

# 第一原理計算を用いた潤滑油添加剤によるトライボフィルム形成メカニズムの解明

Understanding the formation mechanisms of tribofilms by lubricant additives  
using ab initio calculations

阪公大・工（学）\*龍井 真哉 東理大・工（学）関 想太 東理大・工（正）佐藤 魁星

東理大・理（正）武重 レオナルド 隼人 Office Tanaka（正）田中 典義

東理大・工（正）佐々木 信也 阪公大・工（正）桑原 卓哉

Shinya Tatsui\*, Sota Seki\*\*, Kaisei Sato\*\*, Leonardo Hayato Takesige\*\*, Noriyoshi Tanaka\*\*\*

Shinya Sasaki\*\*, Takuya Kuwahara\*

\*Osaka Metropolitan University, \*\*Tokyo University of Science, \*\*\*Office Tanaka

## 1. 諸言

近年、自動車等の機械システムにおける摩擦、摩耗による損失が問題となっており、機械システムにおける接触、摺動部における摩擦、摩耗の低減及びエネルギー効率の向上が求められている。従来の潤滑システムでは用途に適した添加剤を配合することで摩擦係数の低減を行なっている。モリブデンジチオカーバメイト(MoDTC)は潤滑油添加剤の摩擦調整剤の一つであり、材料表面で MoDTC により生成された二硫化モリブデン( $\text{MoS}_2$ )膜により摩擦が低減することが明らかとなっている 1)。他にも、MoDTC については今までの研究により  $\text{MoS}_2$  は摩擦面にのみ生成されること、 $\text{MoS}_2$  の生成には  $\text{MoO}_3$  が必要不可欠であり、摩擦面において  $\text{MoO}_3$  が生成され、その上に  $\text{MoS}_2$  が生成されること。MoDTC による摩擦低減効果は温度によって変化し、温度が高いほど摩擦が低減することなどが明らかとなっている。しかし、MoDTC の分解及び  $\text{MoS}_2$  膜形成における原子、ナノスケールの反応を実験により観察、解析が困難であることからそのメカニズムの解明には至っていない。そこで、原子、ナノスケールの反応を観察するための手段としてコンピュータシミュレーションが注目されている 2)。また、MoDTC については熱や酸化による劣化が課題となっており、劣化による  $\text{MoS}_2$  生成能力及び摩擦特性の低下を引き起こすことが問題となっている。これに対して、本研究では MoDTC と同じ化学構造を有するタングステンジチオカーバメイト(WDTC)を新規添加剤として提案する。WDTC は MoDTC と同様に潤滑油に対して摩擦低減効果を有する二硫化モリブデン( $\text{WS}_2$ )を形成すると考えられ、 $\text{WS}_2$  が  $\text{MoS}_2$  に比べて熱に強く、酸化しにくいことから MoDTC に取って代わる添加剤となることが期待される。そこで、本研究では第一原理計算を用いて荷重、せん断を加えた時の MoDTC, WDTC の化学構造変化やトライボフィルム形成機構の解明を目指し、WDTC の新規添加剤としての可能性を理論的に検討する。

## 2. 研究手法

本研究では、第一原理計算手法の一つである密度汎関数理論(DFT)法を用いた分子静力学計算及び分子動力学シミュレーションを行った。シミュレーションに使用したモデルを Fig. 1 に示す。本モデルはエンジンの金属表面としての酸化鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )表面上に MoDTC 及び WDTC 一分子を配置したものである。荷重、せん断を加えた際の構造変化を明らかにするために分子静力学計算においては酸化鉄表面同士を Z 軸方向に段階的に近づけていき、その各ステップで構造最適化を行うことで準静的な圧縮を、分子動力学シミュレーションにおいては温度圧力を一定に制御した上で圧縮、せん断を行った。計算コードには CP2K を、汎関数は GGA-PBE、基底関数は DZVP\_MOLOPT を用い、せん断を行う際に Lees-Edwards の周期境界条件 3)を用いた。

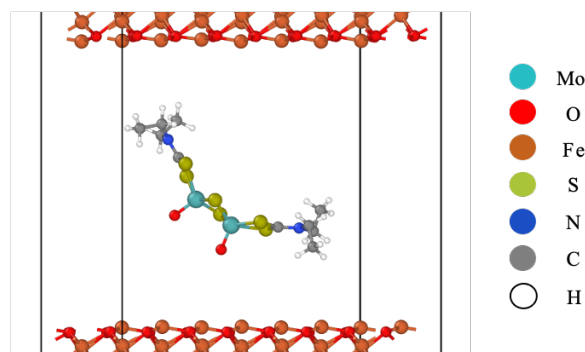


Fig.1 Simulation model of MoDTC confined between iron oxides

## 3. 結果

### 3.1 MoDTC, WDTC 一分子に対する準静的な圧縮シミュレーション

準静的な圧縮シミュレーションを行った際の MoDTC, WDTC の構造変化と、計算モデルの Z 軸の長さに対する圧力変化を Fig. 2 に示す。MoDTC に対しては Z 軸の長さが 30 Å から圧縮を行い、25 Å になった時において MoDTC が酸化鉄表面に引き寄せられ、MoDTC の酸素原子 O と酸化鉄表面との間に Fe-O 結合が形成された。次に Z 軸の長さが 20 Å の時に MoDTC が酸化鉄表面に対して水平に位置するようになった。そして、Z 軸の長さが 17.5 Å になった時に MoDTC の Mo-S 結合が乖離することで MoDTC からアルキル基と窒素 N, 硫黄 S からなるジチオカーバメイト基が分離した。また、MoDTC の圧縮の際の Z 軸の長さが 20 Å における MoDTC の Mo 原子を W 原子に置き換えることで WDTC に対

して同様の圧縮を行った。その結果、Z 軸の長さが 20 Å において MoDTC の時と同様に WDTC における W-S 結合が乖離し、ジチオカーバメイト基が分離した。圧縮において新しく Fe-OMoDTC, Fe-OWDTC, Fe-S, Mo-OFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, W-OFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結合の形成が確認された。中でも、Mo-OFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, W-OFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> については Mo-S, W-S が乖離した後にのみ生成されていないことから Mo-S, W-S 結合の乖離のきっかけとなっている可能性が考えられる。

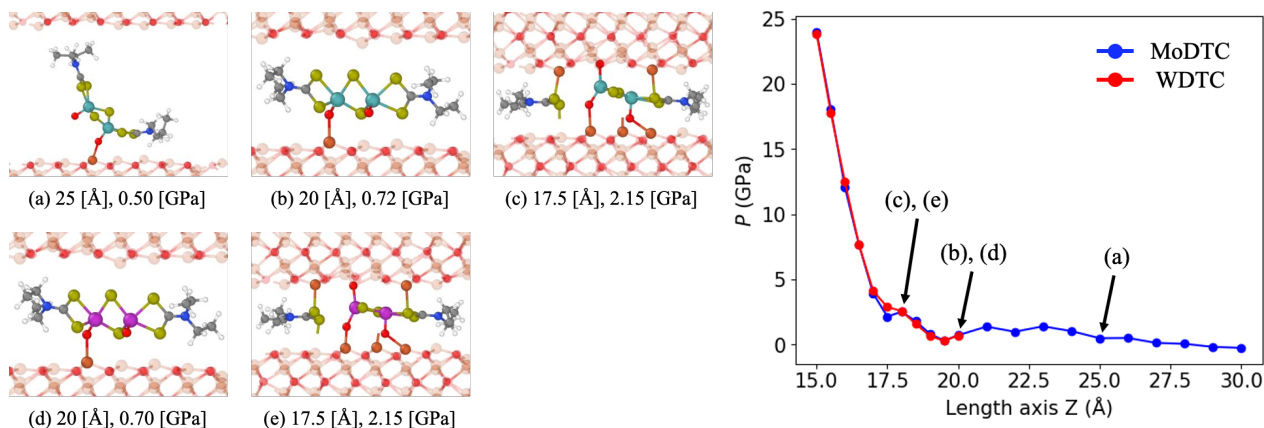


Fig. 2 Reaction of MoDTC, WDTC confined between Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) surfaces and pressure dependence on Z-axis length

### 3.2 MoDTC, WDTC 一分子に対するせん断シミュレーション

次に準静的な圧縮を行った計算モデルに対して、分子動力学計算を用い、温度 300 [K], 圧力 10 [GPa]で制御を行ったのちに同様の条件でせん断シミュレーションを行った。せん断の際の MoDTC, WDTC の構造変化を Fig. 3 に示す。MoDTC において、温度圧力制御開始直後に左右のジチオカーバメイト基が分離し、せん断を開始するとせん断方向にあるジチオカーバメイト基と再度結合を形成したが反対のものとは再度結合することはなかった。WDTC についても同様の挙動が確認された。せん断を続けると、ジチオカーバメイト基に MoO, WO がくっつく形で二つに分離する様子が観察された。また、準静的な圧縮と同様に Fe-OMoDTC, Fe-OWDTC, Fe-S, Mo-OFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, W-OFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結合の形成が確認できた、Mo-O, W-O 結合はせん断の状況下において結合を維持していたのに対して、Fe-S 結合は形成、乖離を繰り返していたことから MoDTC, WDTC は Mo-O, W-O 結合により酸化鉄表面に吸着することが明らかとなった。

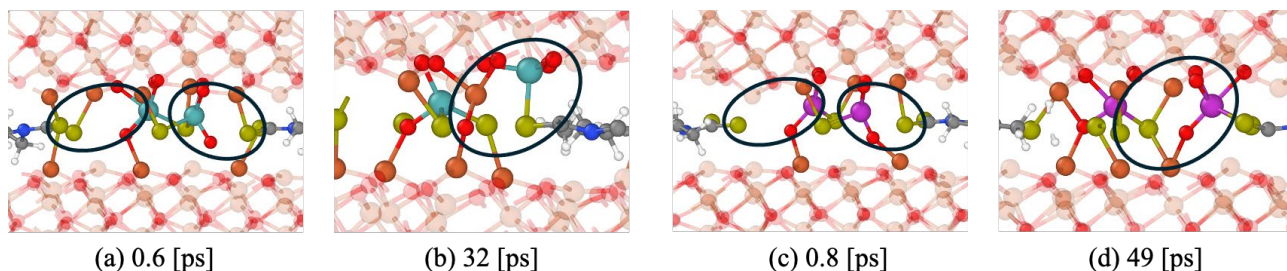


Fig. 3 Reaction of MoDTC, WDTC confined between Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) surfaces under shear

## 4. 結言

準静的な圧縮及び分子動力学に基づく圧縮、せん断シミュレーションにより、MoDTC, WDTC の分解過程において Fig. 4 に示すようにジチオカーバメイト基が分離することが明らかとなった。この分解過程により生じるユニットである Mo<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, W<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> から MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> が生成されることが考えられるため、この中央のユニットを酸化鉄表面上に複数個配置したモデルに対して圧縮、せん断を行い MoDTC, WDTC によるトライボフィルム形成のメカニズムの解明を目指す。

## 参考文献

- 1) C. Grossiord, K. Varlot, J.-M. Martin, T. Le Mogne, C. Esnouf, and K. Inoue, Tribology International **31**, 737 (1998)
- 2) S. Peeters, P. Restuccia, S. Loehle, B. Thiebaut, and M. C. Righi, J. Phys. Chem. C **124**, 13688 (2019)
- 3) A. J. Wagner and I. Pagonabarraga, Journal of Statistical Physics **107**, 521 (2002)

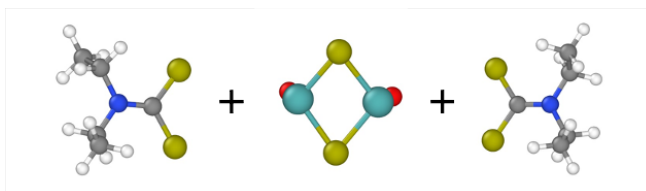


Fig. 4 Process of MoDTC decomposition revealed in this study