

自動車エンジン内部の摩擦界面の不純物が DLC コーティング/鉄の摩擦・摩耗に与える影響：反応分子動力学シミュレーション

Effect of Impurities at Friction Interface of Automobile Engine on Friction and Wear of DLC Coating/Steel: Reactive Molecular Dynamics Simulation

東北大・金研（学）*横井 瑞穂 東北大・金研（学）川浦 正之 東北大・NICHe（非）陳 茜
東北大・金研（正）大谷 優介 東北大・NICHe（正）尾澤 伸樹 東北大・金研（正）久保 百司
Mizuho Yokoi*, Masayuki Kawaura*, Qian Chen**,*, Yusuke Ootani*, Nobuki Ozawa**,*, Momoji Kubo*

*Institute for Materials Research, Tohoku University

**New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University

1. 緒言

自動車エンジンの燃費向上は重要な課題であり、自動車の排気再循環(Exhaust Gas Recirculation: EGR)システムが注目されている。EGR システムでは排気ガスの一部を冷却して再度吸気ガス側に回すことで、吸気ガスの酸素濃度を低下させ、これによって燃焼温度を低下させることで排気ガスの NO_x 低減や燃費を向上させることができる。しかし、冷却された排気ガスは潤滑油や凝集水、酸性成分を含み、これがエンジン筒内の水素フリーダイヤモンドライカーボン(ta-C)でコーティングされたピストンとねずみ鋳鉄でできているシリンダーの摩擦界面に混入することでシリンダーの腐食摩耗を引き起こす。間瀬らの研究では放射性同位体トレーサによる摩耗計測と自動車の吸・排気バルブへの付着物の分析を実施し、燃料の燃焼により発生した NO_x が凝集水に溶解し、硝酸を形成することで摩耗が発生することを報告している 1)。そのため、エンジン内の摩擦界面に存在する硝酸や水をはじめとした種々の分子がどのように摩耗に関与しているかを解明することが EGR システムの耐久性向上のために必要とされている。ta-C と Fe の摩擦界面に水が存在する場合、摩擦界面の水は吸着水として潤滑に寄与するだけでなく腐食反応を進行させることが知られている 2)。また、摩擦界面中の潤滑油に溶解している溶存酸素量は酸化膜の形成速度に影響することが報告されている 3)。しかし、実験から水や酸素がどのようにトライボ化学反応に寄与しているかを検討することは難しい。そこで本研究では、van Duin らが開発した化学反応を扱うことができる ReaxFF 反応力場 4)を用いて分子動力学法に基づく摩擦シミュレーションを行い、酸素が溶け込んでいる水環境下での ta-C や Fe の化学反応と摩耗のメカニズムについて解析した。

2. 計算方法

Figure 1 に ta-C と Fe の摩擦シミュレーションモデルを示す。ta-C の表面は H で終端し、表面同士の接触を考慮するために ta-C, Fe ともに表面を正弦曲線状に切り出した基板モデルとした。摩擦界面の水分と溶存酸素が ta-C と鉄の摩擦に及ぼす影響を検討するために、界面に H_2O 分子を 1400 個および O_2 分子を 400 個配置したモデルを作成した($\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$ モデル)。また、比較のために O_2 分子を配置せず、 H_2O 分子のみを 1400 個配置したモデルも作成した(H_2O モデル)。Fe 基板下部を固定して ta-C 基板上部に $-z$ 方向に 1 GPa の圧力を加え、 x 方向に 100 m/s の速度で 200 ps の間強制移動させることで摩擦計算を行った。計算セルの体積は一定とし、温度は実験条件と同様に 90 °C 一定とした。タイムステップは 0.25 fs とした。計算には当研究室で開発した分子動力学プログラム Laich を使用した。

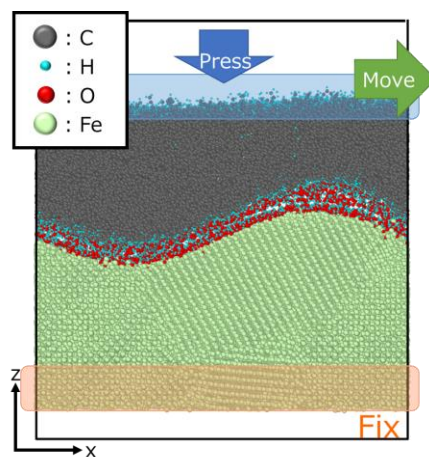


Fig.1 Sliding simulation model of ta-C/Fe.

3. 結果及びその考察

Figure 2(a)に $\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$ モデルのスナップショットを示す。摩擦が進行すると、Fe 基板が ta-C 表面に凝着し Fe 基板内部に酸素原子が侵入する様子が見られた。Fe 基板の酸化の初期過程を解析するために、Fig.2(b)(c)に Fe 基板の凸部付近(Fig.2(a)枠内)における Fe-O-H および Fe-O-Fe 構造の深さ z 方向の個数分布を示す。Fe バルク側に Fe-O-Fe 構造が存在し、Fe-O-H 構造は摩擦界面側に形成された。摩擦開始前、摩擦中いずれの場合でも摩擦界面に H_2O 分子のみがあるときと比較して、溶存酸素がある場合には青色部分の面積が多く Fe の酸化が促進されていることがわかる。また、Fe-O-Fe 構造は摩擦中に量が増えていく一方で、Fe-O-H 構造は摩擦中も量があまり変化しないことから、ta-C/Fe の摩擦において Fe の酸化は、まず Fe 表面に OH 基が吸着し、続いて Fe-O-Fe 構造をとって基板内部に O 原子が押し込まれることで進行すると考えられる。

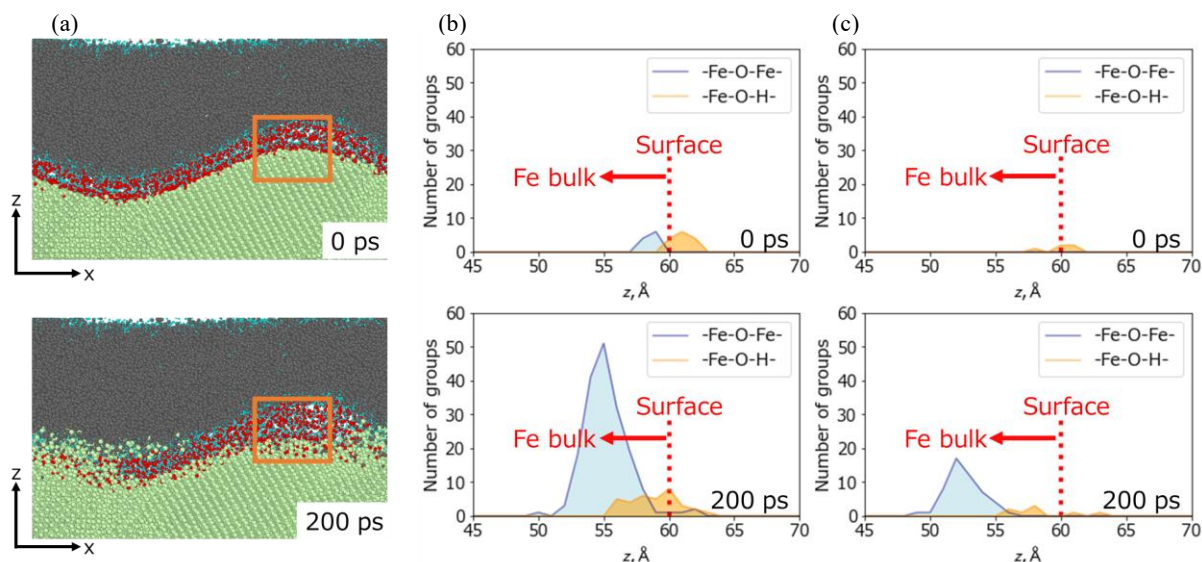


Fig.2 (a) Snapshots of the sliding simulation of H₂O+O₂ model. Number of groups at the friction interface of (b) H₂O+O₂ model and (c) H₂O model.

水分子や酸素分子がどのように基板に吸着しているかを調べるために、Fe 基板の凸部付近の H₂O 分子および O₂ 分子の深さ z 方向の個数分布を Fig.3(a)(b)に示した。摩擦前、摩擦中どちらの場合でも ta-C 表面には O₂ 分子と H₂O 分子両方が接している一方で、Fe 表面には H₂O のみが接していた。また、Fe が ta-C にどれくらい凝着しているかを評価するために Fig.3(c)に Fe-C 結合数の時間経過を示す。ピンク線で示すように H₂O 分子のみがある場合 Fe-C 結合数は増えていくが、溶存酸素がある場合緑線で示すように Fe-C 結合は 100 ps から結合数の増加がゆるやかになる。この Fe-C 結合の増加速度の違いは、Fe-O-Fe 結合が形成されることで Fe 基板表面が覆われるためだと考えられる。

以上より、水環境中に酸素が溶けている場合 Fe-O-Fe 結合が増加し Fe の酸化が促進され、Fe 表面付近には H₂O 分子が主に接していることがわかった。Fe 表面で Fe-O-H 構造および Fe-O-Fe 構造が形成されるプロセスや、凝着が抑制されるより詳細なメカニズムについては当日報告する。

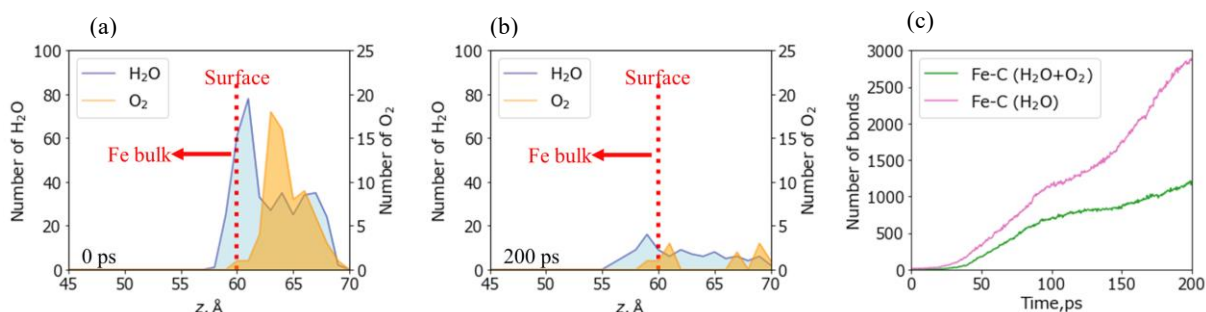


Fig.3 Number of molecules of H₂O + O₂ model at the friction interface at (a) 0 ps and (b) 200 ps. (c) Number of Fe-C bonds on the sliding simulations.

4. 結言

水分子および溶存酸素が摩擦界面に存在するときの ta-C/Fe 摩擦界面の腐食摩耗メカニズムを検討するために ReaxFF を用いた分子動力学法による摩擦シミュレーションを行った。その結果、溶存酸素の存在は摩擦界面での Fe-O-Fe 結合生成を促進させることがわかった。また、Fe 表面には H₂O のみが接していることが明らかになった。

文献

- 1) 間瀬・布川・木下・森谷・前川・田中・岩出・川田・腰水：RI トレーサ法を用いた E100 燃料使用時の吸気バルブ摩耗解析，自動車技術会論文集，48，4 (2017) 821.
- 2) A. Alazizi, A. Draskovics, G. Ramirez, A. Erdemir & H. Kim: Tribochemistry of Carbon Films in Oxygen and Humid Environments: Oxidative Wear and Galvanic Corrosion, Langmuir 32, 8 (2016) 1996.
- 3) G.V. Vinogradov, N.T. Pavlovskaya, & Yu.Ya. Podolsky: Investigation of the lubrication process under heavy friction conditions, Wear, 6, 3 (1963) 202.
- 4) A. C. T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, & W. A. Goddard III: ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons, J. Phys. Chem. A, 105 (2001) 9396.