

TEMPO 系有機摩擦調整剤の酸化鉄表面への吸着挙動に関する分子動力学解析

Molecular Dynamics Study of Adsorption Behavior of TEMPO-based Organic Friction Modifiers on Iron Oxide Surfaces

名大・情(学)*陳 星宇 名大・情(学)楊 俊韜 名大・情(非)安田 耕二

名大・情(非)古賀 伸明 名大・情(正)張 賀東

Xingyu Chen, Juntao Yang, Koji Yasuda, Nobuaki Koga, Hedong Zhang

Nagoya University

1. はじめに

地球環境に配慮した持続可能な社会を実現するためには、機械システムのエネルギー効率を向上させることが極めて重要である。世界の全エネルギーの23%が摩擦・摩耗によって消費されていると推定されている¹⁾。その損失を低減する方法として、潤滑油の粘度を下げるとともに、潤滑油に少量の摩擦調整剤を添加する方法が用いられてきた²⁾。前者は、流体潤滑と混合潤滑の領域における粘性抵抗を低減し、後者は、固体表面に摩擦調整剤の吸着膜を形成し、境界潤滑と混合潤滑の領域における固体同士の接触を防ぐことができる。環境保護のためには、現在使用されている硫黄やリンを含む摩擦調整剤ではなく、炭素、水素、酸素、窒素原子のみで構成される有機摩擦調整剤 (organic friction modifier, OFM) が不可欠である²⁾。OFM の性能向上には、固体表面に強く吸着する境界膜を形成できる OFM 分子が必要である。そこで、新しいタイプの OFM として、 C_{12} TEMPO とよぶ分子を提案した³⁾。Figure 1(a) に示すように、この分子は、環状構造と酸素ラジカル ($O\cdot$) をもつ末端基が、アミド ($-CONH-$) 基によってアルキル鎖に結合しているのが特徴である。 C_{12} TEMPO は、ステアリン酸などの従来の OFM より、優れた摩擦・摩耗低減効果を示すことを実験的に確認した³⁾。しかし、分子構造と吸着挙動との関係はまだ解明されていなかった。本研究では、その解明のために、分子動力学 (molecular dynamics, MD) シミュレーションを行った。

2. 方法

Figure 1(b) に MD シミュレーションの初期構造を示す⁴⁾。x と y 方向に周期境界条件を与え、大きさは $4.360\text{ nm} \times 5.035\text{ nm}$ とした。固体基板は $Fe_2O_3(001)$ 、OFM は C_{12} TEMPO、基油は poly-alpha-olefin (PAO) であった。なお、PAO は 1-デセンの 4 量体 (9-メチル-11,13-ジオクタトリコサン) として表した。上下の固体基板にアルキル鎖が表面にほぼ直立した C_{12} TEMPO 分子を配置したうえで、上下の C_{12} TEMPO 膜の間に PAO 分子を挿入することで、初期構造を作成した。この初期構造では、 C_{12} TEMPO が PAO 中を拡散しながら固体表面に接近する過程が省略されるため、定常吸着状態に至るまでの計算時間を短縮できる。

MD シミュレーションでは、まず上の基板の最外層にある原子に一定の下向きの力を加えると同時に、下の基板の最外層にある原子を固定することで、0.5 GPa の垂直圧力を印加した。その後、温度 393 K で 0.5 ns の緩和計算を行った。つぎに、温度を 393, 353, 313 K のいずれかの目標値に設定し、さらに 0.5 ns の緩和計算を行った。最後に、上下の基板にそれぞれ y と -y 方向におけるせん断速度 5 m/s を付与し、20 ns のせん断計算を行った。最後の 10 ns におけるデータを用いて結果を解析した。なお、最後の 10 ns では、温度と圧力が目標値を維持し、液体膜の厚さと速度の分布も安定していることを確認した。

C_{12} TEMPO の分子数は 92, 46, 22 の 3 種類を用い、それぞれを高濃度、中濃度、低濃度とよぶ。初期構造では、OFM の表面被覆率は 2.10, 1.05, 0.50 nm^{-2} であった。OFM 濃度による影響に着目し、他の影響を排除するため、OFM 濃度の異なる液体膜には同じせん断率を適用した。したがって、高、中、低の OFM 濃度では、PAO の分子数を 30, 56, 69 とすること

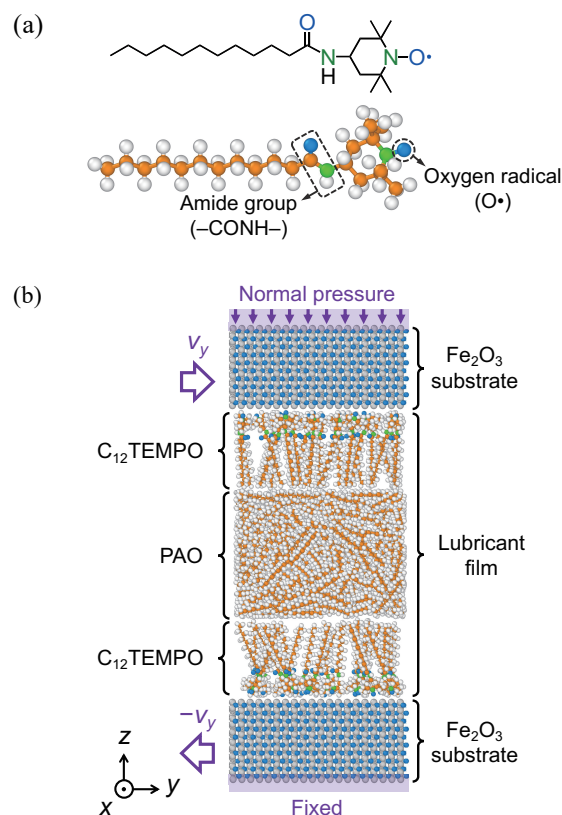


Fig. 1 (a) Chemical structures and all-atom models of C_{12} TEMPO and (b) initial configuration of the MD simulations. The white, orange, blue, green, and gray represent hydrogen, carbon, oxygen, nitrogen, and iron atoms, respectively.

により、膜厚を 4.0 nm、せん断率を $2.5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ に統一した。C₁₂TEMPO の重量割合は、高濃度、中濃度、低濃度でそれぞれ 66, 34, 17 wt% であった。

MD シミュレーションはすべて NVT アンサンブルで行い、時間ステップは 1.0 fs に設定した。初期構造は Packmol⁵⁾ と Moltemplate⁶⁾ を、MD シミュレーションの実行は LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)⁷⁾ を、可視化は OVITO (Open Visualization Tool)⁸⁾ を用いた。

3. 結果と考察

異なる温度と濃度では、C₁₂TEMPO の吸着挙動は定性的に類似していた。そのため、ここでは中濃度の結果のみを示す。Figure 2 の左図に示すように、ステアリン酸など従来の OFM⁹⁾ と異なり、C₁₂TEMPO は 2 層構造の境界膜を形成することが分かった。第 1 層は、C₁₂TEMPO の 2 つの官能基 (O• と O_{amide}) を介したダブルサイト、または O• を介したシングルサイトの表面吸着により形成されていた。この 2 種類の吸着状態の分子割合は Fig. 3 に示しており、ダブルサイトで吸着した分子が多い。第 2 層は、第 1 層における C₁₂TEMPO 分子との層間水素結合により形成されていた。また、第 1 層と第 2 層のそれぞれに含まれる一部の分子は、Fig. 2 の右図に示すように層内水素結合も形成していた。層内 (L1-L1, L2-L2) と層間 (L2-L1) の水素結合をした分子の割合は Fig. 4 に示す。ダブルサイトの表面吸着および層内と層間の水素結合により、境界膜の強度の向上が期待される。また、層間水素結合により、第 2 層の分子が第 1 層における分子が脱着した領域を修復する挙動もシミュレーションで見られた。

4. まとめ

ラジカルとアミド基をもつ有機摩擦調整剤 C₁₂TEMPO について、酸化鉄表面への吸着挙動を MD シミュレーションにより解析した。ダブルサイトで表面に吸着し、さらに C₁₂TEMPO 分子間の水素結合により、自己修復機能をもつ 2 層構造の境界膜を形成することを明らかにした。これらの特徴は、実験で観察された C₁₂TEMPO の優れた負荷能力、摩擦低減効果、および摩擦の経時安定性につながると考えられる。

謝辞

本研究は、一部を JSPS 科研費 (21H01238)、NSK メカトロニクス技術高度化財団、および名古屋大学 HPC 計算科学連携研究プロジェクトの支援により実施された。陳星宇は、中国国家留学基金 (番号: 201907090093) の支援に感謝する。

文献

- 1) K. Holmberg & A. Erdemir: Influence of Tribology on Global Energy Consumption, Costs and Emissions, *Friction*, 5 (2017) 263.
- 2) H. Spikes: Friction Modifier Additives, *Tribol. Lett.*, 60 (2015) 5.
- 3) X. Zhang, M. Tsukamoto, H. Zhang, Y. Mitsuya, S. Itoh & K. Fukuzawa: Experimental Study of Application of Molecules with a Cyclic Head Group Containing a Free Radical as Organic Friction Modifiers, *J. Adv. Mech. Des. Syst.*, 14 (2020) JAMDSM0044.
- 4) X. Chen, J. Yang, K. Yasuda, N. Koga & H. Zhang: Adsorption Behavior of TEMPO-Based Organic Friction Modifiers During Sliding Between Iron Oxide Surfaces: A Molecular Dynamics Study, *Langmuir*, in press.
- 5) L. Martínez, R. Andrade, E. G. Birgin & J. M. Martínez: PACKMOL: A Package for Building Initial Configurations for Molecular Dynamics Simulations, *J. Comput. Chem.*, 30 (2009) 2157.
- 6) A. I. Jewett, D. Stelter, J. Lambert, S. M. Saladi, O. M. Roscioni, M. Ricci, et al: Moltemplate: A Tool for Coarse-Grained Modeling of Complex Biological Matter and Soft Condensed Matter Physics, *J. Mol. Biol.*, 433 (2021) 166841.
- 7) S. Plimpton: Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics, *J. Comput. Phys.*, 117 (1995) 1.
- 8) A. Stukowski: Visualization and Analysis of Atomistic Simulation Data with OVITO—the Open Visualization Tool, *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.*, 18 (2010) 015012.
- 9) J. P. Ewen, C. Gattinoni, N. Morgan, H. A. Spikes & D. Dini: Nonequilibrium Molecular Dynamics Simulations of Organic Friction Modifiers Adsorbed on Iron Oxide Surfaces, *Langmuir*, 32 (2016) 4450.

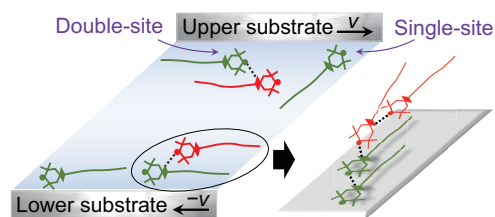


Fig. 2 Multi-type adsorption of C₁₂TEMPO and intralayer and interlayer hydrogen-bonding. The green and red indicate molecules in the first and second layers, respectively. Black dotted lines represent hydrogen-bonding.

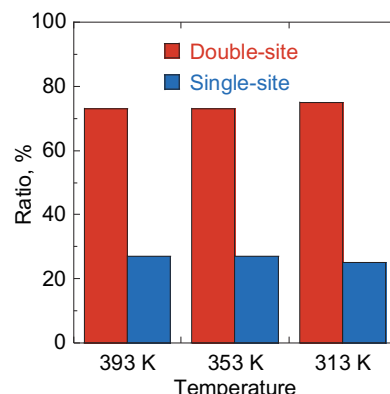


Fig. 3 Ratios of different adsorption states for C₁₂TEMPO in the first layer.

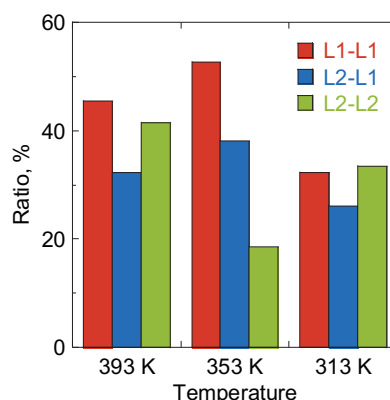


Fig. 4 Ratios of molecules forming intralayer (L1-L1, L2-L2) and interlayer (L2-L1) hydrogen bonds.