

## 液相カーボンコートによるシリカ球状粒子の潤滑性向上 Lubricity Improvement of Spherical Silica Particles by Liquid Phase Carbon Coating

日本触媒（正）\*郷田 隼      日本触媒（非）小野 博信

Syun Gohda, Hironobu Ono

NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.

### 1. 緒言

グラファイトをはじめとする炭素材料はトライボロジー分野で広く利用されている。また炭素材料単独での利用のほか、基材表面に炭素質膜を形成すること（カーボンコート）で基材に対し潤滑性・耐摩耗性を付与することも検討されている。そのような炭素質として、ダイヤモンドライクカーボン（DLC）が挙げられる。DLCは気相製膜によりカーボンコートする手法であり、種々の基材に大面積で平滑なカーボン層が形成できる。しかしながらDLCのような気相カーボンコート法では微粒子（サブミクロン～ミクロン粒子）のような細かく形状が複雑なものに対しては均一なコーティングが困難である。これは粒子同士の接触部分や陰になる部分に炭素ガスが届きにくく均一にコートできないためである。そのため、粉体のような微細構造であっても均一にカーボンコートする手法が求められている。

次に、シリカ球状粒子は、その球形状を活かして転がり潤滑性に優れる<sup>2)</sup>。しかしながらシリカ球状粒子の硬さのため、摺動時に基材表面を削ってしまい、耐摩耗性が低い問題があった。そこでカーボンコートによるシリカ球状粒子の耐摩耗性向上が期待されるが、上述の通り、従来の気相カーボンコート法では微粒子への適用が困難であった。

これらの課題解決のために、当社開発品である可溶性炭素材料<sup>3)</sup>を用いた液相カーボンコート法を適用することで、気相カーボンコート法では困難であった微粒子への均一なカーボンコートが可能な技術を提案する。さらに本液相カーボンコート技術により、シリカ球状粒子へ耐摩耗性を付与し、高潤滑性と耐摩耗性を両立した材料を提案する。

### 2. サンプル合成

シリカ球状粒子（日本触媒製シーホスター<sup>®</sup>、粒径2.5  $\mu\text{m}$ ）を10 gと、フロログルシノール（東京化成工業製、1 g）を100 mlのアセトン中で超音波処理により分散・混合した。その後、エバポレーターを用いてアセトンを完全に除去した。その後、混合固体をガラスチューブオーブンをを用い、窒素流通下、300°Cで2時間加熱・炭素化した。得られた褐色～黒色粉体をN,N-ジメチルホルムアミド中で超音波処理および、ろ過し、コートされていない余分な炭素成分を充分除去した。得られた粉体は管状炉を用いて、窒素流通下、700°Cで2時間加熱し、カーボン層をさらに炭素化した。得られた粉体は走査型電子顕微鏡（SEM、日本電子製JEM-2100F）を用いて観察した。

### 3. 潤滑評価

原料シリカ球状粒子、カーボンコートシリカ球状粒子をテトラグライムを分散媒として、濃度10 w%となるように超音波処理により、粒子分散液を調製した。また、カーボンコートシリカ球状粒子を市販グリース（モメンティブジャパン社製、TSK5401L、ちょう度305）を分散媒として、濃度20 w%となるように乳鉢を用いて混合し、グリース分散体を調製した。得られた粒子分散液、グリース分散体は静動摩擦試験機（トリニティーラボ製、TL-201）を用い、カーボンコート有無でのシリカ球状粒子の特性比較および、グリース状態でのカーボンコートシリカ球状粒子の特性評価を、以下の条件で潤滑試験した。

接触子：10×10 mm SUS304 面接触子    / 基板：SUS304 板    / 荷重：400 g (3.92 kPa)    / 摺動距離：10 mm    / 摺動速度：10 mm/sec    / 摺動回数：100 または 500 往復    / Ave. C.O.F：往復摺動時の平均動摩擦係数

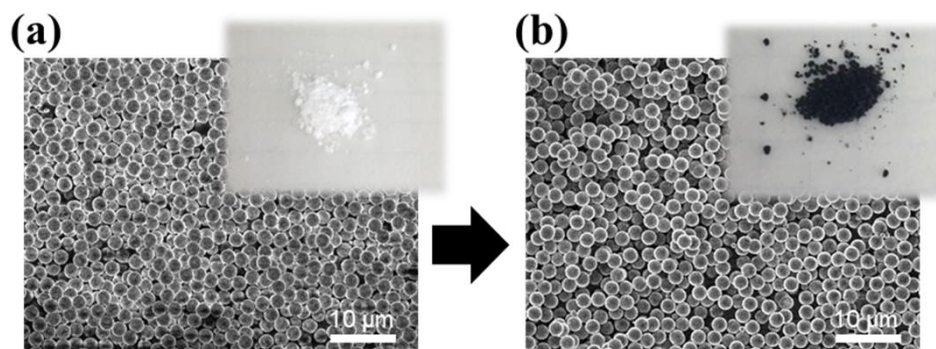


Fig. 1 Photographs and SEM images of 2.5  $\mu\text{m}$  Silica particles (a) before and (b) after carbon coating.

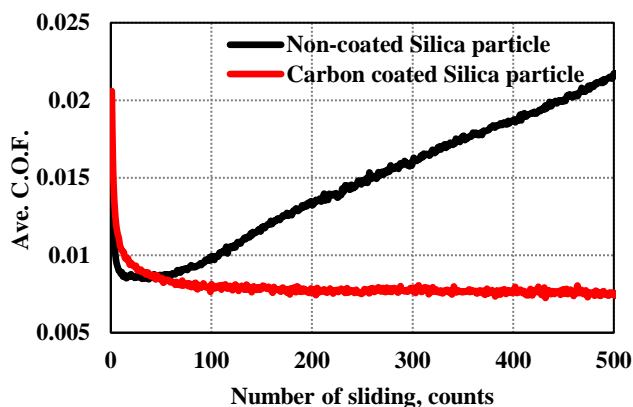


Fig. 2 Comparison of lubricity of carbon-coated silica particles and non-coated silica particles (2.5  $\mu\text{m}$ ) in tetraglyme.

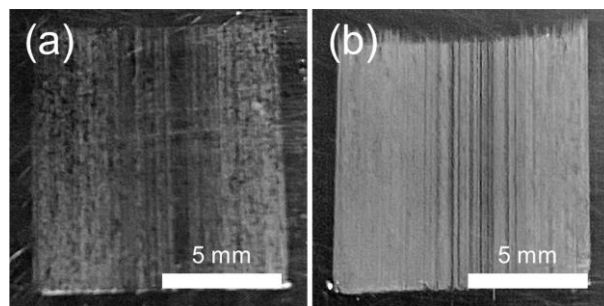


Fig. 3 Photographs of worn surface after sliding tests of dispersions of (a) carbon-coated and (b) non-coated silica particles.

#### 4. 結果と考察

カーボンコート前後のシリカ球状粒子の外観、SEM 像を Fig. 1 に示した。白色であったシリカ球状粒子がカーボンコートにより黒色化した。SEM 像から、カーボンコート前後で形状、サイズに変化がないこと、カーボン成分の凝集塊なども存在しないことから、均一なカーボンコートができていると推定された。カーボン層の厚みは熱重量示差熱分析 (TG-DTA) を用いて、カーボン成分と粒径から計算して約 0.5 nm と推定され、非常に薄いカーボン層が均一に形成されていることがわかった。SEM による粒子の観察では、カーボン層の導電性により、カーボンコート後の粒子が鮮明に観察できた。

次に、テトラグライム分散液として、シリカ球状粒子のカーボンコート前後での潤滑特性および摺動試験後の摩擦表面の摺動痕観察像を比較した (Fig. 2, 3)。潤滑特性結果 (Fig. 2) から、摺動回数の少ない段階 (20-60 回) では、それぞれの粒子が良好な転がり潤滑を示し、低い摩擦係数を示すが、潤滑回数が増えるにつれて (60 回以上)、カーボンコートしていないシリカ球状粒子は摩擦係数が増加していくことが分かった。一方、カーボンコートしたシリカ球状粒子では、500 回摺動後も低い摩擦係数を維持したことから、高い潤滑特性と耐摩耗性の両立を示すと言える。なお摺動最初期 (摺動回数 1-20 回) で摩擦係数が高いのは、粒子同士の凝集により転がることができないためと考えられる。数十回摺動することで、凝集が解かれ、その段階から転がり潤滑特性が発現すると考えられた。摺動試験後の摺動痕観察結果 (Fig. 3) から、カーボンコートシリカ球状粒子が、カーボンコートしていないシリカ球状粒子よりも、SUS304 基板の擦過痕が少なく、カーボン層の存在により SUS304 基板の摩耗を抑制していることが分かった。

次に、グリース分散体として、カーボンコートシリカ球状粒子の配合有無での潤滑特性を比較した (Fig. 4)。グリース単独では 0.17 前後の平均動摩擦係数を示したが、カーボンコートシリカ球状粒子配合のグリース分散体では 0.05 程度の小さな平均動摩擦係数を示した。テトラグライムのような低粘度分散媒と比較すると、粘度の影響を受け平均動摩擦係数が上昇するが、グリースのような高粘度分散媒中であっても、本研究のカーボンコートシリカ球状粒子が効果的に潤滑特性を示した。

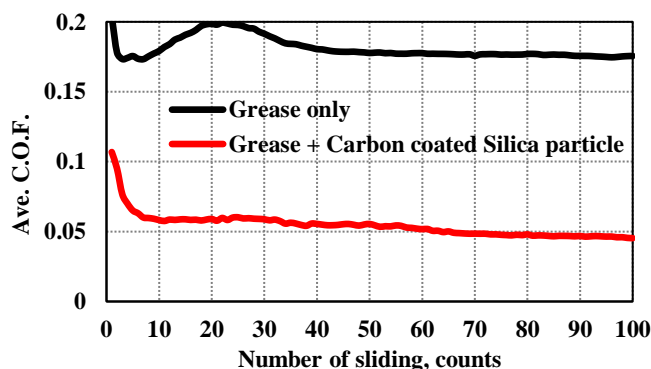


Fig. 4 Comparison of lubricity of carbon-coated silica particles in grease.

#### 5. まとめ

当社開発品である可溶性炭素材料を用いた液相カーボンコート法を適用することで、シリカ球状粒子に対し、0.5 nm の極薄カーボンコートが可能であった。得られたカーボンコートシリカ球状粒子はカーボンコートしていないシリカ球状粒子に比べ、耐摩耗性が高いことが分かった。さらに、グリースのような高粘度分散媒中であっても、本研究のカーボンコートシリカ球状粒子が良好な潤滑特性を示すことが分かった。

#### 文献

- 1) 日置・野田・磯谷: DLC (ダイヤモンドライクカーボン) 皮膜の形成と固体潤滑特性, 表面科学, 12, 4 (1991) 227.
- 2) H. Hosoe, K. Hiratsuka, I. Minami, S. Hironaka: Lubricities of Super Fine SiO<sub>2</sub> Particle as a Solid Lubricant, J. Ceram. Soc. Japan, 105 (1997) 867.
- 3) S. Gohda, et. al.: Bottom-up synthesis of highly soluble carbon materials, J. Mater. Sci., 55 (2020) 11808.