

DLC 膜表面における炭素-添加剤結合の物理化学的研究

Physicochemical study of carbon-additive bonding on DLC surfaces

兵庫県大・情報（院）*鳥本 航史朗 兵庫県大・情報（正）秋山 博俊 兵庫県大・情報（正）岡本 隆一

東北大・工（正）村島 基之 兵庫県大・情報（正）鷲津 仁志

Koshiro Torimoto*, Hirotohi Akiyama*, Ryuichi Okamoto*, Motoyuki Murashima**, Hitoshi Washizu*

*University of Hyogo, **Tohoku University

1. はじめに

近年、持続可能な開発目標 (SDGs) が広く認知され、より環境に良く質の高い商品開発が求められている。摺動部品も同様であり、環境を意識しながらも、高機能つまり低摩擦や長寿命化が必要とされている。その中でもグラファイトの構造である sp^2 構造とダイヤモンドの構造である sp^3 構造の混在した構造を持つ DLC (diamond-like carbon) 膜は、高硬度で低摩擦、耐摩耗性に優れた特徴を持っており、摺動部品において多く用いられている。また潤滑油添加剤は、金属の摺動面の摩擦によって摩擦、摩耗性に優れたトライボ被膜を形成するが、DLC 膜上では低摩擦被膜を形成せず摩耗が促進され¹⁾、DLC の特徴を損なう場合があることが指摘されている。また、DLC 表面-油中添加剤間の吸着特性は、摩擦初期に形成されるナノ界面トライボ被膜、最終的なトライボ被膜および摩擦特性に決定的影響を与える。例えば、DLC 膜上でのトライボ被膜に関する研究において、DLC 膜表面に油中添加剤の MoDTC 由来のトライボ被膜の膜厚が周期的に増減しながら次第に厚膜化していく²⁾ことが報告されている。しかし DLC は、 sp^2 構造と sp^3 構造の 2 つの構造の比率や配向および水素の量、ある炭素原子と化学結合している他の炭素原子数 (本研究ではボンド数と呼ぶ) などによって生成される炭素構造は異なる特徴を持ち³⁾、トライボ被膜にどのように影響を与えるかはさらに検討が必要とされている。

そこで本研究では、DLC 膜炭素構造中の炭素原子のボンド数の違いが添加剤との結合強さに与える影響を明らかにするための基礎的なシミュレーションを実施する。この際、化学反応に加えて電荷の移動も扱うことのできる反応力場、ReaxFF⁴⁾を用いて分子動力学によってシミュレーションを行った。

2. 計算手法

本稿では、炭素と結合させる分子が O_2 分子の場合について解説する。シミュレーションの手順としては、水素などを含有しない DLC 基板を焼きなまし過程により生成し、得られた緩和構造を初期構造とする。その後、DLC 基板の表面にある炭素原子に対して、 x , y 軸は一致させ、 z 軸上でちょうど 1\AA となる位置に O_2 分子を配置し、一つの系とする。シミュレーションセルの大きさは $(x, y, z) = (26.8, 30.9, 31.5)[\text{\AA}]$ である。この系の初期状態を Fig.1 に示す。青が酸素分子、赤が DLC である。この上部の酸素分子を z 方向に移動させることでシミュレーションを行った。DLC が O_2 につられて動かないように、DLC 面の下部から 2\AA までの原子の動きを固定している。DLC の粒子数は 800 個、初期温度は 300 K 、刻み時間幅 0.2 fs とした。タイムステップ数を 15,000 すなわち基板から O_2 が 3\AA ほど離れるようにシミュレーションを行う。

つぎに、結合の強度を測る指標として、平均力ポテンシャル (相互作用ポテンシャル) の比較を行う。平均力ポテンシャルは、DLC 基板-添加分子間距離の関数としての自由エネルギーである。物理化学・化学物理分野においては平均力ポテンシャルを計算するための様々な方法が考えられているが、本研究では非平衡統計力学分野で知られる Jarzynski 等式⁵⁾を用いて計算を行う。Jarzynski 等式とは、外部から操作可能なパラメタ λ (ここでは大まかには基板-添加分子距離と思えばよい) の関数としての自由エネルギー (平均力ポテンシャル) $\Delta F(\lambda)$ と外部がする仕事 $W(\lambda)$ の間に成り立つ以下の等式である：

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F} \quad (1)$$

ただし $\langle \rangle$ はアンサンブル平均、 $\beta = 1/kT$ (k : ボルツマン定数、 T : 初期温度) である。(1)式は、脱離および吸着のどちらかの過程にも適用でき、この過程が複数回繰り返されることによって、なされた仕事 W の指数関数の平均から平均力ポテンシャルを計算することができる。注意すべきは、(1)式右边は熱力学においては準静的仕事と等しいのに対して、左辺は $\lambda(t)$ が時間 t の任意の関数でよいので、有限時間の操作 (シミュレーション) による仕事から計算可能なことである。

分子動力学シミュレーションには、LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)⁶⁾を用いた。このプログラムについて MPI 並列化を行い並列計算を実行した。

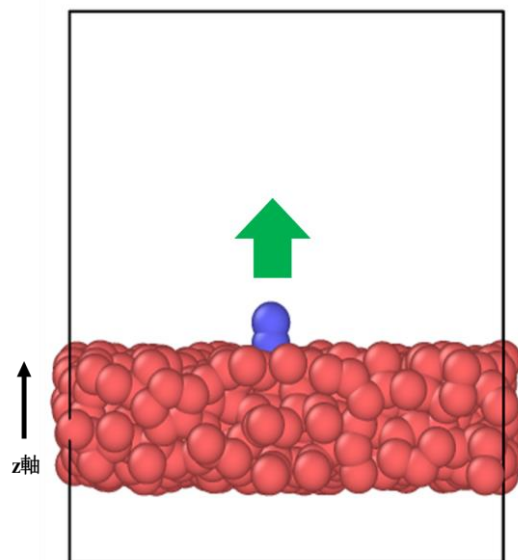


Fig.1 Simulation model

3. 結果と考察

各ボンド数における DLC と酸素分子の結合の平均力ポテンシャルの計算結果を Fig.2 に示す. 縦軸が平均力ポテンシャル, 横軸が初期状態を 0 とした時の距離である. なお, 平均力ポテンシャルは, 最終状態部分で (3Å) で 0 となるように表示している. 対応する炭素のボンド数 3 および 4 では, 平均力ポテンシャルがほとんどない結果となっている. これはボンド数 4 の場合, 酸素分子がない方が安定化するためといえる. また, ボンド数 3 の場合でも同様で, 炭素原子同士が安定的な結合を形成している状況では, 酸素原子を吸着する力は非常に弱くことが明らかになったと考える. 一方, ボンド数 1 では, 平均力ポテンシャルが約 26 kcal/mol, ボンド数 2 では, 約 50 kcal/mol である. これは炭素同士の結びつきでは不安定であり, 酸素分子により安定化するためであるといえる. ボンド数 1 よりボンド数 2 の方が大きな平均力ポテンシャルを示す原因としては, シミュレーション中に対象となる炭素原子が安定化させようと, 2 つの酸素原子と結合した原因であると考えられる. なお, DLC 表面のボンド数による数の比較を行うと, 結合数 2 が最も多く, 3, 1, 4 の順で少なくなっており, 作成した DLC の表面は不安定な部分が大部分であることがわかった.

また, 対象となる炭素原子の隣接の原子の影響を調べるために酸素分子と結合させる原子のボンド数を 2 とし, その隣接する 2 つの原子のボンド数が異なる場合についてシミュレーションを行った結果を Fig.3 に示す. 図では 2 つの隣接炭素原子のうち, 1 つの原子はいずれもボンド数 3 であり, もう一つのボンド数はそれぞれ 3, 4, 5 となっている. Fig.3 からわかるように, 隣接する原子のボンド数によって, 平均力ポテンシャルの値に大きく影響を与えていることがわかる. 特に隣接する原子のボンド数が 3 と 5 の時に最も平均力ポテンシャルが大きな値となっており, また隣接する原子のボンド数が 3 と 3 の時に最も平均力ポテンシャルが低い値を示していることがわかる. この原因としては, シミュレーション途中の原子同士の結合などが影響していると考えているが, より詳細な原因については今後の検討課題である.

4. まとめと今後の展望

化学反応を調べることができる Reaxff を用いて, DLC と様々な分子の結合の相互作用について調査した. その中で本稿では O₂ 分子を対象として行った. 結果, ボンド数によって, DLC と O₂ 分子の平均力ポテンシャルに違いが生じることがわかった. 特にボンド数が 2 の時に平均力ポテンシャルが最も大きな値を示しており, 2 つ酸素原子と結合し安定化されたためであると考えられる. また, 対象となる原子に隣接する原子のボンド数によっても, 平均力ポテンシャルに違いが生じることがわかった. したがって, 添加剤の吸着においてもボンド数によって同様に平均力ポテンシャルに差異が生じる可能性がある. 今後は, Reaxff で適用できる添加剤について, DLC との結合の相互作用について, より詳細な分子シミュレーションを行い, O₂ 分子の結果との比較を実施する.

文献

- 1) 大久保・前田・川田・田所・佐々木: MoDTC 油中における水素含有 DLC 膜の異常摩耗メカニズム, 日本機械学会論文集, 84, (2018)861.
- 2) N. Hashizume, M. Murashima, N. Umehara, T. Tokoroyama, WY. Lee, "In situ observation of the formation of MoDTC-derived tribofilm on a ta-C coating using reflectance spectroscopy and its effects on friction", Tribology International, 162, (2021) 1.
- 3) C. Casiraghi, J. Robertson and A.C. Ferrari: Materials Today, 10 (2007) 44.
- 4) Y. Kyung: Development of a ReaxFF Reactive Force Field for Fe/Cr/O/S and Application to Oxidation of Butane over a / Pyrite-Covered Cr₂O₃ Catalyst, ACS Catal., 5, 12, (2015)7226.
- 5) C. Jarzynski, Nonequilibrium equality for free energy differences, Phys. Rev. Lett. 78, (1997)2690.
- 6) S. Plimpton: Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics, J. Comp. Phys., 117 (1995) 1.

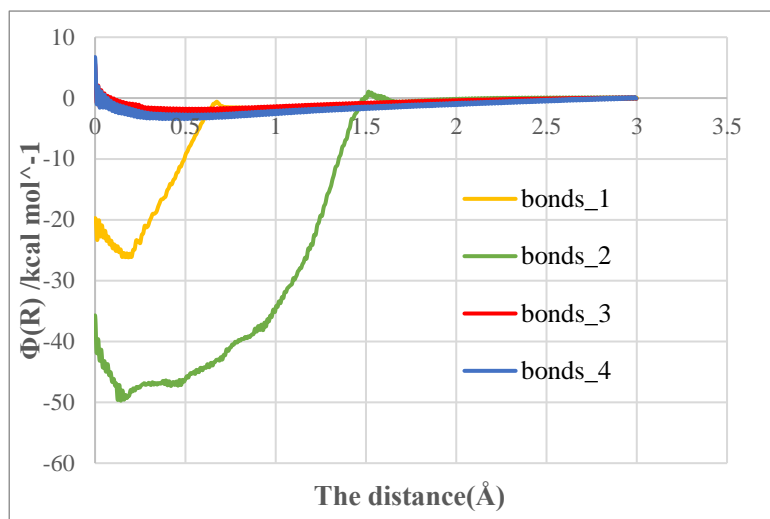


Fig.2 Potential of mean force of different bond numbers

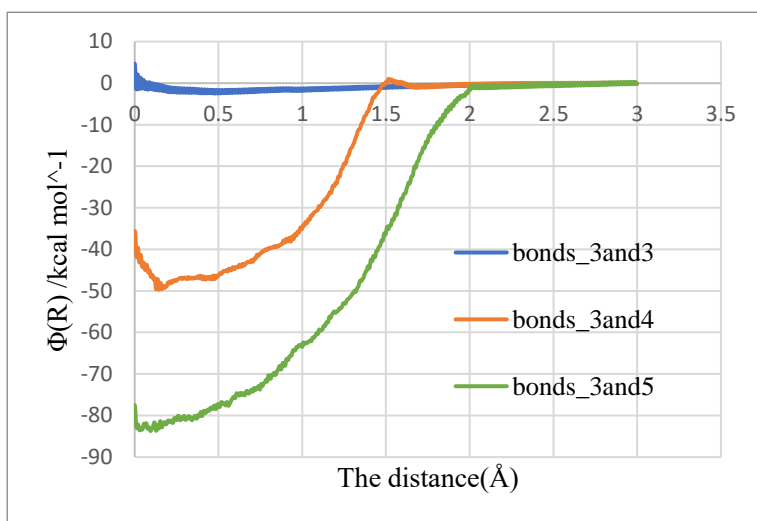


Fig.3 Potential of mean force due to the difference in the number of bonds of atoms adjacent to an atom with bond number 2.