水素フリーDLC膜-ZrO2 間の摩擦特性における化学反応の効果

Effects of chemical reactions on the friction between hydrogen-free DLC film and ZrO2

兵県大・情報（院）*田中 雄大　　兵県大（正）秋山 博俊
兵県大（非）岡本 隆一　　　兵県大（正）鷲津 仁志
Yudai Tanaka, Hirotoshi Akiyama, Ryuichi Okamoto, Hotoshi Washizu
University of Hyogo

1.　はじめに

特殊環境下で，ジルコニア(ZrO)と水素含有ダイヤモンドライクカーボン(DLC)を摩擦させると，雰囲気下で摩擦係数が 10^{-4} のオーダーまで下がる摩擦フェイドアウト現象(Friction Fade Out, FFO) が報告されている．FFO 現象が発現する条件は，水素雰囲気中に微量のアルコール蒸気と水蒸気を混合した雰囲気下で摩擦によるトライボフィルムが形成，アルコール・水蒸気の供給を減少させる．このような手順の条件では，高荷重で摩擦させると安定して FFO 状態が保持できる [1].

我々は，水素含有 DLC において FFO の初期過程を理解するため，分子動力学法を用いた摺動シミュレーションを行った．エタノールを含む水素含有 DLC と YSZ （イットリウム安定化ジルコニア）の系において，YSZ 表面でのエタノールの脱水素反応と脱水酸基反応が見られた [2]．このような反応を起こしたエタノール分子あるいはエチル基が YSZ 側に移着することがトライボフィルム生成の起点となると考えられる．次に，エタノールの重合反応を加速試験的に観察したところ，YSZ 表面においてラジカル化したエタノールの重合が見いだされた [3].

以上により，YSZ の触媒性が重要であることが示唆される．そこで，YSZ の相手材として一般的な金属であるニッケル(Ni)を使用したところ， やはりトライボフィルム生成の初期過程が観測され，FFO の工業的実用化の可能性拡大が示唆された．加えて，FFO の発現には双方の金属表面の状態が大きく影響しており，YSZ 側では Y 原子の露出状態，Ni 側では終端状態によってトライボ化学反応の様相が異なることが判った [4].

そこで本研究では，再度 DLC 側の役割を検討するため，水素を含有しない DLC において，表面雰囲気中のアルコール分子同士の重合によるトライボフィルム生成の初期過程，および摺動面での化学反応を解析した．また，DLC の活性な表面を水素や酸素で表面終端化させたときとの違いについても考察する．

2.　シミュレーション手法

摩擦シミュレーション条件とスナップショットを Fig. 1 に示す．直方体状のシミュレーションセルの上部に YSZ を，中間部分にアルコールとしてエタノール(COH: 244 分子)とラジカル化させた水素(H: 244 原子)を，下部に水素フリーDLC を配置させる．実験に用いられたジルコニアはイットリウム(Y)をドープした安定化ジルコニア(YSZ)であるため，本研究でも YSZ を採用する．シミュレーションの安定化のため，摺動面から遠い方向に 3.0 Åずつ固定する．これらの固定した部分は剛体として扱う．

また，比較するため DLC 表面に水素または酸素を吸着，緩和させてシミュレーションを行った．負荷圧力は 2.5 GPa とし，z 方向への摺動速度は 100 m/s とする．粒子数は 4,988 個であり，シミュレーションボックスは 3.1nm×6.5nm×3.1nm（面方向×膜厚方向）である．境界条件には y 方向に非周期境界, xz 方向に周期境界を用いている．なじみ過程と呼ばれる摺動初期においての真実接触面を仮定していたため，シミュレーション時間は 100 ps とする．摩擦熱による温度上昇が考えられるため，温度は 400 K を採用している．YSZ 固定部にかかる z 方向の応力を摩擦力とする．

分子動力学シミュレーションには，LAMMPS(Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)を用いた．反応力場には，化学反応の結合の生成と開裂を扱うことのできる ReaxFF を用いた．計算機には，兵庫県立大が所有しているスパコンを用いた．オープンソースのプログラムについては，MPI 並列化を用いて並列計算を行った．

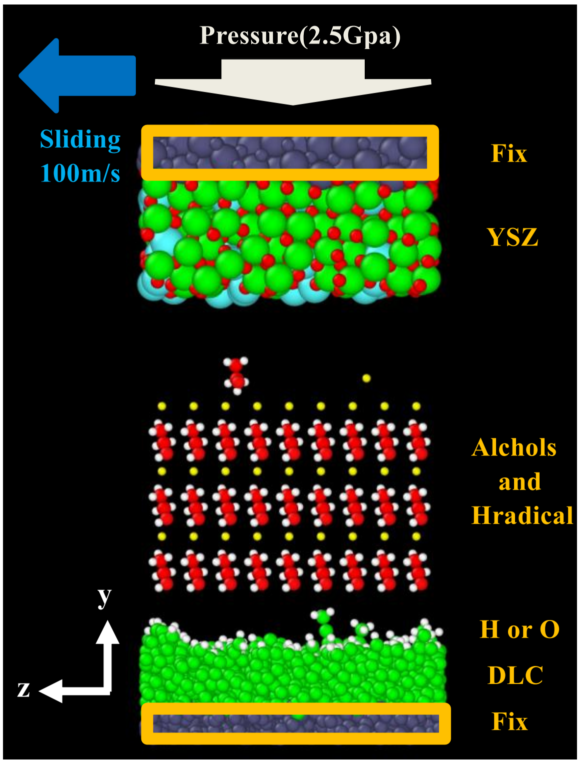

Fig.1　simulation model

3.　結果と考察

Fig. 2 に摩擦係数の時間発展の結果を示す．データ量が多いため，2 ps ずつの結果から平均をとりプロットした．摺動初期である 3 ps 経過したところで，YSZ が DLC に接触するため，YSZ がバウンドすることで摩擦力は不安定になる．

30 ps 程度で摩擦力が定常状態になっているとみなすと，表面終端化を行っていない DLC の平均の摩擦力は 5.6 N である．摩擦力は表面終端化させても大きく値が変わることがなかった．これは吸着量が少ないため，摺動により表面終端化分子が解離してしまい，内部の DLC が露出するためだと考えられる．また，摩擦係数を算出すると 0.1 程度であった．これは固体間摩擦における，なじみ過程のシミュレーションでよく得られるオーダーの値である．

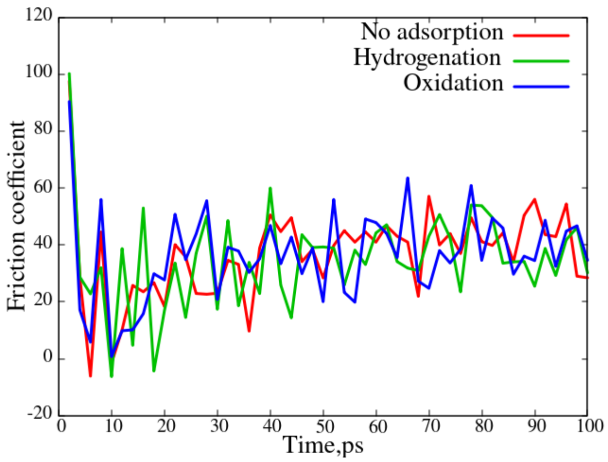

Fig. 2　Time development of Friction coefficient

今回のシミュレーションでは，DLC, YSZ 側ともに結晶構造（原子配置）の変化は見られなかった．よって，DLC の摩擦で実験的に観察されるような構造変化を伴う摩擦現象は見られない．

摺動により，生成された分子及び分子種を Table.1 に示す．摺動により雰囲気中のエタノールが分解し，水素ラジカルと化学反応を生じていることを確認できる．これは摩擦熱による化学反応の促進や摺動の外力による結合の解離と生成によるものであると考えられる．

DLC 表面を酸化・水素表面終端化させた場合でも，雰囲気中にあるアルコール分子同士の重合反応が確認され，炭素数 4 の炭化水素分子である C 分子（ブタン）と CHO 分子が生成されている． 表面終端化させたものとしていないものを比較すると，炭素数 4 の炭化水素分子が 2 倍以上多い結果となった．これは，水素フリー DLC の表面ダングリングボンドによって，表面が非常に活性であるため，エタノール分子の重合が終端化させたものよりも，より多く起こったと考えられる．

FFO の実験においても，水素分子は初期過程において重要であることが知られている．コーティング膜内部に水素が存在しない系であっても，YSZ 表面において雰囲気中の各分子種が化学反応を生じ，炭化水素ラジカルをはじめとする様々な化学種を生じることが判った．現象を総合的に理解するためには，シミュレーション時間を長くした場合の化学反応を調べる必要がある．より多くの高分子化した炭化水素分子が生成されれば，YSZ 表面に吸着・堆積することでトライボフィルムが形成され，FFO が発現すると考えられる．

Table.1 Table of reaction production

	simulation times[ps]	C_2H_6O	H	$C_4H_{11}O$	C_4H_{10}
Initial state	0	244	244	0	0
No adsorption	100	199	21	5	4
oxidation	100	204	47	0	2
Hydrogenation	100	204	20	2	1

4.　まとめと今後の展望

原子の化学反応を調べることができる ReaxFF を用いて，YSZ と水素フリー DLC を摺動させた際の摩擦現象を調べた．YSZ の相手材が水素フリー DLC の場合でも，トライボフィルム生成の初期過程であるエタノール分子同士の重合および YSZ とエタノール分子の吸着が確認された．したがって，雰囲気中に水素ラジカルが存在するならば，DLC 内に水素が存在しなくとも FFO を発現する可能性がある．今回の摺動条件は 2.5 GPa という高圧下であり，FFO のプロセスとしてはなじみ過程に対応する．その際の移着片生成の一旦を捉えることに成功したといえる．

文献

1. 加藤ら，“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“，トライボロジー会議予稿集，201705F28, (2017).
2. 鷲津・秋山，“摩擦フェードアウト現象に関わる分子シミュレーション解析“，トライボロジー会議 2018 春 東京，国立オリンピック記念青少年総合センター，東京，329 (2018).
3. R. Nakae, H. Washizu, “Molecular Dynamics Simulation of Polymerization in Solid Friction using Reactive Force Field”, International Tribology Conference Sendai 2019, Sendai, Japan, 21-G-11 (2019).
4. 濵野・秋山・石井・鷲津，“ジルコニアと金属材料の摩擦における結晶面が及ぼす影響“，トライボロジー会議 2021 秋 松江，（オンライン），138 (2021).