

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*, Hirotoshi 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が多い。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ア式[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))

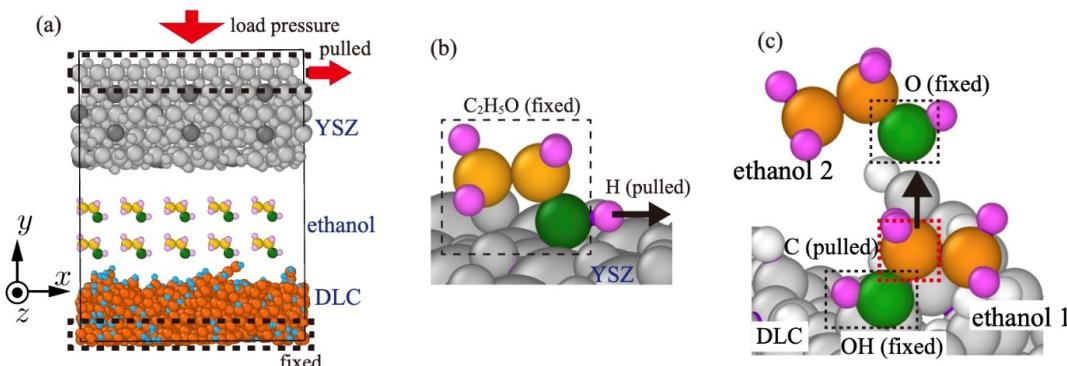


図 1. (a)摺動シミュレーションの初期配置。(b)エタノールの YSZ 表面への解離・吸着の PMF 計算。(c)DLC 表面におけるエタノールの会合の PMF 計算.. Reprinted (adapted) with permission from Langmuir (DOI: 10.1021/acs.langmuir.4c01114). Copyright 2024 American Chemical Society.

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 を引き離し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いる。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。

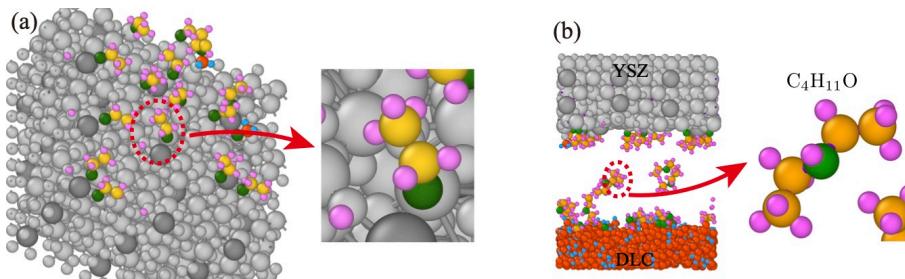


図 2. (a)面圧 1GPa で 275ps 摺動後の YSZ 表面. (b)面圧 10GPa で 500ps 摺動後の系全体のスナップショット. Reprinted (adapted) with permission from Langmuir (DOI: 10.1021/acs.langmuir.4c01114). Copyright 2024 American Chemical Society.

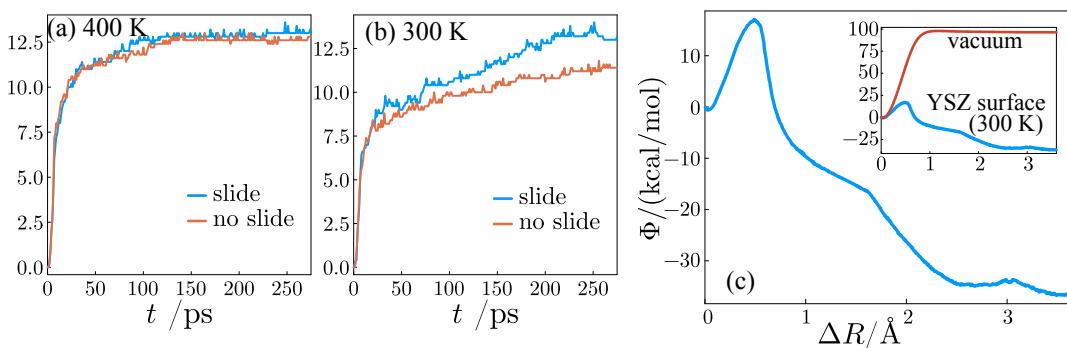


図 3. (a)(b)温度がそれぞれ 400K, 300K の場合における摺動時のエトキシ基の吸着数(5 回のシミュレーション結果の平均)の時間発展. (c)エタノール解離吸着の PMF. 横軸は水素原子の変位. インセットは真空中の PMF との比較. Reprinted (adapted) with permission from Langmuir (DOI: 10.1021/acs.langmuir.4c01114). Copyright 2024 American Chemical Society.

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.

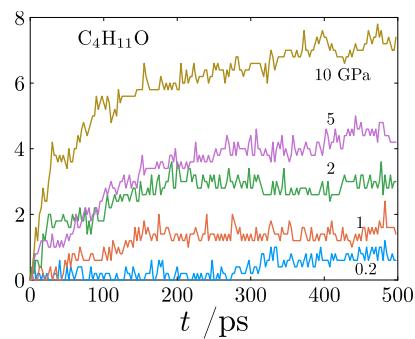


図 4. 面圧が 0.2, 1, 2, 5, 10GPa の場合における会合分子数(5 回のシミュレーション結果の平均)の時間変化. Reprinted (adapted) with permission from Langmuir (DOI: 10.1021/acs.langmuir.4c01114). Copyright 2024 American Chemical Society.

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・時間に比べて遙かに大スケール・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

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