

令和 2 年 6 月 29 日現在

機関番号：12201

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2018～2019

課題番号：18H05882・19K21063

研究課題名(和文) ナノダイヤモンド粒子を添加した低摩擦潤滑油の設計

研究課題名(英文) Design of low-friction lubricant containing nanodiamond particles

研究代表者

馬淵 豊 (Mabuchi, Yutaka)

宇都宮大学・工学部・教授

研究者番号：00823296

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：直径数nmのナノダイヤモンド粒子を水や油に添加することで摩擦係数の低減する現象が知られているが、摩擦低減の詳細なメカニズムを明らかにすることで、エンジンオイルへの添加による自動車の燃費向上が期待できる。本研究により、ナノダイヤモンド表面に溶媒由来の官能基が付与されることが摩擦低減のキーであり、面間隔が均一に制御された摺動部位で最大限その効果が発揮されること、及びエンジンオイルの各種添加(摩耗防止剤、清浄/分散剤)との相互作用を明らかにした。これらの研究成果により、ナノダイヤを分散したエンジンオイルの設計指針に繋がる筋道を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の摩擦解析は事後の試験片表面の解析のみであったのに対し、本研究は試験後のナノダイヤモンド粒子を遠心分離で抽出し表面を直接観察すること、更に水素同位体を用いることで、低摩擦化のカギとなる粒子表面の官能基(-OH)が、使われる環境由来であることを明らかにした。この結果は、ナノダイヤモンド粒子を、-OHの供給源となる添加剤と組み合わせて用いることで、持続的に摩擦低減効果が得られることを意味しており、潤滑油を設計する際の重要な指針へと繋がった。

研究成果の概要(英文)：It is known that the coefficient of friction is reduced by adding nano-diamond particles with a diameter of several nanometers to water. By clarifying the detailed mechanism of friction reduction, it can be applied to the engine oil and expected to improve the fuel efficiency. In this study, functional groups derived from solvent were added to the surface of nano-diamond for friction reduction, and its effect was maximized at sliding parts where the interplanar spacing was controlled uniformly. The interaction between various additives of engine oil (the anti-wear agent, the detergent and the dispersant) was also clarified. These findings lead to the design guideline of the engine oil in which nano-diamond is dispersed.

研究分野：マイクロ・ナノ工学

キーワード：ナノダイヤモンド 摩擦低減 潤滑油 同位体 TOF-SIMS 官能基 エンジンオイル トライボロジー

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

現在最も CO<sub>2</sub> 排出量規制の厳しい欧州では、2021 年から 2030 年の間に 30% の CO<sub>2</sub> 排出量削減が必要である。一方、エンジンの機械損失は全損失中の約 10% を占め、部品同士が直接接触する部位の損失(境界～混合潤滑域)はその半分の 5% を占める。従ってエンジンオイルにナノダイヤモンドを添加し全接触部位の摩擦が半減することで、その 1 割にあたる約 3% の削減効果となり、現在開発の進む基油の低粘度化(～1%) に比べてもその効果は大きく、規制に対してインパクトのある解決策となる。

ナノダイヤモンドは、爆発法で得られたクラスターダイヤモンド(ダイヤモンドとアモルファスカーボンからなる 2 次凝集体)をボールミリングで解砕し、抽出した直径約 5nm の単結晶粒子である。粒子表面に占める原子の割合は 15% にも達し、強力な凝集力を発生することから、溶媒への分散とその維持が性能発揮のカギを握る。一次粒子径のまま分散が成功した例では、わずか 0.001% の水への添加で摩擦係数が 0.1 から 0.01 に低下した例がある。また本技術は潤滑する全摺動部位に摩擦低減効果が期待できるため、部品毎に成膜を行う表面処理に比べて波及効果の大きい技術である。

しかしながら、多くの添加剤を含むエンジン潤滑油に単に添加しただけでは、十分な摩擦低減効果の得られないこともわかっている。ナノ粒子による摩擦低減メカニズムとして、粒子の転がり作用、被膜形成、補修効果、研磨作用などが提案されているが、これまでの解析の多くはナノダイヤモンドの添加量や、試験後の試料の観察のみであり、ナノダイヤモンド粒子の表面や分散の状態についての解析例はない。

一方、同素体である水素を含まない diamond like carbon (DLC) 膜、ta-C(tetra-hedral amorphous carbon) においては、摺動により、DLC 膜表層に生成したグラフェンへの-OH 官能基の形成が、摩擦を低減する機構であると報告されている。そこで本研究においては粒子表層の官能基に着目し、-OH 基で表面修飾されたナノダイヤモンド粒子が摩擦部位に巻き込まれ、低摩擦効果を発現する新たなモデル(図 1)を提案した。

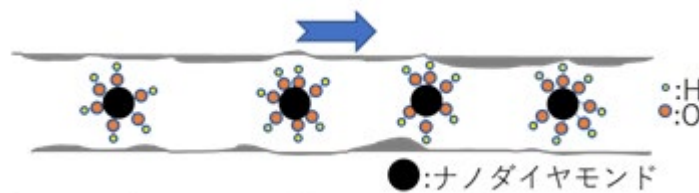


図 1 ナノダイヤモンド粒子による低摩擦機構の模式図

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、ナノダイヤモンドによる摩擦低減メカニズムを明らかにした上で、多くの添加剤を含むエンジン潤滑油における各添加剤との相互作用を解析することで、エンジン潤滑油設計の指針に繋げることである。

### 3. 研究の方法

ナノダイヤモンドによる低摩擦化のモデルの検証に、より単純な系である水にナノダイヤモンドを 0.1wt% 分散した溶液を準備し、鋼製の Ring/Disk を用いた摩擦試験を行った。ナノダイヤモンドの粒度分布を動的光散乱法(Dynamic Light Scattering, DLS)により測定し、また粒子表面の直接観察を行うために、試験前後の溶液を遠心分離機にかけてナノダイヤモンドを抽出/乾燥し、X 線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)にて官能基(-OH 基)の変化を調べた。ナノダイヤモンドの官能基は製造時に導入される他、試験中に溶媒から供給されることも予想される。試験後の官能基が溶媒由来かどうかを検証するため、マーカーとして重水素を含む重水中にて試験を行い、試験後、飛行時間型二次イオン質量分析法(Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, TOF-SIMS)にて、官能基の変化(-OH/-OD、及び-C-O-H/-C-O-D)を調べた。

エンジン潤滑油における各添加剤との相互作用を解析するために、基油である鉱物油に、ナノダイヤモンドを 0.1wt%、分散剤且つ-OH 基の供給源としてグリセリンモノオレート(glycerol mono-oleate, GMO)を 1wt% 添加し、これを標準仕様とした。添加剤の評価に先立ち、広範囲な接触形態と面圧条件(点/線/面接触、面圧 1.7MPa～1GPa)にて試験を行い、ナノダイヤモンド添加による摩擦低減効果が最も大きく得られる条件にて、各種添加剤の比較評価を行った。これらの試験条件の検討は、結果としてナノダイヤモンドの摩擦低減メカニズムの解析にもつながっている。

添加剤には、エンジン潤滑油に含まれる代表的な添加剤として摩耗防止剤ジチオリン酸亜鉛(Zinc Dialkyldithiophosphate, ZnDTP)、分散剤コハク酸イミド、清浄剤 Ca サリシレートを選定し、標準仕様との比較評価をそれぞれ行った。また各添加剤によるナノダイヤモンド粒子の粒

度分布への影響をDLSにて調べた。更に試験後の鋼製Diskに対し、エネルギー分散型X線分析 (Energy dispersive X-ray spectroscopy、EDX) を行い、ナノダイヤモンドによる移着膜形成の確認を行った。

#### 4. 研究成果

1) 純水にナノダイヤモンド 0.1wt%添加することで、摩擦係数が最大で約 1/4 に軽減する条件を見出し、低摩擦化のメカニズム解析に用いる試料を得た。また、水に分散したナノダイヤモンド粒子を、遠心分離機により抽出、真空乾燥することで、2mm 角の固形物として抽出することに成功した。固化化により、XPS 等の真空機器内にて飛散することなく分析が可能となった。以上より、ナノダイヤモンド粒子の表面状態を直接観察する手法を確立した。

2) 試験前後のナノダイヤモンド粒子表面をXPS分析により観察することで、01s スペクトルにおいてC-O結合の増加傾向を確認した。一方、試験後の相手材であるDisk側に、ナノダイヤモンドの凝集体の付着が認められ、XPSにて分析した結果、ナノダイヤモンド粒子と同様にC-O結合の増加が認められた。重水中に分散した粒子を摩擦試験後に抽出し、TOF-SIMS分析により官能基の状態を直接観察した。その結果、ナノダイヤモンド粒子表面に製造段階で導入された官能基-OH及び-COHに加え、重水との反応により形成された-OD及び-CODが一定比率、存在することが確認され、摩擦試験中に官能基の置換が進んでいる傾向が示された。このためナノダイヤモンドによる摩擦低減機構の維持に、-OH基を持続的に供給する添加剤が必要である。

3) 潤滑油への分散での摩擦解析として、様々な摺動条件 (点/線/面接触、20MPa~1GPa) にて試験を行った。その結果、点および線接触による高面圧条件での摩擦低減効果が 5~30%に留まったのに対し、面接触 (1.7MPa) でかつなじみ促進のため軟質の試験片を用いた場合、86%もの低減効果を示した (図2)。これは摺動する2面間の距離が極めて均一に制御された状況において、ナノダイヤモンドの効果が最大限発揮されることを示す。

4) 3) の条件において、エンジン潤滑油の各種添加剤との相互作用を解析した結果、摩耗防止剤 (ZnDTP) では先と同様の低減効果が得られたのに対し、分散剤コハク酸イミドや清浄剤Caサリシレートでは20%前後の摩擦低減効果に留まった (図2)。添加剤種による粒度分布への影響がほぼなかったことから、分散剤及び清浄剤は、ナノダイヤモンド粒子への直接吸着による官能基の機能障害と推定した。一方、試験後のディスク摺動部のEDX分析からは、何れの組み合わせも特徴的な被膜構成成分が認められず、摺動部へのナノダイヤモンドを含む被膜形成が摩擦低減のモデルに必須の要素でないことを明らかにした。

以上の研究成果より、ナノダイヤモンドの摩擦低減機構として、粒子表面での-OH基の形成と維持が重要であること、面接触で且つなじみが十分進み極めて面間隔の制御された摺動条件において、摩擦低減効果が最大限発揮されることが示された。よってエンジン潤滑油の設計においては、エンジンにおいて最適な摺動条件となる部位の特定その他、-OH基の供給源となる添加剤が必須であること、最適な摺動条件においては摩耗防止剤ZnDTPの影響が限定的である一方、分散剤コハク酸イミドおよび清浄剤Caサリシレートはナノダイヤモンド粒子に直接作用し、摩擦低減効果を阻害する方向となるため、今後この点における詳細なメカニズム解析と課題解決が必要である、以上の指針が明らかとなった。

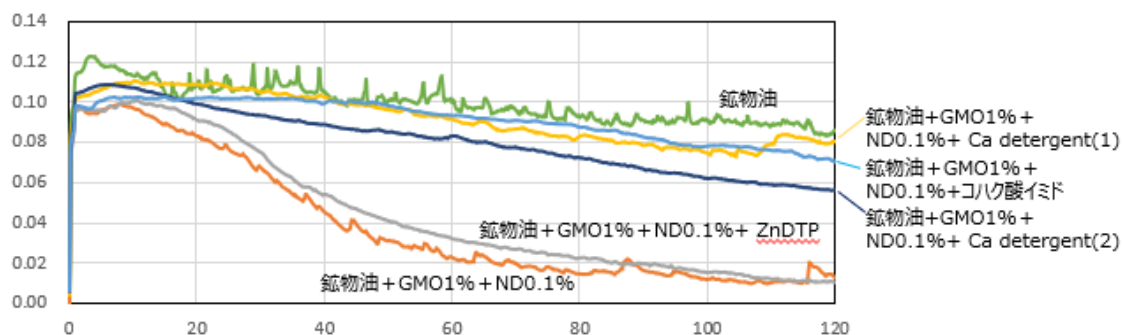


図2 Ring/Disk試験によるND添加の効果、および他の添加剤の相互作用 (試験荷重 25kgf [投影面圧 1.7MPa]、回転数 60rpm [0.08m/s]、油温 80°C)

以上

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 田崎洋太、馬淵 豊
2. 発表標題 ナノダイヤモンド粒子の表面官能基に着目した低摩擦メカニズム解析
3. 学会等名 日本機械学会茨城支部会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 馬淵豊、田崎洋太
2. 発表標題 水素同位体を用いたナノダイヤモンド粒子の低摩擦メカニズム解析
3. 学会等名 表面技術 第140回講演大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考