

カーボン材料のトライボ触媒反応 (1)

Tribo-catalytic Reaction of Carbon Materials (1)

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

境界潤滑においてさまざまな潤滑油に混入するさまざまな添加剤が知られている。それらは主として金属に有効であるが、DLCのようなカーボン膜での使用も報告されている^{1,2)}。しかしその反応メカニズムはまだ不明な点が多い。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。ここで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のカーボン材料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を用いて測定しカーボン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DLC膜プレートを用いた。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. 結果および考察

3.1 レーザー加熱

Figure 1にMoDTCとグラフェンオキサイド(GO)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代表的なスペクトルを示す。1mWで見えていたMoDTCは2.2mWでMoS₂に変化し、100mWではMoO₃の酸化物に変化することがわかる。Figure 2にレーザーパワーで除したピーク強度のパワー依存性を示す。MoS₂に変化する臨界パワー2.2mWは温度換算で104°Cであり、MoO₃に変化が始まる臨界パワーは7.1mWで120°Cであった。

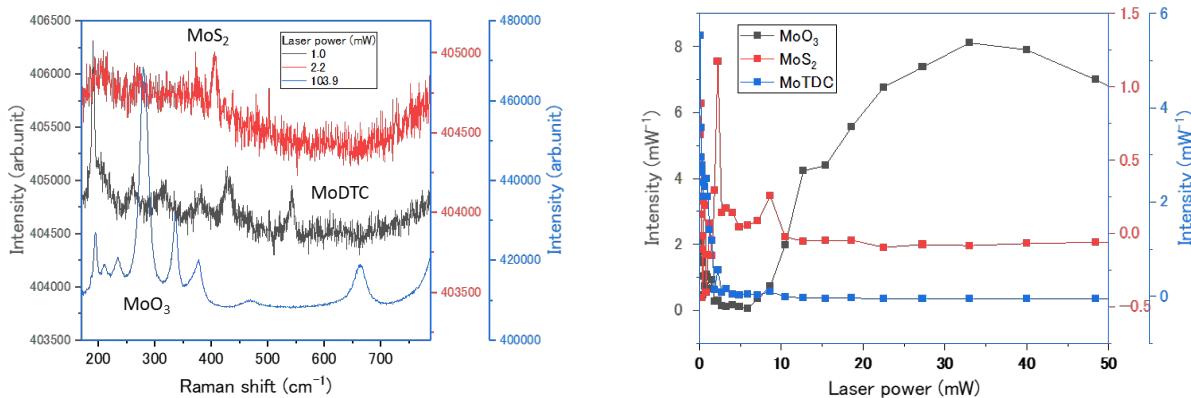


Fig.1 Raman spectra as a function of laser power. Fig.2 Normalized intensity by laser power scanning as a function of laser power.

なお、MoDTCとグラファイト粉末の混合試料の場合MoS₂の生成は観察されず、MoO₃に変化する臨界パワーは6.7mWで117°CとほぼGOと同じであった。なおMoDTCのみの場合はMoS₂およびMoO₃は180°C以上でも観察されず、カーボン中の活性成分による触媒作用である可能性が考えられる。そこでダングリングボンドや酸化グラフェン構造をモデル化したグラフェン構造のラマンスペクトルの計算結果を、それぞれFig.3およびFig.4に示す。ダングリングボンド構造は活性であり^{3)D}ピークとして反映されることから、Dピークの強度がDLCの活性の目安になることがわかる。同様にグラフェンオキサイド構造もDピークの一部でありDLC膜中に存在するグラフェンオキサイド構造が、MoDTCの化学反応に関与していると考えられる。

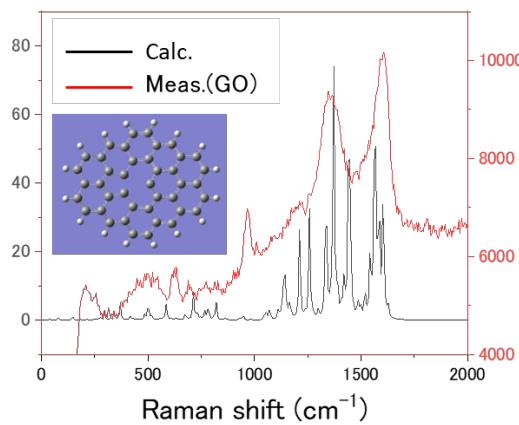


Fig.3 Calculated Raman spectrum graphite with dangling bond
compared with graphene oxide.

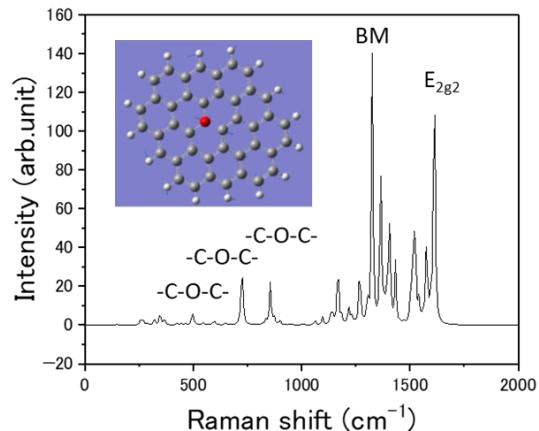


Fig.4 Calculated Raman spectrum of graphene oxide (C-O-C).

3.2 摺動試験

Figure 5(a) (b)にそれぞれ低速摺動および高速摺動試験における MoS_2 ピーク強度、摩擦力、温度の摺動時間変化を示す。高速摺動では 200°C から 400°C の温度が観察され低速摺動においても 100°C 程度であるがいずれも MoS_2 の生成が観察された。パワースキャンの生成温度 104°C とあまり変わらないのでトライボケミカル反応と断定は出来ないが、さらにマイルドな条件で MoS_2 が生成するかどうか確認できると考えられる。

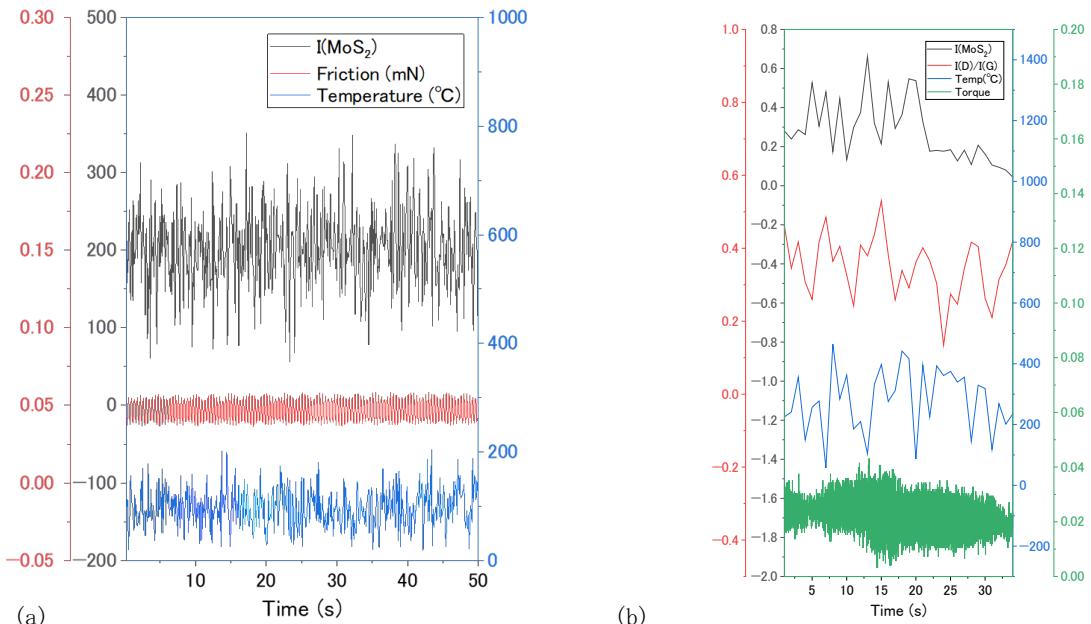


Fig.5 Peak intensity of MoS_2 , Friction force, and temperature as a function of sliding time at (a) low sliding speed and (b) high sliding speed.

4. おわりに

カーボン上の 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グラフエンまたはグラフエンオキサイドでの化学反応温度の違い、および摺動試験における化学反応を比較し、ダングリングボンドやグラフエンオキサイドなどの欠陥構造による触媒作用による分解反応の低下が観察された。

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) 安形・梅原・野老山・村島・城谷・渡辺・香月 : MoDTC 含有潤滑下における A-C:H 膜摩耗特性に及ぼす a-C:H 膜の硬さの影響の解明、トライボロジー会議 2022 秋 福井, C32 (2022) .
- 2) 田倉・馬渕・鈴木・平山・樋口 : 添加剤 MoDTC との反応性を改善した金属/a-C:H 積層膜の構造と摩擦特性、トライボロジー会議 2022 秋 福井, C33(2022).
- 3) M. Yanagisawa, Adsorption of Perfluoro-Polyethers on Carbon Surfaces, Tribology and Mechanics of Magnetic Storage Systems vol. IX, STLE Special Publication SP-36 (1994) pp. 25-32.