

# モリブデン酸銀の高温潤滑機構に関する研究 : 高温下でのトライボケミカル反応 第 2 報 Study on high temperature lubrication mechanism of silver molybdate : Tribochemical reaction at high temperature, Part 2

豊橋技科大・工(正) \*竹市 嘉紀 豊橋技科大・工(学) 磯村 昇吾

Yoshinori Takeichi, Shogo Isomura

Toyohashi University of Technology

## 1. 緒言

油やグリースでの十分な潤滑が困難となり、固体潤滑剤の利用が必要となる状況のひとつとして、高温環境下でのしゅう動が挙げられる。しかし高温環境というのは定義が曖昧で、アプリケーションによっては 100 °C を超える温度でも十分に高温と見なされる場合もあれば、数百 °C という非常に高い温度が問題になる場合もある。前者であれば、広く普及している固体潤滑剤である黒鉛や二硫化モリブデンなどが問題なく利用できる温度領域であるが、これらの物質の酸化等が著しく進んでしまうような更に高温の環境下では、固体潤滑剤として実用できる物質が殆どない。一方、研究対象としてはいくつかの物質がその高温トライボロジー特性について調べられており、それらの潤滑機構についても様々なものが提案されている。我々はモリブデン酸塩の潤滑機構について調べており、以前にはモリブデン酸銅粉末を固体潤滑剤として用い、高温環境下での試験片との反応による“酸化していない銅”の生成が潤滑特性の向上をアシストする機構を報告した<sup>1)</sup>。その後、モリブデン酸銀粉末を固体潤滑剤とした摩擦試験を行い、同様に銀の生成が確認されるとともに、モリブデン酸銅よりも低い温度域から良好な潤滑機構を示すことを報告した<sup>2)</sup>。高温用の固体潤滑剤の一般的な潤滑機構としては、層状構造による潤滑性発現や、高温の場合には材料そのものの低せん断化による潤滑性発現などが考えられ、そこに我々の見いだした軟質金属の生成がどの程度関与しているのかが不明である。本報ではモリブデン酸銀をターゲットとし、その高温潤滑機構について実験的検証を行った。

## 2. 実験

### 2.1 供試材料

供試材料として用いた潤滑剤は試薬グレードの粉末試料で、モリブデン酸銀粉末 ( $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ , 高純度化学, 99.9%), タングステン酸銀粉末 ( $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ , 三和化学, 99%), 銀粉末 (Ag, キシダ化学, 99.9%) を使用した。摩擦試験の基材にはスレンス合金鋼 (SUS304) を、硬さ試験の基材には焼成用セッター ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 99.5%) をそれぞれ使用した。

### 2.2 摩擦試験

摩擦試験はリング・オン・ディスク方式で行った。リング試験片のしゅう動面は外径 20mm, 内径 15 mm である。固体潤滑剤はリング試験片のしゅう動面に塗布するが、付着性に乏しい固体潤滑剤であるため、サンドブラストにより表面粗さを 1.0~1.4  $\mu\text{m}$  ( $R_a$ ) に調整し、この表面に堆積塗布した。塗布量は比重換算で膜厚がおおよそ 10  $\mu\text{m}$  になるように調整した。ディスク試験片は湿式研磨にて表面粗さ 0.03  $\mu\text{m}$  ( $R_a$ ) 以下に調整した。

摩擦条件はしゅう動速度 55 mm/s (回転数 60rpm), 面圧 0.45 MPa (荷重 61.9 N), しゅう動距離 198 m (試験時間 60 min) とした。雰囲気温度は室温 (RT) から 500 °C の間で複数の温度で実施した。

### 2.3 固体潤滑剤の高温硬さ

実験に用いた固体潤滑剤が粉末材料であり、その硬度を計測することが困難な上、高温での硬さ試験が必要となる。適切な装置を持ち合わせないため、簡便な自作装置を用意し、擬似的な高温硬度計測を行った。試料の  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  および Ag 粉末を焼成用セッターに載せ、マuffle 炉にてそれぞれ 700 °C および 1000 °C で 4 時間加熱することで熔融させ、セッター上に膜状に広げる。この膜化した試料をセッターごとエメリー紙で乾式研磨することで平滑化し、これを硬度計測の試験片とした。自作装置は梃子に取り付けた圧子により、ヒーター上に設置した試験片を押し込む形態となっている。圧子は円錐のダイヤモンド圧子を用い、圧子先端の頂角は約 90° であり、ビッカース硬度試験片の圧子とは形状が異なる。押付荷重は 10gf とした。

## 3. 結果と考察

### 3.1 摩擦試験

Fig. 1 に摩擦試験の結果を示す。摩擦係数は各温度で 3 回実施した試験の平均値を示す。室温においてはいずれの試料も良好な潤滑性は見られていない。 $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  および  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  は 200 °C になると摩擦係数が低下し、400 °C になると若干上昇するが、500 °C にかけて再び低下する傾向を示した。Ag は広い温度域で  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  および  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  よりも高い摩擦係数を示したが、温度の増加とともに単調に摩擦係数が低下した。本実験において、従前研究対象としてきた  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  などのモリブデン酸塩に対してタングステン酸塩である  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  を比較に用いたのは、その構造に着目したためである。 $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  については Ag-O の

結合エネルギーが 220 kJ/mol, Mo-O の結合エネルギーが 560 kJ/mol と差があり, Ag-O 間で滑りが生じることで潤滑性を発現するという, 層状構造物質のような潤滑機構が提唱されている<sup>3)</sup>. これに対して  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  はそのような結合層がない. 一方摩擦試験では, 多少の差は見られるものの, 両物質での著しい摩擦係数の差が見られないことから,  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  の潤滑性に層状構造が寄与した度合いがそれほど高くはないと考えられる. 層状構造の潤滑剤の代表である黒鉛などの層間結合エネルギーが数十 kJ/mol 程度であることを考慮すると, Ag-O の結合エネルギーは十分に高いことも, この考えを裏付けられると思われる. Ag については最も軟質な材料であるが, 他の 2 材料よりも高い摩擦係数を示しており, 単なる低せん断性のみでも潤滑性の差を説明することは難しい.

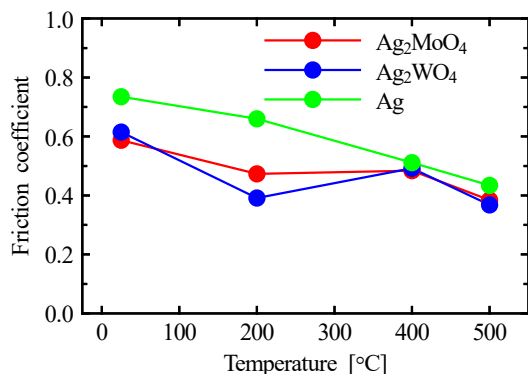


Fig. 1 Friction coefficient of  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ , Ag coated specimen

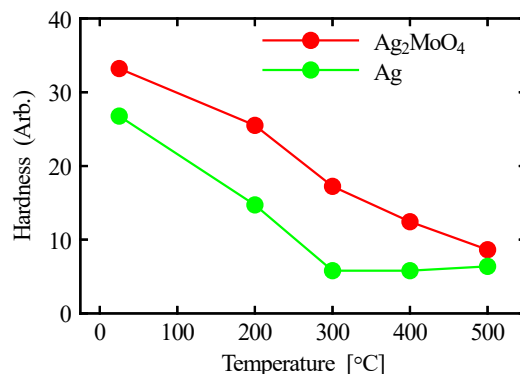


Fig. 2 Hardness of  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  and Ag

### 3.2 高温硬さ試験

Fig. 2 に高温硬さ試験の結果を示す. 自作装置における圧子の形状は四角錐ではないが, 圧痕直径から接触面積を求め, それで印加荷重を除し, 擬似ビッカース硬度として縦軸にプロットした. 従って, 一般的なビッカース硬度との比較はできない値であるが, 温度の変化に対する相対的な評価は可能である.

結果, 500 °Cでは両試料の硬度に差が見られなくなるが, それ以下の温度域ではモリブデン酸銀よりも銀の方が硬度が低いことがわかる. これに対し, 摩擦試験の結果では 400 °C以上の温度域では摩擦係数は同等の値になるが, 200 °C程度の温度域では銀の方が摩擦係数が高くなっている. 従って, 固体潤滑剤そのものの高温での低せん断化のみではこの結果が説明できないことになる.

### 3.3 摩擦痕の分析

Fig. 3 に  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  および  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  で良好な摩擦係数を示したときの摩擦痕の XRD 分析結果を示す. いずれの試料でも良好な摩擦係数を示したときには Ag の生成が確認され, Ag の生成が潤滑性発現に影響を及ぼしていることがうかがえる. 一方, Ag を潤滑剤とした場合, 例えば 200 °Cではこれら 2 種類の材料と比較してほとんど潤滑性が得られなかった. そこで Ag の存在状態を EPMA 分析を用いて調べたところ, 良好な潤滑特性が得られたときには摩擦痕表層に Ag が薄く存在している様子が観察される傾向が得られた. Ag が 200 °Cでも大きく軟化することは実験的にも確認できており, これに対して比較的硬質であると考えられる Mo に対して表層に分布するとすると, 軟質金属が比較的硬質な材料の上に薄く存在する状況ができることになり, いわゆる軟質金属薄膜潤滑機構が機能したと考えられる.

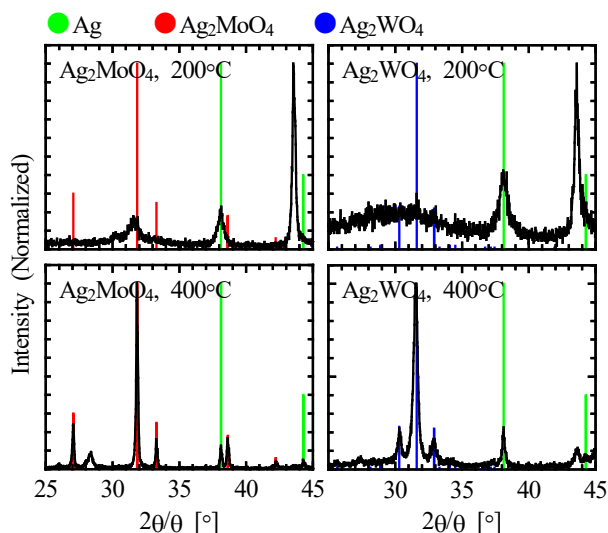


Fig. 3 XRD spectra obtained from friction track of specimen

#### 4. 結言

$\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  を対象とし、 $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  および  $\text{Ag}$  を比較対象とすることで、モリブデン酸銀の高温潤滑機構を複数の想定機構の観点から実験的検証を行った。層状固体潤滑剤の潤滑機構や固体潤滑剤の高温での低せん断化について、これらの機構が潤滑性にどの程度関与しているかは不明であるが、それほど大きな要因ではないと考えられる結果となった。これに対して、高温での摩擦中の軟質金属の生成は潤滑機構への一定量の寄与があるものと考えられ、単に軟質金属が生成するだけではなく、生成した  $\text{Ag}$  が試料表面に薄く存在することで軟質金属薄膜潤滑による潤滑機構が機能していると考えられた。

#### 謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP23K03642 の助成を受けて行われたものである。

#### 文献

- 1) Y. Takeichi, M. Inada, K. Minami, M. Kawamura, M. Dzimko : Tribological Properties of Copper Molybdate Powder Solid Lubricants under High Temperature Conditions, Tribology Online, 10, 2 (2015) 127-137.
- 2) 竹市嘉紀・菅井佑馬・野中俊治・川邑正広: モリブデン酸銀の高温潤滑機構における反応生成物の影響, ライボロジー会議 2018 春東京, D27.
- 3) S. M. Aouadi, Y. Paudel, W. J. Simonson, Q. G. P. Kohli, C. Muratore & A. A. Voevodin : Tribological Investigation of Adaptive  $\text{Mo}_2\text{N}/\text{MoS}_2/\text{Ag}$  Coatings with High Sulfur Content, Surface & Coatings Technology, 203 (2009) 1304-1309.