

炭化水素系潤滑油のトライボ触媒反応（2）

Tribo-catalytic Reaction of Hydrocarbon Lubricants (2)

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

Masahiro Yanagisawa*, Masahiro Kunimoto*, Morten Bertz*, 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ト観察（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、機械的エネルギーと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。第1報²⁾では官能基を含まないベースオイルのポリαオレフィン(PAO)に関して、Fe, Cr, SUJ2などの金属およびFe₂O₃, Cr₂O₃などの金属酸化物との反応を報告した。

今回はFe₃O₄とPAOおよび官能基を含むエステル系摩擦調整剤(GMO, glycerol monooleate)の化学反応を調べた。

2. 実験方法

潤滑油の化学反応は、通常ラマン散乱分光法および表面増強ラマン分光法を用いて計測した。潤滑油の熱分解反応は、パワースキャン機構によるレーザー加熱法²⁾を用いて測定しFe₃O₄粉末との混合試料におけるスペクトル変化を解析した。また摺動試験は摩擦熱をできるだけ抑えるために、軽荷重(1N)、最大ヘルツ圧(37.6MPa)、かつ低速(31.4mm/s)で行い、摺動子は球面ガラス耐摩耗性プラズモンセンサを用いて摺動中のSERSスペクトルをオペラント観察した。試料はPAOやGMOを塗布したFe₃O₄プレートを用い、摺動中のレーザー光は摩擦熱をエミュレートするためにパワーを変えて行い、摺動と静止の比較を行った。温度はアンチストークス線とストークス線強度比から計算した³⁾。

3. 結果および考察

3.1 レーザー加熱

Figure 1にFe₃O₄粉末とPAO混合試料のレーザー加熱におけるラマンスペクトルを示す。低パワー(1mW)ではFe₃O₄とPAOのピークが観察されたが、3mWでは炭化によるCarbonのピークが観察された。Figure 2に2900cm⁻¹のPAOおよび1590cm⁻¹付近のCarbonピーク強度のパワー依存性を示す。Carbonピーク強度は3.1mW付近から増加が始まり炭化が進行するがこの点を臨界パワーと定義すると、3.4mW(215°C)でFe₂O₃との臨界パワー6.1mW(250°C)²⁾より低く、より触媒性が強い。なおPAOの引火点238°Cよりも低温で炭化が起きることからもFe₃O₄の触媒作用が考えられる。

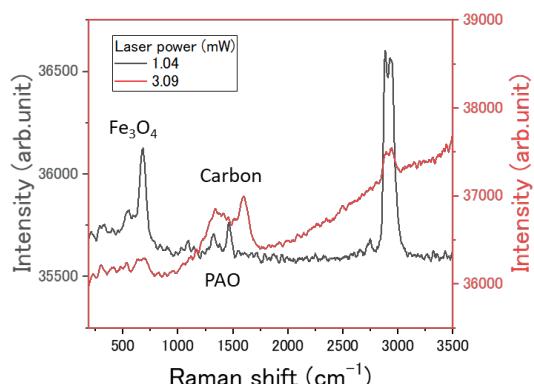


Fig.1 Raman spectra of PAO/Fe₃O₄ powder mixture at laser power of 1mW and 3mW.

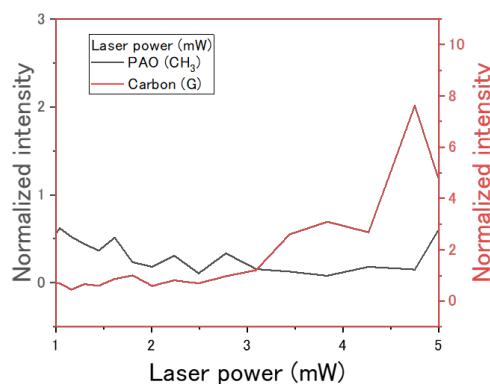


Fig.2 Peak intensity, normalized by Rayleigh peak, for PAO and carbon as a function of laser power.

Figure 3 に Fe_3O_4 粉末と GMO 混合試料のレーザー加熱におけるラマンスペクトルを示す。低パワー(1mW)では Fe_3O_4 と GMO のピークおよびすでに酸化による COOH が観察されたが、3mW では炭化による Carbon のピークが観察された。Figure 4 に 1590cm^{-1} 付近の Carbon ピーク強度のパワー依存性を示す。Carbon ピーク強度増加は 1.2mW 付近から始まりその臨界パワーは PAO よりも小さく、 214°C 付近(1.3mW)であることがわかった。分子軌道法解析によると GMO は O-C=O などの官能基付近に反結合性軌道が見られ、反結合性軌道がない PAO に比べ分解温度が低い。

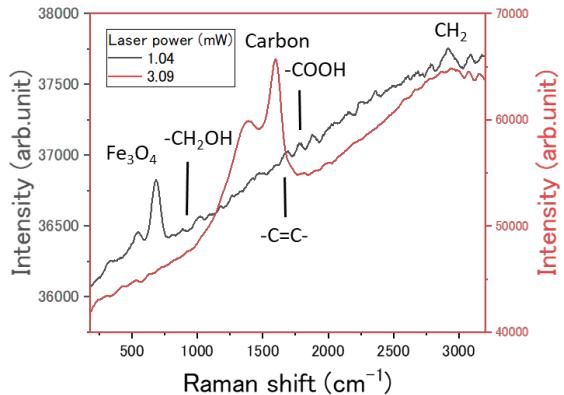


Fig.3 Raman spectra of GMO/ Fe_3O_4 powder mixture at laser power of 1mW and 3.1mW.

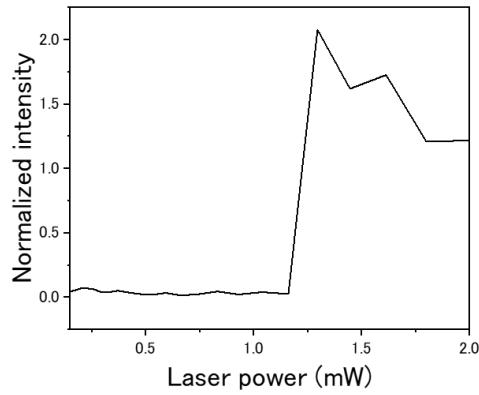


Fig.4 Peak intensity, normalized by Rayleigh peak, for carbon peak as a function of laser power.

3.2 摺動試験

Figure 5 に Fe_3O_4 プレート上の PAO 膜に 8.6mW のレーザー照射をしながら摺動したときのカーボンピーク強度の時間変化を示す。炭化によるカーボンが増加するが静止状態で照射した場合、炭化は生じないことからトライボケミカル作用により分解したことが考えられる。また GMO の場合も同様の現象が見られた(Fig.6)。なお GMO の方がより低いレーザーパワー(3.0mW)で炭化が生じた。摩擦係数はどちらも炭化の影響は見られず、炭化はビーム径($1\mu\text{m}$)程度の照射領域で生じているためと考えられる。

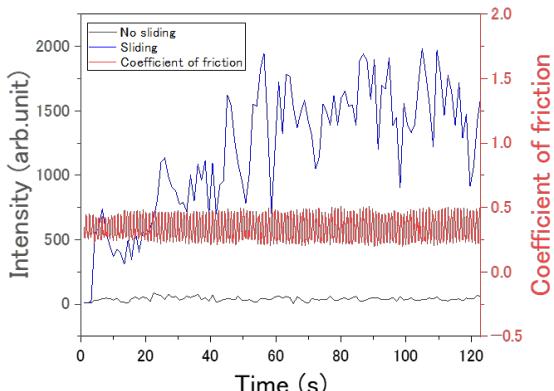


Fig.5 Carbon intensity for PAO on Fe_3O_4 plate in sliding and non-sliding with laser power of 8.6mW and friction coefficient as a function of time.

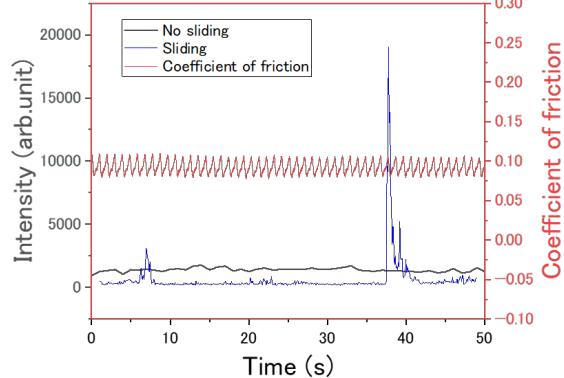


Fig.6 Carbon intensity for GMO on Fe_3O_4 plate in sliding and non-sliding with laser power of 3.0mW and friction coefficient as a function of time.

4. おわりに

Fe_3O_4 と潤滑剤 (PAO および GMO) の接触下でのレーザー加熱と摺動による化学構造変化を、通常ラマン分光法および表面増強ラマン分光法により調べた。その結果 Fe_2O_3 よりも Fe_3O_4 の方が低温で炭化が生じること、また加熱よりも摺動下での炭化反応がより低パワー(低温)で生じることなどから、反応は触媒作用とトライボケミカル作用が関与していることがわかった。

謝辞

本研究の一部は、JST 研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP)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) 柳沢・國本・ベルツ・本間:炭化水素系潤滑油のトライボ触媒反応、トライボロジー会議 2022 春 東京 (2022) 164.
- 3) 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.