研究速報

高温で低摩擦係数を示すグラファイト系固体潤滑剤

西山 勝廣^{☆1}, 田口 圭介^{☆1}, 大平 恒夫^{☆1}阿部 正彦^{☆2}, 田代 健治^{☆3}, 鈴木 達也^{☆4}^{☆1} 東京理科大学理工学部機械工学科, 〒278 野田市山崎2641.^{☆2} 東京理科大学理工学部工業化学科, 〒278 野田市山崎2641.^{☆3} 日本大学医学部物理学教室, 〒173 板橋区大谷上町.^{☆4} 大新化工㈱, 〒105 港区芝大門2-5-8芝大門牧田ビル.

Graphite Solid-State Lubricant Generating Low Coefficient of Friction at High Temperatures

Katsuhiko Nishiyama^{☆1}, Keisuke Taguchi^{☆1}, Tsuneo Ohdaira^{☆1}
Masahiko Abe^{☆2}, Kenji Tashiro^{☆3} and Tatsuya Suzuki^{☆4}^{☆1} Dept. Mech. Eng., Fac. Sci. and Tech., Science University of Tokyo, 2641 Yamazaki, Noda 278.^{☆2} Dept. Ind. Eng. Chem., Fac. Sci. and Tech., Science University of Tokyo, 2641 Yamazaki, Noda 278.^{☆3} Dept. Phys., Nihon University School of Medicine, Oyaguchi Itabashi-ku, Tokyo 173.^{☆4} Daishin Kako Co., Ltd., 2-5-8 Shibadaimon Minato-ku, Tokyo 105.

Received December 13, 1993

We have found the excellent reduction of the coefficient of friction of graphite is generated by boron oxide.
The addition of boron oxide was able to reduce the friction coefficient of graphite from 0.4 to 0.1 at 900°C.

1 緒 言

現在, 工業界で広く用いられている固体潤滑剤はグラファイト, 二硫化モリブデン (MoS_2), 窒化ホウ素 (BN) である。グラファイトは, MoS_2 や BN に較べて熱伝導率が大きく, 低摩擦係数を有し, 熱的安定性にも優れ, しかも安価であることから大量に用いられている。グラファイトを高温, 高圧下で利用している例は, 溶鋼流量制御装置であるスライディングノズル¹⁾を構成するスライディングノズルプレート²⁾の部分である。スライディングノズルは取鍋の底部に装着された固定盤に対して摺動盤が装着され, これが摺動することにより両方の盤につくられた孔を開閉して溶鋼の流量制御を行うものである。装置はいくつかの部分から構成されているが特に重要な部分はスライディングノズルプレートと呼んでいる摺動盤である。スライディングノズルプレートには, 高アルミナ系セラミックスが用いられている。従来, スライディングノズルプレートは, 高温下での摺動特性に優れたものが必要であるため, 潤滑性を付与させる目的でタールあるいはピッチ等を含浸させ, さらに表面に水溶性バインダーを添加したグラファイト系潤滑剤を塗布するという潤滑方法が用いられてきた。しかしタールはベンピツレンという発ガン性物質を含んでいることが問題となっていた。

この問題を解決するため, 脱タール化, 脱ピッチ化を計った Al_2O_3 に炭素(非晶質カーボン)を添加した $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 系のプレート(ノントールプレート)が開発され, 現在使用されている。このような技術的進歩状況にあってノントールプレートの潤滑には, 従来のグラファイト系潤滑剤よりも高温での熱的損耗の少ない潤滑剤開発の必要性が望まれている。最近の研究によると, ホウ化物系のセラミックスやサーメットは低い摩擦係数と比摩耗量を有し, これは B_2O_3 潤滑被膜の生成によるものであることが報告されている^{2,4)}。またホウ素化合物はグラファイトの高温

Fig. 1 Optical micrograph of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ ceramics.

酸化防止剤として有効であるという報告もある^{5,6)}。したがって従来の潤滑剤に B_2O_3 を添加した場合には、潤滑被膜による低摩擦係数と耐酸化特性の改善が期待される。

本報告では固体潤滑剤であるグラファイト、 MoS_2 、BN の摩擦係数に及ぼす B_2O_3 の添加の影響を調べることが目的とした。

2 試料および実験方法

摩擦係数の測定は Fig. 2 に示す往復スライダ型摩擦摩耗試験機を用いて行った。チップ(A)はホルダー(B)にネジどめされ、支持台(C)に固定される。プレート(F)は台座(H)に固定し、台座部が往復運動を行うことにより

A: Tip, B: Holder, C: Holder mount, D: Detecting rod, E: Load cell, F: Plate, G: Heater, H: Plate mount, I: Connecting rod, J: Crank.

Fig. 2 Schematic illustration friction and wear test machine.

Table 1 Physical properties and composition of Al_2O_3 -C ceramics.

Physical properties	
Porosity	9.0%
Density	3.1g/cm ³
Compressive strength	200MPa
Composition	
Al_2O_3	76.1%
SiO_2	2.8%
ZrO_2	7.2%
SiC	1.0%
C	10.0%
Other (CaO, MgO, etc.)	2.9%

Table 2 Properties of solid lubricants⁷⁾.

Lubricant	MoS_2	Graphite	BN
Decomposition temperature (°C)	1098	~3400	~3000
Maximum operative temperature (°C)	350	450	700
Oxidation temperature (°C)	400	600	900
Produced oxide	MoO_3 , SO_2	CO, CO_2	B_2O_3
Density (g/cm ³)	4.8	2.23~2.25	2.27
Hardness (moh's)	2	2	2
Average particle size (μm)	0.5	20.0	2.0

チップとプレートを摩擦させる。チップ側の摩擦力を支持台からロード(D)を介し、ロードセル(E)により測定する。試験条件は最大摩擦速度 0.019m/sec、垂直荷重 340.9N とし、室温から 900℃ までの摩擦係数の温度依存性を測定した。昇温速度は 600℃/h である。

チップとプレートの材種は(株)TYK 製の Al_2O_3 -C 系セラミックスである。このセラミックスは、Table 1 に示すように、 Al_2O_3 に非晶質カーボンが 10% 添加されており、この他に ZrO_2 、 SiO_2 などが添加されている。その代表的な組織写真を Fig. 1 に示す。写真中の白い粒子が Al_2O_3 である。圧縮強度を改善するために大きな粒子径(約1~3mm)の Al_2O_3 が骨材として入っている。

チップの寸法は直径19.6mm、厚さ5mm、プレートは長さ100mm、幅30mm、厚さ10mmである。チップおよびプレート表面粗さは中心線平均粗さ $Ra=2\mu m$ である。

プレートに塗布した固体潤滑剤は、グラファイト粉、 MoS_2 粉、BN 粉の3種類である。それぞれの潤滑剤の諸特性を Table 2 に示す。摩擦試験は、固体潤滑剤をプレートの表面に塗布したもの、それぞれの潤滑剤に10wt% B_2O_3 を添加した粉末を塗布したものを用いて行った。また比較のために B_2O_3 粉末のみを塗布した場合の摩擦係数も測定した。水溶性バインダー(thickener: 増粘剤)に固体潤滑剤を添加した試料についても同様な実験を行った。塗膜の厚さは塗膜ゲージを用いて1mmとした。

3 実験結果および考察

Fig. 3 に Al_2O_3 -C 同種材について固体潤滑剤を塗布しない場合の摩擦係数と温度の関係、さらに B_2O_3 の潤滑効果を調べるためにプレートに B_2O_3 を塗布した場合の摩擦係数と温度の関係を示す。 B_2O_3 を塗布しない場合、摩擦係数は室温から400℃までは約0.3の値を示し、400℃を越えると温度とともに増加する。これは Al_2O_3 -C セラミックに含まれるカーボンの消耗によるものと考えられる。一方、 B_2O_3 を塗布した場合、摩擦係数は400℃まで無潤滑の場合と同様な傾向を示すが、400℃を越えると無潤滑の場合よりも小さい値となる。これは B_2O_3 の溶融による流体潤滑効果によるものと推定される。

Fig. 3 Temperature dependency of the coefficient of friction of Al_2O_3 -C with and without B_2O_3 .

Fig.4に MoS_2 と MoS_2 に10wt%の B_2O_3 を添加したものの摩擦係数と温度の関係を示す. 室温から400℃までは, 両者ともほぼ同程度の摩擦係数の値を示し B_2O_3 を添加した効果は認められない.

Fig.5にBNとBNに10wt%の B_2O_3 を添加したものの摩擦係数と温度の関係を示す. BNの場合にも MoS_2 と同様 B_2O_3 を添加したものと無添加のものの差は認められない.

Fig.6にグラファイトとグラファイトに10wt%の

Fig. 4 Temperature dependency of the coefficient of friction of MoS_2 .

Fig. 5 Temperature dependency of the coefficient of friction of BN.

Fig. 6 Temperature dependency of the coefficient of friction of Graphite.

Fig. 7 Temperature dependency of the coefficient of friction of Graphite with thickener.

B_2O_3 を添加したものの摩擦係数と温度の関係を示す. グラファイトのみの場合は, 350℃を越えると摩擦係数の値は徐々に増加する. これはグラファイトの酸化消耗によるものと推定される. しかし, グラファイトに B_2O_3 を添加すると350℃を越えても摩擦係数は増加することなく, 逆にその値は小さくなり, 850℃まで約0.1と低い摩擦係数が維持されることが分かる.

以上, グラファイト, MoS_2 , BNの3種類の固体潤滑剤に B_2O_3 を添加した効果が認められたのはグラファイトだけである. そこで, 現用のスライディングノズプレート用潤滑剤のグラファイト+水+有機バインダー(大新化工(株)製, 商品名ダイカシール)に B_2O_3 を添加した場合の結果をFig.7に示す. この潤滑剤は, グラファイトと水と炭水化物バインダーから構成されている. 現用の潤滑剤の摩擦係数は750℃までは非常に低い値を示すが, 750℃を越えると急激に上昇し, 冷却過程でも摩擦係数は小さくならない. 一方, B_2O_3 を添加した場合は, 高温でさらに摩擦係数の値は低く安定し, 900℃での値は約0.1であり, 冷却過程で摩擦係数は昇温過程と変わらないことが分かる. このように B_2O_3 を添加した場合, 摩擦係数は900℃まで小さな値を示し, しかも安定な摩擦挙動を示す. このことは, B_2O_3 を添加するとグラファイトの酸化消耗が抑制されることを意味するが, その機構については別の機会に報告したい.

4 結 論

高温潤滑特性に優れた Al_2O_3 -C系スライディングノズ

ルプレート用盤面潤滑剤を開発する目的で、グラファイト、 MoS_2 並びに BN の摩擦係数に対する B_2O_3 添加効果を検討した結果、次の結論を得た。

1) B_2O_3 を添加したグラファイトの摩擦係数は、 900°C までほとんど変化せず、小さい値($\mu=0.1$)を示した。しかし MoS_2 並びに BN に B_2O_3 を添加してもその効果は認められなかった。

2) グラファイトと水溶性有機バインダーから構成される現用のスライディングノズルプレート用盤面潤滑剤に B_2O_3 を添加すると、摩擦係数は 900°C までほとんど変化せず、しかも小さい値($\mu=0.1$)を示した。また冷却過程での摩擦係数は昇温過程とほぼ同じ値を示した。

3) グラファイトに B_2O_3 を添加すると、グラファイトの酸化消耗が抑制され、高温における潤滑特性が改善され

ることが分かった。

文 献

- 1) 沖和男, 渡辺高, 西尾内匠: 耐火物, 12 (1985) 195.
- 2) 西山 勝廣, 佐川慎悟, 小嶋琢, 梅川荘吉: 粉体および粉末冶金, 40 (1993) 49.
- 3) 高木 研一: 鉄と鋼, 75 (1989) 1620.
- 4) 渡辺忠雄, 岡山浩直, 駒井正雄, 高木 研一, 近藤嘉一: 粉体および粉末冶金, 38 (1991) 67.
- 5) D.W.McKee, C.L.Spiro and E.J.Lamby: CARBON, 22 (1984) 507.
- 6) L.E.Jonse and P.A.Thrower: CARBON, 29 (1991) 251.
- 7) 日本黒鉛株式会社: 固体潤滑剤カタログデータ (1990) に一部加筆.