

水中環境下におけるトライボケミカル反応を利用した低摩擦・低摩耗技術の研究

A Study on Low-friction and Low-wear Technology Applying the Tribo-chemical Reaction in a Water Environment

株式会社 山武
ビルシステムカンパニー

大橋 智文
Tomofumi Oohashi

キーワード
トライボケミストリー, 摩擦, 摩耗, 表面改質技術, 電動制御弁

近年、ビル空調用途の電動制御弁の開発において、省エネルギー・省資源の観点からバルブの操作トルク低減や長寿命化などが要求されている。そのため、軸受部をはじめとする摺動部材の低摩擦・低摩耗技術の確立が技術開発の1つの方向として位置付けられている。

主に冷温水用途で使用されるバルブの摺動部材には、水中環境における摩擦・摩耗特性の向上が必要不可欠となる。本稿では、水中環境下の摩擦によって誘起される化学反応、いわゆるトライボケミカル反応に着目し、その反応生成物による潤滑効果を利用した低摩擦・低摩耗技術に関する研究結果を報告する。

Recently, concern about energy savings and resource conservation has led development of motor-controlled valves for building air-conditioning applications to focus on the need for reduced operating torque and longer lives for valves. One approach taken has been the technological development of low-friction and low-wear technology for bearings and other sliding parts and materials.

Improved friction and wear characteristics in a water environment is essential for the sliding parts and materials of valves used mainly in heating and cooling water applications. This paper focuses on the so-called tribo-chemical reaction, which is a chemical reaction that is incited by friction in a water environment, and reports on the research results for low-friction and low-wear technology applying the lubricating effects that are products of the reaction.

1. はじめに

ビルや工場などの建物空調用途の電動制御弁(VY51シリーズ)において、図1に示すようなトラニオン形式のロータリ弁により、口径15~150Aまでのラインナップを実現している。

電動制御弁の開発における技術的な課題として、アクチュエータの小型化や省電力化、長寿命化があり、その解決策としてバルブの操作トルク低減が必要不可欠となる。

操作トルクの主な要因の1つとして、流体圧を受けたプラグを支える軸受部に発生する摩擦力がある。現状では、低摩擦係数材料であるPTFE (PolyTetraFluoroEthylene:四フッ素化樹脂)をコーティングした金属軸受を使用することで摩擦力を下げている。しかしながら、流体内に存在するさび等の粒子状の異物混入が原因で局所的に面圧が上昇すると、PTFEが激しく偏摩耗し部分的に失われてしまう。そのため、軸受部の摩擦力が上昇し、操作トルクが増加してしまうため、結果的にその増加を許容できる高出力の電動アクチュエータで対応せざるを得ない状況になっている。

このような背景のもと、軸受部をはじめとするバルブ摺動部材の低摩擦化や耐摩耗性などの摩擦・摩耗特性を向上する技術の確立が、1つの大きな技術開発の方向として位置付けられている。主に冷温水用途で使用されるバルブの摺動部材には水中環境における摩擦・摩耗特性の向上が必要であり、本研究では、特に水中環境下における低摩擦・低摩耗技術の確立を試みた。

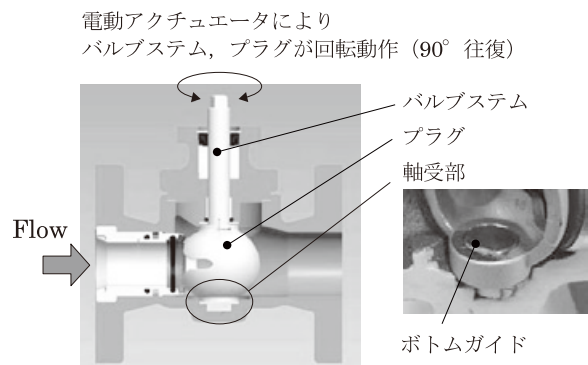


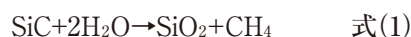
図1 ビル空調用バルブ (VY51) の構造

2. 低摩擦・低摩耗化のアプローチ方法

2.1 トライボケミカル反応⁽¹⁾⁽²⁾

一般的に、物質の表面は摩擦という動的な条件が加わると、その表層付近の原子層は破壊や圧縮などの機械的損傷を受け、原子同士の結合が切断され化学的に不安定になる。そのため、摩擦条件下では、熱化学反応に本来必要な活性化エネルギーよりも低いエネルギーで、物質表面とその周囲の物質とが反応することが知られている。さらに、摩擦による温度上昇や破壊面からの荷電粒子放射などの作用も加わり、摩擦面はより化学反応を起こしやすい状態となる。摩擦によって誘起される化学反応は一般的にトライボケミカル反応と呼ばれ、通常的环境下では発生しないような反応が起こるのが特徴であり、物質表面の性状が変化したり、反応生成物により摩擦・摩耗特性に大きな変化が現れることがある。

そこで本研究では、主に水中環境での低摩擦・低摩耗性の実現を目的として、摺動面において部材表面のSi(ケイ素)とH₂Oとが摩擦条件下で下記の化学反応を起こすことを利用する。



上記反応式には大きな活性化エネルギーが必要であり、通常1000℃以上の高温環境と10~100MPa程度の水圧条件下でなければ反応しないが、摩擦条件下では常温でも反応が起こることが知られている⁽¹⁾。この反応によって生成するSiO₂は非晶質でやわらかく、せん断力が小さいため、反応生成後に潤滑物質として摩擦面に介在し摺動時の接触応力を分散させることができ、低摩擦・低摩耗への寄与が期待できると考えられる。水中環境ではさらに連続してSiO₂の水和化が起こり、潤滑効果のあるSiO₂·nH₂Oを形成することが推測され⁽³⁾、より低摩擦・低摩耗化が期待できる。

2.2 表面改質技術による機能性Si膜の創製

式(1)と同様の反応を起こす代表的な材料としては、SiC(炭化ケイ素)の他に、Si₃N₄(窒化ケイ素)などのSi系セラミックスが知られているが^{(3)・(5)}、一般的にセラミックス材料は非常に高硬度な脆性材料であり、固体粒子の噛み込みによる破壊や耐熱衝撃性の低さなどから、バルブ部品としての適用には難しい面がある。

一方、機械的特性の向上や特定の機能付加を目的として、機械部材の表面をコーティングや熱処理、ショットピーニングなどで特性を変化させる技術として、表面改質技術が知られている。表面の性状のみを変化させることで、部材の特性を保持しつつ、表面には必要な機能を付加することが可能になる。特に近年の環境問題や省エネルギー化に対応するために、部材の摩擦・摩耗特性を向上させる“トライボロジー”分野に関連する表面改質技術が注目を集めている⁽⁶⁾。

そこで本研究では、この表面改質技術に着目し、式(1)のトライボケミカル反応が起こるように膜質設計した被膜(以下、機能性Si膜と呼ぶ)をバルブ部材の表面に形成すること

で、その部材の持つ特性(金属材料であるため加工性、耐衝撃性などに優れる)は保持しつつ、水中環境下での良好な摩擦・摩耗特性の実現を目指した。

2.3 低摩擦・低摩耗プロセス

図2に、本研究で想定している低摩擦・低摩耗プロセスの概要を模式図を用いて示す。

(a) 機能性Si膜の準備:

軸受(ボトムガイド)の摺動表面に、Siを含んだ機能性膜を形成させる。

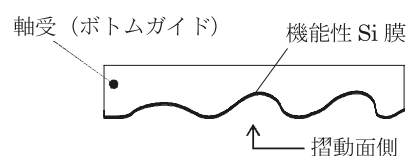
(b) 水中環境下での摺動:

軸受(ボトムガイド)と相手材が使用環境下で摺動することで、Siを含有させた被膜が相手摺動材と接触し、表層Si原子が化学的に活性化する。

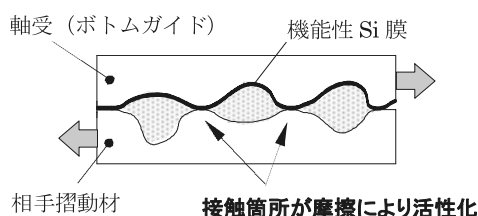
(c) 摺動界面における潤滑物質生成:

活性化した表層のSi原子が周囲の水と式(1)のトライボケミカル反応を起こし、SiO₂の潤滑物質が生成し、摺動界面に介在する。その結果、摺動時の接触応力が分散され、低摩擦・低摩耗性の実現できる。

(a) 機能性 Si 膜の準備



(b) 水中環境下での摺動



(c) 摺動界面における潤滑物質生成

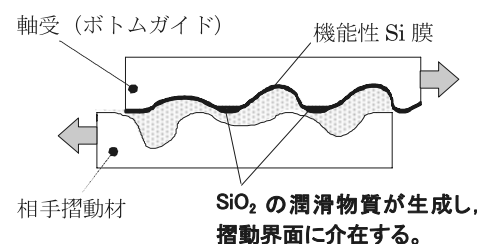


図2 低摩擦・低摩耗プロセス概要

2.4 膜質の設計指針

冷温水用途のビル空調用バルブの摺動部材が主に水中環境摺動であると想定されることは先に述べたとおりであるが、配管の向きなどによっては水のない環境で摺動する場合も起こりうる。そのため水中環境だけでなく、乾燥環境(空气中)での摩擦・摩耗特性も無視することはできず、両環境を想定した膜質設計が必要となる。

成膜処理方法にはドライコーティングの1つであるPACVD (Plasma-Assisted Chemical Vapour Deposition:プラズマアシスト化学蒸着法)を用いた。処理温度が約200℃と比較的低温で、基材表面に堆積した後に結晶化するだけのエネルギーが十分でないため、膜内の原子配列は一般的に規則性のないアモルファス(非晶質)となる⁽⁷⁾。そのため、原子の結合状態は熱力学的に非平衡(非平衡準安定状態)であり化学的に活性となるため、通常のセラミックスSiCよりも低い活性化エネルギーで反応することが推定される。

また、乾燥環境(空气中)での摩擦・摩耗特性を考慮し、SiとC(炭素)の原子比率を1:1とせず、Siの含有量を減らすことで、膜中のSi-C結合に対してC-C結合の割合を十分に確保した。その理由として、一般的にアモルファス構造を持つ炭素系被膜はDLC(Diamond-like Carbon)と呼ばれ、空気環境中で自己潤滑性を持ち、良好な摩擦・摩耗特性を示すことが知られている⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾。本研究でも膜内成分の炭素量を十分確保しDLC構造を取り入れることで、乾燥環境での良好な摩擦・摩耗特性を得ることを目指した。

3. 機能性Si膜の成膜処理

成膜方式は先述のPACVDで、膜厚は約1 μ m(中間層を含めて約3 μ m)とした。成膜する基材は量産時を考慮して軸受(ボトムガイド)と同じSUS304を使用した。図3に成膜した機能性Si膜の断面図、図4に表面図のSEM(Scanning Electron Microscope:走査型電子顕微鏡)写真を示す。

一般的にDLC構造を含む被膜は非常に高硬度で、基材のSUS304とは大きな硬度差があり密着性が懸念されるため、下地金属層と金属含有炭素層の中間層を形成することで傾斜的に硬度差をもたせ、密着性を向上させた。なお、下地層と中間層の成膜は、同じドライコーティングであるPVD(Physical Vapor Deposition:物理蒸着法)で行い、機能性Si膜のPACVD工程と連続工程で成膜している。

また、膜の表面は非常に滑らかであり、ドライコーティングで問題視されるドロップレット(表層に付着する微粒子)もほとんど確認されなかった。

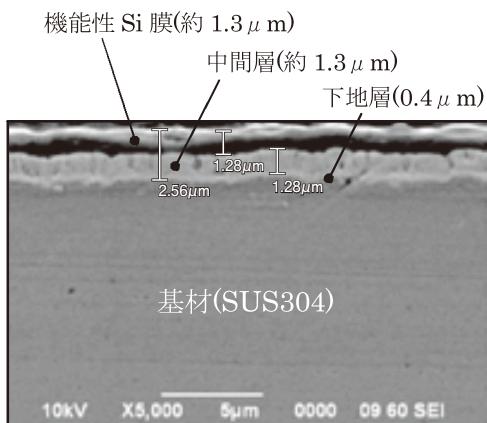


図3 断面SEM像(走査型電子顕微鏡写真)

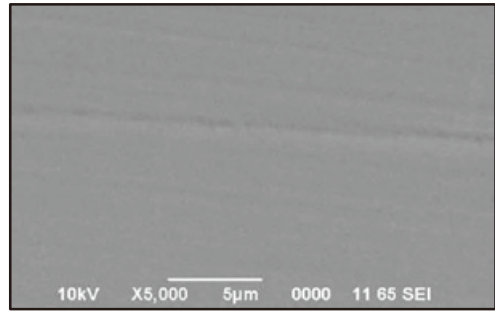


図4 表面SEM像(走査型電子顕微鏡写真)
 (注:左右に走る筋は基材加工時の切削痕)

4. 機能性Si膜の基本性質

表1に機能性Si膜の諸特性を示す。Si含有量は10at%に抑え、乾燥環境(空气中)での特性を考慮しC-C結合の確保を狙った。比較のためSiを含有していないDLCの特性も併記する。

密着性を確認するために、ナノインデンテーション法⁽¹⁰⁾による微小押し込み硬さ試験(試験荷重:1000[mgf])を実施した(図5)。負荷時にはDLCと比較して押し込み深さが深く、除荷時にはほぼ同じ深さに戻っており、比較的大きな弾性回復を示している。このことから、機能性Si膜の方が膜硬度は低く、ヤング率が小さいことがわかる。ヤング率が小さければ摩擦時に与えられる変形エネルギーを弾性変位として蓄積できるため⁽¹¹⁾、DLCと比べ異物の噛み込みによる局所的な面圧の上昇にも破壊や剥離を起こさずに密着性を確保できる可能性がある。

	機能性Si膜	DLC
Si含有率[at%]	10	0
膜厚(Si膜)[μ m]	1.3	-
膜厚(全体)[μ m]	3	3
押し込み硬さ(図5)[mgf/ μ m ²]	3200	4600

表1 機能性Si膜の諸特性

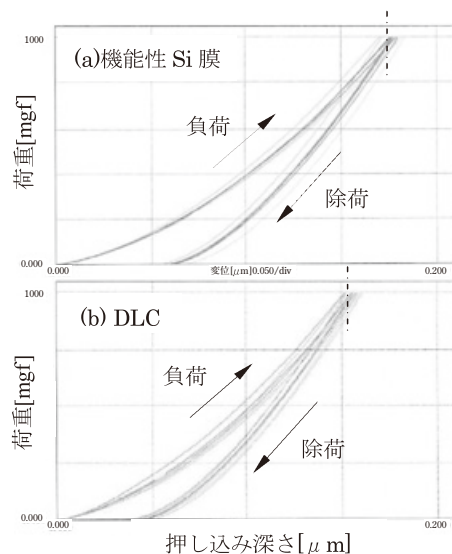


図5 微小押し込み硬さ試験結果(荷重-変位曲線)

5. 摩擦特性評価

5.1 摩擦係数測定方法

摩擦特性(摩擦係数)を把握するために、摺動部を水中(水道水を使用)に浸漬したボールオンディスク型往復動摩擦摩耗試験(関連規格:ASTM G99-05)を実施した。試験装置の概要を図6に示す。実験条件は表2のように設定した。回転速度を実際のパルプ摺動速度に設定し、水温25℃条件に加え、実使用環境も考慮して55℃の温水環境での試験も実施した。摺動回数に関しては摩擦係数が安定した時点での終了とした。

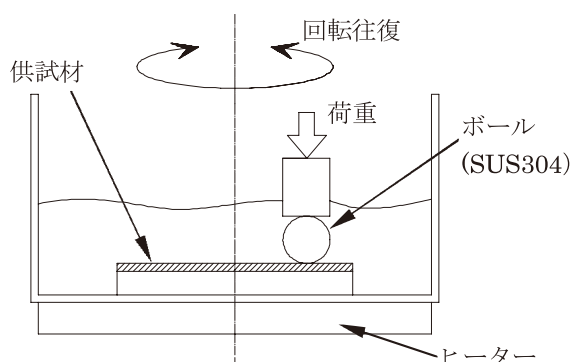


図6 ボールオンディスク型往復動摩擦摩耗試験機

摺動形態	回転往復(90°)
荷重	10N
回転速度	0.26mm/s (0.25rpm)
摺動回数	3000回
周囲環境	空气中, 水道水中
流体温度	25℃±1℃, 55℃±2℃
供試材(ディスク)	SUS304(表面粗さRa0.2μm) + 機能性Si膜
相手材(ボール)	SUS304(φ6mm)

表2 試験条件

5.2 摩擦係数測定結果

摺動回数と摩擦係数との関係を図7に示す。比較のため、供試材(ディスク)に、セラミックスSiC(バルク材)、DLC、及び現行製品で使用しているPTFEを用いた評価結果も合わせて示す。

水中環境であるため、開始直後に境界潤滑(固体潤滑と流体潤滑の混合状態)となり、どの材料でも摩擦係数は一旦下がる傾向にある。機能性Si膜の摩擦係数は非常に低くPTFEと同程度を示しており、さらに、ある程度の摺動回数を経た後に摩擦係数の下降が見られる。一方、セラミックスSiCの摩擦係数は上昇傾向にあり、この条件下ではトライボケミカル反応が起こっていない可能性が高い。

確認試験として空气中環境での結果を図8に示す。機能性Si膜の摩擦係数は、空气中で低摩擦係数を示すDLCと同程度であり、炭素量を十分確保した効果であると判断で

きる。DLCは空气中と水中の摩擦係数はほぼ同じであるが、機能性Si膜は空气中に比べ、水中での摩擦係数が非常に低く1/2程度であり、含有したSiの効果により水中での低摩擦係数を実現していると考えられる。

また、水温55℃の結果を図9に示すが、25℃環境に比べ55℃の高温水環境の方がより低い摩擦係数を示した。一般的には周囲温度の上昇に伴い、表層の原子の振動が激しくなり活性化の影響で摩擦係数は上昇する傾向にあるが、逆に機能性Si膜においては高温水環境の方が若干ではあるが、摩擦係数の低下を見ることができ。表層原子の活性化により化学反応が促進された結果であると考えられる。

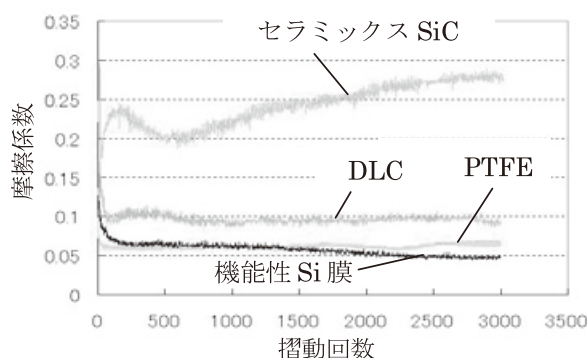


図7 摩擦係数推移(25℃水中)

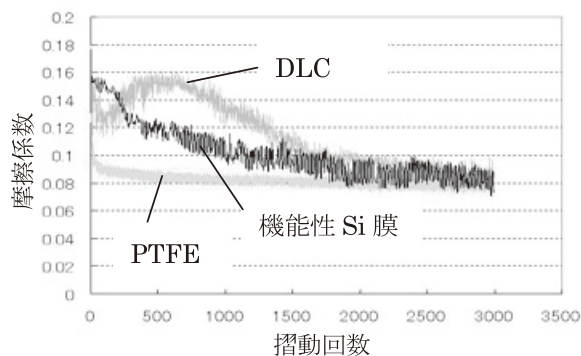


図8 摩擦係数推移(空气中)

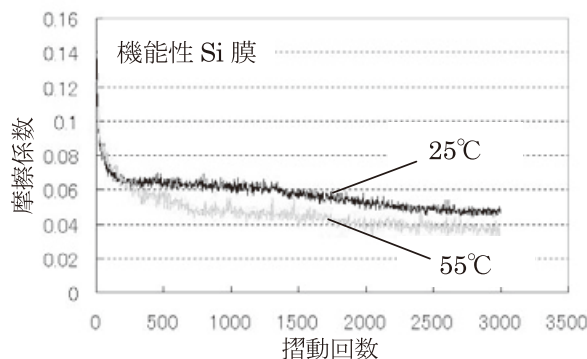


図9 摩擦係数推移(55℃水中)

6. 耐久性評価

6.1 耐久性評価方法

バルブに適用する上で必要となる膜の耐久性を評価するため、シリンダーオンディスク型摩擦摩耗試験機を用いて長距離の摩擦・摩耗特性の評価を行った(図10)。この試験方法ではサンプル形状が円筒になるため、摺動材同士が常に継続して擦れあうような状況となり、短時間で耐久性を評価することが可能になる。試験条件は基本的にJIS K 7218に準拠するが、摺動距離はバルブ口径150Aの摺動相当距離1.5kmに対して約2倍の距離をとった。

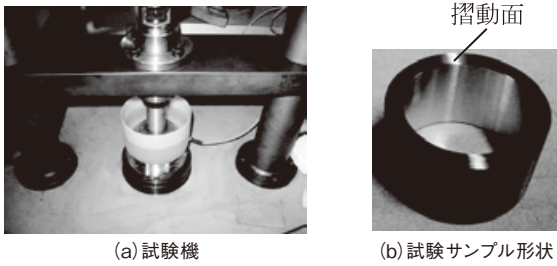


図10 シリンダーオンディスク型摩擦摩耗試験機と試験サンプル(シリンダー側に被膜)

摺動形態	回転(1方向)
荷重	50N
回転速度	0.5m/s (500rpm)
摺動距離	3km
周囲環境	水道水中
流体温度	25°C ±1°C
供試材 (シリンダー)	SUS304円筒 (外径φ26mm, 内径φ20mm) + 機能性Si膜
相手材(ディスク)	SUS304(表面粗さRa0.2μm)

表3 試験条件(耐久性)

6.2 耐久性評価結果

長距離での摩擦・摩耗特性の評価結果を図11, 12に示す。摩擦係数は3kmの摺動距離まで安定して0.1以下を維持し、さらに膜自身の摩耗量及び相手材の摩耗量も0.1mm³程度と少量であり、セラミックスSiCよりも少なく、DLCと同レベルである。興味深いのが、DLCに比べ摩擦係数が低いにも関わらず、機能性Si膜自身の摩耗量が多いことである。これは、想定した化学反応により表層のSiが消費された結果であると推定される。

さらに、試験後のサンプル写真を図13, 図14に示すが、機能性Si膜(a)の摺動表面は、剥離していないだけでなく、表面が円滑になっていることが確認できる。摺動時の化学反応により相手材との接触箇所(マイクロレベルの凸部)が積極的に削れることで、最終的に円滑な表面が形成されたものと考えられる。また、相手材(b)の摺動部には、摺動跡に沿って付着物が観察された。

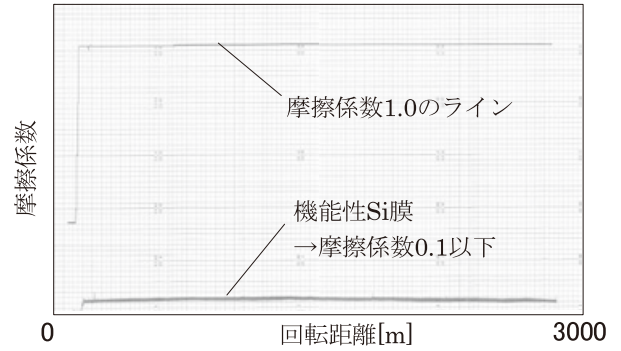


図11 摩擦係数推移(3km 水中)

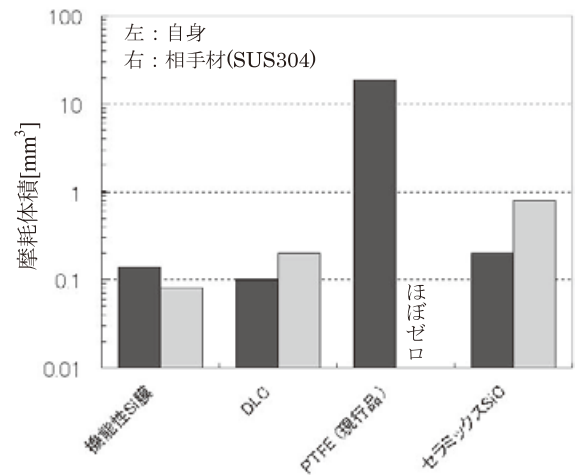
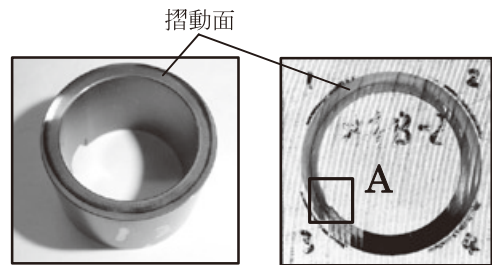


図12 摩耗量(水中3km摺動後)



(a) 機能性Si膜 (b) 相手材(SUS304)

図13 水中摩擦摩耗試験後のサンプル

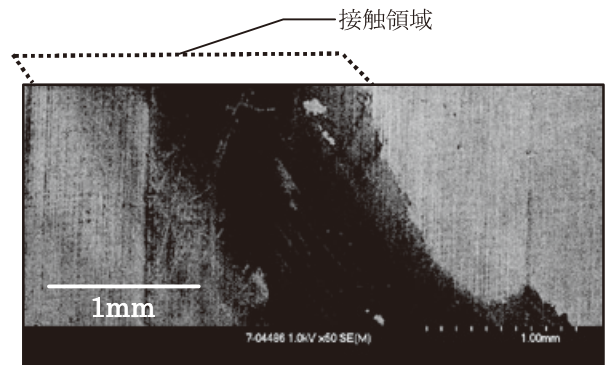


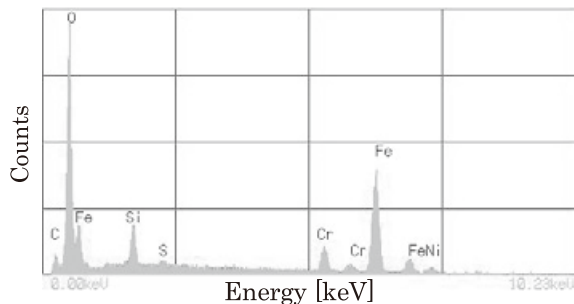
図14 相手材摺動面上の付着物のSEM像(図13(b) A部)

7. 反応生成物の解析

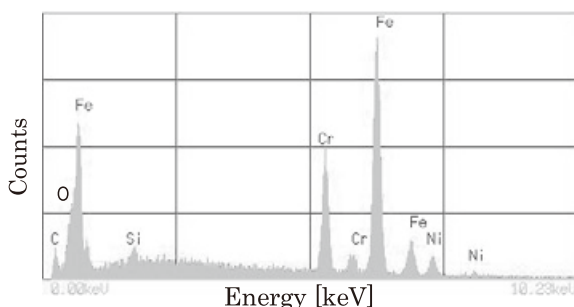
水中摩擦摩耗試験後(シリンダーオンディスク型摩擦摩耗試験)に相手材摺動面に付着した物質を特定するために、まずSEM-EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy:エネルギー分散型X線分光法)により、付着物の元素分析(定性分析)を行った。その結果を図15に示す。SEM-EDXは検出深さが数 μm であるため、付着物質だけでなく基材の元素も検出する可能性がある。そのため、比較として基材(SUS304)のみの分析結果も記載する。付着物質(箇所)の元素ピークからは、基材に対してSiとO(酸素)が多く検出されていることがわかる。このことから付着物質は、機能的Si膜から移着した物質であると推定される。

さらに、この移着物質の組成を特定するために、XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy:X線光電子分光分析)を使用し、SiとO(酸素)の結合状態を解析した。図16にSi (2p)の光電子スペクトルを示す。比較のため、機能的Si膜自体の解析結果も合わせて示す。結合エネルギーの値から、物質内のSiは、 SiO_2 と SiO_x の両方が混在している状態である(SiO_2 :約103eV, SiO_x :約102eV)。 SiO_x は、結合元素がO(酸素)のみではなく、一部が他の元素に置き換わっている状態であり、もとの元素構成から、置き換わっている元素はC(炭素)であると推測できる。文献値⁽¹²⁾からは $X=1.5$ に近い組成であると推測される。

以上から、移着物質は SiO_2 (または SiO_x)であると考えられ、機能的Si膜内で存在していたSiCが、水中のトライボケミカル反応により SiO_2 (または SiO_x)へと変化し、相手摺動材に移着するなどして摺動界面に存在していたと考える。



(a) 生成物質の元素ピーク



(b) 基材(SUS304)の元素ピーク

図15 生成物質の元素分析

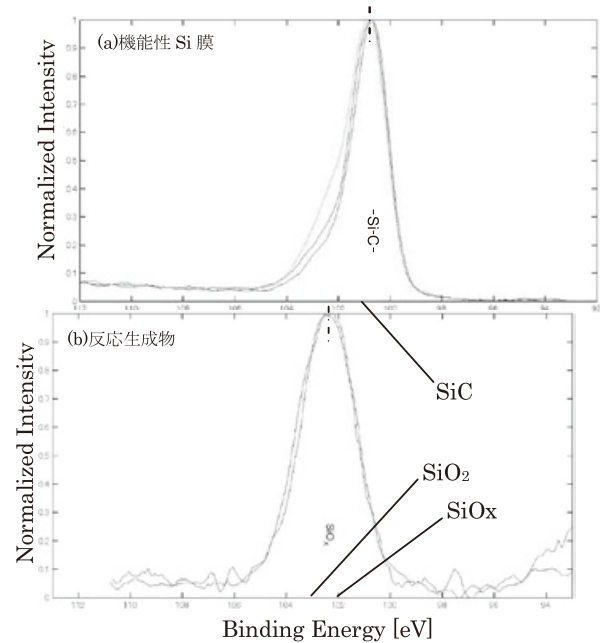


図16 XPSによるSi (2p)の光電子スペクトル

8. 考察

本研究では、トライボケミカル反応による潤滑物質生成という仮説を立案し、その検証実験と解析を行なったわけであるが、その結果から機能的Si膜の水中摺動時に起こる低摩擦・低摩耗性は以下の要因によって実現したと考察する。

- ①潤滑物質生成による摺動時の接触応力の分散
- ②反応生成した SiO_2 の剥離による自己潤滑性
- ③ SiO_2 の生成に伴う摩擦面の円滑化

詳細を以下に述べる。

①潤滑物質生成による接触応力の分散

水中摩擦摩耗試験後に生成付着した物質の元素分析(図16)により、 SiO_2 または SiO_x の生成が確認された。従って、立案した仮説の通り、水中摺動時に式(1)のトライボケミカル反応が生じたかと推定される。表層に生成した SiO_2 (または SiO_x)が軟質な層(潤滑物質)として存在し、接触応力を分散させることで低摩擦性に貢献していたと考える。さらに、シリンダーオンディスク試験においては、連続して水和シリカゲル $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ となりゲル状の潤滑物質として低摩擦・低摩耗性に寄与していたことは十分考えられるものの、一方で、ボールオンディスク試験のような摺動材同士が擦れあった直後に離れ、摩擦面が周囲の水にさらされるような状況では、水和シリカゲル $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ として溶液状に変化した直後に周囲の水に溶けてしまう可能性が高い。このような状況にも関わらず低摩擦を実現していたことを考慮すると、ゲル化せずに表層に生成されたままの SiO_2 (または SiO_x)としての接触応力分散効果が十分大きいものであったと考える。

②反応生成したSiO₂(またはSiO_x)の剥離による自己潤滑性

機能性Si膜内の原子同士の結合はC-C、Si-Cが主であり、どちらも共有結合性の結合である。一方、反応生成したと推定されるSiO₂(またはSiO_x)はイオン結合性の高い物質であり、共有結合性の高い機能性Si膜との結合力は比較的弱く、繰り返し摩擦を受けることで反応場に留まらずに表層から剥離してしまう可能性がある。つまり、表層にSiO₂(またはSiO_x)の化合物として生成した後に潤滑層として存在するだけでなく、摩擦時に積極的に表層から剥離することで、自己潤滑物質としても摩擦力低減に寄与していたと考える。

③SiO₂(またはSiO_x)の生成に伴う摩擦面の円滑化

6.2項でも述べたが、水中での摩擦摩耗試験後の機能性Si膜の摺動表面が円滑になっていることから、摺動時のSiO₂(またはSiO_x)の生成に伴い、相手材との接触箇所(マイクロレベルの凸部)が積極的に削れていくことで、最終的に円滑な表面が形成されたものと考ええる。この円滑な表面が低摩擦係数の要因の1つであると考ええる。

- (6) 熊谷泰:機械設計, Vol.48, No.8, pp.17-22(2004)
- (7) 中東孝浩:表面技術, Vol.53, No.11, pp.715-720(2002)
- (8) A.C.Ferrari, J.Robertson:Interpretation of Raman Spectra of Desordered and Amorphous Carbon, Phys. Rev., B, Vol.61, pp.14095-14107(2000)
- (9) 加納眞:トライボロジスト, Vol.52, No.3, pp.186-191(2007)
- (10) 大村孝仁:表面技術, Vol.51, No.3 pp.255-261(2000)
- (11) E. Rabinowicz:Friction and Wear of Materials. Wiley, New York, (1996) 2nd printing
- (12) Fundamental Aspects of Silicon Oxidation (Springer Series in Materials Science Vol.46), Yves J. Chabal, Springer (2001)

著者所属

大橋 智文 ビルシステムカンパニー
開発本部開発2部

9. おわりに

本研究では、トライボケミカル反応を利用した水中環境における低摩擦・低摩耗技術の確立を行った。今後は、流量実験設備にて実際の冷温水を流した条件下で、バルブ摺動部に適用して機械部品としての強度や、空気中・水中混合環境での摩擦・摩耗特性、さびなどの異物が混在する環境下での特性を検証していく予定である。

また、低摩擦・低摩耗性の要因に関しても、①～③のどの要因が支配的であるのかは未解明であり、さらなる検証が必要であると考ええる。反応生成後のSiO₂(またはSiO_x)の挙動の解明が今後の課題の1つと考える。

参考文献

- (1) T.Sugita, K.Ueda, Y.Kanemura:Material removal mechanism of silicon nitride during rubbing in water, Wear, No.97, pp.1-8 (1984)
- (2) 日比裕子:水及びアルコール中のケイ素系セラミックスのトライボケミカル反応と潤滑及び加工への応用に関する研究, 機械技術研究所報告, No.177(1998)
- (3) H.Tomizawa, T.E.Fisher:Friction and wear of silicon nitride and silicon carbide in water, ASLE Trans., No.30, pp.41-46 (1986)
- (4) 社団法人日本トライボロジー学会, セラミックスのトライボロジー研究会:セラミックスのトライボロジー, 養賢堂(2003)
- (5) Z. Xingzhong, L. Jiajun, Z. Baoliang, M. Hezhou, L. Zhenbi:Wear behaviour of Si₃N₄ ceramic cutting tool material against stainless steel in dry and water-lubricated conditions., Ceram. Int., No.25, pp.309-315 (1999)

