

ニューラルネットワーク分子動力学法による摩擦環境が MoS₂ 結晶化プロセスに及ぼす影響の解析

Analysis of the Effect of Friction Environment on Molybdenum Disulfide Crystallization
by Neural Network Molecular Dynamics Method

東北大・金研（学）*鈴木 千尋 東北大・金研（学）原 幸日

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・NICHe（正）尾澤 伸樹 東北大・金研（正）久保 百司

Chihiro Suzuki*, Yukihi Hara*, 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

自動車のエンジン部では、ピストンとシリンダー間に生じる摩擦によって、投入エネルギーの5~10%が損失する¹⁾。そのため、自動車のエンジン部における摩擦低減に向け、モリブデンジチオカーバメート(MoDTC)(Fig. 1)潤滑油添加剤が用いられている。MoDTCは自動車エンジン内の摩擦環境下で生じるトライボ化学反応により、非晶質中間体を経て²⁾潤滑特性をもつ二硫化モリブデン(MoS₂)結晶を形成する。この時、MoS₂結晶以外にMoO₂やMoO₃、FeMoO₄などのモリブデン酸化物が形成されることが報告されている^{2,3)}。酸化モリブデンは、潤滑コーティングに発生する摩耗の原因とされており、機材の使用寿命を制限する。そのため、MoDTCのトライボ化学反応を理解するうえで酸化の影響を評価することは重要であるが、実験のみで特定することは困難である。そこで、我々は原子スケールでの観察が可能な分子動力学法(MD)シミュレーションに注目した。我々はこれまで、ニューラルネットワーク分子動力学法(NNMD)を用い、鉄摩擦界面においてMoS₂非晶質からMoS₂結晶が形成するプロセスを解明した。本研究ではMoSO非晶質を用いたシミュレーションを行うことでO原子がMoS₂結晶の形成プロセスに与える影響について解析を行う。

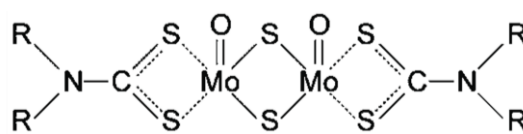


Fig. 1 Molecular structure of MoDTC.

2. 計算手法およびモデル

NNMD法を使用した摩擦シミュレーションを行うために、第一原理分子動力学法(AIMD)シミュレーションによって学習データを収集した。これまででは、MoS₂結晶や非晶質などを学習データとしてニューラルネットワークポテンシャル(NNP)を構築してきたが、今回はO原子を考慮するためにFig. 2に示すような構造を学習データとして収集した。具体的には、MoSO非晶質バルク構造と、MoSO非晶質を α 鉄の(110)面上に配置した構造、MoO₂結晶やMoO₃結晶のバルク構造に対してAIMDシミュレーションを行いこれらの学習データを既存の学習データに追加し、NNPを再構築した。Figure 3は本研究で用いた摩擦シミュレーションモデルである。(110)面を持つ α 鉄基板に挟まれた空間にMoS₂非晶質およびMoSO非晶質を配置した。NNMD法による非晶質の作成手順はStefansらの報告を参考にし、結晶MoS₂を5500 Kで溶解させた後、300 Kまで冷却する事で作成した⁴⁾。また、MoS₂の一部をO原子に置換した構造を用いてMoSO非晶質を作成した。摩擦シミュレーションの条件は、温度300 K、圧力1 GPa、摺動速度50 m/sとした。非晶質中の各原子の数はそれぞれMo:S = 1024:2048, Mo:S:O = 1024:2048:512とした。NNPモデルにはAllegro⁵⁾を使用した。シミュレーションには当研究室で開発したNNMDソフトウェアLaich+を用いた。

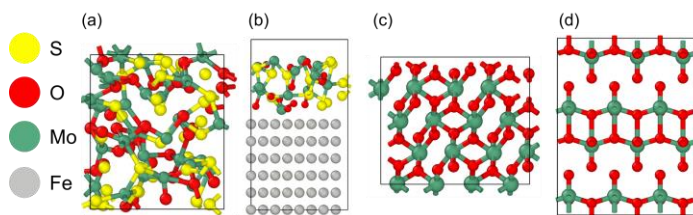


Fig. 2 AIMD simulation models. (a) MoSO amorphous, (b) MoSO amorphous on (110) surface of α iron. Bulk structure of (c) MoO₂ crystal, and (d), MoO₃ crystal.

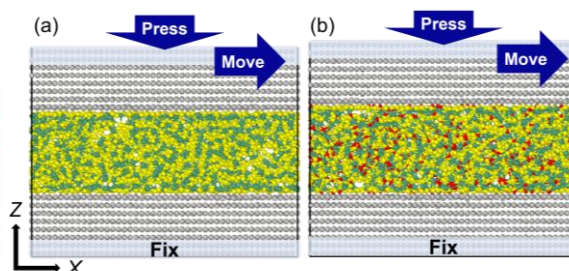


Fig. 3 Sliding simulation models of Fe/Fe interface with MoDTC derived (a) MoS₂ and (b) MoSO amorphous.

3. 結果および考察

初めに, MoS₂ 非晶質に対して摩擦シミュレーションを行った. Figure 4 は 2000 ps の摺動を行った後のスナップショットである. Figure 4 (a)中の黒枠で囲まれた領域が示すように MoS₂ 非晶質の結晶化が確認された. また, Figure 4 (b)より結晶化した MoS₂ は最安定相である 2H 型の構造を取っていた. これらの結果は, 前回報告した結果⁶⁾と一致している. Fig. 5 は MoSO 非晶質に対するシミュレーションのスナップショットである. Fig. 5(a)中の黒枠で示した領域のように MoSO 非晶質の結晶化も確認された. しかし, MoS₂ の場合と比較すると結晶化される領域が少なくなっていた. また, Fig. 5(b)より領域ごとに形成される結晶系がことになっており, MoS₂ 非晶質の場合と比較して結晶の均一性が損なわれていることが明らかになった. 結晶構造の異なるこれらの領域を見比べると, O 原子の少ない Fig. 5(b)(i)のような領域では, MoS₂ 結晶の最安定相である 2H 型中の S 原子の一部が O 原子に置換された構造が確認された. 一方で, O 原子の多い Fig. 5(b)(ii)のような領域では MoS₂ 結晶の準安定相である 1T 型中の S 原子の一部が O 原子に置換された構造が確認された. 1T 型の構造が形成された領域において O 原子が多かった理由としては準安定相である 1T 型では最安定相である 2H 型よりも S 原子が置換されやすかったためであると考えられる. 以上より, MoSO 非晶質を摺動する事で結晶化が起き, MoS₂ 結晶中の S 原子の一部が O 原子に置換された構造が形成した. O 原子が少ない領域では最安定の 2H 型構造, O 原子が多い領域では準安定の 1T 型構造になる傾向が示された.

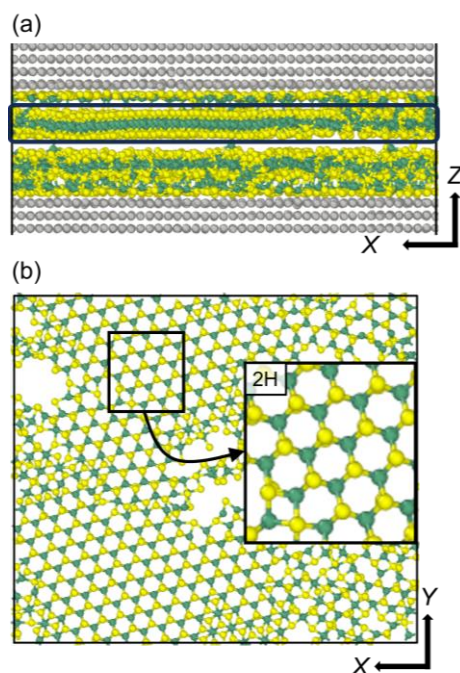


Fig. 4 Snapshot of (a) the Fe/MoS₂ amorphous/Fe sliding simulation at 2000 ps and (b) the region enclosed in (a) from -z axis.

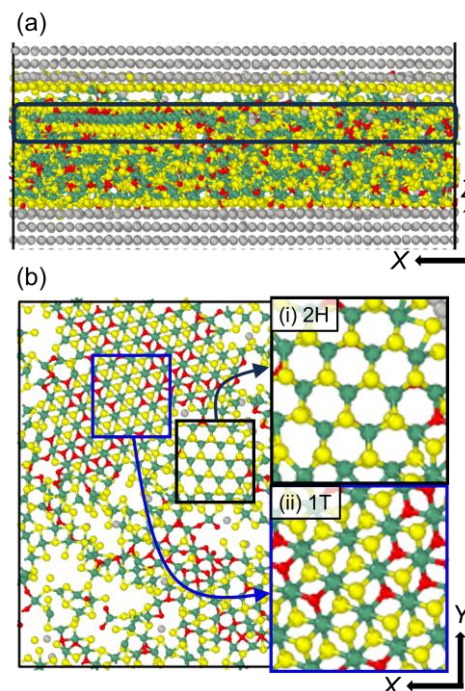


Fig. 5 Snapshot of (a) the Fe/MoSO amorphous/Fe sliding simulation at 2000 ps and (b) the region enclosed in (a) from -z axis.

4. 結言

NNMD 法を用いて MoSO 非晶質の摩擦シミュレーションを行うことで MoS₂ 結晶中の S 原子の一部が O 原子に置換された構造が形成された. また, O 原子の少ない領域では最安定相である 2H 型, 多い領域では準安定相である 1T 型の結晶構造をとる傾向が示された. 講演では MoO₂ 結晶の形成プロセスについて配位数などのパラメーターを交え議論する.

5. 文献

- 1) 小池: 進化するエンジントライボロジー, 公益社団法人自動車技術会, 6, 3, (2016) 3.
- 2) D. N. Khaemba, A. Neville, A. Morina: New insights on the decomposition mechanism of Molybdenum Dialkylthiocarbamate (MoDTC): a Raman spectroscopic study, RSC Adv., 6 (2016) 38637.
- 3) C. Grossiord, K. Varlot, J.-M. Martin, Th. Le Mogne, C. Esnouf, K. Inoue: MoS₂ single sheet lubrication by molybdenum dithiocarbamate, Tribol. Int., 31 (1998) 133
- 4) S. Peeters, G. Losi, P. Restuccia, M.C. Righi: Unraveling the mechanism to form MoS₂ lubricant layers from MoDTC by ab initio simulations, Appl. Surf. Sci., 606 (2022) 154880.
- 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.
- 6) 鈴木ら, せん断によって誘起される MoS₂ の結晶化プロセスのニューラルネットワーク分子動力学シミュレーション, トライボロジー会議 2025 春, A11