

水素がもたらす超低摩擦発現：炭素系硬質薄膜を用いた摩擦システム  
Hydrogen-Induced Ultra-Low Friction  
-Tribological system with Carbon-based Hard Coatings-

東北大・工（正）\*足立 幸志

Koshi Adachi\*

\*Tohoku University

## 1. 緒言

炭素系硬質薄膜を用いた摩擦システムは、無潤滑下であっても適切な環境において $\mu < 0.01$  の低摩擦を発現する<sup>1, 2)</sup>。摩擦過程において形成される炭素由来のトライボフィルムの形成が低摩擦発現の必要条件であることは、疑う余地のない知見といえる。一方、超低摩擦を安定して発現する界面に着目した時、そこには、光学顕微鏡では確認不可能なナノメートルオーダーの厚さのトライボ膜(ナノ界面)の存在を確認することができる<sup>1)</sup>。即ち安定した超低摩擦のためには、このナノ界面を自己形成させるための適切な環境が不可欠であり、そこで発生するトライボ化学反応の制御が安定した超低摩擦獲得の鍵を握る。

そこで本報では、大気中無潤滑下の窒化炭素(CNx)膜を用いた摩擦システムにおける超低摩擦発現ナノ界面の自己形成に対する「水素」の意義に関するこれまでの知見を述べる。

## 2. 霧囲気に存在する水分子の影響

種々の湿度環境下での窒素ガス中における窒化ケイ素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )とCNx膜との摩擦は、馴染み後に $\mu < 0.05$  を示すMode I, 炭素の移膜形成により $0.05 < \mu < 0.3$  を示すMode II, 激しい摩耗も伴い $0.3 < \mu$  を示すMode IIIの3種類に分類され(Fig. 1<sup>2)</sup>), 各摩擦Modeは、摩擦霧囲気の湿度と酸素濃度によりFig. 2<sup>2)</sup>に整理される。適切な霧囲気においてのみ、低摩擦を発現し得るといえる。

## 3. CNx膜への含有水素の影響

Figure 3に、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ に対するCNx膜及び水素を含有しCNx:H膜の摩擦に及ぼす霧囲気湿度の影響を示す。Fig. 2に示す通り、CNx膜では低摩擦が発現し得ない相対的に低い湿度環境において水素の含有により低摩擦が発現し得ることがわかる。

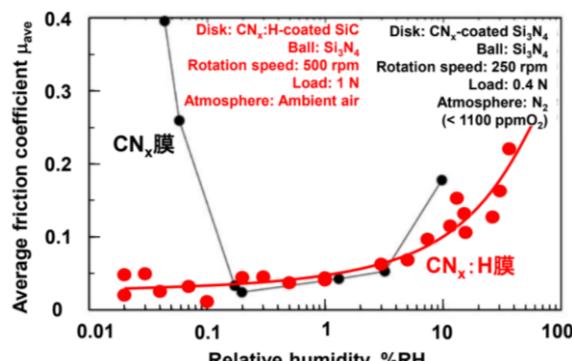


Fig. 3 Improvement of friction properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{CNx}$  under low relative humidities by including hydrogen in CNx coatings.

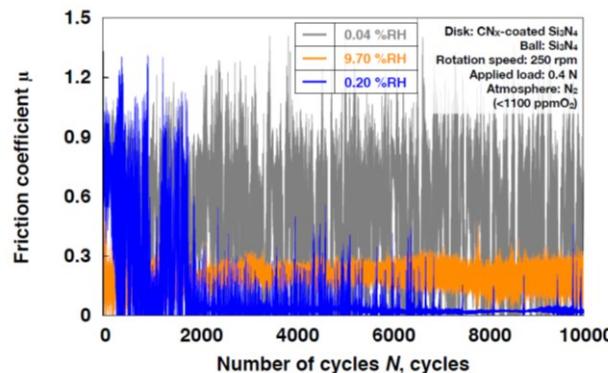


Fig. 1 Friction properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{CNx}$  under nitrogen atmosphere with three different humidities<sup>2)</sup>.

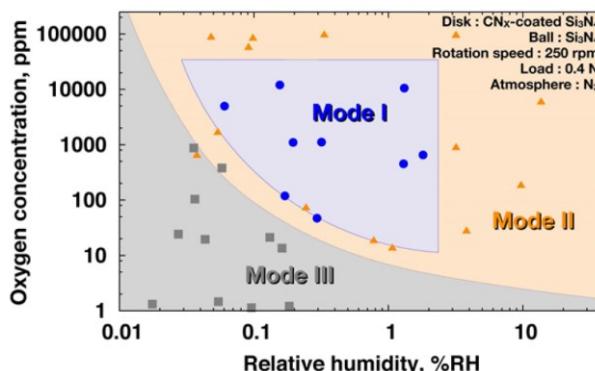


Fig. 2 Distribution of the friction mode generated in  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{CNx}$  as function of relative humidity and oxygen concentration<sup>2)</sup>.

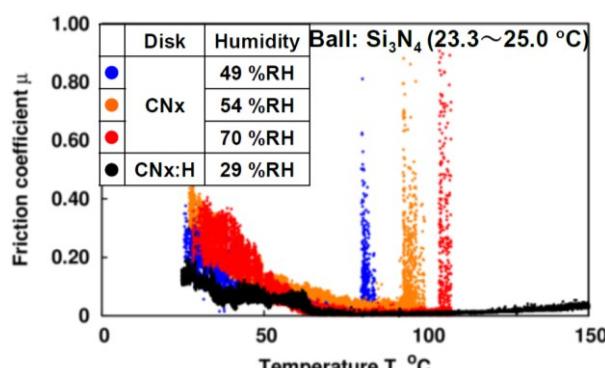


Fig. 4 Improvement of friction properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{CNx}$  under higher surface temperature by including hydrogen in CNx coatings<sup>3)</sup>.

続いて、3種類の湿度環境においてディスク試験片の温度を徐々に増加させた時の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  と  $\text{CN}_x$  膜及び  $\text{CN}_x:\text{H}$  膜との摩擦特性を Fig. 4<sup>3)</sup> に示す。温度の増加とともに減少する摩擦は、 $\text{CN}_x$  膜を用いた場合のみ、雰囲気湿度に応じた臨界温度で急増する。その臨界温度は高湿度ほど高いことを鑑みれば、低摩擦に必要な水分子量の存在を示唆しており、低摩擦が発現し得ない相対的に低い湿度領域においても  $\text{CN}_x$  膜への水素含有により低摩擦を発現し得る結果と理解できる。Fig. 3, 4 に示す結果は、低摩擦発現に重要な摩擦雰囲気に存在する水分子の役割を  $\text{CN}_x:\text{H}$  膜に含有される水素が果たしている可能性を示している。

#### 4. 雰囲気としての水素の影響

Figure 5 に、低摩擦が発現し得ない低湿度環境条件 (Fig. 2) での  $\text{Si}_3\text{N}_4$  と  $\text{CN}_x$  膜の摩擦において、水素ガスを吹き付けた際の摩擦特性を示す。 $\text{CN}_x$  膜では低摩擦が発現し得ない相対的に低い湿度環境において、低摩擦発現に重要な摩擦雰囲気に存在する水分子及び  $\text{CN}_x$  に含有させる水素が低摩擦を発現させ得る役割を雰囲気として存在する水素が果たしていることを示している。

#### 5. 超低摩擦発現ナノ界面の自己形成に対する水素の役割

$\text{CN}_x$  膜に対し超低摩擦を発現する  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ボール摩耗面は、摩擦雰囲気に存在する水分子の乖離に起因する水素が終端しており (Fig. 6 (a)), 環境雰囲における水分子は、この摩擦面形成のための化学反応に不可欠な分子と考えることができる。一方、 $\text{CN}_x:\text{H}$  膜に対し超低摩擦を発現する  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ボール摩耗面は、光学顕微鏡では移着膜を確認できない (b<sub>1</sub>) もののその表層には 5 nm ほどの厚さを有するナノ界面が形成されている (b<sub>2</sub>)。一方、 $\text{CN}_x:\text{H}$  膜との摩擦において、低摩擦が発現する 60 °C 及び 80 °C、低摩擦が発現し得ない 40 °C で摩擦した  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ボール摩耗面のラマンスペクトル (Fig. 7) は、低摩擦発現時のみ、G バンドと D バンド (1200~1700 cm<sup>-1</sup> 附近) にピークを有する炭素由来のナノ界面が形成されていることを明示している。ナノメートルオーダの界面形成には原子オーダでの炭素の移着が不可欠<sup>4)</sup> と仮定すると、水素は  $\text{CN}_x$  の原子オーダでの摩耗<sup>5)</sup> を可能にする元素であるといえる。

#### 6. 結言

- (1) 0.01 以下の摩擦係数を安定に発現する窒化炭素膜 ( $\text{CN}_x$ ) を用いた無潤滑摩擦システムにおいては、ラマン分光分析における 1200~1700 cm<sup>-1</sup> 附近の炭素の構造を有するナノ界面が形成される。
- (2) 摩擦雰囲気の水分子が乖離した水素、摩擦雰囲気としての水素、 $\text{CN}_x$  に含有する水素は、そのナノ界面形成を可能にする役割を有している。これら水素の摩擦界面への継続的な提供が安定した超低摩擦発現とその持続性の鍵を握る。

#### 文献

- 1) K. Adachi: Superlubricity of carbon nitride coatings in inert gas environment, Superlubricity, Edited by A. Erdemir, J.-M. Martin and J. Luo, Elsevier, (2020), 189.
- 2) N. Yamada, T. Watari, T. Takeno, K. Adachi: Role of water and oxygen molecules in the lubricity of carbon nitride coatings under a nitrogen atmosphere, Tribology Online, 11, 2 (2016) 308.
- 3) 渡・山田・竹野・足立: 窒化炭素膜を用いた摩擦システムの大気中における超低摩擦発現、トライボロジー会議2014秋 盛岡予稿集, (2014) 308.
- 4) K. Kuriyagawa, K. Adachi: Durability of super-low friction of hydrogenated carbon nitride coatings in high-vacuum environment, Tribology Online, 19, 1 (2024) 62.
- 5) Y. Wang, N. Yamada, J. Xu, J. Zhang, Q. Chen, Y. Ootani, Y. Higuchi, N. Ozawa, M.-I. De B. Bouchet, J.-M. Martin, S. Mori, K. Adachi, M. Kubo: Triboemission of hydrocarbon molecules from diamond-like carbon friction interface induces atomic-scale wear, Science Advances, 5, 11 (2019) eaax9301.

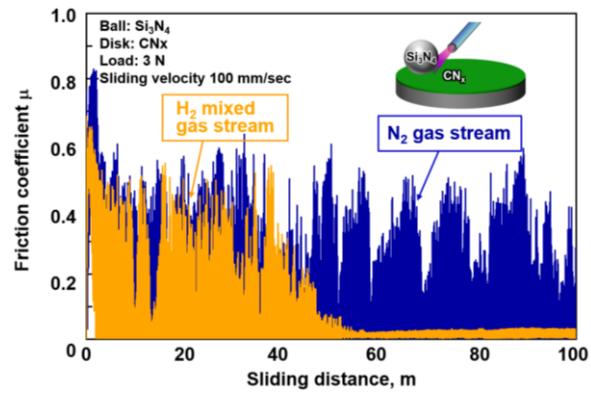


Fig. 5 Improvement of friction properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{CN}_x$  by blowing of hydrogen gas.

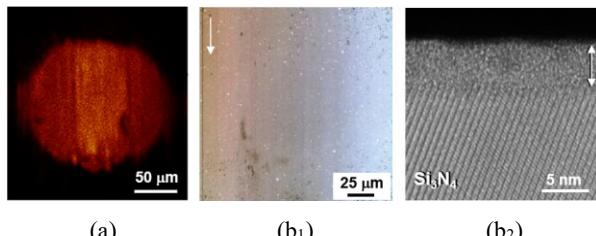


Fig. 6 (a) <sup>2</sup>H TOF-SIMS image of wear scar on the ball sliding against  $\text{CN}_x$ , and (b<sub>1</sub>) OM image, (b<sub>2</sub>) and crosssectional TEM image of wear scar on the ball sliding against  $\text{CN}_x:\text{H}$ .

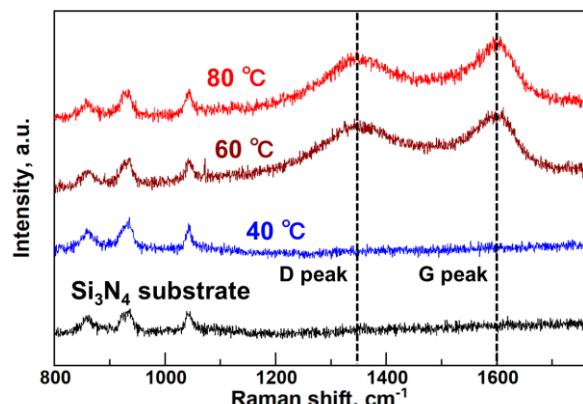


Fig. 7 Raman spectra of wear scar of the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ball sliding against  $\text{CN}_x:\text{H}$  at 40, 60 and 80 °C.