

論文・解説

16

分子論に基づくエンジン摺動面の境界潤滑解析技術

Atomistic Simulation for Boundary Lubrication in Engine Tribology

河口 健太郎^{*1} 宮内 勇馬^{*2}
Kentaro Kawaguchi Yuma Miyauchi

要約

エンジン摺動面の潤滑状態の中で、ピストンの上下死点やエンジンの始動停止時ではエンジンオイルによる油膜形成が困難であるため、部品表面の粗さ同士が固体接触する境界潤滑状態となる。境界潤滑は摩擦抵抗が大きく、摩耗の懸念があるため摺動面への材料コーティングによる対策が図られている。中でもダイヤモンドライクカーボン (DLC) は低摩擦かつ耐摩耗性をもつ材料としてエンジン摺動部への適用検討が進められている。一方、境界潤滑現象のモデルとして、エンジンシミュレーションに用いられる弾性流体潤滑 (EHL) 計算では、粗さを確率密度で表現した Greenwood-Tripp モデル等が用いられてきた。しかし、これらのモデルではコーティング材料の影響や表面粗さの形状変化に起因するなじみや凝着現象を十分に表現することができない。このため、材料や形状の影響を伴う境界潤滑モデルとして、分子動力学法 (MD) を適用する研究を実施し、DLC の原子構造が摩擦特性に及ぼす影響をモデルから明らかにした。また、メカニズムの妥当性検討のため摩擦実験と表面分析を実施し、解析結果との相関をもつことを確認した。

Summary

Boundary lubrication occurs at the start/stop of an engine and on the top/bottom dead centers of a piston. With the boundary lubrication, solid-solid contacts partially occur, which cause high friction resistance and wear. As a countermeasure, diamond-like-carbon (DLC) is an effective coating material with low friction and high wear resistance. For the Elasto-hydrodynamic lubrication calculations, Greenwood-Tripp (G-T) has been used as the model of the boundary lubrication phenomena, but the G-T model is not sufficient to reproduce the effect of coating materials and the microstructures of the contact interfaces. Therefore, the molecular dynamics method was used for modeling the effect of a molecular structure on the frictional properties in the boundary lubrication condition. The effect of the DLC molecular structure on the friction properties was clarified using a simulation model. To verify the friction mechanism, ring-on-disc friction tests and Raman spectroscopy analysis were performed.

Key words : Heat Engine, Lubrication/Tribology, Theory/Modeling, Molecular Dynamics Method

1. はじめに

温室効果ガスの抑制のために、自動車用内燃機関の熱効率向上すなわち CO₂ 排出量の低減が有効であり、燃焼制御による図示熱効率向上に加えて、摩擦損失低減による正味熱効率向上が必要である⁽¹⁾。摩擦損失低減においては、エンジンの全運転領域において摩擦低減が必要でありエンジンオイルの油膜が存在する流体潤滑の摩擦損失低減にはエンジンオイルの低粘度化が有効である。一方、自動車用内燃機関の摺動面は数十 MPa を超える面圧

が発生するため、潤滑流体の低粘度化により油膜形成能力が低下し、境界潤滑での運転割合が増加する可能性がある。境界潤滑では、摩擦損失増加とともに摩耗や焼付きなどの信頼性問題発生懸念がある。この境界潤滑の摩擦、摩耗特性を向上させるために、表面コーティングが有効であり、中でもダイヤモンドライクカーボン (DLC) は低摩擦、耐摩耗性をもつ材料として期待されている。DLC はダイヤモンドとグラファイトの中間構造である非晶質炭素膜であり、水素を含む水素化アモルファスカーボン (a-C:H) と水素を含まないアモルファス

*1,2 技術研究所
Technical Research Center

カーボン (a-C)、水素を含まず結晶構造の割合が大きいテトラヘドラルアモルファスカーボン (ta-C) が存在する⁽²⁾⁽³⁾。DLCの低摩擦や摩耗抑制のメカニズムとして、DLC表面のグラファイト化や相手材への移着⁽⁴⁾、DLC表面への水素基または水酸基終端⁽⁵⁾などが提言されている。しかし、境界潤滑の摺動面をその場観察することは難易度が高く、原子レベルの構造変化や化学反応を伴う現象解明が困難であるため、詳細な摩擦メカニズムは不明な点も存在する。また、先述したように内燃機関の摺動面は数十MPaを超える面圧が発生すると同時に、10m/sを超える摺動速度をもつため、この過酷な条件に耐える信頼性をもっていなければならない。本研究は、分子動力学法 (MD) を用いた DLC の摩擦解析とリング摩擦試験及び表面分析を実施し、原子レベルの構造変化や化学反応が摩擦特性に及ぼす影響を解明し、解明した特性から内燃機関の摺動面の摩擦低減及び信頼性確保に有効な構造を導くことを目的とする。

2. 計算解析及び実験条件

2.1 計算コード・計算条件

MD 計算には、サンディア国立研究所の LAMMPS⁽⁶⁾ を使用した。原子間ポテンシャルは化学反応を考慮するために電荷移動型のボンドオーダーポテンシャルである ReaxFF 力場⁽⁷⁾ を適用した。DLC のモデル化にはメルトクエンチ法を用いた。密度一定の状態では 8000K から 300K に冷却することで非晶質状態をモデル化する。Fig. 1 に摩擦解析に用いたモデルを示す。突起状の DLC モデル化し上下に配置する。接触をモデル化するため上下の突起は垂直方向に 5Å オフセットさせる。下突起の下部は固定し、上突起の上部を z-y 方向に固定して、x 方向に 50m/s で移動させ接触摩擦をモデル化した。温度は 300K、時間刻みは 0.1fs で計算を実施した。摩擦力は下突起の固定部にかかる -x 方向の力の合計から算出する。

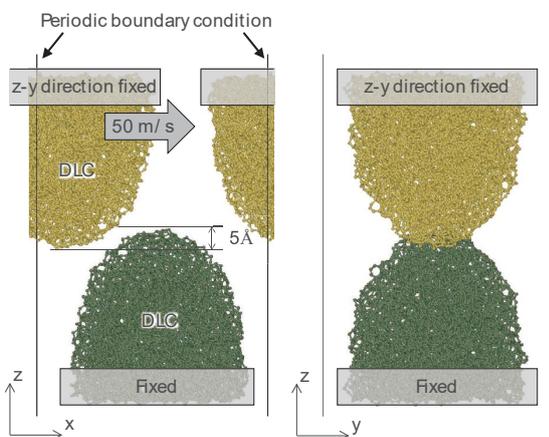


Fig. 1 Simulation Model for Friction Interface between DLC Asperities

2.2 実験条件・分析条件

計算解析の妥当性検証のため、摩擦摩耗試験を実施した。実験装置の概要を Fig. 2 に示す。リングオンディスク形式で定常回転するディスクに対して、リングに荷重を加えて押し当てる。このとき、リングに働く回転反力から摩擦力を計測する。潤滑状態はドライの無潤滑であり、リング及びディスクは SUS440C 基材の摺動面に DLC を成膜したものをを用いた。DLC 同士の摩擦試験を実施し、摩擦係数及び焼付き耐荷重を評価した。なお焼付き耐荷重は試験片温度が急激に増加する点で判定した。

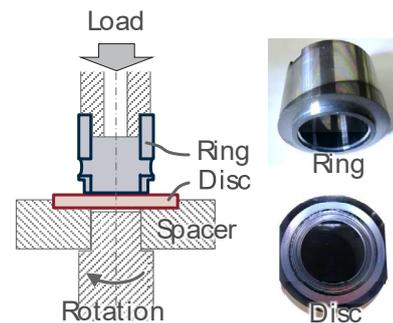


Fig. 2 Schematic of Ring-on-Disc Friction Tester and Images of SUS440C Test Piece with DLC Coating

また、摺動前後の DLC 表面の構造変化を同定するために、ラマン分光分析を実施した。摺動試験後にディスク表面に形成される摺動痕と非摺動部を測定し、ラマンスペクトルの変化から摩擦による構造変化を評価した。一般的に DLC のラマンスペクトルは G ピークと D ピークの特徴的なピークが現れる。各ピーク強度の比 I_D/I_G 比やピーク位置の変化で構造変化を同定する⁽³⁾。

3. 結果・考察

3.1 水素非含有 DLC における表面分子構造が摩擦特性に及ぼす影響

水素非含有 DLC について、DLC 表面の原子構造が摩擦特性に及ぼす影響を明らかにするために、ダイヤモンド構造に近い表面構造をもつ DLC (d-DLC) とグラファイト構造に近い表面構造をもつ DLC (g-DLC) をモデル化し、摩擦特性の比較を行った。Fig. 3 に d-DLC の摩擦プロセスのスナップショットを示す。d-DLC 同士が接近すると摩擦界面で炭素-炭素結合 (C-C 結合) を形成する凝着が発生した (Fig. 3(b))。その後、せん断によって界面の C-C 結合を解離しながら摩擦が進行する様子が観察された (Fig. 3(c))。Fig. 4 に g-DLC のスナップショットを示す。g-DLC は摩擦界面での C-C 結合は形成されず、表面が形状変形しながら滑らかに摩擦が進行する様子が観察された (Fig. 4(b), (c))。この時の摩擦力を比較した結果を Fig. 5 に示す。d-DLC は凝着発生後に摩擦力が増加し、100nN 程度となった後に減少する。これは、摩擦によるせん断仕事、界面の C-C 結合 (347.7kJ/mol)

を解離するために使われたと考えられる。一方、界面にC-C結合を形成しないg-DLCは摩擦力がd-DLCの1/10程度と低く、これはせん断仕事は表面の変形に使われたためと考えられる。以上より、界面の結合形成がDLC摩擦特性に大きく影響を及ぼすことが示された。Fig. 6に水素非含有DLCの摩擦メカニズムを示す。d-DLCの表面には、ダイヤモンドの4面体構造の頂点に未結合手をもっており、界面で未結合手同士が接近するとC-C結合が形成される。このC-C結合の解離にせん断仕事が使われるため摩擦損失が大きくなる。一方、g-DLCの表面が5員環や6員環の環構造でおおわれており、未結合手が最小化された状態となっているため、界面でのC-C結合の形成が抑制され低摩擦を示したと考えられる。以上より、DLCの低摩擦化には摩擦界面にグラファイト構造が存在することが重要であることが示唆された。一方、Pastewkaらよりグラファイト化した表面構造は機械的に脆く接触による摩耗と酸化による摩耗が進行すると示唆されている⁽⁸⁾。このことから、接触部のみグラファイト構造をもち、非接触部は機械的強度の高いd-DLC構造をもっていることが重要であると考えられる。

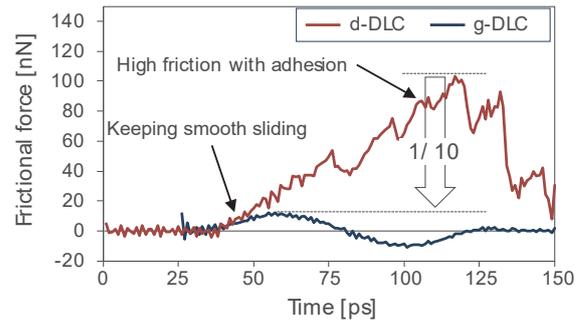


Fig. 5 Frictional Forces during the Friction Simulations of d-DLC Films and g-DLC Films

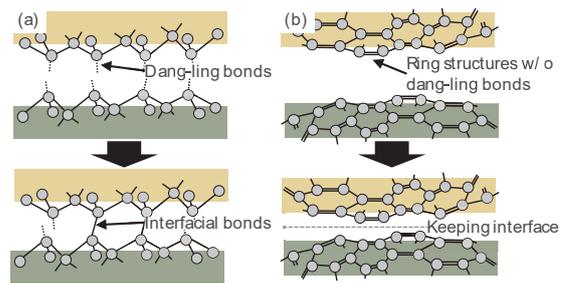


Fig. 6 Different Mechanisms during Friction of (a) d-DLC Films and (b) g-DLC Films

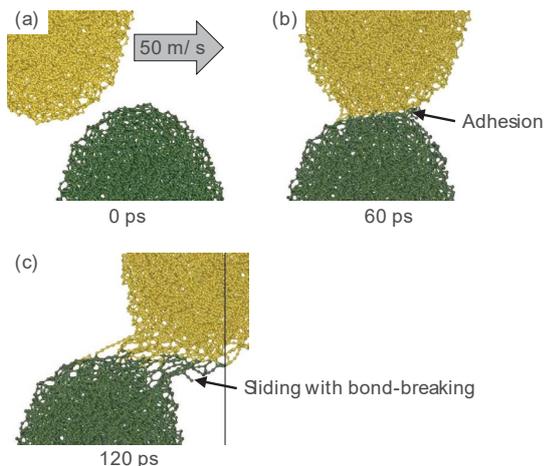


Fig. 3 Snapshots of Friction Simulation of d-DLC Films at (a) 0ps, (b) 60ps, and (c) 120ps

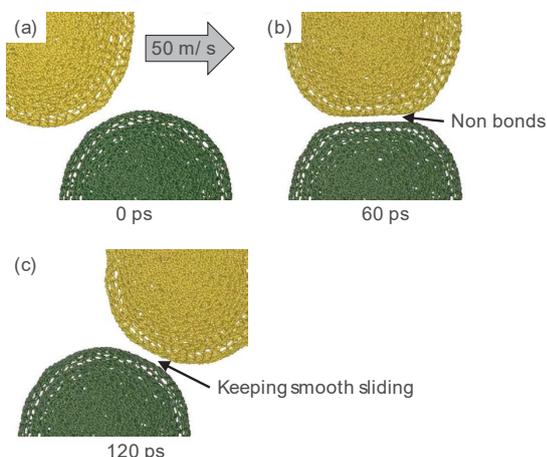


Fig. 4 Snapshots of Friction Simulation of g-DLC Films at (a) 0ps, (b) 60ps, and (c) 120ps

3.2 DLC膜中の水素が摩擦特性に及ぼす影響

膜中に水素を含むDLC (a-C:H) について、膜中の水素が摩擦特性に及ぼす影響を明らかにするために、20%程度の水素を含むDLC膜をモデル化し、3.1節に示すd-DLCとの摩擦プロセスの比較を行った。Fig. 7にa-C:Hの摩擦シミュレーションのスナップショットを示す。a-C:H同士が接近すると界面にC-C結合が形成され凝着が発生する様子が観察された (Fig. 7(b))。その後、界面のC-C結合を解離しながら摩擦が進行し、摺動後の表面にはグラファイトの環構造が表面に形成された (Fig. 7(d))。この環構造が摩擦特性に及ぼす影響を明らかにするために、a-C:H及びd-DLCを3サイクル繰り返し接触摩擦させる計算を実施した。Fig. 8に3サイクルの摩擦シミュレーションから得られる摩擦力の変化を示す。1サイクル目は、a-C:H、d-DLCともに凝着が発生し、C-C結合を解離しながらせん断するため摩擦力が増加する。a-C:Hはd-DLCに比べて低い摩擦力を示す。これは、a-C:H表面に存在する水素が表面の未結合手をキャップすることで、界面に形成されるC-C結合の数が減少することによるものと考えられる。2サイクル及び3サイクルの摩擦力について、d-DLCは60nN程度と高いが、a-C:Hは1サイクル目の摩擦力と比べて、摩擦力が大きく低減していることがわかる。この摩擦特性を明らかにするため、各DLC内の炭素原子について、未結合手をもつ炭素 (高摩擦に寄与)、グラファイト構造の炭素 (低摩擦に寄与)、ポリマー構造の炭素に分けて、摩擦界面からの深さ方向に対する割合分布を解析した。Fig. 9に各炭素の割合分布を示す。未結合手をもつ炭素原子に関して、

初期状態 (0cycle) では a-C:H の割合が d-DLC より小さいことがわかる。これは、a-C:H 表面の水素が炭素の未結合手をキャップするためと示唆される。a-C:H は 1cycle 後に未結合手が増加するものの、2cycle 後の未結合手の増加は抑制されていることがわかる。一方、d-DLC はサイクルに対して未結合手が増加する傾向を示した。低摩擦に寄与するグラファイト構造の炭素の割合について、初期状態 (0cycle) では割合が a-C:H の割合が d-DLC より大きいことがわかる。また、a-C:H はサイクル増加とともに摩擦面上部の領域でグラファイト構造が増加することがわかる。一方、d-DLC は 2cycle 後に大きくグラファイト構造が減少し、ポリマー構造の炭素は大きく増加する結果となった。以上の解析より考察される a-C:H と d-DLC の連続的な摺動に対するメカニズムを Fig. 10 に示す。a-C:H は初期状態で表面水素により未結合手が少ない状態である。繰り返し摩擦することで界面に低摩擦を示すグラファイト構造が形成されることで、摩擦抵抗が減少する。この過程が、原子レベルのなじみ過程に相当すると示唆される。一方、d-DLC は表面に未結合手が多く存在しており、摩擦界面で C-C 結合を形成後、せん断によって表面の破壊が起こる。繰り返し摩擦することで、界面ではポリマー上の炭素が形成され、表面の破壊により未結合手が繰り返し形成されることで高摩擦が維持されると考えられる。

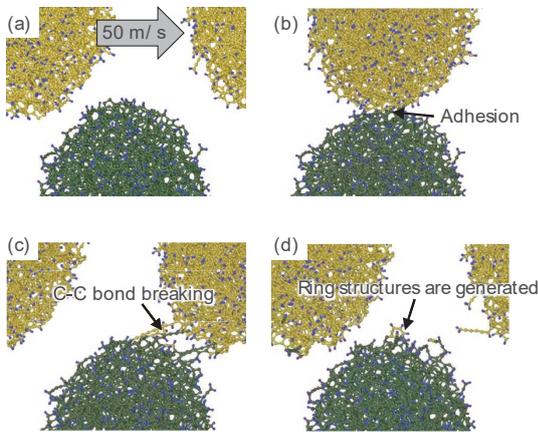


Fig. 7 Snapshots of Friction Simulation of a-C:H Films at (a) 0ps, (b) 10ps, (c) 75ps, and (d) 100ps

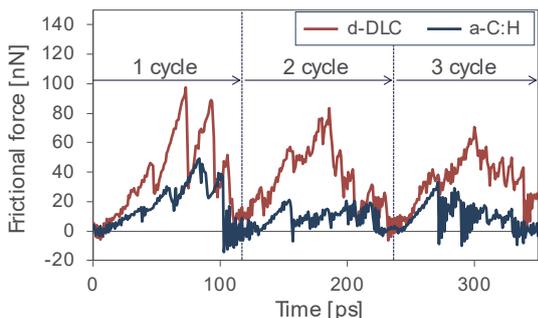


Fig. 8 Frictional Forces during the 3-cycle Friction Simulations of d-DLC Films and a-C:H Films

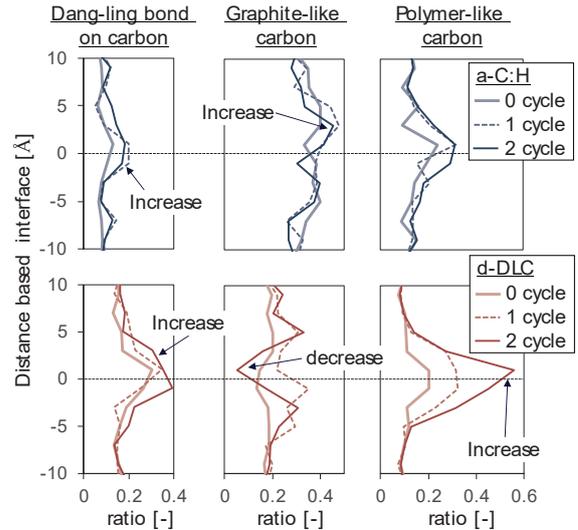


Fig. 9 Depth Profile of Ratios of Carbons in a-C:H and d-DLC Films, Which Are Classified about Carbon Having Dang-Ling Bond, Graphite-Like-Carbon, Polymer-Like-Carbon.

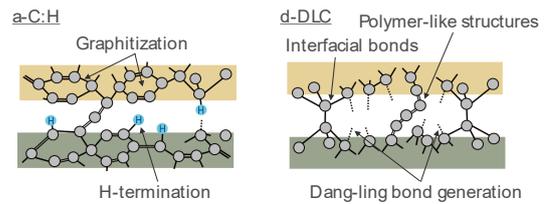


Fig. 10 Mechanisms of Continuous Friction Interface in a-C:H Films and d-DLC Films

3.3 a-C:H と d-DLC 膜の摩擦実験による摩擦特性の計測及び表面分析による原子構造変化の同定

3.2 節で明らかにした a-C:H と d-DLC の低摩擦メカニズムを検証するために、リングオンディスク試験方式による摩擦特性の計測を行った。Fig. 11 に各 DLC 膜の定常状態の摩擦係数の計測結果を示す。摺動速度を面圧で割った値を横軸、摩擦係数を縦軸とする。横軸の値が小さいほど固体接触の割合が多いシビアな摩擦状態となる。d-DLC はシビアな摩擦状態ほど摩擦係数が増加する結果となった。横軸 0.8m/s-MPa 以下は焼付きが発生し摩擦係数の計測ができない結果となった。一方、a-C:H はシビアな摩擦状態でも低摩擦を発現する結果となり、3.2 節で示した計算結果と定性的に一致するものである。

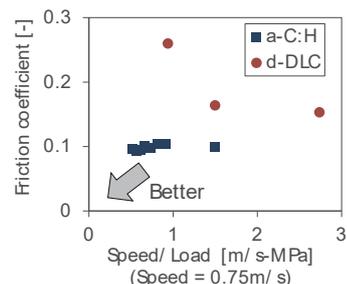


Fig. 11 Friction Coefficients of a-C:H and d-DLC Carried out from Ring-on-Disc Friction Test

耐焼付き特性について、計測した結果を Fig. 12 に示す。横軸に摺動速度、縦軸にテストピース温度が急激に上昇するときの荷重を示す。d-DLC は耐荷重が 0.5MPa 以下であるのに対して、a-C:H は低速域で 3MPa 程度の荷重に耐えることができると示された。

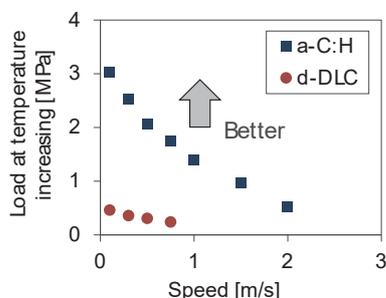


Fig. 12 Load Toughness Properties of a-C:H and d-DLC Films

3.2 節において、a-C:H 膜の繰り返し摩擦により表面が低摩擦なグラファイト構造へ変化することが示唆された。このような、摩擦による原子構造変化を同定するために、ラマン分光法を用いた表面分析の結果を Fig. 13 に示す。ディスク表面に形成される摺動痕 2 箇所と非摺動部 1 箇所について、ラマン分光分析を実施した。非摺動部 (a) と摺動部 (b) の点に関してはスペクトル形状に有意な差はないが、摺動部 (c) の点においては、 I_D/I_G 比の値が 0.5 から 0.9 へ大きくなり、グラファイト構造の形成が示唆される⁽⁹⁾。また、G ピーク位置が 1356cm^{-1} から 1393cm^{-1} へ高周波側にシフトする結果となった。崔らは G ピーク位置と G ピークの半値幅から DLC の分類を行っており、G ピークが高周波側にシフトするとグラファイト構造の特徴を示すとされる⁽³⁾。以上より、摺動部 (c) ではグラファイト構造の形成が示唆される。摺動部 (c) を更に拡大したラマン分光分析の結果を Fig. 14 に示す。摺動部 (c) の白色光像から明るい領域と暗い領域が縞状に存在する様子が確認された。そこで、四角で示す領域でマッピング分析したところ、赤と緑で示す領域で 2 つの特徴的なラマンスペクトルを得た。緑で示す領域は非摺動部 (a) と同様のラマンスペクトルを示すのに対して、赤で示す領域ではシャープな G ピークと D ピークが現れる結果となった。シャープなピークは結晶化した構造を示しており、高い I_D/I_G 比 (1.2) 及び G ピーク位置の高周波側へのシフト (1412cm^{-1}) から、赤で示す領域に結晶化したグラファイト構造が存在することが示唆される。以上より、a-C:H の摺動部の一部が摩擦によってグラファイト構造に変化することが実験的にも示され、シミュレーションから明らかにした a-C:H の低摩擦メカニズムの妥当性を示した。また、摺動部の一部のみがグラファイト構造をとっていることから、粗さ突起接触の真実接触部のみグラファイト化している可能性がある。接触部のみ低摩擦なグラファイト化すること

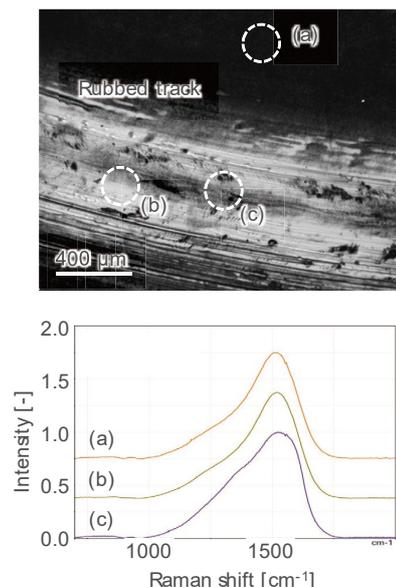


Fig. 13 Upper Image Shows Rubbed Track and Points of Raman Spectroscopy Analysis. Middle Figure Shows Raman Spectrums. Lower Table Shows Data of Spectrums

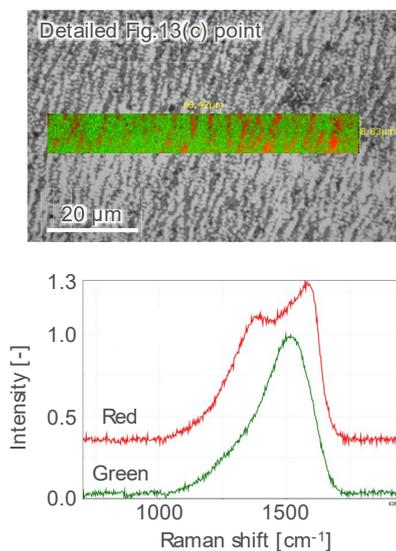


Fig. 14 Upper Image Shows Detailed (c) Point in Rubbed Track and Mapped Analysis Range Separating Green and Red Parts. Middle Figure Shows Raman Spectrums of Green and Red Regions. Lower Table Shows Data of Spectrums

で、膜全体の機械的強度は維持しながら低摩擦化が可能と考えられ、内部までグラファイト構造の膜 (g-DLC) より耐摩耗性を発現することが示唆される。以上より、内部に高強度なダイヤモンド構造を一部もち、摺動面にはグラファイト構造をもつ DLC が、内燃機関の摺動面の摩擦低減及び信頼性確保に有効な構造と考えられる。

4. おわりに

内燃機関の摺動面の摩擦低減及び信頼性確保に有効な DLC 構造について、原子レベルの摩擦解析と摩擦実験及びラマン分光分析の結果、以下の知見を得た。

(1) 水素非含有 DLC において、表面に未結合手が存在すると摩擦界面に C-C 結合が形成する凝着が起こる。この C-C 結合をせん断により解離しながら摩擦が進行すると高摩擦を示す。ダイヤモンド構造に近い d-DLC は高摩擦化の原因となる未結合手が表面に存在するのに対して、グラファイト構造に近い g-DLC は環構造により未結合手が最小化された表面構造をとる。その結果、g-DLC は低摩擦な特性を示す。

(2) 水素含有 DLC (a-C:H) において、水素原子は DLC 表面に存在する未結合手をキャップすることで、強い凝着を抑制する。また、a-C:H を繰り返し接触、摩擦することで a-C:H の表面構造がグラファイト構造へと変化する原子レベルのなじみが起こり低摩擦化する。グラファイト構造化は接触部の一部で起こるため、a-C:H の機械的強度を維持しながら最表面のみ低摩擦構造をとる。

参考文献

- (1) K. Holmberg et al.: Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions, *Friction*, 5, pp.263-284 (2017)
- (2) T. Muguruma et al.: Effects of sp²/sp³ Ratio and Hydrogen Content on In Vitro Bending and Frictional Performance of DLC-Coated Orthodontic Stainless Steels, *Coatings*, 8, pp.199-210 (2018)
- (3) 崔ほか：ラマン分光法による DLC 膜の機械特性評価および予測 (第 2 報) — 種々の原料ガスを用いてバイポーラ PBII&D 法により作成した DLC 膜 —, *トライボロジスト*, 62 巻 3 号, pp.228-235 (2017)
- (4) 鈴木ほか：原料の異なる DLC 膜のトライボロジー特性, *表面科学*, 25, pp.232-237 (2004)
- (5) J. Jiang et al.: The effect of relative humidity on wear of a diamond-like carbon coating, *Surface and Coatings Technology*, 167, pp.221-225 (2003)
- (6) S. Plimpton: Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics, *Journal of Computational Physics*, Vol.117, pp.1-19 (1995)
- (7) H. M. Aktulga et al.: Parallel reactive molecular dynamics: Numerical methods and algorithmic

techniques, *Parallel Computing*, Vol.38, pp.245-259 (2012)

- (8) L. Pastewka et al.: Anisotropic mechanical amorphization drives wear in diamond, *Nature Materials*, 10, pp.34-38 (2011)
- (9) H. Okubo et al.: In Situ Raman Observation of the Graphitization Process of Tetrahedral Amorphous Carbon Diamond-Like Carbon under Boundary Lubrication in Poly-Alpha-Olefin with an Organic Friction Modifier, *Tribology Online*, Vol.12 pp.229-237 (2017)

■ 著者 ■



河口 健太郎



宮内 勇馬