

令和 2 年 6 月 8 日現在

機関番号：24506

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K18856

研究課題名（和文）木材を鋳型とした革新的で安価な各種金属ナノ粒子の潤滑添加剤への応用

研究課題名（英文）Application of various innovative and inexpensive wood-based metal nanoparticles as a lubricant additive

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） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、木材を利用して様々な金属や合成条件を変えて酸化金属ナノ粒子を合成し、それらを潤滑油に分散して摩擦特性を調べた。酸化鉄ナノ粒子、酸化銅ナノ粒子を合成し、潤滑油に分散して摩擦特性を調べると、両者とも無添加に比べて摩擦特性が改善した。酸化銅ナノ粒子の場合、合成後にアモルファスカーボン除去のための大気中酸化においても、加熱時間が長くなるほど粒径が大きくなることが分かった。さらに室温での摩擦の場合、2 mass%以上の添加量で十分な低減効果を発揮した。これは添加量が十分であると初期に基板に酸化銅ナノ粒子による銅のトライボフィルムが形成されるためと思われる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

摩擦・摩耗の低減は低燃費化に必須であり、潤滑油の潤滑性を補うための高性能な潤滑添加剤の開発が切望されている。各種ナノ材料が潤滑添加剤として期待されているが、潤滑添加剤に使うには非常に高価格である。一方、木材を利用して非常にシンプルな方法で金属ナノ粒子を合成できることが知られており、大量に安価で合成可能で潤滑添加剤のような利用でも十分応用可能と思われる。また、バイオマス資源を使って摩擦を下げるので、合成および応用の両面でCO2排出削減も期待できる。本研究で、実際に木材を利用して酸化鉄および酸化銅ナノ粒子を合成し、潤滑油に分散することで潤滑性が改善することが示された。

研究成果の概要（英文）：In this study, metal oxide nanoparticles were synthesized using wood with various metals and synthesis conditions. Moreover, frictional properties of the metal oxide nanoparticles dispersed in lubricating oil were investigated. When iron oxide nanoparticles and copper oxide nanoparticles were synthesized and dispersed in lubricating oil, both were improved in frictional properties compared to lubricating oil without the additives. The synthesized metal particles included amorphous carbon, thus they were heated in air to remove the amorphous carbon. In the case of copper oxide nanoparticles, it was found that the particle size became larger with increasing heating time. In the case of friction tests at room temperature, a sufficient reduction effect was obtained with an addition amount of more than 2 mass%. This is probably because a tribofilm of copper was formed on the substrate by the copper oxide nanoparticles when the addition amount was sufficient.

研究分野：トライボロジー

キーワード：トライボロジー バイオマス 金属ナノ粒子 添加剤 摩擦 摩耗

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

摩擦・摩耗の低減は低燃費化に必須である。機械機器に使用されているもので最も摩擦・摩耗低減効果の高いものは潤滑油である。ただし、今以上の低燃費化のためには、潤滑油の粘性さえも抵抗になり、さらなる低粘度化が求められている。しかし、低粘度化によって、潤滑性が十分でなくなっている。そのため潤滑油の潤滑性を補うための高性能な潤滑添加剤の開発が切望されている。各種ナノ材料が潤滑添加剤として期待されているが、潤滑添加剤に使うには非常に高価格であり、基礎研究さえも十分に行われていない。

一方、木材を利用して金属ナノ粒子を合成できることが明らかとなっている(例えば, Y. Kodama et al., Carbon, 50, 2012, 3486, Q. Yan et al., Green Chem, 15, 2013, 1631, E. Thompson et al., Green Chem., 17, 2015, 551,). 合成方法は、金属塩水溶液を木材に含浸させて加熱するという非常にシンプルな方法で、既存の方法と比べて低価格化が望める。そのため、潤滑添加剤のような利用法でも十分応用可能である。また、バイオマス資源を使って摩擦を下げるので、合成および応用の両面でCO₂排出削減も期待できる。

ただどのような種類の金属ナノ材料が摩擦添加剤として効果があるのか、さらに木材を用いた方法で合成した金属ナノ材料の潤滑機構については全く未明である。

2. 研究の目的

そこで本研究では、各種金属ナノ粒子を合成し、潤滑油に添加して摩擦実験を行い、潤滑油添加剤としての可能性を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 木粉を利用した金属ナノ粒子の合成

木粉を利用した金属ナノ粒子の合成方法について説明する。図1はこの合成方法の概要を示している。まず木粉に金属塩水溶液を含浸させる。このときの金属塩はどのような種類でも構わないが、本研究では硝酸塩とした。このとき金属塩水溶液の濃度が重要となり本研究では各種の濃度で合成を行った。金属塩を含浸させた木粉はその後乾燥させてから、窒素フロー中で加熱する。この時の温度と加熱時間がパラメータとなり、本研究では様々な条件で合成を行った。この段階で金属ナノ粒子が合成されるが、この処理で木粉がアモルファスカーボンとなり、金属ナノ粒子はこの中に存在する。摩擦添加剤として金属ナノ粒子の影響を見るのにこのアモルファスカーボンを除去する必要があり、そのため大気中で加熱することによりアモルファスカーボンの除去を行った。この時の加熱温度と加熱時間もパラメータとなり、本研究ではこの除去処理も様々な条件で行なった。

(2) 摩擦試験

本研究での摩擦方法はピンオンプレートでの往復しゅう動摩擦を採用し、自作の摩擦試験機で摩擦試験を行った。本研究で使用した往復しゅう動試験機の概要を図2に示す。本試験機は、空気圧によって試験球に荷重を与え、ロードセルで荷重を計測している。また、その力は垂直方向にのみ働くように設計されている。ステッピングモーターとクランク機構によって試験基板を取り付けた台座を往復させ、基板と球とを接触させることで往復しゅう動を行っている。そして引張圧縮型ロードセルによって試験片に生じた摩擦力を計測し、その値を荷重値で除することで摩擦係数を算出した。試験試料は試験前後にエタノールを使用して表面を洗浄した。

基板試験片、ボール試験片には軸受鋼であるSUJ2を使用した。基板試験片について、平均表面粗さRa0.50 μ m。ボール試験片について、直径10mm、平均表面粗さRa0.03 μ mであった。潤滑油の供給方法は、試験前の摩擦面に約0.5g滴下するのみとした。荷重は50N-300Nで試験を行った。

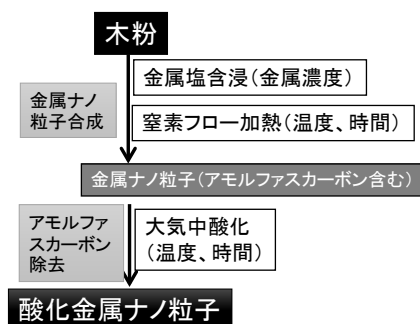


図1 木粉を利用した金属ナノ粒子合成方式の概要

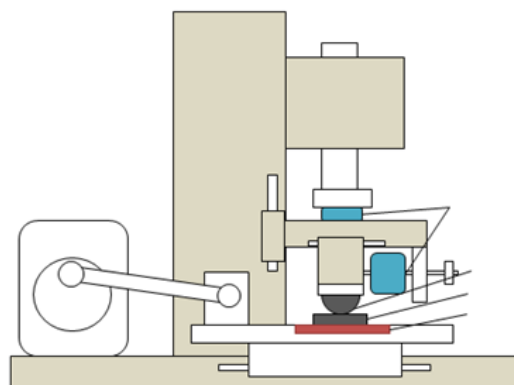


図2 往復しゅう動摩擦試験機

4. 研究成果

(1) H29

① 木材を鋳型として、酸化鉄ナノ粒子、酸化銅ナノ粒子の合成を行った。木材に含浸する金属塩水溶液の濃度を増加させた方が、粒形の揃った金属ナノ粒子が合成できることが明らかとなった。図3に合成した酸化鉄ナノ粒子の走査電子顕微鏡(SEM)像を示す。含浸濃度が5%でも20%でも酸化鉄ナノ粒子が合成できた。

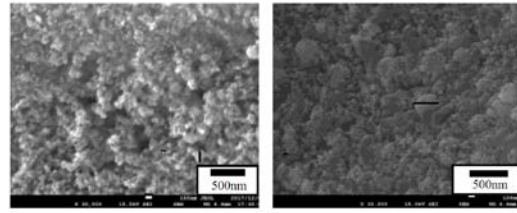


図3 酸化鉄ナノ粒子のSEM像

② ポリアルファオレフィン(PAO4)に合成した金属ナノ粒子を分散した。そのままでは分散しないが、研究の結果、超音波ホモジナイザーで数十分処理すると、分散が可能となった。ただ、一晩おくと沈殿してしまうのが問題として残されている。これは金属ナノ粒子の密度が分散する潤滑油に比べて非常に高いためである。ただグリースでは問題なく、さらに分散剤を用いることで改善できると思われる。

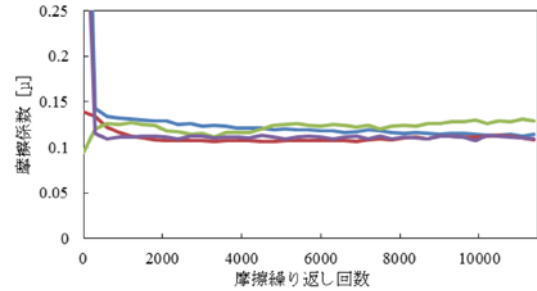


図4 酸化鉄ナノ粒子を分散させたPAO4の摩擦試験結果

③ 酸化鉄ナノ粒子をPAO4に分散した潤滑油を用いて油温120℃で往復摺動摩擦試験を行った。何も添加していないPAO4では、摩擦初期から徐々に摩擦力が低下し、10000回程程度の摩擦で最低値となり、摩擦力が安定した。それに対して、酸化鉄ナノ粒子を添加したものは、摺動早期に摩擦力が低下し、摩擦力が安定した。図4にその結果を示す。4回全く同様の実験を行なったがほぼ同じ結果が得られ、摩擦は安定していた。ただ、PAO4のみと酸化鉄ナノ粒子を分散した時では、この摩擦条件では摩擦が安定した時の摩擦係数は両者で差がなかった。

(2) H30とH31

① 木材を鋳型として、酸化鉄ナノ粒子、酸化銅ナノ粒子の合成を行った。木材に含浸させる時間を短くすれば粒径が小さくなること、合成温度を低くすると同じく粒径が小さくなることが明らかとなった。さらにアモルファスカーボン除去する時間を変化させることで酸化銅ナノ粒子の粒径が異なることが明らかとなった。これらの酸化銅ナノ粒子のSEM像を図5に示す。O-0hの加熱時間ゼロ、つまり加熱を行わなかったときは、酸化銅ナノ粒子は非常に小さい。また木粉が炭化したものつまりアモルファスカーボンも確認できる。図5から明らかのように加熱時間を長くするに従って粒径が増大して行くのがわかる。すなわち大気中での加熱時も銅が拡散しているものと思われるが、明らかでない。このように窒素フロー中での加熱のみならず、大気中での加熱も粒径に影響を与えることが明らかとなった。

② PAO4に合成した酸化銅ナノ粒子を分散した。酸化度を高めることによってPAO4に容易に分散するようになったが、沈殿は解消されなかった。

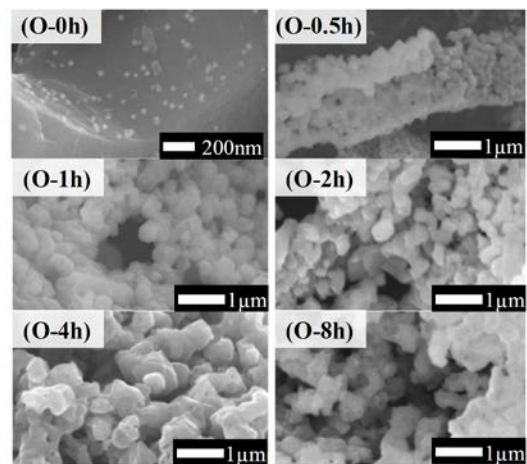


図5 酸化時間を変えた時の酸化銅ナノ粒子のSEM像

③ 酸化銅ナノ粒子をPAO4に分散した潤滑油を用いて室温で往復摺動摩擦試験を行った。何も添加していないPAO4と比べて粒径の小さい酸化銅ナノ粒子を用いることで明確な摩擦力・摩耗の減少が認められた。この摩擦・摩耗の減少は酸化銅ナノ粒子が摺動面に侵入すること、およびトライボフィルムの形成によって達成された。

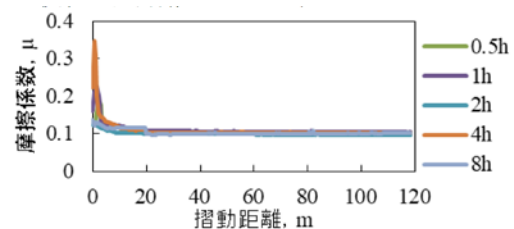


図6 酸化時間を変えた時の酸化銅ナノ粒子を分散させたPAO4の摩擦試験結果

④ 図5に示した酸化銅ナノ粒子をPAO4に分散して摩擦試験を行った。その結果を図6に示す。図5に示したように酸化銅ナノ粒子の粒径はかなり異なるが摩擦係数にはほとんど影響を与えなかった。

⑤ 荷重を変化させて室温で摩擦試験を行った。図7にその結果を示す。PAOのみ(上図)では

あきらかに荷重によって摩擦係数が異なり、荷重が高いほど摩擦係数が悪化していた。これは摩耗が促進されるためと考えられる。しかしながら酸化銅ナノ粒子を分散することによって(下図)、荷重を変えても摩擦係数はあまり変化が無かった。酸化銅ナノ粒子を添加することによって高荷重でも摩耗が抑制されるためと考えられる。

⑥ 酸化銅微粒子中の炭素成分量が低下することで、摩耗低減効果が向上した。炭素成分の含有により銅微粒子の基板への付着効率は低下することが明らかとなった。

⑦ 酸化銅ナノ粒子の PAO4 に分散する時の濃度を変えて室温で摩擦試験を行った。その結果を図 8 に示す。無添加の PAO4 に比べて全ての濃度で摩擦係数低減効果が見られた。さらに酸化銅ナノ微粒子の添加濃度が高い程、潤滑油の摩擦係数が低くなっている。摩耗に関しても測定した結果、添加濃度が高いほど摩耗低減効果は高くなった。摩擦係数に関して、2 mass%と 3 mass%で同じ挙動であり、2 mass%以上で飽和していた。

さらに酸化銅ナノ粒子の濃度を变化させた時の基板への銅の付着量と摺動距離の関係測定した時の結果を図 9 に示す。添加濃度が高いほど摩擦初期の付着量が増大しているのが分かる。図 8 の結果を考えると、おそらく初期の摩擦面への銅付着量が多いほど、摩耗も小さくさらにそれによって摩擦係数も減少するものと思われる。また 2 mass %以上の添加量で銅の付着が飽和するので、3 mass%でも付着量、摩擦係数共に 2 mass%の時と変化が無く、2 mass%以上で十分な低減効果を示した。

⑧ さらに金属ナノ粒子をエポキシに分散させること、同様の実験をバイオマス試料であるセルロースナノファイバーでも行った。

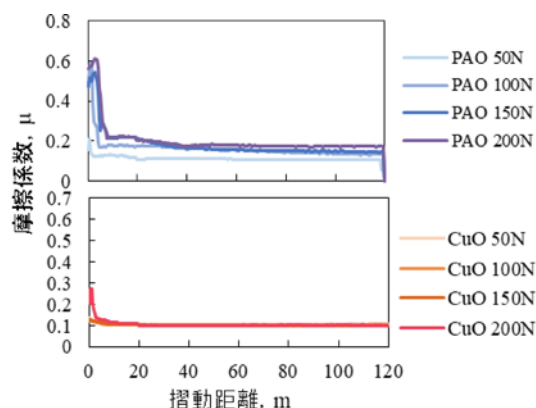


図 7 無添加および酸化銅ナノ粒子を分散させた PAO4 の荷重を変えた時の摩擦試験結果

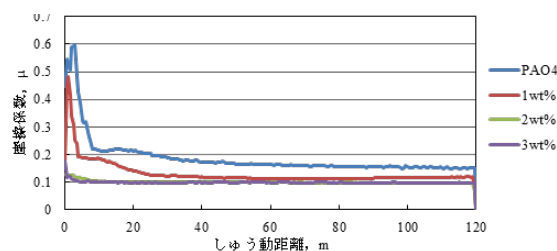


図 8 無添加および酸化銅ナノ粒子を分散させた PAO4 の荷重を変えた時の摩擦試験結果

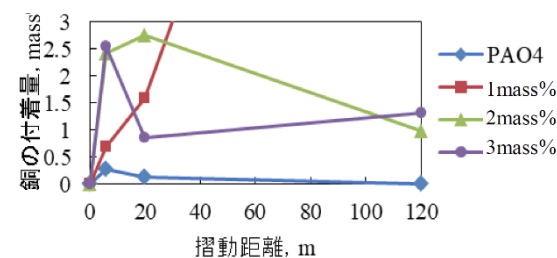


図 9 酸化銅ナノ粒子の濃度を变化させて時の基板への銅の付着量と摺動距離の関係

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3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 オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Matsumoto Naohiro, Maeda Mikihiro, Kajita Kenji, Omiya Yuya, Kinoshita Hiroshi	4. 巻 15
2. 論文標題 Wood-Powder-Template-Based Syntheses and Tribology of Copper Oxide Particles as Lubricating Oil Additives	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Tribology Online	6. 最初と最後の頁 68 ~ 77
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2474/trol.15.68	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Matsumoto Naohiro, Yuki Yoshi Yusuke, Omiya Yuya, Kinoshita Hiroshi	4. 巻 15
2. 論文標題 Improvement of Tribological Properties of Epoxy Resin by Addition of Oxidized Nanocarbons	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Tribology Online	6. 最初と最後の頁 78 ~ 88
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2474/trol.15.78	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 木之下博
2. 発表標題 酸化グラフェンと木材由来酸化ナノカーボンの潤滑添加剤としての展開
3. 学会等名 第121回黒鉛化合物研究会 (招待講演)
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	大宮 祐也 (Omiya Yuya) (40717203)	岡山大学・自然科学研究科・助教 (15301)	