

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 21 日現在

機関番号：32503

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420096

研究課題名(和文) 金属の摩耗に対する温度・湿度・非摩擦時間効果の解明

研究課題名(英文) Analyses of the effects of temperature, humidity, and non-friction time on the wear of metals

研究代表者

平塚 健一 (Ken'ichi, Hiratsuka)

千葉工業大学・工学部・教授

研究者番号：30181168

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：化学的活性の異なる金、銀、銅、プラチナ、ニッケル、チタン、鉄の7種類の金属に対して酸素、アルゴン中の湿度を変え、特に鉄に対しては温度と非摩擦時間も変えて摩耗試験を行った。金属の化学的活性が上がるに従って、摩耗に対して最初に酸素、次に水蒸気が影響を与えることが示された。鉄の摩耗に対する酸素、水蒸気の単体効果および複合効果については、酸化物は表面を硬化するのに対し、水酸化物は表面を軟化するので、それらの生成量によって鉄の摩耗現象が整理できることを見出した。

研究成果の概要(英文)：Under humidity controlled atmospheres of oxygen and/or argon, wear experiments have been done for seven kinds of metals: gold, silver, copper, platinum, nickel, titanium and iron. In case of iron, temperature and non-friction time were also changed. As the chemical activity of metals was increased, the wear of metals was influenced firstly, by oxygen and secondly, by water vapor. The effects of oxygen and water vapor, individually, as well as oxygen-water vapor combination were determined as follows: the wear of iron was explained by the combination of the hardening effect associated with oxide and the softening effect due to hydroxide.

研究分野：トライボロジー

キーワード：トライボロジー 摩耗 金属 温度 湿度 非摩擦時間 酸素 水蒸気

1. 研究開始当初の背景

(1) 金属の耐摩耗性は材料固有の機械的性質ではなく、摩擦材を取り巻く雰囲気体の湿度によって影響を受ける。たとえば鉄の摩耗は湿度が低いあるいは高い場合にマイルド摩耗に遷移し摩耗が減少する。しかしながら空気中の酸素と水蒸気の影響の詳細は未だ充分に解明されてはいなかった。また、それまでの湿度効果の実験は室温で行われていることがほとんどで、室温よりも高い温度での湿度の違いが果たす役割については理解がほとんど進んでいなかった。

(2) 摩耗に対して摩擦をしていない時間、すなわち非摩擦時間は金属の摩耗を増加させる。非摩擦時間は物理吸着・化学吸着さらには酸化や水酸化などの化学反応に関係すると見なされるが、温度や湿度を変化させた際の効果、さらにはそのメカニズムについてはよくわかっていなかった。

2. 研究の目的

背景で述べたように、金属の摩耗に対して空気の成分である酸素と水蒸気は共に金属と反応して摩耗現象を大きく変える。そこで、酸素と水蒸気が単独で存在している状況あるいは共存している状況を作り出し、化学活性の異なる金属の摩耗に対するそれら二つの影響を切り分けて論じることを第一の目的とした。

摩耗に影響を与える表面に生じる酸化物、水酸化物の量を制御するために酸素分圧、水蒸気分圧を変化させ反応温度、湿度、非摩擦時間(曝露時間)をかえた実験を繰り返し、摩耗の温度、湿度、非摩擦時間をパラメータとした摩耗マップを作成する。それによって金属の摩耗に対するそれら因子の影響を明らかにし摩耗機構の理解を進めることを第二の目的とした。

3. 研究の方法

ツインリング式摩擦試験機の摩擦部分を囲ったチャンバー内に所定の気体を流し続けながら摩耗試験を行った。酸素と水蒸気の影響を独立して調べるために、容器に入れた精製水に酸素あるいはアルゴンをバブリングさせ任意の湿度にコントロールした。アルゴンあるいは酸素でバブリングすることで、それぞれ酸素を含まない水蒸気単体の雰囲気、または水蒸気を含んだ酸素の雰囲気を作り出した。空気中での摩擦では、温度を 30°C~50°C に、相対湿度を 1%未満 (<1%と表記)~80%に調整した。摩耗量は摩耗試験前後の試験片の質量差から求め、摩擦途中の摩耗率をモニターするために、別途、軸間距離を逐次測定した。ツインリング式摩擦試験機では摩擦材の形が同じで、しかも対称摩擦をしているため、同種材の場合、二つの摩擦材の摩耗量は同一になる。そのため、摩耗量の違いを比較することは二つのリングの中心間距離の変化を一次元摩耗量として測定することで可能と

なる。往復動摩擦の際、折り返し地点で一時的に停止しその休み時間を変えることで非摩擦時間の効果を調べた。実用的に最も重要な鉄の摩耗特性を重点的に調べたが、その摩耗特性を浮き彫りにするために、気体に対する活性が異なる金、銀、銅、プラチナ、ニッケル、チタンを選び摩耗試験を行った。

4. 研究成果

(1) 各種金属の摩耗に対する酸素と水蒸気の単体効果と複合効果

これらの効果を活性の低い金属から順に述べていく。

①金、銀、銅、プラチナなど貴金属の摩耗特性

4種類の金属の単位摩擦距離あたりの摩耗率に対する酸素中ならびにアルゴン中の湿度効果を図1に示す。全ての金属においてアルゴン中で湿度を変化させてもその影響はほとんどなかった。すなわち、これらの貴金属の摩耗に対して水蒸気単体は効果を及ぼさない。雰囲気を酸素単体に変えたところ(酸素雰囲気中、相対湿度<1%のプロット)銅では摩耗が桁違いに増加したのに対し、金、銀、プラチナではあまり変化がなかった。水蒸気を酸素に含ませるとアルゴンの場合と比較してプラチナ、銅では摩耗がやはり桁違いに増大したのに対し、金は雰囲気の違いの影響をほとんど受けなかった。

このようにこれらの貴金属の摩耗に対して酸素が存在しない場合、水蒸気は影響を及ぼさないこと、プラチナ、銅に対しては酸素と共存することで水蒸気は摩耗を桁違いに増大させることが見出された。金の摩耗が酸素、水蒸気のどちらにもほとんど影響を受けないことは、金の化学的活性の低さから予想されたとはいえ、他の金属と比較して特徴的であ

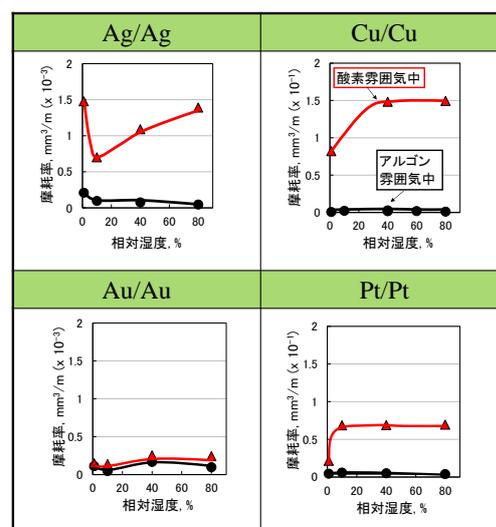


図1 金、銀、銅、プラチナの摩耗に対する酸素中の湿度効果とアルゴン中の湿度効果(金と銀の場合と比較して銅とプラチナの場合、縦軸のスケールが二桁大きいことに注意)

る。貴金属の摩耗が水蒸気のみ存在の影響を受けないことは、以下に述べる他の金属の特性と対比させられる。

②チタンの摩耗特性

チタンの摩擦では、バブリングの際の気体中の酸素とアルゴンの混合比を変えることで湿度の影響と共に酸素濃度の影響も検討した。チタンは総体としてあまり摩耗しないが、水蒸気単体、酸素単体、酸素・水蒸気の混合気体のいずれの場合も摩耗を増大させることが図2より理解される。

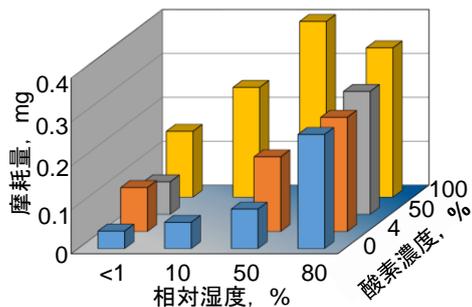


図2 チタンの摩耗に対する酸素+アルゴン混合雰囲気中の湿度効果

③ニッケルの摩耗特性

この場合、摩耗に伴う単位距離あたりの試験片の接近量つまり一次元摩耗率を縦軸として図3に示した。チタンの摩耗においては相対湿度の増加によって摩耗が増加したが、ニッケルの場合ではある値以上の湿度において摩耗が減少した。特にアルゴンで水蒸気を運んだ場合に（酸素濃度0%）湿度50%以上でマイルド摩耗が生じ摩耗が激減した。その場合の表面は水酸化ニッケルに変化していることがX線光電子分光法（XPS）の解析から見出された。水酸化ニッケルは六方晶構造をとり、そのすべり容易面の存在のためにマイルド摩耗になったものと推察される。ただし、酸素との共存雰囲気下ではその特性は失われる。酸素による酸化と水蒸気による水酸化が摩擦面において競争的に生じているためである。酸化物表面の摩擦係数、摩耗量は共に水

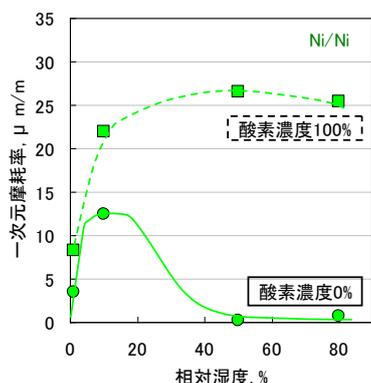


図3 ニッケルの摩耗に対する酸素およびアルゴン雰囲気中の湿度効果

酸化物表面のそれらよりも大きいので水酸化物の面までも摩擦によって破壊されたためと解釈される。ニッケルの低摩耗をもたらすのは水分子単独の効果である。

④鉄の摩耗に対する酸素と水蒸気の効果

鉄の摩擦では摩耗に対する非摩擦時間の効果も調べた。鉄の摩耗に対して酸素雰囲気はマイルド摩耗をもたらす。その際、非摩擦時間を1秒から10秒へと長くしても図4のように摩耗量は変わらなかった。それに対して水蒸気をアルゴンガスで摩擦面に運んだ場合、非摩擦時間を10秒にすると摩耗は抑制された。その効果は湿度を高くした場合においてより顕著であり、特に75%以上の湿度では非摩擦時間10秒の場合にマイルド摩耗に遷移したことが図5のように示された。また、酸素をキャリアガスとして水蒸気を摩擦面に運ぶと、アルゴンをキャリアガスとしたときよりも摩耗が減少することも図6の通り示され

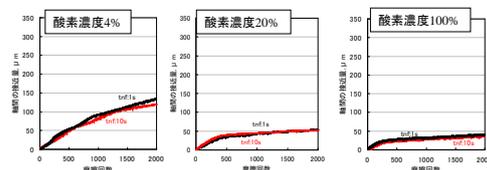


図4 各酸素濃度における鉄の一次元摩耗の摩擦回数特性に対する非摩擦時間効果

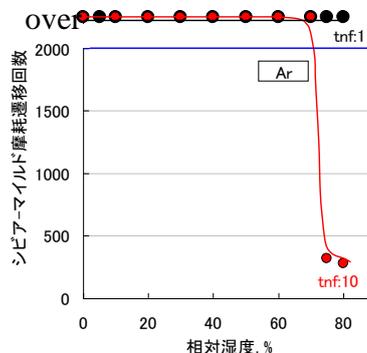


図5 鉄のシビア・マイルド摩耗遷移回数に及ぼすアルゴン中湿度の影響の非摩擦時間効果

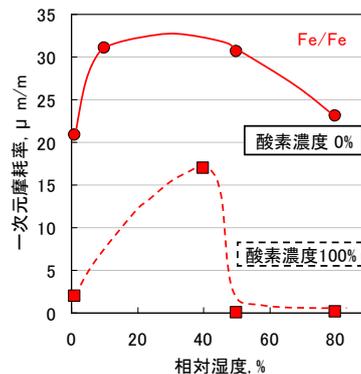


図6 各酸素濃度雰囲気中での鉄の一次元摩耗率に対する相対湿度の効果

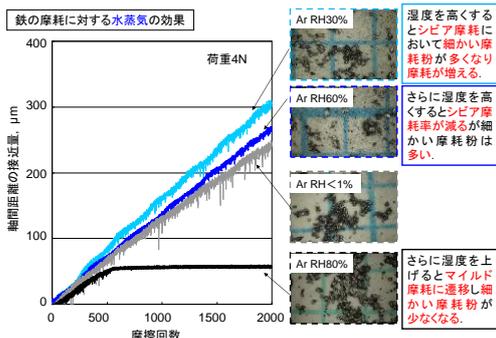


図7 鉄の一次元摩擦とその時に発生した摩擦粉に対する水蒸気単体の効果

た。これらのことから鉄の摩擦において非摩擦時間中に摩擦を抑制するのは水蒸気単体の作用であることが理解された（ただし後述するように非摩擦時間が長くなると発現する水の摩擦抑制効果は酸素があると阻害され、酸素・水蒸気の共存下では非摩擦時間を長くすることで逆に摩擦は増える）。

図7に示した摩擦中の軸間距離の接近量の変化と、生じた摩擦粉の大きさから水蒸気単体の作用についてさらに詳しく論じる。湿度<1%中の摩擦粉が大きいのに対し、湿度30%では細かい摩擦粉が多くなり、かつ、摩擦量が増えた。60%の湿度では摩擦率は減ったが摩擦粉は細かいままであった。これらの湿度条件では摩擦形態は最初から変化しておらず、シビア摩擦とみなされる。さらに湿度

を上げ80%にすると軸間距離の接近量は途中からほぼ水平に折れ曲がり、摩擦率が激減した。これがマイルド摩擦であり、その時には細かい摩擦粉が少なくなっていた。

この原因については、マイルド摩擦になり摩擦率が減ったために細かい摩擦粉も発生しなくなったと解釈可能であるが、逆に細かい摩擦粉が集まってマイルド摩擦面を形成させた、とも推察できる。酸化物を摩擦面に投入すると、ある粒径以下の粉のみマイルド摩擦を引き起こす実験事実からも、微細な摩擦粉が摩擦面に固着してマイルド摩擦面を作るとい機構が支持される。また、このマイルド摩擦面の形成にとって水蒸気のメニスカス力による凝集作用が有効であった、と水蒸気的作用をモデル化できる。さらには、水蒸気が潤沢に存在することで摩擦面の水分子の物理吸着層も潤滑に寄与していた、ともいえる。

酸素単体でもマイルド摩擦になるのは、酸化物生成による面の硬化および金属間の凝着力の抑制のためである。それに対して水蒸気は水酸化物として金属表面を軟化させ、いわば腐食作用をもたらして摩擦を促進させる。OH基で終端化された移着粒子の再凝着は抑制され、金属の移着素子のような大規模な成長はせず細かいまま摩擦粉として生成される。

図6において、酸素中の湿度40%の方が湿度<1%よりも摩擦が多いのは上記の水酸化物生成による腐食作用と見なせる。その際、部分的には酸化物も生じているので硬い表面と柔らかい表面が混在し、そのことが移着をより促進して結果的に摩擦の増大をもたらす

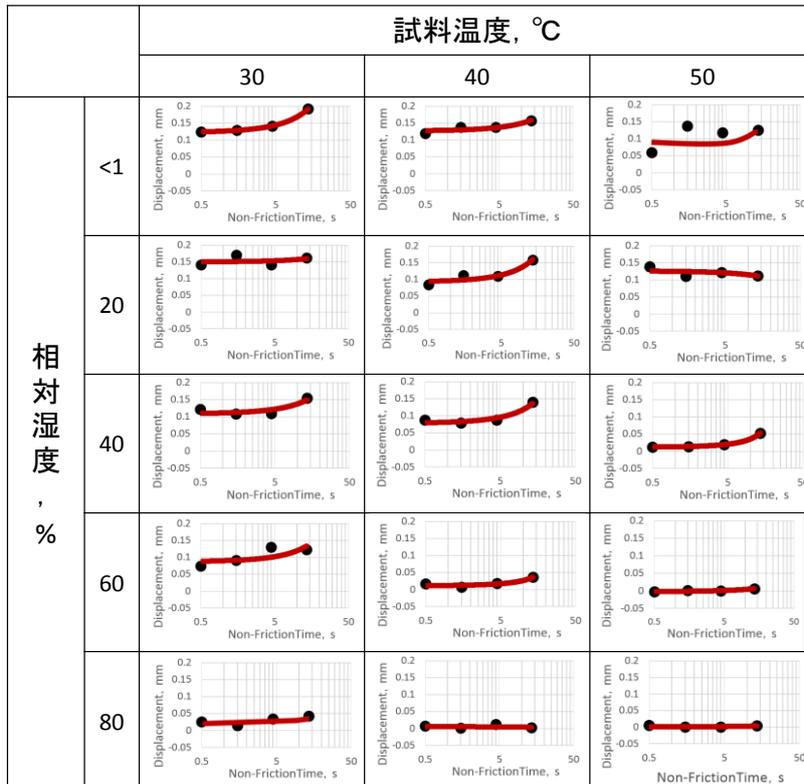


図8 各種温度、湿度における鉄の摩擦に対する非摩擦時間効果

と解釈される。酸素中で湿度が50%になると桁違いに摩耗が減少し、その摩耗率はアルゴン中の湿度50%よりも遥かに少ない。これは微細な摩耗粉が凝集し、かつ水が物理吸着層を作った際に、下地には酸化物の硬い層が徐々に形成されたことで潤滑性がより発揮されたためであると推察される。

(2) 鉄の摩耗に対する温度、湿度、非摩擦時間効果

温度を30℃～50℃の3通り、相対湿度を、<1%～80%の5通り、非摩擦時間を0.5秒～13.5秒の4通りに変えて一次元摩耗量を測定し摩耗マップとして図8にまとめた。ほとんど全ての条件において非摩擦時間を長くすることによって摩耗は増大した。この原因は非摩擦時間を長くすることで、酸素による酸化、水蒸気による水酸化のどちらも進んで下地金属と機械的性質の異なる表面層がより大規模にできたためと解釈される。この場合は酸素なしで湿度のみを上げた場合とは異なり、酸素と水蒸気の二つの気体の作用が同時に進むので移着の規模は小さくとも限らない。

ほとんど全ての湿度において温度の上昇は摩耗を減少させた。それらに対して湿度効果は単調ではなく、<1%に比べて20%の湿度は多くの場合摩耗を増大させたが、それ以上の湿度の上昇は摩耗を減少させた。この原因は前節④の最後の段落で述べた通りである。

マイルド摩耗が生じる限界条件は非摩擦時間よりも温度・湿度に対してより敏感であった。すなわち、30℃ではマイルド摩耗は湿度80%のみで生じたが、40℃にすると湿度範囲は60%で、さらに50℃では40%以上で生じた。別の言い方をすれば湿度80%では30℃以上でマイルド摩耗になるが、湿度60%では40℃以上が必要で、湿度40%では50℃以上が必要であるといえる。このように、空気中の水分と摩擦材の温度が相補的、補完的に効くのがマイルド摩耗という現象であることが明らかになった。

(3) 雰囲気水分子吸着層の解析

水素の同位体で構成される水を使って鉄のシビア・マイルド摩耗遷移機構における雰囲気水分子からの吸着層の役割を明らかにすることを試みた。その成果は以下の通りである。

重水を含んだアルゴンガスによって摩擦部付近の雰囲気気体を置換した後、摩擦させマイルド摩耗面を得た。その後直ちに飛行時間型二次イオン分析装置(TOF-SIMS)で摩耗面における重水素を含む陰イオンの存在量を解析した。その結果、シビア摩耗面や未摩耗面に比べてマイルド摩耗面には約5倍の量の重水素化されたOD⁻イオンが存在していた。この結果から真空にしても脱離しない雰囲気からの水分子の化学吸着層の存在がマイルド摩耗面の土台として機能していることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計11件)

- 1) Effect of Humidity on the Wear of Transition and Noble Metals, Takaaki Tsutsumi, Takashi Saito, Satoo Mitamura, Ken'ichi Hiratsuka, 9/20 2015, Tokyo University of Science (東京都墨田区) International Tribology Conference, Tokyo 2015
- 2) Atmospheric Conditions for Severe-mild Wear Transition of Iron, Shota Nishiizumi, Takaaki Tsutsumi, Ken'ichi Hiratsuka, 9/17 2015, Tokyo University of Science (東京都墨田区) International Tribology Conference, Tokyo 2015
- 3) マイルド摩耗を維持するための雰囲気気体の条件, 堤貴明, 平塚健一, 11/7 2014, アイーナ いわて県民情報交流センター (岩手県盛岡市) トライボロジー会議 2014 秋 盛岡
- 4) 遷移金属の摩耗に及ぼす湿度の影響, 斎藤 堯史, 堤貴明, 平塚健一, 11/7 2014, アイーナ いわて県民情報交流センター (岩手県盛岡市) トライボロジー会議 2014 秋 盛岡
- 5) 貴金属の摩耗に及ぼす湿度の影響, 三田村 知夫, 堤貴明, 平塚健一, 11/7 2014, アイーナ いわて県民情報交流センター (岩手県盛岡市) トライボロジー会議 2014 秋 盛岡
- 6) 鉄のシビア・マイルド摩耗遷移における酸素および水の役割に対する非摩擦時間効果, 斎藤 堯史, 堤貴明, 平塚健一, 5/20 2014, 国立オリンピック青少年総合センター (東京都渋谷区) トライボロジー会議 2014 春 東京
- 7) 鉄の摩耗における酸素と水の役割, 堤貴明, 平塚健一, 10/23 2013, アクロス福岡 (福岡市博多区) トライボロジー会議 2013 秋 福岡
- 8) Influences of Non-friction Time, Temperature and Humidity on Severe-mild Wear Transition of Iron, Takaaki Tsutsumi, Ken'ichi Hiratsuka, Yoshihiro Nagata, 9/11 2013, Palaolimpico, (Torino, Italy) The 5th World Tribology Congress 2013

[その他]

ホームページ: www.hiratsukalab.com

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平塚 健一 (HIRATSUKA KEN'ICHI)

千葉工業大学・工学部・教授

研究者番号: 30181168