

インターカレーション法によって合成した有機無機ハイブリッド型固体潤滑剤

Organic-Inorganic Hybrid Solid Lubricant Synthesized via Intercalation Reaction

日本パーカライジング株 (正) *大下 賢一郎 (正) 柳 瞳 (正) 小見山 忍 東理大・工 (正) 佐々木 信也

Kenichiro Oshita*, Mutsumi Yanagi*, Shinobu Komiyama*, Shinya Sasaki**

*Nihon Parkerizing Co., Ltd., **Tokyo University of Science

1. はじめに

冷間鍛造の分野では、1934年に発明されたりん酸亜鉛+ステアリン酸塩皮膜（以後、りん酸亜鉛皮膜と記す）が、潤滑皮膜として現在でも広く用いられている。この皮膜は極めて良好な潤滑性を有し、ほぼすべての加工形態に対応できる万能な潤滑皮膜である。一方で、この潤滑皮膜は成膜に化学反応を利用するため成膜効率が悪く、成膜工程から大量の廃棄物（反応副生成物）や排水、CO₂が排出される等、環境負荷が高いことが指摘されている。このような背景から、2000年以降、成膜に化学反応を利用しない塗布型潤滑皮膜への移行が徐々に進んでいる¹⁾。

本技術は、層状粘土鉱物の一種であるマイカの潤滑性向上を目的に、インターカレーション法によってマイカの層間、すなわちへき開面に、有機系潤滑成分であるアルキルアンモニウムを担持させた有機無機ハイブリッド型固体潤滑剤である。本技術を塗布型潤滑皮膜に適用することで、潤滑性はりん酸亜鉛皮膜と同等レベルを維持しつつ、成膜効率を向上させ、環境負荷を大幅に低減することが可能となった。

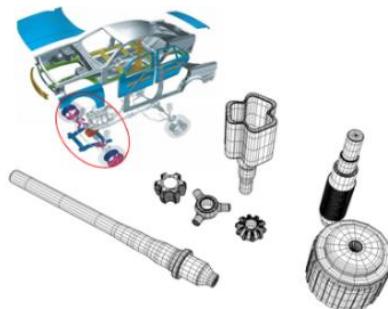


Fig. 1 Examples of cold forged parts

2. インターカレーション法

インターカレーション法とは、層状物質の層間に、化学反応を利用して異なる成分を挿入する技術の総称である。層間に挿入する成分はゲスト材料、受け入れ側の層状物質はホスト材料と呼ばれ、これらの成分の種類によって、ゲスト材料が層間に挿入する際の反応機構が異なる（分子吸着、層間重合、イオン交換等）²⁾。

有機無機ハイブリッド型固体潤滑剤では、ゲスト材料としてマイカを使用している。マイカは厚さ約1 nmのシリケート層が層状に積層した粘土鉱物の一種である。その層間にナトリウムなどの陽イオンが介在し、静電引力によって負に帯電したシリケート層をゆるく結合している。層間のナトリウムイオンは、Fig. 2に示すように、イオン交換反応によって他のカチオン性化合物に置換することが可能である。本技術では、ゲスト材料としてアルキル鎖長がC=18の2本鎖型アルキルアンモニウムを選択し、これをマイカの層間に担持させることで、へき開性を向上させていく。

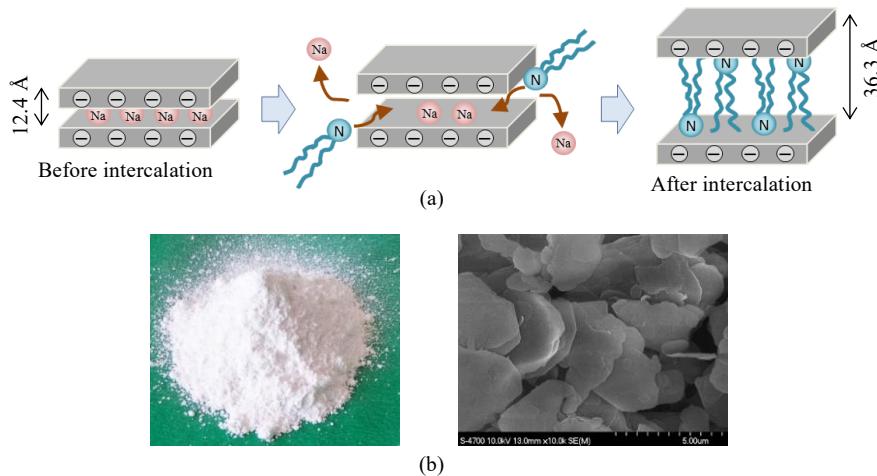


Fig. 2 (a) Intercalation reaction and (b) photos of organic-inorganic hybrid solid lubricant (Organically modified mica)

3. 冷間鍛造性能

冷間鍛造用潤滑皮膜の実用性評価では、対象となる部品形状を模擬した金型を用いて鍛造試験を行うのが一般的である。一例として、冷間鍛造部品の中で摩擦環境が最も厳しいとされる、ギヤ形状部品を模擬した据え込みボールしごき形摩擦試験の概要をFig. 3に示す。

Fig. 3 (a)に示すように、実際のギヤ形状部品の加工では、予め成膜処理した円柱状の鋼材を、据え込み加工しながら張り出した側面を歯型成形する。そして、この加工プロセスを模擬したのが、Fig. 3 (b)に示す据え込みボールしごき形摩擦試験である。この試験では、成膜処理した円柱状の鋼材を据え込み加工で樽状に成形し、張り出した側面をSUJ2 ボールでしごき加工する。しごき加工における接触圧力は約 2 GPa で、表面拡大比は最大で 100 倍を超える厳しい摩擦環境である。潤滑性の評価はボールでしごく際の加工荷重と、しごき面の外観（耐かじり性）で行う³⁾。

Fig. 4 に、しごき加工における各種潤滑皮膜の最大加工荷重としごき面の外観、しごき面中央部における SEM 観察結果を示す。マイカを主成分とする塗布型潤滑皮膜では、最大加工荷重は 53.2 kN で、しごき面全体にかじりが発生した。これに対し、有機無機ハイブリッド型固体潤滑剤を主成分とする塗布型潤滑皮膜では、従来技術であるりん酸亜鉛皮膜と同等レベルまで最大加工荷重が低減し、耐かじり性も向上した。しごき面の SEM 写真から、有機無機ハイブリッド固体潤滑剤では、しごき面にへき開したマイカの皮膜を確認することができる。さらに、二硫化モリブデンを主成分とする塗布型潤滑皮膜とも比較したが、最大加工荷重はほぼ同等で、耐かじり性は有機無機ハイブリッド型固体潤滑剤の方が良好であった。

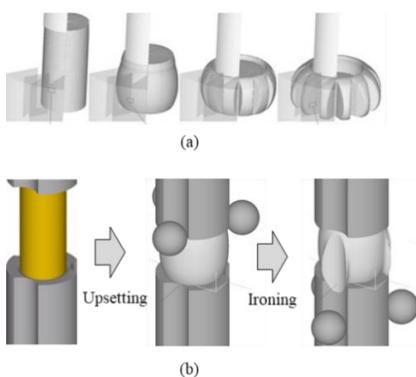


Fig. 3 (a) Cold forging process of gear shaped parts and (b) an upsetting and ironing type tribotest

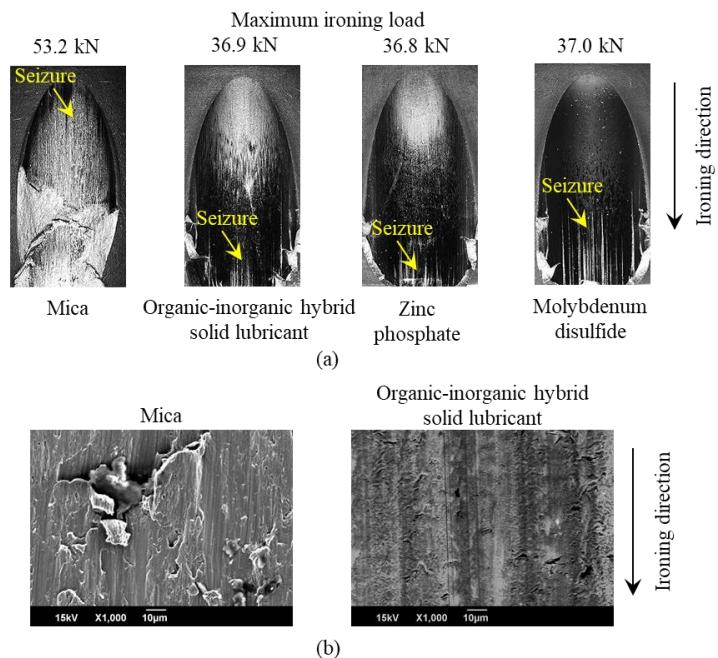


Fig. 4 (a) Maximum ironing loads and ironed surfaces evaluated by an upsetting and ironing type tribotest and (b) SEM photos of the ironed surface

4. 生産性および地球環境保全に対する貢献

Table 1 に、有機無機ハイブリッド型固体潤滑剤を主成分とする塗布型潤滑皮膜の成膜時間、廃棄物量および CO₂ 排出量を、対りん酸亜鉛皮膜比で示す。前述の如く、塗布型潤滑皮膜では成膜に化学反応を伴わないので、成膜時間は対りん酸亜鉛皮膜比で 1/10 以下（生産性が 10 倍以上）となる。廃棄物量および CO₂ 排出量も、対りん酸亜鉛皮膜で 10 %未満となった。

Table 1 Coating performance related to efficiency of formation and environmental characteristics

	Zinc phosphate	Organic-inorganic hybrid solid lubricant
Coating formation time, min	20~40	2~3
Amount of industrial waste, %	100	0~10 (Relative ratio to zinc phosphate)
CO ₂ emission, %	100	0~10 (Relative ratio to zinc phosphate)

5. おわりに

有機無機ハイブリッド型固体潤滑剤の開発によって、従来技術であるりん酸亜鉛皮膜と同等レベルの潤滑性を維持しつつ、同時に生産性の向上と環境負荷の大幅な低減が可能となった。インターラーション法では、担持可能なカチオン成分の候補は無数にあるが、適切な成分を選択することによって、目的に応じた機能を自在に層状物質に付与できる可能性がある。本技術が近い将来、固体潤滑剤の高機能化と地球環境保全に大きく貢献することを期待している。

文献

- 1) 大竹正人、小見山忍：冷間鍛造用潤滑剤の過去、現在、そして未来、塑性と加工, 57 (2016) 421.
- 2) C.W. Chiu, T.K. Huang, Y.C. Wang, B.G. Alamani & J.J. Lin: Intercalation strategies in clay/polymer hybrids, Prog. Polym. Sci. 39 (2014) 443.
- 3) M. Hirose, Z.G. Wang & Komiyama: An upsetting-ironing type tribo-meter for evaluating tribological performance of lubrication coatings for cold forging, Key Eng. Mater. 535 (2013) 243.