

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 8 月 24 日現在

機関番号：13904

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25420089

研究課題名(和文) 複合金属酸化物の高温反応を利用した高温用固体潤滑材料に関する研究

研究課題名(英文) Study on solid lubricant for high temperature utilizing reaction of metal oxide composites in high temperature

研究代表者

竹市 嘉紀 (TAKEICHI, Yoshinori)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：40293758

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：一般的な固体潤滑剤では潤滑効果が発揮できない400 以上の高温環境下において、潤滑性を発揮する材料としてモリブデン酸塩に着目し、その潤滑性能および潤滑メカニズムを調べた。モリブデン酸銅は基材の主成分である鉄を触媒とした還元反応により、酸化していない銅を生成し、この低せん断物質の生成により潤滑性が向上したと考えられた。さらに、モリブデン酸銀では200 程度の温度において、せん断力が加わることによって酸化していない銀を生成し、モリブデン酸銅よりもさらに低温から潤滑性を発揮することが分かった。

研究成果の概要(英文)：Lubrication properties and lubrication mechanism of molybdates were investigated in a high temperature environment of 400 degree C or higher where general solid lubricants cannot exhibit lubricity. It was concluded that copper molybdate generated unoxidized copper by the reduction reaction with iron as a catalyst which is a main component of the substrate. Lubricity was improved by generation of this low shear material. Furthermore, it was found that silver molybdate generates unoxidized silver by applying shear force at a temperature of about 200 degree C, and exhibits lubricity from a lower temperature than copper molybdate.

研究分野：トライボロジー

キーワード：固体潤滑 高温 モリブデン酸銅 モリブデン酸銀 モリブデン酸塩 還元反応 低摩擦

1. 研究開始当初の背景

自動車や様々な産業機械の中で、部品同士が擦れ合う部位には、摩擦抵抗を小さくしたり、部品の摩耗を低減したりするために、オイルやグリースなどの潤滑剤を用いる。しかし、高温環境や真空中などでは、オイルやグリースが変質もしくは蒸発するために、潤滑に用いることができない。このような環境下での潤滑には、固体潤滑剤と呼ばれる物質を用い、オイルやグリースを使わずに摩擦抵抗を下げ、部品の摩耗を抑制する。固体潤滑剤として現在広く用いられている物質としては、二硫化モリブデン、グラファイト、二硫化タングステンなどが挙げられる。

一方、エンジン用排気弁、タービン、工業炉搬送系などに見られる摩擦部品は、400 を越える過酷な高温雰囲気下で摩擦される。このような高温では、オイルはおろか、前述したような固体潤滑剤であっても酸化あるいは昇華により潤滑性が大幅に劣化してしまう。現状では、そのような部品に対しては耐熱性と耐摩耗性を重要視した材料(例えば耐熱鋼など)が選定され、しゅう動性については、できあいとなることが多い。これらの材料は高温での軟化が抑制され、結果的に摩擦面同士の凝着が起きづらく、汎用的な鋼材と比較すれば高温でのしゅう動特性は優れているものの、固体潤滑剤により得られるしゅう動特性にはほど遠い。

摩擦・摩耗の低減は、それ自体が省エネルギー・省資源に寄与するものである。高温などの特殊環境下においても、これらの要求は高まりを見せており、高温で十分な潤滑性能を発揮できる固体潤滑剤が求められている。

2. 研究の目的

本研究テーマの前段の研究テーマ(若手研究(B), 21760112「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」)において、アルミニウム青銅に塗布した二硫化モリブデンによる低摩擦発現について調べており、この過程でモリブデン酸銅なる物質の形成とそれによる潤滑性能について知見が得られていた¹⁾。

本研究テーマにおいては、このモリブデン酸銅の室温から高温(700)に至るまでの潤滑特性を調べるとともに、その潤滑機構について明らかにし、さらには各種モリブデン酸塩の高温潤滑特性の調査と、その潤滑機構解明を目的としている。

(1) モリブデン酸銅の高温潤滑特性の把握

まずはCuO(酸化銅)とMoO₃(三酸化モリブデン)の混合粉末から、モリブデン酸銅を合成し、同定を行う。これにより得られたモリブデン酸銅粉末(CuMoO₄, Cu₃Mo₂O₉)を固体潤滑剤として使用し、室温から700 までの温度域において、モリブデン酸銅の潤

滑特性を把握する。

(2) モリブデン酸銅の潤滑メカニズムの解明
一般的に金属酸化物は付着性が低く、常温で固体潤滑剤として機能する材料はない。しかし、二硫化モリブデンやグラファイトなどの一般的な固体潤滑剤が潤滑性能を失う高温環境下において、金属酸化物が低摩擦を示すという結果は古くからなされている。この潤滑機構については、金属酸化物が高温環境下で延性を示すことによるものとされる報告もあるが、それだけでは様々な金属酸化物の潤滑性を説明することはできない。本テーマでは基材に含まれる鉄とモリブデン酸銅の高温下での還元反応に着目し、この潤滑機構を解明する。

(3) モリブデン酸塩の潤滑特性の把握と潤滑機構の解明

モリブデン酸銅はモリブデン酸塩の一種であり、他にも様々な物質が存在する。この中で、モリブデン酸銅と同様の還元反応を示した場合、軟質金属が生成される物質がいくつか想定される。ここでは、モリブデン酸銀を材料として選定し、室温から高温までの潤滑特性を把握するとともに、その潤滑機構について、解明を進める。

3. 研究の方法

(1) モリブデン酸銅の高温潤滑特性の把握

潤滑特性を把握するために、従前より使用している高温摩擦試験機を用い、摩擦試験を行う。試験片はステンレス鋼(SUS304)製のリング試験片とディスク試験片で、リング試験片の摩擦面は外径20mm、内径15mmで、この面をサンドブラストにより軽く凹凸(表面粗さ1μm(Ra)程度)を付けた後、モリブデン酸銅粉末を膜厚にして約10μm程度(密度換算)堆積させ、固体潤滑膜とした。

図1に本研究に用いた摩擦試験機を示す。摩擦部分は電気炉で覆われた構造になっており、雰囲気温度を室温から700 までの範囲で制御できる。回転軸に摩擦面を上向きにしてリング試験片を取り付け、直動軸にディスク試験片を取り付け、両者を押し当てる。これにより、直動軸の自重により61.9Nが垂直荷重として摩擦面に印加され、これは面圧にして0.45MPaに相当する。高温での実験の場合は、所定の温度まで炉内の温度を上昇させ、目的の温度で約30分間保持後、摩擦を開始する。タイミングベルトで回転軸につながれたモーターを回転させ、回転軸を回転させることで、リングとディスク試験片間に摩擦が生じる。ディスク試験片に付与される摩擦力に応じて、上部の直動軸に回転トルクが発生し、これをロードセルで受け止めることで摩擦力を計測する。なお、軸の回転数は60rpmとし、これはリング試験片中央での周速度で55mm/sに相当する。摩擦試験は60分



図1 摩擦試験装置

間を行い、しゅう動距離にして 200m の摩擦を行う。試験後のリングおよびディスク試験片の摩擦量については、精密天秤にて試験前後の重量計測を行い、この差をもって摩擦重量として評価した。

(2) モリブデン酸銅の潤滑メカニズムの解明

モリブデン酸銅と基材との還元反応を調べるため、モリブデン酸銅粉末を基材間に挟み込み、高温環境下で一定時間保持した。加熱後の粉末に対し、XRD (X線回折) による結晶構造解析、SEM (走査型電子顕微鏡) および EPMA (電子プローブマイクロアナリシス) による定性分析を行い、加熱による反応について調べた。また、モリブデン酸塩粉末と基材の主成分である鉄粉末を混合し、真空加熱装置を用いて、真空中で加熱した後の粉末に対し、XRD 分析を行った。

(3) モリブデン酸塩の潤滑特性の把握と潤滑機構の解明

モリブデン酸塩のうち、単金属として還元した際に高温でせん断抵抗の低い材料を含むものとして、モリブデン酸銀を選定し、この潤滑特性を調べた。摩擦試験の詳細は上述のモリブデン酸銅のものと同様である。また、基材の主成分である鉄との反応を起こさない系として、セラミック基材間にモリブデン酸銀を挟み込み、所定の温度条件下でせん断させる実験を行った。これには高温摩擦試験機を流用した。但し、リング試験片ではなく、面同士の摩擦になり、面圧等の条件はできあいとなる。

4. 研究成果

(1) モリブデン酸銅の高温潤滑特性

図2に、無潤滑、および、酸化銅、三酸化モリブデン、二種類のモリブデン酸銅 (Cu₃Mo₂O₉, CuMoO₄) で潤滑された試料の

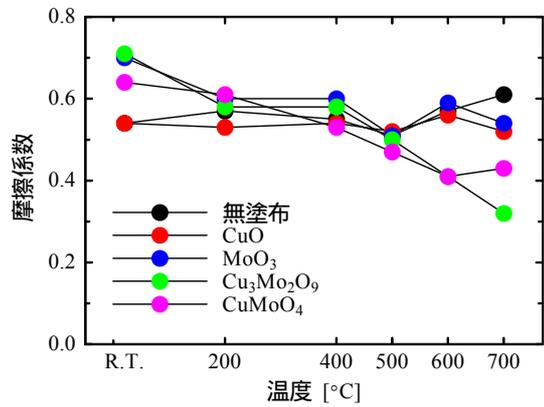


図2 摩擦係数

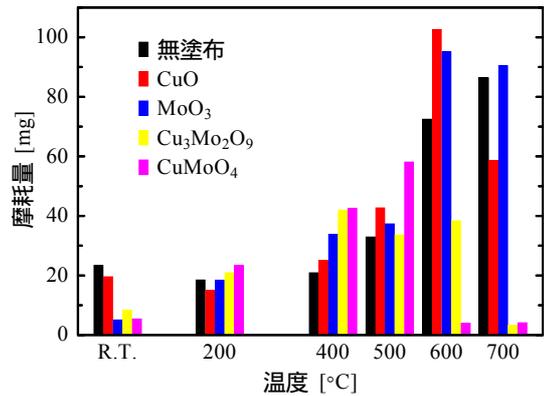


図3 摩擦量 (リング試験片)



図4 700 °Cでの摩擦試験後のリング試験片の様子 (左: 無潤滑, 中: MoO₃ 潤滑, 右: C₃Mo₂O₉ 潤滑)

摩擦係数を示す。縦軸が摩擦係数で横軸は雰囲気温度を示す。無潤滑状態では室温から 500 °C までは、0.5 程度の摩擦係数を示し、その後、温度の上昇とともに摩擦係数も上昇した。酸化銅と三酸化モリブデンについては、無潤滑と大差のない摩擦係数を示し、700 °C では若干無潤滑よりも低めの値を示した。これらに対し、モリブデン酸銅ではいずれも室温では潤滑性を示さないものの、500 °C 以上の温度域では潤滑性を発揮し、特に Cu₃Mo₂O₉ では 700 °C で 0.32 程度の低い摩擦係数を示した。

図3にリング試験片の摩擦量を示す。縦軸は摩擦重量で横軸は雰囲気温度を示す。室温 ~ 200 °C 程度までは、摩擦係数は高めであったが、摩擦量は比較的強く抑えられていた。400 °C を過ぎたあたりから基材同士の凝着が生じ、温度とともに摩擦量は増加する傾向を見せるが、二種類のモリブデン酸銅については、500 °C を過ぎたあたりから潤滑性を示した (図2) こととも関連し、他の試料と比較して摩擦量が強く抑えられている。また、こ

の様子は摩擦試験後のリング試験片の様子からも覗える。図4には無潤滑、三酸化モリブデンおよび $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ で潤滑したリング試験片について、700 で摩擦試験後の様子を示す。無潤滑および三酸化モリブデン潤滑では、摩擦面が激しく引き延ばされた様相が見られ、基材同士が凝着し大きく摩耗していることがわかる。このことから、モリブデン酸銅は高温での潤滑性を期待できる金属酸化物であるといえる。

(2) モリブデン酸銅の潤滑機構

一般的に金属酸化物は硬くて脆い材料であり、室温での潤滑性に関する報告は少ない。しかし、既に酸化している物質であるため、高温で化学的に変化することが少ないこともあり、高温での潤滑特性については多くの報告がなされている。高温で金属酸化物が潤滑性を示す機構として、高温での軟化によるせん断抵抗の低下が挙げられる²⁾。一般的に酸化物は脆性・延性遷移温度以上で軟化し³⁾、また、その温度は融点の40~70%程度とされている⁴⁾。この実験で用いた酸化物の融点は、酸化銅 1236、三酸化モリブデン 795、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ および $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ はそれぞれ 855 および 820 であり、摩擦による温度上昇を加味すれば、700 の雰囲気温度では、用いたいずれの酸化物も潤滑性を示す温度域である。しかし、酸化銅や三酸化モリブデンは、無潤滑よりは低い摩擦係数を示したものの、これらを合成して得られたモリブデン酸銅の方が更に低い摩擦係数を示し、特に基材の摩耗低減では顕著な差が見られた。このことから、モリブデン酸銅には、材料そのものの軟化の他に、更に別の潤滑機構も寄与していたと推察した。

その一因として、モリブデン酸銅の高温下での化学反応に着目した。図5に摩擦試験に用いた基材上に $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 粉末を散布し、700 で加熱した後のSEM像を示す。左側は積み上がった粉末の上部の方を観察したもので、基材とは接触していない。右側は基材と直接接触している粉末を観察した結果である。基材と接触していない粉末は、加熱により結晶粒の結合や成長などの多少の変化は見られるものの、加熱前と比較して大きな変化は認められなかった。これに対し、基材と接触している粉末は、結晶粒の形状が角張った形状に変化し、加熱前とは明らかに異なった粒子となっていた。そこで、基材と接触している粒子から EPMA により得た X 線像を図6に示す。基材の鉄やクロムの信号が得られていることから、十分に基材に近接している粒子であることが分かる。モリブデンと銅の分布を見ると、これらの粒子がモリブデン酸銅であれば、本来は同じ分布を示すはずである。しかし、モリブデンと銅の分布が異なっており、銅のみが強く検出される箇所や、モリブデンが強く検出される箇所などが見られ、何某かの化学的反応が起きている

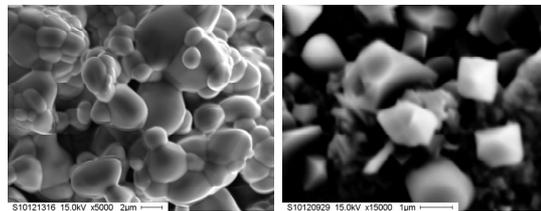


図5 基材上で加熱した $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 粉末のSEM像(左:基材に接触していない粒子,右:基材に接触している粒子)

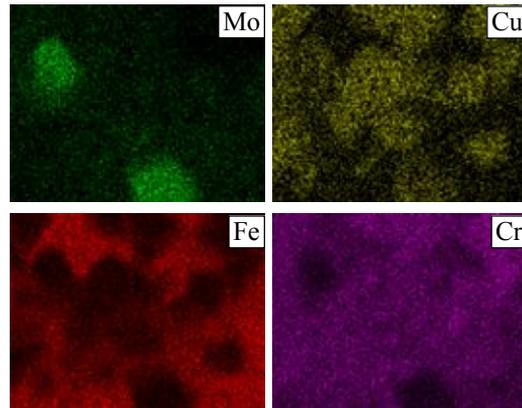


図6 図5(右)の領域から取得したX線像

ことが推察された。

そこで、基材と粉末との高温での反応を調べるため、基材と同じ材質の平板に $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 粉末を円状に均一に散布し、上から同じ平板を押し当てて、円状部分の面圧が摩擦試験と同等になるように荷重を加えた状態で700で1時間加熱した。この加熱後の粉末をXRDによって分析した結果を図7に示す。図中には加熱前後の試験片の様子も示した。加熱前には赤茶色だった粉末が、加熱後は黒灰色に変化し、基材との反応を生じている様子が見られる。スペクトル中には、加熱前後の $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 粉末のスペクトルの他、データベースから参照した FeMoO_4 、Cu、CuOの回折ピークパターンも示す。加熱後の粉末は加熱前とは明らかに異なる回折ピークを示しており、結晶構造の異なる物質に変化している。ピークパターンマッチングの結果、加熱後の粉末からは FeMoO_4 および Cu が検出された。この結果は、 CuMoO_4 でも同様であった。ここで特筆すべきは、酸化雰囲気である大気中において700の高温で加熱されたにも関わらず、生成された物質が酸化銅(CuO)ではなく、金属銅(Cu)であったことである。結果の掲載は割愛するが、同様の実験をアルミナ平板を基材にして行ったところ、加熱前後でモリブデン酸銅粉末のXRDスペクトルに顕著な変化は見られなかった。以上の結果より、モリブデン酸銅は高温で基材の主成分である鉄と反応し、還元反応によって金属銅を生成するとともに、 FeMoO_4 を形成したと考えられる。モリブデン酸銅は金属酸化物であり、基材の鉄への付着性は乏しいが、高温で基材と反応をすることで、潤滑剤と基材との付着

性が高まったと考えられる。このことは粉末状の潤滑剤を摩擦界面に保持する上で効果的な反応であるといえる。また、金属銅の形成は、潤滑性に寄与したと考えられる。酸化していない銅は高温で軟質金属として低せん断特性を示すと考えられ、基材間に挟まれた軟質な金属による潤滑性の向上が、摩擦係数低下をもたらしたと考えられる。もちろん、金属酸化物自体の高温での軟化も低摩擦係数発現の主因と考えられるが、それに合わせて金属銅の形成が寄与したことで、酸化銅と比較しても低い摩擦係数を示したと考えられる。

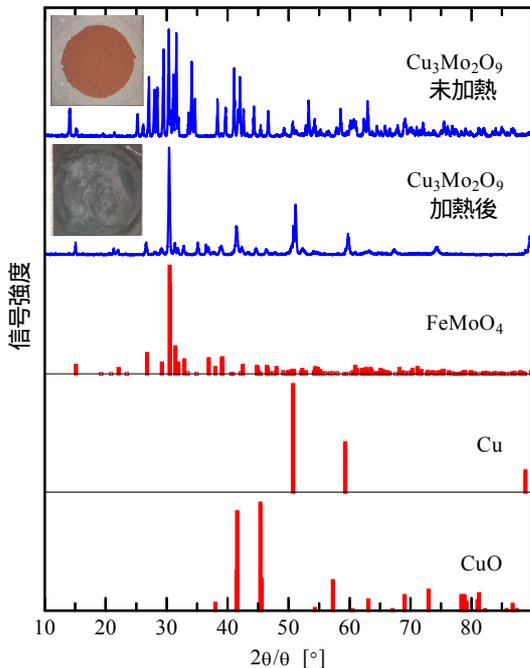


図7 X線回折スペクトル

(3) モリブデン酸塩の潤滑特性の把握と潤滑機構の解明

モリブデン酸銅以外のモリブデン酸塩として、モリブデン酸銀 (Ag_2MoO_4) を取り上げ、その潤滑性と、潤滑メカニズムの検証を行った。図8に摩擦試験の結果を示す。なお、この実験では、基材の高温での軟化の影響を避けるため、耐熱合金鋼 (SUH31) を用いた実験を行っており、モリブデン酸銅の実験も耐熱合金鋼で実施し直した結果を示してある。モリブデン酸銀では、高温での潤滑性もさることながら 200 あたりから既に良好な潤滑性を示している。

そこで 200 で実験を行った摩擦面を SEM で観察し、EPMA 分析を行った。図9には摩擦痕の一部の SEM 像、およびそこから取得した X 線像を示すが、モリブデンと銀の X 線像が全く異なる分布を示している。また、SEM 像中の赤枠で囲った領域から取得した EPMA スペクトルを、銀およびモリブデン酸銀から取得したスペクトルと比較して図10に示すが、枠で囲われた領域が酸化していない銀であることが分かる。モリブデン酸銀は

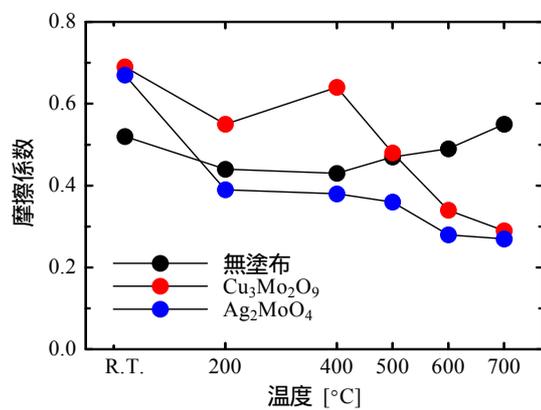


図8 摩擦係数

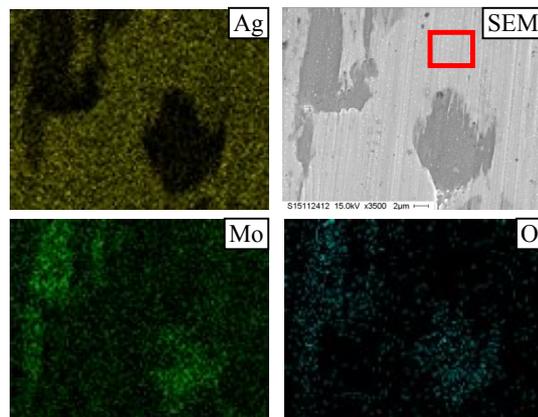


図9 200 で摩擦試験をしたモリブデン酸銀塗布リング試験片しゅう動面の SEM 像および X 線像

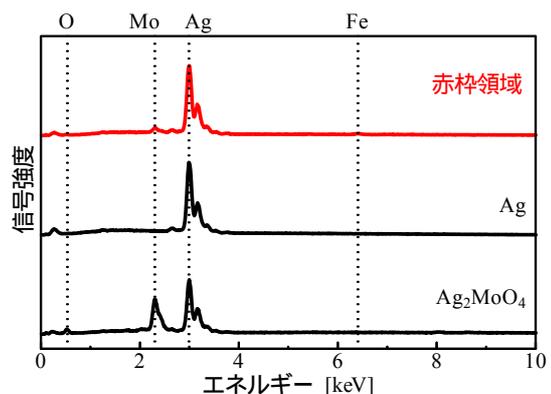


図10 図9の赤枠から取得した EPMA スペクトル(上), Ag(中)および Ag_2MoO_4 (下) から取得した EPMA スペクトル

モリブデン酸銅と同様の還元反応が比較的低い温度で生じると考えられたため、モリブデン酸銀粉末と鉄粉末の混合物を加熱し、XRD で分析したが、予想に反して銀の生成は確認できなかった。

摩擦試験の場合、熱エネルギーがモリブデン酸銀に与えられているのに加え、摩擦によるせん断力が連続的に付与される。この影響を調べるため、アルミナ基材間にモリブデン酸銀を挟み込み、摩擦試験機を用いて 200 の温度雰囲気中で摩擦試験と同様の回転運

動をさせることで、モリブデン酸銀にせん断を加えた。試験後のモリブデン酸銀粉末をXRDで分析したところ、金属銀の生成が確認された。このことから、モリブデン酸銀の場合には、基材の鉄との還元反応による金属銀の生成に加え、200 程度の温度においてせん断力が加わることによっても金属銀が生成されることが明らかとなり、このことが、モリブデン酸銅よりも比較的低い温度から潤滑性を示す結果になったと結論づけられた。

引用文献

- 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, 4, 5 (2009) 135.
- 2) K. J. Wahl, et al., Surface and Coatings Technology, 89 (1997) 245.
- 3) H. E. Sliney et al., Ceram. Eng. Soc. Proc., 7 (1986) 1039.
- 4) A. G. Atkins & D. Tabor, Proc. R. Soc. London Ser. A, 292 (1966) 441.

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 1 件)

Y. Takeichi, M. Inada, K. Minami, M. Kawamura, M. Dzimko, Tribological Properties of Copper Molybdate Powder Solid Lubricants under High Temperature Conditions, Tribology Online, 査読あり, 10, 2 (2015) 127-137.

〔学会発表〕(計 6 件)

竹市嘉紀, 中村卓俊, 川邑正広, モリブデン酸銅およびモリブデン酸銀の高温潤滑特性, トライボロジー会議, 2016. 5, 東京, F2.

Y. Takeichi, M. Inada, K. Minami, M. Kawamura, M. Dzimko, Tribological Properties of Copper Molybdate Powder Solid Lubricants under High Temperature Conditions, トライボロジー会議, 2016. 5, 東京, B20.

T. Nakamura, T. Ohyama, K. Tamai, Y. Takeichi, M. Kawamura, M. Dzimko, Lubrication Properties of Molybdate Powders at High Temperature, International Tribology Conference, 2015. 9, Tokyo, 16PA-55.

竹市嘉紀, 廣田剛, 中村卓俊, モリブデン酸塩の高温潤滑特性, トライボロジー会議, 2014. 11, 盛岡, D13.

Y. Takeichi, K. Minami, M. Kawamura, M.

Dzimko, Lubrication Properties of Copper Molybdate Powders under High Temperature Conditions, The 5th World Tribology Congress 2013, Sep. 2013, Torino, Italy, No.369.

廣田剛, 南賢太郎, 玉井克明, 竹市嘉紀, モリブデン酸銅の高温雰囲気下における潤滑特性, トライボロジー会議, 2013. 5, 東京, A3.

〔その他〕

日本トライボロジー学会 Tribology Online 論文賞, Y. Takeichi, M. Inada, K. Minami, M. Kawamura, M. Dzimko, Tribological Properties of Copper Molybdate Powder Solid Lubricants under High Temperature Conditions, 2016年5月 (対象論文: Tribology Online, Vol.10, No.2 (2015) pp.127-137)

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) 研究協力者

川邑 正広 (KAWAMURA Masahiro)
株式会社川邑研究所・代表取締役社長

ジムコ・マリアン (DZIMKO Marian)
ジリナ大学・機械工学科・教授