

エチレングリコールを添加した水潤滑における  $\text{Si}_3\text{N}_4$  のトライボケミカル反応と  
摩擦低減メカニズムの分子動力学シミュレーション解析

Molecular dynamics simulation analysis for tribochemical reaction and friction reduction  
mechanism of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with ethylene glycol in water lubrication

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（正）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\*,

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、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  や  $\text{SiC}$  などのシリコン系セラミックスは水環境下での慣らし運転後に摩擦係数が 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<sup>1)</sup>。これは慣らし運転中にトライボケミカル反応により、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からなるトライボ層が生成され、潤滑効果を発揮すると考えられている<sup>1) 2)</sup>。一方、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  や  $\text{SiC}$  を摺動材料として実用的に用いるにあたり、高い荷重がかかっている時に低摩擦を維持できないという問題を解決する必要があり、耐荷重性の向上のために、エチレングリコールなどのアルコールが添加剤として検討されている。エチレングリコールを添加した水は良好な耐酸化性、良好な耐摩耗性などの素晴らしい特性により、産業界で広く使用されている潤滑剤である。エチレングリコールを添加した  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の水潤滑ではシリコンアルコキシド及びその縮合物によって流体潤滑を引き起こすと考えられている<sup>3) 4)</sup>。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、耐荷重性の向上や摩耗量が減少する原子レベルでのメカニズムについては未解明である。そこで、分子動力学法に基づく摩擦シミュレーションによる解析が望まれている。

分子動力学法は、第一原理分子動力学法と経験的力場を用いる古典分子動力学法に大別される。第一原理分子動力学法(AIMD)は計算コストが高いため、数百原子程度の原子数と、数十 ps 程度の時間スケールに制限されている。一方 ReaxFF<sup>5)</sup>などの経験的力場は AIMD に比べて大規模かつ長時間のシミュレーションを可能にしているが、精度の高いパラメータの開発には多くの場合困難が伴う。それに対し、近年、Neural Network Potential (NNP) と呼ばれる、深層学習を用いてポテンシャルエネルギー面(PES)を再現する方法が提案され、注目を集めている。NNP は第一原理計算に匹敵する精度を保つつつ、大規模な分子動力学シミュレーションを高速に行うことができる。そこで本研究では、NNP に基づく分子動力学ソフトウェアを開発し、エチレングリコールを添加した水環境下における  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$  の摩擦シミュレーションを行った。

## 2. 計算方法およびモデル

NNP として、自動で特徴量の抽出からフィッティングまでを行うことができる DeepPot-SE<sup>6)</sup>という NNP モデルを選択し、深層学習ライブラリである pytorch を用いて開発した。開発した NNP を当研究室で開発した分子動力学ソフトウェア Laich に実装した。NNP を学習させるためのデータセットを作成するために、Dmol<sup>3</sup>を用いてアモルファス  $\text{Si}_3\text{N}_4$ (Fig. 1(a))と、アモルファス  $\text{Si}_3\text{N}_4$  表面とエチレングリコールが接触する摩擦界面(Fig. 1(b))の

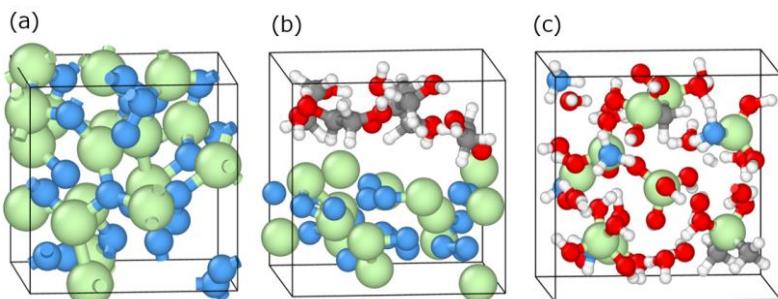


Fig. 1 Possible structures at the friction interface (a)  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , (b)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and ethylene glycol and (c) molecules predicted to be formed.

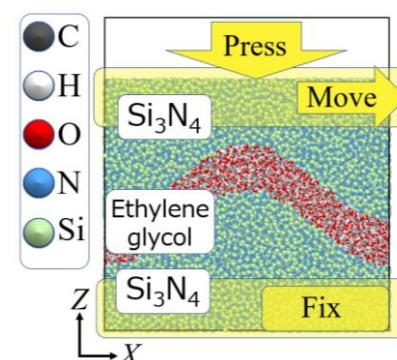


Fig. 2 Sliding simulation model of  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$  interface with ethylene glycol.

第一原理分子動力学シミュレーションを行った。また、先行の Diamond-like carbon/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の摩擦シミュレーション<sup>7)</sup>や、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 同士の水潤滑のシミュレーションにて、アンモニア、ケイ酸、ケイ酸のヒドロキシ基がアミノ基に置換された分子や炭化水素などがトライボケミカル生成物として生成されることがわかっていることから、これらの生成物と水の混合物のシミュレーションも行った (Fig. 1(c))。様々な条件下のデータセットを作成するために温度を 300 K から 3000 K まで変化させて行った。Figure 2 に NNP を用いた Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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 Å × 50 Å × 120 Å である。実際の摩擦界面においては Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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<sub>3</sub>N<sub>4</sub> を用いた。基板表面が平坦ではないことを考慮し、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<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 基板間に 3000 個のエチレングリコールを配置し、基板と十分な時間接触させた。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 基板の下部を固定して Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 基板上部に -z 方向に 1 GPa の圧力を加え、x 方向に 100 m/s の速度で移動させ摩擦シミュレーションを行った。

### 3. 結果および考察

Figure 3 に学習に用いていない汎化性能を評価するための H<sub>2</sub>O、エチレングリコールのみのデータセットで、第一原理計算で計算した力と NNP で予測した力の関係を示す。平均絶対値誤差は H<sub>2</sub>O、エチレングリコールでそれぞれ 0.22, 0.45 eV · Å<sup>-1</sup> となった。平均絶対値誤差は他の研究と同程度であり、開発した NNP が十分な精度で力を予測できていることが確認された<sup>8)</sup>。水分子よりもエチレングリコールの平均絶対値誤差が大きいのはエチレングリコールの構造が水分子よりも複雑であるためだと考えられる。

学習させた NNP 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った。Figure 4 にトライボケミカル反応により生成したシリコンアルコキシドを示す。トライボケミカル反応により、表面の Si がシリコンアルコキシドとなることが観察された。複数のシリコンアルコキシドが縮合することで、SiO<sub>2</sub> になることが予想される。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 中の一部の N については、NH<sub>3</sub> になることが確認された。また、エチレングリコール内の炭素の一部から、炭化水素が生成されることが確認された。エチレングリコールを添加した Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 同士の摩擦では、シリコンアルコキシドが生成し、その縮合物により流体潤滑状態になることによって摩擦が低減されると考えられる。

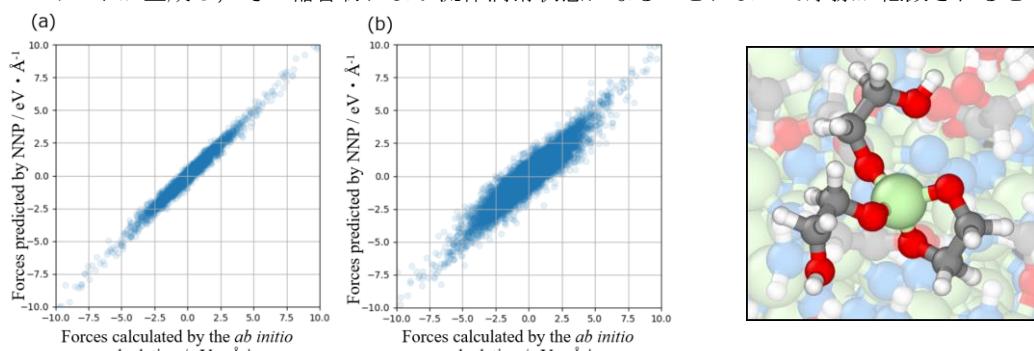


Fig. 3 Relationship between forces calculated by *ab initio* calculations and forces predicted by NNP for (a) H<sub>2</sub>O and (b) ethylene glycol.

Fig. 4 Silicon alkoxide produced by tribochemical reaction.

### 4. 結言

エチレングリコールを添加した水環境下における Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 摩擦界面の耐荷重性の向上や摩耗量の減少について原子レベルでメカニズムを明らかにするため、NNP を開発し、NNP 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、エチレングリコールを添加した Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 同士の摩擦では、シリコンアルコキシド、アンモニア、炭化水素が生成することが分かった。シリコンアルコキシドは縮合物を生成し、その縮合物により流体潤滑が引き起こされ、摩擦が低減されることが考えられる。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 一なじみとトライボ化学摩耗ー, トライボプロジェクト, 64, 5 (2019) 288.
- 2) M. Chen, K. Kato & K. Adachi : Friction and wear of self-mated SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sliding in water, Wear, 250 (2001) 246-255.
- 3) S. Yan: Investigation of the running-in process of silicon nitride sliding in aqueous solutions of ethylene glycol, Tribology Int., 90 (2015) 386-392.
- 4) Y. Hibi & Y. Enomoto: Mechanochemical reaction and relationship to tribological response of silicon nitride in n-alcohol, Wear, 231 (1999) 185-194.
- 5) 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.
- 6) DeePMD-kit (<https://github.com/deepmodeling/deepmd-kit>), software to build deep learning-based model of interatomic potential energy and force field.
- 7) Y. Long, Y. Wang, V. Weihnacht, S. Makowski, M. Kubo, J. Martin & M. Bouchet: Mechanism of superlubricity of a DLC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> contact in the presence of castor oil and other green lubricants, Friction, 10 (2022) 1693-1706.
- 8) Z. Huang, Q. Wang, X. Liu & X. Liu: First-principles based deep neural network force field for molecular dynamics simulation of N–Ga–Al semiconductors, Phys. Chem. Chem. Phys., 25 (2023) 2349.