

重水素をトレーサーとする TOF-SIMS による摩擦面構造の観察

TOF-SIMS analysis of tribological surface structures using deuterium as a tracer

岩手大・工（正）*七尾 英孝 一関高専（正）滝渡 幸治 協同油脂（正）小森谷 智延
TS ラボ（名誉）森 誠之

Hidetaka Nanao*, Koji Takiwatari**, Tomonobu Komoriya***, Shigeyuki Mori****

*Iwate University, **National Institute of Technology, Ichinoseki College, ***KYODO YUSHI Co., Ltd., ****TS Laboratory

1. 緒言

境界潤滑特性は境界膜の化学構造に強く依存しており、各種の分析法を用いて境界膜の構造解析が行われている。一方、摩耗や焼付き、はく離などでは、繰り返し接触による材料の構造変化がトライボロジー特性に関わっている。そこで、潤滑による材料の構造変化を捉える試みが行われている。例えば、放射光を用いた研究では焼付き過程における鋼の構造変化その場観察が行われている¹⁾。一方、白層はく離では、鋼中に溶解する水素が材料の強度低下に関わるとされている。しかし、潤滑試験中の鋼中水素のダイナミックな動きを捉えるのは容易でない。そこで、我々は重水素をトレーサーとして TOF-SIMS を用いた鋼中の高感度化学分析を行ってきた²⁾。ここでは鋼中に溶解する重水素の動きを捉え、白層はく離との関係を明らかにすることを目的とした。その結果、雰囲気の重水素が鋼中に溶解し内部に対して濃度勾配を作ること、マイクロクラック周辺に重水素が濃縮することを見出すことができた。

2. 実験

2.1 試料調製

雰囲気制御可能な転がり四球試験機 (Fig. 1) を用いて TOF-SIMS 分析用試料を準備した。試験機に 4 つの鋼球 (SUJ2 製、上部球直径 : 15.9 mm、下部球直径 : 15.0 mm) を設置し潤滑油を供給した後、容器を真空排気して空気を除き、重水素（または水素）ガスを流しながら転がり四球試験を行った。重水素（または水素）の漏れ防止のため、ガス圧は大気圧よりわずかに減圧とした。また、重水素（または水素）の流量は 10 mL/min を基本とした。転がり四球試験の条件は、潤滑油としてポリ α オレフィン (PAO400、動粘度 394 mm²/s @40°C)、荷重 2.45 × 10³ N（最大接触面圧 : 5.6 GPa）、回転速度 1,500 rpm (λ 値 ≥ 3) とした。

2.2 試料調製

転がり四球試験後の上部球（以下鋼球）を転走面を含むように切断して半球としたものを試料とし、その切断面を TOF-SIMS で分析した。切断面の光学顕微鏡写真を Fig. 2（表面起点はく離）に示した。分析位置は、未はく離面 (M) とはく離面 (N) 領域とした。約 7 nm エッチングして表面汚染を除去した後、表面の 50 μ m × 50 μ m の領域を分析位置とした。転走面あるいははく離面からの深さ方向分析をするために、この観察位置を深さ方向に 50 μ m 間隔でずらし 6箇所、転走面（はく離面）から 300 μ m まで分析した (Fig. 3)。TOF-SIMS の分析条件は以下の通りである。一次イオン Bi⁺（加速電圧 : 30 kV）を試料面に照射し、二次イオン（ポジティブおよびネガティブ）のスペクトルを得るとともに、注目する二次イオン強度の二次元分布を取得し、ケミカルイメージとした。

3. 結果と考察

重水素ガス流量を 10 mL/min 未満とし、表面起点はく離した鋼球の未は

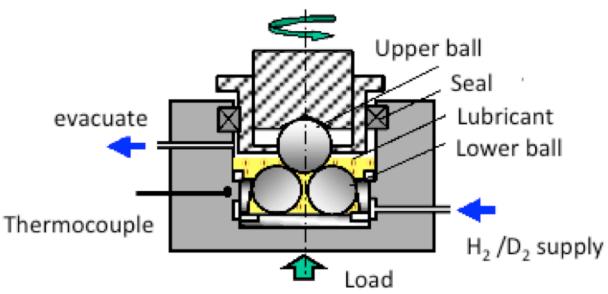


Fig. 1 Four-ball rolling tester in H₂ or D₂ gas flow

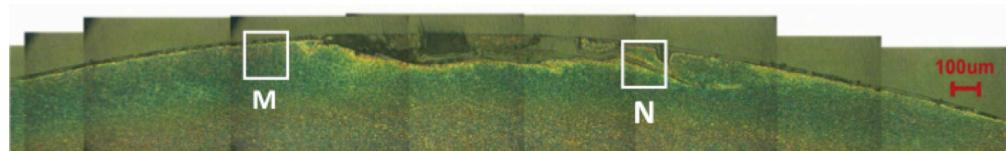


Fig. 2 Micrograph of the cross-section and analyzed positions M and N

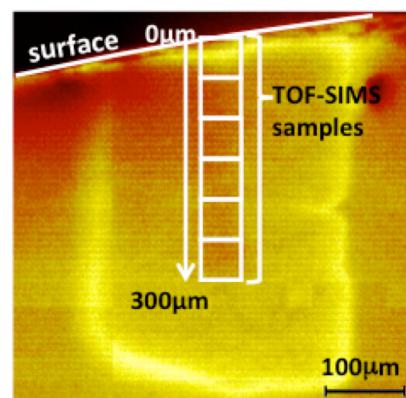


Fig. 3 TOF-SIMS analyzed area

く離部 (Fig. 2, M) およびはく離部 (Fig. 2, N) それぞれにおいて、重水素および水素のイオン強度比 $I(D^-)/I(H^-)$ を TOF-SIMS スペクトルから求めた。未はく離面およびはく離面のいずれも、 $I(D^-)/I(H^-)$ が 2~4 度で、天然存在比 (N.A.) の数倍の重水素濃度であった (Fig. 4)。一方、内部起点はく離鋼球について、重水素の影響を受けた程度を示すパラメータとして $R(D/H)$ を用い検討した。 $R(D/H)$ は式(1)より求めた。

$$R(D/H) = \frac{I(D^-)/I(H^-)}{N.A.} \quad (1)$$

内部起点はく離鋼球の未はく離面 (X) とはく離面 (Y) を Fig. 5 に示した。 $R(D/H)$ は未はく離面 (X) で最大で 100 を超え、はく離面 (Y) でも 80 を超えていた。また、鋼球の中心に向かうに伴い $R(D/H)$ は徐々に減少し、鋼球表面から重水素が拡散・侵入したことがわかった。尚、鋼球表面にもっとも近いプロットにおいて値が低いのは、鋼球の汚染物を含むことで $I(D^-)$ が低かったためである。 $R(D/H)$ 最大値に関して、はく離面 (Y) より未はく離面 (X) で高いのは、約 100 μm 深い位置だからである。また、この鋼球試料は、切断後 9 ヶ月後に TOF-SIMS 分析したものであり、内部起点はく離を生じるに十分な重水素が供給されれば、重水素は鋼球内部へ向かい拡散するのみならず、安定な状態で固定されていたことが示唆される。

また、Fig. 8(a)に示したような、内部起点はく離が生じたばかりと見られるマイクロクラック部の TOF-SIMS の D^- イメージからは、マイクロクラックに沿うように重水素の強度が高くなっていることが明らかとなった。この重水素強度の高い部位の $R(D/H)$ は 142 と非常に高い値となっており、この結果も重水素が内部起点はく離に関与することを示している。

4. 結言

重水素雰囲気で転がり四球試験を行い、内部はく離した鋼球の断面を TOF-SIMS で分析したところ、以下の結果が得られた。

重水素は鋼中に吸収され、鋼内部を拡散することにより濃度勾配を形成した。重水素のケミカルイメージにより、マイクロクラック周辺に重水素が観察された。以上の結果より、雰囲気の重水素が鋼中に拡散し、白層はく離を促進したものと考えられる。以上、TOF-SIMS とトレーサー法を組み合わせることにより、トライボロジー材料内の化学成分変化を高感度で追跡することができた。

文献

- 八木: 各種その場観察方法による焼付き過程の理解、トライボロジスト, 64, 5 (2019) 294.
- 七尾・岡田・福島・相田・森: 潤滑試験中の軸受鋼への重水素侵入の TOF-SIMS による分析、トライボロジスト, 62, 5 (2017) 355.

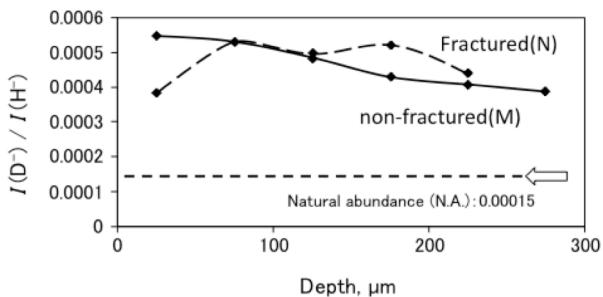


Fig. 4 D/H intensity ratio at the rolling contact surface after surface initiated fracture



Fig. 5 Micrograph of the cross-section and analyzed positions X and Y

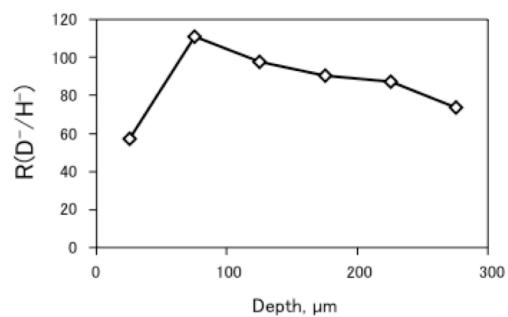


Fig. 6 Depth profile of $R(D^-/H^-)$ at non-fractured position X in Fig. 5

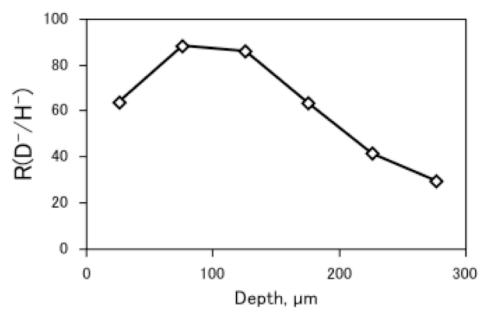


Fig. 7 Depth profile of $R(D^-/H^-)$ at fractured position Y in Fig. 5

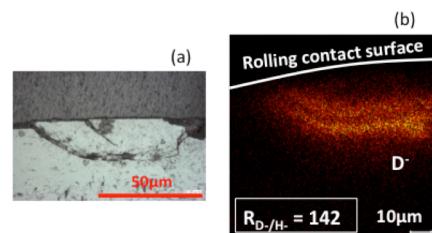


Fig. 8 Optical micrograph (a) and chemical image (b) of D^- around the micro-crack area