

反応分子動力学法を用いた水潤滑における Si_3N_4 のトライボケミカル反応の解析

Analysis of Tribochemical Reaction of Si_3N_4 in Water Lubrication

Using Reactive Molecular Dynamics Simulation

東北大・金研（学）*工藤 龍太郎 東北大・金研（学）千葉 ありさ 東北大・金研（学）横井 瑞穂

東北大・金研（学）川浦 正之 東北大・金研（非）陳 茜 東北大・金研（非）浅野 優太

東北大・金研（正）大谷 優介 東北大・NICHe（正）尾澤 伸樹 東北大・金研（正）久保 百司

Ryutaro Kudo*, Arisa Chiba*, Mizuho Yokoi*, Masayuki Kawaura*, Qian Chen**, *

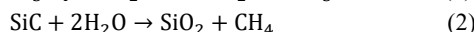
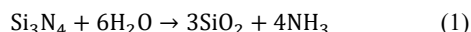
Yuta Asano*, Yusuke Ootani*, Nobuki Ozawa**, *, Momoji Kubo*, **

*Institute for Materials Research, Tohoku University

**New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University

1. 緒言

水潤滑技術は、クリーンな潤滑方法として油による汚染を避けたいウォーターポンプや食品製造機器での利用が期待されている。一般に水は油と比較して粘度が小さいため、十分な潤滑効果が得られないとされているが、 Si_3N_4 や SiC などのシリコン系セラミックスは水環境下において摩擦係数が 0.01 以下の超低摩擦を発現することがよく知られている¹⁾。シリコン系セラミックスの超低摩擦は、慣らし運転中のトライボケミカル反応に起因すると考えられている。慣らし運転中はトライボケミカル反応(1), (2)により、摺動界面に SiO_2 の酸化膜が形成され、摩耗粉として、ケイ酸、シリカゲル、コロイダルシリカなどのトライボケミカル生成物が生成されると考えられている。



その結果、摺動界面には非常になめらかな摩耗痕とトライボケミカル生成物からなるトライボ層が生成される。 Si_3N_4 や SiC の水環境下での超低摩擦はこのなめらかな表面とトライボ層による潤滑効果に起因すると考えられてきた¹⁾²⁾。しかし、摩擦と化学反応が複雑に絡み合った反応を実験により直接観測することは困難であるため、超低摩擦が発現するトライボケミカル反応の原子レベルでのメカニズムやトライボ層の詳細な構造については未だに解明されていない。

Si_3N_4 の特徴として、 SiC と比較してはるかに短い慣らし期間しか必要とせず、慣らし期間後の摩擦係数も Si_3N_4 の方が小さいという特徴があり、 Si_3N_4 の化学反応プロセスを明らかにすることは非常に重要である。そこで本研究では Si_3N_4 の初期の慣らし期間のトライボケミカル反応に注目し、反応力場(ReaxFF)³⁾を用いて分子動力学法に基づく摩擦シミュレーションを行い、水環境下での $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ のトライボケミカル反応の解析を行った。

2. 計算方法およびモデル

Figure 1 に $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ の摩擦シミュレーションモデルを示す。セルの大きさは $100 \text{ \AA} \times 50 \text{ \AA} \times 100 \text{ \AA}$ である。実際の摩擦界面においては Si_3N_4 の表面はアモルファス化すると考えられることからアモルファス状態の Si_3N_4 を用いた。基板表面が平坦ではないことを考慮し表面の粗さを表現するために、表面を正弦曲線状に切り出した基板を上下に配置した。 Si_3N_4 基板間に 3000 個の水分子を配置し、基板を水と十分な時間接触させ、表面の Si 原子と N 原子をそれぞれ OH と H で終端した。 Si_3N_4 基板の下部を固定して Si_3N_4 基板上部に $-z$ 方向に 3 GPa の圧力を加え、 x 方向に 100 m/s の速度で 2500 ps の間移動させ摩擦シミュレーションを行った。力場として ReaxFF を用い、ReaxFF のパラメータは摩擦無しの条件下で Si_3N_4 と H_2O の間に起こりうる反応を再現できるよう調整した。タイムステップは 0.25 fs とし、計算には当研究室で開発した分子動力学プログラム Laich を用いた。

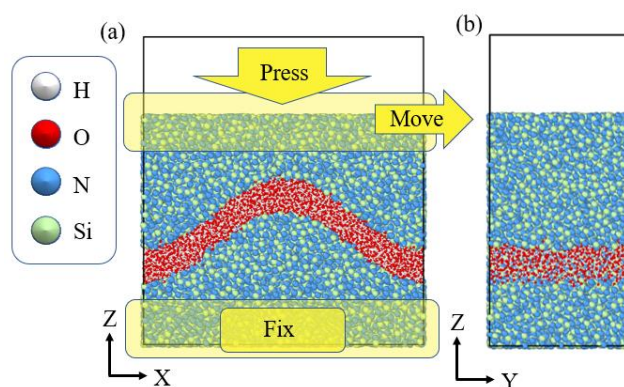


Fig. 1 Sliding simulation model of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ under water environment

3. 結果及びその考察

Figure 2 に $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ の摩擦シミュレーションのスナップショットを示す。0 ps では表面の Si には OH が、N には H が終端していた。Fig. 2(b)より、摺動を開始すると、突起部の衝突により Si_3N_4 が削られ、アンモニアが生成したことがわかる。これは、摺動界面の接触により、トライボケミカル反応が起こったことを表している。また、摩擦界面で

アンモニアが生成されたことは実験事実と一致している⁴⁾。Fig. 2 (c)より、摺動によりコロイダルシリカが生成したことがわかる。また、摺動し続けると基板間に Si-O の多い部分と N-H の多い部分が形成され、基板表面が平坦化する様子が見られた。

続いて、摩擦界面で水分子の影響を調べるために分子数と結合数の解析を行った。Fig. 3(a)に分子数の時間変化を示す。0 ps では水分子が約 2500 個あり、約 500 個の水分子が終端によって消費されたことがわかる。時間が経過するにつれて水分子が消費され、アンモニアが生成されることがわかった。Fig. 3 (b) に N-H、Si-O、O-H の結合数の時間変化を示す。また、Fig. 3 (c) に N-Si の結合数の時間変化を示す。時間が経過するにつれ、Si-N 結合、O-H 結合が減少し、N-H 結合、Si-O 結合が増加することがわかった。

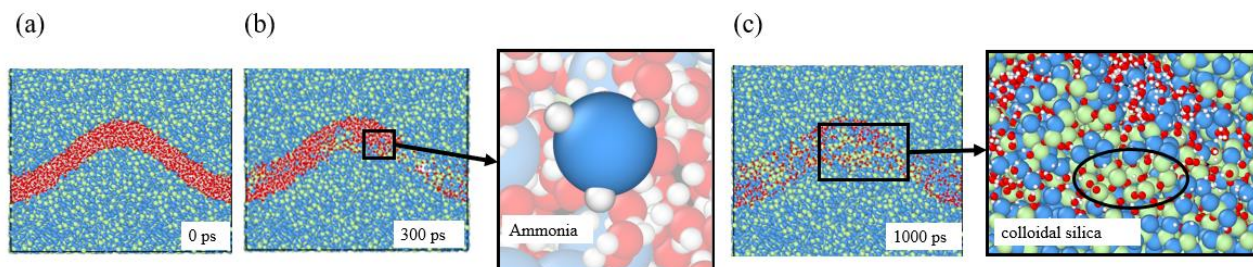


Fig. 2 Snapshots of the sliding simulation of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ (b)Formation of ammonia. (c)Formation of colloidal silica

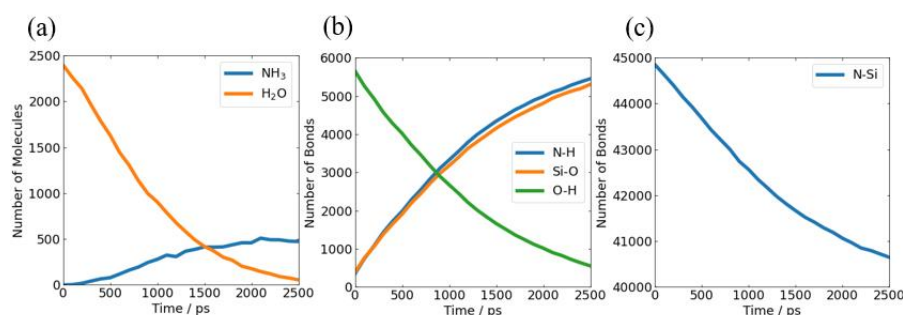


Fig. 3 (a)Time variation of the number of H_2O and NH_3 , (b)Time variation of the number of N-H, O-Si and O-H bonds, and (c)Time variation of the number of N-Si bonds

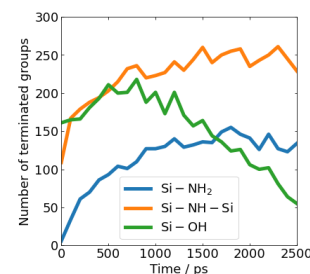


Fig. 4 Time variation of the number of surface terminations

終端が摩擦係数に影響を与えることが知られていることから⁵⁾、終端基の数をカウントした。カウントする終端基は、基板の Si と結合している $\text{NH}_2(\text{Si-NH}_2)$ 、2 個の基板の Si と結合している $\text{N-H}(\text{Si-NH-Si})$ 、基板の Si と結合している $\text{OH}(\text{Si-OH})$ である。下方の Si_3N_4 基板の終端数の時間変化を Fig. 4 に示す。0 ps では表面の終端は主に Si-OH と Si-NH-Si であるが、時間が進むにつれて Si-OH は減少し、表面で Si-NH-Si と Si-NH₂ の数が増加していることがわかる。これより、 Si_3N_4 の終端が摩擦係数に影響を与えていることが示唆された。

4. 結言

水環境下での $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 界面のトライボケミカル反応と低摩擦のメカニズムを明らかにするため、ReaxFF を用いた分子動力学法に基づく摩擦シミュレーションを行った。その結果、水分子の H が N と結合し、残りの OH が Si と結合する傾向があり、アンモニアとコロイダルシリカが生成されることがわかった。また、摩擦が進むにつれて表面の OH 終端の数が減少し H 終端の数が増加したことにより、 Si_3N_4 の終端が摩擦係数に影響を与えていることが示唆された。より詳細な解析結果については当日報告する。

文献

- 1) 足立: 低摩擦システムのための摩耗 ―なじみとトライボ化学摩耗― , トライボロジスト, 64, 5 (2019) 288.
- 2) M. Chen, K. Kato & K. Adachi : Friction and wear of self-mated SiC and Si_3N_4 sliding in water, Wear, 250 (2001) 246-255.
- 3) A. C. T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, & W. A. Goddard III: ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons, J. Phys. Chem. A, 105 (2001) 9396.
- 4) T. Saito, Y. Imada & F. Honda : Chemical influence on wear of Si_3N_4 and hBN in water, Wear, 236 (1999) 153-158.
- 5) Y. Wang, K. Hayashi, Y. Ootani, S. Bai, T. Shimazaki, Y. Higuchi, N. Ozawa, K. Adachi, M. Bouchet, J. Martin, & M. Kubo: Role of OH Termination in Mitigating Friction of Diamond-like Carbon under High Load: A Joint Simulation and Experimental Study. Langmuir, 37 (2021) 6292–6300.