

## 酸化グラフェン凝集体の低摩擦潤滑油添加剤への適応 3

## -安定な低摩擦に必要な分散剤の特性-

## Application of graphene oxide aggregates to low-friction lubricating oil additives 3

## - Requirements of dispersants for stable low friction -

兵庫県立大・工(学)\*奥田 涼太 兵庫県立大・工(非)木船 佑真

兵庫県立大・工(正)木之下 博 兵庫県立大・工(正)松本 直浩

Ryota Okuda\*, Yuma Kibune, Hiroshi Kinoshita, Naohiro Matsumoto

University of Hyogo

## 1. 緒言

近年、様々なカーボンナノ材料が低摩擦・低摩耗を実現させる潤滑油の添加剤として注目を集めているが、その中でも我々の研究グループでは酸化グラフェン(Graphene Oxide; GO)について研究を行っている。酸化グラフェンは多層構造であるグラファイトを一層に剥離・酸化させた材料であり、厚さ 1nm、横方向のサイズ数十  $\mu\text{m}^2$  の薄いシート状構造を取る。またヒドロキシ基やカルボキシ基などの多数の酸素官能基を有することから極性が高く、金属表面への吸着性も高い、その他高い機械的強度を有するといった特徴が挙げられる。一方で、酸化グラフェンは極性が高いため、無極性の潤滑油には分散せずに凝集してしまうといった問題点もある。そのため分散剤を使用することで酸化グラフェンの極性を下げ、潤滑油への分散を可能とした<sup>(1)</sup>。先行研究では、基油であるポリアルファオレフィン(PAO)に酸化グラフェンを分散させるため、分散剤としてアルキルアミンを使用し、ピンオンディスク摩擦試験を行った。試験材料として球にタングステンカーバイド(WC)、ディスクにソーダ石灰ガラスを使用し、光学顕微鏡で摩擦界面を撮影することで酸化グラフェンの侵入挙動をその場観察した。その結果、酸化グラフェンが凝集した酸化グラフェン凝集体が摩擦界面へ連続的に侵入し、摩擦係数は 0.05 前後で安定する挙動が確認できた。しかし、工学的に非常に重要な鉄鋼表面同士での安定な低摩擦は達成しておらず、その達成のためには安定な低摩擦に必要な分散剤の特性を調べる必要がある。

そこで本研究では、酸化グラフェンを PAO へと分散させる際の分散剤について、アミン系の分散剤を複数使用することで安定な低摩擦に必要な分散剤の特性について解明を試みた。

## 2. 実験

## 2.1. 試験装置

本研究で使ったピンオンディスク試験機を Fig.1 に示す。試験材料にはディスク側にソーダ石灰ガラス、球側に直径 10mm の WC 球を使用した。WC 球をソーダ石灰ガラスに押し付け、ソーダ石灰ガラスを 1mm/s の速度で回転させることで摩擦を発生させる。この時の摩擦力をひずみゲージで計測し、荷重で除することによって摩擦係数を算出した。試験時間は 10 分間、荷重を 5.0N(最大ヘルツ面圧 0.559GPa)とし、摩擦界面の様子は光学顕微鏡(対物レンズ倍率 10 倍)を用いてディスク側からその場観察を行った。この倍率では単分散されてナノサイズになった酸化グラフェンは観察できないが、酸化グラフェンが凝集した酸化グラフェン凝集体の挙動は観察することができる。

## 2.2. 潤滑剤

酸化グラフェンは改良 Hummers 法により水分散した状態で合成されるため、PAO へと分散させる手順が必要である。本研究では水分散した酸化グラフェンにアミン系の分散剤を加え、遠心分離を行うことで酸化グラフェンのみを取り出し、PAO へ分散させた。酸化グラフェンと分散剤の質量割合は 1:1, 1:10 とし、酸化グラフェン分散 PAO の濃度を 1mass% とした。質量割合 1:1 で分散させた際、使用した分散剤によって分散性に大きな差が確認できたため、異なる分散性を示した 2 種類の分散剤で比較を行った。高い分散性を発揮したものを分散剤  $\alpha$ 、分散性の悪かったものを分散剤  $\beta$  とする。分散剤  $\alpha$  は比較的長い直鎖のアルキル基を有しており、分散剤  $\beta$  は比較的短い直鎖のアルキル基を有している。また分散剤  $\alpha$  を使用し、質量割合 1:1, 1:10 で分散させた酸化グラフェン分散 PAO をそれぞれ GO $\alpha$ 1, GO $\alpha$ 10 とし、分散剤  $\beta$  で分散させた酸化グラフェン分散 PAO を GO $\beta$ 1, GO $\beta$ 10 と称する。

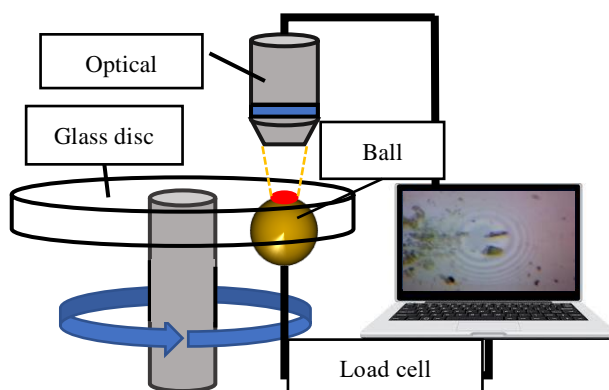


Fig. 1 Pin-on-disc tribometer

それぞれの酸化グラフェン分散 PAO のレーザー顕微鏡画像を Fig.2 に示す。どの画像にもみられる黒色の物質が酸化グラフェンである。(a), (b)より,  $\text{GO}\alpha 1$  は粒が小さく, ある程度の分散性を有していることがわかるが,  $\text{GO}\beta 1$  では大きな凝集体となっており分散性がかなり低いことが確認できる。また酸化グラフェンと分散剤の質量割合が 1:10 の(c), (d)に着目すると, (c)は(a)に比べて分散性が悪化し, 酸化グラフェンが凝集している部分が所々に確認できる。一方, (d)は(b)と同様に酸化グラフェンが大きな凝集体となっており, 質量割合を変えても分散性が改善しないことが確認できた。

### 3. 試験結果

作製した酸化グラフェン分散 PAO 及び PAO の摩擦係数の推移を Fig.3 に示す。縦軸に摩擦係数, 横軸に時間を取っており, それぞれ 1s ごとの値をプロットしている。Fig.3 より, 酸化グラフェン分散 PAO は PAO に比べてどれも低摩擦となっていることから酸化グラフェンの潤滑性が確認できる。 $\text{GO}\alpha 1$  と  $\text{GO}\beta 1$  の結果に着目すると,  $\text{GO}\alpha 1$  の方が安定して低摩擦となっており, 低い値で 0.03 程度となっていることがわかる。一方,  $\text{GO}\beta 1$  では終始高い値を取っており, 0.1 程度までしか低減しないことが確認できた。また  $\text{GO}\alpha 1$  と  $\text{GO}\alpha 10$  の結果を比較すると, どちらも安定した摩擦係数の推移となっているが, 試験開始直後に差が見られ, 高い分散性を発揮した  $\text{GO}\alpha 1$  の方が低い値を取っていることがわかる。これらの結果より, 安定した低摩擦を維持するには酸化グラフェンの PAO への高い分散性が必要であると考えられる。

次に, それぞれの酸化グラフェン分散 PAO を滴下した試験での摩擦界面の光学顕微鏡画像を Fig.4 に示す。酸化グラフェン凝集体の侵入挙動の差がはっきりと観察できた試験開始 5.0s 後の様子を示しており, 右上に摩擦係数を示している。中心の円部分が球とディスクの接触部であり, 矢印が回転方向を示している。摩擦界面付近に黒い物質が確認でき, これが酸化グラフェン凝集体である。 $\text{GO}\alpha 1$  と  $\text{GO}\beta 1$  の摩擦界面である(a)と(b)を比較すると, どちらも摩擦界面に酸化グラフェン凝集体の侵入が見られるが,  $\text{GO}\alpha 1$  の方は凝集体のサイズが小さく, 連続的に摩擦界面へ侵入する様子が確認できたのに対して,  $\text{GO}\beta 1$  の方は凝集体のサイズが大きく, 間欠的な侵入となることが確認できた。また  $\text{GO}\alpha 1$  の方が酸化グラフェン凝集体侵入時の摩擦係数も低いことが確認できる。このことから使用した分散剤の違いによって酸化グラフェン凝集体の侵入挙動や摩擦低減効果が異なると考えられる。次に,  $\text{GO}\alpha 1$  と  $\text{GO}\alpha 10$  の摩擦界面である(a)と(c)の画像を比較すると,  $\text{GO}\alpha 10$  の試験では酸化グラフェン凝集体が摩擦界面前方に堆積していることがわかる。原因は不明であるが, 分散剤を増やすと凝集体のサイズが大きくなったため, 摩擦界面に入り難くなり, 摩擦係数が大きくなったと考えられる。また  $\text{GO}\beta 10$  の摩擦界面である(d)の画像に着目すると,  $\text{GO}\beta 1$  の摩擦界面と同様に酸化グラフェン凝集体の侵入が確認できるが, 摩擦係数の大きな低減は見られなかった。

### 4. おわりに

本研究では酸化グラフェンを PAO へと分散させる過程において, 複数の分散剤を使用することで安定な低摩擦に必要な分散剤の特性について調べた。分散剤の種類や質量割合によって PAO への分散性が大きく異なることが確認でき, 摩擦試験における酸化グラフェン凝集体の侵入挙動や摩擦低減効果にも大きな影響を及ぼすことが明らかになった。

### 文献

- 1) Senatore, A., Agostino, V. D., Petrone, V., Ciambelli, P., Sarno, M., Graphene Oxide Nanosheets as Effective Friction Modifier for Oil Lubricant: Materials, Methods, and Tribological Results, ISRN Tribology, Vol. 2013 (2013), pp. 1–9, DOI: 10.5402/2013/425809.

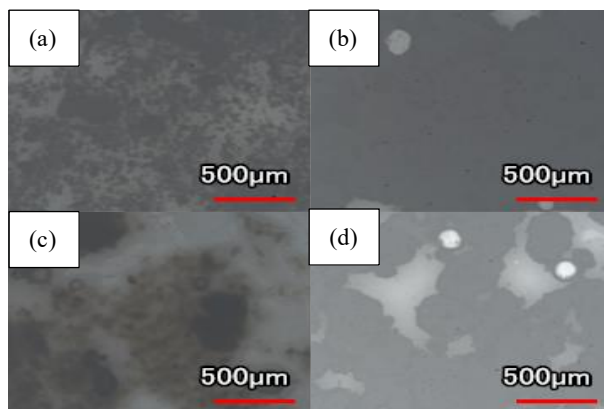


Fig. 2 Laser microscope image of GO dispersed PAO of (a) $\text{GO}\alpha 1$  (b) $\text{GO}\beta 1$  (c) $\text{GO}\alpha 10$  (d) $\text{GO}\beta 10$

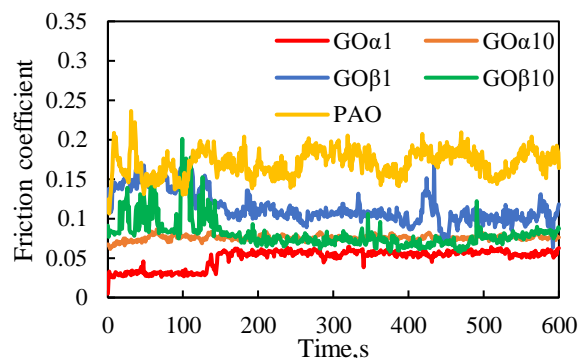


Fig. 3 Friction coefficients of all friction tests as a function of the friction time

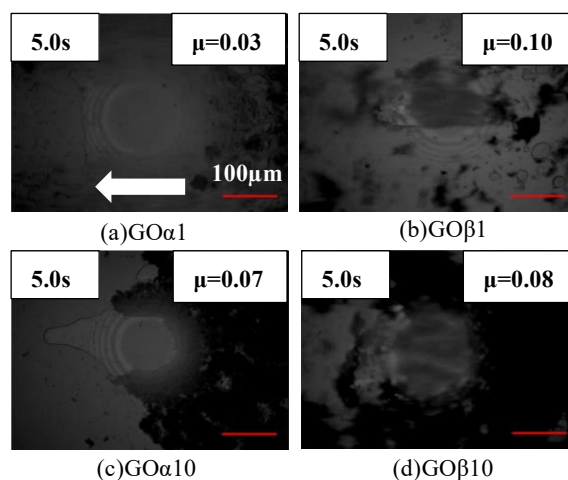


Fig. 4 Optical microscope images of the friction interface in GO dispersed PAO of (a)  $\text{GO}\alpha 1$  (b)  $\text{GO}\beta 1$  (c)  $\text{GO}\alpha 10$  (d)  $\text{GO}\beta 10$