

自動車エンジン内部の酸性溶液による DLC コーティング/鉄の腐食摩耗の反応分子動力学シミュレーション

Reactive Molecular Dynamics Simulation of Corrosion Wear of DLC Coating/Steel by Acidic Solution in Automobile Engine

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（非）浅野 優太 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**,*, Yuta Asano*, Yusuke Ootani*, Nobuki Ozawa**,*, Momoji Kubo*, **

*Institute for Materials Research, Tohoku University, **New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University

1. 緒言

自動車エンジンの排気ガスに含まれる NO_x を低減させる施策として、自動車の排気再循環(Exhaust Gas Recirculation: EGR)システムが利用されている。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縮水、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。また、燃料の燃焼により発生した NO_x が凝集水に溶解すると、硝酸が形成され摩耗が促進されることが知られている¹⁾。EGR システムの信頼性向上のためには、エンジン内の摩擦界面におけるトライボ化学反応のメカニズムの解明が必要不可欠である。

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できると報告されている²⁾。また、硝酸中のステンレス鋼の摺動実験においてステンレス鋼は激しく摩耗するのに対して、DLC コーティングは優れた耐食性を示し、摩耗速度を減少させることができると報告されている³⁾。そこで本研究では摩擦界面で生じる水や硝酸分子のトライボ化学反応のメカニズムを明らかにするために、反応分子動力学法による ta-C/Fe の摩擦シミュレーションを行った。また、力場には反応力場(ReaxFF)⁴⁾を用いた。

硝酸を含まない場合については、 H_2O や O_2 分子は Fe 表面で化学的に不活性な酸化膜を形成し、原子スケールの凝着摩耗を防ぐことを報告した⁵⁾。しかし、腐食速度は溶液の pH や溶存酸素量によっても大きく異なることから、硝酸溶液が界面に存在する場合にどのような化学反応プロセスが起こっているのかを解析する必要がある。本研究では、 NO_x が溶け込んでいる酸性溶液環境下での ta-C や Fe のトライボ化学反応ダイナミクスについて、ReaxFF 反応力場を用いて解析した。

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 で終端した。基板の表面形状は ta-C, Fe ともに表面を正弦曲線状とした。摩擦界面には H_2O 分子を 1900 個、 NO_3^- イオンを 100 個および H_3O^+ イオンを 100 個配置したモデルを作成した。硝酸の影響を調べるために H_2O 分子のみを 2100 個配置したモデルも作成した。以下では、硝酸を含むモデルと含まないモデルをそれぞれ HNO_3 モデルと H_2O モデルと呼ぶ。Fe 基板下部を固定して ta-C 基板上部に -z 方向に 1 GPa の圧力を加え平衡化計算を行った後、圧力を加えながら x 方向に 100 m/s の速度で 300 ps の間強制移動させ摩擦計算を行った。計算セルの体積は $100 \text{ \AA} \times 86 \text{ \AA} \times 160 \text{ \AA}$ であり、摺動開始時における温度は実験条件と同様に 90 °C とした。運動方程式の数値積分のタイムステップは 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。

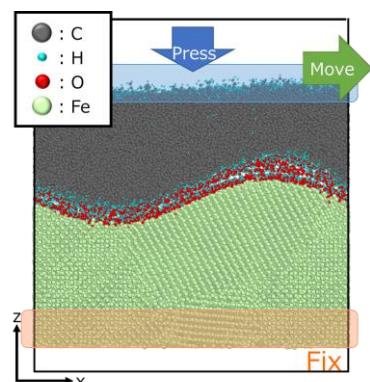


Fig. 1 Simulation model of ta-C/Fe

3. 結果及びその考察

Figure 2(a) に平衡化計算後の HNO_3 モデルのスナップショットを示す。さらに、摩擦計算中の鉄の酸化初期過程を調べるために、Fig. 2(a)の橙色枠内の Fe-O-H 構造、Fe-O-Fe 構造、Fe-O-H 構造を形成する酸素原子を強調した拡大図を Fig. 2(b)~(d) に示す。平衡化計算中に摩擦界面の H_2O 分子の一部が Fe 基板と反応し、Fe-O-Fe 構造を形成する O 原子が基板内に観察された。また、Fe 基板表面には Fe-O-H 構造が形成されていた(Fig. 2(b))。摩擦が進行し、基板の凸部同士が接触することで面圧が高くなると摩擦界面に存在していた H_2O 分子が排出され、Fe-O-H 構造および Fe-O-Fe 構造、溶液と反応していない Fe が ta-C 基板に接触する様子が見られた(Fig. 2(c))。摩擦がさらに進行すると、より多くの Fe-O-Fe 構造が Fe 基板上に形成され、Fe-O-Fe 構造の上に Fe-O-H 構造の層が形成された(Fig. 2(d))。このことから、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

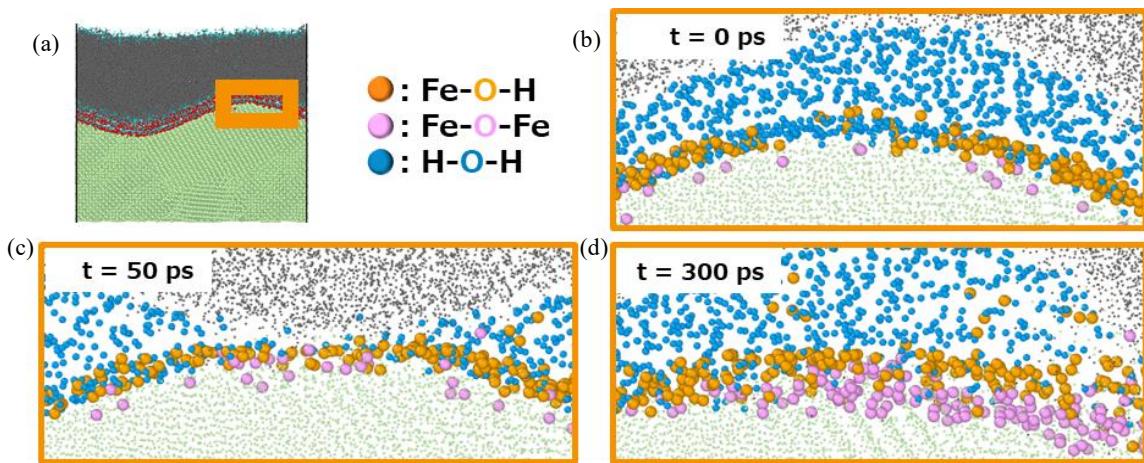


Fig. 2 (a) Snapshot of HNO_3 environment model after equilibrium process. Enlarged snapshots of the sliding simulations for HNO_3 environment model at (b) 0 ps, (c) 50 ps and (d) 300 ps. O atoms are shown by different colors. Orange, magenta, and blue balls indicate O atoms in Fe-O-H group, Fe-O-Fe group and H_2O molecule, respectively

とり基板内部に O 原子が押し込まれることで進行すると考えられる。この化学反応ダイナミクスは H_2O モデルでも同様であった。

Fig. 3(a)に H_2O モデルおよび HNO_3 モデルにおける Fe-O-H 構造, Fe-O-Fe 構造の時間変化を示す。 Fe-O-Fe 構造は, H_2O モデルではしゅう動を開始する前に存在していなかったのに対して, HNO_3 モデルでは摺動を開始する前から Fe-O-Fe 構造が形成されていた。これは, 溶液の pH が低いために, 荷重を付加して平衡化することで Fe-O-Fe 構造が形成されやすくなっていたと考えられる。摺動開始後の Fe-O-Fe 構造の数は, 常に HNO_3 モデルが上回っていることがわかる。一方, Fe-O-H 構造の数は H_2O モデルと HNO_3 モデルでほとんど差が見られなかった(Fig. 3 (b))。摩擦中に Fe 基板に水分子が吸着し Fe-O-H 構造を形成する過程は溶液の pH に依存していないことを示している。

以上より, 硝酸が溶けている溶液中では Fe-O-H 構造の形成には影響を及ぼさない一方で, Fe-O-Fe 構造の形成が促進されていることが分かった。この Fe-O-Fe 構造の形成は腐食摩耗の初期段階となる酸化被膜の形成に相当する。 Fe-O-H 構造の形成数は鉄の吸着サイト数に依存するため, Fe-O-H 構造の形成に硝酸の有無は影響しない。しかし, 平衡化計算中および摺動計算中に NO_3^- イオンの数が減少し, HNO_3 分子や HNO_2 分子が増加していたことから, 硝酸分子が摩擦界面に存在することで NO_3^- イオンが Fe-O-H 構造の H と反応し, Fe-O-Fe 構造の形成が促進されていると考えられる。

4. 結言

水分子および硝酸分子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, NO_x の溶存による酸性成分は摩擦界面での Fe-O-Fe 結合生成を促進させることができた。 NO_3^- イオンが Fe 基板上で引き起こすトライボ化学反応や酸化膜の脱離と再形成による腐食摩耗のプロセスについては当日報告する。

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 (2017) 821.
- 2) A. Alazizi, A. Draskovics, G. Ramirez, A. Erdemir & H. Kim: Tribocorrosion of Carbon Films in Oxygen and Humid Environments: Oxidative Wear and Galvanic Corrosion, Langmuir, 32 (2016) 1996.
- 3) M. Xie, Y. Song, G. Zhang, Q. Lu & X. Cui: Corrosion and Tribocorrosion Behaviors of Amorphous Carbon Films in Nitric Acid Solutions, Corrosion, 74 (2018) 747.
- 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.
- 5) M. Yokoi, M. Kawaura, Y. Asano, Q. Chen, Y. Ootani, N. Ozawa & M. Kubo: Effect of Water and Oxygen at Sliding Interface on Friction and Wear of Diamond-like Carbon/Steel: Reactive Molecular Dynamics Simulations, J. Comput. Chem. Jpn. in press

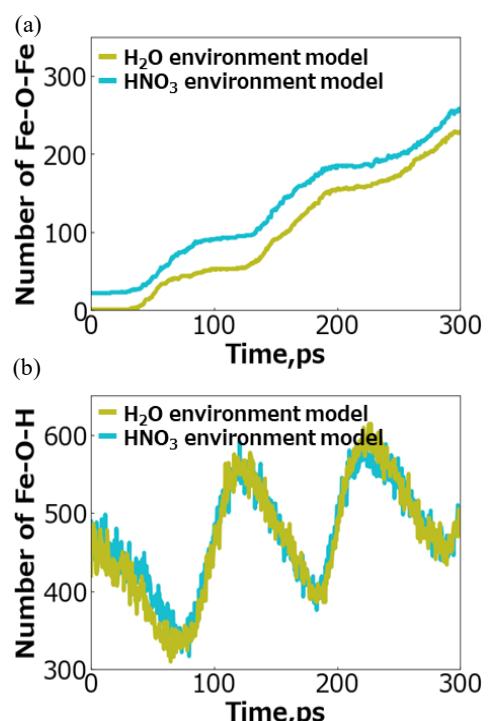


Fig. 3 Time evolution of the number of (a) Fe-O-H and (b) Fe-O-Fe groups in the H_2O and HNO_3 environment models