

令和元年6月15日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H02308

研究課題名(和文) 摩擦フェイドアウト現象の実用化およびメカニズム解明

研究課題名(英文) Industrial application of friction fade-out and clarification of its mechanism

研究代表者

加藤 孝久 (Kato, Takahisa)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・特任研究員

研究者番号：60152716

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,500,000円

研究成果の概要(和文)：炭素系材料DLCとジルコニアとを水素環境下で摩擦させた場合、摩擦係数が0.0001レベルまで低下する摩擦フェイドアウトについてその実用化およびメカニズム解明について研究した。その結果、水素環境は必ずしも必要でないこと、エタノールの脱水反応、脱水素反応によって生ずる炭化水素から形成されるトライボフィルムが不可欠であることが分かった。また、摩擦実験によって観察した摩擦面の特徴、すなわち摩擦痕がきわめて少ない、という結果から、メカニズムを議論した。そして、ジルコニアの触媒反応によってとらいほひいるむから生ずるエチレンガスがガス潤滑作用を起こし、摩擦を低下させるとする仮説を提案した

研究成果の学術的意義や社会的意義

発電機、自動車エンジンをはじめとして回転機械はあらゆる動力機械で使われている。しかし、産出される動力の約2割は摩擦エネルギーとして熱になり無駄に捨てられる。その摩擦を低下させることができれば、動力を有効に使うことができ、さらにCO2発生量を抑えることができる。本研究では、摩擦係数を0.0001まで低下させる現象、摩擦フェイドアウト、の実用化をめざし手研究開発を行った。そして、扱いにくい水素ガスの利用を抑えることに成功し、実用化に近づけた。また本現象の解明を研究し、トライボフィルムから生ずるエチレンガスによるガス潤滑仮説を提案した。

研究成果の概要(英文)：It was seen that the friction coefficient under hydrogen environment reduced to the friction-tester noise-level of 0.0001 (Friction fade-out), and only a small amount of sliding marks was seen on the tribofilm by scanning electron microscopic observation even though the maximum Hertzian contact pressure was 2.6 GPa. We found by the new studies that the hydrogen gas is not necessarily important, but the tribofilms formed on the friction materials of hydrocarbon substances play very important roles, which are made by dehydration and dehydrogenation of ethanol included in friction environment. We also discuss the mechanism of friction fade-out, and raised the hypothesis that ethylene gas made by catalytic reaction of ZrO<sub>2</sub> works as gas lubricants which brings friction fade-out.

研究分野：トライボロジー

キーワード：超低摩擦 脱水素反応  
ダイヤモンドライクカーボン ジルコニア トライボフィルム エタノール 脱水反応

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 地球温暖化防止のための CO<sub>2</sub> 削減や原油などの資源枯渇など、地球規模のエネルギー・環境問題に対して、低炭素・脱炭素社会に向けたエネルギー変革が人類にとって大きな課題となっている。一方、日本の自動車用内燃機関における摩擦損失は投入エネルギーの 15%にのぼり、これを CO<sub>2</sub> 排出量に換算すると 27.6 Mt に相当する、すなわち日本の総排出量 1300Mt(2013 年)の約 2%にもなる。

(2) この摩擦損失を低減するため、炭素系材料とセラミックスの 1 種であるジルコニアとを水素環境下で摩擦すると、摩擦係数が 0.0001 レベルまで極端に小さくなる摩擦フェイドアウト(FFO)現象を発見した。

### 2. 研究の目的

本研究では、摩擦フェイドアウト現象を実用化に結び付けるために、以下の点について重点的に研究を遂行した。(1)FFO の長時間安定発生、(2)水素混合ガス下での FFO 発生、(3)FFO メカニズム解明、に焦点を絞って研究・開発を行い、実用化に目処をつける、

### 3. 研究の方法

#### (1) FFO を長時間持続させるための研究・開発

これまでの研究から、FFO 発生時にはジルコニア表面には厚さ約 100nm のトライボフィルムが形成され、一方、FFO 停止後にはこのトライボフィルムが破壊されていることから、持続して FFO を発生させるためには強固なトライボフィルムが重要であると考えた。また、TOF-SIMS 計測から、このトライボフィルムは PLC から移着した低分子量炭化水素が主体であることが分かっている。低分子量であるがゆえに脆弱性を有するため、これに吸着性充填材を混合させることで粘りのあるトライボフィルムの実現を達成できると考える。その候補として、アルコール、脂肪酸、エステルなどを考えており、これら水素ガスに添加することにより、長時間安定した FFO の実現をめざした。

#### (2) 水素含有量を燃焼範囲以下に抑えた混合ガス下での FFO 発生

これまで、FFO は乾燥した水素環境下で発生することがわかっていた、一方、水素は空気に 4%~75% 混ざった時に燃える気体になる。このため、水素の低濃度混合ガスを用いれば、爆発の危険性が低下する。本研究では、窒素などの混合ガスを用いて FFO 発生に関する技術開発を行った。FFO 発生は湿度に敏感であるため、湿度の制御を高い精度で行えば、混合ガス下で FFO が発生すると考えた。

#### (3) FFO 発生メカニズム解明

FFO を実用化するためにはメカニズム解明が不可欠である。超低摩擦に関して、これまでのところ、⑦ジルコニア触媒作用によって解離吸着した水素原子間の離反力、④ジルコニア表面の活性水素による低炭素気体(アセチレン、エチレンなど)による静圧軸受作用、⑦摩擦による PLC 表面の炭素 sp<sup>3</sup> 結合から sp<sup>2</sup> 結合への変化、⑨PLC 層内に sp<sup>2</sup> 結合層の集中生成(shear localization)が提案されているが、申請者らは⑦および④が有力であると考えた。本研究では、分子シミュレーションを用いて、これらのメカニズムを定量的に評価することによって FFO の解明を行い、FFO 実用化に貢献する。

### 4. 研究成果

#### (1) 水素雰囲気摩擦試験と 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。摩擦試験部に供給した水素ガスは、水素の爆発限界以下に薄めて外部ケースから排気する構造である。ピンは直径 4.76mm の ZrO<sub>2</sub>(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。荷重は最大 63.7N(Pmax 2.6GPa)まで増加させた。a-C:H 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<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)、バイアス電圧-0.4~-4kV の範囲で各種 DLC 膜を成膜した。高い水素含有量を示す Polymer-Like な DLC (PLC)膜は、バイアス電圧-0.4kV で成膜した。水素添加 DLC 膜は、バイアス電圧-4kV、C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> : H<sub>2</sub>=1:4 の原料ガスを用いた。

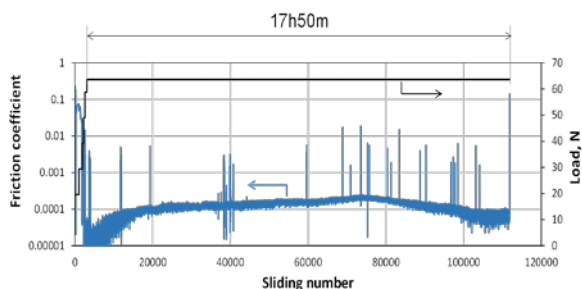
#### (2) 水素雰囲気での PLC 移着膜による FFO 発現

水素雰囲気において、ZrO<sub>2</sub> ピンで PLC 膜を摩擦した場合、荷重 4.9N において、摩擦に伴って摩擦係数が減少して 10<sup>-4</sup> オーダに至る超低摩擦現象が示された。10<sup>-4</sup> オーダの摩擦係数は、摩擦力測定系のノイズレベル(1mN)であった。ファインセラミックス材(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)を評価したが、超低摩擦現象は発現しなかった。ZrO<sub>2</sub> の摩擦触媒作用による超低摩擦現象は、先行研究例がなく、徐々に摩擦が小さくなることから摩擦フェイドアウト(FFO)と命名した。PLC 膜の FFO 現象は、荷重を 11.8 N に高めると安定して発現したが、荷重 15.7 N では移着膜が剥離して FFO 状態が消失した。PLC 移着膜による FFO 現象は耐荷重性が低いことが示された。

#### (3) FFO 現象の長時間発現

PLC 膜は比較的軟質(微小押し込み硬さ 8GPa)であり、バイアス電圧が-0.4kV と低いと成膜速度が低い。バイアス電圧を-4kV に高めた DLC 膜は硬く(20GPa)、成膜速度は PLC 膜の約 3 倍に増加した(17)。DLC 膜は、FFO 発現後に主流水素ガスに添加した 100%エタノール蒸気の供給量を制御して、荷重 63.7N で約 18 時間(水素ポンプ 7m<sup>3</sup>, 1 本分)、FFO を安定して発現させることに成功した。FFO 発

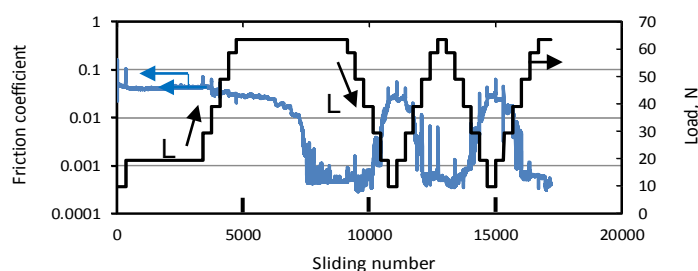
最後に微量なアルコール蒸気を継続して供給すると、FFO が長時間安定して発現できた。



長時間 FFO の発現 (約 18 時間)

#### (4) FFO 現象の荷重依存性

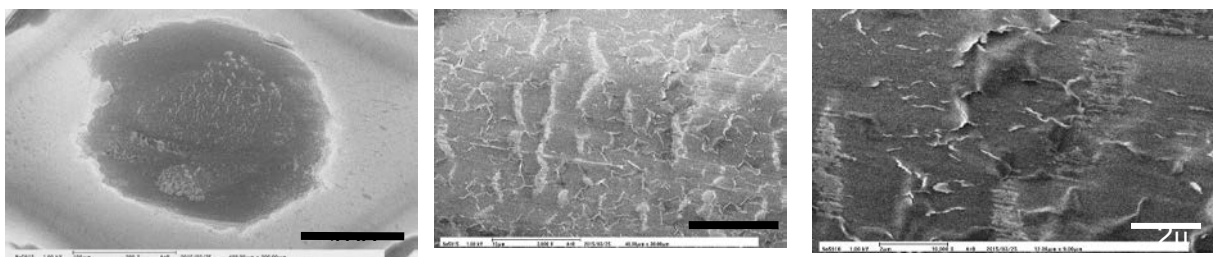
水素添加 DLC 膜を用いて、FFO 発現後に荷重を 9.8~63.7N の範囲で繰り返し増減した場合、FFO が発現・消失する荷重依存性を示した。荷重減少過程では荷重 39.2N(2.2GPa)で FFO が消失、荷重増加過程では荷重 49.0~58.8N(2.4~2.5GPa)で発現した。この摩擦条件では、FFO 発現には 2GPa レベルの高い面圧が必要であった。FFO 発現の荷重限界は 63.7N (2.6GPa)以上である。



FFO の荷重依存性

#### (5) トライボフィルムの観察・分析

ジルコニア表面に形成されたトライボフィルムの光学顕微鏡観察、電子顕微鏡観察、TOF-SIMS 分析、FT-IR 分析、ラマン分析、微小硬度計計測を行った、下図 SEM 観察像からわかるように、トライボフィルムには Blister(膨らみ)や Crimps(しわ)が見られ、しわの上だけに摩擦痕が見られた。



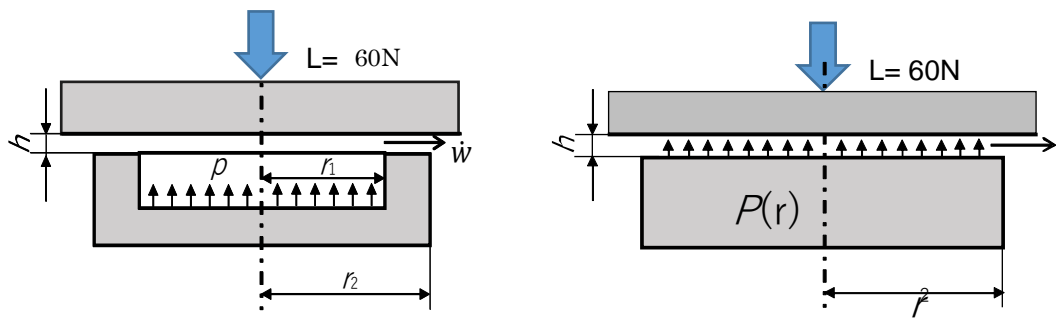
トライボフィルムの SEM 観察像

#### (6) フライホイール型摩擦試験機の開発と DLC ピボット軸受の FFO 特性 19,20)

FFO 技術を用いた軸受等の実用化を目的に、従来にない極微小な摩擦力が測定可能な「フライホイール型摩擦試験機」を試作した。ZrO<sub>2</sub> 球(直径 7.93mm)を用いた DLC ピボット軸受(受けは焼入れ SUJ2 鋼)の FFO 発現状態を調べた。エタノール・水蒸気添加した水素雰囲気中、フライホイール荷重 73.5 N、回転数 100~770 rpm(すべり速度 21~160 mm/s)の範囲で増速・減速試験を行い、DLC ピボット軸受の高速回転下での安定した FFO 発現状態を確認した。

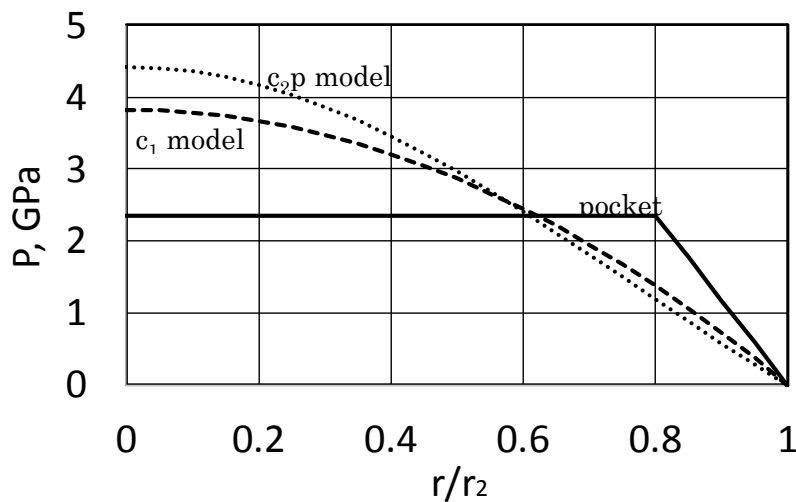
#### (7) FFO のメカニズム解明 (表面発性ガス弾性流体潤滑の提案)

FFO を発現するトライボフィルムの観察や FFO 現象の荷重依存性の実験結果から、摩擦部において触媒反応で炭化水素系ガスが発生し、これが静圧軸受効果を示して FFO のような超低摩擦現象を発生したと想定した。トライボフィルムの摩擦面から揮発性ガスが発生するモデルは、ポケットモデルとフラットモデルを仮定した。



表面発性ガス弾性流体潤滑モデル(左：ポケットモデル，右：フラットモデル)

ポケットモデルは、気体がポケットの底面から発生し、狭い隙間を半径方向に流れる。フラットモデルは、摩擦面の全面から気体が発生する場合であり、スクイズ効果を加味した。トライボフィルムの摩擦面から発生するガスは  $C_2H_4$  を仮定した。荷重  $60N$  を支える場合、ポケットモデルでは  $2.36GPa$  のポケット圧が必要になる。フラットモデルでは、ガスの圧縮性を考慮した場合、中心圧力は  $2.86GPa$  になる。これらのモデルでは、荷重を支える静圧軸受の圧力分布はすき間  $h$  に依存しないが、ガス発生量はすき間に依存する。半径  $0.1mm$  の接触部が静圧軸受を形成して  $60N$  の荷重を支えるためには、 $C_2H_4$  を仮定した場合に、すき間  $h$  が  $nm$  オーダであれば  $1ms$ ,  $1nm^2$  あたり数十個の分子発生で可能である (Fig.9)。今後の分子動力学などによる FFO 現象の解明が求められる。



静圧軸受モデルから計算される圧力分布

##### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

1. M. Nosaka, R Kusaba, Y Morisaki, M. Kawaguchi and T Kato, Stability of friction fade-out at PLC films slid by  $ZrO_2$  pins under alcohol-vapored hydrogen gas environment, *Proc IMechE Part J*: 230 (11) 1389-1397, 2016.
2. Masataka Nosaka, Yushi Morisaki, Tomoaki Fujiwara, Hideaki Tokai, Masahiro Kawaguchi, and Takahisa Kato, The run-in process for stable friction fade-out and tribofilm analyses by SEM and nano-indenter, *Tribology Online, JAST*, 12, 5, 274-280, 2017.
3. Hitoshi Washizu and Tatsuya Maeda, Mechanism of ultra-low friction of multilayer graphene studied by all atom molecular dynamics, *Microsyst Technol.*, (2017) 10.1007/s00542-017-3398-5
4. Takahisa, Kato, Hiroshige Matsuoka, Masahiro Kawaguchi, Masataka Nosaka, Possibility of elasto-hydrostatic evolved-gas bearing as one of the mechanisms of superlubricity, *Proc. IMechE, Part J: J. Eng. Tribology*, 2019; 233(4): 532-540.

[学会発表] (計 24 件)

1. 野坂 正隆, 森崎優志, 藤原知晃, 加藤孝久, 川口雅弘, アルコール蒸気を添加した水素雰囲気中の摩擦フェイドアウトの長時間発現, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議 2016 秋.
2. 森崎優志, 藤原知晃, 野坂 正隆, 加藤孝久, 川口雅弘, 各種摩擦雰囲気中で摩擦フェイドアウトを発現するトライボフィルムの評価, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議 2016 秋.
3. 加藤孝久, 野坂正隆, Friction fade-out at DLC film slid by ZrO<sub>2</sub> pins under heavy applied load, ITS-IFTtoMM/K-TIS 2017., 秋山博俊, 鷺津仁志, 分子動力学法による Friction Fade Out 現象の解析, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議 2016 秋
4. 鷺津 仁志, Simulation Studies of Micro/Nano Tribology, 4th Malaysia-Japan Tribology Symposium, invited.
5. 秋山博俊, 鷺津仁志, 反応力場分子動力学によるジルコニア-DLC の摩擦メカニズム解析, トライボロジー会議 2017 秋.
6. 森崎 優志, 藤原知晃, 野坂 正隆, 加藤 孝久, 川口 雅弘, アンーリング処理した ZrO<sub>2</sub> ピンによる DLC 複合膜の Friction Fade-out の安定性, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議予講集, 東京, E24, 2016-5.
7. 藤原知晃, 森崎優志, 野坂 正隆, 加藤 孝久, 川口 雅弘, 水素雰囲気中で摩擦フェイドアウトを発現するトライボフィルム形成の評価, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議予講集, 東京, E28, 2016-5.
8. 野坂正隆, 森崎優志, 藤原知晃, 加藤孝久, 川口雅弘, 摩擦フェイドアウトの安定性に及ぼす各種摩擦雰囲気の影響, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議予講集, 新潟, C29, 2016-10.
9. 森崎優志, 藤原知晃, 野坂正隆, 加藤孝久, 川口雅弘, 各種摩擦雰囲気中で摩擦フェイドアウトを発現するトライボフィルムの評価, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議予講集, 新潟, C30, 2016-10.
10. 友野晃直, 野 正隆, 加藤孝久, 川口雅弘, 摩擦フェイドアウトを発現する水素添加 DLC 膜のトライボフィルムの形成過程, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議予講集, 東京, F22, 2017-5.
11. 東海英, 野坂正隆, 加藤孝久, 川口雅弘, バイアス電圧を変化させた水素添加 DLC 膜の摩擦フェイドアウトと膜質評価, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議予講集, 東京, F23, 2017-5.
12. 藤原知晃, 野坂正隆, 加藤孝久, 川口雅弘, フライホイール型摩擦試験機の開発及び DLC ピボット軸受の摩擦フェイドアウトの評価, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議予講集, 東京, F24, 2017-5.
13. 野坂正隆, 東海英, 加藤孝久, 川口雅弘, エチレンガス添加水素/窒素雰囲気での軽荷重下における水素添加 DLC 膜の摩擦フェイドアウト, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議予講集, 東京, F25, 2017-5.
14. 加藤孝久, 野坂正隆, 摩擦フェイドアウトのメカニズムとしての表面発生ガス弾性流体潤滑の可能性, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議予講集, 東京, F28, 2017-5.
15. Kato, Takahisa; Nosaka, Masataka; Murase, Atsushi; Tohyama, Mamoru; Suzuki, Masahiro; Kawai, Shigekazu Effects of Load and Humidity on Friction Fade-out at DLC Films Slid by ZrO<sub>2</sub> Pins in H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> Gas Mixture Environment, STLE Annual meeting, Materials Tribology III, Atlanta May, 2017.
16. 東海英顯, 野坂正隆, 加藤 孝久, 川口 雅弘, 各種炭化水素ガスを添加した水素雰囲気での DLC 膜の摩擦フェイドアウト性能, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議予講集, 高松, E13, 2017-10.
17. 野坂正隆, 東海英顯, 加藤 孝久, 川口 雅弘, エタノール蒸気を添加した酸素を含む窒素雰囲気での DLC 膜の摩擦フェイドアウト性能, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議予講集, 高松, E14, 2017-10.

18. 藤原知晃, 野坂正隆, 加藤 孝久, 川口 雅弘, フライホイール型摩擦試験機による DLC ピボット軸受の摩擦フェイドアウトの荷重・速度特性, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議予講集, 高松, E15, 2017-10.
19. 今泉雷司, 加藤孝久, 吉田聡, 川瀬直和, 星雅巳, 宮下忠孝, 潤滑油環境下における DLC 膜の低摩擦性発現に関する研究, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議予講集, 高松, G39, 2017-10.
20. 加藤孝久, 野坂正隆, 川口雅弘, ZrO<sub>2</sub> の摩擦触媒作用による DLC 膜の摩擦フェイドアウト技術, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議予講集, 東京, C17, 2018-5.
21. 野坂正隆, 加藤孝久, ZrO<sub>2</sub> の摩擦触媒作用による DLC 膜の摩擦フェイドアウト現象—トライボフィルムと表面発生ガス弾性流体潤滑—, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議予講集, 東京, E7, 2018-5.
22. 東海英顕, 野坂正隆, 加藤孝久, 川口雅弘, 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膜質評価, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議予講集, 東京, E10, 2018-5.
23. 東海英顕, 野坂正隆, 加藤孝久, 川口雅弘, 徳田祐樹, 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, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議予講集, 伊勢, C21, 2018-5.
24. 徳田祐樹, 東海英顕, 野坂正隆, 加藤孝久, 川口雅弘, 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, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議予講集, 東京, B10, 2019-5.

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：鷺津仁志

ローマ字氏名：Washizu, Hitoshi

所属研究機関名：兵庫県立大学

部局名：シミュレーション学研究科

職名：教授

研究者番号（8桁）：00394883

研究分担者氏名：川口雅弘

ローマ字氏名：Kawaguchi, Masahiro

所属研究機関名：地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター

部局名：開発本部開発第二部表面・化学研究グループ

職名：主任研究員

研究者番号（8桁）：40463054

研究分担者氏名：徳田祐樹

ローマ字氏名：Tokuta, Yuuki

所属研究機関名：地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター

部局名：開発本部開発第二部表面・化学研究グループ

職名：副主任研究員

研究者番号（8桁）：30633515

※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、研究者個人に帰属されます。