

酸化グラフェン分散水の摩擦特性に及ぼす pH と試験片材料の影響

Effect of pH and Specimen Material on Friction Properties of Graphene Oxide Dispersed Water

宇都宮大・工（正）レンツ マリの，宇都宮大（正）*馬渕 豊，宇都宮大・工（非）寺内 舞，

日産自動車（正）山田 優裕，日産自動車（正）奥田 紗知子

Marino Lenz*, Yutaka Mabuchi*, Shun Terauchi*, Naohiro Yamada**, Sachiko Okuda**

*Utsunomiya University, ** Nissan Motor Co., Ltd

1. はじめに

昨今、地球温暖化対策として CO₂ 排出量の削減が求められている。自動車においては各部の機械損失の低減が燃費の向上に大きく貢献している。そこで著者らは摩擦低減の手法として、ナノマテリアルである酸化グラフェン (Graphene Oxide, GO) の潤滑油への添加に着目した。これまでナノマテリアルによる潤滑下の低摩擦メカニズムとして、1) 転がり作用、2) 保護膜生成、3) 補修効果、4) 研磨作用、等が提案されている¹⁾。しかしながら、著者らは GO 表面に形成された官能基-OH がキーと考え、これに極性を持つ溶媒が水素結合したことによる低せん断層の生成が低摩擦化をもたらす主要因と考えている(Fig.1)²⁾。

一方、ハマーズ法により生成される GO 分散水は表面の官能基の影響から、濃度 1.0wt%で pH が約 2 と強酸性の特徴を持つ。エンジンオイルには必ず酸化防止剤が含まれ、pH 調整機能を持つことから、その影響を詳細に把握しておく必要があり、前報では pH3 でディスク T/P の著しい酸化と GO の凝集が認められた³⁾。本研究では鋼製ディスクおよび酸化を抑制したステンレス製ディスクを用いて pH の影響を調べ、摩擦低減メカニズムの観点から整理を行った。

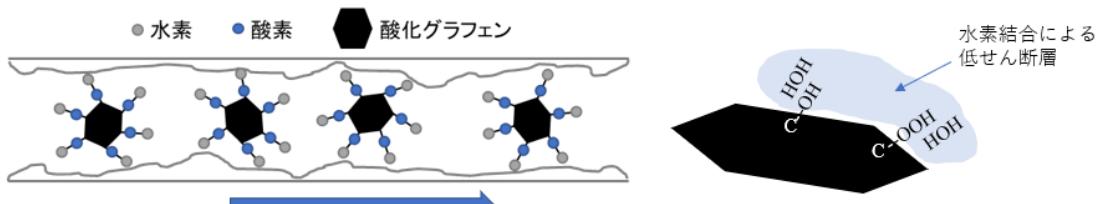


Fig.1 GO上の-OH/-OOHとの水素結合で低せん断層を形成する低摩擦機構。

2. 実験方法及び試料

粒子径10μm以下、酸素含有量41-50%、分散濃度0.4wt%のものと、2.5wt%分散水を純水でそれぞれ0.1wt%と1.0wt%に希釀、攪拌したGO分散水を準備した。希釀に使用した純水は逆浸透膜による高純度精製水で、pH5-7、導電率1.0 μS/cm以下の仕様を用いた。K₂CO₃溶液(1.0wt%)を調製し、各分散水からpH7, pH10のGO分散水を作成した。試験はRing/Disk形式とし、SUJ2製DiskとS45C製Ringの組み合わせと、SUS630製Disk/Ringの組み合わせで試験を行った。分散液調製と試験前後の分散液のpHはハンディpH計(アズワン製AS600)を用い計測した。試験前後の分散状態を確認するために、DLS(動的光散乱法)による粒子計測装置、マルバーン製Zetasizer Nano ZSP)を使用して粒度分布を測定した。試験後GO分散水から遠心分離と真空乾燥によってGO粒子を分離し、XPS(アルバックファイ製 PHI 5000 Versa Probe II)を用いて元素比と結合状態を分析した。また、SEM/EDX(日立 TM3000, swift ED)を用いて試験後Disk表面の元素比を分析した。摩擦試験は荷重12kgf(0.3MPa)、回転数60rpm(0.08m/s)、温度は室温～非制御、試験時間60分で行った。

3. 実験結果

3.1 SUJ2 鋼を用いた摩擦評価

Fig.2 に示すように、鋼材の Disk/Ring の組合せにおいては、pH や GO 添加量による摩擦係数の序列に明確な傾向が見いだせなかった。しかしながら摩擦係数の経時変化においては、pH3 では摩擦係数が時間と共に増加する一方で、pH7 および pH10 では一定もしくはやや減少する傾向を示した。試験後の Disk はいずれも酸化し黒色化した。EDX による表面元素分析から Disk 表面に多量の酸素が検出され、しゅう動部より非しゅう動部で、また pH が低く GO 濃度の高い方がより酸素量の増加が認められた。DLS にて摩擦試験前後の GO 粒子の 2 次粒子径を計測した結果、pH3 では試験後に粒径が増大し、pH7,10 では粒径があまり変わらない、もしくは減少に転じた(Fig.2)。粒径の試験前後の変位を Δ とした場合、 Δ と pH には負の相関が認めら

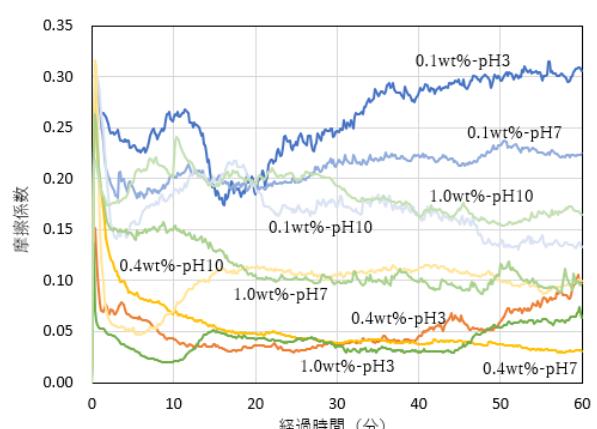


Fig.2 異なるpHのGO分散水の摩擦係数の推移 (SUJ2)

れた。以上より、GO分散水により鋼材からなるDisk/Ringが酸化され、それに伴い発生した酸化摩耗粉が間接的に摩擦係数に影響している可能性がある。そこで、鋼製Disk/Ringで試験したGO分散水中のGOの2次粒子径と添加量から、GO粒子の総表面積を算出し(Fig.3)、摩擦係数との比較をおこなった(Fig.4)。その結果、総表面積が一定以下(約150cm²)では摩擦係数は総表面積に強く影響をうけ、それ以上では比較的摩擦係数の安定した様子が認められた。

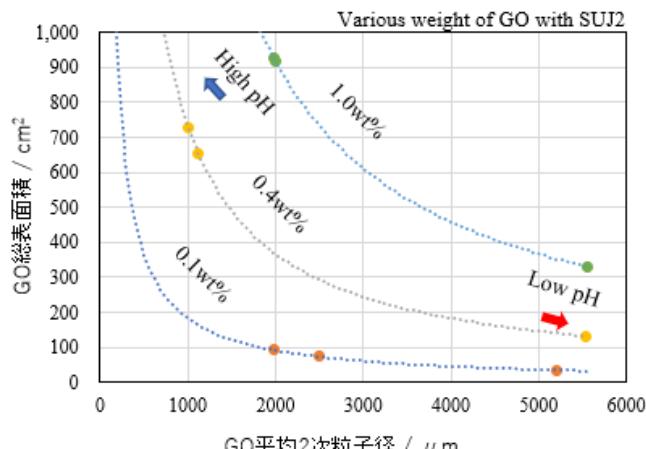


Fig.3 GOの2次粒子径と総表面積の関係 (SUJ2)

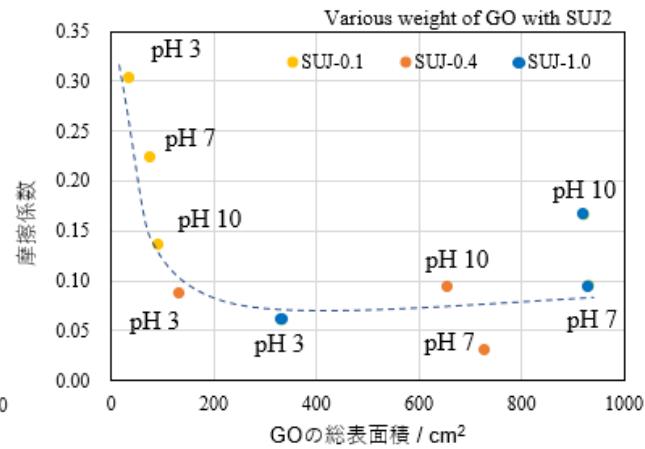


Fig.4 摩擦係数とGO総表面積の関係 (SUJ2)

3.2 ステンレスを用いた摩擦評価

3.1では鋼製のRing/Diskの酸化が摩擦特性に影響したため、耐酸化性に優れたSUS630製のDiskとRingを用意し、同条件で摩擦試験を行った。その結果、鋼製の組合せで見られなかった焼き付きや激しい摩耗が認められたものの、摩擦係数は鋼製の組合せに比べ安定化した。pH3で摩擦係数がもっとも低く、pH10で最も高い値を示した。そこで試験後のGO分散水からGO粒子を遠心分離により抽出し、真空乾燥後にXPS分析を行い表面の状態を調査した。その結果、GO分散水の中和に使用したK₂CO₃由来のカリウムが、pH7で1.7%，pH10で8.7%含まれていることが分かった(Table1)。一方、C1sのケミカルシフトから、pH3に対し、pH7,10ではカルボキシル基(COOH)の減少が認められた(Table2)。更に、カリウム含有量と摩擦係数の間に明確な相関が認められた(Fig.5)ことから、KがCOOH基末端の水素と置換する⁴⁾ことで、GOの低摩擦メカニズムを阻害している可能性が示唆された。

Table1 試験後抽出したGO粉末のXPS分析結果

pH	C1s	O1s	K2p3/2
3	58.53	41.47	-
7	72.48	25.82	1.7
10	55.09	36.26	8.65

Table2 試験後抽出したGO粉末のC1sのピーク分離結果

pH	carbon	alcohols, ether	Calboxyls
3	76.45	5.96	17.59
7	55.32	37.34	4.06
10	44.91	29.53	9.36

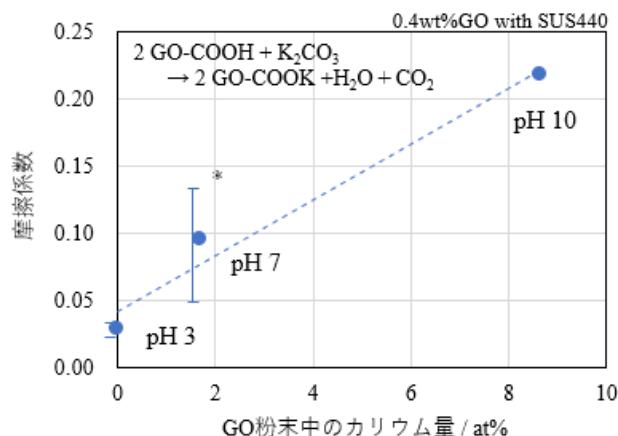


Fig.5 摩擦係数とGO粉中のK₂CO₃由來のK量

4. まとめ

GO分散水のpH影響を調べるため、SUJ2製とSUS630製のDisk/Ringを用いて摩擦試験を行い種々の解析を行った。

- 1) 鋼製Disk/Ringでは、pH3で鋼材の著しい酸化とGOの2次粒子径が増大し、pHと粒径変化に負の相関が認められた。
- 2) 分散水中のGOの総表面積が一定値以下では摩擦係数はGOの総表面積に強く影響を受ける。
- 3) K₂CO₃による中和の影響として、GO粒子にKの付着とカルボキシル基の減少が認められた。また摩擦係数とK量に相関が認められた。

5. 参考文献

- 1) Lee K, et. al., Tribol. Lett. 2009; 35: 127.
- 2) レンツら, トライボロジー会議 2021 春, E5, p278-279.
- 3) レンツら, トライボロジー会議 2021 秋, D6, p271-272.
- 4) 大澤映二, “一桁ナノダイヤモンド粒子の構造と性質”, 表面科学 Vol. 30, No. 5 (2009) p258- 266.