

令和 4 年 5 月 6 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05380

研究課題名（和文）摩擦が誘起する潤滑フィルムの自己形成と自己修復の化学反応ダイナミクス

研究課題名（英文）Chemical Reaction Dynamics in Friction-induced Self-organization and Self-healing of Tribofilms

研究代表者

大谷 優介 (Ootani, Yusuke)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：70618777

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、分子動力学法に基づく摩擦シミュレーションにより、摩擦界面で起こる原子スケールの現象の解析を行なった。電子状態を考慮した高精度な第一原理分子動力学シミュレーションから、摩擦界面で力学的に誘起される化学反応のダイナミクスを明らかにするとともに、電子状態の違いがもたらす材料の摩擦特性の違いを明らかにした。さらに、大規模シミュレーションが可能な反応分子動力学シミュレーションから、摩擦界面で誘起される化学反応が、潤滑フィルムの自己形成、摩耗、自己修復過程をもたらすメカニズムを原子スケールで明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の類似研究では、摩擦界面での化学反応ダイナミクスのみが焦点が当てられていたのに対し、本研究では潤滑フィルムの自己形成、摩耗、自己修復メカニズムまでも対象として研究を行なった。これにより、摩擦界面で力学的に誘起される化学反応が超低摩擦をもたらすメカニズムが明らかになり、実際の摺動材料や摩擦システムの設計・開発にダイレクトに寄与できる摩擦界面の学理を構築することができた。これらの成果から、今後、摩擦界面での化学反応を積極的に利用した新しい摩擦低減技術の展開が期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this work, we performed molecular dynamics-based sliding simulations to investigate the atomic-scale phenomena at sliding interfaces. Accurate first-principles molecular dynamics simulation elucidated the mechanically induced chemical reaction dynamics at the sliding interface. It also showed that the different electronic structure of sliding materials can lead to the different frictional property. In addition, large-scale reactive molecular dynamics simulation clarified the atomic-scale mechanism of the self-formation, wear, and self-healing process of lubricant films.

研究分野：分子シミュレーション

キーワード：トライボロジー 反応分子動力学法 第一原理分子動力学法 炭化ケイ素 ダイヤモンドライクカーボン トライボケミストリー

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

近年のエネルギー問題を背景に、摩擦ロスの低減が急務となっており、摩擦界面での化学反応が重要性を増している。近年、摩擦界面で力学的に誘起される化学反応により、nm厚さの潤滑フィルムが摩擦界面に自己形成し、低摩擦を発現することが報告されている。あらかじめ表面を低摩擦に加工するのではなく、摩擦界面の「その場」で低摩擦表面を生成する方法であり、潤滑油を使用できない水中、宇宙などへの応用が期待されている。

しかし、潤滑フィルムの構造と形成機構の理解は未だ十分ではない。摩擦界面は観察が困難な系であるうえに、高い圧力と剪断力により、化学反応や電子状態変化が誘起される複雑な系であることから、分子シミュレーションに基づく研究が求められている。これに対し、我々はこれまで、分子動力学法に基づく摩擦シミュレーションから摩擦界面の解析に取り組み、摩擦界面で誘起される化学反応ダイナミクスを明らかにしてきた。

一方、最近、摩擦界面のフィルムは摩耗と自己修復を繰り返し、一定厚さを維持することが見出されている。この事実は「低摩擦な表面の耐久性を向上させる」のではなく、「工学的に問題ない程度の摩耗を許容しつつ、低摩擦表面を維持する」という設計思想のシフトをもたらす。低摩擦表面の耐久性には材料強度という限界があるため、このような設計思想のシフトは摺動材料の飛躍的な性能向上につながると期待されている。しかし、ここで問題になるのは「フィルムがどのようにして自己修復し続け、低摩擦を維持するのか?」ということである。この問題を解決することができれば、潤滑フィルムの自己形成現象を利用した新たな低摩擦技術の展開が期待できる。

2. 研究の目的

本研究の目的は「摩擦界面の潤滑フィルムが自己修復する機構を明らかにすること」である。分子動力学法に基づく摩擦シミュレーションから自己修復過程をもたらす摩擦界面での化学反応ダイナミクスを明らかにする。

3. 研究の方法

本研究では、優れた機械特性と化学的安定性から摺動材料としての利用が期待されているケイ素系セラミックスを対象として分子動力学法に基づく摩擦シミュレーションを行なった。炭化ケイ素(SiC)や窒化ケイ素(Si₃N₄)などのケイ素系セラミックスは、水潤滑下で超低摩擦を発現することが知られており、油潤滑を利用できない環境での使用が期待されている。これらのケイ素系セラミックスは水中での摺動により、摩擦界面で力学的に水との化学反応が誘起され、表面にSiO₂で構成される酸化膜が生成されると考えられている。生成されたSiO₂はさらに水と反応し、シリカゲルやコロイダルシリカなどで構成される潤滑フィルムが摩擦界面に形成され、低摩擦を発現すると考えられているが、詳細は明らかになっていない。本研究では、電子状態を考慮可能な第一原理分子動力学(第一原理 MD)法と、潤滑フィルムの解析が可能な程の大規模モデルのシミュレーションが可能な反応分子動力学(反応 MD)法を活用し、自己修復過程を解析した。

4. 研究成果

(1) 摩擦界面で誘起される化学反応ダイナミクスの第一原理分子動力学シミュレーション解析

初めに、SiCとSi₃N₄を対象に、電子状態を考慮した高精度な第一原理MD法を用いて摩擦界面で誘起される化学反応ダイナミクス解析を行なった。図1にシミュレーションモデルを示す。凹凸を持つ二つの基板を上下に配置し、間に水を挟み、上の基板を摺動させることで摩擦シミュレーションを行なった。

SiCの摩擦シミュレーションの結果、表面同士が接触する領域において、Si-C結合の加水分解反応、 $\text{Si-C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si-OH} + \text{CH}$ が誘起されることがわかった(図2(a))。この反応は、潤滑フィルム形成の初期段階と考えられる。一方のSi₃N₄の摩擦シミュレーションにおいても、Si-N結合の加水分解反応、 $\text{Si-N} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si-OH} + \text{NH}$ が誘起されることがわかった(図2(b))。SiCとSi₃N₄の反応量を比較した結果、Si₃N₄の方が水と反応しやすことがわかった。これは、Si₃N₄の方が化学反応が起こりやすく、潤滑フィルムが形成しやすいという従来の実験結果と一致する。

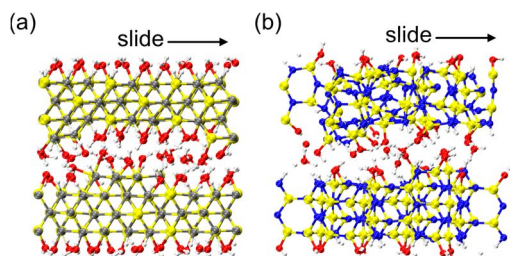


図1 (a) SiCと(b) Si₃N₄の摩擦シミュレーションモデル。

SiCとSi₃N₄の反応の違いを明らかにするために、モデル分子を用いて加水分解反応の反応障壁を解析した結果、SiCでは175 kJ/mol、Si₃N₄では88 kJ/molとSi₃N₄の方が、反応障壁が低く、反応が起こりやすいことがわかった。また、SiCとSi₃N₄の反応ダイナミクスを比較したところ、

Si₃N₄の反応は5配位のSi原子構造の反応中間体を經由して段階的に反応が進行するのに対し、SiCでは5配位Si構造を經由しないことがわかった(図2)。5配位Si構造は、Siに電気陰性度の高い原子が配位している時に形成しやすくなり、安定な反応中間体として働くことが知られている。SiCの加水分解反応では、H₂OのOのSiへの吸着と、HのCへの移動が同時に起こる必要があるため、反応が起こる確率が低くなる。一方、Si₃N₄の加水分解反応では、安定な5配位のSi構造を經由するため、H₂OのOのSiへの吸着と、HのNへの移動が同時に起こる必要がなく、反応の確率が高くなると考えられる。以上のことから、低い反応障壁と安定な5配位Siの中間体構造の存在が、Si₃N₄の摩擦界面で水との反応を起こりやすくすることがわかった。

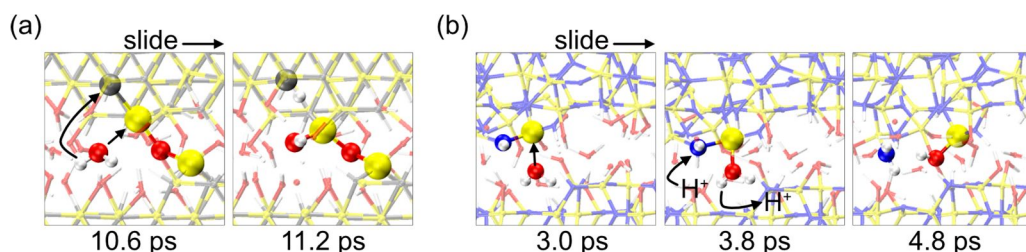


図2 (a) SiC と(b)Si₃N₄の摩擦界面で誘起される化学反応のスナップショット。

(2) 反応分子動力学法による潤滑フィルムの自己形成過程と構造の解析

続いて、我々は第一原理 MD よりも大規模なシミュレーションが可能な反応分子動力学法に基づく摩擦シミュレーションを行い、炭化ケイ素(SiC)を対象に潤滑フィルムの自己形成過程の解析を行なった。シミュレーションモデルを図3に示す。2つのアモルファスSiC基板の間に水を挟んで摩擦計算を行った。

摩擦界面では、表面同士が接触する、凸部において、SiC表面と水の反応が誘起され、Si-CとSi-Si結合が切断され、Siが優先的に酸化された。その結果、Si原子はSiO₂摩耗粉として、SiC表面から脱離して界面の水に溶け、コロイダルシリカ層が形成された。また、SiO₂摩耗粉の一部は表面に堆積しシリカ水和層を形成した。一方、C-C結合の切断は反応エネルギーが高いために起こらず、C原子はSiC表面に残り、アモルファス炭素層を形成した(図4)。

水和層はその高い親水性によって水を摩擦界面に保持し、潤滑を担うと考えられる(図5左)。水が荷重を支えられない、面圧領域においては、粘度が高いコロイダルシリカ層が潤滑を担うと考えられる(図5中)。コロイダルシリカ層も荷重を支えられないほどの高面圧の場合には、アモルファス炭素層の安定な水素終端が相手面との凝着を防ぎ、摩擦の急激な上昇を抑制すると考えられる(図5右)。以上のことから、SiとCの異なる反応性のために、コロイダルシリカ層、水和層、アモルファス炭素層で構成される潤滑フィルムが自己形成され、それぞれ、協力的な役割を担うことがわかった。

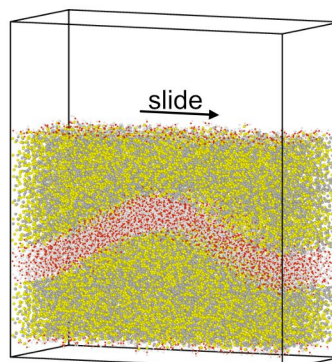


図3 SiCの摩擦シミュレーションモデル。黄色、灰色、赤、白の粒子はSi、C、O、H原子を表す。

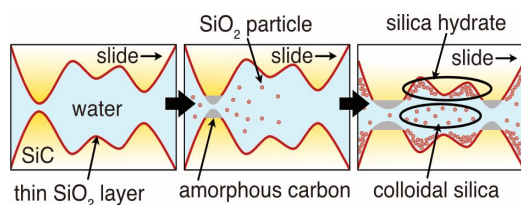


図4 潤滑フィルム形成プロセスの模式図。

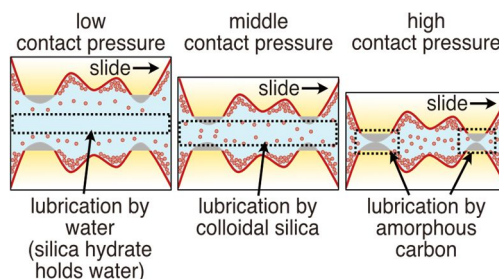


図5 潤滑フィルムの構造と役割の模式図。

(3) 反応分子動力学法による潤滑フィルムの摩耗と自己修復過程の解析

最後に、我々は、潤滑膜の摩耗と自己修復メカニズムの解析を行なった。ここでは、シミュレ

ーションモデルに生成物が排出されるための大きな領域を設けることで、界面での摩擦現象を考慮した摩擦シミュレーションを行なった(図 6)。

シミュレーションの結果、前項のシミュレーション結果と同様に水と SiC 表面が反応することで、同様の潤滑フィルムが形成される様子が見られた。さらに摺動を進めると、潤滑フィルムを構成していたシリカ粒子や炭素が摩耗し、界面から排出される様子が見られたが、界面には常に潤滑フィルムが維持されている様子が見られた。これは、潤滑フィルムが摩耗しながらも常に界面で自己修復されていることを示す。

この自己修復プロセスを詳細に解析するために、SiC 表面における Si-C、Si-Si、C-C 結合の深さ方向の分布を解析した。初期配置(0 ps)では、 $z \sim 30$ が SiC 表面に対応し、アモルファス SiC には Si-C、Si-Si、C-C がほぼ同量に含まれている(図 7(a))。摺動によって、Si-C 結合と Si-Si 結合が水と反応して Si-O-Si 結合で構成されるシリカ粒子が生成され、水に溶けることでコロイダルシリカ層が形成された。一方、C-C 結合は水と反応せずに表面に残り、アモルファス炭素層が形成された(図 7(b))。さらに摺動を進めると、アモルファス炭素層が表面から摩耗していく様子が見られたが、同時に、さらに深い領域($z \sim 26$)で水との反応が起こることで、炭素層の厚さが維持されるとともに、コロイダルシリカも界面に維持される様子が見られた。これは、摩擦界面で潤滑フィルムが摩耗と自己修復を繰り返しながら、摩擦界面に維持されることに対応する。

詳細な解析の結果、以下のような摩耗、自己修復過程が明らかになった。摩擦によって潤滑液のコロイダルシリカ層が枯渇(摩耗)すると、SiC 表面の炭素層が相手面と接触し、炭素層の摩耗が進行する。この間、炭素層は相手面との凝着を防ぎ、急激な摩擦上昇を抑制する。一方、表面には凹凸が存在するため、相手面と接触せずに水と未反応の領域が存在するが、炭素層の摩耗によって表面が平坦化していくと、未反応の領域も相手面と接触し、水と反応して新しい潤滑フィルムが生成される。このように、潤滑フィルムの摩耗と未反応の SiC 表面の反応が同時に起こることで摩耗と自己修復機構が継続的に起こり、低摩擦を維持するメカニズムが明らかになった。

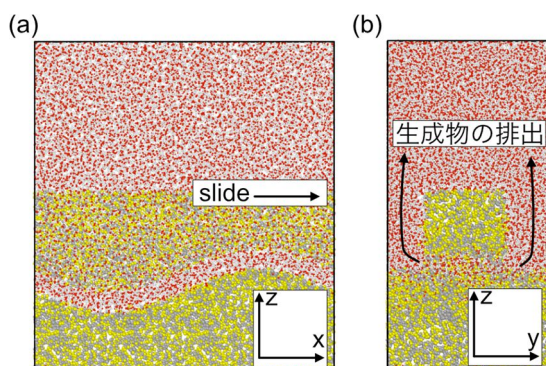


図 6 SiC の摩擦シミュレーションモデル。
黄色、灰色、赤、白の粒子は Si、C、O、H 原子を表す。

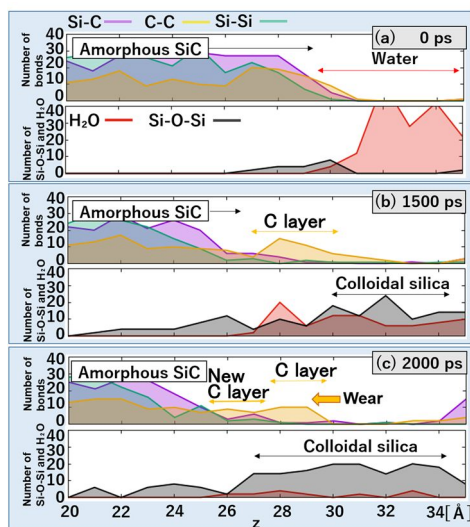


図 7 SiC 表面における Si-C、Si-Si、C-C 結合の深さ(z)方向の分布。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Y. Ootani, J. Xu, F. Nakamura, M. Kawaura, S. Uehara, Y. Wang, N. Ozawa, K. Adachi, M. Kubo	4. 巻 126
2. 論文標題 Three Tribolayers Self-Generated from SiC Individually Work for Reducing Friction in Different Contact Pressures	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 2728-2736
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.1c07668	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 大谷優介、足立幸志、久保百司	4. 巻 66
2. 論文標題 分子動力学シミュレーションと摩擦実験のインタープレイ -水中におけるケイ素系セラミックスの超底摩擦メカニズムの解明-	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 トライボロジスト	6. 最初と最後の頁 228-293
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.18914/tribologist.66.04_288	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 大谷優介、王楊、足立幸志、久保百司	4. 巻 3
2. 論文標題 摩擦界面において力学的に誘起される化学反応がもたらす摩擦の分子動力学シミュレーション	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 フロンティア	6. 最初と最後の頁 74-80
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 川浦正之、大谷優介、久保百司	4. 巻 56
2. 論文標題 水環境における炭化ケイ素の摩擦・摩耗シミュレーション-水潤滑を利用した低摩擦システムの実用化に向けて-	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 セラミックス	6. 最初と最後の頁 690-693
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Wang, Y. Su, J. Zhang, Q. Chen, J. Xu, S. Bai, Y. Ootani, N. Ozawa, M.-I. B. Bouchet, J. M. Martin, K. Adachi, M. Kubo	4. 巻 3
2. 論文標題 Reactive Molecular Dynamics Simulations of Wear and Tribochemical Reactions of Diamond like Carbon Interfaces with Nanoscale Asperities under H2 Gas: Implications for Solid Lubricant Coatings	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Appl. Nano Matter.	6. 最初と最後の頁 7297-7304
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.0c01775	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Y. Ootani, J. Xu, K. Adachi, M. Kubo	4. 巻 124
2. 論文標題 First-Principles Molecular Dynamics Study of Silicon-based Ceramics: Different Tribochemical Reaction Mechanisms during the Running-in Period of Silicon Nitride and Silicon Carbide	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 20079-20089
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c04613	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Y. Wang, J. Xu, Y. Ootani, N. Ozawa, K. Adachi, M. Kubo	4. 巻 8
2. 論文標題 Non-Empirical Law for Nanoscale Atom-by-Atom Wear	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Adv. Sci	6. 最初と最後の頁 2002827 1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/advs.202002827	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 K. Kawaguchi, Y. Wang, J. Xu, Y. Ootani, Y. Higuchi, N. Ozawa, M. Kubo	4. 巻 23
2. 論文標題 Cooperative Roles of Chemical Reactions and Mechanical Friction in Chemical Mechanical Polishing of Gallium Nitride Assisted by OH Radicals: Tight-Binding Quantum Chemical Molecular Dynamics Simulations	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Phys. Chem. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 4075-4084
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cp05826b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Ootani, J. Xu, N. Takahashi, K. Akagami, S. Sakaki, Y. Wang, N. Ozawa, T. Hatano, K. Adachi, M. Kubo	4. 巻 124
2. 論文標題 Self-Formed Double Tribolayers Play Collaborative Roles in Achieving Super-Low Friction in Aqueous Environment	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 8295-8303
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c02068	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計12件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 大谷優介、土子政貴、王楊、尾澤伸樹、久保百司
2. 発表標題 鉄の摩擦界面における水のトライボ化学反応が摩擦・摩耗に与える影響: 反応分子動力学シミュレーション解析
3. 学会等名 トライボロジー会議2021春
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yusuke Ootani
2. 発表標題 Molecular Dynamics Study on the Super-low Friction Mechanism of Silicon Carbide in Water
3. 学会等名 The 24th International Annual Symposium on Computational Science and Engineering (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大谷優介
2. 発表標題 Molecular Dynamics Simulation Study on Mechanochemical Reaction Dynamics at Sliding Interface
3. 学会等名 令和3年度化学系学協会東北大会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川浦正之, 王楊, 大谷優介, 尾澤 伸樹, 足立幸志, 久保 百司
2. 発表標題 水潤滑下におけるSiC-DLCコーティング材の反応分子動力学シミュレーション
3. 学会等名 トライボロジー会議2021春
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川浦正之, 大谷優介, 尾澤 伸樹, 久保 百司
2. 発表標題 炭化ケイ素のトライボフィルムの自己修復をもたらすトライボケミカル反応の分子動力学シミュレーション解析
3. 学会等名 トライボロジー会議2021秋
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Masayuki Kawaura, Yusuke Ootani, Nobuki Ozawa, Momoji Kubo
2. 発表標題 Continuous formation process of lubricant tribofilm of SiC in an aqueous environment: Molecular dynamics simulation
3. 学会等名 Pacifichem 2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大谷優介, 中村文哉, 王楊, 尾澤伸樹, 久保百司
2. 発表標題 炭化ケイ素の摩擦界面で起こる潤滑膜自己形成の化学反応ダイナミクス
3. 学会等名 第23回 理論科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大谷優介、中村文哉、王楊、足立幸志、久保百司
2. 発表標題 炭化ケイ素のトライボ膜形成プロセスと低摩擦発現メカニズムの分子動力学シミュレーション解析
3. 学会等名 トライボロジー会議2019春 東京
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大谷優介、許競翔、高橋直己、赤上研太、足立幸志、久保百司
2. 発表標題 ケイ素系セラミックスが水中で発現する超低摩擦メカニズム：機械におけるなじみ現象の理解に向けた計算と実験の連携
3. 学会等名 第22回理論科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Ootani, J. Xu, F. Nakamura, Y. Wang, K. Adachi, M. Kubo
2. 発表標題 Reactive Molecular Dynamics Simulation Study on Tribofilm Formation Process of Silicon Carbide in Water
3. 学会等名 Tribochemistry Hakodate 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Ootani, J. Xu, N. Takahashi, K. Akagami, K. Adachi, M. Kubo
2. 発表標題 Molecular Dynamics and Friction Experiment Study on Super-Low Friction Mechanism of Silicon-Based Ceramics in Water Lubrication
3. 学会等名 ITC Sendai 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大谷優介、許競翔、高橋直己、赤上研太、足立幸志、久保百司
2. 発表標題 シリコン系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シミュレーション解析
3. 学会等名 第33回 分子シミュレーション
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

精密な微小機械システムの材料の摩耗量予測式を提案
<http://www.imr.tohoku.ac.jp/ja/news/results/detail---id-1290.html>

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関