

## ケイ素セラミックスの摩擦界面で自己形成する 潤滑膜の分子動力学計算解析

<sup>1</sup>東北大金研, <sup>2</sup>東北大院・工

○大谷優介<sup>1</sup>, 許競翔<sup>1</sup>, 高橋直己<sup>1</sup>, 足立幸志<sup>2</sup>, 久保百司<sup>1</sup>

### Molecular Dynamics Study on Self-Organized Lubrication Layers Formed at Sliding Interfaces of Silicon-Based Ceramics

○Yusuke Ootani<sup>1</sup>, Jingxiang Xu<sup>1</sup>, Naoki Takahashi<sup>1</sup>, Koshi Adachi<sup>2</sup>, Momoji Kubo<sup>1</sup>  
<sup>1</sup> Institute for Materials Research, Tohoku University, Japan  
<sup>2</sup> Department of Mechanical Systems Engineering, Graduate School of Engineering,  
Tohoku University, Japan

**【Abstract】** It is known that silicon-based ceramics show low friction coefficient in water. The low friction coefficient has been ascribed to the formation of lubrication layers at sliding interfaces; however, detailed mechanism is still unclear. Thus, we conducted reactive molecular dynamics (MD) simulation and friction experiments. The MD simulations showed that a double lubrication layer consisting of colloidal silica and hydrate layers was self-organized at the sliding interface by hydrolysis reaction. The colloidal silica layer prevents the contact of the surfaces and reduces a friction force, whereas the hydrate layer holds the colloidal silica layer at the sliding interface. The friction experiments also showed that the self-organized double lubrication layer enables silicon-based ceramics to show super low friction coefficient in water.

**【序】** 水潤滑は油を使用しないため、環境負荷の小さい潤滑手法として注目されている。摺動材料として用いられる炭化ケイ素(SiC)や窒化ケイ素などのケイ素セラミックスは摩擦界面で水と化学反応し、その生成物が潤滑膜となって低摩擦を発現すると考えられている<sup>[1]</sup>。しかし、詳細なメカニズムは不明で、より低摩擦な摺動材料設計のためにメカニズムの解明が求められている。

我々はこれまで、第一原理分子動力学法(第一原理 MD)を用い、ケイ素セラミックスの摩擦界面において、酸化膜(SiO<sub>2</sub>)の加水分解反応が誘起されることを示した<sup>[2]</sup>。これは、潤滑膜形成の初期過程と考えられるが、計算規模の制約から、加水分解反応がどのように潤滑膜の形成に繋がり、摩擦力を低減するかは明らかになっていない。そこで、本研究では反応分子動力学法(反応 MD)を用いた、より大規模な計算と、摩擦実験を行い潤滑膜形成メカニズムと構造の解析を行った。

**【方法 (理論・実験)】**ケイ素セラミックスの酸化膜を SiO<sub>2</sub> でモデル化し、反応 MD による摩擦シミュレーションを行った。2つの SiO<sub>2</sub> スラブに水を挟み、一方のスラブを摺動させることで、水中での摩擦界面をモデル化した(Fig. 1)。力場には ReaxFF を用いた。摩擦実験はボール・オン・ディスク試験機を用い、水中で行った。試験片にはケイ素セラミックスとして SiC を用いた。

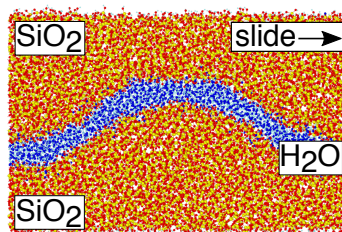


Fig. 1. Simulation model.

**【結果・考察】** 反応 MD 計算の結果、摩擦の進行とともに、 $\text{SiO}_2$  摩耗粉が水に溶ける様子が見られ(Fig. 2(a))、摩擦力は約 70 nN (0 ps)から約 55 nN (1000 ps)へと減少した。水の数と  $\text{SiO}_2$  中の  $\text{Si-O-Si}$  構造を解析した結果、いずれも減少していることがわかった。これは、我々の第一原理 MD で見られた、 $\text{SiO}_2$  表面の加水分解反応、 $\text{Si-O-Si} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si-OH} + \text{Si-OH}$  が起こったことに起因する<sup>[2]</sup>。加水分解反応は  $\text{Si-O}$  結合を切断し、 $\text{SiO}_2$  の化学摩耗を促進する。摩擦後の界面構造を解析するために、 $\text{Si}$  と水の割合( $R$ )を  $R = N_{\text{water}} / (N_{\text{Si}} + N_{\text{water}})$  のように定義した。ここで、 $N_{\text{water}}$  と  $N_{\text{Si}}$  はそれぞれ、 $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{Si}$  の数である。水の割合( $R$ )のマップ(Fig. 2(b))において、摩擦前(0 ps)の黒( $R \sim 0.0$ )と黄( $R \sim 1.0$ )、紫( $R \sim 0.2$ )の領域はそれぞれ、 $\text{SiO}_2$  スラブと水、 $\text{SiO}_2$  表面の吸着水である。摩擦後(1000 ps)、界面の黄( $R \sim 1.0$ )の領域は橙( $R \sim 0.6$ )へ変化している。これは、加水分解反応による、表面の  $\text{Si-O}$  結合の切断で生じる  $\text{SiO}_2$  摩耗粉が水に溶け、コロイダルシリカを形成していることを示す。また、 $\text{SiO}_2$  内部には紫( $R \sim 0.2$ )の領域が広がっている。これは、 $\text{Si-O}$  結合の切断で疎になった  $\text{SiO}_2$  に水が浸透し、水和層を形成したことを示している。以上のことから、摩擦界面ではコロイダルシリカと水和層で構成される二重の潤滑膜が自己形成することで、摩擦力が低減することがわかった。コロイダルシリカ層は表面の接触を防ぐことで摩擦を低減し、水和層は親水性が高いため、コロイダルシリカを摩擦界面に保持する役割があると考えられる。

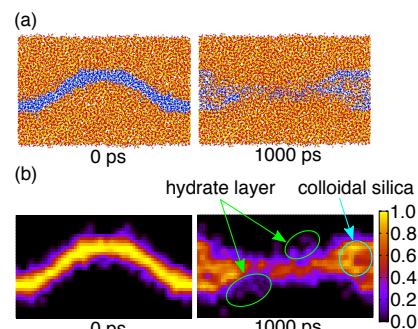
反応 MD 計算で示された二重の潤滑膜構造の存在を確かめるため、 $\text{SiC}$  の摩擦実験を水中で行った。摩擦初期では 0.4 程度であった摩擦係数は、時間経過につれて低下し、最終的には 0.01 以下となり、摩擦が極低摩擦状態へ移行した。これは、摩擦中に、潤滑膜が摩擦界面に自己形成したことを示す。摩擦前後の表面の性質を水の接触角( $\theta$ )を用いて評価した(Fig. 3)。摩擦前に  $\theta \sim 80^\circ$ であった接触角は摩擦後に  $\theta \sim 40^\circ$ まで減少した。これは、親水性の潤滑膜が摩擦によって自己形成したことを示す。表面をアセトンで洗浄すると、接触角は  $\theta \sim 50^\circ$ まで増加した。これは潤滑膜が除去されたためと考えられる。しかし、接触角は摩擦前( $\theta \sim 80^\circ$ )よりも低いことから、洗浄で除去されなかった第二の潤滑膜が存在していることが確認できる。その後、試験片を 60~180 分間、大気中におくと、接触角は  $\theta \sim 60^\circ$ まで増加した。これは第二の潤滑膜は、大気中において親水性が低下することを示している。以上のことから、極低摩擦を実現する潤滑膜は、除去可能な第一の潤滑膜と、除去不可能で、大気中において親水性が低下する第二の潤滑膜で構成されることが示された。

反応 MD と摩擦実験の結果を比較すると、除去可能な第一の潤滑膜はコロイダルシリカであると考えられる。流体状のコロイダルシリカは容易に除去可能である。一方の除去不可能で、大気中において親水性が低下する第二の潤滑膜は水和層であると考えられる。表面に水が染み込んだ水和層は除去できないが、時間の経過とともに、水和水が揮発し、表面の親水性が低下していく。

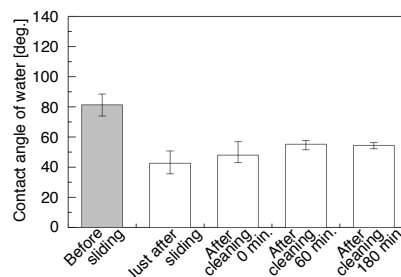
以上のことから、ケイ素セラミックスが水中で極低摩擦を示すのは、加水分解によって自己形成される二重の潤滑膜が原因であることがわかった。

### 【参考文献】

- [1] M. Chen, K. Kato, K. Adachi *Tribol. Lett.* **11**, 23 (2001).  
 [2] Y. Ootani, J. Xu, T. Hatano, M. Kubo *J. Phys. Chem. C* **122**, 10459 (2018).



**Fig. 2.** Snapshot of molecular dynamics trajectory (a) and map of water ratio ( $R$ ) (b).



**Fig. 3.** Contact angle of water dropped on SiC ball surface before and after friction experiments.