

自動車エンジンの摩擦界面で誘起される ZnDTP 添加剤のトライボ化学反応機構： 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

Tribochemical Reaction Mechanism of ZnDTP Additives Induced at the Friction Interface of
Automotive Engines: Neural Network Molecular Dynamics Simulation Analysis

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）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）大谷 優介

東北大・金研（正）尾澤 伸樹 東北大・金研（正）久保 百司

Takuya Tozawa*, Kento Hosono*,

Mizuho Yokoi*, Masayuki Kawaura*,

Yixin Su**, Shogo Fukushima*, Yusuke Ootani*,

Nobuki Ozawa**, Momoji Kubo**

*Institute for Materials Research, Tohoku University,

**New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University

1. 緒言

自動車エンジンの耐摩耗性向上のためにジアルキルジチオリン酸亜鉛(ZnDTP) 添加剤(Fig. 1(a))が広く使用されている。ZnDTP は摩擦界面でのトライボ化学反応によりリン酸亜鉛(Fig. 1(b))などから構成される硬いトライボフィルムがエンジン表面に形成することで、摩耗を防ぐ^{1,2)}。さらなるトライボロジー性能向上に向けて反応機構の解明が求められ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を直接観測することは困難である。

我々はこれまでにニューラルネットワーク分子動力学法(NNMD)を用い、平板の鉄の摩擦界面において ZnDTP が分解し、硫化亜鉛、リン、OR 基などが表面に化学吸着するプロセスを解明した³⁾。しかし、平板を用いたシミュレーションではトライボ化学反応に重要な表面同士の接触や、表面同士の接触による添加剤の表面からの脱離、再吸着が起こらなかったため、トライボフィルム生成プロセスの解明には至らなかった。そこで、本研究では表面同士の接触を考慮するために表面凹凸を持つモデルを用い、摩擦シミュレーションを行うことで、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を解析した。

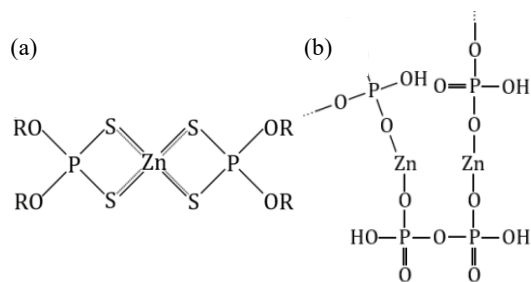


Fig. 1 Molecular structure of (a) ZnDTP and (b) zinc phosphate.

2. 計算手法およびモデル

初めに第一原理分子動力学法(AIMD)によりニューラルネットワークポテンシャル(NNP)を構築するための学習データを作成した。本研究で用いた ZnDTP のアルキル基にはプロピル基を用いた。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)、(111)、(112)表面の構造や、それぞれに ZnDTP を配置した構

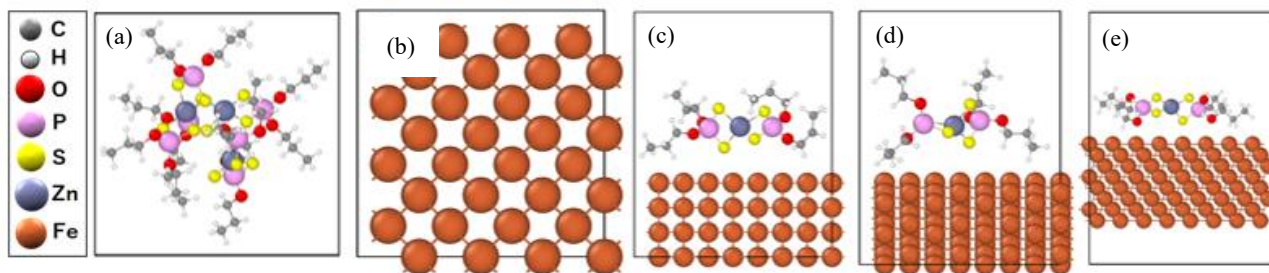


Fig. 2 AIMD simulation models. (a) Three ZnDTP molecules, (b) bulk structure of alpha iron and ZnDTP on alpha iron (c) (110), (d) (111), (e) (112) surfaces.

造(Fig. 2(c), (d), (e))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、実験からリン酸亜鉛が生成されることが報告されているため⁴⁾、リン酸亜鉛分子の AIMD も行った。さらに、摺動によって様々な生成物が生成されることを想定し、系に含まれる原子(炭素、水素、酸素、リン、硫黄、亜鉛)から構成される分子についても AIMD を行った。これらの AIMD から得られた構造を学習させることで NNP を構築した。機械学習モデルには Allegro⁵⁾を用いた。

本研究では表面をサインカーブ状に切り出した Fe 基板モデルを用いて鉄表面においてアルキル基をプロピル基とした ZnDTP からトライボフィルムが形成する過程を検討した(Fig. 3)。上下2つの鉄基板に挟まれた空間に ZnDTP を 160 分子詰めた。セルサイズは $34.4 \text{ \AA} \times 89.2 \text{ \AA} \times 85.0 \text{ \AA}$ である。鉄基板の上部に $-z$ 方向に 0.5 GPa の圧力を加ながら 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。系の温度制御には Langevin 熱浴を使用した。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

我々の平板モデルを用いた摺動シミュレーションの先行研究では、ZnDTP 内の P-S 結合と一部の Zn-S 結合が解離することで ZnDTP が分解し、ZnS が鉄表面に吸着し ZnS 層を形成することが分かった。本研究でも同様の反応が確認された(Fig. 4(a))。本研究ではさらに Zn 原子が鉄表面に結合していた OR 基と結合し(Fig. 4(b))、残りの ZnDTP 由来の Zn-S 結合が解離した(Fig. 4(c))。同様に、Zn 原子が酸素原子との結合を繰り返すことで Zn(OR)_4 が生成され、Zn 原子が鉄表面から脱離する結果となった(Fig. 4(d))。Fig. 5(a)に Zn-O の結合数変化、Fig. 5(b)に鉄表面に吸着している Zn 原子の原子数変化を示す。Zn-O 結合の数が増加しており、これは OR 基と Zn 原子が結合していることを示唆している。また、鉄表面に吸着した Zn 原子の数は増加した後減少しており、Zn 原子が酸素原子と十分に反応することで鉄表面から Zn(OR)_4 の脱離が起こることを示唆している。これらの結果からトライボフィルムの主成分であるリン酸亜鉛を構成する Zn-O 結合が生成するプロセスが示唆された。

4. 結言

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 NNMD を用いた摩擦シミュレーションを行った。その結果、ZnDTP 分子が鉄表面上で分解し ZnS 層を形成した後、Zn 原子は鉄表面の OR 基と反応し Zn-O 結合が増加した。Zn 原子は OR 基との結合が進行すると Zn(OR)_4 を生成し鉄表面から解離した。これらの結果からトライボフィルムの主成分であるリン酸亜鉛を構成する Zn-O 結合が生成するプロセスが示唆された。

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) 東澤・細野・千葉・工藤・横井・川浦・蘇・福島・浅野・大谷・久保: 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, トライボロジー会議 2024 春 東京 予稿集 (2024) E20.
- 4) H. Spikes: The history and mechanisms of ZDDP, Tribol. Lett., 17 (2004) 469-489.
- 5) A. Musaelian, S. Batzner, A. Johansson, L. Sun, C. J. Owen, M. Kornbluth & B. Kozinsky: Learning local equivariant representations for large-scale atomistic dynamics, Nat. Commun., 14 (2023) 579-593.

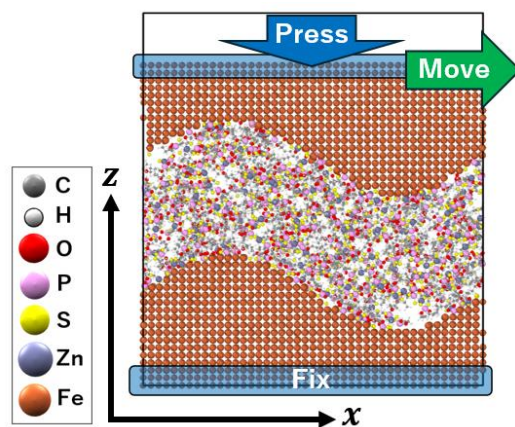


Fig. 3 Sliding simulation model of Fe/Fe interface with ZnDTP.

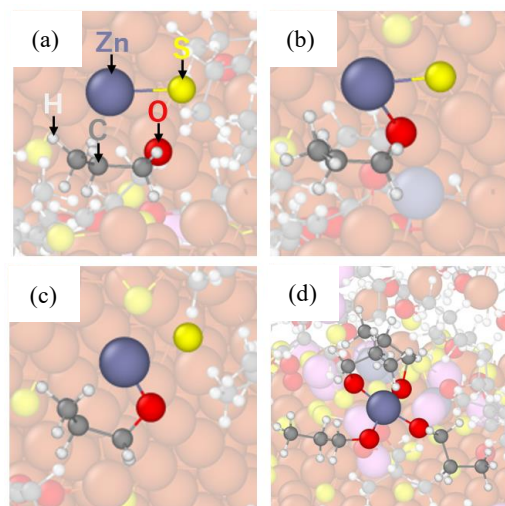


Fig. 4 Snapshots of the sliding simulation of Fe/Fe interface with ZnDTP. (a) $t = 48.0 \text{ ps}$, (b) $t = 48.5 \text{ ps}$, (c) $t = 49.0 \text{ ps}$, (d) $t = 180.0 \text{ ps}$.

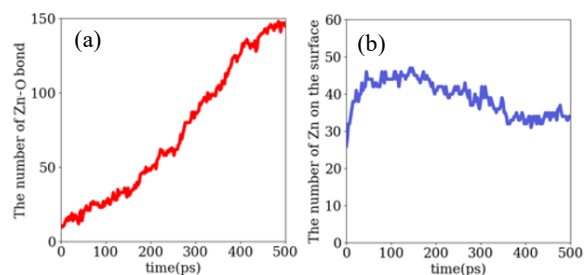


Fig. 5 Time variation of the numbers of (a) Zn-O bonds and (b) Zn on the iron surface.