

# 水素雰囲気中で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<sup>1</sup>ハイブリッド結合の評価

## Evaluation of Carbon sp<sup>1</sup> Hybridized Bonding of Tribofilms with Friction Fade-Out in Hydrogen Environment

東大・工(正) \*野坂 正隆, 東大・工(非) 東海 英顯, 東大・工(名誉) 加藤 孝久

Masataka Nosaka\*, Hideaki Tokai\*, Takahisa Kato\*

\*The University of Tokyo

### 1. はじめに

水素雰囲気に ppm レベルのアルコール( $C_2H_5OH$ など)蒸気を添加して、触媒作用を有する  $ZrO_2$  ピンと a-C:H の DLC 膜を摩擦すると、高荷重 63.7N(最大接触面圧  $P_{max}$  2.6GPa)でも摩擦係数が  $10^{-4}$  レベルに至る超低摩擦現象が 2015 年ごろ発見され、摩擦フェイドアウト(Friction Fade-Out, FFO)現象と命名された<sup>1)</sup>。FFO 現象は水素以外の不活性な窒素やアルゴン、酸素を含む空气中でも発現した。特異な現象として、高荷重域でヒステリシス的な荷重依存性を示した<sup>2)</sup>。炭化水素- $CO_2$  ガスを添加すると、低荷重 19.6N( $P_{max}$  1.8GPa)でも荷重依存性が見られた<sup>3,4)</sup>。FFO を発現したトライボフィルムは、脱水素化反応による直鎖 sp<sup>1</sup> 結合が主成分であることが判明した<sup>5)</sup>。このような sp<sup>1</sup> 結合が主成分のトライボフィルムの研究例はなく、FFO 発現状態と sp<sup>1</sup> 結合の相関は不明である。本研究では、低荷重-高荷重で FFO を発現したトライボフィルムの XPS 分光分析<sup>6)</sup>を基に、FFO 発現の接触面圧依存性と sp<sup>1</sup> ハイブリッド(sp<sup>1</sup>+sp<sup>2</sup>+sp<sup>3</sup>)結合組織との相関を評価した。また、摩擦触媒による sp<sup>1</sup> 結合のトライボフィルムの形成過程を考察した。

### 2. トライボフィルムの膜質

トライボフィルム摩擦面の XPS 分光分析は、高荷重を支えた硬質な膜質(微小押込み硬さ 20-30GPa)の主成分は sp<sup>1</sup> 結合で、FFO 発現時に sp<sup>2</sup>-sp<sup>3</sup> 結合の軟質な膜質(1GPa レベル)に変異したことを示唆した。直鎖 sp<sup>1</sup> 結合炭素は carbyne と呼ばれ、炭素多重結合の(-C≡C-)n の polyyne と (=C=C=)<sub>n</sub> の cumulene がある。ラマン分光分析では、sp<sup>1</sup> 結合の polyyne 鎮(2100cm<sup>-1</sup>)や直鎖共役二重結合の trans-polyacetylene(TPA)鎮(1450 cm<sup>-1</sup>)が検出された<sup>1,5)</sup>。

### 3. sp<sup>1</sup> 結合トライボフィルムの形成過程

$C_2H_5OH$  が脱水素化反応すると allene ( $H_2C=C=CH_2$ ) と  $CO_2$  を生成する。脱水反応での  $C_2H_4$  も CH 基とラジカル反応して allene に転化する。活性な allene は  $C_2H$  基とラジカル反応し、多重 sp<sup>1</sup> 結合を有する HC≡C-C≡CH などの di-acetylene (DA)になる<sup>7)</sup>。圧縮や剪断を受ける摩擦状態では、DA モノマー同士が近接すると -C≡C- が結合する固相重合(topochemical polymerization)を生じ、(=CH-C≡C-CH=)<sub>n</sub> のような多重 sp<sup>1</sup>-sp<sup>2</sup> 結合の polydiacetylene (PDA)が形成される。PDA 鎮の主鎖は摩擦方向に沿った配向性を示し、2 次元的な積層構造に進展する<sup>8)</sup>。

TOF-SIMS 分光分析<sup>9)</sup>では、 $^{13}C_2^-$ / $^{13}C_2H^-$  の低炭素数のフラッギメントが強く検出された。 $^{13}C_4^-$ 以上の顕著なピーク群が見られないことから、 $^{13}C_2^-$ / $^{13}C_2H^-$  のフラッギメントは DA/PDA 鎮の-C≡C-由来と推察した(Fig.1)。長時間 FFO を発現したトライボフィルムには、PDA 鎮を示唆する硬質な透明膜から軟質な青膜-赤膜の色相転移<sup>10)</sup>が観察された(Fig.2)。以上の検討から、sp<sup>1</sup> 結合は DA/PDA 鎮由縁であり、固相重合<sup>8)</sup>により PDA 鎮リッチな積層の膜質になったと考えた。

### 4. 実験方法

#### 4.1 深さ方向の XPS 分光分析

Ar イオンスパッタによる深さ方向の XPS 分光分析を行い、トライボフィルムの摩擦面や 3nm エッチングした摩擦面下の炭素結合状態を調べた(分析面積 100×100μm)。1 回のスパッタ処理は 4keV で 12 秒間、エッチング量は  $SiO_2$  換算で 3nm とした。スパッタ処理を繰り返し、深さ 0-45nm までの炭素結合状態も調べた。C1s スペクトルの炭素結合(sp<sup>1</sup>, sp<sup>2</sup>, sp<sup>3</sup>)と酸素官能基結合(COH, CO, OCO)のピーク分離を行い、ピーク面積比から結合比率を算出した<sup>5)</sup>。

#### 4.2 XPS 分光分析したトライボフィルム

XPS 分光分析を行ったトライボフィルムの摩擦条件や FFO 発現状態を Table 1 に示す<sup>2,3)</sup>。添加した水分を含む微量ガスは、 $C_2H_5OH$  の触媒分解で生じる炭化水素ガス( $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$ )と  $CO_2$  である。

摩擦試験のピンは直径 4.76 mm の HIP 处理した  $ZrO_2$ (Y-PSZ)ボール、摩擦速度は 7.2mm/s、水素添加 DLC 膜はイオン化蒸着法で Si ウエハ一基板に成膜した(膜厚 2,100nm)。

$CO_2$  ガス添加した水素雰囲気中での FFO 発現状況とトライボフィルムの状態を Fig.2 に示す。不安定な FFO 状態を示したが、摩擦面はトライボフィルムが十分形成されていた。 $CO_2$  は水素と触媒反応して  $CH_4$  や  $C_2H_5OH$  を生成し、FFO 発現時の荷重が高まったと推察した。

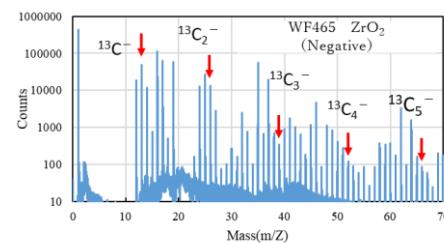


Fig.1 TOF-SIMS spectra of tribofilm showed FFO in nitrogen environment added with  $^{13}C_2H_5OH$ .

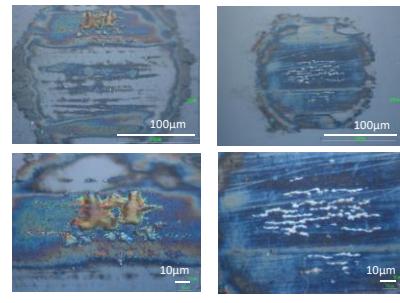


Fig.2 Blue-red phase transition of tribofilm showed stable FFO state for long time test in hydrogen environment.

Table 1 Friction conditions for various tribofilms added with additive gas.

Environment	$H_2$							
	50% ethanol	$CH_4$ (+ $H_2O$ )	$C_2H_4$ (+ $H_2O$ )	$C_4H_6$ (+ $H_2O$ )	$CO_2$ (+ $H_2O$ )	$CH_4+CO_2$ (+ $H_2O$ )	$C_2H_4+CO_2$ (+ $H_2O$ )	$C_3H_6+CO_2$ (+ $H_2O$ )
Maximum load (P <sub>max</sub> )	63.7 N (2.6GPa)	19.6 N (1.8GPa)	19.6 N (1.8GPa)	19.6N (1.8GPa)	49.0N (2.4GPa)	39.2N (2.2GPa)	49.0N (2.4GPa)	49.0N (2.4GPa)
FFO state	10min <sup>1)</sup>	10min <sup>1)</sup>	10min <sup>1)</sup>	10min <sup>1)</sup>	30min <sup>2)</sup>	15min <sup>2)</sup>	60min <sup>1)</sup>	20min <sup>2)</sup>

Notation: 1) test was stopped at stable FFO state, 2) friction increased at end of FFO state.  
Before FFO, tribofilm was formed by run-in process under 19.6N for 30min in rich-additive gas supply.

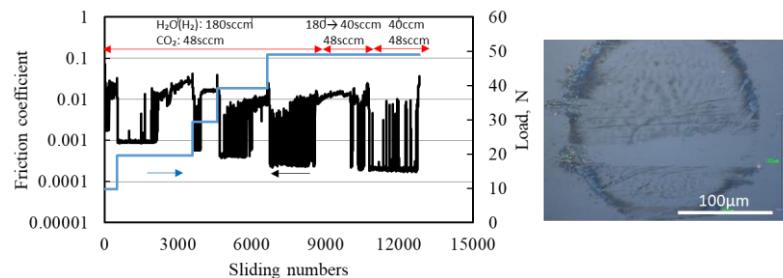


Fig.3 Change of friction coefficient with load and tribofilm tested at 49.0N in hydrogen environment added with  $CO_2$ .

## 5. 実験結果と考察

### 5.1 FFO 発現の接触面圧依存性

FFO 発現の荷重依存性的データ<sup>2,3)</sup>から求めた  $P_{max}$  と摩擦係数の関係を Fig. 4 に示す。C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 蒸気を添加した場合は、FFO は  $P_{max} 2.2\text{-}2.6\text{GPa}$ (39.2-63.7N)の高面圧で依存性を示した。一方、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ガスの場合は、依存性は  $P_{max} 1.2\text{-}1.8\text{GPa}$ (6.9-19.6N)の低面圧域で見られた。耐面圧限界は  $P_{max} 1.8\text{GPa}$ (19.6N)レベルであり柔軟な膜質を示した。この膜質の相違は、Fig.2 に示した青膜-赤膜相転移<sup>10)</sup>やブリスタ(気泡)形成状態の違いにも表れていた。

### 5.2 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 蒸気添加の炭素結合状態

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 蒸気添加の場合の C1s スペクトルのピーク分離を Fig. 5 に示す。摩擦面の主成分は TPA 鎖由來の直鎖 sp<sup>2</sup>結合、摩擦面下の主成分は DA/PDA 鎖由縁の sp<sup>1</sup>結合と推察した。摩擦面下の多量な活性水素が摩擦面の DA/PDA 鎖の-C≡C-と水素結合し、sp<sup>2</sup>結合の TPA 鎖の-CH=CH-に転移して FFO を発現したと推測した<sup>9)</sup>。

深さ方向(0-45nm)の炭素結合比率を Table 2 に示す。摩擦面は主成分の sp<sup>2</sup>結合が 55at.%, sp<sup>3</sup>結合が 23at.%の sp<sup>2</sup>-sp<sup>3</sup>結合状態を示した。摩擦面下の深さ方向の組織は sp<sup>1</sup>結合が 70-78at.%, sp<sup>2</sup>結合が 6-12at.%, sp<sup>3</sup>結合が 7-13at.%の範囲にあった。炭素結合比率の総和はほぼ一定で、均質な炭素結合状態を示した。sp<sup>1</sup>結合を主成分とする均質な sp<sup>1</sup>+sp<sup>2</sup>+sp<sup>3</sup>ハイブリッド結合組織が形成されていた。

### 5.3 炭化水素-CO<sub>2</sub>ガス添加の炭素結合状態

炭化水素-CO<sub>2</sub>ガス添加の場合の炭素結合比率を Table 3 に示す。炭素結合と酸素官能基結合の割合は均一で、添加ガスの種別の相違は認められなかった。炭化水素ガスの場合は、摩擦面下は sp<sup>1</sup>結合が 84-89at.%, sp<sup>3</sup>結合が 2-6at.%, sp<sup>2</sup>結合がほとんどない sp<sup>1</sup>+sp<sup>3</sup>ハイブリッド結合状態を示した。また、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 蒸気の場合に比べて、直鎖の sp<sup>1</sup>結合比率が高い傾向が見られた。一方、摩擦面では水素結合により sp<sup>1</sup>結合が大幅に減少し、sp<sup>2</sup>結合が 61-67at.%, sp<sup>3</sup>結合が 16-19at.%になり、水素結合した sp<sup>2</sup>+sp<sup>3</sup>ハイブリッド結合組織が想定された。

CO<sub>2</sub>ガスを炭化水素ガスに加えると耐荷重性が向上し、FFO 発現時の接触面圧が高くなった。摩擦面下の sp<sup>1</sup>結合は 82-84at.%, sp<sup>2</sup>結合が 0.5-2.3at.%, sp<sup>3</sup>結合が 5.8-6.8at.%であり、添加した CO<sub>2</sub>ガスの効果と思われる sp<sup>2</sup>-sp<sup>3</sup>結合の微増が認められた。配向性が高い sp<sup>1</sup>結合鎖に sp<sup>2</sup>-sp<sup>3</sup>結合が架橋し、炭素結合強度が増加したためと推察した。

### 5.4 sp<sup>1</sup>-sp<sup>2</sup>-sp<sup>3</sup>結合割合の 3 元系状態

炭素結合比率から求めた sp<sup>1</sup>-sp<sup>2</sup>-sp<sup>3</sup>割合の 3 元系状態図<sup>11)</sup>を Fig.6 に示す。参考に PDA 結晶<sup>11)</sup>、数値シミュレーション解析の graphitetrayne<sup>12)</sup>と cubic yne-carbon<sup>13)</sup>を付記した。炭化水素-CO<sub>2</sub>ガスの場合は、摩擦面下の sp<sup>1</sup>結合は 90-98%と極めて高く、sp<sup>1</sup>+sp<sup>3</sup>ハイブリッド結合(DA 鎖)の 1 次元的組織が示唆された。低摩擦を示す配向性が高い膜質<sup>8)</sup>と見られる。摩擦面では活性な sp<sup>1</sup>鎖が低接触面圧で水素結合し、sp<sup>2</sup>結合(67-99%)に転移し FFO を発現したと推察した。

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 蒸気の場合は、摩擦面下は sp<sup>1</sup>結合が 77-85%, sp<sup>2</sup>結合が 7-13%, sp<sup>3</sup>結合が 8-14%を示した。高圧下での固相重合<sup>14)</sup>により sp<sup>1</sup>+sp<sup>3</sup>結合に sp<sup>2</sup>結合が架橋し、DA 組織の一部が PDA 組織化した sp<sup>1</sup>+sp<sup>2</sup>+sp<sup>3</sup>ハイブリッド結合組織が想定された。摩擦面は sp<sup>2</sup>結合が 69%, sp<sup>3</sup>結合が 29%であり、PDA 結晶(sp<sup>2</sup>結合 60%, sp<sup>3</sup>結合 33%)<sup>11)</sup>に近い値を示した。高接触面圧域の FFO 発現は、剛直な sp<sup>1</sup>ハイブリッド結合(DA/PDA 鎖)の水素化反応に依存したと推測した。

## 6. まとめ

低接触面圧域(1.2-1.8GPa)での FFO 発現は、sp<sup>1</sup>+sp<sup>3</sup>結合(DA 鎖)を主成分とする柔軟な 1 次元的組織の水素化反応で生じたと推察した。高接触面圧域(2.2-2.6GPa)での FFO 発現は、剛直な sp<sup>1</sup>+sp<sup>2</sup>+sp<sup>3</sup>結合(DA/PDA 鎖)の水素化反応に依存したと推測した。sp<sup>1</sup>結合は DA/PDA 鎖由縁であり、摩擦で生じる固相重合により PDA 鎖リッチな積層の膜質になったと考察した。

**謝辞** 東京都立産業技術研究センターの XPS 分析のご協力に感謝致します。

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 2016 秋新潟 C29. 3) 野坂・他: トライボロジー会議 2017 春東京 F23. 4) 東海・他: トライボロジー会議 2017 秋高松 E13. 5) 野坂・他: トライボロジー会議 2020 秋別府 C5.

6) 東海・他: トライボロジー会議 2018 春東京 E10. 7) F.Goulay, et al.: Phys. Chem. Chem. Phys., 9(2007)4291-4300. 8) R.W.Carpick, et al.: Tribol. Lett., 7(1999)79-85.

9) 野坂・他: トライボロジー会議 2022 春東京 E19. 10) A.R.Burns, et al.: Tribol. Lett., 10, 1-2(2001)89-96. 11) M.N.Drozdov, et al.: Carbon, 186(2022)83-90. 12) Q.Pan, et al.: CCS Chem., 2(2020)1368-1375. 13) J.T.Wang, et al.: Phys. Chem. Chem. Phys., 20(2018)7962-7967. 14) H.Jin, et al.: CrystEngComm, 15(2013)3106-3110.

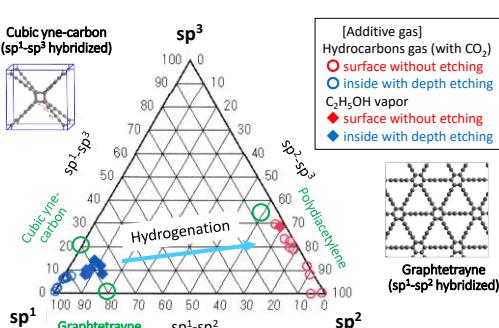


Fig.6 Tertiary phase diagram of sp<sup>1</sup>-sp<sup>2</sup>-sp<sup>3</sup> bond for tribofilm tested with various additive gas (ref., polydiacetylene<sup>11), graphitetrayne<sup>12), and cubic yne-carbon<sup>13).</sup></sup></sup>

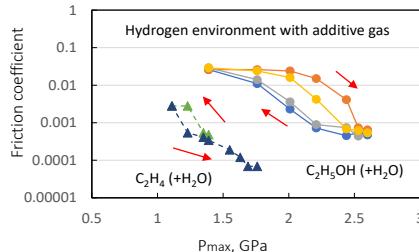


Fig.4 Hysteretic change of friction coefficient with maximum Herz stress under FFO state.

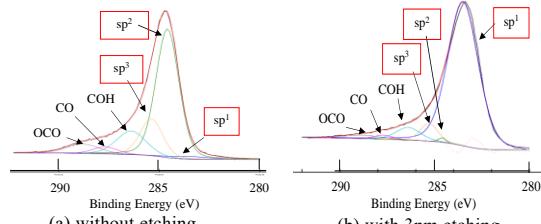


Fig.5 Peak fitting of C1s spectra tribofilm added with C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH vapor in hydrogen environment.

Table 2 Carbon bond ratio with etching depth for tribofilm tested with C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH vapor.

Bond ratio (at.%)	Ar etching depth (nm)							
	0	3	6	9	18	27	36	45
sp <sup>1</sup>	1.7	69.9	69.6	72.5	74.0	75.8	77.7	78.3
sp <sup>2</sup>	55.0	10.3	12.3	7.1	7.3	6.2	7.0	7.6
sp <sup>3</sup>	22.7	10.9	7.5	13.3	9.9	9.2	7.3	8.0
COH	10.5	5.5	5.2	1.5	5.3	5.5	3.4	4.1
CO	4.3	1.3	2.9	3.1	1.2	1.2	2.2	1.5
OCO	5.8	2.2	2.5	2.5	2.3	2.1	2.4	0.5

Table 3 Surface and inside carbon bond ratio for tribofilms tested with various additive gas.

Additive gas	(a) Surface bond ratio without etching (at.%)							
	50% ethanol	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> +CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +CO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> +CO <sub>2</sub>
sp <sup>1</sup>	1.7	1.9	2.7	1.5	2.6	0.8	2.8	4.4
sp <sup>2</sup>	55.0	67.3	60.6	64.1	64.1	84.2	53.8	79.8
sp <sup>3</sup>	22.7	16.2	19.4	19.0	16.5	0.3	23.9	—
COH	10.5	9.2	11.4	10.0	8.9	8.7	13.0	9.2
CO	4.3	1.7	1.5	1.4	2.6	2.5	1.8	3.2
OCO	5.8	3.8	4.5	3.9	5.3	3.6	4.8	3.4

Additive gas	(b) Inside bond ratio with 3nm etching (at.%)							
	50% ethanol	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> +CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +CO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> +CO <sub>2</sub>
sp <sup>1</sup>	69.9	88.5	89.2	84.0	84.2	84.3	84.1	81.7
sp <sup>2</sup>	10.3	—	—	1.0	0.6	0.5	1.1	2.3
sp <sup>3</sup>	10.9	2.2	1.8	6.1	6.7	5.8	6.1	6.8
COH	5.5	6.8	5.6	4.7	5.7	4.8	4.6	4.8
CO	1.3	0.2	0.9	1.4	1.0	1.3	1.4	1.4
OCO	2.2	2.3	2.5	2.7	1.9	3.4	2.8	2.9