

## リン酸エステル由来トライボフィルムの物性が摩擦摩耗特性に及ぼす影響

Effects of physical properties derived from phosphoric ester on friction and wear

東理大・院（学）小太刀颯 東理大・工（正）佐藤 魁星 東理大・工（正）佐々木 信也

Hayate Kodachi\*, Kaisei Sato\*\*, Shinya Sasaki\*\*

\*Graduate School of Tokyo University of Science, \*\*Tokyo University of Science

## 1. 緒言

脱炭素社会の実現のため、電気自動車（EV）の普及が推進されている。電気自動車の普及には、エネルギー効率の向上が不可欠であり、e-Axle と呼ばれるパワーユニットの小型化が進められている。e-Axle の小型化においては、出力の維持が重要なことから、モータの高回転化が進められている。しかし、高回転化に伴い各部品への負荷が増加し、摩擦・摩耗による消耗が課題となる。そのため、潤滑油の最適化によって摩擦・摩耗を低減し、機械部品の寿命を延ばすことが重要となる。

e-Axle 用潤滑油には摩擦・摩耗を低減するためにリン系添加剤が使用される。高回転・後負荷環境では潤滑油の性能確保のため添加剤の選定が重要である。リン系添加剤は金属表面に吸着しトライボフィルムと呼ばれる保護膜を形成し摩耗を抑制するが、摩耗防止効果は添加剤の種類や条件によって異なる。現在、どの種類の添加剤が最も効果を発揮するのかについて明確な基準が確立されておらず、摩耗現象は摩擦面の物理現象であるにも関わらず、膜硬さとの耐摩耗性の関係については十分な調査はなされていない<sup>(1)</sup>。

本研究では、リン系添加剤に着目し、リン系添加剤の分子構造と耐摩耗性の関係を明らかにすることを目的としている。本発表では、酸性リン酸、中性リン酸、亜リン酸のリン系添加剤を用いて、金属表面のナノインデンテーション硬さと摩耗量を評価した。

## 2. 実験方法

## 2.1 潤滑油の作成

Figure 1 に本試験で用いるリン系添加剤の構造式を示す。はじめに潤滑油の作成にあたり、酸性リン酸、中性リン酸、亜リン酸の各リン系添加剤を基油に配合することで潤滑油を作成した。基油にはポリアルファオレフィン 2(Poly- $\alpha$ -Olefin 2: PAO2)を用い、リン量が 0.08 Pwt%となるように各リン系添加剤を調合した。また、用いたリン酸エステルは、中性リン酸として、トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート(Tris(2-ethylhexyl) Phosphate: TEHP), 酸性リン酸として、ジ(2-エチルヘキシル)ホスフェート(Bis(2-ethylhexyl) Hydrogen Phosphate: DEHP), 亜リン酸として、ビス(2-エチルヘキシル)ヒドロゲンホスファイト(Bis(2-ethylhexyl) Hydrogen Phosphate: BEHP)を用いた。これらを用いることで、ヒドロキシ基ならびにアルキル鎖が、耐摩耗性に与える影響を比較した。

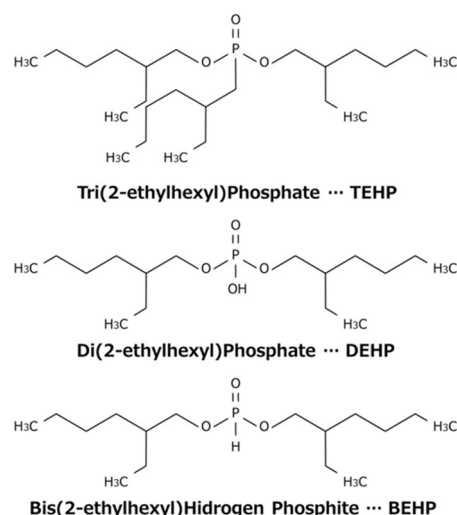


Fig. 1 The additive used in this experiment

## 2.2 摩擦試験

摩擦試験には、往復動摩擦試験機(SRV5, Optimol, DE)を用いた。Figure 2 に試験装置の概略図を、Table 1 に試験条件を示す。試験片はすべて SUJ2 製を使用し、初期の平均粗さ(Ra)は 0.02  $\mu\text{m}$  以下であった。潤滑油は上記 3 種類のリン酸エステル添加剤を基油に混ぜたものを用い、各添加剤の耐摩耗性を比較するために面圧、滴下量、温度、しゅう動速度を統一し実験を行った。なお試験はボール・オン・ディスクで行った。

## 2.3 摩耗痕内ラマン分光分析

摩擦試験後の摩耗痕内においてリン酸エステルによるトライボフィルム構造を確認するため、ラマン分光分析を行った。ラマン分光分析はプリズム平面部からレーザー光を入射させ、プリズム凸部と試料間の接触域からの散乱光を顕微ラ

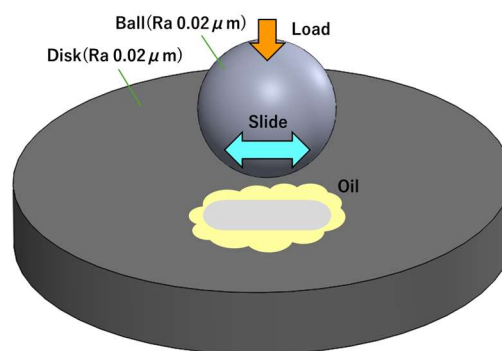


Fig. 2 Schematic diagram of SRV5.

マン分光分析装置(inVia spectrometer, Renishaw,UK)に取り込むことで行った。

## 2.4 トライボフィルム硬さ測定

各リン酸エステルによるトライボフィルムの硬さの違いを調べるために、摩耗痕内のリン酸鉄部をナノインデンテーション装置(iMicro, Nanomechanics, US)を用いて硬さを測定した。また、測定箇所をラマン分光分析で測定した箇所と同じ箇所を測定するようにした。また、圧子には、先端半径 20 nm のバーコビッチ圧子を用いた。

## 2.5 摩耗量測定

各リン酸エステルの耐摩耗性能を比較するために摩耗量を測定した。摩耗量の算出には共焦点レーザー顕微鏡(VK-X150, KEYENCE, JP)を用いて摩耗断面積および摩耗痕の長さ、幅を測定し算出した。また、測定データをマルチファイル解析アプリケーションに取り込むことで各寸法および摩耗痕の中央となる位置における断面積を算出し、摩耗量を計算した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 摩耗痕内ラマン分析

Figure 3 に、摩耗痕内のラマン分光分析の結果を示す。Figure 3 より、鉄と酸素の対象伸縮振動(約 320 cm<sup>-1</sup>)、リンと酸素の四面体変形振動(約 500 cm<sup>-1</sup>)、リンと酸素の対称伸縮振動(約 970 cm<sup>-1</sup>)、リンと酸素の非対称伸縮振動(約 1050 cm<sup>-1</sup>)を示すピーク<sup>(2)</sup>が確認できる。これらはリン酸鉄の生成を裏付けるピークであることから、添加剤であるリンが金属表面と反応し、トライボフィルムを生成したことが確認された。

### 3.2 トライボフィルムの硬さ測定

Figure 4 にトライボフィルムの硬さ測定結果を示す。また、測定箇所はラマン分光分析を行った位置と同じ位置を測定し、比較のため摩擦しゅう動面外部の位置も測定した。押し込み深さについては 30 nm とした。今回、Figure 4 における結果は、各リン酸エステルで試験を 3 回行い、その平均値を示している。また、エラーバーは最大値と最小値を示している。結果より、表面の硬さは、中性リン酸である TEHP、酸性リン酸である DEHP、亜リン酸である BEHP の順で硬くなる傾向を示した。また、摩耗痕外の SUJ2 の硬さを測定し、リン酸エステル 3 種類によるトライボフィルムの硬さと比較すると、SUJ2 の方がトライボフィルムよりも硬さが大きい結果となった。

### 3.3 摩耗量測定

Figure 5 に各リン酸エステルにおける摩耗量の算出結果を、Figure 6 に膜硬さと摩耗量の関係を示す。Figure 5 より、中性リン酸と酸性リン酸を比較すると、TEHP の方が摩耗量が小さく、耐摩耗性に優れていることがわかった。この結果より、しゅう動痕内でトライボフィルムが形成され、摩耗を抑制したと言える。一方で、BEHP は他の 2 種類のリン酸エステルと比較して摩耗量が多いものの、PAO2 単体と比較すると摩耗量が抑えられていることがわかった。BEHP が他のリン系添加剤よりも摩耗量が増加したのは、BEHP の摩擦試験後の表面硬さが TEHP や DEHP と比較し大きいことで、摩耗量が増加したものと考えられる。Figure 6 より、表面の硬さの増加に伴い、摩耗量が増加することが確認された。これはトライボフィルムの適度な機械的特性が、潤滑効果を発揮したためと考えられる。中性リン酸、酸性リン酸、亜リン酸それぞれにおいて、表面の硬さと摩耗量の関係から、中性リン酸である TEHP が最も耐摩耗性に優れていると考えられる。

Table 1 The condition of fatigue friction test

Maximum Hertzian pressure, GPa	1.5
Lubricant temperature, °C	80
Drip volume, $\mu\text{L}$	30
Lubricant kinematic viscosity, mm <sup>2</sup> /s	2.27
Maximum Sliding speed, mm/s	157
Test duration, h	1
Hardness, HV	800
Surface roughness (Ball, Ra), $\mu\text{m}$	0.2
Surface roughness (Disk, Ra), $\mu\text{m}$	0.2

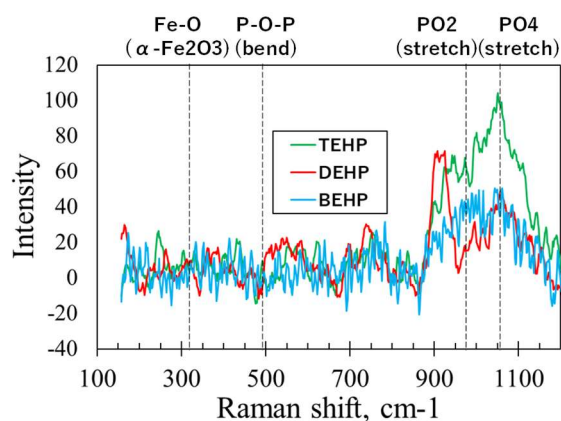


Fig. 3 Raman Spectroscopy Analysis Results

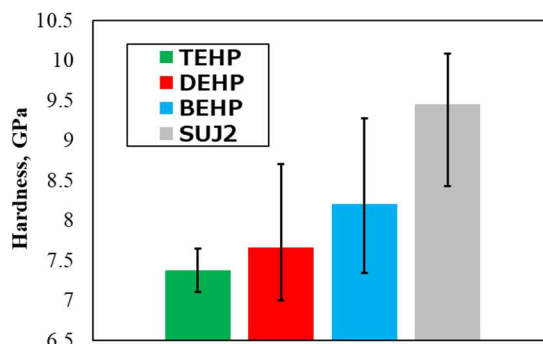


Fig. 4 Tribofilm Hardness Measurement Results

### 3.4 摩擦係数比較

Figure 7に各リン酸エステルを用いた潤滑油による摩擦試験の摩擦係数結果を示す。Figure 7より、PAO2と比較してすべてのリン系添加剤で摩擦係数が低減することが確認された。これは、トライボフィルムが形成されたことに起因すると考えられる。中性リン酸と酸性リン酸を比較すると、中性リン酸である TEHP の方が最も摩擦係数が低減することが確認され、摩擦係数は低く安定的であった。また、DEHP においては、試行回数 3 回の試験で同様な摩擦挙動を示しており、摺動時間が 1800 s 以降から摩擦係数が安定する傾向が確認された。これは、DEHP においては、トライボフィルムが生成するなじみ過程に十分な摺動回数・時間が必要であることを示唆している。一方で、BEHP においては、摩擦係数が摺動初期から摺動試験終了時まで高く、摩擦挙動は不安定であった。BEHP において、摩擦係数が高く不安定であったことから十分なトライボフィルムが生成していないと考えられる。このことで、摩耗量が増加したものと考えられる。

### 4. 緒言

往復動摩擦試験を用いて、酸性リン酸、中性リン酸の各リン系添加剤において、トライボフィルムの硬さと摩耗量を評価した結果、以下の知見を得た。

- (1) 中性リン酸である TEHP と酸性リン酸である DEHP、亜リン酸である BEHP において、それぞれが形成するトライボフィルムの硬さは、 $BEH > DEHP > TEHP$  となった。
- (2) 各リン酸エステルによる耐摩耗性を比較するため、試験後の摩耗量を比較した結果、中性リン酸である TEHP が最も摩耗量が小さく、トライボフィルムの硬さとの関係を見ると、トライボフィルムが柔らかいほど摩耗量が小さくなる結果となった。
- (3) 摩擦試験の結果より、中性リン酸である TEHP と酸性リン酸である DEHP は一定時間が経過すると摩擦係数が安定した一方で、一方 BEHP では終始不安定な摩擦挙動を示した。

### 文献

- 1) Juli Felicio Luiz, Hugh Spikes: Tribofilm Formation, Friction and Wear-Reducing Properties of Some Phosphorus-Containing Antiwear Additives, Tribology Letters (2020) 68:75
- 2) Hikaru Okubo: In Situ Raman-SLIM Monitoring for the Formation Processes of MoDTC and ZDDP Tribofilms at Steel/Steel Contacts under Boundary Lubrication, Tribology Online, Vol. 15, No. 3 (2020) 105-116

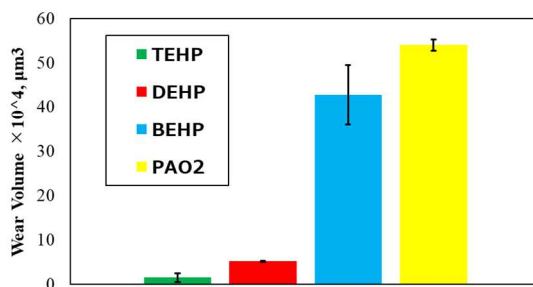


Fig. 5 Wear Volume Measurement Results

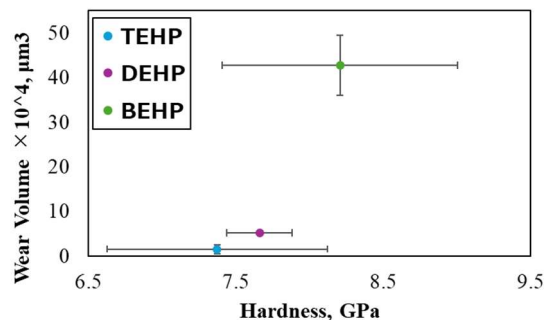


Fig. 6 Relationship Between Surface Hardness and Wear Volume

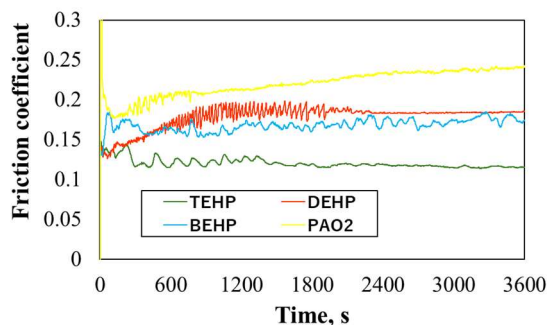


Fig. 7 Friction coefficient under each lubricant