

水素ガス環境における DLC コーティングのトライボケミカル反応のその場観察

In-situ Analysis of the Tribochemical Reaction of DLC in Hydrogen Gas Atmosphere

デンソー（正）*日比野 秀徳 デンソー（正）吉田 和仁 デンソー（非）野須 敬弘

九大（正）田中 宏昌 九大（正）杉村 丈一

Hidenori Hibino*, Kazuhito Yoshida*, Takahiro Nozu*, Hiroyoshi Tanaka**, Joichi Sugimura**

*DENSO CORPORATION, **Kyushu University

1. 緒言

DLC(Diamond-Like Carbon) は、低摩擦係数・高耐摩耗性という特徴を有することから、しゅう動部品向けコーティングとして需要が拡大している。水素雰囲気下におけるステンレス鋼材とのしゅう動において、DLC は、ステンレス鋼材表面に DLC とは異なる構造の移着膜を形成し、極めて低い摩擦係数 ($\mu = 0.02$ 程度) を示すことが知られている^{1,2)}。しかしながら、その低摩擦発現プロセスは未だ十分には明らかとなっていない。そこで、本研究では、摩擦機構と炭素由来の化学構造解析得意とするラマン分析装置を組み合わせた「摩擦界面その場観察装置」を構築し、水素雰囲気下のしゅう動を伴う DLC の構造変化のリアルタイム観察を可能とし、経時的な摩擦係数と DLC の構造変化に関する知見を得た。

2. 摩擦界面その場観察装置の構築

本研究で構築した摩擦界面その場観察装置の概略図を Fig. 1 に示す。摩擦中の DLC の構造変化を解析する手法としてラマン分光法を選定し、しゅう動機構として雰囲気制御型ローラ・オン・ディスク機構を採用した。ディスク材はレーザ光(532nm)が透過可能なサファイアを用いており、サファイア下面からディスクとローラの接触部（摩擦界面）にレーザ光を照射することによって、しゅう動中の摩擦界面のラマンスペクトルを得ることができる。また、雰囲気制御室にはガス導入用の入口と出口を有しており、試験中に自由にガス種を変えることが可能である。

摩擦試験は、すべり速度 100 mm/s、垂直荷重 30 N、室温で行った。雰囲気ガスとして 3% H₂/Ar 混合ガスと高純度 Ar を用いた。ローラ試験片には鏡面仕上げを施した半径 15 mm、厚み 6 mm (クラウニング処理: R15mm) の SUS 系材料に水素含有 DLC (a-C:H) をコーティングしたもの用いた。

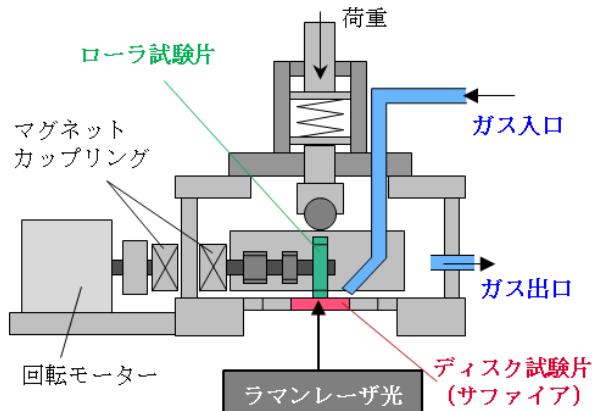


Fig. 1 摩擦界面その場観察装置の概略図

3. 結果と考察

Fig. 2 に 3% H₂/Ar 混合雰囲気下にて 150 分間試験したときの摩擦係数とラマンスペクトルの経時変化の結果を示す。摩擦係数が 0.1 以上ある試験初期 (15 分以下) に得られるラマンスペクトルは、DLC と類似していたが、摩擦係数が 0.02 まで低下した試験時間 15 分以降では、得られるラマンスペクトルに変化が現れ、G バンドに帰属するピークトップが高波数にシフトし、D バンドに帰属するピーク強度が増加する変化を捉えることができた。

次に Fig.2 の摩擦係数の低減とラマンスペクトルの変化が水素雰囲気下特有の現象であるかを確認するため、摩擦試験中にガス種の入れ替えを行った。具体的には、試験初期は① 3% H₂/Ar ガスを使用、試験時間 65 分後に② 高純度 Ar ガスに切り替えた。そして 80 分後に再び③ 3% H₂/Ar ガスに切り替え、最後 145 分後に再び④ 高純度 Ar ガスに切り替えた。Fig.3 に摩擦係数とラマンスペクトルの変化を示す。3% H₂/Ar 雰囲気下 (①, ③) では、摩擦係数は安定して低摩擦 ($\mu = 0.02$) を示すのに対し、高純度 Ar 雰囲気下 (②, ④) では摩擦係数は $\mu = 0.1$ 以上の高摩擦かつ不安定な挙動を示した。ラマンスペ

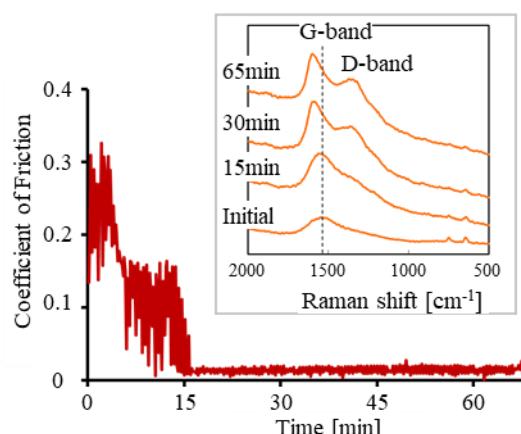


Fig. 2 摩擦係数とラマンスペクトルの時間変化 (3%H₂/Ar 雰囲気下)

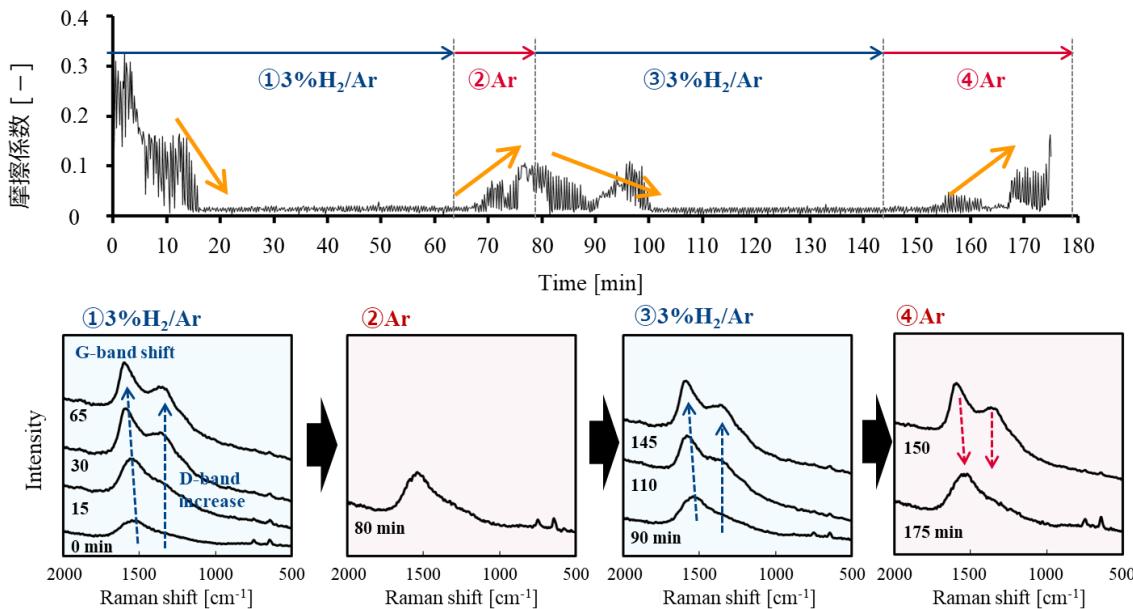


Fig. 3 摩擦係数 (上図) とラマンスペクトル (下図) の試験雰囲気の影響と時間変化

クトルの変化も同様であり、 $3\% \text{H}_2/\text{Ar}$ 雰囲気下 (①, ③) では、Fig.2 と同様に G バンドと D バンドに変化が見られたが、高純度 Ar 雰囲気下 (②, ④) では初期の DLC と同様のラマンスペクトルを示した。以上の結果から、低摩擦係数の発現には DLC の構造変化が必要不可欠であり、この変化は水素雰囲気下特有かつ可逆性を有する現象であることが確認された。

Fig.4 に各雰囲気下における摩擦係数と DLC の構造変化の関係を示す。構造変化の度合いを示すパラメータとしてラマンスペクトルの G バンドのピークトップの波数を用いた。その結果、 $3\% \text{H}_2/\text{Ar}$ 雰囲気下では、G ピークの位置は試験開始から徐々に増加し、やがて一定の値に安定した。その変化は試験開始 120 分頃に、DLC の構造変化が完了した事を示唆している。一方、摩擦係数の低減は試験時間 30 分で完了しており、構造変化と摩擦低減が完了するタイミングが同じではないことが明らかとなった。この違いの要因についてはさらに探求する必要がある。また、高純度 Ar 雰囲気下では摩擦係数、G ピークの位置共に変化が見られず、DLC の構造変化が確認されなかった。

4. 結論

- ・摩擦界面その場観察装置を構築し、水素雰囲気下のしうう動に伴う摩擦係数と DLC の構造変化をリアルタイムに解析することを可能とした。
- ・低摩擦係数の発現には、DLC の構造変化が必要不可欠であり、この変化は水素雰囲気下特有かつ可逆性を有する事が明らかになった。
- ・DLC の構造変化と摩擦係数の低下が完了するタイミングが同じではないことをリアルタイム観察から明らかにした。

文献

- [1] 田中・和泉・杉村：水素ガス雰囲気における DLC 膜の摩擦摩耗、トライボロジスト, 52, 10 (2009), 701.
- [2] Y. Hayashi, S. Shimizu, H. Asai, Y. Asada, K. Sasaki, N. Inayoshi, H. Tanaka, J. Sugimura, “In situ observation of friction induced structural change”, 46th Leeds-Lyon Symposium on Tribology.

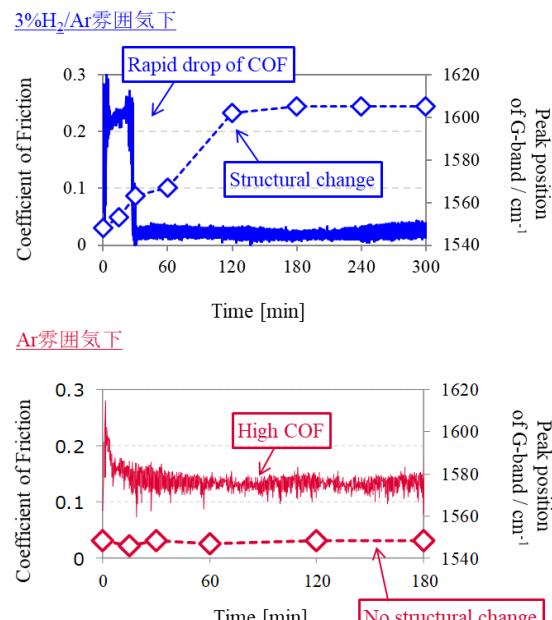


Fig. 4 摩擦係数と DLC 構造変化の関係
(上図: $3\% \text{H}_2/\text{Ar}$ 雰囲気下, 下図: Ar 雰囲気下)