ジアルキルジチオカルバミン酸モリブデンの ダイヤモンドライクカーボン膜上での トライボケミカル反応：量子分子動力学シミュレーション

村林 宏紀^a, 鶴田 武^a, 王 楊^a, 小林 康彦^a, 白 珊丹^a,
樋口 祐次^a, 尾澤 伸樹^a, 足立 幸志^b, 久保 百司^{a*}

^a東北大学大学院工学研究科附属エネルギー安全科学国際研究センター

〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11

^b東北大学大学院工学研究科ナノメカニクス専攻

〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-01

*e-mail: momoji@rift.mech.tohoku.ac.jp

(Received: August 15, 2014; Accepted for publication: August 29, 2014; Online publication: September 30, 2014)

We investigated a tribo-chemical reaction between molybdenum dithiocarbamate (MoDTC) and diamond-like carbon (DLC) films using tight-binding quantum chemical molecular dynamics method. First, we perform compression simulation for DLC films with linkage isomer of MoDTC (LI-MoDTC). Then, we observe the LI-MoDTC molecule adsorption on DLC surface with electron transfer from the LI-MoDTC molecule to the DLC surface. Next, we perform the friction simulation on the LI-MoDTC sandwiched between DLC films. S-Mo bond in the adsorbed LI-MoDTC molecule is dissociated during the sliding, which corresponds to the early reaction of the decomposition of LI-MoDTC. We propose that the electron transfer from LI-MoDTC to DLC films weakens the S-Mo bond and the mechanical force dissociates the weakened S-Mo bond during the decomposition of LI-MoDTC on the DLC surface.

キーワード: Diamond-like Carbon, Molybdenum Dithiocarbamate, Tribo-Chemical Reaction, Low Friction, Quantum Chemical Molecular Dynamics

1 目的

現在、固体潤滑剤であるダイヤモンドライクカーボン(DLC)は低摩擦・耐摩耗性といった優れたトライボロジー特性から自動車のエンジン部品に使用されている。DLCの油潤滑においては、更なる低摩擦化のために潤滑油に摩擦低減剤であるジアルキルジチオカルバミン酸モリブデン(MoDTC)を添加することが検討されている。潤滑油にMoDTCを添加したDLC膜の摩擦試験では、時間経過に伴いDLC膜が低摩擦を示すことが知られている [1]。この低摩擦の発現には、摩擦環境下でのMoDTCとDLC膜の化学反応、いわゆるトライボケミカル反応、が影響すると考えられているが、その詳細なプロセスは明らかになっていない。そこで本研究では、MoDTC添

加時のDLC膜の低摩擦発現の初期反応を明らかにするため、MoDTCを添加したDLC膜のトライボケミカル反応をTight-Binding量子分子動力学法によって検討した。

2 計算方法

MoDTCによるDLC膜の低摩擦発現機構を解明するために、当研究室で開発したTight-Binding量子分子動力学法に基づく摩擦シミュレータ [2]を用いてMoDTC添加時のDLC膜の摩擦計算を行った。積分時間は0.1 fsとした。

3 結果・考察

Fullerらにより、ジアルキルジチオリン酸亜鉛(ZnDTP)の潤滑油中での異性化反応 [3]が実験的に提案されている。また、小野寺らもTight-Binding量子分子動力学計

Figure 1. Compression simulation for DLC films with MoDTC under a pressure of 1 GPa. [(a) 0 fs, (b) 1,500 fs.]

算により、MoDTCが潤滑油中で異性化することを明らかにしている [4]。そこで、異性化後のlinkage isomer of MoDTC (LI-MoDTC) 6分子をDLC膜間に配置したモデル (Figure 1 (a))にて摩擦計算を行った。摩擦の前段階として Figure 1 (a)のモデルに対し、温度300 Kで上部のDLC膜に圧力1 GPaを与える圧縮計算を1,500 fs行った。計算結果を Figure 1 (b)に示す。Figure 1 (b)より、圧力1 GPaにおいて、DLC表面のC原子とLI-MoDTCのS原子がC-S結合を生成し、LI-MoDTCがDLC表面に吸着することを明らかにした。

次に、圧縮計算後のモデル (Figure 2 (a)) に対して、稼働時のエンジンオイルの温度を400 Kと考え、温度400 Kで上部のDLC膜に圧力1 GPa、摩擦速度100 m/sを与える摩擦計算を1,000 fs行った (Figure 2 (b))。摩擦を加えることにより、LI-MoDTCのS-Mo結合が2.52 Åから3.76 Åまで伸長し、S-Mo結合が解離することを明らかにした。このS-Mo結合の解離について、DLC表面に吸着する前後の S_a 原子 (Figure 1 (b))の電荷を調べた結果、+0.45から+0.82へ増加していた。また、この時のS-Mo結合の長さは2.53 Åであり、LI-MoDTC 1分子におけるS-Mo結合の長さの2.49 Åより伸長していた。これは、LI-MoDTCの S_a 原子からDLC表面への電子の供与によりS-Mo結合が弱まったことを示している。つまり、DLC膜への電子供与によって、LI-MoDTCのS-Mo結合が弱まり、摩擦が加わることでS-Mo結合の解離が起きたと考えられる。鉄表面では、鉄原子からLI-MoDTCへの電子の供与がLI-MoDTCの分解に影響を与えることを小野寺らが明らかにしているが [5]、本研究では、鉄表面とは異なり、LI-MoDTCからDLC表面へ電子が供与されることでLI-

Figure 2. Friction simulation for DLC films with MoDTC at 400 K. [(a) 0 fs, (b) 1,000 fs.]

MoDTCのS-Mo結合が解離することを明らかにした。以上より、LI-MoDTCがDLC膜上に吸着し、電子の移動によりLI-MoDTCのS-Mo結合が弱まり、この弱まったS-Mo結合が摩擦により解離するという、DLC膜上でのLI-MoDTCのトライボケミカル反応を明らかにした。

4 結論

MoDTC添加時のDLC膜の低摩擦発現メカニズムを検討するため、Tight-Binding量子分子動力学法により、摩擦面におけるLI-MoDTCとDLC膜のトライボケミカル反応を検討した。その結果、LI-MoDTCがDLC表面に吸着し、DLC表面へ電子が供与されることでLI-MoDTCのS-Mo結合が弱まり、そこに摩擦が加わることで、LI-MoDTCのS-Mo結合が解離するというDLC膜上でのLI-MoDTCのトライボケミカル反応を明らかにした。

参考文献

- [1] B. Vengudusamy, J. H. Green, G. D. Lamb, H. A. Spikes, *Tribol. Int.*, **54**, 68 (2012). [[CrossRef](#)]
- [2] K. Hayashi, K. Tezuka, N. Ozawa, T. Shimazaki, K. Adachi, M. Kubo, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 22981 (2011). [[CrossRef](#)]
- [3] M. L. S. Fuller, M. Kasrai, G. M. Bancroft, K. Fyfe, K. H. Tan, *Tribol. Int.*, **31**, 627 (1998). [[CrossRef](#)]
- [4] T. Onodera, Y. Morita, A. Suzuki, R. Sahnoun, M. Koyama, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, C. A. Del Carpio, M. Kubo, T. Shin-yoshi, N. Nishino, A. Suzuki, A. Miyamoto, *Tribol. Online*, **3**, 80 (2008). [[CrossRef](#)]
- [5] T. Onodera, Y. Morita, A. Suzuki, R. Sahnoun, M. Koyama, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, C. A. Del Carpio, R. C. Deka, M. Kubo, A. Miyamoto, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **10**, 2495 (2010). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]