

# 窒素雰囲気下におけるリン系・硫黄系添加剤の摩擦・摩耗特性調査

## Investigation of frictional and wear properties by phosphorus and sulfur-based additives in nitrogen atmosphere

東理大・工（正）\*佐藤 魁星 東理大・工（正）佐々木 信也

Kaisei Sato\*, Shinya Sasaki\*

\*Tokyo University of Science

### 1. 緒言

自動車の電動化に伴い、E-axleに代表される一体型電動駆動ユニットの採用が進んでいる。これらはモータ、減速機、インバータを一つの密閉筐体内に統合することで小型化・高効率化を実現しており、内部の潤滑・冷却系には新たな技術的要請が課されている。特に、高温・高電圧環境下において酸化劣化や絶縁不良を抑制するため、E-axle内部を窒素ガスで封入する手法が注目されつつある。このような密閉環境下では潤滑剤が外気と接触しないため、従来の添加剤が持つトライボ化学的反応性が大きく変化する可能性があり、添加剤の設計指針を再検討する必要がある。潤滑油添加剤は摺動面でトライボフィルムを形成することで摩擦・摩耗を低減する機能を持つ。そのうちリン酸エステル系添加剤は酸素雰囲気下で金属表面と酸化的に反応し、リン酸塩被膜を生成するが、窒素雰囲気下ではこの反応が抑制され、期待される膜が十分に形成されない可能性がある。一方で、硫黄系添加剤は、酸素を必要としない熱分解や金属との直接反応を介して硫化膜を形成する傾向にあり、窒素環境下でも一定のトライボフィルム生成が見込まれる。しかし、その構造や摩擦・摩耗特性に関する知見は乏しく、雰囲気がトライボフィルムの生成に与える影響を系統的に明らかにする研究は未だ限られている。

本研究では、窒素雰囲気下における潤滑油添加剤の処方指針の確立を目的に、リン酸エステル系および硫黄系添加剤の摩擦・摩耗特性を評価した。本報では、往復動摩擦試験機を用いて、酸素濃度を21%、5%、0%に変更することで、窒素雰囲気が、各添加剤の摩擦摩耗特性に与える影響を調査した。

### 2. 実験概要

#### 2.1 しゅう動材ならびに潤滑油

しゅう動材には、鉄鋼（SUS304）製の ディスク  $\phi 24 \text{ mm} \times t 7.9 \text{ mm}$  とボール  $\phi 10 \text{ mm}$  を用いた。基油には、PAO4、添加剤には、硫化オレフィンを二種、酸性リン酸エステルアミン塩、中性リン酸エステルを用いた。また、硫化オレフィンに関しては、硫黄鎖長の長さが異なるものを用いて、S 鎖長の長いものを高活性硫化オレフィン、S 鎖長の短いものを低活性硫化オレフィンと呼称することとする。潤滑油は、硫黄系添加剤の場合には、S の重量添加量が 1700 ppm になるようにし、リン系添加剤の場合には、P の重量添加量が 800 ppm になるようにして作製した。

#### 2.2 雰囲気環境を変化させた往復動摩擦試験

雰囲気変化による摩擦特性調査には、往復動摩擦試験機（SRV4, Optimol, DE）を用いた。Figure 1 に摩擦試験の概略図を示す。Figure 1 のように、往復動摩擦試験はボールオンディスク形態で行った。また、雰囲気酸素濃度が表面の化学反応に大きく影響すると考えられるため、酸素濃度を 21%、5%、0%に変化させた実験を行った。Table 1 に摩擦試験の条件を示す。また、摩耗痕の観察には、光学顕微鏡ならびにレーザ顕微鏡を用いることで、摩耗量を算出した。

#### 2.3 走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型 X 線分析（SEM-EDX）を用いた摩擦試験後表面の組成分析

摩擦試験後の組成分析には、SEM-EDS(GeminiSEM 360, Carl Zeiss, DE)を用いた。SEM-EDS 測定では、形成されたトライボフィルムの組成分析を行うことで、膜の生成と摩擦摩耗特性の関係を調査した。また、表面分析前には、アセトンとヘキサン 1:1 混合液で 10 分間超音波洗浄をおこなった。

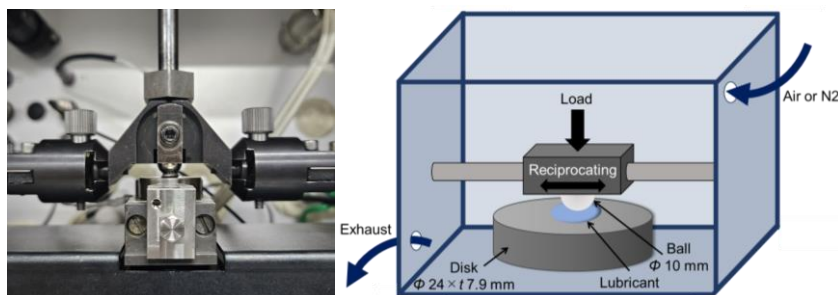


Figure 1 Schematic images of sliding tester

Table 1 Sliding test conditions

Stroke	1.0 mm
Frequency	50 Hz
Normal Load	50 N
Maximum contact pressure	1.5 GPa
Temperature	80°C
Test duration	1800 s

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 雰囲気環境を変化させた往復動摩擦試験

Figure 2 に、酸素濃度に対する各潤滑油における摺動試験終了 100s の平均摩擦係数の結果を示す。この結果から、基油である PAO4 においては、酸素濃度が低下するとともに、摩擦係数が増加する傾向が確認された。これは、酸素濃度が低下することで、酸化鉄が表面に形成されずに、凝着摩擦が増加したためと考えられる。硫化オレフィンにおいては、活性の違いによらず、酸素濃度の低下とともに、摩擦係数が増加する傾向が確認された。また、リン系添加剤においては、酸性リン酸エステルアミン塩では、酸素濃度の低下とともに、摩擦係数が低下する傾向が確認され、中性リン酸エステルでは、酸素濃度の低下により、摩擦係数がわずかに上昇する傾向が確認された。

Figure 3 に、酸素濃度に対する各潤滑油における摩擦試験後の摩耗量の結果を示す。この結果から、活性によらず硫化オレフィンでは、摩耗が基油よりも酸素濃度によらず、大きいことが確認された。また、酸素濃度が低下するとともに、PAO4 ならびに硫黄系添加剤においては、摩耗量が急激に増加する傾向が確認された。リン系添加剤においては、中性リン酸エステルでは、酸素濃度の低下とともに、摩耗量が低下する傾向が確認された一方で、酸性リン酸エステルアミン塩では、摩耗量が低下する傾向が確認された。これは、トライボフィルム差異によるものと考えられる。また、酸性リン酸エステルアミン塩では、窒素雰囲気下での摩耗量は、 $2.17 \times 10^{-6}$  であり、PAO4 と比較して、0.5% まで低減し、酸素濃度 21% と比較して、6% まで低減することが確認された。

#### 3.2 SEM-EDS による組成分析

Figure 4 に SEM-EDS による、トライボフィルム元素濃度割合を示す。PAO4 においては、酸素濃度が低下するとともに、摩擦試験表面の酸素割合が低下していることが確認された。硫化オレフィンに関しては、雰囲気酸素濃度の低下とともに、表面の硫黄割合が減っていることが確認された。また、酸素割合に関しても低下することが確認された。リン系添加剤においては、酸性リン酸エステルアミン塩、中性リン酸エステルともに、トライボフィルムの酸素割合が低下することが確認され、酸性リン酸エステルアミン塩では、リン割合が低下し、中性リン酸エステルでは、リン割合が一定であることが確認された。

#### 3.3 酸性リン酸エステルアミン塩での摩耗量の低下

酸性リン酸エステルアミン塩において、酸素濃度の低下とともに、顕著な摩耗量の低下ならびに摩擦係数の低下が確認された。また、EDS 分析の結果より、リンならびに酸素濃度の低下が確認されていることから、酸性リン酸エステルアミン塩での顕著な摩擦摩耗特性の改善は、精製されたトライボフィルムの影響ではなく、吸着膜の影響であると推察される。酸性リン酸エステルアミン塩では、酸性リン酸エステルが酸化鉄に化学吸着すると考えられており、それがトライボフィルムの耐摩耗性の発揮に影響すると考えられている。しかしながら、この結果より、トライボフィルムのリン割合が低下していることから、表面にアミンが吸着したことで摩擦摩耗特性を改善したと考えられる。今後は、XPS や AFM を通して、より詳細な表面構造観察を実施していく予定である。

### 4. 結言

窒素雰囲気下において、リン酸エステル系および硫黄系添加剤の摩擦・摩耗特性を評価した、酸素濃度の低下に伴い、PAO4、硫黄系添加剤、中性リン酸エステルでは、摩擦係数ならびに摩耗量の増加が確認された一方で、酸性リン酸エステルアミン塩では、摩擦係数ならびに摩耗量の低下が確認された。

### 文献

- 1) J. Zhang, M. C. Y. Leung, J. S. S. Wong & H. Spikes: "Lubricant Inerting", Tribology Transactions, (2025).

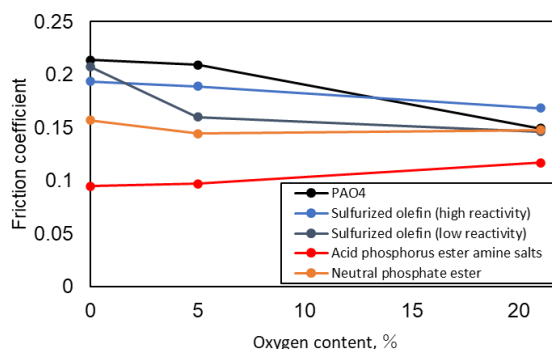


Fig. 2 Friction coefficient against oxygen content

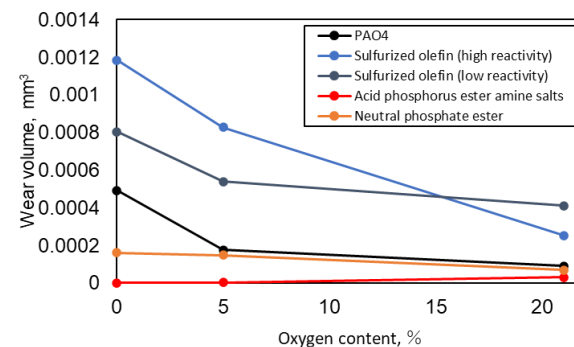


Fig. 3 Wear volume against oxygen content

PAO4						
Oxygen content	Fe	C	O	P	S	
21	40.6	13.2	46.2	-	-	-
5	57.0	37.0	6.0	-	-	-
0	57.7	36.8	5.6	-	-	-

Sulfurized olefin (high reactivity)						
Oxygen content	Fe	C	O	P	S	
21	54.4	9.9	6.7	-	29.0	-
5	61.0	14.5	5.0	-	19.5	-
0	59.5	17.0	4.8	-	18.7	-

Sulfurized olefin (low reactivity)						
Oxygen content	Fe	C	O	P	S	
21	48.3	15.5	10.9	-	25.3	-
5	49.9	9.3	5.1	-	35.7	-
0	58.2	16.7	5.0	-	20.1	-

Acid phosphorus ester amine salts						
Oxygen content	Fe	C	O	P	S	
21	50.0	7.6	35.3	7.1	-	-
5	68.3	10.3	18.3	3.2	-	-
0	72.8	10.6	14.9	1.7	-	-

Neutral phosphate ester						
Oxygen content	Fe	C	O	P	S	
21	35.1	6.6	47.6	10.7	-	-
5	42.8	6.3	40.7	10.2	-	-
0	43.2	6.1	40.4	10.3	-	-

Fig. 4 Atomic concentration of tribofilm with each lubricant