

炭化水素系潤滑油のトライボ触媒反応 (3)

Tribo-catalytic Reaction of Hydrocarbon Lubricants (3)

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*, 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に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、それらの化学反応の詳細な報告は少ない。特に摺動中の化学反応については詳細な報告は少なく、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。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。第1報¹⁾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、また Fe, Cr, SUJ2 などの金属および Fe_2O_3 , Cr_2O_3 などの金属酸化物との反応を報告した。第2報²⁾では官能基を含むエステル系摩擦調整剤 (GMO, glycerol monooleate) と Fe_3O_4 や Fe_2O_3 などの鉄酸化物との化学反応を調べた。今回はレーザーパワースキャン加熱法および摺動実験により、潤滑剤添加剤としてよく知られている MoDTC の金属 Fe または Fe 酸化物との化学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。

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⁾を用いて測定し金属 Fe および Fe_3O_4 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ド観察した。比較として高速摺動試験 (周速 28m/s) も行った。試料は MoDTC1% の PAO 潤滑液を塗布した SUJ2 鋼材プレートを用いた。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

Fig.1 に MoDTC 粉末のレーザーパワースキャン測定における代表的なスペクトルを示す。加熱により酸化や MoS_2 への変化は見られなかった。100mW 近傍では、分解によると思われる硫黄のピークが低波数側に観察された。Fig.2 に MoDTC と Fe 粉末の混合物における、レーザーパワースキャン時のスペクトル変化を示す。10.5mW では MoS_2 のピークが観察され、33mW では MoO_3 のピークに変化し酸化反応が生じることから触媒作用によるものと思われる。

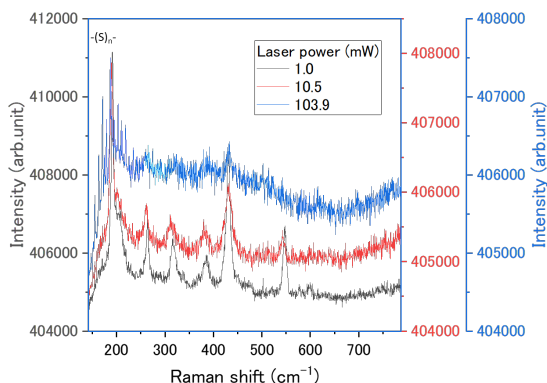


Fig.1 Raman spectra of MoDTC as a function of laser power.

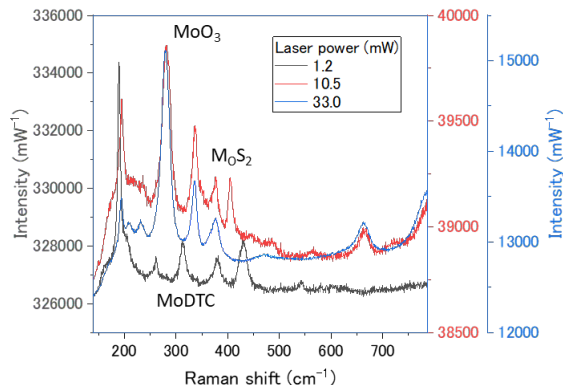


Fig.2 Raman spectra of MoDTC/Fe mixture as a function of laser power

Fig.3 に MoDTC と Fe_3O_4 粉末の混合試料のレーザーパワースキャン測定におけるスペクトル変化を示す。Fe と同様に MoS_2 への変化と MoO_3 への化学反応が観察された。反応が開始されるレーザーパワーは Figure 4 のピーク強度のパワー依存性から 5mW であり、温度に換算すると 110℃であった。この値は Fe の臨界温度 120℃よりも低い値であった。すなわち触媒作用は金属 Fe よりも Fe_3O_4 の方が強いと考えられる。

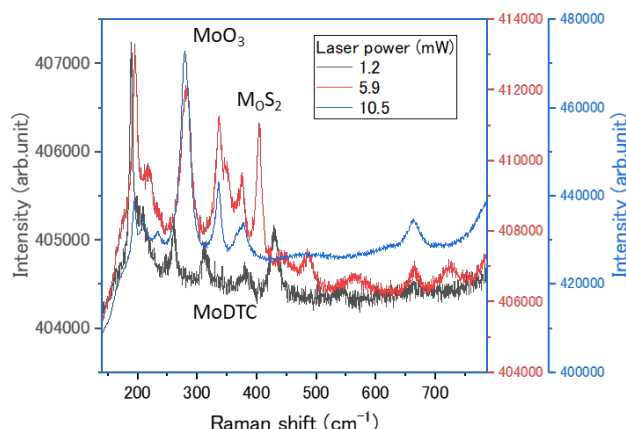


Fig.3 Raman spectra of MoDTC/ Fe_3O_4 mixture as a function of laser power.

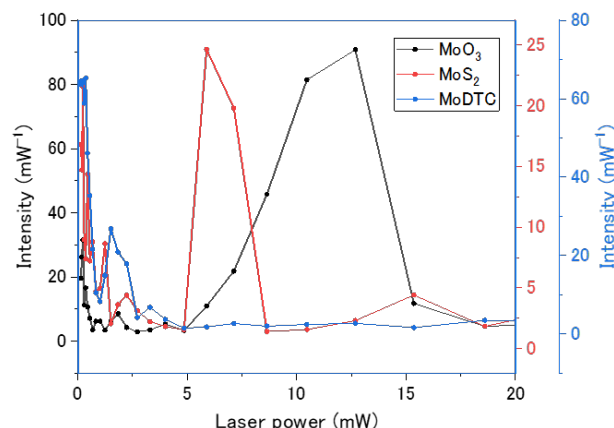
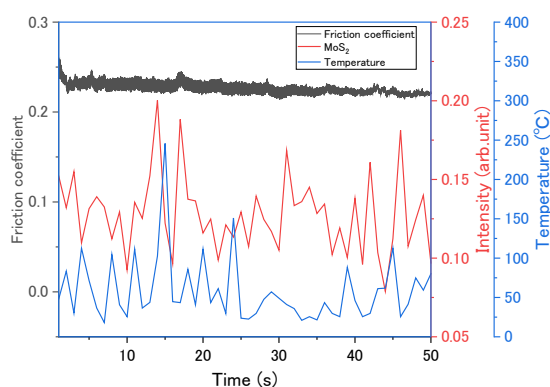


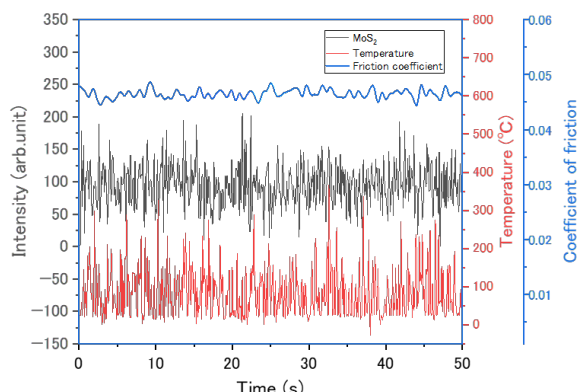
Fig.4 Normalized intensity by laser power scanning as a function of laser power.

3.2 摺動試験

摺動試験においては SUJ2 鋼材面に MoS_2 の生成が観察され、Figure 5(a) に低速摺動時、Figure 5(b) に高速摺動時におけるそれぞれ MoS_2 ピーク強度、摩擦係数、および摺動温度の時間変化を示す。低速の場合、温度は 50℃程度(瞬間的に 200℃)で、高速の場合は 100℃(瞬間的に 300℃)に上昇する。いずれも加熱だけの場合にくらべ低温で MoS_2 が生じることから、トライボケミカルな作用が MoS_2 の生成を加速させていると考えられる。



(a) low sliding speed (31.4mm/s)



(b) high sliding speed (28m/s)

Fig.5 Peak intensity of MoS_2 , coefficient of friction, and temperature as a function of sliding time At (a) low sliding speed (31.4mm/s) and (b) high sliding speed (28m/s)

4. おわりに

MoDTC の分解反応についてレーザーパワースキャンによる熱エネルギーおよび金属 Fe や Fe_3O_4 表面における触媒作用および摺動下でのラマンスペクトル変化を調べた。その結果 MoDTC は加熱だけでは分解しにくく、金属 Fe や Fe_3O_4 の表面では 100℃程度の低い温度で MoS_2 や MoO_3 に変化することがわかった。また摺動による機械的エネルギーによりより低い温度で MoS_2 が形成されることがわかった。

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) 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)。
- 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(2)，トライボロジー会議 2022 秋 福井(2022)。
- 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.