

反応分子動力学法による流体潤滑における炭化ケイ素のトライボケミカル反応の解析

Reactive Molecular Dynamics Analysis of Tribochemical Reactions of Silicon Carbide under Non-Contact Conditions

イーグル工業（正）*川浦 正之 イーグル工業（正）王 岩

Masayuki Kawaura*, Iwa Ou*

* EAGLE INDUSTRY CO., LTD.

1. 緒言

炭化ケイ素(SiC)は高い機械的特性のために、しゅう動部材料として広く利用されている。また、水潤滑状態で摩擦係数 0.01 以下の超低摩擦を発現¹⁾することが知られている。水は低粘度であるため、一般に潤滑剤として摩擦を低減するのに十分でないが、SiC は水とのトライボケミカル反応によって、粘度の高いトライボフィルムを形成することで流体潤滑状態を維持すると考えられている²⁾。流体潤滑状態では基板間の直接接触がないため、摩擦はほとんど生じないと考えられるが、水環境中の SiC は超低摩擦状態であっても、通常の流体潤滑と比較して大きな摩擦量を示すことが報告されている³⁾。摩擦の要因となるトライボケミカル反応は、基板同士の接触によって誘起されると考えられているが、Zhang らは油中の ZDDP が基板間の接触なしにトライボケミカル反応を生じさせることを報告しており、基板同士の接触がトライボケミカル反応に必須ではない可能性を示唆している³⁾。このことから、水環境中における SiC の摩擦がトライボケミカル反応によって生じている可能性がある。流体潤滑状態で生じる摩擦およびトライボケミカル反応のメカニズムを理解することは、安定したトライボフィルム形成や予期せぬ摩擦の抑制に重要であり、しゅう動部品の性能の向上と長寿命化につながる。しかし、摩擦界面における化学反応を実験によって測定することは困難である。そこで、本研究では化学反応を扱うことが可能な反応分子動力学法(Molecular Dynamics: MD)シミュレーションを行い、流体潤滑状態における SiC のトライボケミカル反応を解析した。

2. 手法

本研究では、MD シミュレーションはオープンソースソフトウェアの LAMMPS⁴⁾を用い、原子間相互作用は Wang⁵⁾が最適化した ReaxFF⁶⁾のポテンシャルを用いた。摩擦界面における SiC は機械的作用によってアモルファス化することが知られている⁷⁾ため、本研究では溶解した SiC を冷却するメルトクエンチ法を用いてアモルファス SiC(a-SiC)のモデルを作成した。作成した a-SiC モデルの密度は先行研究⁸⁾に基づいて 2.75 g/cm³とした。Figure 1 は水によって流体潤滑状態となっている摩擦界面のシミュレーションモデルのスナップショットである。シミュレーションセルの上部と下部にそれぞれ平坦な a-SiC 基板を配置した。基板間には H₂O 分子を 1688 分子配置している。また、Fig. 2 は基板間に H₂O 分子に加えて、SiC が摩擦する際に生じるシリカ分子(Si₂O₃H₆)を 200 分子配置したモデルのスナップショットである。本稿では前者を水モデル、後者を水シリカモデルと呼称する。各図中で Press/Slide と示した上部基板の領域の原子には、加圧およびしゅう動のため移動させるように設定した。また、Fix と示した基板最下部の領域の原子は動かないよう固定した。Thermostat と示した領域の原子は Langevin 熱浴を用い 300 K に温度制御した。MD シミュレーションは、上部基板に対して -z 方向に 3.0 GPa の圧力を 500 ps 加え続ける加圧シミュレーションと、基板間距離が安定するまで加圧した後、その圧力を保持したまま x 方向に 100 m/s で 500 ps 移動させるしゅう動シミュレーションの 2 種類を比較のために実施した。

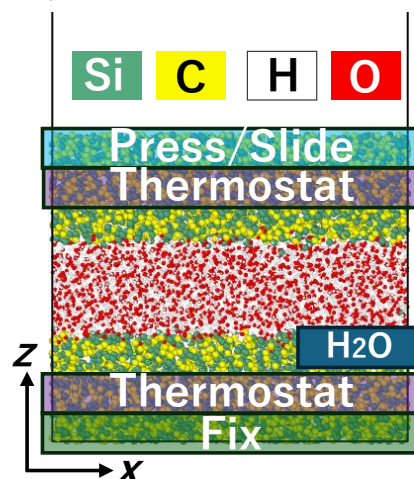


Fig. 1 Snapshot of friction SiC/H₂O/SiC interface

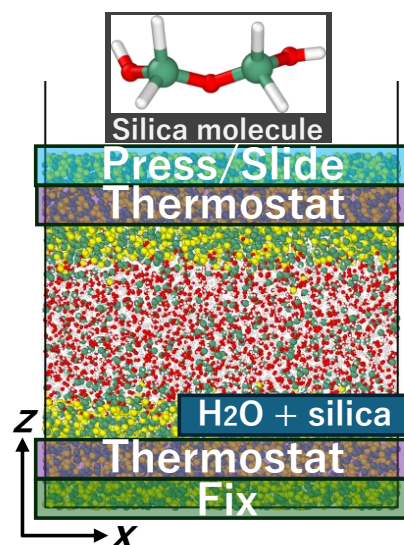


Fig. 2 Snapshot of friction SiC/H₂O+silica/SiC interface

3. 結果と考察

Figure 3 は加圧シミュレーションにおける原子間の結合数および H₂O 分子の数の変化を示している。Si-C 結合と C-C 結合の数に大きな変化は確認できない。一方で Si-Si 結合および H₂O 分子が減少している。これは H₂O 分子と a-SiC 基板中の Si-Si 結合が化学反応を生じていることを示している。水モデルでは反応によって Si-O 結合が増加する一方、水シリカモデルでは逆に減少する傾向がみられた。これは水シリカモデルでは a-SiC 基板の結合に加えてシリカ分子と H₂O 分子が反応することによって、Si-O 結合の一部が切断しているためと考えられる。Figure 4 はしゅう動シミュレーション中の水モデルおよび水シリカモデルのスナップショットである。なお、2つの a-SiC 基板の位置関係の視認性のため、H₂O 分子およびシリカ分子は描画していない。水モデルと比較して水シリカモデルの方が、より多くの Si 原子が基板から脱離している。しかし、どちらのモデルも基板同士の接触はなく、流体潤滑が維持されていることが確認できる。Figure 5 はしゅう動シミュレーション中の原子間の結合数および H₂O 分子の数の変化を示している。水モデルについては加圧シミュレーションと比較して H₂O 分子の減少量と Si-O 結合の増加量がそれぞれ大きくなっており、結合数の変化がより促進される結果となっている。また、水シリカモデルでは、Si-C 結合の減少が生じているほか、Si-Si 結合の減少量が大きくなっていることがわかる。これは、しゅう動が化学反応を促進すること、つまりトライボケミカル反応が流体潤滑でも生じることを示唆している。また、水シリカモデルでは、a-SiC 基板中の Si-C 結合の切断が生じるなど、a-SiC 基板と H₂O 分子の反応にシリカ分子が影響を与えていることがわかる。先行研究³⁾では流体潤滑環境では基板間の接触ではなく、流体のせん断応力がトライボケミカル反応の駆動力となっていることが示されており、本研究においてはシリカ分子がせん断力を上昇させることでトライボケミカル反応を促進すると考えられる。

4. 結言

流体潤滑環境におけるトライボケミカル反応が生じるメカニズムの解明のため、反応分子動力学法を用い、a-SiC 基板間に H₂O 分子およびシリカ分子が存在する加圧・しゅう動シミュレーションを実施した。その結果、基板間が非接触であってもトライボケミカル反応が生じることが示唆された。また、a-SiC 基板と H₂O 分子の反応はシリカ分子によって促進されることが確認された。本発表では、温度やシリカ分子のサイズがトライボケミカル反応に与える変化についても議論する。

文献

- 1) M. Matsuda, K. Kato, A. Hashimoto, Friction and Wear Properties of Silicon Carbide in Water from Different Sources, *Tribol Lett*, **43**, 1 (2011) 33–41.
- 2) J. Xu, K. Kato, Formation of tribochemical layer of ceramics sliding in water and its role for low friction, *Wear*, **245**, 1–2 (2000) 61–75.
- 3) J. Zhang, H. Spikes, On the Mechanism of ZDDP Antiwear Film Formation. *Tribol Lett*, **63**, 24 (2016) 1–15.
- 4) A. P. Thompson, H. M. Aktulga, R. Berger, *et.al.*, LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso and continuum scales, *Comput. Phys. Commun.*, **271** (2022) 108171.
- 5) K. Chenoweth, A. C. T. van Duin, W. Goddard, A ReaxFF Reactive Force Field for Molecular Dynamics Simulations of Hydrocarbon Oxidation, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 5 (2008) 1040–1053.
- 6) Y. Wang, J. Xu, Y. Ootani, N. Ozawa, K. Adachi, M. Kubo, Proposal of a new formation mechanism for hydrogenated diamond-like carbon transfer films: Hydrocarbon-emission-induced transfer, *Carbon*, **154** (2019) 7–12.
- 7) V. Presser, O. Krummhauser, K.G. Nickel, A. Kailer, C. Berthold, C. Raisch, Tribological and hydrothermal behaviour of silicon carbide under water lubrication, *Wear*, **266**, 7–8 (2009) 771–781.
- 8) M. Ishimaru, In-Tae Bae, Y. Hirotsu, S. Matsumura, K. E. Sickafus, Structural Relaxation of Amorphous Silicon Carbide, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 5 (2002) 055502.

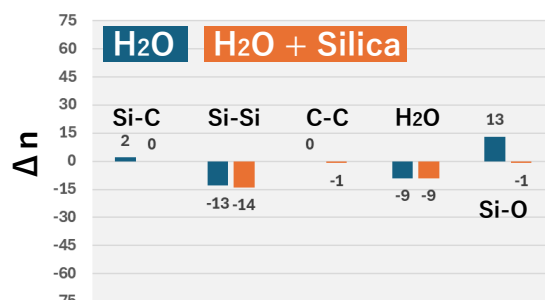


Fig. 3 The number changes of chemical bonds and H₂O molecule in press simulation

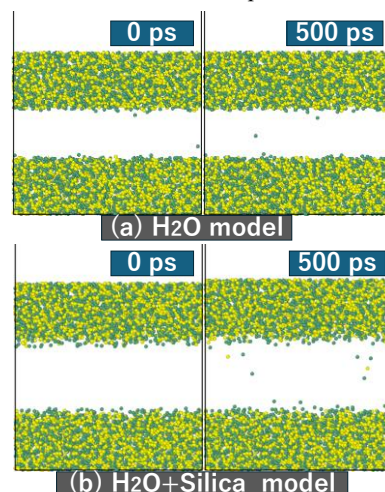


Fig. 4 Snapshots of sliding simulation of (a) H₂O model, and (b) H₂O+silica model. H₂O and silica molecules are not shown.

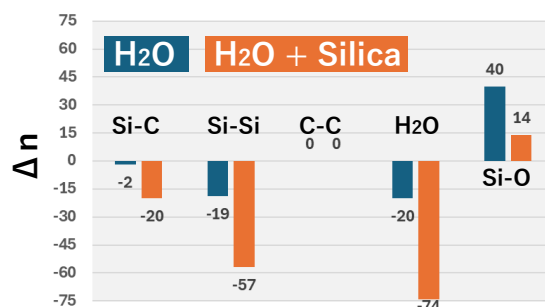


Fig. 5 The number changes of chemical bonds and H₂O molecule in sliding simulation