

卒業論文

分子動力学法を用いた自動車エンジンの境界 潤滑に対する表面粗さの影響評価

2019年2月1日提出

指導教員 泉 聡志 教授

03-170204 小林 森

目次

1	序論	9
1.1	研究の背景	10
1.2	従来の研究	11
1.3	研究の目的および手法	12
1.4	本論文の構成	12
2	摩擦と潤滑	13
2.1	潤滑について	14
2.1.1	Stribeck曲線	14
2.1.2	ミクロスケールにおける境界潤滑	14
2.1.3	自動車エンジン内の摺動部について[9]	15
2.2	潤滑油添加剤について[10][11][12]	17
2.2.1	概要	17
2.2.2	基油	17
2.2.3	添加剤	18
2.3	摩擦現象解明のための数値解析手法	19
2.3.1	FEM-MD連成解析を用いた固体間摩擦解析について[13]	19
2.3.2	電荷移動型分子動力学ポテンシャルについて[14]	20
2.3.3	DLC-SiC間摩擦解析について[7]	21
2.4	PAOおよびOFMについて	22
3	潤滑条件下の摩擦解析	23
3.1	解析モデル	24
3.1.1	ポテンシャルの選定と作成	24
3.1.2	潤滑油モデルの作成	24
3.1.3	摩擦面モデルの作成	26
3.2	計算方法	28
3.2.1	MD計算条件	28
3.2.2	摩擦係数の算出	29
3.3	結果	30
3.4	考察	35
3.4.1	有効膜厚	35
3.4.2	凝着数	36
3.4.3	固体間摩擦との比較	38
3.4.4	Smoothモデルにおける凝着と摩擦係数について	38
3.4.5	1-Hexene及び1-Deceneの比較	40
3.4.6	Rough-Smoothモデルにおける潤滑状態の変化について	40
4	結論と今後の課題	41
4.1	結論	42
4.2	今後の課題	42
4.2.1	有機分子-金属間ポテンシャル開発	42
4.2.2	表面粗さの制御	42
4.2.3	系のサイズ	43
4.2.4	潤滑油モデルの導入量及び多様化	43
	付録A FEM-MD連成手法を用いた固体間摩擦解析	44
	謝辞	54
	参考文献	55

図目次

図目次

Fig. 1-1 : Stribeck curve.	10
Fig. 2-1 : Concepts of boundary lubrication.	15
Fig. 3-1:Model of 1-Decene.	25
Fig. 3-2:Model of 1-Hexene.	25
Fig. 3-3 : Perspective view of rough model.	26
Fig. 3-4 : Perspective view of smooth model.	27
Fig. 3-5 : 1-Decene Rough-Smooth 30 molecular model after 250 ps sliding.	30
Fig. 3-6 : 1-Decene Rough-Smooth 30 molecular model after 312.5 ps sliding.	30
Fig. 3-7 : 1-Decene Rough-Smooth 30 molecular model after 375 ps sliding.	30
Fig. 3-8 : 1-Decene Rough-Smooth 30 molecular model after 437.5 ps sliding.	30
Fig. 3-9 : 1-Decene Rough-Smooth 30 molecular model after 500 ps sliding.	30
Fig. 3-10 : 1-Hexene Rough 24 molecular model after 250 ps sliding.	31
Fig. 3-11 : 1-Hexene Rough 24 molecular model after 312.5 ps sliding.	31
Fig. 3-12 : 1-Hexene Rough 24 molecular model after 375 ps sliding.	31
Fig. 3-13 : 1-Hexene Rough 24 molecular model after 437.5 ps sliding.	31
Fig. 3-14 : 1-Hexene Rough 24 molecular model after 500 ps sliding.	31
Fig. 3-15 : 1-Hexene Smooth 12 molecular model after 250 ps sliding.	32
Fig. 3-16 : 1-Hexene Smooth 12 molecular model after 312.5 ps sliding.	32
Fig. 3-17 : 1-Hexene Smooth 12 molecular model after 375 ps sliding.	32
Fig. 3-18 : 1-Hexene Smooth 12 molecular model after 437.5 ps sliding.	32
Fig. 3-19 : 1-Hexene Smooth 12 molecular model after 500 ps sliding.	32
Fig. 3-20 : Friction coefficient of 1-Decene model.	33
Fig. 3-21 : Friction coefficient of 1-Hexene model.	33
Fig. 3-22 : Correlation of friction coefficient with adhesion number.	37
Fig. 4-1 : Rough surface.	45
Fig. 4-2 : Smooth surface.	45
Fig. 4-3 : 300 K Rough thinMD model after 250 ps sliding.	46
Fig. 4-4 : Calculated friction coefficient of Rough model.	47
Fig. 4-5 : Calculated friction coefficient of Rough-Smooth model.	47
Fig. 4-6 : Calculated friction coefficient of Smooth model.	48
Fig. 4-7 : 300 K Rough-Smooth model FEM-MD after 125 ps sliding.	49
Fig. 4-8 : 300K Rough-Smooth model FEM-MD after 150 ps sliding.	49
Fig. 4-9 : 300 K Rough-Smooth model FEM-MD after 175 ps sliding.	50
Fig. 4-10 : 300K Rough-Smooth model FEM-MD after 200 ps sliding.	50
Fig. 4-11 : Above view of 300K Rough-Smooth FEM-MD model after 125 ps sliding.	51
Fig. 4-12 : Above view of 300K Rough-Smooth FEM-MD model after 150 ps sliding.	52
Fig. 4-13 : Above view of 300K Rough-Smooth FEM-MD model after 175 ps sliding.	52
Fig. 4-14 : Above view of 300K Rough-Smooth FEM-MD model after 200 ps sliding.	53

表目次

目次

Table 3-1 : Experimental data of 1-Decene and 1-Hexene at 1 atm, 300 K[19][20].	25
Table 3-2 : Calculated data of 1-Decene and 1-Hexene at 700 MPa, 300 K.	26
Table 3-3 : Calculated condition of surface roughness of SiO ₂ .	28
Table 3-4 : Calculational condition of MD.	29
Table 3-5 : Friction coefficient of 1-Decene model.	34
Table 3-6 : Friction coefficient of 1-Hexene model.	34
Table 3-7 : Friction coefficient of no lubricant model.	34
Table 3-8 : Film Thickness of 1-Decene model.	35
Table 3-9 : Film Thickness of 1-Hexene model.	36
Table 3-10 : Adhesion number of 1-Decene model.	36
Table 3-11 : Adhesion number of 1-Hexene model.	37
Table 3-12 : Adhesion number of no lubricant model.	37
Table 3-13 : Calculated Friction coefficient.	39
Table 4-1 : Calculational condition of MD.	46
Table 4-2 : Calculated friction coefficient.	47

1 序論

1.1 研究の背景

自動車に用いられるガソリンエンジンやディーゼルエンジンは、気筒内で燃料を燃焼させた熱エネルギーを機械エネルギーに変換する熱機関である。一般に小型高出力であることから自動車の動力源として用いられる。しかし、その熱効率は38%程度で、近年の省エネルギー推進の一環として改善が図られている。中でも摩擦損失は大きな割合を占めており、改善のために摩擦係数の低減が求められている[1]。

摩擦の発生する摺動部においては一般に潤滑油が用いられ、摩擦係数が非常に低く抑えられている。潤滑油や摺動の条件と摩擦係数の関係はStribeck線図として知られている[2](Fig. 1-1)。一般に潤滑油の用いられた摩擦面においては流体潤滑(3)が成立する。流体潤滑条件下では、摩擦係数は潤滑油の粘度に左右され、摩擦係数の低減のためには潤滑油の粘度を低下させる必要がある。一方、潤滑油の粘度を低下させると流体潤滑の成立する条件が右にシフトする。このため、過度に粘度を低下させると固体間摩擦を含む潤滑条件(1)(2)となり、かえって摩擦係数が増加してしまう。そのため、潤滑油の粘度低下による摩擦低減には限界がある。固体間摩擦を含む潤滑条件下で摩擦係数は潤滑油に添加される添加剤の性質によって大きく左右される。

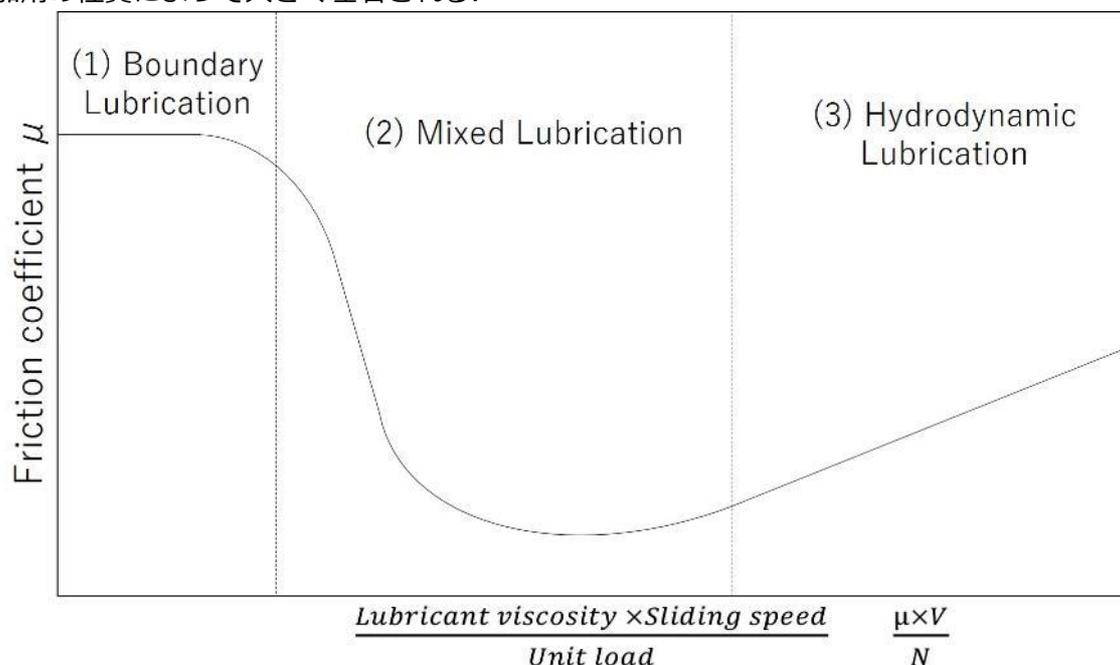


Fig. 1-1 : Stribeck curve.

摩擦係数のさらなる低減を実現するためには、適切な添加剤の選定、および添加量の調整が必要であり、固体間摩擦を含む潤滑条件下での摩擦係数を予測する技術が求められている。また、現象の根底を理解するために、潤滑条件下での摺動によって発生する現象の観察とそのメカニズムの解明が求められている。

1.2 従来の研究

これまで、摩擦についての研究にはたびたび古典分子動力学(Classical Molecular Dynamics : MD)シミュレーションを用いた解析が用いられてきた。これは、MDシミュレーションが凝着や掘り起こし、潤滑油の摩擦面との相互作用や原子レベルの表面粗さなど、摩擦の原理解明に関連すると思われる様々な要素をモデリング可能なことによる。また、摺動中の摩擦面を直接観察することが非常に困難であることにもよる。

Shen[3]は銅とダイヤモンド平面の固体間接触及び摺動解析を行った。結果として、水素終端されたダイヤモンドの場合摩擦力の摺動方向依存性が非常に小さくなること、水素終端の有無により摩擦の発生しない限界圧力が変化することを示した。また、摺動速度を変

化させた解析により、摺動速度と摩擦が無関係であるのは摩耗の発生しない条件下に限定されることを示した。

Sha[4]は半球状のDLCと平面状のDLCの間で摺動解析を行い、アモントンの法則が成立すること、摩擦力と凝着の間には関連性があるものの、摩耗は異なることを示した。このことから、摩耗と摩擦は異なるメカニズムによって発生することが示唆された。また、摺動中の摩耗粉の形成過程についても明らかにした。

また、潤滑条件下の摩擦についてもMDを用いた研究が行われている。

Zheng[5]は、潤滑剤としてアルカンと、摩擦面として上下面にそれぞれ1つの突起を持つ平面状のbcc鉄を用いて、アルカンの分子鎖長と固体間接触を妨げられる荷重について解析を行った。その結果長い炭素鎖を持つアルカンのほうがより高い荷重まで固体間接触を防ぎ、また、固体間接触が発生した際にも摩擦力を低減することを示した。

また、潤滑剤に含まれる添加剤の、摩擦面への吸着プロセスについてもMDを用いた研究が行われている。

Doig[6]は、ドデカンやヘキサデカンと酸化鉄との界面において酸化鉄表面へ吸着したヘキサデシルアミンによる分子膜の構造について解析を行った。その結果、アミノ基が酸化鉄表面へ吸着し、酸化鉄の結晶構造により整列しているのに対し、炭素鎖が酸化鉄表面から遠ざかるにつれその規則性が崩れていくことが示された。また、ドデカンやヘキサデカンを潤滑剤とした、分子膜を持つ酸化鉄表面同士の摺動速度の大きい条件での摺動解析も行われた。その結果、摩擦係数が実際の類似する環境における値と同程度であることが示された。

以上のように、これまで潤滑条件下の摩擦解析が多数行われてきた。しかし、潤滑油と固体を一体的に取り扱う摩擦解析は例が少ない。これは、有機分子と固体を同時に扱うことができ、両方をよく再現するポテンシャルがないためだと考えられる。

ここで、近年神田[7]がDLC-SiC間における固体間摩擦の解析モデルを構築しており、この研究により電荷移動型ポテンシャルが開発されている。このポテンシャルは、有機分子と固体を扱え、再現性の高いポテンシャルとなっている。また、表面粗さを持った固体面と潤滑油を用いた大規模な摺動解析の例は少なく、表面粗さや潤滑条件の変化が摩擦力に与える影響について未だ不明な点が多い。

1.3 研究の目的および手法

従来の研究においては、潤滑油の摺動時の挙動について、表面粗さによる影響が十分に考慮されていない。具体的には、数分子程度の薄膜となった潤滑油が固体間摩擦を含む潤滑条件下で摩擦面の表面粗さによってどのような挙動を示すのか、解明されていない。

よって本研究では、表面粗さ及び潤滑状態の違いが摩擦現象を変化させるメカニズムを再現することを目的とする。

このため本研究では、近年開発された電荷移動型ポテンシャルを用いて、表面粗さを持った摩擦面と基油による固体間接触を考慮した大規模な潤滑モデルを構築し、潤滑状態の遷移およびそれに伴う現象変化を原子論的に再現する。

1.4 本論文の構成

本論文の構成を以下に示す。

第1章では、本研究の背景、従来の研究、および研究の目的を述べた。

第2章では、摩擦現象及び潤滑油について、概要を述べる。

第3章では、実施した潤滑条件下におけるSiO₂摺動解析の概要と結果を述べ、考察を付す。

第4章では、本研究の結論と今後の課題について述べる。

付録AではFEM-MD連成手法を用いた固体間摩擦解析の必要性と有限温度への適用について述べる。

2 摩擦と潤滑

2.1 潤滑について

2.1.1 Stribeck曲線

Stribeck曲線はドイツの科学者Stribeckが示した摩擦係数と潤滑条件の関係を定性的に示すグラフである(Fig. 1-1参照).

Stribeck曲線では潤滑条件をHersey numberで表現する. Hersey number H は潤滑油の粘度を μ , 滑り速度を V , 荷重を N として $H = \mu \times V / N$ で表され, 摩擦面の固体間接触がどの程度発生するかを示すとされる. また, 同様に摩擦面の固体間接触の発生頻度を示すパラメータとして膜厚比 Λ が挙げられる. 膜厚比 Λ は相対する面の二乗平均平方根粗さをそれぞれ Rq_1, Rq_2 , 間の潤滑油が形成する油膜の最小膜厚を h_{min} として以下の式で表される.

$$\Lambda = \frac{h_{min}}{\sqrt{Rq_1^2 + Rq_2^2}} \quad (2-1)$$

Stribeck曲線において, 上に上げたパラメータによってマクロスケールにおける潤滑条件を3つの状態に分けることができる.

H が十分に大きい状態($\Lambda > 3$ とされる)では, 潤滑油膜は十分な厚さを持っており, 摩擦面同士が直接接触することはない. この状態を流体潤滑という. 流体潤滑条件下では, すべての荷重を潤滑油膜が負担する. また, 流体潤滑における摩擦力は流体の粘性抵抗によってのみ発生するため, 潤滑油の粘度を下げることで摩擦を低減できる. 一般に摩擦係数は $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 程度とされる.

H が十分に小さい状態($\Lambda < 1$)では, 潤滑油膜は非常に薄く表面粗さよりも大幅に薄いため, 摩擦面の凸部同士が接触, 摩擦する. この状態を境界潤滑という. 境界潤滑条件下では, 接触している凸部が荷重の大半を負担する. このため, 摩擦面に保護膜を形成することで摩擦を低減することが可能である. 一般に摩擦係数は 10^{-1} 程度とされる.

上記2つの潤滑条件の間として, 混合潤滑がある. この状態では, 潤滑油膜が薄く摩擦面の凸部同士が接触していて, 荷重が摩擦面凸部及び潤滑油膜それぞれによって負担されている. しかし一方で, 流体潤滑のような厳密な法則が当てはまらないという特性を持つ. 一般に摩擦係数は境界潤滑と流体潤滑の間, $10^{-1} \sim 10^{-2}$ 程度とされる.

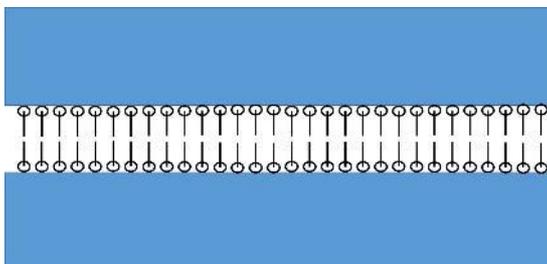
2.1.2 ミクロスケールにおける境界潤滑

この節では, 境界潤滑の摩擦面凸部接触によって発生する, 摩擦面同士が極めて接近した状態での摺動についてより詳しく見ていく.

境界潤滑についてはHardyによって提唱されたモデルとBowdenによって提唱されたモデルが存在する.

Hardyのモデルにおいては摩擦面に形成された単分子膜同士が接触しており, この単分子膜が荷重を負担しているとされる.

一方でBowdenのモデルにおいては, 表面粗さによって摩擦面凸部が直接接触しており, また, 周辺の摩擦面に形成された単分子膜の接触部と合わせて荷重を負担しているとされる.



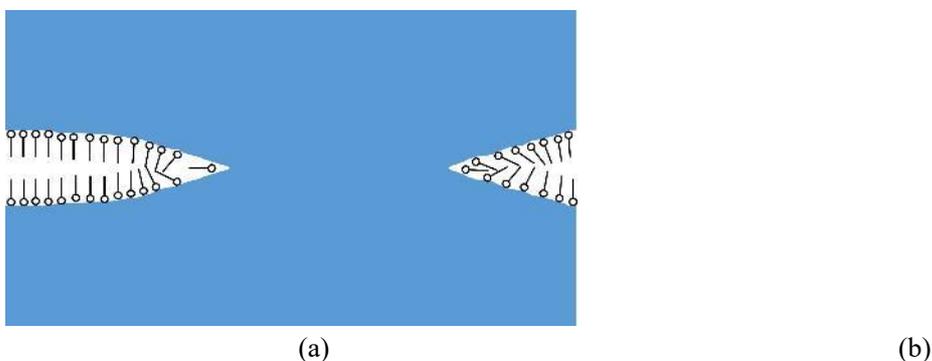


Fig. 2-1 : Concepts of boundary lubrication.

(a) : Hardy's concept of boundary lubrication.

(b) : Bowden's concept of boundary lubrication in which intimate contact of solid surfaces occurs.

現在では、表面粗さを考慮したBowdenのモデルの方がミクロスケールの境界潤滑をよく再現しているとされる。また、単分子膜ではなく多分子膜によって荷重が支えられているとするモデルも存在する[8]。これは実験によって単分子膜によって説明できない現象が確認されたことによるもので、単分子膜と多分子膜、どちらが正しいのか、現在でも議論されている。

2.1.3 自動車エンジン内の摺動部について[9]

自動車エンジンにおいては、各摺動部が信頼性や性能の面で重要である。また、摺動面には表面処理技術によりコーティングが施されている場合が多い。

まず、シリンダー-ピストン系の摺動は、主にシリンダーとピストン及びピストンリングの間で発生する。条件としては、滑り速度が20 m/s程度と非常に速く、一方で面圧は5 MPa程度と大きくない。表面にはNiやCr, Snによるめっきが行われている。

次に、クランク系の摺動はクランクシャフトの上下端に存在するすべり軸受において発生する。条件としては滑り速度が20 m/s程度と非常に速いが、面圧が60 MPa程度と、潤滑条件としてはシリンダー-ピストン系における摺動よりも厳しい。表面にはSnやPbによるめっきが行われている。

最後に、動弁系における摺動は主にカムシャフトやバルブ周りで発生する。摺動条件としては毎秒数メートル程度と滑り速度が比較的遅い。面圧は場所によるが、カムシャフトとタペットシム、ロッカーアームの間で700 MPaに到達することもあり、非常に大きい。表面にはリン酸マンガン処理が施されている。

以上に示したように、カムシャフトとタペットシム、ロッカーアームの間の摩擦が一番厳しい潤滑条件に置かれている。本研究においては、境界潤滑の発生しうる動弁系の摺動について検討するため、動弁系の摺動条件を想定して議論を行う。

2.2 潤滑油添加剤について[10][11][12]

2.2.1 概要

潤滑油の主目的は摩擦及び摩耗の低減，そして摩擦面の冷却および洗浄である。潤滑油は，基油と添加剤によって構成される。添加剤はそれぞれ潤滑油に求められる性能を達成するような物質で構成されている。添加剤は全体の1~30%程度で，粘性を調整するためのポリマーを含んでいる。

2.2.2 基油

基油は，潤滑油のベースとなる油のことを指し，潤滑油にとって基本的な性能を満たすことが求められる。まず，潤滑油膜が途切れないようにするため粘性が必要であるが，これは流体潤滑における摩擦係数の低減と相反する要求であるため，適切な粘性を持つことが求められる。次に，摩擦熱が発生する摩擦面を冷却するため，十分な熱容量が求められる。また，発生した摩擦熱を摩擦面から除去するための高温条件下においても，分解，酸化しないような熱的安定性，耐酸化性が求められる。そして，添加剤を摩擦面全体に行き渡らせるために，添加剤に対する良好な溶解性が求められる。

これらを満たす基油の種類として，大きく分けて2種類，鉱物油と合成油が挙げられる。

まず，鉱物油について，鉱物油は直鎖，分岐鎖，芳香族，脂環式化合物などからなる。主に，パラフィンやナフテン，芳香族などの炭化水素の混合物である。また，原油由来の硫黄を含み，その量は産出する油田による。微量であればこの硫黄が基油の性質を改善する。基油の粘性は精製過程に依存する。

次に，合成油について，合成油は主に構造の簡単な単量体を基にして化学合成によって得られる。合成油は鉱物油と比べて基油に求められる性質に特化した油が用いられる。合成油は主にPoly- α -Olefins(PAO)，エステル，ポリグリコールの3つに分けられる。

以上の油の中から，基油として最も用いられているのはPAOである。PAOは単量体のオレフィンから合成される。オレフィンとは末端に2重結合を持つ直鎖の炭化水素であり，この2重結合により重合が可能となる。PAOの重要な特徴として，高粘度，不揮発性，耐酸化性の高さが挙げられる。一方で，添加剤に対する溶解性に難があるため，他の合成油と混合される場合が多い。

近年，摺動部における摩擦制御の必要性が向上し，潤滑油に求められる性能が上がるにつれ，鉱物油から合成油への移行が進んでいる。一方，原価の安い鉱物油の性能向上のため，合成油を混ぜた混合油も用いられるようになっており，鉱物油と合成油の境界は次第に曖昧になりつつある。

2.2.3 添加剤

添加剤は様々な種類があり，異なる潤滑の要件に適合するよう潤滑油に配合される。

添加剤の中で，摩擦に関係するものとして，油性剤，耐摩耗剤，極圧剤の3種類が挙げられる。

摩擦に関係するこれら3種類の添加剤として有効な化合物のうち，有機化合物からなる添加剤のことをOrganic Friction Modifier (OFM)と呼ぶ。

境界潤滑においては，潤滑油膜は十分な厚さを持っておらず，表面の凸部では固体間摩擦が発生している。この境界潤滑条件下で摩擦を低減するためには，摩擦面にトライボフィルムと呼ばれる保護膜を形成することが必要である。現在では保護膜を形成し摩擦および摩耗低減を実現する添加剤として，主にジアルキルジチオカルバミン酸モリブデンやジアルキルジチオリン酸亜鉛などが用いられている。特に後者は極圧剤や抗酸化剤としても機能する。しかし，これらの分子は硫黄やリンを含んでおり，近年環境保護の観点からより環境に優しく同等の機能を有する添加剤に置き換える必要があるとされている。

まず，油性剤は境界潤滑条件下における摩擦特性を改良する添加剤である。末端に極性基を持ち，nmオーダーの長さを持つ分子が用いられる。末端の極性基により摩擦面に吸着し，吸着膜を形成する。この吸着膜が金属表面の表面エネルギーを低減させる。また，吸着膜の剪断強度が小さいことで固体間摩擦の摩擦係数が低下する。しかし，吸着によって形成された膜であることから，摩擦面の温度が上昇すると脱着してしまい，機能しなくな

る。油性剤としては主に脂肪酸，アルコール，エステル，油脂などが用いられる。

次に，耐摩耗剤は摩擦面との反応により2次的化合物からなる保護膜を形成し，摩擦面における摩耗を減少させる添加剤である。具体的には，リン酸エステルのようなリン系化合物，ジアルキルジチオリン酸塩のような有機金属化合物などが用いられる。

最後に，極圧剤は荷重の非常に大きい過酷な境界潤滑条件下において摩擦を低減する添加剤である。境界潤滑では摩擦面の凸部が固体間で摩擦しているが，荷重が大きいと摩擦摩耗が増大する。この摩擦摩耗がかじりや焼付きといった現象につながり，最終的に潤滑不能となる。

このような潤滑条件下では，固体間摩擦の発生している凸部が高温高压となる。極圧剤はこの高温高压により摩擦面と化学反応を起こし，局地的に分子膜を形成する。また，極圧剤は高荷重のみならず衝撃荷重に対しても有効である。

具体的には，硫黄化合物，ハロゲン系化合物，リン系化合物，有機金属化合物，層状格子構造化合物などが用いられる。

2.3 摩擦現象解明のための数値解析手法

2.3.1 FEM-MD連成解析を用いた固体間摩擦解析について[13]

松下の研究によって、摺動解析を行うためのFEM-MD連成手法が提案されている。

既存手法においてはFEM-MD連成領域として2つの領域が設けられており、この領域の変位を交互にMDとFEMで受け渡しあうことで解析を行う。しかし、この手法では大規模な並進運動などを取り扱うことができず、摺動解析に適用することはできない。

松下はこの2つの領域の間にもう一つ遷移領域を加え、その領域においてFEMからMDへの一方向的な変位制御を加えることで並進運動を扱えるようにした。この手法により、大規模な固体間摩擦解析を行うことが可能となった。

また、松下の研究においては空間スケールが固体間摩擦に与える影響についても評価されている。

周期境界条件下において、系のサイズが小さいほど真実接触面積比率が大きくなることが示唆されている。これはサイズの小さい系では高周波の波しか再現できず、スケールを小さくするにつれ表面粗さがflatな形状となっていくことが原因とされている。一方で、系のサイズが大きいくほど摩擦係数が大きくなっていくことも判明している。これは真実接触面積が大きいくほど凝着摩擦が大きくなるからであるとされている。

また、周期境界条件に由来する問題として、一定の摺動距離ごとに同じ表面粗さの組み合わせについて摺動を行うことになってしまい、摩擦面のなじみが発生することが指摘されている。摩擦面なじみによる摩擦係数の低下幅について、周期境界1周期分の摺動ごとに表面粗さ形状を変更するモデルを用いた比較解析により明らかにした。この問題に対する対策として、1周期分の摺動で平衡状態に達するように十分大きな系を用いる必要がある。

その他にも松下が摺動解析のために提案した手法として、langevin熱浴の計算において、以下の式のように速度比例力の項の計算時に並進移動による速度を差し引いている。

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = F - m\gamma \left(\frac{dx}{dt} - v_{move} \right) + F_{random}(\gamma, T_0) \quad (2-2)$$

ここで、FはMD計算により求められた原子に働く力、 γ は抵抗係数、 F_{random} はランダム力である。

しかし、松下の研究においては、すべての解析が10 Kという極低温で実施されており、温度の取扱いに課題が残る。潤滑条件下の摩擦現象においては、有機分子の挙動を再現する必要があるため、300 K程度の常温、あるいはエンジン内摺動部では400 K程度までの温度を考慮する必要がある。また、固体間摩擦の場合と同様の表面粗さを再現する必要があるため、同様の系のサイズが必要となる。よって、有限温度かつ十分な系のサイズを持った潤滑条件下の摩擦解析が求められている。

2.3.2 電荷移動型分子動力学ポテンシャルについて[14]

高本らの研究によって、電荷移動型分子動力学ポテンシャルが開発されており、このポテンシャルによって界面における結合の組み換えが再現可能であることが示されている。

高本の研究においては、このポテンシャルを用いて、Siの酸化シミュレーションやSiCの熱脱離によるグラフェン成長シミュレーションが行われている。

このポテンシャルの具体的な関数形について、以下に示す。

$$E_{tot} = \sum_i U_i^{Self}(q_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} V_{ij}(r_{ij}, q_i, q_j),$$

$$U_i^{Self} = \chi q_i + \frac{1}{2} \left\{ J - 2 \frac{\text{erfc}(R_c \alpha)}{2R_c} - \frac{1}{2(r_{ij}^3 + \gamma^{-3})^{\frac{1}{3}}} + \frac{1}{2R_c} - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \right\} q_i^2, \quad (2-3)$$

$$V_{ij}(r_{ij}, q_i, q_j) = U_{ij}^{Ion}(r_{ij}, q_i, q_j) + U_{ij}^{Rep}(R_{ij}) + U_{ij}^{Cov}(r_{ij}, q_i),$$

$$U_{ij}^{Ion}(r_{ij}, q_i, q_j) = \frac{eq_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{1}{(r_{ij}^3 + \gamma)^{\frac{1}{3}}} - \frac{1}{r_{ij}} + \frac{erfc(r_{ij}\alpha)}{r_{ij}} + Cr_{ij} + D \right\} (r_{ij} < R_c),$$

$$U_{ij}^{Rep}(r_{ij}) = f_c(r_{ij}) \sum_m^3 A_m \exp \exp(\lambda_{A_m} r_{ij}),$$

$$U_{ij}^{Cov}(r_{ij}, q_i) = -f_c(r_{ij}) f_q(q_i) b'_{ij} \sum_m^3 B_m \exp \exp(\lambda_{B_m} r_{ij}),$$

ここで、 U^{self} の式における ϵ は電気素量、 U^{ion} の式における ϵ は真空の誘電率である。また、 $\chi, J, R_c, \gamma, \alpha, A_m, \lambda_{A_m}, B_m, \lambda_{B_m}$ はポテンシャルパラメータである。

カットオフ関数 f_c 、電荷による共有結合を弱める関数 f_q は以下のように表される。

$$f_c(r_{ij}) = \frac{\exp\{-B_c(R_{c2} - r_{ij})^{-1}\}}{\exp\{-B_c(R_{c2})^{-1}\}} (r_{ij} < R_{c2}),$$

$$f_q(q_i) = \frac{N(q_i)(N^0 - N(q_i))}{N(0)(N^0 - N(0))}, \quad (2-4)$$

$$N(q_i) = N^{Neutral} - q_i,$$

ここで、 $B_c, R_{c2}, N^{Neutral}, N^0$ はポテンシャルパラメータである。

なお、 $R_{c2} + B_c$ がカットオフ距離、 $R_{c2} - B_c$ の位置でカットオフ関数の値が0.9となるよう R_{c2}, B_c を設定した。

ボンドオーダー b'_{ij} は以下のように表される。

$$b_{ij} = G \left((g_1 + \zeta_{1,ij}^{n_1})^{-p} + (g_2 + \zeta_{2,ij}^{n_2})^{-p} \right)^{-1/2\sigma p}, \quad (2-5)$$

$$\zeta_{x,ij} = \sum_{k \neq i,j} f_c(r_{ik}) \left\{ c + d(h - \cos \cos \theta_{ijk})^2 \right\} \exp \left[p \left\{ (r_{ij} - R_{ij}^e) - (r_{ik} - R_{ik}^e) \right\}^q \right]$$

なお, θ はj-i-kの原子がなす角であり, $g_1, g_2, n_1, n_2, \sigma, p, n, c, d, h, p, q, R^e$ はポテンシャルパラメータである。なお, 本研究では $q=1$ とした。Gは b_{ij} の最大値を1とするような定数である。電荷 q_i は各ステップでエネルギーを最小化するように求められる。

また, 高本の研究においては, パラメータフィッティングの手法として, 大規模な教師データによる機械学習的な手法が用いられている。フィッティングのプロセスとしては, MDによるスナップショットの作成, 第一原理計算による教師データの作成, パラメータフィッティングの3段階を繰り返す形になる。この手法により, 物理的には不安定だがポテンシャルの再現性の問題によって安定してしまうような構造が排除され, 幅広い位相空間の探索を行うことができると考えられている。

2.3.3 DLC-SiC間摩擦解析について[7]

神田の研究では, DLC-SiC間における低摩擦について解析による再現が行われた。結果として, DLCの水素含有により, 凝着時のエネルギー利得が減少したこと, DLC-SiC間の結合数が減少したこと, SiC表面原子の平均二乗変位が減少したことなどが報告されている。

また, 神田の研究においてSiOCH系TersoffポテンシャルのC-H系, C-H-O系, Si-C-H系のパラメータフィッティングが行われている。

2.4 PAOおよびOFMについて

この節ではPAO(Poly Alpha Olefin)およびOFM(Organic Friction Modifier)について詳説する。

PAOは前述の通り合成油であり、高性能な潤滑油の基油として様々な場所で利用されている。OFMは現在一般的に使用されているジアルキルジチオカルバミン酸モリブデンやジアルキルジチオリン酸亜鉛に代わる環境負荷の小さい潤滑油添加剤として期待されている。

これらの潤滑油を構成する分子について、近年盛んに研究が行われている。その一部を以下に示す。

Loehle[15][16]は炭素数18の脂肪酸、つまりステアリン酸やオレイン酸、リノレン酸について、酸化鉄表面に対する吸着の過程や摺動中の挙動を実験及びシミュレーションを用いて明らかにした。この研究においては第一原理計算と分子動力学法を連成したシミュレーション手法が用いられている。また、シミュレーションを補完するため、偏光変調高感度反射法を用いた分子膜の観測や摺動解析が行われた。

Ewen[17]はステアリン酸について、ナノスケールの表面粗さを持つ鉄表面に吸着した状態での摺動解析を行い、面圧やステアリン酸の吸着密度、そして表面粗さの摩擦係数に対する影響について調査した。結果、表面粗さが大きくなっても分子膜は十分に固体間接触を妨げることが可能であり、ナノスケールの比較的滑らかな表面粗さにおいては、分子膜による摩擦低減効果は失われないことを確認した。

Kioupis[18]はPAOについて、重合の際に発生する構造異性体ごとに粘度数(Viscosity Number)をシミュレーションを用いて計算し、粘度指数と分子内運動の関係を明らかにした。より広く広がった、立体的な分子の方が直鎖のような分子と比較してせん断抵抗が大きいことを確認した。

以上のような研究が行われているが、これらの研究においては、系のサイズが小さく表面粗さが含まれない理想的な表面を用いた解析であったり、分子膜の脱着や再吸着を再現できないポテンシャルを用いた解析であったりと、ミクロな境界潤滑状態の摩擦における固体間摩擦や流体潤滑を含む複合的な潤滑状態の再現には至っていない。

3 潤滑条件下の摩擦解析

3.1 解析モデル

潤滑油を摩擦面間に導入したモデルを作成した。それぞれ潤滑油モデル、摩擦面モデルとする。また、解析モデル全体を摩擦モデルとする。

3.1.1 ポテンシャルの選定と作成

まず、有機分子をよく再現するポテンシャルを検討した。

LAMMPS標準の`reaxFF`ポテンシャルに、酸化バナジウム触媒と炭化水素の反応を再現するためのV-O-C-H系ポテンシャルが存在する。このポテンシャルに含まれるC-H系を用いて炭化水素の再現を試みた。結果として、特に密度や粘性係数などの物性値をよく再現することができた。しかし、摺動解析を行うためにはFeやAlなどの単体で用いられる金属を扱うことのできるポテンシャルが必要である。

よって次に有機分子と金属の両方をよく再現するポテンシャルを検討した。前述のポテンシャルの他に、LAMMPS標準の`reaxFF`ポテンシャルとしてFe-O-C-H系ポテンシャルがある。しかし、この`reaxFF`ポテンシャルでは炭素を含むポテンシャルパラメータが合わせ込まれていないという問題があり、有機分子-金属界面の再現において破綻した。

次に、神田の研究において用いられていた電荷移動型ポテンシャルを検討した。このポテンシャルにおいては、C-H系の電荷がフィッティングされておらず、有機分子の近接する条件下で計算が破綻した。

よって、この電荷移動型ポテンシャルを基にC-H系の電荷をフィッティングしたポテンシャルを用いることとした。

この電荷移動型ポテンシャルは元々高本の研究[14]において開発されたもので、アモルファスSiO₂の物性をよく再現することが確認されている。

さらに、神田の研究[7]において、C-H系パラメータのフィッティングが行われ、水素含有量の異なるアモルファスカーボンやより多く水素を含有したポリマーのバルク構造に合わせ込みが行われた。また、分子構造についてはメタンやエタン、プロパンなどの炭素数の少ない構造への合わせ込みが行われた。さらに、C-O-H系のパラメータフィッティングも行われており、アルコールやカルボン酸について合わせ込みが行われた。

3.1.2 潤滑油モデルの作成

基油の再現として、計算負荷の都合によりPAOの原料となるオレフィンから1-Hexene, 1-Deceneをそれぞれ用いた。上記のポテンシャルを用いてエネルギー最小化による構造最適化計算を行い実際に作成したモデルを以下に示す。

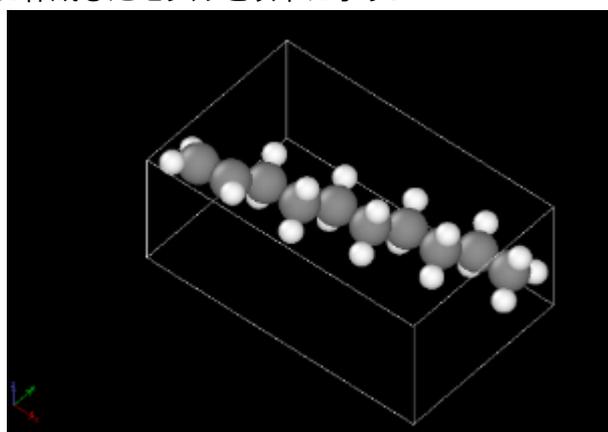


Fig. 3-1: Model of 1-Decene.

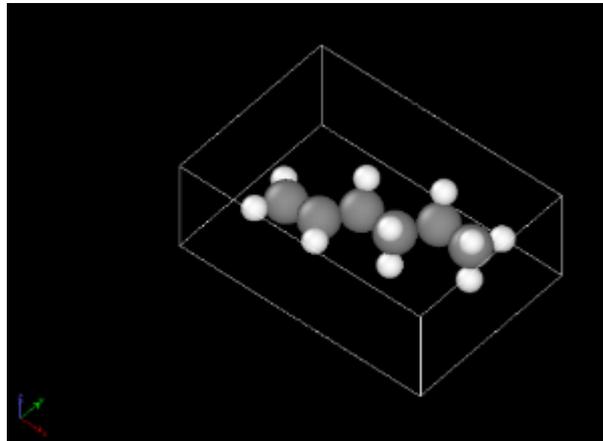


Fig. 3-2: Model of 1-Hexene.

以下の表にそれぞれの分子の分子量，密度，動粘度について，文献値と計算値を示す。ただし文献値は常温常圧における値であり，計算値は今回解析で用いた300 K，700 MPaにおける値である。このような表記となったのは，700 MPaにおける粘性係数や密度の実験値の事例が見られなかったためである。また，実験値では動粘度が用いられていたため，粘性係数を動粘度に変換して表記した。

Table 3-1 : Experimental data of 1-Decene and 1-Hexene at 1 atm, 300 K[19][20].

	1-Decene	1-Hexene
Mass [g/mol]	140.27	84.162
Density [g/m^3]	0.7408	0.6731
Kinematic Viscosity [mm^2/s]	1.09	0.39

Table 3-2 : Calculated data of 1-Decene and 1-Hexene at 700 MPa, 300 K.

	1-Decene	1-Hexene
Mass [g/mol]	140.123	84.0738
Density [g/m ³]	0.71	0.692
Kinematic Viscosity [mm ² /s]	0.589	0.337

これらの分子を用いて、摩擦面間に12分子導入したものを12分子モデル、18分子導入したものを18分子モデル、24分子導入したものを24分子モデル、30分子導入したものを30分子モデルとする。

3.1.3 摩擦面モデルの作成

摩擦面の再現として、メルトクエンチ法によって作成したアモルファスSiO₂を用いて、Fig. 3-3に示すRough面とFig. 3-4に示すSmooth面の2種類を作成した。Rough面は加工されていないような粗い面を、Smooth面は表面仕上げしたより滑らかな面を模している。表面粗さは二乗平均平方根粗さRMSによって評価する。

また、RMSの算出においては、共有結合半径を基準にSi, Oそれぞれの半径をそれぞれ1.1 Å, 0.6 Åの球体として、半径2.0 Åの球体が接触する高さをその部分の高さと定義し、面全体に対して高さデータを作成し、その標準偏差をRMSとした。

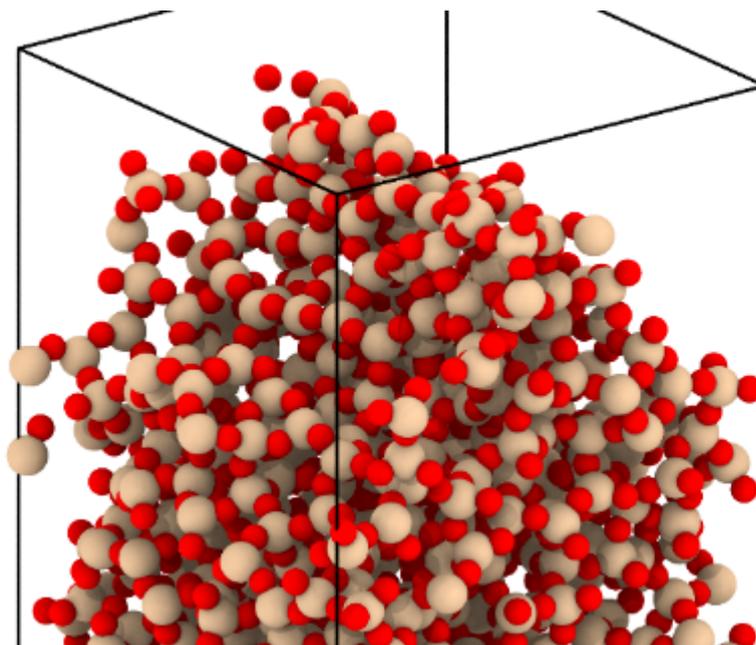


Fig. 3-3 : Perspective view of rough model.

Rough面はRMSが0.5097 nmとなっている。モデルの高さは約36 Å,原子数が約1500原子である。

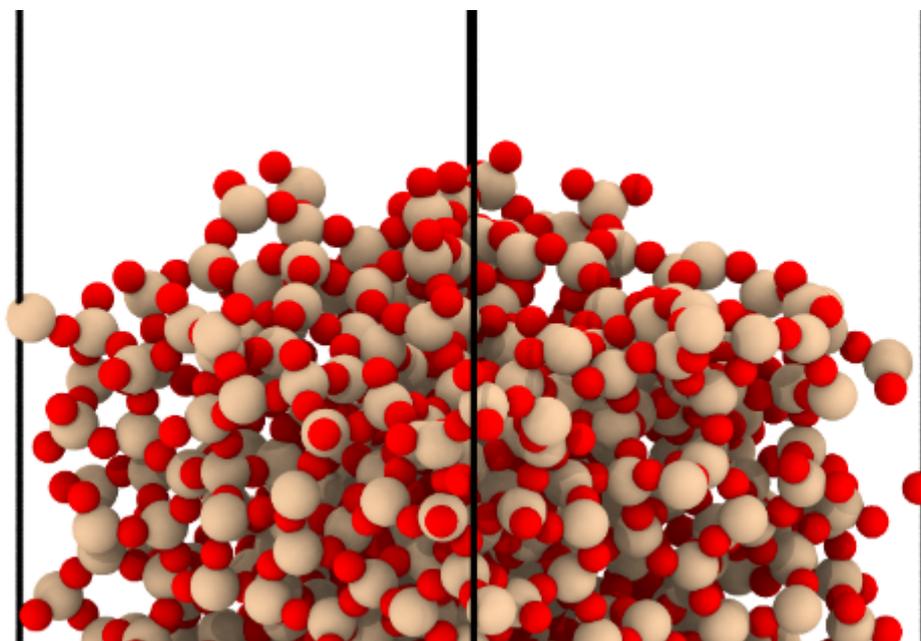


Fig. 3-4 : Perspective view of smooth model.

Smooth面はRMSが0.1219 nmとなっている。モデルの高さは約50 Å,原子数が約2700原子である。

Rough面の作成においては, 100 psの間4000 Kを維持し溶融した状態から150 psかけて1800 Kに冷却して作成したアモルファスSiO₂を用いた。

このアモルファスSiO₂の周期境界下端から26 Åほどの高さを持ったRMS0.5524 nm, ハースト数0.7のセルフアフィンフラクタル表面を持つ立体に含まれる原子を削除する形で表面を作成し, その後150 psの間1800 Kで維持し, その後150 psかけて300 Kまで冷却した。

Smooth面の作成においては, Rough面の作成時に用いたものと同様, アモルファスSiO₂を用いた。ただし, 70 psの間4000 Kを維持し, 溶融した状態から50 psかけて1800 Kに冷却して作成した。このアモルファスSiO₂のz方向周期境界面を表面として露出させ, その後50 psの間1700 Kで維持し, その後50 psかけて300 Kまで冷却した。

以上の2種類の表面の組み合わせによって, 以下に示す3パターンの摩擦面モデルを作成した。

Table 3-3 : Calculated condition of surface roughness of SiO₂.

	upper part	lower part
Rough	Rough	Rough
RMS roughness [\AA]	5.097	5.097
Rough-Smooth	Rough	Smooth
RMS roughness [\AA]	5.097	1.219
Smooth	Smooth	Smooth
RMS roughness [\AA]	1.219	1.219

上記のように、Rough面同士の組み合わせをRoughモデル、Rough面とSmooth面の組み合わせをRough-Smoothモデル、Smooth面同士の組み合わせをSmoothモデルとする。

xyz軸はそれぞれy軸が摺動方向、z軸が垂直方向、x軸はxyz軸が右手系をなすように決定する。

また、Roughモデルにおいては、Rough面をx軸周りに180度回転して作成した面を用いた

摩擦面モデルのサイズは $28.71 \text{ \AA} \times 28.71 \text{ \AA} \times 120 \sim 201 \text{ \AA}$ で、z方向に幅があるのは、摩擦面間に含まれる潤滑油モデルの分子数によって摩擦面の初期配置をz方向に変化させていること、およびRough面とSmooth面でz方向の大きさが異なることによる。

3.2 計算方法

3.2.1 MD計算条件

これらの各種摩擦モデルに対して、MD計算によって摺動解析を行い、摩擦係数を算出した。MD計算の手順については以下の通りである。

下部最下端の原子を固定して、上部最上端の原子に徐々に増加する垂直荷重を-z方向に与え、上部が動かなくなるまで押し付ける。この際、瞬間的に約3GPa相当の垂直荷重が負荷される。その後、700 MPa相当の垂直荷重に切り替え、系を緩和させる。その後、上部最上端の原子に10 m/sのy方向速度拘束を与えて2つの固体を0.5 nsの間摺動させ、下部固定端が受けるz方向の垂直荷重とy方向の接線荷重を出力する。

MDの計算条件を以下の表に示す。

Table 3-4 : Calculational condition of MD.

Interatomic potential	Tersoff type for Si-O-C-H system
Boundary condition	Periodic in xyz direction
Timestep	0.1 fs / 0.5 fs
Ensemble	NVT ensemble
Temperature	300 K
Number of total steps	1,500,000 steps
RMS roughness of Rough Surface	5.097 Å
RMS roughness of Smooth Surface	1.219 Å

上の表においてtimestepが2種類あるのは、初期緩和のみ0.1 fsで計算を行い、その後の計算はすべて0.5 fsで行ったためである。このような手法を用いたのは、初期緩和における急激な状態変化と、その後の計算で発生する状態変化の時間スケールが異なることを利用して計算負荷を軽減するためである。

また、その初期緩和を10万timestep行い、timestepを0.5fsに切り替えた後10万timestepかけて接触させる。接触後の緩和過程以降はすべて同一の130万timestepとなっている。

3.2.2 摩擦係数の算出

摩擦モデル底面に働く垂直方向の力と摺動方向の力をそれぞれ10 timestepごとにサンプリングし、得たデータの時間平均をそれぞれの方向の力として、摩擦係数を算出した。計算は誤差の伝播式より求めた下に示す式にしたがって行った。

$$\mu = \frac{F}{N} \pm \frac{F}{N} \times \frac{1}{\sqrt{D}} \times \sqrt{\left(\frac{\sigma_1}{F}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_2}{N}\right)^2} \quad (3-1)$$

ただし、Fは摩擦力の時間平均、Nは垂直抗力の時間平均、 σ_1 は摩擦力の標準偏差、 σ_2 は垂直抗力の標準偏差、Dは算出に用いたデータ数であり、上式の第2項は摩擦係数の標準誤差となる。

3.3 結果

以下に摺動中のスナップショットを載せる。これは、1-Deceneを30分子導入した Rough-Smooth面による解析の結果である。潤滑油によって上下面の固体間接触が妨げられている。

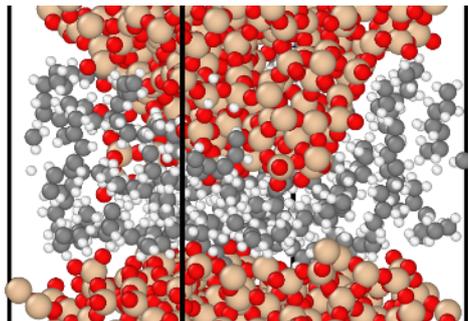


Fig. 3-5 : 1-Decene Rough-Smooth 30 molecular model after 250 ps sliding.

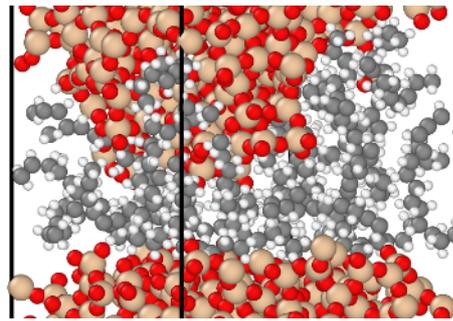


Fig. 3-8 : 1-Decene Rough-Smooth 30 molecular model after 437.5 ps sliding.

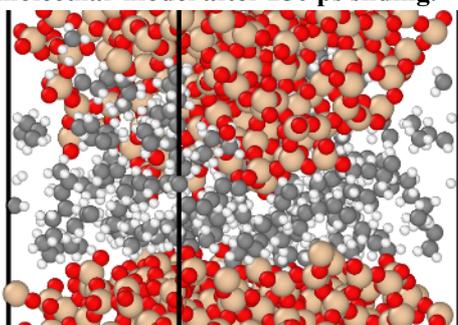


Fig. 3-6 : 1-Decene Rough-Smooth 30 molecular model after 312.5 ps sliding.

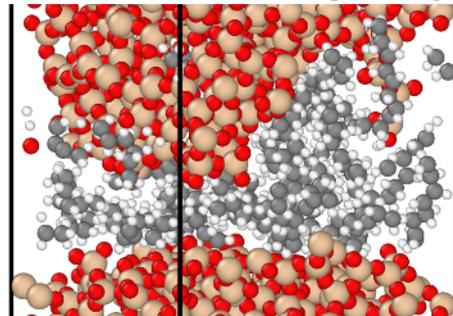


Fig. 3-9 : 1-Decene Rough-Smooth 30 molecular model after 500 ps sliding.

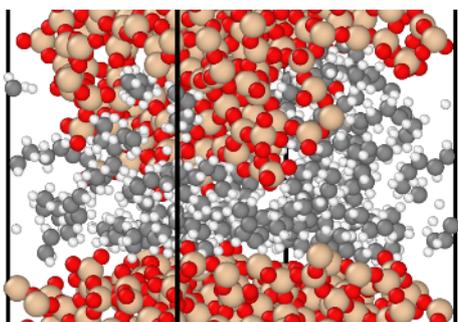


Fig. 3-7 : 1-Decene Rough-Smooth 30 molecular model after 375 ps sliding.

また、多くのパターンにおいて凝着が発生したが、凝着が発生した解析の結果として、1-Hexeneを24分子導入したRough面による解析結果のスナップショットを載せる。結合が組み変わり同程度の凝着が維持されている様子がわかる。

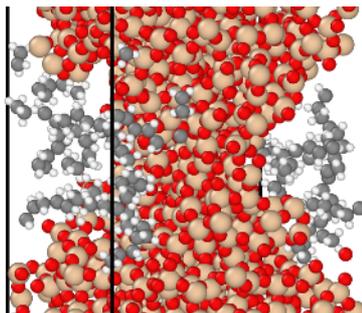


Fig. 3-10 : 1-Hexene Rough 24 molecular model after 250 ps sliding.

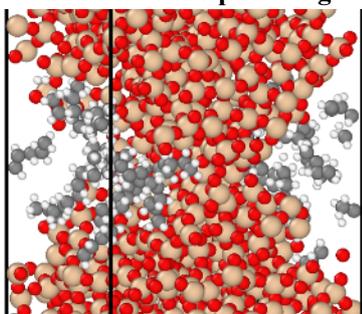


Fig. 3-11 : 1-Hexene Rough 24 molecular model after 312.5 ps sliding.

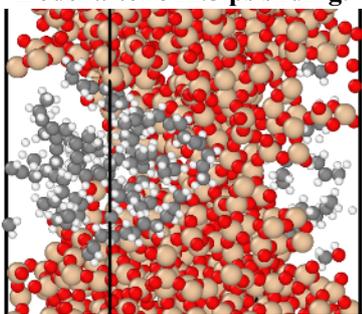


Fig. 3-12 : 1-Hexene Rough 24 molecular

model after 375 ps sliding.

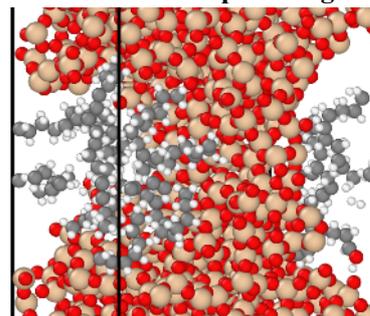


Fig. 3-13 : 1-Hexene Rough 24 molecular model after 437.5 ps sliding.

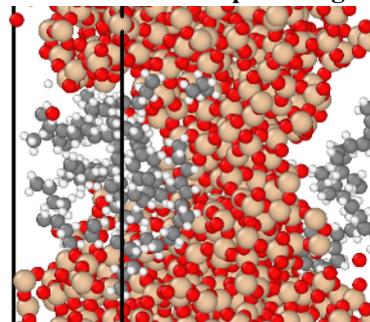


Fig. 3-14 : 1-Hexene Rough 24 molecular model after 500 ps sliding.

最後に、Smoothモデルのうち唯一凝着が発生した1-Hexene12分子モデルの解析結果のスナップショットを載せる。上下面間に1分子ほどの厚さの潤滑油膜が存在するが、表面から突出した1原子を中心にボンドが組み変わり凝着が維持されていることがわかる。

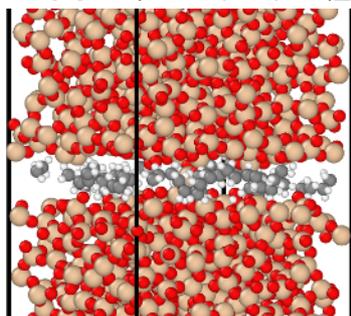


Fig. 3-15 : 1-Hexene Smooth 12 molecular model after 250 ps sliding.

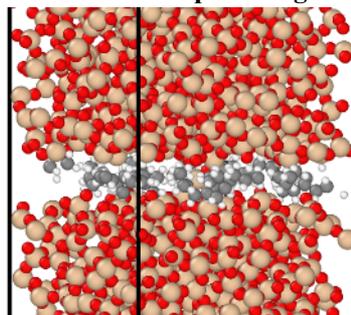


Fig. 3-16 : 1-Hexene Smooth 12 molecular model after 312.5 ps sliding.

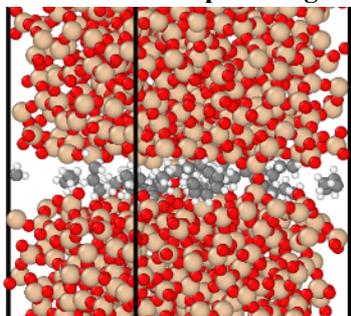


Fig. 3-17 : 1-Hexene Smooth 12 molecular

model after 375 ps sliding.

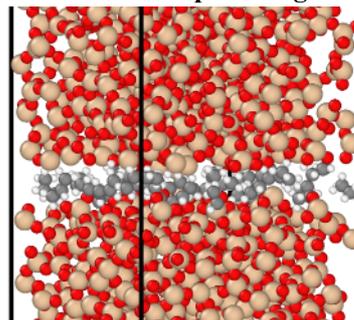


Fig. 3-18 : 1-Hexene Smooth 12 molecular model after 437.5 ps sliding.

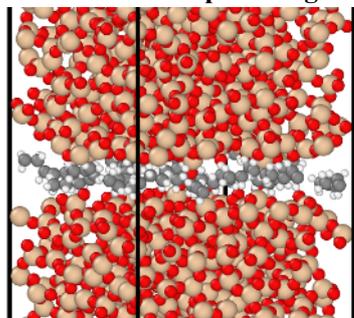


Fig. 3-19 : 1-Hexene Smooth 12 molecular model after 500 ps sliding.

1-Hexene,1-Deceneそれぞれによる摩擦係数の計算結果を以下の表に示す。縦軸が摩擦係数、横軸が導入した分子数である。分子数0は固体間摩擦の解析結果であり、両グラフに共通のデータである。また、標準誤差を含む全モデルの摩擦係数をグラフの下の表に載せた。

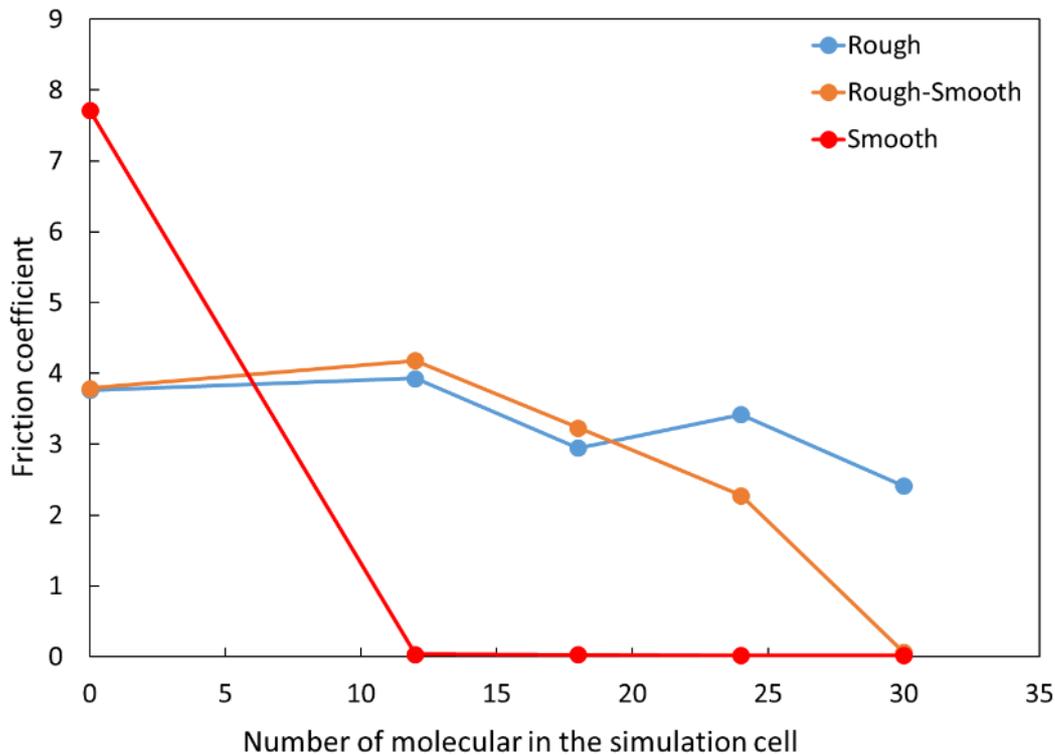


Fig. 3-20 : Friction coefficient of 1-Decene model.

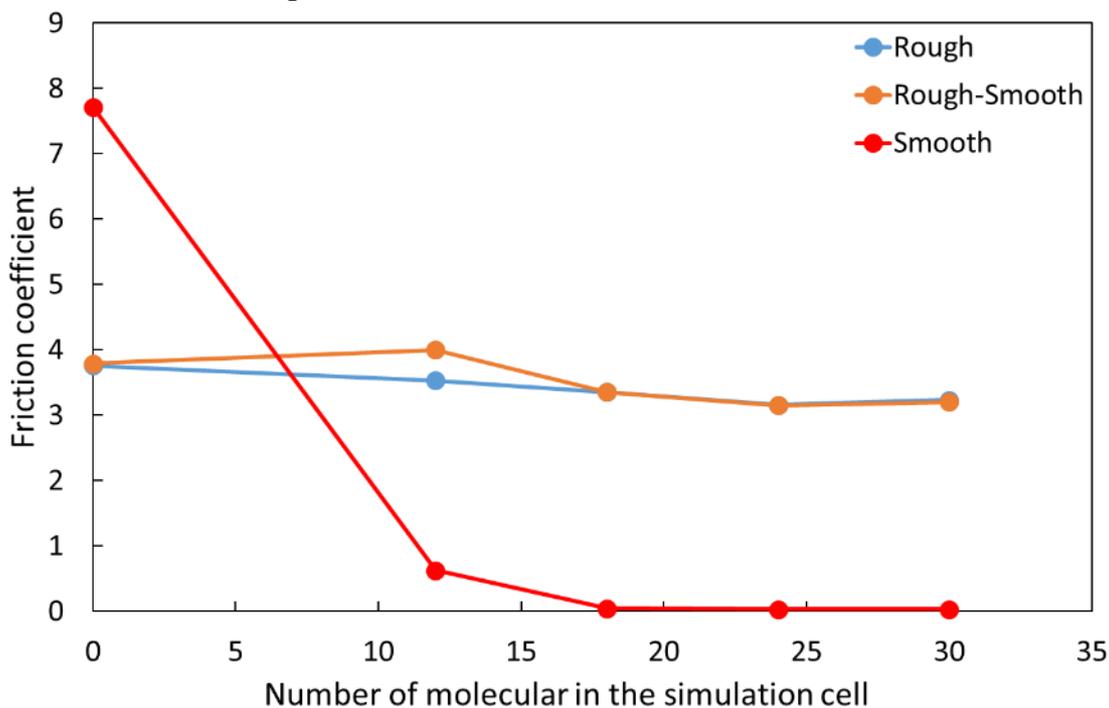


Fig. 3-21 : Friction coefficient of 1-Hexene model.

Table 3-5 : Friction coefficient of 1-Decene model.

	Rough	Rough-Smooth	Smooth
12 molecular model	3.93± 0.02	4.18± 0.03	0.037± 0.005
18 molecular model	2.95± 0.02	3.23± 0.03	0.032± 0.005
24 molecular model	3.42± 0.02	2.28± 0.02	0.019± 0.005
30 molecular model	2.41± 0.02	0.063± 0.005	0.020± 0.005

Table 3-6 : Friction coefficient of 1-Hexene model.

	Rough	Rough-Smooth	Smooth
12 molecular model	3.53± 0.02	4.00±0.03	0.63±0.007
18 molecular model	3.36±0.02	3.35±0.03	0.046±0.005
24 molecular model	3.16±0.02	3.15±0.03	0.032±0.005
30 molecular model	3.23±0.02	3.20±0.03	0.034±0.004

Table 3-7 : Friction coefficient of no lubricant model.

	Rough	Rough-Smooth	Smooth
no lubricant	3.76± 0.02	3.79± 0.03	7.72± 0.06

解析の結果、凝着が発生している場合には高摩擦であり、凝着が発生していない場合に低摩擦であることがわかった。Smoothモデルにおいては1-Hexene12分子の場合のみ凝着が発生し高摩擦となるが、それ以外のモデルでは潤滑油が固体間接触を妨げ、低摩擦となる。特に、1-Deceneを24分子以上導入したモデルにおいて更に低摩擦となる。また、Rough-Smoothモデルにおいても、1-Deceneを導入した場合、分子数が大きくなると摩擦係数が大きく低下する点が存在する。Roughモデルにおいては、すべてのモデルで凝着が発生しており、特に1-Hexeneを導入したモデルで分子数と摩擦係数の間に明確な相関は見られなかった。

以上の摩擦モデルを、摩擦中の現象によって大きく2種類に分類する。上下面で固体間接触が発生しているモデルと、発生していないモデルである。固体間接触が発生していないのは、1-Hexeneの12分子モデルを除くSmoothモデル及び1-Deceneを30分子導入したRough-Smoothモデルである。

以上のデータにおいて、固体間接触の起きていないモデルでは摩擦係数が 10^{-2} オーダーとなっている。

一方、固体間接触の起きているモデルについて、摩擦係数は 10^0 オーダーとなっている。

固体間接触の程度を見ると、摩擦係数の大小と凝着の程度にある程度の相関があると考えられる。

また、このポテンシャルにおいては、高圧下でオレフィン2分子が反応、結合する現象が見られた。現実においてもエチレンを高圧下で重合させるポリエチレンの製法があるが、結合についての定量的な比較には更なる検証が必要である。

3.4 考察

3.4.1 有効膜厚

ここでは、解析結果の考察のために導入する油膜の指標について検討する。

2章にて既出の膜厚比について、今回の解析で潤滑条件の変化に対応する指標として用いるためには分子スケールにおける膜厚を定義する必要がある。そのため、今回解析で用いた1-Hexene,1-Decene単体の300 K, 700 MPaにおける密度から1分子あたりの体積を算出、摩擦モデルに導入した分子数倍する。これを摩擦面モデルのxy平面の面積で割ったものを有効膜厚(Film Thickness)と定義する。

具体的には、摩擦面モデルのxy平面の面積が $8.242641 \times 10^{-18} \text{ \AA}^2$ であることと、1-Hexeneの密度 0.692 g/cm^3 と分子量 84.07 g/mol から、1-Hexene1分子あたりの有効膜厚は 0.245 \AA である。同様に、1-Deceneの密度 0.710 g/cm^3 と分子量 140.123 g/mol から、1-Decene1分子あたりの有効膜厚は 0.398 \AA である。

次に、実際の解析結果から膜厚を計算する。表面粗さがある場合の膜厚は測定が難しいため、Smoothモデルの解析のデータを用いる。摺動中の原子配置データから10万timestep単位で下面上端と上面下端の原子についてz方向の距離を計算し、これを最小膜厚(Minimum Film Thickness)とする。この測定データを平均し標準誤差を算出する。

以下に、すべてのSmoothモデルについて最小膜厚と有効膜厚の比較表を示す。ただし、1-Hexeneの12分子モデルについては、上下面間で凝着が発生しており、最小膜厚の決定が困難である。よって、摩擦面間の距離を推定する手段として、摩擦面の上部上端から下部下端までの距離から上部及び下部それぞれの摩擦面の高さを差し引いたものを考える。ここで、摩擦面上部上端から下部下端までの距離は10万timestepごとに測定した10個のデータを平均し、標準誤差を測定したものをを用いた。一方で、摩擦面の高さについては、初期緩和終了後、上下面を接触させる過程に切り替わる瞬間のデータを基に算出した。

Table 3-8 : Film Thickness of 1-Decene model.

	Minimum Film Thickness [\AA]	Film Thickness [\AA]
30 molecular model	11.61 ± 0.05	11.9
24 molecular model	9.95 ± 0.06	9.6
18 molecular model	7.12 ± 0.04	7.2
12 molecular model	4.88 ± 0.06	4.8

Table 3-9 : Film Thickness of 1-Hexene model.

	Minimum Film Thickness [Å]	Film Thickness [Å]
30 molecular model	7.39± 0.07	7.4
24 molecular model	5.86± 0.07	5.9
18 molecular model	4.5± 0.1	4.4
12 molecular model	1.7± 0.2	2.9

ここで、最小膜厚は原子間距離でありSi, O原子の直径がそれぞれ1 Å, 0.64 Å程度であることから、膜厚よりも最大で1 Å程度小さくなると考えられる。

以上より、本研究において一定程度の精度をもって膜厚を表す指標として、有効膜厚を用いることが可能であると考えられる。

3.4.2 凝着数

ここでは、解析結果の考察のために導入する凝着の指標について検討する。

凝着の起きている潤滑条件下で、上下面を切り離すために切断しなくてはならない結合の最小値を凝着数と定義する。この指標と摩擦係数の関係について考察する。有効膜厚と同様に、摺動中の原子配置データから10万timestep単位で平均値を取り、標準誤差を算出する。このような算出方法を用いたのは、摺動中に原子配置が凝着により変化し、より結合しやすくなるなどの変化が起きる可能性を考慮したことによる。結果は以下の表の通りである。

Table 3-10 : Adhesion number of 1-Decene model.

	Rough	Rough-Smooth	Smooth
12 molecular model	14.9± 0.8	15.1± 0.8	0
18 molecular model	11.3± 0.5	11.2± 1.2	0
24 molecular model	11.5± 0.5	6.5± 0.6	0
30 molecular model	8.2± 0.6	0	0

Table 3-11 : Adhesion number of 1-Hexene model.

	Rough	Rough-Smooth	Smooth
12 molecular model	12.6± 0.7	13.9± 0.8	1.5± 0.2
18 molecular model	12.2± 0.7	12.7± 0.6	0
24 molecular model	12.4± 0.5	11.4± 0.6	0
30 molecular model	12.5± 0.5	10.1± 0.5	0

Table 3-12 : Adhesion number of no lubricant model.

	Rough	Rough-Smooth	Smooth
no lubricant	12.8± 0.4	14.8± 1.1	29.7± 1.3

以上の結果から、非常に大きな標準誤差を持っているものの、大まかに凝着の程度を示す指標として用いることができると考える。また、同様にSmooth面を中央から上下に分離する際に切断が必要な結合数はおよそ45程度であり、解析に用いた系のバルク構造における結合の強さの指標となると考えられる。

また、凝着の発生しているモデルに関して、摩擦係数と凝着数の関係を以下の図にまとめた。

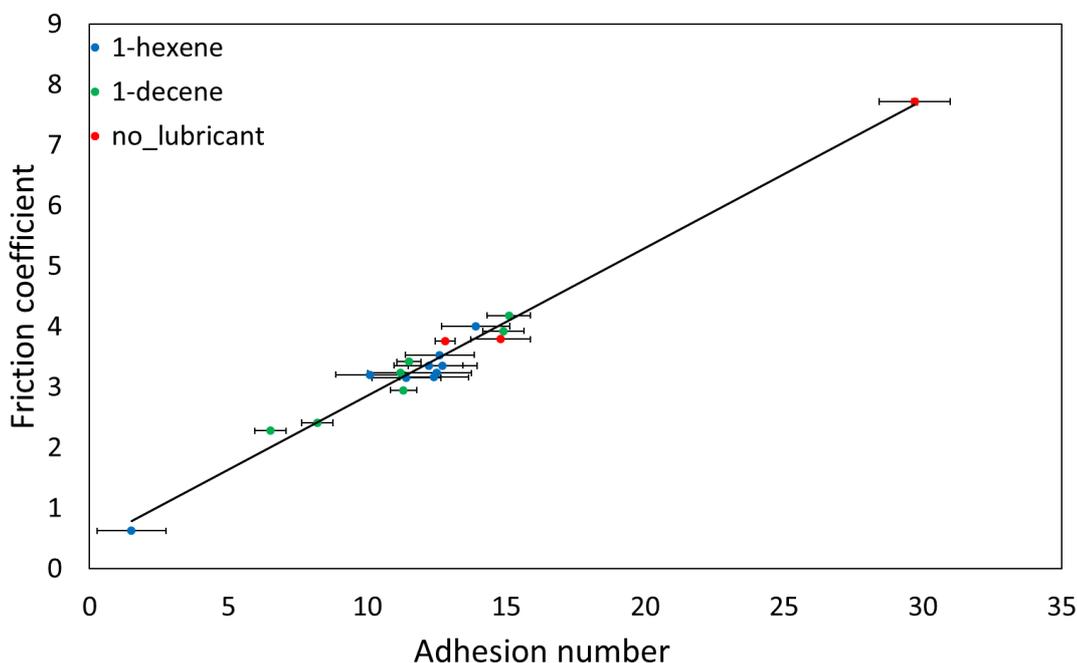


Fig. 3-22 : Correlation of friction coefficient with adhesion number.

以上のデータから、凝着数と摩擦係数の相関係数は0.97で、線形の関係でよく表される。

凝着の発生しているモデルについては摩擦係数が凝着の程度によって強く左右されることが判明した。

3.4.3 固体間摩擦との比較

ここでは、潤滑油を全く導入しない条件での摩擦解析と、潤滑油を導入した条件での解析との比較を行う。

まず、潤滑油による摩擦低減効果が明白であったのが、Smoothモデルである。潤滑油を導入したSmoothモデルは1-Hexeneの12分子モデルを除いて固体間接触を起こしておらず、摩擦係数が 10^{-2} オーダーであった。この低摩擦は、上下面の凝着による結合と、潤滑油分

子を介した分子間力による結合の強度の違いによる。一方で、潤滑油を導入しないSmoothモデルは非常に大きな摩擦係数を示すが、これは上下面の凝着が全解析モデル中で一番多いことに起因する。前述の凝着数を用いると、 29.7 ± 1.3 である。

次に、Rough-Smoothモデルの中では、1-Deceneの30分子モデルを除く全モデルが固体間接触を起こしている。それぞれの凝着数は10から15程度で、1-Deceneの24分子モデルだけは6.5と比較的小さい。1-Deceneの30分子モデルでは固体間接触を起こさなかったことから、潤滑油が十分に荷重を支持できる油膜厚さであったと考えられ、その状態に近い1-Deceneの24分子モデルでは一部荷重を潤滑油が負担している状態にあったことが原因と考えられる。

最後に、Roughモデルについて、このモデルではすべてのパターンにおいて固体間接触が発生している。1-Hexeneの全モデルおよび1-Deceneの18分子モデル、12分子モデルについて、潤滑油を導入しなかったモデルと同程度の凝着数であり、摩擦係数も同程度である。

以上より、固体間接触が発生していると潤滑油の量は凝着数ほど摩擦係数に影響しないと考えられる。また、潤滑油の量が摩擦係数に大きく影響するのは固体間接触を妨げるのに十分な量の潤滑油が存在している場合のみであると考えられる。

3.4.4 Smoothモデルにおける凝着と摩擦係数について

ここでは、1-HexeneのSmoothモデルのうち、12分子モデルに見られた高摩擦現象及びSmoothモデルにおける膜厚と摩擦係数の関係について考察する。Smoothモデルでは、表面粗さが小さいことから摩擦係数が小さくなる傾向にある。しかし、この1-Hexene、Smooth、12分子のモデルにおいてのみ凝着が発生しており、摩擦係数が 10^{-1} のオーダーである。

ここで、この摩擦係数の原因が凝着力だけであるか、検討する必要がある。

まず、およそ 1.7\AA まで接近した上下面間で相互作用が発生していたとして、間に1-Hexene 1分子分の距離を挟んでいるため強力な相互作用をしているとは考えにくい。

次に、摩擦面表面が表面粗さのない理想的な平面であると仮定した場合の摩擦係数を、流体力学を用いて推定する。まず、摩擦面のうち片方が平行に移動するので、この摩擦モデルにおいて潤滑油モデルはCouette流れに近似できる。このとき、摩擦力となるのは、壁面に働く潤滑油モデルのせん断応力 τ で、これは粘性係数 μ_v と、y方向の速度Uのz方向微分をかけ合わせたものである。よって、以下のような式が成立する。

$$\tau = \mu_v \times \frac{U}{h} \quad (3-2)$$

ただし、上下面間の距離をhとする。

摩擦力は、上記のせん断応力に面積をかけたもので、これを垂直荷重で割ることで摩擦係数を算出できる。前述の摩擦面のxy平面の面積Aや速度U、垂直荷重Pを用いて、今回のモデルにおける摩擦係数 μ_f は以下の式で表すことができる。

$$\mu_f = \frac{\mu_v \times U \times A}{h \times P} \quad (3-3)$$

これらの式と有効膜厚から摩擦係数を計算し、解析結果と比較する。

今回の解析で用いた1-Decene、1-Hexeneの700 MPaにおける粘性係数は、それぞれ $4.18 \times 10^{-3} \text{ P}$ 、 $2.3 \times 10^{-3} \text{ P}$ である(Table 3-2参照)。これを基に計算すると、摩擦係数は以下の表のような結果となった。

Table 3-13 : Calculated Friction coefficient.

	1-Decene		1-Hexene	
	Film Thickness	Friction coefficient	Film Thickness	Friction coefficient
30	11.94	0.005	7.35	0.005
24	9.552	0.006	5.88	0.006
18	7.164	0.008	4.41	0.008
12	4.776	0.01	2.94	0.01

以上の結果をTable 3-5, Table 3-6に示した解析結果と比較して、数倍程度のズレが存在することが判明した

以上の計算結果と解析結果の間で摩擦係数の推定値が変わる要因としては粘性係数やSmooth面の表面粗さが考えられる。

ここで、今回上記の計算で用いた粘性係数はバルク構造において測定されたものであり、今回の解析では最大で1 nm程度しかない極薄膜になったため、バルクの挙動と大きく異なる挙動を示したことが原因と考えられる。

また、今回粘性係数の計算においてはGreen-Kubo公式を用いたが、この手法は不確実性が高い。このため、粘性係数の計算値についてはあまり信頼性のある値とは言えない。

また、高圧下において流体の密度及び粘度が増加することは実験的に証明されている[21]。このため、高圧下の計算値が常温常圧における文献値と同程度である密度及び粘性係数について、大きな誤差があったと考えられる。

以上より、今回の解析で用いた1-Hexene, 1-Deceneモデルは、物性について再現性が低いものであったと考えられ、現実との対応について課題が残る。

3.4.5 1-Hexene及び1-Deceneの比較

ここでは、分子の種類に由来する摩擦係数の変化について考察する。解析結果はTable 3-5, 3-6, 3-7に示した。

まず、凝着を起こしていない同分子数のモデルについては1-Hexeneの方が高い摩擦係数を示している。これは1分子あたりの有効膜厚の違いによるものであり、これは分子の密度に由来するものと考えられる。

次に、同一の摩擦面モデルのうち、有効膜厚の類似するモデルの摩擦係数を比較する。具体的には、1-Deceneの18分子モデルと1-Hexeneの30分子モデル、1-Deceneの18分子モデルと1-Hexeneの24分子モデル、1-Deceneの12分子モデルと1-Hexeneの18分子モデルである。よって、この3パターンについて考える。それぞれパターン1, パターン2, パターン3とする。

まず、摩擦係数が 10^{-2} オーダーであり凝着の発生していないSmoothモデルについて考える。全パターンについてそれぞれ同程度の摩擦係数であった。よって、分子の種類に由来する違いは見られなかった。

また、Roughモデル, Rough-Smoothモデルについて考える。Roughモデル, Rough-Smoothモデルにおいては全パターンにおいて凝着が発生しており、全パターンの摩擦係数の差は、凝着の程度による差と考えられ、分子の種類に由来する違いは見られなかった。

以上のことから、摩擦係数は膜厚に依存しており、同じ膜厚での分子の種類による違いは見られなかった。

3.4.6 Rough-Smoothモデルにおける潤滑状態の変化について

ここでは、Rough-Smoothモデルにおける潤滑状態の変化について考察する。

膜厚比 Λ の定義から、上下摩擦面の合成粗さを算出すると5.241 Åである。また、1-Deceneの24分子モデルと30分子モデルの間で固体間接触がなくなる点が存在する。この点では有効膜厚が9.6 Åから11.9 Åの間にあると考えられる。

よって、Rough-Smoothモデルにおいて膜厚比がおよそ2を超えると固体間接触がなくなると考えられる。

ただし、今回のモデルに含まれていないような空間スケールの大きな波が含まれていた際の影響については別途検討が必要である。

4 結論と今後の課題

4.1 結論

本研究では、表面粗さ及び潤滑状態の違いが摩擦現象を変化させるメカニズムを再現することを目的として、表面粗さを持つ表面間に潤滑油を導入した摩擦モデルを用いて分子動力学解析を行った。

得られた結果から、凝着が発生している領域では、凝着の結合数が支配的になることが判明した。

また、潤滑油が少ないうちは潤滑油が表面粗さによる上下面の隙間に入るため凝着の面積が変わらず、結果として摩擦係数は潤滑油の量に依存しないが、潤滑油が十分に多くなると凝着面積が減少しはじめ、摩擦係数が大きく下がり始めることが判明した。

4.2 今後の課題

4.2.1 有機分子－金属間ポテンシャル開発

本研究においては、有機分子及び金属をまとめて扱うことのできるポテンシャルの開発にまで踏み込むことができなかった。そのため、現存するポテンシャルの都合上、摩擦面をアモルファスSiO₂とせざるを得なかった。

そのため、有機分子及び金属をまとめて扱うことができ、表面における有機分子－金属界面や有機分子の挙動をよく再現するポテンシャルの開発が課題である。

また、今回用いたポテンシャルは、実際の有機分子の物性について、再現性が高いとは言えないポテンシャルであった。よって、極性分子を含め、よりよく有機分子の物性を再現するポテンシャルを開発する必要がある。

摺動解析において精度が求められる物性として、主に密度と粘性係数が挙げられる。これらの物性を合わせ込むポテンシャルフィッティングを行う必要がある。

4.2.2 表面粗さの制御

今回の潤滑条件下における摩擦解析においては、事前に作成した状態で表面粗さの測定を行ったが、解析開始直後の急速な状態変化において表面粗さが変動していた可能性がある。解析開始直後の状態変化を抑えるか、あるいは初期緩和後に表面粗さを測定することによって、より正確なデータが得られるはずである。

4.2.3 系のサイズ

計算機資源の都合上、今回の解析においては、潤滑条件下の摩擦における複合的な現象を十分に再現するだけの系のサイズが確保できたとは言えず、同時に表面粗さの再現に不十分な点があったと考えられる。このため、より大きな系での解析を目指して、解析の高速化を行う必要があると考えられる。

4.2.4 潤滑油モデルの導入量及び多様化

今回の解析においては、計算機資源の都合上、モデル化した潤滑油を少量しか導入できなかった。より多数の潤滑油を導入し、より多様な添加剤成分を導入することで、より現実に近い潤滑条件の再現が可能となる。前節の系のサイズ拡大とともに、摩擦モデルの表現力向上に役立つと考えられる。

付録A **FEM-MD連成手法を用いた固体間摩擦解析**

この章では松下の研究[13]において用いられたFEM-MD連成手法を用いた固体間摩擦解析の必要性, 及びFEM-MD連成手法の有限温度への応用について検討する。

まず, 解析の高速化を目的としたFEM-MD連成手法の必要性を検討する。解析を高速化するだけならば原子数を減らすことによって達成される。一方で, 一定以上の大きさを持った摩擦面が表面粗さを考慮した解析には必要であるとされている(2.3.1節参照)。そのため, 表面粗さの再現性を落とさず原子数を削減するためには, 摩擦面の厚さを削減することが必要となる。これについて検討するため, MDを用いて, 同一の表面形状を持ち厚みだけが異なる条件について解析を行った。用いた表面はセルフアフィンフラクタル表面となっていて, 二乗平均平方根粗さ及びハースト数を用いて表面粗さを記述する。

下に, 用いた表面のモデル, 及び計算条件を示す。

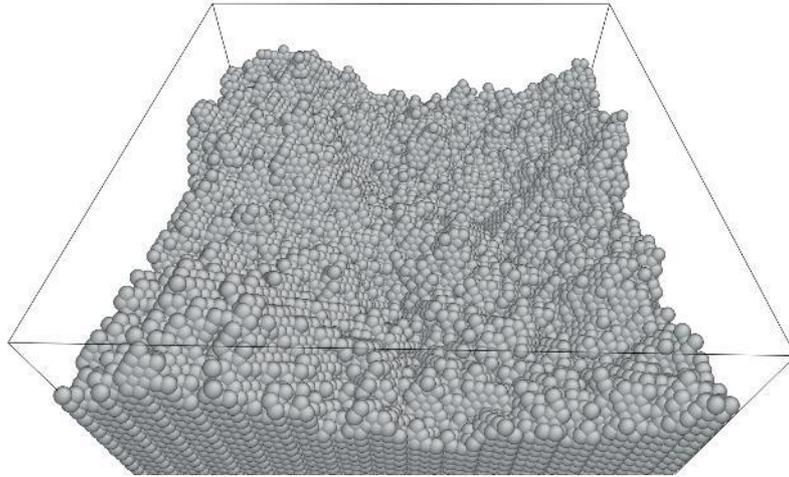


Fig. 4-1 : Rough surface.

上の面をRough面とする。このRough面は二乗平均平方根粗さ1.1524 nm, ハースト数0.7の面である。

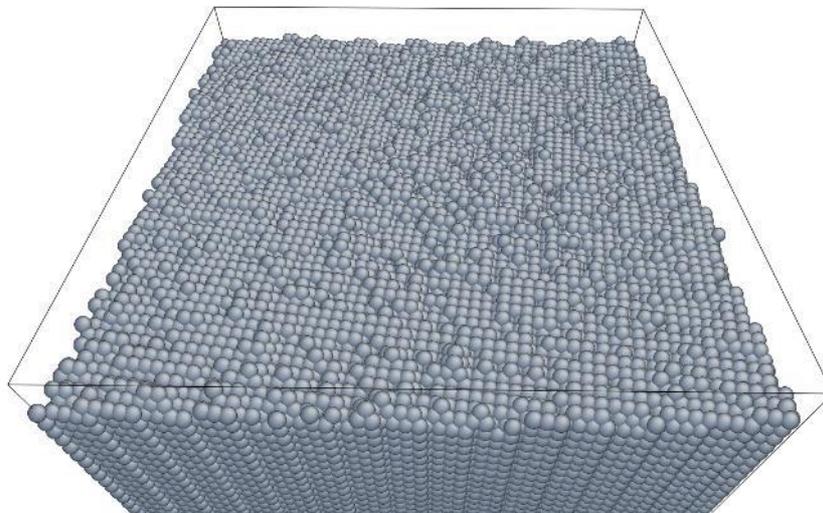


Fig. 4-2 : Smooth surface.

上の面をSmooth面とする。このSmooth面は二乗平均平方根粗さ0.1152 nm, ハースト数0.2の面である。

Table 4-1 : Calculational condition of MD.

Interatomic potential	Al:EAM
Lattice constant	0.402578[nm]
Ensemble	NVT ensemble
Thermostat	Langevin thermostat
Temperature	10.0[K]
Timestep	0.005[pico sec.] × 1200000

また、摩擦面のサイズは約16 nm × 16 nmである。

以上のモデルを用いて、厚み方向について6 nmとしたものと24 nmとしたものを比較した。それぞれ、thinMD, fullMDと表記する。

実際の摺動時のthinMD, Roughモデルの状態を以下に示す。

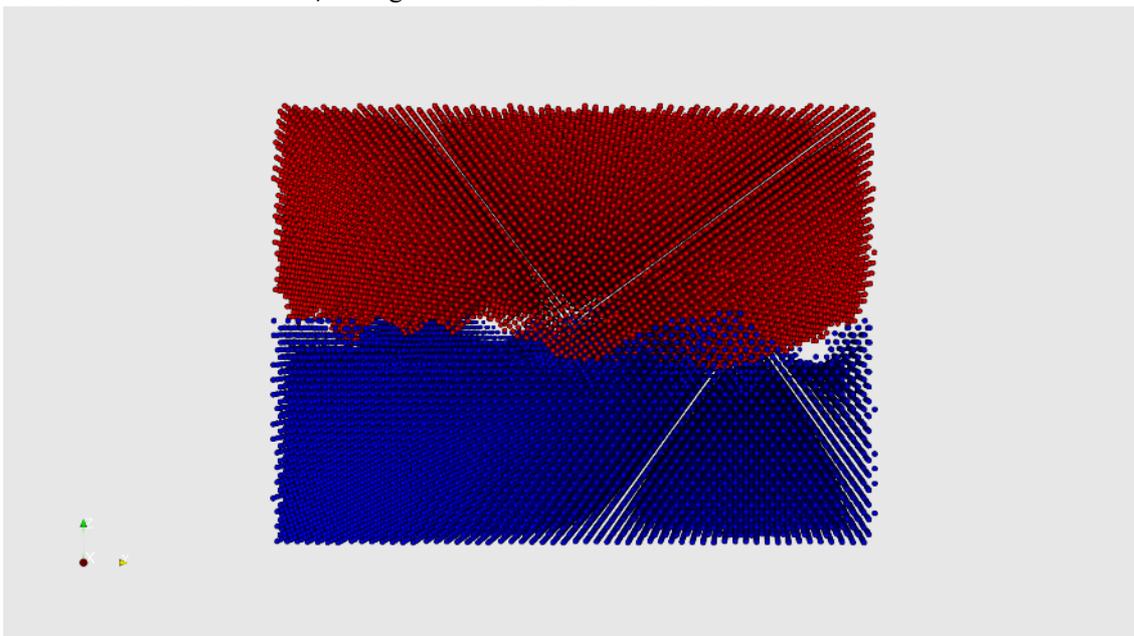


Fig. 4-3 : 300 K Rough thinMD model after 250 ps sliding.

以上の解析によって得られた摩擦係数を下の表に示す。

Table 4-2 : Calculated friction coefficient.

	Rough	Rough-Smooth	Smooth
薄型化したもの (15L,6nm)-thinMD	0.299 ± 0.160	0.179 ± 0.063	0.421 ± 0.113
標準サイズ(60L,24nm)- fullMD	0.359 ± 0.150	0.227 ± 0.064	0.437 ± 0.108

以下に摩擦係数の時間変化を示す。

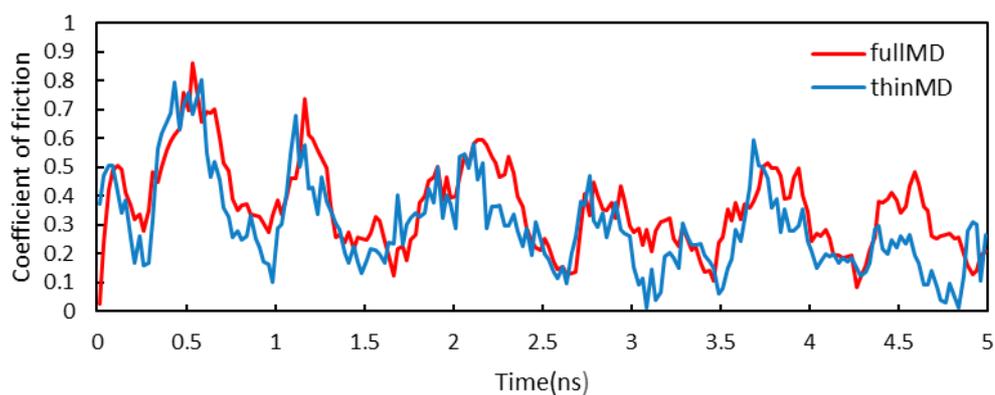


Fig. 4-4 : Calculated friction coefficient of Rough model.

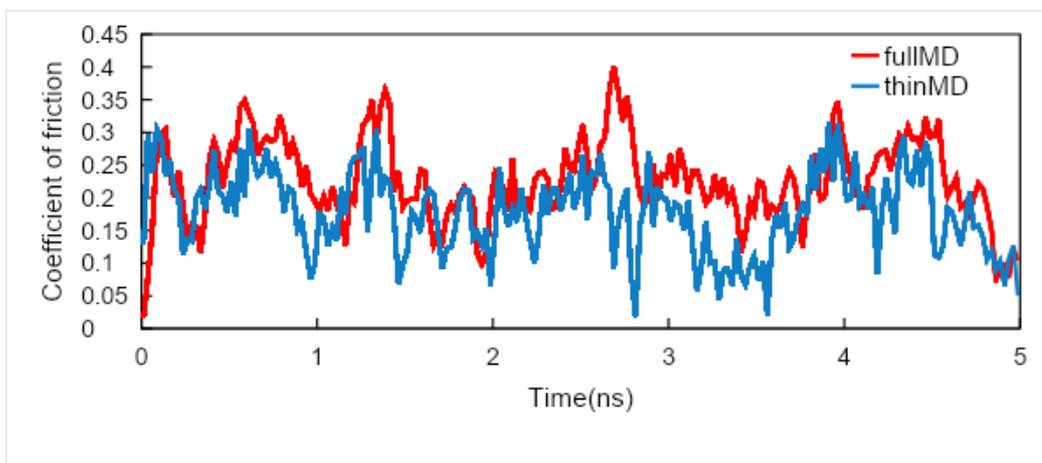


Fig. 4-5 : Calculated friction coefficient of Rough-Smooth model.

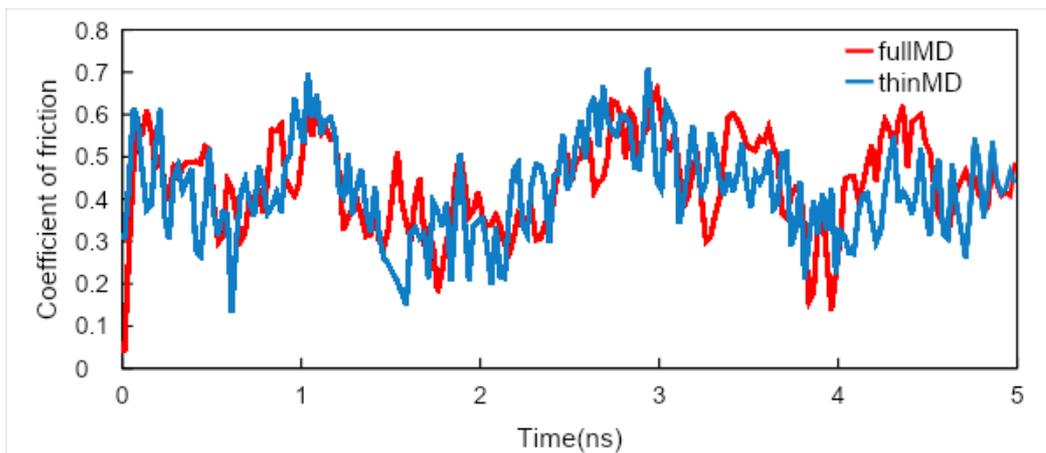


Fig. 4-6 : Calculated friction coefficient of Smooth model.

摩擦係数の観点からこれらの結果を見ると、thinMDモデルの方がfullMDモデルよりも摩擦係数が低下傾向にあると考えられる。また、Roughの摩擦係数の時間変化において時間が経過するにつれfullMDと異なる傾向を示すようになった。このことから、複数回の摺動を経て摩擦面がなじむ際の表面形状変化について摩擦モデルの厚さの影響が大きいために、摩擦係数の再現性が悪化するものと考えられる。

次に、FEM-MD連成手法の有限温度への応用について検討する。松下の研究においてはAIの摩擦の温度依存性が低いことから10 Kという極低温で解析が行われていた。しかし、潤滑条件下の摩擦解析や、固体間接触による熱が摩擦にもたらす影響について検討するためには常温、あるいは機械内部の高温を再現する必要がある。このため、松下の手法を300 Kで適用した結果について述べる。

まず、既出の表面形状、Rough, Rough-Smooth, Smoothの3パターンについて解析を行った。

Rough-Smoothモデルのスナップショットを以下に載せる。

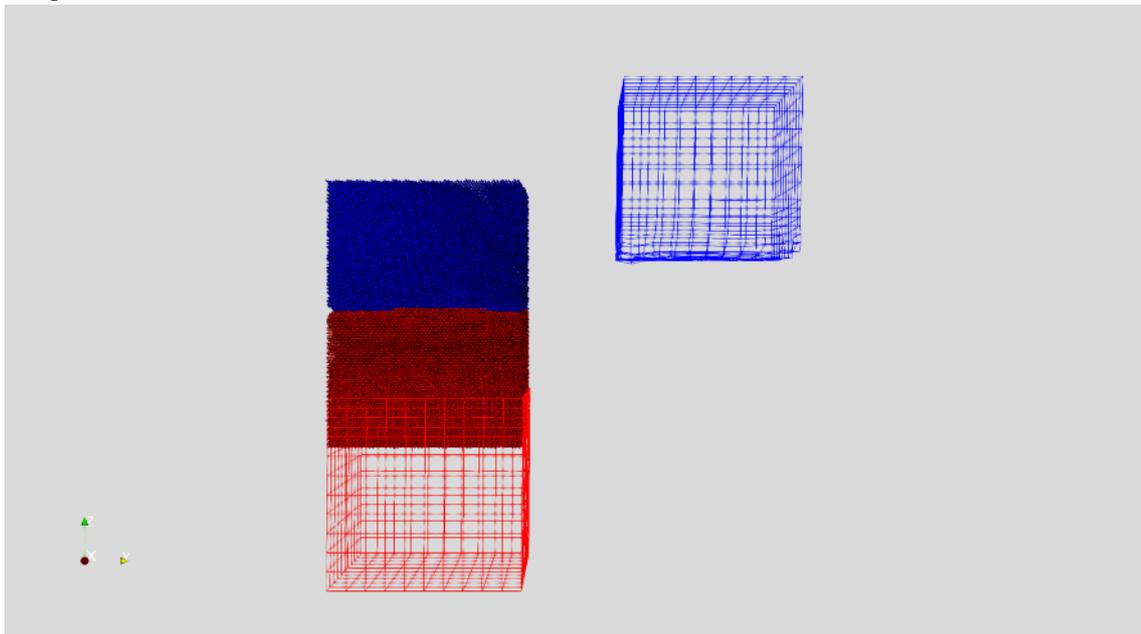


Fig. 4-7 : 300 K Rough-Smooth model FEM-MD after 125 ps sliding.

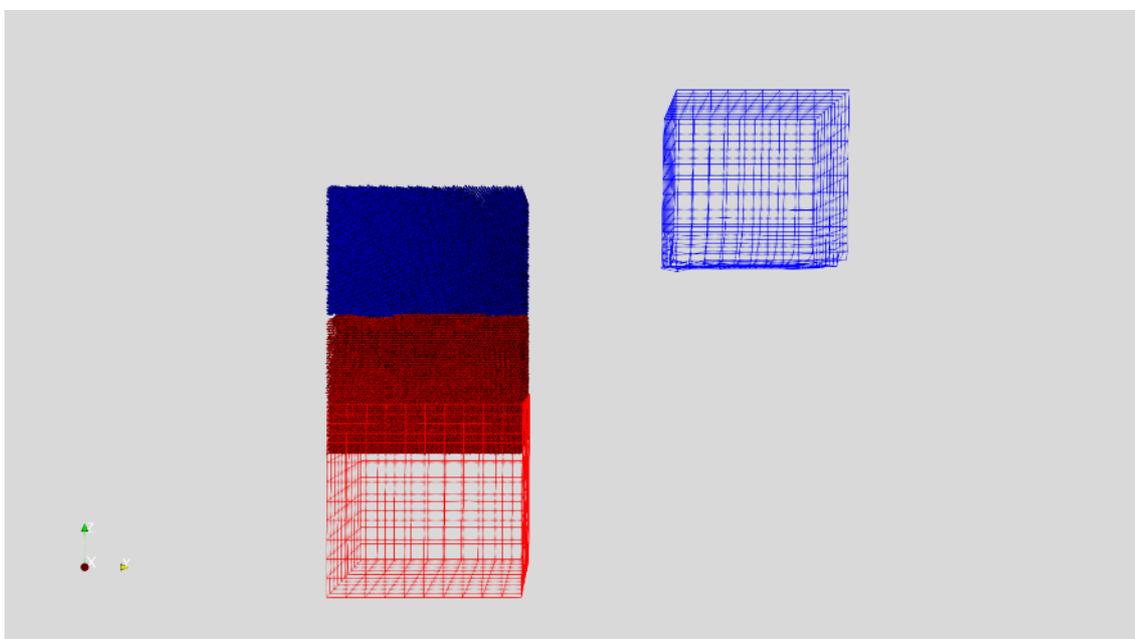


Fig. 4-8 : 300K Rough-Smooth model FEM-MD after 150 ps sliding.

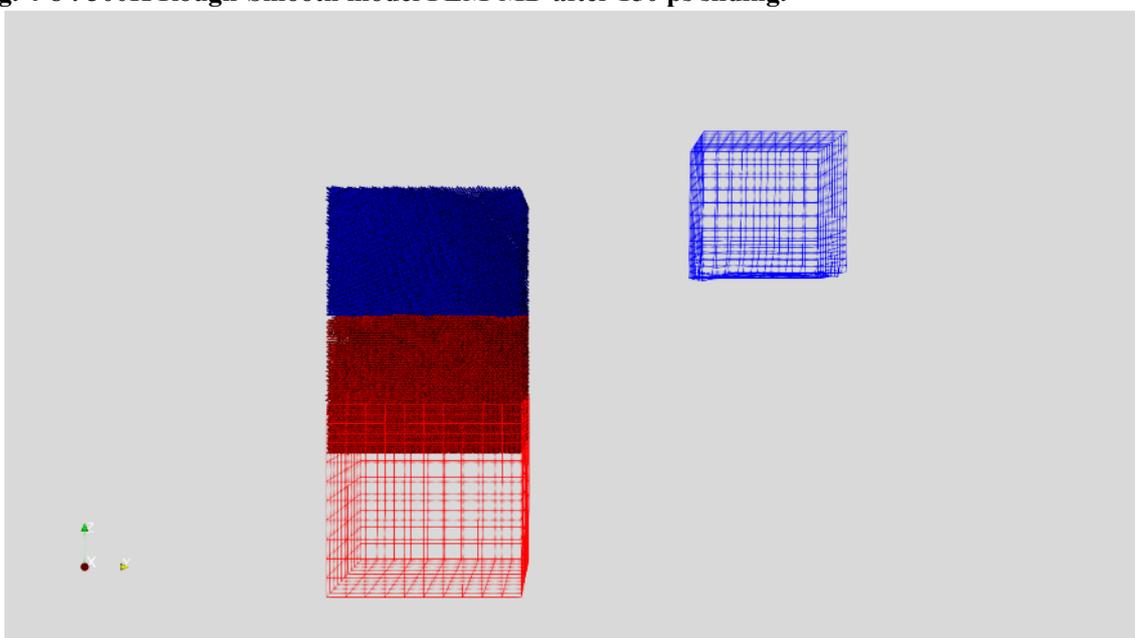


Fig. 4-9 : 300 K Rough-Smooth model FEM-MD after 175 ps sliding.

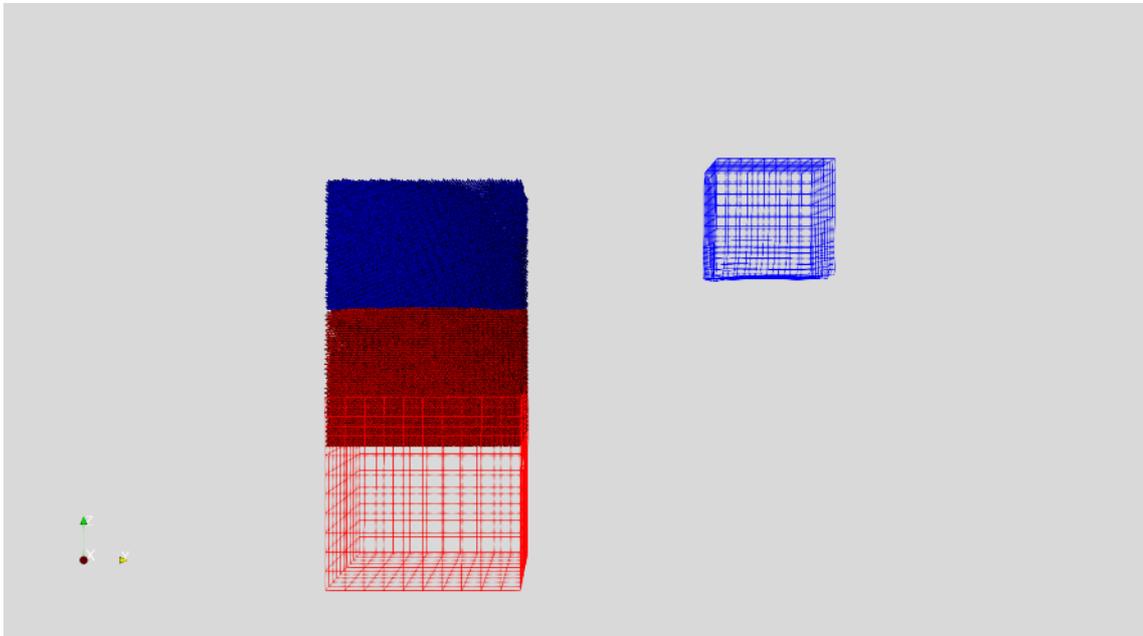


Fig. 4-10 : 300K Rough-Smooth model FEM-MD after 200 ps sliding.

結果的にRough以外の2パターンについて摺動方向と垂直方向への移動量が増加し、最終的に摺動方向が最初の摺動方向からほぼ垂直な方向へと変化した。

摺動の過程において、摺動方向と垂直な方向への力は発生させていないので、FEM-MD連成領域において10 Kから300 Kへ温度を上げたことによって破綻する要素があったと考えられる。ここで連成領域の構成を見てみると、それぞれの領域において、FEMとMDの間で変位を受け渡すことによって解析を行っている。特に、松下の提案した連成領域においてはFEMの節点とMDの原子との対応を取り、節点速度を基準にMDの原子を減衰させるという手法で間接的にFEMの変位をMDの原子に与えるようになっている。しかし、ここでMDの原子が大きな熱振動を持っているとすると、FEMの要素の境界付近にいる原子について、減衰させたとしても隣の要素の中に移動してしまう可能性がある。これが発生すると、MDの原子は新たなFEMの要素の中で減衰をかけられてしまうので、元の位置に戻ることができる可能性は低くなる。一定以上の温度ではこれが頻発し連成領域が崩壊するため並進運動を起こしたと考えられる。

また、MD原子のFEM要素間移動を止められるほど大きな減衰をかけると考えると、並進運動を可能とするための遷移領域の意義が失われてしまう。

実際、以下に示す300 KにおけるRough-Smoothの解析を上から見たスナップショットから、摺動方向である画像下ではなく、画像右へ加速度的に変位が増大することがわかる。

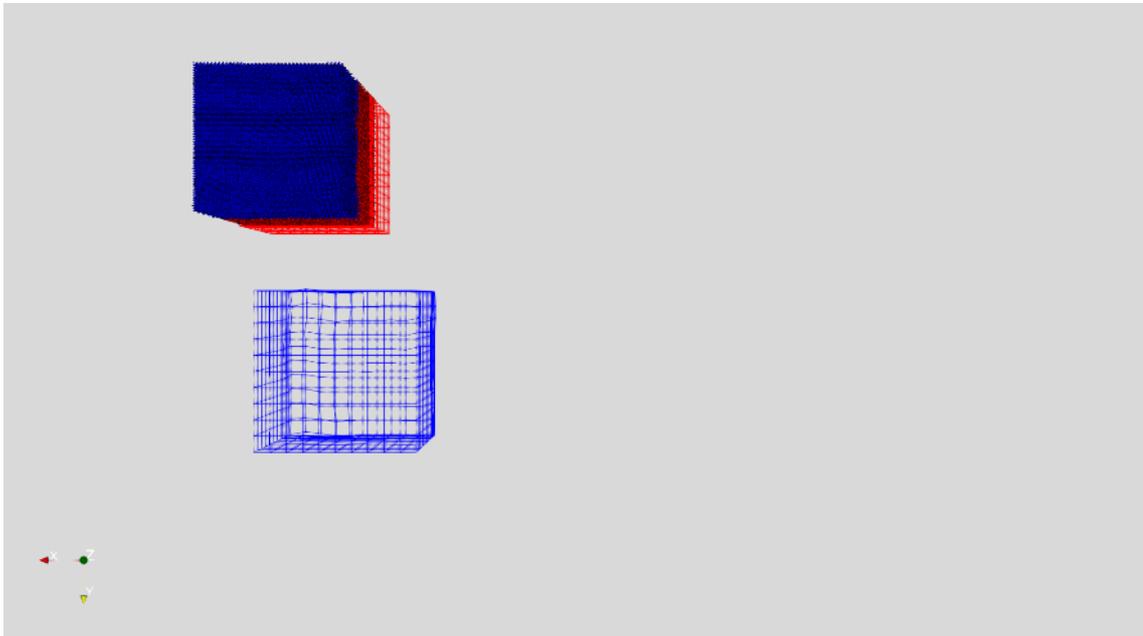


Fig. 4-11 : Above view of 300K Rough-Smooth FEM-MD model after 125 ps sliding.

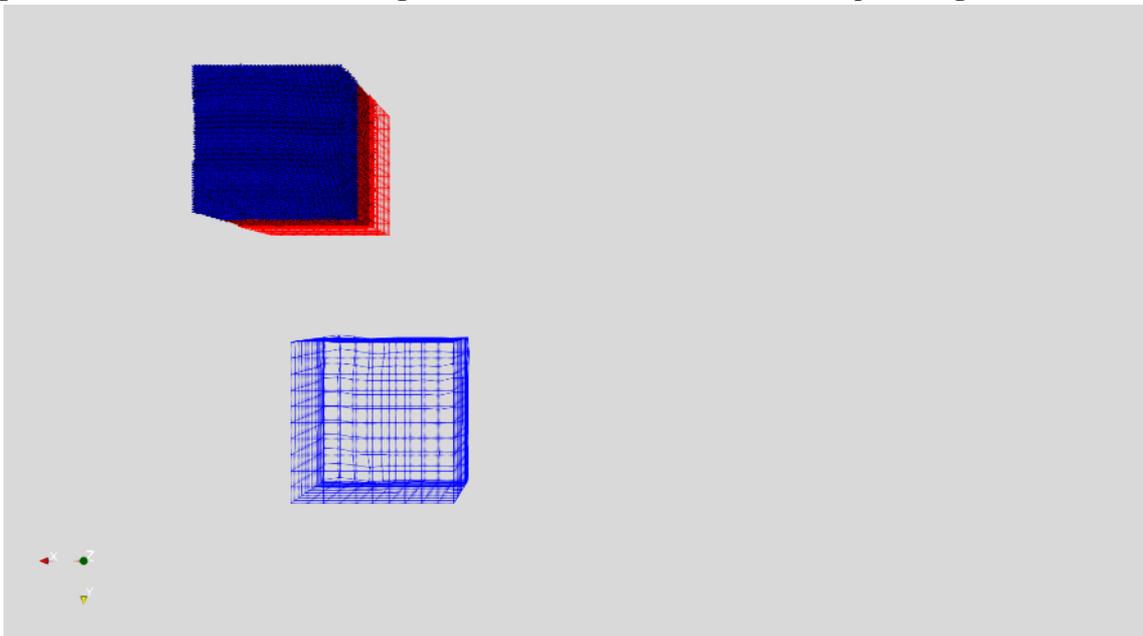


Fig. 4-12 : Above view of 300K Rough-Smooth FEM-MD model after 150 ps sliding.

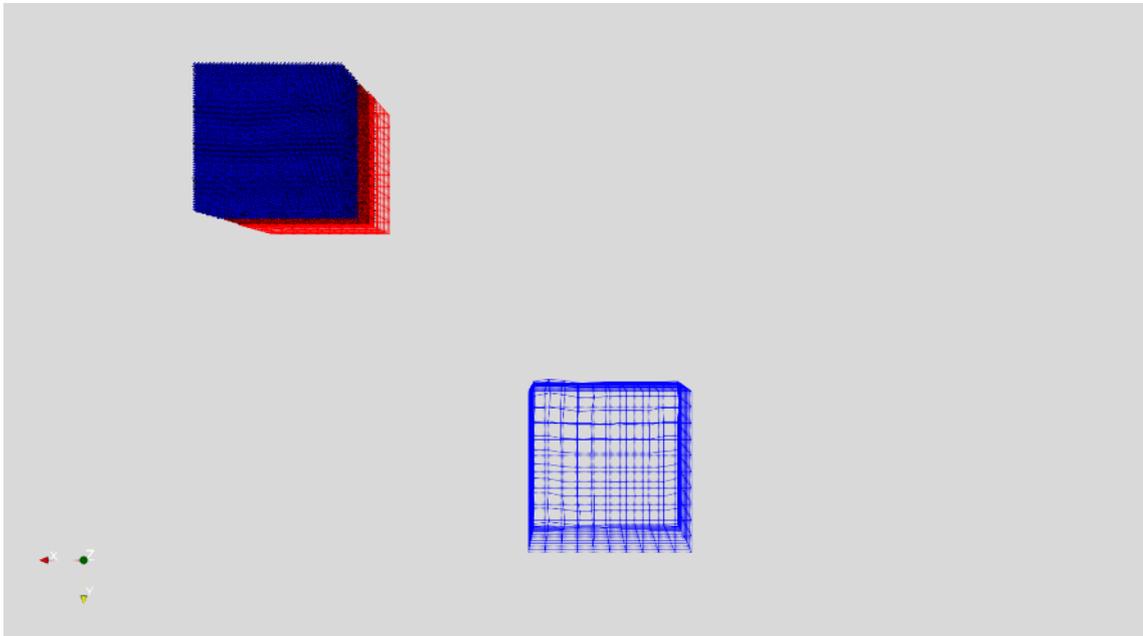


Fig. 4-13 : Above view of 300K Rough-Smooth FEM-MD model after 175 ps sliding.

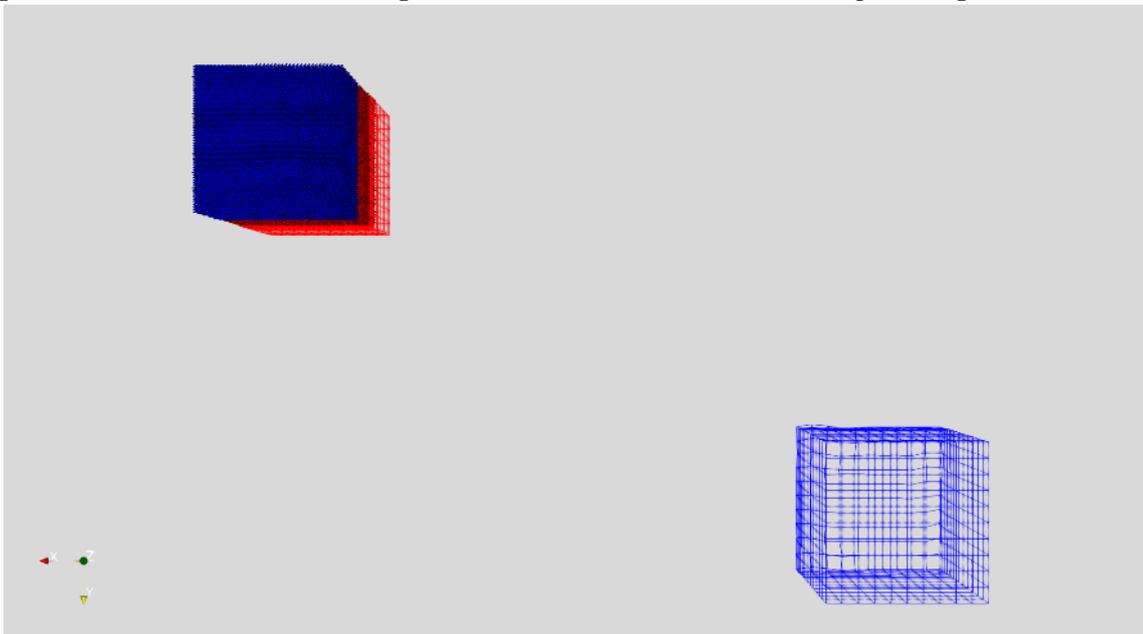


Fig. 4-14 : Above view of 300K Rough-Smooth FEM-MD model after 200 ps sliding.

ただし、松下も指摘しているように、langevin熱浴によるランダムウォークについて、揺動力の和を0にシフトしていても、MDよりの遷移領域における原子変位のゆらぎがFEMの節点変位のゆらぎとなる。これにより力を加えなくても変位が生じるので、こちらが原因となっている可能性もある。

謝辞

本研究を進めるに当たり、多くの方のご指導、ご協力を賜りました。感謝申し上げます。

泉教授、波田野講師には研究及び論文執筆にあたってご指導いただきありがとうございました。また、高本助教にはMDの初歩から摩擦や潤滑の理論にわたって、数多くのご相談をさせていただき、その度に的確な助言をいただきました。誠にありがとうございました。

マツダ株式会社の皆様には、打ち合わせの際に貴重なご意見を頂戴し、ありがとうございました。

研究面で面倒を見て下さった神田さんを始めとして、研究室の先輩方にも感謝いたします。

最後に、これまで私を支えて下さった両親、姉に感謝を捧げます。

2019年2月1日
小林 森

参考文献

- [1] K. Holmberg, P. Andersson, and A. Erdemir, “Global energy consumption due to friction in passenger cars,” *Tribol. Int.*, vol. 47, pp. 221–234, 2012.
- [2] R. Stribeck, “Die wesentlichen Eigenschaften der Gleitund Rollenlager—the key qualities of sliding and roller bearings.,” *Zeitschrift des Vereines Dtsch. Ingenieure*, vol. 46, no. 38,39, pp. 1342–1348, 1432–1437, 1902.
- [3] B. Shen and F. Sun, “Molecular dynamics investigation on the atomic-scale friction behaviors between copper(0 0 1) and diamond(1 1 1) surfaces,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 17, pp. 7663–7668, 2009.
- [4] Z. D. Sha, V. Sorkin, P. S. Branicio, Q. X. Pei, Y. W. Zhang, and D. J. Srolovitz, “Large-scale molecular dynamics simulations of wear in diamond-like carbon at the nanoscale,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 7, 2013.
- [5] X. Zheng, H. Zhu, B. Kosasih, and A. Kiet Tieu, “A molecular dynamics simulation of boundary lubrication: The effect of n-alkanes chain length and normal load,” *Wear*, vol. 301, no. 1–2, pp. 62–69, 2013.
- [6] M. Doig and P. J. Camp, “The structures of hexadecylamine films adsorbed on iron-oxide surfaces in dodecane and hexadecane,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 7, pp. 5248–5255, 2015.
- [7] E. Kanda, S. Takamoto, and A. Hatano, “DLC-SiC 間の摩擦特性を評価する分子動力学シミュレーション,” in 第31回計算力学講演会, 2018, no. 4, pp. 4–7.
- [8] C. M. Allen, “BOUNDARY LAYER : MONOLAYER OR MULTILAYER,” *Wear*, vol. 14, no. 5, pp. 363–384, 1969.
- [9] 川口 純, “エンジンに用いられる表面処理技術,” *表面技術*, vol. 49, no. 8, pp. 805–811, 1998.
- [10] S. M. H. and R. S. Gates, “Boundary Lubrication and Boundary Lubricating Films,” in *Modern Tribology Handbook, Two Volume Set*, 2000, pp. 455–492.
- [11] 広中 清一郎, 桜井 俊男, “潤滑油添加剤,” *化学教育*, vol. 23, no. 6, pp. 464–468, 1975.
- [12] M. M. Wu, S. C. Ho, and T. R. Forbus, “Practical Advances in Petroleum Processing,” in *Practical Advances in Petroleum Processing*, no. October 2007, 2006, pp. 553–577.
- [13] 松下 輝, “東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻修士論文:固体間摩擦解析のための有限要素法 - 分子動力学連成解析手法の開発.” 2018.
- [14] 高本 聡, “博士論文:Si及びSiCの酸化のダイナミクスを再現する電荷移動型原子間ポテンシャルの開発と酸化メカニズムの解明.” 2017.
- [15] S. Loehlé *et al.*, “Mixed lubrication of steel by C18 fatty acids revisited. Part I: Toward the formation of carboxylate,” *Tribol. Int.*, vol. 82, no. PA, pp. 218–227, 2015.
- [16] S. Loehlé *et al.*, “Mixed lubrication of steel by C18 fatty acids revisited. Part II: Influence of some key parameters,” *Tribol. Int.*, vol. 94, pp. 207–216, 2016.
- [17] J. P. Ewen, S. Echeverri Restrepo, N. Morgan, and D. Dini, “Nonequilibrium molecular dynamics simulations of stearic acid adsorbed on iron surfaces with nanoscale roughness,” *Tribol. Int.*, vol. 107, no. October 2016, pp. 264–273, 2017.
- [18] L. I. Kioupis and E. J. Maginn, “Molecular Simulation of Poly- α -olefin Synthetic Lubricants: Impact of Molecular Architecture on Performance Properties,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 49, pp. 10781–10790, 1999.
- [19] “Decene | C10H20 - PubChem.” [Online]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1-decene>. [Accessed: 31-Jan-2019].
- [20] “1-Hexene | C6H12 - PubChem.” [Online]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1-hexene>. [Accessed: 31-Jan-2019].
- [21] D. I. Sagdeev, M. G. Fomina, G. K. Mukhamedzyanov, and I. M. Abdulagatov, “Experimental study of the density and viscosity of 1-octene and 1-decene at high temperatures and high pressures,” *High Temp. - High Press.*, vol. 42, no. 6, pp. 509–536, 2013.

以上

卒業論文

分子動力学法を用いた自動車エンジンにおける境界潤滑に対する表面粗さの影響評価

2019年2月1日提出

指導教員 泉 聡志 教授

03-170204 小林 森