

ニューラルネットワーク分子動力学法を用いた鉄の摩擦界面で誘起される ZnDTP 添加剤のトライボ化学反応の解析

Neural Network Molecular Dynamics Study on Tribocochical Reaction of Zinc Dialkyl
Dithiophosphate Lubricant Additives at Sliding Interface of Iron

東北大・金研(学) *東澤 卓弥 東北大・金研(学) 細野 賢人 東北大・金研(学) 千葉 ありさ
東北大・金研(学) 工藤 龍太郎 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

Takuya Tozawa*, Kento Hosono*, Arisa Chiba*, Ryutaro Kudo*, Mizuho Yokoi*, Masayuki Kawaura*,
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

自動車エンジンなどの摺動部に用いられる潤滑剤には、耐摩耗性を高めるためにジアルキルジチオリン酸亜鉛(ZnDTP)(Fig. 1(a))が添加されている。ZnDTP は摩擦界面のトライボ化学反応によりエンジンの表面にリン酸亜鉛(Fig. 1(b))などから成る硬いトライボフィルムを形成するため表面の摩耗を防ぐことができる^{1,2)}。さらなる、トライボロジー性能の向上に向けて反応機構の解明が求められているが、実験では摩擦と化学反応が複雑に絡み合った摩擦界面の構造変化を直接観測することは困難であり詳細は明らかになっていない。そのため、分子動力学(MD)法を用いた摩擦シミュレーションによる、原子スケールの解析を行うことが望まれている。

MD とは原子に対して運動方程式を解くことで原子の時間発展を計算することができるシミュレーション手法である。MD はポテンシャルエネルギーの計算に第一原理計算を用いる第一原理分子動力学(AIMD)法と経験的力場を用いる古典分子動力学法に大別される。AIMD は精度が高いものの計算コストが大きく、数百原子の原子数と、数十 ps の時間スケールに制限される。一方、古典分子動力学法は AIMD に比べて大規模かつ長時間のシミュレーションが可能であるが、本研究で扱う ZnDTP などは構成する原子の種類が多いことから高精度な力場パラメータを開発することが困難である。近年、ニューラルネットワークポテンシャル(NNP)を用いて予測したポテンシャルエネルギーを基に MD シミュレーションを行う方法が注目されている。NNP から予測されるポテンシャルエネルギーは第一原理計算に匹敵する精度を保ちながら大規模な MD シミュレーションが可能である。そこで、本研究ではニューラルネットワーク分子動力学(NNMD)法を用いて鉄の摩擦界面で ZnDTP からトライボフィルムが形成される過程のトライボ化学反応プロセスの解析を行った。

2. 計算手法およびモデル

初めに、AIMD を用いて NNP を構築するための学習データを作成した。セル内に ZnDTP を複数個配置した構造(Fig. 2 (a))、 α 鉄のバルクの構造(Fig. 2 (b))、 α 鉄の(110)表面の構造に ZnDTP を配置した構造(Fig. 2 (c))を用いて AIMD シミュレーションを行い、得られたデータを学習させた。また、実験の先行研究で主にリン酸亜鉛が生成されることが

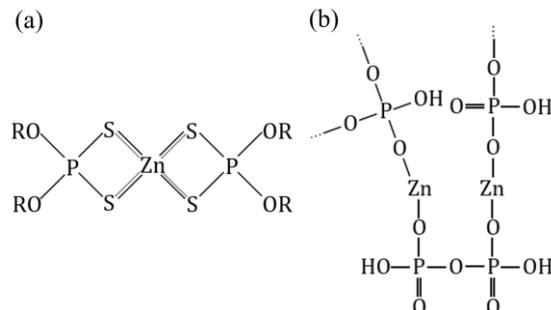


Fig. 1 Molecular structure of (a) ZnDTP and (b) zinc phosphate

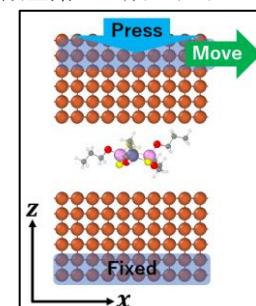
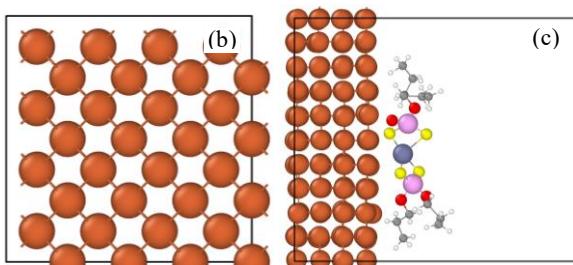
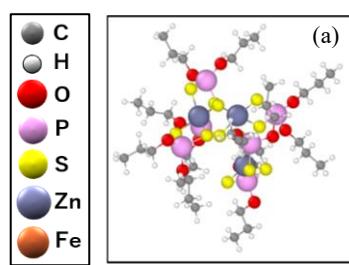


Fig. 2 AIMD simulation model. (a) Three ZnDTP molecules, (b) bulk structure of alpha iron, and (c) (110) surface of alpha iron and ZnDTP.

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

報告されているため³⁾、ジチオリン酸やトリチオリン酸も学習させた。さらに、摩擦によって様々な生成物が生成されることを想定し、チオリン酸水素ジアルキルやプロパノールなど、ZnDTP を構成する原子(炭素、水素、酸素、リン、硫黄、亜鉛)を含む分子も学習させた。様々な条件下のデータセットを作成するために温度を 300 K から 2300 K まで 500 K ずつ上昇させて AIMD を行った。AIMD で得られた構造、ポテンシャルエネルギー、及び原子間力を用いて学習させ NNP の構築を行った。機械学習モデルには Allegro⁴⁾を用いた。

本研究で用いた摩擦シミュレーションモデルを Fig. 3 に示す。(110)面を持つ α 鉄基板に挟まれた空間に ZnDTP 分子を 1 分子詰めた。セルサイズは $20.1 \text{ \AA} \times 20.3 \text{ \AA} \times 50.5 \text{ \AA}$ である。上の鉄基板に $-z$ 方向に 1 GPa の圧力を加えながら 100 m/s の速度で x 方向へ摺動させることで摩擦シミュレーションを行った。シミュレーションには当研究室で開発した MD プログラム Laich+を用いた。

3. 結果および考察

学習させた NNP の精度を評価するため、 α 鉄(110)面に対して ZnDTP を 1 分子配置した Fig. 2(c)のような構造に対して、第一原理計算と NNP で予測した力及び、ポテンシャルの関係をそれぞれ示す(Fig. 4)。力の二乗平均平方根誤差(RMSE)は $0.123 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$ となった。また、ポテンシャルの RMSE は 12.3 meV/atom であった。これらの値は先行研究と同程度であり、開発した NNP が十分な精度で力を予測できていることが確認された⁵⁾。

1 分子の ZnDTP を鉄/鉄界面に配置し加圧した結果、ZnDTP の分子内の結合に変化が生じた。初めに ZnDTP は硫黄を介して鉄に結合し、亜鉛-硫黄結合が切れた(Fig. 4(b))。次に分子中の酸素が亜鉛に結合し、新たにリン-酸素-亜鉛結合を得た。この、リン-酸素-亜鉛結合はリン酸亜鉛(Fig. 1(b))を構成する要素であり今回見られた反応はリン酸亜鉛生成の初期過程であると考えられる。

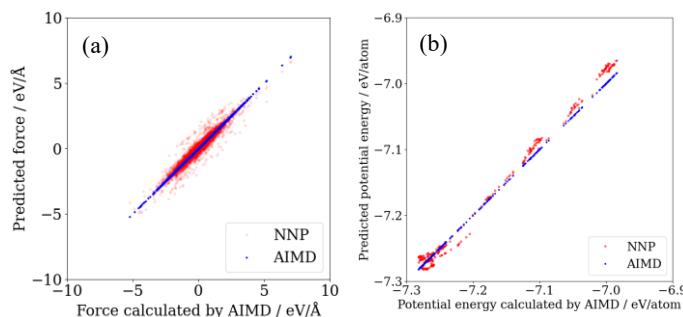


Fig. 4 Relationship between (a) the force calculated by AIMD and the force calculated by NNP and (b) the potential energy calculated by AIMD and the potential energy calculated by NNP.

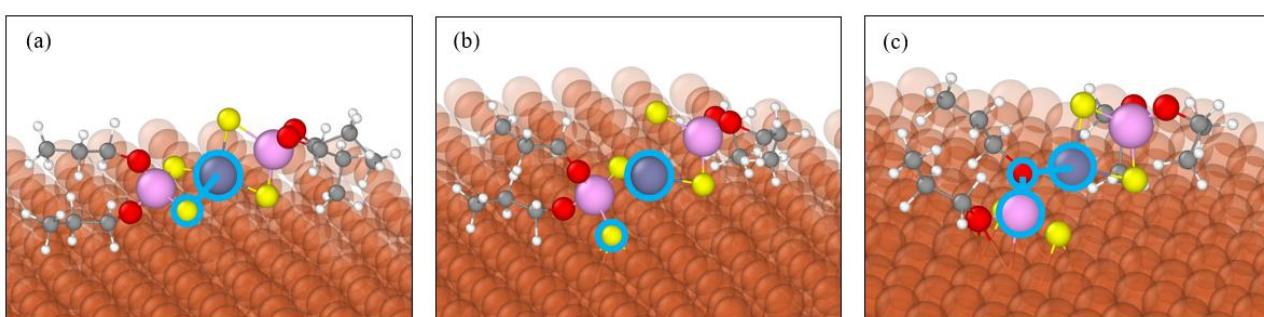


Fig. 5 Snapshots of the sliding simulation. (a) $t = 0 \text{ ps}$, (b) $t = 11.5 \text{ ps}$, (c) $t = 12.25 \text{ ps}$.

4. 緒言

本研究では ZnDTP がトライボフィルムを形成する機構を解析するために NNP を構築し、NNMD を用いて鉄/鉄界面に ZnDTP を配置したモデルの摩擦シミュレーションを行った。鉄に吸着した ZnDTP 分子は亜鉛-硫黄結合が切れ、新たにリン-酸素-亜鉛結合が生成される様子が見られた。この、リン-酸素-亜鉛結合はリン酸亜鉛を構成する要素であり今回見られた反応はリン酸亜鉛生成の初期過程であると考えられる。講演では鉄/鉄界面に ZnDTP を複数個配置して行った摩擦シミュレーションの結果についても報告する。

文献

- 1) E. H. Loeser, R. C. Wiquist & S.B. Twiss: Cam and Tappet Lubrication. IV—Radioactive Study of Sulfur in the EP Film, ASLE Trans. 1, (1958) 199-207.
- 2) M. Aktary, M. T. McDermott & G. A. McAlpine: Morphology and nanomechanical properties of ZDDP antiwear films as a function of tribological contact time, Tribol. Lett., 12 (2002) 155-162.
- 3) H. Spikes: The history and mechanisms of ZDDP, Tribol. Lett., 17 (2004) 469-489.
- 4) A. Musaelian, S. Batzner, A. Johansson, L. Sun, C. J. Owen, M. Kornbluth & B. Kozinsky: Learning local equivariant representations for large-scale atomis, Nat. Commun., 14 (2023) 579-593.
- 5) Z. Huang, Q. Wang, X. Liu & X. Liu: First-principles based deep neural network force field for molecular dynamics simulation of N-Ga-Al semiconductors, Phys. Chem. Chem. Phys., 25 (2023) 2349-2358.