

水潤滑下における酸炭化ケイ素のトライボケミカル反応

Tribochemical reaction of silicon oxycarbide under water lubrication

岡山大（正）*塩田 忠 岡山大・院（非）嶋崎 一真 岡山大・院（非）石井 良助 岡山大（正）藤井 正浩

Tadashi Shiota*, Kazuma Shimazaki, Ryosuke Ishii, Masahiro Fujii

Okayama University

1. 緒言

環境負荷低減や脱炭素社会実現の観点から、水潤滑技術の実現が期待されてきた。しかし、水は油に比べて粘度が低く腐食流体でもあるため、多くの場合、油を水に置き換えるだけでは水潤滑は実現が困難である。そのため、水中で摩擦するとトライボケミカル反応が生じて摩擦係数 0.01 程度の低摩擦を示す炭化ケイ素 (SiC) 焼結体は多くの注目を集め、水潤滑技術への応用を目指して多く研究がなされてきた¹⁾。しかし、低摩擦を示すまでに水中での長いなじみ過程が必要、SiC は難焼結性・難加工性のセラミック材料のため形状の自由度が低い、などの欠点があり、一部を除き実用化されていない。そのような欠点を克服するために著者らは、水中で低摩擦を示す SiC 系コーティングを検討してきた。これまでに、ケイ素 (Si)、炭素 (C)、酸素 (O) から成る非晶質の酸炭化ケイ素 (SiCO) コーティングが水中低摩擦を示すこと、コーティングの化学組成が水中摩擦特性に影響を及ぼすこと、特に、C を多く含む SiCO コーティングは低摩擦を示すが、C を過剰に含む場合は逆に摩擦が増加すること、などを明らかにしてきた²⁻⁵⁾。そこで本研究では、SiCO コーティングの水中摩擦で生じるトライボケミカル反応を明らかにするため、分子動力学シミュレーションを用いて SiCO コーティングの水中摩擦過程を検討した。

2. 計算方法

本研究では、ReaxFF 力場と計算プログラム LAMMPS を用いた分子動力学法により、非晶質 SiC および非晶質 SiCO の水中摩擦シミュレーションを行った。Figure 1 に (a) 非晶質 SiC と (b) 非晶質 SiCO の計算モデルを示す。非晶質 SiC は Si と C の原子数比を 1 : 1 とし、非晶質 SiCO は Si と C と O の原子数比を 1 : 1 : 1 として、メルトクエンチ法により作成した。Figure 1 のように、それぞれの非晶質層を上下に配置し、その間に水分子を配置した。それぞれのスーパーセルの大きさは、 $13.1\text{ \AA} \times 52.6\text{ \AA} \times 47.8\text{ \AA}$, $13.1\text{ \AA} \times 52.6\text{ \AA} \times 48.1\text{ \AA}$ であった。下部層の下端 10 Å を固定し、上部層の上端 10 Å に 10 GPa に相当する力を加えながら 100 m/s の速度で一方向に滑らせた。温度は 300 K、すべり距離は 10 nm とした。

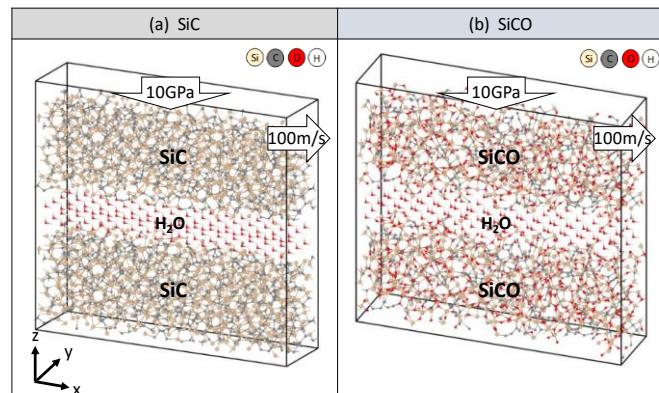


Fig.1 Simulation models of SiC and SiCO

3. 結果と考察

Figure 2 に、SiC 同士および SiCO 同士を 10 nm 摩擦させた後のシミュレーション結果を示す。SiC 同士の場合、水分子と Si 原子との結合が見られるものの、水分子は界面近傍に留まっていた。一方、SiCO の場合、多くの水分子と Si 原子の結合が見られる他、界面には C も見られており、SiCO と水との化学反応がより進んだ様子が見られた。SiC 同士の場合、摩擦初期に水分子の OH と SiC 表面の Si 原子が反応して Si-O

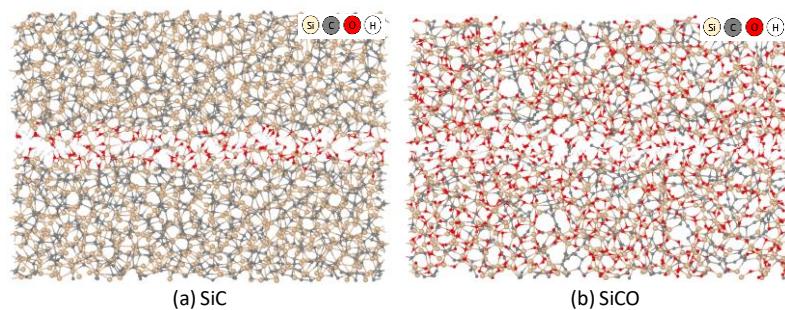


Fig.2 Simulation results of (a) SiC and (b) SiCO after 10 nm sliding.

(Si-OH) 結合が生成した。その後、その Si-O 結合の O 原子が相手表面の Si と結合したり、せん断によって Si-C 結合が解離した後、Si と水が反応したりして、Si-O 結合数が増加した。このように、Si-C 結合から C が解離し、残された Si が水と反応して C-Si-O 結合を形成し、さらに C が逐次解離して Si が O と反応することにより、最終的には Si-O 結合のみを含む Si(OH)_3 のような分子が生成した。 SiC 焼結体同士の水中摩擦では、 SiC 焼結体表面が水と化学反応して潤滑性のある Si(OH)_4 や SiO_2 が生成するため低摩擦を示すと考えられている。したがって、今回のシミュレーションで生成した Si(OH)_3 のような Si-O 結合のみを含む分子は、 Si(OH)_4 や SiO_2 の前駆体と考えられる。一方、SiCO 同士の場合も主な反応過程は SiC 同士の場合と同様であったが、Fig. 3 に示したように、すべり距離 10 nm 摩擦後の Si-O 結合生成数は SiCO 同士の摩擦の方が多くなった。このことからも、SiCO の方が水とのトライボケミカル反応が生じやすいと考えられる。

さらに、Si と C と O の原子数比を 1 : 2 : 1 および 1 : 7 : 1 としてメルトクエンチ法により作成した C を多く含む SiCO の 2 つのモデル（それぞれを C50-SiCO, C70-SiCO とする）を用いて、同様の水中摩擦シミュレーションを行った。Figure 4 にすべり距離 10 nm 摩擦後の Si-O 結合生成数を示す。これより、C50-SiCO の場合、Si-O 結合生成数は SiCO よりも増加したが、C70-SiCO の場合は減少した。C50-SiCO の場合、Si-C 結合が摩擦により解離して生成した C は、別の Si-C 結合の C と sp^2 結合した。その後、元々の Si-C 結合は摩擦によって容易に解離し、C が解離した Si が O と結合することでさらに Si-O 結合が生成した。一方、C70-SiCO の場合は、C が過剰なため摩擦によって Si-O 結合が解離すると Si-C 結合が生成される反応も見られた。そのため、すべり距離 10 nm の摩擦後には、Si-O 結合生成数が SiCO よりも少なかった。このように、今回のシミュレーション結果から、C を多く含む SiCO の場合、水とのトライボケミカル反応によって Si-O 結合が多く生成され、 Si(OH)_4 や SiO_2 のような潤滑物質が最も生じやすいと考えられるが、C を過剰に含む場合には、Si-O 結合生成数は逆に少なくなることが示された。

4. 結言

本研究では、分子動力学シミュレーションを用いて Si, C, O から成る非晶質の酸炭化ケイ素 (SiCO) コーティングの水中トライボケミカル反応過程を検討した。その結果、C を多く含む SiCO が最も良い水潤滑特性を示す可能性が示されたが、C を過剰に含むと水潤滑性が悪化することが示唆された。これらのシミュレーション結果は、著者らの実験結果に一致するものであった。

文献

- 1) M. Chen, K. Kato & K. Adachi: The comparisons of sliding speed and normal load effect on friction coefficients of self-lubricated Si_3N_4 and SiC under water lubrication, Tribology International, 35 (2002) 129.
- 2) 塩田・谷家・竹中・大宮・生駒・藤井：生理食塩水中における炭化ケイ素薄膜の摩擦摩耗特性，MRM Forum 2020, TS9-O3.
- 3) 石井・大宮・塩田・藤井：炭化ケイ素コーティングの生理食塩水中におけるトライボロジー特性に及ぼす膜組成の影響，日本機械学会第 20 回機素潤滑設計部門講演会 (MDT2021) 2214.
- 4) 石井・大宮・塩田・藤井：炭素添加炭化ケイ素コーティングの水中摩擦摩耗特性，日本機械学会第 21 回機素潤滑設計部門講演会 (MDT2022) 2B31.
- 5) T. Shiota, R. Ishii, Y. Omiya, M. Fujii, Friction and Wear Properties of Amorphous SiC -based Coatings in Water, 9th International Conference on Manufacturing, Machine Design and Tribology (ICMMD2023), ThC2-1.

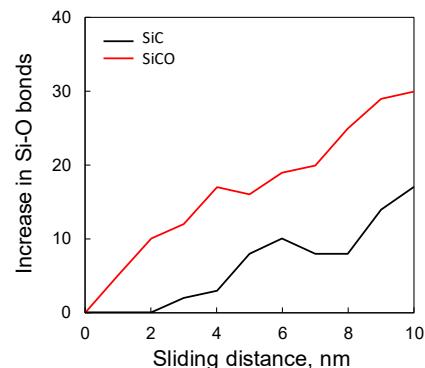


Fig.3 Increase in Si-O bonds during SiC and SiCO sliding

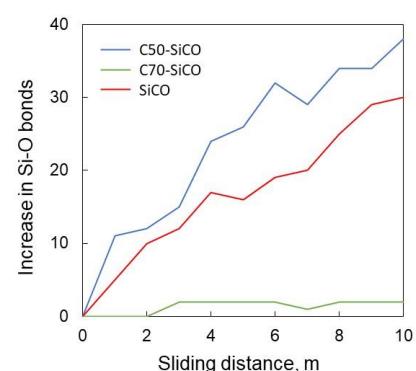


Fig.4 Increase in Si-O bonds during C50-SiCO, C70-SiCO and SiCO sliding