

令和元年6月14日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14430

研究課題名(和文) 摩擦が誘起する化学反応の第一原理シミュレーション解析：低摩擦・低摩耗に向けた設計

研究課題名(英文) First-Principles Study on Chemical Reactions Induced by Friction: Design of Low Friction and Wear Resistance Materials

研究代表者

大谷 優介 (Ootani, Yusuke)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：70618777

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：機械のエネルギーロスを減少させるために摩擦の低減が強く求められており、摩擦が誘起する化学反応を利用した摩擦低減技術が注目されている。本研究では、摩擦が誘起する化学反応を明らかにし、低摩擦・低摩耗に向けた材料設計を行うことを目的とし、量子化学計算に基づく摩擦シミュレーション手法の構築とケイ素系材料をターゲットとした摩擦シミュレーションを行った。高精度計算が可能な手法と大規模計算が可能な手法を組み合わせることで、摩擦に誘起される化学反応の詳細なプロセスから低摩擦発現メカニズムまでを明らかにした。また、実験グループとの共同研究からシミュレーション結果の実証を行い、低摩擦な材料の設計指針を構築した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、ケイ素系材料を対象とし、摩擦が誘起する化学反応がもたらす潤滑膜形成機構と超低摩擦メカニズムを明らかにし、低摩擦な材料設計指針を提案した。従来の類似研究では、摩擦が誘起する化学反応プロセスの解析にとどまっていたのに対し、本研究では化学反応がもたらす超低摩擦発現のメカニズムを初めて明らかにした。これにより、今後、ケイ素系材料を用いる微小電気機械システムや水潤滑システムなどにおいて、低摩擦・低摩耗な摺動材料の設計が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Reduction of friction is strongly required to reduce the energy loss of machines. Thus, recently, chemical reaction induced by friction is attracting much attention as a low friction technique. In this work, we investigated the chemical reaction mechanism induced by friction and proposed the design principles of low friction sliding materials. We developed quantum chemistry based friction simulator and applied it to chemical reaction at the sliding interface of silicon based materials. We elucidated the chemical reaction mechanism at sliding interface and following super-low friction mechanism by combining an accurate molecular dynamics method and large-scale molecular dynamics method. Moreover, we verified our simulation results by friction experiments and proposed the design principles of low friction materials.

研究分野：理論化学

キーワード：第一原理分子動力学法 密度汎関数強束縛分子動力学法 トライボロジー トライボケミストリー

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年の省エネルギー・省資源化の要請は、摩擦・摩耗にまで波及し、摩擦界面での化学反応が重要性を増している。摩擦界面では通常では起こらない化学反応が誘起され、摩擦・摩耗に影響することが知られている。そのため、摩擦・摩耗を低減するためには化学反応メカニズムを理解し、分子・材料設計を行う事が重要であるが、化学反応メカニズムの多くが未解明である。それは、摩擦界面が材料で覆われ、その場観察が難しいことと、摩擦界面の特殊な環境に起因する。摩擦界面にはGPa オーダーの圧力と剪断力が加えられ、摩擦熱で温度は数百度にも達するため、化学反応メカニズムの推測が難しい。従って、摩擦・摩耗を低減し、省エネルギー・省資源化に貢献するためには、摩擦界面での化学反応シミュレーションからメカニズムを解明し、分子・材料設計指針を構築していく必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、量子化学計算に基づく摩擦シミュレーション手法を構築、応用して、摩擦界面での化学反応機構を明らかにする。第一原理分子動力学法(第一原理MD)による高精度摩擦シミュレーション手法と、本研究で新しく構築する、密度汎関数強束縛分子動力学(DFTB-MD)法による大規模摩擦シミュレーション手法を用い、摩擦によって引き起こされる化学反応を明らかにし、低摩擦・低摩耗に向けた分子・材料設計を行うことを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では摩擦界面での化学反応が重要な系として、水中での二酸化ケイ素(SiO_2)の摩擦に注目した。シリコンや炭化ケイ素、窒化ケイ素などの材料は酸化被膜である SiO_2 に覆われており、これらの材料の摩擦界面での化学反応は SiO_2 が主体となる。シリコンで構成される微小電気機械システム(MEMS)は湿度の影響を受けて摺動部が摩耗することが知られている。また、炭化ケイ素や窒化ケイ素は、摩擦界面での水との化学反応によって生成される潤滑膜が超低摩擦をもたらすことが知られている。しかし、これらの化学反応がもたらす摩耗と超低摩擦メカニズムは明らかになっていない。したがって、 SiO_2 の摩擦界面における水との化学反応メカニズムと、化学反応が摩擦・摩耗に与える影響を理解することが求められている。

構築済みの第一原理MDに基づく高精度摩擦シミュレーション手法を用い、摩擦に誘起される化学反応プロセスの解析を行った。続いて、摩擦界面全体で大域的に起こる化学反応が摩擦・摩耗に与える影響を解析するために、DFTB-MDに基づく大規模摩擦シミュレーション手法を構築した。DFTB-MDは第一原理MDよりも高速に計算を実行することが可能な手法である。これにより、第一原理MDで扱える原子数である400を大きく上回る、1500原子系の摩擦シミュレーションを実現した。さらに、計画当初の予定にはなかったが、化学反応を取り扱うことができる力場を用いた古典分子動力学法(反応古典MD)に基づき、2万原子で構成されるモデルの大規模摩擦シミュレーションを行い、超低摩擦をもたらす潤滑膜の構造と形成メカニズムの解析を行った。最後に、摩擦実験を行う研究グループとの共同研究から、シミュレーション結果の実証を行い、低摩擦に向けた材料の設計指針を提案した。

4. 研究成果

(1) 第一原理MDによる高精度な摩擦シミュレーション解析

シミュレーションモデルを図1に示す。quartz結晶スラブを上下に配置し、上スラブを-z方向に7 GPaの圧力をかけ、x方向に100 m/sで摺動させて SiO_2 の摩擦界面をモデル化した。水の役割を調べるために、摩擦界面に H_2O 分子を含むモデルと、含まないモデルを比較した。モデルは約400原子で構成されている。第一原理MDにはCar-Parrinello法を用いた。

H_2O 分子を含まない場合、上下スラブが直接接触することで、Si-O結合が結合交代し、上下スラブを繋ぐSi-O-Si結合が生成される反応が見られた。生成されたSi-O-Si結合はその後、摺動により切断された。

一方、 H_2O 分子を含む場合、 H_2O 分子が仲介するSi-O-Si結合生成プロセスが見られた(図2)。下スラブの-Si-OH基から水素(H^1)がプロトンとして近くの H_2O 分子に移動し(6.4 ps)、生成した-Si-O⁻の酸素(O^2)が上スラブのケイ素(Si^1)に配位する(7.5 ps)。最後に、 H_2O 分子から上スラブの酸素(O^1)に水素(H^2)がプロトンとして移動し、上スラブの Si^1 - O^1 結合を切断することで(10.2 ps)、上下スラブ間に Si^2 - O^2 - Si^1 結合が生成される(10.7 ps)。

また、 H_2O 分子を含む場合、 SiO_2 表面の加水分解反応($\text{Si-O-Si} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si-OH} + \text{Si-OH}$)が起こることがわかった(図3)。上下スラブをつなぐSi-O-Si結合を介し、摺動による力がスラブ表面に元からあるSi-O結合に加わる。そこに H_2O 分子が反応し、Si-O結合が切断される。このような反応が連続することで、スラブ表面の SiO_2 結合ネットワークが壊され、摩耗につながる

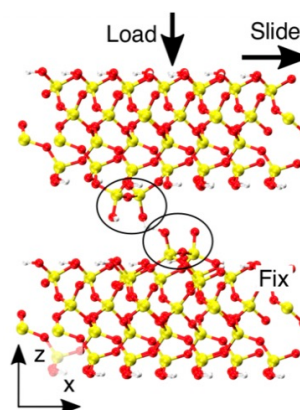


図1. 第一原理MDによる摩擦シミュレーションモデル。
(赤:酸素、黄:ケイ素、白:水素)

ると考えられる。

以上から、ケイ素系材料の摩擦界面の水はプロトン移動を仲介し、表面どうしをつなぐ Si-O-Si 結合を生成することがわかった。また、水の存在と Si-O-Si 結合が引き起こす力が、摩擦につながる加水分解を進めることがわかった。本研究は第一原理 MD に基づく高精度な摩擦シミュレーションから摩擦を明らかにした初めての研究である。本手法はパラメータを必要としない汎用的な手法であることから、今後は工業的に重要な鉄の摩擦などへ適用が広がることを期待できる。

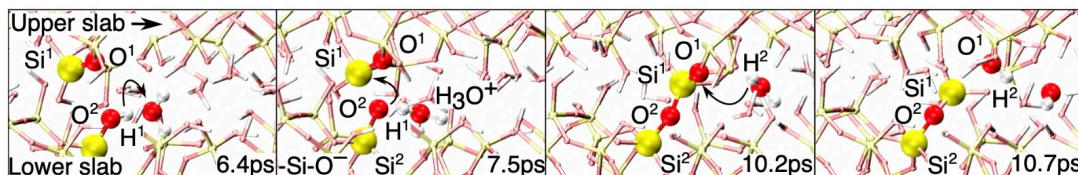


図 2. H_2O 分子が仲介する Si-O-Si 結合生成プロセスのスナップショット。

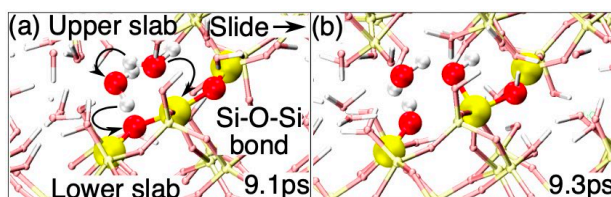


図 3. 摩擦界面における加水分解反応プロセスのスナップショット。

(2) DFTB-MD に基づく大規模摩擦シミュレーション手法の構築

第一原理 MD に基づく高精度な摩擦シミュレーション解析は摩擦界面での推測困難な化学反応解析に欠かせない。しかし、化学反応は摩擦界面の広範囲で起こり、全体として摩擦・摩擦につながるため、数百原子の第一原理 MD だけでは不十分である。そこで本研究では DFTB-MD 法に基づく大規模な摩擦シミュレーション手法を構築した。DFTB-MD は半経験的な手法として位置づけられ、第一原理 MD よりも高速に計算を実行することが可能な手法である。本研究ではさらに、DFTB-MD の計算律速である行列の対角化を避ける方法を導入し、MPI と OpenMP を用いてスーパーコンピュータ上での高並列計算に向けた並列化を行うことで、従来の DFTB-MD 計算よりも大幅な高速化に成功し(図 4)、1500 原子を超えるモデル系の摩擦シミュレーションを実現した(図 5)。

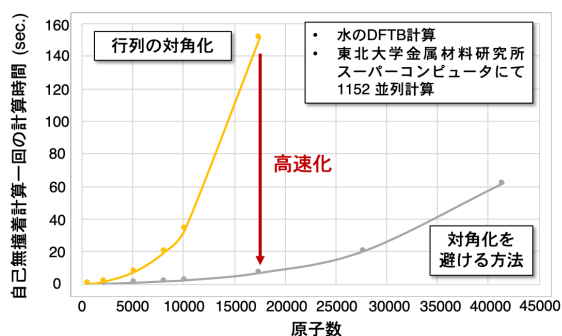


図 4 DFTB-MD 法のエネルギー計算における律速である自己無撞着計算の計算時間。

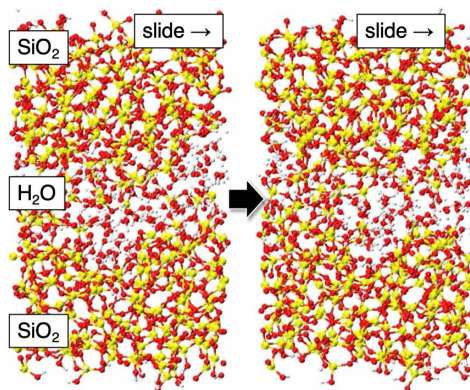


図 5 DFTB-MD に基づく摩擦シミュレーションのスナップショット。

(3) 反応古典 MD に基づく摩擦シミュレーションによる潤滑膜構造と形成過程の解明

DFTB-MD では第一原理 MD より大規模な摩擦シミュレーションを実現し、摩擦界面で大域的に起こる化学反応のシミュレーションに成功した。しかし、DFTB-MD では計算規模が不十分であることから、摩擦界面での化学反応の結果生じるとされている潤滑膜の形成を解析することができなかった。そこで、本研究では反応古典 MD を導入し、さらに大規模な 25000 原子のモデルの摩擦シミュレーションを行った。2 つのアモルファス SiO_2 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(図 6(a))。力場には ReaxFF を用い、パラメータには第一原理計算で得られたバルク密度や構造などを再現するように決定されたパラメータを用いた(J. Phys. Chem. C [120](#), 305 (2016))。

反応古典 MD 計算の結果、摩擦の進行とともに、 SiO_2 摩耗粉が水に溶ける様子が見られ(図 6(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 SiO_2 中の 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。これは上記の第一原理 MD

に基づく摩擦シミュレーションで見られた、 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(図3)。加水分解反応は Si-O 結合を切断し、 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、 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_{water} と N_{Si} はそれぞれ、 H_2O と Si の数である。水の割合 (R) のマップ(図6(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、 SiO_2 スラブと水、 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 Si-O 結合の切断で生じる 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、 SiO_2 内部には紫 ($R \sim 0.2$) の領域が広がっている。これは、 Si-O 結合の切断で疎になった 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。

従来のシミュレーションでは摩擦界面の化学反応プロセスの解析が行われてきた。本研究成果は、摩擦界面で形成される潤滑膜の構造と形成メカニズムを初めて明らかにした成果であり、材料設計指針を提案する上で、大きな成果であると考えられる。

(4) 二重の潤滑膜の存在を実証するための摩擦実験

これまでの摩擦シミュレーションから、摩擦に誘起される加水分解反応がコロイダルシリカと水和層で構成される二重の潤滑膜を形成し、低摩擦を発現することが示された。ここでは、二重の潤滑膜の存在を実証するために、摩擦実験を行うグループと共同研究を行い、実証実験を行った。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。試験片にはケイ素系材料として SiC を用いた。

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、摩擦が超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 (θ) を用いて評価した(図7)。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。表面を超音波洗浄すると、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、超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。

反応古典 MD に基づく摩擦シミュレーションの結果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超低摩擦を示すのは、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実証された。このことから、加水分解反応をコントロールし、コロイダルシリカの粘度や水和層の厚さを調整することが、さらに低摩擦な水潤滑システム的设计指針となることが明らかになった。

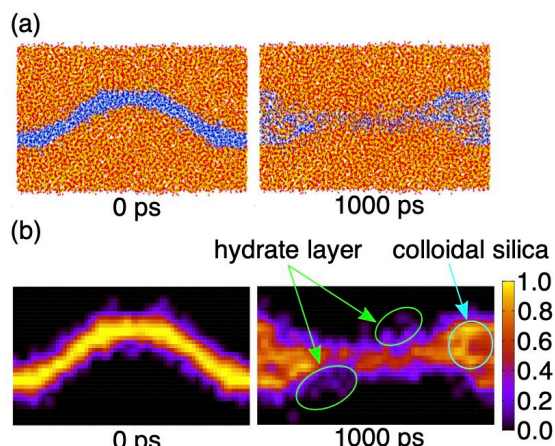


図6. (a)摩擦シミュレーションのスナップショット(赤:酸素(H_2O)、青:酸素(SiO_2)、黄:ケイ素、水色:水素)と(b)水の割合 (R)のマップ。

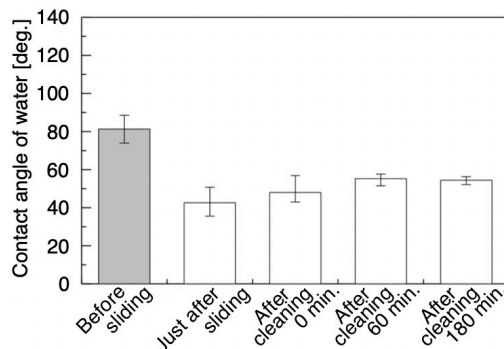


図7. 摩擦の前後における SiC ボール表面での水の接触角。

(5) 結論

本研究では、摩擦によって引き起こされる化学反応メカニズムを明らかにし、低摩擦・低摩耗に向けた分子・材料設計を行うことを目的とし、量子化学計算に基づく摩擦シミュレーション手法の構築とケイ素系材料をターゲットとした摩擦シミュレーションを行った。

高精度な第一原理 MD と大規模な DFTB-MD、反応古典 MD を組み合わせることで、摩擦に誘起される化学反応の詳細なプロセスから摩耗の発生と超低摩擦を発現するメカニズムを明らかにした。また、実験グループとの共同研究からシミュレーション結果の実証を行い、低摩擦な材料の設計指針を構築することができた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① Y. Ootani, J. Xu, T. Hatano, M. Kubo, Contrasting Roles of Water at Sliding Interfaces between Silicon-Based Materials: First-Principles Molecular Dynamics Sliding Simulations. *J. Phys. Chem. C*, **122**, 10459 (2018) 査読有り DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b01953

[学会発表] (計 11 件)

- ① Y. Ootani, Molecular Dynamics Simulation Study on the Structure, Role, and Formation Mechanism of Tribofilms of Silicon-Based Materials in Water, The 9th International Conference on Multiscale Materials Modeling, 2018
- ② Y. Ootani, Molecular Dynamics Simulation Study on Tribolayer Formation of Silicon-Based Ceramics in Water Lubrication System, SMS2018 SUMMIT of MATERIALS SCIENCE, 2018
- ③ 大谷優介, 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、第 12 回分子科学討論会、2018
- ④ 大谷優介, 岩石のミクロな摩擦現象と地震メカニズムに関する連携研究、第 2 回ポスト「京」萌芽的課題「基礎科学の挑戦」・「極限マテリアル」合同公開シンポジウム、2018
- ⑤ 大谷優介, 水潤滑下における炭化ケイ素と窒化ケイ素のなじみ過程の違い: 第一原理分子動力学シミュレーション解析、トライボロジー会議 2018 春東京、2018
- ⑥ Y. Ootani, First-Principles Molecular Dynamics Study on Chemical Reaction of Silicon-Based Materials Induced by Friction, International Symposium "Theoretical Design of Materials with Innovative Functions Based on Element Strategy and Relativistic Electronic Theory", 2017
- ⑦ 大谷優介, 酸・塩基性溶液がケイ素系材料の摩耗に与える影響: 第一原理分子動力学シミュレーション解析、トライボロジー会議 2017 秋高松、2017
- ⑧ 大谷優介, 摩擦によって誘起される化学反応がケイ素系セラミックスの摩擦・摩耗に与える影響: 第一原理分子動力学解析、コンピュータ化学会秋季年会、2017
- ⑨ Y. Ootani, First-Principles Molecular Dynamics Simulations for Tribochemical Reactions in Silicon Based Ceramics Sliding Interface, 6th World Tribology Congress, 2017
- ⑩ 大谷優介, 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解析、第 11 回分子科学討論会、2017
- ⑪ 大谷優介, ケイ素材料の摩擦界面における水の役割: 第一原理分子動力学計算による化学反応機構解析、トライボロジー会議 2017 春東京、2017

[図書] (計 1 件)

1. 大谷優介, 久保百司, 株式会社テクノシステム, 数値解析と表面分析によるトライボロジーの解明と制御、2018 年、419-428

6. 研究組織

(1) 研究分担者

該当なし。