卒業論文

深層学習ポテンシャルを用いた分子動力学 法による ZnDTP トライボフィルム形成過 程における硫黄の影響の解明

03-210185 押井 翔太郎指導教員 泉 聡志 教授

深層学習ポテンシャルを用いた分子動力学法による ZnDTP トライボフィルム形 成過程における硫黄の影響の解明

押井 翔太郎 指導教員 泉 聡志 教授

Key word: ZnDTP, Tribofilm, Molecular Dynamics, PreFerred Potential, Sulfur

1. 緒言

1.1 研究背景

近年環境問題が注目されており,自動車エ ンジンの摩擦損失の低減の必要性が高まって いる. ZnDTP は特に摩擦・摩耗の低減に有効 な潤滑油添加剤で,研究が多く行われてきた. その中で硫黄の影響についての研究も行われ てきたが,その多くが実験的研究であり,摺 動時の硫黄の結合状態やその役割は分かって いないことが多い.よって MD シミュレーシ ョン解析による原理解明が必要である.

1.2 研究目的

分子動力学法を用いて ZnDTP トライボフ ィルム中の硫黄が摺動による構造変化に与え る影響を解明する.今回は研究[1]で扱われた チオリン酸亜鉛のモデルを使用するが,本研 究で扱う系に適するポテンシャルが存在しな いため, Matlantis で提供されている深層学習 ポテンシャル(PFP)[3]を用いて解析を行う.

2. ZnDTPトライボフィルムのモデル 化

本研究では ZnDTP トライボフィルムのモ デルとしてリン酸亜鉛とチオリン酸亜鉛を作 成した.また界面での摺動を再現するため酸 化鉄のモデルも作成した.全てのモデルの物 性値は実験値とよく一致し,その一部を取り 出したエネルギーも DFT の計算結果とよく 一致した.またリン酸亜鉛,チオリン酸亜鉛 に関しては PO4ネットワークが形成されてお り,実際のトライボフィルム同様の長鎖リン 酸を中心とする構造を持っていた.

3. 界面摺動解析

作成したモデルを用いて界面での摺動を再 現して, 摺動の影響と硫黄の影響を解明する.

3.1 摺動の影響

チオリン酸亜鉛を用いた摺動解析, 非摺動 解析後の原子分布の比較から, 摺動によって 各原子が界面を越えて移動すると分かった.

3.2 硫黄の影響

リン酸亜鉛,チオリン酸亜鉛の界面摺動解 析後の原子分布の比較から,硫黄の存在が鉄 原子の界面を越えた移動を抑制することが分 かった. 摺動の結果, 移動した鉄は両モデル で PO₄ネットワーク構造に取り込まれていた ため, ネットワーク構造の違いは鉄の移動抑 制の原因ではないと分かった. また各原子の 移動数から, リン酸亜鉛では Fe₂O₃と PO₃の 交換であるのに対してチオリン酸亜鉛では Fe と PO₃の交換が考えられ, 実際の構造では, 界面近傍で FeSO₃や FeSO₄などが見られ, 摺 動により Fe-O 結合の切断が観察できた. よ って摺動時の界面での鉄の反応は, リン酸亜 鉛では Fe₂O₃→FePO₄, チオリン酸亜鉛では Fe₂O₃→FeSO₃, FeSO₄→FePO₄であると考え られる.



4. 結言

界面摺動の際に移動した鉄は FePO₄として PO₄ネットワーク構造に取り込まれるが, 硫 黄が含まれる場合は界面近傍で FeSO₃や FeSO₄などの硫化物を形成し, この反応経路 の違いが鉄の移動抑制の原因であると考えら れる.本解析では 2000 ps の限られた時間内 での 1 ケース分の結果なので, 今後は複数ケ ースでの解析や解析時間を長くした場合につ いての検討を行う必要があると考えられる. 参考文献

[1] T. Onodera et al., Applied Surface Science, 254, 7976-7979, 2008.

[2] So Takamoto., Nature Communications 13, 2991 (2022)

目次		
図目次	3	
表目次	5	
第1章 序論	6	
1.1 研究背景	6	
1.2 先行研究	7	
1.3 研究の目的および手法	8	
1.4 本論文の構成	8	
第2章 本研究で用いた計算手法	10	
2.1 分子動力学法	10	
2.2 深層学習	10	
2.2.1 深層学習概要	10	
2.2.2 深層学習型ポテンシャル(PFP)	11	
第3章 本研究で用いたモデルの構造とその妥当性	12	
3.1 緒言	12	
3.2 構造の評価に用いる指標	12	
3.3 モデルの作成条件	13	
3.3.1 リン酸亜鉛 Zn(PO ₃)2の作成	13	
3.3.2 チオリン酸亜鉛 Zn(PS0.5O2.5)2の作成	15	
3.3.3 酸化鉄 Fe2O3の作成	17	
3.4 作成した構造の妥当性		
3.4.1 物性值		
3.4.2 エネルギー	23	
3.5 結言	25	
第4章 界面摺動における硫黄の影響	26	
4.1 緒言	26	
4.2 計算条件	26	
4.2.1 リン酸亜鉛摺動解析	26	
4.2.2 チオリン酸亜鉛摺動解析	27	
4.2.3 チオリン酸亜鉛非摺動解析		
4.3 計算結果	29	
4.3.1 摺動の有無		

4.3.2 硫黄の有無	32
4.4 結言	46
第5章 結論と今後の課題	47
5.1 結論	47
5.2 今後の課題	47
第6章 謝辞	48
参考文献	49

図目	次
図目	次

Figure 1-1: Stribeck curve
Figure 3-1: Schematic representation of the phosphate chain structure
Figure 3-2: Qi terminology for different structures in zinc metaphosphate
Figure 3-3: Calculation model of amorphous Zn(PO ₃) ₂ 14
Figure 3-4: Enlarged view of the calculation model of amorphous Zn(PO ₃) ₂ 15
Figure 3-5: Calculation model of amorphous Zn(PS0.5O2.5)216
Figure 3-6: Enlarged view of the calculation model of amorphous Zn(PS0.5O2.5)216
Figure 3-7: Calculation model of amorphous Fe ₂ O ₃ 17
Figure 3-8: Enlarged view of the calculation model of amorphous Fe ₂ O ₃ 18
Figure 3-9: Qi ratio in Zn(PO ₃) ₂ and Zn(PS _{0.5} O _{2.5}) ₂ 20
Figure 3-10: BO/NBO in Zn(PO ₃) ₂ and Zn(PS _{0.5} O _{2.5}) ₂ 20
Figure 3-11: Bond angle distributions in the calculation model of amorphous Zn(PO ₃) ₂ 21
Figure 3-12: Bond angle distributions (BAD) within the PO4 tetrahedron and between PO4
tetrahedral22
Figure 3-13: Semi-quantitative analysis results on the spectrum showing the chemical
composition of (1) the middle and (2) the bottom layer of the tribofilm, and (3) the iron
oxide
Figure 3-14: Energy of 8×8×8 [Å] model in Zn(PO ₃) ₂ between Matlantis and DFT24
Figure 3-15: Energy of 8×8×8 [Å] model in Zn(PS0.5O2.5)2 between Matlantis and DFT24
Figure 3-16: Energy of 8×8×8 [Å] model in Fe ₂ O ₃ between Matlantis and DFT25
Figure 4-1: Sliding calculation model of the interface between ZnDTP tribofilm and iron oxide
Figure 4-1: Sliding calculation model of the interface between ZnDTP tribofilm and iron oxide film
 Figure 4-1: Sliding calculation model of the interface between ZnDTP tribofilm and iron oxide film. Figure 4-2: Sliding calculation model of the interface between sulfur-additive ZnDTP tribofilm
 Figure 4-1: Sliding calculation model of the interface between ZnDTP tribofilm and iron oxide film. 27 Figure 4-2: Sliding calculation model of the interface between sulfur-additive ZnDTP tribofilm and iron oxide film. 28
 Figure 4-1: Sliding calculation model of the interface between ZnDTP tribofilm and iron oxide film. 27 Figure 4-2: Sliding calculation model of the interface between sulfur-additive ZnDTP tribofilm and iron oxide film. 28 Figure 4-3: Pressing calculation model of the interface between sulfur-additive ZnDTP
 Figure 4-1: Sliding calculation model of the interface between ZnDTP tribofilm and iron oxide film. 27 Figure 4-2: Sliding calculation model of the interface between sulfur-additive ZnDTP tribofilm and iron oxide film. 28 Figure 4-3: Pressing calculation model of the interface between sulfur-additive ZnDTP tribofilm and iron oxide film.
 Figure 4-1: Sliding calculation model of the interface between ZnDTP tribofilm and iron oxide film. 27 Figure 4-2: Sliding calculation model of the interface between sulfur-additive ZnDTP tribofilm and iron oxide film. 28 Figure 4-3: Pressing calculation model of the interface between sulfur-additive ZnDTP tribofilm and iron oxide film. 29 Figure 4-4: Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂ atoms distribution around interface before pressing simulation.
 Figure 4-1: Sliding calculation model of the interface between ZnDTP tribofilm and iron oxide film. 27 Figure 4-2: Sliding calculation model of the interface between sulfur-additive ZnDTP tribofilm and iron oxide film. 28 Figure 4-3: Pressing calculation model of the interface between sulfur-additive ZnDTP tribofilm and iron oxide film. 29 Figure 4-4: Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂ atoms distribution around interface before pressing simulation. 30 Figure 4-5: Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂ atoms distribution around interface after pressing simulation.
 Figure 4-1: Sliding calculation model of the interface between ZnDTP tribofilm and iron oxide film. 27 Figure 4-2: Sliding calculation model of the interface between sulfur-additive ZnDTP tribofilm and iron oxide film. 28 Figure 4-3: Pressing calculation model of the interface between sulfur-additive ZnDTP tribofilm and iron oxide film. 29 Figure 4-4: Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂ atoms distribution around interface before pressing simulation. 30 Figure 4-5: Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂ atoms distribution around interface after pressing simulation. 31 Figure 4-6: Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂ atoms distribution around interface after sliding simulation.
 Figure 4-1: Sliding calculation model of the interface between ZnDTP tribofilm and iron oxide film. 27 Figure 4-2: Sliding calculation model of the interface between sulfur-additive ZnDTP tribofilm and iron oxide film. 28 Figure 4-3: Pressing calculation model of the interface between sulfur-additive ZnDTP tribofilm and iron oxide film. 29 Figure 4-4: Zn(PS0.5O2.5)2 atoms distribution around interface before pressing simulation. 30 Figure 4-5: Zn(PS0.5O2.5)2 atoms distribution around interface after pressing simulation. 31 Figure 4-6: Zn(PS0.5O2.5)2 atoms distribution around interface after sliding simulation. 31 Figure 4-7: Zn(PO3)2 atoms distribution around interface before sliding simulation.
 Figure 4-1: Sliding calculation model of the interface between ZnDTP tribofilm and iron oxide film. Figure 4-2: Sliding calculation model of the interface between sulfur-additive ZnDTP tribofilm and iron oxide film. Figure 4-3: Pressing calculation model of the interface between sulfur-additive ZnDTP tribofilm and iron oxide film. Figure 4-3: Pressing calculation model of the interface between sulfur-additive ZnDTP tribofilm and iron oxide film. Figure 4-3: Pressing calculation model of the interface between sulfur-additive ZnDTP tribofilm and iron oxide film. Figure 4-4: Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂ atoms distribution around interface before pressing simulation. Figure 4-5: Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂ atoms distribution around interface after pressing simulation. Figure 4-6: Zn(PO₃)₂ atoms distribution around interface before sliding simulation. Figure 4-8: Zn(PO₃)₂ atoms distribution around interface after sliding simulation.
 Figure 4-1: Sliding calculation model of the interface between ZnDTP tribofilm and iron oxide film. 27 Figure 4-2: Sliding calculation model of the interface between sulfur-additive ZnDTP tribofilm and iron oxide film. 28 Figure 4-3: Pressing calculation model of the interface between sulfur-additive ZnDTP tribofilm and iron oxide film. 29 Figure 4-4: Zn(PS0.5O2.5)2 atoms distribution around interface before pressing simulation. 30 Figure 4-5: Zn(PS0.5O2.5)2 atoms distribution around interface after pressing simulation. 31 Figure 4-6: Zn(PS0.5O2.5)2 atoms distribution around interface after sliding simulation. 32 Figure 4-7: Zn(PO3)2 atoms distribution around interface after sliding simulation. 33 Figure 4-9: Zn(PS0.5O2.5)2 atoms distribution around interface after sliding simulation.
 Figure 4-1: Sliding calculation model of the interface between ZnDTP tribofilm and iron oxide film. 27 Figure 4-2: Sliding calculation model of the interface between sulfur-additive ZnDTP tribofilm and iron oxide film. 28 Figure 4-3: Pressing calculation model of the interface between sulfur-additive ZnDTP tribofilm and iron oxide film. 29 Figure 4-4: Zn(PS0.5O2.5)2 atoms distribution around interface before pressing simulation. 30 Figure 4-5: Zn(PS0.5O2.5)2 atoms distribution around interface after pressing simulation. 31 Figure 4-6: Zn(PO3)2 atoms distribution around interface before sliding simulation. 32 Figure 4-8: Zn(PO3)2 atoms distribution around interface after sliding simulation. 33 Figure 4-9: Zn(PS0.5O2.5)2 atoms distribution around interface before sliding simulation. 34 Figure 4-10: Zn(PS0.5O2.5)2 atoms distribution around interface after sliding simulation.
 Figure 4-1: Sliding calculation model of the interface between ZnDTP tribofilm and iron oxide film. 27 Figure 4-2: Sliding calculation model of the interface between sulfur-additive ZnDTP tribofilm and iron oxide film. 28 Figure 4-3: Pressing calculation model of the interface between sulfur-additive ZnDTP tribofilm and iron oxide film. 29 Figure 4-4: Zn(PS0.5O2.5)2 atoms distribution around interface before pressing simulation. 30 Figure 4-5: Zn(PS0.5O2.5)2 atoms distribution around interface after pressing simulation. 31 Figure 4-6: Zn(PS0.5O2.5)2 atoms distribution around interface after sliding simulation. 32 Figure 4-7: Zn(PO3)2 atoms distribution around interface before sliding simulation. 33 Figure 4-8: Zn(PS0.5O2.5)2 atoms distribution around interface after sliding simulation. 34 Figure 4-10: Zn(PS0.5O2.5)2 atoms distribution around interface after sliding simulation. 34 Figure 4-11: Fe distribution between Zn(PO3)2 and Zn(PS0.5O2.5)2.
 Figure 4-1: Sliding calculation model of the interface between ZnDTP tribofilm and iron oxide film. 27 Figure 4-2: Sliding calculation model of the interface between sulfur-additive ZnDTP tribofilm and iron oxide film. 28 Figure 4-3: Pressing calculation model of the interface between sulfur-additive ZnDTP tribofilm and iron oxide film. 29 Figure 4-4: Zn(PS0.5Q2.5)2 atoms distribution around interface before pressing simulation. 30 Figure 4-5: Zn(PS0.5Q2.5)2 atoms distribution around interface after pressing simulation. 31 Figure 4-6: Zn(PS0.5Q2.5)2 atoms distribution around interface after sliding simulation. 32 Figure 4-7: Zn(PO3)2 atoms distribution around interface before sliding simulation. 33 Figure 4-9: Zn(PS0.5Q2.5)2 atoms distribution around interface after sliding simulation. 34 Figure 4-10: Zn(PS0.5Q2.5)2 atoms distribution around interface before sliding simulation. 34 Figure 4-11: Fe distribution between Zn(PO3)2 and Zn(PS0.5Q2.5)2. S6 Figure 4-12: Number of Fe in z>0 area and z<0 area of each model.

Figure 4-14: Zn(PO ₃) ₂ coordination number around interface after sliding simulation	.37
Figure 4-15: Zn(PS0.5O2.5)2 coordination number around interface before sliding	.38
Figure 4-16: Zn(PS0.5O2.5)2 coordination number around interface after sliding simulation	.38
Figure 4-17: State of binding of P-O-Fe and P-S-Fe.	.39
Figure 4-18: Cohesive energy of Fe-O and Fe-S in Matlantis	.40
Figure 4-19: Number of O of Fe-O with and without P.	.41
Figure 4-20: Transition of the number of Fe and O around the interface in Zn(PO ₃) ₂ and Fe ₂	O3.
	.42
Figure 4-21: Transition of the number of Fe and O around the interface	.42
Figure 4-22: Origin of O atoms of Fe-O in z>0.	.43
Figure 4-23: State of binding in Fe ₂ O ₃ after sliding simulation	.44
Figure 4-24: Change of bond from Fe-O-S to Fe-O-P.	.45
Figure 4-25: Cohesive energy of FeSO4, FeSO3, Fe2O3, and FePO4 in Matlantis	.45

表目次

Table 3-1: Cutoff distance between each atom.	18
Table 3-2: Comparison of structural properties in Zn(PO ₃) ₂ between the calculati	on model and
experimental data	19
Table 3-3: Structural properties of Fe ₂ O ₃	23
Table 4-1: Electronegativity of O, S, and Fe	40
Table 4-2: Average coordination number of Fe ₂ O ₃ after sliding simulation	43

第1章 序論

1.1 研究背景

近年世界的に環境問題が注目されており、それに伴い自動車分野では CO₂排出量削減や 燃費向上などの環境負荷の低減への取り組みがより重要視されるようになっている.自動 車で用いられるガソリンエンジンやディーゼルエンジンは、気筒内でガソリンや軽油など の燃料を燃焼させて熱エネルギーを取り出し、それを機械エネルギーに変換する熱機関で ある.しかしながらこのエネルギー変換の過程で、取り出した熱エネルギーの 38%程度し か機械エネルギーに変換されないとされている.さらにこの機械エネルギーのおよそ 87% が摩擦損失として消費されてしまい、この摩擦損失のうち約半分がエンジン内部の摺動部 や駆動系で発生し、残り半分がタイヤと路面間やブレーキで生じている[1].このように自 動車のエネルギー損失におけるエンジン内部の摩擦損失は大きな割合を占めており、熱効 率改善のために摩擦係数の低減が必要不可欠である.

摩擦が発生するエンジンの摺動部では一般に潤滑油が用いられ、摩擦係数を低く保つことができている. 摺動部で用いられる潤滑油の粘性と摩擦係数の関係は Stribeck 曲線[2] (Figure 1-1)として知られおり,潤滑油の用いられた摩擦面では流体潤滑が成立する. 横軸は粘度 η ,速度 V,荷重 Pを用いて $\frac{nV}{p}$ と表される Hersey 数という名の無次元数である. 荷重が小さい場合や摺動速度が大きい場合流体潤滑状態となり、摩擦係数は潤滑油の粘度に比例する. すなわち潤滑油の粘度を小さくすれば摩擦を低減することができる. 一方で摺動速度が小さい場合や粘度が小さい場合,境界潤滑または混合潤滑状態となり固体接触により摩擦が大きくなってしまい,部品の摩耗が発生する可能性がある. このような潤滑状態における摩擦,摩耗の低減には,潤滑油添加剤を用いて摩擦面にトライボフィルムと呼ばれる保護膜を形成することが有効であるとされている. 特にジアルキルジチオリン酸亜鉛(Zinc Dialkyldithiophosphates: ZnDTP)が有効であるが,実験的手法により摺動中の摩擦面を直接観察することが困難であるため,ZnDTP トライボフィルムによる摩擦,摩耗低減のメカニズムは未解明である. そこで原子の挙動を直接捉えることのできる分子動力学法によるアプローチによって,摺動中のZnDTP トライボフィルムの摩擦,摩耗低減のメカニズムを明らかにすることが求められている.



久米[3]より引用

1.2 先行研究

ZnDTP は摩耗の低減において重要な潤滑油添加剤の一つとされている.したがって ZnDTP 由来のトライボフィルムについての研究は実験,数値シミュレーションの両分野に おいて広く行われてきた.

自動車エンジンの摺動部には鉄系の材料が多く使われており, ZnDTP トライボフィルム の摩擦実験における対象トライボフィルムは鋼板表面の自然酸化膜上に形成されたものが 多い. また, ZnDTP トライボフィルムの形成や構造変化は, 酸化膜との間で生じるトライ ボケミカル反応が原因だと考えられている[4-6].また, Itoら[7,8]や Martin[9]らの研究では、 トライボフィルムに階層構造が見られており, その最下層が短鎖リン酸を含む Fe/Zn 混合 層であることが報告されている. Crobu ら[4, 5]の実験では, 摺動によりトライボフィルム の構造や特性が変化することが報告されており、トライボケミカル反応によって酸化鉄基 板からリン酸亜鉛中に移動した鉄原子によってリン酸鉄が生成され、リン酸鎖の解重合が 引き起こされる可能性が示された.またトライボフィルム中の硫黄に関する研究も多く行 われている.まず, ZnDTP トライボフィルムの中にはリンの 30~50 %程度の硫黄が含まれ ていることが知られており[10], Martin ら[11]や Heuberger ら[12]の研究によると, 硫黄原子 はトライボフィルム中において酸素や亜鉛と化合物を形成し, ZnS や ZnSO4などの硫黄化 合物として存在していると考えられている.また硫黄原子の中にはリン酸鎖中の酸素原子 と置換する可能性のあるものも存在するが、そのような結合状態の硫黄は容易に反応し ZnSを形成すると考えられている.Simizu[13]らやDorgham[14]らの研究によると,ZnDTPは その下層に硫化物,上層にポリリン酸ガラスを主成分とする2層からなるトライボフィル ムを摺動部に形成し、硫化物層形成による極圧性とリン酸系皮膜による耐摩耗性が発揮さ

れることが報告されている. さらに Hsu ら[15]によると、トライボフィルムと鋼基板の界 面近傍において硫黄が多く偏析していることが報告されている.

一方で数値シミュレーションによる摺動中の摩擦現象の解明を試みる研究もいくつか 行われてきた. Minfray[16]らの研究では、リン酸亜鉛と酸化鉄の界面におけるトライボケ ミカル反応の分子動力学シミュレーションを行い、主に鉄原子の移動によってリン酸鉄と リン酸亜鉛の混合層が形成されたと報告された.また Onodera[17]らによる研究では、チオ リン酸亜鉛とリン酸亜鉛を用いて摩耗粉消化解析を行い、硫黄のイオン半径が酸素のイオ ン半径より大きく鉄原子の拡散を阻害するためリン酸亜鉛の方が鉄原子の拡散係数が大き く、そのためリン酸亜鉛の方が摩耗防止性能の点で優れているという結果になった.しか しながら硫黄を含むモデルを用いた界面摺動解析を行った研究は見当たらず、摺動時の硫 黄の結合状態やその役割については分かっていないことが多い.したがって摺動時の反応 をシミュレーション解析によって再現し、実際に起きる現象の原理解明が必要である.

1.3 研究の目的および手法

本研究では、分子動力学法を用いて ZnDTP トライボフィルムの摩擦現象を再現し、含まれる硫黄が摺動による構造変化に与える影響を解明する.

多くの先行研究で、トライボフィルム中に含まれる硫黄に関する議論が行われてきたが、 それらは実験的手法で分析したものであり、実際のトライボフィルム中の硫黄の結合状態 や摺動時の役割については未解明の部分が多い.本研究では硫黄を含むモデルと含まない モデルの両方を扱うが、今回扱う硫黄を含む系のポテンシャルが存在しないため、 Matlantis[18]の深層学習ポテンシャルを用いて解析を行い、摺動時に硫黄が界面近傍の構 造に与える影響について論じる.

1.4 本論文の構成

1章 「序論」

本研究の背景,先行研究,および研究の目的について述べた.

2章 「本研究で用いた計算手法」

本研究で用いた計算手法である分子動力学法と深層学習について,特に本研究に関係す る内容を説明する.

3章 「本研究で用いたモデルの構造とその妥当性」

本研究で作成したリン酸亜鉛,チオリン酸亜鉛,酸化鉄の構造の作成条件を述べる.また実験値や DFT の結果と比較することで,作成した構造の妥当性を確認する.

4章 「界面摺動における硫黄の影響」

作成したリン酸亜鉛とチオリン酸亜鉛それぞれについて酸化鉄を用いた界面摺動解析を 行い,解析結果の違いから硫黄がどのような影響を与えるかについて考察する.

5章 「結論と今後の課題」

本研究の結論と今後の課題について述べる.

第2章 本研究で用いた計算手法

2.1 分子動力学法

分子動力学法(MD: Molecular Dynamics)とは、計算機上の仮想的な空間の系の各原子に対 してニュートンの運動方程式を解き、原子座標の時間発展を計算することで様々な物性や 動的な反応過程を算出する手法である.本来、原子間相互作用は電子状態を計算すること で得られるものであるため、電子に関する量子力学を考慮することが必要不可欠である. この量子力学的な効果を導入する手法の違いで、分子動力学法は第一原理分子動力学法と 古典分子動力学法に分けられる.

第一原理分子動力学法では,第一原理計算により電子状態を計算して原子間相互作用を 算出する.その一方で古典分子動力学法では,電子状態を古典的な力場に落とし込んだ原 子間ポテンシャルを用いることで原子間相互作用を算出する.古典 MD の具体的なアルゴ リズムは以下の通りである.

まず原子の初期配置,境界条件などのシミュレーションの初期条件を設定する.次に原子 間力を計算する原子対を特定する(Book-keeping 法). その後原子間ポテンシャルによって 原子間力を算出し,速度 Verlet 法によって微小時間Δt後の原子の位置や速度を計算し,原 子の配置を更新する. さらに種々の物性値を計算し,温度や圧力などを制御する.必要な 時間が経つまで Book-keeping 法に戻り同様の計算を繰り返す.

2.2 深層学習

2.2.1 深層学習概要

深層学習(Deep Learning)とは、多層化したニューラルネットワーク(NN: Neural Network) を用いた機械学習の手法であり、画像認識や音声認識などで広く用いられている.ニュー ラルネットワークの仕組みを(図番号)に示す.ニューラルネットワークは三種類の層(入 力層、隠れ層、出力層)からなっており、各層のノードはエッジで繋がっている.各エッジ には重みとバイアスが定められており、前層のノードの値と重み積とバイアスの和を活性 化関数に入力することで次の層の各ノードの値を計算している.またニューラルネットワ ークでは学習の際に損失関数の値が小さくなるように各エッジの重みの値を更新する.損 失関数としては二乗和誤差や交差エントロピー誤差がある.また重みの更新の際には誤差 逆伝播法が用いられることが多い.

2.2.2 深層学習型ポテンシャル (PFP)

実現可能な時間内に膨大な数の材料候補を探索するためには、コンピュータシミュレー ションに頼った材料探索の手法が必要である.このような物質探索問題に対するアプロー チとして密度汎関数理論(DFT)に基づく方法などの量子化学シミュレーションがあるが, 実社会の現象は量子計算の限界を遥かに超える時間的・空間的スケールを持ち、また計算 機による物質探索では多数のシミュレーションが必要であることから、物質探索において 量子化学計算を実用化することは非常に困難である. そこで近年 NN の高い表現力と大規 模なデータセットを背景に、ニューラルネットワークポテンシャル(NNP: Neural Network Potential)が注目されている.しかし、データセットが既知の構造に基づいて作成されたも のであるため、学習したモデルの適用範囲が狭く未知の構造の特性を正確に評価すること が困難である.そこで NNP の開発の際、データセットに既知の安定構造だけでなく不安定 な構造を含めることでモデルの頑健性と一般性を向上させることができた. Matlantis は, 周期表から選ばれた 45 元素のあらゆる組み合わせに対応可能なユニバーサル NNP(PFP: PreFerred Potential)[19]に基づいて、原子スケールで材料の挙動を再現して大規模な材料探 索を行うことができる汎用原子レベルシミュレータである.現在では LiFeSO4F における リチウム拡散, 有機金属骨格における分子吸着, Cu-Au 合金の秩序-無秩序転移, Fischer-Tropsch 触媒の材料探索など、既に特定の領域で PFP を用いた研究が行われており、その適 用性が実証されている. また本研究で用いる O, Fe, P, Zn, S 原子は全て Matlantis で再現可 能であるが, 現時点では信用に値するかわからないのでその検証を3章で行う.

第3章 本研究で用いたモデルの構造とその妥当

性

3.1 緒言

先行研究でも述べたように、複数の研究で ZnDTP トライボフィルム中に含まれる硫黄 についての議論が行われてきた.しかしながらこれらの研究は実験からの推測に過ぎず、 硫黄の結合の様子やその影響については未解明の部分が非常に多い.そこで本章では ZnDTP トライボフィルムのモデルとして硫黄を含むチオリン酸亜鉛と含まないリン酸亜 鉛の両方を作成し、さらに作成した構造の妥当性を評価する.また酸化鉄についてもモデ ルを作成して妥当性を評価する.

3.2 構造の評価に用いる指標

BO/NBO は, P 原子が 2 個配位する架橋酸素(Bridging Oxygen: BO)と P 原子が 1 個配位す る非架橋酸素(Non-Bridging Oxygen: NBO)の個数比を表しており,リン酸鎖の長さを表す指 標である. Figure 3-1 に示すように BO は PO4四面体を繋ぐ酸素原子であり、P-O-P 構造を 形成する.また NBO は BO 以外の酸素原子であり, P=O 結合や P-O-Zn 構造を形成する.し たがって, BO の値が大きいほどリン酸鎖に含まれる PO4四面体の数が多いということにな るため, BO/NBO の値が大きいほどより長いリン酸鎖を形成していると言える.





Q_iは Figure 3-2 のように、1 つの PO₄四面体に含まれる BO の数を i として PO₄四面体を 分類したものであり、PO₄四面体の形成するネットワーク構造の形状を表す. Q₀は個別に存 在する PO₄四面体、Q₁はリン酸鎖の末端部や 2 つの PO₄四面体が結合した構造、Q₂はリン酸 鎖のうち末端部以外の部分の構造に対応する. これら Q₀、Q₁、Q₂はリン酸鎖の長さにも対応 しており、Q₂の値が大きいほど長いリン酸鎖であることを表している. また Q₃や Q₄は P₂O $_5$ やリン酸鎖の分岐など、立体構造を表している.



Figure 3-2: Qi terminology for different structures in zinc metaphosphate. [3]より引用

3.3 モデルの作成条件

本研究では Matlantis を用いてモデル作成を行うが,原子の初期配置をランダム配置にした場合 Matlantis では原子位置の重複の関係でエラーが生じるため,Lammps で初期構造を 作成し久米[3]のポテンシャルでエネルギー最小化の処理を行った後の原子配置を Matlantis 側で読み込むことで回避した.また硫黄を含むモデルとして Onodera[17]らの研究 で用いられた Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂を使用する.

3.3.1 リン酸亜鉛 Zn(PO₃)₂の作成

まず 20×20×24 [Å]の系に PO₃分子 180 個と Zn 原子 90 個をランダムに配置した.系の

サイズや原子数は、密度が実験で報告されている 2.85~3.09 g/cm³程度になるようにかつ、 Matlantis で解析可能なサイズとした.次に Lammps でエネルギー最小化計算を行い、 Matlantis 側で原子配置を読み込んだ.そして NVT アンサンブルを用いて温度を 1000 K に 制御して、100 ps の間液体状態の計算を行った.その後 1 ps の間に 350 K まで急冷してア モルファス構造を得た(メルトクエンチ法).最後に作成したアモルファス構造に対して温 度を 350 K, 圧力 0.1 MPa で 100 ps の間 NPT 計算を行い、構造緩和されたアモルファス Zn(PO₃)₂を得た(緩和計算).以上の手順によって作成したアモルファスリン酸亜鉛 Zn(PO₃) 2モデルの概観を Figure 3-3 に示す.またモデルの一部を拡大して原子間の結合を表示した ものを Figure 3-4 に示す.



Figure 3-3: Calculation model of amorphous Zn(PO₃)₂.



Figure 3-4: Enlarged view of the calculation model of amorphous Zn(PO₃)₂.

3.3.2 チオリン酸亜鉛 Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂の作成

まず 20×20×24 [Å]の系にリン酸亜鉛 Zn(PO₃)₂が 96 分子存在するモデルを作成し, そ のうち 96 個の酸素原子を硫黄原子に置換する.次に Lammps でエネルギー最小化計算を行 い, Matlantis 側で原子配置を読み込んだ. そして NVT アンサンブルを用いて温度を 1000 K に制御して, 100 ps の間液体状態の計算を行った. その後 1 ps の間に 350 K まで急冷して アモルファス構造を得た(メルトクエンチ法). 最後に作成したアモルファス構造に対して 温度を 350 K, 0.1 MPa で 100 ps の間 NPT 計算を行い, 構造緩和されたアモルファス Zn(PS $_{0.5}O_{2.5})_2$ を得た(緩和計算). 以上の手順によって作成したアモルファスチオリン酸亜鉛 Zn(PS_{0.5}O_{2.5})_2モデルの概観を Figure 3-5 に示す. またモデル中の硫黄を含む部分を一部拡 大して原子間の結合を表示したものを Figure 3-6 に示す.



Figure 3-5: Calculation model of amorphous Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂.



Figure 3-6: Enlarged view of the calculation model of amorphous Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂.

3.3.3 酸化鉄 Fe₂O₃の作成

まず 20×20×30 [Å]の系に Fe 原子 500 個, O 原子 750 個をランダムに配置した.次に Lammps でエネルギー最小化計算を行い, Matlantis 側で原子配置を読み込んだ. そして NVT アンサンブルを用いて温度を 2000 K に制御して, 20 ps の間液体状態の計算を行っ た.その後 1 ps の間に 350 K まで急冷してアモルファス構造を得た(メルトクエンチ法). 最後に作成したアモルファス構造に対して温度を 350 K, 0.1 MPa で 200 ps の間 NPT 計算 を行い,構造緩和されたアモルファス Fe₂O₃を得た(緩和計算). 以上の手順によって作成 したアモルファス酸化鉄 Fe₂O₃モデルの概観を Figure 3-7 に示す.またモデルの一部を拡 大して原子間の結合を表示したものを Figure 3-8 に示す.



Figure 3-7: Calculation model of amorphous Fe₂O₃.





3.4 作成した構造の妥当性

本節では前節において Matlantis で作成した各モデルの妥当性の確認を, 作成された構造の配位数や密度, BO/NBO, Qi, そして Matlantis 上のエネルギーと DFT で計算したエネルギーを比較することで行う.

3.4.1 物性值

本研究において, 配位数を求める際の各原子間のカットオフ距離を Table 3-1 に示す.

	Р	0	Zn	S	Fe
Р	3.6	1.9	3.4	2.3	3.0
0		1.4	2.5	1.9	2.4
Zn				2.9	3.2
S				2.6	2.9
Fe					2.0

作成した Zn(PO₃)₂の各配位数, 密度, BO/NBO, Qi を実験値[4] [20] [21] [22]と比較したものを Table 3-2 に示す. また作成した Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂の各物性値も載せておく.

and experimental data.			
	Zn(PO ₃) ₂ this work	Zn(PS0.5O2.5)2 this work	Zn(PO ₃) ₂ Exp
Coordination number			
P-O	3.97	3.36	4.19±0.18
Zn-O	4.16	3.08	4.87 ± 0.19
P-P	2.13	1.99	$1.87 {\pm} 0.17$
Zn-P	3.11	2.67	4.09 ± 0.26
P-S	—	0.32	—
Density [g/cm ³]			
	2.88	2.71	2.85~3.09
BO/NBO			
	0.54	0.60	$0.45 {\pm} 0.05$
Qi [mol%]			
Qo	1.7	9.9	0.0
Q1	20.6	18.8	10.3
Q2	48.3	50.0	88.8
Q ₃	29.4	20.8	0.9
Q4	0.0	0.5	0.0

Table 3-2: Comparison of structural properties in Zn(PO₃)₂ between the calculation model

配位数,密度,BO/NBOに関しては概ね実験値を再現する結果が得られた.特にP-Oの配位数が4程度であるので,P原子とO原子がPO4四面体を形成していることが分かる.一方でQiに関しては実験値とは少し異なる結果になった.特にQ2は実験値では90%ほどを占めるが本研究では50%程度でありさらにQ3が30%ほどを占めることから,実験におけるリン酸鎖ほど長くはなく,分岐構造が多く存在する構造であると考えられる.

次に Zn(PO₃)₂と Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂の Qi, BO/NBO を比較したものを Figure 3-9, Figure 3-10 に示 す.Qi に注目すると Q₂はほとんど変わらないのに対して Zn(PO₃)₂ではほぼ存在していない Q₀が Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂では全体の 10 %程度にまで増加した.このことから Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂では リン酸鎖が短鎖化したと考えられる.また BO/NBO はいずれも 0.5~0.6 程度だが Zn(PS_{0.5}O $_{2.5}$)₂の方が若干大きくなった.これは Zn(PO₃)₂の NBO にあたる部分の一部が S 原子になっ ているため NBO が小さくなり, BO/NBO が大きくなったと考えられる.







Figure 3-10: BO/NBO in Zn(PO₃)₂ and Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂.

またリン酸鎖の幾何学的構造を確認するために, P-O-O 結合と O-P-P 結合の ADF を算出した. 作成したモデルを温度 350 K, 圧力 0.1 MPa 下で維持し 200 ps の間の時間平均をとることで算出した ADF を Figure 3-11 に示し, Naverra[23]らが逆モンテカルロ(Reverse Monte Carlo: RMC)法で計算した ADF を Figure 3-12 に示す. P-O-O 結合に関しては RMC 法の結果に比べて分布の幅が狭く,やや結晶に近い性質を持っていると分かる. これは作成したモデルが現実のスケールと比べて非常に小さいためであると考えられる. また O-P-P 結合に関しては RMC 法と比べて ADF のピークが 15 度程度小さいことが分かる. O-P-P 結合角はFigure 3-1 の BO と両端の P 原子との間の結合のなす角のことなので,本研究で作成したリン酸鎖は RMC 法で予測された構造よりもさらにジグザグに折れ曲がった構造をしていると考えられる.



P-O-O bond angle distribution.



O-P-P bond angle distribution.

Figure 3-11: Bond angle distributions in the calculation model of amorphous Zn(PO₃)₂.



Figure 3-12: Bond angle distributions (BAD) within the PO₄ tetrahedron and between PO₄

tetrahedral.

[23]より引用

次に, 作成した Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂のモデルでは, 総原子数 864 個に対してその約 10 %程度 の 96 個の S 原子が存在する. これは Figure 3-13 の(2)に示すように C 原子以外の実際のト ライボフィルムの組成比に近い. また本研究では行っていないが, DFT 計算を行う必要も ある.



Figure 3-13: Semi-quantitative analysis results on the spectrum showing the chemical composition of (1) the middle and (2) the bottom layer of the tribofilm, and (3) the iron

oxide.

[7]より引用

最後に Fe_2O_3 の各物性値を Table 3-3 に示す. 配位数に注目すると Material Project[24]より も Fe-O, O-Fe ともに少し小さいが, その比率は同じなので構造としては問題ないと判断で きる.

Table 3-3: Structural properties of Fe₂O₃.

	this work	Material Project
Coordination number		
Fe-O	5.16	6
O-Fe	3.44	4
Density [g/cm ³]		
	4.52	5.14

3.4.2 エネルギー

作成した各モデルからランダムに $8 \times 8 \times 8$ [Å]の系を 5 回取り出し, その系において Matlantis 上のエネルギー (Hubbard 補正なし) と DFT で計算したエネルギー値を比較する. 各モデルについて 5 回分の比較結果をグラフに示す. Zn(PO₃)₂と Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂については エネルギーの差がほぼなく, Fe₂O₃についても DFT と値がそれほど変わらないので, いずれ のモデルも適切な安定構造になっていると言える.



Figure 3-14: Energy of 8×8×8 [Å] model in Zn(PO₃)₂ between Matlantis and DFT.



Figure 3-15: Energy of 8×8×8 [Å] model in Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂ between Matlantis and DFT.



Figure 3-16: Energy of 8×8×8 [Å] model in Fe₂O₃ between Matlantis and DFT.

3.5 結言

本章では Matlantis の PFP を用いて Zn(PO₃)₂, Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂, Fe₂O₃のモデルの作成を行っ た. 作成した Zn(PO₃)₂は各原子間の配位数や密度において実験値をよく再現した. リン酸 鎖は Qi の値から分岐が多く実験におけるリン酸鎖ほど長くはなく, 実験と比べてジグザ グの多い構造を持つと分かった. また Matlantis で計算したエネルギーと DFT で計算した エネルギーの間にはほとんど差がなく, 構造の妥当性をさらに確認できた.

第4章 界面摺動における硫黄の影響

4.1 緒言

小野寺[17]らの研究では、Zn(PO₃)₂と Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂を用いて硫黄の有無両方のトライボ フィルムに対して摩耗粉消化解析を行い、Zn(PO₃)₂の方が摩耗防止性能の点において優れ ていることを結論付けた.しかしながら硫黄を含むモデルでの界面摺動解析は行われてお らず、界面での硫黄の詳細な結合状態や役割については未解明の部分が多い.本章では、 まずチオリン酸亜鉛と酸化鉄との界面を対象とした摺動解析と非摺動解析(荷重負荷のみ) を行い、界面における摺動が及ぼす影響について論じる.また、リン酸亜鉛、チオリン酸 亜鉛と酸化鉄との界面を対象とした摺動解析を行い、硫黄の有無が摺動後の界面近傍の構 造に与える影響について論じる.

4.2 計算条件

4.2.1 リン酸亜鉛摺動解析

前章で作成したアモルファスリン酸亜鉛とアモルファス酸化鉄のモデルを使用して,界 面を対象とした摺動解析を行う.本項の摺動解析において,摺動を開始する直前のモデル の概観を Figure 4-1 に示す.



Figure 4-1: Sliding calculation model of the interface between ZnDTP tribofilm and iron oxide film.

具体的な手順は以下の通りである.

まず前章で作成したアモルファスリン酸亜鉛モデルとアモルファス酸化鉄モデルを結合させ、系の上下端に真空領域を追加することで Figure 4-1 のような界面モデルを作成した.系の上端の原子を完全固定して、下端の原子に 1000 MPa 相当の荷重を負荷した状態で20 ps の間緩和計算を行った.系の上端の原子を固定したまま、下端の原子に 1000 MPa 相当の荷重を負荷して、その下端原子を速度 30 m/s で 2000 ps 摺動させた.

4.2.2 チオリン酸亜鉛摺動解析

前章で作成したアモルファスチオリン酸亜鉛とアモルファス酸化鉄のモデルを使用して,界面を対象とした摺動解析を行う.本項の摺動解析において,摺動を開始する直前の モデルの概観を Figure 4-2 に示す.



Figure 4-2: Sliding calculation model of the interface between sulfur-additive ZnDTP tribofilm and iron oxide film.

具体的な手順は以下の通りである.

まず前章で作成したアモルファスチオリン酸亜鉛モデルとアモルファス酸化鉄モデル を結合させ、系の上下端に真空領域を追加することで Figure 4-2 のような界面モデルを作 成した.系の上端の原子を完全固定して、下端の原子に 1000 MPa 相当の荷重を負荷した状 態で 20 ps の間緩和計算を行った.系の上端の原子を固定したまま、下端の原子に 1000 MPa 相当の荷重を負荷して、その下端原子を速度 30 m/s で 2000 ps 摺動させた.

4.2.3 チオリン酸亜鉛非摺動解析

前項のアモルファスチオリン酸亜鉛とアモルファス酸化鉄を結合したものと同様の界 面モデルを使用した.具体的な手順は以下の通りである.

まず前章で作成したアモルファスチオリン酸亜鉛モデルとアモルファス酸化鉄モデル を結合させ、系の上下端に真空領域を追加することで Figure 4-3 のような界面モデルを作

成した.次に系の上端の原子を完全固定して,下端の原子に1000 MPa 相当の荷重を負荷した状態で 20 ps の間緩和計算を行った.最後に系の上端の原子を固定したまま,下端の原子に 1000 MPa 相当の荷重を 2000 ps の間負荷し続けた.



Figure 4-3: Pressing calculation model of the interface between sulfur-additive ZnDTP tribofilm and iron oxide film.

4.3 計算結果

界面近傍での構造変化を確認するために, z 座標が-20 [Å]から 20 [Å]までの範囲(界面 が z=0)についての分析を行った.

4.3.1 摺動の有無

まず, Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂を用いた摺動解析と非摺動解析の結果を比較する. 非摺動解析の荷 重負荷前(0 ps 時点)での原子分布(Figure 4-4)と,同解析の荷重負荷後(400 ps 時点)での原子

分布(Figure 4-5)を比較すると、各原子の分布に大きな変化は見られなかった.初期界面の 位置を破線でグラフ上に示すと、特に界面を越えた原子の移動が確認できないことが見て 取れる.一方で荷重負荷前(0 ps 時点)での原子分布(Figure 4-4)と摺動後(2000 ps 時点)での 原子分布(Figure 4-6)を比較すると、各原子の分布に変化が見られた.具体的には、摺動後 のグラフにおいて z>0 の範囲で Fe 原子が増加し, z<0 の範囲で P 原子, Zn 原子, S 原子が増 加していることから、Fe 原子が Zn(PS_{0.5}O_{2.5})2側に一部移動し、P 原子, Zn 原子, S 原子が Fe 2O3側に一部移動したと考えられる.このことから、摺動が原因で界面に対して垂直方向の 原子の移動が引き起こされたと言える.



Figure 4-4: Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂ atoms distribution around interface before pressing simulation.



Figure 4-5: Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂ atoms distribution around interface after pressing simulation.



Figure 4-6: Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂ atoms distribution around interface after sliding simulation.

4.3.2 硫黄の有無

4.3.2.1 Fe の移動抑制効果

S 原子の有無での違いを見るために Zn(PO₃)₂の摺動解析と Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂の摺動解析を比 較する.まず各原子が摺動によってどのように移動したのかを明らかにするために,各モ デルについて摺動前と摺動後の原子分布を比較する.いずれのグラフも初期界面の位置を 破線で示してある.Zn(PO₃)₂摺動解析では,Figure 4-7,Figure 4-8 から摺動後の z>0 の部分で Fe 原子が増加し, z<0 の部分で P 原子, Zn 原子が増加していることから,摺動後に Fe 原子 が Zn(PO₃)₂側, P 原子と Zn 原子が Fe₂O₃側にそれぞれ一部移動していることが確認できる. 加えて,摺動後のモデルの界面近傍では Fe, P, Zn 混合層が形成されていることが分かる.



Figure 4-7: Zn(PO₃)₂ atoms distribution around interface before sliding simulation.



Figure 4-8: Zn(PO₃)₂ atoms distribution around interface after sliding simulation.

次に Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂摺動解析では, Figure 4-9, Figure 4-10(破線は初期界面を示す)から, 摺動後のグラフにおいて z>0 の部分で Fe 原子が増加し, z<0 の部分で P 原子, Zn 原子, S 原 子が増加していることから, 摺動後に Fe 原子が Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂側, P 原子と Zn 原子と S 原 子が Fe₂O₃側にそれぞれ一部移動しており, また摺動後のモデルの界面近傍では Fe, P, Zn, S 混合層が形成されていることが分かり, Zn(PO₃)₂摺動解析と同様の結果になっている.



Figure 4-9: Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂ atoms distribution around interface before sliding simulation.



Figure 4-10: Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂ atoms distribution around interface after sliding simulation.

また、S 原子の存在が Fe 原子の移動に与える影響を調べるために、各モデルの摺動後の Fe 原子の分布を比較する. 摺動後の界面近傍の Fe 原子の分布を比較した Figure 4-11(破 線は初期界面の位置を示す)と z>0 の部分と z<0 の部分で Fe 原子の数を比較した Figure 4-12 から、z>0 の部分における Fe 原子の数が Zn(PO₃)₂モデルの方が多いため、Fe₂O₃側から 界面を通って移動した Fe 原子の数は Zn(PO₃)₂の方が Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂より多いことがわかる. 界面近傍(-20 [Å] < z 座標 < 20 [Å])において、Fe 原子の総数は Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂の方が多いに もかかわらずこのような結果になったことから、S 原子の存在によって Fe 原子の Zn(PS_{0.5} O_{2.5})₂への移動が抑制されたと言える.



Figure 4-11: Fe distribution between Zn(PO₃)₂ and Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂.



Figure 4-12: Number of Fe in z>0 area and z<0 area of each model.

4.3.2.2 ネットワーク構造

摺動による界面近傍の構造変化を調べる.まず $Zn(PO_3)_2$ の摺動前後における界面近傍の 各原子の配位数を調べたところ, Figure 4-13, Figure 4-14 のように Fe-O が界面近傍でも 4 以 上の値を維持していた.値が存在しない部分があるのは,その範囲に該当原子が存在しな いためである.実際のモデルを観察したところ,界面近傍 $Zn(PO_3)_2$ 側に P-O-Fe 構造が多数 形成されていた.このことから, $Zn(PO_3)_2$ 側に移動した Fe 原子がリン酸と反応しているこ とが分かる. $Zn(PS_{0.5}O_{2.5})_2$ についても同様の分析を行ったところ,Figure 4-15,Figure 4-16 の ように摺動後の界面付近で Fe-O が小さくなり,Fe-S が大きくなっていた.実際のモデルを 確認したところ,界面近傍 $Zn(PS_{0.5}O_{2.5})_2$ 側で多数の P-O-Fe 構造に加えて一部の Fe 原子に よって P-S-Fe 構造が形成されていた.それぞれの結合の様子を Figure 4-17 に示す.



Figure 4-13: Zn(PO₃)₂ coordination number around interface before sliding simulation.



Figure 4-14: Zn(PO₃)₂ coordination number around interface after sliding simulation.



Figure 4-15: Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂ coordination number around interface before sliding.



Figure 4-16: Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂ coordination number around interface after sliding simulation.



P-O-Fe

P-S-Fe

Figure 4-17: State of binding of P-O-Fe and P-S-Fe.

ここで P-O-Fe 構造が多い原因を考える. ポーリングの電気陰性度の値(Table 4-1)を用い ると, Fe-O 間, Fe-S 間の電気陰性度の差はそれぞれ 1.61, 0.75 となり Fe-O 間の値の方が大 きいため Fe-O 結合の方が Fe-S 結合よりも強いイオン結合であることが分かり, Fe-O 結合 の方が安定であることが言える. 実際に Matlantis での結合の安定性を調べるために Fe-O 系と Fe-S 系の各構造について Matlantis でエネルギーを計算した結果を Figure 4-18 に示す. 横軸は各構造の名称であり,縦軸は原子一個当たりのエネルギーを表す. 横軸の構造とし て,配位数が 1 の dimer,配位数が 2 の chain,配位数が 3 の graphite,配位数が 4 の diamond, 配位数が 6 の sc,配位数が 8 の bcc を人工的に作成して考え,また FeO と FeS も追加した. このグラフから読み取れるように Fe-O の方が Fe-S に比べてエネルギーが小さく安定であ った.したがって P-O-Fe 構造が P-S-Fe 構造より安定であるため, P-O-Fe 構造が多く存在す ると考えられる.



Table 4-1: Electronegativity of O, S, and Fe.

Figure 4-18: Cohesive energy of Fe-O and Fe-S in Matlantis.

また,移動した Fe 原子が PO₄ネットワーク中でどのような構造を形成しているのか,そし て S 原子の有無で構造に違いはあるのかを調べるために, PO₄ネットワーク中の Fe-O-P 構 造を調べた. z 座標が 0 以上の Fe 原子に配位する O 原子を絞り,その O 原子に P 原子が配 位しているかで Fe-O-P 構造が形成されているかを判断する.結果を Figure 4-19 に示す. Zn(PO₃)₂では O 原子 68 個中 36 個に P 原子が配位していた.また P 原子が配位していない ものについても, Fe-O-Fe 構造を形成していた. P 原子に配位する O 原子の数はほとんどの P 原子で 4 個であることからリン酸鎖を形成しており,その中に Fe 原子が取り込まれてい ると言える.また Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂では O 原子 22 個中 19 個に P 原子が配位していた.さらに 界面近傍での各モデルのスナップショットにおいていずれのモデルも Fe 原子がリン酸鎖 の中に組み込まれている構造が観察できた.したがって界面近傍 Zn(PO₃)₂または Zn(PS_{0.5}O 2.5)₂側の PO₄ネットワーク構造への Fe の取り込まれ方に大きな差はなく, 摺動後の Zn(PO₃)₂, Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂側のネットワーク構造は Fe 原子の移動の抑制にはあまり関係がな

いことが分かった.



Figure 4-19: Number of O of Fe-O with and without P.

4.3.2.3 界面での反応

Fe がどのようにして移動したのかを明らかにするために,まず Zn(PO₃)₂, Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂ モデルそれぞれの摺動前後の界面近傍における Fe, O 原子の数を z 座標が 0 の位置で分け たものを Figure 4-20, Figure 4-21 に示す.既に述べたように Fe 原子はいずれのモデルにお いても z>0 で増加し z<0 で減少した.一方で O 原子は, Zn(PO₃)₂モデルでは z>0 でほぼ変 化がなく z<0 で 18 原子増加し, Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂モデルでは z>0 で 27 原子減少し z<0 で 62 原 子増加した.したがって Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂モデルでは Zn(PO₃)₂モデルに比べて z<0 の部分の O 原子が大きく増加しており, Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂側から Fe₂O₃側への O 原子の大きな移動が考え られる.また摺動後リン酸鎖中で Fe-O 構造を形成する O 原子の由来を調べた結果を Figure 4-22 に示す.Zn(PO₃)₂モデルでは元々PO₄ネットワークに存在した O 原子と Fe₂O₃ネットワ ークに存在した O 原子がほぼ同数であるが, Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂モデルでは元々PO₄ネットワー クにいた O 原子の方が多いことがわかった.以上のことから, 摺動によっていずれのモデ ルも Fe₂O₃と PO₃の交換が行われている中, Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂モデルでは Zn(PO₃)₂モデルに比べ て盛んに Fe と PO₃の交換が行われていると考えられる.



Figure 4-20: Transition of the number of Fe and O around the interface in Zn(PO₃)₂ and Fe₂



O3.

Figure 4-21: Transition of the number of Fe and O around the interface

in Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂ and Fe₂O₃.



Figure 4-22: Origin of O atoms of Fe-O in z>0.

また z<0の部分で増加した O 原子がどのような構造をしているのかを明らかにするために 調べた各モデルの界面近傍 Fe₂O₃側における摺動後の配位数と Zn(FeO₂)₂の配位数を Table 4-2 に,実際の結合の様子を Figure 4-23 に示す.これらより各モデルの z<0の部分で増加 した O 原子は安定構造である Zn(FeO₂)₂を形成していると考えられる.

	Zn(PO ₃) ₂	$Zn(PS_{0.5}O_{2.5})_2$	Zn(FeO ₂) ₂
Fe-O	4.79	4.62	6
O-Fe	2.78	2.73	3
Zn-O	4.00	3.94	4
O-Zn	1.11	1.10	1

Table 4-2: Average coordination number of Fe₂O₃ after sliding simulation.



Figure 4-23: State of binding in Fe₂O₃ after sliding simulation.

また実際に Fe が Zn(PS_{0.5}O_{2.5})2側に移動する様子を確認したところ, 界面近傍で S 原子と 近づいた際に Fe-O-S 構造の Fe-O 結合が切れる構造変化が観察できた. これは, Fe-O-S 構造は Fe-O がイオン結合で O-S が共有結合のため結合力は O-S の方が強く, そのため Fe-O 結合 が切れて他の Fe₂O₃もしくは Zn(PS_{0.5}O_{2.5})2の O 原子と新たに結合を作ったと考えられる. Figure 4-24 に実際に観察された構造変化を示す. ここではまず Fe-O 間の太線の部分で結 合が切れ, P 原子に配位する O 原子が矢印のように Fe に結合する様子が見られた. また Matlantis で界面近傍に生じる FeSO₄, FeSO₃, Fe2O₃, FePO₄のエネルギーを計算したところ, Figure 4-25 のように Fe₂O₃に比べて FePO₄はエネルギーが低く, FeSO₄と FeSO₃はエネルギ ーが高いが, 全体としてそれほど差があるわけではなかった. そのため S 原子なしの場合 はより安定な FePO₄が界面で生じ, S 原子ありの場合は同様に FePO₄が生じるのと同時に FeSO₃や FeSO₄も生じると考えられる. したがって Fe 原子の形成する構造の摺動に伴う変 化は,

S 原子なしの場合: Fe₂O₃→FePO₄

S 原子ありの場合:Fe₂O₃→FePO₄もしくは Fe₂O₃→FeSO₃,FeSO₄→FePO₄ と考えられる.



Figure 4-24: Change of bond from Fe-O-S to Fe-O-P.



Figure 4-25: Cohesive energy of FeSO₄, FeSO₃, Fe₂O₃, and FePO₄ in Matlantis.

Fe 原子の形成する構造の摺動に伴う変化は、S 原子なしの場合は Fe₂O₃→FePO₄、S 原子あ りの場合は同様の反応に加えて Fe₂O₃→FeSO₃、FeSO₄→FePO₄であるため、S 原子がある場 合の方が反応に時間がかかる. さらに本解析では 2000 ps という時間制限があるため S 原 子ありの場合 Fe 原子が移動しきらなかったと考えられる. したがってこのことを確かめ るために時間をさらに長くした解析が必要であると考えられる.

4.4 結言

本章では、前章で作成した Zn(PO₃)₂, Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂, Fe₂O₃モデルを用いて界面摺動解析 を行った.まず Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂と Fe₂O₃で界面モデルを作成し、摺動解析と非摺動解析を行 うことで界面における摺動により原子が各モデル間を移動するという結果を得ることがで き, 摺動によって界面近傍で混合層が形成されることを確認した. また, Zn(PO₃)₂, Zn(PS_{0.5} O_{2.5})₂それぞれと Fe₂O₃との界面モデルを作成して界面摺動解析を行った. その結果, 両モ デルで摺動による原子のモデル間の移動が見られたが, Fe 原子の移動の仕方には差があり, Zn(PO₃)₂の方が多くの Fe 原子が移動した. したがって S 原子には摺動による Fe 原子の移 動を抑制する働きがあると分かった.次に S 原子のこの働きを解明するために、摺動後の 界面近傍 Zn(PO₃)2, Zn(PS₀₋₅O₂₋₅)2側において Fe 原子が PO4ネットワーク中でどのような状 態で存在しているのか,そして摺動時の界面近傍での反応を調べたところ,まず Fe 原子は PO4ネットワーク中でいずれのモデルにおいても Fe-O-P 構造を形成しておりネットワーク 中に取り込まれていた. したがってネットワーク構造の違いは Fe 原子の移動抑制の原因 ではないとわかった.また、摺動時の界面近傍での構造変化に注目すると、S原子が存在し ないときは Fe₂O→FePO₄という反応であるのに対して,S 原子が存在するときは Fe₂O₃→Fe_{SO₃}, Fe_{SO₄→Fe_{PO₄}という反応が起こっていると考えられる.そしてこの反応経} 路の違いが原因で Fe 原子の移動に差が生じたと考えられるが、実際にこのような反応が 起きているかどうかについては解析時間を長くしたモデルでの検討が必要である.

第5章 結論と今後の課題

5.1 結論

本研究では、ZnDTP トライボフィルムに含まれる硫黄の摺動中の結合状態や役割につい て調べることを目的とし、PFP を用いて MD で界面摺動解析を行った.本研究で得られた 知見を以下にまとめる.

第3章では,Onodera[17]の研究を参考にして Zn(PO₃)₂, Zn(PS_{0.5}O_{2.5})₂, Fe₂O₃モデルの作成 を行い,各モデルが配位数や密度などの物性値について実験値をよく再現することを確認 した.また BO/NBO や Qi の値より,実際の系と概ね同様の PO₄ネットワークが得られたこ とを確認した.

第4章では,界面摺動における摺動または硫黄の影響を調べるために,第3章で作成した各モデルを用いた界面モデルを作成し解析を行った.まず摺動解析と非摺動解析から摺動で原子が z 方向に移動して界面近傍に混合層が形成されることを確認した.また Zn(PO 3)2, Zn(PS0.5O2.5)2それぞれと Fe2O3との界面摺動解析から,摺動で移動した Fe 原子が FePO4を形成することを確認するとともに,Fe 原子の移動が Zn(PS0.5O2.5)2では抑制されていることを発見した.さらに硫黄が含まれる場合は FePO4を形成する前に界面近傍で FeSO3やFeSO4などの硫化物を形成する反応が起きており,この反応経路の違いが Fe 原子の移動抑制の原因であると考えられる.

5.2 今後の課題

本研究では、硫黄を含むモデルと含まないモデルの両方に対して PFP を用いた MD 界面 摺動解析を行った.その中で硫黄が摺動中の鉄原子の移動を抑制する効果を持つことが考 えられたが、本解析の 2000 ps という時間の中での結果にすぎず、解析時間をさらに長くし た場合についても詳細な検討が必要である.また本研究では1スケール分の解析しか行え ていないので、今回の結果が原子の初期配置に依存している可能性を排除できない.した がって原子の初期配置を変えてさらに複数回分の解析を行う必要がある.以上に加えて、 PFP を用いて硫黄がある場合とない場合の摩耗粉摺動解析を行い、Onodera[17]らの研究同 様、鉄の拡散についての比較を行う必要がある.さらに本研究では Hsu ら[15]の研究で示 唆された界面近傍での硫黄の偏析が確認できなかったため、Zn(PO₃)2、Zn(PS_{0.5}O_{2.5})2のみの 摺動解析を行うことで硫黄の偏析などの構造変化に関する検討を行う必要がある.

第6章 謝辞

本研究を進めるにあたり、多くの方々からご指導およびご協力を賜りました.大変感謝 申し上げます.

泉教授には,研究会や報告会などで本研究の進行度や方向性に関して的確な助言を頂き ました.心より感謝申し上げます.

榊間助教には、日頃から本研究に関する疑問に常に答えてくださり大変参考になりました。 心より感謝申し上げます。

博士課程の平能さんには, lammps や DFT の使い方など基本的なことから教えていただ き大変感謝しております.

修士課程の岡澤さんには、日頃から私の疑問に答えてくださり研究の指針とすることが できました.私の無知により迷惑をかけてしまうこともありましたが大変感謝しておりま す.

共同研究先であるマツダ株式会社の皆様には,打ち合わせを通して様々な知見を提供していただきました.稚拙な私の発表に対しても真剣に耳を傾けてくださり,大変感謝申し上げます.

また,研究室では先輩や同期に恵まれ様々な場面で助けていただきました.本当にあり がとうございました.

最後に、これまでの私の生活に対して最大限のサポートをしてくださった家族に対して 深甚の感謝を申し上げ、以上を私からの謝辞とさせていただきます.

参考文献

[1] K. Holmberg, P. Andersson, A. Erdemir, "Global energy consumption due to friction in passenger cars," Tribol. Int., vol. 47, pp. 221–234, 2012.

[2] R. Stribeck, "Die wesentlichen Eigenschaften der Gleitund Rollenlager—the key qualities of sliding and roller bearings," Zeitschrift des Vereines Dtsch. Ingenieure, vol. 46, no. 38,39, pp. 1342–1348, 1432–1437, 1902.

[3] 久米一輝, "O-Fe-P-Zn-S 系原子間ポテンシャルの開発と ZnDTP トライボフィルムの摩 擦特性解明",東京大学修士論文,2021.

[4] M. Crobu, A. Rossi, F. Mangolini, N. D. Spencer, "Tribochemistry of Bulk Zinc Metaphosphate Glasses," Tribol. Lett., vol. 39, pp. 121–134, 2010.

[5] M. Crobu, A. Rossi, N. D. Spencer, "Effect of Chain-Length and Countersurface on the Tribochemistry of Bulk Zinc Polyphosphate Glasses," Tribol. Lett., vol. 48, pp. 393–406, 2012.

[6] M. Ueda, A. Kadiric, H. Spikes, "On the Crystallinity and Durability of ZDDP Tribofilm," Tribol. Lett., vol. 67, no. 4, p. 123, Dec, 2019.

[7] K. Ito, J. M. Martin, C. Minfray, K. Kato, "Low-friction tribofilm formed by the reaction of ZDDP on iron oxide," Tribol. Int., vol. 39, no. 12, pp. 1538–1544, 2006.

[8] K. Ito, J. M. Martin, C. Minfray, K. Kato, "Formation Mechanism of a Low Friction ZDDP Tribofilm on Iron Oxide," Tribol. Trans., vol. 50, no. 2, pp. 211–216, 2007.

[9] J. M. Martin, C. Grossiord, T. L. Mogne, S. Bec, S. tonck, "The two-layer structure of Zndtp tribofilms Part I: AES, XPS and XANES analyses," Tribol. Int., vol. 34, pp. 523-530, 2001.

[10] P. A. Willermet et al., "The composition of lubricant-derived surface layers formed in a lubricated cam/tappet contact II. Effects of adding overbased detergent and dispersant to a simple ZDTP solution," Tribol. Int., vol. 28, no. 3, pp. 163–175, 1995.

[11] J. M. Martin, "Antiwear mechanisms of zinc dithiophosphate: a chemical hardness approach," Tribol. Lett., vol. 6, pp. 1-8, 1998.

[12] R. Heuberger, A. Rossi, N. D. Spencer, "XPS study of the influence of temperature on ZnDTP tribofilm composition," Tribol. Lett., 25, 3, 185-196, 2007.

[13] Y. SHIMIZU & H. A. SPIKES : The Influence of Slide-Roll Ratio on ZDDP Tribofilm Formation, Tribol. Lett., 64, 19 (2016).

[14] A. DORGHAM, A. AZAM, A. MORINA & A. NEVILLE : On the Transient Decomposition and Reaction Kinetics of Zinc Dialkyldithiophosphate, ACS Appl. Mater. Interfaces, 10 (2018) 44803.

[15] C. J. Hsu, et al., "Revealing the interface nature of ZDDP tribofilm by X-ray photoelectron spectroscopy and atom probe tomography," Ind. Lubr. Tribol., 72, 7, 923-930, 2020.

[16] C. Minfray et al., "Experimental and molecular dynamics simulations of tribochemical reactions with zddp: Zinc phosphate-iron oxide reaction," Tribol. Trans., vol. 51, no. 5, pp. 589–601, 2008.

[17] T. Onodera et al., "A theoretical investigation on the abrasive wear prevention mechanism of ZDDP and ZP tribofilms," Applied Surface Science, 254, 7976-7979, 2008.

[18] Matlantis (<u>https://matlantis.com/</u>), software as a service style material discovery tool.

[19] So Takamoto, Chikashi Shinagawa, Daisuke Motoki, Kosuke Nakago, Wenwen Li, Iori Kurata, Taku Watanabe, Yoshihiro Yayama, Hiroki Iriguchi, Yusuke Asano, Tasuku Onodera, Takafumi Ishii, Takao Kudo, Hideki Ono, Ryohto Sawada, Ryuichiro Ishitani, Marc Ong, Taiki Yamaguchi, Toshiki Kataoka, Akihide Hayashi, Nontawat Charoenphakdee, and Takeshi Ibuka, "Towards universal neural network potential for material discovery applicable to arbitrary combination of 45 elements," Nature Communications 13, 2991 (2022).

[20] M. Bionducci, G. Lichen, M. Musinu, G. Navarra, G. Piccaluga, G. Pinna, "The structure of a Zn(II) metaphosphate glass. I. The cation coordination by a Combination of X-Ray and Neutron diffraction, EXAFS and X-Ray anomalous scattering," Zeitschrift fur Naturforsch. - Sect. A J. Phys. Sci., vol. 51, no. 12, pp. 1209–1215, 1996.

[21] E. Matsubara, K. Sugiyama, Y. Waseda, M. Ashizuka, E. Ishida, "Structural analysis of zinc metaphosphate glass by anomalous X-ray scattering," J. Mater. Sci. Lett., vol. 9, no. 1, pp. 14–16, 1990.

[22] B. Tischendorf, J. U. Otaigbe, J. W. Wiench, M. Pruski, B. C. Sales, "A study of short and intermediate range order in zinc phosphate glass," J. Non-Cryst. Solids, 282, 147-158, 2001.

[23] G. Navarra, A. Falqui, G. Piccaluga, G. Pinna, "The structure of a zinc metaphosphate glass. A reverse Monte Carlo study," Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 4, no. 19, pp. 4817–4822, 2002.

[24] A. Jain, el at., "Commentary: The Material Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation," APL Materials 1, 011002, 2013.