

有機モリブデン錯体とナノサイズ二硫化モリブデンを添加剤として用いた潤滑剤の特性 Characteristics of lubricants using organic molybdenum complexes and nano-sized molybdenum disulfide as additives

DIC(正)*小寺 史晃 ADEKA(正)高野 紘一 DIC(正)松枝 宏尚 DIC(非)袁 建軍

Fumiaki Kodera*, Koichi Takano**, Hironobu Matsueda*, Yuan Jianjun*

*DIC Corporation, **ADEKA Corporation

1. 緒言

しゅう動部では、相対する基材が直接接触し摩擦や摩耗が発生する。オイルを適用しにくい用途では、これらを防ぎ潤滑性能を確保する目的で、様々な添加剤が配合されたグリースが使用されてきた。特にモリブデンジアルキルジチオカルバメート(MoDTC)に代表される有機モリブデン錯体や、固体潤滑材として二硫化モリブデン粒子が添加されたグリースは、その優れた摩擦特性から様々な用途で用いられてきた。

MoDTC はしゅう動部の高温高压に起因したトライボケミカル反応によって基材界面にトライボフィルムを形成し、優れた潤滑性能を示すことが知られている。一方で、しゅう動初期はトライボフィルム未形成のためベースグリース程度の摩擦係数にとどまることが課題であった。二硫化モリブデンはしゅう動部において特徴的なレイヤー構造がへき開して低摩擦と耐摩耗性を両立できるものの、高硬度のためしゅう動条件によっては摩耗を促進してしまう。

DIC では独自の手法で数百ナノメートルサイズの高アスペクト形状の二硫化モリブデン(ナノサイズ二硫化モリブデン)を人工的に合成する手法を開発した¹⁾。ナノサイズ二硫化モリブデンは既存のマイクロサイズ二硫化モリブデンに比べオイルへの分散性が良好であり、特にエンジンオイル用途で MoDTC と併用することで、優れた燃費改善率を示すことが報告されている²⁾。本検討では MoDTC、ナノサイズ二硫化モリブデン及び試薬グレードのマイクロサイズ二硫化モリブデン(以上モリブデン系添加剤)を用いたグリースの潤滑性能を調査した。

2. 方法

検討で用いたナノサイズ二硫化モリブデンとマイクロサイズ二硫化モリブデンの粒子形状は日本電子株式会社製の透過型電子顕微鏡(TEM)で観察した。

検討で用いた MoDTC の構造は Fig. 1 に示す。

基油に精製鉱油、増ちょう剤にリチウム石鹸を使用した市販グリースに対して、モリブデン系添加剤をそれぞれ Table. 1 の組成で添加した後に分散処理を行い、モリブデン系添加剤分散グリースを得た。

モリブデン系添加剤分散グリースの潤滑性能評価として、SUJ2 製 φ24×7.8mm のターゲットプレートと SUJ2 製 φ10mm のボールを用いたボールオンディスク方式の SRV 試験を、荷重 200N、振幅 1mm、周波数 50Hz において 40℃ と 80℃で行った。

SRV 試験後にボールの摩耗痕径及び摩耗痕濃淡について光学顕微鏡を用いて観察した。

3. 結果と考察

○ナノサイズ二硫化モリブデンとマイクロサイズ二硫化モリブデンの粒子形状観察

ナノサイズ二硫化モリブデンとマイクロサイズ二硫化モリブデンの TEM 像を Table. 2 に示す。マイクロサイズ二硫化モリブデンには 1μm 以上の粗大粒子が多く存在していることが確認された。これに対して、ナノサイズ二硫化モリブデンには粗大粒子が存在せず、直径が 200nm 前後のシート状の粒子形状をしていることが確認された。

Table.1 Molybdenum additive composition of tested Greases

| No. | Additive (wt%) | | |
|-----|-----------------------------------|----------------------------------|-------|
| | Micrometer-sized MoS ₂ | Nanometer-sized MoS ₂ | MoDTC |
| 1 | 0 | 0.3 | 3 |
| 2 | 0 | 3 | 3 |
| 3 | 0 | 0.3 | 0 |
| 4 | 0 | 3 | 0 |
| 5 | 0 | 0 | 3 |
| 6 | 3 | 0 | 0 |
| 7 | 0 | 0 | 0 |

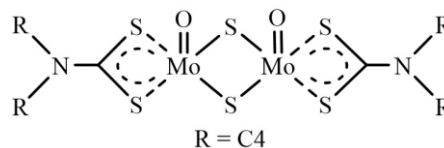
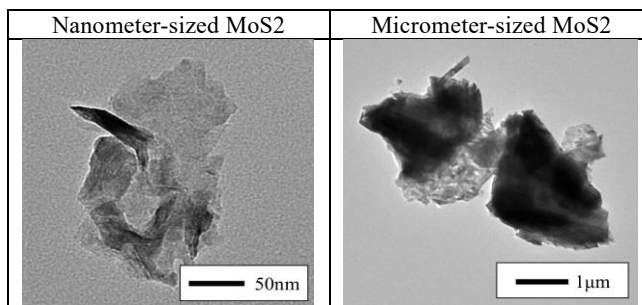


Fig.1 Chemical structure of MoDTC

Table.2 TEM Images of Nanometer-sized MoS₂ and Micrometer-sized MoS₂



○モリブデン系添加剤含有グリースの SRV 試験

40℃における SRV 試験結果を Fig. 2 に示す。本試験条件では、ナノサイズ二硫化モリブデンを 0.3wt% 添加した No.3 では動摩擦係数の低下は確認できなかった。一方で、3wt% 添加した No.4 では動摩擦係数が低下しており、ナノサイズ二硫化モリブデンはグリース用途でも、一定以上の添加量において摩擦低減効果を示すことが確認された。

マイクロサイズ二硫化モリブデンを含む No.6 は、ナノサイズ二硫化モリブデンを含む No.4 と比べて動摩擦係数が高くなった。二硫化モリブデンが小粒径であるほどしゅう動部へ供給されやすくなり、摩擦が低減したと考えている。

ナノサイズ二硫化モリブデンまたは MoDTC を 3wt% 添加した No.4 と No.5 を比較すると、同程度の動摩擦係数を示した。すなわち、今回の試験条件では MoDTC とナノサイズ二硫化モリブデンは同等の摩擦低減効果を示すことが確認された。

ナノサイズ二硫化モリブデンと MoDTC を併用した No.1 と No.2 では、ナノサイズ二硫化モリブデンを単独で使用した No.3, No.4 及び、MoDTC を単独で使用した No.5 に比べて、しゅう動初期から低い動摩擦係数を示した。MoDTC とナノサイズ二硫化モリブデンの併用に依存した特異なトライボフィルムが形成されたため摩擦が低減したと考えている。

80℃における SRV 試験結果を Fig. 3 に示す。ナノサイズ二硫化モリブデンを 3wt% 添加した No.4 は、MoDTC を 3wt% 添加した No.5 より短時間で動摩擦係数が低下した。このことから、MoDTC が摩擦低減効果を発揮しにくいしゅう動初期から、ナノサイズ二硫化モリブデンは摩擦低減効果を発揮することが示唆された。また、ナノサイズ二硫化モリブデンと MoDTC を併用した No.1 と No.2 では、40℃における SRV 試験と同様に、しゅう動初期から低い動摩擦係数を示した。しゅう動時の測定温度によらず、MoDTC とナノサイズ二硫化モリブデンの併用により特異なトライボフィルムが形成されたと考えている。

Table. 3 に 40℃、Table. 4 に 80℃の SRV 試験後の摩耗痕径と摩耗痕を示す。40℃における SRV 試験後の摩耗痕径に大きな差は見られない一方、80℃における SRV 試験後の摩耗痕径は、ナノサイズ二硫化モリブデンと MoDTC を併用した場合に小さくなる可能性が示唆された。

Table.3 wear scar diameter and image of wear on ball after SRV evaluation at 40℃

| No. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|-----------|------|------|------|------|------|------|------|
| wear (mm) | 0.45 | 0.48 | 0.47 | 0.48 | 0.48 | 0.53 | 0.45 |
| Image | | | | | | | |

Table.4 wear scar diameter and image of wear on ball after SRV evaluation at 80℃

| No. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|-----------|------|------|------|------|------|------|------|
| wear (mm) | 0.46 | 0.48 | 0.54 | 0.52 | 0.49 | 0.52 | 0.51 |
| Image | | | | | | | |

参考文献

- 1) 小寺・大道・松枝・袁: ナノサイズ二硫化モリブデンの添加剤への応用, トライボロジー会議予稿集(トライボロジー会議 秋 福井 2022-10) B13
- 2) 小寺・大道・松枝・袁: Application of chemically synthetical nano-sized molybdenum disulfide as an additive for lubricants, ITC FUKUOKA 2023 予稿集(福岡 2023-9)28-PO-33

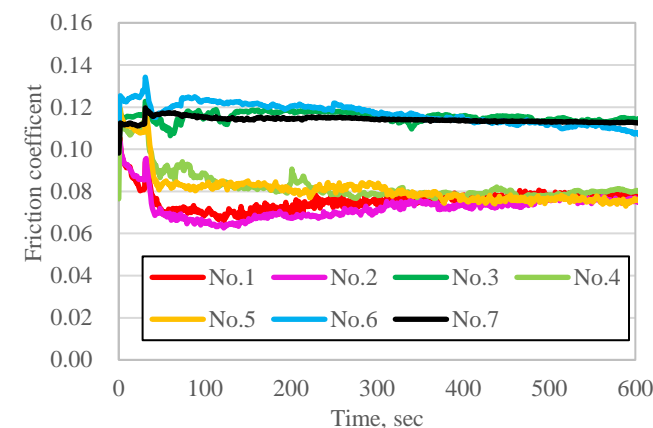


Fig.2 Measurement results of friction coefficient at 40°C

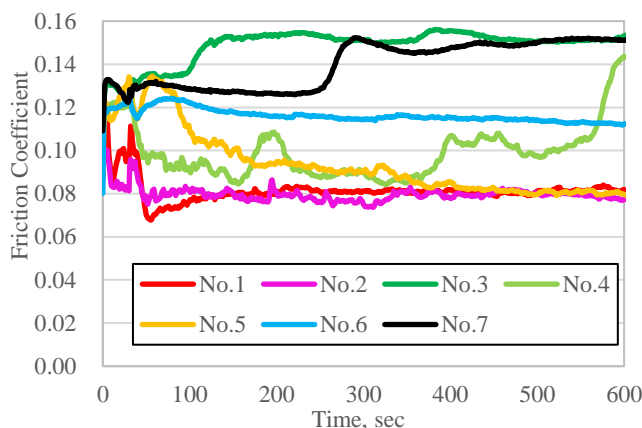


Fig.3 Measurement results of friction coefficient at 80°C