

X線回折測定技術を用いた鋼摩擦面の 反応生成物その場観察技術の検討 (3)

In situ Analysis of Tribochemical-Reaction on Rubbing Surface of Steel by X-ray Diffraction (3)

宮島 慎^a, 土井 教史^a, 菊地 なつみ^a, 松本 圭司^a, 佐藤 真直^b
Makoto Miyajima^a, Takashi Doi, Natsumi Kikuchi, Keishi Matsumoto, Masugu Sato^b

^a 日本製鉄(株), ^b(公財)高輝度光科学研究センター
^aNippon Steel Corporation, ^bJASRI

鋼材の摺動界面でのトライボケミカル反応過程の解明を目指し、放射光による X 線回折法を用いたその場解析を試行している。今回はラボにて事前にトライボフィルムを形成させたサンプルを持ち込み *ex situ* 測定を実施した。結果、トライボフィルムの種類により結晶性が大きく異なることから、その場観察が困難と考えられる種類と検出可能と考えられる種類があることが判明した。

キーワード： 金属材料, その場 XRD, 摺動部材, トライボフィルム

背景と研究目的：

輸送機器においては、CO₂ 削減やエネルギー問題から燃費性能が重視され、動力伝達系における摩擦、摩擦の抑制は重要な課題となっている。通常、輸送機器の摺動部には多くの添加材を含んだ潤滑油が用いられている。これらは、摩擦を駆動力として鉄鋼表面にトライボフィルムと呼ばれる潤滑被膜を形成し、摩擦・摩耗を抑える働きをする。この摩擦による表面化学反応をトライボ化学反応と呼ぶ。このトライボフィルムを適切に形成することが、燃費性能を高めることに直結する。そのためには、トライボ化学反応のメカニズムを解明し、最適な潤滑油添加剤および鋼材表面の設計につなげる必要がある。しかしながら、トライボ化学反応に限らず摩擦面で起こる現象の解明はいまだなされていない。摩擦中と試験後では様々な条件が異なっている可能性があり、摩擦試験後の試料の評価から得られる情報が限られているからである。トライボ化学反応など摩擦面で起こる現象の解明には、その場解析が必須と考えられる。

先行研究[1-3]を参考に、幅広い摺動条件を安定的に再現可能かつ、XRD によるその場測定が実行可能となる摺動試験装置を開発した。2018A1560 の *ex situ* 測定において見いだした XRD 測定条件を用いて[4]、2019B1771 に開発した試験装置を持ちこみ、いくつかの摺動条件下で *in situ* 測定を行った。しかしながら摺動中に形成する酸化物については検出されたものの、狙いとする硫黄系トライボフィルムについてはうまく確認できなかった[5]。そのため今回は事前にラボでトライボフィルムを形成させたサンプルを持ち込み、摺動条件を中心に再度検討を行い、*in situ* で抽出できる情報を精査した。

実験：

事前に潤滑油中で摺動試験を行いトライボフィルムを形成させた Φ 5 mm × 20 mm の鋼材を放射光施設に持ち込み、図 1 に示す試料配置にて XRD 測定を行った。入射 X 線エネルギーは 30 KeV, 入射 X 線形状は横 1.0 mm × 縦 0.1 mm のスリットで成形し、検出器には二次元検出器である PILATUS 300K を用いた。入射角は 0.5°, 2° で行いピーク強度を比較した。

試料は硫黄系添加剤であるポリサルファイドを用いて FeS₂ トライボフィルムを形成させたもの、および MoDTC(モリブデンジチオカーバメイト)添加剤を含む潤滑油から MoS₂ トライボフィルムを形成させたものの 2 種類を作成した。放射光での測定前にはラマン分光法にて非破壊でそれぞれトライボフィルム

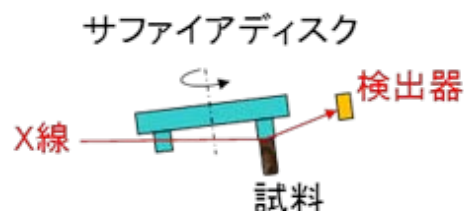


図 1 その場計測時の試料配置(今回の *ex situ* 試験ではサファイアディスクがない)

の 2 種類を作成した。放射光での測定前にはラマン分光法にて非破壊でそれぞれトライボフィルム

が形成していることを確認した。鋼材には純 Fe や炭素鋼を用いた。また比較のため MoS₂ コーティングを行ったサンプルも準備した。

結果および考察：

図 2 に MoS₂ を約 1000 nm の厚みでコーティングしたサンプルの測定結果を示した。MoS₂ のピークが 9.0° および 15.5° 付近に確認できた。図 3 には MoDTC 添加剤を含有させた潤滑油中で摺動試験を行ったサンプルの XRD スペクトルを示した。5 分もしくは 30 分摺動試験を行ったサンプルをそれぞれ入射角 0.5°、2° で測定した。図中の数字は摺動試験の時間および測定時の X 線の入射角である。0.5° 入射では低角側でバックグラウンドの上昇が大きくなっていることが分かる。9.3° 付近に見られるピークは Fe 酸化物由来と推定された。5 分摺動させたサンプルでは小さかったピークが、30 分摺動させたサンプルでは大きくなっているように見られ(図中▽), 特に入射角 2° のほうがより顕著に確認できた。すなわち摺動試験により何らかの結晶性の物質の成長が見られることが判明した。一方で図 2 に示された MoS₂ のピークは図 3 では見られず、今回の測定では摺動試験後のサンプルではいづれも MoS₂ のピークは検出されなかった。MoS₂ トライボフィルムは通常数十 nm~数百 nm の厚みを持ち、摺動面の全面に形成されていれば検出可能と推測していたが、MoS₂ トライボフィルムは想像よりも結晶性が悪く検出できなかつたと考えられる。このことから MoS₂ トライボフィルムを直接検出することは困難であると考えられる。また前回の *ex situ* 測定において、X 線の入射角度を検討した結果では 0.5° が 2° よりも望ましいと結論付けていたが[4]、今回の *ex situ* 測定では図 3 のように 0.5° では低角側でのバックグラウンドの上昇のため 2° のほうが望ましいと考えられた。

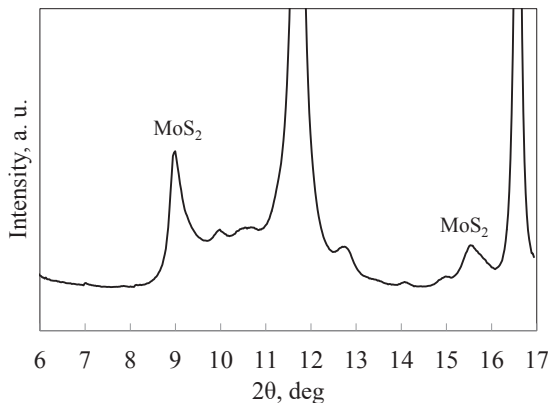


図 2 MoS₂ コーティングした炭素鋼の XRD スペクトル(入射角 2°)

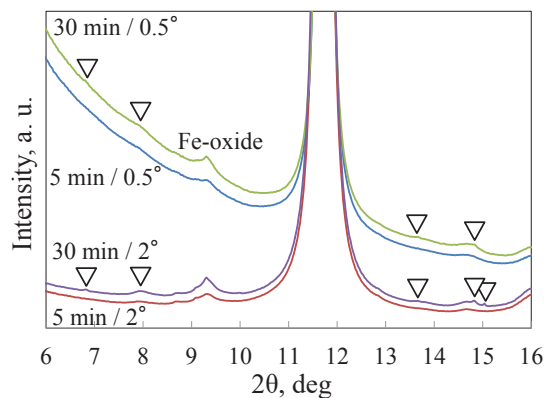


図 3 純鉄 pin を用い MoDTC 添加剤含有潤滑油で摺動後のサンプルの XRD スペクトル

摺動中に検出される鋼以外のピークには、硫化物系トライボフィルム以外にもセメンタイトをはじめとする鉄炭化物[2]や介在物と呼ばれる非金属粒子、さらに酸化物が存在し、そのピーク位置は重複することがあるため、同定が困難な場合がある。今回の *ex situ* 測定によりピークの由来となる成分について前回よりも明確化することができた。図 4 には硫黄系添加剤中で摺動試験を行ったサンプルの XRD スペクトルを示した。図中に見られるピークは鋼中に含まれる介在物である MnS 由来のピークと FeS₂ トライボフィルム由来と考えられるピークと同定した。FeS₂ トライボフィルムについては過去の検討から数百 nm 以上の厚みを持つ結晶性のトライボフィルムが形成されることが判明しており[6]、MoS₂ トライボフィルムと異なり検出できたものと考えられた。

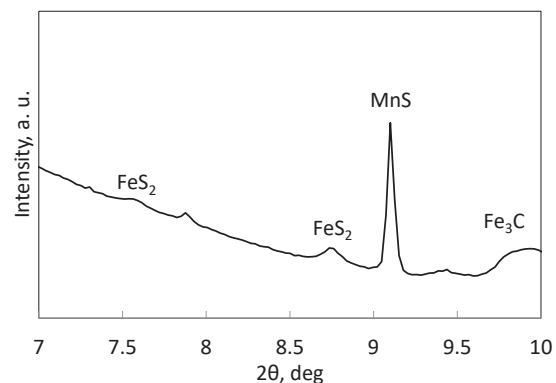


図 4 硫黄系添加剤中で摺動試験を行った サンプルの XRD スペクトル

まとめ

今回の *ex situ* 測定により FeS₂ トライボフィルムは結晶性や厚みからその場解析で測定することが可能である。一方で MoS₂ トライボフィルムを直接検出することは、厚みおよび結晶性から困難であると考えられる。

参考文献：

- [1] S. Kajita, et. al., *Tribology Letters*, **57**, 6 (2015).
- [2] K. Yagi, et. al., *Tribology Letters*, **61**, 19 (2016).
- [3] T. Izumi, et. al., *Tribology Letters*, **66**, 120 (2018).
- [4] 土井教史 他, SPring-8 産業利用報告書, 2018A1560.
- [5] 土井教史 他, SPring-8 産業利用報告書, 2018B1771.
- [6] M. Miyajima, et. al. International Tribology Conference Sendai 2019, 19-B-7.