

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月10日現在

機関番号：13904

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2012

課題番号：21760112

研究課題名（和文） 銅モリブデン複合酸化物を用いた高温固体潤滑に関する研究

研究課題名（英文） A study on the lubricity of copper-molybdenum oxide composite as a high temperature lubricant

研究代表者

竹市 嘉紀 (TAKEICHI YOSHINORI)

豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：40293758

研究成果の概要（和文）： 高温環境下で使用できる固体潤滑材料として、2種類のモリブデン酸銅（CuMoO₄, Cu₃Mo₂O₉）粉末の潤滑性を調べた。700℃までの温度において高温になるほど優れた潤滑性を示し、摩擦に用いたステンレス鋼の摩耗量を大幅に低減できた。この効果は、高温での潤滑性を示す酸化銅や三酸化モリブデンの潤滑性と比較しても優れたものであった。モリブデン酸銅の還元反応による軟質な金属銅の生成が、高温での潤滑性向上の一因である可能性が示された。

研究成果の概要（英文）： Lubrication properties of two kinds of copper molybdates as a solid lubricant which can be used in the high temperature atmosphere were investigated. Copper molybdates showed excellent lubricity with the increasing temperature up to 700 °C and drastically decreased wear amount of stainless steel friction pair. This lubrication property was superior to the lubricity of copper oxide or molybdenum trioxide which shows good lubricity under high temperature atmosphere. It was suggested that the generation of metal copper as a result of reduction reaction could be one of the reason for excellent lubricity at high temperature.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野： 工学

科研費の分科・細目： 機械工学・設計工学・機械機能要素・トライボロジー

キーワード： トライボロジー、固体潤滑剤、摩擦、摩耗、高温、モリブデン酸銅

1. 研究開始当初の背景

機械には多くの摩擦部があり、摩擦抵抗を下げ、摩耗を抑制するために通常は油やグリースで潤滑がなされる。高温環境で使用する機械の摩擦部では、高温用潤滑油・グリース（～200℃）や黒鉛・二硫化モリブデンなどの固体潤滑剤（～400℃程度）による潤滑が

行われるが、さらに高温域では摩擦部品の構造材料自体に自己潤滑性や耐摩耗性が求められ、選択できる材料が限定的になる。代表的な摩擦部品として軸と軸受があり、高温雰囲気を用いるすべり軸受材料には鉄系、銅合金系、アルミニウム合金系などがあるが、機械的強度と良好なじみ性の両立という観

点から銅合金系の軸受材料が広く用いられる。

銅合金系材料の中でも高強度・対疲労性・耐摩耗性・耐食性に優れたアルミニウム青銅合金は高温用の軸受材料として実用されているが、さらなる耐摩耗性向上を目的として硬質粒子添加の効果や三酸化モリブデンなどの酸化物の効果について調べてきた。三酸化モリブデンを摩擦界面に介在させたところ、高温雰囲気下で摩擦抵抗が低減するとともに摩耗量が著しく低下するという成果が得られた。

2. 研究の目的

三酸化モリブデンや銅の酸化物が高温で潤滑性を示すという報告があるが、500℃での摩擦における摩耗量が室温におけるそれよりも少なくなるほどの効果は酸化物による潤滑効果では説明できない現象である。摩擦痕の分析(X線回折)を行ったところ、三酸化モリブデンとも酸化銅とも異なる物質の存在が確認され、軸受合金の銅とモリブデンとの複合酸化物と考えられ、この物質が高温での低摩擦ならびに耐摩耗性向上の原因となった可能性が高いと考えられた。

高温で実用可能な固体潤滑剤に対する要求は高いものの、十分な効果を示す潤滑剤は得られておらず、さらなる研究が望まれている。本研究では銅モリブデン複合酸化物の高温固体潤滑剤としての特性を明らかにするとともに、その潤滑メカニズムを解明し、さらなる高温用固体潤滑剤開発の指針となる知見を得ることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 銅モリブデン複合酸化物の生成条件の調査

化学量論的には銅モリブデン複合酸化物の形態は複数ある。触媒としてはCuMoO₄が用いられ、これは高温高圧力下で形成される。摩擦状態では環境の高温状態に加え、摩擦熱により真実接触部ではさらに高温になることから、複合酸化物の形成が可能と考えられる。一方、予備試験で酸化銅と三酸化モリブデンの混合粉末を大気圧で加熱した結果、Cu₃Mo₂O₉の形成が確認された。そこで、様々な形態の銅モリブデン複合酸化物の生成条件を調べ、潤滑効果のある複合酸化物の形態を同定する。

(2) 銅モリブデン複合酸化物による潤滑特性・耐摩耗性とその温度依存性の調査

室温から500℃までの摩擦摩耗特性は予備試験で得ているが、最終的には500~800℃程度までのさらなる高温域での潤滑を目標としており、この温度域での摩擦摩耗特性の一連

のデータを取得する。

(3) 銅モリブデン複合酸化物の構造と潤滑メカニズムの解明

銅モリブデン複合酸化物が高温で優れた潤滑特性を示す原因を明らかにする。いわゆる層状物質として低摩擦を発現しているか、軟質金属としてせん断抵抗を低減しているか、いずれかの機構であると考えており、銅モリブデン複合酸化物の構造や高温硬度を調べることで、潤滑メカニズムを調べる。

(4) 銅モリブデン複合酸化物を用いたトライボコーティングの試行

上記のうち特に(1)および(2)の結果をベースとし、実験成果の発展として本複合酸化物を用いた高温用潤滑膜の創成に取り組む。スパッタリング法により銅とモリブデンの同時ターゲットによる成膜、およびプラズマ溶射による成膜を検討する。

4. 研究成果

(1) 銅モリブデン複合酸化物の生成条件の調査

モリブデン酸銅のCu₃Mo₂O₉およびCuMoO₄は、市販の試薬級の酸化銅(CuO)粉末(純度99%,平均粒径1.9μm)および三酸化モリブデン(MoO₃)粉末(純度99.5%,平均粒径1.6μm)を十分に混合し、大気中にて加熱することで合成できた。混合する原料の重量比はそれぞれのCu₃Mo₂O₉およびCuMoO₄の化学量論比から求め、酸化銅と三酸化モリブデンの重量比がそれぞれ0.829:1および0.533:1とした。加熱条件は文献情報ならびに試行錯誤の結果から決定し、Cu₃Mo₂O₉では700℃で1時間の加熱、CuMoO₄では500℃で120時間の加熱により得られた。

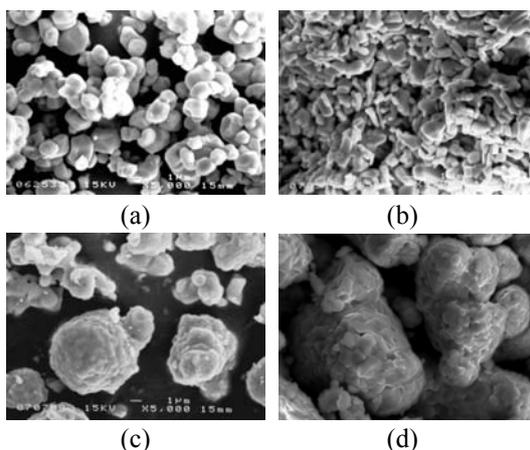


図1 原料粉末および合成したモリブデン酸銅粉末のSEM写真, (a) 酸化銅粉末, (b) 三酸化モリブデン粉末, (c) Cu₃Mo₂O₉粉末, (d) CuMoO₄

図1に合成原料となる酸化銅粉末、三酸化モリブデン粉末、および合成により得られた2種類のリブデン酸銅粉末の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。粒子の形状はいずれも酸化銅および三酸化モリブデン粉末の粒子よりも大きく、原料の粒子が溶着して粉末塊を形成したような形状をしている。合成により得られた粉末の X 線回折スペクトルを図2に示す。図中でデータベースの回折ピークパターンと比較してある。合成により得られた2種類のリブデン酸銅はいずれもデータベースの回折ピークパターンと良く一致し、純度の高いリブデン酸銅が得られたと考えられる。以降の実験ではこのようにして得られたリブデン酸銅、ならびに原料である酸化銅および三酸化モリブデンを固体潤滑剤として摩擦試験に用いた。

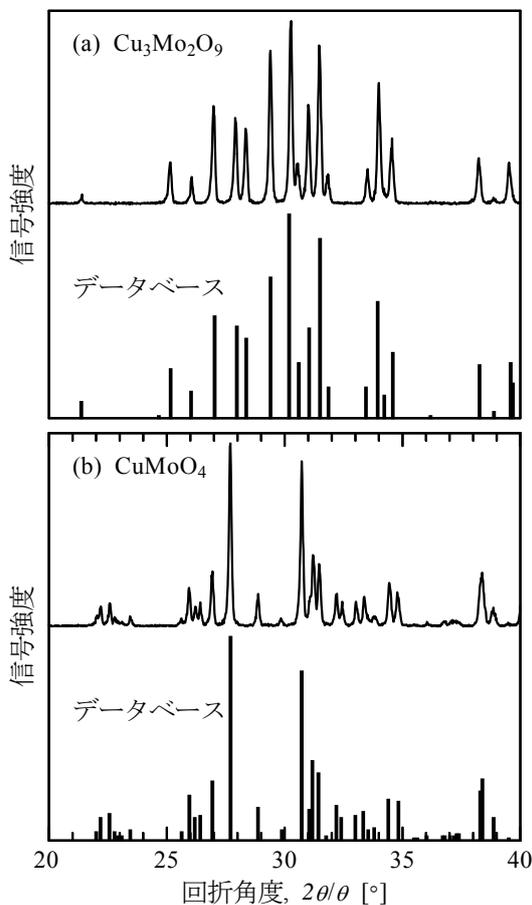


図2 合成した粉末から得た XRD スペクトルとデータベースの回折ピークパターン、(a) $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, (b) CuMoO_4

(2) 銅モリブデン複合酸化物による潤滑特性・耐摩耗性とその温度依存性の調査

モリブデン酸銅の潤滑性を調べるために、ステンレス鋼 (SUS304) 製の試験片を作成し、その摩擦面にモリブデン酸銅、酸化銅および三酸化モリブデンの粉末を固体潤滑剤とし

て供給し、様々な温度雰囲気において摩擦試験を行った。試験片はリング形状 (内径 18mm, 外径 22mm) とディスク形状 (直径 25mm, 厚み 7mm) に加工したものを摩擦する組み合わせとして用いた。固体潤滑剤として用いる金属酸化物は、一般的に金属への付着力に乏しいため、リング試験片の摩擦面にアルミナ砥粒によるサンドブラスト処理を施して適度に凹凸を設け、この面に粉末を堆積させた。塗布前後のリング試験片の重量増加より粉末の量を調整し、本実験ではこの量を 5~6mg とした。摩擦試験は試験片周辺が炉内に設置された専用の摩擦試験機 (自作) を用いた。リング試験片の潤滑剤を塗布した面を上向きにして回転軸に取り付け、直動軸に取り付けたディスク試験片を上方より押し当てて摩擦し、摩擦により直動軸に生じるトルクをロードセルで検出して摩擦係数に換算した。垂直荷重は 61.9N (面圧 0.46MPa)、摩擦速度は周速 55mm/s (回転数 60rpm)、摩擦距離 200m (摩擦時間 60min) とした。

摩擦試験の結果を図3に示す。摩擦時間全体にわたる摩擦係数の平均値を摩擦係数として示した。無潤滑では室温で 0.43 の摩擦係数を示し、200°C で摩擦係数が上昇して 0.53 を示した。その後は、700°C までの温度の上昇においても同程度の値を示した。CuO では室温で 0.50 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となり、無潤滑と同様な摩擦係数の挙動を示した。さらに高温の 700°C で多少、摩擦係数が低下し 0.40 となった。MoO₃ では室温で 0.62 の摩擦係数を示し、200°C で摩擦係数が上昇して 0.71 を示した。その後は、温度が上昇するにつれ徐々に低下し、700°C で CuO と同程度の摩擦係数 0.39 を示した。Cu₃Mo₂O₉ および CuMoO₄ では室温で 0.59~0.72 の摩擦係数を示すが、温度が上昇するにつれ徐々に低下した。500°C 以上の高温域では無潤滑よりも低い摩擦係数を示し、Cu₃Mo₂O₉ の 700°C が最も低い摩擦係数 0.23 を示した。

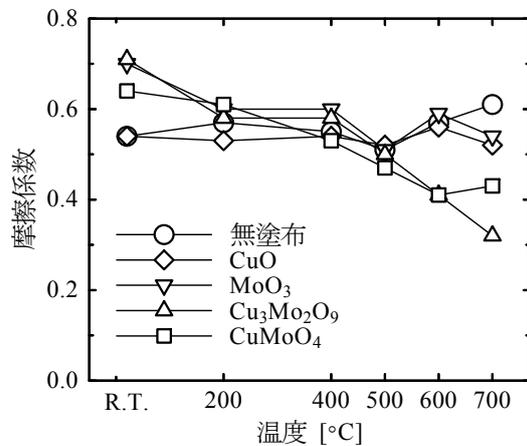


図3 各温度における摩擦係数

図4に試験温度ごとのリング試験片の摩擦耗量を示す。摩擦量は試験前後の重量差から求めている。無潤滑では温度が上昇するにつれ摩擦耗量が増加し、700℃で最も多い摩擦耗量を示した。CuOでは全温度域で多少の摩擦耗量が見られた。MoO₃では室温から500℃までの温度域において摩擦はほとんど見られないが、600℃および700℃の高温域では無潤滑と同程度の摩擦耗量を示した。Cu₃Mo₂O₉およびCuMoO₄ではCuMoO₄の500℃において多少の摩擦耗量が見られるが、それを除く全温度域において摩擦はほとんど見られなかった。

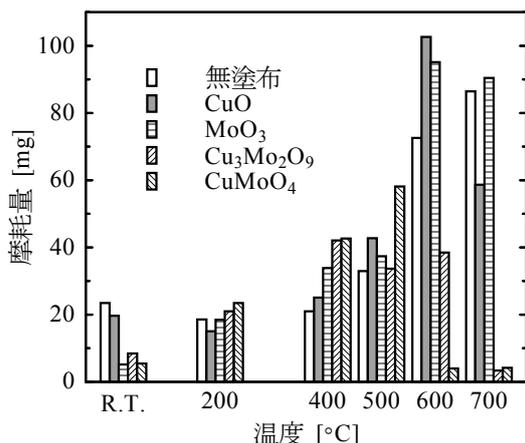


図4 各温度におけるリング試験片の摩擦耗量

(3) 銅モリブデン複合酸化物の構造と潤滑メカニズムの解明

二硫化モリブデンや黒鉛などの層状固体潤滑剤については、層間の弱い結合力による潤滑メカニズムが提唱され広く受け入れられているが、酸化物の潤滑メカニズムに関しては十分に解明されているとは言い難い。酸化物のなかでも金属酸化物に関する高温雰囲気における潤滑性については、材料そのものの軟化によるせん断抵抗の低下による説明が多く見受けられる。金属酸化物はその融点の40~70%の温度域で脆性から延性に転移することが知られており、この温度域に達すると材料のせん断抵抗が低下すると考えれば高温環境での摩擦係数の低下は一応説明ができる。この実験で用いた金属酸化物の融点は酸化銅が1026℃、三酸化モリブデンが795℃、Cu₃Mo₂O₉が855℃、CuMoO₄が820℃である。それぞれが延性を示す温度は不明だが、融点の40~70%で延性を示すと考えたとき、少なくとも三酸化モリブデンは700℃でモリブデン酸銅と同程度の低い摩擦係数を示すはずであるが、実際には十分な潤滑性を示していない。金属酸化物の高温での軟化が潤滑性に影響していることは十分に考えられるものの、その点のみでは本摩擦試験の結果を説明できない。図5にCu₃Mo₂O₉を塗布した試験片について、400℃および700℃で

摩擦した後の摩擦痕の写真を示す。また、図6に同じく400℃および700℃で摩擦した後の摩擦痕から得たEPMAスペクトルを示す。400℃では摩擦係数が高く摩擦耗量も多かったが、摩擦痕には潤滑剤の成分であるモリブデンが検出されず、潤滑剤が摩擦痕に残っていないことがわかる。これに対し700℃では摩擦係数が低く摩擦耗量も少なく、摩擦痕には潤滑剤成分が残っている。このことから潤滑剤の基材への付着性が潤滑性発揮に強く影響していることが考えられ、この原因として基剤と固体潤滑剤との反応が考えられる。



(a) 400℃ (b) 700℃

図5 摩擦試験後の摩擦痕の様子

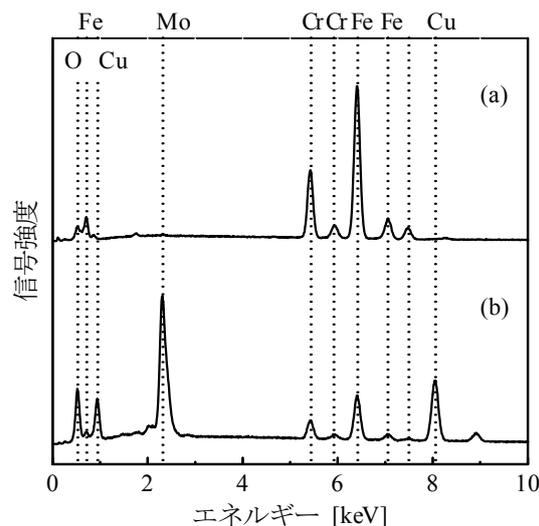


図6 摩擦試験後の摩擦痕から得たEPMAスペクトル、(a) 400℃、(b) 700℃

そこで、摩擦試験片と同じステンレス鋼板同士の中にモリブデン酸銅を挟み、摩擦試験と同程度の面圧を付加して加熱のみを行った試料を作成し、その分析観察を行った。図7に加熱後のCu₃Mo₂O₉の粒子およびそれらをEPMA分析したX線像を示す。X線像は基材主成分の鉄ならびにモリブデン酸銅の銅とモリブデンについて示した。モリブデンと銅はCu₃Mo₂O₉の成分であり、本来なら同じ分布を示すはずであるが、分析結果からは明らかにモリブデンと銅が異なった位置から検出されている。このことはモリブデン酸銅が基材との間で加熱されることで分解された可能性を示している。

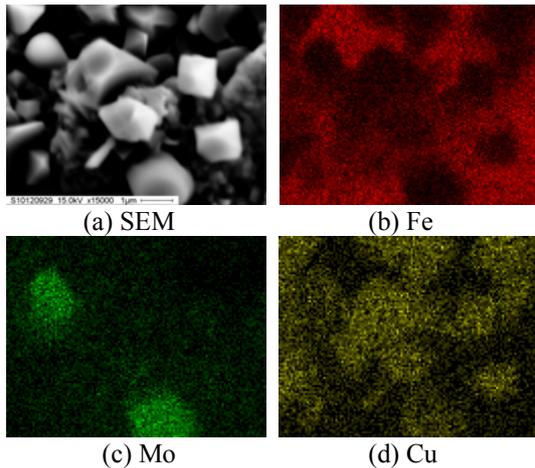


図7 ステンレス鋼に挟んで加圧しながら加熱した後の $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 粉末の (a) SEM 像, および (b) 鉄, (c) モリブデン, (d) 銅の X 線像

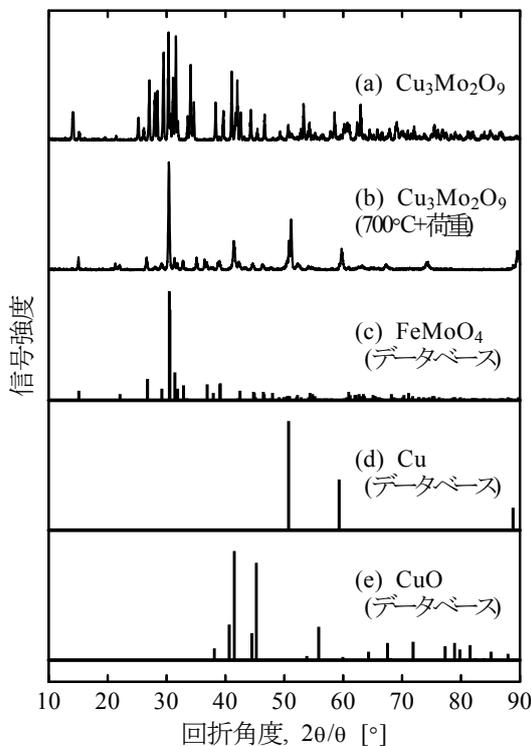


図8 (a) 加熱前の $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 粉末および (b) 加圧加熱後の $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 粉末から取得した XRD スペクトルと, (c) $\text{Fe}(\text{MoO}_4)$, (d) Cu および (e) CuO のデータベースの回折ピークパターン

そこで加熱後の試料から X 線回折スペクトルを取得した結果を図8に示す。加圧加熱試験後の回折スペクトル(図8(b))は加熱前のもの(図8(a))とは異なり、 $\text{Fe}(\text{MoO}_4)$ および酸化していない金属状態の銅の存在が確認された。これは基材との間でモリブデン酸銅が加熱されることにより、モリブデン成分が基材の主成分の鉄との化合物を作ると

もに、銅が還元されたことを示す。金属銅は軟質な材料であり、さらに高温であればせん断抵抗の低い材料として軟質金属潤滑と同様に潤滑性を示すことが期待できる。また、基材との反応は潤滑材料の基材への付着力向上に寄与すると考えられ、潤滑性を維持する上で重要な要素である。400℃では摩擦痕から排出されてしまったモリブデン酸銅が700℃では十分に残存していたことも、この反応が寄与していると考えられる。この反応がモリブデン酸銅の高温での潤滑性発揮のどの程度を担っているかは今後のさらなる研究が必要であるが、金属酸化物の高温での軟化だけでは説明できない潤滑メカニズムの一因となっていることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① Y. Takeichi, T. Chujyo, N. Okamoto, M. Uemura, Effects of Molybdenum Trioxide on the Tribological Properties of Aluminum Bronze under High Temperature Conditions, Tribology Online, Vol.4, No.5 (2009) pp.135-139, 査読有.
- ② Y. Takeichi, M. Dzimko, U. Einkelmann, The Effects of MoO_3 Powder Lubrication on Tribological Properties of Sliding Pair Exposed to High Temperature, Communications, Vol.12, No.2 (2010) pp.67-71, 査読有.
- ③ M. Dzimko, Y. Takeichi, U. Winkelmann, Tribologische Eigenschaften der Aluminium Bronze im Kontakt mit Molybdantrioxid (MoO_3) beschichtetem rostfreien (Edel) Stahl, Tribologie und Schmierungstechnik, Vol.58, No.6 (2011) pp.12-16, 査読有.

[学会発表] (計8件)

- ① 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2009春, 2009.5.20, 東京.
- ② 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2011春, 2011.5.23, 東京.
- ③ 南賢太郎, 稲田真人, 稲垣慧太, 竹市嘉紀, モリブデン酸銅粉末の潤滑特性の温度依存性, トライボロジー会議2012春, 2012.5.14, 東京.
- ④ Y. Takeichi, N. Okamoto, Y. Katayama, T. Chujyo, I. Bazarragchaa, I. Havetta, M. Dzimko, M. Uemura, Effect of Copper-Molybdenum Oxide on the

Tribological Properties of Aluminum Bronze Alloy at High Temperature, The 4th World Tribology Congress 2009 (WTC 2009), Sep. 6-11, 2009, Kyoto, JAPAN.

- ⑤ Y. Takeichi, T. Chujyo, N. Okamoto, M. Uemura, I. Havetta, M. Dzimko, Effects of MoO₃ Powder on the Wear and Frictional Properties of Aluminium Bronze at High Temperature, INTERTRIBO 2009 (10th International Symposium), Oct. 21-23. 2009., Stara Lesna, Slovak Republic.
- ⑥ Y. Takeichi, T. Chujyo, N. Okamoto, M. Uemura, I. Havetta, M. Dzimko, Wear and Frictional Properties of Aluminum Bronze Alloy Lubricated with Molybdenum Oxide at High Temperature, The 17th International Colloquium Tribology, Jan. 19-21. 2010, Stuttgart/Ostfildern, Germany.
- ⑦ Y. Takeichi, M. Inada, M. Dzimko, Lubrication Properties of Copper - Molybdenum Oxide Powders under High Temperature Conditions, International Tribology Conference 2011 (ITC2011), Oct. 30-Nov.3, 2011, Hiroshima, JAPAN.
- ⑧ Y. Takeichi, M. Inada, K. Minami, M.

Dzimko, Temperature Dependencies of the Tribological Properties of Copper - Molybdenum Binary Oxide Powders, The 18th International Colloquium Tribology, Jan.10-12, 2012, Stuttgart / Ostfildern, Germany.

〔その他〕

ホームページ等

<http://tribo.me.tut.ac.jp/kaken21760112/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

竹市 嘉紀 (TAKEICHI YOSHINORI)

豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：40293758

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者