

アルコールガス環境下における DLC-ジルコニア摺動にともなう化学反応 Tribo-chemical reactions in DLC-zirconia sliding under alcohol gas environment

兵庫県立大学 大学院 情報科学研究科 (正)*岡本 隆一 (非)秋山 博俊 (正)中江 理緒 (非)田中 雄大
(正)鷲津 仁志

Ryuichi Okamoto*, Hirotohi Akiyama, Rio Nakae, Yudai Tanaka, and Hitoshi Washizu

Graduate School of Information Science, University of Hyogo

1. 研究の背景と目的

Diamond-like carbon (DLC) は、近年その優れたトライボロジー特性（耐摩耗・低摩擦）により注目され、摺動表面のコーティングとして利用されている。しかし様々な条件における、その力学特性や摺動にともなう化学反応（トライボ化学反応）の特性は未だによく理解されていないことも多い。本研究では、反応力場 (ReaxFF) を用いた分子動力学シミュレーションにより、同じく優れた耐熱性、耐摩耗性をもつイットリウム添加ジルコニア (YSZ) と DLC のエタノール雰囲気におけるトライボ化学反応を研究する。

2. 計算モデル

化学反応を扱い、かつ長時間の現象をシミュレートするため、反応力場 ReaxFF を用いた。図 1(a)に摺動シミュレーションの初期配置を示した。シミュレーションボックスの上部に YSZ 結晶、下部に水素含有 DLC を配置し、その間に 81 個のエタノール分子を等間隔で配置している。YSZ の上部に 0.2, 1, 2, 5, または 10GPa の面圧をかけ、x 方向に 100m/s の速度で動かすことで摺動を行う。(b)にはエタノール分子の YSZ 表面への解離・吸着の平均力ポテンシャル (potential of mean force, PMF) の計算における初期配置を示した。エタノール分子のエトキシ基 C_2H_5O を固定し、水素原子 H を調和ポテンシャルで一定速度で引っ張る過程での仕事を計算する。これをカノニカル分布からサンプルした異なる初期条件に対して 90 回実行し、得られた仕事からジャルジンスキー等式[2]をもちいて PMF を計算する。同様にエタノール会合反応についても PMF を計算する (図 1(c))

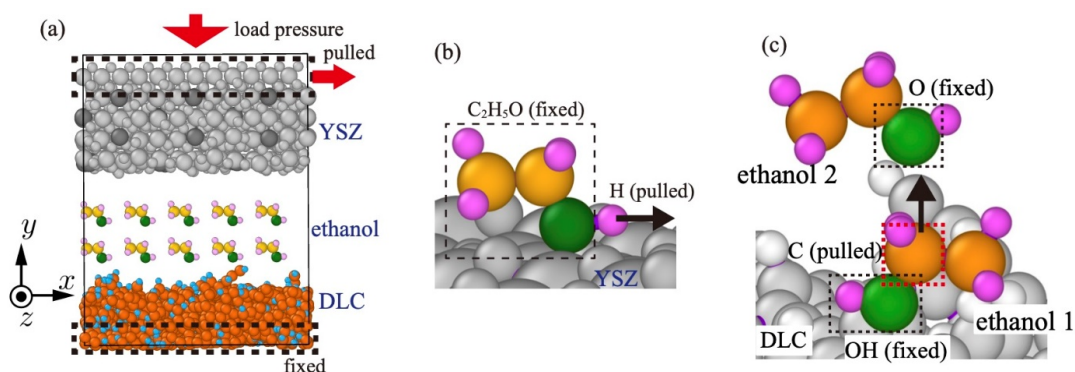


図 1. (a)摺動シミュレーションの初期配置. (b)エタノールの YSZ 表面への解離・吸着の PMF 計算. (c)DLC 表面におけるエタノールの会合の PMF 計算. . Reprinted (adapted) with permission from Langmuir (DOI: 10.1021/acs.langmuir.4c01114). Copyright 2024 American Chemical Society.

3. 結果

図 2(a)に面圧 1GPa で 275ps 摺動後の YSZ の摺動面を示した。表面ではエトキシ C_2H_5O と H がそれぞれ YSZ の Zr(Y)原子および O 原子と結合しているのが見える。これは添加したエタノールが YSZ 表面とエトキシ基に分解して吸着したものである。一方、図 2(b)には面圧 10GPa で 500ps 摺動後、YSZ と DLC を引き離れた後の系全体のスナップショットを示した。拡大図で示したように、 $C_4H_{11}O$ があるのがわかる。これはエタノール分子が DLC 表面でエチル基 C_2H_5 とヒドロキシ基 OH に分解し、エチル基と別のエタノールが結合した結果の会合物である。図 3(a)と (b)にエトキシ基の吸着数 (5 回のシミュレーション結果の平均値) の時間発展を示した。(a), (b)はそれぞれ温度が 400K と 300K の場合に対応している。それぞれについて摺動がある場合と、面圧だけかけて摺動をしない場合についてプロットしてある。温度 400K では摺動ありとなしでほぼ同じ数の反応が起こっているのに対し、300K では摺動がある方が反応が進んでいる。この 2 つの結果から、摺動による加熱と摺動の 2 つの要因によって反応が促進されることがわかる。図 3(c)には H 原子の変位に関する平均力ポテンシャルを示した (図 1(b)も参照)。インセットで比較したように、同じ解離反応が真空と比べて YSZ 表面でははるかに起こりやすく (活性化エネルギーが小さく) なっていることがわかる。これはエトキシ基の酸素が YSZ 表面の Zr と結合し、つづけて H 原子が YSZ 表面の O 原子と結合することによる。

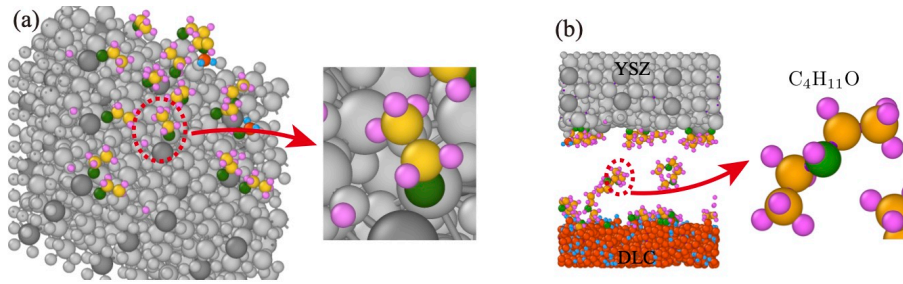


図 2. (a)面圧 1GPa で 275ps 摺動後の YSZ 表面. (b)面圧 10GPa で 500ps 摺動後の系全体のスナップショット. Reprinted (adapted) with permission from Langmuir (DOI: 10.1021/acs.langmuir.4c01114). Copyright 2024 American Chemical Society.

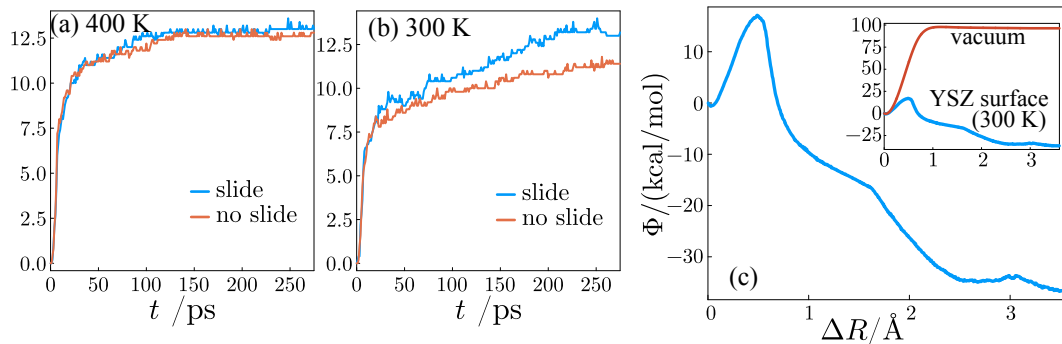


図 3. (a)(b)温度がそれぞれ 400K, 300K の場合における摺動時のエトキシ基の吸着数(5 回のシミュレーション結果の平均)の時間発展. (c)エタノール解離吸着の PMF. 横軸は水素原子の変位. インセットは真空中の PMF との比較. Reprinted (adapted) with permission from Langmuir (DOI: 10.1021/acs.langmuir.4c01114). Copyright 2024 American Chemical Society.

次にエタノール分子の会合反応について見ていく. 図 4 には会合分子 $C_4H_{11}O$ の数 (5 回のシミュレーション結果の平均) の時間変化を, 面圧が 0.2, 1, 2, 5, 10GPa の場合についてプロットした. 面圧が高いほど会合分子がたくさんできていることがわかる. 0.2 や 1GPa ではほとんど会合が起こっていない. 講演ではこの反応の自由エネルギー解析の結果についても話す予定である.

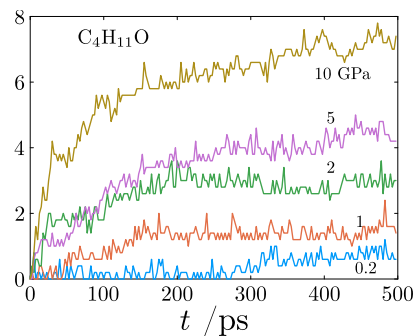


図 4. 面圧が 0.2, 1, 2, 5, 10GPa の場合における会合分子数(5 回のシミュレーション結果の平均)の時間変化. Reprinted (adapted) with permission from Langmuir (DOI: 10.1021/acs.langmuir.4c01114). Copyright 2024 American Chemical Society.

4. まとめ

本研究は, DLC と YSZ をエタノール環境下で摺動した場合に実験で観測された超低摩擦現象[3]に触発されて行われた. 実験では摺動初期に, YSZ 表面に 100nm 程度の厚さの炭化水素被膜(トライボ被膜)が形成され, それが低摩擦の要因になっていると考えられている. 炭化水素被膜はエタノールガスの会合によって起こると考えられている. そのような被膜の形成はシミュレーション可能な空間・時間に比べて遥かに大スケール・長時間の現象であり, 全てのプロセスを原子・分子モデルによって計算することは難しい. しかしながら, 本研究によって, 少なくとも(i)炭化水素の YSZ への吸着, (ii)エタノールの会合, というトライボ被膜形成の前駆現象が起こることは確認された. 特に(i), (ii)はそれぞれ YSZ, DLC 表面が反応の活性化エネルギーを大きく下げる役割を果たしていることがわかった.

文献

- 1) R. Okamoto, H. Akiyama, R. Nakae, Y. Tanaka, and H. Washizu, Langmuir vol. 40, (2024) 14953.