

超硬合金の摩耗抑制における MoP 添加剤の効果

Effect of molybdenum phosphate additive on anti-wear properties of cemented carbide

大分大・理工（正）*大津 健史 大分大・院（非）多口 瑞偉

Takefumi Otsu*, Rui Taguchi

*Oita University

1. はじめに

超硬合金は金属の加工用工具や金型の材料として広く使用され、加工技術の高度化に大きく貢献している。一般に、加工精度や加工効率を向上させるためには、工具の摩耗といった表面損傷を抑制することが必要である。これは工具交換等のメンテナンスコスト削減の面でも重要となる。また、タングステンはレアメタルの一種であり、特に安定確保が求められている元素とされている¹⁾。従って、タングステンの使用量低減の点からも、超硬工具の耐摩耗性を向上させ、その寿命を長くすることが有効となる。このような背景を受け、著者らは切削用の潤滑油剤に着目し、超硬合金の摩耗抑制技術の開発を行ってきた。これまでの研究^{2,3)}では、切削時の圧力条件をシミュレートした往復動の摩耗試験を行い、りん酸モリブデン(MoP)添加剤を使用することで、摩耗量が他の添加剤よりも低下することが明らかとなつた。さらに、分子構造にりんを含まないモリブデン酸アミン塩(MoA)との比較結果から、MoP での摩耗量が MoA よりも低下することが分かり、分子構造における Mo や P の効果についても検討を進めてきた。

本研究では、超硬合金の摩耗抑制における MoP 添加剤⁴⁾の効果を理解することを目的に、添加剤の成分元素に着目した実験を行う。実験では、分子構造に含まれる Mo, P, S の影響を調べるために MoP, MoA, モリブデン・ジ・チオカーバメート(MoDTC), ジチオりん酸亜鉛(ZnDTP), りん酸トリクリレシル(TCP)を用い、往復動の摩擦試験を行った。実験結果より、各種添加剤での摩耗量、および表面に形成される反応膜の組成について調べ、MoP における超硬合金表面での摩耗抑制メカニズムについて検討を行う。

2. 実験方法

2.1 実験装置

本研究では2つの円筒を点接触させた条件下での往復動摩耗試験を行う。Fig.1に実験時の試験片の接触状態を示す。

実験装置では、可動側の上部スライダに超硬合金製(超微粒子超硬合金、HV1800)の円筒試験片を取付け、固定側の下部レバーに軸受鋼製(SUJ2 製、HV850)の試験片を固定し、2つの試験片が交差した状態で接触させるようにしている。2段のクランク機構によりモーターの回転運動をスライダの往復運動に変換し、すべり距離(両振幅)5.7 mm でスライダは移動する。また、レバー部はこの構造を設けており、力の増大機構により任意の荷重を与えることが可能である。なお、下部試験片は油槽内に取付けられ、潤滑油に浸漬した状態で接触しており、油槽内の温度はヒータで制御することが可能である。

2.2 実験条件

実験は、荷重 596.3 N(ヘルツ)の最大接触圧力 P_{max} 7.1 GPa), 1ストロークのすべり距離 5.7 mm, 最大すべり速度は 30 mm/s, 総すべり距離 684 m の条件で行った。また、油温は 40 °C 一定とした。

基油には、鎖状炭化水素スクアラン(Sq, C₃₀H₆₂)を使用した。40°Cの動粘度は 20 mm²/s である。添加剤にはモリブデン系添加剤の MoP, MoA, MoDTC, 硫黄・りん系の ZnDTP, りん系の TCP をそれぞれ使用した。Table 1 に各添加剤の元素濃度を示す。MoP(No.1), MoA, MoDTC でのモリブデン濃度は 240 ppm, MoP(No.2), ZnDTP, TCP でのりん濃度は 150 ppm となるようにそれぞれ添加量を調整している。

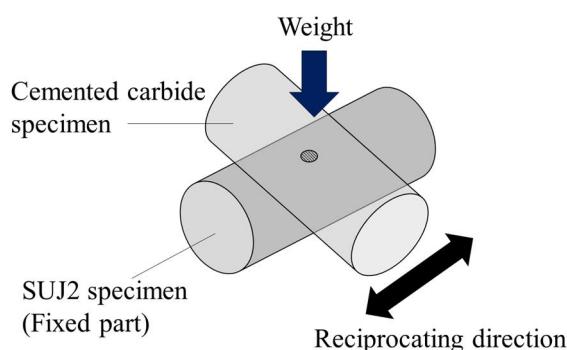


Fig.1 Contact part in the wear test

Table 1 Concentration of each element

	Concentration, ppm		
	Mo	S	P
MoP(No.1)	240	—	90
MoP(No.2)	415	—	150
MoA	240	—	—
MoDTC	240	240	—
ZnDTP	—	300	150
TCP	—	—	150

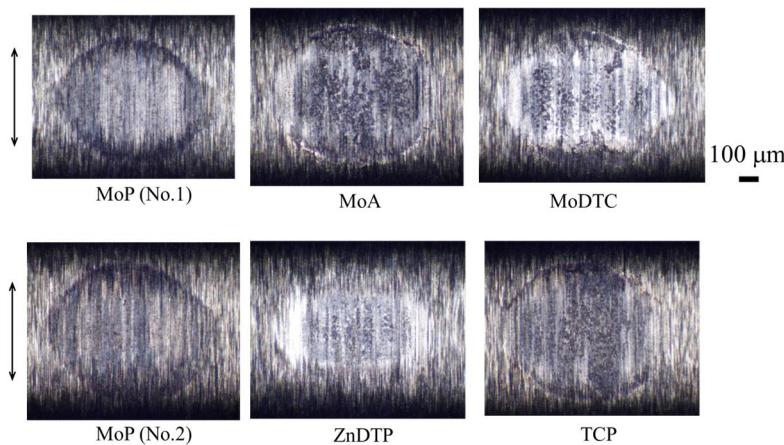


Fig.2 Contact area in the cemented carbide specimen

Table 2 Wear depth per unit cutting volume

	Wear depth per unit cutting volume, $1/m^2$
MoP(No.1)	20886
MoP(No.2)	14192
MoA	30810
MoDTC	41139
ZnDTP	32425
TCP	30764
Sq(base oil)	46193

3. 実験結果、および考察

3.1 各種添加剤における摩耗特性

Fig.2に各種添加剤での実験後の摩擦面(超硬合金試験片)の観察結果を示す。図中の矢印はすべり方向を示す。これらの観察結果より、MoP(No.1, No.2)では接触部に膜が形成されており、実験前の研削痕も確認できることから、摩耗の発生が小さいと分かる。MoA, MoDTC, ZnDTP, TCPにおいても表面に膜の形成が見られるが、実験前の研削痕が無くなっている。また、MoDTC, ZnDTPでは金属光沢を示す領域が確認できる。従って、摩耗の発生は MoP の場合よりも大きいと分かる。

実験後の超硬合金試験片の摩耗量を評価するため、Table 2 に単位切削体積当たりの超硬合金の摩耗深さを示す。これは超硬合金の摩耗深さを SUJ2 の摩耗(切削)体積で除した値であり、これにより摩耗量を標準化することができる。超硬合金の摩耗深さは実験後の試験片の表面形状を測定し、その結果から求めた。また、SUJ2 の摩耗体積は円筒の一部が除去されたと考え、測定した摩耗幅から幾何学的に求めた。表中には Sq(基油)での実験結果も示している。

この表より、添加剤によって摩耗量は異なっている。MoP でその量が低いことが分かる。Mo 系で比較すると、MoDTC は 41139 $1/m^2$ と Sq に次いで高くなっているが、MoA, MoP(No.1)では MoDTC の約 0.75 倍、約 0.5 倍にそれぞれ低下しており、りんを含んだ MoP で最も摩耗が小さくなると言える。次に、P 系で比較すると、ZnDTP, TCP の摩耗深さは大きくは変わらず、約 31000-32000 $1/m^2$ の値を示すことが分かる。一方で、MoP(No.2)は ZnDTP, TCP の約 0.45 倍に低下することが分かり、摩耗が抑えられていると言える。これらの結果より、Mo, P を含む MoP で超硬合金表面の摩耗は小さくなることが分かり、これは Fig.2 に示されるように表面に形成される膜の影響によるものと考えられる。

3.2 摩耗抑制における MoP 添加剤の効果

実験時に超硬合金表面に形成される膜の組成を理解するため、実験後の摩擦面の EDX(エネルギー分散型 X 線分光法)分析を行った。その結果、MoP では鉄の移着膜とともに Mo, P, O が検出され、表面に三酸化モリブデン(MoO₃)、りん系被膜が形成されていたと推測される。MoA においても、鉄の移着膜と Mo, O が検出されたが、Mo 濃度は MoP の方が高くなっていた。従って、MoP で MoO₃ の形成量は高くなり、これはりん系被膜の影響と考えられる。これらの結果より、超硬合金が SUJ2 上を摩擦する際、鉄鋼材の一部が超硬合金表面に移着するとともに、鉄鋼表面、あるいは超硬合金表面で MoP が分解し、りん系被膜、MoO₃ を形成すると推測される。Mo は W と同族の元素であり、WC 表面上で MoO₃ が形成されやすく、このような膜の存在により鉄の Co 層への拡散⁵⁾を抑制でき、WC の結合強度の低下と脱離が抑制されたと考えられる。その結果、超硬合金の摩耗が抑制される。今後、継続的に各種条件での摩耗実験と反応膜の化学分析を進め、この摩耗抑制メカニズムの詳細を明らかにしていく予定である。

4. おわりに

本研究により、以下の結論を得た。

1. 摩耗試験結果より、単位切削体積当たりの摩耗深さは MoP で最も小さく、Mo 系では MoP, MoA, MoDTC の順に大きくなることが分かった。P 系では、ZnDTP と TCP は大きな差が見られないが、MoP の摩耗深さはそれらの約 0.45 倍と小さかった。
2. 超硬合金表面の EDX 分析結果より、MoP での実験後、Fe の移着膜とともに、Mo, P, O を含む膜の形成が確認された。また、MoP の膜内の Mo 濃度は MoA のそれよりも高くなることが分かった。このような反応膜の形成が超硬合金表面の摩耗抑制と関係していることが示された。

本研究で使用した添加剤は(株)ADEKA よりご提供いただきました。ここに謝意を表します。

文献

- 1) 小林・尾崎：表面科学, 29, 10 (2008) 601. 2) 安藤・大津・三浦：トライボロジー会議秋別府予稿集(2020) 580.
- 3) 多口・大津・三浦：日本機械学会講演論文集, No.228-2(九州学生会第 53 回学生員卒業研究発表講演会) (2022), 421.
- 4) 大津・坂本・今戸・田中：トライボロジスト, 63, 10 (2018) 715.
- 5) S. Hollinger, E. Depraetere & O. Giroux: Wear, 255 (2003) 1291.