

摩擦界面における ZDDP の分解とポリリン酸の形成メカニズム

Mechanisms of the ZDDP decomposition and formation of polyphosphates at the sliding interface

大阪公立大学・大学院工学研究科（正）*桑原 卓哉

Takuya Kuwahara*

*Osaka Metropolitan University

1. はじめに

長年に渡り主要な耐摩耗添加剤であるジアルキルジチオリン酸亜鉛（ZDDP）は、金属表面でポリリン酸を主とする 50–200 nm 程度の膜厚のトライボ膜を形成することで金属材料の摩耗を抑制する¹。これまで ZDDP 添加基油のトライボロジー特性に関する数多くの研究が行われており、異なる環境・条件、非金属材料、他添加剤との併用下での ZDDP の振る舞い²の理解が進んできた。また、2015 年の Gosvami らによる原子間力顕微鏡を用いた単一接触域における ZDDP 由来のトライボ膜形成のその場観察に関する研究³以降、接触応力やせん断応力とトライボ膜の膜厚の相関が徐々に明らかになった。一方、微視的なメカニズムの理解は、1980 年代の Jones と Coy による液中での熱分解機構に関する論文⁴以降ほとんど進展しておらず、実験結果に基づく間接的な解釈に留まっているのが現状である。特に、金属表面での ZDDP の挙動は、長い間未解決となっている。

分子シミュレーションは、摩擦界面における原子・分子の挙動を解析するのに有効であり、現象の理解のみならず、物性や機能の予測にも活用される。ZDDP に関連する分子シミュレーションは、Mosey らによる気相での熱分解プロセス⁵及びポリリン酸前駆体の静水圧下での重合⁶に関する第一原理 MD が行われている。一方、表面との相互作用に関する研究は、Righi らによる鉄表面での吸着構造⁷の検討に留まっており、トライボ膜の形成メカニズムの理解には至っていない。

そこで本研究は、第一原理分子静力学（MS）・動力学（MD）シミュレーションを用いて、酸化鉄表面における ZDDP の分解過程及びポリリン酸形成の初期過程をモデル化し、それらのメカニズムを明らかにすることを目的とする。従来の液中での熱分解機構をベースとするポリリン酸の形成機構と酸化鉄表面での反応機構は異なることを明らかにし、また接触圧力域により反応がどこまで進行するかを示す。以上より、鉄鋼表面における ZDDP 由来のポリリン酸の形成機構を解明し、ZDDP に代わる代替添加剤の分子設計に向けた指針を提案する。

2. 手法

密度汎関数理論（DFT）を用いた第一原理 MS・MD シミュレーションを実施する。汎関数には PBE、基底関数には平面波（カットオフエネルギー 500 Ry）と局在基底（DZVP-MOLOPT-GTH-SR）の混合基底を用いる。計算コードは、CP2K を用いる。本研究では、酸化鉄（Fe₂O₃）の（011）面を用いて鉄鋼材料表面をモデル化し、エチル基を持つ ZDDP 分子を Fe₂O₃ 表面間に配置する。MS シミュレーションでは、シミュレーションセルの z 軸方向のセル長を 0.2 あるいは 0.5 Å 間隔で縮めることで接触応力を制御する。各ステップで、全原子に作用する力の全成分が 0.01 eV/Å 以下になるまで構造最適化を行い、準静的な圧縮プロセスをモデル化する。MD シミュレーションでは、Lees-Edwards 境界条件を用いて、系にせん断を加える。せん断速度は 100 m/s とする。接触圧力は Berendsen 圧力浴を用いて 10 GPa、温度は Langevin 熱浴を用いて 1000 K に制御し、100 ps 間のせん断 MD シミュレーションを実施する。MS・MD シミュレーションともに、初期条件をランダムに変更し 5 回ずつ実施する。

3. 結果

3.1 Fe₂O₃ 界面での ZDDP の準静的な圧縮過程に関する MS シミュレーション

まず、Fe₂O₃（110）界面に閉じ込められた ZDDP 分子に対する準静的な圧縮シミュレーションを行う。このアプローチにより、ZDDP の化学反応における接触圧力の影響を、温度やせん断応力の影響から別けて理解することができる。Figure 1a–d に、代表的な MS トrajекトリーから得られた準静的な圧縮過程における上面及び側面からのスナップショットを示す。接触圧力 P_z は、z 軸方向のセル長 L_z が小さくなるにつれて増加する（Fig. 1e）。 $P_z = 1.1$ GPa（Fig. 1a）では、ZDDP 分子は Fe₂O₃（110）表面に弱く化学吸着し、分子と表面間で Fe–O_m および Fe–S 結合を形成するが、分子内の化学結合の解離は見られない。ここで、表面の O 原子は O_s、ZDDP 分子内の O 原子は O_m と表記する。接触圧力 P_z が 2.3 GPa（Fig. 1b）に増加すると、ZDDP 分子の分解が起こり始める。分子内の Zn–S 結合が解離するとともに、アルコキシ基（–C₂H₅O）が分子から放出され、P–O_m 結合が切断される。このとき、P 原子における P–O_m 結合の解離によるエネルギー損失は、表面との結合、つまり P–O_s 結合の形成によって補われる。また、S および O_m 原子は表面 Fe 原子と化学結合を形成する。 $P_z = 3.9$ GPa では、2 つ目の Zn–S 結合が解離し、ZDDP 分子は亜鉛モノアルキルジチオリン酸およびジアルキルジチオリン酸ユニットに分解される。このとき、Zn 原子は O_s 原子に結合する（Fig. 1c）。 $P_z = 8.1$ GPa では、さらに 2 つのアルコキシ基がジアルキルジチオリン酸ユニットから放出され、残りのジチオリン酸は 2

つの P-O_s 結合を持つことになります。MS シミュレーションにおいては、接触応力 P_z が 20 GPa に達しても、これ以上の ZDDP の分解は観察されなかった。

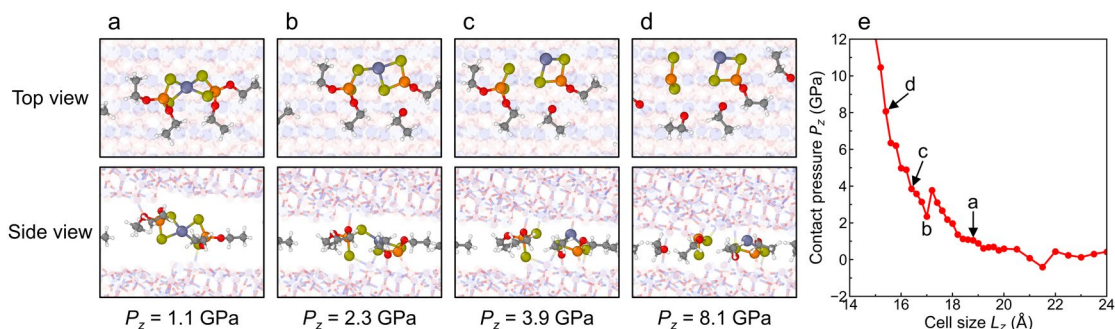


Fig. 1 酸化鉄界面に配置された ZDDP の準静的な圧縮シミュレーション

3.2 Fe₂O₃ 界面での ZDDP の分解およびポリリン酸形成の初期過程に関する MD シミュレーション

ZDDP2 分子を Fe₂O₃ 界面に配置し、ポリリン酸形成の初期過程の可視化を行った。得られた MD トラジェクトリーより、高温・高接触応力下でのせん断において、ZDDP 分子の分解が素早く進行することがわかった。MS シミュレーションと同様に、アルコキシ基の脱離に伴う表面酸素原子 O_s との P-O 結合の置換反応により、PO₃S 及び PO₄ が形成される (Fig. 2)。それらが重合することにより、P₂O₅、P₂O₇、および P₃O₁₀ といったポリリン酸の核となる化学種が生成する。一方、Zn および S 原子は分離した相を形成することも分かった。また、文献でも示されているように、チオール等の揮発性分子の生成も確認された。

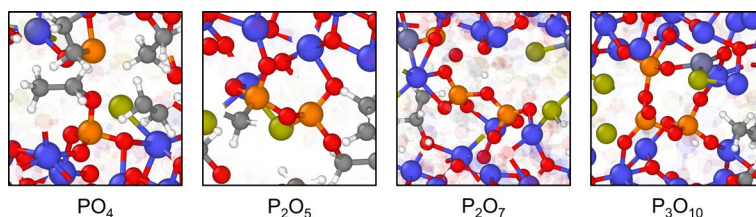


Fig. 2 せん断下で生成した代表的な化学種

4. おわりに

本研究では、これまで未解明であった ZDDP のせん断下での分解過程およびポリリン酸形成の初期過程を第一原理シミュレーションにより明らかにした。酸化鉄表面では、表面酸素原子が P 原子への酸素の供給源となることで、せん断下で速やかにリン酸の形成が進むことが示された。当日は、シミュレーション結果及びメカニズムの詳細を述べる予定である。

文献

1. Spikes, H. The History and Mechanisms of ZDDP. *Tribol. Lett.* **17**, 469–489 (2004).
2. Salinas Ruiz, V. R. *et al.* Interplay of mechanics and chemistry governs wear of diamond-like carbon coatings interacting with ZDDP-additivated lubricants. *Nat. Commun.* **12**, 4550 (2021).
3. Gosvami, N. N. *et al.* Mechanisms of antiwear tribofilm growth revealed in situ by single-asperity sliding contacts. *Science* **348**, 102–106 (2015).
4. Jones, R. B. & Coy, R. C. The Chemistry of the Thermal Degradation of Zinc Dialkyldithiophosphate Additives. *E Trans.* **24**, 91–97 (1981).
5. Mosey, N. J. & Woo, T. K. Finite Temperature Structure and Dynamics of Zinc Dialkyldithiophosphate Wear Inhibitors: A Density Functional Theory and ab Initio Molecular Dynamics Study. *J. Phys. Chem. A* **107**, 5058–5070 (2003).
6. Mosey, N. J., Müser, M. H. & Woo, T. K. Molecular Mechanisms for the Functionality of Lubricant Additives. *Science* **307**, 1612–1615 (2005).
7. Benini, F., Restuccia, P. & Righi, M. C. Zinc dialkyldithiophosphates adsorption and dissociation on ferrous substrates: An ab initio study. *Appl. Surf. Sci.* **642**, 158419 (2024).