

モリブデン酸銅粉末の潤滑特性の温度依存性

Temperature Dependencies of the Lubrication Properties of Copper Molybdate Powders

豊橋技科大・院(学) *南 賢太郎
豊橋技科大(非) 稲垣 慧太

豊橋技科大・院(学) 稲田 真人
豊橋技科大(正) 竹市 嘉紀

Kentarō Minami, Masato Inada, Keita Inagaki, Yoshinori Takeichi
Department of Mechanical Engineering, Toyohashi University of Technology

1. はじめに

アルミニウム青銅の高温雰囲気下での摩擦摩耗特性向上を目的とした研究において、摩擦界面に MoO_3 粉末塗布した結果、 $500\sim 700^\circ\text{C}$ の温度域で摩擦係数が低下すると共に材料の摩耗量が大きく低減した¹⁾。このしゅう動痕からモリブデン酸銅の $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ が検出され、この物質が高温雰囲気下で潤滑効果を発揮したと考察した²⁾。Peterson ら³⁾はアルミナ基板上に成膜した Cu/Mo のアモルファス膜について、 530°C で結晶質の膜となることをXRDにより確認し、これがモリブデン酸銅の一種であると報告している。しかし、数あるモリブデン酸銅のどの形態のものであるかの同定には至っておらず、便宜上、 CuMoO_4 と称している。また、摩擦低減は高温雰囲気で材料の延性が発現したためと考察しているが、我々の調べる限りでは、他にモリブデン酸銅の潤滑特性に関する報告は少なく、その潤滑機構には不明な点が多い。

上記の $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ および CuMoO_4 は、いずれも単金属酸化物の MoO_3 と CuO の化学量論比的な化合物であることから、前報⁴⁾では単金属酸化物の高温での潤滑特性を比較する実験を行ったが、これらの金属酸化物の粉末は摩擦界面から容易に排出されやすく、摩擦係数の温度依存性は潤滑剤の付着性を大きく含んだ結果であった。そこで本実験では溝内に潤滑剤を堆積させる形状の試験片にて、改めて摩擦試験を行うと共に、これらの金属酸化物の高温での変質もしくは反応に着目し、潤滑メカニズムを考察した。

2. 実験

2.1 試料

モリブデン酸銅の $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ および CuMoO_4 は市販の試薬級の CuO 粉末(純度 99%, 平均粒径 $1.9\mu\text{m}$) および MoO_3 粉末(純度 99.5%, 平均粒径 $1.6\mu\text{m}$) を十分に混合し、大気中にて加熱することで合成した。混合する原料の重量比は $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ および CuMoO_4 の化学量論比より、 CuO と MoO_3 の重量比がそれぞれ 0.829:1 および 0.533:1 となるようにした。加熱条件は文献情報ならびに試行錯誤より求め、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ では 700°C で 1 時間の加熱、 CuMoO_4 では 500°C で 120 時間の加熱を行った。このようにして得られた粉末に対して X 線回折パターンを取得し、それぞれ $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ および CuMoO_4 のデータベースと照合し同定した。モリブデン酸銅の合成原料として用いた CuO および MoO_3 粉末は、そのまま単金属酸化物粉末として潤滑特性を調べた。

摩擦試験にはステンレス鋼(SUS304)製のリング形状の試験片(内径 18mm, 外径 22mm)とディスク形状の試験片を基材として用いた。リング試験片は研磨により表面粗さを $0.05\mu\text{m}$ (R_a) 以下に仕上げ、アセトンによる超

音波洗浄を行った。潤滑剤として用いた金属酸化物は金属表面への付着性が低いため、本実験では摩擦面に潤滑剤が極力残存するように、ディスク試験片平面にリング試験片の円筒端面よりひとまわり広い幅で溝をテーパ状(深さ 1.5mm 程度)に加工し、溝内部をサンドブラストにより適度に荒らした後、一定重量の各粉末材料を潤滑剤として堆積させた。

2.2 摩擦試験

上述の試験片を用いて、リング・オン・ディスク形態の摩擦試験を行った。試験片は摩擦試験機の炉内に設置され、大気中で室温 $\sim 700^\circ\text{C}$ の温度域で摩擦試験を行った。周速は 63mm/s (回転数 60rpm), 面圧は 0.493MPa (荷重 61.9N), 摩擦距離は 227m (摩擦時間 1h) とし、各条件につき 3 回の試験を行なった。

3. 結果と考察

全試験時間の摩擦係数の平均値を試験温度ごとに整理した結果を Fig.1 に示す。 CuO では 700°C で摩擦係数が減少したが、それ以外の温度域で無潤滑と同程度の摩擦係数を示した。 MoO_3 およびモリブデン酸銅を塗布した条件では、低温域で無潤滑より高い摩擦係数を示すが、雰囲気温度の上昇と共に摩擦係数が低下する傾向がみられ、 500°C 以上では無潤滑より低い摩擦係数を示した。特にモリブデン酸銅の高温域で低摩擦係数となり、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の 700°C で最も低い値を示した。

摩擦係数については前報の結果と傾向は一致している。これに対し、Fig.2 に示した摩耗量は前報とは異なった傾向を示す。無潤滑では温度が上昇するにつれ摩耗量が増加し、 700°C で最も多い摩耗量を示した。この傾向は前報と一致するが、潤滑剤を塗布した試料の摩耗量の変化は異なる傾向を示した。前報においては、 CuO と MoO_3 は無潤滑と同様に温度の上昇と共に摩耗量も増加した。また、モリブデン酸銅は温度の上昇と共に摩耗量が増加したが、 600°C 以上で摩擦係数が低下すると共に摩耗量も大幅に低減した。これに対し本実験においては、 MoO_3 の 600°C 以上を除いては、いずれの潤滑剤も 700°C の高温まで低い摩耗量を維持した。

本実験の試験片では、粉末状の潤滑剤をできる限り摩擦界面から排除しにくくしたものの、目視で観察する限りでは相当量の潤滑剤が摩擦界面から排出されている。しかし、摩耗量の傾向に明確な違いが見られ、潤滑剤を塗布した場合には無潤滑と比較して大幅に摩耗量が低減できていることから、基材の摩耗量低減に効果的な量の潤滑剤は摩擦界面に残存していると考えられ、したがって、本実験で得られた摩擦係数の温度依存性は各粉末の潤滑特性の温度依存性を示していると考えられる。

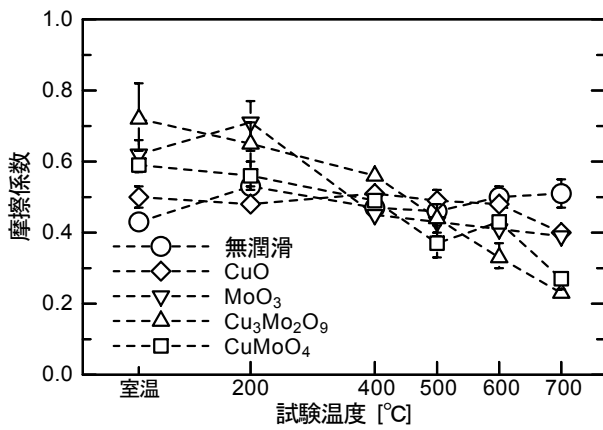


Fig.1 各試験温度における摩擦係数

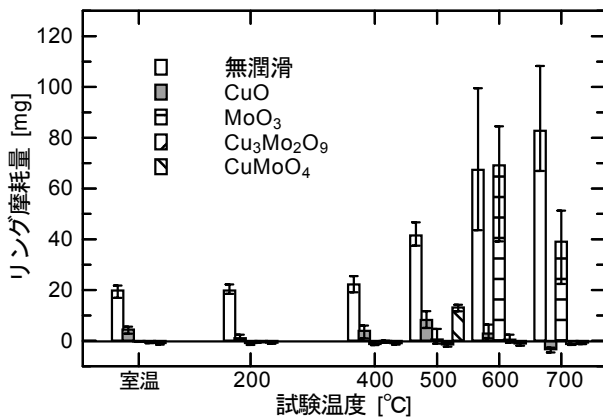


Fig.2 各試験温度におけるリング試験片の摩耗量

モリブデン酸銅は温度の上昇と共に摩擦係数が低下し、500°C以上で他の単金属酸化物と比較して良好な潤滑性を示す。摩耗量の結果から、潤滑剤がそれなりに残存していることが分かるが、モリブデン酸銅のしゅう動面は他の材料と比較して滑らかで均一な膜が形成されている。このことから、モリブデン酸銅の高温雰囲気での変質あるいは何らかの反応が考えられるが、実際の摩擦面の観察分析では潤滑剤と基材の摩耗粉が連続的にせん断力を受けながら一部は排出されて少量になったものを見るため、この原因を調べるのが困難となる。そこで、高温雰囲気、基材との接触および圧力の負荷を同条件としつつ、物質の混合とその排出を抑えた状態を再現するため、ステンレス鋼板同士の間潤滑剤を薄く均一に塗布し、圧力を加えながら700°Cで1h加熱し、加熱後の試験片をXRDにより分析した。その結果をFig.3に示す。X線源にはCo管球を使用しており、比較するデータベース(JCPDS)の回折パターンもCo線源相当に換算している。CuOでは加熱前後で変化が見られず、MoO₃では極少量のFeMoO₄の生成が、またモリブデン酸銅では相当量のFeMoO₄および金属銅の生成が見られた。FeMoO₄の生成は潤滑剤のモリブデン成分と基材に含まれる鉄との反応生成物であり、この生成は高温雰囲気においてモリブデン酸銅の基材に対する付着力が向上した原因のひとつと考えられ、同時にMoO₃が高温で昇華するにもかかわらず、ある程度の潤滑性を示した原因のひとつとも考えられる。大気中で高温状態であるにもかかわらず、酸化銅ではなく

金属銅が検出されているが、これはモリブデン酸銅の還元反応によると考えられる。実際の摩擦痕ではこの反応ほど多量の金属銅は存在しないと思われるが、少量ながらも軟質な金属銅が存在しかつ高温でさらに軟化することで、いわゆる軟質金属潤滑状態となり、潤滑特性の向上ならびに摩耗量低減に効果を発揮したと考えられる。

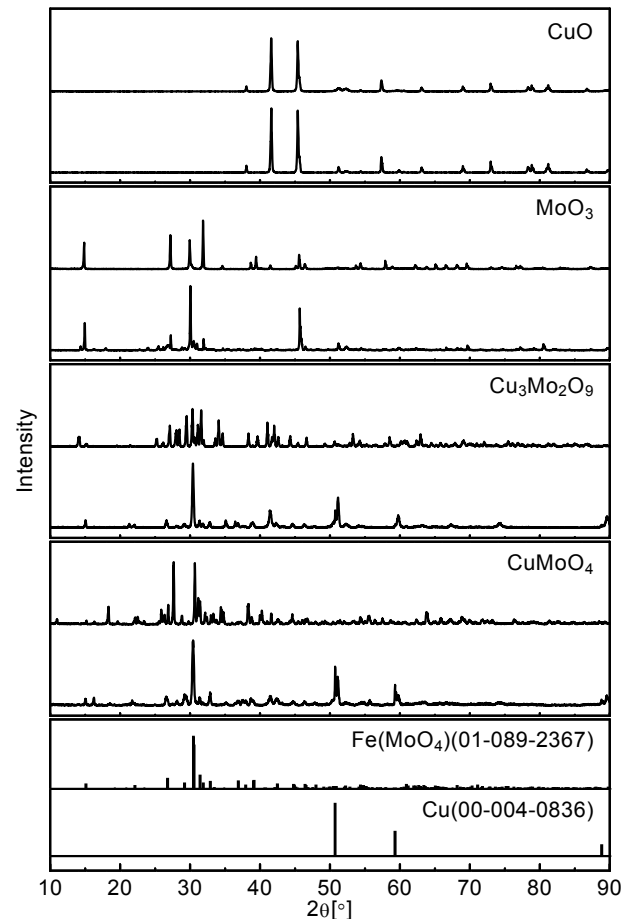


Fig.3 各粉末材料の加熱前(上段)および圧縮加熱後(下段)のXRDスペクトル、およびデータベースのFe(MoO₄)とCuの回折パターン。

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, 87.
- 2) Y. Takeichi, T. Chujo, N. Okamoto, M. Uemura, "Effects of Molybdenum Trioxide on the Tribological Properties of Aluminum Bronze under High Temperature Conditions", Tribology Online, 4, 5 (2009) 135.
- 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.
- 4) 稲田真人・荒川健・南賢太郎・竹市嘉紀: 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, トライボロジー会議予稿集, 2011-5, 23.