

水素雰囲気中の ZrO_2 の摩擦触媒作用による DLC 膜の摩擦フェイドアウト現象 Friction Fade-Out Phenomena of DLC Films Caused by Frictional Catalysis of ZrO_2 under Hydrogen Environment

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

クリーンな水素エネルギーシステムに必要な機械要素は、水素還元雰囲気でのトライボロジー問題の解決とともに、省エネルギーのための摩擦損失低減も重要な課題となる。水素雰囲気下で触媒作用を有する ZrO_2 (Y-PSZ)ピンと水素含有 DLC(a-C:H)膜の摩擦試験において、微量な $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 蒸気を供給して雰囲気制御をすると、摩擦係数が 10^{-4} オーダに至る摩擦フェイドアウト(Friction fade-out, FFO)現象が発見された^{1,2)}。摩擦係数が 10^{-4} オーダは摩擦測定系のノイズレベル(1mN)である。

FFO 現象は高荷重・高面圧下(63.7N, 最大接触面圧 P_{max} 2.6GPa)でも安定して発現した。FFO を発現するトライボフィルムは、 ZrO_2 の触媒作用で $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 蒸気のアシル基から生成された直鎖炭素の sp^1 ハイブリッド結合組織であることが判明した³⁻⁵⁾。本報告では、水素雰囲気中の特異な FFO 現象を紹介するとともに、TOF-SIMS 分析や XPS 分析から sp^1 ハイブリッド結合組織の分子構造を考察した。

2. 水素雰囲気摩擦試験と水素含有 DLC 膜成膜方法

雰囲気制御ができるピン・オン・ディスク型摩擦試験機を用いて、大気圧の水素雰囲気下で往復すべり摩擦試験を行った¹⁾。 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 水溶液の洗浄ピンを介して得られる微量の $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 蒸気を混合して雰囲気制御を行った(Fig.1)。ピンは直径 4.76mm の ZrO_2 (Y-PSZ)球を用いた。摩擦速度は 7.2mm/s, 摩擦ストロークは 4.3mm とした。荷重は重錘で負荷する方式で、摩擦試験機の限界の最大 63.7N まで負荷された。

遷移金属酸化物の ZrO_2 は、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ の脱水素化反応や脱水反応を引き起こす触媒作用がある。特に、水素分子を解離吸着して活性水素を生成し、水素付加反応で炭化水素の炭素三重結合を二重結合や単結合にする接触還元能力を有する。

水素含有 DLC 膜はイオン化蒸着法で Si 基板に成膜した。原料ガスはトルエン(C_7H_8)と水素の混合ガス($\text{C}_7\text{H}_8 : \text{H}_2 = 1 : 4$)、バイアス電圧 4kV で膜厚 1100nm 成膜した¹⁾。深さ 5nm の極表面は微小押込み硬さ 7GPa, ELDA で測定した水素含有量 55at% で、深さ 10nm の内部(21GPa, 20at%)とは異なる膜質を示した。

3. 雰囲気制御による FFO 現象

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 水溶液(23vol%)を用いた FFO 発現の摩擦試験の一例を示す(Fig.2)¹⁾。荷重 19.8N のなじみ過程(Run-in)でトライボフィルムを形成させた後、荷重を 63.7N まで増加して $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 蒸気の供給を絞る、相対湿度が 1%RH (水分 250ppm)以下になると FFO 状態に至った。 ZrO_2 ピンのトライボフィルムの厚さは 100-150 nm, P_{max} 2.6GPa に耐える膜質で、微小押込み硬さは 5-18GPa を示した。SEM 観察では、摩擦面に揮発性の炭化水素膜、フィルム内部に揮発性ガスの発生を示唆するブリスラ(気泡)が観察された。

FFO 現象の特異性は、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 蒸気を添加した場合、荷重を 9.8-63.7N の範囲で繰返し増減すると FFO が発現・消失する荷重依存性を示した(Fig.3)²⁾。 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 蒸気の代わりに、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ が触媒分解して生じる炭化水素ガス(CH_4 , C_2H_4 , C_3H_6)を添加すると、比較的軽い荷重 19.6N でも FFO が発現し、荷重依存性も測定された。

FFO の荷重依存性を P_{max} で評価すると、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 蒸気を添加した場合、 P_{max} 2.2-2.6GPa の高面圧域で FFO が発現した。 C_2H_4 ガスの添加では P_{max} 1.2-1.8GPa の低面圧域で発現したが、耐荷重性は P_{max} 1.8GPa レベルであり、比較的軟質な膜質を示した(Fig.4)³⁾。炭化水素ガスに脱水素化作用がある CO_2 を加えると耐荷重性が高まり、FFO 発現の荷重域は増加した。

4. トライボフィルムの XPS 分析

トライボフィルムの XPS 分光分析を行い、摩擦面や摩擦面下(3-45nm)の sp^1 - sp^2 - sp^3 三元系状態図が評価された(Fig.5)^{3,4)}。 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 蒸気を添加した場合は、摩擦面下の深さ方向の炭素結合や 10%程度の酸素官能基(COH 基, CO 基, OCO 基)の割合に大きな変化はなく、微量な sp^1 + sp^2 結合を含む均一な sp^1 ハイブリッド結合組織が示唆された。主成分の sp^1 結合は 77-85at% レベルを示した。炭化水素ガス添加の場合は、摩擦面下は sp^1 結合が 89-98% の高い値であり、一次元的な sp^1 結合組織を示した。耐荷重性を高める CO_2 を添加すると、 sp^2 + sp^3 結合割合が増加する傾向が認められた。

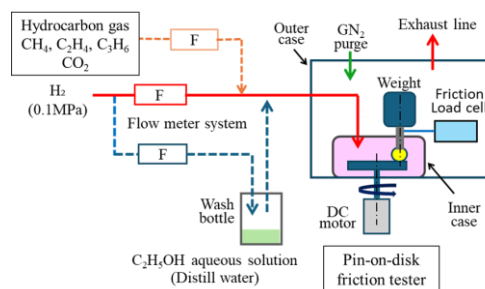


Fig.1 Friction test system including hydrogen supply added with alcohol vapor or hydrocarbon gas.

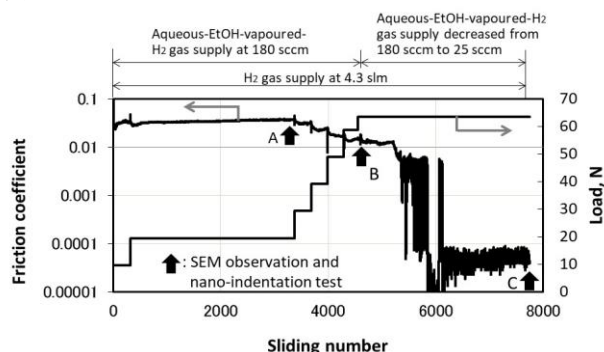


Fig.2 Change of friction coefficient depending on load steps in hydrogen with reducing ethanol vapor supply¹⁾.

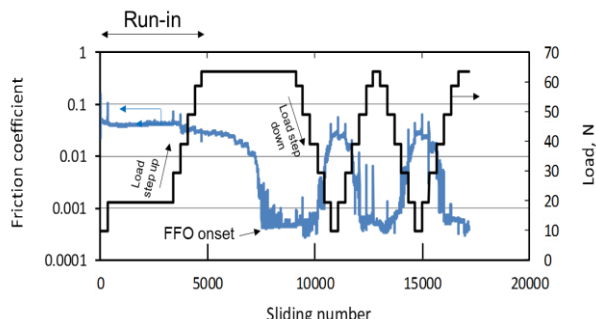


Fig.3 Change of friction coefficient depending on load steps repeated in hydrogen added with ethanol vapor²⁾.

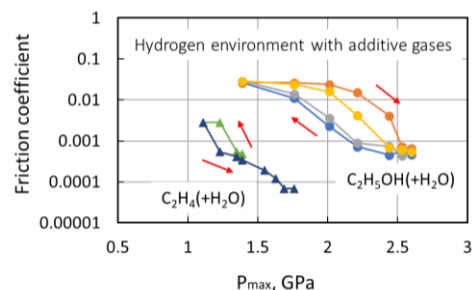


Fig.4 Hysteretic change of friction coefficient depending on maximum Hertz stress under FFO³⁾.

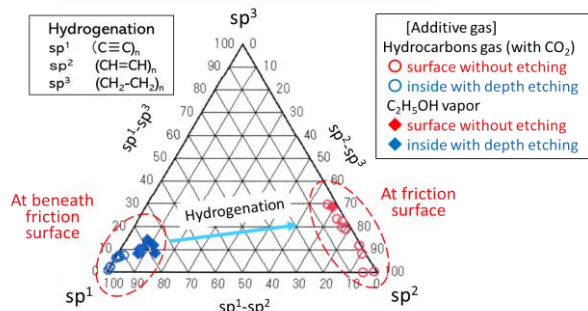


Fig. 5 Ternary phase diagram of sp^1 - sp^2 - sp^3 bond for tribofilm showed FFO in hydrogen added with various additive gases³⁾.

摩擦面は摩擦面下とは異なり、 sp^1 結合は数%レベルであり、 sp^2 結合が 67-99%の高い値を示した。活性水素の接触還元作用で sp^1 結合が水素付加反応して sp^2+sp^3 結合に変移したと推察された。

5. sp^1 ハイブリッド結合の分子構造の考察

先行研究³⁻⁵⁾では、 ZrO_2 の触媒作用で C_2H_5OH から sp^1 結合の $H(C\equiv C)_2H$ などの diacetylene (DA) モノマーが生成され、摩擦により固相重合(topochemical polymerization)⁶⁾を生じて polydiacetylene (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された。DA は最も単純な $(C\equiv C)_n$ の polyne 化合物で、ダイヤモンドやグラフェンより強い比強度を示す polyne の化学的な合成が注目されている。

PDA ポリマーの形成過程は以下の通り考察した³⁾。 C_2H_5OH の脱水素化反応で sp^1 結合を有する $CH_3(C\equiv C)H$ (propyne) を生成する。活性な propyne は C_2H 基とラジカル反応を繰返し、水素や CH_3 基を側鎖に持つ長鎖 sp^1 結合の $H(C\equiv C)_nH$ 、 $CH_3(C\equiv C)_nH$ 、 $CH_3(C\equiv C)_nCH_3$ の長鎖 DA モノマーになる。Figure 6 に示すように、高面圧下で圧縮や剪断を受ける摩擦状態では、摩擦方向に配向した側鎖 R_1/R_2 を有する DA モノマー同士が近接すると、 $(C\equiv C)$ 結合がリンク結合する固相重合を生じ、PDA ポリマーが形成されると推察された³⁾。

FFO を発現する摩擦面では、摩擦により PDA ポリマーの主鎖の C-C 結合部が部分的に切断され、活性水素と付加反応した水素付加 PDA 分子の生成が想定される。不活性な窒素雰囲気中で $^{13}C_2H_5OH$ 蒸気を添加して FFO を発現させたトライボフィルムの TOF-SIMS 分析⁵⁾から、propyne や DA モノマー、水素付加 PDA 分子由来の炭化水素のフラグメントイオンを評価した。

Figure 7 に示した FFO 発現後の正イオン・スペクトルでは、propyne の $CH_3(C\equiv C)H$ ($m/z=43$)、DA モノマーの $CH_3(C\equiv C)_2H$ ($m/z=69$) や $H(C\equiv C)_4H$ ($m/z=106$) の強いピークが検出された。想定された水素付加 PDA 分子のうち、 CH_3 基を片側鎖に持つ $H(C\equiv C)_4CH=C(CH_3)H$ の強いピークが $m/z=149$ に認められた。このピークは FFO 発現前のスペクトルでは測定されなかった。 $H(C\equiv C)_4CH=C(CH_3)H$ のフラグメントイオンは、固相重合した PDA ポリマーの分子構造が $[-(C\equiv C)_4CH=C(CH_3)-]_n$ である可能性を示唆している。そのほか、酢酸ビニルの $C_4H_6O_2$ ($m/z=90$) のピークが見られた。

一方、FFO 発現前のスペクトルでは、DA モノマーのピークと共に $CH_3(C\equiv C)OH$ ($m/z=59$)、 $H(CH=CH)_2OH$ ($m/z=74$)、 $H(CH=CH)_4OH$ ($m/z=130$) の強いピークが検出された。これらの OH 基を持つ炭化水素ピークは、FFO 発現後に消失していた。 C_2H_5OH 蒸気や水分の吸着が減少し、摩擦面の OH 基を含む炭化水素層が摩擦すると、PDA ポリマーの新生面が形成される。新生面の PDA 分子層は活性水素と付加反応して炭化水素ガスに分解され、表面発生ガス弾性流体潤滑²⁾で FFO を発現したと推察される。

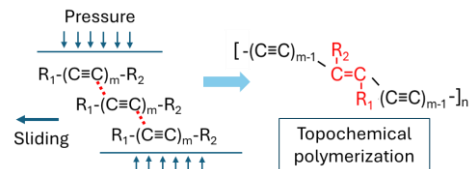
長鎖 $(C\equiv C)_n$ を有する DA モノマーの $n=2\sim6$ のピーク強度を Fig. 8 に、DA モノマーや水素付加 PDA 分子、XPS 分析の炭素結合割合を Table 1 に示す。 $(C\equiv C)_n$ 構造の polyne は $(C\equiv C)_2$ の単位鎖毎にキック構造を有する。DA モノマーの $(C\equiv C)_n$ の $n=2, 4$ のピーク強度は polyne 構造を示唆している。分子構造が $[-(C\equiv C)_4CH=C(CH_3)-]_n$ の PDA ポリマーは、長鎖 $(C\equiv C)_4$ を有する剛直な polyne 化合物と考えられる。XPS 分析値を評価すると、 C_2H_5OH 蒸気添加の sp^1 ハイブリッド結合組織は、剛直な PDA ポリマーと $CH_3(C\equiv C)_2H$ や $H(C\equiv C)_4H$ の DA モノマーが混在する組織と推察される。一方、 C_2H_4 ガス添加の sp^1 結合組織は、固相重合を示唆する $(C\equiv C)$ の sp^2 結合がないことから、固相重合を生じない $H(C\equiv C)_4H$ の一次元的 DA モノマー組織の可能性を示している。分子間力が弱い活性な $H(C\equiv C)_4H$ のモノマー組織は、低面圧域で水素付加反応を生じて FFO を発現したことを示唆している。

6. まとめ

高面圧域や低面圧域で FFO を発現するトライボフィルムの sp^1 結合組織の分子構造を TOF-SIMS 分析や XPS 分析から考察した。高面圧域で形成された C_2H_5OH 蒸気添加の sp^1 ハイブリッド結合組織は、主成分が摩擦固相重合で生成される $[-(C\equiv C)_4CH=C(CH_3)-]_n$ の剛直な PDA ポリマー組織と示唆される。一方、低面圧域で FFO を発現する C_2H_4 ガス添加の sp^1 結合組織は、固相重合を生じない $H(C\equiv C)_4H$ の活性な一次元的 DA モノマー組織が推察される。

文献 1) M.Nosaka, et al.: TROL, 12, 5(2017)274-280. 2) T.Kato, et al.: Proc. Inst. Mech. Eng. J. Eng. Tribol., 233, 4(2017)532-540. 3) 野坂・他: トライボロジー会議 2024 春東京 D8. 4) 野坂・他: トライボロジー会議 2023 春東京 E20. 5) 野坂・他: トライボロジー会議 2022 春東京 E19. 6) D.Prenzel, et al.: Synthetic Methods for Conjugated Polymers and Carbon Materials, (2017)255-291.

トライボロジー会議 2024 秋 名護 予稿集



Diacetylene monomers	Polydiacetylenes by topochemical polymerization	Molecules of hydrogenated polydiacetylene
$H(C\equiv C)_mH$ sp^1	$[-(C\equiv C)_{m-1}-C\equiv C-]_n$ H	$H-(C\equiv C)_{m-1}-C\equiv C-H$ $sp^1(+sp^2)$
$CH_3(C\equiv C)_mH$ $sp^1(+sp^3)$	$[-(C\equiv C)_{m-1}-C\equiv C-]_n$ CH_3	$H-(C\equiv C)_{m-1}-C\equiv C-CH_3$ $sp^1(+sp^2+sp^3)$
$CH_3(C\equiv C)_mCH_3$ $sp^1(+sp^3)$	$[-(C\equiv C)_{m-1}-C\equiv C-]_n$ CH_3	$H-(C\equiv C)_{m-1}-C\equiv C-CH_3$ $sp^1(+sp^2+sp^3)$

Fig. 6 Diacetylene monomers, polydiacetylenes by topochemical polymerization, and hydrogenated polydiacetylene molecules with carbon bond structures.

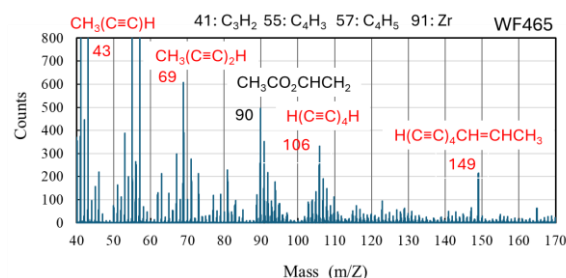


Fig. 7 Positive ion spectra of TOF-SIMS for tribofilm showed FFO in nitrogen added with $^{13}C_2H_5OH$ vapor.

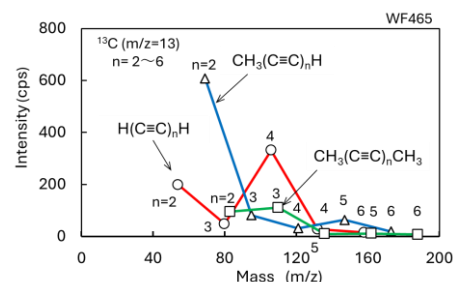


Fig. 8 Peak intensity of various diacetylene monomers for $n=2$ to 6 measured by TOF-SIMS.

Table 1 Carbon bond ratio of diacetylenes and hydrogenated polydiacetylene with XPS analysis.

Diacetylenes and hydrogenated polydiacetylene	sp^1 (at%) (C=C)	sp^2 (at%) (C=C)	sp^3 (at%) (C-C)
$H(C\equiv C)_4H$	100	—	—
$CH_3(C\equiv C)_2H$	80	—	20
$H(C\equiv C)_4CH=CH(CH_3)H$	73	18	9
XPS of C_2H_5OH addition	80.8 ± 2.8	9.0 ± 2.4	10.2 ± 1.9
XPS of C_2H_4 addition	98.0	—	2.0