

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：15301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13858

研究課題名(和文)革新的潤滑添加剤である酸化グラフェンを用いた歯車のピッチング損傷の抑止

研究課題名(英文) Inhibition of fatigue fractures using graphene oxide as innovative lubricant additive

研究代表者

木之下 博 (KINOSHITA, HIROSHI)

岡山大学・自然科学研究科・准教授

研究者番号：50362760

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：繰り返し応力による疲労破壊を抑制するために、接触材料の高硬度化が行われているが十分でない。本研究では、酸化グラフェンを潤滑油に分散させて、疲労寿命を向上させることを目的とする。そのため、酸化グラフェンの潤滑油への分散方法の検討、転動試験機の作製、転動試験を行った。転動試験の結果、酸化グラフェンを分散させることによって疲労寿命の向上が達成された。ただ、疲労寿命を大幅に向上させると思われるトライボフィルムの形成は達成されなかった。今後は、トライボフィルムが向上されるような分散剤を見出し、さらなる疲労寿命の向上を目指す。

研究成果の概要(英文)：In order to prevent fatigue fractures by repeated stress, hardness of contact materials have been increased. However it is not sufficient. In this study, we carried out to improve fatigue life using dispersing graphene oxide in lubricating oil. Dispersion methods of graphene oxide in lubricating oil and rolling tester with minimum lubricating oils were developed. Improvement of fatigue life was achieved by the dispersing graphene oxide in the lubricating oil. However, formation of tribofilm which seems to greatly improve fatigue life was not achieved. In the future, in order to achieve further improvement of fatigue life, we will discover dispersants that will improve formation of tribofilms.

研究分野：トライボロジー

キーワード：酸化グラフェン 疲労破壊 PAO 摩擦 摩耗

1. 研究開始当初の背景

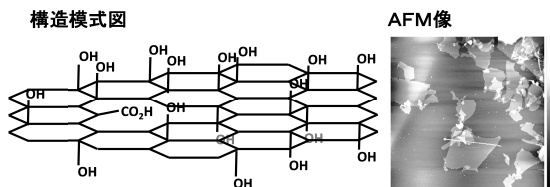


図1 酸化グラフェンの構造式 図2 AFM像

現在まで、カーボンナノチューブやフラーレンなど様々なカーボンナノ材料が、新奇低摩擦剤として研究されてきた。これは、カーボンナノ材料は、古来より固体潤滑剤として用いられてきたグラファイトと同じ sp^2 結合で構成され潤滑性が期待できること、サイズが小さく潤滑油に分散した時に摩擦面間に侵入しやすいと考えられること、機械的強度が強く摩擦面間に侵入した時に破壊されず摩擦面間の直接接触を防ぐ効果が期待できることなどがモチベーションとなっている。実際にカーボンナノ材料は摩擦・摩耗を減少させる効果が明らかになっている。しかしカーボンナノ材料が潤滑剤として、実用化されているとは言えない状況である。これは、思ったほどその効果が高くないこと、価格も潤滑剤として用いるには現実的なものでないことが大きな理由である。

酸化グラフェンは、近年非常に注目された様々な分野で精力的に研究されている。現在考えられている酸化グラフェンの構造模式図を図1に示す。酸化グラフェンはグラフェンと同じ層構造であるが、非常に多数の酸素官能基を有することが特徴となっている。およそ酸化グラフェン中の酸素：炭素比は1:2となっており、実に炭素原子のうち2つに1つが酸素と結合している。酸化グラフェンを水に分散しシリコン酸化膜に滴下乾燥したものの原子間力顕微鏡(Atomic force microscope;AFM)像を図2に示す。酸化グラフェンは1nm程度の厚さであるが、横方向のサイズは $1\mu\text{m}$ を超える大きなものである。

我々は酸化グラフェンを水に分散させた分散液が、トライボフィルムを形成しやすく、摩耗低下効果が極めて高いことを見出した。さらに分散剤を用いて潤滑油に分散させた時も、潤滑効果が高められることも見出している。

一方、機械機器が接触し動作するときには摩擦以外にも疲労損傷が生じる。なかで、ピッチング損傷は大面積な表面剥離を引き起こし、歯車や軸受を使用不能にする。近年、省エネルギーのために低粘度な潤滑油が用いられるようになってきているが、このような低粘度の潤滑油では境界潤滑状態になり、特に疲労損傷が生じやすい。



図3 転動試験機の写真

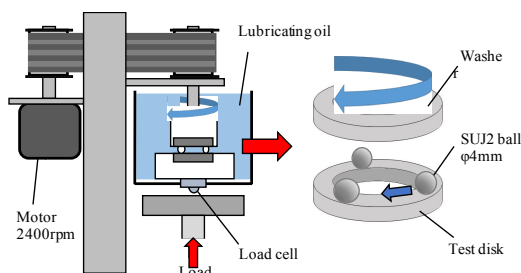


図4 転動試験機の概要

ピッチング損傷の抑制は、焼入れやピーニング、近年ではダイヤモンドライクカーボン(DLC)薄膜の成膜など、表面の高硬化化が主な方法である。しかし効果が十分とは言いがたい。

2. 研究の目的

本研究では、酸化グラフェンを潤滑油に分散させて、歯車のピッチング損傷を抑止することを目的とする。そのため、酸化グラフェンの潤滑油への分散方法の検討、転動試験機の作製、転動試験を行った。

3. 研究の方法

本研究では疲労損傷試験を行うために、本研究では、スラスト軸受を用いたボールオンディスク型転動疲労試験機を用いた。これは、市販の安価なスラストベアリングを試験に材料に用いることができること、少量の潤滑油で試験が可能で、限られた資金、時間の中で試験N数を多く摂るためである。図3に試験機の写真を示し、図4にその概要を示す。本試験機では、エアコンプレッサーによって下から荷重を与え、容器下部に取り付けたロードセルで荷重を測定している。試験容器内部に試験ディスクを固定し、軸にワッシャーを取り付け、ワッシャーと試験ディスクの間に球を設置して試験を行う。また、モーターによって主軸を回転させている。試験容器内は潤滑油で満たされており、試験開始時の油温は

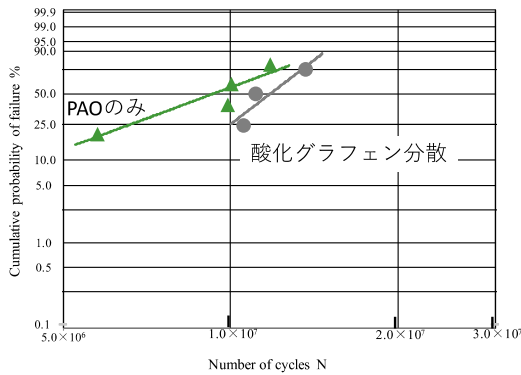


図5 PAOのみと酸化グラフェン分散 PAOの疲労寿命のワイブル分布

室温とした。試験容器下の土台部分に振動センサーを取り付けており、試験ディスクに剥離が発生したときに振動を感知しモーターが停止するように設定した。

試験条件は、荷重は1000Nでヘルツの接触応力が6.0GPaとなるように設定した。試験に用いた球、ワッシャー、試験ディスクはすべてSUJ2材である。試験ディスクの形状は外径28mm、内径14mm、厚さ3mmの円盤形状である。試験ディスク表面を研削加工しており、表面粗さRaは0.2 μ mとなっている。また試験ディスク表面の硬さはピッカース硬度計で測定した結果750HVであった。実験当初は、少ない繰り返し回数で疲労損傷を生じさせるために焼入れをしていない柔らかいディスクを用いたが、摩耗が大きく疲労損傷を観察できなかった。そのためこのような硬い材料を用いている。ワッシャーは試験ディスクと同じ材料であるが、球との接触部に曲率を持っており、試験ディスクよりも低い接触応力で球と接触しているためピッチング損傷は試験ディスクで先に発生する。

潤滑油は一般的に広く用いられている合成潤滑油であるPAO(Poly-Alpha-Olefins)を基油として使用した。酸化グラフェンは改良Hummers法で合成したものをを用いる。酸化グラフェンは分散性の高い、サイズの小さな数 μ mのものをを用いた。酸化グラフェンは極性官能基を多数有し、水には分散するが、無極性のPAOには全く分散しない。本研究では、様々な検討の結果、アルキル基を有した分散剤を用いて酸化グラフェンを分散させて実験を行った。酸化グラフェンの濃度は、過去の摩擦実験で効果が高かった0.1mass%程度とした。

4. 研究成果

転動疲労寿命試験を行った結果を次の図5にワイブルプロットで示す。縦軸に損傷確率、横軸に各潤滑油での試験ディスクの疲労寿命を示している。ワイブル分布は時間に対する劣化現象や寿命を統計的に記述するために使われる統計的手法である。しかし今回の結果においては一条件あたりの

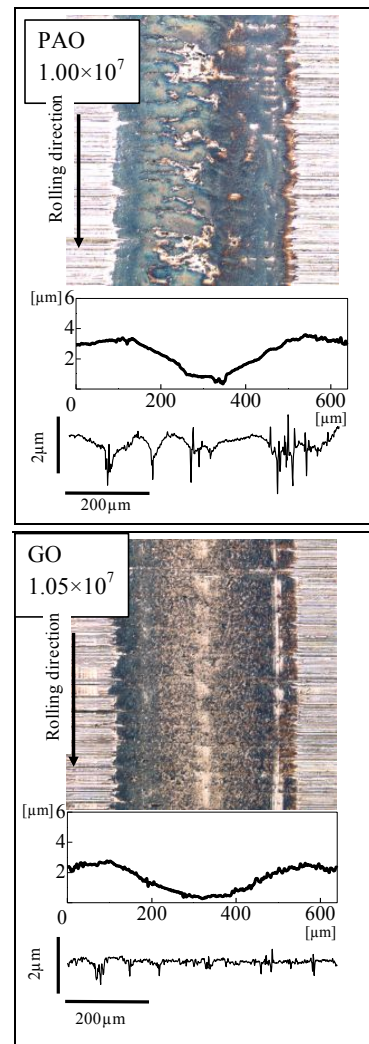


図6 PAOのみと酸化グラフェン分散 PAOの疲労寿命試験後の顕微鏡画像と断面曲線

プロット数が少ないため、まだ統計的には十分とは言えず今後も実験を続けてN数を増やす。

寿命試験の結果、酸化グラフェン分散PAOの場合 $N=1.0 \times 10^7 \sim 2.0 \times 10^7$ あたりにプロットが集中しているが、PAOのみの場合は $N=5.0 \times 10^6 \sim 1.0 \times 10^7$ のあたりに分散している。PAOと酸化グラフェン分散PAOを比較すると、酸化グラフェン分散PAOの方が、寿命が長い。寿命に達した試料の転動面をみると大きな剥離が生じていた。この剥離による凹みで、転動ボールが激しい振動を引き起こし、転動試験機が振動を検出して試験が終了している。すなわち疲労破壊によって試験が終了している。

次にそれぞれの潤滑油で転動疲労試験を行った結果のうち、同程度の繰り返し数でピッチングが起こった試験ディスクを、レーザー顕微鏡を用いて観察した結果を図6に示す。図6では上から、試験ディスクの転動痕の顕微鏡写真、転動痕に垂直方向に測定した断面曲線、転動痕中央を転動方向に測定した粗さ曲線を示す。それぞれの繰り返し数は、PAOのみの場合は 1.00×10^7 、

酸化グラフェン分散 PAO の場合は 1.05×10^7 である。球の転がり方向は写真の上から下方向で、転動痕の左側が転動痕の内側で右側が外側となっている。PAO のみでの転動方向への断面曲線を見ると、非常に凹凸が激しくなっている。これは顕微鏡写真でも明らかである。この原因として、転動による繰り返し荷重によって、亀裂が進展し微小な小片剥離が多数発生したためと思われる。それに対して酸化グラフェン分散 PAO の場合、断面曲線も滑らかで、顕微鏡写真を見ても表面が滑らかである。すなわち小片剥離が抑制されている。また繰り返し回数と表面粗さを調べてみると、全ての繰り返し回数で酸化グラフェン分散 PAO の方が、表面粗さが小さかった。このように酸化グラフェン分散 PAO の方が小片剥離が抑えられている。これは小片剥離を誘発する、亀裂の進展が抑えられているため、さらに小片剥離がさらに進展する大きな剥離も抑えられて、PAO のみよりも高寿命になったと思われる。

PAO のみ、酸化グラフェン分散 PAO の顕微鏡写真をみると転動痕の色が若干異なり、接触状態が異なっていることが推察される。典型的には酸化グラフェン分散 PAO の方が黒みがかっていた。ただ SEM-EDX で元素分析を行ってみても、酸化グラフェン分散 PAO の場合でも明らかな炭素成分が検出されず、トライボフィルムが形成されていなかった。これは酸化グラフェンを分散させる分散剤がトライボフィルムを形成させるのに適切でなかった可能性がある。さらにこれまでトライボフィルムの形成が確認できたのは純滑り摩擦で、今回のような純転がりではなかった。すなわち力学的な相違によって形成されなかった可能性もある。歯車であれば滑り転がり摩擦なのでトライボフィルムが形成される可能性もある。

今回の研究で酸化グラフェン分散によって疲労寿命の向上が確認できた。おそらく酸化グラフェンによって転動時のボールと基板との直接接点接触が防がれたために、力学的な打撃が小さくなり亀裂の進展が妨げられて疲労寿命が向上したと思われる。ただトライボフィルムが形成されれば、さらなる寿命向上が望める。今後は、トライボフィルムが向上されるような分散剤を見出し、さらなる疲労寿命の向上を目指す。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

[1] Kinoshita H., Nishina Y. Investigations on Tribological Mechanisms of Graphene Oxide and Oxidized Wood-Derived Nanocarbons as Water-Based Lubricating Additives.

Tribol Online 2016;11:235-41. doi:10.2474/trol.11.235 [査読有].

[2] Kinoshita H., Ono H, Alias AA, Nishina Y, Fujii M. Tribological Properties of Graphene Oxide as a Lubricating Additive in Water and Lubricating Oils. Mech Eng J 2015;2:15-323-15-00323. doi:10.1299/mej.15-00323 [査読有].

[学会発表](計4件)

[1] Nishina Y, Kinoshita H. Tribological properties of graphene oxide and oxidized wood-derived nanocarbons as water-based lubricating additives. トライボロジー会議 2016 春, 東京, 2016 年 5 月 23 日, F16.

[2] 金森康平, 木之下博, 藤井正浩, 仁科勇太. 木材由来ナノ潤滑添加剤分散水の摩擦特性. 第 5 回 酸化グラフェンシンポジウム, 岡山, 2015 年 12 月 11 日.

[3] 木之下博, 仁科勇太. 酸化グラフェン潤滑添加剤の摩擦メカニズムの解明. トライボロジー会議 2015 春, 姫路, 2015 年 5 月 28 日, C5. 小野秀樹,

[4] 木之下博, 藤井正浩. 酸化グラフェン分散水の摩擦特性へのしゅう動部材の影響. トライボロジー会議 2015 春, 姫路, 2015 年 5 月 27 日, PB14.

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

[その他]

<http://mdws1.mech.okayama-u.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木之下 博 (KINOSHITA Hiroshi)

岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授

研究者番号: 50362760

(2) 研究分担者

大宮 祐也 (OMIYA Yuya)

岡山大学・大学院自然科学研究科・助教

研究者番号: 40717203

(3) 連携研究者

藤井 正浩 (FUJII Masahiro)

岡山大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号: 80209014

(4) 研究協力者

仁科 勇太 (NISHINA, Yuta)