

| | | | |
|-----------|--|---------------|--|
| 氏名 | いとう こうすけ 伊藤 耕 祐 | | |
| 授与学位 | 博士(工学) | | |
| 学位授与年月日 | 平成17年9月14日 | | |
| 学位授与の根拠法規 | 学位規則第4条第1項 | | |
| 研究科、専攻の名称 | 東北大学大学院 工学研究科 (博士課程) 機械電子工学専攻 | | |
| 学位論文題目 | A Study of the Effects of Iron Oxide Surfaces and Zinc Dialkyldithiophosphate on the Friction and Wear of Ferrous Materials (鉄系材料の摩擦と摩耗に及ぼす酸化鉄表面とジチオリン酸亜鉛の 影響の研究) | | |
| 指導教官 | 東北大学教授 加藤 康司 | | |
| 論文審査委員 | 主査 東北大学教授 加藤 康司 | 東北大学教授 井上 克己 | |
| | 東北大学教授 宮本 明 | 東北大学助教授 足立 幸志 | |

論 文 内 容 要 旨

第1章 緒論

二酸化炭素と窒素酸化物の排出量低減は、ディーゼルエンジンに対する極めて重要な社会的要求である。二酸化炭素排出量の低減のためには燃費の改善が必要であり、そのために低摩擦損失すなわち低摩擦の摺動部品が不可欠である。窒素酸化物の排出量低減のためには、クールド EGR (Cooled Exhaust Gas Recirculation) 装置の装着が最も有効な手段の一つである。しかし、クールド EGR を改良してさらに窒素酸化物を低減しようとした場合、EGR ガスの冷却に伴って硫酸水が生成し、ピストンリングやシリンダライナ等のエンジン部品の摩耗が大幅に増加することが近年明らかになってきた。

大型トラック用エンジンでは、2005 年より排出ガス低減装置の法定寿命が 65 万 km に延長され、エンジン全体の寿命に対する市場要求は 200 万 km に達しようとしている。したがって、クールド EGR を装着したエンジンの適切な寿命を保証するためには、耐摩耗エンジン部品が不可欠である。

一般的なエンジン油には、摩耗防止剤が添加されており、摺動に伴って添加剤の分子が摺動面と摩擦化学反応を起こし、リン酸ガラス質の保護膜を形成することによって過剰な摩耗を抑制している。ジチオリン酸亜鉛 (ZDDP) は最も優れた摩耗防止剤であるが、クールド EGR の改良に伴う大幅な摩耗増加を抑制するためには不十分である。また、シリンダ内での燃焼によって ZDDP 中のリンや硫黄が排気に混入し、排気系下流に設置された排出ガス浄化触媒装置を被毒劣化させることも懸念されている。このため、ZDDP 添加量の低減や代替品の開発が急がれているが、ZDDP の反応機構には未解明な点が多く、改良の妨げとなっている。

そこで本研究では、クールド EGR を装着したディーゼルエンジンが直面するこのような課題を解決するために、ZDDP を添加した実用のエンジン油中における摩耗抑制に有効なシリンダライナ材料を見いだすことを第一の目的とした。そして、水蒸気処理によって形成される Fe_3O_4 を含む酸化鉄層に注目し、摩耗抑制に対する酸化鉄の有効性をエンジン試験によって実証し、この酸化鉄と ZDDP 間の摩擦化学反応により摩擦と摩耗が低減されるメカニズムを、摩擦反応膜のマイクロ構造分析と分子動力学シミュレーションにより明らかにした。

第2章 酸化鉄と ZDDP がピストンリングとシリンダライナの摩耗に及ぼす影響

本章では、クールド EGR によってピストンリングとシリンダライナの摩耗が増加することをエンジン試験により確認した上で、シリンダライナ表面に水蒸気処理により形成した酸化鉄層が摩耗を抑制するために有効であることを実証した。

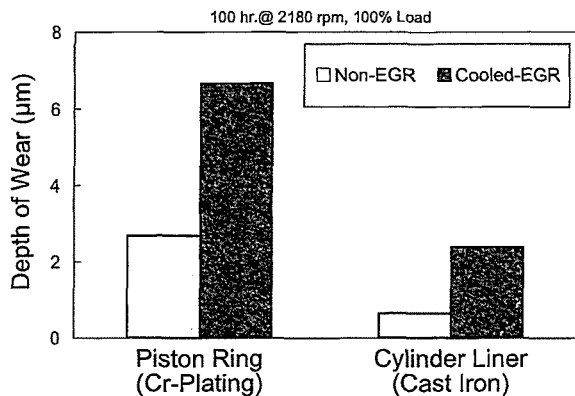


Fig. 1 The wear of the Cr-plating piston ring and cast iron cylinder liner under the non-and cooled-EGR conditions showing a significant increase in wear of the both components due to the cooled-EGR.

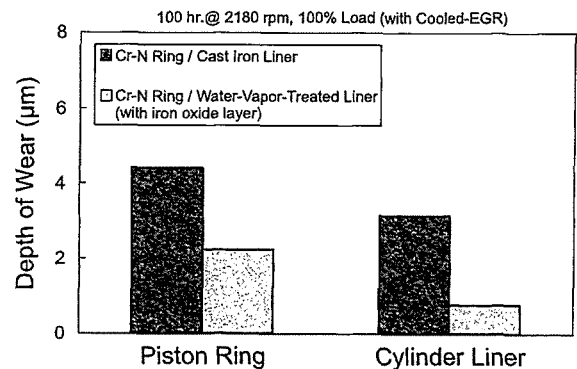


Fig. 2 The wear of the Cr-N coated piston ring and the cast iron cylinder liners with and without the iron oxide layer under the cooled-EGR condition showing the significant reduction in the wear of the both components.

エンジン試験には、排気量 10.5 L のプロトタイプディーゼルエンジンを用い、2180 rpm において、EGR 率 15%、吸入空気温度 82°C (酸露点以下) のクールド EGR 条件下と、EGR を行わない条件下でそれぞれ 100 時間の全負荷連続運転を行った。何れの条件下においても、使用燃料は JIS 2 号軽油 (硫黄分 350 ppm) で、エンジン油は日本市場向け API CD 級 (粘度グレード: SAE 10W30) を用いた。

Cr めっきピストンリングと铸铁シリンダライナの摩耗は、クールド EGR によってそれぞれ 2.5 倍および 3.7 倍に増加した (Fig. 1)。また、すでに実用化されており耐摩耗性に優れるとされているピストンリングとシリンダライナの材料の組み合わせでは、ピストンリングとシリンダライナの摩耗を同時に抑制することができなかった。これに対して、水蒸気処理により Fe_3O_4 を 50% 以上含む酸化鉄層 (膜厚 10 μm) を摺動面に形成したシリンダライナを用いた場合、Cr-N ピストンリングと铸铁シリンダライナの摩耗はそれぞれ 1/2 および 1/4 に低減できることが明らかになった (Fig. 2)。

また、クールド EGR 条件下における铸铁シリンダライナの摩耗形態を解析し、凝着摩耗、腐食摩耗、アブレシブ摩耗が発生していることと、酸化鉄層を有する铸铁シリンダライナ摺動面にはこれらの摩耗形態は顕著でないことを明らかにした。そして、クールド EGR によって生成した硫酸水に含まれる水が、ZDDP の熱反応生成物 (摩擦反応膜の前駆体となる物質) と加水分解反応を起こすため、耐摩耗性を有する摩擦反応膜の形成が阻害され、摩耗が増加することを示した。

第 3 章 酸化鉄と ZDDP が摩擦に及ぼす影響

本章では、水蒸気処理により Fe_3O_4 を 50% 以上含む酸化鉄層をスチール板表面に形成し、ZDDP (4-methyl-2-pentanol) を含むポリアルファオレフィン (PAO) 油中におけるスチールに対する摩擦係数を測定した。ここで用いた水蒸気処理は、第 2 章でシリンダライナを処理した場合と同一条件である。

試験には直径および長さがそれぞれ 6 mm の円筒型スチール試験片を平板試験片上で往復摺動させるタイプの摩擦試験機を用いた。80°C に保たれた 1% の ZDDP を含む PAO 油中および ZDDP を含まない PAO 油中において、垂直荷重 50 N で 5 分間なじみ運転を行った後、350 N (ヘルツ接触面圧 850 MPa) を負荷し、往復摺動のストローク 7 mm、周期 7 Hz で合計 1 時間摺動させ、摩擦係数を測定した。Fig. 3 に示す通り、1% の ZDDP を含む PAO 油中の摩擦係数は含まない場合と比較して概ね 20% 低い値となり、最小値は 0.06 以下であった。これは、酸化鉄層を形成しない場合の約半分の値であり、酸化鉄は ZDDP を含む潤滑油中で低摩擦を実現可能であることが明らかになった。

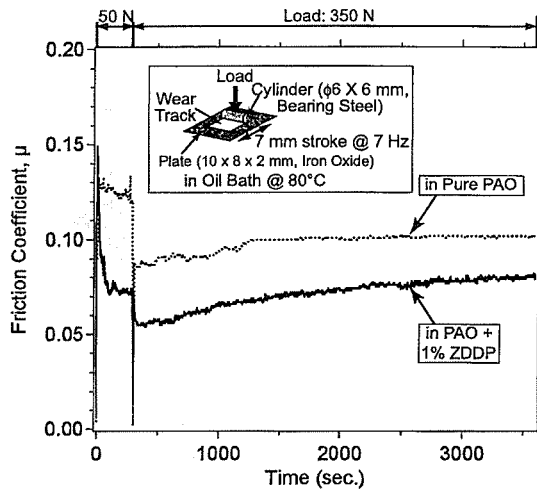


Fig. 3 Friction coefficient of the iron oxide/steel couples (in PAO with & without ZDDP).

第4章 酸化鉄表面に形成されるZDDPの摩擦反応膜の構造と組成

本章では、第3章で行った摩擦試験後の平板試験片上の摩耗痕を解析し、ZDDPの摩擦反応膜の構造と組成を明らかにした。

試験後の平板試験片をヘプタン中にて10分間超音波洗浄した後、光学顕微鏡、EPMA、TEM、およびEDXで解析した。目視および光学顕微鏡観察では、摩擦痕全体が黒褐色に変色しておりところどころ青色を呈していた。EPMA解析により、青色の部分には亜鉛、硫黄、リンが比較的多く存在するが、黒褐色部分との構成元素の違いは顕著ではないことがわかった。TEM観察により、酸化鉄層上に厚さ30~130 nmのZDDPの摩擦反応膜が形成されていることが明らかになった (Fig. 4(a))。また、摩擦反応膜全体は亜鉛、鉄、硫黄、リン、及び酸素を含有するアモルファス構造であり、その下部の酸化鉄層との境界部に、亜鉛と硫黄を含む厚さ10~30 nmの層が形成されていることをEDX解析により見いだした (Fig. 4(b))。この亜鉛と硫黄を含む層は、同じ条件下でのスチール材同士の摺動では形成されない層であり、酸化鉄表面におけるZDDPの摩擦反応膜に固有のものである。この層には他に鉄、酸素も多く含まれていることから硫化物と酸化物が混在していると考えられる。特に FeS_2 が生成している可能性が高く、低摩擦と低摩耗との関連を示した。なお、この層の上部に形成される厚さ20~100 nmの層はEDX解析中に電子線損傷を受けやすく、有機質と考えられる。

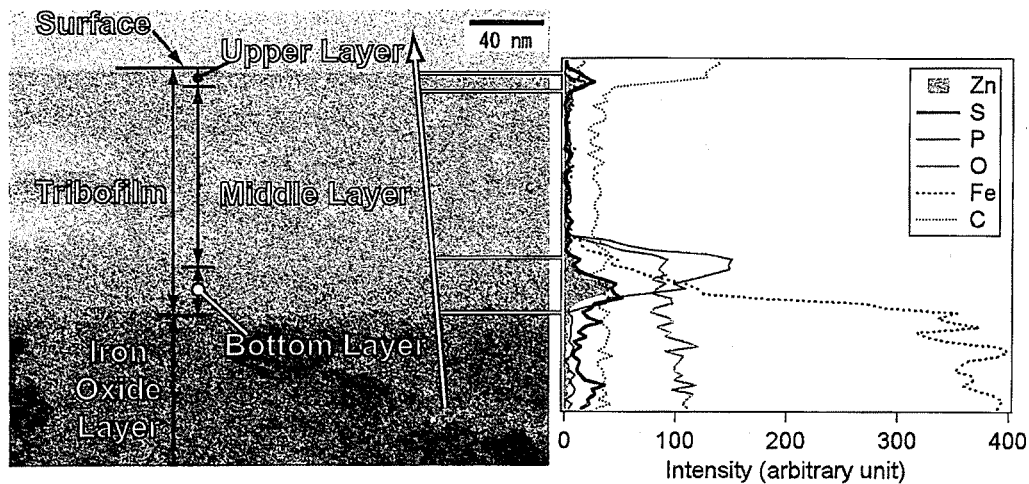


Fig. 4 (a) A TEM photograph of the cross section of the wear track on the plate after the 1-hr test in PAO with ZDDP and (b) the depth profile by EDX along with the white arrow in (a).

第5章 摩擦反応膜の形成機構

本章では、ZDDP によって酸化鉄表面に形成される摩擦反応膜の形成機構を実験と分子動力学シミュレーションにより解析した。

摩擦反応膜の形成の初期段階では、その前駆体となる ZDDP の表面への吸着層が重要な役割を担うと考えられる。そこで、水蒸気処理により表面に Fe_3O_4 を 50% 以上含む酸化鉄層を形成したスチール板とそのような処理を施さないスチール板を、それぞれ 1% の ZDDP を含む PAO 油中に浸せきし、 130°C で 24 時間保持した。その後、ヘプタン中で 10 分間の超音波洗浄を行った後に、それぞれの表面に残存している吸着層の組成を XPS で分析した。その結果、酸化鉄表面の吸着層は亜鉛を非常に多く含むことが明らかになった (Fig. 5)。

次に、ハイブリッド量子分子動力学法により、モデル分子 (リン酸トリメチル) と鉄および酸化鉄との摺動における摩擦化学反応のシミュレーションが可能であることを実証する一方で、数 ps オーダーの短い摺動時間では厚さ数十 nm の摩擦反応膜の形成は期待できないことを示した。さらに、古典分子動力学法を用いて酸化鉄同士を数十 ps の間摩擦するシミュレーションを行い、摩擦が加えられた場合、摺動面近傍に Fig. 6 に示すような機械的ミキシング層が形成されることを示した。これは、反応層の厚さの増加と摩擦化学反応の促進に寄与する。これらの知見をもとに、摩擦反応膜形成の素過程を提案した (Fig. 7)。

第6章 結論

本章は、本研究の結論である。

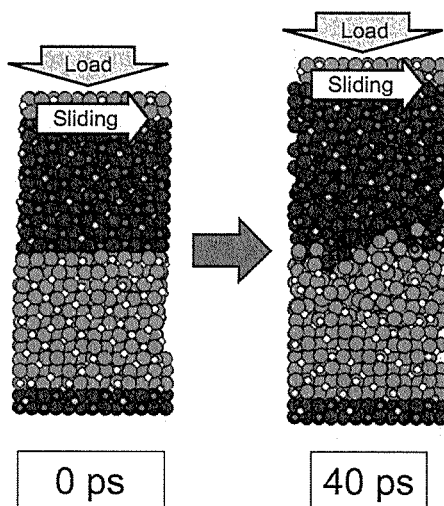


Fig. 6 The sliding simulation of Fe_3O_4 under 100 MPa and 100 m/s showing the atomic mixing at the contact interface (by classical MD).

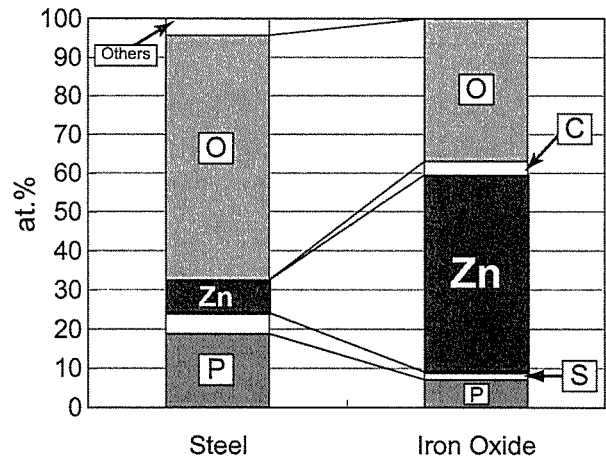


Fig. 5 XPS analysis results on the surfaces of the steel and iron oxide plates after 24 hr. in PAO with 1% ZDDP at 130°C showing the composition of the adsorption layer on each plate.

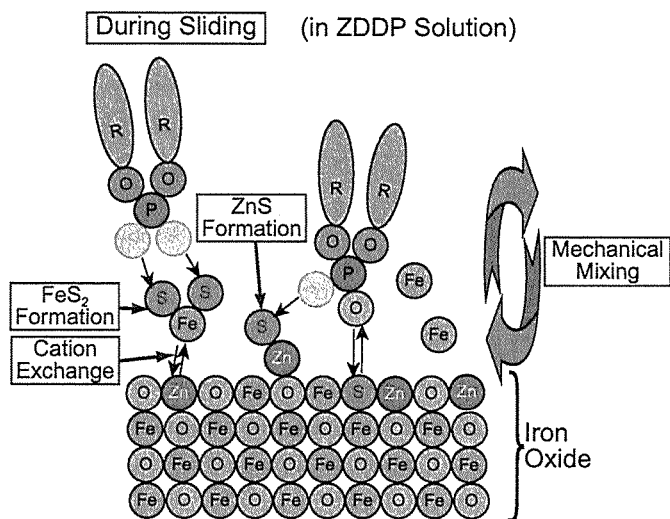


Fig. 7 The schematic model of ZDDP tribofilm formation on the iron oxide during sliding in ZDDP solution.

論文審査結果の要旨

ディーゼルエンジンにおける二酸化炭素と窒素酸化物の排出量低減は、地球環境保護のために急務の課題である。二酸化炭素の排出量低減は、ピストンとシリンダー間の摩擦を低減させエンジンの効率を上げることにより有効になされ得る。窒素酸化物の低減はクールド EGR (Cooled Exhaust Gas Recirculation) 装置を装着することにより有効になされ得る。しかし、クールド EGR は硫酸水を発生させピストンリングとシリンダーライナーの摩耗を増加させるため、結果としてエンジン効率を低下させる。

クールド EGR を装着したディーゼルエンジンが直面するこのような現在の課題を解決するために、本研究においては、鋳鉄シリンダーライナーの摩擦面に 50% 以上の Fe_3O_4 を含む酸化鉄の層を予め 10 μm 以上形成することが、ジチオリン酸亜鉛(ZDDP)を添加した実用のエンジン油とピストンリングに対して非常に有効であることを実験により明らかにした。さらに酸化鉄と ZDDP 間の摩擦化学反応により摩擦と摩耗が低減されるメカニズムを、摩擦反応膜のマイクロ構造分析と分子動力学シミュレーションにより明らかにした。

本論文は、その結果をまとめたものであり、全編 6 章よりなる。

第 1 章は緒論であり、本研究の目的と構成、及び技術的背景を説明している。

第 2 章では、ディーゼルエンジンのピストンリングとシリンダーライナーの摩耗がクールド EGR によって増加することをエンジン試験により確認した上で、シリンダーライナー表面に水蒸気処理により形成した酸化鉄層がクールド EGR 条件下のピストンリングとシリンダーライナーの摩耗をそれぞれ約 1/2 および約 1/4 に低減させることを実証している。このような酸化鉄層の効果が見いだされたのは世界で初めてであり、ディーゼルエンジンの窒素酸化物排出量低減のための貢献は極めて大きい。

第 3 章では、そのような酸化鉄層を形成することにより、ZDDP を含むポリアルファオレフィン(PAO)油中でのスチールに対する摩擦係数が、酸化鉄層を形成しない場合の約半分の 0.06 以下になることを実験により明らかにしている。これは、シリンダーライナー表面に酸化鉄層を形成することにより、ピストンリング間との摩擦損失を半分以下にできることを意味している。

第 4 章では、ZDDP を含む PAO 油中のスチールに対する摩擦において酸化鉄層上に厚さ 30~130 nm のアモルファス構造の膜ができることを明らかにし、膜の内部の亜鉛、鉄、硫黄、リン、及び酸素の濃度分布を世界で初めて明らかにしている。特に、摩擦反応膜の下層に亜鉛と硫黄を含む層を見いだしたことは、酸化鉄と ZDDP の摩擦反応機構の理解のために重要な知見である。

第 5 章では、ZDDP の酸化鉄表面への吸着層が亜鉛を非常に多く含むことを実験的に明らかにしている。さらに、そのような吸着層に摩擦が加えられた場合に生じるメカニカルミキシングと摩擦化学反応の素過程を分子動力学シミュレーションにより明らかにしている。これは、今後の摩擦材とオイル添加剤開発のために重要な知見である。

第 6 章は、本研究の結論である。

以上要するに本論文は、クールド EGR を装着したディーゼルエンジンにおいて鋳鉄シリンダーライナーの摩擦面に 50% 以上の Fe_3O_4 を含む酸化鉄の層を水蒸気処理によって形成することにより、ZDDP 添加の実用のエンジン油中で摩擦と摩耗を有効に低減させることが可能であることを実験により明らかにし、そのメカニズムを化学分析と分子動力学シミュレーションにより解明したもので、機械工学及びトライボロジーの発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。