

ZnDTP トライボフィルムの摩擦特性解明のための O-Fe-P-Zn-S 系原子間ポテンシャルの開発

Development of interatomic potential of O-Fe-P-Zn-S system for tribochemical reactions of ZnDTP film.

東京大・工（非）久米 一輝 マツダ株式会社（非）小林 森 *東京大・工（正）榊間 大輝
マツダ株式会社（正）河口 健太郎 東京大・工（非）波田野 明日可 マツダ株式会社（正）宮内 勇馬
東京大・工（非）泉 聡志

Kazuki Kume*, Shigeru Kobayashi**, Hiroki Sakakima*, Kentaro Kawaguchi**, Asuka Hatano*, Yuma Miyauchi**,
Satoshi Izumi*

*The University of Tokyo, **Mazda Motor Corporation

1. 序論

ZnDTP は特に摩擦・摩耗の低減に有効とされる潤滑油添加剤であり、実験[1]では摺動に伴い ZnDTP トライボフィルムの構造が変化することで、摩擦・摩耗低減に有効なトライボフィルムが形成されることが報告されている。このトライボフィルム形成による摩擦・摩耗低減のメカニズム解明のためには、摺動中に発生する現象の理解が不可欠であるが、摩擦面を実際に観察することが困難であるため、原子の挙動を直接観察することが可能な数値計算によるアプローチが必要である。本研究では電子状態計算に比べ時間・空間スケールの大きい系を扱うことができる古典分子動力学（MD）を使用し、ZnDTP トライボフィルムの摩擦現象を再現する。MD では原子配置に基づく経験的な原子間ポテンシャルに基づき各原子の挙動が決定されるが、従来の原子間ポテンシャルでは ZnDTP トライボフィルムの摩擦現象を取り扱うことができない。そこで本研究では高本－熊谷ポテンシャル[2]の関数形をベースに、新たに O-Fe-P-Zn-S 系のパラメータを作成する。さらに ZnDTP トライボフィルムの摩擦現象を対象とした MD 計算を行い、摺動に伴い発生するトライボフィルムの構造や特性の変化を明らかにする。

2. O-Fe-P-Zn-S 系原子間ポテンシャルの開発

原子間ポテンシャル作成では、第一原理計算によって得られる各種構造の凝集エネルギー、各原子に加わる力、各原子の電荷を教師データとし、これらの値が一致するように原子間ポテンシャルのパラメータが決定される。フィッティングに用いる教師データに用いる構造には、配位数の異なる構造を各元素について作成し、基本的な教師データとして用い、さらに適用する MD 計算の目的に合わせ、ZnDTP トライボフィルムに含まれる構造に近い P_2O_5 や $Zn(PO_3)_2$ 、アモルファス $Zn(PO_3)_2$ と Fe_2O_3 との界面、および各元素の安定な分子・結晶構造などを用いた。また第一原理計算における各原子の電荷の計算には Bader 電荷解析を用い、Bader 電荷解析で算出した値の 30% を目標値として電荷のフィッティングを行った。その結果、エネルギーの配位数依存性、およびイオン結合と共有結合とのバランスを適切に表現可能な原子間ポテンシャルが得られた。

3. ZnDTP トライボフィルムの構造作成

作成した原子間ポテンシャルを使用し、ZnDTP トライボフィルムの構造作成を行った。本研究では、トライボフィルムのモデルとしてアモルファス $Zn(PO_3)_2$ を採用し、メルトクエンチ法によりアモルファス構造を作成した。作成したモデルの密度および配位数は実験値とよく一致し、大半の P および O が PO_4 四面体を形成していることが確認された。また PO_4 四面体を作るネットワーク構造についても実験をおおむね再現し、実際の ZnDTP トライボフィルムと同様の長鎖リン酸を中心とするアモルファス $Zn(PO_3)_2$ モデルが得られた。

4. 酸化鉄とのトライボケミカル反応

4.1. 摩耗粉の消化

ZnDTP トライボフィルムに取り込まれた Fe_2O_3 摩耗粉の挙動を調べる MD 計算を行った。Figure 1 のようにアモルファス $Zn(PO_3)_2$ の中心に Fe_2O_3 粒子を配置し、摺動解析を行った。摩耗粉を含まない場合、 Fe_2O_3 粒子が 150 原子および 400 原子を含む場合の 3 通りのモデルを作成し、それぞれを N0 モデル、N150 モデル、N400 モデルと定義した。摩耗粉を含むモデルでは、摺動に伴い Fe_2O_3 粒子に含まれる原子がアモルファス

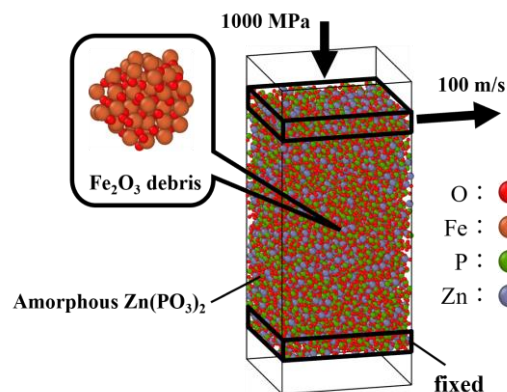


Fig. 1 Calculation model for digestion simulation.

$\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 中に拡散した。また PO_4 四面体同士をつなぐ O 原子を BO, それ以外の O 原子を NBO とし, それらの個数比として BO/NBO を算出した。これはリン酸鎖の長さを表す指標である。摺動に伴う BO/NBO の変化を Fig. 2 に示す。いずれのモデルでも摺動によりリン酸鎖が短鎖化され, BO/NBO が低下した。N0 モデルでみられた短鎖化は, 摺動時のせん断応力により発生したものだと考えられる。また N0, N150, N400 モデルの順, つまり拡散した Fe 原子の個数が多い順に大きく BO/NBO が低下したことから, Fe イオンとの反応が短鎖化を引き起こしたと考えられる。つまり摺動時のリン酸鎖の短鎖化は, せん断応力および Fe イオンとの反応という 2 つの要因により引き起こされることが分かった。

4.2. ZnDTP トライボフィルム-酸化鉄界面の反応

Figure 3 に示すようなモデルを使用し, ZnDTP トライボフィルムと鉄表面の自然酸化膜との界面における反応を対象とした摺動解析を行った。自然酸化膜はアモルファス Fe_2O_3 としてモデル化した。本解析では, 摺動に伴い自然酸化膜の Fe 原子が拡散することで Fe/Zn 混合リン酸塩を含む層が形成された。これは過去の研究[3]と同様の現象である。また摺動により BO/NBO が低下し, それに伴いアモルファス $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ のせん断剛性および酸化鉄膜への接着性が向上した。これは短鎖化したリン酸鎖がやや規則的に配置したことで, 結晶に近い性質を示すようになったためであると考えられる。以上より, リン酸鎖の短鎖化によりトライボフィルムの耐摩耗性が向上することが分かった。

5. ZnDTP トライボフィルムに対する硫黄添加の影響

5.1. 硫黄を含む ZnDTP トライボフィルムの構造作成

作成した原子間ポテンシャルを使用し, 硫黄を含む ZnDTP トライボフィルムをモデル化した。実験[4]で確認されている組成に基づいて各原子を配置し, メルトクエンチ法によりモデルを作成した。作成したモデル中で, S 原子は主に S-O-Zn 結合を形成しており, 一部が S-Zn 結合を形成した。これは過去の研究[3]でトライボフィルム中の硫黄が形成する化合物として推測されている ZnSO_4 や ZnS 中にみられる結合状態に近く, 上記の推測をある程度再現するモデルとなった。ただし本モデル中では S 原子の配位数が 2 程度であり, ZnSO_4 や ZnS 結晶中の S 原子の配位数が 4 であることを考慮すると低い配位数となった。

5.2. 界面のトライボケミカル反応における硫黄の寄与

前項で作成した硫黄を含むトライボフィルムのモデルを用いて Fig. 3 と同様の界面モデルを作成し, 界面の反応を対象とした摺動解析を行った。摺動後に得られた界面について, Fe と P, Zn, S の 2 元素ずつを表示したものを Fig. 4 に示す。O は系全体に分布するため省略した。本解析では摺動に伴い, 界面近傍で P を含む領域と S を含む領域とが明確に分離した。それぞれの領域では $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ および ZnSO_4 に近い構造が形成されていることが確認された。つまり摺動により, $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ を中心とするトライボフィルム中に ZnSO_4 の微小結晶が形成されるという現象が発生した。

6. 結論

O-Fe-P-Zn-S 系原子間ポテンシャルを開発し, ZnDTP トライボフィルムと酸化鉄との間のトライボケミカル反応を対象とした MD 計算を行った。摺動時のせん断応力および Fe イオンとの反応によりリン酸鎖が短鎖化され, その結果として ZnDTP トライボフィルムの耐摩耗性が向上することが分かった。さらに界面の反応における硫黄の寄与について調べた結果, 摺動により界面近傍で ZnSO_4 の微小結晶が形成されるという現象が観察された。

文献

- [1] M. Crobu, *et al.*: Tribol. Lett., vol. 39, pp. 121-134, 2010.
- [2] S. Takamoto, *et al.*: J. Appl. Phys., 120, 165109, 2016.
- [3] J. M. Martin: Tribol. Lett., vol. 6, pp. 1-8, 1998.
- [4] P. A. Willermet, *et al.*: Tribol. Int., vol. 28, no. 3, pp. 163-175, 1995.

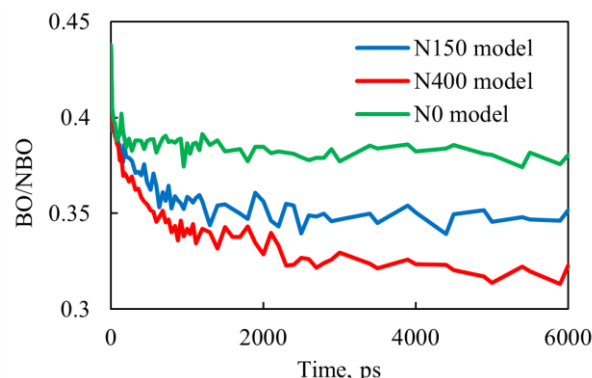


Fig. 2 Time history of BO/NBO during digestion simulation.

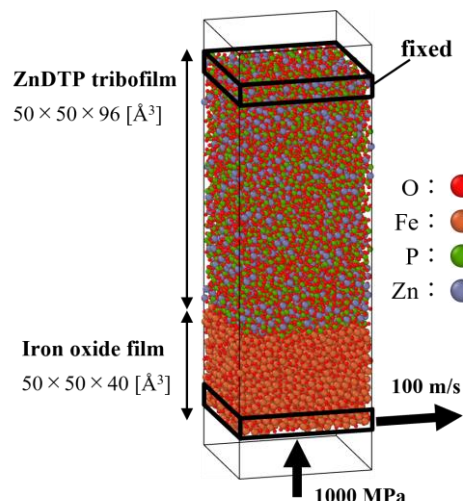


Fig. 3 Calculation model of $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ interface.

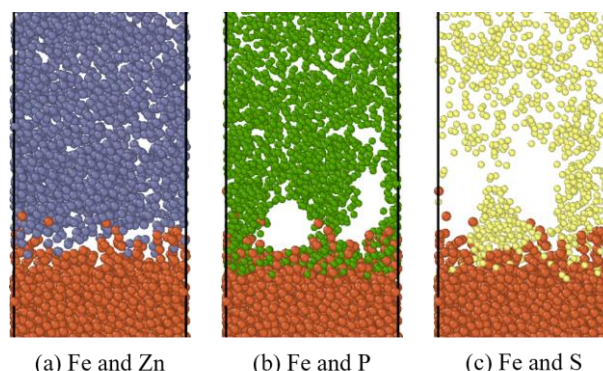


Fig. 4 Enlarged view of the interface after 2000 ps sliding, only each type of atoms is shown.