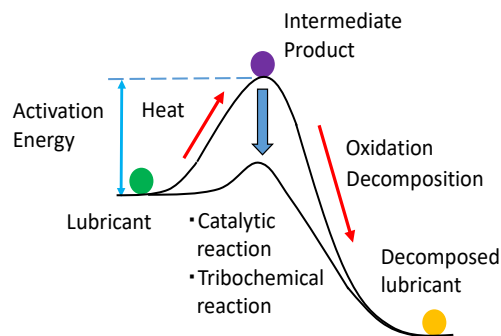


Fig. 1 Decomposition mechanism of lubricant

2. 計測方法

潤滑剤の熱分解反応を調べるために、Fig.2 に示すようなレーザーパワースキャナーによる連続レーザー加熱法を用いた。レーザー光は潤滑剤を含む試料表面に低パワーから高パワーまで連続的に照射され、ラマンスペクトルを加熱と同時に測定できる。試料は炭化水素系ベースオイルとしてのポリ α オレフィン (PAO) と Fe, Cr などの金属および Fe_2O_3 , Cr_2O_3 などの金属酸化物粉末との混合物、さらに Fe プレート、鋼材 (SUS304) などのプレート上の PAO 膜を測定した。上記金属および金属酸化物は、SUS304 の主要な成分またはその酸化成分であることから選ばれた。

ラマンスペクトルはプレート上の PAO 膜の場合は、プラズモンセンサを介して表面増強スペクトルとして測定した。測定環境は、環境制御チャンバーを用いて N_2 ガスを導入して空気雰囲気と窒素雰囲気で酸素の効果を調べた。

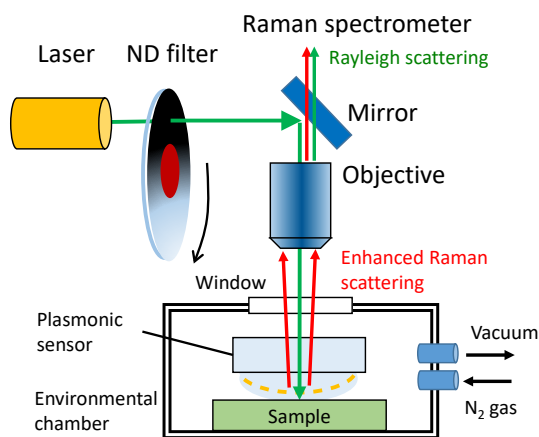


Fig. 2 Laser power scanner

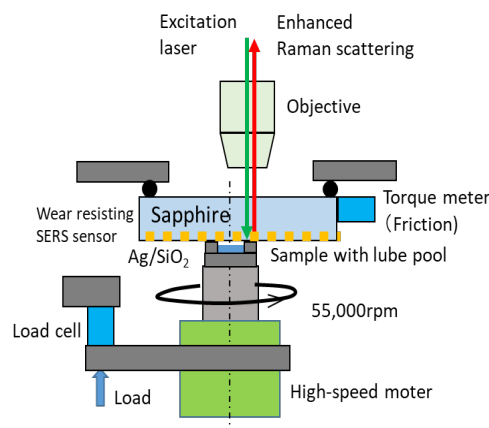


Fig. 3 High speed tribometer with Raman spectrometer

また摺動による潤滑油の分解反応を調べるために、Fig.3 に示すような高速摺動試験機を用いた。試験機は最大 55,000rpm で回転し、乗用車エンジンの平均ピストン速度 20m/s に近い条件 23m/s で摺動試験を行った。試料は中心に潤滑油溜めを有する Fe 材または DLC 膜を用い、2nm 厚の SiO₂ 膜をコートした Ag ナノ粒子埋め込み型のサファイヤ基板耐摩耗性プラズモンセンサの背面から、低パワー(1mW)の励起レーザー光を照射して摺動時の SERS スペクトルを観察した。潤滑油は回転による遠心力で潤滑油溜めから供給され、摩擦力はセンサのトルクとして測定し、荷重はモーター側の押しつけ力として測定した。レーザー光は熱の影響を防ぐために 1mW の低パワーで行い、露光時間(サンプリング間隔と同じ)は 100ms の高速で測定した。

3. 結果および考察

3.1 レーザー加熱

Figure 4 に PAO と Fe 粒子混合物の空气中レーザー加熱における典型的なラマンスペクトルを示す。5.4mW では PAO のピークしか観察されないが、17.3mW では酸化鉄のピークが現れるのと並行してカーボンのピークが出現する。さらに 23.9mW において PAO の熱分解に伴う燃焼発光により大きなバックグラウンドが観察された。これは PAO が分解して炭化することを示しているが、炭化が始まるレーザーパワーは Fig.5 に示すように 9.5mW であり、これを臨界レーザーパワー(CLP)と称することにする。Figure 5 の縦軸は FeO_x, PAO, および Carbon のそれぞれのピーク強度をレイリー散乱光強度で規格化したものであり、レーザー強度によるピーク強度の変化が反映されないようになっている。アンチストークスピークとストークスピーク強度比から計算²⁾した温度は 9.5mW で 204℃, 20.3mW で 317℃であり、樹脂の炭化で報告³⁾されている温度(500℃以上)よりも低温で生じる。なお 1700cm⁻¹ 付近に現れると思われる OH 基, CHO 基, COO 基(1700cm⁻¹ 付近)ピークは観察されないことから PAO の酸化反応⁴⁾は生じていないと思われる。

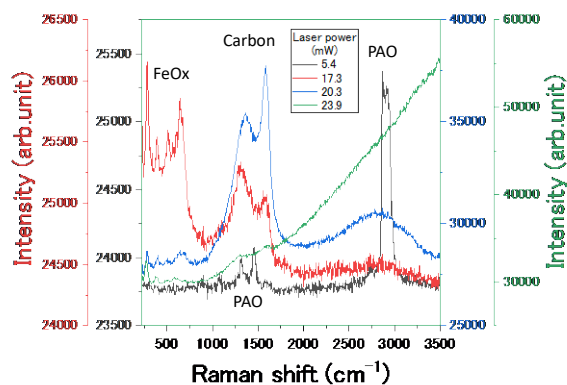


Fig. 4 Raman spectra of PAO-Fe mixture on laser heating in air

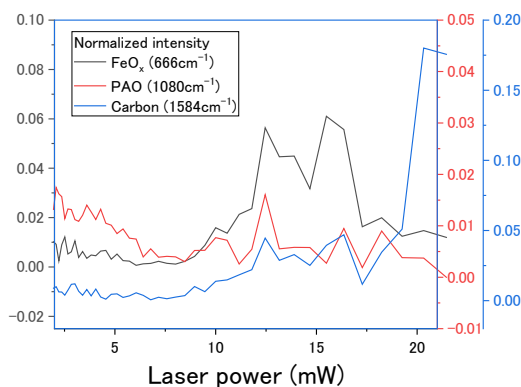


Fig. 5 Normalized intensity of FeO_x, PAO, and carbon as a function of laser power in air

Figure 6 は上記レーザー加熱を窒素雰囲気中で行った結果であり、空气中と同様にカーボンピークが観察されることから酸素の有無にかかわらず炭化が生じることがわかる。なおわずかに FeO_x ピークも見られるが微量な溶存酸素で酸化されたものと考えられる。また CLP は Fig.7 に示すように、6.0mW と空气中よりも低くなっているがこれは炭化の初期には空气中ではカーボンは酸素によって CO₂ になるのに比べ、無酸素状態では酸素燃焼が無いいため低パワーでもカーボンは残存すると思われる。なお PAO の酸化も観察されなかった。

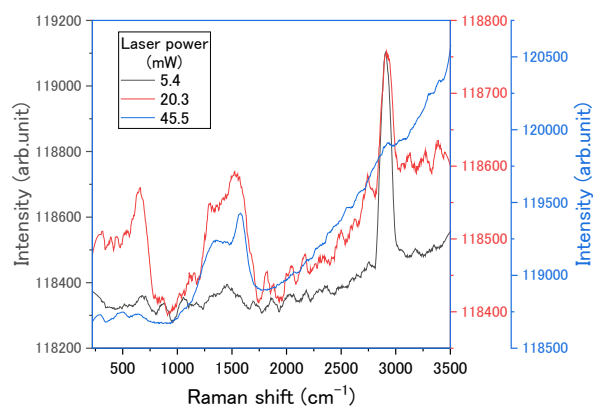


Fig. 6 Raman spectra of PAO-Fe mixture on laser heating in N₂

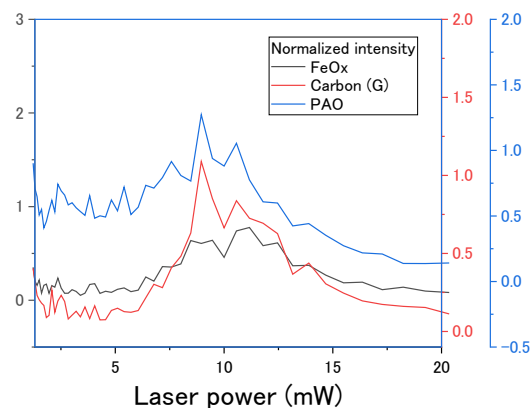


Fig. 7 Normalized intensity of FeO_x, PAO, and carbon As a function of laser power in N₂

Figure 8 に PAO と Fe_2O_3 粉末の混合物の空气中レーザー加熱における、典型的なラマンスペクトルを示す。 Fe_2O_3 においても炭化反応が生じていることがわかる。その臨界パワー（CLP）は Fig. 9 に示すように 6.1mW であり室中の Fe と近いが、温度は熱伝導率が小さいので 250℃であった。 Fe_2O_3 はメタノールの酸化やシフト反応の触媒として知られているが、炭化に関しては Fe も Fe_2O_3 も大きな差は無いようである。Fe プレート上の PAO 膜の場合、表面には自然酸化膜として鉄酸化物のピークが観察されたが、CLP は 10.6mW と Fe 粉末に近い値を示した。 N_2 ガス中では CLP は 8.5mW と空气中よりはわずかに低い、これも Fe 粒子と同様酸素燃焼がないためと思われる。

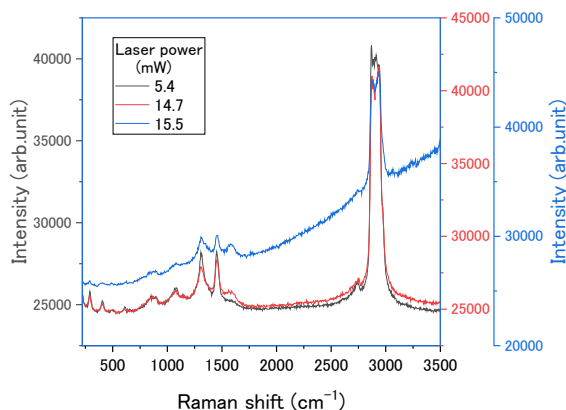


Fig. 8 Raman spectra of PAO- Fe_2O_3 mixture on laser heating in air

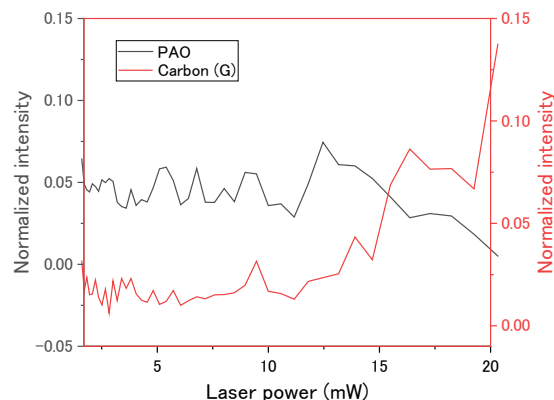


Fig. 9 Normalized intensity of PAO and carbon As a function of laser power in air

Figure 10 に PAO と Cr 粉末の混合物の空气中レーザー加熱における、各レーザーパワーでのラマンスペクトルを示す。Cr の場合、炭化は生じにくく 123.1mW の最大パワー付近でカーボンピークが観察された程度で Fe とは全く異なる挙動が観察された。Cr 酸化物のピークも観察されず触媒性は低いと考えられる。Figure 11 に示す PAO と Cr_2O_3 粉末の混合物の場合、9.5mW (108℃) の低パワーで燃焼反応が生じ炭化が観察された。 Cr_2O_3 は炭化水素の脱水素触媒として知られており⁵⁾低温での炭化を促進したものと考えられる。

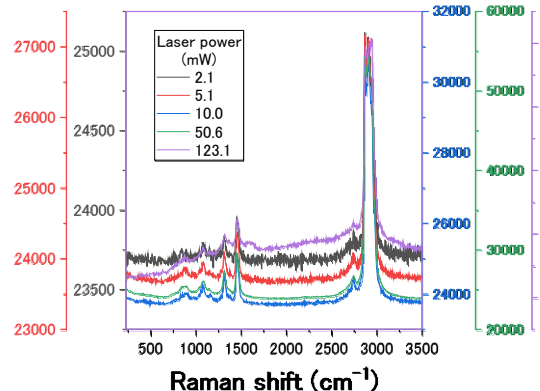


Fig. 10 Raman spectra of PAO-Cr mixture on laser heating in air

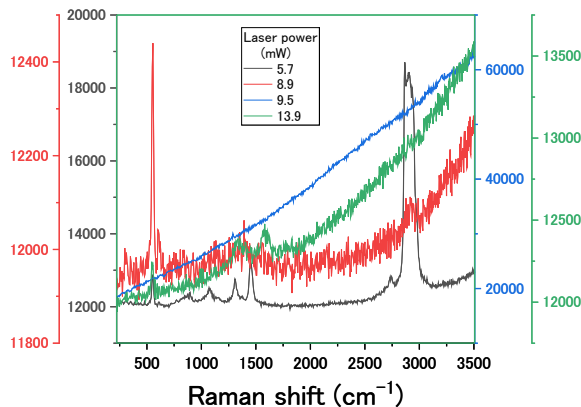


Fig. 11 Raman spectra of PAO- Cr_2O_3 mixture on laser heating in air

Fig 12 および Fig 13 に SUJ2 プレート上の PAO 膜の、それぞれ空气中および N_2 中レーザー加熱における、 FeO_x 、PAO、および Carbon ピーク強度のレーザーパワー依存性を示す。炭化が始まるレーザーパワーは、それぞれ 17.3mW および 12.5mW である。温度はアンチストークス線強度が小さく計算は困難であったが、Fe と同様か少し高い程度と思われる。SUJ2 においても空气中よりも N_2 中の方が CLP は低く、残存カーボンの差が現れたものと思われる。

Table 1 に上記の結果をまとめとして示す。PAO の炭化反応は金属の場合、 $\text{Fe} < \text{SUJ2} < \text{Cr}$ の順に低パワーで炭化が生じる。また酸化物の場合、 $\text{Cr}_2\text{O}_3 < \text{Fe}_2\text{O}_3$ の順に低温で炭化が生じる。 N_2 雰囲気では空气中より低パワーで炭化が観察されるが、これは酸素燃焼における残存カーボンの差によるものと考えられる。金属や金属酸化物は触媒作用を有し、より低温での炭化をもたらすが、特に脱水素触媒と知られている Cr_2O_3 は、108℃の低温で炭化をもたらす。SUJ2 は含有している Cr が、純鉄よりも炭化を緩和しているように思われる。

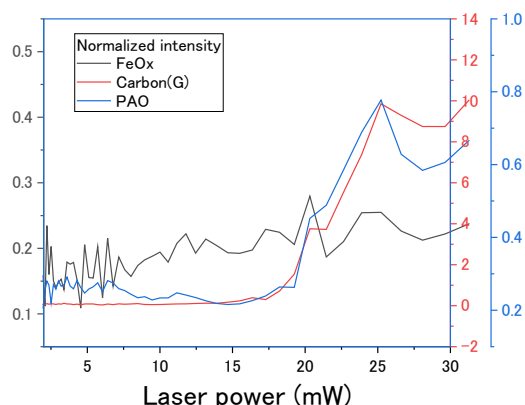


Fig. 12 Normalized Raman intensity of FeOx, PAO, and Carbon as a function of laser power for PAO on SUJ2 plate in air

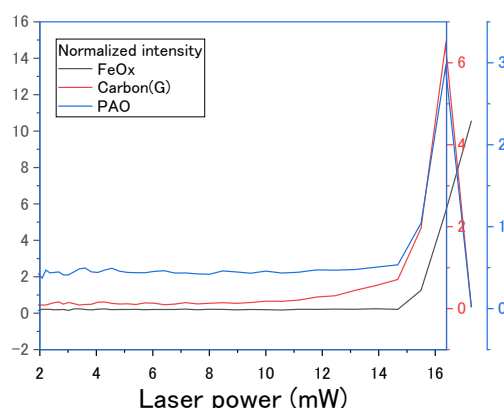


Fig. 13 Normalized Raman intensity of FeOx, PAO, and Carbon as a function of laser power for PAO on SUJ2 plate in N₂

Table 1 Critical laser power and temperature for PAO with a variety of materials in air or N₂

Materials	Critical laser power (mW)	Temperature (°C)	Environment
Fe powder	9.5	204	Air
↑	6.0	*	N ₂
Fe plate	10.6	*	Air
↑	8.5	*	N ₂
Fe ₂ O ₃ powder	6.1	250	Air
Cr powder	101.3	*	Air
Cr ₂ O ₃ powder	9.5	108	Air
SUJ2 plate	17.3	*	Air
↑	12.5	*	N ₂

* Unknown because of small anti-Stokes peak

3.2 摺動試験

Figure 14 に PAO で潤滑した Fe プレート の高速摺動試験結果を示す。摩擦係数(紫)は(a)0～50s, (b)50s～200s, (c)200s～500s の間で変動するがその変化に対応するようにスペクトル変化が観察された(Fig.15)。a の領域では PAO の他に酸化鉄(FeOx)が見られるが、摩擦係数が下がる b の領域では炭化反応が生じて大きな Carbon のピークが観察された(150s)。これと一致して帰属不明の 1967cm⁻¹ のピークが Carbon 増加の初期段階から増加が観察されこの物質も摩擦係数減少に関与していると思われる。興味深いことに、PAO の不完全燃焼によると思われる 2200cm⁻¹ の CO のピークが所属不明ピークと同じタイミングで現れることから、炭化進行の前から PAO の分解反応が生じていることが考えられる。摩擦係数が再び増加する 200s 以降の c の領域では、PAO のピークが消える(250s および 490s) こと、および Carbon の増加が止まることから、潤滑油溜めからの PAO の供給が不足してきたことが原因と思われる。アンチストークス線から測定した摺動温度は a, b, c 領域でそれぞれ 80°C, 56°C, 64°C であり、レーザー加熱の実験から得られた 204°C に比べかなりの低温で炭化反応が生じることから、摺動時の活性新生面との接触によりトライボケミカル効果⁶⁾が支配的になっていることが考えられる。

Figure 16, 17 および 18 にダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜上に PAO 膜をコートした試料の高速摺動試験結果を示す。DLC 膜上でも DLC 以外に炭化したカーボンが生成し(Fig. 16), 1956cm⁻¹ の所属不明成分と CO が同じタイミングで生成する(Fig. 17)。さら PAO が酸化して COOH 基が生成することが Fe とは異なる点である(Fig. 18)。DLC は触媒作用を有しないと考えられることから、機械的エネルギーが PAO の酸化を促進したと思われる。

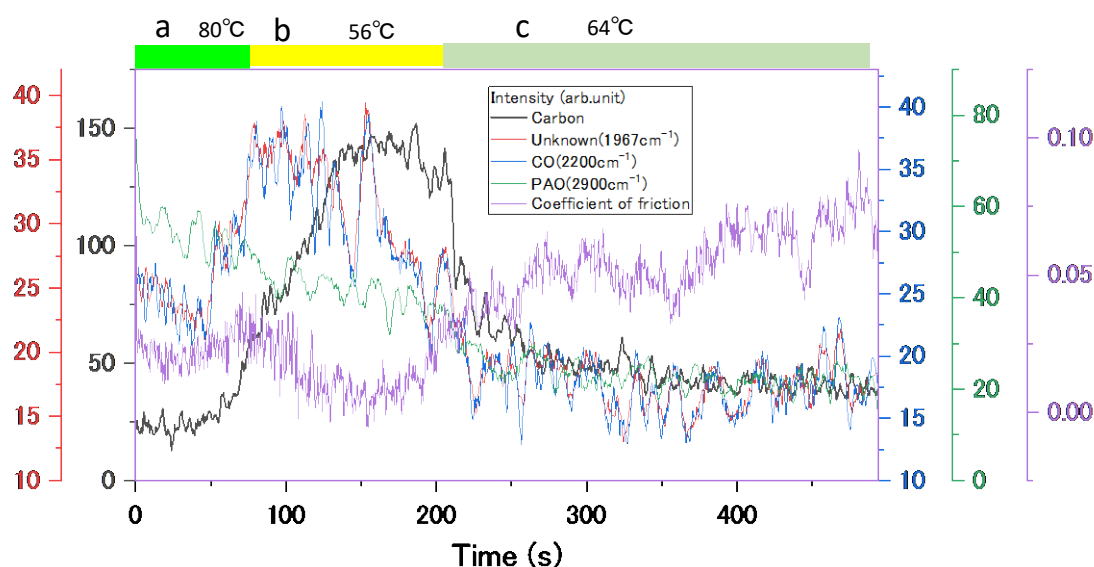


Fig. 14 Raman peak intensity of carbon, unknown peak, CO, PAO, and coefficient of friction as a function of sliding time for PAO on Fe plate with high speed sliding tester in air

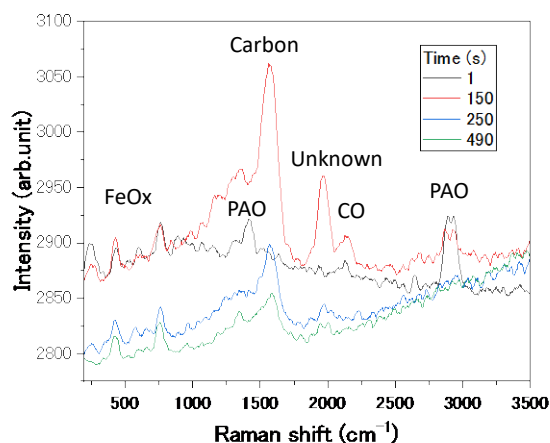


Fig. 15 Raman spectra at sliding times (1s, 150s, 250s, and 490s) in the high speed sliding test for PAO on Fe plate in air

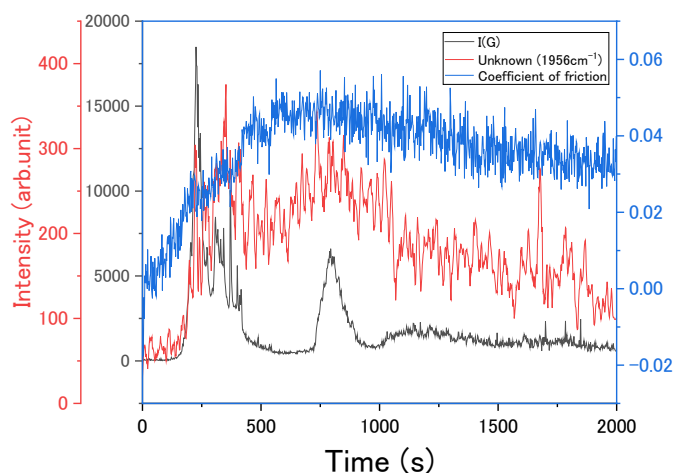


Fig. 16 Raman peak intensity of carbon I(G), Unknown, and coefficient of friction as a function of sliding time for PAO on the DLC film with high speed testing in air

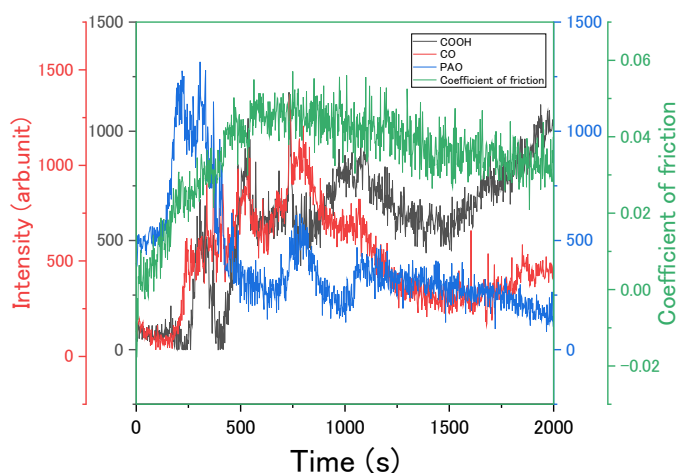


Fig. 17 Raman peak intensity of COOH, CO, PAO, and coefficient of friction as a function of sliding time for PAO on the DLC film with high speed testing in air

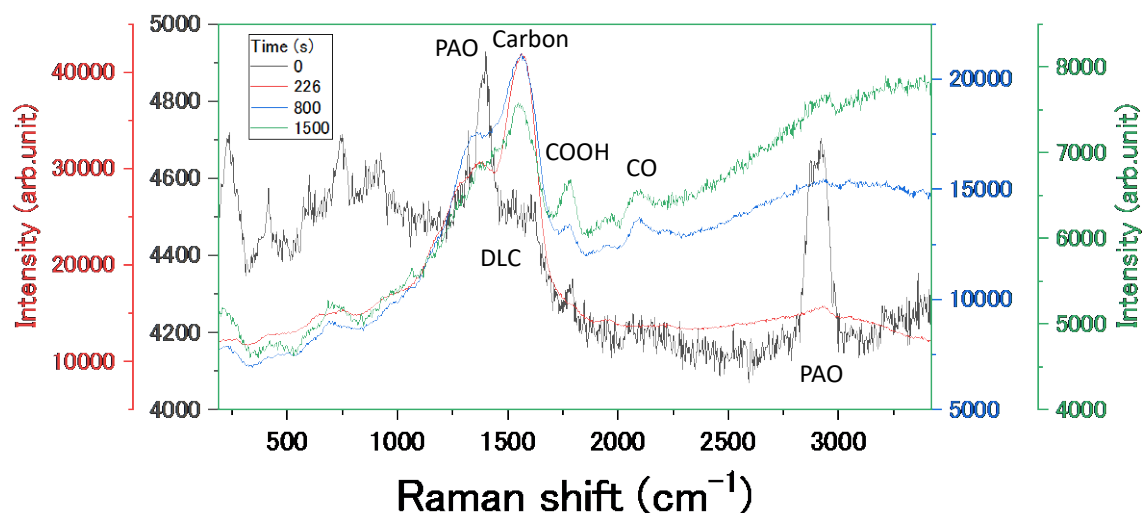


Fig. 18 Raman spectra at sliding times (0s, 226s, 800s, and 1500s) in the high speed sliding test in air for PAO on DLC film

4. おわりに

エンジンオイルや各種機械部品潤滑油のベースオイルとして用いられているポリ α オレフィン (PAO) の分解反応について、ラマン分光顕微鏡に設置したレーザーパワースキャン機構によるレーザー加熱実験を通じて、その化学反応を熱分解および触媒反応の観点からラマンスペクトルの変化として調べた。また高速摺動試験機と耐摩耗性プラズモンセンサ摺動子を用いて摺動中の PAO の化学構造変化を測定し、摩擦係数との関連を調べた。その結果、炭化反応が観察され Fe, Cr, Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , 鋼材 (SUS304) などの材料では、反応が始まるレーザーパワーまたは温度が低下することを確認した。特に炭化水素の脱水素触媒として知られている Cr_2O_3 による反応開始温度の低下が顕著であった。また高速摺動試験では数十度のレベルで炭化反応が進行し、レーザー加熱では見られなかった未知物質の生成も観察され、活性新生面との接触によるトライボケミカル反応が PAO の分解反応をさらに促進させることを確認した。さらに DLC 膜上の PAO の摺動試験では炭化の他に酸化による COOH 基が生成し、Fe とは異なる挙動が観察された。

謝辞

本研究の一部は、JST・先端計測分析技術・機器開発プログラムおよび科研費基盤 B の支援を受けて行われた。

文献

- 1) M. Yanagisawa, M. Kunimoto, M. Saito, T. Homma, Transmission-type plasmonic sensor for surface-enhanced Raman spectroscopy, Appl. Phys. Express 9 (2016) 122002
- 2) Y. Sun, M. Yanagisawa, M. Kunimoto, M. Nakamura, and T. Homma, "Estimated phase transition and melting temperature of APTES self-assembled monolayer using surface-enhanced anti-stokes and stokes Raman scattering", Appl. Surf. Sci., 363 (2016) pp.572-577.
- 3) 船引・中村・釣谷：フェノール樹脂の炭素化，熱硬化性樹脂，2, 4 (1981) 36-51.
- 4) 小西・上田：潤滑油の基礎と応用，コロナ社 (1992).
- 5) 江口：触媒化学，丸善出版 (2009).
- 6) S. Mori, T. Kawada, and W.-C. Xu, Tribochemical decomposition of formic acid on the nascent surfaces of steel formed by scratching, Appl. Surf. Sci., 108, 3 (1997) pp.391-397.