

# 連続的なトライボ化学反応シミュレーションを実現するための 分子動力学法における開放境界条件

## An Open Boundary Condition of Molecular Dynamics Method for Realizing Continuous Tribochemical Reaction Simulations

東北大学（正）\*浅野 優太    東北大学（学）工藤 龍太郎    東北大学（学）千葉 ありさ  
東北大学（学）横井 瑞穂    東北大学（学）川浦 正之    東北大学（正）大谷 優介  
東北大学（正）尾澤 伸樹    東北大学（正）久保 百司

Yuta Asano\*, Ryutaro Kudo\*, Arisa Chiba\*, Mizuho Yokoi\*, Masayuki Kawaura\*,

Yusuke Ootani\*, Nobuki Ozawa\*, Momoji Kubo\*

\*Tohoku University

### 1. はじめに

摩擦は機械システムの性能の低下、故障や寿命の低下につながる重要な要因の一つである。世界のエネルギー消費の約 23%は摩擦に起因するため、省エネルギー対策の観点から、超低摩擦の実現は極めて重要な課題である<sup>1)</sup>。その実現に向けて、材料、表面処理、及び潤滑技術の研究・開発が盛んに行われている。ダイヤモンドライクカーボン（DLC）膜を用いた表面コーティングは、低摩擦、化学的安定性、耐摩耗性などの優れたトライボロジー特性を示すことから、航空宇宙部品、自動車部品、医療用機器など様々な産業分野で注目されている。DLC 膜は、その成膜方法によって構造や水素含有量が異なるため、得られるトライボロジー特性も異なる。さらに、その特性は摺動雰囲気に大きく影響を受けることが知られている<sup>2,3,4)</sup>。このようなトライボロジー特性の変化には、摩擦界面で生じるトライボ化学反応が重要な役割を果たしていると考えられるが、そのメカニズムは十分な理解がなされていない。したがって、マクロスケールの雰囲気の影響を考慮しながら、原子スケールのトライボ化学反応を解析する手法が必須である。

反応分子動力学（Reactive Molecular Dynamics、RMD）法は、化学反応を含むダイナミクスの解析が可能な方法の一つである。しかし、従来の RMD 法では、系内の原子数を一定に保つという条件のために化学反応が停止するため、実験で観測されるような連続的なトライボ化学反応をシミュレートすることが困難であった。本研究では、この困難を克服し、連続的なトライボ化学反応シミュレーションを実現するために、RMD 法の開放系への拡張を試みた。

### 2. 方法

本研究では、原子が系に入出入りすることが可能な開放境界条件（Open Boundary Condition、OBC）を RMD 法に適用した。ここでは、水などの流体を吹き付ける条件で行われる摺動試験をモデル化した。Figure 1 に水素分子を吹き付ける場合のシミュレーションモデルを示す。系の大きさは  $50 \text{ \AA} \times 110 \text{ \AA} \times 125 \text{ \AA}$  であり、中央部にメルト・クエンチ法によって作成した DLC 基板（上下基板ともに大きさは  $50 \text{ \AA} \times 50 \text{ \AA} \times 50 \text{ \AA}$ ）を配置した。上基板の摺動界面の形状は、振幅  $1 \text{ \AA}$ 、波長  $50 \text{ \AA}$  の正弦形状とした。基板表面は水素原子で終端した。

y 方向の境界に OBC（原子の供給領域： $0 \leq x < 50, 0 \leq y \leq 10, 55 \leq z \leq 60$ 、原子の排出領域： $y > 110$ ）を課した。系への原子の挿入は分子単位で行った。その際、分子を構成する各原子から半径  $2 \text{ \AA}$  以内に他の原子が存在しない場合にその分子を挿入する。本研究では、水素分子と水分子の挿入を行った。水素分子を挿入する場合は全原子数が  $46000$ 、水分子を挿入する場合は全原子数が  $47000$  となるように挿入の試行回数を調整した。系からの原子の排出は、人為的なボンドの切断の影響を小さくするために、クラスタ単位で行った。2 原子間のボンドオーダーが  $0.5$  以上の場合に、その原子対は結合しているとみなし、クラスタ判定を行った。クラスタを構成する全ての原子が  $y > 110$  を満たした場合に系からそのクラスタを削除した。

x 方向には周期境界条件を課し、z 方向の境界には反射壁を配置した。下基板下部の  $5 \text{ \AA}$  の領域（Fig. 1 の灰色部）は固定し、その上部の  $5 \text{ \AA}$  の領域にランジュバン熱浴を課した。温度は  $300 \text{ K}$  とした。基板の上部の  $5 \text{ \AA}$  の領域（Fig. 1 の橙色部）には  $-z$  方向に  $0.5 \text{ GPa}$  の荷重をかけ、x 方向に平均速度  $100 \text{ m/s}$  で移動させた。x 方向への移動には局所ランジ

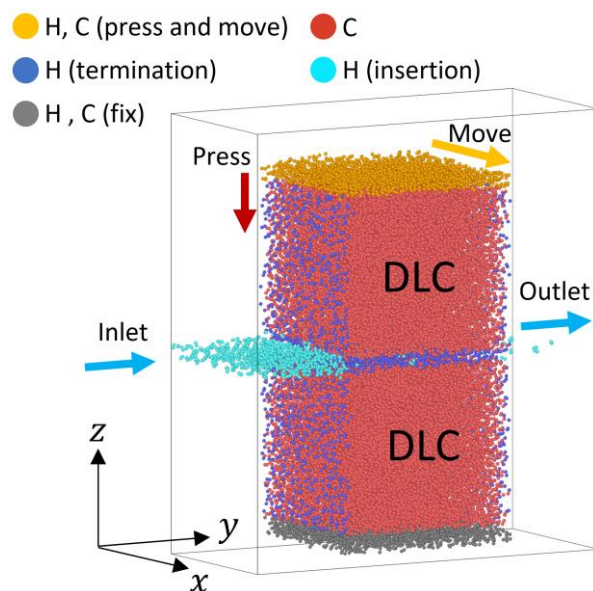


Fig. 1 Simulation model for H<sub>2</sub> insertion

ユバン熱浴<sup>5)</sup>を用い、温度は 300 K とした。真空環境、水素流入、及び水流入条件で摩擦シミュレーションを行った。原子間相互作用には DLC 系用の ReaxFF を用いた<sup>6)</sup>。

### 3. 結果と考察

Figure 2 に真空、水素流入、水流入条件における摩擦係数の時間変化を示す。真空環境では、摩擦係数がほぼ単調に増加したが、水素と水を流入させた条件においてはほぼ一定値となった。流体を流入させた場合、上下の基板の接触が抑制されるため、真空環境に比べて摩擦係数が小さくなったと考えられる。また、水素流入条件の方が水流入条件よりも摩擦係数が低いことがわかった。水素含有 DLC の場合、水を含む環境で摩擦係数が大きくなることが実験的に知られており、その結果と定性的に一致している。

Figure 3 に上下の DLC 基板に含まれる C-H ボンド数の時間変化を示す。真空環境では僅かに減少傾向であり、Fig. 2 で示した摩擦係数の増加は水素終端の低下によるものと考えられる。一方、水素流入条件では、C-H ボンドが増加しており、基板表面の水素終端数が増加していることを示している。系への水素分子の持続的な供給により、摩擦界面に安定的に十分な量の水素終端が形成されるため、摩擦係数が低くなったと考えられる。水流入条件においては、C-H ボンド数はほとんど一定値である。水分子による圧力と粘性の効果により、摩擦界面は流体潤滑に近い状態になっていると考えられる。したがって、水素流入ではトライボ化学反応による表面の変化、水流入では流体潤滑という異なるメカニズムによって、摩擦係数が低下したと考えられる。

水素流入の場合に見られた持続的なトライボ化学反応は、従来の RMD 法ではシミュレートすることが極めて困難である。原子の供給と排出ができないため、粒子浴とみなせる程度の大規模な系との結合が必須だからである。本研究で提案した OBC を用いることにより、従来の RMD と同程度の計算コストで、従来よりも長時間のトライボ化学反応をシミュレートすることが可能となった。

### 4. おわりに

連続的なトライボ化学反応シミュレーションを実現するために、反応分子動力学法に開放境界条件を適用した。真空、水素流入、及び水流入条件における DLC 基板の摺動シミュレーションを行った。流体の流入によって摩擦係数が低下することと、水素と水では摩擦係数が低下するメカニズムが異なることがわかった。水素流入条件では、メタンの生成と DLC 基板の水素終端が連続的に発生していることが観測された。本研究の手法を用いることで、摩擦シミュレーションにおいて、マクロスケールの雰囲気の影響を考慮しながら、原子スケールのトライボ化学反応を解明ことができるはずである。計算方法や結果の詳細については当日報告する。

### 文献

- 1) K. Holmberg & A. Erdemir: Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions, *Friction*, 5, 263 (2017).
- 2) M. Suzuki, T. Ohana & A. Tanaka: Tribological properties of DLC films with different hydrogen contents in water environment, *Diam. Relat. Mater.*, 13, 2216 (2004).
- 3) H. Li, T. Xu, C. Wang, J. Chen, H. Zhou & H. Liu: Tribochemical effects on the friction and wear behaviors of a-C:H and a-C films in different environment, *Tribol. Int.*, 40, 132 (2007).
- 4) J. Shi, Z. Gong, C. Wang, B. Zhang & J. Zhang: Tribological properties of hydrogenated amorphous carbon films in different atmospheres, *Diam. Relat. Mater.*, 77, 84 (2017).
- 5) Y. Asano, H. Watanabe & H. Noguchi: Effects of polymers on the cavitating flow around a cylinder: A large-scale molecular dynamics analysis, *J. Chem. Phys.*, 155, 014905 (2021).
- 6) Y. Wang, N. Yamada, J. Xu, J. Zhang, Q. Chen, Y. Ootani, Y. Higuchi, N. Ozawa, M.-I. De Barros Bouchet, J. M. Martin, S. Mori, K. Adachi & M. Kubo: Triboemission of hydrocarbon molecules from diamond-like carbon friction interface induces atomic-scale wear, *Sci. Adv.* 5, eaax9301 (2019).

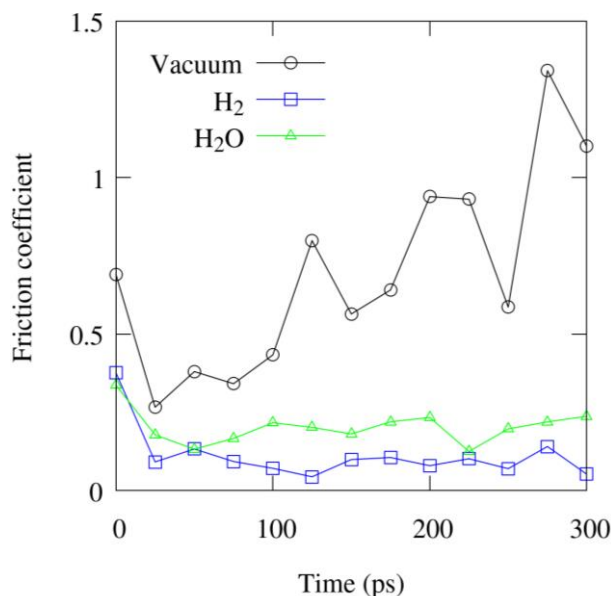


Fig. 2 Friction coefficients of DLC under the vacuum, H<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O environments

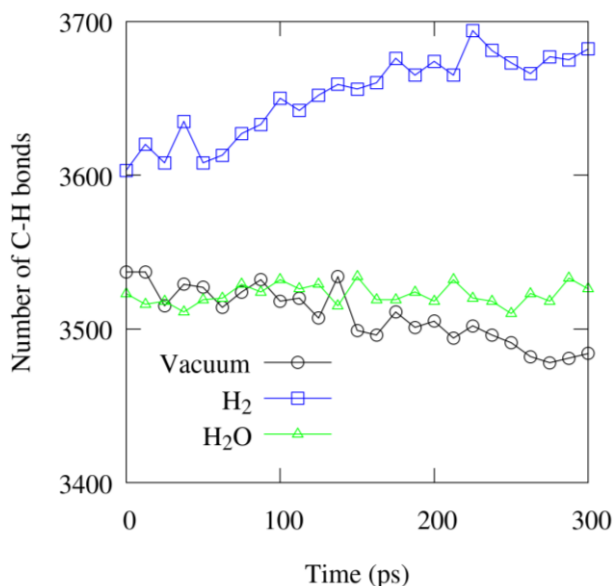


Fig. 3 The number of C-H bonds of DLC under the vacuum, H<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O environments