

分子動力学法による硫黄系極圧添加剤と金属表面との化学吸着解析

Chemisorption analysis of sulfur-based extreme pressure additives
and metal surfaces by molecular dynamics

兵庫県・情報（学）*荒木 陸 出光興産（正）甲嶋 宏明

兵庫県・情報（正）石井 良樹 兵庫県・情報（正）鷺津 仁志

*Riku Araki, **Hiroaki Koushima, *Yoshiki Ishii, *Hitoshi Washizu

*University of Hyogo, **Idemitsu Kosan Co., Ltd.

1. はじめに

極圧添加剤は金属同士の摩擦・摩耗の減少や焼付防止のために潤滑油に加える添加剤の一種である。一例として、リン酸極圧添加剤は摩擦に、硫黄系極圧添加剤は摩耗や焼き付きを防ぐ効果がある。

本研究はこれまでに硫黄系極圧添加剤について、分子動力学法を用いることで化学吸着機構の観点から振る舞いを解明しようと試みている。その中で、添加剤と異なる金属基板における吸着機構の違いを明らかにした¹⁾。

本研究では、これまでに取り組んだ添加剤と金属基板に基油を投入することにより解析を行う。また添加剤に関して、硫黄原子の個数・アルキル鎖の種類によって添加剤の振る舞いが異なることが実験により示されている²⁾。この傾向を理解するため、異なる硫黄系極圧添加剤の表面吸着モデルの作成を行い、電荷の移動も扱うことのできる反応力場 ReaxFF³⁾を用いた分子動力学によってシミュレーションを行った。

2. シミュレーション手法

2.1 基油を含む金属基板と硫黄系極圧添加剤の分子吸着モデル

基油中の硫黄系極圧添加剤の挙動を解析するにあたり、基油には3,5-ジエチルドデカン、硫黄系極圧添加剤としては2-(ドデカンチオ)エタノールを用いる。それぞれの分子の構造をFig. 1に示す。濃度は基油96分子に対して、添加剤4分子のモル濃度4%とし、潤滑油の密度は0.8 g/cm³とする。金属基板には鉄、酸化鉄を用いる。一例として、Fig. 2に鉄基板と添加剤の初期配置図を示す。潤滑油のモデルについて、添加剤をそれぞれ10Åの間隔をおいて配置した後、基油をランダムに配置させ、300 Kで安定化を図る。そして、この潤滑油を金属基板と合わせ1つの系にし、300 Kでシミュレーションを行う。基板と添加剤の距離はおおよそ6 Åとし、シミュレーション系は、鉄基板時 (x, y, z) = (39.0, 39.0, 41.0) [Å], 酸化鉄基板時 (x, y, z) = (39.0, 39.0, 50.0) [Å]とする。シミュレーションの時間刻み幅を0.05 fsとして520 psの範囲で計算をする。この際、分子動力学プログラムである、LAMMPS (“Large-scale Atomic Molecular Massively Parallel Simulator”)⁴⁾を用いることで計算を行った。解析は各添加剤および、金属基板との相対距離を用いて行う。

2.2 異なる硫黄系極圧添加剤の表面吸着モデル

異なる金属基板の表面吸着解析を解析するにあたり、4種類の硫黄系極圧添加剤を用いる。これらの構造はTable 1示す。金属基板は鉄を用いる。シミュレーション系は、添加剤及び基板の初期構造を個別に作成し、このモデルを合わせ1つの系にする。シミュレーション系は(x, y, z) = (90.0, 79.0, 120) [Å] 時間刻み幅は0.05 fsである。この系に対して、300 Kで安定化を図り、その後分子に下向き速度を加えることで、分子と基板を接触させることにより添加剤を吸着させた。Fig. 3に吸着した状態を示す。そして十分時間が経過した後、速度の静止し、最後にこの状態から系の温度を100K刻みで上昇させることにより、分子の挙動を観察した。計算方法は2.1と同様である。解析は分子の電荷変位量及び、運動の大きさを示す平均二乗変位を用いて解析を行った。

Table 1 Model structure of sulfur additive

CH ₃ -CH ₂ -S-CH ₂ -CH ₃ Ethyl sulfide	CH ₂ =CH-CH ₂ -S-CH ₂ -CH=CH ₂ Allyl sulfide
CH ₃ -CH ₂ -S-S-CH ₂ -CH ₃ Ethyl disulfide	CH ₂ =CH-CH ₂ -S-S-CH ₂ -CH=CH ₂ Allyl disulfide

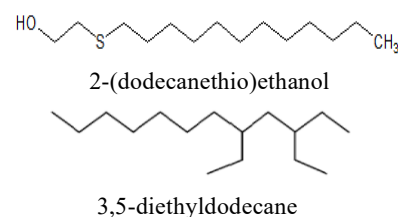


Fig. 1 Model structure

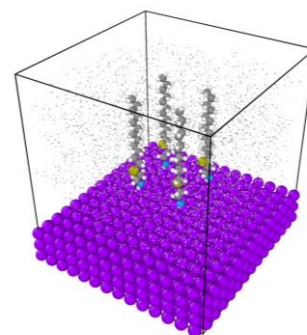


Fig. 2 Initial arrangement of system with base oil

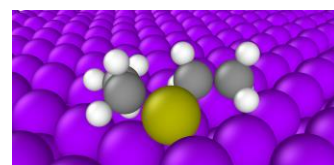


Fig. 3 Contact between molecules and iron substrate

3. 結果と考察

3.1 基油を含む金属基板と硫黄系極圧添加剤の分子吸着モデル

添加剤の分子挙動における結果について、Fig. 4に示す。Figure 4より鉄基板の時では、基板表面に吸着している添

加剤分子は確認されなかった。その一方で、酸化鉄基板の時は分子 1 が基板に吸着していることが確認できる。これより本研究でのモデルでは、酸化鉄基板から 6.1 Å 以内に存在する添加剤は基板に接触することを示唆しており、酸化鉄基板の方がより添加剤が吸着しやすいと考えられる。またそれぞれの添加剤について、鉄、酸化鉄基板のモデルとともに、各分子はその場で漂っていることが確認された。このことは添加剤が 10 Å 離れていた場合において、添加剤同士が短時間で会合体を形成しにくいことが示されている。

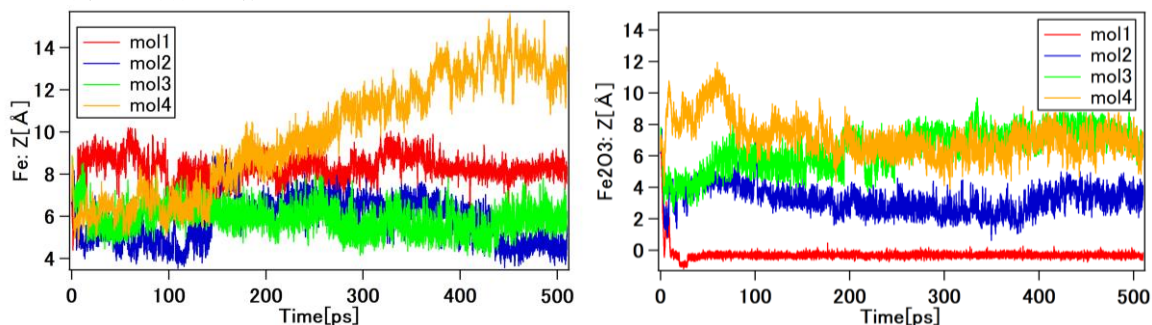


Fig. 4 Z-axis distance from substrate for metal substrate and closest additive

3.2 異なる硫黄系極圧添加剤の表面吸着モデル

今回用いた硫黄系極圧添加剤の一例として、ジエチルスルフィドを用いて説明を行う。Figure 5 にジエチルスルフィドの電荷変位量及び、Z 軸における平均二乗変位を示す。これにより分子に下向き速度を加えると(10~100ps), 分子が基板に接触した後、電荷変位量が大きくなり一定の値をとることが分かる。この際、分子は硫黄から二つに分解した。この状態について Fig. 6(a) に示す。

添加剤について、速度を付与しなかった場合(100~150ps), 添加剤のそれぞれの値は変化しないことから、添加剤は基板に吸着していると考えられる。また今回の系に対して、温度を付与すると(150~180ps), 800 K までは変化が見られなかったものの、900 K の系において、硫黄と結合していたアルキル基が脱着していることが確認される。この時の状態を Fig. 6(b)に示す。この際、硫黄と結合をしたアルキル鎖は脱着したのに対して、硫黄から分離したアルキル鎖は脱着しない。

アリル基を持つ添加剤は基板との吸着の際、両側が硫黄を中心として分解する。一例としてジアリルスルフィドの状態を Fig. 6(c)に示す。これより、アリル基はエチル基に加え、硫黄との結合が弱いことが示唆される。また、系の温度をジエチルスルフィドの時と同じ 900K としても、それぞれの原子は基板から脱着しない。以上の結果は実験によって示唆された、エチル誘導体はアリル誘導体よりも高い吸着活性を示したことは、分子シミュレーションによって得られた結果と対応するものである。

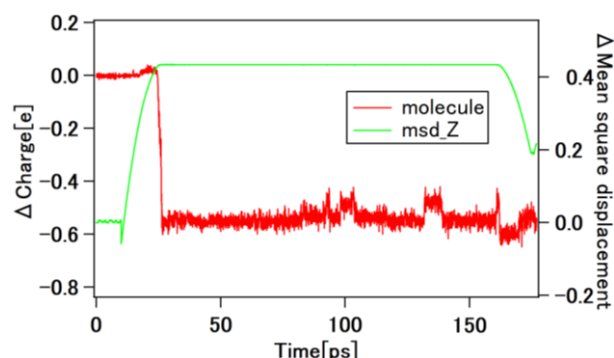


Fig. 5 Left: Charge transfer Right: Mean square displacement

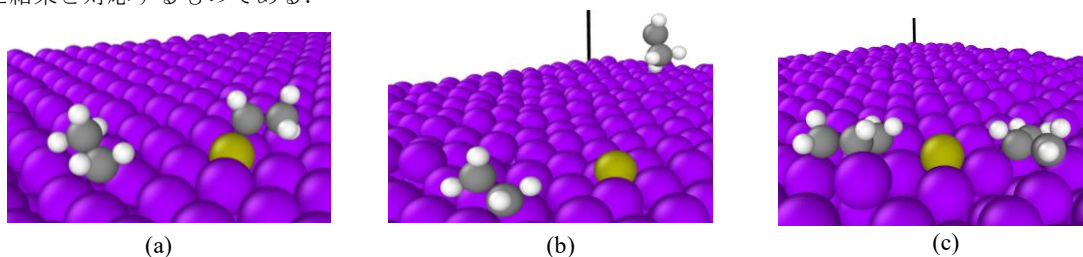


Fig. 6 Behavior of sulfur-based extreme pressure additives

4. 結言

本研究では、基油を含む金属基板と硫黄系極圧添加剤の分子吸着モデルに関して、酸化鉄基板を用いたモデルで添加剤の吸着が確認された。また、異なる硫黄系極圧添加剤の表面吸着モデルでは、分子の違いにより異なる挙動を示し、実験より示唆された、吸着活性に対するアルキル基の影響を支持する結果となった。

文献

- 1) 荒木陸・甲嶋宏明・石井良樹・鷲津仁志：分子動力学法を用いた硫黄系極圧添加剤の表面吸着解析，トライボロジー会議 2022 春 東京（オンライン）。
- 2) T. Kubo, I. Minami, S. Mori: Investigation of Tribochemical Reactions by Organic Sulfides on Nascent Metal Surfaces, Tribology Online, 2, 3 89-92 (2007).
- 3) Y. Kyung: Development of a ReaxFF Reactive Force Field for Fe/Cr/O/S and Application to Oxidation of Butane over a / Pyrite-Covered Cr2O3 Catalyst, ACS Catal., 5, 12, 7226-7236 (2015).
- 4) S. Plimpton: Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics, J. Comp. Phys., 117, 1 (1995).