

第一原理計算による硫黄系・リン系極圧剤の鉄表面における吸着特性と反応性の解析

Ab-initio analysis of adsorption properties and reactivity of sulfur- and phosphorus-type extreme pressure additives on an iron surface

NTN (正) *関谷 暢 NTN (正) 合木 美和 NTN (正) 伊藤 元博 NTN・大阪大 (正) 坂口 智也
大阪大・工 (非) Van An DINH 大阪大・工 (非) 森川 良忠

Toru Sekiya*, Miwa Gouki*, Motohiro Ito*, Tomoya Sakaguchi**, Van An DINH**, Yoshitada Morikawa**

*NTN Corporation, **Osaka University

1. 緒言

カーボンニュートラルに向けた省エネルギー化に伴い、転がり軸受のグリース基油の低粘度化が推進されている。低粘度基油の油膜形成能力を補填するため、グリースには極圧剤が添加されるが、その成分選定には多くの実験検証が必要である。そこで今般、第一原理計算を用いて硫黄系・リン系極圧剤の鉄表面に対する吸着特性と反応性を解析し、効果的な極圧剤成分を理論的に検討した。加えて、第一原理計算結果と摩擦試験後の表面分析結果を比較し、計算結果の妥当性を検証した。

2. 実験方法

2.1 第一原理計算

第一原理計算にはオープンソースプログラムである Quantum Espresso¹⁾を使用した。鉄表面は Fe(110)面とした。硫黄系極圧剤にはジメチルジスルフィドを、リン系極圧剤にはリン酸トリメチルを用いた。なお、鉄表面への吸着において、ジスルフィドでは S 原子が寄与し²⁾、リン酸トリエステルでは P=O 結合の O 原子が寄与すること³⁾が知られており、アルキル鎖は主要な吸着部分ではないことから影響が最小と考えられるメチル基とした。

鉄表面単体のエネルギーおよび極圧剤単体のエネルギー（吸着前のエネルギー）と極圧剤が鉄表面に吸着した構造のエネルギー（吸着後のエネルギー）の差から、吸着エネルギーを算出した。さらに、極圧剤が鉄表面に吸着した構造を始構造、極圧剤が鉄表面で分解した構造を終構造として、Nudged Elastic Band (NEB)法による極圧剤の分解反応の反応経路解析を行い、反応の活性化エネルギーを算出した。

2.2 反応被膜分析

極圧剤を添加した PAO (65.1 mm²/s @40℃) を供試油として往復動摩擦摩耗試験を行った。硫黄系極圧剤にはジオクチルジスルフィドを、リン系極圧剤にはリン酸トリブチルを用いた。本試験では潤滑油温度を 40℃、初期荷重を 50 N とし、5 min ごとに 50 N ずつ荷重を上げ 200 N まで負荷した。摺動部に形成された反応被膜の厚さおよび組成を X 線光電子分光法 (XPS) により分析した。

3. 結果と考察

Figure 1 に極圧剤の鉄表面に対する吸着エネルギーを示す。硫黄系極圧剤の吸着エネルギーはリン系極圧剤のそれと比較して大きい。なお、負の吸着エネルギーは吸着状態が安定であることを意味する。したがって、硫黄系極圧剤はリン系極圧剤と比較して鉄表面に吸着して安定化しやすいと考えられる。

極圧剤の分解反応として、硫黄系極圧剤では S-S 結合、C-S 結合および C-H 結合の解離、リン系極圧剤では P-O 結合や C-O 結合、C-H 結合の解離を検討した。Figure 2 に例として硫黄系極圧剤の C-S 解離反応とリン系極圧剤の P-O 解離反応の構造を示す。反応後の構造から、硫黄系極圧剤は分解後に硫化鉄 (Fig.2 a-III)、リン系極圧剤は分解後にリン酸鉄またはリン化鉄 (Fig.2 b-III) を生成することが分かった。

Figure 3 に各結合の解離の活性化エネルギーを示す。硫黄系極圧剤は鉄への吸着と同時に S-S 結合を解離したため、S-S 解離の活性化エネルギーを 0 とした。C-S 解離の活性化エネルギーは C-H 解離のその 1/7 程度であり、C-S 結合の解離が起こりやすいと考えられる。リン系極圧剤では P-O 解離の活性化エネルギーが最も低い。2 種の極圧剤を比較すると、硫黄系添加剤の分解反応の活性化エネルギーはリン系極圧剤とのそれらと比較して小さい。したがって、

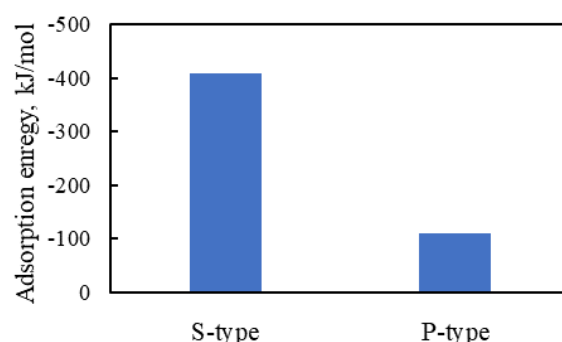


Fig. 1 Adsorption energy of sulfur- and phosphorus-type additives on an iron surface

硫黄系極圧剤はリン系極圧剤よりも鉄表面で分解反応を起こしやすいと考えられる。

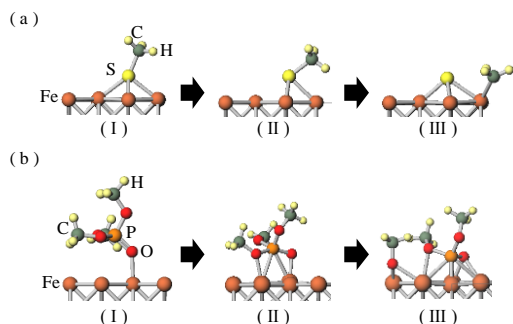


Fig. 2 Reaction paths of sulfur- (a) and phosphorus- (b) type additives. The geometries of initial states (I), transition states (II) and final states (III) are shown from left to right.

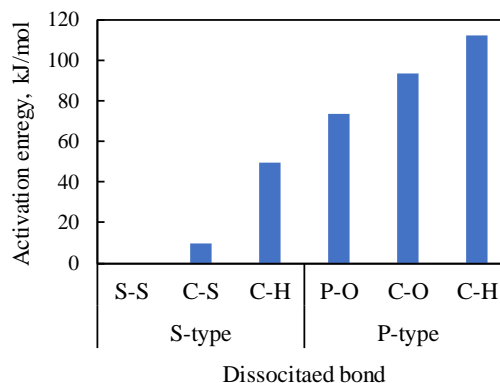


Fig. 3 Activation energy of decomposition reactions of sulfur- and phosphorus-type additives

Figure 4 に往復動摩擦摩耗試験後の摩耗痕の XPS 分析結果を示す。硫黄系極圧剤を用いた場合の硫黄検出深さは 150 nm であり、リン系極圧剤を用いた場合のリンの検出深さ 100 nm よりも深いことがわかる。上述の解析において硫黄系添加剤の方が吸着しやすく、反応もしやすいことから、硫黄系反応被膜がより厚くなったと考えられる。さらに、化学結合状態の分析から、硫黄系極圧剤の反応被膜は主に FeS, FeS₂ および Fe₂O₃ から形成され、リン系極圧剤の反応被膜は主に FePO₄, Fe₂O₃ から形成されることが分かった。これら被膜の構成成分も、計算による反応解析で得られた反応生成物と一致した。

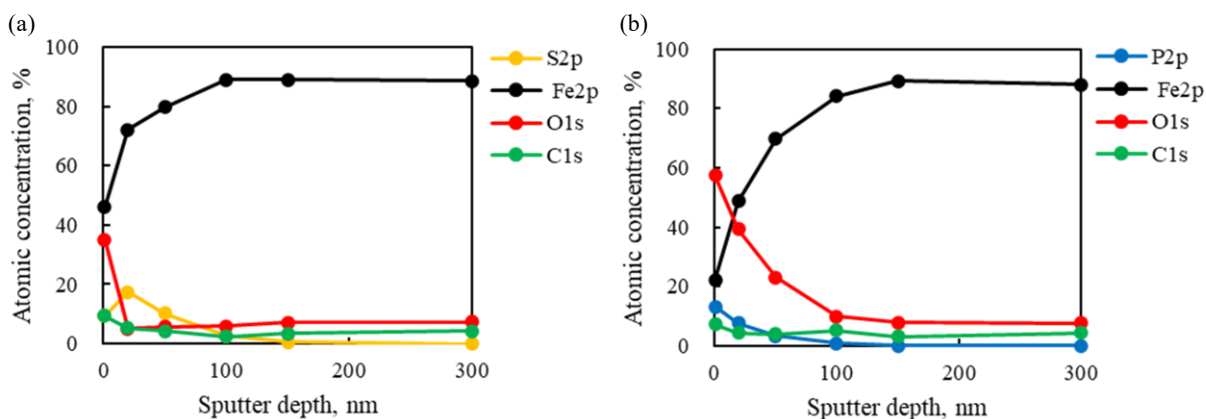


Fig. 4 Atomic composition of tribofilms formed by (a)sulfur- and (b)phosphorus-type additives

4. 結言

鉄表面における硫黄系・リン系極圧剤の吸着特性と反応性を第一原理計算により解析した。その結果、硫黄系極圧剤はリン系極圧剤と比較して鉄表面に吸着および反応しやすいことが示された。また、摩擦試験後の反応被膜の分析において計算と一致する結果が得られた。今後、様々なアプリケーションを想定し、酸化鉄表面や異なる添加剤種に関する解析を実行していく予定である。

謝辞

本研究成果の一部は大阪大学 D3 センターの大規模計算機システムを利用して得られたものです。

文献

- 1) P. Giannozzi, *et al.* : Quantum ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys. Condens. Matter*, 21 (2009) 395502.
- 2) E. S. Forbes & A. J. D. Reid : Liquid Phase Adsorption/Reaction Studies of Organo-Sulfur Compounds and Their Load-Carrying Mechanism, *ASLE Trans.*, 16, 1 (1973) 50.
- 3) 大森, 川村 : リン系極圧添加剤の鉄表面における吸着と反応 (第 2 報), *トライボロジスト*, 35, 3 (1990) 188-194.