

ta-C/ta-C 界面におけるイオン液体の超低摩擦トライボケミストリー

Tribochemistry of super-low friction on ta-C/ta-C interface using ionic liquid

東理大・工（正）*佐藤 魁星 阪公大・院（学）石 祐人 東理大・院（学）北村 亮輔

東理大・工（正）佐々木 信也 阪公大・工（正）桑原 卓哉

Kaisei Sato*, Yuto Seki**, Ryosuke Kitamura*, Shinya Sasaki*, Takuya Kuwahara**

*Tokyo University of Science, **Osaka Metropolitan University

1. 緒言

摩擦場では、閃光温度、エキソ電子の放出、新生面の触媒作用ならびに機械的作用により特異的な化学反応が進行する⁽¹⁾。その特異的な反応は、トライボケミカル反応と呼ばれ、実しゅう動部品においても、潤滑油添加剤分子のトライボケミカル反応の制御により、低摩擦特性の付与や耐摩耗性の向上が実現されている。また、機械的作用である垂直応力・せん断応力がトライボケミカル反応の主要因であることが示唆され始めている⁽²⁾。

近年、新たな潤滑剤としてイオン液体が注目を集めている。イオン液体は、カチオンとアニオンで構成される常温で液体の塩であり、その物理的・化学的特性は、カチオン、アニオンならびにその組み合わせによって変化する、また、組み合わせを容易に変更できることから、任意の潤滑特性の付与が可能になると考えられている。先行研究においては、ハロゲン系のイオン液体においては、トライボケミカル反応により金属ハロゲン化膜を形成し、低摩擦特性を示すことが報告されている⁽³⁾。しかしながら、金属表面で腐食摩耗を引き起こすことが問題となっている。

ダイヤモンドライクカーボン(Diamond like carbon: DLC)膜は、グラファイト構造の sp^2 結合とダイヤモンド構造の sp^3 結合を併せ持つ炭素系硬質薄膜である。DLCの一種である水素非含有アモルファスカーボン (Tetrahedral amorphous carbon: ta-C)は、オレイン酸やグリセロールなどの有機摩擦調整剤との境界潤滑・混合潤滑下で優れた耐摩耗性・超潤滑性(摩擦係数0.01以下)を示し、その低摩擦化は、トライボケミカル反応による水素終端化による表面エネルギーの低下であることが報告されている⁽⁴⁾。そのため、水素より安定なフッ素でDLC表面を終端化することで、更なる低摩擦を実現可能であると考えられる。

本研究の目的は、トライボケミカル反応によりta-C膜表面をフッ素終端することで、超低摩擦界面を形成することである。実験では、トライボケミカル反応の主要因であると考えられる面圧・温度を変更させながらフッ素系イオン液体中で、往復動摩擦試験を行い、面圧・温度/しゅう動速度に対応した摩擦係数マップを作成することで、超低摩擦領域を調査する。また、X線光電子分光法(X-ray photoelectron spectroscopy: XPS)や周波数変調型原子間力顕微鏡(Frequency modulated-atomic force microscopy: FM-AFM)を用い、摩擦試験後のta-C表面の化学組成や表面物性を評価することで、超低摩擦発現メカニズムを提案する。

2. 実験概要

2.1 しゅう動材ならびに潤滑剤

しゅう動材には、鉄鋼(SUJ2)製のディスク $\phi 24\text{ mm} \times t 7.9\text{ mm}$ とシリンダ $\phi 6\text{ mm} \times l 18\text{ mm}$ に ta-C 膜 (HA, 日本 ITF, JP) をコーティングしたものを用いた。潤滑剤には、イオン液体である 1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([BMIM][PF₆]) を用いた。Figure 1 に[BMIM][PF₆]の化学構造式を示す。

2.2 面圧・温度/しゅう動速度変化時の摩擦特性調査

面圧・温度変化による摩擦特性調査には、往復動摩擦摩耗試験機 (SRV5, Optimol, DE) を用いた。Figure 1 に摩擦試験の概略図を示す。Figure 1 のように、往復動摩擦試験はシリンダーオンディスク形態で行った。また、温度・面圧が表面の化学反応に大きく影響すると考えられるため、温度・面圧を変化させた実験を行った。Table 1 に摩擦試験の条件を示す。また、各しゅう動速度における摩擦特性をし、摩擦の面圧・温度依存性に加え、速度依存性についても調査するため、面圧・温度/しゅう動速度に対応する摩擦係数マップを作製し、面圧・温度/しゅう動速度に対する摩擦係数変化を調査した。

2.3 XPS を用いた摩擦試験後表面の組成分析

摩擦試験後の組成分析には、XPS (Kratos, Shimadzu, JP) を用いた。XPS では、ta-C にイオン液体を滴下したものならびに摩擦試験後の摩擦面に対して、F 1s ならびに P 2p のスペクトルを取得した。また、アセトンと石油ベンジンの 1:1 混合液で 10 分間超音波洗浄した後に、摩耗痕の中心部の $400\text{ }\mu\text{m} \times 750\text{ }\mu\text{m}$ 領域の XPS 測定をおこなった。

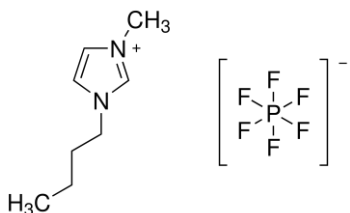


Fig. 1 Chemical structure of [BMIM][PF₆]

Table 1 Sliding test conditions

Stroke, mm	1.0
Frequency, Hz	50
Normal Load, N	1, 3, 6, 10, 20, 50
Maximum hertzian contact pressure, GPa	0.65, 0.11, 0.16, 0.21, 0.29, 0.46
Temperature, °C	25, 40, 60, 80, 100
Test duration, s	1800

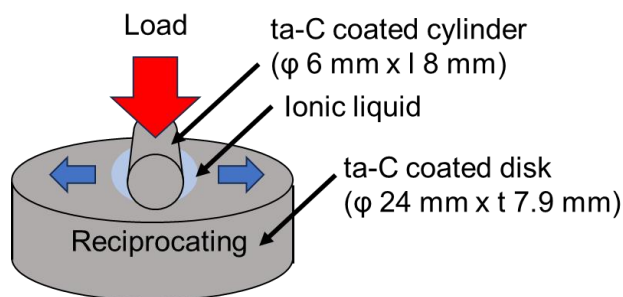
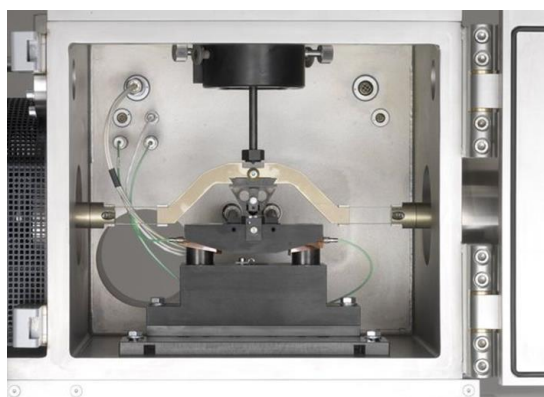


Fig. 2 Schematic of cylinder-on-disk type reciprocating friction tests

2.4 FM-AFM による固液界面構造観察

FM-AFM (SPM-8000, SHIMADZU, JP) 測定では、ピラミッド型シリコン製カンチレバー (PPP-NCHAuD, Spring constant: 18 N/m, Resonant frequency: 110 kHz, Amplitude: 1.6 nm) を用い、室温 (30°C) ・イオン液体中環境にて、基板に垂直な ZX 面画像を取得した。Figure 3 に FM-AFM の測定図を示す。FM-AFM では、カンチレバーは共振周波数で自励振動しており、その共振周波数シフト (Δf) を検知することで、表面形状ならびにナノ物性が測定可能である。Figure 2 に示すように、カンチレバーは、上下・左右に動くことで、ZX 面の界面構造観察を行う。また、界面のナノ物性測定では、 Δf の力変換が可能である Sader らが提案した式を用いた⁽⁵⁾。 Δf の大きさは分子密度変化を反映していることから、 Δf が大きく、明るく表示されている領域は、カンチレバーが斥力を受け、分子密度が高い領域である⁽³⁾。また、上下方向の測定周波数は 30 Hz とした。

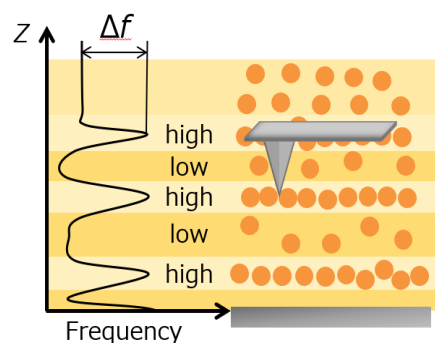


Fig. 3 Schematic diagram of FM-AFM measurement

3. 実験結果

3.1 面圧・温度/しゅう動速度変化時の摩擦特性調査

Figure 3 に、実験温度 80°Cにおける、垂直荷重を変化させたときの摩擦係数の経時変化ならびに摩擦係数マップの結果を示す。摩擦係数の経時変化の結果については、しゅう動痕中心の最大速度時 (157 mm/s) の結果である。摩擦係数の経時変化の結果より、1, 3, 6, 10 N と荷重が増加するとともに、摩擦係数は低下した。また、10 N 以降においては、荷重増加とともに徐々に摩擦係数が増加する傾向が確認された。また、6 N の摩擦試験終了時の摩擦係数は 0.003 程度であり、超低摩擦特性を示すことがわかった。次に、摩擦係数マップからは、0.1 GPa から面圧増加するとともに、摩擦係数が大きく低下する傾向が確認された。また、摩擦係数マップから、面圧 0.2 GPa, 157 mm/s 付近と、面圧 0.5-0.7 GPa, 10 mm/s の領域に摩擦係数 0.01 以下の超低摩擦領域が存在することがわかった。

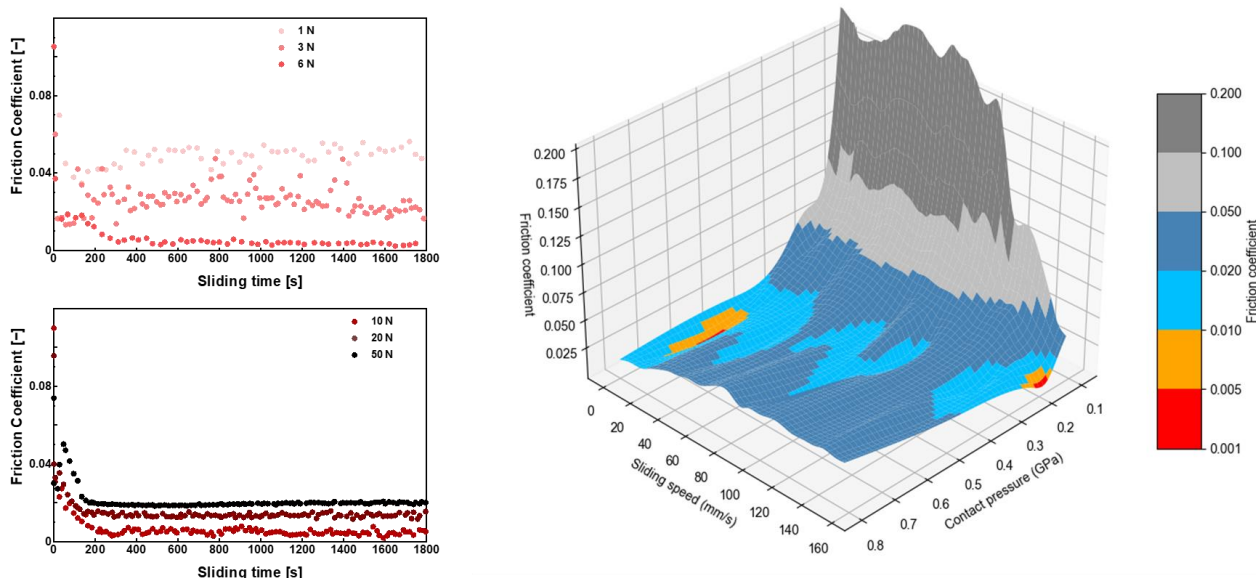


Fig. 4 Friction behavior and friction map when changing contact load (contact pressure) at 80°C

Figure 4 に、垂直荷重 10 N における、実験温度を変化させたときの摩擦係数の経時変化ならびに摩擦係数マップを示す。摩擦係数の経時変化より、25℃から 80℃まで摩擦係数が徐々に低下することが確認された。しかしながら、100℃においては、急激に摩擦係数が増加し、不安定な摩擦挙動を示すことがわかった。また、摩擦係数マップからは 70℃、150 mm/s 付近で超低摩擦領域が存在していることが確認された。これは、超低摩擦特性の発現には、適切な実験温度があることを示唆している。

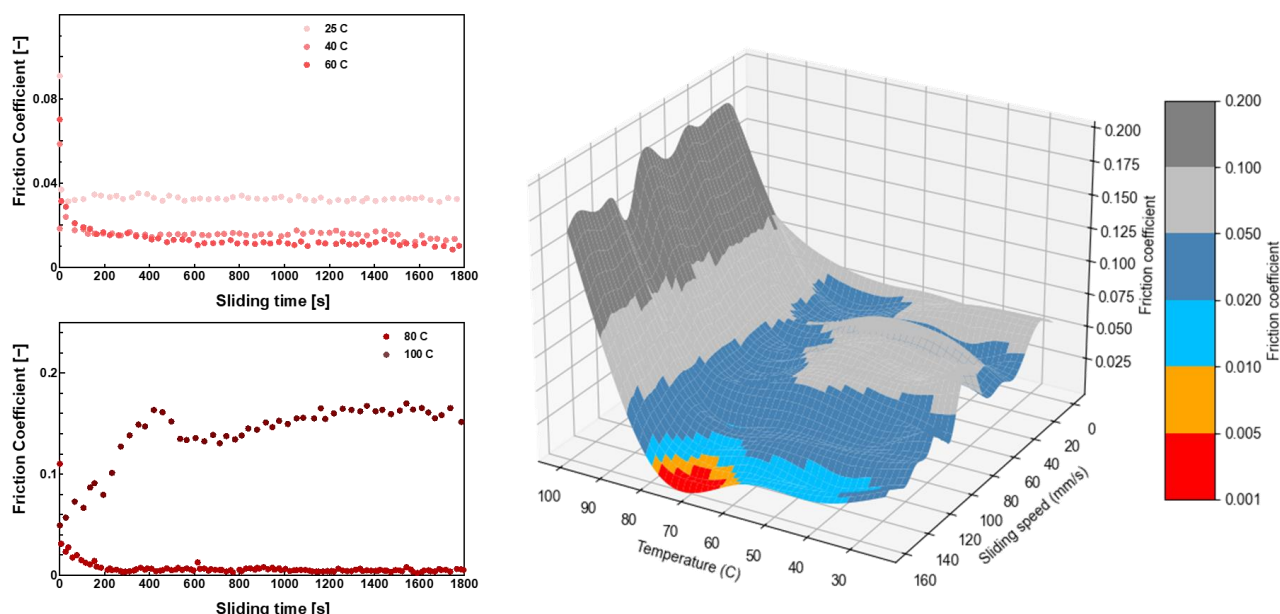


Fig. 5 Friction behaviors and a friction map when changing temperature at 10 N

3.2 XPS を用いた摩擦試験後表面の組成分析

Figure 6 に ta-C 上におけるイオン液体ならびに摩擦試験後の XPS 測定結果を示す。イオン液体の結果より、F 1s ならびに P 2p のスペクトルの結果から、PF 結合ピークが確認された。Figure 1 に示すように、[BMIM][PF₆]は PF 結合をもつアニオンを有している。そのため、摩擦試験前には、未反応であるイオン液体の PF 結合が検出されたものと考えられる。また、摩擦試験後の F 1s のスペクトルから、イオン液体の PF 結合ピークに加えて、CF 結合ならびに CF₂ 結合ピークが確認された。これは、せん断場において、イオン液体が ta-C 表面と化学反応し、CF 結合を生成したためと考えられる。また、P 2p のスペクトルからは PO 結合の生成が確認された。

Figure 7 に、面圧ならびに温度変化に伴う CF 結合割合を示す。この結果より、面圧 0.20 GPa、実験温度 70℃付近で、CF 結合割合が、最も大きくなっていることが確認された。また、最大の CF 結合割合を示す領域は、Fig 4,5 の超潤滑領域と一致する。このことから、CF 結合の生成により、超低摩擦が発現したものと考えられる。

3.3 FM-AFM を用いた固液界面構造観察

Figure 8 に、FM-AFM を用いた摩擦試験前後の固液界面構造の測定結果を示す。Figure 8(a)より、界面付近で 0.7 nm 程度の斥力層の存在が確認された。[BMIM][FAP]はおおよそ 1.0 nm の大きさをもつ分子であるため、この斥力層は、イオン液体が存在しているものと考えられる。また、Figure 8(b)のフォースカーブの結果から、0.5 nm から 1.2 nm 付近で、0.7 nm 程度の立ち上がりが見られた後に、カンチレバーが 2200 pN 程度の引力を検出していることが確認された。これは、ta-C 表面とカンチレバーの強い相互作用によるものであると考えられる。また、摩擦試験後においては、Fi 8(c)より、摩擦試験前に見られた斥力層の構造は確認されなかった。また、Fig. 8(d)のフォースカーブ結果からも、カンチレバーと試料表面との引力相互作用は確認されなかった。このことから、摩擦試験前後において、ta-C 表面の引力作用が大幅に低下したものと考えられる。

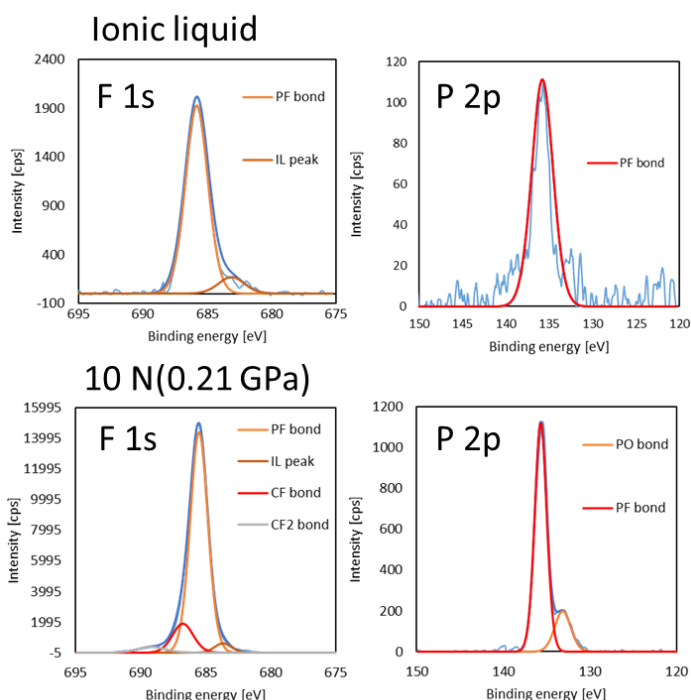


Fig. 6 XPS spectrum before and after friction at 10 N

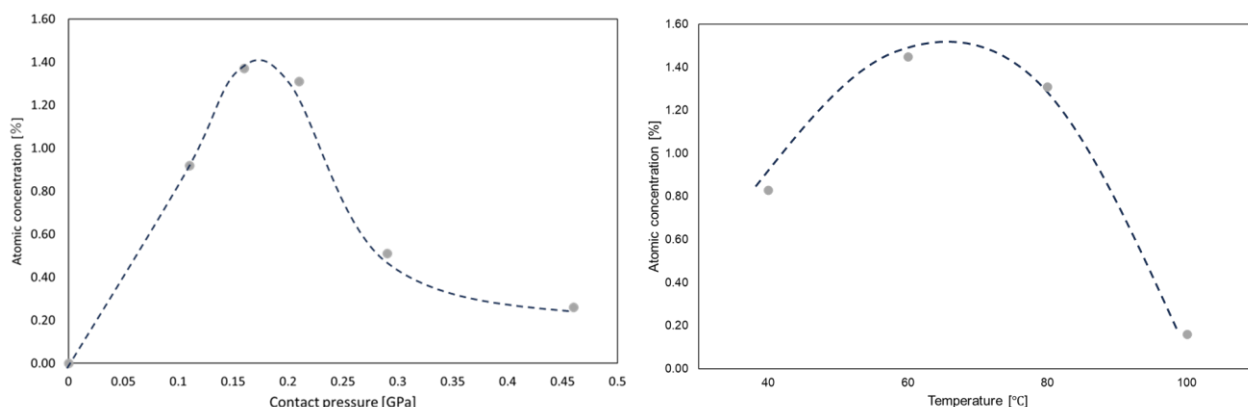


Fig. 7 XPS spectrum before and after friction at 10 N when changing (a) contact pressure and (b) temperature

4. 考察

ta-C/ta-C ペアを用いて, [BMIM][PF₆]中の摩擦特性を調査した結果, 80°C, 面圧 0.2 GPa, 157 mm/s で, 超低摩擦が発現することが確認された. また, XPS の結果より, 超低摩擦が発現する 80°C, 面圧 0.2 GPa で CF 結合割合が大きくなることが確認され, FM-AFM の結果より, 摩擦試験後において, ta-C 表面の引力作用が大幅に低下することが確認された. また, 摩擦係数マップの結果より, 面圧・温度変化により摩擦特性や CF 結合割合が大きく変化していることから, イオン液体と ta-C 表面はせん断・温度誘起の化学反応を起こしていたものと考えられる. このことから, ta-C/ta-C ペアを用いて, [BMIM][PF₆]中の超低摩擦の発現は, [BMIM][PF₆]と ta-C のトライボケミカル反応に伴う CF 結合の生成による表面エネルギーの著しい低下によるものと考えられる. また, 本発表では, 量子計算により, [BMIM][PF₆]と ta-C 表面のより詳細な化学反応を調査した結果を報告する予定である.

5. 結言

トライボケミカル反応により ta-C 膜表面をフッ素終端することで, 超低摩擦界面を形成することを目的に, フッ

素系イオン液体中で往復動摩擦試験を行い, XPS 分析ならびに FM-AFM 観察を実施した結果, 以下の知見を得た.

- 1) 面圧・温度を変化させ往復動摩擦試験を実施したところ, 摩擦係数マップを作成したところ, 面圧 0.2 GPa, 温度 80°C 157 mm/s 付近に超低摩擦が発現することが確認された.
- 2) XPS 分析の結果より, イオン液体が ta-C 表面と化学反応し, CF 結合を形成していることが確認された. また, CF 結合の原子濃度割合は, 面圧 0.2 GPa, 温度 60°C で最も大きな割合を示した.
- 3) 摩擦試験前後の FM-AFM 観察の結果より, 摩擦試験前は大きな引力作用が確認された一方で, 摩擦試験後は引力作用が著しく低下することが確認された. このことから, 超低摩擦発現はイオン液体のフッ素終端による表面エネルギーの低下に起因すると考えられる.

文献

- 1) W. Tysoe : On Stress-Induced Tribochemical Reaction Rates, Tribol. Lett. 65 (2017) 48.
- 2) N. N. Gosvami, J. A. Bares, F. Mangolini, A. R. Konicsek, D. G. Yablonsky & R. W. Carpick: Mechanisms of Antiwear Tribofilm Growth Revealed In Situ by Single-Asperity Sliding Contacts, Science, 348 (2015) 102.
- 3) Y. Kondo, S. Yagi, T. Koyama, R. Tsuboi and S. Sasaki: Lubricity and Corrosiveness of Ionic Liquid for Steel-on-Steel Sliding Contacts, Inst. Mech. Eng. Part J 226 (2011) 991.
- 4) T. Kuwahara et al.: Mechano-chemical Decomposition of Organic Friction Modifiers with Multiple Reactive Centres Induces Superlubricity of ta-C, Nat. Commun. 410 (2019) 17593.
- 5) J. E. Sader and S. P. Jarvis: Accurate Formulas for Interaction Force and Energy in Frequency Modulation Force Spectroscopy, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 1801-1803.

Before friction

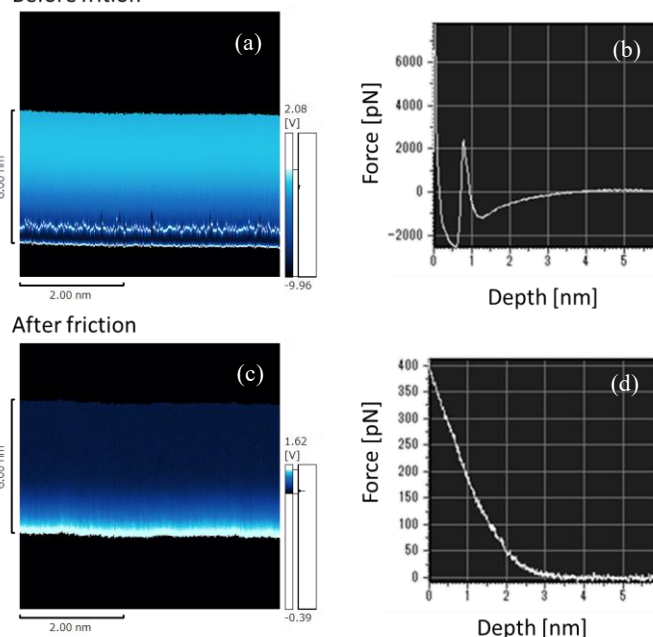


Fig. 8 FM-AFM results Before and after friction tests

(a) ZX image, (b) Force distance curve before friction test

(c) ZX image, (d) Force distance curve after friction test