

放射光 XRD 分析による境界潤滑膜のその場観察

In-situ observation of boundary lubrication films by synchrotron XRD analysis

九州大（学）*松本 律 九州大（正）八木 和行

Ritsu Matsumoto*, Kazuyuki Yagi*

*Kyushu University

1. はじめに

輸送機器用内燃機関における省エネルギー化の取り組みとして、エンジン内の摩擦損失低減のために、潤滑油の低粘度化が行われている。しかし潤滑油の低粘度化に伴い境界潤滑領域が拡大し、摩擦面において表面間直接接触発生頻度の増加により、過度な摩耗や焼付き等の表面損傷が発生する可能性が高まる。そこで潤滑油に添加剤を導入し、摩擦面を形成する金属表面との化学反応により境界潤滑膜を形成することで、境界潤滑下での表面損傷を防止している。境界潤滑膜は単分子あるいは数分子程の厚さで絶えず機械的、熱的に攪拌されるため、高い接触圧力や表面温度の上昇により剥離し、潤滑能力を失う危険性がある。本研究では、先述のことから境界潤滑膜の形成・破壊機構を明らかにすることを目的とし、炭素鋼とステンレス鋼を用いて放射光その場 XRD を用いた実験を行い、結果を比較した。

2. 実験方法

ピンオンリング型摩擦試験機にて、回転するサファイアリングと 12.7 mm の曲率のついた鋼製ピンを接触させ実験を行った。実験装置については既報の研究で用いたものと同様である。潤滑油は硫黄系極圧添加剤を、鋼製ピンは炭素鋼 S45C 製とオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 製の 2 種類を用いた。放射光その場 XRD により摩擦試験中の摩擦面表層の結晶構造を経時的に分析した。回折像を撮影する際の露光時間は 6 秒とした。さらに接触点上方より顕微鏡と可視光と近赤外光を検出可能な CCD 素子を独立に有するカメラを用いて接触点付近のようすを撮影し、接触面における潤滑油や境界潤滑膜の挙動を観察した。また、ピン先端より 1 mm 下に開けた穴に熱電対を挿入し、温度を測定した。運転条件についてはすべて荷重 300 N、すべり速度 2 m/s とし、ヒーターチャンバーによりピン先端の初期温度を 80°C とした。潤滑油は実験前にリング表面全体を綿棒で濡らして供給した。

3. 結果と考察

3.1 摩擦試験結果・考察

Figure 1 に S45C 製ピンの場合の摩擦係数と熱電対温度の測定結果を、Figure 2 に接触点付近の可視光画像を示す。測定開始から 10 秒後、荷重増加中に摩擦係数は一度 0.41 まで上昇した後、すぐに 0.1 付近まで低下した。熱電対温度も摩擦係数と同期して 180 °C まで急速に上昇した後、すぐに 150 °C まで低下した。この間に、Fig. 2 (a) のように摩擦面は点接触状態から急拡大した。その後測定開始から 11 秒後から 20 秒後にかけて、摩擦係数は 0.1 から 0.2 まで上昇した。熱電対温度も摩擦係数と同期して 220 °C まで上昇した。この間に Fig. 2 (a), (b) のように摩擦面内のいたる所で白色部分が観察された。測定開始から 20 秒後から 115 秒後にかけて、摩擦係数は 0.16 付近で安定した値を取った。熱電対温度は 220 °C から 290 °C まで緩やかに上昇した。この間に、摩擦面では Fig 2 (c) のように全体的に黒い境界潤滑膜が生成された。測定開始から 115 秒後から 125 秒後にかけて、摩擦係数は 0.32 まで上昇した。熱電対温度も摩擦係数と同期して 410 °C まで上昇した。この間に摩擦面全体

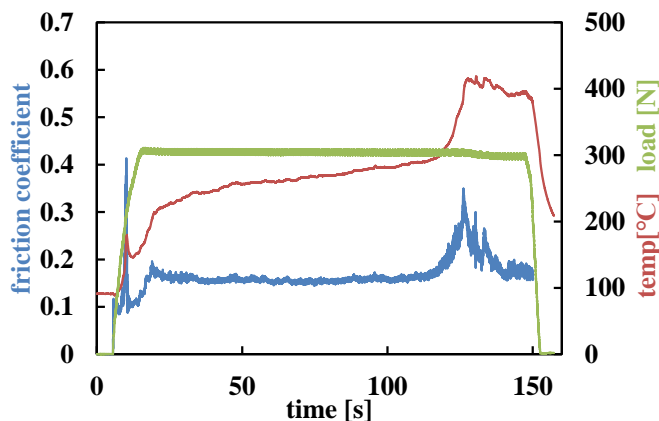


Fig.1 Variations in friction coefficient and temperature for S45C pin

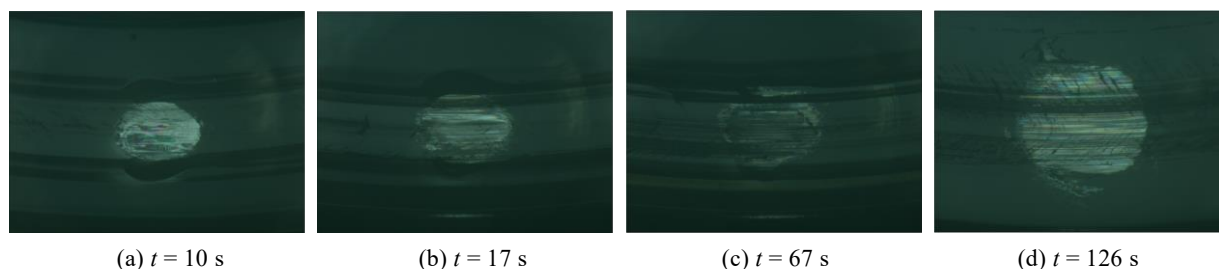


Fig.2 In situ observation of contact area for S45C pin

で境界潤滑膜が除去され、直接接触の頻度が増加した。測定開始から 126 秒後に摩擦係数が 0.35 まで上昇するとともに Fig. 2 (d) のように摩擦面がさらに拡大した。これにより面圧が低下し、測定開始から 127 秒後から 140 秒後にかけて摩擦係数が 0.2 付近まで低下した。測定開始から 145 秒後に実験を終了した。

Figure 3 に SUS304 製ピンの場合の摩擦係数と熱電対温度の測定結果を、Fig. 4 に接触点付近の可視光画像を示す。この実験では熱電対と埋込穴との間を埋めるペーストの量が不十分であったため、測定結果の信頼性に問題がある。測定開始から 9 秒後と 10 秒後に摩擦係数がそれぞれ 0.25、0.3 付近まで瞬間的に上昇した。この間に摩擦面は Fig. 4 (a) のように点接触状態から急拡大した。測定開始から 10 秒後から 40 秒後までは摩擦係数が 0.13 から 0.25 の間で不安定な挙動を示しつつ上昇傾向にあった。この間に摩擦面内のいた

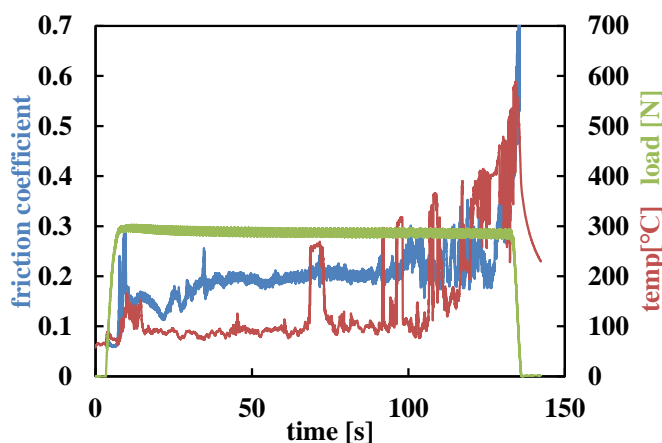


Fig.3 Variations in friction coefficient and temperature for SUS304 pin

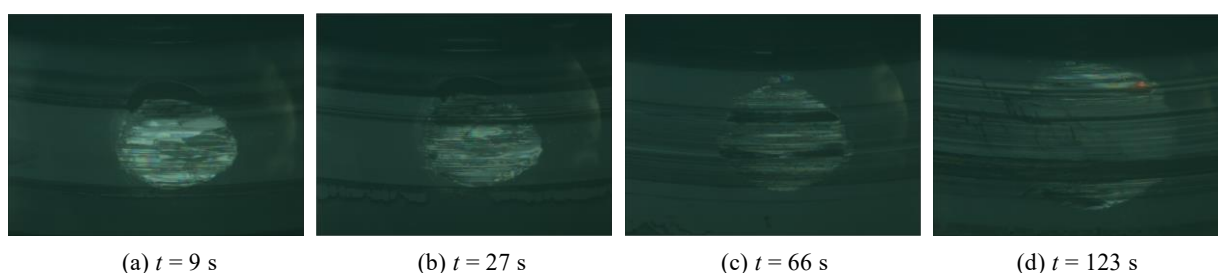


Fig. 4 In situ observation of contact area for SUS304 pin

る所で白色部が観察された。測定開始から 40 秒後から 90 秒後までは摩擦係数が 0.21 付近で安定した値を取った。この間に摩擦面では Fig. 4 (c) のように部分的に黒い境界潤滑膜が生成された。測定開始から 90 秒後以降は摩擦係数が大きく変動しながら 0.4 付近まで上昇した。この間に摩擦面では Fig. 4 (d) のように境界潤滑膜が除去され、直接接触の増加とともに一部で発火するようすが見られた。測定開始から 130 秒付近で激しい焼付きが発生し、実験を終了した。SUS304 製ピンの場合の測定温度の信頼性は劣るものの、Fig.1 と Fig. 3 を比較すると、SUS304 製ピンの方が高い温度上昇を示していたが、これは SUS304 が S45C と比較し熱伝導率が低いためと考えられる。

3.2 放射光その場 XRD 結果・考察

S45C 製ピンの場合の二次元回折像を一次元化したスペクトルを Fig. 5 に、これを低角側に拡大したものを Fig. 6 に示す。鋼組織由来のピークは、マルテンサイト組織 α' -Fe(110) が回折角度 11.7° 、 α' -Fe(200) が 16.6° 、 α' -Fe(211) が 20.3° 、 α' -Fe(220) が 23.5° 、 α' -Fe(310) が 26.3° 、 α' -Fe(222) が 28.9° 、 α' -Fe(321) が 31.3° に検出された。残留オーステナイト γ -Fe(111) は 11.4° 、 γ -Fe(200) は 13.1° 、 γ -Fe(220) は 18.6° 、 γ -Fe(311) は 21.8° に、実験初期に検出された。これらのピークは測定開始 72 秒後までに塑性変形によりマルテンサイト変態し、一度減少した。その後測定開始 126 秒以降に再びオーステナイトが増加した。この際、 600°C 以上の発熱を検知できる近赤外光画像で発光が見られたため、変態点温度を超える発熱が原因と考えられる。球状セメンタイトは 9.9° 、 10.5° 、 11.0° 、 11.9° 、 12.7° 、 13.4° に、測定開始 126 秒以降検出された。直接接合が生じた箇所において、発熱によりマルテンサイトがオーステナイトへ変態した後、徐々に冷却されフェライトとセメンタイトが析出したと考えられる。Fe 酸化物として、 Fe_2O_3 が 9.5° 、 10.8° 、 12.9° 、 14.1° 、 14.9° 、 15.6° に、 Fe_3O_4 が 8.0° 、 14.1° に検出された。境界潤滑膜として機能する FeS_2 は 7.6° 、 8.8° 、 9.7° 、 12.4° 、 14.5° に、測定開始 24 秒後から 126 秒後にかけて増加し、その後減少した。 FeS は 7.9° に、測定開始 96 秒後から 126 秒後にかけて増加し、その後減少した。これは時間経過とともに接触部の温度が上昇し、化学反応性が高まったためと考えられる。また時間経過とともにピークが低角側にシフトしたが、これは熱膨張により結晶の格子間隔が広がっ

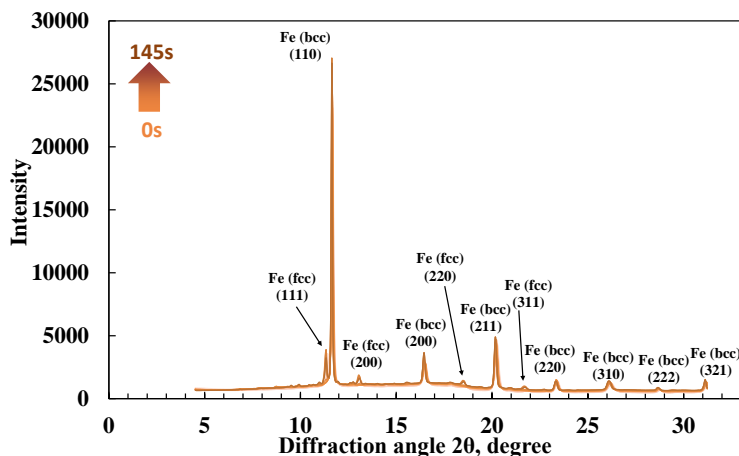


Fig.5 XRD spectra during the sliding test for S45C pin

たためだと考えられる。

SUS304 製ピンを用いて行った摩擦試験中に得られた二次元回折パターンを一次元化したスペクトルを Fig. 7 に、低角側領域を拡大したものを Fig. 8 に示す。鋼組織由来のピークは、オーステナイト組織 γ -Fe(111)が回折角度 11.4° 、 γ -Fe(200)が 13.1° 、 γ -Fe(220)が 18.6° 、 γ -Fe(311)が 21.8° 、 γ -Fe(222)が 22.8° 、 γ -Fe(400)が 26.4° 、 γ -Fe(331)が 28.8° 、 γ -Fe(420)が 29.6° に検出された。加工誘起マルテンサイトまたは Cr 偏在箇所付近に析出したフェライトが 11.7° 、 16.6° に試験初期に検出された。試験開始後すぐに発熱によりオーステナイトへ変態し、減少するようすが見られた。Fe 酸化物として、 Fe_2O_3 が 8.8° 、 10.8° 、 12.9° 、 14.1° 、 15.6° に、 Fe_3O_4 が 7.9° 、 9.7° に検出された。ステンレス鋼は表面に Cr_2O_3 膜を形成するが、発熱により Cr が C と結合したことで Cr_2O_3 膜が局所的に形成されづらくなり、Fe 酸化物が検出された²⁾と考えられる。球状セメンタイトは 9.7° 、 10.0° 、 11.9° 、 12.7° 、 15.1° に測定開始から 90 秒以降検出された。境界潤滑膜として機能する FeS_2 は 8.7° に、 FeS は 7.9° に、測定開始から 42 秒以降検出されたものの、S45C 製ピンの場合と比較してピークは小さかった。SUS304 は熱伝導率が低く、摩擦面温度が上昇しやすいため化学反応性がより高まったと考えられるが、表面に形成される Cr_2O_3 膜により Fe の供給が制限された³⁾ため、境界潤滑膜が生成されにくかったと考えられる。

4. おわりに

本研究では硫黄系極圧添加剤から形成する境界潤滑膜を対象とし、炭素鋼とステンレス鋼に対し同一条件で各種その場観察を行い、境界潤滑膜の形成・破壊機構を調査・比較した。その結果、以下のことが明らかとなった。

境界潤滑膜は、炭素鋼とステンレス鋼ともに、潤滑油供給量の減少による圧力、温度の上昇により化学反応性が高まることにより増加し、直接接触を防止することで摩擦係数を低減させた。その後圧力、温度に耐えられなくなり除去され、焼き付きが発生した。ステンレス鋼は炭素鋼と比較して検出された境界潤滑膜のピークが小さく、摩擦係数も高かったが、これは表面に形成される Cr_2O_3 膜により Fe の供給が制限されたことによると考えられる。

謝辞

本研究は科学研究費補助金（研究課題 22H00188）の支援の元で行われた。本研究の実験は SPring-8 内のビームライン BL13XU（課題番号 2024A1592）で行われた。

文献

- 1) K. Yagi, T. Izumi, J. Koyamachi, S. Sanda, S. Yamaguchi, M. Tohyama, J. Sugimura: In situ observation of crystal grain orientation during scuffing process of steel surface using synchrotron X-ray diffraction, Tribology Letters, 68 (2020) 115.
- 2) 栗林宗孝, 岡林久喜: オーステナイト系ステンレス鋼の粒界近傍のクロム欠乏について, 日本金属学会誌第 47 巻第 12 号 (1983) 1094–1100.
- 3) 宮島 慎: 硫黄系極圧添加剤から形成するトライボフィルムの構造解析に関する研究, 九州大学博士論文, (2021).

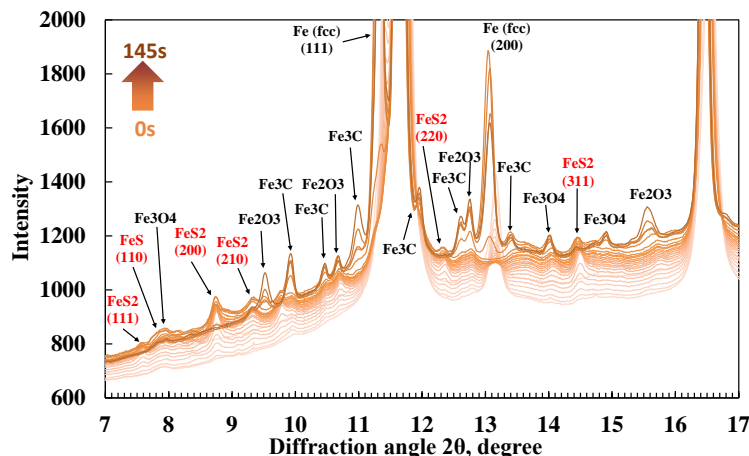


Fig.6 Enlarged view of XRD spectra in low angle regime for S45C pin

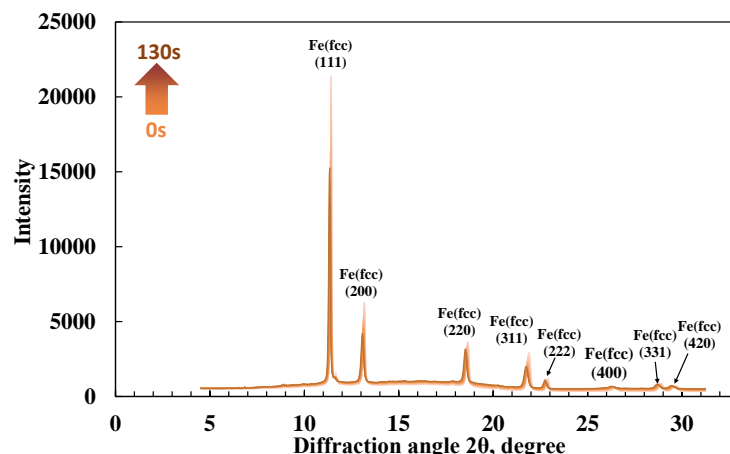


Fig.7 XRD spectra during the sliding test for SUS304 pin

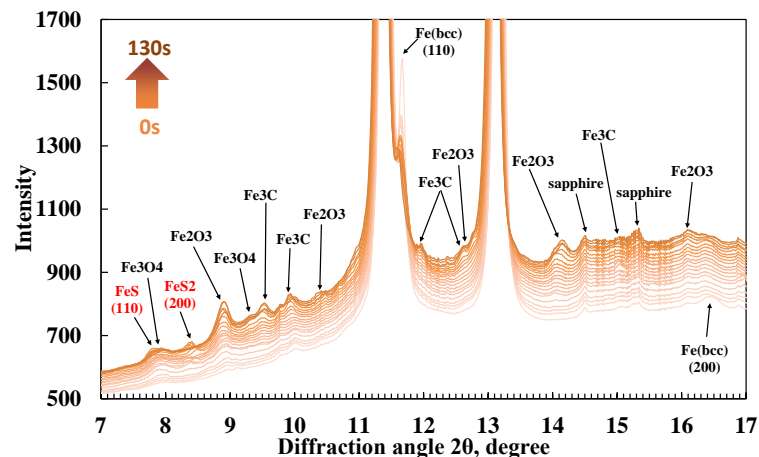


Fig.8 Enlarged view of XRD spectra in low angle regime for SUS304 pin