

[BMIM][PF₆]中の ta-C/ta-C 界面の超低摩擦発現トライボケミストリーTribiochemistry of super-low friction on ta-C/ta-C interface using [BMIM][PF₆]

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

東理大・工（正）佐々木 信也 阪公大・工（正）桑原 卓哉

Kaisei Sato*, Kensuke Anegawa*, Yuto Seki**, Shinya Sasaki*, Takuya Kuwahara**

*Tokyo University of Science, **Osaka Metropolitan University

1. 緒言

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。また、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sp²結合とダイヤモンド構造のsp³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⁽¹⁾。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。また、既往の研究において、我々は、イオン液体により、ta-C表面をフッ素終端することで0.01以下の超低摩擦を実現できることを報告している。しかし、その低摩擦範囲とメカニズムの詳細は不明な点が多い、

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φ24 mm×t7.9 mmとシリンダφ6 mm×18 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。

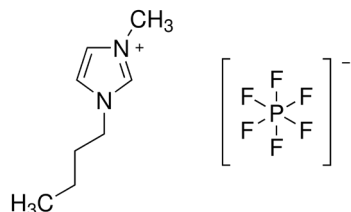
Fig. 1 Chemical structure of [BMIM][PF₆]

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

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⁽²⁾。 Δf の大きさは分子密度変化を反映していること

から、 $4f$ 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。

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。

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°C から 80°C 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°C 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°C, 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。

3.2 FM-AFM を用いた固液界面構造観察

Figure 5 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、Figure 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、Figure 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。

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。

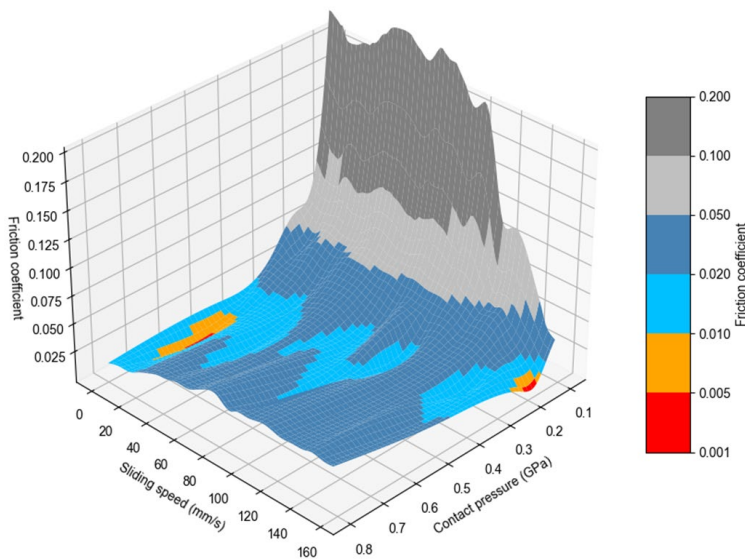


Fig. 3 Friction behavior and friction map when changing contact load

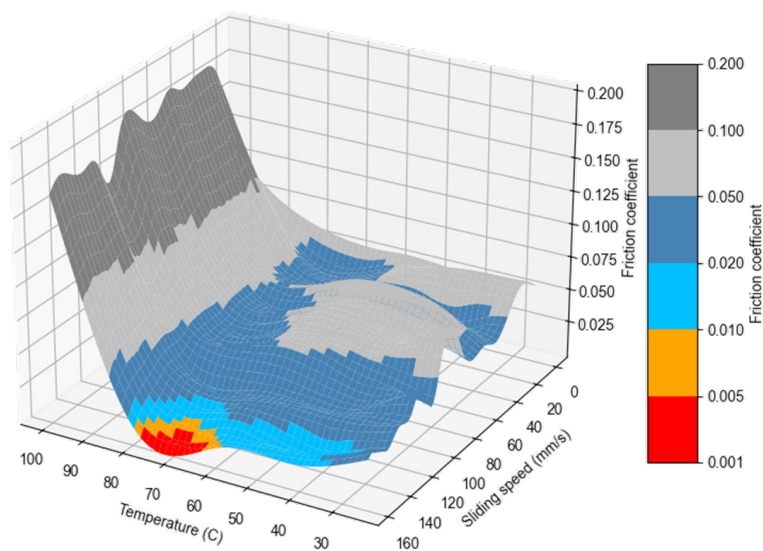


Fig. 4 Friction behavior and friction map when changing temperature

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、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) 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) 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.

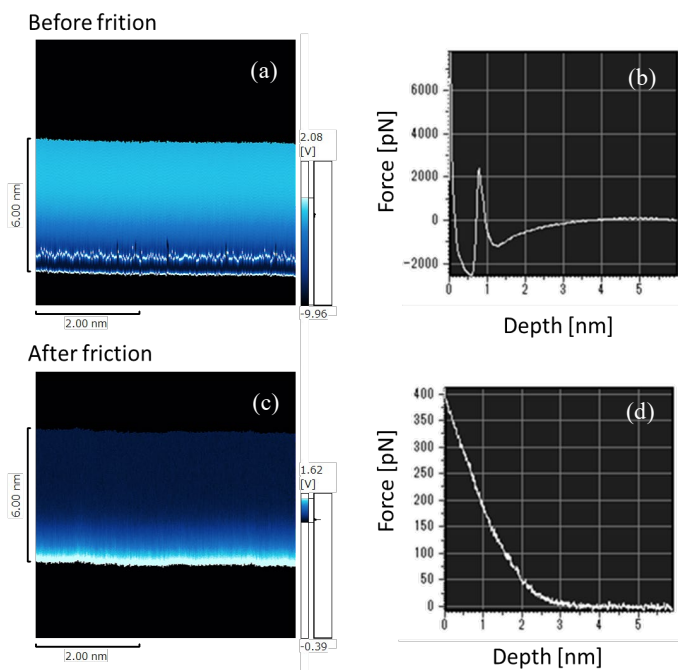


Fig. 5 FM-AFM results before and after friction tests
(a) ZX image, (b) Force distance curve before friction test
(c) ZX image, (d) Force distance curve after friction test