

水素ガス雰囲気中における純金属のトライボケミカル反応

Tribo-chemical reaction of pure metal in H₂ gas atmosphere

産総研（正）三宅 晃司

Koji Miyake

*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

1. はじめに

様々な環境下で金属を摺動させると、雰囲気ガスと金属表面との間でトライボ化学反応が起こる¹⁾。さらに反応により表面に形成される膜が摩擦特性を支配するはずである。そのため、様々な環境下での摩擦で生じる現象は、これまで多くの研究テーマとなっているが、そこで重要なのが、トライボ化学反応のメカニズムを明らかにすることである。

化石燃料に代わる燃料として水素が注目されている。水素エネルギーを燃料とする電池を利用する場合、機械システムや機械要素は水素環境下で動作する必要がある。多くの場合、機械システムや機械要素は、潤滑油による汚染が燃料電池の動作に深刻な問題を引き起こすため、無潤滑で動作しなければならない。このような状況におけるトライボロジーの重要な課題は、無潤滑でこれらの要素の信頼性を維持し、長寿命を確保することである。したがって、雰囲気中の気体と材料との間で起こるトライボ化学反応を解明することが必要になる。本講演では、X線光電子分光法(XPS)と摩擦試験装置を組み合わせて(Fig. 1)^{2,3)}、摩擦によって誘起される大気ガスと純金属の間で起こるトライボ化学反応のメカニズムを解析した結果について概説する。

2. 実験

純金属として、異なる電子配置に由来する異なる化学反応性を持つ銅(Cu)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)を用いた。Cu、Ni、Feの摩擦試験は、真空中、アルゴン(Ar)中、水素(H₂)中、大気中で行った。摩擦試験装置のベースプレッシャーは約 2×10^{-6} Paであり、Ar、H₂、空気中で摩擦試験を行う場合は、それぞれの気体の圧力を約 1×10^5 Paに保った。さらに水素環境におけるNiのトライボ化学反応を解析するため、摩擦試験中に水素ガスの圧力を 10^{-6} Paから 10^{-2} Paまで10Paずつ徐々に増加させた。また、水や酸素などの微量ガスが水素環境下でのNiのトライボケミカル反応に及ぼす影響を確認するため、酸素と水の分圧も変化させた。摩擦試験後、摩耗面をXPSで分析した。摩擦試験装置はピンオンプレート型で、ピンとして、両端を曲率半径3mmに加工した直径3mmの金属棒を使用した。プレートとしては、ピンと同種金属の直径25mmのディスクを使用した。ディスクとピンの両端は、粗さが $0.1\text{ }\mu\text{m}$ (Ra)以下になるように研削・研磨している。往復運動は、荷重を1~2Nに設定し、振幅2mm、周波数0.5Hz、往復速度約2mm/sで行った。真空中、Ar中、水素中、大気中での摩擦試験の後、ディスクは大気に触れることなくXPS分析チャンバーに移動し、摩耗痕部分の分析を行った。

3. 結果及び考察

Cuをしゅう動した結果(Fig. 2(a))では、いずれの環境においても、しゅう動開始後、急激に摩擦係数が上昇しその後一定の値(~ 0.81)で安定した。その中で、大気中の場合に最も摩擦係数が小さくなり、そのほかの環境では、ほぼ同様の値(真空中:1.60、Ar中:1.83、水素中:1.36)に落ちていた。

Feのしゅう動においても(Fig. 2(b))、Cuと同様の蛍光であったが、摩擦係数は、Cuの半分程度であった(大気中:0.33、真空中:0.75、Ar中:0.69、水素中:0.75)。XPS測定の結果、大気中でしゅう動した表面では、酸素のピークが著しく増加していることが分かった。このことは、大気中のしゅう動では、酸化により形成された酸化物が摩擦係数を低減していることを示している。

一方、Niのしゅう動では(Fig. 2(c))、水素中で測定した摩擦係数

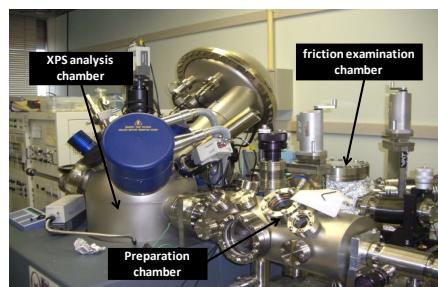


Fig. 1 XPS combined with friction test equipment chamber.

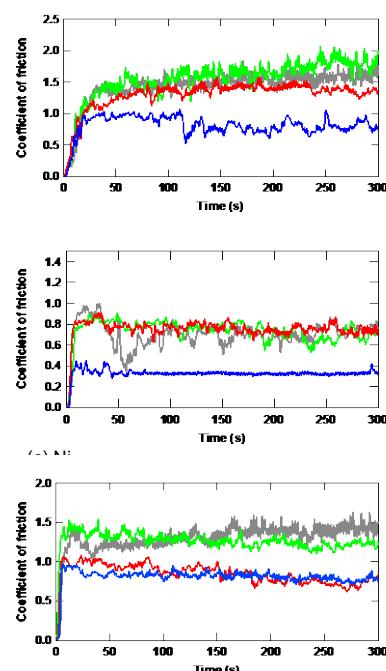


Fig. 2 Coefficient of friction trends of (a) Cu, (b) Fe, and (c) Ni in each conditions.

(0.73) は空气中で測定した摩擦係数 (0.79) と同程度であり、真空中 (1.42) および Ar 中 (1.21) で測定した摩擦係数の約 1/2 だった。この結果は、水素環境下での摩擦試験中にトライボ化学反応が起り、トライボ化学反応により形成された被膜が摩擦係数を低下させたことを示唆している。そこで、水素環境下での Ni のトライボ化学反応機構を解析するために、水素の分圧を変化させて摩擦試験を行った。Fig. 3 は、水素分圧を変化させたときの摩擦係数と水素分圧との関係を示している。水素ガス中での Ni の摩擦は、水素分圧が上昇するとともに摩擦係数が減少する場合 (experiment 1 および 2) と、摩擦係数が増加して減少する場合 (experiment 3) がある。ここで水素中の摩擦のモデルを考える。摩擦により Ni 表面に形成されていた酸化膜が除去され、新生面が現れる。新生面は化学的に活性であるため、雰囲気に存在する気体と反応し、反応膜を形成する。そこで測定された摩擦係数は、表面に存在する反応膜と新生面の割合で決まると仮定する。ここで、反応膜の被覆率を θ 、反応膜および新生面の摩擦係数を μ_{rea} および μ_{NS} 、測定された摩擦係数を μ_{app} とすると、以下の式が成り立つこととなる。

$$\mu_{app} = \theta\mu_{rea} + (1 - \theta)\mu_{NS} = \mu_{NS} - (\mu_{NS} - \mu_{rea})\theta \quad \dots \quad (1)$$

ここで被覆率 θ について考える。新生面と水素分子との反応がラングミュア吸着等温式に従うとすると、 θ は以下の式で表せる。

$$\text{非解離吸着の場合 : } \theta = \frac{Kp}{(1+Kp)} \quad \dots \quad (2)$$

$$\text{解離吸着の場合 : } \theta = \frac{(Kp)^{1/2}}{[1+(Kp)^{1/2}]} \quad \dots \quad (3)$$

ここで、 K は吸着 (k_a) と脱離 (k_d) の速度定数の比 (k_a/k_d)、 p は水素分圧である。式 (2) および式 (3) を式 (1) に代入すると、以下の関係式が導かれる。

$$\text{非解離吸着の場合 : } \mu_{app} = \mu_{NS} - (\mu_{NS} - \mu_{rea}) \frac{Kp}{(1+Kp)} \quad \dots \quad (4)$$

$$\text{解離吸着の場合 : } \mu_{app} = \mu_{NS} - (\mu_{NS} - \mu_{rea}) \frac{(Kp)^{1/2}}{[1+(Kp)^{1/2}]} \quad \dots \quad (5)$$

新生面の摩擦係数を Ni を真空中でしゅう動した際に観察される摩擦係数と仮定すると、 μ_{NS} は 1.42、 μ_{rea} は水素中の摩擦係数で 0.73 となる。水素分圧が上昇するとともに摩擦係数が減少する場合 (experiment 1 および 2) について、式 (4) および (5) を用いて測定結果をフィッティングした結果、水素分子は解離吸着していることが示された。Fig. 3 中の実線と点線は、式 (5) および式 (4) を用いてフィッティングした結果である。また、XPS の結果から、摩擦面での Ni(OH)_2 の形成が摩擦低減に寄与していることが示された。さらに experiment 3 について詳細に解析すると、水素中に含まれる水分量の変化に非常に敏感であることが示された。

4. おわりに

X 線光電子分光法 (XPS) と摩擦試験装置を組み合わせて、摩擦によって誘起される大気ガスと純金属の間で起こるトライボ化学反応のメカニズムを解析した。Cu と Fe を使用した場合、大気中で測定した摩擦係数が最も低く、他の条件で測定した摩擦係数はほぼ同じであった。一方、Ni の場合、水素中で測定した摩擦係数は空气中で測定した摩擦係数と同程度であった。この結果から、水素環境での摩擦試験中にラングミュア吸着等温式に基づくトライボ化学反応モデルを考慮した摩擦モデルを提案し解析したところ、水素に加えて雰囲気中に存在する水も Ni のトライボ化学反応に重要な役割を果たしていることがわかった。

謝辞

本研究は、東京理科大学佐々木信也教授および九州大学杉村丈一教授との共同研究の成果である。

文献

- 1) F.P. Bowden & D. Tabor: The friction and lubrication of solid, Oxford University Press, London, 1950, 145.
- 2) H. Mano, K. Miyake, M. Nakano, A. Korenaga, T. Murakami, S. Sasaki & J. Sugimura: Effects of Residual Gas on Tribochemical Reactions of SUJ2 Steel in Vacuum and in Argon Gas Atmosphere, Tribol. Online, 4, 5 (2009) 103.
- 3) K. Miyake, J. Nishihara, M. Nakano, H. Mano, S. Sasaki & J. Sugimura: Effects of Residual Gases on Tribo-chemical Reaction of Nickel in Hydrogen Gas Atmosphere, Tribol. Online 7, 4, (2012) 225.

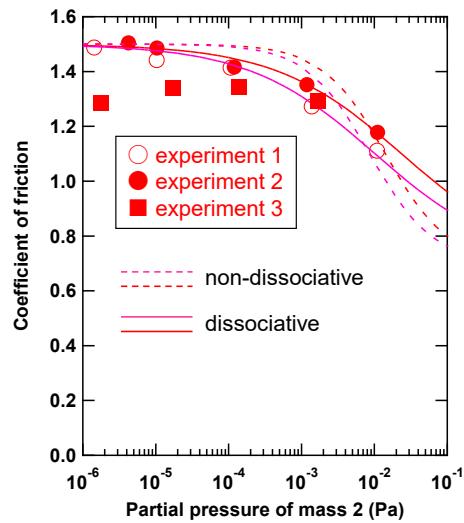


Fig. 3 Relationship between coefficient of friction and partial pressure of H_2 .