

分子動力学シミュレーションを用いた水素含有 DLC とセラミックスの摩擦界面で生じるトライボケミカル反応の解析

Analysis of Tribochemical Reactions of Sliding Surface between a-C:H and Ceramics using Molecular Dynamics Simulation

イーグル工業（正）*長谷川 智也 イーグル工業（正）王 岩 イーグル工業（正）川浦 正之

イーグル工業（正）國崎 佑介 東北大・金研（正）久保 百司

Tomoya Hasegawa*, Iwa Ou*, Masayuki Kawaura*, Yusuke Kunisaki*, Momoji Kubo**

*Eagle Industry Co., Ltd., **Institute for Materials Research, Tohoku University

1. 緒言

DLC (Diamond-Like Carbon) 膜は低摩擦、耐摩耗性に優れたコーティングとして近年、注目されており、特に厳しい接触が起こるようなしゅう動部品への適用が進められている。メカニカルシールのような面接触の状態においても、DLC 膜による境界潤滑領域での低トルク化、耐摩耗性の向上が期待されている。

また、DLC は水素の含有量やドーピングする原子、しゅう動の雰囲気環境によって摩擦係数や耐摩耗性が大きく異なることが知られている¹⁾。特に窒化ケイ素 (Si_3N_4) と水素含有窒化炭素膜 ($\text{CN}_x\text{:H}$) のボールオンディスク試験では、湿潤大気環境、80~100℃で摩擦係数が 0.05 を下回る超低摩擦を発現することが報告されている²⁾。この際、しゅう動後の窒化ケイ素をラマン分光で測定すると、窒化ケイ素の表面に炭素由来のピークが見られることが報告されており、DLC の移着による炭素膜の形成が超低摩擦の発現に関連していると考えられている。

しかし、実験でしゅう動界面を直接観察することは困難であり、炭素膜の移着のメカニズム、しゅう動の雰囲気環境がどのような過程でトライボケミカル反応に寄与しているかなど不明な部分が多い。そこで、本研究では、分子動力学シミュレーションを用いたしゅう動シミュレーションを実施した。分子動力学シミュレーションは原子レベルでの摩擦過程を解析することが可能であり、しゅう動界面で起きるトライボケミカル反応の理解を深めるのに非常に有効な手段である。本研究では湿潤環境を想定し、水素含有 DLC と窒化ケイ素の水環境でのしゅう動シミュレーションで起きるトライボケミカル反応について解析を行った。また DLC に含有される水素量の差異がトライボケミカル反応に与える影響を解析した。

2. シミュレーション手法およびモデル

本研究ではオープンソースの分子動力学プログラムである LAMMPS³⁾を用いた。また、原子間ポテンシャルには、DLC とセラミックス間で起きるトライボケミカル反応を観察するため、原子の化学結合の形成・解離を表現することが可能である ReaxFF⁴⁾を使用した。本研究で実施したシミュレーションモデルを Fig. 1 に示す。ここで上部基板は水素含有 DLC、下部基板に Si_3N_4 、両基板の間には水分子を配置した。水素含有 DLC は、ダイヤモンド結晶を溶解させた後に冷却する melt-quench 法で作成した。水素含有量は 0 %, 20 %, 40 %それぞれでシミュレーションを行った。シミュレーションのしゅう動条件は温度 300 K、荷重 5 GPa、しゅう動速度 100 m/s、しゅう動時間 1 ns とし、温度制御には Langevin 熱浴を用いた。

次にシミュレーションの手順について述べる。はじめにシミュレーションモデルを 300 K で緩和させたのちに、上部の DLC 基板を 5 GPa で-Z 方向へ力を加えることにより荷重をかける。荷重をかけて安定したのちに、上部基板を 100 m/s で+X 方向へ移動させることで、シミュレーションを行った。この際、最下部の原子は固定している。

3. 結果と考察

Figure 2 は水素含有量 20 % の DLC を用いたしゅう動シミュレーションのスナップショットである。すべての DLC 構造において、しゅう動時間が増加するとともに DLC、 Si_3N_4 両基板が摩耗する様子が確認された。特に DLC 水素含有率が高くな

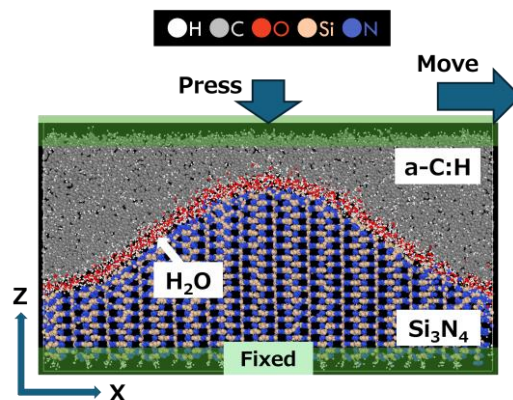


Fig. 1 Sliding simulation model of a-C:H/ Si_3N_4

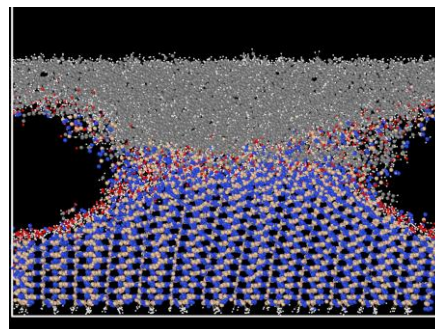


Fig. 2 Snapshot of sliding simulation at 342 ps (Hydrogen content 20 % in a-C:H)

ると DLC 側の摩耗が多くなる様子が確認された。これは水素含有によって基板のヤング率が低下するためであると考えられる。また、しゅう動界面に存在している水分子はしゅう動により基板表面に解離吸着している様子が確認された。

Figure 3(a) ~ (c) にしゅう動時間と各原子の結合の増減についてのグラフを示す。横軸はしゅう動時間、縦軸は化学結合の時間変化 (Δn) を表している。Fig. 3(a), (b)より Si-O-Si, Si-OH 結合はシミュレーションの時間と共に増加する。これは水分子が Si₃N₄ の Si 原子と反応することで、Si-O-Si, Si-OH 結合と変化するためであると考えられる。特に DLC の水素含有量が低い状態では Si₃N₄ 基板が DLC 基板よりも摩耗し、新生面が露出して水分子が吸着するため、Si-O-Si, Si-OH 結合の数が多くなると考えられる。しかし DLC は水素含有率が高くなると、Si₃N₄ 基板よりもヤング率が低下するため、DLC 基板の摩耗が優位になる。これにより、DLC の炭素原子がしゅう動によって露出するため、Si-O-Si, Si-OH 結合の数が減少し、C-O, C-OH 結合の数が増加する。

Figure 3 (c) は Si-Si 結合の時間変化を示しており、DLC の水素含有量が少なくなるにつれて、Si-Si 結合が増加する。Si-Si 結合がどの領域で多くなっているかを確認するために Fig. 4(a)~(b)に Si-Si 結合の分布を示す。ここでは横軸が X 座標の位置、縦軸は Z 座標の位置を表しており、色の濃淡で Si-Si 結合の数を表している。これより、水素フリーDLC のしゅう動では水素含有 DLC に比べて、Si₃N₄ 基板表面に Si-Si 結合が多く存在していることが確認できる。これは DLC によって Si₃N₄ が摩擦される際に、Si₃N₄ 基板から N 原子が脱離することで基板に Si 原子が残残り、アモルファス構造の Si 層が形成すると考えられる。また、DLC に付着した Si が相手界面の Si と再び反応することで、摩耗を促進していると考えられる。一方、水素含有 DLC では、水素による膜の軟化、表面の水素終端により、Si₃N₄ の摩耗が抑えられると考えられる。これらの結果より DLC 膜中の水素量による摩耗量はシミュレーションと実験で定性的に一致していることが確認された¹⁾。

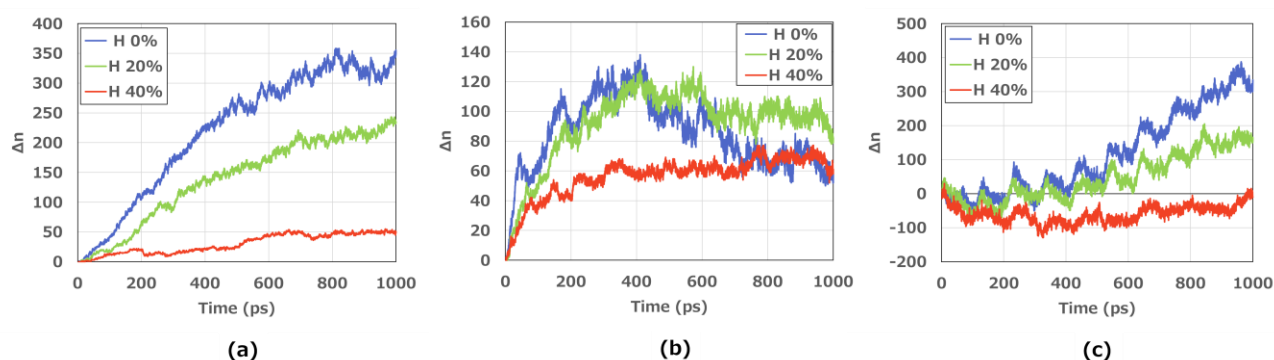


Fig. 3 Time series of chemical bonds (a) Si-O-Si bonds, (b) Si-O-H bonds, (c) Si-Si bonds

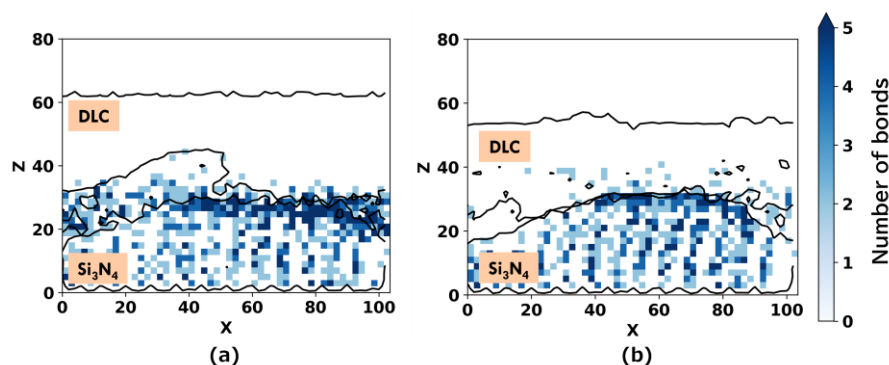


Fig. 4 Distribution of Si-Si bonds (a) Hydrogen content 0 %, (b) Hydrogen content 40 %

4. 結言

水素含有 DLC と Si₃N₄ のしゅう動界面で起きるトライボケミカル反応・炭素膜に関する移着の形成過程の解明を目的に、しゅう動シミュレーションを実施し解析した。しゅう動初期では水分子の解離吸着による基板表面の結合が生成した。また、水素含有量の増加に伴い、DLC 膜の軟化、表面の水素終端によって Si₃N₄ の摩耗が抑制された。一方、水素フリーDLC では Si₃N₄ の摩耗による窒素原子の脱離により、Si₃N₄ 表面に Si のアモルファス層が形成されることが明らかになった。今後は、DLC の相手材に対する炭素膜の形成過程について、シミュレーションモデルや解析条件の変更も踏まえて、より詳細に解析を行う予定である。

文献

- 1) H. Li, T. Xu, C. Wang, J. Chen, H. Zhou, H. Liu, Tribol. Int., 40 (2007) 132-138
- 2) 渡友美, 山田脩裕, 竹野貴法, 足立幸志, トライボロジー会議 2014 秋 盛岡 予稿集, (2014) D21.
- 3) S. Plimpton, J. Comp. Phys., 117, 1 (1995) 1-19.
- 4) A. C. T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, & W. A. Goddard III, J. Phys. Chem. A, 105 (2001) 9396.