

## 摺動中 DLC 膜の新生面近傍における化学反応の詳細解析

Detailed analysis of chemical reactions near the new surface of DLC film under sliding

兵庫県大院情報（学）＊田中 雄大 日本グリース・兵庫県大院情報（正）秋山 博俊

兵庫県大院情報（正）岡本 隆一 兵庫県大院情報（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 ( $\text{ZrO}_2$ ) 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<sup>1)</sup>。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。このような手順において、高荷重で摩擦させると安定して FFO 状態が保持できる。

先行研究として、水素含有 DLC における摺動シミュレーションが行われた。YSZ 表面とエタノール分子において、エタノールの脱水素反応と脱水酸基反応が見られた。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は YSZ 側に移着して追従することでトライボフィルム生成が起こると考えられる<sup>2)</sup>。

別の先行研究では、FFO のシミュレーション条件に着目した。FFO 発現には摺動速度ではなく、摺動距離が重合やアルコールの C-O 結合及び O-H 結合の解離の頻度に関係があることが示された<sup>3)</sup>。

また、別の先行研究では、YSZ の触媒性について着目した。YSZ と摩擦させる材料である DLC の代用としてニッケルを使用しても、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 の発現には金属表面の状態が大きく影響しており、Y 原子 (イットリウム原子) を最表面に出現させることが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に重要な要素であることも分かっている<sup>4)</sup>。

先の報告では、活性な DLC 表面を用いることで従来の YSZ 表面で反応が起きるのではなく、DLC 表面で重合反応が起きるということも分かっている<sup>5)</sup>。

本研究では、表面状態が活性である DLC を用いて、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の解析結果を示す。また、DLC 新生面の表面状態の違いによる物理化学的解析について考察する。

### 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。立方体状のシミュレーションセルの下部に水素非含有の DLC を、DLC 表面から  $1 \text{ \AA}$  の距離にエタノールを配置させる。本研究で用いる DLC は、表面を緩和させたものと新生面を想定した表面を緩和させないものを使用した。シミュレーション手法としては SMD (Steered Molecular Dynamics) を用いた。エタノールにおける水素分子やヒドロキシ基を x 軸方向に引っ張ることで解離させるシミュレーションを行った。結合の強度の測定は Jarzynski 等式を用いた。Jarzynski 等式は脱離および吸着のどちら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、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できる<sup>6)</sup>。シミュレーションの安定化のため、DLC 表面から遠い方向に  $3.0 \text{ \AA}$  固定した。固定した部分は剛体として扱う。DLC の粒子数は 1000 個であり、シミュレーションボックスは  $3.1 \text{ nm} \times 3.6 \text{ nm} \times 3.1 \text{ nm}$  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。シミュレーション時間は  $100 \text{ ps}$  とする。実際の FFO における摺動環境では、摩擦熱による温度上昇が考えられるため、温度は  $400 \text{ K}$  を採用している。分子動力学シミュレーションには、サンディア国立研究所が開発した 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 HPE クラスタ型計算機システムを使用した。オープンソース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。

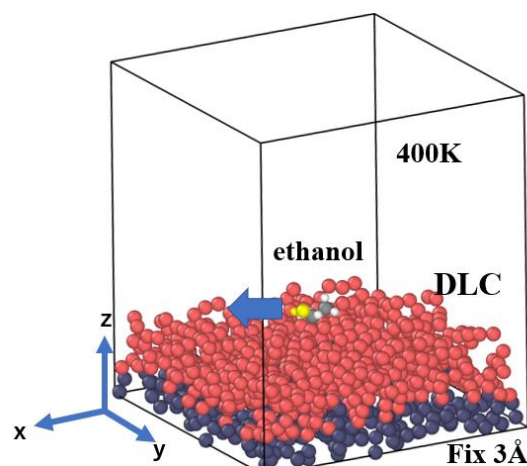


Fig. 1 simulation model

### 3. 結果と考察

先の報告における摺動によって生成される分子及び分子種を Table. 1 に示す。FFO のなじみ過程における摺動シミュレーションによって起こるエタノールの重合反応では、エタノールのヒドロキシ基が解離することで別のエタノールとの重合反応が発生し  $C_4H_{10}$  (ブタン) や  $C_4H_{11}O$  分子が生成されることがわかっている。水素フリー DLC における重合分子数が水素含有 DLC に比べ多いという結果は、水素含有 DLC に対して表面の活性が高く、反応性が高いためであると考えられる。Fig. 2 に表面が活性な DLC と表面を緩和させた DLC 表面下、真空中における水素分子の平均力ポテンシャル (PMF) の違いに関して示す。真空状態における OH 間の PMF は DLC 表面下における PMF に比べ低いことが確認できた。これは DLC 表面が存在することによるダングリングボンドの活性によって、エタノールの結合エネルギーが低下していると考えられる。また、活性な DLC 表面と緩和された DLC 表面の PMF の値には、5 kcal/mol 程度の違いがあった。Fig. 3 ではエタノールのヒドロキシ基における SMD シミュレーションを同様に DLC 活性表面、緩和表面、真空中で実行した際の PMF の違いについて示す。水素における SMD シミュレーションと比較を行うと、OH における PMF の方が小さくなるという結果になった。解離するまでのシミュレーションタイムにも差があり、ヒドロキシ基の場合、結合が切れてすぐに DLC 表面に吸着してしまうため、水素の SMD の半分程度の時間によって解離が起こると考えられる。また、ヒドロキシ基の場合でも活性の高い DLC と緩和させた DLC の値に 3 kcal/mol の違いがあった。両者の結果は、DLC 表面のダングリングボンドによる影響により PMF の値が異なっていた。これらの差は熱エネルギー  $kT$  の数倍に相当することから、有意なものであり、摺動時に反応が起こりやすくなっている要因の一つといえる。一方で FFO における重合反応は、単純に DLC 表面が活性であるだけでなく、エタノールや水素が充満している複雑な系において起こるものであり、これらの効果も無視できない可能性がある。

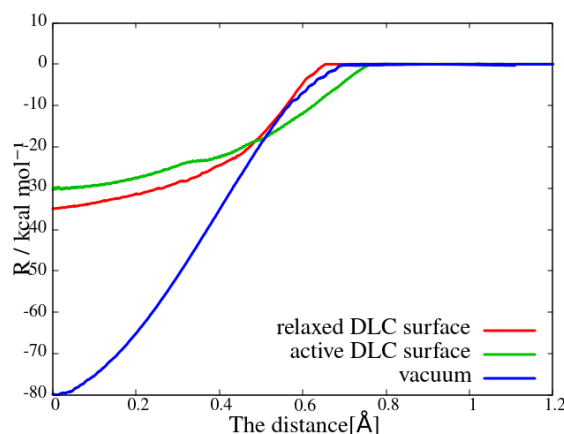


Fig. 2 PMF (pull H)

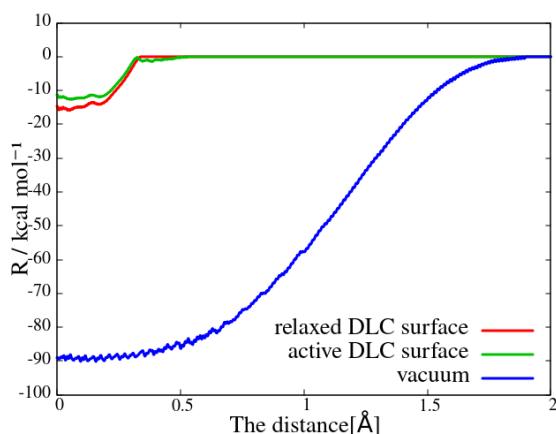


Fig. 3 PMF (pull OH)

Table. 1 Table of reaction production

	simulation times [ps]	$C_2H_6O$	$C_4H_{11}O$	$C_4H_{10}$
Initial state	0	244	0	0
H Free DLC	100	178	2	2
DLC	100	200	1	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、表面状態の異なる DLC の表面にエタノールがある状況でのそれぞれの結合の PMF を求めた。DLC 表面の活性状態による違いが確認された。一方で、実際の系においてはエタノール・水素が充満した環境下で起こっていることから、そこでの多体反動的なものも影響している可能性がある。したがって、今後はエタノールの周囲に水素やエタノールを充満させた系での PMF を求めるための SMD 分子シミュレーションを実施することでより詳細な解析を行う。

#### 文献

- 1) 加藤孝久ら, “摩擦フェイダ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) H. Akiyama, H. Washizu “Sliding friction of fully hydrogenated DLC surfaces using molecular dynamics”, 6th World Tribology Congress (WTC2017), Beijing International Convention Center, Beijing, China (2017).
- 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) 濱野・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).
- 5) 田中・秋山・岡本・鷲津, “水素フリー-DLC 膜-ZrO<sub>2</sub> 間の摩擦特性における化学反応の効果”, トライボロジー会議 2022 秋 福井, (2022).
- 6) C. Jarzynski, Nonequilibrium equality for free energy differences, Phys. Rev. Lett. 78, (1997)2690.