

ZnDTP/MoDTC 配合油のトライボケミカル反応/会合ダイナミクス解析 ～汎用ニューラルネットワークポテンシャルを用いた分子動力学シミュレーション～

Tribochemical Reaction/Aggregation Dynamics of ZnDTP/MoDTC Blended Oil ～Molecular Dynamics Simulations using Universal Neural Network Potential～

ENEOS (正) *堀尾 巴人 ENEOS (正) 小野寺 拓 兵庫県立大 (正) 鶴津 仁志

Tomohito Horio*, Tasuku Onodera*, Hitoshi Washizu**

*ENEOS corporation, **University of Hyogo

1. はじめに

自動車や建設機械などの高温・高圧下の摺動部で使用される潤滑油には、金属の摩擦・摩耗を制御するために各種添加剤が配合されている。代表的な添加剤として、ジアルキルジチオリン酸亜鉛 (ZnDTP) やジアルキルジチオカルバミン酸モリブデン (MoDTC) が挙げられる。高圧・せん断下においてこれらの添加剤は、金属表面での吸着・反応プロセスを経てトライボ膜形成することで摩擦・摩耗を抑制する¹⁾。また、両添加剤を併用することで摩擦低減効果の大幅な向上も報告されている²⁾。これまで数多くの実験的な解析がなされているが、測定手法の制限・限界により分子レベルでの作用機構解明は困難を極め、金属表面における吸着・反応・膜形成といったトライボケミカル反応に未解明な点が残る。これに対し、計算化学によるアプローチは、原子・分子の挙動を可視化することができ、化学反応機構の解明などに有効である。その一方で、計算化学の各手法にも課題が存在する。例えば ReaxFFなどを用いた分子動力学 (MD) においては、扱える元素の種類に制約があること、密度汎関数法 (DFT) では計算負荷が大きいため単分子の素過程の解析に留まることである。著者らは ZnDTP・MoDTC のトライボケミカル反応の解明を目指し、前記課題を克服したニューラルネットワークポテンシャル (NNP) に基づく MD 法により反応ダイナミクスを解析してきた³⁾。本報では、基油中および基板表面におけるこれら添加剤のトライボケミカル反応/会合ダイナミクスについて報告する。

2. 方法

MD 法において、事前に準備する原子間ポテンシャルの数は、扱う元素数の組み合わせに応じて飛躍的に増加する。そのため、系を構成する元素が多岐に渡るほど、事前準備の難易度は上がる。本研究では、添加剤・基油と金属基板の複雑な界面系を計算するために、材料化学分野で注目を集める PreFerred Potential (PFP)⁴⁾を用いた。PFP は 5 千万個以上の DFT の計算結果を学習データとした汎用性に優れた NNP である。一般的な NNP は特定の原子集団に対して構築されるが、PFP は分子・結晶・分子吸着など多種多様な構造を学習データとしている点が他の NNP とは大きく異なる。2024 年 8 月現在、72 元素の任意の組み合わせに適用可能である。従って、ZnDTP や MoDTC といった構成元素 (Zn・Mo・S・P・O・N・C・H) が多く、複雑な骨格を持つ分子に最適なポテンシャルである。また、DFT 計算と比べて 1 万倍以上高速である。この汎用性・高速性を活かし、Metal-organic frameworks (MOF)⁵⁾ やリチウム電池材料⁶⁾など様々な材料開発に活用されている。なお、本研究の計算は、PFP が実装された MATLANTIS^{TM7)}を用いた。

3. 結果と考察

本研究では、金属摺動環境下での添加剤分子の化学反応を明らかにするために、まず ZnDTP のみが基油相に添加された系を計算した。次に実際の潤滑油製品に近い ZnDTP・MoDTC の混在系を計算した。

3.1 ZnDTP 単一添加系の反応・会合ダイナミクス

鉄新生面 (110 面) を基板として、基板間に 4-プロピルオクタン 20 分子の基油と 10 分子の ZnDTP を配置した (Fig.1)。下側の基板の下部 2 層を固定し、上側の基板に面圧 0.5 GPa、滑り速度 100 m/s を与え、温度 450 K、刻み時間 1 fs で 600,000 steps の MD 計算を実施した。

シミュレーションの結果、様々な反応が観察されたが、鉄新生面の活性を起点とし、ZnDTP 複数分子が関与する反応に着目した。

3.1.1 基油相での反応 : ZnDTP の二量化反応

金属基板表面との相互作用によって ZnDTP(A)分子の硫黄原子が解離した (Fig.2(a))。硫黄原子が欠損した A 分子は、基油相で他の ZnDTP(B)分子と二量化した (Fig.2(b))。基油の 4-プロピルオクタン分子は炭化水素で構成されており、誘電率は低い。また、分岐した分子構造であるため、形成される油膜が疎である。基油の低誘電率と分子構造に由来して ZnDTP の拡散性が高く、(A)分子の亜鉛原子と(B)分子の硫黄原子間の長距離相互作用によって近接し二量化したと考えられる。

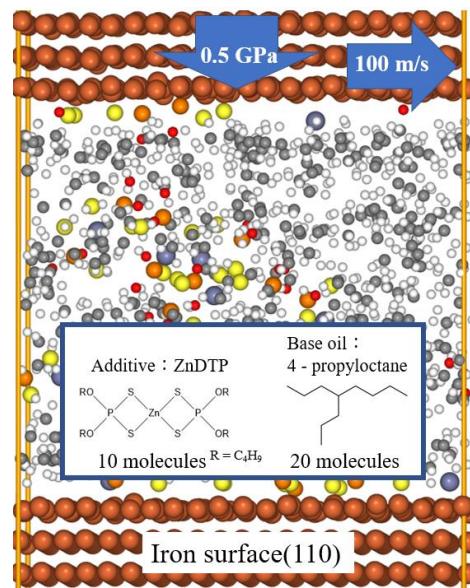


Fig.1 Simulation model

なお、この二量化反応は実験結果⁸⁾も報告されている。

3.1.2 表面反応：亜鉛原子を介したチオリン酸生成反応

基板表面では、前記の硫黄脱離反応とは異なる反応も観察された。具体的には、ZnDTPが基板表面に吸着・分解した。そして、生じた亜鉛原子が他のZnDTP(C)分子の硫黄原子を引き寄せ(Fig.3(a))、2つの亜鉛原子を介してチオリン酸が鉄表面に生成した(Fig.3(b))。この反応も、低誘電率と基油の分子構造が寄与しているものであり、亜鉛濃度が不均一なトライボ膜⁹⁾を形成する初期過程に対応すると考えられる。

3.2 ZnDTP・MoDTC混在環境での反応・会合ダイナミクス

3.1節では実験的事実と対応する計算結果を得られ、NNPがトライボロジー現象の解明に有効であった。そこでZnDTP・MoDTCの相乗作用を検討するため、3.1節と同様に4-プロピルオクタンの油相中に、ZnDTP及びMoDTCを各15分子添加することで液相構造を作成し、金属基板間に配置した。反応を加速するために面圧1.0GPa、温度400KとしてMDシミュレーションを実施した。なお、他の計算条件は前節と同じである。

計算の初期段階では、基油中でZnDTP分子の二量化反応が確認された(Fig.4(a))。そして、ZnDTP二量体とMoDTC分子間で長距離相互作用が働き、両者が近接した、その結果、ZnDTP二量体の亜鉛原子はチオリン酸またはMoDTC分子の硫黄原子と会合体を形成した(Fig.4(b))。詳細な計算結果は発表当日に報告する。

本研究で示した反応は、誘電率が低い基油相において添加剤の極性基や化学反応した分子が相互作用しながら吸着・反応する協奏的現象の一端である。

本節ではPFPに基づいたMD法によって、実験的に観測が難しい金属摺動中におけるZnDTP及びMoDTC混在環境下での反応機構を再現できた。

4. まとめ

本研究ではPFPに基づき、誘電率が低い基油相におけるZnDTP・MoDTCの反応シミュレーションを行った。その結果、従来のDFTやMD法では、解明が困難であった添加剤の極性基や化学反応した分子が相互作用しながら吸着・反応する協奏的現象が見られた。観察された反応は実験的事実と対応し、PFPは現実に則した計算を可能にすることが分かった。つまり、PFPは実験的に観測が難しい化学反応を再現し、トライボロジー性能を向上する添加剤分子の設計に寄与できる。今後、様々な添加剤が配合された複雑な界面現象の全貌を解明していく。

文献

- 1) H. Spikes: The History and Mechanisms of ZDDP, *Tribol. Lett.*, **17**, (2004) 469-489.
- 2) 村木正芳・和田寿之: ZnDTP共存下における有機モリブデン化合物の滑り摩擦特性、トライボロジスト, **38**, 10, (1993) 919-926.
- 3) 堀尾・名児耶・小野寺・鷺津: ZnDTPおよびMoDTC添加剤の化学反応ダイナミクス: ニューラルネットワークポテンシャルを用いた分子動力学シミュレーション、トライボロジー会議2023春・東京、予稿集、(2023) D20.
- 4) S. Takamoto, et al: Towards universal neural network potential for material discovery applicable to arbitrary combination of 45 elements, *Nat. Commun.*, **13**, (2022) 2991.
- 5) T. Shimada, et al: Long Time CO₂ Storage Under Ambient Conditions in Isolated Voids of a Porous Coordination Network Facilitated by the “Magic Door” Mechanism, *Adv. Sci.*, **11**, (2024) 2307417.
- 6) R. Sawada, et al: High-throughput investigation of stability and Li diffusion of doped solid electrolytes via neural network potential without configurational knowledge, *Sci. Rep.*, **14**, (2024) 11602.
- 7) Matlantis (<https://matlantis.com/>), software as a service style material discovery tool.
- 8) S. L. Lawton, et al: The Crystal and Molecular Structures of Zinc and Cadmium O,O-Diisopropylphosphorodithioates, *Inorg. Chem.*, **8**, (1969) 2410-2421.
- 9) K. Ito, et al: Formation Mechanism of a Low Friction ZDDP Tribofilm on Iron Oxide, *Trib. Trans.*, **50:2**, (2007) 211-216.

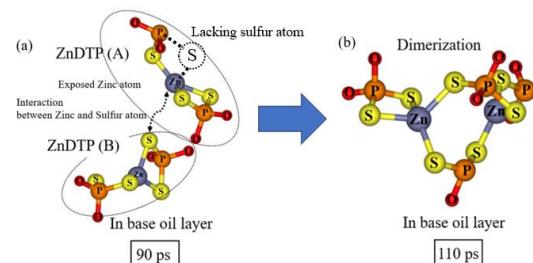


Fig.2 Dimerization reaction dynamics of ZnDTP,
(a) reactants: desulfurized ZnDTP and ZnDTP,
(b) products: dimerized ZnDTP
(Carbon and hydrogen atoms are hidden for clearly understanding.)

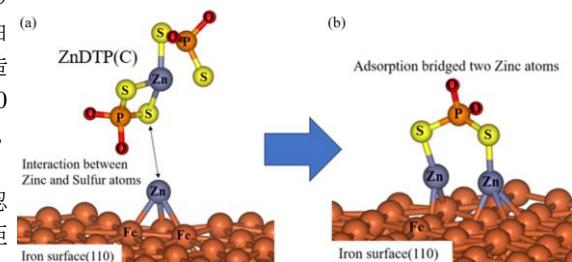


Fig.3 Adsorption dynamics (a) adsorbed Zn atom attracted ZnDTP, (b) thiophosphate adsorbed via two Zn atoms. (Carbon and hydrogen atoms are hidden for clearly understanding.)

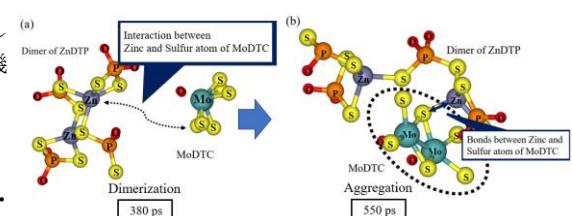


Fig.4 Aggregation dynamics (a) dimerization of ZnDTP, (b) aggregation of dimer of ZnDTP and MoDTC (Carbon, nitrogen and hydrogen atoms are hidden for clearly understanding.)