小特集／トライボロジーと表面処理

固体潤滑膜

青木 岩夫*

Solid Film Lubricants

Iwao AOKI*

Key Words : Solid Lubricants Treatment, Total Cost Down

二硫化モリブデンなどに代表される固体潤滑剤を紹介し、固体潤滑膜処理を中心に、その適用方法および実用例などについて解説する。

1. はじめに

色々な工業材料に表面処理を施し、そのトライボロジーの性能を向上させる方法は数多くあるが、本稿では主に固体潤滑膜処理について述べる。

潤滑というすぐに油、グリスを思い浮かべるのが普通であり、固体潤滑が多岐にわたりかなり身近なものにも利用されていることはあまり知られていない。車はもちろん、カメラ、エアコン、コピー機、冷蔵庫、ガス栓、ビール瓶（これは製造時）、橋梁用支承、胃カメラのワイヤーなど例を挙げればきりがないが、これからその応用分野は増え続けていくと思われる。

固体潤滑が脚光を浴びるようになったのは宇宙開発の幕開けの頃からで、人工衛星に使う各部品が、宇宙空間でスムーズに作動するためにはどうしても固体潤滑に頼らざるを得なかったのである。表1¹⁾に航空宇宙分野を中心とした固体潤滑の歩みを示す。

2. 固体潤滑剤とは

固体であって潤滑性があり、摩擦、摩耗の立場から観て有効に機能する物質を固体潤滑剤と呼ぶのであるが具体的に次のようなものに代表される。

層状構造物質	二硫化モリブデン、グラファイト、窒化ホウ素、二硫化タングステン、フッ化黒鉛
軟質金属	金、銀、鉛、スズ、インジウム
高分子材料	フッ素樹脂 (PTFE)、ナイロン、ポリエチレン、ポリイミド
その他	メラミンシアヌレート、酸化鉛、雲母

* 澁川邑研究所 (〒153 東京都目黒区目黒1-5-6)
Kawamura Research Laboratories, Inc. (5-6, Meguro 1-chome, Meguro-ku, Tokyo 153)

表1 航空宇宙分野を中心とした固体潤滑の歩み

西暦	固体潤滑に関係する出来事
1944	工業用に MoS ₂ 試験
1946	有機結合固体潤滑膜開発
1947	PTFE (商品名テフロン) を潤滑剤として試験 MoS ₂ 入りグリース開発
1948	MoS ₂ 入り潤滑剤市販
1952	MoS ₂ 用米軍規格制定
1957	無機結合固体潤滑膜開発 スプートニク1号
1958	エキスプローラ1号
1959	超音速機 X-15 初飛行 固体潤滑剤使用されず
1961	有人宇宙船ウォーストック1号
1964	セラミック結合 MoS ₂ 膜、金属系自己潤滑性複合材開発 超音速機 RS-70 初飛行、1000カ所を固体潤滑
1965	MoS ₂ 入りグリース自動車用サスペンションに指定 商業用通信衛星インテルサット1号
1966	実用気象衛星エッサ1号
1967	MoS ₂ スパッタリング法開発
1969	イオンプレーティング法開発、フッ化グラファイト開発 アポロ11号月面着陸 宇宙開発事業団発足
1972	第1回固体潤滑国際会議、ヨーロッパ宇宙潤滑研究所発足
1974	静止気象衛星 SMS1号、これより静止衛星時代に入る
1978	第2回固体潤滑国際会議

このうち実際に広く多く使われているのは二硫化モリブデン (MoS₂)、グラファイトおよびフッ素樹脂 (PTFE) で、なめらかな感じの粉末である。

MoS₂ の結晶構造は Mo 層を S 層がはさんだ形で、それが何枚も重なっている状態になっており、層内部の結合は共有結合で強いが、S 層同士の対面では比較的離れてもいるし、弱いファン・デル・ワールス力の結合なので、すべりはこの層間で容易に起こる。

この結晶の一層の厚さは約6オングストロームなので1μmの間に約1700の MoS₂ 層が存在するわけで、これが摺動の相手面に移着したり結晶同士が再付着するなど

軌ように摺動面に滞在するので、繰り返しの摺動にも十分耐えられるのである。

一方、グラファイトも似たような構造をしていて、底面より側面（エッジ面という）のほうがエネルギー的に高く、真空中ではエッジ面が優先的に金属面に付着するので滑り易い底面間ではせん断は起き難くなる。しかし、通常の大気中ではエッジ面は水分子や他の気体が吸着するのでエネルギー的に安定し、底面が金属面に付着するので底面間でせん断が起きやすくなる。通常真空中での潤滑にはグラファイトは単独では使用されない。

このことが最初に分かったきっかけは戦時中アメリカ軍の飛行機が非常に高いところを飛んだとき、発電機のカーボンブラシが異常に早く摩耗することが発見されたことであり、GE社のSAVAGEがその理由を説明し、それが1948年の *Jarnal of Aplied Physics* の巻頭論文になったと言うことである¹⁾。

二硫化モリブデンもグラファイトも底面方向には耐荷重性があり、通常20トン/cm²以上はあると言う。

放射線に対しても固体潤滑剤は強いと言われ、特にグラファイトなどは10²⁰個/cm³と言う強い中性子線を浴びても計測できる変化は無いと報告されてる¹⁾。

温度に対しては、大気中ではMoS₂は350℃以上、グラファイトは500℃以上ともなると酸化により徐々に潤滑性を失う。しかし、後で述べるバインダとの組み合わせにより、700～800℃になるボルトの焼き付き防止、あるいは水平連続鋳造で、溶鋼とモールドの潤滑に1000℃近くで使われている。また、真空中ではMoS₂は1200℃程度まで安定だと言われる。

グラファイトは二硫化モリブデンより安価で、水との共存性もよくシームレスパイプの塑性加工などに大量に使われているが、電気化学的腐食の原因になることがあり、長期にわたる耐食性が必要な部品には使われない。

フッ素樹脂はC-F結合だけからなり、低い表面エネルギーを持つ安定した物質で非粘性、低摩擦係数が特長で、耐荷重性は、二硫化モリブデンとかグラファイトほどはないが、それでも強靱なバインダのなかにこのフッ素樹脂パウダーを分散させ、数100kgf/cm²の荷重下での摺動に実用している。

3. 固体潤滑膜

潤滑油やグリスに固体潤滑剤を分散させて使う方法は広く利用されているが、ここでは固体潤滑剤の膜を直接摺動材料表面に形成する方法について述べる。

まず、簡単な方法として、直接処理部品に潤滑剤粉末をふりかけてガラガラ回しながら付着させ塑性加工などに使うことがあり、また水や有機溶剤に潤滑剤粉末を分散させ同じ目的に使うときもある。

他に、真空技術の進歩もあってPVDやCVDによる

図1 固体潤滑膜の断面

形成方法があり、軟質金属をイオンプレーティングで、二硫化モリブデン、二硫化タングステン、フッ素樹脂をスパッタリングで処理している。真空中で行うため他の物質による汚染の心配がなく、密着良好で膜厚も1μm以下に抑えられるので、ころがり軸受けなど寸法精度の高い部品、主に宇宙機器、真空機器に適用される。

しかし、固体潤滑膜と言え、通常は結合剤（バインダ）を用いた膜のことで、材料表面に、固体潤滑剤が分散している塗料をスプレーなどで塗装することにより形成する。

塗装後バインダを硬化させるために200℃前後で焼き付けることが多く固体潤滑焼成膜ともいう。

母材表面の固体潤滑膜は図1のようになっており、その膜厚は通常はば10数μmであるが利用目的により1μm以下に抑えたりあるいは数10μm以上にする場合もある。

ここでバインダであるが、通常は次のようなものが用いられている。

有機系	常温乾燥タイプ	ニトロセルロース アクリル樹脂
	熱硬化タイプ	アルキッド、エポキシ フェノール、シリコン ポリアミドイミド
無機系	熱硬化タイプ	ケイ酸ソーダ リン酸アルミニウム

有機バインダを用いた潤滑膜は常温の他300℃近辺の雰囲気で行われるものもあるが、無機では700～800℃もしくはそれ以上で潤滑や離型あるいはかじり防止に使われている。低温側は雰囲気物質の凍結による固着の心配がなければ-100℃以下でも充分使える。

皮膜の可とう性、耐食性、あるいは適用の際の作業性の点では有機バインダの方がよいが、耐放射線やアウトガスが問題となる場合は無機バインダを用いる。

4. 適用方法

プラスチックやゴムその他各種素材表面にも多く適用されているがここでは金属母材への適用について述べる。

固体潤滑膜は極圧下で、くり返しのせん断力や衝撃に

耐長寿命も要求されるので、密着性、耐食性向上の意味で塗装前の母材の下地処理は極めて重要である。処理する部品の材質が強度的には充分な鋼とした場合、固体潤滑膜処理工程は通常次のようになる。

- 1) まずその部品の摺動面およびその摺動相手面も含めてバリ、打痕が無い、片当たりする心配はないかなどのチェック
- 2) 溶剤あるいはアルカリなどできれいに脱脂
- 3) 100~200メッシュ程度のアルミナでサンドブラスト
- 4) リン酸塩処理
- 5) 固体潤滑塗料の塗装
- 6) 焼付：バインダにより異なるが多くの場合は200℃近辺で60分前後
- 7) 検査

以上の工程の内一つでもいい加減に行うと結果として何もしない方が良かったということにもなるので、最初の試作は潤滑に関する周辺技術を持っている潤滑塗料の供給者もしくはその専門工場に頼んだ方がよい。

母材がアルミニウム、黄銅、ステンレスなどの時は4)の工程が変わるが省かれる。

金属表面にこのような固体潤滑膜が正しい仕様に従って形成されれば数百あるいは数千 kgf/cm^2 の面圧を受けながらも、乾燥状態で0.1前後あるいはそれ以下の摩擦係数を維持しながら、速度は1m/s前後としても、数十万あるいは数百万回も繰り返しの摩擦寿命に耐える。一方、もしこの固体潤滑膜がなければほとんどの場合数回も持たずに加じり付いてしまうのである。

5. 評価と実用

固体潤滑膜の評価規格で代表的なものに米軍規格のMIL-L-46010Bがある。かなりレベルの高い規格であるが、現在では摩擦寿命でその規格をはるかに凌ぐものもできている。

しかし現実には使用目的に応じて、潤滑性能はそこそこでも耐食性、耐候性に優れていたり、耐油性、耐熱性、耐放射線などに重点を置いたもの、あるいは作業性が良く安価なものなども、実機テストまたはそれに近い評価試験結果がよければどんどん採用されている。エアコン、カーエアコンなどでも代替フロンが塩素を含まず、そのため耐極圧性、潤滑性に乏しくなるので、勢い関係部品を固体潤滑膜処理する処置が採られている。

一方、試験結果がどんなに良くても、良かったという理由をはっきりさせないと採用をしるむきもある。

例えば、油併用の場合であるが車のトランスミッション歯車を固体潤滑膜処理して通常の潤滑油中で使うと非常に具合がよい。事実ローラビッチングテストや動力循環試験の結果も高価で高級な研磨仕上げしたものより良

図2 歯車の耐ビッチング強度

好な結果を得ている。使用後歯面を観ると固体潤滑膜はほとんど残っていないにもかかわらずである。なぜかと問われる。たぶんこれは次のように考えられる。微視的にみた場合、摺動表面の金属凸部同士が衝突しても、二硫化モリブデンなどの固体潤滑剤が介在することによって、凝着し合うことなく、つぶされ塑性変形して摺動面はだんだん滑らかになる。また、摩擦粉を生じても、固体潤滑剤が介在するので再び凝着して成長することなく、固体潤滑膜がすり減り微小摩擦粉とともに潤滑油中に取り去られる頃までには摺動面同士は十分に平滑化し、ある程度の油膜厚さを確保できるほどの滑らかな面粗さになる。言い換えれば、境界潤滑から流体潤滑へ無理なく移行できたのだと言える。油膜厚さが増えれば温度的にも応力的にもマイルドになり部品の持ちもずっと良くなるのである。図2²⁾は横軸にD値(表面粗さ/油膜厚さ)、縦軸に耐ビッチング強度を取ったものだがD値が小さいほど、つまり平滑化すればするほど歯車の耐久性が大きく向上することを示している。

固体潤滑膜を歯車に適用することにより、場合によれば2000cc用のトランスミッションを2500cc用のトランスミッションとして搭載可能となる³⁾。これをキャリアオーバーというが大変なコストダウンである。

6. おわりに

製品の安定した信頼性確保のため固体潤滑膜処理は一つの有効な手段と考えられ、またトータルコストダウンにも大きく寄与している例も数多くある。従って、設計の段階から固体潤滑剤供給者等と密に連絡を取り合っ

て積極的にこの処理を取り入れることが強く望まれる。

ひどくおおざっぱな記述になってしまったが固体潤滑

膜の利用に多少なりとも役立てば幸いである。

詳細については、引用文献の他に参考書^{4)~7)}を掲げておいたので参照されたい。

(1995-10-20 受理)

文 献

- 1) 西村 允; 機械の研究, 37, 76 (1985) 一年間連載

- 2) 滝 晨彦; 機械の研究, 42, 369 (1990)
 3) 川邑正男; 月刊トライボロジ, (No. 87), 24 (1994)
 4) F. J. Clauss; Solid Lubricants and Self-Lubricating Solids (Academic Press, 1972)
 5) 松永正久, 津谷裕子; 固体潤滑ハンドブック (幸書房, 1984)
 6) 特集・固体潤滑; 潤滑, 28, (5) (1983)
 7) 特集・固体潤滑; トライボロジスト, 36, (2) (1991)

平成8年度技術士試験 (国家試験) について

—技術士法に基づく技術士第二次試験—

1. 受験申込受付期間および受付場所

期 間 平成8年3月25日 (月)~4月5日 (金)

予定 (土曜日・日曜日を除く)

時 間 10:00~12:00, 13:00~17:00

受付場所 (社)日本技術士会 技術士試験センター

〒105 東京都港区虎ノ門4-1-20

田中山ビル8階

2. 試験の日時

① 筆記試験

平成8年8月28日 (水)……建設部門

平成8年8月29日 (木)……機械, 船舶, 航空・宇宙, 電気・電子, 化学, 繊維, 金属, 資源工学, 水道, 衛生工学, 農業, 林業, 水産, 経営工学, 情報工学, 応用理学, 生物工学, 環境の各技術部門

9:00~12:00および13:00~17:00

② 口頭試験 (筆記試験合格者のみ)

平成8年11月下旬~12月中旬までのうちの1日

3. 筆記試験地

札幌市, 仙台市, 東京都, 新潟市, 名古屋市, 大阪府, 広島市, 福岡市, 那覇市

4. 口頭試験地

東京都

5. 受験資格

次のいずれかに該当する者が第二次試験を受けることができます。

- ① 科学技術 (人文科学のみに係わるものを除く) に関する専門的応用能力を必要とする事項についての計画, 研究, 設計, 分析, 試験または評価の業務 (補助的業務を除く) に従事した期間が通算して7年を超える者。
 ② 技術士補として技術士を補助したことがある者で, その補助した期間が通算して4年を超える者。

注: 年齢・学歴による制限は一切ありません。

6. 問合先

◎科学技術庁長官指定試験機関

(社)日本技術士会 技術士試験センター

〒105 東京都港区虎ノ門4-1-20

田中山ビル8階

☎ 03-3459-1333 (代)