

# 高温雰囲気下における銅モリブデン複合酸化物の潤滑特性

## Lubrication Properties of Copper-Molybdenum Oxide under High Temperature Conditions

豊橋技科大・院(学) \* 稲田 真人  
豊橋技科大(非) 南 賢太郎

豊橋技科大・院(学) 荒川 健  
豊橋技科大(正) 竹市 嘉紀

Masato Inada, Ken Arakawa, Kentarou Minami, Yoshinori Takeichi  
Department of Mechanical Engineering, Toyohashi University of Technology

### 1. はじめに

我々の過去の研究において、アルミニウム青銅とステンレス鋼の摩擦界面に  $\text{MoO}_3$  粉末を供給し、高温雰囲気中で摩擦した結果、摩擦面に銅とモリブデンの複合酸化物が形成され、試験材の摩耗が大きく低減した<sup>1)</sup>。前報<sup>2)</sup>ではこの物質が  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  であると断定し、この粉末を自作して、その高温での潤滑特性を調べた。その結果、高温で良好な潤滑特性を示し、摩擦材料の摩耗を大きく低減した。銅とモリブデンの酸化物については、Peterson らが、イオンビーム蒸着法によりアルミナ基盤上に成膜した Cu-Mo 膜について高温で良好な潤滑性を示したと報告しており、その原因が加熱によりモリブデン酸銅となった膜が高温で軟化するためと推察している<sup>3)</sup>。この報告では、膜の XRD の結果より、形成された物質については  $\text{CuMoO}_4$  の回折ピークと重なっており、モリブデン酸銅の一種とされた。完全に  $\text{CuMoO}_4$  と断定したのか否かは定かではないが、いずれにしても銅とモリブデンの複合酸化物であることは確かである。ちなみに、 $\text{CuMoO}_4$  は粉末状のものが触媒として市販されているが、純度の高いものは大変高価で、潤滑剤としての使用は現実的ではないと考えられる。我々の調べる限りでは銅とモリブデンの複合酸化物の潤滑特性についての報告は少なく、また、我々の実験においても高温で潤滑剤としての良好な効果が示されているものの、その潤滑機構等については不明な点が多い。

本報告では、従来研究を行ってきた  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  粉末の他に、前述の  $\text{CuMoO}_4$  についても同様の方法で高温雰囲気下での潤滑特性を調べ、銅モリブデン複合酸化物粉末の高温潤滑特性ならびに摩耗低減効果に関する基礎的な知見を得ることを目的とした。また、潤滑メカニズム解明の一環として、単金属酸化物の  $\text{CuO}$  粉末および  $\text{MoO}_3$  粉末の高温潤滑特性を調べ、銅モリブデン複合酸化物の効果と比較した。

### 2. 実験

#### 2.1 試料

摩擦材料はステンレス鋼(SUS304)の組み合わせとし、一方をディスク形状、もう一方を内径 15mm、外径 20mm のリング形状とした。 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  粉末は市販の  $\text{CuO}$  粉末(純度 99%, 平均粒径 1.9 $\mu\text{m}$ )および  $\text{MoO}_3$  粉末(純度 99.5%, 平均粒径 1.6 $\mu\text{m}$ )を 0.829:1 の重量比で十分に混合し、大気中にて 700°C で 1 時間加熱して作成した。このような簡便な方法で  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  粉末を得ることができるが、以前に重量比 1:1 の混合粉末を加熱した場合<sup>2)</sup>にも、反応後の粉末から得られる XRD パターンは  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  のものと一致していた。形成される複合酸化物のストイキオメトリックな比率は圧力、温度、加熱時間等に影響されると考えられるが、詳細は不明

である。本実験では、化学量論的關係となるよう、上記の混合比とした。また、ここで原料として用いた  $\text{CuO}$  粉末および  $\text{MoO}_3$  粉末は、そのまま潤滑剤として摩擦試験にも用いた。今回新たに追加した銅モリブデン複合酸化物の  $\text{CuMoO}_4$  は上記の手法で得ることができないため、市販の純度 99.9%、平均粒径 7.5 $\mu\text{m}$  の粉末を用いた。

これらの酸化物粉末は金属面に付着しづらく、また、付着しても部分的な付着となってしまうため、以下の方法で膜を形成した。まず、リング試験片のしゅう動面に対しサンドブラスト処理を施して適度に凹凸を設けた。その後、各粉末材料をアセトンもしくは蒸留水中に攪拌させたものをリング試験片のしゅう動面に供給し、粉末を表面に堆積させた。最後にこれを 45°C 程度で暖めて、アセトンもしくは蒸留水を蒸発させ、リング試験片表面に粉末の堆積膜が形成されるようにした。この処理前後のリング試験片の重量変化を調べ、付着量が 5~7mg に収まるように調整した。

#### 2.2 摩擦試験

摩擦試験はリング・オン・ディスク方式で行った。リング試験片の表面には前述の方法で各種粉末の堆積膜を形成した。ディスク試験片はエメリー紙で研磨し、表面粗さを 0.05 $\mu\text{m}$  ( $R_a$ ) 以下に仕上げ、最後にアセトンで 5 分間超音波洗浄した。試験片は摩擦試験機の炉内に設置され、リング試験片は粉末膜面を上向きに回転し、上方からディスク試験片を押しつけて摩擦力をロードセルにより測定するレイアウトである。

試験は大気中で、室温~700°C の温度域で行った。しゅう動面を接触させて垂直荷重がかかった状態で 10°C/min の速度で昇温し、目的温度に到達後 30 分間保持し、その後、温度を一定に保ったまま摩擦試験を行った。摩擦速度は 55mm/s、面圧は 0.456MPa(荷重 61.9N)、しゅう動距離は 200m(摩擦時間 1h)とした。

### 3. 結果と考察

Fig.1(a)に試験温度ごとの摩擦係数を示す。全試験時間の平均値を摩擦係数とした。無塗布および  $\text{CuO}$  塗布試料においては、室温で 0.54 程度の摩擦係数を示し、600°C までの温度の上昇においても同程度の値を示した。さらに高温の 700°C において無塗布試料では摩擦係数の上昇が見られたが、 $\text{CuO}$  塗布試料では低下し摩擦係数 0.52 を示した。 $\text{MoO}_3$  塗布、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  塗布および  $\text{CuMoO}_4$  塗布試料においては、室温では 0.64~0.71 と無塗布よりも高い摩擦係数を示すが、500°C にかけて摩擦係数が低下し、無塗布試料と同程度の値を示す。さらに高温では  $\text{MoO}_3$  塗布試料は  $\text{CuO}$  塗布試料と同様な摩擦係数の挙動を示した。一方、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  塗布およ

び  $\text{CuMoO}_4$  塗布試料においては  $600^\circ\text{C}$  以上で  $0.32 \sim 0.41$  と低い摩擦係数を示し、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  塗布試料の  $700^\circ\text{C}$  が最も低い摩擦係数  $0.32$  を示した。

Fig.1(b)に試験温度ごとのリング試験片の摩耗量を示す。摩耗量は試験前後の重量差から求めている。室温では粉末を塗布することで摩擦係数が同程度あるいは増加してしまうが、摩耗量は低減した。200および $400^\circ\text{C}$ では粉末を塗布することで摩擦係数は低下するが、摩耗量は同等かむしろ増加したように見える。ただし、摩耗重量には試験材の摩耗によるものと、塗布した粉末が排出されたことによるものの両方が含まれると考えられるが、その区別は付かない。無塗布試料においては温度が上昇するにつれ摩耗量が増加し  $700^\circ\text{C}$  で最も多い摩耗量を示した。 $\text{CuO}$  塗布および  $\text{MoO}_3$  塗布試料においては  $500^\circ\text{C}$  以上では無塗布試料と同様に大きな摩耗量を示した。 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  塗布および  $\text{CuMoO}_4$  塗布試料においては  $600^\circ\text{C}$  以上の温度において摩擦係数の低下と共に摩耗量の大幅な低減が見られ、特に  $700^\circ\text{C}$  では両試料で顕著な摩耗低減効果を示した。

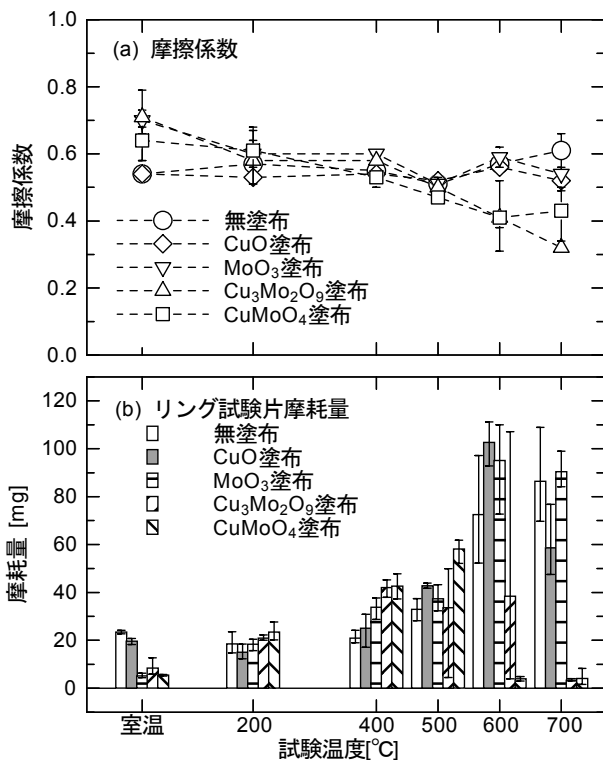


Fig.1 各試験温度における(a)摩擦係数, (b)リング試験片の摩耗量

Fig.2 に(a) $400^\circ\text{C}$  および(b) $700^\circ\text{C}$  で試験した後の  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  塗布リング試験片しゅう動痕の EPMA スペクトルを示す。摩耗量の低減が見られなかった  $400^\circ\text{C}$  のしゅう動痕では  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  の成分である Cu と Mo のピークが確認されず、摩擦材料であるステンレス鋼の成分が見られた。一方、摩擦係数・摩耗量の大幅な低減が見られた  $700^\circ\text{C}$  試験では Cu と Mo のピークが確認され、潤滑剤である  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  が摩擦試験終了時まで十分な量でしゅう動痕に残存していることが分かった。Fig.3(a)に加熱前の  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  の粒子, Fig.3(b)にステンレス鋼上に薄く広げ  $700^\circ\text{C}$  で 3h の加熱を行った  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  の粒子の SEM 像を示す。Fig.3(b)は粉末の中でも特にス

テンレス鋼と直接接触している粒子を観察したもので、加熱前と比べて粒子の形状が変化しており、何らかの反応をしている様子がうかがえる。Fig.4 に Fig.3(b)の領域の X 線像を示し、Fig.4(a)が Mo, Fig.4(b)が Cu のものである。Mo がほとんど検出されずに Cu のみが検出される領域が多く、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  とステンレス鋼間で何らかの反応が起きていることが分かり、このことが高温雰囲気中で粉末がしゅう動面に残存し、潤滑剤として効果を発揮した要因の一つと考えられる。

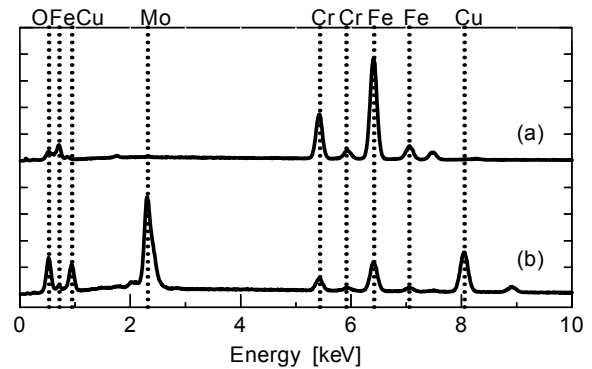


Fig.2  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  塗布リング試験片の EPMA スペクトル。(a) $400^\circ\text{C}$  試験後, (b) $700^\circ\text{C}$  試験後

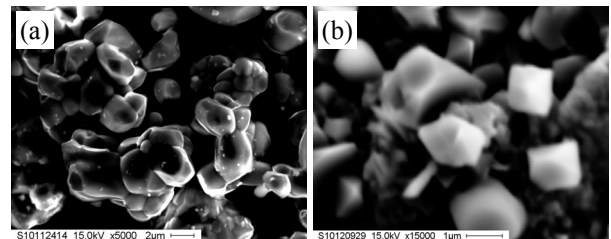


Fig.3  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  粒子の SEM 像。(a)加熱前, (b)ステンレス鋼上で加熱後 ( $700^\circ\text{C}$ , 3h)

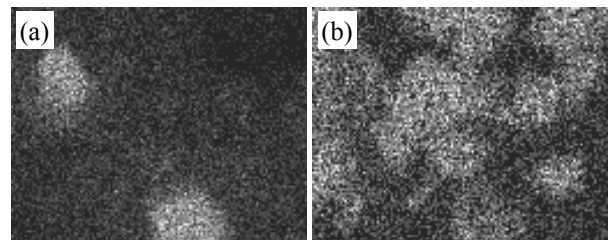


Fig.4 ステンレス鋼上で加熱後の  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  粒子の X 線像。(a) Mo, (b) Cu

## 文献

- 1) 中條隆史・岡本直毅・Ivan Havetta・竹市嘉紀・上村正雄: アルミニウム青銅の摩擦摩耗特性におよぼす金属酸化物固体潤滑の効果, トライボロジー会議予稿集, 2008-5, pp. 87-88.
- 2) 竹市嘉紀・岡本直毅・片山陽太・Bazarragchaa Ichinnorov・小林央朋・上村正雄: 銅モリブデン複合酸化物による高温潤滑特性, トライボロジー会議予稿集, 2009-5, pp. 213-214.
- 3) K. J. Wahl, L. E. Seitzman, R. N. Bolster, I. L. Singer & M. B. Peterson, "Ion-beam deposited Cu-Mo coatings as high temperature solid lubricants", Surface and Coatings Technology, 89 (1997) 245-251.