

令和 4 年 6 月 21 日現在

機関番号：82670

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K14879

研究課題名（和文）超低摩擦現象の実用化に向けたトライボフィルムの形成メカニズムの解明

研究課題名（英文）A study about formation mechanism of tribofilm inducing super lubricity phenomenon

研究代表者

徳田 祐樹 (Tokuta, Yuuki)

地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター・開発本部マテリアル応用技術部プロセス技術グループ・主任
研究員

研究者番号：30633515

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、ZrO₂とDLC膜をエタノール雰囲気中で摩擦することで発生する超低摩擦化現象について、この現象を引き起こす摩擦反応膜の形成メカニズムを調査した。炭素同位体(¹³C)で構成されたエタノール雰囲気中での摩擦試験後の反応膜への質量分析や、DLC膜以外の材料同士での摩擦試験後の反応膜への構造解析を行った結果、この反応膜はZrO₂の脱水反応と脱水素化反応の二つの触媒作用が関与しており、雰囲気中のエタノールが重合反応等によりポリエチレンを介して無定形炭素膜に変化した物質であることが判明した。これらの研究成果より、当該技術の実用化に向けた新たなシステム設計指針を見出すことに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

当該技術は、エタノール蒸気を添加した雰囲気中で非晶質カーボン膜（DLC膜）とジルコニア（ZrO₂）を摩擦することで著しい低摩擦化が生じる技術である。すなわち、自動車摺動部品をはじめとした摩擦材料に適用することで、燃費の向上などの省エネルギー化が可能となる。このことから、サステナブル社会の構築の一助となる研究であると考えられる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we investigated about formation mechanism of tribofilm which induces super lubricity phenomenon in the case of sliding between DLC films and ZrO₂ in vaporized ethanol environment. Several research, such as mass spectroscopy on tribofilm formed via friction in vaporized ¹³C-ethanol environment and Raman spectroscopy on tribofilm which was formed via friction test using various material coupling (Alloys and ceramics other than DLC) in vaporized ethanol environment were performed. From these experimental results, we confirmed that catalytic reaction of ZrO₂ (such as dehydration and dehydrogenation) contributed to form the amorphous tribofilm which induce super-lubricity. It is considered that ethanol in friction environment changed to ethylene via dehydration of ZrO₂, and ethylene changed to polyethylene via dehydrogenation and polymerization. In last process, we thought that amorphous tribofilm which induces super lubricity was formed via unclarified reaction.

研究分野：トライボロジー

キーワード：トライボロジー コーティング DLC膜 摩擦触媒 超低摩擦化現象 省エネルギー

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

先行研究において、エタノール蒸気を添加した窒素(あるいは水素)雰囲気中で非晶質カーボン(Diamond-like carbon; DLC)膜と二酸化ジルコニウム(ZrO_2)を摩擦すると、摩擦係数が0.01以下となる「超低摩擦化現象」が報告されている。この現象は、 ZrO_2 が持つ触媒作用により摺動界面に形成された摩擦反応膜(トライボフィルム)の潤滑効果により引き起こされると推察されている。一方で、摺動界面でのトライボフィルムの形成過程および、組成や構造、具体的な潤滑メカニズムは明らかとされておらず、当該技術の汎用化・実用化における大きな障害となっていることから、詳細な現象解明が急務となっている。

2. 研究の目的

本研究では、超低摩擦化現象の実用化・汎用化に向けた課題として、「トライボフィルムの形成メカニズム」、「トライボフィルムの組成や構造」、「超低摩擦化現象の発生メカニズム」の解明に焦点を当て、各種基礎実験による検証を行う。これらの課題を解決するためには、トライボフィルムの形成過程における ZrO_2 の触媒作用の効果を明確化する、すなわちトライボフィルム形成の化学反応式を同定することが最重要となる。この取り組みにより、トライボフィルム形成のプロセスおよびメカニズムを解明できれば、トライボフィルムの組成や構造、超低摩擦現象の発現メカニズムを連鎖的に推定・解析することが可能と考えられる。

3. 研究の方法

(1)炭素同位体 ^{13}C を用いたラベリング法による検証

超低摩擦化現象を誘起するトライボフィルムは何らかの炭化水素系物質と推察されているが、このトライボフィルムが「DLC膜由来」であるのか「雰囲気ガス(エタノール)由来」であるのかは十分に明確化されていない。どちらの炭素が主骨格であるかによって、トライボフィルム形成における化学反応のプロセスが大きく異なると推察されるため、主要な原料を明確に把握することは極めて重要である。そこで本研究では、炭素の同位体である ^{13}C を用いたラベリング法に着目し、二つの実証実験による検証を行った。一つ目の検証は、 ^{13}C で構成された炭化水素ガスを原料として形成した DLC 膜(^{13}C -DLC 膜)を、 ^{12}C で構成されたエタノール添加窒素雰囲気中で ZrO_2 球と摩擦試験し、形成されたトライボフィルムに対する質量分析を行う実験系である。二つ目の検証は、 ^{12}C で構成された炭化水素ガスで DLC 膜を形成し、 ^{13}C で構成されたエタノール(^{13}C -Ethanol)添加窒素雰囲気中で ZrO_2 球と摩擦試験し、形成されたトライボフィルムに対する質量分析を行う実験系である。これらの二つの検証実験により、トライボフィルム中に含まれる ^{12}C あるいは ^{13}C の質量数を飛行時間型二次イオン質量分析(Time-of-flight secondary ion mass spectroscopy; TOF-SIMS)にて確認することで、超低摩擦化現象を引き起こすトライボフィルムがエタノール中の炭素を主骨格にしたものか、あるいは DLC 膜中の炭素に由来したものを判別することができる。同時に、エタノール蒸気雰囲気中での摩擦試験前後でのトライボフィルムの構造解析結果を比較することで、トライボフィルムの形成メカニズムおよび、超低摩擦化現象の発生メカニズムの解明に資するデータを取得可能と考えられる。

(2)異種材料同士での摩擦試験による検証

先行研究より、超低摩擦化現象を引き起こすためには ZrO_2 による触媒作用が必要不可欠だと報告されており、DLC 膜あるいはエタノール蒸気に及ぼす触媒作用の影響を解明することは、トライボフィルムの形成メカニズムを推定するにあたって極めて重要と考えられる。そこで本研究では、実験系をより単純化するため、DLC 膜以外の触媒作用を有する異種材料(セラミックスや合金材料など)を用いてエタノール蒸気雰囲気中での摩擦試験を行う。摩擦試験後の摩擦面におけるトライボフィルムの形成状況やその構造について調査することで、材料に依存した異なる触媒作用が及ぼすトライボフィルムの形成プロセスへの影響を調査した。

4. 研究成果

(1)炭素同位体 ^{13}C を用いたラベリング法による検証

^{13}C -DLC 膜と ZrO_2 球を ^{12}C -Ethanol を添加した窒素雰囲気中で摩擦試験し、形成されたトライボフィルムに対して TOF-SIMS 分析を行った結果を図 1 に示す。図中の質量数 $m/z=13$ 前後のスペクトルに着目すると、 ^{13}C -DLC 膜の表面(非摩擦面)では、DLC 膜由来の ^{13}C に帰属するピークとコンタミ由来の ^{12}CH に帰属するピークが分離した状態で観測された。一方で、 ^{13}C -DLC 膜および ZrO_2 の摩擦面からは ^{12}CH のピークのみが観測されることから、摩擦面に形成されたトライボフィルムは DLC 膜中の炭素を主骨格とした物質ではない可能性が推察される。次に、 ^{12}C -DLC 膜と ZrO_2 球を ^{13}C -Ethanol を添加した窒素雰囲気中で摩擦試験し、トライボフィルムに対して TOF-SIMS 分析によるマッピング解析を行った結果を図 2 に示す。図より、 ^{12}C -DLC 膜と ZrO_2 球の摩擦面ともに、雰囲気中のエタノール蒸気に由来した ^{13}CH および $^{13}C_2H$ が強く検出された。これらの結果より、超低摩擦化現象を誘起する炭化水素系のトライボフィルムは、雰囲気中のエタノールに由来した物質であることが明らかとなった。したがって、トライボフィルムの形成および超低摩擦

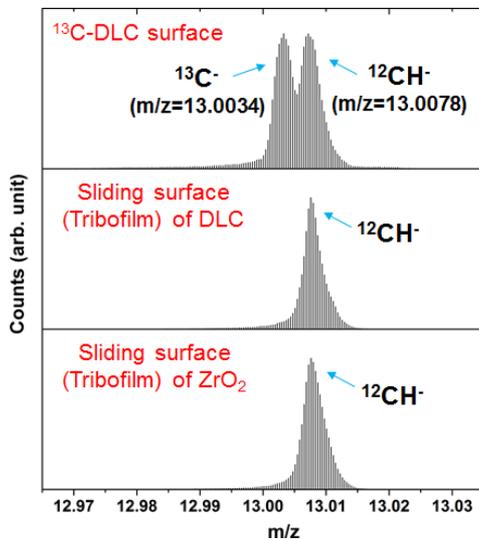


図 1 TOF-SIMS のスペクトル解析結果
(¹³C-DLC 膜での検証実験)

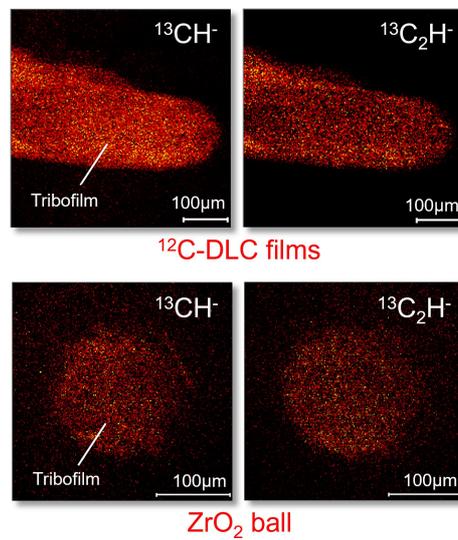


図 2 TOF-SIMS のマッピング分析結果
(¹³C-Ethanol での検証実験)

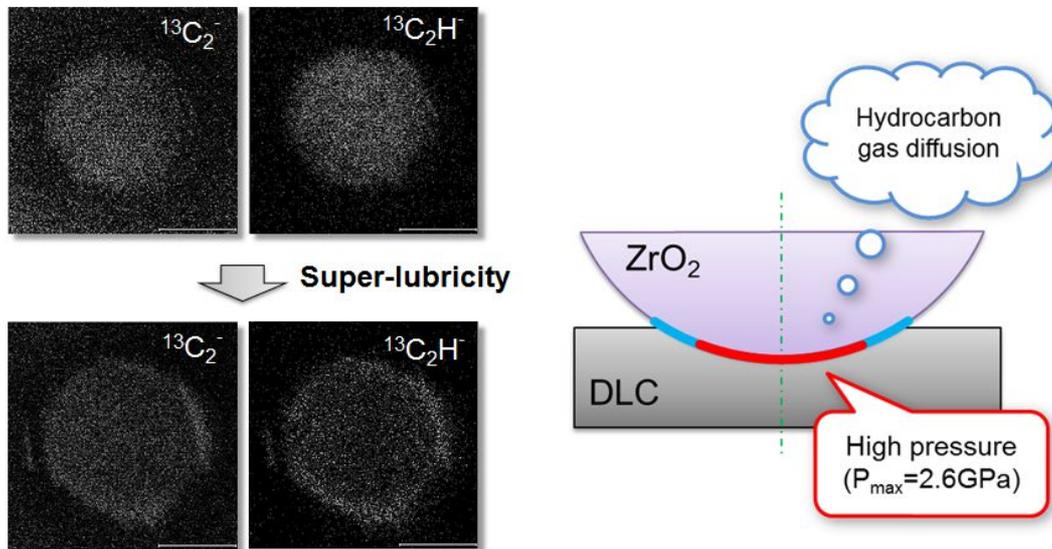


図 3 トライボフィルムの分解放出による超低摩擦化現象の発現メカニズムの仮説

化現象の発生を任意に制御するためには、雰囲気中のエタノールに対して適切な触媒反応を促すことが重要であると推察される。また、いずれの摩擦面においても超低摩擦化現象の発生前後で検出イオン種に差異は見られず、¹³C、¹³CH、¹³CH₂、¹³C₂、¹³C₂H、¹³C₃、¹³C₃H、¹³C₄ などの短鎖長の炭素のフラグメントイオンが主体であった。有機化合物における TOF-SIMS 分析結果にて顕著に見られるような質量数 $m/z=100$ 以上のフラグメントイオンが確認されないことから、このトライボフィルムは無機系の炭化水素物質である可能性が示唆される。一方で、超低摩擦化現象の発生前後で形成されたトライボフィルムから観測されるイオン種に差異は見られなかったが、マッピング結果における検出イオンの分布状況が異なることが明らかとなった。代表的なデータとして、ZrO₂ 球の摩擦面での ¹³C₂ および ¹³C₂H のマッピング像を図 3 にそれぞれ示す。図より、超低摩擦化現象の発生前の摩擦面では、¹³C₂ および ¹³C₂H のイオン種ともに、トライボフィルム全面に均一に分布していることが分かる。一方で、超低摩擦化現象の発生後の摩擦面では、トライボフィルムの中心部におけるイオン検出強度が低下しており、外周部からの検出強度が増加している傾向が確認された。この結果は、超低摩擦化現象の発生後のトライボフィルム中心部では構造の分解・消失が生じており、外周部と中心部での相対的な検出量の差異により、マッピング像の輝度に明暗が生じた可能性が示唆される。この観点から推察した超低摩擦化現象の発生メカニズムの概略図を図 3 に示す。図に示すように、DLC 膜と ZrO₂ 球の接触界面での面圧は最大で約 2.6GPa であり、高面圧にさらされるトライボフィルム中心部では ZrO₂ の触媒作用および摩擦による構造変化が活性化していたと推察される。これにより、トライボフィルムの分解により気化ガスが放出された結果、先行研究で提唱されている「静圧軸受けモデル」と同様の摩擦現象が生じていたと推察される。

(2)異種材料同士での摩擦試験による検証

異種材料同士を用いた摩擦試験の結果として、 ZrO_2 球と ZrO_2 プレートおよび、 Al_2O_3 球と ZrO_2 プレートの各組み合わせにおいて、エタノール蒸気を添加した窒素雰囲気中における超低摩擦実験を実施した際の摩擦係数の変動を図4に示す。図より、いずれの組み合わせでも超低摩擦化現象は見られなかったものの、 ZrO_2 球と Al_2O_3 プレートの組み合わせよりも、 ZrO_2 球と ZrO_2 プレートの組み合わせの方がより低摩擦化する傾向が確認された。次に、摩擦試験後の ZrO_2 球に対するラマン分光分析結果および、ソフトウェアでのデータベース解析を行った結果を図5に示す。図より、 ZrO_2 球の摩擦面からは特徴的なラマンスペクトルが確認され、 ZrO_2 球と ZrO_2 プレートの摩擦界面にはエタノール蒸気に由来した何らかの物質が形成されており、この物質が摩擦係数の低減に寄与した可能性を示唆する結果を得た。そこで、 ZrO_2 球の摩擦面で検出されたラマンスペクトルに対し、ソフトウェアによるデータベース照合を行った結果、 ZrO_2 球の摩擦面で検出されたラマンスペクトルは、ポリエチレンを計測した際のラマンスペクトルと同様の波形を示していることが確認された。したがって ZrO_2 球と ZrO_2 プレートの摩擦界面では、エタノールへの触媒作用によりポリエチレンが形成されており、摩擦特性に変化をもたらしていたものと推察される。一般的に、 ZrO_2 は「脱水反応」と「脱水素反応」の二つの触媒作用を有するとされているが、 Al_2O_3 は「脱水反応」のみ有している。このことから、エタノールに対して脱水反応と脱水素反応の二つの作用がもたらされることで、ポリエチレンへの変化を可能にしたと推察される。この観点より、各実験系でのトライボフィルムの形成過程を推察した概略図を図6に示す。まず ZrO_2 球と ZrO_2 プレートでの摩擦試験における摺動界面での反応を考察すると、脱水反応はエタノール中のOH基の垂離を促すため、炭素の二重結合の形成が誘起されることでエチレンが形成されていると推察される。一般的に、触媒材料における脱水反応はエタノールをエチレンに変異させることが知られているため、本実験系における摺動界面でも同様の現象が生じて

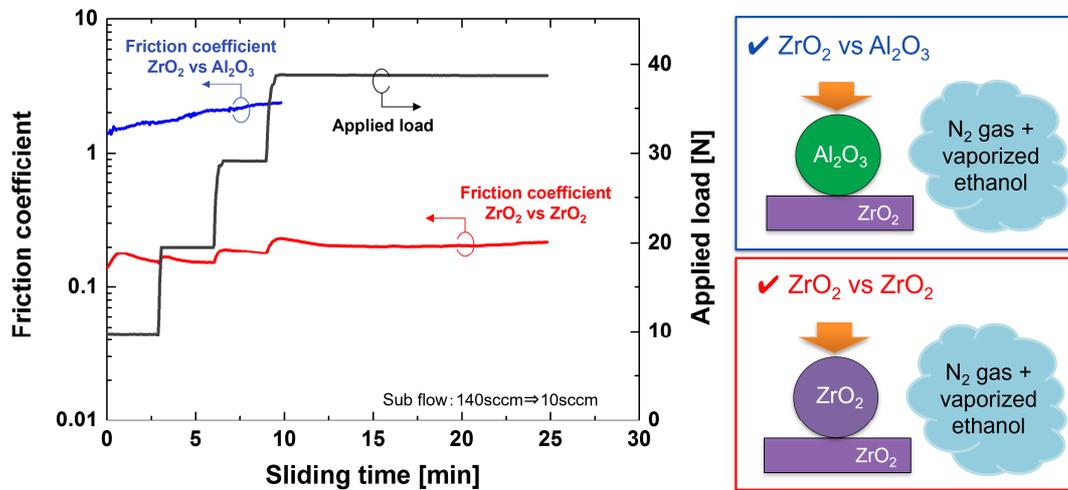


図4 異種材料同士の摩擦試験結果

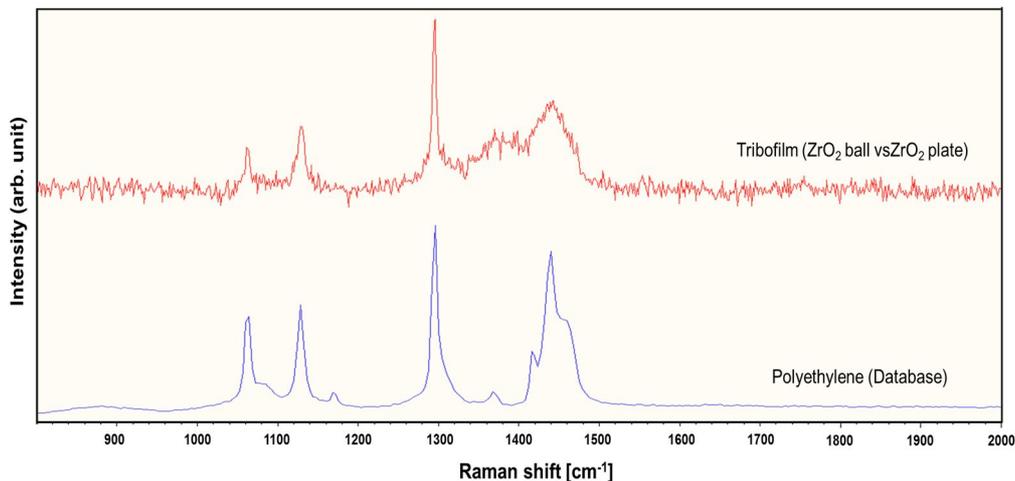


図5 ZrO_2 球の摩耗痕に対するラマン分光分析結果

いたと推察される。次に、エチレンに対する脱水素反応は、活性水素の乖離吸着により炭素の二重結合を C-H 結合に変化させる働きを持ち、重合反応を促進させることでポリエチレンの形成に寄与する。この一連の化学反応により、ZrO₂ 球と ZrO₂ プレーートの摩擦界面にはポリエチレンが形成されており、摩擦係数の低減に寄与した可能性が推察される。この観点から考えると、ZrO₂ 球と Al₂O₃ プレーートの各組み合わせでは脱水反応のみが主たる触媒作用であるため、エチレン形成後のポリエチレンへの変性がなされず、エチレンが気体状態のまま摺動界面から放出されるため、トライボフィルムの形成に至らなかった可能性が考えられる。また、超低摩擦化現象が確認される DLC 膜と ZrO₂ 球の組み合わせでは、ZrO₂ 球の触媒作用によるポリエチレンの形成後、現状では解明し切れていない何らかのプロセスを経て無定形炭化水素系のトライボフィルムが形成されていると推察される。以上の結果より、本研究における超低摩擦化現象を引き起こすトライボフィルムの形成メカニズムの完全解明はできなかったもの、化学反応の過程でポリエチレンの形成プロセスが介在しているという重要な知見を得ることができ、実用化・汎用化における一つの指針を確立することに成功した。

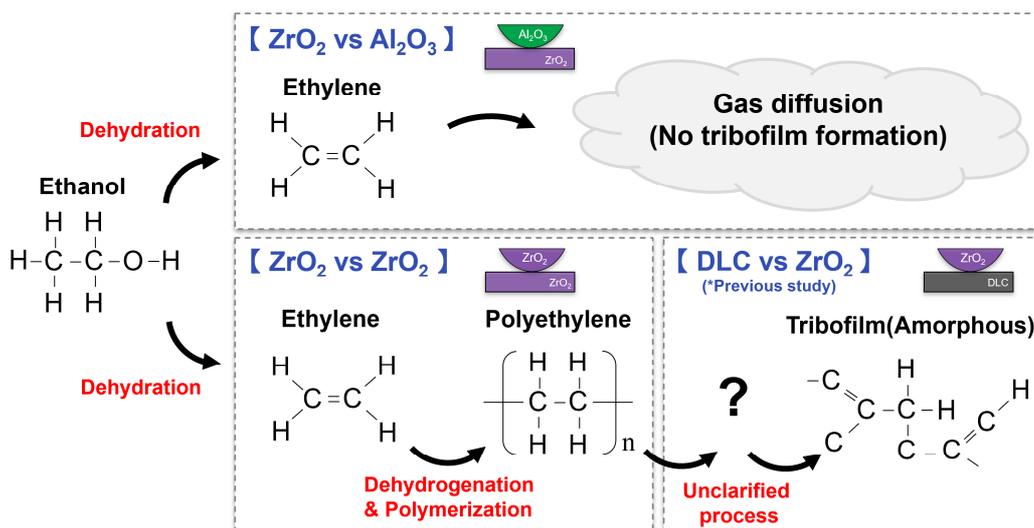


図6 トライボフィルムの形成プロセスに関する考察

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 中島昌一、齋藤庸賀、徳田祐樹	4. 巻 6
2. 論文標題 摩擦力測定精度向上のための慣性質量の影響検討	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 潤滑経済	6. 最初と最後の頁 44-47
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 齋藤庸賀、徳田祐樹、中島昌一、川口雅弘
2. 発表標題 エタノール雰囲気中での超低摩擦化現象における摩擦材料の影響
3. 学会等名 トライボロジー会議 2020 秋 別府
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 徳田祐樹
2. 発表標題 DLC膜の基礎および低摩擦化手法に関する研究事例
3. 学会等名 日本表面真空学会 2021年2月例会（第306回）（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yuuki Tokuta, Yasuyoshi Saito, Shoichi Nakashima, Masahiro Kawaguchi
2. 発表標題 The investigation about formation mechanism of tribofilm induces super-lubricity of DLC films sliding against ZrO ₂ in vaporized ethanol environment
3. 学会等名 Malaysian International Tribology Conference 2020ne（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yuuki Tokuta, Hideaki Tokai, Masataka Nosaka, Takahashi Kato Masahiro Kawaguchi
2. 発表標題 Structure analysis of tribofilm generating Friction Fade-Out of DLC films using isotopes of carbon
3. 学会等名 European Conference on Tribology 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 徳田 祐樹, 東海 英顯, 野坂 正隆, 加藤 孝久, 川口 雅弘
2. 発表標題 炭素同位体を用いたDLC膜の摩擦フェイドアウトを発現するトライボフィルムの構造分析
3. 学会等名 トライボロジー会議2019春
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関