

令和 3 年 6 月 16 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03165

研究課題名(和文)酸化グラフェンの潤滑油への分散技術の確立と他添加剤との相乗効果および低温動作

研究課題名(英文) Establishment of dispersion technique of graphene oxide in lubricating oils, and its synergistic effect with other additives and low temperature operation

研究代表者

木之下 博(KINOSHITA, Hiroshi)

兵庫県立大学・工学研究科・教授

研究者番号：50362760

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：酸化グラフェンを低摩擦・低摩耗添加剤として用いるために、加熱あるいは分散剤を用いて酸化グラフェンを還元して潤滑油に添加した。加熱分散では摩擦係数は無添加よりも低い分散温度に依存せず、摩耗は無添加よりも低く加熱温度が低いほど低くなった。分散剤を用いた分散では摩擦係数は無添加よりも低い分散剤濃度に依存せず、摩耗は分散剤濃度が低い時、無添加より小さくなり、摩擦実験を-10℃で行った時に、既存の潤滑添加剤と同等の摩耗低減効果を示した。このように低温においても高い潤滑性がみられたさらに、ZnDTPとの併用で摩擦が非常に低くなることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によって酸化グラフェンが潤滑油の低摩擦・低摩耗添加剤として効果が高いことが明らかとなった。また金属材料以外の表面でさらなる潤滑性が期待できることも示された。現状で大変よく使用されている低摩擦・低摩耗添加剤であるZnDTP/MoDTCは重金属を含み、さらに自動車のマフラーに使われている触媒効果を低減させてしまい、代替品が望まれている。酸化グラフェンは炭素と酸素、水素のみから構成され環境への負荷が非常に小さい。酸化グラフェンはその潤滑性とも相まって低摩擦・低摩耗のための添加剤として、有望であると思われる。

研究成果の概要(英文)：Graphene oxides were reduced by heating or using a dispersant, and then they were added to the lubricating oil. In heat dispersion, the friction coefficient was lower than that without addition, however it did not depend on the dispersion temperature. Wear was lower than without addition, and the lower the heating temperature, the lower the wear. Using the dispersant, a friction coefficient was lower than that without the addition, however it did not depend on the concentration of the dispersant. Wear was smaller than that without the addition when the concentration of the dispersant was low. In particular, High lubricity of graphene oxide was observed even at low temperatures. It was also found that the friction force becomes very low when graphene oxide was used in combination with ZnDTP.

研究分野：トライボロジー

キーワード：トライボロジー 酸化グラフェン 摩擦 摩耗 添加剤

1. 研究開始当初の背景

2面が、特に金属材料の場合は顕著に、直接接触すると大きな摩擦・摩耗が生じる。この大きな摩擦・摩耗を下げるためには、せん断性の低い材料を摩擦界面間に導入することが効果的である。その最も良い材料が潤滑油である。特に、摩擦条件が高摩擦速度・低接触面圧・高潤滑油動粘度の時に摩擦面間に油膜が形成され、摩擦面間が接触しない(流体潤滑)。ただ反対の摩擦条件、低速・高面圧・低粘度の時は油膜が形成できず、2面間が接触してしまう(境界潤滑)。

この境界潤滑時に潤滑油の効果を補助し、摩擦・摩耗を低減するのが、摩擦低下剤(調整剤)と耐摩耗剤である。これらは摩擦面に吸着し2面間の直接接触を防ぐ。さらに、摩擦条件によっては摩擦のせん断力でトライボフィルムと言われる薄膜が形成され、なおいっそう直接接触を防ぐことができる。摩擦低減剤としてモリブデンジチオカーバメント(MoDTC)、摩耗低減剤としてジアルキルジチオりん酸亜鉛(ZnDTP)が非常に多くの摩擦条件で使用され、高い性能を発揮している。ただ80°C以上の油温でないと化学反応が乏しく、効果が非常に小さい。近年ハイブリット車などのエンジンはON・OFFが激しく、油温が上がらず低温で効果のある潤滑添加剤が切望されている。カーボンナノチューブなどナノカーボンは、ナノサイズの固体潤滑剤としてMoDTCやZnDTPなどの金属錯体分子よりも遥かに巨大で、基板に吸着し摩擦面に入り込めればトライボフィルムと同様の効果を発揮できる。この場合、基板への吸着性がキーになるので低温ほど効果が高いと思われる。それゆえ低温用の潤滑添加剤として応用が期待できるが、しかし価格と極性基を持たないナノカーボンは吸着性に問題がある。

一方、酸化グラフェンは1層のグラファイト構造で平面サイズは数 μm 以上に達する。特異な点として、非常に多くの酸素官能基(極性基)を有する。O/C比は0.5に近い。酸素官能基としてはエポキシ基が最も多く、-OH、-COOH、=Oも多く存在する。合成は、出発物質を鉱物黒鉛とし、それに強酸化法である改良Hummers法処理を行う。一般的にナノ物質は高価(10gで1万円以上)で、産業応用に限界があったが、酸化グラフェンは水溶液下で合成でき、大量生産にも向いており、量産化すれば、低価格で合成できる、潤滑添加剤への応用も現実的である。

我々は酸化グラフェンの分散水が、鉄系基板においても高い潤滑性を有することを世界に先駆けて発見した。摩擦は面圧2.1GPa、往復摺動、スチール基板、タングステンカーバイトボール、境界潤滑条件で行った。精製水のみでは摩擦係数が0.4以上であったのが、酸化グラフェン分散水は、0.05付近と極めて低く、ボール、基板ともに摩耗も非常に小さかった。この酸化グラフェンの高い潤滑性は、金属基板への吸着性が高いこと、および1ナノ厚さ一層構造のために摺動面に入りやすく、基板-ボールの直接接触を防ぐためと思われる。この結果を、2014年1月に発表した(Kinoshita, Nishina et. al., Carbon, 2014, 66, pp.720-723)。それゆえ酸化グラフェンは潤滑油の摩擦・摩耗低減添加剤としても高い効果を発揮すると期待される。

また、先に述べたように既存の添加剤は摩擦による化学反応でトライボフィルムを形成し、しゅう動面間の直接接触を防ぐことで潤滑性を得ている。そのため化学反応が促進される100°C前後で効果が得られるが、0°C以下の低温では効果が非常に低い。しかし酸化グラフェンの場合、トライボフィルムを形成しなくても、吸着して摩擦界面間に存在できれば高い効果を発揮できると期待できるので、化学反応性が低い低温でも潤滑効果が期待できる。

このように高い潤滑性が期待できる酸化グラフェンであるが、酸化グラフェンは高い極性のため、無極性の潤滑油への分散は困難である。また低温での摩擦特性の研究例も皆無である。

2. 研究の目的

そこで本研究では酸化グラフェンを無極性の潤滑油に分散させる方法を確立する。分散には酸化グラフェンの酸素官能基を還元して極性を減じる必要があるが、本研究では熱を加える方法と分散剤による方法を用いる。これらの方法により作製した潤滑油を用いて摩擦試験を行い、酸化グラフェンを潤滑油添加剤に適応させることを目的とした。さらに基板温度を0°C以下とし酸化グラフェンの優位性についても調べ、他添加剤との相乗効果についても調べた。

3. 研究の方法

後述する図1-4はピンオンプレートタイプの摩擦試験機を用いて実験を行った。摩擦実験は、直径10mm SUJ球を固定し、SUS304の基板をモーターに取り付け往復にしゅう動させることで往復摩擦で行なっている。試験基板の下に冷却機を設置し、基板温度を調整している。摩擦力は球を固定している横にロードセルを設置して測定している。試験球と試験基板の接触面に潤滑油を滴下し、測定した摩擦力と荷重から摩擦係数を算出している。摩擦条件は荷重200N、摩擦周波数10Hz、摩擦振幅2mm、試験時間30min、基板温度を-10°C、室温とした。

さらに図5ではブロックオンリングタイプの摩擦試験機を用いた。ブロックオンリング試験は回転しているリング試験片に対してブロック試験片を所定の荷重で押し付けることで摩擦を発生させる試験である。荷重は490N、リングの速度は0.55m/sで鉄鋼試料を用いた。

基油に無極性のポリ- α -オレフィン(poly- α -olefin;PAO)を用いた。加熱による分散方法では加熱温度を130°C、150°C、200°C、250°Cに分けてGOを添加した。GOは1mass%になるよう

調整した。分散剤による分散方法ではGOとアルキルアミンの比を1:1, 1:4, 10に分けて添加した。この場合もGOは1mass%になるよう調整した。比較のためにPAOにアルキルアミン1mass%を添加した潤滑油でも試験を行った。

他添加剤との相乗効果を調べる実験では、他添加剤としてZnDTPを用いた。

4. 研究成果

まず、2つの分散方法における摩擦・摩耗特性について往復摺動摩擦試験機を用いて実験を行った。加熱GO-PAOの摩擦係数を図1に示す。摩擦係数は摩擦が安定し始めた摺動回数10000回以降の平均摩擦係数を表している。比較のためにPAOのみのもの示し、室温と-10℃で測定したものを示している。図1より加熱GO-PAOではすべての加熱温度で摩擦係数0.11とPAOよりも低い値となっている。また、それぞれで摩擦係数に大きな違いは見られず、加熱温度による摩擦低減効果への影響は顕著には見られなかった。さらに、-10℃と室温では摩擦係数に大きな差は見られなかった。

次に摩耗体積の結果を比較する。加熱GO-PAOの摩耗体積を図2に示す。図2より-10℃での結果を比較すると、加熱GO-PAOではすべての加熱温度でPAOと比較して摩耗体積が小さくなっている。

また、加熱温度の上昇に伴い摩耗体積が増加しており、加熱温度の違いによる摩耗低減効果への影響が顕著にみられる結果となった。GOを加熱すると160℃~210℃において官能基が還元される。そのため130℃加熱GOは200℃加熱GO、250℃加熱GOと比べて酸素官能基が多く存在すると考えられる。酸素官能基は金属に吸着しやすいと考えられるため、酸素官能基が多い130℃加熱GOは200℃加熱GO、250℃加熱GOよりも吸着性が高いと考えられる。よって130℃加熱GOはしゅう動面に残りやすく、低摩耗を示したと考えられる。

GO:アルキルアミン-PAOの摩擦係数を図3に示す。図1と同じく、摩擦係数は摩擦が安定し始めた摺動回数10000回以降の平均摩擦係数を表している。比較のためにPAOのみ、さらにZnDTP/MoDTCを加えたものの結果も示している。この場合も室温と-10℃で測定したものを示している。図3よりGO:アルキルアミン-PAOはすべてがPAOよりも低摩擦となっている。摩擦低減効果への影響がみられる結果となった。ただ、アルキルアミンの添加量はあまり影響はない。分散剤のアルキルアミンも極性基を有し潤滑性があり、図3に示すようにアルキルアミンのみでもPAOよりも低い摩擦係数となった。しかし、アルキルアミン添加量比の等しいGO:アルキルアミン=1:1とAmineを比較すると、GO:アルキルアミン=1:1がより低摩擦になっていることから、GOの作用により摩擦を低減したと考えられる。

図4に分散剤による分散試料の摩耗体積を示している。アルキルアミンの添加量が多いと摩耗は大きくなり、1:10のものではPAOよりも遥かに大きくなっている。しかし、1:1ではPAOよりも摩耗が小さくなっている。図4より-10℃での結果を比較すると、GO:アルキ

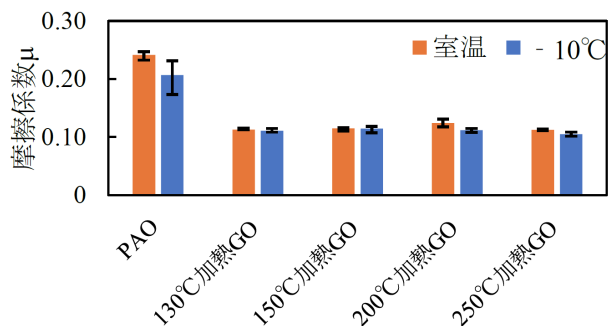


図1 加熱による分散試料の摩擦係数

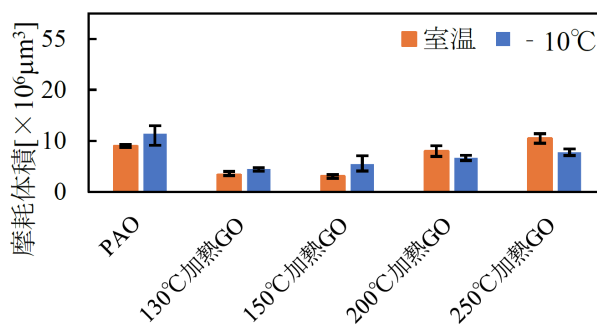


図2 加熱による分散試料の摩耗体積

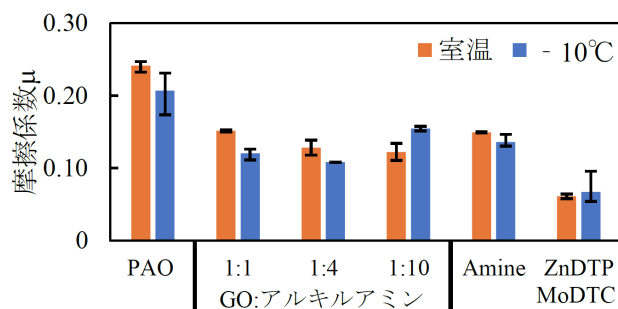


図3 分散剤による分散試料の摩擦係数

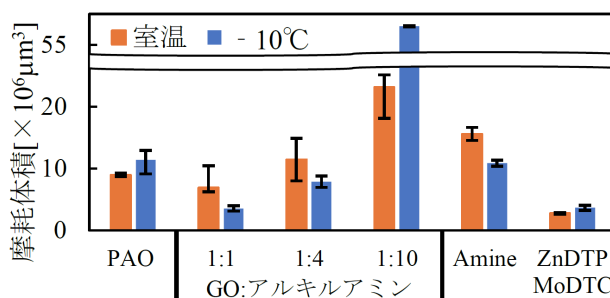


図4 分散剤による分散試料の摩耗体積

ルアミン-PAO では GO:アルキルアミン=1:1 が最も摩耗を低減し、PAO よりも低摩擦となっている。極圧添加剤である ZnDTP/MoDTC の摩耗体積を比較すると GO:アルキルアミン=1:1 と ZnDTP/MoDTC に大きな差はなく、GO:アルキルアミン=1:1 は極圧添加剤に匹敵する優れた摩耗低減効果を示した。

次に、他添加剤との相乗効果について実験を行った。摩擦試験はブロックオンリングタイプを用いた。GO 以外の添加剤は ZnDTP を用い、GO はアルキルアミンを質量比 1:1 にして用いた。さらに比較のために PAO のみ、木材から合成した形状がナノレベルの球形の oWNC を用いた。図 5 は各試料の摩擦係数を示している。添加剤を入れていない No additives で摩擦係数が最も高く、酸化グラフェンと oWNC では若干摩擦係数が小さくなっているのみにである。酸化グラフェンと oWNC を比較すると oWNC の方が若干小さな値になっている。しかしながらこれらのナノカーボンに ZnDTP を加えると摩擦係数が 0.05 以下の小さな値になった。この場合も、oWNC の方が若干小さな値となっている。

さらに摩擦試験後のブロックの摩耗部分の光学顕微鏡像を図 6 に示している。PAO のみの No additives が摩耗幅が最も大きく、酸化グラフェンと oWNC では 2/3 程度に摩耗幅が小さくなっている。さらに ZnDTP を加えた場合には No additives と比べて 1/4 程度の非常に小さな摩耗となっている。ただ PAO に ZnDTP のみを加えた試料と比較すると、摩耗幅はさほど変化がない。すなわち、酸化グラフェンあるいは oWNC に ZnDTP を加えることによって、摩耗は ZnDTP 単独とさほど変化はないが、摩擦に関しては大幅に減少できた。ZnDTP を用いた基板では S, P などが検出されトライボフィルムが形成されていると思われる。酸化グラフェンと oWNC はそのトライボフィルム上で大幅に摩擦力を低減できると考えられる。すなわち鉄鋼材料表面以外でさらなる低摩擦性が期待できると考えられる。

以下に本研究で行った結果をまとめる。

(1) 加熱 GO-PAO では 130°C 加熱 GO が最も摩耗を低減し、加熱温度が高くなるほど摩耗が増加した。130°C 加熱 GO は酸素官能基が多く金属への吸着力も高いと考えられる。よって摩擦摩耗を低減したと考えられる。

(2) GO:アルキルアミン-PAO では GO:アルキルアミン=1:1 が最も摩耗を低減した。GO:アルキルアミン=1:1 はアルキルアミン添加量が少ないことから酸素官能基が多いと考えられる。そのため、基板への吸着力が高く摩耗を低減したと考えられる。

(3) GO:アルキルアミン=1:1 は-10°Cにおいて ZnDTP/MoDTC に匹敵する摩耗低減効果を示した。

(4) 酸化グラフェン分散 PAO にさらに ZnDTP を加えると、摩耗は ZnDTP 単独と変わらないが、摩擦は半分近くのなり、低摩擦相乗効果が認められた。

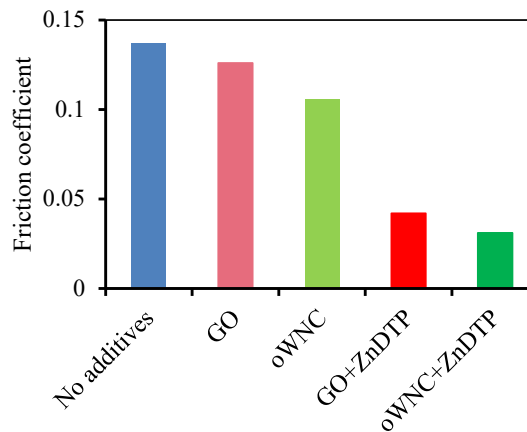


図 5 GO と他添加剤を併用したときの摩擦係数

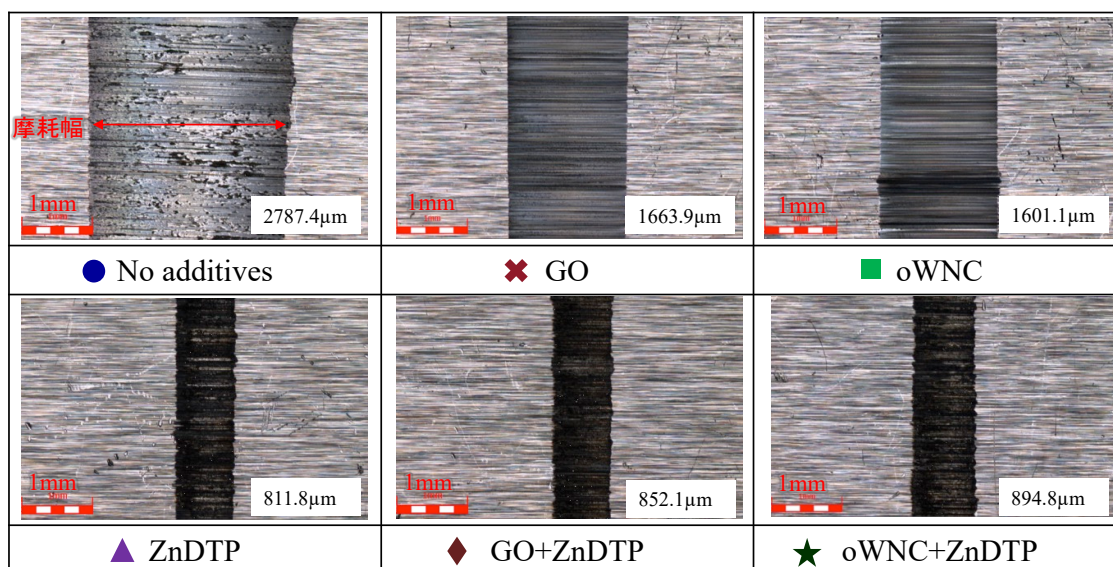


図 6 GO と他添加剤を併用したときの摩擦試験後のブロック試料の摩耗部分の光学顕微鏡像

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kinoshita Hiroshi, Suzuki Kyoko, Suzuki Tsutomu, Nishina Yuta	4. 巻 90
2. 論文標題 Tribological properties of oxidized wood-derived nanocarbons with same surface chemical composition as graphene oxide for additives in water-based lubricants	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Diamond and Related Materials	6. 最初と最後の頁 101 ~ 108
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.diamond.2018.09.026	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 柴田真範, 木之下博
2. 発表標題 摩擦面下における分散水中の酸化グラフェンの直接観察およびその測定装置の開発
3. 学会等名 第9回トライボロジー秋の学校 愛知
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 柴田真範, 木之下博
2. 発表標題 摩擦面の可視化による酸化グラフェン分散水の潤滑メカニズムの解明
3. 学会等名 関西潤滑懇談会 7月例会 ポスター発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 金地峻平, 木之下博
2. 発表標題 潤滑油への酸化グラフェン分散法の開発 - アルキルアミンおよび加熱法の検討 -
3. 学会等名 関西潤滑懇談会 7月例会 ポスター発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 杉峯健太, 中植大介, 大宮裕也, 藤井正浩, 木之下博
2. 発表標題 潤滑油における酸化ナノカーボンと他添加剤との併用効果 往復動摩擦試験での添加濃度の影響
3. 学会等名 トライボロジー会議2017秋高松 2017
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 竹本和樹, 菊地大樹, 大宮祐也, 藤井正浩, 神田信, 栃木弘, 木之下博
2. 発表標題 転動疲労挙動に及ぼす潤滑油への酸化ナノカーボン分散の影響 -表面粗さの変化と 寿命への影響-
3. 学会等名 トライボロジー会議2017秋高松 2017
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 西崎僚太, 小野秀樹, 大宮祐也, 藤井正浩, 木之下博
2. 発表標題 ブロックオンリングおよび四球摩擦試験を用いた酸化ナノカーボンと他添加剤との併用効果の解明
3. 学会等名 トライボロジー会議2017秋高松
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 柴田真範
2. 発表標題 酸化グラフェンを用いた液体潤滑での超低摩擦の実現
3. 学会等名 第8回トライボロジー秋の学校 愛知
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 金地峻平
2. 発表標題 潤滑油への酸化グラフェン添加法の解明
3. 学会等名 第8回トライボロジー秋の学校 愛知
4. 発表年 2017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
研究 分担者	仁科 勇太 (Nishina Yuta) (50585940)	岡山大学・異分野融合先端研究コア・研究教授 (15301)	
研究 分担者	松本 直浩 (Matsumoto Naohiro) (80843987)	兵庫県立大学・工学研究科・助教 (24506)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------