

化学合成したタングステンジチオカーバメイト (WDTC) の摩擦摩耗特性の調査 Investigation of Friction and Wear Properties of Chemically Synthesized Tungsten Dithiocarbamate (WDTC)

東理大・工（学）*関 想太, 東理大・理（非）武重 レオナルド隼人, 東理大・理（非）佐竹 彰治,
Office Tanaka（正）田中 典義, 阪公大・工（正）桑原 卓哉, 東理大・工（正）佐藤 魁星,
東理大・工（正）佐々木 信也

Sota Seki*, Leonardo Hayato Foianesi-Takeshige**, Akiharu Satake**

Noriyoshi Tanaka***, Takuya Kuwahara****, Kaisei Sato*, Shinya Sasaki*

* Department of Mechanical Engineering, Tokyo University of Science

** Department of Chemistry, Faculty of Science Division II, Tokyo University of Science

*** Office Tanaka

**** Department of Mechanical Engineering, Osaka Metropolitan University

1. 緒言

機械システムにおける摩擦は、動力損失や寿命低下の原因となるため、性能向上を目的とした潤滑剤の利用が不可欠である。潤滑油には様々な添加剤が配合されているが、摩擦低減を目的とするものが摩擦調整剤である。代表的な摩擦調整剤であるモリブデンジチオカーバメイト（Molybdenum dithiocarbamate, MoDTC）は、摩擦表面に MoS_2 の反応膜を形成することにより、優れた摩擦低減効果を示す添加剤である。Grossiord らは、MoDTC は Mo-S 結合での電子移動から分解を開始し、中間生成物を生成しながら最終的には MoS_2 や MoO_3 をはじめとする Mo 化合物や S-S 結合をもつ化合物を生成すると報告している。生成された MoS_2 は 2 次元層状構造を有し、層間滑りにより固体潤滑効果を発現すると考察している⁽¹⁾。エンジンの燃費試験では、エンジン油への MoDTC 添加の有無により、MoDTC 添加による燃費向上効果が確認されている⁽²⁾。一方で MoDTC をエンジンオイルに添加した場合、走行距離が長くなるにつれて、潤滑性能が低下することが報告されている。車両燃費試験において、MoDTC 添加の省燃費油を劣化させ油中の MoDTC 量と SRV 試験を用いた摩擦特性を評価した実験では、6400 km 走行相当の劣化油では MoDTC が検出され摩擦低減効果が確認されたが、16000 km 走行相当の劣化油では MoDTC は検出できず、摩擦低減効果は確認されなかった⁽²⁾。このような背景から、MoDTC に代わる高い耐久性を有する摩擦調整剤の開発が求められている。W は Mo と周期表で同じ 6 族であり、 WS_2 は MoS_2 と同じ層状構造を有し固体潤滑効果を示すことが知られている⁽³⁾。また、Tzeli らや Sevy らは、Mo-S 結合・W-S 結合の解離エネルギーを R2PI 分光法で測定し、W-S 結合の解離エネルギー（4.935 eV）は、Mo-S 結合の解離エネルギー（3.932 eV）よりも高いことを報告している⁽⁴⁾⁽⁵⁾。これらの報告から、WDTC は MoDTC が期待できると考えた。本研究では、MoDTC に代わる摩擦調整剤の開発を目的に、化学合成により WDTC を創製するとともに、合成した WDTC の摩擦低減効果を評価した。

2. 実験方法

2.1 WDTC 合成

WDTC の合成は 4 ロフラスコ内で 1 工程で行った。はじめに、三酸化タングステンを水溶液中に分散させた。三酸化タングステンを硫化させるために NaSH_{aq} を滴下した。滴下終了後、カーバメイト化させるために 2 種類のアミンと二硫化炭素を同時滴下した。最後に、濃硫酸を滴下することで pH 調整を行った。Table. 1 に今回の合成で用いた材料と質量をまとめる。全行程終了後に有機層を水とメタノールで洗浄し、フラッシュシリカゲルカラムクロトグラフィーで精製した。精製された WDTC を MALDI-TOF-MS で質量分析を行い、ICP 発光分光分析で W 濃度を測定した。

Table. 1 Synthetic materials used for WDTC

Synthetic materials	Weight, g
WO_3	100
H_2O	150
NaSH_{aq} (15.9 w/w%)	273
Di-isooctylamine	54
Di-isotridecylamine	85
CS_2	34
MeOH	100
$\text{H}_2\text{SO}_{4\text{aq}}$ (98w/w%)	33

2.2 摩擦試験

ICP 発光分光分析の結果をもとに、PAO4 を基油として WDTC を溶かし、潤滑油を作成した。作成した潤滑油を用いて往復動摩擦摩耗試験機で潤滑性を調査した。Table 2 に摩擦試験の条件を示す。また、潤滑油の添加剤濃度は、MoDTC 添加油は Mo 量を 500 ppm, WDTC 添加油は W 量を 500, 800, 1000 ppm のものを作成して、実験に用いた。

2.3 摩耗痕分析

摩擦試験後の摩耗痕を顕微ラマン分光分析装置で組成分析を行い、共焦点レーザー顕微鏡で粗さと摩耗体積を測定した。ラマン分光分析の条件を Table 3 に示す。

3. 実験結果

3.1 WDTC 合成

Fig. 1 に MALDI-TOF-MS による質量分析の結果を示す。プロトンが付加した 3 種類の WDTC が確認された。実測値と計算値は、 $C_{34}H_{68}N_2O_2S_6W_2$ ($[M+H]^+$: calcd. 1119.1566, obs. 1119.2510), $C_{44}H_{88}N_2O_2S_6W_2$ ($[M+H]^+$: calcd. 1259.4077, obs. 1259.2927), $C_{54}H_{108}N_2O_2S_6W_2$ ($[M+H]^+$: calcd. 1399.5644, obs. 1399.4350) となり、アイソトープパターンも理論値と一致していた。また、ICP 発光分光分析から W が質量濃度で 19.8% 含まれていることが分かった。

3.2 摩擦試験

Fig. 2 に PAO4 単体と PAO4 に MoDTC と WDTC をそれぞれ添加した潤滑油の摩擦係数の経時変化を示す。摩擦試験の最後 5 分間について PAO4 単体と添加油の摩擦係数を比較すると MoDTC 添加では 74%, WDTC 添加では 64% の摩擦低減効果が発現された。

Fig. 3 に WDTC の添加濃度ごとの摩擦係数の経時的変化を示す。試験条件は、面圧 1.5 GPa, 温度は 80 °C で固定して比較した。試験全体を通して、添加濃度 W=1000 ppm で摩擦係数の挙動が安定していた。そのため、ほかの比較試験を W=1000 ppm で行うこととした。

Fig. 4 に MoDTC と WDTC の温度依存性の違いの調査を示す。MoDTC では 80°C において摩擦係数がもっとも低い値を示し、摩擦試験の最後 5 分間においては 40, 120 °C と同程度の摩擦係数を示した。一方、WDTC では、120 °C において摩擦係数がもっとも低下し、試験温度が低くなるにつれて摩擦低減効果は減少した。

Fig. 5 に WDTC の荷重の違いによる摩擦係数の経時変化を示す。試験開始 900 s までの摩擦係数は 2.0 GPa でもっとも低い値を示したが、試験が進むにつれて摩擦係数は同程度となった。

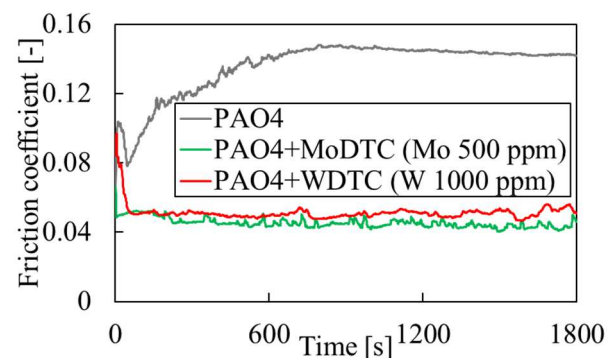


Fig. 2 Effect of adding MoDTC and WDTC on the friction coefficient

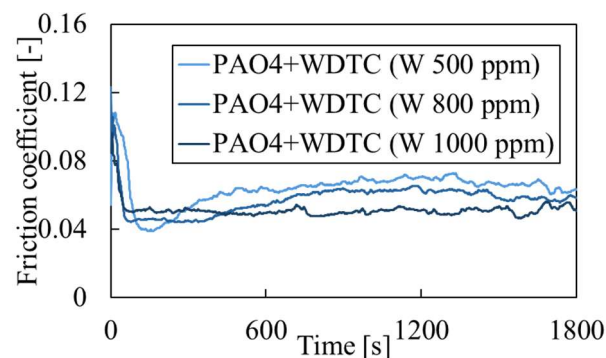


Fig. 3 WDTC additives concentration-dependence of the friction coefficient

Table 2 Friction test conditions

Maximum Hertzian pressure, GPa	1.0, 1.5, 2.0
Frequency, Hz	50
Temperature, °C	40, 80, 120
Amplitude, mm	1
Time, min	30

Table 3 Raman spectroscopy analysis condition

Laser wavelength, nm	532
Grating, l/mm	1800
Magnification, -	x50L
N.A., -	0.75
Laser spot diameter, μm	1.3
Laser power, mW	50
Laser irradiation time, s	1
Laser strength, %	5

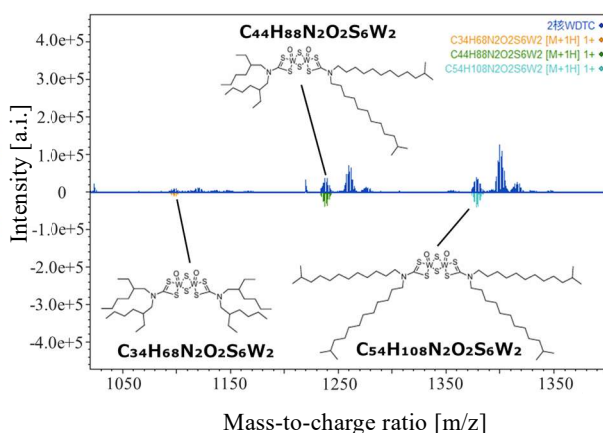


Fig. 1 Mass spectrum of WDTC

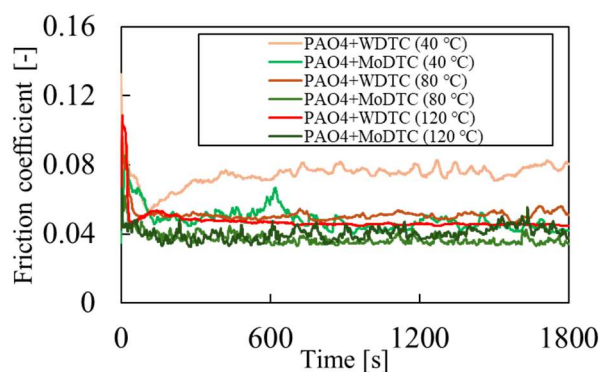


Fig. 4 Temperature-dependence of the friction coefficient

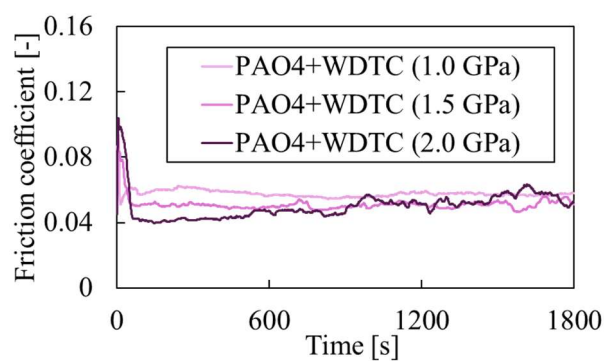


Fig. 5 Load-dependence of the friction coefficient

3.3 摩耗痕分析

Fig. 6 に、Raman 分光法による組成分析の結果を示す。WDTC を添加した潤滑油の摩擦試験後の摩耗痕内から WS_2 由来のピークが確認された。Fig. 7, 8 に面圧 1.0, 1.5 GPa 相当の試験後の摩耗痕内の線粗さの測定結果をそれぞれ示す。Fig. 7, 8 から WDTC を添加した場合は基油や MoDTC を添加した場合と比べ、いずれの面圧でも粗さが小さく抑えられていることがわかる。また、Fig. 9 に PAO4 単体と PAO4 に MoDTC と WDTC をそれぞれ添加した潤滑油の場合の摩擦試験後の摩耗体積の測定結果を示す。Fig. 9 から WDTC を添加した場合に最も摩耗体積が低減されたことがわかる。

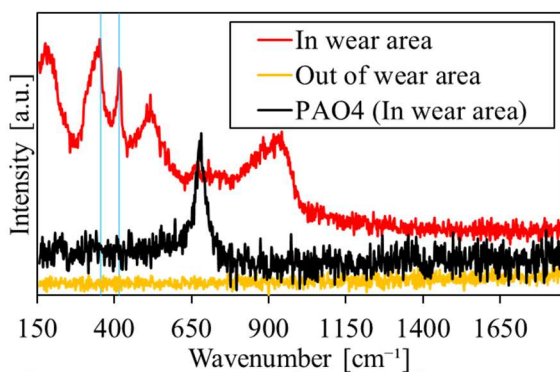


Fig. 6 Raman spectroscopic analysis of wear marks: inside and outside

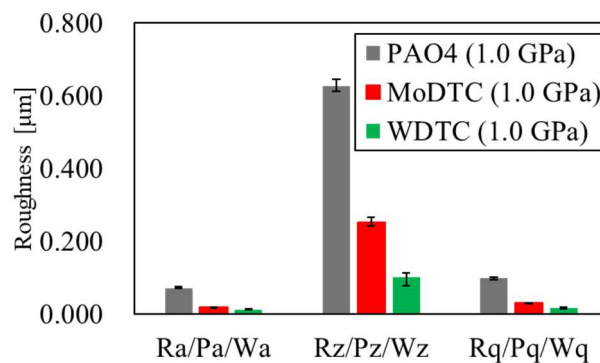


Fig. 7 Line roughness at a contact pressure of 1.0 GPa

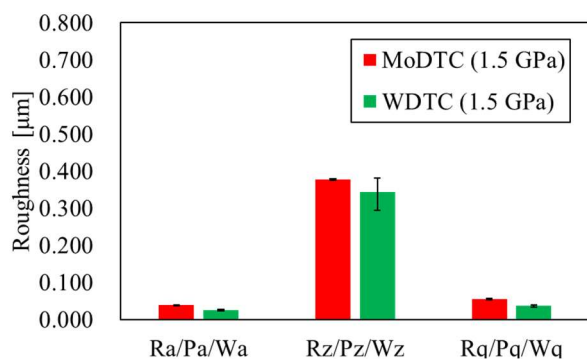


Fig. 8 Line roughness at a contact pressure of 1.5 GPa

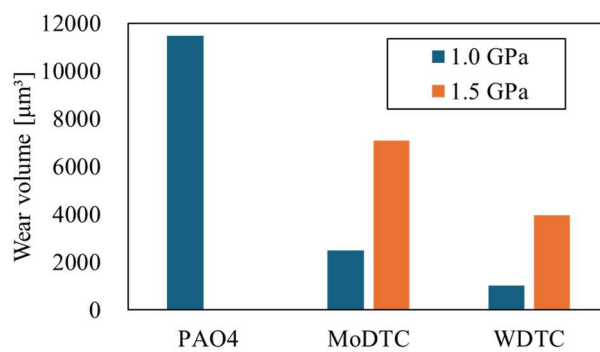


Fig. 9 Wear Volume After Friction Testing

4. 考察

Fig. 4 から WDTC は MoDTC よりも温度依存性が高いことがわかる。また、温度が高いほど、摩擦係数は小さくなり、試験全体の摩擦係数の挙動が安定していることがわかる。これは、WDTC のほうが MoDTC よりも分解されるためのエネルギーが高いことに起因していると考えられる。また、Fig. 2 から WDTC を添加した場合、摩擦係数の挙動が試験全体を通して安定しており、Fig. 7, 8, 9 から粗さ、摩耗体積も小さくなっている。これは、WDTC 由来の WS_2 を含む反応膜が耐摩耗性を有しているためと考えられる。

5. 結言

WDTC を化学合成し、摩擦試験を行い、摩耗痕内を分析することで以下の知見を得た。

- (1) PAO4 に WDTC を添加することで MoDTC と同等の摩擦低減効果を得られた。
- (2) WDTC は MoDTC よりも優れた耐摩耗性を示すことが確認された。
- (3) WDTC は、摩擦界面において WS_2 トライボフィルムを生成することにより、摩擦低減効果を発揮すると考えられる。
- (4) WDTC の低摩擦効果が効果的に発揮される温度域は MoDTC よりも高温側にあることが判った。

参考文献

- (1) C. Grossiord, “ MoS_2 single sheet lubrication by molybdenum dithiocarbamate”, *Tribology International*, 31, 12, pp. 737–743, 1998.
- (2) 一般社団法人 潤滑油協会, “平成 31 年度燃料安定供給対策に関する調査事業（潤滑油品質安定化調査・分析事業）調査報告書（公表用）”, 2020.
- (3) L. Joly-Pottuz, “Ultralow-friction and wear properties of IF- WS_2 under boundary lubrication”, *Tribol. Lett.*, 18, pp. 477–485, 2005.
- (4) D. Tzeli, “Molybdenum-Sulfur Bond: Electronic Structure of Low-Lying States of MoS ”, *J. Phys. Chem. A*, 126, pp. 1168–1181, 2022.
- (5) A. Sevy, “Bond Dissociation Energies of Tungsten Molecules: WC , WSi , WS , WSe , and WCl ”, *J. Phys. Chem. A*, 121, pp. 9446–9457, 2017.