

特異な結晶構造を持つナノサイズ二硫化モリブデンの潤滑特性

Lubricating properties of nano-sized molybdenum disulfide with unique crystal structure

DIC (正) *小寺 史晃 ADEKA (正) 高野 紘一 DIC (非) シティ マストウラ DIC (非) 伊藤 翔

DIC (非) 加藤 信彦 DIC (非) 平林 滉生 DIC (正) 松枝 宏尚 DIC (非) 袁 建軍

Fumiaki Kodera*, Koichi Takano**, SITI MASTURAH BINTI FAKHRUDDIN*, Sho Ito*, Nobuhiko Kato*,

Koki Hirabayashi*, 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。摩擦や摩耗を低減するためにオイル、グリースや乾性コーティングといった摺動部に適した潤滑剤が使用されており、これらの機能を補強・拡充するために様々な潤滑添加剤が用いられている。二硫化モリブデンは、しゅう動面において特徴的な層状構造がへき開することで潤滑性を向上できるため、古くから固体潤滑剤として用いられてきた。この材料は様々な結晶構造をとることが知られており、それぞれの結晶構造において異なる層間距離を持つ¹⁾。市販されている二硫化モリブデン（マイクロサイズ二硫化モリブデン）は鉱山で採鉱された後、粉碎・分級工程を経て粒子サイズが調整されている。マイクロメートルサイズの粒子が主流であり、サイズが1 μ m未満のものはごく僅かである。

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; nano-sized MoS₂）を人工的に合成する手法を開発した²⁾。ナノサイズ二硫化モリブデンは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、エンジンオイル用途において MoDTC と併用することで FEI を改善できることが報告されている³⁾。グリース用途においてもナノサイズ二硫化モリブデンと MoDTC を併用することで摩擦係数が低減することが確認されている⁴⁾。乾性コーティングにおいては、ナノサイズ二硫化モリブデンを用いることで耐摩耗性が改善することが明らかになってきた。本検討では、これらのアプリケーションにおける潤滑性能の改善と、ナノサイズ二硫化モリブデンの特徴的な結晶構造との相関について調査した。

2. 方法

ナノサイズ二硫化モリブデンの粒子形状は日本電子製の透過型電子顕微鏡（TEM）で観察した。

検討で実施した Rietveld 解析方法を用いて算出した計算プロファイルと測定プロファイルの重ね合わせ図を Fig. 1 に示す。Rietveld 解析は既知の結晶構造から算出される粉末 X 線回折パターン（PXRD）を実測の XRD パターンに対して種々のパラメーターを精密化することでフィッティングを行い、測定試料の定量比や結晶構造などを解析することができる手法である。測定は SmartLab（リガク社製、Cu-K α ）で $2\theta = 10$ から 150° で測定した。SmartLab studio II を用いて定性分析を行った。Rietveld 解析における結晶構造の定性分析で検出された二硫化モリブデンの 3R 構造（COD ID: 9007661）と 2H 構造（COD ID: 9007660）を使用した。結晶子サイズおよび格子歪みを精密化のパラメーターに含ませて、結晶構造の座標は固定して精密化を行い両構造の定量比を算出した。

ナノサイズ二硫化モリブデンを含んだ乾性コーティングの耐久性評価として、片道摺動試験と往復摺動試験を実施した。マイクロサイズ二硫化モリブデンまたは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を 1:4 の比率で混合した固体潤滑剤をバインダー樹脂に分散した後、リン酸マンガン処理とアルミナブラスト処理を行った基板に乾燥被膜の厚さが 10 μ m となるように塗布して乾燥させて TP を作成した。片道摺動試験ではボールオンディスク試験機を用いて、常温乾燥雰囲気中で SUJ2 製の 7/32 インチ球を荷重 3kgf で TP に接置して、摺動経 24.5mm、摺動速度 300rpm で摺動試験を行い、塗膜が摩耗して消失し摩擦係数が 0.3 を超えるまでの摺動回数を測定した。往復摺動試験では川邑式往復摩擦試験機を用いて、ストローク 10mm、摺動速度 240rpm で摺動試験を行い、塗膜が摩耗して消失し摩擦係数が 0.3 を超えるまでの摺動回数を測定した。

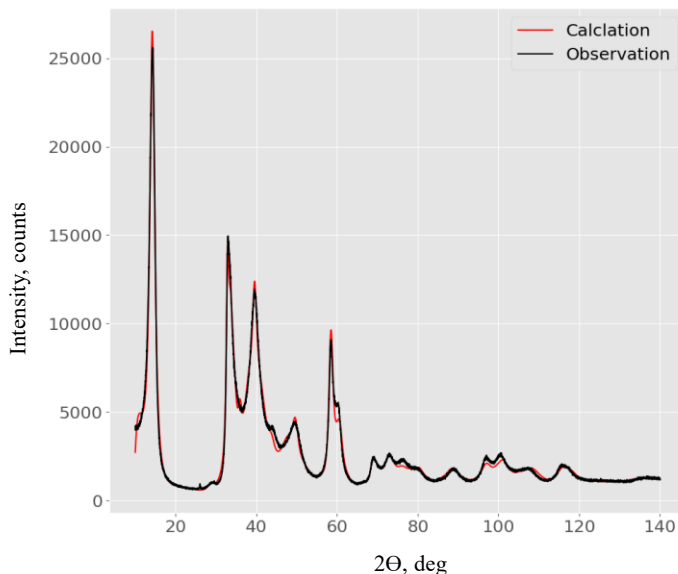


Fig. 1 Calculated and measured profiles using Rietveld refinement

3. 結果と考察

○ナノ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の代表的な TEM 像を Table1 に示す。直径が 100nm 台、厚みが 10nm 台であり、層状構造をもったナノ粒子であることが確認できた。

○ナノサイズ二硫化モリブデン含有乾性コーティングの摺動試験結果

検討に用いたナノサイズ二硫化モリブデンの比表面積と 3R 構造量を Table 2 に示す。これらのナノサイズ二硫化モリブデンを用いた片道摺動試験結果を Fig. 2 に示す。本試験条件ではマイクロサイズ二硫化モリブデンのみを含んだ ref と比較して、一部をナノサイズ二硫化モリブデンに置き換えた No. 1 から No. 5 で摺動回数が増加した。

3R 構造量が標準量で比表面積の異なる No. 1 と No. 5 を比較すると、比表面積の大きな No. 1 の摺動回数が大きくなった。同様に 3R 構造量が多量で比表面積の異なる No. 2 と No. 3 を比較すると、比表面積の大きな No. 3 の摺動回数が大きくなった。比表面積が大きく粒子径が小さなナノサイズ二硫化モリブデンを用いることで、コーティング中の単位体積あたりの二硫化モリブデン粒子の個数が増加し、摺動中にボールと接触する二硫化モリブデン粒子が多くなるため、耐摩耗性が改善したと考えている。

比表面積が同程度で 3R 構造量が異なる No. 3 と No. 5 を比較すると、3R 構造が多量な No. 3 の摺動回数が大きくなった。二硫化モリブデンのレイヤー間距離の小さな 3R 構造では、各層を構成する硫黄間の距離が小さくなるため、硫黄原子同士が持つ静電的な反発力が強くなると予想される。このため二硫化モリブデンの層間剥離が起きやすくなり、耐摩耗性が改善したと考えている。

往復摺動試験の結果を Fig. 3 に示す。マイクロサイズ二硫化モリブデンのみを含む ref と比較して、ナノサイズ二硫化モリブデンを含む No. 1 から No. 5 において摺動回数が増加する傾向があった。

片道摺動試験と同様に、往復摺動試験でも 3R 構造量が同等で比表面積が異なる No. 2 と No. 3 及び No. 1 と No. 5 を比較すると、それぞれ比表面積が大きく粒子径の小さな No. 1 と No. 3 の摺動回数が増加した。また、比表面積が同等で 3R 構造量が異なる No. 3 と No. 5 を比較すると、3R 構造を多く含む No. 3 の摺動回数が増加した。

往復摺動試験でも片道摺動試験と同様に、比表面積が大きなナノサイズ二硫化モリブデンを多く含む No. 1 から No. 5 ではコーティング中の単位面積あたりの二硫化モリブデン粒子数が増加して、耐摩耗性が改善したと考えている。また、No. 2 と No. 3 では、層間剥離し易い 3R 構造が多く含まれるために、摺動性が改善したと考えている。

発表では、乾性コーティング以外のアプリケーションにおける潤滑機能と、ナノサイズ二硫化モリブデンの粒子径及び 3R 構造の関係についても報告する。

Table 1 TEM image of nano-sized MoS₂

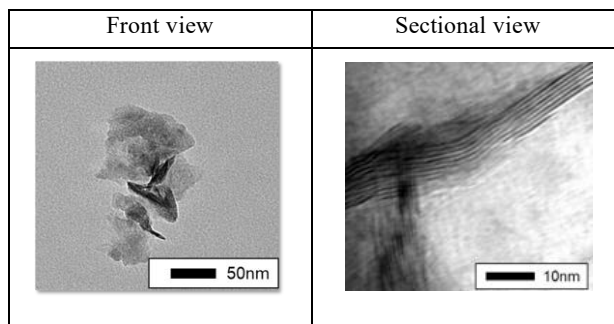


Table 2 Sample of nano-sized MoS₂

No.	Surface area, m ² /g	Amount of 3R crystal
ref	-	Quiet low
1	117	standard
2	63	many
3	88	many
4	91	low
5	92	standard

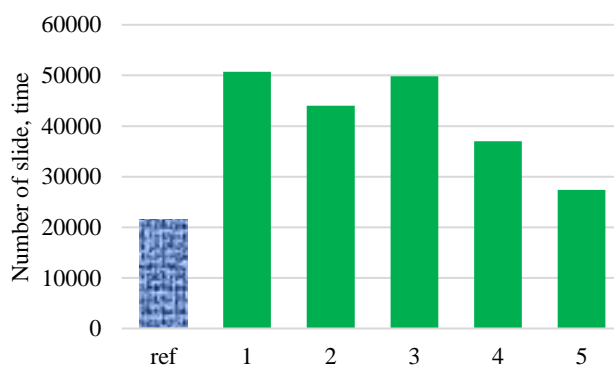


Fig. 2 BOD one-way sliding test results of dry coating

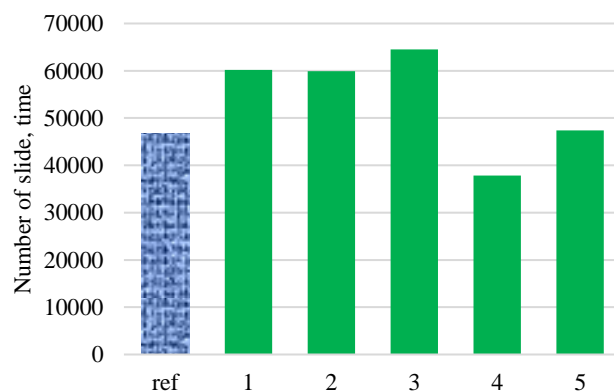


Fig. 3 Reciprocating-sliding test results of dry coating

参考文献

- 1) J. Baren et al: Stacking-dependent interlayer phonons in 3R and 2H MoS₂, 2D Mater., 6 (2019) 025022
- 2) 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
- 3) 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-P0-33
- 4) 小寺・高野・松枝・袁: 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, トライボロジー会議予稿集 (トライボロジー会議 春 東京 2024-5) B33