

リン酸エステル中における反応膜の成長過程
その場観察に基づく活性化エネルギー推定

Estimation of Activation Energy Based on In-situ Observation of Tribofilm Growth
in Phosphorus Ester Contained Oil

東理大・工（学）*姉川 健祐 東理大・工（正）佐藤 魁星 東理大・工（正）佐々木 信也

Kensuke Anegawa*, Kaisei Sato*, Shinya Sasaki*

*Tokyo University of Science

1. 緒言

電気自動車（EV）のトラクションモータシステムである e-Axle の高回転化に伴い、動力伝達効率向上のための潤滑油の低粘度化が進んでいる。しかしながら、低粘度化により、二面間の油膜は薄くなり固体間接触が増えることから、ギアやベアリングの耐摩耗・耐焼き付き性の低下の懸念が高まっている。このため、潤滑油の更なる耐摩耗性能向上のため、潤滑油添加剤の処方指針の確立が強く求められている。

耐焼付き性および耐摩耗性向上させる潤滑油添加剤には主にリン系と硫黄系の添加剤がある。硫黄系添加剤は広く使用されているが、e-Axle 内部で銅線腐食を引き起こす問題がある¹⁾ため、硫黄を含まないリン酸エステル系添加剤が注目されている。リン酸エステルは金属表面に吸着し、しゅう動に伴って生じる接触圧力と高温によってトライボフィルムを形成することが知られている。また、このトライボフィルムは摩耗を抑制する保護層として機能する²⁾。しかし、これらのトライボフィルムの形成メカニズムや成長過程は十分に解明されていない。

AFM（Atomic Force Microscopy）を用いたその場観察法は、潤滑油中に形成されるトライボフィルムの摩擦メカニズムをナノスケールで調査するための最も有用な技術の 1 つである。最近の研究では、AFM その場観察によって測定されたトライボフィルムの形成速度から活性化エネルギーの推定も行われている^{1,3)}。潤滑油添加剤由来のトライボフィルム成長速度の活性化エネルギーの定量化することは、潤滑油の設計指針を提供し、性能向上および最適化に貢献することが期待される。

本研究では、リン酸エステル系添加剤の活性化エネルギーを推定することを目的に、AFM を用いてトライボフィルムの形成をナノスケールでその場観察した。また、トライボフィルムの形成過程の結果を基に、温度が成長速度に与える影響を調査し、応力活性アレニウスモデルを基にリン酸エステルの活性化エネルギーを推定した。

2. 実験方法

2.1 AFM 摩擦面その場観察

AFM（Nano Navi, Hitachi High-Technologies, JP）を使用して、しゅう動によるトライボフィルムの生成を観察し、表面形状を取得した。潤滑油にはリン酸エステル系の 1 種であるトリクレジルフォスフェイト（Tricresyl phosphate, TCP）を使用した。使用した TCP は純度 99%以上である。試験片には研磨した（算術平均表面粗さ Sa: 1.1 nm）SUSJ2 軸受鋼を用いた。また、カンチレバーには DLC プローブ（Multi75DLC, Budget sensor, BG, Spring constant: 1.5 N/m, Tip radius: 20 nm）を使用した。

AFM 摩擦面その場観察では、カンチレバーを相手材として、しゅう動材である SUSJ2 上を連続的に形状取得することで、しゅう動中の ZDDP 反応膜の形状・膜厚変化を調査した。また、しゅう動領域でのトライボフィルムの成長を確認するため、周辺を含めたしゅう動領域の高さ画像を取得した。Figure 1 に試験形態を、Table 1 ならびに Table 2 に各試験条件を示す。また、ナノスケールでの摩擦やトライボフィルム形成の特性を詳細に理解するため、単一アスペリティにおいてトライボフィルム成長過程を解析した。

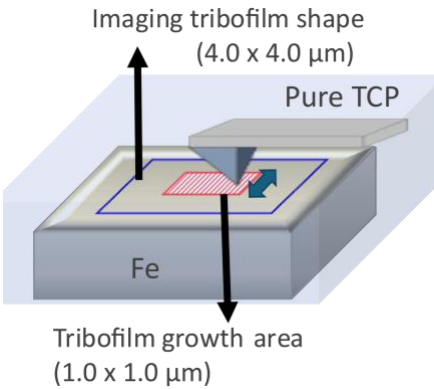


Fig. 1 Schematic of in-situ AFM method

Table 1 AFM Growth friction conditions of Tribofilm

| | |
|--------------------------|------------------------|
| Load, nN | 150 |
| Scan range, μm, (pixels) | 1.0 × 1.0 128 × 128 |
| Frequency, Hz | 20 |
| Temperature, °C | 120, 130, 140, 150 |

Table 2 AFM Imaging Tribofilm shape measurement conditions

| | |
|--------------------------|------------------------|
| Load, nN | 150 |
| Scan range, μm, (pixels) | 4.0 × 4.0 128 × 128 |
| Frequency, Hz | 2.5 |

2.2 活性化エネルギーの推定

応力誘起の化学アレニウス³⁾の式を用いて活性化エネルギーを推定した。式(1)ならびに式(2)に応力誘起のアレニウスの式を示す。 k は反応膜の成長速度、 k_0 は頻度因子、 R は気体定数、 T は絶対温度、 ΔG_{act} は見かけの活性化エネルギー、 p は接触応力、 ΔU は活性化エネルギー、 ΔV は活性化体積である。また、この式において、接触応力は外部からの仕事として作用し、反応が進行するために必要なエネルギー障壁を低減させることで、見かけの活性化エネルギーを下げる働きをしている。

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{act}}{RT}\right) \quad (1)$$

$$\Delta G_{act} = \Delta U - p\Delta V \quad (2)$$

AFM 摩擦面その場観察によって得られたトライボフィルムの膜厚データを基に、実験温度における反応膜の成長速度を算出した。さらに、トライボフィルムの成長速度の対数をプロットし、この式にフィッティングを行うことで、見かけの活性化エネルギーを算出し、実験での接触応力と活性化体積を用いて、活性化エネルギーを推定した。また、今回の実験において、実験での接触応力は 6.5GPa、活性化体積は James らが分子動力学シミュレーションで算出した値 $1.64 \times 10^{-2} \text{ nm}^3$ を用いた。⁴⁾

3. 実験結果および考察

3.1 AFM 摩擦面その場観察

Figure 3, Fig. 4, Fig. 5 ならびに Fig. 6 に各温度での AFM その場観察で得られた形状像を示す。画像中央の白い四角で囲われた領域がしゅう動領域を示しており、画像下部のカラーバーは膜厚を示している。

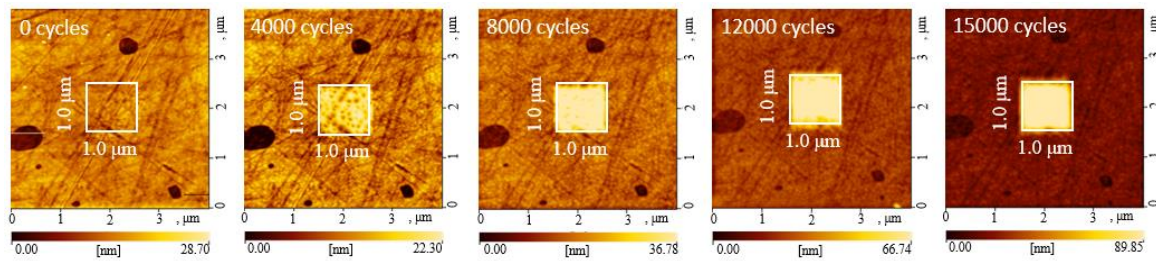


Fig. 3 AFM images of tribofilm growth process at 150°C

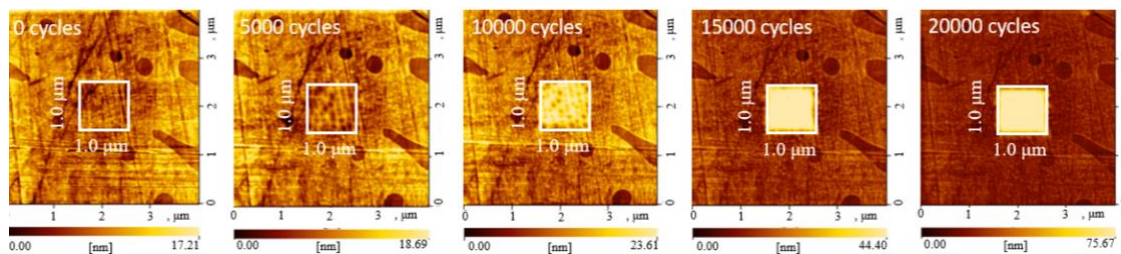


Fig. 4 AFM images of tribofilm growth process at 140°C

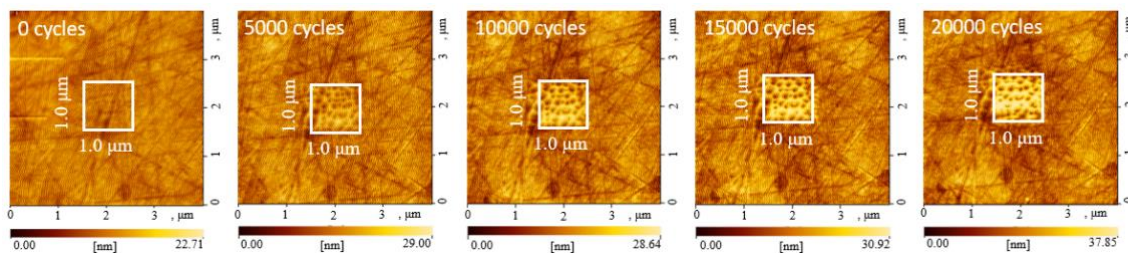


Fig. 5 AFM images of tribofilm growth process at 130°C

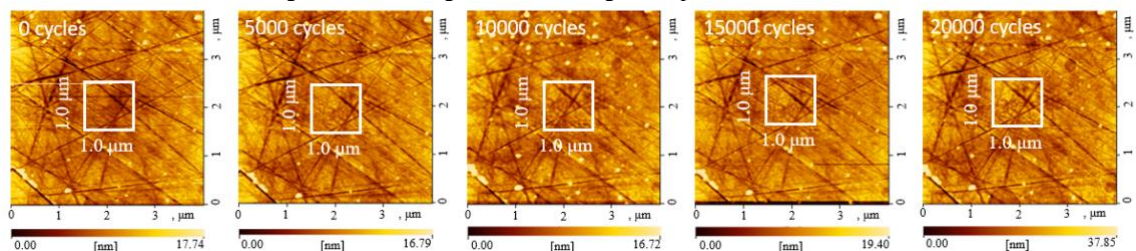


Fig. 6 AFM images of tribofilm growth process at 120°C

また、Fig. 7に平均膜厚のグラフを示す。グラフ内では、温度が高い条件ほど濃い色で示されている。これらの結果から、すべての温度条件でトライボフィルムが形成されたことが分かる。また、これらは初期段階では凹凸を持つ構造として形成され、その後、凹部を埋めるように成長することが確認された。さらに、高温になるほどトライボフィルムの成長速度が速くなり、平均膜厚は最大で約 65 nm に達した。この原因としては、高温で分子の運動エネルギーが増加することで、トライボフィルム生成における反応が促進されたことが考えられる。

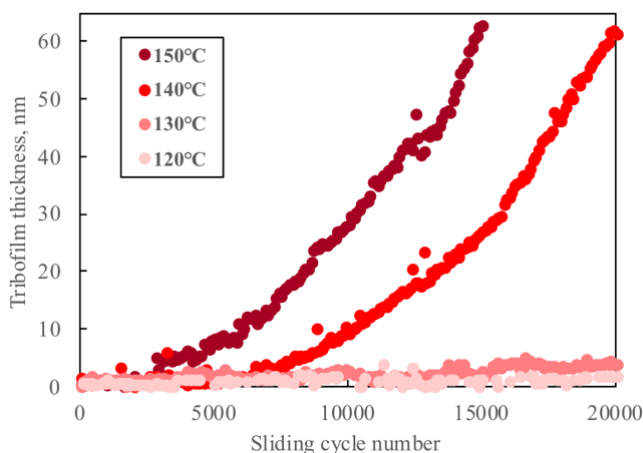


Fig. 7 Tribofilm thickness against sliding cycle number at each temperature

3.2 単一アスペリティにおける成長過程の解析

ナノスケールでの摩擦やトライボフィルム形成の特性を詳細に理解するため、しゅう動領域内の $0.8 \mu\text{m} \times 0.8 \mu\text{m}$ において、成長過程の解析を行った。Figure 8 にしゅう動領域内の形状像を示す。カラーバーは高さを示している。Fig. 8 より、TCP トライボフィルムは網目状の構造を基板として形成を始め、その後、突起部を起点に成長を進めていく様子が確認された。突起部において反応膜の形成が促進されたことから、応力誘起によりトライボフィルムの成長が促進されたと考えられる。

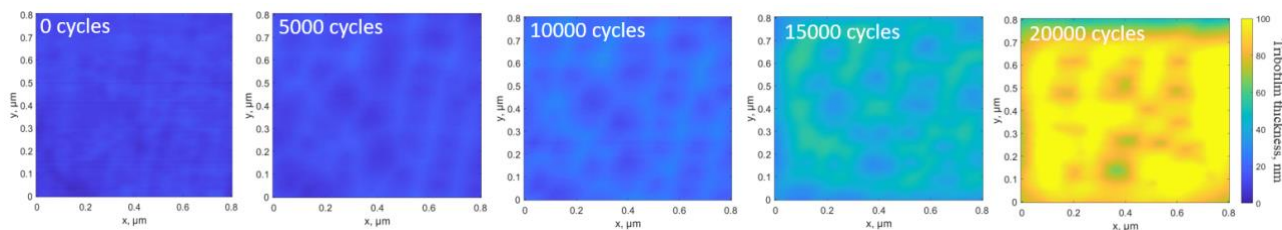


Fig. 8 Nanoscale film growth process at each asperities at 140°C in TCP

3.3 活性化エネルギーの推定

式(1)の両辺に対数をとった式(3)を使用することで、活性化エネルギー ΔU を算出した。

$$\log k = \log k_0 - \frac{\Delta G_{act}}{RT} \quad (3)$$

Figure に横軸に $1/T$ 、縦軸に $\log k$ をプロットしたグラフを示す。このグラフを式(3)にフィッティングすることで、傾きから見かけの活性化エネルギー ΔG_{act} を求めた結果 82.9 kJ/mol と算出され、活性化エネルギー ΔU は 146.9 kJ/mol と推定された。この値は、反応膜の成長速度が大きいと知られているジアルキルジチオリン酸亜鉛 (ZDDP) の 71.1 kJ/mol ³⁾よりも大きい値であり、推定値は妥当なものであると考えられる。

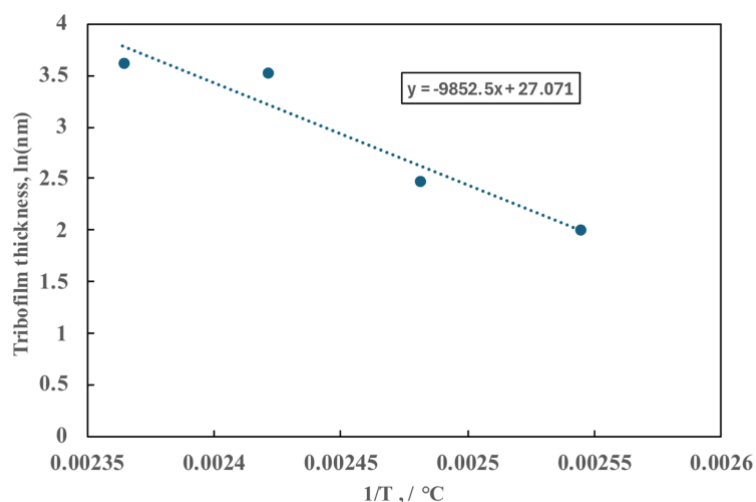


Fig.9 Arrhenius plot between tribofilm growth rate and temperature

4. 結言

AFM 摩擦面その場観察を用いてトライボフィルムの成長過程をナノスケールで観察するとともに、応力誘起アレニウスモデルより活性化エネルギーを推定した結果、以下の知見を得た。

- (1) TCP 由来のトライボフィルムは、摩擦面上で初期に凹凸を持った構造として形成され、その後、凹部を埋めるように形成することが確認された。
- (2) TCP トライボフィルムの成長速度は、実験温度が高温になるにつれて増加することが確認された。
- (3) TCP トライボフィルムの単一アスペリティにおける成長過程を解析した結果、突起部を起点に成長を進めていく様子が確認された。
- (4) 応力誘起のアレニウスモデルをもとに見かけの活性化エネルギーを推定した結果、146.9 kJ/mol と算出された。

文献

- 1) Gahagan, M., Durkin, W. & Umehara, R. : 次世代パワートレイン向けの専用 e フルード潤滑油・添加剤の進化, Tribologist, 68, 2(2023), 79
- 2) Spikes, H : Low-and zero-sulphated ash, phosphorus and sulphur anti-wear additives for engine oils, Lubrication Science, 20, (2023), 103
- 3) Gosvami, N. N., Bares, J. A., Mangolini, F. & Carpick, R. W. : Mechanisms of antiwear tribofilm growth revealed in situ by single asperity sliding contacts, Science, 348, 6230(2015), 102
- 4) Ayestaran, L. C., Remiras, J. E., Moore, J. D., Spikes, H.A., Dini, D., and Ewen, J. P., Mechanochemistry of phosphate esters confined between sliding iron surfaces, Communications Chemistry, Vol.4, No.178 (2021),