

ケイ素系セラミックスの摩擦によって誘起される化学反応の 第一原理分子動力学シミュレーション

¹東北大金研

○大谷優介¹, 久保百司¹

First-principles molecular dynamics analysis of chemical reactions induced by friction of silicon based ceramics

○Yusuke Ootani¹, Momoji Kubo¹

¹Institute for Materials Research, Tohoku University, Japan

【Abstract】 Frictional properties of silicon-based ceramics are important in various fields, such as water lubrication. It is known that chemical reactions of water at sliding interfaces affect the frictional properties. However, the detailed chemical reaction process is still in debate. In this work, we investigated the chemical reaction process at sliding interfaces of silicon-based ceramics. We found that the Si-O-Si bridge bonds connecting the two surfaces were formed at the sliding interface. The formation processes were classified into two patterns, bond alternation and proton transfer, independent of the presence of water. When water was present at the sliding interface, water mediated the proton transfer. At the same time, water reduced the number of Si-O-Si bridge bond because it reduced the contact area of the surfaces. Moreover, water led the hydrolysis reaction of the surfaces. The hydrolysis reaction was triggered by Si-O-Si bridge bonds, which increased a tension on the surfaces. We suggested that humidity dependence of the wear, which was observed in experiments, can be explained on the basis of these processes.

【序】 摩擦界面では圧力、摺動、摩擦熱により、通常では起こらない化学反応が誘起され、摩擦・摩耗特性に影響する。そのため、摩擦によるエネルギーロスや材料劣化を低減するためには摩擦界面での化学反応を理解する必要がある。特にケイ素系セラミックスは摩擦・摩耗特性が詳しく調べられている材料である。窒化ケイ素(Si_3N_4)は水潤滑下で低摩擦を発現する材料として期待されている。また、ケイ素(Si)の摩擦は、微小電気機械システムの耐久性に重要である。これらのケイ素材料の摩擦、摩耗には水との化学反応が重要な役割を果たすことが示されている。 Si_3N_4 は水との化学反応で生成される膜が低摩擦の原因であると指摘されている^[1]。また、Si は水との化学反応により摩耗量が増加することが示されている^[2]。いずれも、摩擦界面において水との化学反応が誘起され、低摩擦の発現、摩耗量の増大に影響するが、化学反応プロセスは明らかになっていない。本講演では、ケイ素系セラミックスの摩擦界面における水の化学反応メカニズムを明らかにするため、第一原理分子動力学法を用いた摩擦シミュレーションを行なった結果を報告する。

【方法 (計算)】 ケイ素系セラミックスの酸化膜表面を α -quartz を使ってモデル化し、Car-Parrinello 法による摩擦シミュレーションを行った。擬ポテンシャルにはNorm-Conserving型、汎関数にはPBEを用いた。計算モデル例をFig. 1に示す。 α -quartz スラブを上下に配置し、摩擦界面をモデル化した。表面凹凸の衝突を考慮するため表面に突起を設けた。下スラブを固定し、上スラブを $-z$ 方向に圧力をかけながら x 方向に摺動させ、摩擦シミュレーションを行った。

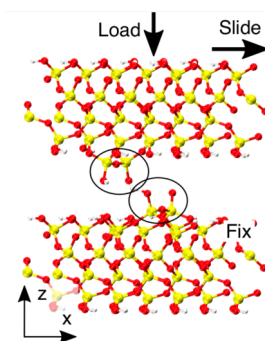


Fig. 1. Simulation model.

【結果・考察】

被覆率約 50%に対応する 10 個の H_2O 分子を摩擦界面を含むモデルと、界面に H_2O 分子を含まないモデルを用いて摩擦シミュレーションを行ない、摩擦界面における化学反応プロセスに水がどのように関わるかを解析した。

水の有無に関わらず、シミュレーションでは、突起同士の接触点において上下スラブを繋ぐ Si-O-Si ブリッジ結合の生成反応が見られた。Si-O-Si ブリッジ結合の生成プロセスは Si-O 結合の結合交代と、プロトン移動の 2 つに分けられる事がわかった。

H_2O 分子を含む場合には H_2O 分子が仲介する特有の Si-O-Si ブリッジ結合生成プロセスが見られた。Fig. 2 に Si-O-Si ブリッジ結合生成のスナップショットを示す。下スラブの Si に上スラブの O が近づくと同時に、プロトン移動が連鎖して起こり (Fig. 3(b))、 H_3O^+ が生成される (Fig. 3(c))。続いて、 H_3O^+ のプロトンが下スラブの O に移動し、下スラブの Si-O 結合を切断する。これらのプロセスを経て、上下スラブを繋ぐ共有結合が生成される (Fig. 3(d))。このように、摩擦界面の水はプロトン移動を仲介することで、新しい Si-O-Si ブリッジ結合生成の経路を与える。一方、Si-O-Si ブリッジ結合の数を調べたところ、 H_2O を含む場合では表面の接触が妨げられ、Si-O-Si ブリッジ結合の生成が抑制されることがわかった。これらの結果から、摩擦界面の水はプロトン移動を仲介し、上下スラブをつなぐ Si-O-Si ブリッジ結合生成に関与する一方、面同士の接触を減らすことで Si-O-Si ブリッジ結合生成を抑制することがわかった。

また、 H_2O 分子を含む場合には、Si-O 結合の加水分解反応が起こることがわかった。Fig. 3 に加水分解のスナップショットを示す。上下スラブをつなぐ Si-O-Si 結合を介して、摺動による力が下スラブ表面の Si-O 結合に加わる。そこに H_2O 分子が反応することで、Si-O 結合が切断される。このことから、Si-O-Si ブリッジ結合が加水分解反応を誘起していることがわかる。この加水分解反応もプロトン移動の連鎖によって起こる (Fig. 3(a))。加水分解反応が連続して起こることで、Si-O 結合ネットワークが壊され、材料の摩耗につながると考えられる。

以上の結果から、摩擦界面の水は、Si-O-Si ブリッジ結合をきっかけに加水分解を引き起こし、表面の摩耗を進めることがわかった。一方で摩擦界面の水は表面接触を防ぎ Si-O-Si ブリッジ結合の生成を抑止する。これらのことから、表面接触が防がれない程度の少量の水が存在すると表面摩耗が進行し、多量の水が表面接触を防ぐと摩耗量が減少すると考えられる。実際に、Atomic Force Microscope 実験からケイ素系セラミックスの摩耗量は湿度が約 50% までは摩耗量が増加し、それ以上の湿度では減少することが報告されている^[2]。本シミュレーションで得られた化学反応プロセスはこのような摩耗挙動を説明できると考えられる。

【参考文献】

- [1] M. Chen *et al.* *Tribol. Lett.* **11**, 23 (2001).
- [2] X. Wang *et al.* *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 14785 (2015).

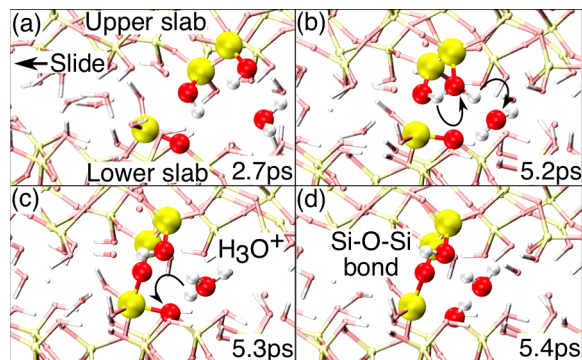


Fig. 2 Snapshots of the Si-O-Si bridge bond formation at the friction interface at (a) 2.7, (b) 5.2, (c) 5.3, and (d) 5.4 ps.

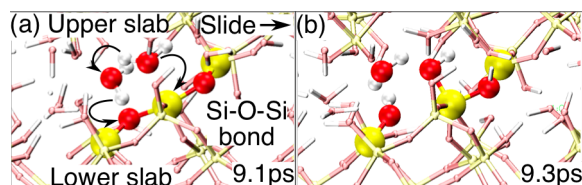


Fig. 3 Snapshots of the hydrolysis reaction at the sliding interface at (a) 9.1 and (b) 9.3 ps.