

ニューラルネットワーク分子動力学シミュレーションを用いた H₂O 分子が ZnDTP 添加剤のトライボケミカル反応に与える影響の解析

Analysis of the effect of H₂O molecules on the tribochemical reactions of ZnDTP additives using neural network molecular dynamics simulations

東北大・金研（学）*沼田 拓樹 東北大・金研（学）関田 将真 東北大・金研（学）鈴木 千尋
 東北大・金研（非）福島 省吾 東北大・金研（正）大谷 優介 東北大・金研（正）尾澤 伸樹
 東北大・金研（正）久保 百司

Hiroki Numata*, Shoma Sekita*, Chihiro Suzuki*, Shogo Fukushima*, Yusuke Ootani*, Nobuki Ozawa**, Momoji Kubo*,**

*Institute for Materials Research, Tohoku University, **New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University

1. 緒言

機械システムにおける省エネルギー化と信頼性の向上は持続可能な社会の実現に向けた重要課題である。自動車エンジンなどの摺動部に利用される潤滑油には、耐摩耗性や潤滑特性の向上のために添加剤が加えられており、耐摩耗性を向上させ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)(Fig. 1)がある。ZnDTP はトライボケミカル反応によって、摩擦界面にリン酸亜鉛などを主成分とした硬いトライボフィルムを生成することで材料の摩耗を防ぐことが知られている。この優れた耐摩耗性を向上させるため、トライボフィルム生成過程の理解が求められているが、摩擦と化学反応が複雑に絡み合う原子スケールのトライボケミカル反応の実験的観察は極めて困難なため、その詳細な過程は未だ明らかになっていない。そのため、原子スケールでの現象解明が求められている。我々はこれまでに、分子動力学(MD)シミュレーション解析を行い、トライボケミカル反応によって ZnDTP から S や P が脱離し、それらが Fe 表面に吸着するというトライボフィルム生成の初期過程を報告した²⁾。しかしこれまでのシミュレーションでは、ZnDTP の分解に伴って発生する OR 基(R は炭化水素基)も同様に鉄表面に吸着してしまうことで、トライボフィルム生成の反応が阻害され、最終的なトライボフィルム生成の解析にまで至らなかった。そこで本研究では、ニューラルネットワークポテンシャル(NNP)を用いた MD シミュレーションを用いて、鉄の摩擦界面において水(H₂O)分子が ZnDTP 由来のトライボフィルム生成機構へ与える影響を解析した。

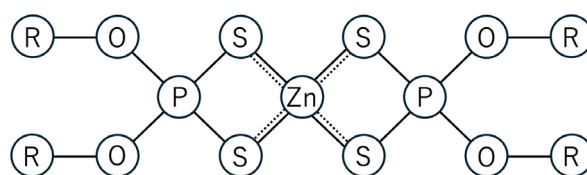


Fig. 1 Molecular structure of ZnDTP. R indicates a hydrocarbon group.

2. 計算手法

シミュレーションにおける NNP のモデルには Allegro³⁾を利用した。NNP の学習用データセットは VASP⁴⁾を用いて第一原理 MD を行い作成した。鉄摩擦界面における ZnDTP の摺動シミュレーションを行うため、ZnDTP(Fig. 2(a)), α 鉄のバルク構造(Fig. 2(b)), 鉄の(110)表面に ZnDTP を配置した構造(Fig. 2(c))を学習させた。ここで ZnDTP の炭化水素基 R には CH₃ を用いた。また、反応過程における構造の学習も必要となるため、チオリン酸水素ジアルキルなどの ZnDTP を構成する炭素、水素、酸素、亜鉛、硫黄、リンを成分とする分子の学習も行った。

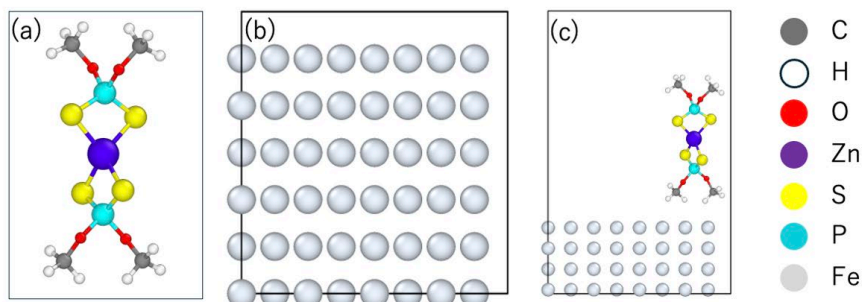


Fig. 2 Snapshots of ab initio MD simulation. (a) ZnDTP, (b) bulk structure of iron, and (c) (110) surface of iron and ZnDTP.

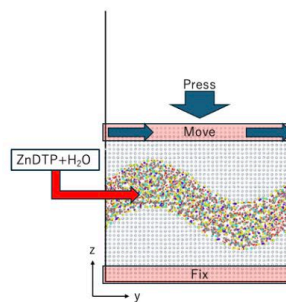


Fig. 3 Sliding simulation model of Fe/Fe interface with ZnDTP and H₂O.

今回行った Fe/ZnDTP + H₂O/Fe 系摺動シミュレーションのモデルを Figure 3 に示す．セルサイズは 34 Å × 89 Å × 184 Å とした．実際の鉄摩擦界面では鉄表面に凹凸があることを考慮し，本モデルにおいても鉄表面を正弦波状に切り出して ZnDTP を 90 個と H₂O を 360 個配置したモデルを作成した．z 方向に 1.0 GPa の圧力を加え続けながら，y 方向に速度 100 m/s で摺動を行った．温度は 300 K に設定し，750 ps の摺動シミュレーションを行った．同様の条件で H₂O を添加していない Fe/ZnDTP/Fe 系についての計算も行った．

3. 結果および考察

作成した NNP を利用して摺動シミュレーションを行い，界面構造の変化を検討した．Figure 4 に，H₂O 分子非添加の Fe/ZnDTP/Fe 系の摺動シミュレーションを行った際の，鉄表面に吸着した生成物のスナップショットを示す．まず，ZnDTP は摺動による反応で分解され，脱離した P(OR)₂ 結合は，鉄表面に吸着している(Fig. 4(a))．その後，P と結合している O が Fe と結合し(Fig. 4(b))，ZnDTP 中の P-O 結合が切断されることで，FeOR が生成された(Fig. 4(c))．この結果は，ZnDTP の分解によって生じた OR 基が Fe と吸着し，FeOR が生成されることでトライボフィルムの生成を阻害するという先行研究²⁾と一致している．

次に Fe/ZnDTP+H₂O/Fe 系の摺動シミュレーションを行った．H₂O を添加した系ではアルコール(ROH)の生成によって FeOR の OR 基が脱離する反応が確認された．Figure 5 に Fe/ZnDTP+H₂O/Fe 系のシミュレーション中に観測された ROH の生成プロセスを示す．まず，H₂O 非添加時と同様に FeOR が生成され，添加された H₂O 分子も同様に鉄表面へ吸着した(Fig. 5(a))．生成された FeOR が近傍の H₂O 分子と反応し，H₂O 分子から脱離した H⁺が FeOR の O 原子と結合することで，鉄表面に吸着した状態の ROH を生成した(Fig. 5(b))．最終的にこの ROH は鉄表面から脱離した(Fig. 5(c))．Figure 6 に摺動時間に対する ROH の分子数の変化を示す．摺動開始前には存在しなかった ROH は，摺動の進行に伴って増加した．この ROH の増加は H₂O 分子非添加時の Fe/ZnDTP/Fe 系の摺動シミュレーションにおいては確認できなかったため，H₂O 分子の添加による影響だと考えられる．

以上の結果から，H₂O 分子は，Fe 表面に吸着した OR 基を，ROH として脱離させる反応を誘起することが明らかになった．これらの反応によって，OR 基が吸着していた鉄表面が露出して新たな反応サイトが創出され，トライボフィルムの生成に必要な Fe-S や Fe-P などの結合が増加すると考えられる．

4. 結言

ZnDTP 由来のトライボフィルム生成機構において，H₂O が与える影響を原子スケールで明らかにするため，ニューラルネットワーク分子動力学法による Fe/ZnDTP+H₂O/Fe 系と H₂O 分子非添加の Fe/ZnDTP/Fe 系の摺動シミュレーションを行い，結果を比較した．その結果，添加した H₂O は ROH を生成することで，Fe 表面に吸着していた ZnDTP 由来の RO を表面から脱離させ，新たな反応サイトを創出することが示唆された．講演では，摺動を継続した後に露出した鉄表面で起こる反応や Zn-O や P-O 結合など ROH の形成以外に H₂O 分子が与える影響についても報告する．

文献

- 1) M. L. S. Fuller, M. Kasrai, G. M. Bancroft, K. Fyfe & K. H. Tan: Solution decomposition of zinc dialkyl dithiophosphate and its effect on antiwear and thermal film formation studied by X-ray absorption spectroscopy, *Tribol. Int.*, 31(1998) 627.
- 2) 東澤・細野・千葉・工藤・横井・川浦・蘇・福島・浅野・大谷・久保：ニューラルネットワーク分子動力学法を用いた鉄の摩擦界面で誘起される ZnDTP 添加剤のトライボ化学反応の解析，トライボロジー会議 2024 春 東京 予稿集 (2024) E20
- 3) A. Musaelian, S. Batzner, A. Johansson, L. Sun, C. Owen, M. Kornbluth & B. Kozinsky: Learning local equivariant representations for large-scale atomistic dynamics, *Nat. Commun.*, 14 (2023) 579A.
- 4) G. Kresse & J. Furthmüller: Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B*, 54 (1996) 11169.

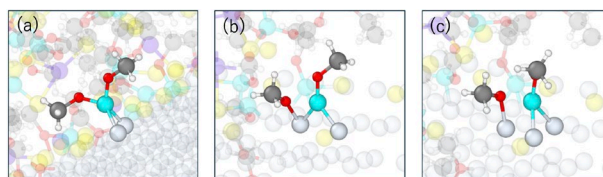


Fig. 4 Snapshots of the FeOR formation process: (a) P(OR)₂ fragment adsorbs on the iron surface, (b) O in P(OR)₂ adsorbs on the iron surface, (c) FeOR is formed.

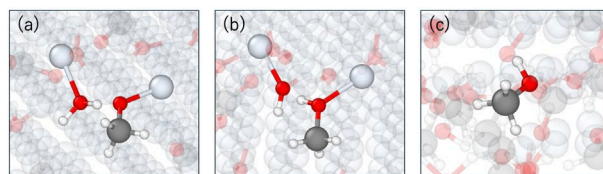


Fig. 5 Snapshots of the ROH formation process: (a) OR and H₂O adsorbed on the iron surface, (b) a proton (H⁺) is transferred from H₂O to the FeOR, (c) the resulting ROH molecule desorbs from the surface.

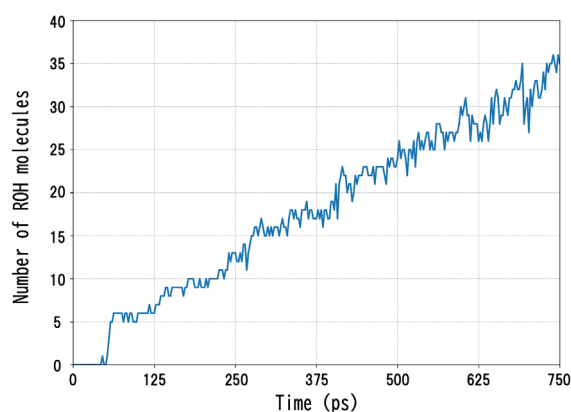


Fig. 6 Time variation of the number of ROH molecules during sliding simulations of Fe/ZnDTP + H₂O/Fe system.