

鉄鋼表面で起こるトライボ化学反応の解析

Characterization of Tribochemical Reaction on the Surface of Steel

宮島 慎* 来村 和潔 松本 圭司
Makoto MIYAJIMA Kazuyuki KITAMURA Keishi MATSUMOTO

抄 録

油潤滑下での摩擦で鉄鋼表面に形成されるトライボフィルムの解析事例について概説した。硫黄系極圧添加剤であるポリサルファイドと高合金の反応によるトライボフィルムをX線光電子分光分析で解析することで、合金組成によりトライボフィルムの構造が異なることが判明し、詳細な解析によって多層膜の膜厚も算出した。また炭素鋼のトライボフィルムについてはラマン分光法による解析も行い、潤滑油が存在する環境下でも観察可能であることが分かった。実際にその場解析装置を組み立て、潤滑油が枯渇して焼付きに至る環境での表面変化を捉えることが可能となった。

Abstract

Characterization of tribofilms on steel is described in this paper. Quantitative X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis of tribofilms formed from a polysulfide, an extreme pressure additive, on various Cr and Ni alloy steel revealed that chemical structure and film thickness of the tribofilms and also of the oxide films differed by the alloy compositions. In situ Raman spectroscopy analysis of a sliding carbon steel surface lubricated with the polysulfide exhibited a precise behavior from formation of tribofilm till scuffing due to starvation the lubricant.

1. 緒 言

鉄鋼表面で起こるダイナミックな反応には腐食や酸化がある。これらと比べあまり知られていないが、摩擦による表面反応であるトライボ化学反応がある。これは摩擦を駆動力として表面にトライボフィルムと呼ばれる潤滑被膜を形成し、この被膜自身によって摩擦、摩耗を抑える、もしくは制御するというものである。特に潤滑油を使用する環境においては重要な反応であり、鋼の製造、利用においても多くの場合で潤滑油が使用されているため、このトライボ化学反応を考慮する必要がある。しかしこのトライボ化学反応は固体間の閉じられた空間での現象であるため、腐食や酸化に比べてその解析が遅れている。

効果的なトライボフィルムを形成させるために潤滑油中には極圧添加剤が含まれており、官能基を構成する元素に応じて塩素系、硫黄系などと分類することができる。この極圧添加剤が必要とされる鉄鋼プロセスに、圧延、引抜きなどの冷間塑性加工がある。冷間塑性加工では被加工材と工具の接する摩擦面で被加工材の新生面が露出し焼付きを生じ易い。塑性加工に使用される極圧添加剤は反応性に富

むことが求められ、活性な塩素系、硫黄系、りん系などの極圧添加剤が使用されてきた。しかし、塩素系は環境上のリスクが問題視され、りん系はステンレス鋼の一部で製品の機械特性値に影響を及ぼすことが指摘されており、結果的に合金鋼に広く活用できるものとして硫黄系極圧添加剤となっている。

硫黄系添加剤は境界潤滑下で高い潤滑性を発揮する添加剤としてその作用メカニズムについての研究が進められてきた。古くは1958年にDaveyらにより提唱されForbesらによって修正が加えられたが、モノおよびジサルファイドによる境界潤滑でメルカプチドを経由して硫化物を生成する反応メカニズムを明らかにしている¹⁾。また、森らは分子内に酸素を含有しないポリサルファイドから硫化鉄、硫酸鉄、酸化鉄が生成することを報告している²⁾。その他多くの研究において硫黄系極圧剤の反応で硫化鉄のみならず硫酸鉄や各種酸化鉄の存在を報告している³⁻⁵⁾。このようにある一つの硫黄系極圧添加剤をとっても環境によって様々な化合物が表面に形成されることが報告されている。一方で鋼材に着目すると、硫黄系添加剤との反応が調査されている材料は純鉄あるいは炭素鋼が圧倒的に多く、塩素

* 先端技術研究所 基盤メタラジー研究部 主任研究員 兵庫県尼崎市扶桑町 1-8 〒660-0891

フリー化を考えた場合に最も必要とされる Cr や Ni を多く含む合金鋼と潤滑油添加剤の作用機構の報告は非常に少ないのが現状である⁹⁾。

トライボフィルムの分析手法に目を向けると、元素分析では例えば電子線マイクロアナライザー分析 (EPMA) やオージェ電子分光分析 (AES) が、構造解析では X 線光電子分光分析 (XPS)、二次イオン質量分析 (SIMS)、ラマン分光分析、フーリエ変換赤外分光分析 (FT-IR) などの汎用表面分析機器が複合的に採用されている⁷⁻¹¹⁾。

本報告でも使用している XPS は元素分析の定量性、状態分析の精度および定量性において優れる。歴史的に見ても、摩擦面の化学状態分析には長年に渡って XPS が利用されており、現在でも摩擦界面の分析に最も多用されている表面分析手法である。しかし XPS をはじめとするこれまでの表面分析の機器の多くは電子線を利用するため、真空中で分析を行う必要があり、潤滑油を含む系でのその場観察は不可能であった。すなわち摩擦中の表面状態は、摩擦試験後とは異なると予想されるが、XPS で分析可能なのは摩擦試験後の状態でしかなく、検出される酸化物について、摩擦中に形成したものか、摩擦後の大気暴露で酸化したものであるかの判別が難しく、しばしば議論になる。

一方で光を検出に利用した赤外分光法やラマン分光法では大気中での観測が可能である。赤外分光法による摩擦界面のその場観察手法はすでに開発されており、界面での潤滑油中の有機化合物の濃度変化の解析などに利用されている¹²⁾。また無機化合物を主体とするトライボフィルムの分析には赤外分光法よりもラマン分光法が適している。ラマン分光法に関してもその場観察の事例があり、固体潤滑剤の MoS_2 が MoO_3 に変化する過程を報告した例¹³⁾ などがある。しかし極圧添加剤との反応で形成するトライボフィルムをラマン分光法でその場観察した事例は見当たらなかった。

そこで本研究では、各種合金鋼と硫黄系極圧添加剤の組合せで摩擦試験を実施し、形成されたトライボフィルムを XPS で構造解析することによって、硫黄系極圧添加剤と Fe-Cr-Ni 系合金鋼のトライボ反応機構を検討した。さらに、ラマン分光法を用いて油中環境下でのトライボフィルムのその場観察が可能かを検討した。

2. 実験方法

2.1 摩擦試験

図1に概要を示す一般的な小型ボールオンディスク試験機を用いて潤滑油下で摩擦試験を行い、境界潤滑下での摩擦係数の挙動を調べた。試験面が完全に潤滑油で覆われている状態で行い、荷重 10N (最大ヘルツ圧 1.4GPa)、速度 0.01m/s、摩擦距離 12m、試験温度 100℃で実施した。供試材には、ボールに市販の SUJ2 製鋼球 (6mm 径) を用い、ディスクには 6 種類の鋼材、すなわち炭素鋼 (表記 C/S :

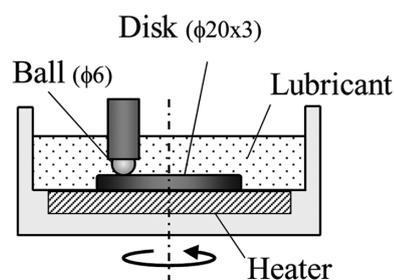


図1 回転ボールオンディスク試験
Schematic diagram of the tribometer

表1 供試料の化学組成
Chemical compositions of the disk materials

| | C | Si | Mn | P | S | Ni | Cr | Fe |
|----------|------|------|------|------|------|-------|-------|------|
| (1) C/S | 0.45 | 0.23 | 0.83 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.12 | Bal. |
| (2) S/S | 0.50 | 0.54 | 1.50 | 0.02 | 0.01 | 9.50 | 18.5 | Bal. |
| (3) H/A | 0.03 | 0.40 | 0.60 | 0.02 | | 35.0 | 25.0 | Bal. |
| (4) Ni/A | 0.03 | 0.20 | 0.19 | | | 72.1 | 15.9 | Bal. |
| (5) Ni | | | 0.11 | | | >99.8 | | |
| (6) Cr | | | | | | | >99.9 | |

(Mass %)

Carbon steel), 18Cr8Ni ステンレス鋼 (表記 S/S : Stainless steel), 25Cr35Ni 高合金鋼 (表記 H/A : High alloy), 16Cr73Ni ニッケル基合金 (表記 Ni/A : Nickel based alloy), 純ニッケル (表記 Ni), 純クロム (表記 Cr) を準備し、20mm 径 × 3mm 厚に加工した上、試験面はばふ研磨により鏡面 ($R_a = 0.01 \mu\text{m}$) に仕上げて使用した。表1に供試材の組成を示した。潤滑油は代表的な硫黄系極圧添加剤であるポリサルファイド (di(tert-dodecyl) penta sulfide : $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-S}_3\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$) を市販のまま特別な精製を施さず、また希釈せずに用いた。

2.2 XPS 分析

摩擦試験後のディスクは、極性有機溶媒 (メチルエチルケトン) および非極性有機溶媒 (シクロヘキサン) で超音波洗浄し未反応の添加剤などを除去した後、XPS により表面を分析した。照射 X 線は単結晶分光 $\text{AlK}\alpha$, Pass energy は 55.0eV, X 線径は $40 \mu\text{m}$ で実施し、中和電子銃は使用しなかった。構造解析では表層の化学状態を特定するだけではなく、トライボフィルムを多層膜と仮定し、膜厚も算出した。具体的には、浅見らによって提案された鋼材の表面層を有機物層、酸化物層および母材層の 3 層と仮定し、XPS のカーブフィッティングデータから各層の組成と膜厚を求める非破壊の定量解析手法¹⁴⁾ を適用した。

2.3 ラマン分光分析

トライボフィルムのその場観察の可能性を調査するために炭素鋼 (C/S) とポリサルファイドによって形成されたトライボフィルムをまずは ex situ で調査した。固体レーザーにより 532nm の励起波長の可視光を用い、50 倍の対物レ

レンズを使用することで直径約 $2\mu\text{m}$ の空間分解能で測定した。摩擦面はアセトンで脱脂した状態、また試料油が付着したままの状態での測定した。さらに図2¹⁵⁾に示した観察装置を組み立て、実際にその場観察を行った。図1に示した小型ボールオンディスク試験機ではSUJ2ボールを用いているが、その場観察では接触界面を直接観察するために透明な半球レンズを使用した。

3. 実験結果

3.1 摩擦面観察

図3¹⁶⁾に摩擦試験後のディスク表面およびボール表面の光学顕微鏡写真を示した。ディスク表面について順に見ると、C/S材では研削痕(摩擦痕)が認められる他、トライボフィルムの形成によると考えられる腐食にも似たピット状の変色が見られた。S/S材、H/A材、Ni/A材では、順に研削痕が目立つようになり、反応による変色は摩擦面全体に薄く認められたものの順に少なくなった。Cr材およびNi材では研削痕は目立たず、全体的に反応による変色が強く見られた。このように、Ni/A材、Ni材、Cr材でも反応による変色が見られ、これらの材質でもトライボフィルムが形成されることが示唆された。

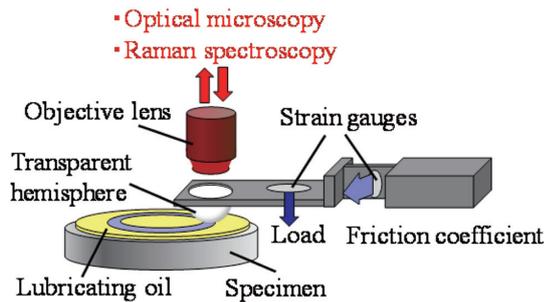


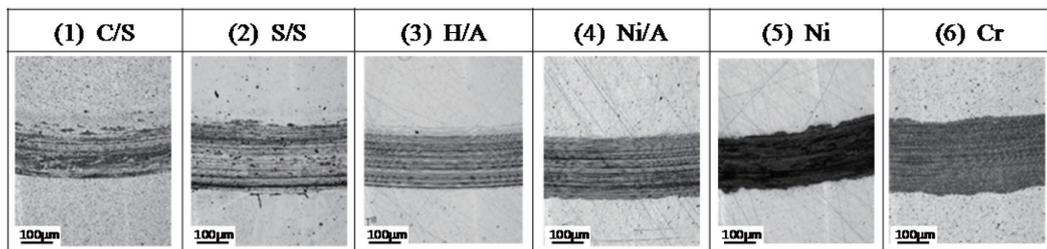
図2 その場観察装置の概略図¹⁵⁾
Schematic diagram of the in situ Raman tribometer

一方、ボール表面を順に見ると、C/S材と摩擦したボール表面は、全体的に軽微な摩擦痕が中心で部分的にボール自身が添加剤と反応したと考えられるピット状の変色も見られた。S/S材と摩擦したボール表面は、強めの研削痕が目立ちピット状の変色は認められなかった。H/A材およびNi/A材と摩擦したボール表面では、はっきりとした研削痕が見られ、一部はかなり深い疵であり、摩擦状態が厳しかったことが伺える。Cr材、Ni材と摩擦したボール表面も同様に深い疵が認められた。このように、ディスクおよびボール表面の観察の結果、C/S材およびS/S材では比較的マイルドな摩擦状態であったのに対し、H/A材やNi/A材、さらにはNi材やCr材では、順に厳しい摩擦状態であったと判断した。

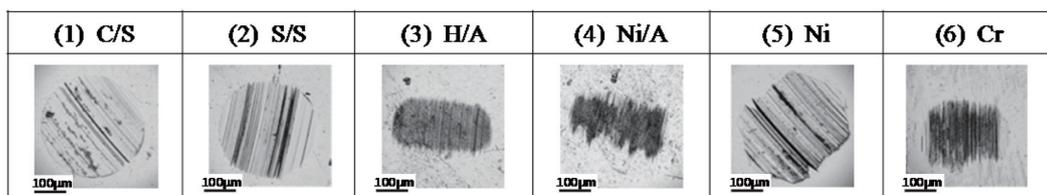
3.2 XPSによるトライボフィルムの構造解析

摩擦面および非摩擦面をXPSで分析したスペクトルを図4¹⁶⁾にまとめた。各スペクトルはShirleyの手法によりバックグラウンドを差し引いた後、カーブフィッティングによる解析を実施した上で、C1sにおける-C-C-結合の束縛エネルギーを285.0eVとして補正した。また、それぞれの図の縦軸は任意の単位の強度であるが、各スペクトルの最高強度を同じに揃えて表示している。

まず摩擦面について見ると、C/S材では FeS_2 が主に認められた。S/S材では後述の酸化物が主体であるが、少量のFeSが認められた。さらに $\text{S}2p_{3/2}$ で162.8eV付近にピークが認められるが、 $\text{Fe}2p_{3/2}$ のピークも合わせて考えると FeS_2 ではないと判断した。ピーク位置から考えてFe系メルカプチド¹⁷⁾の可能性が考えられる。H/A材ではFeSと NiS_2 が認められ、Ni/A材では主に NiS_2 であった。Ni材ではNiS、Cr材では Cr_2S_3 が認められた。また、いずれの鋼種でも硫酸化合物が僅かに検出され、Ni材とCr材では不純物の



(a) Disk surface



(b) Ball surface

図3 摩擦試験後の表面の光学顕微鏡像¹⁶⁾
Optical micrographs of the disk surface after tribotesting

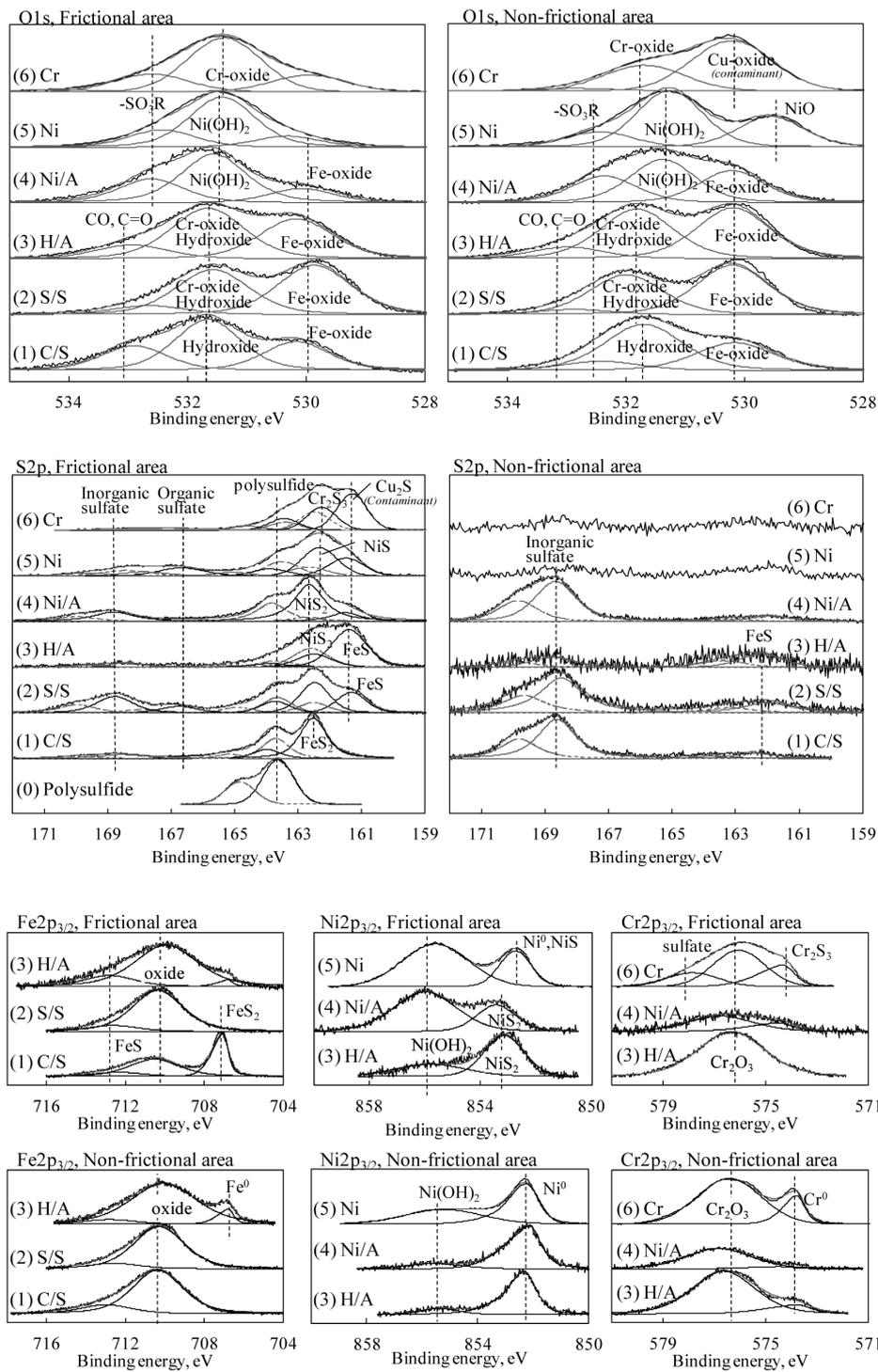


図4 摩擦面および非摩擦面のXPSスペクトル解析結果¹⁶⁾

Small area XPS analysis on the frictional and non-frictional area of the disk surface after tribotesting

Cuに起因する硫化物が認められた。次に、O1sのスペクトル群より判断して、いずれの鋼種においても酸化物が検出されている。C/S材ではFe系酸化物および水酸化物と判断されるピークが認められ、S/S材およびH/A材ではFe系酸化物の他に531.8eV付近にはCr系酸化物、あるいはFe系水酸化物と考えられるピークが認められた。

Ni材とNi/A材ではNiの水酸化物と判断されるピークが認められ、Ni/A材ではFe系酸化物のピークも僅かに認められた。Cr材では Cr_2O_3 と判断できるCr系酸化物が認

められた。摩擦面で酸化物が検出される現象は、冒頭で述べた過去のFeでの研究結果³⁻⁵⁾とも合致するが、Fe-Cr-Ni合金やCr材、Ni材でも酸化物が検出されていることが改めて確認された。すなわち、Fe-Cr-Ni系合金においても酸化膜と反応により生成した硫化物が共存していることを意味している。非摩擦面について見ると、いずれの試験片でも僅かに硫酸塩が認められたが、硫化物は検出されなかった。また、Cr材とNi材の非摩擦面からは硫黄化合物は全く検出されなかった。酸化物については、摩擦面同様の化

化合物が認められた。

次に、前述した摩擦面で酸化膜と反応生成物（硫化物）がどのような状態で共存しているかを調べるため、C/S材、S/S材およびNi/A材を選んで摩擦面の面分析を実施した。図5¹⁶⁾に摩擦面の2次電子像、XPSのS2pのうち硫化物領域(158~164eV)のみのマッピング像、硫酸化合物領域(164~172eV)のみのマッピング像、並びにO1sの氧化物および水酸化物域(529~531.5eV)のマッピング像を示す。図は摩擦面と非摩擦面の境界部分のマッピング像であり、各マッピング像の左上が非摩擦面、右下が摩擦面となっている。C/S材およびNi/A材では硫化物が摩擦面に強く現われており、S/S材でも非摩擦面に比べ摩擦面の方が硫化物の強度は高くなっている。

一方、硫酸化合物は摩擦面と非摩擦面で差が無くかつ強度が弱い。また、O1sの氧化物マッピングにおいても全面に一樣に検出されており、氧化物は一樣に分布していると考えられる。摩擦面では硫化物と氧化物が全体的にむら無く一樣に存在していることより、硫化物と氧化物が細かく混ざり合った1層であるか、あるいは硫化物層と氧化物層の2層になっている可能性があるが、後述の定量解析に示すように2層になっており硫化物層が上に位置すると考えられる。なお、XPSのマッピングは約40 μ m径の分析エリアを持って面内を走査しているため、図の各ドットに表されているほどの空間分解能はないことは注意が必要である。

以上より、ポリサルファイドにより形成されたトライボフィルムの構成を図6¹⁶⁾にまとめた。摩擦面、非摩擦面共に氧化物層が存在し、その上にC/S材とS/S材ではFe系硫化物が形成され、Ni/A材とNi材ではNi系硫化物、Cr材ではCr系硫化物のCr₂S₃が形成される。なお、C/S材とS/S材では両者ともFe系硫化物であるが、それぞれFeS₂、FeSと違いがあり、Ni/A材とNi材でもNiS₂とNiSの違いがある。これは、硫化の進みややすさに起因する違い、すな

わちそれぞれの材料が持つ耐硫化腐食性の違いによると考えられる。

なお、本試験の結果では、氧化物層が硫化物層の下層に存在しているが、これは必ずしも既存の氧化物とポリサルファイドが反応して硫化物を形成することを意味するものではない。例えば新生面として露出した金属状態のFeやNi表面で硫化と酸化の反応が並行して起こることも否定できない。本試験は完全な不活性雰囲気下での試験ではないため、その点は不明確である。一方、非摩擦面では、C/S材とS/S材ではFe系の、Ni/A材ではNi系の硫酸化合物が形成される。氧化物の酸素原子が完全に解離せず残った状態で硫黄原子と反応している可能性がある。なお、Cr材とNi材では非摩擦面には反応あるいは吸着被膜は形成されない。

上記添加剤で摩擦試験された試験片表面について3層構造のモデルを考える¹⁴⁾。すなわち、図7¹⁶⁾に図示するように金属状態の母材層、酸化膜の中間層および反応被膜の最上層とする。そして、それぞれの層は均質な組成とし、層

| | Non-frictional area | Frictional area |
|----------|------------------------|--------------------------------|
| (1) C/S | Fe-SO ₃ R | FeS ₂ |
| (2) S/S | Fe-SO ₃ R | FeS |
| (3) H/A | (Fe-SO ₃ R) | FeS, NiS ₂ |
| (4) Ni/A | | NiS ₂ |
| (5) Ni | | NiS |
| (6) Cr | | Cr ₂ S ₃ |

図6 摩擦面および非摩擦面の被膜構造概略図¹⁶⁾

Schematic description of surface structure of the frictional and non-frictional area of the disk surface after tribotesting

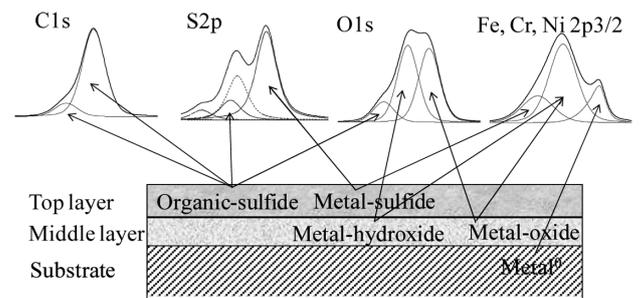


図7 3層モデルによる定量解析の考え方¹⁶⁾

Schematic description of quantitative analytical method by means of three layer model

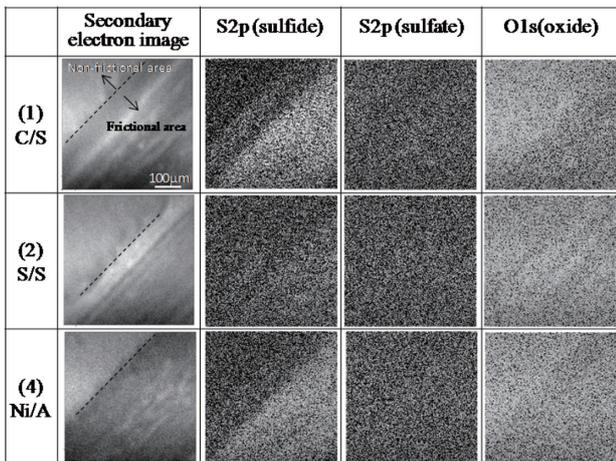


図5 摩擦試験後のディスク表面のXPSマッピング像¹⁶⁾
XPS mapping images of the disk surface after tribotesting

間の相互拡散はないものと仮定し、光電子スペクトルの各化合物のピーク強度から各層の膜厚を定量的に解析した。この時の光電子スペクトル強度と被膜組成、厚さなどに関する方程式は以下のように表すことができる。母材層、中間層および最上層の各元素を i, j, k とすると (1)~(3) 式のようになる。

$$I_i^m = (g_i \sigma_i^m C_i^m \rho^m \Lambda_i^m / A_i) \cdot \exp(-t/\Lambda_i^{ox}) \cdot \exp(-l/\Lambda_i^{con}) \quad (1)$$

$$I_j^{ox} = (g_j \sigma_j^{ox} C_j^{ox} \rho^{ox} \Lambda_j^{ox} / A_j) \cdot [1 - \exp(-t/\Lambda_j^{ox})] \cdot \exp(-l/\Lambda_j^{con}) \quad (2)$$

$$I_k^{con} = (g_k \sigma_k^{con} C_k^{con} \rho^{con} \Lambda_k^{con} / A_k) \cdot [1 - \exp(-l/\Lambda_k^{con})] \quad (3)$$

ここで、上付記号 m, ox および con はそれぞれ母材層、中間層および最上層に関する値であることを示す。また、 I = ピーク積分強度、 g = 幾何学的因子、 σ = 光イオン化断面積、 Λ = 光電子の有効脱出深さ、 ρ = 密度、 A = 原子量、 t = 中間層厚さ、 l = 最上層厚さである。上式に得られた XPS のカーブフィッティングデータを代入し、連立して式を解くことにより被膜厚さが求まる。計算に用いたパラメーターの値は浅見ら¹⁴⁾ および Elsener ら¹⁷⁾ の文献を参照した。そして、得られた t および l の値より各層の質量分率 C を求めた。

3層モデルに従い求めた摩擦面および非摩擦面について酸化層、最上層の膜厚と組成をまとめたものを図8¹⁶⁾ に示した。まず、図8(a)の最上層について見ると、いずれの鋼種でも摩擦面では非摩擦面に比べ最上層の膜厚は若干厚く形成されていることが分かる。摩擦面ではトライボ化学反応によってトライボフィルムが形成されていくが、その反面、摩擦面は常に摺動で削られているためか本試験条件下では必ずしも極端に厚いトライボフィルム(最上層)とはなっていない。また、C/S材、S/S材などFeベースの鋼材と比較して、H/A材やNi/A材などの高合金鋼も同程度の膜厚のトライボフィルムが形成されており、高合金鋼が反応し難い訳ではないことが分かる。組成については、まず非摩擦面ではほとんどが有機物であり、C/S材とS/S材で僅かに硫酸化合物が認められる程度である。

一方、摩擦面では、吸着している有機物の下にFe系鋼材ではFe系硫化物、高合金鋼ではNi系硫化物が形成さ

れた。Cr材ではCr系硫化物が形成されたが、Fe-Cr-Ni系合金ではNi系硫化物は形成されてもCr系のそれは形成されなかった。また、図8(b)の酸化層については、Cr材、Ni材を除く合金鋼では摩擦面の方が若干厚くなっていることが分かる。摩擦によって表面の酸化物は削り取られて薄くなると考えていたが、結果は逆であった。

摩擦試験が油浴中で行われ、かつ油分子中に酸素原子を含まないことより、摩擦中に油中溶存酸素により酸化されたか、試験後の洗浄などの工程で大気により酸化されたかであるが、後者であれば摩擦面が優先的に酸化される理由とはならないため、摩擦下に酸化が進んだと考えられる。また、酸化層の組成については、それぞれの母材の組成を反映したものとなっており、C/S材やS/S材ではFe系酸化物となっており、H/A材やNi/A材ではそれぞれの合金元素量に応じてCr系酸化物、Ni系酸化物(水酸化物)が含まれる。

3.3 ラマン分光法の検討

炭素鋼(C/S)についてラマン分光法でトライボフィルムが解析できるか、まずは *ex situ* で検討した。200°C、20分間の条件で摩擦試験をしたC/S材表面のラマンスペクトルを図9¹⁸⁾ に示した。表面は摩擦試験後にアセトン洗浄を行った。図9(a)の摩耗痕上では339, 373 cm^{-1} に二硫化鉄(FeS_2)のピークが見られ、図4, 6のXPSの分析結果と一致した。また図9(a)において1300~1600 cm^{-1} 付近に二つのブロードなピークが見られた。これらはグラファイト構造に起因するD, Gバンドであることが判明した。すなわちポリサルファイドは FeS_2 トライボフィルムを形成するときにS-S結合が解離し、さらに炭化水素基が分解してD, Gバンドの由来となる構造を形成したものと考えられる。

XPSにおいても図7に示されているようにCl_sピークにより表層の有機物を捉えることは可能であるが、その構造の特定までは困難である。ラマン分光法を使用することで硫化物以外の成分についても検出できたことは大きな発見であった。摩耗痕内でトライボフィルムが剥離したように

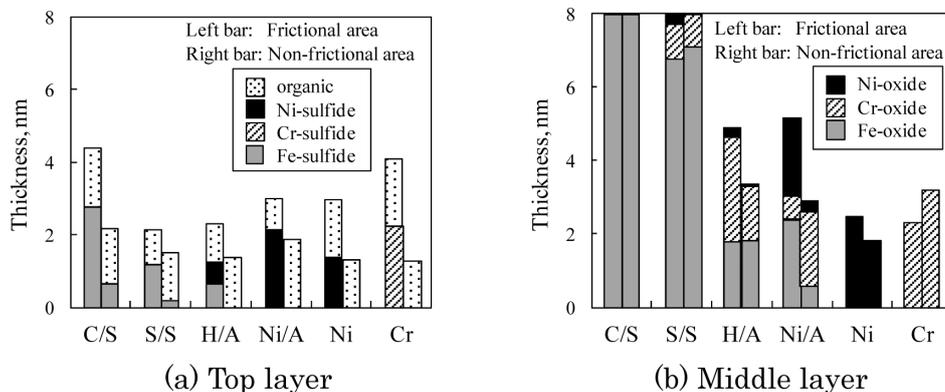


図8 3層モデルによる摩擦面および非摩擦面の定量解析結果¹⁶⁾

Film thickness and its compositions of the surface layers on the frictional and the non-frictional area after the tribotesting

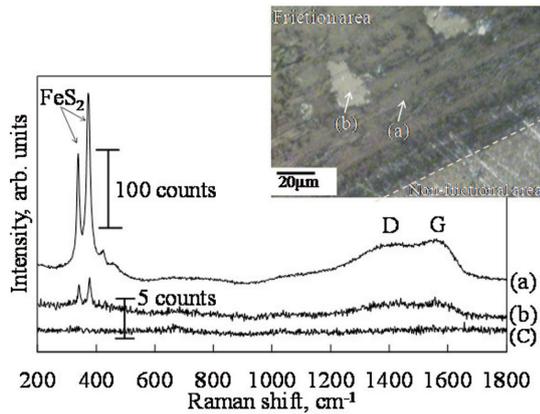


図9 アセトン洗浄後の摩擦面のラマンスペクトル (a) トライボフィルム上, (b) トライボフィルムが剥離した領域, (c) 摩擦試験前の鏡面研磨された表面¹⁸⁾

Raman spectra on friction track cleaned with acetone (a) On tribofilm, (b) On flaked area and (c) On polished

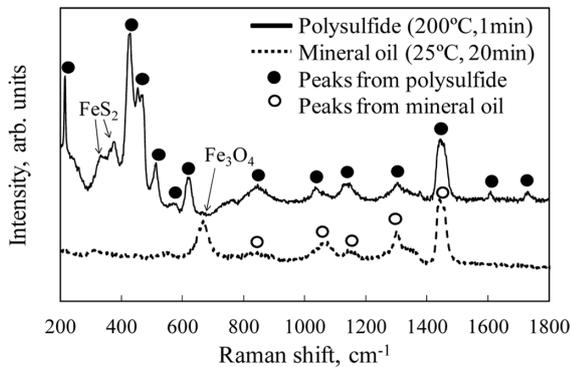


図10 試験油が付着した状態での鋼表面のラマンスペクトル ポリサルファイド (200°C, 1分), 鉱物油 (25°C, 20分)¹⁸⁾

Raman spectra on friction track covered with lubricant Polysulfide, 1 min at 200°C and mineral oil, 20 min at 25°C

見える図9 (b) でも FeS_2 のピークが検出されたが、その強度は図9 (a) の $1/20$ 以下であった。200°C ではトライボフィルムの成長が進み、厚くなることで剥離しやすくなったものと考えられる。比較のため摩擦試験前の鏡面研磨された表面のスペクトルを図9 (c) に示した。660 cm^{-1} 付近に酸化鉄の Fe_3O_4 と考えられるピークがわずかに確認できるのみであった。

次にその場観察に向けて試料油が付着した状態で摩擦痕上を測定した結果を図10¹⁸⁾ に示した。ポリサルファイドを用いて200°C で1分間摩擦試験をした場合、ポリサルファイド由来のピークが200~1800 cm^{-1} の範囲で多数確認された。しかし同時に FeS_2 のピークもポリサルファイドのピークに隠れることなく確認することができた。また鉱物油を用いて室温 (25°C) で20分間の摩擦試験をした場合は、やはり鉱物油のピークが複数確認されたが、 Fe_3O_4 のピークも明確に確認することができた。酸素原子を含まない鉱物油中でも摩擦痕上に Fe_3O_4 が形成していることから、摩擦によって大気中の酸素が油中に取り込まれたか、鉱物油中の溶存酸素によって鋼材表面と反応したものと考えられ

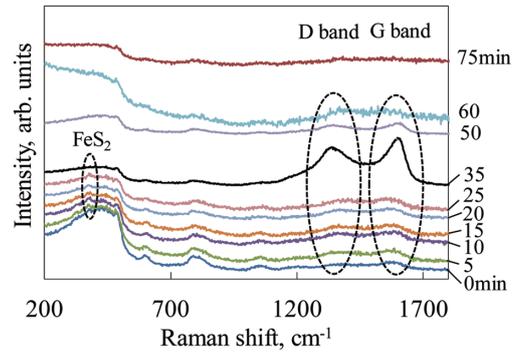


図11 その場観察による潤滑状態から焼付きに至る過程のラマンスペクトル変化^{19, 20)}

Raman spectra of the frictional interfaces from lubrication to scuffing using the in situ Raman tribometer

る。このようにラマン分光法では試料油を通してトライボフィルム FeS_2 や Fe_3O_4 の同定が可能であった。

一方で摩擦条件 (温度, 時間) によっては変質した試料油のバックグラウンドに隠れてしまい、ピークが検出できない場合もあった¹⁹⁾。同様に潤滑油とトライボフィルムのピークが重なる場合にも適用できないという問題があったことも判明した。

3.4 ラマン分光法によるトライボフィルムのその場観察

図10のように潤滑油を通して、その下にあるトライボフィルムや酸化鉄の構造を捉えることが可能と判明した。そこで実際に図2の装置を作成し、摩擦界面のその場観察を行った。図11^{19, 20)} に潤滑状態から油が枯渇し焼付きに至る過程をその場観察した結果を示した。150°C で摩擦試験を行ったが、実験初期 (0~25分) では摩擦界面に FeS_2 トライボフィルムが形成していることを捉えることができた。その後、D, Gバンドが強く検出され (35分)、最終的に焼付きに至ることが確認された^{19, 20)}。焼付きが起こる直前には潤滑油はほぼ枯渇しているものの、トライボフィルム自体の潤滑効果により焼付きが抑えられている状態が存在することが分かった¹⁵⁾。

4. 結 言

各種合金鋼上で形成されたトライボフィルムをXPSで解析することによって、構造や膜厚が異なることが判明した。またラマン分光法を用いて油中環境下でトライボフィルムのその場観察することによりダイナミックなトライボフィルムの構造変化を捉えることが可能であることが分かった。

表面分析に万能な手法はなく、トライボフィルムの解析には各種手法を組み合わせる総合的に判断する必要がある。さらに既存の手法だけでは摩擦界面の現象を捉えきれず、トライボロジーに特化した分析手法が必要である。多くの大学や研究機関では、目的に応じてそれぞれ独自性の高い摩擦試験機や、分析手法を開発しながら研究を行って

いる。本研究も解析手法を高めながら、より良い鉄鋼表面機能の発現を目指している。

参考文献

- 1) Davey, W., Edwards, E. D.: Wear. 1 (4), 291 (1958)
- 2) 森誠之, 堀恭平, 玉井康勝: 潤滑. 27 (2), 505 (1982)
- 3) Toyoguchi, M., Takai, Y.: Bull. ASLE Transactions. 5 (1), 57 (1962)
- 4) Bird, R. J., Galvin, G. D.: Wear. 37 (1), 143 (1976)
- 5) Tomura, M., Hironaka, S., Sakurai, T.: Wear. 41 (1), 117 (1977)
- 6) Petrushina, I. M., Christensen, E., Bergqvist, R. S., Møller, P. B., Bjerrum, N. J., Høj, J., Kann, G., Chorkendorff, I.: Wear. 246, 1-2, 98 (2000)
- 7) Cao, L., Sun, Y. M., Zheng, L. Q.: Wear. 140 (2), 345 (1990)
- 8) 崔竣豪, 石井啓資, 加藤孝久, 川口雅弘: トライボロジスト. 58 (8), 596 (2013)
- 9) 久保朋生, 七尾英孝, 南一郎, 森誠之, 市橋俊彦: トライボロジスト. 51 (11), 819 (2006)
- 10) 内館道正, 岩渕明, 劉海波, 清水友治: トライボロジスト. 49 (2), 181 (2004)
- 11) Piras, F. M., Rossi, A., Spencer, N. D.: Tribology Letters. 15 (3), 181 (2003)
- 12) 市橋俊彦, 工藤貢, 森誠之: トライボロジスト. 58 (8), 581 (2013)
- 13) Muratore, C., Bultman, J. E., Aouadi, S. M., Voevodin, A. A.: Wear. 270, 140 (2011)
- 14) Asami, K., Hashimoto, K., Shimodaira, S.: Corros. Sci. 17 (9), 713 (1977)
- 15) 宮島慎, 來村和潔, 松本圭司: トライボロジー会議予稿集. 盛岡, 2014-11, E28
- 16) 松本圭司, 宮島慎, 來村和潔: トライボロジスト. 59 (10), 636 (2014)
- 17) Elsener, B., Rossi, A.: Material Science Forum. 192, 225 (1995)
- 18) 宮島慎, 來村和潔, 松本圭司: トライボロジスト. 59 (11), 724 (2014)
- 19) 宮島慎, 來村和潔, 松本圭司: トライボロジー会議予稿集. 東京, 2014-5, C22
- 20) 宮島慎, 來村和潔, 松本圭司: 自動車技術. 69 (10), 87 (2015)



宮島 慎 Makoto MIYAJIMA
先端技術研究所 基盤メタラジー研究部
主任研究員
兵庫県尼崎市扶桑町1-8 〒660-0891



松本圭司 Keishi MATSUMOTO
先端技術研究所 基盤メタラジー研究部
主幹研究員 Ph.D



來村和潔 Kazuyuki KITAMURA
先端技術研究所 基盤メタラジー研究部
主幹研究員