

令和 2 年 4 月 27 日現在

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06130

研究課題名（和文）潤滑油分解による鋼への水素侵入挙動の解明およびDLCの水素侵入抑制効果の検討

研究課題名（英文）Study on hydrogen diffusion in steels induced by tribochemical decomposition of lubricants and the depression effect of DLC coatings on hydrogen diffusion

研究代表者

呂 仁国（Lu, Renguo）

関西大学・システム理工学部・准教授

研究者番号：90758210

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,700,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、鋼への水素侵入防止を目標に、DLCコーティングの効果を検討した。安定同位体を利用し、ToF-SIMSを用いて、潤滑油の分解で生成した水素の鋼への侵入過程を可視化したとともに侵入量を定量化した。軸受軌道盤にDLCをコーティングし、摩擦疲労実験を行った結果、水素の侵入量が大幅に減少したことが分かった。DLCの水素侵入抑制効果の有効性が確認できた。DLCは低摩擦熱による潤滑油の熱分解を抑制できたとともに、トライボ化学分解も大幅に抑制したと考えられる。本研究で得られた成果を用い、産業界で課題とされる水素脆化型の早期転動疲労剥離の問題解決が可能となり、燃費向上や省エネルギーにつながる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、トライボ材料選択にフレキシビリティの高い表面改質法を用いて、その水素侵入防止の適用可能性に着目した。その結果、DLCコーティングによる水素侵入を抑制する効果の有効性が明らかになった。従って、材料表面における水素侵入による水素脆化を防止するとともに、十分な低摩擦係数と耐摩耗性を発見するコーティング膜を付与した改質表面技術を確立できた。本研究により、産業界で課題となってきた水素脆化型の早期転動疲労剥離の問題を解決でき、燃費向上や省エネルギーなどに貢献できる。

研究成果の概要（英文）：Bearing failure is often accompanied by hydrogen embrittlement, which was caused by hydrogen diffusion in steel. The aim of this project was to declare the effect of DLC coating on preventing hydrogen diffusion. Deuterated lubricants were used to discriminate between the original hydrogen in steel and the hydrogen generated from lubricant decomposition. After friction tests of thrust bearings, the deuterium distribution on the cross section of the raceway was analyzed using ToF-SIMS. The highest concentration of deuterium was always near the raceway surface, and the concentration decreased gradually as the depth was increased. To protect steels against the ingress of hydrogen, the effect of DLC coating, which has a low diffusion coefficient of hydrogen, was studied. DLC reduced but did not completely prevent the ingress of hydrogen, which resulted from the reduction in the amount of hydrogen generated from the tribochemical and thermal decomposition of lubricants.

研究分野：トライボロジー

キーワード：トライボロジー 水素脆化 軸受 水素侵入 トライボ化学分解 ダイヤモンドライクカーボン

様式 C - 19 , F - 19 - 1 , Z - 19 (共通)

1 . 研究開始当初の背景

近年、自動車の燃費向上を目的とした軽量化等の要求により電装補器部品の小型化・軽量化が図られている。その一方で装置の高出力・高効率化が求められ、機構中の軸受の使用環境が過酷化している。その結果、白色組織変化を伴った水素脆化型の早期転動疲労剥離が問題となっている。水素脆化型の早期転動疲労剥離の原因は、潤滑油から侵入する水素にあると考えられている。そこで、水素脆化を防止する方法として、潤滑油の分解を抑制することと水素侵入を防止すること、との2つが挙げられる。炭化水素油のトライボケミカルな分解によって生成された水素が軸受材料の脆化に関わっていると考え、この分解反応はTCP(リン酸トリクレジル)のようなリン酸エステルや硫化アルキルなどの極圧添加剤で抑制できることを明らかにした。しかし、上記の添加剤はリンや硫黄を含有するため、環境に重い負荷をかける。環境に優しい代替添加剤のトリアジンなども検討したが、潤滑油分解の抑制に効果がほとんど見られなかった。一方、分解しにくい分子構造をもつエーテル潤滑油も開発したが、高価で経済的に実用化困難であった。水素脆化防止のための表面コーティングも提唱された。ダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜は高硬度、低摩擦、高耐摩耗性、化学安定性などの特徴を有していることから、様々の産業で利用されており、特に自動車業界では耐摩耗性や低い摩擦係数と言う特長から多くのエンジン部品で利用されている。DLCは低摩擦・耐摩耗性を持つため、表面活性は鋼より低いと考えられており、潤滑油の分解が減少すると予測できる。さらに、水素バリア材と言われるため、DLCコーティングは水素脆化の防止に役立つことが期待される。

2 . 研究の目的

本研究では、水素侵入の防止を目標に、DLCコーティングの効果を検討する。具体的には、水素の鋼への侵入過程の可視化方法を確認し、水素侵入に及ぼす因子を解明する。同時に、DLCコーティングにおける潤滑油のトライボケミカル分解を解明し、DLCコーティングによる水素侵入の抑制効果の有効性を明らかにする。この研究により、産業界で問題とされてきた水素脆化型の早期転動疲労剥離の問題解決が可能となり、燃費向上や省エネルギーなどへの貢献も期待できる。

3 . 研究の方法

(1)本研究では、軸受鋼の水素と外部から侵入した水素を区別するために、安定同位体を利用し、飛行時間二次イオン質量分析法(ToF-SIMS)を用い、摩擦による潤滑油のトライボケミカル分解で生成した水素の鋼への侵入過程を可視化するとともに侵入量を定量化する。

(2)軸受の軌道盤にDLCをコーティングし、摩擦疲労実験後に水素の侵入量を計測し、侵入抑制効果を検証する。

(3)真空中に設置する摩擦試験機に質量分析計を組み込み、摩擦面での反応によって発生する気体を、質量分析計で成分ごとの圧力変化をモニターすることによって、潤滑油の分解メカニズム、特に水素発生量の定量化への評価が可能である。本装置により、DLC表面における潤滑油のトライボケミカル分解や熱分解などを分析し、侵入抑制効果のメカニズムを検討する。

4 . 研究成果

(1)水素侵入過程の可視化と定量化方法の確立

水素脆化では、そのはく離が発生するが、水素脆化メカニズムの詳細の解明は不十分である。最初の水素集中場所や空孔の生成、延性的な破壊の進行などの可視化が可能であれば、水素脆化のメカニズムが明らかになる。一方、鉄鋼材料中に侵入した水素は拡散水素と非拡散水素に分けられる。前者は弱いトラップ状態であるのに対し、後者は強いトラップ状態である。両者の状態の鋼材料中での分布状況の把握が重要である。そこで、潤滑剤成分に安定同位体である 2H (D)を用いてラベル化し、ToF-SIMSでその存在を確認するトレーサー法を利用した。まず、重水素化潤滑油を用い、Fig.1に示す自作した軸受摩擦試験機で摩擦疲労実験を行った。単式スラスト玉軸受51105を使用した。次に、Fig.2に示すように、軸受の軌道盤を切断し、有機溶剤で洗浄した後その断面をToF-SIMSで分析した。摩擦痕の断面をToF-SIMSで分析し、重水素の分布を解析するとともに、重水素の量を定量化した。鋼中に侵入した重水素の侵入量を定量的に評価するために重水素の存在率を D/H として計算した。また、重水素は自然界にも僅かに存在し、その自然存在率(D/H)は $0.0026\sim 0.0186\%$ と言われている。本研究では新品の軸受より、用いた軸受の重水素自然存在率を求めたところその最大値が 0.01% となった。以降、この値を基準として重水素の軸受鋼への侵入の有無を評価するものとする。

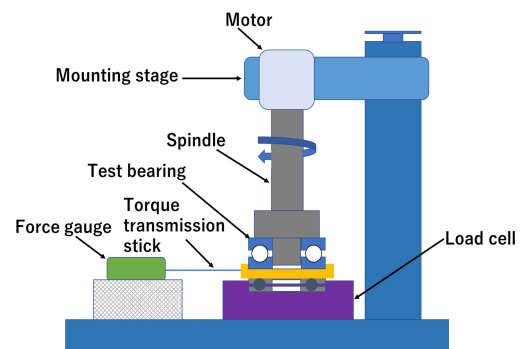


Fig.1 Schematic diagram of the tribometer for the thrust bearings test

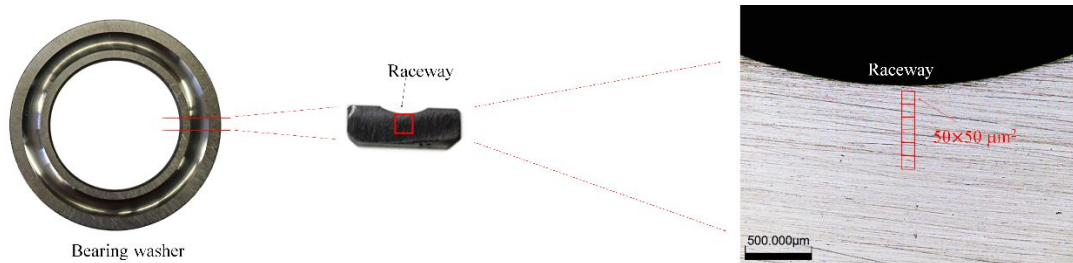


Fig.2 Analysis region for ToF-SIMS

Fig.3 に示したのは摩擦試験後の軸受鋼に侵入した重水素の深さ方向分析結果である。図の横軸は軸受の測定深さを表し、縦軸は侵入した重水素の存在率を示している。また、図中赤線は上記に示した重水素の自然存在率の最大値を表し、この線を超えた部分ではトレーサの重水素が軸受鋼に侵入したということを示す。実験の結果、重水素が軸受鋼に侵入したことが確認できた。侵入量は最表面で最も強い強度を示し、その後、深さと共に減少したことから、軸受鋼への水素侵入挙動は軸受表面から内部に進行するものと考えられる。また、Fig.3 に示すように、重水素の侵入量は摩擦時間とともに増える傾向が見られた。さらに、重水素の侵入量は接触条件に依存したことが確認された。すなわち、速度が速いほど、荷重が高いほど、より多くの重水素が検出された。

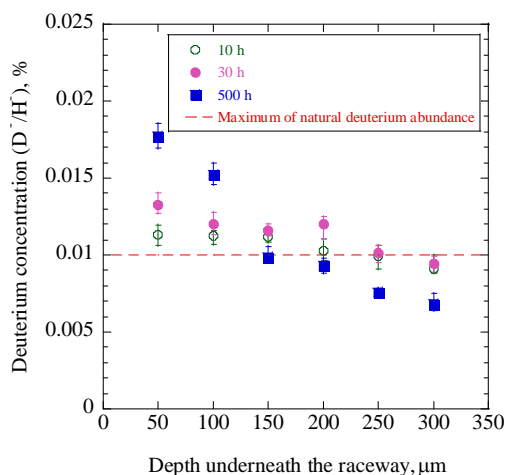


Fig.3 Deuterium concentration as a function of depth underneath the SUJ2 thrust bearing raceway

(2) DLC コーティングの水素侵入抑制効果の検討

DLC 膜とは、ダイヤモンド構造に対応する sp^3 混成軌道で結合した炭素と、グラファイト構造に対応する sp^2 混成軌道で結合した炭素が不規則に混じり合ったアモルファスな被膜である。本研究では、炭素のみから成る DLC 膜 (ta-C)、ダイヤモンド構造に対応する sp^3 とグラファイト構造に対応する sp^2 の比率が高い (69%) 水素含有 DLC (ta-C:H-a)、 sp^3 と sp^2 の比率が低い (53%) 水素含有 DLC (ta-C:H-b) を用いた軌道盤に DLC を生膜した軸受を用い、摩擦疲労実験を行った。例として、ta-C:H-b と SUJ2 の重水素の侵入量の比較を Fig.4 に示す。DLC をコーティングした軸受では同じ摩擦時間の無コーティング軸受と比べて、重水素の侵入量が明らかに減少した。したがって、DLC コーティングには水素侵入抑制効果があると考えられる。しかし、軸受鋼に重水素の侵入が見られたことから、DLC による水素侵入は抑制の範囲に留まり、完全な侵入防止はできないものと考えられる。一方、ダイヤモンド構造に対応する sp^3 とグラファイト構造に対応する sp^2 の比率が高い (69%) 水素含有 DLC (ta-C:H-a) と水素フリー DLC (ta-C) を用いた場合は、水素の侵入が更なる減少したことが分かった。

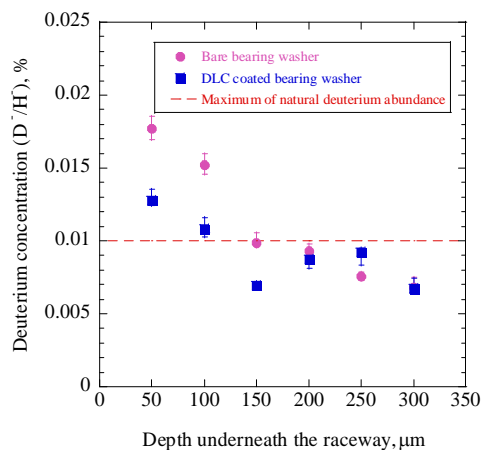


Fig.4 Deuterium concentration as a function of depth underneath the DLC(ta-C:H-b)-coated thrust bearing raceway

(3) DLC コーティングの水素侵入抑制効果のメカニズムの解明

DLC コーティングは軸受鋼への水素侵入を抑制できたことが分かった。そこで、なぜ DLC が水素侵入抑制効果をもつのか。一つは低水素拡散係数であると考えられる。しかし、摩擦のよう

なダイナミック接触では、すでに DLC と水素間に化学反応が起きているため、拡散係数の影響が薄くなる。その他の要因について、摩擦中に水素の発生が抑制できただろうと考えられる。

DLC の低摩擦・耐摩耗性特性

重水素化ヘキサナデをモデル潤滑油とし、往復摩擦試験機で用いた DLC コーティングのトライボロジー特性を評価した。摩擦係数と摩耗痕幅を Fig.5 と Fig.6 に示す。DLC の摩擦係数や摩耗痕幅が SUJ2 ディスクの場合と比べて遙かに小さくなった。DLC がより低摩擦・耐摩耗性を示すことが分かった。ToF-SIMS を用い、摩擦面を分析したところ、DLC 表面ではトライボフィルムが生成されたことが見られた。例として、Fig.7 に ta-C:H-b の結果を示す。トライボフィルムの生成により、固体表面の直接接触を防ぐとともに、潤滑効果を実現できたと考えられる。

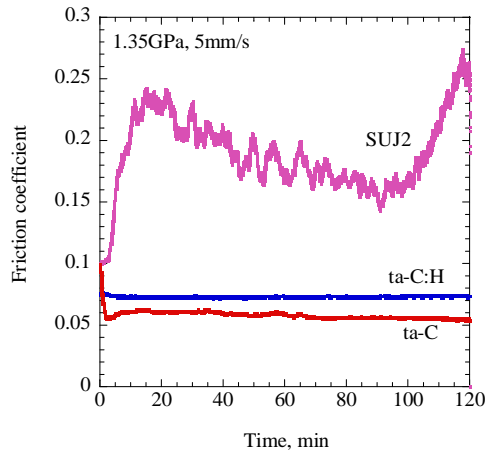


Fig.5 Comparison of friction coefficient

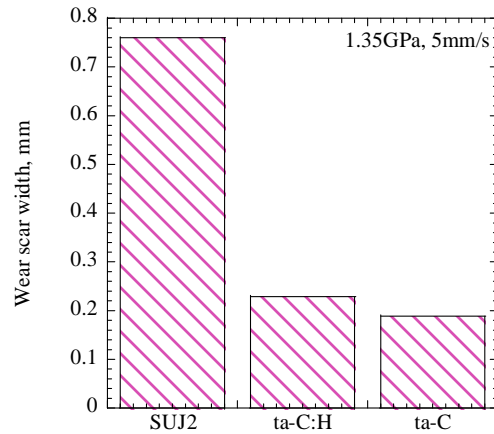


Fig.6 Comparison of wear scar width

	Photograph of the friction track	Second ion images			
		H ⁻	D ⁻	CH ⁻	CD ⁻
Bare bearing steel					
DLC-coated bearing steel					

Fig.7 Photographs of the friction tracks and second ion images of the tribofilms analyzed by ToF-SIMS

DLC における潤滑油のトライボ化学分解

潤滑油分解量を測定するために、真空中に設置する摩擦試験機に質量分析計を組み込み (Fig.8)、摩擦面での反応により発生する気体を、質量分析計で成分ごとの圧力変化をモニターした。質量計の作動条件は真空のため、潤滑油に低蒸気圧を有する炭化水素油の MAC を使用して実験を行った。摩擦を行うと、潤滑油のトライボ化学分解による水素や低分子量の炭化水素が生成された。潤滑油のトライボ化学分解による生成した水素の発生速度を Fig.9 に示す。DLC コーティングしたディスクでは水素発生量が SUJ2 ディスクに比べて少ないことが分かった、これは DLC が潤滑油分解を抑制したことが考えられる。

一方、SUJ2 ディスクでは H₂⁺ や CH₃⁺ のような軽い分子が多く発生し、DLC ディスクにおいては C₂H₅⁺、C₃H₇⁺、C₄H₉⁺ といった比較的重い炭化水素が多く発生した。SUJ2 基板の場合、摩擦係数が大きいので、発熱量が多くなって、潤滑油に与えるダメージが大きくなる可能性がある。また、摩擦前の SUJ2 表面はコンタミや酸化鉄で覆われており、摩擦によってこれらが除去されると鉄の新生面が現れる。この新生面は非常に高い表面活性エネルギーを持っているため、潤滑油へのダメージとなる。つまり、SUJ2 では潤滑油に与えるダメージが非常に大きく、Fig.10 に示すように炭化水素油中のいかなる鎖状部分でも結合が切れる可能性が考えられる。これにより H₂⁺ や CH₃⁺ が多く観察されたものと考えられる。DLC ディスクでは DLC が摩耗しにくいことから新生面の露出が少なく表面活性エネルギーは低く、超低摩擦係数で発熱量も SUJ2 と比べて少ない。つまり、DLC は潤滑油に与えるダメージが SUJ2 よりも小さいといえ

る．そして，C-C や C-H の結合エネルギーはそれぞれ，354，411 kJ/mol とされており，C-C 結合の方は結合が切れやすい．潤滑油に与えるダメージが小さい DLC では，結合エネルギーの小さい C-C 結合の部分が多く切れる分解挙動を示すため， $C_2H_5^+$ ， $C_3H_7^+$ ， $C_4H_9^+$ といった質量数の大きい炭化水素が多く発生したと考えられる．

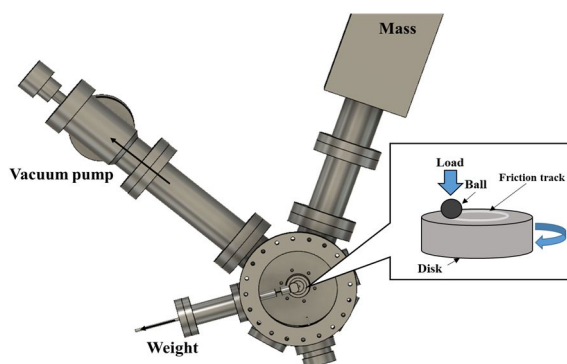


Fig.8 Schematic diagram of the apparatus used to measure the gaseous products generated by lubricant decomposition

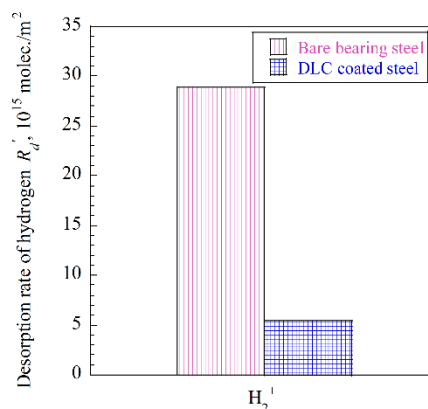
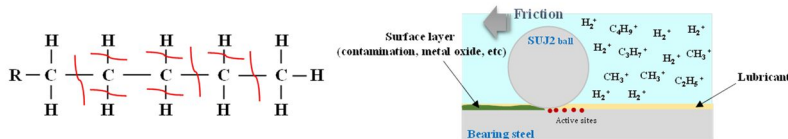


Fig.9 Effect of DLC coating on the desorption rate of (a) hydrogen and (b) gaseous hydrocarbons

SUJ2

新生面の持つ表面活性エネルギーが大きい → 潤滑油の分解が進んだ



DLC surface

表面活性エネルギーがSUJ2よりも小さい → 潤滑油分解が抑制



Fig.10 Mechanisms of tribochemical decomposition of lubricants

以上の結果より，DLC コーティングは水素侵入抑制効果があったことが分かった．その要因は，DLC 本来の低水素拡散係数に加え，摩擦中に低摩擦熱で熱分解を抑制できることと，潤滑油のトライボ化学分解を抑制できることが確認できた．本研究で得られた成果を用い，産業界で課題とされる水素脆化型の早期転動疲労剥離の問題解決が可能となり，燃費向上や省エネルギーにつながる．

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Renguo Lu, Sora Shiode, Takayuki Hamada, Hiroshi Tani, Norio Tagawa, Shinji Koganezawa
2. 発表標題 A Study of Diffusion and Segregation of Hydrogen in Beasing Steels
3. 学会等名 International Tribology Conference Sendai 2019 (ITC Sendai2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 濱田昂幸, 呂仁国, 谷弘詞, 多川則男, 小金沢新治
2. 発表標題 DLCコーティングにおける潤滑油のトライボ化学分解
3. 学会等名 関西潤滑懇談会 7月例会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Renguo Lu, Hiroshi Tani, Norio Tagawa, Shinji Koganezawa
2. 発表標題 Study of Hydrogen Diffusion in Bearing Steel and the Segregation Effect of DLC
3. 学会等名 International Conference on Mechanical Design and History of Technology 2019 (ICMDHT-2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Renguo Lu, Hiroshi Tani, Norio Tagawa and Shinji Koganezawa
2. 発表標題 Study of the Hydrogen Diffusion and Segregation into Thrust Bearing Steel Using TOF-SIMS
3. 学会等名 The 18th Nordic Symposium on Tribology (Nordtrib2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 塩出空, 濱田昂幸, 呂仁国, 谷弘詞, 小金沢新治, 多川則男
2. 発表標題 同位体トレーサー法による軸受鋼への水素侵入挙動に関する研究
3. 学会等名 日本機械学会2018年度年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 濱田昂幸, 塩出空, 呂仁国, 谷弘詞, 多川則男, 小金沢新治
2. 発表標題 TOF-SIMSによる水素とDLCのトライボ化学反応の観察
3. 学会等名 関西潤滑懇談会7月例会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 塩出空, 濱田昂幸, 呂仁国, 谷弘詞, 小金沢新治, 多川則男
2. 発表標題 DLCコーティングによる軸受鋼への水素侵入の抑制に関する研究 (第2報)-抑制効果のメカニズムの解明
3. 学会等名 トライボロジー会議2018 秋
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 塩出空, 濱田昂幸, 呂仁国, 谷弘詞, 小金沢新治, 多川則男
2. 発表標題 軸受鋼への水素侵入挙動およびDLCの水素侵入抑制効果に関する研究
3. 学会等名 日本機械学会関西支部第94期定時総会講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 塩出 空, 初鳥貴広, 呂 仁国, 谷 弘詞, 多川則男, 小金沢新治
2. 発表標題 DLCコーティングによる軸受鋼への水素侵入の抑制に関する研究
3. 学会等名 関西潤滑懇談会 7月例会 第3回ポスター発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 塩出 空, 呂 仁国, 谷 弘詞, 多川則男, 小金沢新治
2. 発表標題 DLCコーティングによる軸受鋼への水素侵入の抑制に関する研究
3. 学会等名 トライボロジー会議2017秋
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	塩出 空 (Shiode Sora)		
研究協力者	濱田 昂幸 (Hamada Takayuki)		
研究協力者	初鳥 貴広 (Hattori Takahiro)		