

摩擦フェイドアウトを発現したトライボフィルムの
炭素 sp^1 ハイブリッド結合の形成過程
Formation Process of Carbon sp^1 Hybridized Bonds in Tribofilm
Exhibiting Friction Fade-Out

東大・工(正) *野坂 正隆, 東大・工(名誉) 加藤 孝久
Masataka Nosaka*, Takahisa Kato*
*The University of Tokyo

1. はじめに

摩擦フェイドアウト(Friction Fade-Out, FFO)は、水素雰囲気に ppm レベルの C_2H_5OH 蒸気を添加して、触媒作用を有する ZrO_2 ピンと水素を含有する a -C:H の DLC 膜を摩擦すると、摩擦係数が 10^{-4} レベルに至る超低摩擦現象である¹⁾。本報告では、先行研究^{2,3)}でのトライボフィルムの膜質評価をベースに、 sp^1 ハイブリッド結合組織を形成する触媒反応や摩擦による固相重合(topochemical polymerization)⁴⁾のプロセスを検討し、低荷重-高荷重域での FFO 発現状態との相関を考察した。

2. 低荷重-高荷重域での FFO 発現²⁾

荷重を増減させた場合、Fig. 1 に示すように²⁾、 C_2H_5OH 蒸気を添加した場合は、最大接触面圧 $P_{max} 2.2$ GPa(荷重 39.2N)以上の高面圧域で FFO が発現し、摩擦試験機の最大負荷の $P_{max} 2.6$ GPa (63.7N)でも長時間 FFO が維持された。高面圧に耐える極めて硬質な膜質を示した。 C_2H_4 ガスを添加した場合は、 $P_{max} 1.2$ - 1.8 GPa (6.9-19.6N)の低面圧域で発現した。耐久性は $P_{max} 1.8$ GPa レベルであり、比較的軟質な膜質を示した。 C_2H_4 ガスに C_2H_5OH の触媒分解で生成される CO_2 ガスを混合させると、トライボフィルムの耐荷重性が向上し、高面圧 $P_{max} 2.4$ GPa (49.0N)でも FFO 状態が維持された²⁾。

3. 先行研究^{2,3)}でのトライボフィルムの膜質評価

(a) 直鎖 sp^1 結合炭素は carbyne と呼ばれ、グラフェンやナノチューブより強い比強度を示すため近年注目されている。 $(C\equiv C)_n$ の polyyne 構造と $(C=C)_n$ の cumulene 構造がある。 C_4 の単位鎖にキンクがあり、polyyne 構造が化学的に不安定である。 sp^1 結合(36%)を含む極薄(15nm)の DLC 膜が 200°C で超潤滑性を示す報告がある⁵⁾。本研究で注目した直鎖 sp^1 化合物の diacetylene(DA)は、最も単純な polyyne 化合物であり、DA は摩擦による固相重合を起こし、規則性分子配列を示す共役高分子の PDA ポリマーに相転化することが知られている⁴⁾。

(b) ラマン分光分析では、トライボフィルムが多量の水素を含有する非晶質の炭化水素組織であり、特異な sp^1 結合の polyyne ピーク(2100cm^{-1})が検出された。4 成分分析から、水素が付加した直鎖共役二重結合の trans-polyacetylene(TPA)の(CH)_n ピーク(1450cm^{-1})が支配的に検出された³⁾。

(c) TOF-SIMS 分析は、窒素ガス雰囲気でのトライボフィルムが、 C_2H_5OH の C_2H_5 基の水素や炭素で構成されたことを示した。 $^{13}C_2^-$ / $^{13}C_2H^-$ の炭素数が少ない短鎖イオンが強く検出された(Fig.2)。 $^{13}C_4^-$ 以上に顕著なピーク群は認められず、 $^{13}C_2^-$ / $^{13}C_2H^-$ イオンは polyyne の($C\equiv C)_n$ モノマー由来と推察した。濃厚な H⁻イオン分布は触媒反応で多量な活性水素が生成されたことを示唆した³⁾。

(d) XPS 分光分析から C_2H_5OH 蒸気や炭化水素(CH_4 , C_2H_4 , C_3H_6)/ CO_2 ガスを添加した場合のトライボフィルムの sp^1 - sp^2 - sp^3 三元系状態図を求めた(Fig.3)²⁾。代表的な炭素結合割合を Table 1 に示す²⁾。低面圧で FFO を発現した炭化水素ガス添加の場合は、摩擦面下は sp^1 結合が 98% レベルの極めて高い値を示し、 sp^1 (+ sp^3)結合が主成分の一次元的な結合組織を示した。 CO_2 ガスは水素ガスと触媒反応して CH_3OH や CO 基を生成し FFO を発現した²⁾。 CO_2 ガスの炭化水素ガスへの混合は、FFO 発現の耐荷重性を高め、 sp^2 + sp^3 結合割合を増加させる効果が見られた。

C_2H_5OH 蒸気の場合は、摩擦面下は sp^1 結合が 77-85%, sp^2 結合が 7-13%, sp^3 結合が 8-14% を示した。深さ方向の炭素結合割合に大きな変化がなく、 sp^1 結合が主成分の均一な sp^1 ハイブリッド結合組織であることが判明した。摩擦面は sp^1 結合が活性水素と付加反応して sp^2 結合に転化し、水素を多量に含む TPA 組織を形成したと推察した²⁾。

4. sp^1 ハイブリッド結合組織の形成過程

4.1 触媒反応と摩擦固相重合

sp^1 ハイブリッド結合組織は、 C_2H_5OH の触媒反応で直鎖化合物の diacetylene (DA)組織が生成され、摩擦による固相重合で polydiacetylene (PDA)相当のポリマー組織に相転化すると仮定した。文献⁶⁻¹²⁾を基に考察した触媒反応や摩擦

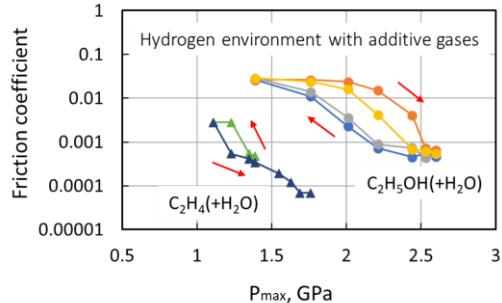


Fig.1 Hysteretic change of friction coefficient depending on maximum Hertz stress under FFO (Ref. 2).

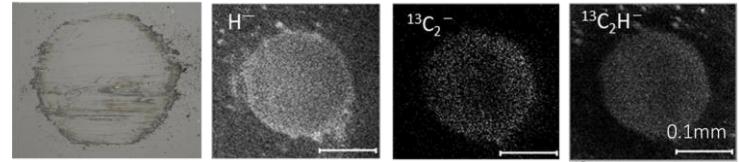


Fig.2 TOF-SIMS images of hydrogen and ^{13}C fragment ions of tribofilm showing FFO tested under 39.2N($P_{max} 2.2$ GPa) in nitrogen environment (Ref. 3).

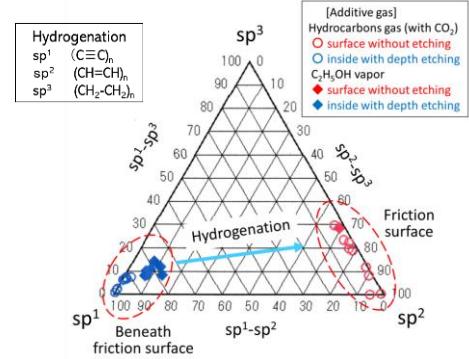


Fig.3 Ternary phase diagram of sp^1 - sp^2 - sp^3 bond for tribofilm with various additive gases (Ref. 2).

Table 1 Surface and inside of carbon bond ratio for typical tribofilms showed FFO with various additive gases (Ref. 2).

| Additive gas in H_2 | 50% C_2H_5OH | C_2H_4 | $C_2H_4 + CO_2$ | CO_2 |
|-----------------------------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|
| Maximum Load (P_{max}) at FFO | 63.7N (2.6GPa) | 19.6N (1.8GPa) | 49.0N (2.4GPa) | 49.0N (2.4GPa) |
| Surface | sp^1 (at.%) | 2.1 | 3.2 | 3.5 |
| | sp^2 | 69.3 | 73.3 | 66.8 |
| | sp^3 | 28.6 | 23.5 | 29.7 |
| Inside 3nm etching | sp^1 (at.%) | 76.7 | 98.0 | 92.1 |
| | sp^2 | 11.3 | 0 | 1.2 |
| | sp^3 | 12.0 | 2.0 | 6.7 |

固相重合のプロセスを Fig.4 に示す。(1) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ の脱水素化反応で活性な $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ (allene) と CO_2 を生成する⁹。 CO_2 は水素と反応して活性な CO 基を生じる。また脱水反応で生じた C_2H_4 も CH 基とラジカル反応して allene に転化する⁷。(2) 活性な allene は、化学的に安定な異性体 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ (propyne) に転化する⁸。

(3) Propyne は結合解離の C_2H 基とラジカル反応し、水素を両側鎖とする $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ (DA), CH_3 基を片側鎖とする $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ の methyl-diacylene (MDA) が生成される⁹。(4) Propyne は CO 基の脱水素化反応 (CH_2O を生成) で生成された $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}$ 基とラジカル反応し、 CH_3 基を両側鎖とする $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ の dimethyl-diacylene (DMDA) に転化する¹⁰。(5) DA, MDA, DMDA は C_2H 基とラジカル反応して集積 $\text{C}\equiv\text{C}$ 結合の長鎖モノマー組織を形成する¹¹。

(6) 両側鎖を持つ長鎖 DMDA モノマー組織は、水素結合したモノマー同士の分子間力が強く、摩擦方向に規則性の高い分子配列(スタッキング配列、分子間距離、分子の傾き)をすると固相重合を起こし、長鎖 PDA のポリマー組織に相転化する⁴。固相重合は、Fig.5 の分子配列(1,8-付加反応)に示すように¹²、相対する主鎖が圧縮やせん断を受けて近接すると、 sp^2 結合($\text{C}=\text{C}$)を介してリンク結合する。固体重合の進展と共に sp^2 ($\text{C}=\text{C}$)結合の割合が増加する⁴。

PDA の主鎖は摩擦方向に沿った配向性を示す。長鎖 PDA が環化して剛性が高い二次元ネット構造になる¹²。トライボフィルムの剥離面を SEM 観察すると、摩擦方向の配向性や積層剥離が認められた。

4.2 トライボフィルムの色相転化

トライボフィルムは、PDA 鎖を示唆する透明膜から青赤膜に変化する色相転化¹³が観察された。色相転化はせん断力による PDA 側鎖のねじれで生じ、静圧 1.1GPa を負荷した状態でも起きる¹³。トライボフィルムは $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 蒸気を過多に添加したなじみ過程で形成された。Fig.6 の(a)に示すように、なじみ過程では透明膜が支配的で、微小押込み硬さが平均 16.9GPa の極めて硬い膜質であった。(b)に示した FFO 発現直後では、透明膜が青赤膜に転化した状態になり、透明膜の硬さは平均 8.7GPa、青赤膜の変色部は平均 1.2GPa の軟らかい膜質に変化した。

ラマン分光分析では、透明膜は sp^2 結合を示す D/G ピーク強度が青赤変色部の約 3% と弱く、 sp^2 結合が少ない sp^1 結合組織を示した。4 成分分析では直鎖型 sp^2 結合(TPA) が認められ、水素含有量は 35% 程度であった。青赤変色部やブリストラ部は高い D/G ピークを示し、グラファイト化を示唆する六員環 sp^2 結合が強い傾向が見られた。水素含有量は 32-43% と高く、変色部は sp^1 結合の水素付加反応とグラファイト化を示唆した。

4.3 sp^1 ハイブリッド結合組織

sp^1 ハイブリッド結合の炭素結合組織の概念を Fig.7 に示す。 C_2H_4 ガスを添加した場合、 $\text{sp}^1+(\text{sp}^3)$ 結合が支配的で、固相重合を示唆する sp^2 ($\text{C}=\text{C}$) 結合が認められなかった。 C_2H_4 の触媒反応では CO 基の脱水素化反応による DMDA モノマーの生成がなく、固相重合に至らなかったと考える。このことは、 C_2H_4 ガスに CO_2 ガスを混合すると sp^2+sp^3 結合が増加し、FFO の耐荷重性の向上から裏付けられる。 $\text{sp}^1+(\text{sp}^3)$ 結合組織は DA/MDA 相当のモノマー組織と推察する。重合しないモノマーは分子間力が弱く活性であり、摩擦で炭素結合が切断され、低接触面圧下で sp^1 結合が水素付加反応して炭素数が少ない炭化水素ガスに分解し、FFO を発現(表面発性ガス弹性流体潤滑¹⁴)したと考える。

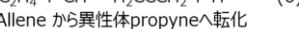
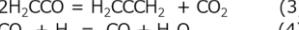
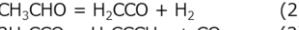
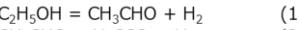
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 蒸気を添加した場合は、DMDA の側鎖を示唆する sp^3 結合は 12.0% であり、固相重合を示唆する sp^2 結合は 11.3% の高い値を示した。CO 基の脱水素化反応で長鎖 DMDA 相当のモノマー組織が生成され、摩擦固相重合して剛直な PDA 相当の sp^1 ハイブリッド結合組織に相転化したと推察する。PDA 鎖の分子間力が強いため、炭素結合の切断や水素付加反応に高い接触面圧が必要になり、FFO が高接触面圧下で発現するに至ったと推察する。 CO_2 と水素の触媒反応で生成される CO 基の脱水素化反応が摩擦固相重合を高め、 sp^1 ハイブリッド結合組織を形成するキーファクタと考える。

5. まとめ

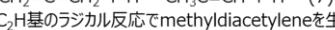
sp^1 ハイブリッド結合組織について、 sp^1 化合物の DA の触媒反応や摩擦固相重合を考察した。低荷重-高荷重域での FFO 発現が、摩擦固相重合による PDA ポリマーの形成状態に依存したと推察する。また CO_2 と水素の触媒反応で生成される CO 基の脱水素化反応が DMDA 相当のモノマーを生成し、摩擦固相重合を高めるキーファクタと考える。FFO 現象は 2015 年ごろ発見された超低摩擦現象であり、今後メカニズム検証が進むことを期待する。

文献 1) M.Nosaka, et al.: TROL, 12, 5(2017)274-280. 2) 野坂・他: トライボロジー会議 2023 春東京 E20. 3) 野坂・他: トライボロジー会議 2022 春東京 E19. 4) G.M.Chateauneuf, et al.: J.Phys.Chem.B, 108(2004)16626-16635. 5) Ana P. Piedade, et al.: Nanomaterials, 10, 780(2020). 6) H.E.Morris: J.Chem.Education, (1932)1730-1742. 7) J.C.Loisson, et al.: Phys.Chem.Chem.Phys., 11(2009)655-664. 8) T.Bentz, et al.: J.Phys.Chem.A, 111(2007)3812-3818. 9) F.Goulay, et al.: Phys. Chem. Chem. Phys., 9(2007)4291-4300. 10) S.J.Goettl, et al.: J.Phys.Chem.A 127(2023)5723-5733. 11) R.I.Kaiser, et al.: J.Chem.Phys., 114,8(2001)3488-3496. 12) D.Prenzel, et al.: Synthetic Methods for Conjugated Polymers and Carbon Materials, (2017)255-291. 13) H.Jin, et al.: CrystEngComm, 15(2013)3106-3110. 14) T.Kato, et al.: Proc. Inst.Mech.Eng.J.J Eng.Tribol., 233,4(2017)532-540.

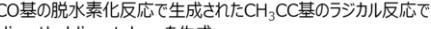
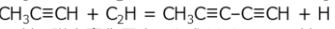
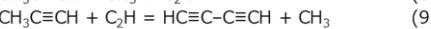
(1) 脱水素化反応(1-4)、脱水反応(5-6) で allene を生成



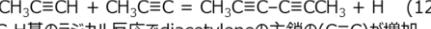
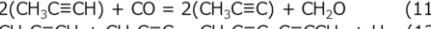
(2) Allene から異性体 propyne へ転化



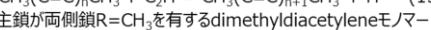
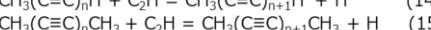
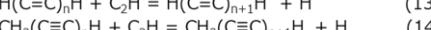
(3) C_2H 基のラジカル反応で methyl diacetylene を生成



(4) CO 基の脱水素化反応で生成された CH_3CC 基のラジカル反応で dimethyl diacetylene を生成



(5) C_2H 基のラジカル反応で diacetylene の主鎖の($\text{C}\equiv\text{C}$)が増加



(6) 主鎖の両側鎖 $\text{R}=\text{CH}_3$ を有する dimethyl diacetylene モノマーが摩擦固相重合で polydiacetylene ポリマーに転移

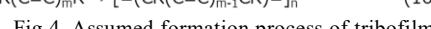


Fig.4 Assumed formation process of tribofilm with sp^1 hybridized bond created by catalysis action and topochemical polymerization.

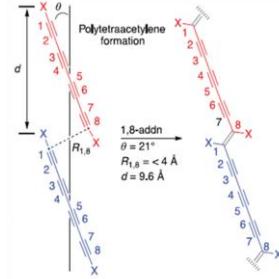


Fig.5 Polytetraacetylene formation from cumulative diacetylenes with topochemical polymerization (Ref. 12).

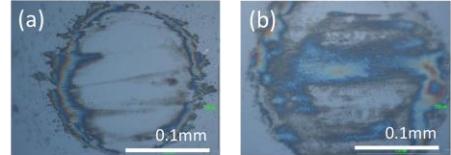


Fig.6 Tribofilm added with $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ vapor, (a) run-in before FFO (19.6N, $\text{P}_{\text{max}} 1.8\text{GPa}$) and (b) after FFO (63.7N, $\text{P}_{\text{max}} 2.6\text{GPa}$) with blue-to-red transformation.

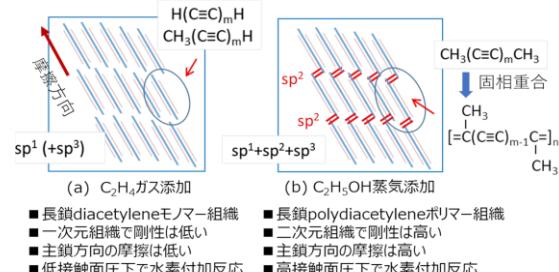


Fig.7 Conception for sp^1 hybridized structure of tribofilm exhibiting FFO added with C_2H_4 gas and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ vapor.