

報告番号	※甲	第	号
------	----	---	---

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目      Molecular Dynamics Study of Chemical and Physical Behaviors of Nanometer-Thick Liquid Films for Effective Boundary Lubrication (有効な境界潤滑のためのナノ厚さ液体膜の化学的・物理的挙動に関する分子動力学研究)

氏 名            陳 星宇 (CHEN Xingyu)

## 論 文 内 容 の 要 旨

本論文では、有効な境界潤滑を実現できる分子の設計指針を探求するため、分子動力学 (MD) シミュレーションを用いて、ナノ厚さ液体膜の化学的・物理的挙動を解明することを目的としている。

地球環境に配慮した持続可能な社会を実現するためには、機械システムのエネルギー効率を向上させることが極めて重要である。世界の全エネルギーの約 23% が摩擦・摩耗によって消費されている。摩擦力は固体同士が接触して相対運動する際に発生する。摩擦を低減するため、基油と添加剤で構成される潤滑油を固体二面間に介在させ、固体同士の直接接触を回避することが有効である。しかし、ナノすきまを介して相対運動する機械システムでは、固体二面間に基油がほぼないため、摺動面を十分に分離できず、固体接触の発生により摩擦・摩耗が急増し、境界潤滑という状態が発生する。境界潤滑における固体接触を低減するため、固体表面に有効なナノ厚さの液体膜を形成することが重要である。本研究では、境界潤滑状態で作動しているハードディスクドライブ (Hard Disk Drive, HDD) と自動車パワートレインシステムを対象として、固体二面間のナノすきまに介在する液体膜の化学的・物理的挙動を解明した。

HDD は情報記録装置の中核を担っている。情報化社会の進展に伴い、膨大なデータを安価に蓄積するニーズが一層高まっている。それに応える技術として、熱アシスト磁気記録 (Heat-Assisted Magnetic Recording, HAMR) がある。これは、磁気ディスクを加熱しながらデータを書き込む方式で、熱安定性に優れた高保磁力媒体の使用を可能とし、HDD の記録密度を向上できる。しかし、ディスクは 700~800 K まで加熱され、かつヘッドに対して 1 nm オーダのすきまを介した高速なせん断運動をするため、ディスク上に塗布されたナノ厚さ perfluoropolyether (PFPE) 液体潤滑膜のメカノケミカル反応が発生する可能性がある。また、環境中の水分子は、HAMR システムから完全に除去することが困難なため、PFPE 潤滑膜のメカノケミカル反応に影響を及ぼすことが考えられる。PFPE の反応により、ヘッドにスミアとよばれる

コンタミネーションが発生し、それが HAMR 実用化のための課題となっている。HAMR の信頼性・耐久性を確保するために、ディスク表面に化学的に安定した境界膜を形成する必要がある。しかし、HAMR システムでの PFPE 分子の反応は十分に解明されていない。そこで本研究では、MD シミュレーションを用いて、HAMR システムにおける PFPE 潤滑剤分子の化学反応を調べた。

自動車パワートレインシステムでは、摩擦を低減する方法として、潤滑油に少量の摩擦調整剤を添加する方法が用いられてきた。摩擦調整剤は固体表面に吸着膜を形成し、境界潤滑における固体同士の接触を防ぐ。環境保護のためには、現在使用されている硫黄やリンを含む摩擦調整剤ではなく、炭素、水素、酸素、窒素原子のみで構成される有機摩擦調整剤 (organic friction modifier, OFM) が不可欠である。OFM の性能向上には、固体表面に強く吸着する境界膜を形成できる OFM 分子が必要である。そこで塚本研究室との共同研究により、新しい OFM として C<sub>12</sub>TEMPO という分子を提案してきた。この分子は、環状構造と酸素ラジカルをもつ末端基が、アミド基によってアルキル鎖に結合しているのが特徴である。C<sub>12</sub>TEMPO は、ステアリン酸などの従来の OFM より、優れた摩擦・摩耗低減効果を示すことを実験的に確認した。それは、C<sub>12</sub>TEMPO は従来の OFM より固体表面上に有効な吸着膜を形成できると推測されたが、分子構造と吸着挙動との関係は解明されていなかった。本研究では、その関係を解明するため、MD シミュレーションを行った。

本論文は 5 章からなっている。

第 1 章は、研究の背景と研究の目的について述べていた。HAMR における PFPE 潤滑膜および自動車パワートレインシステムにおける OFM に関する従来研究を概観し、残された課題とその解決法について述べた。

第 2 章は、HAMR のヘッドディスクインターフェイスにおけるナノ厚さの PFPE 膜の熱分解とメカノケミカル分解を調べた。反応 MD シミュレーションを行うため、ReaxFF 力場を使った。しかし、本研究の対象である PFPE については、公開の ReaxFF が存在していなかった。そこで、公開の ReaxFF 力場を基に、PFPE 分子に関するパラメータを新たに作成・追加することにより、PFPE に特化した反応力場を開発した。これにより、PFPE の化学反応を高精度に計算できる MD シミュレーションを初めて実現した。PFPE の化学反応に及ぼす温度の効果と加圧・せん断の効果とを切り分けて考察できるように、ディスク上に塗布したナノ厚さの PFPE 潤滑膜に対して、バクル加熱と加圧・せん断という 2 種類の MD シミュレーションを行った。その結果、HAMR の 1 ns の加熱時間内では、PFPE 分子が熱分解はほとんど起こらないことに対して、圧力とせん断応力よりメカノケミカル分解が起こる可能性が高いことが分かった。PFPE 分子の分解は主に極性末端基の C-OH 結合とエーテル C-O 結合の解離に起因し、主鎖では C-C 結合より C-O 結合のほうが解離しやすいことを明らかにした。

第 3 章は、さらに PFPE 潤滑膜のメカノケミカル反応に及ぼす水の影響を調べた。まずは、第 2 章で開発した ReaxFF 力場で、PFPE と水の反応の活性化エネルギーを再現できることを確認した。これにより、PFPE と水との反応を高精度に計算できる MD シミュレーションを実現した。そして、HAMR システム動作の温度で、PFPE D-4OH に対して、異なる圧力で、水あり・水なしのせん断 MD シミュレーションを

実行した。その結果、HAMR システムが作動している低圧条件下においても、水は D-4OH のメカノケミカル反応を促進することを明らかにした。その原因は、水の混合により、D-4OH 分子の加水分解反応が発生し、また低圧条件でも D-4OH 分子の極性末端基同士の反応が促進されるためである。

第 4 章では、C<sub>12</sub>TEMPO の優れた減摩特性を解明するために、その吸着挙動を調べた。基油 poly-alpha-olefin (PAO) の中で C<sub>12</sub>TEMPO の吸着膜が酸化鉄表面間で閉じ込め、せん断 MD ミュレーションを実行した。MD シミュレーションは一定な圧力で、異なる温度と C<sub>12</sub>TEMPO 濃度で行なった。結果により、C<sub>12</sub>TEMPO 分子はダブルサイトで表面に強く吸着し、さらに分子間の水素結合により、自己修復機能をもつ 2 層構造の境界膜を形成することを明らかにした。これらの特徴は、実験で観察された C<sub>12</sub>TEMPO の優れた負荷能力、摩耗低減効果、および摩擦の経時安定性の起因と解釈される。

第 5 章は、本論文のまとめであって、本研究を通して得られた知見を再度まとめるとともに、今後の課題・展望について述べていた。

以上のように、HAMR システムについて、ナノ厚さ PFPE 液体膜のメカノケミカル反応を高効率・高精度に計算する手法を確立するとともに、PFPE 分子の反応経路や、反応速度、脆弱な結合などを明らかにした。これは、有効な境界潤滑を実現するための分子設計に重要な知見を提供し、信頼性・耐久性が高い HAMR システムの実現に寄与すると期待している。また、OFM について、提案してきた C<sub>12</sub>TEMPO は、従来の分子と異なり、吸着膜が 2 層構造のため、高い膜強度と自己修復機能を示すことを見出した。これは、OFM の分子設計に斬新な知見を与え、自動車のパワートレインシステムの摩擦低減に貢献するものと期待している。