

荷重が鉄摩擦界面における基油と油性剤の分子構造変化に与える影響の in-situ 表面増強ラマン分光解析

In-situ surface-enhanced Raman spectroscopic analysis for loading force effect on molecular structure change of base oil and oiliness improver at iron sliding interface

早大・先進（学）*澤木 昂 早大・ナノライフ（正）柳沢 雅広

早大・先進（非）國本 雅宏 早大・先進（非）本間 敬之

Subaru Sawaki*, Masahiro Yanagisawa*, Masahiro Kunimoto*, Takayuki Homma*

*Waseda University

1. 緒言

潤滑油は、機械産業におけるエネルギー効率の上昇や部品等の寿命向上に必須である。一般的に潤滑油は炭化水素のような基油に対して、種々の添加剤が添加される。添加剤の一種には高級脂肪酸のような油性剤が挙げられる。これは金属面に吸着することで面同士の接触を抑制するなどの役割を有することが知られている。基油や油性剤の摺動中における分子レベルの挙動は先行研究で数多く検討されている。例えば、四重極質量分析計を用いた、基油の分解によって生じる水素や炭化水素ガスを検出した研究や¹⁾、表面プラズモン共鳴を用いた、油性剤の摺動中における吸着を定量的に評価した研究が知られている²⁾。しかし、摺動界面における潤滑油の化学構造、特に炭素骨格や官能基の構造を詳細に解析する手法は依然としてほとんどない。本検討では、界面の化学構造を高感度で観測可能な表面増強ラマン分光法（SERS）を用いて、摺動界面における潤滑油の炭素骨格や官能基を含む化学構造を in-situ で観測した。さらに、各荷重における計測を通じて、荷重による潤滑油の作用機構の変化を検討した。

2. 実験方法

基板には、ガラスレンズの一種である BK7 基板に Fe を 100 nm 膜厚でスパッタリングしたものを使用した。潤滑油の基油にはドデカン $CH_3(CH_2)_{10}CH_3$ 、油性剤にはラウリン酸 $CH_3(CH_2)_{10}COOH$ を用いた。ラウリン酸の濃度は 0.1 wt% となるよう調製した。摺動界面の in-situ 計測は、Fig. 1 に示すセットアップを用いて行った。当研究室で開発されたプラズモンセンサと呼ばれる³⁾、石英半球レンズに対して Ag ナノ粒子をスパッタリングした素子を用いて SERS 計測を行った。プラズモンセンサを測定試料に接触させることで、Ag ナノ粒子の作用によりラマン散乱光の増強が可能となる³⁾。また、本測定ではプラズモンセンサ作製の際に、Ag ナノ粒子を凹面に埋め込み蒸着することで、摺動により Ag ナノ粒子が剥離するのを防止した。鉄基板上に潤滑油を 30 μ L 滴下し、その上からプラズモンセンサを押し付け、荷重を印加した。荷重は 1 N と 7 N の条件で測定した。その後、モーターにより基板を 2 rpm の速度で回転しながら、界面に励起光を照射することで、摺動界面の化学構造を in-situ で観測した。露光時間は 1 s とし、摺動 1 周分につき約 30 個のスペクトルを取得した。本測定をラウリン酸無添加時と添加時で計測し、基油と油性剤それぞれの化学構造の変化を解析した。

3. 結果・考察

まず、基油ドデカンのみを潤滑油とした際の摺動界面の化学構造を解析した。Figure 2(a)に、1 N の荷重において摺動した際の界面におけるドデカンの SERS スペクトルを示す。Figure 2 には摺動前のスペクトルと、1 周目及び 2 周目の

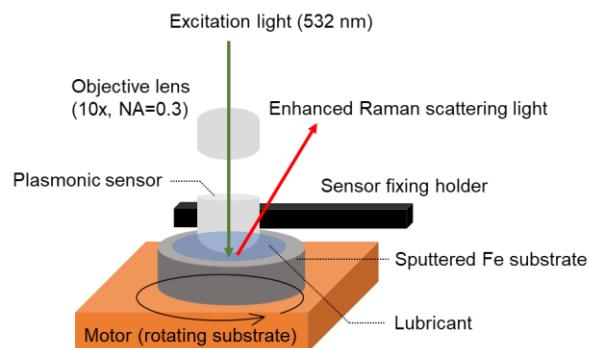


Fig. 1 Experimental setup for SERS measurement at the sliding interface

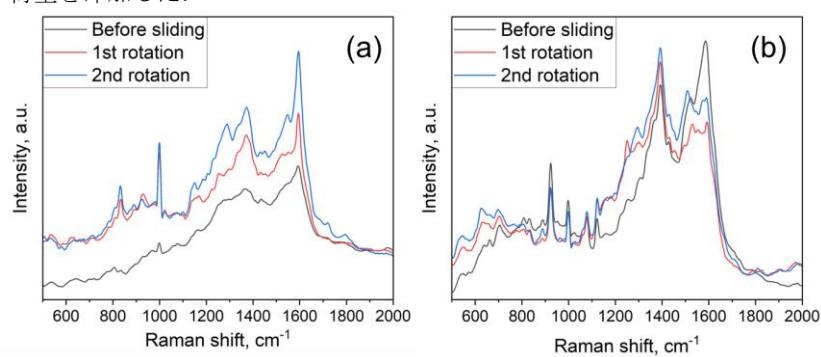


Fig. 2 SERS spectra before and during sliding
(a: without lauric acid, b: with lauric acid)

回転摺動中に 1 s の露光時間で得られたスペクトルを 1 周分積算したものを示している。摺動前と摺動中とともに、カーボンの D, G バンドが 1400, 1600 cm⁻¹ において観測された。ただし、摺動前に観測されたバンドはブロードであるのに対し、摺動中に観測されたバンドは鋭い形状であった。そのため、摺動前と摺動中に等しい位置で観測されたバンドはそれぞれ別の化学種に起因すると考えられる。すなわち、摺動前には、大気中や潤滑油中にわずかに存在するコンタミが観測された一方、摺動中にはそのコンタミが除去され、新たにドデカンが分解して生成されたカーボンが観測されたと考えられる。したがって、摺動が駆動力となりドデカンの分解が生じたことが考えられる。

次に、基油ドデカンにラウリン酸を添加した際の摺動界面の化学構造を解析した。Figure 2(b)に、ラウリン酸を添加した際の、1 N の荷重にて摺動した際の界面における SERS スペクトルを示す。この図では、摺動前と摺動中には 1500-1600 cm⁻¹ 付近におけるピーク強度の変動を除き、大きな変化は観られなかった。1000-1400 cm⁻¹ で観測されるピークは、鉄に吸着したラウリン酸やその近傍に存在するドデカンの C-C 結合に由来すると考えられる、1500-1600 cm⁻¹ 付近で観測されるピークは、鉄に化学吸着したラウリン酸の-COO⁻結合由来と考えられる。これらのピークが摺動前と摺動中双方で観測されることから、ラウリン酸添加時には、摺動前からラウリン酸の鉄に対する化学吸着が生じていることが示唆された。さらに本手法では、吸着したラウリン酸の化学構造をより詳細に検討することが可能である。Figure 2(b)の 1500-1600 cm⁻¹ 付近のピーク位置にて、スペクトルにより強度が変動しているが、これは摺動界面においてラウリン酸の吸着形態が動的に変化するためと考えられる。これをさらに検討するため、Fig. 3 に、ラウリン酸添加時の SERS スペクトルの時間変化を示す。Figure 3 のスペクトルは、露光時間 1 s で摺動前及び摺動中に測定した複数のスペクトルの内の代表例であり、摺動前及び 1 回目の摺動中に得られたスペクトルを 5 個ずつ示している。これらのスペクトルから、灰色の領域 (1500-1600 cm⁻¹ 付近) にて特に形態が変動することが確認された。これは、摺動前及び摺動中において、ラウリン酸の吸着形態が時間とともに変化することを示唆するものと考えられる。

さらに潤滑油作用機構の荷重依存性について検討するため、荷重 1 N に加えて荷重 7 N の条件下においても SERS 測定を行なった。しかし、それぞれの荷重で明確な SERS スペクトルの変化は観測されなかった。よって、本測定条件及び測定時間の範囲内では、荷重を変化させた際の潤滑油の作用機構は変化しないと考えられる。一方で、摩擦係数に関しては、ラウリン酸の有無によって、各荷重における違いが確認された。ラウリン酸無添加時には、7 N の荷重における摩擦係数が 1 N の荷重の際より大きいことが確認された。一方、ラウリン酸添加時には、1 N と 7 N の荷重において摩擦係数に違いは観測されなかった。これは、油性剤の有無による界面での吸着膜の強さの違いが原因と考えられる。SERS スペクトルの結果から、ラウリン酸無添加時にはドデカンの分解物が鉄表面に弱く吸着するのに対し、ラウリン酸添加時にはラウリン酸が化学吸着し強い膜を形成すると考えられる。弱い吸着膜は摺動により容易に剥離するのに対し、強い吸着膜は比較的剥離しづらく、潤滑膜として持続的に機能すると考えられる。これらの吸着膜の特性の違いが、各荷重における摩擦係数に影響したと考えられる。

4. 結言

本検討では、界面の化学構造を高感度で検出可能な表面増強ラマン分光法を用いて、摺動界面における潤滑油の化学構造を *in-situ* で観測した。その結果、ラウリン酸無添加時には、ドデカンが摺動を駆動力として分解することを示唆する結果が得られた。また、ラウリン酸添加時には、摺動前及び摺動中において、ラウリン酸が化学吸着すること、さらにその吸着形態が動的に変化することが示唆された。さらに、観測された界面の化学構造から、各荷重における摩擦係数の変化の傾向は、摺動により形成される潤滑膜の強さに依存することが示唆された。

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研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP)の支援を受けて行われた(課題番号 : JPMJTR202K)。

文献

- 1) R. Lu, I. Minami, H. Nanao & S. Mori, Investigation of decomposition of hydrocarbon oil on the nascent surface of steel, *Tribol. Lett.*, 27, (2007) 25.
- 2) S. Maegawa, A. Koseki, F. Itoigawa & T. Nakamura: In situ observation of adsorbed fatty acid films using surface plasmon resonance, *Tribol. Int.* 97 (2016) 228.
- 3) M. Yanagisawa, M. Saito, M. Kunimoto & T. Homma: Transmission-type plasmonic sensor for surface-enhanced Raman spectroscopy, *Appl. Phys. Express* 9 (2016) 122002.

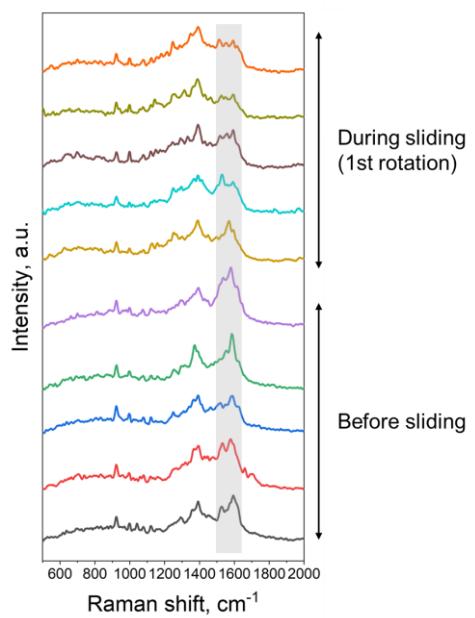


Fig. 3 Change in SERS spectra
(with lauric acid)