

粗視化分子動力学シミュレーションによる粗さをもつ固体摺動面間の 潤滑油添加剤の挙動解明

研究課題代表者：張 賀東（名古屋大学 情報学研究科）

自動車をはじめとした機械システムにおいて、摩擦損失を削減するため、低粘度の潤滑油に有機摩擦調整剤（Organic Friction Modifier: OFM）とよばれる脂肪酸などを添加する方法が用いられてきた。OFM 分子が摺動面に吸着し、摺動面同士の固体接触を防ぐ被膜を形成することで、摩擦が低減すると推測されている。しかし、摺動面間におけるごく微量の添加剤の動的挙動は、計測の困難さゆえに、十分に解明されていない。そこで本研究では、分子動力学（Molecular Dynamics: MD）シミュレーションを用い、摺動すきま間の添加剤分子の挙動を解析することを目的とした。とくに、実摺動面のような表面粗さをもつ系を対象にした大規模なシミュレーションを可能とするために、原子個々の運動を計算する全原子モデルではなく、複数の原子を 1 つのビーズに置換し、ビーズ同士をばねで結合した計算効率の高い粗視化モデルを独自に構築し、利用することとした。

平成 29 年度では、固体摺動面に酸化鉄（ Fe_2O_3 ）、潤滑油にドデカン（ $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ ）、OFM に飽和脂肪酸のステアリン酸（ $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ ）を対象として、1) 全原子モデルの構築、2) 粗視化モデルの構築、3) OFM 添加剤含有潤滑現象の粗視化 MD シミュレーション、という 3 項目の研究を進めてきた。以下に各項目の成果の概要を示す。

1) 全原子モデルの構築

全原子モデルを用いたシミュレーションの結果を再現するように、粗視化モデルを構築するため、高精度な全原子モデルの構築が第一歩となる。ここでは、全原子モデルにおける原子間相互作用の記述には、高精度な汎用力場 COMPASS (Condensed Phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies) II を適用した。ただし、鉄と酸素間の結合長・結合角相互作用が含まれていないため、独自に構築・実装し、摺動面の熱振動を再現可能とした。ドデカンとステアリン酸の密度・粘度について、MD シミュレーションの結果と文献値を比較した。また、添加剤被膜の吸着強度を決定する固液間相互作用については、参照となる実験値がないため、酸化鉄表面上のステアリン酸を対象とした密度汎関数法を用いた量子計算の結果と比較した。いずれも良い一致が得られ、高精度な全原子モデルを構築できた。そして、全原子 MD シミュレーションにより、摺動が伴わない静的条件において、固体表面への添加剤の吸着や構造力の発生を解析し、新しい知見を得た。

2) 粗視化モデルの構築

ドデカンとステアリン酸分子について、炭素原子 3 つと結合している原子を 1 つのビーズにマッピングし、前者をビーズ 4 個、後者をビーズ 6 個で粗視化した。カルボキシ基を含むビーズのみが極性ビーズで、その他は無極性ビーズである。酸化鉄摺動面については、固体ビーズを格子定数 $a = b = 5.714 \text{ \AA}$ および $c = 5.814 \text{ \AA}$ の単純正方格子状に配置することで粗視化した。個々のビーズには相互作用力以外に、ビーズ中心間ベクトルに平行・垂直な方向に働く散逸力および揺動力を与え、散逸粒子動力学 (Dissipative Particle Dynamics: DPD) 法を拡張した Transverse DPD 法を適用した。なお、相互作用ポテンシャルは、全原子モデルを用いたシミュレーションの結果から

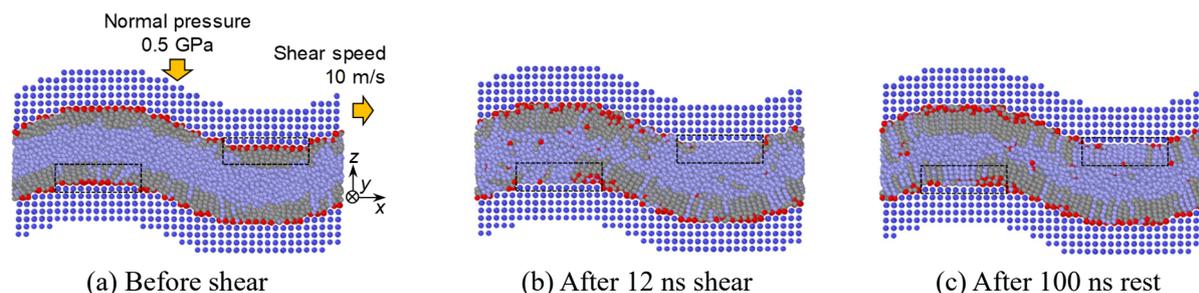


Fig. 1 Snapshots of the simulation system. Blue and light blue spheres represent beads of solid surfaces and dodecane, respectively. Gray and red spheres represent non-polar and polar beads of stearic acid, respectively. Desorption and re-adsorption of stearic acid molecules were evidently observed in the regions enclosed by rectangular frames.

得られた分布関数や圧力-密度関係を再現するように決定した。また、散逸力と揺動力は、全原子シミュレーションから得られた拡散係数を再現するように決定した。粗視化 MD プログラムについては、モジュール化した Transverse DPD プログラムを開発し、並列性とメモリの有効利用に優れたオープンソースの MD シミュレータ LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) に組み込んだ。これにより、全原子 MD シミュレーションに比べて、計算精度が同程度で、かつ計算時間を 1/40 とした粗視化 MD シミュレーションを実現した。

3) OFM 添加剤含有潤滑現象の粗視化 MD シミュレーション

図 1(a)に示す潤滑油中に添加剤分子を含んだ摺動系について粗視化 MD シミュレーションを実施した。簡単のために、摺動面の粗さを一次元正弦波で表現し、振幅を 1.7 nm, 周期を 12.0 または 24.0 nm とした。ステアリン酸単分子膜を被覆した摺動面間にドデカン分子を満たし、0.5 GPa の垂直圧力を加えながら上側摺動面を x 方向に 10 m/s の速度で 12 ns 駆動して、その後 100 ns 静置した。表面粗さの周期にかかわらず、摺動面の凹部では吸着膜が維持されていたのに対して、凸部ではせん断により吸着膜が剥離し (図 1(b)), また 100 ns の静置で剥離したステアリン酸分子の一部が再吸着した (図 1(c))。剥離の原因としては、表面粗さの存在により吸着分子の位置が上下ずれて、炭素鎖同士の横方向における相互作用が弱まることを見出した。一方、平滑な摺動面では吸着膜が維持されていた。すなわち、実摺動面に存在している表面粗さがステアリン酸添加剤の動的挙動に大きな影響を与えることを明らかにした。

成果発表

1. 鷺尾翔, 張賀東, 福澤健二, 伊藤伸太郎, 酸化鉄表面への脂肪酸分子の吸着に関する分子動力学シミュレーション, トライボロジー会議 2017 春東京 予稿集, E14, 2 pages, 2017 年 5 月.
2. W.W.F. Chong, H. Zhang, Molecular Dynamics Modeling of Methyl Oleate and Methyl Palmitate Rheological Properties, Mytribos Symposium, Vol. 2, pp. 14–18, October 2017.
3. 鷺尾翔, 張賀東, 福澤健二, 伊藤伸太郎, 粗さをもつ摺動すきまにおける潤滑油中の脂肪酸添加剤の粗視化分子動力学シミュレーション, IIP2018 日本機械学会情報・知能・精密機器部門 (IIP 部門) 講演会 講演論文集, 2B13, 2 pages, 2018 年 3 月.