



H. Kita

高温固体潤滑剤の開発と鍛造プロセスへの適用に関する研究

北 英紀*

1. 研究の目的と背景

持続発展可能な社会の実現に向け、製造の各分野においても省エネルギー化、そして廃棄物の低減等、環境負荷を小さくすることのできる技術開発は急務となっている。また近年、多くの製造分野についてアジア諸国の台頭は目覚しく、一部では空洞化や競争力低下が懸念されている。今後こうした実態を考慮した技術開発に取り組んでいく必要がある。

鍛造は鋳造とならんで、わが国のものづくりの基幹プロセスのひとつである。型材としては従来、金属が用いられるが、低温域では潤滑油を使用することが前提となり、また高温下では、さらに型寿命が短く、また焼きつきが生じやすいなど、効率や精度向上、あるいは環境負荷低減とに向けた課題の解決に対する制約事項は多い。一部でセラミックスの適用も検討されているが¹⁾²⁾、強度や潤滑特性の点でさらなる改良が必要と思われた。

そこで本研究では、高強度と自己潤滑性を付与した窒化ケイ素セラミックスやその周辺技術を開発し、その型材への適合性についての検討を行うこととした。自己潤滑性セラミックス型は、潤滑油フリー化、高効率かつ高精度、そして金型の長寿命化が期待できる。主な研究内容は以下の通りである。

(a) 高温固体潤滑剤の開発³⁾⁴⁾

室温から高温(500℃程度)までの温度域で、小さな固体摩擦係数を有する固体潤滑剤を開発し、その潤滑特性を明らかにする。固体潤滑剤開発のアプローチの具体例として例えば、層状構造をもつ物質について、ゾルゲル法による基底面端部の原子への修飾処理により、耐酸化性を向上させるとともに層間力の制御により性能を向上させるといった方法が考えられる。層状構造を有する黒鉛は摩擦係数が小さく固体潤滑剤として使用されている。しかし黒鉛は高温大気中では酸化され易く、使用は低温域に限られる。黒鉛の耐酸化性を改善し、摩擦係数をより小さくすることができれば固体潤滑剤としてさらに広く活用できる。例えば金属の鍛造においては、摩擦抵抗の低減と焼きつき防止のために黒鉛粉末を金型表面に吹きつけているが、耐酸化性に優れた黒鉛ができれば、加工速度を増すことが可能となるだけでなく、型の長寿命化、加工面の平滑化、吹きつけ回数の減少による生産コストの低減といった多くの効果が期待できる。アルカリ金属のリン酸化合物と黒鉛を反応させ、耐酸化性が改善で

きるという報告がある。その機構は十分に解明されておらず、またその摩擦特性についての報告は見当たらなかった。著者らは同手法では黒鉛粒子とリン酸化合物の原子レベルでの反応が生じて耐酸化性が向上していること、そして層間に作用する力も変化するならば黒鉛の摩擦係数がより小さくなる可能性があると考えた。本研究ではリン酸マグネシウム処理を行った黒鉛について、その耐酸化性及び高温潤滑特性について検討を行い、高温用固体潤滑剤としての可能性について明らかにすることを目的とした。

(b) 自己潤滑性セラミックス金型の開発

まず鍛造加工時の耐摩耗、耐焼付き性に優れたセラミックス材料の選定および組成の最適化を行う。次に自己潤滑性を有し、型として使用していく上で十分な強度及び信頼性もつセラミックスとするために必要な自己潤滑相粒子の形状や寸法ならびに連続相となるセラミックス相の粒子形状等に関する構造制御を可能とするプロセス技術を開発する。さらに材料開発で得られた知見をふまえて高温鍛造用型を製作する。また得られた自己潤滑性セラミックス型を用いてアルミニウム合金について、冷間から高温での最適の温度での後方押し出しを行い、本技術の有効性を実証する。

2. 実験方法

2・1 リン酸塩処理した黒鉛粉末の作製と評価 (高温固体潤滑剤の開発)

黒鉛粉末には、平均粒径 100 μm の人造黒鉛粉末(8020S, オリエンタル産業製)を用いた。リン酸マグネシウム及びリン酸アルミニウムの原料として、リン酸二水素マグネシウム(米山化学製)及び第一リン酸アルミニウム(多木化学製)をそれぞれ用いた。また、リン酸ランタンについては、硝酸ランタン(関東化学製)及びリン酸(アルドリッチ製)を用いた。

リン酸マグネシウム及びリン酸アルミニウム溶液は以下のように調製した。リン酸二水素マグネシウム(米山化学製)または第一リン酸アルミニウム(多木化学製)を純水に溶解させ、1,5,10,20 および 30wt% の水溶液を調製した後、これらの水溶液に黒鉛粉末:リン酸塩水溶液との重量比が 3:7 となるように、黒鉛粉末を添加し、室温で 24 時間攪拌した。また、リン酸ランタン溶液は以下のように調製した。リン酸を純水に添加し、リン酸ランタンとして 1,5,10,20 および 30wt% となるように、リン酸水溶液を調製した。このリン酸水溶液に、黒鉛粉末:

* 産業技術総合研究所 先進製造プロセス研究部門

リン酸塩水溶液との重量比が3:7となるように、黒鉛粉末を添加し、室温で2時間攪拌した後、硝酸ランタンを添加し、さらに室温で22時間攪拌した。得られた溶液を110°C、24時間、大気中で乾燥後、解砕し、800°C、3h、N₂中で熱処理した。熱処理後、乳鉢で解砕してリン酸塩被覆黒鉛粉末を得た。

得られたリン酸塩被覆黒鉛粉末の耐酸化特性は、大気雰囲気下にて室温から1200°Cまで5°C/minの昇温速度で熱重量-示差熱分析(TG-DTA)により評価した。また得られた黒鉛粉末の大気中、室温及び500°Cの高温下での摩擦係数を測定するため、ピンオンディスク型の試験機を使用して摺動試験を行ない、摩擦係数を測定した。直径50×厚さ5(mm)の窒化ケイ素プレート上に直径5×長さ15(mm)の窒化ケイ素ピンを図に示すよう配置し、20°C及び500°Cで試験を行った。試験時間は各測定点に対して30分であり、その間の平均値とした。黒鉛粉末はプレート上におき、摺動試験時、プレートの回転に伴ってピンとプレートの間隙に入り込み固体潤滑剤として作用する。摺動試験時、荷重は1MPa、摺動速度は2.5m/sとした。

2・2 Mo分散窒化ケイ素焼結体の作製と評価

前項に述べた耐酸化性を向上させた黒鉛粉末を直接窒化ケイ素への複合を試みたが、焼結性が阻害され緻密な焼結体を得ることが出来なかった。そこで焼結性を損なうことなく複合が可能な自己潤滑性物質の検討を行い、熱膨張係数が比較的窒化ケイ素に近く、また高融点金属であるモリブデン系材料が有望と考え、その作製を試みた。

出発原料として、 α -Si₃N₄ (宇部興産製, SN-E10), Y₂O₃ (フローラ製), Al₂O₃ (昭和電工製, AL160SG4) および Mo 微粉末 (日本新金属製, 平均粒径 2.85 μ m) を用いた。配合組成の異なる試料を3種類 (TAN-M1, M3, M5) 作製した。その配合比を表1に示す。各粉末を所定量秤量した後、ポリエチレン製ポット、窒化ケイ素製ボールを用いて、エタノールを溶媒としてボールミルにより24h混合した。得られたスラリーの溶媒を乾燥除去後、目開き150 μ mのふるいを通して均一な混合粉末とした。この混合粉末を、カーボンダイスに充填して0.98MPaの窒素雰囲気下、焼成温度1750°C、保持時間4h、圧力40MPaの条件でホットプレス焼結した。得られた焼結体は、試験面を後述する所定形状に加工した後、大気炉中で温度700°C、保持時間10hの条件で熱処理して表面のモリブデン相を酸化し、試料とした。

得られた焼結体および酸化処理後の焼結体の生成相をX線回折により同定した。また、焼結体、酸化処理した焼結体、後述するしゅう動試験を施した試料各々を、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて微構造を観察するとともに、エネルギー分散型分光器(EDS)を用いて生成相の元素分析を行った。焼結体から厚さ3mm、幅4mm、長さ40mmの試験片を切り出し、JIS R1601に準じた試験法により室温での4点曲げ強度を測定した。

得られた焼結体を、6×9.5×20mmの試験片に切り出した後、表面をラップ仕上げし鏡面研磨を行った。鏡面研磨後の試験片を往復動型の摺動試験機によって、無潤滑

時の摩擦係数の測定を行った。摺動試験の条件は、荷重4.9N、振幅10mm、周波数1Hz、大気中、室温及び600°Cで行った。なお、相手材は市販のベアリンググレード鋼球(SUJ2, ϕ 10mm)を用いた。

表1 Mo分散Si₃N₄焼結体の原料の配合比(単位:g)

code	主成分			助剤成分			total
	SN	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Mo			
	宇部 E10	昭和電工 AL160SG4	フローラ	日本新金属 2.85ミクロン			
TAN - M1	460	10	25	5	0	0	500
TAN - M3	450	10	25	15	0	0	500
TAN - M5	440	10	25	25	0	0	500

2・3 Mo分散窒化ケイ素型とした鍛造試験

Mo分散Si₃N₄を用いたセラミック型を作製した。セラミック型の構造を図1に示す。外径 Φ 37mm、内径 Φ 27.6mm、高さ27mmとなるよう、前述のセラミックスをスリーブ形状に加工し、その外周にS45Cリングを焼きばめにより嵌合させた。

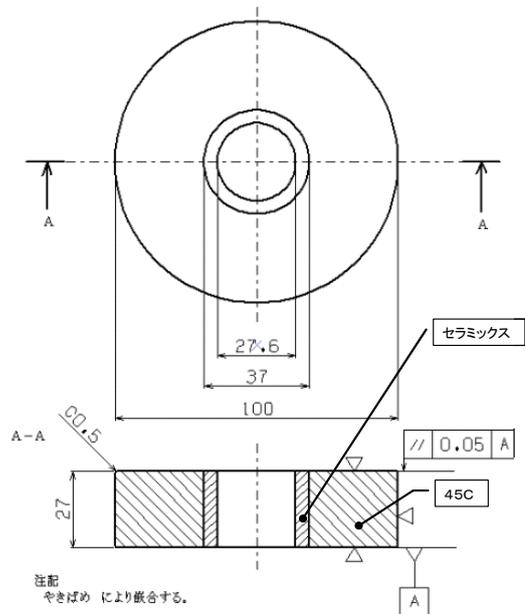


図1 セラミック型の構造

作製した Mo 分散 Si₃N₄ を用いてセラミック型を用いて、冷間鍛造試験を行った。冷間鍛造試験は、シングルランクプレス機を用いて行った。本装置の使用は最大プレス圧力100tf、毎分ストローク数80spm、ストローク75mmのものを使用した。図2に鍛造部のセラミックス型及びパンチの写真を示す。後方押し出しパンチには Φ 19.5mmおよび Φ 23.5mmの径のものを用い、鍛造時にはパンチの方にのみMoS₂を塗布する形で行った。鍛造する試料は直径27.5mm、高さ20mmのA6061(展伸用合金SS400相当合金)及びA390(高Siアルミ合金、耐摩網、耐熱合金)材を用いた。

3. 結果

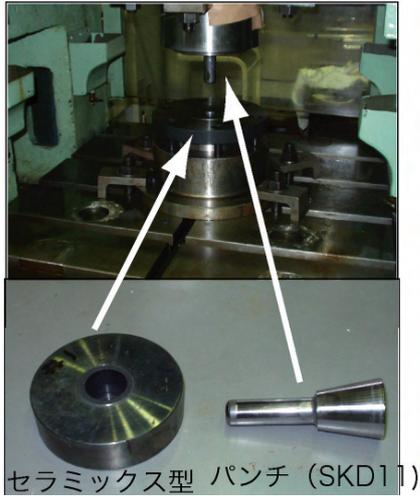
3・1 リン酸塩処理した黒鉛粉末の特性

1) 耐酸化特性

図 3~5 に、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウムおよびリン酸ランタン処理した黒鉛粉末の室温～1200℃までの TG 曲線を示す。比較のため、それぞれの図に、未処理の黒鉛粉末の TG 曲線を示す。未処理の黒鉛粉末は、酸化開始温度及び酸化終了温度がそれぞれ 600℃ 及び 995℃ であった。リン酸塩処理を施した黒鉛粉末の酸化開始温度及び酸化終了温度は、未処理の黒鉛粉末よりも 50℃～100℃高い値となり、耐酸化性が向上していることがわかる。また、どのリン酸塩処理した黒鉛粉末についても、1wt%のリン酸塩処理で、耐酸化性が向上しており、酸化開始温度及び酸化終了温度はリン酸塩溶液の濃度に依存しないことが明らかとなった。特にリン酸ランタン処理した黒鉛粉末は、他のリン酸塩処理した黒鉛粉末よりも高い酸化開始温度及び酸化終了温度を示した。リン酸塩が、単に黒鉛粉末上に被覆されている、あるいは黒鉛粉末の周囲に存在しているのであれば、黒鉛の耐酸化温度は、リン酸塩の濃度に依存すると考えられる。しかし、本研究において、酸化開始温度及び酸化終了温度がリン酸塩の濃度に依存せず、1wt%の濃度で 50℃～100℃向上することから、単にリン酸塩が黒鉛粉末上に被覆しているのではなく、炭素の基底面部にリン酸塩で修飾されていることが考えられる。今後、リン酸塩が黒鉛粉末に対してどのように存在しているかを、分光学的手法を用いて明らかにしたいと考えている。

2) 摩擦特性

図 6 にはリン酸マグネシウムの濃度の異なる溶液を使って処理した黒鉛の 20℃及び 500℃における摩擦係数を示す。まず未処理の黒鉛の摩擦係数は 0.14 程度であって、この値は通常報告されている黒鉛の摩擦係数とほぼ同等の値である。試験温度を 500℃とした場合、黒鉛は酸化され、摩擦係数は不安定となり測定は困難であった。



セラミックス型パンチ (SKD11)

図 2 鍛造部のセラミックス型及びパンチ

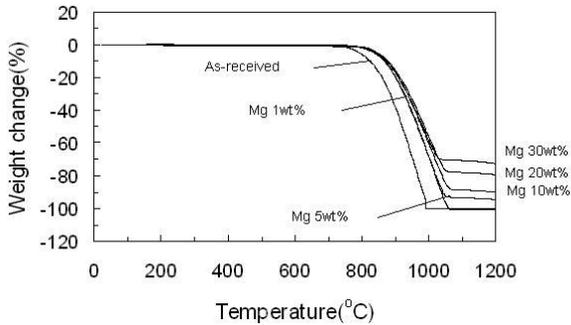


図 3 リン酸マグネシウム処理した黒鉛粉末の TG 曲線

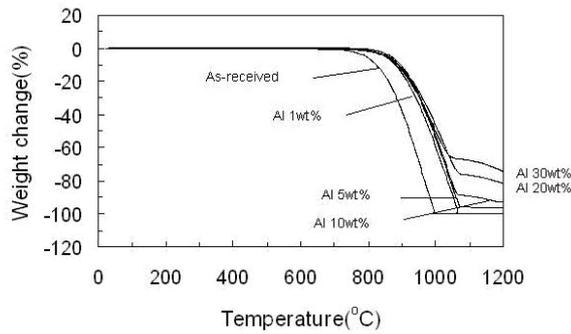


図 4 リン酸アルミニウム処理した黒鉛粉末の TG 曲線

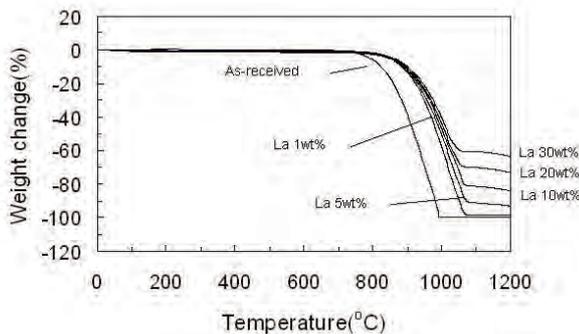


図 5 リン酸ランタン処理した黒鉛粉末の TG 曲線

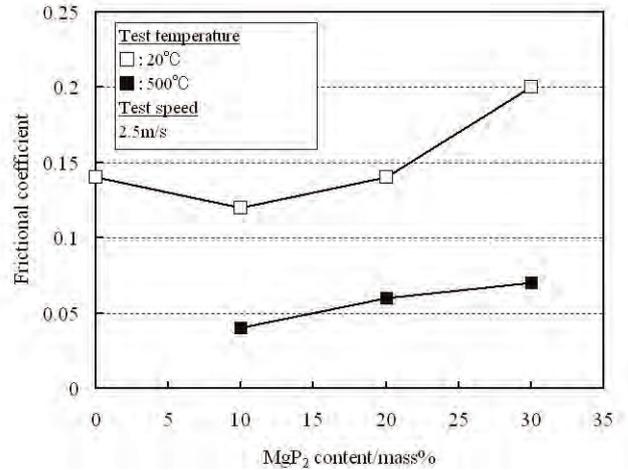


図 6 リン酸処理した黒鉛粉末の摩擦係数

一方、リン酸マグネシウム処理した黒鉛の 20℃での摩擦係数は使用した溶液の濃度が 20mass%までの範囲ではほ

ば同等であったが、30mass%濃度の溶液を使って処理した黒鉛の摩擦係数は高い値を示した。これは濃度が高くなると、固形分として磷酸マグネシウムが存在し、その破断に伴うせん断力が黒鉛の層間力に比べて大きいため摩擦係数が増大したと推定された。試験温度を500℃とした場合、磷酸マグネシウム処理した黒鉛の摩擦係数は0.04~0.06と非常に小さな値を示すことがわかった。未処理品では500℃での摩擦係数は不安定となったのに対して、磷酸マグネシウム処理した黒鉛は安定した値を示すことが明らかとなった。また使用した溶液濃度に伴い摩擦係数は若干増大する傾向が認められた。

磷酸マグネシウム処理により黒鉛粒子の表面に被膜が形成され、酸化が抑制されているとするならば、摺動させた場合、まず摩擦係数が未処理品に比べて大きくなること、さらに高温下では固体間どうしの擦りあいに伴うせん断により、表面の被膜は破壊され摩擦係数は増大あるいは不安定になることが予想された。しかし実際には摩擦係数は室温で未処理品とほぼ同等であり、そして高温下の摺動試験において、30分間の試験中、磷酸マグネシウム処理をおこなった黒鉛の摩擦係数は安定していた。こうした状況から考えると、被覆効果だけでは耐酸化性の向上は説明が困難である。

図7に黒鉛の構造のモデル図を示すが、黒鉛の酸化は基底面を構成する黒鉛原子のうち、端部の原子は不飽和電子対を有しているために活性で、酸素と結合しやすいという報告がある。Mg(PO₃)₂が、黒鉛層端部の炭素原子に結合し安定化されたことにより酸化性を向上させたとともに、層間力も低下させ摩擦係数を小さくしたという可能性もある。ただ現在のところ、その機構は十分解明されておらず、今後の課題となっている。

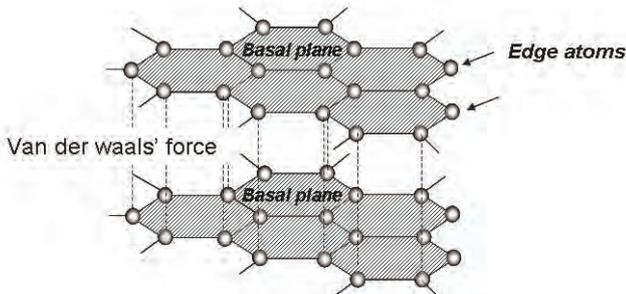


図7 リン酸処理による黒鉛の耐酸化性向上の機構説明図

3・2 Mo分散窒化ケイ素焼結体の室温及び600℃での摩擦試験

図8に室温及び高温での摩擦係数の時間による変化を示す。明らかに、各材料によってその摩擦係数の変化挙動が異なることが確認された。室温において通常の窒化ケイ素セラミックスは初期の摩擦係数は非常に低い値を示している。窒化ケイ素セラミックスの場合、摺動初期においては、その表面に生じているSiO₂と大気中の水分との反応で、非常に良好な潤滑膜が無潤滑とはいえず生じている。しかしながら、本潤滑膜は、厳しい摺動条件では維持することが困難で、破壊を伴う摩耗に移行していくため摩擦係数は上昇する傾向を示しているものと考えられる。また、摺動時間が経過することでその摩擦係数

がまた低下傾向を示している。これは、初期摺動時の面圧非常に大きいことに対して、ボール表面が摩耗していくことでその面圧が低下し、結果として摺動条件時間の経過とともに摩擦係数が低下していているものと考えられる。一方で、酸化モリブデンを1%分散した場合、初期の面圧が高い状態からの、その面圧を保持できるだけの潤滑性を備えており、その摩擦係数は0.5程度で一定の値をとることが確認された。しかしながら、酸化モリブデンを3%、5%添加した材料においては、入れた酸化モリブデンが摺動面における欠陥として作用し、その摩擦係数は高くなるとともに表面損傷が多くなることから、その摩擦係数は、変動が激しいものになっていると考えられる。一方、600℃における摩擦係数は従来の窒化ケイ素は室温と同様に初期に低い摩擦係数を示しているが、その後すぐに変動が大きくなっていることが確認された。また、窒化ケイ素の場合、その変動が激しいために、試験を中止した。一方、酸化モリブデンを添加した場合、室温の場合と異なり、いずれの試料の摩擦係数も安定していた。中でも、モリブデンを5wt%添加した試料は摩擦係数が摺動試験初期から0.35程度で大きな変動もなく、安定した値を維持し続けていることが確認された。これは、固体潤滑剤としての酸化モリブデンは室温よりも高温での固体潤滑性に優れていることに起因している。つまり室温ではモリブデンを5wt%添加した場合、その固体潤滑性が有効に発現されず、入れたモリブデンの部分が欠陥として働くのに対して、高温においては酸化モリブデンが有効に固体潤滑成分として働くとともに、有効に作用する酸化モリブデンの固体潤滑相が、摺動によって消費された場合においても、内部に存在するモリブデンが再び酸化され、新たな固体潤滑成分を表面に生成するため、その低摩擦性が維持されているものと考えられる。また強度は1000メガパスカル程度と良好な特性を有していることを確認している。

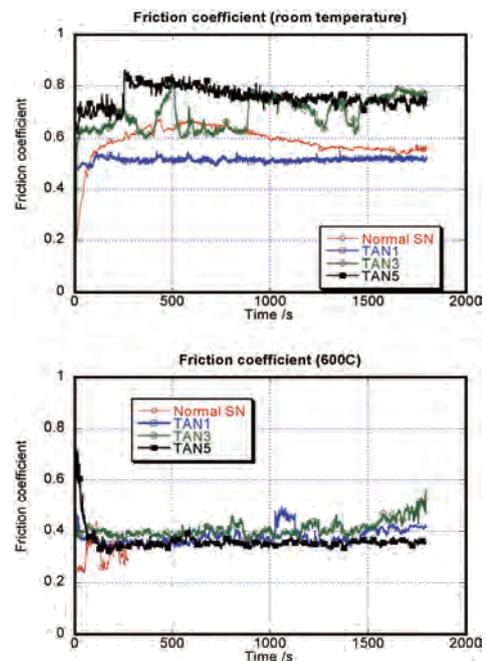


図8 Si₃N₄及びMo分散Si₃N₄の室温及び高温(600℃)での摩擦係数の時間による変化

3・3 Mo含有窒化ケイ素を型とした鍛造試験

図9に各試料の鍛造後の概観写真を示す。パンチ径19.5mm、膜厚4mmで鍛造した場合、どちらの試料においても無理なく鍛造可能であった。一方、パンチ径23.5mmで鍛造した場合、A6061材は非常になめらかな表面を有した試料の作製が可能であった。しかし、A390材の場合、室温では鍛造が困難であった。

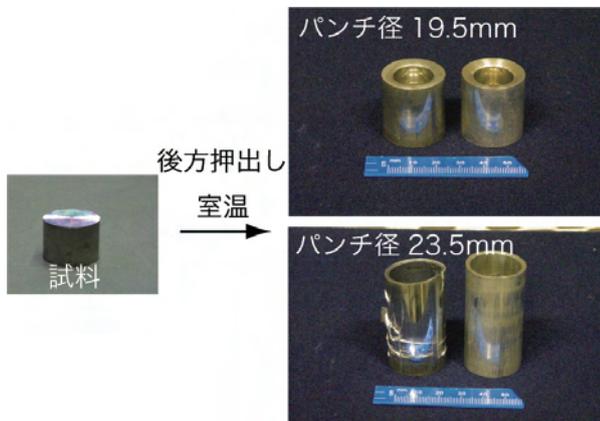


図9 鍛造前後の試料の概観写真

4. 結言

高温鍛造プロセスに必要な、高温固体潤滑材や自己潤滑性を付与した窒化ケイ素セラミックス、及びその型材への適合性についての検討を行い、以下の結果を得た。

1) 黒鉛粉末にリン酸ランタン処理を施すことにより、高い酸化開始温度及び酸化終了温度を示すことを明らかにした。

- 2) モリブデンを5wt%添加した窒化ケイ素は摩擦係数が摺動試験初期から0.35程度で大きな変動もなく、安定した値を維持し続けていることが確認された。また強度は1000メガパスカル程度と良好な特性を示した。
- 3) 上記セラミックスを使って鍛造型を作製し、パンチ径23.5mmで鍛造した場合、A6061材は非常になめらかな表面を有した試料の作製が可能であった。一方、A390材の場合、室温では鍛造が困難であった。

これらを通じて、高温鍛造プロセスの確立に不可欠と考えた、自己潤滑セラミックスや高温固体潤滑材等の可能性を見出すことが出来た。

謝 辞

本研究は、平成16年度天田金属加工機械技術振興財団研究開発助成において実施いたしました。助成いただいた同財団に対しまして、ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 玉置賢次・片岡征二・後藤賢一・皆本綱輝：平成17年度塑性加工春季講演会予稿集,47-48(2005)
- 2) 片岡征二:プレス技術,28-32(2004),42,13
- 3) R. H. Savage, "Graphite Lubrication," J. Appl. Phys., 19, (1948)1-10.
- 4) J. K. Lancaster, "Transition in the Friction and Wear of Carbons and Graphites Sliding Against Themselves," ASME Trans.,18, (1975)187-201.