

MoDTC 摩擦低減剤の添加による鉄界面における摩擦低減メカニズムの ニューラルネットワーク分子動力学シミュレーション解析 Neural Network Molecular Dynamics Simulation Analysis for Friction Reduction Mechanism at Fe Interface by Adding MoDTC Friction Modifier

東北大・金研（学）*細野 賢人 東北大・金研（学）東澤 卓也
東北大・金研（学）工藤 龍太郎 東北大・金研（学）千葉 ありさ
東北大・金研（学）横井 瑞穂 東北大・金研（学）川浦 正之
東北大・金研（非）蘇 怡心 東北大・金研（非）福島 省吾 東北大・金研（正）浅野 優太
東北大・金研（正）大谷 優介 東北大・金研（正）久保 百司

Kento Hosono*, Takuya Tozawa*

Ryutaro Kudo*, Arisa Chiba*, Mizuho Yokoi*, Masayuki Kawaaura*,

Yixin Su*, Shogo Fukushima*, Yuta Asano*

Yusuke Ootani*, Momoji Kubo*, **

*Institute for Materials Research, Tohoku University,

**New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University

1. 緒言

環境保全のため、自動車のエネルギー効率の向上が求められている。エンジンにおける動力損失は車両全損失の35%から40%を占めており、エンジンの摩擦損失の約1/2はピストン系で生じている。¹⁾ したがって、ピストンの摩擦低減は省エネルギー化に向けて重要な課題である。一般的にピストンの摩擦低減のためにエンジンオイル中へ摩擦低減剤が添加されている。代表的な摩擦低減剤にモリブデンジチオカーバメート (MoDTC) (Fig. 1) が用いられており、鋼表面で発生する摩擦を低減する役割がある。これは、摩擦界面で起こるトライボケミカル反応によって、MoDTC から滑りやすい2次元構造を持つ二硫化モリブデン (MoS_2) 膜が生成されるためである。²⁾ このような化学反応プロセスの理解がさらなる摩擦低減に向けて求められているが、摩擦や化学反応が複雑に絡み合っているため、実験によって直接観測することは困難である。そのため、鉄基板間の低摩擦を発現する MoS_2 の形成は、未だに解明されていない。そこで、分子動力学法に基づく原子スケールの摩擦シミュレーションによる解析が望まれている。

我々は、第一原理計算で得られるポテンシャルエネルギー面を予測し、高速かつ大規模な分子動力学 (MD) シミュレーションが可能な Neural Network Potential (NNP) に注目した。本研究では、当研究室で開発した NNP に基づく分子動力学ソフトウェア Laich+によって、MoDTC を添加した Fe/MoDTC/Fe の摩擦シミュレーションを行った。

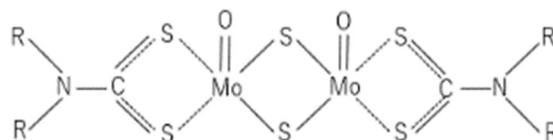


Fig. 1 Molecular structure of MoDTC.

2. 計算方法およびモデル

NNP モデルとして、局所的な情報のみから原子のエネルギーの計算が可能なことから従来の NNP と比較してスケーリングに優れている Allegro⁴⁾ を使用した。NNP に学習させるためのデータセットを作成するために、VASP⁵⁾ を用いて MoDTC (Fig. 2(a)), MoDTC と Fe 表面が接触する摩擦界面 (Fig. 2(b)), 摩擦界面で生じるとされるトライボケミカル生成物である分子 (Fig. 2(c)) の第一原理分子動力学シミュレーションを行った。様々な条件下のデータセットを作成するにあたって温度

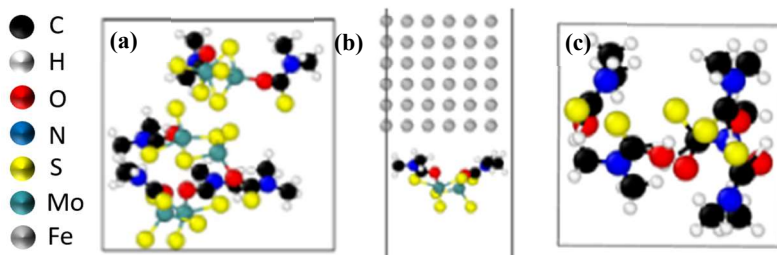


Fig. 2 Snapshots of training data. (a) MoDTC, (b) Fe and MoDTC, and (c) molecules predicted to be formed.

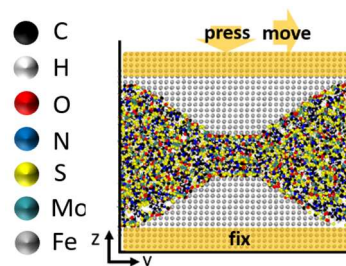


Fig. 3 Sliding simulation model of Fe/Fe interface with MoDTC.

を 300 K から 2300 K まで変化させた。また、摺動中のエンジンオイルは 400 K 付近であることから、400 K 付近の温度帯のデータセットを重点的に取得した。

Figure 2 に NNP を用いた Fe/MoDTC/Fe の摩擦シミュレーションモデルを示す。セルの大きさは $60 \text{ \AA} \times 80 \text{ \AA} \times 131 \text{ \AA}$ である。実際の摩擦界面では、鉄基板の表面同士が接触することを考慮し、表面を正弦曲線状に切り出した基板を上下に配置した。Fe 基板間に 300 個の MoDTC を配置し、温度は 300 K、タイムステップは 0.25 fs で、Fe 基板の下部を固定して鉄基板上部に $-z$ 方向に 1 GPa の圧力を加え、基板と十分な時間接触させた。その後、鉄基板上部を y 方向に 100 m/s の速度で移動させ、摩擦シミュレーションを 300 ps 行った。

3. 結果及び考察

NNP を用い摩擦の MD シミュレーションを行った。Figure 4 は摺動計算の終わりである 300 ps における、基板の凸部に付着した生成物を表したスナップショットである。基板の凸部に、複数の MoS_2 分子が連なったような構造が確認された (Fig. 4(a))。また、Fig. 4(b) では炭素原子が 3 つ、窒素原子が 1 つ、水素原子が 6 つからなる分子が生成され、炭素原子を介して鉄基板と吸着していることが確認された。この分子は、Fig. 1 の MoDTC の分子構造における C-S 結合が切れて生成されるものだと考えられる。この結果は、MoDTC において C-S 結合が最も弱い結合であるという先行研究と一致している。^{6),7)}

Figure 5 では S-Fe と C-S の結合数の時間変化を示している。S-Fe 結合数は増加している一方、C-S 結合数は減少していることが確認された。硫黄原子と鉄原子の結合の増加は、MoDTC の S 原子が鉄基板とよく反応することを示唆し、C-S 結合の減少は Fig. 4(b) で示した分子が MoDTC の C-S 結合の切断によって生成されることを示唆している。

以上のことから、MoDTC は硫黄原子を介して鉄基板表面に吸着し、MoDTC の C-S 結合が切断されることによって MoS_2 分子が形成されることが確認された。また、鉄基板の摺動によって、複数の MoS_2 分子が連なったような構造となることが明らかにされた。

4. 結言

MoDTC を添加することによる Fe/Fe 摩擦界面の低摩擦の発現メカニズムを原子レベルで明らかにするため、NNP を用いた分子動力学法に基づく摩擦シミュレーションを行った。その結果、MoDTC の硫黄原子と鉄原子が吸着し、MoDTC の C-S 結合が解離することによって鉄基板の凸部で MoS_2 分子が連なって形成されることが分かった。

文献

- 1) 水谷：地球にやさしい車づくりとトライボロジー，豊田中央研究所 R&D レビュー，28，1 (1993) 3-12.
- 2) C. Espejo, C. Wang, B. Thiebaud, C. Charrin, A. Neville & A. Morina: The role of MoDTC tribochemistry in engine tribology performance. A Raman microscopy investigation, Tribol. Int., 150 (2020) 106366.
- 3) K. Ohara, K. Hanyuda, Y. Lawamura, K. Omura, I. Kameda, N. Umehara & H. Kousaka: Analysis of Wear Track on DLC Coatings after Sliding with MoDTC-Containing Lubricants, J. Tribol. Online, 12 (2017) 110-116.
- 4) A. Musaelian, S. Batzner, A. Johansson, L. Sun, C. Owen, M. Kornbluth & B. Kozinsky: Learning local equivariant representations for large-scale atomistic dynamics, Nat. Commun., 14 (2023) 579.
- 5) G. Kresse & J. Furthmüller: Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, Phys. Rev. B, 54 (1996) 11169.
- 6) M. Mahrova, M. Conte, E. Roman & R. Nevshupa: Critical Insight into Mechanochemical and Thermal Degradation of Imidazolium-Based Ionic Liquids with Alkyl and Monomethoxypoly, J. Phys. Chem. C, 118 (2014) 22544-22552.
- 7) H. Adams, M. Garvey, U. Ramasamy, Z. Ye, A. Martini & W. Tysoe: Shear Induced Mechanochemistry: Pushing Molecules Around, J. Phys. Chem. C, 119 (2015) 7115-7123.

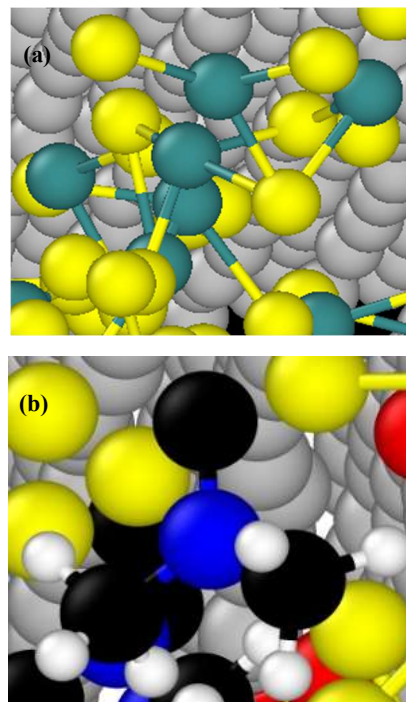


Fig. 4 Molecules adhered on Fe surface at 300 ps. (a) MoS_2 and (b) $\text{CNH}(\text{CH}_3)_2$ molecule.

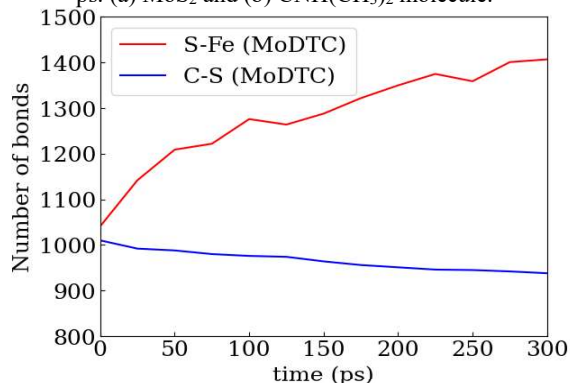


Fig. 5 Time variations of number of S-Fe and C-S bonds.