

固体潤滑皮膜の性能に及ぼす表面処理の影響



永 栄 義 勇*・川 邑 正 男*2

Influence of Surface Treatment on Performance of Solid Film Lubricants

Yoshio NAGAE and Masao KAWAMURA

1. はじめに

一般に潤滑剤と称するものには、マシン油やスピンドル油に代表される油潤滑剤と金属石けん、二硫化モリブデン、グラファイトなどに代表される固体潤滑皮膜剤がある。固体潤滑皮膜 (Solid film lubricants) は、油潤滑で対応できないか酷な条件下において摩擦力を下げ、摩擦や焼付きを防止するために使用されている。

鉄鋼をはじめとする金属製品に固体潤滑皮膜を施す場合には、その接着性、保持性及び潤滑耐摩耗性を向上するために、一般にショットブラスト、サンドブラスト及びりん酸塩処理などの表面処理が行われている。

引抜き加工、冷間鍛造などの塑性加工における高速・高加工性、成形部品の精度及び工具寿命の向上、また、摺動部品、回転部品などの潤滑耐摩耗性、耐久性の向上が強く要請されており、固体潤滑皮膜の改善と共に、りん酸塩皮膜をはじめとする表面処理の関連性が研究されている。

本稿では、りん酸塩皮膜を中心に、その種類及び特性について述べ、りん酸塩皮膜と固体潤滑皮膜との複合皮膜の潤滑性及び耐摩耗性について解説する。

2. 表面処理の役割

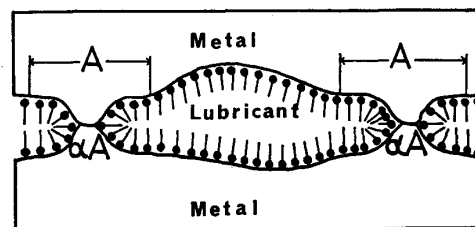
鋼を塑性加工する場合、工具と鋼の間に高い圧力が加わると共に、鋼の変形及び摩擦により温度が上昇する。鋼の冷間鍛造では、工具と鋼の面圧が $200 \sim 250 \text{ kgf} \cdot \text{mm}^{-2}$ 、鋼温度が 200°C 以上となる場合がある。このような状況下では、境界潤滑となることが多く焼付きも発生しやすい。

BOWDEN は、Fig. 1 の境界潤滑機構のモデルについて述べている¹⁾。摩擦力 F は、真実接触部をせん断するのに必要な力であると定義しており、接触部中の金属同志の接触している面積の割合を α 、その部分のせん断強さを S_m 、潤滑膜のせん断強さを S_e 、真実接触面積を A とすると、式(1)の関係が成り立つ。

$$F = A \{ \alpha S_m + (1 - \alpha) S_e \} \dots \dots \dots (1)$$

この式から、 α が小さく、かつ S_e , S_m の小さいほど F が小さくなる。(式(1)を荷重で割ると摩擦係数 (μ) になる。) 従つて、塑性加工や摺動部品において、 S_e を小さくする潤滑剤が重要である。

高加工度の冷間鍛造の場合、油潤滑剤では、金属同志の接触面積が大きくなるので、焼付きが発生しやすくなり、また、工具の寿命も短い。このため、鋼にりん酸塩皮膜を化成し、その上層に潤滑皮膜として、石けん(金属石けんを含む)または、二硫化モリブデンなどの固体潤滑剤を施す方法が一般に行われている。また、固体潤滑皮膜は、その名の示すように潤滑性を持った固体の皮膜で、時には乾燥皮膜潤滑と呼ばれ、摺動部分や回転部分にもよく利用される。この潤滑剤の特徴は、それ自体に潤滑性を持っているので、油・グリースなどの使用を避けたい場合、または、その使用が不可能な高温、超高真空、放射線を受ける場合などに使用される。また、その耐荷重性を利用して、流体潤滑でのなじみ運転用の潤滑剤として使用される。この潤滑皮膜を金属表面に適用する場合、表面処理が潤滑皮膜の性能に及ぼす影響が極めて大きいことが知られている。例えば、世界最良の固体潤滑皮膜でも、その表面処理が適当でなければ、最悪の固体潤滑皮膜の性能にも劣るであろうと言われるくら



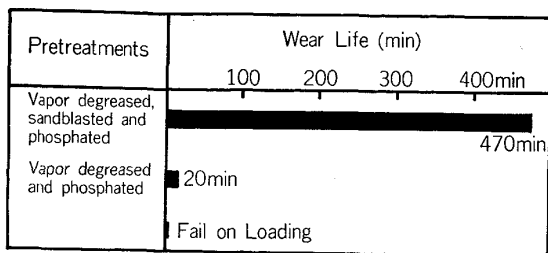
A = The area which supports the applied load.
 αA = The friction of this area over which breakdown of the film has occurred.

Fig. 1. Condition of contact between metal surface. Mechanism involving breakdown of the lubricant film at small localized region.

昭和 60 年 10 月 18 日受付 (Received Oct. 18, 1985) (依頼解説)

* 日本パーカライジング(株)技術研究所 (Research Institute, Nihon Parkerizing Co., Ltd., 2-14-12 Nakaikigami Oota-ku 146)

*2 (株)川邑研究所 (Kawamura Research Laboratory)



Load : 1 000 lbs (453.6 kgf)
Pins and blocks were coated with resin-bonded solid lubricant film. (Consists of molybdenum disulfide and epoxy resin binder.)

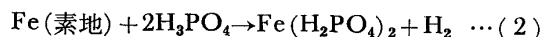
Fig. 2. Falex wear life vs pretreatments.

いである。二硫化モリブデン系固体潤滑皮膜の寿命と表面処理の関係を Fig. 2 に示したが、このように、サンドブラストやりん酸塩処理などの表面処理によつて、固体潤滑皮膜の寿命に格段の差が生じることがわかる。この場合でも、固体潤滑皮膜の保持性及び耐荷重性を上げるために表面処理として、各種りん酸塩皮膜を用いることが普通である。

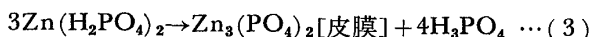
3. 表面処理としてのりん酸塩皮膜

りん酸塩皮膜は、鋼の表面に化学的または電気化学的な反応によつて、エピタキシー的に析出させた金属化合物である。この反応は、りん酸亜鉛皮膜の生成を例にとり式(2)及び(3)に示す。

(腐食反応)



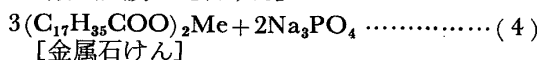
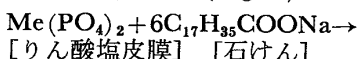
(皮膜形成反応)



また、鋼を上記処理液で浸漬処理すると、反応界面における鉄イオンの存在によつて、りん酸亜鉛・鉄皮膜が同時に析出する。

一般に、塗装用のりん酸塩皮膜は、りん酸鉄、りん酸亜鉛、りん酸亜鉛・カルシウム系の皮膜が用いられているが、潤滑、耐摩耗には、りん酸亜鉛、りん酸亜鉛カルシウム、りん酸マンガン系皮膜が用いられている。これらの皮膜は、Table 1, Photo. 1 に示すように、表面粗度が脱脂のみと比較して、粗くなつており、潤滑皮膜を保持するのに適している。

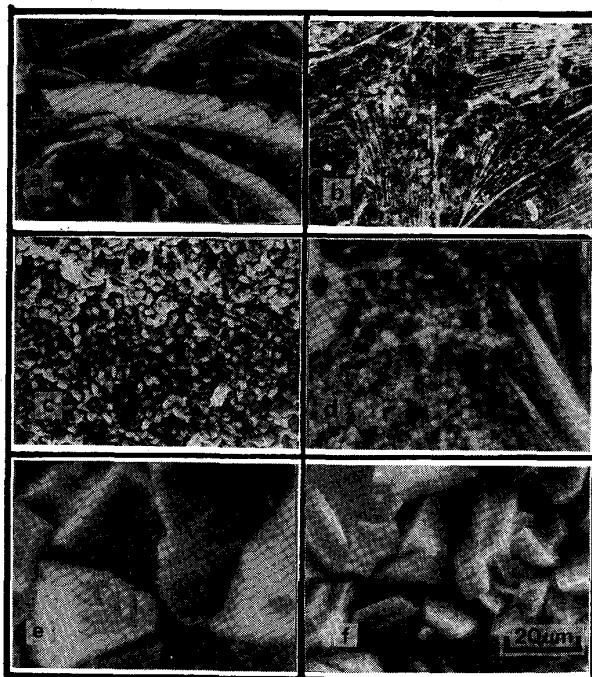
塑性加工用の固体潤滑皮膜処理としては、りん酸塩皮膜に石けん(ステアリン酸ナトリウム)処理が行われるが、反応式(4)のごとくりん酸塩皮膜の上層に金属石けん皮膜が生成する²⁾。(Fig. 3)



このように生成した金属石けんは、りん酸塩皮膜によく保持されており、下地のりん酸塩皮膜とともに、良好な潤滑性及び耐焼付き性を示す。金属石けんの生成量は、りん酸塩皮膜の種類によつて、大きく異なつており、りん

Table 1. Surface roughness of phosphate film for lubrication.

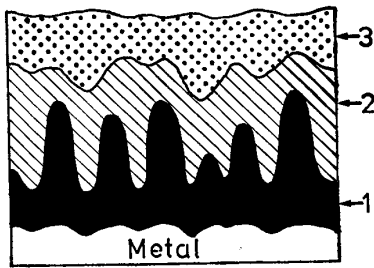
Phosphate group	Structure of film	Chemical	Surface roughness
Zinc phosphate group	Hopeite $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	BT-181X	
	Phosphophyllite $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	BT-N160	
Zinc calcium phosphate group	Scholzite $\text{Zn}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	BT-3670	
	Hopeite $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	BT-880	
Manganese phosphate group	Hureaulite $(\text{Mn.Fe})_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Lu-1A	
		Lu-5	
Non-Phosphate			



(a) BT-181X (b) BT-N160
(c) BT-3670 (d) BT-880
(e) Lu-1A (f) Lu-5

Photo. 1. SEM image of phosphate film for lubrication.

酸亜鉛系が最も多く、ついでりん酸亜鉛・カルシウム系である。りん酸マンガン系は、ほとんど生成しない。(Fig. 4) 摺動部分や回転部分に適用される固体潤滑皮膜も、このようなりん酸塩皮膜の上に施される³⁾。この



1. Phosphate film. 2. Zinc-stearate film. 3. Sodium-stearate film.

Fig. 3. Lubricant film layer. (Profile)

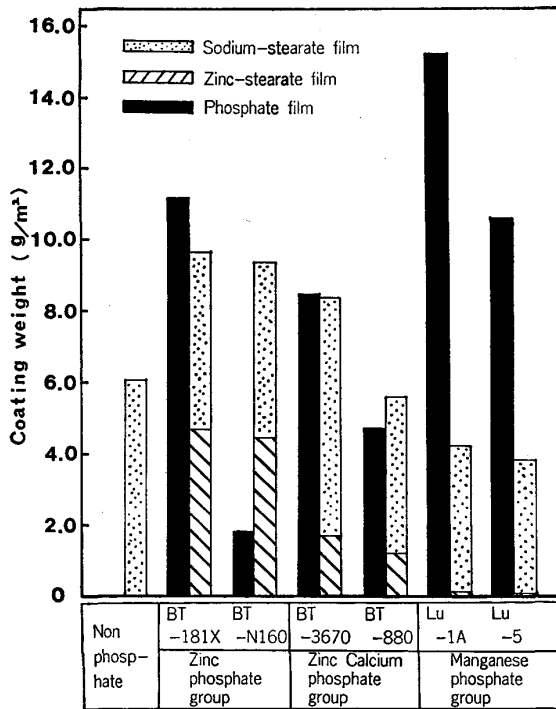


Fig. 4. Metal soap weight of phosphate film.

ような潤滑層は、冷間加工や摺動、回転部分で次の役割を果たしている。

- 1) 接触面の間に生じる摩擦を少なくする。
- 2) 金属同志の直接接触を防止して焼付きを無くする。

潤滑性能は、固体潤滑剤によっても異なるが、下地のりん酸塩皮膜の良否が、焼付きや耐摩耗性に大きな影響を及ぼしている。

4. 潤滑特性

4.1 塑性加工への適用

Fig. 4 のりん酸塩皮膜と石けん処理を行つた潤滑皮膜の摩擦係数及び耐焼付き性について、バウデン試験機を用いた評価をFig. 5 に示す。潤滑皮膜がない場合、摩擦係数 (μ) は、0.5~0.6 と非常に高くすべり性が悪く直ちに焼付きが発生する。石けんの固体潤滑皮膜は、 μ が 0.07~0.09 と低く、すべり性が優れている。しか

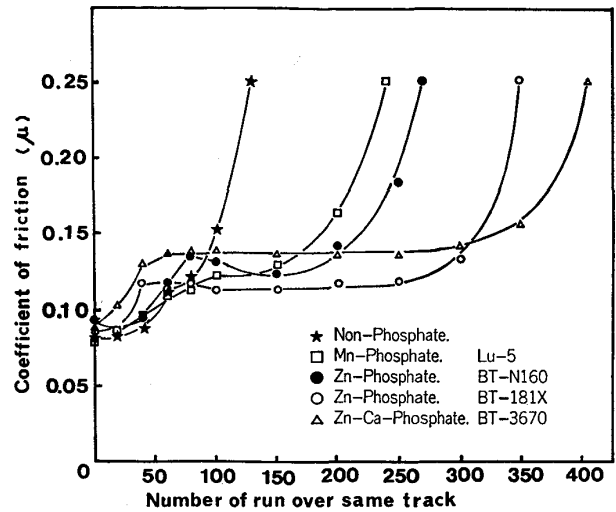


Fig. 5. Wear of sodium-stearate and zinc-stearate deposited on phosphate film.

し摺動回数が増加すると石けん皮膜がしごき取られて少なくなり、最後には、焼付きが発生する。耐焼付き性は、焼付きまでの摺動回数の多いものほどよく、りん酸亜鉛カルシウム系が最も優れている。また、りん酸塩皮膜のない場合、少ない摺動回数で焼付きが発生する。りん酸塩皮膜の耐焼付き性に及ぼす要因は、次に示す項目がある。

(1) りん酸塩皮膜と石けん処理により金属石けん皮膜を生成するが、その量の多いほどよい。

(2) りん酸塩皮膜の厚さが大きい方が、工具と鋼の金属同志の接触防止する効果大きい。

(3) 潤滑皮膜の保持性は、適度なりん酸塩皮膜の表面粗度が必要である。

(4) りん酸塩皮膜の結晶は、ち密で均一な方が、荷重が均一にかかるため焼付きが少ない。

従つて、塑性加工用の固体潤滑皮膜に対しては、りん酸亜鉛系及びりん酸亜鉛カルシウム系の皮膜が表面処理として優れている。

最近、冷間鍛造やヘッダー加工は、形状がますます複雑化し、また加工度も高くなつている。このために工具の寿命が短くなり、その分コスト高となつて跳ね返つている。Fig. 6 は、冷間鍛造におけるコスト比率の例であり、潤滑皮膜に要する費用より工具の費用の方が、はるかに大きい。従つて、潤滑性能の向上を図ることにより、工具寿命を延ばすことが、重要な研究課題となつている。

潤滑性能に及ぼすりん酸塩皮膜の特性は、前に挙げた以外に皮膜の耐熱性がある。塑性加工により加工材料の温度が 200°C 以上になる場合があり、耐熱性が劣るとりん酸塩皮膜の結晶水が離脱して結晶の崩壊が起こる。この結晶水の離脱する温度⁴⁾⁵⁾は、Fig. 7 のごとくりん酸塩皮膜の種類によつて異なり、りん酸マンガン及びりん酸亜鉛カルシウム系が高温度であり、耐熱性が優れて

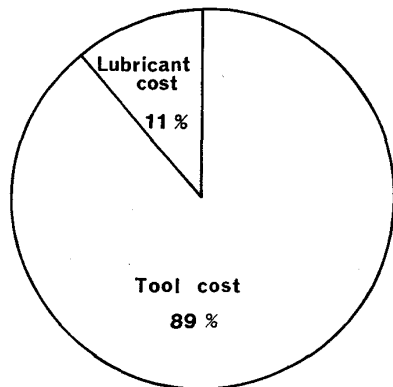


Fig. 6. Cost of cold forging.

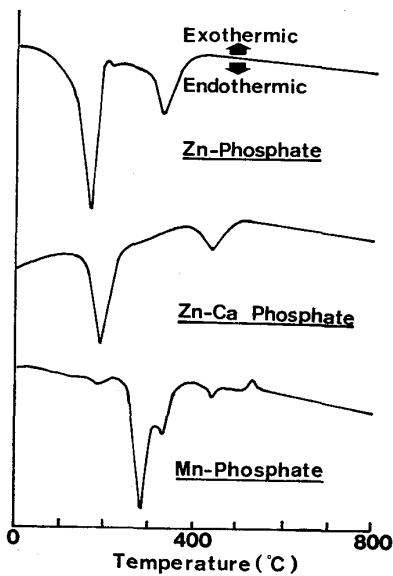


Fig. 7. DTA curves of phosphate in N₂ atmosphere. Each peak shows a dehydration temperature of phosphate.

Table 2. Tool tip wear test.

Chemical	Depth wear
BT-3670*	29 μm
BT-181X**	93 μm

* Zn-Ca-Phosphate. ** Zn-Phosphate.

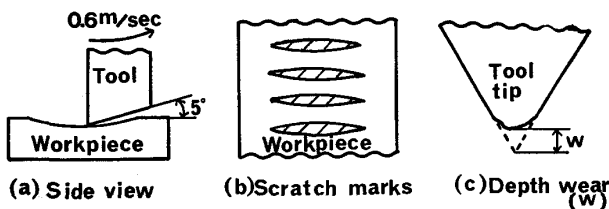


Fig. 8. Profile of tool tip wear.

いる。

工藤らの開発した工具摩耗シミュレーション試験機⁶⁾を利用して、りん酸塩皮膜の評価が行われている (Table 2) (Fig. 8)。りん酸亜鉛カルシウム系は、りん酸亜鉛

Table 3. Tool Life by Cold Forging.

Cold Forging	Tool Life	
Chemical		
BT-3670*	14,000 units	80,000 units
BT-181X**	70,000 units	50,000 units

* Zn-Ca-Phosphate. ** Zn-Phosphate.

Pretreatments		Wear Life (min)	
		5	10min
None		Fail on loading	
Zn-phosphate	BT-181X	[Bar chart]	
	BT-N160	[Bar chart]	
Zn-, Ca-phosphate	BT-3670	[Bar chart]	
	BT-880	[Bar chart]	
Mn-phosphate	Lu-5	[Bar chart]	

Load : 500 lbs (226.8)

Only pins were coated with resin bonded solid lubricant film. (Consists of molybdenum disulfide and polyimide resin binder.)

Fig. 9. Falex wear life vs pretreatments.

に比べて工具の摩耗量が約 1/3 に減少している⁷⁾。

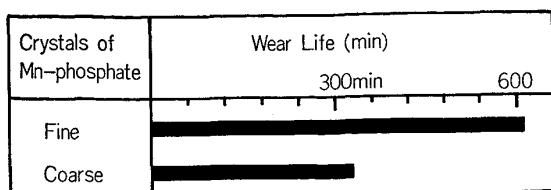
冷間鍛造現場における性能評価の例を次に示す。従来りん酸亜鉛系皮膜と石けんによる複合皮膜で行われていたが、工具の寿命を延ばしコストダウンを図るために耐熱性の良好なりん酸亜鉛カルシウム系について検討が行われた。この結果は、Table 3のごとくなりん酸亜鉛カルシウム系の場合、工具寿命が大幅に延びており、大きなコストダウンが可能となった。

4.2 摺動、回転部分への適用

摺動、回転部位に対する固体潤滑皮膜としては、二硫化モリブデン、グラファイトなどの層状結晶構造を持った潤滑剤にバインダーとして樹脂を配合した潤滑皮膜を主として用いられている。また最近、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) のように有機樹脂固体潤滑皮膜が多方面で使用されるようになってきた。これらの固体潤滑皮膜の場合も、その潤滑性能に及ぼす表面処理の影響は、極めて大きい。

Fig. 9 は、二硫化モリブデン系固体潤滑皮膜の摩擦寿命に対する各種りん酸塩皮膜の影響を示したもので、その種類により影響の受けかたが異なることがわかる。いずれにしても、表面処理としてのりん酸塩皮膜の有無は、決定的に影響を及ぼしており、りん酸塩皮膜の固体潤滑皮膜の寿命に対する有効性を示すものである。

Fig. 10 は、同じ潤滑皮膜に対し同種類のりん酸塩皮膜



Load : 1 000 lbs (453.6)
Pins and blocks were coated with bonded solid lubricant film. (Consists of molybdenum disulfide, graphite and polyamide-imide resin binder.)

Fig. 10. Effect of crystal size of Mn-phosphate on the Falex wear life.

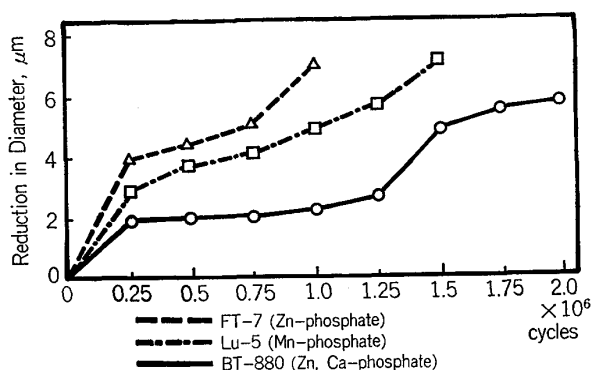


Fig. 11. Plot of reduction in diameter versus number of cycles for various pretreatments.

を施した場合でも、りん酸塩処理液の組成、処理温度、処理時間などにより潤滑皮膜の摩擦寿命が影響を受けることがある。Fig. 10 は、りん酸塩皮膜の処理条件を変えて、形成されたりん酸マンガン皮膜の結晶サイズと潤滑性を示した。Fig. 11 に PTFE 系潤滑皮膜の摩擦耗性に及ぼすりん酸塩皮膜の影響を示した⁸⁾。このようにりん酸塩皮膜の種類によって、潤滑皮膜の耐摩擦性が著しく影響を受けていることがわかる。

以上は、主として固体潤滑皮膜の摩擦摩擦に関するりん酸塩皮膜の影響を述べたが、固体潤滑皮膜による潤滑は、油・グリース潤滑に対して別名乾燥潤滑皮膜とも言われ、一般の塗装塗膜と同じような環境で使用される。下地金属が錆やすい鉄製品の場合、錆による潤滑皮膜の性能劣化を防ぐためにも、りん酸塩皮膜の耐食性機能が重要な役割を果たしている。Fig. 12 に固体潤滑皮膜の耐食性に及ぼすりん酸塩皮膜の影響を示した。りん酸塩皮膜処理及びりん酸塩皮膜-クロムシーリング処理が優れた耐食性を呈している。

5. おわりに

固体潤滑皮膜の性能に表面処理として特にりん酸塩処理がいかに重要な役割を果たすか、一部の例を挙げて解説したが、まだまだ固体潤滑皮膜には、表面処理に対して数多くの解決すべき問題が残されている。

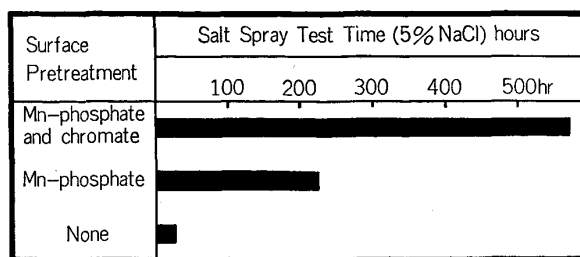


Fig. 12. Effect of surface pretreatments on the salt spray resistance of a bonded solid lubricant film.

以上述べたごとく固体潤滑皮膜は、油・グリース潤滑の場合と異なり、固体潤滑皮膜自体が摩擦面で直接摩擦摩擦に関与するので、該面の諸性質、相手面の諸条件、およびそれらの相乗効果などが複雑に影響し合う。このための表面処理についても、それぞれの場合に応じて十分に検討しなければならない。数少ないデータまたは、応用例から単純に固体潤滑皮膜の性能を評価し断定することが難しい。固体潤滑皮膜を有効に活用するためには、多くの研究の積み重ねとそのデータの適切な解析が必要である。実用面で、ある成功例をよりどころにして、それとほとんど同じ条件のほかの場所に適用して失敗することもあり、反対に固体潤滑皮膜の適用が無理と判断される部品で、りん酸塩処理の条件をわずかに変更することにより適用に成功した例もあるので、りん酸塩皮膜の適用については、細心の注意が必要である。この分野での一層の研究が進めば、固体潤滑皮膜の工業面への応用がさらに拡大され、産業の発展に役立つと思われる。

文 献

- 1) F. P. BOWDEN and D. TABOR: The Friction and Lubrication of solids (1950), p. 219 [Oxford at the clarendon press]
- 2) W. RAUSCH, H. BLUM, D. FUNKE, H. HANSEN, F. KAYSSER, D. OPPEN, G. SIEMUND und W. USSAT: Die Phosphatierung von Metallen (1974), p. 175 [Eugeng. leuze verlag. D7968 Saugau/Württ]
- 3) 川邑正男: 固体潤滑ハンドブック (1978), p. 244 [(株)幸書房]
- 4) 小嶋隆司, 置田 宏, 松島安信: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 924
- 5) K. NOMURA and Y. UJIHIRA: J. MATER. SCI., 17 (1982), p. 3437
- 6) 工藤英明: 昭 53 春塑加講論 (1978), p. 473
- 7) 園田 栄: 日本塑性加工学会冷間鍛造分科会 第 14 回総会兼第 32 会研究集会 (1982) 資料 No. 57-4
- 8) M. KAWAMURA, I. AOKI and K. YOSHIDA: Practical Applications of Bonded Solid Lubricants in the Commercial Field, Proc. Int. Conf. on Solid Lub. (1984), p. 114