



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117448058 A

(43) 申请公布日 2024.01.26

(21) 申请号 202311267585.9

C10M 169/04 (2006.01)

(22) 申请日 2020.12.07

C10N 30/06 (2006.01)

(30) 优先权数据

2019-222049 2019.12.09 JP

(62) 分案原申请数据

202080084980.1 2020.12.07

(71) 申请人 DIC株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 狩野佑介 冲裕延 土肥知树

袁建军

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李恩华

(51) Int. Cl.

C10M 125/22 (2006.01)

权利要求书1页 说明书15页 附图4页

(54) 发明名称

润滑剂和润滑组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种润滑剂和润滑组合物。具体地,本发明涉及一种含有硫化钼颗粒的润滑剂,前述硫化钼颗粒包含二硫化钼的3R晶体结构。本发明涉及一种润滑组合物,其含有:硫化钼颗粒,其为前述润滑剂;和,基础油,其为矿物油、合成油、或部分合成油。

1. 一种使用包含硫化钼颗粒的基础油来防止烧结的方法,所述硫化钼颗粒通过在硫源的存在下、以温度200~1000°C对包含 $\beta$ 晶体结构的三氧化钼和硫进行加热而得到,所述硫化钼颗粒包含3R晶体结构,且以BET法测得的比表面积为 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述硫化钼颗粒包含二硫化钼的2H晶体结构和3R晶体结构。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中,所述硫化钼颗粒的、由使用Cu-K $\alpha$ 射线作为X射线源的粉末X射线衍射(XRD)得到的光谱中,39.5°附近的峰和49.5°附近的峰同时由2H晶体结构和3R晶体结构的合成峰构成,半值宽度为1°以上。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述硫化钼颗粒的、以BET法测得的比表面积为 $30\sim 300\text{m}^2/\text{g}$ 。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述硫化钼颗粒的、利用动态光散射式粒径分布测定装置而求出的中值粒径 $D_{50}$ 为10~1000nm。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述硫化钼颗粒的、由钼的K吸收端的扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)光谱得到的径向分布函数中,源自Mo-S的峰强度I与源自Mo-Mo的峰强度II之比(I/II)大于1.0。

7. 权利要求1~6中任一项所述的方法,其中,所述基础油为矿物油、合成油、或部分合成油。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中,使用:相对于包含所述硫化钼颗粒和基础油的组合物的总质量100质量%、含有所述硫化钼颗粒0.0001~50质量%的组合物。

## 润滑剂和润滑组合物

[0001] 本申请是申请日为2020年12月7日、申请号为202080084980.1、发明名称为“润滑剂和润滑组合物”的申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及润滑剂和润滑组合物。

[0003] 本申请要求基于2019年12月9日向日本申请的特愿2019-222049号的优先权,将其内容引入至此。

### 背景技术

[0004] 已知以二硫化钼( $\text{MoS}_2$ )为代表的钼硫化物例如作为固体的滑动构件、润滑脂中所含的润滑剂的应用(参照专利文献1~2)。

[0005] 通常用作润滑剂的二硫化钼是六方晶固体润滑材料,如图4所示,作为晶体结构,仅具有2H晶体结构。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2017-115920号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2013-144758号公报

### 发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 二硫化钼( $\text{MoS}_2$ )的润滑特性优异,对于被滑动材料不易带来摩擦痕迹。然而,施加高负荷时,有时产生烧结,寻求即使进一步施加高负荷也不易产生烧结的润滑剂。

[0012] 因此,本发明的目的在于,提供:即使施加高负荷也不易产生烧结的、含有硫化钼颗粒的润滑剂和润滑组合物。

[0013] 用于解决问题的方案

[0014] 本发明包含以下的方案。

[0015] [1]一种润滑剂,其含有硫化钼颗粒,

[0016] 前述硫化钼颗粒包含二硫化钼的3R晶体结构。

[0017] [2]根据前述[1]所述的润滑剂,其中,前述硫化钼颗粒包含二硫化钼的2H晶体结构和3R晶体结构。

[0018] [3]根据前述[2]所述的润滑剂,其中,前述硫化钼颗粒的、由使用Cu-K $\alpha$ 射线作为X射线源的粉末X射线衍射(XRD)得到的光谱中,39.5°附近的峰和49.5°附近的峰同时由2H晶体结构和3R晶体结构的合成峰构成,半值宽度为1°以上。

[0019] [4]根据前述[1]~[3]中任一项所述的润滑剂,其中,前述硫化钼颗粒的、以BET法测得的比表面积为10m<sup>2</sup>/g以上。

[0020] [5]根据前述[1]~[4]中任一项所述的润滑剂,其中,前述硫化钼颗粒的、利用动

态光散射式粒径分布测定装置而求出的中值粒径 $D_{50}$ 为10~1000nm。

[0021] [6]根据前述[1]~[5]中任一项所述的润滑剂,其中,前述硫化钼颗粒的、由钼的K吸收端的扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)光谱得到的径向分布函数中,源自Mo-S的峰强度I与源自Mo-Mo的峰强度II之比(I/II)大于1.0。

[0022] [7]一种润滑组合物,其含有:

[0023] 硫化钼颗粒,其为前述[1]~[6]中任一项所述的润滑剂;和,

[0024] 基础油,其为矿物油、合成油、或部分合成油。

[0025] [8]根据前述[7]所述的润滑组合物,其中,相对于前述润滑组合物的总质量100质量%,含有作为前述润滑剂的硫化钼颗粒0.0001~50质量%。

[0026] 发明的效果

[0027] 根据本发明,可以提供:即使施加高负荷也不易产生烧结的、润滑剂和润滑组合物。

### 附图说明

[0028] 图1为合成例1的硫化钼颗粒的原料的三氧化钼颗粒的制造中使用的装置的一例的概要图。

[0029] 图2为同时示出合成例1的硫化钼颗粒的原料的三氧化钼颗粒的X射线衍射(XRD)谱图的结果与三氧化钼的 $\alpha$ 晶体的标准谱图( $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ )和 $\beta$ 晶体的标准谱图( $\beta$ - $\text{MoO}_3$ )的图。

[0030] 图3为同时示出合成例1的硫化钼颗粒的X射线衍射(XRD)谱图的结果以及二硫化钼( $\text{MoS}_2$ )的3R晶体结构的衍射图、二硫化钼( $\text{MoS}_2$ )的2H晶体结构的衍射图和二氧化钼( $\text{MoO}_2$ )的衍射图的图。

[0031] 图4为同时示出比较例3的硫化钼颗粒的X射线衍射(XRD)谱图的结果以及二硫化钼( $\text{MoS}_2$ )的2H晶体结构的衍射图的图。

[0032] 图5为使用合成例1的硫化钼颗粒的原料的三氧化钼颗粒而测得的、钼的K吸收端的扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)光谱。

[0033] 图6为合成例1的硫化钼颗粒的TEM图像。

[0034] 图7为比较例3的硫化钼颗粒的TEM图像。

[0035] 图8为使用合成例1的硫化钼颗粒而测得的、钼的K吸收端的扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)光谱。

### 具体实施方式

[0036] <润滑剂>

[0037] 本实施方式的润滑剂含有硫化钼颗粒。通过含有硫化钼颗粒,从而对于被滑动材料不易带来摩擦痕迹。

[0038] 另外,本实施方式的润滑剂的前述硫化钼颗粒包含二硫化钼的3R晶体结构。通常用作润滑剂的二硫化钼大多包含粒径超过 $1\mu\text{m}$ 的大小者,另外,是六方晶固体润滑材料,如图4所示,作为晶体结构,仅具有2H晶体结构。与此相对,前述硫化钼颗粒包含二硫化钼的3R晶体结构的润滑剂即使施加高负荷也不易产生烧结。

[0039] 本实施方式的润滑剂优选:前述硫化钼颗粒的、利用动态光散射式粒径分布测定

装置而求出的中值粒径 $D_{50}$ 为10~1000nm。

[0040] 市售的 $\text{MoS}_2$ 为矿石的粉碎品,包含大量的粒径超过 $1\mu\text{m}$ 的大小者,单位重量的润滑剂的效果小,包含粘性小的基础油的润滑组合物成为沉降的主要因素。

[0041] 本实施方式的润滑剂通过前述中值粒径 $D_{50}$ 为1000nm以下,从而用作润滑剂时,即使施加高负荷也不易产生烧结。其理由源自:在高负荷时被滑动材料的摩擦面彼此互相接近至低于 $1\mu\text{m}$ (即,1000nm)的距离时,该润滑剂不会被该间隙排除而残留,能持续维持润滑性能。另外,通过前述中值粒径 $D_{50}$ 为1000nm以下,从而作为含有基础油的润滑组合物使用时,不易沉降,保存稳定性优异。

[0042] 另外,通过使前述中值粒径 $D_{50}$ 为1000nm以下而成为浮游成分的前述硫化钼颗粒不易沉降,因此,即使被滑动材料的摩擦面彼此以容易受到垂直或接近于其的重力的影响的状态并列,在滑动前的时刻也可以以已经掺入到被滑动材料的摩擦面彼此的上下整体的间隙的状态存在。因此,与现有的容易沉降的钼硫化物相比,可以防止滑动开始时的、特别是上部的磨削等,作为结果,认为可以有利于被滑动材料的摩擦面的长寿命化。

[0043] 另外认为将本实施方式的润滑剂用于作为被滑动材料的例如多个金属球的滑动,在高负荷时互相挤压直至金属球与金属球之间的距离成为低于 $1\mu\text{m}$ (即,1000nm)的距离时,由于前述中值粒径 $D_{50}$ 小至1000nm以下,因此,不被前述金属球彼此的间隙排除,可以残留于该间隙,金属球的摩擦面彼此接触的概率(或者接触面积 $\times$ 时间)变低,变得不易产生互相摩擦所导致的烧结。

[0044] 前述硫化钼颗粒的、利用动态光散射式粒径分布测定装置而求出的中值粒径 $D_{50}$ 优选10~1000nm,从前述效果的方面出发,更优选600nm以下、进一步优选500nm以下、最优选400nm以下。前述硫化钼颗粒的中值粒径 $D_{50}$ 可以为10nm以上,可以为20nm以上,可以为40nm以上。

[0045] 前述硫化钼颗粒优选包含二硫化钼的2H晶体结构和3R晶体结构。通常用作润滑剂的二硫化钼包含大量粒径超过 $1\mu\text{m}$ 的大小者,另外,是六方晶固体润滑材料,如图4所示,作为晶体结构,仅具有2H晶体结构。相对于此,经过后述的“三氧化钼颗粒的制造方法”和“硫化钼颗粒的制造方法”而制造的硫化钼颗粒包含2H晶体结构和3R晶体结构,使中值粒径 $D_{50}$ 容易调整为10~1000nm。

[0046] 进而,前述硫化钼颗粒优选的是,由使用 $\text{Cu-K}\alpha$ 射线作为X射线源的粉末X射线衍射(XRD)得到的光谱中, $39.5^\circ$ 附近的峰和 $49.5^\circ$ 附近的峰同时由2H晶体结构和3R晶体结构的合成峰构成,半值宽度为 $1^\circ$ 以上。进而,前述硫化钼颗粒可以包含1H晶体结构等二硫化钼的2H晶体结构、3R晶体结构以外的晶体结构。

[0047] 前述硫化钼颗粒包含半稳定结构的3R晶体结构的方面可以通过由使用 $\text{Cu-K}\alpha$ 射线作为X射线源的粉末X射线衍射(XRD)得到的光谱中, $39.5^\circ$ 附近的峰和 $49.5^\circ$ 附近的峰同时由2H晶体结构和3R晶体结构的合成峰构成来区分。

[0048] 用透射型电子显微镜(TEM)拍摄时的二维图像中的前述硫化钼颗粒的一次颗粒的形状可以为颗粒状、球状、板状、针状、绳形状、带状或片状,可以组合这些形状而包含。前述钼硫化物的形状优选为带状或片状,钼硫化物50个的一次颗粒的形状优选平均具有长度(纵) $\times$ 宽度(横) $=50\sim 1000\text{nm}\times 3\sim 100\text{nm}$ 的范围的大小,更优选具有 $100\sim 500\text{nm}\times 5\sim 50\text{nm}$ 的范围的大小,特别优选具有 $150\sim 400\text{nm}\times 10\sim 20\text{nm}$ 的范围的大小。通过为带状或片

状,从而可以增大硫化钼颗粒的比表面积。此处,为带状或片状是指:为薄层形状。钼硫化物的一次颗粒的长径比、即(长度(大小))/(高度(深度))的值以50个的平均计、优选1.2~1200、更优选2~800、进一步优选5~400、特别优选10~200。

[0049] 前述硫化钼颗粒的一次颗粒的形状不是单纯的球状,是长径比大的带状或片状,从而效率更良好地覆盖彼此接触的被滑动材料的摩擦面彼此,可以期待减少被滑动材料的摩擦面彼此的接触概率(或者接触面积×时间),认为变得不易产生互相摩擦所导致的烧结。

[0050] 前述硫化钼颗粒的、以BET法测得的比表面积优选 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上、更优选 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上、特别优选 $40\text{m}^2/\text{g}$ 以上。前述硫化钼颗粒的、以BET法测得的比表面积可以为 $300\text{m}^2/\text{g}$ 以下,可以为 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以下,可以为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0051] 对于前述硫化钼颗粒的一次颗粒,构成前述一次颗粒的层分别由于较弱的相互作用而接近,利用摩擦那样的外力可以容易彼此错位的层。因此,前述硫化钼颗粒的一次颗粒夹持于作为被滑动材料的金属与金属之间时,由于其摩擦力而构成前述一次颗粒的层彼此错位,降低表观摩擦系数,而且,还可以防止作为被滑动材料的金属彼此的接触。

[0052] 认为前述硫化钼颗粒的、以BET法测得的比表面积如果大至 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上,则前述一次颗粒存在于作为被滑动材料的金属与金属之间时,可以进一步降低作为被滑动材料的金属彼此接触的面积,因此,有利于改善润滑剂的性能和防止烧结这两者。

[0053] 前述硫化钼颗粒的、由钼的K吸收端的扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)光谱得到的径向分布函数中,源自Mo-S的峰强度I与源自Mo-Mo的峰强度II之比(I/II)优选大于1.0,更优选1.1以上,特别优选1.2以上。

[0054] 二硫化钼的晶体结构无论是2H晶体结构还是3R晶体结构,Mo-S间的距离由于为共价键而基本相同,因此,钼的K吸收端的扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)光谱中,源自Mo-S的峰强度相同。

[0055] 另一方面,二硫化钼的2H晶体结构为六方晶(hexagonal),因此,相同的六边形位于Mo原子的六边形的 $90^\circ$ 正下方,因此,Mo-Mo间的距离变近,源自Mo-Mo的峰强度II变强。

[0056] 相反地,二硫化钼的3R晶体结构为菱面体(rhombohedral),六边形错位一半地存在而不是位于六边形的 $90^\circ$ 正下方,因此,Mo-Mo间的距离变远,源自Mo-Mo的峰强度II变弱。

[0057] 二硫化钼的纯粹的2H晶体结构中,前述比(I/II)变小,但随着包含3R晶体结构而前述比(I/II)变大。

[0058] 3R晶体结构中,3层的各Mo原子的六边形互相仅错位六边形的一半,因此,与2层的Mo原子的六边形垂直地规则良好地排列的2H晶体结构相比,可以期待各层之间的相互作用小,变得容易滑动。

[0059] 由于认为三氧化钼的存在对润滑性能造成不良影响,因此,前述硫化钼颗粒向 $\text{MoS}_2$ 的转化率 $R_c$ 优选70%以上、更优选80%以上、特别优选90%以上。

[0060] 由于前述硫化钼颗粒向 $\text{MoS}_2$ 的转化率 $R_c$ 大,由此通过摩擦所产生的加热而发挥润滑性能,但是与能副产或含有三氧化钼的其他二硫化钼原材料、其前体相比,可以使润滑特性优异。

[0061] 由对硫化钼颗粒进行X射线衍射(XRD)测定而得到的光谱数据,根据RIR(参照强度比)法可以求出硫化钼颗粒向 $\text{MoS}_2$ 的转化率 $R_c$ 。使用硫化钼( $\text{MoS}_2$ )的RIR值 $K_A$ 和归属于硫化

钼( $\text{MoS}_2$ )的(002)面或(003)面的、 $2\theta = 14.4^\circ \pm 0.5^\circ$ 附近的峰的积分强度 $I_A$ 、以及各氧化钼(作为原料的 $\text{MoO}_3$ 、和作为反应中间体的 $\text{Mo}_9\text{O}_{25}$ 、 $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ 、 $\text{MoO}_2$ 等)的RIR值 $K_B$ 和各氧化钼(作为原料的 $\text{MoO}_3$ 、和作为反应中间体的 $\text{Mo}_9\text{O}_{25}$ 、 $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ 、 $\text{MoO}_2$ 等)的最强射线峰的积分强度 $I_B$ ,由如下式(1),可以求出向 $\text{MoS}_2$ 的转化率 $R_C$ 。

$$[0062] \quad R_C (\%) = (I_A/K_A) / (\sum (I_B/K_B)) \times 100 \cdots (1)$$

[0063] 此处,RIR值可以分别使用无机晶体结构数据库(ICSD)(一般社团法人化学情报协会制)中记载的值,解析中可以使用综合粉末X射线解析软件(PDXL)(Rigaku公司制)。

[0064] <硫化钼颗粒的制造方法>

[0065] 前述硫化钼颗粒例如可以如下制造:将一次颗粒的平均粒径为5~1000nm的三氧化钼颗粒在硫源的存在下、以温度200~1000℃进行加热,从而可以制造。

[0066] 三氧化钼颗粒的一次颗粒的平均粒径是指:用扫描型电子显微镜(SEM)拍摄三氧化钼颗粒,对于二维图像上的构成聚集体的最小单元的颗粒(即,一次颗粒),测量其长径(观察到的最长部分的费雷特直径)与短径(与该最长部分的费雷特直径垂直的方向上的短的费雷特直径),将其平均值作为一次粒径时,随机选出的50个一次颗粒的一次粒径的平均值。

[0067] 前述硫化钼颗粒的制造中使用的氧化钼颗粒优选由包含三氧化钼的 $\beta$ 晶体结构的一次颗粒的集合体构成。前述氧化钼颗粒与作为晶体结构的仅由 $\alpha$ 晶体构成的现有的三氧化钼颗粒相比,与硫的反应性良好,由于包含三氧化钼的 $\beta$ 晶体结构,因此,在与硫源的反应中,可以增大向 $\text{MoS}_2$ 的转化率 $R_C$ 。

[0068] 三氧化钼的 $\beta$ 晶体结构可以根据由使用Cu-K $\alpha$ 射线作为X射线源的粉末X射线衍射(XRD)得到的光谱中,归属于 $\text{MoO}_3$ 的 $\beta$ 晶体的(011)面的、( $2\theta$ :23.01°附近、No.86426(无机晶体结构数据库(ICSD)))的峰的存在而确认。三氧化钼的 $\alpha$ 晶体结构可以根据 $\text{MoO}_3$ 的 $\alpha$ 晶体的(021)面( $2\theta$ :27.32°附近、No.166363(无机晶体结构数据库(ICSD)))的峰的存在而确认。

[0069] 作为硫源,例如可以举出硫、硫化氢等,它们可以单独使用,也可以并用两种。

[0070] 前述硫化钼颗粒的制造方法可以包括如下步骤:将三氧化钼的包含 $\beta$ 晶体结构的一次颗粒的集合体所构成的三氧化钼颗粒在硫源的不存在下、在温度100~800℃下进行加热,然后,在硫源的存在下、以温度200~1000℃进行加热。

[0071] 硫源的存在下的加热时间只要为硫化反应充分进行的时间即可,可以为1~20小时,可以为2~15小时,可以为3~10小时。

[0072] 前述硫化钼颗粒的制造方法中,相对于前述三氧化钼颗粒的 $\text{MoO}_3$ 量,前述硫源的S量的投入比优选为硫化反应充分进行的条件。相对于前述三氧化钼颗粒的 $\text{MoO}_3$ 量100摩尔%,前述硫源的S量优选500摩尔%以上、更优选600摩尔%以上、特别优选700摩尔%以上。相对于前述三氧化钼颗粒的 $\text{MoO}_3$ 量100摩尔%,前述硫源的S量可以为3000摩尔%以下,可以为2000摩尔%以下,可以为1500摩尔%以下。

[0073] 前述硫化钼颗粒的制造方法中,前述硫源的存在下的加热温度只要为硫化反应充分进行的温度即可,优选320℃以上、更优选340℃以上、特别优选360℃以上。可以为320~1000℃,可以为340~1000℃,可以为360~500℃。

[0074] 前述硫化钼颗粒的制造方法中,前述三氧化钼颗粒的一次颗粒的平均粒径优选1 $\mu\text{m}$ 以下。从与硫的反应性的方面出发,更优选600nm以下、进一步优选400nm以下、特别优选

200nm以下。前述三氧化钼颗粒的一次颗粒的平均粒径可以为10nm以上,可以为20nm以上,可以为40nm以上。

[0075] 前述硫化钼颗粒的制造方法中,前述三氧化钼颗粒的以荧光X射线(XRF)测得的 $\text{MoO}_3$ 的含有比率优选99.6%以上。由此,可以增加向 $\text{MoS}_2$ 的转化率 $R_c$ ,不担心生成高纯度的、源自杂质的硫化物,可以得到保存稳定性良好的硫化钼。

[0076] 前述硫化钼颗粒的制造方法中,前述三氧化钼颗粒的由使用Cu-K $\alpha$ 射线作为X射线源的粉末X射线衍射(XRD)得到的光谱中, $\text{MoO}_3$ 的归属于 $\beta$ 晶体的(011)面的峰强度相对于 $\text{MoO}_3$ 的归属于 $\alpha$ 晶体的(021)面的峰强度之比( $\beta$ (011)/ $\alpha$ (021))优选0.1以上。

[0077] 对于 $\text{MoO}_3$ 的归属于 $\beta$ 晶体的(011)面的峰强度、和 $\text{MoO}_3$ 的归属于 $\alpha$ 晶体的(021)面的峰强度,分别读取峰的最大强度,求出前述比( $\beta$ (011)/ $\alpha$ (021))。

[0078] 前述三氧化钼颗粒中,前述比( $\beta$ (011)/ $\alpha$ (021))优选0.1~10.0、更优选0.2~10.0、特别优选0.4~10.0。

[0079] 前述三氧化钼颗粒优选以BET法测得的比表面积为 $10\text{m}^2/\text{g}$ ~ $100\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0080] 前述三氧化钼颗粒中,从与硫的反应性变良好的方面出发,前述比表面积优选 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上、更优选 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上、进一步优选 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上。前述三氧化钼颗粒中,从制造变容易的方面出发,优选 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以下,可以为 $90\text{m}^2/\text{g}$ 以下,可以为 $80\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0081] 前述三氧化钼颗粒优选的是,由钼的K吸收端的扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)光谱得到的径向分布函数中,源自Mo-O的峰强度I与源自Mo-Mo的峰强度II之比(I/II)大于1.1。

[0082] 对于源自Mo-O的峰强度I和源自Mo-Mo的峰强度II,分别读取峰的最大强度,求出前述比(I/II)。前述比(I/II)认为是在三氧化钼颗粒中得到 $\text{MoO}_3$ 的 $\beta$ 晶体结构的基准,前述比(I/II)越大,与硫的反应性越优异。

[0083] 前述三氧化钼颗粒中,前述比(I/II)优选1.1~5.0,可以为1.2~4.0,可以为1.2~3.0。

[0084] (三氧化钼颗粒的制造方法)

[0085] 前述三氧化钼颗粒可以如下制造:使氧化钼前体化合物气化,形成三氧化钼蒸气,将前述三氧化钼蒸气冷却,从而可以制造。

[0086] 前述三氧化钼颗粒的制造方法包括如下步骤:将氧化钼前体化合物和包含前述氧化钼前体化合物以外的金属化合物的原料混合物进行焙烧,使前述氧化钼前体化合物气化,形成三氧化钼蒸气,相对于前述原料混合物100质量%,前述金属化合物的比率以氧化物换算计优选70质量%以下。

[0087] 前述三氧化钼颗粒的制造方法可以使用图1所示的制造装置1适合地实施。

[0088] 图1为前述三氧化钼颗粒的制造中使用的装置的一例的概要图。制造装置1具有:将氧化钼前体化合物或前述原料混合物进行焙烧,使前述氧化钼前体化合物气化的焙烧炉2;连接于前述焙烧炉2、将通过前述焙烧而气化的三氧化钼蒸气颗粒化的十字(交叉)型的冷却配管3;和,将前述冷却配管3中颗粒化了的三氧化钼颗粒回收的作为回收机构的回收机4。此时,前述焙烧炉2和冷却配管3借助排气口5连接。另外,前述冷却配管3分别在左端部于外部空气吸气口(未作图示)配置有开度调节气阀6,在上端部配置有观察窗7。回收机4上连接有作为第1送风机构的排风装置8。通过将该排风装置8排风,从而抽吸回收机4和冷却

配管3,从冷却配管3所具有的开度调节气阀6向冷却配管3送风外部空气。即,排风装置8发挥抽吸功能,从而无源地在冷却配管3中产生送风。需要说明的是,制造装置1可以具有外部冷却装置9,由此,可以任意控制自焙烧炉2产生的三氧化钼蒸气的冷却条件。

[0089] 利用开度调节气阀6,从外部空气吸气口摄取空气,将焙烧炉2中气化了了的三氧化钼蒸气在空气气氛下冷却,形成三氧化钼颗粒,从而可以使前述比(I/II)大于1.1,三氧化钼颗粒中,容易得到 $\text{MoO}_3$ 的 $\beta$ 晶体结构。使用液氮将三氧化钼蒸气冷却的情况下等,在氮气气氛下的氧浓度低的状态下的三氧化钼蒸气的冷却增加缺氧密度,容易降低前述比(I/II)。

[0090] 作为氧化钼前体化合物,优选用于形成由三氧化钼的包含 $\beta$ 晶体结构的一次颗粒的集合体构成的三氧化钼颗粒的前体化合物。

[0091] 作为前述氧化钼前体化合物,只要通过进行焙烧而形成三氧化钼蒸气者就没有特别限制,可以举出金属钼、三氧化钼、二氧化钼、硫化钼等。作为氧化钼前体化合物,优选使用市售的 $\alpha$ 晶体的三氧化钼。另外,作为氧化钼前体化合物,使用钼酸铵的情况下,通过焙烧而转化为热力学稳定的三氧化钼,因此,气化的氧化钼前体化合物成为前述三氧化钼。

[0092] 将包含氧化钼前体化合物和前述氧化钼前体化合物以外的金属化合物的原料混合物混合物进行焙烧,也可以形成三氧化钼蒸气。

[0093] 作为除前述氧化钼前体化合物以外的金属化合物,没有特别限制,可以举出铝化合物、硅化合物、钛化合物、镁化合物、钠化合物、钾化合物、锆化合物、钇化合物、锌化合物、铜化合物、铁化合物等。其中,优选使用铝化合物、硅化合物、钛化合物、镁化合物。

[0094] 氧化钼前体化合物和除前述氧化钼前体化合物以外的金属化合物有时生成中间体,但该情况下,通过焙烧而中间体发生分解,可以使三氧化钼以热力学稳定的形态气化。

[0095] 作为除前述氧化钼前体化合物以外的金属化合物,其中,为了防止焙烧炉的损伤而优选使用铝化合物,为了改善三氧化钼颗粒的纯度,也可以不使用除前述氧化钼前体化合物以外的金属化合物。

[0096] 作为铝化合物,可以举出氯化铝、硫酸铝、碱性乙酸铝、氢氧化铝、勃姆石、假勃姆石、过渡氧化物铝( $\gamma$ -氧化物铝、 $\delta$ -氧化物铝、 $\theta$ -氧化物铝等)、 $\alpha$ -氧化物铝、具有2种以上的晶相的混合氧化物铝等。

[0097] 将包含氧化钼前体化合物和前述氧化钼前体化合物以外的金属化合物的原料混合物进行焙烧时,相对于前述原料混合物100质量%,前述氧化钼前体化合物的含有比率优选40~100质量%,可以为45~100质量%,可以为50~100质量%。

[0098] 作为焙烧温度,根据使用的氧化钼前体化合物、金属化合物和期望的三氧化钼颗粒等而不同,通常优选所谓中间体能分解的温度。例如,使用钼化合物作为氧化钼前体化合物,使用铝化合物作为金属化合物的情况下,能形成钼酸铝作为中间体,因此,焙烧温度优选500~1500℃、更优选600~1550℃、进一步优选700~1600℃。

[0099] 对于焙烧时间也没有特别限制,例如可以设为1分钟~30小时,可以设为10分钟~25小时,可以设为100分钟~20小时。

[0100] 升温速度根据使用的氧化钼前体化合物、前述金属化合物和期望的三氧化钼颗粒的特性等而不同的,从制造效率的观点出发,优选0.1~100℃/分钟、更优选1~50℃/分钟、进一步优选2~10℃/分钟。

[0101] 焙烧炉内的内部压力没有特别限制,可以为正压,也可以为减压,从将氧化钼前体化合物从焙烧炉适合地排出至冷却配管的观点出发,焙烧优选在减压下进行。作为具体的减压度,优选-5000~-10Pa、更优选-2000~-20Pa、进一步优选-1000~-50Pa。减压度如果为-5000Pa以上,则不过度要求焙烧炉的高气密性、机械强度,可以降低制造成本,故优选。另一方面,减压度如果为-10Pa以下,则可以防止焙烧炉的排出口处的氧化钼前体化合物的堵塞,故优选。

[0102] 需要说明的是,在焙烧中向焙烧炉送风气体的情况下,送风的气体的温度优选5~500℃、更优选10~100℃。

[0103] 另外,气体的送风速度相对于焙烧炉的有效容积100L,优选1~500L/分钟、更优选10~200L/分钟。

[0104] 气化了的三氧化钼蒸气的温度根据使用的氧化钼前体化合物的种类而不同,优选200~2000℃、更优选400~1500℃。需要说明的是,气化了的三氧化钼蒸气的温度如果为2000℃以下,则通常有在冷却配管中,通过外部空气(0~100℃)的送风而可以容易颗粒化的倾向。

[0105] 自焙烧炉排出的三氧化钼蒸气的排出速度可以根据使用的前述氧化钼前体化合物量、前述金属化合物量、焙烧炉的温度、气体向焙烧炉内的送风、焙烧炉排气口的口径而控制。也根据冷却配管的冷却能力而不同,从焙烧炉至冷却配管的三氧化钼蒸气的排出速度优选0.001~100g/分钟、更优选0.1~50g/分钟。

[0106] 另外,自焙烧炉排出的气体中所含的三氧化钼蒸气的含量优选0.01~1000mg/L、更优选1~500mg/L。

[0107] 接着,将前述三氧化钼蒸气冷却并颗粒化。

[0108] 三氧化钼蒸气的冷却通过使冷却配管为低温而进行。此时,作为冷却机构,如上述,可以举出基于气体向冷却配管中的送风的冷却、基于冷却配管所具有的冷却机构的冷却、基于外部冷却装置的冷却等。

[0109] 三氧化钼蒸气的冷却优选在空气气氛下进行。通过将三氧化钼蒸气在空气气氛下冷却形成三氧化钼颗粒,从而可以使前述比(I/II)大于1.1,三氧化钼颗粒中,容易得到MoO<sub>3</sub>的β晶体结构。

[0110] 冷却温度(冷却配管的温度)没有特别限制,优选-100~600℃、更优选-50~400℃。

[0111] 三氧化钼蒸气的冷却速度没有特别限制,优选100~100000℃/s、更优选1000~50000℃/s。需要说明的是,有三氧化钼蒸气的冷却速度越快,得到粒径越小、比表面积越大的三氧化钼颗粒的倾向。

[0112] 冷却机构为基于气体向冷却配管中的送风的冷却的情况下,送风的气体的温度优选-100~300℃、更优选-50~100℃。

[0113] 另外,气体的送风速度优选0.1~20m<sup>3</sup>/分钟、更优选1~10m<sup>3</sup>/分钟。气体的送风速度如果为0.1m<sup>3</sup>/分钟以上,则可以实现高的冷却速度,可以防止冷却配管的堵塞,故优选。另一方面,气体的送风速度如果为20m<sup>3</sup>/分钟以下,则无需昂贵的第1送风机构(排风机等),可以降低制造成本,故优选。

[0114] 将三氧化钼蒸气冷却而得到的颗粒输送至回收机而回收。

[0115] 对于前述三氧化钼颗粒的制造方法,可以对将前述三氧化钼蒸气冷却而得到的颗粒再次在100~320℃的温度下进行焙烧。

[0116] 即,可以将以前述三氧化钼颗粒的制造方法得到的三氧化钼颗粒再次在100~320℃的温度下进行焙烧。再次焙烧的焙烧温度可以为120~280℃,可以为140~240℃。再次焙烧的焙烧时间例如可以设为1分钟~4小时,可以设为10分钟~5小时,可以设为100分钟~6小时。其中,通过再次进行焙烧,从而三氧化钼的 $\beta$ 晶体结构的一部分会消失,如果在350℃以上的温度下进行4小时焙烧,则三氧化钼颗粒中的 $\beta$ 晶体结构消失,前述比( $\beta$ (011)/ $\alpha$ (021))成为0,与硫的反应性受损。

[0117] 以上,通过所说明的三氧化钼颗粒的制造方法,可以制造适合于制造前述硫化钼颗粒的三氧化钼颗粒。

[0118] <润滑组合物>

[0119] 本实施方式的润滑组合物含有:硫化钼颗粒,其为前述润滑剂;及基础油,其为矿物油、合成油、或部分合成油。

[0120] 对于作为矿物油的基础油,包含通过凿岩而得到的油、由植物或动物得到的油、以及它们的混合物,例如,作为这种油,可以举出蓖麻油、猪油、橄榄油、花生油、玉米油、大豆油、亚麻籽油、液体石油、和链烷烃性、环烷烃性、或链烷烃-环烷烃混合性的种类的基础油等,但不限于于这些。在期望情况下,这种基础油可以部分地或完全地进行氢化。

[0121] 对于作为合成油的基础油,例如可以举出聚 $\alpha$ -烯烃系、烃系、酯系、醚系、有机硅系、烷基萘系或全氟烷基聚醚系的基础油。

[0122] 作为部分合成油的基础油是指:将这些矿物油和合成油混合而得到的基础油。

[0123] 前述润滑组合物可以没有限制地使用通常润滑组合物中使用的基础油作为基础油。

[0124] 本实施方式的润滑组合物中使用的基础油在40℃下的运动粘度可以为10~1000mm<sup>2</sup>/s,可以为20~500mm<sup>2</sup>/s,可以为30~200mm<sup>2</sup>/s,可以为40~150mm<sup>2</sup>/s。本实施方式的润滑组合物中,硫化钼颗粒的、利用动态光散射式粒径分布测定装置而求出的中值粒径D<sub>50</sub>小至10~1000nm,因此,即使使用粘性较小的基础油,也能够抑制硫化钼颗粒的沉降。

[0125] 前述润滑组合物相对于前述润滑组合物的总质量100质量%,优选含有作为前述润滑剂的硫化钼颗粒0.0001~50质量%、更优选含有0.01~10质量%、特别优选含有0.1~5质量%。

[0126] 前述润滑组合物可以还含有洗涤剂、粘度调整剂、防发泡剂、防腐剂、防锈剂、抗氧化剂、抗磨剂和摩擦调整剂等公知的添加剂。

[0127] 前述润滑组合物可以进一步含有一般的润滑油中含有的公知的分散剂。通过分散剂的存在,从而进一步抑制沉降,由此,可以确实地确保保存稳定性。

[0128] 实施例

[0129] 接着,示出实施例,对本发明进一步详细地进行说明,但本发明不限于于以下的实施例。

[0130] [三氧化钼颗粒的一次颗粒的平均粒径的测定方法]

[0131] 用扫描型电子显微镜(SEM)拍摄三氧化钼颗粒。对于二维图像上的构成聚集体的最小单元的颗粒(即,一次颗粒),测量其长径(观察到的最长部分的费雷特直径)和短径(与

该最长部分的费雷特直径垂直的朝向的短的费雷特直径),将其平均值作为一次粒径。对随机选出的50个一次颗粒进行同样的操作,由该一次颗粒的一次粒径的平均值算出一次颗粒的平均粒径。

[0132] [三氧化钼的纯度测定:XRF分析]

[0133] 使用荧光X射线分析装置PrimusIV (Rigaku Co.,Ltd.制),将回收的三氧化钼颗粒的试样约70mg取至滤纸,覆盖PP薄膜,进行组成分析。根据相对于三氧化钼颗粒100质量%的三氧化钼换算(质量%)求出根据XRF分析结果求出的钼量。

[0134] [晶体结构解析:XRD法]

[0135] 将回收的三氧化钼颗粒或其硫化物的试样填充至0.5mm深度的测定试样用支架,将其安装于广角X射线衍射(XRD)装置(Rigaku Co.,Ltd.制UltimaIV),在Cu/K $\alpha$ 射线、40kV/40mA、扫描速度2度/分钟、扫描范围10度以上且70度以下的条件下进行测定。

[0136] [比表面积测定:BET法]

[0137] 对于三氧化钼颗粒或硫化钼颗粒的试样,用比表面积计(MicrotracBEL Corp.制、BELSORP-mini)进行测定,算出由基于BET法的氮气的吸附量测得的每1g试样的表面积作为比表面积(m<sup>2</sup>/g)。

[0138] [向MoS<sub>2</sub>的转化率R<sub>C</sub>]

[0139] 对黑色粉末的硫化钼颗粒进行X射线衍射(XRD)测定。接着,根据RIR(参照强度比)法,使用硫化钼(MoS<sub>2</sub>)的RIR值K<sub>A</sub>和硫化钼(MoS<sub>2</sub>)的归属于(002)面或(003)面的、 $2\theta = 14.4^\circ \pm 0.5^\circ$ 附近的峰的积分强度I<sub>A</sub>、以及各氧化钼(作为原料的MoO<sub>3</sub>、和作为反应中间体的Mo<sub>9</sub>O<sub>25</sub>、Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>、MoO<sub>2</sub>等)的RIR值K<sub>B</sub>和各氧化钼(作为原料的MoO<sub>3</sub>、和作为反应中间体的Mo<sub>9</sub>O<sub>25</sub>、Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>、MoO<sub>2</sub>等)的最强射线峰的积分强度I<sub>B</sub>,由如下式(1)求出向MoS<sub>2</sub>的转化率R<sub>C</sub>。

[0140]  $R_C(\%) = (I_A/K_A) / (\sum (I_B/K_B)) \times 100 \cdots (1)$

[0141] 此处,RIR值分别使用无机晶体结构数据库(ICSD)中记载的值,解析中使用综合粉末X射线解析软件(PDXL)(Rigaku公司制)。

[0142] [扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)测定]

[0143] 将硫化钼粉末36.45mg和氮化硼333.0mg在乳钵中进行混合。量取该混合物123.15mg,压缩成形为 $\phi 8\text{mm}$ 的片剂,得到测定样品。使用该测定样品,在Aichi Synchrotron Radiation Center的BL5S1中,以透过法测定扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)。解析中使用Athena(互联网<URL:https://bruceravel.github.io/demeter/>)。

[0144] [硫化钼颗粒的中值粒径D<sub>50</sub>的测定]

[0145] 在丙酮20cc中添加硫化钼粉末0.1g,在冰浴中实施4小时超声波处理,然后进一步用丙酮适宜调整至动态光散射式粒径分布测定装置(MicrotracBEL制Nanotracs WaveII)的能测定的范围的浓度,得到测定样品。使用该测定样品,利用动态光散射式粒径分布测定装置(MicrotracBEL制Nanotracs WaveII),测定粒径0.0001~10 $\mu\text{m}$ 的范围的粒径分布,算出中值粒径D<sub>50</sub>。

[0146] 其中,对于中值粒径D<sub>50</sub>超过10 $\mu\text{m}$ 者(比较例3),同样地调整溶液,利用激光衍射式粒度分布测定装置(岛津制作所制SALD-7000),测定粒径0.015~500 $\mu\text{m}$ 的范围的粒径分布,算出中值粒径D<sub>50</sub>。

[0147] [硫化钼颗粒的颗粒形状观察方法]

[0148] 用透射型电子显微镜 (JEOL JEM1400) 拍摄硫化钼颗粒, 观察二维图像的视野内50个一次颗粒, 判断是否包含带状或片状。

[0149] (包含 $\beta$ 晶体结构的三氧化钼颗粒的制造)

[0150] 将过渡氧化铝 (和光纯药工业株式会社制、活性氧化铝、平均粒径 $45\mu\text{m}$ ) 1kg与三氧化钼 (太阳矿工株式会社制) 1kg混合, 然后投入至护套, 图1所示的制造装置1中的焙烧炉2中, 在温度 $1100^\circ\text{C}$ 下进行10小时焙烧。焙烧中, 从焙烧炉2的侧面和下表面导入外部空气 (送风速度:  $50\text{L}/\text{分钟}$ 、外部空气温度:  $25^\circ\text{C}$ )。三氧化钼在焙烧炉2内蒸发后, 在回收机4附近冷却, 作为颗粒析出。使用RHK simulator (NORITAKECO., LIMITED制) 作为焙烧炉2, 使用VF-5N吸尘器 (Amano Corporation制) 作为回收机4。

[0151] 焙烧后, 从护套取出 $1.0\text{kg}$ 的为蓝色粉末的氧化铝和回收机4中回收的三氧化钼颗粒 $0.85\text{kg}$ 。回收的三氧化钼颗粒如下: 一次颗粒的平均粒径为 $80\text{nm}$ , 以荧光X射线 (XRF) 测定可以确认三氧化钼的纯度为 $99.7\%$ 。该三氧化钼颗粒的、以BET法测得的比表面积 (SA) 为 $44.0\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0152] 另外, 测定该三氧化钼颗粒的X射线衍射 (XRD)。将X射线衍射图的结果以及三氧化钼的 $\alpha$ 晶体的标准谱图和 $\beta$ 晶体的标准谱图一起示于图2。观察到 $\text{MoO}_3$ 的归属于 $\alpha$ 晶体的峰与 $\text{MoO}_3$ 的归属于 $\beta$ 晶体的峰, 观察不到其他峰。接着, 求出 $\beta$ 晶体的 (011) 面 ( $2\theta: 23.01^\circ$ 附近 No. 86426 (无机晶体结构数据库 (ICSD))) 与 $\alpha$ 晶体的 (021) 面 ( $2\theta: 27.32^\circ$ 附近 No. 166363 (无机晶体结构数据库 (ICSD))) 的峰强度比 ( $\beta$  (011) /  $\alpha$  (021)), 结果 $\beta$  (011) /  $\alpha$  (021) 为 $5.2$ 。

[0153] <合成例1>

[0154] (硫化钼颗粒的制造)

[0155] 将该三氧化钼颗粒 $32.76\text{mg}$ 和氮化硼 $333.0\text{mg}$ 在乳钵中混合。量取该混合物 $121.92\text{mg}$ , 压缩成形为 $\phi 8\text{mm}$ 的片剂, 测定扩展X射线吸收精细结构 (EXAFS)。将钼的K吸收端的扩展X射线吸收精细结构 (EXAFS) 光谱示于图5。由该光谱得到的径向分布函数中, 源自Mo-O的峰强度I与源自Mo-Mo的峰强度II之比 (I/II) 为 $2.0$ 。

[0156] 在磁性坩埚中, 将该三氧化钼颗粒 $1.00\text{g}$ 与硫粉末 (关东化学制)  $1.57\text{g}$ 用搅拌棒混合使得粉末变均匀, 在氮气气氛下、以 $500^\circ\text{C}$ 进行4小时的焙烧, 得到黑色粉末。此处, 相对于前述三氧化钼颗粒的 $\text{MoO}_3$ 量 $100\%$ , 前述硫的S量为 $705\%$ 。将该黑色粉末 (合成例1的硫化钼颗粒) 的X射线衍射 (XRD) 谱图的结果以及无机晶体结构数据库 (ICSD) 中记载的二硫化钼 ( $\text{MoS}_2$ ) 的3R晶体结构的衍射图、二硫化钼 ( $\text{MoS}_2$ ) 的2H晶体结构的衍射图和二氧化钼 ( $\text{MoO}_2$ ) 的衍射图一起示于图3。二氧化钼 ( $\text{MoO}_2$ ) 为反应中间体。

[0157] 图3的X射线衍射 (XRD) 谱图中, 仅检测到归属于二硫化钼 ( $\text{MoS}_2$ ) 的峰, 未见不归属于二硫化钼 ( $\text{MoS}_2$ ) 的峰。即, 未观察到作为副产物的二氧化钼 ( $\text{MoO}_2$ ) 等的反应中间体峰, 仅观察到归属于二硫化钼 ( $\text{MoS}_2$ ) 的峰, 结果可以确认: 合成例1的硫化钼颗粒的向 $\text{MoS}_2$ 的转化率 $R_c$ 为 $99\%$ 以上, 与硫的反应迅速进行。

[0158] 通过X射线衍射 (XRD) 对该合成例1的硫化钼颗粒进行晶体结构解析, 结果确认了包含2H晶体结构和3R晶体结构。 $39.5^\circ$ 附近的峰、 $49.5^\circ$ 附近的峰的半值宽度分别宽至 $2.36^\circ$ 、 $3.71^\circ$ 。

[0159] 通过BET法测定合成例1的硫化钼颗粒的比表面积, 结果为 $67.8\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0160] 利用动态光散射式粒径分布测定装置测量合成例1的硫化钼颗粒的粒度分布, 求

出中值粒径 $D_{50}$ , 结果为170nm。

[0161] 将合成例1的硫化钼颗粒的TEM图像示于图6。可以观察到包含大量的大小为约200nm的带状或片状的钼硫化物。

[0162] 使用合成例1的硫化钼颗粒, 测定扩展X射线吸收精细结构 (EXAFS)。将钼的K吸收端的扩展X射线吸收精细结构 (EXAFS) 光谱示于图8。由该光谱得到的径向分布函数中, 源自Mo-S的峰强度I与源自Mo-Mo的峰强度II之比 (I/II) 为1.2。

[0163] (分散性)

[0164] 将0.05质量份的合成例1的硫化钼颗粒、0.5质量份的分散剂 (DIC株式会社制 UNIDIC R-2000PG)、和9.5质量份的丙酮放入玻璃容器中, 在超声波照射装置中进行7小时分散。之后, 静置3天, 在此期间, 使用EKO公司制稳定性测试仪 (ST-1), 在玻璃容器的中央附近测定透光率和背光散射强度, 评价颗粒的沉降, 但均无变化, 合成例1的硫化钼颗粒的低粘度液中的分散性为良好“A”。

[0165] <实施例1>

[0166] 将相对于Cosmo PURESPIN D (COSMO OIL LUBRICANTS Co., Ltd. 制、40°C下的运动粘度为 $6.5\text{mm}^2/\text{s}$ ) 19质量份为1质量份的合成例1的硫化钼颗粒放入容器, 在超声波照射装置中进行7小时分散。相对于得到的分散液20质量份, 加入作为基础油 (base oil) 的Diana Fresia (注册商标) W-90 (出光兴产株式会社制、40°C下的运动粘度为 $95\text{mm}^2/\text{s}$ ) 30质量份, 进一步在超声波处理装置中进行1小时分散, 制备由分散液构成的实施例1的润滑组合物。

[0167] (Shell四球承载能力试验)

[0168] 对于实施例1的润滑组合物, 使用Phoenix Tribology Products制的四球试验机 (Plint), 以依据ASTM D2783的方法, 进行Shell四球承载能力试验。具体而言, 实施以下的 (试验A) 和 (试验B) 这两种试验方法。

[0169] (试验A)

[0170] 在试样容器的下部固定直径为1/2英寸的三个不锈钢球, 放入实施例1的润滑组合物。向三个不锈钢球的中心上部挤压一个不锈钢球, 以三点接触。从上部的一个不锈钢球上方垂直向下, 施加32kgf的负荷, 以每分钟1770旋转的速度旋转10秒, 结果在不锈钢球上观察不到纵横任意者为0.4mm以上的宽度的摩擦痕迹。

[0171] 接着, 将上述不锈钢球交换为新品, 将实施例1的润滑组合物从相同的瓶使用并进行清洗交换, 施加40kgf的负荷, 以每分钟1770旋转的速度旋转10秒, 结果在不锈钢球上观察不到纵横任意者为0.4mm以上的宽度的摩擦痕迹。

[0172] 进而, 同样地, 将上述不锈钢球交换为新品, 将实施例1的润滑组合物从相同的瓶使用并进行清洗交换, 替换为50kgf、63kgf、80kgf的负荷并试验, 结果在不锈钢球上观察不到纵横任意者为0.4mm以上的宽度的摩擦痕迹。

[0173] 进而, 同样地, 将上述不锈钢球交换为新品, 将实施例1的润滑组合物从相同的瓶使用并进行清洗交换, 施加100kgf的负荷, 以每分钟1770旋转的速度旋转10秒, 结果在不锈钢球上观察到纵横任意者为0.4mm以上的宽度的摩擦痕迹。

[0174] 即, 在不锈钢球上不出现纵横任意者为0.4mm以上的宽度的摩擦痕迹的最大负荷为80kgf。即, 摩擦痕迹负荷的评价结果为良好“A”。

[0175] (试验B)

[0176] 之后,同样地,将上述不锈钢球交换为新品,将实施例1的润滑组合物从相同的瓶使用并进行清洗交换,施加100kgf的负荷,以每分钟1770旋转的速度旋转10秒,结果在不锈钢球上未产生烧结。

[0177] 进而,同样地,替换为200kgf、300kgf、400kgf、500kgf的负荷并进行试验,重复该操作直至上述不锈钢球的摩擦面彼此熔接而产生烧结为止。未产生烧结的最大负荷为400kgf。即,烧结负荷的评价结果为良好“A”。

[0178] <比较例1>

[0179] 使用Diana Fresia(注册商标)W-90(出光兴产株式会社制、40℃下的运动粘度为 $95\text{mm}^2/\text{s}$ )作为比较例1的润滑油,与实施例1同样地进行Shell四球承载能力试验。(试验A)中,未出现0.4mm以上的宽度的摩擦痕迹的最大负荷为40kgf。(试验B)中,未产生烧结的最大负荷为130kgf。即,摩擦痕迹负荷的评价结果为不良“C”,烧结负荷的评价结果为不良“C”。

[0180] <比较例2>

[0181] 将相对于Cosmo PURESPIN D(COSMO OIL LUBRICANTS Co.,Ltd.制)19质量份为1质量份的剥离石墨烯(厚度:10~100nm、板面积1~10 $\mu\text{m}$ 、比表面积为 $10\text{m}^2/\text{g}$ )放入容器,在超声波照射装置中进行7小时分散。对于得到的分散液20质量份,加入作为基础油(base oil)的Diana Fresia(注册商标)W-90(出光兴产株式会社制、40℃下的运动粘度为 $95\text{mm}^2/\text{s}$ )30质量份,进一步在超声波处理装置中进行1小时分散,制备由分散液构成的比较例2的润滑组合物。

[0182] 对于比较例2的润滑组合物,与实施例1同样地,进行Shell四球承载能力试验。(试验A)中,未出现0.4mm以上的宽度的摩擦痕迹的最大负荷为50kgf。(试验B)中,未产生烧结的最大负荷为300kgf。即,摩擦痕迹负荷的评价结果为普通“B”,烧结负荷的评价结果为普通“B”。

[0183] (分散性)

[0184] 将0.05质量份的比较例2中使用的剥离石墨烯、0.5质量份的分散剂(DIC株式会社制UNIDIC R-2000PG)、和9.5质量份的丙酮放入玻璃容器,在超声波照射装置中进行7小时分散。之后,静置3天,在此期间,使用EKO公司制稳定性测试仪(ST-1),在玻璃容器的中央附近测定透光率和背光散射强度,评价颗粒的沉降,结果透光率缓慢地变大,背光散射强度缓慢地变小,观测到颗粒的沉降。即,比较例2中使用的剥离石墨烯的低粘度液中的分散性为不良“C”。

[0185] <比较例3>

[0186] 将相对于Cosmo PURESPIN D(COSMO OIL LUBRICANTS Co.,Ltd.制)19质量份为1质量份的市售的二硫化钼( $\text{MoS}_2$ )颗粒(关东化学株式会社制硫化钼试剂)放入容器,在超声波照射装置中进行7小时分散。对于得到的分散液20质量份,加入作为基础油(base oil)的Diana Fresia(注册商标)W-90(出光兴产株式会社制、40℃下的运动粘度为 $95\text{mm}^2/\text{s}$ )30质量份,进一步在超声波处理装置中进行1小时分散,制备由分散液构成的比较例3的润滑组合物。

[0187] 对于比较例3的润滑组合物,与实施例1同样地,进行Shell四球承载能力试验。(试验A)中,未出现0.4mm以上的宽度的摩擦痕迹的最大负荷为100kgf。(试验B)中,未产生烧结

的最大负荷为300kgf。即,摩擦痕迹负荷的评价结果为良好“A”,烧结负荷的评价结果为普通“B”。

[0188] 将比较例3中使用的市售的二硫化钼( $\text{MoS}_2$ )颗粒(关东化学株式会社制硫化钼试剂)的X射线衍射图的结果与无机晶体结构数据库(ICSD)中记载的2H晶体结构的硫化钼的衍射图一起示于图4。可知,该比较例3的硫化钼试剂是2H晶体结构为99%以上的硫化钼。39.5°附近的峰、49.5°附近的峰的半值宽度分别窄至0.23°、0.22°。

[0189] 另外,对于比较例3中使用的市售的二硫化钼( $\text{MoS}_2$ )颗粒(关东化学株式会社制硫化钼试剂),与合成例1的硫化钼颗粒同样地,求出比表面积(SA)、由钼的K吸收端的扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)的测定得到的、源自Mo-S的峰强度I与源自Mo-Mo的峰强度II之比(I/II)、和中值粒径 $D_{50}$ 。将结果示于表1。

[0190] [表1]

[0191]

	2H-	3R-	向 $\text{MoS}_2$ 的 转化率	副产物	半值宽度/°		SA $/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	EXAFS 比 (I/II)	D50 /nm	TEM
					39.5° 附近	49.5° 附近				
合成例 1	有	有	99% $<$	N.D.	2.36	3.71	67.8	1.2	170	包括片状、纳米带状
比较例 3	有	无	—	—	0.23	0.22	5.6	0.7	13340	不规则形状

[0192] 将比较例3中使用的二硫化钼 ( $\text{MoS}_2$ ) 颗粒的TEM图像示于图7。颗粒形状为不规则形状,观察不到带状或片状的钼硫化物。

[0193] (分散性)

[0194] 将0.05质量份的比较例3中使用的二硫化钼 ( $\text{MoS}_2$ ) 颗粒、0.5质量份的分散剂(DIC株式会社制UNIDIC R-2000PG)、和9.5质量份的丙酮放入玻璃容器,在超声波照射装置中进行7小时分散。之后,静置3天,在此期间,使用EKO公司制稳定性测试仪(ST-1),在玻璃容器的中央附近测定透光率和背光散射强度,对颗粒的沉降进行评价,结果透光率缓慢地变大,背光散射强度缓慢地变小,观测到颗粒的沉降。即,比较例3中使用的二硫化钼 ( $\text{MoS}_2$ ) 颗粒的低粘度液中的分散性为不良“C”。

[0195] 将以上的评价结果示于表2并如下进行归纳。

[0196] 使用比较例2的剥离石墨烯的润滑组合物的未出现摩擦痕迹的最大负荷和未产生烧结的最大负荷者两者与比较例1的润滑油相比优异,但是容易带来摩擦痕迹,容易在低负荷下产生烧结。

[0197] 使用比较例3的市售的二硫化钼 ( $\text{MoS}_2$ ) 颗粒的润滑组合物的未出现摩擦痕迹的最大负荷和未产生烧结的最大负荷这两者与比较例1的润滑油相比优异,在不易带来摩擦痕迹的方面优异,但容易在低负荷下产生烧结。

[0198] 使用合成例1的硫化钼颗粒的实施例1的润滑组合物的未出现摩擦痕迹的最大负荷和未产生烧结的最大负荷这两者与比较例1的润滑油相比优异,在不易带来摩擦痕迹的方面,与使用比较例3的市售的二硫化钼 ( $\text{MoS}_2$ ) 颗粒的润滑组合物等地优异,且即使施加高负荷也不易产生烧结而优异。

[0199] [表2]

[0200]

		实施例 1	比较例 1	比较例 2	比较例 3	
试验 A	未出现摩擦痕迹的最大负荷	Kgf	80	40	50	100
	摩擦痕迹负荷的评价结果		A	C	B	A
试验 B	未产生烧结的最大负荷	kgf	400	130	300	300
	烧结负荷的评价结果		A	C	B	B
低粘度液体中的颗粒的分散性			A	非适用	C	C

[0201] • 摩擦痕迹负荷的评价结果:A 80-100(kgf), B 50-60(kgf), C 40(kgf)

[0202] • 烧结负荷的评价结果:A 350-400(kgf), B 300(kgf), C 130(kgf)

[0203] 附图标记说明

[0204] 1…制造装置、2…焙烧炉、3…冷却配管、4…回收机、5…排气口、6…开度调节气阀、7…观察窗、8…排风装置、9…外部冷却装置。

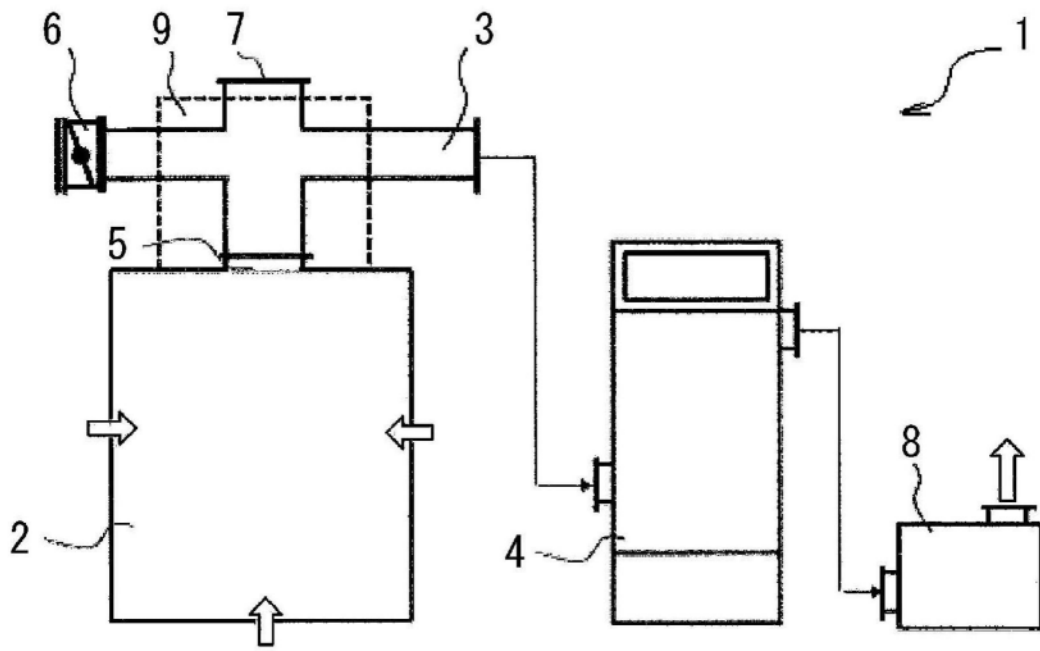


图1

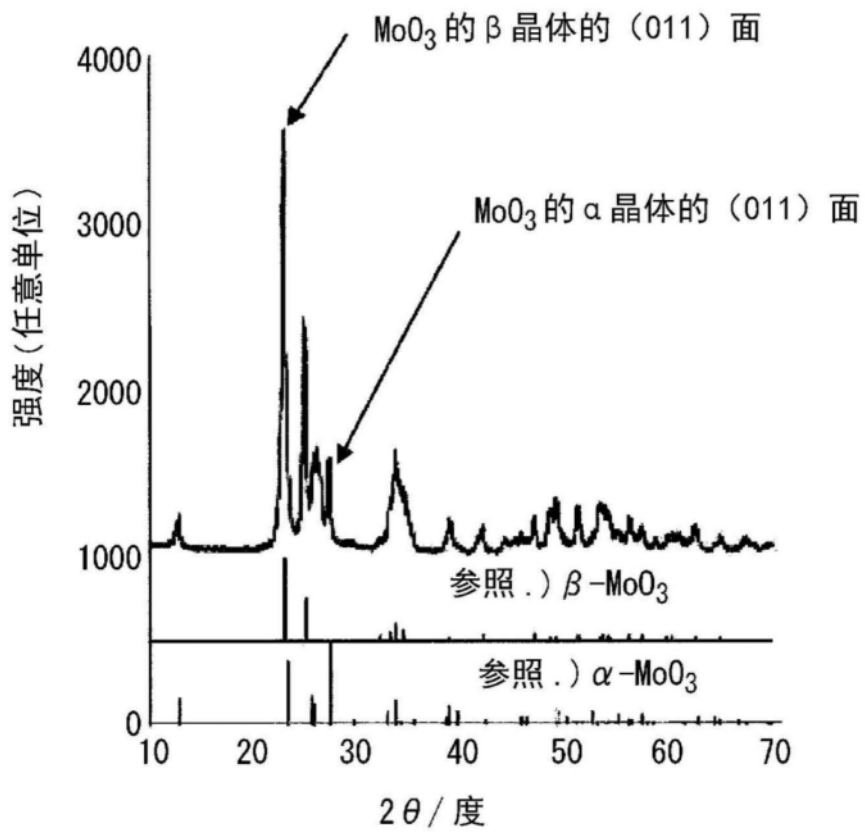


图2

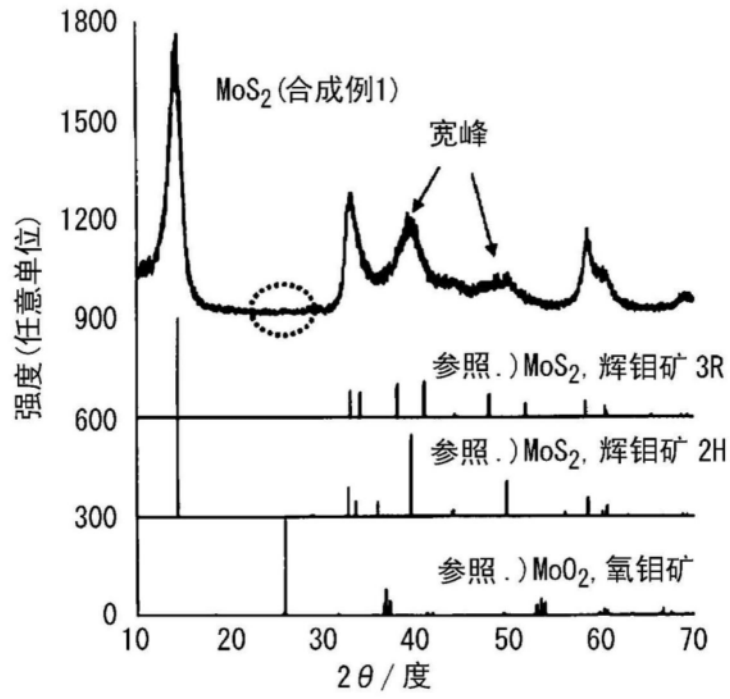


图3

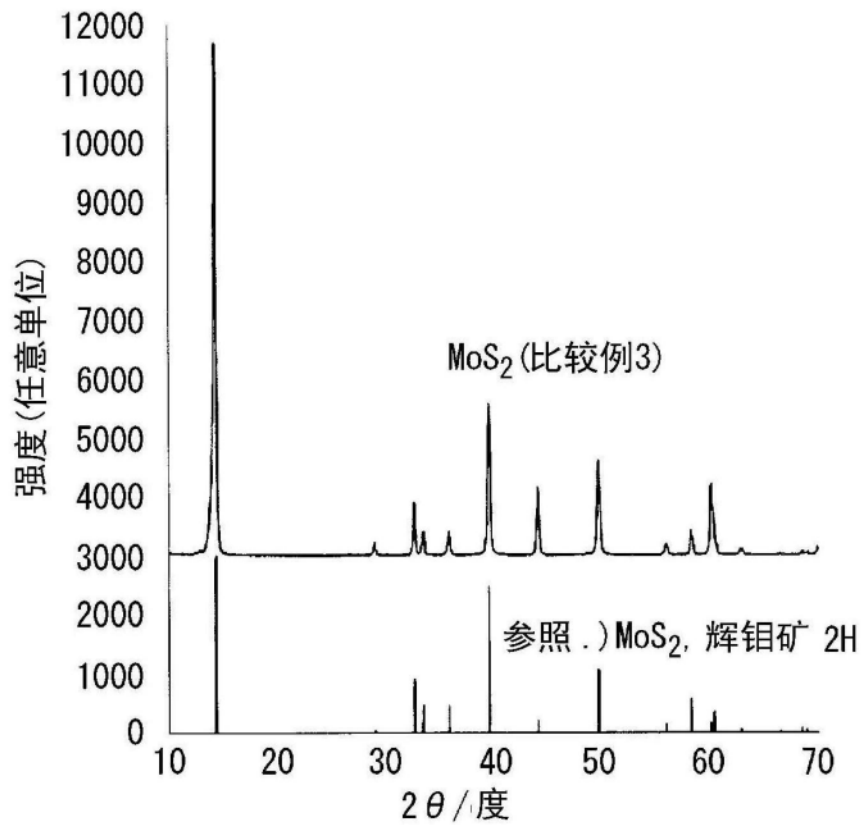


图4

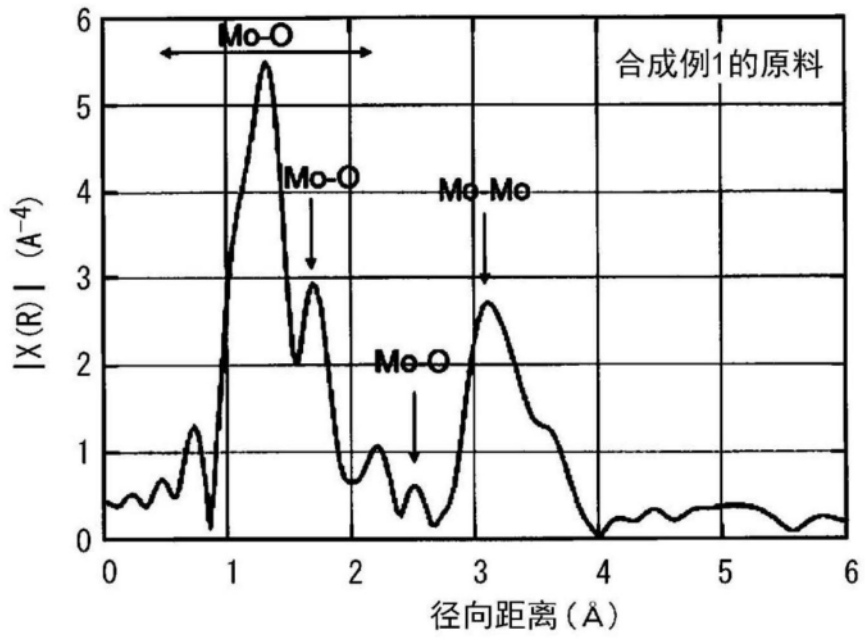


图5

合成例1

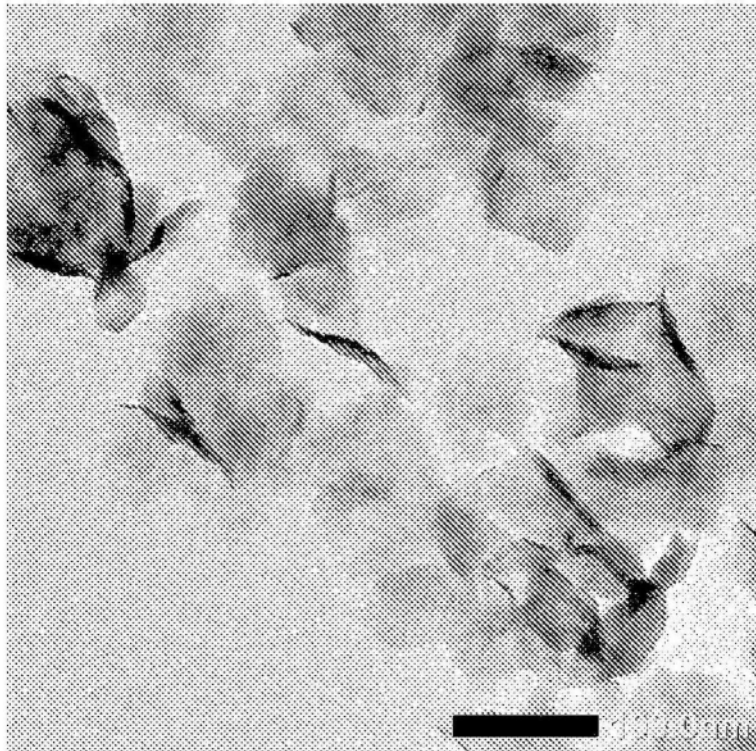


图6

比较例3

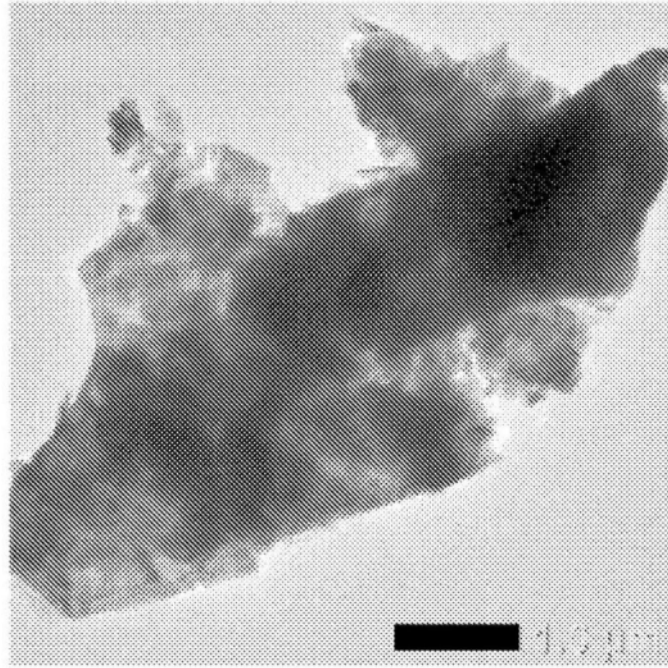


图7

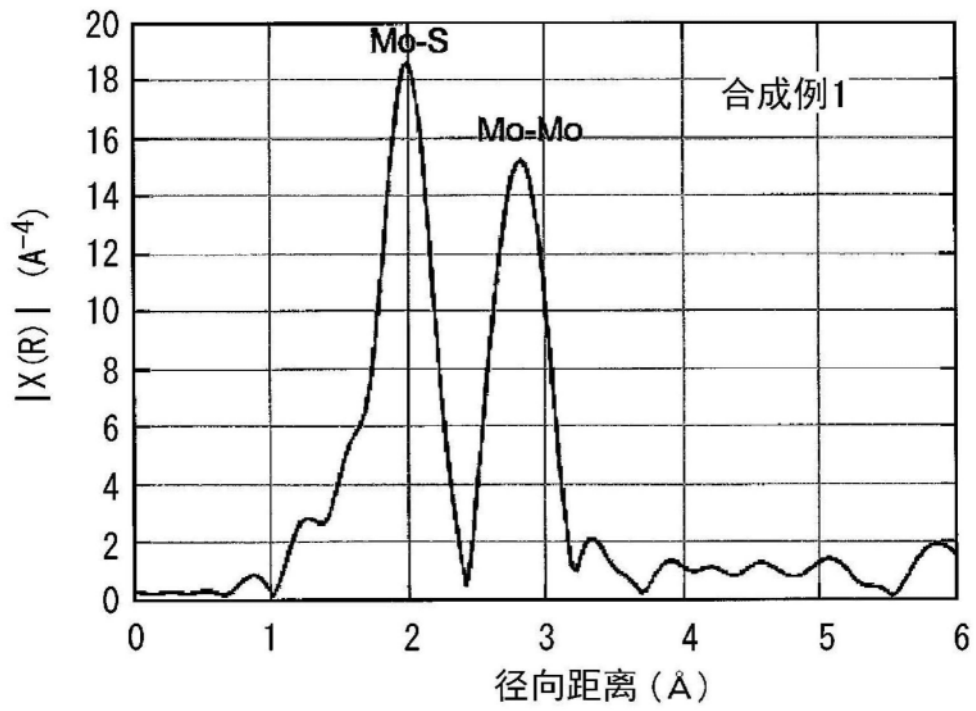


图8