

# sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> 比の異なる DLC 膜表面の炭素と添加剤の結合に関する物理化学的研究

## Physicochemical study of carbon-additive bonding on DLC surfaces with different sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> ratios.

兵庫県・情報（院）\*鳥本 航史朗 兵庫県・情報，日本グリース（正）秋山 博俊  
 兵庫県・情報（正）岡本 隆一 東北大・工（正）村島 基之 兵庫県・情報（正）鷲津 仁志  
 Koshiro Torimoto\*, Hirotoshi Akiyama\*\*\*, Ryuichi Okamoto\*, Motoyuki Murashima\*\*\*, Hitoshi Washizu\*  
 \*University of Hyogo, \*\*NIPPON GREASE Co.,Ltd. ,\*\*\*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，環境へ配慮しつつ，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<sup>2</sup>構造とダイヤモンドの構造であるsp<sup>3</sup>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．一方で潤滑油添加剤は，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り，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<sup>2)</sup>ことが報告されている．しかしDLCは，sp<sup>2</sup>構造とsp<sup>3</sup>構造の2つの構造の比率や配向および水素の量，ボンドの数(化学結合数)などによって生成される炭素構造は異なる特徴を持ち<sup>3)</sup>，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．例えば，ある炭素に化学結合している他の炭素原子数(ボンド数)によって，平均力ポテンシャル(PMF)は異なる値になることがわかっている<sup>4)</sup>．また，sp<sup>2</sup>結合の数がトライボ被膜成長に起因していると考えられていたが，sp<sup>2</sup>結合のみのHOPGではトライボ被膜が形成されないということが示されている<sup>5)</sup>．

そこで本研究では，DLC 膜表面での炭素と添加剤の結合，すなわち sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> 比の異なる DLC 基板とリン酸との結合の強さについて比較，検討を行う．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，ReaxFF<sup>6)</sup>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，sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup>比の異なるDLC基板の内，ボンド数が1となる炭素原子と添加剤との吸着の場合について解説する．DLC基板としては，sp<sup>3</sup>構造のみのダイヤモンド基板(Dia)，また溶解させた後に急冷を行う melt-quench法によってsp<sup>3</sup>比率の高いDLC基板(DLC-sp<sup>3</sup>)とsp<sup>2</sup>比率の高い基板(DLC-sp<sup>2</sup>)の3つを使用した．このDia(a)，DLC-sp<sup>3</sup>(b)，DLC-sp<sup>2</sup>(c)の3つのスナップショットをFig.1に示す．添加剤としては，モノオレイルリン酸(MOP)を使用し，MOPの内-OH基のH原子は省いてより添加剤の反応がしやすいようにした．シミュレーションの手順としては，DLC基板の表面にある炭素原子に対して，z軸のある程度の高さに配置を行った．この際DLCが動かないようにDLC面の下部から2Åまでの原子の動きを固定している．この系の初期状態をFig.2に示す．青がMOP，赤がDLCである．その後下方に速度を与え，DLC基板の対象原子に吸着させた．その後，MOPの内吸着したO原子を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のそれぞれの粒子数は576 個程度，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MOPが15Å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<sup>7)</sup>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ータλ(ここでは大まかには基板-添加分子間距離と思えばよい)の関数としての自由エネルギー(平均力ポテンシャル)ΔF(λ)と外部がする仕事W(λ)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

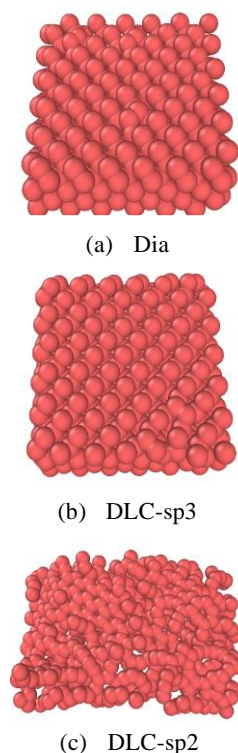


Fig.1 Snapshot of three boards.

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。今回は基板の緩和時間を変更して5回行った。注意すべきは、(1)式右辺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から、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)<sup>8)</sup>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。

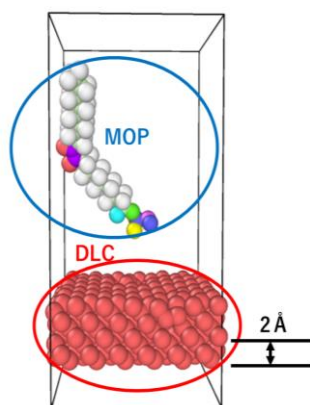


Fig.2 Simulation Model.

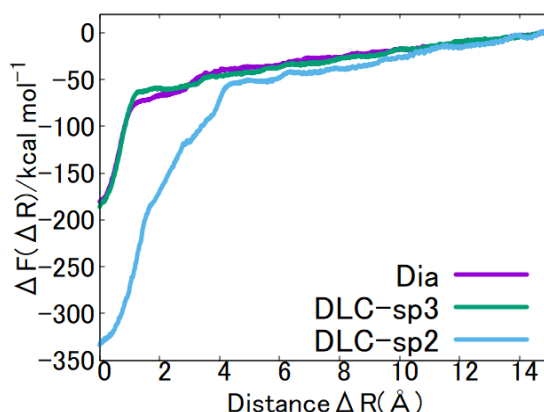


Fig.3 Potential of mean force for different sp2/sp3

### 3. 結果と考察

sp2/sp3 比が異なる3つの基板における対象原子のボンド数が1の時にDLCとMOPの結合の平均力ポテンシャルの計算結果をFig.3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0付近の値をとるようにしている。Fig.3からわかるように、DLC-sp2の平均力ポテンシャルが小さくなる(結合強度が高くなる)ことがわかった。これはsp2結合の方が結合手の数が少ないため、結合の結びつきが強くなっていると考えられる。また、DLC-sp3とDiaの平均力ポテンシャルを比較すると、値も傾向もほとんど同じであることがわかる。これはsp3での比率が高いと、結合強度に影響がないといえる。しかし、どのくらいの比率で同じ値を示すのかは検討中である。また、C-Oの結合エネルギーは約256.2 kcal/mol<sup>9)</sup>である。今回のDiaとDLC-sp3は180 kcal/mol程度であり、なんらかの影響があった可能性があるが、詳細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、構造が異なるDLC基板と添加剤の結合の相互作用について調査した。その中で本稿ではsp3構造のみのDiaとsp3構造の多いアモルファス構造のDLC-sp3構造、sp2構造の多いアモルファス構造のDLC-sp2構造の3つを対象として行った。結果としては、sp2比率の高いアモルファス構造が最も結合強度が高くなることが分かった。これは、sp2構造がsp3構造よりも結合の結びつきが強いことが示唆される。したがって、sp2構造だけのグラファイトでもDLC-sp2と同様の結果が出る可能性がある。また、添加剤を変更することでもsp2/sp3比率が異なる基板では差異が生じる可能性がある。今後は、sp2構造だけのグラファイトの平均力ポテンシャルおよび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、今回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, Vol.84, No.861(2018).
- 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, pp. 1-10.
- 3) C. Casiraghi, J. Robertson and A.C. Ferrari: Materials Today, 10 (2007) 44.
- 4) 鳥本, 秋山, 岡本, 村島, 鷲津: DLC膜表面における炭素-添加剤結合の物理化学的研究, トライボロジー会議 2022 秋 福井.
- 5) 村島, 山下, 梅原, 野老山, 佐藤, 佐々木: ZnDTP由来トライボフィルムの成長におけるDLC構造の重要因子-窒素含有DLCとAFM摩擦試験を用いた実験-, トライボロジー会議 2022 秋 福井.
- 6) 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, 7226-7236 (2015).
- 7) C. Jarzynski, Nonequilibrium equality for free energy differences, Phys. Rev. Lett. 78, 2690 (1997).
- 8) S. Plimpton: Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics, J. Comp. Phys., 117, 1 (1995).
- 9) B. deB. Darwent, National Standard Reference Data Series, National Bureau of Standards, no. 31, Washington (1970).