

京都大学	博士 (工学)	氏名	申 偉琦
論文題目	Tribological effect of the mixtures of ZDDP and various organic friction modifiers and their friction-reducing mechanisms (ZDDP と複数摩擦調整剤の併用によるトライボロジー効果と摩擦削減のメカニズム解明)		

(論文内容の要旨)

本論文は、自動車による二酸化炭素排出削減に向けたエンジンオイル添加剤の最適化に向けて、耐摩耗性添加剤であるジアルキルジチオリン酸亜鉛 (ZDDP) と有機摩擦調整剤の併用系における添加剤の吸着・反応とトライボフィルムの形成およびトライボロジー効果の発現といった一連の現象を対象とし、複数添加剤併用時の摩擦低減現象の確認とそのメカニズムの解明に取り組んだ内容をまとめたものである。本学位論文は 6 章から構成されている。

第 1 章は序論であり、ZDDP および有機摩擦調整剤のそれぞれの歴史と現在までの研究結果を紹介するとともに、現在までの問題点とこれからの課題を提起し、本論文の目的と構成について述べている。特に、前者は反応系添加剤であり、後者は吸着系添加剤であることから、併用時にどのような形態のトライボフィルムが形成され、摩擦低減をもたらすかについて依然不明であることを問題として提起している。

第 2 章と第 3 章では、ミクروسケールでの実験系を構築することで複数添加剤併用系における摩擦低減現象の確認とそのメカニズム解明に取り組んでいる。

第 2 章においては、添加剤による吸着膜の形成状態と摩擦係数の相関を調査すべく、中性子反射率法と原子間力顕微鏡を用いて潤滑油／基板界面のマイクロ構造と摩擦係数の関係性について論じている。中性子反射率法では、重水素ラベリングを用いることで対象とする添加剤にのみコントラストを付与し、温度変化に伴う有機摩擦調整剤の吸着挙動を調査した。また原子間力顕微鏡では、添加剤によって形成された吸着膜のマイクロ摩擦試験を行うことで、添加剤の吸着構造と摩擦係数の関係を明らかにした。すなわち、有機摩擦調整剤を単独で使用した場合、添加剤吸着膜の形成により摩擦低減効果を発揮するが、ZDDP と有機摩擦調整剤の併用系においては、添加剤吸着膜に加え、添加剤と界面の反応で生成された金属石鹸の存在が摩擦特性に大きく影響することを明らかにした。以上の結果に基づき、添加剤併用時の摩擦低減モデルを提案した。

第 3 章では、添加剤の併用によるトライボフィルムの形成に焦点を当て、原子間力顕微鏡を用いて観察と評価を行っている。コロイドプローブを用いて界面を摺動することでトライボフィルムを形成し、その摩擦係数を取得した。また、トライボフィルムが形成された領域と形成されなかった領域の摩擦特性を比較することで、トライボフィルムの形成が摩擦特性に及ぼす影響を明らかにした。さらに、異なる接触面圧での摩擦係数を取得することで、面圧の影響についても調査した。その結果、添加剤の併用によって高摩擦なトライボフィルムの形成が抑制され、低摩擦を維持することが可能となるものの、高温時には、使用した有機摩擦調整剤による金属石鹸の形成が過度となり、逆に摺動面の摩耗を誘起して摩擦低減効果を制限することが分かった。以上のように、複数添加剤併用系における各添加剤の摩擦低減への寄与を明らかにした。

京都大学	博士 (工学)	氏名	申 偉琦
<p>第 4 章では、実用系における添加剤併用時の摩擦低減・耐摩耗性向上のメカニズムの解明に向けて、マクロスケールでのトライボフィルムの形態観察および摩擦特性の評価を行っている。本章では、実用有機摩擦調整剤としてオレイルサルコシン酸 (NOS) を用いた。添加剤の単独使用時と併用時のトライボフィルムの形態を比較することで、各添加剤がトライボフィルム形成に及ぼす影響を明らかにした。具体的には、NOS の併用により、高摩擦な ZDDP 由来のトライボフィルムの形成を抑制することに加え、その摩擦特性が改善することを明らかにした。また X 線光電子分光法などの電子線ビーム分析を行うことで、トライボフィルム中の元素と結合状態を評価し、各添加剤由来のトライボフィルムの化学組成について論じた。</p> <p>第 5 章では、試験温度および試験時間がトライボフィルムの形成およびトライボロジー特性に及ぼす影響について評価している。具体的には、異なる試験温度、異なる試験時間での結果を比較することで、添加剤併用系のトライボロジー効果の影響要因を明らかにした。高温時では、ZDDP 由来のトライボフィルム形成反応が活発になるものの、高温によって NOS の吸着が促進され、ZDDP のトライボフィルム形成を抑制することが分かった。また、NOS と ZDDP を併用した状態で長時間摺動を行うと、NOS の油膜保持効果が摩耗を抑制し、耐摩耗性と低摩擦特性を両立し得ることを示した。また、走査電子顕微鏡で摺動面の観察を行うことで、各添加剤の耐摩耗特性を評価した。さらに、エネルギー分散 X 光法を用いてトライボフィルムの元素マッピングを行うことで、添加剤併用系におけるトライボフィルムの形成メカニズムを検討した。最終的に、第 4 章および第 5 章の結果を総合的に検討することで、添加剤併用系によるトライボフィルム形成のモデルを提案するとともに、さまざまな温度条件において摩擦低減に及ぼす各添加剤の寄与について明らかにした。</p> <p>第 6 章は結論であり、本論文で得られた成果を要約している。本研究で得られた成果の波及効果や今後の展開について論じている。</p>			

氏名	申偉琦
----	-----

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、耐摩耗性添加剤であるジアルキルジチオリン酸亜鉛 (ZDDP) と有機摩擦調整剤の併用系による摩擦低減メカニズムの解明を目的に、添加剤の吸着および摺動によって形成されるトライボフィルムに焦点を当て、摩擦低減と耐摩耗性向上に資する各添加剤の役割を論じたものである。得られた主な成果は次のとおりである。

- (1) 中性子反射率法による添加剤の吸着構造分析と原子間力顕微鏡による摩擦試験の結果を対比させることで、各添加剤が摩擦低減に及ぼす役割を明らかにした。特に、ZDDP と有機摩擦調整剤の併用系においては、重水素ラベリングした有機摩擦調整剤を使うことで、有機摩擦調整剤が摩擦低減に寄与するメカニズムを明らかにした。
- (2) 原子間力顕微鏡内でコロイドプローブによって表面を摩擦することでトライボフィルムを形成し、そのミクروسケールでの摩擦係数を取得する手法を確立した。これを複数添加剤併用系に応用することで、各添加剤がトライボフィルム形成に及ぼす影響を明らかにした。
- (3) 実用系における各添加剤の役割を明らかとするため、複数添加剤を併用してさまざまな温度でマクروسケールでの摩擦試験を行い、形成されたトライボフィルムの形態を観察した。その結果、使用する添加剤に応じて異なる形態のトライボフィルムが形成されることを明らかにした。さらに、それぞれの添加剤が形成するトライボフィルムが摩擦低減や耐摩耗性向上に寄与することを明らかにした。
- (4) 添加剤の吸着から摺動によるトライボフィルムの形成までの一連の現象をミクروسケールとマクروسケールで論じることで、添加剤併用系におけるトライボフィルム形成のモデルを提案した。

以上のように、本論文は ZDDP と有機摩擦調整剤の併用による摩擦低減のメカニズムの解明を目的に、ミクروسケールとマクروسケールの両面から実験手法および評価法を構築し、最終的に、添加剤の吸着から摺動によるトライボフィルム形成、そしてそれらが摩擦低減に寄与する役割までの一連の現象を明らかにするに至った。添加剤による低摩擦特性のメカニズムの解明は、学術的にも工業的にも有用であり、波及効果も高い。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 5 年 1 月 19 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めたことを報告する。