

# ウレア系グリース増ちょう剤の応力ひずみ解析 ～軽量機械学習ポテンシャルを用いた分子動力学シミュレーション～

Stress-Strain Analysis of Urea Grease Thickener

By Molecular Dynamics Simulation Using Lightweight Machine Learning Potential

ENEOS HD (正) \*堀尾 巴人 ENEOS HD (非) 入口 広紀 ENEOS HD (正) 田中 悠太 ENEOS HD (非) 佐野 孝

ENEOS (正) 緒方 壘 ENEOS (正) 酒井 一泉

Tomohito Horio\*, Hiroki Iriguchi\*, Yuta Tanaka\*, Takashi Sano\*

Rui Ogata\*\*, Kazumi Sakai\*\*

\*ENEOS Holdings, Inc., \*\*ENEOS Corporation

## 1. はじめに

カーボンニュートラル社会の実現に向けて、機械部品の更なる省エネルギー・高耐久を実現するためにグリースの高性能化が求められている。グリースは基油と増ちょう剤から成る半固体または固体の潤滑剤であり、添加する増ちょう剤によって性能が大きく変化する。増ちょう剤は、基油を保持するための網目状の三次元構造を形成し、この構造がグリースの半固体性や強度を支える。つまり、網目構造とグリース性能の間には密接な関係がある。例えば、ウレア系増ちょう剤は、側鎖の違いによって粘性移行応力が変化することが報告されている<sup>1)</sup>。これは、側鎖によって形成される網目構造が異なり、それに応じて外力応答も変化するためと考えられる。このように、外力応答を支配する網目構造の崩壊挙動を理解することは、グリース性能の向上に向けた分子設計指針を得る上で重要である。網目構造は分子が結晶化して形成する繊維の集合体であり、非常に大きい外力が加わるとこれら繊維が破断し、結果として網目構造全体が崩壊すると考えられる。しかし、測定手法の限界から分子レベルでの増ちょう剤繊維破壊メカニズムの解明には至っていない。

これに対し、分子動力学 (MD) シミュレーションは原子・分子の動きの追跡・解析が可能であり、この破壊メカニズムを微視的な観点から理解する上で有効な手法である。従来、MD シミュレーションの力場には古典ポテンシャルが広く用いられてきたが、化学反応や電子状態の変化を記述するには限界があった。近年では、密度汎関数法 (DFT) と同等の精度、かつ大幅に計算効率を向上したニューラルネットワークポテンシャル (NNP) が登場した。とりわけ、様々な元素や構造を扱える汎用な NNP が注目され、幅広い分野で適用されている。加えて、汎用な NNP の軽量化や対象系への最適化を通じて、特定の系に特化した軽量機械学習ポテンシャルの開発も進み、さらなる計算効率の向上が図られている。そこで本研究では、軽量機械学習ポテンシャルを用いた MD シミュレーションによってウレアグリース増ちょう剤の分子結晶に対する応力ひずみ解析を実施し、結晶構造とその強度の関係性の解明を試みた。

## 2. 軽量機械学習ポテンシャル

MD シミュレーションは、予め定めた力場と原子座標に基づいてエネルギーと力を算出し、ニュートンの運動方程式を解くことで原子のダイナミクスを求める。従来、力場には OPLS<sup>2)</sup>や ReaxFF<sup>3)</sup>といった古典ポテンシャルが用いられてきたが、課題が残る。例えば、OPLS は結合の生成・開裂を扱えないため、化学反応を計算することができない。ReaxFF は化学反応を扱うことができるが、特定の計算ターゲットに対する膨大なパラメーターフィッティングが必要である。この難易度は非常に高く、計算の準備に多大な時間を費やすことになる。2022 年、汎用な NNP である Preferred Potential (PFP)<sup>4)</sup>が高本らによって開発され、これらの課題を解決した。PFP は、不安定構造を含む多様な分子・結晶・吸着構造に対する数千万の DFT 計算結果をグラフニューラルネットワークに学習したポテンシャルである。急激な構造変化を伴う本検討対象に対しても高精度推論が可能であり、最適な NNP といえる。しかしながら、PFP による MD 計算で現実的に扱える原子数は最大でも 1 万個程度である。したがって、増ちょう剤分子を MD 計算する際には小規模なモデルで計算せざるを得ない。これがグリース高次構造の破壊メカニズムを解明する障壁となっていた。これを解決し、大規模なモデルを計算するには、扱える原子数を増やす必要がある。

このような課題を克服するため、PFP をモーメントテンソルポテンシャル (MTP) へと蒸留する技術である LightPFP が開発された<sup>5)</sup>。PFP は非線形なニューラルネットワークを用いるため計算コストが高い。一方、MTP は線形モデルに基づくため低コストである。すなわち、PFP により得られた高精度な計算結果を教師データとして MTP に学習させることで、特定の材料系に特化した新たな機械学習ポテンシャルを構築することが可能となる。この軽量化によって、PFP よりも 10 倍以上大きく、より現実に即したモデルを計算可能となった。本研究では LightPFP を適用し、シクロヘキシルアミン (CHA) ジウレア分子の液体、結晶、結晶表面構造の教師データを生成、ウレア系グリースに特化した軽量機械学習ポテンシャルを作成した。ウレア系グリースの結晶構造と強度との関係性を解明するため、作成した軽量機械学習ポテンシャルを用いて、引っ張りを与えた MD シミュレーションを行った。なお、本研究の全ての計算には汎用原子レベルシミュレータ Matlantis<sup>TM</sup><sup>6)</sup>を用いた。

### 3. 軽量機械学習ポテンシャルの精度検証と計算条件

まず、軽量機械学習ポテンシャルの精度を検証するため、PFP の計算精度と比較した (Fig.1). 3 つのグラフはそれぞれ CHA ジウレア分子の液体、結晶、結晶表面構造のポテンシャルエネルギー、各原子の力、応力テンソルを示し、x 軸は PFP の値、y 軸は軽量機械学習ポテンシャルの値である。図より各指標の値は対角線付近に集中し、軽量機械学習ポテンシャルは PFP の結果をよく再現していることがわかる。次に、グリースの網目構造を形成する増ちょう剤繊維を模擬したシミュレーションモデルを作成した。具体的には、実験で取得した粉末 X 線回折 (PXRD) スペクトルに整合するように CHA ジウレア分子結晶を作成した。分子結晶構造の作成方法の詳細は、同学会での発表<sup>7)</sup>を参照されたい。次に、作成した分子結晶構造を 3 次元に複製することで 7 万を超える原子から構成される増ちょう剤繊維を模擬したモデルを作成した (Fig.2)。これに対し、温度 300K、大気圧条件下で NPT アンサンブルによる平衡計算を行った。その後、ひずみ速度を  $10^9$  ( $s^{-1}$ ) とした引っ張りを与えることで増ちょう剤繊維の破壊挙動を観察した。

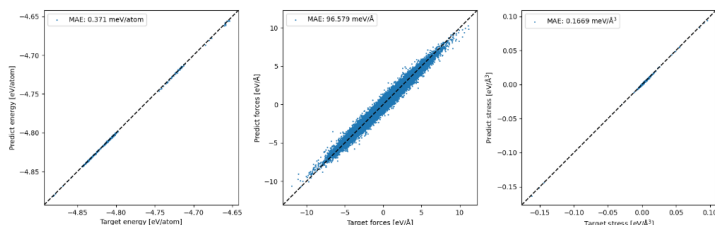


Fig.1 Comparison between light weight machine learning potential and PFP  
(Left : Energy, Center : Force, Right : Stress)

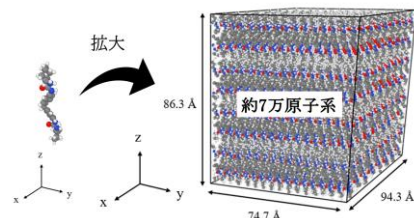


Fig.2 Simulation model of CHA di-urea molecular crystal

### 4. 結果と考察

xyz の各 3 方向に対して応力ひずみ線図を作成した。水素結合によって分子が積層する方向である y 方向の降伏応力が一番大きくなることがわかった。y 方向は水素結合によって分子が積層する方向であることから、水素結合の様式を以下のように定義して伸長過程での水素結合数の経時変化を解析した (Fig.3)。

- ① 水素原子と窒素原子との原子間距離が 1.2 Å 以下。
- ② ①を満たす水素原子と酸素原子との原子間距離が 2.5 Å 以下。

応力ひずみ曲線と水素結合数を比較すると、最大応力となるひずみ 12%前後を境に水素結合数の減少率が変化していることが分かる。これは、ひずみ 12%以降は変形による水素結合の大幅な減少により剛性の低下、さらには降伏点に達したことを示唆する結果である。実際に潤滑状態にあるグリースにおいては、増ちょう剤分子結晶の降伏によって結晶構造の破断が開始し、破断箇所基油などが入り込むことで不可逆的な破断に至ると予想される。このような場合、せん断安定性が低下することが考えられる。

本研究は軽量機械学習ポテンシャルを用いた MD シミュレーションによって、CHA ジウレアの増ちょう剤繊維の破壊メカニズムの一端を初めて明らかにした。これは、網目構造を強固にするための分子設計指針に資する結果である。また構造同定技術<sup>7)</sup>と組み合わせることで分子結晶の PXRD 結果があれば、実験レスで増ちょう剤繊維の強度をシミュレーションできる。発表当日は異なる構造を有するジウレア分子結晶の応力ひずみ解析の詳細も報告する。

### 5. 謝辞

CHA ジウレアの分子結晶構造同定にあたり、単結晶合成とその解析を実施いただいた帝京科学大学 高谷光教授に深く感謝を申し上げます。

### 文献

- 1) 新田, 津田, 新井, 坂本, 酒井: 転がり軸受のトルクにおけるジウレアグリースの粘性移行応力と増ちょう剤分子構造の影響, *トライボロジスト*, **61**, 10, (2016) 699-708.
- 2) W. L. Jorgensen, et al: Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 45, (1996) 11225-11236.
- 3) T. P. Senftle, et al: The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions, *npj Comput Mater* **2**, (2016) 15011.
- 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) W. Li, et al: LightPFP-Accelerating the Development of Task-Specific Machine Learning Potentials Using Universal Potential, 2024 MRS Fall Meeting & Exhibit, (2024) MT04.11.08.
- 6) Matlantis (<https://matlantis.com/>), software as a service style material discovery tool.
- 7) 田中・堀尾・佐野・川見・緒方・酒井: 汎用原子レベルシミュレータと粉末 XRD 実測データの連成によるウレア系グリース増ちょう剤の分子結晶構造推定, *トライボロジー会議 2025 秋・函館, 予稿集*, (2025).

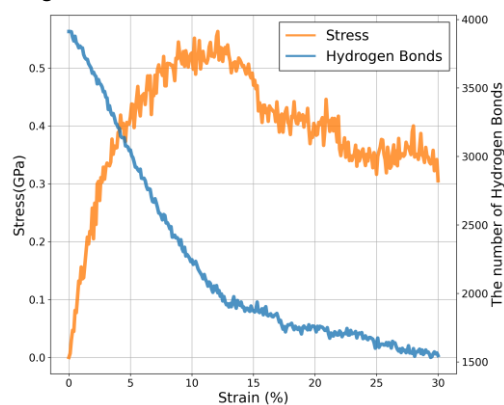


Fig.3 Correlation between stress-strain behavior and the number of hydrogen bonds