

ナノマルチメッセンジャー計測 (2) :
ラマン分光法による界面温度と化学構造の同時・同一場所測定解析
 Nano-multi-messenger Measurement (2):
 Interface Temperature and Chemical structure using Raman Spectroscopy

早大 (正) *柳沢 雅広 早大 (非) 國本 雅宏 早大 (非) 本間 敬之

Masahiro Yanagisawa*, Masahiro Kunimoto*, Takayuki Homma*

*Waseda University

1. はじめに

ナノマルチメッセンジャーの概念は、ナノスケールの表面・界面においてさまざまなプローブからの同時・同一場所の情報を得ることにより、複雑な現象を解明するものである。特にトライボロジー界面では、化学構造、機械物性、および物理的性質を同時に計測する本手法が極めて有効な手段となっている。前回ではブリュアン散乱/ラマン散乱ハイブリット計測手法により、化学構造と機械物性の同時計測結果を報告した^{1,2)}。今回はラマン分光装置を用いて摺動界面の温度を、いくつかの原理に基づいて化学構造と同時に測定する手法を報告する。

2. 計測原理および計測条件

ラマン分光法を用いて温度を測定する手法は、アンチストークス線を用いる方法が有効であり^{3,4)}、特に表面増強ラマン分光法は精密な温度測定が可能である⁵⁾。しかし金属材料の温度測定は困難であった。そこで1064nm励起の近赤外ラマン分光法において放射光のスペクトルを測定して温度測定を行った。金属からの放射光のスペクトルは式(1)に示すPlanck則に従い温度の関数として表される。Figure 1に加熱ステージ上のFe薄膜の近赤外ラマンスペクトルを示すが、温度によりスペクトル強度が増加することから、校正図を作成することにより摺動中の温度の測定を行った。

$$u_{\nu}(\nu, T) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} \quad (1)$$

$u_{\nu}(\nu, T)$: spectral radiance
 ν : frequency
 T : absolute temperature
 h : Planck constant
 c : speed of light
 k_B : Boltzmann constant

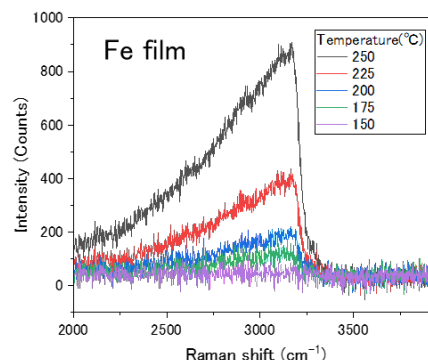


Fig.1 Radiation spectra of Fe thin film as a parameter of temperature using NIR Raman spectroscopy.

摺動実験はFeおよびPAOなどの潤滑油下でのFe試料と半径10mmの石英摺動子を用い、荷重0.5N、5m/sでラマン分光機と組み合わせて露光時間1sで測定を行った。

またラマン分光法を用いて、発光による温度測定も試みた。Siでは近赤外波長領域で蛍光発光⁶⁾、そのスペクトル強度がFig.2に示すように、温度とともに増加することを利用して摺動中の温度測定を行うことができる。本方法はアンチストークス法や放射光法よりも、特に低温側で精度が高いことが特長である。摺動実験は荷重0.2N、周速300mm/sで半径2.5mmのプラズモンセンサ⁷⁾を摺動子に用い、摺動中の表面増強ラマンスペクトルを露光時間5sで測定した。

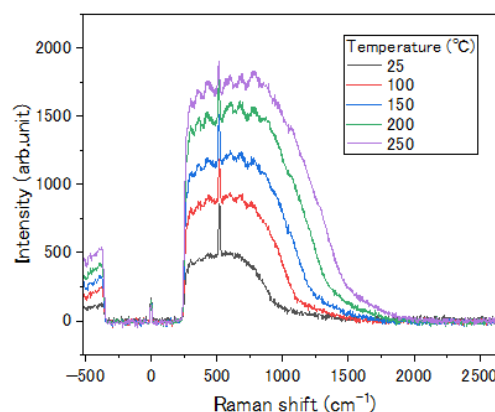


Fig.2 Fluorescent spectra of Si as a parameter of temperature using NIR Raman spectroscopy.

3. 結果および考察

3.1 Fe 摺動面の温度と化学構造同時測定

Fig.3 に、Fe の摺動時の摩擦係数と温度の変化を示す。ドライ摩擦では Fe 面では 200℃から 400℃になることがわかる。また Fig.4 にベースオイルとして Poly- α -olefin(PAO)を塗布した Fe 摺動面の温度と摩擦係数の時間変化を示す。ドライ摩擦に比べ温度と摩擦係数は約 1/2 となる。また摩擦初期に PAO が分解してカーボンが生成するとともに、それ以降 PAO 量が減少するとともに摩擦係数が増加することが分かる。初期の温度が高いのは反応熱が含まれている可能性もある。

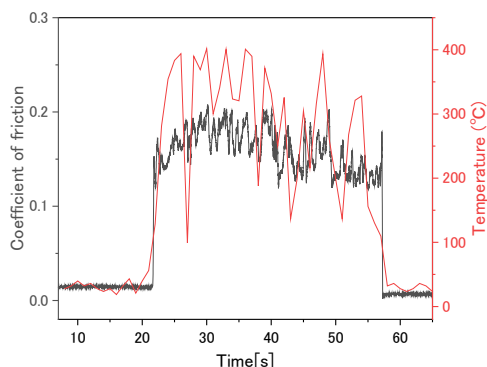


Fig.3 Friction coefficient and temperature of Fe in sliding test using NIR spectroscopy.

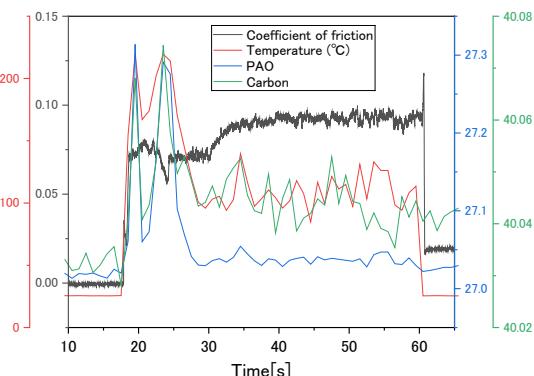


Fig.4 Friction coefficient, temperature, and peak intensity of PAO and carbon in PAO/Fe sliding test using NIR spectroscopy.

3.2 Si 摺動面の温度と化学構造同時測定

Fig.5 に Si の摺動時の摩擦係数と温度の変化を示す。平滑面のドライ摩擦のため摩擦係数は非常に大きい、Si の熱伝導率が高いこともあり、温度は平均 100℃程度と低めであるが最大 400℃になる瞬間も観察される。Si ピークの半値幅 (FWHM) は結晶性の变化を反映しており、摩擦の初期には FWHM の増加から結晶性の崩れが見られ、摩耗粉として排出されるとともに結晶質面に戻る挙動が観察される。

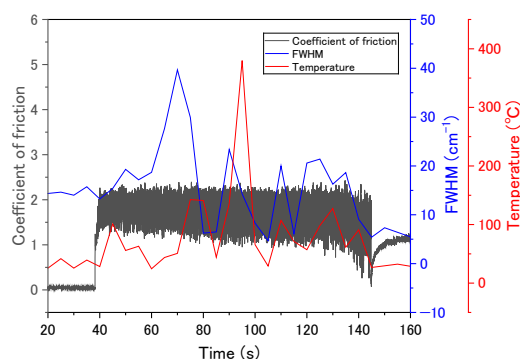


Fig.5 Friction coefficient, temperature, and FWHM of Si in sliding test using NIR spectroscopy.

4. おわりに

摺動中の界面の温度と化学構造または化学反応を同時に測定することは、トライボロジー界面現象の解明に極めて有効であり、本報告は温度測定が可能な材料の範囲を大幅に広げることで、その応用分野の広がりが期待される。

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) の支援を受けて行われた (課題番号: JPMJTR202K)。

文献

- 1) 柳沢・國本・本間・森平他：マルチメッセンジャープローブによるトライボロジー界面の解析，トライボロジー会議 2020 別府 (2020)。
- 2) 柳沢・澤木・ベルツ・本間・山口・会田：ナノマルチメッセンジャー計測によるゴム材料の摩耗面解析，トライボロジー会議 2025 東京 (2025)。
- 3) 柳沢・齋藤・國本・本間：新しいラマン分光法を用いたトライボロジー特性と化学構造の同時測定，トライボロジー会議 2016 新潟 (2016)。
- 4) Y.Sun, M.Yanagisawa, M.Kunimoto, M.Nakamura & 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) 572.
- 5) 柳沢・國本・齋藤・本間：ラマン分光法を用いたトライボロジーのオペランド観察(第 4 報)：高速摺動時の界面温度と化学変化の同時観察，トライボロジー会議 2018 伊勢 (2018)。
- 6) H.Rong, A.Liu, R.Jones, A. Liu, O.Cohen, D.Hak, A.Fang & M.Paniccia: A Continuous-wave Raman Silicon Laser, Nature 433 (2005) 725.
- 7) S.Sawaki, M.Yanagisawa, M.Kunimoto & T.Homma: In-situ Molecular-level Observation of Lubricant Species at Tribological Interface using Surface-enhanced Raman Spectroscopy, Trib. International, 209 (2025) 110695.