

# 分子動力学法を用いたリン系・硫黄系極圧剤の競争的吸着または協同現象の解析

## Analysis of Competitive Adsorption or Cooperative Phenomena between Phosphorus-based and Sulfur-based Extreme Pressure Additives by Molecular Dynamics

兵庫県立大・情報(院)\*今井 総 出光興産(正) 甲嶋 宏明

出光興産(正) 濱野 藍 兵庫県立大・情報(正) 鷲津 仁志

\*So Imai, \*\*Hiroaki Koshima, \*\*Ai Hamano, \*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り、主としてリン系極圧添加剤は摩擦防止、硫黄系極圧添加剤は摩耗や焼き付きを防ぐ効果がある。

これまで我々は、リン系極圧添加剤における、吸着機構<sup>1,2)</sup>、化学吸着機構<sup>2,3)</sup>、および基油中の会合体の拡散機構<sup>3)</sup>、硫黄系極圧添加剤における化学吸着機構<sup>4)</sup>について説明しつつある。これらのシミュレーションは分子の吸着ダイナミクスと表面化学反応とを同時に解析するためには反応力場分子を用いて行われているが、その手法上、関係する元素の種類が多くなるほどパラメータの設定が膨大となってしまう。そのため、リン系、硫黄系2種の添加剤を同じ系に含めたシミュレーションは行われてこなかった。

本研究では、この課題を解決するために改良された反応力場パラメータ<sup>5)</sup>を用いて、リン系・硫黄系極圧添加剤両者を同じ系に含めたシミュレーションを行う。結果を各添加剤のみの場合と比較、検討を行うことで協同現象または競争的吸着現象の解明を目指す。分子の動きの他に電荷の移動も扱うことのできる反応力場として、ReaxFF<sup>6)</sup>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

硫黄系極圧添加剤としてはジオクチルトリスルファン、リン系極圧添加剤としてはリン酸ジオクチルを用いる。それぞれの分子の構造を Fig. 1 に示す。これらの分子は両端に長鎖アルキルを有していることが特徴である。この分子に対して、吸着を行う基板は鉄を用いた。

シミュレーションの手順としては、これらの添加剤分子、鉄の初期構造についてそれぞれ個別に作成し、この2つのモデルを合わせて1つの系とする。このシミュレーション系の大きさは(x, y, z) = (39.0, 39.0, 93.0) [Å] とする。この系に対して、温度を 300K にな

るように緩和を行い、温度緩和の後、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吸着させる。シミュレーションの時間刻み幅を 0.2 fs、タイムステップを 500,000 とする。分子動力学プログラム LAMMPS (“Large-scale Atomic Molecular Massively Parallel Simulator”)<sup>7)</sup>を用いることで計算を行った。添加剤分子集団の吸着状態のスナップショットを状態 Fig. 2 に示す。このシミュレーションのトラジェクトリにより、添加剤分子の競争吸着作用について解析を行った。

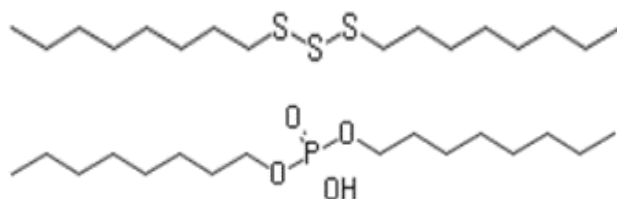


Fig.1 Chemical structure of the additives.

### 3.結果と考察

分子と鉄基板の表面吸着過程における解析結果を示す。Figure 3 は 2 剤混合とリン系極圧添加剤のみの系におけるリン系極圧添加剤分子の電荷変位量を表している。電荷変位量は、各時刻における値から 0 fs における差分の値を示している。どちらの系でも、ある時刻を境に値が大きく変位し、後に一定となっている。これは分子と鉄基板において電荷の移動があったからであり、化学吸着がされたからであると考えられる。その値には差異があり、2 剤混合した系では電荷変位量が単体の系と比べ小さくなっている。吸着分子集団の可視化により、添加剤同士が結合している様子が確

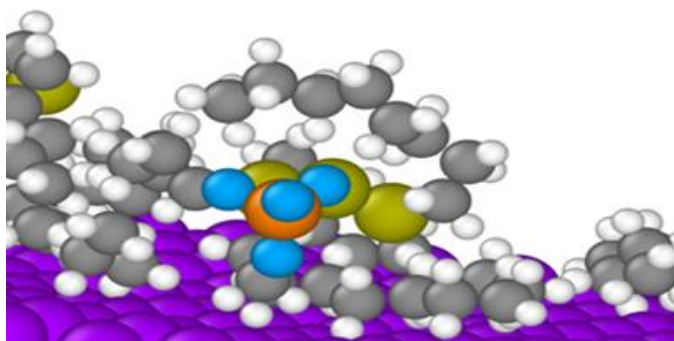


Fig.2 Snapshot of the adsorbed additives on the surface.

認められたことから、2 剤混合によってリン酸系分子の吸着が阻害された可能性が示唆される。

Figure 4に先に硫黄系添加剤を吸着させた基板にリン系添加剤を吸着させた系における電荷変位量の経時変化を示す。添加剤吸着済みの基板は金属新生面と比べ、電荷変位量の減少・変化までのタイムラグが確認できた。この結果と可視化した分子集団の挙動から、アルキル鎖によりリン系添加剤の基板または硫黄分子への到達が物理的に阻害されていると考えられる。

最後に Fig. 5 に先に基板に吸着させた硫黄系添加剤分子からアルキル鎖を除去したものに、リン系添加剤を吸着させた系における電荷変位量の経時変化を示す。硫黄原子のみが吸着済みの基板では金属新生面と比べ、電荷変位量の 2 倍近い増大が確認できた。この結果から、硫黄原子による吸着性の変化により、リン系添加剤の基板が促進されていると考えられる。

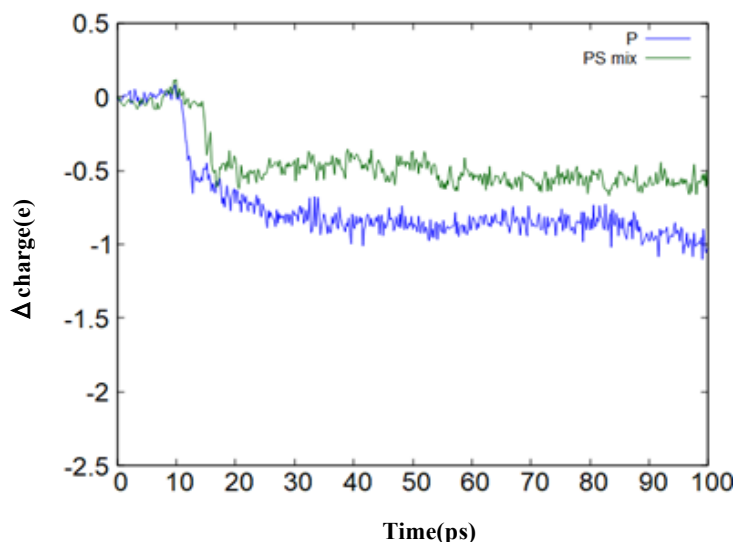


Fig.3 Charge displacement amount

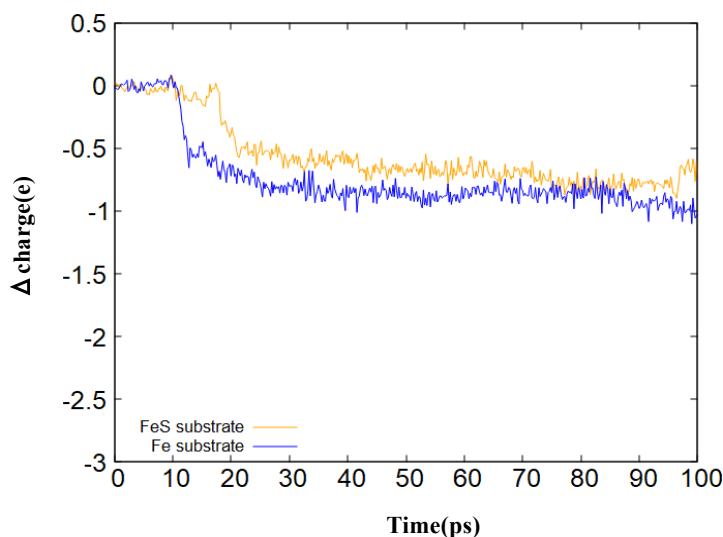


Fig.4 Charge displacement amount of additive absorption substrate

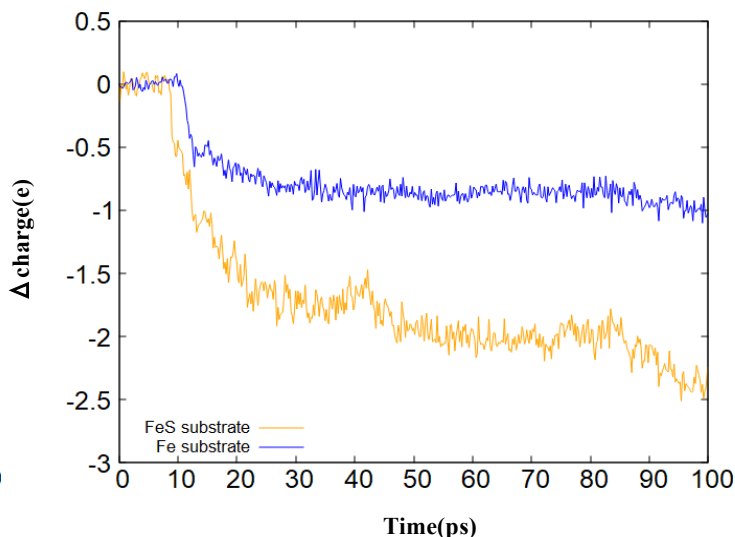


Fig.5 Charge displacement amount of Sulfur absorption substrate

#### 4.まとめと今後の展望

リン系・硫黄系極圧添加剤の鉄基板における表面吸着を解析したところ、添加剤分子同士の結合またはアルキル鎖によって、基板への到達が阻害されている可能性が示唆された。また、硫黄原子によるリン系添加剤の基板への吸着性の変化が確認できた。今後の展望としては、基油の有無や温度等の条件をより現実に近いシミュレーションを行うことで、基板への吸着にどのような変化が見られるのかを検討する。

#### 文献

- 1) S. Takata, M. Konishi, H. Akiyama, E. Tomiyama, H. Washizu, International Tribology Conference Sendai 2019, Sendai, Japan, 21-G-10 (2019.09.19).
- 2) M. Homma, H. Koshima, H. Washizu 2020 STLE Tribology Frontiers Virtual Conference, USA (2020).
- 3) K. Kawakita, Y. Ishii, H. Koshima, H. Washizu 7th World Tribology Congress, WTC2022, Lyon, France (2022).
- 4) R. Araki, H. Koshima, Y. Ishii, H. Washizu International Conference on Micromechatronics for Information and Precision Equipment (MIPE2022), Nagoya Univ, Nagoya, Japan (2022).
- 5) A. Hamano et al., 9th International Tribology Conference (ITC), Fukuoka 2023, Fukuoka, Japan (2023.09.29).
- 6) Y. Kyung, ACS Catal., 5, 12, 7226–7236 (2015).
- 7) S. Plimpton, J. Comp. Phys., 117, 1 (1995).