

令和 6 年 5 月 12 日現在

機関番号：24405

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2022～2023

課題番号：22K20413

研究課題名（和文）原子レベルで界面現象・構造を制御したシリコン系セラミクス超潤滑システムの実現

研究課題名（英文）Superlubricity of silicon-based ceramics realized by controlling atomic-scale interfacial phenomena and structures

研究代表者

桑原 卓哉（Kawahara, Takuya）

大阪公立大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号：10851917

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：シリコン系セラミクスの無潤滑環境下での摩擦係数0.01以下の超潤滑を水素化アモルファスカーボンとの摩擦により実現した。シミュレーションと実験を組み合わせることにより、水素含有量による摩擦制御が可能であることを明らかにした。水素含有量の増加はシリコン系セラミクス表面への水素化アモルファスカーボンの移着を可能にする。水素化アモルファスカーボン同士のせん断により、水素化アモルファスカーボンが有する低摩擦特性を引き出すことが可能となる。一方、過剰の水素は、表面間の化学結合生成を抑制することから、適切な量の水素含有量が重要となることを見出した。明らかになった超潤滑メカニズムは、他材料にも適用可能である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

移着膜形成は、摩擦後の表面に一般的に観察される現象であり、低摩擦化の寄与が知られていた。一方、そのメカニズムや制御方針に関しては、ほとんど知られていなかった。そこで本研究では、シミュレーションによりその原子レベルのメカニズムを明らかにし、また水素含有量の制御により移着膜の形成及び摩擦特性を制御できることを見出した。また、得られた知見が他材料へ適用可能であることを示していることから、セラミクスに限らず、様々なトライボロジー材料の低摩擦を無潤滑環境下で引き出すことが可能になると考えられる。

研究成果の概要（英文）：Superlubricity of silicon-based ceramics sliding against hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) has been observed in ultrahigh vacuum. Combined experiments and simulations reveal that transfer of a thin hydrogenated amorphous carbon layer onto the ceramic surface and formation of the sliding interface between two carbonaceous layers are necessary. A stable passivating a-C:H film can only be transferred if, after initial cold welding of the tribological interface, the plastic shear deformation is localized within the a-C:H coating. This occurs if the yield shear stress for plastic flow of a-C:H is lower than that of the ceramic and of the shear strength of the a-C:H-ceramic interface. While the importance of a relatively high hydrogen content to achieve an efficient passivation of a-C:H surfaces in a vacuum is well-documented, this work reveals how the hydrogen content is also crucial for obtaining a stable a-C:H transfer film. These results can be extended to glass, SiC, and steel.

研究分野：トライボロジー

キーワード：セラミクス 超潤滑 分子シミュレーション 量子化学

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年、資源枯渇や気候変動に対する緊迫感が増す中で、カーボンニュートラルを目指す政策・施策が地球規模で進められている。自動車・鉄道・航空機をはじめとする機械システムの接触部・摺動部における摩擦・摩耗の低減は、二酸化炭素等の温室効果ガス排出・エネルギー損失の削減に不可欠である。故に、低炭素・持続可能な社会の実現に向けて、環境負荷の低い潤滑システムの開発が急務となっている。

シリコン系セラミクスは、金属材料と潤滑油で構成される従来の流体潤滑システムでは不可能であった過酷環境下(高接触圧・高温・低すべり速度)での摩擦・摩耗の大幅な低減が期待できる。1987年に水潤滑下において摩擦係数 0.01 以下の超潤滑現象が報告されたのを皮切りに、環境負荷の原因となる潤滑油が不要な固体潤滑剤としてシリコン系セラミクスが注目され始めた。そこでは、水分子の化学反応の結果シリコン系セラミクス表面に形成される親水性の高いシリカ層が、摩擦界面における十分な膜厚の水分子層の維持を可能にすることで、摩擦係数が低減される。しかし、水の低粘度故に、過酷環境下では摩擦界面で流体膜を形成できず、摩擦・摩耗が急激に上昇する。故に、過酷環境下におけるシリコン系セラミクスの超潤滑実現には、従来とは異なる摩擦メカニズム・界面構造が必須である。

### 2. 研究の目的

原子論的シミュレーション・実験手法を組み合わせることで、真空中におけるシリコン系セラミクスの超潤滑状態(摩擦係数 0.01 以下)を実現し、さらに発現メカニズム・発現条件を解明することを目的とする。これまでの研究から、シリコン系セラミクス同士の直接接触では摩擦係数の低減が難しいこと、一方同様の環境下においてダイヤモンドライクカーボン(DLC)は超潤滑を示すことが分かっている。そこで、片側のシリコン系セラミクスを、DLC 成膜を施した金属基板に置き換える。そして、せん断・荷重により誘起されるトライボ化学反応を活用し、シリコン系セラミクス表面に数ナノメートル厚の DLC 膜を移着させることで DLC 同士の摩擦状態を構築し真空中での超潤滑状態を実現する。

### 3. 研究の方法

#### 3.1 実験手法

Ball-on-disc 型の往復摩擦試験は、超高真空環境下( $< 5 \times 10^{-7}$  Pa)で実施した。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 及び glass (SiO<sub>2</sub>) ボール、a-C:H(20)及び a-C:H(36)を成膜した M2 スチールディスクを用いた。ここで、括弧内の数字は水素含有量(at.%)を示す。それぞれの組み合わせに対して、初期の Hertz 最大接触応力が、570 MPa になるように荷重を加えた。平均すべり速度は、0.2 mm/s とした。それぞれの系に対して、3 回ずつ試験を行った。摩擦試験前後での表面化学構造を解析するために、X 線光電子分光法及びラマン分光法を用いた化学分析を行った。

#### 3.2 シミュレーション手法・モデル

密度汎関数強束縛近似に基づく分子動力学計算手法を用いた。シリコン系セラミクスの表面モデルとして、窒化ケイ素( $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)の(0001)表面及びアモルファスシリカ(a-SiO<sub>2</sub>)表面を用いた。a-SiO<sub>2</sub>は、シミュレーションセルに原子をランダム配置したものを初期状態とし、急冷することにより作成した。バルク作成後、表面を切り出すことでスラブモデルを作成した。表面ダングリングボンドは、水酸基により終端した。相手材となる DLC 表面も同様の手順で作成した。このとき、水素含有量( $10 \leq C_H \leq 50$ )が異なる DLC モデルを作成した。その後、シリコン系セラミクスと DLC のスラブモデルを同一シミュレーションセル内に z 軸方向にずらして配置することで、摩擦界面のシミュレーションモデルを作成した。両方のスラブの(互いに接していない)外側数層を固定し、上方のスラブの固定層に対して、圧力及びすべり速度を加えることで、摩擦シミュレーションを実施した。圧力は 1 及び 5 GPa とし、すべり速度は 100 m/s とした。系の温度は 500 K 一定とし、Langevin 熱浴による制御を行った。

### 4. 研究成果

#### 4.1 実験結果

シリコン系セラミクス同士の超高真空中環境下での摩擦係数は、非常に大きくなることが知られている(図 1a)。そこでまず、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 及び glass ボールと a-C:H(20)の界面において摩擦試験を行った。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/a-C:H(20)では、3 回の試験全てで 0.8-0.9 程度の高摩擦状態を示した。SiO<sub>2</sub>/a-C:H(20)では、3 回の試験で 1 回 0.8 程度の高摩擦状態を示し、2 回は 0.1-0.2 程度の摩擦係数を示した。この Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 及び SiO<sub>2</sub>の違いは、初期表面におけるパッシベーション層の存在の違いによるものと推測される。次に、a-C:H(20)を a-C:H(36)置き換えて同様の摩擦試験を実施したところ、全てのサンプルにおいて摩擦係数 0.01 以下の超潤滑状態を示した(図 1b)。得られた結果を他者の同様の摩擦試験の結果と比較したところ、水素含有量に依存した摩擦特性を示すことが明らかになった。

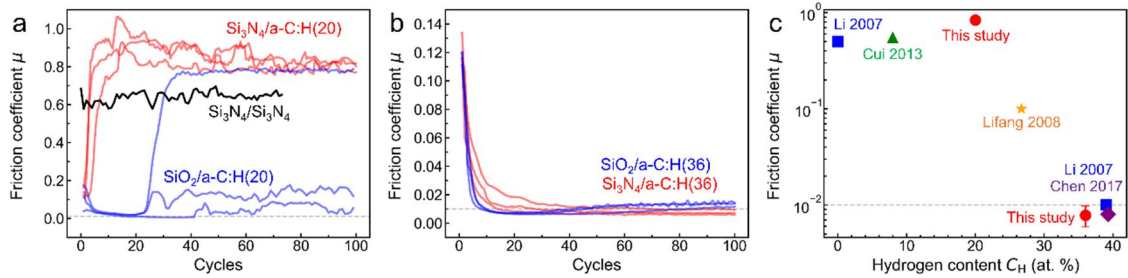


図1 超高真空環境下でのシリコン系セラミクスとDLC界面での摩擦試験

次に、 $Si_3N_4/a-C:H(36)$ 摩擦試験前後の $Si_3N_4$ ボール表面のX線光電子分光分析を行った。摩擦試験前に、スパッタリング処理を施すことで炭素原子の除去を行った(残留炭素2%程度)。摩擦試験後の表面を分析したところ、62%まで炭素原子量の上昇が見られた。同様の炭素原子量の増加は、glassボール表面でも観察された(14→67%)。この結果は、摩擦試験後に厚さ数nm程度の炭素膜がセラミクス表面に形成されていることを示しており、摩擦過程におけるDLCのセラミクス表面への移着が起こったことが明らかになった。同時に、DLC/セラミクス界面での超高真空における超潤滑現象には、DLC同士の摩擦状態を形成することが必要であることが分かった。

#### 4.2 シミュレーション結果

実験により示されたa-C:H/セラミクス界面での超潤滑発現メカニズムを明らかにするために、量子化学/分子動力学シミュレーションを行った。a-C:Hのセラミクス界面への移着が起こるためには、(1)初期のa-C:H/セラミクス界面の凝着、(2)a-C:H内部でのせん断の2つが必要不可欠である。そこでまず、(2)に関して、塑性流の生成に必要なせん断応力の比較を行うために、水素含有量の異なるa-C:Hバルクに対して、Lees-Edwards境界条件を用いたせん断シミュレーションを0.1 ns行った(図2a及びb)。水素含有量の増加とともに、せん断応力が線形に減少することが示された(図2c)。得られた応力値を、 $Si_3N_4$ 及び $SiO_2$ と比較を行うと、 $Si_3N_4$ のせん断応力はa-C:H(28)と、 $SiO_2$ はa-C:H(35)と同程度であることが分かった。 $Si_3N_4$ 及び $SiO_2$ ともに、実験で使用されたa-C:H(20)とa-C:H(36)のせん断応力値の間に位置している。これは、 $Si_3N_4/a-C:H(36)$ 及び $SiO_2/a-C:H(36)$ の両方の系において、a-C:H内部でのせん断が起こる条件を満たしている。また、a-C:Hに酸素や窒素等の不純物が混ざると、更にせん断応力が低下することも分かった。

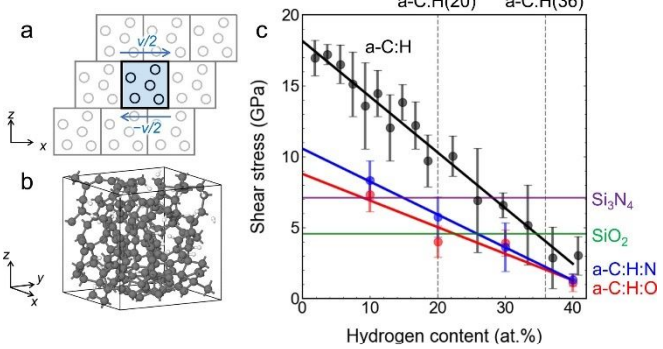


図2 a-C:Hのせん断応力の水素含有量依存性

次に、(1)の条件を満たすことを明らかにするために、界面の存在するモデルを用いた摩擦シミュレーションを行った(図3a)。移着膜の形成を見るために、0.5 nsの一定荷重下でのせん断後、荷重を取り除き、代わりに上方へ一定速度で引き上げた。このとき、せん断速度は一定に保った。表面間を十分引き離れた後、移着原子数の評価を行った。 $SiO_2/a-C:H$ 界面の接触応力5 GPaの計算結果を図3b及びcに示す。 $SiO_2$ 表面へのa-C:Hの移着は水素含有量30 at.%以下ではほとんど見られなかった一方、水素含有量40 at.%でa-C:H移着量の急激な上昇が起こった。しかし、水素含有量50 at.%では再度低下した。同様の傾向が、1 GPaでも見られた(図3d及びe)。ただ、ピークは水素含有量30 at.%で見られた。また、水素含有量50 at.%のときも移着が起こった。一方、 $SiO_2$ のa-C:H表面への移着は、水素含有量20及び30 at.%まで起こ

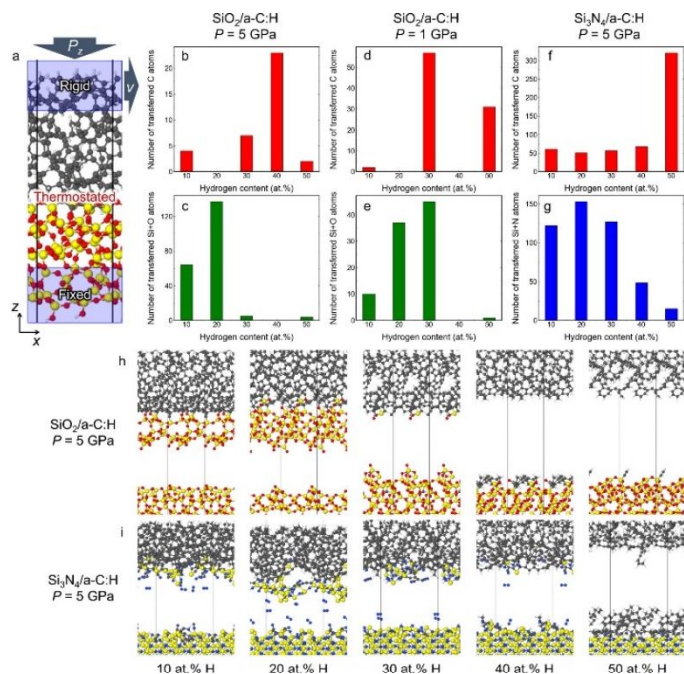


図3 セラミクス/a-C:H摩擦界面のシミュレーション

ったが、その後ほとんど起こらなかった。 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{a-C:H}$  界面（接触応力 5 GPa のみ実施）では、a-C:H の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  表面への移着は、水素含有量 40 at. % 以下ではほとんど見られなかったものの、水素含有量 50 at. % のとき炭素移着量の急激な上昇が見られた（図 3f 及び g）。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  の a-C:H 表面への移着は、水素含有量の増加とともに減少した。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  と  $\text{SiO}_2$  の差異は、 $\text{SiO}_2$  の方が、Si-O-Si 基により表面が安定していることに起因すると考えられる。移着膜の形成可否は、スナップショットからも明らかである（図 3h 及び i）。低水素含有量では、 $\text{SiO}_2$  及び  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜が a-C:H 表面に凝着した状態で引き離されている。一方、高水素含有量域では、a-C:H 膜が  $\text{SiO}_2$  及び  $\text{Si}_3\text{N}_4$  表面に凝着した状態で引き離された。また、a-C:H 移着膜の形成は、引き離しシミュレーションとは関係なく起こることがわかった。一定荷重下のせん断中に、a-C:H 内部へのせん断領域の移動、及び a-C:H 内部での低せん断表面の自己形成が起こった。

以上より、シリコン系セラミックスの超高真空環境下での超潤滑発現のための a-C:H 膜の設計指針を獲得することに成功した。得られた知見は、炭化ケイ素等の他のシリコン系セラミックス材料だけでなく、金属表面にも適用可能であることが分かっており、本研究を基に移着膜形成を活用した超潤滑システムの理論設計が可能になった。

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 1件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kuwahara Takuya, Long Yun, Sayilan Aslihan, Reichenbach Thomas, Martin Jean Michel, De Barros Bouchet Maria-Isabel, Moseler Michael, Moras Gianpietro	4. 巻 16
2. 論文標題 Superlubricity of Silicon-Based Ceramics Sliding against Hydrogenated Amorphous Carbon in Ultrahigh Vacuum: Mechanisms of Transfer Film Formation	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 8032 ~ 8044
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsami.3c16286	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Takuya Kuwahara
2. 発表標題 Superlubricity of Silicon-based Ceramics Controlled by Interfacial Mechanochemistry
3. 学会等名 International Tribology Conference Fukuoka（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Takuya Kuwahara
2. 発表標題 Mechanisms of Transfer Film Formation at the Sliding Interface Between Silicon-based Ceramics and Hydrogenated Amorphous Carbon
3. 学会等名 Tribochemistry 2023（国際学会）
4. 発表年 2023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
---------	---------