論文特集「無機材料の合成を支える技術とその評価」——ノート——

(日本化学会誌, 1991, (10), p. 1309~1311)

© 1991 The Chemical Society of Japan

層状構造を有する合成層間化合物 Cr_xTaS_2 の耐摩耗性

(1991 年 4 月 12 日 受理)

日野出洋文・広中清一郎**・脇原 将孝*・森内 勉***・太田 善郎***

1 緒 言

固体潤滑剤における構造と潤滑性についての Jamison の研究によると、二硫化モリブデン (MoS_2) と同じ三角プリズム型構造 (TP) を持つ層状化合物が潤滑特性に優れており、層内部の原子間距離 (a) と層の距離 (c) の比 c/na (n は単位格子内の三角プリズムの数) が大きいことは層が膨張し上下間で容易に滑り、良好な潤滑性をもたらす、としている¹⁾。

これまでに、 MoS_2 と類似した層状構造をもつ二硫化ニオブ (NbS_2) について、その組成元素であるニオブを Nb-S-Nb 層間の van der Waals ギャップにインターカレートさせた化合物 $\text{Nb}_{1+x}\text{S}_2$ を合成しその潤滑性を検討してきた^{2)~4)}。その結果、 $\text{Nb}_{1+x}\text{S}_2$ はグリースに添加した場合 MoS_2 と同等以上の耐摩耗性および極圧性を持つことが明らかにされた。

Fig. 1 Schematic crystal structure of 2Ha- Cr_xTaS_2

東京工業大学工学部化学工学科, 152 東京都目黒区大岡山

** 東京工業大学工学部無機材料工学科, 152 東京都目黒区大岡山

*** 協同油脂株式会社, 251 藤沢市辻堂神台

1) E. Jamison, 潤滑, 31, 369(1986).

2) S. Hironaka, M. Wakihara, M. Taniguchi, 石油誌, 26, 82(1983).

3) S. Hironaka, M. Wakihara, H. Hinode, M. Taniguchi, T. Moriuchi, T. Hanzawa, the Proc. of JSLE Intern. Tribology Conf., Tokyo, p. 389(1985).

4) 広中清一郎, 脇原将孝, 日野出洋文, 谷口雅男, 森内 勉, 半沢 隆, 日本潤滑学会第 32 期春季研究発表会予稿集, p. 213(1988).

二硫化タンタル (TaS_2 -1T) は、三角アンチプリズム型構造 (ATP) をしておりそれ自体は構造上潤滑性を持たないが、クロムをインターカレートすることにより TP 型の化合物を合成することが出来る (2Ha 型)。図 1 にその構造を示す。また、 c/na 比も 1.84 前後と比較的大きいことから、優れた潤滑性が期待される。そこで、種々の組成を持つ化合物 (Cr_xTaS_2 ; $x=0\sim 0.600$) を合成し、ステアリン酸リチウム・グリースに添加し、シェル 4 球試験機により耐摩耗性について検討した。

2 実 験

2.1 TaS_2 の合成

金属タンタルはく (厚さ 0.2 mm, 純度 99.9% 以上) の表面をエメリー・ペーパーで研磨し、洗浄・乾燥した後、幅約 0.05 mm, 長さ約 40 mm に切断し、これを石英管に入れ、700 °C で 5 時間真空脱気した後これに高純度硫黄 (99.9999%) を S/Ta = 2.1 と成るように加え、真空封印する。1000 °C で約 30 日間反応させる。このとき封印管の試料と反対端を 400 °C 以下にしておくことにより硫黄の気化による爆発を防ぐことが出来る。冷却、粉碎後、粒径の大きい未反応の Ta を 100 メッシュのふるいにかけて除き、硫黄を加えて再び 14 日間反応させ純粋な TaS_2 (1T) を得た。得られた TaS_2 には粉末線回折により、不純物の Ta_2O_5 が含まれないことを確認した。

2.2 Cr_xTaS_2 の合成

2.1 で合成した TaS_2 と金属クロム (純度 99.9%) を所定の比に混合した後 20.0 MPa でペレット状に加圧成型し石英封管中に真空封印した後、400 °C で 1 日、1000 °C で 3 日間反応させた。反応を完結させるために、急冷、開封、粉碎、加圧成型後、さらに 1000 °C で 3 日間反応させ、急冷して耐摩耗試験の試料とした。

Table 1 Experimental conditions

Soild lubricants :	Cr_xTaS_2 ($x=0\sim 0.600$) (Ref.) MoS_2 , $\text{Nb}_{1.333}\text{S}_2$
Basegrease :	Base oil*, Paraffinic oil 92 wt% Thickener, lithium stearate 8 wt% Consistency, NLGI No.2 (JIS No.2)
*Base oil :	Viscosity 66.9 cSt at 40 °C 7.84 cSt at 100 °C Viscosity index 76
Wear test :	Shell 4 Ball tester
Test conditions :	980 N, 1000 rpm, 10 min

2.3 摩耗試験

耐摩耗試験は、シェル4球試験機により、試験条件 980 N, 1000 rpm, 10 min, 室温において表1に示すグリースに 3 wt% 添加して行われた。参考試料として市販の MoS_2 および以前に検討した $\text{Nb}_{1.333}\text{S}_2$ が用いられた。また、試験後の摩耗痕の性状について、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡 (SEM)、表面あらさ計、EPMA を用いて検討した。

3 実験結果および考察

図2に Cr_xTaS_2 ($x=0\sim0.600$), MoS_2 および $\text{Nb}_{1.333}\text{S}_2$ の 3 wt% をそれぞれステアリン酸リチウムグリースに添加したときのシェル4球試験機による耐摩耗性の試験結果を示す。ベースグ

Fig. 2 The antiwear properties of Cr_xTaS_2

Test conditions : 980 N, 1000 rpm, 10 min
(Shell 4 Ball)

リースに対してどの試料も添加効果を示した。 $x=0\sim0.500$ の範囲の Cr_xTaS_2 は MoS_2 に比較してよりよい耐摩耗性を示した。特に, $\text{Cr}_{0.250}\text{TaS}_2$ および $\text{Cr}_{0.333}\text{TaS}_2$ は耐摩耗性に優れ, $\text{Nb}_{1.333}\text{S}_2$ とほぼ同等の耐摩耗性を示した。 TaS_2 が予想外に潤滑性を示したのは、グリースに練り込む際に TaS_2 自身がわずかに硫黄臭がしたことから、遊離の硫黄による効果と考えられる。

図3は定常状態における摩擦係数を示す。ベースグリースに比べてどの固体潤滑剤添加グリースも低い摩擦係数を示した。また, $x=0.250\sim0.600$ の範囲において MoS_2 よりも低い摩擦係数が得られ, 特に $x=0.333$ 付近で最も低い値となった。以上の結果から, $x=0.3$ 前後の Cr_xTaS_2 をグリースに添加した場合に最も優れた摩擦摩耗特性が得られることがわかった。

図4に触針式あらさ計による摩耗試験後の摩耗痕の表面あらさのプロフィールを示す。ベースグリースでは、ボールは深く大きく

Fig. 3 The friction coefficient of Cr_xTaS_2

Test conditions : 980 N, 1000 rpm
(Shell 4 Ball)

Fig. 4 Surface roughness profiles of shell four-ball wear scars

摩耗しているのに対し, 固体潤滑剤添加グリースでは, 摩耗痕径はいちじるしく小さく, しかも表面あらさは小さいことがわかる。特に $\text{Cr}_{0.250}\text{TaS}_2$ および $\text{Cr}_{0.333}\text{TaS}_2$ において摩擦表面は滑らかで, これらの結果は図 2, 3 の耐摩耗性と摩擦係数の測定結果とよく対応している。

摩耗痕の光学顕微鏡観察から, 摩擦摩耗特性のよかった $\text{Cr}_{0.250}\text{TaS}_2$ および $\text{Cr}_{0.333}\text{TaS}_2$ では, MoS_2 に比較してかじり部分の少ない滑らかな表面をしていることがわかった。

さらに, 摩耗痕について, SEM 観察および EPMA による Ta と S の元素分析を行った。 $\text{Cr}_{0.250}\text{TaS}_2$ および $\text{Cr}_{0.333}\text{TaS}_2$ で

は, SEM 写真により表面はかなり滑らかな状態であり, Ta および S が摩耗痕全体わたって分布しており, 固体潤滑剤が摩擦表面間に介在して潤滑性を発揮したことがうかがえる。余り良好な耐摩耗性が得られなかった $x=0.400\sim 0.600$ のものについては, Ta および S の分布状態は顕著ではなかった。 TaS_2 については, Ta にくらべ S の分布量が多かったことから, TaS_2 が $x=0.400\sim 0.600$ と同等の耐摩耗性を示したことは, 前述の硫黄臭の事を考え合わせると, 遊離した硫黄により摩擦面で硫化物が形成されたためと考えられる。

Special Articles on

Technology and Its Characterization for Synthesis of Inorganic Materials—Note—

Lubricity of Synthetic Intercalation Compounds of Cr_xTaS_2 with Layered Structure

Hirofumi HINODE, Masataka WAKIHARA*, Seiichiro HIRONAKA**,
Tutomu MORIUCHI*** and Yoshiro OHTA***

*Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology;
O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152 Japan*

*** Department of Inorganic Materials, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology;
O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152 Japan*

**** Kyodo Yushi Co., Ltd.; Tsujidokandai, Fujisawa-shi, 251 Japan*

A new solid lubricant of intercalation compounds Cr_xTaS_2 ($x=0\sim 0.600$) were synthesized, and the antiwear property was tested by using a shell four-ball machine added to lithium stearate grease. Its lubricating properties were compared with those of molybdenum disulfide MoS_2 and niobium sulfide $\text{Nb}_{1.333}\text{S}_2$. The compounds with composition x from 0.250 to 0.500 exhibited the same, or better, antiwear property and a low friction coefficient than MoS_2 . In particular, $\text{Cr}_{0.333}\text{TaS}_2$ has the best lubrication properties. Scanning electron microscopy photograph and electron probe micro analysis of the wear scar surfaces indicated that the surface is very smooth and the distribution of Ta and S atom were uniform in the case of $x=0.333$. The best lubricity seems to come from this character.