

## 分子動力学法によるリン系・硫黄系極圧剤の吸着現象の解析

Molecular Dynamics Analysis of Adsorption Phenomena of Phosphorus- and Sulfur-Based Extreme Pressure Agents

兵庫県立大・情報（院）\*今井 総 兵庫県立大・情報（正）鷲津 仁志

\*So Imai , \*Hitoshi Washizu

\*University of Hyogo

## 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>について解明しつつある。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。そこで両者の協同現象または競争的吸着現象の解明に関しては、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2剤を混合した系でシミュレーションを行い、結果を各添加剤のみの場合と比較、検討を行うことで解明を試みている。

本研究はこれまでに、リン系・硫黄系極圧添加剤の鉄基板における表面吸着について、添加剤分子同士の結合またはアルキル鎖によるリン系添加剤分子の基板への到達の阻害、硫黄原子によるリン系添加剤の基板への吸着性の変化を明らかにした。

今回は、より多くの添加剤分子を高圧・摺動下に置いたときの挙動について検討を行う。この際、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

リン系極圧添加剤と硫黄系極圧添加剤の吸着現象を解析するにあたり、リン系極圧添加剤としてはリン酸ジオクチル、硫黄系極圧添加剤としてはジオクチルトリスルファンを用いる。それぞれの分子の構造については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それらを組み合わせて1つの系とする。リン系・硫黄系それぞれの添加剤分子をそれぞれ50分子ずつランダムに配置させ300Kで安定化を図る。そして、この添加剤分子群の上下に金属基板を配置して1つの系とした。このシミュレーション系の初期状態の大きさは $(x, y, z) = (39.0, 39.0, 70.5)$  [Å]とする。上部の基板に1 Gpaの圧力をかけ300 Kで安定化させた後、基板をy軸方向に水平に移動させることで摺動下の状況を再現した。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1,000,000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。加圧後の添加剤分子集団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。解析は各添加剤及び、基板との相対距離を用いて行う。

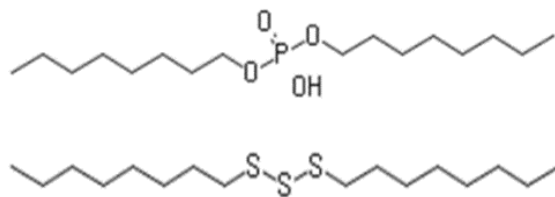


Fig. 1 Chemical structure of the additives.

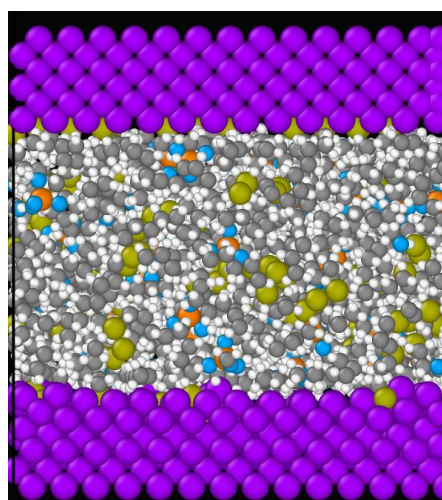


Fig. 2 Snapshot of additive after pressurization

### 3. 結果と考察

リン系・硫黄系添加剤それぞれの分子挙動における結果について Fig. 3 に示す。これは硫黄、リン、酸素それぞれの元素の各時間刻みごとの鉄基板との平均相対距離を表している。これより、硫黄原子がリン、酸素と比べ基板に近い位置に分布していることが確認できる。これは、硫黄系添加剤分子が鉄基板と一定距離以内に存在したとき、硫黄原子がアルキル鎖と分離し、基板へと吸着することが原因だと考えられる。対して、リン酸基は分離することがないため、リン原子と酸素原子はほとんど同じ位置に分布していることがわかる。Fig. 4 に硫黄とリン酸基のみを可視化したスナップショットを示す。これより、硫黄原子が個々に鉄基板に吸着している様子が確認できる。また、このとき硫黄原子が基板に潜りこみ、それに伴い鉄原子が上部に押し出されるような挙動が確認された。

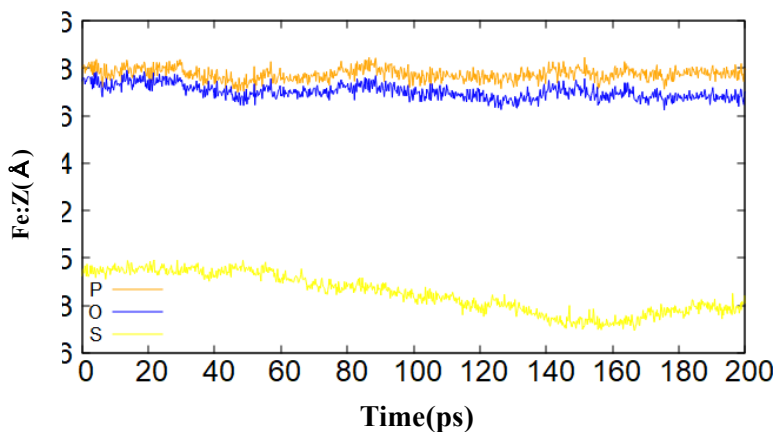


Fig. 3 Z-axis distance from substrate for metal substrate and additive

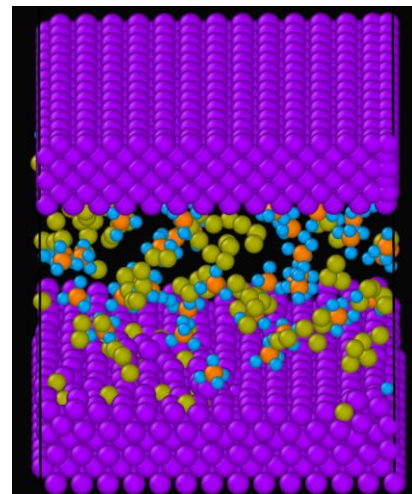


Fig. 4 Snapshot of additive

Fig. 5 には上部の鉄基板を y 軸方向へ 10 m/s 摺動させた際の、下部基板付近のリン原子の y 軸方向への平均移動度を示す。今回はリン系・硫黄系添加剤分子をそれぞれ 50 分子ずつ配置したものと、リン系添加剤分子のみを 100 分子配置したもので比較を行った。これにより、リン系・硫黄系の 2 剤を混合した系の方が、摺動方向へと添加剤分子が移動していることが示された。これは、硫黄系添加剤と混合された場合硫黄の吸着が優先されるため、リン系添加剤のみの系と比べリン酸基が基板と接触する機会が減少し、結果として吸着せずに移動する分子が多いためだと考えられる。

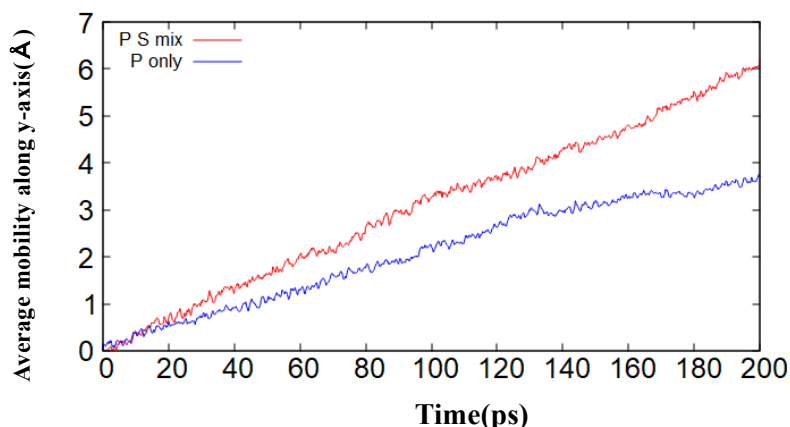


Fig. 5 Migration distance of phosphorus atom in y-axis direction

### 4. まとめと今後の展望

本研究では、高圧、摺動下でのリン系・硫黄系極圧添加剤と鉄基板の分子吸着も出鵜について、硫黄が優先的に吸着する挙動が確認された。また、摺動下においてリン系極圧添加剤のみの系と 2 剤混合の系では分子の摺動方向への移動度が異なることが確認された。また今回の知見は、実験・計算で得られたリン酸系極圧剤の結果<sup>8)</sup>と相補的であると思われる。

### 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).
- 8) H. Koshima, A. Hamano, H. Tokairin, Y. Murakami, H. Washizu, Tribology Online, 19 (1), 11-22 (2024).